

塗装鋼板の腐食機構解明と  
塗装後の耐食性に優れる新規防食システムの提案  
(Elucidation of the corrosion mechanism of coated steel sheets  
and a proposal for a new anticorrosion system)

2021 年 1 月

博士（工学）

小林 弘明

豊橋技術科学大学

2021年 1月 6日

応用化学・生命工学専攻			
氏名	小林 弘明	紹介教員	松本 明彦

## 論文内容の要旨 (博士)

博士学位論文名	塗装鋼板の腐食機構解明と塗装後の耐食性に優れる新規防食システムの提案
---------	------------------------------------

(要旨 1,200 字程度)

わが国における社会インフラの老朽化対策の一つとして再塗装による塗装鋼構造物の長寿命化が求められている。このような背景のもと塗装鋼構造物の防食技術に関する研究が行われている。しかしながら、研究対象を塗料構成や塗替え工法に限定した先行研究が多く、塗装鋼構造物の防食を防食機構の理解に基づいて、診断から下地処理、再塗装までの一連のプロセスを総合的に取り扱う試みは十分ではない。このことは複数の因子が関係する塗装鋼構造物に広く適用できる防食技術を確立するうえで問題である。そこで、本研究では、塗膜成分、めっき因子および素地成分相互の関連から塗装鋼構造物の腐食機構を総合的に検討し、亜鉛の犠牲防食作用に着目した塗装後の耐食性に優れる新規防食システムの構築を目的とした。

はじめに、新規防食システムを構築するうえで基本的な考え方となる塗装鋼板の腐食機構解明に着手した。その結果、塗装鋼板の耐食性は塗膜の腐食因子に対する遮断性ととも塗膜と素地鋼板の付着性が影響していることを明らかにした。付着性の良好な塗装鋼板は塗膜と素地鋼板の界面で生じる腐食反応を抑制している可能性が示唆された。続いて塗装鋼板の腐食機構を基礎として塗膜に含まれる亜鉛粉末の腐食機構を素地成分との関係から検討した。その結果、塗膜に含まれる亜鉛粉末に由来する腐食生成物のうち塩基性塩化亜鉛が主成分である場合は腐食電流密度が低下するため腐食速度が低下し素地鋼板の腐食反応を抑制すると推察された。また、素地成分の影響により塩基性塩化亜鉛の分解が抑制される傾向にあることがわかった。塗膜の影響を検討するとともに亜鉛粉末とは形態の異なる鋼板表面の亜鉛めっき層を対象としてめっき層内の添加元素が腐食機構におよぼす影響を検討した。その結果、めっき層内における添加元素の分布状態が腐食の進行方向に影響することを明らかにした。

新規防食システムを考えるうえで鋼板表面と塗膜の付着性の向上が重要であり適切な素地調整技術の確立が必要である。このためには鋼板表面の表面自由エネルギーの解析が重要であるため、接触角法による鋼板の表面自由エネルギーを解析した。その結果、亜鉛めっき鋼製ワイヤブ

ラシで素地調製した鋼板は、亜鉛めっき鋼板と同等の表面自由エネルギーの分散成分と極性成分を持つことがわかった。この結果から、亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシによる素地調製は亜鉛めっきと同等の機能を発現することが分かった。素地調製により塗料のぬれ性を改善し鋼板表面との付着性が向上し、塗装後の耐食性の向上に有効であることを明らかにした。

最後に、従来技術に対する新規防食システムの優位性を明確にするため塗装後の耐食性を検討した。その結果、亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシで素地調整した鋼板は、従来技術で素地調整した鋼板と比較して塗装後の耐食性に優れることを明らかにした。この耐食性向上は、素地調整により鋼板表面に付着した亜鉛が、塗膜と鋼板の界面において腐食生成物として堆積し、この腐食生成物が腐食因子に対する遮断性を有する点にあると結論した。

以上、本研究で得た成果は、従来技術では得られなかった亜鉛の犠牲防食作用を導入するとともに、表面自由エネルギー解析に基づき塗料のぬれ性を改善することで、塗装後の鋼板のより一層の耐食性向上をもたらす新しい知見を提供するものである。今後の課題は、再塗装時における旧塗膜の除去と素地鋼板への亜鉛の付着を両立可能な素地調整条件を見出すことである。これにより新規防食システムの実用性をさらに高めることが可能と考える。

Date of Submission (month day, year):

January 6<sup>th</sup>, 2021

Department of Applied Chemistry and Life Science			
Applicant's name	Hiroaki Kobayashi	Contact faculty	Akihiko Matsumoto

## Abstract (Doctor)

Title of Thesis	Elucidation of the corrosion mechanism of coated steel sheets and a proposal for a new anticorrosion system
-----------------	---

Approx. 800 words

To cope with the aging situation of many indispensable social infrastructures built in the high economic growth period from the mid-1950s until the mid-1970s in Japan, life-extension technique for coated steel structures, for example by repainting, is one of the most urgent issues. Although corrosion of the coated steel is a complex process including deterioration of the coating film, chemical reactions at the interface as well as inside the plating layer and bulk steel, most of the current research is just related to highly “workplace-oriented” subject such as composition of paints and the methods of repainting. Therefore, in this study, comprehensive investigation on diagnosis of paint layer, improvement of paint and plate adhesion, sacrificial anticorrosion action of plating layer, and mechanical re-plating method is experimentally carried out for the purpose of establishing widely applicable anticorrosion system.

The corrosion mechanism of coated steel sheets have been confirmed by an alternative current impedance (ACI) method at the first as the fundamental basis for creating a new anticorrosion system. The results clarify that the ACI of the coated steel increases by  $10^{-3}$  to  $10^0$  times by corrosion progressing and the ACI measurement is an effective method to determine the corrosion under the coating layer. The results also reveal that the corrosion resistance of the coated steel is affected by the barrier properties of paint against corrosion factors such as oxygen, water and strong adhesion of the paint on base steel surface, and especially the property of resin in the paint plays an important role in the anticorrosion property.

The corrosion mechanism of the steel coated with a zinc-rich paint was studied by analyzing the relationship between the corrosion of zinc in the paint and the coated-steel surface. The results show that zinc hydrochloride is the main component among the

corrosion products derived from zinc in the paint and the products lowers the corrosion speed as well as suppressing the corrosion reaction on a base steel sheet. In addition, the composition of the steel surface tends to affect the crystal structures of corrosion products. Regarding the zinc-plated steel, it was confirmed that an addition of other metal elements to the plate layer affected the corrosion process, especially the direction of corrosion into the steel depended upon the distribution of the additive metals in the plated-layer.

The surface treatment technique for the steel surface were colloid chemically characterized by an analysis of the surface free energy of the steel plate using the contact angle method. The results show that the surface free energy of steel plates polished with a zinc-plated steel wire brush is equivalent to that of the zinc-plated steel sheets. In addition, it was clarified that improving the wettability of the paint and the adhesiveness with the steel surface is effective by the surface pre-treatment and improving the corrosion resistance after coating.

The post-coat corrosion resistance was confirmed to reveal the superiority of the new anticorrosion system relative to conventional technologies. The results show that the post-coat corrosion resistance of the steel plates was confirmed by polishing using the zinc-plated steel wire brush and it was superior to polishing by conventional methods, polishing a steel wire brush. This anti-corrosion property is based on zinc deposits by the zinc-plated-brush polishing, and the corrosion product at the interface between the paint and steel sheet. The corrosion product provides barrier properties against the penetration of corrosion factors such as water and oxygen.

Considering the aforementioned results, the present study proposes that the introduction of the sacrificial anticorrosion action of zinc and the improvement of wettability of a paint based on the surface free energy analysis lead to further improvements of the anticorrosion property on coated steel. A future challenge is to determine surface preparation conditions during recoating that will enable both the removal of the old paint layer and adhesion of zinc to the steel sheets. The results of the future study are expected to improve the practicality of the new anticorrosion system described in the present study.

# 目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 既往の研究	4
1.3 研究の目的	14
1.4 論文の構成	14
参考文献	15
第2章 樹脂成分の異なる塗装鋼板で生じる塗膜の劣化機構	17
2.1 緒言	17
2.2 方法	17
2.2.1 試料	17
2.2.2 腐食促進試験	18
2.2.3 交流インピーダンス	19
2.3 結果	20
2.3.1 塩水噴霧試験	20
2.3.2 促進耐候性試験	23
2.3.3 複合サイクル試験	25
2.4 考察	27
2.5 結言	37
参考文献	38
第3章 ジンクリッチペイントの防食機構	39
3.1 緒言	39
3.2 方法	39
3.2.1 試料	39
3.2.2 腐食促進試験	42
3.2.3 耐食性	42
3.2.4 組成分析	43
3.2.5 電気化学測定	44
3.3 結果	46
3.3.1 溶接ビード部と熱影響部の状態	46
3.3.2 耐食性	53
3.3.3 組成分析	55
3.3.4 電気化学測定	63
3.4 考察	66

3.5 結言	71
参考文献	72
第4章 塗膜と素地金属の界面に形成された腐食生成物が耐食性におよぼす影響	73
4.1 緒言	73
4.2 方法	73
4.2.1 試料	73
4.2.2 腐食促進試験	75
4.2.3 耐食性	75
4.2.4 組成分析	75
4.2.5 電気化学測定	75
4.3 結果	76
4.3.1 耐食性	76
4.3.2 組成分析	78
4.3.3 電気化学測定	88
4.4 考察	90
4.5 結言	93
参考文献	94
第5章 素地調整方法と表面状態の関係	95
5.1 緒言	95
5.2 方法	95
5.2.1 試料	95
5.2.2 組成分析	98
5.2.3 表面自由エネルギー解析	98
5.3 結果	100
5.3.1 組成分析	100
5.3.2 表面自由エネルギー解析	106
5.4 考察	108
5.5 結言	109
参考文献	109
第6章 塗装後の耐食性に優れる新規素地調整方法の検討	111
6.1 緒言	111
6.2 方法	111
6.2.1 試料	111
6.2.2 表面形状	112

6.2.3 腐食促進試験	112
6.2.4 耐食性	112
6.2.5 組成分析	112
6.2.6 電気化学測定	113
6.3 結果	114
6.3.1 表面形状	114
6.3.2 耐食性	114
6.3.3 組成分析	116
6.3.4 電気化学測定	120
6.4 考察	124
6.5 結言	127
参考文献	127
第7章 結論	128
発表論文リスト	131
謝辞	132

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

近年，わが国では橋梁，送電鉄塔や港湾設備等の社会インフラの老朽化が深刻な問題となっている．たとえば **Figure 1.1** に示すようにわが国における建設後 50 年以上経過した橋梁の割合は年々増加し，このままだと 2033 年には全国の橋梁の半数以上に達する<sup>1)</sup>．今後，この問題はより一層深刻化すると試算されている．この対策の一つとして国土交通省は社会インフラの適切な維持管理技術の開発を推奨している<sup>2)</sup>．社会インフラのなかでも塗装された鋼構造物（以下，塗装鋼構造物）は，適切な時期に再塗装することで母材である鋼材の腐食を抑制できる．これにより，安易な塗装鋼構造物の再建設から脱却し，計画的な維持管理による塗装鋼構造物の長寿命化を実現できる．このことは結果として，塗装鋼構造物のライフサイクルコスト低減につながる．

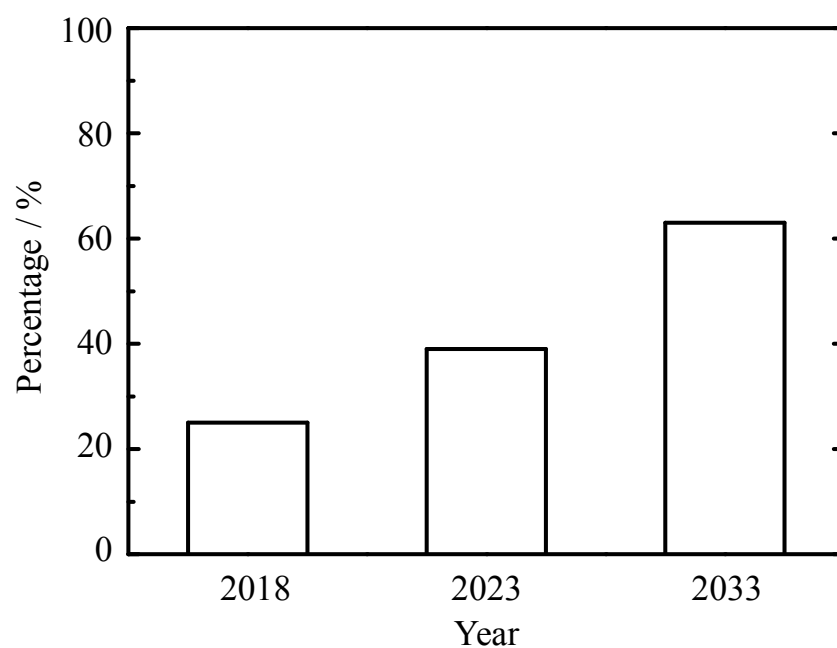
鉄鋼材料は，これらの塗装鋼構造物をはじめとした社会インフラの基礎資材として広く利用されているが，大気中における水と酸素の影響によって腐食反応が生じるため，塗装をはじめとした何らかの防食対策が適用される．1997 年および 2015 年に腐食防食学会が中心となって，防食対策に関する生産面から直接的な腐食対策費を算出した結果，年間腐食損失は 1997 年は総額 3.9 兆円，2015 年は総額 4.3 兆円に達した<sup>3)</sup>．このような多額の腐食損失を低減するため，合理的な防食対策の確立が必要とされており，特に近年では前述のとおりライフサイクルコストを考慮した防食設計が重要とされる．この調査の結果，わが国における防食対策費のうち塗装費用が約 6 割，めっき費用が約 3 割を占めている<sup>3, 4)</sup>．このことからわが国における代表的な防食対策は塗装とめっきであるといえる．塗装は防食対策のなかでも施工費用が比較的安く，良好な耐食性と意匠性を付与できるとともに現場補修も可能であることから，建築資材や道路交通資材をはじめとした各部材に広く用いられる．

鉄鋼材料の防食を目的としためっきとして，通常，亜鉛めっきが採用される．これは **Table 1.1** に示した Fe と Zn における標準電極電位（V vs. 標準水素電極, Standard hydrogen electrode; SHE, 25°C）<sup>5)</sup>の差異によって生じる亜鉛の犠牲防食作用を利用するものである．亜鉛めっき鋼板の製法は，電気亜鉛めっきと熔融亜鉛めっきに大別される．前者は主に家電製品筐体や電気設備筐体等の小型，中型鋼構造部材，後者は主に鉄塔や支柱等の大型鋼構造部材として利用される．これらの亜鉛めっき鋼板における高耐食性化のニーズに対応するため，亜鉛めっき皮膜中に Ni, Al や Mg を添加した亜鉛合金めっきの開発，実用化が進んでいる．亜鉛合金めっき鋼板は，通常の亜鉛め

き鋼板と比較して優れた耐食性を有しており、素地鋼板に由来する赤さびが発生するまでの期間が2倍以上となる例が報告されている<sup>6)</sup>。

海岸地域や融雪剤が多量に散布される豪雪地域等のように鋼板が塩化物イオンにさらされやすい過酷な腐食環境では、亜鉛めっき鋼板や亜鉛合金めっき鋼板に対して塗装を適用した重防食仕様が採用されている。塗装により、さらなる耐食性の向上を実現するためには、塗装前処理が重要であり、被塗装面に付着した有機物や酸化皮膜を十分に除去することが肝要である。たとえば、ISO規格では被塗装面の状態とそれに対応した塗装前処理方法が規定されている<sup>7)</sup>。従来から行われている代表的な塗装前処理としては、リン酸塩処理<sup>8)</sup>に代表される化成処理、ブラスト処理<sup>9)</sup>やワイヤブラシ処理<sup>10)</sup>があげられる。これらの塗装前処理後、塗装することで優れた耐食性を実現できる。しかしながら、これらの塗装前処理のなかでも、化成処理とブラスト処理は、欧州RoHS規制をはじめとした各種環境規制への対応が求められている。具体的には、クロム酸塩処理では処理液に含まれる六価クロム、リン酸塩処理では処理工程で生じる大量のスラッジ、ブラスト処理では処理工程で生じる微粉塵への対応が課題である。この対策として、クロムフリー化成処理<sup>11)</sup>、スラッジ廃棄技術<sup>12)</sup>やバキュームブラスト処理<sup>13)</sup>の開発が進められている。しかしながら、クロムフリー化成処理およびスラッジ廃棄技術は、いずれも処理工程そのものは湿式処理を基本としているため、水資源の観点から考えると地球環境に対する負荷が大きい。また、バキュームブラスト処理は、通常のブラスト処理と比較して処理速度が極めて遅いため工期遅延にともなうコスト増大が懸念されることから、現状、ほとんど利用されていない。一方、ワイヤブラシ処理はブラスト処理と比較して処理工程で生じる微粉塵の発生が少なく、特別な防塵処理が必要ないため作業性に優れる。しかしながら、ワイヤブラシ処理はブラスト処理やバキュームブラスト処理と比較して、被処理材表面に固着した腐食生成物や塗替時の旧塗膜といった酸化物や有機物を十分に除去できない。

腐食生成物が固着した状態の被害処理材表面に塗装した場合、固着した腐食生成物の内部にわずかに残留した水や塩分が原因となり腐食を誘発することや、固着した腐食生成物そのものが脆弱であるため塗膜の付着力が低下する<sup>14)</sup>。このため、被処理材表面に固着した腐食生成物を十分に除去できないブラスト処理は再塗装後の耐食性に課題がある。また、ブラスト処理、バキュームブラスト処理やワイヤブラシ処理は被処理剤表面を清浄化するのみであり、化成処理のような電気化学反応に基づいて腐食を抑制する効果がないため化成処理を適用した金属材料と比較して、塗装後の耐食性が極めて低い。したがって、作業性に優れるとともに環境負荷の低減と塗装後の耐食性を満たす塗装前処理技術の開発が社会的ニーズとして存在している。



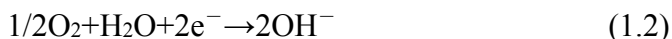
**Figure 1.1** The percentage of bridges that are over 50 years old<sup>1)</sup>.

