海浜環境における電気防食用塗装鋼板の腐食抑制効果*

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 Marine Atmosphere

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

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

We have attempted to apply cathodic protection to steel in the atmosphere by employing a newly developed paint system comprising steel, a layer of insulating coating, a layer of conductive coating containing carbon powder, and a layer of insulating finish. Coastal industrial area exposure tests were conducted in Chiba, Japan. The percentage area of red rust in defects with applied potential was lower than in defects without applied potential. After two weeks the defects with applied potential were covered with a white film containing magnesium carbonate and the cathodic current had decreased. It is considered that the electro-deposited white film enhanced the anti-corrosive protection of the defects. It was demonstrated that measured cathodic current density through the defects conformed to the distributed parameter circuit model, assuming that electrolyte film or white film on a defect is a homogeneous and consecutive resistance film. From this model, we can deduce that a severely corrosive environment enhances the corrosion prevention effects of the newly developed paint system.

Key words : atmospheric corrosion, cathodic protection, organic coating, coated steel, protection current, electrocoating, transmission line model, pH

1. 緒 言

カソード防食では媒質から被防食材に電流を流入させる経路が必要なことから, 大気腐食環境での適用は困難で, これまでほとんど実用化されてこなかった。著者らは塗装鋼板に絶縁層, 導電層, 上塗りをした塗装鋼板(以下, 電気防食用塗装鋼板)を用い, 大気中の鋼材に対してカソード防食が適用できることを示した^{1,2)}。前報において, 乾湿繰返し腐食試験における電気防食用塗装鋼板の腐食抑制効果は, 欠陥のカソード電流密度が酸素還元拡散限界電流密度に達することによる腐食抑制効果に加え, 酸素還元反応で生成した水酸化物イオンにより欠陥内の電解質液膜が強アルカリになり, 鋼材表面を不動態化する効果で構成されていることを報告した²⁾。前者は付着塩量が多いほど顕著で, 後者は乾湿過程でも効果が失われない。

電気防食用塗装鋼板を屋外で使用する場合, 実験室の腐食試験環境と比較し, 付着塩量, 付着塩の種類, 鋼面の傾き, 温度と湿度, 風と日照など, 多くの要因が異なるため, 屋外環境における腐食抑制効果を検討する必要がある。本報では電気防食用塗装鋼板に人工欠陥を付与し, 海浜地区で屋外曝露を行い, その腐食抑制効果を調べた。

2. 実 験 方 法

2.1 電気防食用塗装鋼板の作成

3×500×1000 mm の熱延鋼板にショットプラストを行

った。鋼板全面に常温硬化型エポキシ樹脂塗料を用い乾燥膜厚で 200~220 μm の絶縁層を形成した。塗膜を貫通する細孔を無くするため, 2 回塗装とし絶縁性を確保した。450×950 mm の範囲に導電性カーボン粉末を含有する塩化ビニル樹脂塗料を 13~17 μm 塗装し導電層とした。この表面抵抗は $9 \times 10^3 \Omega / \square$ であった。導電層面の 450 mm の辺に銅網を銀ペーストで接着し, エポキシ樹脂でシールし耐候性ゴムで覆い 1 次アノード電極とした。上塗りとしてフッ素系エポキシ樹脂を 22~25 μm 全面塗装した。

1 次アノード電極から 700 mm 離れた鋼板中央線上にアクリル用カッターナイフを用いて素地に達する線状欠陥を 1 個付与した(以降, この人工付与欠陥を欠陥と称す)。欠陥の大きさはそれぞれ, 10×0.1 mm, 10×0.3 mm, 10×1 mm, である (Fig.1 参照)。

2.2 曝 露

2.2.1 曝露方法

電気防食用塗装鋼板を千葉県富津市の岸壁に曝露した。曝露地の環境と気候は温暖地帯の海浜工業環境の冬である。コンクリート基礎を打設し, その上に L 字鋼材で組んだ架台を設置した。塗装面を海側に向け, 仰ぎ角を 35 度とした。鋼板の地上からの高さは 50~100 cm, 海からの距離は約 2 m で, 波浪の荒れた状態では飛沫帯, 穏やかな状態では海洋大気部に相当する環境と考えられる。

鋼板を負極, 1 次アノードを正極にして 15.0 V を連続印加した。

2.2.2 曝露データの採取

電気防食用塗装鋼板への印加電流は, 1 kΩ シャント抵抗の電圧を 15 分おきに測定し記録した。測定回路を Fig. 1 に示す。各電気防食用塗装鋼板の電流を欠陥面積で除し, 欠陥の平均電流密度を求めた。

* 材料と環境 2001 (筑波, 2001) 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, 152-8552 Japan)

Fig. 1 A schematic of cathodic protection current measurement of the cathodic protection coating system.

