

応力腐食シミュレーション達成のための 技術的課題

桑水流 理*

1. はじめに

ここ数十年で数値計算は産業界にも浸透し、固体や流体、電磁気などの分野では、汎用コードによる数値計算が当たり前になっている。しかし腐食の分野における数値計算の普及は、他の分野に比べて遅れている。その原因は腐食が本質的に複雑なマルチフィジックス現象であることに依る。腐食は材料表面における化学反応であるが、材料表面の電位の影響だけでなく、pHや溶存酸素濃度などの腐食環境、更には水溶液の流動状態や腐食面の幾何学的形状など、様々な要因が関与しており、腐食の形態も多岐に亘る。本稿の主題である材料変形または応力の腐食への影響については、定量的には、ほとんどわかっていないというのが現状である。

数値計算の普及のためには、多種多様な腐食問題を統一的に解析できる理論が求められるが、残念ながら、まだ完全には整備されていないように見える。しかしガルバニック腐食のような比較的単純な系での腐食シミュレーション⁽¹⁾⁽²⁾には多くの実績があり、近年では溶液中の化学反応や化学種の拡散の考慮が必要なすき間腐食のシミュレーションに関する研究⁽³⁾⁻⁽⁵⁾も進められている。また汎用コードの整備が進んだこともあって、今現在、複雑な腐食問題に対して、マルチフィジックス理論に基づく腐食解析が試みられており、腐食シミュレーションの研究は新しい段階に入っている。

歴史的には1950年代まで遡り、Wagner⁽⁶⁾やWaber⁽⁷⁾によるラプラス方程式に基づく静電場解析が、腐食解析の始まりと言われている。その後、数値計算の発展により、任意の境界条件に対する静電場解析が可能となったことで、一気に腐食シミュレーションの研究が発展した。更に、Sharland⁽⁸⁾によりネルンスト・プランク方程式に基づく静電場とイオン拡散の連成解析が導入されたことで、孔食やすき間腐食などの局部腐食シミュレーションが可能となった。それから暫くして汎用コードの整備⁽⁹⁾が進んだことにより、溶液の流動も含

めた腐食解析⁽¹⁰⁾など、より複雑な腐食問題へのシミュレーションの適用が見られるようになったが、実験による妥当性検証が難しく、まだ産業界への普及には至っていない。歴史的経緯については文献⁽¹¹⁾⁽¹²⁾に詳しく紹介されているので、そちらを参照されたい。

一方、本稿の主題である応力腐食、つまり応力作用下での腐食については、理論的な研究は極めて少ない。応力腐食が影響する破壊現象である腐食疲労と応力腐食割れについては、無数の研究が存在するが、実験による研究がほとんどである。亀裂からの破壊シミュレーション自体が容易でないことも1つの要因であるが、亀裂内の電気化学測定ができないため、破壊に対する腐食の影響の評価は、破面観察等の現象論的な推論に頼らざるを得ない。よってパラメータとして腐食の影響を考慮した応力腐食割れシミュレーション⁽¹³⁾などは見られるが、応力腐食そのもののシミュレーションは無く、応力腐食を定量的に評価できていないのが現状である。

以上のように、腐食現象の複雑さと実験的検証の困難さから、腐食シミュレーションの普及に対する課題はまだ多い。また腐食シミュレーションを用いた研究が種々進められているものの、境界条件や問題設定が不明確なものもあり、腐食解析の理論に多少の混乱があるように見受けられる。そこで本稿では、これから腐食シミュレーションを始める研究者のために、腐食解析の基礎理論を、著者の解釈を交えつつ、簡単に紹介したのちに、今後の研究課題を示したい。

2. 腐食シミュレーション

(1) 基礎方程式

図1に示すように、外力により変形しつつ、電解質溶液と接している金属固体の腐食問題を考える。電解質溶液の領域を Ω_L 、固体の領域を Ω_S で表す。溶液と固体は界面 Γ_{int} で接しており、 Γ_{int} 上において金属表面は均一ではない電位 ϕ を生じていると仮定する。これにより溶液中にも不均一な電

* 福井大学 学術研究院工学系部門；教授(〒914-0055 敦賀市鉄輪町 1-3-33)

Technical Issues to Realize Stress-Corrosion Simulation; Osamu Kuwazuru* (*Faculty of Engineering, University of Fukui, Tsuruga)
Keywords: stress corrosion, numerical simulation, mass transfer, Nernst-Planck equation, oxide film, polarization curve, moving boundary
2022年3月10日受理[doi:10.2320/materia.61.426]

