境界要素法論文集 Vol. 21 (2004年12月), 論文 No. 17-041015 JASCOME

異種金属接触腐食問題に現れる境界積分方程式の数学解析

Mathematical Analysis of Boundary Integral Equation from Galvanic Corrosion Problem

松本 浩司[1)], 磯 祐介[2)]

Koji Matsumoto and Yusuke Iso

1) 京都大学情報学研究科 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町, E-mail: matsumoto@acs.i.kyoto-u.ac.jp)
2) 京都大学情報学研究科 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町, E-mail: iso@acs.i.kyoto-u.ac.jp)

This paper presents a mathematical analysis of corrosion phenomenon. Cathodic protection is applied to many structures in order to protect them from the corrosion. That method is based on analyzing corrosion behavior, that is, estimating the electic current density across the metal surface. However, this analysis is so difficult since corrosion behavior depends on the environment of the structure (e.g. electrical conductivity, material). In general, to overcome that difficulty, we solve the discrete problem of the boundary value problem which is a model of corrosions phenomenon by using computers. So, the purpose of this papar is to estimate the difference between a numerical solution and the strict solution by mathematical theory.

Key Words: Boundary Element Method, Galvanic Corrosion

1. まえがき

金属の腐食とそれに伴う機械等の破損は, 単に金属の物質的損失だけでなく, 2次的3次的に甚大な被害をもたらす. そのため, 腐食の程度を正確に推測し, 適切な処置を取ることが現在工学に求められている. しかし, 一般に, 金属の腐食・溶解原因は単一ではなく, 様々な要因が重なって生じているため, その腐食の程度を予測するのは非常に難しい. 更に, 周りの“系”への依存性が大きいため, 実験室での実験結果がそのまま現実の結果に当てはまらない, という難点もある. 例えば, 異なる金属の接触から生じる腐食（異種金属接触腐食）に関して, 金属の種類・面積比・電気伝導度等をどれだけ詳細に比較しても, その結果はその“系”にのみ当てはまるものであって, 普遍化できるものとはならない. だからといって, あらゆる状況を実験室において再現することには限界がある. そこで, 一般の様々な構造物における正確な腐食の状況を推定する手段として, 現在, 数値計算が多く行われ, その数値結果をもとに防食が施されている.

本研究の目的は, 金属の腐食現象を解析するために用いられるモデルである境界値問題において, 工学の分野では当然とされている方程式の可解性を証明し, 更に, 数学解析の面から境界値問題の数値解の妥当性を保証することである. この境界値問題の解析は, 防食問題を考える上で基礎となる問題である. 従って, この問題の数値解に数学的な評価を与えることは, 腐食の正確な推定と防食解析に役立つと思われる.

2. 金属腐食の原因と支配方程式

ここでは, 金属の腐食の中で最も支配的, かつ理論面の整備が進んでいる電気化学理論に基づく腐食について述べる. この場合の腐食の原因は, イオン化傾向の差によって金属表面に局所的に生じる電池反応である.

例えば酸性溶液中での鉄片の溶解を考えると, 鉄の表面上では, 仮想的に次の2つの反応がそれぞれ平衡状態になっていると考えられる ($\rightleftharpoons$ は右辺と左辺の反応が平衡状態にあることを示す):

$$\mathrm{Fe} \rightleftharpoons \mathrm{Fe}^{2+} + 2\mathrm{e}^- \tag{2.1}$$

$$2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{H}_2 \uparrow. \tag{2.2}$$

ここで, それぞれの反応の平衡状態における（溶液に対する水素電極を基準にした）電位は, (2.1) が −0.440V, (2.2) は 0.0V である. 従って, この電位の差から, 鉄表面の電子が, 電位の低い (2.1) の反応の生じている点から, 電位の高い (2.2) の反応の生じている点へと移動する. その結果, (2.2) の反応において, 本来溶液から供給されるはずの電子（式 (2.2) の左側の電子）の一部が, 前者の反応で発生する電子（式 (2.2) の右側の電子）によって補われる. そして, 両反応は平衡状態ではなくなり, 共に式の順方向（→ の方向）に反応が進行する. これを巨視的に見ると, 鉄片は溶液中に溶け, 水素が発生する, という溶解の反応が起こっていることになる.

