

令和 元年 6 月 18 日現在

機関番号：13401

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2018

課題番号：15KK0233

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（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Development of interaction analysis method between electric field and stress field to evaluate corrosion rate in corrosion fatigue(Fostering Joint International Research)

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・教授

研究者番号：40334362

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 8,500,000円

渡航期間： 11ヶ月

研究成果の概要（和文）：Kassab教授（セントラルフロリダ大学）との共同研究として、応力と腐食を連成する腐食解析コードを境界要素法に基づき開発した。解析に必要な分極曲線（電位と電流密度の関係）に対する応力の影響を測定するための力学電気化学実験装置も開発した。実験と解析からステンレス鋼の分極曲線と応力の関係を明らかにし、それを連成解析に適用できるように定式化した。数値計算例として応力集中部の孔食過程をシミュレーションで再現し、腐食疲労への適用可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

応力と腐食が連成する応力腐食現象は定性的な知見しかなく、定量的にはほとんどわかっていない。よってプラント設備における応力腐食割れや腐食疲労への対応は後手に回りがちである。本研究で開発した解析法は、応力により加速する腐食を定量的に予測できるものであり、予防保全への応用が可能である。世界的にも他に類を見ない新しい解析法であり、学術的価値が高く、実験方法も併せて開発してあるため、実用性も高いと言える。

研究成果の概要（英文）：The stress-corrosion interaction analysis code based on the boundary element method was developed as the collaborative research with Prof. Kassab (University of Central Florida). The mechano-electrochemical experiment apparatus was also developed to measure the effect of stress on the polarization curve (relationship between electric potential and current density) which is required for the analysis. The relationship between stress and polarization curve of the stainless steel was clarified from the experiment and simulation, and it was formulated to be used in the interaction analysis. The process of pitting corrosion around a stress concentration part was reproduced in the simulation to show the applicability to corrosion fatigue.

研究分野：計算固体力学

キーワード：環境強度 応力腐食 電気化学 計算力学 境界要素法 酸化皮膜 連成解析

1. 研究開始当初の背景

応力の作用する環境下では応力により腐食が促進されることがある。原子力プラントや化学プラントでは耐食性の高い材料が使用されているものの、溶接等の要因により応力腐食割れや腐食疲労が発生することがある。持続可能社会に貢献し、より安全で寿命の長い構造を設計および維持するには、腐食の定量的予測が必要不可欠である。しかしながら、応力により腐食が加速されることはわかっているが、腐食速度を定量的に予測することは現状では不可能である。本研究では特にき裂が発生する前の腐食に注目し、応力により加速する腐食を「応力腐食」と呼ぶ。き裂発生後は従来の破壊力学による評価が可能となるため、き裂発生前の応力腐食を定量的に把握することは学術的に新しい価値がある。

腐食は水環境における金属のアノード溶解現象、つまり金属原子がイオンとなって水環境に溶け出す現象である。アノード溶解の駆動力は、金属表面における電位の不均一性により発生する金属と水環境の間の電位差である。よって金属表面近傍の電場を明らかにすることが腐食を理解することに繋がる。電気化学の分野では電位と化学反応のみが対象であり、応力やひずみ等の力学的因子は考慮されない。よって応力腐食を定量的に評価する理論はまだ存在しない。そこで応力を負荷した状態での電気化学測定が望まれるが、試験片と試験機を絶縁したまま応力負荷する必要があり、絶縁材の強度不足からその実施は容易ではない。

2. 研究の目的

応力腐食をシミュレーションで再現することにより、局部腐食の速度を定量的に予測できるシステムを構築することが本研究の目的である。応力腐食を解析するには応力・ひずみに依存した電気化学特性を定式化する必要がある。具体的に必要な電気化学特性は分極曲線（電位と電流密度の関係）である。応力の影響は酸化皮膜の損傷に起因するが、応力で損傷した酸化皮膜は比較的速い時間で再生（再不動態化）するので、時間依存性を考慮する必要がある。しかし皮膜の損傷と再生を同時に定式化するのは測定上困難であるため、本研究では損傷による瞬時の電気化学特性変化のみを対象とする。通常、分極曲線測定は電位を掃引することにより、電流密度の変化を測定するが、応力負荷後に応力を一定に保ち、電位を掃引しても、測定中に皮膜の再生とともに電気化学特性が変化してしまうので、損傷後の瞬間の正確な分極曲線は得られない。そこで、定電位に保持したまま、応力を比較的速い速度で負荷することにより、指定した電位における電流密度の応力依存性を測定する。これを複数の異なる電位で実施し、各測定結果から指定した応力に対する電位と電流密度を抜き取り、それらを関数補間することにより、応力を負荷した瞬間の分極曲線を得る。