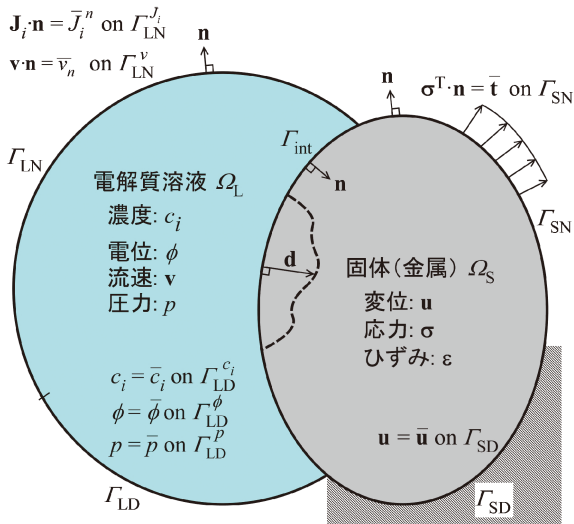


図1 応力腐食に対する境界値問題の模式図．電解質溶液と固体の界面で固体のひずみと腐食速度が連成する．(オンラインカラー)

位分布 ϕ が発生する． Γ_{int} 上の電位差により，金属表面で化学反応が生じ， Γ_{int} を通じて溶液と固体の間で電子やイオンのやり取りが為される．これにより Γ_{int} 上のアノード部において金属が溶解することで腐食が発生し，見かけ上，固体から溶液に向かって電流が流れる．また一般化のため，溶液の中でも任意の化学反応が起きているとする．金属表面および溶液内の化学反応に寄与する電解質や溶存酸素など， N 個の化学種 i が溶液中に存在し， Ω_L 内において不均一な濃度分布 c_i をもつとする．また溶液は領域 Ω_L 外との出入りを含めて流動しており，流速 \mathbf{v} ，圧力 p が均一ではないとする．本節では，とりあえず固体の変形を無視し，溶液中の物理量に対する微分方程式を導く．

腐食は金属表面と電解質溶液との相互作用で生じる化学反応であるので，化学反応による化学種の生成や消滅を含めて，溶液内の化学種の移動を解析する必要がある．容積モル濃度 c_i および電位 ϕ は Ω_L 内で均一でないとする，化学種 i は図2に示すように，濃度勾配による拡散(diffusion)，電位勾配による泳動(migration)，そして圧力勾配による対流(convection)の3つの様式により移動する．ただし，泳動はイオン種のみが生じる．

電位 ϕ における化学種 i の電気化学ポテンシャル $\bar{\mu}_i$ は次式で表すことができる⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾．

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i + z_i F \phi \quad (1)$$

ここで， μ_i° は標準化学ポテンシャル， R は気体定数， T は温度， F はファラデー定数， z_i は化学種 i の電荷数である．また濃度 c_i と電位 ϕ は位置ベクトル \mathbf{x} の関数である．静止溶液中において化学種 i はこの電気化学ポテンシャルの勾配に沿って移動すると考えられるので，そのモル流束ベクトル \mathbf{J}_i が次のような線形則に従うと仮定する⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾．

$$\mathbf{J}_i = -\frac{c_i D_i}{RT} \nabla \bar{\mu}_i \quad (2)$$

ここで D_i は化学種 i の拡散係数であり，上式右辺の係数は

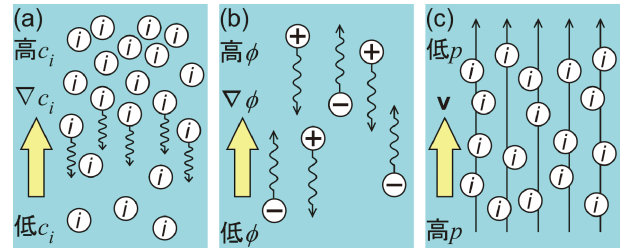


図2 物質移動の3つの様式：(a)拡散，(b)泳動，(c)対流．(オンラインカラー)

後出の拡散項に合わせている．式(2)に式(1)を代入し，更にアインシュタイン・スモルコフスキーの式⁽¹⁴⁾

$$u_i = \frac{z_i F D_i}{RT} \quad (3)$$

を用いれば，モル流束が次のネルンスト・プランクの式で与えられる⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾．

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i - u_i c_i \nabla \phi \quad (4)$$

ここで u_i は移動度(mobility)であり，単位電位勾配(単位電場)に対する化学種 i の移動速度を表す．式(4)の右辺第1項と第2項はそれぞれ拡散項と泳動項である．更に溶液の対流による移動を考え，溶液の流速ベクトルを \mathbf{v} とすると，モル流束は次のように修正できる⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾．

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i - u_i c_i \nabla \phi + c_i \mathbf{v} \quad (5)$$

また全てのイオン種の移動の結果として電流が生じるので，溶液内の電流密度ベクトル \mathbf{I} は，ファラデーの法則より次式で得られる．

$$\mathbf{I} = -F \sum_i z_i D_i \nabla c_i - F \sum_i z_i u_i c_i \nabla \phi + F \sum_i z_i c_i \mathbf{v} \quad (6)$$

更に金属表面や溶液中での化学反応による化学種 i の生成や消滅を考慮し，化学種 i の生成速度を R_i とする．このとき，化学種 i に関する移流泳動拡散方程式は次式で得られる⁽¹⁶⁾．

