塗膜欠陥の寸法・近接度が鋼材の腐食挙動に及ぼす影響に関する基礎的研究

貝沼 重信¹・小林 淳二²・宇都宮 一浩³・坂本 達朗⁴

¹フェロー会員 九州大学大学院准教授 工学研究院社会基盤部門 (〒819-0395 福岡市西区元岡744)

E-mail: kai@doc.kyushu-u.ac.jp

²正会員 新日鐵住金株式会社 設備・保全技術センター (〒293-8511 千葉県富津市新富20-1)

(研究当時 九州大学大学院 工学府都市環境システム工学専攻)

E-mail: kobayashi.e9k.junji@jp.nssmc.com

³正会員 西日本高速道路株式会社 関西支社新名神大津事務所 (〒520-0032 滋賀県大津市観音寺18-1)

(研究当時 九州大学大学院 工学府都市環境システム工学専攻)

E-mail: k.utsunomiya.aa@w-nexco.co.jp

⁴正会員 鉄道総合技術研究所 材料技術研究部防振材料研究室 (〒185-8540 東京都国分寺市光町2-8-38)

E-mail: tsaka@rtri.or.jp

塗装された鋼構造物の腐食は、単体の塗膜欠陥から発生・進行する場合に加え、近接する複数の塗膜欠陥から発生し、それらが相互干渉しながら進行する場合がある。しかし、塗膜欠陥の寸法・近接度が鋼材の腐食挙動に及ぼす影響については不明である。本研究では基礎的研究として、単体および近接する2つの円形欠陥を有する塗装鋼板を用いて、複合サイクル腐食促進試験を行った。その結果、単体の円形欠陥から発生する腐食は、初期欠陥の径が大きいほど、その進行が促進されることを示した。また、近接する2つの欠陥から発生する腐食は、単体の場合に比して、進行性が高いことを示した。さらに、近接する2つの塗膜欠陥間の電気化学機構を明らかにするため、それらの欠陥間に流れる腐食電流の経時性を計測した。

Key Words : corrosion, paint defect, accelerated exposure test, electrochemical mechanism, steel structure

1. はじめに

鋼構造物に一般に採用される塗膜の劣化は、紫外線による光ラジカル反応による酸化分解、大気中の水分による加水分解、および大気中の酸化性成分による酸化分解に起因するものに大別される。塗膜中の樹脂に対する顔料の割合は、数十%以上と比較的多いため、紫外線が塗膜内部まで透過しにくい。したがって、光ラジカル反応は塗膜の極表層のみで生じると考えられる。一方、水分や酸化性成分については、樹脂中の拡散浸透の他に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塗膜内部まで浸透しやすいため、これらが塗膜の内部劣化の主要因として考えられる。また、塗膜と素地の界面まで浸透した水分、酸素や塩分は、塗膜下腐食の発生・進行に多大な影響を及ぼすと考えられる。

飛来海塩環境における鋼桁橋などでは、外桁の外面の塗膜は光ラジカル反応等により劣化・薄膜化しやすい

が、内面に比して腐食損傷が軽微であることが多い。一方、外桁の内面や内桁については、紫外線による劣化が生じにくい。塗膜自体は薄膜化しにくい。しかし、付着塩の雨洗効果が無く、塩分が蓄積する環境になるため、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、マクロセルによる局部腐食が著しく進行する事例が数多く報告されている¹⁾。また、腐食は単体の塗膜欠陥から発生・進行する場合や近接する複数の塗膜欠陥から発生し、それらが相互干渉しながら進行した後、結合する場合がある。進行性が高く板厚方向に進行する局部腐食が構造上重要な部位に生じると、構造物が崩壊に繋がるなど致命的損傷に至ることが懸念される。

先行研究では伊藤ら²⁾がA、CおよびI系塗装の塗膜を塗布した鋼板にクロスカットを施し、酸性雨噴霧と塩水噴霧の複合サイクル腐食促進試験を行っており、主として塗装の膨れについて検討している。また、金ら^{3,4)}はクロスカット部と円形の塗膜欠陥から発生する腐食挙動

表-2 A5系塗装の仕様(公称値)

塗膜	塗料名	目標膜厚 (μm)
下塗	鉛・クロムフリーさび止めペイント	35
中塗	長油系フタル酸樹脂塗料中塗	30
上塗	長油系フタル酸樹脂塗料上塗	25

表-1 供試鋼材の化学成分 (mass%)

C	Si	Mn	P	S
0.12	0.26	1.15	0.016	0.004

図-1 試験体の寸法と初期欠陥の位置(単欠陥)

図-2 試験体の寸法と初期欠陥の位置(複合欠陥)

について検討している。しかし、塗膜欠陥の寸法、その距離や位置を表す近接度が鋼材の腐食挙動に及ぼす影響については、これまで検討がなされていない。

本研究では塗膜欠陥の寸法と近接度が鋼材の腐食挙動に及ぼす影響について基礎的検討を行うため、寸法が異なる単体欠陥、および近接する2つの円形欠陥を有する塗装鋼板を対象とした塩水噴霧複合サイクル腐食促進試験を実施した。本試験には塗膜用のサイクルとして一般に用いられるJIS K 5600-7-9のサイクルDを適用した。また、近接した2つの塗膜欠陥間の電気化学機構を明らかにするために、塗膜欠陥間に生じる腐食電流を計測した。

