

薄液膜下における鉄-亜鉛対のカソード防食距離の数値解析

岡田 信宏*・竹林 美樹*・松本 雅充*・木本 雅也*・工藤 赳夫*

Numerical Analysis of Cathodic Protection Distance for Steel-Zinc Couple under Thin Layer Electrolytes

Nobuhiro OKADA, Miki TAKEBAYASHI, Masamitsu MATSUMOTO, Masanari KIMOTO and Takeo KODOU

Synopsis : Cathodic protection distance at the shear cut edge of zinc coated steel sheet is an important parameter for the lifetime of the steel material. However, cathodic protection distance is variable for electrolyte thickness, electric conductivity and so on. It is difficult to quantify the cathodic protection distance under various environmental conditions. So it is useful to estimate the cathodic protection distance by numerical analysis.

Most of numerical analysis models for galvanic corrosion use a polarization curve measured in a bulk electrolyte solution. However, under thin layer electrolytes, the cathodic current density strongly depends on the electrolyte thickness and the polarization curve shifts by salt concentration. So we developed the numerical analysis model that the polarization curve is calculated by the electrolyte thickness and NaCl concentration.

We investigated the cathodic protection distance in NaCl solution for several thicknesses and concentrations by numerical analysis. Moreover, we estimated the cathodic protection distance in the drying process of NaCl solution on the shear cut edge of zinc coated steel sheet.

Key words: Galvanic; protection distance; sacrifice distance; zinc coated steel; numerical analysis; cut edge; corrosion.

1. 緒言

亜鉛および亜鉛系合金めっきを施した鋼板は、バリア効果と犠牲防食効果による優れた耐食性があり¹⁾、自動車、建材、家電の材料として広く用いられている。犠牲防食効果は、電位の異なる金属が接触している場合に生じるガルバニック腐食による効果である。ガルバニック腐食では、電位の卑な金属が陽極（アノード）となり、電位の貴な金属が陰極（カソード）となる電池が形成され、陽極となった卑な金属の腐食が促進し、貴な金属の腐食が抑制される。鋼板の切断面では、初期から下地鉄が露出しているため、バリア効果は期待できず、主な防食効果は犠牲防食効果のみとなる。犠牲防食により腐食が抑制される距離は、犠牲防食距離、又はカソード防食距離と呼ばれており、鋼板寿命を決定する重要な因子である。また、鋼板の使用環境により犠牲防食距離を推定することが可能となれば、めっき厚みや塗装条件の最適化を図ることも可能となる。

しかしながら、犠牲防食距離は、電解質である水溶液の液膜厚や導電率、亜鉛部及び鉄部の幅等の様々な因子により大きく変化するため、定量的に把握することが非常に困難である。更に、自然環境下において鋼板は、湿潤と乾燥を繰り返し、液膜厚と塩濃度が変化する。よって、使用環境における犠牲防食距離を推定するためには、液膜厚と塩

濃度に対する依存性を明確にする必要がある。

幾つかの暴露試験やラボ実験における鉄と亜鉛のガルバニック腐食は、Zhang²⁻⁴⁾により詳しく測定され、液膜厚が薄く導電率が小さい程、又は鉄部の幅が広い程、犠牲防食距離は短くなることが報告されている。但し、暴露試験における腐食環境を定量的に評価することは難しく、ラボ実験結果との対比が常に課題となる。よって、腐食環境による犠牲防食距離を定量的に評価するには、数値解析による検討が有効であると考えられる。

腐食現象は、多種多様な要因が重なり合う非常に複雑な現象であるため、他の分野に比べて数値解析による検討が不十分な分野である。但し、ガルバニック腐食に関しては、古くは解析的な検討⁵⁻⁷⁾、近年では数値解析による検討⁸⁻¹⁴⁾が数多くなされており、実験結果の電位との差が0.1V以下で良く一致している場合が多い。ガルバニック腐食の数値解析の精度は、境界条件として用いる分極特性に大きく依存しており、解析対象の実環境に近い条件下で測定された分極特性を用いるほど実験結果と良く一致する。言い換えれば、適切でない分極特性を数値解析に用いた場合に問題を生じる。たとえば、バルク水溶液中における分極特性を用いた薄液膜厚下における数値解析結果は、液膜厚が薄くなるほどアノード電流が低下することを示す¹¹⁾が、これは実験結果³⁾とは反対の結果であり、薄液膜

下では金属表面への酸素供給量が増加するため、カソード電流密度がバルク水溶液中の値よりも格段に増加することを数値解析に考慮していないことが原因である。よって、薄液膜下における数値解析を行うには薄液膜下において測定された分極特性を用いる必要がある。しかし、数多くの液膜厚と塩濃度における分極測定を行うのは非常に手間である。

以上より、本研究では、液膜厚や塩濃度が変化する場合に対応した薄液膜下におけるガルバニック腐食の数値解析モデルを開発することを目的とした。そして、本開発モデルの結果を実験結果と比較し、鉄-亜鉛系におけるカソード防食距離の検討を行った。また、亜鉛めっき鋼板端面の乾燥過程におけるカソード防食距離の検討も行った。

2. 数値解析モデル

2.1 基礎方程式

解析対象は、Fig. 1に示すように、幅 W_{steel} の鉄と幅 W_{zinc} の亜鉛対上に電解質としてNaCl水溶液が金属上に厚み t で付着している2次元モデルとした。液相中の電位を E 、導電率を σ とすると、オームの法則より、電流密度ベクトル i は式(1)となる。

$$i = -\sigma \nabla E \dots \dots \dots (1)$$

式(1)の両辺の発散をとり、電流の保存則を適用すると、式(2)に示すラプラス方程式となる。式(2)が、ガルバニック腐食の数値解析における基礎方程式である。

$$0 = -\nabla \cdot (\sigma \nabla E) \dots \dots \dots (2)$$

式(2)は、有限要素法や差分法を用いて離散化することにより解が得られる^{12,13)}。今回、差分法により、Fig. 2に示すスタガード格子を用いて離散化を行った。連立方程式の解法は、Successive Over-Relaxation法 (SOR法)¹⁵⁾を用いた。後述するように、境界条件となる金属表面上のアノード電流密度は電位に依存する。よって、式(2)を解いて得られた電位により境界条件を更新するという作業を繰り返し、各要素における $\nabla \cdot i$ の最大値が 1×10^{-4} 以下に収束するまで反復計算を行った。

