

メッキ鋼板用環境対応型 防食剤の電気化学的評価

Electrochemical Evaluation of New Non-toxic
Inhibitor for Galvanized Steel



分析センター
第1部
原 義則
Yoshinori
Hara



分析センター
第1部
中井 昇
Noboru
Nakai

SUMMARY

Electrochemical techniques were examined in order to evaluate performances of various inhibitive constituents, which are contained in inorganic non-toxic pigments, and organic compounds, which are able to make complex salt with metals. Corrosion of galvanized steel was classified into the following three types: corrosion caused 1) by polarization in zinc, 2) by polarization in iron, and 3) by polarization at a boundary between zinc and iron. Efficiency of the constituents in each corrosion inhibition was evaluated based on potentiodynamic measurement and SVET (Scanning Vibrating Electrode Technique) measurement.

The polarization behaviours of the zinc and the iron in aqueous solutions of the constituents showed potentials of the electrochemical protection against the corrosion on each metal. The SVET was used to measure current density distribution over scribed galvanized steel and it showed capability to inhibit formation of dissimilar electrode cells between the zinc and the iron. The optimum anticorrosive constituent for the galvanized steel can be selected through the electrochemical evaluations.

要 旨

亜鉛メッキ鋼板に有効な腐食抑制成分を明らかにするため、一般的な環境対応型防錆顔料を構成している無機化合物および金属と錯体形成能を有する有機化合物について電気化学的解析法による検討を行った。亜鉛メッキ鋼板の腐食過程を1) メッキ層である亜鉛の分極、2) 素地である鉄の分極、そして3) 亜鉛と鉄の接触による分極、これら3種の分極による局所電池形成に分類し、各電極反応を抑制する成分を分極測定およびSVET(Scanning Vibrating Electrode Technique: 走査振動電極法)を用いて評価した。

検討試料の水溶液中での亜鉛および鉄の分極特性から、それぞれの金属に対する腐食抑制効果を評価することができ、さらにSVETを用いて亜鉛メッキ鋼板の人工的欠陥周囲での腐食電流密度分布を測定することにより、亜鉛/鉄異種金属電池の形成抑制効果が評価できた。これらの結果から、亜鉛メッキ鋼板向け防食剤として総合的に有効な成分の選択指針を得ることができた。

1. はじめに

鉄鋼は最も多く使用されている金属材料であるが錆びやすい材料でもあるため、防食性を求める用途には金属被覆および塗装といった表面処理を施して使用されるのが一般的である。金属被覆処理の中では亜鉛メッキが多用されており、亜鉛メッキ鋼板は、自動車・家電および建築・鉄鋼など広い分野の工業製品に用いられている¹⁾。また、防食を目的としている亜鉛メッキ鋼板向けプライマー塗料には、クロム化合物が防食剤として主に適用されてきた。これら重金属化合物は防食剤としては有用であるが、人

体ならびに地球環境に対する負荷が大きいため、より環境にやさしい物質への代替が急務となっている^{2),3)}。現在、重金属を含まない非常に多種の環境対応型防食剤が開発・上市されており、重金属化合物含有の防食剤を代替するには、これらの防食機構を定性的に解析することが重要である^{4),5)}。

亜鉛メッキ鋼板の腐食過程は、大まかに次のように考えることができる。まず、表層でメッキ層の亜鉛の腐食溶出が起こる(亜鉛のみでの腐食電池形成)。メッキ層の欠陥や亜鉛の溶出により鉄鋼表面が露出すると、亜鉛と鉄の接触による腐食電池が形成され、卑な金属の亜鉛が溶出する(犠牲アノード作用)。さらに

表 1 検討試料

成分		電解質	濃度 (mol/L)	電気伝導度 (S/m)	
アニオン	酢酸	CH_3COO^-	$\text{CH}_3\text{COONa} / \text{CH}_3\text{COOH}$	0.5	2.9
	モリブデン酸	MoO_4^{2-}	Na_2MoO_4	0.2	2.6
	リン酸	PO_4^{3-}	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{KH}_2\text{PO}_4$	0.2	2.5
	縮合リン酸	$\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n-2)-}$	$\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1} / \text{CH}_3\text{COOH}$	0.2	3.5
カチオン	ナトリウム	Na^+	$\text{CH}_3\text{COONa} / \text{CH}_3\text{COOH}$	0.5	2.9
	マグネシウム	Mg^{2+}	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} / \text{CH}_3\text{COOH}$	0.5	2.8
	カルシウム	Ca^{2+}	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$	0.4	3.0
アゾ系有機化合物		支持電解質 0.15 mol/L $\text{CH}_3\text{COONa} / \text{CH}_3\text{COOH}$		2.3	
クロム含有防錆顔料の水抽出液		支持電解質 0.15 mol/L $\text{CH}_3\text{COONa} / \text{CH}_3\text{COOH}$		3.0	

