高抵抗塗膜を塗装した鋼板の腐食研究(第Ⅰ報)

Ⅰ: 微小電流による分極特性の測定装置の開発

Ⅱ: 本装置の塗装鋼板の腐食状態の評価への応用

山 本 隆*・尼 子 宏*・大 藪 権 昭*

* 日本ペイント株式会社中央研究所

大阪府寝屋川市池田 246

Studies on Corrosion Phenomena of Steel Plates
Coated by Paint Films with Very High
Electric Resistance (I)Part I: The Development of the Measurement Instrument of the
Polarized Characterization of Coated Steel Plates.Part II: The Application of This New Instrument for the Estimation
of Corrosion States of Painted Steel Panels.Takashi YAMAMOTO*, Hiroshi AMAKO*
and Yoshiaki ÔYABU*

* Nippon Paint Co., Ltd.

246, Ikeda, Neyagawa, Osaka, Japan

Abstract

To trace the corrosion state of painted steel panels by the electrochemical methods, new instrument based on potentiostat was developed. The characteristics of this instrument are to have high impedance (more than $10^{14}\Omega$) in stock and to be able to measure high sensitive electrolysis currents (10^{-12}A). The electric resistance of paint films with lesser effect as possible of electric field and corrosion currents for micro defect parts of no paint films were measured by the automatic measurements of electrode potential for painted steel panels for a long period and application of pulse polarization. The values of iron weight calculated from corrosion currents and corrosion times accords with the values of corrosion loss weights of iron which were measured by atomic absorption spectroscopy.

Comparing the values of iron weight calculated from corrosion currents and corrosion time with the estimation of the results of salt spray tests by naked eyes observation, it is recognized that in one case both observation results are coincident and in another case they are not. Judging from the corrosion style in micro defect parts with no paint film, in the former case the pitching corrosions are occurred, and in the latter case the general corrosion are occurred. Combining the observation by naked eyes of paint steel panel and the value of corrosion loss weight of iron by polarization method, the corrosion state are deduced precisely and more effective estimation can be expected.

* 昭和 50.1.6 受理

要 旨

塗装鋼板の腐食状態を電気化学的方法で追跡するため、ポテンショスタットを基本とした測定装置が開発された。この装置の特徴は高入力抵抗 ($10^{14}\Omega$ 以上)、高感度電解電流 (10^{-12}A) である。これにより塗装鋼板の自然電極電位の長期にわたる自動計測、パルス分極を行なわせる事により、電場の影響を極力少なくした塗膜抵抗、塗膜の微小欠損部の腐食電流が計測された。この腐食電流から計算した鉄の重量と腐食により損失した鉄重量 (原子吸光法による測定値) とはきわめて良い一致を示した。

腐食電流より求めた腐食鉄重量とソルトスプレーテストによる目視評価と比較検討した結果、両者が対応しない塗装鋼板と対応する塗装鋼板がある。欠損部の腐食形態から判断して腐食が前者は孔食的、後者は全面腐食的に進行している。このため、目視観察と分極による腐食鉄重量の測定値とを組み合わせると腐食形態が奥行的に推定されて、従来よりも有効な評価を与える事ができる。

I: 微小電流による分極特性の測定装置の開発

1. 緒 言

鋼板の腐食は、一般に電気化学的反應に基づくとしており、塗装した鋼板の腐食は塗膜の気体又は液体透過阻止作用と鋼板の腐食作用の組み合わせた形で現出する。このため、塗膜の水、酸素、及びイオンの透過性、陰陽両極間抵抗、分極等の研究が行なわれている^{1)~8)}。

鋼材そのものの防食性能評価の試験法は多いが、塗装鋼板の防食試験結果は、塗料、塗装法、被塗物材料、環境等有する因子が複雑に関連し合ったもので、実施せ

んとする試験方法は、主としていかなる因子の効果が支配的であるかを意識する事は、試験結果を工業的に有効に活用する上においてきわめて大切である。たとえば、塩水噴霧試験 (ソルトスプレーテスト) について、JIS, K 5400, 1970, 7—8 では、『主として、塩水噴霧の作用で塗膜にさび、ふくれができるかを調べる。』とあり、塩水噴霧の試験結果は、現在のところ、『塗膜の一般的さび止め効果との相関についての期待は困難である。』と記されている。

塗膜の防食性能は、塗膜の電気抵抗による抵抗分極作用に負う所がきわめて大きい。塗料の進歩に伴い、また塗装の膜厚が増大するに伴い、抵抗分極作用の防食に対する比重は増大する。ところが、まだ残念ながら塗膜で完全に水を遮断する事はできないため、高抵抗の塗膜を塗装した鋼板においても、水が塗膜を透過し、塗膜下で腐食が進行するのが観察される。また塗膜の抵抗が高ければ高いほど、塗膜の欠損部分の腐食は大きくなる。これは塗装後に受ける外傷による塗膜欠損によって生ずる問題で、なかでも近頃、自動車外板部に小石が当たって塗膜が欠損したり、あるいはひびわれして腐食する、いわゆる chipping corrosion が重要な問題となっている。

この様な状況下の腐食作用は塗膜の抵抗分極作用の外に、塗膜の置かれた状況下での腐食液の作用、たとえば顔料をも含めた塗膜より溶出する物質の腐食の抑制、又は促進作用が考えられる。

一方、塗装鋼板の通常行なわれている腐食評価方法は、天然バクロ試験、浸セキ試験、人工促進試験等があり、これらはいためつけ因子を与えた後、その結果の判定は主として目視による観察にとどまっている。しかし、これのみでは塗装鋼板の腐食の作用機構、試験方法の意義を明らかにするには不十分である。

われわれは塗装鋼板の腐食状況を電気化学的方法で追跡するため、ポテンショスタットを基本とした測定装置

Fig. 1. The schematic block diagram of the polarization

の開発を行なった。ここでは、この装置設計の要点と、本装置を用いて得られた2, 3の実験結果について報告する。

2. 測定装置

2.1 設計の要点

鋼板の分極は市販のポテンシオスタットを用いて十分計測可能である。しかし、塗装鋼板は抵抗分極支配のため観測される電流がきわめて小さい。従って回路構成及び雑音、誘導、絶縁、ドリフト等、多くの点を考慮して設計する事が重要である。従って各ブロックごとに設計について注意を施し、組み合わせる方法を採用した。図-1が全体のブロック図で11個のユニットで構成した。

測定セルの断面図を図-2に示す。作動電極W、すなわち塗装板の塗装塗膜側と、塗装板裏側とをポテンシオスタットの入力抵抗より十分高い電気的絶縁とするため、2つのガラスセルGで塗装板をサンドイッチ型に固定した。測定温度はこのセル内のラセン状管に所定の温水を循環して調節した。また塗装板の浸漬面は通常20 cm²として、セル全体は20°C±0.2°Cに保持する空気恒温槽中に静置した。これは、測定される塗装面並びに裏面の接地に対する絶縁を高く、誘導に対しても槽全体をシールドして保護するためである。なお塗装板の裏面の腐食により、原子状水素が表側面に透過し防食に影響するとの報告⁹⁾があるが、本測定実施範囲内においては裏面の腐食のいちじるしい場合、インヒビター添加の場合、裏面に塗膜がある場合等において、表側の測定には大きな差は認められなかった。

