

55%Al-Zn 合金めっき鋼板の端面腐食における 環境中カチオンの影響

松本 雅充*・岡田 信宏*・西原 克浩*・木本 雅也*・工藤 赳夫*²

Effect of Environmental Cation Species on Corrosion near Shear Cut Edge of 55%Al-Zn Alloy Coated Steel Sheet

Masamitsu MATSUMOTO, Nobuhiro OKADA, Katsuhiko NISHIHARA, Masanari KIMOTO and Takeo KUDO

Synopsis : Hot-dip 55%Al-Zn alloy coated steel sheet has superior corrosion resistance both on flat panel and near shear cut edge in various atmospheric environments. However, the corrosion often occurs near the shear cut edge in continuous wet conditions, for example, NaCl solution spray test (SST, JIS Z2371), and it has been explained by galvanic model. In this paper, it is clarified that the corrosion near shear cut edge is suppressed by artificial sea water and its second ingredient, $MgCl_2$.

To make clear the corrosion mechanisms on $MgCl_2$ suppression of the corrosion near shear cut edge, the measurement of cathodic polarization curve on the Fe electrode after the corrosion test using a AZ/Fe/AZ galvanic electrode, the estimation of corrosion products by numerical analysis in consideration of the substances migration and the precipitation reactions, and the analysis of corrosion products by FT-IR spectroscopy were conducted. As a result, in the galvanic condition, it is clarified that $Mg(OH)_2$ precipitates on the Fe exposed on the cut edge. Moreover, the corrosion near shear cut edge is suppressed by the effect of the cathodic reaction suppression of $Mg(OH)_2$.

Key words: 55%Al-Zn alloy coating; corrosion resistance near shear cut edge; galvanic corrosion; environmental cation; numerical analysis; FT-IR spectroscopy.

1. 緒言

溶融55%Al-Zn合金めっき鋼板が実使用環境において優れた耐食性を有することは広く知られており^{1,2)}、実際長期間の使用に広く供されている。下地鋼が露出する切断端部近傍についても、長期暴露試験後の評価結果から腐食量が無視しうることが報告されている³⁾。

近年、材料の高耐久性ニーズの高まりとともに用途が拡大し、それに伴い実際の使用条件とは程遠い過酷な試験条件での性能が求められるようになった。切断端部など下地鋼が露出した状態で5% NaCl水溶液噴霧環境に暴露すると、端部近傍のめっきの腐食速度が増大することが報告⁴⁾され、この現象は端部に露出した鋼をカソードとするガルバニックモデルで説明されている⁵⁾。実際の使用環境においては、海塩や他の塩類などを含有する多成分系の塩が、水膜の厚さやその組成などに影響し⁶⁾腐食現象に作用しうることが指摘されている。また、海塩を使用した試験法の提案⁷⁾もなされているが、その成分の腐食機構に及ぼす影響については明らかにされていない。

本論文では、55%Al-Zn合金めっき鋼板の端面腐食に及ぼす環境中のカチオン種の影響を明らかにするため、人工

海水ならびにNaClに次ぐ第2成分である $MgCl_2$ の作用機構に着目し、腐食生成物及び電気化学的な観点から検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

冷間圧延した炭素鋼板に両面あたりのめっき付着量を 150 g m^{-2} に調製した溶融55%Al-Zn合金めっきを実機ラインにて製造し供試材とした。供試材を $70\times 150\text{ mm}$ にシャーにて切断し、Fig. 1に示す平板試験片(a)及び模擬端面試験片(b)を作製した。平板試験片は、平面部の腐食速度を測定することを目的とし、裏面及び端面をポリエステルテープで保護した。比較のため、冷間圧延した炭素鋼板及び純亜鉛板も供試した。一方、模擬端面試験片は、切断端部近傍のめっきの腐食を評価することを目的とし、試験片長手中央に幅 $x=10\text{ mm}$ を、機械的に研削して下地鋼を露出させた試験片である。ここで、Fe露出幅 x は実際の端面での鋼板厚みに対応するものである。また $x=10\text{ mm}$ としたのは、前報⁵⁾で報告したように、試験時間を短縮するためであるが、塩水噴霧環境でカソード防食が及ぶ範囲

平成20年4月1日受付 平成20年6月4日受理 (Received on Apr. 1, 2008; Accepted on June 4, 2008)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Labs., Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660-0891)

*2 兵庫県立大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, University of Hyogo)

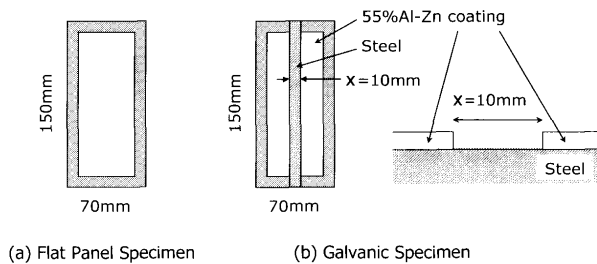


Fig. 1. Shape of specimen.

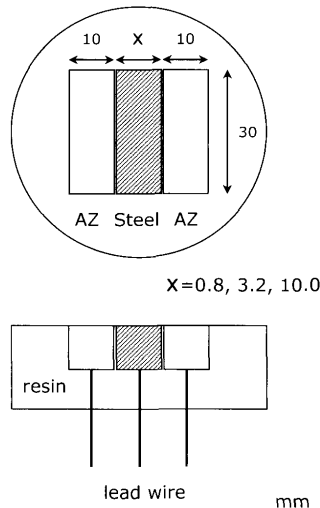


Fig. 2. Shape of galvanic electrode.

