電気防食用塗装鋼板とその腐食抑制効果*

山崎隆生**, 西方 篤***, 水流 徹***

**** 東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻
(** 現在, 新日本製鐵株式会社 鉄鋼研究所)

Application of Cathodic Protection to Coated Steel in Atmosphere and Corrosion Control*

Takao Yamazaki**, Atsushi Nishikata*** and Tooru Tsuru***

**** Department of Metallurgy and Ceramics Science, Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology

A cathodic protection technique in the atmosphere has been applied to organic coated steel. This technique differs from the usual cathodic protection because cathodic current flows through thin water film layer on the coated steel. The steel plate's coating for this technique consisted of three layers. These were an insulating layer, a conductive layer containing carbon powder and a top coat. The cathodic protection current was applied from the conductive layer to steel. Defects were made on these plates in the size of 1×10 mm. Various amount of salt were put on defects. Corrosion test was performed under the condition of wet and dry cycles in applied voltage 5 V. During the test period, the current through defect area was measured. As the amount of salt in the defect increased, the measuring current increased. The sample having the greater current showed more protective appearance. In the case of the smaller amount of salt in the defect, the thickness of electrolyte solution film decreased, and the resistance of the defect area increased, then the cathodic current decreased. However, the defect area of this sample showed protective appearance. It is estimated that the steel under the defect was covered with passivation film which was generated by alkalinity due to cathodic reaction.

Key words : atmospheric corrosion, cathodic protection, organic coating, coated steel, protection current

1. 緒 言

カソード防食法は、アノードと被防食体との間に海水、水溶液、土壌などの導電性媒質が存在する系で用いられるが、塗装鋼板を大気中で用いる場合、導電性媒質に相当するものが存在しないため、直接適用することはできないと考えられてきた¹⁾。しかし近年金属表面に電気導性を付与する試みがされはじめた。ある商品では^{2),3)}アノードを接着シートを介して塗装表面に固定し、鋼板にカソード電圧を印加することにより、湿潤時に表面に付着した水膜を導電性媒質として利用している。

北尾らは親水性樹脂（熱硬化型水溶性アクリル系樹脂塗料）を鉄板に塗装し、湿潤時に形成される表面の濡れを導電性媒質として利用したカソード防食を試みた⁴⁾。しかしこれらの方法では導電性を安定に付与することができない。Doufu らは⁵⁾、イオン導性の固体電解質の粉末を含有したエポキシ樹脂で、厚さ 3mm の樹脂被覆を金属表面に形成し導電性媒質として利用した。この塗料の粘性は高く、Doufu らはパテナイフで塗装したが、通常の塗装設備が使用できないと、大面積の塗装には不向きである。

著者らは Fig. 1 に示す塗装鋼板（以下、電気防食用

Fig. 1 Schematic of the sample for cathodic protection in atmosphere.

塗装鋼板と記す）を用いることにより鋼板のカソード防食を試みた⁶⁾。欠陥部が湿潤状態に置かれ電解質液膜が形成されると防食電流が導電層断面から鋼板へと流れ、欠陥部はカソード防食される。

本報では、電気防食用塗装鋼板の防食効果を調べるために、人工欠陥を付与した試料について、一定湿度及び乾湿繰返し環境における欠陥の付着塩量、印加電圧、防食電流、欠陥形状、導電層抵抗などに対する腐食抑制効果および防食条件を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料作成

Fig. 1 に示した電気防食用塗装鋼板を以下のとおり作製した。5.5 cm 四方の冷間圧延鋼板に絶縁層としてエポキシ樹脂塗料を $180 \sim 210 \mu\text{m}$ 塗布し、この上に導電層としてカーボン微粉末含有の塩化ビニル樹脂塗料 $80 \sim 100 \mu\text{m}$ を積層した。導電層表面の一辺に長さ 5 cm

* 材料と環境 98' (横浜, 1998 年) で発表

**** 〒152-8852 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8852 Japan)

Fig. 2 Schematic diagram of apparatus of corrosion test and cathodic protection circuit.