2.2 分極特性のモデル化

ガルバニック腐食の数値解析には、境界条件として金属表面の電流密度と電位の関係である分極特性が必要である。分極特性は、液膜厚や塩濃度により変化するため、従来の数値解析モデルを用いて液膜厚と塩濃度の依存性の検討を行うには、各条件下における分極測定が必要となる。本開発モデルでは、液膜厚と塩濃度の変化による分極特性の変化を数学モデルから再現することにより、分極測定を必要としないことが特徴である。以下に本モデルにおける分極特性のモデル化の詳細を説明する。

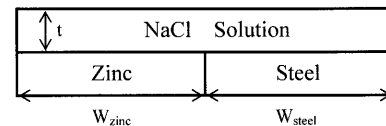


Fig. 1. Schematic diagram of the zinc-steel corrosion couple for numerical analysis.

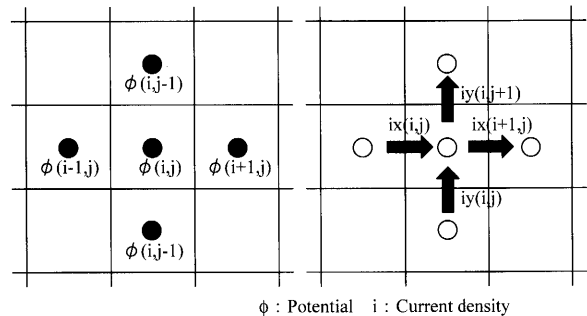


Fig. 2. Layout of the staggered grid for numerical analysis.

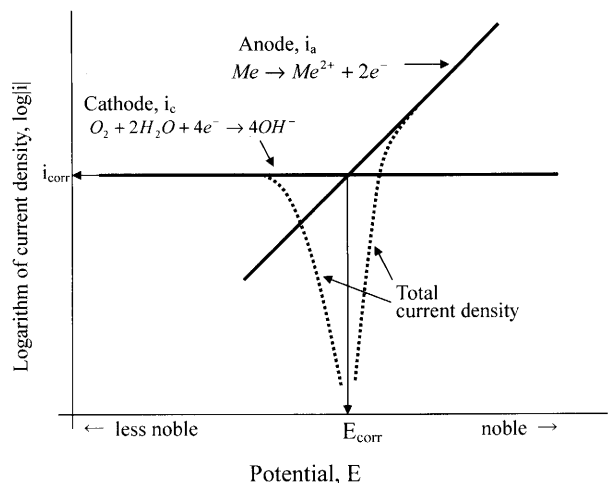


Fig. 3. Schematic representation of polarization curve.

Fig. 3は、分極特性の模式図を示す。Fig. 3では、ある金属Meが2価の陽イオンとして溶出するアノード反応と酸素還元によるカソード反応の電位と電流密度の関係を示している。カソード電流密度 i_c は、水素発生が無視できる中性溶液中では電位に依存しない平坦な分布となる。アノード電流密度 i_a は、 $\log i_a$ が電位に対して直線的に変化するターフェルの関係となる。分極測定から得られる電流密度は、カソード電流密度とアノード電流密度の総和である外部電流密度であり、Fig. 3中に破線として示す。カソード電流密度とアノード電流密度が等しく、外部電流密度がほぼ零となる電位を腐食電位 E_{corr} と呼び、このときの電流密度を腐食電流密度 i_{corr} と呼ぶ。

本モデルにおけるカソード電流密度は、Fig. 4に示すように、液膜厚が薄い場合は電流密度が増加し、厚い場合は電流密度が低下する、カソード特性のモデル化について以下に説明する。

カソード電流密度は、式(3)に表される酸素還元反応に

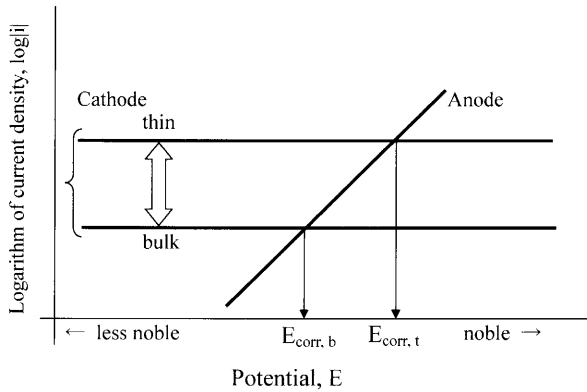


Fig. 4. Schematic representation of cathodic current density model.

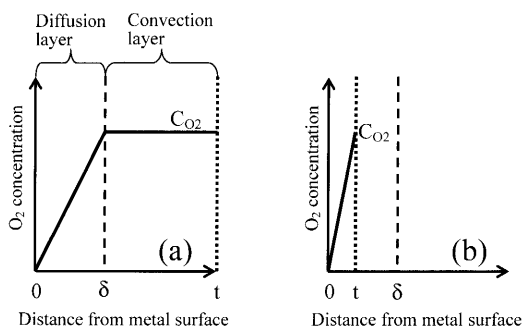


Fig. 5. Schematic representation of dissolved O₂ concentration distribution in (a) a bulk solution and (b) a thin electrolyte film.

