

ボクセル有限体積法を用いた 局部腐食進展解析

大西 有希， 滝安 純平， 天谷 賢治
東京工業大学

局部腐食とは

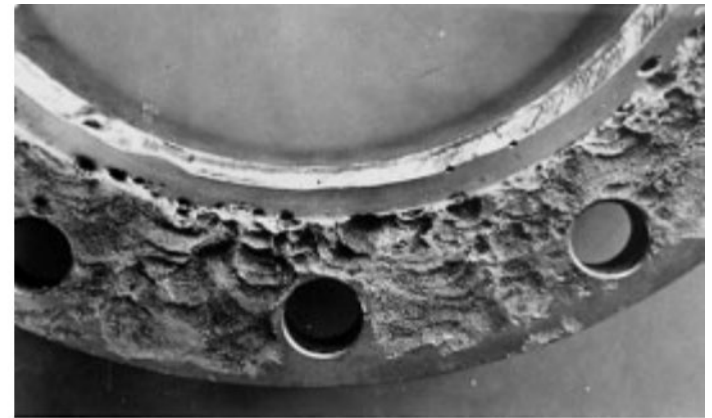
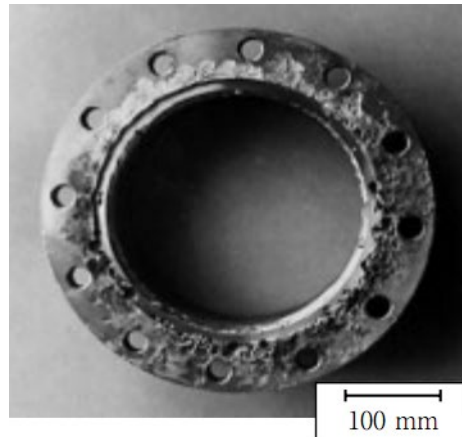
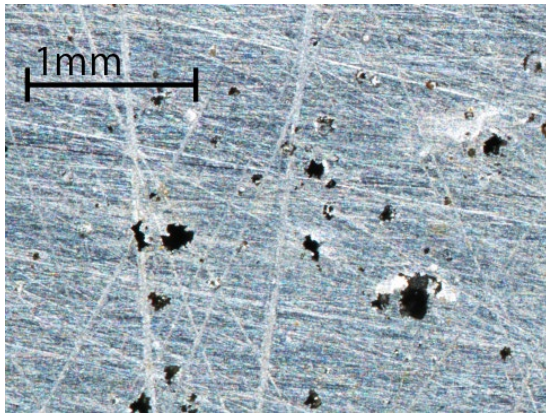


Fig. 孔食したステンレス鋼

Fig. フランジ部に発生したすきま腐食^[1]

[1]宮坂松甫, 腐食防食講座-海水ポンプの腐食と対策技術-, エバラ時報224号 pp.28-37 (2009)

■ 孔食, すきま腐食等のCl⁻環境下で発生する腐食

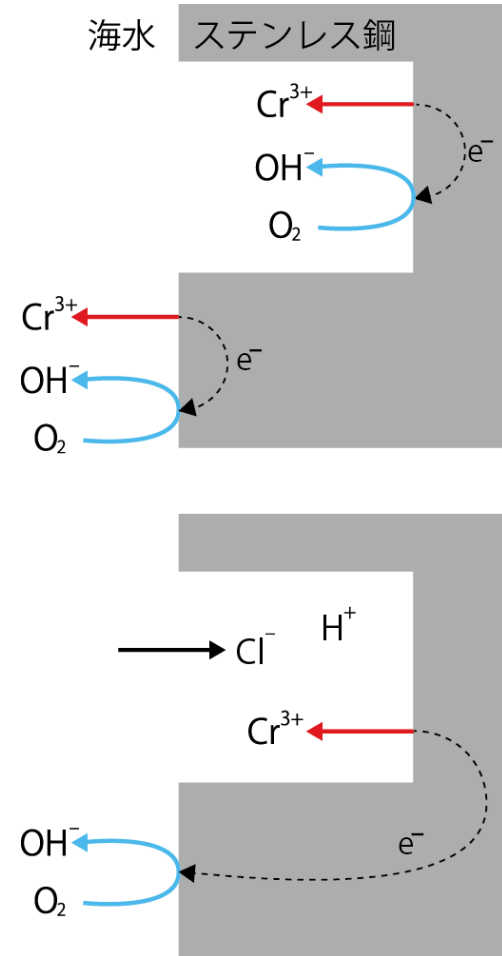
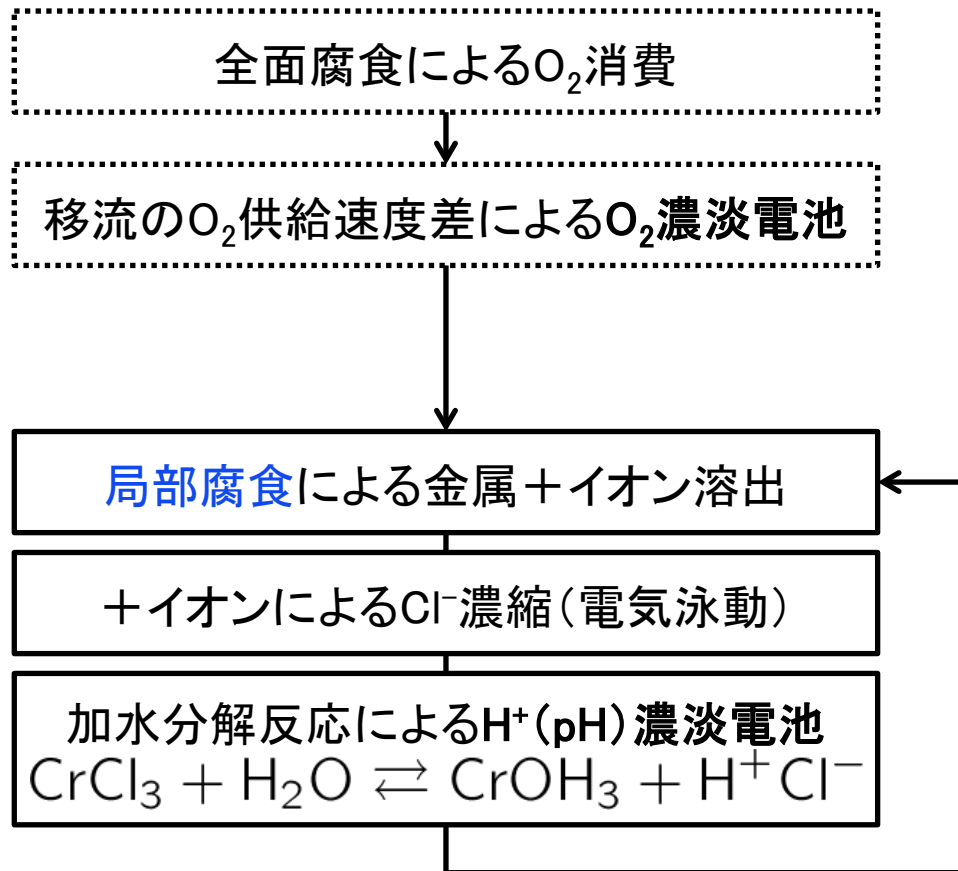
■ ステンレス鋼など耐食性合金にも発生

■ 局所的に高速で進展

■ 海洋構造物などで寿命の原因(数ヶ月～数年)

例) 海水ポンプ, 海水パイプライン, 融雪剤を被る自動車

局部腐食メカニズム



腐食加速に関連する因子が多く、腐食速度予測実験は難しい
→数値解析による援用が有効

局部腐食の例

浜岡原発水槽の穴 さびと海水が化学反応 (愛知県)

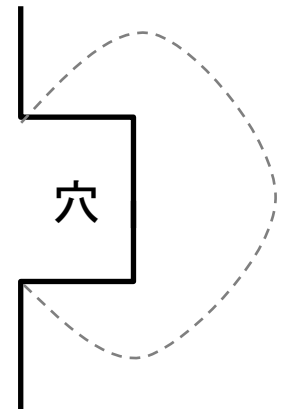


静岡県御前崎市の中部電力・浜岡原発5号機で原子炉を冷やすための水がためてある水槽に穴があいていた問題で、中部電力は28日、たまっていたさびに流れ込んだ海水が化学反応し、腐食が進んだことが原因と発表した。

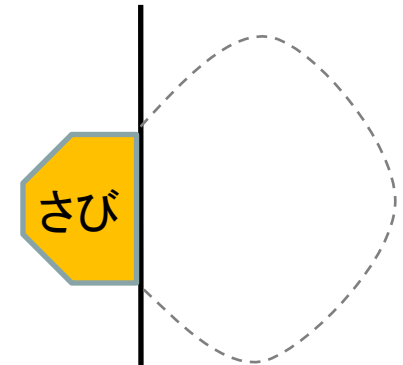
この問題は去年、浜岡原発5

号機の蒸気を冷やすための復水器で、冷却用の海水が流れる配管が損傷し今年3月、復水をためておく水槽に11か所の穴があいているのが分かったもの。穴があいた原因について、中部電力はこの日、配管が損傷して海水が水槽に入ったため、海水の塩分と鉄などのさびが化学反応して、腐食しやすい環境になっていたと原子力安全・保安院に報告した。再発防止策として、原子炉を冷やすための水に海水が混入したことが確認された場合は、水槽への給水をすぐに停止するなどの対策をすでに行っていたとしている。また、中部電力によると、この問題によって放射能の外部への影響はないという。

[5/28 19:53 中京テレビ]



穴による拡散阻害



さびによる拡散阻害

孔食と実質的に
同じメカニズム



局部腐食解析に求められる要件

腐食速度計算は
マルチフィジックス問題

電場
物質移動(拡散+電気泳動)
化学反応

拘束条件

電気的中性 正負イオンの偏りなし
物質質量保存 物質の生成, 消滅なし

腐食による
金属の形状変化

移動境界



従来研究と研究目的

	K. L. Heppner <i>et al.</i> ^[2]	S. Scheiner <i>et al.</i> ^[3]
マルチフィジックス問題	○	×
電気的中性の成立	○	×(イオンは1種)
物質質量保存の成立	△(メッシュ依存)	○
形状変化の考慮	×	○
実験による分極曲線	×	×

[2] K. L. Heppner *et al.* Corrosion Eng Sci Tec, Vol. 41, No. 2, pp. 110–121, 2006.

[3] S. Scheiner *et al.* CMAME Vol. 198, No. 37-40, pp. 2898 – 2910, 2009.