**Table 1.1** Electrochemical series<sup>5)</sup>.

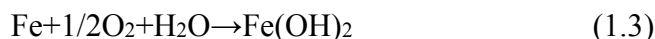
Electrode reaction	Standard electrode potential / V vs. SHE (25°C)
$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-}$	1.50
$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}$	0.80
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$	0.33
$(\text{H}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow 1/2\text{H}_2)$	0.00
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}$	-0.13
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}$	-0.25
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Al}$	-1.63
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mg}$	-2.37

## 1.2 既往の研究

金属腐食および塗膜下腐食の研究は古くから行われている。まず、金属腐食について説明する。大気圧雰囲気中に置かれた鋼板の表面に中性の水膜が形成された場合、次式の腐食反応が生じる。

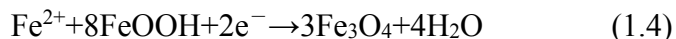


これらのアノード反応とカソード反応をまとめて総反応式として記載すると次式のようにあらわされる。

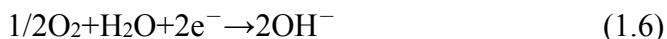


このようにして生じた水酸化第一鉄  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  は、乾湿繰り返しの影響を受けながらオキシ水酸化鉄  $\text{FeOOH}$  が形成される<sup>15)</sup>。

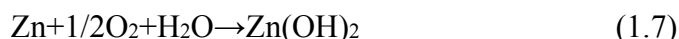
そして、このオキシ水酸化鉄  $\text{FeOOH}$  は、赤色を呈しており、いわゆる赤さびと呼ばれる。オキシ水酸化鉄  $\text{FeOOH}$  は結晶構造により、ゲーサイト  $\alpha\text{-FeOOH}$ 、アカガネイト  $\beta\text{-FeOOH}$  およびレピドクロサイト  $\gamma\text{-FeOOH}$  の3種類にわけられる。また、黒色を呈したマグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は、以下の反応により生じる<sup>16,17)</sup>。



また、鋼板の場合と同様にして、大気圧雰囲気中に置かれた亜鉛めっき鋼板の表面に中性の水膜が形成された場合、次式の腐食反応が生じる。



これらのアノード反応とカソード反応をまとめて総反応式として記載すると次式のようにあらわされる。



このようにして生じた水酸化亜鉛  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  は、次式の脱水反応を生じる。



ここまで示した鉄または亜鉛の腐食反応によって生じた腐食生成物が素地金属表面に堆積、沈着することで、溶存酸素の拡散障壁として作用する。亜鉛の腐食生成物は、鉄の腐食生成物と比較して、溶存酸素の拡散障壁となることが知られている。また、亜鉛の腐食生成物のなかでも、たとえば、水酸化亜鉛  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  は酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  と比較して、溶存酸素の拡散障壁としての作用に優れているとされる<sup>18)</sup>。

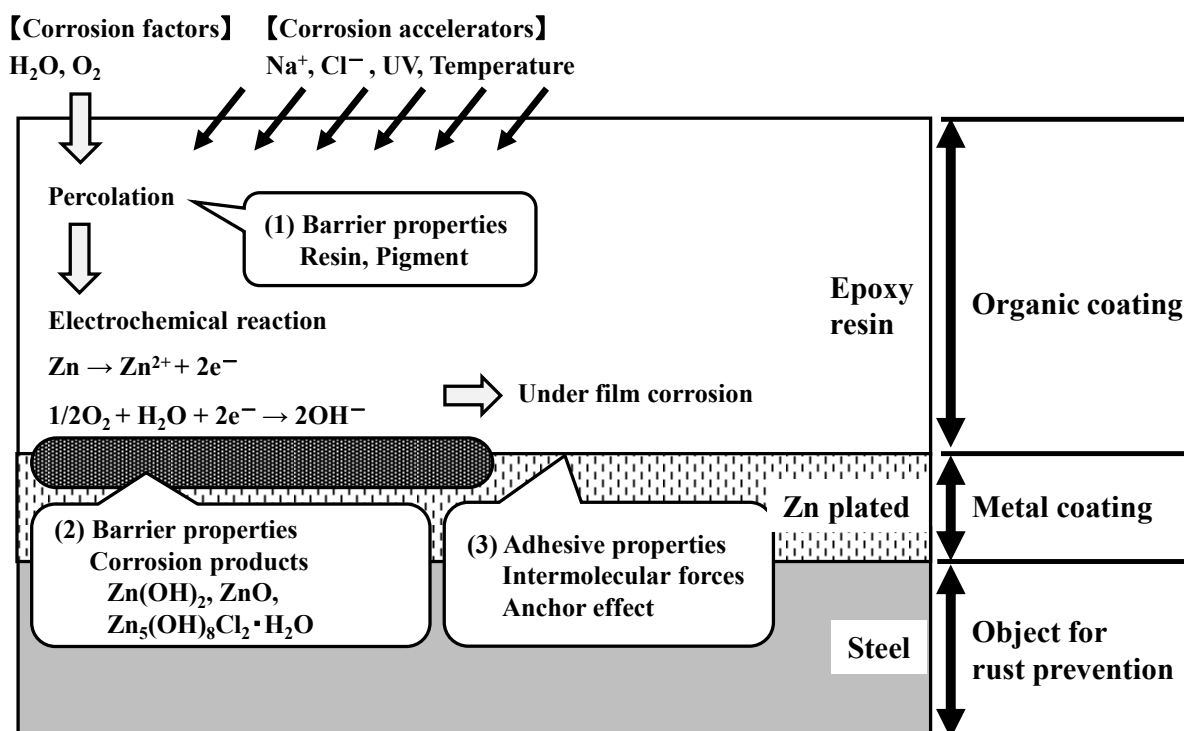
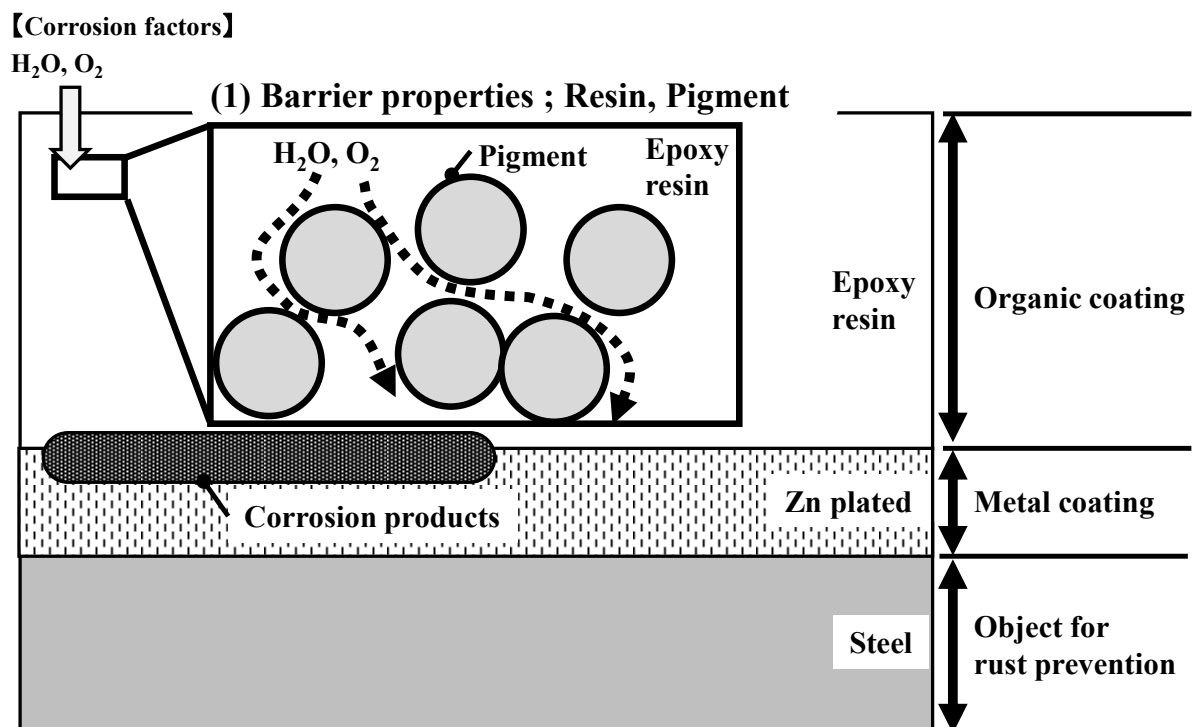


Figure 1.2 Schematic of under film corrosion.

Figure 1.2 に塗膜下腐食の模式図を示す。塗膜は水や酸素等の腐食因子が素地金属表面に到達することを防ぐことで、素地金属で生じる前述した金属の腐食反応を抑制している。Figure 1.3 に示すとおり塗膜を構成する樹脂や顔料により腐食因子の浸透経路が異なる。また、海塩粒子、紫外線、温度により塗膜の腐食因子に対する遮断性は大きく低下する。鋼板の主な腐食因子である水と酸素のうち、塗膜は酸素の透過量が少ないため素地鋼板の腐食を律速している可能性があると考えられている<sup>19)</sup>。近年の瓦家<sup>20)</sup>らの研究では、塗膜の酸素透過率をガスクロマトグラフ質量分析計により定量的に評価し、塗膜の酸素透過率と塗装鋼板の耐食性との関連を調査した。その結果、酸素透過率の小さい塗膜は耐食性が良好であり、塗膜の酸素透過率が塗膜下腐食において重要な因子の一つであることを報告している。塗膜下腐食は、塗膜の存在により腐食生成物の移動や拡散が抑制されるため、アノード反応とカソード反応が離れた場所で生じる傾向がある。アノード反応により生じた腐食生成物が塗膜下に堆積することで塗膜の膨れや割れが発生する。この塗膜の膨れや割れにより、さらに水や酸素が素地金属表面に供給されるため素地金属の腐食が進行する。ただし、塗膜下に堆積した腐食生成物が持つ腐食因子に対する遮断性の差異により腐食の進行速度が異なる。たとえば、Figure 1.4 に示すとおり塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は酸化亜鉛  $\text{ZnO}$

と比較して腐食因子に対する優れた遮断性を有している<sup>18)</sup>。また、塗膜下腐食の進行において塗膜と素地金属の付着性も重要な因子となる。塗膜と素地金属の付着機構としては、**Figure 1.5**に示すような塗膜の分子と素地金属の分子との間に働く力である分子間力によるものや、塗料が素地金属の凹凸に入り込み固まることで付着が成立する投錨効果によるものがあげられる<sup>21)</sup>。これらの付着機構が作用する前提として、素地金属表面に異物や汚れがなく十分清浄であることが必要となる。



**Figure 1.3** Schematic of barrier properties ; resin, pigment.

【Corrosion factors】

$H_2O, O_2$

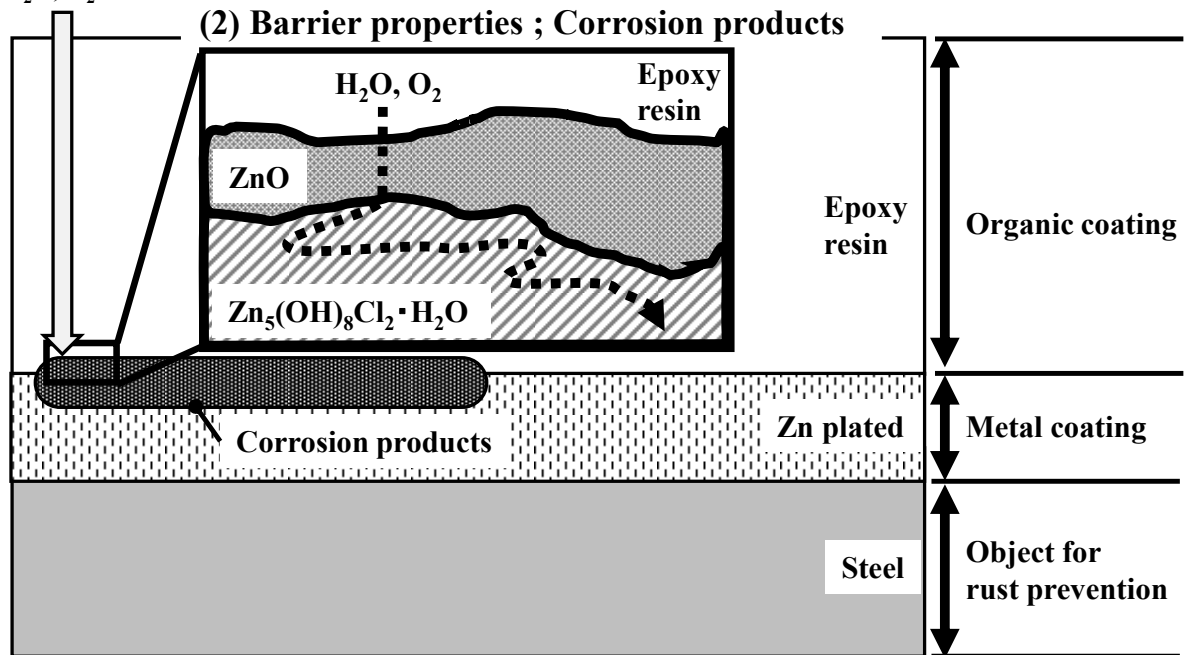


Figure 1.4 Schematic of barrier properties; corrosion products.

【Corrosion factors】

$H_2O, O_2$

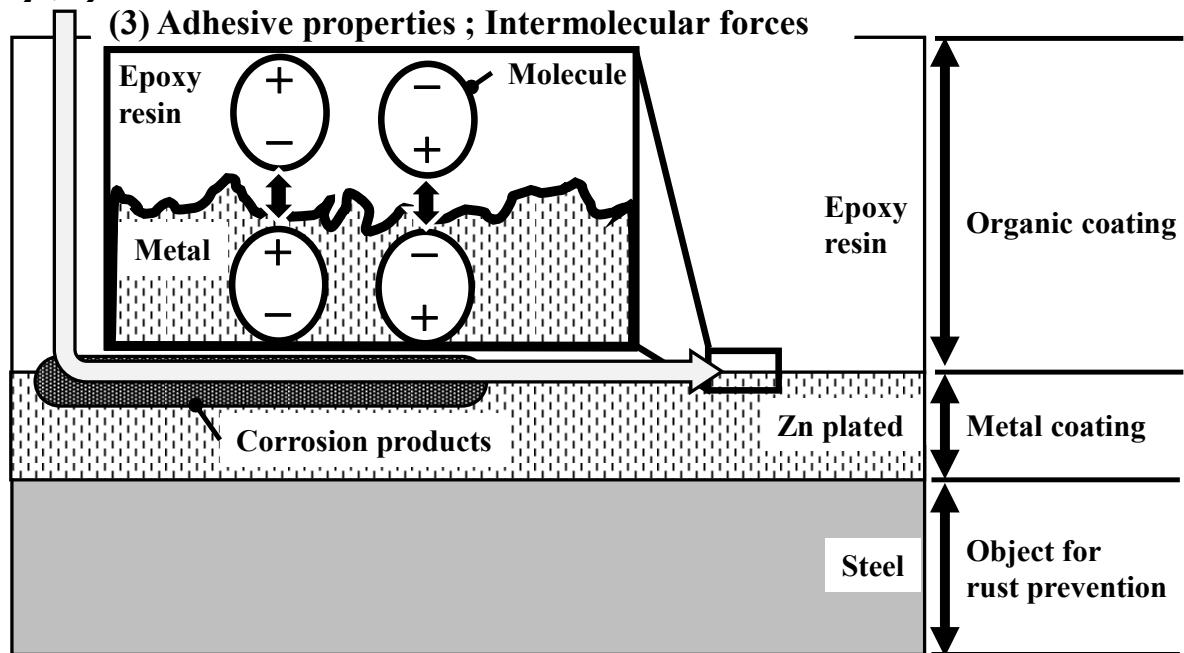


Figure 1.5 Schematic of adhesive properties; intermolecular forces.

