

討23

すきま腐食挙動の統計的性質

(株)日立製作所機械研究所 石川雄一, 尾崎敏範
保坂信義, 西田脩

1. はじめに

かほりの濃度の塩化物を含む水環境でステンレス鋼を用いる場合, すきま腐食に対する耐食性が材料選定の重要なカギとなる。事実材料選定が最適であることはめったになく, 選定した材料の耐食性が十分でなく, 部品が破損したり, 必要以上に耐食性のある値段の高い材料が使われることがしばしばある。こうした実用上の問題点の一因は一定のすきま条件下での材料のすきま腐食挙動を正確に予測できないためである。そしてこれはすきま腐食がすきまの形状及び幾何形状, 材料組成, 環境条件など多数の因子に依存しているためとされ, 個々の因子の数学モデルをつくりあげることによってのみ, すきま腐食の予測が可能になると考えられ, 2, 3のアプローチが試みられている¹⁾⁻³⁾。

一方これに対し, すきま腐食が孔食と同様に確率的性格を有し, 本質的にある程度のばらつきを有するものと考え, そのばらつきの統計的性質とメカニズムとの相関を試みた例はみあたらない。本報告はステンレス鋼のすきま腐食挙動を多数の試験片を用いて調べ, その統計的性質について検討したものである。

2. 実験方法

供試材質はSUS 304及び18Cr-2Mo鋼で, 試験片はこれらの鋼の冷延板を用い, 20×50×1mm厚とした。すきまを形成するシールド材として, 25×50×5mm厚のポリカーボネート板を用いた。2枚のシールド材で試験片長手方向の中央部をはさみ, 2組のナイロンボルトで固定してすきま腐食試験片を作成した。各鋼種72組のすきま腐食試験片を3% NaCl水に着色剤及び腐食加速剤として6g/l $K_3Fe(CN)_6$ + 6g/l $K_4Fe(CN)_6$ を加えた腐食液に浸漬した。所定時間経過毎に試験片を調べ, すきま腐食の発生をすきま部の青色発色を尺度として決定した。また200日後に試験片を分解し, ランダムに選んじ24組の試験片についてすきま腐食侵食深さを測定した。液温は40±2°Cであり, 全量20lの腐食液を1l/minの速度で循環した。なお液の更新は1週間毎に行なった。

3. 結果と検討

3. 1. すきま腐食発生

図1に各鋼種におけるすきま腐食が発生した試験片の枚数Nを浸漬時間t(対数目盛)毎に整理したヒストグラムである。均質なすきま条件を与えているにも拘らず, 発生時間は2時間以内のものも284時間以上のものとの間で大きくばらついている。したがってここではすきま腐食発生を時間的に変動する確率事象として扱うことにする。

N個のすきま腐食試験片に注目し, t時間後にそれらが腐食発生しない確率を

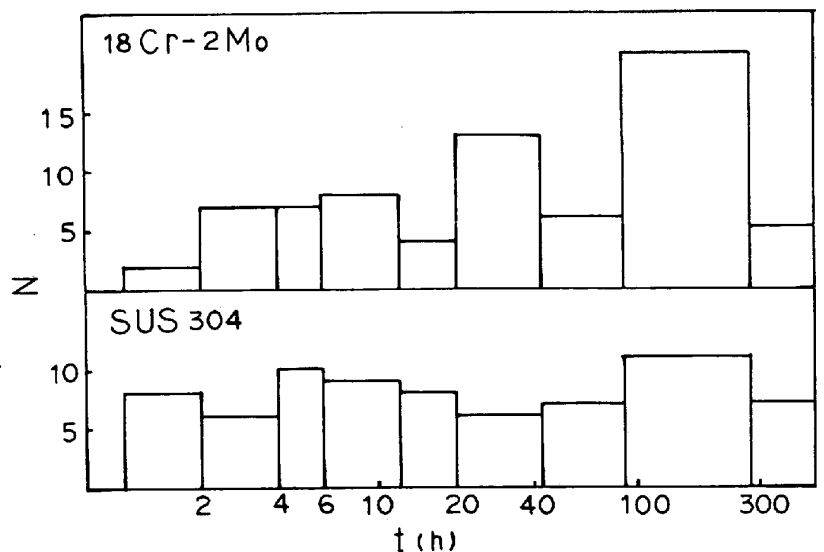


Fig. 1 Histogram showing the number of specimens corroded per time interval

$R(t)$ で表すと、前報⁴⁾で示したように腐食発生率 $\mu(t)$ は(1)式で与えられる。

$$\begin{aligned} \mu(t) &= -\frac{1}{R(t)} \frac{dR(t)}{dt} \\ &= -\frac{d}{dt} [\ln R(t)] \quad (1) \end{aligned}$$

