

用に大量に建設され、ストックが増大した。約 20 年経過した 1970 年後半腐食問題が顕在化し、詳細な港湾施設の腐食調査をもとに「港湾鋼構造物防食マニュアル」, 「同補修マニュアル」(沿岸開発技術センター, 1986 年)が発行され、最近では「海洋鋼造物の防食指針・同解説(案)(飛沫帯・干満帯編)」(建設省土木研究所), 「港湾の施設の技術上の基準・同解説」(日本港湾協会), 「港湾鋼構造物調査診断・防食補修法」(防食補修工法研究会)などが改訂・標準化された。従来の港湾鋼構造物の腐食対策は、腐食代と電気防食が中心であったが、最近重防食塗覆装が推奨され、海洋大気部は重防食塗装、飛沫・干満帯・海中部用塗覆装は、ポリエチレン、ポリウレタン、水中硬化型エポキシ樹脂などの有機ライニング、モルタルライニング、FRP 型枠+ペトロラタムなど複合防食工法の実績が多く、後者の 3 防食法は補修用にも適用される。膜厚 2.0~2.5 mm のポリエチレン、ポリウレタン樹脂を工場ライニングした重防食鋼管杭・鋼矢板・鋼管矢板が、1980 年代前半鉄鋼会社から上市、港湾施設を中心に需要が伸び、現在重防食化率は鋼杭 150 万 t 中 3~4% を占める。今後は河川施設へ適用され、増加傾向にある。また景観機能を付与した「カラー重防食鋼杭」が開発(1988 年)され、グレイ、ブルーなどの単一色が使われ始めた。さらに装飾・デザイン性のある「模様調重防食鋼矢板」が製品化

(1990 年)され、現在建設省土木研究所を中心に耐候・耐久評価法、カラー色の標準化、景観設計への利用が検討されている。

海洋環境の鋼構造物の防食技術においては、今後橋梁、人工島、空港などの社会資本関連のトータルライフコストミニマムの長期耐久防食技術と維持管理技術の開発が重要課題となる。

建設省土木研究所、運輸省港湾技術研究所、鋼材倶楽部、鋼管杭協会などの諸機関は、長期耐久性と低コスト防食技術の確立を目的に、駿河湾、沖の鳥島、波崎沖、フィリピン・インドネシア海域で約 15~20 年間の長期暴露試験を実施中である。現在のところ重防食塗装(15~20 年)、有機ライニング、無機ライニング(40~50 年)、複合防食工法、チタンライニング、ステンレスライニング+電気防食(100 年)、および各種防食補修工法が提案されている。今後これらの実構造物の耐久性の確認と新規メンテナンスフリー防食技術の開発、鋼構造物の維持管理のための検査・診断、モニタリング、補修・施工などの防食技術の確立が急務となる。

その他砂防、ダム、河川、海岸、トンネル、下水道などの土木鋼構造物あるいは鋼コンクリート構造物の防食技術は未完成であり、重防食技術は今後の問題解決の重要な手段を与えると考えられる。

## 6.5 基盤研究

### 6.5.1 Zn 合金めっきの電析機構

電気めっきで得られる Zn 合金としては、Zn-Ni および Zn-Fe 合金めっきを施した鋼板がいち早く実用化されたことから、Zn-鉄族金属系に関する報告が基礎研究も含め数多く公表され、現在もその電析挙動について活発に論じられている。さらに、近年では Mn あるいは Cr を含有する Zn 合金めっきについても関心が寄せられているのでそれらについても簡単に触れる。

#### (1) Zn-鉄族金属系

Zn-鉄族金属合金電析は、より卑な金属である Zn が鉄族金属に比べ優先析出する異常型共析となることが知られている。この Zn-鉄族金属異常型合金電析の機構として広く知られているものに、Brenner の“添加剤理論”から発展した水酸化物抑制説がある。

福島らは、詳細な実験結果から、水酸化物抑制説に基づいて、Zn-鉄族金属合金の電析挙動をより体系的に説明している。まず彼らは、微小 Sb 電極を用い、異常型共析領域では、陰極近傍の pH は Zn 水酸化物の生成域まで上昇するが Zn 水酸化物生成による pH 緩衝作用のために鉄族金属の水酸化物生成 pH までは上昇しないこと、および正常型共析領域においては pH の上昇は小さく Zn の水酸化物生成域まで達し