2. 腐食促進試験

(1) 試験体

試験体の供試鋼材にはJIS G 3106 SM490A材を用い、その寸法は $150 \times 70 \times 6 \text{ mm}$ とした。鋼材の化学成分を表-1に示す。試験体はスチールグリット(JIS G 5903 G50)を用いて、ISO 8501-1 Sa2.5に基づきブラスト処理(表面粗さ R_{ps} : 約 $70 \mu\text{m}$)した。試験体の塗装には、多くの既設鋼構造物に採用されているA-5系を選定した。この塗装仕様を表-2に示す。なお、試験体の対象面以外の領域については、シリコン系樹脂を塗布して防錆処理した。

塗膜欠陥は図-1および図-2に示すように、直径 ϕ を1, 3, 10, 15および20mmとした単体の円形欠陥、 ϕ を1mm

として欠陥距離 d をそれぞれ10mmおよび20mmとした複合の円形欠陥とした。単体の円形欠陥については、 ϕ が1mmおよび3mmの場合は塗膜の初期欠陥を想定している。また、10, 15および20mmの場合については、初期欠陥の集合体や塗膜の剥離等を想定している。これらの欠陥は、塗膜表面から鋼素地に約 $50 \mu\text{m}$ の深さに達するように塗膜厚の実測値を考慮して精密機械加工により導入し、その加工精度をデジタルマイクロスコプを用いて確認した。なお、試験体には複数の欠陥を導入するため、上側に位置する欠陥からの流れ錆が下側の欠陥の腐食挙動に及ぼす影響を極力低減するために、図-1および図-2に示すように、各欠陥を板幅方向に相対的にずらして配置した。また、塗膜自体の劣化評価を行うために、無欠陥の試験体も製作した。

(2) 腐食促進試験

腐食促進試験にはJIS K 5600-7-9に規定されるサイクルDを適用した。サイクルDを図-3に示す。本腐食促進試験には複合サイクル腐食促進試験機を用いた。試験体はJIS Z 2371に基づき鉛直方向に対し15度傾けて設置した。また、試験槽内における腐食環境の差異を極力低減させるために、1週間(28cycles)毎に試験体の設置位置をローテーションした。なお、腐食試験中におけるNaClの過剰な付着・堆積などを予防するために、試験体のローテーションの際には、試験体の表面に付着したNaClをイオ

図-3 試験に用いた腐食サイクル (JIS K 5600-7-9 サイクル D)

ン交換水の流水で除去した。繰返し回数は単体の円形欠陥は600, 1,200, 2,400および3,600cyclesとした。なお、複合の円形欠陥については、 d が10mmの試験体の欠陥の結合が確認された繰返し回数3,600cyclesのみとした。ここで、本試験に用いたサイクルDにおける裸普通鋼板の平均腐食深さは、飛来海塩環境で雨洗効果が無い沖縄本島の許田高架橋下(気温: 23°C, 相対湿度: 73%RH, 飛来海塩量: 0.78mdd (Lat.26°32'N, Long.127° 57'E) (2009/3-2012/4の平均値))で4年間、水平設置で大気暴露した鋼板 (JIS G 3106 SM490A, 寸法: 60×400×9mm) の対空面の約7.5倍に相当する⁹⁾。したがって、本試験で裸普通鋼板を3,600cycles腐食試験した場合、この大気暴露環境の約20年間に相当する⁹⁾。

a) 塗膜の劣化度の測定

本研究では無欠陥の試験体の試験開始前と試験終了後の塗膜厚、光沢度およびインピーダンスを測定することで塗膜の劣化度を評価した。塗膜厚と光沢度については、0, 600, 1,200, 2,400および3,600cycles後に測定した。また、インピーダンスは試験前後に測定した。

塗膜厚の測定には、一点低圧接触式のデジタル電磁誘導式膜厚計(測定精度: $\pm 1\mu\text{m}$, 分解能: $1\mu\text{m}$ (0~999 μm), 10 μm (1~8 mm), プローブ先端の曲率: 10.6mm)を用いた。測定のばらつきを考慮して、試験面の6測点に対して、各点11回の測定し、計66測点の平均値を塗膜厚と定義した⁹⁾。

光沢度の測定に際しては、光沢計(測定面積: 3×6mmの楕円, 光源: LED(波長: 890nm), 測定範囲: 1~100, 表示範囲: 0~199(分解能1))を用いた。初期の計測値が約70であったため、測定角度を60°とした⁷⁾。また、光沢度は試験対象面の5測点の平均値と定義した。

インピーダンスの測定状況の概略図を図-4に示す。本測定はOリングを介してガラス管を試験体に押し付け設置することで、測定面積を800mm²に一定として行った。なお、電極にはPt板を用い、電解液には0.001mass% NaCl