メッキ層が溶出または切断端面等で鉄鋼が大きく曝露した場合、犠牲アノード作用が及ばなくなる個所が現れ、ここでは鉄鋼自体の腐食が進行する（鉄のみでの腐食電池形成）。従って、プライマー中の防食剤としては、1) メッキ層である亜鉛の腐食抑制効果、2) 亜鉛／鉄異種金属電池の形成抑制効果、および3) 鉄鋼の腐食抑制効果を有することが必要になる。

本研究では、亜鉛および鉄に対する腐食抑制効果を分極特性から、そして亜鉛／鉄異種金属電池の形成抑制効果を走査振動電極法 (Scanning Vibrating Electrode Technique : SVET)^{6), 7)}を用いてそれぞれ評価を行ない、亜鉛メッキ鋼板向けクロムフリープライマー用防食剤として有効な成分の選択指針を得ることを目的とした。

2. 実験

2.1 試料

金属試料として、冷間圧延鋼板 (JIS G 3141)、亜鉛、そして電気亜鉛メッキ鋼板 (JIS G 3313) を用いた。腐食抑制成分の検討試料として、表 1 に示した一般的な環境対応型防錆顔料を構成するアニオン成分 4 種、カチオン成分 3 種を含む電解質水溶液を用いた。さらに、鉄および亜鉛との錯体形成能を有するアゾ系有機化合物についても検討試料に加えた。本報では、腐食の初期過程での抑制効果に着目したため、検討試料溶液の pH を 7.0 ± 0.1 に調整した。さらに、腐食因子である塩素イオンの影響を調べるために、 0.05mol/L になるように塩化ナトリウムを添加した試料溶液も調整した。比較の電解質溶液として、鉄に対して電気化学的相互作用の小さい酢酸-酢酸ナトリウム水溶液を用いた。また、クロム化合物の腐食抑制効果と比較するために、クロム含有防錆顔料の水抽出液についても検討を行った。

2.2 動電位分極測定

測定装置は、ポテンシオスタット (solartron 社 SI1287) を用いた 3 電極法で構成し、試料 (作用極) には冷間圧延鋼板および亜鉛を用い、窒素ガスのバブリングにより溶存酸素を除去した検討試料溶液中で動電位分極測定を行った (図 1)。対極には白金板、参照電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。電位の走査速度は 0.5 mV/sec とした。

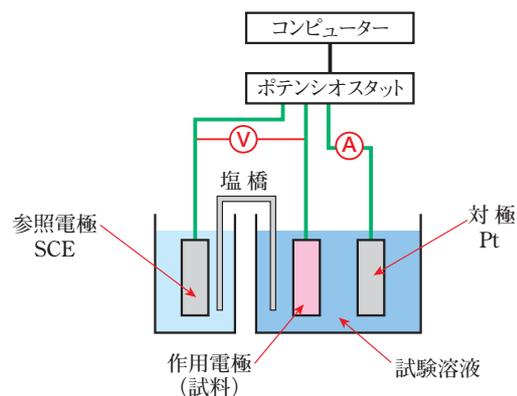


図 1 動電位分極測定装置の概略図

2.3 腐食電流密度分布測定

亜鉛と鉄による異種金属電池の形成抑制効果を評価するために、電気亜鉛メッキ鋼板表面に素地鋼まで達する欠陥を付与し、その周囲の腐食電流密度分布の経時測定を行った。腐食電流密度分布の測定には、走査振動電極法 SVET (北斗電工株式会社 HV-301) を用いた。SVET の概略を図 2 に示した。これは、電気伝導度既知の希薄電解質溶液中、金属試料表面の近傍で微小電極を振動させることにより、その場の電位勾配を計測し、微小電極を試料の面方向に走査させることで電流密度分布を評価する

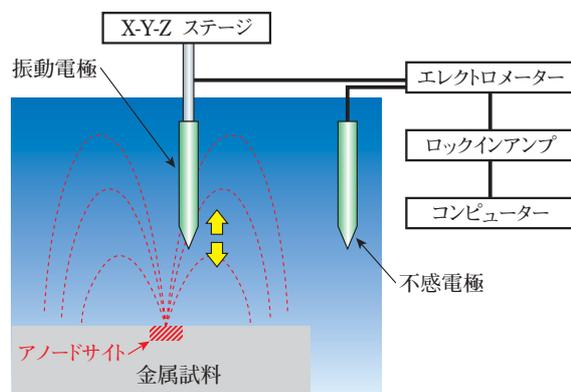


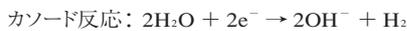
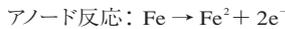
図 2 走査振動電極法 (SVET) の概略図

手法である。試験液は、検討試料溶液の電気伝導度を 0.1 S/m に調整し、0.01mol/L の塩化ナトリウム水溶液と同体積比で混合したものを用いた。電極には直径 50 μ m の白金-イリジウム電極を用い、これを試料表面から 50 μ m の位置で、振幅 1 μ m、周波数 470Hz で振動させ、メッキ欠陥部を中心に 5mm 四方の範囲を走査させて腐食電流密度分布を測定した。メッキ欠陥は、カッターナイフを用いて長さ 4mm \pm 0.5 mm の素地鋼まで達する傷を与えた。

