亜鉛めっき鋼板端面腐食の数値解析

岡田 信宏*・松本 雅充*・西原 克浩*・木本 雅也*・
工藤 赳夫*・藤本 慎司*²

Numerical Analysis for Corrosion near Shear Cut Edge of Galvanic Steel Sheet

Nobuhiro OKADA, Masamitsu MATSUMOTO, Katsuhiro NISHIHARA,
Masanari KIMOTO, Takeo KUDO and Shinji FUJIMOTO

Synopsis : We have developed a new mathematical model for galvanic corrosion with ions movement, reactions and electroneutrality. In this model, ion density distribution is corrected by solving Poisson's equation to satisfy electroneutrality. Major ion species and reactions are considered in NaCl solution, MgCl₂ solution and artificial sea water on a Fe/Zn galvanic couple.

Distribution of corrosion products in NaCl solution and MgCl₂ solution obtained by numerical analysis agreed well with measured by FTIR method qualitatively.

Corrosion progresses at shear cut edge of galvanic steel sheet in NaCl solution, MgCl₂ solution and artificial sea water were simulated and discussed. In addition, galvanic corrosion under a paint film near the shear cut edge was computed. The numerical analysis result indicated that concentration of Cl⁻ under the paint film was increased by more than factor of 10.

Key words: galvanic corrosion; numerical analysis; ion movement; corrosion progress; corrosion product; shear cut edge.

1. 緒言

亜鉛および亜鉛合金めっき鋼板は優れた耐腐食性を有するため、自動車および家電や建材の材料として広く用いられている。しかし、めっき鋼板の切断端面は、初期から下地鉄とめっき層が露出しているため、ガルバニック腐食により亜鉛めっきが早期に消費されるという問題がある。この問題を解決するため、亜鉛めっき鋼板の端面腐食のメカニズムや寿命予測に関する研究²⁻⁴⁾が行われてきたが、いまだ不明な点が多く残されている。端面腐食のメカニズム解明が困難な理由として、腐食進行過程におけるその場観察が困難なことが挙げられる。腐食進行過程においてpH分布やイオン濃度分布をその場観察することが可能となれば、そのメカニズムは容易に解明できると考えられるが、そのためには測定技術の革新的な向上が必要である。

端面腐食メカニズム解明へのもう一つのアプローチとして、腐食現象の数値モデル化が期待されている。しかし、複雑な現象が混在する腐食現象をモデル化することは困難であり、定量的に評価可能な腐食現象の数値モデルはいまだ確立されていない。腐食の数値モデルとしては、金属の貴卑が明確なガルバニック腐食に関して、数値解析による検討が古くから行われてきた⁵⁻¹¹⁾。しかし、これらの数値モデルは、電解質中の電位と電流密度分布を求める単純な

モデルであり、pH変化や腐食生成物の析出反応などが考慮されていない。よって、初期形状における腐食進行速度を知ることではできるが、それ以上の情報を得ることができないため、腐食メカニズム解明に適應することが困難である。

筆者らは、腐食メカニズム解明に適用可能な数値モデルとして、電解質中のイオンや分子の移動と反応を考慮したガルバニック腐食の数値モデルの開発を行ってきた¹²⁾。前報では、FTIR法により測定したNaCl水溶液下におけるFe/Zn対上の腐食生成物の分布が、数値解析結果と良く一致することを報告した。本研究では、MgCl₂水溶液と人工海水に対応した数値解析モデルに拡張を行い、亜鉛めっき鋼板端面腐食に適用し、溶液種による腐食進行過程の比較を行った。

2. 数値モデルおよび実験方法

2.1 数値モデル

数値モデルの計算流れ図をFig. 1に示す。詳細は、前報¹²⁾に示すとおりであり、下記に簡単に説明する。

まず、入力条件として、形状データ、電解質溶液の成分と分極特性を入力する。電解質成分濃度から式(1)を用いて導電率 σ の計算を行う。ここで、 F はファラデー定数、

平成22年7月1日受付 平成22年10月14日受理 (Received on July 1, 2010; Accepted on Oct. 14, 2010)

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

*2 大阪大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka University)

Fig. 1. Flowchart of calculation.

