マハラノビス-田口法を用いた炭素鋼腐食の水質診断法*

板垣昌幸**, 高宮枝里**, 渡辺邦洋**, 額賀孝訓***, 梅村文夫***

** 東京理科大学 理工学部 工業化学科

*** 東京電力株式会社 技術開発研究所 材料技術グループ

Diagnosis of Water Quality for Carbon Steel Corrosion by Mahalanobis-Taguchi Method*

Masayuki Itagaki**, Eri Takamiya**, Kunihiro Watanabe**,
Takanori Nukaga*** and Fumio Umemura***

** Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

*** Materials Engineering Group R&D Center, Tokyo Electric Power Company

Corrosion diagnostics of carbon steel in fresh water were carried out by Mahalanobis-Taguchi Method. Concentrations of sulfate ion, chloride ion and bicarbonate ion were used as items to judge the corrosion index. Artificial base areas were constructed by deciding standard deviations and the correlation coefficients arbitrarily. The items were classified into corrosion accelerator and corrosion inhibitor. "Closed" base area was constructed by using the axis of reciprocal concentration of corrosion inhibitor. The new method to construct on optimal base area artificially was developed. As the results to apply the present method to the experimental results of carbon steel in fresh water, the erroneous decision decreases remarkably comparing the conventional Mahalanobis-Taguchi Method.

Key word : corrosion diagnostic, Mahalanobis-Taguchi Method, carbon steel, corrosion, artificial base area.

1. 緒 言

淡水中における炭素鋼の腐食形態は、溶存イオン種や温度、流速など複数の要因によって変化する。均一に腐食が進行する全面腐食では、腐食の進行による劣化予測が容易である。しかし、局部的に発生する孔食では予測が困難であり漏水事故などの原因となるため、淡水環境下で使用される炭素鋼に対する水の腐食性評価が必要とされている。淡水中における金属の腐食要因である多次元の項目を一次元の数で表すマハラノビス-田口法 (MT法) を用いた腐食診断法が、瓦井らによって提案された¹⁾。MT法とは田口玄一氏によって品質工学の分野で考案され、多変量成分を用いてマハラノビス距離を求めることにより判別分析を行うものである。実際の使用例として、健康診断、火災報知器および文字認識などが報告されている²⁾。

MT法を用いた淡水の腐食診断は、腐食防食協会での多変量解析法検討会において議論が行われ、ステンレス鋼、銅および炭素鋼などへの適用が目指されている。瓦井ら¹⁾はステンレス鋼および銅管における水の腐食性診断を行い、MT法によって腐食事例の判別が可能であることを示した。熊谷ら³⁾⁻⁵⁾はステンレス鋼および炭素鋼について、2成分の乗算値を交互作用項目として用いることにより誤判定を低減した。境⁶⁾は銅管の腐食に対して、MT法による水質データの判定を行った。以上の報告では、腐食に対する水質の判定をMT法により行える

可能性があることを十分に示しているが、結果に含まれる誤判定も多く、腐食判定のためのMT法の実用化のためには更なる高精度化が望まれる。

従来のMT法では実際のサンプリングによりデータを収集して基準空間の作成を行っているため、次の問題点が含まれる。(1)収集したデータは地域により偏りがあると考えられるため、データ数が多いほど良い基準空間が作成されるとは限らない。(2)重炭酸イオンなど腐食を抑制する要因は、基準空間に適した値の範囲を限定できない。つまり開いた基準空間になってしまい、標準偏差の意味を持たなくなってしまう。(3)基準空間を作成する際は、データ1つ1つを問題としているわけではない。実際に使用しているのは、基準空間データにおける各項目の平均値、標準偏差および相関係数のみである。以上より本報では、平均値、標準偏差および相関係数を任意に定めた人工的な基準空間作成法を提案する。

