



UDC 669.14.018.8 : 620.193

## 耐食材料の寿命予測と信頼性評価

柴田 俊 夫\*

### Estimation of Failure Time and Reliability of Materials against Corrosion

Toshio SHIBATA

#### 1. 緒 言

最近信頼性工学を材料問題に応用しようとする試みが多くなってきた<sup>1)~3)</sup>。信頼性工学<sup>4)</sup>は確率・統計論とシステム工学に基礎を置き、工学諸分野における信頼性問題に広く適用されている。信頼性工学におけるシステム工学としての側面は NASA のロケット打ち上げに象徴されるように、多数の部品からなるシステムの信頼性を定量的に解析し、かつその信頼性を向上させるために有効に用いられている。一方確率・統計論の応用という側面は材料の破壊現象の確率的性質の解明に用いられ成功を収めてきた。

材料強度が大きくなばらつきを示すことは古くから知られていたが、これが材料内部の欠陥の時間的あるいは空間的確率分布によつて説明されることを、破壊の確率過程論<sup>5)~8)</sup>、あるいは強度の極値統計論<sup>9)</sup>が明らかにした。前者については我が国においてはやくから発展しており、その経緯については横堀の著書<sup>6)</sup>に詳しい。また岡村<sup>2)</sup>は信頼性工学の立場から材料強度を取り扱う分野を構造強度信頼性工学と呼び体系化を試みている。材料信頼性工学の最近の進歩については市川<sup>3)</sup>による解説がある。

材料の破壊が内部欠陥の確率分布によつて決定されるが故に、材料強度に構造感性が生ずるが、これと全く同様に材料の耐食性は表面耐食皮膜内の欠陥の確率分布に依存して表面感性質を示す。耐食材料の腐食形態は主として孔食、すき間腐食、応力腐食割れなど局部腐食を呈するが、これらは表面感性質であつて、表面処理の相異によつて大きく変化する。また測定される腐食量などのデータのばらつきも大きいのが特徴であつて、材料強度と同じく、その確率的性質を解明することによつてのみ、局部腐食の定量的取扱いあるいは耐食材料の信

頼性評価が可能となるものと考えられる。

さらに原子力発電所の材料問題、なかんずく沸とう水型原子炉(BWR)におけるオーステナイトステンレス鋼の粒界応力腐食割れ問題にみられるように、原子炉稼働の長期間(たとえば40年間)材料の耐応力腐食割れ性の保証が要求されているが、従来の応力腐食割れ試験法では、これに答えることができない。そのため信頼性工学に基づく寿命予測あるいは信頼性評価法の導入が強く望まれている。

#### 2. 局部腐食とばらつき

まず全面腐食と局部腐食における腐食速度のばらつきについてみてみよう。

表1は SUS 304 および 316 ステンレス鋼についての各種腐食試験結果<sup>10)</sup>である。これらの値はいくつかの研究機関が共通試料について共通の試験方法を用いて測定した結果であつて、ステンレス協会と腐食防食協会とが共同して制定した腐食試験用標準試料に添付された成績値である。表1には各腐食試験のそれぞれについて、実験データの数  $n$ 、平均値  $\bar{x}$ 、標準偏差  $\sigma$  および変動係数  $\sigma/\bar{x}$  が示されている。

304-77, 304-78 のいずれにおいても、もつとも変動係数の大きいのは、硫酸-硫酸第二鉄試験結果であり、ついで孔食電位  $V'_{C10}$ ,  $V'_{C100}$  であつて、65% 硝酸試験結果の変動係数がもつとも小さい。316-77 では上記と同一の順序で変動係数は小さくなつてきているが、とくに5%硫酸試験結果の変動係数の値は約5%であつて、いずれの試験結果よりもばらつきが少ないことが注目される。

材料強度に関する特性値の変動係数については横堀の著書<sup>6)</sup>や市川の解説<sup>3)</sup>にまとめられており、8%~100%の広い範囲の値をとることが示されている。このように大きな変動係数は構造感性質の特徴であるという。

昭和 55 年 12 月 5 日受付 (Received Dec. 5, 1980) (依頼解説)

\* 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Nishi 8-chome Kita 13-Jo Kita-ku Sapporo 060)

表 1 ステンレス鋼腐食試験結果とばらつき<sup>10)</sup>

試験項目	鋼種		SUS 304						SUS 316			
	試料番号	SUS 304-77			SUS 304-78			316-77				
		n	$\bar{x}$	$\sigma$	$\sigma/\bar{x}$	n	$\bar{x}$	$\sigma$	$\sigma/\bar{x}$	n	$\bar{x}$	$\sigma$
(a) 5%硫酸試験 (g/m <sup>2</sup> /h)	—	—	—	—	—	—	—	—	47	4.79	0.25	0.052
(b) 65%硝酸試験 (〃)	—	0.30	0.03	0.100	52	0.26	0.02	0.077	—	—	—	—
(c) 硫酸-硫酸第二鉄試験(%)	—	0.78	0.12	0.154	52	0.79	0.11	0.139	44	0.78	0.11	0.141
(d) 孔食電位 V' <sub>C10</sub> (Vvs.S)	—	0.27	0.03	0.111	51	0.26	0.03	0.115	40	0.46	0.06	0.130
(e) 孔食電位 V' <sub>C100</sub> (〃)	—	0.28	0.03	0.107	51	0.28	0.03	0.107	40	0.48	0.05	0.104

すでに報告<sup>11)</sup>した孔食電位値の変動係数も表1の結果と同様に10%~19%の値を示しており、さらにこれらは前処理に依存して敏感に変化する。

すなわち粒界腐食感受性を判定する硫酸・硫酸第二鉄試験や孔食感受性を判定する孔食電位など局部腐食に関する値は材料強度における構造感受性と同じように大きなばらつきを示す。一方全面腐食である5%硫酸試験の腐食量のばらつきは小さい。このように腐食試験結果のばらつきは局部腐食に特徴的に生ずるとみてよからう。

