

# 数値解析モデルによる亜鉛めっき鋼板の端面腐食の検討

## Numerical Analysis Study for Corrosion Near Cut Edge of Galvanized Sheet

岡田 信宏\*  
Nobuhiro OKADA

西原 克浩  
Katsuhiro NISHIHARA

松本 雅充  
Masamitsu MATSUMOTO

### 抄 録

電流密度、イオン濃度や腐食生成物を考慮した腐食現象の数値解析モデルの開発を行ってきた。本モデルでは、カソード電流密度は酸素供給律速とし、アノード電流密度はターフェルの式で仮定する。電流密度やイオン濃度は、有限体積法を用いて計算を行う。計算モデルの妥当性は、NaCl水溶液とMgCl<sub>2</sub>水溶液を用いたFe/Znのガルバニック腐食における腐食生成物の分布がFTIR法の測定結果と良く一致したことで確認された。亜鉛めっき鋼板の腐食現象について数値解析により検討を行った結果、MgCl<sub>2</sub>水溶液を用いた場合は腐食生成物がFe面上に生成しやすく、これが高耐食性を有していると考えられる。

### Abstract

A numerical analysis model for corrosion phenomena has been developed that can calculate current densities, ion concentration and corrosion products. In this model, cathodic current density is depended on oxygen flux and anodic current density is assumed by Tafel equation. Current densities and ion concentration are calculated by finite volume method. Numerical analysis results of this model was verified that corrosion product distribution of Fe/Zn galvanic corrosion in NaCl solution and MgCl<sub>2</sub> solution obtained agreed well with measured by FTIR method qualitatively. Corrosion near cut edge of galvanized sheet were simulated and discussed. The numerical analysis result indicated that corrosion products were precipitated on Fe surface in MgCl<sub>2</sub> solution and it has high corrosion resistance.

## 1. 緒 言

腐食現象は、多種の成分と多様な反応が混在する複雑な現象であり、その腐食メカニズムを解明することが困難である。腐食進行過程においてpH分布やイオン濃度分布をその場観察することが難しく、そのメカニズムは容易に解明できない場合が多い。測定技術の革新的な向上が求められているが、新たな手法として、腐食現象の数値モデル化が期待されている。構造解析や流体解析の数値解析技術は、計算機の発達と共に近年非常に発達し、腐食分野においても、いくつかの研究が行われてきた<sup>1)~7)</sup>。しかしながら、これらの数値解析モデルは、カソードとアノードを定義し、溶液中の電位と電流密度分布を求める単純なモデルであり、pHの変化や腐食生成物の析出反応等が考慮されていない。よって、初期の腐食速度を知ることはできるが、それ以上の情報を得ることができないため、腐食メカニズム解明には不十分であった。

筆者らは、腐食メカニズム解明に適用可能な数値解析モデルとして、電位・電流密度分布、イオンや分子の移動、溶液中の平衡反応と腐食生成物の析出反応を考慮した数値解析モデルの開発を行ってきた<sup>8,9)</sup>。数値解析モデルの概要を示し、亜鉛めっき鋼板の腐食現象に数値解析モデルを適用し、その初期腐食メカニズムを推測した結果<sup>9)</sup>を報告する。

## 2. 数学モデル

数値モデルの計算流れ図を図1に示す。計算の入力条件として、形状データ、電解質溶液の成分と分極特性を入力する。融液の導電率 $\sigma$ は、電解質成分濃度から式(1)を用いて計算を行う。ここで、 $F$ はファラデー定数、 $N$ はイオン種の総数であり、 $z_i$ 、 $u_i$ 、 $c_i$ は、それぞれイオン種 $i$ の価数、移動度、濃度である。

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

\* 先端技術研究所 数理科学研究部 主幹研究員 工学博士 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

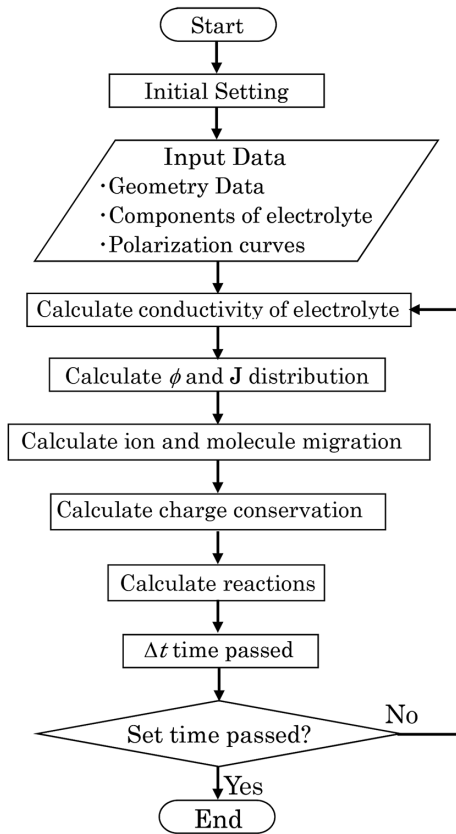


図1 計算流れ図<sup>9)</sup>  
Flowchart of calculation

次に、溶液中の電位と電流密度分布を算出する。解くべき変数は、電位ポテンシャル  $\phi$  と電流密度ベクトル  $\mathbf{J}$  であり、式 (2) のラプラス方程式から算出する。

$$0 = \nabla \cdot \mathbf{J} = \nabla \cdot (-\sigma \nabla \phi) \quad (2)$$

式 (2) の境界条件として、金属面上のアノード電流密度  $J_a$  とカソード電流密度  $J_c$  という分極特性が必要である。図2に分極曲線のモデル図を示す。アノード電流密度は、式 (3) の Tafel の近似から算出する。ここで腐食電位  $\phi_0$  と平衡電流密度  $J_{a0}$ 、Tafel 定数  $\alpha$  は、NaCl 5%wt 水溶液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、 $\alpha_{\text{zinc}}=1.2$ 、 $\alpha_{\text{steel}}=0.38$ 、 $J_{a0, \text{zinc}}=0.25 \text{ (A/m}^2\text{)}$ 、 $J_{a0, \text{steel}}=0.18 \text{ (A/m}^2\text{)}$  である。ここで、Tafel 定数  $\alpha$  は、電位に対するアノード電流密度の勾配を意味し、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $n$  は符号なしの価数である。

$$J_a = J_{a0} \exp\left\{(\phi - \phi_0) \frac{\alpha n F}{RT}\right\} \quad (3)$$

カソード電流密度は、水素還元反応が無視できる  $-1.2\text{V/Ag-AgCl}$  以上の電位なら、式 (4) に示す酸素還元反応が支配的であり電位に依存しない。よって、カソード電流密度は、金属表面に単位時間、単位面積あたりに到達する酸素量により決定され、式 (5) として表される。ここで、 $\mathbf{N}_{O_2}$  は金属表面へ単位時間、単位面積あたりに到達する酸素量 (mol/m<sup>2</sup>s) である。

