境界要素逆解析による分極測定の高精度化[†]

青 木 繁* 天 谷 賢 治**
中 山 淳** 西 川 明 伸***

Boundary Element Inverse Analysis for Improving Accuracy of Measuring Polarization Characteristics

by

Shigeru AOKI*, Kenji AMAYA*, Atsushi NAKAYAMA**

and Akinobu NISHIKAWA***

A method for improving accuracy of measuring polarization characteristics is proposed. In this method, a boundary element inverse analysis is used to eliminate the error due to the non-uniform distribution of current density on a specimen. In the inverse analysis an appropriate objective function, which is to be minimized, is proposed. A measurement of polarization characteristics of a steel on soil is made and the true characteristics is obtained by using this proposed method.

Key words: Inverse analysis, Boundary element method, Polarization curve, Current density distribution, Corrosion, Objective function

1 緒 言

金属材料で製作された装置、構造物および製品にとって腐食の防止は極めて重要であることは言うまでもない。

腐食現象は電気化学と深く関係し、一般に腐食速度は材料表面から流れ出す電流密度に比例する。材料表面の電位および電流密度の関係である分極曲線を正確に測定することは、腐食現象を理解する上で重要であるばかりでなく、腐食速度を正確に見積もる上でも必要不可欠である。

これまでに数多くの分極曲線の測定法が研究・開発されてきたが、測定系の幾何的な条件の考慮は解析が複雑になるため敬遠されがちであった。一方でコンピュータの発展に伴い複雑な腐食場の定量的な解析が可能になって来ている。^{3)~6)}

本研究では、まず、境界要素法解析を用いて分極曲線の測定系を定量的に解析し、従来の幾何的な条件を考慮しない測定法(従来法)に内在する誤差を明らかにする。つぎに、近年活発に研究されている逆解析手法を本問題に適用し、測定電位から上述の誤差を取り除いた真の分極曲線を求める手法を示す。最後に実験を行い本手法により正確な分極曲線を求める。

2 従来法による分極曲線の測定法

一般に分極曲線はFig. 1に示すように、試料電極、参照電極および対極の3種類の電極により測定が行われる。⁸⁾ 対極と試料電極の間に電流を流し、参照電極により試料表面の一点における電位を測定する。同時に試料電極の電流を電流計で測定する。従来法では、試料電極上の電

Fig. 1. Polarization characteristic measurement setup.

位および電流密度を均一と見なす。すなわち、試料電極上の1点において電位を測定し、これを金属の電位とし、総電流量を試料電極の表面積で割った値を電流密度として用いる。様々な値の電流に対し測定を行い、電位・電流密度関係である分極曲線を得る。

測定系が平衡状態になるまでに長時間を要するので、分極曲線の測定には効率的な手法が望まれる。これに対処するためにFig. 2に示すように、多数の試料電極を空間的に配置し、1つの系で一度に異なる電位および電流を測定する方法が考えられる。

3 境界要素法による測定系の解析

本節では、各試料電極上の電位および電流密度を均一と見なす従来法の問題点を、測定系を定量的に境界要素解析することにより明らかにする。

3・1 解析手法

測定系の解析は試料電極の分極特性を境界条件に組み

[†] 原稿受理 平成8年4月15日 Received Apr. 15, 1996

* 正 会 員 東京工業大学情報環境学専攻 〒152 東京都目黒区大岡山, Dept. of Mech. Env. Inf., Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152

** 東京工業大学情報環境学専攻 〒152 東京都目黒区大岡山, Dept. of Mech. Env. Inf., Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152

*** 大阪ガス(株)基盤研究所 〒554 大阪市此花区西島, Fundamental Res. Lab., Osaka Gas Co. Ltd., Konohana-ku, Osaka, 554

Fig. 2. Measurement setup.

Fig. 3. Analytical domain.

込んで、電解質中（溶液、土壌、海水）の部材表面近傍の電位および電流密度を求める問題に帰着される。

Fig. 3に示すように、土壌と海水などの電解質で満たされた測定系の領域 Ω は電流密度 i が指定された境界 Γ_n （絶縁境界など）、および幾つかの金属境界 Γ_m （試料電極および対極）により囲まれている場としてモデル化できる。電解質中のイオンの蓄積または損失が無視できると仮定すると、電解質の占める領域 Ω 内の電位 ϕ は次の Laplace 方程式を満足する。

$$\kappa \nabla^2 \phi = 0 \quad (1)$$

ここで、 κ は電解質の電導度である。また境界条件は次式で与えられる。

$$i \left(\equiv \kappa \frac{\partial \phi}{\partial n} \right) = i_n \quad \text{on } \Gamma_n \quad (2)$$