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + R_i \quad \text{in } \Omega_L \quad (7)$$

式(5)を式(7)に代入すれば

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c_i = D_i \nabla^2 c_i + u_i \nabla \cdot (c_i \nabla \phi) - c_i \nabla \cdot \mathbf{v} + R_i \quad (8)$$

となる．上式の左辺は溶液から見た濃度 c_i の物質時間導関数であり， $D_i c_i / Dt$ と書くこともある．式(8)は化学種の数 N だけ存在し，これを適切な境界条件と初期条件の下で時間積分すれば，濃度 c_i の時間変化が求められる．

一方，電位 ϕ はイオン種により形成される電荷分布と整合する必要がある，その関係は次式のポアソン方程式で表される．

$$\nabla^2 \phi = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i c_i \quad \text{in } \Omega_L \quad (9)$$

ここで ε は溶液の誘電率である．式(9)により，全てのイオン種の濃度 c_i が電位 ϕ に依存することで，イオン種間の相互作用を生じる．また電位 ϕ は溶液内の電荷分布と境界条件に整合するように決定される．つまり腐食問題は，電荷分

布と境界条件で決まる電場 $-\nabla\phi$ の中で、化学種 i の移動速度を解く問題となる。

溶液の流速 \mathbf{v} は化学種の移動とはほぼ独立に決まるので、別途、流体のナビエ・ストークス方程式(運動量保存則、以下ではNS方程式)と連続の式(質量保存則)を解く必要がある。遅い流れであれば、NS方程式の代わりにストークス方程式も有効である。化学反応が急速なガスの生成を伴うなどの特別な場合を除き、流速 \mathbf{v} は濃度 c_i と電位 ϕ に依存しないので、流体力学の方程式は最初に単独で解けばよい。

金属表面 Γ_{int} 以外での境界条件については、基本境界条件(ディリクレ型境界条件)

$$c_i = \bar{c}_i \quad \text{on } \Gamma_{\text{LD}}^c \quad (10)$$

$$\phi = \bar{\phi} \quad \text{on } \Gamma_{\text{LD}}^\phi \quad (11)$$

または自然境界条件(ノイマン型境界条件)

$$\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} = \bar{J}_i^n \quad \text{on } \Gamma_{\text{LD}}^J \quad (12)$$

を適宜設定しなければならない。ただし、 \bar{c}_i , $\bar{\phi}$, \bar{J}_i^n は0を含めた既知の定数または時間の関数であり、 \mathbf{n} は境界面に対する外向き単位法線ベクトルである。

また金属表面 Γ_{int} においては、電極反応による電荷の生成項

$$R_I = \bar{I}(\phi, \text{env}) \delta_n \quad (13)$$

が存在する。ここで δ_n は境界上の法線方向に対する1次元のディラックのデルタ関数、 $\bar{I}(\phi, \text{env})$ は金属表面の電位 ϕ および環境変数 env に依存した電流密度である。 $\bar{I}(\phi, \text{env})$ は分極曲線として実験から得ることができる。環境変数 env にはイオン濃度や温度などが含まれる。実際の計算では、領域 Ω_L から見た境界条件として、外向き法線方向の電流密度 I_n が

$$I_n = F \sum_i z_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} = -\bar{I}(\phi, \text{env}) \quad \text{on } \Gamma_{\text{int}} \quad (14)$$

で与えられる。腐食問題では金属表面の反応が重要なので、非線形分極曲線 $\bar{I}(\phi, \text{env})$ を正確にモデル化する必要がある。また式(14)の電流密度は、対応する化学反応式に従って、化学種 i の生成か消滅の速度に換算される。この生成項を $\bar{R}_i(\phi, \text{env})$ で表せば、濃度 c_i の境界条件は次式で表される。

$$\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} = -\bar{R}_i(\phi, \text{env}) = -\frac{\lambda_i}{F \sum_j \lambda_j z_j} \bar{I}(\phi, \text{env}) \quad \text{on } \Gamma_{\text{int}} \quad (15)$$

ここで、 λ_i は化学反応に関与する化学種 i のモル比である。腐食による金属の溶解や化学種 i の生成の場合、見かけ上、化学種の流入境界条件として与えられる。式(14)および(15)により界面 Γ_{int} において c_i と ϕ は連成するので、解き方に注意が必要である。

以上により、適切な初期値を用いて、全ての境界条件を満たすように、式(8)の移流泳動拡散方程式、式(9)のポアソン方程式、そして溶液のNS方程式と連続の式の4つを連成させて、数値的に解くことで、濃度 c_i 、電位 ϕ 、流速 \mathbf{v} および圧力 p が求められる。ただし、電位の境界条件は電流密度に依存するので、適切な初期電位分布の設定が必要である。例えば初期条件として一様濃度を仮定し、拡散を無視して式(9)を解くことで初期の電位分布を決めることができ