3. 結果および考察

3.1 亜鉛および鉄に対する腐食抑制効果

図3に、冷間圧延鋼板の酢酸-酢酸ナトリウム水溶液中での分極曲線を測定例として示す。冷間圧延鋼板の腐食を電気化学反応で次のように表すことができる。



(溶存酸素が無い環境)

分極曲線上の-720 mV vs. SCEの電位は、冷間圧延鋼板を試験液中に浸漬したときに示す電位であり、このときの鋼板表面ではアノード反応とカソード反応が平衡状態にある。このときの電位を自然腐食電位（開回路電位）と呼び、電気化学反応で生じて

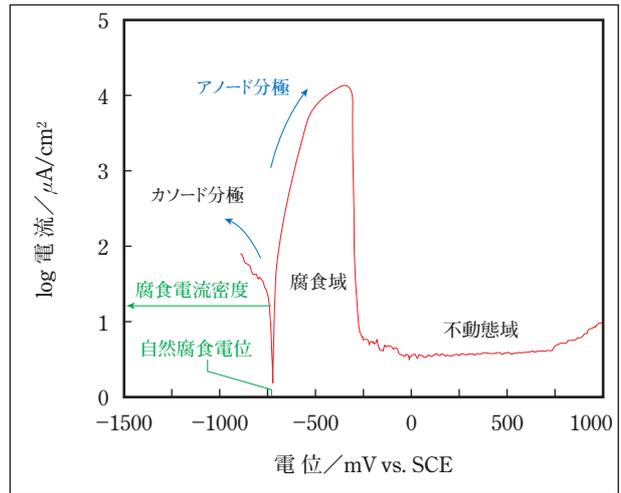


図3 酢酸-酢酸ナトリウム水溶液中の冷間圧延鋼板の分極曲線

いる電流密度を腐食電流密度と呼ぶ。分極曲線は、ポテンシオスタットを用いて金属試料を自然腐食電位よりカソード（マイナス）側およびアノード（プラス）側に電位を変化させたときの電流との関係を示したものであり、試料表面ではカソード、アノード反応がそれぞれ起きている。腐食電流密度は、自然腐食電位近傍のカソードおよびアノード領域をそれぞれ直線回帰した線の交点から算出した。この値は、試験環境中に金属試料を浸漬した場合の腐食速度に相当するため、腐食電流密度を検討試料の腐食抑制効果の定量的評価に用いた。

また、アノード側の分極曲線の形状から腐食抑制効果の定性的評価を行った。図3の冷間圧延鋼板の分極曲線から、自然腐食電位からアノード側に分極させると電流密度が3桁以上大きくなる、すなわち非常に鋼板が腐食しやすくなることがわかる。さらに分極すると電流密度が急激に減少し、それ以上分極電位を大きくしても電流密度が低いまま安定した領域が現れる。これらは鉄の特性で、前者を腐食域、後者を酸化皮膜層形成による不動態域という。検討試料のこれら2つの特性域に対する電気化学的効果に着目し、評価を行った。

検討試料溶液中での動電位分極測定より求めた亜鉛および冷間圧延鋼板の自然腐食電位と腐食電流密度を表2、3にそれぞれ示した。重要な腐食因子である塩素イオンが共存する環境での測定から求めた値についても併せて示した。自

表2 亜鉛の自然腐食電位と腐食電流密度

検討成分	塩素イオン共存				
	自然腐食電位 (mV vs. SCE)	腐食電流密度 (μ A/cm ²)	自然腐食電位 (mV vs. SCE)	腐食電流密度 (μ A/cm ²)	
ハ ホ リ ア	酢酸	-1084	25.8	-1042	29.4
	モリブデン酸	-650	6.9	-1095	3.9
	リン酸	-750	0.4	-917	5.2
	縮合リン酸	-1190	20.4	-1120	14.1
ハ ホ ホ	ナトリウム	-1084	25.8	-1042	29.4
	マグネシウム	-1107	3.8	-1099	12.5
	カルシウム	-1111	13.6	-1097	14.4
アゾ系有機化合物	-911	3.3	-907	0.9	
クロム含有防錆顔料の水抽出液	-974	0.3	-1014	0.7	

表3 冷間圧延鋼板の自然腐食電位と腐食電流密度

検討成分	塩素イオン共存				
	自然腐食電位 (mV vs. SCE)	腐食電流密度 (μ A/cm ²)	自然腐食電位 (mV vs. SCE)	腐食電流密度 (μ A/cm ²)	
ハ ホ リ ア	酢酸	-722	6.2	-670	5.9
	モリブデン酸	-40	0.2	-206	1.5
	リン酸	-700	0.6	-750	2.2
	縮合リン酸	-822	2.3	-822	1.7
ハ ホ ホ	ナトリウム	-722	6.2	-670	5.9
	マグネシウム	-734	3.9	-759	3.8
	カルシウム	-688	2.4	-689	4.2
アゾ系有機化合物	-643	5.6	-643	8.4	
クロム含有防錆顔料の水抽出液	35	0.02	-675	2.8	

