

イオン移動と反応を考慮したガルバニック腐食の数値解析モデル

岡田 信宏*・松本 雅充*・西原 克浩*・木本 雅也*・工藤 赳夫*,*2・藤本 慎司*3

Numerical Analysis Model of Galvanic Corrosion with Ion Movement and Reactions

Nobuhiro OKADA, Masamitsu MATSUMOTO, Katsuhiko NISHIHARA, Masanari KIMOTO, Takeo KUDO and Shinji FUJIMOTO

Synopsis : Numerical analysis models for galvanic corrosion has been developed in recent years, but most of the ordinary models only can calculate current density and potential distribution in an electrolyte solution. In order to make clear corrosion mechanism, more information such as pH, ion and corrosion product distributions are necessary. However, it is difficult to compute these phenomena by mathematical model because various kinds of ions and complex reactions exist in corrosion progress. Calculating ion movement with satisfying charge conservation is especially difficult.

We have developed a new numerical analysis model for galvanic corrosion that can calculate ions movement and reactions. In this model, ion density distribution is corrected by solving Poisson's equation to satisfy charge conservation. Equilibrium reactions are computed after calculating ion transportation.

Galvanic corrosion of a model Zn/steel couple in a NaCl solution was calculated with this model. The difference of ion and corrosion product distribution in 50 ppm and 50000 ppm NaCl solutions was discussed. Corrosion product distribution obtained by this numerical analysis model was well agreed with OH⁻ distribution on a galvanic corrosion specimen measured by FT-IR method qualitatively.

Key words: galvanic corrosion; numerical analysis; ion movement; corrosion progress; charge conservation; corrosion product.

1. 緒言

腐食現象は、多種多様な成分と反応が関与するため数値解析モデル化が困難であり、流体解析や構造解析に比べると数値解析モデルの開発が遅れている。ただし、アノードとカソードを明確に定義することができるガルバニック腐食は、腐食の起点となる位置が不明確な単独金属の腐食と比べるとモデリングしやすく、1950年代から解析的な検討が行われ¹⁻³⁾、近年では数値解析による検討が数多く行われている⁴⁻¹⁰⁾。

これらのガルバニック腐食解析モデルは、有限要素法や差分法などの解法手法に差はあっても、基本的に金属表面の境界条件に分極特性を用いて、電解質中の電位と電流密度分布を求めるといったモデルであり、その解析結果に大きな差はない。また、これらの従来モデルは、与えられた形状における電位と電流密度分布を計算するモデルであり、腐食進行に伴う形状変化や電解質中のイオン濃度変化による導電率の変化等を考慮することができない。数値解析モデルによる腐食メカニズムの解明や腐食寿命評価を可能とするには、形状変化を考慮することは必須であるし、電解質中のイオン濃度や腐食生成物を考慮していく必

要がある。

著者らはガルバニック腐食のアノード溶解による形状変化を考慮した腐食解析モデルを開発し、数値解析から算出した亜鉛めっき鋼板のめっき消費速度が塩水噴霧試験結果と良く一致することを報告した¹¹⁾。このモデルでは、計算時間間隔のアノード電流密度に相当する体積を除去していただくだけの単純な計算方法であり、イオン濃度分布の変化や腐食生成物は考慮していない。換言すれば、塩水噴霧試験のように新鮮な電解質溶液が定常的に供給される系では、イオンや腐食生成物が洗い流されるため、それらの影響は小さいと言える。ただし、塩水噴霧試験は、実環境での腐食挙動と大きく乖離することが多く、乾燥と湿潤を繰り返すサイクル試験の方が加速試験としての信頼度は高い。よって、腐食の解析モデルとしても乾燥や腐食生成物の効果を考慮したモデルを確立していく必要がある。

しかしながら、乾燥や腐食生成物をモデル化するためには、まず、電解質溶液内のイオン分布とその反応をモデル化する必要がある。しかし、単純な鉄/亜鉛系のガルバニック腐食でも電解質溶液中には多種のイオン、分子や水和物が存在し、それらの移動や反応を全てモデリングすることは不可能に近い。よって、数値解析モデルを確立する

平成20年9月8日受付 平成20年10月14日受理 (Received on Sep. 8, 2008; Accepted on Oct. 14, 2008)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Labs., Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660-0891)

*2 兵庫県立大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, University of Hyogo)

*3 大阪大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka University)

ためには主要なイオン種と反応に絞ってモデル化する必要がある。また、水溶液中のイオンは局所的な電位差を生じないように振舞う、いわゆる電気的中性条件を満たす必要がある、これを考慮した数値解析は非常に困難である。

本報では、電荷密度により生じる電位差をポアソン方程式から求め、イオン密度を補正することにより、電気的中性条件を満たしたイオン移動と反応を考慮したガルバニック腐食解析モデルを開発した。この解析モデルを鉄/亜鉛系のガルバニック腐食に適用した結果を報告する。さらに、数値解析結果の腐食生成物分布とFT-IR法による測定結果との比較も行った。

2. 数値解析モデル

電流密度分布とイオン移動の計算を行う方法として、従来のガルバニック腐食解析技術と流体解析技術を基礎として、差分法による数値解析モデルの開発を行った。計算対象領域は、微小な格子状の領域（セル）に分割され、微小時間刻み(Δt)における各セルのイオン濃度変化と反応の計算を行う。イオン濃度や電流密度は、Fig. 1に示すスタガード格子に従って配置した¹²⁾。スタガード格子は主に流体解析で用いられる計算格子であり、ポテンシャルやイオン濃度等のスカラー値はセル中心に定義し、方向性を持つ電流密度とイオンや分子のフラックスはセル界面に定義した。Fig. 1中のξとψは、差分法において領域を分割した際のx,y方向の番号付けを意味する。

Fig. 2は、本解析モデルの計算流れ図を示す。まず、計算条件として形状データ、初期塩濃度と分極特性を入力する。次に溶液中の導電率を計算し、電位φと電流密度Jの分布を計算する。その後、イオンと分子の移動を計算し、電気的中性条件と反応計算の計算を行う。これらの計算を1ステップとして時間発展計算を行うことにより、腐食現象の非定常解析を行う。以下に各計算方法について詳しく説明する。

2.1 電位と電流密度

電位と電流密度分布の計算方法は、従来のガルバニック解析モデルと同様である¹³⁾。ただし、従来のガルバニック解析モデルでは、溶液中の導電率を均一として扱うことが多いが、溶液中にイオン濃度差がある場合の導電率分布は均一ではない。本解析モデルでは、導電率σは、そのセルに含まれるイオン種*i*の濃度*c_i*とその移動度*u_i*から、式(1)を用いて計算した¹⁴⁾。ここで、*F*はファラデー定数、*z_i*はイオン種*i*の価数であり、*N*はイオン種の総数である。

$$\sigma = F^2 \sum_{i=1}^N z_i^2 u_i c_i \dots\dots\dots (1)$$

溶液中の電位をφとすると、オームの法則から、電流密度ベクトルJは式(2)となる。

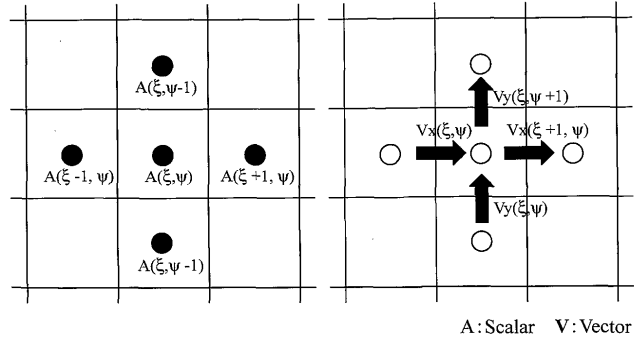


Fig. 1. Layout of staggered grid for numerical analysis.