気温と湿度を、電流測定と同期させ、15分おきにデータロガーを用いて測定した。湿度の値はセンサーの出力を検量線で校正して用いた。板温も同様にしばしば測定した。曝露期間中の天候を観察した。1日を0～9時、9～12時、12～18時、18～24時の4つの区間に区切り、降雨・霧雨があった区間を記録した。

以上のデータを表記する時刻として、曝露を開始した日の午前0時を起点とし、曝露時間を日数で表記した。以降、これを曝露日数という。

欠陥をマクロ撮影専用カメラ（GOKO社製、ボディMacromaX HMB-135、レンズHML-20）で撮影し、欠陥の鋼面に発生した赤錆の面積比率を求めた（以降、赤錆発生面積比率という）。

欠陥のpH測定方法は、蒸留水を含ませた綿棒で欠陥をわずかに湿らせ、pH試験紙（アリザリニエロー）を欠陥部に当てて比色することによってした。

X線回折用の試料として、欠陥に析出した物質を、採取により欠陥の被覆が損なわれない程度の微量を粘着テープに貼りつけて採取した。

3. 結 果

3.1 各欠陥の平均電流密度と電気量密度

0.1 mm 幅の欠陥の電流密度の経時変化の一部を Fig. 2 (a) (c) に示す。電流密度は日中に小さく、日没後増加することがわかる。

時刻 t_n までに欠陥に流れた単位面積当たりの電気量 $Q(t_n)$ を以下の式で求め、Fig. 3 (a) (b) に示す。

$$Q(t_n) = \sum_{k=1}^n i_{\text{def}}^k \Delta t \quad (1)$$

ここで、 Δt はサンプリング間隔（900 秒）、 t_k は k ($k \leq n$) 番目の測定時刻、 i_{def}^k は t_k における欠陥の平均電流密度である。以降、 $Q(t_n)$ を欠陥の電気量密度と呼ぶ。曝露開始後 Q は増加するが、曝露日数 18 日以降はその増加率が急に減少した。

3.2 気温・板温・天候

気温 T_{atm} 、板温 T_{paint} より、 $\Delta T = T_{\text{paint}} - T_{\text{atm}}$ を求め、その一部を Fig. 2 (b) (d) に細線で示す。同様に、相対湿度 H における露点 t_{dew} と気温の差 ΔT_{dew} を次の近似経験

Fig. 2 (a) (c): Change in current density i_d through a 0.1 mm defect which was exposed to a coastal industrial environment in Chiba.

(b) (d): The temperature difference ΔT between the atmosphere and the sample surface is shown as thin line, and dew temperature difference ΔT_{dew} between the sample surface and dew temperature at that relative humidity is shown by a thick line.

Fig. 3 Change in amount of charge density Q calculated by equation (1), where the sampling interval is $\Delta t = 900$ s. The arrows above each graph indicate periods of persistent or intermittent rain.

式から求め、太線で示す。

$$\Delta T_{\text{dew}} = t_{\text{dew}} - T_{\text{atm}} = -(100 - H) / 6 \quad (2)$$

使用した湿度センサーは海浜環境で 85%RH 以上の湿度で飽和するため、図中で太線が水平な部分はセンサーの

飽和状態に相当し、相対湿度が 85%RH 以上であることを示している。そのため、この区間での ΔT_{dew} は太線の水平部分と $\Delta T=0$ の間にあるが、正確な値は不明である。相対湿度が 85%RH 以下での太線と細線の交点は露点に相当する。各交点の電流密度を点線で指し示した。両者の相関を見ると、すべての交点で電流密度は急な増加を示している。