然腐食電位は、貴な値（正に大きい値）を示すほど腐食傾向が低くなることを考えることができる。腐食電流密度は、電解質濃度や溶存酸素濃度に濃淡の無い、均一な環境下での腐食速度に比例する値である。以下に、亜鉛および鉄に対する各検討成分による腐食抑制効果について述べる。

3.1.1 アニオン成分による腐食抑制効果

a) 亜鉛に対する効果

アニオン成分による亜鉛の分極曲線の変化を図4に示す。塩素イオンが存在しない環境では、リン酸イオンおよびクロム含有防錆顔料水抽出成分（以下、顔料抽出成分と略する）による腐食電流密度が低く、均一環境下での腐食抑制効果が高いことがわかった。アノード分極に着目すると、顔料抽出成分においては分極により急激に電流密度が増加しているのに対し、リン酸イオンにおいては一定の電流密度を示している。これは、リン酸イオンにより亜鉛表面に均一な絶縁性被覆層が形成されていることを示唆して

いる。同様の効果がモリブデン酸イオンにおいても見られるが、一定電流密度の値が高いことから、形成される被覆層の絶縁性がリン酸イオンによるものに比べて低いといえる。

塩素イオンが共存する環境では、リン酸イオンおよびモリブデン酸イオンによる絶縁性被覆層の形成は認められなかった。これらのイオンにより形成される被覆層が、塩素イオンの影響で均一な絶縁性を保持できなくなったためと考えられる。腐食電流密度は、塩素イオンが存在しない環境に比べ、全体的に低い値を示す傾向が認められた。その中でも、モリブデン酸イオンおよび顔料抽出成分が高い腐食抑制効果を示した。これらの環境下では、亜鉛表面に腐食生成物である絶縁性の高い塩基性塩化亜鉛が生じ、共存する検討アニオン成分との相互作用により緻密・安定化されて腐食電流密度を下げていていると考えられる。しかし、この生成物はアノード分極により容易に脱離し、すぐには再形成できないことが分極曲線から判断できた。