一方、Kassab 教授（セントラルフロリダ大学）との共同研究として、応力/腐食連成解析コードを開発した。まず Kassab 教授と Divo 准教授（エンブリー・リドル航空大学）が共同開発した境界要素法 2 次元熱弾性解析コード Elast2D を改造して、腐食電場を解析できるようにした。この電場解析コードを用いて、開回路引張試験の結果と併せて、損傷皮膜モデルの電場解析を行うことにより、損傷部（皮膜無し露出部）の分極曲線を同定する手法を開発した。更に得られた損傷部分極曲線を用いて、応力依存のマクロな分極曲線（損傷部と皮膜部を含む全体的な電気化学特性）を推定した。最後に、応力/腐食連成解析コードを完成させるため、上述の応力依存型マクロ分極曲線を用いて、弾性応力解析と腐食電場解析を連成させたコードを開発した。その際、腐食速度を正確に評価するための、境界要素メッシュの更新方法を開発した。

3. 研究の方法

(1) 実験方法

材料には代表的な耐食材料であり、孔食からの応力腐食割れ等がしばしば問題になる SUS316 オーステナイト系ステンレス鋼を用いた。引張試験片は平行部長さ 4 mm、幅 4 mm、板厚 3 mm の平板である。平行部の片面中央に幅 4 mm × 高さ 3 mm の電極窓を残して、それ以外を全て絶縁コーティングした。ただし、コーティング前に試験部の裏面にひずみゲージを貼付した。図 1 に示すように 1.0% NaCl 水溶液を入れたアクリル製腐食環境槽の中で引張試験片をピン固定して引っ張る。荷重負荷には MTS 油圧疲労試験機を使用した。腐食環境槽には白金対極と銀/塩化銀参照極を挿入し、試験片を作用極として、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社）により試験片の電位と電流を計測した。ただし開回路測定の際には対極は使用しない。

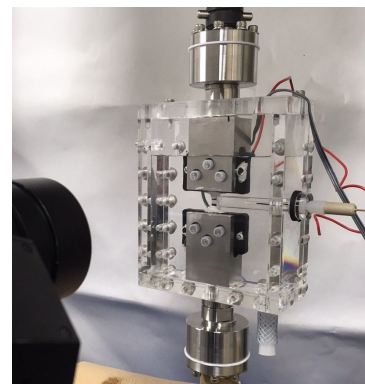


図 1 力学/電気化学試験装置

まず開回路測定（電流 0 A）の状態で行張試験を実施した。引張速度は予備検討の結果、皮膜再生の影響を受けない速い速度として 2 mm/min とした。引張開始から破断までの時間は約 5 分である。この開回路引張試験では、応力に対する電位（自然電位）の変化が得られる。これにより応力（皮膜損傷）による表面の全体的電位変化の幅を把握する。また、腐食電場解析による皮膜損傷部の分極曲線同定にこの試験結果を使用する。

次に定電位引張試験を実施した。試験片の電位を指定した電位に保持し、応力による電流密度の変化を測定する。引張速度は開回路引張と同じ2 mm/minである。保持した電位は200、-51、-100、-200、-300、-500 mV vs. Ag|AgClの6通りとした。これらの結果を統合し、指定した応力における電位と電流密度を抽出すれば、その応力における電位と電流密度の関係が6点プロットできる。それを次の経験式で補間することにより、連続的な分極曲線を近似的に得る。

