塗 装 鋼 板 電 位 に 及 ぼ す 溶 存 酸 素 の 影 響*

田 辺 弘 往**, 篠 原 稔 雄**, 佐 藤 靖**

**大日本塗料株式会社技術本部

Effect of Dissolved Oxygen on Potential of Coated Steel*

Hiroyuki Tanabe**, Toshio Shinohara** and Yasushi Sato**

**Research and Development Department, Dai Nippon Toryo Co., Ltd.

The effect of dissolved oxygen on the potential of coated steel was investigated in neutral solutions. The potential difference of coated steel between in aerated solutions and in deaerated solutions was relatively large, for example, 480 mV. The value was much larger compared with that of uncoated steel, which suggested that the steel surface beneath paint film had some characteristic behaviors.

The electrochemical behaviors of dissolved oxygen are shown below.

(I) The potential of coated steel in aerated solutions and in reaerated solutions was noble and almost equal, and that in deaerated solutions was less noble. The polarization resistance of coated steel in aerated solutions was largest, and that in both deaerated and reaerated solutions became smaller.

(II) The potential behavior of coated steel was as same as the case (I). The polarization resistance in deaerated solutions was largest, and that in both aerated and reaerated solutions became smaller.

(III) The range of potential difference between in aerated and deaerated solutions was relatively small in the initial stage of immersion or in case of thicker paint film.

These results suggest that passivate film is formed on the steel surface under paint film in neutral solutions.

The model of polarization diagram of coated steel was proposed, considering the effect of dissolved oxygen.

1. 結 言

塗装鋼板の電位測定により、塗膜の寿命を推定する試みは、以前から検討例が多い。健全塗膜では塗装鋼板電位は無塗装鋼板に対し比較的貴な電位を示し、塗膜の劣化が進行するにつれて電位は卑な方向に移動する傾向にある。通常、塗装鋼板の電位は無塗装鋼板のそれに比較して貴の値を示す。一般に塗装鋼板では無塗装鋼板に比較してアノード領域の面積はカソード領域の面積よりも小さく、塗膜劣化の始まらない時期においては塗膜抵抗による電位降下はアノード領域の方が大きいので、塗装

鋼板の腐食電位は無塗装鋼板の電位よりも貴となるとされる^{1)~3)}。

筆者らはこれまでに塗装鋼板の塗膜下の腐食挙動について、電気化学的取り扱い、すなわち分極抵抗の測定、電位測定、交流インピーダンス測定により検討してきた^{4)~6)}。塗装鋼板の塗膜下の腐食挙動は浸漬溶液中の溶存酸素に大きく影響されることはすでに明らかにした⁷⁾。本研究における検討の結果、溶存酸素の存在が塗装鋼板電位挙動にも著しく影響していることがわかった。

2. 実験方法

実験に用いた被塗装鋼板は軟鋼板 (JIS G 3141) とし、これをエメリー紙 No. 240 にて研磨してキシレンにより脱脂した後、乾燥して塗装に供した。ポリアマイド硬

* 塗膜下腐食の研究 (第7報) (Studies on Under-film Corrosion (Part 7))

第 64 回金表学術講演大会 (九州・小倉)

** 〒230 横浜市鶴見区大東町 12-1 (12-1, Daito-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, 230 Japan)

Fig. 1 Relationship between polarization resistance and film resistance (coated steel). 3 wt% NaCl solution.

化エポキシ樹脂塗料をエアスプレーにより塗装し、160 μm , 260 μm , 360 μm の各膜厚を得て、塗装鋼板をガラスセルに装着した。これに 3 wt% 塩化ナトリウム水溶液を充填して測定セルとした。このガラスセルは密閉が可能である。測定対象面積は 12.6 cm^2 とした。電気化学的測定では照合電極に飽和甘汞電極を、対極に白金電極を使用して塗装鋼板の自然電極電位、分極抵抗を測定した。分極抵抗の測定方法は前報によった⁴⁾。

中性水溶液において溶存酸素が塗装鋼板の腐食速度に著しく影響を及ぼすことはすでに報告した^{5)~7)}。本報においては中性 3 wt% 塩化ナトリウム水溶液中の溶存酸素が塗装鋼板の電位挙動に及ぼす影響について検討を試みた。

通気時（浸漬試験開始時の空気吹込みの状態）、脱気時（通気の状態から窒素ガスにて脱気した状態）、再通気時（一度脱気の状態から再び通気した状態）における電位挙動の追跡は 100 時間にわたって行い、電位の値がほぼ一定になったことを確認して、それぞれの状態における分極挙動の検討を行った。