であることも確認している。なお、模擬端面試験片の裏面及び端面もポリエステルテープで保護した。いずれの試験片もクロメート処理、りん酸亜鉛処理、クロムフリー処理などの後処理を施していない。

つぎに、端部近傍の腐食機構を推定するため、Fig. 2に示すようにAZ/Fe/AZなる3電極からなるガルバニック電極を作製した。ここでAZ電極は55%Al-Zn合金めっきのインゴットから切り出し、Fe電極は冷間圧延した炭素鋼板を切り出して電極とした。電極にリード線を取り付け、電極間を互いに絶縁し、樹脂に埋め込んで、エメリー紙で#2000までの湿式研磨仕上げを行った。AZの電極幅は10.0mmで一定としたが、Fe電極幅は $x=0.8, 3.2, 10.0$ mmと変化させて3種類作製した。ここで、Fe電極幅 x は、実際の端面での鋼板厚みに対応するものと考えられる。

2.2 腐食試験

JIS Z2371に規定されている塩水噴霧試験に準拠した。試験温度は35°Cで、試験溶液として、0.085 M-NaCl水溶液、0.85 M-NaCl水溶液、0.425 M-MgCl₂あるいは、人工海水を用いた。0.85 M-NaCl水溶液及び0.425 M-MgCl₂水溶液は、いずれも[Cl⁻]を0.85 Mにそろえたものである。人工海水は、NaCl及びMgCl₂を主成分とする多成分系の混合塩水溶液で、ISO 11130に記載されている方法・組成にしたがって調製した。イオン濃度は、[Na⁺]=0.48 M, [Mg²⁺]=0.055 M, [Cl⁻]=0.56 Mである。ガルバニック電極

を腐食試験に供試する際には、リード線をすべて結線して行った。また、試験片は評価面に噴霧液がかかるように長手方向を垂直から15度傾けて供試した。ガルバニック電極も、電極の長手方向が垂直から15度傾くように設置した。

2.3 評価方法

(1) 腐食速度

腐食速度は、平板試験片の腐食試験前後の重量変化から求めた。腐食速度の評価時間は24hとした。腐食試験後の重量は、腐食生成物を除去した後測定した。腐食生成物の除去は、55%Al-Znめっきについては、80°Cの2.0%クロム酸水溶液、亜鉛板については常温の12.5%アンモニア+2.0%重クロム酸アンモニウム水溶液、炭素鋼に関してはインヒビター（朝日化学製、イビット700BK）を0.1%添加した常温の10% HCl水溶液に浸漬して溶解除去した。

(2) 端面腐食による鉄さび発生

Fig. 1(b)に示した模擬端面腐食試験片の評価については、詳細は前報⁹⁾によるが、めっき研削部、すなわち鋼板露出部のめっき端部からめっき側に鉄さびが進行し始める時間で評価した。鋼板露出部の鉄さびは評価対象外とした。

(3) ガルバニック電流

ガルバニック電極のAZ/Fe間に流れる腐食電流を無抵抗電流計（北斗電工製、HM-102）で測定した。このとき、2つのAZ電極のリード線を1つにまとめ、Fe電極との間に流れる電流の経時変化を測定した。

(4) Fe電極上のカソード分極曲線

Fe上のカソード分極曲線を測定するため、ガルバニック電極を使用した。腐食試験の際は、リード線をすべて結線した状態で腐食試験に供試した。分極曲線の測定の際は、リード線をすべて開放してFe電極のみの分極曲線を測定した。試験液には、腐食試験で用いた水溶液を使用した。測定時の温度は35°Cで、一定条件で攪拌し空気飽和条件とすることにより、試験片表面での酸素の拡散層厚さが一定になるようにした。拡散層厚さが一定であることを純Cu電極上の酸素の還元反応により確認した。

カソード分極曲線の測定には、ポテンシオ／ガルバノスタット（Solartron製、SI-1287）を用いた。対極には黒鉛電極、参照電極には飽和カロメル(SCE)電極を用いた。試験片を浸漬してから180s後、浸漬電位からカソード方向に電位走査速度=1 mV s⁻¹として測定した。

(5) 腐食及び析出反応の数値解析

イオン移動と反応を考慮したガルバニック腐食の数値解析モデルを用いて検討を行った⁸⁾。以下にその概要を示す。溶液中のポテンシャルを ϕ 、溶液の電気伝導度を σ とすると、オームの法則から、電流密度ベクトル i は、式(1)で与えられる。電気伝導度は、イオン濃度と移動度から式(2)を用いて算出した¹⁰⁾。ここで、 z_i , u_i , c_i は、それぞれ、