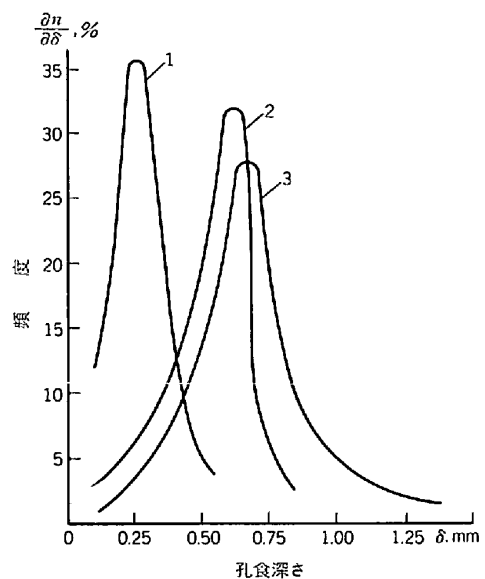
実際問題で生ずる腐食事例がほとんど局部腐食であることから、この局部腐食の示すばらつきの性質、すなわち確率的性質を知ることは、腐食損傷の定量的評価にとって重要である。局部腐食でみられる種々の腐食型式がそれぞれ個有の確率分布をとること、またそれらの特徴および具体例については他に紹介<sup>12)13)</sup>したので、ここでは実用的に重要と考えられる極値分布による孔食最大深さ値の推定と寿命予測、ならびにワイブル分布による腐食試験結果の評価、および対数正規分布を用いた応力腐食割れ寿命の信頼性評価について述べる。

### 3. 極 値 分 布

表1では腐食試験結果を平均値と標準偏差を用いて評価している。平均値は腐食量の確率分布についての中心的傾向を示すパラメータであつて、生ずる確率が高いという意味で重要である。しかしながら腐食の評価においては、生ずる確率の高い平均値よりも、まれにしか生じない、すなわち生起確率の小さな最小値や最大値が重要な場合が多い。

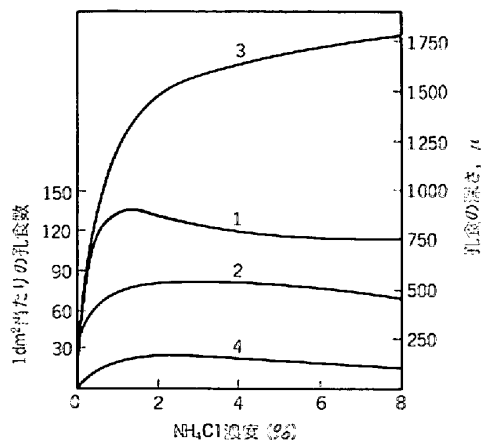
たとえば孔食では最大深さ値が板厚を超えたときにリークが生ずるのでこの値を知ることが必要である。多数のパイプからなる熱交換器の場合には、いずれか一本にリークが生ずると腐食事故とみなされるので、最も速くリークを生ずるパイプの寿命が問題となる。図1<sup>14)</sup>はROSENFELDによつて測定された18-8ステンレス鋼の孔食深さ分布である。正規分布とは若干異なつているがほぼ対称な分布である。平均値は最も頻度の高い値(モード)とほぼ同じ値をとるが、この値は浸漬時間が長くな

ると一定の値に漸近する傾向を示している。ところが分布の右すそにある最大深さ値は時間とともに増大する傾



溶液: 2% Fe NH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O + 13% NH<sub>4</sub>Cl  
浸漬時間: 1-1h, 2-5h, 3-15h

図 1 1X18H9T 鋼の孔食深さ分布曲線<sup>14)</sup>



1-1X18H9T 鋼の孔食数, 2-孔食平均深さ, 3-孔食最大深さ, 4-X18H12M2T 鋼の孔食数

図 2 0.5%Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O 溶液内における 1X18H9T および X18H12M2T ステンレス鋼の孔食発生数および孔食深さに対するNH<sub>4</sub>Cl濃度の影響<sup>15)</sup>

向を示している。図 2<sup>15)</sup>は同じく ROSENFELD による実験結果であるが、酸化剤濃度を一定に保つた場合の、孔食数、平均深さ値、最大深さ値の塩素イオン濃度依存性である。この場合塩素イオン濃度が増大するとともに、孔食数や平均深さ値はほぼ一定の値に漸近しているが、最大深さ値は増大の傾向を示している。これらの事実は孔食現象においては最大深さ値が最も重要なパラメータであることを示すものである。

最大値や最小値の示す統計的性質については古くから問題とされており、GUMBEL によつて極値統計学として集大成<sup>16)</sup>されている。最小値あるいは最小値分布は測定値の数  $n$  に依存して変化するが、 $n \rightarrow \infty$  の極限ではもとの分布関数に依存する三種類の漸近分布をとることが GUMBEL によつて示されている。

最大値分布に関しては GUMBEL の第一漸近分布がゲンベル分布あるいは極値分布として知られ、河川の洪水予測や地震の最大震度予測などに用いられている。腐食の分野では後に述べるように最大孔食深さ値の予測に用いられる。最小値分布については第三漸近分布がワイブル分布として知られ、WEIBULL<sup>9)</sup> が材料破壊強度分布を記述する分布として導入したことで著名である。直列に連なつたリンクからなる鎖の強度は最も弱いリンクの強度を超えることはないと考えられるが、これはいわゆる強度の最弱リンクモデルであり、このモデルに適合する分布がワイブル分布である。応力腐食割れも最も弱い個所で割れると考えることができるので、割れ寿命はワイブル分布に従う。なお最小値分布に関しては対数正規分布もしばしば用いられており、応力腐食割れ寿命が対数正規分布に従うとする報告も多い<sup>17)</sup>。

**3.1 極値解析による孔食最大深さ値の推定**

極値分布の腐食問題への応用は、Aziz<sup>18)</sup> に始まるが、その後 ELDREDGE<sup>19)</sup>、FINELY<sup>20)</sup> らの研究があり、これらについては増子<sup>2)</sup> や NATHAN<sup>22)</sup> の解説に詳しい。極値分布を用いた、いわゆる極値解析は最近石川<sup>23)</sup> によつて Al 合金の孔食深さの推定と寿命予測に用いられ、さらに給排水管のさびこぶ下腐食や冷却機熱交換器用管の孔食とすき間腐食などの寿命予測に有効である<sup>24)</sup> ことが示され注目されている。