よる電子授受により表される。

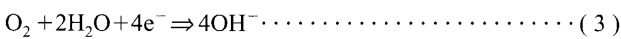


Fig. 5は、(a)バルク水溶液中と(b)薄液膜下における溶解酸素濃度分布の模式図を示す。バルク水溶液中では、金属表面近くに濃度勾配を持つ拡散層が形成され、その沖合に濃度が一定とみなせる対流層がある。対流層中の酸素濃度を C_{O_2} とし、拡散層厚みを δ 、水溶液中の酸素拡散係数を D 、ファラデー定数を F とすると、バルク水溶液中のカソード電流密度 i_c は式(4)として与えられる。

$$i_c = \frac{4FDC_{\text{O}_2}}{\delta} \dots \dots \dots (4)$$

ここで、平板上の静止水溶液の拡散層厚みは、0.1~0.5 mm 程度と言われており、今回は $\delta=0.5$ mm とした。但し、液膜厚が拡散層厚み以下となる薄液膜の場合は、対流層が存在せず、表面までが拡散層となる。よって、式(5)の拡散層厚み δ は液膜厚 l に置き換えられ、液膜厚が薄くなるほど濃度勾配が大きくなり、カソード電流密度が増加する。

また、液膜厚 0.01 mm 以下の領域では、拡散よりも水溶液表面における酸素溶解速度が律速となる¹⁶⁾。しかしながら、酸素溶解速度の NaCl 濃度依存性が明らかではないため、今回の数値解析モデルでは、液膜厚 0.01 mm 以下のカ

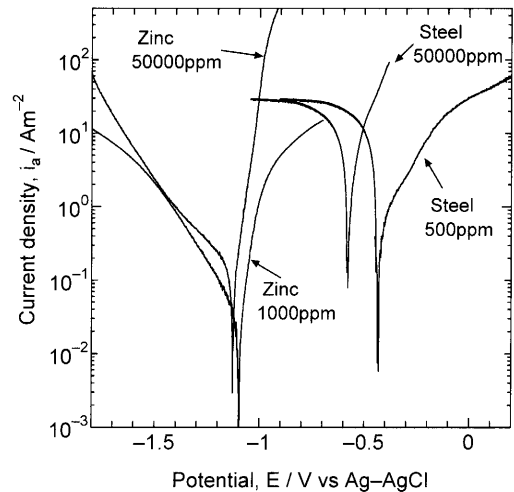


Fig. 6. Polarization curves of steel and zinc in NaCl solution.

ソード電流密度は、0.01 mm における値から増加せずに一定とした。

次にアノード特性のモデル化について説明する。アノード電流密度は、式(5)に示すターフェルの関係として表した。ここで、 α はターフェル定数、 n は価数、 R は気体定数、 T は温度である。亜鉛と鉄の価数は共に 2 であり、ターフェル定数は、NaCl 濃度 50000 ppm における分極測定結果と本モデルの計算による分極曲線が一致するように調整し、それぞれ $\alpha_{\text{zinc}}=1.2$ 、 $\alpha_{\text{steel}}=0.38$ とした。

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp \left\{ (E - E_{\text{corr}}) \frac{\alpha n F}{RT} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

Fig. 6は、いくつかの NaCl 濃度における鉄と亜鉛の分極曲線を示す。Fig. 6より、NaCl 濃度 50000 ppm の場合には、鉄、亜鉛共にアノード電流密度はターフェルの関係に近い分布を示している。しかし、NaCl 濃度が低下すると、分極曲線が貴側にシフトし、10 A/m² 程度以上の高電流密度域ではアノード電流密度がターフェルの関係よりも低い値を示している。これらの現象は、低 NaCl 濃度の場合には金属表面に不動態膜が形成されやすいため、アノード活性な表面積が減少することが原因と考えられている¹⁷⁾。また、Fig. 6における亜鉛のカソード分極曲線には Fig. 3に示すような平坦な領域がない。これは、水の電気分解の平衡電位 (-1.45 V vs. Ag-AgCl) よりも電位が低い領域では、水素発生反応が生じていることが原因である。鉄-亜鉛対においては、亜鉛がカソードサイトにならないので、今回の数値解析では水素発生反応は考慮していない。

今回、不動態膜によるアノード電流密度の低下を理論的にモデル化することが困難であったので、ターフェル勾配は一定とし、電位のシフト量は NaCl 活量に依存するとした単純なモデル化を行った。よって、本モデルでは、低

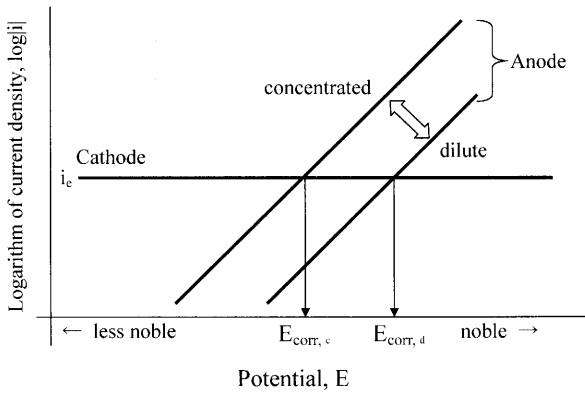


Fig. 7. Schematic representation of anodic current density model.

NaCl濃度におけるアノード電流密度を過大に評価するという点を留意する必要がある。

電位のシフトを考慮したアノード特性モデルの模式図をFig. 7に示す。式(5)より、勾配を一定とすると、腐食電位が決まればアノード特性を表現することができる。腐食電位とNaCl濃度の関係は、実測結果から求めた近似式を用いた。腐食電位と活量補正したNaCl濃度の関係をFig. 8に示す。ここで、 γ_{\pm} は重量モル濃度 m (mol/kg)での平均活量係数であり、式(6)から求めた¹⁷⁾。式(6)中の λ は電解質による定数であり、NaClの場合は $\lambda=0.130$ である¹⁸⁾。

$$\log \gamma = -0.5115\sqrt{m} / (1 + \sqrt{m}) + \lambda m \dots\dots\dots (6)$$

Fig. 8から式(7), (8)に示す近似式を作成し、この腐食電位を式(5)に代入することによりアノード電流密度のNaCl濃度依存性を表現した。

$$E_{\text{corr, steel}} = 0.0979 \log(\gamma_{\pm} m_{\text{NaCl}}) - 0.6109 \dots\dots\dots (7)$$

$$E_{\text{corr, zinc}} = 0.03711 \log(\gamma_{\pm} m_{\text{NaCl}}) - 1.0228 \dots\dots\dots (8)$$

2.3 その他NaCl濃度の影響

腐食現象に関わるパラメータは数多くあり、その全てを数値解析に考慮することは不可能である。今回はNaCl濃度の影響に着目したモデル化を行ない、上述した分極特性の他に導電率と酸素溶解度の影響を考慮した。

(1) NaCl水溶液の導電率

NaClの容量モル濃度 c (mol/L)が0.3 mol/L以下の場合には、モル導電率 Λ は式(9)の実験式¹⁹⁾で表される。

$$(\Lambda + 59.78\sqrt{c}) / (1 - 0.2273\sqrt{c}) = 126.45 + 95.79c - 65.29c^2 \dots\dots\dots (9)$$

