

大気環境下における亜鉛メッキ鋼板さびの耐溶解反応特性

田村 紘基*

Dissolution Resistance of Rusts on Galvanized Steels in Atmospheric Environments

Hiroki TAMURA

Synopsis : Detailed examinations of the corrosion processes of galvanized steels have shown that the steels exhibit some corrosion resistance after the zinc has corroded away. This corrosion resistance has been ascribed to a protective nature of the corrosion products from the zinc layer. Rusts exposed to environments containing air and water are subject to dissolution, and the protective components in the rust must be resistant to dissolution to persist and play a protective role in steels. In this investigation, zinc oxide, zinc carbonate, basic zinc carbonate, zinc ferrite, magnetite, and hydrated iron(III) oxide were chosen as model corrosion products, and their solubilities in water were examined as a function of pH. The solubilities of zinc oxide, zinc carbonate, and basic zinc carbonate are similar and very large, indicating that these would be dissolved away in atmospheric environments. The values of the solubility products of zinc ferrite and magnetite have not been reported and were estimated from thermodynamic data for the solubility calculations. The solubilities of zinc ferrite, magnetite, and hydrated iron(III) oxide are very much smaller than those for zinc oxide and carbonates. At pH lower than 7 the solubility order is: zinc carbonate~zinc oxide~basic zinc carbonate>>zinc ferrite>magnetite>hydrated iron(III) oxide. The compounds containing iron(III) ions are likely to show the adequate resistance to dissolution and to form the protective film. It is known that protective rusts are composed of fine particles of low crystallinity. The protective nature of these compounds can be explained by the effect of zinc ions on the crystallinity, particle size, and other properties of the compounds during their formation and growth.

Key words: galvanized steel; rust; zinc oxide; zinc carbonate; zinc ferrite; magnetite; hydrated iron(III) oxide; corrosion protection; dissolution resistance.

1. はじめに

亜鉛メッキによる鉄鋼の保護効果として被覆遮蔽効果と犠牲防食効果は古くからよく知られている¹⁾。しかし、さらに詳細に腐食挙動を検討したところ、腐食により金属亜鉛が消失した後も腐食抑制作用の持続することが明らかになった²⁾。何らかの腐食生成物が保護機能を果たしているものと考えられ、これまで炭酸亜鉛類による塩化物イオン捕集効果、高界面pH値維持効果、カソード反応抑制効果などが提案されてきた。

金属の腐食については、Evans³⁾によって電気化学反応機構が提唱され、マクロな腐食理論として一般的に受け入れられている⁴⁾。それによれば、腐食生成物はさびとして金属表面を覆い腐食促進イオンの透過性を左右するので、さびのイオン選択効果により保護機能が発現する。最近、鋼へのニッケルの導入によりさびコロイド凝集体のゼロ電荷点を制御し、塩化物イオンの透過を抑制する耐食性の高い耐候性鋼が開発された⁵⁾。亜鉛メッキ鋼板の耐食期間延長についても、さびのイオン選択効果に亜鉛化合物あるいは亜鉛イオンが何らかの影響を与えた結果であることが考え

られる。

亜鉛メッキ鋼板の腐食生成物による保護機能の要因として上記のように各種効果が提案されているが、未だ保護機能を担う成分は特定されておらず、いずれが最も支配的な要因であるかについても確定していない。

ところで大気腐食条件下のさびは、常に新しく生成する一方、雨水にさらされたり溜まり水に浸かると酸化物であれ炭酸塩であれ水に対する溶解度を持つことから、溶解反応を受ける。したがって、さびは生成と溶解による消失のバランスによって存在しており、その維持には耐溶解反応性の大きいことが必要である。さびの耐溶解反応性の大きいことは直接優れた保護機能の発現に結びつくわけではないが、さびが優れた保護性を発揮し続けるためには大きな耐溶解反応性を持つ必要がある。例えば、さびの優れた被覆遮蔽効果、高pH維持効果、イオン選択効果などにより腐食が停止するとき、耐溶解反応性が大きければ、新しいさびが生成しなくなっても既往のさびが維持され保護機能が持続する。しかし、耐溶解反応性が小さければ、その溶解消失により保護機能は失われる。したがって、保護さびは問題にならない程度のわずかの腐食によって自身を維持

できることが必要で、耐溶解反応性の大きいことは保護さびの必要条件である。これに対して、優れた被覆遮蔽効果、高pH維持効果、イオン選択効果などは保護機能発現のための十分条件であり、必要、十分条件ともに満足するものが保護さびになる。保護さび成分の候補がいくつかある時、さび成分の溶解反応特性を検討して必要条件を満足しないものを排除し、候補を絞り込んでいくことができる。

