すき間腐食経路型応力腐食割れによる電位ノイズ

—社団法人腐食防食協会, 研究会「電気化学ノイズによる局部腐食の検出」(1995～1998)
における共同実験結果の報告—*

井上 博之**, 大中 紀之***

** 分科会「電気化学ノイズによる局部腐食の検出III」世話人, 大阪府立大学工学部

*** 研究会「電気化学ノイズによる局部腐食の検出I・II」世話人, 日立協和エンジニアリング株式会社

Potential Noise for Stress Corrosion Cracking in Corroding Crevice

—Report on the Results of the Cooperative Experiment at the Working Group in Japan Society of Corrosion Engineering: "Detection of the Localized Corrosions by the Electrochemical Noise"—*

Hiroyuki Inoue**, Noriyuki Ohnaka***

** Chairman of the Working Group: "Detection of the Localized Corrosions by the Electrochemical Noise III",
College of Engineering, Osaka Prefecture University

*** Chairman of the Working Group: "Detection of the Localized Corrosions by the Electrochemical Noise I, II",
Hitachi Kyowa Engineering Co., Ltd.

The working group in JSCE: "Detection of the localized corrosions by the electrochemical noise" carried out a cooperative measurement by the group members, to investigate the potential noises on the condition under which the cracks occurred in the corroding crevice. A crevice corrosion specimen with two type-304 stainless steel slips that were spot-welded in each other was used for the specimen. 3.5 mass% NaCl solution at 80°C was employed under air exposed condition for the test solution. Potential noises were measured with an electrometer and a reference electrode every 0.5 s in typically.

From the measurement results, it was found a potential noise of a rapid shift to the noble side followed by slow recovery occurred in the condition under which the corrosion cracks were formed inside the crevice. This fluctuation pattern—calls RR-type—is a symmetrical to the pattern of the potential noise by localized corrosions that were formed on the free surface. The RR-type noise was not observed in the condition under which only the crevice corrosion occurred without the cracking.

To investigate the generation mechanism of the RR-type noise, the potential noise of the specimen was measured in scratching the specimen surface. And also, the short circuit current noise between the specimen and the counter electrode of type-304 stainless steel was measured in the same condition. Consequently, it was estimated the origin of the RR-type noise was hydrogen evolution reaction at the bare surface after the film breakdown by a crack formation, because cathodic local current, not anodic local current was required to make the potential shift noble side transitionally. The potential of inside a corroding crevice is a less noble level, and the pH in there is a lower value, so that hydrogen evolution reaction is easy to occur inside the crevice.

Key words: noise, crack, type-304 stainless steel, neutral chloride solution, crevice, cathodic local current

1. 緒 言

現場での応力腐食割れ (SCC) は, 自由表面ではなく, すき間内部を起点として発生することが少なくな

い。近年, 各種の材料や環境で, SCC による電気化学ノイズの測定がおこなわれている。しかしながら, これらの測定は, いずれも, 自由表面にき裂や生起する際のノイズを対象としている。そこで, 研究会「電気化学ノイズによる局部腐食の検出」(以下「ENA 研究会」とする) では, ラウンドロビン測定 (以下「共同実験」とする) をおこない, 腐食しているすき間内部を起点としてき裂が生起する (すき間腐食経路型 SCC が発生する) 際の電位ノイズについて検討した。その結果, すき間内部を起点とする際にも, 自由表面を起点とする場合と同じく, SCC が発生する条件下において特徴的な電位ノイズが発生することが判明した。ただし, 両者のノイズ波形は, 定常の腐食電位に対して対称な変動パターンを示した。

中性塩化物水溶液中では, 一般に, 自由表面での皮膜破壊による電位ノイズは, 卑電位側へ急速に移行したあと緩やかに回復する波形を有している^{1)~4)}。以下, このタイプのノイズ波形を RD 型 (Rapid Drop followed

