定電流分極下における塗装鋼板の劣化挙動とインピーダンス特性

蘇 建堂*, 興戸 正純**, 沖 猛雄**

Corrosion Behavior and Impedance Characteristics of Coated Metals under Galvanostatic Polarization

Chian Tang SU*, Masazumi OKIDO** and Takeo OKI**

A comparison is made between potentiostatic (PS) and galvanostatic (GS) polarization processes for studying the degradation mechanism in polymer-coated metals. The PS process integrates effects over the measured system (the coating itself, the coating/metal interface, and the substrate metals), making it difficult to derive information for the coating and substrate separately because the polymer coating still retains a high insulation to prevent the representation of undercoating impedance in the early exposure time. In order to study the coating/metal interface effect, the GS process was applied to furnish a constant DC current- $+0.15\mu\text{A}$ or $-0.15\mu\text{A}$ -on the measured system from the beginning of exposure. The correlation between coating degradation and interfacial adhesion can be evaluated by the visual observation over of coating blister, SEM surface photographs, and X-ray diffraction.

The degradation processes occurring between Zn plated steel and the steel with Cu-Ti added. Coating blisters on Zn plated steel are mainly due to the general corrosion behavior of the anodic area. On the other hand, in the case of the steel with Cu-Ti added, interfacial adhesion would deteriorate as a result of cathodic reduction reaction, and be controlled by the diffusion behavior of the reactants.

Key Words : Spalling Area, Blistering Area, Local Corrosion, General Corrosion

1. 緒 言

金属材料に施された塗膜の劣化過程の追跡あるいは評価においては電気化学的な交流インピーダンス測定法が多く用いられてきた^{1)~10)}。特に、直流の外部分極におけるインピーダンス測定を行えば短い時間で塗膜のアノード部とカソード部での異なる劣化過程を評価することが可能である^{11)~13)}。

本研究では、このような外部分極法すなわち定電位あるいは定電流の分極下において、塗膜と金属の界面インピーダンス測定を行った。定電位法のインピーダンス測定結果は前報¹⁴⁾において示したように、測定系のインピーダンスの経時変化から塗膜の劣化過程を追跡でき、下地金属材料の種類によって塗膜劣化挙動が異なる点を明らかにすることができた。しかし、塗膜の高い絶縁性がインピーダンスに反映されるために塗膜自体のインピーダンス成分と下地金属のファラデーインピーダンス成分をそれぞれ求めることは困難であった。そこで、本報においては下地金属の溶解あるいは還元反応を初期段階から比較的速く進行させるために定電流法を用いた。定電流法では外部電流を強制的に測定系に加えることで、塗

膜の絶縁性を弱めることができる。これによると塗膜/金属界面および下地金属のインピーダンス特性をそれぞれ評価できるものと考えられる。定電流のインピーダンス結果を用い、リン酸塩皮膜のSEM写真による各試料の表面性状と対応することによって、塗膜の劣化機構を界面密着性あるいは下地金属の腐食形態の観点から検討を行うことを試みた。

2. 塗膜下腐食の等価回路

塗装金属の典型的な等価回路モデル^{15), 16)}およびコール・コール線図のシミュレーション結果を図1に示す。ここで、 R_s は溶液の抵抗、 C_i と R_i はそれぞれ界面の劣化過程を反映する塗膜自体の容量成分と抵抗成分、 R_e と C_d はそれぞれ下地金属の電荷移動抵抗および電気二重層容量を示す。したがって、高周波数側の半円から塗膜の抵抗 R_i が、低周波数側の半円から下地金属の電気化学反応 R_e が求められる。一般に塗膜の抵抗 R_i は膜厚と塗膜の固有物性に依存するといわれるが、本研究では各試料とも同じ厚さの塗膜が使われたため、定電流の分極下における R_i の経時変化は塗膜/金属界面に溜る過剰の水、すなわち界面のはく離面積により決められると考えられる。一方、 R_e の経時変化は界面のはく離面積のほか金属の腐食活性度にも依存するが、測定試料の電位変化と見合わせることで、その支配因子を判断することも可能である。

カソード反応に限っては、Warburg拡散インピーダ

* 名古屋大学大学院 (〒464-01 愛知県名古屋市中種区不老町)
Graduate School, Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku,
Nagoya-shi, Aichi 464-01)

** 名古屋大学工学部 (〒464-01 愛知県名古屋市中種区不老町)
Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku,
Nagoya-shi, Aichi 464-01)

Fig. 1 General equivalent circuit model and calculated Nyquist diagram of coated metal.

