

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05150

研究課題名（和文）金属異材接合部の腐食劣化数値モデルの構築とデータ同化の実装による高精度化

研究課題名（英文）fda

研究代表者

多田 英司（Tada, Eiji）

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：40302260

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、NaCl中におけるFe/Al接合対のガルバニック腐食機構の解明を目的に、種々の塩化物イオン濃度に対して得られた腐食測定データを電気化学測定から取得した。また、得られたガルバニック腐食の観測データを基に、腐食機構を検討するとともに、観測データの評価のために、腐食シミュレーションを実施した。その結果、腐食速度を評価するための電気化学モニタリング手法を提案するとともに、現象予測に対して高精度化を推進することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自動車などの内燃機関から排出されるCO₂量を削減するには、燃費の向上に加え、車体の軽量化が重要である。自動車車体の場合は、使用量が多い鉄鋼材料に対して衝突安全性の担保と軽量化が実現できる高強度化が急務となっているが、その一方で一部の鋼材を比強度、耐食性、加工性に優れるAl合金や炭素繊維強化プラスチックなどに置き換えるマルチ材料化も重要な革新技術として期待されている。本研究では、マルチ材料化において問題となる異種金属接触腐食（ガルバニック腐食）について、精緻な腐食モデルを確立し、接合部分の耐久性評価に寄与する技術開発を目指している。

研究成果の概要（英文）：In this study, galvanic corrosion measurement data for various chloride ion concentrations were obtained from electrochemical measurements in order to elucidate the galvanic corrosion mechanism of Fe/Al joints in NaCl solution. Based on the observed data of galvanic corrosion, the corrosion mechanism was investigated, and corrosion simulation was performed to evaluate the observed data. As a result, an electrochemical monitoring method was proposed to evaluate the corrosion rate and to promote the prediction of the phenomenon with higher accuracy.

研究分野：材料電気化学

キーワード：ガルバニック腐食 数値シミュレーション Fe/Al対 電気化学計測 腐食モデル

1. 研究開始当初の背景

地球環境保全においてCO₂排出量の削減が重要になっている。そのため、CO₂排出源の一つである自動車などにおいて燃費の向上が必須であり、そのため車体の軽量化が急速に進められている。自動車車体の場合は、使用量が多い鉄鋼材料に対して衝突安全性の担保と軽量化が実現できる高強度化が急務となっているが、その一方で一部の鋼材を比強度、耐食性、加工性に優れたAl合金や炭素繊維強化プラスチック(CFRP)などに置き換えるマルチマテリアル化も重要な革新技术として期待されている。しかし、例えばAl合金と鋼材との接合部においては、異種金属接触腐食(ガルバニック腐食)が生じるため、接合部の耐久性(腐食劣化)の観点で懸念される。現状では、自動車車体の設計において接合部でガルバニック腐食が生じないような重防食塗装やワックスによる過防食設計がなされており、オーバースペック、高コスト化の要因となっている。一般に、大気環境などで使用される普通鋼板や、亜鉛めっき鋼板などの表面処理鋼板は、大気暴露や車体走行試験によりその耐食寿命、耐久性評価が行われている。この場合、耐食性評価に時間が掛かることや多数の実験条件での試験が必要となるなど、試験負荷が極めて高く、車体設計の効率化には足かせとなっている。金属異材接合部での耐久性評価についても、材料、環境の組み合わせを考えると実測データの収集には膨大な時間と労力が必要となるため、最適な腐食劣化予測技術の確立が急務である。そのためには、ガルバニック腐食の精緻な数値モデルを準備する必要がある。