図-4 インピーダンス測定の概略図

水溶液を選定した⁹⁾。この水溶液は溶液濃度が低いため溶液抵抗値が大きくなる。しかし、本研究では主に溶液抵抗の影響が小さい低周波領域を対象とし、測定時の塗膜劣化を極力低減するために、前述の濃度の水溶液を選定した。本研究では促進試験終了後に試験体のインピーダンスを測定するため、交流電圧印加による塗膜劣化の影響は微小であると考えられる。また、試験体の塗膜厚は、試験終了時においても200 μm 程度の厚膜状態であったため、印加電圧が高い場合においても塗膜劣化は微小である。そこで、測定値のばらつきを小さくするため、印加交流電圧を1Vとした。また、周波数の依存性を確認するために、測定周波数範囲を10mHzから1kHzに変化させた。塗膜のインピーダンスの測定には、LRCハイテスタ(測定レンジ: 0.1 Ω ~100M Ω , 測定範囲: 10m Ω ~200M Ω)を用いた。

b) 腐食表面性状の測定

本研究では各サイクルにおける円形欠陥の塗膜と腐食生成物の除去前後の表面性状をレーザーフォーカス深度計(スポット径: 30 μm , 分解能: $\pm 0.05\mu\text{m}$)を用いて、0.2mmピッチで測定した⁹⁾。また、このデータに基づき、各塗膜欠陥における塗膜の膨れ面積 A_b 、鋼板の腐食面積 A_c 、平均腐食深さ d_{mean} および最大腐食深さ d_{max} を算出した。なお、 A_b は塗膜欠陥部の影響が無い未腐食領域の塗膜高さの上位5%をしきい値と設定し、このしきい値に比して高い領域を抽出することで算出した。また、 A_c は試験体の塗装と腐食生成物を除去した後の未腐食領域に比して下位5%よりも低い領域として定義した。

3. 腐食促進試験の結果

(1) 塗膜劣化度の測定結果

塗膜厚の経時変化を図-5に示す。各試験体における塗膜厚のばらつきに対して、腐食サイクルの増加に伴う塗膜の平均塗膜厚減少は微小であり、3,600cyclesの試験終了時は、試験前に対して約4%の減少になっている。本

図-5 塗膜厚の経時変化

図-6 光沢度の経時変化

(a) インピーダンス Z

(b) 位相差 θ

図-7 塗膜のインピーダンス Z と位相差 θ

試験で用いたJIS K 5600-7-9のサイクルDの湿潤時間は2時間程度であることと、乾燥時間が4時間程度であり湿潤時間の2倍であることを考慮すると、水分が塗膜層内に十分に浸入する前に乾燥サイクルに移行することや、塗膜中に水分が滞在する時間が短いことなどが推定される。そのため、塗膜層内における加水分解が生じにくいこと、塗膜厚はほとんど減少しなかったと考えられる。

塗膜表面における光沢度の経時変化を図-6に示す。1,200cyclesの試験終了後の光沢度は、試験前に比して約20%程度低下しており、試験開始から減少傾向にある。しかし、1,200cycles以降は光沢度が若干増加する傾向にある。これは塗装表面の荒れた状態が融合して、平滑性が回復する現象が原因として考えられる⁹⁾。

塗膜のインピーダンス Z と位相差 θ の測定結果を図-7に示す。塗膜の劣化による Z の低下は、一般に低周波側で

顕著になるが¹⁰⁾、 Z と θ の試験前後における変化は低周波側においても微小であった。これは前述したように、水分の塗膜への侵入に伴う加水分解が生じにくいことが原因として考えられる。したがって、本試験で用いたA-5系塗装の塗膜は、3,600cycles程度であれば健全な状態を維持できると言える。

(2) 試験体の腐食状況

a) 単体の円形欠陥

試験終了後における単体の塗膜欠陥を有する試験体の表面状態を表-3に示す。ここでは、初期欠陥の径 ϕ を1, 10および20mmとした単体の円形欠陥を有する試験体について示す。試験体によらず、腐食サイクル数が増加するにしたがって、各円形欠陥の周辺の塗膜膨れにより腐食領域が放射線状に進行している。また、 ϕ の増加にし

表-3 試験終了後における試験体の表面状態 (単欠陥)

Defect ϕ (mm)	0 cycles	600 cycles	1,200 cycles	2,400 cycles	3,600 cycles
1
10
20

図-8 塗膜膨れと鋼素地露出部の膨れ状況
($\phi = 3\text{mm}$, 3,600cycles)

表-4 腐食生成物除去後の鋼素地の表面性状 (単欠陥)

たがって、塗膜膨れの面積が増加している。

塗膜膨れと鋼素地露出部の膨れ状況の例を図-8に示す。ここでは、初期欠陥の径 ϕ が3mmの試験体の3,600cycles終了後の表面状態を示している。欠陥周辺の塗膜がほぼ円周状に膨れている。鋼素地露出部の腐食生成物の厚さは、未劣化の塗膜表面に対して、最大で3mm程度になっている。これらの傾向は、すべての試験体で同様であった。

