

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560861

研究課題名(和文) 亜鉛めっき鋼板の端面腐食機構解明とマルチフィジックス解析による高度防食技術の確立

研究課題名(英文) Study on cut-edge corrosion mechanism of galvanized corrosion and improvement of corrosion resistance by utilizing multiphysics analysis

研究代表者

多田 英司 (TADA, EIJI)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：40302260

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Zn系表面処理鋼板の端面腐食挙動を明らかにするために、電気化学マイクロセルを利用して腐食生成物が堆積した鋼板上でのアノードおよびカソード反応特性について検討した。そのため、端面腐食を模擬するZn/Steel対を利用した。Zn系腐食生成物は溶液組成およびZnめっきからの距離に応じて、堆積状況および組成が変化した。亜鉛系腐食生成物の堆積はカソード反応をある程度抑制することがわかった。一方、アノード反応については、Mgを含む腐食生成物の抑制効果が大きいことがわかった。

研究成果の概要(英文)：This study focused on cut-edge corrosion mechanism of galvanized steels. In order to investigate anodic and cathodic reactions on steels with Zn corrosion products formed in 1 M NaCl and 1 M MgCl₂, electrochemical microcell technique was employed. The morphology and compositions of Zn corrosion products formed on the steels depended on solution compositions and the distance from zinc coating layer. In addition, cathodic reaction was suppressed to some extent by deposition of the corrosion products. On the other hand, anodic reaction was suppressed on steel significantly by precipitation of the corrosion products containing Mg.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：電位分布 電流分布 イオン分布 腐食生成物

1. 研究開始当初の背景

本研究の目的は、(1) 亜鉛系表面処理鋼板の端面腐食過程を詳細に測定し、その機構を解明すること、(2) マルチフィジックスシミュレーションを端面腐食機構の解析に適用し、精緻な端面腐食モデルを構築すること、(3) 亜鉛系表面処理鋼板の端面腐食を抑制する新規かつ高度な防食技術を確立することである。これらの目的を達成することにより、端面腐食の全過程を実験とシミュレーションにより完全に把握し、亜鉛系表面処理鋼板を6価クロムフリーのエコロジーでより防食性能を発揮できる高級耐食鋼板へ進化させる指針を得る。すなわち、亜鉛の犠牲溶解反応速度を制御し、腐食生成物の保護作用を早期に発揮させることで、端面腐食を抑制するといった”（亜鉛の）錆（鉄の）錆を制する”ことができる新規かつ高度な防食技術を確立する。

2. 研究の目的

亜鉛系表面処理鋼板の防食機構の全容解明には、亜鉛の犠牲防食作用と腐食生成物の保護作用の詳細を明らかにすることが重要である。しかし、亜鉛の犠牲溶解によって生じた腐食生成物の防食機構の本質はこれまでの研究においては、十分に明らかにされていない。そこで、亜鉛系表面処理鋼板が堆積した鋼表面における電気化学特性を調査することにより腐食生成物の保護作用と防食特性への影響を明らかにすることで、新規かつ高度な防食技術の確立を本研究の目的とした。特に、亜鉛系表面処理鋼板の端面腐食過程で生じる腐食生成物が、鋼板と亜鉛めっきとの距離および溶液組成に依存して変化することに着目し、腐食生成物の堆積状況、その組成を明らかにした上で、電気化学特性の分布を調査した。そのため、微小電気化学測定装置を開発し、堆積や体積状況が異なる腐食生成物下での鋼の電気化学特性評価を可能とした。

3. 研究の方法

(1) 端面腐食系を模擬する Zn/Steel 対の作製とガルバニ腐食試験

亜鉛系表面処理鋼板の端面腐食系を模擬するために、Zn/Steel 対を作製した。Fig. 1 はその模式図である。Zn/Steel 対は、Steel 基板上に Zn を電気めっきして作製している。Steel 基板には、15 mm 角、厚さ 1 mm の炭素鋼板を用いた。この基板の裏面にリード線を取り付け、エポキシ樹脂に埋め込み樹脂が硬化した後、その表面を SiC 耐水研磨紙で#2000 まで研磨した。これを、エタノールで超音波洗浄し、Fig. 1 に示すように、Steel 板中心部に带状の Zn めっきを定電流電析により行った。得られた Zn めっきは、幅 2 mm、厚さ 2 μm であった。このとき、Zn と Steel の面積比は 1:6 とした。