3. 結果および考察

Stern ら⁸⁾ の報告によれば、鋼板の分極抵抗と腐食電流の間には逆比例関係が存在するが、塗装鋼板の場合もほぼ同様な関係が測定結果として得られることはすでに報告した⁴⁾。この場合腐食電流が 10^{-8} A/cm^2 から 10^{-6} A/cm^2 の範囲では一部発錆し、 10^{-6} A/cm^2 以上では多数の発錆が、塗装鋼板の外観観察で認められた。

本報告で使用するエポキシ樹脂塗料を 160 μm , 260 μm , 360 μm の膜厚に塗装した塗装鋼板の分極挙動と塗

Fig. 2 Potential change of coated steel and uncoated steel.

膜抵抗の関係を Fig. 1 に示す。両者の対数はほぼ直線関係にあり塗膜抵抗が増加すれば、分極抵抗も増加する傾向にある。分極抵抗と塗膜抵抗との間には直接の関係は存在しない。ここで試験環境の腐食条件が同一であれば腐食機構が同一と考えられるので、塗膜抵抗の増加と共に塗装鋼板の腐食の対象となる活性面積の減少がおこる結果、分極抵抗は増大すると考えられる。中性水溶液中での腐食挙動をさらに詳細に検討すると、試験液中の溶存酸素が重要なものとなる。塗装鋼板電位は溶存酸素に著しく影響されることはこれまでの報告で明らかにした⁵⁾。3 wt% 塩化ナトリウム水溶液中での塗装鋼板の電位は通常きわめて貴な電位を示す。この傾向は長時間保持されるものであり、それが長ければそれだけ健全塗膜の状態を維持し続けているものと推定される。従来塗装鋼板電位が貴の電位を有することの理由として、塗膜抵抗に依存する電位降下およびアノード面積に対するカソード面積比が大であることで説明されている^{1),2)}。この貴な電位も溶存酸素の存在による塗膜下鋼板表面に生成する不働態皮膜が大きく影響して変動する。浸漬試験液を脱気するとやがて塗膜下鋼板表面の不働態皮膜の破壊が起こると思われるが、それに対応して塗装鋼板電位は極めて卑になる。

溶存酸素の影響により塗装鋼板電位が変動する例を Fig. 2 に示した。通気時の電位は -110 mV で、脱気するとその電位は -530 mV となり、その差は 420 mV であった。他方無塗装鋼板の 3 wt% 塩化ナトリウム水溶液中での電位変動は、通気時で -640 mV、脱気時で -810 mV となり、その差は 170 mV であった。脱イオン水中では通気時の電位は -350 mV、脱気時の電位は -780 mV で、その差は 430 mV であった。無塗装鋼板のこれらの測定値を考慮すれば、塗装鋼板の塗膜下に生成する不働態皮膜が塗装鋼板電位に影響する部分と、塗膜の抵抗が塗装鋼板電位に影響する部分とに分け

Fig. 3 Effect of dissolved oxygen on potential of coated mild steel. 3 wt% NaCl solution.

Fig. 4 Relationship between potential and film resistance of coated mild steel. 3 wt% NaCl solution.

られるものと考えられる。

Fig. 3 に 3 wt% 塩化ナトリウム水溶液中での通気時と脱気時の塗装鋼板電位の関係を示した。横軸は通気時の塗装鋼板電位、縦軸は通気時および脱気時における両者の塗装鋼板電位の電位差である。通気、脱気操作は電位が一定になるまで行い、その後も 100 時間まで継続した。塗装鋼板の通気時の電位が -100 mV 付近では、通気時と脱気時の電位差は 220 mV から 530 mV の範囲に分散していた。この例から通気時の電位が -100 mV 程度のときには、電位差が比較的少ないものと、著しく大きいものがあることが明らかとなった。膜厚の影響については、 $160\text{ }\mu\text{m}$ の薄膜の場合は電位変化幅は大きい傾向にあった。薄膜では酸素の透過、水分の透過が容易で、塗膜鋼板表面の不働態皮膜の状態変化がおり易いためと考えられる。厚膜の場合には事情は異なり、塗膜下鋼板表面の不働態皮膜の崩壊も極めて遅く初期の不働態皮膜に近い状態で維持されるので、電位の経時変化は小さいと考えられる。通気状態で比較的初期に塗装鋼板電位が -100 mV 付近を示すものも、経時的に卑の

