塗装金属の電気化学的腐食評価方法

山 本 隆*

1. はじめに

塗装金属の耐食性評価項目は非常に多い。しかし、各々の評価値と「防食性」との関係が明確であるとは必ずしもいえない。このことは塗膜による防食機構が科学的に解明されていないことに基づいている。したがって、塗装による「防食性」良否の判定は使用実績に基づいて判断されることが多い。塗装による「防食性」の判断には2つの見方がある。1つは塗膜の物理的、化学的特性が腐食環境条件に耐え得るかどうか、たとえば塗膜ふくれから塗膜の金属に対する腐食抑制寄与の程度、2つには、塗膜下金属の腐食抑制作用、すなわち被塗物である金属の腐食防食反応挙動から塗膜の被塗物金属に対する腐食抑制寄与の程度がある。以下、塗膜側、金属側から「耐食性」を電気化学的に評価する方法およびその長所、短所、事例について記する。

2. 塗装金属の腐食発生機構

塗膜下金属の腐食は電気化学的に進行するとの考え方は一般に受け入れられている。そして、塗膜による腐食抑制のイメージは、古くは Mayne¹⁾ のように「塗膜による腐食環境因子の遮断」によって防食しているのではなく、Anode 反応と Cathode 反応との間に高抵抗膜が

図-1 塗装金属の局部電池モデル

存在するためである(図-1のA, B)との考えがある。一方, Funke²⁾ は、塗膜下の腐食には水が必要であり、この水は塗膜により塗膜下金属面に達しにくい。しかし、いずれ水が金属面に達して腐食は起こる。すなわち、塗膜下金属面に水が到達した後の腐食は無塗装金属の腐食と同じイメージである(図-1のC)。しかし、Funke は塗膜ふくれの現象より、図-1のBのモデルも認めている。

増子³⁾ は「防食作用とは腐食の発生の防止か進行の停止か。腐食性物質とは水か酸素か電解質となる塩類か。金属面とは自然酸化膜の上か下か。このように限定された問に答えることではじめて塗膜下腐食の科学が問題となる」としている。塗装鋼板の「耐食性」、「防食機構」を科学の場に出して議論するには電気化学反応を定量的に評価し、得られたデータでもって初めて可能となる。

腐食発生の考えを2つの報文を引用して記述する。塗装金属が電気化学的に腐食するならば、塗装金属の反応は図-2のように表わすことができる。反応2の反応種としては、被酸化剤としては金属、被還元剤は主に酸素と水である(これ以外の物質については後述する)といわれている。

Funke²⁾ は塗膜の酸素透過性により腐食現象が律速されるとしている。そして腐食反応に経る過程は「反応1により塗膜劣化が起こり、その後、塗膜-金属間のはく離-腐食開始」としている。この意味するところは、腐食より塗膜ふくれが早く発生するとの考えである。腐食が発生する前の塗膜ふくれとは金属と塗膜との間に空隙が存在(塗装時に生成)している場合⁴⁾と、塗膜-金属界面近傍の塗膜と金属(表面の自然酸化皮膜をも含めた

図-2

昭和 56. 12. 1 受理
Electrochemical Measurement on Corrosion
Phenomena at Coated Metal
Takashi YAMAMOTO

* 日本ペイント(株)技術センター
大府府寝屋川市池田中町 19-17 (〒572)

図-3 塗装鋼板裏側の酸化反応

金属)との接着点が水の浸入で破壊され空隙が生じる場合である。Funke は後者のふくれ発生があるため、腐食よりふくれは早く発生すると述べている²⁾。

山本らは^{5,6)}目視可能なプリスター(塗装後に生成した塗膜-金属界面の空隙は塗膜ふくれと定義せず、プリスター発生への核であると考えている。プリスター成長過程の力学的考察については川井⁴⁾、Heertjes⁷⁾らが報告している)より腐食反応は早く生じる。すなわち、塗膜下金属面に水が到達する時間と塗膜下で腐食が発生する時間とは一致すると報告している⁶⁾。図-3に示すように塗膜内の水の拡散時間 t_1 、鋼内部に浸入した原子状水素 H の拡散時間 t_2 とすれば、塗装鋼板裏側で観測される $H \rightarrow H^+ + e^-$ の反応電流(測定のブロック図を図-4に示す)の第2ピーク P_2 の時間は各々の拡散時間の和である。したがって塗膜下鋼面に水が到達すると同時に腐食は発生し、この腐食反応により鋼中に水素が溶解するとしている。ここで注目すべき現象はピークを示すということである。「ピークになる」とは経時により腐食が抑制されることを意味する。腐食前、塗膜-鋼界面に空隙が存在するならば、空隙内に浸入した腐食液による腐食反応量は空隙体積、空隙内の鋼表面積、空隙内に到達した液の組成(内部環境)に見合う量で決定され、それ以上の腐食反応量になるためには、これらの値が腐食反応量を増加させる方向に変化しなければならない。もし、外部環境によって空隙内の液の組成が変化しにくく