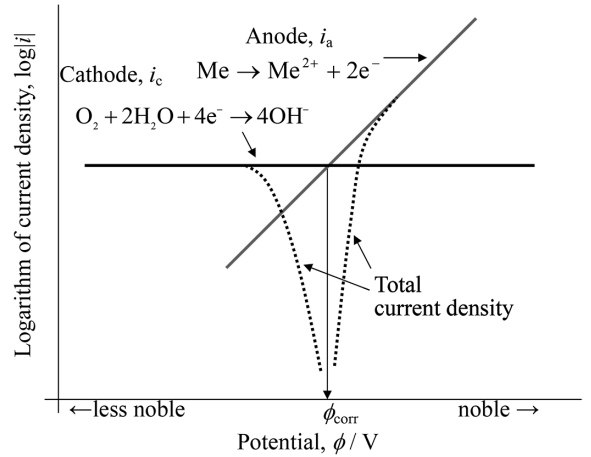


図2 分極曲線モデルの模式図<sup>9)</sup>  
Schematic representation of polarization curves

$$\mathbf{J}_c = 4F\mathbf{N}_{O_2} \quad (5)$$

溶液中の酸素濃度  $c_{O_2}$  は、式 (6) に示す拡散方程式から算出する。ここで、 $D$  は拡散係数である。定常状態では、酸素は大気と接する溶液表面が飽和濃度と仮定するが、溶液への溶解律速となる場合は、溶解速度を考慮した計算を行う<sup>10)</sup>。

$$\frac{\partial c_{O_2}}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c_{O_2}) \quad t: \text{時刻} \quad (6)$$

得られた電流密度分布から、イオン濃度の時間変化量を式 (5) から計算する。式 (7) の右辺第1項は、電流によるイオンの移動を表し、第2項は拡散による移動を表す。ここで、 $t_i$  はイオン種  $i$  の輸率であり、式 (8) から算出される。第3項の  $R_i$  は反応による生成または消費速度である。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\frac{t_i}{Fz_i} \mathbf{J}\right) + \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + R_i \quad (7)$$

$$t_i = \frac{z_i^2 u_i c_i}{\sum_{j=1}^N z_j^2 u_j c_j} \quad (8)$$

式 (7) から算出した微小時間後のイオン濃度分布は、電気的中性条件を満たしている保証がない。よって、電気的中性条件を満たすようにイオン濃度分布を補正する必要がある。電気的中性条件が満たされていない場合、局所的な電荷密度差から電位が発生する。この電位ポテンシャルを  $\Phi$  とすると、式 (9) の Poisson 方程式で表される。ここで、 $\epsilon$  は誘電率である。

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{F}{\epsilon} \sum_{i=1}^N z_i c_i \quad (9)$$

式 (9) の右辺の係数は非常に大きな値であり、実際の溶液中に電位差が発生すると、すぐに電位差を打ち消すようにイオンが移動することを意味する。数値解析上、この大きな係数は計算を不安定にする原因となるため、式 (10) に示すように電位ポテンシャル  $\Phi$  と等価な規格化したポテンシャル  $P$  を用いて計算を行う。

$$\nabla^2 P = -\sum_{i=1}^N z_i c_i \quad (10)$$

電気的中性条件を満たすためには、アニオンとカチオンの電荷密度差が零となるように、イオンがポテンシャル  $P$  の勾配に沿って移動する。このイオン移動量を補正イオンフラックス  $\eta$  と呼び、各イオン種の移動量は輸率に比例すると仮定し、式 (11) のように定義した。

$$\eta_i = -\frac{t_i}{z_i} \nabla P \quad (11)$$

式 (11) 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、電荷密度が零となるはずであり、式 (12) が成り立つ。

$$\sum_{i=1}^N z_i (c_i - \nabla \cdot \eta_i) = 0 \quad (12)$$

式 (12) に式 (10) を代入すると、式 (13) となる。

$$\sum_{i=1}^N z_i (c_i - \nabla \cdot (-\frac{t_i}{z_i} \nabla P)) = \sum_{i=1}^N z_i c_i + \sum_{i=1}^N (\nabla (t_i \nabla P)) = 0 \quad (13)$$

式 (8) の輸率  $t_i$  の総和は 1 であるため、式 (13) は式 (10) となる。式 (10) は一般的な Poisson 方程式であり、これを解くことにより、イオン濃度の補正を行うことになり電気的中性条件を満たすことが可能である。

溶液中の反応速度は十分に早く、混合律速であるとして、平衡論に基づいた計算を行った。具体的には、イオンの移動の計算を行った直後は、各セルが非平衡状態となっているが、瞬間的に各反応が溶解度積または平衡定数を満たすように計算を行う。腐食における化学反応は、その多くの反応速度が未知であるため、この計算方法以外での解析は困難であるが、各反応速度に大きな差がある場合には何らかのモデル化を行う必要がある。

式 (14) から式 (16) に示す 3 つの反応を連立して計算する方法を反応計算の一例として説明する。



ここで、 $K$  はそれぞれの反応の平衡定数および溶解度積である。

イオン輸送直後の非平衡状態における分子とイオンの濃度を  $[\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{H}^+]$  とし、平衡後の濃度を  $[\text{H}_2\text{O}]_e$ ,  $[\text{H}^+]_e$  とする。各反応における  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  および  $\text{ZnCO}_3$  の濃度変化量をそれぞれ  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  とすれば、平衡後の濃度は式 (17) となる。

$$\left. \begin{aligned} [\text{H}_2\text{O}]_e &= [\text{H}_2\text{O}] - x_1 \\ [\text{H}_2\text{CO}_3]_e &= [\text{H}_2\text{CO}_3] - x_2 \\ [\text{ZnCO}_3]_e &= [\text{ZnCO}_3] - x_3 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

同様に他の成分の平衡後の濃度は  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  を用いると式 (18) のように表される。

$$\left. \begin{aligned} [\text{H}^+]_e &= [\text{H}^+] + x_1 + 2x_2 \\ [\text{OH}^-]_e &= [\text{OH}^-] + x_1 \\ [\text{CO}_3^{2-}]_e &= [\text{CO}_3^{2-}] + x_2 + x_3 \\ [\text{Zn}^{2+}]_e &= [\text{Zn}^{2+}] + x_3 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

式 (17) と式 (18) から、濃度積と平衡定数との差を示す関数  $f$  を式 (19) 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。よって、式 (19) を解けば、変化量が求まり、平衡後の濃度が決定する。

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] - K_1 = ([\text{H}^+] + x_1 + 2x_2)([\text{OH}^-] + x_1) - K_1 \\ f_2 &= [\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}] - K_2[\text{H}_2\text{CO}_3] \\ &= ([\text{H}^+] + x_1 + 2x_2)^2([\text{CO}_3^{2-}] + x_2 + x_3) - K_2([\text{H}_2\text{CO}_3] - x_2) \\ f_3 &= [\text{Zn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] - K_3 = ([\text{Zn}^{2+}] + x_3)([\text{CO}_3^{2-}] + x_2 + x_3) - K_3 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