研究目的

上記全ての要件を満足する解析手法の開発
(とりあえず2次元で)

支配方程式

■ 静電場 (ポアソン方程式)

$$\nabla^2 \Phi = \frac{F}{\epsilon} \sum_{i \in \mathbb{I}} z_i C_i$$

Φ	電位 [V]
F	ファラデー定数 [F m ⁻¹]
ϵ	溶液の誘電率 [(Ω m) ⁻¹]
z_i	イオンの価数
C_i	モル濃度 [mol m ⁻³]
D_i	拡散定数 [m ² s ⁻¹]
u_i	イオン移動度 [m ² mol J ⁻¹ s ⁻¹]

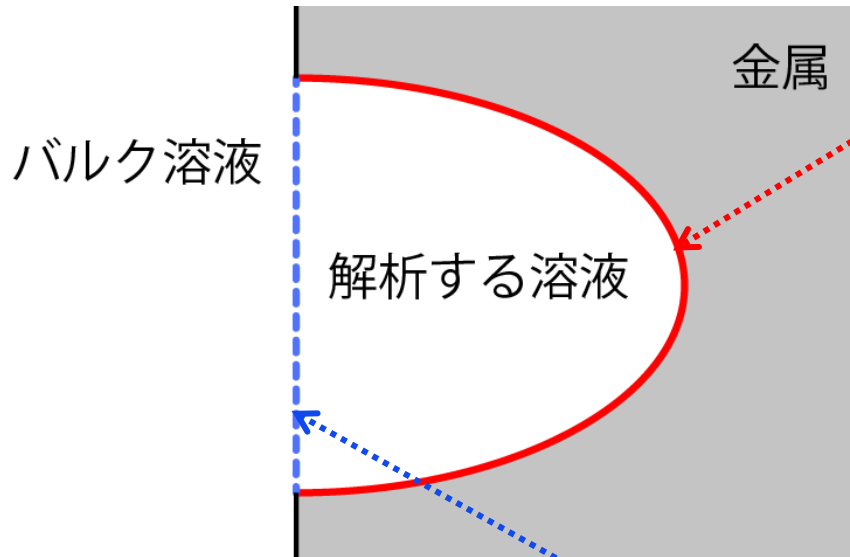
■ 物質移動 (イオン濃度変化)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\underbrace{-z_i u_i C_i F \nabla \Phi}_{\text{電気泳動}} - \underbrace{D_i \nabla C_i}_{\text{拡散}} \right) + \underbrace{E_i(C_i)}_{\text{化学反応}}$$

物質移動



境界条件



金属境界条件

$$J = P(\Phi; \text{pH})$$

P はpHに依存する分極曲線

$$N = \frac{\lambda_i}{F \sum_{k \in \text{II}} \lambda_k z_k} J$$

金属は組成比通りに溶出

J	法線方向電流密度 [A m^{-2}]
Φ	電位 [V]
N	法線方向イオンモル流束密度 [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
λ_i	合金組成比
F	ファラデー定数 [F m^{-1}]
C_i	モル濃度 [mol m^{-3}]
z_i	イオンの価数

沖合境界条件

$$\Phi = \text{const.}$$

$$C_i = \text{const.}$$

提案する数値解析手法

移動境界を扱う際，物質量保存を満たす
「リメッシング＋マッピング」を行うことは困難

⇒ ボクセル有限体積法を採用

有限体積フェーズ

- マルチフィジックス問題
 - 静電場
 - 物質移動(拡散＋電気泳動)
 - 化学反応

を解き，**腐食速度を計算**する。

- **物質量保存と電気的中性を正確に満足させる。**

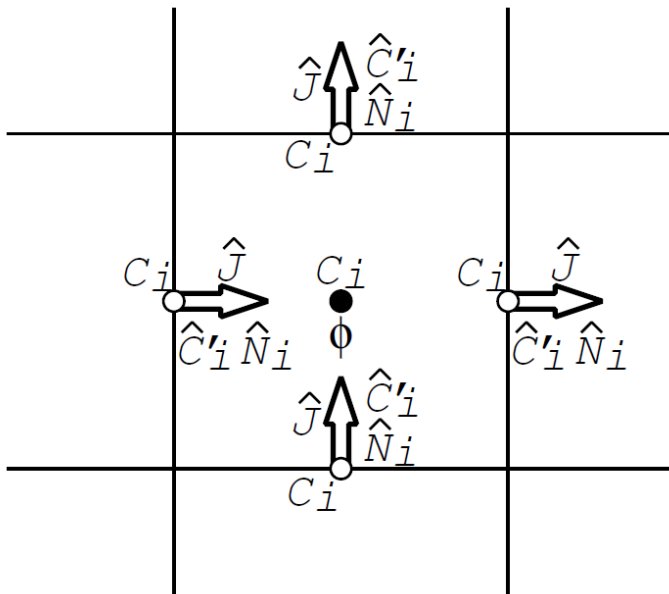
ボクセルフェーズ

- 有限体積フェーズで求めた腐食速度に基づき，**移動境界を更新**する。
- リメッシングは一切行わない。



有限体積フェーズ

メッシュ分割・変数

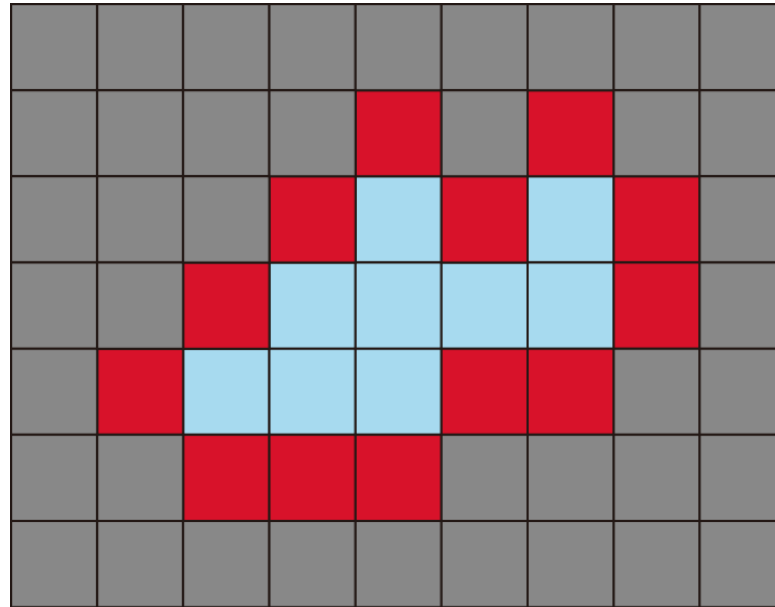


Φ	電位 [V]
J	電流密度 [A m^{-1}]
C_i	イオンモル濃度 [mol m^{-3}]
N_i	イオンモル流束 [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

- ボクセル法を併用する為、直交等間隔のメッシュを使用
- 有限体積法なので物質質量保存が厳密に成立

ボクセルフェーズ

セル分割とセル分類



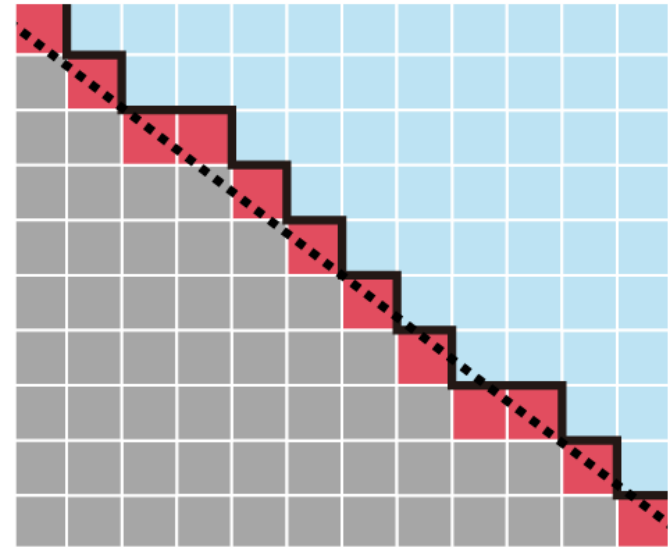
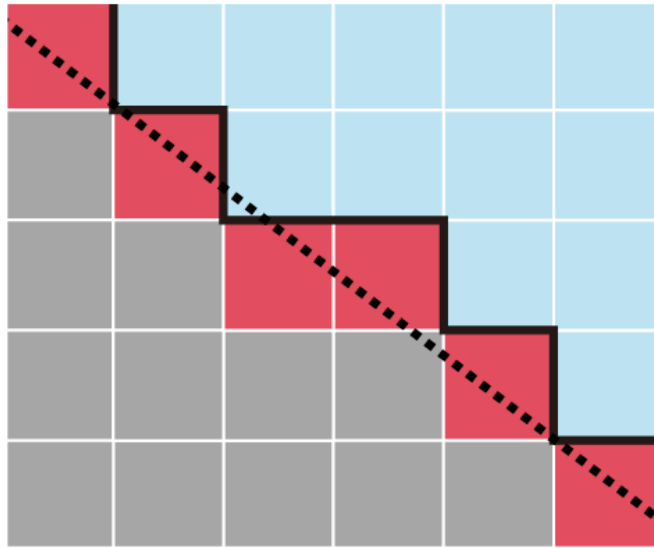
- 直交等間隔メッシュを利用
 - 金属充填率によるセル分類で形状を表現 (VOFと同類)
- 利点
- ・形状の複雑さによらず, プログラム作成が簡単
 - ・精度はメッシュ細分化により向上可能

ボクセルフェーズ

標準的ボクセル法の問題点

..... 実際の表面
—— ボクセル法の表面

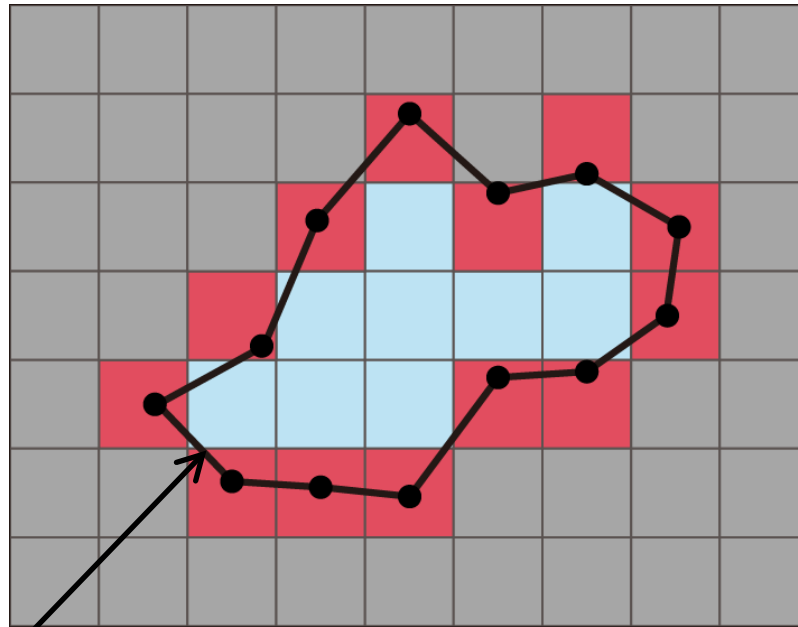
(図は二次元の場合
表面積 = 表面線分長)



