

# 錆の堆積による 局部腐食進展の数値解析

落合 穰司, 大西 有希, 天谷 賢治, 滝安 純平  
東京工業大学

# 局部腐食とは

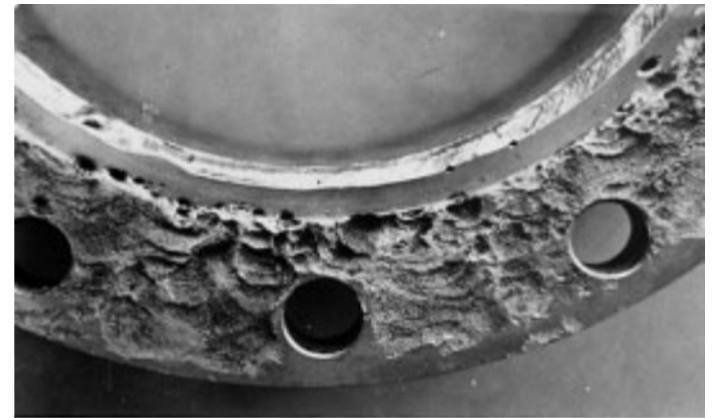
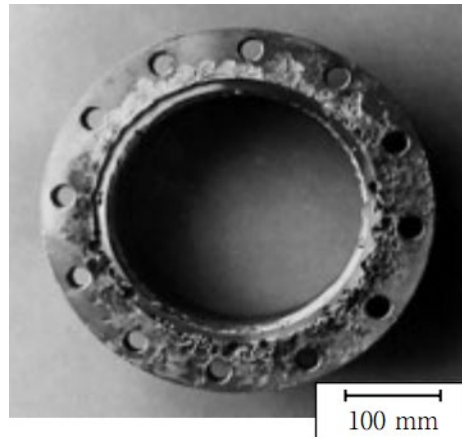
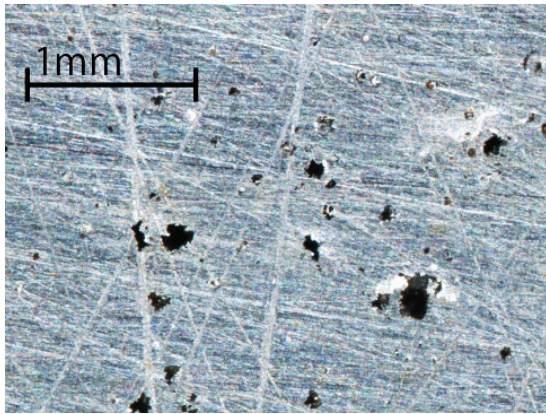


図. 孔食したステンレス鋼

図. フランジ部に発生したすきま腐食<sup>[1]</sup>

[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 $\text{Cl}^-$ 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

# 鉄鑄の堆積による局部腐食

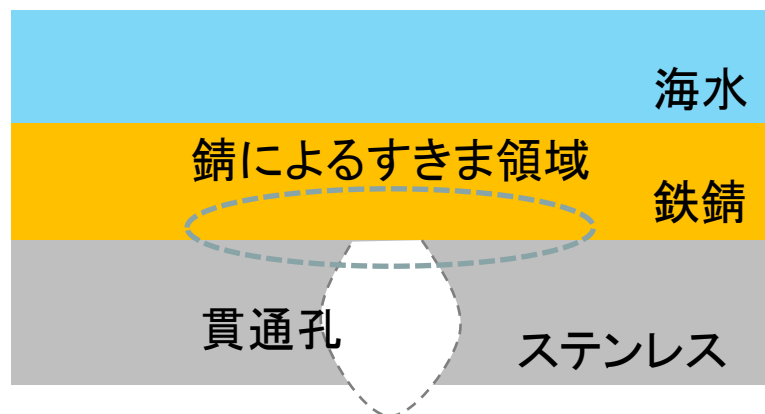


図. 鉄鑄堆積下での孔食の模式図

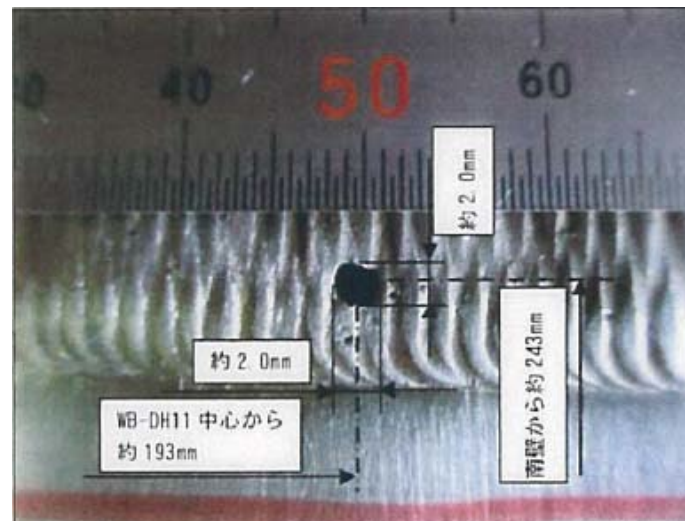


図. 鉄鑄堆積下での孔食<sup>[2]</sup>

鉄鑄堆積下における拡散阻害によってすきま腐食環境が生じる  
重大な欠損をもたらす

腐食進展を予測するには**数値計算**を用いることが有用  
従来の研究では**鉄鑄の堆積による拡散阻害**を考慮していない  
腐食進展を正確に見積もるためにも**鉄鑄の影響**を考慮すべき

[2]中部電力株式会社浜岡原子力発電所5号機における復水貯蔵槽内張材の貫通孔の確認に関する原因と対策の報告を受けました,経済産業省(2012)

# 研究目的

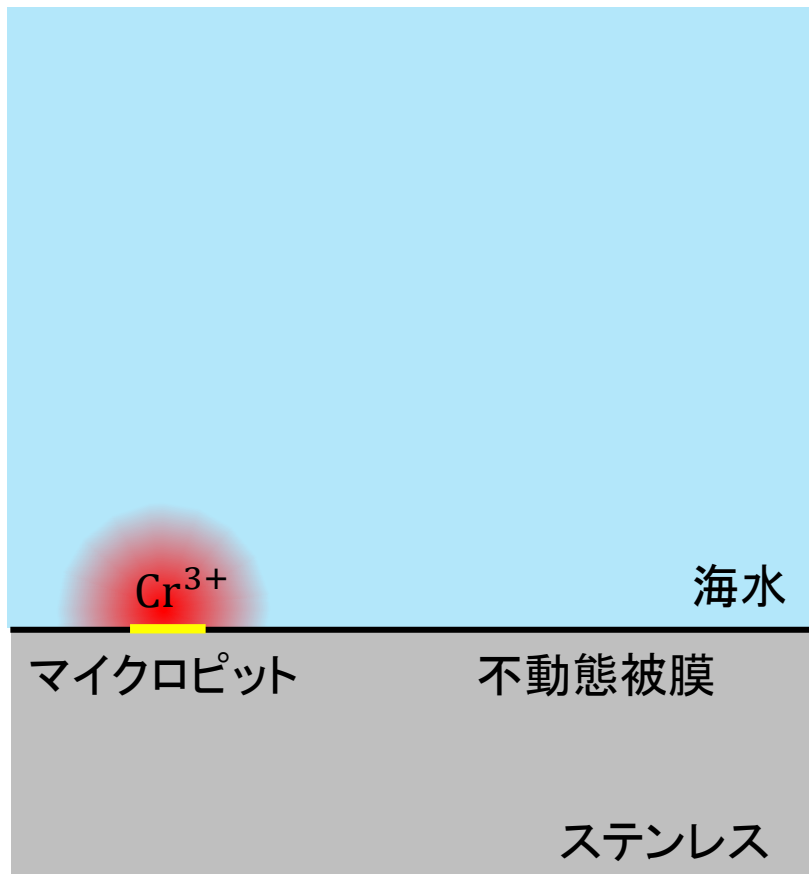
## 鉄錆の堆積の影響を考慮した 局部腐食進展解析

- 電場, イオン泳動, 物質拡散, 化学反応などのマルチフィジックス問題や移動境界を考慮した解析手法の確立
- 鉄錆の堆積によるイオンや分子の拡散阻害のモデル化
- 鉄錆の堆積下における局部腐食の再現