ンスとして R_t と直列に Z_w が存在する^{17)~20)}。 Z_w は $Z_w = \sigma / \sqrt{\omega} - j\sigma / \sqrt{\omega}$ の関係式により、コール・コール線図の極低周波数領域においては直線として現れてくる。ここで、 σ を Warburg 係数とすればその経時変化と塗膜の劣化挙動との関係を以下のように示す。

$$\sigma = \frac{\beta_i}{\sqrt{2} n F A_t \sqrt{D}} ; \beta_i = \frac{\partial E}{\partial D_i} \cdots \cdots (1)$$

$$\log \sigma(t) = \log \beta_i - \log (u A_t(t)) ; \mu = \sqrt{2} n F \sqrt{D} \cdots \cdots (2)$$

ここで、 A_t は界面における塗膜のはく離面積、 D は塗膜中の反応成分（例えば溶存酸素）の拡散係数、 C_i は塗膜拡散層における反応成分の濃度、 E は測定系の電位である。式(2)によると Warburg 係数 σ の経時変化は測定系の電位 E および界面のはく離面積 A_t の変化に従うことになる。すなわち、 σ の変化は R_t の経時変化と同じ傾向を示す場合、測定系の劣化挙動は主に界面のはく離により律速される一方、 σ は R_t の経時変化に従う場合には、塗装鋼板の劣化過程は主に下地金属の電気化学反応により律速されることになると思われる。

コール・コール線図の解析により塗膜の等価回路成分との対応関係がわかれば、 R_b 、 R_t および σ を求めることができ、これら抵抗成分の経時変化から塗膜の劣化過程を評価することができる。

3. 実験方法

3. 1 試料

供試料としては、前報¹⁴⁾と同様の鉄系および亜鉛めっき系の二種類の試料を用いた。各試料の成分を表 1 に示

Table 1 The details and symbols of substrate metals.

S1	Al-killed cold rolled steel
S2	Zinc electroplated steel (20g/m ²)
S3	Fe-Zn alloy electroplated steel (20+3 g/m ²)
S4	Hot dipped Zinc coating steel (45g/m ²)
S5	Cu-Ti addition lower carbon alloy steel
S6	Cu-Ti-P addition lower carbon alloy steel
S7	Cor-ten steel

%	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	Cu	Ni
S1	.040	.017	.210	.010	.013	.064	.005	.001	.008	.017
S5	.004	.006	.160	.016	.001	.040	.004	.079	.310	.002
S6	.006	.008	.160	.078	.001	.038	.003	.086	.320	.001
S7	.113	.460	.380	.087	.005	.026	.004	.001	.330	.180

す。各試料は亜鉛系のリン酸塩処理を施した後、カチオン型ポリアミノエポキシ樹脂の電着塗料により、被塗物をカソードにして、150~350Vの定電圧で1~2分電着し、膜厚20μmの塗膜を得る。各試料は加熱脱水した後、表面積(A)を約30cm²残してシリコン系樹脂で厚く被覆した。定電流のインピーダンス測定には前報の定電位状態の測定結果に基づいて亜鉛めっき系および鉄系試料の中で、塗膜の劣化が最も少ないFe-Zn二層合金めっき鋼板(S3)とCu-Ti-P添加合金鋼板(S6)、Cor-ten鋼板(S7)を用いた。

3. 2 インピーダンス測定

定電流のインピーダンス測定は周波数応答解析装置(FRA)を用いて、0.1μA_{p-p}正弦波の交流電流をガルバノスタットを介して試料に印加した。測定周波数範囲は100mHz~20kHz(15点/decade)とし、連続測定を行った。1回の測定には約30分を要する。測定セルは三電極法を用い、対極(CE)には大きな表面積を持つSUS304鋼板、参照電極(RF)にはSCE電極を用いた。