N はイオン種の総数であり、 z_i , u_i , c_i は、それぞれイオン種 i の価数、移動度、濃度である。

$$\sigma = F^2 \sum_{i=1}^N z_i^2 u_i c_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

次に、電解質中の電位ポテンシャル ϕ と電流密度ベクトル $\mathbf{J}$ を、式(2)のラプラス方程式から算出する。

$$0 = \nabla \cdot \mathbf{J} = \nabla \cdot (-\sigma \nabla \phi) \quad \dots\dots\dots (2)$$

式(2)の境界条件として、金属面上のアノード電流密度 J_a とカソード電流密度 J_c が必要である。アノード電流密度は、式(3)のTafelの式から算出する。ここで腐食電位 ϕ_0 や平衡電流密度 J_{a0} 、Tafel定数 α は、前報¹²⁾と同じく、NaCl 50000 ppmにおける分極測定結果と分極モデルの計算結果が一致するように調整した値であり、 $\alpha_{\text{zinc}}=1.2$, $\alpha_{\text{steel}}=0.38$, $J_{a0,\text{zinc}}=0.25$ (A/m²), $J_{a0,\text{steel}}=0.18$ (A/m²)とした。Tafel定数 α は、電位に対するアノード電流密度の勾配を意味する。

$$J_a = J_{a0} \exp \left\{ (\phi - \phi_0) \frac{\alpha n F}{RT} \right\} \quad \dots\dots\dots (3)$$

カソード電流密度は、酸素還元反応にのみ依存すると仮定し、式(4)から算出する。ここで、 $\mathbf{N}_{\text{O}_2}$ は金属表面に到達するO₂フラックスであり、溶液中の酸素濃度の計算結果から算出する。

$$\mathbf{J}_c = 4F \mathbf{N}_{\text{O}_2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

得られた電流密度分布から、イオン濃度の時間変化量を式(5)から計算する。式(5)の右辺第1項は、電流によるイオンの移動を表し、第2項は拡散による移動を表す。こ

こで、 t_i はイオン種 i の輸率であり、式(6)から算出される。第3項の R_i は反応による生成または消費速度である。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\frac{t_i}{F z_i} \mathbf{J} \right) + \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + R_i \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$t_i = \frac{z_i^2 u_i c_i}{\sum_{j=1}^N z_j^2 u_j c_j} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式(5)から算出した微小時間後のイオン濃度分布は、電気的中性条件を満たしている保証がないため、電気的中性条件を満たすようにイオン濃度を補正する。電荷密度から発生する電位ポテンシャル Φ は、式(7)のPoisson方程式で表される。ここで、 ϵ は誘電率である。

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{F}{\epsilon} \sum_{i=1}^N z_i c_i \quad \dots\dots\dots (7)$$

電解質中の誘電率は一定として、規格化した電位ポテンシャルを P とすると式(8)となる。

$$\nabla^2 P = -\sum_{i=1}^N z_i c_i \quad \dots\dots\dots (8)$$

電気的中性条件を満たすためには、電荷密度が零となるように、イオンがポテンシャル P の勾配に沿って移動する必要がある。このイオン移動量を補正フラックス $\boldsymbol{\eta}$ と呼び、各イオン種の移動量は輸率に比例すると考えられるので、式(9)のように定義できる。

$$\boldsymbol{\eta}_i = -\frac{t_i}{z_i} \nabla P \quad \dots\dots\dots (9)$$

式(9)から、補正後のイオン濃度 c'_i は $c'_i = c_i - \nabla \cdot \boldsymbol{\eta}_i$ となる。この補正後のイオン濃度が電気的中性条件を満たすためには、電荷密度が零となるはずであり、式(10)が成り立つ。

$$\sum_{i=1}^N z_i (c_i - \nabla \cdot \boldsymbol{\eta}_i) = 0 \quad \dots\dots\dots (10)$$

式(10)に式(9)を代入すると、式(11)となる。

$$\sum_{i=1}^N z_i \left(c_i - \nabla \cdot \left(-\frac{t_i}{z_i} \nabla P \right) \right) = \sum_{i=1}^N z_i c_i + \sum_{i=1}^N (\nabla \cdot (t_i \nabla P)) = 0 \quad \dots\dots (11)$$

式(11)の輸率 t_i の総和は1となるため、式(11)は式(12)となる。

$$\nabla^2 P = -\sum_{i=1}^N z_i c_i \quad \dots\dots\dots (12)$$

式(12)の右辺は既知であり、一般的なPoisson方程式の数値解法¹³⁾から P を求めることができる。ただし、一度の補正計算では不十分であり、電気的中性条件を満たすまで、イオン濃度とポテンシャルの計算を繰り返す必要がある。

る。

化学反応は、平衡論にもとづいた計算を行った、具体的な計算方法は前報¹²⁾に示すとおりであり、各反応が溶解度積または平衡定数を満たすように計算を行う。腐食における化学反応は、その多くの反応速度が未知であるため、この計算方法以外での解析は困難であるが、各反応速度に大きな差がある場合には解析精度が低下する。