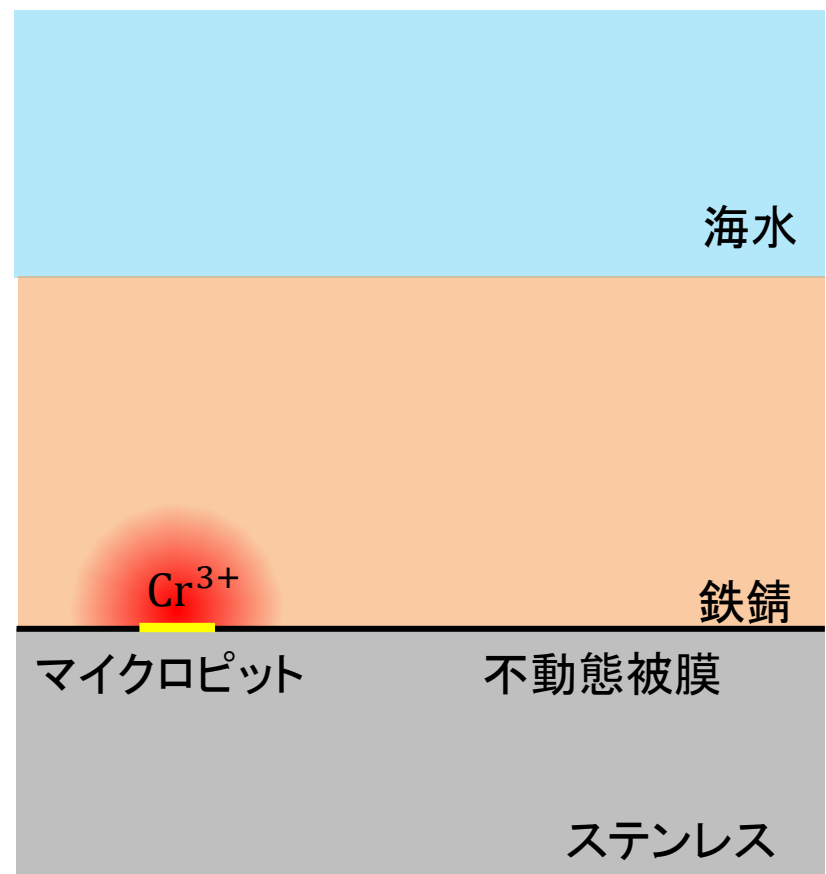
# 鉄錆堆積下における局部腐食進展メカニズム

1. ステンレスの表面では確率的に小さい領域(マイクロピット)で不動態被膜の破壊が起きる

鉄錆なし



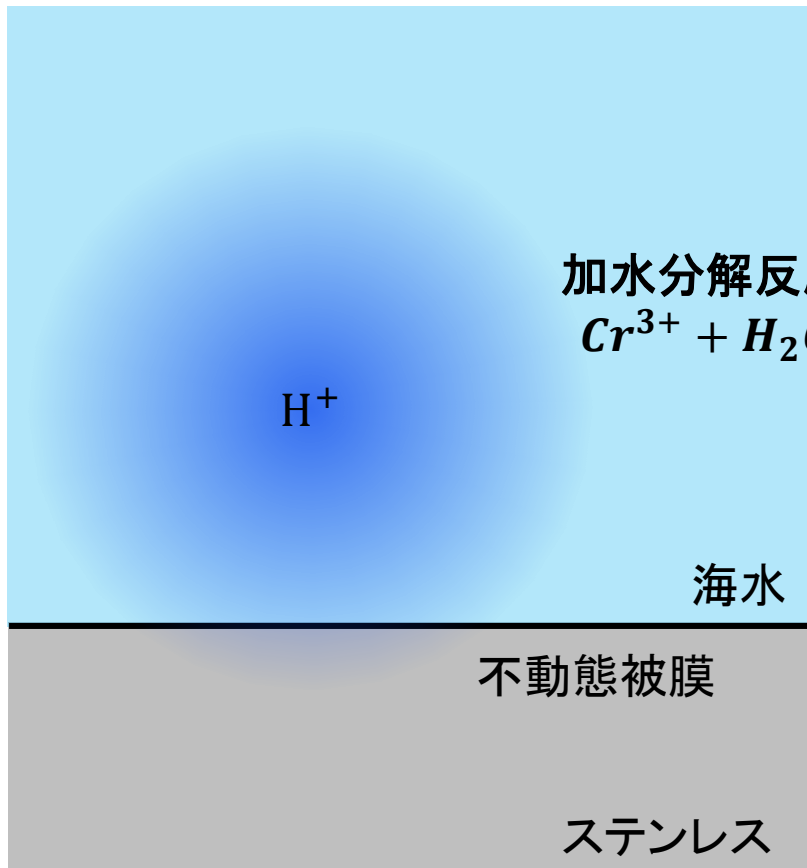
鉄錆あり



# 鉄錆堆積下における局部腐食進展メカニズム

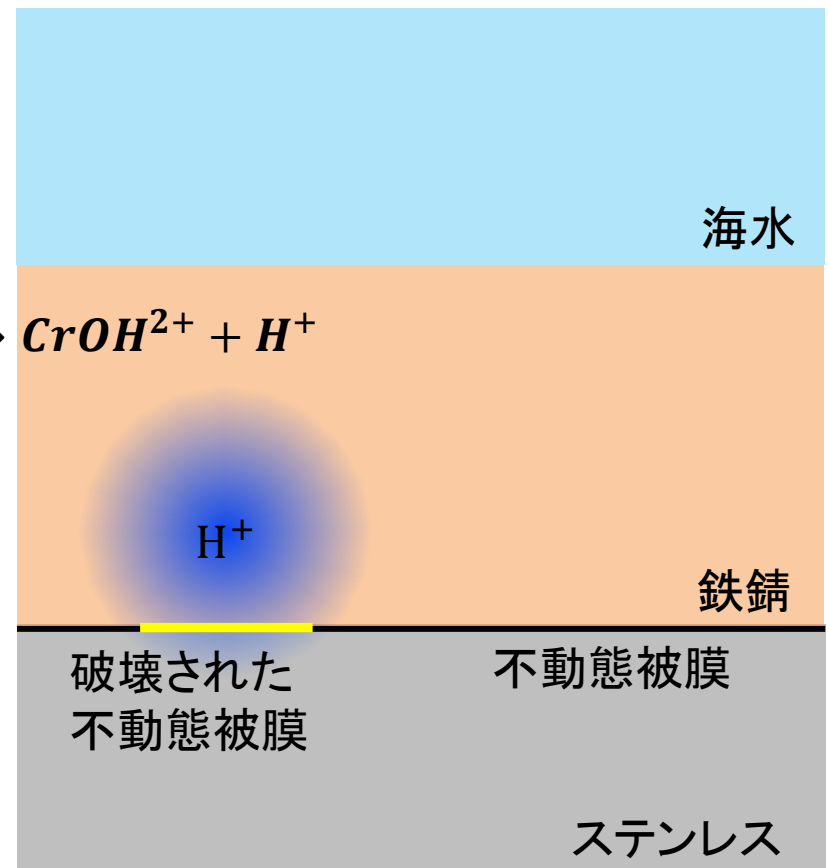
## 2. 水素イオンの拡散

鉄錆なし



## 2'. 鉄錆による拡散阻害による水素イオン濃縮

鉄錆あり

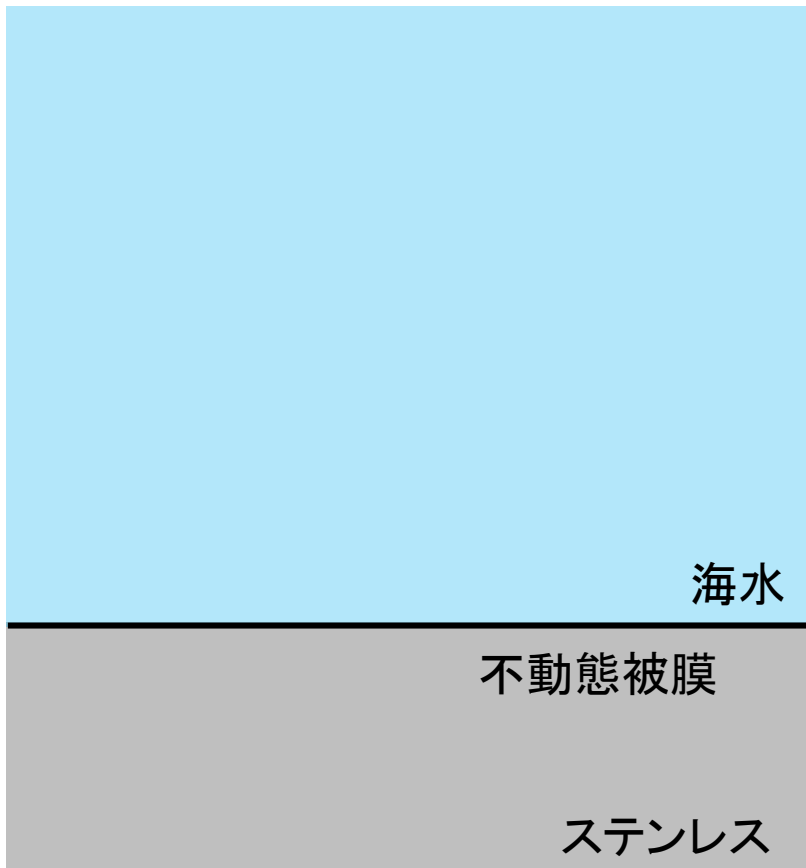


# 鉄錆堆積下における局部腐食進展メカニズム

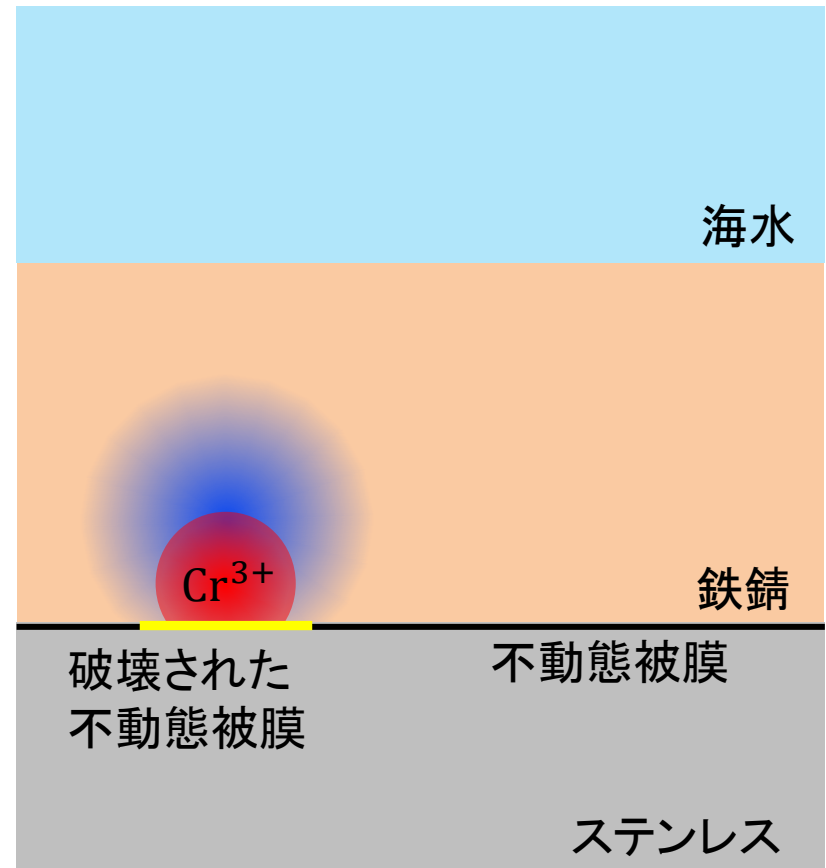
## 3. 不動態被膜の修復

## 3'. なだれ的に不動態被膜が破壊される

鉄錆なし



鉄錆あり

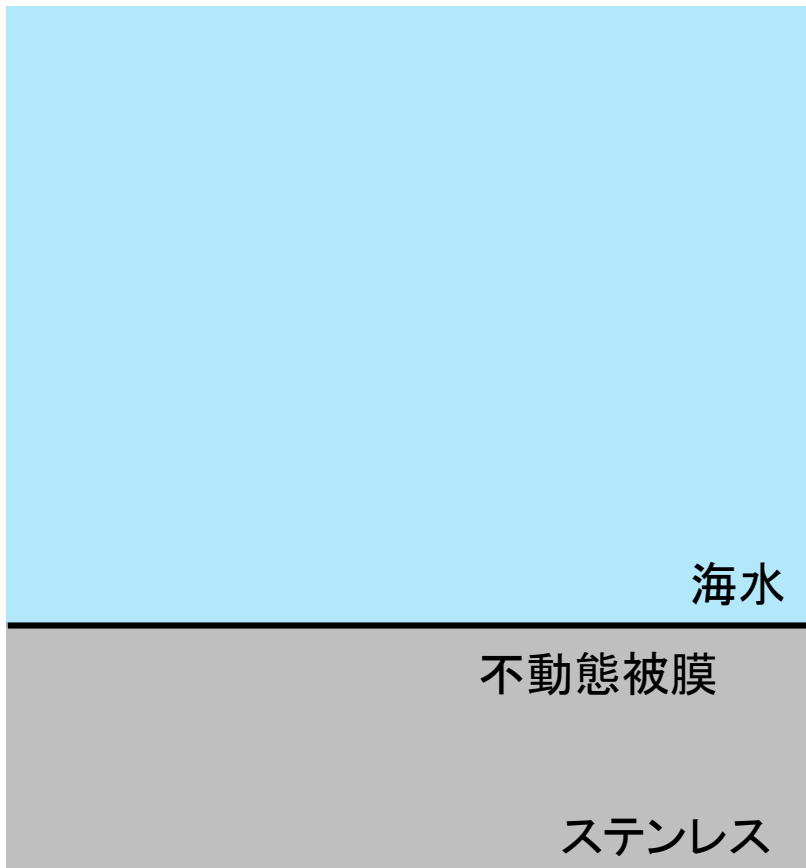


# 鉄錆堆積下における局部腐食進展メカニズム

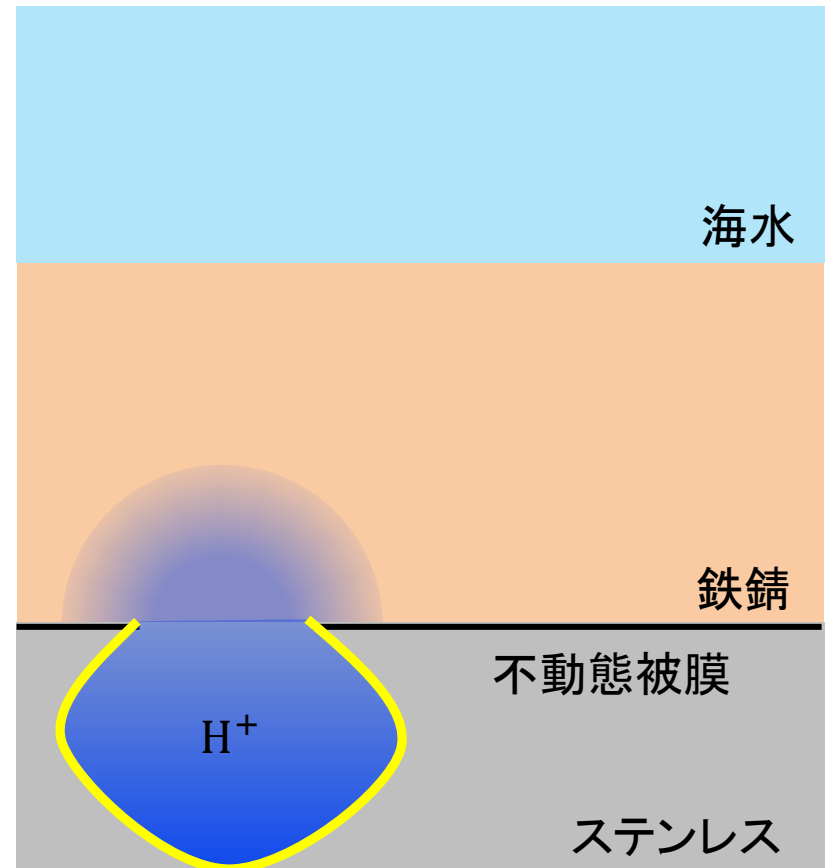
## 4. 安定な不動態被膜形成

## 4'. 不動態被膜の破壊による孔食

鉄錆なし



鉄錆あり





# 鉄錆堆積下における局部腐食進展メカニズム

## 4. 安定な不動態被膜形成

## 4'. 不動態被膜の破壊による孔食

鉄錆なし

鉄錆あり

局部腐食は電場，物質移動，化学反応などの  
マルチフィジックス問題  
局部腐食は非常に複雑な現象である

海水

海水

鉄錆

$H^+$

ステンレス

ステンレス

# 局部腐食における支配方程式

電場のポアソン方程式

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

|            |  |
|------------|--|
| $\Phi$     | 電位 [V]   |
| $F$        | ファラデー定数 [F m <sup>-1</sup> ]                                 |
| $\epsilon$ | 溶液の誘電率 [( $\Omega$ m) <sup>-1</sup> ]                        |