の銅線を銀ペーストで接着したのちエポキシ樹脂で固定し電極リードとし、残りの導電層表面上塗りとしてエポキシ樹脂塗料を約 $100\mu\text{m}$ 塗布した。

試料中央部の塗膜をカッターナイフで剝離することにより所定の大きさの人工欠陥を作成した（以降、この人工欠陥を「欠陥」と記す）。欠陥に付着塩として NaCl 水溶液をマイクロシリンジで 10mm^2 当たり 0.01ml 付着させ、NaCl の付着量は溶液濃度で調整した。

2.2 実験手順

実験の概略図を Fig. 2 に示す。ことわりがない限り鋼板に -5.00V を連続印加した。

乾湿繰返し腐食試験を Fig. 3 に示す湿度パターンで、温度 25°C 、22 サイクル行った。湿度が $50\%\text{RH}$ である期間中にサンプルを温湿度制御室から取り出し、欠陥の写真撮影を行った。この欠陥のネガプリントから紙積分で欠陥面積に対する赤錆部分の面積の比率（以降、赤錆発生面積比率と記す）を求めた。湿度が $90\%\text{RH}$ である期間中に $10\text{k}\Omega$ ショント抵抗の電位差を測定し電流値に換算した。欠陥の溶液の pH 測定は、付着塩量 $32\text{g}/\text{m}^2$ の欠陥を湿度 $90\%\text{RH}$ あるいは乾湿繰返し環境に所定時間静置したのち、アリザリンイエロー、ナイルブルーの pH 試験紙（pH 0.3 刻み）を欠陥に接触させて比色した。

3. 結果と考察

3.1 一定湿度における腐食抑制効果の電流密度依存性

付着塩量が $32\text{g}/\text{m}^2$ の欠陥に対して、各湿度における腐食抑制効果の電流密度依存性を Fig. 4 に示す。この付着塩量は、実環境と比較すると多いが、湿潤環境における電流分布の不均一性（3.5 参照）の影響を避けることができる。赤錆が認められなかった欠陥を○印で、赤錆が認められた欠陥を×印で図中に示す。75%RH を除く実験したすべての湿度において、赤錆が認められる電流密度と赤錆が認められない電流密度の境界が $0.65\sim 0.75\text{A}/\text{m}^2$ であることがわかる。これはそれぞれの湿度において一定の電流密度以上のカソード電流が与えられれば、欠陥が防食されることを意味している。以

Fig. 3 Variation of relative humidity during cyclic corrosion test.

降、この $0.65\sim 0.75\text{A}/\text{m}^2$ の範囲を実験誤差も考慮し代表値 $0.7\text{A}/\text{m}^2$ で表す。

湿度が $RH [\%\text{RH}]$ である大気中の水の蒸気圧は、その温度での水の飽和蒸気圧を $p_{\text{H}_2\text{O}}$ とすると $p_{\text{RH}} = (RH/100)p_{\text{H}_2\text{O}}$ である。湿度が RH の大気中に電解質溶液が置かれた場合、その電解質溶液の水の蒸気圧が p_{RH} より高い場合は、電解質溶液から水が蒸発し、やがて p_{RH} の水蒸気圧を有する濃度 $C_{\text{RH}} [\text{wt}\%]$ まで濃縮し平衡に達する。逆に電解質溶液の蒸気圧が p_{RH} より低い場合は、大気中の水分を吸収し、やがて p_{RH} の水蒸気圧を有する濃度 C_{RH} まで希釈され平衡に達する。このように電解質溶液は大気環境と同じ水蒸気圧を有する電解質濃度で平衡となる。蒸気圧 p_{RH} と平衡になる電解質濃度 C_{RH} 及び付着塩量 $W [\text{kg}/\text{m}^2]$ が既知であれば、湿度 RH における電解質溶液の液膜の厚さ $\delta [\text{m}]$ を以下の式で求めることができる。

$$\delta = 100 W / \rho_{\text{RH}} C_{\text{RH}} \quad (1)$$

ここで $\rho_{\text{RH}} [\text{kg}/\text{m}^3]$ は濃度が C_{RH} の時の電解質溶液の密度である。

著者らは NaCl 水溶液の薄膜下における酸素の拡散限界電流密度の液膜厚さの依存性を調べた結果、酸素の拡散過程に加え、大気中の酸素が電解質溶液に溶解する過程の複合過程であるとして、以下の式に従うことを報告