図-4 塗装金属裏側よりの測定法のブロック図

(塗膜の外部環境因子の拡散速度が小さい)、かつ空隙の大きさの増加速度が小ならば(塗膜の劣化速度が小さい)、空隙内の腐食反応に必要な反応種(酸化還元物質)の活性度は徐々に低下する。すなわち腐食速度は減少する。それ故ピークを示す。そして図-2の反応1が大ならば、図-3で示したピーク P_2 以後の第3ピーク P_3 になる反応(第2段階の腐食反応)は早く生じるだけである。一般に腐食の発生が早い、遅いあるいは耐食性良好、不良との判断はピーク P_3 に関する反応と一致すると述べている(最も早い初期反応を検出した他の報文は見当たらない)。

このように腐食発生に至る過程は、Funke は塗膜側の反応、山本らは鋼表面側の反応から各々論じている。

3. 塗膜側からの評価法

塗膜による防食の考え方として主に次の3つがある。

- ① 塗膜による外部環境因子の遮断
- ② 塗膜中の水可溶物質による腐食抑制
- ③ 犠牲膜による防食

これらの防食効果を評価する方法としては直流・交流抵抗、静電容量、 $\tan \delta$ などの値より塗膜の性質を知る電気・電気化学的評価法があり、古くより利用されている⁸⁻¹⁰⁾。最近においても、たとえばインピーダンス測定法は耐食性の迅速、敏感な試験法¹¹⁾、塩水噴霧試験と一致する¹²⁾。あるいは塗膜の抵抗値が $10^4 \sim 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 以下となると腐食が発生する¹³⁾・プリスターが形成する¹⁴⁾など、目視評価と対応させ、その評価法の有用性を認めている。Bacon¹⁵⁾ は図-5の電位降下法により塗膜抵抗を求め、白金や不動態化された鋼板上の塗膜の抵抗は高く、腐食を起している鋼板上の塗膜の抵抗は低いとしている。しかし、必ずしも塗膜抵抗が高いほど、塗装鋼板の耐食性が良好であるとはいえないようである^{5,16)}。たとえば、上記②の機構の塗膜ならば、塗膜のイオン伝導性を抑制すると②の機構による防食効果は発揮しにくくなる⁹⁾。

水浸セキ下の塗膜の電気抵抗は一般にイオン伝導に基

図-5 電位降下法による塗膜抵抗測定のプロック

図-6 浸セキ塗膜の電気的特性値に関する変化

図-7 クロム酸ストロンチウム含有のエポキシ樹脂系塗装鋼板の自然電極電位・塗膜抵抗の経時変化 浸セキ液: 0.01N NaCl, 浸セキ法: 70°C/15°C の温度こう配

づくとしてある。したがって、塗膜の電気抵抗と塗膜の防食性との関係を検討するには塗膜内の電気を運ぶイオン種と塗膜下金属の腐食作用、あるいは外部腐食液中のイオン種の塗膜内への移動の性質を知ることが重要である。たとえば塗膜の膨潤、収縮あるいは塗膜中の水滴が生じる¹⁷⁾ことにより、塗膜内のイオンの移動速度が変化¹⁸⁾し、これに伴い塗膜の電気抵抗は変化する。図-6は塗膜の劣化過程での電気的特性値の変化を示したものである¹⁹⁾。また、図-7のように塗膜の水可溶物によっても塗膜抵抗は変化する⁵⁾。この原因は塗膜中のクロム酸ストロンチウムが溶解し、クロム酸イオンとなり塗膜抵抗は減少する。次に、このイオンにより塗膜下の鋼表面は不動態化し、同時に塗膜内のクロム酸イオンが鋼表面で消費され、塗膜抵抗は増大する。したがって、塗膜の電気抵抗の変化は、主に塗膜内のクロム酸イオンの変化に基づいているといえる。

塗膜の透過性は塗膜下の腐食に深く関与する。その内、電気化学的評価法としては塗膜のイオン透過性と酸素の透過性を簡単に知ることができる方法がある。古くは大藪ら¹⁹⁾はプラス、マイナスのイオンおよびその種類により塗膜の $\tan \delta$ は異なり、その差より塗膜のイオン選択透過性を論じている。また酸素透過性について、今井²⁰⁾は各種塗膜を電気化学的に測定し、酸素透過量を求

めている。それによると、製品科学研究所で開発されたフィルム酸素透過計は塗膜に適した測定装置であると強調している。この酸素透過計の原理は通常、河川の溶存酸素を測定するのと同じであり、酸素を受けとめる電極室内は、陰極反応として $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 、陽極反応として $4Ag + 4OH^- \rightarrow 2H_2O + 2Ag_2O + 4e^-$ の各々の電極反応を起こす条件に保持（たとえば 0.7~0.8V の印加）すれば、両極間に流れる電解電流 i_∞ より、透過係数 P_{O_2} は次式から求まる。

$$P = i_\infty \cdot l / N \cdot F \cdot A \cdot P_s$$

したがって、電解電流の定常値 i_∞ を測定すれば、塗膜の酸素透過量はきわめて簡単に知り得る。

ところが、多くの酸素透過性と塗膜下腐食との関係の報告は、塗膜下の腐食反応に必要な被還元剤は酸素と水のみに限定している。そして、この両者のいずれが腐食を律速しているかについて議論されている。もし、上記の電解電流 i_∞ は酸素のみに依存するならば、上式は成立する。ところが、一般に塗膜中には水可溶物が存在する。そしてこの水可溶物は、塗膜下の酸化還元反応に関与しないとはいえないであろう。たとえば塗膜中の防錆顔料はこの反応に関与する。それ故、上式の i_∞ は塗膜を透過してきた酸素のみによるものである、とは結論できない。山本ら²¹⁾は i_∞ と溶存酸素ゼロの環境下での電

