

有限要素解析と実験を併用した自動車用 マルチマテリアル部材の腐食解析

門 脇 万里子*

1. 緒 言

自動車産業分野では、二酸化炭素の排出量を抑制するための燃費の向上が急務とされており、そのための一つの方針として車体の軽量化に注目が集まっている。鉄鋼材料などの重いが強度に優れる材料と、軽量材料を適所に応じて組み合わせて使用する「マルチマテリアル化」は車体の軽量化を実現するための有効な手法である⁽¹⁾⁻⁽³⁾。様々な軽量材料の中でも特に、アルミニウム合金は安価かつ比強度に優れることから、車体への適用が最も期待される材料の一つである⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。しかし、鉄鋼材料とアルミニウム合金が共存すると、腐食が進行しやすくなることが課題である。

図1はアルミニウム合金と鉄鋼材料の共存部で生じる腐食現象の模式図である。腐食は電子を放出するアノード反応と

電子を消費するカソード反応の組み合わせで進行する。アルミニウム合金と鉄鋼材料が腐食環境中で共存すると、主にアルミニウム合金上でアノード反応が、鉄鋼材料上でカソード反応が生じる“ガルバニック腐食(異種金属接触腐食)”が進行する⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。さらに、アノード反応とカソード反応の両方が鉄鋼材料上で生じる“鉄鋼材料の自己腐食”も同時に進行する場合があることが知られている⁽¹¹⁾。実験による腐食評価では、これら二つの腐食現象を同時に解析することが難しいため、アルミニウム合金および鉄鋼材料それぞれの腐食量を正確に把握することが困難とされてきた。

そのような異種材料共存部の腐食解析について、有限要素法による数値シミュレーションの活用は非常に有効である。有限要素法とは、解析対象を有限個の微小要素に分割し、支配方程式を各要素内で近似的に解く数値解析の手法である⁽¹²⁾。アルミニウム合金/鉄鋼材料の共存部の腐食解析に適用した場合、それぞれの材料上での腐食による電位・電流値を算出することや、pHや化学種濃度の空間的な分布を求めることが可能であり⁽¹³⁾⁻⁽¹⁷⁾、そのデータを基にするとガルバニック腐食挙動および自己腐食挙動を同時に、かつ定量的に推定することができる。本稿ではそのような有限要素法を活用したアルミニウム合金/鉄鋼材料共存部での腐食解析結果について、著者らの研究成果を中心に紹介する。

2. 有限要素法によるシミュレーションモデルの構築

AA6016 アルミニウム合金とSM490 炭素鋼の突き合わせ構造について、有限要素法により腐食挙動を解析した研究例を紹介する⁽¹⁸⁾。この研究ではソフトウェアとしてCOM-SOL Multiphysicsを使用している。図2は解析に用いたシ

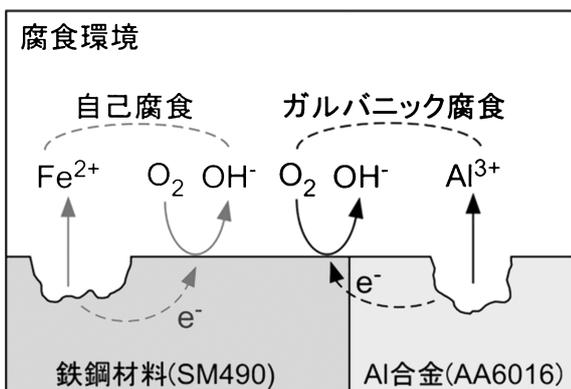


図1 アルミニウム合金と鉄鋼材料の共存部での腐食挙動。

* 国立研究開発法人 物質・材料研究機構；主任研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)
Corrosion Analysis of Automotive Multi-material Components Using Finite Element Method and Experimental Data; Mariko Kadowaki (National Institute for Materials Science, Tsukuba)
Keywords: corrosion, aluminium alloy, steel, finite element method, electrochemical measurement, localized corrosion, rust
2024年2月2日受理[doi:10.2320/materia.63.328]