$$-\phi = f_m(i) \quad \text{on } \Gamma_m \quad (3)$$

ここで、 $\partial/\partial n$ は外向き法線方向の微分であり、物体表面を通して溶液に流れ込む電流値を正としている。また、 $f_m(i)$ は分極曲線を表す非線形関数である。なお、通常の腐食問題では参照電極に対する金属電位 E を用いるが、解析においては金属に対する電解質の電位を問題にするので、本論文では E の符号を反転させたものを電位 ϕ として用いる（ $\phi = -E$ ）。式 (1) を境界条件 (2)、(3) の下で解けば、試料電極表面の電位および電流密度分布を知ることができる。

腐食電流解析問題においては金属表面上の物理量が重要であるため、支配方程式の離散化に対しては内部の要素を必要としない境界要素法を適用することにする。まず Green の定理より次式が成立する。

$$\begin{aligned} & \kappa \int_{\Omega} (\phi^* \nabla^2 \phi - \phi \nabla^2 \phi^*) d\Omega \\ &= \int_{\Gamma} (\phi^* i - i^* \phi) d\Gamma \end{aligned} \quad (4)$$

ここで $\Gamma = \Gamma_n + \Gamma_m$ であり、 ϕ^* は Laplace 方程式の基本解であり、 $i^* = \kappa \partial \phi^* / \partial n$ である。左辺に式 (1) を代入して整理すると Γ 上の p 点における電位 ϕ_p は

$$\kappa c_p \phi_p = \int_{\Gamma} (\phi^* i - i^* \phi) d\Gamma \quad (5)$$

で与えられる。ここで、 c_p は境界の形状によって決まる定数である。式 (5) を離散化すると次式が得られる。

$$\kappa [H] \phi - [G] i = 0 \quad (6)$$

ここで、 $[H]$ および $[G]$ は領域 Ω の幾何的条件を表すマトリックスであり、 ϕ および i はそれぞれ離散化した ϕ および i の成分からなるベクトルである。

式 (6) に式 (2)、(3) を代入すると

$$\kappa [H] \begin{Bmatrix} \phi_n \\ -f_m(i_m) \end{Bmatrix} - [G] \begin{Bmatrix} i_n \\ i_m \end{Bmatrix} = 0 \quad (7)$$

が得られる。ここで添字 n, m はそれぞれ Γ_n, Γ_m 上の値であることを表す。これは非線形連立方程式を形成するので、Newton-Raphson 法などの繰返し計算法により各電極上における電位 ϕ_m および電流密度 i_m を求めることができる。

3・2 解析例

Fig. 2に示すような測定系について解析を行う。高さ 82 mm、幅 590 mm、奥行き 290 mm の箱の中の電気伝導度が $2.841 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ の土壌が満たされている。土壌を囲む箱は絶縁境界である。一辺が 40 mm の正方形試料電極 4 つおよび対極を Fig. 2 のように配置し、1.0 [V] の電源電圧を用いて、対極に正の電流を与える。すなわち、試料電極がカソード、対極がアノードとなる。境界要素解析において試料電極の分極特性を次式の Tafel の式で与えた。

$$-\phi [\text{mV}] (= f_s(i)) = -8.0 \times 10 \ln |i/i_0| - 1.0 \times 10^3 \quad (8)$$

ここで $i_0 = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ とした。また対極の分極特性は次式のように与えた。

$$-\phi [\text{mV}] (= f_d(i)) = 8.0 \times 10 \ln |i/i_0| - 0.5 \times 10^3 \quad (9)$$

ここで、添字 S および C はそれぞれ試料電極および対極の金属を表す。

土壌表面は絶縁境界であるため、要素分割を行わずに鏡像法を用いて計算を行った。これは土壌表面に対して対称な位置に仮想的な電極および容器の壁を想定し、土壌表面の境界条件を満足させる方法である。解析に用いた要素分割図を Fig. 4 に示す。要素数は 558 であり、三角形線形要素を用いた。

解析により求められた試料電極中央の電位および試料電極の平均電流密度の関係を式 (8) で表される分極曲線（図中実線）と併せて Fig. 5 に◇印で示す。従来測定法では◇印を最小二乗近似した Tafel 曲線を試料の分極曲線とするが（図中一点鎖線）、得られる分極曲線は、真の分極曲線（実線）とは大きな差があるのが分かる。この時の試料電極 No. 1（Fig. 2 参照）の電流密度分布を Fig. 6 に示す。電流密度は試料電極上で不均一に分布し、試料電極の端ほど、電流を吸い込む量が多くなっていることが分かる。Fig. 7 に試料電極 No. 1 上の電流密度と

Fig. 4. Boundary element mesh.