- 「腐食速度 = 表面積 × 電流密度」なので表面積は重要
 - 階段状なので斜めの表面積が大きくなる
- ⇒セルを幾ら小さくしても表面積の精度が向上しない

ボクセルフェーズ

表面積問題 の解決法



- 内部セル
金属なし
- 境界セル
金属あり
- 外部セル
金属あり

「Smooth Surface」を導入

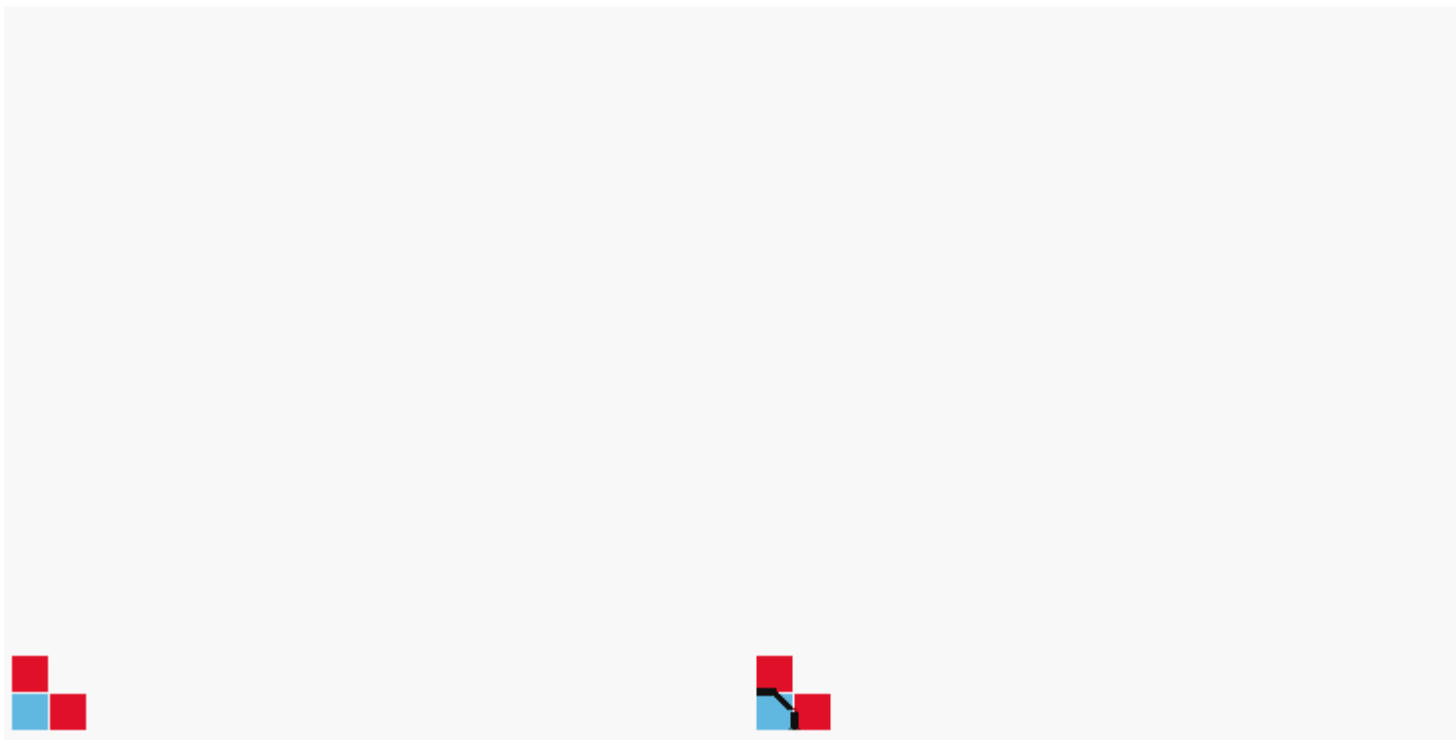
= 各境界セルの代表点の線分連結;

セルの金属充填率, 内部セルとの位置関係で決定

Smooth Surfaceの表面積を有限体積フェーズで利用

解析例: Smooth Surfaceの検証

一様腐食速度を与えた円の進展



ボクセル表面を利用

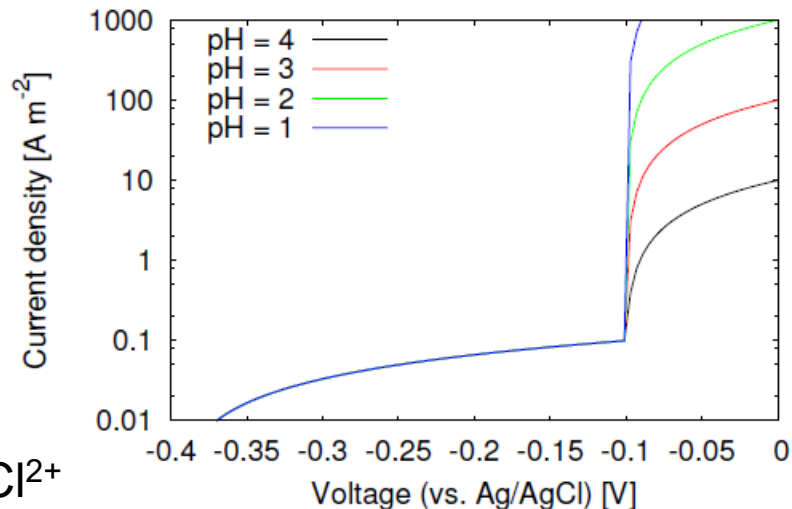
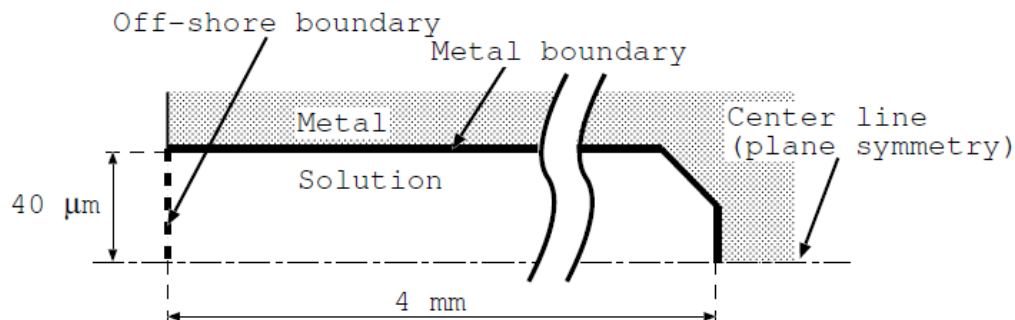
Smooth Surfaceを利用

■ボクセル表面の場合, 45度方向の進展が速い

■Smooth Surfaceの場合, 円のまま広がる

解析例：すきま腐食解析

初期形状



イオン種 Cr^{3+} , Fe^{2+} , H^+ , Cl^- , Na^+ , CrOH^{2+} , CrCl^{2+}

化学反応 $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + \text{H}^+$
 $\text{Cr}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CrCl}^{2+}$

金属境界条件 右上のpH依存分極曲線(過不動態領域を模擬)
組成比 SUS304を模擬, Fe 80%, Cr 20%

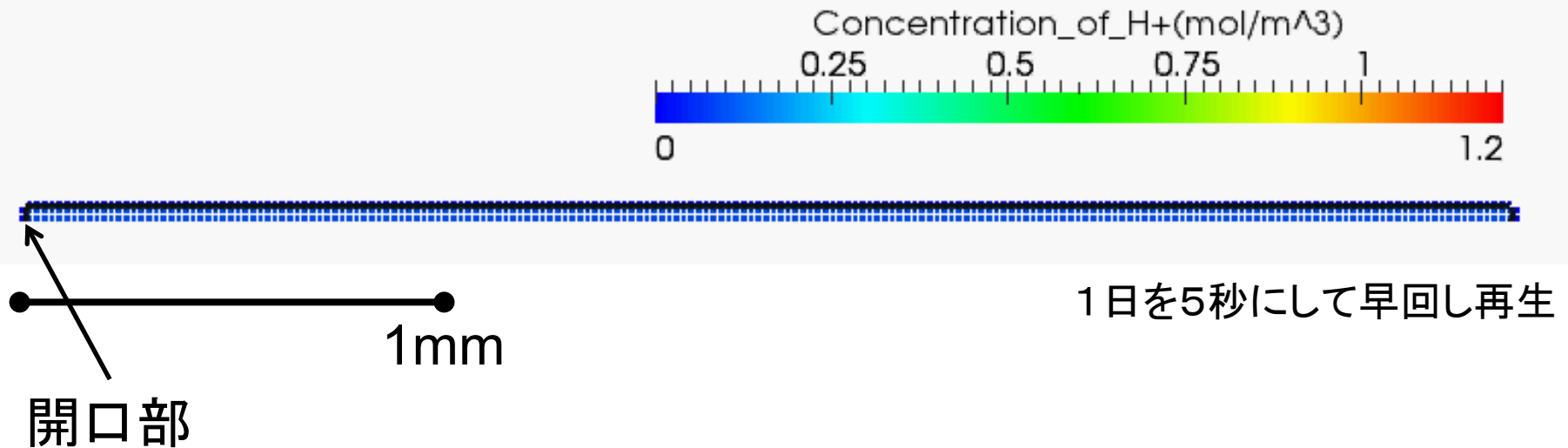
沖合境界条件 電位一定 -0.05 [V vs. Ag/AgCl]
濃度一定 pH7, 550 [mol m⁻³] NaCl水溶液

初期濃度 pH4, 550 [mol m⁻³] NaCl水溶液

時間増分 1×10^{-2} [s] 解析時間 1 [day]