* 第 124 回腐食防食シンポジウム (京都, 1999 年) で発表

** 〒599-8531 堺市学園町 1-1 (1-1, Gakuen-cho, Sakai, 599-8531 Japan)

*** 〒317-0072 日立市弁天町 3-10-2 (10-2, Benten-cho, 3-chome, Hitachi, 317-0072 Japan)

社団法人腐食防食協会, 研究会「電気化学ノイズによる局部腐食の検出」委員

明石正恒 (石川島播磨重工業), 井上博之** (大阪府立大学), 大中紀之* (日立協和エンジニアリング), 高橋卓也 (日立製作所), 斎藤直久 (東芝), 鈴木俊一 (東京電力), 田中良彦 (東京電力), 辻川茂男 (東京大学), 水流 徹 (東京工業大学), 中山 元** (石川島播磨重工業), 酒井潤一 (鋼管計測), 藤本慎司 (大阪大学), 宮田恵守 (日本電信電話), 渡辺 豊** (東北大学), 糸井康彦 (小山工業高等専門学校), 橋 孝二 (東京理科大学), 宮澤正純 (三菱化学), 八代 仁 (岩手大学)

*: 世話人, **: 幹事

図1 RD型電位ノイズならびにRR型電位ノイズの波形

by Slow Recovery, 図1(A))と呼ぶ。これに対して、すき間内部での新生面の露出(き裂生起)による電位ノイズは、貴電位側へ急速に移行したあと緩やかに回復する波形を示した。以下、このタイプのノイズ波形をRR型(Rapid Rise followed by Slow Recovery, 図1(B))あるいはL型と呼ぶ。

本稿の前半では、ENA研究会での共同実験結果をまとめる。共同実験は、1995年から96年にかけて研究会委員の所属する大学や企業でおこなわれた。また、本稿の後半では、研究会委員によって進められた、すき間腐食経路型SCCによる電位ノイズの、発生機構の検討結果について紹介する。

2. 共同実験の結果(すき間腐食経路型SCCによる電位ノイズ)

2.1 実験方法

共同実験には、スポット溶接したすき間付き試験片を用いた。試験片の形状を図2に示す。1mm厚の2枚のSUS 304鋼片(20mm×20mmと20mm×50mm)を重ねあわせ、一對の直径4.5mmの銅電極で挟み、300~350kgfの荷重をかけ、4.5~5.0kAの電流で10サイクル通電した。試験片の材料には、メーカーで光輝焼鈍されたSUS 304鋼を、受け入れままで使用した。使用した304鋼の化学組成を表1に示す。以下、この試験片を「共通試験片」と呼ぶ。スポット溶接部(ナゲット)の外周近傍には、引張応力が残留している。このため、同試験片を適当な濃度・温度の塩化物水溶液中に浸漬すると、すき間内のナゲット外周部を基点として、すき間腐食経路型のSCCが生じる。

共通試験片は、測定前に、外面を#400以上まで機械研磨した後、重ね合わせ部を除きシリコンシーラントなどのシール材で被覆した。このタイプの試験片で、すき間腐食経路型SCCが生起する溶液条件は、辻川らにより詳細に検討されている⁵⁾。共同実験では、SCCが確実に

図2 共同実験に使用した、スポット溶接すき間腐食試験片(共通試験片)

表1 共通試験片に用いたSUS 304ステンレス鋼材料の化学組成(mass %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.07	0.41	0.77	0.026	0.004	8.10	18.32	balance

に生じる、大気開放した80℃の3.5mass% NaCl水溶液を標準条件とした。ただし、機関によっては、比較のため、すき間腐食のみが生じる条件(40℃の3.5mass% NaCl)での測定も試みられた。各機関で用いられた条件を表2にまとめる。

測定対象は、原則として、自然浸漬状態における電位ノイズとした。電位ノイズ法は、他の電気化学ノイズ法と比較し、(1)溶液中に溶存酸素などの酸化剤が相当量が含まれていたとしても、十分なノイズ信号強度が確保できる、(2)ポテンシオスタットを使用しないために高精度の測定が容易におこなえる⁶⁾などの利点を有している。このため、各種ノイズ法の中で、最も腐食モニタリングへの展開が容易と考えられている。

電位ノイズ法は、試験片の腐食電位を、入力抵抗の高いデジタル電圧計などを用いて、一定間隔で連続測定する。研究会では、(1)100μV以上の精度、(2)1秒以下の測定間隔を、推奨条件として定めた。一例として、図3に、大阪府立大学山川研究室で用いられた測定系の概念図を示す。山川研究室では、1.2Vレンジで最小桁1μVのデジタル電圧計を用いて、試験片と銀・塩化銀参照電極の電位差を、0.5秒間隔で測定して電位ノイズ波形を得た。測定されたデータは、データ数が4096点(約34分間)に達するまで電圧計の内蔵メモリに蓄えられ、その後、GP-IBバスを通じてパソコンへ転送しハ