| $z_i$      | イオンの価数   |
| $C_i$      | モル濃度 [mol m <sup>-3</sup> ]                                  |
| $D_i$      | 拡散定数 [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]                       |
| $u_i$      | イオン移動度 [m <sup>2</sup> mol J <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] |

物質移動の方程式

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

物質流束



# 局部腐食における境界条件

Cathodic boundary



## 金属境界条件

$$J = P_{\text{anode}}(\Phi; \text{pH}) + P_{\text{cathode}}(\Phi; [\text{O}_2])$$

$P_{\text{anode}}$  は pH に依存するアノード分極曲線

$P_{\text{cathode}}$  は  $\text{O}_2$  濃度に依存するカソード分極曲線

$$N_i = \frac{\lambda_i}{F \sum_{k \in I} \lambda_k z_k} P_{\text{anode}}(\Phi; \text{pH})$$

金属は組成比通りに溶出

$$N_i = \frac{r_i}{F \sum_{k \in I} r_k z_k} P_{\text{cathode}}(\Phi; [\text{O}_2])$$

カソード反応による流入出

|             |   |
|-------------|---|
| $J$         | 法線方向電流密度 [ $\text{A m}^{-2}$ ]                  |
| $\Phi$      | 電位 [V]  |
| $N_i$       | イオンモル流束密度 [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] |
| $\lambda_i$ | 合金組成比   |