解析例：すきま腐食解析

解析結果（移動境界と水素イオン濃度）

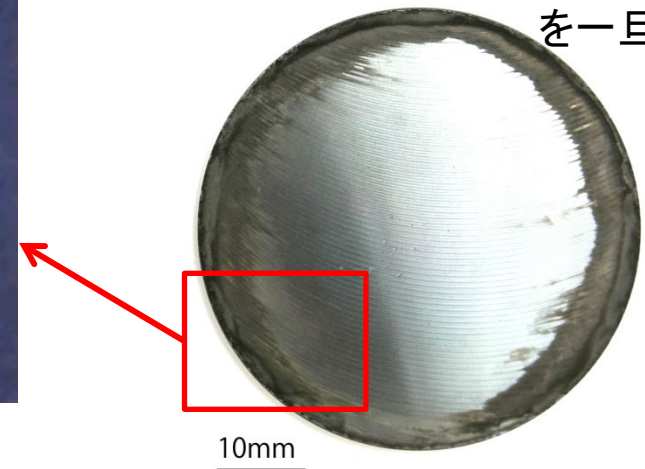
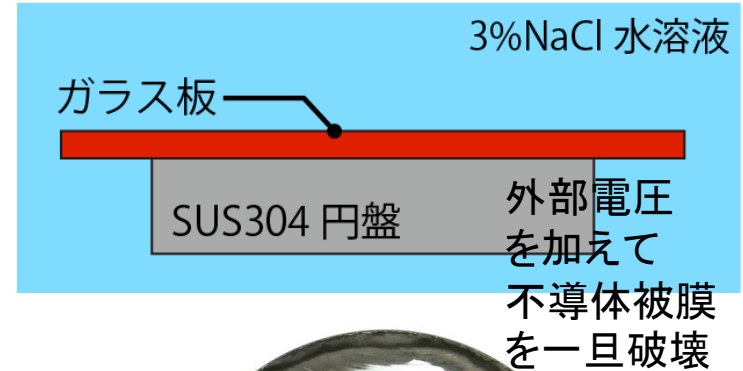
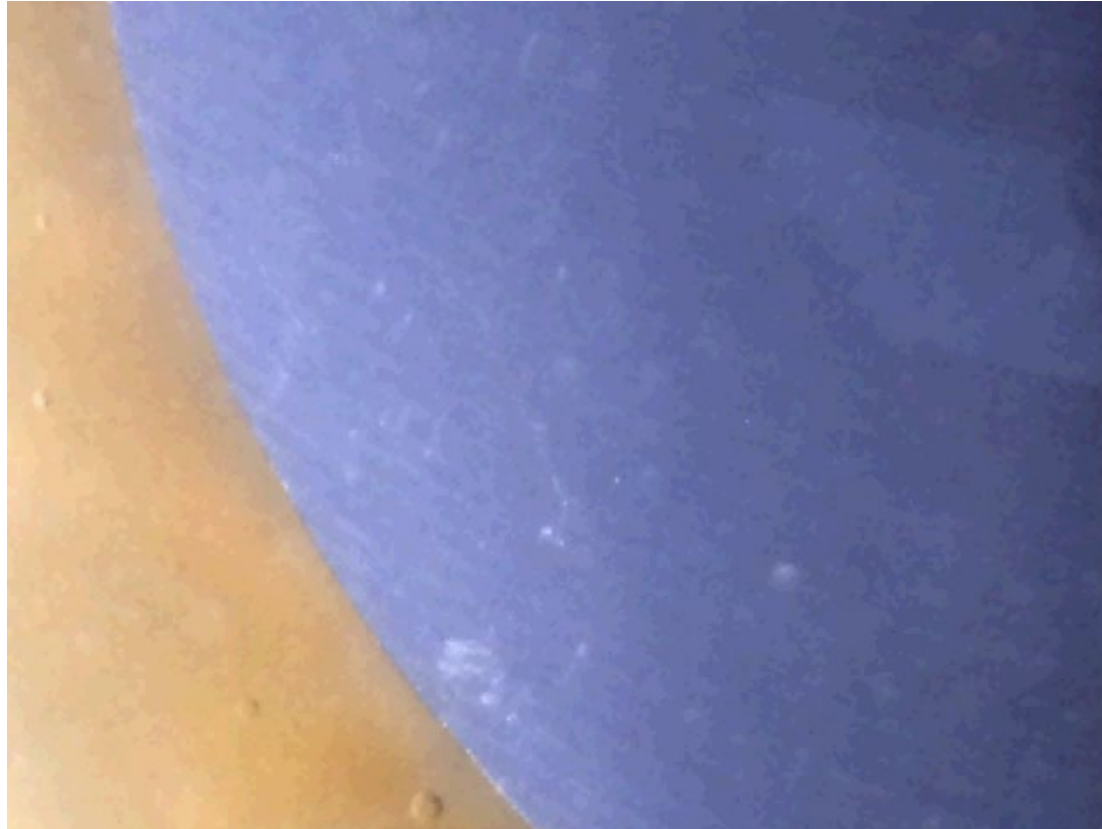


開口部から少し入った部分が最も腐食する結果

➔ { 内部ではIRドロップにより腐食しない
開口部ではH⁺濃度が低く腐食しない

解析例: すきま腐食解析

実験結果



1日を5秒にして早回し再生

円周部分(すき間開口部)が腐食することを確認した

まとめ／今後の課題

【まとめ】

- 局部腐食の電気化学的メカニズムと腐食進展による形状変化を考慮した数値解析手法を提案した。
 - 移動境界を簡便に扱うためにボクセル有限体積を採用
 - 物質質量保存を満足させるために有限体積法を採用
 - 電気的中性を満足させるためのProjection法による補正法
 - ボクセル表面積を補正するためのSmooth Surfaceを提案
- すきま腐食の実験的傾向を解析により再現した。

【今後の課題】

- **Smooth Surface以外の選択肢(3D化は相当面倒)**
- 現実に即した複雑な分極曲線を用いた解析

付録



電気的中性の維持(実現象)

イオンの拡散などで
電気的中性が満たされなくなると,

$$\sum_{i \in \text{I}} z_i C_i = 0$$

大きな電位差が発生

$$\nabla^2 \Phi = \frac{F}{\epsilon} \sum_{i \in \text{I}} z_i C_i$$

Φ	電位 [V]
F	ファラデー定数 [C mol ⁻¹]
ϵ	溶液の誘電率 [F m ⁻¹]
z_i	イオンの価数
C_i	モル濃度 [mol m ⁻³]
D_i	拡散定数 [m ² s ⁻¹]
u_i	イオン移動度 [m ² mol J ⁻¹ s ⁻¹]

$$\left(\frac{F}{\epsilon} = 1.4 \times 10^{14} [\text{V m mol}^{-1}] \right)$$

電気的中性に戻す高速な電気泳動

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\underbrace{-z_i u_i C_i F \nabla \Phi}_{\text{電気泳動}} - \underbrace{D_i \nabla C_i}_{\text{拡散}} \right) + \underbrace{E_i}_{\text{化学反応}}$$

解析のタイムステップが電気的中性の維持のため小さくなる(ナノ秒)



Projection法

(非圧縮性流体解析のMAC法のアナロジー)

局部腐食の時間スケールで
電気的中性は常に成立
電位のラプラス方程式

$$\nabla^2 \Phi = 0$$

電流密度 $\mathbf{J} = \nabla \Phi$

Φ	電位 [V]
F	ファラデー定数 [C mol ⁻¹]
z_i	イオンの価数
C_i	モル濃度 [mol m ⁻³]
D_i	拡散定数 [m ² s ⁻¹]
u_i	イオン移動度 [m ² mol J ⁻¹ s ⁻¹]

電気泳動項の $\nabla \Phi$ を 補正係数 p とする

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (-z_i u_i C_i F p - D_i \nabla C_i) + E_i$$

p を次式で定める

$$p = \frac{\mathbf{J} - F \sum_{i \in \text{II}} z_i D_i \nabla C_i}{F^2 \sum_{i \in \text{II}} z_i^2 u_i C_i}$$

次ステップ濃度 C_i は電気的中性を満たす



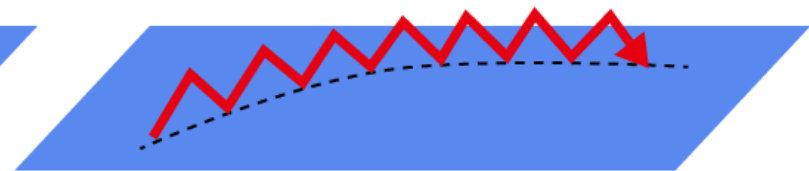
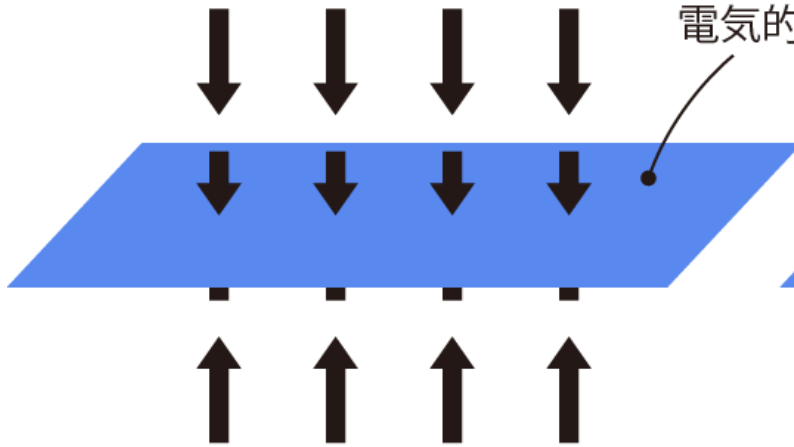
Projection法のイメージ