Fig. 4 Current density observed in different humidity conditions. Markes denote rusted (×) and not rusted (○) samples, respectively. Amount of deposited salt was $32\text{g}/\text{m}^2$. Dashed curve shows calculated diffusion limiting current density of oxygen.

した⁷⁾.

$$1/i_{\text{lim}} = a + b\delta \quad (2)$$

ここで i_{lim} は酸素還元拡散限界電流密度、 δ は電解質溶液の液膜の厚さ、 a 、 b は電解質およびその濃度に依存する定数である⁷⁾。任意の RH に対する ρ_{RH} と C_{RH} の関係は既知であるから⁸⁾、(1)式から求めた δ を(2)式に代入することにより、任意の付着塩量、任意の湿度における酸素の拡散限界電流密度を求めることができる。その値を Fig. 4 に点線で併記した。酸素の拡散限界電流密度は RH が 75%RH で若干大きいものの、全実験湿度において赤錆が認められる電流密度と赤錆が認められない電流密度の境界域にあることがわかる。

一般に、中性塩溶液中の鉄は、酸素還元拡散限界電流密度以上の防食電流によりカソード防食されることが知られている⁹⁾。Fig. 4 の結果は、電解質溶液の液膜が定常拡散層厚さ程度 ($\sim$ 数百 $\mu\text{m}^{10)$) より薄い場合でも、バルク溶液と同様に酸素の拡散限界電流密度以上の防食電流によってカソード防食されることを示している。このことから、大気中の塗膜欠陥部をカソード防食するために必要な電流密度の最小値は(2)式から求められる酸素還元拡散限界電流密度以上であることがわかった。

3.2 乾湿過程における腐食抑制効果の電流密度依存性

付着塩量が 32 g/m^2 である各種形状の欠陥に対し乾湿繰返し腐食試験を行い、その電流密度の経時変化及び赤錆発生面積比率を Fig. 5 に示した。10×10mm² の欠陥は初期から高い赤錆発生面積比率を示し、電流密度が 0.1 A/m^2 まで低下すると赤錆発生面積比率は 100%に達した。3×1mm²、5×1mm²、10×0.8mm² の欠陥の電流密度は 0.7 A/m^2 より高い値で推移し、22 サイクル目の赤錆発生率もゼロまたは 7%と低い値を示している。10×3mm²、10×1mm² の欠陥は 2 サイクル以降から 0.7 A/m^2 よりやや小さな電流密度を推移し、赤錆発生面積比率はそれぞれ 5%、11%であった。以上より、電流密度が 0.7 A/m^2 より高い欠陥では腐食抑制効果は

Fig. 5 Variation of applied current density and red rusted area ratio(%) of various shaped defect in cyclic corrosion test. Numbers in the figure indicate the rusted area ratio.

高く、電流密度が 0.7 A/m^2 より小さい場合には腐食抑制効果は低いといえる。Fig. 5 から約 0.7 A/m^2 の電流密度が腐食抑制効果の境界になっていることがわかる。

Fig. 4 に示されるように、付着塩量が 32 g/m^2 の欠陥では、湿度が 90%RH から 75%RH の任意の湿度で防食される欠陥の条件は電流密度が 0.7 A/m^2 以上であるが、乾湿過程における各瞬間の湿度で、この条件が満たされていれば、欠陥は防食されることを示唆している。

