

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289004

研究課題名(和文) 腐食疲労における腐食速度予測のための電場/応力場連成解析手法の開発

研究課題名(英文) Development of Coupling Analysis Method of Electric Field and Stress Field to Predict Corrosion Rate in Corrosion Fatigue

研究代表者

桑水流 理 (Kuwazuru, Osamu)

福井大学・学術研究院工学系部門・准教授

研究者番号：40334362

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：腐食と応力の連成解析手法の開発を目指し、電気化学特性への応力の影響の評価法を確立した。実験条件の検討に時間を要したことから、連成解析コードの開発には至らなかったが、酸化皮膜損傷モデルに基づく微視的損傷部の分極曲線評価法を新たに開発した。塩水中のアルミニウム鋳造合金を対象に、応力による分極曲線の変化を測定し、応力により自然電位が40mV程度卑側にシフトすることを示した。鋳肌は研磨面より電位が低く、応力の影響を受けて腐食し易かった。また境界要素電場解析による皮膜損傷部の評価から、損傷部の自然電位は健全部に比べ、120mV程度低いことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Aiming at the development of corrosion-stress coupling analysis method, a new methodology to evaluate the effect of stress on electrochemical property was established. Although the coupling analysis code could not be developed since the examination of experimental conditions required an excessive time, a method to evaluate the polarization curve of microscopically-damaged portion of oxide film by using a damage model. We measured the variation of polarization curve of the cast aluminum alloy by the effect of stress in sodium chloride solution, and found that the spontaneous potential decreased about 40 mV under the influence of stress. The casting skin has lower spontaneous potential than the polished surface, and is easy to corrode by the effect of stress. Moreover, as a result of boundary-element electric field analysis on the damaged oxide film, we found that the damaged portion of oxide film has about 120 mV lower spontaneous potential than the intact portion.

研究分野：計算固体力学

キーワード：環境強度 腐食疲労 応力腐食割れ 腐食電場解析 腐食/応力連成解析 分極曲線 応力腐食

### 1. 研究開始当初の背景

高経年化・老朽化した構造の安全性評価や長寿命で安全な構造物の設計では、腐食や劣化の定量的評価が不可欠である。更に、省エネルギー、省資源、低炭素化などの要求から、軽量かつ高強度で耐食性の強い材料が求められている。アルミニウム合金は、軽量性、高加工性、高リサイクル性等の点で優れた材料であり、高い耐食性を有するが、酸性またはアルカリ性の環境で容易に腐食し、中性環境であっても、異種金属と接触すると急激に腐食する[1]。アルミニウム合金の腐食形態は多種多様であり、腐食環境での強度に関する学術的データは極めて不足している。特に腐食環境と力学的負荷が連成する条件下での、アルミニウム合金の破壊メカニズムに関する詳細なデータはほとんど無い。よって、腐食と力学負荷が連成する場合の材料強度データの蓄積が第一の課題となっている。

本研究では、そのようなデータの蓄積だけでなく、シミュレーションによる環境強度予測システムの開発を目指している。腐食シミュレーションを実施するには、材料表面の電気化学特性とその力学負荷依存性を実験で測定する必要がある。しかしこの実験では、試験片の電位や電流を測定するために、試験片と治具の間を絶縁する必要があるが、力学的負荷の影響から、絶縁が極めて難しく、過去の実験データはほとんどない。そこで、本研究では、力学負荷の下で電気化学特性を測定する実験方法の開発と、実験から得られた電気化学データの腐食シミュレーションへの応用方法を検討した。

### 2. 研究の目的

腐食環境下での材料強度は、環境、材料、応力の組み合わせで決まり、その強度評価には、力学的破壊評価とともに、腐食と劣化の評価も必要となる。よって、腐食疲労等の定量的な破壊挙動の評価には、腐食と劣化と力学の連成解析が必要である。本研究では簡単のため劣化は無視する。腐食は金属表面と環境との間にある電気二重層における化学反応であり、駆動力は環境中の電場である[2]。

本研究の第1の目的は、塑性変形を生じる高応力までの範囲において、応力作用下の金属表面で生じる化学反応速度を測定することである。反応速度は電流として、駆動力は金属表面の電位として評価され、両者の関係を分極曲線という。具体的には、アルミニウム合金の耐力を超える応力まで、分極曲線の測定ができる実験装置を開発した。

