塗装鋼板における塗膜下腐食と物質移動

浅利満頼*,**, 水流 徹*, 春山志郎*

* 東京工業大学工学部

** 現在防衛庁海上幕僚監部技術部

Mass Transport and Delamination of Coated Steels During Under-Film Corrosion

Mitsuyori Asari*,** Tooru Tsuru* and Shiro Haruyama*

* Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

** Present address; Engineering Department, Maritime Staff Office

Transport of water and ionic species through coating films during blistering of epoxy-coated steels under electric current was studied in a sodium chloride solution by a mass gain method and a chemical analysis. Areas of cathodic delamination were compared with each other in some alkali and alkali earth metal chloride solutions. In the presence of an anodic current, the apparent transport numbers across the film were determined as 0.5 for both Cl^- and Fe^{2+} ions. Mass increase of the specimen, due to the penetration of water, corresponded to a water transport of 1 to 3 mol/F. On the other hand, in the presence of a cathodic current, the apparent transport number for Na^+ was 0.5, and the residual electricity would be transported by H^+ and/or OH^- ions. The mass increase of the specimen corresponded to the water penetration of 20 to 60 mol/F. These water penetrations were attributed to an osmotic pressure of concentrated FeCl_2 and NaOH solutions in the blisters, and the degree of water penetration depended upon the solubilities of salts and hydroxides. Because of high solubility of NaOH , the area of cathodic delamination was always several ten times larger than that of anodic one. Alkali metal chlorides accelerated the cathodic delamination, since the solubilities of their hydroxides are usually very large and the pH of the solutions are very high.

Key words: under-film corrosion, mass transport, blister, delamination, cathodic delamination, coated steel

1. 結 言

塗装鋼板を海水などの水溶液中に浸漬した場合に生じる塗膜下腐食の研究は、古くから数多く行われているが¹⁾、その詳細な機構については不明な点が多く、十分に解明されているとはいえない。

特に、塗膜下腐食の発生と進行に伴う、種々のイオンや水などの塗膜下または塗膜外への移動、すなわち物質移動を定量的に把握することは、塗膜下腐食機構を解明するうえで重要であるが、いまのところ物質移動に関す

る研究はほとんど行われていない。

そこで、電気化学的分極によりアノードふくれとカソードふくれを別々に発生させ、それぞれの剝離面積、移動した水の量及び内部溶液の組成について調べた。

さらに、自然浸漬により生じたふくれはアノードふくれとカソードふくれに分かれ、塗膜の剝離面積はカソードふくれの方がアノードふくれより大きくなることが知られている²⁾。これは、カソードふくれへ移動したカチオン種（通常の海水・食塩水では Na^+ イオン）の影響と考えられるため、浸漬液のカチオン種を変えてカソード分極を行い、剝離面積を比較した。

本報は、これらの結果をもとに、物質移動の面から塗装鋼板の塗膜下腐食による劣化過程を明らかにすること

* 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (2-12-1, O-Okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152 Japan)

** 〒107 東京都港区赤坂 9-7-45 (9-7-45, Akasaka, Minato-ku, Tokyo, 107 Japan)

を目的としている。

2. 実験方法

2.1 供試材

下地金属は、JIS 規格 SS 41 の軟鋼板で、厚さが 0.3 mm のものを、85 mm×100 mm に切断、エメリー紙で #600 まで研磨、そしてメタノールで脱脂した後塗装し、試験前にリード線をハンダ付けした。塗装は、下地金属を観察し、顔料の影響をなくするために、顔料を含まない無色透明な常温硬化型の 2 液混合型エポキシ樹脂系塗料（日本ペイント株式会社製）を用い、数回はけ塗りした。乾燥期間は 1 カ月以上である。

2.2 セルおよび分極方法

試料は、シリコンゴム系 O-リングを介し円筒型ガラスセルの片側にクランプで固定し³⁾、試験面（接水面）を 32 cm² とした。セル内の溶液は、カチオン種の違いによる剝離面積を調べる試験を除き、すべて 0.5 mol/dm³ の食塩水を用いた。

対極には、白金板又は白金線コイルを用い、乾電池と数 kΩ から数 MΩ までの金属皮膜抵抗を直列に接続し電流値を調節した。

アノード、カソード同時に分極する場合には、円筒型ガラスセルに 2 枚の試料を向かい合わせ、クランプで固定し、乾電池と金属皮膜抵抗を直列に接続し、両極間に電流を流した。