全化学種が含まれる濃度場の空間

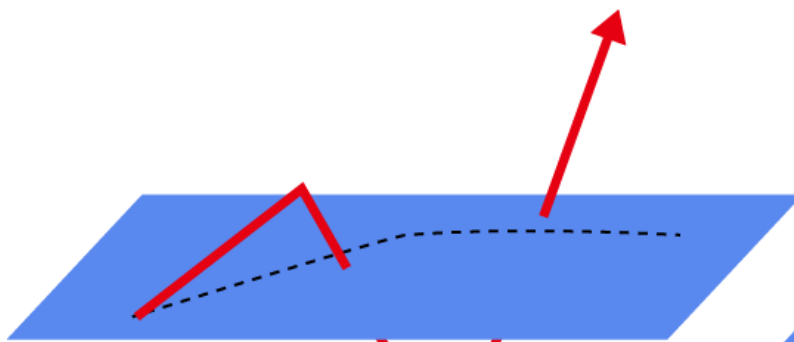
Projection法は次ステップの濃度場を電気的中性濃度場の集合へ射影する

電気的中性を維持する電気泳動の力

電気的中性な濃度場の超平面

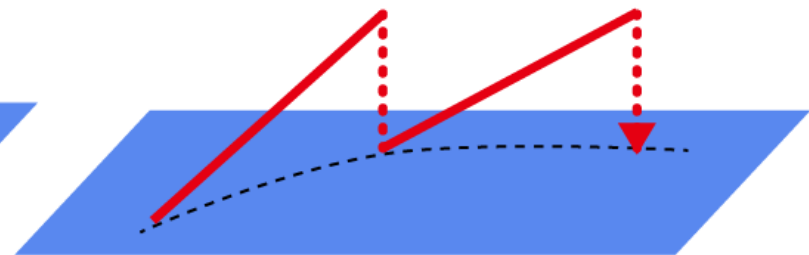


実際の現象
タイムステップ小なら解析可能



従来手法

タイムステップ大では発散を誘発する



Projection 法

タイムステップ大でも発散しない



MAC法との対応表

MAC法	本手法
連続の式	電気的中性の式
補正圧力 p	補正電位勾配 $\nabla \Phi$

提案する数値解析手法

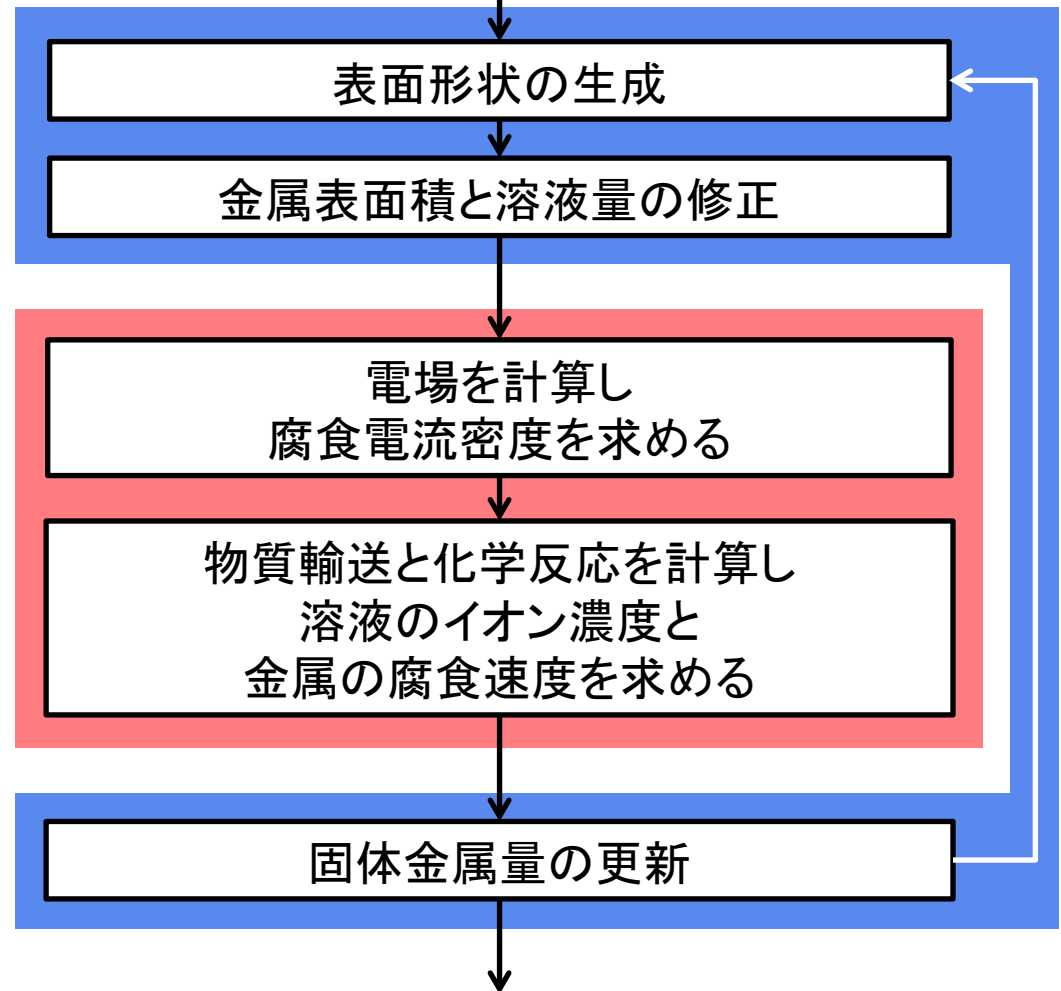
物質質量保存を満たす「リメッシング+マッピング」を行うことは困難
⇒ボクセル法を採用

有限体積フェーズ

マルチフィジックス問題
腐食速度の計算
(保存則を正確に)

ボクセルフェーズ

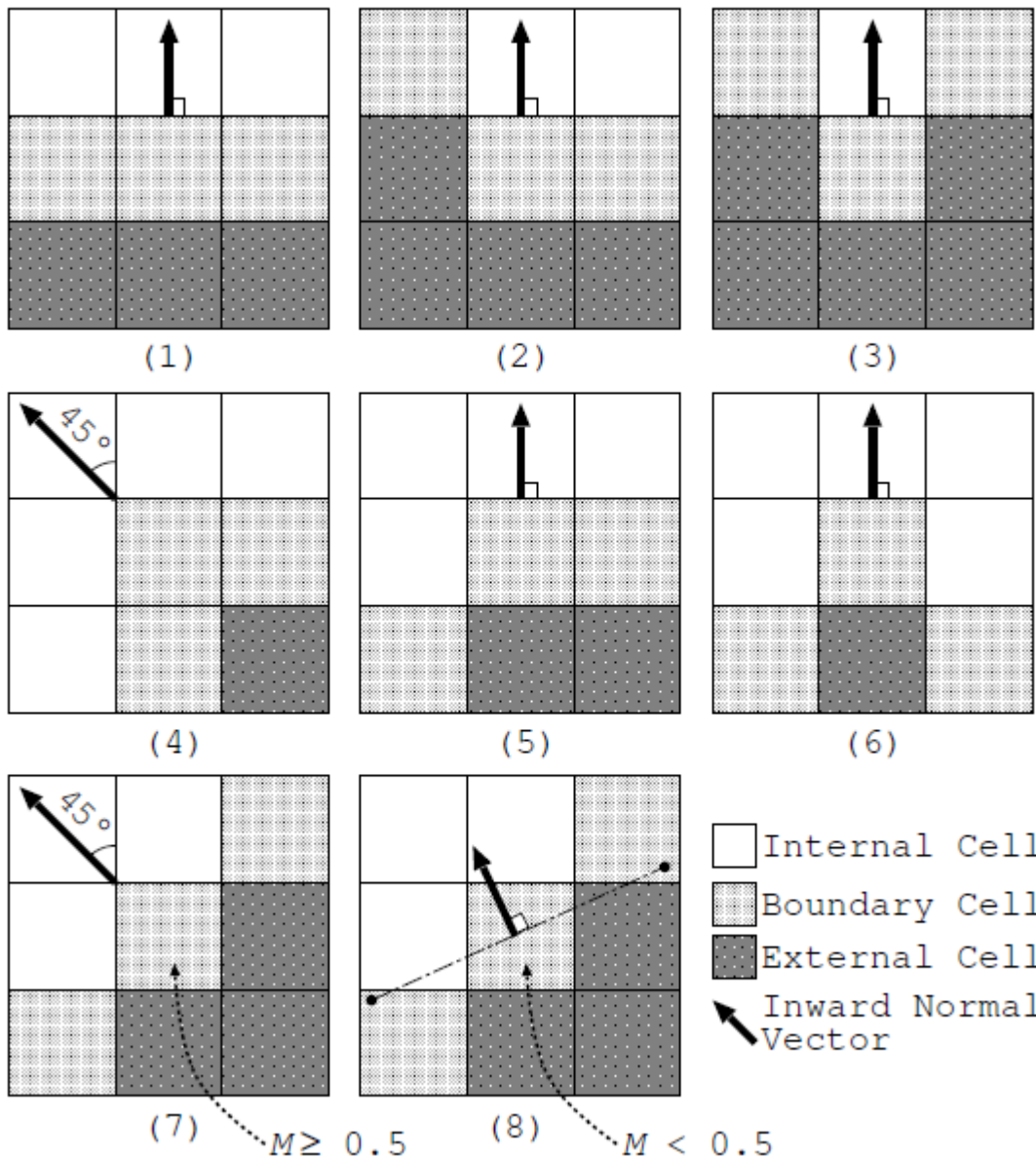
腐食速度に基づく
移動境界の更新



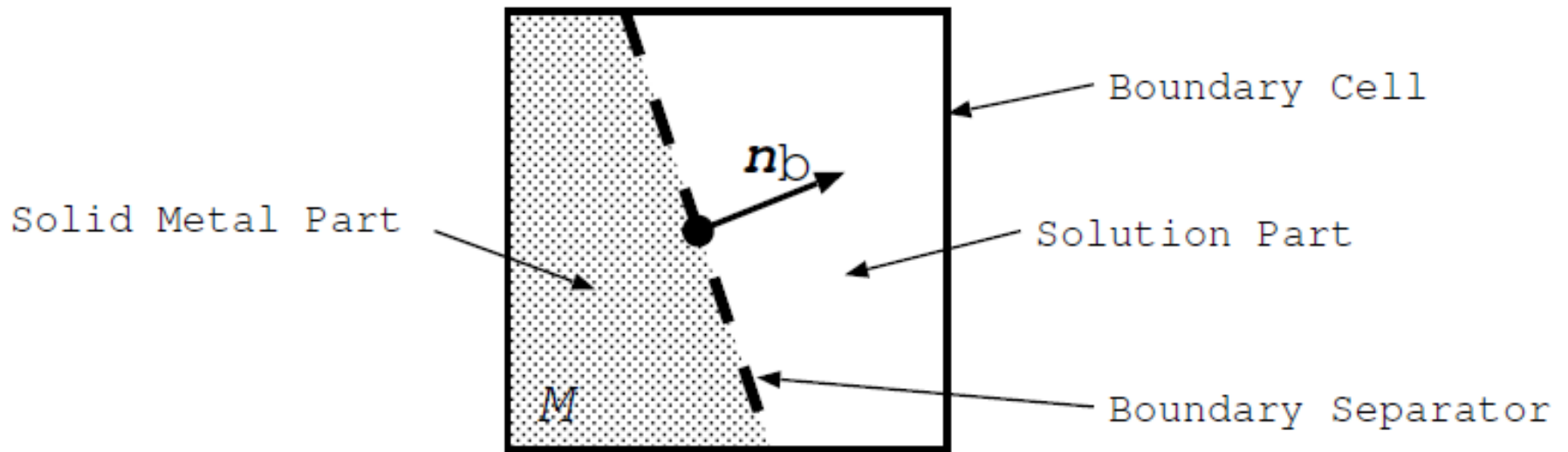
3次元化

- 局部腐食解析では軸対称解析で十分
- Projection法はそのまま適用可能
- Smooth surfaceのアイデアだけは適用可能
 - 3次元でのセル代表点の定義
 - 代表のつながりかた→三角形メッシュで可能？