以上に述べた従来から考えられている金属腐食および塗膜下腐食を基礎として、前述した社会的ニーズの一つである塗装鋼構造物の再塗装に関する研究が盛んに行われている。たとえば、さびが残存した鋼板における塗装後の耐食性に関する研究が多数報告されている<sup>22-25)</sup>。これらの研究における背景には、老朽化した塗装鋼構造物の再塗装時に、素地金属表面のさびを完全に除去することが困難であることに由来している。これらの研究における腐食機構解明には、一般に電気化学測定が用いられる。電気化学測定としては、分極法<sup>26)</sup>、カレントインタラプタ法<sup>27)</sup>や交流インピーダンス法<sup>28)</sup>がある。

分極法は金属の腐食機構解明に用いられており、評価対象試料に直流電圧を印加したときの電流を測定し、この電流の挙動から腐食反応を推定する方法である。水溶液中での金属の腐食反応を式(1.1)や式(1.5)に代表されるアノード反応と式(1.2)，式(1.6)のカソード反応にわけて考えた場合、アノード電流密度  $i_a$  とカソード電流密度  $i_c$  は以下のターフェル式であらわされる。

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp \left\{ \frac{\alpha_a F (E - E_{\text{corr}})}{RT} \right\} \quad (1.9)$$

$$i_c = -i_{\text{corr}} \exp \left\{ \frac{-\alpha_c F (E - E_{\text{corr}})}{RT} \right\} \quad (1.10)$$

$\alpha_a$  はアノード反応の電荷移動係数、 $\alpha_c$  はカソード反応の電荷移動係数、 $F$  はファラデー定数、 $E$  は電位、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。水溶液中に浸漬した状態で金属の腐食反応が進行しているときの電位  $E$  を腐食電位  $E_{\text{corr}}$  といい、このときの腐食速度が腐食電流密度  $i_{\text{corr}}$  である。腐食電位  $E_{\text{corr}}$  からアノード方向またはカソード方向に分極したときに流れる電流密度  $i$  は以下のバトラー・ボルマー式であらわされる。

$$i = i_a + i_c = i_{\text{corr}} \left[ \exp \left\{ \frac{\alpha_a F (E - E_{\text{corr}})}{RT} \right\} - \exp \left\{ \frac{-\alpha_c F (E - E_{\text{corr}})}{RT} \right\} \right] \quad (1.11)$$

**Figure 1.6** に式(1.11)と電位  $E$  の関係を模式図として示す。この図よりアノード電流  $i_a$  とカソード電流密度  $i_c$  の直線領域をターフェル領域といい、この二つの直線領域を外挿した交点が腐食電流密度  $i_{\text{corr}}$  と腐食電位  $E_{\text{corr}}$  となる。中性水溶液に浸漬した金属をカソード方向に分極したとき、カソード電流密度  $i_c$  には電位  $E$  に依存しない領域があらわれる。中性水溶液のような水素イオン濃度が低い水溶液中における金属表面のカソード反応は酸素の還元反応が主体となるが、拡散による金属表面への酸素の供給には限界がある。このため酸素の金属表面への拡散がカソード反応を支配することに

なる．この場合のカソード電流密度  $i_c$  を溶存酸素の拡散限界電流密度  $i_L^{O_2}$  といい、次式であらわされる．

$$i_L^{O_2} = \frac{nFD_{O_2}C_{O_2}}{\delta} \quad (1.12)$$

$n$  は反応に含まれる電子数、 $D_{O_2}$  は溶存酸素の拡散係数、 $C_{O_2}$  は溶液沖合での溶存酸素濃度、 $\delta$  は拡散層の厚さ、 $F$  はファラデー定数である．拡散層の厚さ  $\delta$  は対流条件により変化するが自然対流下の拡散層の厚さ  $\delta$  は約 0.5 mm と報告されている<sup>29)</sup>．腐食生成物が金属表面に堆積し溶存酸素の拡散が抑制された場合、溶存酸素の拡散限界電流密度  $i_L^{O_2}$  が小さくなるため腐食速度が低下する．

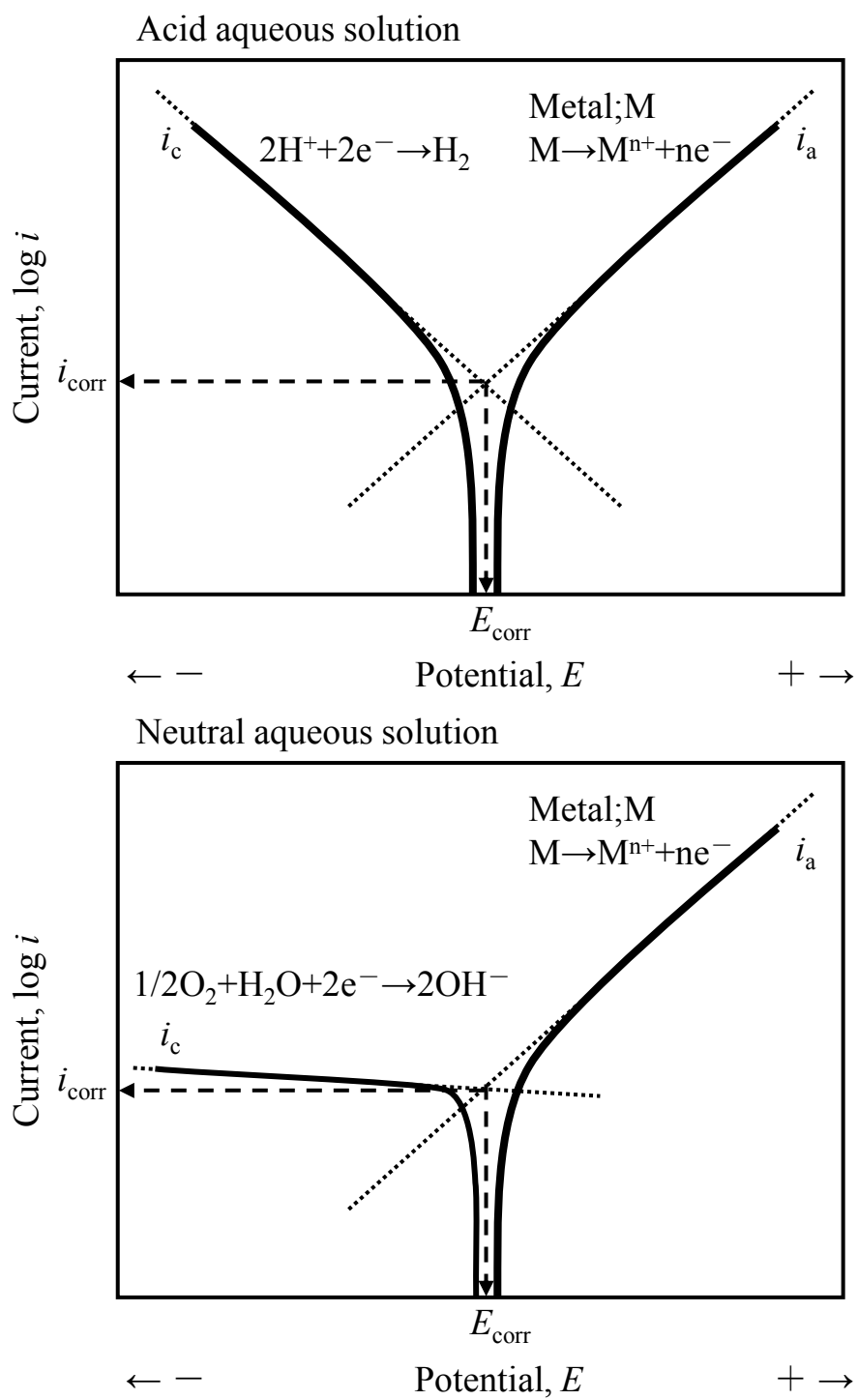
このように分極曲線にあらわれた直線領域を外挿する方法をターフェル外挿法<sup>26)</sup>といい、腐食速度を求める代表的な方法の一つである．その他、分極抵抗法<sup>26)</sup>がある．この方法は、分極量が微小な場合、作用極における電流と電位の関係が擬似的にオームの法則にしたがうことを利用した腐食速度の推定方法である．

ここまで述べた分極法は金属の腐食速度を求める方法として広く用いられているのに対して、以下のカレントインタラプタ法<sup>27)</sup>と交流インピーダンス法<sup>28)</sup>は主に塗膜の劣化評価に用いられる．これは塗膜中の電気伝導が、電子伝導ではなくイオン伝導によるとの考え方に基づいている．カレントインタラプタ法は直流電流の印加、遮断時に移行するときの分極過渡現象を測定する方法である．塗膜と下地鋼板の時定数の違いを利用しており、測定結果から塗膜抵抗や塗膜容量等を求めることができる．高抵抗の塗膜でも評価可能であることや測定時間が短いといった特徴があるものの、現状、研究例が少ないため評価対象部位の劣化状態を正確に把握するためには、より多くの実証データが必要である．交流インピーダンス法は、評価対象試料に微小な交流電位を印加し、その応答信号からインピーダンスを測定する方法である．等価回路解析を行うことで、塗膜抵抗や塗膜容量等を得ることができる．**Figure 1.7** に健全な塗膜の等価回路の一例を示す<sup>28)</sup>． $R_f$  は塗膜抵抗、 $R_s$  は溶液抵抗、 $C_f$  は塗膜容量である．この等価回路のインピーダンス  $Z$  は周波数  $f$ 、角周波数  $\omega$ 、虚数単位  $j$  を用いて次式であらわされる．

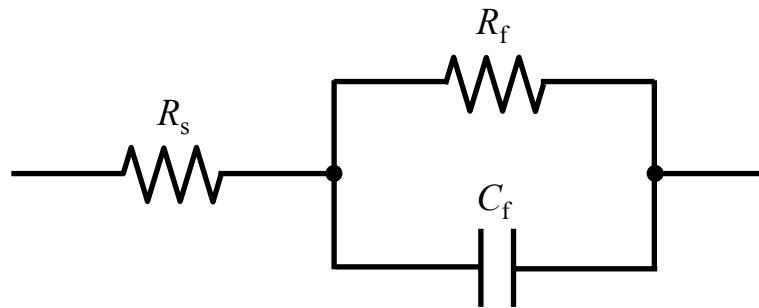
$$Z = R_s + \frac{R_f}{1 + j\omega C_f R_f} \quad (1.13)$$

**Figure 1.8** に式(1.13)の周波数特性をボード線図の模式図として示す．これより高周波数領域のインピーダンスから溶液抵抗  $R_s$  を求めることができる．また、低周波数領域のインピーダンスから溶液抵抗  $R_s$  と塗膜抵抗  $R_f$  の和を求めることができるため、

高周波数領域のインピーダンスから求めた溶液抵抗  $R_s$  との差を算出することで、塗膜抵抗  $R_f$  を求めることができる。近年、交流インピーダンス法による塗膜劣化評価技術に関して ISO16773-1~4 としてまとめられた<sup>30)</sup>。ISO16773-3 および ISO16773-4 では溶液抵抗  $R_s$  は塗膜抵抗  $R_f$  と比較して極めて小さいため無視できるとしている。カレントインタラプタ法とは異なり交流インピーダンス法は塗膜劣化評価技術として古くから研究が行われており、その有効性が認められている。解析方法としては、岡本らによる  $\tan\delta$  法<sup>31)</sup>や水流らによる折れ点周波数法<sup>28)</sup>が提案されている。また、最近では、周波数応答解析装置の普及により、比較的簡単に広域周波数領域におけるインピーダンスの周波数依存性を測定できるようになった。このため、交流インピーダンス法を用いた塗膜劣化評価技術に関する多くの研究が報告されている。たとえば、松岡<sup>32)</sup>らは実際の塗装鋼橋を評価対象として、外観観察と塗膜抵抗  $R_f$  の相関について解析を行い、塗膜抵抗  $R_f$  による塗膜劣化判定の有用性を明らかにしている。中山<sup>33)</sup>らは、樹脂成分および顔料の異なる粉体塗装鋼板に対して交流インピーダンス法を適用し、樹脂成分および顔料が耐食性におよぼす影響を、塗膜抵抗  $R_f$  を用いて検討している。片山<sup>34)</sup>らは、マクロ欠陥を付与した塗装ステンレス鋼板に対して、塗膜劣化にともなうインピーダンスの周波数依存性について解析している。その他、特定周波数のインピーダンスにより塗膜の劣化を評価した事例も散見される。たとえば、水門鉄管塗替指針<sup>35)</sup>では周波数 200 Hz~2 kHz のインピーダンスから塗膜の劣化を評価する方法を提案している。また、阿部<sup>36)</sup>らは港湾設備仕様の塗装鋼板を対象として、周波数 0.1 Hz, 200 Hz, 500 Hz, 1 kHz のインピーダンスと外観評価との関係を調査した。その結果、周波数 0.1 Hz のインピーダンスは、従来用いられてきた周波数領域 (200 Hz~1 kHz) のインピーダンスよりも塗膜劣化を明確に検知できる可能性があることを報告している。単一周波数のインピーダンスによる塗膜劣化評価が研究される意義は、実塗装鋼構造物に対する適用の容易さに優位性があるためである。具体的には単一周波数のインピーダンス測定は小型装置で短時間に測定が完了する一方、広域周波数のインピーダンス測定は測定装置が大型化する傾向にあり測定そのものにも時間を要する。これら単一周波数のインピーダンス測定における留意点は、評価対象とする塗装系のインピーダンスの周波数依存性をあらかじめ調査し、どの周波数領域のインピーダンスが塗膜劣化と対応しているかを事前に把握しておく必要がある。

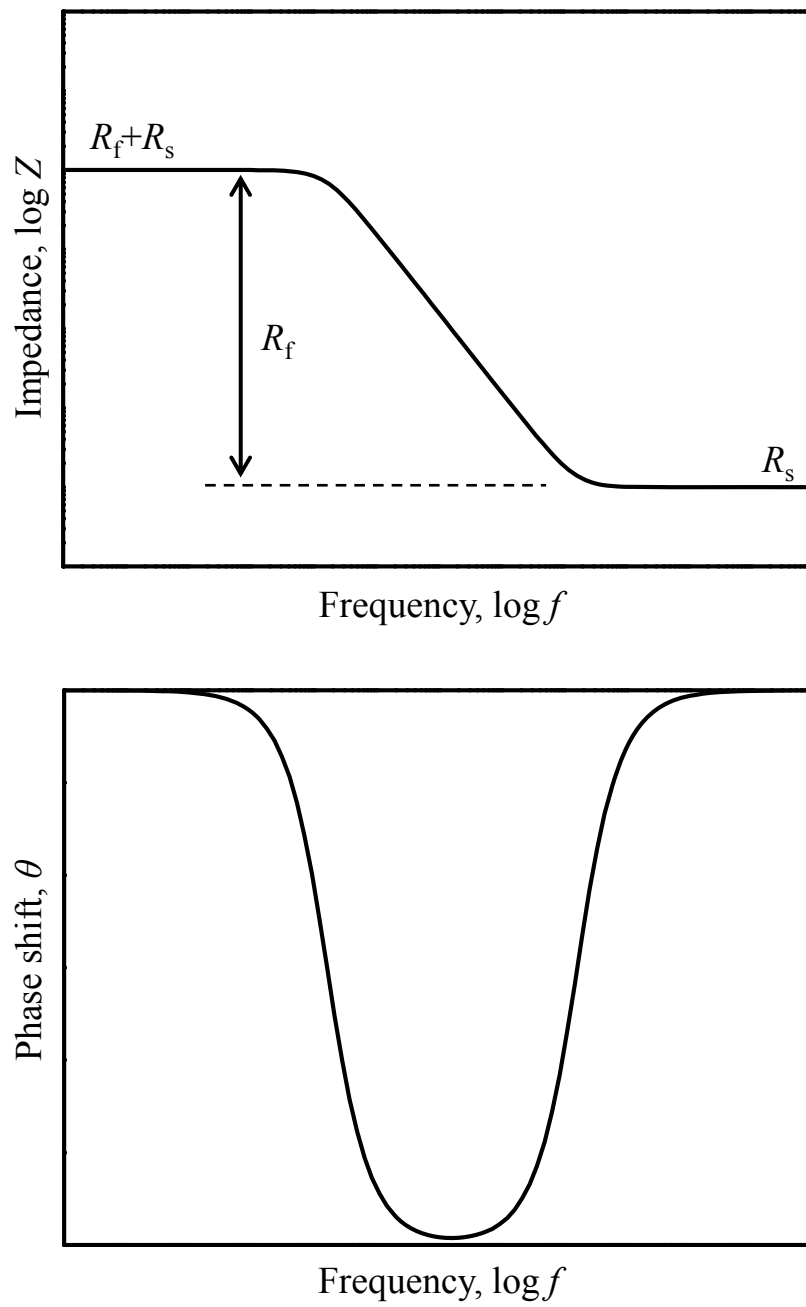


**Figure 1.6** Schematic of polarization curves.



$R_s$ : Resistance of solution  
 $R_f$ : Resistance of coating film  
 $C_f$ : Capacitance of coating film