本研究の主目的は、金属組織の非均質性等から生じる応力集中と応力に依存した分極曲線を考慮して、材料中の応力解析と環境中の電場解析を連成させ、腐食速度を予測する

プログラムを開発することであった。しかし、後述の通り、実験方法の整備に多くの時間を要したため、応力と腐食の連成解析コードの開発には至らなかった。そこで、本研究の第2の目的として、電気化学特性への応力の影響を本質的に理解するため、酸化皮膜の損傷モデルを用いた腐食電場解析を実施した。

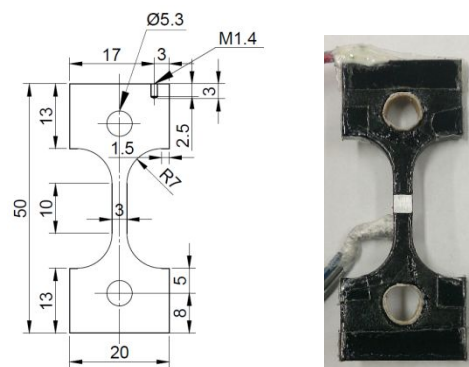
電場解析には、海洋環境等の半無限領域の解析や、アノードとカソードの境界に生じる電場の不連続性の解析に適している境界要素法(BEM)を用いた。電場解析からは、金属表面の電流密度が得られるが、腐食で溶解する質量はファラデーの法則によりアノード電流に比例するので、電流密度から腐食速度(深さ)が評価できる。

酸化皮膜の力学的損傷を考えた場合、損傷部がアノードとなり、損傷部と健全部に電位差が生じ、ミクロなガルバニック腐食が発生する。しかし、皮膜損傷部は微小であり、損傷部の電気化学特性を単体で実験計測することはできない。そこで、境界要素電場解析を援用し、損傷部の分極曲線を同定した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 分極曲線測定と腐食引張試験

材料は自動車に多く用いられるADC12アルミニウム合金ダイカストとした。厚さ3mmに铸造した板(軽金属製品協会試験研究センター標準試料)から、図1に示す引張試験片を切り出した。鑄肌の影響を考慮するため、鑄肌のままの試験片と、鏡面研磨した試験片を用意した。試験面(表面)の中央に電気化学測定用の電極窓3mm×3mmを設け、それ以外は絶縁コーティングを施した。ただし、裏面はひずみゲージを貼付してからコーティングした。



(a) 寸法 (b) 写真

図1 ADC12腐食引張試験片

分極曲線の測定には図2に示す腐食疲労試験装置を用いた。アクリル製腐食環境槽は下側の治具に固定されており、上下の治具が環境槽を貫通して、試験片をピンで固定している。上下治具は油圧疲労試験機に固定されており、疲労負荷を載荷できる。ただし、本研

究では一定応力を負荷した。電極窓は、長距離ズームレンズ VH-Z50L (キーエンス) を用いて、デジタルマイクロスコープ VH-5500 (キーエンス) により、その場観察した。分極曲線は、ポテンショ/ガルバノスタット VersaSTAT3 (プリンストンアプライドリサーチ) を用いて 3 電極法により測定した。電解液は 1.0% NaCl 水溶液とし、ポンプで低速循環させた。掃引速度は 1 mV/s とした。

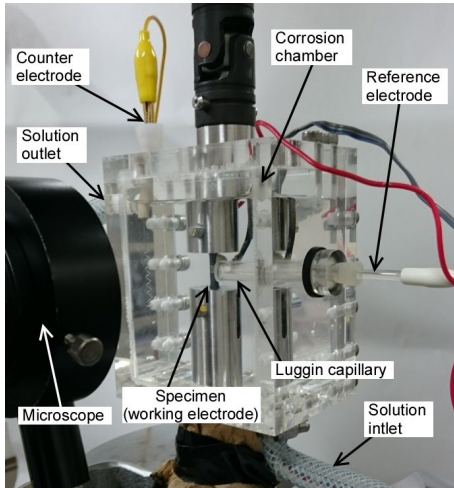


図 2 開発した腐食疲労試験装置

また、電極窓の電位と応力の関係を連続的に取得するため、腐食引張試験を行った。引張速度の影響を調べるため、油圧アクチュエータ速度で 0.1 mm/min と 0.01 mm/min の 2 通りの引張試験を行い、試験中の電位と電流を開回路測定した。