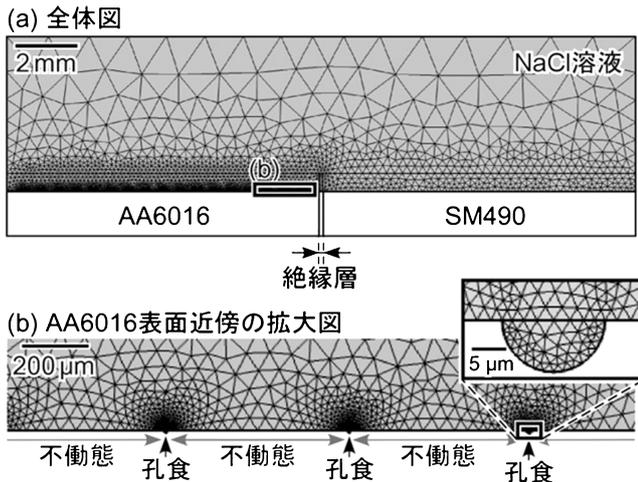


図2 有限要素解析の計算モデル：(a)全体像および(b) AA6016表面近傍の拡大画像⁽¹⁸⁾。

ミュレーションモデルの模式図である⁽¹⁸⁾。このモデルでは幅 10 mm の AA6016 板と SM490 板が厚さ 100 µm の絶縁層を介して隣り合っており、その上に厚さ 10 mm の NaCl 溶液層が存在する状況を想定している。解析対象となるのは NaCl 溶液層で起こる物理化学現象(腐食現象)であり、この解析対象の領域を微小な三角形要素に分割している。

有限要素法を異種金属共存部の腐食解析に使用するにあたり、(1)腐食部の形態情報、(2)計算に使用する支配方程式、および(3)電気化学反応とその境界条件を適切に設定する必要がある。まず、腐食部の形態情報について、一般的に Al 合金は金属組織中に多数の金属間化合物を含有しており⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、NaCl 溶液中での主要な腐食形態は金属間化合物を起点とする孔食(材料表面に孔状の侵食が生じ、その孔が起点となり局部的に腐食が進行する現象)であることが知られている⁽²¹⁾⁻⁽²⁵⁾。この知見に基づき、図2のシミュレーションモデルにおいても AA6016 表面は孔食部と不動態部(孔食が発生していない領域)から構成している(図2(b)参照)。孔食部の直径は約 15 µm で、これは実験値を基に設定した値である。AA6016 全体に占める孔食部の面積率についても、実測値と合致するように設定している。

次に支配方程式について、まず溶液中の化学種輸送を定義する方程式として下記の Nernst-Plank の式を使用している。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \Phi_i + c_i u) = 0 \quad (1)$$

ここで、 t は時間、 F はファラデー定数、 D_i 、 c_i 、 z_i 、および $u_{m,i}$ は化学種 i の拡散係数、濃度、価数、および移動度である。 Φ_i は電解質電位であり、下記の式(2)から導出される。溶液中での電位勾配を定義する支配方程式として、下記の Laplace の式を用いている。

$$i_l = \sigma_l \nabla \Phi_l \quad (2)$$

ここで、 σ_l は溶液の導電率である。

次に電気化学反応に関する境界条件について、この研究では、SM490 表面で生じる電気化学反応として Fe の溶解反応(アノード反応： $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$)と溶存 O_2 の還元反応

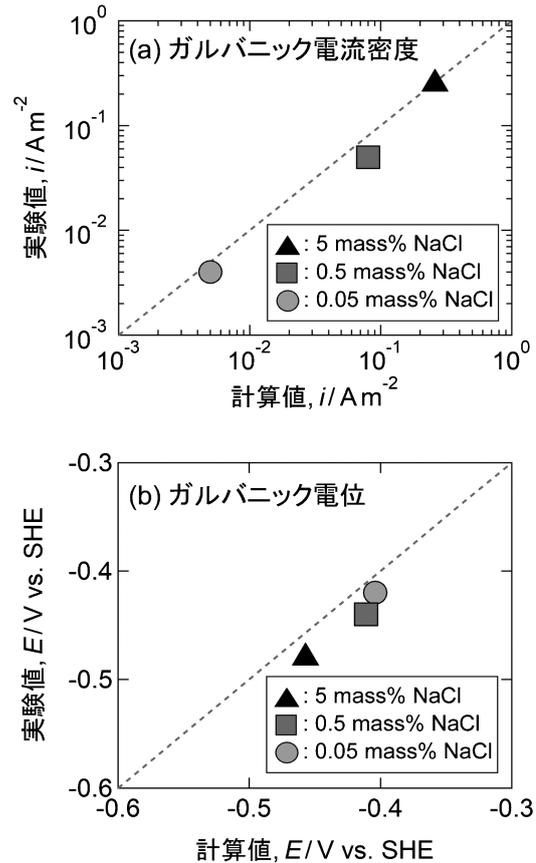


図3 計算値と実験値の整合性の検証：(a)ガルバニック電流および(b)ガルバニック電位の比較⁽¹⁸⁾。

(カソード反応： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$)を、AA6016 表面で生じる電気化学反応として Al の溶解反応(アノード反応： $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$)と溶存 O_2 の還元反応(カソード反応： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$)を定義している。これらの電気化学反応速度に関する境界条件として、反応の電流-電位依存性を設定する必要がある。それについては、実験で測定した分極曲線を基に設定している⁽¹⁸⁾。