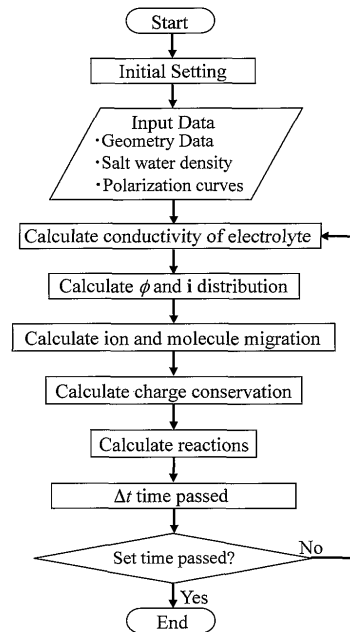


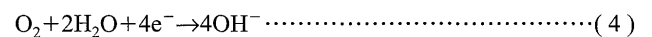
Fig. 2. Flowchart of calculation.

$$\mathbf{J} = -\sigma \nabla \phi \dots\dots\dots (2)$$

式(2)に保存則を適用し、両辺の発散をとると、式(3)に示すラプラス方程式となる。式(3)を金属の分極特性を境界条件として差分法で解くことにより、溶液中の電位と電流密度分布が得られる。

$$0 = \nabla \cdot \mathbf{J} = \nabla \cdot (-\sigma \nabla \phi) \dots\dots\dots (3)$$

分極特性は、カソード電流密度に酸素濃度を考慮した分極特性モデルを使用した¹³⁾。この分極モデルでは、カソード電流密度*J_c*は式(4)に示す還元反応に依存する。すなわち、金属表面に到達するO₂フラックスを*N_{O₂}*とすると、カソード電流密度は式(5)となる。*N_{O₂}*は、酸素濃度分布から算出する。



$$\mathbf{J}_c = 4FN_{O_2} \dots\dots\dots (5)$$

一方、アノード電流密度*J_a*は、式(6)に示すTafelの式で近似する。ここで、*J_{a0}*、φ₀、αは金属や溶液に依存する定

数であり、前報¹³⁾と同じ次に示す値を用いた。 n は価数、 R は気体定数、 T は絶対温度であり、亜鉛と鉄の価数は共に $n=2$ である。 α と J_{a0} は、NaCl 重量濃度 50000 ppm における分極測定結果と分極モデルの計算結果が一致するように調整した値であり、それぞれ $\alpha_{zinc}=1.2$, $\alpha_{steel}=0.38$, $J_{a0,zinc}=0.25$ (A/m²), $J_{a0,steel}=0.18$ (A/m²) である。腐食電位 ϕ_0 は、NaCl 濃度に依存すると仮定し、実験結果から求めた近似式(7), (8)を用いた¹³⁾。

$$J_a = J_{a0} \exp\left\{(\phi - \phi_0) \frac{\alpha n F}{RT}\right\} \dots\dots\dots(6)$$

$$\phi_{0,steel} = -0.059 \log(\gamma m_{NaCl}) - 0.5105 \dots\dots\dots(7)$$

$$\phi_{0,zinc} = -0.059 \log(\gamma m_{NaCl}) - 1.0242 \dots\dots\dots(8)$$

ここで、 γ は重量モル濃度 m (mol/kg) における活量係数であり、式(9)から求められる¹⁵⁾。 Λ は、塩の種類による定数であり、NaCl では $\Lambda=0.130$ である¹⁵⁾。

$$\log \gamma = -0.5115 \sqrt{m} / (1 + \sqrt{m}) + \Lambda m \dots\dots\dots(9)$$

2.2 イオン移動と電気的中性条件

本研究では、金属表面上を薄い膜厚の電解質溶液が覆っている場合を取り扱う。よって、溶液中の対流の影響は小さく、無視することができると仮定すれば、溶液中のイオンフラックス N_i は式(10)で表される¹⁴⁾。式(10)の右辺第1項は電流による移動を示し、第2項は拡散による移動を示す。ここで、 D_i は溶質 i の拡散係数である。

$$N_i = -z_i u_i F c_i \nabla \phi - D_i \nabla c_i \dots\dots\dots(10)$$

式(10)の右辺第1項は電流によるイオン移動であり、イオン種 i の輸率 t_i を用いると式(11)となる。

$$-z_i u_i F c_i \nabla \phi = \frac{t_i}{z_i F} \mathbf{J} \dots\dots\dots(11)$$

ここで、輸率 t_i は、式(12)で表される¹⁴⁾。

$$t_i = \frac{z_i^2 u_i c_i}{\sum_{j=1}^N z_j^2 u_j c_j} \dots\dots\dots(12)$$

式(10)~(12)から、ある微小領域における濃度 c_i の時間変化量は式(13)で表される。ここで、 R_i は反応による生成または消費速度である。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot N_i + R_i = -\nabla \cdot \left(\frac{t_i}{F z_i} \mathbf{J} \right) + \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + R_i \dots\dots(13)$$

式(13)から、微小時間後のイオン濃度分布を計算することができる。電流に関与しない分子は、式(13)の右辺第1項を0として計算する。式(13)の右辺第1項は1次の風上差分を適用し、第2項は中心差分による計算を行った¹²⁾。し

かしながら、電流により移動するイオンは電気的中性条件を満たすが、拡散移動や反応によるイオン濃度の増減により、式(13)から求めたイオン分布が電気的中性条件を満たしている保障はない。すなわち、移動後のイオン濃度分布は、式(14)に示す電荷密度 ρ が、必ずしも0にならない。

$$\sum_{i=1}^N z_i c_i = \rho \dots\dots\dots(14)$$

実現象では、電位差により発生するクーロン力が非常に大きいので、電位差が生じるようなイオンの移動は許されない。換言すれば、仮に電位差が生じてもそれを打ち消す方向にイオンが即座に移動する。式(13)は、クーロン力の影響が考慮されていないために、単純に式(13)を解くだけでは、電気的中性条件を満たすことができない。