Smooth surface 方向の場合分け



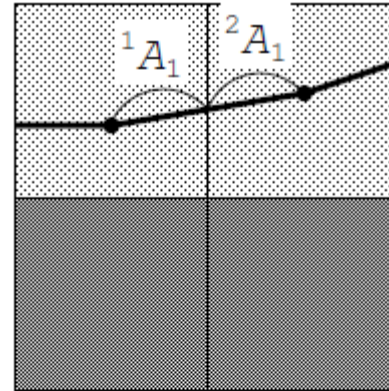
Smooth surface代表点



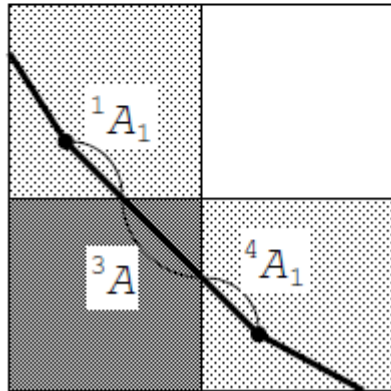
表面積の分配



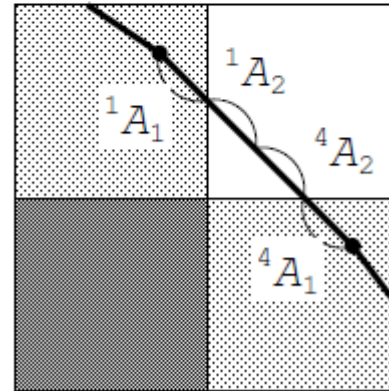
cell number



(a)

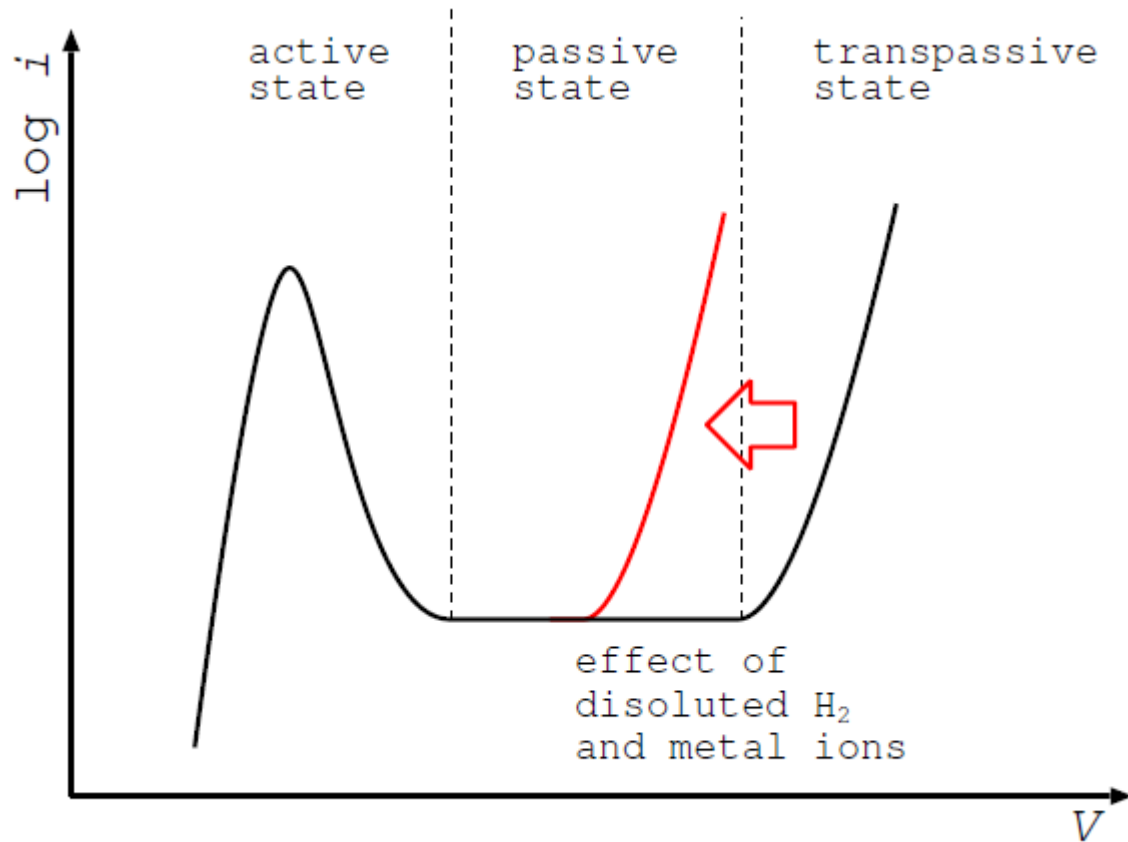


(b)

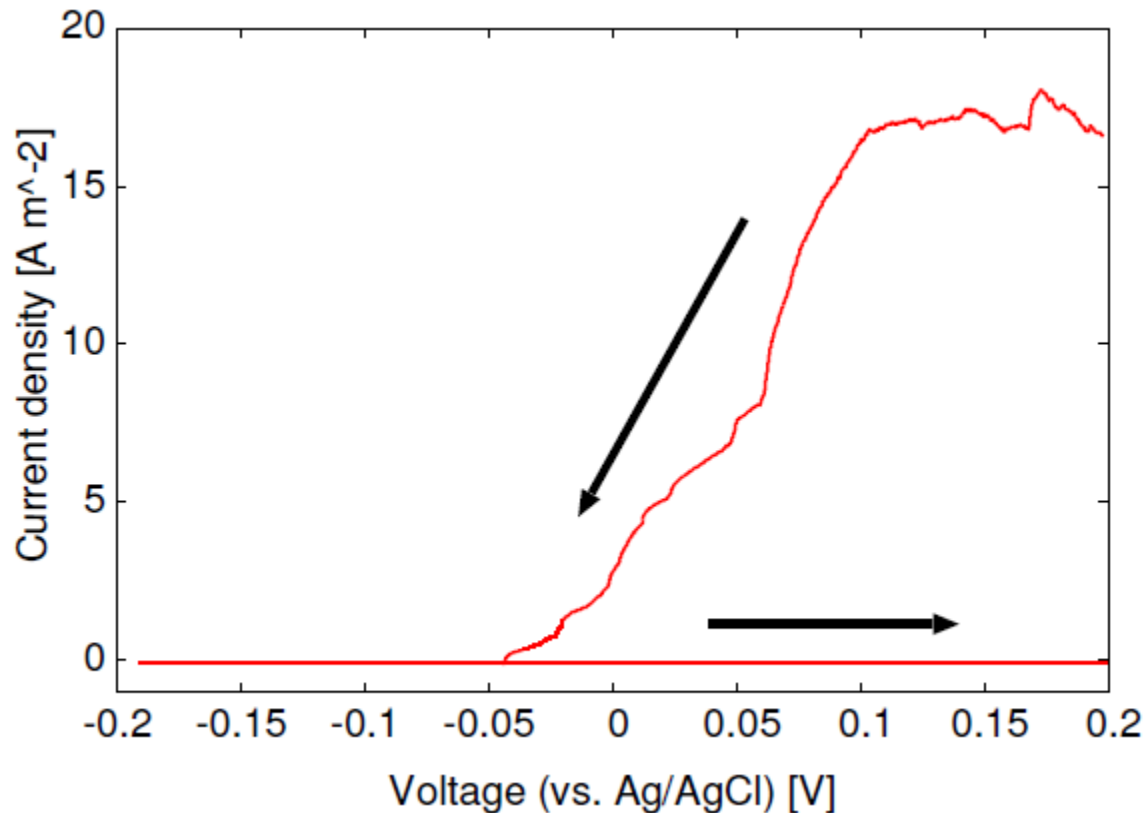


(c)

過不動態域の移動



分極曲線ヒステリシス



0.5V(vs. Ag/AgCl) の過不動態域で数分維持する

0.2V(vs. Ag/AgCl) まで落とし電流量が一定になるまで維持する

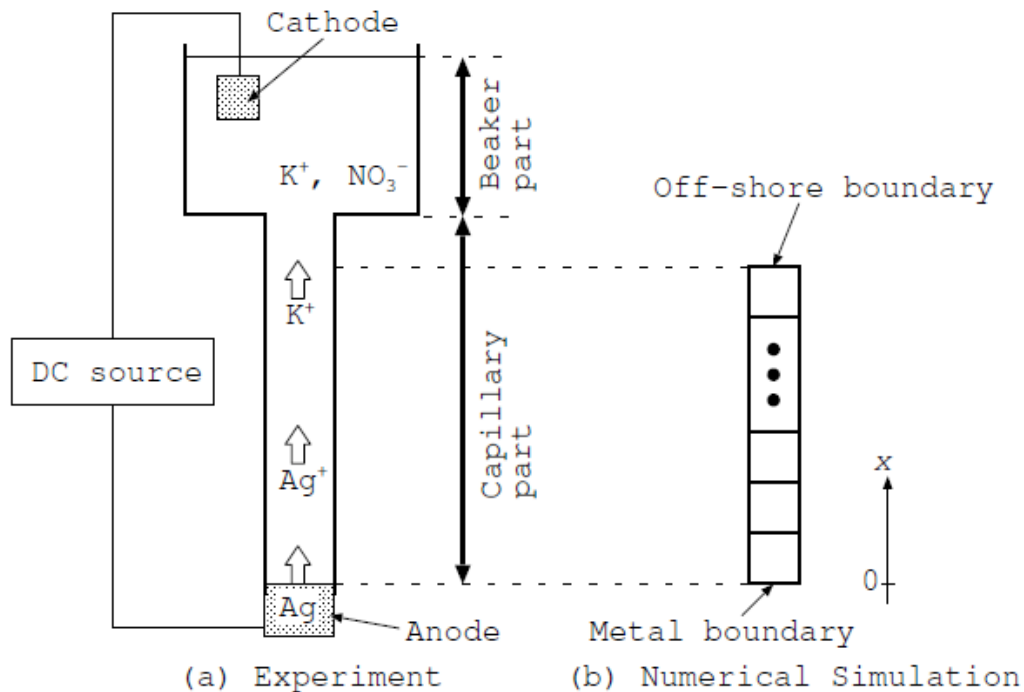
5mV/min で 0.2 から -0.2V(vs. Ag/AgCl) まで順・逆方向に電位を操作する。