## (2) 腐食電場解析

電解液内の電場 (電位  $p$  と電流密度ベクトル  $\mathbf{q}$ ) を境界要素法により解析する。電場解析は式(1)のラプラス方程式で記述される。

$$\kappa \nabla^2 p = 0 \quad \text{in } \Omega \quad (1)$$

ここで、 $\kappa$  は電解液の導電率である。これを図 3 に示すような境界条件の下で解く。境界条件には、一定電位境界  $\Gamma_D$ 、一定電流密度境界  $\Gamma_N$ 、金属境界  $\Gamma_M$  の 3 つがある。

$$p = \underline{p} \quad \text{on } \Gamma_D \quad (2)$$

$$\hat{q} = \underline{\hat{q}} \quad \text{on } \Gamma_N \quad (3)$$

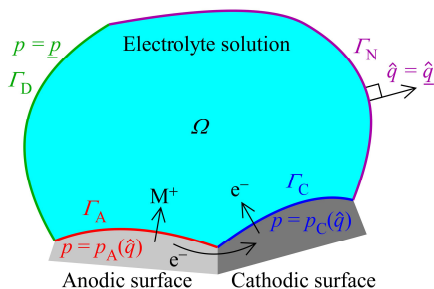


図 3 腐食電場解析の境界条件

$$p = p(\hat{q}) \quad \text{on } \Gamma_M \quad (4)$$

ここで、 $\hat{q}$  は内向きの電流密度、 $\underline{p}$ 、 $\underline{\hat{q}}$  は一定の境界値、 $p(\hat{q})$  は分極曲線で与えられる電位と電流密度の関係である。

式(1)の解  $p$  と基本解  $P^s$  (内向き電流密度  $\hat{Q}^s$ ) に対してグリーンの第 2 恒等式を適用すると、式(5)の境界積分方程式が得られる。

$$c^s p^s + \int_{\Gamma} p \hat{Q}^s d\Gamma = \int_{\Omega} P^s \hat{q} d\Gamma \quad (5)$$

ここで、 $p^s$  は基本解  $P^s$  のソース点  $x^s$  における解  $p$  の値であり、 $c^s$  はソース点での特異積分により定まる定数である。これを境界要素に離散化すれば、代数方程式が得られる。ただし、式(4)の非線形境界条件を含むので、ニュートン・ラフソン法により解く。要素には不連続線形要素を用いた。

実験では応力負荷時の分極曲線を測定するが、応力の影響は主として酸化皮膜の損傷に依る。そこで酸化皮膜が損傷した表面を考え、損傷部の電気化学特性を推定する逆問題を解く。図 4 に 2 次元の損傷した酸化皮膜モデルを示す。長さ  $r$  の損傷部を中央に持つ長さ  $l$  のユニットセルを考える。解析領域の幅を  $L$  とし、ユニットセルの繰り返し数を  $N_r$  とすると、ユニットセルの長さは  $l = L / N_r$  となる。塑性ひずみは新生面を生じて、表面積を増加させる。この新生面が損傷面に相当すると考えれば、微小変形の仮定の下で、 $r/l$  は塑性ひずみに等しい。よって、 $r/l$  を一定とし、 $N_r$  を 1 から順次増やして行き、実際のミクロな損傷に近づくことにより、寸法の影響を確認する。高さ  $H = 10$  mm、幅  $L = 1$  mm とし、上辺から実験に相当する強制電流を掛ける。左右の辺は絶縁とする。