方向へ移行する傾向にあるが、電位が -400 mV の場合の例を Fig. 3 に示した。ここでは通気時、脱気時の電位差は 120 mV 程度であった。無塗装鋼板では通気時の電位は -650 mV 前後で、脱気時との電位差は 120 mV および 170 mV であった。この状況は比較的劣化が進行したと思われる塗装鋼板の示す挙動と類似した。同じ無塗装鋼板の場合でも、脱イオン水中での電位挙動は異なった。この場合通気時の電位は -350 mV ないしは -400 mV であり、脱気時との電位差は 400 mV 前後であった。これは健全塗膜を有する塗装鋼板電位の塩水浸漬下での挙動と似ている。

塗膜抵抗と塗装鋼板電位の関係を Fig. 4 に示した。高塗膜抵抗の場合には、塗装鋼板電位は貴に集中する傾向が強く、低塗膜抵抗に向うにつれ電位は貴から卑へ点在化する傾向を示した。塗膜抵抗が $10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 付近になると点在範囲は貴側の場合で -100 mV から、卑側の場合で -650 mV までと拡大する傾向にあった。 $10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下ではそれ以上の塗膜抵抗値で見られた貴の塗装鋼板電位は消失し -550 mV から -690 mV と卑な電位に集中した。分極抵抗と対比すれば、塗膜抵抗 $10^4\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, $10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, $10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, は順に分極抵抗 $10^4\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, $10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, $10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ に対応することは Fig. 1 の結果で示される。ここでの分極抵抗値および塗膜抵抗値の範囲は錆発生領域に相当することをすでに報告した⁴⁾ が、塗装鋼板の場合と類似の状態にあり、単に直接腐食液と接する面積が塗装により縮小するにすぎないことから塗膜抵抗が変化しても、電位挙動が無塗装鋼板の場合とほとんど異なるところがない。一方塗膜抵抗が $10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上の場合では別の考察が必要となる。塗膜欠陥も存在せず、水の浸透も少なくなれば、結果として塗膜抵抗が高くなる。この際に塗膜を透過する酸素により不働態皮膜が形成されると考えられるが、腐食液に含まれる不働態形成妨害イオンの透過は少なく、比較的堅固な不働態皮膜が保持されると考えられる。塗膜抵抗が低下する傾向にあれば、塗膜の吸水量の増加が考えられる。また、塗膜下鋼板の活性面積の増加は、酸素の供給低下を招くので、不働態皮膜の形成が不完全になり易いと考えられる。従って塗装鋼板電位は卑になり易い。塗膜抵抗が $10^2\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ から $10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ の範囲でみられる挙動は、いずれも活性面積の縮小、拡大に関するものであり、これと共に腐食性イオンの透過の有無と活性面積に対する酸素量が大きく影響しているものと考えられる。

Fig. 4 中の実線 (1) は試験液浸漬開始 11 日後のエポキシ樹脂塗料塗装鋼板 ($160\text{ }\mu\text{m}$) の電位が溶存酸素の有無により貴から卑に移行した場合で、小幅な変動である。実線 (2) は浸漬 107 日後の同一試料である。溶存酸素の影響による電位の変動は大幅である。塗膜抵抗が大

Fig. 5 Relationship between polarization resistance and potential of coated mild steel. 3 wt% NaCl solution.

きい場合は小さい場合より電位の変動幅は小さかった。比較に無塗装鋼板の場合を (3) に示した。ここでの結果も先の Fig. 3 の説明で理解できる。

塗装鋼板の分極抵抗と電位の関係を Fig. 5 に示した。分極抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ の場合、電位は -100 mV から -200 mV の範囲に存在した。分極抵抗が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ から $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ へと低下する過程では、電位は貴から卑へとある分布の幅があり、貴の側は -100 mV 程度で、卑の側は次第に卑の傾向を増し、分布範囲も拡大傾向にあった。分極抵抗が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 付近では、この分布範囲が最大を示し、 -100 mV から -700 mV にあった。 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下の分極抵抗の場合、塗装鋼板電位は -550 mV から -690 mV にあった。分極抵抗が高い場合には活性面積が小さく、水分と鋼との接触面積も小さいものと考えられる。従って塗膜中に存在する充分な酸素が鋼板に接触する水に溶解し、鋼板表面に不働態皮膜を形成するために電位が貴になると考えられる。分極抵抗が低下するにつれ、水の鋼板表面での接触面積が増大し、塗膜中に存在する酸素量だけでは堅固な不働態皮膜形成にはなり得ず、時に電位が貴から卑の方向に分散の傾向にある。さらに分極抵抗が低下すると塗膜下鋼板の活性面積は増大し、鋼板と水との接触面積が拡大する結果、充分な酸素補給が実現せず、同時に塗膜中に不働態皮膜の形成を妨害するイオンの透過がおこり、無塗装鋼板の場合と同様の電位挙動を示す結果となったものと考えられる。