ポテンシオスタットは、基準電極に対して一定の電圧に試料極を保持する場合、これと絶対値の同じ、極性逆の電圧を加え増幅器の入力を零とする。ここで試料極自身の電位が変化すると、この変化電位 ΔE が増幅器で増

幅され、この出力により ΔE を小さくなる方向に制御するものである。

本装置のポテンシオスタット部の原理も同様で、その仕様は

◎入力抵抗： $10^{14}\Omega$ 以上

◎電解電圧： $0\sim\pm 5V$ 連続可変

◎電解電流： $\pm 10^{-8}\sim 10^{-10}A$, 15段切換(分極抵抗補償回路併用で $10^{-12}A$)

◎加電圧昇圧速度： $100mV/hr\sim 100mV/sec$ 連続可変

◎パルス加電圧： $\pm 10, 50, 100, 200mV$, 4段切換

◎応答速度： $10\sim 100msec$ 以上

◎絶縁性： $10^{15}\Omega$ 以上

とした。この仕様の特徴は入力抵抗が高く、電解電流が非常に小さい事である。

塗膜の直流抵抗測定法は、従来、多数の方法があるが¹⁰⁾¹¹⁾、いずれも電場の影響は避けられない。図-3は、塗装鋼板のパルス分極のダイアグラムで分極抵抗との考えより、基準電極に対する塗装板の電極電位を基準として、この電位にプラス、マイナスの一定パルス電圧を加え、この時の電解電流変化より抵抗を求めるものである。これは、電解電流の測定感度を十分上げることにより、塗膜に与える電場の影響を最小限に押えられる利点がある。まず、時間 T_1 まで塗装板の自然電極電位を測定し、この電位から $T_2\sim T_3$ の間において V_p なるパルス電圧を加え、この時の i_p を測定し、 $T_4\sim T_5$ では逆のパルスを加える。これを一定時間ごとに行ない、塗膜抵抗($R=V_p/i_p$)変化を追跡する。またこのパルスを加えることによる塗装板の電極電位への影響は、きわめて小さいことが実験で確認されたので、塗膜抵抗と同時に電極電位変化も追跡可能となる。

Clay¹²⁾は、塗装板の分極特性を測定しているが、電

Fig. 2. The cell for the polarization measurement

C : Counter electrode

R : Reference electrode

W : Working electrode (Painted panel)

G : Cell made of Pyrex glass

S : Silicone rubber link

Fig. 3. The schematic diagrams of pulse polarization

V_p : Pulse potential

解電流が大きい。すなわち分極抵抗は小さく、本研究のような分極抵抗の大きい塗装板については、いまだ報告されていない。一般の塗装板は高抵抗塗膜のため、電位-電流の関係はほぼ直線関係となる。また、Stone¹³⁾らは塗装板に傷を与え、50Vのカソード分極下の傷の幅の変化を顕微鏡で観察している。

本装置は、インピーダンス的に十分ポテンショスタットが動作するため、外部分極曲線を測定する方法を検討した結果、電位-電流の塗膜抵抗による勾配を補償して、残りの微少な電解電流を検出する方法を採用した。

以上の様に、塗装板の電極電位からパルス分極による塗膜抵抗および塗膜抵抗を補償した塗装板の分極挙動の測定は、従来試みられなかった方法である。

2.2 装置

全体の装置構成は図-1に示したが、高抵抗塗膜の塗装板の防食性は一般に良好なため、長時間の測定が必要となる。従って自動化を行なうため、プログラムユニットよりの信号で各ユニットを操作し、昼夜連続測定を可能とする装置とした。以下、主なユニットの内容を説明すると、

温度調整ユニットは、図-2の測定セルの塗装板両側の温度を個々に、あるいは同一に設定するためのもので、恒温水槽を設けポンプにより恒温水をセル内のラセン状管に循環し、 $5\sim 80^{\circ}\text{C}\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ の温度設定とするものである。

セルユニットは図-2のセルを4個設け、多数の試料および再現性等の検討を促進するためのものである。

入力切換ユニットは、4個の測定セル中の各電極にバイレックスガラスに封入したリードリレースイッチをそれぞれ接続し、順次プログラムに従いポテンショスタット本体ユニットへの電気的入力切換とする。接続線等の絶縁材料はテフロンを用い、かつ乾燥剤を入れ密閉した。

記録ユニットは、横河製 3047 の2ペンおよび1ペン記録計、X-Y記録計を用い、データーを自記々録するものである。

電解電流感度ユニットは、測定する塗装板が4枚ある関係上、それぞれの感度が異なる場合、あるいは経時により変化する場合等の時に、最も適した電解電流の感度に設定できるユニットである。

電圧昇圧ユニットは、塗装板を分極する速度を設定するもので、ポテンシオメーター(緑測器製 CP 10 型)を電子可変モーター(日本サーボ製、C型)により回転させ、100mV/hr $\sim$ sec間を無段階に任意の速度を設定する。

Fig. 4. Auto-set circuit of electrode potential

- C : Counter electrode
- R : Reference electrode
- W : Working electrode (painted panel)
- AMP.1 : High impedance operational amplifier
- AMP.2 : Differential amplifier
- AMP.3 : AC Servo amplifier
- B. M. : AC Servomotor
- A : Electrolysis current meter
- V : Electrode potential meter
- P. P. : Pulse potential and potential-scanning unit
- SW.1, 2, 3 : Switch

Fig. 5. Polarization resistance to compensated circuit

- AMP.1 : Differential operational amplifier
- P.1, P.2 : Potentiometer

電極電圧自動セットユニットの回路構成を図-4の点線内に示した。基準電極 R と塗装板 W との間の電位差を高入力抵抗変換器 AMP.1. (ANALOGDEVICES 製, 311 K) を介して、電圧計 V で測定し、塗装板の自然電極電位とする。一方、この電位差を交流増幅器(自動平衡型交流サーボ方式) AMP.3. でサーボモーター B.M. からポテンシオメーター P を自動調整し、R-W 間の逆の電位差を直流増幅器 AMP.2. に加えると、入力が零にバランスされ自動的に自然電極電位で電解できる。次いでスイッチ SW.3. を切り、B.M. を停止、SW.2. を切換、パルス電圧ユニット P.P. からパルス電圧を発生

し、分極する。この時の電流を電流計Aで計測することにより、塗装板の自然電極電位からパルス分極による抵抗を求めるものである。なお、AMP. 1. 及びこの入力部は乾燥剤を入れ密閉し、高絶縁とした。