現在の解析モデルで考慮している粒子種を Table 1^{14,15)}に示し、各種反応を Table 2¹⁶⁻¹⁹⁾に示す。イオン移動度 μ は、極限モル伝導率 λ から、式(13)を用いて算出される¹⁵⁾。ただし、 H_2CO_3 の拡散係数は文献値が見つからなかったため、 H_2CO_3 の拡散係数は酸素と同じ値と仮定した。

$$\lambda_i |z_i| F^2 \mu_i \cdots \cdots \cdots (13)$$

溶液の酸素溶解度は、前報¹²⁾ではNaClのSalting-outを考慮していたが、本報告では計算に含まれるイオン種全てを考慮した。酸素溶解度は、前報と同様に近似式(14)で表す。ここで、 T は溶液の絶対温度、 c は溶質濃度、 k_s はSalting-out係数である。イオン種が複数存在する場合は、式(14)中の $k_s \cdot c$ を式(15)から算出する²⁰⁾。ここで、 H_i はTable 1中に示すイオン種 i のSalting-outパラメータ H である。

$$C_{\text{O}_2}(T, c) = 8.18 \times 10^{-2} \exp(-1.92 \times 10^{-2} T) \cdot 10^{-k_s \cdot c} \cdots \cdots (14)$$

$$k_s \cdot c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N H_i z_i^2 c_i \cdots \cdots (15)$$

Table 1. Values of equivalent conductance, diffusion coefficients and salting-out parameters.

Species	$\lambda \times 10^4$ / $\text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}$	$D \times 10^9$ / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	H	Species	$\lambda \times 10^4$ / $\text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}$	$D \times 10^9$ / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	H
OH^-	197.6	5.26	0.340	Ca^{2+}	59.50	0.7920	-0.015
Cl^-	76.34	2.032	0.257	Fe^{2+}	54.0	0.72	-
CO_3^{2-}	41.05	1.105	-	Zn^{2+}	53.0	0.71	-0.024
SO_4^{2-}	80.0	1.065	0.163	Mg^{2+}	53.06	0.706	-0.025
H^+	349.8	9.312	-0.200	Al^{3+}	61.0	0.5414	-0.018
K^+	73.52	1.957	-0.013	H_2CO_3	-	1.9	-
Na^+	50.11	1.334	0.0	O_2	-	1.9	-

Table 2. List of reactions.

No.	Reactions	Log K
1	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14.0
2	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-16.6 ¹⁶⁾
3	$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{ZnCO}_3 \downarrow$	-10.15 ¹⁶⁾
4	$\text{Zn}^{2+} + 6/5\text{OH}^- + 2/5\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow 1/5\{3\text{Zn}(\text{OH})_2 / 2\text{ZnCO}_3\} \downarrow$	-14.2 ¹⁶⁾
5	$\text{Zn}^{2+} + 2/5\text{Cl}^- + 8/5\text{OH}^- \leftrightarrow 1/5\{\text{ZnCl}_2 / 4\text{Zn}(\text{OH})_2\} \downarrow$	-14.95 ¹⁷⁾
6	$\text{Zn}^{2+} + 2/7\text{Cl}^- + 12/7\text{OH}^- \leftrightarrow 1/7\{\text{ZnCl}_2 / 6\text{Zn}(\text{OH})_2\} \downarrow$	-15.75 ¹⁷⁾
7	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$	-16.72 ¹⁷⁾
8	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$	-15.0 ¹⁸⁾
9	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$	-10.92 ¹⁹⁾
10	$\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{MgCO}_3 \downarrow$	-7.46 ¹⁹⁾
11	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow$	-8.05 ¹⁹⁾
12	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$	-31.7 ¹⁴⁾
13	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \downarrow$	-5.10 ¹⁴⁾

2.2 実験方法

数値解析結果と比較するために、FTIR (Fourier Transform Infrared spectrometer) 法²¹⁾による測定を行った。FTIR測定用の試験片は、10×10×20 mmの鉄(純度99.99%)と亜鉛(純度99.5%)を金属製ボルトで固定し、両者を電気的に接触させた状態で樹脂埋めしたものを用いた。表面張力による液膜表面の形状変化を抑制するために、試験片周辺に厚さ1 mmのテフロン板を配置し、その上に厚さ1 mmのソーダガラス板をのせて、試験片とソーダガラス板間の空間に水溶液を充填させた。水溶液は、NaCl 500 ppmと MgCl_2 500 ppmを用いた。外部からの酸素や二酸化炭素の供給がないため、水溶液は事前に空気飽和したものを用いた。試験片は1600 s浸漬した後、純水による流水洗浄を行い、続いて窒素ガスを吹きつけて乾燥させて、FTIR測定を行った。