$\mu(t)$ の時間的变化を推定するため、残存確率の時間変化を片対数紙上にプロットした。(図2) 片対数紙上のプロットは2本の折れ線で近似され、それぞれ異なる μ を与える。柴田は⁵⁾インコイ800の孔食発生データを同様に整理し、孔食発生は複数の確率過程が直列に結合する最弱リンクモデルでなく、並列に結合する網モデルよりなることを示している。本報告のすきま腐食の場合にも複数の過程が同時に働いて腐食発生するモデルが考えられる。

次に得られたデータと最も良く合致する確率分布をみつける試みを行った。6種類の標準確率分布を用いた。それらは正規、対数正規、ワイブル、最小値の第一漸近、最大値の第一漸近及び第三漸近分布である。なお指数分布については図2の結果から合致しないと判断したため検討しなかった。まず最初の検討を確率紙を用いて行ない、適合性を検討した。その結果適合性があると考えられた対数正規、ワイブル及び最大値の第三漸近分布についてパラメータ推定を行った。これら3種類の確率分布の数学的表現と分布パラメータの推定結果を表1に示す。

Table 1 Results of the estimation of the parameters of the log normal, Weibull and type III maximum value distributions

Probability distribution, $f(t)$		Values of parameters	
		SUS304	18Cr-2Mo
Log normal	$\frac{1}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} \exp[-\frac{1}{2}(\frac{\ln t - \mu_1}{\sigma_1})^2]$	$\mu_1 = 3.25$ $\sigma_1 = 1.73$	$\mu_1 = 3.79$ $\sigma_1 = 1.64$
Weibull	$(\frac{m}{\alpha})(\frac{t}{\alpha})^{m-1} \exp[-(\frac{t}{\alpha})^m]$	$\alpha = 63.7$ $m = 0.611$	$\alpha = 104.63$ $m = 0.685$
Type III maximum value	$\frac{k}{(\lambda - \ln t)} \exp\{k(\ln t - \lambda) - \exp[-k(\ln t - \lambda)]\}$	$\lambda = 2.35$ $k = 0.625$	$\lambda = 2.98$ $k = 0.599$

パラメータの推定は対数正規及びワイブル分布については最大法⁶⁾を、また最大値の第三漸近分布には最小分散推定法⁷⁾を用いて行った。

これらの仮定した確率分布が測定値と合致するかどうかを決定するため、Kolmogorovの適合度検定を用い、理論分布と測定値の分布を比較した。Kolmogorovテストは理論分布と測定値の分布間の最大差を考慮するもので、危険率を2%とした。もしこのテストで臨界値をこえなければ、98%の信頼度で理論分布に測定分布は合致すると結論できる。測定値から計算した確率と理論分布から得られた確率及び

