

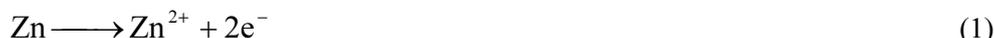
## 亜鉛めっき処理鋼板を模擬したガルバニ対における亜鉛溶解挙動の光学的可視化

研究代表者 秋田大学工学資源学部材料工学科 准教授 多田 英司

### 1. 緒言

亜鉛めっき処理鋼板はその高い耐食性のため、自動車、建材など幅広い産業分野で用いられている高機能性材料である。その高い防食特性は亜鉛の犠牲溶解と腐食生成物の保護作用によって発揮されていると考えられている。特に、亜鉛の腐食生成物の保護作用は亜鉛の自己溶解および下地鋼板の腐食を抑制するといわれている。しかし、現在においてもなおその詳細については統一した見解には至っておらず、不明な点も多い。

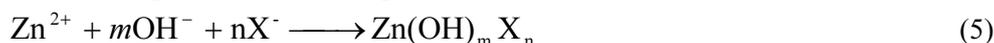
亜鉛めっき処理鋼板の腐食機構を解析する試みとして、研究代表者らは鋼と亜鉛が場所に分布したガルバニ対を腐食環境中に浸漬した場合について検討してきた<sup>1, 2)</sup>。鋼に比べて電気化学的に卑な金属である亜鉛は腐食環境中で犠牲的にアノード溶解し、その反応で生じる電子が表面の亜鉛および鋼上のカソード反応で消費される。一般に、中性水溶液中では(1)式のアノード反応と(2)式のカソード反応が生じる。



亜鉛は非分極性が強いアノード分極挙動を示すため、鋼表面の電位が亜鉛の腐食電位に近いところまでカソード分極される。これにより鋼上においては、(2)式の反応が主反応となる。さらに鋼上のカソード分極が大きくなった場合では、(2)式の反応に加えて(3)式で示される水の還元反応が同時に起こることになる。



よって、鉄(鋼)－亜鉛対のガルバニ対の腐食過程では、亜鉛めっき近傍に亜鉛のアノード溶解によって溶出した亜鉛イオン濃度が高い領域と鋼表面に pH の高い領域が形成することになる。さらに、ガルバニ腐食過程によって生じるこれらのイオン種は溶液内を物質輸送過程によって移動し、加水分解反応((4)式)や錯体形成反応((5)式)といった後続の化学反応によって腐食生成物を形成することになる。



以上のことから、鉄(鋼)－亜鉛対が腐食環境におかれた場合、アノード、カソード反応が起こる場所が不均一に分布することになり、それによって亜鉛イオン濃度や pH、その他反応種のイオン濃度、腐食生成物の形成場所が複雑に分布することになる。よって、亜鉛の腐食生成物の形成機構を明らかにするためには、環境中における pH および亜鉛イオン濃度とそれらの溶液内分布についての知見を得る必要がある。

このような背景から、研究代表者らは、亜鉛の腐食生成物の形成に関わる試料表面の pH および溶出亜鉛イオン分布を、種々の電気化学センサを用いて測定してきた<sup>1) 2)</sup>。しかし、電気化学センサを溶液中で走査したときにイオン分布を攪乱してしまうことや、その攪乱をできる

かぎり抑制するためゆっくりとセンサの走査しなければならないため、測定に長時間を要するなどいくつか測定上の問題点があった。そこで、これらの問題点を解消するために、流速、温度、濃度などの測定に利用されている光学的可視化法であるシャドウグラフ法とマッハ・ツェンダー干渉法を、亜鉛めっき処理鋼板を模擬した鉄（以下 Fe）－亜鉛（以下 Zn）ガルバニ対に適用することにより、Zn の溶解によって生じる Zn イオンの濃度分布を非破壊的に測定することを試みた。

