

走査型電気化学プローブを用いた Fe-Zn ガルバニ対の腐食過程の追跡

Investigation on Galvanic Corrosion Process of Fe-Zn couples Using Scanning Electrochemical Probes

秋田大 工学資源 多田英司 金児絢征

1. はじめに

Zn メッキによる鉄鋼材料の防食機構は、Zn の犠牲溶解による鋼のカソード防食効果と鋼板表面に形成する Zn の腐食生成物による保護効果で説明される。しかし、これらの作用による防食機構は単純ではなく、Zn メッキ鋼板表面の電位・電流分布、イオン分布、腐食生成物の分布が相互に影響しあうことにより、結果として防食機構も時間とともに複雑に変化すると考えられる。そこで本研究では Zn メッキ鋼板のモデル試料として Fe-Zn ガルバニ対を作製し、その腐食過程を種々の電気化学プローブにより測定した電位・電流分布、イオン分布の時間変化を観点に追跡、調査した。

2. 実験方法

試料は Fig.1 に示す Fe-Zn ガルバニ対である。これは炭素鋼 SS400 表面に Fe と Zn の面積比が 12:1 となるように幅 3 mm、厚さ 3 μm の電気 Zn メッキを施したモデル試料である。この試料を 10 mmolL⁻¹ NaCl 中に浸漬 (25 °C) し、その表面上で種々の電気化学諸量を測定するプローブを走査することにより電位、pH、Zn²⁺ イオン濃度の分布を測定した。同時に表面に堆積した腐食生成物を観察した。

3. 実験結果および考察

Figure 2 は Fe-Zn ガルバニ対の腐食電位と腐食形態の経時変化を示した図である。浸漬直後から Zn の犠牲防食作用により電位が -0.87 V を示しており、Fe の酸化還元電位(-0.64 V) より十分に卑であった。さらに電位分布測定から鋼と Zn の電位差は高々 50 mV であった。よって鋼全体が十分にカソード防食されているといえる。浸漬後 16 ks までは Zn の犠牲防食効果によりほぼ一定の電位を示すが、20 ks で急増した。このとき Zn が完全に溶出し、防食効果が消失したと考えられる。その後は鋼の腐食により、電位が卑な方向にシフトした。また、試料表面を観察すると Zn 部近傍には腐食生成物が観察されず、Zn 部から遠方により多く堆積していた。さらに Zn 溶出後では鋼の腐食が Zn 部近傍の腐食生成物がほとんど堆積していない部分から生じた。以上のことから試料表面には溶出したイオン濃度の分布が生じており、そのことが防食効果消失後の鋼の腐食過程に影響していることがわかった。

ガルバニ腐食過程において試料表面に生じた pH (a)および Zn²⁺イオン濃度(b)の高さ方向分布を Fig.3 に示した。この図より pH、Zn²⁺濃度の高さ分布はいずれも表面から 1~1.5 mm 程度の距離までに限定されており、それ以上離れると Zn 部と鋼部に違いがないことがわかった。pH 分布についてみると鋼部ではカソード反応である溶存酸素の還元反応によって発生する OH⁻イオンにより表面の pH が 11 程度までアルカリ化していた。一方 Zn 部ではアノード溶解で生じた Zn²⁺イオンの加水分解による酸性化はわずかで、溶液沖合の pH と大きな差がないことがわかった。また Zn 部から離れた鋼表面では高アルカリ化しているので Zn²⁺イオンは腐食生成物として堆積し、ほとんど存在していないことがわかった。以上の結果から種々の電気化学プローブを用いて Fe-Zn ガルバニ対表面の電位分布、イオン分布、腐食生成物の分布の時間変化を明らかにし、ガルバニ腐食過程を追跡できた。

Scanning electrochemical probe

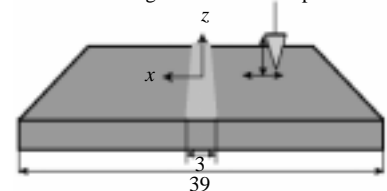


Fig.1 Experimental set-up for galvanic corrosion of a Fe-Zn couple by using scanning electrochemical probes.

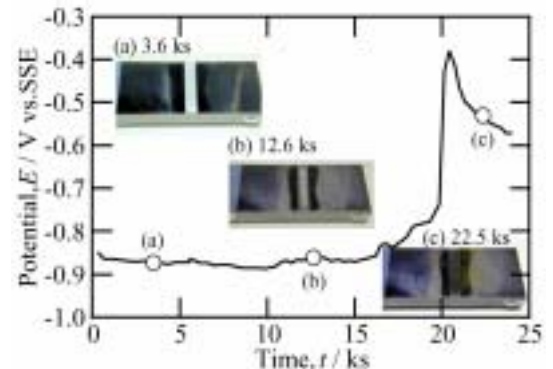


Fig.2 Potential transient and corrosion morphologies of a Fe-Zn galvanic couple corroded in 10 mmolL⁻¹ NaCl solution.

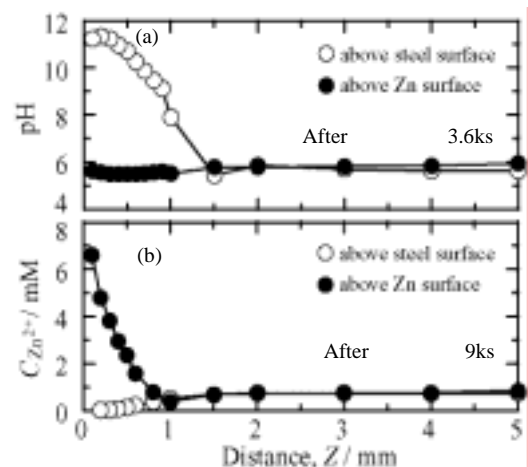


Fig.3 Vertical distributions of (a) pH and (b) Zn²⁺ ion above steel and Zn surfaces of a Fe-Zn couple corroded in 10 mmolL⁻¹ NaCl