FTIR法による測定は、0.1 mm間隔の顕微鏡二次元マッピングを行い、得られたスペクトルの伸縮振動ピークから試験片表面における腐食生成物の分布を得た。ただし、FTIR法のスペクトルから全ての腐食生成物を同定することは困難であり、明確に同定可能な $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の振動ピーク(3700 cm^{-1})と、それ以外のOH基を含む腐食生成物のOH伸縮振動ピーク(3000~3600 cm^{-1})を評価した。

また、同じ試験片について、走査電子顕微鏡 (FE-SEM/EDS, 日立製S-4100, 加速電圧10 kV) を用いて元素分析を行った。元素分析は、試験片中央においてFe側からZn側にかけてライン分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 数値解析結果と分析結果の比較

数値解析は、Fig. 2(a)に示す平板モデルと、Fig. 2(b)に示す端面モデルの2つの形状で計算を行った。平板モデルは、FTIR法による測定結果と比較するためのモデルであり、端面モデルは、亜鉛めっき鋼板端面を模擬したものである。端面モデルの塗膜は、酸素や電流を透過しない絶縁体として扱った。

Fig. 3とFig. 4は、測定と同じ条件で行った数値解析とFTIR法および元素分析の測定結果の比較を示す。Fig. 3(a)は、NaCl 500 ppm水溶液に1600 s浸漬した後に乾燥させた

Fig. 2. Schematic diagram of numerical analysis geometry.

Fig. 3. (a) Photograph of a specimen, (b) distribution of X-ray intensity and (c) corrosion products obtained by numerical analysis and by FTIR after immersion in 500 ppm NaCl solution for 1600 s.

Fig. 4. (a) Photograph of a specimen, (b) distribution of X-ray intensity and (c) corrosion products obtained by numerical analysis and by FTIR after immersion in 500 ppm MgCl_2 solution for 1600 s.

試験片の光学顕微鏡写真を示し、(b)は元素分析によるFeおよびZnのライン分布、(c)はFTIR法によるOH基を含む腐食生成物の分布と数値解析結果において最も析出量の多かった $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の分布を示す。

同様に MgCl_2 500 ppm水溶液における試験片写真をFig. 4(a)、元素分析によるFe、ZnおよびMgのライン分布をFig. 4(b)、FTIR法による $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分布と数値解析結果の比較をFig. 4(c)にそれぞれ示す。

Fig. 3とFig. 4では、各元素の強度またはFTIR法のスペクトル強度を最大値で規格化した値を左軸に示し、数値解析結果の腐食生成物濃度を右軸に示す。元素分析結果は、腐食生成物の量が十分でないため、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以外の腐食生

成物の分布は明確にはわからない。試験片写真の白色の箇所が腐食生成物であり、FTIR法による測定結果と分布傾向が一致していることが確認される。このように、FTIR法は表面分析に優れているため、元素分析では、測定し難い初期の腐食生成物の測定に適している。

Fig. 3(c)に示すNaCl 500 ppmの場合は、FTIR法はOH基を含む全ての腐食生成物の分布であるため、計算結果の $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と一概に比較できないが、Fe/Zn界面のFe側直近に大量の腐食生成物が生成することや、Zn側の界面付近では、腐食生成物は少なく、界面からある程度離れた位置から腐食生成物が多く生成するという傾向は再現することができている。

Fig. 4(c)から、 MgCl_2 500 ppmにおける $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分布は、FTIR法の強度分布と数値解析結果の濃度分布の傾向が良く一致している。腐食生成物の同定やその生成量を定量的に知ることは、分析上非常に困難である。そのため、ほかの成分を多く含む人工海水の場合は、FTIR法から腐食生成物を同定することがいまだ困難であり、数値解析結果との比較には至っていない。

このように、本モデルは、腐食生成物分布を大まかに把握することは可能と考えられるが、定量的に再現するモデルとなるまでには、今後も分析結果との比較検討を積み重ね解析精度を向上していく必要がある。また、数値モデルの適用可能範囲も把握していく必要がある。

Fig. 5は、平板モデルにおける浸漬後800 s後のNaCl水溶液と MgCl_2 水溶液の数値解析結果の比較を示す。Fig. 5(a)は、pH分布の比較を示し、NaCl水溶液の方が MgCl_2 水溶液の場合よりも、Fe側のpH値が高くなった。これは、 MgCl_2 水溶液の場合は、カソード反応から発生した OH^- が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を生成するために消費されるが、NaCl水溶液のFe側は犠牲防食されているため Fe^{2+} は溶出せず $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が生成しないので、 OH^- 濃度が増加し続けることが原因である。NaCl 500 ppm水溶液の場合は、Fe面上のpHが高く11程度となり、Fe/Zn界面付近のZn側のpHが最も低く6近くである。Tadaら²²⁾は、NaCl 0.01 M (=584 ppm)水溶液におけるFe/Znガルバニック対のpH測定を行っている。この測定条件は、ZnとFeの幅が、それぞれ3 mmと18 mm、液膜厚みが10 mmである。測定条件は、計算条件と多少異なるが、FeとZn直近のpH測定値が、それぞれ11.5と5.6であり、計算結果と近い値である。