電流値は、カレントフォロワーを介してレコーダで自動的に記録した。電流は、剝離の広がるのに伴い徐々に上げ、最大値を 3 μA/32 cm² とした。

2.3 剝離面積

無色透明の塗膜は下地金属の様子を観察することができる。アノード分極した場合、濃い緑又は黒の斑点（ふくれ）を生じるため、この部分を剝離面積とした。

一方、カソード分極した場合、剝離部は健全な部分と光の反射が異なる。各時間ごとにこの部分の輪郭をフェルトペンで塗膜上に記入し、撮影した写真から面積を求めた。

2.4 吸水特性

分極の場合と同様のセルを使用した。試料の接水面以外での重量変化を出来るだけ抑えるために、接水面以外の部分をビニールテープ等で覆い、セルに固定した。塗膜中の可溶性成分の溶出による重量変化を軽減するため、試験前に 40 時間蒸留水に浸漬した後、デシケータ内で 150 時間乾燥、100 時間室内放置した。さらに、熱浸透圧の影響⁶⁾をなくするために、空気恒温槽を用いて 30°C 一定に保ちセル内への空気の入出りを自由にさせた。

重量測定は、試料をセルから取り外した後、吸水紙で

溶液を拭き取り 30 秒以内に測定を完了した。天秤は精度 0.1 mg の直視天秤（NL-200 P：島津製作所）を用いた。各時間における重量変化から吸水率 W (wt %) を求めた。

$$W = 100 \times \Delta M / (M + \Delta M) \quad (1)$$

ここで、 M ：浸漬前の接水面の塗膜重量、 ΔM ：増加重量である。

塗膜下へ溜った水の量は、テフロン板に塗装して作った単離膜の飽和吸水重量との差から求めた。

2.5 ふくれ内の溶液組成

分極終了後、塗膜の接水面を洗びんにより 2 回蒸留水を吹き付け、吸水紙で拭き取る操作を 10 回繰り返した後、塗膜を剥がし、それを 2 規定硫酸 20 cm³ に漬けて塗膜内側に付着した溶液および錆層を溶解させた。さらに、露出金属面には約 20 cm³ の蒸留水を吹き付けて集め、硫酸溶液とともに蒸留水を加えて合計 50 cm³ にした。塩化物イオン量は硝酸銀による電位差滴定、ナトリウムイオンと鉄イオン量については原子吸光分析によりそれぞれのイオン総量を求めた。

2.6 カチオン種の違いによるカソード剝離面積

浸漬液のカチオン種の違いによるカソード剝離面積を求めるため、I A 族の Li, Na, K および Cs の塩化物、II A 族の Ca および Ba の塩化物の 0.5 mol/dm³ 水溶液中で、カソード分極を行い、剝離面積を求めた。

3. 実験結果

3.1 アノード、カソード分極された試料の劣化と剝離率

アノード分極を行った場合、どの試料も通過電気量がおおよそ 10 mC で、直径 1 mm 以下の緑色又は黒色のふくれが 1 個から数個見られ、これらのふくれは時間の経過とともに成長した。ふくれを剥すと塗膜の内側には黒っぽい錆が付着しており、内部溶液は pH 2 から 3 (pH 試験紙使用) であった。試験面におけるふくれ以外の部分の下地金属の様子は浸漬前と同じで変化が見られず、端面より剥したりナイフにより切込みを入れたりしたが、この部分の塗膜は密着していた。また、ふくれを生じた部分では、塗膜を剥した下地は金属光沢が失われ、艶消し灰色をしていた。

一方、カソード分極を行うと、1 μA の電流を流した場合 1 時間以内に健全部と光の反射が異なる領域ができ、この部分には 1 mm 以下の小さなふくれが多数生じた。さらに、この光の反射が異なる領域の拡大速度は、アノードふくれの場合よりもかなり速かった。試料の端面から塗膜を剥すと、この領域はほとんど密着しておらず、いわゆる剝離部になっていた。Leidheiser らも、このような領域を light region と呼び、塗膜の剝離

Fig. 1 Delaminated area of coated steels in 0.5 mol/dm³ NaCl solution during anodic and cathodic polarization. Surface area; 32 cm²