| $F$         | ファラデー定数 [ $\text{F m}^{-1}$ ]                   |
| $C_i$       | モル濃度 [ $\text{mol m}^{-3}$ ]                    |
| $z_i$       | イオンの価数  |
| $r_i$       | カソード反応比   |

# 数値解析手法

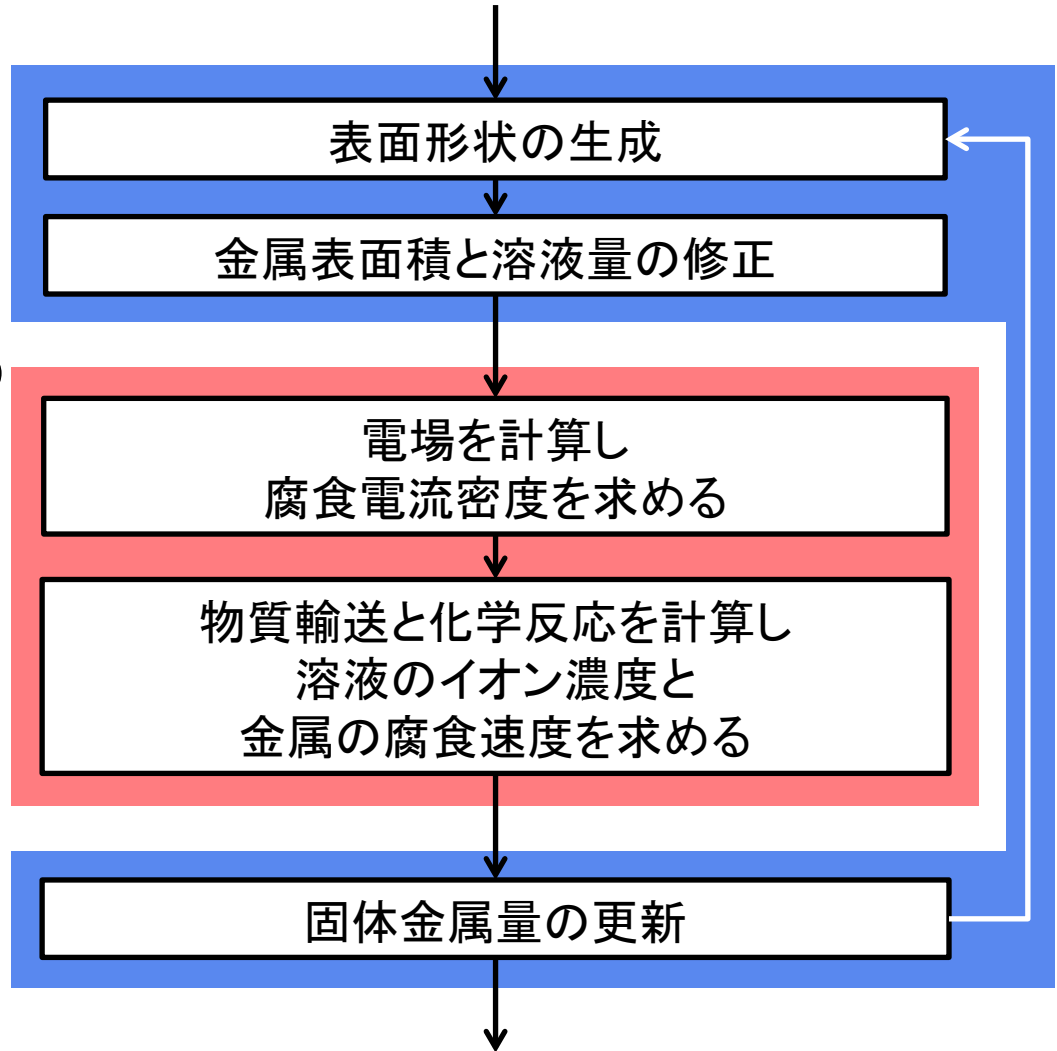
ボクセル有限体積法を用いて計算を行った

## 有限体積フェーズ

電場, イオン泳動,  
物質拡散, 化学反応などの  
マルチフィジックス問題  
腐食速度

## ボクセルフェーズ

金属の形状変化  
表面積の修正



# 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,

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

大きな電位差が発生

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

|            |  |
|------------|--|
| $\Phi$     | 電位 [V]   |
| $F$        | ファラデー定数 [C mol <sup>-1</sup> ]                               |
| $\epsilon$ | 溶液の誘電率 [F m <sup>-1</sup> ]                                  |
| $z_i$      | イオンの価数   |
| $C_i$      | モル濃度 [mol m <sup>-3</sup> ]                                  |
| $D_i$      | 拡散定数 [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]                       |
| $u_i$      | イオン移動度 [m <sup>2</sup> mol J <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] |

