セル・オートマトンによる金属腐食シミュレータ

日大生産工(院)　○堀江　良浩　　日大生産工　　西　恭一
日大生産工　　星野　和義　　日大生産工(研)　中川　一人

1　緒言

近年，ダイオキシンや PCB などの有害廃棄物を処理することによる有毒物質の排出が問題となっており，その解決策として超臨界水を用いて水と無機質に分解する超臨界水酸化(SCWO)による処理が検討されている[1)]．超臨界水とは臨界点(647[K]，22[MPa])を超えた状態の水のことを言い，特徴として液体に近い密度で気体のように粘度が低く拡散性が高く，分解能が非常に高い．この高い分解能により難分解性の有害廃棄物を分解することができる．しかし，超臨界水は有害廃棄物だけでなく超臨界水用容器や誘導パイプの金属を腐食，溶解させてしまうことが問題になっている[2)]．

本報告では，実験結果からシミュレータを構築し，シミュレーション結果と実験結果を比較し，シミュレータの改良を行うことを目的とする．

2　腐食のメカニズム

2.1　概要

腐食とは,化学的作用により物体の外見や機能が損なわれることで,特に金属は表面に錆ができて形状や強度が損なわれる現象である．腐食の進行は金属の場合，酸化還元反応により金属表面が電子を失ってイオン化して金属面から脱落していくことで進行し，脱落していったイオンは水や酸素により腐食生成物となり金属表面に蓄積する．

2.2　腐食の傾向

文献 3)によると，腐食による面積あたりの重量変化は，時間に応じてほぼ放物線を描く変化を生じるとのことである．そこで SUS316L の腐食実験より得られた結果から最小二乗法を用いて表した二次の近似式を以下に示す．

$$\Delta W = 5.7040\times10^{-7}\times T^2 + 1.4708\times10^{-4}\times T - 0.0013 \quad \cdots(1)$$

$$\Delta W(oxide) = 1.5321\times10^{-6}\times T^2 + 2.3039\times10^{-4}\times T + 2.6021 \quad \cdots(2)$$

$$\Delta W(ox) = -7.7625\times10^{-7}\times T^2 - 1.1671\times10^{-4}\times T \quad \cdots(3)$$

$$\Delta W(net) = \Delta W - \Delta W(oxide) \quad \cdots(4)$$

$$\Delta W(diss) = \Delta W(net) - \Delta W(ox) \quad \cdots(5)$$

ここで T は超臨界水に金属を露出した時間[h]，ΔW は酸化皮膜を取り除く前の重量変化[g/㎡]，ΔW(oxide)は酸化皮膜の重量[g/㎡]，ΔW(ox)は酸化による重量変化[g/㎡]，ΔW(net)は酸化皮膜を取り除いた後の重量変化[g/㎡]，ΔW(diss)は溶解による重量変化[g/㎡]である．なおこれをシミュレータに使った結果をグラフ化したのが Fig.1 のようになる．Fig.1 より ΔW(net)と ΔW(ox)にほとんど差がなく，ΔW(diss)が微少であることがわかる．また ΔW(oxide)が大きいので全体としての ΔW は，増加していることがわかる．これより腐食の傾向として溶解より腐食の進行が速いことがわかる．

3　腐食・溶解シミュレータ

3.1　セル・オートマトン

セル・オートマトン[4)]とは，有限次元の格子と単純なルールからなる並列演算処理を実現した計算モデルである．各セルには有限個の内部状態があり，あるセルの時刻 T における内部状態は，近接しているセルの時刻 T－1 の内部状態によって決定される．個々のセルの結果は単純であるが，複数のセルが集合した場合に得られる全体的な結果は複雑なものとなる．例えば，二次元のセル・オートマトンで有名なライフゲームではそれぞれのセルに三つのルールと白と黒の内部状態があるだけで自身と近接するセルにより変化のパターンが 2 の 9 乗＝512 個あり，セルの数が増える毎に変化のパターンは増えていく．このようにいくつかの条件を与えるだけで多くの結果を得ることができる．

3.2　腐食のルール

セルは，一辺 1[mm]として金属セル，腐食セル，超臨界水セルの三つがあり，金属容器に超臨界水を貯蔵している条件で，超臨界水セルに接している金属セルは時間によって腐食セルとなり，密度から溶解した量を差し引きゼロになった時，セルが完全に溶解したこととなり，超臨界水セルに変化するルールを与えている．露出時間をセル毎に設定し，超臨界水セルに接した時からカウントが始まり，その露出時間を近似式の T に当てはめる．腐食速度に関しては ΔW(diss)を溶解した重量とし，ΔW(ox)と ΔW(diss)を足し合わせた値を腐食した重量とする．さらに，金属セルの一辺のみ超臨界水セルに接しているときの腐食速度を 1 とすると，腐食の進行により超臨界水セルに接する辺が二辺，三辺と増えるにつれ，腐食速度も二倍，三倍となり，ムーア近傍で計算しているので上下左右に加え，角で接するセルの場合，腐食速度をある程度遅くしている．また，腐食した部分は腐食していない金属に比べて反応が遅いので，腐食セルは密度から溶解した重量を差し引いた値の割合に応じて腐食速度を遅くしている．そして超臨界水にはゆらぎがあるの

