

近接した塗膜傷間の乾湿繰り返し環境における鋼材腐食の電気化学機構に関する基礎的研究

九州大学大学院 学生会員 ○長谷川 昂志
九州大学 学生会員 樋口 亮

九州大学大学院 フェロー会員 貝沼 重信
九州大学大学院 非会員 佐島 隆生

1. はじめに 飛来海塩環境における鋼 I 桁橋の外桁の内面や内桁などでは、紫外線による光ラジカル反応による塗膜劣化が生じにくい。しかし、飛来海塩が付着・蓄積する環境に曝されるため、ピンホールや顔料粒子との接触界面等に生じたホリデーを介して、進行性の高いマクロセルによる局部腐食が生じやすい。また、腐食は単体の塗膜傷からの進行に加え、複数の塗膜傷が相互干渉しながら進行・結合する場合もある。このような複数塗膜傷間の相互干渉による腐食は、雨水の滞水部位と結露による乾湿繰り返し部位など、塗膜傷間に水膜が形成し電氣的に短絡する状況で進行する。本研究では乾湿繰り返し部位に着目して、水膜の乾燥が繰り返される環境における 2 つの塗膜傷間の電気化学機構を検討するために、モデル試験体を製作して塗膜傷間のマクロセル腐食電流を測定した。

2. 測定方法 試験体の電極は径 20mm の丸鋼 (JIS G 4051 S45C) を機械加工することで製作した。試験体の各電極間には、絶縁と電極を固定する目的でエポキシ系樹脂を充填した。試験体の概略図を図-1 に示す。試験体の滞水対象領域の形状は、乾燥過程の水膜の不整の影響を無くすために、図-1(a) に示すように矩形とせず、径 70mm の円形とした。試験体の滞水表面は、240~2000 番のエメリー紙を用いて湿式研磨処理した。試験体の裏側については、図-1(b) に示すように、導線を介して 2 つの電極を接続することで、マクロセル腐食電流を計測するための回路を構築した。著者らの先行研究¹⁾において、滞水環境において近接した 2 つの塗膜傷の面積が同一の場合には、電流値が不安定となることを明らかにしている。一方、塗膜傷の面積が異なる場合には、面積の大きい電極がアノードに固定され、塗膜傷間で一定の電流が生じることを明らかにした。そこで本研究では、塗膜傷を模した電極の露出面積の組み合わせを $\phi 10\text{mm}$ と 3mm の対とした。電極間の縁端距離は 15mm としている。また、試験体の滞水表面に 1° の勾配を設けることで水膜の乾燥方向を制御して、 $\phi 10\text{mm}$ の電極から乾燥する場合と $\phi 3\text{mm}$ の電極から乾燥する場合の 2 種類の条件で電流測定を行った。水膜は NaCl aq (水温: 22°C) とし、初期水膜厚は試験体が水平状態の場合に 1mm とした。様々な飛来海塩環境に曝される鋼道路橋の構造部位には、 $1\sim 10,000\text{ mg/m}^2$ 程度の塩が付着しているとの報告がある^{2,3)}。本試験では付着塩分量が $10,000\text{ mg/m}^2$ の環境を想定して、初期塩水濃度を 1 mass\% として腐食電流を測定した。電流測定は室内環境で行い、電極間のマクロセル腐食電流の測定を試験体が乾燥するまで 30 秒毎に継続して行った。試験体が完全に乾燥した後、再度水膜厚が水平状態の場合に 1mm になるようにイオン交換水を供給して、乾燥過程における電流の測定を 5 回目の乾燥まで繰り返し行った。また、試験体表面の外観の経時性を記録するため、4 分毎に写真撮影した。

3. 測定結果 $\phi 3\text{mm}$ の電極から乾燥する場合の各回における乾燥後の滞水表面の外観を図-2 に示す。1 回目では主に $\phi 10\text{mm}$ の電極で腐食が進行している。一方、2 回目では主に $\phi 3\text{mm}$ の電極で腐食の進行が観察された。3 回目以降については外観上変化しなかった。 $\phi 10\text{mm}$ の電極から乾燥する場合について、各回における乾燥後の滞水表面の外観を図-3 に示す。1 回目では $\phi 10\text{mm}$ の電極の一部に未腐食領域が存在するが、2 回目では $\phi 10\text{mm}$ の電極においても全面が腐食した。3 回目では外観上は大きく変化しなかったが、4 回目については、 $\phi 3\text{mm}$ の電極の腐食生成物の色相が黒色から赤褐色に変化した。電極間の腐食電流 I の経時変化を図-4 に示す。 I が正の場合は $\phi 10\text{mm}$ の電極がアノード、負の場合は $\phi 3\text{mm}$ の電極がアノードであることを意味する。先行して乾燥する側の電極は 1, 4, 5 回目ではカソード、2, 3 回目ではアノードに固定されている。したがって、乾燥が複数回繰り返されると双方の塗膜傷において腐食が進行すると言える。電流の測定結果に基づき算出した各乾燥過程における平均腐食深さ d_{mean} を図-5 に示す。赤色は $\phi 10\text{mm}$ 、青色は $\phi 3\text{mm}$ の電極の d_{mean} を示している。 $\phi 3\text{mm}$ の電極が腐食する場合、 $\phi 10\text{mm}$ の電極が腐食する場合に比して d_{mean} が大きくなっている。これはアノードに対してカソードの反応領域が大きくなるためであると考えられる。また、 $\phi 10\text{mm}$ の電極から乾燥する場合の $\phi 3\text{mm}$ の電極における d_{mean} は、 $\phi 3\text{mm}$ の電極から乾燥する場合と比較して大きくなっている。この要因はカソード反応領域となっている $\phi 10\text{mm}$ の電極上における水膜厚の違いから、電極に供給される酸素量に差異が生じたためと推察される。