表-1 塗膜の酸素透過現象の解析例

[カチオン型電着塗膜]

酸素透過量	9.6×10^{-12}
拡散係数	5.7×10^{-9}

[常温乾燥型塗膜]

試料	A	B	C	D
膜厚	55 μm	55	60	65
残余電流 (i_0)	$5.1 \times 10^{-9} \text{ A}$	5.8×10^{-9}	2.6×10^{-9}	2.4×10^{-9}
電解電流 ($i_\infty - i_0$)	$2.3 \times 10^{-9} \text{ A}$	1.2×10^{-9}	1.1×10^{-9}	8.0×10^{-10}
拡散係数	1.3×10^{-10}	1.2×10^{-10}	2.4×10^{-10}	3.0×10^{-10}
酸素透過量	4.8×10^{-14}	2.4×10^{-14}	5.0×10^{-14}	6.3×10^{-14}

単位：酸素透過量—— $\text{ml} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$

拡散係数—— cm^2 / sec

図-8 酸素拡散測定用セル

図-9 カチオン型電着塗膜の酸素透過現象

解電流（残余電流） i_0 との差より酸素透過量を算出している。そして、 i_0 は酸素以外の塗膜中の被還元物質に基づくものであり、この物質と塗膜下金属面の還元反応の関係を追求している。それによれば、多くの塗装系では i_0 の値を無視することはできず、酸素透過による電解電

図-10 塗装金属への溶液拡散現象測定のプロック図

流 $i_\infty - i_0$ に比べ塗膜中の被還元物質に基づく i_0 の値が大きい塗膜はかなり存在している。たとえば、上記②の防食機構の塗膜がこれにあたる。更に製科研の電極の構造は複雑かつ、内部電解液量が多く、これに伴い応答速度が遅くなり、拡散係数の算出には適さない。そこで図-8の電極を用いて塗膜の酸素透過量、拡散係数および被還元物質量を測定している（図-9、表-1に測定例を示す）。

一方、図-10は塗装された塗膜に対する塗膜中への溶液の拡散挙動を測定する装置のプロック図である²²⁾。塗膜上に溶液を接した後の溶液と金属との間の電流変化（塗膜抵抗変化）より塗膜への溶液の拡散係数を求めるものである。図-11は、塗膜抵抗は塗膜中の溶液量に反比例すると仮定し、塗膜中への溶液拡散に伴う塗膜抵抗値の経時変化の計算値と実測値との比較であり、きわめてよく一致している。この図の例では、拡散係数は $2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ であり、この方法は実用中の経時した塗装された塗膜へも簡単に適用可能である。また、この方法を変形したものとして、橋、船、タンクなど屋外で塗装された塗膜の乾燥状態を知る方法がある²³⁾。屋外塗装塗膜の塗装後の硬化過程は塗装現場の天候に大きく影響

図-11 log R-t 曲線

される。したがって、実際に塗装された塗膜の性質の経時変化を知ることは重要である。上記方法での溶液を飽和食塩水とし、この液を塗膜面に接した1分間後の50V印加下の電流 i と塗膜の乾燥時間 t との間で、 $\log i - \log t$ とすればコウ配の異なる2本の直線にのり、膜厚、温度、湿度が異なっても、同一塗料では平行移動するのみである。たとえば、ポリアミド硬化型タールエポキシ塗料では

$$\log i_{20} = \log i_x + 1.54 (\log 140 - \log L_x) + 0.124 (20 - T_x) + 0.0247 (75 - H_x)$$

で表わすことができ、標準乾燥下の塗膜と塗装現場の塗膜とが簡単に比較できる。ここで i_{20} は20°C、湿度R.H. 75%で乾燥したと仮定した膜厚140 μm の電流値、 i_x は塗装現場で実測した電流値、 L_x 、 T_x および H_x は塗装現場の膜厚、温度および湿度である。また2本の直線の交点の時間は必要乾燥時間と一致し、もし塗装現場の塗膜が後期のこう配に達していれば実用塗膜性能が発揮しているとの判断も可能である(図-12に塗装後の変化の一例を示す)²³⁾。

塗装された金属面上の塗膜欠陥の状態を電気化学的に評価する方法の報告は多い。たとえば塗膜の静電容量、交流抵抗の時間変化あるいは周波数依存性から推定する方法²⁴⁾、塗膜の厚さと抵抗値との関係から欠陥の存在を判定する方法²⁵⁾、あるいは塗装金属板の表面をX軸、Y軸に走査し、交流インピーダンスと位相角との変化を検出²⁶⁾、または電気化学的方法ではないが、塗装内部欠陥を熱的に非定常状態の表面温度分布の解析で検出²⁷⁾して、欠陥の状態を各々図形化する手段などがある。