降雨が観察された区間を Fig. 3 の上部に矢印で記載した（矢印は、連続または一時的に降雨あるいは霧雨のあった区間を示す）。

3.3 欠陥部の腐食状況

曝露期間に伴う赤錆発生面積比率の変化を Table 1 に示す。電圧を印加しない欠陥と電圧を印加した欠陥の赤錆発生面積比率を比較すると、明白な腐食抑制効果が認められる。著者らは前報で、電気防食用塗装鋼板に形成した欠陥に NaCl を付着させ乾湿繰返し腐食試験を行った結果、 $30 \sim 0.003 \text{ g/m}^2$ の付着塩量に対し腐食抑制効果が見られたことを報告した²⁾。海浜環境での曝露では、温度、湿度、板温、風速、日照、鋼面の傾き、電解質が実験室内での腐食試験とは異なるにもかかわらず良好な腐食抑制効果が確認された。

曝露日数 9 日目に欠陥部に若干の白色の析出物が確認され、その後、析出物は成長し、欠陥部を被覆した。曝露日数 16 日目に欠陥部の pH 測定を行った結果を Table 2 に示す。電圧を印加した欠陥部の pH はいずれも 11.5~12.0 で同程度のアルカリ性を示した。

欠陥部の析出物は X 線回折の結果から $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と同定された³⁾。

4. 考 察

4.1 欠陥に白色電解物が析出する前の平均電流密度と腐食抑制効果

Fig. 3 (a) (b) は欠陥に流れた電気量密度 Q の経時変化であるから、その傾きは欠陥の平均電流密度に対応する。曝露直後から曝露日数 2 日までの平均電流密度は徐々に増加し、曝露日数 2 日以降はほぼ一定になった。

篠原らは、海浜環境（静岡県清水市）において、鉄と銀のカップリングで形成される ACM センサーの電流を測定し、検量線から塩付着量を求めた⁴⁾。その結果、センサーの塩付着量はほぼ 3 日で飽和した。本実験でもこれと同様に、曝露日数 2 日までは、欠陥に塩類が蓄積する期間と考えられ、これに伴い平均電流密度も増加したと考えられる。

今回の試験では、曝露期間の約 96% の期間が湿度 35%RH 以上であった。海水の主成分は塩化ナトリウムと塩化マグネシウムであるが、塩化マグネシウムの潮解湿度が約 35RH% であることから⁵⁾、曝露期間中のほとんどの期間で、欠陥は電解質溶液の液膜で覆われていたことになる。そのため、カソード防食電流が連続して欠陥に供給され、欠陥の腐食抑制に寄与したと考えられる。しかし、電流密度は時刻によって大きく変化している。Fig. 2 より、日照期間中 ($\Delta T > 0$) に欠陥の電流密度は最小になっている。陽が陰る ($\Delta T \leq 0$) と同時に湿度は上昇し、欠陥は湿潤状態あるいは結露状態となり、電流密

Table 1 Percentage area of red rust (X%) across the defect on samples under cathodic protection exposed to the atmosphere in a coastal industrial area.

	Defect width, L_{def}/mm	Ratio of rusted area, X/%		
		10 day	17 day	30 day
Voltage applied	0.1	11	0	0
	0.3	17	5	0
	1.0	6	2	5
Voltage not applied	1.0	58	100	100

Table 2 pH value of the electrolyte film formed in the defect with width of defects on samples exposed to the atmosphere in a coastal industrial area, as measured on Day 16 from the start of exposure.

	Width of defect, L_{def}/mm	pH value
Voltage applied	0.1	11.5-12.0
	0.3	11.5
	1.0	11.5-12.0
Voltage not applied	1.0	<9.0

度が増加する。このように欠陥の電流は試料が曝された場所の気象によって大きく変化する。

欠陥に塩類が蓄積する期間と考えられる曝露日数 2 日まで、 Q の傾きは小さいが、降雨のない曝露日数 2 日から 10 日までの期間は、ほぼ直線で増加しており、欠陥の平均電流密度は、観測スパンを長くして見るとほぼ一定であることがわかる。この傾きから平均電流密度を求め、Table 3 に示す。

一般に、中性電解質のバルク溶液中で鉄をカソード防食する場合、鉄は酸素還元限界電流密度で良好に防食されることが知られている⁶⁾。また前報で著者らは、電気防食用塗装鋼板の欠陥部の電流密度が酸素還元限界電流密度以上で良好なカソード防食効果が得られることを報告した²⁾。すなわち、鉄のカソード防食は、バルク中、液薄膜下にかかわらず、酸素還元限界電流密度以上で良好に防食される。

厚さ δ の電解質溶液の液膜下の酸素還元限界電流密度 i_{lim} は以下の式で与えられる⁷⁾。

$$i_{\text{lim}} = \frac{1}{a + b\delta} \quad (3)$$

ここで、 a, b は電解質、濃度で決まる定数で、NaCl の

Table 3 Changes in the average protection current density through the defect with the width of the defect before and after the white film deposition.