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

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  
電場のラプラス方程式

$$\nabla^2 \phi = 0$$

電流密度  $\mathbf{J} = \nabla \phi$

|        |  |
|--------|--|
| $\phi$ | 電位 [V]   |
| $F$    | ファラデー定数 [C mol <sup>-1</sup> ]                               |
| $z_i$  | イオンの価数   |
| $C_i$  | モル濃度 [mol m <sup>-3</sup> ]                                  |
| $D_i$  | 拡散定数 [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]                       |
| $u_i$  | イオン移動度 [m <sup>2</sup> mol J <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] |

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

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

次ステップ濃度 $C_i$ は電気的中性を満たす



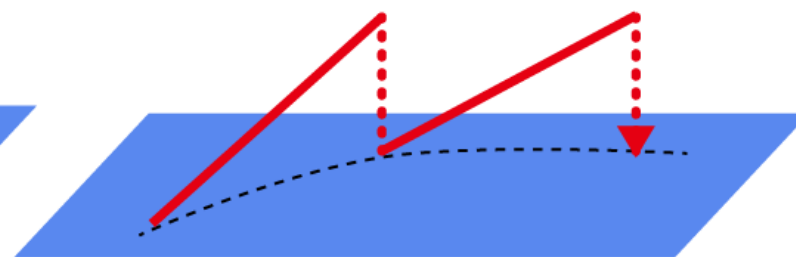
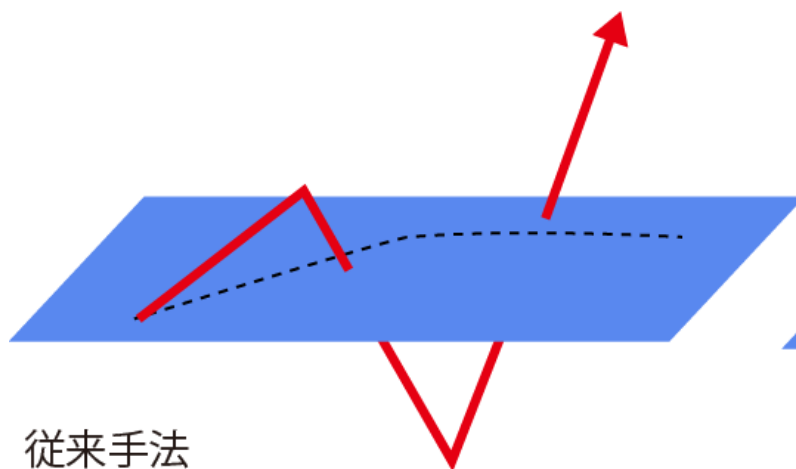
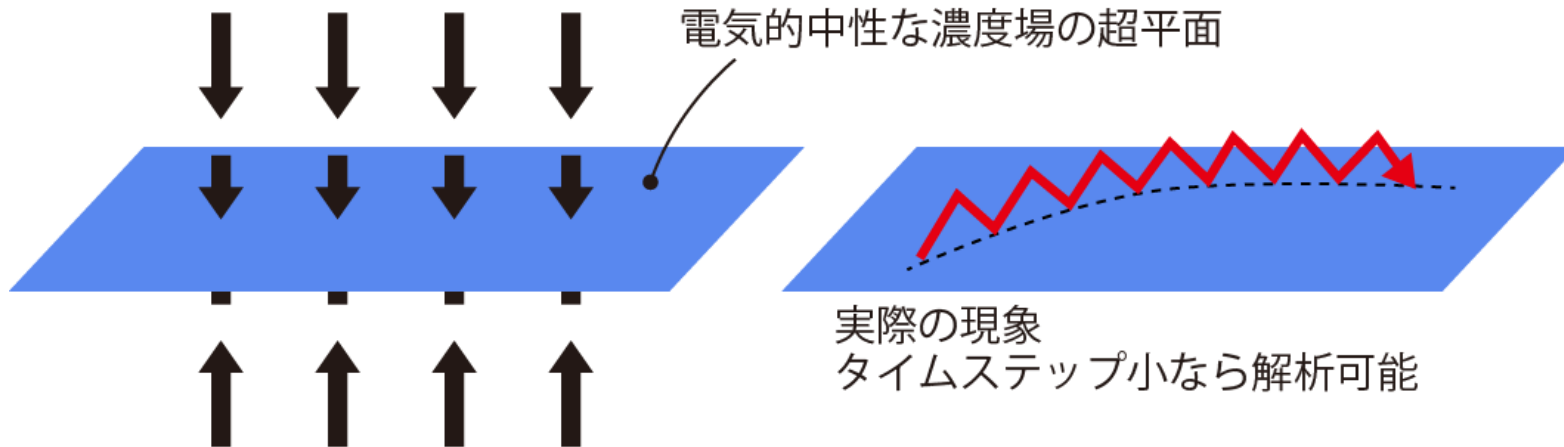
# Projection法のイメージ