腐食生成物としての金属酸化物の溶解反応特性については種々の目的で多くの研究が行われており⁶⁻²¹⁾、それらで取り扱われる溶解反応特性は速度と溶解度に二分できる。究極的には溶解する物質であっても、溶解反応速度が小さければ溶解反応性は低いといえるが、触媒成分の混入や反応条件の変化によって当初よりも大きな速度で溶解するようになることがあるので、耐溶解反応性の評価法としては不確実性が残る。一方、平衡量である溶解度については、その値が小さければ耐溶解反応性が大きいことに疑問の余地はない。すでに著者は、亜鉛メッキ銅板の腐食生成物として各種亜鉛化合物ならびに亜鉛フェライトの水への溶解度を計算し、亜鉛フェライトは溶解度が小さく、耐溶解反応性がきわめて大きいことを報告した²²⁾。本研究では、亜鉛メッキ銅板の主成分である鉄の酸化物であるマグネタイトと水和酸化鉄(III)についても耐溶解反応性を調べ、保護皮膜成分としての必要条件を満足するかどうか検討する。

2. 方法

2.1 亜鉛メッキ銅板腐食生成物

亜鉛メッキ層の腐食生成物として、その存在が確立されている²³⁾酸化亜鉛(ZnO)、炭酸亜鉛(ZnCO₃)および塩基性炭酸亜鉛(Zn(OH)_{1,2}(CO₃)_{0,4})を選んだ。亜鉛-鉄合金相の腐食によって生成する可能性のある成分として亜鉛フェライト(ZnFe₂O₄)、さらに、主成分である鉄の腐食生成物としてマグネタイト(Fe₃O₄)と水和酸化鉄(III)(α-FeOOH)についても検討した。

2.2 溶解度の計算

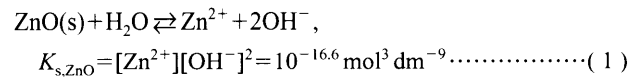
これらの物質の溶解度積、二酸化炭素の気液分配平衡定数(Henry定数)、炭酸の解離定数、溶存亜鉛錯体および溶存鉄錯体の安定度定数を用い、溶液pHの関数として溶解度を計算した。各種平衡定数については、亜鉛フェライトとマグネタイトの溶解度積を除きAquatic Chemistry, 2nd Ed.²⁴⁾、所載の値を採り、本研究の定義に合わせて換算した。亜鉛フェライトおよびマグネタイトの溶解度積については、報告値が無いので熱力学データ^{25,26)}から推算した。

3. 結果

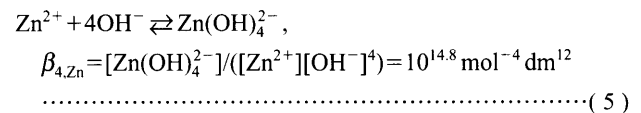
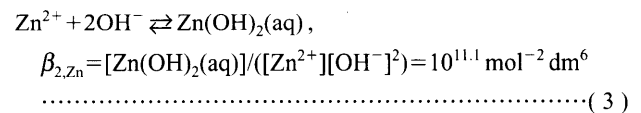
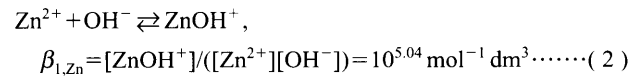
3.1 酸化亜鉛(ZnO)の溶解度

酸化亜鉛の溶解反応式および溶解度積 $K_{s,ZnO}$ とその値は

次式のように表せる。



水中で亜鉛イオンはアクアイオン Zn^{2+} の他次式に示す種々のヒドロキソ錯体の形で溶存し、それらの安定度定数を $\beta_{1,Zn} \sim \beta_{4,Zn}$ とすると



溶存亜鉛イオン化学種の全濃度 $[\text{Zn}]_T$ は、上記の安定度定数を利用すると

$$\begin{aligned} [\text{Zn}]_T &= [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnOH}^+] + [\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})] \\ &\quad + [\text{Zn(OH)}_3^-] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] \\ &= [\text{Zn}^{2+}](1 + \beta_{1,Zn}[\text{OH}^-] + \beta_{2,Zn}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{3,Zn}[\text{OH}^-]^3 \\ &\quad + \beta_{4,Zn}[\text{OH}^-]^4) \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

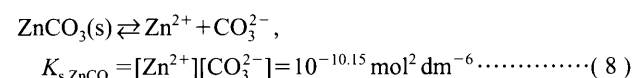
酸化亜鉛の溶解度 S は $[\text{Zn}]_T$ に等しく、また溶解度積の式(1)から $[\text{Zn}^{2+}] = K_{s,ZnO}/[\text{OH}^-]^2$ なので

$$\begin{aligned} S &= K_{s,ZnO}(1 + \beta_{1,Zn}[\text{OH}^-] + \beta_{2,Zn}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{3,Zn}[\text{OH}^-]^3 \\ &\quad + \beta_{4,Zn}[\text{OH}^-]^4)/[\text{OH}^-]^2 \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