図1は、FeとAlからなる異材接合部のガルバニック腐食を模式的に表したものである。図中、電位的に卑な金属であるAlがアノード、貴な金属であるFe(Steel)がカソードである。このとき、Alでアノード溶解反応が、Fe上では溶存酸素の還元反応がおこる。ただ、Al上では局部的な溶解がおこり、その溶解部で一部水素発生反応が同時に生じる。これらの反応が組み合わさって接合部での腐食反応が進行する。よって、このガルバニック腐食系の腐食反応速度を予測するには、各金属表面の電極電位と反応速度の関係である分極挙動が必要で、現象解析のための主な境界条件となる。研究代表者らは、Fe/Al合金系のガルバニック腐食挙動を実測し、その結果を数値シミュレーションによって予測することを試みているが、境界条件となる分極挙動が環境因子や金属表面性状の経時変化によって時々刻々複雑に変化するため、最終的に実測値とシミュレーション結果との間に大きな差異が生じている。この問題を解決するためには、境界条件となる分極挙動について腐食環境と時間変化に対応する膨大なデータセットを用意する必要があるが、単に計測データ収集することは、非常に時間消費的でどこまでデータを収集すれば良いか終わりを判定することが困難な作業となり非現実的である。本研究では、金属材料の異材接合部におけるガルバニック腐食モデルの構築とその高精度化を目指したものと提案された。

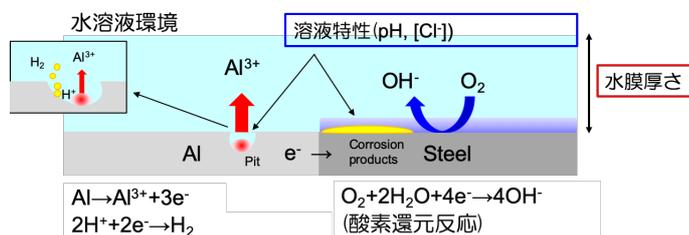


図1 Fe/Al接合部のガルバニック腐食モデル

2. 研究の目的

腐食現象のように、腐食因子が複雑に関係し、さらに時間依存するような現象では、まずは腐食因子の明確化を行った上で、腐食シミュレーションのためのキーとなる境界条件の整備が近道である。そこで、金属異材接合部のガルバニック腐食において現象を支配する環境因子を明確化し、それに対して時間変化する分極挙動からガルバニック腐食シミュレーションに適用する。

3. 研究の方法

(1) ガルバニック腐食試験

本研究で用いた材料は、10 mm 幅 × 15 mm 長さ × 5 mm 厚さとなるように加工されたAl-Mg合金A5052と炭素鋼SS400である。これらの材料を用いて、A5052/SS400腐食試験対を作製した。本研究では、このA5052/SS400対を用いて、種々の濃度のNaCl水溶液中においてガルバニック腐食試験を実施した。試験に用いたNaCl溶液の濃度は、5, 50, 500 mol/m³の3種類とした。ガルバニック腐食試験では、A5052とSS400とをポテンシヨ/ガルバナスタットを使って短絡し、ガルバニック電流を連続的に測定した。A5052側がアノードとなるとき正の電流として結果を表記、解析した。また、A5052/SS400対の腐食電位(以下、カップル電位)を、Ag/AgCl参照電極(飽和KCl, SSE)を用いて測定した。

分極曲線の測定は、ガルバニック腐食試験の前後において、A5052およびSS400について行った。測定は3電極法で行った。ガルバニック測定後において分極曲線を測定する場合は、両材

料間の短絡を解き、溶液に浸漬した状態で、各材料個別に測定された。

(2) 腐食シミュレーション

腐食シミュレーション、NaCl 水溶液中における電気化学測定、表面観察および表面 pH 測定結果をもとにその機構を検討してきた。その結果、A5052/SS400 対のガルバニック腐食挙動は、NaCl 濃度、浸漬時間および材料間の距離 (Gap) が影響することが明らかになった (Fig. 1)^{1,2)}。そこで、本研究では、これらのガルバニック腐食挙動について、数値計算によって予測し、実測との相違について検討した。実測した A5052 および SS400 の分極挙動および実測した試験溶液の電気伝導度を使って、A5052/SS400 対の 2 次電流分布を計算した。数値計算では、COMSOL Multiphysics 5.5 を用い、定常解を求めた。