ここで、式 (19) は 2 次の項も含まれるため、Newton 法<sup>11)</sup> を用いて計算を行う。Newton 法では、変数  $x_1 \sim x_3$  を適当な初期値から出発し、繰り返し計算毎に  $\Delta x_i$  の修正を加えて、最終的に  $f=0$  となる解に到達させる。

具体的には、次ステップ  $n+1$  における式の値は、現ステップ  $n$  における値を用いて、テイラーの一次近似とし、次ステップで  $f=0$  が成立すると仮定すると、式 (20) が成立する。式 (20) は、変数  $\Delta x_1 \sim \Delta x_3$  について解くことができ、式 (21) から変化量を修正する。この計算を  $f=0$  とみなせるまで繰り返し計算する。

$$\left. \begin{aligned} f_1^{n+1} &= f_1^n + \frac{\partial f_1^n}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial f_1^n}{\partial x_2} \Delta x_2 = 0 \\ f_2^{n+1} &= f_2^n + \frac{\partial f_2^n}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial f_2^n}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial f_2^n}{\partial x_3} \Delta x_3 = 0 \\ f_3^{n+1} &= f_3^n + \frac{\partial f_3^n}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial f_3^n}{\partial x_3} \Delta x_3 = 0 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

$$\left. \begin{aligned} x_1^{n+1} &= x_1^n + \Delta x_1 \\ x_2^{n+1} &= x_2^n + \Delta x_2 \\ x_3^{n+1} &= x_3^n + \Delta x_3 \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

このような反応計算を全てのセルにおいて毎タイムステップ行う必要があるため、考慮する反応が多いほど計算時間が必要となる。

現在、腐食解析モデルで考慮している粒子種を表 1<sup>12,13)</sup> に示し、各種反応を表 2<sup>14,17)</sup> に示す。イオン移動度  $\mu$  は、極限モル伝導率  $\lambda$  から、式 (14) を用いて算出される<sup>12)</sup>。

$$\lambda_i = |z_i| F^2 \mu_i \quad (22)$$

また、溶液の酸素溶解度は、Salting-out 効果を考慮している。酸素溶解度を近似式 (23) で表す。ここで、 $T$  は溶液の絶対温度、 $c$  は溶質濃度、 $k_s$  は Salting-out 係数である。

表 1 モル導電率、拡散係数および塩析係数の一覧表<sup>9)</sup>  
Values of equivalent conductance, diffusion coefficients and salting-out parameters

Species	$\lambda \times 10^4$ ( $\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$ )	$D \times 10^9$ ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )	$H$	Species	$\lambda \times 10^4$ ( $\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$ )	$D \times 10^9$ ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )	$H$
$\text{OH}^-$	197.6	5.26	0.340	$\text{Ca}^{2+}$	59.50	0.7920	-0.015
$\text{Cl}^-$	76.34	2.032	0.257	$\text{Fe}^{2+}$	54.0	0.72	-
$\text{CO}_3^{2-}$	41.05	1.105	-	$\text{Zn}^{2+}$	53.0	0.71	-0.024
$\text{SO}_4^{2-}$	80.0	1.065	0.163	$\text{Mg}^{2+}$	53.06	0.706	-0.025
$\text{H}^+$	349.8	9.312	-0.200	$\text{Al}^{3+}$	61.0	0.5414	-0.018
$\text{K}^+$	73.52	1.957	-0.013	$\text{H}_2\text{CO}_3$	-	1.9	-
$\text{Na}^+$	50.11	1.334	0.0	$\text{O}_2$	-	1.9	-

表 2 反応の一覧表<sup>9)</sup>  
List of reactions

No.	Reactions	Log K
1	$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	-14.0
2	$H_2CO_3 \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$	-16.6
3	$Zn^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow ZnCO_3 \downarrow$	-10.15
4	$Zn^{2+} + 6/5OH^- + 2/5CO_3^{2-} \leftrightarrow 1/5 \{3Zn(OH)_2/2ZnCO_3\} \downarrow$	-14.2
5	$Zn^{2+} + 2/5Cl^- + 8/5OH^- \leftrightarrow 1/5 \{ZnCl_2/4Zn(OH)_2\} \downarrow$	-14.95
6	$Zn^{2+} + 2/7Cl^- + 12/7OH^- \leftrightarrow 1/7 \{ZnCl_2/6Zn(OH)_2\} \downarrow$	-15.75
7	$Zn^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_2 \downarrow$	-16.72
8	$Fe^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_2 \downarrow$	-15.0
9	$Mg^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow$	-10.92
10	$Mg^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow MgCO_3 \downarrow$	-4.59
11	$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3 \downarrow$	-8.05
12	$Al^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow Al(OH)_3 \downarrow$	-31.7
13	$Ca^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Ca(OH)_2 \downarrow$	-5.10

イオン種が複数存在する場合は、式 (23) 中の  $k_s \cdot c$  を式 (24) から算出する<sup>18)</sup>。ここで、 $H_i$  は表 1 中に示すイオン種  $i$  の Salting-out パラメータ  $H$  である。

$$C_{O_2}(T, c) = 8.18 \times 10^{-2} \exp(-1.92 \times 10^{-2} T) \cdot 10^{-k_s \cdot c} \quad (23)$$

$$k_s \cdot c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n H_i z_i^2 c_i \quad (24)$$

以上の計算を時間発展的に行うことで腐食現象の非定常計算を行うことができる。

### 3. 数値解析結果

#### 3.1 実験との比較

図 3 に示す単純な平板とめっき鋼板端面を模擬した形状において、Fe/Zn の数値解析モデルと実験結果との比較を行った<sup>8)</sup>。

数値解析結果と実験結果を図 4 と図 5 に示す。図 4 は NaCl 500ppm 水溶液を用いた場合であり、図 5 は MgCl<sub>2</sub> 500ppm 水溶液を用いた場合である。(a) は水溶液に 1600s 浸漬した後に乾燥させた試験片の光学顕微鏡写真を示し、(b) は元素分析による Fe および Zn の分布プロファイル、(c) はフーリエ変換赤外吸収光分析 (FTIR) 法による分析結果と数値解析結果の比較を示す。

図 4 の NaCl 水溶液の場合は、(a) に示す腐食後の試験片写真から、Fe/Zn 界面付近と Fe から離れた Zn 側に腐食生成物が多く存在している。(b) の元素分析では、腐食生成物の量が少ないために、試験片下地の Fe と Zn しか検出されなかった。(c) の FTIR 法による OH 基の強度分布と数値解析結果の Zn(OH)<sub>2</sub> の分布では、Fe/Zn 界面の Fe 側に最大ピークがあり、Zn 側では Fe から離れると強度が一旦低下し、その後上昇するという分布傾向が一致している。