部であることを指摘している⁷⁾。

次に試験面に対するアノードふくれ面積とカソードふくれ面積を比較する。直列に接続された2枚の試料をアノード、カソードとして同時に、同一電流で分極し、通過電気量に対する剝離面積を両対数表示で Fig. 1 に示す。膜厚は、アノードが 70 μm、カソードが 75 μm でほぼ同じ厚さである。

同図においては、カソード剝離面積はアノードふくれ部の面積の 20～30 倍を示したが、試料によっては約 100 倍のものも観察された。

なお、分極を行わないで自然に浸漬した場合でも、著者らの行った実験では、カソード剝離面積の方がアノードより数十倍大きくなった⁸⁾。

3.2 塗装鋼板の吸水特性

塗装鋼板の各時間および各通過電気量における吸水特性を Fig. 2 に示す。

単離塗膜の浸漬試験では、溶液に浸漬後数時間で重量増加がほぼ一定になり、吸水量（重量増加率）がほぼ飽和する。それ故、本実験においても、図に示されるように塗装鋼板の吸水量がほぼ一定となり、その後変化しなくなる浸漬 27 時間後から分極を開始した。

アノード分極した場合、数時間で直径 1 mm 以下のふくれが数個見られるが、100 時間経過しても直径 2～3 mm 程度であり成長せず、これに対応して塗膜下への水の移動量もあまり増加しなかった。

一方、カソード分極した場合、分極と同時に剝離が観察され、この剝離はアノードふくれと異なり大きく広が

Fig. 2 Water absorption of coated steels in 0.5 mol/dm³ NaCl solution with and without polarization. Surface area; 32 cm²

った。これに対応して水の移動量は、通過電気量にほぼ比例して増加した。膜厚の薄いもの (68 μm) と厚いもの (260 μm) について水の移動量を比較した場合、膜厚の薄い方が増加量が多い。

これらの結果から、アノード分極では 0.5 C 以上で 1 F あたりおよそ 1～3 mol の水が溶液側から塗膜下へ移動し、カソード分極では同じ通過電気量で 20～60 mol の水が塗膜下へ移動しており、カソード分極の場合の水の移動の方が、アノード分極に比較して極端に多くなっていることがわかった。

3.3 ふくれ内の溶液組成

分極を行った場合のアノード、カソード各ふくれ内で検出された Fe²⁺ を Fig. 3 に、Cl⁻ を Fig. 4 に、そして Na⁺ を Fig. 5 に示す。横軸は通過電気量である。

Fe²⁺ はアノード側で検出され、カソード側ではほとんど検出されなかった。アノード側で検出された Fe²⁺ には、3.1 項で述べたふくれ内に付着した錆層の鉄分も含まれている。検出量は、鉄の溶解が 2 価で起こったとしてファラデーの法則から計算される量（図中破線）の約 1/2 でほぼ一定の割合であった。

Cl⁻ も Fe²⁺ と同様に、アノード側で検出されカソード側ではほとんど検出されなかった。Cl⁻ 検出量は、塗膜を通して電荷輸送が全部 Cl⁻ により行われたと仮定したとき（輸率が 1、図中破線）の約 1/2 であった。

次に Na⁺ では、前の 2 つのイオンと異なりカソード側で検出されたが、アノード側ではほとんど検出されな

Fig. 3 Amount of Fe^{2+} ion accumulated into blisters in 0.5 mol/dm^3 NaCl solution during the polarizations. Surface area; 32 cm^2

Fig. 4 Amount of Cl^- ion accumulated into blisters in 0.5 mol/dm^3 NaCl solution during the polarizations. Surface area; 32 cm^2

かった。また 2~3 C ぐらいまではほぼ直線的に増加するがその量は、塗膜を通して電荷輸送が全部 Na^+ により行われると仮定した場合の約 1/2 であった。

3.4 浸漬液のカチオン種の影響

各種塩化物中でカソード分極したときの剥離面積を Fig. 6 に示す。剥離はカチオンの種類によって大きく異なり、通過電流量とともに剥離が増加する Cs^+ , K^+ , Li^+ のグループと、約 10 mC で直径 1~2 mm 程度のふくれが 1~2 個みられるが、その後あまり成長しない Ba^{2+} ,

Fig. 5 Amount of Na^+ ion accumulated into blisters in 0.5 mol/dm^3 NaCl solution during the polarizations. Surface area; 32 cm^2

Fig. 6 Delaminated area of coated steels in 0.5 mol/dm^3 solutions of Cs^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} and Ca^{2+} chloride salts during cathodic polarization.