る。また電気化学測定で得られる電位は電極から見た溶液の電位であるが、腐食解析では溶液から見た電極の電位を扱うので、電位の正負を入れ替えて計算するのが通例である⁽²⁾。数値解法としては、有限差分法⁽⁴⁾⁽¹⁴⁾、有限体積法⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、有限要素法⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾など様々なものが利用できるが、詳細は成書に譲る。

数値計算の結果として、金属表面の電流密度が得られる。この電流密度から金属の溶解反応速度を取り出せば、表面の腐食速度が評価できる。式(15)が金属の溶解反応であったとすると、法線方向の腐食速度 \mathbf{d} は次式で求められる。

$$\mathbf{d} = \frac{M_i \lambda_i}{\rho F \sum_j \lambda_j z_j} \bar{I}(\phi, \text{env}) \mathbf{n} \quad \text{on } \Gamma_{\text{int}} \quad (16)$$

ここで M_i は金属 i の原子量、 ρ は質量密度、 \mathbf{n} は領域 Ω_L から見た界面 Γ_{int} 上の外向き単位法線ベクトルである。式(16)に基づき、金属表面の形状を更新すれば、孔食等の局部腐食による固体の形状変化が評価できる。このような問題は移動境界問題と呼ばれ、局部腐食に対する適用例⁽¹⁷⁾⁻⁽²¹⁾がいくつか見られ、溶解だけでなく腐食生成物の堆積も一緒に解析した例⁽²²⁾もある。

(2) 非圧縮性と電気的中性条件

腐食問題では水環境を対象とすることが多いので、溶液には非圧縮性が仮定できる。非圧縮性流体であれば、流速 \mathbf{v} は連続の式

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad \text{in } \Omega_L \quad (17)$$

を満たすので、式(8)右辺の対流項は消去できる。定常流れの場合も同じである。また腐食問題では電気的中性条件を仮定することが多い。つまり溶液内のイオン濃度は全ての点で正負が釣り合っているものとして、次式を用いる。

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad \text{in } \Omega_L \quad (18)$$

上式より式(6)の対流項は消去できる。また式(18)を式(9)に代入すれば、電位 ϕ は次式のラプラス方程式を満たせばよいことになる。

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad \text{in } \Omega_L \quad (19)$$

つまり電位 ϕ は境界条件だけで定まる。

以上により、式(8)右辺の第2項の一部と第3項が消去できるので、溶液中の化学反応が無い場合であれば、式(8)は次のように簡略化できる。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c_i = D_i \nabla^2 c_i + u_i \nabla \phi \cdot \nabla c_i \quad \text{in } \Omega_L \quad (20)$$

この場合、流体の速度場 \mathbf{v} を解いた後に、式(20)と式(19)を式(18)の制約条件と式(15)の境界条件の下で解けばよく、あとは適切な時間積分スキームを用いて、繰り返し計算を行えばよい。式(20)を定常流れにおける拡散と泳動に適用して、境界要素法で解析した例がある⁽²³⁾。

(3) 静止一様濃度溶液における腐食問題

腐食問題では拡散や対流が無視できる問題も多い。腐食面の面積に比べて十分大きい領域の溶液があり、溶質の拡散が

阻害されない広い空間での腐食を仮定する。濃度が十分高く均一で、溶液が静止していれば、式(6)の電流密度は次式のように簡略化でき、個々の化学種の移動は考慮する必要が無い。

$$\mathbf{I} = -\kappa \nabla \phi \quad (21)$$

ここで κ は次式で得られる溶液の導電率である。

$$\kappa = F \sum_i z_i u_i c_i \quad (22)$$

また電気的中性条件より、式(21)の発散は0であり、支配方程式が式(19)のラプラス方程式に帰着される。このとき、独立な未知変数は電位 ϕ のみであるので、式(14)を境界条件として、式(19)を解けばよい。よって、熱伝導解析のような汎用ソルバーがあれば、分極曲線 $I_n = \bar{I}(\phi, \text{env})$ を非線形境界条件として用いるだけで、腐食解析が実施可能である。この種の腐食シミュレーションには豊富な実績があり、境界要素法⁽¹⁾⁽²⁾や有限要素法⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾、有限体積法⁽²⁷⁾を適用した例が見られる。

(4) 腐食シミュレーションの問題点

以上で見た通り、一般に腐食問題は、溶質の泳動と拡散と対流の3つの物理現象を同時に解かなければならないマルチフィジックス問題である。しかし、これらの方程式群を同時に解くことは容易ではない。計算コストや解の安定性の問題に加え、そもそも D_i や u_i 、 R_i が不明であることが多い。特に生成項 R_i は腐食の本質となる金属表面での電極反応速度(分極曲線 $\bar{I}(\phi, \text{env})$)や腐食生成物の生成速度を表している。腐食シミュレーションの妥当性はこれらの物性値と反応速度のモデリング精度によって決まるので、これらを正確に評価する実験方法の確立が強く求められる。