Metallic corrosion simulator by cellular automata

Kazuhiro HORIE, Kazuto NAKAGAWA, Yasukazu NISHI and Kazuyoshi HOSHINO

で腐食速度にランダム値を与える．さらに，容器形状によっては金属片が剥離する可能性があるので，剥離判定を行うルールを検討中である．

3.3　シミュレーション例

Sun Microsystems 社が開発した Java 言語(J2SDK1.4.2_08)を用いて構築した二次元版腐食・溶解シミュレータ(SUS316L)によるシミュレーション結果のグラフを Fig.1，シミュレーション描画面例(1700 時間経過)を Fig.2 に示す．シミュレーションの初期状態は，描画領域に一辺 250 個のセルが並んでおり，初期状態では中心に超臨界水セル 50^2 個があり，その周囲に金属セルが 60000 個配置されている．すなわち，壁の厚さが 200[mm]の金属容器に超臨界水を貯蔵している状態である．

Fig.1 を見るとΔW，ΔW(net)，ΔW(ox)，ΔW(oxide)が急激にゼロに近づいている部分があるが，これは金属表面の酸化被膜が溶解して剥がれ落ちたことを示し，700 時間程度で金属内側のセル一層分が超臨界水セルに変化したので，金属表面 1[mm]が完全に溶解したこととなる．また，750 時間付近で重量変化の増減が見られるが，これはランダム値によるセル毎の剥がれ落ちる時間の差と超臨界水セルに角だけが接しているセルと面で接しているセルの腐食速度の差によるものである．

Fig.2 はある程度腐食，溶解が進んだ状態の拡大図を示しており，黒いセルが腐食セルを表し，部分的に金属セルが超臨界水セルに接しているのは間の腐食セルが溶解し，剥がれ落ちたからである．これより腐食，溶解している金属の断面形状の変化が視覚的にわかる．

Fig.3 は，20×20×5[mm]の SUS316L が完全溶解するまでのシミュレーション結果で，2300 時間程度で金属片が完全溶解していると言う結果になっている．仮にこのシミュレーション結果が実験結果と合うならば，100 時間程度の実験結果よりシミュレータを作ることができる事となる．

4　結言

本報告では，実験より得られた近似式，グラフと金属容器の中に超臨界水を入れた場合の腐食・溶解シミュレータについて述べた．今後，超臨界水中の金属片が完全に溶解するまでの実験を行い，同条件のシミュレーション結果と比較し，シミュレータの改良を行う．また，現在検討中の剥離に関するルールを追加する．なお，本報告では割愛したが，三次元版シミュレータの改良も同時進行する．

[謝辞] 本研究は，平成 17,18 年度学術フロンティア推進事業共同研究プロジェクトの一部として行われた．

参考文献

1）http://www.ihi.co.jp/ihi/products/plants/rinkaisui.html
2）倉田良明,孫明淑,「超臨界水装置用材料の腐食問題」，高圧力の科学と技術 Vol.11，(2001)，No.4
3）N.Hara, S.Tanaka and K.Sugimoto, ”CORROSION BEHAVIOR CONSTITUENT METALS OF SAINLESS ALLOYS IN SCWO ENVIRONMENTS”, CORROSION2001, (2001), Paper No.01365
4）http://notepc100s.seesaa.net/article/2188896.html

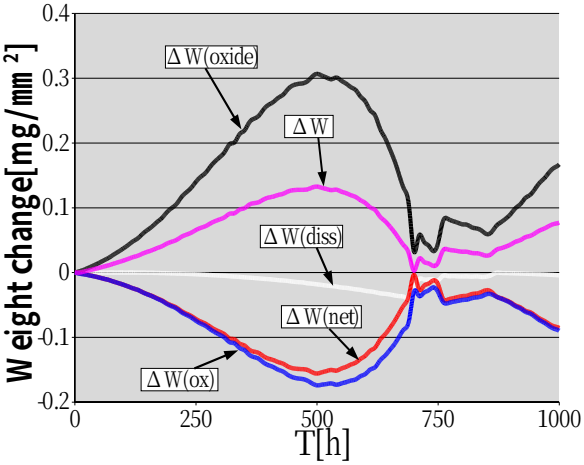

Fig.1 Weight change concerning corrosion and melt

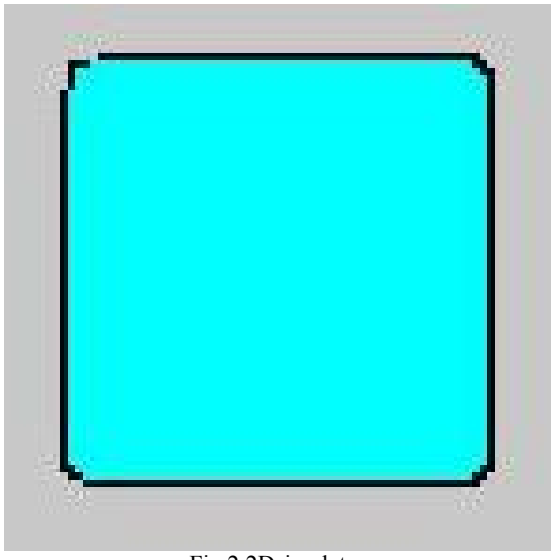

Fig.2 2Dsimulator

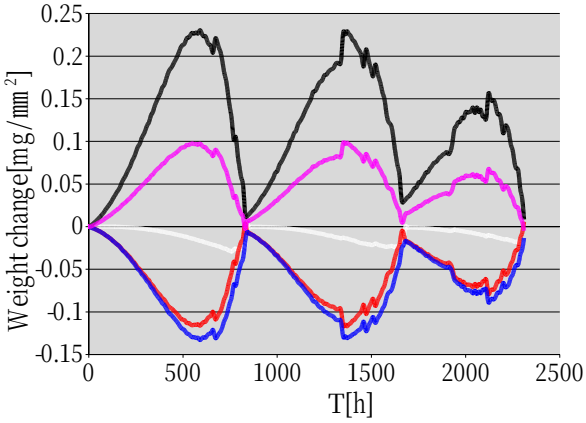

Fig.3 Simulation result until complete dissolving