Width of defect, L_{def}/mm	Current density, $i/\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	
	before deposition	after deposition
0.1	140	25
0.3	42	12
1.0	8.4	2.5

飽和溶液の場合、 $a = 0.37 \text{ Am}^{-2}$ 、 $b = 104 \text{ Am}^{-3}$ である⁷⁾。 δ が小さくなると、 i_{lim} は増大し、 $\delta \rightarrow 0$ では

$$i_{\text{lim}}^0 = \frac{1}{a} \quad (4)$$

に収束する。この値は大気中の酸素が電解質溶液の液膜界面に吸収溶解する速度 ($1/a$) に等しい。

篠原らは静岡県清水市の海浜で ACM センサーの付着塩量をおよそ 3 gm^{-2} と評価した⁸⁾。この値を採用し、欠陥の付着電解質を NaCl とみなすと、液膜厚さは飽和状態 (75%RH) で約 $10 \mu\text{m}$ であり、 i_{lim} は約 2 Am^{-2} となる。湿度が 75%RH を超えると、液膜厚さも $10 \mu\text{m}$ を超え、 i_{lim} は約 2 Am^{-2} より小さくなる。NaCl の潮解湿度未満 (<75%RH) では液膜の主成分は MgCl_2 と考えられるが、(4) 式における MgCl_2 の a の値は知られていない。そこで湿度が 75%RH 以上の海浜環境に限ると、 i_{lim} の上限 i_{lim}^0 は $2 \sim 3 \text{ Am}^{-2}$ であり、Table 3 より曝露日数 2~10 日の期間の欠陥は、防食に必要なカソード電流密度 i_{lim}^0 以上が供給されていることがわかった。

4.2 欠陥部の白色の析出物

海水中で鋼材をカソード防食すると、表面にエレクトロコーティングと呼ばれる白色の析出物が析出することが知られている。Humble によるとその主成分は CaCO_3 と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ である⁹⁾。ところが、本研究では、X 線回折で MgCO_3 が検出された。析出物皮膜の結晶性は電流密度に依存することが知られており¹⁰⁾、X 線回折では検出できなかった成分も存在する可能性はあるが、以下に MgCO_3 が生成した理由について検討する。

電気防食用塗装鋼板の欠陥は海水中の構造物と異なり大気中にあり、欠陥表面には液膜が形成されるため、電極表面近傍の物質移動も大きく異なる。海水中ではカソード分極により鋼材表面で生成した生成物は拡散と対流により表面から除去されるが、大気中の欠陥では、わずかな体積の電解質液膜に蓄積する。海水中の場合、エレクトロコーティング皮膜が成長した段階では、皮膜が鋼材表面に生成した水酸化物イオンの除去を妨げるため、鋼材表面のアルカリ度は増加し、Beckman によれば、pH は 10.9 に達するとしている¹¹⁾。これと比較し、Table 2 の pH 値が高いのは、大気中の液膜ではカソード反応で生成した水酸化物イオンが散逸することなく蓄積するためである。

CaCO_3 は pH 9.0~9.5 で溶解度が極小となり、それより低い pH で Ca^{2+} イオンとして溶解し、それより高い pH で CaOOH^- イオンとして溶解する¹²⁾。Table 2 で示された欠陥の pH では CaCO_3 は溶解するため、大気中の欠陥には析出しなかったと考えられる。一方、乾燥過程でアルカリ性液膜中の二酸化炭素はほぼ飽和濃度まで濃縮されると考えられ、 CO_3^{2-} の濃度を飽和溶解度¹³⁾ から計算すると約 1.7 M となる。 MgCO_3 の溶解度積は 1×10^{-5} であるから¹⁴⁾、この濃度では Mg^{2+} が $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 以上で析出することになるが、海洋中の Mg 濃度は約 10^{-1} M であるため、 MgCO_3 が析出することになる。