電気的中性条件を満たすためには、後述するように、電荷密度に起因する電位分布を連立して解く必要があるが、これを直接的に計算することは非常に困難である。例えば、一つ一つのイオンや分子の運動を直接計算する粒子モデルを用いれば、この計算は可能である。ただし、多くても粒子数万個程度の計算であり、非常に微小なサイズの計算しかできない。よって、実用的なサイズで計算を行うには、何らかのモデリングが必要である。例えば、電気的中性条件を簡易的に満たす既存の方法として、式(14)の右辺を0として、式(13)に代入して計算を行う方法がある¹⁴⁾。しかし、この方法では n 番目のイオン濃度 c_n が式(15)として一意的に決定され、数値解析上の誤差がこのイオン濃度に集約されるという問題がある。

$$c_n = -\sum_{i=1}^{N-1} z_i c_i / z_n \dots\dots\dots(14)$$

本開発モデルでは、流体解析手法である Simplified Marker and Cell Method (SMAC法)¹⁶⁾や Solution Algorithm Method (SOLA法)¹⁷⁾を基本に、電気的中性条件を考慮したイオン移動の計算方法を開発した。まず、従来のガルバニック解析方法から求めた電流密度分布を用いて、式(13)からイオン移動の計算を行う。次に、式(16)のポアソン方程式から電荷密度差により発生する電位 Φ を計算する。ここで、 ϵ は誘電率である。

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{F}{\epsilon} \sum_{i=1}^N z_i c_i \dots\dots\dots(16)$$

この電位勾配 $-\nabla \Phi$ に従ってイオンを移動させて、イオン濃度の補正を行えば、電気的中性条件を満たすことができる。しかしながら、式(16)右辺の係数が非常に大きいため(水中の比誘電率を78とすると、 $F/\epsilon=1.39 \times 10^{14}$ V/mol)¹⁴⁾、この電位勾配を用いてイオン移動の計算を行うと、イオンの移動速度が速くなりすぎるために、計算を収束させることが出来ない。本解析モデルでは、この問題を回避

Table 1. Equilibrium constants and solubility product constants.

No.	Reactions	Equilibrium constant K , Solubility product constant K_{SP}
1	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_H=1.0 \times 10^{-14}$
2	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_2=10^{-16.6}$ 20)
3	$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{ZnCO}_3 \downarrow$	$K_{SP3}=10^{-10.15}$ 20)
4	$\text{Zn}^{2+} + 6/5\text{OH}^- + 2/5\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow 1/5\{3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3\} \downarrow$	$K_{SP4}=10^{-14.2}$ 20)
5	$\text{Zn}^{2+} + 2/5\text{Cl}^- + 8/5\text{OH}^- \leftrightarrow 1/5\{\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2\} \downarrow$	$K_{SP5}=10^{-14.95}$ 21)
6	$\text{Zn}^{2+} + 2/7\text{Cl}^- + 12/7\text{OH}^- \leftrightarrow 1/7\{\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn}(\text{OH})_2\} \downarrow$	$K_{SP6}=10^{-15.75}$ 21)
7	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$	$K_{SP7}=10^{-16.72}$ 21)
8	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$	$K_{SP8}=1 \times 10^{-15}$ 22)

するために、電荷密度差により生じる電位と同義である仮想ポテンシャル P を定義した。この仮想ポテンシャルを用いて、流体解析に用いられる圧力補正方法¹²⁾を基礎として、以下に示す方法でイオン濃度の補正を行った。

電気的中性条件を満たすために、イオンがポテンシャル P の勾配に沿って移動すると仮定し、イオンの補正フラックス η を式(17)として定義する。

$$\eta_i = -\frac{t_i}{z_i} \nabla P \dots\dots\dots (17)$$

式(17)から、補正後のイオン濃度 c'_i は $c'_i = c_i - \nabla \cdot \eta_i$ となる。この補正後のイオン濃度が電気的中性条件を満たすためには、式(18)が成り立つ必要がある。

$$\sum_{i=1}^N (z_i c_i - z_i \nabla \cdot \eta_i) = 0 \dots\dots\dots (18)$$

式(18)に式(17)を代入すると、式(19)となる。

$$\sum_{i=1}^N \left(z_i c_i - z_i \nabla \cdot \left(-\frac{t_i}{z_i} \nabla P \right) \right) = \sum_{i=1}^N z_i c_i + \sum_{i=1}^N (\nabla(t_i \nabla P)) = 0 \dots\dots (19)$$

式(19)中の t_i の総和は1なので、式(19)は式(20)となる。

$$\nabla^2 P = -\sum_{i=1}^N z_i c_i \dots\dots\dots (20)$$

式(20)の右辺は既知であり、一般的なポアソン方程式の数値解法¹⁸⁾から P を求めることができる。仮想ポテンシャル P が求めれば、式(17)を用いてイオン濃度を電荷の保存則を満たすように補正することができる。ただし、一度の補正計算では不十分であり、電気的中性条件を満たすまで、イオン濃度とポテンシャルの計算を繰り返し行う必要がある。今回の計算では、各セルの電気的中性条件からのずれが、そのセルのイオン密度よりも十分に小さくなるまで、具体的には式(21)を満たすまで反復計算を行った。

$$\sum_{i=1}^N z_i c_i / \sum_{i=1}^N |z_i| c_i < 10^{-4} \dots\dots\dots (21)$$

2.3 平衡反応計算

化学反応の数値解析方法は、反応速度が既知であれば4次のRunge-Kutta法や予測子-修正子法を用いて計算を行うのが一般的である¹⁹⁾。しかしながら、溶液中の化学反応速度は一部の反応を除いては、そのほとんどが未知であるため、反応速度を用いた解析は困難である。よって、本解析モデルでは、流体解析で良く用いられる混合律速モデルで計算を行った。混合律速モデルでは、溶液中の反応は物質移動が律速であり、移動後の非平衡状態から瞬時に平衡状態に達すると仮定する。Table 1は、本研究で考慮した反応の平衡定数と溶解度積を示す。

溶液中の平衡反応として、水と炭酸の解離平衡反応を考慮した。溶液表面の炭酸 H_2CO_3 の濃度は、大気圧下における二酸化炭素の分圧を $10^{-3.5}$ atm として、 $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-2}$ mol/m³ とした²⁰⁾。亜鉛系の腐食生成物として、炭酸亜鉛 ZnCO_3 、塩基性炭酸亜鉛 $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$ 、II相塩基性塩化亜鉛 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、III相塩基性塩化亜鉛 $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、水酸化亜鉛 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を考慮した。鉄イオンは、2価でアノード溶解した後に3価に酸化されると考えられる。しかし、この酸化過程も複雑であるため、今回の解析では2価のままとし、鉄系の腐食生成物は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ のみを考慮した。

Table 1に示す平衡反応を計算するには、高次の連立方程式を解く必要がある。そのためには、高精度の数値解法が必要であるが、全てのセルについて高精度の計算を行うには膨大な時間が必要となる。よって、反応計算は、ある程度簡略化する必要があり、計算時間を短縮するためには、連立する方程式の数を減らすことが効果的である。本解析モデルでは、析出反応同士は連立せずに、溶液中の平衡反応と一つの析出反応のみを連立して計算を行った。具体的には、イオン濃度積が溶解度積から乖離している反応順に優先順位をつけ、優先順位の高いものから順にその析出反応と溶液中の解離平衡反応 (Table 1のNo. 1, 2) の連立計算を行った。これらの平衡反応計算の数値解法にはNewton法を適用した¹⁸⁾。