ここで、導電率 σ とモル導電率 Λ (S cm²/mol)との関係は、 $\sigma = 1000\Lambda c$ (S/m)である。NaClのモル濃度が0.3 mol/L以上の場合の導電率は、飽和に近いNaCl濃度(3.42 mol/L)における導電率19.87 S/mとの線形補間により求めた。

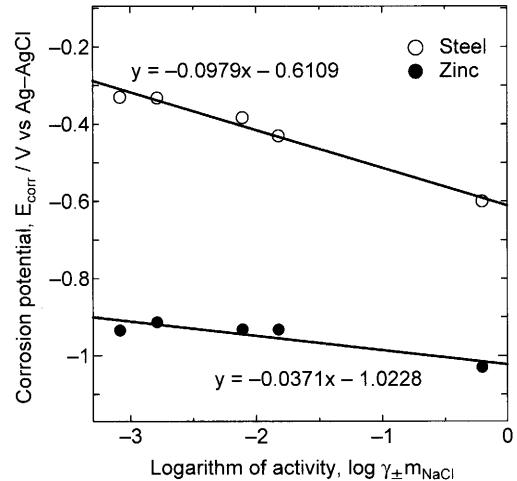


Fig. 8. Corrosion potential of steel and zinc dependence on NaCl activity.

(2) 酸素溶解度

温度 T (K)における酸素の純水への溶解度は、文献²⁰⁾より温度 T の関数として、式(10)に示す近似式を用いた。

$$\text{CO}_2(T) = 8.18 \times 10^{-2} \exp(-1.92 \times 10^{-2} T) \dots\dots\dots (10)$$

更に、Salting-out効果により、塩濃度が増せば酸素溶解度は減少し、式(11)に示す実験式で表現される²¹⁾。

$$\text{CO}_2(T, c) = \text{CO}_2(T) \cdot 10^{-k_s c} \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 k_s は電解質に依存する係数であり、NaClの場合は $k_s = 0.139$ ²¹⁾である。

(3) 酸素拡散係数

酸素拡散係数も電解質濃度により変化する²²⁾が、NaCl濃度依存性は明らかではない。本モデルでは、定数として $D = 1.9 \times 10^{-9}$ m/s²²²⁾を用いた。

2.4 分極曲線

従来の数値解析モデルでは実測値による分極曲線を境界条件として用いるが、本モデルでは上述した分極特性モデルから算出した分極曲線を境界条件として用いる。金属表面の電流密度 i は、金属から溶液に向かう電流を正とすると、アノード電流密度 i_a とカソード電流密度 i_c の差 $i = i_a - i_c$ として分極曲線が表現できる。

本モデルによる分極曲線の計算例として、NaCl濃度50000 ppmと50 ppm、液膜厚1 mmと0.01 mmにおける分極曲線をFig. 9に示す。Fig. 9には、NaCl濃度50000 ppmのバルク水溶液中で測定した分極曲線も比較のために示している。実測の分極曲線は、回転子による攪拌と空気バブリングという条件で測定を行った。実測の分極曲線の限界電流密度は、強制対流により酸素が十分に供給されるため、静止水溶液を仮定している計算例の液膜厚0.01 mmの限界電流よりも大きな値を示している。

Fig. 9の計算例でNaCl濃度50000 ppm-液膜厚1 mmを基

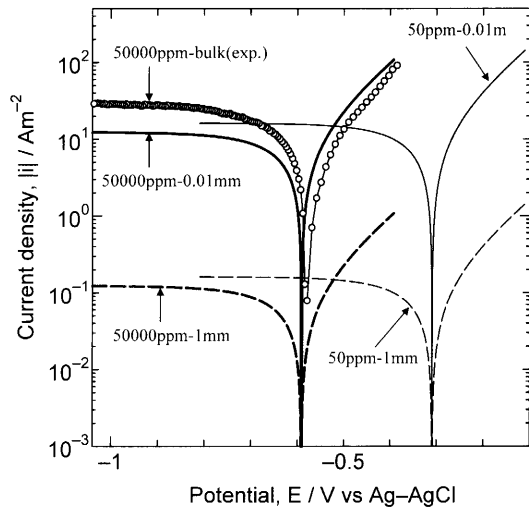


Fig. 9. Polarization curves represented by mathematical model.

準とすると、薄液膜化した50000 ppm-0.01 mmの場合は、カソード電流密度が増加するために、高電流密度側にシフトしている。低NaCl濃度化した50 ppm-1 mmの場合は、腐食電位が貴側にシフトし、且つSalting-out効果により、カソード電流密度が若干増加している。Fig. 9に示すように、本モデルでは、薄液膜化によるカソード電流密度の増加やNaCl濃度による電位のシフトを表現できている。しかしながら、本モデルには考慮されていない現象が幾つかある。考慮されていない現象として、水素発生反応やFig. 6で確認されるNaCl濃度によるアノード電流密度の勾配変化が挙げられる。これらの現象を数値解析モデルに組み込み、精度を向上していくことが今後の課題である。

3. 実験および数値解析の結果と考察

3.1 電位分布の比較

本数値解析モデルは、前節で述べたモデルから算出した分極特性を用いるため、実測した分極特性を用いた従来モデルほどの計算精度は期待できない。本モデルによる計算結果と実測値との差を確認するために、NaCl濃度と液膜厚を変化させた場合の鉄-亜鉛対上の電位測定を行い、数値解析結果との比較を行った。今回、電流密度分布については測定しておらず、電流密度分布の比較は行っていない。

薄液膜下における電位測定方法は文献²³⁾を参考とし、実験方法の模式図をFig. 10に示す。試験片は、冷延鋼板に電気亜鉛めっき(20 g/m²)を施し、鉄と亜鉛の幅をそれぞれ25 mmとした。NaCl水溶液膜厚は0.7~2 mmとして、金属表面から高さ0.5 mmの位置に参照電極を設置し、参照電極を0.1 mm/sの速度で走査して電位測定を行った。測定環境は温度35°C、湿度80~90%とし、試験片の浸漬直後の測定は電位の乱れが大きかったため、浸漬後100 sに電位

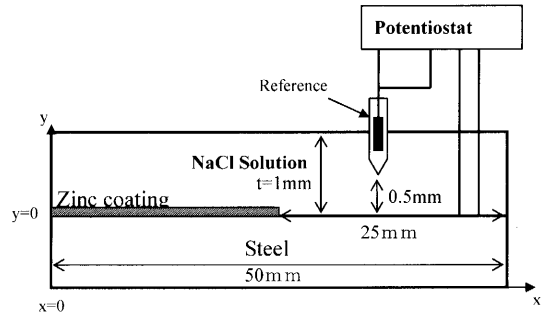


Fig. 10. Schematic representation of the potential distribution measurement on the zinc coated steel in NaCl solution.