## 2. 実験方法

試料は、図 1 に示す Fe-Zn ガルバニ対である。この試料は、軟鋼板 SM400B(0.11 wt% C, 0.19 wt% Si, 0.56 wt% Mn, 0.008 wt% P, and 0.012 wt% S, balance Fe)の上に Zn を帯状に電気めっきしたものである。Zn めっきは、3.37 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 0.88 M  $\text{ZnCl}_2$  溶液中において定電流密度条件下でおこなった。Zn 析出の電流効率を 100%として、電気量が目標厚さ 3  $\mu\text{m}$  になるように通電した。Zn 部と Fe 部の面積比は 1:12 であっ

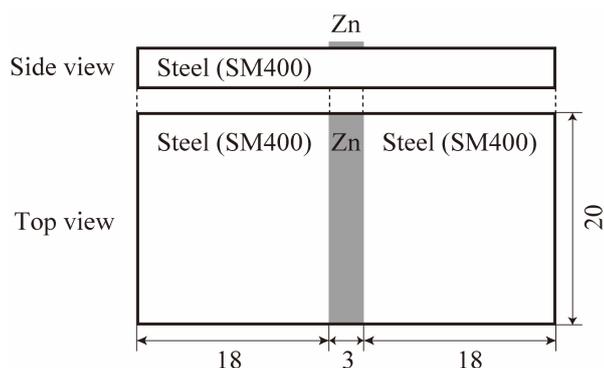


図 1 Fe-Zn ガルバニ対の模式図 (単位: mm).

た。腐食試験に用いた溶液は 0.01 M  $\text{NaCl}$  溶液であった。これを室温で用いた。

本研究では、光学的可視化法としてシャドウグラフ法とマッハ・ツェンダー干渉計を用いた。図 2 は実験に用いたシャドウグラフとマッハ・ツェンダー干渉計の光学系の概略図である。両者ともほぼ同様の光学系を利用しているが、マッハ・ツェンダー干渉計とシャドウグラフ法との光学系における違いはマッハ・ツェンダー干渉計の場合、シャドウグラフ法の光学系から遮光板を取り除き、参照光と試料部分を通過した光線を干渉させることのみである。

本研究における光学的可視化法では、He-Ne レーザー光 (波長: 632.8 nm) を空間フィルターで拡大後、コリメートした平行光線を利用した。この平行光線は、Fe-Zn 試料と溶液が入っている石英ガラス製の角形容器中を通過した。その光線を CCD カメラで受光し、画像ファイルとしてコンピュータ内に保存した。また、本研究では 3 電極法による電気化学測定が行えるように飽和 KCl 塩化銀参照極 (SSE;  $E_{\text{SSE}} = +0.197 \text{ V vs. SHE at } 25^\circ\text{C}$ ) に接続されたルギンキャピラリーと白金対極とを石英ガラス容器内に設置した。これによって、光学的可視化と同時に電気化学測定が行える実験系となっている。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 Fe-Zn ガルバニ対の分極曲線と溶液内の光学的可視化

図 3 は、0.01 M  $\text{NaCl}$  溶液中において Fe-Zn ガルバニ対の分極曲線と同時に測定した各電位におけるシャドウグラフ (溶液注入前の画像を前もって減算処理した差画像) を示したものである。分極直前の浸漬電位 (挿入図の Start) において、Zn の犠牲陽極作用によって溶出した Zn イオンが Zn めっき部上空の溶液内に分布している様子をシャドウグラフのコントラストから観察できた。その電位からアノード分極を開始し、分極が大きくなるにつれて、Zn の溶解が加速され電流が急激に増加した。このとき Zn イオンの高濃度域を示すコントラストは若干拡大した。-0.82 V で電位掃印を折り返した後では、分極曲線における浸漬電位 (-0.888 V) 付近よりカソード側の電位である -0.930 V においても、Zn イオン分布によるコントラストが観察された。しかし、電位が -1 V になるとそのコントラストはほとんど消失した。これは、Zn の溶出が止まり、腐食生成物生成や物質移動によって溶液内の Zn イオン濃度が均一になったためであると考え