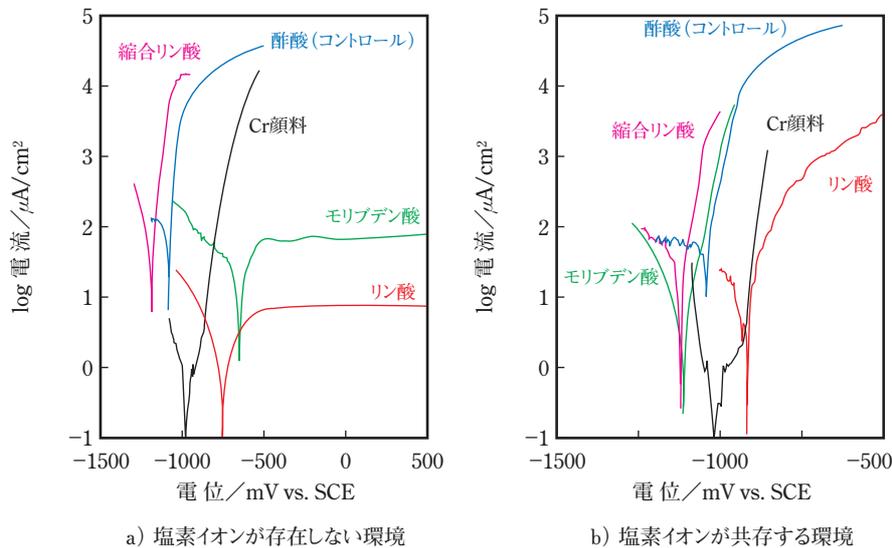


図4 アニオン成分による亜鉛の分極曲線の変化

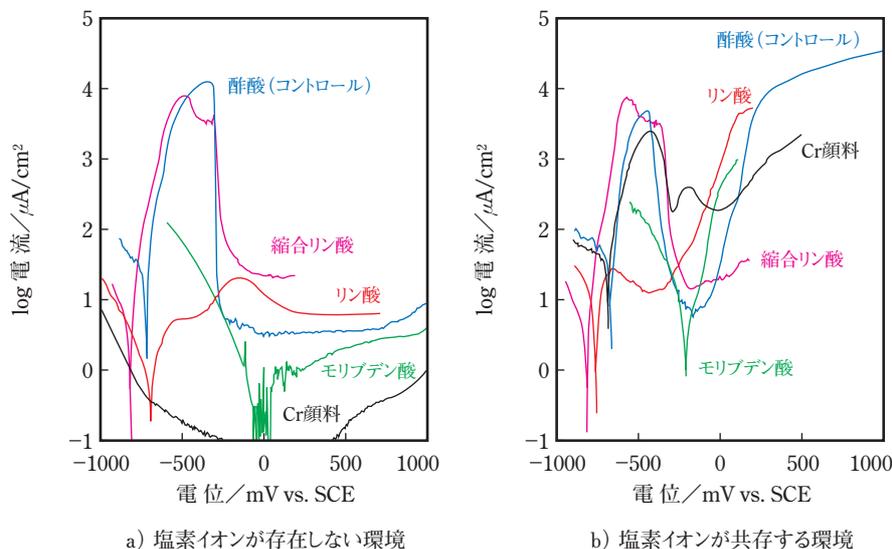


図5 アニオン成分による冷間圧延鋼板の分極曲線の変化

b) 鉄に対する効果

アニオン成分による冷間圧延鋼板の分極曲線の変化を図5に示す。塩素イオンが存在しない環境では、リン酸イオン、モリブデン酸イオン、そして顔料抽出成分による腐食電流密度が低く、特に顔料抽出成分においては、非常に広い電位領域で鉄が不動態化していることがわかった。モリブデン酸イオンは、酸化鉄の自然腐食電位を示していることと分極曲線の形状から、酸化皮膜による鉄の不動態化を促進させる効果を有していると考えた。また、リン酸イオンでは、自然腐食電位のシフトはほとんど認められないものの、腐食域での電流密度が低くなることから、溶出する鉄イオンとリン酸イオンとの反応による絶縁性被覆層の形成による腐食抑制効果を示しているものと考えた。

塩素イオンが共存する環境では、顔料抽出成分による不動態効果は認められなくなり、塩素イオンによる不動態形成妨害の影響を強く受けることがわかった。これに対して、モリブデン酸イオンでも不動態形成妨害の傾向は認められるが、顔料抽出成分より塩素イオンに対する影響は小さかった。また、リン酸イオンによる腐食域での電流密度の減少作用は、塩素イオンが共存していても認められ、腐食抑制効果が有効に働くことがわかった。

3.1.2 カチオン成分による腐食抑制効果

a) 亜鉛に対する効果

カチオン成分による亜鉛の分極曲線の変化を図6に示す。検討したカチオン成分では不動態作用などは認められなかったが、腐食電流密度は、塩素イオンの有無にかかわらずマグネシウムイオンの存在において最も低い値を示した。

b) 鉄に対する効果

カチオン成分による冷間圧延鋼板の分極曲線の変化を図7に示す。自然腐食電位および腐食電流密度とも、カチオン成分により大きく異なることはなかったが、マグネシウムイオンの場合、不動態域の電位に電流密度の非常に小さい領域が現れることがわかった。この現象は、塩素イオン共存の環境下でも認められた。

このことより、マグネシウムイオンは、モリブデン酸イオンのような酸化作用は示さないが、不動態皮膜の絶縁性を高める作用を有することがわかった。この現象は、不動態皮膜である酸化鉄中にマグネシウムイオンが取り込まれて起きていると考えた。