測定を行った。

2章に述べた本数値解析モデルによる計算結果と実験結果の電位分布の比較をFig. 11に示す。Fig. 11は、NaCl濃度100 ppm, 1000 ppm, 10000 ppmの場合と液膜厚0.7 mmと2 mmの場合の比較を示す。Fig. 11より、数値解析結果と実験結果の電位差は最大0.1 V程度であり、ある程度一致している。NaCl濃度が高濃度、又は液膜厚が厚い場合に電位勾配が小さくなるという傾向も数値解析結果は実験結果と定性的に一致している。但し、NaCl濃度が10000 ppmの場合には実験結果と数値結果が比較的良く一致しているが、1000 ppmや100 ppmの低NaCl濃度の場合に差が大きくなり、数値解析結果の電位勾配が実験結果よりも大きい。

低NaCl濃度における数値解析結果と実験結果の差の原因として、分極特性の精度が挙げられるが、その他の原因として実験結果の電位分布が経時変化していることが考えられる。Fig. 12は、NaCl濃度100 ppm水溶液に浸漬後100 sと1000 sにおける電位分布の測定結果を示す。Fig. 12より、浸漬後に時間が経過すると電位勾配が小さくなっており、浸漬直後においては数値解析結果にもう少し近い分布であることが推測される。この原因として、亜鉛イオンの溶出により導電率が増加していることが考えられる。亜鉛-鉄界面付近の亜鉛イオン濃度は0.005 mol/L程度²⁴⁾である。参考として0.005 mol/LのZnSO₄水溶液の導電率は0.0223 S/mであり、100 ppmのNaCl水溶液の導電率0.0113 S/mの倍程度である。NaCl濃度が薄い程、亜鉛イオンの溶出による導電率増加の影響が大きいと考えられる。

以上より、本数値解析モデルから得られた電位分布は実験結果と比べ、高NaCl濃度については比較的良く一致するが、低NaCl濃度の場合に0.1 V程度の差があることが確認された。また、低NaCl濃度では、金属イオン溶出による導電率の増加の影響が大きいと考えられ、数値解析結果の電位分布はこの影響のない浸漬直後の結果に相当すると考えられる。今回、カソード防食距離の評価が目的であり、その距離は導電率が最も小さい浸漬直後に最小となると考えられるため、本数値解析結果により評価しても問題がな

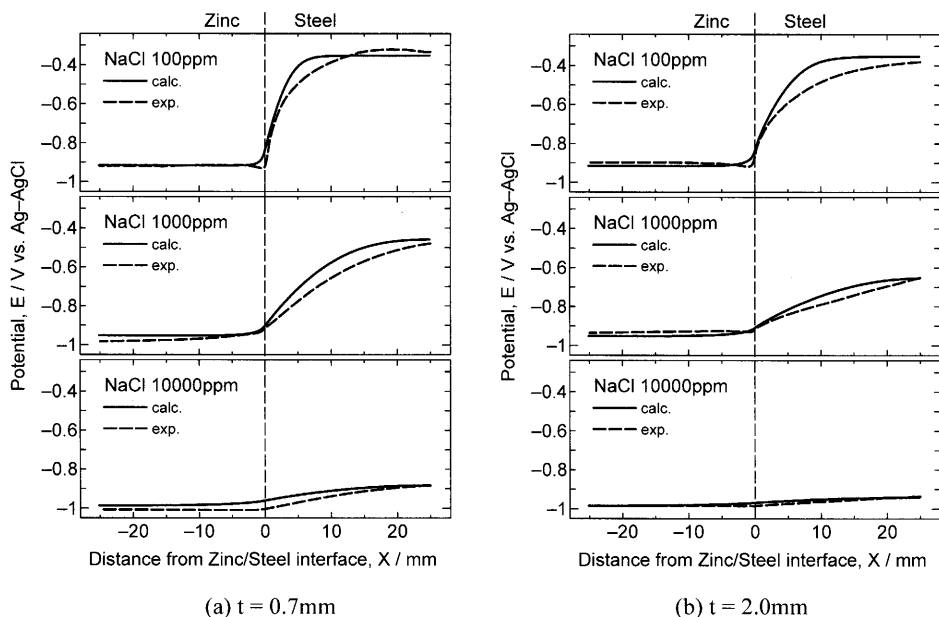


Fig. 11. Comparison of the calculated potential distribution and the measured potential distribution in 100 ppm, 1000 ppm and 10000 ppm NaCl solution.

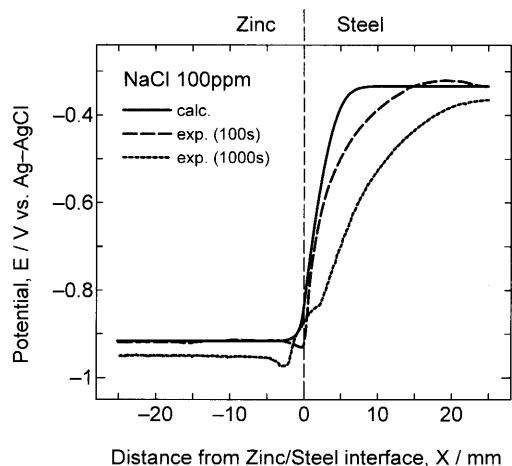


Fig. 12. Measured potential distributions at 100 s and 1000 s after the specimen immersed in 100 ppm NaCl solution ($t=0.7$ mm).