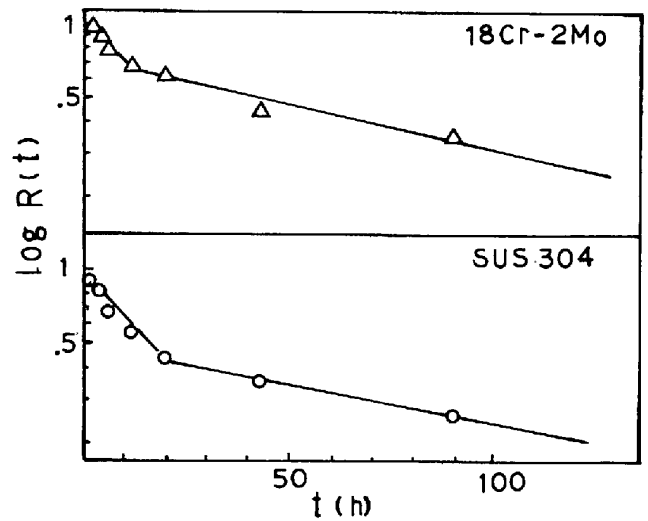


Fig. 2 Change in the survival probability with time

これらの差の絶対値を表2に示す。さらに適合度検定結果を表3に示す。

Table 2 Comparison of probability from assumed and actual distributions

Time to crevice corrosion initiation t (h)	No. of specimens corroded	Probability of corrosion from data $\frac{1}{p(t_i) = N+1}$	Probability of corrosion from assumed distribution, F(t _i)			maximum P(t _i)-F(t _i)		
			Log normal	Weibull	Type III maximum value	Log normal	Weibull	Type III maximum value
SUS 304								
2	8	.0137 - .1096	.0698	.1137	.0600	.0561	.1000	.0496
4	6	.1233 - .1918	.1410	.1683	.1611	.0508	.0450	.0378
6	10	.2055 - .3288	.1999	.2103	.2422	.1289	.1185	.0866
12	9	.3425 - .4521	.3292	.3028	.3983	.0691	.1493	.0558
20	8	.4658 - .5616	.4416	.3890	.5120	.1200	.1726	.0496
43	6	.5753 - .6438	.6160	.5446	.6601	.0407	.1992	.0848
90	7	.6575 - .7397	.7648	.7092	.7694	.1043	.0517	.1119
284	11	.7534 - .8904	.9171	.9173	.8799	.1637	.1639	.1265
284	7	-	-	-	-	-	-	-
8Cr-2Mo								
2	2	.0137 - .0274	.0294	.0643	.0196	.0157	.0506	.0078
4	7	.0411 - .1233	.0713	.1014	.0747	.0520	.0603	.0486
6	7	.1370 - .2192	.1116	.1316	.1308	.1076	.0876	.0884
12	8	.2329 - .3288	.2130	.2030	.2612	.1158	.1258	.0676
20	4	.3425 - .3836	.3142	.2752	.3722	.0694	.1084	.0297
43	13	.3973 - .5616	.4932	.4195	.5355	.0959	.1421	.1382
90	6	.5753 - .6438	.6675	.5942	.6696	.0922	.0496	.0943
284	20	.6575 - .9178	.8716	.8622	.8176	.2141	.2047	.1601
284	5	-	-	-	-	-	-	-

Table 3 Results of goodness-of-fit test

	Kolmogorov test statistics $\max P(t_i)-F(t_i) $	Level of significance	Critical value	Sum of squared difference $\sum [P(t_i)-F(t_i)]^2$	Comment
SUS 304					
Log normal	.1637	98%	.1767	.0815	Fits the observed data better than Weibull distribution
Weibull	.1726	98%	.1767	.1175	Fits the observed data
Type III max. value	.1265	98%	.1767	.0527	Best fits the observed data
18Cr-2Mo					
Log normal	.2141	98%	.1767	.0963	Does not fit the observed data
Weibull	.2047	98%	.1767	.1178	Does not fit the observed data
Type III max. value	.1601	98%	.1767	.0693	Fits the observed data

18Cr-2Mo鋼の場合には最大値の第三漸進分布のみが測定値に適合しているが、SUS304の場合にはいずれの分布も適合性を示す。したがって測定値から得た確率と理論分布の確率の差の2乗を知り、どの分布が一番適合性が良いかを判定した。差の2乗を知り最小値と成る分布が最も適合度が良いことになる。その結果表3に示したように最大値の第三漸進分布が18Cr-2Mo及びSUS304のすきま腐食発生時間データに最も良く適合する。

これはすきま腐食発生メカニズムから考えて妥当な結果である。一般にすきま腐食の発生は環境因子及び材料因子の他にすきまの幾何学的条件に依存し、一定環境-材料系での発生はばらつきは幾何学的条件の差によるものと考えられる。すきまの幾何学的条件、すなわちすきま深さやすきま間口寸法がすきま内溶液の成分濃度及びpH変化を決定し、さらに不動態皮膜の破壊時間を決定する。その結果、すきま腐食発生時間は孔食発生のように孔食感受性英などの最も弱い点(最小値)での腐食発生により

決まる(最弱リンクモデル)のではなく、徐々に進んでいくすきま内液の腐食性の強さ(最大値)がある限界値に達したことにより決まると考えられ、最大値の分布に従うことによる。

そこで最大値の第三漸近分布を用いて、SUS 304と18Cr-2Mo鋼の平均すきま腐食発生寿命を比較した。測定データはワイブル確率紙の縦軸 $F(x)$ を $1 - F(t)$ に書換えて確率用紙にプロットした。図3からも分かるように18Cr-2Mo鋼の方がSUS 304よりもすきま腐食発生寿命が長く、平均で51.6時間、一方のSUS 304は26.4時間である。