Fig. 5(b), (c)から、Fe/Zn界面付近のZn側で Zn^{2+} が多く溶出し、その付近に Cl^- が濃化している。逆に Na^+ と Mg^{2+} は、Fig. 5(d)に示すように、 Cl^- が濃化している位置の濃度が低下している。Fig. 5(e), (f)から、Zn系の腐食生成物は、Zn面上全体に生成し、特にFe/Zn界面付近のFe側に多く生成している。Fig. 5(g)から、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は、Fe/Zn界面から少し離れたFe側全面上に生成しているのが特徴的である。

Fig. 5. Results of numerical analysis for 500 ppm NaCl solution and for 500 ppm MgCl_2 solution.

以上のように、平面モデルによるNaCl水溶液と MgCl_2 水溶液との比較では、pH分布と Mg(OH)_2 の析出などに差異が確認された。

3・2 亜鉛めっき鋼板端面の初期腐食

塗装亜鉛めっき鋼板端面における初期腐食の検討として、Fig. 2(b)に示す計算モデル形状を用いて、数値解析を行った。低塩濃度の場合としてNaCl 500 ppm, MgCl_2 500 ppmと1/100に希釈した人工海水（以後、ASW 1/100）と、高塩濃度の場合としてNaCl 50000 ppm, MgCl_2 50000 ppmと希釈していない人工海水（ASW 1.0）の比較を行った。ASW 1.0の Cl^- 濃度は、NaCl濃度に換算すると30000 ppm程度である。溶液厚みは100 μm とし、溶液表面の酸素と二酸化炭素の濃度は、飽和濃度として計算を行った。

人工海水中の全ての成分を考慮することは困難であるため、主要な成分として Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} を考慮した。人工海水の各成分の濃度は、ISO 11130に準拠し、電気的中性条件を満たすために微量の調整を行った結果、 $[\text{Na}^+]=0.475$, $[\text{Cl}^-]=0.560$, $[\text{Mg}^{2+}]=0.055$, $[\text{Ca}^{2+}]=0.010$, $[\text{SO}_4^{2-}]=0.027$, $[\text{K}^+]=0.009$ とした。

Fig. 6とFig. 7に低塩濃度の場合の数値解析結果を示す。Fig. 6は、浸漬後200 sにおけるpH分布、イオン分布と腐食生成物の分布を示す。Fig. 7は、端面における電位分布、導電率分布と電流密度分布を示す。

Fig. 6. Results of numerical analysis at shear cut edge of galvanized steel sheet under low salt concentration solution.

Fig. 6から、いずれの溶液種の場合も、亜鉛めっき部から Zn^{2+} が溶出し、めっき部付近に Cl^- が濃化している。Fe面は、犠牲防食されているため、 Fe^{2+} は溶出せず、Fe面上では酸素還元によるカソード反応のみが進行するため OH^- が増加し、pHは12近くまで上昇する。この増加した OH^- は、めっき付近の Zn^{2+} との析出反応で消費されるため、めっき近傍のpHは低下している。

NaCl水溶液の場合は、めっき部から Zn^{2+} が犠牲防食電流に乗ってFe側に移動し、Fe側からは OH^- がめっき部へ移動する。この Zn^{2+} と OH^- が、めっき部から100 μm 程度の位置で合流し、この位置で溶解度積を越えるため析出している。

一方、 MgCl_2 水溶液の場合では、めっき部に近いFe面上にZn系の腐食生成物が存在し、離れた位置では Mg(OH)_2 が生成している。これらの腐食生成物の経時変化を確認したところ、浸漬直後はFe全面上に Mg(OH)_2 が生成するが、めっき部付近のpH低下に従い、めっき部近くの Mg(OH)_2 は溶解し、代わりにZn系の腐食生成物が生成するという変化を示していた。

端面腐食において、どのような腐食生成物がどこに、どの程度生成しているかは、いまだ正確に把握されていないため、これらの腐食生成物が、その後の腐食挙動にどのような影響を与えるかは不明である。今後、数値解析により生成する可能性のある腐食生成物と発生箇所を予測し、分

Fig. 7. Distribution of potential, electric conductivity and current density at shear cut edge of galvanized steel sheet.