また金属表面の化学反応では電子の出入りがあるので、厳密には電気的中性条件は満たされない。よって電気的中性条件を用いた場合、金属表面近傍での解の妥当性は保証されない。更に、金属表面近傍には密度勾配(拡散層)が存在するので、少なくとも拡散層の中では、電気的中性条件を用いずに、式(8)と式(9)を連立させて解く必要がある。しかしながら、金属表面近傍を除く大部分の領域では、一様密度と電気的中性条件が成り立つことと、腐食問題では化学反応速度が遅く、拡散層が極めて薄いことにより、多くの問題において一様濃度と電気的中性条件は正当化される。よって、電気的中性条件の適用可否をよく吟味することが大切である。式(18)~(20)の定式化は金属表面の拡散層が十分に薄い場合、濃度分布が無視できない場合に有効であり、式(21)と式(19)の定式化は拡散層も濃度分布も無視できる場合に有効である。

前述の定式化は、希薄溶液理論(dilute solution theory)⁽¹⁶⁾に基づいている。希薄溶液理論では拡散と泳動を独立に取り扱うことができ、多くの腐食問題でその仮定は妥当と考えられる。しかし、すき間腐食のような狭隘な領域での腐食において、複数の化学種が高濃度になる場合には、より一般化された物質移動理論として高濃度溶液理論(concentrated solution theory)⁽¹⁶⁾を用いる必要がある。また、式(8)は随所で

線形則を仮定しており、常に妥当であるという保証がある訳ではない。更に電気的中性条件をほぼ無条件で採用している研究も多いが、非定常問題や拡散層内の問題における妥当性には疑問が残る。よって、前述の定式化はまだ完成形とは言えないところがあり、今後の実験と併せた妥当性検証と適用範囲の検証が求められる。

3. 材料変形の影響

(1) 電気化学特性

応力腐食は材料に応力が作用した状態での腐食のことである。特にステンレス鋼やアルミニウム合金など、酸化皮膜により強い耐食性を示す材料では、酸化皮膜の損傷により孔食を発生することがある。理論的には弾性変形であっても、電極反応速度に影響があるとの報告⁽²⁸⁾もあり、実験により低い応力でも分極曲線が変化したとの報告⁽²⁹⁾もある。また、ステンレス鋼の分極曲線が塑性変形により変化することも実験で示されている⁽³⁰⁾。更に引張試験と同時に自然電位を測定すると、塑性変形と共に自然電位が大幅に低下することが、ステンレス鋼⁽³¹⁾⁽³²⁾やアルミニウム合金⁽³³⁾⁽³⁴⁾で示されている。これらの結果から明らかなように、応力の影響により分極曲線は変化する。特に塑性変形に対しては、酸化皮膜が力学的に損傷し、皮膜のない新生面が現れる。この新生面は皮膜面とは全く異なる電気化学特性を持つため、分極曲線は大きく変化することになる。その一方で、新生面は比較的短い時間で再不働態化して、酸化皮膜が形成され、電気化学特性は元に戻る。このような新生面の再不働態化挙動については、ひずみ電極法による実験結果が多数示されている⁽³⁵⁾⁻⁽³⁸⁾。

(2) 応力解析

図1の腐食問題に戻り、固体側の応力解析を考える。変数は応力テンソル $\boldsymbol{\sigma}$ 、ひずみテンソル $\boldsymbol{\varepsilon}$ そして変位ベクトル \mathbf{u} である。微小変形問題の場合、基礎方程式は下記の通り、平衡方程式、ひずみと変位の関係式および構成式の3つである。

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{f} = \mathbf{0} \quad \text{in } \Omega_S \quad (23)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2} (\mathbf{u} \otimes \nabla + \nabla \otimes \mathbf{u}) \quad \text{in } \Omega_S \quad (24)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_{ep}(\boldsymbol{\varepsilon}) \quad \text{in } \Omega_S \quad (25)$$

ここで \mathbf{f} は物体力ベクトル、 $\boldsymbol{\sigma}_{ep}(\boldsymbol{\varepsilon})$ は弾塑性の応力-ひずみ関係を表す関数である。境界条件は以下の通り、幾何学的境界条件または力学的境界条件が必要である。

$$\mathbf{u} = \bar{\mathbf{u}} \quad \text{on } \Gamma_{SD} \quad (26)$$

$$\mathbf{t}_n = \boldsymbol{\sigma}^T \cdot \mathbf{n} = \bar{\mathbf{t}} \quad \text{on } \Gamma_{SN} \quad (27)$$

ここで $\bar{\mathbf{u}}$ と $\bar{\mathbf{t}}$ はそれぞれ既知の変位と表面力である。また電解質溶液との界面 Γ_{int} は自由表面であることが多いので、基本的に Γ_{int} は Γ_{SN} に含まれる。以上の関係式に対して変分原理を適用すれば、有限要素法等で数値的に解くことができ、応力 $\boldsymbol{\sigma}$ 、ひずみ $\boldsymbol{\varepsilon}$ 、変位 \mathbf{u} が求められる。