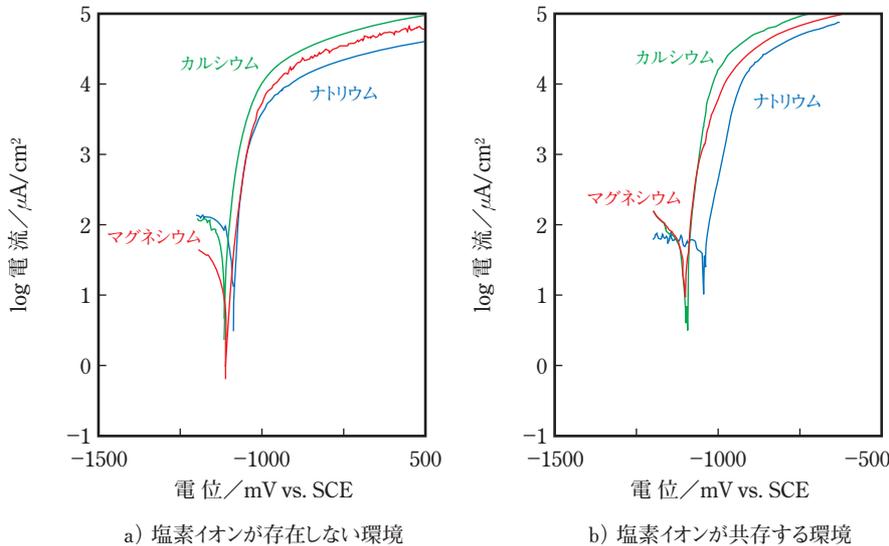


図6 カチオン成分による亜鉛の分極曲線の変化

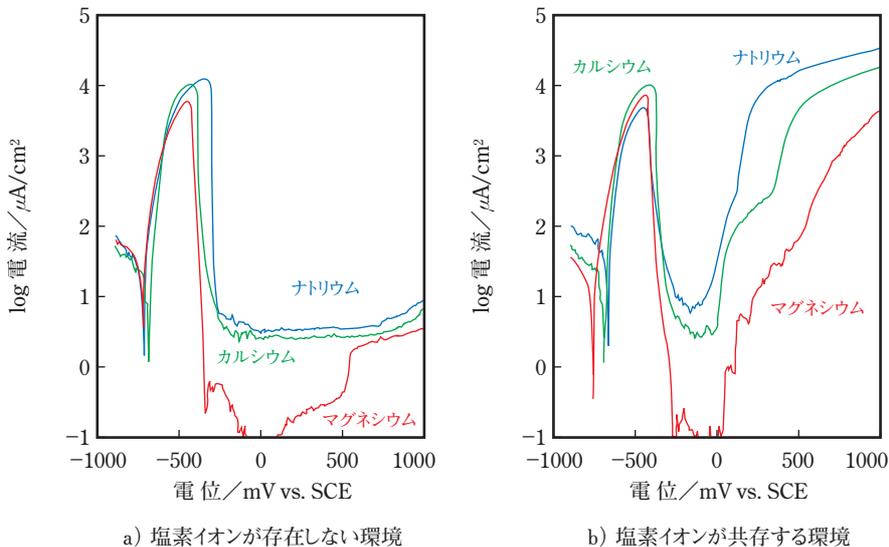


図7 カチオン成分による冷間圧延鋼板の分極曲線の変化

3.1.3 アゾ系有機化合物による腐食抑制効果

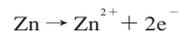
アゾ系有機化合物による亜鉛の分極曲線の変化を図8に示した。不動態の形成は見られなかったが、亜鉛に対して強い腐食抑制効果が認められた。特に塩素イオン共存の環境では、自然腐食電位付近の低電流密度での電位幅が広く、顔料抽出成分よりも好ましい分極特性を示した。一方、この有機化合物は、冷間圧延鋼板に対しては明確な電気化学的作用を示さなかった。

この原因として、有機化合物の亜鉛と鉄に対する錯体形成のしやすさに違いがあると考えた。図9は、電気亜鉛メッキ鋼板の断面を塩素イオン共存の動的電位測定用試験液に12時間浸漬した後のSEM像および窒素元素の分布を電子線マイクロアナライザー(EPMA)で分析した結果を示したものである。亜鉛層にこの有機化合物由来の不溶性物質が優先的に析出しており、母材の鉄鋼にはほとんど析出していないことがわかった。以上のことから、検討したアゾ系有機化合物は今回の試験環境では亜鉛としか錯体を形成できないため、亜鉛のみに電気化学的作用を示すものと考えられる。

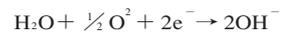
3.2 亜鉛/鉄異種金属電池の形成抑制効果

亜鉛/鉄異種金属電池の形成抑制効果を評価するために、SVETを用いて、検討試験液中での電気亜鉛メッキ鋼板の欠陥部周囲の腐食電流密度分布を浸漬初期と24時間後に測定した。メッキ欠陥部では、次の異種金属電池が形成されている。

亜鉛メッキ: アノード



欠陥内の鉄: カソード



(溶存酸素がある環境)

図10に、塩素イオン共存環境の酢酸-酢酸ナトリウム水溶液中での電気亜鉛メッキ鋼板の欠陥部周囲の腐食電流密度分布を示す。

アノード電流を正の値で示し、メッキ欠陥を中央、y軸に平行になるように測定を行った。浸漬初期では、欠陥部の端にアノード電流が集中し、欠陥内部にカソード電流が流れていることが観察された。これは、メッキ層に傷をつける際にカッターナイフで引き切った端に亜鉛が集まり、この部分がアノードになり、欠陥内で露出した鉄がカソードとなって異種金属電池を形成したためと考えられる。24時間後で