Newton法による平衡反応計算方法の例として、Table 1中のNo. 1, 2と3を連立して解く場合の計算方法を以下に

示す。ここで、移動直後の非平衡状態における分子とイオンの濃度を $[H_2O]$, $[H^+]$ や $[OH^-]$ とし、平衡後の濃度を $[H_2O]_e$, $[H^+]_e$ や $[OH^-]_e$ とする。各反応における濃度の変化量をそれぞれ x_1, x_2, x_3 とすれば、平衡後の濃度は式(22)となる。

$$\left. \begin{aligned} [H_2O]_e &= [H_2O] - x_1 \\ [H_2CO_3]_e &= [H_2CO_3] - x_2 \\ [ZnCO_3]_e &= [ZnCO_3] - x_3 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(22)$$

他の成分も同様に平衡後の濃度は、式(23)のように表される。

$$\left. \begin{aligned} [H^+]_e &= [H^+] + x_1 + 2x_2 \\ [OH^-]_e &= [OH^-] + x_1 \\ [CO_3^{2-}]_e &= [CO_3^{2-}] + x_2 + x_3 \\ [Zn^{2+}]_e &= [Zn^{2+}] + x_3 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(23)$$

式(22), (23)から、イオン濃度積と溶解度積または平衡定数との差を示す関数 f を式(24)のように定義する。それぞれの反応が平衡状態であれば、 $f_1 \sim f_3$ は 0 となる。

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= [H^+]_e [OH^-]_e - K_w = ([H^+] + x_1 + 2x_2)([OH^-] + x_1) - K_w \\ f_2 &= [H^+]_e^2 [CO_3^{2-}]_e - K_2 [H_2CO_3]_e \\ &= ([H^+] + x_1 + 2x_2)^2 ([CO_3^{2-}] + x_2 + x_3) - K_2 ([H_2CO_3] - x_2) \\ f_3 &= [Zn^{2+}]_e [CO_3^{2-}]_e - K_{SP3} \\ &= ([Zn^{2+}] + x_3)([CO_3^{2-}] + x_2 + x_3) - K_{SP3} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(24)$$

Newton法では、変数 $x_1 \sim x_3$ を適当な初期値から出発し、繰り返し計算のステップ毎に Δx の修正を加えて $f=0$ となる解に到達させる。具体的には、次ステップ $n+1$ における式の値を現ステップ n における値を用いて式(25)に示すように Taylor の一次近似とし、次ステップで式が成立することを期待する。すなわち、式(25)を変数 $\Delta x_1 \sim \Delta x_3$ について解き、式(26)から濃度変化量を修正する。この計算を $f=0$ とみなせる $|f| < 10^{-7}$ となるまで繰り返し行った。

$$\left. \begin{aligned} f_1^{n+1} &= f_1^n + \frac{\partial f_1^n}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial f_1^n}{\partial x_2} \Delta x_2 = 0 \\ f_2^{n+1} &= f_2^n + \frac{\partial f_2^n}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial f_2^n}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial f_2^n}{\partial x_3} \Delta x_3 = 0 \\ f_3^{n+1} &= f_3^n + \frac{\partial f_3^n}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial f_3^n}{\partial x_3} \Delta x_3 = 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(25)$$

$$\left. \begin{aligned} x_1^{n+1} &= x_1^n + \Delta x_1 \\ x_2^{n+1} &= x_2^n + \Delta x_2 \\ x_3^{n+1} &= x_3^n + \Delta x_3 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(26)$$

以上の方法により、腐食成生物の生成を計算することが

可能であるが、溶液中の腐食成生物の挙動や、腐食成生物がアノード反応やカソード反応に及ぼす影響は、未だ不明な点が多いため数学モデル化することができていない。

2.4 数値解析条件

数値解析は、Fig. 3に示すように、鉄/亜鉛上を電解質溶液が覆っている2次元モデルで計算を行った。鉄と亜鉛の幅がそれぞれ 10 mm であり、液膜厚みは 1 mm である。電解質を含む水溶液の大気圧下における飽和酸素濃度は、Salting-out 効果を考慮して式(27)に表される¹³⁾。

$$C_{O_2}(T, c) = 8.18 \times 10^{-2} \exp(-1.92 \times 10^{-2} T) \cdot 10^{-k_s \cdot c} \dots\dots\dots(27)$$

ここで、 c は塩濃度 (M) であり、 k_s は Salting-out 係数であり、NaCl の場合は $k_s = 0.139$ である²³⁾。液膜厚みが 1 mm 程度の場合には、液中の酸素拡散速度が律速であり、金属表面上の酸素は全てカソード反応で消費されるとみなすことができる。よって、酸素濃度の境界条件は、液膜表面を飽和酸素濃度とし、金属表面の酸素濃度を 0 とした。ただし、液膜が 20 μm 程度まで小さくなると、溶液への酸素溶解速度の方が律速となるため²⁴⁾、液膜厚みが 20 μm 以下の場合には、この現象を考慮する必要がある。

計算メッシュは 0.1 mm 間隔の格子に分割し、金属面以外の境界面からは電流の流入出はないとした。また、酸素と二酸化炭素が液膜表面から供給され、 OH^- がカソード反応から供給される以外は、イオンと分子は境界面から入りしないとした。

Table 2 に本解析モデルで考慮したイオンの極限モル伝導率と拡散係数を示す。これらの物性値は、化学便覧²⁵⁾と文献¹⁴⁾に記載されている値を使用した。イオン移動度 μ は極限モル伝導率 λ から、式(28)の関係を用いて算出した¹⁴⁾。ただし、 H_2CO_3 の拡散係数は文献値が見つからなかったが、水溶液中の中性分子の拡散は水分子が律速であり、分子種の差による拡散係数に大きな差はないので²⁵⁾、 H_2CO_3 の拡散係数は酸素と同じ値と仮定した。

$$\lambda_i = |z_i| F^2 \mu_i \dots\dots\dots(28)$$

Table 2. Values of equivalent conductance and diffusion coefficients.

Ion	$\lambda \times 10^4 / \text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}$	$D \times 10^9 / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Ion	$\lambda \times 10^4 / \text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}$	$D \times 10^9 / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
H ⁺	349.8	9.312	Fe ²⁺	54.0	0.72
OH ⁻	197.6	5.26	Na ⁺	50.11	1.334
CO ₃ ²⁻	41.05	1.105	Mg ²⁺	53.06	0.706
Cl ⁻	76.34	2.032	O ₂	-	1.9
Zn ²⁺	53.0	0.71	H ₂ CO ₃	-	1.9

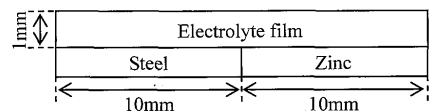


Fig. 3. Schematic diagram of numerical analysis geometry.