$$I = \left[C + \frac{D}{1 + \exp\{-(E - E_1)/B\}} \right] (E - E_0) \quad (1)$$

ただし、 I は電流密度、 E は電位、 B 、 C 、 D 、 E_1 、 E_0 は未定係数であり、アノード曲線とカソード曲線を個別に式(1)で近似した。

(2) 解析方法

腐食電場解析では、水溶液中の電場を解析し、その境界値として金属表面の電位と電流密度の分布を得る。異なる金属が水溶液中で接している場合、電位が異なるため、その電位差により電流が流れる。これを異種金属腐食という。ステンレス鋼のように安定した不働態皮膜がある場合、応力負荷により酸化皮膜が損傷すると、母材が露出した皮膜損傷部は皮膜健全部と電位が異なるため、異種金属腐食と同じ状況になる。ただし、損傷部の寸法はナノメートルオーダーなので、損傷部の電気化学特性を実験で計測することはできない。

本研究では、この損傷部と健全部の2種類の表面が連続した表面の電場を境界要素法で解析する。損傷皮膜モデルを図2に示す。ここで金属表面の長さを l 、損傷部の長さを r とする。健全部の分極曲線は無負荷での実験から得られるが、健全部の分極曲線は未知である。そこで無負荷での分極曲線測定と開回路引張試験の結果を用いて、損傷部の分極曲線を推定する。開回路引張では平均電流0 Aにおける平均電位の応力による変化が得られる。損傷部の寸法は十分小さいので、健全部と損傷部の電位はいずれも近似的に平均電位と等しいとみなせる。このとき健全部では分極曲線に従い電流が流れる。このとき平均電流は0 Aであるため、損傷部には健全部と総量が等しい電流が逆向きに流れる。よって、健全部と損傷部の電位をそれぞれ E_C 、 E_A 、電流密度をそれぞれ I_C 、 I_A とすると、次の関係が成り立つ。

$$E_C = E_A = E, \quad I_A = -I_C(l - r)/r \quad (2)$$

ここで E は開回路引張で計測された電位 E である。健全部の電流密度 I_C は E_C つまり E の関数であるので、無負荷の分極曲線から求められる。また損傷部長さ r は塑性ひずみ ε_p を用いて

$$r/l = \varepsilon_p / (1 + \varepsilon_p) \quad (3)$$

で求められる。よって、開回路引張における塑性ひずみと電位に対して、損傷部の電位と電流密度を式(2)、(3)により決定できる。これを更に式(1)により近似することにより、損傷部の分極曲線を決定する。ただし、開回路引張の結果からはアノード曲線しか決まらないので、カソード曲線は無負荷の分極曲線を平行移動して使用する。

上で同定された損傷部の分極曲線を用いて、与えられた塑性ひずみに対するマクロな分極曲線を、平均電位と平均電流の関係として、境界要素法により解析して求める。水溶液中の電場は下記のラプラス方程式に従うとする。

$$\nabla^2 p = 0 \quad (4)$$

ここで p は水溶液中の電位であり、定義の違いにより、実験で測定される電極電位とは正負が逆となる。これを境界要素法で解く。健全部と損傷部の分極曲線は図2の下辺の境界条件に使用される。左右の辺は対象境界条件として絶縁する。上辺には電極電流を模擬した強制一様電流密度を与える。この強制電流を変化させることにより、金属面の平均電位の変化を解析し、離散的に得られた電位と電流密度の関係を、再度式(1)で近似することにより、マクロな分極曲線を取得する。これを複数の塑性ひずみに対して実施し、応力依存型の分極曲線を決定する。

応力/腐食連成解析では、境界要素法により弾性解析を行い、表面応力を求め、その応力に応じた分極曲線を用いて、境界要素法による電場解析を行う。よって弾性解析は材料の領域を解析し、電場解析は水溶液の領域を解析する。この2つの領域は金属表面で接しているので、境界要素の節点を必ず共有するように離散化する。次に電場解析から得られた電流密度に従い、金属のアノード溶解分を削り取る必要がある。つまり金属と水溶液の境界を金属側に移動する。しかし本研究では不連続要素を用いるため、電流密度が要素間で不連続であり、また要素間の角部も考慮する必要がある。本研究では腐食速度と実際の腐食量(境界移動量)が整合するように、移動境界を以下のように定義する。電場解析から得られた金属表面の法線方向電流密度を \hat{q}_i^n (金属に入る向きを正)とする。左肩符 i は現在の時刻、右肩符 n は要素番号、右下添字