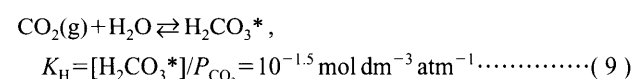
pHを指定して水のイオン積 K_w から水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ を求め、(7)式に代入して酸化亜鉛の溶解度を計算した。前報²²⁾に図示したように、溶解度はpHとともに低下し、pH 9~10でほぼ一定になり、より高いpHで再び溶ける。

3.2 炭酸亜鉛(ZnCO₃)の溶解度

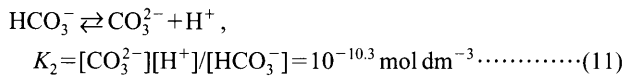
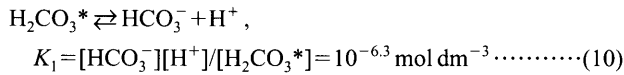
炭酸亜鉛の溶解反応と溶解度積は次式で与えられる。



この溶解反応には水中の炭酸イオン、したがって平衡関係を通じて気相の二酸化炭素が関与するので、二酸化炭素の溶解反応とHenry定数 K_H を考慮する。



ここで P_{CO_2} は大気中の二酸化炭素分圧で $10^{-3.5}$ atm に等しく、 $[H_2CO_3^*]$ は溶存二酸化炭素 $CO_2(aq)$ と炭酸 H_2CO_3 の濃度の和で、大気と平衡にある水では $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ である²⁴⁾。さらに、水中の炭酸化学種の酸解離平衡は次式で与えられる。



以上の反応と亜鉛イオンの加水分解反応の平衡関係を Fig. 1 に模式的に示す。

(9)~(11)式を組み合わせると

$$[CO_3^{2-}] = K_1 K_2 K_H P_{CO_2} / [H^+]^2 \dots\dots\dots(12)$$

これを溶解度積の式(8)に代入し、得られた亜鉛アクアイオン濃度 $[Zn^{2+}]$ を式(6)に代入する。炭酸亜鉛の溶解度 S は $[Zn]_T$ に等しいので

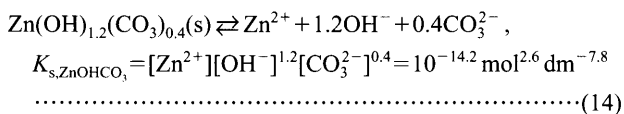
$$S = K_{s,ZnCO_3} [H^+]^2 (1 + \beta_{1,Zn} [OH^-] + \beta_{2,Zn} [OH^-]^2 + \beta_{3,Zn} [OH^-]^3 + \beta_{4,Zn} [OH^-]^4) / (K_1 K_2 K_H P_{CO_2}) \dots\dots\dots(13)$$

いま、系は大気に開放されているものとすれば、大気中の二酸化炭素分圧 P_{CO_2} は一定だから、溶解度は pH のみによって定まる。

各 pH における炭酸亜鉛の溶解度の計算結果から、溶解度は酸化亜鉛にほぼ等しく、初め pH とともに低下し、pH 9~10 で一定になり、より高い pH で再び溶けることがわかる²²⁾。

3.3 塩基性炭酸亜鉛 ($Zn(OH)_{1.2}(CO_3)_{0.4}$) の溶解度

溶解反応と溶解度積は次のとおりである。



溶解度積の式(14)に(12)式を代入し、得られた亜鉛アクアイオン濃度 $[Zn^{2+}]$ を $[Zn]_T$ の式(6)に代入する。塩基性炭酸亜鉛の溶解度 S は $[Zn]_T$ に等しいので

$$S = K_{s,ZnOHCO_3} [H^+]^2 (1 + \beta_{1,Zn} [OH^-] + \beta_{2,Zn} [OH^-]^2 + \beta_{3,Zn} [OH^-]^3 + \beta_{4,Zn} [OH^-]^4) / (K_1 K_2 K_w K_H P_{CO_2})^{0.4} \dots\dots\dots(15)$$

各 pH における塩基性炭酸亜鉛の溶解度の計算結果から、溶解度は酸化亜鉛にほぼ等しく、初め pH とともに低下し、pH 9~10 で一定になり、より高い pH で再び溶けることがわかる²²⁾。

3.4 亜鉛フェライト ($ZnFe_2O_4$) の溶解度

溶解反応と溶解度積は次のように定義できる。

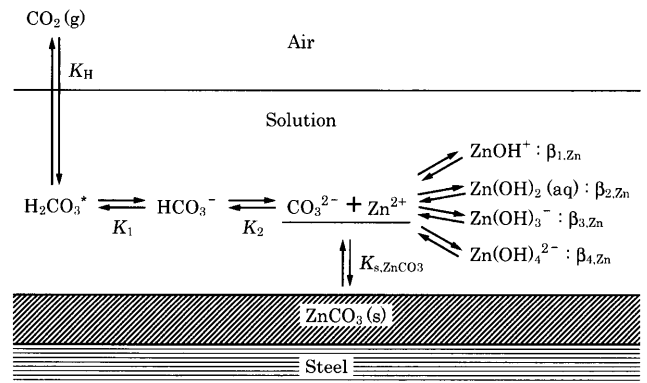
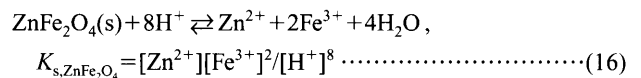


Fig. 1. Carbon dioxide (g)–carbonic acid (aq)–carbonate (s) equilibria.