ガルバニ腐食試験では、Zn/Steel 対を試験溶液に浸漬することで、Zn が犠牲溶解し、それにより生じた Zn^{2+} イオンが腐食生成物となって Steel 上に堆積する。このとき腐食生成物の堆積量や組成は Steel 上で表面 pH や Zn からの距離に依存して変化する。この方法に

より、Steel 上に自然浸漬状態で腐食生成物を形成させることができ、端面腐食系を模擬できる。ガルバニ腐食試験では、種々の濃度に調整した NaCl および $MgCl_2$ を室温 (25°C) で用いた。ガルバニ腐食試験中、Zn/Steel 対の腐食電位を計測した。試験後、試料表面に堆積した腐食生成物を、レーザーラマン測定 (JASCO NRS-2000)、光学顕微鏡 (キーエンス VHX-100) および SEM-EDX (JEOL JSM-6010LA) で分析および観察した。

(2) 腐食生成物堆積下における Steel 表面の電気化学特性評価

Zn/Steel 対の腐食試験によって堆積した腐食生成物下における Steel 表面の電気化学特性を評価するために、カソードおよびアノード分極曲線を測定した。測定には本研究で作製した電気化学マイクロセル装置 (Fig. 2) を用いた。キャピラリーは、直径 150 μm 程度に加工したものを使用した。キャピラリー先端にはシリコンシーラントを塗布し、溶液のリークを防止した。電気化学測定は3電極式の電気化学セルで行い、対極には Pt 線 (直径 0.5 mm)、参照極には塩化した Ag 線 (直径 0.5 mm) を利用した。電気化学特性の評価に用いた溶液は 0.1 M NaCl であった。電位掃引速度は 1 mV/s とした。

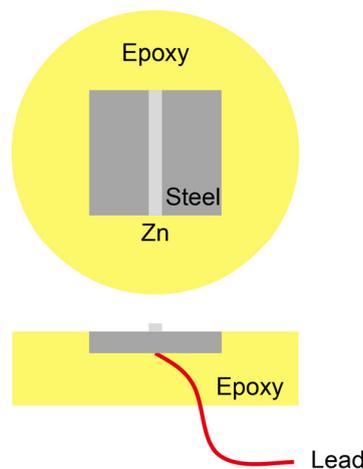


Fig. 1 Zn/Steel 対の概略図。

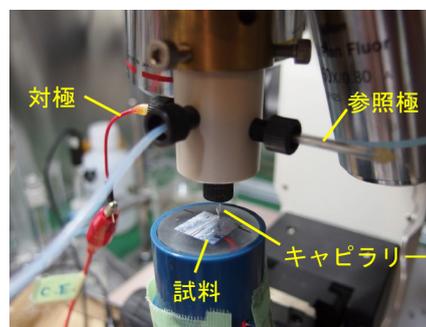


Fig. 2 電気化学マイクロセルのセットアップ。

4. 研究成果

(1)ガルバニ腐食試験結果

Fig.3 に示す 1 M NaCl および 1 M MgCl₂ 中における Zn/Steel 対の腐食電位変化から, Zn の溶解速度は MgCl₂ 中の方が大きいことがわかった. これら溶液中における腐食電位と Zn の溶解速度との関係から, Steel 上のカソード分極曲線が MgCl₂ 中と NaCl 中で変化していることが推察される. 現在, この原因については検討中であるが, MgCl₂ 中の方が, NaCl 中よりもカソード電流が大きいことを示唆するものである.