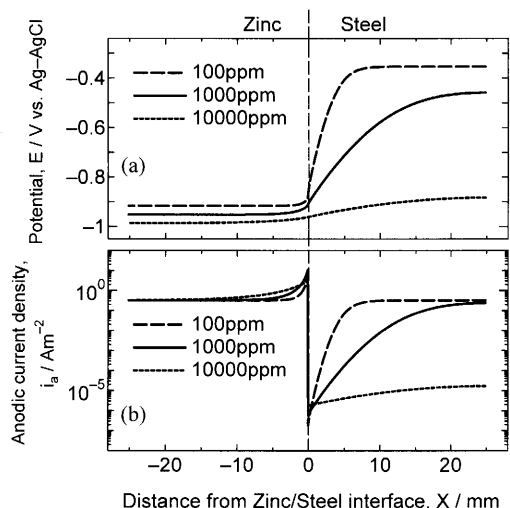


Fig. 13. (a) The potential distributions and (b) the anodic current density distributions of numerical analysis result in 100 ppm, 1000 ppm and 10000 ppm NaCl solution ($t=0.7$ mm).

いと考えられる。

3.2 カソード防食距離の比較

一般的に腐食電位以下の領域がカソード防食距離と言われているが、厳密に定義されている訳ではなく、数値解析結果からのカソード防食距離を定義する必要がある。カソード防食距離を定義するならば、電位よりも腐食速度に直結する金属表面上のアノード電流密度から定義することが望ましいと考えられる。

本モデルでは、従来モデルのようにアノード電流密度とカソード電流密度の総和である外部分極曲線を用いるのではなく、アノード電流密度とカソード電流密度を区別したモデル化を行っているため、カソードサイトとなる鉄側のアノード電流密度も知ることが出来る。Fig.13に液膜厚0.7mmの数値解析結果である(a)電位分布と(b)アノード電

流密度分布を示す。Fig.13の電位分布は金属表面から0.5mmの位置の値を示し、アノード電流密度は金属表面上における値を示す。

Fig.13(b)のアノード電流密度分布より、鉄から離れた位置の垂鉛部のアノード電流密度は一定値を示しているが、鉄と垂鉛の界面に近づく増加しており、界面付近の垂鉛の腐食が促進されている。界面付近の鉄側のアノード電流密度は非常に小さい値を示しており、界面付近の鉄が防食されていることを意味する。NaCl濃度が10000 ppmの場合には、界面から25 mmの位置まで鉄側のアノード電流密度が殆ど増加せず、鉄部25 mmの全てが防食されている。一方、NaCl濃度100 ppmの場合では、界面から5 mm程度離

れるとアノード電流密度が増加し、一定値を示している。このアノード電流密度が一定値を示している領域は、犠牲防食効果がなく、カソード電流密度とアノード電流密度が等しい平衡領域である。今回、この平衡領域における平衡電流密度の1/10以下のアノード電流密度となる領域を防食距離PD (Protection Distance)と定義し、1.1倍以上の領域を犠牲距離SD (Sacrifice Distance)として定義した。

Fig.14(a)は、実験から確認された防食距離の写真を示す。Fig.14(a)では、亜鉛と鉄の界面付近に赤錆が発生し、界面付近で赤錆の侵食が留められている様子を示す。赤錆の侵食が界面と平行して留められていることから、これは犠牲防食効果によるものであると考えられ、その距離は4.6mmである。Fig.14(a)の条件は、NaCl濃度50ppm、液膜厚1.0mmであり、同条件における数値解析結果の電位分布とアノード電流密度分布をFig.14(b), (c)に示す。上述した定義より、Fig.14(c)のアノード電流密度から求めた防食距離は3.6mmであり、犠牲距離は2.9mmである。数値解析より求めた防食距離は、実験から確認された防食距離よりも若干短くなった。

3.3 数値解析による犠牲防食距離のNaCl濃度と液膜厚依存性

本数値解析モデルを用いて、液膜厚とNaCl濃度を変化させた場合の検討を行った。NaCl水溶液膜厚は10, 50, 100, 250, 500, 1000 μm の6通りとし、各液膜厚において濃度を50, 100, 250, 500, 1000, 2500, 5000, 10000, 25000, 50000 ppmとした場合の計60通りの計算を行った。

これらの計算結果として、Fig.15に(a)防食距離と(b)犠牲距離のNaCl濃度と液膜厚に対する依存性を示す。数値解析を行った鉄の幅が25mmなので、Fig.15における防食距離と犠牲距離は25mmが上限値となっている。Fig.15(a)より、防食距離は、液膜厚が薄くNaCl濃度が低いほど短くなり、液膜厚が厚くNaCl濃度が高いほど長くなる。Fig.15(b)より、犠牲距離も防食距離と同一傾向を示し、その距離は防食距離の1/2程度である。

3.4 数値解析による亜鉛めっき鋼板端面の犠牲防食距離

前節に述べたように、防食距離は、水溶液膜厚とNaCl濃度により大きく変化し、長い場合には25mm以上となる。ここで、我々が知りたいのは実環境における亜鉛めっき鋼板端面の防食距離であり、亜鉛めっき鋼板端面上に付着した雨水が乾燥していく過程を模擬した計算を行った。

雨水はNaCl濃度50ppmに相当するとし、初期液膜厚 $t_0=1\text{mm}$ で鋼板端面に付着すると仮定した。液膜厚が薄くなるにつれ、液膜厚が減少した分だけNaCl濃度を増加させて、0.005mmの液膜厚までの計算を行った。ここで、液膜厚 $t(\text{mm})$ とNaCl濃度 $C(\text{ppm})$ の関係は、 $C=50/t$ とした。