以上、図-2の反応1が塗膜の防食性能を支配するならば、塗膜側から評価する電気・電気化学的方法は工業

図-12 乾燥時間と電流との関係
 記号1: 75% R.H. の 20°C 乾燥下
 2: " " 5°C "
 3: 2の温度を補正した場合

的にも有効な手段であろう。

4. 金属側からの評価法

塗膜の防食性能を評価する場合、図-2の反応2が重要であるならば、金属側から評価する方法を採用することが望ましい。元来、構造物、プラントなどの設計段階においては腐食による材料強度の減少を見込み、材質、厚さなどを決定する。にもかかわらず、塗装面上の「サビ」の肉眼観察結果から耐食性が判断されている。したがって、塗膜と構造物強度との関係が十分検討できたならば、塗膜は腐食による損失²⁸⁾対策に大きく役立つであろう。

金属側からの腐食防食反応の評価値は電気化学反応に関係する値がほとんどである。それ故、金属側からの評価は塗膜下金属の腐食防食反応を電気化学的に測定することであるともいえる。その代表的評価値は腐食電位、分極抵抗、静電容量、腐食電流、分極曲線である。

塗装金属の腐食電位の測定は、塗膜抵抗の小さい塗装系を対象とすることが多い。ところが、実用塗装系では塗膜抵抗が非常に高く、測定および電位の解釈は困難とされ、電位の意味づけをも含めた報告は少ない。

図-7の電位変化はクロム酸イオンに基づく塗膜下鋼面の不動態挙動を示すものである。もし、この塗料の溶剤組成中にセロソルブアセテート含有すると、10時

図-13 PASS テストのブロック図

表-2 鋼板および塗膜欠損部に対する防錆剤の効果

防錆剤	防錆剤 1 重量% 水溶液中の鋼板の腐食重量 ($\times \text{mg}/10^2 \text{cm}^2$)	塗膜中に 1 重量% 含有した塗膜欠損部の腐食重量 ($\times 10^{-3} \text{mg}/10^{-2} \text{cm}^2$) (0.01 N NaCl)
A	1.7	4.6
B	0.9	5.7
C	1.1	11.0
D	1.2	5.4

間以後、電位は再び卑な電位に変化することが認められ^{5,29)}る。この原因は自然乾燥型塗膜であるため、塗膜中に溶剤が残留し、この溶剤は塗膜中に浸透してきた水と加水分解し、次式のように

酢酸が生じ、この酸によって不動態皮膜は破壊されるためである。したがって、塗膜下金属の腐食にとって腐食電位の解釈は重要である。

塗装金属の分極測定³⁰⁾の報告は多い。その第1は塗装金属に対して外部より電気的に力を与え、「腐食を促進させる方法」に利用されている。たとえば図-13はカソード分極（還元反応を起こす）した後の傷からのカソード反応の広がりあるいは塗膜付着性低下部の幅の程度の評価によって、耐食性を決定しようとするものである³⁰⁾。第2は、分極法による塗膜下金属面の腐食反応の検出はきわめて困難であるため、その「代替法」として、塗膜の水抽出物液中での無塗装鋼板の分極測定³¹⁾、あるいは防錆顔料を溶解させた液中での無塗装鋼板の分極測定³²⁾などがある。ここで最も考慮すべきことは、塗膜下金属表面近傍の腐食環境は塗膜外部の腐食環境あるいは上記代替法による腐食環境と同一であるかどうかである。たとえば表-2、図-14にその一例³³⁾を示したが、防錆剤の効果は無塗装鋼と塗装鋼とにより異なる場合が多い。一方、塗膜抵抗の小さい、たとえばジnkリッチ塗料の防食効果は電位-電流曲線（分極曲線）から簡単に知ることができ、通常実施される塗膜抵抗値判定法よりすぐれている³⁴⁾、との報告がある。

防錆剤(B) 1 重量% 含有の水溶液中の鋼板の分極曲線

塗膜中に防錆剤を含有した塗装鋼板の塗膜欠損部の分極曲線の測定例

塗膜：メラミン・アルキド
樹脂に防錆剤(A)を 1 wt% 含有

図-14 液中、塗膜中に含有した防錆剤効果

分極測定³⁰⁾の第3は「腐食速度の評価」である。無塗装および塗装金属の腐食速度の電気化学的取扱いは、次の方法がある。

- 分極曲線法^{35,22)}
- 分極抵抗法^{36,22)}
- 交流法^{37,38)}
- クーロスタット法^{39,40)}
- カレントインタラプター法⁴¹⁾
- 直線分極法⁴²⁾
- パルス分極法⁴³⁾

