UDC 546 . 47 . 13 - 381 : 620 . 193 . 2

技術論文

# 人工的に合成したZn系腐食生成物膜のイオン選択透過性

## Ion Permselectivity of Artificially Synthesized Zinc Corrosion Product Films

齊　藤　　完*　　徳　田　公　平　　下　田　信　之
Mamoru SAITO　　Kohei TOKUDA　　Nobuyuki SHIMODA

### 抄　　録

Zn 系めっき鋼板の典型的な腐食生成物として，塩基性塩化亜鉛（$Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$）が知られている。腐食因子の透過に対するバリア効果を解析するために，塩基性塩化亜鉛の $Cl^-$の輸率を評価した。半透膜中で $Zn^{2+}$ と $OH^-$を反応させることで人工的に塩基性塩化亜鉛の膜を作製し，0.001 M ～ 1 MKCl 水溶液中で膜電位を測定した。結果，塩基性塩化亜鉛の膜はアニオン選択透過性を示した。塩基性塩化亜鉛の膜の $Cl^-$の輸率は 0.58 で，酸化鉄（Ⅲ）の膜の輸率（0.96）よりも小さかった。塩基性塩化亜鉛は $Cl^-$の輸率が小さいため腐食因子の透過に対するバリア効果が高い可能性がある。

### Abstract

**Zinc hydroxychloride ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) is well-known as a typical corrosion product of zinc coated steel sheets. We evaluated zinc hydroxychloride's transport number of chloride ion to study barrier effects on permeation of corrosion factor. Zinc hydroxychloride was formed into the semipermeable membrane with precipitation reaction between zinc ion and hydroxide ion. We measured its membrane potential in 0.001 M~0.1 M potassium chloride solution. As the result of membrane potential measurement, we found that the ion permselectivity of the film was anionic. And its transport number of chloride ion was 0.58, smaller than that of iron (III) oxide (0.96). Since, it is possible that zinc hydroxychloride's barrier effect on permeation of corrosion factor is high.**

## 1.　緒　　言

容易に腐食する鋼材を防食する目的で，Zn 系めっき鋼板は自動車車体，家電及び建材等で幅広く使用されている。

図 1 に，一般的にこれまで報告されている Zn 系めっき鋼板の腐食機構を示す [1]。Zn 系めっき鋼板には３種類の防食機構が備わっており，（1）めっき層による腐食因子からのバリア効果，（2）めっき層と下地鋼板との異種金属接触腐食による犠牲防食作用，（3）めっき層の腐食生成物による腐食抑制効果が知られている [2]。

３種類の防食機構の内，Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si 合金めっき鋼板（SD）は，めっき成分として Zn 以外の合金元素を添加されることで，腐食因子の透過に対するバリア効果があると言われる塩基性塩化亜鉛（$Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$）が，酸化亜鉛（ZnO）に分解せず安定化することにより，耐食性が向上すると言われている [3]。しかし，塩基性塩化亜鉛のどの特性（イオン選択透過性，電気抵抗，緻密さ等）が最もバリア効果に作用するかは明らかになっていない。例えば，塩基性塩化亜鉛のイオン選択透過性を調べることで，腐食に影響する $Cl^-$の通りやすさ（輸率）を評価できる。過去に Fe の腐食生成物のイオン選択透過性を評価した結果，$Cl^-$の輸率が大きいことが分かり，バリア効果が小さいことが明らかになった [4, 5]。腐食生成物の $Cl^-$の輸率が大

