ジンクリッチペイント塗膜傷における鋼材腐食の電気化学特性に関する基礎的研究

九州大学大学院　学生会員　○劉　　偉傑　　九州大学大学院　フェロー会員　貝沼　重信
九州大学大学院　学生会員　　井上　　凌　　九州大学大学院　正会員　　楊　　沐野

1．はじめに　鋼橋の塗装系には塗膜の高耐久性化の観点から，ジンクリッチペイントを用いた重防食塗装系が用いられている．新設橋には無機ジンクリッチペイント（以下，無機ジンク），塗替え塗装時には有機ジンクリッチペイント（以下，有機ジンク）が一般に採用されている．ジンクリッチペイントは亜鉛末を多量に含むことから，これが鋼素地と電気的に短絡することで生じる犠牲防食作用により，鋼素地が防食されると言われている．しかし，有機ジンクについては，バインダーとしてエポキシ樹脂が主として用いられるため，無機ジンクに用いられるアルキルシレケートとは異なり，亜鉛末と鋼素地の電気的短絡が阻害され，犠牲防食作用が期待できないことが指摘されている [1]．本研究では有機ジンクと無機ジンクの犠牲防食作用を定量評価するために，2 電極を有する塗膜傷のモデル試験体を製作し，その塗膜傷に対して EIS 測定を実施した．

2．測定方法　試験体の電極は，普通鋼（JIS G3106 SM490A）の鋼板（300×200×36mm）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ためにエポキシ系樹脂を充填した．試験体の概略図および回路図を**図-1** に示す．塗膜傷は 2-2mm とした．塗装は樹脂部のみにプライマー0.1μm を 1 層塗布した後，ジンクリッチペイントとエポキシ系樹脂を塗布した．ジンクリッチペイントの膜厚は，Rc-I と C-5 塗装系の防食下地の膜厚である 75μm，エポキシ系樹脂の膜厚は 120μm とした．また，ジンクリッチペイントによる犠牲防食効果の有無を検討するため，塗膜傷をエポキシ樹脂と電極の突起で模擬した試験体（以下，エポキシ）も製作した [2]．電解液は 3.5 mass% NaCl aq（水膜厚：10mm，水温：22℃）とした．2 電極法で EIS 測定は，試験開始後，1，4，7，14 および 21 日の時点で行った．EIS 測定は 2 電極間の電解電流の周波数特性から電極間のインピーダンスを振幅 10mV の正弦波の交流電圧を印加することで測定した．なお，EIS 測定の際の周波数は，10kHz から 5mHz とした．分極抵抗は低周波側の 5mHz と高周波側の 10kHz の抵抗値の差分を 2 で除すことで算出した．また，ミクロセル腐食の電流密度は，Stern-Geary 定数 [3]を分極抵抗で除すことで算出した．この定数には，工学的検討で一般に用いられる値である 0.0209V を用いた．試験終了後に塗膜傷の中央部（1.2×0.9mm）を対象として，エネルギー分散型 X 線分光法（以下，EDX）により元素分析した．

3．測定結果　分極抵抗から算出したミクロセル腐食電流密度 i_{corr} を**図-2** に示す．図中にはジンクリッチペイントと比較するため，エポキシ樹脂の結果も併記している．無機ジンクの i_{corr} は徐々に減少しており，504h 後にはエポキシ樹脂の場合の 10%程度となっている．一方，有機ジンクについては，i_{corr} が増加する傾向がある．また，240h 程度で有機ジンクの i_{corr} がエポキシ樹脂と同程度となることから，ミクロセル腐食に対して有機ジンクの防食効果は