計算の時間刻み幅 Δt は、イオン移動量がそのセルのイオン濃度を越えないように設定する必要がある。すなわち、全てのセルで式(29)を計算し、その最小値以下とすればよい。

$$\Delta t = c_i / \left(\frac{t_i}{Fz_i} |J| \right) \dots \dots \dots (29)$$

3. 数値解析結果と考察

3.1 NaCl 濃度差の比較

液膜が NaCl 50 ppm と 50000 ppm の場合の計算を行い、塩濃度による腐食進行過程の差異を比較した。Fig. 4 は、浸漬後 50 s と 100 s における液膜中の Zn^{2+} 濃度分布を示す。Fig. 4 から、時間が経過すると Zn^{2+} 濃度が増加し、その分布も広がっている。50 ppm の場合は、鉄/亜鉛界面付近の Zn^{2+} 濃度が非常に高くなっているが、50000 ppm の場合は亜鉛全面上の濃度が増加している。この差は、犠牲防食距離に起因していると考えられる。液膜厚み 1 mm で 50 ppm の場合の犠牲防食距離は 2 mm 程度であり、50000 ppm の場合の犠牲防食距離が 25 mm 以上である¹³⁾。すなわち、50 ppm の場合は、界面から 2 mm 程度の亜鉛のみがアノード電流を供給するために、界面付近の Zn^{2+} が局所的に高濃度となる。一方、50000 ppm の場合は、亜鉛全面が犠牲防食効果の範囲内となるため、亜鉛全面から Zn^{2+} がアノード溶解する。また、50 ppm の方が 50000 ppm の場合よりも、 Zn^{2+} が鉄側に早く移動していることが特徴的である。50000 ppm の場合は移動度の高い Cl^- が豊富にあるため、 Zn^{2+} は電流の主成分とはならないが、50 ppm の場合は Cl^- 濃度が低いために Zn^{2+} も電流の主成分として移動しているからである。

Fig. 5 は、100 s の浸漬後における pH、電流密度ベクトルとアニオン濃度の分布を示す。Fig. 4 と Fig. 5 の (a), (b) から、 Zn^{2+} 濃度が高い箇所の pH が弱酸性となり、その他の領域はアルカリ性を示している。 Zn^{2+} 濃度が高い箇所では $Zn(OH)_2$ 等が析出するために OH^- が消費されるが、防食されている領域では金属イオンが発生せず、カソード反応により OH^- が増え続けることが原因である。

Fig. 5 の (c), (d) は、電流密度ベクトル分布を示す。NaCl 50 ppm の場合は、鉄/亜鉛界面付近のみの電流密度が大きく、50000 ppm の場合は、亜鉛部全面から鉄部全面にかけて電流が流れている。電流密度は亜鉛側から鉄側に流れており、正イオンは亜鉛側から鉄側に移動し、陰イオンは鉄側から亜鉛側に移動する。

Fig. 5 の (e), (f) は、初期濃度で規格化した Cl^- 濃度分布を示す。50 ppm の場合は界面付近の Cl^- 濃度が初期濃度の 4 倍近くに達し、 Cl^- が大きく移動していることが確認できる。一方、50000 ppm の場合は、豊富に Cl^- が存在するた

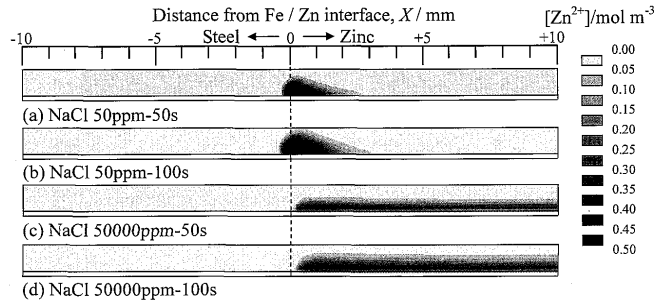


Fig. 4. Distribution of Zn^{2+} concentration in electrolyte film after immersion for 50 s and 100 s.

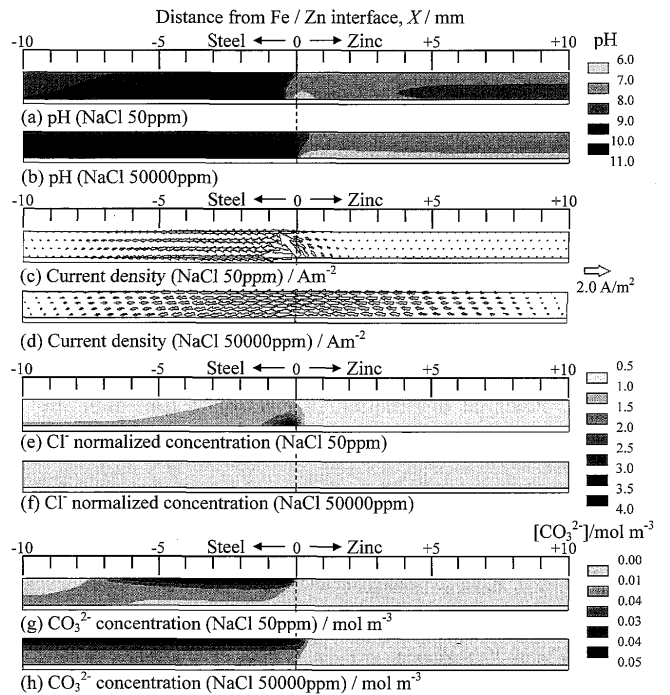


Fig. 5. Distributions of pH, current density and anions density after immersion in 50 ppm and 50000 ppm NaCl solutions for 100 s.

め、初期濃度からの変化量は微小である。よって、低塩濃度の方がイオン濃度に差がつきやすく、その結果、溶液中の導電率も変化するために、犠牲防食距離が時間と共に変化しやすいと考えられる。

Fig. 5 の (g), (h) は、 CO_3^{2-} 濃度分布 (mol/m^3) を示す。 CO_3^{2-} は、 H_2CO_3 が解離することにより生成するので、高アルカリ性領域の濃度が高くなっている。すなわち、 OH^- と CO_3^{2-} は共にアルカリ性を示す鉄側で高濃度となり、この領域で OH^- 基や CO_3^{2-} 基を含む析出物が発生しやすいと考えられる。

Fig. 6 は、NaCl 50 ppm 水溶液に 100 s 浸漬後のカチオン濃度と導電率の分布を示す。NaCl 50000 ppm 水溶液の場合は、これらの分布の高低差が非常に小さいために省略した。Fig. 6(a) から、 Na^+ は Zn^{2+} が高濃度の領域から除かれたような分布を示している。同図 (b) から、亜鉛から離れた鉄面上に Fe^{2+} が存在しており、亜鉛部から遠方ほど犠牲防食

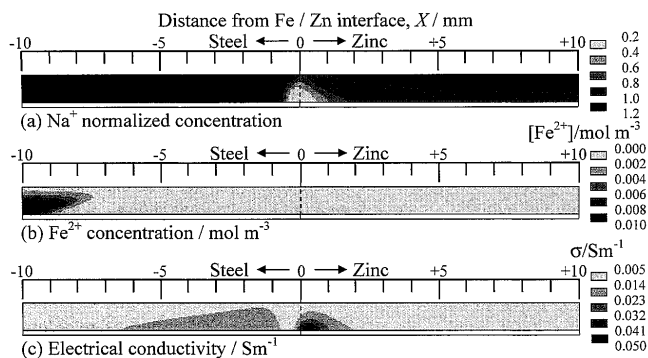


Fig. 6. Distributions of Na^+ , Fe^{2+} and electrical conductivity after immersion in 50 ppm NaCl solution for 100 s.