(3) 応力腐食シミュレーション

応力腐食問題では界面 Γ_{int} 上での応力および変形が重要であり、式(15)の境界条件が応力・ひずみに依存する。ここでは弾性ひずみの影響は無視できるほど小さいと仮定する。一方、塑性ひずみは塑性滑りにより新生面を生じ、表面積を変化させる。そこで界面 Γ_{int} において単位面積当たりの面積増加率を r_A とすれば、式(15)は次のように書き直すことができる。

$$\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} = -\frac{\lambda_i}{F \sum_j \lambda_j z_j} \bar{I}(\phi, r_A, t, \text{env}) \quad \text{on } \Gamma_{\text{int}} \quad (28)$$

ここで、 r_A は塑性ひずみの関数である。つまり、分極曲線は皮膜損傷後の再不動態化も考慮して、塑性ひずみと時間の関数とする必要がある。新生面の自然電位は皮膜面より低いので、分極曲線は卑側に移動する。よって、 Γ_{int} 上のひずみ分布に応じて、電位差が生じ、塑性変形した部分がアノード溶解する。

応力腐食シミュレーションでは、応力解析により界面 Γ_{int} 上の塑性ひずみを求めたのちに、式(28)の分極曲線 $\bar{I}(\phi, r_A, t, \text{env})$ を確定して、腐食解析を行う。その結果を用いて、式(16)により移動境界を更新する。これにより界面 Γ_{int} の形状が変わるので、応力解析および流体解析をやり直す。このような計算を繰り返すことで、応力腐食の時間発展を解析できる。

(4) 応力腐食シミュレーションの課題点

最大の課題は、応力を負荷した際に分極曲線 $\bar{I}(\phi, r_A, t, \text{env})$ がほとんどわかっていないことである。分極曲線の測定には1時間程度を要するが、応力を負荷した直後に測定を開始しても、測定中に皮膜が再生してしまうので、損傷した瞬間に分極曲線は測定できない。そこで、定電位あるいは定電流で引張試験を行い、電流密度あるいは電位の変化を測定することで、分極曲線上の1点の変化を追跡する。これを多点で実施することで、皮膜が損傷した瞬間に分極曲線を評価できる。図3に1% NaCl水溶液中で定電流/引張試験により取得したオーステナイト系ステンレス鋼の分極曲線を示す⁽³⁹⁾。塑性ひずみが大きくなるとともに、自然電位が低下し、8%の塑性ひずみで約0.5 V低下している。同時に、不動態域の電流密度は数桁大きくなっており、皮膜が損傷した瞬間に大きなアノード反応が起こることがわかる。

また、無負荷時の分極曲線と、自然電位と塑性ひずみの関係があれば、新生面の分極曲線を推定できる⁽²⁰⁾。更に新生面と皮膜面の分極曲線がわかれば、新生面と皮膜面の面積比を固定することで、数値計算により全体の分極曲線を評価できる⁽²⁰⁾⁽⁴⁰⁾。図4はオーステナイト系ステンレス鋼の分極曲線を境界要素法で評価した結果である⁽³⁹⁾。図3と比較すると、電位の低下と電流密度の増加を過小評価しており、新生面の分極曲線の精度が十分ではなかったことがわかる。また塑性変形による表面の凹凸を考慮していないので、新生面の面積が正確ではなかったことも一因である。しかし

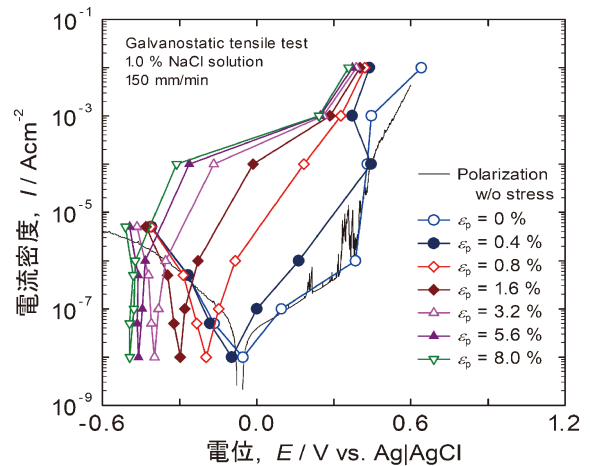


図3 オーステナイト系ステンレス鋼の塑性ひずみによる分極曲線の変化。(オンラインカラー)

