微粒子ピーニングが塗装後耐食性に及ぼす影響

小林 弘明^{*†}・森田 晃一^{*}・山下 勝也^{*}・片岡 泰弘^{**}^{*}あいち産業科学技術総合センター産業技術センター 愛知県刈谷市恩田町1-157-1 (〒448-0013)^{**}あいち産業科学技術総合センター常滑窯業技術センター 愛知県常滑市大曾町4-50 (〒479-0021)[†] Corresponding Author, E-mail: h-kobayashi@aichi-inst.jp

(2017年9月1日受付, 2017年11月3日受理)

要 旨

屋外鋼構造物に適用される溶融Znめっき鋼板をはじめとしためっき鋼板は、施工計画の変更にともない施工現場で溶接されることがある。めっき鋼板を溶接した場合、めっき層が損傷するため塗装などによって補修される。塗装後の耐食性を確保するためには、塗装の前処理が重要となる。そこで、本研究では塗装による補修の各前処理が、塗装後耐食性に及ぼす影響を調査した。各前処理のなかでも微粒子ピーニング処理に着眼して研究を行った。そして、各試料における耐食性の差異を、X線回折による組織学的観点およびカソード分極による電気化学的観点から考察した。結果、Ni粉末を用いた微粒子ピーニング処理後に塗装した試料は他試料と比較して、赤さび発生面積が小さく耐食性に優れることがわかった。この要因は、被処理材表面に付着したNiに起因して、酸素還元反応を抑制する効果の高い腐食生成物が被処理材表面に形成されたためであることが示唆された。

キーワード：微粒子ピーニング, 塗装, 複合サイクル試験, 腐食生成物

1. 緒 言

溶融Znめっき鋼板は、鉄鋼材料に対して優れた犠牲防食作用を示すため、耐食性を必要とする道路交通資材をはじめとした土木・建築分野などで広く利用されている。最近では、従来の溶融Znめっき鋼板よりも耐食性を向上させた溶融Zn-Al系合金めっき鋼板の適用が拡大している¹⁾。たとえば、溶融Zn-5 mass% (以下, mass%を%と記す) Al合金めっき鋼板、溶融Zn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板や溶融Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金めっき鋼板等がある²⁻⁵⁾。これらの溶融Znめっき鋼板および溶融Zn-Al系合金めっき鋼板を、道路橋および落下物防止柵などの附属物に適用する場合、あらかじめ所定の形状に加工した後、めっき処理される。これらのめっき処理品を施工する場合、寸法誤差や施工計画の変更等にもなうめっき処理品の手直しを要することが少なくない。この場合、施工現場にてめっき処理品の切断、溶接が行われるため、溶接時の熱によってめっき層が損傷する。めっき層が損傷した部位は、正常なめっき層と比較して耐食性が低下する。溶接によってめっき層が損傷した部位を補修する方法としては、塗装や溶射が挙げられる⁶⁻⁸⁾。

塗装による補修は、まず補修部位の粗面化を目的として、ワイヤブラシ処理やエアブラスト処理した後、ジンクリッチペイントを塗布する。この方法は、補修が比較的容易であるものの、長期耐食性に課題がある。溶射による補修は、塗装による補修と同様に、まず補修部位の粗面化を目的として、ワイヤブ

ラシ処理やエアブラスト処理した後、亜鉛溶射する。この方法は、溶射皮膜の厚膜化が容易であるため耐食性を向上できるものの、溶射装置の取り扱いには一定の技能を要することや施工現場における作業性に課題がある。これらの課題解決のため、近年、溶接後の補修が不要でありながら溶接部の耐食性を確保できる方法として、特殊な溶接ワイヤを用いた溶接方法が開発された⁹⁾。この方法によって溶接した場合、腐食促進試験において良好な耐食性を得ることができるとの報告があり、今後の適用拡大が期待される。しかしながら、実環境における長期耐食性は不明であり、長期間に及ぶ実証試験が必要である。したがって、いずれの方法についても課題が残されている。

塗装や溶射の前処理として実施されるエアブラスト処理は、圧縮空気を利用して投射材を被処理材表面に投射する。これにより、被処理材表面が塑性変形することで粗面化を実現する。代表的な投射材としては、アルミナ粉末が挙げられる^{10,11)}。アルミナ粉末はほかの投射材と比較して、熱的および電気化学的に不活性であるため、アルミナ粉末が被処理材表面に残留した場合でも、後工程への影響がきわめて少ない。エアブラスト処理は適切条件の選択によって、被処理材表面の粗面化のほか、表面硬さの向上や圧縮残留応力の付与も可能であり、工業分野において広く利用されている¹²⁻¹⁶⁾。最近では、従来のエアブラスト処理よりも細かい投射材を高速度で被処理材表面に投射する微粒子ピーニング処理によって、従来のエアブラスト処理で得られる効果とともに、被処理材表面層へ微細結晶組織の形成¹⁷⁻²⁰⁾や投射材成分に由来する皮膜の形成²¹⁻²³⁾等、さまざまな効果を得ることができる。このため、溶接によってめっき層が損傷した部位における補修の前処理として、従来のエアブラスト処理に代えて微粒子ピーニング処理を適用することで、

【図表について】本誌では白黒で掲載された図版も、論文公開サイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。ぜひともご利用ください。
www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai/-char/ja/

補修部位の耐食性を向上できる可能性がある。そこで、本研究では、耐食性に優れた補修方法確立のための基礎検討として、補修部位に対する微粒子ピーニング処理が塗装後の耐食性に及ぼす影響を調査、検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

母材は、板厚3 mmの低炭素鋼板を原板とした実ライン製造の溶融Zn-5%Al-1%Mg合金めっき鋼板(株興和工業所製、めっき付着量 350 g m^{-2})を用いた。この母材に対して被覆アーク溶接法によってビードオンプレート溶接を施した。溶接材料はライムチタニヤ系($\phi 3.2 \text{ mm}$)、溶接電流は110 A、溶接電圧は24 V、溶接速度は 150 mm min^{-1} 、入熱量は $1,056 \text{ J cm}^{-1}$ とした。溶接によって母材表面に生じた汚れは、ステンレス鋼製ワイヤブラシ(手工具)で除去した。そして、Table 1の各前処理を施した。試料Aは鋼製ワイヤブラシ処理(動力工具)を行った。試料Bは吸引式エアブラスト処理(株不二製作所製P-SGK 4DLS + DSU-3)、投射材はアルミナ粉末(株不二製作所製WA-24、粒径 $610 \sim 700 \mu\text{m}$)、投射圧力は0.4 MPa、投射距離は100 mm、投射時間は10 sとした。試料Cは微粒子ピーニング処理(伊藤機工(株)製COP-U3)を行った。投射材はNi粉末(株高純度化学研究所製NIE-02PB、粒径 $2 \sim 3 \mu\text{m}$)、投射圧力

Table 1 Conditions for surface conditioning before organic zinc-rich painting.