極値解析の注目すべき特徴は小面積試片の結果に基づいて、大面積試片における最大深さ値が推定できる点にある。以下に最近行われたいくつかの応用例に基づき極値解析の具体的手法<sup>21) 25)</sup> を述べる。

極値分布は

$$x = - (1/\alpha) \ln \ln \{1/F(x)\} + U_n \dots \dots \dots (1)$$

によつて表される。ここで  $x$  は最大値の測定値、 $U_n$  はモード、 $1/\alpha = \sigma\sqrt{6}/\pi$  である。

$F(x)$  は最大値の累積確率であり

$$F(x_i) = (N+1-i)/(N+1) \dots \dots \dots (2)$$

によつて与えられる。ここで  $i$  は総数  $N$  個の観測値を小

さな値から大きな値へ並べた順序統計値  $x_i$  の  $i$  番目を意味する。また  $x$  を超える観測値を得るには何回の測定をする必要があるかを示す再現期間  $T$  は、(3)式によつて

$$T = 1/\{1-F(x)\} \dots \dots \dots (3)$$

与えられる。再現期間なる用語は洪水予測に用いられたことに由来しており、年間最大流量を  $x$  とすると、 $x$  を超える流量が平均  $T$  年に 1 回期待されることを示している。孔食最大深さ値の場合は  $x$  を超える深さ値を得るために必要とされる観測回数、すなわち必要な測定面積を意味している。これは逆に小面積において観測される値に基づきその  $T$  倍の面積で期待される最大孔食深さ値  $x$  を推定できることを意味している。

図 3<sup>23)</sup> に石川による工業用純アルミニウム (A1050, A1070) の塩水噴霧試験における孔食最大深さ値の解析例を示した。

Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 等を少量添加した液を腐食液として用い、40°C にて噴霧している。用いた試験片の面積は、80×100 mm<sup>2</sup> である。一定時間の噴霧試験後、3 枚試験片を取り出し、各試験片の表面を 40×20 mm<sup>2</sup> の小区画に分割し、それぞれの区画内の最も深い孔食深さを顕微鏡を用いて決定する。小区画の数は裏表合せて 60 であるので、最大孔食深さ値は 60 個得られる。60 個の測定値を小さな値から大きな値へ並べ順序統計値とする。深さ値  $x_i$  に対応する累積確率  $F(x_i)$  を (2)式を用いて計算し、 $(x_i, F(x_i))$  の組を極値確率紙にプロットすると、図 3 が得られる。各点はほぼ直線的に並んでおり、(1)式の極値分布に従っていることがわかる。図中の直線は最小二乗法を用いて引いてあり、また 95%信頼限界での信頼区間も示してある。

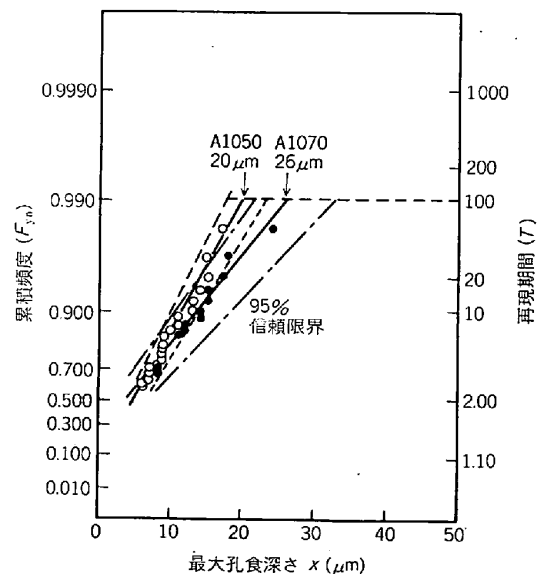


図 3 塩水噴霧試験によつて生じた純アルミニウムの孔食最大深さの極値プロット<sup>23)</sup>。ばく露期間：75日。

ここで観測値を得た試験片の小区面積は、 $40 \times 20 = 800 \text{ mm}^2$  であるが、この 100 倍の面積である  $8 \text{ dm}^2$  において期待される最大孔食深さ値は、3 図において直線を右縦軸に示した再現期間軸の  $T = 100$  にまで外そうすることによって得られる。図 3 では A1050 に対し  $x_{\text{max}} = 20 \text{ } \mu\text{m}$ 、A1070 に対して  $26 \text{ } \mu\text{m}$  の最大深さ値が得られている。

このようにして得られた孔食最大深さ値  $x_{\text{max}}$  を、噴霧時間  $t$  の関数として求めると、図 4<sup>23)</sup> に示したように、  

$$x_{\text{max}} = Ct^n \dots\dots\dots (4)$$
 なる関係に従うことが見出された。

この式を用いることによつて、一定の板厚のアルミニウムのリークに至るまでの寿命を予測することができる。以上は実験室試験結果の解析にすぎず、これをそのまま実地の寿命予測に用いることはできない。

しかしながら実際に生じた腐食事例に対しても、全く同様に極値解析を行うことができるので、実機の寿命予測を行うことができる。石川<sup>24)</sup>は水力発電所での給排水配管(炭素鋼SGP)に生じたさびこぶ下腐食による肉厚減少を極値解析を用いて解析し、図 5 に示した最大減肉量の経年変化から、肉厚 2.5 mm の配管の寿命を約 5 年、4.0 mm 配管で約 25 年と予測している。

極値解析の最大のメリットは、すでに述べたように再現期間を用いて、小面積についての最大値分布から大面積についての最大値を推定する点にあるが、これは石油パイプラインや石油タンクなどの巨大建造物の腐食評価において最もよく生かされる。

