

近接する塗膜傷間における鋼材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 ○増本 岳

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 飛来海塩環境の塗装鋼 I 桁橋における外桁の内面や内桁などは、紫外線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る場合がある。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。そこで、本研究では径の異なる塗膜傷が短絡し、相互干渉する場合の腐食挙動を検討するため、モデル試験体を用いて、塗膜傷間におけるマクロセル腐食電流を測定した。また、2電極の腐食センサを用いて EIS 測定を行い、ミクロセル腐食の電流密度を算出した。

2. 試験方法 試験体およびセンサの電極は、直径 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ために、エポキシ系樹脂を充填した。試験体を図-1 に示す。図-1 (a) に示すように、1つの試験体に塗膜傷を模した露出面積の異なる 3つの電極を配置した。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。使用しない電極については、マスキングテープでシーリングすることで絶縁した。電極の接続の組み合わせは、直径 10-2mm, 10-3mm, 10-5mm, 9-5mm および 5-3mm のペアとした。本研究では2つの塗膜傷が確実に短絡している場合の電気的な相互干渉効果を定量的に把握するため、試験体を 3.5mass%NaCl aq (水深: 5mm, 温度: 22℃) に浸漬させ、塗膜傷間で流れるマクロセル腐食電流を 24 時間計測した。また、前述した試験と同環境でのミクロセル腐食電流密度を計測するためのセンサを製作した。センサの回路図を図-1 (c) に示す。電極は直径 3mm とし、電極間距離は 10mm とした。EIS 測定は 2 電極間の印加電圧を 10mV とし、周波数が 5mHz および 10kHz のときのインピーダンスを計測した。このインピーダンスの差から分極抵抗を算出した。ミクロセル腐食電流密度は、Stern-Geary 定数¹⁾ (0.0209V) を分極抵抗で除すことで算出した。

3. 試験結果 試験により得られたマクロセルとミクロセルの腐食電流密度 i_{corr} を図-2 に示す。浸漬環境におけるミクロセル腐食電流密度は、経時的な変化が微小であると考えられるため一定とした。すべての傷間において電流値は安定し、正の値を示している。これは面積の異なる塗膜傷が短絡すると、図-3 に示すように、面積が大きい塗膜傷がアノードに固定され腐食が進行していることを意味している。その際、傷部の面積の差が大きいほど、マクロセルの i_{corr} は小さくなる。図-4 に試験終了後の 10-3mm および 5-3mm で接続した試験体の外観を示す。外観からも、面積が大きい傷部がアノード、小さい傷部がカソードに固定され腐食が進行していると言える。また、ミクロセルの i_{corr} とマクロセルの i_{corr} を比較すると、3-5mm のペアについては、ミクロセルの i_{corr} と比して、約 2 倍の電流密度となっていることから、アノードに固定された傷部は単独の腐食に比して約 2 倍の速度で腐食が進行すると考えられる。一方、2-10mm と 3-10mm のペアのマクロセルの i_{corr} は、ミクロセルの i_{corr} と比して小さな値となっているが、この場合、傷内でミクロセル腐食が同時に進行していると考えられる。その際、マクロセル腐食によるカソード領域は、ペアとなる傷部が担うことにより、傷部のアノード領域は単独の腐食と比して大きくなる。したがって、この場合についても相互干渉することにより腐食速度が増大すると考えられる。また、図-5 にペアとなる塗膜傷の面積の比とマクロセル腐食電流密度の関係を示す。面積比が増大するにしたがって、マクロセルの i_{corr} が線形増加している。一方、著者らの先行研究²⁾で示したように、電極の面積が同一の場合、電流値が不安定となり経時的に正負が交番することから、ある程度面積比が大きくなると、この線形関係が無くなると考えられる。