イオン種 i の価数, 移動度, 濃度であり, F はファラデー定数である。

$$\mathbf{i} = -\sigma \nabla \phi \quad \text{.....(1)}$$

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

式(1)に保存則を適用し両辺の発散をとると, 式(3)に示すラプラス方程式となる。式(3)について金属の分極特性を金属表面の境界条件として解くことにより, 溶液中のポテンシャルと電流密度分布を得ることができる。分極特性として, アノード特性はターフェルの式を用い, カソード特性は酸素濃度を考慮するモデルを適用した⁹⁾。この分極特性モデルでは, アノード電流密度 i_a は式(4)として表され, カソード電流密度 i_c は式(5)として表される。式(4)中の i_{a0} , ϕ_0 , R , T , α , n は, それぞれ, 腐食電流密度, 腐食電位, ガス定数, 絶対温度, ターフェル定数, アノード溶解の際の価数である。これらの値は, 前報⁹⁾と同じ値を用い, i_{a0} , ϕ_0 及び α は実験により求めた。式(5)中の N_{O_2} は金属表面への酸素フラックスであり, 電解質中の酸素濃度分布を解くことにより算出した¹¹⁾。

$$0 = \nabla \cdot \mathbf{i} \quad \text{.....(3)}$$

$$= \nabla \cdot (-\sigma \nabla \phi) \quad \text{.....(3')}$$

$$i_a = i_{a0} \exp \left\{ (\phi - \phi_0) \frac{\alpha n F}{RT} \right\} \quad \text{.....(4)}$$

$$i_c = 4F N_{O_2} \quad \text{.....(5)}$$

式(3)を解く場合の境界条件は, 金属表面上の電流密度を式(4)と(5)から $i_a - i_c$ とし, その他の境界面は電流の流入出がないとした。

薄膜液中では対流の影響が小さく無視できるとすると, 希薄溶液中のイオン移動は式(6)で表される¹⁰⁾。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{N}_i + R_i \quad \text{.....(6)}$$

$$= -\nabla \cdot \left(\frac{t_i}{z_i F} \mathbf{i} \right) + \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + R_i \quad \text{.....(6')}$$

ここで, c_i は溶質 i の濃度, $\mathbf{N}_i$ はモル流束, D_i は拡散係数, t_i は輸率, R_i は反応による生成または消費速度である。式(4)から求めた電流密度分布を用いて, 電荷の保存則を満たしながら, 式(6)を解くことによりイオンの移動を計算する。式(6)を解く場合の境界条件として, 金属面上からアノード電流密度に相当する金属イオンが溶出し, カソード電流密度に相当する OH^- イオンが発生し, 他の境界面

Table 1. Values of ion mobilities and diffusion coefficients.

	Ion Mobility $\mu / \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	Diffusion Coefficient $D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
H^+	3.76×10^{-12}	9.31×10^{-9}
OH^-	2.12×10^{-12}	5.26×10^{-9}
Cl^-	8.20×10^{-13}	2.03×10^{-9}
Zn^{2+}	2.85×10^{-13}	7.10×10^{-10}
Fe^{2+}	2.90×10^{-13}	7.20×10^{-10}
Na^+	5.38×10^{-13}	1.33×10^{-9}
Mg^{2+}	5.70×10^{-13}	7.06×10^{-10}
O_2	-	1.90×10^{-9}

Table 2. Reactions in numerical analysis.

Reaction	Equilibrium constant	Ref.
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K = 1.8 \times 10^{-16}$	
$\text{Zn}^{2+} + \frac{2}{5} \text{Cl}^- + \frac{8}{5} \text{OH}^- \leftrightarrow \frac{1}{5} \text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2 \downarrow$	$K_{sp} = 10^{-14.95}$	14)
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Zn(OH)}_2 \downarrow$	$K_{sp} = 10^{-16.72}$	14)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_2 \downarrow$	$K_{sp} = 4.4 \times 10^{-17}$	15)
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Mg(OH)}_2 \downarrow$	$K_{sp} = 4.6 \times 10^{-12}$	15)

ではイオンの流入出がないとした。また, 酸素の拡散は式(6)'の電流による移動を示す右辺第1項を零として, 第2項の拡散項のみを計算した。酸素拡散を計算する場合の境界条件は, 溶液表面を飽和酸素濃度とし, 金属表面の酸素濃度を零とした。飽和酸素濃度は溶液の塩濃度と温度に依存するため, 実測結果の近似式から算出した⁹⁾。Table 1に本数値解析に用いたイオン移動度と拡散係数を示す¹⁰⁾。

溶液中の反応は, 移動律速であると仮定し, 移動直後に非平衡状態となった微小領域内のイオンと分子は瞬時に平衡状態に達するとして計算を行った。腐食反応に関する全ての反応を考慮することは困難であるため, 以下の反応を考慮した。めっき銅板上の主な腐食生成物は, ZnO , Zn(OH)_2 及び $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$ であり^{12,13)}, これらの析出反応を考慮した。ただし, ZnO と Zn(OH)_2 の溶解度積はほぼ等しいので Zn(OH)_2 のみ考慮した。アノード反応については, 初期においては Zn が作用すると考え, Al については考慮していない。また, 鉄さびの生成機構も複雑であるため, 代表として Fe(OH)_2 のみを考慮した。 Fe(OH)_2 溶解度積は文献により差が大きいので, 標準生成自由エネルギーを用いて式(7)から算出した。ここで, ΔG は析出反応におけるGibbs自由エネルギーの変化量である。

$$K_{sp} = \exp \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right) \quad \text{.....(7)}$$

Table 2に本数値解析で考慮した平衡反応と析出反応を示す。また, 塩水噴霧試験を模擬した計算形状をFig. 3に示す。FeとZnの幅をそれぞれ10 mm, 電解質液膜厚みを0.1 mmとした2次元モデルである。試験片幅方向を100 μm

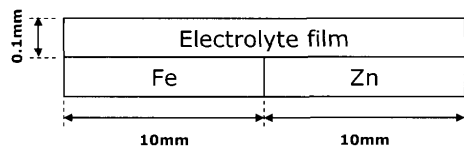


Fig. 3. Schematic diagram of numerical analysis condition.