2. 原理・理論

2.1 マハラノビス距離の算出と人工的な基準空間の作成法

i番目の判別データのマハラノビス距離は式(1)で表される⁷⁾。

$$D_i^2 = \frac{1}{k} \sum_{p=1}^k \sum_{q=1}^k a_{pq} X_p X_q \quad (1)$$

ここで k は水質成分の個数、 a_{pq} は基準空間における相関係数の逆行列成分 (p 行 q 列)、 X は正規化した後の水質成分を表す。また、正規化は式(2)を用いて行う。

$$X_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{y}_j}{\sigma_j} \quad (2)$$

x_{ij} は成分 j ($j=1, 2, \dots, k$) の水質因子、 $\bar{y}_j$ は基準空間における成分 j の平均値、 σ は基準空間における成分 j の

* 第52回材料と環境討論会(北海道大学, 2005年)で発表

** 〒278-8510 野田市山崎 2641 (2641, Yamazaki, Noda, 278-8510 Japan)

*** 〒230-8510 横浜市鶴見区江ヶ崎 4-1 (4-1, Egasaki, Tsurumi, Yokohama, 230-8510 Japan)

Fig. 1 The schemes of two-dimensional base area. (a) The base area with variation of meaning, (b) The base area varied by the standard deviation, and (c) The base area varied by the correlation coefficient.

標準偏差を示す。ここで本報ではマハラノビス距離を MD と表現する (MD は D_p^2 と同意である)。式(1)および(2)より、判別データの MD に影響を及ぼすのは、基準空間データの平均値 $\bar{y}_j$ 、標準偏差 σ および相関係数の逆行列成分 a_{pq} の3項目となることがわかる。Fig. 1 に2次元で表した基準空間の概念図を示す。平均値を変化させることは、基準空間の中心を移動させることを意味する。標準偏差を変化させることは、基準空間の大きさを変化させることに対応する。また、相関係数は基準空間の傾きを意味する。本報では、これらの値を任意に変化させることによって、人工的な基準空間を作成した。このときの計算には Microsoft Excel を使用した。比較のために実施した従来法^{1), 3)-7)} による MD 計算には、(株)オーケン MTS for Windows 解析ソフトを用いた。

2.2 使用する項目の選択

炭素鋼の腐食に影響を及ぼす淡水中の溶存成分として、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、溶性シリカおよび pH などが挙げられる⁸⁾。本報では、炭素鋼の腐食に特に影響を及ぼすと考えられる Cl^- 、 SO_4^{2-} および HCO_3^- の3項目を用いた。作成した基準空間の評価および従来法による MD 算出には、熊谷らの炭素鋼腐食試験結果^{4), 5)} を使用した。ここで酸消費量は式(3)を用いて重炭酸イオン濃度に変換した。

$$\begin{aligned} \text{重炭酸イオン濃度/ppm} \\ = \frac{61}{50} \times \text{酸消費量 (asCaCO}_3\text{/ppm)} \end{aligned} \quad (3)$$

熊谷らはしきい値に基準空間の MD の最大値を使用している。基準空間の MD は最大で3~4であり、本法は基準空間の MD を算出しないため、腐食の有無を判別する MD のしきい値を3と固定した。

2.3 腐食促進因子と腐食抑制因子の扱い

淡水中の溶存成分は、多く含まれるほど腐食を促進するものと腐食を抑制するものに分けることができる。Fig. 2 に腐食抑制成分 (HCO_3^-) および腐食促進成分 (Cl^-) を項目に使用した基準空間の模式図を示す。腐食しない水質を正常として基準空間を作成した場合、腐食促進成分の濃度は有限値となる。しかし腐食抑制成分に関しては、あるしきい値以上が正常とみなされるため正常範囲を定めることができないので、腐食抑制成分を含む場合には開いた基準空間となる (Fig. 2(a))。従って、腐食抑制成分の濃度を逆数にして使用することを提案する。それにより基準空間に含まれる項目の正常範囲がすべて有限となる (Fig. 2(b))。

Fig. 2 The schemes of two-dimensional base area. (a) “open” base area including corrosion inhibitor, and (b) “close” base area by using the axis of inverse of corrosion inhibitor.