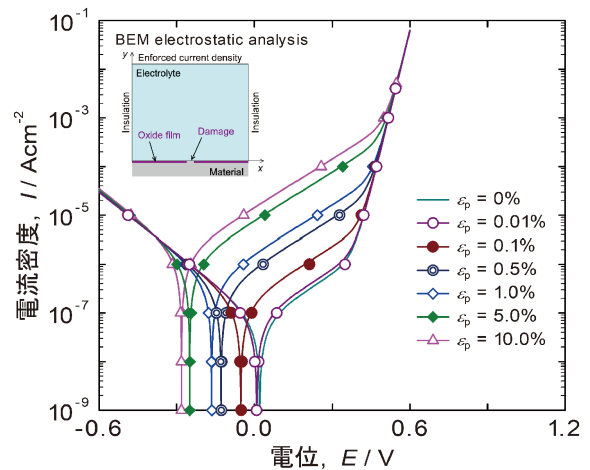


図4 新生面の分極曲線を同定して、境界要素法により評価した皮膜損傷面の分極曲線。(オンラインカラー)

ながら定性的な傾向は捉えており、方法論の妥当性は確認できる。図3や図4は皮膜が損傷した瞬間($t=0$)に分極曲線があるので、更に再不動態化による経時変化を検証する必要がある。

上記のような塑性ひずみに依存した分極曲線があれば、再不動態化を無視した応力腐食シミュレーションは実施可能である⁽²⁰⁾。Wangら⁽²¹⁾は応力および塑性ひずみに依存する電流密度の式を用いて、セルラーオートマトンと有限要素法を併用した孔食ピットの成長シミュレーションを実施している。

数値計算上の課題としては、時間スケールの問題と移動境界の問題がある。拡散・泳動と対流と移動境界はそれぞれ異なる時間スケールを持っている。条件にも依るが、基本的には対流は渦の発生など比較的短い時間スケールであるのに対して、拡散・泳動はより長い時間スケールの現象であり、移動境界は更に長い数時間から数日の時間スケールの現象である。これらを連成させる場合、最も短い時間スケールに合わせることになるので、長期の腐食予測を実施する場合には、時間積分スキームに工夫が必要である。

移動境界の問題では、界面形状の表現方法に工夫が必要である。大きく分けて2つの方法があり、1つは移動境界と共にメッシュを変形させていく方法、もう1つはメッシュとは独立に界面を定義して、移動させる方法である。移動境界と共にメッシュを変形させる場合、 Ω_L と Ω_S の両領域内のリメッシュが必要となり、節点が異なる物質点へ移動する。固体領域 Ω_S では弾塑性解析を行っているため、リメッシュ時に物質点のひずみ履歴を古いメッシュから新しいメッシュに引き継がなければならない。また自動メッシュアルゴリズムが必要となるが、孔食や応力腐食割れが発生する場合には、表面形状に応じた要素の細分化が必要であり、情報の引き継ぎを含めて、自動メッシュによる誤差が大きくなるように注意を要する。一方、移動境界をメッシュと独立に定義する方法として、フェーズフィールド法⁹⁾などが利用できるが、界面の定義が曖昧になることで、表面ひずみの精度が保証できなくなる。また孔食や亀裂に対しては固定メッシュ全体を細かくする必要があるので、計算コストが高くなる。

応力腐食シミュレーションの実現には課題が多いが、分極曲線(反応速度)などの物性値を丁寧に評価し、適切な数値解法を選択することで、実現可能な状況になってきている。近い将来には、応力腐食割れの亀裂発生寿命評価や亀裂進展速度評価への応用も可能になるのではないかと期待する。

4. おわりに

応力腐食シミュレーションの基礎理論とその問題点について紹介した。腐食問題は多種多様なため、全てに対応できる統一理論は無いが、本稿ではできるだけ汎用的な理論について説明した。しかし実際には、計算コストの問題から、問題を簡略化する必要性に迫られる。問題の本質をよく吟味し、必要最小限の数値モデルで計算を始めることが、シミュレーション実現への近道である。本稿では、数値モデル選択の際にポイントとなる点について紹介したつもりであるが、著者の経験不足から、不正確な情報があった場合には、ご指摘頂けると幸いである。本稿で述べた通り、シミュレーションに必要なパラメータがわからない場合が多く、その測定が困難なものも少なくない。よって、測定方法の研究も必要であり、実験を得意とする研究者との協力が必須である。今後、腐食シミュレーションに従事する研究者が増え、産業界への普及に繋がることを願っている。

文 献

(1) C.A. Brebbia, J. Dominguez 著, 田中正隆, 松本敏郎, 中村正行訳: 詳解境界要素法, オーム社, (1993), 1-14.
(2) 青木 繁, 天谷賢治, 宮坂松甫: 境界要素法による腐食防食問題の解析, 裳華房, (1998).
(3) 山本涼太郎, 早房敬祐, 八 兼 浩, 天谷賢治: 腐食防食学会第66回材料と環境討論会(2019), 119-122.
(4) 天谷賢治, 八 兼 浩, 山本涼太郎, 早房敬祐: 腐食防食学会第68回材料と環境討論会(2021), 27-30.
(5) 俵立柱, 小澤和夫, 山本正弘: 腐食防食学会第66回材料と環境討論会(2019), 113-116.