図 5 に示す MgCl<sub>2</sub> 水溶液では、(a) 試験片写真から、Fe 側は Fe/Zn 界面から 3mm 程度離れた位置から全体的に腐食生成物が存在し、Zn 側では Fe/Zn 界面近傍 5mm 以内に腐食生成物が存在する。(b) 元素分析から、Fe 面上の腐食生成物には Mg が含まれることが確認された。数値解析結

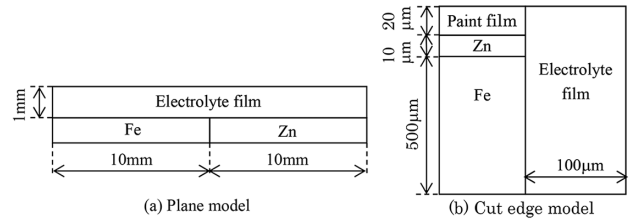


図 3 計算形状の模式図<sup>9)</sup>  
Schematic diagram of numerical analysis geometry

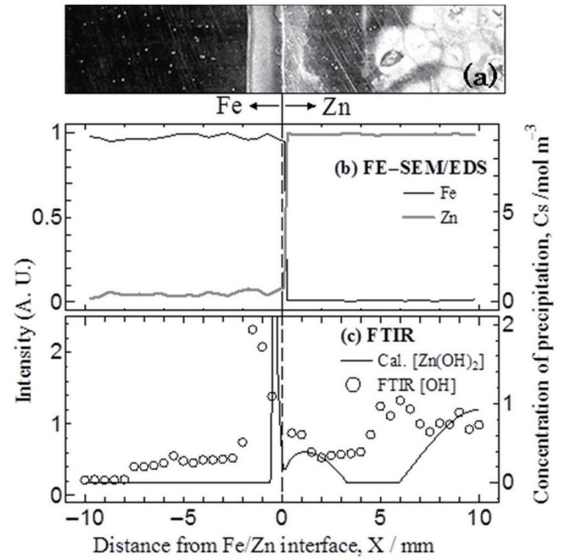


図 4 NaCl 水溶液の平板試験結果と数値解析結果の比較<sup>9)</sup>  
(a) Photograph of a specimen, (b) Distribution of FE-SEM/EDS intensity and (c) Corrosion products obtained by numerical analysis and by FTIR after immersion in 500ppm NaCl solution for 1600s

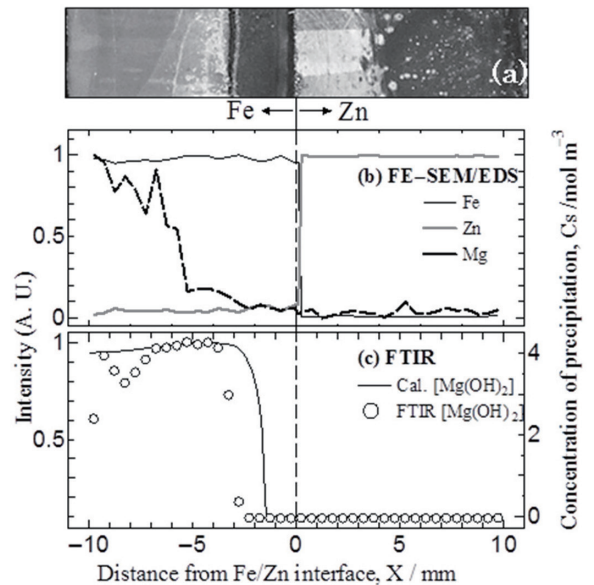


図 5 MgCl<sub>2</sub> 水溶液の平板試験結果と数値解析結果の比較<sup>9)</sup>  
(a) Photograph of a specimen, (b) Distribution of FE-SEM/EDS intensity and (c) Corrosion products obtained by numerical analysis and by FTIR after immersion in 500ppm MgCl<sub>2</sub> solution for 1600s

果からは、この腐食生成物は  $Mg(OH)_2$  であることが推定され、FTIR 法の分布と良く一致した。

このように、定量的に評価することは難しいが、数値解析から得られた腐食生成物の分布傾向が実験結果と良く一致することが確認された。

### 3.2 端面腐食の検討

亜鉛めっき鋼板端面は、犠牲防食作用による保護が十分でないため、この箇所の腐食が良く問題となる。端面腐食の検討として、図3(b)に示す計算モデル形状を用いて、数値解析を行った。塩濃度は、NaCl 500ppm,  $MgCl_2$  500ppm と 1/100 に希釈した人工海水 (以後、ASW 1/100) という低濃度の3水準と、高塩濃度の NaCl 50000ppm,  $MgCl_2$  50000ppm と人工海水 (ASW 1.0) の比較を行った。ASW 1.0 の Cl<sup>-</sup> 濃度は、NaCl 濃度に換算すると 30000ppm 程度である。溶液厚みは 100 $\mu$ m とし、溶液表面の酸素と二酸化炭素の濃度は、飽和濃度と仮定した。

人工海水は、主要な成分として  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  を考慮した。人工海水の各成分の濃度は、ISO 11130 に準拠し、電気的中性条件を満たすために微量の調整を行った結果、 $[Na^+]=0.475$ ,  $[Cl^-]=0.560$ ,  $[Mg^{2+}]=0.055$ ,  $[Ca^{2+}]=0.010$ ,  $[SO_4^{2-}]=0.027$ ,  $[K^+]=0.009$  とした。

図6に低塩濃度の数値解析結果を示す。図6は、浸漬後 200s における pH 分布、イオン分布と腐食生成物の分布を示す。図6から、いずれの溶液種の場合も、亜鉛めっき部から  $Zn^{2+}$  が溶出し、めっき部付近に  $Cl^-$  が濃化している。Fe 面は、犠牲防食されているため、 $Fe^{2+}$  は溶出せず、Fe 面上では酸素還元によるカソード反応が進行するため  $OH^-$  が増加し、pH は 12 近くまで上昇する。この増加した  $OH^-$  は、めっき付近の  $Zn^{2+}$  との析出反応で消費されるため、めっき近傍の pH は低下している。

NaCl 水溶液の場合は、めっき部から  $Zn^{2+}$  が犠牲防食電流によって Fe 側に移動し、Fe 側からは  $OH^-$  がめっき部へ移動する。この  $Zn^{2+}$  と  $OH^-$  が、めっき部から 100 $\mu$ m 程度