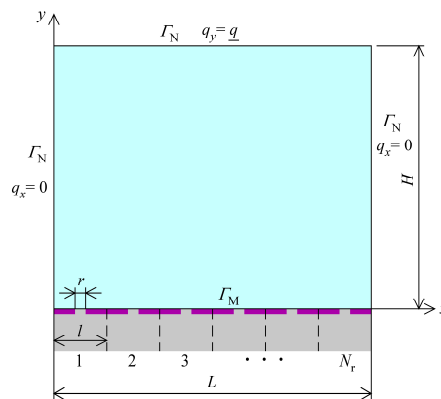


図 4 応力により損傷した酸化皮膜モデル

本解析では酸化皮膜の健全部と損傷部で異なる分極曲線が必要となるが、健全部には無負荷時の実験結果をそのまま使い、損傷部には仮定した分極曲線を用いる。無負荷時の分極曲線を式(6)で近似する。

$$E = E_0 + R(I - I_0) + \frac{D}{1 + \exp[-(I - I_0)/B]} \quad (6)$$



ここで、 $E$  は参照極からの電位差、 $I$  は電流密度、 $E_0$ 、 $I_0$ 、 $R$ 、 $D$ 、 $B$  は定数である。ただし、腐食電場解析では電位の定義が異なるため、 $p = -E$ 、 $q = I$  と読み替えて用いる [2]。損傷部の分極曲線は、健全部分の分極曲線を卑側に平行移動したものと仮定し、 $E_0$  の値を適宜下げて用い、最適な値を同定する。

#### 4. 研究成果

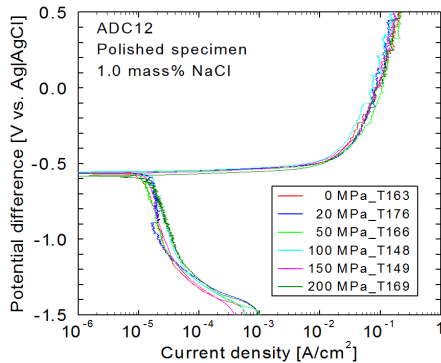
##### (1) 試験条件の調整

予備検討の結果、コーティングの状態に計測結果が大きく依存することが判明したため、コーティングの種類と方法を検討した。4 種類のコーティング材といくつかの塗布厚を検討した結果、合成樹脂系顔料（サンデーペイント電気絶縁塗料）を 0.15 mm の厚さで均一に塗布するのが最適であった。しかし、ピンと試験片の接触部でコーティングが破損し、通電してしまうため、ピン穴の内側をビニールテープまたはクラフトテープにより補強した。

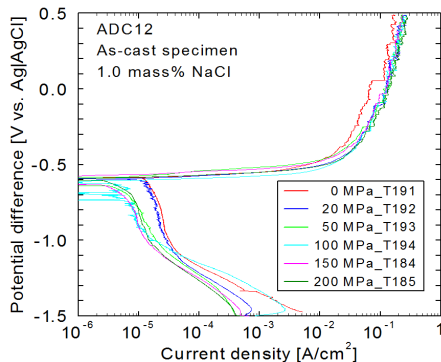
また、低電流の計測中に多数のノイズを拾ったため、測定環境を検討した。その結果、外界からの電磁波を遮断するため、環境槽を複数枚重ねたアルミ箔で完全に覆う必要があった。試験機の振動、環境水の循環の影響もあったが、影響は微小であった。

##### (2) 一定応力下の分極曲線

ADC12 試験片の引張試験を行ったところ、0.2%耐力が 162 MPa、引張強さが 250 ~ 300 MPa であったので、200 MPa までの応力で分極曲



(a) 研磨面の分極曲線

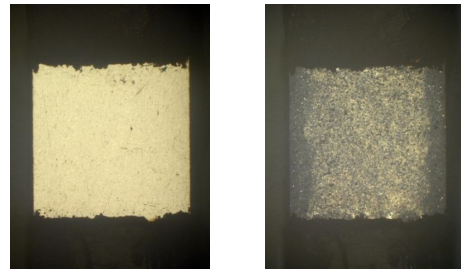


(b) 鋳肌面の分極曲線

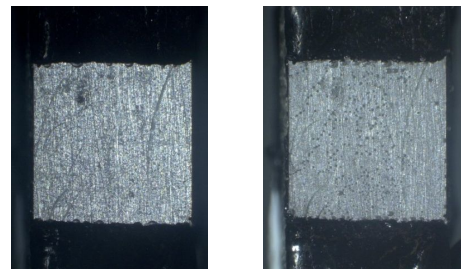
図5 一定応力下の分極曲線測定結果

線を測定した。測定結果を図5に示す。図の縦軸は電位差、横軸は電流密度の絶対値である。電流密度が0になるときの電位差が自然電位であり、これより下では負の電流（カソード電流）が流れる。鋳肌の場合、粗さ等の表面状態にばらつきがあるため、鋳肌面のカソード曲線が大きくばらつく結果となった。研磨面でも、シリコン相等の介在物の影響で、カソード曲線がややばらついた。一方、自然電位より上のアノード曲線はばらつきが小さく、応力の影響も微小であった。