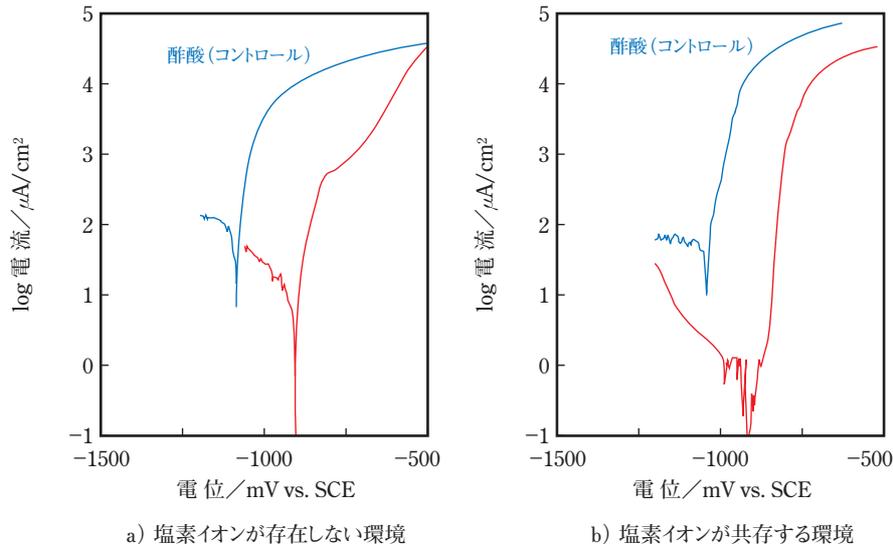


図8 アゾ系有機化合物による亜鉛の分極曲線の変化

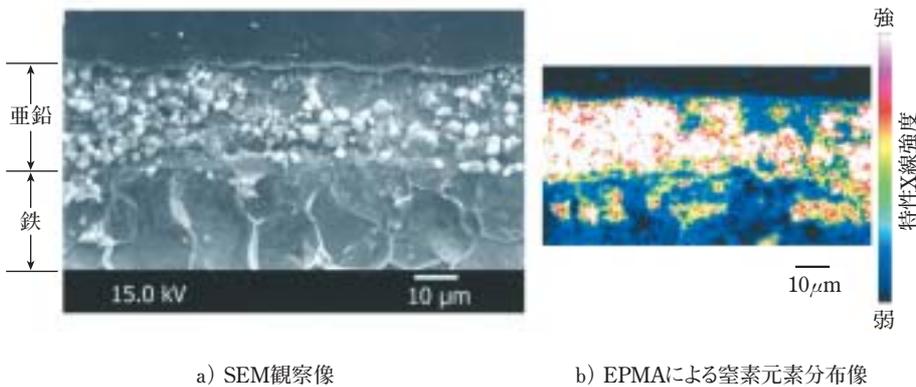


図9 電気亜鉛メッキ鋼板断面へのアゾ系有機化合物の析出状態分析

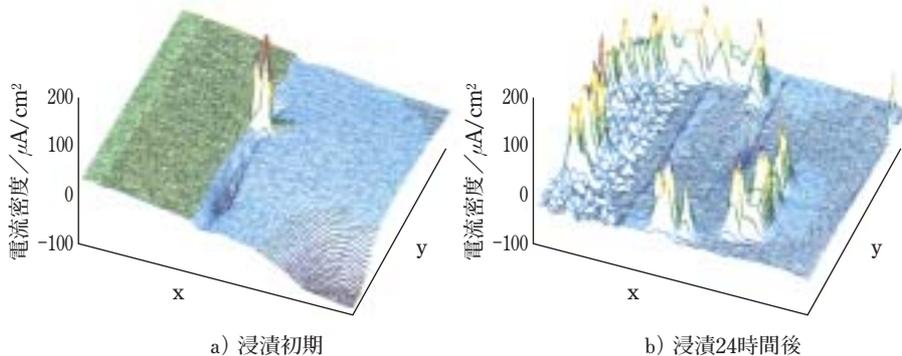


図10 電気亜鉛メッキ鋼板のメッキ欠陥部周囲の腐食電流密度分布
 試験液：酢酸/酢酸ナトリウム/塩化ナトリウム水溶液
 測定範囲：5×5mm

は、欠陥内での分極は見られずに、欠陥を取り囲むアノード電流分布が観測された。目視で、この囲まれた内側のメッキ層がすでに溶出していることが確認でき、メッキ層の端がアノードとなっていることがわかった。このとき明確なカソードサイトは認められず、メッキ層が溶出して鉄の露出した欠陥部周囲や、まだ健全と思われる亜鉛メッキ部分など全体的に微小なカソードとなっていることがわかった。

SVETにより、異種金属電池の形成過程を評価できることがわかったため、各検討成分による亜鉛/鉄異種金属電池の形成抑制効果について検討を行った。その結果、検討成分の中で明らかに電池形成の抑制効果を示したものは、マグネシウムイオン、アゾ系有機化合物、そして顔料抽出成分の3種のみであった。これらの腐食電流分布の経時変化を図11に示す。マグネシウムイオンが存在する環境では、浸漬初期に欠陥部周囲のメッキ層溶出が起り、鉄が一部露出するが、それ以上の電池形成の広がりは認められなかった。これは、露出した鉄へのマグネシウムイオンの相互作用によるものと考えられる。アゾ系有機化合物と顔料抽出成分については、浸漬初期から亜鉛/鉄の異種金属電池を形成しないことが明らかになった。これらは共に、塩素イオン共存環境で亜鉛に対する腐食抑制効果が強いものであり、異種金属電池の形成抑制には、アノードサイトの腐食抑制が効果的であることを示している。

3.3 亜鉛メッキ鋼板向け防食剤の選択指針

各検討成分の1)メッキ層である亜鉛の腐食抑制効果、2)亜鉛/鉄異種金属電池の形成抑制効果、および3)母材である鉄鋼の腐食抑制効果について評価した結果を表4にまとめた。単一成分ですべての抑制作用を十分に示すものは得られなかったが、複数の成分を選択することで補完することができる。例

表4 検討成分による電気化学的作用

検討成分		亜鉛の分極		異種金属電池形成	鉄の分極	
		塩素イオン無	塩素イオン共存	塩素イオン共存	塩素イオン無	塩素イオン共存
アニオン	酢酸
	モリブデン酸	△	○	△	◎	△
	リン酸	◎	△	△	○	◎
	縮合リン酸	...	△	...	△	...
カチオン	ナトリウム
	マグネシウム	△	...	○	○	○
	カルシウム
アゾ系有機化合物		△	◎	◎	△	...
クロム含有防錆顔料の水抽出液		○	◎	◎	◎	...