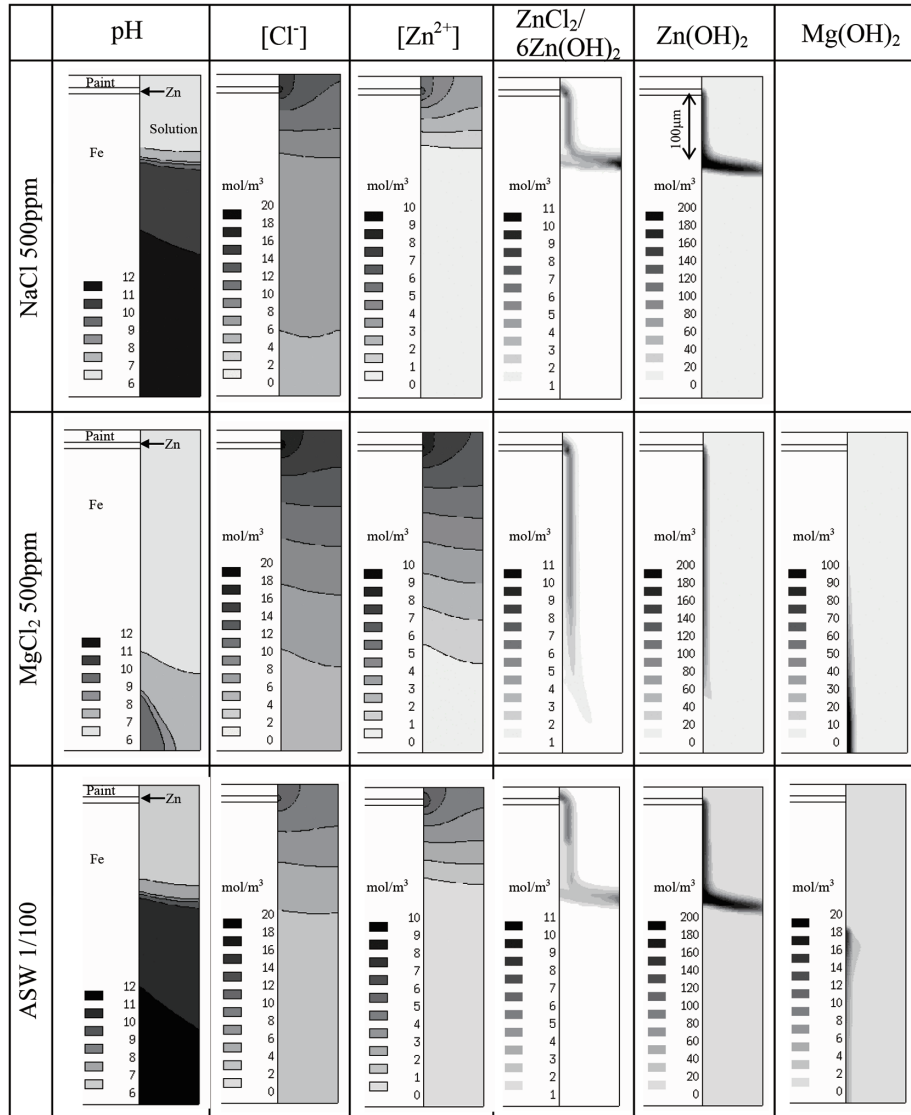


図6 低塩濃度における端面腐食解析結果<sup>9)</sup>

Results of numerical analysis at shear cut edge of galvanized steel sheet under low salt concentration solution

の位置で合流し、この位置で溶解度積を越えるため析出する。

一方、 $MgCl_2$  水溶液の場合では、めっき部に近い Fe 面上に Zn 系の腐食生成物が存在し、離れた位置では  $Mg(OH)_2$  が生成している。これらの腐食生成物の経時変化を確認したところ、浸漬直後は Fe 全面上に  $Mg(OH)_2$  が生成するが、めっき部付近の pH 低下に従い、めっき部近くの  $Mg(OH)_2$  は再溶解し、その代わりに Zn 系の腐食生成物が生成するという現象が確認された。すなわち、 $MgCl_2$  水溶液の場合には、Fe 面上に常に腐食生成物が存在していることを示唆する。過去の実験結果から、NaCl 水溶液と比べて、 $MgCl_2$  水溶液下の耐食性が高いことが知られており<sup>19)</sup>、これらの Fe 面上の腐食生成物によるバリアー効果により耐食性が向上していると考えられる。人工海水の場合は、NaCl 水溶液と  $MgCl_2$  水溶液の中間の腐食生成物分布であり、Zn 系の腐食生成物はめっき部から 150 $\mu m$  程度の距離まで生成し、それより遠方の Fe 面上には存在しない。ただし、 $Mg^{2+}$

を含有しているために、Fe 面上に  $Mg(OH)_2$  が生成している。

図 7 に高塩濃度の場合の数値解析結果を示す。 $Cl^-$  濃度が高い場合は、塩基性塩化亜鉛が主な腐食生成物となるため、低塩濃度で主に析出した  $Zn(OH)_2$  が生成しなくなるが、低塩濃度の場合と比べて腐食生成物の分布傾向に大きな変化はない。あえて違いを挙げれば、塩基性塩化亜鉛が溶液厚み方向に厚く生成していると言える。これは、溶液中の  $Cl^-$  濃度が高いために金属面から離れた位置でも塩基性塩化亜鉛の溶解度積を越えやすいことが原因である。

図 7 の NaCl 50000ppm 水溶液の場合、低塩濃度の場合と同様に、めっき部から 100 $\mu m$  程度までしか Fe 面上に腐食生成物が生成していない。膜厚 100 $\mu m$  の場合では、低塩濃度の 500ppm でも端面全体が犠牲防食範囲内であったため、塩濃度の影響が大きく生じなかったと考えられる。 $MgCl_2$  水溶液や人工海水の場合も、低塩濃度の場合と同様に、 $Mg(OH)_2$  が生成しており、腐食生成物の分布に大きな