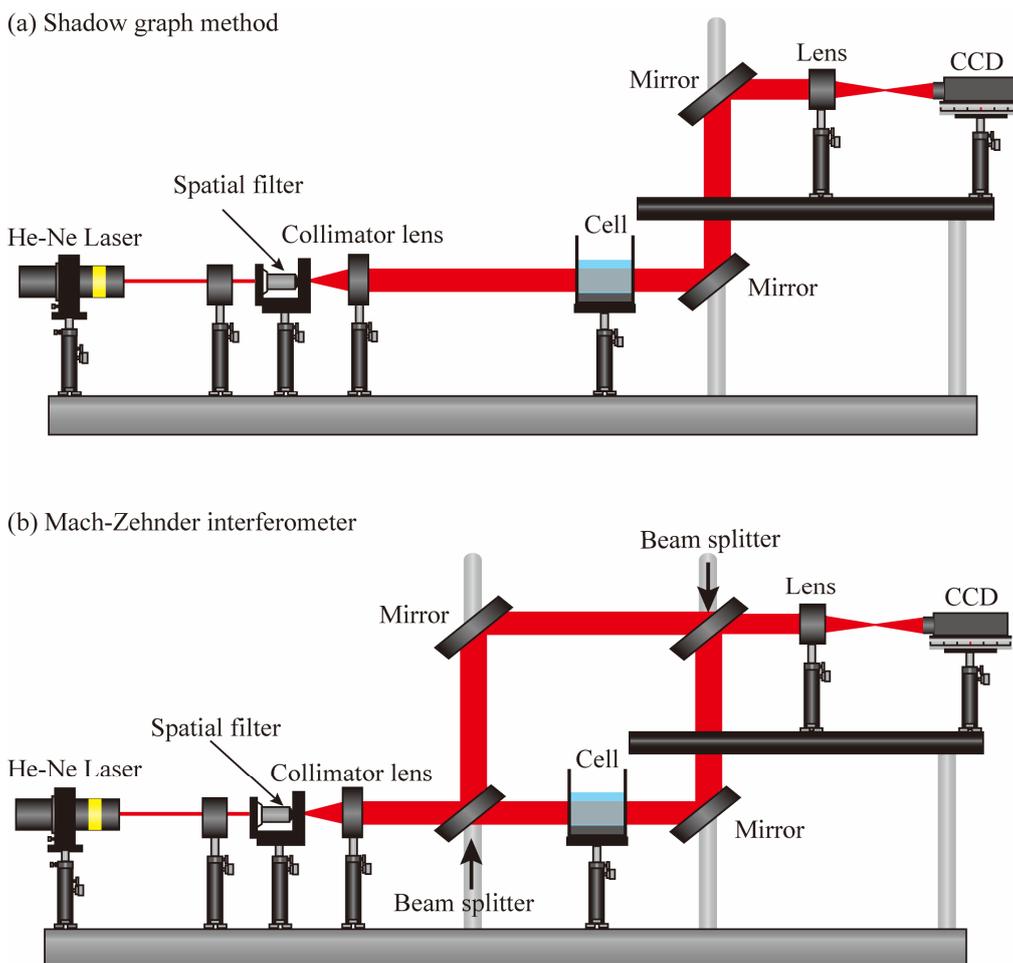


図2 本研究で用いた(a) シャドウグラフ法と(b) マッハ・ツェンダー干渉計の光学系。

られる。以上のように、Zn イオンの溶出をシャドウグラフの画像コントラストから観察でき、その時間発展と分極電位との関係を明らかにすることができた。

### 3. 2 Fe-Zn ガルバニ対の腐食過程と光学的可視化

図4は、0.01 M NaCl 溶液中における Fe-Zn ガルバニ対の腐食形態を浸漬時間の経過とともに示したものである。図の(a)~(c)は、(1)式に示す Zn のアノード溶解反応によって Fe が防食されている間に観察したものであり、(d)は、Zn による犠牲防食が消失し、Fe の溶解が始まった後に観察したものである。図(a)~(c)に示すように、Zn の犠牲防食が有効である間は、Zn めっきの端から溶解が進行し、白色の腐食生成物が Zn めっきより遠方の Fe 表面上に堆積していることがわかる。Fe-Zn ガルバニ対の腐食電位から判断すると、すべての Fe 表面上において十分にカソード分極されており、(2)式で示される溶存酸素の還元反応によって溶液中に OH<sup>-</sup>が生じていると考えられる。よって溶出した Zn イオンは拡散によって Fe 表面にやってきて、そこで OH<sup>-</sup>と反応して、Zn の腐食生成物を形成すると考えられる。Zn めっき近傍で腐食生成物が観察されないのは、溶出した Zn イオンが可溶性のイオンである ZnOH<sup>+</sup>となることによって、Fe 上の pH の上昇を抑制しているためである<sup>1,2)</sup>。一方、Zn の犠牲防食が終了すると、Fe の溶解が Zn めっきの近傍から開始し、図(d)からわかるように赤さびが観察された。

図5は、0.01 M NaCl 中における Fe-Zn ガルバニ対のシャドウグラフ(浸漬15分後)である。図の(a)は元画像であるが、この図から Zn めっき近傍に周りと比べていっそう暗いコントラストが