試料電極(WE)を5%NaClの水溶液に浸せきし、ガルバノスタットを介して直流電流として+0.15μAあるいは-0.15μAを通しつつインピーダンス測定を行った。測定した交流インピーダンスの結果はコール・コール線図により表示し、各成分 R_b 、 R_t 及び σ の経時変化を求めた。

なお、浸せき400時間後に生成した塗膜ふくれの面積(A')より、ふくれ率S%(ふくれ面積(A')/測定面積(A))を求めた。

4. 実験結果及び考察

4. 1 リン酸塩皮膜の表面性状

鉄系試料(S1、S5、S6)と亜鉛めっき系試料(S2、S3、S4)のリン酸塩結晶の表面性状はそれぞれ図2と図3のSEM写真に示す。図2のSEM写真によると、鉄

Fig. 2 Scanning electron micrographs of zinc phosphate crystals of S1, S5 and S6.

Fig. 3 Scanning electron micrographs of zinc phosphate crystals of S2, S3 and S4.

系試料のリン酸塩結晶は柱状結晶で密なPhosphophylliteが観察されたが、S5試料はTiの添加により、リン酸塩の結晶粒が微細化することがわかる。さらにP元素の添加により、S6試料はS5試料よりも皮膜表面が荒く見える。一方、図3の亜鉛めっき系試料については、S2とS4試料は針状あるいは葉状主体のHopeite結晶が、電気Fe-Zn合金二層めっき鋼板のS3試料は板状のPhosphophyllite結晶が観察された。熔融亜鉛合金めっき鋼板S4の表面めっき層にFeの含有量がわずかに10%であるため、リン酸塩処理時表面層のFeの溶解はほとんど無視され、Phosphophyllite結晶が得られないのに対し、電気Fe-Zn合金二層めっき鋼板S3の上層めっき層で80%Feを含有し、しかも上層めっき層の目付量は 3 g/m^2 であるため、一般に上層が下層を均一被覆し、化成処理で上層のみが均一に溶解するならば、上層目付量が 2 g/m^2 以上になると完全なPhosphophyllite結晶が得られる。それに亜鉛めっき系試料の皮膜も密性の面からみればS4, S2, S3の順に良くなることがわかる。リン酸塩皮膜の化学的安定性における著者の研究結果によると、Phosphophylliteのリン酸塩結晶はHopeite結晶よりも優れた耐酸性および耐アルカリ性などの化学的性質を有することがわかった²¹⁾。これによって塗膜密着性において差が現れると考えられる^{22)~24)}。

4. 2 インピーダンス軌跡

5%NaCl水溶液におけるリン酸塩処理した塗膜のないS3, S6, S7試料の分極曲線結果により、その腐食電位はそれぞれ -0.84 V , -0.67 V , -0.46 V であった¹⁰⁾。

S3試料のインピーダンス測定結果を例として図4のコール・コール線図に示す。図4-(a)はアノード定電流($i = +0.15\text{ }\mu\text{A}$)分極下におけるコール・コール線図であり、(b)はカソード定電流($i = -0.15\text{ }\mu\text{A}$)印加時のものである。図中の数字はインピーダンスの測定回数を表すものである。アノード電流を通したものは、図1の等価回路モデルのコール・コール線図と類似していることがわかる。すなわち、高周波数側の半円から塗膜の抵抗 R_f が、低周波数側の半円から下地金属の電気化学反応 R_t が求められる。カソード分極電流印加時には低周波数領域に直線部分が現れる。この線図より、 R_t , R_f のほかに極低周波数側の Z_w 回路からWarburg係数 σ が求められる。

4. 3 アノード定電流下のインピーダンス挙動

アノード分極電流下($+0.15\text{ }\mu\text{A}$)によるS3試料のインピーダンス測定結果から求めた R_t , R_f , C_t と電位 E の経時変化を図5に示す。測定初期の R_t , R_f は $10^5 \sim 10^6\text{ }\Omega$ であった。この値は定電位法によって得られた塗膜の抵抗値($10^{13}\text{ }\Omega$ 以上)と比べかなり低いであるこ

Fig. 4 Examples of impedance result for sample S3 by GS process under (a) anodic polarization level of $i = +0.15 \mu\text{A}$, (b) cathodic polarization level of $i = -0.15 \mu\text{A}$.

