

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

## 腐食現象の数値解析モデルの開発

Development of Numerical Analysis Model of Corrosion Phenomena

岡田信宏 Nobuhiro Okada 新日鐵住金(株) 技術開発本部 先端技術研究所 数理科学研究部 主幹研究員

# し はじめに

本稿では、2011年度の俵論文賞を頂戴した「亜鉛めっき鋼 板端面腐食の数値解析」について、論文では述べることがで きなかったモデル化における考え方や苦労話を僭越ながら紹 介させて頂きます。最近では、商用計算ソフトにおいて、電 気化学モジュールが実装可能となっており、誰でも腐食反応 の数値解析が実施できるようになりつつあります。この論文 を執筆当時は、腐食の数値解析と言えば、電位・電流密度の 計算であり<sup>1)</sup>、腐食反応を考慮し腐食生成物の生成まで考慮 したモデルは、孔食のピット内など限られた条件のモデル<sup>28)</sup> しか報告されておりませんでした。

私が腐食の数値解析モデルの開発に着手し始めたのは、 2003年頃であり、それまでは、電磁場解析や熱流動解析を 専門としており、腐食防食分野とは縁がありませんでした。 きっかけは、社内の研究者から、「この鋼板端面の電位・電流 密度の計算<sup>9</sup>ができないか」と声をかけてもらい、「何でも計 算できますよ」と安請け合いしたことでした。このように軽 い感じで始めた腐食現象の数値解析モデル化という仕事は、 想像以上に複雑困難で、その後10年以上経ても付き合い続け ることになりました。

当時、手始めにガルバニック腐食の計算をすればよいということで、ガルバニック腐食とは何かと調べると、次のように説明されています。ガルバニック腐食は、ガルバニック電池の発見者であるLuigi Galvaniに由来している。2種類の金属を接続すると電流が発生する現象であり、例えば、鉄と亜鉛が接触している場合、電位が卑な亜鉛から、電位が貴な鉄

に電流が流れ、亜鉛が犠牲となり、鉄の腐食が抑制される現 象である。

「電位が卑な(低い)亜鉛から、電位の貴な(高い)鉄」に 電流が流れるという時点で、通常の電磁場解析とは異なりま す。電気化学の慣例で、電池内外で、電位の正負を逆転して 表記するのですが、計算する際に電位を逆転しないと、電流 が反対方向に流れます。また、電位も参照電極の種類により 値が変わったり、腐食量も定量的に評価するのが困難であっ たりと、腐食防食分野独自の問題が多数あるため、数値解析 技術が十分に適用されてこなかったと思われます。

数値解析というものは、数学的に厳密な解が得られない方 程式に対して、ある限られた空間や時間において、真の解に 近い数値を得るという方法です。近年、計算機の機能が飛躍 的に発達したおかげで、大規模で複雑な計算が可能となり、 工業的に広く用いられています。数値解析に必要なのは、支 配方程式、物性値、境界条件の3点です。

腐食現象の支配方程式は、電気化学的に整理されています が、どのような反応が生じて、何が生成しているのかが不明、 物性値も不明なものが多い、反応速度は、水の平衡解離反応 以外は、ほぼ不明という状況でした。数値解析屋としては、 お手上げ状態だったのですが、とにかく明確になっている現 象や反応を、粛々とモデル化していくことにしました。その 結果、イオンの移動、電気的中性条件、熱力学的平衡反応と いう基礎的な現象を積み重ねていくことで、腐食現象の数値 モデルは完成しました。今回、数値モデル化の考え方、計算 方法をより詳しく説明することで、お役に立てることが出来 れば幸いです。

\* [今回の対象論文]

岡田信宏, 松本雅充, 西原克浩, 木本雅也, 工藤赳夫, 藤本慎司:「亜鉛めっき鋼板端面腐食の数値解析」, 鉄と鋼, Vol.97 (2011), No.3, pp.108-116 (第75回俵論文賞受賞)