この溶解反応の標準 Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG° は、各成分の標準生成自由エネルギー G_f° により次式のように表される。

$$\Delta G^\circ = G_{f,Zn^{2+}}^\circ + 2G_{f,Fe^{3+}}^\circ + 4G_{f,H_2O}^\circ - G_{f,ZnFe_2O_4}^\circ - 8G_{f,H^+}^\circ \dots\dots\dots(17)$$

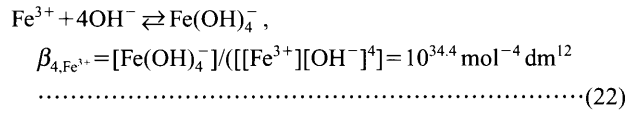
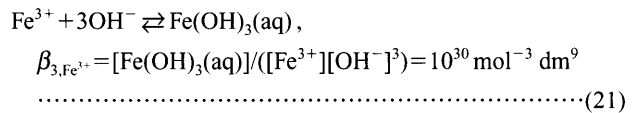
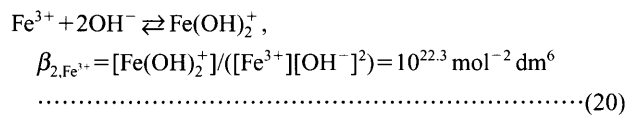
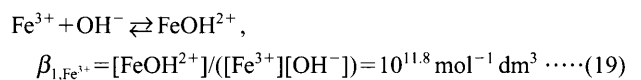
ここで、化学便覧²⁵⁾から $G_{f,Zn^{2+}}^\circ = -147 \text{ kJ/mol}$, $G_{f,Fe^{3+}}^\circ = -4.7 \text{ kJ/mol}$, $G_{f,H_2O}^\circ = -237 \text{ kJ/mol}$, $G_{f,H^+}^\circ = 0$, 他の文献²⁶⁾から $G_{f,ZnFe_2O_4}^\circ = -1063.5 \text{ kJ/mol}$ なので $\Delta G^\circ = -40.9 \text{ kJ}$ 。よって

$$K_{s,ZnFe_2O_4} = \exp(-\Delta G^\circ/RT) \text{ mol}^{-5} \text{ dm}^{15} = 1.47 \times 10^7 \text{ mol}^{-5} \text{ dm}^{15}$$

フェライトの溶解度 S は溶存亜鉛イオン化学種全濃度(6式)に等しいので

$$[Zn^{2+}] = S / (1 + \beta_{1,Zn} [OH^-] + \beta_{2,Zn} [OH^-]^2 + \beta_{3,Zn} [OH^-]^3 + \beta_{4,Zn} [OH^-]^4) \dots\dots\dots(18)$$

また、鉄(III)イオンは、アクアイオン Fe^{3+} の他次式に示す種々のヒドロキソ錯体の形で溶存し、それらの安定度定数を $\beta_{1,Fe^{3+}} \sim \beta_{4,Fe^{3+}}$ とすると



溶存鉄(III)化学種の全濃度 $[Fe(III)]_T$ は、上記の安定度定数を利用すると

$$\begin{aligned}
 [\text{Fe(III)}]_{\text{T}} &= [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})] \\
 &\quad + [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] \\
 &= [\text{Fe}^{3+}](1 + \beta_{1,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-] + \beta_{2,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-]^2 \\
 &\quad + \beta_{3,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{4,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-]^4) \dots \dots \dots (23)
 \end{aligned}$$

これは2Sに等しいので

$$\begin{aligned}
 [\text{Fe}^{3+}] &= 2S / (1 + \beta_{1,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-] + \beta_{2,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-]^2 \\
 &\quad + \beta_{3,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{4,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-]^4) \dots \dots \dots (24)
 \end{aligned}$$