Fig. 5 Time dependence of potential E , coating resistance R_f , transfer charge resistance R_t , and coating capacitance C_f for sample S3 under anodic polarization level of $i = +0.15 \mu\text{A}$.

とがわかる。これは外部電流によって塗膜の絶縁性を弱めた効果によるものと思われる。また、試料の電位 E も測定の初期から、すでに下地金属の腐食電位 -0.84V に近い値を示した。したがって、定電流法によるインピーダンスの測定は浸せきの初期段階から塗膜の耐水性や電気絶縁性がかなり弱くなるため、塗膜下への水層の形成

Fig. 6 Time dependence of potential E , coating resistance R_f , transfer charge resistance R_t for sample S7 under anodic polarization level of $i = +0.15 \mu\text{A}$.

により、下地金属の腐食反応が生じ始めることになった。それから抵抗値 R_f , R_t とも浸せき時間の増加とともに減少の傾向を示すが、電位 E はほぼ一定となる。したがって、インピーダンスの経時変化は下地金属の腐食反応よりも塗膜/金属界面の劣化に伴う界面はく離面積 A_f の増大によるものと考えられる。結果として、アノード電流を400時間に流した後、S3 試料にはふくれ率0.36% 大きさのふくれが観察された。

図6はS7 試料に対し、同じアノード電流を印加した状態でのインピーダンス特性を示す。 R_f と R_t は最初から $10^5 \sim 10^7 \Omega$ の低い値を示した。しかし、浸せき測定期間では抵抗成分 R_f と R_t とも $10^5 \sim 10^7 \Omega$ の間で激しい上下の変化を示すことがわかる。また、測定系の電位 E も測定の初期から下地金属の腐食電位 -0.46V に近い値を示したが、測定時間の増加とともに R_f , R_t の変動に追従して上下の変化を示す。したがって、S7 試料においては、そのインピーダンス特性の経時変化は主に下地金属の腐食挙動に従い、大きくなったり小さくなったり変化すると考えられる。結果として、浸せき400時間後には、S7 試料にふくれ率0.11% 大きさのふくれが観察された。

S3 試料とS7 試料のインピーダンス特性を比較してみると、両試料とも同じ $+0.15 \mu\text{A}$ のアノード電流が流されるため、理論的下地金属の全腐食量も同じであるべきが、結果としてS3 試料の塗膜劣化の度合は、ふくれ率の大きさからみればS7 試料よりも大きいことがわかる。その原因については、両試料の塗膜劣化における律速過程が異なるものであると考えられる。一般に金属の

耐食性を評価する場合、その腐食速度を腐食活性度で表す際、腐食面積当たりの腐食電流を採用しなければならない。しかし、塗装金属の場合では腐食されている塗膜下金属面の腐食面積は不明（解析困難）であるため、腐食電流は腐食面積（界面のはく離面積）が支配的に示したか、あるいは腐食活性度（下地金属の耐食性）が支配的に示したことが、塗膜の劣化過程において決定的なものと考えられる。S3試料は始めから塗膜界面の劣化および亜鉛めっき層の犠牲作用によって大面積の溶解反応が起こり、その腐食電流が反応面積すなわち離面積によって律速されると思われる。一方、S7試料の方ははじめから小面積で鉄の溶解反応いわゆる点食が起こり、しかも鉄の分極抵抗あるいは鉄錆の生成によって R_t と R_i の値は大きくなった。結局この点食の腐食反応が抑制される^{14), 21)}。続いてこの点食と違う場所の塗膜下で新しい劣化部から腐食反応が再び起こるため、 R_t と R_i の値も再び低下することになった。したがって、S7試料のインピーダンスの経時変化はこのような点食の繰り返し、すなわち腐食電流が下地金属の電気化学特性によって律速されると考えられる。