Ca^{2+} のグループに分かれた。 Cs^+ , K^+ , Li^+ のグループでは大きく剥離した部分の中に直径 1~2 mm の多数のふくれが見られたが、 Ba^{2+} , Ca^{2+} のグループでは、ふくれの周囲は剥離していなかった。

Fig. 6 において、約 0.1 C のカソード分極による Ba^{2+} 溶液中での剥離面積は、 Li^+ の 1/50 以下、 Na^+ の 1/180 以下であり、 0.5 mol/dm^3 の食塩水中でアノード分極した場合のアノードふくれよりも小さかった。水溶液中のカチオン種が Ca^{2+} 場合の剥離面積は Ba^{2+} よりもさらに小さい。

それぞれのふくれ内の溶液は、外液が CsCl , KCl , NaCl および LiCl のときいずれも pH は 13.5 以上 (pH 試験紙使用) であった。 BaCl_2 , CaCl_2 は内部溶液が微量なため測定できなかった。

4. 考 察

塗装鋼板を海水などの水溶液中へ浸漬すると塗膜下腐食が進行し、塗膜が剥離し、剥離領域には溶液が溜り、ふくれとなる。この塗膜下腐食は、塗膜の傷、ピンホールなど露出金属面がない場合、次の過程をたどる。

- (1) 塗膜の吸水
- (2) 塗膜/下地金属間の水層の形成
- (3) 塗膜下腐食の発生
- (4) 腐食領域の拡大 (剥離部の拡大)

これらの過程を、塗膜下腐食の発生までと腐食領域の拡大に分け、物質移動との関係について考察する。

4.1 塗膜下腐食の発生と物質移動

まず、塗膜の吸水過程については、塗膜を十分に乾燥した場合、単離塗膜の実験および Fig. 2 から分かるように、塗膜の吸水は数時間で飽和状態になる。すなわち、かなり早い時間内に下地金属/塗膜界面近傍にまで水が存在する状態となる。しかし、数十日間浸漬してもふくれが見られず、塗膜が密着している部分もあることから、飽和状態となっても必ずしも塗膜/金属間に水層を形成するとは限らない。界面に水層が形成されるのは残留溶剤等が塗膜/金属間に存在する部分あるいは下地金属表面に油・汚れ・ほこりなどの汚染がある部分で優先的に起こると考えられる。実際に乾燥の不十分なもの、指紋や錆の付着しているものほどふくれは発生しやすく、このことは経験的に知られている⁹⁾。

エポキシ樹脂系塗膜下への酸素の透過速度は、アスファルト等の比較的速い塗膜¹⁰⁾に比較して 1/10 とやや遅いが¹¹⁾、一度水の層ができると酸素の透過速度も増加し¹²⁾、その同一の場所で、次に示すアノード反応として金属の溶解、カソード反応として酸素の還元反応が起こる。

このように、同一のふくれ (残留溶剤等が原因でできたふくれ) 内で生ずる最初の腐食は、金属界面への酸素の透過と水が存在するだけで起こり得る。アノード、カソード反応ともに同一の場所であることから、次項で述べる電気泳動によるイオン移動、すなわち外液 (浸漬液) からの Cl^- や Na^+ の侵入は必要でないと考えられる。

しかしながら、ふくれが 1 mm 程度の目視できる大きさにまで成長すると、一部のふくれは緑または黒いア

ノードふくれとなり、一部は透明なカソードふくれに成長し、この両者に完全に分かれてしまう。そしてアノードふくれ内溶液は酸性を示し、カソードふくれ内はアルカリ性を示すことから、この頃にはアノードふくれでは Fe^{2+} の溶出・加水分解とともに Cl^- が侵入して、カソードふくれでは Na^+ が侵入しているはずである。

どのような過程でアノード、カソードに分離するのかいくつかの説¹³⁾はあるものの不明な点が多く、今後の研究に負うところが大きい。

4.2 腐食領域の拡大と物質移動

4.2.1 腐食電流による各種イオンの移動

前節で述べたように、塗膜下腐食がある程度進行すると、アノード反応とカソード反応はそれぞれ別の場所で行われる。このため、[アノード界面]—[アノードふくれ内溶液]—[さび層]—[アノード部塗膜]—[外部溶液 (浸漬液)]—[カソード部塗膜]—[カソードふくれ内溶液]—[カソード界面]—[金属相] の間で電気的閉回路を構成し、この閉回路を電流が流れ、金属層以外ではイオンによる電荷輸送が起こる。すなわち塗膜中をイオンが移動・通過することにより電荷が輸送される (Fig. 7)。

