

# 塩水膜環境におけるcarbon-aluminium ガルバニック腐食の数値解析

○増谷浩一（東工大）

大西有希（東工大）

天谷賢治（東工大）

# 研究背景

- 近年，自動車の軽量化のために，車体に**CFRP**やアルミニウムなどの軽量材料を適材適所に用いるマルチマテリアル化が進んでいる．
- 異種の導電性材料の接合部に海水や融雪剤などに起因した**塩水膜環境**が形成されると，**ガルバニック腐食**の発生が懸念される．

Fig. multi-material designed vehicle  
上部モジュールが**CFRP**，下部モジュールがアルミニウムで構成される．  
BMW Japan Corp. から引用  
<http://www.bmw.co.jp/jp/ja/insights/corporation/bmwi/concept.html>



# 研究背景

- 腐食に対して適切な対策を施すためには，どのように腐食するか評価することが必要．
  - これまでは促進試験装置やテストコースによる実験的手法による評価が行われてきたが，高コストと長い実験時間がネックとなってきた．
- ⇒数値解析による低コストで高速な評価が必要とされている．

Fig. multi-material designed vehicle  
上部モジュールがCFRP，下部モジュールがアルミニウムで構成される．  
BMW Japan Corp. から引用  
<http://www.bmw.co.jp/jp/ja/insights/corporation/bmwi/concept.html>



# 腐食の数値解析に関する従来研究

## 腐食が含む物理現象

電気泳動 物質拡散 化学反応

## 計算において満足すべき条件

質量保存 電気的中性  
移動境界(腐食による金属の形状変化)

	K. L. Heppner <i>et al.</i> <sup>[2]</sup>	S. Scheiner <i>et al.</i> <sup>[3]</sup>
マルチフィジックス問題	○	X
電気的中性の成立	○	X (イオン1種のみ)
物質量保存の成立	△ (メッシュ依存)	○
形状変化の考慮	X	○

これらの要素を全て考慮した局部腐食シミュレータを開発してきた。

[2] K. L. Heppner *et al.* Corrosion Eng Sci Tec, Vol. 41, No. 2, pp. 110–121, 2006.

[3] S. Scheiner *et al.* CMAME Vol. 198, No. 37-40, pp. 2898 – 2910, 2009.

# 研究目的

実際の車両で発生が懸念される  
塩水膜下 **carbon-aluminium** ガルバニック腐食を  
再現するシミュレータの開発を目的とする。

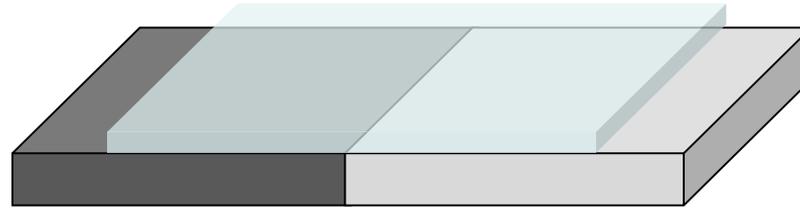
## 目次

- 想定する **GC/AI** ガルバニック腐食現象のメカニズム
- 数値解析手法
- 実験によるシミュレータの検証

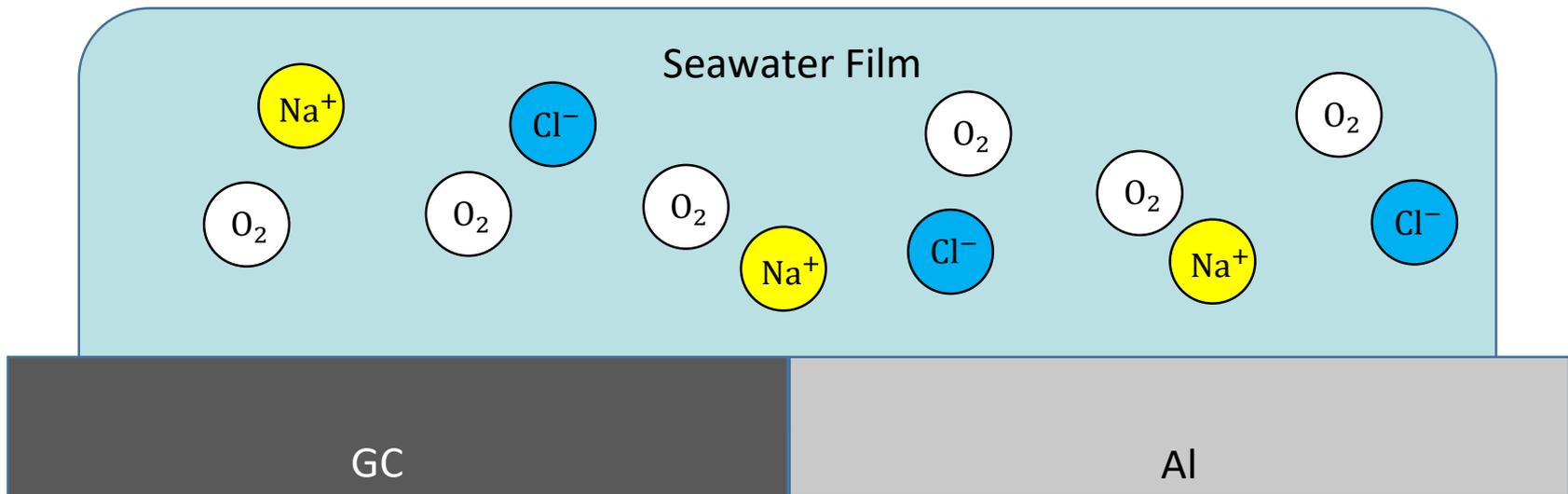
# GC/AI ガルバニック腐食の メカニズム

# 塩水膜下におけるガルバニック腐食メカニズム

- グラッシーカーボン板 (GC) と純アルミニウム板 (Al) の接合部に塩水膜が張られた場合を考える。

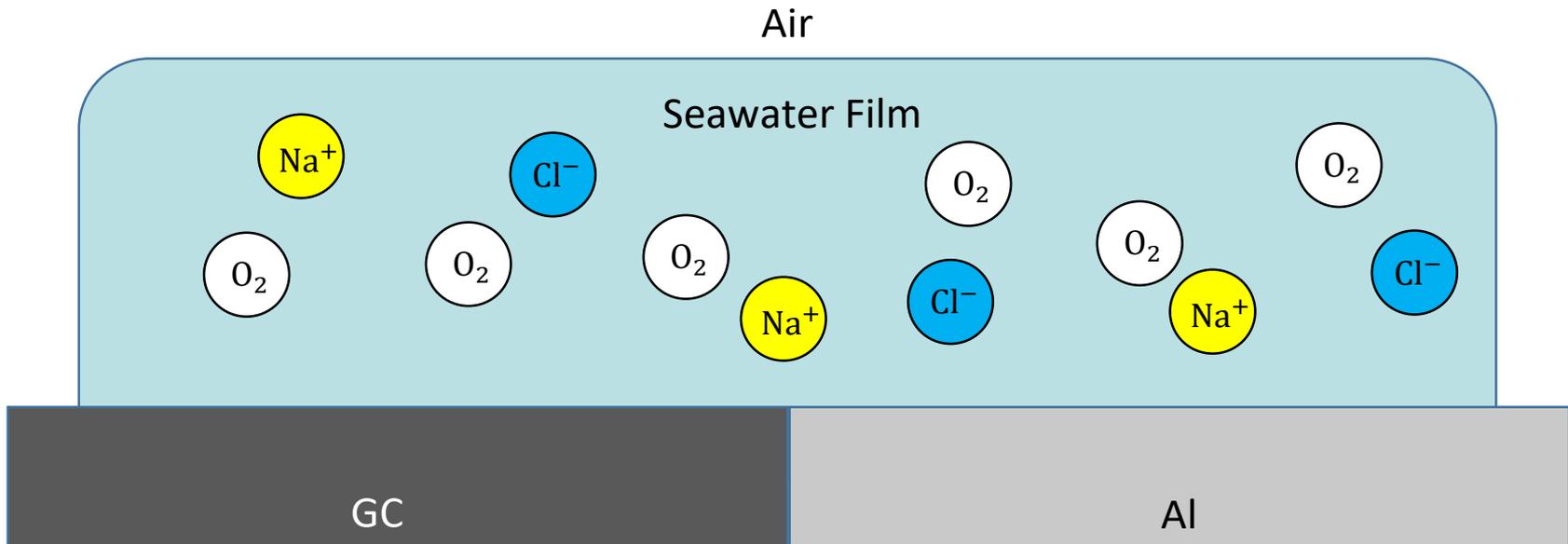


Air



# 塩水膜下におけるガルバニック腐食メカニズム

- 液膜内にはNaClが電離して  $\text{Na}^+$  イオンと  $\text{Cl}^-$  イオンが存在する。
- 水膜の厚さは1~2 mm程度と薄いため、液膜内には酸素が豊富に溶存している。



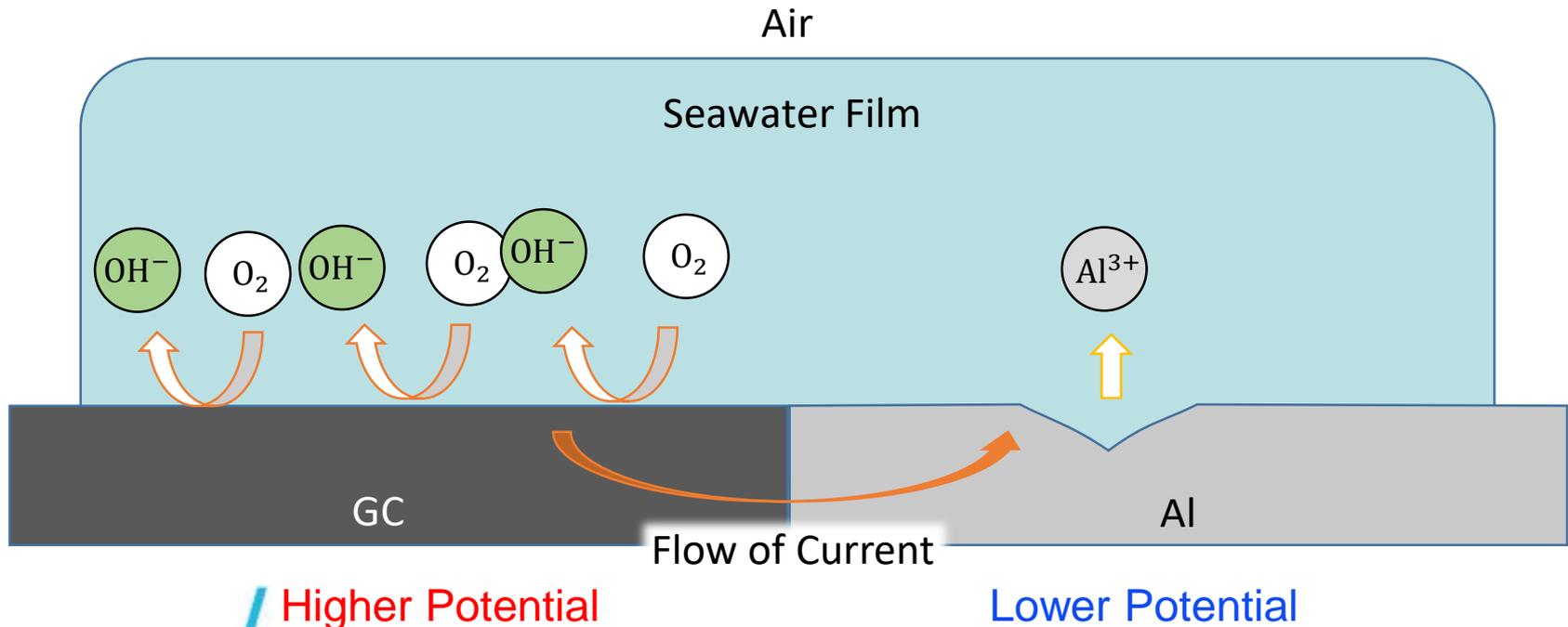
# 塩水膜下におけるガルバニック腐食メカニズム

- AlはGCより低い自然電位を持つため，Al表面では酸化反応により $\text{Al}^{3+}$ が，GC表面では還元反応により $\text{OH}^-$ が発生する．