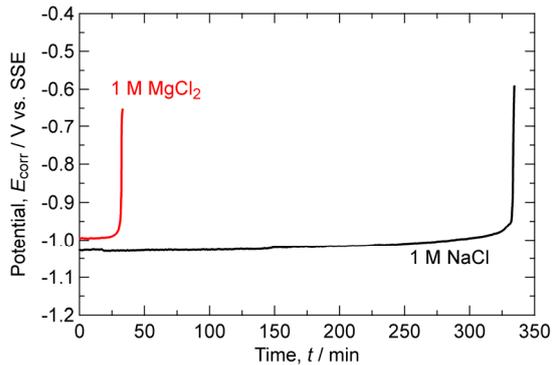


Fig. 3 1 M NaCl および 1 M MgCl₂ における Zn/Steel 対の腐食電位変化.

Fig.4 は, 1 M NaCl および 1 M MgCl₂ 中における Zn/Steel 対の腐食試験後の表面観察結果である. いずれの溶液においても白色の Zn の腐食生成物が堆積しているがわかる. また, 腐食生成物の堆積形態が溶液種によって異なっていることがわかる. 1 M NaCl 中の場合, Zn めっきの痕(以降 Zn めっき部として記述)の近傍に多くの腐食生成物が堆積していることがわかる. 一方, 1 M MgCl₂ 中では, Zn めっき部からある距離離れた部分に境界が観察された.

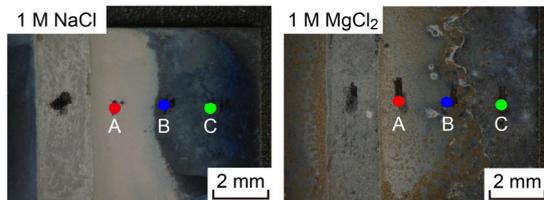


Fig. 4 1 M NaCl および 1 M MgCl₂ における Zn/Steel 対の腐食生成物の堆積状況.

これらの腐食生成物の組成分析を SEM-EDX により行った. その結果, NaCl 中で堆積した腐食生成物は, 基本的には均一な針状結晶の Zn, O, Cl からなり, MgCl₂ 中において堆積した腐食生成物は, Zn に近い側には Zn, O, Cl が, 遠い側には Zn, Mg, O を基本とする組成であった. さらに腐食生成物の堆積状況に応じて, 各場所でレーザーラマン分光分析を行った. その結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す. Fig. 5 に示すように, 1 M

NaCl 中で形成した腐食生成物は, Zn めっき部に近い側に Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O (塩基性塩化亜鉛) およびわずかに ZnO であり, Zn めっき部から離れるにつれ塩基性塩化亜鉛の量が減少し, 主に ZnO であった. 一方, 1 M MgCl₂ 中での結果では, 境界より Zn めっき部に近い側では塩基性塩化亜鉛が堆積し, 境界より離れると Zn と Cl をわずかに含む, MgO になっていると推察された.

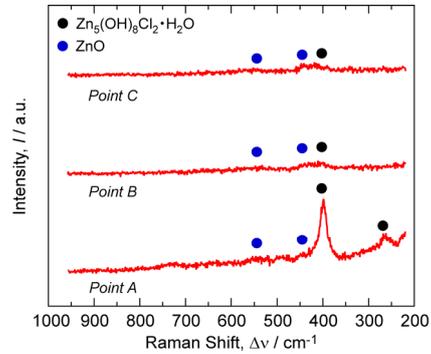


Fig. 5 1 M NaCl において Zn/Steel 対上に堆積した腐食生成物のレーザーラマン分光分析結果.

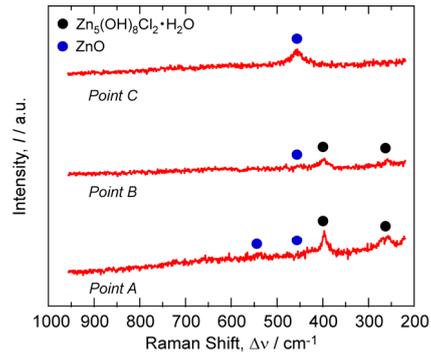


Fig. 6 1 M MgCl₂ において Zn/Steel 対上に堆積した腐食生成物のレーザーラマン分光分析結果.