4. 研究成果

(1) A5052/SS400 対のガルバニック腐食挙動

図 2 は、5, 50, 500 mol/m³ の NaCl 水溶液中において、浸漬後初期 (7.2 ks) に測定された A5052/SS400 対のカップル電位(a)とガルバニック電流(b)を示したものである。図 2(a)の右側には、5, 50, 500 mol/m³ の NaCl 水溶液中において、A5052 および SS400 それぞれ単板で測定された腐食電位の範囲についても示した。まず、カップル電位についてであるが、いずれの NaCl 濃度についても、電位はほぼ一定で推移し、また NaCl 濃度の増加に対して、その値が卑になっていることがわかる。これらのカップル電位は、単板の腐食電位と比較して、SS400 よりも卑で、一方 A5052 に対しては貴な電位となっていた。すなわち、A5052/SS400 対において、A5052 はアノード分極、SS400 はカソード分極され、ガルバニック腐食が進行していることがわかる。次に、図 2(b)に示したガルバニック電流は、NaCl 濃度によらず 30~40 μA/cm² の正の値であった。また、浸漬 7.2 ks 後の A5052/SS400 対の表面観察結果より、浸漬初期において SS400 の表面は、いずれの NaCl 濃度に対しても金属光沢を示しており、鉄さびの発生などの腐食はみられなかった。一方、A5052 については、全体的には金属光沢を示しているものの、表面に孔食が発生していた。以上の結果から、浸漬初期 (7.2 ks) において、A5052/SS400 対のガルバニック腐食は、A5052 がアノード、SS400 側がカソードとなって進行するといえる。浸漬初期のガルバニック腐食挙動を検討するために、A5052 のアノード分極曲線および SS400 のカソード分極曲線を測定した。A5052 では、孔食発生およびその成長による急激な電流増加が観察され、一方、SS400 では、溶存酸素の還元反応 (ORR) による拡散限界電流域がみられた。A5052 と SS400 とが、面積比 1 : 1 で接合された場合に分極曲線から予測されるカップル電位とガルバニック電流は、図 2 で得られた結果と一致した。よって、それぞれの材料で、以下の電気化学反応が主に進行しているものと考えられた。

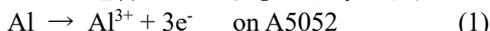


図 3 は、ガルバニック腐食試験を 259.2 ks (3 days) 行ったときのカップル電位(a)およびガルバニック電流(b)を示したものである。浸漬初期の結果 (図 2) とは大きく挙動が異なっている。図 3(a)をみると、カップル電位は、500 mol/m³ では 259.2 ks の試験中ほぼ一定で推移したが、5 mol/m³ および 50 mol/m³ については、浸漬後 72 ks までに大きく減少し、その後一定となった。一方、ガルバニック電流 (図 3(b)) については、500 mol/m³ の場合、徐々に低下し、その後は 15~20 mA/cm² で推移した。このとき、ガルバニック電流には、浸漬初期の場合と同様に大きな電流振動が観察された。5 mol/m³ および 50 mol/m³ の場合については、カップル電位の低下とともにガルバニック電流は大きく減少し、その後 1 μA/cm² の非常に小さい値とな