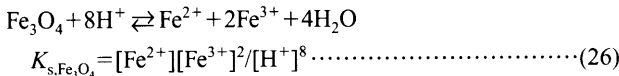
[Zn²⁺]と[Fe³⁺]の式(18), (24)をフェライトの溶解度積の式(16)に代入すると

$$\begin{aligned}
 S &= \{K_{\text{s,ZnFe}_2\text{O}_4}[\text{H}^+]^8(1 + \beta_{1,\text{Zn}}[\text{OH}^-] + \beta_{2,\text{Zn}}[\text{OH}^-]^2 \\
 &\quad + \beta_{3,\text{Zn}}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{4,\text{Zn}}[\text{OH}^-]^4)(1 + \beta_{1,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-] \\
 &\quad + \beta_{2,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{3,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{4,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-]^4)^2 / 4\}^{1/3} \dots (25)
 \end{aligned}$$

この式から pH の関数として計算したフェライトの溶解度を、先に求めた酸化亜鉛、炭酸亜鉛および塩基性炭酸亜鉛の溶解度とともに Fig. 2 に示す。フェライトの溶解度は pH 8.6 で最小になり、いずれの pH においても酸化亜鉛、炭酸亜鉛あるいは塩基性炭酸亜鉛よりはるかに小さい。

3.5 マグネタイト (Fe₃O₄) の溶解度

溶解反応と溶解度積を次のように定義する。



この溶解度積の値についても、亜鉛フェライトの場合のように標準 Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG° から求める。

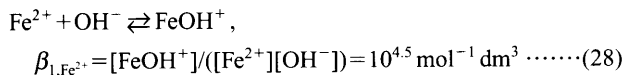
$$\Delta G^\circ = G_{f,\text{Fe}^{2+}}^\circ + 2G_{f,\text{Fe}^{3+}}^\circ + 4G_{f,\text{H}_2\text{O}}^\circ - G_{f,\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ - 8G_{f,\text{H}}^\circ \dots \dots \dots (27)$$

化学便覧²⁵⁾から、さらに G_{f,Fe²⁺}[°] = -78.9 kJ/mol, G_{f,Fe₃O₄}[°] = -1015.4 kJ/mol なので、ΔG° = -21.4 kJ。したがって

$$K_{\text{s,Fe}_3\text{O}_4} = \exp(-\Delta G^\circ / RT) \text{ mol}^{-5} \text{ dm}^{15} = 5.66 \times 10^3 \text{ mol}^{-5} \text{ dm}^{15}$$

なお、著者らは前報¹⁵⁾でこれと異なる値を報告したが、ここでそれを訂正する。

鉄(II)イオンは(1:1)ヒドロキソ錯体を生成しその反応式と安定度定数は



鉄(II)イオン全濃度 [Fe(II)]_T は、この安定度定数により

$$[\text{Fe(II)}]_{\text{T}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeOH}^+] = [\text{Fe}^{2+}](1 + \beta_{1,\text{Fe}^{2+}}[\text{OH}^-]) \dots \dots \dots (29)$$

[Fe(II)]_T はマグネタイトの溶解度 S に等しいので

$$[\text{Fe}^{2+}] = S / (1 + \beta_{1,\text{Fe}^{2+}}[\text{OH}^-]) \dots \dots \dots (30)$$

また、溶存鉄(III)イオン全濃度は 2S に等しいので、[Fe³⁺] は(24)式で表される。[Fe³⁺]と[Fe²⁺]の式(24), (30)を溶解

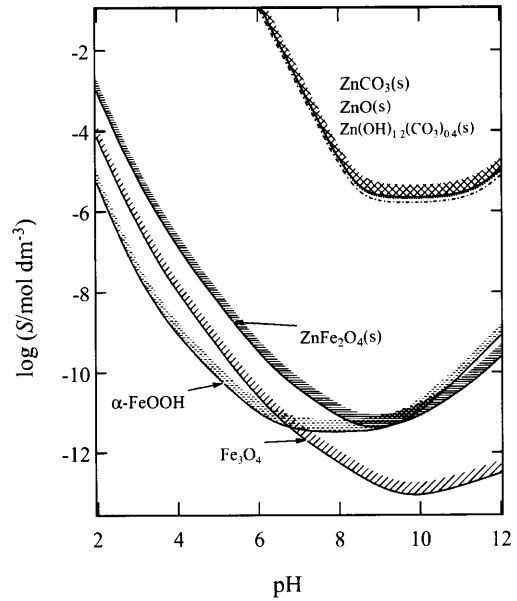


Fig. 2. Solubilities of zinc ferrite, magnetite, and hydrated iron(III) oxide as a function of pH.