### 2 数値モデルの開発

亜鉛めっき鋼板端面腐食の数値解析を行うためには、次の 3つの計算を行えば良い。

- 1) 亜鉛および鉄面上のカソード反応およびアノード反応
- 2) 亜鉛と鉄のガルバニック腐食電流密度と電位
- アノード溶解した金属イオンと溶存イオンの移動と反応 以下にそれぞれの、モデル化と計算方法について説明する。

#### 2.1 アノードおよびカソード反応

アノードおよびカソード反応は、Fig.1に示すように、分極 特性のモデル化を行っている。ここでは、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-電流密度の関係を示している。カソード 電流密度J<sub>c</sub>は、水素発生が無視できる中性溶液中では電位に 依存しないと仮定した。アノード電流密度J<sub>a</sub>は、ターフェル の関係から、電位の指数関数で表現した。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.1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 が最小となる電位が腐食電位∮。であり、このアノード電流

以上の仮定から、アノード電流密度は式(1)、カソード電流密度は式(2)として表わされる。アノード電流密度は、パラメータとなる $J_0$ 、 $\phi_0$ 、 $\alpha$ が分かれば、電位 $\phi$ におけるアノード電流密度 $J_a$ を計算することができる。ここで $\alpha$ は、アノード電流密度の電位に対する勾配である。カソード電流 密度は、金属表面に到達する酸素濃度 $N_{02}$  (mol/m<sup>2</sup>/s)に依存する。例えば、液膜厚み500µm以下の薄液膜環境下では、 $N_{02} = DC_{02}^0/\delta$ である。ここで、Fはファラデー定数、Dは酸素拡散係数、 $C_{02}^0$ は液膜表面の酸素濃度、 $\delta$ は液膜厚みであ



Fig.1 Schematic representation of polarization curve.

る。これより液膜厚みが大きい場合は、溶液中の酸素濃度分 布を計算すれば良い。

$$J_a = J_0 \exp\left\{ (\phi - \phi_0) \frac{\alpha nF}{RT} \right\}$$
 (1)

Fig.2に、実際の分極特性の例として、いくつかのNaCl濃 度における亜鉛と鉄の分極測定結果を示す。Fig.2から、鉄 や亜鉛の腐食電位φ<sub>0</sub>はNaCl濃度により変化している。これ は、塩素イオン濃度により表面皮膜の状態が変化することが 原因と考えられるが詳細は不明である。この影響度は大きい ため、NaCl活量によりφ<sub>0</sub>が変化するというモデル化を行っ ている<sup>100</sup>。また、Fig.2では、アノード電流密度の勾配αも変 化しているが、影響は小さいとして定数として取り扱った。 このように、分極特性は環境により変化する。今後腐食の数 値解析モデルを普及させていくためには、分極モデルの一般 化とパラメータのデータベース化していくことが重要であ る。例えば、Anderkoらは、プラントやパイプラインを対象 にした環境下における分極特性を熱力学に基づいてモデル化 を行っている<sup>11-19</sup>。

#### 2.2 電位と電流計算

溶液中の電位 $\phi$ と電流密度**J**の関係は、オームの法則から、 式 (3) で表わされる。ここで、 $\sigma$ は溶液中の導電率である。

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

式(3)に保存則(微少体積に流入する電流と流出する電流 の総和は0となる)を適用すると、式(4)となる。式(3)から、 式(4)へ変形しているのは、計算し易くするためである。式



Fig.2 Polarization curves of steel and zinc in NaCl solution.

(4) はラプラス方程式と呼ばれ、数値解析手法である差分法 や有限要素法において、最も計算し易い形式である。(4) 式 を解くことにより、電位φが求まり、電位勾配と導電率から 電流密度が算出できる。

 $\nabla \cdot \mathbf{J} = -\nabla \cdot (\sigma \nabla \phi) = 0 \quad \dots \quad (4)$ 

溶液の導電率は、イオン濃度と温度により変化する。該当 論文では、式(5)に示すイオン濃度から算出しているが、文 献<sup>20)</sup>では温度と活量を考慮したモデル化を行った。Nはイオ ン種の総数であり、 $z_i$ 、 $u_i$ 、 $c_i$ は、イオン種iの価数、移動度、 濃度であり、 $\gamma_i$ と $\gamma_T$ は塩濃度と温度による補正係数である。

$$\sigma = F^2 \sum_{i=1}^{N} \gamma_i \gamma_T z_i^2 u_i c_i \quad \dots \tag{5}$$