表2 共同実験に参加した各機関で用いられた試験溶液

機関名	大阪府立大学	東北大学	石川島播磨重工業	東芝	日立製作所	鋼管計測
液温(℃)	80, 60, 40	80	80	80	80	80
NaCl濃度(%)	3.5	3.5	3.5, 0.35	3.5	3.5	3.5

図3 電位ノイズ測定系の一例

図4 標準条件 (3.5 mass % NaCl 水溶液) に自然浸漬された共通試験片のマクロな腐食電位変化⁷⁾

ードディスクに保存された。この電位測定とディスクへの保存の操作を、自動で連続して繰り返しおこなった。

2.2 実験結果

図4に、標準条件 (80°C, 3.5 mass % NaCl) における腐食電位のマクロ変化 (ノイズではない平均の腐食電位の変化) の一例を示す⁷⁾。腐食電位は、浸漬開始後数分以内に -150 mV (vs. SCE) 以上にまで上昇したあと、放物線状に電位が低下し、約48時間後には -300 mV 以下にまで至った。この変化傾向は、同じ条件でおこなわれた他の結果においても同一であった。標準条件における共通試験片のすき間腐食再不働態化電位 ($E_{R,CreV}$) が約 -250 mV ⁷⁾であること、ならびに、浸漬開始後数時間で、試験片すき間部から腐食生成物の滲出が認められたことから、この電位低下は、すき間腐食電流の増加によってもたらされたと考えられる。試験終了後に、すき間内面の状態を観察するために、試験片の溶接ナゲット部にバイトで貫通孔を開けて、接合された鋼片を分離した。その結果、すき間内面の大部分で均一な腐食 (すき間腐食) が生じていた。また、ナゲット外周部には、多数のき裂が生成していた。図5の(a)と(b)に、それぞれ、同じ条件で浸漬された試験片の、ナゲッ

(a)

(b)

図5 標準条件に自然浸漬された共通試験片の、試験後のすき間内部側の溶接ナゲット外周部のマクロ写真(a)⁸⁾ならびに、同部分で発生したき裂のSEM写真(b)⁸⁾

図6 図4に示した結果において、 -200 mV (vs. SCE) より貴な電位域で観測された電位ノイズの典型例⁷⁾

ト外周部のマクロ写真ならびに、き裂が発生している部分のSEM写真を示す。なお、浸漬時間を長くした試験片では、すき間部の外面側にも、き裂が生じていた。き裂が存在している箇所の裏側 (内面) には、例外なく発達した腐食き裂が確認された。したがって、外面のき裂は、外面側より生じたのではなく、内面側を起点として進展・貫通したと判断される⁸⁾。

図6ならびに7に、図4の腐食電位に重畳していた電位ノイズの典型例を示す⁷⁾。 -200 mV (vs. SCE) 以上の電位域 (実験時間の前半) では、図6に示した、卑側に急速に移行したあともとの電位に回復するRD型の電位が観測された。これに対して、 -200 mV 以下の電位域 (実験時間の後半) では、逆に、図7に示した、貴側に移行したあと回復するRR型 (L型) の電位ノイズが観測された。機関によって、波形が変化する臨界電位の値

図7 図4に示した結果において、 -200 mV(vs. SCE)より卑な電位域で観測された電位ノイズの典型例⁷⁾

表3 各機関の測定結果における、標準条件下で自然浸漬された共通試験片の電位ノイズが、RD型からRR型へ遷移する臨界腐食電位

機関名	大阪府立大学	石川島播磨重工業	東芝
臨界腐食電位 (mV vs SCE)	約 -220 mV	約 -260 mV	約 -250 mV

に多少のばらつきはあった(表3)ものの、いずれの機関の結果でも、RR型ノイズの発生が確認されている。

RR型ノイズの発生条件を検討するために、標準条件と同じ組成の溶液で液温を 60°C ならびに 40°C として測定をおこなった。 80°C (標準条件)における結果を含め、それぞれの液温におけるマクロな腐食電位の変化を図8に示す。電位ノイズについては、 60°C では微小ながらRR型ノイズが発生したものの、 40°C ではその発生は全く認められなかった。測定後にすき間内部の溶接ナゲット外周部を、 80°C での実験と同じ方法で観察した。その結果、 60°C では、すき間内部にき裂の生成は認められたものの、 80°C での同箇所の状態と比較すると、発生数が少なく、表面でのき裂長さも短かった。また、 40°C では、軽微なすき間腐食のみが生じており、き裂の発生は認められなかった。さらに、共通試験片と同じ材料から平板(すき間やスポット溶接部がない)試験片を作成し、標準条件下で電位ノイズを測定したが、RR型ノイズの発生は認められなかった。また、共通試験片のすき間部にエポキシ樹脂を充填した試験片についても、標準条件下で電位ノイズの測定をおこなったが、同じくRR型ノイズは認められなかった。