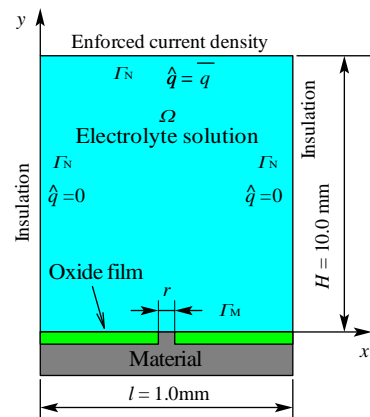


図2 2次元損傷皮膜モデル

i は要素内節点番号である。このときファラデーの法則から、法線方向の腐食速度は

$${}^i\bar{\mathbf{v}}_i^n = \begin{cases} -(M/zF\rho) {}^i\hat{q}_i^n {}^i\mathbf{n}_i^n & ({}^i\hat{q}_i^n < 0) \\ 0 & ({}^i\hat{q}_i^n \geq 0) \end{cases} \quad (5)$$

となる。ここで M は原子量、 z は価数、 F はファラデー定数、 ρ は質量密度、 ${}^i\mathbf{n}_i^n$ は水溶液境界の節点外向き法線ベクトルである。2 次要素を用いた場合、図 3 のように節点腐食速度は不連続になり、要素境界で 2 つの速度を持つ。そこで腐食方向は 2 方向の成す角の 2 等分線方向 ${}^i\mathbf{b}_l$ (右下添字 l はグローバル節点番号) とし、各要素の腐食量が変わらないように腐食速度を修正する。

$$\begin{cases} {}^i\bar{\mathbf{v}}_3^n {}^i\mathbf{b}_l = {}^i\bar{\mathbf{v}}_3^n + \alpha_3^n {}^i\mathbf{c}_3^n \\ {}^i\bar{\mathbf{v}}_1^{n+1} {}^i\mathbf{b}_l = {}^i\bar{\mathbf{v}}_1^{n+1} + \alpha_1^{n+1} {}^i\mathbf{c}_1^{n+1} \end{cases} \quad (6)$$

ただし、修正方向ベクトルは

$${}^i\mathbf{c}_3^n = ({}^i\mathbf{x}_3^n - \mathbf{x}_2^n - \bar{\mathbf{v}}_2^n) / |{}^i\mathbf{x}_3^n - \mathbf{x}_2^n - \bar{\mathbf{v}}_2^n|, \quad {}^i\mathbf{c}_1^{n+1} = ({}^i\mathbf{x}_1^{n+1} - \mathbf{x}_2^{n+1} - \bar{\mathbf{v}}_2^{n+1}) / |{}^i\mathbf{x}_1^{n+1} - \mathbf{x}_2^{n+1} - \bar{\mathbf{v}}_2^{n+1}| \quad (7)$$

である。しかし 2 等分線方向に修正した速度も不連続であるので、平均化して節点を更新する。

$${}^{t+\Delta t}\mathbf{x}_l = {}^{t+\Delta t}\mathbf{x}_3^n = {}^{t+\Delta t}\mathbf{x}_1^{n+1} = {}^t\mathbf{x}_l + \left\{ ({}^i\bar{\mathbf{v}}_3^n + {}^i\bar{\mathbf{v}}_1^{n+1}) / 2 \right\} \Delta t {}^i\mathbf{b}_l \quad (8)$$

ここで Δt は適当に定めた微小時間増分である。メッシュ更新後は弾性解析に戻り、以下所定時刻になるまで弾性解析と電場解析とメッシュ更新を反復する。

4. 研究成果

(1) 開回路引張試験

実験から得られた自然電位と公称応力の関係を図 4 に示す。300 MPa 付近から大きな塑性変形を開始し、酸化皮膜が破れることにより電位が低下した。300 MPa から 400 MPa までは急激に低下するが、その後の低下は緩やかである。図中の青丸の点まではひずみゲージも測定できた。約 700 MPa で引張強さを迎えた後はネッキングして、公称応力は低下する。破断までの電位低下量は約 360 mV であった。