ていないことを実証した。そして、生成した Zn 水酸化物が陰極上に吸着し、元来大きな析出過電圧を有する鉄族金属および水素が放電の活性点を奪われることによりさらに分極した結果、異常型共析が高電流効率で進行することを示唆した。また、彼らは電流密度の関数として Zn-鉄族金属電析挙動が下記の四つの領域に分類されることを示した。低電流密度域で正常型共析がおこる第 I の領域、転移電流密度を経て合金組成がほとんど変化しない異常型共析領域(領域 II)、Zn の析出が限界電流に近付き合金の鉄族金属含有率が再び増加する第 III の領域、そして Zn および鉄族金属の双方の析出が限界電流密度下で起こり合金組成は浴中の金属イオン濃度比に等しくなる第 IV の領域である。そして、領域 I と II の境界の電流密度(すなわち転移電流密度)は浴の pH 緩衝能に比例し、さらに領域 II と III および領域 III と IV の境界の電流密度はそれぞれ浴中の  $Zn^{2+}$  および鉄族金属イオンの濃度に依存することを示した。さらに、彼らは、水素および鉄族金属が本来有する大きな析出過電圧と析出抑制剤として作用する Zn 水酸化物によって生じる過電圧を導入し、上記の四つの領域の合金組成および電流効率の電流密度依存性を無理なく説明することに成功している。さらに、Zn-鉄族金属合金電析だけではなく純 Zn 電析においても水素の共析挙動が陰極上に吸着した Zn 水酸化物に大きく影響を受け、純

Zn 電析において Zn 電析を可能にする最小の電流密度として知られていた臨界電流密度が、Zn-鉄族金属合金電析における転移電流密度と同じものであることを明らかにした。

一方、塩化物浴からの Zn-鉄族金属合金電析は、以前より、硫酸塩浴に比較して異常性が小さいことが知られ、 $\text{Cl}^-$  による Zn 水酸化物の構造および組成の変動、 $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  などのカチオンによる Zn 水酸化物生成の抑制などがその原因として提唱されていた。福島らは、より定量的に浴中の  $\text{Cl}^-$  濃度の増加とともに電析挙動が異常型から規則型へと変化することを見いだした。そして、 $\text{Cl}^-$  が鉄族金属単独の析出においても析出過電圧を減少させる作用を有することから、塩化物浴における Zn-鉄族金属合金電析においてもこの  $\text{Cl}^-$  の触媒作用による鉄族金属の析出過電圧の減少により、規則型析出に近づいたものとした。

上述の機構によって Zn-鉄族金属合金電析が進行するとすると、陰極-電解液界面において生成した Zn 水酸化物が電析物中に取り込まれる可能性がある。津留らは、XPS により電析物中の Zn の水酸化物あるいは酸化物を分光学的に確認するとともに、硫酸塩浴から得られた Zn-Ni 合金に関し、原子吸光法により定量した合金中の Zn の含有率から Chronoamperometry 法によって求めたそれを差し引くことにより電析合金中の Zn の水酸化物（酸化物）の量を電析電位の関数として求めた。その結果、これら化合物の共析割合は、電析時における水素発生反応および電極近傍の pH 上昇と密接に関連しており、全電流が水素発生反応によって大部分を占められている Zn の電析開始より貴な電位において高く、Zn の析出を伴う電位域で減少した。しかしながら、いずれの電位域においても、Ni の析出速度は著しく抑制されていることから、陰極近傍の pH 上昇により生成した Zn の水酸化物および酸化物が Ni 析出抑制の原因であることを示唆している。

Zn-鉄族金属合金電析において、陰極層の pH 上昇を実測した報告はその他にもいくつか見られる。近年では、Winand らが Zn-Fe 系において Sb 電極を用いて陰極層の pH を測定した。そのなかで、彼らは陰極層の pH が Zn 水酸化物の生成域に達して初めて実質的に合金が得られること、および陰極層の pH は浴中の硫酸濃度および浴の攪拌によって大きく左右されることを報告しており、水酸化物抑制説を裏付ける結果を得ている。

ところで、上述した Zn 水酸化物抑制説は、現在のところ最も有力な異常型共析機構を提示していると考えられるが、これに反論する報告もみられる。それらの多くは、Zn および鉄族金属が本来有する析出過電圧で異常型共析が説明できるというものである。

Roventi らは、塩化物浴からの Zn-Ni 合金に関しその電析挙動を調べ、水酸化物抑制説は電析物中に Zn 水酸化物が含有されるような特殊な状況でのみ有効であるとし、 $\text{Zn}^{2+}$  の存在による Ni 析出の抑制現象は、Zn および Ni の交換電