塗膜と腐食生成物を除去した後の単体の円形欠陥を有する試験体の表面性状（腐食深さ）を表-4に示す。ここでは、初期欠陥の径 ϕ を1, 10および20mmとした試験体について示す。なお、 ϕ が1mmの試験体は、600cycles終了時に腐食の進行が軽微であったために、データを収集していない。600cycles時では全面腐食の表面性状となっているが、1,200cycles以降については、全面腐食と局部腐食が混在しながら腐食が進行している。また、 ϕ が大きくなるほど、局部腐食孔の数が増加する傾向にある。さらに、 ϕ が20mmの試験体については、最大の腐食深さが2mmに達している。

b) 複合の円形欠陥

3,600cycles終了後における試験体の表面状態を図-9に示す。欠陥距離 d が10mmの試験体は、すべての試験体で塗膜の膨れ部が結合していた。 d が20mmの試験体については、塗膜欠陥が結合していない試験体が3体あったが、下部で結合している試験体も1体あった。

3,600cyclesの試験終了後に塗膜と腐食生成物を除去した試験体の表面性状（腐食深さ）を図-10に示す。なお表-4に示した初期欠陥の径 ϕ が1mmの塗膜欠陥は、初期欠陥部を中心に腐食が進行しているが、複合欠陥の試験体は、いずれも初期の欠陥部以外の部位からも局部腐食が発生している。特に、欠陥距離 d が10mmの試験体については、多数の腐食孔から塗膜欠陥が形成されている。また、 d が20mmの試験体で欠陥が結合している試験体は、結合していない試験体と比較して、腐食面積や平均腐食深さが大きくなる傾向にあった。これは、試験体の上部に導入した塗膜欠陥の流れさびの影響を受け、塗膜欠陥間に水分が停滞しやすくなることで、2つの塗膜欠陥の

図-9 試験終了前後における試験体の表面状態 (複合欠陥)

図-10 鋼素地の腐食表面性状 (複合欠陥)

図-11 塗膜膨れの概念図

導通時間が増加し、欠陥間の腐食が促進されたためと考えられる。

(3) 平均腐食深さと最大深さ

a) 単体の円形欠陥

塗膜膨れの概念図を図-11に示す。図-11(a)は欠陥径が

極めて小さいピンホール等の塗膜欠陥の概念図を示しており、この場合には鋼素地の露出部／塗膜下界面のマクロセル腐食が支配的になると考えられる。しかし、本試験で対象とした塗膜欠陥は、この欠陥径に比して大きいいため、図-11(b)の場合に相当すると考えられる。塗膜の膨れは、腐食生成物の生成過程における体積膨張による

図-12 初期欠陥面積 A_0 と塗膜膨れ面積 A_b および鋼素地腐食面積 A_c の関係

物理的な現象による場合と、鋼素地の露出部／塗膜下界面のカソード反応によるOH⁻の増加に伴うpHの増加やカソード反応で生じるOH⁻による浸透圧の増大で生じる水分の浸入に起因する場合に大別される^{11), 12)}。ここでは、カソード膨れの有無について検討する。

単体の円形欠陥を対象にして、初期欠陥の面積 A_0 、塗膜膨れの面積 A_b および鋼素地の腐食面積 A_c を用いて整理した結果を図-12に示す。図中の実線は、 A_0 に A_b を加算した値と A_c が1対1となる直線を示している。この直線上にはほぼ全てのプロットが位置していることから、 A_0 と A_b の和と A_c は同等と言える。また、 A_0 と A_b の和と A_c が同等であるため、本試験条件では鋼素地の露出部周辺におけるカソード膨れは、ほとんど発生していないと言える。しかし、本研究で用いたA5塗装系は、一般にアルカリ環境に弱いため、カソード膨れが生じやすい。カソード膨れにより塗膜が剥離すると、新たな反応場が形成されることになり、鋼材露出部と同様にカソード部とアノード部が混在したミクロセル腐食が速やかに生じると考えられる。このため、本試験ではカソード膨れを確認できなかったと考えられる。

腐食サイクル数 n_c と平均腐食深さ d_{mean} の関係を図-13に示す。図中の曲線は、累乗関数を仮定して、最小二乗法で算出した n_c に対する d_{mean} の回帰曲線である。初期欠陥の径 ϕ および n_c の増加にしたがって、 d_{mean} は累乗関数的に増加している。塗膜欠陥から生じる腐食は、塗膜欠陥外縁部／塗膜下界面の極狭い領域におけるマクロセル腐食と、鋼素地の露出部におけるミクロセル腐食で形成されている。初期欠陥の面積が大きい場合には、マクロセル腐食が発生する欠陥外縁部領域 ($\pi\phi$) が大きくなることや、鋼素地の露出部における乾湿繰り返しが生じやすいため、初期欠陥の面積が小さい場合に比して腐食量が大き

図-13 腐食サイクル数 n_c と平均腐食深さ d_{mean} の関係

くなったと考えられる。

腐食サイクル数 n_c と最大腐食深さ d_{max} の関係を図-14に示す。図中の曲線は、累乗関数を仮定して、最小二乗法で算出した n_c に対する d_{max} の回帰曲線である。 ϕ および n_c の増加にしたがって、 d_{max} が大きくなっており、 d_{mean} と同様の傾向を示している。