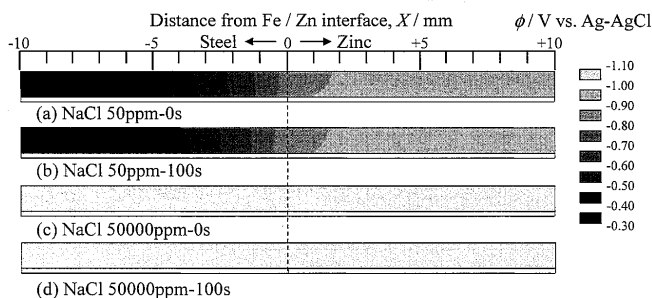


Fig. 7. Potential distribution in electrolyte film after immersion for 0 s and 100 s.

の効果が小さいことが確認される。Fig. 6(c)に示す導電率の分布では、鉄/亜鉛界面付近の亜鉛側は Zn^{2+} がアノード溶出することにより導電率が増加している。しかし、界面近傍の鉄側では導電率が一度低下したのちに、少し界面から離れると若干増加している。これは、犠牲防食電流により界面近傍のイオン濃度が増加するが、界面近傍の鉄側では、析出反応によりイオンが消費されるために導電率が低下していることが原因である。

Fig. 7は、浸漬直後の0sと100s後における液膜中の電位分布を示す。NaCl 50 ppmの場合は、鉄側の電位が $-0.4\text{ V vs. Ag-AgCl}$ (以後、単にVと示す)程度の高電位を示し、亜鉛側に近づくに従って電位が下がり、亜鉛側で -1.0 V 程度となる。浸漬直後の(a)から100s経過した(b)では、鉄側の電位が若干卑となっており、これは鉄/亜鉛界面付近の液膜導電率が増加することが原因である。一方、NaCl 50000 ppmの場合は、50 ppmと比べると溶液抵抗が非常に小さいため、この計算領域中の電位差は 0.0012 V しかない。また、時間経過による電位分布の変化も極僅かである。

Fig. 8は、電位分布の経時変化を確認するために、NaCl 50 ppm水溶液下の金属表面上の(a)アノード電流密度と(b)電位分布を示す。同図(a)から、亜鉛から離れた鉄部のアノード電流密度が 0.1 A/m^2 程度であり、鉄/亜鉛界面に近づくると急激に電流密度が低下し、界面近傍の亜鉛が 5 A/m^2 程度の高いアノード電流密度を示している。ここで、ア

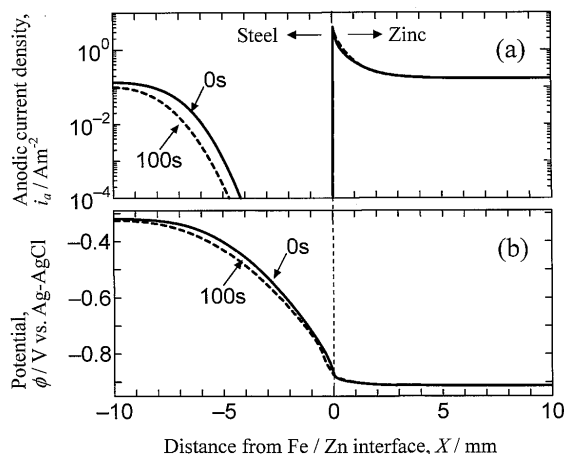


Fig. 8. (a) anodic current density and (b) potential distribution in 50 ppm NaCl solution after immersion for 0 s and 100 s.

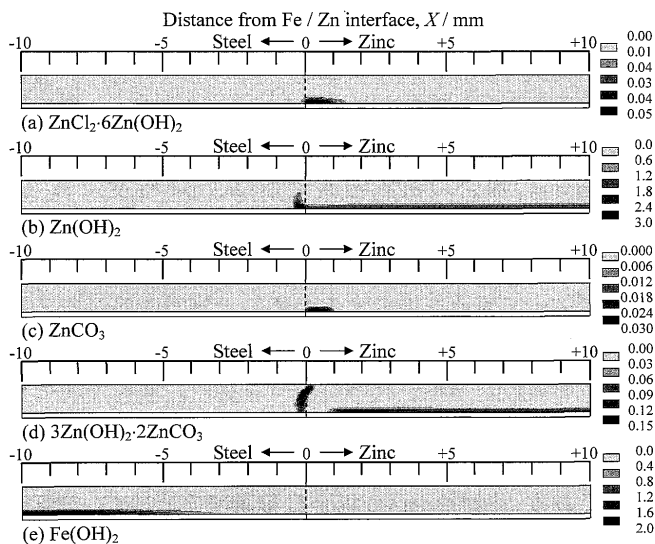


Fig. 9. Distributions of precipitation concentration (mol/m^3) after immersion in 50 ppm NaCl solution for 100 s.

ノード電流密度が $1 \times 10^{-4}\text{ A/m}^2$ の領域が防食されているとみなすと、鉄/亜鉛界面から4mm程度の鉄部が防食されており、浸漬直後の0sよりも100s後の方が0.5mm程度長く防食されている。このように、低塩濃度の場合、時間が経過すると犠牲防食距離が若干長くなると考えられる。この犠牲防食距離の変化は僅かではあるが、亜鉛めっき鋼板の厚みは1mm程度なので、鋼板端面の腐食に影響を及ぼす可能性がある。

Fig. 9は、NaCl 50 ppm水溶液に浸漬し、100s経過した時の腐食生成物の濃度分布を示す。この条件下では、(a) $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn(OH)}_2$, (b) Zn(OH)_2 , (c) ZnCO_3 , (d) $3\text{Zn(OH)}_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$ 及び(e) Fe(OH)_2 が析出する結果となった。最も析出量が多いのは、(b) Zn(OH)_2 であり、特に鉄/亜鉛界面付近の鉄側が最も高濃度である。次いで(e) Fe(OH)_2 が、鉄側の鉄/亜鉛界面から離れた位置に多く析出し、界面付近には析出していない。これは、界面付近では防食されているために

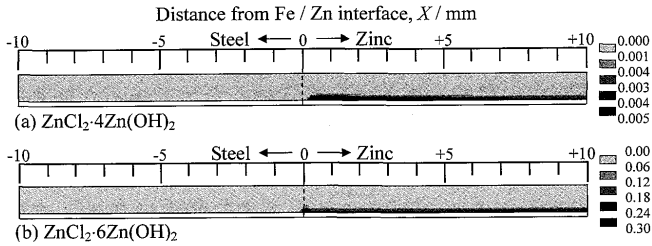


Fig. 10. Distributions of precipitation concentration (mol/m^3) after immersion in 50000 ppm NaCl solution for 100 s.