なお, 海水や土壌といった中性溶液中においては, 上記の例の水素反応の代わりに, 溶存酸素の還元反応が生じている. こ

の場合, 鉄は溶液中に溶解したあとに鉄酸化物として表面に析出し, さびの原因となる.

このように, 腐食は進行反応であるために, 腐食反応を抑制する何らかの防食を金属に施さない限り, 腐食は進行してしまう。防食を最も簡単に行う方法として, 外部から強制的に電流を流すことで, 金属の腐食・溶解反応に対して電子を供給し, 腐食・溶解を抑制するという電流印加法がある. この方法を用いる場合, 一般に, 防食したい金属（海中パイプラインや地中埋設物）そのものに直接電流を印加することは期待できないので, 金属を境界の一部にもつ領域を考え, 他の境界部分から電流を印加する方法がとられている. このような領域の例としては, 地中にある鉄管（防食したい金属）と地上面（電流密度 0・電流を印加する境界）等で囲まれる地中の部分が挙げられる. このとき, 領域 Ω における電気ポテンシャルを u とすると, u は以下の偏微分方程式の境界値問題でモデル化できる [(1)]:

$$\begin{cases} \nabla\cdot(\kappa\nabla u)=0 & \text{in } \Omega \\ u=f_D & \text{on } \Gamma_D \\ -\kappa\partial_n u=f_N & \text{on } \Gamma_N \\ -\kappa\partial_n u=g(u(x)) & \text{on } \Gamma_R. \end{cases} \tag{2.3}$$

ここで, κ は領域 Ω での電気伝導度を表し, 境界 Γ_D, Γ_N ではそれぞれ電気ポテンシャル・電流密度が f_D, f_N とわかっているものとする. 更に, Γ_R は防食したい金属に相当する境界であって,

$$\partial\Omega=\overline{\Gamma_D}\bigcup\overline{\Gamma_N}\bigcup\overline{\Gamma_R}$$

となっている. また, ∂_n は外向き法線方向微分を表し, $i=g(z)$ は, 金属表面における電流密度 (i) と電位 (z) との関係を示す "分極曲線" と呼ばれる既知の函数である.

データ f_D, f_N を与えてこの境界値問題を解くと, 境界上での電位・電流の分布が分かり, 金属表面での腐食の程度が推測できる. なぜなら, Faraday の法則より, 金属の腐食量と金属表面に流れ込む電流量とは等価であるからである. そこで, この問題設定における金属 Γ_R での完全防食を達成するためには, $-\kappa\partial_n u|_{\Gamma_R}\leq 0$ となるように, Γ_N において電流 f_N を印加すればよい. 本研究では, モデル化された (2.3) の形の Laplace 方程式の境界値問題を支配方程式とみなし, その解析（以後 $\kappa=1$ とする）を行う.

金属腐食現象に対する数学解析については, いくつかの結果が存在する. しかし, それらの結果の多くは, 単独の非線型の第 3 種境界条件（下記の (3.1) で $\Gamma_0=\emptyset$ の場合）であって, g' が上に有界の場合か, もしくは第 3 種境界条件を含む混合境界値条件であっても, g が線型, つまり $\partial_n u+a(x)u=f$ という場合を取り扱っている. そこで本研究では, g' が上に有界でない場合も含む非線型混合境界値問題を解析対象とし, 単独境界値問題と場合と同様の結果を得た.

3. 数学的定式化

境界値問題 (2.3) は, Dirichlet 条件と Neumann 条件という本質的に異なる 2 種類の境界条件を満たしている. そこで, Neumann 型の条件は, 簡単化のために 1 つにまとめて, 次の形の非線型境界値問題を考える:

$$\begin{cases} \Delta u=0 & \text{in } \Omega \\ u=0 & \text{on } \Gamma_0 \\ \partial_n u+g(u(x))=f & \text{on } \Gamma_1. \end{cases} \tag{3.1}$$