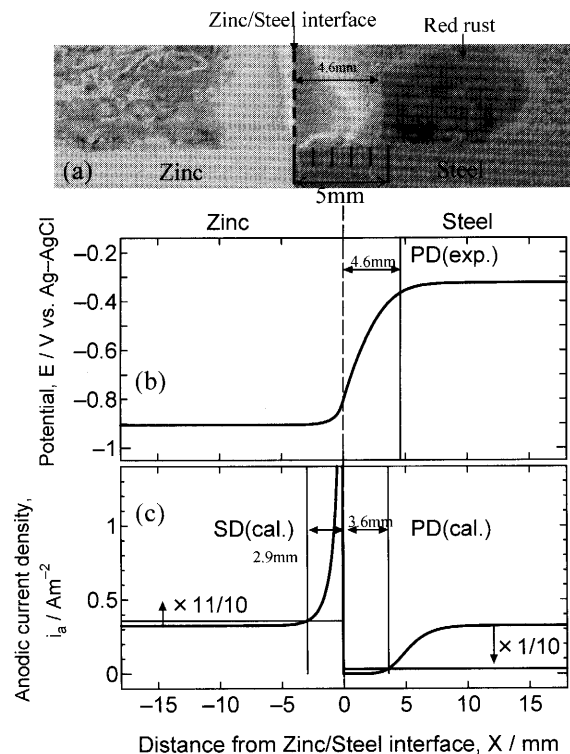


Fig. 14. (a)Picture of the protection distance in 50 ppm NaCl solution. (b)Potential distribution. (c)Definition of the protection distance and the sacrifice distance decided from the anode current density distribution.

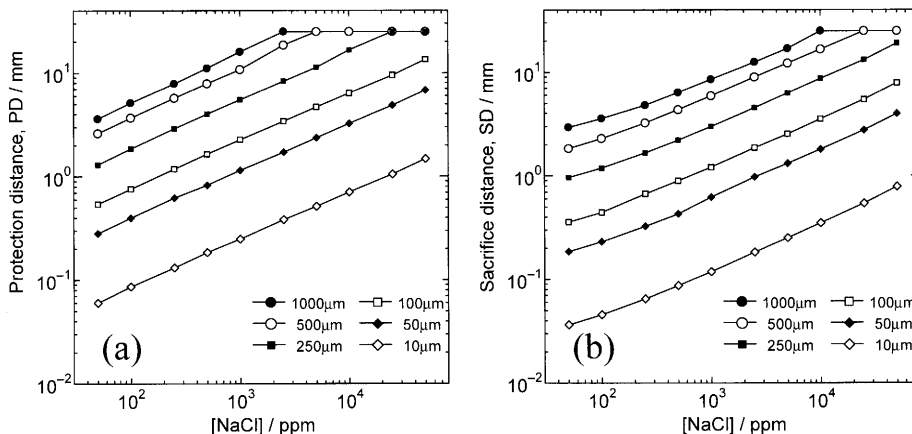


Fig. 15. Computed result of (a) the protection distance and (b) the sacrifice distance.

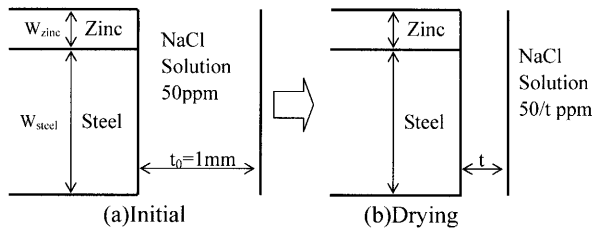


Fig. 16. Schematic representation of the calculation model for drying process.

この計算モデルの模式図を Fig.16 に示す。亜鉛めっき鋼板は、鉄部厚みを 1 mm に固定して亜鉛めっき厚みを 10~80 μm に変化した場合と、亜鉛めっき厚みを 20 μm に固定して鉄部厚みを 0.1~1.5 mm に変化した場合の計算を行った。

これらの数値解析結果として、各液膜厚における防食距離と亜鉛腐食速度の値を Fig.17, 18 に示す。Fig.17 は、鉄部の厚みを 1 mm に固定して亜鉛めっき厚みを変化させた場合であり、Fig.18 は、亜鉛めっき厚みを 20 μm に固定して鉄部の厚みを変化させた場合である。

Fig.17(a) より、鉄部の厚みを固定した場合には、亜鉛めっき厚みによる防食距離の変化は殆どない。但し、Fig.17(b) より、亜鉛めっき部の腐食速度は、亜鉛めっき厚みにより大きく変化し、めっき厚みが厚いほど腐食速度が遅くなっている。また、防食距離は液膜厚が 0.05 mm 以上では鉄部 1 mm の全てが防食されているが、液膜厚が 0.05 mm 以下となると防食距離は減少していき、液膜厚 0.005 mm の防食距離が最小の 0.52 mm となる。更に薄液膜下の防食距離の検討を行いたいが、本モデルは電流保存則を基礎としたマクロな解析モデルであり、分子レベルの現象が支配的となってくる 0.001 mm 以下の解析には不適切である。よって、Fig.17(a) の外挿から液膜厚が零における防食距離を推定すると 0.48 mm 程度であり、亜鉛めっき鋼板の実環境における防食距離は 0.48 mm 程度であると考えられる。この結果は、暴露実験結果である 1 mm 弱という結果⁴⁾にオーダ的に一致するが、実環境を模擬した計算方法は今後も検討していく必要がある。

亜鉛めっき厚みを固定した場合は、Fig.18(a) より、鉄部厚み 0.5 mm 以下では 1~0.005 mm の液膜厚において全領域が防食されているが、鉄部厚み 1 mm 以上では液膜厚が薄くなるに従い防食距離が減少し、鉄部厚みを固定した場合と同様に、液膜厚が 0.005 mm の防食距離は 0.52 mm となる。Fig.18(b) より、亜鉛めっきの腐食速度は、鉄部厚みが厚いほど腐食速度が大きくなっている。

以上より、防食距離は亜鉛めっき厚みと鉄部厚みには依存せず、液膜厚と NaCl 濃度だけに依存している結果となった。但し、亜鉛めっきの腐食速度は、亜鉛めっき厚み又は鉄部厚みにより大きく変化する。

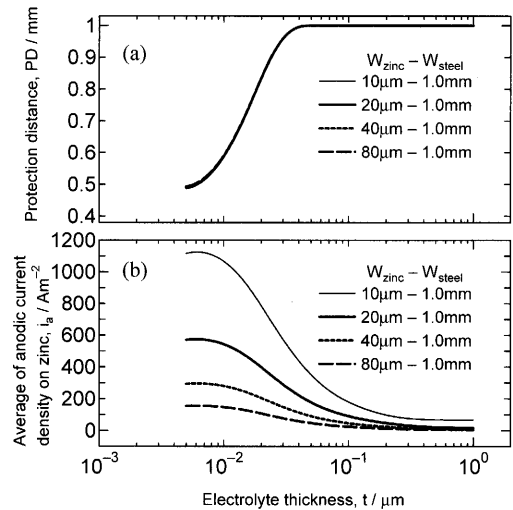


Fig. 17. Plots of (a) the protection distance and (b) the average of anodic current density on the zinc vs. electrolyte thickness for different zinc's thicknesses.