金属の表面近傍の電気的等価回路は容量成分と抵抗成分(分極抵抗)とが並列に結合され、抵抗成分が腐食速度に対応する値である。したがって分極抵抗または腐食速度を直接求めるため上記の電気化学的測定法が採用されている。ところが、1940年代に開発された定電位電解装置(ポテンシostat)は分極曲線を得る装置であり、耐食性金属の開発に多大の貢献をしたが、他の方法に比べ、外部から印加する電気的な力は大きいので、「腐食系の保全」に適さないとの理由で塗装金属に採用することは望ましくないとの「意見」がある^{12,13,40,44)}。「腐食系の保全」から考えると、理想的には試料に力を与えないで測定することが望ましい。しかし、上記のいずれの方法も外部分極法であるにもかかわらず、実用塗装系に対する外部分極の影響についての報告は見当たらない。すなわち、外部分極により影響を与えるとの「意見」はあるものの、いずれもどの程度、塗装金属の腐食系の保存に変化を与えたかの検討はなされていない。山本らは塗装鋼板について、分極曲線法、分極抵抗法から得られる腐食電流に差はなく、かつ化学分析による腐食鉄重量との間でも略一致した値が得られると報告している¹⁶⁾。この理由として、塗装金属は常に劣化してゆき、この劣化量に対して十分小さい外部分極の力であれば「腐食系の保全」に支障がなく、また外部分極法により経時劣化を一定間隔で追跡(分極曲線法)した試料と、同一種類の他の試料において追跡間隔を大幅に長くした試料との腐食反応の質、量には差がなく、そして、塗装金属では瞬時の腐食電流値より、腐食電流の経時の把握のほうが、むしろ重要であると報告している⁴⁵⁾。なぜなら、その理由は次のためである。

塗装金属に対する腐食速度の取扱いはい定面積を浸せきし、各種分極法から得られる腐食電流より決定され、この値と目視評価から得られるサビ面積と対比させている。この意味するところは、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、浸せき塗装面積当たりの腐食電流を腐食速度としている。本来、腐食速度は腐食活性度を表わすものであり、腐食面積当たりの腐食電流値を採用しなければならない。したがって、塗装金属の場合、測定される「腐食電流」は「腐食面積」が支配的に示したか、「腐食活性度」が支配的に示した結果によるものかの判定は困難である。もし目視結果と腐食電流とは相関する、とすれば測定された腐食電流は「腐食活性度」より「腐食面積」が支配的に表わしているといえる。小田ら⁴³⁾は、塗装金属の腐食評価においては腐食面積を知ることが腐食速度を知ることと同様にきわめて重要であると考え、1つのユニークな分離

方法を提案した。それによると、塗膜下鋼面近傍の電気容量は分極抵抗と共に測定されているものの、その利用についての追求はまったくなされていなかった。そこで、電気容量は腐食面積の評価に利用でき、同時に腐食活性度の評価は、たとえば分極抵抗値の逆数を電気容量で除し、面積に無関係なものとすることによって可能であるとして、実用塗装系の塗装金属に対して充分利用できることを確認している。

一般に塗膜欠陥部の腐食状況は欠陥部付近の塗膜および腐食反応生成物を除去した後、表面粗度計、顕微鏡などにより欠陥部の腐食深さ、腐食形状を測定して判定される。この方法では、腐食状況の経時追跡は困難であり、また現場での評価でも同様である。ところが、塗膜欠陥部の外部分極挙動より、腐食金属量と腐食形態とを電気化学的に評価し得る方法が提案されている⁴⁶⁾。その要旨は、塗装鋼板のカソード分極曲線のターフェル外挿線より腐食電流、カソード分極曲線上のピーク有無(図-15のBまたはA)よりヨコ方向腐食、孔食を判定するものである。このピークは塗膜欠陥内部の還元反応(還元される物質)の変化を表わしたもので、塗膜と金属との間のわずかのスキマの存在(図-16のH)の程度によって、スキマ内の外部分極効果は異なり、その結果、ピークの電位、電流は変化することを利用したものである。解析結果の一例を図-17に示す。一方、腐食による塗膜のハク離はハク離部分の先端でのOH⁻生成(O₂

図-15 塗装金属の塗膜欠陥部の分極曲線測定例

図-16 腐食状況図

図-17 電着塗装及び化成処理の依存性測定例

$+H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^-$) 速度が律速であるとの考えがあるが, 耐塗膜ハク離性, 耐サビ幅性は $H^++Fe+e^- \rightarrow$ 鋼内部へのHの拡散反応量に依存する塗装系⁶⁾, 前記した酸素透過量測定時の残余電流 i_0 から求まる塗膜中の被還元物質(酸素以外)に依存する塗装系²¹⁾, およびカソード分極曲線上のピークの電流量から推量される全還元物質質量(酸素, 水, 腐食反応生成物, 塗膜中の水可溶物質中の被還元物質)に依存する塗装系²¹⁾もある。したがって, 塗膜下金属面の還元反応を取り上げても, 如何なる反応が塗膜ハク離を律速しているかを一義的に決定することはできない。