Fig. 3~5 より、まずアノード分極された場合では溶出した Fe^{2+} の半分近くが塗膜外へ移動する。それと同時に、 Cl^- が塗膜内へ移動して濃縮するが、その量は電荷輸送を全部 Cl^- が分担したと仮定した場合の約半分である。さらに Na^+ はほとんど見られない。このことから、アノード側の電荷輸送は、 Fe^{2+} の塗膜外への移動と Cl^- の塗膜下への流入により、それぞれ半分ずつ分担しているといえる。また、アノードふくれ内溶液の pH は 2~3 であったが、これはアノードふくれ内に残った Fe^{2+} の加水分解、 Fe^{2+} の酸化により生成した Fe^{3+} の加水分解、あるいは Fe_3O_4 の析出反応による H^+ の生成によるものと考えられる¹³⁾。なお、 H^+ による電荷輸送も当然考えられるが、 Fe^{2+} , Cl^- に比較し濃度が低いこと、これらのイオンによる輸率がほぼ 1 に近いことから、その割合はあまり大きくないといえる。

Fig. 7 Scheme of mass transports of ions for under-film corrosion.

一方、カソード分極された場合には、 Fe^{2+} および Cl^- がほとんど検出されず、内部の溶液は NaOH 溶液となっていた。そして、初期には Na^+ が輸率 0.5 で塗膜下へ移動し、その後 Na^+ の量は増加せず、ほぼ一定となった。どの試料においても剝離面積が試験面積の 70~80% 以上になると Na^+ はふくれ内へ入らなくなった。これらのことから、カソード側の電荷輸送は、剝離が広がっている間は Na^+ が半分を分担し、残り半分は H^+ の塗膜下への流入または OH^- の塗膜外への流出により行われる。

しかしながら、剝離面積が試験面積の 70~80% になり、ふくれや剝離の拡大が抑制されるようになると、 Na^+ が増加しなくなることから、この場合 OH^- の塗膜外への流出により電荷輸送のほとんどが行われているものと考えられる。

カソードふくれ内の溶液の pH は、pH 試験紙によると常に 13 以上であった。また、金属/塗膜界面に存在する水の量と Na^+ 量から NaOH 溶液の濃度を計算すると $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ となり、pH の計算値は 13.5~14 となる。このように高い pH では塗膜/金属界面の結合力が弱まり、さらに有機物である塗膜は軟化・脆化あるいは変形しやすくなる¹⁴⁾。このようにふくれ内の高いアルカリ環境が、カソード側のふくれ面積の方が大きく、さらに剝離が広がる条件の一つになっている。

しかしながら、水酸化物の水溶液が高いアルカリ性を示すカチオン種が、カソード分極で剝離面積が大きくなるとは必ずしも限らない。カソード側で大きく剝離する二つ目の条件は、カチオンが塗膜下へ入ると同時に大量の水が入ること、すなわちカチオンの水酸化物の溶解度が大きいことが必要である。これについては、次の項で検討する。

4.2.2 浸透圧による水の移動

アノードおよびカソードふくれそれぞれへの水の移動について考える。

まず、アノード部では鉄が2価で溶出し、そのすべてが加水分解により $\text{Fe}(\text{OH})_2$ として沈殿する場合、鉄の溶解電気量 1F あたり 1 mol の水を必要とする。

ところが、Fig. 2 の実験結果から 1F あたり 1~3 mol の水がふくれ内へ移動している。このことは、単純に (4) 式の反応による水の移動ばかりでなく、ふくれ内に存在する少量の水に鉄がイオンとして溶け出し、さらに Cl^- が流入し、ふくれ内部が FeCl_2 (または FeCl_3 との混合) の濃厚溶液になり、これらを希釈するため、すなわち次に述べるカソード側と同様の浸透圧により水が塗膜下へ流入することを示すものである。