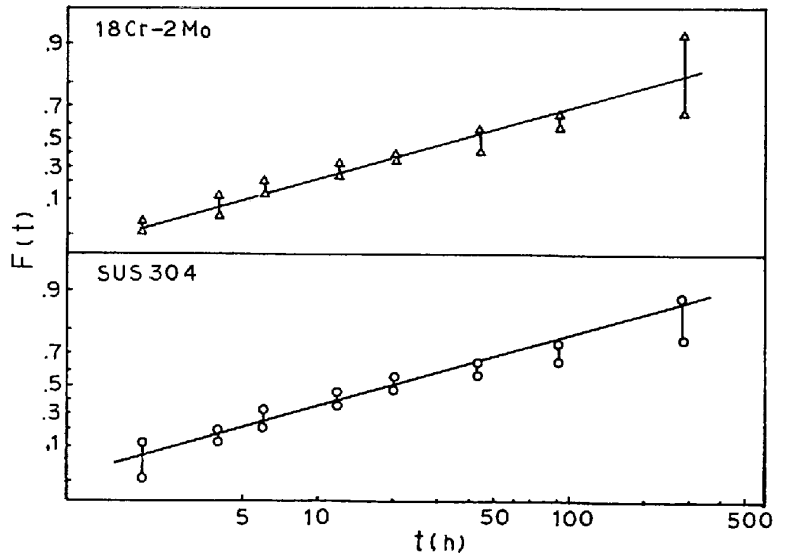


Fig. 3 The type III maximum value plots

3. 2. すきま腐食深さ

すきま腐食はプラスチックとステンレス鋼の界面に何か所か発生した。その状況は活性態型の腐食であるが、詳細に観察すると間口の広い孔食形状になっていることが多い。各試験片の最大侵食深さについて、孔食最大深さにおけると同様に極値確率紙、最大値の第一漸近分布 $F(x) = \exp[-\exp(-y)]$, $y = \alpha(x - \lambda)$ を用いて整理した。その結果を図4に示す。最小分散推定法を用いて推定したパラメータ、SUS 304 ($X = 196.2 + 112.3y$), 18Cr-2Mo ($X = 288.6 + 139.3y$) に基づき最大侵食深さの平均値を推定した。18Cr-2Moでは0.37mm, SUS 304では0.26mmとなり、発生の場合と異なり、成長の場合にはSUS 304の方が抵抗性があるといえる。

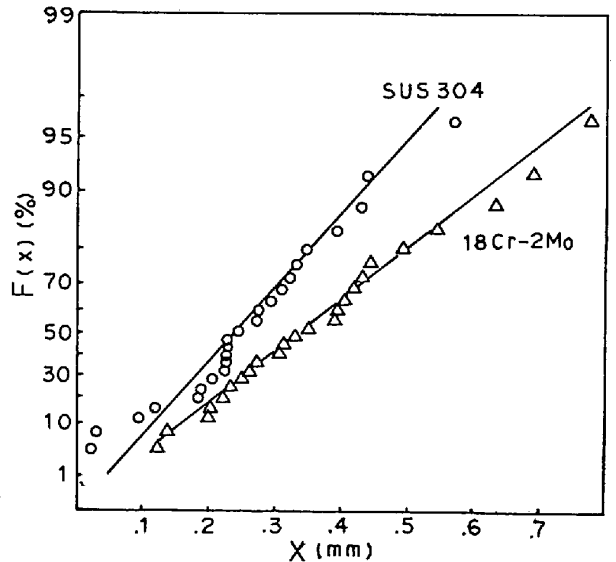


Fig. 4 The extreme value probability (type I maximum value) plots

4. まとめ

ステンレス鋼のすきま腐食挙動の統計的性格を検討した。すきま腐食発生時間の分布は最大値の第三漸近分布に最も良く適合し、これはすきま腐食の発生が徐々に進行するすきま内液の腐食性の強さ(最大値)がある臨界値に達したことににより決まるためと考えられる。またすきま腐食の最大侵食深さの分布は孔食最大深さの場合と同様最大値の第一漸近分布で近似される。

参考文献

- (1)~(3) J.W. Oldfield and W.H. Sutton: *Brit. Corros. J.*, **13**, 13 (1978), **13**, 104 (1978), **15**, 31 (1980)
- (4) 石川雄一: 日本材料学会腐食防食部門委員会第20回研究集会資料, p19 (1981)
- (5) 柴田俊夫: 日本金属学会誌, **43**, 270 (1979), (6) N.R. Mann 他 "Methods for Statistical Analysis of Reliability and Life Data" John Wiley & Sons (1974), (7) 加瀬流男: 第41回腐食防食誌