**Figure 1.7** Typical equivalent circuit for metals coated with non-deteriorated coating film<sup>28)</sup>.



**Figure 1.8** Schematic of bode diagram.

### 1.3 研究の目的

ここまで述べたとおり，近年の塗装鋼構造物における塗替え需要に対応して，塗装鋼構造物の防食技術に関する研究が行われている．防食技術として用いられる塗膜には様々な樹脂成分や顔料が利用されるとともに，素地金属も単純な亜鉛めっきではなく亜鉛合金めっきが採用されつつある．また，重防食仕様の塗装鋼構造物では，鋼板上にめっき皮膜や溶射皮膜があり，さらにその上層に塗装される場合がある<sup>37)</sup>．重防食仕様の塗装鋼構造物における再塗装では，鋼板表面にめっき皮膜や溶射皮膜に由来した金属成分の残存が想定される．このような場合，塗膜を構成する樹脂成分，顔料，素地金属に含まれる合金成分や素地金属に残存した金属成分等の複数の因子が相互に影響した結果，腐食が進行すると考えられる．しかしながら，先行研究では塗料の構成材料に限定した事例や塗替え工法に限定した事例が多く<sup>38-42)</sup>，塗装鋼構造物の防食を防食機構の理解に基づいて，診断から下地処理，再塗装までの一連のプロセスを総合的に取り扱う試みは十分ではない．このことは複数の因子が関係する塗装鋼構造物の腐食を抑制し，優れた防食技術を確立するうえで問題である．そこで，本研究では，塗膜成分，めっき因子および素地成分相互の関連から塗装鋼板の腐食機構を総合的に検討し，亜鉛の犠牲防食作用に着目した新規防食システムの構築を目的とした．

### 1.4 論文の構成

本論文は第1章から第7章で構成されている．各章の概要は以下のとおりである．

第1章では，本論文の研究背景，既往の研究について述べるとともに，本研究を実施する社会的および学術的な意義を明確にたうえて，研究の目的を明示した．

第2章では新規防食システム構築のための基礎として塗装鋼板の腐食機構の解明に着手した．塗膜を構成する樹脂成分に着目し，樹脂成分の差異が塗膜そのものの劣化におよぼす影響を明らかにした．

第3章では第2章で明らかとした塗装鋼板の腐食機構に基づいて塗料に含まれる亜鉛粉末に着目し，素地成分が亜鉛粉末の腐食機構におよぼす影響を検討した．

第4章では第3章で検討した亜鉛粉末とは形態の異なる鋼板表面の亜鉛めっき層を対象として，亜鉛めっき層内の添加元素の種類や分布状態が腐食機構におよぼす影響を検討した．

第5章では第2章から第4章で明らかにした塗装鋼板の腐食機構および形態の異なる亜鉛の持つ犠牲防食作用に関する検討結果を踏まえて，新規防食システムのコアと

なる素地調整技術を検討した．亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシを用いた素地調整の効果  
を表面自由エネルギーの観点から検討し，塗料のぬれ性について考察した．

第6章では従来技術に対する新規防食システムの優位性を明らかにするため塗装後  
の耐食性を比較検討した．塗装後の耐食性は複合サイクル試験を用いて評価し，その  
腐食機構を組成分析と電気化学測定から考察した．これらの検討結果から塗装鋼構造  
物の塗替え需要に対応した新規防食システムの礎となる考え方を提示した．

第7章では，第2章から第6章の研究によって得られた知見を総括し，本論文の結  
論とした．

## 参考文献

- 1) 国土交通省, 2018 国土交通白書平成 29 年度年次報告, p.132, 日経印刷(2018).
- 2) 国土交通省, 2007 国土交通白書平成 18 年度年次報告, p.259, 日経印刷(2007).
- 3) 腐食コスト調査委員会, 材料と環境, **50**, 490(2001).
- 4) 篠原 正, 防錆管理, **64**, 243(2020).
- 5) H. H. ユーリック, R. W. レヴィー, 腐食反応とその制御(第3版), p.29, 産業図書  
(2011).
- 6) 吉崎布貴男, 清水剛, 日新製鋼技報, **92**, 20(2011).
- 7) ISO 8501-1:2007 Preparation of steel substrates before application of paints and related  
products - Visual assessment of surface cleanliness - Part 1: Rust grades and preparation  
grades of uncoated steel substrates and of steel substrates after overall removal of  
previous coatings.
- 8) 鈴木優貴, 森下敦司, 鉄と鋼, **105**, 48(2019).
- 9) C. M. H. Hagen, A. Hognestad, O. Ø. Knudsen and K.Sørby, *Progress in Organic  
Coatings*, **130**, 17(2019).
- 10) 公益社団法人日本道路協会, 鋼道路橋防食便覧, II-137, 丸善出版(2014).
- 11) 小野さとみ, 柘植弘安, 松田淑美, 小川和男, 日本セラミックス協会学術論文  
誌, **111**, 698(2003).
- 12) 西野 忠, 廃棄物学会論文誌, **5**, 202(1994).
- 13) 石川量大, 防錆管理, **54**, 428(2010).
- 14) 服部雅氏, 史広瀬剛, 防錆管理, **61**, 83(2017).
- 15) 三沢俊平, 防錆管理, **38**, 408(1994).
- 16) U. R. Evans and C. A. J. Taylor, *Corros. Sci.*, **12**, 227(1972).

- 17) M. Stratmann, K. Bohnenkamp and H. J. Engell, *Corros. Sci.*, **23**, 969(1983).
- 18) 岡 襄二, 金属, **49**, 20(1979).
- 19) W. Funke and H. Haagen, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, **17**, 50(1978).
- 20) 瓦家正英, 藤谷俊英, 色材, **66**, 717(1993).
- 21) 南崎喜博, エレクトロニクス実装学会誌, **6**, 349(2003).
- 22) 服部雅典, 西方 篤, 水流 徹, 材料と環境, **60**, 15(2011).
- 23) 坂本達郎, 貝沼重信, 小林淳二, 材料と環境, **64**, 307(2015).
- 24) 松田英樹, 太田伶美, 土岡育郎, 佐野 真, 材料と環境, **67**, 27(2018).
- 25) 太田伶美, 佐野 真, 土岡育郎, 松田英樹, 材料と環境, **67**, 73(2018).
- 26) 野田和彦, 斎藤 知, 材料と環境, **67**, 9(2018).
- 27) 田辺弘往, 表面技術, **45**, 1009(1994).
- 28) 水流 徹, 浅利満頼, 春山志郎, 金属表面技術, **39**, 2(1988).
- 29) Robert. E. Wilson and Merrill. A. Youtz, *Industrial and Engineering Chemistry*, **15**, 603(1923).
- 30) ISO16773(2007-2009)Paints and varnishes - Electrochemical impedance spectroscopy on high-impedance coated specimens - Part1～Part4
- 31) 岡本 剛, 諸住 高, 山科俊郎, 工業化学雑誌, **61**, 291(1958).
- 32) 松岡和巳, 本間宏二, 高岡正樹, 中沢高志, 表面技術, **45**, 1015(1993).
- 33) 中山佳則, 相川一好, 滝沢貴久男, 山下嗣人, 表面技術, **52**, 634(2001).
- 34) 片山英樹, 八木和人, 西方 篤, 水流 徹, 日本金属学会誌, **59**, 50(1995).
- 35) 電気事業連合会, 水門鉄管塗替指針, (1969).
- 36) 阿部正美, 濱田秀則, 中家俊和, 藤城正樹, 茅島隆人, 防錆管理, **44**, 8(2000).
- 37) 篠崎 聡, 半田隆夫, 渡辺正満, 朝倉 薫, 豊田悦子, 市野敏弘, 桑木伸夫, 材料と環境, **54**, 396 (2005).
- 38) Nadia Hammouda, Hacene Chadli, Gildas Guillemot and Kamel Belmokre, *Advances in Chemical Engineering and Science*, **1**, 51(2011).
- 39) Hongwei Shi, Fuchun Liu and En-Hou Han, *Surface and Coatings Technology*, **205**, 4532(2011).
- 40) Yan Li, *Corros. Sci.*, **43**, 1793(2001).
- 41) D. M. Santagata, P. R. Sere, C. L. Elsner and A. R. Di. Sarli, *Progress in Organic Coatings*, **33**, 44(1998).
- 42) 太田伶美, 佐野 真, 土岡育朗, 松田英樹, 材料と環境, **67**, 73(2018).

## 第2章 樹脂成分の異なる塗装鋼板で生じる塗膜の劣化機構

### 2.1 緒言

塗装鋼構造物に適用される塗装仕様は、要求される耐用年数や設置環境により異なる。さらに塗装鋼板に発生する塗膜の劣化現象も、設置環境に起因する腐食因子により異なる。このため用途に応じて適切な樹脂成分から構成される塗装が適用される。耐食性に優れた新規防食システムを構築するためには、各塗装仕様と各腐食因子の関係を整理しておく必要がある。環境因子や塗装仕様により腐食機構が異なるため塗装鋼板の腐食機構については古くから多くの研究が行われているが、近年の研究では屋外暴露試験や腐食促進試験により劣化した塗装鋼板に対して電気化学測定を用いた評価が適用される<sup>1-3)</sup>。これらの先行研究では塗膜劣化の傾向を交流インピーダンス法で得られた単一周波数のインピーダンスを用いて評価している。しかしながら、塗膜劣化の判定指標となる閾値の設定方法について議論されておらず、交流インピーダンス法の適用限界についても明確な言及がなされていない点で問題がある<sup>1-3)</sup>。そこで、ここでは塗装仕様と腐食因子の関係から塗装鋼板の腐食機構を解明に着手し、交流インピーダンス法の有用性と限界を検討した。そして、塗装鋼板の耐食性を向上させるうえで重要な因子を明らかにすることを目的とした。

### 2.2 方法

#### 2.2.1 試料

Table 2.1 に示す4種類の塗装試料を作製した。水性エポキシ樹脂塗料を塗布した鋼板を塗装試料 A、油性アルキド樹脂塗料を塗布した鋼板を塗装試料 B とした。下塗りとして水性変性エポキシ樹脂塗料を塗布し、上塗りとして水性アクリルウレタン樹脂塗料を塗布した鋼板を塗装試料 C、上塗りとして水性アクリルシリコン樹脂塗料を塗布した鋼板を塗装試料 D とした。母材は冷間圧延鋼板 (SPCC-SB, 150 mm × 70 mm × 0.8 mm) とし、塗装試料 A, C, D は、鋼板をアルカリ脱脂、3 mass% HCl で酸洗浄後、バーコート法により各塗料を塗布した。塗装試料 B は、(株) I.P.S. コーポレーション協力のもと、鋼板をアルカリ脱脂、スチーム洗浄後、エアスプレー法より塗料を塗布した。各塗装試料の乾燥後の膜厚は電磁式膜厚計 ((株) フィッシャー・インストルメンツ製フィッシャースコープ MMS) で管理し、塗装試料 A は 63  $\mu\text{m}$ 、塗装試料 B は 46  $\mu\text{m}$ 、塗装試料 C は 56  $\mu\text{m}$ 、塗装試料 D は 56  $\mu\text{m}$  とした。

**Table 2.1** Coating sample for accelerated deterioration test panels.

Coating	
Undercoat	
Sample A	-
Sample B	-
Sample C	Water-based epoxy resin paint (37 $\mu\text{m}$ )
Sample D	Water-based epoxy resin paint (37 $\mu\text{m}$ )
Coating	
Topcoat	
Sample A	Water-based epoxy resin paint (63 $\mu\text{m}$ )
Sample B	Oil-based alkyd resin paint (46 $\mu\text{m}$ )
Sample C	Water-based acrylic-urethane resin paint (19 $\mu\text{m}$ )
Sample D	Water-based silicone-acrylic resin paint (19 $\mu\text{m}$ )

## 2.2.2 腐食促進試験

腐食促進試験として塩水噴霧試験（SST）、促進耐候性試験（SWT）および複合サイクル試験（CCT）を実施した。塗装試料に生じる塗膜膨れを SST により再現し、紫外線による塗膜劣化を SWT により再現した。さらに擬似的に実環境における塗膜劣化を再現するため CCT を実施した。なお、腐食促進試験の開始から終了までの間に、塗装試料を適宜取り出し、各評価を行った後、再度試験槽に戻した。

SST はスガ試験機（株）製 CASSER-11L-ISO を用いて JIS Z 2371<sup>4)</sup>に規定されている試験条件に準じて実施した。噴霧溶液は pH 6.5～pH 7.2 の 5 mass%NaCl 水溶液とし、試験槽の温度は 35°C に設定した。SST での噴霧時間を SST n h（n は時間）と表し各塗装試料に適用した試験時間は短い順に、塗装試料 B は SST 375 h、塗装試料 A は SST 805 h、塗装試料 C は SST 898 h、塗装試料 D は SST 1114 h とした。

SWT はスガ試験機（株）製 S-80 を用いて旧 JIS K5400<sup>5)</sup>に規定されている試験条件に準じて実施した。光照射はカーボンアーク灯式とし、放射照度  $255 \text{ W m}^{-2}$  (波長 300 nm～400 nm) である。ブラックパネル温度  $63^\circ\text{C}$ 、水の噴射は 120 分間照射中に 18 分間噴射した。SWT での試験時間を SWT n h (n は時間) と表し各塗装試料に適用した試験時間は短い順に、塗装試料 B は SWT 2896 h、塗装試料 C、D は SWT 5905 h とした。試験時間の経過に対してインピーダンスまたは光沢保持率の低下傾向がなくなり、一定値となった時点で試験を終了した。光沢度の測定は JIS K5600-4-7<sup>6)</sup>に準じて実施した。光沢度の測定角度は  $60^\circ$  とし、SWT 試験前後における光沢度の比から光沢保持率を求めた。測定には、自動式変角光沢計（日本電色工業（株）製 VG-1A 型）を用いた。また、表面形状は非接触三次元あらさ計（Bruker 社製 WykoNT9100）を用いた。測定方式は、垂直走査型干渉方式（分解能 1 nm）、対物レンズ倍率は 20 倍（視野範囲  $314 \mu\text{m} \times 236 \mu\text{m}$ ）とした。

CCT はスガ試験機（株）製 ISO-3-CY.R を用いて JIS K 5600-7-9 附属書 C<sup>7)</sup>に規定されているサイクル A に準じて実施した。すべての塗装試料に対して、前処理として SWT を 60 h 行った後、CCT を実施した。設定試験条件は、塩水噴霧工程を試験槽内温度  $35^\circ\text{C}$  で 2 h、乾燥工程を試験槽内温度  $60^\circ\text{C}$ 、相対湿度 25%RH で 4 h、湿潤工程を試験槽温度  $50^\circ\text{C}$ 、相対湿度 95%RH で 2 h を 1 サイクルとした。CCT での試験サイクル数を CCT n サイクル (n はサイクル数) と表し各塗装試料に適用した試験サイクル数は短い順に、塗装試料 B は CCT 175 サイクル、塗装試料 A および塗装試料 C は CCT 336 サイクル、塗装試料 D は CCT 398 サイクル試験した。

### 2.2.3 交流インピーダンス

Figure 2.1 に交流インピーダンス測定の様式図を示す。一定期間、腐食促進試験を実施した各塗装試料におけるインピーダンスの周波数依存性は電気化学測定システム（Solartron 製 SI1280B）を使用して交流インピーダンス法により測定した。ここでは現場測定での取り扱いの容易さを考慮して参照極（Reference electrode）は用いず、対極（Counter electrode）として白金メッシュ電極、作用極（Working electrode）として各塗装試料を用いた 2 電極法とした。電解液は 5 mass%NaCl 水溶液（溶存酸素飽和）を使用して、室温で測定した。測定条件は交流電圧振幅 10 mV、積分時間 0.2 s、測定電位は腐食電位としオフセット電位は 0 V とした。また、内寸  $120 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 、高さ 125 mm、板厚 5 mm のアクリル樹脂製の電解セルを用いた。