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



従来手法

タイムステップ大では発散を誘発する

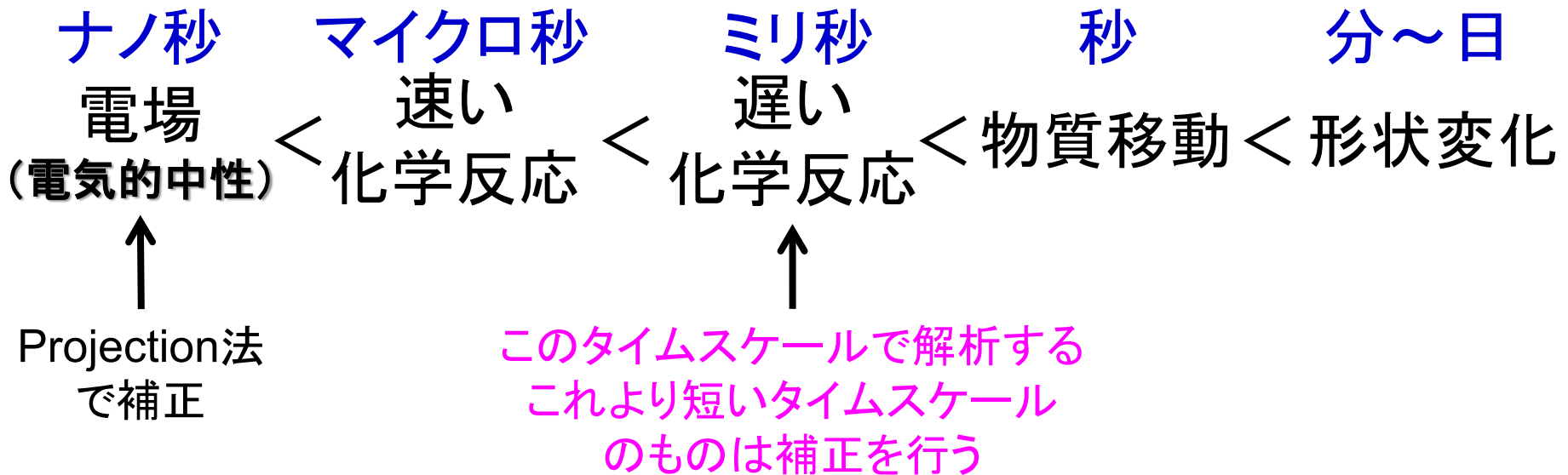
Projection法

タイムステップ大でも発散しない



# 有限体積フェーズ

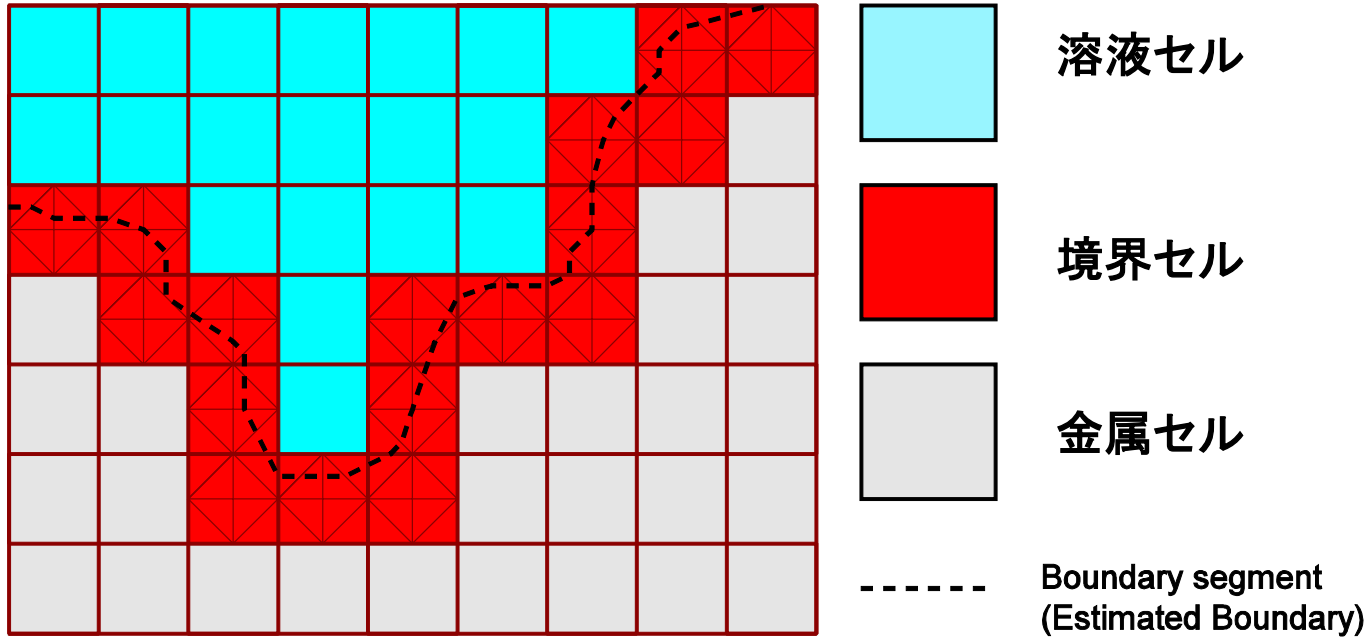
## 現象のタイムスケールと時間増分



シーケンシャル弱連成解法を採用  
静電場, 物質移動, 化学反応の順に計算



# ボクセル法による形状変化



■ 直交等間隔メッシュを利用

セルの分類

■ セル内溶液率によるセル分類で形状を表現

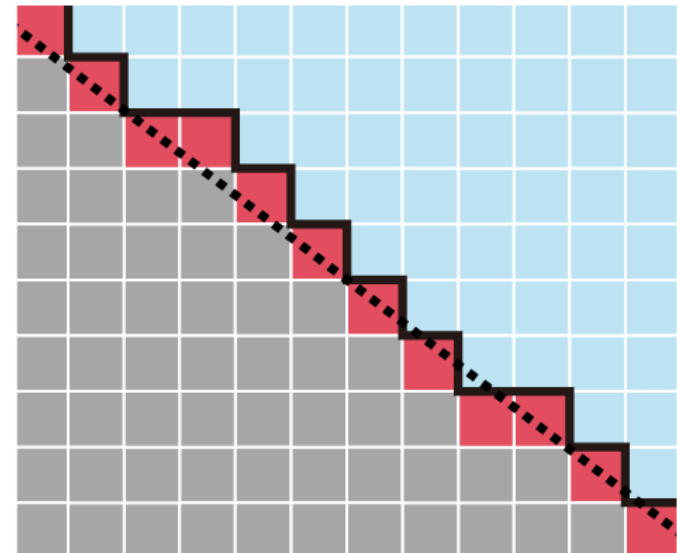
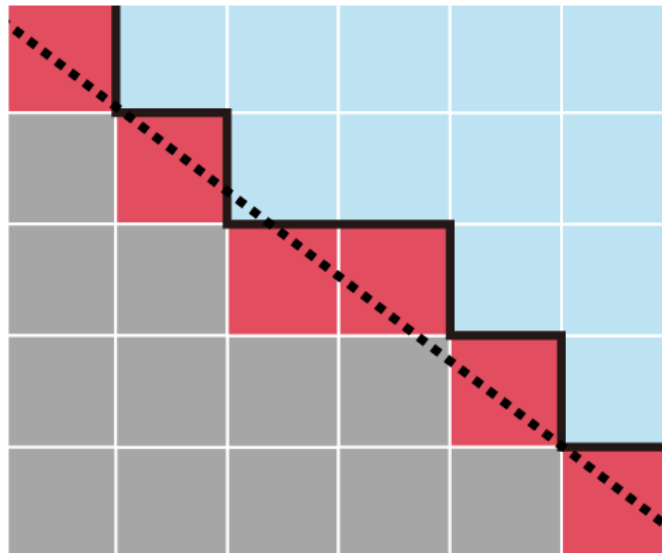
利点

- 形状の複雑さによらず、プログラム作成が簡単
- 精度はメッシュサイズにより向上可能

# ボクセル法の表面積

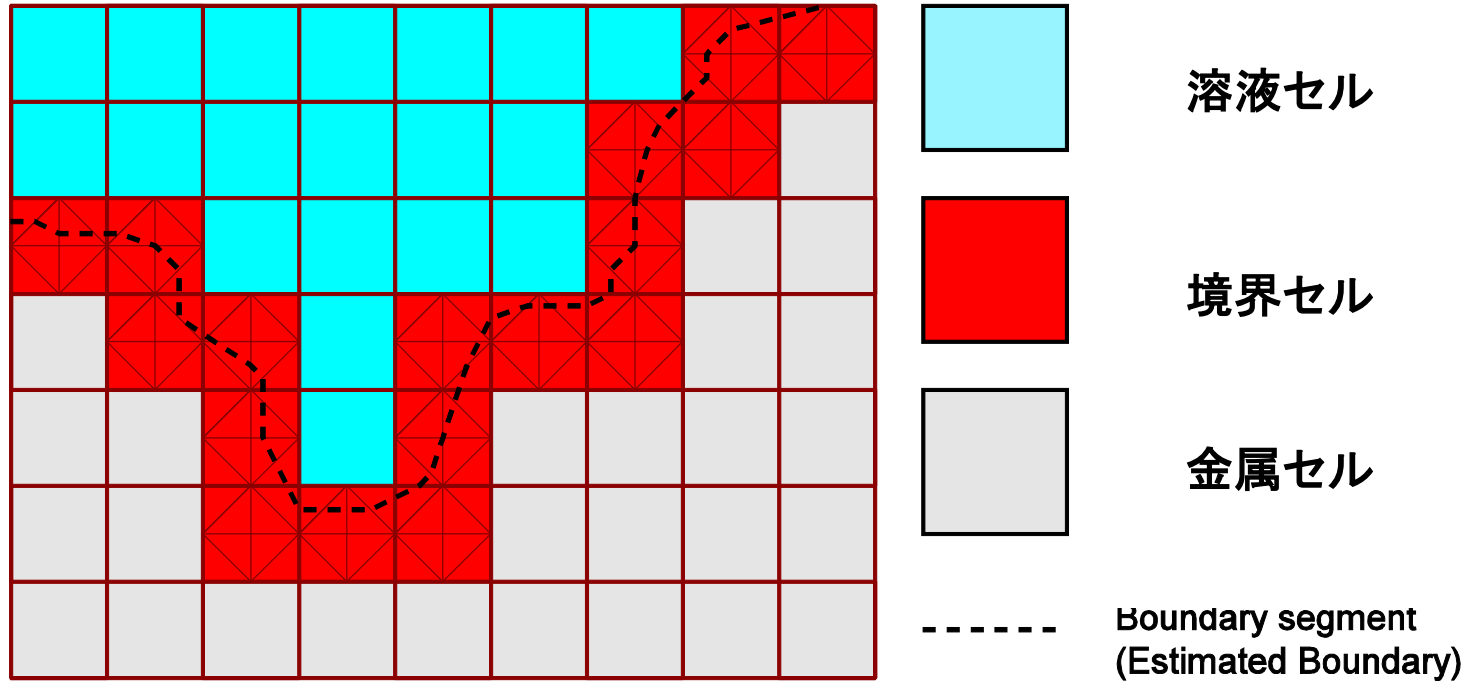
..... 実際の表面  
—— ボクセル法の表面

( 図は二次元の場合 )  
表面積 = 表面線分長



- 階段状なので斜めの表面積が大きくなる
- (腐食速度)  $\propto$  (表面積)  $\times$  (電流密度)

