

塗膜欠陥近傍における塗膜下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 ○藤本 拓史

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 小林 淳二

1. はじめに 飛来海塩環境などの腐食性が高い環境における塗装仕様の鋼構造物では、紫外線等により塗膜が劣化する前にピンホールや線傷などの物理的欠陥が起点となり、局部腐食が発生・進行する場合がある。塗膜は一般的に塗膜欠陥部における鉄のアノード反応と塗膜下界面における溶存酸素のカソード反応により劣化するが、その劣化メカニズムは先行研究で解明されていない。本研究では塗膜欠陥近傍における塗膜腐食の腐食挙動を電気化学的に検討するために、塗膜欠陥とその近傍の塗膜との間に生じる腐食電流と塗膜のインピーダンスを計測した。

2. 試験方法 試験体はウェザロサイズ (150×70×19mm) の普通鋼 (JIS G3106 SM490A) を機械加工することで製作した。試験体の概略図を図-1 に示す。電極の直径は 20mm とし、試験体の各電極間には、絶縁と電極の固定を目的としてエポキシ系樹脂を充填した。試験体の片面に厚膜型変性エポキシ樹脂系塗料を約 60 μm 塗布し、乾燥後に電極部分に対して機械加工による切削を行い、3 mm の円形欠陥 (鋼素地加工深さ: 約 50 μm) を設けた。また、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 つの電極を接続し、電極間のマクロセル腐食電流を計測するための回路を構築した。本研究では塗膜欠陥とその近傍の一般部における電気的な相互影響を定量的に把握するため、試験体を 3.5wt%NaCl aq (水深: 5mm, 温度: 25 $^{\circ}\text{C}$) に浸漬させ、各電極間で流れるマクロセル腐食電流密度と各電極内のミクロセル腐食電流密度をそれぞれ算出した。電極内のミクロセル腐食電流密度は、Stern-Geary 定数¹⁾を分極抵抗で除すことで算出した。なお、この定数は金属の種類や環境条件によって決定するが、本研究では工学的検討で一般に用いられる値 0.0209V を用いた。分極抵抗は交流インピーダンス法により求められる低周波側 (5mHz) の抵抗値と、高周波側 (100kHz) の抵抗値の差として定義した²⁾。

3. 試験結果 試験は約 60 日間行った。試験終了後の電極を図-2 に示す。塗膜欠陥部では赤褐色のさびが生成された。また、塗膜下領域において局所的な塗膜膨れが発生している。マクロセル・ミクロセル腐食の電流密度の経時変化を図-3 に示す。ミクロセル腐食の電流密度は、試験期間を通じてほぼ一定値であった。一方、マクロセルの腐食電流密度は、時間経過に伴い増加する傾向にあった。また、マクロセル腐食電流密度の絶対値に比べて、ミクロセル腐食の電流密度の絶対値が小さくなる傾向にあり、マクロセルの腐食電流密度が支配的であった。すなわち、塗膜欠陥近傍の塗膜下領域は、図-4 に示すような塗膜欠陥部をアノードとし、塗膜下領域をカソードとした電気化学反応に伴う塗膜膨れが進行すると考えられる。その際、塗膜欠陥部では Fe の溶解により赤褐色の FeOOH が生成し、塗膜下領域では溶存酸素の還元反応により塗膜膨れが発生すると考えられる³⁾。この塗膜膨れは、塗膜下界面のカソード反応による OH⁻ の増加に伴う pH の増加や浸透圧の増大で生じる水分の浸入に起因する。この反応のため近傍に塗膜欠陥を有する塗膜下領域では、無欠陥の塗膜に比して劣化速度が増加すると考えられる。