Fig. 3 The scheme of two-dimensional base area when the center is fixed at origin.

2.4 基準空間の中心

水質因子 j の平均値はデータ母集団の個性に影響される。本報では平均値を理論的に決定し、基準空間の最適化を図る。例えば、炭素鋼の淡水腐食試験結果^{4), 5)} における基準空間での塩化物イオン濃度の平均は3.8 ppmであるが、塩化物イオン濃度がこの値を下回る場合でも MD の増加因子となりうる。このことは腐食工学における経験的事実と明らかに異なる。すなわち、塩化物イオン濃度に最適値はなく、濃度が大きい程、腐食発生リスクは増加する。そこで本報では基準空間の中心を0として (腐食促進因子の平均値を0、腐食抑制因子の逆数の平均値を0)、基準空間の広がり標準偏差で表した。このときの2次元の基準空間の概念図を Fig. 3 に示す。硫酸イオンと塩化物イオンの2項目に注目した場合、斜線部分は腐食が起こらない濃度範囲である。実データにおける硫酸イオン濃度と塩化物イオン濃度は正の値をとるため、必然的にそれらの平均値は正の値となる。本報では、仮想的に濃度を決定するため、この制限を受けず平均値を0と定めることができる。この意味では「基準空間での平均値」は、本報では「基準空間の中心」と定義するべきであろう。

3. 結果と考察

3.1 従来法による基準空間の作成と判別

(株)オーケン MTS for Windows 解析ソフトを使用して計算した従来法による判別結果を Fig. 4 に示す。基準空間は「腐食しない」データ17件を用いて作成した。判別データには「腐食しない」および「腐食する」データ40件を使用した。「腐食しない」データは No Corrosion (17件) と表し、「腐食する」データ23件の水質は、腐食形態ごとに、Pitting corrosion (7件)、Pitting corrosion in general corrosion (11件)、General corrosion (3件) および Heterogeneous corrosion (2件) と分類されている⁴⁾。腐食の有無を分けるしきい値は $MD=3$ とした。これより、 $MD<3$ となる範囲では「腐食しない」、 $MD\geq 3$ とな

Fig. 4 Mahalanobis distances calculated by the conventional method for Mahalanobis-Taguchi System.

る範囲では「腐食する」と判定する。Fig. 4 より腐食試験結果では「腐食する」とされた水質が「腐食しない」と判定された誤判定は4件 (No. 24, No. 27, No.31, No. 19) であった。一方、「腐食しない」とされた水質が「腐食する」と判定された誤判定は2件 (No. 29, No. 32) であった。

3.2 標準偏差の検討

基準空間の中心をすべて0と定め、炭素鋼の淡水腐食試験結果⁴⁾の「腐食しない」データ17件における $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{Cl}^-]$ および $1/[\text{HCO}_3^-]$ の標準偏差をそれぞれ変化させてMDを計算した。変化させる水質因子j以外は従来法により計算された標準偏差および相関係数を使用した。硫酸イオンの標準偏差を変化させたときの水質データごとのMDをFig. 5に示す。Fig. 5(a)には「腐食しない」データのMDを示す。ここでは任意の標準偏差においてMDが3以上のものは「腐食する」水質であることを表すため、誤判定となる。一方、Fig. 5(b)には

Fig. 5 Mahalanobis distances varied by the standard deviation of sulfate ion concentration. (a) "No corrosion" data, and (b) "Corrosion" data.