間隔、液膜厚方向を10 μm 間隔に分割した計算メッシュを用いて、差分法により基礎式を離散化して計算を行った。

(6) 腐食生成物分析

模擬端面試験片の銅板露出部に形成された腐食生成物をステンレス製のミクロスパーテルによって剥ぎ取り、めう乳鉢にて細かく粉碎して試料粉末を作製した。

腐食生成物の分析には、結晶質成分の同定に加え非晶質成分の同定も可能な赤外吸収分光法 (FT-IR法) を適用した¹⁶⁾。非晶質成分の同定のため、参照試料として $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ を使用した。これらは市販品もしくは人工的に合成されたものであり、いずれもX線回折法により単一成分であることを確認している。

FT-IR スペクトルの測定には、Thermo Fisher Scientific 社製 FT-IR 装置 (Nicolet-8700+SmartOrbit) を使用し、Diamond 製 45° プリズム型 ATR 結晶を用いて、1 回反射 ATR 法によって IR スペクトルを測定した。測定した IR スペクトルは、装置付属のソフトウェア (OMNIC) を用いて、アドバンスト ATR 補正及びベースライン補正を行った。

3. 実験結果

3・1 平面部の腐食速度

塩水噴霧試験の噴霧液として 0.85 M-NaCl 水溶液あるいは 0.425 M- MgCl_2 水溶液を用い腐食試験したときの 24 h 後の腐食速度を Fig. 4 に示す。55%Al-Zn の腐食速度は、いずれの水溶液を用いた場合も、非常に小さく、検出限界程度 ($<0.1 \text{ g m}^{-2} (24 \text{ h})^{-1}$) であった。炭素鋼の腐食速度はいずれの場合も約 $50 \text{ g m}^{-2} (24 \text{ h})^{-1}$ で同等であった。亜鉛板の腐食速度は NaCl のとき約 $20 \text{ g m}^{-2} (24 \text{ h})^{-1}$ で、 MgCl_2 のとき抑制され約 $5 \text{ g m}^{-2} (24 \text{ h})^{-1}$ となった。

3・2 模擬端面試験片での鉄さび発生挙動

模擬端面試験片を腐食試験に供試し、銅板露出部からめっき層側に鉄さびが広がり始める時間で耐食性を整理した。その結果を Fig. 5 に示す。噴霧液に NaCl を用いた場合、濃度が 0.85 M 及び 0.085 M のいずれの場合も、196 h 程度でめっき層に鉄さびが広がり始めた。一方、噴霧液に人工海水及び MgCl_2 を用いた場合は、めっき端部から鉄さびが進行し始めるまでに 1300 h 以上を要し、NaCl に比べ腐食発生が極めて遅延されることが明らかとなった。

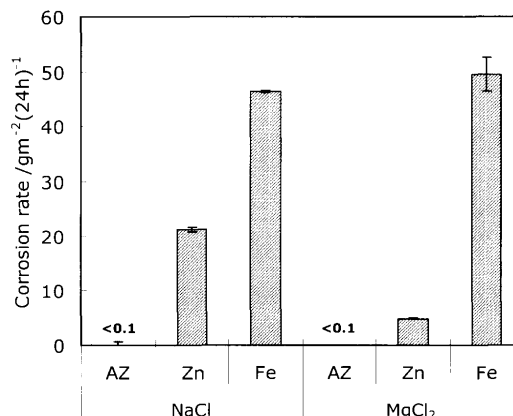


Fig. 4. Corrosion rate of flat panel specimen in NaCl and MgCl_2 solution spray tests.

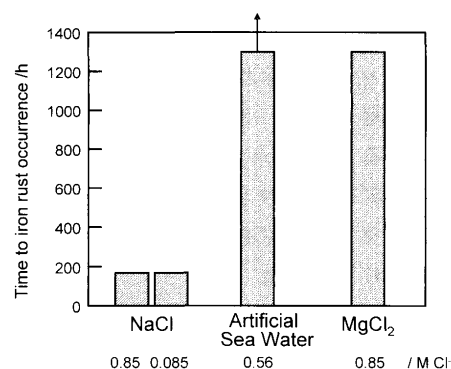


Fig. 5. The time to iron rust occurrence on the edge of coating from exposed iron in various solution spray tests.

3・3 ガルバニック電流

Fig. 2 に示すガルバニック電極を用いて、腐食試験中のガルバニック電流を測定した結果の一例を Fig. 6 に示す。Fig. 6 は Fe 電極幅 $x=10.0 \text{ mm}$ とし、噴霧液に 0.85 M-NaCl あるいは 0.425 M- MgCl_2 水溶液を用いた場合のガルバニック電流の経時変化を示したものである。その結果、NaCl を用いた場合、試験開始 10 h 後程度からガルバニック電流が大きくなったのに対し、 MgCl_2 を用いた場合はガルバニック電流の増大は認められなかった。NaCl を用いたときガルバニック電流が約 10 h 後に急激に大きくなったのは、AZ 電極上の Al_2O_3 を主とする初期酸化膜が破壊され AZ の溶出反応が活性化されたためであることが皮膜の構造解析結果から推測される¹⁶⁾が、詳細は明らかではない。一方、 MgCl_2 では Fe 電極上に沈殿皮膜が形成されカソード反応が抑制されていることが想定される。この点については後章で考察する。

つぎに Fe 電極幅 x とガルバニック電流の関係について調べた。Fig. 6 でガルバニック電流が立ち上がった後、試験開始 12 h 以降ガルバニック電流はほぼ一定値を示したが、他の条件でも同様の挙動を示すことが確認された。そのため、ガルバニック電流が安定した 20~24 h の間の平均