Projection法の検証

1次元キャピラリー電気泳動の解析

溶け出した Ag^+ が K^+ を押しつけて、キャピラリーの中で界面が移動する



イオン種 Ag^+ K^+ NO_3^-

金属境界条件

電流密度一定 $318 [\text{A m}^{-2}]$

組成比 $\text{Ag } 100\%$

沖合境界条件

電位一定

濃度一定

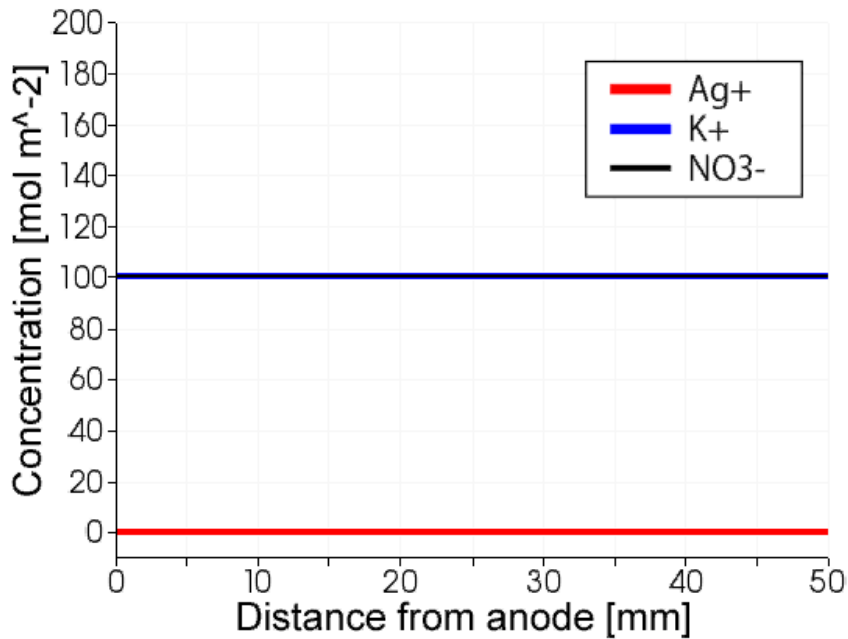
$C_{\text{K}^+} = C_{\text{NO}_3^-} = 100,$

$C_{\text{Ag}^+} = 0 [\text{mol m}^{-3}]$

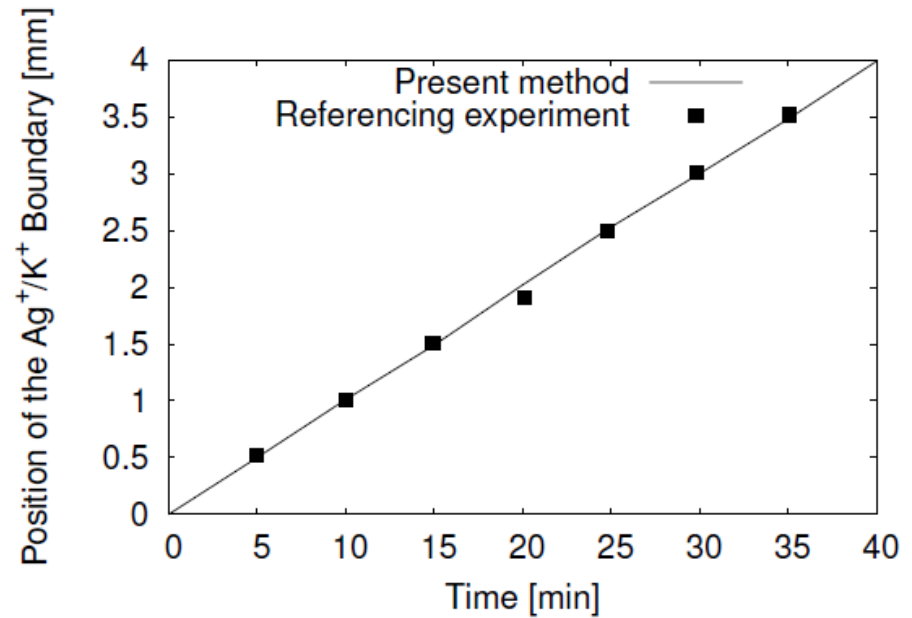
初期濃度

沖合境界と同一

キャピラリー電気泳動の解析結果



イオンの濃度分布 解析結果



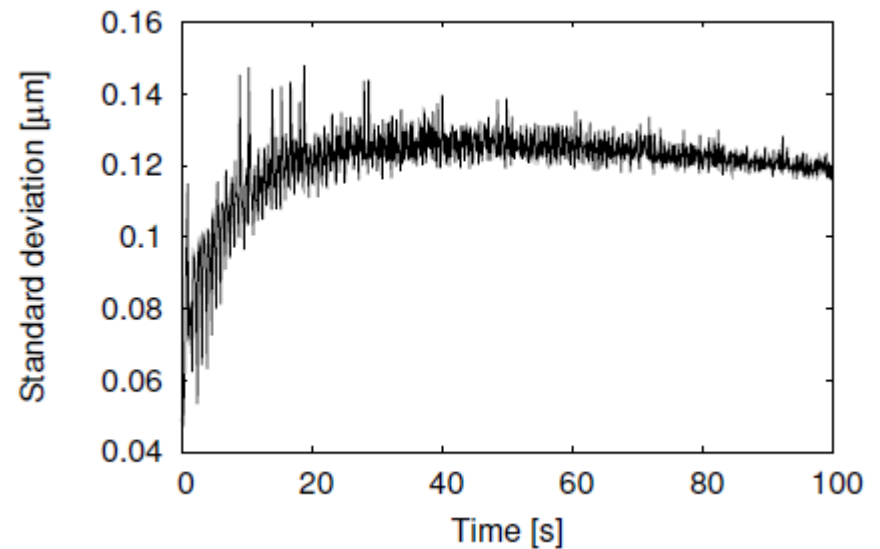
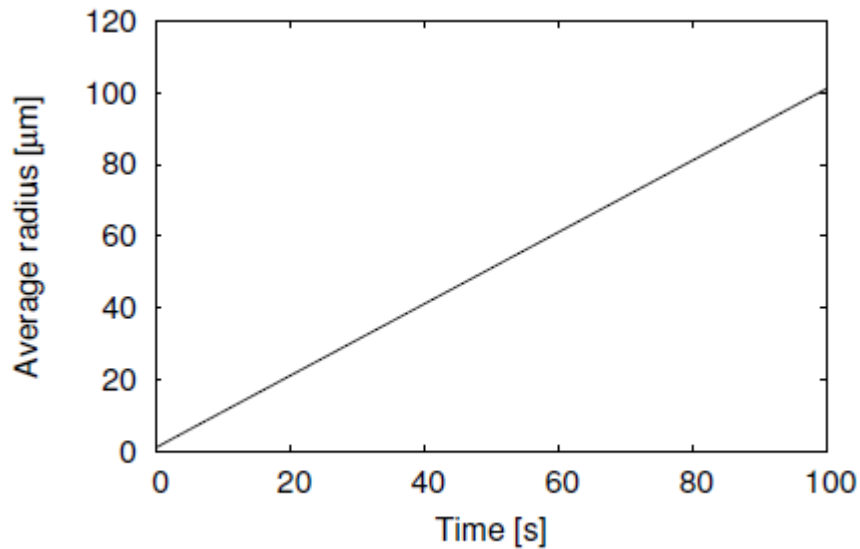
実験結果^[4]とのAg⁺とK⁺の境界位置比較

- 電気的中性を満たした解析結果が確認できた
- 従来数値解析手法^[2,4], 実験結果^[4]とよく一致した

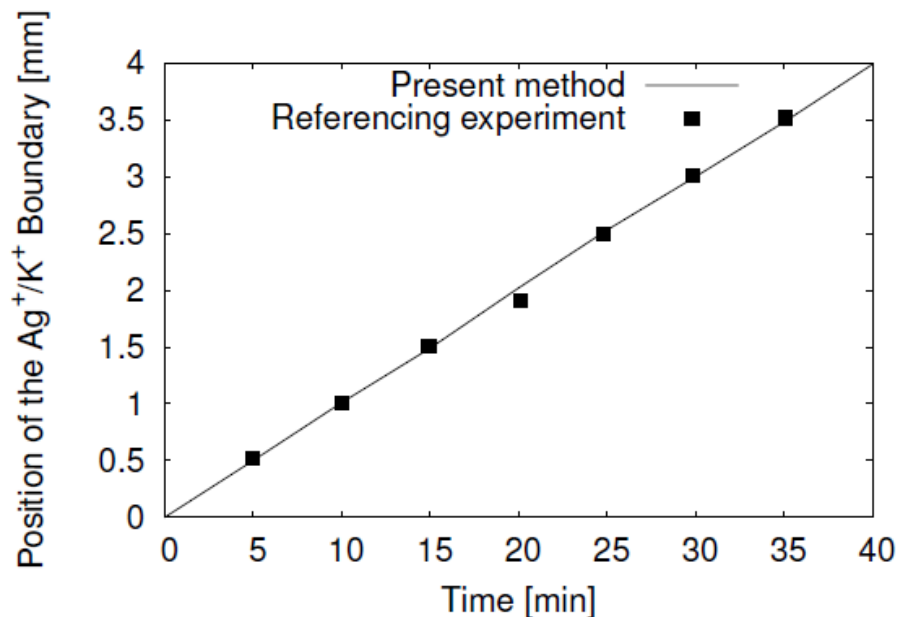
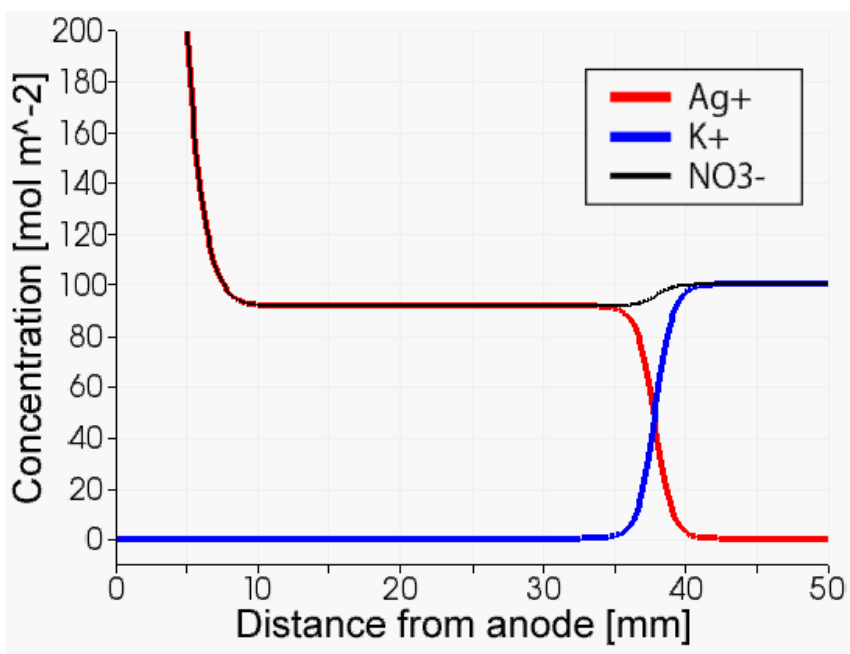
[2] K. L. Heppner et al., Corrosion Eng Sci Tec, Vol. 41, No. 2, pp. 110–121, 2006.