	Surface treatment before organic zinc rich painting
Sample A	Steel wire brushing (power tool)
Sample B	Air blasting (suction type) Projection Material: Al_2O_3 (particle size $610 \sim 700 \mu\text{m}$) Injection pressure: 0.4 MPa Projection distance: 100 mm Processing time: 10 s
Sample C	Fine particle peening Projection Material: Ni (particle size $2 \sim 3 \mu\text{m}$) Injection pressure: 0.4 MPa Acceleration pressure: 0.5 MPa Projection distance: 20 mm Processing time: 10 s

Fig. 1 Photograph of the sample after organic zinc-rich painting.

は0.4 MPa、加速圧力は0.5 MPa、投射距離は20 mm、投射時間は10 sとした。各前処理後、有機ジンクリッチペイント(ローバル(株)製、付着量 358 g m^{-2})を塗布することによって各試料を作製した。有機ジンクリッチペイント塗布後は、室温にて約1カ月間養生した。Fig. 1に有機ジンクリッチペイント塗布後の試料外観写真を示す。試料サイズは $75 \times 35 \text{ mm}$ 、各前処理範囲は溶接ビードを含む $30 \times 35 \text{ mm}$ 、有機ジンクリッチペイント塗布範囲は溶接ビード部を含む $40 \times 35 \text{ mm}$ とした。溶接ビード部を含む $60 \times 25 \text{ mm}$ 以外をマスキングテープによって被覆した後、腐食促進試験に供した。

2.2 腐食促進試験

JIS K 5600-7-9附属書Cに規定されているサイクルAに準じて、複合サイクル試験(スガ試験機(株)製ISO-3-CY.R、以下CCTと記す)を実施した。設定条件は、5%NaCl水溶液噴霧工程を試験槽内温度 35°C で2 h、乾燥工程を試験槽内温度 60°C 、相対湿度25%RHで4 h、湿潤工程を試験槽内温度 50°C 、相対湿度95%RHで2 hを1サイクルとした。

2.3 評価方法

2.3.1 外観観察

溶接にともなうめっき層の損傷状態を、デジタルマイクロスコープ(株ニコン製SMZ1500)によって観察した。また、CCT経過にともなう各試料の表面状態を、デジタルカメラ(株リコー製CX4)によって撮影した。そして、撮影画像に対して画像処理ソフト(LIA32 for Win32)を用いて赤さび発生部分とそれ以外の部分に2値化することで、赤さび発生面積を算出した。外観観察した試験サイクル数は、20サイクル、40サイクル、72サイクル、98サイクル、121サイクル、141サイクル、162サイクル、182サイクル、202サイクルおよび222サイクルとした。本研究では同一試料を継続して評価することとし、141サイクルまでは $N=2$ 、162サイクルからは $N=1$ とした。

2.3.2 組成分析

元素分析には、SEM-EDX(日本電子(株)製JSM-6510A、加速電圧20 kV)を用いた。腐食生成物の同定には、X線回折(株リガク製RINT2200、管球Cu、管電圧40 kV、管電流50 mA、 θ - 2θ 法)を用いた。腐食生成物の同定にあたっては、141サイクル後の各試料表面から採取した腐食生成物を、乳鉢によって粉碎後、シリコン無反射板(株オーバーシーズ・エックスレイ・サービス製、凹部形状 $\phi 3 \text{ mm}$ 深さ0.3 mm)を用いて分析に供した。

2.3.3 電気化学特性

耐食性の評価方法には、外観観察、質量変化や電気化学特性による評価等がある。とくに電気化学特性による評価は、金属の腐食反応機構を明らかにするために有効な手段とされている²⁴⁾。電気化学特性を測定する方法には、分極法や電気化学インピーダンス法がある。分極法の測定例としては、試験溶液中に参照極、対極と作用極を一定時間浸漬後、腐食電位から卑方向または貴方向に分極し、電位と電流の関係を測定する。これによって、カソード分極曲線またはアノード分極曲線を求めることができる²⁵⁾。本研究では、評価対象試料における酸素還元反応抑制作用に着目して腐食挙動を考察するため、カソード分極曲線の測定結果に対してターフェル直線を外挿すること

で腐食電流密度を求めた。なお、評価対象試料の犠牲防食作用に関する考察は、本研究では取り扱わないためアノード分極曲線の測定は実施しないこととした。

電気化学インピーダンス法の測定例としては、試験溶液中に参照極、対極と作用極を一定時間浸漬後、作用極に対して微小振幅の交流電位を印加する。そして、特定の周波数範囲における応答信号を測定する。解析は、作用極および試験溶液の界面で生じる現象を、等価回路に置き換えて行う。電気化学インピーダンス測定は塗膜下腐食の評価に有効であることが知られており、たとえば、水流ら^{26,27)}は、塗膜下腐食状態を定量的に評価できる解析手法を提案している。

そこで、本研究では、141サイクル後の各試料における酸素還元反応の抑制作用に着目して、カソード分極曲線の測定のみを行った。また、本研究における評価対象試料は塗装試料であることから、電気化学インピーダンス測定の適用可能性を検討した。

2.3.3.1 カソード分極測定

電気化学測定装置（ビー・イー・エス㈱製model 2325）を用いてカソード分極曲線を測定した。参照極は3 mol dm⁻³ NaCl水溶液中のAg|AgCl電極（以下、本文ではV vs. Ag|AgClを略してVと記す）、対極は白金メッシュ電極とした。作用極は141サイクル後の各試料における溶接ビード部を約25×12 mmの矩形に切り出し、リード線を接続した後、作用極の表面10×10 mmを残して端面と裏面シリコン樹脂で被覆することによって作製した。作製した作用極を大気開放、25℃の5%NaCl水溶液中に3,600 s浸漬後の腐食電位から卑な方向へ1 mV s⁻¹で走査することでカソード分極曲線を測定した。そして、前述のとおりカソード分極曲線上にあらわれた拡散限界電流密度を示す直線部から、腐食電流密度を求めた。なお、カソード分極測定に用いた25℃の5%NaCl水溶液における溶存酸素濃度を、溶存酸素計（㈱カスタム製MODEL DO-5509）で測定した結果、実測値は8.5 mg dm⁻³であった。この値に対して、JIS K 0102 (2013)に従って塩化物イオン濃度補正を行った結果、塩化物イオン濃度補正後の溶存酸素濃度は6.1 mg dm⁻³となった。0.87 mol dm⁻³ NaCl水溶液（25℃）の飽和溶存酸素濃度は約5.7 mg dm⁻³との報告がある^{28,29)}。したがって、本研究におけるカソード分極曲線の測定に用いた試験溶液は、溶存酸素が飽和した状態であると言える。