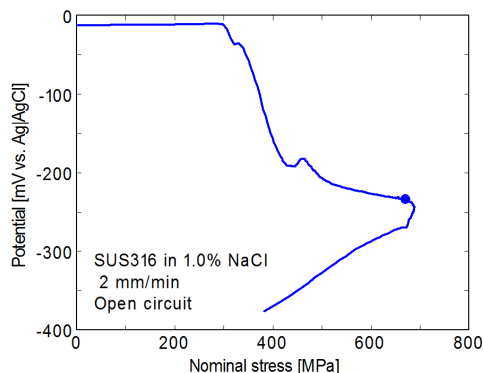


図 4 電位と公称応力の関係

(2) 定電位引張試験

実験から得られた電流密度と公称応力の関係を図 5 に示す。破線はカソード電流(負)、実線はアノード電流(正)である。-100、-200、-300 mV vs. Ag/AgCl では引張により電流がアノードからカソードに変化した。また電流が反転する応力(厳密には塑性ひずみ)は電位が下がるほど高くなった。

図 5 の結果から同じ応力の点を抽出し、電位と電流密度の関係を式(1)で近似した結果を図 6 に示す。図 4 の開回路引張試験と同様に自然電位が 300 mV 程度低下しており、両結果は概ね整合している。カソード曲線は応力による変化が小さいが、アノード曲線は応力の影響が相対的に大きいと言える。

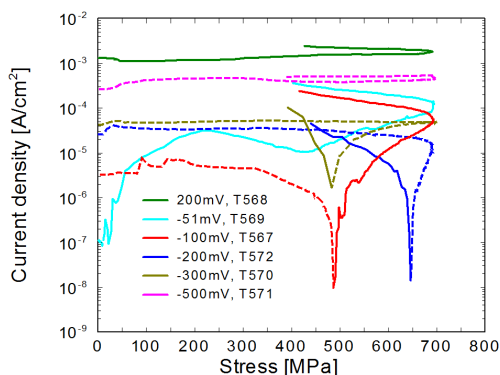


図 5 電流密度と公称応力の関係

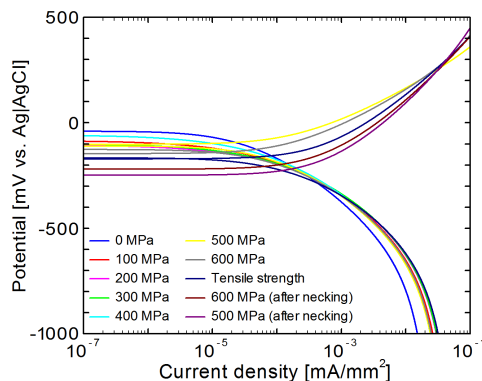


図 6 応力毎の分極曲線

(3) 皮膜損傷部の分極曲線

無負荷状態での分極曲線を測定した結果、その近似式として次式を得た。

$$I = \begin{cases} \left[1.25 \times 10^{-7} + \frac{2.95 \times 10^{-4}}{1 + \exp\{-(E - 576.6)/31.2\}} \right] (E + 296.3) & (E \geq -296.3 \text{ mV}) \\ \left[5.52 \times 10^{-7} + \frac{3.47 \times 10^{-6}}{1 + \exp\{(E + 600)/150\}} \right] (E + 296.3) & (E \leq -296.3 \text{ mV}) \end{cases} \quad (9)$$

この分極曲線を以下では皮膜健全部分の分極曲線とする。図4の結果を基に、開回路引張試験における電位低下を式(9)の自然電位 -296.3 mV からの電位低下とみなし、式(2)、(3)、(9)を用いて損傷部分の分極曲線を同定したところ、次式を得た。

$$I = \begin{cases} \left[1.73 \times 10^{-6} + \frac{4.12 \times 10^{-5}}{1 + \exp\{-(E - 526.6)/13.1\}} \right] (E + 656.8) & (E \geq -656.8 \text{ mV}) \\ \left[5.52 \times 10^{-7} + \frac{3.47 \times 10^{-6}}{1 + \exp\{(E + 960.5)/150\}} \right] (E + 656.8) & (E \leq -656.8 \text{ mV}) \end{cases} \quad (10)$$