## Chemical Reactions:

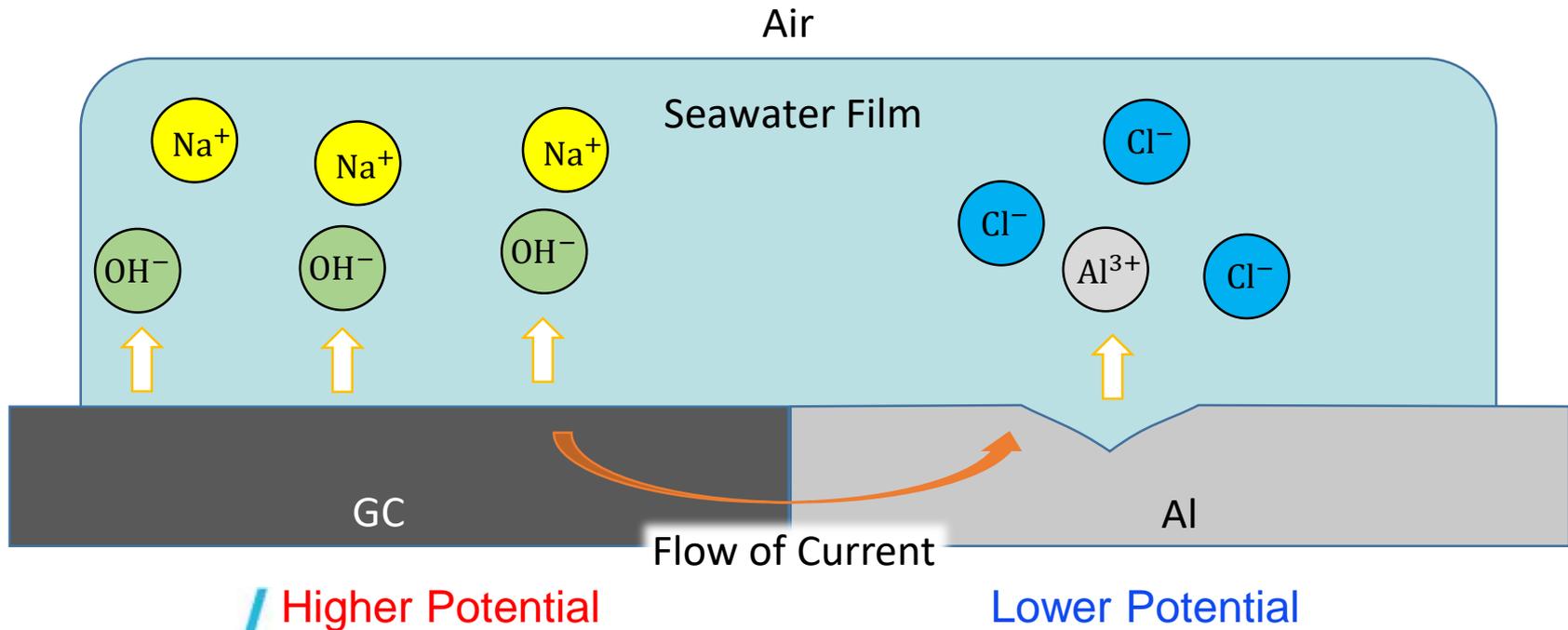
on Al :  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$  (anodic reaction)

on GC :  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$  (cathodic reaction)



# 塩水膜下におけるガルバニック腐食メカニズム

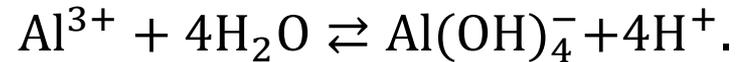
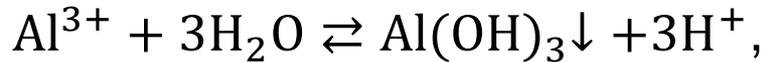
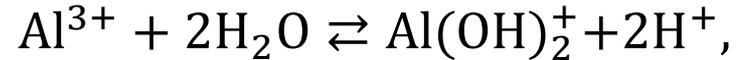
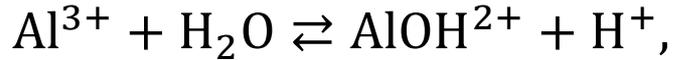
- 発生した $\text{OH}^-$ および $\text{Al}^{3+}$ は $\text{Na}^+$ および $\text{Cl}^-$ によって電気的に中和される．これらのイオンが溶液内における電流のキャリアとなる．
- 発生した $\text{OH}^-$ によってGC上の溶液は塩基性になる．



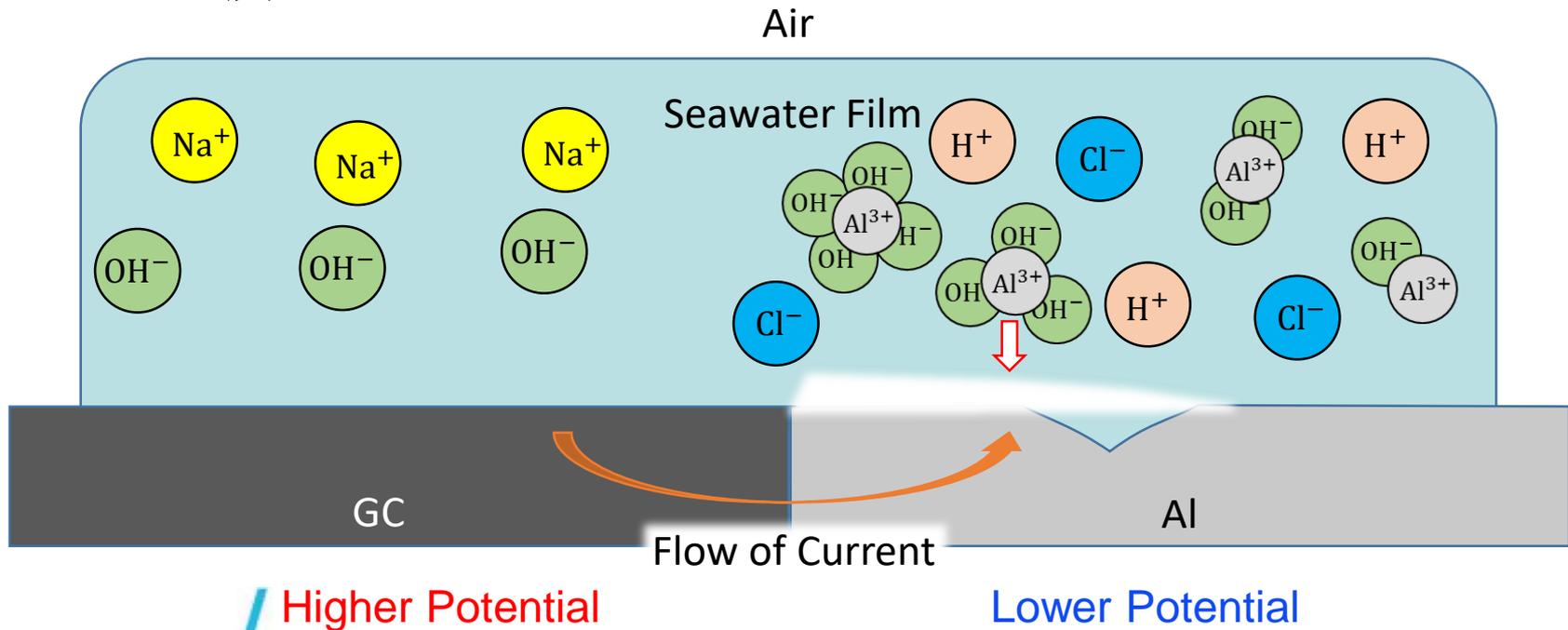
# 塩水膜下におけるガルバニック腐食メカニズム

- $\text{Al}^{3+}$  の加水分解によってAl上の溶液は酸性となる。

## Chemical Reactions:



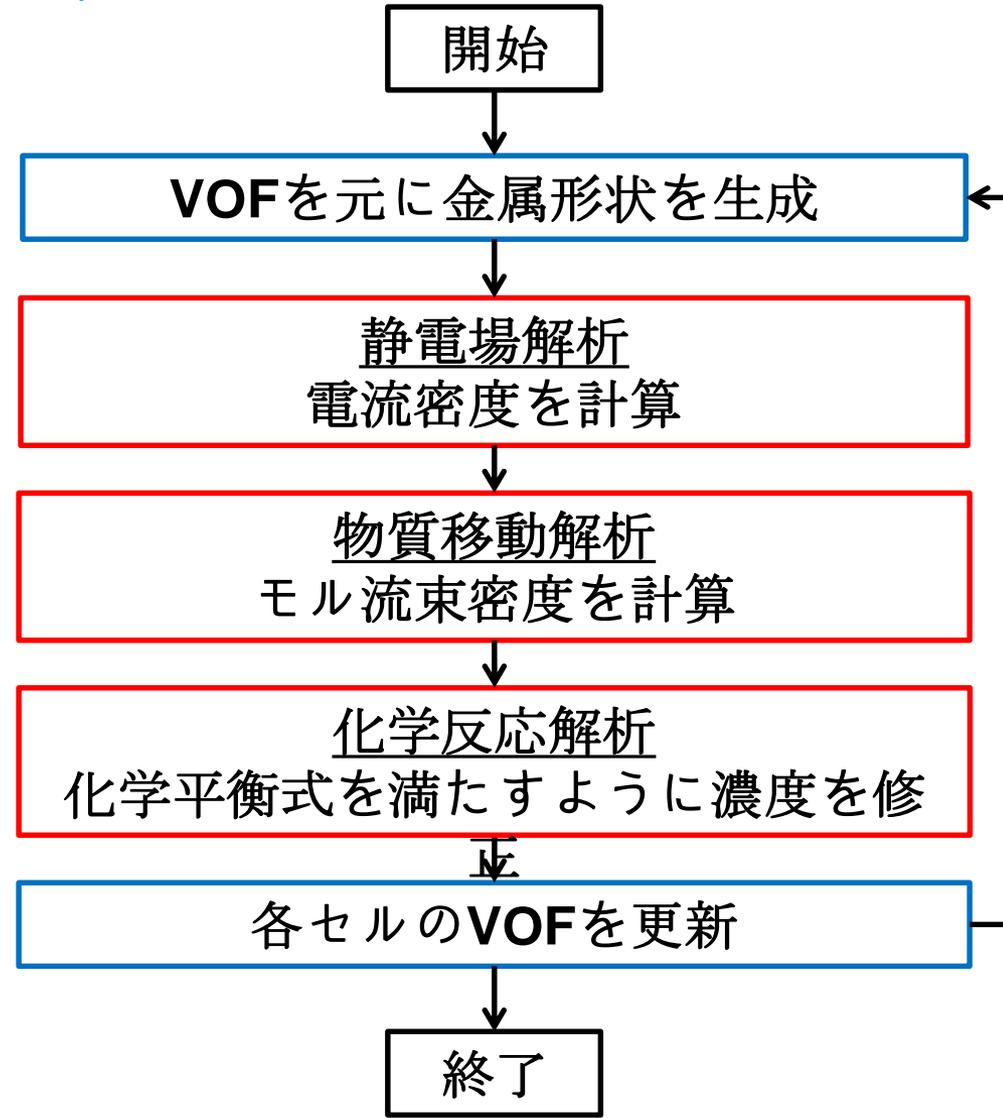
- 水酸化アルミニウム  $\text{Al}(\text{OH})_3$  は白い沈殿物となってAl上に堆積する。