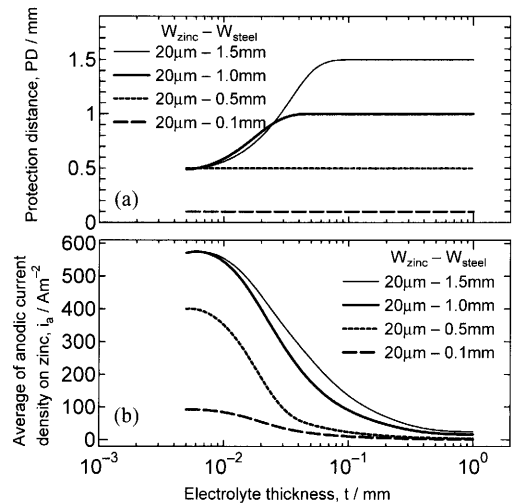


Fig. 18. Plots of (a) the protection distance and (b) the average of anodic current density on the zinc vs. the electrolyte thickness for different steel's thicknesses.

4. まとめ

(1) 液膜厚と NaCl 濃度から分極特性を算出するガルバニック腐食の数値解析モデルを開発し、従来モデルでは困難であった薄液膜下における解析が可能であることを示した。但し、本解析モデルの分極特性では考慮されていない現象が幾つかあり、分極特性の精度を改善していく必要がある。

(2) 数値解析モデルの妥当性を評価するために実験による電位測定結果との比較を行い、その電位差は最大 0.1 V 程度であることを確認した。10000 ppm 以上の高 NaCl 濃度では、数値解析結果と実験結果は比較的良く一致するが、低 NaCl 濃度の場合には差が大きくなり、数値解析結果の電位勾配が実験結果よりも急峻となる。

(3) 今回開発した数値解析モデルを用いて、鉄-亜鉛対上における犠牲防食距離のNaCl濃度と液膜厚依存性と、実環境下における亜鉛めっき鋼板端面の犠牲防食距離について検討し、以下の知見を得た。

- (a) 防食距離はNaCl濃度が高く液膜厚が厚いほど長くなり、NaCl濃度が低く膜厚が薄いほど短くなる。また、犠牲距離も防食距離と同一傾向を示し、その距離は防食距離の半分程度である。
- (b) 鉄部厚みと亜鉛めっき厚みが増加しても犠牲距離と防食距離は殆ど変化しないが、亜鉛めっき部の腐食速度はその影響を大きく受ける。
- (c) 数値解析より得た亜鉛めっき鋼板端面の乾燥過程における防食距離は、0.48 mm程度であり、暴露実験結果である1 mm弱という結果⁴⁾とオーダ的に一致する。

記 号

C	: NaCl濃度 [ppm]
C_{O_2}	: 酸素溶解度 [M]
D	: 酸素拡散係数 [m^2/s]
E	: 電位 [V vs. Ag-AgCl]
E_{corr}	: 腐食電位 [V vs. Ag-AgCl]
F	: ファラデー定数 96485 [C/mol]
i	: 電流密度ベクトル [A/m^2]
i_a	: アノード電流密度 [A/m^2]
i_c	: カソード電流密度 [A/m^2]
i_{corr}	: 腐食電流密度 [A/m^2]
k_s	: Salting-out係数 [-]
n	: 価数 [-]
R	: 気体定数 8.3144 J/mol/K
t	: 水溶液膜厚 [mm]
T	: 水溶液温度 [K]
W_{steel}	: 鉄幅 (厚み) [mm]
W_{zinc}	: 亜鉛幅 (厚み) [mm]

α	: ターフェル定数 [-]
δ	: 拡散層厚み [mm]
σ	: 導電率 [S/m]

文 献

- 1) 防食技術便覧, 腐食防食協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1986), 233.
- 2) X.G.Zhang and E.M.Valeriotte: *Corros. Sci.*, **34** (1993), 1957.
- 3) X.G.Zhang: *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996), 1472.
- 4) X.G.Zhang: *Corros. Sci.*, **56** (2000), 139.
- 5) C.Wagner: *J. Electrochem. Soc.*, **93** (1951), 116.
- 6) E.Kennard and J.T.Waber: *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970), 880.
- 7) E.McCafferty: *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977), 1869.
- 8) P.Doig and P.E.J.Flewitt: *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979), 2057.
- 9) R.Strommen: *Corrosion*' 80, Paper No 241, (1980).
- 10) M.A.Warne: *Corrosion*' 85, Paper No. 313, (1985).
- 11) R.Morris and W. Smyrl: *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989), 3229.
- 12) R.S.Munn and O.F.Devereux: *Corrosion*, **47** (1991), 612.
- 13) R.S.Munn and O.F.Devereux: *Corrosion*, **47** (1991), 618.
- 14) 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, 裳華房, 東京, (1998).
- 15) 藤野清次, 張 紹良: 反復法の数理, 朝倉書店, 東京, (1996), 24.
- 16) T.Yamazaki, A.Nishikata and T.Tsuru: *Zairyo-to-Kankyo*, **50** (2001), 30.
- 17) H.Böhni and H.H.Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969), 906.
- 18) 新版 電気化学便覧, 電気化学協会編, 丸善, 東京, (1964), 120.
- 19) 新版 電気化学便覧, 電気化学協会編, 丸善, 東京, (1964), 117.
- 20) 新版 電気化学便覧, 電気化学協会編, 丸善, 東京, (1964), 93.
- 21) W.Lang and R.Zander: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25** (1986), 775.
- 22) K.E.Gubbins and R.D.Walker, Jr.: *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965), 469.
- 23) E.Tada, K.Sugawara and H.Kaneko: *Electrochim. Acta*, **49** (2004), 1019.
- 24) E. Tada, S.Satoh and H.Kaneko: *Electrochim. Acta*, **49** (2004), 2279.