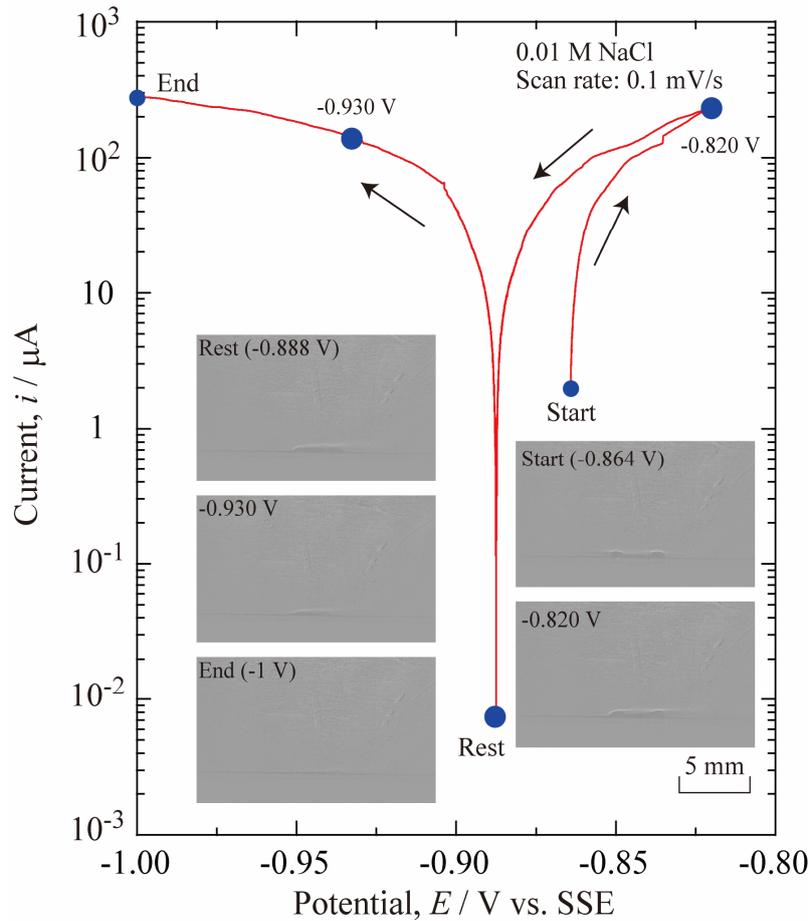


図3 Fe-Znガルバニ対の0.01 M NaCl 溶液中における分極曲線と各電位におけるシャドウグラフ。

観察された。先にも述べたようにこのコントラスト変化は、溶出した Zn イオン濃度が高い領域を示している。この領域の広がり、Zn めっき表面から高さ約 1 mm、幅はめっき幅より 1 mm 程度広い範囲に限定されていた。一方、Zn めっき部から遠方にはコントラスト変化が観察されなかった。さらに、(b)に示す差画像から、溶出した Zn イオンの濃度変化によるコントラスト変化が通常のシャドウグラフより明確に観察された。これにより、Zn めっきのエッジ部での溶解が加速されていることがわかった。

図 6 は、Fe-Zn ガルバニ対を 0.01 M NaCl 中に浸漬したときにマッハ・ツェンダー干渉計で測定した干渉縞像 (浸漬 30 分後) である。図 5 のシャドウグラフでも観察されたように、Zn めっき部上空において、溶出した Zn イオンの濃度分布が引き起こす屈折率変化によって干渉縞が不連続に変位していることがわかる。

ところで、干渉縞の変位  $a$  (移動量) を(6)式で示すように  $h$  として規格化すると、

$$h = a/b \tag{6}$$

となる。ここで、 $b$  は隣り合う干渉縞の間隔である。さらに、 $h$  と屈折率変化  $\Delta n$  との関係は、(7)式で表すことができる。すなわち、