分極曲線を測定することにより, 金属の不動態挙動,

活性化律速, 拡散律速, 抵抗支配, アノード・カソード分極支配, などの反応の区別, あるいは防錆剤の防食作用効果などの区別は一見して判定することができ, 工業的にきわめて役立つものである。これは塗装金属に対しても同様であり, 上記判定と同時に塗膜欠陥有無も簡単に区別できる。しかし, 実用塗装系で分極曲線を得ることはきわめて困難である。塗膜欠陥(たとえば $10^{-7}cm^2$ オーダの欠陥面積)が存在すれば, 上記手法により可能であろうが, ほぼ完全に塗膜形成されている金属を対象とする分極曲線の測定法に関する報文は, 塗膜下鋼表面の微小電流-電位の関係($\Delta i-E$)を検出する方法¹⁶⁾および上記したF)直線分極法による分極曲線測定法⁴²⁾のみであろう。後者について記する。

一般に塗装金属の電気的等価回路は抵抗 R , 容量 C の並列回路が2組, 直列に接続されたものであると考えられている。この2つの並列回路を外部分極操作で分離しないと腐食電流, 分極曲線は求められない。もし, 「塗膜」は図-18に示す等価回路で表現し得るならば, 電流走査(走査速度 $K: A/sec$)において $V-i$ 関係を $V/K-i/K$, すなわち $V/K-t$ 関係が, 電位走査($K': V/sec$)においては $i/K'-t$ 関係が, 各々「走査速度に依存しない曲線」となる(図-18)。一方, 「塗膜下金属表面近傍」では, 電解反応の抵抗は分極の増加とともに, 図-19に示したように変化するため, $\eta/K-t$ 関係は「走査速度に依存する」。そこで, 走査速度に依存しない塗膜成分(分極により塗膜破壊あるいは塗膜の電気的性

図-18 C・R 並列回路の分極特性 (1: 電流, 2: 電位走査)

図-19 電解反応の分極特性(活性化支配型)

図-20 ハク離塗膜の分極特性測定例

図-21 塗装鋼板の分極特性測定例

質は変化するとの意見があるが^{12,13,40,44)}、その影響は、通常分極曲線を測定する条件下では無視するほど、小さいことが確認されている⁴²⁾。たとえば図-20)と走査速度に依存する塗膜下金属表面近傍成分とが単に足し合わさったのが塗装金属とすれば(図-1のC)、塗膜下金属表面近傍の分極特性は分離可能となる。図-20のハク離塗膜の測定例では走査速度に依存せず、図-21の塗装

図-22 塗装鋼板裏側の第3ピークと水素脆性時間

表-3 各種塗装鋼の水素脆性発生時間

〔浸セキと同時荷重: 50%〕

試料	腐食環境	破断時間(分)
①無塗装鋼	3% NaCl, 60°C	12,000以上
② "	3% NaCl+H ₂ S, 60°C	156
③塗装鋼A	3% NaCl, 25°C	20

〔浸セキ 264 時間後荷重: 50%〕

試料	腐食環境	破断時間(分)
④塗装鋼B	3% NaCl+H ₂ S, 60°C	45
⑤塗装鋼C	" " "	6,090
⑥塗装鋼D	" " "	47,931
⑦塗装鋼A	" " "	1.2
⑧無塗装鋼	" " "	1

鋼板Aおよびカチオン型電着塗装鋼板では明らかに走査速度に依存する。ただし、Bは依存性は小さく、腐食速度は大きいことを表わしている。そして、もし塗膜下金属面の反応は無塗装金属と同様、ターフェルの関係式で表わし得るならば(多くの報文は表わし得るとのイメージをいいて検討されている)、走査速度依存性から分極抵抗、腐食電流、分極曲線を計算で求めることができる⁴²⁾。また、本法から塗装金属の還元反応は拡散支配型を示しにくい塗装系の存在が確認されている²¹⁾。

鋼構造物の腐食による強度減少を塗膜によって抑制しようとする場合、肉眼観察によるサビ評価はもちろん、塗膜下鋼の腐食電流(腐食重量)測定からでは不十分であることもある。特に軽量化に伴う高強度鋼の使用が増加しつつある今日、硫化物割れ、水素脆性腐食などの腐食形態に対しては塗膜の防食性を科学的に表現しなければ重大な事故につながりかねない。この種の腐食は鋼中

への水素溶解挙動と密接に関係しているため、たとえば図-3の第3ピーク P_3 の立上り時間あるいは P_3 の電気量(水素溶解量)を塗膜の「防食性評価基準」の1つとすることが望ましい^(47,48)。図-22, 表-3にその一例を示す。表-3により、塗料の選定を誤ると、無塗装鋼より水素脆性腐食は促進される場合もあるが、上記の第3ピーク P_3 の立上り時間と水素脆性腐食による塗装鋼の破断時間は相関する(図-22)^(45,48)。したがって、上記の

評価基準は工業的にも有用であろう。

5. おわりに

筆者らは実用的塗装金属の電気化学的腐食反応を多面的、かつ完全自動で測定・解析し得る装置を開発(図-23に日本ペイント(株)より販売中のコロージョンレートメータ, CRM AT 型を示す)して、多くの研究者、技術者に利用していただいているが、塗膜および塗装金属