各塗膜欠陥の d_{mean} と d_{max} の関係を図-15に示す。図中の*のプロットについては、試験体の下側に導入した塗膜欠陥のデータであり、上側の欠陥からの流れさびの影響が大きく、局部腐食の進行が著しく促進されたため、回帰解析には用いていない。初期欠陥の径 ϕ の増加に伴い、ばらつきが増加する傾向にあるが、 d_{mean} と d_{max} の関係はほぼ線形関係であることから、次の回帰式で表すことができる。

$$d_{\text{max}} = 4.14 \times d_{\text{mean}} \quad (1)$$

d_{mean} : 平均腐食深さ (mm)

d_{max} : 最大腐食深さ (mm)

したがって、本試験条件のようなNaClが介在する高腐食性環境に曝される構造部位については、超音波板厚計等で d_{mean} を測定し、式(1)を用いることで、 d_{max} を容易に推定できると考えられる。

b) 単体と複合の円形欠陥の比較

3,600 cycles終了後における単欠陥と複合欠陥の鋼素地の腐食面積 A_c 、平均腐食深さ d_{mean} および最大腐食深さ d_{max} を図-16に示す。なお、複合の円形欠陥の鋼素地腐食面積 A_c については、単体の円形欠陥の A_c と比較するため、 A_c を欠陥数2で除した。複合の円形欠陥の A_c 、 d_{mean} および d_{max} は、いずれも単体の円形欠陥に比して大きくなって

図-14 腐食サイクル数 n_c と最大腐食深さ $d_{\max}$ の関係

図-15 平均腐食深さ d_{mean} と最大腐食深さ $d_{\max}$ の関係

(a) 鋼素地の腐食面積 A_c

(b) 平均腐食深さ d_{mean}

(c) 最大腐食深さ $d_{\max}$

図-16 鋼素地の腐食面積 A_c , 平均腐食深さ d_{mean} および最大腐食深さ $d_{\max}$ (複合欠陥, 3,600cycles)

いる。複合の円形欠陥の A_c の平均値は、単体の円形欠陥の約3倍になっている。また、単体の円形欠陥の d_{mean} および $d_{\max}$ の平均値に比して、欠陥距離 d が20mmで塗膜欠

陥が未結合の複合の円形欠陥の d_{mean} および $d_{\max}$ の平均値は、1.5倍から2倍程度になっている。これは腐食の進行が塗膜欠陥の結合の有無に関わらず、近傍の塗膜欠陥の

図-17 塗膜欠陥間の電気的短絡の推定図

影響を受けることが原因として推定される。近傍に塗膜欠陥が存在する場合、1つの塗膜欠陥の内部のみで腐食が進行するのではなく、近接する塗膜欠陥の間で電気回路が形成されると考えられる。前述したように、3,600 cycles後でも塗膜はほとんど劣化しておらず、インピーダンスの値も比較的高くなっていた。そのため、近接する塗膜欠陥の間で電気化学的反応が生じる場合は、塗膜内の回路ではなく、図-17に示すような塗膜表面の水膜を介した電気回路が形成されると推察される。近接する塗膜欠陥が電気的に短絡した場合には、図-11に示す単体の塗膜欠陥内のアノード・カソードに加え、図-17に示すように個別の欠陥をアノードまたはカソードとした電気化学反応に伴う腐食が進行する。その際に、アノード側ではFeが溶解するため、アノードとなる塗膜欠陥では単体の塗膜欠陥に比して、鋼材の腐食速度が増加すると考えられる。カソード側で受け取った電子は、水酸化鉄の還元反応で消費されるため¹³⁾、塗膜欠陥内の腐食進行を抑制しない。つまり、複合の円形欠陥の腐食は、単体の塗膜欠陥内の腐食と、近接した塗膜欠陥間の相互干渉による腐食の重ね合わせによるものと考えられる。また、複合の円形欠陥の場合、塗膜下のカソード領域も増大するために、アノードとなる鋼素地露出部の腐食がより促進されると推察される。これらが複合の円形欠陥の腐食の進行性が単体の円形欠陥に比して大きくなった主要因と想定される。さらに、塗膜表面に水膜が形成された場合のみ、近接する塗膜欠陥が電気的に短絡するため、塗膜表面が乾燥状態である場合は、近接する塗膜欠陥はそれぞれ独立して腐食が進行することになる。したがって、塗装表面の水膜の存在のみに着目すれば、雨水や結露水による水膜が長時間形成されやすい構造部位については、近接する塗膜欠陥間で腐食が進行しやすくなると推測される。

d が10 mmの A_c 、 d_{mean} および d_{max} は、20 mmの場合に比して大きくなっている。これは d が10 mmの試験体は、 d が20 mmに比して欠陥間の距離が短く、電気的に短絡しやすいためと考えられる。また、本試験体に用いたA-5系塗装はアルカリ成分によって、鋼素地の界面との付着性