分極抵抗補償ユニットの回路が図-5 の点線内である。ポテンシオメーター P. 1. を電子可変モーターにより動作させ、加電圧を直線的に昇圧して分極すると、塗装板の電解電流はほぼ直線増加となる。この変化を引算回路を構成する差動増幅器 AMP. 1. の一方に入れる。同時に P. 1. と同期したポテンシオメーター P. 2. により直線の増加変化の電圧を AMP. 1. に加える。ここで塗膜抵抗に等しい定数E, すなわち電位-電流の勾配Eを設定することにより、AMP. 1. の入力は常に引算され、ほぼゼロとなる。このほぼゼロ付近の電流を AMP. 1. で増幅すると塗膜抵抗以外の残りの微小電流変化 Δi の分極挙動の測定が可能となる。

以上、本測定装置により、高抵抗塗膜を塗装した鋼板に対して

- (1) パルス電圧を利用することによる直流抵抗
- (2) 昇圧法による分極曲線
- (3) 自然電極電位

の3つの自動測定が可能となった。

3. 実験結果および考察

3.1 測定条件の影響

本測定装置により高抵抗塗膜を塗装した鋼板の腐食挙動が電気化学的にいかに計測されるかを知るため、微小の欠損部を有する塗装鋼板を対象として、昇圧による分極曲線の測定条件に関する要因の検討を実施した。なお、このシリーズに対して用いた塗料は、マレイン化油を主体とした電着塗料で、塗膜欠損は鋭利なナイフで直線の傷を与え欠損部の面積は傷の長さで変化させ、その面積は腐食測定実施前後に顕微鏡で計測して求めた。

3.1.1 分極曲線より腐食電流の決定

分極曲線より腐食電流 i_{cor} を決定するに当たって

- (a) 腐食電位から Cathode, Anode 側へそれぞれ 200mV 分極させ Tafel 勾配の交点を作図により求める方法。
- (b) 本実験において、拡散支配の分極曲線を示したので、腐食電位から 10mV 変化させ、その時の電位-電流曲線から Stern の式を使用して計算で求める方法。

$$i_{cor} = \frac{\beta a}{2.3} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (\beta a : \text{Anode の Tafel 勾配})$$

の2つを比較した。図-6 に Stern の方法の1例を示し、

Fig. 6. Linear polarization at cathodes
Working electrode: Steel plate coated by electro-deposited film

Immersion period: 2 hrs

Immersion liquid: 10^{-2} N NaCl

Immersion liquid temperature: 19°C

Potential-scanning rate: 50 mV/min

Exposed area: 3.2×10^{-2} cm²

Fig. 7. Comparison of Tafel extrapolation and linear polarization at corrosion current

Working electrode: Steel plate coated by electro-deposited film

Immersion period: 2~100 hrs

Immersion liquid temperature: 15~30°C

pH of immersion liquid: 4~10

Concentration of NaCl: 10^{-2} N, 3%

Potential-scanning rate: 50 mV/min

図-7 に両方法の比較を示した。タテ軸が (b) 法、ヨコ軸が (a) 法の i_{cor} である。観測点は原点を通る 45° の勾配の直線に対して平行であるが、わずかに原点をはずれている。(b) 法が実測の範囲内では (a) 法よりわずかに一定量高い i_{cor} を与えることが示された。しかし

Fig. 8. Corrosion current vs. potential-scanning rate

Exposed area : $3.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$
 Immersion liquid : 3 % NaCl
 Immersion liquid temperature : 19°C
 Immersion period : 6 hrs
 Working electrode : Steel plate coated by electro-deposited film
 Steel plate : JIS. G. 3141, treated by zinc phosphate

その差はわずかであるので計測が正確に行なわれており、両方法共、ほぼ正しい i_{cor} を決定しているものと推定される。

3.1.2 腐食電流の昇圧速度依存性

3 % NaCl, 19°C の空気開放系および N_2 ガス流入系で、昇圧速度を 10 mV $\sim$ 250 mV/min 間で変化した i_{cor} を図-8 に示す。空気開放系は N_2 流入系より大きな i_{cor} を示すが、200 mV/min 以下の昇圧速度では両者共に i_{cor} はほぼ一定値を示し、昇圧速度の依存性は認められなかった。よって以後の実験は昇圧速度 50 V/min で行なった。

3.1.3 i_{cor} の「被測定面積に対する塗膜欠損部の面積比」依存性

塗装板の欠損面積を一定 ($1.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) にして浸セキ液に接する欠損面積と正常な塗装面積との比をヨコ軸に、腐食電流をタテ軸とした場合の結果が図-9 である。この結果、液に接する欠損以外の塗装面積が異なっても同一塗装板では欠損面積で腐食電流が決定されていると考えられ、欠損以外の塗膜を通る電流は微少で無視できることを示している。

3.1.4 腐食電流密度の妥当性

外傷による塗膜欠損部に対して流れる電流密度は、塗

Fig. 9. The relation between corrosion currents and coated area/exposed area

Exposed area : constant, $1.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$
 Immersion liquid : 3 % NaCl
 Immersion liquid temperature : 19°C
 Immersion period : 20 hrs
 Working electrode : Steel plate coated by electro-deposited film

Fig. 10. The relations between corrosion current density and area of measuring or exposed

Symbol A : Steel plate, JIS. G. 3141
 B : Steel plate coated by electro-deposited film
 Immersion period : 6 hrs
 Immersion liquid : 3 % NaCl
 Immersion liquid temperature : 18°C

膜が付着および外傷の形状等の関係で欠損部の面積が推定しにくいこともあり、合理的な値が出ているかどうかを検討した。塗装していない鋼板の i_{cor} (A) と欠損を有した塗装鋼板の i_{cor} (B) とを同一条件で比較した結果が図-10 である。測定面積、あるいは欠損部面積を変化させても腐食電流密度は、オーダー的に同じ値である。しかし (A) と (B) で若干の i_{cor} の差があり、これは形状効果の外に塗装した鋼板の場合、腐食液の成分が塗膜から可溶成分の溶出により変化する影響も含まれていると考えられる。

3.1.5 腐食電流の浸セキ液による影響

図-11 は 10^{-2} N NaCl の溶液 (A)、および (A) の中

Fig. 11. Polarization curve of working electrode by electro-deposited paint film
Exposed area : $3.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$
Immersion period : 6 hrs
Immersion liquid temperature : 19°C
Immersion liquid :
Curve A : 10^{-2} N NaCl solution
B : " $+10^{-2} \text{ N HCl}$
C : " $+10^{-2} \text{ N NaOH}$

に HCl (B), NaOH (C) をそれぞれ 10^{-2} N 入れた溶液を浸セキ液としたときの分極曲線で、それぞれの曲線は Cathode, 混合, Anode 支配と考えられ、 i_{cor} は (B), (A), (C) の順に少なくなり、特に NaOH の (C) は減少している。このように浸セキ液の組成により塗装鋼板の欠損部の腐食作用機構に差が検出できる事を示している。