2.3.3.2 電気化学インピーダンス測定

電気化学測定装置（Solartron製SI1280B）を用いてインピーダンスと位相差を測定した。参照極、対極および作用極は前述のカソード分極測定と同条件とした。作用極を大気開放、25℃の1%Na₂SO₃水溶液中に1,800 s浸漬後の腐食電位に対して、50 mVの交流電位を印加した。交流電位の周波数は20 kHzから1 mHzまで連続的に変化させることで、各周波数におけるインピーダンスと位相差を測定した。なお、電気化学インピーダンス測定でカソード分極測定と異なる試験溶液を用いたのは、電気化学インピーダンス測定中における作用極表面の不変性を考慮したためである。

3. 結果および考察

3.1 溶接後および各前処後の表面状態

Fig. 2に溶接した後、ステンレス鋼製ワイヤブラシ処理した試料のめっき層損傷状態を示す。Fig. 2 (a) はデジタルマイクロ스코プによる表面観察画像、Fig. 2 (b) (c) は断面SEM-EDX分析結果を示す。また、Fig. 3に溶接した後、ステンレス鋼製ワイヤブラシ処理した溶接ビード部および熱影響部の表面

Fig. 2 Damage of the coated hot-dip alloy. (a) Surface Photograph. (b) Cross section SEM images of the cut edge portion. (c) Cross section EDX analysis results of the cut edge portion.

Fig. 3 Surface morphology and SEM-EDX analysis results after stainless steel wire brushing. (a) Weld bead. (b) Heat affected zone.

Fig. 4 Surface morphology and SEM-EDX analysis results of sample A before organic zinc-rich painting. (a) Weld bead. (b) Heat affected zone.

Fig. 6 Surface morphology and SEM-EDX analysis results of sample C before organic zinc-rich painting. (a) Weld bead. (b) Heat affected zone.

Fig. 5 Surface morphology and SEM-EDX analysis results of sample B before organic zinc-rich painting. (a) Weld bead. (b) Heat affected zone.

SEM-EDX分析結果を示す。各元素マッピング画像では、各元素濃度をコントラストで表示しており、各元素濃度が高いほど

明るいコントラストで表示される。溶接ビード部のめっき層は消失したが、溶接ビード部の表面SEM-EDX分析の結果から、溶接ビード部表面には、めっき成分に由来するZnおよびAlの残存が認められた。これらの残存状態は様々ではなく、溶接ビード部に点在していた。一方、熱影響部にはめっき層が残存しており、その厚みは約50 μmであった。Figs. 4～6にステンレス鋼製ワイヤブラシ処理した試料に対して、Table 1の各処理を適用した試料の表面SEM-EDX分析結果を示す。アルミナ粉末を用いてエアブラスト処理した試料Bの場合、ほかと比較して被処理材表面が粗面化した。また、この場合、被処理材表面に対して、投射材として用いたアルミナ粉末に由来すると考えられるAlとOが重複する領域の点在が認められた。なお、Fig. 5 (a)の各元素マッピング画像において、左端中央部や右端下部等の共通する部位に黒色のコントラストが観察された。この原因は、電子線の照射にともない試料Bの表面から発生した特性X線が、試料表面の大きな凹凸によって検出器方向への進行が妨げられたために生じたと考えられる。このため、黒色のコントラストにおける元素成分の詳細は不明である。Ni粉末を用いて微粒子ピーニング処理した試料Cの場合、溶接ビード部および熱影響部ともに投射材として用いたNi粉末に由来すると考えられるNiの点在が認められた。

一般に、エアブラスト処理によって被処理材表面を粗面化する場合、投射材として数mmの大きさの硬質粉末が用いられる^{11,30,31)}。また、エアブラスト処理の投射圧力、投射材の硬さおよび靱性や、被処理材の表面硬さ等、さまざまな条件によって投射材が被処理材表面に残留してしまうことが知られ

ている^{32,33)}。投射材として用いられるアルミナ粉末の硬さは2,100~2,300 HVであるため研削性に優れており被処理材表面を粗面化できる一方、金属粉末と比較して靱性が低いため粉碎しやすい³²⁾。微粒子ピーニング処理は、投射材が被処理材表面に残留してしまう現象を積極的に利用する技術である。この処理では、エアブラスト処理とは異なり数十 μm 以下の投射材を被処理材表面に吹き付けることで、意図的に投射材を被処理材表面に付着させる。とくに投射材としてAl, SnやZn等の軟質粉末を用いることで、これらの投射材に由来する皮膜を形成できる³⁴⁾。

本研究では、Fig. 5に示したとおり、アルミナ粉末を用いたエアブラスト処理において、被処理材表面にAlとOが重複する領域が点在しており、その大きさは約 $10 \times 10 \mu\text{m}$ 以下であった。本研究で用いたアルミナ粉末の粒径は $610 \sim 700 \mu\text{m}$ であることから、被処理材表面から検出されたAlとOが重複する領域は、アルミナ粉末の粉碎粉であると推察する。この粉碎粉の発生要因は、エアブラスト装置内壁や被処理材表面への衝突によって生じたと考えられる。また、アルミナ粉末を用いたエアブラスト処理による粗面化を定量的に評価するため、被処理材の表面粗さを表面粗さ測定機（株ミットヨ製SJ-210）を用いて測定した。測定条件はJIS 2001に準拠し、測定速度は 0.5 mm s^{-1} 、測定距離は4 mm、測定箇所は熱影響部として、算術平均粗さを求めた。結果、各試料の算術平均粗さは、それぞれ $1.72 \mu\text{m}$, $5.93 \mu\text{m}$, $1.52 \mu\text{m}$ であった。アルミナ粉末を用いてエアブラスト処理した試料Bの算術平均粗さが最も大きく、その値は他試料と比較して3倍以上であった。したがって、アルミナ粉末を用いたエアブラスト処理は、ワイヤブラシ処理やNi粉末を用いた微粒子ピーニング処理と比較して、被処理材表面に対する研削性に優れており、被処理材表面を粗面化できることがわかる。