(4)腐食生成物堆積下における Steel 表面の電気化学特性

Fig. 7 は, Zn/Steel 対の 1 M NaCl 中における腐食試験後の表面 SEM 像とカソード分極曲線である. 図(a)および(b)は, それぞれ, Zn めっきに近い Steel 表面の腐食生成物と Zn めっき部より離れた Steel 表面上の腐食生成物の堆積状況を示したものである. (a)は比較的厚く針状の Zn 腐食生成物が均一に堆積していることがわかる. 一方(b)では, (a)ほど明瞭に針状の腐食生成物が堆積しておらず, その量が少ないことがわかる.

ここで, これらの表面において測定されたカソード分極曲線をみても. いずれの場所に対しても, -0.6 V 付近から溶存酸素の還元電流が拡散限界領域となっていることがわかる. それよりカソード分極すると, (a)では -1.15 V 付近から, (b)では -1 V 付近から水分

解にともなうカソード電流の増大が観察された。(a)と(b)の拡散限界電流を比較すると、(b)の方が(a)に比べ約 1/4 となっており、Zn の腐食生成物が厚く堆積した(a)において溶存酸素還元のカソード反応が抑制されることが明らかになった。すなわち、Zn 腐食生成物が酸素拡散のバリアーとして機能していることが示唆された。ただ、先に述べたように水分解反応に対する電流増加が観察された電位について、(a)の方がより卑な電位であり、Zn の腐食生成物がバリアー効果以外に反応活性にも影響している可能性がある。

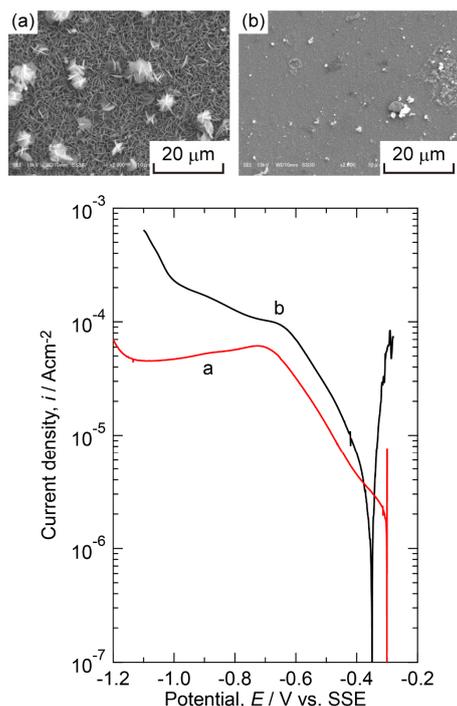


Fig. 7 Zn/Steel 対の 1 M NaCl 中における腐食試験後の表面 SEM 像とカソード分極曲線: (a)Zn 帯に近い Steel 表面上の腐食生成物堆積部, (b)Zn 帯より離れた Steel 表面上。

一方、1 M MgCl₂ 中について測定されたカソード分極曲線については、腐食生成物の堆積場所に応じて、電流の大きさが異なるものの同様のカソード分極挙動が観察された。ただし、NaCl の場合と異なり、Zn めっきに違い部分に比較して Mg を主体とする腐食生成物下の方が酸素の拡散限界電流域での電流が約 1/3 となっており、Zn の腐食生成物よりも Mg を多く含む腐食生成物の方でカソード反応が抑制されることが示唆された。

次に、Zn/Steel 対の 1 M NaCl および 1 M MgCl₂ 中における堆積した腐食生成物下における Steel 表面のアノード分極曲線を測定した。Fig. 8 は、1 M NaCl 中での結果である。比較のため、腐食生成物が堆積していない Steel 表面 (裸鋼板) においてもアノード分極曲線を測定した。図より、アノード分極挙動は、裸鋼板上での結果と比較して抑制されているとはいえない。すなわち、鋼のアノード