#### 2.3 イオンの移動と反応

イオンの移動は、式(6)に示す支配方程式となる<sup>21)</sup>。ここ で、 $c_i$ はイオン濃度であり、 $t_i$ はイオン種の輸率、 $R_i$ は反応に よる生成または消失速度である。式(6)の右辺第1項は電流 による移動、第2項は拡散による移動である。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \left( \frac{t_i}{Fz_i} \mathbf{J} \right) + \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + R_i \quad \dots \tag{6}$$

当モデルでは、式(6)から微少時間∆t秒後のイオン濃度 を算出した後に、式(7)に示すポアソン方程式を解き、電気 的中性条件を満たすようにしている。

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{N} z_i c_i$$
 (7)

この計算方法は、SMAC法<sup>22)</sup>という流体解析手法を真似 た苦肉の策である。文献<sup>21)</sup>では、式(8)と式(6)を連立して 解けば良いと述べられており、筆者もその方法を試みたが上 手く計算できなかった。式(8)は、拘束条件(イオンが動か ないままが良いとなる条件)が強すぎることが原因である。 この計算を行うためには、Gear法や4次のRunge-Kutta法な ど、計算負荷の高い手法が必要となるため、イオン種や反応 が多い系を計算することが難しいと考えられる。

$$0 = \sum_{i=1}^{N} z_i c_i$$
 (8)

また、溶液中のイオンは、電位差が生じた場合、それまで 正負のペアを形成していたイオンのより動き易い方が動い てしまい、移動後に近くのイオンとペアを形成していると考 えられる。筆者のモデルでは、このイメージに従い、イオン 移動時には、電気的中性条件という拘束条件を外して移動さ せ、移動し過ぎたイオンを、電気的中性条件を満たすように、 戻している計算方法である。

化学反応の計算は、反応速度を用いるのが計算し易い。残 念ながら、溶液中の反応速度は、ほとんどが未知であるため、 混合律速として熱力学的平衡計算を行った。反応の計算方法 が最も苦労した点である。化学平衡計算は、平衡後の濃度を 規定する場合は非常に簡単であるが、非平衡の濃度から平衡 状態を求める計算は急に難しくなる。本モデルでは、文献<sup>23</sup> に示す通り、Newton法という計算方法で計算を行っている。

Newton法による平衡反応計算方法の例として、式(9)の 3つの反応を連立して解く場合の計算方法を以下に示す。

$$\begin{array}{c} H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \\ H_2CO_3 \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-} \\ ZnCO_3 \downarrow \leftrightarrow Zn^{2+} + CO_3^{2-} \end{array} \right\}$$
(9)

ここで、イオン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。各反応における左辺の物 質の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 (10) となる。

$$[H_2O]_e = [H_2O] - x_1 [H_2CO_3]_e = [H_2CO_3] - x_2 [ZnCO_3]_e = [ZnCO_3] - x_3$$
 (10)

他の成分も同様に平衡後の濃度は、式(11)のように表される。

$$[H^{+}]_{e} = [H^{+}] + x_{1} + 2x_{2} [OH^{-}]_{e} = [OH^{-}] + x_{1} [CO_{3}^{2^{-}}]_{e} = [CO_{3}^{2^{-}}] + x_{2} + x_{3}$$

$$[Zn^{2^{+}}]_{e} = [Zn^{2^{+}}] + x_{3}$$

$$(11)$$

式 (10) と式 (11) から、それぞれの平衡定数 ( $K_{W}$ 、 $K_{2}$ 、 $K_{SP3}$ ) との差を示す関数fを式 (12) 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、それぞれ0となる。

$$f_{1} = [H^{+}]_{e}[OH^{-}]_{e} - K_{W} = ([H^{+}] + x_{1} + 2x_{2})([OH^{-}] + x_{1}) - K_{W}$$