Fe^{2+} がアノード溶解しないからである。その次に析出量が多いのは、(a) $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn}(\text{OH})_2$ であり、界面近傍の亜鉛側に多く析出している。これは、界面近傍の Cl^- が濃化した領域で且つpHが低い場合には、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ よりも $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn}(\text{OH})_2$ が析出しやすいためである。その他の CO_3 基を含む析出物は、界面近傍のpHが低い亜鉛側では(c) ZnCO_3 が析出しているが、他のpHが高い領域では(d) $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$ が析出している。特に鉄側の液膜表面近傍は、 CO_3^{2-} 濃度が高いため、 $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$ が高濃度で析出している。乾燥過程で液膜が薄くなった場合には、更に $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$ が析出しやすくなると考えられる。

Fig.10は、NaCl 50000 ppm水溶液に浸漬し、100 s経過した時の析出物濃度分布(mol/m^3)を示す。50000 ppmの場合には、(b) $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn}(\text{OH})_2$ が主な析出物であり、その他は(a) $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ が微量に析出する結果となった。塩基性塩化亜鉛のみが析出し、炭酸亜鉛が析出しないのは、 Cl^- 濃度が高いことが主な原因と考えられるが、50 ppmの場合と比べて Zn^{2+} の移動する速度が遅いため、 CO_3^{2-} 濃度が高い鉄側にまだ到達していないことも原因である。

Fig.11は、古くから塩化物環境での亜鉛の腐食形態を知るための指標として用いられているpCl-pH図を示す^{20,26}。Fig. 9は、 Zn^{2+} 濃度を1 mMとして計算した場合の状態図を示している。同図から、50 ppmでは $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が主な腐食生成物であり、50000 ppmでは $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn}(\text{OH})_2$ が主な腐食生成物である。今回の計算結果は、このpCl-pH図に則した腐食生成物が析出していることが確認でき、本解析モデルの反応解析方法は妥当であると考えられる。

3・2 数値解析結果とFT-IR測定結果との比較

数値解析結果と比較するには、短時間の浸漬における腐食生成物を測定する必要があるため、表層の測定に適しているFT-IR (Fourier Transform Infrared spectrometer)法²⁷による顕微二次元マッピング測定を行った。試験片の鉄/亜鉛対を液膜厚さ1 mmのNaCl 500 ppmに1600 s浸漬し、窒素ガスで乾燥させた後にFT-IR測定を行った。1点の測定面積は $0.15 \times 0.15 \text{ mm}^2$ であり、 $2 \times 20 \text{ mm}$ の領域を0.1 mm間隔でマッピング測定した。FT-IR測定では、計4221箇所の測定点の各スペクトルにおけるOH伸縮振動ピーク($3000 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$)の面積強度から試験片表面のOH基分布

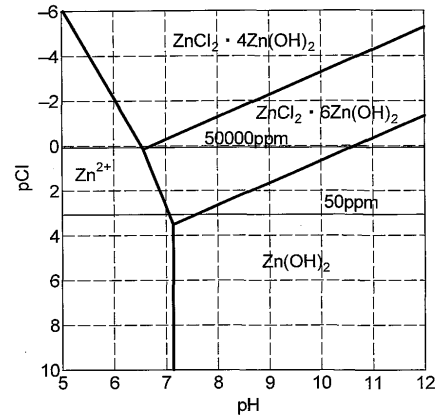


Fig. 11. pCl-pH diagram.

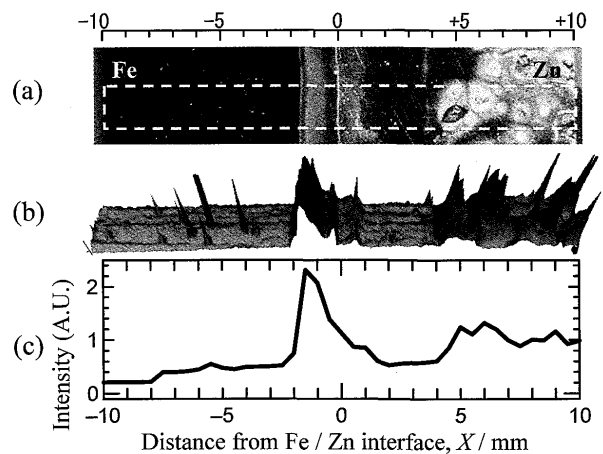


Fig. 12. (a) Optical microscope photograph of a dried specimen and (b), (c) OH intensity distribution after immersion in 500 ppm NaCl solution for 1600 s.

を算出し、数値解析による腐食生成物の分布と比較した。試験片は、 $10 \times 10 \times 20 \text{ mm}$ の鉄(純度99.99%)と亜鉛(純度99.5%)を金属製ボルトで固定し、両者を電氣的に接触させた状態で樹脂埋めしたものを鏡面研磨した。表面張力による液膜表面の形状変化を抑制するために、試験片周辺に厚さ1 mmのテフロン板を配置し、その上に厚さ1 mmのソーダガラス板をのせて、試験片とソーダガラス板間の空間にNaCl 500 ppm水溶液を充填させた。これにより、液膜表面を押さえて、試験片全面を液膜厚さ1 mmの均一なNaCl 500 ppm水溶液に浸漬させた。また、外部からの酸素や二酸化炭素の供給がないため、水溶液は十分に空気バブリングしたものを用いた。

数値解析条件は、測定条件と合致させるために、水溶液の初期状態を酸素と二酸化炭素が飽和した状態とし、外気からの供給はないとして計算した。

Fig.12は、(a)乾燥後の試験片の光学顕微鏡写真と(b) FT-IR法によるOH基の強度分布を示す。FT-IR法により測定した範囲は、同図(a)中の破線で囲まれた領域であり、これを幅方向に平均化した値を同図(c)に示す。Fig.12(a)から、鉄側では鉄/亜鉛界面から2 mm以内のみ腐食生

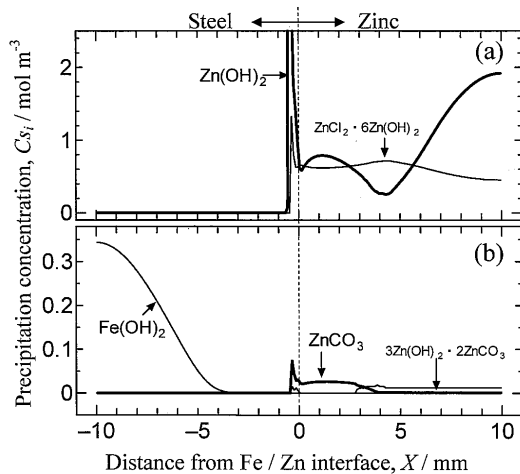


Fig. 13. Numerical result of precipitations distribution after immersion in 500 ppm NaCl solution for 1600 s.