析による検討を重ねることで、明らかとしていきたい。

いずれにしろ、水溶液が MgCl_2 の場合には、Fe面上に常に腐食生成物が存在している結果となった。過去の実験結果から、NaCl水溶液と比べて、 MgCl_2 水溶液下の耐食性が高いことが知られており²³⁾、これらのFe面上の腐食生成物によるバリアー効果により耐食性が向上していると考えられる。人工海水の場合は、NaCl水溶液と MgCl_2 水溶液の中間の腐食生成物分布であり、Zn系の腐食生成物はめっき部から $150\mu\text{m}$ 程度の距離まで生成し、それより遠方のFe面上には存在しない。ただし、 Mg^{2+} を含有しているために、Fe面上に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成している。

Fig. 7中の $Y=500\mu\text{m}$ の位置がめっき部であり、 $Y=0$ の位置が板厚中央部である。いずれの溶液の場合でも、Fe部の電位は鉄の腐食電位 (-0.6V vs. Ag-AgCl) よりも卑な値を示しており、端面全体が犠牲防食の範囲内である。浸漬直後の0sと200s後では、電位分布と電流密度分布に大きな変化がないため、犠牲防食距離に変化はない。電流密度分布は、Znめっき部から 80A/m^2 程度のアノード電流密度が供給され、Fe面上は -1.6A/m^2 程度の均一なカソード電流密度を示している。

Fig. 7の導電率分布は、浸漬時間が経過すると若干変化している。これは、塩濃度が低い場合は、金属の溶出や腐食生成物の生成によるイオン濃度変化が導電率に大きく影響するためである。いずれの溶液種の場合も、めっき部は Zn^{2+} が増加するために導電率が増加している。NaCl水溶液と人工海水の場合は、めっき部から $100\sim 150\mu\text{m}$ 程度の位置で一旦導電率が低下した後に、また増加している。この導電率が低下している位置は、Fig. 6中のめっき部から $100\mu\text{m}$ 程度の位置で腐食生成物が溶液膜厚方向に生成している位置であり、腐食生成物が生成するためにイオン濃度が低下していることが原因である。これより遠方のカソード側では OH^- が増加しているために導電率が再び増

加している。一方、 MgCl_2 水溶液の場合では、めっき部からFe部にかけて単調に導電率が低下している。これは、Fe側で水溶液中の Mg^{2+} が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として消費されていることが原因である。 MgCl_2 水溶液の場合は、Fe側の導電率が全体的に低下し、溶液抵抗が増加するために、浸漬後200sのアノード電流密度が 10A/m^2 程度低下している。

Fig. 8に高塩濃度の場合の数値解析結果を示す。 Cl^- 濃度が高い場合は、塩基性塩化亜鉛が主な腐食生成物となるため、低塩濃度で主に析出した $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が生成しなくなるが、低塩濃度の場合と比べて腐食生成物の分布傾向に大きな変化はない。あえて違いを挙げれば、塩基性塩化亜鉛が溶液厚み方向に厚く生成しているといえる。これは、溶液中の Cl^- 濃度が高いために金属面から離れた位置でも塩基性塩化亜鉛の溶解度積を越えやすいことが原因である。

Fig. 8のNaCl 50000ppm水溶液の場合は、低塩濃度の場合と同様に、めっき部から $100\mu\text{m}$ 程度までしかFe面上に腐食生成物が生成していない。今回の膜厚 $100\mu\text{m}$ の場合では、低塩濃度の500ppmでも端面全体が犠牲防食範囲内であったため、塩濃度の影響が大きく生じなかったと考えられる。 MgCl_2 水溶液や人工海水の場合も、低塩濃度の場合と同様に、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成しており、腐食生成物の分布に大きな変化はない。

以上のように、塩濃度差にかかわらず溶液中に Mg^{2+} を含有する場合は、Fe面上に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成し、バリアー効果により耐食性が向上していると考えられる。また、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解度積は、Table 2に示すように、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ よりも大きいため、 Fe^{2+} が存在する場合は先に $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が生成する。その場合は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は生成しないため、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成されるのは、Fe面が犠牲防食されている場合に限られた現象である。

3・3 亜鉛めっき鋼板端面付近の塗膜下腐食

本モデルは、腐食速度に応じた形状変化を考慮したモデ

Fig. 8. Results of numerical analysis at shear cut edge of galvanized steel sheet under high salt concentration solution.