(6) C. Wagner: J. Electrochem. Soc., **99**(1952), 1-12.
(7) J.T. Waber: J. Electrochem. Soc., **101**(1954), 271-276.
(8) S.M. Sharland: Corros. Sci., **27**(1987), 289-323.
(9) 計測エンジニアリングシステム株式会社編, 次世代を担う人のためのマルチフィジクス有限要素解析, 近代科学社, (2022), 59-72.
(10) H. Krawiec, V. Vignal and R. Akid: Electrochim. Acta, **53**(2008), 5252-5259.
(11) 藤本慎司, 岡田信宏: まてりあ, **50**(2011), 274-278.
(12) C. Liu and R.G. Kelly: Corrosion, **75**(2019), 1285-1299.
(13) T. Satoh, T. Nakazato, S. Moriya, S. Suzuki and T. Shoji: J. Nucl. Mater., **258-263**(1998), 2054-2058.
(14) A.J. Bard and L.R. Faulkner: Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed., Wiley, (2001), 137-155.
(15) 大堺利行, 加納健司, 桑畑 進: ベーシック電気化学, 化学同人, (2000), 59-67.
(16) J. Newman and K.E. Thomas-Alyea: Electrochemical Systems, 3rd ed., Wiley, (2004), 271-295.
(17) Y. Onishi, J. Takiyasu, K. Amaya, H. Yakuwa and K. Hayabusa: Corros. Sci., **63**(2012), 210-224.
(18) S. Scheiner and C. Hellmich: Comput. Methods Appl. Mech. Eng., **198**(2009), 2898-2910.
(19) B.M. Butler, A.J. Kassab, M.B. Chopra and V. Chaitanya: Eng. Anal. Bound. Elem., **34**(2010), 714-720.
(20) O. Kuwazuru, A. Kawakami, Y. Miura, E. Divo and A. Kassab: Int. J. Comp. Meth. Exp. Meas., **9**(2021), 51-62.
(21) H. Wang and E. Han: Electrochim. Acta, **90**(2013), 128-134.
(22) L. Yin, Y. Jin, C. Leygraf and J. Pan: Electrochim. Acta, **192**(2016), 310-318.
(23) Z.H. Qiu, L.C. Wrobel and H. Power: Eng. Anal. Bound. Elem., **15**(1995), 299-312.
(24) R. Alkire, T. Bergh and R.L. Sani: J. Electrochem. Soc., **125**(1978), 1981-1978.
(25) H.P.E. Helle, G.H.M. Beek and J.T. Ligtelijn: Corrosion, **37**(1981), 522-530.
(26) R.S. Munn and O.F. Devereux: Corrosion, **47**(1991), 618-634.
(27) 岡田信宏, 松本雅充, 西原克浩, 木本雅也, 工藤超夫, 藤本慎司: 材料と環境, **60**(2011), 333-341.
(28) S. Sarkar and W. Aquino: Electrochim. Acta, **111**(2013), 814-822.
(29) B.M. Butler, M.B. Chopra, A.J. Kassab and V. Chaitanya: Eng. Anal. Bound. Elem., **37**(2013), 977-987.
(30) E.M. Gutman, G. Solovioff and D. Eliezer: Corros. Sci., **38**(1996), 1141-1145.
(31) 春名 匠, 柴田俊夫: 材料と環境, **47**(1998), 267-274.
(32) 平 浩一, 川上有都, 桑水流理: 日本機械学会 M&M2018材料力学カンファレンス講演論文集, (2018), OS1210.
(33) J. Orlikowski and K. Darowicki: J. Solid State Electrochem., **13**(2009), 1659-1667.
(34) 桑水流理, 平 浩一, 川上有都: 軽金属学会第135回秋期大会講演概要, (2018), 257-258.
(35) 柴田俊夫, 竹山太郎: 日本金属学会誌, **38**(1974), 124-130.
(36) 柴田俊夫, 藤本慎司: 防食技術, **35**(1986), 276-282.
(37) 山中和夫, 長野博夫: 日本金属学会誌, **52**(1988), 50-56.
(38) 桑水流理, 北市 和, 冬島拓実: 材料とプロセス, **34**(2021), 163.
(39) 桑水流理, 冬島拓実, 北市 和, 三浦悠馬: 腐食防食学会材料と環境2021, (2021), 203-204.
(40) O. Kuwazuru, K. Ode, M. Yamada, A.J. Kassab and E. Divo: Corros. Sci., **132**(2018), 136-145.



桑水流 理

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2001年3月 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了
2001年4月 東京大学生産技術研究所 助手
2008年10月 福井大学大学院工学研究科 准教授
2018年4月 現職
専門分野: 計算固体力学, 材料強度学
◎放射光CTとスパコンを利用したマイクロメカニクス疲労解析や応力腐食解析モデルの開発に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★