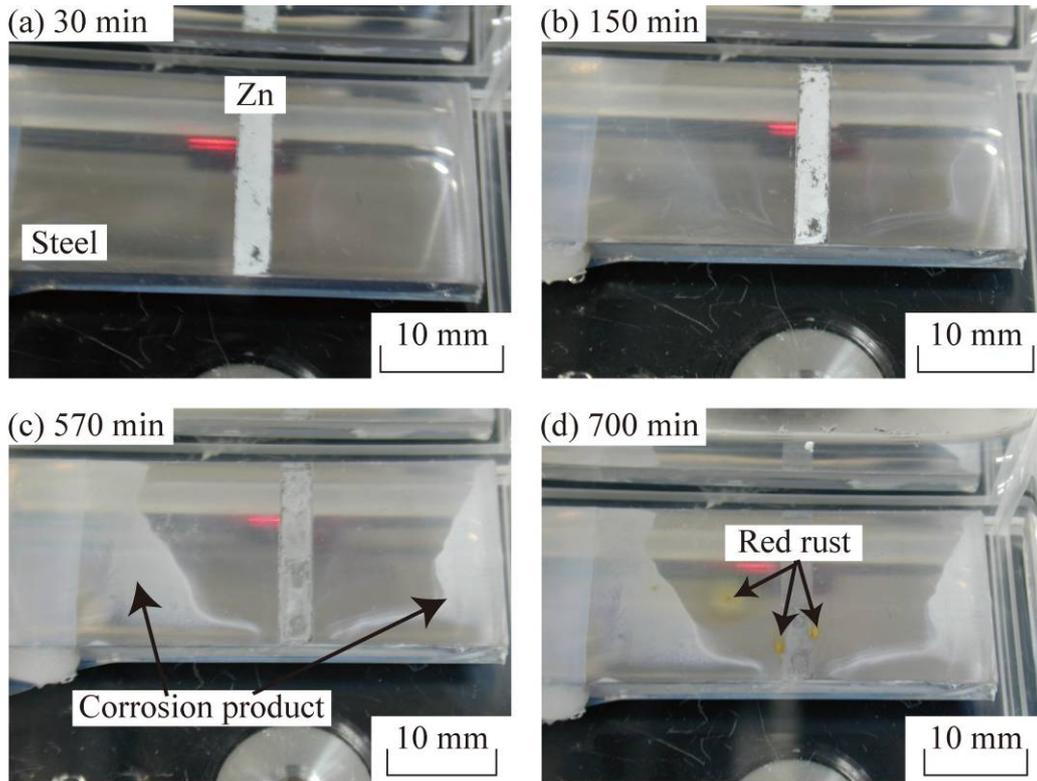


図4 0.01 M NaCl 中における Fe-Zn ガルバニ対の腐食形態の時間変化。

$$\Delta n = \frac{h\lambda}{d} \quad (7)$$

となる。ここで、 $\lambda$ は用いた光源の波長( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ )であり、 $d$ は光学セル幅( $d = 2 \text{ cm}$ )である。よって、(6)式と(7)式から、溶液内の屈折率変化 $\Delta n$ は、

$$\Delta n \cong 3.16 \times 10^{-5} h \quad (8)$$

で表すことができる。

さらに、0.01 M NaCl 中に種々の濃度となるように  $\text{ZnCl}_2$  を加えた溶液の屈折率を屈折率計によって測定し、屈折率  $n$  と Zn イオン濃度  $C$  との関係をもとめた。この関係を最小自乗法による直線近似して、その傾きである  $\Delta n/\Delta C$  を求めたところ  $0.0284 \text{ M}^{-1}$  となった。ここで、この関係を(8)式に代入すると、

$$\Delta C \cong 1.11h \text{ (mM)} \quad (9)$$

となる。以上から、干渉縞像から縞の変位を求めることによって、溶液内の Zn イオン濃度  $\Delta C$  の変化が得られることになる。本研究における実験条件では、干渉縞の変位が縞間隔  $b$  だけ移動した部分では、溶液濃度として約 1.1 mM 変化することになる。以下では、干渉縞の変位量から溶液内の Zn イオン濃度分布を見積もることを試みた。

