孔食萌芽の生存時間に与える電位と塩化物イオン濃度の影響

坂 入 正 敏*, 水 流 徹*

Effect of Potential and Chloride Ion Concentration on Pit Embryo Life Time

Masatoshi SAKAIRI* and Tooru TSURU*

Key Words : Pitting Corrosion, Weibull Plot, Current Fluctuation

1. 緒 言

孔食電位以下で発生する電流振動が孔食萌芽の発生・消滅に対応することから、著者らはこれまでにその統計的解析を行い、萌芽の発生は指数分布に従うこと、発生率は電位や塩化物イオン濃度に依存することを報告した¹⁾。さらに、孔食萌芽の生存時間をワイブル確率紙にプロットすると、 $F(t)$ の小さい領域でプロットが直線からずれ、位置のパラメータを考慮した解析が必要であることを示した。

そこで本報では、この位置のパラメータに及ぼす電位および塩化物イオン濃度の影響について調べ、さらに孔食萌芽の発生率と位置のパラメータとの関係について検討する。

2. 実験方法

試料 (SUS 304 鋼)、溶液および参照電極についてはこれまでの報告と同様である¹⁾。本文中の電位はすべて飽和KCl銀/塩化銀電極 (以下SSEと略す) 基準に換算して表示した。

定電位分極における電流の時間変化を測定し、個々の電流振動の継続時間を孔食萌芽の生存時間¹⁾として求め、順序統計量に直しワイブル確率紙²⁾にプロットした。本研究における分極電位は、孔食電位より卑な電位に設定しており、孔食萌芽は発生しても必ず再不働態化する。そのため測定される電流振動は萌芽の発生、成長、再不働態化過程を反映している。

3. 実験結果

図1に測定された生存時間のワイブルプロットの一例を○印で示した。 $F(t)$ の大きなところでプロットは直線上にあるが、小さくなると直線から下にずれている。ワイブルプロットが直線より下にずれる場合は位置のパラメータ、 γ を考慮した解析が必要である²⁾。 γ を考え

たワイブル分布の密度関数は

$$f(t) = \frac{m}{\alpha} (t - \gamma)^{m-1} \exp \left[-\frac{(t - \gamma)^m}{\alpha} \right] \dots (1)$$

となる。 m 、 α 、 γ はそれぞれ形状のパラメータ、尺度のパラメータ、位置のパラメータ。(1)式より $t < \gamma$ の時間では分布関数が負となる。つまり3パラメータのワイブル分布に従う現象は、 $t = 0$ から γ の時点まで発生せず γ を経過した後ある定まった規則で発生することに対応する。

図1の曲線部を横軸と垂直になるようになめらか (図中点線) に下方に延長し、横軸と交差した時間として γ を求める²⁾。 γ により補正した生存時間をプロットした結果を図1に△で示した。プロットは直線上に乗っていることがわかる。以後この方法により γ を求めた。

図2に γ と測定電位との関係を示す。 γ は電位が高くなるに従い小さくなっており、 γ に与える電位の影響は比較的大きいことがわかる。電位と同様に塩化物イオン濃度が増加すると γ の値が小さくなる傾向を示した。しかし、電位に比較すると γ に与える塩化物イオン濃度の影響は小さい。

4. 考 察

4.1 γ の物理的意味について

孔食萌芽の成長・死滅をあるシステムの運転と故障であると考える。萌芽の死滅はシステムの故障に相当するから、このシステムは動きだしてから γ 秒経過するまでは故障が発生しない。もしくはこれより短い時間に故障してしまうものはこのシステムではないことに対応する。ここで孔食萌芽の核の存在を考える。発生した核のうち臨界核まで成長した核が上記のシステムであり、言い替えると臨界核まで成長した核だけが孔食萌芽として統計的取扱いが可能になる。よって、 γ は発生した核が臨界核まで成長するのに要する時間、核が孔食萌芽としての取扱いが可能になるまでに要する時間を意味している。 γ は電位と塩化物イオン濃度の高い環境では短くなることから、このような環境で発生した核は短い時間で孔食萌芽に成長するといえる。

* 東京工業大学工学部 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)
Fac. of Eng., Tokyo Inst. of Tech. (12-1, Ookayama
2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152)

Fig. 1 Weibull distribution of pit embryos life time at 300mV (vs SSE), chloride ion concentration, 0.5 mol/dm³.
○ : before correction, △ : after correction

Fig. 2 Potential dependence of location parameter, γ , Chloride ion concentration.
□ : 0.25mol/dm³, ○ : 0.5mol/dm³,
△ : 0.75mol/dm³

4. 2 γ の変化と孔食萌芽の発生率の関係

孔食萌芽の発生率について、著者らは電位および塩化物イオン濃度の上昇により発生率が増加することを報告した¹⁾。この関係について以下に検討する。まず、①孔食萌芽には核があり、臨界核の大きさは電位および塩化物イオン濃度によらず一定、②発生した核の消滅確率は一定であるとする。核の成長速度は金属の溶解速度に比例し、溶解速度は塩化物イオン濃度と過電圧の関数で、2価での溶解とすると

$$i_{\text{diss}} = i_0 C_{\text{Cl}^-}^n \exp \left\{ -\frac{2 \alpha F \eta}{RT} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

η : 過電圧, C_{Cl^-} : 塩化物イオン濃度, n : 定数と表せる。(2)式と①より、発生した核が臨界核に成長するまでの時間 γ は、電位および塩化物イオン濃度の上昇により小さくなる。

柴田らは孔食について死滅確率を用いた解析を行っている³⁾。同様の解析を孔食萌芽の核の死滅について行う。発生後 t 秒間生存していた1つの核が次の dt 秒間に死滅する確率を λ 、発生して t 秒経過後も生存している核の数を N 個とすると

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

一定時間内に N_0 個の核が発生するとき

$$N = N_0 \exp (-\lambda t) \dots \dots \dots (3)$$

となる。

発生した核が臨界核に成長するのに要する時間 γ を(3)式に代入すると

$$N = N_0 \exp (-\lambda \gamma) \dots \dots \dots (4)$$

により臨界核の発生数が求まる。これより、核の発生数 N_0 と死滅確率 λ が変化しない場合でも、 γ が大きくなると発生した核のうち萌芽となる数(臨界核の数)が少なくなることがわかる。即ち、電位および塩化物イオン濃度の増加により γ が小さくなると、孔食萌芽の発生率が増加することが示された。

5. まとめ

孔食萌芽の生存時間をワイブル確率紙にプロットし、位置のパラメータ γ を求めた。 γ は電位と塩化物イオン濃度の上昇により小さくなった。孔食萌芽に核を考えると、 γ は発生した核が臨界核に成長するのに要する時間に対応し、その大きさが一定であるとすれば、孔食萌芽の発生率が電位と塩化物イオン濃度により増加することが説明された。

(1990-7-31 受理)

文 献

- 1) 水流 徹, 坂入正敏; 防食技術, **39**, 335 (1990)
- 2) 市田 嵩, 鈴木和幸; 信頼性の分布と統計(日科技連, 1988)
- 3) T. Shibata & T. Takamiya; Critical Issues in Reducing the Corrosion of Steels (H. Leidheiser, Jr. & S. Haruyama Eds.), p.17 (NACE, 1985)