Ni粉末を用いた微粒子ピーニング処理では、被処理材表面にNi粉末に由来すると考えられるNiが検出されたが、溶接ビード部と熱影響部ではNiの検出量が異なっていた。そこで、各部位のNiの検出量を、ZAF法を用いて簡易定量した。結果、溶接ビード部のNiは0.8%、熱影響部のNiは6.6%であり、熱影響部は溶接ビード部と比較してNiの検出量が多く、溶接ビード部の約8倍であった。熱影響部はFig. 2に示したとおり、めっき層が残存していたことから、溶接ビード部と比較して表面硬さに差異があると考えられる。そこで、溶接ビード部と熱影響部の表面硬さをマイクロビッカース硬さ計（株アカシ製MVK-G3、押込み荷重0.49 N、保持時間10 s）を用いて測定した。10カ所異なる点を測定し、その平均値を算出した結果、溶接部の表面硬さは332 HV ($\sigma = 28$)、熱影響部の表面硬さは131 HV ($\sigma = 8$)であった。また、参考として電解Ni板（株山本鍍金試験器製、板厚2 mm）の表面硬さを測定した結果、190 HV ($\sigma = 11$)であった。本研究で投射材として用いたNi粉末の硬さが電解Ni板の表面硬さと同程度であると仮定した場合、溶接部と熱影響部におけるNi検出量の差異は次のように説明できる。まず、熱影響部は投射材として用いたNi粉末よりも軟質表面であるため、Ni粉末が被処理材表面に衝突した際、被処理材表面が塑性変形するとともにNi粉末は被処理

材表面に圧入されると考えられる。一方、溶接ビード部は投射材として用いたNi粉末よりも硬質表面であるため、Ni粉末が被処理材表面に衝突しても、被処理材表面の塑性変形はほとんど生じず、Ni粉末は被処理材表面に圧入しないと考えられる。しかしながら、Ni粉末よりも硬質表面を有する溶接ビード部においても、熱影響部の約1/8に相当するNiが検出された要因は、被処理材表面に衝突したNi粉末自体に塑性変形が生じることで、被処理材表面にNiが付着した可能性がある。したがって、投射材よりも軟質な被処理材表面と、投射材よりも硬質な被処理材表面では、投射材の付着機構が異なり、前者は被処理材表面の塑性変形に起因するのに対して、後者は投射材の塑性変形に起因するものと推察する。

3.2 腐食促進試験にともなう各試料の赤さび発生面積

Fig. 7に98サイクル、141サイクル、162サイクルおよび222サイクル実施後の各試料外観写真を示す。また、Fig. 8にCCT経過にともなう各試料の赤さび発生面積の推移を示す。試料A, Bは、98サイクルから赤さびの発生が明確となり、その後、サイクル数の増加とともに赤さび発生面積が増大する傾向を示した。一方、試料Cは162サイクルから赤さびの発生が明確となり、その後、サイクル数の増加とともに赤さび発生面積が増大した。各試料の赤さび発生面積を比較すると、162サイクル時点で試料Cの赤さび発生面積は他試料と比較して最も小さく、その値は他試料の赤さび発生面積の1/30以下であった。222サイクル時点においても試料Cの赤さび発生面積は他試料と比較して最も小さく、その値は他試料の赤さび発生面積の約2/3であった。なお、150サイクル以降で赤さび発生面積の一時的な減少が認められた。この要因は、長期間に及ぶCCTによって試料表面に発生した多量の腐食生成物が、試料表面の上部から下部に流れたことによって、赤さび発生領域が覆われ

Fig. 7 Surface appearance of the samples after combined cyclic corrosion test for 98 cycles, 141 cycles, 162 cycles and 222 cycles.

Fig. 8 Change in the incidence of red rust with exposure time in combined cyclic corrosion test.

たためであると思われる。

3.3 腐食生成物の状態評価

Fig. 9に141サイクル後の各試料の断面SEM-EDX分析結果を示す。試料Aは、ZnとOを主成分としてClを含む亜鉛系腐食生成物と、FeとOを主成分としてClを含む鉄系腐食生成物の形成が認められた。また、試料Aの亜鉛系腐食生成物には多数の空隙が生じていた。試料Bは、Zn、OとClを主成分とした亜鉛系腐食生成物の形成が認められた。なお、試料BのAl元素マップ画像中央からやや右下にAlリッチ領域が存在しているが、これはエアブラスト処理の投射材として用いたアルミナ粉末に由来するものと思われる。試料Cは、Zn、OとClを主成分とした亜鉛系腐食生成物の形成が認められた。なお、試料CのAl元素マップ画像にAlリッチ領域の点在が認められるが、これは断面観察試料作製時に使用したアルミナ研磨材が残留したものと思われる。

鉄や亜鉛が腐食した場合、腐食前と比較して体積が膨張する。腐食生成物の体積膨張率は、腐食生成物の種類によって大きく異なることが知られており、たとえば、 α -FeOOHの体積膨張率は2.9、塩化酸化鉄(Ⅲ)カルシウム CaFeO_2Cl の体積膨張率は6.9との報告がある³⁵⁾。本研究における各試料の断面SEM-EDX分析からも溶接ビード部のFeや有機ジンクリッチペイントに含まれるZnが腐食して大きく盛り上がっていることから、体積膨張が生じたと考えられる。

各試料における亜鉛系腐食生成物の元素分布を詳細に観察すると、各試料に共通した特徴として、①亜鉛系腐食生成物の表層はZnとOが主成分であること、②亜鉛系腐食生成物の内部にはZn、OとClを主成分とした領域とZnのみを主成分とした領域が混在していることの二つが挙げられる。この要因について考察する。

亜鉛の腐食状態を把握するための指標として、pH-pCl図がある。これによると、中性領域で高濃度の塩化物イオンが存在する場合、塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が生成される³⁶⁾。また、pHの上昇、塩化物イオン濃度の低下が満たされた場合、酸化亜鉛 ZnO が生成される。pHや塩化物イオン濃度以外の要因で亜鉛系腐食生成物が変化する条件としては、亜鉛

Fig. 9 Cross section SEM-EDX analysis of corrosion products formed on the samples after combined cyclic corrosion test for 141 cycles. (a) Sample A. (b) Sample B. (c) Sample C.

系腐食生成物の乾燥による脱水反応が考えられる³⁷⁾。

本研究では腐食促進試験としてCCTを適用しており、そのサイクル条件は、5%NaCl水溶液噴霧工程、乾燥工程と湿潤工程からなる。5%NaCl水溶液噴霧工程で、pH-pCl図における塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の生成条件を満足するものの、pH-pCl図における酸化亜鉛 ZnO の生成条件を満足するとは考え難い。しかしながら、本研究におけるCCTには乾燥工程が含まれているため、塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が乾燥することで脱水反応を生じ、その結果として腐食生成物に変化する可能性がある。したがって、各試料ともに腐食初期には塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と考えられる腐食生成物が形成され、腐食の進行とともに塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の一部が脱水反応を生じることで、酸化亜鉛 ZnO に変化する可能性がある。このため、各試料ともに亜鉛系腐食生成物の表層とその内部では元素成分が異なっていたと考えられる。また、亜鉛系腐食生成物の内部においてZn、OとClを主成分とした領域とZnのみを主成分とした領域が混在していたのは、有機ジンクリッチペイントにおける水や酸素等の腐食因子浸透経路の不均一性に起因していると推察する。

Fig. 10に141サイクル後の各試料から採取した腐食生成物のX線回折結果を示す。各試料における主要な腐食生成物は、塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と酸化亜鉛 ZnO であった。試料Cは他試料と比較して、塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fig. 10 X-ray diffraction spectra of the samples after combined cyclic corrosion test for 141 cycles (■: $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, □: ZnO , ●: Zn , ▽: Fe_2O_3).