結果として、大面積の全面腐食反応が起こったS3試料の方は小面積の局部腐食反応が起こったS7試料よりも塗膜の劣化が大きいことがわかる。

そのほか、同じアノード分極状態（ $+0.15 \mu\text{A}$ ）におけるS6試料のインピーダンス特性を図7に示す。S7試料と異なり、測定の初期から電位 E は大きなアノード分極電位を示すほか、 R_t と R_i ともより大きな値（約 $10^8 \Omega$ ）を示した。 R_t は早い段階から浸せき時間の増加に従って減少の傾向を示した。これは界面のはく離によ

Fig. 7 Time dependence of potential E , coating resistance R_t , transfer charge resistance R_i for sample S6 under anodic polarization level of $i = +0.15 \mu\text{A}$.

Fig. 8 Time dependence of potential E , coating resistance R_t , transfer charge resistance R_i , and Warburg coefficient σ for sample S3 under cathodic polarization level of $i = +0.15 \mu\text{A}$.

るものと思われる。しかし、 R_t は電位 E の卑な変化に従って減少することによって、腐食電流ははく離面積よりも下地金属の腐食活性度により支配される。結果として、アノード電流を400時間に流しても、塗膜ふくれがほとんど観察されなかった。

4.4 カソード定電流下のインピーダンス挙動

カソード分極電流（ $-0.15 \mu\text{A}$ ）によるS3試料のインピーダンスパラメーター（ R_t , R_i , σ ）と電位 E の経時変化を図8に示す。アノード電流の印加時と比べ、 R_t と R_i は測定初期からより高い値（ $>10^8 \Omega$ ）を示したが、浸せき約10時間後 R_t 値はアノード分極と同じ程度まで低下することがわかる。一方、 R_i はWarburg係数 σ とともに緩やかな減少傾向を示した。電位 E は浸せき初期には大きなカソード分極電位（ -1.47V ）を示し、浸せき時間の増加とともにわずかながら貴な方向へ移行する傾向を示した。したがって、 R_t の経時変化によって界面はく離の度合はアノード分極の場合とほぼ同じであるが、前にも述べたように式(2)のWarburg係数 σ の変化は R_t あるいは電位 E の経時変化に従う場合には、塗膜の劣化過程は主に下地金属の電気化学反応により律速されることになる。結果として、浸せき400時間後のふくれ率は0.11%であった。これはアノード分極状態のふくれと比べ、かなり小さくなることがわかる。したがって、S3試料においてカソード部の劣化が酸素などの拡散抵抗により、塗膜下の電気化学反応は抑制されるためにアノード部の劣化よりも小さいと考えられる。

図9は同じカソード分極状態（ $-0.15 \mu\text{A}$ ）におけるS7試料のインピーダンス結果を示すが、コール・コー

Fig. 9 Time dependence of potential E , system resistance R ($R_t + R_s$), and Warburg coefficient σ for sample S7 under cathodic polarization level of $i = +0.15 \mu\text{A}$.

ル線図からは R_t と R_s は明確に分けられないため、その直列回路のインピーダンス $R (=R_t + R_s)$ の経時変化を示した。電位 E は測定開始時ではS3試料と同様、大きなカソード分極電位を示すが、浸せき時間の増加とともに貴な方向に大きく移行する傾向を示した。 σ の変化は R の経時変化に従うが、それは R_t あるいは R_s によるものは判明できない。しかし、 σ と電位 E の変化傾向は必ずしも一致していないことや電位 E は貴な方向に大きく移行することから、塗膜の劣化過程は下地金属の電気化学反応よりも界面のはく離により律速されると思われる。図6と比べ、インピーダンス抵抗および電位 E はアノード分極状態のような激しい上下の変化はみられないため、アノード分極状態よりも塗膜下の電気化学反応が大きいと考えられる。結果として、アノード分極よりも大きなふくれ率0.11%となった。