200 MPa で分極曲線を測定した前後の電極窓の様子を図6に示す。アノード電流が流れたことにより、研磨面では細かい孔食がほぼ均一に現れ、鋳肌面では大きめの孔食が点在する結果となった。応力による孔食の変化はほとんど無かった。また、測定中のひずみの変化は概ね 0.01% 以下であった。



(a) 試験前の研磨面 (b) 試験後の研磨面



(c) 試験前の鋳肌面 (d) 試験後の鋳肌面

図6 200MPaで測定した電極窓の写真

自然電位と応力の関係を図7に示す。研磨面の方が自然電位が高く、腐食しにくいという結果となった。しかし、表面粗さの影響が大きいため、更なる検討が必要である。また全体として、応力負荷により自然電位が低下

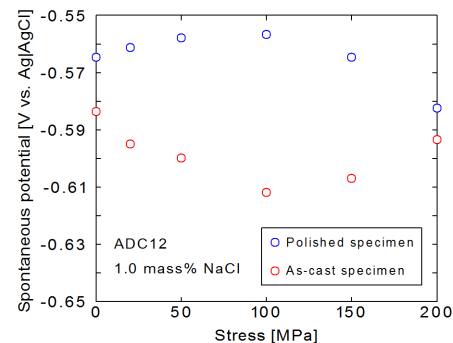


図7 自然電位と応力の関係

する傾向が見える。一方で、研磨面の 100 MPa 以下および鋳肌面の 100 MPa 以上で、自然電位の上昇傾向がみられるが、これらはピン穴部での絶縁性の低下によるものと考えられる。絶縁性の低下により、治具と通電すると、治具材料のステンレス鋼が影響し、自然電位は上昇する。

鋳肌面は表面が粗いので、応力集中により酸化皮膜が損傷し易い。よって、低応力域で電位は低下するが、高応力域では絶縁性の低下により、電位は上昇する。一方、研磨面では、低応力域での酸化皮膜の損傷は小さく、絶縁性の低下により僅かに電位が上昇するが、高応力域ではシリコン相まわりの応力集中から酸化皮膜が大きく損傷するため、皮膜損傷の影響が絶縁性低下の影響を上回り、電位が低下する。よって、絶縁性低下による電位上昇が 100 MPa で 0.01 V、200 MPa で 0.03 V 程度と考えれば、応力負荷により最大で 0.04 ~ 0.05 V ほどの電位低下が見込まれる。

### (3) 腐食引張試験

腐食引張試験で測定された腐食電位と応力の関係を図 8 に示す。全体として、電位は応力の増加と共に上昇した。引張速度 0.1 mm/min の場合には、分極曲線の自然電位と同様に、研磨面の方が常に鋳肌面より電位が高かったが、0.01 mm/min の場合には、鋳肌面の方が電位が高くなった。ただし試験開始時には、いずれも研磨面の方が電位が高かった。

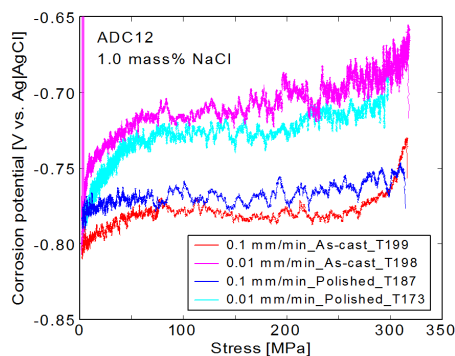


図 8 腐食電位と負荷応力の関係

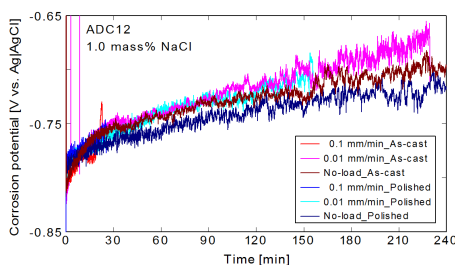
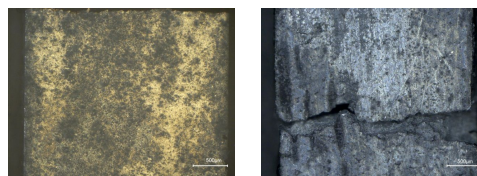