の回折ピーク強度が大きいことがわかった。

Fig. 11に141サイクル後の各試料におけるカソード分極曲線を示す。試料A、Bの腐食電位はそれぞれ約 -0.4 V 、約 -0.3 V であったのに対して、試料Cの腐食電位は約 -1.0 V であった。試料Aのカソード電流密度は、腐食電位より卑な電位に移行直後に増大し、電流密度の測定限界値に達した。試料Bのカソード電流密度は、腐食電位より卑な電位に移行後、約 $-0.8\text{ V decade}^{-1}$ の傾きをもつ直線部があらわれた後、 -1.0 V 付近で電流密度の測定限界値に達した。試料Cのカソード電流密度は、腐食電位より卑な電位に移行後、 -1.2 V 付近にカソード電流密度のピークが認められた。その後、カソード電流密度は単調に増加し、 -1.5 V 付近でカソード電流密度の急激な増加が認められた。腐食電位から -1.5 V までの範囲における近似直線の傾きは、約 $-0.8\text{ V decade}^{-1}$ であった。電流密度測定レンジの関係上、各試料のカソード電流密度を具体的に比較することはできないものの、各試料の腐食電位から -1.5 V までの電位範囲において、試料Cのカソード電流密度は、少なくとも他試料のカソード電流密度と比較して低い傾向を示した。試料B、Cにあらわれたカソード分極曲線における直線部分を、各腐食電位まで外挿することで、本研究におけるおおよその腐食電流密度を算出した。結果、試料B、Cの腐食電流密度はそれぞれ約 $1.5 \times 10^{-5}\text{ A cm}^{-2}$ 、約 $4.0 \times 10^{-6}\text{ A cm}^{-2}$ であることがわかった。

ここで、試料Cのカソード分極曲線に認められたカソード電流密度のピークについて考察する。多量の溶存酸素を含む電解液中における亜鉛めっき皮膜や亜鉛溶射皮膜等の亜鉛イオンが関与するカソード分極曲線の測定では、カソード電流密度にピークが出現するとの報告がある³⁸⁻⁴⁰⁾。また、腐食電位付近におけるカソード分極曲線の挙動は、電解液中の溶存酸素に起因した酸素還元反応であることが明らかにされている³⁹⁾。前述のとおり、本研究におけるカソード分極曲線の測定では溶存酸素が飽和した状態の試験溶液を用いた。よって、本研究で電気化学測定に用いた電解液中には、電気化学反応を生じるのに

Fig. 11 Polarization curves of the samples after combined cyclic corrosion test for 141 cycles, which were measured in 5 mass% NaCl solution (Open to air, stagnant, 25°C).

Fig. 12 Bode plots of the samples after combined cyclic corrosion test for 141 cycles, which were measured in 1 mass% Na_2SO_3 solution (Open to air, stagnant, 25°C). (a) Impedance. (b) Phase shift.

十分な溶存酸素が残留している。また、本研究で用いた各試料はいずれも最表面には有機ジンクリッチペイント皮膜があり、この皮膜の主成分は亜鉛粉末であることから、亜鉛めっき皮膜や亜鉛溶射皮膜等と同様に亜鉛イオンが関与する反応が生じると推察できる。したがって、本研究におけるカソード分極曲線の挙動は次のように説明できる。分極初期のカソード電流密度の増加は、電解液中における溶存酸素の還元反応であり、 -1.1 V 付近で見られたカソード電流密度のピークは、溶存酸素の還元によって生じた酸化皮膜または水酸化皮膜の分解電流である⁴¹⁾。さらに卑な電位における急激なカソード電流密度の急激な増加は、電解液の分解による水素発生反応であると推察する⁴²⁾。

Fig. 12に141サイクル後の各試料における電気化学インピーダンス測定結果を示す。試料A、Bは、 $20 \text{ kHz} \sim 100 \text{ Hz}$ の周波数領域において、インピーダンス、位相差ともに周波数依存性はほとんど認められないが、 $100 \text{ Hz} \sim 1 \text{ mHz}$ の周波数領域では、インピーダンス、位相差ともに周波数依存性が認められた。一方、試料Cは、 $20 \text{ kHz} \sim 1 \text{ mHz}$ の周波数領域において、イン

ピーダンス、位相差ともに周波数依存性が認められた。

評価対象試料の腐食が進行していない場合、インピーダンスと位相差の挙動から、比較的容易に各等価回路素子を算出できる。たとえば、インピーダンスと位相差に周波数依存性がまったくなく位相差が 0° を示す場合、そのインピーダンスは抵抗成分に相当し、インピーダンスと位相差に周波数依存性があり位相差が -90° を示す場合、そのインピーダンスは静電容量成分に相当する。そして、等価回路素子の数も少ないため、各等価回路素子の物理的意味を明確にすることができる。一方、評価対象試料の腐食が進行した場合、インピーダンスと位相差は複雑な挙動を示す⁴³⁾。たとえば、インピーダンスと位相差に周波数依存性があるものの、その位相差は -90° に到達しないなどの挙動を示す場合がある。この場合、抵抗成分や静電容量成分とともに、評価対象試料表面の凹凸などに起因したCPE (Constant phase element) のインピーダンスや酸素の拡散に起因したワールブルグインピーダンスを導入した等価回路計算が必要となる⁴⁴⁾。

本研究で得られたインピーダンスと位相差の挙動は、各試料ともに前述した複雑な挙動に該当しており、本研究ではCCT経過ごとの電気化学インピーダンス測定を実施していないことから考えると、等価回路解析によって腐食状態を議論することは困難であると判断した。そこで、本研究では高周波数側と低周波数側の2点周波数におけるインピーダンスの差を算出することで、耐食性を評価することとした。2点周波数によるインピーダンスの差から耐食性を評価する方法は、とくに実構造物における腐食モニタリングに適用されている。高周波数側と低周波数側の各インピーダンスの物理的意味は、前者は試験溶液抵抗、後者は試験溶液抵抗と分極抵抗の和に相当する。このため、この両者の差から分極抵抗に相当する値を求めることができる。このように簡易的に算出した分極抵抗は、厳密な等価回路解析から算出した分極抵抗とは完全に一致しないものの、実構造物における腐食状態と良好な相関関係を示すことが知られている⁴⁵⁾。また、 NaCl 水溶液中における亜鉛皮膜の耐食性評価として、低周波数側のインピーダンス測定が有効であるとの報告がある⁴⁶⁾。これらの文献を参考にして、本研究では各試料の耐食性を比較するため、 10 kHz と 10 mHz における各インピーダンスの差を算出した。結果、試料Aは $2.6 \times 10^2 \Omega \text{ cm}^2$ 、試料Bは $9.5 \times 10^2 \Omega \text{ cm}^2$ 、試料Cは $1.0 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ であった。