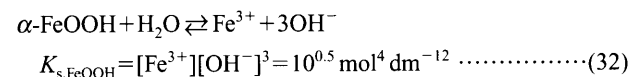
度積の式(26)に代入すると

$$\begin{aligned}
 S &= \{K_{\text{s,Fe}_3\text{O}_4}[\text{H}^+]^8(1 + \beta_{1,\text{Fe}^{2+}}[\text{OH}^-])(1 + \beta_{1,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-] \\
 &\quad + \beta_{2,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{3,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{4,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-]^4)^2 / 4\}^{1/3} \\
 &\dots \dots \dots (31)
 \end{aligned}$$

この式により pH の関数として計算したマグネタイトの溶解度を Fig. 2 に示す。マグネタイトの溶解度は亜鉛フェライトより小さく、特に pH 9 以上では二桁以上小さい(ここで Fe²⁺ イオンの空気酸化は無視している)。

3.6 水和酸化鉄(III) (α-FeOOH) の溶解度

溶解反応と溶解度積は次式のとおりである。



溶解度 S は溶存鉄(III)の全濃度(23)式に等しく、また溶解度積の式(32)から [Fe³⁺] = K_{s,FeOOH} / [OH⁻]³ なので

$$\begin{aligned}
 S &= K_{\text{s,FeOOH}}(1 + \beta_{1,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-] + \beta_{2,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{3,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-]^3 \\
 &\quad + \beta_{4,\text{Fe}^{3+}}[\text{OH}^-]^4) / [\text{OH}^-]^3 \dots \dots \dots (33)
 \end{aligned}$$

Fig. 2 に水和酸化鉄(III)の溶解度の計算結果を示す。水和酸化鉄(III)の溶解度は、pH 7 以下ではここで取り上げた腐食生成物のいずれよりも小さい。

4. 考察

酸化亜鉛、炭酸亜鉛および塩基性炭酸亜鉛は亜鉛のさび成分として認められ²³⁾、その強い塩基性によって鉄鋼/水溶液界面の pH を高い値に保ち鉄を不働態化するものと考えられている。しかし、本研究の溶解度の計算結果からこれらの化合物は耐溶解反応性が小さいことが明らかで、そ

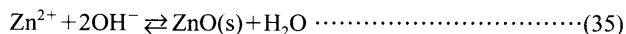
の大気腐食条件下における維持の可能性について検討する必要がある。

さびの無いとき、大気中の二酸化炭素と平衡にある純水中では、炭酸の第一解離反応(10)式が主体で、水素イオン濃度は炭酸水素イオン濃度に等しいものと見なせる。また、 $[H_2CO_3^*]=10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ だから、そのpHは5.7と計算できる。しかし、実験室の蒸留水のpHは、室内で用いる塩酸や硝酸など揮発性の酸の蒸気の影響で5前後を示すことが多く、環境中の水では硫酸化合物、窒素酸化合物などによる汚染のため5以下のpHを示すことが珍しくない。このpH値では、酸化亜鉛、炭酸亜鉛および塩基性炭酸亜鉛の溶解度は 1 mol dm^{-3} を超える(Fig. 2)。これは極めて大きな値で、これらの化合物は雨や流水など流動する新しい水によって洗われれば簡単に溶け去ってしまうであろう。

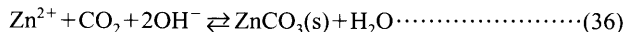
つぎに、これらの化合物が大気腐食環境下でさびとして生成する過程とその後の挙動について考察し、鉄鋼表面上に存在する条件を明らかにする。金属亜鉛は、全反応としては次式によって腐食する。



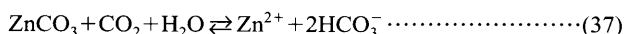
このとき亜鉛イオンとともに塩基として水酸化物イオンが生成するので、次式により酸化亜鉛あるいは炭酸亜鉛が析出する。



または



すなわち、酸化亜鉛は亜鉛の酸化により水酸化物を経て析出し、炭酸亜鉛は二酸化炭素が水酸化物イオンによって中和され炭酸イオンになって析出する。これらが保護機能を発揮しさらなる腐食が停止したとすると、大気腐食環境では水や空気から塩基は供給されず亜鉛イオンもないので、新たにこれらの化合物が生成することはない。そして、例えば炭酸亜鉛はその大きな溶解度のため大気中の二酸化炭素すなわち炭酸によって次式のように容易に溶解する。



したがって、保護効果は消失し、鉄鋼表面では再び腐食が始まることになり、大気環境でこの化合物が保護さびになるとすることにはパラドックスがある。さび中に検出される炭酸塩は、乾食の結果かあるいは湿食なら溶解を上回る激しい腐食反応の結果によるものであろう。一般に亜鉛化合物の耐溶解反応性が鉄(III)イオンを含む化合物に比べきわめて低いのは、亜鉛イオンの価数が2+と小さく、化合物中の結合が脆弱なためと考えられる。亜鉛化合物のうちSimonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)は水に溶解しにくく保護さびになるという考えがあるが、溶解度に関するデータを入

手できずその計算ができなかった。

以上から、雨水にあたり水たまりに浸かって濡れる機会のある亜鉛メッキ鋼板に対して、一般に亜鉛の酸化物や炭酸塩が効果的な保護さびになることは考え難い。

なお、水の炭酸カルシウム飽和度をLangelier指数で表し水の腐食性の評価に用いるが²⁷⁾、この場合炭酸カルシウム析出物が保護作用を持つものと考えられている。ただし、ここで対象とする水は、硬度が高く大きな塩基度をもつ地下水または配管内の閉鎖系循環水であって、ごくわずかの炭酸塩の溶解によって飽和に達し高pHで炭酸塩を維持し得る腐食環境にあり、本研究の大気腐食環境とは異なる。