図-23 コロージョンレートメータのブロック図並びに外観(AT-132 A 型)

の防食性, 防食機構, 劣化機構はきわめて複雑であり, その科学的解明は簡単でない。しかし, 昨今の内外の研究活動は評価技術の向上に力を入れており, その内, 電気化学的手法を適用しようとする試みは多くなっている。また, 寿命予測法の開発は急務であるといわれている。予測に対して採用しようとする評価値がその被塗物にとって如何なる意味をもっているかを科学的に表現しているならば, その予測法は有用である。たとえば, CPI (Cathodic Protection Index) の値で塗装鋼板の寿命を予測する方法が提案されている⁴⁹⁾。CPI はカソード分極法による分極抵抗値に類似しているものであり, この値は, 初期では塗装鋼板の腐食電位と外部分極による抵抗 (塗膜抵抗も含んだ全抵抗) とに大きく依存する。劣化が進行するほど, CPI 値は塗膜抵抗の変化を支配的に示すものとなる。そして, 塗膜抵抗の変化は塗膜ハク離による腐食面積 (目視によるサビ面積) の増大に大きく依存するとの過程を経る。このことより, 最終的な寿命予測年数は無塗装鋼になる時間といえる。この意味するところは塗膜側の評価である。佐藤ら⁴¹⁾の分極抵抗の変化より予測する方法も塗膜欠陥と対応するとしているが分極抵抗から算出する腐食電流 (浸セキ面積当たり) は腐食活性度と腐食面積に依存されるであろう。従って, 塗膜劣化予測, たとえば補修塗装時期の予測には適している。ところが, たとえば食缶, エアースプレー缶の内部腐食による寿命 (塗装欠陥からの孔食による貫通孔) 予測に対しては腐食電流およびカソード分極曲線上のピークの有無を用いると, ほぼ 90% 以上の確率で早期に予測可能である²¹⁾。現在, これらの業界では, 塗装あるいは内在物の品質管理, 工程管理に应用されている。すなわち, 缶内部の腐食環境は安定しており, かつ鋼板も薄いため, 腐食電流, 腐食形態の追跡はきわめて工業的に価値あるものとなりつつある。

以上のように電気化学的手法により, 塗装金属の耐食性を評価するには各々の値の意味をどのように考え, どう利用するかが重要であり, ニーズに対して, 満足し得るものであるかを判断しなければならない。

最後に, 昨今のように防食による省資源, 省エネルギーの状況からすれば, 防食技術の向上と評価技術の向上とを連動させ, よりいっそう努力する必要がある。御批判, 御指導を承ってさらに努力をつくしたいと存じます。

文 献

- 1) J. E. O. Mayne : *Off. Dig.*, 24, 127 (1952)
- 2) W. Funke : *Meet. Corros. Control Coat*, 1978, 35 (1979) *Prog. Org. Coating*, 9 (1) 29 (1981)
- 3) 増子 昇 : 1981 年色材発表会要旨集, 39 (1981)

- 4) 川井 均, 山本 隆 : 色材, 46, 430 (1973)
- 5) 山本 隆, 尼子 宏, 川井 均, 大藪権昭 : 色材 49, 486 (1976)
- 6) 山本 隆, 尼子 宏, 大藪権昭 : 色材, 50, 177 (1977)
- 7) P. M. Heertjes, L. A. van der Meer-Lerk : *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 64, 30 (1981)
- 8) 池田承治 : 塗装技術, 7, 78 (1972)
- 9) 大藪権昭 : 金属表面技術, 20, 4, 186 (1969)
- 10) 岡本 剛, 諸住 高, 山科俊郎 : 工業化学雑誌, 61, 3, 291 (1958)
- 佐藤 靖 : 電気化学, 28, 583 (1960), 29, 623 (1961)
- J. E. O. Mayne : *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 40, 183 (1957)
- P. Kresse : *F. u. L.*, 76, 11, 1099 (1970)
- G. Guruvich : *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 53, 669 (1970)
- H. Grabitsch, K. Heckel, C. Monstand : *F. u. L.*, 70, 3, 167 (1964)
- 11) H. Potente, E. Braches : *Adhesion*, 23 (11) 321 (1979)
- 12) G. Bombara, U. Bernabal : *Surf. Technol.*, 11, (6) 393 (1980)
- 13) H. Leidheiser : *Meet. Corros. Control Coat*, 1978, 143 (1979)
- 14) H. Hildebrand, W. Schwenk : *Werkst Korros.*, 30 (8) 542 (1979)
- 15) R. C. Bacon : *I. E. C.*, 40, 161 (1964)
- 16) 山本 隆, 尼子 宏, 大藪権昭 : 色材, 48, 352 (1975)
- 17) W. Funke, U. Zorll, B. G. Murthy : *J. Paint Technol.*, 41, 530, 210 (1969)
- 18) D. Y. Perera, P. M. Heertjes : *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 54, 589 (1971)
- 19) 大藪権昭, 川井 均, 池田承治 : 色材, 37, 90 (1964)
- 20) 今井丈夫 : 色材, 53, 713 (1980)
- 21) 山本 隆ら : 未発表
- 22) 川井 均, 山本 隆, 尼子 宏 : 色材, 47, 394 (1974)
- 23) 山本 隆, 竹本 勲 : 色材, 49, 152 (1976)
- 24) K. S. Rajagopalan, S. Guruviah, C. S. Rajagopalan : *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 63, 144 (1980)
- 25) C. Fuvelle, M. Laroche : *Galvano Organo*, 49 (507) 561 (1980)
- 26) J. V. Standish, H. Jr. Leidheiser : *Corrosion*, 36 (8) 390 (1980)
- 27) G. Cesini, G. Guattari, G. Lucarini : *Termotecnica*, 33 (12) 643 (1979)
- 28) 岡本 剛 : 材料, 25, 1032 (1976)
- 防食技術, 26, 4, 175 (1977)
- 29) 山本 隆 : JIS 使い方シリーズ「塗料の選び方・使い方」日本規格協会 (共著)
- 30) J. Stone : *J. Paint Technol.*, 41, 661 (1969)