このように電気防食用塗装鋼板の欠陥は、海洋中の鋼材と比較して、欠陥部の pH が高いため、電解析出物の組成も異なつたと考えられる。

4.3 欠陥を析出物が被覆した後の平均電流密度

曝露日数 9 日目に欠陥に白色析出物が観察されると、それ以降 Q の傾きは小さくなり始め、曝露日数 18 日目に降 Q の傾きはほぼ一定で小さい値を示した。欠陥が被覆された後 (曝露日数 20 日以降) の欠陥の平均電流密度を求め、Table 3 に示す。白色析出物の被覆後は平均電流密度が数分の一になっていることがわかる。エレクトロコーティングの皮膜は酸素拡散の障害となるために、酸素還元限界電流密度は減少する。そのため防食に必要な電流密度も減少するので、平均電流密度が (3) 式で与えられる酸素還元限界電流密度以下になっても腐食抑制効果が消失しないと考えられる。加えて、前報で報告したように、欠陥がアルカリ化することによる腐食の抑制効果の寄与も²⁾ 考えられる。

一方、海水中のカソード防食ではエレクトロコーティング皮膜が形成されると、電流密度は減少し、計画電流密度の半分以下の防食電流密度によって防食できることが知られている¹⁵⁾。大気中の塗装欠陥部に生成する皮膜は、海洋中のように波浪や海流で剥離する心配がないので、腐食抑制に寄与する皮膜は海水中ほど密着性が良い必要はなく、欠陥部を保護するのも容易であると思われる。従って電気防食用塗装鋼板に析出した析出物による被覆は、防食に必要な電流密度を減少させ、さらに欠陥のアルカリ化が加わり、腐食を抑制したと考えられる。

4.4 欠陥部の大きさと電流密度

Fig. 3 および Table 3 からわかるように、欠陥の大きさが異なると平均電流密度が異なる。そこで欠陥の大きさと平均電流密度の関係について検討した。

Nishikata らは、長さ 10 mm の電極上に形成された、厚さ $10 \sim 1100 \mu\text{m}$ の NaCl 水溶液の液膜に対し、交流成分が伝送線モデルに従うことを示した¹⁶⁾。但しこの場合の R_p は抵抗成分と容量成分を含むインピーダンスとなる。片山らは、ステンレス板の上に厚さ d 、奥行き L の隙間を有する欠陥を電解質溶液で満たし、この隙間内部の交流成分の電流線の分布状態が伝送線モデルから導かれた $d^{0.5}/L$ により決まることを示した¹⁷⁾。このように、電解質液膜中の交流の電流線分布が伝送線モデルに従うことが報告されている。直流成分も、交流成分と同じ抵抗体を流れるため、同様に抵抗成分のみの単純な分布定数モデルが成立する。

4.1 で欠陥部の表面に形成される電解質液膜の厚さは、湿度が 75%RH 付近で約 $10 \mu\text{m}$ 程度と見積もった。この場合、電解質液膜は欠陥幅 L_{def} と比較し十分に小さいため、液膜中のカソード電流分布の等価回路を Fig. 4 のようにみなすことができる。

図は長さが単位長さ、幅が L_{def} の欠陥を幅方向で切った断面を示しており、欠陥部には厚さ d 、比抵抗 ρ_{sol} の電解質液膜が形成されている。右側の欠陥端部の導電塗膜断面から供給される電流を $I(0)$ とし、欠陥端部から距離 x 離れた部分における電流を $I(x)$ とする。同様に、電解質溶液の欠陥端部から距離 x における鋼材と溶液間の電圧差を $V(x)$ とする。特に $V(0)$ を V_{sol} とする。液膜方向の単位長さ当たりの電解質液膜の皮膜抵抗を $R_s (= \rho_{\text{sol}}/d)$ 、電解質液膜/鋼材界面のカソード反応抵抗を R_p とする。

Fig. 4 An equivalent circuit of electrolyte film formed in the defect. R_s is specific resistance, and R_p is electrochemical reaction resistance. $I(x)$ shows current density at distance x from the edge of the conductive layer ($x=0$).