溶解に対する抑制効果はほとんどないといえる。ただし、Fig. 7 のように、カソード反応に対する抑制効果が確認されているので、鋼の腐食反応自体はカソード反応の抑制によってもたらされるといえる。ただ、Fig. 8 A の結果は、裸鋼板上の結果と比べて、卑側にシフトし、また電流値も大きいことから、IR 抵抗などマイクロ電気化学セル特有のアーティファクトを受けている可能性がある。マイクロ電気化学セルのキャピラリー径を変更するなどの工夫によって今後検討したいと考えている。

一方、1 M MgCl₂ 中での結果は極めて特徴的なものとなった。Zn めっき部近傍においては、腐食電位がほぼ同じで、アノード反応の抑制がされることがわかった。カソード反応に対する結果とあわせて、アノード反応、カソード反応のいずれもが抑制されていることがわかる。また、塩基性塩化亜鉛を主体とする腐食生成物が堆積した境界部よりも Zn めっき部から遠方側で測定された結果では、アノード反応の抑制が数千分の 1 と極めて大きかった。このことは、組成分析の結果からも、Mg の影響と考えられた。現在のデータからはこれ以上の考察はできないが、MgCl₂ 中で生じた Steel 上の腐食生成物のアノード抑制効果がきわめて高く、防食皮膜への応用が期待される。今後は、Mg イオンと Zn イオンを含む環境において人工的な腐食生成物皮膜を作製し、そのアノード、カソード反応特性を評価することにより詳細に腐食生成物の保護作用を検討したいと考えている。

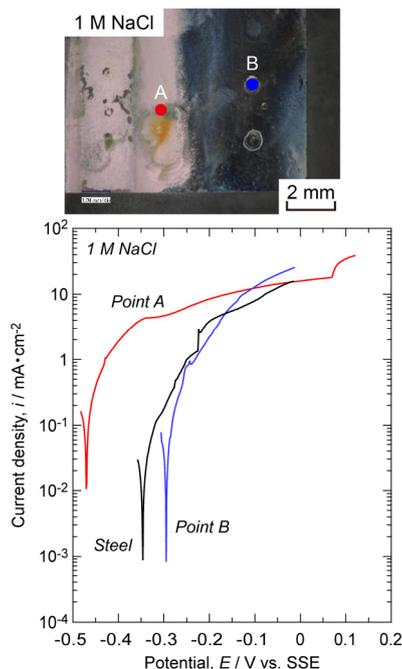


Fig. 8 Zn/Steel 対の 1 M NaCl 中における腐食試験後のアノード分極曲線: (a)Zn 帯に近い鋼板上の腐食生成物堆積部, (b)Zn 帯より離れた鋼板上

(5)まとめ

本研究では、Zn/Steel 対を利用し、Zn 系腐食生成物の堆積状況や組成が異なる鋼板上における電気化学特性について検討した。その結果、腐食生成物の組成や堆積量が鋼板上でのアノードおよびカソード反応特性に影響することが明らかになった。特に、Mg を含む腐食生成物皮膜のアノード抑制能が極めて高いことがわかった。すなわち、Mg イオンを含む環境においてアノード抑制効果を利用すれば、表面処理技術への応用が期待され、高度防食技術確立への糸口を提案できた。これらの成果によって、おおよその研究目的を達成できた。しかし、マルチフィジックスシミュレーション援用による端面腐食モデル確立については、種々の腐食生成物が堆積した鋼板上での電気化学特性データベースの構築が必要であり、今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

1. 片上慎也, 多田英司, 西方 篤, 亜鉛の腐食生成物が堆積した鋼板上における酸素還元反応特性の評価, 日本金属学会 2013 年秋期講演大会 (第 153 回), 金沢, 2013.9.19.
2. 片上慎也, 多田英司, 西方 篤, 亜鉛の腐食生成物が堆積した鋼板上におけるアノード反応特性, 日本金属学会 2014 年春期講演大会 (第 154 回), 東京, 2014.3.21.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

多田 英司 (TADA EIJI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 21223825

(2)研究分担者

(3)連携研究者