3. 新生面の露出とRR型電位ノイズ発生との相関の確認

共同実験の結果より、 3.5 mass % NaCl水溶液中に304鋼の試験片を浸漬させた場合、すき間腐食経路型のSCCが生じる条件下においてのみ、RR型の電位ノイズが発生することが明らかとなった。しかし、一般には、中性塩化物水溶液中でのステンレス鋼の局部腐食発生による電位ノイズは、RR型ではなくRD型となる^{3,4)}(図1)。これまでも、 $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 環境中での炭素鋼⁹⁾や酸性塩化物水溶液中での析出硬化型ステンレス鋼¹⁰⁾では、応力腐食割れの生起に対応して、RR型電位

図8 80 、 60 ならびに 40°C の 3.5 mass % NaCl水溶液中に浸漬された共通試験片のマクロな腐食電位変化

ノイズが発生するとの報告があった。しかしながら、共同実験で使用した、中性塩化物水溶液中でRR型のノイズが観察された例は皆無であった。これは、従来、中性塩化物水溶液中での局部腐食による電気化学ノイズの研究が、いずれも、すき間腐食経路型ではなく、自由表面からの食孔やき裂の生成を対象としてきたことによると考えられる。

ところで、先に述べたとおり、RR型電位ノイズが発生する条件下では、すき間腐食とき裂生成が同時に生じている。したがって、RR型のノイズの発生源は、必ずしも初期き裂の生成による新生面の露出ではなく、すき間腐食電流のゆらぎである可能性も否定できない。糸井らは、すき間腐食が進行しているアルミニウムでは、水素ガスの発生に起因して電流ノイズが発生することを報告している¹¹⁾。第2.2節で述べたとおり、浸漬した共通試験片にすき間腐食のみが生じる、 40°C の 3.5 mass % NaCl水溶液では、RR型の電位ノイズは発生しなかった。しかしながら、 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ と液温を上昇させるにしたがってガス発生が加速され、電位ノイズの発生が顕在化した可能性もある。そこで、RR型の電位ノイズが、RD型の場合と同じく、皮膜の破壊(新生面の露出)によって生じたことを確認するための実験がおこなわれた。

井上らは、共同試験と同じ条件下で、電位ノイズを測定しながら、試験片外面をスクラッチした¹²⁾。つまり、すき間腐食が生じている試験片で、表面皮膜の破壊が生じた際に、どのような形状のノイズが発生するかを検討した。図9の(a),(b),(c)ならびに(d)に、共通試験片あるいは平板の外面をスクラッチした際に発生した電位ノイズの典型例を示す。いずれの結果とも、スクラッチは、図中の矢印の時点でおこなわれた。標準条件(80°C の 3.5 mass % NaCl水溶液)で共通試験片をスクラッチした場合には、図7の結果と同じく、RR型の電位ノイズが発生している(図9の(a))。これに対して、自然浸漬状態ではRR型ノイズが発生しなかった、標準条件中での平板試験片や 40°C での共通試験片の場合は、スクラッチによりRD型の電位ノイズが発生した(図9の(d)ならびに(c))。また、標準条件で自然浸漬させた試験片と比較すると、き裂の数や表面長さが短かった 60°C では、(a)に示した結果よりはやや振幅が小さいものの、同じくRR型ノイズの発生が認められた(図9の(b))。

図9 種々の温度条件下で共通試験片ならびに平板試験片の外面を、セラミックス棒でスクラッチした際の電位ノイズ(図中に矢印で示した時点において、それぞれ、1回ずつ、スクラッチをおこなった。)

図9の(a)と(d)は、環境条件は同一であるが、前者は共通試験片を、後者は平板を試験極に用いていることから、浸漬電位は(d)の結果の方が200 mV以上高い。つまり、試験片の腐食電位が、すき間腐食経由のSCCが発生する電位条件にある場合にのみ、試験片表面にひっかきを与える(新生面を露出させる)とRR型のノイズが発生するものと推察される。中山らは、すき間腐食を発生させた無負荷の丸棒試験片に、急速に引張荷重を与え、その際に発生する電位ノイズを測定した⁷⁾。結果を図10に示す。荷重(ひずみ)の付与に同期して、図6に示した結果と相似なRR型の電位ノイズが発生している。