# 数值解析手法

# 数値解析手法の概略

- 腐食の支配方程式を境界条件の元で有限体積法を用いて解くことで、腐食を再現する。
- 支配方程式は3ステップに分けて計算する



# 溶液内における腐食現象の支配方程式

## 1) 電場のポアソン方程式

(静電場解析)

$$\underbrace{\nabla^2 \phi}_{\text{電位}} = \frac{F}{\varepsilon} \underbrace{\sum_{i \in \text{I}} z_i C_i}_{\text{電荷密度}}$$

$\Phi$	Electrostatic potential [V]
$F$	Faraday's constant [F m <sup>-1</sup> ]
$\varepsilon$	Permittivity [(Ωm) <sup>-1</sup> ]
$z_i$	Charge number of ion i
$C_i$	Molar concentration of ion i [mol m <sup>-3</sup> ]
$D_i$	Diffusion coefficient of ion i [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$u_i$	Mobility of ion i [m <sup>2</sup> mol J <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]

## 2) 物質移動の方程式

(物質移動解析 + 化学反応解析)

$$\underbrace{\frac{\partial C_i}{\partial t}}_{\text{濃度の時間変化}} = -\nabla \cdot \left( \underbrace{-z_i u_i C_i F \nabla \phi}_{\text{電気泳動項}} \underbrace{- D_i \nabla C_i}_{\text{物質拡散項}} \right) + \underbrace{E_i(C_i)}_{\text{化学反応項}}$$

=  $N_i$  : モル流束密度

2つの方程式を弱連成で解く。

# 溶液内における腐食現象の支配方程式

## 1) 電場のラプラス方程式

(静電場解析)

$$\nabla^2 \phi = 0$$

電位

$\Phi$	Electrostatic potential [V]
$F$	Faraday's constant [F m <sup>-1</sup> ]
$\epsilon$	Permittivity [( $\Omega\text{m}$ ) <sup>-1</sup> ]
$z_i$	Charge number of ion i
$C_i$	Molar concentration of ion i [mol m <sup>-3</sup> ]
$D_i$	Diffusion coefficient of ion i [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$u_i$	Mobility of ion i [m <sup>2</sup> mol J <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]

## 2) 物質移動の方程式

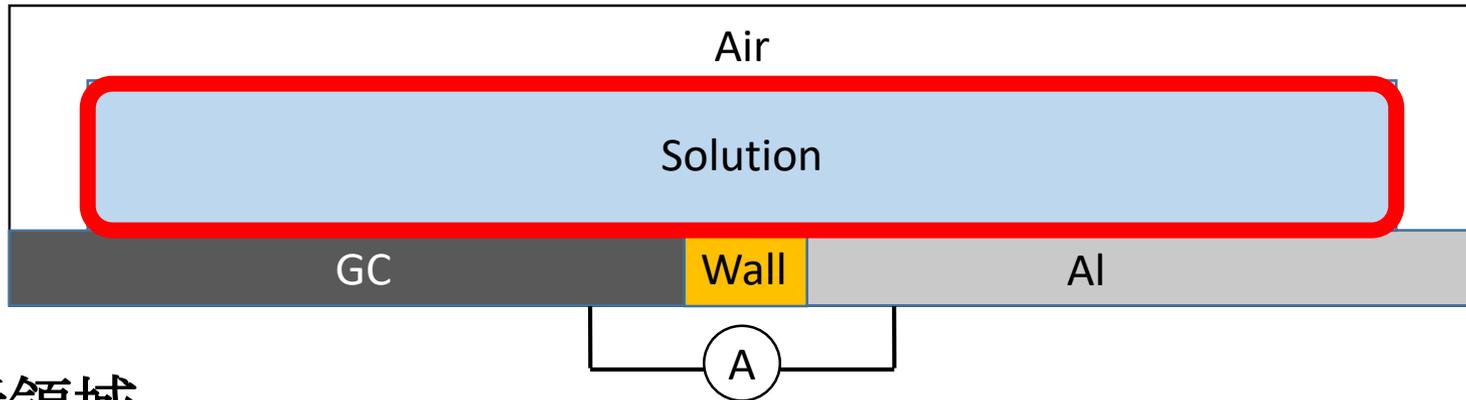
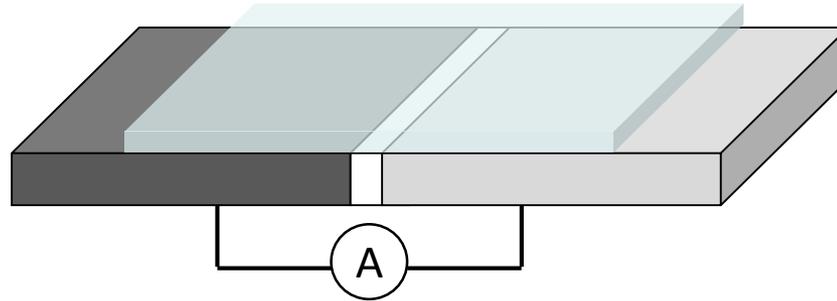
(物質移動解析 + 化学反応解析)

$$\underbrace{\frac{\partial C_i}{\partial t}}_{\text{濃度の時間変化}} = -\nabla \cdot \left( \underbrace{-z_i u_i C_i F \nabla \phi}_{\text{電気泳動項}} - \underbrace{D_i \nabla C_i}_{\text{物質拡散項}} \right) + \underbrace{E_i(C_i)}_{\text{化学反応項}}$$

=  $N_i$  : モル流束密度

2つの方程式を弱連成で解く。

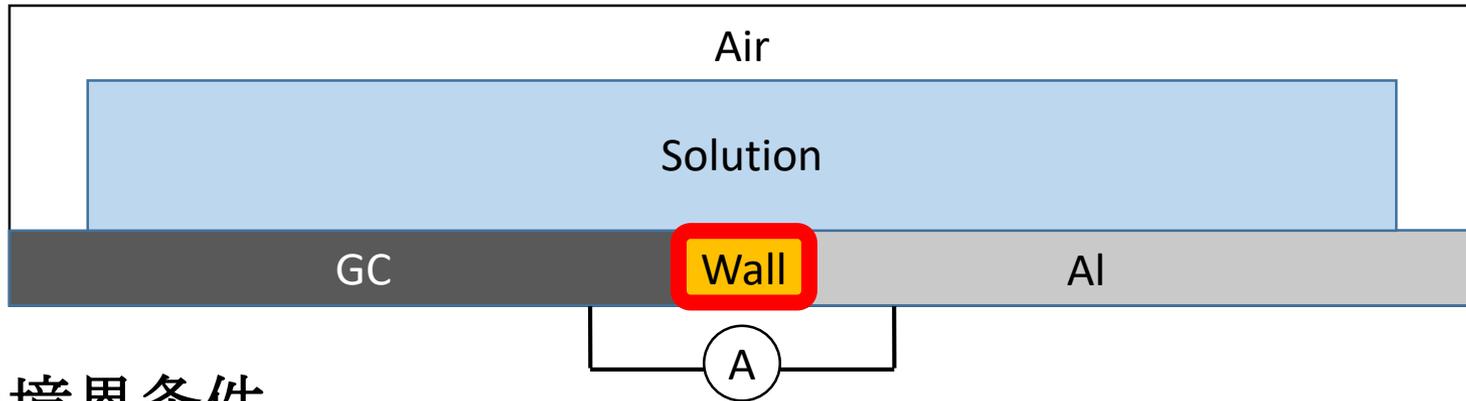
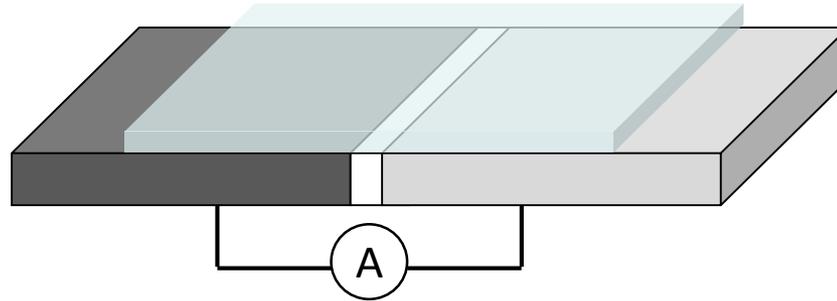
# 解析領域および境界条件



## 解析領域

金属や空気に囲まれた溶液内が解析領域である。  
溶液内にはイオンなどの化学種が存在する。  
金属イオンの加水分解などの化学反応が起こる。

# 解析領域および境界条件

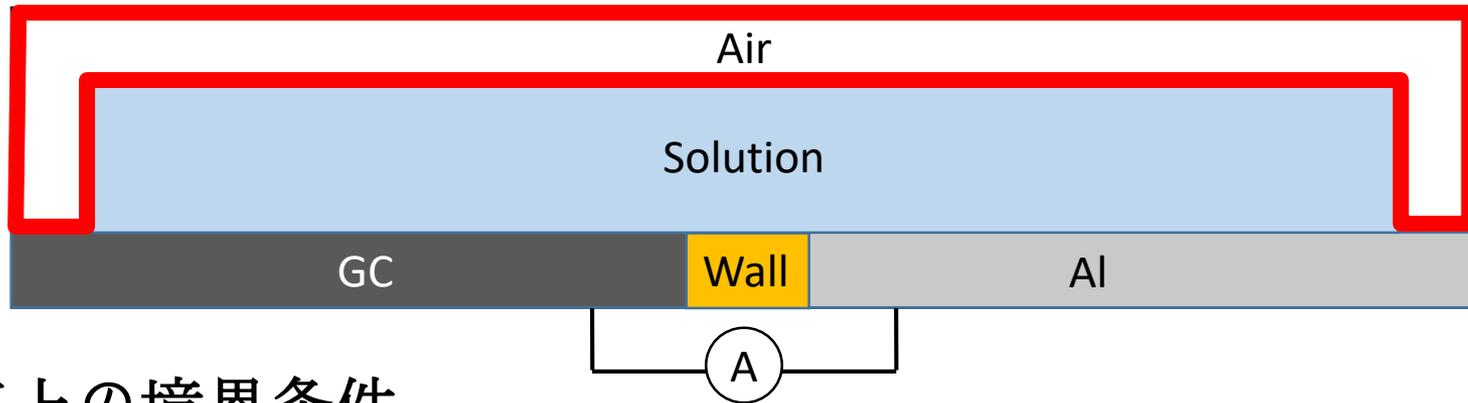
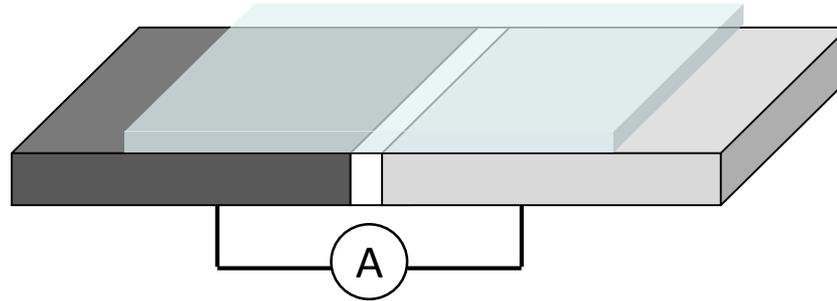