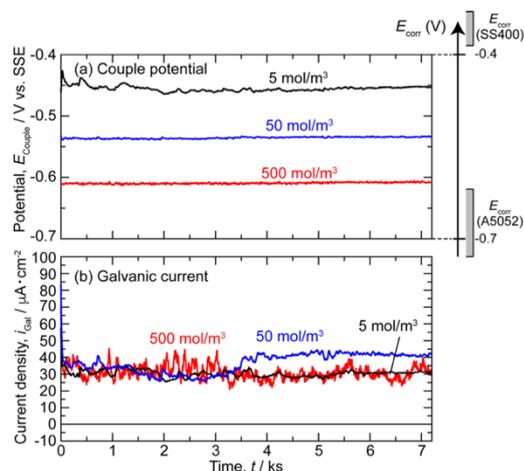


図 2 種々の濃度の NaCl 水溶液中で測定された浸漬初期のガルバニック腐食挙動：(a) カップル電位、(b) ガルバニック電流

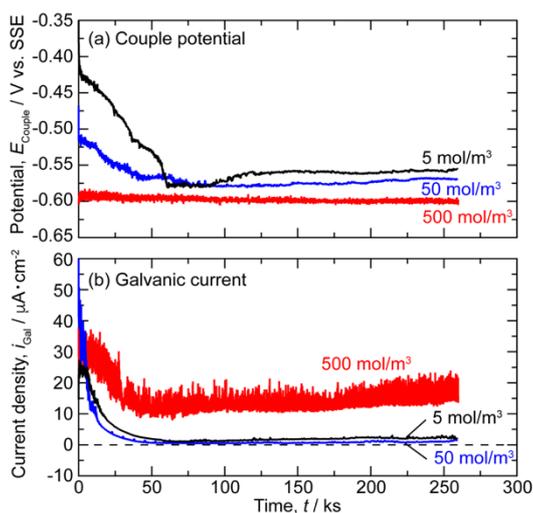


図 3 種々の濃度の NaCl 水溶液中で測定された浸漬 3 日間のガルバニック腐食挙動：(a) カップル電位、(b) ガルバニック電流

った。このように、図2で示した浸漬初期(7.2 ks)の挙動とは大きく異なり、浸漬時間の経過とともにガルバニック腐食挙動は変化し、さらにその挙動にはNaCl濃度が影響することが明らかになった。

上述したガルバニック腐食挙動の変化の原因を検討するために、表面腐食形態の経時変化を調査した結果いずれのNaCl濃度についても浸漬時間が9.0 ksを過ぎたところから、SS400上において鉄の赤さび形成が観察された。特に、低NaCl濃度の条件においてさび発生が顕著であった。このことは、初期のガルバニック腐食では、A5052とSS400との間に、ある程度明確なアノードとカソードの分離が生じていたが、長時間の浸漬によってその分離が明確でなくなっている。すなわち、SS400でもFeの溶解によって、アノード電流を分担していることを示している。

長時間の浸漬後(259.2 ks)におけるA5052のアノード反応およびSS400のカソード反応を調査するために、分極曲線を測定した。その結果、A5052のアノード分極挙動は、特に低NaCl濃度において初期のアノード分極挙動大きく異なっていた。すなわち、低NaCl濃度の場合、孔食電位が貴にシフトするとともに、不動態域が明確にみられた。一方、SS400側のカソード分極曲線の形状にはほとんど変化はないが、浸漬初期の場合と比べ、腐食電位が大きく卑にシフトした。以上のことから、カップル電位は500 mol/m³の場合では孔食電位付近にあるものの、低NaCl濃度の場合、A5052の不動態域かつSS400の腐食電位付近にある。このように、浸漬時間の経過によって、A5052およびSS400のアノード分極挙動が変化した結果、浸漬初期からガルバニック腐食挙動が変化したと考えられる。

(2) ガルバニック腐食機構

図4は、浸漬初期(7.2 ks, 図2)および後期(259.2 ks, 図3)で得られたガルバニック電流およびカップル電位とNaCl濃度との関係を示したものである。図4(a)に示すように、浸漬初期でのカップル電位は、NaCl濃度の増加によって卑にシフトした。これは、A5052の孔食電位がNaCl濃度の増加によって卑にシフトすることによるためである。一方、図4(b)に示すように、浸漬初期でのガルバニック電流は、NaCl濃度に対して若干のばらつきはみられるが、ほぼSS400上におけるORRの拡散限界電流と一致していた。このような挙動は、浸漬初期においては、SS400がカソードとなりORRが進行し、A5052がアノードとなって孔食を生じながら溶解していた結果であるといえる。しかし、NaCl濃度が5, 50 mol/m³の場合、浸漬後期の挙動を浸漬初期の挙動と比較すると、カップル電位は大きく卑化し(図4(a))、またガルバニック電流は極めて小さな値にまで減少した(図4(b))。このことは、NaCl濃度が比較的低い場合において、浸漬時間の経過によってガルバニック腐食挙動が変化していることを明確に示している。この結果をもとに、A5052/SS400対のガルバニック腐食機構について、分極挙動から考察したのが図5である。図5(a)に示す浸漬初期では、A5052/SS400対のカップル電位は、A5052上の孔食成長によるアノード電流がSS400上におけるORRの拡散限界電流域と交差するところにあるといえる。ただし、カップル電位は、A5052上の孔食電位に依存し、NaCl濃度の増加によってその値が卑にシフトする。ORRの拡散限界電流は、NaCl水溶液中への酸素溶解度がNaCl濃度の増加によってわずかに減少するため、NaCl濃度に対する*i_c*(SS400)の挙動を図5(a)のように表された。