流密度の差が用いた浴の組成により大きく異なったことによると説明している。さらに、最近の報告において、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を含有した塩化物浴からの Zn-Ni 合金電析を行い、合金電析の際の水素の部分分極曲線において Zn 水酸化物を生成させるほどの水素発生が認められないこと、さらに彼らが用いた浴においては陰極近傍の pH が上昇した場合、 $\text{Zn}^{2+}$  および  $\text{Ni}^{2+}$  はアンミン錯体として存在し水酸化物生成は抑制されるはずであるが、実際は浴中の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  濃度を変化させても正常型から異常型へと変化する転移電流密度はほとんど変化しないことを挙げ、水酸化物抑制説を否定している。また、彼らは、正常型領域の合金析出の電流効率が極端に低い原因をいったん析出した Zn-Ni 合金の Zn の優先溶解によるものと推定した。

Chapman らによる、回転電極を用いた Zn-Ni 合金電析の数学的な速度論的モデルを確立しようとする一連の試みが行われている。彼らのねらいは、そのモデルを用いて種々の電解因子の変更に伴う電析挙動を予測し、それを工業的なスケールのめっきセルにまで拡張することにある。そのなかで、彼らは塩化物浴を用いた際の陰極界面の種々の化学種の濃度を計算した結果、陰極近傍の水素イオンは Zn の加水分解反応が起こるほど枯渇しておらず、固有の Zn と Ni の放電速度の極めて大きな差が異常型共析を引き起こしているとして水酸化物抑制説を否定した。

Swathirajan は回転電極を用いて、Potentiodynamic および Galvanostatic Stripping 法により Zn-Ni 電析合金の相構造と電析過程を検討した。彼は、陰極電位により電析物の相構造が変化することを認め、電析 Zn-Ni 合金の  $\alpha$ ,  $\gamma$ , および  $\eta$  相の平衡電位を算出した。これによると、 $\gamma$ ,  $\eta$  相の平衡電位は Zn 単独のそれよりそれぞれ 20 および 90 mV 貴であるが、 $\alpha$  相のそれは約 360 mV も貴であり、Zn の Underpotential 析出を伴っている。彼は、転移電流密度より低い電流密度域の  $\alpha$  相が生成する領域でも Ni 析出は Zn の存在によって抑制されることから、転移電流密度で Ni の析出が Zn の水酸化物によって抑制されるとした水酸化物抑制説を否定し、さらに電極を回転させることにより浴の pH 上昇は抑えられるはずであるので、電極の回転が転移電流密度を減少させる事実も水酸化物抑制説によっては説明できないとした。そして、彼は、二つの要因、すなわち (i)  $\gamma$  相と  $\eta$  相の交換電流密度の差、(ii) Underpotential 領域で析出する Zn による Ni Cluster 生成に対する抑制効果が異常型共析を引き起こすものと考えた。

以上述べてきたように、現在も Zn-鉄族金属合金の異常型共析挙動に関する学問的興味は尽きず、活発な議論が続いている。

## (2) Zn-Mn 系

Zn-鉄族金属合金系は、Zn より貴な金属である鉄族金属との組み合わせであるが、近年、より卑な Mn を組み合わせた Zn-Mn 合金電析が試みられた。

使用された浴は、クエン酸を含有する硫酸塩浴が多い。この浴においては、 $Zn^{2+}$  および  $Mn^{2+}$  のいずれも浴中のクエン酸と錯体を生成しているものと考えられるが、電析挙動としては、より貴な Zn の析出が限界になった後 Mn の共析が始まるという正常型を呈している。しかしながら、浴中での  $Mn^{2+}$  の空気酸化の結果、 $Mn^{3+}$ -クエン酸錯体が生成し、これが電析挙動を複雑なものにしている。さらに、大きな欠点として合金析出の電流効率が低いことが挙げられる。この改善法として、亜セレン酸、チオ硫酸ナトリウムなどの化合物の添加、あるいは硫酸塩の代わりにホウフッ化物浴の使用が試みられた。

### (3) Zn-Cr 系

Cr 単独めっきは現在、装飾、耐食性表面処理として幅広く応用されている技術であるが、この Cr を合金成分とする Zn-Cr 合金めっきに関する研究も注目されている。

研究の対象となっているめっき浴は硫酸塩浴であり、Cr は三価の硫酸クロムとして加えられている。しかしながら、現在のところ Cr(III) からの金属 Cr の単独電析そのものが困難であり、その電析機構も十分明らかになっていない。さらに、Cr が Zn よりもさらに卑な金属であることも加わり、電析 Zn 中に Cr を金属状態で共析させることが極めて困難である。したがって、現在、ポリエチレングリコールなどの添加剤が必要とされているが、この添加剤の作用機構も明らかではない。得られた Zn-Cr 合金めっき鋼板の諸特性は極めて優れていると考えられるので、よりいっその基礎研究が望まれる。