通気、脱気、再通気のそれぞれの過程における塗装鋼板の電位および分極抵抗の関係を Fig. 6 に示した。完全に近い脱気状態で、塗装鋼板の分極抵抗は $6.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、電位は -550 mV であった。再び通気を開始すると電位は貴方向に移動し、分極抵抗は減少し遂には $3.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に達する。この時の電位は -250 mV

Fig. 6 Effect of oxygen on polarization resistance and potential of coated mild steel.

であった。さらに通気を継続すると電位は貴方向に移動し、分極抵抗は増加する傾向を示した。最終的には電位は初期の -150 mV に回復した。再通気開始 40 時間後も電位は -150 mV を維持し、分極抵抗は $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と若干増大した。通気時、再通気時の分極抵抗は $8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に対し $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と著しく異なる。この分極抵抗の変化は通気時に塗膜下鋼板表面に不働態皮膜が形成されていたものが、脱気により破壊するためと考えられる。再通気すると再不働態化傾向を示すが、これらの過程を通し酸素の補給状態によるカソード分極の変化があり、これらの総合的な結果として分極抵抗値が変化すると考えられる。

Fig. 5 に各種塗装鋼板の通気時、脱気時、再通気時の電位を点線で結んだ。通気時の分極抵抗が、脱気時の分極抵抗に比較し、大きい場合と小さい場合がある。再通気時の分極抵抗が通気時、脱気時のそれより大きい場合はなかった。通気時の分極抵抗が脱気時のそれに比較して小さい場合もあった。具体的に Fig. 5 の (1) は食塩水浸漬試験 11 日後のエポキシ樹脂塗料塗装鋼板 ($160 \mu\text{m}$) の場合である。通気時の電位が -150 mV であったものが、脱気時に -320 mV になり、再通気時に -150 mV に回復した。通気時、脱気時の分極抵抗は $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $1.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と大幅に低下し、電位変化は 170 mV と比較的小幅であった。Fig. 5 の (2) は同一塗装鋼板を 107 日間浸漬した場合である。分極抵抗は通気時に $1.07 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、脱気時に $7.75 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、再通気時に $2.9 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ となった。

Fig. 5 の (1), (2), (3) の例では通気時の分極抵抗が、脱気時、再通気時のそれに比較して大きかった。通気時に塗膜下鋼板表面の不働態皮膜が比較的強固に形成されて、腐食反応が制御される結果と考えられる。一方

Fig. 7 Polarization diagram of coated steel.

Fig. 8 Polarization diagram of coated steel affected by dissolved oxygen.

Fig. 5 の (4) は、浸漬 170 日後の例で、通気時の分極抵抗が、脱気時のそれよりも小さく、再通気時の分極抵抗に近いものであった。これは通気時からすでに塗膜下表面の不動態皮膜の形成が堅固でなかったと考えられる。以上の結果から塗装鋼板では無塗装鋼板に比較してアノード面積が縮小され、カソードのアノードに対する面積比が極端に大きいために、Fig. 7 に示すようになり、アノード分極曲線は移動して、その結果電位は貴に、腐食電流は小になる。しかしながらこの分極図では溶存酸素の影響による塗装鋼板電位、腐食電流に関する考察はできず、一方で塗装鋼板の使用環境を中性領域とすることが多い現実から、溶存酸素の作用を考慮した現実に対応したモデルが必要である。

Fig. 2 に塗装鋼板、無塗装鋼板の脱イオン水中、3 wt% 塩化ナトリウム水溶液中での電位挙動を示した。無塗装鋼板の脱イオン水中の電位挙動は、塗装鋼板の 3 wt% 塩化ナトリウム水溶液中の挙動と似ている。これは塗膜が水を透過させても、塩素イオンを容易に透過させてくいたために、塗膜下鋼板表面では脱イオン環境が生み出されるからと考えられる。このほかに塗膜の IR ド