上述の手順で構築したシミュレーションモデルについて、得られる計算結果の妥当性を確認するため、様々な濃度の NaCl 溶液中での AA6016/SM490 間のガルバニック腐食により生じる電流値(以降は“ガルバニック電流”と呼称)と電位(以降は“ガルバニック電位”と呼称)を算出し、実測値と比較した結果を図3に示す⁽¹⁸⁾。ガルバニック電流とガルバニック電位の両方について、シミュレーションで得られた計算値は実験値とはほぼ一致している。すなわち、このシミュレーションモデルを用いることで、現実の腐食挙動を高精度に再現・解析することが可能であると言える。

3. 有限要素法によるガルバニック腐食および自己腐食挙動の解析

緒言で述べたように実験による解析では、アルミニウム合金/鉄鋼材料のガルバニック腐食挙動と鉄鋼材料の自己腐食

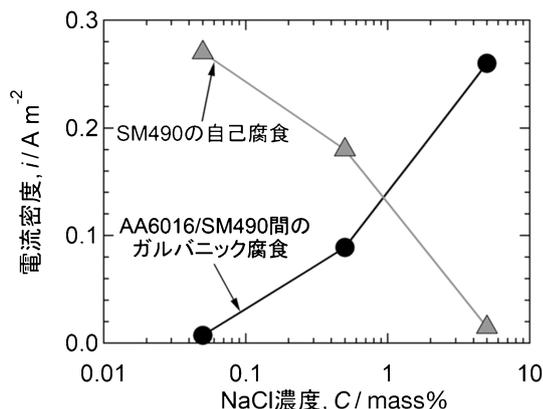


図4 有限要素解析結果：NaCl濃度にもなうAA6016/SM490間のガルバニック腐食およびSM490の自己腐食による電流値の変化⁽¹⁸⁾。

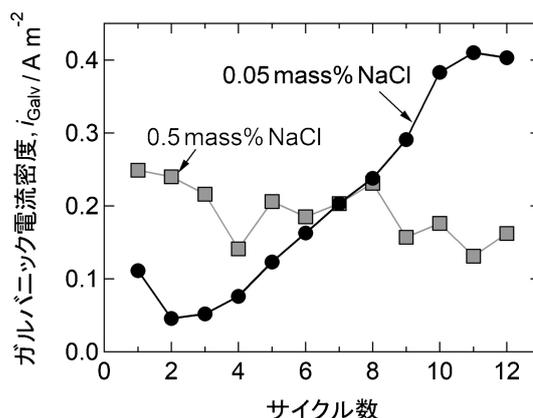


図5 NaCl含有環境にて乾湿繰り返し時のAA6016/SM490間のガルバニック電流の変化⁽¹¹⁾。

挙動を同時に解析することが困難である。しかし、有限要素解析の計算上では上記2種類の腐食現象にもなう電流値を個別に、かつ同時に算出することが可能である。図4は有限要素解析により、様々な濃度のNaCl溶液中でのAA6016/SM490間のガルバニック腐食電流とSM490の自己腐食電流を算出した結果である⁽¹⁸⁾。この電流値が高いほど腐食反応が顕著に生じていることを意味している。

AA6016/SM490間のガルバニック腐食電流は、NaCl濃度の増加にもなう上昇している。すなわち、ガルバニック腐食はNaCl濃度が高いほど生じやすいと考えられる。AA6016/SM490共存部ではAA6016にてアノード反応が、SM490にてカソード反応が生じることでガルバニック腐食が生じる(図1参照)。NaCl濃度が高いほど、AA6016での孔食の発生(アノード反応)が促進され、その結果としてAA6016/SM490のガルバニック腐食が促進されると考えられている⁽¹⁸⁾。

ガルバニック腐食とは対照的に、SM490の自己腐食による電流はNaCl濃度の増加にもなう減少している。すなわち、SM490の自己腐食はNaCl濃度が低いほど生じやすいと考えられる。NaCl濃度の変化に対してAA6016/SM490間のガルバニック腐食挙動とSM490の自己腐食挙動がこのように逆の傾向を示すのは、NaCl濃度の変化に伴いAA6016/SM490の系全体でのアノード電流とカソード電流の収支バランスが変化するためであると考えられている⁽¹⁸⁾。