一方、カソード部では (3) 式に示されるように、ア

ノード部で放出された電子を消費する酸素の還元反応が起こり、水酸化物イオンが生成される。この反応に必要な水は 1F あたり 0.5 mol である。しかし、実際には Fig. 2 から 1F あたり 20~60 mol の水が入っていることから、カソード側での水の移動は、 Na^+ が塗膜下へ流入することにより濃い NaOH 溶液が形成され、これを希釈するため、すなわち浸透圧により水が入るものである。浸透圧による水の移動は、次式であらわされる¹⁵⁾。

$$q = \frac{D \cdot C_w \cdot V_m \cdot \Delta \Pi}{L \cdot R \cdot T} \quad (5)$$

$$= \frac{D \cdot C_w \cdot \ln(a_0/a_1)}{L} \quad (6)$$

ここで q : 流量, D : 拡散係数, C_w : 塗膜中の水の濃度, V_m : 水の部分モル体積, $\Delta \Pi$: 浸透圧, a_1 : 金属/塗膜界面の溶液の水の活量, a_0 : 塗膜外の水の活量, L : 膜厚, R : ガス定数, T : 絶対温度である。

(5) 式で流量 q は、拡散係数 D 、塗膜の水の部分モル体積 V_m に比例し、膜厚 L と温度 T に反比例する。そして (5) 式は (6) 式のように変形できる。すなわち、ふくれ内部の溶液に塩類が溶解し水の活量 a_1 が小さくなると流量 q は多くなり、内部の溶液が希釈されると水の活量 a_1 は 1 または外部の溶液の水の活量 a_0 に近づき、流量 q は少なくなる。

Fig. 8 に NaCl , FeCl_2 および NaOH の各水溶液の濃度と水の活量の関係を示す。浸漬液である食塩水 (0.5 mol/dm^3) の水の活量はほぼ 1 で、純粋な水の活量 ((6) 式の a_0) に近い値であり、水の活量の減少は塩濃度がかかなり高くならなければ顕著にならないことが分かる。

さて、カソードふくれ内の水溶液はほぼ NaOH 溶液であると見なすことが出来るが、 NaOH の水に対する溶解度は 293 K で 27 mol/kg ときわめて大きく、その飽和溶液の水の活量は約 0.07 となる。一方、アノード

Fig. 8 Activities of water in NaOH , NaCl and FeCl_2 solutions.

Table 1 Solubilities of hydroxides

Hydroxide	CsOH	KOH	NaOH	LiOH	Ba(OH) ₂	Ca(OH) ₂
Temp (°C)	15	20	20	0	100	20
Concentration (mol/kg)	25.67	19.96	27.25	5.31	7.31	0.223

ふくれ内に存在すると考えられる FeCl_2 の飽和水溶液の水の活量は約 0.4 までしか低下し得ない。

以上のことから、塗膜下への水の移動、特にカソード部で多量の水が移動することについて、次のように考えることが出来る。

塗膜下で腐食反応が発生すると、アノード、カソード反応による反応生成物イオンの濃縮および電気泳動によるイオンの移動が起こる。金属 / 塗膜界面に濃縮したイオンは、その溶解度までは濃縮するが飽和濃度を越えると沈澱を生じ、それ以上の濃度上昇は起こらない。この飽和濃度における水の活量が小さければ小さい程、(6) 式で示される浸透圧による水の移動量が増加し、多量の水が金属 / 塗膜界面に向かって移動することになる。例えば界面に NaOH が形成される場合には、 FeCl_2 に比較してより多くの水が移動するであろうことが理解される。

またこのことから、外部溶液のカチオン種を変えた場合、カチオンによりそれぞれ溶解度が異なることから、浸透圧による水の移動量が変化することが予想される。水酸化物溶液が強いアルカリ性を示すアルカリ、アルカリ土類金属についてその溶解度を Table 1 に示す。この表から、アルカリ金属の水酸化物の溶解度はきわめて大きい、アルカリ土類の Ba(OH)_2 および Ca(OH)_2 の溶解度は、 NaOH に比較して 1/100 以下でかなり小さいことが分かる。このように水酸化物の溶解度が小さい場合には、電気泳動により塗膜下へカチオンが移動しても、水酸化物として沈澱するため溶液の濃度が低く、塗膜下の溶液中の水の活量はあまり低下しない。それ故、浸透圧による水の侵入はアルカリ金属塩の場合に比べて少なくなるといえる。