図 7(a)は、Fe-Zn ガルバニ対を 0.01 M NaCl 溶液中に 90 分浸漬したときに生じた Zn めっき近傍の干渉縞を拡大したものである。図からガルバニ対表面から 0.3 mm の高さにおける干渉縞の変位量を求め、さらに(9)式を使って Zn イオン濃度プロファイルを計算した。その結果を図 7(b)に示す。この図から、Zn イオンの濃度分布は Zn めっき中心部上空にピークを持ち、Zn め

つきに対してほぼ左右対称のプロファイルとなった。この結果は、これまで研究代表者らが電気化学プローブを使って測定した Zn イオン濃度プロファイルとほぼ一致した。すなわち、Zn めっき部の中心部分で 2 mM 程度、濃度分布の広がりには Zn めっき中心部から約 5 mm の範囲であることを干渉縞の解析からも明らかにすることができた。

以上の結果から光学的可視化法を Fe-Zn ガルバニ対の腐食過程における Zn イオン濃度分析に適用することによって、Zn の犠牲溶解によって生じる Zn イオン濃度分布とその時間発展を非破壊的に追跡することができた。

### 3.3 腐食生成物形成過程の光学的可視化

図 8 は、0.01 M NaCl 中に Fe-Zn 対を浸漬したときに形成する Zn の腐食生成物をシャドウグラフ法によって可視化したものである。Zn の腐食生成物は  $Zn(OH)_2$  のコロイド粒子であると考えられるため、光が粒子で散乱し、光の屈折が生じる。このことが、シャドウグラフのコントラストになって現れると考えられる。図においてわかるように、Zn の腐食生成物は、Zn めっき部を囲む様に形成していることがわかった。逆に言えば、Zn めっき部近傍には腐食生成物が形成していないと考えられることから、その周囲の pH が低いことが示唆された。さらに、腐食生成物の形成している領域が、浸漬時間の増加とともに、Zn めっきから遠方へと成長していることが追跡できた。これは、Zn のアノード溶解によって溶出した Zn イオンが溶液内を拡散によって移動し、OH<sup>-</sup>と反応して腐食生成物の形成をしながら Zn イオン分布を形成するためであると考えられる。