試験前後の塗膜下領域のインピーダンス計測結果を図-5 に示す。試験後において、低周波側でインピーダンス Z が低下しており、塗膜の劣化が確認できる。先行研究⁴⁾においても、劣化した塗膜で同様の傾向が確認されている。この Z の低下はカソード膨れに起因するものであると考えられる。試験前後の位相差 θ から推定される等価回路を図-6 に示す。試験後において、低周波領域で位相差が 0 に収束しないため、Warburg インピーダンス Z_w が等価回路に入り、図-6 (b) のようになっていると考えられる。電荷移動抵抗 R_c 、電気二重層容量 C_{dl} は、塗膜が劣化し塗膜と母材の界面に水膜が形成されることに起因した回路素子である。図-6 (b) の等価回路は、カソード膨れにおける、下地金属/カソード溶液/剥離塗膜/環境溶液の各部分に対応している⁵⁾。すなわち、位相差 θ においても、カソード膨れによる塗膜劣化が確認できる。これは、塗膜欠陥部をアノードとし、その近傍の塗膜下で発生するカソード反応に起因した劣化であると考えられる。以上から、塗膜欠陥周辺では塗膜劣化がより促進されると言える。

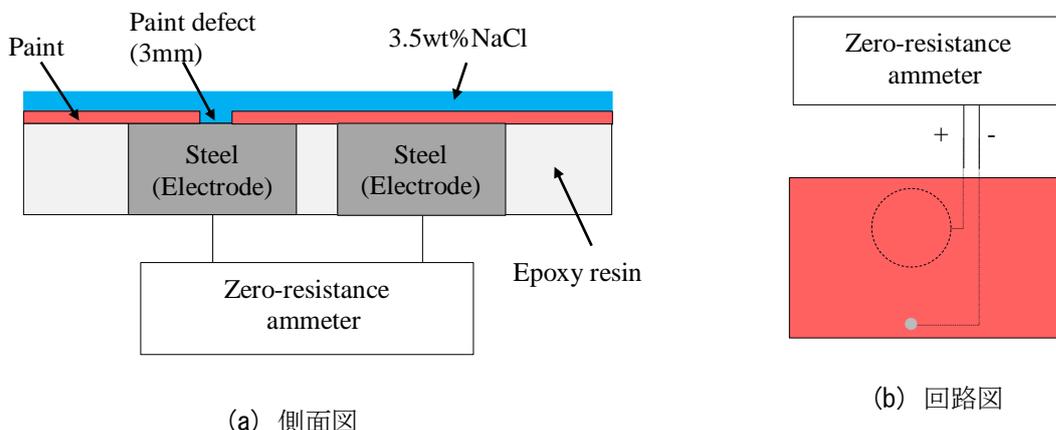


図-1 試験体の概略図



(a) 塗膜欠陥部 (b) 塗膜下領域

図-2 試験後の試験体

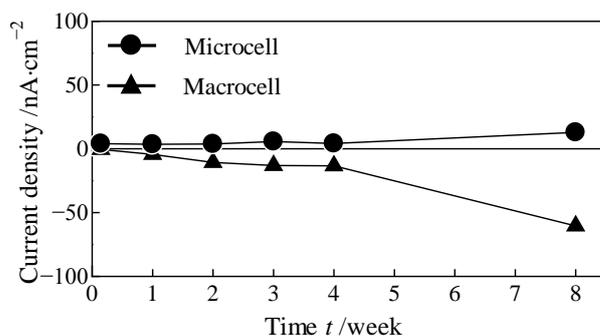


図-3 マクロセル・マイクロセル腐食電流密度

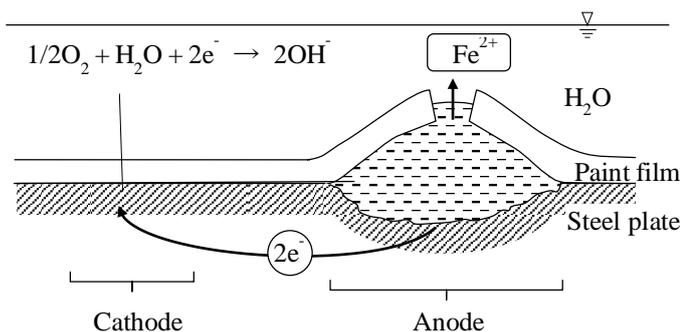


図-4 塗膜欠陥間の電氣的短絡の推定図

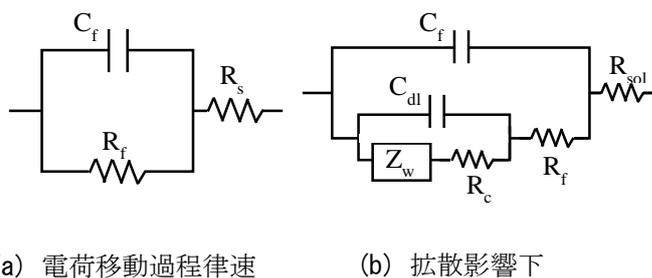
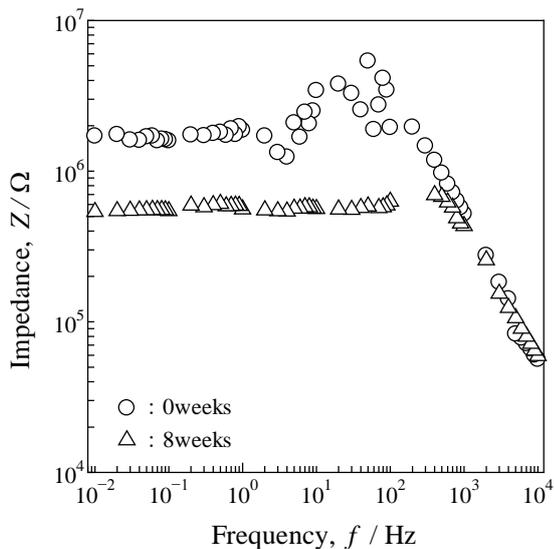
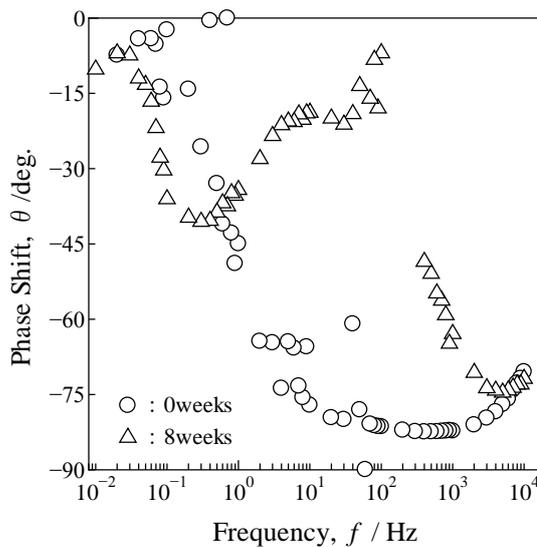


図-6 等価回路図



(a) インピーダンス|Z|



(b) 位相差 θ

図-5 塗膜下領域のインピーダンス計測結果