5. 結 言

塗装金属の耐食性における研究プログラムの一つであるリン酸塩皮膜の化学安定性²¹⁾、定電位¹⁰⁾および定電流法のインピーダンス測定法を用いることによって従来の塩水噴霧法などと比べ、短い時間でより多い情報が得られた。特にアノードとカソードの異なる劣化挙動から塗膜下の劣化機構を解明することが可能となる。

本研究では異なる下地金属を用い、定電流の分極によるインピーダンスの測定結果をまとめ以下のように示す。

1) 一般的に亜鉛めっき系試料の塗膜劣化は主にアノード部における下地金属の腐食反応によるものと考えられ

る。一方、鉄系試料はアノードよりもカソード部の方が塗膜は劣化しやすいことがわかった。

2) 塗膜の劣化、特に塗膜ふくれの生成が主に下地金属の耐食性により決められる。界面密着性の劣化は塗膜下の腐食面積を決め、その腐食形態（全面腐食あるいは局腐食）を支配すると考えられる。

3) 下地金属の種類により生成したリン酸塩結晶の表面性状が異なるものである。これによって塗膜の密着性、特に腐食形態において差が現れると考えられる。

(1990-8-28 受理)

文 献

- 1) M. Piens, J. Hubrecht, J. Vereecken; Proc. 8th ICMC, p.1021, Mainz, Germany (1981)
- 2) J. Hubrecht, M. Piens, J. Vereecken; Electrochem. Soc. Extended Abstracts, 146, V.81-82, p.369, Denver, CO, Oct. 11-16 (1981)
- 3) J. Hubrecht, J. Vereecken; NACE Corr. Research Sympo. Extended Abstracts, p.51 New Orleans, April 2-4 (1984)
- 4) J. Hubrecht, J. Vereecken; Proc. 9th ICMC, V. 3, p.85, Toronto, Canada (1984)
- 5) J. Hubrecht, J. Vereecken, M. Piens; *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2010 (1984)
- 6) F. Mansfeld, M. Kendig; Proc. 9th ICMC, V. 3, p.74, Toronto, Canada (1984)
- 7) G. A. M. Sussex, J. D. Scantlebury; Proc. 8th ICMC, p.1074, Mainz, Germany (1981)
- 8) Y. Sato; *Prog. Org. Coating*, **9**, 85 (1981)
- 9) G. W. Walter; *J. Electroanal. Chem.*, **118**, 259 (1981)
- 10) M. Piens, R. Verbist; Proc. NACE Meeting on Corro. Control by Organic Coatings, p.163, Bethlehem, PA (1980)
- 11) John R. Scully; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, (4), 979 (1989)
- 12) 浅利満頼, 水流 徹, 春山志郎; 防食技術, **36**, (3), 134 (1987)
- 13) J. Hubrecht, J. Vereecken; *J. Electrochem. Soc.*, **132**, (12), 2886 (1985)
- 14) 蘇 建堂, 興戸正純, 沖 猛雄; 表面技術, **42**, 89 (1991)
- 15) F. Mansfeld, M. W. Kendig, S. Tsai; *Corrosion-NACE*, **38**, (9), 478 (1982)
- 16) J. D. Scantlebury, K. N. Ho; *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **62**, 89 (1979)
- 17) J. P. Diard, B. Legorrec, C. Montella; *J. Electroanal. Chem.*, **205**, 77 (1986)
- 18) R. L. Zeller III, R. F. Savinell; *Corrosion Science*, **26**, (5), 389 (1986)
- 19) I. Epelboin, M. Keddam; *J. Electrochem. Soc.* 1052 (1970)
- 20) C. Gabrielli, O. Haas, H. Takenouti; *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 82 (1987)
- 21) 蘇 建堂, 興戸正純, 沖 猛雄; 表面技術, 投稿中
- 22) 佐藤 登; 金属表面技術, **38**, 30 (1987)
- 23) 三吉康彦; 実務表面技術, **35**, 20 (1988)
- 24) 松島安信; 実務表面技術, **35**, 2 (1988)
- 25) 浅利満頼, 水流 徹, 春山志郎; 金属表面技術, **39**, 2 (1988)