この問題を数学的に取り扱うために, 以下のように仮定する: Ω は $\mathbb{R}^3$ の有界領域とし, その境界 $\Gamma=\partial\Omega$ は, 2 つの空でない開集合 $\Gamma_0, \Gamma_1\subset\Gamma$ について

$$\Gamma=\overline{\Gamma_0}\bigcup\overline{\Gamma_1},\ \Gamma_0\bigcap\Gamma_1=\emptyset$$

と分解されているとする. また, 境界 Γ と境界の境界 $\partial\Gamma_0=\partial\Gamma_1$ は, ともに各点の近傍で Lipschitz 函数のグラフで表現されるとする. 次に, 非線型項 $g:\mathbb{R}\to\mathbb{R}$ については

- $g(z)$ は局所 Lipschitz 連続で $g(0)=0$
- $g'(z)\geq 0$ a.e. Γ_1

を満たすとする. 最後に, 外力項は $f\in L^2(\Gamma_1)$ とする.

次に, 以下の解析において重要となる Sobolev 空間について述べる（詳細は [(2)]）:

$$\tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1):=\text{closure of } C_0^\infty(\Gamma_1) \text{ in } H^{1/2}(\Gamma).$$

この空間は次の等式を満たす:

$$\begin{aligned}\tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1)&=\{u\in L^2(\Gamma_1)\,;u \text{ の 0 拡張は } H^{1/2}(\Gamma) \text{ に属する}\}\\ &=\{u|_{\Gamma_1}\,;u\in H^{1/2}(\Gamma),\ \operatorname{supp}u\subset\overline{\Gamma_1}\}.\end{aligned}$$

記号が煩雑になるのを避けるために, 以後, $H^{1/2}(\Gamma_1)$ の元を Γ 上で考える場合には, 0 で拡張して $H^{1/2}(\Gamma)$ と同一視する. また, $H^{-1/2}(\Gamma_1)=\tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1)^*$ と定義する.

Def 3.1 上記の仮定の下で, $u\in H^1(\Omega)$ が境界値問題 (3.1) の弱解であるとは, $u|_{\Gamma_0}=0$, $g(u(x)|_{\Gamma_1})\in H^{-1/2}(\Gamma_1)$ であって,

$$\int_\Omega\nabla u\cdot\nabla v\,dx+\langle g(u|_{\Gamma_1}),v\rangle_{\Gamma_1}=\int_{\Gamma_1}fv\,d\sigma,$$
$$v\in\{w\in H^1(\Omega)\,;w|_{\Gamma_0}=0\}$$

が成り立つこととする. ここで, $\langle\cdot,\cdot\rangle_{\Gamma_1}$ は $H^{1/2}(\Gamma_1)$ 上の汎函数を表す.

この問題は, その背景からも推測されるように, 領域内部での函数の値よりも境界での函数の値の方が重要となる. そこで, このような問題を扱うのに適する境界積分方程式に問題を書き換える（詳細は [(2)] [(5)]）.

Lemma 3.2 基本解 $E(x,y)=(4\pi)^{-1}|x-y|^{-1}$ に対して, 境界 Γ 上の積分作用素を, 滑らかな u に対しては

$$(Du)(x):=-\int_\Gamma\partial_{n_y}E(x,y)u(y)\,d\sigma_y$$
$$(Su)(x):=\int_\Gamma E(x,y)u(y)\,d\sigma_y$$

となるように定義すると, D, S はそれぞれ

$$D : H^{1/2}(\Gamma) \to H^{1/2}(\Gamma)$$
$$S : H^{-1/2}(\Gamma) \to H^{1/2}(\Gamma)$$

として有界線型作用素となる. 更に, 作用素 S については, ある定数 $c > 0$ が存在して

$$\langle Su, u\rangle_\Gamma \geq c\|u\|^2_{H^{-1/2}}, \quad u \in H^{-1/2}(\Gamma) \qquad (3.2)$$

が成り立つ.

Remark 以後の議論は全ての $n(\geq 3)$ 次元で正しい. $n = 2$ の場合, 一般の領域では, 作用素 S の正値性が $H^{-1/2}(\Gamma)$ 上で成り立たないことに注意する.

作用素 S が有界かつ正値 (3.2) であるので, 有界な逆 S^{-1} が存在することが Lax-Milgram の定理を用いて示される. このことを用いると, 境界値問題 (3.1) と以下の境界積分方程式が同値であることがわかる.