# Boundary segment(金属表面の近似)



セル内の溶液率(VOF)を用いたレベルセット法で  
表面積を評価

# 鉄錆の堆積による影響のモデル化

鉄錆濃度が大きい

鉄錆濃度が小さい



拡散阻害性大

拡散阻害性小

イオン*i*の拡散係数を以上の関係を持つ  
錆の濃度の関数とする

$$D_i(\text{錆の濃度})$$

# 解析例-鉄鑄堆積下における局部腐食進展

浜岡原発における，鉄鑄の堆積が原因とされる貫通孔形成の事故を模擬した解析

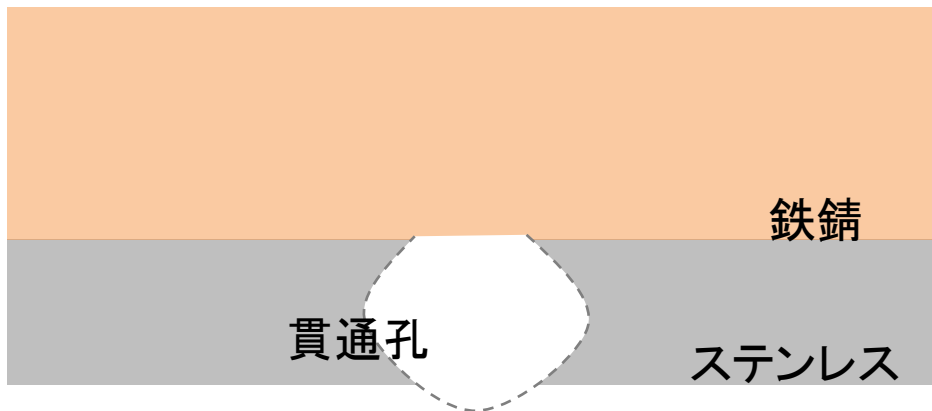


図. 鉄鑄堆積下での腐食進展の模式図

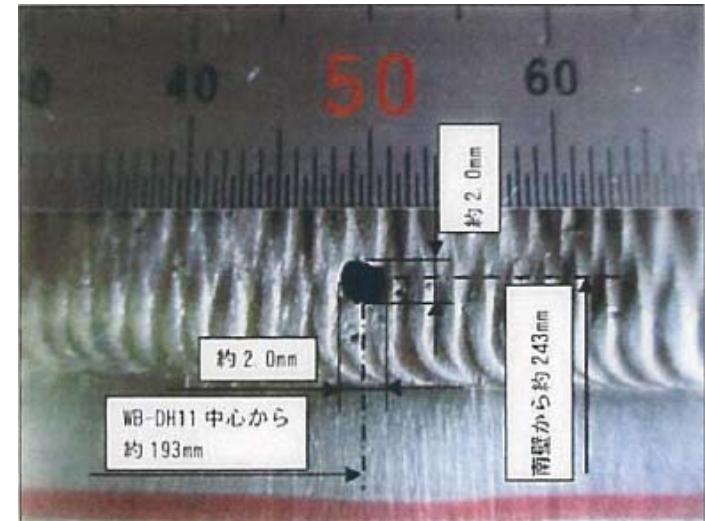


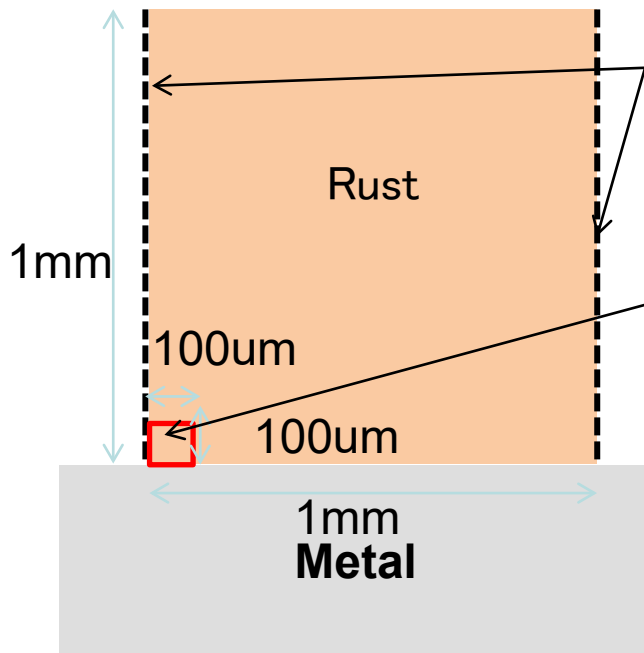
図. 浜岡原発での実際の貫通孔<sup>[2]</sup>

[2]中部電力株式会社浜岡原子力発電所5号機における復水貯蔵槽内張材の貫通孔の確認に関する原因と対策の報告を受けました,経済産業省(2012)

# 鉄錆堆積下腐食進展解析条件

## 解析形状

Cathodic boundary



Plane symmetry

Localized anode

## 金属境界条件

後記する分極曲線(SUS304)

組成比 SUS304を模擬, Fe 80%, Cr 20%

## カソード部相当境界条件

後記する分極曲線( $O_2 + H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ )

濃度一定 pH7, 550 [mol m<sup>-3</sup>] NaCl水溶液  
酸素0.0025[mol m<sup>-3</sup>]

## タイムステップ

$1 \times 10^{-2}$  [s]

## メッシュサイズ

100[um] × 100[um]

## イオン種

Cr<sup>3+</sup> Fe<sup>2+</sup> H<sup>+</sup> OH<sup>-</sup> FeOOH O<sub>2</sub> Cl<sup>-</sup> Na<sup>+</sup> CrOH<sup>2+</sup> CrCl<sup>2+</sup>

## 初期濃度

錆部

pH7,

NaCl :550,

O<sub>2</sub>:0.0025,

FeOOH :10<sup>-3</sup>[mol m<sup>-3</sup>]

局所アノード部

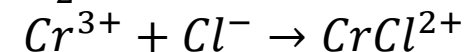
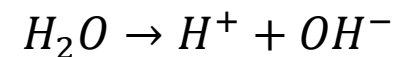
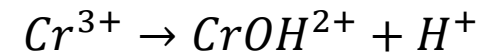
pH3,

NaCl :550,

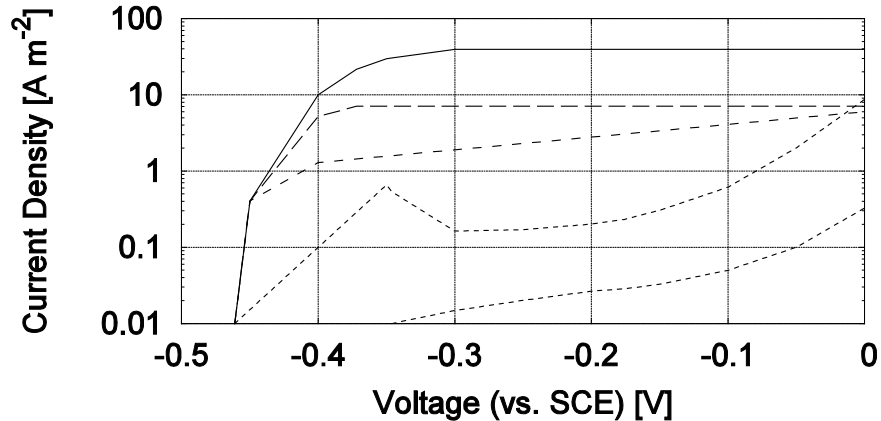
O<sub>2</sub>:0.0025,

FeOOH :10<sup>-3</sup>[mol m<sup>-3</sup>]