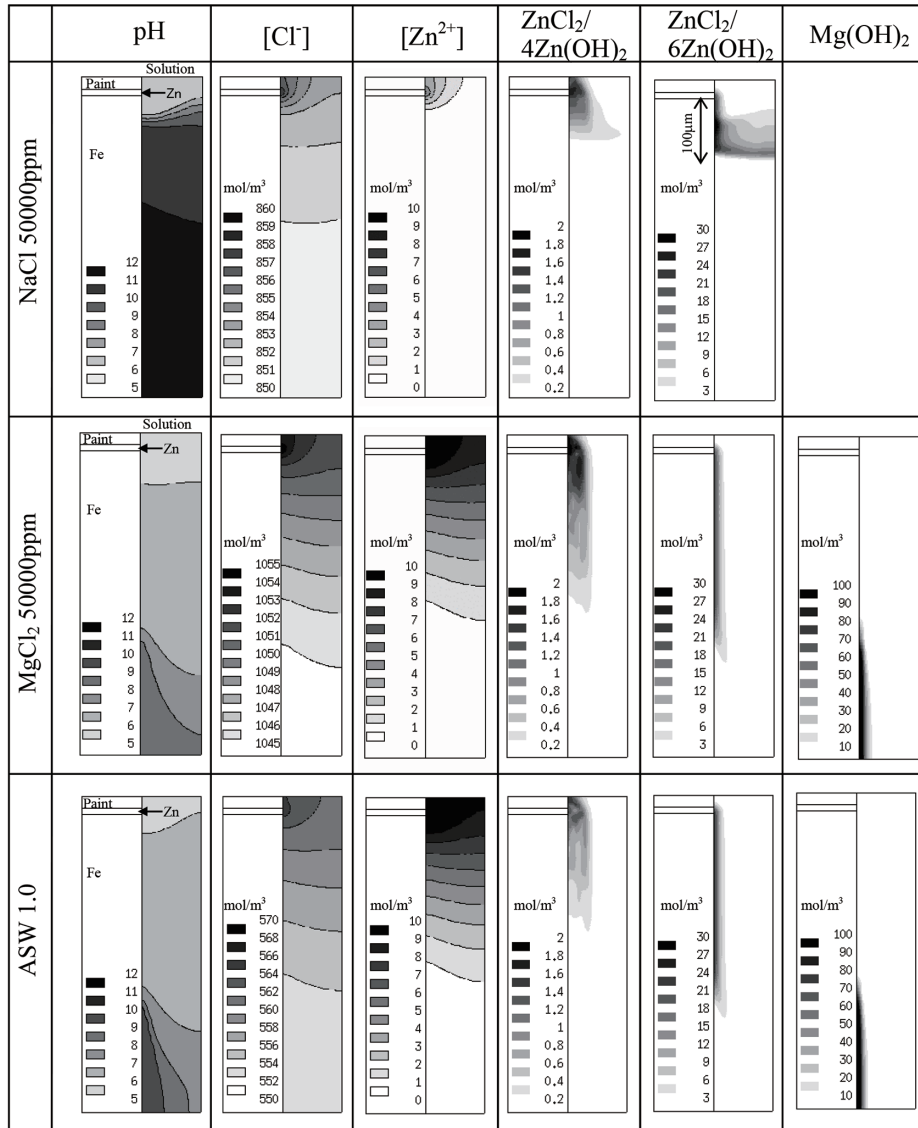


図 7 高塩濃度における端面腐食解析結果<sup>9)</sup>

Results of numerical analysis at shear cut edge of galvanized steel sheet under high salt concentration solution

変化はない。

以上のように、塩濃度差に関わらず溶液中に  $Mg^{2+}$  を含有する場合は、Fe 面上に  $Mg(OH)_2$  が生成し、バリアー効果により耐食性が向上していると考えられる。また、 $Mg(OH)_2$  の溶解度積は、表 2 に示すように、 $Fe(OH)_2$  よりも大きいため、 $Fe^{2+}$  が存在する場合は先に  $Fe(OH)_2$  が生成する。その場合は、 $Mg(OH)_2$  は生成しないため、 $Mg(OH)_2$  が生成されるのは、Fe 面が犠牲防食されている場合に限られた現象である。

### 3.3 端面近傍の塗膜下腐食の検討

端面腐食が進行すると、消失しためっき層に水溶液が侵入し、塗膜下で腐食が進行する。本モデルは、腐食速度に対応して形状変化を考慮したモデルである<sup>20)</sup>。しかし、めっき腐食進行速度とイオン移動速度を考慮するための時間間隔が、大きく懸け離れているため、これらを同時に計算するには膨大な計算時間が必要となってしまう。よって、亜鉛めっきが腐食により後退した場合を模擬して、図 2(b) の計算モデル形状から亜鉛めっきが  $500\mu m$  後退した形状で

数値解析を行った。

図 8 と図 9 に  $NaCl$  500ppm 水溶液と  $MgCl_2$  500ppm 水溶液を用いた場合で浸漬後 200s の数値解析結果を示す。

図 8(a) の  $NaCl$  500ppm 水溶液の場合は、液膜中の pH が全体的に 12 近くまで上昇し、塗膜下のめっき先端付近が最も低く 5 程度である。これは、図 6 の場合と同様に、Fe 面上は犠牲防食により  $OH^-$  が増加し続けるが、めっきが  $500\mu m$  後退しているため、 $Zn^{2+}$  は塗膜下で消費され、端面の液膜まで到達しないのが原因である。

一方、図 9(a) の  $MgCl_2$  500ppm の場合では、水溶液中に元から含まれている  $Mg^{2+}$  が  $Mg(OH)_2$  となり、 $OH^-$  を消費するため pH の上昇が抑制される。このため、塗膜下のめっき先端から溶出した  $Zn^{2+}$  も塗膜下で全て消費されることなく、端面の液膜まで到達し、その後腐食生成物を生成している。端面にまで  $Zn^{2+}$  が到達すると、塗膜下出口付近の pH が低下するため、この付近に析出していた  $Mg(OH)_2$  は再溶解し、代わりに亜鉛系の腐食生成物が生成する。また、 $Mg^{2+}$  は犠牲防食電流により Fe 側に輸送されるため、めっき部から離れた位置に高濃度で析出している。