上記の確認試験は、いずれも、すき間外部の表面皮膜を破壊した際の結果であり、すき間内部での新生面の露出(き裂発生)によるノイズを、直接的に評価したものではない。しかしながら、第4節で述べるとおり、RR型ノイズの信号源は、新生面の露出部での水素発生反応による局部カソード電流と考えられる。腐食が進行して

図10 無負荷状態ですき間腐食を発生させておいた丸棒試験片に、急速に引張荷重を与えた際のミクロな腐食電位変化⁷⁾

いるすき間内の溶液のpHは、溶出金属イオンの加水分解により、バルク溶液よりも低くなっている。また、腐食しているすき間内部の電極電位は、すき間内部から外部へのアノード電流のIRドロップにより、試験片全体の腐食電位よりも低い。したがって、すき間内部の方が、外部よりも水素発生反応は起こりやすいと考えられる。つまり、すき間内部で新生面の露出が生じた際にも、外面をスクラッチした場合と同じく、RR型電位ノイズが発生すると推察される。

4. RR型電位ノイズの発生機構

自然浸漬状態において、不働態化している金属の表面では、不働態保持電流 i_p とカソード反応電流 i_c がつりあっており、同状態での腐食電位は、 i_p ならびに i_c の分極曲線の交点となる。カソード反応は、共同実験の標準条件のような、大気開放された中性環境中では溶存酸素の還元反応となる。試験片表面で皮膜破壊が起こると、破壊箇所での局部アノード電流 i_a' が不働態保持電流 i_p に加算されるため、アノード部分分極曲線は高電流側へ移動し($i_p \rightarrow i_p + i_a'$)、腐食電位は卑側へ移動する。アノード反応の増加により生じる電子は、カソード反応(溶存酸素の還元反応)、あるいは皮膜容量の放電によって消費される。前者の電気化学モデルをファラディックモデル、後者のそれをノンファラディックモデルと呼ぶ⁴⁾。局部アノード電流が増加すると、ファラディックモデルでは、腐食電位はカソード部分分極曲線にそって卑側へ移行する。また、同じくノンファラディックモデルでは、電位は皮膜容量の放電量に応じて卑側へ移行する^{2),4)}。つまり、いずれのモデルに従うにせよ、電極が不働態化された状態(アノード反応律速下)において、皮膜破壊によって局部アノード電流が生じると、発生する電位ノイズの波形はRD型となる。

図9の(a)ならびに(b)に示した結果に見られるとおり、すき間腐食経由型SCCが発生する電位条件下では、不働態金属の表面をスクラッチすると、RD型とは対称な変動パターンを有する、RR型のノイズが発生する。スクラッチにより貴側へ電位が移行するノイズが発生するためには、ノンファラディック・ファラディックのいずれのモデルに従うにせよ、新生面の露出によって生じる局部電流は、アノード電流ではなく、カソード電

図11 局部電流の対反応が、ファラディックな反応によって担われていると仮定した場合、カソード限界電流の変化と電位ノイズ波形の関係

流でなければならない。新生面は化学的活性が高いことから、アノード溶解反応だけではなく、カソード還元反応の速度も大きいと推定される。また、電極面における水素発生速度は、一般に電極電位が低いほど大きい。激しいすき間腐食を生じている試験片では、すき間部からの大きなアノード電流により、試験片の腐食電位は卑側にシフトしている。このため、新生面での水素の発生(還元反応)速度が金属イオンの溶出(酸化反応)速度を上回り、過渡的に電位が貴側へ移行し、RR型のノイズが生じたと推測される。さらに、第3節で述べたとおり、腐食しているすき間内部の電位は外部よりも卑であり、溶液のpHは低い。したがって、自然浸漬されたすき間付き試験片では、すき間内部の方が外部よりも、水素発生反応は生じやすいと考えられる。