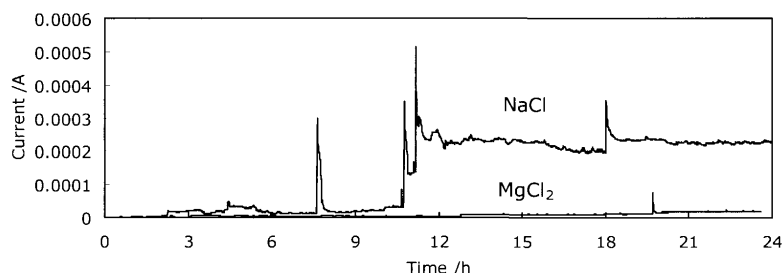


Fig. 6. Galvanic current in NaCl and MgCl₂ solutions measured by galvanic electrode.

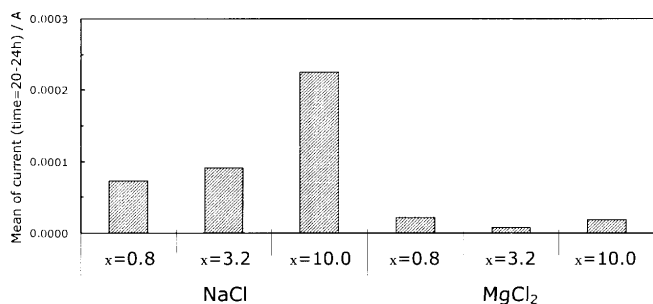


Fig. 7. Effect of width of Fe electrode on galvanic current in NaCl and MgCl₂ solutions.

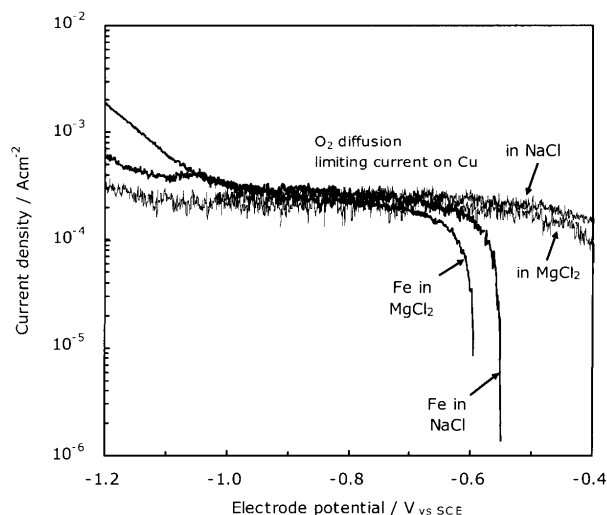


Fig. 8. Cathodic polarization curves on Fe electrode in 0.85 M-NaCl and 0.425 M-MgCl₂ solutions.

値で整理した。その結果、Fig. 7に示すように噴霧液に0.85 M-NaCl水溶液を用いた場合、Fe電極幅が大きくなるに伴いガルバニック電流は増大することが確認された。このことも $x=10$ mmにおいてもカソード防食が作用している⁹⁾ことを示しており、Fe電極上のカソード反応が律速しているものと推定された。一方、0.425 M-MgCl₂水溶液を用いた場合、Fe電極幅によらず、ガルバニック電流は抑制された。これはカソード防食範囲内にあることを考慮すれば、腐食生成物の被覆によりFe電極上のカソード反応が抑制された可能性のあることが示唆される。詳細は後述する。

4. 考察

NaCl水溶液噴霧ではガルバニック腐食によりめっきの腐食速度は加速され、一方MgCl₂水溶液噴霧では腐食速度が抑制されることが明らかになった。ここでは、MgCl₂水溶液噴霧による腐食速度抑制に関する腐食機構を明らかにするため、銅板露出部でのカソード反応に着目し、Fe面のカソード分極評価、数値解析による検討及び腐食生成物分析による検証を行った。

4.1 カソード分極挙動

まず、腐食試験を施していないFe電極の0.85 M-NaCl水溶液中及び0.425 M-MgCl₂水溶液中でのカソード分極の測定結果をFig. 8に示す。いずれの水溶液中においても、酸素の拡散限界電流を示していると考えられる領域が認められた。酸素の拡散限界電流は、Cu上カソード分極曲線により確認した。

つぎに、ガルバニック電極のFe電極及びAZ電極をすべて結線した状態で噴霧試験に供試し、腐食試験24 h後のFe電極のカソード分極曲線を測定した。測定の際は結線をすべて解き、浸漬後180 s後にFe電極のみのカソード分極測定(Fe/AZ $t=24$ h)を実施した。また、比較のため、銅板単独で噴霧試験を24 h実施した後のカソード分極曲線(Fe w/o AZ $t=24$ h)及び噴霧試験を行う前のAZ電極のアノード分極曲線(AZ anode)も測定した。噴霧液及び試験溶液に0.85 M-NaCl水溶液を用いた場合の結果をFig. 9に、0.425 M-MgCl₂を用いた場合の結果をFig. 10に示す。

なお、分極曲線測定前にガルバニック電極をすべて結線した状態で浸漬電位を測定したところ、NaCl及びMgCl₂水溶液中のいずれにおいても、ほぼ $-0.9 \sim -1.0$ V vs. SCEの範囲にあった。このことは、Fig. 8で見られるように、この電位域において、腐食はカソード反応によって制御されているものと考えられる。以後は $-0.9 \sim -1.0$ V vs. SCEの範囲のカソード電流密度で検討を行う。