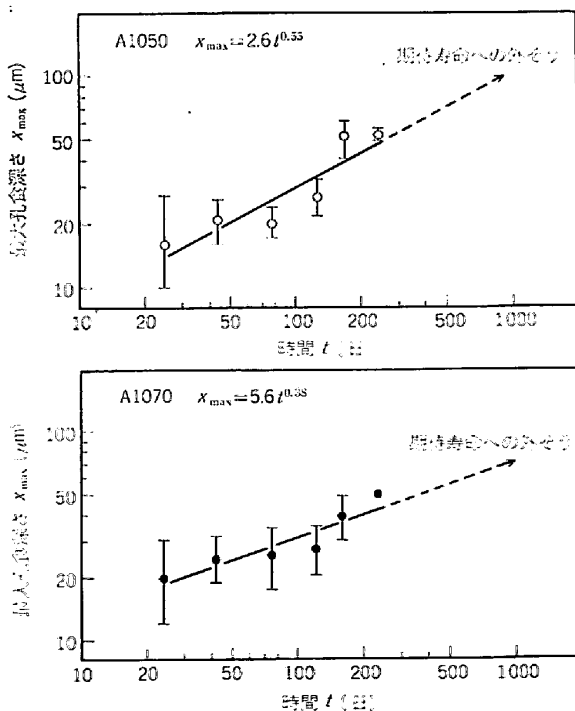


図 4 表面積  $8 \text{ dm}^2$  の純アルミニウム上で生ずると期待される最大孔食深さ値の経時変化<sup>23)</sup>

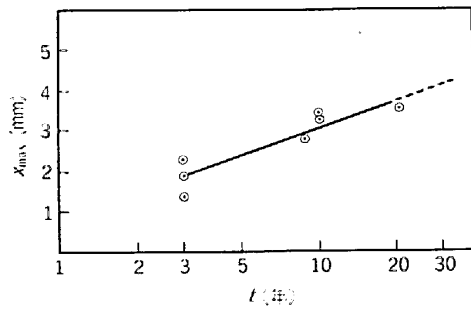


図 5 給排水管(炭素鋼SGP)の 10m について期待される最大侵食深さ値の経年変化<sup>24)</sup>

HAWN<sup>25)</sup>による石油パイプラインの孔食調査への極値解析法の応用はその最もよい例である。1965年に設置された石油パイプラインは当初、カソード防食をしていなかったため、まもなく被覆が劣化しはがれてしまった。そこで 1974 年になつてカソード防食を適用したが、その結果 1976 年までの間リークもなく良好な状態に保たれていた。この良好な状態を定量的に評価することを目的として極値解析による最大孔食深さの推定がなされた。

問題としているパイプラインは、外径 21.9 cm (8.5/8 inches)、肉厚 4.8 mm (0.188 inches) の管を用い、全長 1.8 km (1 mile) である。埋設されているパイプライン全長からランダムに 10 箇所検査箇所を選定し、この部分のみ掘り起こす。幅 1 ft だけ管表面を清浄にし、管の上部、下部および側部 2 箇所、合計 4 箇所について最大孔食深さ値を測定する。4 箇所の測定値中の最大値を検査箇所の最大孔食深さ値とすると、10 箇所の最大孔食深さ値が得られる。これを図 3 と同様に極値解析紙上にプロットし、最小二乗法によつて直線を引き、管理曲線を描く。

検査箇所の表面積は 1 ft $\times$ 管円周であり、パイプライン全長の表面積は 1 mile $\times$ 管円周であるので、再現期間は  $T = 1 \text{ mile} / 1 \text{ ft} = 5280$  である。極値プロットを  $T = 5280$  に外そうして得られた値によると、孔食深さが  $x_{\text{max}} = 139 \text{ mils}$  を超えない確率は 97.5% であり、パイプ肉厚 188 mils を超えることはありそうもないと結論された。

検査はカソード防食適用後 2 年目に行われたが、同様の検査を数年毎に行うならば、 $x_{\text{max}}$  の経年変化が得られ寿命予測を行うことができる。従来カソード防食の効果を示すのに均一腐食の値を用いているようであるが、本方法を用い、最大深さ値を推定して評価するのがより合理的と考えられる。

いずれにしても極値解析は、全面的な検査がコスト的にも時間的にも不可能な巨大建造物の腐食寿命を推定するのに最も適した方法であると考えられる。今後石油タンク等の腐食損傷の評価に応用<sup>27)</sup>されることが望まれている。

### 3-2 ワイブル分布による局部腐食寿命評価

応力腐食割れ寿命の評価は、多くの場合平滑試片に一定応力、あるいは一定ひずみを加え、与えられた環境条件での割れに至るまでの時間を測定することによって行われている。最近ではき裂付試験片について  $K_{Isc}$  やき裂伝ば速度の測定なども行われている。いずれの方法を用いたとしても、測定されるパラメータのばらつきは大きい。ばらつきが実験条件のばらつきに帰せられる場合もあるが、割れ発生や伝ば過程が本来確率的性質を有するため、応力腐食割れ寿命のばらつきは本質的なものとみなすべきである。

すでに述べたように、応力腐食割れは最弱リングモデルに従うとみることができ、その寿命分布をワイブル分布によって記述できる。ワイブル分布は信頼性工学の分野で寿命解析に広く用いられており、分布関数の性質あるいは図式解法の詳細については、信頼性工学の教科書<sup>4)</sup>に述べられている。

ワイブル分布は、

$$F(t) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{t-\gamma}{t_0}\right)^m\right\} \dots\dots\dots (5)$$

によって表される。 $\gamma$ は位置パラメータ、 $t_0$ は尺度パラメータである。

ここで  $m$  は確率密度関数  $f(t)$

$$f(t) = (t-\gamma)^{m-1} \left(\frac{m}{t_0}\right) \exp\left\{-\left(\frac{t-\gamma}{t_0}\right)^m\right\} \dots\dots (6)$$

の形を決定するので、形状パラメータと呼ばれる。また(5)式を書きかえると

$$\ln \ln \left\{ \frac{1}{1-F(t)} \right\} = m \ln(t-\gamma) - \ln t_0 \dots\dots\dots (7)$$

が得られる。ワイブル確率紙は(7)式が直線となるようにつくられており、図上で  $\gamma$ 、 $t_0$  あるいは  $m$  を決定できる。とくに  $m$  は直線の傾きから求められる。

$m$  はまた

$$\lambda(t) = f(t) / \{1-F(t)\} = \left(\frac{m}{t_0}\right) (t-\gamma)^{m-1} \dots (8)$$