3.2 溶出鉄重量の分析値と腐食電流より求めた溶出鉄重量の対比

i_{cor} が正しく求められているかどうかを検討するために i_{cor} の時間変化より i_{cor} の電気量を計算し、この値に対応する鉄重量と腐食した鉄の分析値との対比を行なった。この実験に使用する塗膜中には鉄原子を含んでいない必要があるため、顔料を含まないメラミン-アクリル樹脂塗料、メラミン-アルキド樹脂塗料を用いた。

$0.3\% \text{ NaCl}$, 35°C に 120 時間浸セキした時の i_{cor} の変化の結果を図-12 に示した。試料極である塗装板にかかる電圧は、水の分解電圧よりはるかに低いため、流れる電気量は鉄の溶出に対応するものと考えられる。この図のそれぞれの 120 時間までの計算から求めた電気量に

Fig. 12. The variations of observed corrosion current

Working electrode :

[(A-1) and (A-2) ... coated by melamine-acryl resin
(B-1) and (B-2) ... coated by melamine-alkyd resin]

Exposed area before immersion test :

[(A-1) and (B-1) ... $13 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$
(A-2) and (B-2) ... $6.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$]

Immersion liquid : $0.3\% \text{ NaCl}$

Immersion liquid temperature : 35°C

対応する溶出鉄重量と、この 120 時間後の溶液中およびそれぞれの電極に付着している腐食した鉄の対比が表-1 である (分析は原子吸光分光光度計を使用し、内部標準添加法により行なった)。この結果、腐食電気量から求めた鉄重量と分析した鉄重量とは、4 個の塗装板ともきわめて良く一致した。従って、本装置を用いて分極曲線より求めた i_{cor} は、腐食量を精度良く示していると言える。

3.3 浸セキ期間中に欠損部のない塗装鋼板の分極

前項において、微少の欠損部を有する塗装鋼板の分極を行なったが、ここで欠損のない場合の検討を実施した。なお、このシリーズで用いた塗料は、マレイン化油を主体とした電着塗料、メラミン-アルキド樹脂系中塗々料および、メラミン-アルキド樹脂系上塗々料の 3 コート、3 ペーク塗装系で、中塗々膜のみを一般の 50°C 浸セキテストで塗膜ふくれが出やすい中塗々料 (A と表示する) と塗膜ふくれが出にくい中塗々料 (B) の 2 水準として、電着、上塗々膜は同一とした。この実験の塗装鋼板の浸セキ方法は、 70°C に塗装板を浸セキした場

Table 1. Comparison of with iron weight calculated by quantities of electricity and Fe determined by A. A. S.

Measuring method \ Working electrode	Coated by melamine-acryl resin		Coated by melamine-alkyd resin	
Exposed area before immersion test	$6.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$	$13 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$	$6.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$	$13 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$
Analysis value of Fe by A. A. S.	0.48	0.75	0.38	0.44
Iron weight calculated by quantities of electricity	0.55	0.77	0.38	0.47

A. A. S.: Atomic Absorption Spectroscopy
Immersion liquid temperature: 35°C

Immersion liquid: 0.3% NaCl
Immersion period: 5 days

(×mg)

合と、塗装板の表、裏側とに温度差を与えた場合の両方法で行なった。われわれは前に塗膜ふくれの研究¹⁴⁾において、温度差を与えると熱浸透圧により、塗膜ふくれがきわめて促進したと報告した。この研究に用いたものと同じ塗装系AおよびBを本実験でも採用した。

3.3.1 塗装鋼板の自然電極電位と塗膜抵抗変化の追跡

図-13はA、B2種類の塗装系塗装板を塗膜表面側 10^{-2}N NaCl の 70°C、塗装板裏側を 15°C とする温度勾配を与えた場合の自然電極電位と、この電位から $\pm 10 \text{ mV}$ のパルス分極より塗膜抵抗を求めた場合の時間変化である。点線の塗膜抵抗変化は、AとBでは余り差はなく常に若干Bが高い。しかし塗装板の自然電極電位は浸セキ3時間以後急に、Bは卑な方向に大きく変化し、6時間で -0.4 V (対 S.C.E) 付近で安定している。ここで塗装系Bの塗装表面の塗膜ふくれ、および塗膜をハクリして、塗膜下の鋼板の腐食状況を観察したのが写真-1である。同一場所でそれぞれ2つの写真が対応するように示した。塗装系Aの塗膜ふくれは、塗装系Bと余り差はなく、写真-1と同程度であるが、塗膜下の鋼板の腐食

は目視においてまったく赤サビ等は観察されなかった。一方塗装系Bの写真-1で、赤サビのない塗膜ふくれも観察される。これは、Driscoll¹⁵⁾らが報告しているアルカリブリスターと考えられ、この内部の pH を pH 試験紙で測定した結果はアルカリ性 ($\text{pH} \approx 8$) を示した。

このように塗装系Bの腐食が大きく、電極電位が卑な電位に大きく変化したこと、および塗膜下に存在する液体の pH 測定値の平均の結果が、塗装系Aは7~8、塗装系Bは5~6等から判断して、塗膜下の腐食評価としては抵抗分極挙動、あるいはそれ以上に塗膜中の水可溶物による電極電位変化も重要な評価項目の1つである。

Fig. 13. The variations of electrode potential and electric resistance

Working electrode: Steel plate coated by 3 coat-3bake system of electro-deposited film, second primer film and top coat film
Steel plate: JIS. G. 3141. treated by zinc phosphate

Pulse potential: $\pm 10 \text{ mV}$

Immersion liquid: 10^{-2}N NaCl

Immersion liquid temperature:

70°C=coated film

15°C=steel substrate

Photo. 1. Corrosion blistering

Conditions: Surface (Coated film): 70°C,
0.01N NaCl

Rearside (Steel substrate): 15°C

Sampl: 3-3(B)

Symbol A: ALKALI blistering

Fig. 14. Anodic and cathodic polarization curve of painted panel

Immersion liquid temperature : 70°C

Immersion liquid : 0.01 N NaCl

Immersion period : 4 days

Working electrode : Steel plate coated by 3 coat-3 bake system of electro-deposited film, second primer film and top coat film

Steel plate : JIS. G. 3141. treated by zinc phosphate

Potential-scanning rate : 100 mV/min,

Curve A or B : polarization resistance to compensated curve (Δi)