3.3 腐食抑制効果の塗膜欠陥距離の依存性

塗膜欠陥とアノードとの距離が大きい場合、その間の導電層の抵抗により電圧降下が起こり、欠陥部に流れる電流が減少することが予想される。

Fig. 2 において電圧印加回路に $0.1\sim 10\text{ M}\Omega$ の抵抗を挿入し、付着塩量 32 g/m^2 の欠陥に乾湿繰返し試験を行い、その電流密度の経時変化及び赤錆発生面積比率(%)の変化を Fig. 6 に示した。

$0.1\text{ M}\Omega$ を接続した場合には、抵抗を接続しない場合の電流密度とほぼ同じ値であり、赤錆発生面積比率も小さい。 $0.1\text{ M}\Omega$ よりも抵抗が大きい場合、抵抗値が高くなるほど電流密度は低下し、電流密度が 0.7 A/m^2 以下では電流密度が低いほど赤錆発生面積比率が増加した。前節の乾湿過程では 0.7 A/m^2 以上の電流密度で欠陥の腐食が抑制されると述べたが、ここでも同様の条件が成立していることがわかる。また腐食抑制効果を失わない抵抗はおよそ $0.1\text{ M}\Omega$ と見積もることができる。

半無限平面の電気防食用塗装鋼板(導電層の抵抗率 σ 、導電層厚さ t)を考え、その一辺に無限長の直線状のアノードがあり、これから距離 L に半径 r の 1 個の円状欠陥を考えた場合、電源アノードと欠陥との抵抗 R は、

$$R = (\sigma/2\pi t) \ln(2L/r) \quad (3)$$

で表される¹¹⁾。今回用いた電気防食用塗装鋼板では $\sigma = 100\Omega\text{cm}$ 、 $t = 0.01\text{ cm}$ 、 $r = 0.35\text{ cm}$ 、 $L = 2.5\text{ cm}$ として $R = 4\text{ k}\Omega$ を得る。同じ塗装仕様の電気防食用塗装鋼板を考え、 $L = 100\text{ m}$ としても $R \approx 16\text{ k}\Omega$ となり、塗膜抵抗の影響は実質上無視できる。実際の電気防食用塗装鋼

Fig. 6 Variation of applied current density and red rusted area ratio(%) with resistance in cyclic corrosion test. Numbers indicate the rusted area ratio.

Fig. 7 Effect of amount of deposited salt on applied current density in cyclic corrosion test. Each value at 20 cycle number presents red rusted area ratio.

Fig. 8 Cyclic corrosion test results in 2 cycle and 22 cycle as function of amount of deposited salt on a defect. (□) : at 2 cycle without applied potential, (○) : at 22 cycle without applied potential, (■) : at 2 cycle with applied potential, (●) : at 22 cycle with applied potential.

板の大きさは有限であるため、この計算値はスケールアップした時の極限值であるが、ある程度の大きさを持った電気防食用塗装鋼板の欠陥の防食においても防食が有効に作用する距離は極めて大きいといえる。

3.4 腐食抑制効果の付着塩量依存性

防食電圧を印加した条件及び印加しない条件で、付着塩量を変化させた欠陥に対し乾湿繰返し腐食試験を行った。各付着量に対する電流密度の経時変化を Fig. 7 に、赤錆発生面積比率の塩付着量依存性を Fig. 8 に示す。Fig. 8 において防食電圧を印加した場合 (●■印) の赤錆発生面積比率を、電圧を印加しなかった場合 (○□印) のものと比較すると、すべて電圧を印加した方の赤錆発生面積比率が低く、広い付着塩量にわたり腐食抑制効果が認められた。

カソード防食が十分に作用している場合の欠陥の電流密度は酸素還元限界電流密度以上となるが、付着塩量が増大すると、欠陥の電流密度は増加し、赤錆発生面積比率は小さい。3.1 で見たように付着塩量 W が決まれば、(1) 式から各湿度における平衡時の液膜厚さ δ が求

Fig. 9 Effect of amount of deposited salt on applied current density in cyclic corrosion test and dashed curve shows cathodic limiting current density calculated from equations (1) and (2).