なる瞬間故障率の時間的変化を決定している。すなわち  $m=1$  ならば、 $\lambda(t)$  は時間に依存せず一定の値を示す。 $m \geq 1$  に応じて  $\lambda(t)$  は時間とともに増大あるいは減少する。信頼性工学では  $m \leq 1$  に応じた  $\lambda(t)$  の変化のパターンを、それぞれ初期故障型、偶発故障型、摩耗故障型と呼んでいる。

したがってワイブル分布を用いるならば、平均寿命だけでなく、 $m$  の値を手がかりとして故障型式を知ることができる。

図6<sup>28)</sup>に45% MgCl<sub>2</sub> 中における17Cr-11Ni ステンレス鋼の応力腐食割れ破断寿命のワイブルプロットを示した。図6にみられるように付加応力の高い場合には一本の直線で表され、付加応力の低い場合には二本の直線となる。すなわちこの系の応力腐食割れ寿命は複合ワイブル分布に従う。応力の増大に伴ない寿命は短くなるが、同時に直線の傾き  $m$  が大きくなる特徴が認められる。

寿命の代表値として中央値(疏率0.5の値)をとり、応

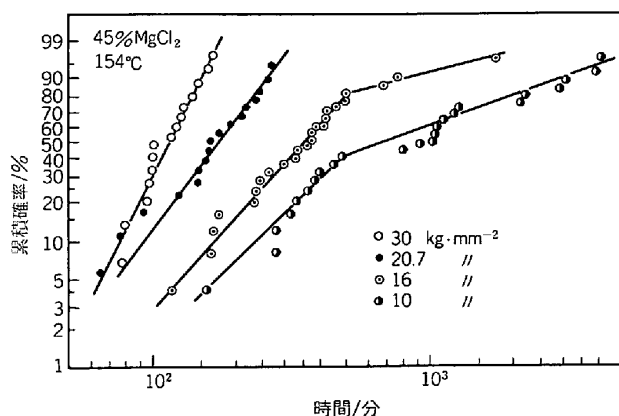


図6 17Cr-11Ni ステンレス鋼の応力腐食割れ寿命のワイブルプロット<sup>28)</sup>

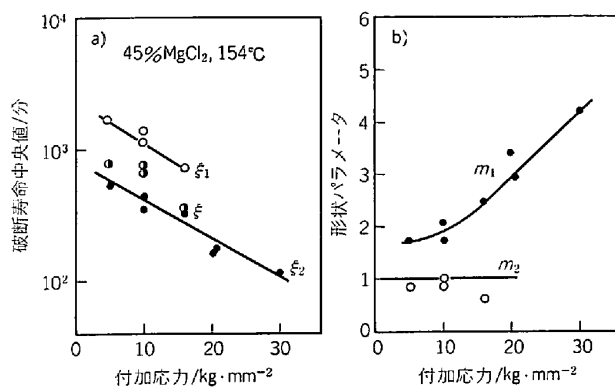


図7 図6より求めた寿命中央値およびワイブル分布の形状パラメータに及ぼす応力の影響<sup>28)</sup>

力の関数として示すと図7(a)<sup>28)</sup>となり、従来から知られているように寿命の対数値と応力の間には直線関係が認められる。一方  $m$  値は図7(b)に示したように応力の減少とともに減少し、10 kg/mm<sup>2</sup> 以下ではほぼ2の値となる。また低応力でみられる複合分布の長寿命側の分布の  $m_2$  値はほぼ1である。すなわち高応力では摩耗故障型であるが、低応力では偶発故障型の寿命分布が認められる。偶発故障型は割れ発生がランダムに生ずることを意味している。

またこの系では小若ら<sup>29)</sup>が報告しているように、一定応力での破断寿命-温度曲線上に145°C近くでの極小値の存在が認められる。これは割れ寿命に対する割れ発生誘導期間と伝ば期間の寄与の相異によって説明されていたが、 $m$  値の温度依存性も上述の説を支持する結果である。すなわち図8<sup>28)</sup>に示したように破断時  $T_f$  は温度の上昇とともに一度減少し極小値を示した後増大するが、これは割れ発生誘導期間が  $T_f$  のほとんどを占めることによると考えられ、このとき  $m=1$  となり、偶発型となる。このように割れ発生過程の寄与が大のとき寿命分布は偶発故障型となると考えられる。

なお WARREN<sup>30)</sup>による304鋼のWicking試験の結果をワイブルプロットすると、塩素イオン濃度にもよる

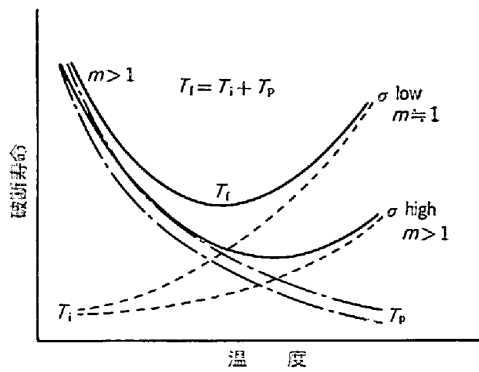


図 8 ステンレス鋼の応力腐食割れ破断寿命の温度依存性と寿命分布の形状パラメータの関係を示す模式図<sup>28)</sup>

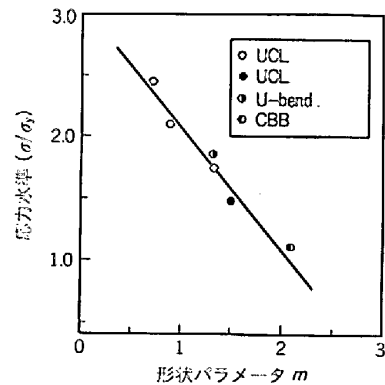


図 10 高温高圧水環境中における鋭敏化ステンレス鋼の粒界力腐食割れ寿命のワイブルプロットから求められた形状パラメータの応力依存性<sup>33)</sup>

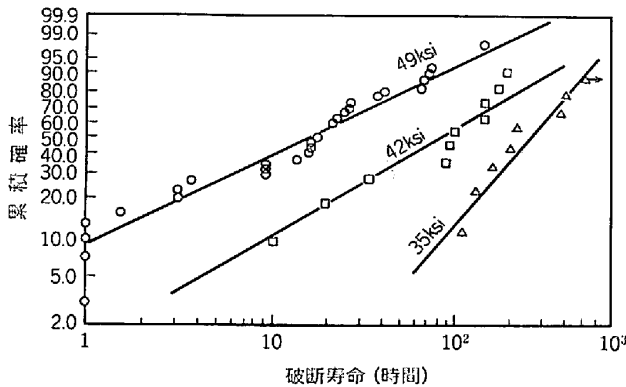


図 9 BWR 模擬高温高圧水環境中における鋭敏化 304 ステンレス鋼の粒界応力腐食割れ寿命のワイブルプロット<sup>32)</sup>

が、ほぼ  $m \approx 1$  の値が得られる。実際環境を比較的よくシミュレートしているとされている Wicking 試験において  $m \approx 1$  の偶発故障型分布がみられることは興味深い。