3.3.2 塗装鋼板の分極曲線

70°C 浸セキ下においても塗膜抵抗が $10^8 \Omega/\text{cm}^2$ 以上あるような高抵抗塗膜を有する塗装鋼板の分極曲線は、観測された電流と塗膜抵抗より塗膜の IR ドロップを考慮して求められる。このようにして得られた結果が図-14 で、塗装鋼板を 70°C、 10^{-2} N NaCl の水溶液に 4 日間浸セキした時の分極曲線である（塗装板表、裏共同一温度）。ヨコ軸が電位、タテ軸が等間隔目盛の電流密度である。分極抵抗を補償しない場合の電位—電流 (i) の分極は点線で示される。塗装系 A, B 共にほぼ直線でこの勾配が分極抵抗、すなわち塗膜抵抗となる。一方、この勾配を補償して残りの微小電流 (Δi) を 100 倍増幅した分極曲線が実線である。この図より点線 B は塗膜抵抗大にもかかわらず、実線の補償後の微小電流はより多く流れている事を示している。この事実は図-13 の結果と一致する。この実験では図-13 の場合と異なり、温度勾配を加えて腐食を促進していないため腐食が進行せず、従って塗膜を剥離することが出来なかったため塗膜下の観察はできなかった。

4. 結 言

塗装鋼板の腐食に関する電気化学的特性を計測する装置を開発した結果

(1) 本装置により従来測定できなかった微小欠損部のある塗装鋼板の腐食電流が、ほぼ正確に求められた。このことは、腐食電流の経時変化より求めた電気量に対応する鉄の重量と溶出した鉄の分析値との一致、および分極法で求めた腐食電流と Stern の式より計算した腐食電流との一致により立証された。

(2) 本装置により

(2.1) 塗膜欠損部の腐食の評価が可能となり、顔料を含んだ塗膜から溶出する物質の防食に与える影響を測定する事が可能となった。

(2.2) 欠損部のない塗装板の電極電位、塗膜抵抗、および塗膜抵抗を補償した分極が同時に、かつ自動的に測定でき、また自動測定ができるため長期間の追跡が可能となった。

II : 本装置の塗装鋼板の腐食状態の評価への応用

1. 緒 言

Jack Stone¹⁵⁾ は塗装鋼板に傷を与え、50V の Cathode 分極を行なうと、その傷からのサビ幅評価がソルトスプレーテスト評価と一致すると報告している。この評価はサビ幅の目視（顕微鏡を用いる）であるため平面的観察である。一方、Wiggles¹⁶⁾ は切り傷を与えた部分の塗膜と鋼板との接着力を考慮した腐食形態を報告している。しかし、孔食腐食になる場合の評価法は、やはり目視より推定しているにすぎない。

1 部において、塗装鋼板の腐食状況を電気化学的方法で追跡する装置を開発し、塗装鋼板の微小塗膜欠損部の腐食電流の経時変化より求めた電気量に対応する鉄の重量と溶出した鉄の分析値とは一致した。塗装鋼板の腐食の評価の観点を腐食の原点にもどって考えると、これは被塗物鋼板の減量であり、その意味する所は鋼構造物が最初に設計された時の強度に対する評価が基本になっていると考えられる。従って、塗膜微小欠損部の腐食は被塗物鋼板そのものの欠陥因子ともなるとの観点から腐食量を定量的に取り扱い、かつ、従来の目視観察と対比してその評価基準について検討した。

2. 実験方法

塗装鋼板の浸セキ温度は塗装鋼板表、裏側とも同一の 50°C、浸セキ液は 3% および 10^{-2} N の NaCl、分極条件

は電位規正走査法による昇圧速度 50 mV/min の一定速度である。塗装鋼板の欠損は鋭利なナイフで傷を直線に与え、その長さは 10 mm で、その面積は顕微鏡測定で $3.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ である。用いた測定セルおよび測定装置はI部に記した。

腐食電流 i_{cor} は Anode, Cathode 両分極曲線の Tafel 接線の外挿交点の電流とし、この電流の時間的变化より求めた電気量から鉄の腐食重量を計算した。

ソルトスプレーテストは 35°C, 5% NaCl とし、鋭利なナイフで傷を×印に与え、その他の条件は JIS Z-2371 に準じた。

3. 試 料

用いた被塗物鋼板はリン酸亜鉛、リン酸鉄系の化成被膜処理を施した鋼板と無処理鋼板 (JIS G 3141) である。塗料は、

- マレイン化油を主体とする Anion 型電着塗料
- 主として 1,4 ポリブタジエンのマレイン化物 (MnPB-A) と主として 1,2 ポリブタジエンのマレイン化物 (MnPB-B) との混合物よりなる電着塗料
- カチオン型電着塗料
- アミン硬化型エポキシ樹脂系塗料

の各種で、塗装および乾燥条件はそれぞれの塗料の標準条件で塗装鋼板を作成した。

4. 実験結果および考察

4.1 欠損の無い塗装鋼板の塗膜下の腐食と欠損部の腐食

I 部で中塗々料に A, B の 2 種類の塗料を用いた塗装系の欠損の無い正常な塗装鋼板の塗膜下の腐食状況 (写真-1) と塗膜抵抗を補償した残りの微小電流の分極挙動 (図-14) とが対応した。同じ塗装系であるが上塗々膜の無い電着塗膜と中塗々膜の 2 コート塗装系の塗装鋼板を用いた欠損部の腐食電流、および腐食電流から計算した

腐食鉄重量の結果が表-2 である。電着塗膜単独とこの上に A, B 2 種類の中塗々料を塗り重ねた場合との塗装鋼板の欠損部の腐食重量とは、浸セキ 20 時間後において 4~5 倍の差がある。一方、A と B との腐食重量を比較すると B が大である。この事は B がサビやすく、かつ塗膜抵抗補償後の分極電流も大であった事実と一致する。従って、この塗装系については欠損部の腐食と欠損の無い正常な塗装鋼板の塗膜下の腐食との傾向が一致すると考えられる。

4.2 欠損部の目視観察と欠損部の腐食重量

4.2.1 ポリブタジエンのマレイン化物系電着塗装鋼板

主として 1, 4 ポリブタジエンのマレイン化物 (MnPB-A) と主として 1, 2 ポリブタジエンのマレイン化物

Fig. 15. The relation between corrosion current and MnPB-A/MnPB-B

Immersion liquid : 3% NaCl

Immersion liquid temperature : 50°C

Thickness of paint films : 20~25 μ

MnPB-A : Maleinized polybutadiene (1,4 rich)

MnPB-B : Maleinized polybutadiene (1,2 rich)

Table 2. The result of corrosion weight of Fe calculated by quantities of electricity and corrosion current of 2 coat — 2 bake systems

Immersion period (hrs)	2		20	
	Corrosion current (× A)	Corrosion weight (× mg)	Corrosion current (× A)	Corrosion weight (× mg)
Painted panel				
Electro-deposited film (E. D.)	6.2×10^{-7}	6.4×10^{-4}	1.7×10^{-6}	2.2×10^{-2}
E. D. + Second primer film (A)	1.8×10^{-7}	1.9×10^{-4}	2.4×10^{-7}	4.1×10^{-3}
E. D. + Second primer film (B)	2.2×10^{-7}	2.3×10^{-4}	2.8×10^{-7}	4.9×10^{-3}

Steel plate : JIS. G. 3141, treated by zinc phosphat

Immersion liquid : 0.01 N NaCl Immersion liquid temperature : 50°C

Thickness of paint films : E. D. 20~25 μ second primer film, 40~45 μ

Corrosion weight : Corrosion weight of Fe calculated by quantities of electricity

Fig. 16. The relation between corrosion weight of Fe calculated by quantities of electricity and MnPB-A/MnPB-B.