以上、鉄族金属、Mn および Cr を合金成分とする Zn 合金の電析挙動に関する近年の報告から、鋼板の表面処理法として注目されている Zn 合金系の電析機構を中心に述べてきた。しかしながら、紙面の関係で紹介できないが、必ずしも鋼板だけではなく Al 上の Zn および Zn 合金めっき、さらには溶融塩を使用した Al 系のめっきも試みられ、実用上の観点に加えて極めて学問的興味をそそられる話題の多い近年であったように思われる。

## 6.5.2 溶融亜鉛と地鉄との界面反応機構

昭和 40 年代後半から、国内外の大学を中心として Fe-Zn 二元系および Fe-Zn-Al 三元系の反応機構に関する論文が発表された。昭和 50 年代に入ると、溶融亜鉛めっき鋼板の合金化反応という観点から国内企業における研究も行われるようになり、特に昭和 60 年以降、自動車内・外板として厚目付合金化溶融亜鉛めっき鋼板の需要が急激に増大すると、高度な需要ニーズを満足すべく皮膜構造に関するさまざまな検討が行われた結果、溶融亜鉛と地鉄との界面反応機構に関する研究も大きく進歩した。

本節では、溶融亜鉛めっき鋼板における合金化反応に関する研究を中心に、ここ 10 年間の技術的変遷を概説する。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板製造プロセスでは、Al を少量

添加した溶融亜鉛中に鋼帯を連続的に浸漬し、鋼板表面に Fe-Al 系の金属間化合物をいったん形成させた後、鋼板を 750~850K 程度に短時間加熱することによって溶融亜鉛と地鉄との間に合金化反応を起こさせ Fe-Zn 金属間化合物からなる皮膜を形成させる。

めっき原板の開発が進み、種々の鋼板が溶融亜鉛めっきされるようになると、上記合金化反応は地鉄表面の組織や組成の影響を大きく受けることが明らかになった。その一例が溶融亜鉛めっき鋼板の合金化過程で局所的に発生する Outburst 反応である。Outburst 反応については従来からその存在が知られていたが、特に結晶粒界部が清浄な IF 鋼 (Interstitial Free Steel) に顕著にみられること、その分布が地鉄のフェライト結晶粒界の分布と対応することなどから、反応性の高い地鉄結晶粒界部で優先的に起こる Fe-Zn 合金化反応であることが報告された。さらに、表面に Fe-Al 系金属間化合物層をあらかじめ厚く形成させた鋼板を溶融亜鉛中に浸漬したところ、Fe-Al 系金属間化合物層中への Zn の拡散が観察されたこと、Outburst 反応開始後 Fe-Al 系金属間化合物の破片が周囲の亜鉛相中に飛散したと考えられる組織が観察されたことなどから、以下の反応機構が提唱された。

鋼板が Al を含む亜鉛浴に浸漬されると、前述したように溶融亜鉛-地鉄界面には Fe-Al 系金属間化合物が形成される。時間の経過とともに Zn が上記 Fe-Al 系金属間化合物層中を地鉄に向かって拡散し、特に清浄な地鉄結晶粒界部では鋼板内部まで拡散浸透する。こうして地鉄結晶粒界内部に浸透した Zn は Fe-Zn 系金属間化合物を形成し、体積膨張を引き起こす。その結果、粒界直上に存在する Fe-Al(-Zn) 系金属間化合物層に亀裂が入り、この亀裂を通じて溶融亜鉛が侵入するため、急激な Fe-Zn 合金化反応すなわち Outburst 反応が引き起こされる。

上記機構は、従来から提唱されている Fe-Al 系金属間化合物と溶融亜鉛との反応による Fe-Zn 系金属間化合物の発生とは異なり、局所的な、しかも急激な Outburst 反応を良く説明している。合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造プロセスにおいては極めて短時間の熱処理により Fe-Zn 皮膜が形成されるため、上記 Outburst 反応が皮膜形成に重要な役割を果たしていることが予想される。

一方、Fe-Al(-Zn) 系金属間化合物の形成および地鉄のフェライト結晶粒上における合金化反応についても検討が進められている。浴への浸漬により、溶融亜鉛-地鉄界面に形成される Fe-Al(-Zn) 系金属間化合物は  $Fe_2Al_{(5-x)}Zn_x$  なる組成を持つ化合物であり、浴条件 (浴中 Al 濃度・浴温・浸漬時間など) によりその組成や結晶形態さらには地鉄上での分布状態が変化することなどが報告されている。さらに、地鉄フェライト粒の結晶方位と上部に形成される Fe-Zn 系金属間化合物 (と結晶) の成長方位との間に特定の方位関係が存在することも明らかにされた。しかしながら、Fe-Al(-Zn) 系金属間化合物と溶融亜鉛との反応により Fe-Zn 系金属間化