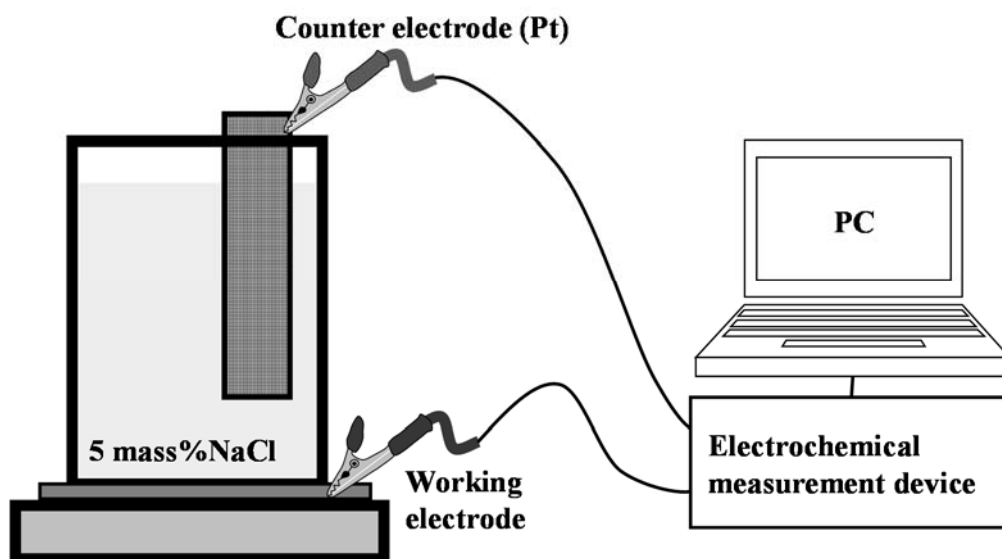
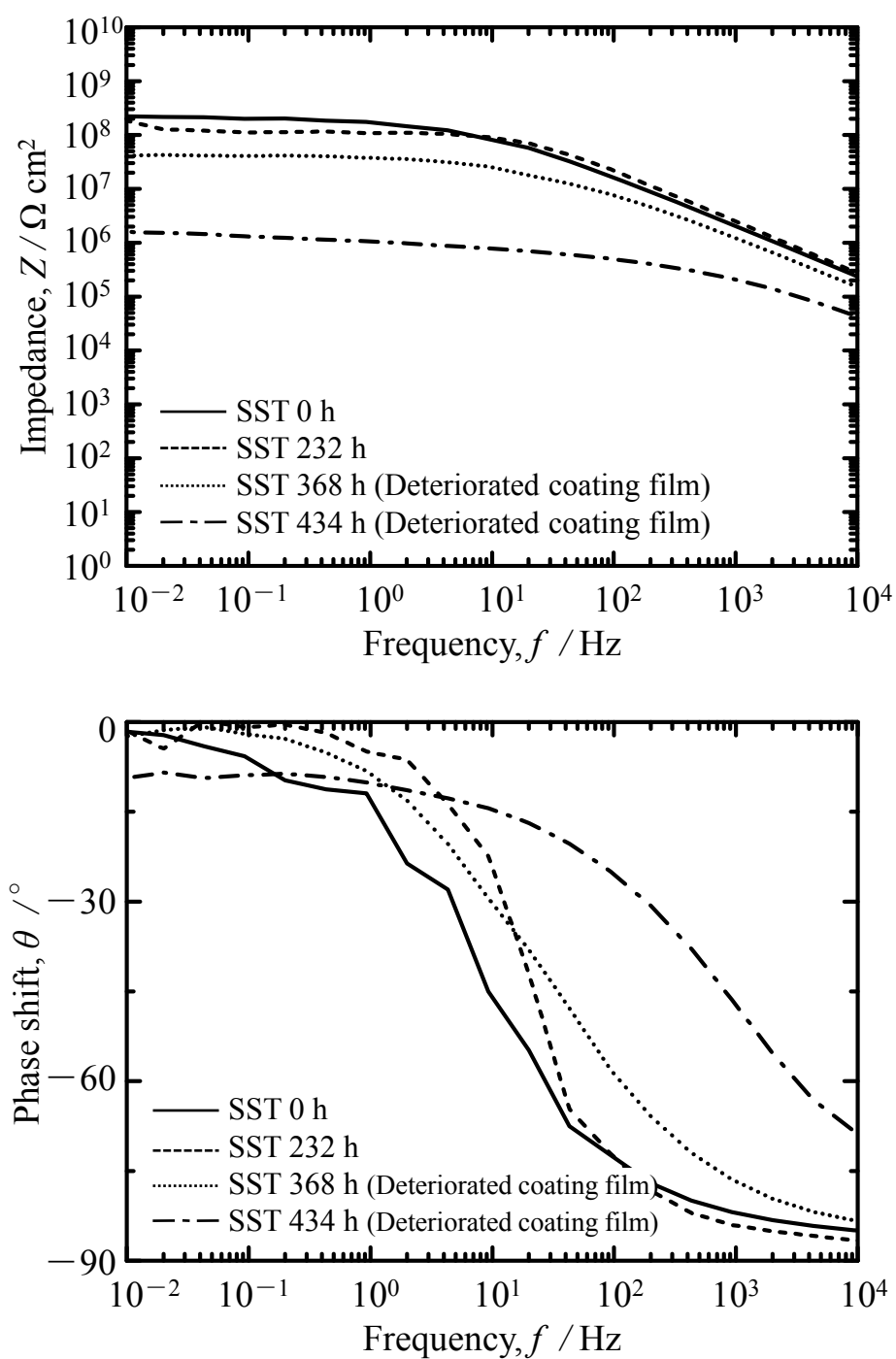


Figure 2.1 Measurement method of AC impedance.

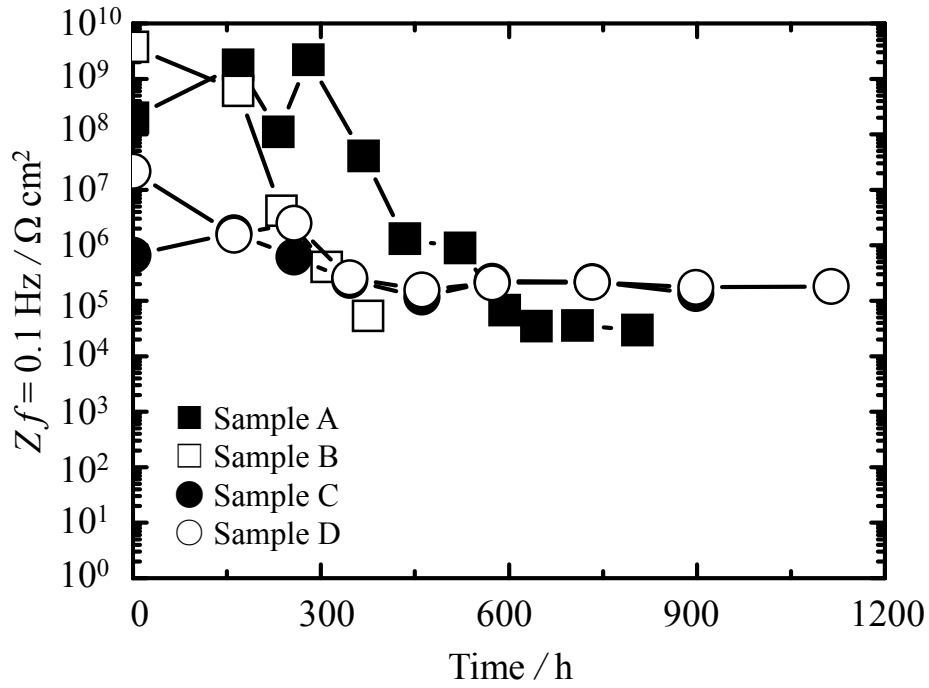
## 2.3 結果

### 2.3.1 塩水噴霧試験

Figure 2.2 に塗装試料 A の SST 経過にともなうインピーダンスと位相差の周波数依存性を示す。インピーダンスの周波数依存性は周波数により異なり、 $10^2$  Hz $\sim$  $10^4$  Hz では周波数が低下するにしたがってインピーダンスが増加した。一方、 $10^{-2}$  Hz $\sim$  $10^0$  Hz のインピーダンスには周波数依存性がほとんど認められなかった。この周波数依存性のないインピーダンスは SST 経過にしたがって低下する傾向を示した。SST 経過に対するインピーダンスの低下傾向は SST 時間により異なり、SST 368 h までは SST 0 h と比較して 1 桁未満の低下であったが、SST 434 h では SST 0 h と比較して 1 桁以上の低下が認められた。また、外観観察で塗膜膨れが認められた試験時間は SST 368 h であった。Figure 2.3 に SST における 0.1 Hz のインピーダンス  $Zf=0.1$  Hz の経時変化を示す。各塗装試料ともに、試験時間の経過にしたがって  $Zf=0.1$  Hz が低下する傾向を示した。Table 2.2 に試験前と外観観察で塗膜膨れが認められたときの  $Zf=0.1$  Hz を示す。外観観察で塗膜膨れが認められた試験時間は、塗装試料 A は SST 368 h、塗装試料 B は SST 237 h、塗装試料 C は SST 346 h、塗装試料 D は SST 161 h であった。外観観察によって塗膜膨れが認められたとき、 $Zf=0.1$  Hz は試験前と比較して約 1 $\sim$ 3 桁低下した。



**Figure 2.2** Absolute impedance profiles of steels coated with epoxy resin paint ( $63 \mu\text{m}$  thickness) after exposed to salt spray (5 mass% NaCl) for different periods.



**Figure 2.3** Change in  $Zf = 0.1$  Hz with expose time in salt spray test.

**Table 2.2** Change in  $Zf = 0.1$  Hz with salt spray test by AC impedance method.

	$Zf = 0.1$ Hz (Before SST) / $\Omega \text{ cm}^2$	$Zf = 0.1$ Hz (After SST) / $\Omega \text{ cm}^2$	$\frac{Zf = 0.1 \text{ Hz (After SST)}}{Zf = 0.1 \text{ Hz (Before SST)}}$
Sample A	$1.99 \times 10^8$	$4.09 \times 10^7$	$2.06 \times 10^{-1}$
Sample B	$3.77 \times 10^9$	$4.23 \times 10^6$	$1.12 \times 10^{-3}$
Sample C	$6.65 \times 10^5$	$2.35 \times 10^5$	$3.53 \times 10^{-1}$
Sample D	$2.18 \times 10^7$	$1.53 \times 10^6$	$7.02 \times 10^{-2}$

### 2.3.2 促進耐候性試験

Figure 2.4 に SWT における  $Zf=0.1\text{ Hz}$  の経時変化を示す. 塗装試料 B の  $Zf=0.1\text{ Hz}$  は SWT 449 h までは約  $10^9\ \Omega\text{ cm}^2$  を維持しているが, SWT 833 h 後には約  $10^7\ \Omega\text{ cm}^2$  となり, その後も低下する傾向を示した. 塗装試料 C, D は, SWT 2000 h 前後まで約  $10^8\ \Omega\text{ cm}^2$  を維持しているが, 塗装試料 C は SWT 5905 h 後に約  $10^6\ \Omega\text{ cm}^2$  となり, 塗装試料 D は SWT 3219 h 後に約  $10^5\ \Omega\text{ cm}^2$  となった. いずれの塗装試料も試験時間の経過とともに,  $Zf=0.1\text{ Hz}$  は低下する傾向にあったが, 塗膜膨れやさびは一切認められなかった.

Figure 2.5 に光沢保持率の経時変化を示す. 塗装試料 B の光沢保持率は SWT 449 h 後には 20% まで低下した. 一方, 塗装試料 C, D の光沢保持率は, 試験開始直後は急激に低下したが, SWT 1000 h 以降は緩やかな低下傾向を示した. この結果から, 試験時間の経過にともなう光沢保持率と  $Zf=0.1\text{ Hz}$  の低下傾向は大きく異なり, 光沢保持率の低下がはじまった時間は,  $Zf=0.1\text{ Hz}$  の低下が認められた時間の半分以下であることがわかった. Figure 2.6 に SWT 終了後の塗装試料表面形状を測定した結果を示す. いずれの塗装試料も表面にクラックが発生していた. クラックの最大深さは, 塗装試料 B は  $10.50\ \mu\text{m}$ , 塗装試料 C は  $5.75\ \mu\text{m}$ , 塗装試料 D は  $6.25\ \mu\text{m}$  であった.

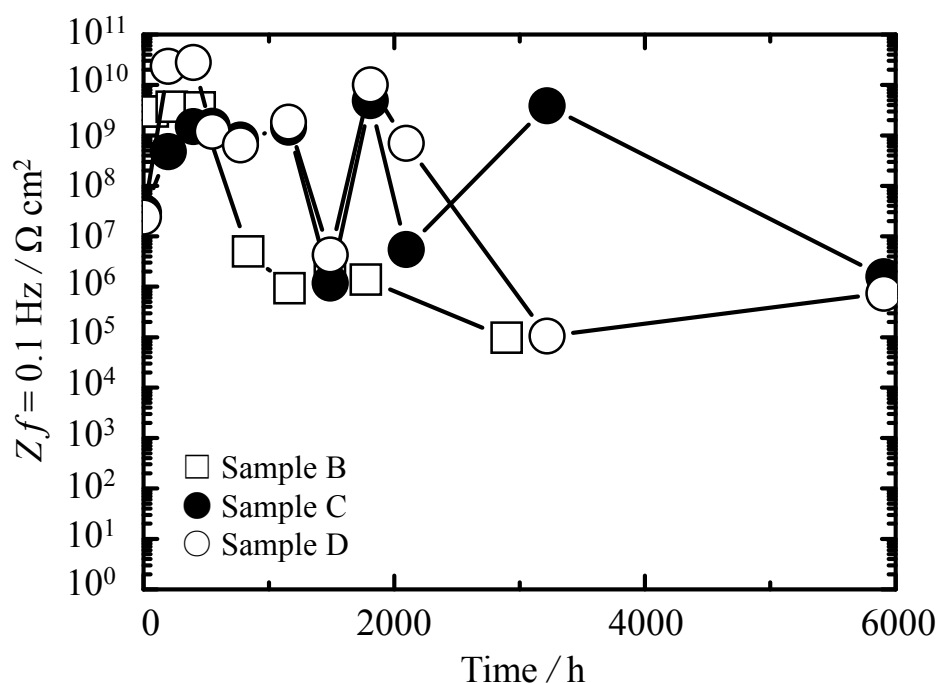
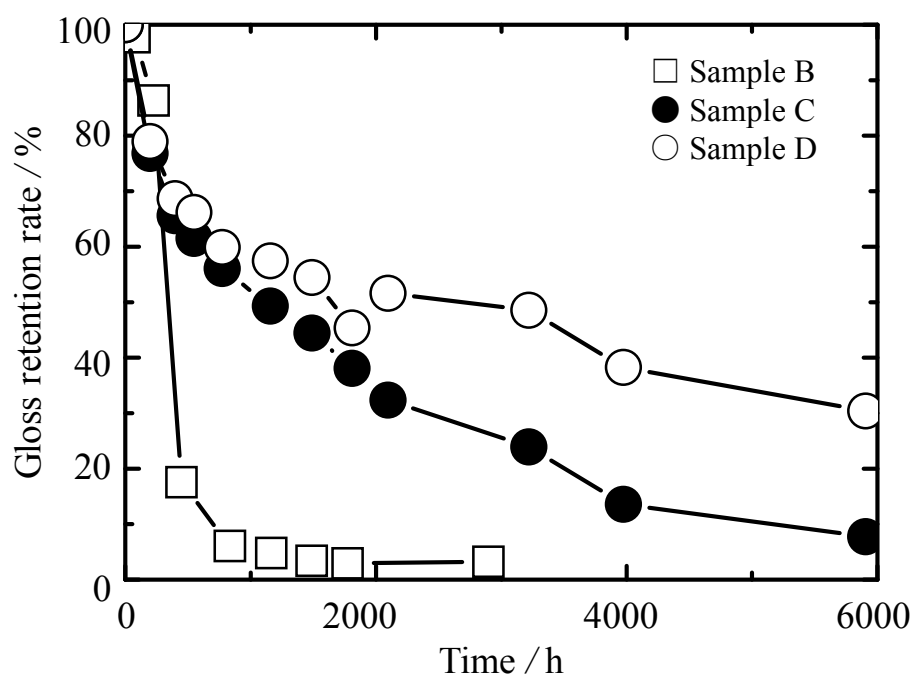
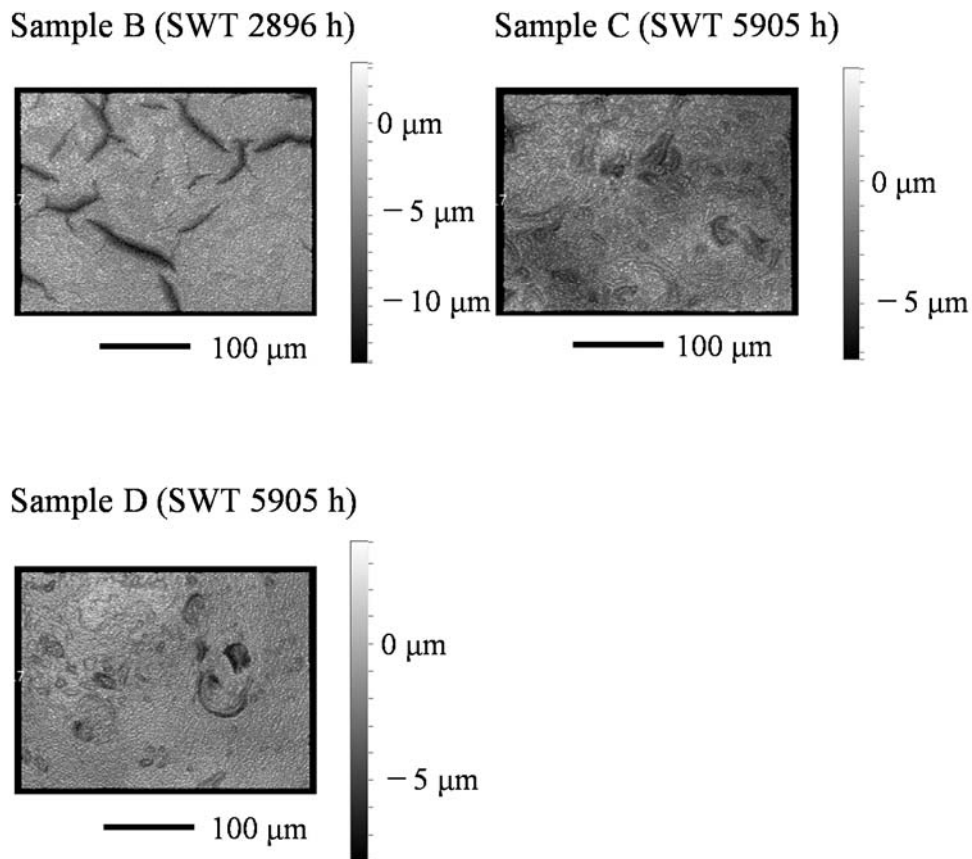


Figure 2.4 Change in  $Zf=0.1\text{ Hz}$  with expose time in sunshine weather meter test.