## 壁の境界条件

絶縁物に対して設定

- 静電場解析：電流密度 0 の境界条件を与える。
- 物質移動解析：モル流束密度 0 の境界条件を与える。

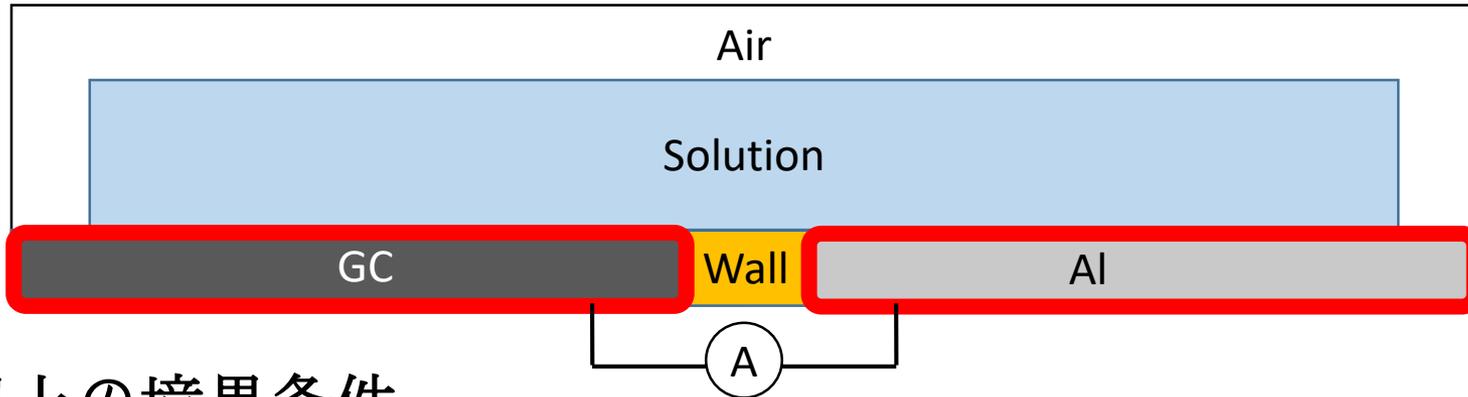
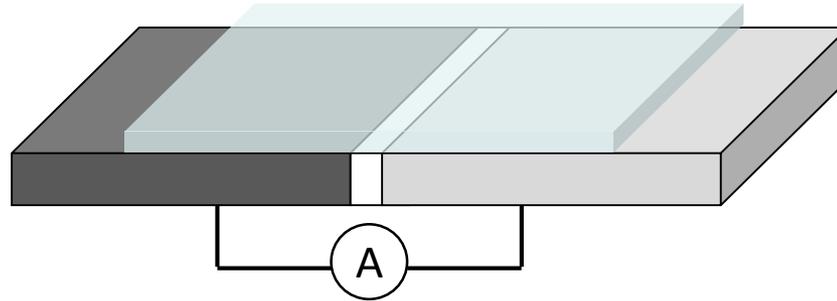
# 解析領域および境界条件



## 空気上の境界条件

- 静電場解析：電流密度 0 の境界条件を与える。
- 物質移動解析：酸素濃度一定の境界条件を与える。  
(二酸化炭素濃度一定)

# 解析領域および境界条件

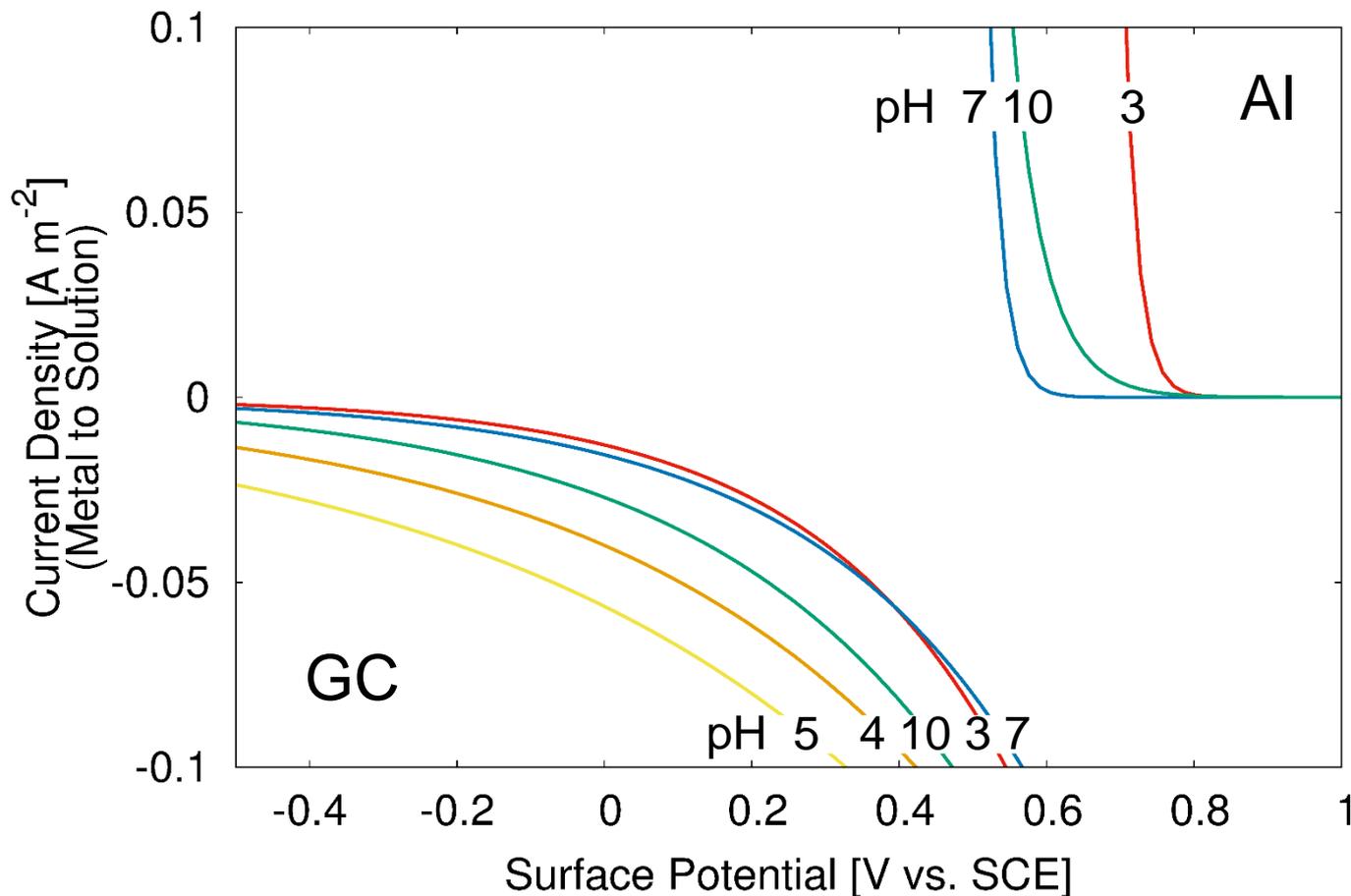


## 金属上の境界条件

- 静電場解析：分極曲線から得られる電流密度を与える。
- 物質移動解析：分極曲線から得られた電流密度に拘束されたモル流束密度を与える。（金属上の酸化還元反応）

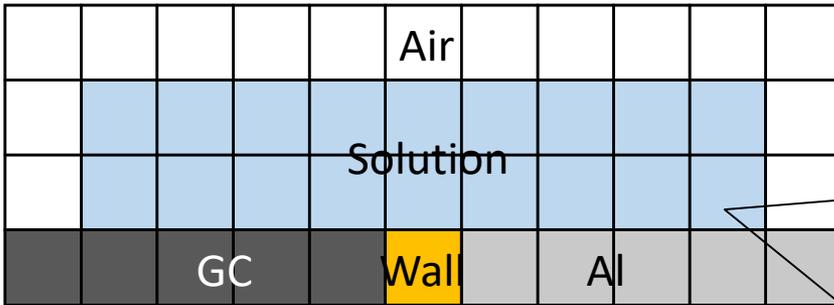
# 金属上の分極曲線

- 実験で取得した電位-電流密度データを**tafel**曲線で補間。
- 本研究では電位-電流密度曲線が**pH**のみに依存するとした。

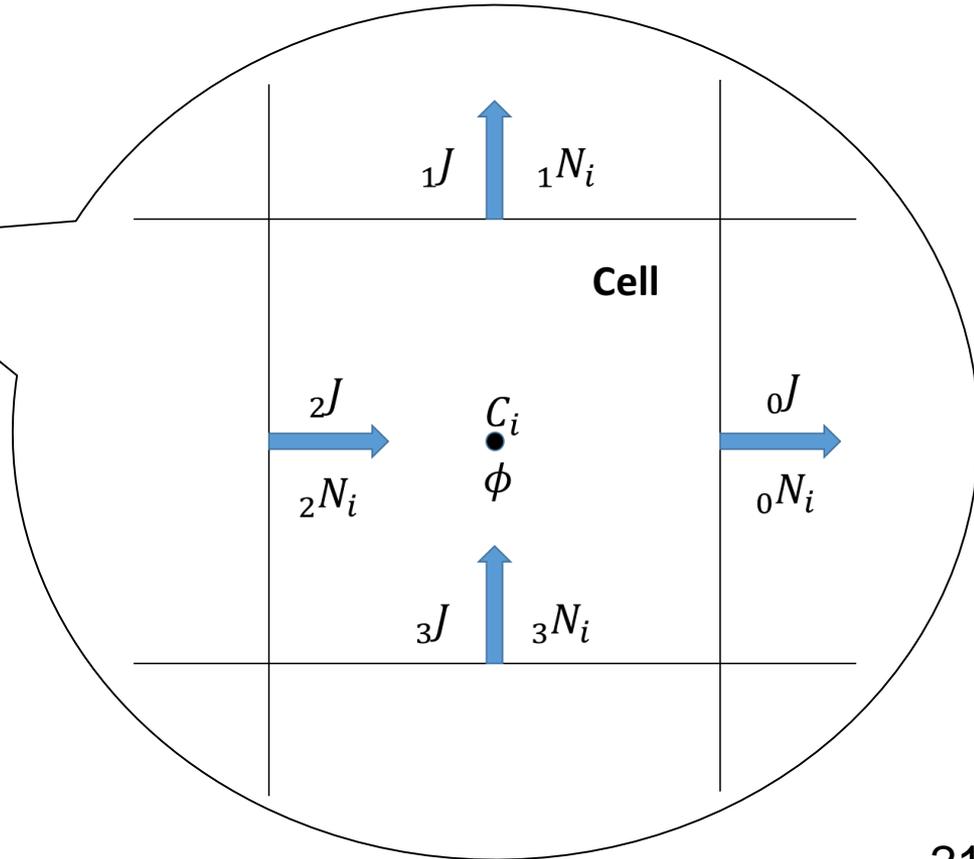


# 解析領域の離散化手法

- 本手法で採用した有限体積法は質量保存を満足する。
- 現在は二次元解析であり，解析領域を分割するコントロールボリュームとして直交等間隔な正方形ピクセルを用いる。



$J$	Current density [ $\text{A m}^{-2}$ ]
$\Phi$	Electrostatic potential [V]
$N_i$	Ionic molar flux density vector of ion $i$ [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]
$C_i$	Molar concentration of ion $i$ [ $\text{mol m}^{-3}$ ]



# 金属表面形状の再現

( 腐食速度 )  $\propto$  ( 表面積 )  $\times$  ( 電流密度 )

∴ 表面積は正確に見積もる必要がある .