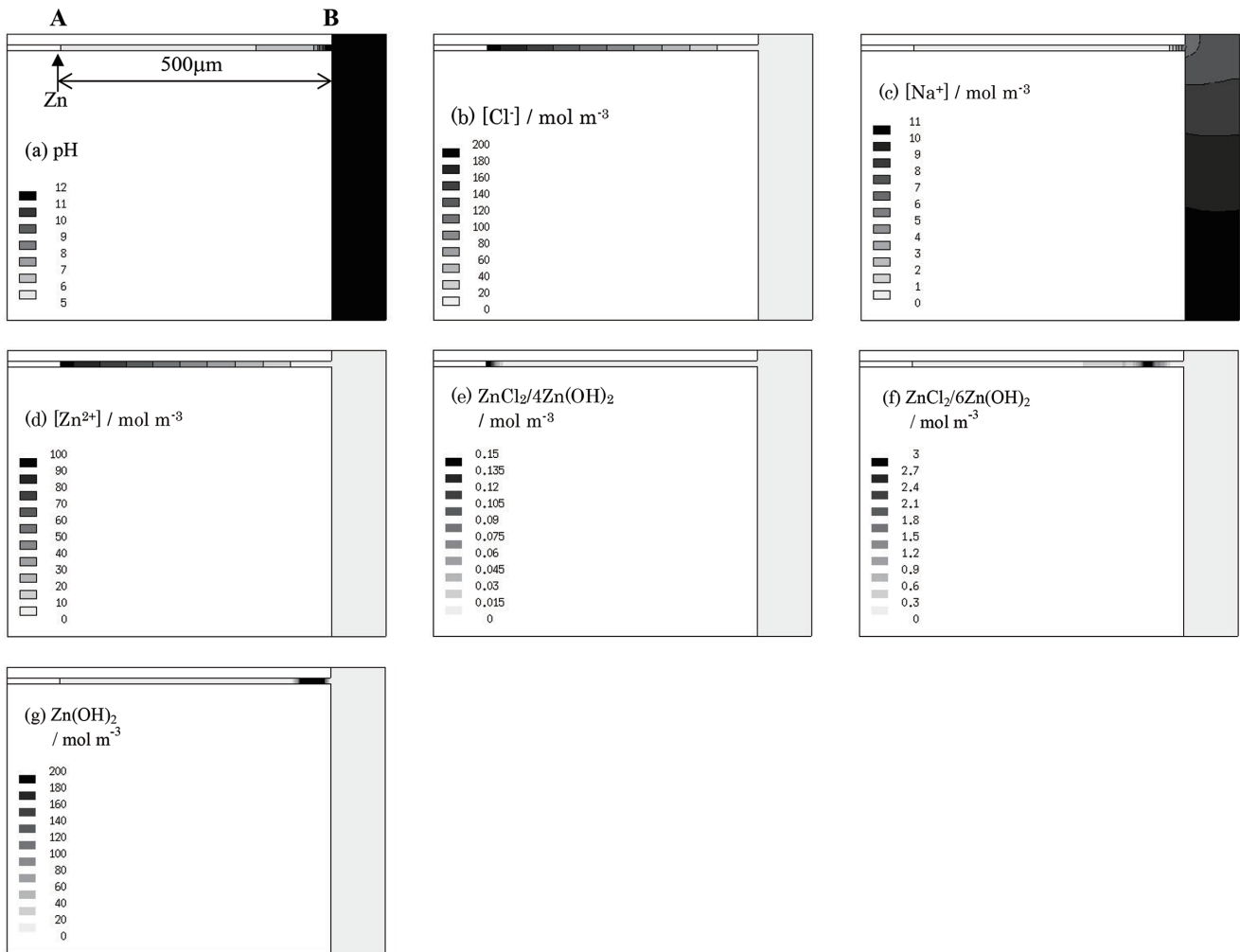


図 8  $NaCl$  水溶液における塗膜下腐食の解析結果<sup>9)</sup>

Results of numerical analysis under paint film near shear cut edge of galvanized steel sheet in  $NaCl$  500ppm solution

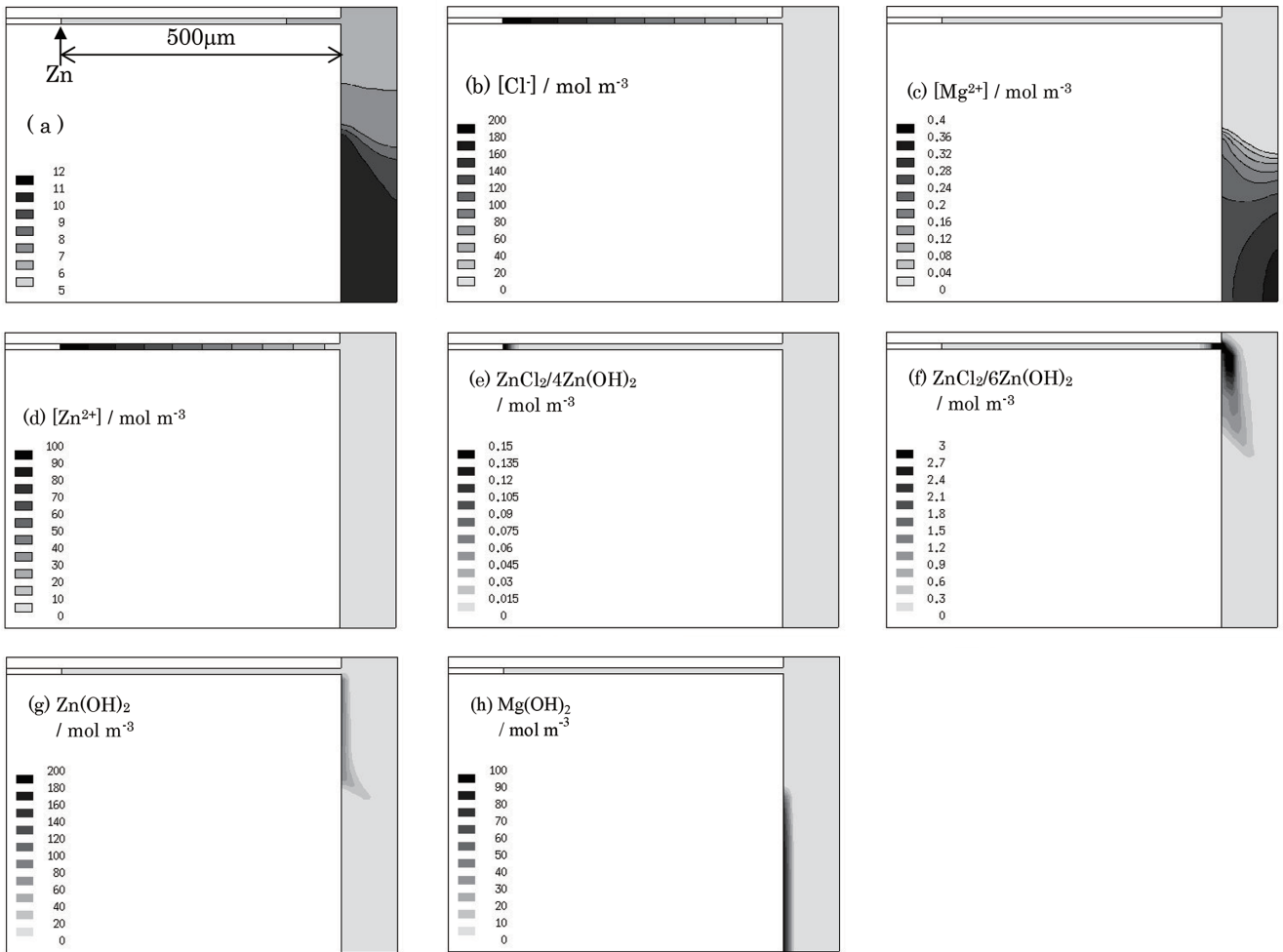


図9 MgCl<sub>2</sub> 水溶液中における塗膜下腐食の解析結果<sup>9)</sup>  
 Results of numerical analysis under paint film near shear cut edge of galvanized steel sheet in MgCl<sub>2</sub> 500ppm solution

いずれの溶液の場合も、図8(b)(d)と図9(b)(d)に示すように、塗膜下のZnめっき先端部付近のCl<sup>-</sup>とZn<sup>2+</sup>の濃度が高いことが確認される。図6に示す同条件の端面における濃度と比べて、Zn<sup>2+</sup>は10倍程度、Cl<sup>-</sup>は20倍程度の濃度となっている。

図8(b)と図9(b)から、アノードはZnめっき先端部に集約しているため、この位置にCl<sup>-</sup>が濃化しているが、カソードはFe全面に分散しているため、Na<sup>+</sup>が局所的に濃化することはない。NaCl水溶液の場合は、図8(e)~(g)に示すように、塗膜下に腐食生成物が大量に生成する。一方、MgCl<sub>2</sub>では、図9(e)~(h)に示すように、塗膜下以外に端面Fe面上に腐食生成物が生成する。

NaCl水溶液では、塗膜下に腐食生成物が集中しており、めっき先端部から端面にかけて腐食生成物の種類が変化している。図9(a)中に示すめっき先端部A点から端面部B点への経路におけるpClとpHの変化を図10のpCl-pH平衡状態図<sup>21)</sup>に図示する。