成物が存在し、亜鉛側では界面から1 mm程度まで腐食生成物が存在しているが、1~4 mmの範囲は腐食生成物が少なく、4 mm以降で多く存在している様子が確認される。FT-IR法の測定結果は、金属表面に付着した腐食生成物のOH基密度に対応した定性的な強度分布を示している。Fig.12(b), (c)から、OH基密度が最も高いのは鉄/亜鉛界面から1.5 mmの鉄側であり、亜鉛側の界面付近はそれ程高密度ではなく、鉄/亜鉛界面から1~4 mmの亜鉛側でOH基が更に低密度となり、4 mm以降で若干密度が増加している。

Fig.13は、測定と同条件における数値解析結果の腐食生成物分布を示す。試験片は、浸漬後に窒素ガスで溶液を除去しているため、溶液中の腐食生成物も同時に除去されていると考えられる。よって、数値解析結果の腐食生成物密度は、金属表面直近のセルの値を評価した。Fig.13(a)は、高濃度で発生していた $Zn(OH)_2$ と $ZnCl_2 \cdot 6Zn(OH)_2$ の分布を示しており、同図(b)は低濃度であった $Fe(OH)_2$ 、 $ZnCO_3$ 及び $3Zn(OH)_2 \cdot 2ZnCO_3$ の分布を示している。最も発生濃度が高かったのは $Zn(OH)_2$ であり、その最大密度は鉄/亜鉛界面付近の鉄側で 9 mol/m^3 程度である。 $Zn(OH)_2$ は、亜鉛側の界面近くで若干増加した後に低下し、界面から4 mmの位置で再び増加している。この $Zn(OH)_2$ の分布傾向は、Fig.12(c)のOH基の分布傾向と一致しており、数値解析結果の腐食生成物分布は測定結果と定性的に一致すると言える。ただし、数値解析結果の鉄側の腐食生成物は局所的に高濃度となっているが、測定結果では2 mm程度の幅で分布しているという差がある。これは、数値解析モデルに水溶液中の対流が考慮されていないことや、反応解析モデルが反応速度を無限大としたモデルであることが原因と考えられる。

4. 結言

電解質中の電位と電流分布を求めるだけであった従来のガルバニック腐食解析モデルを進展させ、イオン移動と溶液中の反応を考慮した数値解析モデルの開発を行った。従来考慮することが困難であった電気的中性条件を考慮し、実測が困難であった腐食進行過程における各種イオン分布や析出物分布を検討することが可能な数値解析モデルである。数値解析結果のOH基を有する腐食生成物分布とFT-IR法によるOH基分布は定性的に一致し、本解析モデルが妥当であることが確認された。

また、本解析モデルを用いてNaCl濃度50 ppmと50000 ppmの水溶液下における鉄/亜鉛系のガルバニック腐食の進行過程を検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 低塩濃度である50 ppmの場合には、 Zn^{2+} が電流に占める割合が高くなるが、50000 ppmの場合は Cl^- が豊富にあるため Zn^{2+} が電流に占める割合が低い。よって、 Zn^{2+} が鉄側に移動する速度は、50 ppmの方が50000 ppmの場合よりも速い。

(2) 50 ppmの場合には、溶出した金属イオンの影響で溶液中に導電率の差が生じやすいが、50000 ppmの溶液中ではイオンが豊富に存在するため、導電率分布に差は生じにくい。このため、低塩濃度の場合には、浸漬後に時間が経過すると犠牲防食距離が変化しやすく、50 ppmの場合に100 s経過すると犠牲防食距離が0.5 mm程度長くなる結果となった。

(3) NaCl濃度による析出物の変化は、pCl-pH図に則した結果となり、50 ppmの場合には水酸化亜鉛が主となり、50000 ppmの場合には塩基性塩化亜鉛が主な腐食生成物となった。

(4) 50 ppmの場合には、鉄/亜鉛界面付近の鉄側に $Zn(OH)_2$ が高濃度で生成した。これは、犠牲防食効果により保護されている鉄側では、カソード反応により OH^- が高濃度となり、ガルバニック電流により Zn^{2+} が鉄側に移動することが原因である。また、炭酸亜鉛系の腐食生成物も鉄側に多く発生した。これは鉄側のpHが高いために H_2CO_3 の解離が促進され、鉄側で CO_3^{2-} 濃度が高くなることが原因である。

(5) 50000 ppmの場合には、塩基性塩化亜鉛が析出し、炭酸亜鉛系の腐食生成物が生成しなかった。これは、 Cl^- 濃度が高いために塩化亜鉛系の腐食生成物が析出しやすくなるが一因であるが、今回の計算時間では Zn^{2+} が鉄側に十分移動していないことも原因である。

文 献

- 1) C.Wagner: *J. Electrochem. Soc.*, **93** (1951), 116.
- 2) E.Kennard and J.T.Waber: *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970), 880.
- 3) E.McCafferty: *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977), 1869.
- 4) P.Doig and P.E.J.Flewitt: *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979), 2057.

- 5) R.Strommen: Corrosion'80, Paper No. 241, (1980).
- 6) M.A.Warne: Corrosion'85, Paper No. 313, (1985).
- 7) R.Morris and W.Smyrl: *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989), 3229.
- 8) R.S.Munn and O.F.Devereux: *Corrosion*, **47** (1991), 612.
- 9) R.S.Munn and O.F.Devereux: *Corrosion*, **47** (1991), 618.
- 10) 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).
- 11) N.Okada, M.Matsumoto, M.Kimoto and T.Kudo: Proc. of GALVAT-ECH'07 7th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, 624.
- 12) 荒川忠一: 数値流体工学, 東京大学出版会, 東京, (1994).
- 13) N.Okada, M.Takebayashi, M.Matsumoto, M.Kimoto and T.Kudo: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 667.
- 14) J.Newman and K.E.Thomas-Alyea: *Electrochemical System*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., (2004).
- 15) 新版 電気化学便覧, 電気化学協会編, 丸善, 東京, (1964), 120.
- 16) A.A.Ansden and F.H.Harlow: *J. Comput. Phys.*, **6** (1970), 322.
- 17) C.W.Hirt, B.D.Nichals and N.C.Roomero: Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, (1975), LA-5852.
- 18) W.H.Press, S.A.Teukolsky, W.T.Vetterling and B.P.Flannery 著, 丹慶勝市, 奥村晴彦, 佐藤俊郎, 小林 誠訳: NUMERICAL RECIPES in C [日本語版], 技術評論社, 東京, (1993), 264.
- 19) J.I.Steinfeld, J.Franco and W.Hase 著, 佐藤 伸訳: 化学動力学, 東京化学同人, 東京, (1995), 53.
- 20) H.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 22.
- 21) W.Feitknecht: *Chem. Ind.*, **36**, (1959), 1102.
- 22) L.Pauling: *General Chemistry*, Dover, New York, (1988), 456.
- 23) W.Lang and R.Zander: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25** (1986), 775.
- 24) T.Yamazaki, A.Nishikata and T.Tsuru: *Zairyo-to-Kankyo*, **50** (2001), 30.
- 25) 化学便覧基礎編 改定5版, 日本化学会編, 丸善, 東京, (2004).
- 26) K.Hayashi and S.Tsujikawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, (2001), 292.
- 27) 西岡利勝, 寺前紀夫編: 顕微赤外分光法, アイビーシー, 東京, (2003).