「腐食する」データのMDを示す。ここでは逆にMDが3より小さいものが誤判定となる。標準偏差が大きくなると基準空間が広がるため、Fig. 5(a)と(b)でのMDはすべてのデータにおいて減少傾向を示す。以上の議論より適正な標準偏差には中庸的な値が存在し、誤判定が最少となる標準偏差を最適なものとした。

3.3 相関係数の検討

炭素鋼の淡水腐食試験結果⁴⁾の「腐食しない」データ17件における $[\text{Cl}^-]$ 対 $[\text{SO}_4^{2-}]$, $1/[\text{HCO}_3^-]$ 対 $[\text{SO}_4^{2-}]$ および $1/[\text{HCO}_3^-]$ 対 $[\text{Cl}^-]$ の相関係数を変化させ、誤判定が最少となる相関係数の組み合わせを探索した。このとき標準偏差は3.2で求めたものを使用した。 $[\text{Cl}^-]$ 対 $[\text{SO}_4^{2-}]$ の相関係数を変化させたときの水質データごとのMDをFig. 6に示す。相関係数が $-0.9 \sim -0.3$ ではMDが負の値をとり、 -0.3 以上になるとすべて正の値をとっていることがわかる。MDは2乗で定義される

Fig. 6 Mahalanobis distances varied by the correlation coefficient of sulfate and chloride ions concentration. (a) "No corrosion" data, and (b) "Corrosion" data.

Table 1 Standard deviations and correlation coefficients of the base area. Left side values were decided by the commercial software with the real data. Right side values were decided independently as the optimal values.

	Standard deviation of base space decided by real data (ppm)	Standard deviation of artificial base space by the present concept (ppm)
$[\text{SO}_4^{2-}]$	2.2	5
$[\text{Cl}^-]$	4.0	6
$1/[\text{HCO}_3^-]$	0.126	0.015

	Correlation coefficient of base space decided by the real data	Correlation coefficient of artificial base space by the present concept
$[\text{Cl}^-]$ vs. $[\text{SO}_4^{2-}]$	0.42	0.6
$1/[\text{HCO}_3^-]$ vs. $[\text{SO}_4^{2-}]$	-0.32	-0.3
$1/[\text{HCO}_3^-]$ vs. $[\text{Cl}^-]$	-0.29	-0.3

値であるため負の数にはならないので、相関係数では取りうる値が範囲を持つことがわかる。Fig. 6 より $[\text{Cl}^-]$ 対 $[\text{SO}_4^{2-}]$ の相関係数は -0.3 以上となる。

3.4 標準偏差および相関係数を個別に検討し、作成した基準空間による判別

$[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{Cl}^-]$ および $1/[\text{HCO}_3^-]$ の標準偏差および相関係数をそれぞれ誤判定が最少となるように個別に検討した結果を Table 1 に示す。ここでは、注目する標準偏差または相関係数以外は、3.1 で求めた値を用いた。従来の方法で作成した基準空間よりも硫酸イオンおよび塩化物イオンの標準偏差が大きくなっており、基準空間が大きくなっている。Table 1 を用いて人工的に基準空間を作成し、「腐食する」および「腐食しない」を共に含む水質データ 40 件の判別を行うことで基準空間を評価した。Fig. 7 に人工的な基準空間を用いて判別した水質データの MD を示す。その結果、「腐食する」を「腐食しない」とする誤判定が従来法では 4 件であったのに対し 7 件 (No. 27, No. 10, No. 24, No. 37, No. 31, No. 35, No. 5) と増加した。また「腐食しない」を「腐食する」とする誤判定は 2 件 (No. 3, No. 14) となり、従来法と変

Fig. 8 The algorithm for the program to decide the optimal base area.

わらなかった。これは各イオンの標準偏差および相関係数を個別に変化させたためである。そのため各項目は同時に検討する必要があると考えられる。

3.5 項目を同時に検討する人工的な基準空間の作成方法

各項目の値を同時に変化させるために Fig. 8 に示すアルゴリズムを用いた。まず各イオンにおける標準偏差および相関係数の初期値、終了値および増分を変数として

Fig. 7 Mahalanobis distances calculated by using artificial base area deciding the standard deviation and the correlation coefficient independently.

Table 2 Standard deviations and correlation coefficients calculated by artificial base area whose center is fixed at origin. Left side values were decided by the commercial software with the real data. Right side values were decided independently as the optimal values.