Immersion liquid : 3 % NaCl

Immersion liquid temperature : 50°C

Thickness of paint film : 20~25 μ

MnPB-A : Maleinized polybutadiene (1, 4 rich)

MnPB-B : Maleinized polybutadiene (1, 2 rich)

(MnPB-B) との組成比を変えた電着塗装鋼板の塗膜欠損部の浸セキ 20, 44 時間後の腐食電流の関係が図-15で、腐食電流の電気量から計算した腐食鉄重量との関係が図-16 である。この結果、MnPB-A と MnPB-B の重量比で 1:1 混合程度が最も腐食重量は少ない。一方、これらの塗装鋼板のソルトスプレーテストの 300 時間、500 時間後のカットからのサビ幅の評価結果が図-17 である。この結果においても 1:1 程度が最も腐食幅が少なく、従って、これらの塗装系は塗膜欠損部の腐食鉄重量と目視観察との傾向が一致すると考えられる。この一致する理由は欠損部の腐食形態から考え、孔食腐食を呈しているのではなく(顕微鏡観察で確認された)、鉄表面から浅く腐食が広がるためである。すなわち、鉄の腐食反応により塗膜が徐々にハクリして欠損部からの腐食面積が平面的に増加しているためと考えられる。この方法によると評価時間は非常に短縮できる特徴をもっている。

4.2.2 被塗物鋼板の腐食の化成被膜処理依存性

表-3 は 3% の NaCl, 50°C 浸セキ下のマレイン化油を主体とした各種 Anion 型電着塗装鋼板の化成被膜の処理の差による塗膜欠損部の腐食電流と腐食鉄重量の結

Fig. 17. Apparent corrosion line by Salt-Spray test

Salt-Spray test : JIS. K. 5400, 1970, 7—8

(5 % NaCl, 35°C)

MnPB-A : Maleinized polybutadiene (1, 4 rich)

MnPB-B : Maleinized polybutadiene (1, 2 rich)

果を示している。Anion ED No.1, No.2 および No.3 はリン酸亜鉛、リン酸鉄、処理無しの順に腐食鉄重量は多くなる。ところが、Anion ED No.4 は被塗物処理にリン酸鉄を施すと最も腐食鉄重量は多くなる。しかし、20 時間以上浸セキすると Anion ED No.4 も処理無しの塗装鋼板が最も腐食鉄重量大となる。この傾向はソルトスプレーテストでも同様である事が写真-2 で示される。50 時間でリン酸鉄処理を施した塗装鋼板がサビ幅が最も広く、100 時間になると処理をしない塗装鋼板がサビ幅大である。すなわちリン酸鉄処理の場合は 50 時間まで、処理無しの場合は 50 時間以後腐食が大きく進んでいることが認められる。

従って、これらの塗装系についても欠損部の腐食鉄重量と目視観察は同じ傾向で、かつ化成被膜処理依存性も同じである。

4.2.3 アニオン型電着塗装鋼板とカチオン型電着塗装鋼板の腐食状況の違い

表-3 のリン酸亜鉛化成被膜処理のカチオン型電着塗装鋼板の 20 時間後の腐食鉄重量は 1.6×10^{-2} mg で、これとほぼ同程度の腐食鉄重量を示すアニオン型電着塗装鋼板には Anion ED No.1, 2, 3 がある。その中でも最も腐食鉄重量の少ないのは Anion ED No.3 の 1.4×10^{-2} mg である。この Anion ED No.3 とカチオン型

Photo. 2. The result of salt-spray test of anion E.D. (Type 4)

Anion E.D. Type 3

Cation E.D.

Photo. 3. Corrosion style in micro defect parts of no paint film
 Immersion liquid : 3 % NaCl
 Immersion liquid temperature : 50°C
 Immersion liquid period : 20 hrs

電着塗装鋼板の塗膜欠損部付近の分極測定後の腐食状況を写真-3に示す。この写真は塗膜をハクリした状態を示している。欠損部の腐食鉄重量はアニオン型よりカチオン型電着塗装鋼板が多いにもかかわらず、写真-3から評価すれば明らかにアニオン型電着塗装鋼板が悪いとの評価が与えられる。この2つの塗装鋼板のソルトスプレーテストも写真-3と同じ傾向であった。

2つの塗装系の塗膜欠損部の腐食形態を考察すると、アニオン型電着塗装鋼板は欠損部より全面腐食的に進行して、カチオン型電着塗装鋼板は欠損部中心部に光沢があり、非常に活性になり孔食腐食が生じていることが認められた。従って、同じ腐食鉄重量であっても孔食腐食になる場合は塗膜の耐ソルトスプレー性は良好で、欠損

部からの全面腐食になる場合は塗膜の耐ソルトスプレー性は悪い評価が与えられている。この事は従来の塗膜欠損部のソルトスプレー性評価基準が被塗物鋼板の鉄の腐食による減量でなく、腐食反応に伴う塗膜の接着力減少の評価が支配的であるためと考えられる。

このため、試験結果の判定はその試験が如何なる要因の試験を主に実施しているかを明確にして評価することが重要である。

上記の実験事実より、腐食電流からの腐食鉄重量、すなわち鉄の減量と対比しながらソルトスプレーテスト、浸セキテスト等の塗膜欠損部を肉眼観察すると欠損部の腐食形態を立体的に評価でき、非常に有効な情報が得られる。

Table 3. The comparison of corrosion current by chemical conversion coatings of steel plates

Painted panel (No.)		T (hrs)	Zinc phosphated		Iron phosphated		Non coated	
			$i_{\text{cor}} (\times \text{A})$	$w_{\text{cor}} (\times \text{mg})$	$i_{\text{cor}} (\times \text{A})$	$w_{\text{cor}} (\times \text{mg})$	$i_{\text{cor}} (\times \text{A})$	$w_{\text{cor}} (\times \text{mg})$
Anion E. D.	1	2	5.1×10^{-7}	5.3×10^{-4}	3.8×10^{-6}	3.9×10^{-3}	5.1×10^{-6}	5.3×10^{-3}
		20	1.0×10^{-6}	1.5×10^{-2}	9.5×10^{-6}	1.3×10^{-1}	1.2×10^{-5}	1.6×10^{-1}
	2	2	6.2×10^{-7}	6.4×10^{-4}	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-3}	1.7×10^{-6}	1.8×10^{-3}
		20	1.2×10^{-6}	1.7×10^{-2}	1.8×10^{-6}	2.8×10^{-2}	1.9×10^{-6}	3.5×10^{-2}
	3	2	6.1×10^{-7}	6.3×10^{-4}	1.1×10^{-6}	1.2×10^{-3}	2.2×10^{-6}	2.3×10^{-3}
		20	7.8×10^{-7}	1.4×10^{-2}	3.5×10^{-6}	4.5×10^{-2}	2.5×10^{-6}	4.6×10^{-2}
	4	2	8.2×10^{-7}	8.5×10^{-4}	4.0×10^{-6}	4.1×10^{-3}	1.5×10^{-6}	1.6×10^{-3}
		20	4.2×10^{-6}	4.7×10^{-2}	2.8×10^{-5}	3.0×10^{-1}	1.0×10^{-5}	1.1×10^{-1}
Cation E. D.		2	3.3×10^{-7}	3.4×10^{-4}	—	—	—	—
		20	1.3×10^{-6}	1.6×10^{-2}	—	—	—	—