**Figure 2.5** Change in gloss retention rate with expose time in sunshine weather meter test.

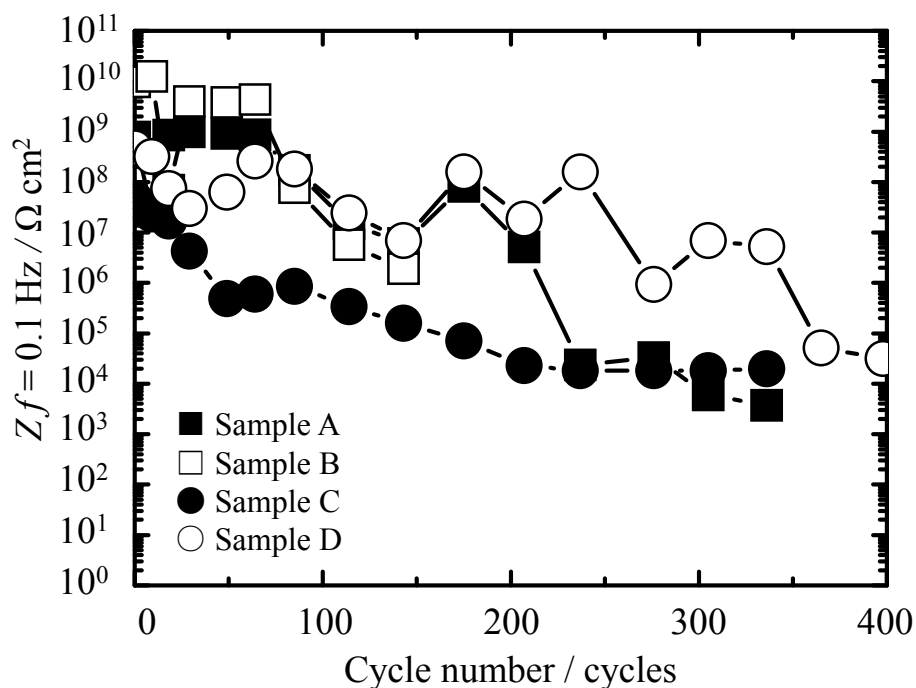


**Figure 2.6** 3D surface topographies (314  $\mu\text{m} \times 236 \mu\text{m}$ ) of steel plates of which surface area coated with various paints after sunshine weather meter test.

### 2.3.3 複合サイクル試験

**Figure 2.7** に CCT における  $Zf=0.1 \text{ Hz}$  の経時変化を示す. いずれの塗装試料も, サイクル数の増加とともに  $Zf=0.1 \text{ Hz}$  は低下する傾向を示した. **Table 2.3** に試験前の  $Zf=0.1 \text{ Hz}$  と, 外観観察で塗膜膨れまたはさびが認められたときの  $Zf=0.1 \text{ Hz}$  を示す. 外観観察で塗膜膨れが認められたのは塗装試料 A, B, D であり, 塗膜膨れが認められたサイクル数は, 塗装試料 A は CCT 207 サイクル, 塗装試料 B は CCT 143 サイクル, 塗装試料 D は CCT 276 サイクルであった. 塗装試料 C のみ, さびが発生した後, 塗膜膨れが発生しており, さびの発生が認められたサイクル数は CCT 85 サイクルであった. 外観観察により塗膜膨れまたはさびの発生が認められたとき,  $Zf=0.1 \text{ Hz}$  は

試験前と比較して約2桁～4桁低下した。なお、外観観察で塗膜膨れまたはさびが認めらよりも前から  $Zf=0.1\text{ Hz}$  が低下しているのは、外観観察では明確に判定できないわずかな塗膜膨れやさびが生じていた可能性を示唆する。



**Figure 2.7** Change in  $Zf=0.1\text{ Hz}$  with expose time in combined cyclic corrosion test.

**Table 2.3** Change in  $Zf=0.1\text{ Hz}$  with combined cyclic corrosion test by AC impedance method.

	$Zf=0.1\text{ Hz}$ (Before CCT) / $\Omega\text{ cm}^2$	$Zf=0.1\text{ Hz}$ (After CCT) / $\Omega\text{ cm}^2$	$\frac{Zf=0.1\text{ Hz (After CCT)}}{Zf=0.1\text{ Hz (Before CCT)}}$
Sample A	$6.30 \times 10^9$	$5.15 \times 10^6$	$8.17 \times 10^{-4}$
Sample B	$9.73 \times 10^9$	$1.92 \times 10^6$	$1.97 \times 10^{-4}$
Sample C	$4.62 \times 10^7$	$8.55 \times 10^5$	$1.85 \times 10^{-2}$
Sample D	$4.79 \times 10^8$	$9.30 \times 10^5$	$1.94 \times 10^{-3}$

## 2.4 考察

塗膜の劣化評価として交流インピーダンス法を用いる場合、等価回路解析から塗膜抵抗  $R_f$  を算出する場合と特定周波数におけるインピーダンスを用いる場合がある。**Figure 2.8** に塗膜抵抗  $R_f$ 、塗膜容量  $C_f$ 、溶液抵抗  $R_s$  で構成された塗膜下腐食が生じていない塗装鋼板の等価回路を示す<sup>8,9)</sup>。また、**Figure 2.9** に塗膜抵抗  $R_f$ 、塗膜容量  $C_f$ 、溶液抵抗  $R_s$ 、電荷移動抵抗  $R_{ct}$ 、電気二重層容量  $C_{dl}$  で構成された塗膜下腐食が発生した塗装鋼板の等価回路を示す<sup>8,9)</sup>。**Figure 2.10** に **Figure 2.8** の等価回路を用いて塗膜抵抗  $R_f$  のみ変化させた場合におけるインピーダンスと位相差の周波数依存性を計算した結果を示す。また、**Figure 2.11** に **Figure 2.9** の等価回路を用いて塗膜抵抗  $R_f$  のみ変化させた場合におけるインピーダンスと位相差の周波数依存性を計算した結果を示す。これらの計算結果より塗膜抵抗  $R_f$  は低周波数領域にあらわれることがわかる。ここでは塗膜の劣化初期段階における塗膜劣化の有無のみを評価対象としており、塗膜下における素地鋼板の腐食状態、いわゆる塗膜下腐食については扱わないことから等価回路解析は行わず単一周波数のインピーダンスとして  $Zf = 0.1 \text{ Hz}$  を用いることを試みた。まず、この方法の妥当性について考察する。単一周波数のインピーダンスを塗膜劣化の指標として用いる場合、 $0.1 \text{ Hz}$  におけるインピーダンスの有効性が指摘されている<sup>10)</sup>。しかしながら、既報の塗装試料とここで用いた塗装試料ではその仕様が異なるため、既報の方法を直接適用できない。

そこで、ここで用いた塗装試料を既報の方法に適用可能か否かを検証する。数値計算で求めた **Figure 2.10** と **Figure 2.11** におけるインピーダンスの周波数依存性を比較すると、まず  $10^3 \text{ Hz} \sim 10^4 \text{ Hz}$  にあらわれる周波数依存性のないインピーダンスは溶液抵抗  $R_s$  であり、交流インピーダンス測定において導電性の高い電解液を使用した場合、無視できるほど小さい値となる。次に  $10^1 \text{ Hz} \sim 10^3 \text{ Hz}$  にあらわれる周波数依存性のあるインピーダンスは塗膜容量  $C_f$  であり、塗膜劣化にともない塗膜中に水が浸入することにより塗膜容量  $C_f$  が大きくなることで、この周波数領域のインピーダンスに変化が生じるが、その変化は小さく塗膜劣化の指標するのは困難とされる<sup>11)</sup>。

**Figure 2.10** では  $10^{-3} \text{ Hz} \sim 10^0 \text{ Hz}$ 、**Figure 2.11** では  $10^{-2} \text{ Hz} \sim 10^0 \text{ Hz}$  にあらわれる周波数依存性のないインピーダンスは塗膜抵抗  $R_f$  と溶液抵抗  $R_s$  の和であり、塗膜劣化にともない塗膜抵抗  $R_f$  が低下することで、この周波数領域のインピーダンスが低下する。また、**Figure 2.11** では  $10^{-3} \text{ Hz} \sim 10^{-2} \text{ Hz}$  にあらわれる周波数依存性のあるインピーダンスは素地金属に由来した電気二重層容量  $C_{dl}$  である。素地金属に由来する電荷移動抵抗  $R_{ct}$  はさらに低周波数領域で観測される。一般に塗装鋼板の等価回路にお

ける各回路素子の大小関係は、電荷移動抵抗  $R_{ct} > \text{塗膜抵抗 } R_f > \text{溶液抵抗 } R_s$ 、電気二重層容量  $C_{dl} > \text{塗膜容量 } C_f$  であるため、インピーダンスの周波数依存性から各回路素子を推測できる。たとえば、高周波数領域で周波数依存性のないインピーダンスが観測されれば、その領域のインピーダンスは溶液抵抗  $R_s$  であり、その後、高周波数領域から低周波数領域まで周波数を走査したときに低周波数側で観測される周波数依存性のないインピーダンスは溶液抵抗  $R_s$  と塗膜抵抗  $R_f$  の和である。そして、さらに低周波数領域まで走査したときにあらわれる周波数依存性のないインピーダンスは、溶液抵抗  $R_s$ 、塗膜抵抗  $R_f$  と電荷移動抵抗  $R_{ct}$  の和であると推測できる<sup>8)</sup>。

このことを踏まえて本研究で実測したインピーダンスの周波数依存性について考察する。本研究で交流インピーダンスの測定に用いた電解液は 5 mass%NaCl 水溶液であることから溶液抵抗  $R_s$  は無視できるほど小さい。Figure 2.2 に示したインピーダンスの周波数依存性をみると、溶液抵抗  $R_s$  と考えられる周波数依存性のないインピーダンスは観測されていない。これは本研究における交流インピーダンス測定の周波数範囲が狭いためであると考えられる。10<sup>4</sup> Hz よりも高周波数領域のインピーダンスを測定することにより溶液抵抗  $R_s$  が観測されることが考えられる。10<sup>2</sup> Hz～10<sup>4</sup> Hz にあらわれる周波数依存性のあるインピーダンスは塗膜容量  $C_f$  であると考えられる。10<sup>-2</sup> Hz～10<sup>2</sup> Hz の周波数領域であらわれる周波数依存性がほとんどないインピーダンスは溶液抵抗  $R_s$  と塗膜抵抗  $R_f$  の和であると考えられる。10<sup>-2</sup> Hz よりも低周波数領域において素地金属に由来した電気二重層容量  $C_{dl}$  や電荷移動抵抗  $R_{ct}$  が観測される可能性があるものの、本研究における測定周波数範囲ではその傾向は認められない。これらの数値計算結果と実測結果の対応関係とともに、本研究で用いた塗装試料は汎用されている有機系塗料であり素地金属は普通鋼板であること、交流インピーダンス測定の電解液は 5 mass%NaCl 水溶液であり導電性水溶液であること、交流インピーダンス測定の測定周波数範囲は先行研究で通常用いられている周波数範囲<sup>12, 13)</sup>と同程度であることから、実測結果で認められた周波数依存性のないインピーダンスは主に塗膜の抵抗成分を反映していると考えられる。

有機塗膜中の電気伝導が電子伝導ではなくイオン伝導であるとする<sup>14)</sup>、塗膜抵抗  $R_f$  の低下は塗膜の腐食因子に対する遮断性の低下であると考えられる。この考えに基づくと、塗装鋼板における抵抗成分が低下する主な要因は、水や酸素等の腐食因子が塗膜中に浸透し、塗膜の持つ腐食因子に対する遮断性が低下したことに対応していることになる<sup>15)</sup>。SST 232 h では SST 0 h と比較して 10<sup>0</sup> Hz～10<sup>-2</sup> Hz のインピーダンスがわずかに低下しているものの外観観察で塗膜膨れが認められていないことから、塗膜中に NaCl 水溶液が浸透しているものの素地鋼板の腐食は発生していない可能性が

高い。SST 368 h では SST 0 h および SST 232 h と比較して  $10^0 \text{ Hz} \sim 10^{-2} \text{ Hz}$  のインピーダンスがさらに低下しているとともに、外観観察で塗膜膨れが認められたことから、塗膜中に NaCl 水溶液が浸透し素地鋼板の腐食が発生した可能性が高い。SST 434 h では、 $10^0 \text{ Hz} \sim 10^{-2} \text{ Hz}$  のインピーダンスが最も小さく、外観観察で塗膜膨れが認められたことから、塗膜下の素地鋼板が腐食することで塗膜が大きく押し上げられたことで塗膜が損傷した可能性がある。塗膜自体が損傷したことで、塗膜中により一層、NaCl 水溶液が浸透した結果、 $10^0 \text{ Hz} \sim 10^{-2} \text{ Hz}$  のインピーダンスが最小値を示したと推察する。 $10^0 \text{ Hz} \sim 10^{-2} \text{ Hz}$  であらわれる周波数依存性のないインピーダンスは抵抗成分に相当し、塗装鋼板の劣化状態とも対応している可能性が高い。従来研究<sup>10)</sup>とともにこれらの検討結果から総合的に判断して  $Zf = 0.1 \text{ Hz}$  が塗膜劣化を示す一つの指標として有効であり、本研究において  $Zf = 0.1 \text{ Hz}$  を用いることは妥当であると考え。また、ここでは試料 A についてのみ単一周波数のインピーダンスと塗膜劣化について検討したが、試料 A, B, C, D のいずれも汎用有機系塗料を用いており膜厚も同程度であることから、試料 B, C, D についても同様の挙動であると考え、塗料に用いた樹脂成分と腐食因子の関係について以下のとおり考察を進める。

一般的な自然環境下において金属は、水、酸素等の腐食因子の存在により腐食する。塗膜は、これらの腐食因子を金属表面から遮断することで、素地金属を防食している。塗膜は水に対する遮断性は低いものの、酸素に対する遮断性は高いことが知られている<sup>16)</sup>。この他、塗装鋼板の耐食性にとって重要な因子として、付着性があげられる。耐食性と付着性の関係は、塗膜と素地鋼板の相互作用、塗膜下に生成されるアルカリ性溶液の存在や塗膜に生じる内部応力に影響される<sup>17)</sup>。塗装鋼板の劣化は以下のように進展すると考えられている。腐食因子が塗膜と鋼板の界面に達すると、電気化学反応によりアノード部とカソード部が生じる。そしてアノード反応にともなうさびやカソード反応にともなう NaOH の生成により、塗膜に膨れが生じる<sup>18)</sup>。交流インピーダンス法における低周波数領域であわられる抵抗成分は、塗膜中に浸透した水、酸素の移動に対する抵抗性を示していると考えられている<sup>19)</sup>。

SST において、外観観察で塗膜膨れが認められるまでの試験時間は、長い順に塗装試料 A, C, B, D であった。これより、塗装試料 A が最も耐食性に優れていると判定できる。一方、試験前の  $Zf = 0.1 \text{ Hz}$  を相対的に比較すると、塗装試料 B, A, D, C の順に大きい。塗装試料 C に着目すると、塗装試料 D と比較して 2 倍以上の試験時間良好な耐食性を維持しているが、 $Zf = 0.1 \text{ Hz}$  は塗装試料 D と比較して 1 桁以上低い。これより相対的に  $Zf = 0.1 \text{ Hz}$  が低い場合でも、比較的耐食性に優れる場合があることがわかる。

塗装鋼板において、塗膜内部に水や酸素等が浸透し、素地鋼板に到達しても、塗膜と素地鋼板の界面に微小空隙に水や酸素が侵入することで、はじめて素地鋼板の腐食が発生した結果として塗膜膨れが生じると報告されている<sup>20)</sup>。このため、塗膜と鋼板の界面に微小な空隙がなく、優れた付着性を有している塗装鋼板は、耐食性に優れると考えられる。このように考えた場合、塗装試料 C では腐食因子に対する遮断性能が低かったため相対的に  $Zf=0.1\text{ Hz}$  は低い値を示したが、塗膜と鋼板の付着性が優れていたため耐食性は他の試料と比較して良好であったのではないかと考える。