められ、この δ から (2) 式より酸素還元の拡散限界電流密度を求めることができる。 W に対する酸素還元の限界電流密度を Fig. 9 に点線で示す。90% RH の (2) 式の係数として $a=0.30$ [m²/A], $b=5200$ [m/A] を用いた⁴⁾。 W の異なる欠陥の 3, 10, 22 サイクルにおける電流密度を Fig. 9 に実線で示した。

Fig. 9 より、付着塩量がおおよそ 10 g/m^2 以上の欠陥では酸素還元の拡散限界電流密度程度の電流が供給されているが、付着塩量が 10 g/m^2 未満の欠陥の電流密度は酸素還元の拡散限界電流密度と比較して一桁以上小さくなる。すなわち、実験した付着量全域でカソード防食の効果は期待できないといえる。しかし、電流密度が酸素還元の限界電流密度より小さい欠陥でもある程度の腐食抑制効果が見られることから、カソード防食以外の腐食抑制メカニズムも考える必要がある。そこで付着塩量が多い場合と少ない場合に分けて検討した。

3.5 付着塩量が多い場合の腐食抑制効果

Fig. 8 より、付着塩量が 32, 16, 6.4 g/m^2 の欠陥では赤錆発生面積比率は低く、 3.2 g/m^2 では赤錆発生面積比率が増大していることがわかる。一方、電流密度の経時変化 (Fig. 7) では、付着塩量の減少に伴い電流密度はより低い値となり、特に 6.4 g/m^2 から 3.2 g/m^2 になると電流密度は急激に小さくなっている。

欠陥の付着塩量が減少すると湿潤時に形成される電解質溶液の液膜の厚さは減少し、電解質溶液の液膜中の電流線に不均一な分布が生じる。電解質溶液の液膜厚さが薄いほど、電解質溶液の導電率が低いほど、また欠陥の幅が大きいほど電流分布は不均一になる¹²⁾。Fig. 7 において電流密度の推移が 3.2 g/m^2 以下で急激に減少しているのは、この付着塩量で電流分布が不均一になったためと考えられる。

このように、付着塩量が大きな欠陥は、電流密度が大きく、欠陥は十分にカソード防食されるが、付着塩量が減少すると電流密度は減少する一方、Fig. 9 からわかるようにカソード防食に必要な酸素還元の拡散限界電流密

度は増加するため、カソード防食に必要な電流密度が供給されなくなり腐食抑制効果が低下したと考えられる。

3.6. 付着塩量が少ない場合の腐食抑制効果

カソード防食による腐食抑制効果は、電流密度が小さくなるほど、防食していない欠陥の赤錆発生面積比率に近づくことが予想される。一方、Fig. 7において、付着塩量が減少するに従い電流密度も減少していることから、付着塩量が減少するほど、防食していない欠陥の赤錆発生面積比率に近づくことが予想される。しかしFig. 8で赤錆発生率を防食していない欠陥と比較すると、付着塩量が少ない場合でも、ある程度の腐食抑制効果が認められる。

付着塩量が減少すると液膜の体積も減少するため、酸素還元で生成した水酸化物イオンにより液性が容易に変化する。90%RH 環境下で2時間通電した欠陥の溶液のpHは10.0、また乾湿繰返し試験8サイクル目にはpH 10.6を示した。欠陥の電解質溶液の液膜は、酸素還元で生成した水酸化物イオンによりアルカリ性となり、乾湿過程を繰り返すほど水酸化物イオンが増加（蓄積）していることがわかる。

鉄はアルカリ性環境では容易に不動態化することが知られている。野田らは鉄/亜鉛カップリングにNaCl水溶液（0.30 g/m² 相当）を塗布し、鉄への防食電流が到達しない領域でも腐食が進行しない領域があることをケルビン法で確認し、鉄表面の溶液がアルカリ性になることによる不動態化のためであると結論づけた¹³⁾。

本研究では、特に乾燥過程で液膜体積が減少し、水酸化物イオンが濃縮するために、強いアルカリ性になっていると予想される。この濃縮は付着塩量が少ないほど溶液量が少ないため、乾燥までの時間は短く、また乾湿サイクル毎に起こり、鉄の不動態化に寄与したと考えられる。