Fig. 2から、鉄(III)イオンを含む亜鉛フェライト、マグネタイトおよび水和酸化鉄(III)は、酸化亜鉛や炭酸亜鉛より遥かに大きな耐溶解反応性をもつことが明らかである。これは、わずかな腐食反応によってそのさびが維持できることを意味し、保護さびとしての必要条件を満足している。これは保護さびになることを保証するものではないが、保護さびとなる可能性は否定されない。そこで、これらが実際にさび中に生成し保護さびを形成する可能性について検討する。

まず、亜鉛メッキ鋼板の腐食によって亜鉛フェライトが形成される可能性を取り上げる。2価重金属イオン M^{2+} を含む鉄(II)塩水溶液にアルカリを加え、生じた水酸化物ゲルを空気によって数十°Cで穏やかに酸化するとスピネル型フェライト $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ が生成する²⁸⁾。その溶解度が小さいのでこの反応は廃水からの重金属イオンの除去処理に利用される^{29,30)}。また原子炉冷却水系の放射化の原因として、鉄鋼の腐食により生じた鉄(II)イオンと放射性コバルトイオンからフェライトを形成することが考えられ、著者らは、コバルトイオンの共存下で水酸化鉄(II)ゲルを硝酸塩で酸化してコバルトフェライトを合成し、反応条件と組成、粒子サイズおよび粒子形態との関係を検討した³¹⁾。

亜鉛-鉄鋼界面の合金相が腐食するとき、金属亜鉛は亜鉛イオンとともに水酸化物イオンを生成し((34)式)、金属鉄も同様に鉄(II)イオンと水酸化物イオンを生成する。したがって、初期の腐食生成物は亜鉛(II)および鉄(II)の水酸化物ゲルから成り、湿式のフェライト生成反応系に類似している。空気により鉄(II)水酸化物ゲルが酸化されれば、共存する亜鉛イオンとともにフェライトを形成するであろう。亜鉛フェライトは、これまで亜鉛メッキ鋼板の主要(多量)腐食生成物とは認められていないが、薄い合金相の厚さに対応しごく薄い皮膜として存在するため検出が難しいのかもしれない。その量が少ないとしても、防食に果たす役割が小さいとは限らない。例えば鉄の不働態皮膜は、数ナノメートルの厚さしかもたずそのキャラクタリゼーションは容易ではないが、保護効果はきわめて大きい。フェライトについては、その粒子サイズが小さいので緻密な皮膜を形成することにより優れた被覆遮蔽効果を示すこ

とが考えられる。事実、コバルトフェライトの粒子サイズは、コバルトイオンの無い類似条件下の生成物よりはるかに小さく、サイズ分布が広がった³⁰⁾。最近、亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金メッキ鋼板の腐食生成物中にフェライトに相当する化合物である酸化亜鉛アルミニウムの存在が示唆されており³²⁾、さび中の亜鉛フェライトについても今後注意深い検討が必要と考えられる。

また、マグネタイトおよび水和酸化鉄(III)は、亜鉛メッキ鋼板の主成分である鉄の化合物であり、亜鉛メッキ層の腐食が進んで鉄鋼表面が露出すると、腐食により容易に生成するであろう。これらに亜鉛イオンは含まれないが、亜鉛イオンの存在下で生成、成長することにより優れた保護機能の発達することが考えられる。類似の例として、銅、ニッケルなどとの合金である耐候性鋼があげられる。耐鋼性鋼はそのさびが保護機能を持つが、保護さびは、合金金属イオン存在下で生成、成長することにより微粒子化し、結晶化しにくいことが明らかにされている^{33,34)}。最近、石川らは人工さびについて結晶構造ならびに粒子形態やサイズに対する共存イオンの影響を調べ、粒子サイズが小さく結晶性の低いさびが得られることを報告している³⁵⁾。このように結晶性が低く微細な粒子からなるさびは、緻密な皮膜を形成し鉄鋼に対し大きな保護性を発揮するものと考えられている。

また“はじめに”で述べたように、亜鉛イオンがさび粒子の表面電荷に影響を与え、イオン選択効果によって腐食イオンの透過を抑制する保護作用の発現することも考えられる。

これら鉄(III)イオンを含む難溶性化合物の保護皮膜としての十分条件は未検証であるが、今後、亜鉛イオン存在下でこれらを合成し、被覆遮蔽およびイオン選択性などの特性を測定するとともにこれらを鉄鋼へ適用して腐食への影響を調べる必要がある。