が低下しやすくなる。そのため、塗膜下で腐食反応が生じると、図-11で示したカソード領域で生成されるアルカリ成分の影響により、塗膜の付着力が低下する。この結果から、 d が10 mmのように欠陥間の距離が比較的小さい場合には、欠陥間の塗膜が早期に劣化し、その塗膜の付着力が低下することで、 d が20 mmの場合に比して、腐食の進行性が高くなったと考えられる。

4. 塗膜欠陥間の電気化学機構

3章では、単体と複合の円形塗膜欠陥を有する鋼材の腐食挙動を比較し、単欠陥に比して複合欠陥の腐食の進行性が高いことを腐食促進試験の結果から示した。また、2つの塗膜欠陥が相互干渉する場合の電気化学機構を推察した。本章では、2つの塗膜欠陥間の相互干渉の有無を電気化学的に確認することを目的として、塗膜欠陥間に流れる腐食電流を計測した。

(1) 試験体

試験体にはウェザロサイズ（150×70×19mm）の普通鋼（JIS G 3106 SM490A）を用いた。使用鋼材の化学成分を表-5に示す。塗膜欠陥間の腐食電流を計測するための試験体の製作工程を図-18に示す。試験体の機械切削には、エンドミルを用いた。切削裏面については、リード線を固定するために、電極にタップ孔を設けた。鋼板の機械切削後、電極の固定と電極間の絶縁を目的として2液混合型のエポキシ樹脂を充填した。鋼板の切削加工後にエポキシ樹脂を充填した試験体を図-18(a)に示す。エポキシ樹脂の充填後、その裏面をエンドミルでフライス加工することで試験対象面を作製した。また、試験対象面は電極径20mmに対し、中心より15mmの領域をマスキングした後に、アルミナサンド（JIS Z 0312 G60）によりブラスト処理（ISO 8501-1 Sa2.5、表面粗さ R_{a} ：約40 μm ）した。切削・マスキング後にブラスト処理した試験対象面を図-18(b)に示す。本試験では電極となる鋼素地以外を絶縁するため、試験対象面に塗料を塗布した。なお、本試験では塗膜欠陥間における腐食の電気化学機構を明らかに

表-5 供試鋼材の化学成分 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Nb
0.15	0.27	1.31	0.012	0.002	0.014

図-18 試験体の製作工程

することを目的としているために、橋梁に一般に採用される重ね塗り仕様の塗装ではなく、厚膜型変性エポキシ樹脂系塗料の単膜（膜厚：約60 μm ）とした。塗膜の乾燥後に、電極部の機械切削を行い、3、5および10mmの円形欠陥を中心距離を25mmとして導入した。なお、これらの欠陥は、塗膜表面から鋼素地に約50 μm の深さとなるように切削加工した。鋼材の露出部と塗膜下間の電気化学反応を把握するために、塗膜欠陥を設けない電極も製作した。塗装後に傷を導入した試験体を図-18(c)に示す。

試験体の概略図を図-19に示す。電極間のマクロセル腐食電流を計測するための回路は、図-19(a)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構築した。なお、2つの塗膜欠陥の間における電気化学的な干渉の有無を確認するために、後述する浸漬試験を実施した。この浸漬試験では、一般に塗膜欠陥の近接度がその腐食電流に及ぼす影響は小さいと考えられるため、試験体の製作や電流計測の容易さに配慮して、本試験体の形状・寸法と回路を設計した。

(2) 試験方法

複数塗膜欠陥が相互干渉する場合には、塗膜欠陥間の水膜の有無が重要なパラメーターになる。そこで、本試験では2つの塗膜欠陥間に確実に水膜が介在する場合における塗膜欠陥間の電気化学的な相互干渉を定量的に把握するため、試験体を3.5mass%NaCl aq（水深：5mm，温度：25 $^{\circ}\text{C}$ ）に浸漬させた。試験期間は約2ヶ月とし、塗膜欠陥間で流れるマクロセル腐食電流密度と各電極内のマイクロセル腐食電流密度をそれぞれ経時的に計測した。また、水位を一定に保つために12時間毎に蒸発した量の

蒸留純水を供給した。電極内のマイクロセルの腐食電流密度は、式(3)を用いて算出した。なお、Stem-Geary定数¹⁴⁾は0.0209Vとし¹⁵⁾、分極抵抗は交流インピーダンス法により求められる低周波側（5mHz）の抵抗値と高周波側（100kHz）の抵抗値の差として算出した^{16),17)}。

$$I_{\text{corr}} = \frac{K}{R_c \cdot S} \quad (2)$$

I_{corr} ：マイクロセルの腐食電流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

K ：Stem-Geary定数 (V)

R_c ：分極抵抗値 (Ω)

S ：塗膜欠陥の面積 (cm^2)

(3) 試験結果

試験体の外観変化を図-20に示す。浸漬試験開始1週間後から、塗膜欠陥部で腐食が進行している。直径 ϕ が10mmの欠陥部に関しては、腐食が一樣に進行していない。試験時間が増加するにしたがって、すべての電極で赤褐色と黒色の腐食生成物が生成されている。