- 31) G. Hanumanth Rao, M. A. Sivasamban : *Paint Manaf. Resin News*, (12) 26 (1979)
- 32) 佐野隆一 : 色材, 54, 637 (1981)
- 33) 山本 隆, 大藪権昭 : 表面, 15 (2) 741 (1977)
- 34) St.-A. Lindqvist : *Werkst Korros.*, 31 (7) 524 (1980)
- 35) 永山政一 : 電気化学, 42, 382 (1974)
- 36) 竹原善一郎, 山名忠, 吉沢四郎 : 電気化学, 40, 365 (1970)
- 37) 水流 徹, 春山志郎 : 防食技術, 27, 449 (1978)
- 38) L. M. Callow, J. D. Scantlebury : *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 64 (2) 83 (1981), 64 (3) 119 (1981), 64 (4) 140 (1981)
- 39) 仁木克己, 高橋正雄 : 電気化学, 39, 909 (1971)
- 40) 田原芳雄, 斎藤治一, 菅野憲一, 鈴木雅行, 佐藤祐一 : 1981 年色材研究発表会要旨集, 32 (1981)
- 41) 佐藤 靖, 星野 稔, 田辺弘住 : 防食技術, 28, 524 (1979)
- 42) 小田光之, 尼子 宏, 山本 隆 : 1980 年色材研究発表会要旨集, 55 (1980)
- 43) 小田光之, 尼子 宏, 山本 隆 : 1981 年色材研究発表会要旨集, 30 (1981)
- 44) 木暮英雄, 佐藤忠明 : 1978 年色材研究発表会要旨集, 24 (1978)
- 45) 山本 隆 : 第 20 回色材工学夏季ゼミナール, 12 (1981)
- 46) 山本 隆, 尼子 宏 : 防食技術, 28, 444 (1979)
- 47) 山本 隆, 尼子 宏 : 腐食防食協会講演大会予稿集, 52 (1978)
- 48) 尼子 宏 : 金属表面技術, 32 (9) 482 (1981)
- 49) A. Kumar, D. Wittmer : *Materials Performance*, (12) 9 (1979)

例会報告

塗料物性研究会

昭和56年11月19日(木) 国際文化会館にて開催 参加者60名

演題と講師

1. ジータ電位について (東京理科大 目黒謙次郎)
2. コロイド分散系の諸物性の自動測定法 (P. Goetz) (講演内容)

コロイド分散系を調べるのに、電気泳動度や粒度分布などの知見を得ることは非常に重要なことである。しかし、電気泳動測定にしても、今までは、ストップウォッチで測定する手動方式が一般的で、測定に多くの時間を必要とし、しかも客観的な値が得られにくかった。そこで、短時間で容易に操作できかつ客観的な値が得られるような測定法が要求される。その要求にあった Laser System 3000 (Pen Kem, Inc.) の測定原理および応用例について述べる。

Laser System 3000 は直径 1 mm の円筒型の石英管

でその両端に Pd 電極をコントロールしてある電気泳動管、光源として He-Ne レーザー、検出器、コンピューターから成立っている。この装置では、試料を注入するだけで、すべての操作は自動的に行なわれ、100 個の粒子の平均電気泳動度算出にわずか約 30 秒、1,000 個の粒子のヒストグラム作製に約 5 分という驚くべき速さである。サンプラーで吸引された粒子は電気泳動管中で、レーザー光線により照射され得られた像は対物レンズで集光され、回転グレーティング上に投影される。このグレーディングの回転によりひき起こされる周波数の変化と粒子の泳動速度との相関から、粒子の移動を周波数変換し、コンピューターにより個々の粒子の電気泳動度が算出される。これと同時に、粒度分布、電気伝導度、pH および濁度も自動測定できる。

この System 3000 を用いて生物学的研究の応用例としては、ラット赤血球の電気泳動度ヒストグラムからの細胞膜の変化を定量的に求めることができるということ、また、塗料分野での応用としては、電気泳動度の分布や粒度分布の測定により、品質管理をより向上させることができることが紹介された。

(通訳 東京理科大学 江角邦男)