図 9 腐食電位と時間の関係

一方、電位と時間の関係を図 9 に示す。比較のため、無負荷のデータも一緒に示す。無負荷の電位と引張試験の電位はほぼ同様の傾向を示しており、電極窓の経時変化が支配

的であることがわかる。ただし、引張試験の方がやや高めの電位を示している。これは、応力の増加による絶縁性低下の影響と考えられ、純粋な応力の電位に対する影響は見えなかった。

引張速度 0.01 mm/min で試験後の電極窓の写真を図 10 に示す。分極曲線測定のと様と同様に、鋳肌面の方が孔食が局所的に起こっており、強度への腐食の影響が大きい。また、計測された電流密度は 20 ~ 50 pA/cm<sup>2</sup> のカソード電流でほぼ一定であった。よって電極面の主たる反応はカソード反応であったが、局所的にアノード反応が起こり、孔食を生じた。また、多数の気泡が発生したことから、食孔内で水素の還元反応がアルミニウムの溶解反応と対になって活発に起きたと言える。時間が経つほど、孔食が進展し、電位は更に上昇する。鋳肌の方が表面粗さの影響でミクロな電位差を生じ易いため、特に低速引張のときに孔食の影響を大きく受けて、電位の上昇が顕著になったと考えられる。



(a) 研磨面 (b) 鋳肌面  
図 10 破断後の電極窓(0.01 mm/min)

### (4) 腐食電場解析

損傷した酸化皮膜の電気化学特性を境界要素法で解析した。損傷部の面積比を  $r/l = 0.01$  とし、損傷部の自然電位低下量を 100 mV と仮定した。ただし、表面粗さの影響がない無負荷時の研磨面の分極曲線を式(6)で近似して使用した。上辺の強制電流を変えて解析を行い、それぞれ金属表面の平均電位を計算した。ユニットセル数は  $N_i = 1 \sim 4$  とした。

得られた平均電位と強制電流の関係を図 11 に示す。比較のため、健全部と損傷部に与えた分極曲線も載せた。損傷皮膜モデルの平均電位は、健全部の分極曲線とほぼ一致したが、自然電位近傍のアノード曲線でやや大き

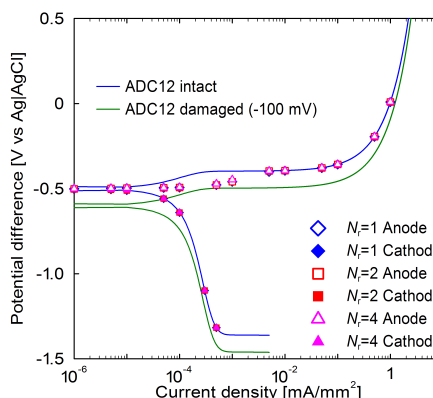
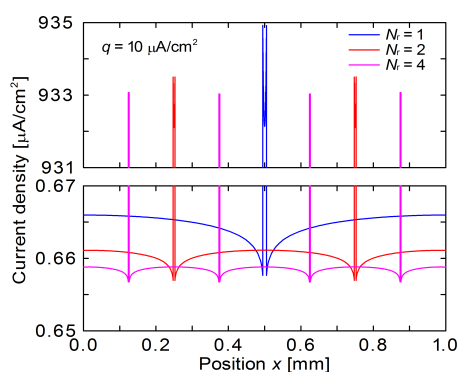