これらの図に示すように、噴霧試験を24 h実施した後のFe電極のカソード電流(Fe/AZ $t=24$ h)は、約 $-0.9 \sim -1.0$ V vs. SCEの電位範囲において、NaClの場合は噴霧試験に供試していないFe電極(as)に比べて増大し、MgCl₂の場合は抑制された。MgCl₂を用いた場合に抑制されたのは、Fe電極上に反応抑制あるいは物質移動抑制作用を有する皮膜が

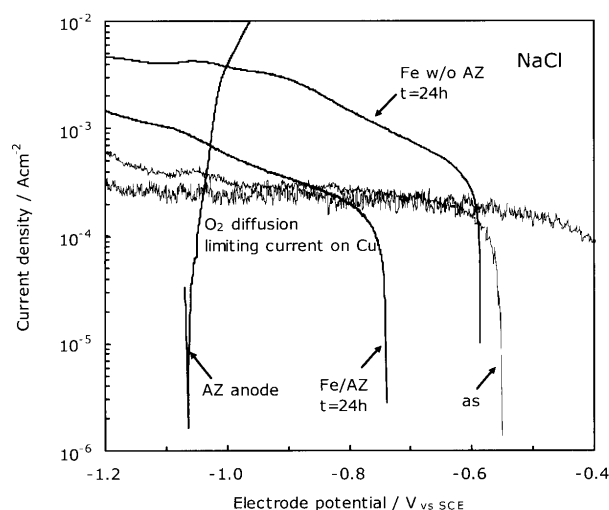


Fig. 9. Cathodic polarization curves on Fe electrode after 0.85 M-NaCl solution spray test.

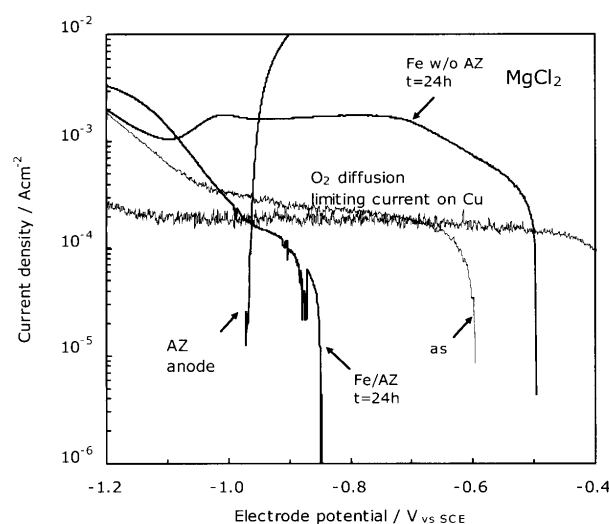


Fig. 10. Cathodic polarization curves on Fe electrode after 0.425 M-MgCl₂ solution spray test.

形成されている可能性を示唆するものである。一方、銅板単独で噴霧試験に供試した場合カソード電流(Fe w/o AZ $t=24$ h)は大きく増大した。この増大現象は、銅板表面に形成された鉄さびの還元反応¹⁷⁾に起因するものと考えられる。

すなわち、ガルバニック電極を用いてMgCl₂水溶液噴霧試験を行うと、Fe電極上のカソード反応の抑制が見られた。これは、Fig. 5に示したように、模擬端面試験片でMgCl₂水溶液噴霧試験を行ったとき、めっきの腐食が遅延されたことと対応するものと考えられる。また、Fig. 9及びFig.10に示したAZ電極のアノード電流(AZ anode)とFe電極のカソード電流の交点でガルバニック腐食が進行するとなるとその電流密度は、Fig. 6で測定したガルバニック電流の大小関係と定性的に合致する。

以上から、MgCl₂水溶液を用いた場合、Feがカソード防食を受けると皮膜が形成され、Fe上のカソード反応が抑

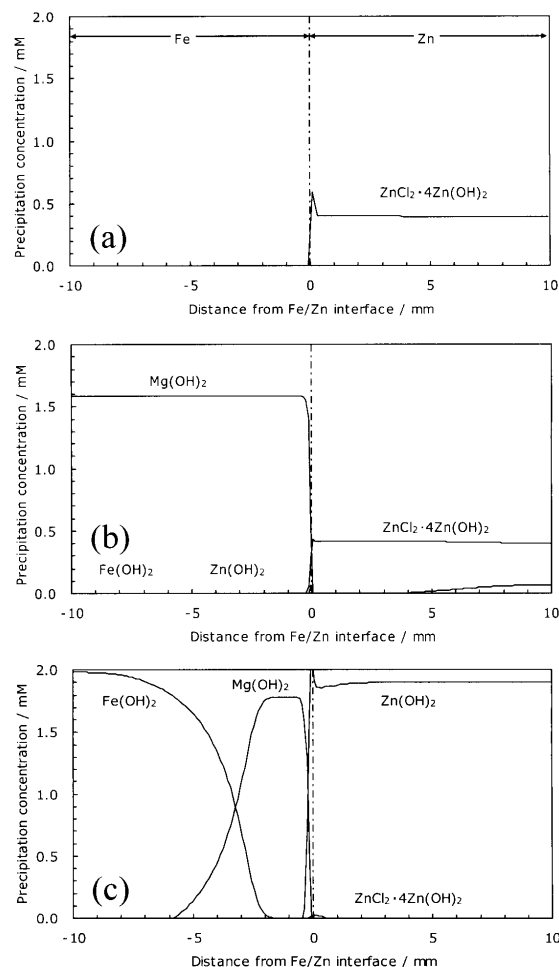


Fig. 11. Distribution of precipitation concentration by numerical analysis. (a) 0.85 M-NaCl, (b) 0.425 M-MgCl₂ and (c) 0.00425 M-MgCl₂.