4. 計算知見を基にした耐食性低下因子の特定

前節のシミュレーションでの知見は、AA6016/SM490共存部の腐食促進をもたらす要因の特定に役立てられている⁽¹¹⁾⁽²⁶⁾。図5はAA6016/SM490の共存部に0.5 mass%または0.05 mass% NaClを含有する水膜を滴下し、水膜の乾燥-湿潤サイクルを合計12回繰り返しながらAA6016/SM490間のガルバニック電流を測定した結果である⁽¹¹⁾。初期サイクルではNaCl濃度が高い0.5 mass% NaClでのガルバニック電流が0.05 mass% NaClでの電流値よりも大き

い。前節で述べたように、NaCl濃度が高いほどAA6016にて孔食の発生(アノード反応)が生じやすいためガルバニック腐食が促進されることを考慮すると、この結果は妥当である。

ここで着目すべきは、0.5 mass% NaClではその後乾湿サイクルを繰り返してもガルバニック電流はあまり変化していないが、0.05 mass% NaClではサイクル数が増すごとにガルバニック電流が連続的に増加している点である。その結果、8サイクル以降はNaCl濃度の低い0.05 mass% NaClでのガルバニック電流が0.5 mass% NaClでの電流値を上回っている。すなわち、0.05 mass% NaClでははじめはガルバニック腐食が生じにくいですが、乾湿を繰り返すごとに何らかの要因でガルバニック腐食が促進されることを示している。

図4のシミュレーション結果を基に、この0.05 mass% NaClでの腐食促進をもたらした要因を推測することができる。図4より、SM490の自己腐食はNaCl濃度が低いほど生じやすい。すなわち、図5の乾湿繰り返し環境においても、0.05 mass% NaClの方が0.5 mass% NaClよりもSM490の自己腐食が生じやすかったと考えられる。そのSM490の自己腐食の結果、0.05 mass% NaClでは環境中に多量のFe系化学種(FeイオンやFeさび等)が発生したと推定される。これらのFe系化学種はAlのアノード反応を促進させることが様々な先行研究で報告されている⁽²⁷⁾⁻⁽³⁰⁾。すなわち、0.05 mass% NaClでは、SM490の自己腐食により生じた多量のFe系化学種がAA6016のアノード反応を促進したことで、結果としてAA6016(アノード)/SM490(カソード)間のガルバニック腐食の促進をもたらしたと考えられる。このようなFe系化学種によるAlのアノード反応の促進には、Fe系化学種がAl表面皮膜を劣化させることが関連していると考えられている。そこで最後に、Fe系化学種のうちFeさびに着目して、Al合金の皮膜特性におよぼす影響を解析した事例を次節で紹介する。

5. FeさびがAlの耐食性におよぼす影響

図6は表面にFeさびが付着したAA6016と付着していな

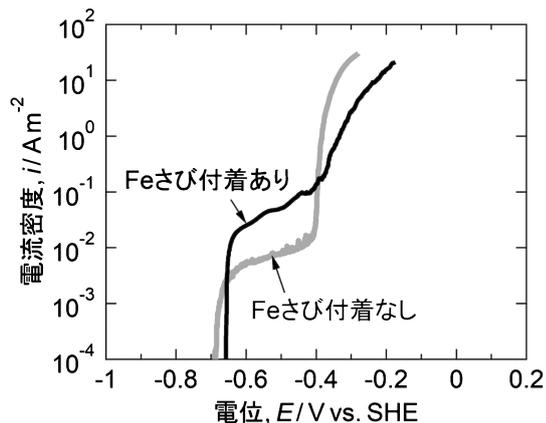


図6 Feさびの有無によるAA6016の動電位アノード分極挙動の変化⁽¹¹⁾.

いAA6016を用いし、0.5 mass% NaCl溶液中で動電位アノード分極曲線を測定した結果である⁽¹¹⁾。Feさびの付着が無い試料では、 -0.7 から -0.4 Vの電位域において電流値が $1 \times 10^{-2} \text{ A m}^{-2}$ 以下の低い値に保たれている。このことは、この電位域にてAA6016試料表面が安定な保護皮膜(不働態皮膜)により覆われており腐食による損傷がほぼ生じていないことを意味している。一方、Feさびが表面に付着している場合は、この本来不働態化している電位域での電流値が約1桁上昇している。これは、Feさびの付着によりAA6016での不働態皮膜が劣化し耐食性が低下したことを示唆している。