ただし電流密度 I の単位は mA/mm^2 、電位 E の単位は mV vs. Ag|AgCl である。

(4) 電場解析による応力依存型分極曲線推定

上で求めた分極曲線を用いて、損傷皮膜モデルに強制電流を与えた時の電場解析を行った。引張強さ 690 MPa 以下の公称応力を対象に、応力 σ から塑性ひずみ ε_p を求め、式(3)により損傷部長さ r を決めた。ここに上辺から複数の電流密度を与え、境界要素法により金属表面の電位分布を求めた。その結果から各電流密度に対する金属表面の平均電位を求めた。解析から得られた結果を図7に示す。プロットが解析結果で、実線は式(1)による近似曲線である。式(2)の近似と異なり、電場解析では金属表面の非均一な電位と電流密度の分布を解析したことになるが、自然電位(平均電位)の低下量は実験における低下量とほぼ一致した。これにより分極曲線の妥当性が示された。

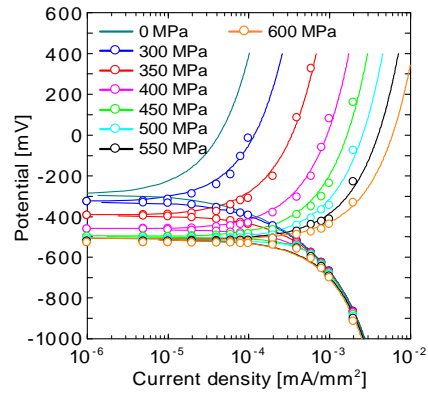


図7 解析で求めた応力毎の分極曲線

図6の実験結果よりも応力の影響が明確に現れ、アノード曲線が大きく変化する一方で、カソード曲線はほとんど応力の影響を受けない。カソード反応は溶存酸素の還元反応であるので、基本的に皮膜損傷の影響は受けないことから、図7の結果は妥当である。

式(1)の未定係数と応力の関係をもっと関数近似したところ、次式を得た。

$$E_0 = -293 - 231 / [1 + \exp\{-(\sigma - 361)/39\}] \quad (11)$$

自然電位 E_0 は公称応力 σ により最大で 231 mV 低下する。他の未定係数は自然電位を基準にアノードとカソードに分けて、次のようになった。

$$E_1 = \begin{cases} 103 & (E > E_0) \\ -500 & (E < E_0) \end{cases} \quad (12)$$

$$B = \begin{cases} 1.95 + 67.6 / [1 + \exp\{-(\sigma - 486)/73.3\}] & (E > E_0) \\ 1.26 - 239 / [1 + \exp\{-(\sigma - 412)/41.4\}] & (E < E_0) \end{cases} \quad (13)$$

$$C = \begin{cases} 1.46 \times 10^{-7} + 2.71 \times 10^{-5} / [1 + \exp\{-(\sigma - 626)/82.9\}] & (E > E_0) \\ 4.47 \times 10^{-6} + 8.27 \times 10^{-7} / [1 + \exp\{-(\sigma - 393)/37.4\}] & (E < E_0) \end{cases} \quad (14)$$

$$D = \begin{cases} 6.91 \times 10^{-5} + 1.04 \times 10^{-3} / [1 + \exp\{-(\sigma - 566)/74.3\}] & (E > E_0) \\ -5.50 \times 10^{-6} + 3.15 \times 10^{-5} / [1 + \exp\{-(\sigma - 449)/32.1\}] & (E < E_0) \end{cases} \quad (15)$$

(5) 応力集中部の応力腐食解析例

式(11)~(15)の応力依存型分極曲線を用いて、応力/腐食連成解析を実施した。解析対象は図8に示す半楕円切欠きを有する板とし、平面ひずみを仮定した。初期の応力集中係数は 2.38 であり、負荷応力は 150 MPa 、時間増分は 2 h とした。ヤング率は 212 GPa 、ポアソン比は 0.3 、導電率は $1\% \text{ NaCl}$ 水溶液相当の $1.76 \times 10^{-3} \text{ S}/\text{mm}$ とした。また SUS316 の平均値として原子量は $55.47 \text{ g}/\text{mol}$ 、価数は 2.17 、密度は $7.864 \text{ g}/\text{cm}^3$ とした。切欠き底の形状変化を図9に示す。腐食開始後 100 h まではほぼ一様に腐食したが、時刻 100 h の時点で応力集中係数が約 2.6 となり、最大応力が約 400 MPa になったところで、切欠き底の電位低下が大きくなり、切欠き底の電流

