

# 亜鉛の大気腐食過程における in-situ ラマン散乱分光法 “in-situ” Raman spectroscopy for zinc during atmospheric corrosion

北大工 松田 大 大塚俊明

## 【緒言】

亜鉛板亜鉛系表面処理鋼板は、家電・建材及び自動車等の用途に合わせて高い耐食性を求めて開発されてきた。最近、亜鉛による犠牲防食以外に、亜鉛の腐食生成物が下地鋼の腐食進展を抑制している、との指摘がなされている。しかし、亜鉛の大気腐食による腐食生成物、腐食機構に関して不明な点が残されている。本研究室では腐食過程の解明に、リアルタイムで腐食過程を追うことができるラマン散乱分光法を用いている。ラマン散乱分光は通常可視光領域での光を用いているので、測定したい材料周辺の環境には任意性が高い。材料の測定で周辺の環境を選ばないという点は、腐食などの環境と材料との作用を重視する場合には大きな利点であり、時には“in-situ(その場)”測定が可能となる。ラマン散乱分光法の“in-situ(その場)”測定を用いて、NaCl存在下における湿潤環境下での亜鉛板表面にできる腐食生成物の同定と、腐食機構の解明を行った。

## 【実験方法】

試料は亜鉛板(99.9%)を用いた。研磨、脱脂後、 $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のNaClを亜鉛板に付着させ、ラマン分光腐食測定セルにセットした。実験温度は25℃である。セルに送り込む空気の湿度を制御した。RH(相対湿度)は75、80、84、92%にした。ラマン分光を用い、亜鉛板表面上の腐食生成物の“in-situ(その場)”測定を行った。

## 【結果及び考察】

Fig. 1 にRH(相対湿度)84%の湿潤空気を流した時にできるNaCl付着亜鉛板上の腐食生成物のラマンスペクトルを示す。2 h 暴露では、濃厚な $\text{aq}\cdot\text{ZnCl}_2$ の水溶液膜(aq.ZnCl<sub>2</sub>)のスペクトルが現れる。この $\text{ZnCl}_2$ の水溶液膜のピークはXPSのような高真空を必要とする測定装置では、水溶液膜が高真空によって除去されてしまうので測定できない。6 h以降では、この初期スペクトルに加えて、simonkollite( $\text{ZnCl}_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_4$ )のスペクトルが見える。一方、RHが75%以下ではZnOのみ生成が見られた。Fig. 2 にRH84%のラマンスペクトルをピーク分離し、aq.ZnCl<sub>2</sub>と $\text{ZnCl}_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_4$ のピーク強度をプロットした結果を示す。 $\text{ZnCl}_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_4$ の生成はaq.ZnCl<sub>2</sub>が初期生成した後に起こることがわかった。これらの結果から $\text{ZnCl}_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_4$ 生成過程を考察した。これより、まずはじめに濃厚な $\text{ZnCl}_2$ の水溶液膜が生成し、その後に $\text{ZnCl}_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_4$ が生成することがわかった。またRHが増大するにつれaq.ZnCl<sub>2</sub>の生成する時間が早くなっていった。

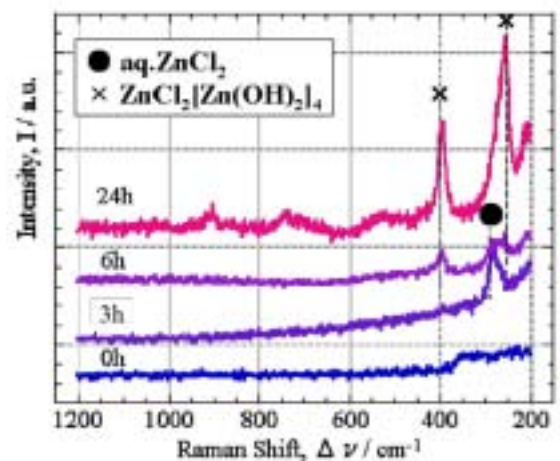


Fig.1 Raman spectra of Zn corrosion products in air of RH 84%

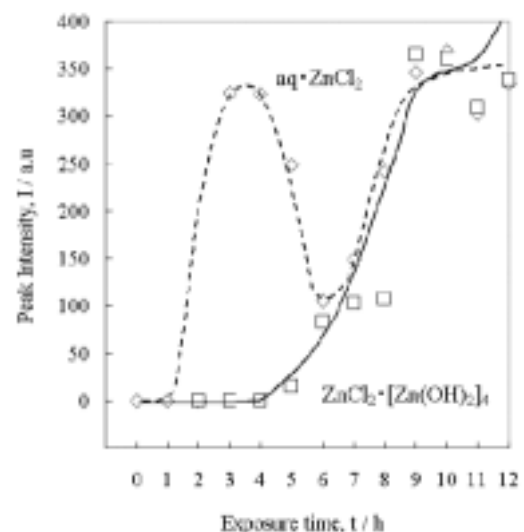


Fig.2 Peak Intensity for aq.ZnCl<sub>2</sub> and ZnCl<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> as a parameter of exposure