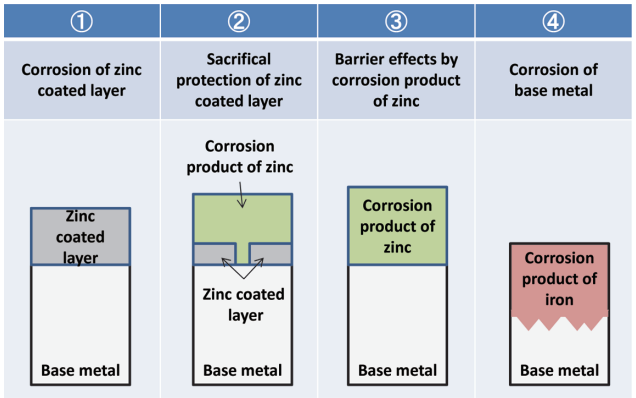


図 1　Zn 系めっき鋼板の腐食モデル
Corrosion model of zinc coated steel sheets

*　鉄鋼研究所　表面処理研究部　　千葉県富津市新富 20-1　〒 293-8511

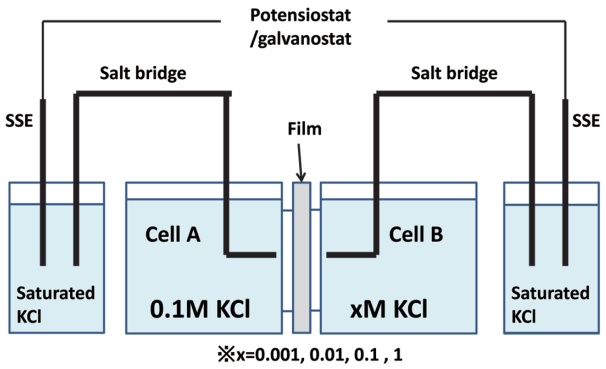


図２　膜電位測定装置の模式図
Schematic diagram of membrane potential measurement

きいと，より多くの $Cl^-$ が下地鋼板に到達し，下地鋼板の腐食が一層促進すると考えられる[4,5]。$Cl^-$ の輸率は膜電位を測定することで評価できる。

図２に膜電位測定装置の模式図を示す。また，式 (1) に膜電位の理論式を示す[4]。

$$\Delta\varphi = \varphi_B - \varphi_A = \left(t^+ - t^-\right)\left(RT/F\right)\ln\left(C_B/C_A\right) \qquad (1)$$

$\Delta\varphi$：膜電位，$\varphi_A$, $\varphi_B$：セル A 及び B の電位，$t^+$：カチオンの輸率，$t^-$：アニオンの輸率（$t^+ + t^- = 1$），$R$：気体定数，$T$：温度，$F$：ファラデー定数，$C_A$, $C_B$：セル A 及び B の水溶液の電解質の濃度

膜電位は，膜の両端で水溶液中の電荷バランスが崩れたとき発生する。膜電位の絶対値はイオン選択透過性の大きさを決定し，膜電位の符号はアニオンもしくはカチオンが膜を透過するか決定する。また，膜電位の値からアニオンとカチオンの輸率を算出することができる。すなわち，塩基性塩化亜鉛の膜電位の絶対値，符号，$Cl^-$ の輸率から，$Cl^-$ の透過性を判断することができ，腐食生成物の防食機構への寄与を評価することができる。本研究では，塩基性塩化亜鉛のバリア効果を検討するために，膜電位を測定した。

## 2.　実験方法

### 2.1　試料

塩基性塩化亜鉛の膜電位を測定するために，塩基性塩化亜鉛の膜を準備した。化学沈殿法を用いて半透膜中に塩基性塩化亜鉛を形成させた。図３は試料の作製に使用したセルの模式図を示す。セル (i) とセル (ii) の間にセロハン半透膜（ケニス(株)製 M-5）を挿入した。セル (i) は 0.5 M $ZnCl_2$，セル (ii) は 0.1 M NaOH で満たし，72 時間保持して $Zn^{2+}$ を半透膜中に拡散させて化合物を形成した（1st step，以降この膜を ZC-1 と称す）。セル (i) とセル (ii) の溶液を排出後，水溶液を 2 M $ZnCl_2$ に変更して，さらに 72 時間保持した（2nd step，以降この膜を ZC-2 と称す）。試料は作製後，純水で３回洗浄し，３時間以上大気乾燥させた。X 線回折（XRD：Rigaku 社製 RINT1500，CuK$\alpha$ 線を使用）で ZC-1 と ZC-2 の半透膜内に形成した化合物の構成物を同定した。また，

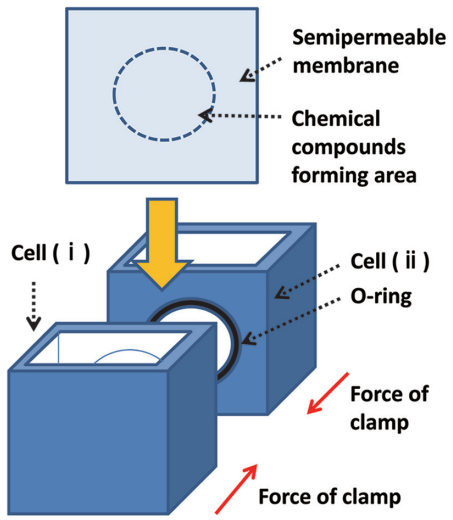


図３　擬似錆膜の作製装置
Chemical compound film making equipment

膜の緻密度を評価するために，膜をエポキシ樹脂に埋め込み，ばふ研磨 1 $\mu$m まで研磨して走査型電子顕微鏡（SEM）（JEOL 製 JED-2300）観察した。

### 2.2　膜電位測定

図２中のセル A とセル B を KCl 水溶液で満たした。セル A の KCl 水溶液の濃度を 0.1M，セル B の KCl 水溶液の濃度を 0.001 M から 1 M に変化させ，膜電位を測定した。KCl 水溶液は 1 回測定毎に交換した。測定はポテンシオ／ガルバノスタット（Solartron 社製 1287 型）を使用し，測定値は試料浸漬から 10 分後の値を採用した。比較材として，化合物を形成させていない前記半透膜とカチオン選択透過性を示す膜（デュポン(株)製 N-112）を用意した。その後，得られた膜電位を式 (1) に代入して，$Cl^-$ の輸率を求めた。