この場合、次の微分方程式が成立する¹⁸⁾。

$$\frac{dV}{dx} = -R_s I(x) \quad (5)$$

$$\frac{dI}{dx} = -\frac{V(x)}{R_p} \quad (6)$$

この微分方程式を、欠陥の両端部で電流が $I(0)$ であるという境界条件のもとで解き、欠陥の平均電流密度 i_{def} を求めると、以下の式を得る¹⁸⁾。

$$i_{\text{def}} = \frac{2V_{\text{sol}}}{L_{\text{def}} \sqrt{R_s R_p}} = \frac{2V_{\text{sol}} \sqrt{d}}{L_{\text{def}} \sqrt{\rho R_p}} \quad (7)$$

を得る。両辺の対数をとって整理すると、

$$\log i_{\text{def}} = -\log L_{\text{def}} + \log \alpha \quad (8)$$

を得る。ここで α を

$$\alpha = \frac{2V_{\text{sol}} \sqrt{d}}{\sqrt{\rho R_p}} \quad (9)$$

とおいた。(8)式は、 i_{def} と L_{def} が両対数グラフ上で傾き -1 の直線関係になることを示している。

Fig. 4 の等価回路は、電解質溶液の皮膜抵抗 $R_s (= \rho_{\text{sol}}/d)$ が一定であることが前提、すなわち電解質溶液の濃度と付着塩量が一定であることが前提であるが、電解質溶液は、大気中の水蒸気と気液平衡になるため、その濃度は相対湿度で決定される。そこで、降雨の無い曝露日数 2~10 日の区間において、相対湿度が $80 \pm 5\% \text{RH}$ である時の各欠陥の電流密度の平均値と、欠陥幅の関係を黒丸でプロットし、Fig. 5 に示す ($80 \pm 5\% \text{RH}$ の区間は、(2)式より ΔT_{dew} (太線) が $-2.5 \sim -4.2^\circ \text{C}$ である期間に相当する)。図中の直線は、傾きが -1 の直線をプロットに合うように y 切片を調整したものである。プロットは欠陥幅が 0.1 mm のものが直線より大きい値を示しているが、他は傾き -1 の直線に沿っている。欠陥幅が 0.1 mm のプロットは、酸素還元に加え水素発生も起きたために R_p が低下し、直線よりも上方になったと考えられる。

同様に、析出物が欠陥を被覆した後 (曝露日数 20 日以降) で、かつ降雨区間を除き相対湿度が $80 \pm 5\% \text{RH}$ の時のプロット (白丸) を Fig. 5 に示す。プロットは、モデルによく従っていることがわかる。電解析出物が欠陥を被覆する前の直線と比較すると、平均電流密度は約 $1/3$ になっている。

析出皮膜は絶縁性の多孔性皮膜と考えられ、被覆されていない部分のみで酸素還元が起きるので、みかけの R_p

Fig. 5 The relationship between the width of the defect and the average protection current density through the defect under cathodic protection.

● ; before electrodeposition, ○ ; after electrodeposition

(面積当たりの抵抗)、 R_s は増大する。電解質を含んだ析出物皮膜の R_s , R_p についての知見はないが、Fig. 4 のモデルによれば平均電流密度は $\sqrt{R_s R_p}$ に比例することから、電解析出皮膜形成時の $R_s R_p$ が電解液膜のみより約 1 桁大きいとして説明できる。

このように欠陥の電流密度は計算されたモデルによく従うことがわかった。このモデルによれば、欠陥の平均電流密度は $\sqrt{d}$ に比例する。一方、液膜の厚さ d は付着塩量に比例するので、湿度が一定であれば、付着塩量の増加によって平均電流密度が増加することがわかる。すなわち電気防食用塗装鋼板は塩付着量の多い腐食環境ほど腐食抑制効果が高いことを示しており、通常の防食処理を施した表面処理鋼材とは反対の性質を有している。また、一定の腐食環境下では d , R_s , R_p が一定と考えられるので、 i_{def} を増大させるためには V_{sol} を増大させることが实际的である。 V_{sol} は印加電圧から塗膜内での電圧降下、欠陥部鋼材表面の分極および導電性塗膜断面表面の分極を差し引いたものである。従って、 i_{def} を増大させるためには、導電性塗膜の抵抗および導電性塗膜断面の表面分極を小さくすることが望まれ、塗膜設計 (導電性素材選択など) が重要であることを示している。