5. 結言

亜鉛メッキ鋼板のさび成分である酸化亜鉛や炭酸亜鉛などの亜鉛化合物は、大気腐食条件下で容易に溶解消失するので、腐食停止後、pHを高い値に維持し続けたり、被覆遮蔽効果を発揮し続けることは難しい。一方、亜鉛フェライト、マグネタイトおよび水和酸化鉄(III)は、亜鉛メッキ鋼板のさびとして生成する可能性が高く、これらの溶解度は極めて小さいので、わずかの腐食反応により維持、持続でき、保護皮膜としての必要条件を満足する。これらの化合物が亜鉛イオン存在下で生成、成長するとき、その粒子の結晶性、サイズおよび形態などが緻密な皮膜形成に有利

になるように変化し、被覆遮蔽特性の向上をもたらすこと、あるいはさび粒子の表面電荷が影響を受け、イオン選択効果により腐食イオンの透過を抑制することが考えられる。

本研究は、日本鉄鋼協会「表面処理鋼板の防錆機構解明および寿命設計研究会（主査：水流 徹）の援助を受けた。記して謝意を表する。

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) S.Fujita and H.Kajiyama: *Zairyo-to-Kankyo*, **50** (2001), 115.
- 3) U.R.Evans and C.A.J.Taylor: *Corros. Sci.*, **12** (1972), 227.
- 4) 佐藤教男: 電極化学(下), 日鉄技術情報センター, 東京, (1994), 374.
- 5) H.Kihira, S.Ito, S.Mizoguchi, T.Murata, A.Usami and K.Tanabe: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 30.
- 6) J.W.Diggle: *Oxides and Oxide Films*, Vol. 2, ed. by A.J.Bard, Marcel Dekker, New York, (1973), 281.
- 7) M.A.Blesa, P.J.Morando and A.E.Regazzoni: *Chemical Dissolution of Metal Oxides*, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1994), 13.
- 8) R.M.Cornell and U.Schwertmann: *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim, (1996), 267.
- 9) H.J.Engell: *Z. Phys. Chem.*, **7** (1956), 158.
- 10) R.Furuichi, N.Sato and G.Okamoto: *J. Jpn. Chem. Soc.*, **68** (1965), 1178.
- 11) D.A.Vermilyea: *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1966), 1067.
- 12) M.Seo and N.Sato: *Corros. Eng.*, **25** (1976), 161.
- 13) T.Tsuru, T.Zaitu and S.Haruyama: *Denki Kagaku*, **49** (1981), 119.
- 14) T.Misawa: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **24** (1985), 201.
- 15) S.Takasaki, H.Tamura and M.Nagayama: *Corros. Eng.*, **34** (1985), 222.
- 16) S.Takasaki, H.Tamura and M.Nagayama: *Corros. Eng.*, **36** (1987), 91.
- 17) N.Valverde: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **92** (1988), 1072.
- 18) S.Takasaki, K.Ogura, H.Tamura and M.Nagayama: *Zairyo-to-Kankyo*, **44** (1995), 86.
- 19) S.Takasaki, K.Ogura, H.Tamura, and M.Nagayama: *Zairyo-to-Kankyo*, **45** (1996), 68.
- 20) H.Tamura, S.Takasaki and R.Furuichi: *Bunseki Kagaku*, **47** (1998), 397.
- 21) H.Tamura, N.Ito, M.Kitano and S.Takasaki: *Corros. Sci.*, **43** (2001), 1675.
- 22) H.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1165.
- 23) C.Leygraf and T.E.Graedel: *Atmospheric Corrosion*, Electrochem. Soc. Ser., Wiley, New York, (2000), 331.
- 24) W.Stumm and J.J.Morgan: *Aquatic Chemistry*, 2nd ed., Wiley, New York, (1981), 204, 241.
- 25) 改訂4版化学便覧, 日本化学会, 丸善, 東京, (1993), II-288, II-300.
- 26) NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11** (1982) Suppl. 2, II-181.
- 27) V.L.Snoeyink and D.Jenkins: *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, (1980), 289.
- 28) M.Kiyama: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **23** (1976), 77.
- 29) S.Shimizu: *Hyomen*, **15** (1977), 564.
- 30) Y.Tamura and T.Katsura: *Yosui-to-Haisui*, **28** (1986), 147.
- 31) H.Tamura and E.Matijević: *J. Colloid Interface Sci.*, **90** (1982), 100.
- 32) T.Shimizu, F.Yoshizaki, Y.Miyoshi and A.Ando: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 1172.
- 33) R.Furuichi, N.Sato and G.Okamoto: *Chimia*, **23** (1969), 455.
- 34) S.Misawa, K.Hashimoto and S.Shimodaira: *Corros. Eng.*, **23** (1974), 17.
- 35) T.Ishikawa and T.Nakayama: *Zairyo-to-Kankyo*, **52** (2003), 140.