	Standard deviation of base space decided by real data (ppm)	Standard deviation of artificial base space by the present concept (ppm)
[SO ₄ ²⁻]	2.2	4
[Cl ⁻]	4.0	8
[HCO ₃ ⁻]	41	70

	Correlation coefficient of base space decided by the real data	Correlation coefficient of artificial base space by the present concept
[Cl ⁻] vs. [SO ₄ ²⁻]	0.42	-0.4
[HCO ₃ ⁻] vs. [SO ₄ ²⁻]	0.63	0.8
[HCO ₃ ⁻] vs. [Cl ⁻]	0.46	-0.1

定めた。この変数を、標準偏差および相関係数のすべての組み合わせで変化させた。変数を変化させるごとに基準空間を作成し、これを用いて40データすべてのMDを計算した。ここでMD>0であることを確認し、そうでない場合は変数を変化させてMDを再計算した。このように算出したMDより誤判定数を算出するため、「腐食する」データのMD<3である個数および「腐食しない」データのMD≥3である個数を求めた。このときの誤判定数の合計をこの計算時までの最少の誤判定数と比較した。ここで誤判定が減少した場合に各イオンの標準偏差、相関係数およびMDを記録した。以上の計算を繰り返し、変数をすべての組み合わせで変化させ、誤判定が最少となったときの水質3項目における標準偏差および相関係数を最適な基準空間として採用した。

[SO₄²⁻], [Cl⁻] および [HCO₃⁻] の3項目を使用して作成した人工的な基準空間および従来の基準空間をTable 2に示す。従来法による基準空間の平均値は、「腐食しない」データより計算したものをを使用した。人工的な基準空間ではいずれの標準偏差も値が大きくなっているため、従来の基準空間よりも範囲が広がっていることがわかる。Fig. 9に人工的な基準空間を用いて算出した

Table 3 Standard deviations and correlation coefficients calculated by artificial base area. The center of base area is fixed at origin and the one of axes is the inverse of bicarbonate ion concentration. Left side values were decided by the commercial software with the real data. Right side values were decided independently as the optimal values.

	Standard deviation of base space decided by real data (ppm)	Standard deviation of artificial base space by the present concept (ppm)
[SO ₄ ²⁻]	2.2	3
[Cl ⁻]	4.0	5.5
1/[HCO ₃ ⁻]	0.126	0.011

	Correlation coefficient of base space decided by the real data	Correlation coefficient of artificial base space by the present concept
[Cl ⁻] vs. [SO ₄ ²⁻]	0.42	-0.4
1/[HCO ₃ ⁻] vs. [SO ₄ ²⁻]	-0.32	0.8
1/[HCO ₃ ⁻] vs. [Cl ⁻]	-0.29	-0.1

MDを示す。「腐食する」を「腐食しない」とする誤判定が、従来の4件から本法では3件(No. 24, No. 27, No. 31)に減少した。また、「腐食しない」を「腐食する」とする誤判定が、従来の2件から本法では0件に減少した。誤判定が減少した理由として、基準空間の中心を0と固定することにより低濃度の攻撃性イオンを含むデータに対する判定精度が向上したことが挙げられる。

[SO₄²⁻], [Cl⁻] および 1/[HCO₃⁻] の3項目を使用して作成した人工的な基準空間を従来法による基準空間と共にTable 3に示す。Fig. 10に人工的な基準空間を用いて算出したMDを示す。「腐食する」を「腐食しない」とする誤判定が、従来の4件から1件(No. 27)に減少した。また、「腐食しない」を「腐食する」とする誤判定は従来の2件から本法では3件(No. 23, No. 3, No. 14)に増加した。腐食診断をするにあたり孔食等の腐食による事故を防止するという目的から、「腐食する」を「腐食しない」とする誤判定が重大な事故原因となるものと考えられる。以上から、炭素鋼の腐食抑制成分である重炭酸イオンを逆数にし、各項目の平均値を0に固定した本法により有用な結果が得られたといえる。

Fig. 9 Mahalanobis distances calculated by artificial base area whose center is fixed at origin.