以上より、電気防食用塗装鋼板の腐食抑制効果はカソード防食電流による効果に加え、乾湿過程で強アルカリとなる電解質液によって鉄が不動態化する効果であると考えられる。特に付着塩量が3.2 g/m² 未満では十分な電流が印加されずカソード防食が不十分であるため、アルカリ化による腐食抑制効果が顕著に観察されたと考えられる。付着塩量が3.2 g/m² より大きい場合、アルカリ化による腐食抑制効果も存在するが、カソード防食が有効に行われていたと考えられる。

4. 結 論

電気防食用塗装鋼板の欠陥に電解質溶液を付着させ印加電圧5Vのカソード防食状態で乾湿繰返し腐食試験を行った結果、広い範囲の塩付着量において腐食抑制効果が見られた。

付着塩量が多い欠陥では欠陥部全域に電流が供給されカソード防食が有効に作用した。付着塩量が小さい欠陥では電流分布が不均一になるため欠陥部全体に十分な防食電流は供給されないが、カソード反応により液膜がアルカリ性となり欠陥部表面が不動態化することによる防食効果が現れたものと考えられる。

電気防食用塗装鋼板ではアノードと欠陥の距離の増大により生じる電圧降下はほぼ無視できる。なお電気防食用塗装鋼板を屋外で使用する場合、付着塩量、塩の種類、塗装面の角度など、多くの要因に多様性が生じるが、これらの影響を含めた実用性については次報で述べたい。

謝 辞

電気防食用塗装鋼板を作成するにあたり導電性塗料を提供していただいた大日本塗料(株)技術本部 基礎研究第一部の田邊弘往氏、多記徹氏、永井昌憲氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) M. Pourbaix: "Lectures on electrochemical corrosion", p. 281, New York, Plenum (1973)
- 2) 山口和昭: 防錆防食技術発表大会講演予稿集, 12, 167 (1992).
- 3) 和田英輔: 配管技術, 38, 55 (1996).
- 4) 北尾勝則, 朝長伸一, 篠原 正, 辻川茂男 (K. Kitao, S. Tomonaga, T. Shinohara and S. Tsujikawa): 第43回材料と環境討論会講演集 (Proc. 43th Japan Conf. Materials and Environments), p. 383, 腐食防食協会 (JSCE) (1996).
- 5) G. Doufu, Zhang Zong Wang, Zhang Chengdian, Xu Naixin: *Br. Corros. J.*, 24 [4] 265 (1989).
- 6) 山崎隆生, 西方 篤, 水流 徹 (T. Yamazaki, A. Nishikata and T. Tsuru): 材料と環境'98講演集 (Proc. JSCE Materials and Environments 1998), p. 69; 腐食防食協会 (JSCE) (1998).
- 7) 山崎隆生, 西方 篤, 水流 徹 (T. Yamazaki, A. Nishikata and T. Tsuru): 材料と環境 [*Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)*], 50, 30 (2001).
- 8) 日本化学会編: 「化学便覧」改訂第2版, p. 746, 丸善, (1975).
- 9) 水流 徹, 田 大熙, 春山志郎 (T. Tsuru, D. Jeon and S. Haruyama): 防食技術 [*Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)*], 36, 23 (1987).
- 10) 西方 篤, 高橋岳彦, 候 保栄, 水流 徹 (A. Nishikata, T. Takahashi, B. Hou and T. Tsuru): 材料と環境 [*Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)*], 43, 188 (1994).
- 11) 石川静一: 「電磁気学演習」, p. 124, 学献社 (1961)
- 12) 西方 篤, 水流 徹: 第116回 腐食防食シンポジウム資料, p. 58 (1997).
- 13) 野田和彦, 伊藤 実, 西方 篤, 水流 徹 (K. Noda, M. Ito, A. Nishikata and T. Tsuru): 材料と環境 [*Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)*], 47, 396 (1998).

(Manuscript received October 22, 2001 ;
in final form January 15, 2002)