## 3.　実験結果と考察

### 3.1　膜の解析

図４に ZC-2 の外観写真と断面の SEM 写真を示す。半透膜の内部に緻密な化合物が形成した。化合物の厚さは約 50 $\mu$m だった。

図５に膜の XRD 結果を示す。ZC-1 の回折ピークから，水酸化亜鉛（$Zn(OH)_2$：Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS) カード No. 38-0385）と酸化亜鉛（ZnO：JCPDS カード No. 36-1451）を同定した。ZC-2 では塩基性塩化亜鉛（$Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$：JCPDS カード No. 07-0155）を同定した。以上の結果より，ZC-1 は，水酸化亜鉛と酸化亜鉛の混合物の膜であること，ZC-2 は塩基性塩化亜鉛の膜であることが判明した。

図６に，Zn の pH-pCl 図を示す[6]。1st step で使用した 0.5 M $ZnCl_2$ の pH は約 5.4，pCl は約 0.0，0.1 M NaOH の pH は約 13，pCl は無限小であり，1st step 中で両者が混ざり合う半透膜の中心付近の pH は 12～13 程度，pCl は 0～1 程

度と推察され（図６中の“1st step”の領域）この領域で安定な水酸化亜鉛と酸化亜鉛が形成したと考えられる。同様に 2nd step で使用した 2 $MZnCl_2$ の pH は約 4.7，pCl は約－0.6（図６中の“2nd step”の領域）であり，塩基性塩化亜鉛が安定なため，水酸化亜鉛と酸化亜鉛の混合物が分解し，新たに塩基性塩化亜鉛に合成したと考えられる。

当初 1st step で半透膜中の環境を塩基性塩化亜鉛の安定領域にすることで塩基性塩化亜鉛の形成を試みたが，化合物が半透膜の外に形成してしまうため膜状の試料を得ることができなかった。そのため，作製手法を２段階にし，半透膜中に形成した化合物を塩基性塩化亜鉛に変化させることで目標の化合物膜を得た。