Fig. 5. Polarization curve obtained by conventional method.

Fig. 6. Current density distribution on specimen No. 1.

Fig. 7. Potential and current density on specimen No. 1.

電位の関係を◇印で示す。当然のことながら、式(8)で与えた分極曲線(実線)上によく集まっていることがわかる。いっぽう従来法では電流密度は平均により与え電位は試料電極中央の値で代表するので図中の◇印となり、先に示した差が生じているのがわかる。

以上のように、境界要素解析により従来法による分極曲線の決定法の問題点を定量的に確かめた。特に、土壌などの電導度が小さい電解質においては電極上の電流密度の分布が顕著になり、誤差が増大する。

4 BEM 逆解析法

測定された試料電極の電位および電流値から BEM 逆解析を行い、試料電極の真の分極特性を求める方法を提案する。すなわち、次の手順を行い真の分極曲線を推定する。

1. 試料電極の分極曲線をパラメータ表現する。
2. 境界要素順解析により試料電極での電位および電流を計算する。
3. 計算値と測定値の残差を評価関数とする最小化問題を解き、分極パラメータを求める。

まず、試料電極の分極曲線を次式の Tafel の式(10)でパラメータ表現する。

$$-\phi[mV](\equiv f_s(i; \alpha_s, \beta_s)) = -\alpha_s \ln |i/i_0| - \beta_s \quad (10)$$

ここで、 α_s および β_s は試料電極の分極曲線のパラメータである。

式(10)中の α_s および β_s に適当な初期値を代入し、式(7)を具体化した次式を解くと、測定点における電位および電極を流れる電流値を計算できる。

$$\kappa[H] \begin{Bmatrix} \phi_n \\ -f_s(i_s; \alpha_s, \beta_s) \\ -f_c(i_c; \alpha_c, \beta_c) \end{Bmatrix} - [G] \begin{Bmatrix} i_n \\ i_s \\ i_c \end{Bmatrix} = 0 \quad (11)$$

ここで、 α_c および β_c は対極の分極曲線のパラメータであり、既知数である。つぎに、式(12)で表される評価関数を定義する。これは、スケーリングされた測定値および計算値の残差の平方和を表す。

$$J(\alpha_s, \beta_s) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\frac{E_k(\alpha_s, \beta_s) - \bar{E}_k}{\bar{E}_{\max} - \bar{E}_{\min}} \right)^2 + \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\frac{I_k(\alpha_s, \beta_s) - \bar{I}_k}{\bar{I}_{\max} - \bar{I}_{\min}} \right)^2 \quad (12)$$

ここで、 N は試料電極の数、 $I_k(\alpha_s, \beta_s)$ は電極 k に流れる電流の計算値、 $E_k(\alpha_s, \beta_s)$ は電極 k の中央における電位の計算値、 $\bar{E}_k$ は電極 k の中央における測定電位、 $\bar{I}_k$ は電極に流れる測定電流値を表し、添字 $\max$ および $\min$ それぞれ測定値の最大値および最小値を表す。

最適な分極パラメータ α_s, β_s は式(12)を最小にすると考えられる。したがって、式(12)を非線形最適化法により最小化し、最適な分極パラメータを得る。

以上のアルゴリズムを Fig. 8 に示す。この図で、 J^n は n 回目の反復計算における J の値を示す。

5 逆解析の評価

前章の BEM 逆解析法の評価を 3 章の例に対して行なう。まず、Fig. 2 に示す測定系に対する解析で得られた試料電極中央の電位および試料電極に流れる電流値を 3 桁に丸めて測定値を模擬する。この模擬測定値を Table I に示す。この測定値を用いて前章の逆解析を行い分極特性を求め、式(8)と比較する。評価関数の最小化には Simplex 法¹⁴⁾を用いた。Simplex 法による α_s, β_s の初期

Fig. 8. Algorithm of inverse analysis.

Table I. Current and potential on each test piece. (simulation)

	SP	I [mA]	E [mV vs Ag/AgCl]
Cathode	No.1	352	-886
	No.2	276	-849
	No.3	225	-834
	No.4	208	-829
Anode		1060	-

Fig. 9. Estimated polarization curve with inverse analysis.