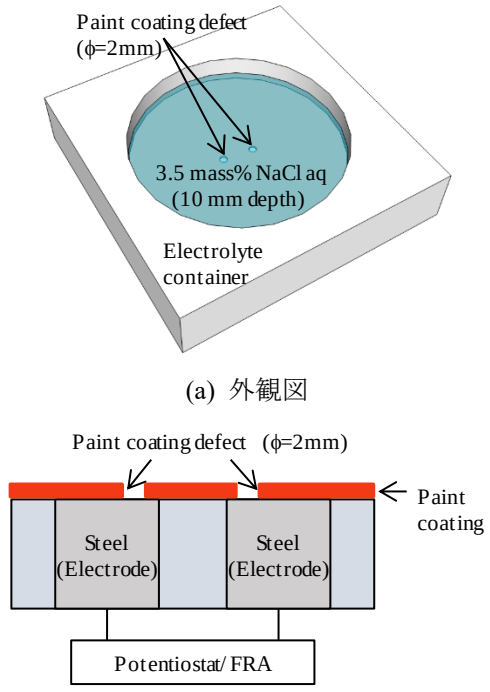


図-1 試験体の概要

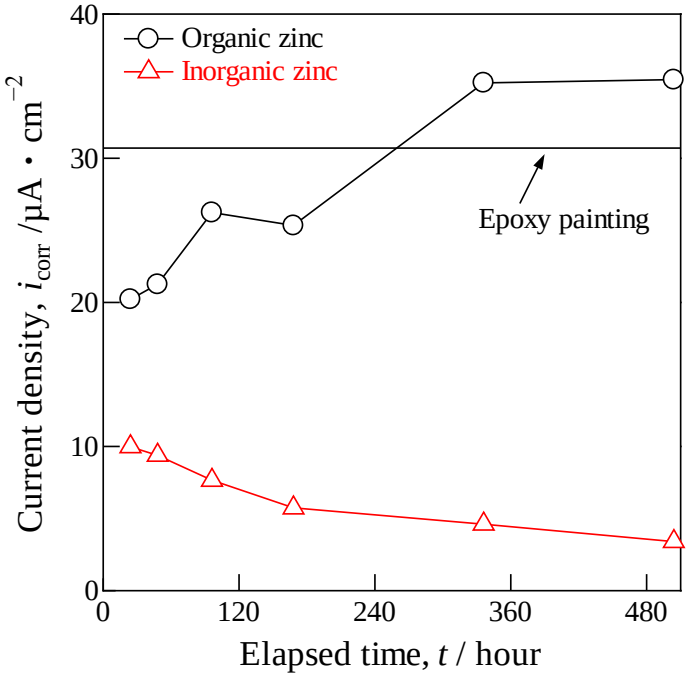
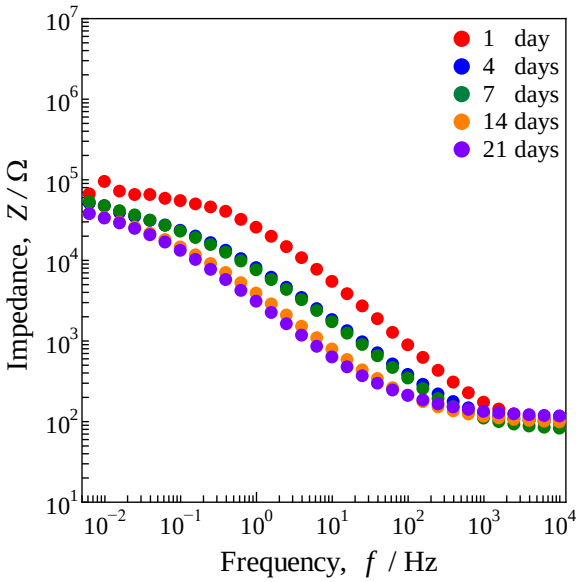


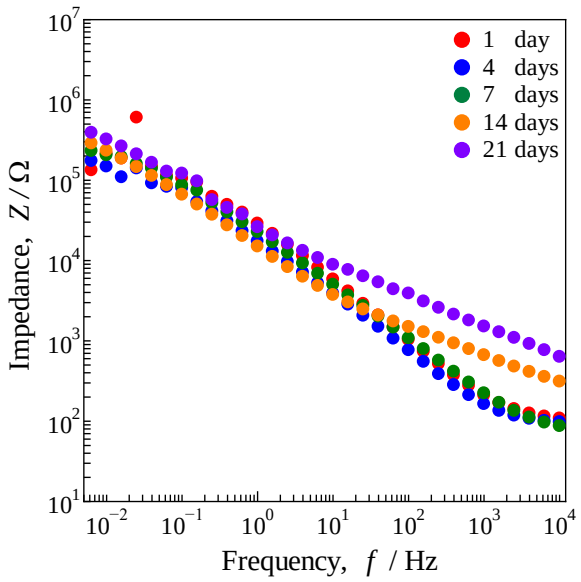
図-2 ミクロセル腐食電流密度の経時変化

キーワード　腐食，塗装，ジンクリッチペイント，電気化学特性
連絡先〒819-0395　福岡県福岡市西区元岡 744 番地　ウエスト 2 号館 1104 号室　TEL:092-802-3392