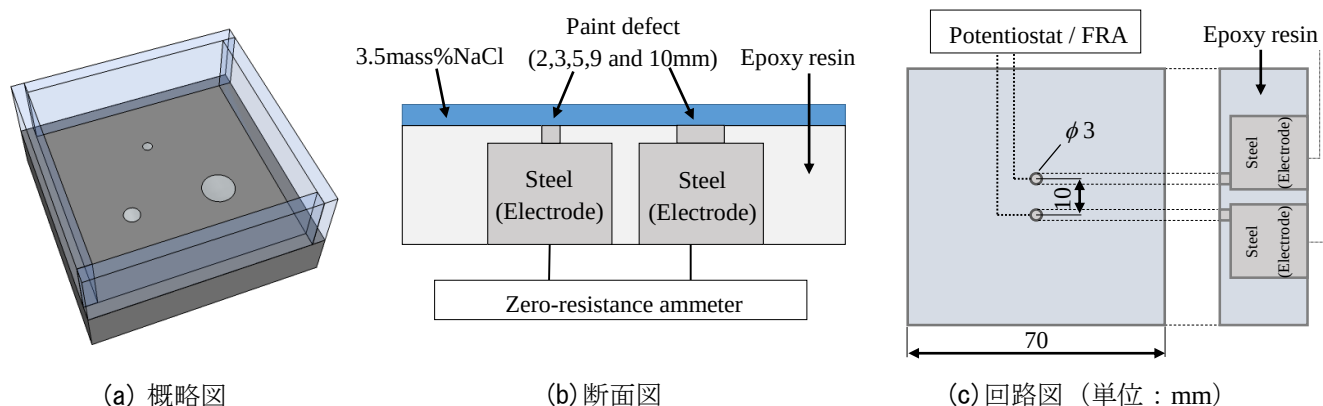


図-1 試験体

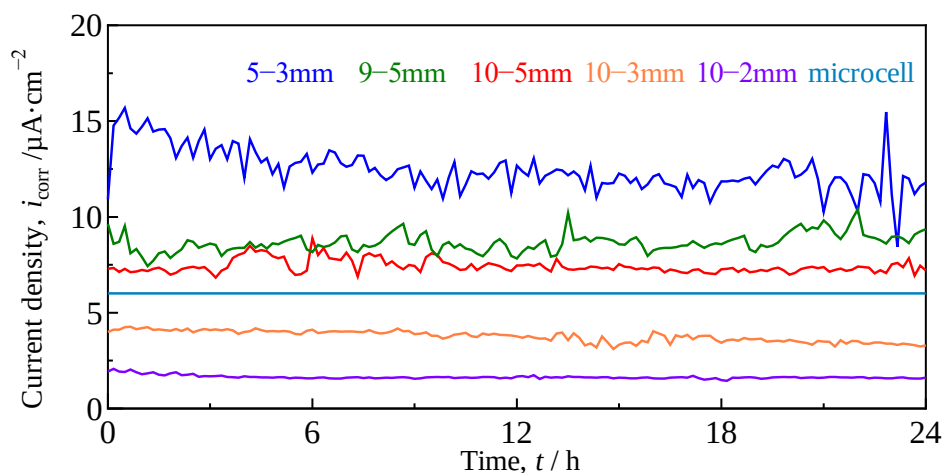


図-2 電流密度の経時変化

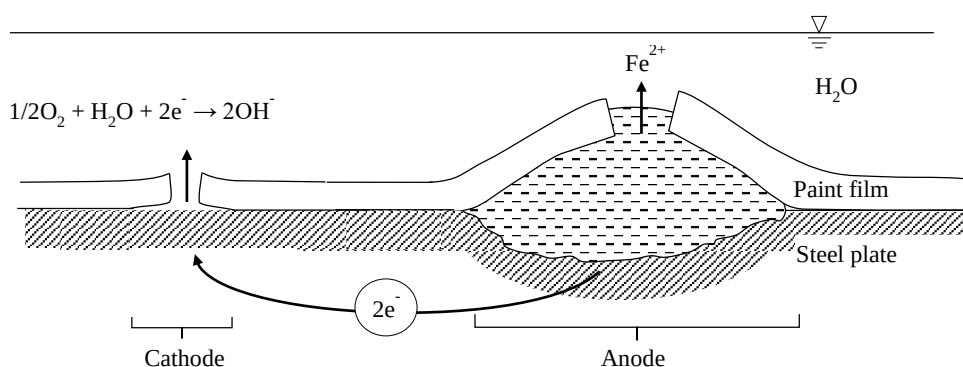


図-3 塗膜傷間の電氣的短絡の推定図

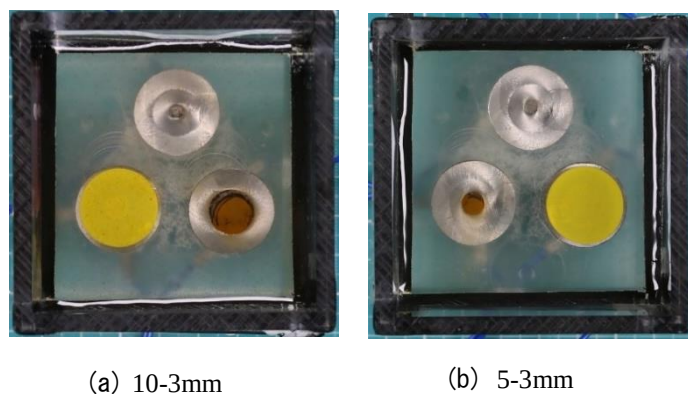


図-4 試験終了後の外観

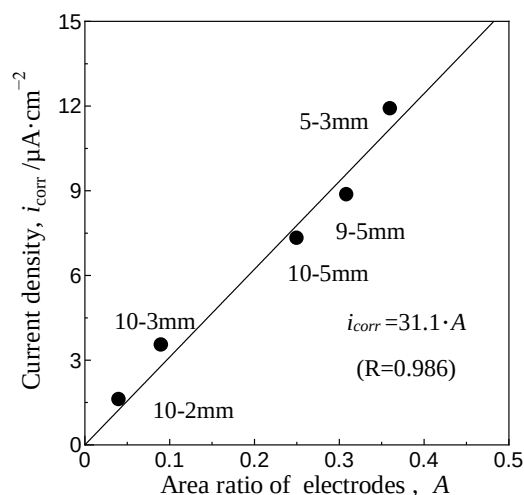


図-5 マクロセル電流密度と電極の面積比の関係

4. まとめ 1) 径の異なる塗膜傷が短絡すると、径が大きい塗膜傷がアノードに固定されて腐食が進行する。2) 塗膜傷部がアノードに固定されることで、ミクロセル腐食に比して腐食速度が増大する。3) 近接する塗膜傷の面積比とマクロセル腐食電流密度には、線形の相関関係がある。この相関関係を定式化した。

参考文献 1) 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. 2) 増本岳, 貝沼重信, 小林淳二, 藤本拓史, 坂本達郎: 近接した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, 土木学会第 71 回年次学術講演会講演概要集, I-063, pp.125-126, 2016.