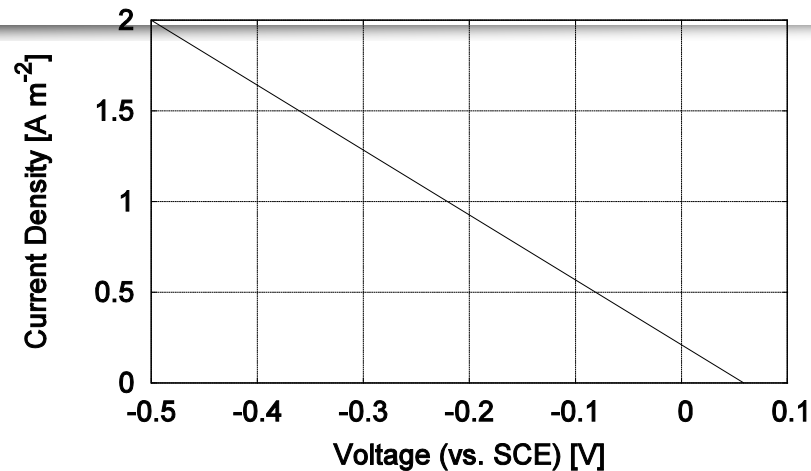
## 化学反応



— pH 1 or Lower      ····· pH 3.15  
 - - - pH 2            ····· pH 4 or Higher  
 - · - · pH 3

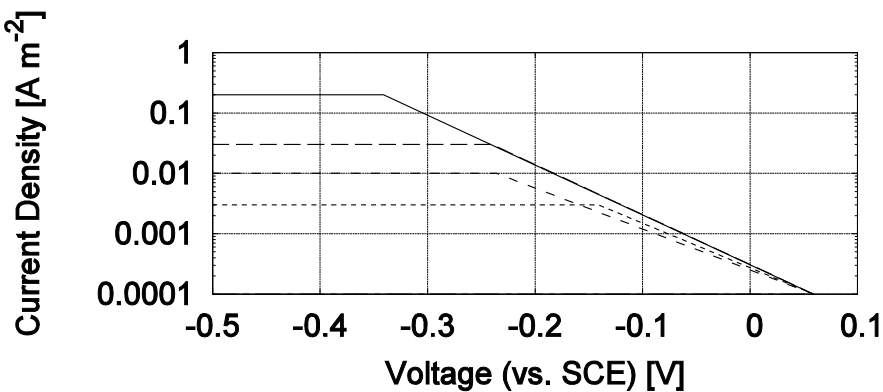


アノード分極曲線

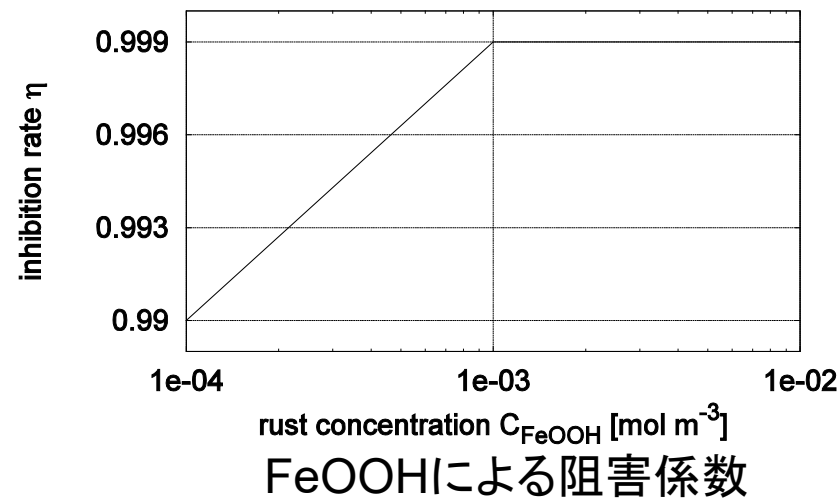


カソード部相当分極曲線

—  $C_{O_2}=0.0025[\text{mol m}^{-3}] O_2 - OH^-$   
 - - -  $C_{O_2}=0.0003125[\text{mol m}^{-3}] O_2 - OH^-$   
 - · - ·  $C_{O_2}=0.00009375[\text{mol m}^{-3}] O_2 - OH^-$   
 ·····  $C_{O_2}=0.000003125[\text{mol m}^{-3}] C_2 - OH^-$   
 - · - ·  $C_{O_2}=0.0[\text{mol m}^{-3}] C_2 - OH^-$



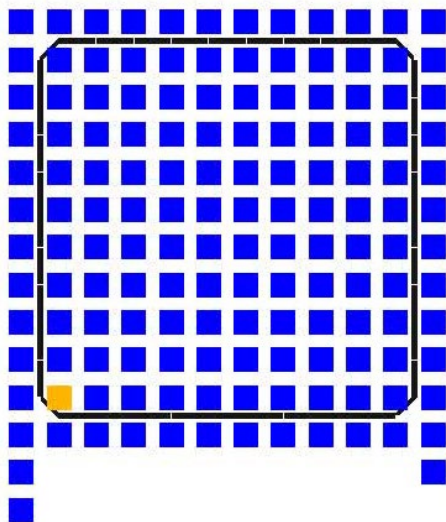
カソード分極曲線



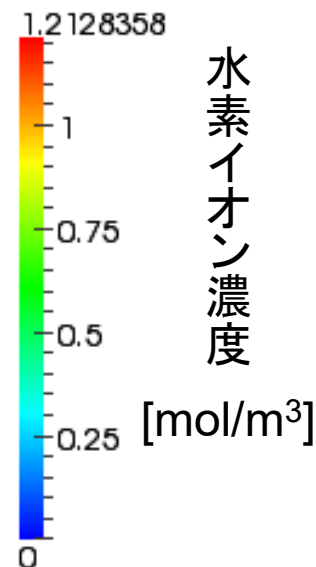
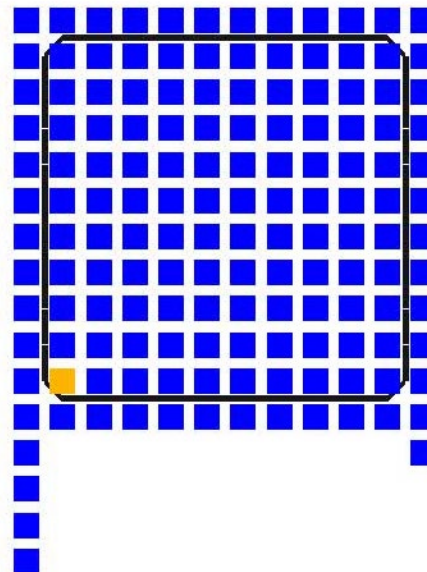
FeOOHによる阻害係数

# 鉄鍍堆積下腐食進展解析結果・考察

鉄鍍無し



鉄鍍あり



形状変化を強調するため、金属の密度を実際の0.0025倍にしている

鉄鍍ありにおいてマイクロピット部での水素イオン濃度の濃縮がみられ、そこでの腐食進展がみられる。

定性的に初期腐食進展の様子が再現できた。



# まとめ

- 鉄錆の堆積を考慮した局部腐食進展シミュレーションを行った
- 電場, イオン泳動, 物質拡散, 化学反応等のマルチフィジックス問題や移動境界を考慮した解析手法を確立した
- 鉄錆の影響として拡散阻害のモデル化を行った
- 鉄錆の堆積下での局部腐食進展解析を行い初期腐食進展を定性的に再現した