### 4. まとめ

本研究では、光学的可視化法と電気化学測定と組み合わせることによって、Fe-Zn ガルバニ対の腐食過程で生じる Zn イオン分布とその時間変化、さらに電位との関係について調査することができた。Zn イオンの濃度分布は、これまで研究代表者らが電気化学プローブを使って調査した結果と同様の濃度プロファイルが得られた。すなわち、Zn めっき表面から高さ約 1 mm の範囲に Zn めっきのアノード溶解によって生じた Zn イオンの高濃度域が存在し、それよ

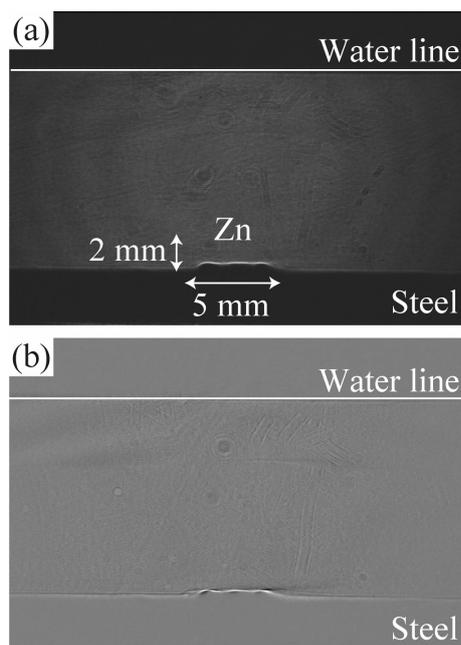


図 5 0.01 M NaCl 中で測定された典型的なシャドウグラフ:(a) 元画像(浸漬 15 分後), (b) (a)の画像から浸漬直後の画像を減算処理した差画像。

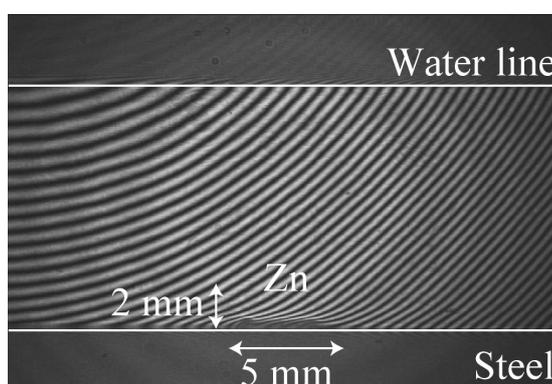


図 6 0.01 M NaCl 中で測定された典型的な干渉縞像(浸漬 30 分後)。

り遠方では, Zn イオンの濃度がほとんど溶液沖合の濃度と同じであった. また, Zn イオンの高濃度域は Zn の犠牲溶解が続いている間においてはその形状に大きな変化が観察されないことがわかった. 本研究の結果から, 光学的可視化法は腐食によって生じるイオン分布を非破壊的かつ時間分解で容易に測定することができる強力な手法であることが確認できた. この手法は, 今後においても様々な腐食機構の解析に応用できると期待される.

#### 5. 今後の課題

本研究の成果から, 光学的可視化法が腐食によるイオン分布測定に非常に有効であることが確かめられた. しかし, 今後いくつかの改善がなされるとその有効性が益々大きくなる. 本手法の欠点として位置と濃度分解能の低さがあげられる. 位置分解能については, 画像解析から Zn イオン濃度プロファイルを得ているため 0.1 mm 程度の位置分解が限度であり, それ以下の詳細な分布測定には, 顕微技術の併用が必要であるといえる. 一方, 濃度分解能については, こちらも干渉縞の位置分解能が関係するが, 加えて濃度変化によって生じる屈折率変化の校正の精度が重要になる. 現在の測定系では, 0.1 mM オーダの変化が追跡できており問題はないが, 詳細なイオン濃度分布にはいっそうの改善が必要である. 以上は今後の課題として検討したい.