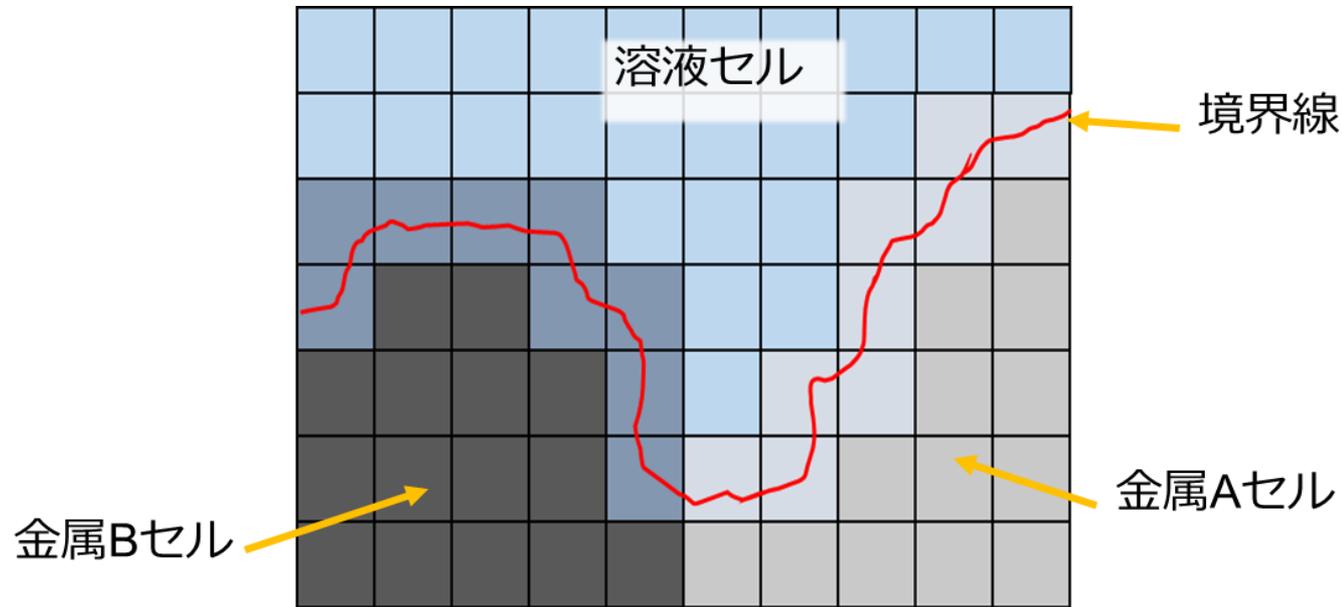
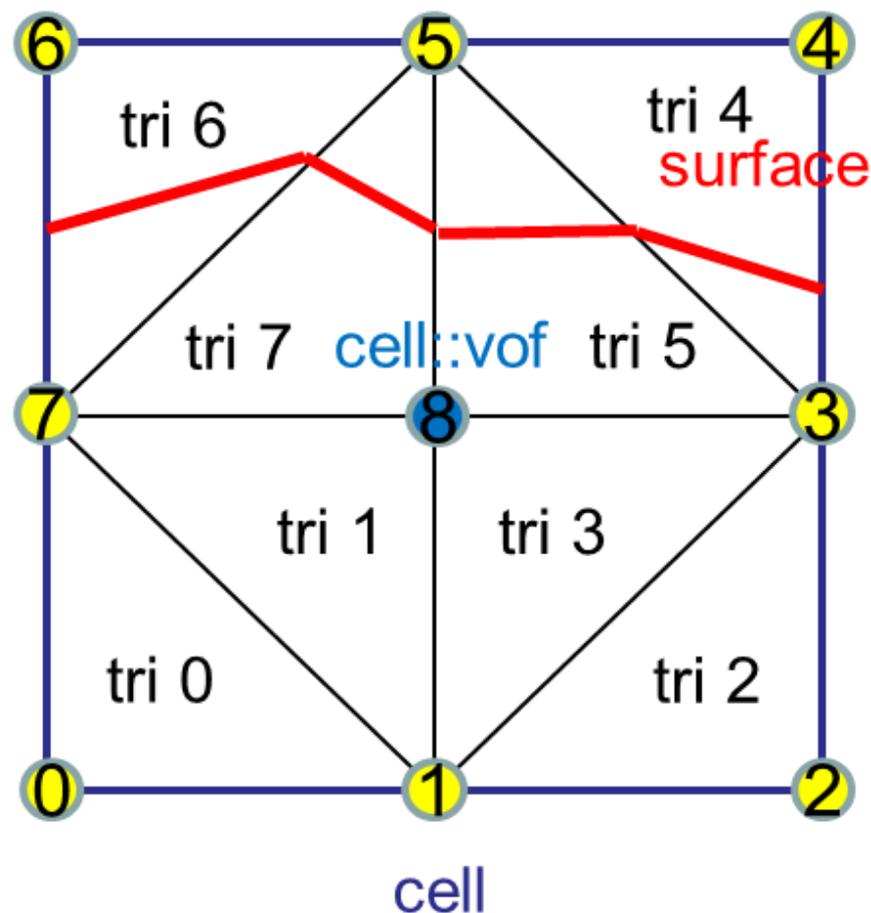


Fig: ボクセル法による金属表面の近似

セルにおける体積分率 ( VOF:volume of fluid )  
を用いて滑らかな境界線を再現する .

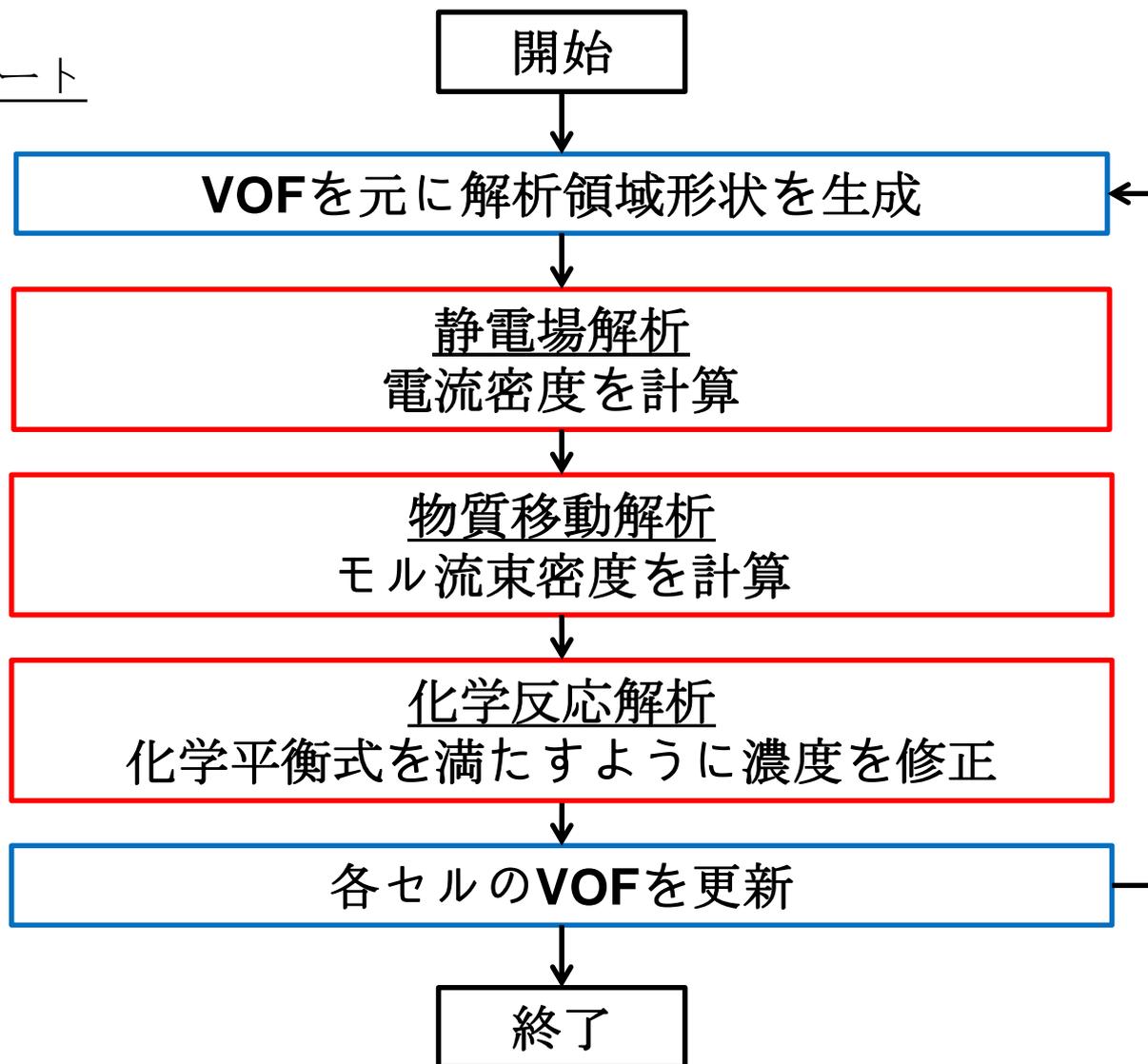
# 滑らかな境界線を引く方法

- 1つのセルを8個の三角形に分割し，9個の頂点を設定．頂点のVOFを，その頂点が属するセルのVOFの平均値とする．
- 各頂点のVOFを三角形の辺上で線形補間して，三角形内にVOF=0.5となる等高線を引くことにより，セルのサイズ以上の滑らかな境界線を引く．



# 支配方程式の解法

フローチャート



# 静電場解析

電場の支配方程式を解くことでセル間を流れる電流密度を求める解析ステップ

- 支配方程式はラプラス方程式

$$\kappa \nabla^2 \phi = \nabla J = 0$$

- 未知数をセルの電位とし，各セルに流入する電流の合計を示す残差式を立てる．

$$j_r = \sum_{k \in F} \kappa A_k \left. \frac{\partial \phi}{\partial n} \right|_k$$

- 適当に仮定した電位分布を初期値とし，残差 $r=0$ と境界条件を満たすように電位分布を修正することによって支配方程式を満足する電位分布を求める．（ニュートン-ラフソン法）

# 物質移動解析

物質移動の支配方程式の電気泳動項と拡散項による濃度の時間変化を計算するステップ。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \left( \underbrace{-z_i u_i C_i F \nabla \phi}_{\text{電気泳動項}} - \underbrace{D_i \nabla C_i}_{\text{物質拡散項}} \right) + \underbrace{E_i(C_i)}_{\text{化学反応項}}$$

$= N_i$  : モル流束密度

モル流束密度  $N_i (= -z_i u_i C_i F \nabla \phi - D_i \nabla C_i)$  と電流密度  $J$  との間に以下の拘束条件を課すことで電気的中性を満足する。

$$J = F \sum_{i \in \mathbb{I}} z_i N_i$$

$\kappa$  : electrical conductivity  
 $J$  : current density

未知数を  $N_i$  として上記2式から残差の式を立て、ニュートン-ラフソン法を用いて解く。

# 化学反応解析

溶液内の化学反応による各化学種濃度の変化量を計算するステップ

- 溶液内の化学反応は十分に速いとして, 1タイムステップで濃度が化学平衡式を満足すると仮定している.
- セルごとに独立して計算を行う.