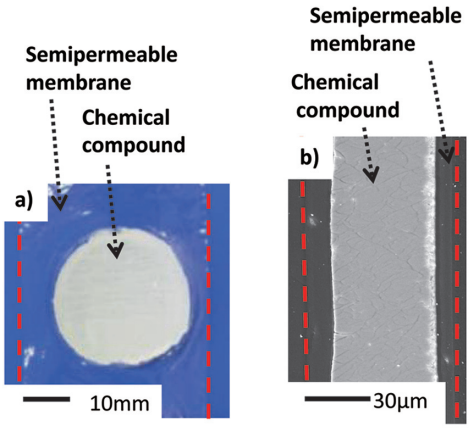


図４　a）ZC-2 の外観　b）ZC-2 の断面
a) Appearance of ZC-2　b) ZC-2 cross-section

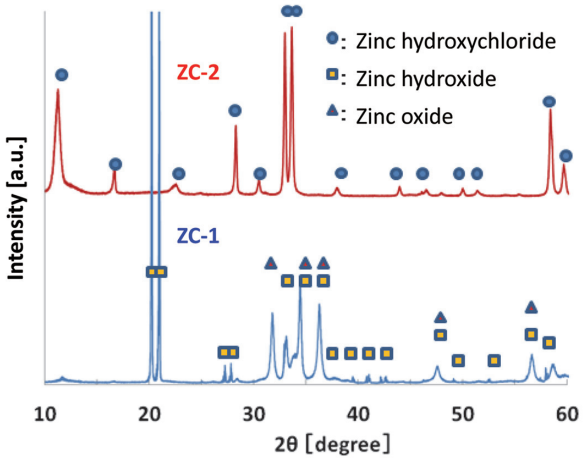


図５　XRD 結果
XRD results

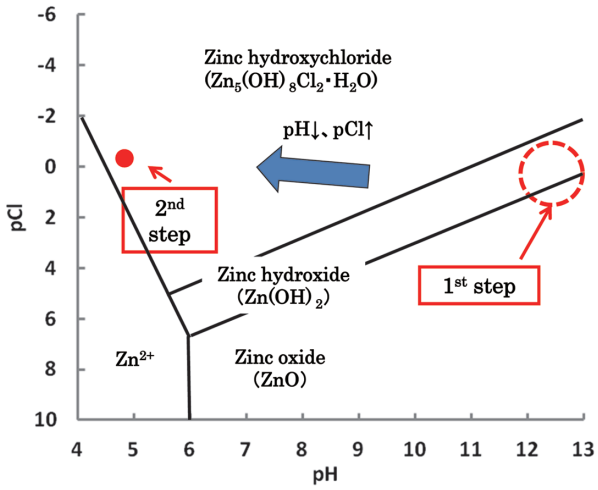


図６　Zn の pH-pCl 図 [6)]
pH-pCl diagram of zinc

### 3.2　膜電位測定

図７に膜電位と式（1）中の $C_B/C_A$ の関係を示す。ZC-1 の近似直線の傾きは－25, ZC-2 の傾きは－10 だった。よって，ZC-1 と ZC-2 は共にアニオン選択透過性を示す膜であることが判明した。半透膜の近似直線の傾きはほぼ 0 で，イオン選択透過性がなかった。また，N-112 の近似直線の傾きは 31 でカチオン選択透過性を示した。よって，この膜電位測定結果が妥当であること，半透膜はイオン選択透過性に影響しないことが確かめられた。これらのことから，水酸化亜鉛と酸化亜鉛の混合物と塩基性塩化亜鉛は，いずれも KCl 水溶液中では，アニオン選択透過性を示すことがわかる。

表１に，$Cl^-$ の輸率の平均値を示す。なお，酸化鉄（Ⅲ）

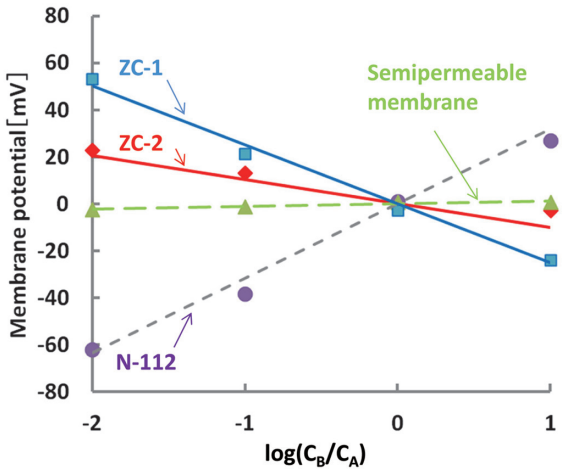


図７　膜電位と（$C_B/C_A$）の関係
Relationship between ($C_B/C_A$) and membrane potentials

表１　膜の輸率
Transport numbers of films

| | Sample name | Transport number of $Cl^-$ ($t^-$) | Ion permselectivity |
|---|---|---|---|
| Samples | Zinc hydroxide and zinc oxide (ZC-1) | 0.70 | Anionic |
| | Zinc hydroxychloride (ZC-2) | 0.58 | Anionic |
| Comparative samples | Semipermeable membrane | 0.49 | Unshown |
| | N-112 | 0.23 | Cationic |
| | Iron (III) oxide [4)] | 0.96 | Anionic |

の輸率の文献値も示す[4]。水酸化亜鉛と酸化亜鉛の混合物の輸率は0.70，塩基性塩化亜鉛は0.58であった。塩基性塩化亜鉛は水酸化亜鉛と酸化亜鉛の混合物よりも$Cl^-$の輸率が小さくアニオン選択透過性が小さいことがわかる。一方，酸化鉄（Ⅲ）の輸率は0.96だった。塩基性塩化亜鉛は酸化鉄（Ⅲ）より輸率が小さく$Cl^-$を通しにくいため，腐食因子の透過に対するバリア効果が高い可能性がある。

今後，塩基性塩化亜鉛の電気抵抗や緻密さ等を解析し，どの特性が最も耐食性に寄与するか明らかにする必要がある。

## 4. 結　　言

1）塩基性塩化亜鉛の膜を作製し，その膜電位が測定できた。

2）塩基性塩化亜鉛の膜はアニオン選択透過性を示し，$Cl^-$の輸率は0.58だった。

### 参照文献


1) Kimata,Y., Takahashi, A., Asai, K.: GALVATECH'07, 2007, p. 586
2) 松本雅充：塗装工学．34 (10)，378 (1999)
3) 森本康秀，黒﨑将夫，本田和彦，西村一実，田中暁，高橋彰，新頭英俊：鉄と鋼．89 (1)，161 (2003)
4) 余村吉則，坂下雅雄，佐藤教男：防食技術．28，64 (1979)
5) 野田和彦，西村俊弥，升田博之，小玉俊明：日本金属学会誌．64 (9)，767 (2000)
6) 林公隆，辻川茂男：材料と環境．50 (6)，292 (2001)

齊藤　完　Mamoru SAITO
鉄鋼研究所　表面処理研究部
千葉県富津市新富20-1　〒293-8511

徳田公平　Kohei TOKUDA
鉄鋼研究所　表面処理研究部　主任研究員

下田信之　Nobuyuki SHIMODA
鉄鋼研究所　表面処理研究部　主幹研究員