ルである²⁴⁾。しかし、めっき腐食進行速度とイオン移動速度を考慮するための時間が大きくかけ離れているため、それらを同時に計算するには膨大な計算時間が必要となってしまう。よって、亜鉛めっきがガルバニック腐食により後退した場合を模擬して、Fig. 2(b)の計算モデル形状から亜鉛めっきが500 μm 後退した形状で数値解析を行った。

Fig. 9とFig.10にNaCl 500 ppm水溶液とMgCl₂ 500 ppm水溶液を用いた場合で浸漬後200 sの数値解析結果を示す。

Fig. 9(a)のNaCl 500 ppm水溶液の場合は、液膜中のpHが全体的に12近くまで上昇し、塗膜下のめっき先端付近が最も低く5程度である。これは、Fig. 6の場合と同様に、Fe面上は犠牲防食によりOH⁻が増加し続けるが、めっきが500 μm 後退しているため、Zn²⁺は塗膜下で消費され、端面の液膜まで到達しないのが原因である。

一方、Fig.10(a)のMgCl₂ 500 ppmの場合では、水溶液中に元から含まれているMg²⁺がMg(OH)₂となり、OH⁻を消費するためpHの上昇が抑制される。このため、塗膜下のめっき先端から溶出したZn²⁺も塗膜下で全て消費されることなく、端面の液膜まで到達し、その後腐食生成物を生成している。端面にまでZn²⁺が到達すると、塗膜下出口付近のpHが低下するため、この付近に析出していたMg(OH)₂は再溶解し、代わりに亜鉛系の腐食生成物が生成する。また、Mg²⁺は犠牲防食電流によりFe側に輸送されるため、めっき部から離れた位置に高濃度で析出してい

Fig. 9. Results of numerical analysis under paint film near shear cut edge of galvanized steel sheet in NaCl 500 ppm solution.

る。

いずれの溶液の場合も、Fig. 9(b), (d)とFig.10(b), (d)に示すように、塗膜下のZnめっき先端部付近のCl⁻とZn²⁺の濃度が高いことが確認される。Fig. 6に示す同条件の端面における濃度と比べて、Zn²⁺は10倍程度、Cl⁻は20倍程度の濃度となっている。また、平板モデルのFig. 5と比較すると、Zn²⁺は100倍程度の濃度である。

Fig. 9(b)とFig.10(b)から、アノードはZnめっき先端部に集約されるために、この位置にCl⁻が濃化していることが確認できるが、カソードはFe全面に分散しているため、局所的にNa⁺が濃化している箇所は見当たらない。

NaCl水溶液の場合は、Fig. 9(e)~(g)に示すように、塗膜下に腐食生成物が集中している。一方、MgCl₂の場合は、Fig.10(e)~(h)に示すように、塗膜下以外にも端面Fe面上に腐食生成物が存在している。

Fig.11は、NaCl水溶液下のめっき先端部A点におけるpH、pClとZn²⁺濃度の経時変化を示す。Fig.11から、200 s経過するとA点の各種濃度は、ほぼ一定となっており、定常に近い状態であると判断できる。

Fig. 10. Results of numerical analysis under paint film near shear cut edge of galvanized steel sheet in MgCl_2 500 ppm solution.

Fig. 11. Calculated pH, pCl and $[\text{Zn}^{2+}]$ in 50 ppm NaCl solution as a function of time at point A of Fig. 9.

Fig. 9(e)~(g)から、NaCl水溶液の場合は、塗膜下に腐食生成物が集中しており、めっき先端部から端面部にかけて腐食生成物の種類が変化している。Fig. 9(a)中に示すめっき先端部A点から端面部B点への経路におけるpClとpH

Fig. 12. pCl-pH diagram and a transition of pCl and pH from position B to A in Fig. 9.

の変化をFig.12のpCl-pH平衡状態図²⁴⁾に図示する。

Fig.12から、めっきが後退していない場合は、 Zn^{2+} の濃度が、Fig. 6に示すように $1 \sim 10 \text{ mol/m}^3$ 程度であったため、NaCl 500 ppmでは $\text{ZnCl}_2/4\text{Zn(OH)}_2$ は生成せずに $\text{ZnCl}_2/6\text{Zn(OH)}_2$ が生成していた。しかし、めっきが後退した場合は、Znめっき先端部の Zn^{2+} の濃度が高く、 Cl^- が濃化するために、 $\text{ZnCl}_2/4\text{Zn(OH)}_2$ が生成している。このように、500 ppmという低塩濃度の場合でも、平面上と比べて塗膜下では Zn^{2+} と Cl^- が10倍以上の高濃度となるため、平面上と異なる腐食生成物が生成することが示唆される。

Fig. 9とFig.10の腐食生成物分布を比較すると、NaCl水溶液の場合は端面のFe面上に全く腐食生成物が存在しないが、 MgCl_2 水溶液の場合は、Znめっきが $500 \mu\text{m}$ 後退した形状でも、端面のFe面上に亜鉛系腐食生成物と Mg(OH)_2 が生成している。よって、NaCl水溶液の場合では、Znめっきが $500 \mu\text{m}$ 程度後退すると、腐食生成物による端面のバリアー効果は得られないが、 Mg^{2+} を含有した水溶液は、Znめっきがある程度後退した場合でも、端面に腐食生成物を生成し、バリアー効果による耐食性が得られると考えられる。