次に、SWT における塗膜劣化と電気化学特性の関係について述べる。塗膜に 300 nm ~ 400 nm の波長の紫外線を照射すると、塗膜を構成する樹脂の化学結合が解離するため、塗膜表層から劣化が進行する<sup>21)</sup>。劣化は、波長のエネルギーと、その光があたる塗膜樹脂中の原子間の結合エネルギーの大きさにより決まる。塗装試料 B は無水フタル酸と多価アルコールとの縮合により得られる樹脂であり、エステル結合を有している<sup>22)</sup>。塗装試料 C はウレタン結合を有し、塗装試料 D はシロキサン結合を有したアクリル樹脂塗装である。シロキサン結合を構成する Si-O は、C-C 等と比べて結合エネルギーが大きいため、耐候性に優れる<sup>23)</sup>。X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) を用いて、塗膜表面における化学結合の状態を分析し、塗膜の劣化過程や耐久性についての検討が行われている<sup>13)</sup>。ここでは、 $Zf=0.1\text{ Hz}$  と表面形状の測定結果から、促進耐候性試験における塗膜劣化について考察する。各塗装試料の SWT にともなう光沢保持率の低下は、紫外線の照射により、塗膜表層が劣化し、粗面化したためであると考えられる<sup>24)</sup>。そして、塗装試料によって光沢保持率の低下傾向が異なるのは、各塗装試料の有する原子間の結合エネルギーが違うためだと推察する。

$Zf=0.1\text{ Hz}$  と光沢保持率の低下傾向は大きく異なっていたことから、交流インピーダンス法によって塗膜表層の劣化にともなう粗面化を検知することは困難である。しかしながら、いずれの塗装試料とも、試験終了時には  $Zf=0.1\text{ Hz}$  が  $10^5\ \Omega\text{ cm}^2 \sim 10^6\ \Omega\text{ cm}^2$  となった。Figure 2.6 の試料表面形状測定から明らかとなった約 5  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$  クラックが試料表面に発生している時の  $Zf=0.1\text{ Hz}$  は、いずれの塗装鋼板も初期値と比較して、1 桁以上低下していた。塗装試料 C, D は、塗装試料 B と比較して結合エネルギーの大きい化学結合を多く有していたため、紫外線による塗膜表層の劣化が生じにくく、光沢保持率の低下やクラックの発生が少なかったと考えられる。また、クラックの発生が少なかったために、塗装試料 C, D における試験前の  $Zf=0.1\text{ Hz}$  の値は、塗装試料 B と比較して 4 倍以上の試験時間維持できたと考えられる。以上の考察から、紫外線が主な劣化因子である促進耐候性試験では、塗装鋼板表面の粗面化が進行し、膜厚の 10% ~ 20% に達する深さのクラックが生じた場合、クラックから水や酸素

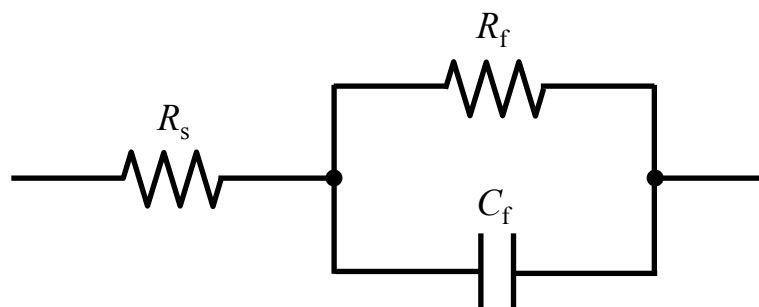
等の腐食因子が塗膜内部に浸透しやすくなった結果、 $Zf=0.1\text{ Hz}$  が急激に低下したのではないかと考える。

CCT を実施後、外観観察で塗膜劣化が認められたときの  $Zf=0.1\text{ Hz}$  は、塗装試料により異なっていた。また、劣化前後の  $Zf=0.1\text{ Hz}$  の低下率も最大 2 桁異なっていた。このため、 $Zf=0.1\text{ Hz}$  から塗装鋼構造物の塗替え時期を判定する場合、 $Zf=0.1\text{ Hz}$  の閾値設定が困難であると考えられる。そこで、 $Zf=0.1\text{ Hz}$  の変化率に着目した。ここでは、変化率を  $Zf=0.1\text{ Hz}$  の時間微分と定義し、 $Zf=0.1\text{ Hz}$  を試験時間で微分することにより求めた。

**Figure 2.12～Figure 2.15** に CCT における  $Zf=0.1\text{ Hz}$  の変化率を計算した結果を示す。外観観察で劣化が認められた試験時間よりも前に、 $Zf=0.1\text{ Hz}$  の変化率がゼロに近づくことがわかる。塗装試料 A では CCT 114 サイクルで  $Zf=0.1\text{ Hz}$  の変化率がゼロに近づいたのに対して、外観観察で塗膜劣化が認められたのは CCT 207 サイクルであった。塗装試料 B では CCT 114 サイクルで  $Zf=0.1\text{ Hz}$  の変化率がゼロに近づいたのに対して、外観観察で塗膜劣化が認められたのは CCT 143 サイクルであった。塗装試料 C では CCT 64 サイクルで  $Zf=0.1\text{ Hz}$  の変化率がゼロに近づいたのに対して、外観観察で塗膜劣化が認められたのは CCT 85 サイクルであった。塗装試料 D では CCT 175 サイクルで  $Zf=0.1\text{ Hz}$  の変化率がゼロに近づいたのに対して、外観観察で塗膜劣化が認められたのは CCT 276 サイクルであった。

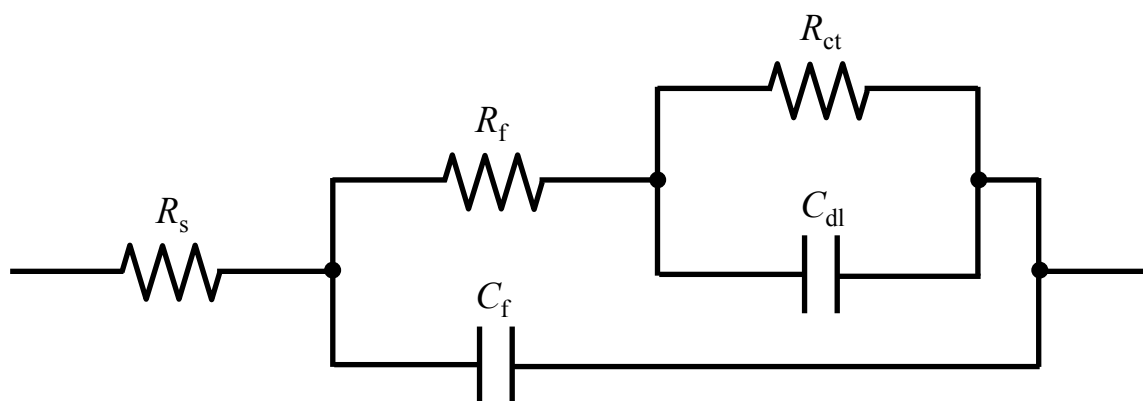
外観観察で劣化が認められる前に、変化率が大きく変動しているが、外観観察で劣化が認められた後は、変化率の変動がほとんどない。外観観察で劣化が認められた時間以降、変化率がほとんど一定であるのは、この時の  $Zf=0.1\text{ Hz}$  が劣化部分のみを反映しているためだと考えられる。一方、外観観察で劣化が認められる以前に変化率が大きく変動しているのは、測定に反映される  $Zf=0.1\text{ Hz}$  が、試験時間ごとに異なるためだと考えられる。すなわち、塗膜が完全に劣化していないため、電解液が浸透するミクロレベルの浸透経路が完全に形成されておらず、測定ごとに異なる浸透経路を通過しているためだと推測する。

以上の検討から、 $Zf=0.1\text{ Hz}$  の変化率がゼロに近づきほぼ一定となったとき、外観観察では判定できない塗膜の劣化を事前に検知できる可能性がある。このことは、 $Zf=0.1\text{ Hz}$  の変化率が塗膜劣化を早期に判定するための指標としての有効性を示していると考えられる。



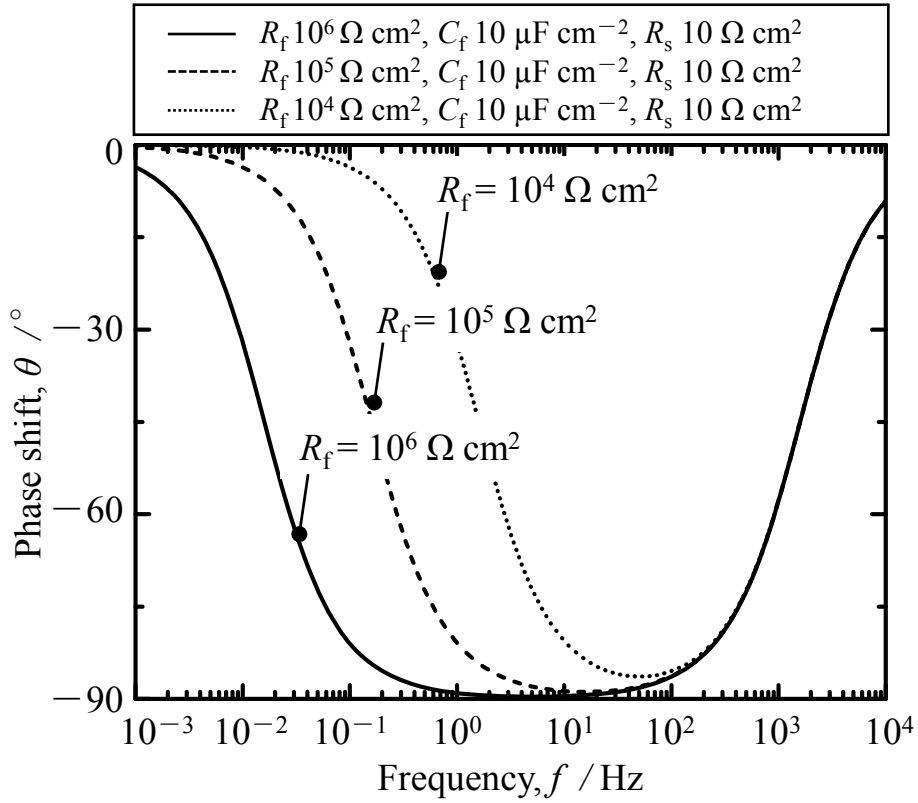
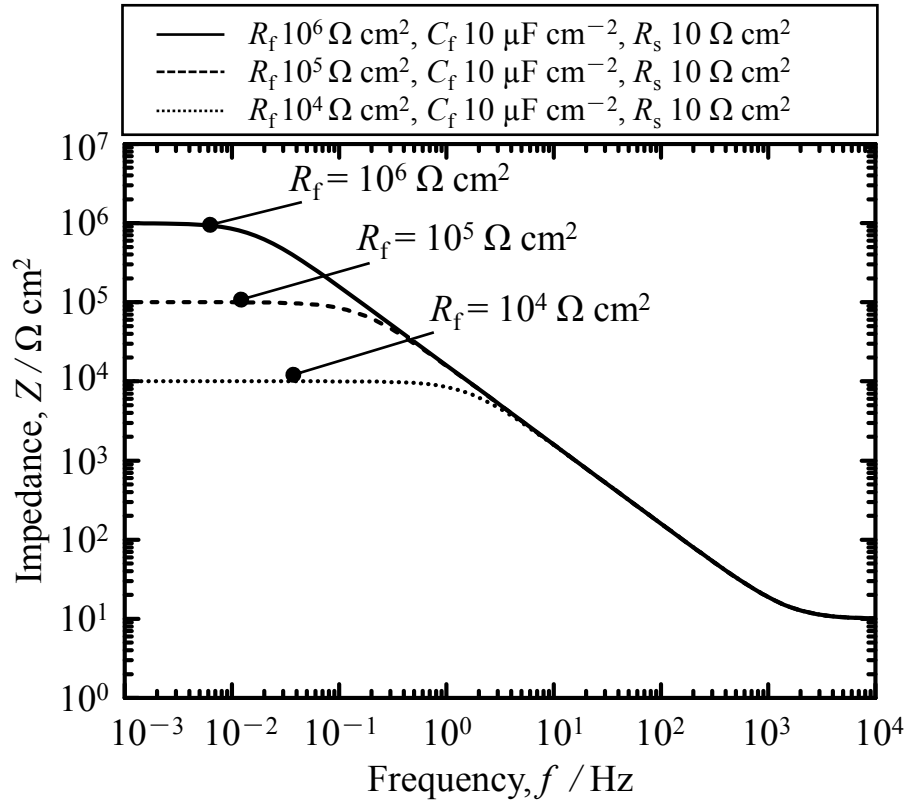
$R_s$ : Resistance of solution  
 $R_f$ : Resistance of coating film  
 $C_f$ : Capacitance of coating film

**Figure 2.8** Typical equivalent circuit for metals coated with non-deteriorated coating film<sup>8, 9</sup>.

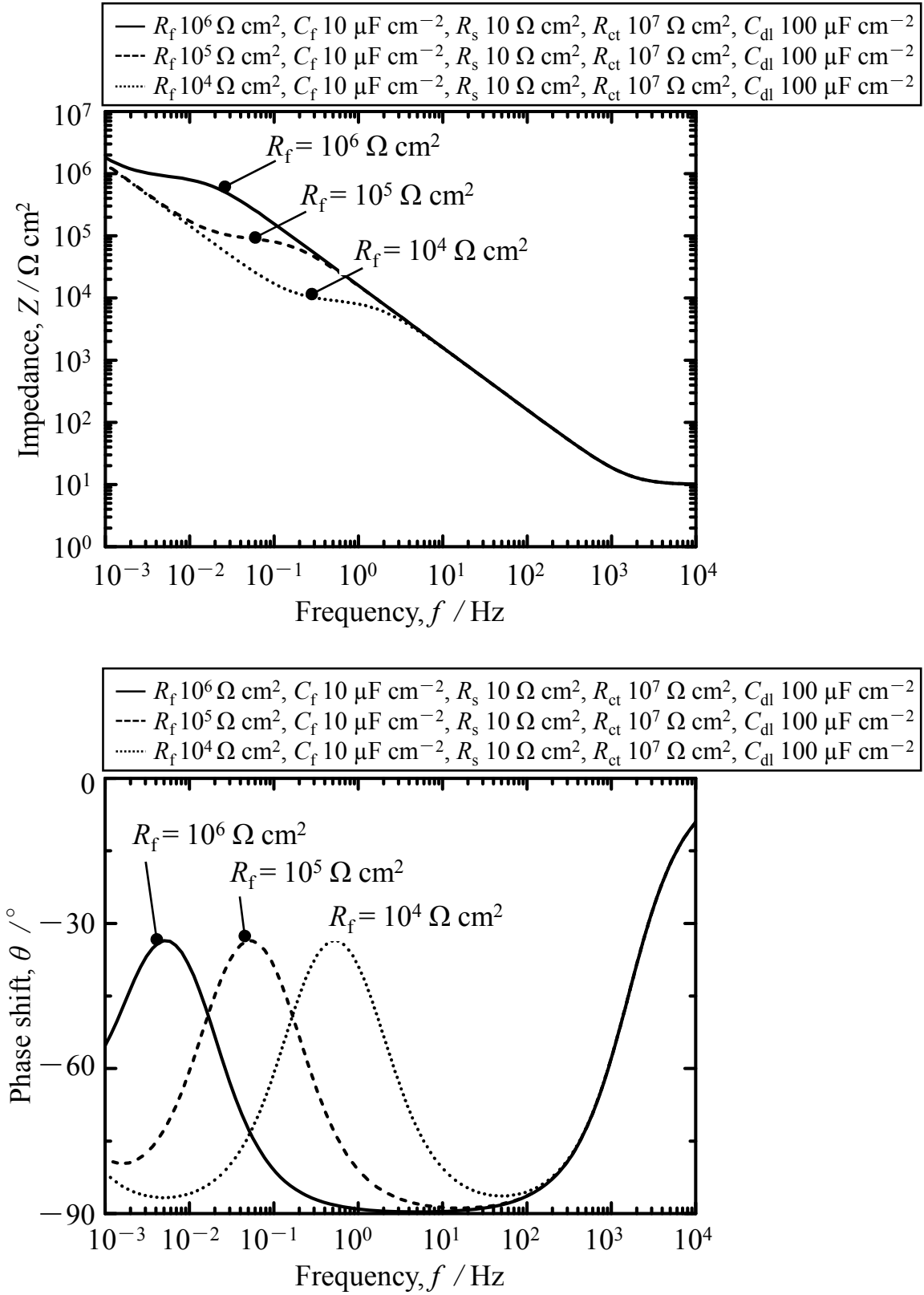


$R_s$ : Resistance of solution  
 $R_f$ : Resistance of coating film  
 $C_f$ : Capacitance of coating film  
 $R_{ct}$ : Charge transfer resistance  
 $C_{dl}$ : Double layer capacitance

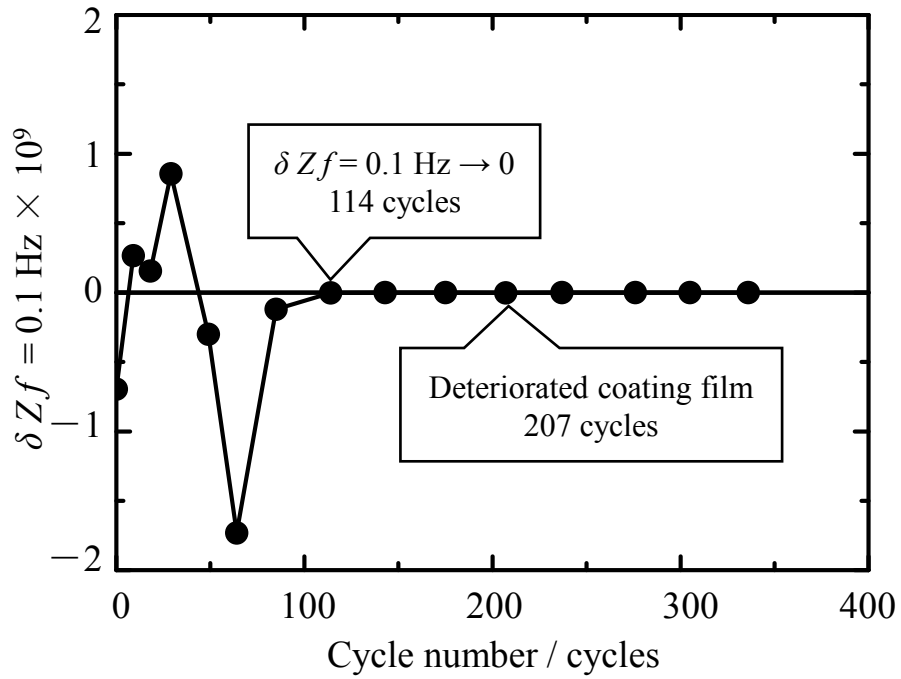
**Figure 2.9** Typical equivalent circuit for metals coated with deteriorated coating film<sup>8, 9</sup>.