CCT経過にともなう赤さび発生面積によって耐食性を比較した場合、試料Cは他試料と比較して耐食性に優れることがわかった。また、X線回折によって141サイクル後の腐食生成物を分析した結果、試料Cは他試料と比較して塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_3(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の回折ピーク強度が高いことがわかった。さらに、カソード分極曲線を測定した結果、試料Cは他試料と比較して腐食電流密度が低く、酸素還元反応抑制効果があることがわかった。また、電気化学インピーダンス測定において 10 kHz と 10 mHz における各インピーダンスの差を求めた結果、試料Cは他試料と比較して1桁以上大きな値を示したことから、良好な耐食性を有していることがわかった。電気化学インピーダンス測定によって得られた結果は、カソード分極曲線の測定結果を支持するものであった。

これらの因果関係について考察するためには、まず、本研究で用いた有機ジンクリッチペイント皮膜と亜鉛皮膜の防食機構の違いを明らかにしておく必要がある。一般に、亜鉛めっき鋼板をはじめとした亜鉛皮膜の防食機構は次の①～③である^{47,48)}。①連続した金属亜鉛から構成される亜鉛皮膜によって素地鋼板が被覆されているため、水や酸素等の腐食因子遮断作用がある。②亜鉛皮膜が消耗または損傷し、部分的に素地鋼板が露出した場合、亜鉛皮膜の電気化学反応に基づく犠牲防食作用によって素地鋼板の腐食が抑制される。③亜鉛皮膜の腐食によって生じた亜鉛系腐食生成物が、残存亜鉛皮膜上または素地鋼板上に堆積することで、腐食因子遮断効果を発揮し、さらなる腐食の進行を抑制する。これらのうち③は、温度、湿度や塩素イオン等の周囲環境によってさまざまな亜鉛系腐食生成物を形成することが知られており、生成した亜鉛系腐食生成物の種類によって腐食因子遮断効果は大きく異なる^{49,50)}。

中性環境における亜鉛の腐食反応を次式に示す。

また、海塩粒子などに由来する塩素イオンの存在する環境中における亜鉛の腐食反応を次式に示す。

これらの腐食生成物のうち水酸化亜鉛 Zn(OH)_2 や塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、酸化亜鉛 ZnO と比較して酸素還元反応抑制効果が大きいとされる。よって、亜鉛皮膜の耐食性向上において、水酸化亜鉛 Zn(OH)_2 や塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を生成させ、さらにこれらの腐食生成物を長期間安定的に存在させることが重要となる。前述のとおり、近年ではさまざまな亜鉛合金めっき鋼板が開発されており、これらの亜鉛合金めっき鋼板の耐食性向上の要因の一つとして、亜鉛めっき皮膜中に添加したAlやMgによって、水酸化亜鉛 Zn(OH)_2 や塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を安定化することであると報告されている⁵¹⁾。岡ら³⁷⁾は、擬似さびを用いた実験で Zn(OH)_2 を安定化する効果のある元素としてAl, Mg, Ni, Co, Moを合金化した各Zn合金めっき鋼板を用いて塩水噴霧試験を実施した。結果、塩水噴霧試験において各Zn合金めっき鋼板に発生する腐食生成物のほとんどは、塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であり、酸化亜鉛 ZnO に変化し難いことを明らかにしている。たとえば、Zn-Ni合金めっきでは、腐食によって生じた水酸化亜鉛 Zn(OH)_2 や塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が、Znめっき層に添加したNiの効果によって長期間安定した状態で存在し、残存めっき層を覆う。これによって、酸素還元反応が抑制されることで、残存めっき層の腐食反応が抑制される。また、式(3)に示したとおり脱水反応によって、水酸化亜鉛 Zn(OH)_2 は酸化亜鉛 ZnO に変化してしまう可能性があるものの、Zn-Ni合金めっきの腐食によって生じた酸化亜鉛 ZnO にはNi酸化物が含まれており、Ni酸化物が含まれていない酸化亜鉛 ZnO と比較して、酸素還元反応抑制効果がある。これらの効果によってZn-Ni合金めっきは長期間良好な耐食性を示すと考えられている。

Fig. 13に本研究で用いた有機ジンクリッチペイント皮膜の

Fig. 13 Cross sectional structure of the cut edge portion of organic zinc-rich painting.

Table 2 X-ray diffraction intensity ratio of the $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (003) face, and the ZnO (100) face of the samples after combined cyclic corrosion test for 141 cycles.

	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (003)/ ZnO (100)
Sample A	0.3
Sample B	0.8
Sample C	5.0

断面SEM像を示す。有機ジンクリッチペイント皮膜は、3～10 μmの亜鉛粉末とバインダーとしての樹脂から構成されており、そのほとんどは亜鉛粉末であることがわかる。よって、有機ジンクリッチペイント皮膜は、前述の亜鉛めっきをはじめとした亜鉛皮膜とは異なり、連続した金属亜鉛から構成されていない。また、有機系塗膜は、水や酸素等の腐食因子遮断効果は低いことが知られている^{52,53)}。したがって、有機ジンクリッチペイント皮膜の防食機構は、前述した①～③のうち①の腐食因子遮断作用が亜鉛皮膜と比較して小さい。すなわち、CCT経過に従って比較的短時間に、有機ジンクリッチペイント皮膜内に水や酸素等の腐食因子が浸透する。そして、これらの腐食因子によって有機ジンクリッチペイント皮膜中の亜鉛粉末が腐食することによって亜鉛系腐食生成物が生じる。そして、この亜鉛系腐食生成物が堆積することで、腐食の進行が抑制されると考えられる。ここで、Fig. 10に示したX線回折結果から、各試料の腐食生成物における成分比の傾向を把握するため、重複がなく明瞭な回折ピークが検出できるものとして、塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (003) と酸化亜鉛 ZnO (100)を選択し、酸化亜鉛 ZnO (100)に対する塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (003)の回折ピーク強度比を算出した。Table 2に、その結果を示す。試料Cの回折ピーク強度比が最も大きく、その値は他試料の6倍以上である。

これらの結果から、Ni粉末を用いて微粒子ピーニング処理した試料Cが他試料と比較して、CCT経過にともなう赤さび発生面積が小さく、良好な耐食性を示した要因は次のように説明できる。CCT経過にともなう有機ジンクリッチペイント皮膜内に水や酸素等の腐食因子が浸入し、有機ジンクリッチペイント内の亜鉛粉末は電気化学反応によって亜鉛系腐食生成物となる。この亜鉛系腐食生成物は、CCTにともなう乾湿繰り返しや有機ジンクリッチペイント皮膜における腐食因子浸透経路の差異等によって変化するものの、その大部分は塩基性塩化亜鉛