また浅輪<sup>31)</sup>は(硫酸+食塩)水溶液中の 304 鋼の応力腐食割れ寿命がワイブル分布に従うことを報告している。インヒビターの添加は、寿命を長くするとともに  $m$  値を減少させ偶発型に近づける働きをすることが見出されており、インヒビターが割れ発生律速型へ変えることが示唆される。

最近 BWR 模擬環境である高温高圧水中における鋭敏化ステンレス鋼の粒界応力腐食割れ (IGSCC) 寿命がワイブル分布に従うことが報告され注目されている。図 9 は CLARKE ら<sup>32)</sup>の得た破断寿命分布のワイブルプロットである。

図 9 において、応力の増大は破断寿命の減少をもたらすが、直線の傾きすなわち  $m$  は図 6 の場合とは逆に減少する特徴を示していることに注目されたい。

この点については最近明石ら<sup>33)</sup>によつて再確認されている。明石<sup>33)</sup>は U ベンドを用いた結果も、単軸荷重による結果も、さらに C B B (すき間付定ひずみ) 試験の結

果も、応力- $m$  グラフ上同一の直線関係に従うことを示している(図 10)。

また BWR の IGSCC のフィールドデータも同様にワイブル分布に従う<sup>34)</sup>ので、図 10 で示した加速試験の結果と実環境の結果とを同一のワイブル分布で解析し、寿命予測を行うことができる可能性がある。

なお最近菊地ら<sup>35)</sup>は、上記の BWR 模擬環境における IGSCC 寿命が対数正規分布に従うことを見出し、分布のパラメータに対する環境因子の影響を検討している。環境の pH が酸性に片寄ると寿命は減少し、それとともに分散が増大する結果を得ている。このデータはワイブルプロットで解析することもできるが、この場合には pH が酸性へ片寄ると  $m$  が減少する結果を与える。環境因子を応力と同じくストレス因子とみなすならば、上記 IGSCC ではストレス因子の増大が寿命の減少をもたらす、同時に  $m$  値の減少をもたらすことになる。図 10 でみられるように、 $\sigma_Y$  の近くでは  $m \approx 2$  となり摩耗故障型であるが、 $\sigma$  が高くなると偶発型を経由して初期故障型へ変化している。これは IGSCC の割れ機構がストレスレベルによつて大きく変化することを意味しているが、現在のところ詳細な機構は知られていない。

加速試験は実際環境中と同一の機構で寿命のみを短縮することが望ましいが、このような同一性はワイブル分布における  $m$  値の同一性によつて保証されると考えられる。

表 2 は村田<sup>36)</sup>によつてまとめられた、高張力ボルト割れの加速試験およびばく露試験における破断寿命のワイブルプロットの  $m$  値である。高温高湿促進試験の  $m$  値は 1.75~2.25 と摩耗故障型であり、これはばく露試験における田園地帯および海岸工業地帯の  $m$  値にほぼ等しい。このことから高温高湿促進試験は実際環境をよくシミュレートした促進試験であると考えられる。ただし海水中の  $m$  値は  $m < 1$  であり、他の環境中とは異なつた機構が働いていると推定されるので、これを高温高湿

表 2 高張力ボルト遅れ破壊寿命分布の形状パラメータの環境依存性<sup>36)</sup>

形状パラメータ	ばく露環境	田園地帯	海岸工業地帯	海水中	高温高湿
$m$		1~3.5	1.2~3.3	0.4~1.0	1.75~2.25

加速試験によつてシミュレートできず、他の加速試験方法を考案する必要がある。

最近本田ら<sup>37)</sup>は埋設鋼管の孔食事故例を、リーク寿命に着目してワイブル分布を用いて解析している。肉厚の異なる数種の鋼管が全て同一の  $m$  値を有するワイブル分布に従うことが見出された。  $m=1.8$  となり摩耗故障型の特徴を示している。平均寿命値に基づいて(4)式と同形式の孔食成長式を得、これに基づいて寿命推定を行った結果、従来経験的に知られていた鋼管の寿命値とよく一致することが確かめられた。

### 3.3 対数正規分布による信頼性評価

すでに述べたように応力腐食割れ寿命が対数正規分布に従うとする報告は多い。最近GE<sup>38)</sup>ではこの分布を用いて BWR 模擬環境におけるステンレス鋼の IGSCC 寿命の信頼性評価を行っている。正規分布についての信頼性評価法はすでに確立されているので、これを用いることによつて対数正規分布に従う場合の信頼性評価を容易に行うことができる。

GE<sup>38)</sup>では

1. 現行の溶接 304 鋼パイプを基準材として、
  2. 代替材あるいは代替工法が何倍の寿命を示すか、すなわち寿命の改善度 (Improvement Factor:  $F$ ) を求める、
  3. また一定の  $F$  を保証するために必要とされる最小試験時間を決定する。
- ことを目的として、統計的手法による信頼性試験法を開発した。