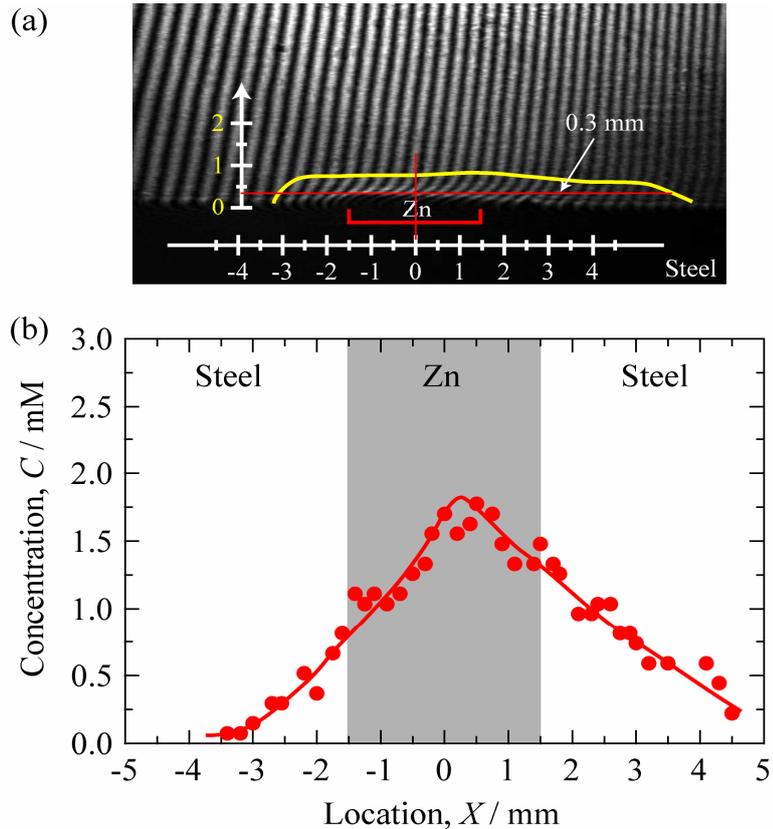


図7 0.01 M NaCl 中で測定された浸漬 90 分後の(a)干渉縞像と(b)干渉縞像から求めた Zn イオン濃度プロファイル(表面から高さ 0.3 mm の位置).

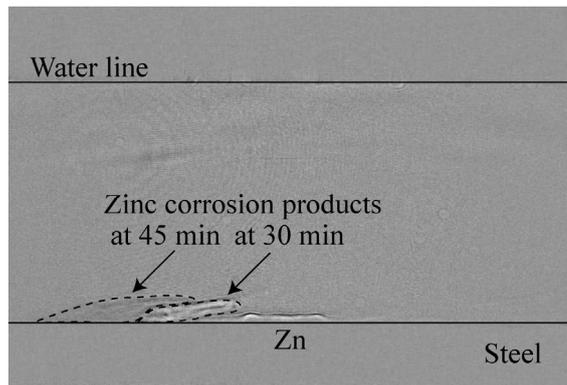


図8 0.01 M NaCl 中に浸漬した Fe-Zn ガルバニ対上に形成する亜鉛腐食生成物のシャドウグラフ法による可視化.

本研究は、(財)JFE21世紀財団2006年度技術研究助成の支援によって行われました。ここに記して感謝致します。

参考文献

- (1) E. Tada, S. Satoh, and H. Kaneko, *Electrochem. Acta*, **49**, 2279 (2004).
- (2) E. Tada, K. Sugawara, and H. Kaneko, *Electrochem. Acta*, **49**, 1019 (2004).