一方、浸漬時間の経過によってガルバニック腐食挙動が変化したのは、A5052側とSS400側両方でアノード分極挙動に変化が生じたためであると考えられる(図5(b))。A5052では、長時間の浸漬によって、アノード溶解活性に変化が生じる。すなわち、特にNaCl濃度が低い場合は、

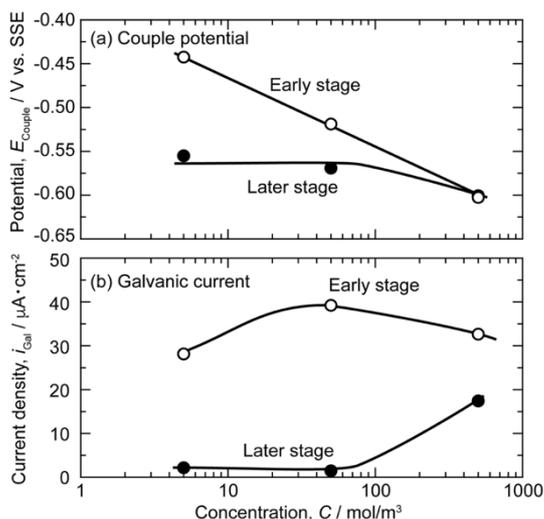


図4 カップル電位(a)とガルバニック電流(b)のNaCl濃度依存性

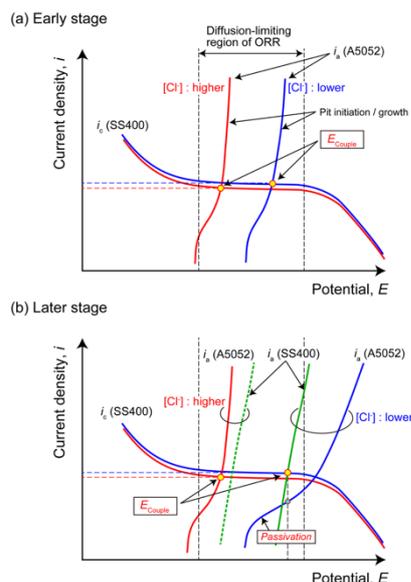


図5 ガルバニック腐食で計測されたカップル電位の分極挙動による説明図: (a) 浸漬初期, (b) 浸漬後期

孔食が発生しやすいサイトが徐々に減少したことによって孔食電位が貴化する。NaCl濃度が500 mol/m³の場合は、そもそも孔食電位が低く、また、濃度が高いために、食孔内の高い溶解活性を維持できたことを示唆するものである。しかし、NaCl濃度が低い場合、鉄さびの発生に現れたように、SS400でもアノード電流の一部を分担することがわかった。これによって、低NaCl濃度では、A5052が不動態化し、SS400では自己腐食が進行している状況になったと考えられる。

(2) 腐食シミュレーション

図6は、500 mol/m³ NaCl水溶液中において、分極曲線を利用して計算した電解質内の電位分布を示したものである。A5052側の電位が低く、一方SS400側の電位が高くなっているが、溶液の電気伝導度が大きいので電位分布はほぼ均一であることがわかる。図7は、A5052/SS400対表面の電位・電流分布の計算結果である。図からわかるように、電位はほぼ-0.599 V (SSE)にあり、実測した結果とほぼ等しいことがわかる。また、電流分布では、A5052上において若干の分布がみられるが、約30 μA/cm²の電流となっており、実測したガルバニック電流とほぼ一致した。以上のことから、浸漬初期(2h後)浸漬後初期では、SS400がカソード、A5052がアノードとなるガルバニック腐食が進行していたことが計算結果からも確認された。図8に種々のNaCl濃度で計算した、カップル電位とガルバニック電流を示す。浸漬初期において、いずれのNaCl濃度についてもカップル電位とガルバニック電流の測定値は計算結果とよく一致した。しかし、浸漬後期については、計算値と一致しなかった。これは分極曲線の見積もりが不十分であるためである。今後は、分極曲線の予測方法を確立し、ガルバニック腐食挙動の評価精度をあげる試みを実施する予定である。