値は $(\alpha_s, \beta_s) = (70, 970), (90, 970)$ および $(70, 1170)$ とした。繰返し計算回数は 45 回であった。

Fig. 9 に求められた分極曲線 (破線) を真の分極曲線 (実線, 式 (8)) および従来法により求められる分極曲線 (一点鎖線) と共に示す。これより, 本手法により精度良く分極曲線を求められることがわかる。

本計算では対極の分極パラメータを既知 ($\alpha_c = 80, \beta_c = -500$) とした。これに対して対極の電流密度を均一として逆解析を行なったところ, Fig. 10 の結果が得られた。精度良く真の分極曲線が推定されている。したがって, 対極の分極特性が未知の場合でも本手法は適用可能であることがわかる。これは対極は試料電極から離れており, 対極の電流密度分布は試料電極の電流密度分布に影響しないからであると考えられる。

6 実験および逆解析

本手法を実際の測定に適用する。Fig. 2 に示すような高さ 82 mm, 幅 590 mm, 奥行き 290 mm の箱の中に電

Table II. Current and potential on each test piece. (experiment)

	SP	I [mA]	E [mV vs Ag/AgCl]
Cathode	No.1	341	-1033
	No.2	269	-1013
	No.3	200	-995
	No.4	181	-976
Anode		995	-

Fig. 10. Influence of current distribution of counter electrode.

Fig. 11. Estimated polarization curve from experimental data.

気伝導度が $2.841 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ の 0 号碎石を満たし, その表面に一辺が 40 mm の正方形試料電極 (SS400 を #800 で研磨した後アセトンで脱脂) をカソード分極測定のために 4 枚 (SP No. 1~4), アノード対極として 1 枚設置した。これらの試料電極には電位測定のため直径 7 mm の孔を開けて, 照合電極 (Ag/AgCl) を設置し測定している。この条件の下で, 電源電流を 1 A として実験開始から 5 時間後の電位 E および電流 I を測定した。結果を Table II に示す。

この測定値に対し本逆解析手法を適用し分極曲線を求める。Simplex 法による α_s および β_s の初期値は $(\alpha_s, \beta_s) = (70, 970), (90, 970)$ および $(70, 1170)$ とした。逆解析の結果得られた分極曲線を Fig. 11 に破線で示す。これが電流密度の不均一分布による誤差を除去した分極曲線である。実験から直接求めた分極曲線 (一点鎖線) は, 一定電位に対して電流密度の絶対値を最大で 20 %

程度過大評価していたことが分かる。

7 結 言

本論文では分極曲線の測定精度を向上する手法を提案した。まず, 境界要素法解析を用いて分極曲線の測定系を定量的に解析し, 従来の幾何的な条件を考慮しない測定法(従来法)に内在する誤差を明らかにした。つぎに, 境界要素法による逆解析手法を適用し, 試料電極上の電場の不均一性から生じる誤差の低減を図った。実際に実験を行い, 本手法により土壤中の鋼に対する正確な分極曲線を求めた。なお, 本解析には東工大と荏原総研で共同開発した腐食解析用境界要素法プログラム CORBEM を用いた。

参 考 文 献

- 1) 友野理平, “腐食・防食用語事典”(1975) オーム社。
- 2) R. Stefec, “Corrosion data from polarization measurements”(1990) Ellis Horwood.
- 3) 天谷賢治, 青木 繁, 材料, **42**, 849 (1993).
- 4) 天谷賢治, 青木 繁, 日本機械学会論文集, A-58, 1508 (1992).
- 5) 青木 繁, 天谷賢治, 富樫 潤, 日本機械学会論文集, A-59, 1562 (1993).
- 6) 天谷賢治, 青木 繁, 日本機械学会論文集, A-58, 1234 (1992).
- 7) 久保司郎, “逆問題”(1992) 培風館。
- 8) 腐食防食協会編, “防食技術便覧”(1986) 日刊工業新聞社。
- 9) C. A. Brebbia, “The boundary element method for engineers”(1978) Pentech Press.
- 10) C. A. Brebbia, 神谷紀生, 田中正隆, 田中喜久昭共訳, “境界要素法入門”(1980) 培風館。
- 11) C. A. Brebbia and S. Walker, “Boundary element techniques in engineering”(1980) Butterworth & Co..
- 12) W. H. Press, “Numerical recipes in C”(1992) Cambridge University Press.
- 13) 結城良治, 木須博行, “境界要素法による弾性解析”(1987) 培風館。
- 14) G. S. G. Beveridge and R. S. Schechter, “Optimization: Theory and Practice”(1970) McGraw-Hill.