© Japan Society of Civil Engineers

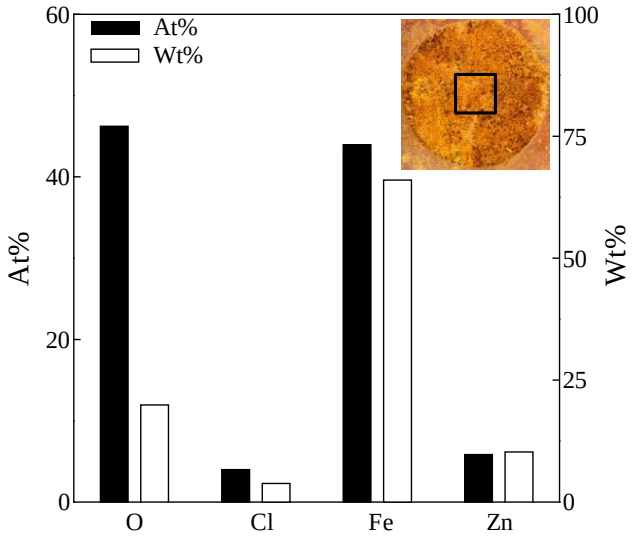


(a) 有機ジンクリッチペイント

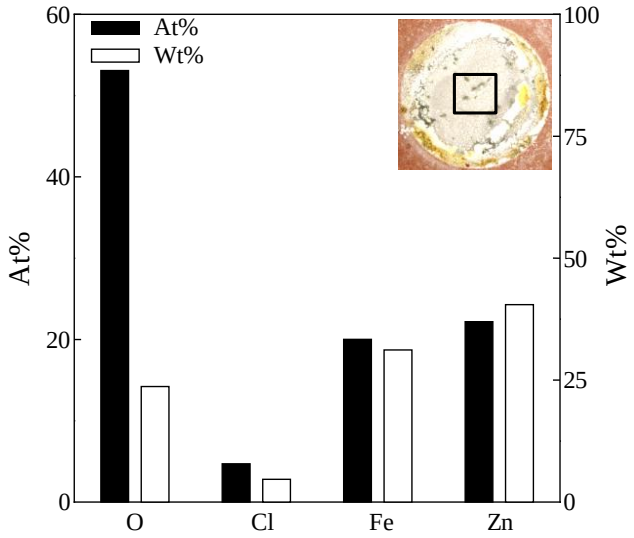


(b) 無機ジンクリッチペイント

図-3 インピーダンス特性



(a) 有機ジンクリッチペイント



(b) 無機ジンクリッチペイント

図-4 EDX 分析結果

期待できないと言える．インピーダンス特性を**図-3** 示す．EIS 測定結果から，いずれの場合も，位相差が-45° を領域があるため，均一な電流分布が得られていると言える．有機ジンクについては**図-3**(a)に示すように，低周波側のインピーダンスが経時的に減少している．これは機械加工で露出した亜鉛末が消耗した後に有機ジンクの犠牲防食効果が消失したためと推察される．一方，無機ジンクでは**図-3**(b)に示すように，低周波側のインピーダンスが経時的に増加している．これは保護性のある水酸化亜鉛が露出した鋼素地表面に付着することで，鋼材露出部の抵抗が増加したためと考えられる．また，7 日後以降には，亜鉛の溶出により溶液抵抗が増加したため，高周波側のインピーダンスが増加したと推察される．EIS 測定終了後の EDX 元素分析の結果を**図-4** に示す．試験体の外観から有機ジンクについては，赤褐色の腐食生成物が確認された．一方，無機ジンクでは塗膜傷上に白色の生成物が確認された．無機ジンクの Zn の反応量は，有機ジンクに比して多いため，保護性のある水酸化亜鉛が生成されたと考えられる．以上の結果から，無機ジンクの塗膜傷部に対する防食効果の主要因は，犠牲防食作用と亜鉛由来の酸化物による保護皮膜であると考えられる．

4．まとめ 1）滞水環境に 2mm 程度径の塗膜傷が曝される場合，有機ジンクのミクロセル腐食に対する防食性能は短時間で消失するため，防食作用は期待できない．一方，無機ジンクについては，この塗膜傷に対して高い防食性能を有する．2）無機ジンクによる防食性能は，亜鉛末による犠牲防食作用と亜鉛由来の酸化物の保護作用によるためと推察される．

参考文献 1) 貝沼重信，藤本拓史，杜錦軒，楊沐野，武藤和好，宮田弘和：Al-5Mg 合金溶射と重防食塗装の取合部における耐食・防食特性に関する基礎的研究，土木学会論文集 A1，Vol.73, No.2, pp.496-511, 2017. 2) 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.467-473, 2018. 3) M. Stern and A. L. Geary: Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, Journal of the Electrochemical Society, Vol.104, No1, pp.56-63, 1957.

© Japan Society of Civil Engineers