$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と酸化亜鉛 ZnO から構成されている。試料Cは、Fig. 6に示したとおり有機ジンクリッチペイント皮膜と被処理材界面にNi粉末が付着していたため、このNiに起因して塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が安定的に存在するものと思われる。このことは、Tabel 2に示した酸化亜鉛 ZnO (100)に対する塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (003)の回折ピーク強度比を算出した結果、試料Cが最大値を示したことから推察できる。また、Fig. 11のカソード分極曲線から試料Cは他試料と比較して酸素還元反応に対する抑制効果が認められたことから、試料Cに生じていた塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は酸素還元反応に対する抑制効果があったため、優れた耐食性を示したものと思われる。なお、前述した塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が安定的に存在することのほかに、塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の緻密さなども耐食性に影響を及ぼすと考えられるため、これらに関するより詳細な解析が今後の課題である⁵⁴⁾。

試料A、Bの赤さび発生面積を141サイクル時点で比較した場合、試料Bの赤さび発生面積は、試料Aと比較して小さく、その値は試料Aの約1/2であった。この要因については次のように考えられる。試料Aは鋼製ワイヤブラシ処理、試料Bはアルミナ粉末を用いたエアブラスト処理であるため、有機ジンクリッチペイント塗布前における被処理材表面状態の差異は、①投射材残留の有無、②被処理材の表面粗さおよび③溶接にともなう汚れ残留の有無である。Fig. 5に示したとおり試料Bの被処理材表面には、アルミナ粉末の粉碎粉に由来すると考えられるアルミナが残留していたが、アルミナは熱的および電気化学的に不活性であるため、塗装後の耐食性に大きな影響はない。また、被処理材の表面粗さは前述のとおり、試料A、Bで大きな差異があり、試料Bの算術平均粗さは試料Aの3倍以上であった。塗装下地としての表面粗さは、塗膜の付着性に影響を及ぼす因子であり、本研究で用いた電気化学反応によって耐食性を確保する有機ジンクリッチペイントにおいては、直接、耐食性に大きな影響を及ぼすとは考え難い。溶接にともなう汚れの残留については、XPSやAES等による最表面の微量成分分析を必要とするが、Figs. 4～5の表面SEM像や算術平均粗さの結果から、試料Bは試料Aと比較して被処理材表面が研削されていると考えられる。よって、試料Bは試料Aよりも清浄な被処理材表面が出現している可能性がある。被処理材表面のさびや汚れの残留は、塗装後の耐食性に影響を及ぼすことが知られており、塗装後の耐食性を確保するためには被処理材表面のさびや汚れを十分に除去することが必要とされる^{55,56)}。したがって、試料Bの耐食性が試料Aよりも優れていた要因の一つとして、試料Bはエアブラスト処理によって被処理材表面が研削されることで、溶接にともなう汚れを除去できたことが影響していると推察する。なお、このように考えた場合、試料Cは試料Bと比較して、被処理材表面が清浄でないにもかかわらず、優れた耐食性を示したことになる。この要因は、本研究で用いた有機ジンクリッチペイント皮膜による耐食性発現が、おもに電気化学反応に起因しているためであると考ええる。すなわち、有機ジンクリッチペイント皮膜と被処理材の界面において電気化学反応を生じるNiの存在は、この界面において電気化学反応をほ

とんど生じない汚れの存在よりも、酸素還元反応に対する抑制効果のある腐食生成物の形成に大きな影響を及ぼしていたのではないかと考える。

4. 結 言

溶融亜鉛合金めっき鋼板の溶接によるめっき層の損傷部位に対する塗装前処理として、鋼製ワイヤブラシ処理、アルミナ粉末を用いたエアブラスト処理およびNi粉末を用いた微粒子ピーニング処理を実施し、塗装後耐食性を調査するとともに、腐食挙動を検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) CCT経過にともなう赤さび発生面積によって耐食性を評価した場合、Ni粉末を用いた微粒子ピーニング処理した試料Cは、鋼製ワイヤブラシ処理した試料Aおよびアルミナ粉末を用いてエアブラスト処理した試料Bと比較して、良好な塗装後耐食性を示した。
- 2) Ni粉末を用いた微粒子ピーニング処理における被処理材表面のNi検出量は、投射材と被処理材表面の硬さに依存する傾向があり、投射材よりも軟質な被処理材表面は、投射材よりも硬質な被処理材表面と比較して、投射材が付着しやすい。
- 3) 141サイクル後のおもな腐食生成物は、各試料ともに塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と酸化亜鉛 ZnO であったが、その構成比は大きく異なり、Ni粉末を用いた微粒子ピーニング処理した試料Cでは、塩基性塩化亜鉛 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が主成分であることが示唆された。
- 4) 電気化学測定の結果、Ni粉末を用いた微粒子ピーニング処理した試料Cにおける141サイクル後の腐食生成物は、他試料と比較して酸素還元反応を抑制できる可能性があることがわかった。

謝 辞

供試材作製にあたり、(株)興和工業所 津坂峯隆氏に協力いただいた。また、本研究は(国研)科学技術振興機構平成27年度マッチングプランナープログラム探索試験および(公財)LIXIL住生活財団平成27年度若手研究助成によって得られた成果の一部である。ここに記して謝意を表す。

文 献

- 1) 日本道路協会編：“鋼道路橋防食便覧”，p.IV-5，丸善出版（2014）。
- 2) J. Pelerin, B. Bramaud, D. Coutsouradis, S. Radtke：金属表面技術，**33**, 474（1982）。
- 3) D. J. Blickwede：鉄と鋼，**66**, 821（1980）。
- 4) 清水 剛，吉崎布貴男，三吉泰史，安藤敦司：鉄と鋼，**89**, 166（2003）。
- 5) 森本康秀，黒崎将夫，本田和彦，西村一実，田中 暁，高橋 彰，新頭英俊：鉄と鋼，**89**, 161（2003）。
- 6) 日本道路協会編：“鋼道路防食便覧”，p.IV-56，丸善出版（2014）。
- 7) 国土交通省大臣官房官庁営繕部編：“公共建築工事標準仕様書建築工事編”，p.163，国土交通省（2016）。
- 8) 特許第5727346号。
- 9) 児玉真二，石田欣也，宮崎康信，野瀬哲郎：新日鉄住金技報，**398**, 79（2014）。
- 10) 日本道路協会編：“鋼道路防食便覧”，p.IV-37，丸善出版（2014）。
- 11) 厚地一郎：防錆管理，**12**, 472（2010）。
- 12) H. Hattori, K. Morikawa, S. Niwa, K. Sato, M. Niinomi, A. Suzuki: J. Soc. Clinical Biomechanics, **23**, 299（2002）。