4. 結言

イオン移動や反応と電気的中性条件を考慮したガルバニック腐食モデルを MgCl_2 水溶液や人工海水の計算が可能なモデルに拡張し、FTIR法による測定結果と比較をおこなった。その結果から、 MgCl_2 水溶液の場合にも腐食生成物の分布を再現できることを確認した。また、本モデルを亜鉛めっき鋼板の端面腐食に適用し、溶液種による腐食進行過程の比較を行い、以下の知見を得た。

(1) MgCl_2 水溶液の場合は、 Mg(OH)_2 の生成によりpH

の上昇が抑制され、腐食生成物は金属面付近に生成しやすいが、NaCl水溶液の場合はpH上昇が抑制されず、腐食生成物は金属面から離れた溶液中にも生成する。また、 $Mg(OH)_2$ は、pHが低下すると溶解するが、代わりに亜鉛系腐食生成物が生成する。 $MgCl_2$ 水溶液下の方が、NaCl水溶液下よりも耐食性が高い原因として、Fe面上に生成する腐食生成物のバリアー効果が考えられる。

(2) 人工海水の場合は、NaCl水溶液と $MgCl_2$ 水溶液の中間の腐食生成物分布となり、鉄面上には $MgCl_2$ 水溶液と同様に $Mg(OH)_2$ が生成する。

(3) Znめっきが端面から500 μm 後退した場合では、塗膜下の Zn^{2+} と Cl^- が端面部の10倍以上に濃化する。このため、端面上では $Zn(OH)_2$ や $ZnCl_2/6Zn(OH)_2$ が生成する低塩濃度の場合でも塗膜下には $ZnCl_2/4Zn(OH)_2$ が生成する。

文 献

- 1) 防食技術便覧，腐食防食協会編，日刊工業新聞社，東京，(1986)，233.
- 2) H.Nomura, H.Kanai and M.Takasugi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 196.
- 3) M.Matsumoto, M.Kimoto, A.Sakoda and T.Kudo: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 16.
- 4) A.Nishikata, T.Tsuda and T.Tsuru: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), 565.
- 5) P.Doig and P.E.J.Flewitt: *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979), 2057.
- 6) R.Strommen: *Corrosion*, **80**, NACE, Houston, (1980), Paper No 241.
- 7) M.A.Warne: *Corrosion*, **85**, NACE, Houston, (1985), Paper No. 313.
- 8) R.Morris and W.Smyrl: *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989), 3229.
- 9) R.S.Munn and O.F.Deveux: *Corrosion*, **47** (1991), 612.
- 10) R.S.Munn and O.F.Deveux: *Corrosion*, **47** (1991), 618.
- 11) 青木 繁，天谷賢治，宮坂松甫：境界要素法による腐食防食問題の解析，裳華房，東京，(1998)，1.
- 12) N.Okada, M.Matsumoto, K.Nishihara, M.Kimoto, T.Kudo and S.Fujimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), 144.
- 13) W.H.Press, S.A.Teukolsky, W.T.Vetterling and B.P.Flannery: NUMERICAL RECIPES in C [日本語版]，丹慶勝市，奥村晴彦，佐藤俊郎，小林 誠訳，技術評論社，東京，(1993)，264.
- 14) 化学便覧基礎編 改定5版，日本化学会編，丸善，東京，(2004)，II-562.
- 15) J.Newman and K.E.Thomas-Alyea: *Electrochemical System Third Edition*, John Wiley & Sons, New Jersey, (2004), 284.
- 16) H.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 22.
- 17) W.Feitknecht: *Chem. Ind.*, **36** (1959), 1102.
- 18) L.Pauling: *General Chemistry*, Dover, New York, (1988), 456.
- 19) 新版 電気化学便覧，電気化学協会編，丸善，東京，(1964)，120.
- 20) W.Lang and R.Zander: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25** (1986), 775.
- 21) 西岡利勝，寺前紀夫編：顕微赤外分光法，アイビーシー，東京，(2003)，1.
- 22) E.Tada, K.Sugawara and H.Kaneko: *Electrochim. Acta*, **49** (2004), 1019.
- 23) M.Matsumoto, N.Okada, K.Nishihara, M.Kimoto and T.Kudo: *ISIJ Int.*, **49** (2009), 574.
- 24) N.Okada, M.Matsumoto, M.Kimoto and T.Kudo: Proc. of GALVATECH'07 7th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, ISIJ, Tokyo, (2007), 624.
- 24) K.Hayashi and S.Tsujikawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **50** (2001), 292.