Steel plate : JIS. G. 3141

Immersion liquid : 3 % NaCl

Immersion liquid temperature : 50°C

Thickness of paint films : 20~25μ

T(hrs) : Immersion period (hrs)*i*_{cor} : Corrosion current*w*_{cor} : Corrosion weight of Fe calculated by quantities of electricity**Table 4.** Corrosion currents of electro-deposited coating panels

Immersion period (hrs)		2		20	
		Corrosion current (×A)	Corrosion weight (×mg)	Corrosion current (×A)	Corrosion weight (×mg)
Painted panel (No.)	2	8.2×10^{-7}	8.5×10^{-4}	1.25×10^{-6}	2.0×10^{-2}
	3	8.0×10^{-7}	8.3×10^{-4}	8.5×10^{-7}	1.6×10^{-2}
	4	7.7×10^{-7}	8.0×10^{-4}	1.03×10^{-6}	1.7×10^{-2}
	5	1.4×10^{-6}	1.4×10^{-3}	1.55×10^{-6}	2.9×10^{-2}
	6	8.7×10^{-7}	9.0×10^{-4}	1.4×10^{-6}	2.2×10^{-2}
	7	6.2×10^{-7}	6.4×10^{-4}	1.7×10^{-6}	2.2×10^{-2}
Cation E. D.		4.1×10^{-7}	4.2×10^{-4}	4.8×10^{-7}	8.7×10^{-3}

Steel plate : JIS. G. 3141, treated by zinc phosphate

Immersion liquid : 0.01 N NaCl

Immersion liquid temperature : 50°C

Thickness of paint films : 20~25μ

Corrosion weight : Corrosion weight of Fe calculated by quantities of electricity

4.2.4 NaCl 濃度及び pH 依存性

表-4 は化成被膜処理がリン酸亜鉛の塗装鋼板を浸セキ液の NaCl 濃度 10^{-2} N 中で分極した場合の腐食電流と腐食鉄重量の結果を示す。これらの結果を表-3 の 3 %の濃度における結果と比較すると、Anion ED No.2 と No.3 は NaCl の濃度が低いと腐食重量は多く、その他の塗膜では逆の傾向である。塗装系により塗膜欠損部の腐食鉄重量の NaCl 濃度依存性が異なると考えられる。一方、目視評価においても NaCl 濃度依存性のあるものもあり、前項と同様目視と腐食鉄重量の傾向は必ずしも一致しない。

マレイン化油を主体としたアニオン型電着塗装鋼板の

Anion ED No.3 の塗膜欠損部の腐食電流の浸セキ液の pH 依存性の結果が図-18 である。この代表的な分極挙動が図-11 である。pH=4~10 までは塗膜欠損部の腐食電流はほぼ一定で pH 依存性はなく、これより pH が低いと腐食電流は増加する。しかし、pH=2.5 以下では変化が少なく pH=1 になると浸セキ時間経過と共に減少する。一方、pH=10 以上になると極端に腐食電流は減少し、pH=12 においては中性付近に比べ 1/500 にもなる。また浸セキ時間経過により腐食電流は少なくなる。すなわち不動態が生じる。このような pH 依存性は塗装しない鋼板と同じような傾向である。測定後の塗膜欠損部の塗膜ハクリ幅は pH が高くなるほど大きくな

り、腐食鉄重量と塗膜ハクリ幅とは逆の傾向で pH 依存性とは異なる。このため、欠損部の腐食反応によりこの

Fig. 18. The relations between corrosion current and pH of immersion liquids
Painted panel: Electro-deposited films
pH of immersion liquid: 10^{-2} N NaCl+HCl or NaOH
Immersion temperature: 19°C
Exposed area: $3.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$
Immersion time: 2.24 hrs (○, △)

部分がよりアルカリ性になる場合と水素発生型腐食になるような酸性の場合とでは、目視観察と腐食鉄重量との評価傾向に差が生じることになる。

4.2.5 アミン硬化型エポキシ樹脂系塗装鋼板の腐食状況

3% NaCl, 50°C 浸セキ下でのアミン硬化型エポキシ樹脂系塗装鋼板の塗膜欠損部の腐食電流の経時変化が図-19 に示される。3種類の塗料について膜厚を厚、薄2種類かえた試料について実験した。図-19中、試料の記号は図-20中の表に示されているものと一致する。図-19の曲線より求めた電流量からの腐食鉄重量を計算した変化が図-20に示される。Sample No. 1, 2, 3の順に腐食鉄重量は少ない。一方、同一 Sample No. でそれぞれ約2倍の膜厚差を与えたが、Sample No. 3が最も膜厚差間の腐食鉄重量差が少なく膜厚効果が小さいことを示している。この事は塗膜欠損部の腐食鉄重量に対する膜厚依存性の考察にも腐食電流の測定が有効であると言える。

ソルトスプレーテストの500時間後の腐食状況が写真-4に示される。また、欠損部の腐食測定後の状況もこの写真と同様な傾向であった。この腐食状況よりソルトスプレーテスト評価を行なうと、一般には Sample No. 1, 2, 3の順に耐ソルトスプレー性良好と判断される。しかし、鋼板の耐食性、すなわち鉄の減量からでは逆の

Photo. 4. The result of salt-spray test of amin-hardened epoxy coating
Test period: 500 hrs

Fig. 19. The relation between immersion times and observed corrosion currents of amine-hardened epoxy coating.