すき間腐食が進行している試験片では、一般に、カソード反応(溶存酸素の還元反応)は限界電流に達している。ここで、新生面において局部カソード電流が生じると、その分だけ、試験片全体でのカソード限界電流(i_{lim})は高電流密度側へ拡張される($i_{lim} \rightarrow i_{lim} + i_c'$)。このカソード電流増加に必要な電子は、ファラディックモデルではすき間腐食電流の増加によって、ノンファラディックモデルでは界面容量への充電によって供給される。ファラディックモデルが成立する際の、カソード限界電流の変位と電位ノイズ波形の関係を図11に示す。なお、本実験結果の範囲内では、その比率について明らかにできないものの、局部電流の対反応は、自由表面での皮膜破壊の場合と同じく、ファラディックならびにノンファラディックな反応機構が、一定の割合で組み合わせられているものと推測される¹³⁾。

土屋と斎藤は、約-100 mVから-400 mV (vs. SCE)の電極電位において、新生面の露出により局部アノード電流・カソード電流のいずれが生じるのかを検討した¹⁴⁾。彼らは、平板304鋼の試験極に、同じ材料で作成された種々の形状(平板や共通試験片、Uバンド試験片)の対極を短絡することにより、試験極の電位を任意の値に制御した。そして、その状態において、試験極をスクラッチし、短絡電流ノイズならびに電位ノイズを測定した。結果の典型例を図12と13に示す。いずれの図においても、矢印がスクラッチをおこなった時点を示す。また、電流の符号は試験極から対極側へ流れる(試験極が酸化される)方向を正としている。定常の腐食電位が高い(-160 mV vs. SCE近傍)の場合には、スク

図12 腐食電位が比較的高い条件下で試験片をスクラッチした際の、試験片の腐食電位ならびに対極との短絡電流の変化¹⁴⁾

図13 腐食電位が比較的低い条件下で試験片をスクラッチした際の、試験片の腐食電位ならびに対極との短絡電流の変化¹⁴⁾

ラッチにより生じた電位ノイズの波形はRD型であり、対応する短絡電流はアノード電流となる(図12)。つまり、RD型の電位ノイズが発生する条件下では、新生面の露出により局部アノード電流が生じると考えられる。これに対し、腐食電位が低い(-390 mV vs. SCE近傍)場合には、電位ノイズの波形はRR型となり、対応する短絡電流はカソード電流となっている(図13)。つまり、RD型の場合と対照的に、新生面での局部電流は、トータルとしてはカソード電流となっていると考えられる。

5. まとめならびに今後の課題

共同実験結果より、スポット溶接されたすき間付き304鋼試験片を中性塩化物水溶液中に浸漬させると、すき間腐食部でき裂が生成している、あるいは生成しつつある条件下では、RR型の電位ノイズが発生した。スクラッチ試験や短絡電流の測定結果から、すき間腐食により卑側へ腐食電位がシフトした状態では、皮膜破壊により局部カソード電流が生じることが明らかになった。これは、すき間腐食により電極電位が低くなったため、新生面での水素発生反応が加速され、同箇所におけるカソード電流が、アノード電流を上回ったことから、局部カソード電流が生じたと推測される。スクラッチ試験や短絡電流測定では、すき間内部ではなく外面に新生面を生成させた。しかし、すき間内部の電極電位や溶液のpH

は、外部よりも低いことから、すき間内部でき裂発生（新生面の露出）が生じた場合には、より水素発生反応が生じやすく、RR型ノイズが発生しやすいと推察される。しかしながら、新生面での水素発生反応については、現時点では、単なる推測の域を出ていないと言える。今後は、新生面上でのカソード反応の種類を、実験的に明らかにする取り組みが必要と考えられる。

共通試験片を用いた測定では、すき間腐食経路型の割れが生じる条件下での、RR型ノイズの振幅は約10 mV以下であった。これは、自由表面から孔食⁴⁾やき裂生成¹⁵⁾におけるRD型ノイズの10分の1から30分の1以下にすぎない。したがって、信号強度の点から、共通試験片を用いて実環境でのモニタリングをおこなうことは困難であると言える。今後は、最適な外面とすき間内部の面積比について検討をおこない、よりノイズの振幅が大きくなるすき間付き試験極を開発する必要がある。

RD型電位ノイズについては、逆電位設定法⁴⁾などを用いることにより、ノイズ波形から対応する局部溶解量を推定することができる。しかしながら、RR型ノイズの場合には、ノイズ波形から、対応する局部溶解量（微小き裂の大きさ）を定量的に推定する手法は確立されていない。したがって、電位ノイズ測定の結果から、現在の環境条件が、き裂発生（RR型）の臨界条件の近傍にあることを推測することは可能であるが、どの程度その臨界条件から離れているかを定量的に知ることはできない。今後は、自由表面での皮膜破壊による電位ノイズ（RD型）と同じく、観測されたノイズ波形から、対応する局部溶解量を推定する手法を検討していく必要がある。