密度および腐食速度が急激に早くなることにより、切欠きが先鋭化し始めることがわかった。時刻が 120 h を超えたところで解が発散したが、時刻 120 h の時点で応力集中係数は 4.31 まで上昇しており、切欠き底の先鋭化に伴う応力集中係数の急上昇がき裂発生の原因になることが明らかとなった。

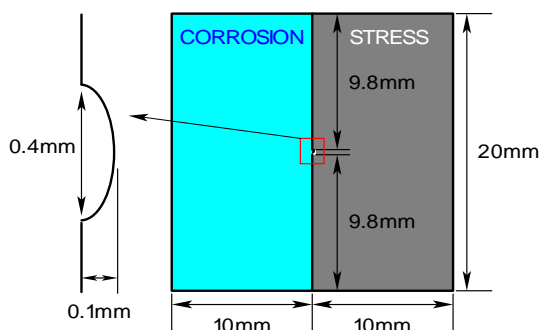


図8 切欠き応力腐食モデル

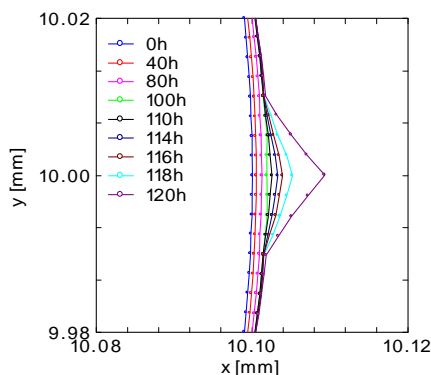


図9 応力腐食による切欠き底の形状変化

5. 主な発表論文等

(研究代表者は下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- (1) O. Kuwazuru, K. Ode, M. Yamada, A. J. Kassab, E. Divo, Experimental and boundary element method study on the effect of stress on the polarization curve of cast aluminum alloy, Corrosion Science, Vol. 132 (2018) pp. 136-145. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.12.019>.

〔学会発表〕(計 6 件)

- (1) 冬島拓実, 桑水流理, 平浩一, 川上有都, アルミニウム鋳造合金の電気化学特性に対する応力と鋳肌の影響, 日本機械学会 M&M2018 材料力学カンファレンス (2018), PS18.
- (2) 三浦悠真, 桑水流理, 川上有都, 平浩一, アルミニウム合金の応力による電気化学特性変化に対する境界要素法解析, 日本機械学会 M&M2018 材料力学カンファレンス (2018), PS17.
- (3) 平浩一, 川上有都, 桑水流理, ステンレス鋼の腐食環境中引張試験と腐食電位変化, 日本機械学会 M&M2018 材料力学カンファレンス (2018), OS1210.
- (4) 川上有都, 平浩一, 桑水流理, 境界要素法によるステンレス鋼のミクロな皮膜損傷部まわりの腐食電場解析, 日本機械学会 M&M2018 材料力学カンファレンス (2018), OS1208.
- (5) 桑水流理, 平浩一, 川上有都, アルミニウム鋳造合金の腐食電位に対する応力の影響, 軽金属学会第 135 回秋期大会講演概要 (2018), pp.257-258.
- (6) O. Kuwazuru, A. Kassab, E. Divo, Electrochemical simulation of mechanically damaged oxide film of aluminum alloy by the boundary element method, ASME 2017 International Mechanical Engineering Congress and Exposition (2017), IMECE2017-72891.

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

研究協力者氏名：カッサブ アレイン

ローマ字氏名： Kassab, Alain

所属研究機関名：セントラルフロリダ大学

部局名：機械航空宇宙工学科

職名：教授

〔その他の研究協力者〕

研究協力者氏名：ディーボ エデュアルド

ローマ字氏名： Divo, Eduardo

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。