この方法では、基準材および代替材の IGSCC 寿命分布は、次の確率密度関数をもつ対数正規分布

$$f(t) = (1/\sqrt{2\pi}\sigma t) \exp\{-(\ln t - \mu)^2/2\sigma^2\} \dots (9)$$

に従い、それらの分布は同一の分散を有し、平均値のみ異なると仮定する。

図 11 は基準材 S および代替材 A の寿命分析を図式的に示したものである。それぞれの平均値を  $\mu_S, \mu_A$  とし、分散を  $\sigma_S^2, \sigma_A^2$  とすると、分散の同一性の仮定から、代替材の寿命分布は基準材の寿命分布を  $\ln F$  だけ平行移動したものとなる。すなわち

$$\mu_A = \mu_S + \ln F \dots (10)$$

$$\sigma_A^2 = \sigma_S^2 \dots (11)$$

である。  $n_S$  個の基準材を試験し、全数破断すると、寿命値から、  $\mu_S$  および  $\sigma_S^2$  が得られる。  $n_A$  個の代替材を同じ環境中で試験した場合、当然のことながら破断時間は長くなり、全く寿命値が得られないか、あるいは最短寿

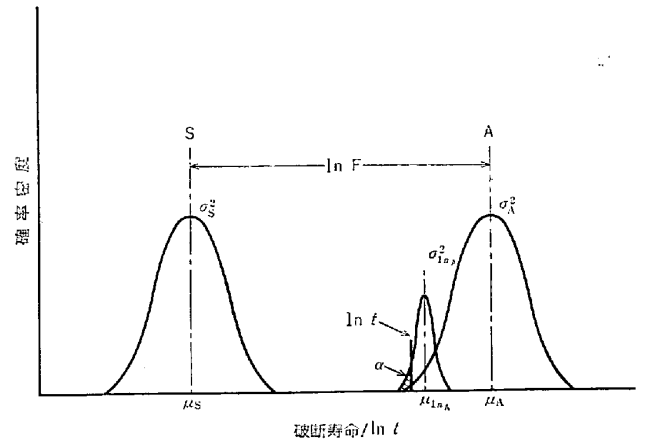


図 11 対数正規分布に従う応力腐食割れ寿命の信頼性評価。

命値しか得られない。このとき図 11 の分布 A の左すその最小値分布が問題となる。Post<sup>38)</sup>によればこの場合の最小時間  $t$  は信頼度  $\alpha$  として

$$\ln t = \mu_S + \ln F + \sigma_S \{-K_{1n_A} + Z_\alpha (1/n_S + K_{2n_A})^{1/2}\} \dots (12)$$

によつて表される。ただし  $K_{1n_A}, K_{2n_A}$  は大きさ  $n_A$  なる標本の最小値分布の平均値  $\mu_{1n_A}$  および分散  $\sigma_{1n_A}^2$  を

$$\mu_{1n_A} = \mu_A - K_{1n_A} \sigma_A \dots (13)$$

$$\sigma_{1n_A}^2 = K_{2n_A} \sigma_A^2 \dots (14)$$

決定する定数であつて  $n_A$  の関数である。  $K_{1n_A}, K_{2n_A}$  の数値は島田の著書<sup>39)</sup>に与えられている。  $Z_\alpha$  は信頼度  $\alpha$  の片側推定の値であつて正規分布表から求められる。

(12)式から最小試験期間は試験片数  $n_S, n_A$  および改善度  $F$ 、信頼水準  $\alpha$  の関数であることがわかる。

ここで代替材の改善度を求める試験を行う場合には、(12)式を書きかえた

$$\ln F = \ln t - \mu_S - \sigma_S \{-K_{1n_A} + Z_\alpha (1/n_S + K_{2n_A})^{1/2}\} \dots (15)$$

を用いる。基準材と代替材を同一の試験条件で試験をし、基準材の試験片が全数破断した後、  $\mu_S, \sigma_S^2$  を求め、代替材の最小破断時間  $t$  が求められると  $F$  が求まる。

服部ら<sup>40)</sup>は上記の手法を用いて、BWR 模擬環境中の 304 鋼代替材の改善度を求めている。図 12 は 304 鋼溶接部試験片の対数正規分布に従う寿命分布である。  $n_S=72$  であつて。図 12 より  $\mu_S = \ln 83, \sigma_S = 1.33$  が得られる。代替材の 316 NG 鋼 ( $n_A=20$ ) を同一の条件で試験を行ったところ、  $t=4500$  時間後においてもすべての試片に IGSCC が生じなかつた。以上のデータおよび

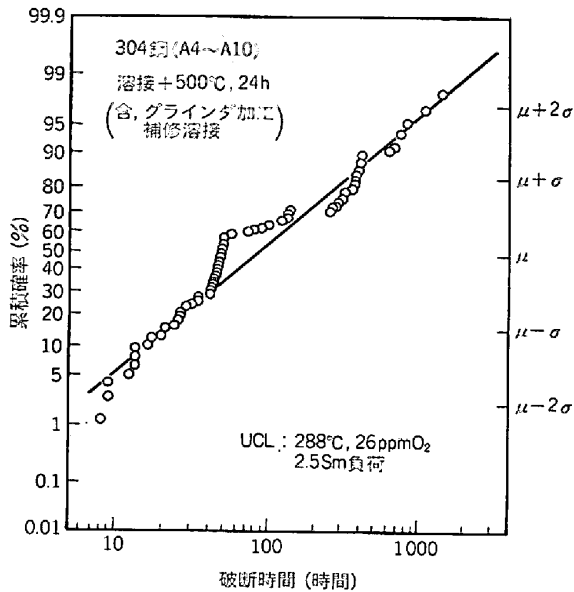


図12 対数正規分布に従う低温鋭敏化 304 ステンレス鋼の粒界応力腐食割れ寿命<sup>40)</sup>.