6. 結 言

スポット溶接されたすき間付き304鋼試験片を、大気開放された中性塩化物水溶液中に浸漬させたところ、

(1) すき間腐食経路型SCCが発生する、あるいは発生しつつある条件下では、電位が貴側へ急速に移行したあと緩やかに回復する（RR型あるいはL型と呼ぶ）電位ノイズが発生した。

(2) 局部腐食が生じないあるいはすき間腐食のみが生じている条件下では、RR型の電位ノイズは発生しなかった。

(3) 電極電位が(1)の電位条件下にある試験片表面をスクラッチし、皮膜の局部を破壊すると、RR型の電位ノイズが発生した。

(4) 電極電位が(2)の電位条件下にある試験片表面を同じくスクラッチすると、RD型の電位ノイズが発生した。

(5) RR型電位ノイズに対応する局部電流はカソード電流であり、RD型ではアノード電流であると考えら

れる。

(6) RR型電位ノイズの発生する電位条件下では、新生面での水素発生速度が大きいために、同箇所での電流は、トータルとしては局部カソード電流となったものと推測される。

謝 辞

共同実験用の試験片（共通試験片）を作成するにあたり、ENA研究会委員の所属企業よりご援助を賜った。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) T. Hagyard and J.R. Williams: *Trans. Faraday Soc.*, 57, 2295 (1961).
- 2) H.S. Isaacs and Y. Ishikawa: *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1288 (1985).
- 3) M. Hashimoto, S. Miyajima and T. Murata: *Corros. Sci.*, 33, 885 (1992).
- 4) 井上博之, 山川宏二, 菊池輝親, 米田 裕 (H. Inoue, K. Yamakawa, T. Kikuchi and Y. Yoneda): 材料と環境 [*Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)*], 45, 717 (1996).
- 5) 梁成浩, 篠原正, 辻川茂男 (C. Liang, T. Shinohara and S. Tsujikawa): 防食技術 [*Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)*], 38, 650 (1989).
- 6) 井上博之, 山川宏二: 電気化学, 66, 1076 (1998).
- 7) 中山 元, 明石正恒, 井上博之, 山川宏二 (G. Nakayama, M. Akashi, H. Inoue and K. Yamakawa): 第113回腐食防止シンポジウム資料 (Proc. 113th Corros. Eng. Symposium), p.38, 腐食防食協会 (JSCE) (1997).
- 8) 渡辺 豊: 未発表データ.
- 9) H.J. DeBruyn, K. Lawson and E.E. Heaver: "Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications, STP 1277", Ed. by J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert and J.L. Dawson, p.214, ASTM, West Conshohocken (1996).
- 10) J.G. Gonzalez-Rodriguez, V.M. Salinas-Bravo, E. Garcia-Ochoa and A. Diaz-Sanchez: *Corrosion*, 53, 693 (1997).
- 11) 糸井康彦, 奥山優 (Y. Itoi and M. Okuyama): 第113回腐食防食シンポジウム資料 (Proc. 113th Corros. Eng. Symposium), p.58, 腐食防食協会 (JSCE) (1997).
- 12) 井上博之, 山川宏二, 松尾元樹 (H. Inoue, K. Yamakawa and M. Matsuo): 第43回腐食防食討論会講演集 (Proc. 45th Japan Conf. Materials and Environments), p.537, 腐食防食協会 (JSCE) (1996).
- 13) 井上博之, 山川宏二, 田中安栄 (H. Inoue, K. Yamakawa and Y. Tanaka): 材料と環境'97講演集 (Proc. JSCE Materials and Environments 1997), p.45, 腐食防食協会 (JSCE) (1997).
- 14) 土屋由美子, 斉藤宣久 (Y. Tsuchiya and N. Saito): 材料と環境'98講演集 (Proc. JSCE Materials and Environments 1998), p.113, 腐食防食協会 (JSCE) (1998).
- 15) 井上博之, 山川宏二, 米田裕 (H. Inoue, K. Yamakawa and Y. Yoneda): 第43回腐食防食討論会講演集 (Proc. 45th Japan Conf. Materials and Environments), p.539, 腐食防食協会 (JSCE) (1996).

(1999年11月4日受理)