Immersion liquid: 3% NaCl

Immersion liquid temperature: 50°C

Steel plate: JIS. G. 3141

結果となる。このことはカチオン型とアニオン型電着塗装鋼板の比較と同じ現象である。ただ、この腐食状況を詳細に観察すると若干異なった挙動が見られる。Sample No.1 はカット付近のハクリができず、写真の下段に示した欠損部の拡大写真はこの Sample No.1 のみ塗装塗膜表面、Sample No.2, 3 は塗膜ハクリ後の状況である。この様に Sample No.1 は塗膜接着力が良好であるが、表面に見られるサビは顕微鏡観察により塗膜下の腐食反応によるサビが塗膜を透過して表面に表われていることが確認された。しかし、従来この種のサビ色はカットからの流出によると考えられやすいが、腐食電流が多く計測されたとの情報から目視観察を再度見直す機会が与えられることになり気付いたものである。従って、この Sample No.1 は欠損部の腐食電流と同時に、欠損部以外の塗膜下の腐食電流も検出されていることになる。一方、Sample No.2 と Sample No.3 を比較すると、Sample No.2 は腐食鉄重量が多く、かつ欠損部の拡大写真より腐食幅がせまいことより、腐食が孔食腐食的に進行されやすい状態と考えられる。

4.3 塗膜欠損部の腐食形態

塗膜欠損部の腐食が孔食腐食的に進行するか、浅く平面的に広がるかは塗装鋼板の湿潤下の塗膜接着力が当然影響するが、これ以外に腐食反応生成物およびこれの塗膜に対する膨潤又は収縮作用及び塗膜の水可溶物の性質に大きく依存する。たとえばアニオン型とカチオン型電

Fig. 20. The relation between immersion times and corrosion weight of Fe calculated by quantities of electricity

Immersion liquid: 3% NaCl

Immersion liquid temperature: 50°C

Steel plate: JIS. G. 3141

着塗装鋼板では、浸セキ2~3日後の接着力評価であるテープハクリ試験の結果では大きな差は認められないにもかかわらず、カチオン型電着塗装鋼板は孔食腐食を呈した。この現象は浸セキ2~3日位では表-3より分かるように、腐食量としてはほとんど同じ位であり、腐食反応によるアルカリ性物質の塗膜種に対する影響はあらわれない。従って接着力にも差がでていないが、陽極面積がカチオン型電着塗膜ではカット部から広がらないので孔食的に腐食するのに対し、アニオン型電着塗膜は陽極面積が広がることによっていると考えられる。なお、塗膜からの溶出物にも差異があり、これはテープハクリ試験に対しては差を与えないが、Anode部の広がりに対しては影響を与えているのかもしれない。本論文にはデータを示していないが、更に長期に浸セキするとアニオン型電着塗膜はハクリ部分が增大する。

Anode, Cathode 両分極挙動をみると、ほとんどの塗装系は酸素拡散による拡散律速のCathode分極支配になるが、図-21に示すように浸セキ液のpHが低いと混

Fig. 21. The relations between cathodic Tafel slopes and anodic Tafel slopes

Symbol A1 and A2: Immersion liquid=
 10^{-2} N NaCl + 10^{-1} N HCl
 10^{-2} N NaCl + 10^{-2} N HCl

Symbol B1 and B2: Immersion liquid=
 10^{-2} N NaCl + 10^{-1} N NaOH
 10^{-2} N NaCl + 10^{-2} N NaOH

Immersion temperature: 19°C

Immersion time: 24 hrs

Painted panel: Electro-deposited film

Exposed area: $3.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$

合支配, 高いと Anode 分極支配を呈する。一方, 各塗装系による 3% および 10^{-2} N NaCl 浸セキ下の Anode, Cathode 両分極の Tafel 勾配定数をまとめた結果, Anode の Tafel 勾配定数が小さくなりやすい塗装系は孔食腐食になりやすい傾向であった。また, 塗膜からの水可溶物の pH が高いと孔食腐食は生じなかった。この事より孔食腐食を呈しやすいのは酸化反応の分極効果が少なく活性になるため, かつ, 還元反応に対する O_2 より H^+ の影響が大きくなりやすいためと考えられる。

5. 結 言

微少の欠損のある種々な塗装鋼板の欠損部の腐食を定量的に取り扱い, 鋼の腐食の原点にもとって鋼の重量減少について考慮し, 従来の目視観察との対比から耐食性評価への応用を検討し次の 3 つの結果を得た。

- (1) 腐食電流の経時変化より求めた腐食鉄重量とソルトスプレーテスト, 浸セキテストの欠損部の目視評価とは対応しない塗装系と対応する塗装系がある。腐食形態から判断して, 前者は孔食腐食的, 後者は浅く平面的に腐食が進行している。
- (2) ソルトスプレーテストの評価が「良好」と判定されても耐食性, すなわち鉄の腐食減量は必ずしも少ないとは言えない。

- (3) 浸セキ液濃度, pH, 膜厚, 被塗物の化成被膜処理等の要因, あるいは試験方法, 塗料種により塗膜欠損部の腐食形態は異なり, この考察には鉄の腐食重量と目視とを組み合わせ立体的に推察する必要がある。このような場合, 腐食電流の測定はその推察を助けて価値ある情報を提供してくれる。

更に筆者は腐食評価に対し, 次の考えを持っている。

- I. 従来は被塗物鋼板の腐食による鉄の減量評価でなく, 腐食反応に伴う塗膜接着力減少評価が支配的となっていると筆者は考える。このため従来のソルトスプレーテスト評価に対し, 更に腐食電流を組み合わせ欠損部の腐食形態の立体的評価をすると重要な情報が得られる。
- II. 塗装鋼板の耐食性を評価する場合, その塗料が如何なる構造物に塗装されるかによって評価の基準をかえる必要がある。鋼構造物の強度が支配される場合は孔食的腐食に留意すべきであり, 塗膜の美観が重要視される場合は塗膜のハクリによる腐食に留意すべきである。腐食電流の測定を実施することは鋼構造物の強度を因子に入れた耐久性に対し有効な情報を提供する。

本研究の第 I 部は 74 年 4 月の電気化学会, 第 II 部は 74 年 10 月の色材協会のそれぞれの発表会で発表した。

文 献

- 1) G. Guruvich: *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 53, 669 (1970)
- 2) H. Grabitsch, K. Heckel, C. Monstad: *F. u. L.*, 70, 3, 167 (1964)
- 3) Dr. Peter Kresse: *F. u. L.*, 76, 11, 1099 (1970)
- 4) J. E. O. Mayne: *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 40, 183 (1957)
- 5) 池田承治: 塗装技術, 7, 78 (1972)
- 6) 佐藤 靖: 電気化学, 28, 583 (1960)
- 7) 岡本 剛, 諸住 高, 山科俊郎: 工業化学雑誌, 61, 3, 291 (1958)
- 8) 大藪権昭: 金属表面技術, 20, 4, 186 (1969)
- 9) J. A. W. Van Laar: *Paint Varnish Production*, July, Aug., Oct, (1961)
- 10) 諸住 高: 電気化学, 37, 431 (1969)
- 11) 佐野隆一: 色材, 46, 10, 592 (1973)
- Bacon R. C.: *I. E. C.*, 40, 161 (1964)
- W. A. Anderton, J. R. Brown: *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 49, 5, 375 (1966)
- 12) H. F. Clay: *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 52, 158 (1969)
- 13) Jack Stone: *J. Paint Technol.*, 41, 539, 661 (1969)
- 14) 川井 均, 山本 隆: 色材, 46, 429 (1973)
- 15) O. Driscoll: *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 32, 481 (1949)
- 16) R. P. Wiggle: *J. Paint Technol.*, 40, 519, 174 (1968)