4. まとめ 本研究では塗膜欠陥近傍における塗膜腐食の腐食挙動を電気化学的に検討するために、塗膜欠陥間に生じる腐食電流および塗膜のインピーダンスを計測した。本研究で得られた主な結果を以下に示す。

1) 塗膜欠陥近傍では、塗膜欠陥をアノード、塗膜下領域をカソードとした電気化学反応が生じる。2) 塗膜欠陥部と塗膜下領域の電気化学反応に起因して、塗膜下領域ではカソード膨れが発生し、塗膜劣化が促進される。

参考文献 1) S.Kainuma, Y.Yamamoto, Y.Itoh, H.Hayashi and W.Oshikawa : Evaluation Method for Corrosion Depth of Uncoated Carbon Steel and Its Time-Dependence Using Thickness of Corrosion Product Layer, Corrosion Engineering, Vol. 61, No.7, pp.483-494, 2012., 2) K.Aoki, M.Shimada : On the Impedance Measurement of Paint Film Coated on Steel Structures, Corrosion Engineering Vol. 10, No.6, pp.241-244, 1961., 3) 田中誠 : 鋼構造物の塗装の寿命とは, (財) 鉄道総合技術研究所, RRR, 1991.9号, pp.9-14, 1991. 4) H. Katayama : Surface and Interfacial Analysis Using Electrochemical Impedance Measurement, J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 78, No. 11, pp. 419-425, 2014. 5) 浅利満頼, 水流徹, 春山志郎 : 塗装鋼板の劣化過程とインピーダンス特性, 防食技術, Vol.36, No.3, pp.134-141, 1987.