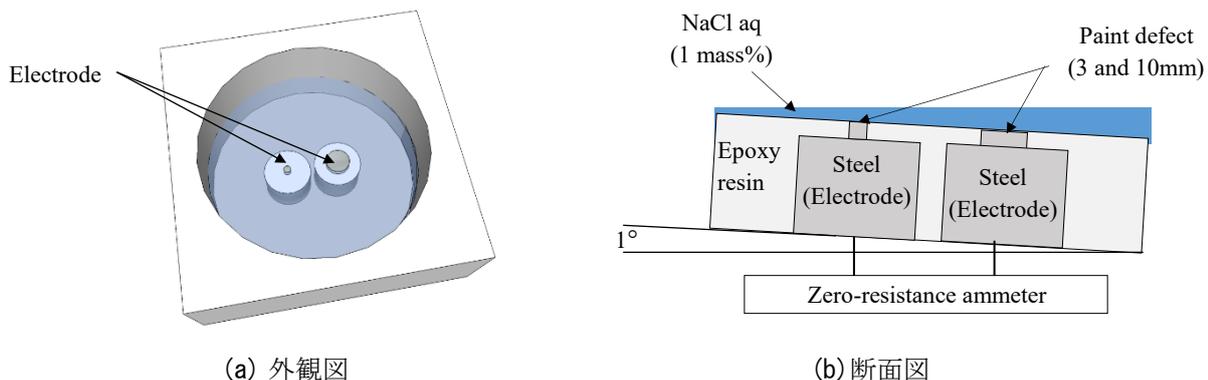


図-1 試験体の概略図

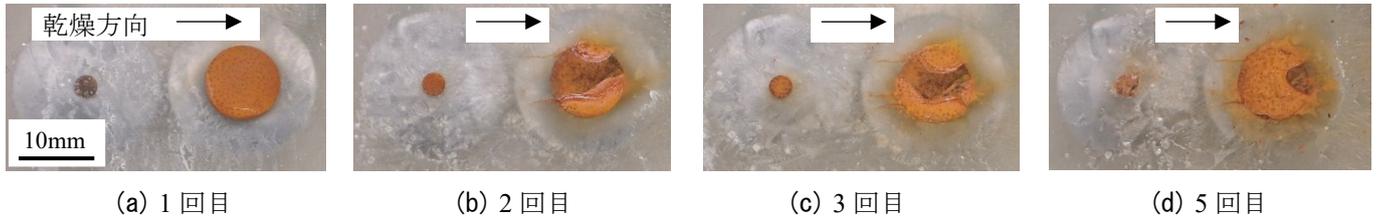


図-2 乾燥後における試験体の滞水表面の外観

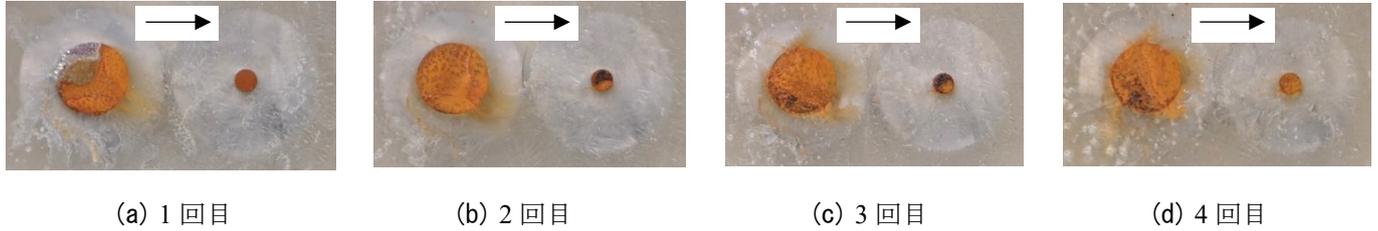


図-3 乾燥後における試験体の滞水表面の外観

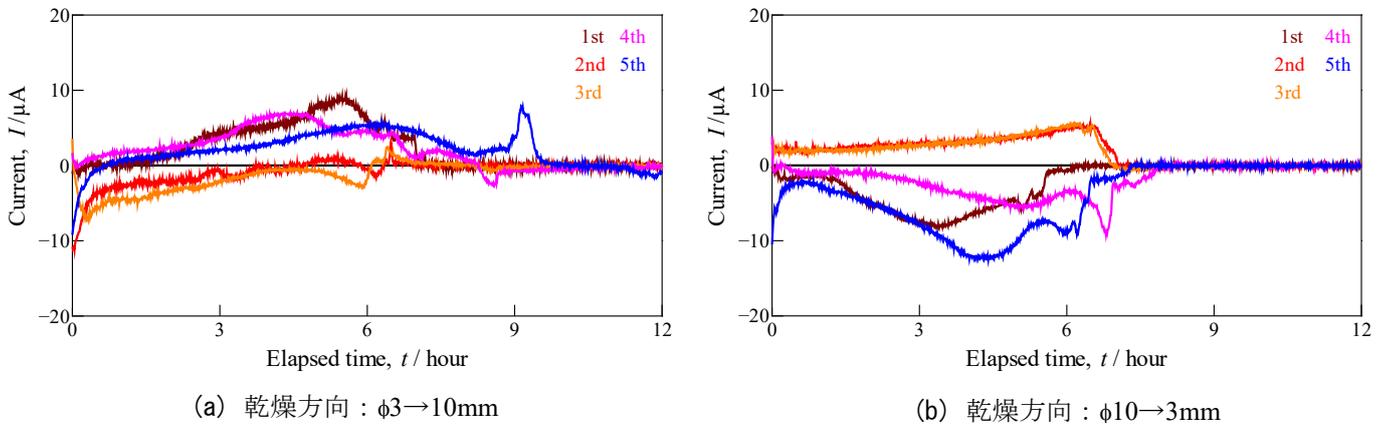


図-4 電極間の電流の経時性

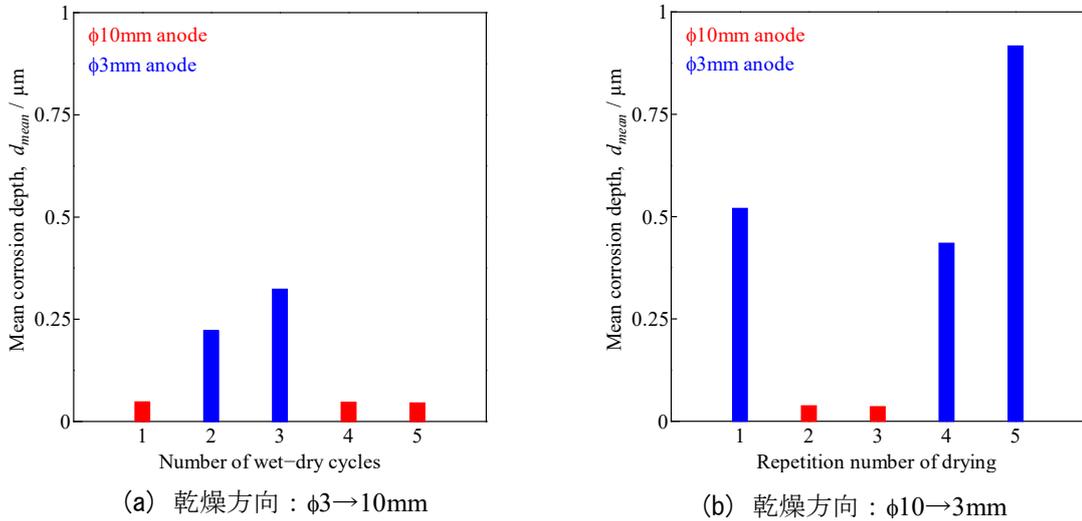


図-5 各乾燥過程における平均腐食深さ

4. まとめ 1) 乾湿が3回以上繰り返された場合は、電極表面の腐食生成物は外観上変化しない。2) 乾湿が複数回繰り返されると、双方の塗膜傷で腐食が進行する。3) 乾湿が繰り返される部位では、近接する2つの塗膜傷のうち小さい塗膜傷の腐食進行性が他方に比して高くなる。4) 近接する2つの塗膜傷のうち大きい塗膜傷から乾燥が進行する場合、他方から乾燥する場合に比して小さい塗膜傷における腐食進行性が増加する。

参考文献 1) 貝沼重信, 増本岳, 楊沐野, 佐島隆生: 近接する塗膜傷間における鋼材腐食の電気化学機構に関する基礎的研究, 材料と環境, Vol.67, No.11, pp.466-473, 2018. 2) 小畑誠, 李国泰, 渡辺泰成, 後藤芳顕: 局所および広域解析を組み合わせた付着塩分量推定法に関する研究, 構造工学論文集, Vol.58A, pp.668-678, 2012. 3) 篠原正, 元田慎一, 押川渡: ACM センサによる環境腐食性評価, 材料と環境, Vol.54, No.8, pp.375-382, 2005.