Theorem 3.3 境界値問題 (3.1) が弱解 $U \in H^1(\Omega)$ をもつならば, $u := U|_\Gamma \in \tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1)$ は境界積分方程式

$$\langle S^{-1}(1/2 - D)u, w\rangle_{\Gamma_1} + \langle g(u|_{\Gamma_1}), w\rangle_{\Gamma_1} = \langle f, w\rangle_{\Gamma_1}, \quad w \in \tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1) \qquad (3.3)$$

を満たす. 逆に, 上記の境界積分方程式が解 $u \in \tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1)$ をもつならば, $v := S^{-1}(1/2 - D)u \in H^{-1/2}(\Gamma)$ とおくと,

$$U(x) := \int_\Gamma E(x, y)v(y)\, d\sigma_y - \int_\Gamma \partial_{n_y} E(x, y)u(y)\, d\sigma_y, \; x \in \Omega \qquad (3.4)$$

は $U \in H^1(\Omega)$, かつ境界値問題 (3.1) の弱解となる.

4. 方程式の一意可解性

境界積分方程式 (3.3) の可解性を調べるための基礎となる問題として, 非線型項 g の $|z| \to \infty$ での増大オーダーに, ある種の制限を課した場合の方程式を考える.

前節の仮定に加えて, g はある定数 $L > 0$ に対し,

$$|g(z_1) - g(z_2)| \leq L\,|z_1 - z_2|, \quad z_1, z_2 \in \mathbb{R}$$

という, 一様 Lipschitz 条件を満たすと仮定する. この場合, $u \in H^{1/2}(\Gamma)$ に対して $g(u|_{\Gamma_1})$ は $L^2(\Gamma_1)$ に属する. 実際,

$$\int_{\Gamma_1} |g(u)|^2\, d\sigma = \int_{\Gamma_1} |g(u) - g(0)|^2\, d\sigma \leq L^2 \int_{\Gamma_1} |u - 0|^2\, d\sigma < \infty$$

と評価されるからである.

非線型項 g の増大オーダーにこのように制限が課されている場合には, 境界積分方程式の可解性が証明できる. この定理の証明には, Lax-Milgram の定理の非線型版である Minty-Browder の定理 (証明は (3) (4)) が使われる.

Theorem 4.1 任意の $f \in L^2(\Gamma_1)$ に対して, 境界積分方程式 (3.3) は唯一つの解 $u \in \tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1)$ をもつ. 更に, 外力項 f から u への対応は, $H^{-1/2}(\Gamma_1)$ から $\tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1)$ への写像として連続になる.

Remark この定理は境界積分方程式についての主張だが, 関係式 (3.4) を通じて, 境界値問題 (3.1) についても同様の主張が成り立つ.

Remark 外力項は $f \in H^{-1/2}(\Gamma_1)$ で十分である. また, 単に Laplace 方程式だけでなく Poisson 方程式や非斉次 Dirichlet 問題も同様に扱える.

この定理を用いて, g が一様 Lipschitz 条件を満たさない場合の境界積分方程式の解の存在を示す. 工学への応用を考える上でも, 一様 Lipschitz を満たさない場合の解析の方が, 満たす場合の解析よりも必要とる. なぜなら, 電気化学の理論から, 分極曲線 g の $|z| \to \infty$ での発散オーダーは指数的であるということが先験的に分かっているからである.

一様 Lipschitz ではない g に対して,

$$g_j(z) := \begin{cases} j & g(z) > j \\ g(z) & |g(z)| \leq j \\ -j & g(z) < -j \end{cases}$$

とする. g_j は明らかに一様 Lipschitz 条件を満たすので, 境界積分方程式

$$\langle S^{-1}(1/2 - D)u, w\rangle_{\Gamma_1} + \langle g_j(u|_{\Gamma_1}), w\rangle_{\Gamma_1} = \langle f, w\rangle_{\Gamma_1}, \quad w \in \tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1) \qquad (4.1)$$

は唯一つの解 $u_j \in \tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1)$ をもつ. この $\{u_j\}$ が境界積分方程式の解に "収束" する.