Fig. 6 において、アルカリ金属の塩化物を外部溶液にした場合に比較して、アルカリ土類金属の塩化物では剝離面積がきわめて小さく、その拡大速度が小さいことは、上に述べたそれぞれの水酸化物の飽和溶解度の大小が水の侵入量を決めると考えれば理解される。また、同一濃度の水溶液では、 Cs^+ 、 K^+ 、 Na^+ の水酸化物と比較して Ba^{2+} 、 Ca^{2+} では pH がそれほど上昇しないため、一層剝離が拡大しにくいものと考えられる。

以上のことと前項と併せて考えると、塗膜下腐食のカソード部でふくれが大きくなり剝離面積が広がるのは、電気泳動により塗膜下へ Na^+ が入りそこで NaOH 溶

液が形成され強いアルカリ性を呈すること（塗膜が軟化するとともに密着性が弱まる）、および NaOH の溶解度が特に大きいこと（浸透圧により大量の水が入る）の 2 つが主要な原因であるといえる。

以上の説明によっても、 Na^+ の流入がほぼ停止し、 Na^+ 量がほぼ一定になった後でも水の侵入量の増加は続いていることなど、未だ完全には説明されておらず、この点については今後の検討課題である。

5. 結 言

(1) 塗膜下腐食のアノード部では、鉄が 2 価で溶解するとしたとき、電荷輸送のため 1 F のアノード電気量あたり鉄イオンは 1/4 mol が塗膜外へ出て行き、塩化物イオンが 1/2 mol 塗膜下へ入って来る。アノードふくれへの水の移動は、1 F あたり 1~3 mol で、濃厚な FeCl_2 溶液の生成に伴う浸透圧により水の移動が起こるが、カソードふくれに比較してその移動量は少ない。

(2) カソード部では、剝離が進行する 2C までは、電荷移動のため Na^+ イオンが 1 F あたり 1/2 mol の割合でふくれ内へ入って来る。残りの電荷移動は、 H^+ イオンが入って来るか、 OH^- イオンが出て行くものと考えられる。金属 / 塗膜界面の溶液は濃い NaOH 溶液になり、これを希釈するため、すなわち浸透圧により 20~60 mol/F の割合で水が侵入し、この水の移動は膜厚が薄い程多くなる。

(3) アノード部の剝離面積と比較して数十倍大きなカソード剝離現象には、浸漬溶液のカチオンが重要な役割を果たしており、水酸化物溶液が強いアルカリ性を示し溶解度が特に大きい I A 族のカチオンが剝離を促進させる。

(Received February 6, 1989)

文 献

1) 例えば, W. W. Kittelberger & A. C. Elm: *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 876 (1947).
岡本 剛, 諸住 高: 電気化学, **23**, 15 (1955).
24, 259 (1956),
岡本 剛, 諸住 高, 山科俊郎: 工業化学雑誌, **61**, 291 (1958).
2) W. G. O'Driscoll: *J. Iron Steel Inst.*, **167**, 353 (1951).
3) 緒方秀昭, 水流 徹, 春山志郎: 腐食防食 '86, (東京 1986. 5) B-111.

- 4) L. A. van der Meer-Lerk, P. M. Heertjes: *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **58**, 79 (1975).
- 5) 川井 均, 山本 隆: 色材, **46**, 429 (1973).
- 6) 浅利満頼, 水流 徹, 春山志郎: 腐食防食 '85, (東京 1985.5) C-304.
- 7) M. W. Kendig & H. Leidheiser, Jr.: *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 982 (1976).
- 8) 浅利満頼, 水流 徹, 春山志郎: 第 32 回腐食防食討論会予稿集 (札幌 1985.8) B-204.
- 9) 佐藤 靖: 「防錆・防食塗装技術」, 工学図書 (1981).
- 10) J. E. O. Mayne: *Research*, **6**, 278 (1952).
- 11) H. Leidheiser, Jr.: "Corrosion Mechanisms," Ed. by F. Mansfeld, Marcel Dekker, p. 200, (1987).
- 12) W. Funke: *Progress in Organic Coating*, **9** 29, (1981).
- 13) T. Tsuru, K. Hashimoto & S. Haruyama: "Critical Issues in Reducing the Corrosion of Steels," Eds. H. Leidheiser Jr. & S. Haruyama, p. 110 (NACE, 1986).
- 14) 前田重義: 鉄と鋼, **69**, 1388 (1983).
- 15) L. A. van der Meer-Lerk & P. M. Heertjes: *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **58**, 79 (1975), **62**, 256 (1979).