考慮する化学反応式

右から左へ反応した濃度

- $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$   $x_1$  [ $\text{mol m}^{-3}$ ]
- $\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$   $x_2$
- $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$   $x_3$
- $\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$   $x_4$
- $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$   $x_5$

# 化学反応解析

前記の化学反応に対応する以下の方程式を連立させて解く。

$$\frac{([\text{AlOH}^{2+}] - x_1)[\text{H}^+]_a}{[\text{Al}^{3+}] + x_1 + x_2 + x_3 + x_4} = K_1$$

$$\frac{([\text{Al}(\text{OH})_2^+] - x_2)[\text{H}^+]_a^2}{[\text{Al}^{3+}] + x_1 + x_2 + x_3 + x_4} = K_2$$

$$\frac{([\text{Al}(\text{OH})_3] - x_3)[\text{H}^+]_a^3}{[\text{Al}^{3+}] + x_1 + x_2 + x_3 + x_4} = K_3$$

$$\frac{([\text{Al}(\text{OH})_4^-] - x_4)[\text{H}^+]_a^4}{[\text{Al}^{3+}] + x_1 + x_2 + x_3 + x_4} = K_4$$

$$[\text{H}^+]_a([\text{OH}^-] + x_5) = K_w$$

5元5次方程式となり、  
解析的に解くのは困難。  
そのため数値的に解く。

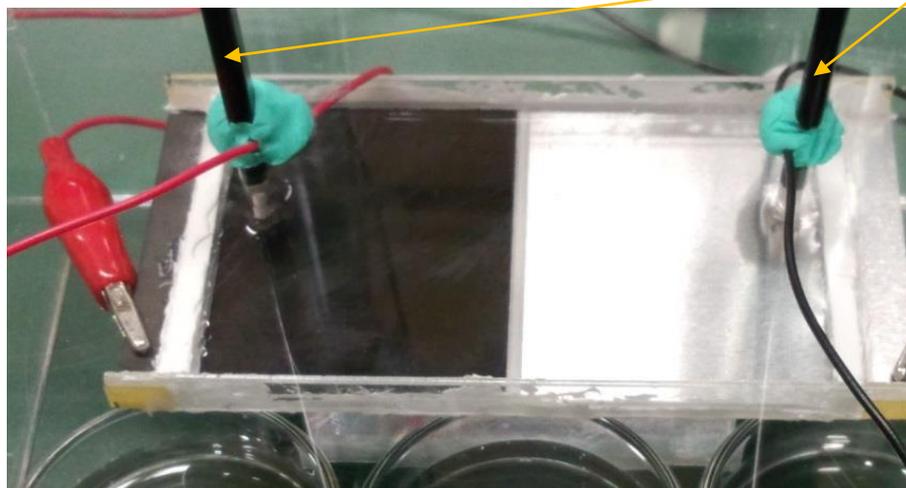
# 検証例題によるシミュレーターの検証

## GC/AIガルバニック腐食

# 実験概要

- 試験片は電極となる板状のGCと純アルミニウム(A1050)の一边をコーキング剤で接着したもの。
- 試験片上にNaCl溶液膜を張り、電極間を電流計で導通させて腐食を発生させた。

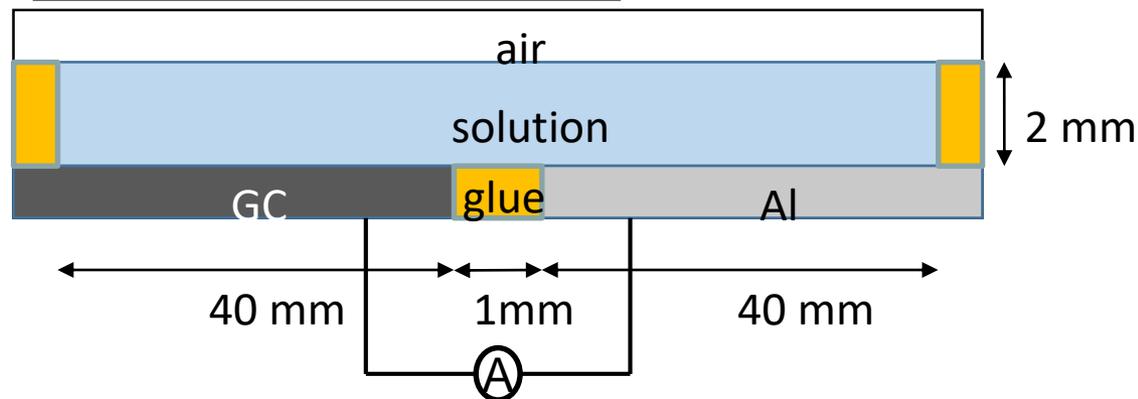
試験片写真 ( TOP VIEW )



pHガラス電極

50 mm

側面概略図 ( SIDE VIEW )



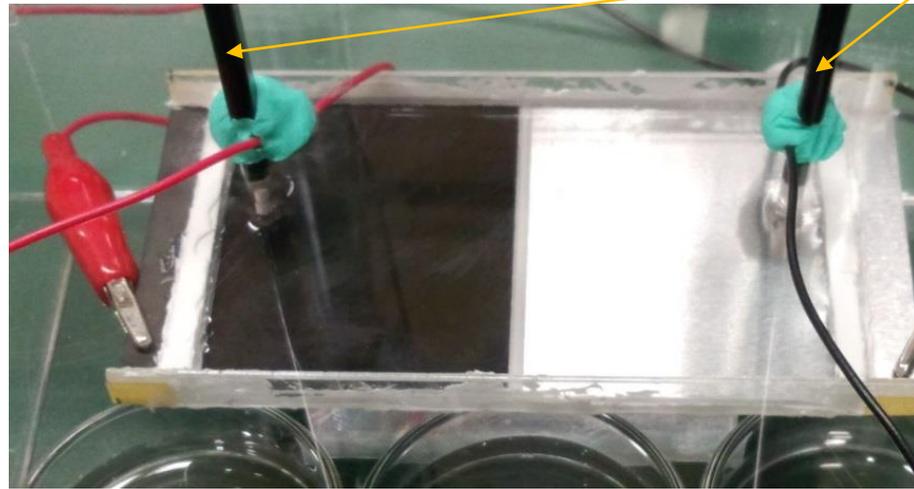
# 実験概要

## 実験条件

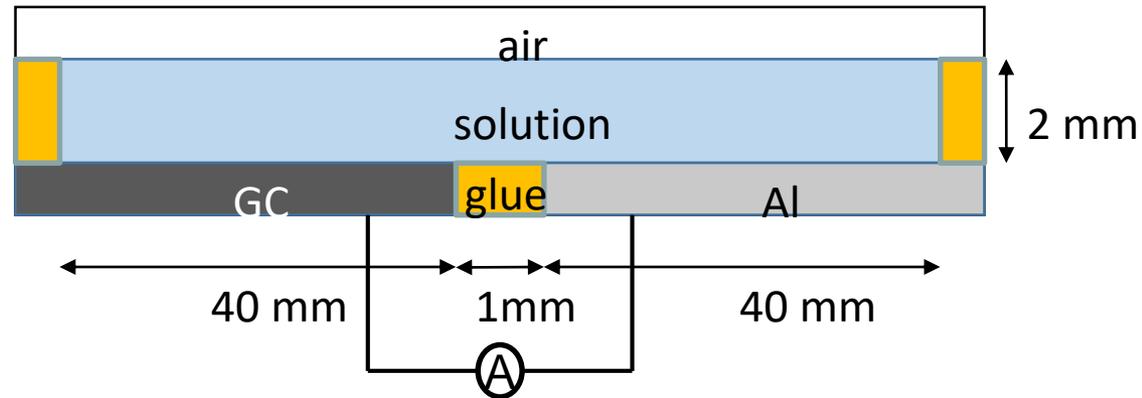
- 腐食時間: 48時間
- 液膜厚さ: 2 mm
- 電極面積:  $40 \times 50$  mm<sup>2</sup>
- NaCl濃度: 0.5 wt%

- 湿度維持と二酸化炭素除去について  
試験片を水酸化ナトリウム溶液と共にアクリルケース内に設置した。

試験片写真 ( TOP VIEW )



側面概略図 ( SIDE VIEW )



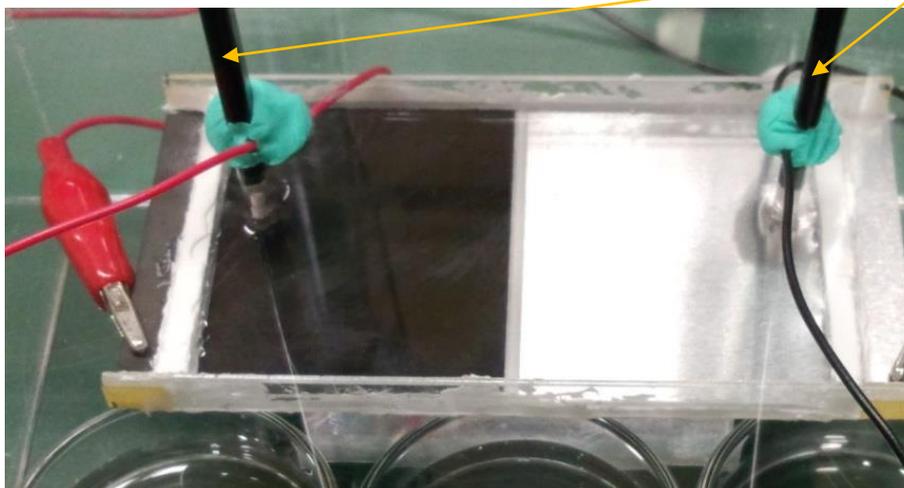
# 実験概要

## 測定

- 腐食電流時刻歴
- pH時刻歴(ガラス電極にて, 各電極上で1点ずつ)
- 試験片のインターバル写真(1時間に1枚)
- pH分布(pH試験紙)

※短時間の腐食であるため, 腐食による金属の形状変化は比較しない.