5. 結 言

電気防食用塗装鋼板に欠陥を形成し、海浜環境において曝露した結果、以下の結論を得た。

電気防食用塗装鋼板は海洋大気部から飛沫帯環境の塗装欠陥に対し良好な腐食抑制効果が得られた。その腐食抑制効果は、① カソード電流が酸素還元の限界電流密度以上になること、② 欠陥の高 pH 化による不動態化、③ 炭酸マグネシウムを含む電解析出皮膜の被覆による保護、によるものである。

欠陥の大きさと電流密度の関係は抵抗成分のみの分布定数型回路モデルに従った。これは塩付着量の多い環境ほど腐食抑制効果が高いことを示し、通常の塗装系と逆の性質となった。また電気防食用塗装鋼板の腐食抑制効

果を増大させるには塗膜設計も重要であることが示された。

謝 辞

電気防食用塗装鋼板を作成するにあたり鋼材を提供していただいた新日本製鐵(株)技術開発本部 鉄鋼研究所 表面処理研究部 伊藤陽一主幹研究員, そしてこれに塗装していただいた大日本塗料(株)の技術本部 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) T. Yamazaki, A. Nishikata and T. Tsuru, Proc. JSCE Materials and Environments 1998, p.69, JSCE (1998).
- 2) T. Yamazaki, A. Nishikata and T. Tsuru, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, 173 (2002).
- 3) International Centre for Diffraction Data, "Alphabetical Indexes sets 1-46", Pennsylvania, USA
- 4) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara, S. Tsujikawa and W. Oshigawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **44**, 218 (1995).
- 5) D. W. Rice and P. Peterson, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1619 (1981).
- 6) T. Tsuru, J. Dae-Hi, S. Haruyama, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **34**, 36 (1985).
- 7) T. Yamazaki, A. Nishikata and T. Tsuru, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 30 (2001).
- 8) 篠原正, 辻川茂男, ステンレス鋼の耐鋼性研究会報告書, p.93, (社)日本鉄鋼協会 (1995).
- 9) R. A. Humble, *Corrosion*, **4**, 358 (1948).
- 10) F. L. LaQue, *Corrosion*, **6**, 161 (1950).
- 11) W. V. Beckman and W. Schwenk, "Handbook of Cathodic Protection", p.83
- 12) 木島茂, 「防食工学」, p.280, 日刊工業新聞社 (昭和57年).
- 13) 東京天文台, 「理科年表」, p.452, 丸善 (1990).
- 14) 東京天文台, 「理科年表」, p.455, 丸善 (1990).
- 15) H. Fukuzawa, *Bosei Kanri* (*Rust Prev. Control*), **27**, 301 (1983).
- 16) A. Nishikata, Y. Ichihara, and T. Tsuru, *Corros. Sci.*, **37**, 897 (1995).
- 17) H. Katayama, K. Yagi, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Japan Inst. Metals*, **59**, 50 (1995).
- 18) 後藤憲一, 山崎修一郎, 「電磁気学演習」, p167, 共立出版 (2000).

(Manuscript received January 28, 2004;
in final form April 22, 2004)

要 旨

我々は新しく開発した塗装系—これは鋼材の上に絶縁層, 導電層, 上塗り層で構成されている—を用い, 大気中の鋼材のカソード防食を試みてきた。

工業環境兼海浜環境の曝露を日本の千葉県で行った。電圧を印加した欠陥の赤錆発生面積比率は, 電圧を印加しない欠陥よりも小さかった。曝露開始 2 週間後, 炭酸マグネシウムを含有する白色析出物によって欠陥が被覆され, カソード電流が減少した。白色電解析出皮膜は欠陥の耐食性を高めると考えられる。欠陥に形成された電解質液膜及び白色析出皮膜を均質で連続した抵抗薄膜とみなすことにより, 測定された欠陥のカソード電流は, 分布定数型モデルに従うことを示した。このモデルによると, 我々の開発している新しい塗装系は腐食環境が厳しいほど欠陥の耐食性が高くなる。

キーワード 大気腐食, カソード防食, 有機塗装, 塗装鋼板, 防食電流, 電解析出皮膜, 伝送線モデル, pH