$$f_{2} = [H^{+}]_{e}^{2}[CO_{3}^{2^{-}}]_{e} - K_{2}[H_{2}CO_{3}]_{e}$$

$$= ([H^{+}] + x_{1} + 2x_{2})^{2}([CO_{3}^{2^{-}}] + x_{2} + x_{3}) - K_{2}([H_{2}CO_{3}] - x_{2})$$

$$f_{3} = [Zn^{2^{+}}]_{e}[CO_{3}^{2^{-}}]_{e} - K_{SP3} = ([Zn^{2^{+}}] + x_{3})([CO_{3}^{2^{-}}] + x_{2} + x_{3}) - K_{SP3}]$$
(12)

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 $\Delta x$ 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(13)に示すようにTaylorの一次近似とし、次ステップでf=0が成立することを期待する。すなわち、式(13)を変数 $\Delta x_1 \sim \Delta x_3$ について解き、式(14)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う。

$$f_{1}^{n+1} = f_{1}^{n} + \frac{\partial f_{1}^{n}}{\partial x_{1}} \Delta x_{1} + \frac{\partial f_{2}^{n}}{\partial x_{2}} \Delta x_{2}$$

$$f_{2}^{n+1} = f_{2}^{n} + \frac{\partial f_{2}^{n}}{\partial x_{1}} \Delta x_{1} + \frac{\partial f_{2}^{n}}{\partial x_{2}} \Delta x_{2} + \frac{\partial f_{2}^{n}}{\partial x_{3}} \Delta x_{3}$$

$$f_{3}^{n+1} = f_{3}^{n} + \frac{\partial f_{3}^{n}}{\partial x_{2}} \Delta x_{2} + \frac{\partial f_{3}^{n}}{\partial x_{3}} \Delta x_{3}$$

$$(13)$$

$x_1^{n+1} = x_1^n + \Delta x_1$	
$x_2^{n+1} = x_2^n + \Delta x_2$	 (14)
$x_3^{n+1} = x_3^n + \Delta x_3$	

基本的な計算方法は、以上の通りであるが、計算結果の濃 度が負になる場合や、解が得られない場合がある。これはイ オン移動の時間刻みΔtが大きすぎたり、濃度変化量Δxが大 きすぎることが原因であったため、変化量に上限を設けるな どの工夫が必要であった。

このように腐食生成物の生成を一応は計算することが可能 であるが、腐食生成物の挙動や、腐食生成物がアノード反応 やカソード反応に及ぼす影響がモデル化できておらず、今後 の課題である。

数値解析結果を検証するための実験は、計算可能な形状 と時間とするため、単純な鉄―亜鉛対とし、浸漬時間は短く 1600sとした。この短時間の腐食では、腐食生成物の量が少 ないため、X線による分析が不可能であったため、FT-IR法に よる分析を行った。



Fig.3 (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 500 ppm NaCl solution for 1600 s.

その結果、Fig.3とFig.4に示すように、計算結果から得られた腐食生成物の分布と実験結果が良く一致することが確認できた。Fig.4で特徴的なのは、Mg (OH)<sub>2</sub>がFe/Zn界面のFe 側の少し離れた位置から生成していることである。当初のモ デルでは、この現象が再現出来なかった。

当初は、Fe/Zn界面直近のFe側にMg  $(OH)_2$ が生成していた。何故かと思い計算結果を調べていると、浸漬初期はFe/Zn界面直近にMg  $(OH)_2$ が生成するが、時間が経過すると界面近傍にはMg  $(OH)_2$ が生成しなくなっていることに気付いた。これは、Znのアノード溶解が進行し、界面近傍のZn<sup>2+</sup>が増加したために、pHが低下し、濃度積  $[Mg^{2+}]$   $[OH^{-}]^2$ が溶解度積以下になっていたことが原因であった。ここで、一度生成した腐食生成物が再溶解する場合を考慮していなかったことに気付き、そのモデル化を行った。その結果、初期はFe/Zn界面近傍にMg  $(OH)_2$ が生成するが、時間が経過すると、界面近傍のMg  $(OH)_2$ は再溶解し、消失することが再現可能なモデルとなった。

Mgが含まれる系では、耐食性が向上することが以前から 知られていたが、腐食生成物にはMg系の腐食生成物が明確 に確認されてなかったため、メカニズムは不明とされてい た。数値解析モデルにより、Mg系腐食生成物は初期に生成 するが、その後、再溶解して消失し、Zn系の腐食生成物に置 き換わるというメカニズムを提案することができた。

最後に

数値解析モデルは、ある条件下において、考慮した現象の みの状態を解として得られるものであり、それ以上でもそれ



Fig.4 (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 500 ppm MgCl₂ solution for 1600 s.