マクロセル腐食電流密度の経時変化を図-21に示す。試験開始直後は出力がばらつきいているが、すべての塗膜欠陥間において電流密度は一定の値をとらず、正負を交番する傾向になっている。また、塗膜欠陥の径が増加するにしたがって、腐食電流密度が減少している。これは、塗膜欠陥内においてCl⁻の濃縮によりマクロセルによる腐食が部分的に発生していることや、全欠陥の領域の面積で腐食電流を除いたためと考えられる。さらに、非対の塗膜欠陥間における微小な出力増減の傾向が類似している。これは水分蒸発・供給による水面の増減が原

図-19 電気化学的試験の試験体の概要図

図-20 試験体の外観変化

図-21 マクロセル腐食電流密度の経時変化

因として挙げられるが、全期間の出力の傾向に及ぼす影響はほとんど無いと考えられる。直径 ϕ が3 mmおよび5mmの塗膜欠陥間については、試験開始から約3週間後まで継続的に正の電流となっている。これは、一方の電極がアノードに、他方の電極がカソードに固定されたことを意味している。その結果、図-20に示すように、試験開始から約3週間後までは、アノード側およびカソード側の電極では、それぞれ赤褐色および黒色の腐食生成物が生成されている。また、 ϕ が10mmの塗膜欠陥間では試験開始の1週間から2週間後の期間では、負の電流となっており、それ以降は正の電流となる傾向にある。そのため、図-20に示すように、試験開始から2週間後と3週

間後において、塗膜欠陥に生成された腐食生成物の色が異なっている。

以上の結果から、2つの塗膜欠陥が水膜により電氣的に短絡する場合には、個々の塗膜欠陥がそれぞれアノードとカソードとして電気化学反応すると言える。また、アノード側の塗膜欠陥では、赤褐色の腐食生成物が生成され、Feが溶解するため、単体の塗膜欠陥から進行する腐食に比して進行性が高くなる。

ミクロセル腐食電流密度の経時性を図-22に示す。ミクロセル腐食電流密度は、試験期間やマクロセル腐食電流密度の大小に関わらずほぼ一定となっている。これは、水膜環境で生成される腐食生成物は、腐食の進行による

図-22 腐食電流密度の経時性

保護性が期待できないこと、マクロセル腐食がマイクロセル腐食に影響を及ぼさないことを意味している。また、欠陥径が大きいほど、マクロセルとマイクロセルの腐食電流密度が小さくなっている。これは前述したように、腐食が鋼素地の露出部全域で発生しているのではなく、部分的に発生していることを示唆しており、電流値で比較した際には欠陥径によらず同程度の値となっている。さらに、マクロセルの腐食電流密度は、マイクロセル腐食電流密度に比して、若干小さくなる傾向になっている。塗膜欠陥から進行する腐食は、各塗膜欠陥内で進行するマイクロセル腐食を主として進行するが、近傍に異なる塗膜欠陥が存在する場合はマクロセル腐食により腐食速度が増加すると言える。塗膜下については、マクロセルの腐食電流密度の絶対値に比して、マイクロセル腐食電流密度の絶対値が小さくなる傾向にある。すなわち、塗膜欠陥近傍の塗膜下領域では、自己腐食ではなく、塗膜欠陥部で生じるアノード反応の対となる塗膜中の水分や酸素を介したカソード反応が主として生じることになる。

以上の結果から、2つの塗膜欠陥が水膜により電氣的に短絡する場合には、個々の塗膜欠陥がそれぞれアノードとカソードとして電気化学反応すると言える。この際、アノード側の塗膜欠陥では、赤褐色の腐食生成物が生成されFeが溶解するため、単体の塗膜欠陥から進行する腐食に比して腐食の進行性が高くなる。また、カソード側では、受け取った電子が FeOOH （赤褐色）の還元による Fe_3O_4 （黒色）の生成反応に使われるため、カソード側では電子の受け取りによる腐食の抑制は生じないと考えられる。そのため、複数の塗膜欠陥を有する場合は、

図-17に示した腐食モデルで表現することができ、マクロセルとマイクロセルの腐食の重ね合わせにより、系全体として腐食速度が増加すると考えられる。

5. まとめ

本研究では、塗膜欠陥の寸法およびその近接度が塗装鋼板の腐食挙動に及ぼす影響を検討するため、A-5系塗装の鋼板の試験体を用いて、JIS K 5600-7-9に規定されるサイクルDにより複合サイクル腐食促進試験を実施した。また、2つの塗膜欠陥間における相互干渉の電気化学機構を明らかにするため、塗膜欠陥間の腐食電流の経時性を計測した。本研究で得られた主な結果を以下に示す。

- 1) 3,600cycles程度のJIS K 5600-7-9 サイクルDの腐食促進試験では、A-5系塗装の塗膜はほとんど劣化しない。
- 2) 塗膜の欠陥部における平均腐食深さと最大腐食深さの経時性は累乗関数的に増加する。また、平均腐食深さと最大腐食深さの関係はほぼ線形になる。
- 3) 近接する2つの円形欠陥から発生する腐食の進行性は、単体の円形欠陥から発生する腐食に比して高い。また、3,600 cyclesのサイクルDに相当する腐食条件では、近接する複数の円形欠陥における鋼素地の腐食面積、平均腐食深さおよび最大腐食深さは、単体の円形欠陥に対して1.5~2倍程度となる。
- 4) 近接する2つの塗膜欠陥は、塗膜欠陥間の水膜を介して電氣的に短絡する。その際、アノード側となる塗膜欠陥では鉄が溶解するために、単体の塗膜欠陥か