制されることが示された。なお、Fig.10に示したように噴霧試験後にガルバニック電極のFeのカソード反応が抑制されたことに対し、Fig. 8に示したように噴霧試験を行っていないFeのカソード反応が抑制されなかったのは、MgCl₂水溶液噴霧試験中に固着した皮膜はカソード反応を抑制するが、カソード分極測定時には、Fe上への皮膜の固着が起こりにくかったためと考えられる。

4・2 数値解析による検討

上述のように、MgCl₂水溶液噴霧環境においてFeがカソード防食されている状態にあるとき、皮膜が形成されFe上のカソード反応が抑制されることが示された。そこで、カソード反応が抑制される機構を究明すべく、イオン移動と析出反応を考慮したガルバニック腐食の数値解析モデルを用いて検討を行った⁸⁾。ここで、AZのアノード溶出挙動としてはAlとZnを考慮すべきであるが、数値モデル化が完成しておらず、初期はZnの溶出反応が主であると考えられるため、Zn/Fe対モデルとした。

Fig.11に数値解析結果として腐食試験開始後10s後における析出物分布を示す。それぞれ(a) 0.85 M-NaCl, (b) 0.425 M-MgCl₂, (c) 0.00425 M-MgCl₂の条件における結果で

ある。

0.85 M-NaClの場合は、亜鉛側に $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ が析出しているのみであるが、0.425 M- MgCl_2 の場合はFe側に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が析出している。これは、Feカソード上の酸素の還元反応で生成した OH^- によるpH上昇を中和するために環境中の Mg^{2+} が使用されたためと考えられる。すなわち、NaCl水溶液を用いるとNaOHの溶解度積は大きいためFeカソード上に析出物の生成は見られないが、 MgCl_2 を用いるとFeカソード上に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 皮膜が形成されることが解析的に示された。

なお参考に、濃度を1/100に低減した0.00425 M- MgCl_2 の場合をFig.11(c)に示したが、亜鉛側の主な析出物は $\text{Zn}(\text{OH})_2$ である。Feカソードの界面付近では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が析出しているが、界面から2 mm以上離れた位置では $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が析出している。ここで、液膜厚み0.1 mmの0.85 M-NaCl水溶液下のカソード防食距離は13 mm程度であり、その1/100の濃度では1.5 mm程度である⁹⁾。すなわち、Fig.11の(a)と(b)のFe面は全体がカソード防食されているが、(c)はFe/Zn界面付近1.5 mm程度しか防食されていない。よって、カソード反応によりFe面のpHが上昇した場合、Fe面がカソード防食により保護され Fe^{2+} がアノード溶解しない状態のときのみ、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が析出すると考えられる。

以上の数値解析による検討から、NaCl水溶液よりも MgCl_2 水溶液噴霧試験において、55%Al-Znめっき銅板の端面近傍のめっきの腐食速度が抑制される原因として、Fe面上に析出する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が腐食抑制作用を担っていると推定される。

4・3 腐食生成物分析による腐食機構の検証

電気化学評価及び数値解析により、 MgCl_2 水溶液を噴霧した場合、Fe面上のカソード反応が抑制され、寄与物質として $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成が予測された。そのため、Fe面上の腐食生成物の分析を試みた。Fe面上の腐食生成物をFT-IRで分析した結果をFig.12に示す。Fig.12(a)に示すようにNaCl水溶液を24 h噴霧した場合、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 及び $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の生成が確認され、Fig.12(b)に示すように MgCl_2 を噴霧した場合は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の生成が確認された。 MgCl_2 を用いたことにより、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 及び $\gamma\text{-FeOOH}$ から $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に変化したものと考えられる。なお、ガルバニック腐食条件化で鉄さび ($\alpha\text{-FeOOH}$ 及び $\gamma\text{-FeOOH}$) が生成したのは次の理由によるものであろう。すなわち、噴霧試験では微細な液滴が噴霧されるが、一様な水膜が形成され安定な液絡がつくられるまでの間は、全面で安定したガルバニック腐食が進行しないため、Fe面上に単独に腐食が発生し鉄さびが生じたものと推定される。

一方、Fig.12(c)に示すように銅板単独で MgCl_2 水溶液噴霧試験に供試した場合は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成は認められず、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 及び $\gamma\text{-FeOOH}$ が生成されていることが確認された。なお、参照試料のIRスペクトルをFig.12(d)~(g)に示

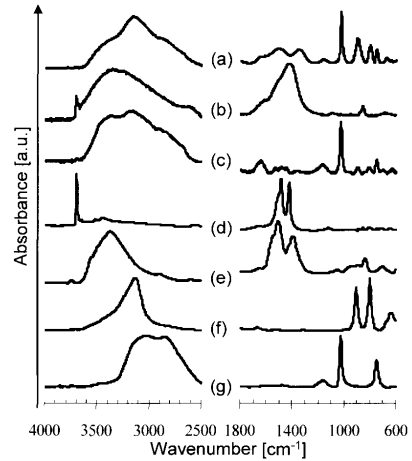


Fig. 12. IR spectra of corrosion products on Fe surface and reference materials. (a) Galvanic specimen in 0.85 M-NaCl, (b) Galvanic specimen in 0.425 M- MgCl_2 , (c) Fe in 0.425 M- MgCl_2 , (d) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, (e) $\text{Zn}(\text{OH})_2$, (f) $\alpha\text{-FeOOH}$ and (g) $\gamma\text{-FeOOH}$.