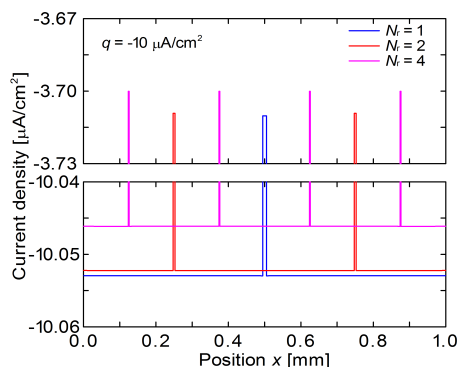
図 11 設定した分極曲線と解析結果

く低下した。健全部分の分極曲線からの自然電位低下量は約 0.003 V であり、200 MPa のときの研磨面の実際の電位低下量 0.017 V に比べて小さかった。よって、実際の損傷部の電位低下量ももっと大きい。ユニットセル数の影響（寸法効果）はほとんど無かった。

電流密度分布の例を図 12 に示す。 $N_f$  を増やして、損傷部を微細化すると、僅かに数値が変化するが、損傷部と健全部分でそれぞれ電流密度はほぼ一定であった。また、最大と最小のピーク値は損傷部と健全部分の境界で生じた。アノード電流を掛けた場合には、ほぼ全ての電流が損傷部に集中し、急激に孔食が進展することがわかる。一方、カソード電流を掛けると、損傷部でも健全部分の 4 割ほどのカソード電流が流れるので、カソード防食が弱いながら働くことがわかる。



(a) アノード電流  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  を与えた場合



(b) カソード電流  $-10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  を与えた場合

図 12 金属面の電流密度分布

自然電位の低下を実験と合わせるため、 $r/l$  を 200 MPa のときの塑性ひずみ 0.00478 に合わせ、損傷部の  $E_0$  を同定したところ、健全部分より 121 mV 低下させたときに、実験の自然電位低下量 17 mV と一致した。

#### (5) まとめ

当初の計画と異なり、連成解析コードは開発できなかったが、実験から世界的に希少なデータが得られた。分極曲線に対する応力の影響および錆肌の影響が定量的に明らかとなった。更に、境界要素電場解析を援用することにより、酸化皮膜損傷部の電位が健全部分に比べて 121 mV 低いことを明らかにした。

このような皮膜損傷部の電気化学的情報が得られたのは世界初である。本研究により、実験と解析を融合した腐食挙動評価法が確立されたので、今後は皮膜損傷モデルの高精度化と併せて、腐食/応力連成解析コードの開発を目指す。

#### < 引用文献 >

- [1] 石原, 最新・腐食事例解析と腐食診断法, テクノシステム, 2008.
- [2] 青木, 天谷, 宮坂, 境界要素法による腐食防食問題の解析, 裳華房, 1998.

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

O. Kuwazuru, K. Ode, W. Liu, Electrostatic Corrosion Analysis with Damaged Passive Film Model of Stainless Steel, International Journal of Computational Methods and Experimental Measurements, 査読無, Vol. 5, No. 3 (2017), pp.271-280.  
DOI: 10.2495/CMEM-V5-N3-271-280

〔学会発表〕(計 4 件)

O. Kuwazuru, K. Ode, W. Liu, Electrostatic Corrosion Analysis with Damaged Passive Film Model of Stainless Steel, 39th International Conference on Boundary Elements and Other Mesh Reduction Methods, 2016.9.20-22, Siena (Italy).

O. Kuwazuru, M. Yamada, K. Ode, W. Liu, Microscopic Corrosion Electric Field Analysis with Damaged Passive Film of Stainless Steel, 24th International Congress on Theoretical and Applied Mechanics, 2016.8.21-26, Montreal (Canada).

O. Kuwazuru, K. Ode, W. Liu, K. Watanabe, Effect of Stress on Electrochemical Property of High Pressure Die Cast Aluminum Alloy in Corrosive Environment, The 6th TSME International Conference on Mechanical Engineering, 2015.12.16-18, Cha-Am (Thailand).

大出知寛, 劉文利, 桑水流理, アルミニウム合金ダイカストの電気化学特性に対する応力と錆肌の影響, 日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス, 2015.11.23, 慶應義塾大学(神奈川県横浜市).

〔その他〕

ホームページ等

<http://csm.npes.u-fukui.ac.jp/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑水流理 (KUWAZURU, Osamu)

福井大学・学術研究院工学系部門・准教授

研究者番号: 40334362