表より求めた  $K_{1n_A}$ ,  $K_{2n_A}$ ,  $Z_\alpha=0.99$  を(15)式に代入した結果  $F=127$  が得られた。すなわち代替材の改善度は信頼度 0.99 で 100 以上であると評価された。

また一定の  $F$  を保証するために必要とされる最小試験時間を決定するためには、 $F$  をどのようにとることが問題である。GE<sup>30)</sup> では実機の再循環パイプおよび炉心スプレー管の IGSCC 平均寿命が 33 ヶ月であることから、40 年の炉寿命中に IGSCC を生じないことを保証するには、保守的に見積つても、 $F=20 > 40 \times 12/33$  で十分であると考えている。したがって服部ら<sup>40)</sup> が得た 316N G鋼の  $F > 100$  は十分な改善度となつていると判断される。

なおワイブル分布についても、上記と同様な取り扱いが可能であると考えられるので、今後検討する必要がある。

#### 4. おわりに

耐食材料の信頼性評価は、ばらつきの多い局部腐食データをいかに評価するかに帰着する。ばらつきは局部腐食に本質的に備わる確率的性質に由来すると認識し取り扱う必要があることを再び強調したい。

従来実験室での加速試験と実際環境における腐食との関係は必ずしも明確でなかつたが、この間をつなぐものとして極値統計学は有用である。これまでばらつきが多いという理由で眠つていた現場に蓄積されたデータを本方法によつて解析し、積極的に活用することが望まれている。また従来局部腐食に関して腐食しろを決定できなかった<sup>41)</sup> が、最大孔食深さ値あるいは最大腐食減肉値を導入するならば、腐食しろを合理的に設定できる可能性がある。今後この方面の検討を早急に行う必要がある。

う。このような腐食現象の確率的評価への関心の高まりから、最近これに関してのシンポジウム<sup>42)</sup>が開かれた。

なおここでは極値統計学の立場からのみ述べたが、この立場は横堀の指摘<sup>9)~11)</sup>するように本来静的な観点である。時間を含む確率現象である腐食現象では、確率過程による解析が必要<sup>12)13)</sup>であつて、これによつて腐食の確率的性質の解明が一層進展することが期待される。

#### 文 献

- 1) 石川 浩: 材料, 24(1975), p. 344, p. 477, p. 563, p. 693, p. 783, p. 914, p. 993, p. 1072
- 2) 岡村弘之, 板垣 浩: 強度の統計的取扱い—構造強度信頼性工学, (1979) [培風館]
- 3) 市川昌弘: 金属学会会報, 19(1980), p. 487
- 4) 塩見 弘: 信頼性工学入門, (1972) [丸善]
- 5) 平田森三: 機械の研究, 1(1949), p. 135
- 6) 横堀武夫: 材料強度学, (1966) [技報堂]
- 7) 横堀武夫: 材料強度学, (1964) [岩波書店]
- 8) 横堀武夫: 材料強度学(第2版), (1974) [岩波書店]
- 9) W. WEIBULL: J. Appl. Mech., 18(1951), p. 293
- 10) ステンレス鋼腐食標準試料分科会: 防食技術, 29(1980), p. 410
- 11) 柴田俊夫, 竹山太郎: 防食技術, 26(1977), p. 25
- 12) 柴田俊夫: 防食技術, 27(1978), p. 23
- 13) 柴田俊夫: 金属表面技術, 31(1980), p. 336
- 14) I. L. ROSENFELD: 金属の腐食と防食, (1972), p. 308 [日ソ通信社]
- 15) I. L. ROSENFELD: 同上, p. 304
- 16) E. J. GUMBEL, 河田他訳: 極値統計学, 覆刻版, (1978), [生産技術センター新社] または E. J. GUMBEL, 加瀬滋男訳: 標準化, 10(1957), p. 213, p. 301, p. 375, p. 461, p. 536, p. 622, p. 704, p. 788, p. 869
- 17) 柴田俊夫: 第 25 回腐食防食討論会予稿集, (1978), p. 152 [腐食防食協会]
- 18) P. M. AZIZ: Corrosion, 12(1956), p. 495 t
- 19) G. G. ELDREDGE: Corrosion, 13(1957), p. 51 t
- 20) H. F. FINLEY and A. G. TONGRE: Mater. Prot., 3(1964) 9, p. 29
- 21) 増子 昇: 防食技術, 21(1972), p. 347
- 22) C. C. NATHAN and C. L. DULANEY: Proc. Localized Corrosion, (1974), p. 184 [NACE]
- 23) 石川雄一: 防食技術, 28(1979), p. 278
- 24) 石川雄一, 尾崎敏範, 保坂信義, 西田 脩: 防食技術, 29(1980), p. 502
- 25) 石川雄一: 防食技術, 29(1980), p. 576
- 26) D. E. HAWN: Mater. Perform., 16(1977) 3, p. 29
- 27) 柴田俊夫, 未発表
- 28) 柴田俊夫, 竹山太郎: 鉄と鋼, 66(1980), p. 693
- 29) 小若正倫, 工藤起夫: 日本金属学会, 37(1973), p. 1320



- 30) D. WARREN: Proc. Fifth Annual Industrial Waste Conference, Purdue University, (1960), May, R. M. LATANISION and R. W. STAEHLE: Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. by R. W. STAEHLE, et al., (1969), p. 214 [NACE] より引用
- 31) 浅輪光男: 日本金属学会誌, 40(1976), p. 433
- 32) W. L. CLARKE and G. M. GORDON: Corrosion, 29(1973), p. 1
- 33) 明石正恒, 川本輝明, 吉田和夫: 腐食防食協会 '80 春期学術講演大会講演予稿集, (1980), p. 58 [腐食防食協会]
- 34) 明石正恒: 第 25 回腐食防食討論会予稿集, (1978), p. 139 [腐食防食協会]
- 35) 菊地英二, 大中紀之, 湊 昭, 佐々木良一, 伊藤久雄: 第 27 回腐食防食討論会予稿集, (1980), p. 137 [腐食防食協会]
- 36) 村田朋美: 防錆技術に関するテクノロジーアセスメント, (1979), p. 101 [日本産業技術振興協会]
- 37) 本田正春, 酒井潤一, 松島 巖: 鉄と鋼, 66 (1980) 11, p. 692
- 38) R. POST, J. LEMAIRE, and W. WALKER: Statistical Approach to Qualify Countermeasures, EPRI Seminar on Countermeasures for BWR Pipe Cracking, (1980)
- 39) 島田正三: 信頼性と寿命試験, (1964) [日科技連]
- 40) 服部成雄, 国谷治郎, 森 康彦, 佐々木良一, 正岡 功, 伊藤久雄: 日本鉄鋼協会第 100 回講演大会討論会講演概要, 討 23 (1980), p. 89
- 41) 第 27 回腐食防食シンポジウム, 腐食しろの新しい考え方, 資料, (1979), 腐食防食協会]
- 42) 第 35 回腐食防食シンポジウム, 腐食現象の確率的評価, 資料, (1981) [腐食防食協会]