図10から、めっきが後退していない場合は、Zn<sup>2+</sup>の濃度が、図6に示すように1~10mol/m<sup>3</sup>程度であるため、NaCl 500ppmではZnCl<sub>2</sub>/4Zn(OH)<sub>2</sub>は生成せずZnCl<sub>2</sub>/6Zn

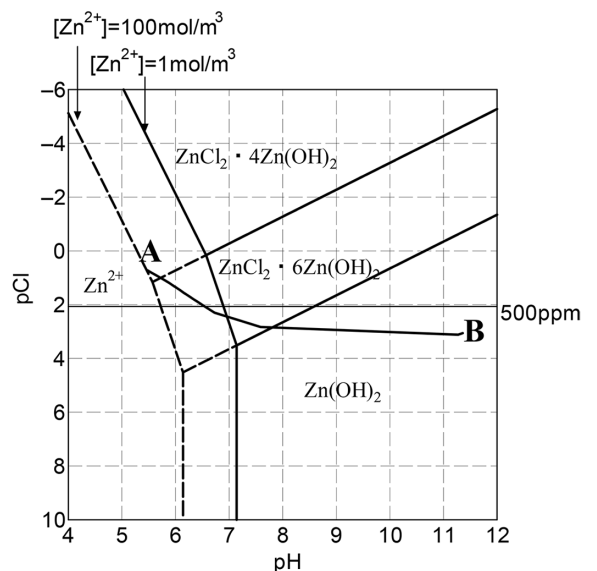


図10 点Aから点BにかけてのpClとpH変化<sup>9)</sup>  
 pCl-pH diagram and a transition of pCl and pH from position A to B in Fig.8

(OH)<sub>2</sub>が生成する。しかし、めっきが後退した場合は、Znめっき先端部のZn<sup>2+</sup>の濃度が高く、Cl<sup>-</sup>が濃化するため



に、 $ZnCl_2/4Zn(OH)_2$  が生成している。このように、500 ppm という低塩濃度の場合でも、平面上と比べて塗膜下では  $Zn^{2+}$  と  $Cl^-$  が 10 倍以上の高濃度となるため、平面上と異なる腐食生成物が生成する。

図 8 と図 9 の腐食生成物分布を比較すると、NaCl 水溶液の場合は端面の Fe 面上に全く腐食生成物が存在しないが、 $MgCl_2$  水溶液の場合は、Zn めっきが  $500\mu m$  後退した形状でも、端面の Fe 面上に亜鉛系腐食生成物と  $Mg(OH)_2$  が生成している。よって、NaCl 水溶液の場合では、Zn めっきが  $500\mu m$  程度後退すると、腐食生成物による端面のバリアー効果は得られないが、 $Mg^{2+}$  を含有した水溶液は、Zn めっきがある程度後退した場合でも、端面に腐食生成物を生成し、バリアー効果による耐食性が得られると考えられる。

#### 4. 結 言

腐食現象の数値解析モデルを開発し、Fe/Zn 系ガルバニック腐食の初期腐食生成物の分布が実験結果と良く一致することを確認した。本モデルを用いて、亜鉛めっき鋼板端面の腐食過程を検討した結果、以下の知見を得た。

- 1)  $MgCl_2$  水溶液の場合は、 $Mg(OH)_2$  の生成により Fe 面上の pH 上昇が抑制されるため、腐食生成物は金属面付近に生成しやすい。NaCl 水溶液の場合は、Fe 面上の pH が全体的に上昇するため、腐食生成物は金属面から乖離した溶液中にも生成する。
- 2)  $Mg(OH)_2$  は、pH が低下すると再溶解するが、その代わりに亜鉛系腐食生成物が生成する。よって、 $MgCl_2$  水溶液の場合に、NaCl 水溶液よりも耐食性が高い原因として、Fe 面上に生成する腐食生成物のバリアー効果が考えられる。
- 3) Zn めっきが端面から後退し、塗膜下で腐食が進行すると、塗膜下の  $Zn^{2+}$  と  $Cl^-$  が端面部の 10 倍以上に濃化する。このため、塗膜下では  $ZnCl_2/4Zn(OH)_2$  が生成する。

#### 参照文献

- 1) Doig, P., Flewitt, P.E.J.: J. Electrochem. Soc. 126, 2057 (1979)
- 2) Strommen, R.: Corrosion'80. Paper No. 241, 1980
- 3) Warne, M.A.: Corrosion'85. Paper No. 313, 1985
- 4) Morris, R., Smyrl, W.: J. Electrochem. Soc. 136, 3229 (1989)
- 5) Munn, R.S., Devereux, O.F.: Corrosion. 47, 612 (1991)
- 6) Munn, R.S., Devereux, O.F.: Corrosion. 47, 618 (1991)
- 7) 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. 東京, 裳華房, 1998
- 8) Okada, N., Matsumoto, M., Nishihara, K., Kimoto, M., Kudo, T., Fujimoto, S.: Tetsu-to-Hagané, 95, 144 (2009)
- 9) Okada, N., Matsumoto, M., Nishihara, K., Kimoto, M., Kudo, T., Fujimoto, S.: Tetsu-to-Hagané, 97, 108 (2011)
- 10) Okada, N., Matsumoto, M., Nishihara, K., Kimoto, M., Kudo, T., Fujimoto, S.: Zairyo-to-Kankyo, 60, 333 (2011)
- 11) Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P.: Numerical Recipes in C. Tokyo, Gijyutu-Hyoron-sha, 1993, p.264
- 12) 日本化学会編: 化学便覧基礎編 改定 5 版. 東京, 丸善, 2004, II-562
- 13) Newman, J., Thomas-Alyea, K.E.: Electrochemical System Third Edition. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2004, p.284
- 14) Tamura, H.: Tetsu-to-Hagané. 91, 22 (2005)
- 15) Feitknecht, W.: Chemistry and Industry. 36, 1102 (1959)
- 16) Linus Pauling: General Chemistry. New York, Dover, 1988, p.456
- 17) 電気化学協会編: 新版 電気化学便覧. 東京, 丸善, 1964, p.120
- 18) Lang, W., Zander, R.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 25, 775 (1986)
- 19) Matsumoto, M., Okada, N., Nishihara, K., Kimoto, M., Kudo, T.: ISIJ Int. 49, 574 (2009)
- 20) Okada, N., Matsumoto, M., Kimoto, M., Kudo, T.: Proceedings of GALVATECH'07 7th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Tokyo, ISIJ, 2007, p.624
- 21) Hayashi, K., Tsujikawa, S.: Zairyo-to-Kankyo. 50, 292 (2001)



岡田信宏 Nobuhiro OKADA  
先端技術研究所 数理科学研究部  
主幹研究員 工学博士  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



西原克浩 Katsuhiro NISHIHARA  
先端技術研究所 解析科学研究部  
主幹研究員 工学博士



松本雅充 Masamitsu MATSUMOTO  
鉄鋼研究所 表面処理研究部  
主幹研究員 工学博士