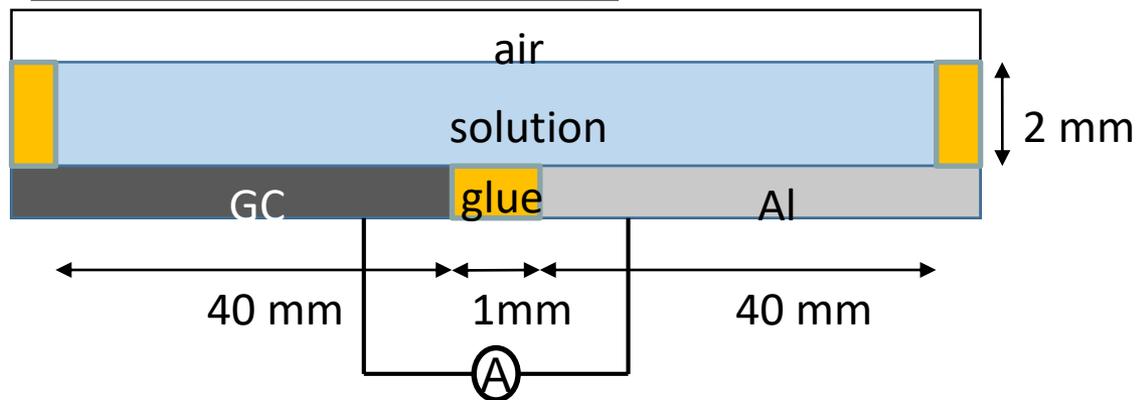
試験片写真 ( TOP VIEW )



pHガラス電極

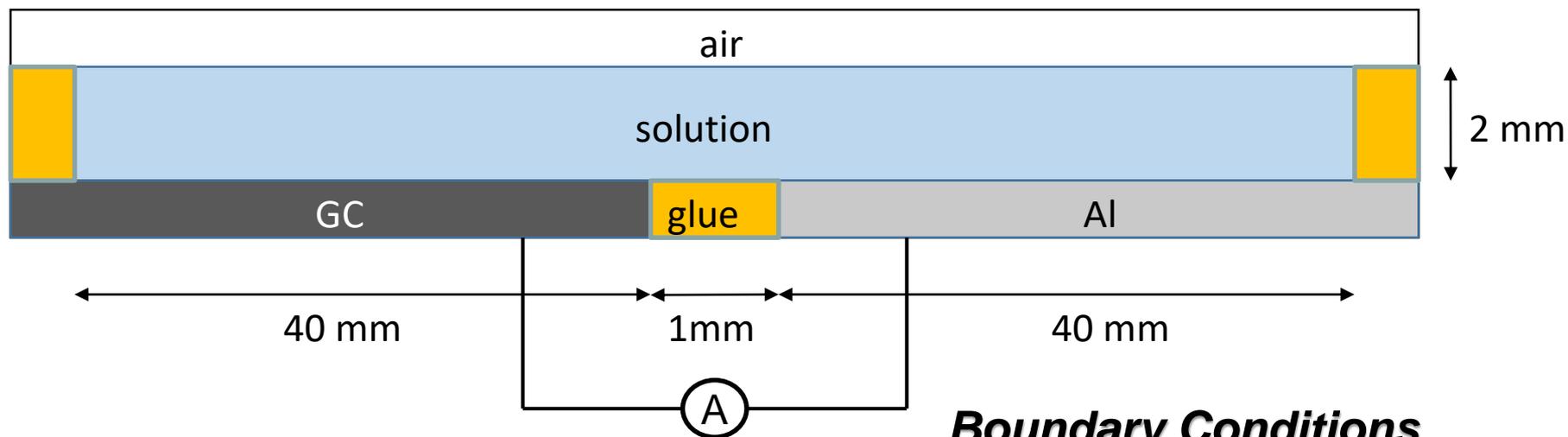
50 mm

側面概略図 ( SIDE VIEW )



# 数值解析概要

## 幾何形状



## 溶液内に存在する化学種

$H^+$  ,  $OH^-$  ,  $Na^+$  ,  $Cl^-$  ,  $O_2$  ,  
 $Al^{3+}$  ,  $AlOH^{2+}$  ,  $Al(OH)_2^+$  ,  
 $Al(OH)_3$  ,  $Al(OH)_4^-$

## 解析条件

セルサイズ : 1 mm

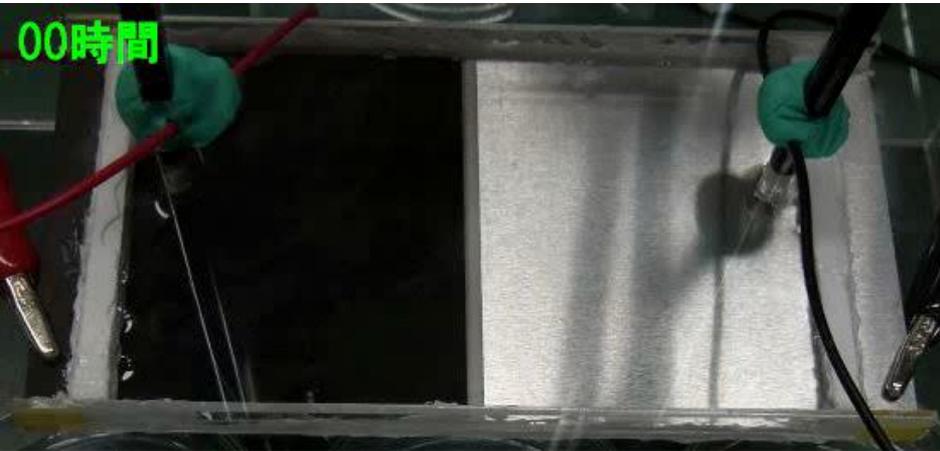
セル数 : 336 個

## Boundary Conditions

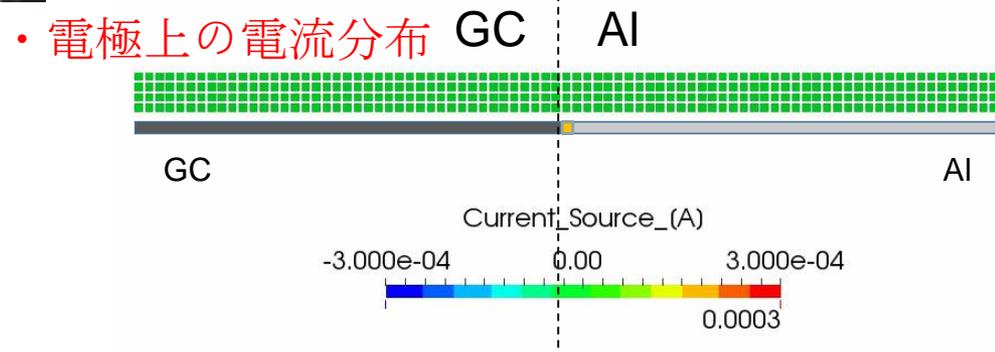
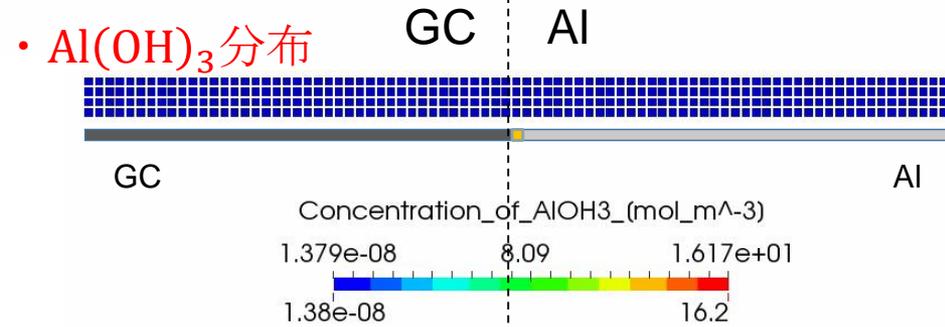
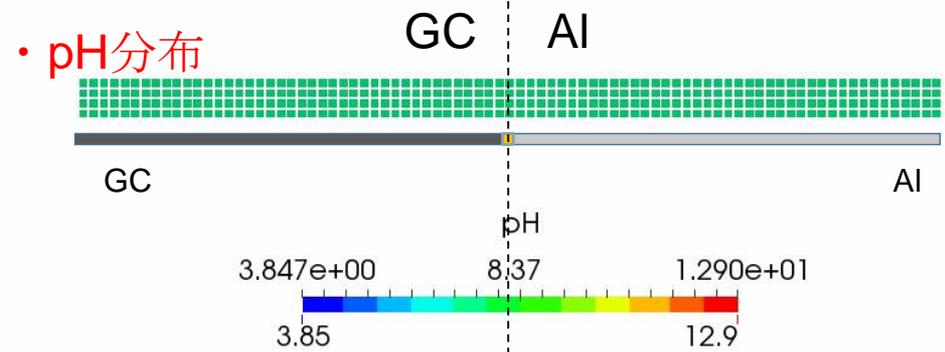
part	boundary condition
GC	$J_{\text{cathode}}(\phi, \text{pH})$ , insoluble $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
Al	$J_{\text{anode}}(\phi, \text{pH})$ , soluble( $\rho, M$ ) $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$
air	$J=0, N=0$ except $[O_2]=\text{inf.}$
glue	$J=0, N=0$
solution	$\kappa = \text{const.}$ , $D = \text{const.}$

# 結果 ( 動画 )

実験結果



## 数値解析結果 ( 溶液内の値の分布 )

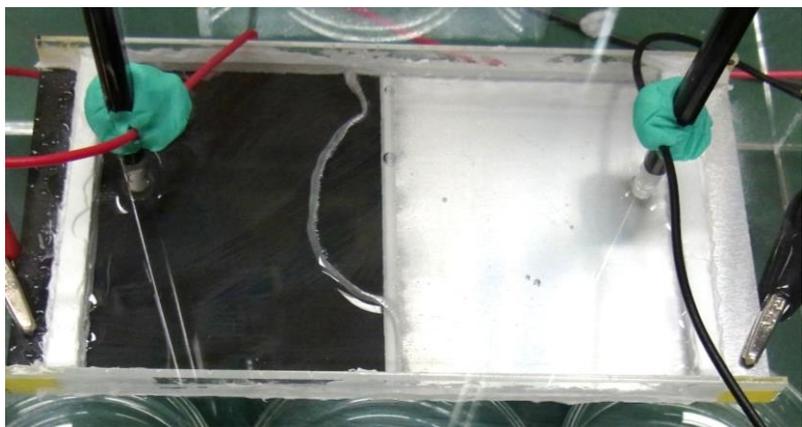
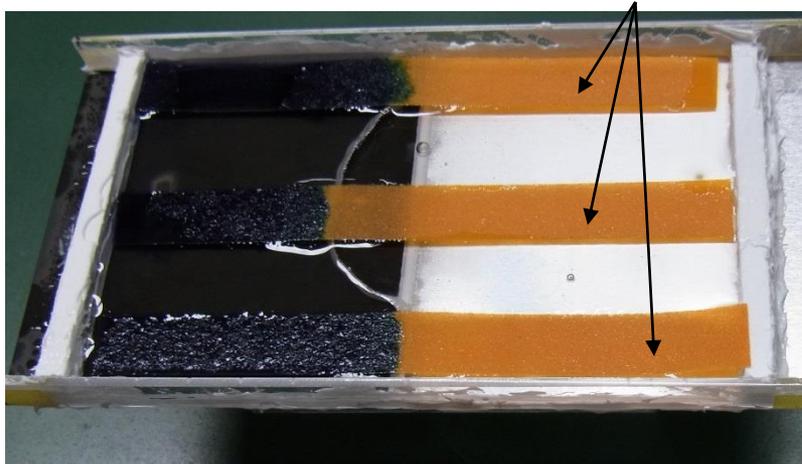