Feさびによる皮膜劣化挙動をより詳細に解析した結果を図7に示す⁽²⁶⁾。図7は表面にFeさびが付着した純Alと付着していない純Alを0.5 mass% NaCl溶液に1週間浸漬後、試料を断面方向にFIBで切断しSTEMにより観察した結果である⁽²⁶⁾。図中の表面皮膜上部の領域はFIBで切断時に試料のダメージを低減するために形成したカーボン保護膜である。図7(a)のFeさびの付着が無い場合は、欠陥の無い均一な表面皮膜がAl表面全体を覆うように形成している。一方、図7(b)のFeさびが付着した試料の場合は、皮膜厚さは図7(a)と比較して増加しているが、皮膜構造が不均一かつ図中に白色の矢印で示すように皮膜が多数の欠陥を含有しており、この欠陥付近ではAl母相が露出している。以上のことから、Feさびの付着の有無によりAlの表面皮膜の構造が顕著に変化し、Feさび存在下では皮膜の保護性が低下することが明らかである。この表面皮膜の保護性の低下が、図6の分極曲線での不働態域での耐食性低下を引き起こすと考えられる。

Feさびを構成する成分のうち $\gamma\text{-FeOOH}$ などは還元反応を生じやすい。このFeさびによる還元反応により周囲のpHがアルカリ化することや、還元反応の対となる酸化反応としてAlの溶解が促進されたことなどが表面皮膜の劣化を引き起こした要因であると考察されている⁽²⁶⁾。皮膜劣化のより詳細なメカニズムの解明には今後更なる解析が必要である。

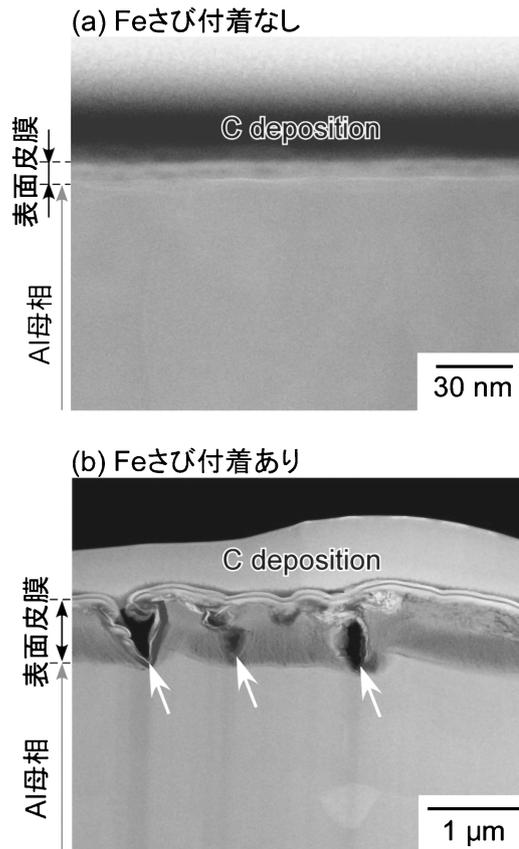


図7 Feさびの有無による純Alの表面皮膜構造の変化⁽²⁶⁾.

6. おわりに

本稿では著者らの研究成果を中心にして、鉄鋼材料とアルミニウム合金共存部の腐食挙動についての研究知見を紹介してきた。アルミニウム合金の他にもマグネシウム合金、樹脂、炭素繊維強化プラスチックなど、近年、自動車の軽量化を実現するための多種多様な材料の適用が進められており^{(31)–(33)}、今後はそのような多様な材料それぞれについて正確に腐食挙動を把握することが求められる。また、海浜環境では海塩由来の腐食が問題になる一方、寒冷地では融雪剤成分に由来する腐食が深刻であるなど、自動車が用いられる環境・地域によっても対象とすべき腐食現象は変化する。すなわち、自動車材料の腐食解析には、材料側×環境側の膨大な条件での調査を行う必要があり、実験による手法では多大なコストと時間を要する。一方、有限要素解析などの計算科学の手法を活用すれば、計算条件を制御することで、材料や環境の違いにともなう腐食挙動の変化を効率的かつ系統的に推定可能である。さらに、本稿で紹介したように実験では得難いデータを得ることも可能であり、それを腐食機構の解明に活かすこともできる。腐食リスクを正確に予測し安全性の高い材料の選定を実現するため、計算科学を効果的に取り入れた腐食研究の更なる展開が期待される。

本稿で紹介した著者らの研究は国立研究開発法人物質・材