◎非常に効果あり ○効果あり △やや効果あり ...効果なし

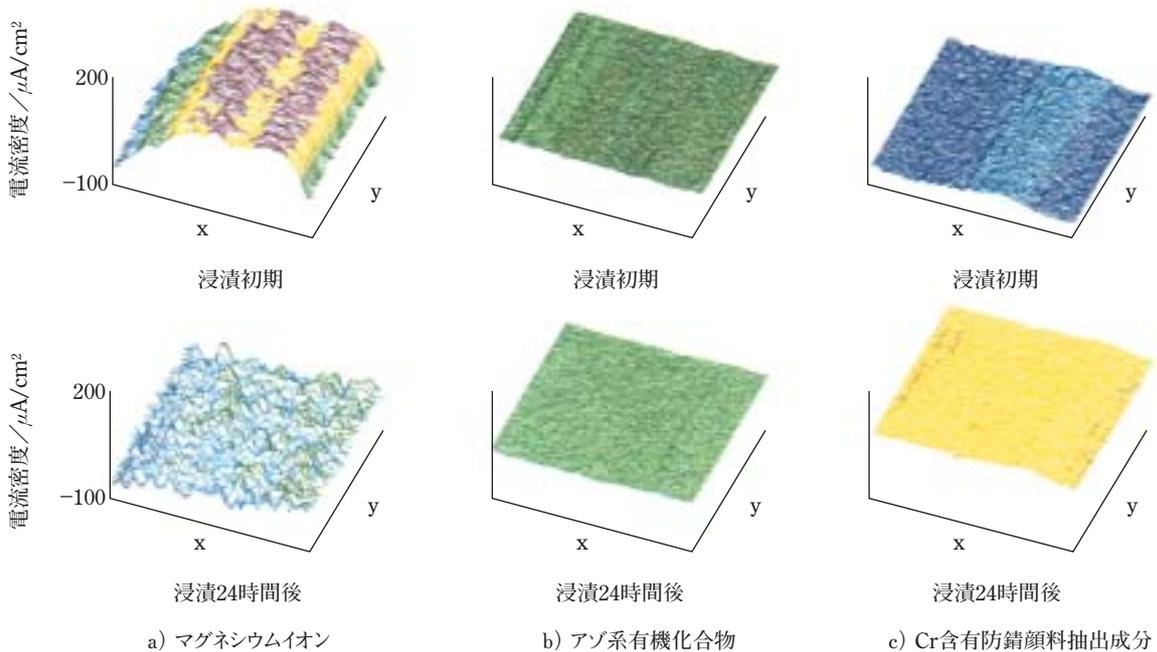


図11 電気亜鉛メッキ鋼板のメッキ欠陥部周囲の腐食電流密度分布
測定範囲：5×5mm

例えば、鉄に対しては、腐食域の電流密度を下げるリン酸イオンと不動態皮膜を強化するマグネシウムイオンを組み合わせ、さらに亜鉛に対して、塩素イオンの存在しない環境で不動態化させるリン酸イオンと塩素イオン共存下で有効なアゾ系有機化合物を組み合わせることで、異種金属電池の形成抑制効果も有する組み合わせを得ることができる。

4. まとめ

亜鉛メッキ鋼板の腐食過程が1) 亜鉛の分極、2) 亜鉛/鉄の異種金属接触、そして3) 鉄の分極による局所電池形成からなると考え、電気化学的手法を用いて各電池の形成を抑制する成分の評価・選択を行った。分極特性から亜鉛および鉄に対する腐食抑制効果の評価ができた。そして、亜鉛/鉄異種金属電池の形成抑制効果をSVETで評価できた。これらの電気化学的評価から、亜鉛メッキ鋼板向けクロムフリープライマー用防食剤の有効成分とし

て、リン酸イオン、マグネシウムイオン、そして亜鉛と不溶性錯体を形成するアゾ系有機化合物の併用が望ましいことがわかった。

参考文献

- 1) 有村光史：第98回腐食防食シンポジウム資料、p.5 (1994)
- 2) 原義則、藤谷俊英、中家俊和：防錆管理、41 [7], p.246(1997)
- 3) 平木忠義、室伏重雄、原義則：塗料の研究、No.132, p.53 (1999)
- 4) 桑野英治、原義則、中井昇、藤谷俊英：色材研究発表会講演要旨集、p.126 (2000)
- 5) 原義則、岸原雅人、中井昇、藤谷俊英：色材研究発表会講演要旨集、p.120 (2001)
- 6) H. Isaacs, A. Aldykiewicz, D. Thierry, and T. Simpson: Corros. Sci., 52 [3], p.163 (1996)
- 7) 原義則、中井昇：色材研究発表会講演要旨集、p.78 (2003)