した。

以上の結果は、数値解析で予測された析出物と合致した。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は絶縁体であることから、これが電荷移動障壁となってFe面上のカソード反応を抑制しているものと考えられる。

鋼構造物に、海水中あるいは河川中でカソード電流を流すと、鋼表面上でpHが上昇する結果、 CaCO_3 と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の混合物よりなる皮膜を生成する、いわゆる電解被覆が生じることは古くから知られている¹⁸⁾。本研究における、めっき端面における銅板上での $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成も類似の現象ではあるが、めっきと銅のガルバニック腐食によっても、皮膜が生成すること、またその皮膜が溶存酸素の還元反応を制御することによって、端面腐食が著しく抑制されるとの、新たな知見を得た。

5% NaCl水溶液を用いた促進腐食試験法による結果が、実環境での耐食性と必ずしも一致しないことから、現在、人工海水を用いた新たな試験法の提案⁷⁾、あるいは、それらの相違点について、水膜厚さやその組成の視点⁶⁾から、活発な議論がなされているが、今回得られた知見は、さらに、カソード部での皮膜生成とその防食作用も考慮する必要があることを示している。この現象は、本研究における端面腐食に限らず、カソード部とアノード部が分離して進行するような腐食に対して、広く生じうるであろう。

5. まとめ

溶融55%Al-Zn合金めっき銅板の端面腐食に及ぼす MgCl_2 の作用機構をNaClと対比して検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 55%Al-Zn合金めっき銅板の端面近傍におけるめっきの腐食は、NaCl水溶液噴霧に比べ、人工海水ある

いは海水の第2成分である MgCl_2 水溶液の噴霧では著しく抑制される。このことは AZ/Fe 間のガルバニック電流の測定結果からも確認された。

(2) AZ/Fe ガルバニック電極における Fe 電極上のカソード反応は、 MgCl_2 水溶液噴霧によって著しく抑制されることが明らかとなった。

(3) MgCl_2 水溶液環境でのガルバニック腐食条件下で生成する腐食生成物を数値解析により検討した結果、AZ/Fe 電極の Fe 面上ではカソード反応による OH^- の生成 (pH の上昇) ならびに Fe^{2+} 溶出イオンの低減により $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成することが示された。

(4) FT-IR による分析の結果、 MgCl_2 水溶液噴霧環境で Fe カソード上に生成された腐食生成物は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が主体であることが確認された。NaCl の場合は $\alpha\text{-FeOOH}$ 及び $\gamma\text{-FeOOH}$ が主体であった。

(5) Fe カソード面上での $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成は、酸素の還元反応で発生した OH^- の中和により生じたものであり、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成が Fe 面上でのカソード反応を抑制し、そのため、端面腐食を抑制するものと結論付けられる。すなわち、切断端部のようなアノード/カソード分離系の腐食のとき、カソードで発生した OH^- を中和するため、アノードで発生したカチオンと環境中のカチオンによる析出反応の競争が生るが、本条件では環境中のカチオンによる中和反応が優先された結果生じたものである。

文 献

- 1) D.J.Blickwede: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 821.
- 2) H.E.Townsend and A.R.Borzillo: *MP*, **4** (1996), 30.
- 3) M.Matsumoto: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 601.
- 4) 村上三千博, 上村 泰, 坂東誠治: 第50回材料と環境討論会, 腐食防食協会, 東京, (2003), 321.
- 5) M.Matsumoto, M.Kimoto, A.Sakoda and T.Kudo: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 700.
- 6) W.Oshikawa, T.Shinohara and S.Motoda: *Zairyo-to-Kankyo*, **52** (2003), 293.
- 7) たとえば, 第131回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, 東京, (2001), 28, 第143回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, 東京, (2003), 33. など
- 8) N.Okada, M.Matsumoto, M.Kimoto and T.Kudo: *CAMP-ISIJ*, **21** (2008), 552, CD-ROM.
- 9) N.Okada, M.Takebayashi, M.Matsumoto, M.Kimoto and T.Kudou: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 667.
- 10) J.Newman and K.E.Thoma-Alyea: *Electrochemical System*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., (2004), 275.
- 11) N.Okada, M.Matsumoto, M.Kimoto and T.Kudo: *Proc. of Galvatech '07 7th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet*, (624).
- 12) A.Sakoda, N.Usuki, S.Wakano and M.Nishihara: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **40** (1989), 164.
- 13) S.Hashimoto: *J. Surf. Finish. Sci. Soc. Jpn.*, **22** (2001), 128.
- 14) W.Feitrknecht: *Chem. Ind.*, **36** (1959), 1102.
- 15) 化学便覧, 改定5版, 日本化学学会編, 丸善, (2004).
- 16) K.Nishihara, M.Matsumoto, M.Kimoto, T.Kudo, H.Uchida, Y.Haruyama, K.Kanda and S.Matsui: *Zairyo-to-Kankyo*, **56** (2007), 314.
- 17) I.Suzuki, N.Masuko and N.Hisamatsu: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **23** (1974), 141.
- 18) たとえば, 金属防食技術便覧, 昭和47年4月初版, 日刊工業新聞社, 580.