# 結果 (48時間時点のpHと沈殿)

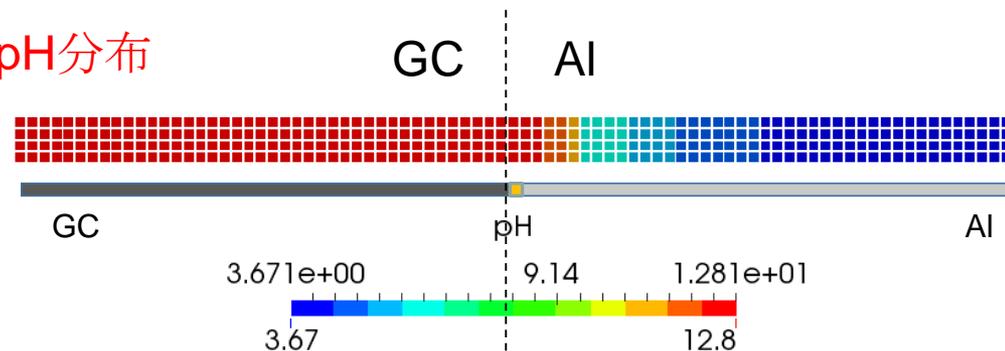
実験結果

pH試験紙

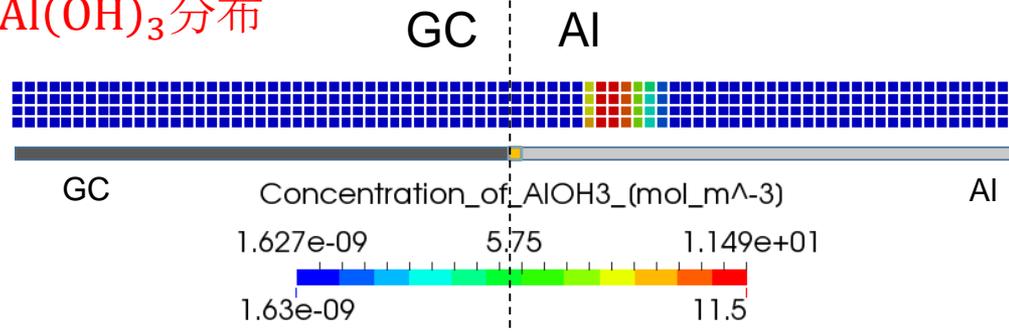
数値解析結果 (溶液内の値の分布)



• pH分布



• Al(OH)<sub>3</sub>分布

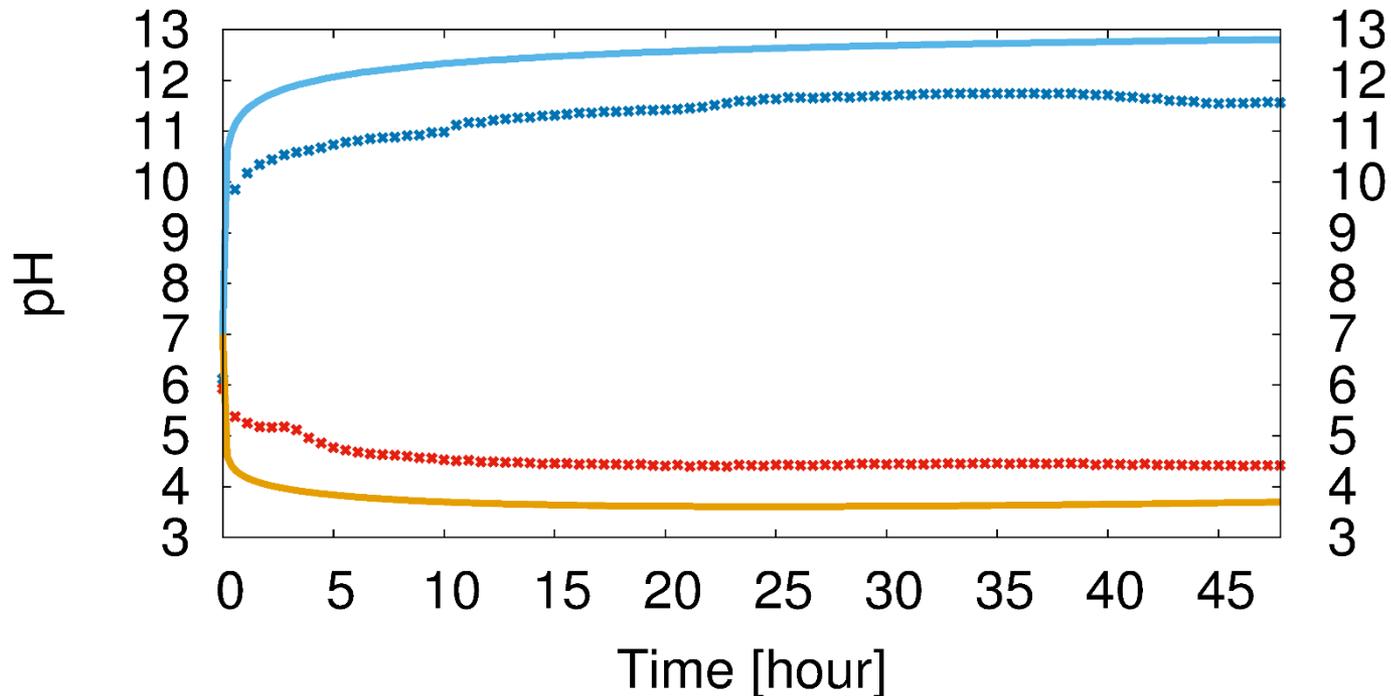


- 酸とアルカリの境界に水酸化アルミニウムが生じる様子を再現することができたが、境界位置は再現できなかった。

# 結果 ( pH時刻歴 )

pHガラス電極で測定したpHの時刻歴

Experiment GC pH \*  
Experiment AI pH \*  
Simulation GC pH —  
Simulation AI pH —

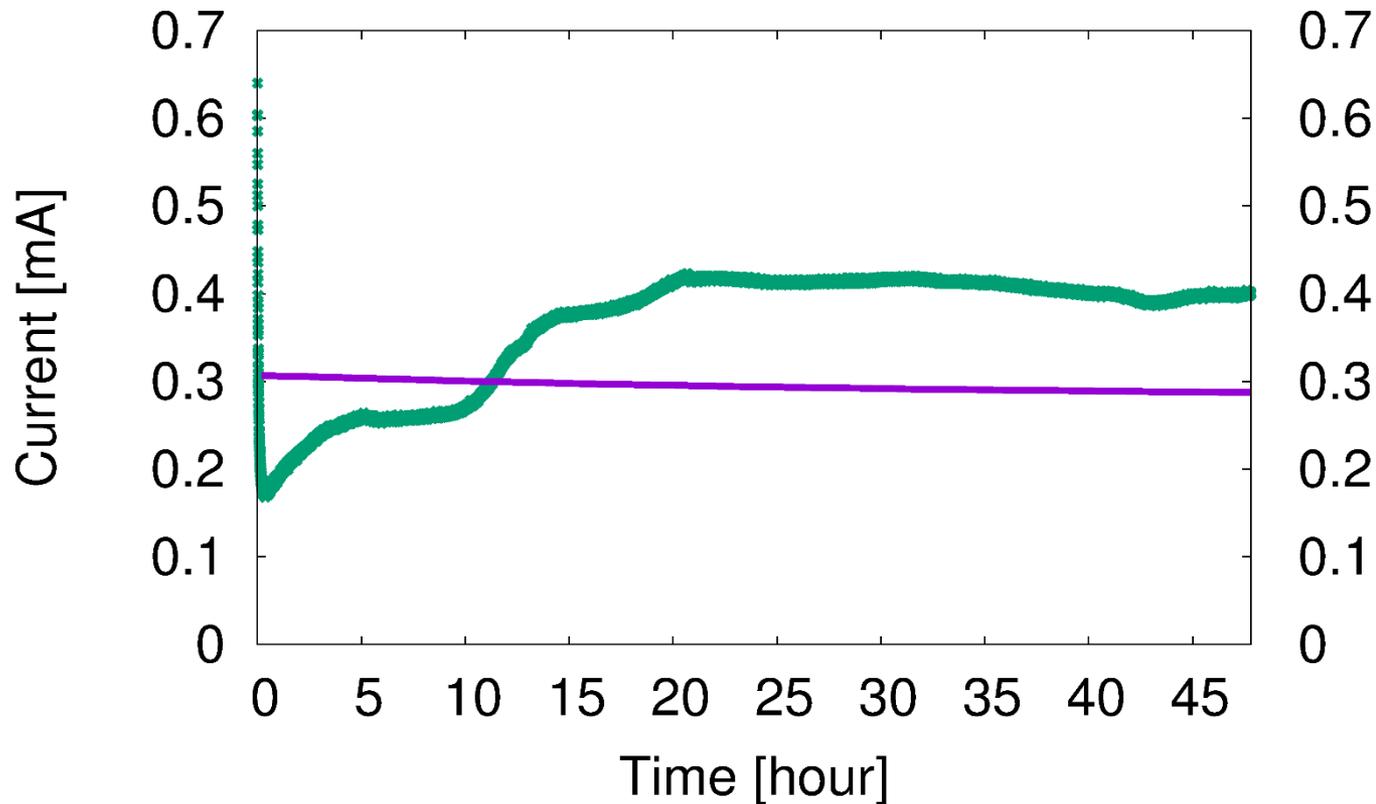


- アノード側の誤差は約0.7，カソード側の誤差は約1.2となった。
- pHが再現できない原因
  - 二酸化炭素が完全に除去できていなかった可能性 (GC上)
  - 塩酸の蒸発を考慮していないこと (AI上)
  - 沈殿物の扱い
  - 考慮する化学反応の速度，種類，平衡定数の値など

# 結果 (電流時刻歴)

電流の時刻歴

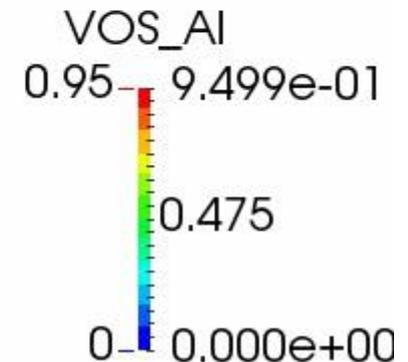
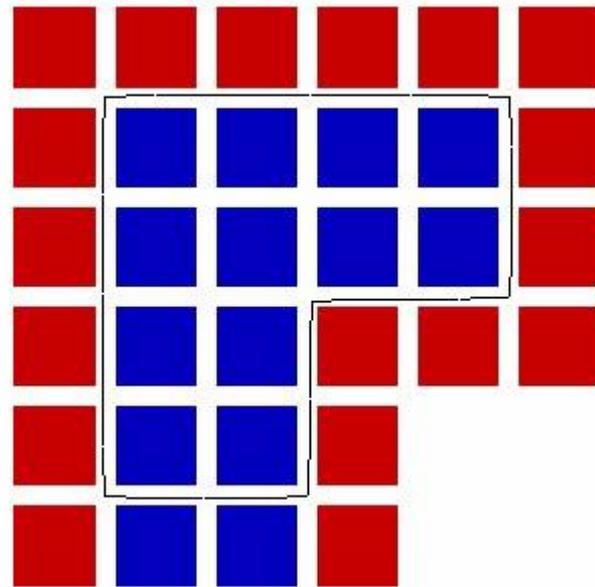
Experiment Current \*  
Simulation Current —



- オーダーは一致したが、実験における電流値の変化は再現できなかった。
  - 実験において開始直後に電流が大きく下がるのは、GC近傍の酸素の消費によって酸素の拡散律速状態によるものか。
  - 実験における20時間までの電流の上昇は酸性溶液のGC側への侵入によるものか。

# 腐食による金属の形状変化デモ

赤いセルがアルミニウム，青いセルが溶液とカソードを示す．  
黒い線が固体と溶液の境界線を示す．



※短い時間でも変化がわかりやすいように  
金属密度を低く設定した．

# 結論

- ガルバニック腐食を再現する腐食シミュレーターを開発した。
- シミュレーターにおいて以下に示す要素を考慮した。
  - \* 電気泳動，
  - \* 物質拡散，
  - \* 化学反応，
  - \* 移動境界，
  - \* 質量保存，
  - \* 電気的中性。
- 検証のためにGC/AIガルバニック腐食実験を行い，シミュレーターによって溶液内の状態（pH，沈殿の分布および腐食電流）を定性的に再現できることを確認した。
- 今後の課題
  - 腐食電流の精度を上げる。
  - 腐食による金属形状の変化を再現する。