ロップによる電位降下が塗装鋼板では含まれているものと考えられる。

以上の塗装鋼板に関する電位測定結果、および Fig. 2 Fig. 5 の結果から、塗装鋼板の分極挙動は Fig. 8 のモデルが推定される。このモデルの基本は Fig. 5 の溶存酸素濃度に依存する電位と分極抵抗の関係にある。通気時の分極抵抗が最大で、次いで脱気時、再通気時の順に分極抵抗が低下する場合と、脱気時の分極抵抗が最大で、次いで通気時、再通気時の順に分極抵抗が低下する場合の説明、また塗装鋼板電位は通気時、再通気時に貴で、脱気時に卑になる事実の説明が必要となる。このほかに通気時、再通気時の電位と脱気の電位との電位差は状況により異なる。すなわち浸漬初期における測定の場合、あるいは厚膜の塗装鋼板の場合に電位差は比較的小さい傾向にある。これらの測定事実をもとに、通気、脱気、再通気の過程でアノード分極挙動、カソード分極挙動は変化するという前提に立ち考察した。アノード分極曲線は通気時に AB、脱気、再通気時に AC の場合と、通気時に AC、脱気、再通気時に AD が考えられる。カソード分極曲線は通気時、再通気時 EH、脱気時の溶存酸素濃度、不動態皮膜の崩壊程度に応じて EG、EF の場合が考えられる。Fig. 5 の (1), (2), (3) の場合には通気時のアノード分極図は AB に、カソード分極図は EH に、脱気時のアノード分極図は AC に、カソード分極図は EF に、そして再通気時のアノード分極図は AB に回復できず AC に近い分極図に、カソード分極図は EH になる。腐食電位、腐食電流はそれぞれの交点 X_1, X_2, X_3 で示される。Fig. 5 の (4) の場合は、通気時のアノード分極図は AC、カソード分極図は EH に、脱気時のアノード分極図は AD、カソード分極図は EF に、再通気時のアノード分極図は AC に回復できず AD に近い分極図に、カソード分極図は EH になる。腐食電位、腐食電流はそれぞれ交点 X_3, X_4, X_5 で示される。

通気時、再通気の電位と脱気時の電位との差が状況により異なる事実は、環境中の溶存酸素濃度、不動態皮膜の崩壊の程度によりそれぞれアノード分極図、カソード分極図が異なるものとすれば Fig. 8 で説明される。

4. 結 論

塗装鋼板電位に及ぼす溶存酸素の影響について検討した。溶存酸素が存在すれば塗装鋼板電位は貴に、存在しなければ卑に変化する。分極抵抗は溶存酸素が存在する場合は、存在しない場合に比較して大、小がある。前者は塗膜下鋼板表面に不動態皮膜が堅固に形成されている場合、後者は不動態皮膜が破壊される傾向にある場合と考えられる。通気時と脱気時の塗装鋼板電位の差は 500

mV から 200 mV の範囲に存在した。

塗膜抵抗と塗装鋼板電位との間にも相関性があった。塗膜抵抗が $10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ から $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ の範囲では腐食電位は -600 mV から -700 mV の範囲に存在するが、塗膜抵抗が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上になると傾向が変じて、 -650 mV と -100 mV との範囲に存在した。この範囲は塗膜抵抗が増大するにつれて縮少する傾向にあり、 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ では塗装鋼板電位は -100 mV 付近に限られた。健全塗膜と考えられる高抵抗塗膜になる程、塗装鋼板電位は貴に集中する傾向にあり、通気時および再通気時の電位と、脱気時の電位との電位差は小さかった。

以上の結果をまとめると、高抵抗塗膜を有する塗装鋼板の腐食挙動は、無塗装鋼板の腐食挙動に従い大略説明できるが、塗膜下腐食が進行する初期段階では特異な挙動を与える。これは溶存酸素の影響を考慮した分極図のモデルを考察することにより説明できる。

(Received December 23, 1981)

文 献

- 1) J. E. O. Mayne: *Chem. & Ind.*, 293 (1951).
- 2) D. M. Brasher & T. J. Nurse: *J. Appl. Chem.*, **9**, 96 (1959).
- 3) W. G. O'Driscoll: *J. Iron Steel Inst.*, **167**, 353 (1951).
- 4) 佐藤 靖, 星野 稔, 田辺弘往: 防食技術, **28**, 524~31 (1979).
- 5) 田辺弘往, 篠原稔雄: 色材協会誌, **54**, No. 8, 469~73 (1981).
- 6) 田辺弘往, 篠原稔雄, 星野 稔, 伊丹慶輔, 佐藤 靖: 防食技術, **30**, No. 11, 622~6 (1981).
- 7) H. Tanabe, T. Shinohara, M. Hoshino and Y. Sato: *Proceedings of 10th World Congress on Metal Finishing*, 339~343 (1980).
- 8) M. Stern & A. L. Geary: *Journal of the Electrochemical Society*, **104**, No. 1, 56~62 (1957).