[4] J.W. Fu et al., Corrosion, Vol. 40, No. 10, pp. 540–544, 1984.

円一様進展の平均半径と標準偏差



キャピラリー電気泳動の解析結果



イオンの濃度分布 解析結果

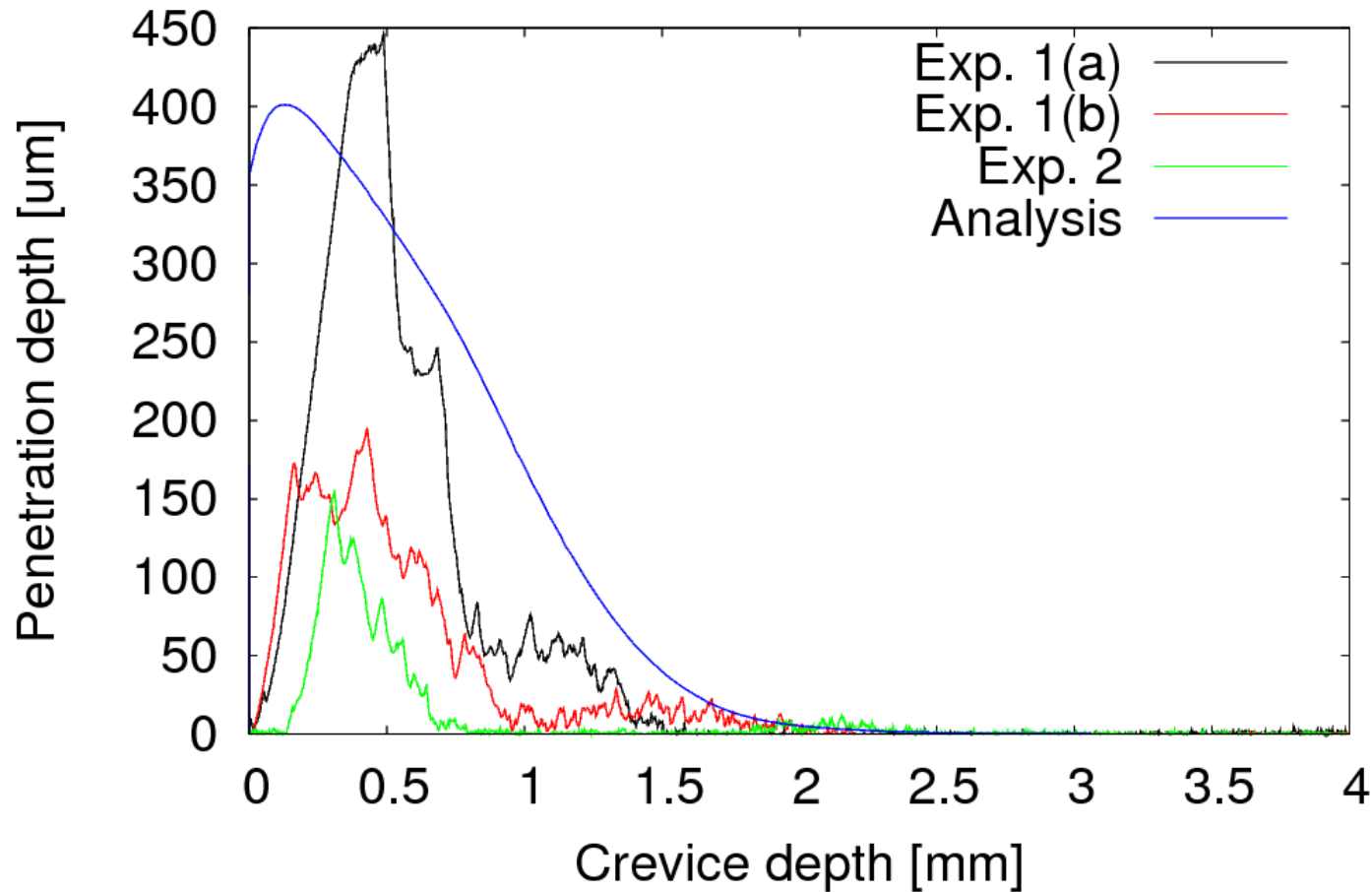
実験結果^[4]とのAg⁺とK⁺の境界位置比較

- 電気的中性を満たした解析結果が確認できた
- 従来数値解析手法^[2,4], 実験結果^[4]とよく一致した

[2] K. L. Heppner et al., Corrosion Eng Sci Tec, Vol. 41, No. 2, pp. 110–121, 2006.

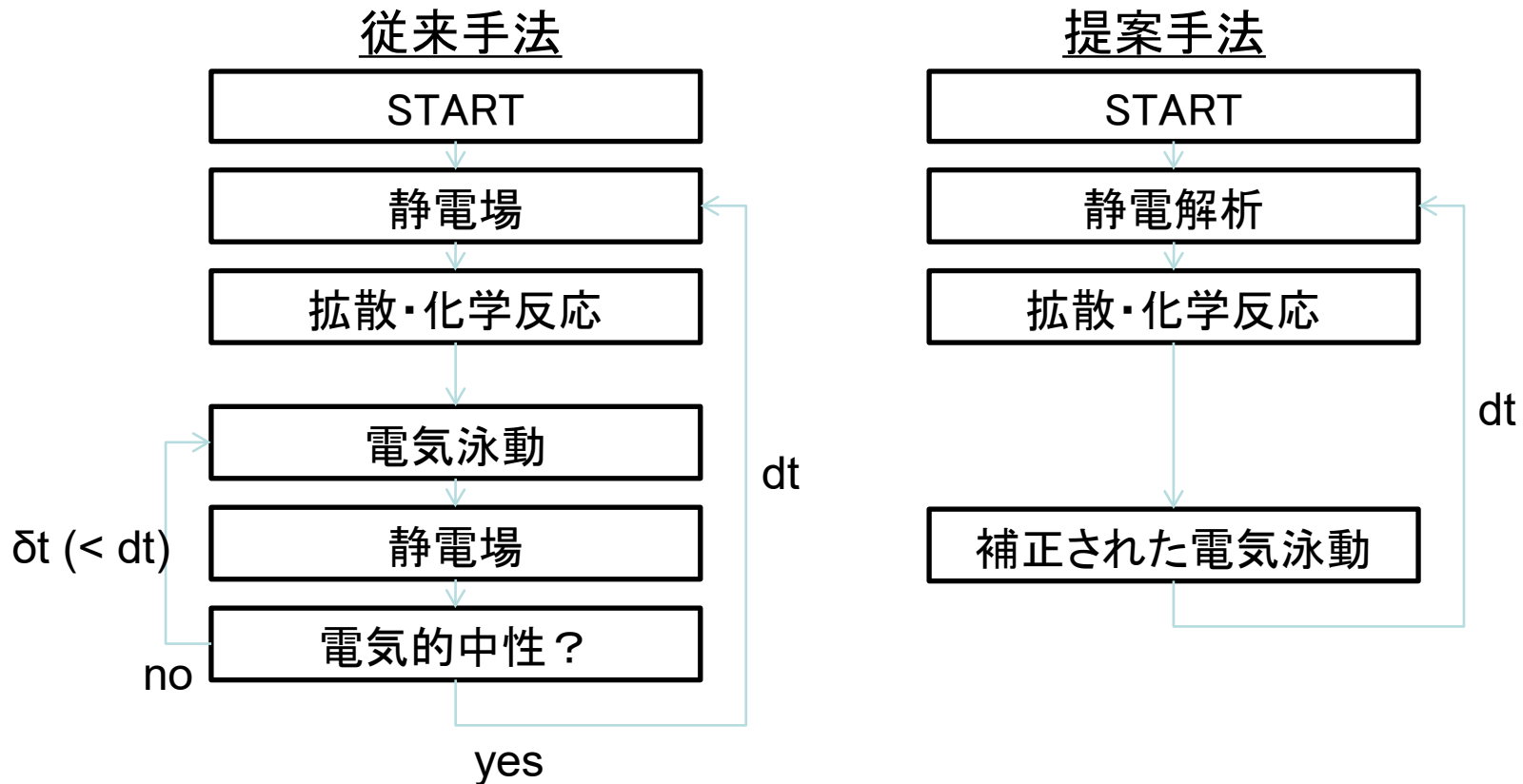
[4] J.W. Fu et al., Corrosion, Vol. 40, No. 10, pp. 540–544, 1984.

実験との比較



実験と解析の腐食位置，腐食深さは
分極曲線次第では一致させることができる

腐食速度計算のフローチャート



タイムステップが大きく取れるため、計算が高速

強連成（静電場＋拡散泳動＋化学反応）

$$\left[\begin{array}{l} \text{ポアソン方程式} \\ \text{イオン1の拡散・泳動・化学反応} \\ \text{イオン2の拡散・泳動・化学反応} \\ \vdots \\ \text{イオン}i\text{の拡散・泳動・化学反応} \end{array} \right] \left\{ \begin{array}{l} \{ \Phi \} \\ \{ C_1 \} \\ \{ C_2 \} \\ \vdots \\ \{ C_i \} \end{array} \right\} = \left\{ f \right\}$$

- 行列サイズが大
- 収束性が悪い

強連成（静電場＋拡散泳動） 化学反応分離

$$\left[\begin{array}{l} \text{ポアソン方程式} \\ \text{イオン1の拡散・泳動} \\ \text{イオン2の拡散・泳動} \\ \vdots \\ \text{イオン}i\text{の拡散・泳動} \end{array} \right] \left\{ \begin{array}{l} \{ \Phi \} \\ \{ C_1 \} \\ \{ C_2 \} \\ \vdots \\ \{ C_i \} \end{array} \right\} = \left\{ f \right\}$$

（化学反応は分離して計算）

- 行列サイズが大
- 収束性が悪い

強連成（静電場＋拡散泳動） 化学反応分離

$$\begin{bmatrix} \text{ラプラス方程式} \\ \text{イオン1の拡散・泳動} \\ \text{イオン2の拡散・泳動} \\ \vdots \\ \text{電気的中性の条件} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \{\Phi\} \\ \{C_1\} \\ \{C_2\} \\ \vdots \\ \{C_i\} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} f \end{Bmatrix}$$

未定係数として扱う

（化学反応は分離して計算）

■ 行列サイズが大