- 13) 三林雅彦, 宮田隆司, 相原秀雄: 日本機械学会論文集A編, **61**, 1172 (1995).
- 14) Y. Kobayashi, T. Tsuji, M. Sakamoto, M. Jin, A. Motoi, T. Takano: *J. Mater. Test. Res. Assoc. Jpn.*, **55**, 11 (2010).
- 15) 福田 泉, 田中裕一, 原田泰典: 塑性と加工, **50**, 59 (2009).
- 16) 原田泰典, 青木俊憲: 塑性と加工, **51**, 126 (2010).
- 17) C. Kagaya: *J. Soc. Precision Eng.*, **72**, 1067 (2006).
- 18) N. Egami: *J. Soc. Precision Eng.*, **72**, 1071 (2006).
- 19) 高 行男, 井藤賀久岳, 長谷川達也, 加賀谷忠治, 戸梶恵郎, 中島正貴: 日本機械学会論文集A編, **68**, 484 (2002).
- 20) T. Miyahara, N. Egami, H. Kimachi, Y. Miyasaka, K. Hatta: *Heat Treat. MET.*, **118**, 215 (2006).
- 21) 伊藤義康, 須山章子, 新藤尊彦, 安藤秀康: 日本金属学会誌, **65**, 443 (2001).
- 22) 伊藤義康, 須山章子, 斎藤雄二: 日本金属学会誌, **66**, 445 (2002).
- 23) 特許第3314070号.
- 24) 腐食防食協会編: “腐食防食ハンドブック”, p.547, 丸善 (2000).
- 25) 腐食防食協会編: “防食技術便覧”, p.777, 日刊工業新聞社 (1986).
- 26) 水流 徹, 浅利満頼, 春山志郎: 金属表面技術, **39**, 2 (1988).
- 27) 水流 徹: 電気化学, **57**, 194 (1989).
- 28) 腐食防食協会編: “防食技術便覧”, p.760, 日刊工業新聞社 (1986).
- 29) S. D. Cramer: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 300 (1980).
- 30) 石川量大: 防錆管理, **11**, 428 (2010).
- 31) 石川量大: 防錆管理, **1**, 65 (2011).
- 32) 厚地一郎: 防錆管理, **12**, 472 (2010).
- 33) 植野修一: 防錆管理, **8**, 309 (2011).
- 34) 伊藤義康, 高橋雅士, 斎藤正弘, 柏谷英夫: 溶接学会論文集, **9**, 74 (1991).
- 35) 西澤 彩, 高谷 哲, 中村士郎, 宮川豊章: コンクリート工学年次論文集, **35**, 1051 (2013).
- 36) 林 公隆, 辻川茂男: *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 292 (2001).
- 37) 岡 襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, **68**, A57 (1982).
- 38) 鈴木隆三, 柴田孝夫, 長坂秀雄: 金属表面技術, **30**, 595 (1979).
- 39) 鷺山 勝, 平谷 晃, 渡辺 勉: 鉄と鋼, **77**, 244 (1991).
- 40) 高谷泰之, 戸越健一郎, 進藤亮太, 原田良夫: 溶射, **52**, 110 (2015).
- 41) 電気化学協会編: “電気化学便覧”, p.109, 丸善出版社 (1969).
- 42) H. Leidheiser, Jr., I. Suzuki: *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 242 (1981).
- 43) 板垣昌幸: *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, 681 (1999).
- 44) 板垣昌幸: “電気化学インピーダンス法原理・測定・解析”, p.73, 丸善 (2008).
- 45) A. Nishikata, Q. Zhu, E. Tada: *Corros. Sci.*, **87**, 80 (2014).
- 46) 徳武皓也, 伊藤大輔, 横山 隆, 岡崎慎司, 大谷貴彦, 河内光洋, 中里道明, 東山隆男: *Zairyo-to-Kankyo*, **60**, 75 (2011).
- 47) 松本雅充: 塗装工学, **34**, 378 (1999).
- 48) 伊藤 尚: 防蝕技術, **17**, 79 (1968).
- 49) 浜田秀樹, 出口武則: 防錆管理, **12**, 453 (1994).
- 50) 岡 襄二: 金属, **49**, 20 (1979).
- 51) 朝野秀次郎, 伏野哲夫, 斉藤隆穂, 関屋武之, 岡 襄二, 三吉康彦, 米野 実, 北沢良雄, 樋口征順, 北島之夫: 製鉄研究, **304**, 102 (1981).
- 52) J. E. O. Mayne: *Off. Dig.*, **24**, 127 (1952).
- 53) 佐藤 靖: 電気化学, **28**, 538 (1960).
- 54) 齋藤 完, 徳田公平, 下田信之: 新日鉄住金技法, **398**, 75 (2014).
- 55) 伊藤義人, 金 仁泰, 貝沼重信, 門田佳久: 土木学会論文集No.766, **I-68**, 291 (2004).
- 56) 服部雅典, 西方 篤, 水流 徹: *Zairyo-to-Kankyo*, **60**, 15 (2011).

Influence of Fine Particle Peening on Corrosion Resistance of Coating Materials

Hiroaki KOBAYASHI^{*,†}, Koichi MORITA^{*}, Yoshiya YAMASHITA^{*} and Yasuhiro KATAOKA^{**}

^{*} Industrial Research Center, Aichi Center for Industry and Science Technology, 1-157-1 Onda-cho, Kariya, Aichi 448-0013, Japan

^{**} Tokoname Ceramic Research Center, Aichi Center for Industry and Science Technology, 4-50 Oso-cho, Tokoname, Aichi 479-0021, Japan

[†]Corresponding Author, E-mail: h-kobayashi@aichi-inst.jp

(Received September 1, 2017; Accepted November 3, 2017)

Abstract

When a plated steel sheet is welded, it is repaired by coating or spraying as the plating layer is damaged. In order to ensure corrosion resistance after painting, pre-treatment before painting is important. Therefore, in this study, we investigated the influence of each pre-treatment for painting repair on corrosion resistance after painting. Our research also focused on the surface modification effect by fine particle peening treatment for each pre-treatment. Then, we considered the difference in corrosion resistance of each sample from a histological viewpoint by X-ray diffraction and an electrochemical viewpoint by cathode polarization. Our results indicated that Ni could be attached to the surface of the material to be treated by fine particle peening treatment, using Ni powder. They also indicated that the samples coated after the fine particle peening treatment, using the Ni powder, had a smaller red rust generation area and had superior corrosion resistance than the other samples. The results suggested that this factor is attributed to the formation of corrosion products with high inhibitory effect on oxygen reduction reaction on the surface of the material to be treated, because Ni had become attached to the surface of the same.

Key-words: Fine Particle Peening, Paint, Combined cyclic corrosion test, Corrosion products