ら進行する腐食に比べて進行性が高くなる。

謝辞：本研究の一部は、平成25~27年度 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(B) (課題番号：25289138) (代表：貝沼重信)の研究助成金および平成23年度 スガウエザリング技術振興財団研究助成(代表：貝沼重信)を用いて実施した。本研究の腐食促進試験の実施に際して、合田広樹氏(清水建設(株)(前 九州大学大学院 博士前期課程))に協力頂いた。ここに記して、感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 貝沼重信：鋼道路橋の腐食損傷の現状と課題，防錆管理，Vol.58, No.11, pp.432-439, 2014.
- 2) 伊藤義人，清水善行，小山久明：酸性雨噴霧および塩水噴霧複合サイクル環境促進実験による鋼橋塗装の耐久性に関する研究，土木学会論文集 A, Vol.63, No.3, pp.506-517, 2007.
- 3) 金仁泰，伊藤義人：円形素地露出部を持つ防食鋼板の腐食劣化評価に関する実験的研究，構造工学論文集，Vol.51A, pp.1069-1079, 2005.
- 4) 金仁泰，伊藤義人，肥田達久，小山明久，忽那幸浩：環境促進実験を用いた鋼橋塗装系の腐食劣化評価，構造工学論文集，Vol.52A, pp.803-812, 2006.
- 5) 小林淳二，貝沼重信：大気環境と JIS サイクル D 腐食促進試験における裸普通鋼材の腐食挙動の相関性と腐食促進倍率に関する基礎的研究，材料と環境 2015, D-207, pp.287-290, 2015.
- 6) 山本悠哉，貝沼重信，向川優貴，伊藤義浩：さび厚を用いた無塗装耐候性鋼部材の腐食深さの評価方法に関する基礎的研究，鋼構造年次論文報告集，Vol.18, pp.567-570, 2010.
- 7) 太田恵三，池田忠雄，美濃口久江：S/N 比による鏡面光沢度測定値の評価について，色材協会誌，Vol.44, No.3, pp.110-115, 1971.
- 8) Kainuma, S., Ahn, J. H. and Jeong, Y. S. : Investigation on the stress concentration effect at the corroded surface achieved by atmospheric exposure test, *Materials Science & Engineering A*, Vol. 602, No. 25, pp. 89-97, 2014.
- 9) (社)日本鋼構造建設協会：一改定一橋梁技術者のための塗装ガイドブック，2006.
- 10) 浅利満頼，水流徹，春山志郎：塗装鋼板の劣化過程とインピーダンス特性，防食技術，Vol.36, No.3, pp.134-141, 1987.
- 11) 増子昇：塗膜下腐食の発生と進行，防食技術，Vol.30, pp.699-704, 1981.
- 12) Funke, W. : Blistering of paint films and filiform corrosion, *Progress in Organic Coatings*, Vol.9, No.1, pp.29-46, 1981.
- 13) 田中誠：鋼構造物の塗装の寿命とは，(財)鉄道総合技術研究所，RRR, 1991.9 号，pp.9-14, 1991.
- 14) Stern, M. and Geary, A. L. : Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves, *Journals of the Electrochemical Society*, Vol.104, No.1, pp.56-63, 1957.
- 15) 西田孝弘，大即信明，安中俊貴，和田賢治：塗装鋼材に生じた傷部周辺で生じる腐食の評価，材料，Vol.62, No.8, pp.510-517, 2013.
- 16) 春山志郎，水流徹，阿南正治：腐食している電極の交流インピーダンス，防食技術，Vol.27, pp.449-456, 1978.
- 17) 水流徹，春山志郎：交流インピーダンスによる腐食モニターの製作と均一腐食への適用，防食技術，Vol.27, pp.573-579, 1978.

(2016. 4. 11 受付)

INFLUENCE OF SIZE AND PROXIMITY OF PAINT COATING DEFECTS ON CORROSION BEHAVIOR OF CARBON STEEL PLATES

Shigenobu KAINUMA, Junji KOBAYASHI, Kazuhiro UTSUNOMIYA
and Tatsuro SAKAMOTO

In paint-coated steel structures, the corrosion tends to initiate not only from individual coating defects but also from a plurality of adjacent coating defects; it should be interference in growth process of the corrosion. However, the influence of size and proximity of the coating defect on corrosion behavior is ambiguous and unclear. In this research, combined cyclic corrosion tests were conducted over a prolonged period using paint-coated steel plates with single and two adjacent circular defects. The test results indicate that the mean and maximum corrosion depths increased with increasing diameter of the single defect of the coated steel plate. The corrosion growth rate for specimens with two adjacent circular defects is greater than that with single defect. Furthermore, in order to clarify the electrochemical mechanism between two adjacent circular defects, time-dependent corrosion current was measured using a model specimen with their defects.