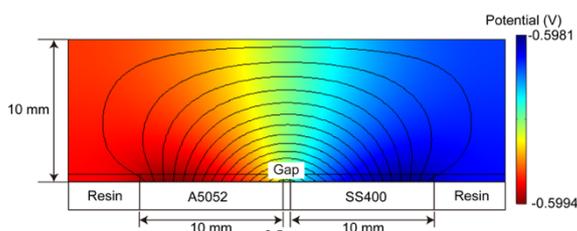


図6 500 mol/m³ NaCl中におけるA5052/SS400対の電位分布のシミュレーション結果評価

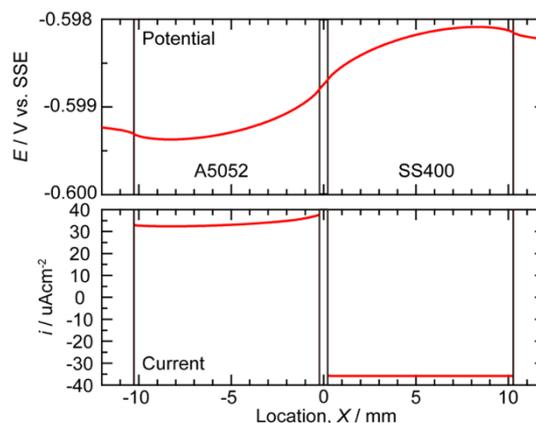


図7 500 mol/m³ NaCl中におけるA5052/SS400対の電位および電流プロファイルのシミュレーション結果

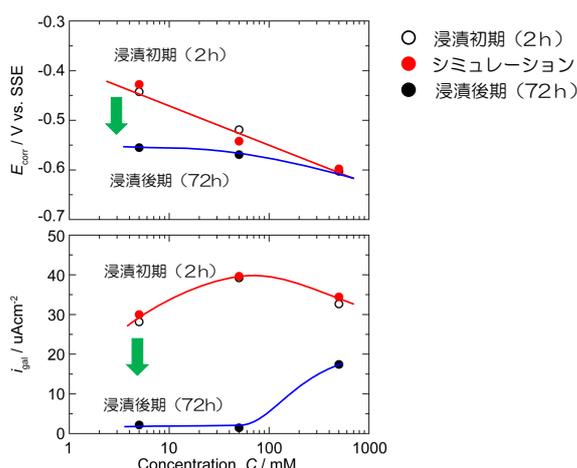


図8 NaCl中におけるA5052/SS400対のガルバニック腐食挙動の実測値とシミュレーション結果との比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tada Eiji, Ota Kengo, Ooi Azusa, Nishikata Atsushi	4. 巻 71
2. 論文標題 Effects of gap on galvanic corrosion behavior of aluminum alloy A5052/carbon steel SS400 couples in NaCl solutions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Japan Institute of Light Metals	6. 最初と最後の頁 96 ~ 101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2464/jilm.71.96	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tada Eiji, Ota Kengo, Ooi Azusa, Nishikata Atsushi	4. 巻 71
2. 論文標題 Effects of NaCl concentration on galvanic corrosion behavior of aluminum alloy A5052/carbon steel SS400 couple	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Japan Institute of Light Metals	6. 最初と最後の頁 89 ~ 95
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2464/jilm.71.89	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 多田英司, 大井梓, 西方篤
2. 発表標題 NaCl水溶液中におけるAl-Mg合金5052/炭素鋼対のガルバニック腐食挙動の数値解析による評価
3. 学会等名 材料と環境2021
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------