Fig. 10 Mahalanobis distances calculated by artificial base area. The center of base area is fixed at origin and the one of axes is the inverse of bicarbonate ion concentration.

今回使用した項目は硫酸イオン、塩化物イオンおよび重炭酸イオンの3項目であったが、炭素鋼の腐食に影響する因子としてほかに溶性シリカ、カルシウムイオン、pH、電気伝導度、流速および温度等が挙げられる。このため、さらに精度良く判別するには、項目選択を検討する必要があるといえる。さらに、水質は季節や使用環境によって変動するため、炭素鋼の存在する環境ごとに最適な基準空間を設定すべきである。しかし、実際には基準空間となる「腐食しない」水質データを数多く収集するのは困難であるため、人工的に定められた基準空間を用いる本報は実用的であるといえる。

また、算出したMDのうち、誤判定となる「腐食する」データは炭素鋼が孔食を起こしたもので毎回同一のものであり、特にNo. 24 No. 27は同一水系の水質であることから、検討したイオン種以外の影響が考えられる。

4. ま と め

マハラノビス-田口法(MT法)を用いた淡水中における炭素鋼の腐食診断に以下の提案をした。

(1) 任意の平均値、標準偏差および相関係数を用いて人工的な基準空間を作成し、MDを計算した。

(2) 腐食抑制因子は逆数にして扱うことで、閉じた基準空間を作成することができる。

(3) 基準空間の中心(平均値)を0に固定することで低濃度の腐食促進因子に対応した。

(4) 腐食抑制因子の逆数を使用し、中心を0に固定した基準空間では、「腐食する」を「腐食しない」とする誤判定が従来法より減少した。

MT法は正常データの空間を定め(基準空間)、対照データの包含および排除を判断するため、腐食判定においては必然的に100%の精度を得ることはできない。したがって計算法またはデータサンプリングの工夫からより高い精度の達成を目指すべきである。また、実用化に向けた腐食判定をするには、「腐食する」「腐食しない」という判定のほかに「グレーゾーン」を設け、判断しかねる水質として専門家による判断や再検討を行う必要があるといえる。

参 考 文 献

- 1) H. Kawai and S. Miki, Proc. 48th Japan Conf. Materials and Environments, p.355, JSCE (2001).
- 2) 田口, MTシステムにおける技術開発, 日本規格協会(2002).
- 3) K. Kumagai and F. Umemura, *Zairyo-to-Kankyo*, **53**, 560 (2004).
- 4) K. Kumagai, F. Umemura and T. Nukaga, Proceedings of JSCE Materials and Environments 2005, p.9, JSCE (2005).
- 5) K. Kumagai, F. Umemura and T. Nukaga, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**, 193 (2006).
- 6) M. Sakai, Proc. 52nd Japan Conf. Materials and Environments, p.453, JSCE (2005).
- 7) Q. Makoto, *Quality Engineering*, **9**, 13 (2001).
- 8) S. Takasaki, *Reito*, **77**, 17 (2002).

(Manuscript received November 1, 2005; in final form April 12, 2006)

要 旨

マハラノビス-田口法(MT法)を用いて、淡水中における炭素鋼の腐食診断を行った。検討する水質項目として、硫酸イオン、塩化物イオンおよび重炭酸イオンの3項目を使用した。任意の平均値、標準偏差および相関係数を用いることで人工的な基準空間を作成した。項目を腐食促進成分と腐食抑制成分に分類し、腐食抑制成分を逆数にすることで閉じた基準空間とした。基準空間の中心(平均値)を0と固定することで、低濃度の腐食促進因子に対応した。最適な基準空間を人工的に作成する方法を構築した。この方法を用いて炭素鋼の淡水腐食試験結果より評価を行った結果、誤判定が従来法よりも大幅に減少した。

キーワード 腐食診断, マハラノビス田口法, 炭素鋼, 基準空間