以下でもない。腐食のように複雑で多種多様な現象と反応が 含まれている場合は、いくら計算機が進化しても、その全て を考慮することができないであろう。また、全ての現象を考 慮する必要はないと思う。モデルを構築していて、それまで 全く実現象を再現できなかったモデルが、ある段階から、そ こそこ良い結果を得られる状態になる。これは、最低限必要 な現象が考慮できた状態であり、この時点で考慮している事 象が、現実でも重要な支配因子であると言える。筆者は、こ れが数値解析モデルから得られる最も有用な情報であると考 えている。このような体験は、自身でモデル化し、プログラ ムを作成することでしか得られない経験であるため、是非と も若手の研究者の方々に経験して頂きたい。

最後に、腐食の数値解析モデルの開発を通じて、多くの腐 食防食研究者と知り合う機会を得て、貴重なアドバイスの 数々を頂けたことに感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 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)
- S.M.Sharland and P.W.Tasker : Corrosion Science, 28 (1988), 603.
- 3) S.M.Sharland : Corrosion Science, 28 (1988), 621.
- 4) J.C.Walton : Corrosion Science, 30 (1990), 915.
- 5) S.M.Sharland : Corrosion Science, 33 (1992), 183.
- 6) T.Shinohara, S.Fujimoto, N.J.Laycock, A.Msallem,H.Ezuber and R.C.Newman : J. Electrochem. Soc., 144 (1997), 3791.
- 7) J.N.Harb and R.Alkire : Corrosion Science, 29 (1989), 31.
- J.N.Harb and R.Alkire: J.Electrochem. Soc., 138 (1991), 2594.
- 9)防錆特別委員会:表面処理鋼板の端面の腐食対策,鋼材 俱楽部,(1993),13.

- 10) 岡田信宏,竹林美樹,松本雅充,木本雅也,工藤赳夫:鉄 と鋼,92 (2006),667.
- A.Anderko, S.J.Sanders and R.D.Young : Corrosion, 53 (1997), 43.
- A.Anderko, P.McKenzie and R.D.Young : Corrosion, 57 (2001), 202.
- A.Anderko, N.Sridhar and D.S.Dunn : Corrosion Science, 46 (2004), 1583.
- 14) A.Anderko and M.M.Lencka : Ind.Eng.Chem.Res., 36 (1997) 1932.
- P.Wang, A.Anderko and R.D.Yo : Ind.Eng.Chem.Res.,
   43 (2004) 8083.
- A.Anderko and M.M.Lencka : Power Plant Chemistry, 2 (2000) 523.
- 17) M.M.Lencka, A.Anderko, S.J.Sanders and R.D.Young : Int.J.Thermophysics, 19 (1998) 367.
- 18) P.Wang, A.Anderko and R.D.Young : Ind. Eng. Chem. Res., 43 (2004) 8083.
- A.Anderko and M.M.Lencka : Ind. Eng. Chem. Res., 37 (1998) 2878.
- 20) 岡田信宏, 松本雅充, 西原克弘, 木本雅也, 工藤赳夫, 藤 本慎司:材料と環境, 60 (2011), 333.
- 21) J.Newman and K.E.Thomas-Alyea : Electrochemical System Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, (2004), 284.
- 22) A.A.Ansden and F.H.Harlow : J. Comput. Phys., 6 (1970), 322.
- 23) 岡田信宏, 松本雅充, 西原克弘, 木本雅也, 工藤赳夫, 藤 本慎司: 鉄と鋼, 95 (2009), 144.

(2016年9月7日受付)