



ナノシミュレーションによる アルミニウム合金腐食データベースの 構築

研究・開発機関 : 株式会社コベルコ科研
 利用施設 : スーパーコンピュータ「富岳」、FOCUSスパコン
 計算規模 : 256 ~ 512コア並列、1ケース 24時間程度、
 ケーススタディ数 3600
 利用ソフトウェア : Quantum ESPRESSO

Before

- 構造物における劣化の主要因として金属材料の腐食があります。これは材料の状態（不純物、面指数）や溶液環境の状態（温度、濃度）の影響を受けるため、実験によってその要因を切り分けることは大変困難でした。
- また、計算機を用いた量子シミュレーションによって腐食現象を取り扱う際には大量の水と溶液分子を対象とするため、計算規模や時間が問題となっていました。

After

- ESM-RISM法(下述)を用いて^[1,2]溶液分子を粒子の集合体ではなく、連続体として取り扱うことにより計算時間などを低減し、数多くの腐食現象のケーススタディを実行することが可能となりました。
- そこで、量子シミュレーションを用いて様々な条件における腐食電位を個別に求め、これらの結果をもとに機械学習手法によりマクロスケールのモデル化を図り、腐食要因となる金属および溶液環境による依存性を定量的に分析可能としました。

背景と目的

橋梁や鉄道などのインフラ劣化に伴う構造物補修は社会的課題であり、特に金属材料の腐食は構造物劣化の主要因の一つとなっています。しかし、どの金属がどんな環境で腐食するかの実験が困難であるため、材料、環境両面からの系統的な腐食特性解明に関する知見が十分得られていないのが現状です。

本取り組みでは、量子シミュレーション手法によりアルミニウム (Al) の面指数、添加物、pH、溶質濃度、電極電位および溶液温度をパラメータとして、3600通りの計算を行い、得られた平衡電位と過電圧から Tafel外挿法と呼ばれる手法を用いて、連続的に腐食の進行状態を推測できる腐食電位を計算しました。

得られた結果について機械学習手法によるマクロスケールの回帰モデルを構築し、環境パラメータの影響による傾向分析を実施しました。

なお、腐食現象における電子状態を計算する際に溶液の分子数が問題となります。溶液の効果を腐食電位に反映させるためには大量の水分子および溶液分子の配置が必要となり、1ケース当たりの計算コストが増大することで系統的な分析が困難となります。そこで、本課題では第一原理有効遮蔽媒質 (ESM) 法と古典溶液理論である Reference Interaction Site Model (RISM) を組み合わせた ESM-RISM 法^[1,2]を用いて、溶液分子を連続体として取り扱うことで1ケース当たりの計算コストを下げました (図1)。

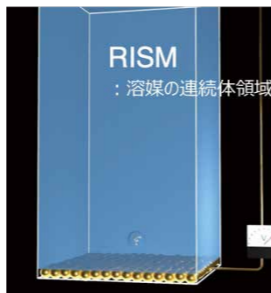
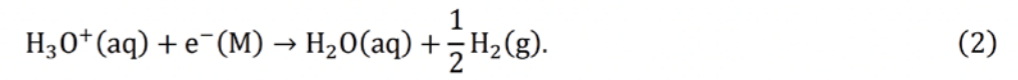


図1 ESM-RISM 法イメージ

■ 利用成果

金属表面における腐食は、電子の授受を伴うアノード (電子を放出し腐食する側) 反応とカソード (電子を受け取り防食される側) 反応が同時に進行する局部電池模型によって説明されます。局部電池反応に伴う電流密度がこれらの反応間で等しくなる電位が腐食電位の定義となります。本課題で対象とする Al と水溶液の界面では酸性溶液において、Al 表面における Al 原子の溶出反応をアノード反応、水素発生反応をカソード反応として腐食が進行するとされています。これらの反応は以下のように表されます。(s)、(aq)、(M) と (g) はそれぞれ、固体、水和状態、金属電極と気相を表します。



面指数、不純物種、溶液濃度、温度、pH を変化させた様々なケーススタディに対し Tafel 外挿法から上式のアノード反応とカソード反応の電流密度が等しくなる電位を求めました^[3]。不純物種については JIS 規格において Al 合金における不純物濃度が 1% を超える組成を持つ Cu、Mn、Si、Mg、Zn を考慮しました。

また機械学習モデルの一種で、データの次元が大きくなっても識別精度が良いサポートベクトルマシンを用いて腐食電位を予測するモデルで計算結果の補間を実施しました。図2に不純物がない (001) 面における 300K の補間結果 (標準水素電極が基準) を示しました。この図では食塩水濃度と pH を連続的に変化させたときの腐食電位の変化を示しています。

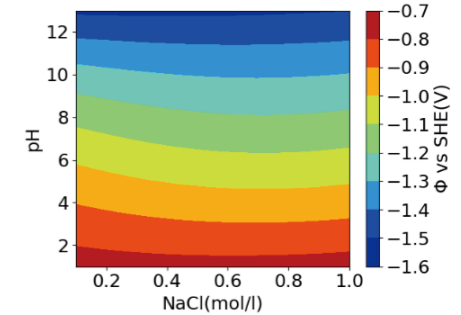


図2 清浄 (001) 面、300K における腐食電位の補間結果

図3に Mn 原子を不純物に含んだときの図2との電位差を示しました。図3においては清浄表面と比べて全体的に電位が高く、かつ食塩水濃度が小さい領域ほどその差が大きくなっていることがわかります。

表1に電位差の平均値を示しました。ここでは清浄 (001) 表面 300K の時の NaCl 濃度と pH を変化させたときの平均電位を基準として各条件 (不純物種、面指数) を変化させたときの平均電位を示しています。ここでは Mn 不純物では (001) 面と (111) 面との差が最も小さくなっています。電位差が小さくなると異なる面指数間での起電力が減少して腐食を妨げる傾向が進み、一般的に Mn が不純物に含まれると腐食しにくくなるという知見の傾向と一致しています。

本研究により腐食電位における材料、環境両面の要因を切り分けた系統的な分析が可能となりました。

表1 食塩水温度 300K における NaCl 濃度 0.1~1.0 mol/l、pH1~13 の平均腐食電位 (清浄 (001) 面基準)

単位(mV)	清浄	Cu	Mg	Si	Mn	Zn
001 面	0.00	-13.70	-32.24	-15.85	47.71	-18.97
111 面	23.44	20.18	3.09	9.84	45.05	15.04

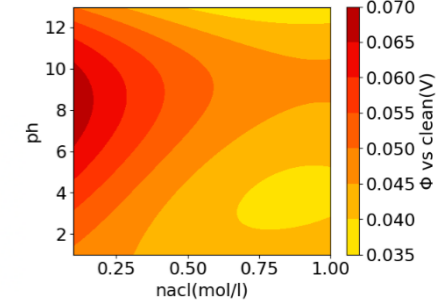


図3 Mn 添加 (001) 面、300K における清浄表面との腐食電位差の補間結果

出典: [1] S. Nishihara and M. Otani, Phys. Rev. B, 96 (11) (2017), p. 115429
 [2] J. Haruyama, T. Ikeshoji and M. Otani, Phys. Rev. Mater., 2 (9) (2018), p. 095801
 [3] K. Kano, S. Hagiwara, T. Igarashi and M. Ohtani, Electrochem. Acta 377 (2021) p. 138121