Theorem 4.2 $f \in L^2(\Gamma_1)$ に対して, 非線型項を修正した境界積分方程式 (4.1) の解の列 $\{u_j\}$ が, 境界積分方程式 (3.3) の唯一つの解 u に $\tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1)$ の位相で弱収束する. つまり, 任意の $v \in \tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1)$ に対して

$$(u_j - u, v)_{\tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1)} \to 0, \quad j \to \infty$$

となる. ここで, $(\cdot, \cdot)_{\tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1)}$ は $\tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1)$ の内積を表す.

特に, 任意の $f \in L^2(\Gamma_1)$ に対して, 境界積分方程式 (3.3) は唯一つの解 $u \in \tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1)$ をもつ.

5. 解の有限次元近似

前節で境界積分方程式 (3.1) の解の一意存在を示したので, 次に解の近似を考える. $X := \tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1)$ の有限次元部分空間 X_h を

- X_h の各基底の sup ノルムが有限
- $\overline{\bigcup_{h>0} X_h} = X$
- $\lim_{h\to 0} \dim X_h = \infty$

となるようにとり, X_h 上の境界積分方程式

$$\langle S^{-1}(1/2-D)u_h, v_h\rangle_{\Gamma_1} + \int_{\Gamma_1} g(u_h)v_h\,d\sigma = \int_{\Gamma_1} f v_h\,d\sigma, \quad v_h \in X_h \tag{5.1}$$

を考える. この問題は, $X_h = \langle \varphi_1, \ldots, \varphi_N \rangle$ $(\dim X_h = N)$ と基底で張られているとし,

$$u_h = \sum_{k=1}^{N} \alpha_k \varphi_k, \quad \alpha_k \in \mathbb{R},$$

と展開したとき, $\{\alpha_k\}_{k=1}^{N}$ を次の連立方程式の解として求める問題と同値である:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \ldots & a_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N1} & \ldots & a_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_N \end{pmatrix} + G \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_1 \\ \vdots \\ F_N \end{pmatrix}.$$

但し,

$$a_{ij} = \langle S^{-1}(1/2-D)\varphi_j, \varphi_i\rangle_{\Gamma_1}, \quad F_j = \int_{\Gamma_1} f\varphi_j\,d\sigma$$

$$G = {}^t(G_1, \ldots, G_n), \quad G_j = \int_{\Gamma_1} g\left(\sum_{k=1}^{N} \alpha_k \varphi_k\right)\varphi_j\,d\sigma$$

とする. この連立方程式は唯一つの解をもつ. なぜなら, 前節の議論をこの有限次元の方程式に再び当てはめればよいからである.

Theorem 5.1 有限次元の境界積分方程式 (5.1) の解の列 $\{u_h\}$ は境界積分方程式 (3.3) の解 u に $\tilde{H}^{1/2}(\Gamma_1)$ の位相で弱収束する.

6. あとがき

本研究は, 具体的に新たな数値計算法を導入・検討するのではなく, 数学解析の面から数値計算の保証を行うことを目的としたために, 実際の数値計算には現在まだ立ち入っていない. そのために, 理論と実際への応用の間に隙間が存在することは否定できないが, その他の誤差を先験的に評価することができれば, 原理的に数値解が真の解を近似している, ということができる. また, 実際の工学の分野で求められている腐食・防食に関する逆問題 [1] に関する数値解の保証についても, 数学理論の分野から研究を続けている.

参考文献

(1) 青木 繁, 天谷賢治, 宮坂松甫,『境界要素法による腐食防食問題の解析』(1998), 裳華房

(2) W.MacLean, *Strongly Elliptic Systems and Boundary Integral Equations*, Cambridge University Press, 1999.

(3) F.Browder, The solvability of non-linear functional equations, *Duke Math. J.*, **30** (1963), 557-566.

(4) G.Minty, Monotone (nonlinear) operators in Hilbert space, *Duke Math.J.*, **29** (1962), 341-346.

(5) K.Ruotsalainen, W.Wendland, On the boundary element method for some nonlinear boundary value problems, *Numer.Math.*, **53** (1988), 299-314.