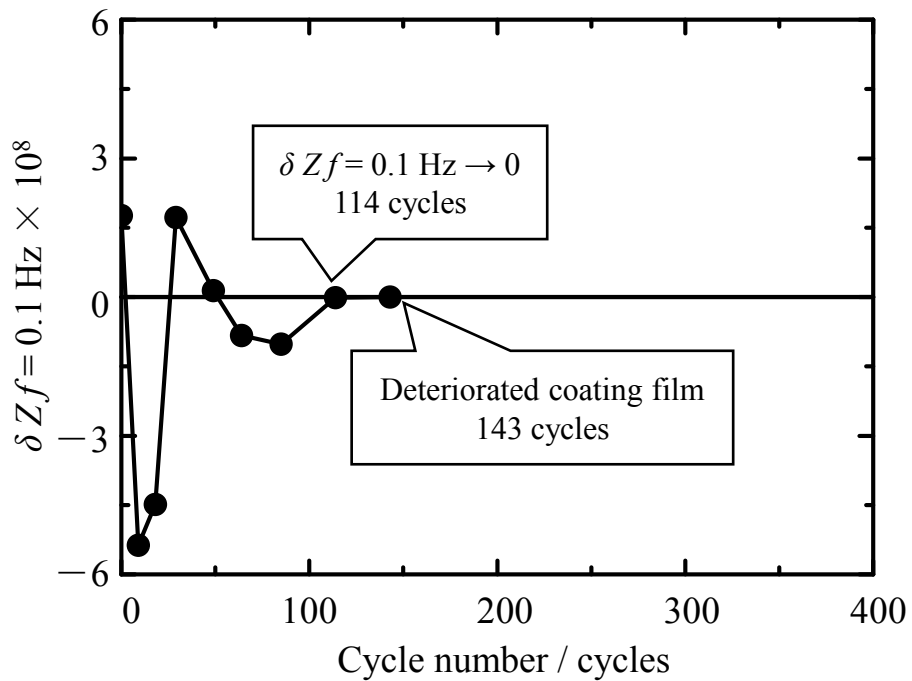
**Figure 2.10** Bode plot are calculated from the typical equivalent circuit in Figure 2.8.



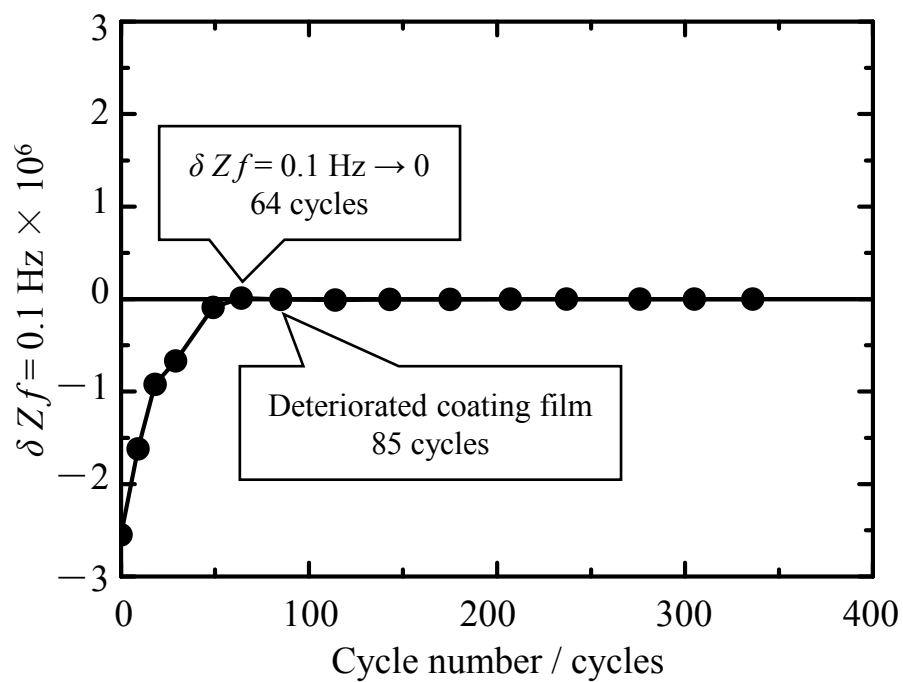
**Figure 2.11** Bode plot are calculated from the typical equivalent circuit in Figure 2.9.



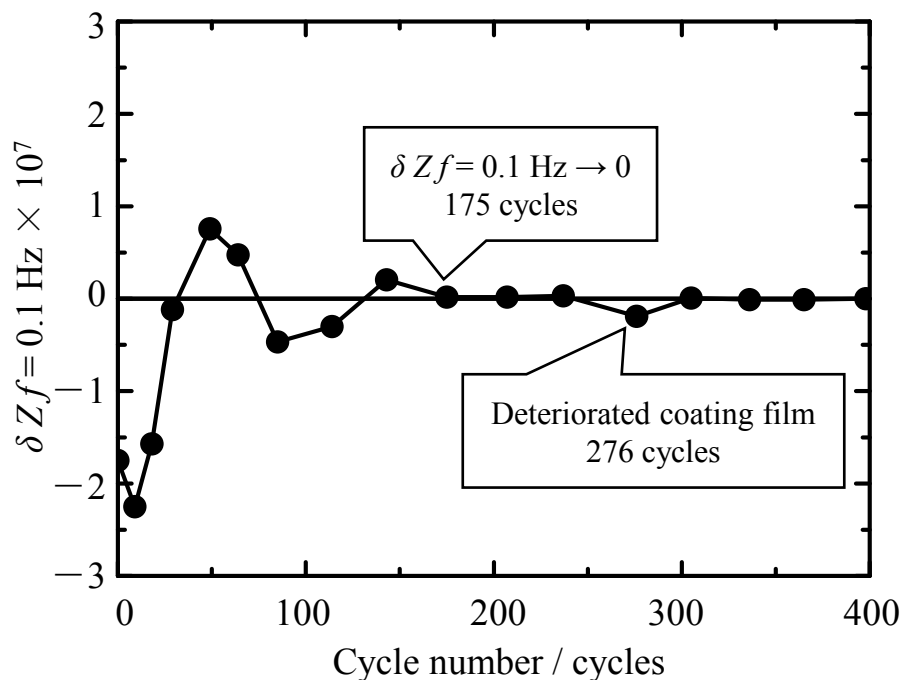
**Figure 2.12** Combined cyclic corrosion test exposure time vs. rate of each  $Zf = 0.1 \text{ Hz}$  curve of steel coated with Sample A.



**Figure 2.13** Combined cyclic corrosion test exposure time vs. rate of each  $Zf = 0.1 \text{ Hz}$  curve of steel coated with Sample B.



**Figure 2.14** Combined cyclic corrosion test exposure time vs. rate of each  $Zf = 0.1 \text{ Hz}$  curve of steel coated with Sample C.



**Figure 2.15** Combined cyclic corrosion test exposure time vs. rate of each  $Zf = 0.1 \text{ Hz}$  curve of steel coated with Sample D.

## 2.5 結言

エポキシ樹脂塗料，アルキド樹脂塗料，アクリルウレタン樹脂塗料およびアクリルシリコン樹脂塗料を用いた塗装試料に対して，塩水噴霧試験，促進耐候性試験および複合サイクル試験を実施した．各腐食促進試験にともなう各塗装鋼板の劣化を，外観観察，交流インピーダンス法および光沢保持率により評価し，樹脂成分の差異と塗膜劣化の関係を整理した．そして，交流インピーダンス法の有用性と適用限界を検討するとともに塗装鋼板の耐食性を向上させるために検討すべき因子について考察した結果，以下の結論を得た．

- 1) 塗膜に生じる劣化現象のうち，塗膜膨れ等が発生したとき，0.1 Hz のインピーダンスは試験前と比較して 1 桁～3 桁低下するが，樹脂成分により低下の程度は異なる．
- 2) 試験前における 0.1 Hz のインピーダンスの大きさと，塗膜膨れ等が認められるまでの試験時間には関係性が見られなかった．相対的に試験前の 0.1 Hz のインピーダンスが 1 桁以上低い塗装試料でも，2 倍以上の時間良い耐食性を示す場合があった．塗装試料の耐食性は塗膜そのものの有する腐食因子に対する遮断性の他，塗膜と素地鋼板の付着性が影響している可能性が高い．
- 3) 紫外線照射による塗膜表層の劣化は，塗膜が粗面化した後，クラックが生じる．劣化初期の粗面化が生じたとき 0.1 Hz のインピーダンスはほとんど変化しないが，塗装膜厚に対して 10%～20%の深さのクラックが発生したとき 0.1 Hz のインピーダンスは急激に低下した．このことは，塗膜にクラックがあることで，塗膜にクラックがない場合よりも，多くの水や酸素が塗膜中に浸透したことに由来している可能性がある．
- 4) 複合サイクル試験時間に対する 0.1 Hz のインピーダンスの変化率を求めた結果，いずれの塗装試料でも変化率がゼロになったのは，外観観察で劣化が認められるよりも短い期間であった．このことは，特定周波数におけるインピーダンスの変化率を用いることで，外観観察による塗膜劣化の判定よりも短期間に塗膜劣化を検知できる可能性がある．

## 参考文献

- 1) B. M. Fernandez-Perez, J. A. Gonzalez-Guzman, S. Gonzalez and R. M. Souto, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**, 2067(2014).
- 2) 堀江俊男, 北原 学, 材料と環境, **68**, 82(2019).
- 3) 藤井 彰, 加藤弘之, 小島靖弘, 関口佳那, 第 18 回評価・診断に関するシンポジウム, 206(2019).
- 4) 日本工業規格, JIS Z 2371:2015 塩水噴霧試験方法.
- 5) 日本工業規格, 旧 JIS K 5400:1990 9.8.1 サインシャインカーボンアーク灯式.
- 6) 日本工業規格, JIS K 5600-4-7:1999 塗料一般試験方法—第 4 部: 塗膜の視覚的特性—第 7 節: 鏡面光沢度.
- 7) 日本工業規格, JIS K 5600-7-9:2006 塗料一般試験方法—第 7 部: 塗膜の長期耐久性—第 9 節: サイクル腐食試験方法—塩水噴霧/乾燥/湿潤 附属書 C サイクル A.
- 8) 水流 徹, 浅利満頼, 春山志郎, 金属表面技術, **39**, 2(1988).
- 9) 浅利満頼, 水流 徹, 春山志郎, 材料と環境, **36**, 134(1987).
- 10) 阿部正美, 濱田秀則, 中家俊和, 藤城正樹, 茅島隆人, 防錆管理, **44**, 8(2000).
- 11) 河合 登, 谷 純一, 永井昌憲, 田邊弘往, 電力中央研究所研究報告書, **Q08031**, 24(2008).
- 12) 服部雅典, 西方 篤, 水流 徹, 材料と環境, **60**, 15(2011).
- 13) 中山佳則, 相川一好, 滝沢貴久男, 山下嗣人, 表面技術, **52**, 634(2001).
- 14) 増子 昇, 防食技術, **30**, 699(1981).
- 15) 松岡和巳, 本間宏二, 高岡正樹, 中沢高志, 表面技術, **45**, 1015(1993).
- 16) 瓦家正英, 藤谷俊英, 色材, **66**, 717(1993).
- 17) 今井丈夫, 色材, **53**, 713(1980).
- 18) 浅利満頼, 水流 徹, 春山志郎, 防食技術, **38**, 429(1989).
- 19) 浅利満頼, 水流 徹, 春山志郎, 防食技術, **36**, 134(1987).
- 20) 山本 隆, 尼子 宏, 大藪権昭, 色材, **49**, 486(1976).
- 21) 水町 浩, 鳥羽山満監修, 表面処理技術ハンドブック, p.244, エヌ・ティー・エス(2000).
- 22) 金属表面技術協会編, 金属表面技術便覧, p.781, 日刊工業新聞社(1955).
- 23) 加川邦博, 塗装技術, **41**, 53(2002).
- 24) 松田英樹, 佐井啓介, 鳥井康文, 防錆管理, **56**, 383(2012).

## 第3章 ジンクリッチペイントの防食機構

### 3.1 緒言

第2章では樹脂成分の異なる塗装鋼板を用いて、腐食因子の異なる3種の腐食試験を実施し、各塗装鋼板と各塗膜劣化の関係を整理した。その結果、0.1 Hzのインピーダンスにより、塗膜の腐食因子に対する遮断性を評価できることを明らかにした。また、複合サイクル試験時間に対するインピーダンスの変化率を算出することで、外観観察よりも早期に塗膜劣化を検知できることがわかった。また、塗装鋼板の耐食性を向上させるためには塗膜の持つ腐食因子に対する遮断性以外に塗膜と素地金属の付着性を検討する必要性を明らかにした。第2章で得られたこれらの知見をもとに第3章以降で亜鉛の犠牲防食作用に着目した新規防食システムの構築を検討する。第2章で塗膜の主成分である樹脂成分と顔料のうち樹脂成分に着目して腐食因子との関係を検討したため、第3章では塗膜の主成分である樹脂成分と顔料のうち顔料に着目した。代表的な顔料として亜鉛粉末があり、この亜鉛粉末を含む塗料としてジンクリッチペイントが広く普及している。ジンクリッチペイントに関連する先行研究は、ジンクリッチペイントそのものの防食機構解明に関するものが中心であり、被処理面である素地成分とジンクリッチペイントとの関係はほとんど議論されていない点で未だ検討の余地がある<sup>1-3)</sup>。そこで、ここでは亜鉛粉末を主成分とするジンクリッチペイントを用いてその防食機構において素地成分がおよぼす影響を明らかにすることを目的とした。

### 3.2 方法

#### 3.2.1 試料

ジンクリッチペイントの代表的な用途は、めっき鋼板を建設現場で溶接や切断し、めっき層が損傷した後、再めっき処理ができない部材の防食である。そこで、ここでは実仕様を模擬するためにめっき鋼板を溶接した溶接試料3種と、ジンクリッチペイントの純粋な腐食機構を検証するために鋼板を用いた無溶接試料1種を作製した。

溶接試料の母材は、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 94 mass%Zn-5 mass%Al-1 mass%Mg 合金めっき鋼板（（株）興和工業所製、めっき付着量  $350 \text{ g m}^{-2}$ 、 $3 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ ）を用いた。この溶融 94 mass%Zn-5 mass%Al-1 mass%Mg 合金めっき鋼板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  $150 \text{ mm min}^{-1}$ ，入熱量は  $1056 \text{ J cm}^{-1}$  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．無溶接試料の母材は，冷間圧延鋼板（SPCC-SD,  $1.6 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ ）を用いた．

**Table 3.1** に溶接試料 3 種と無溶接試料 1 種に適用した塗装前処理を示す．溶接試料 A は鋼製ワイヤブラシ処理（リョービ（株）製 CID-1100，回転速度  $2400 \text{ min}^{-1}$ ，処理時間 180 s）を行った．溶接試料 B はブラスト処理（（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  $610 \mu\text{m}$ ～ $700 \mu\text{m}$ ），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．溶接試料 C はピーニング処理（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  $2 \mu\text{m}$ ～ $3 \mu\text{m}$ ），投射圧力は 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（電磁弁による圧縮空気噴射時間 0.2 s，圧縮空気停止時間 0.1 s の繰り返し）とした．**Figure 3.1** にピーニング処理の模式図を示す．圧縮空気を利用して投射材を被処理材表面に衝突させる点でブラスト処理と共通しているが，ピーニング処理はブラスト処理と異なり，圧縮空気の ON と OFF を電磁弁により制御する点とノズル先端が同心円状になっている点に差異がある．同心円状ノズルのうち，外側は圧縮空気のみ，内側は圧縮空気と投射材が流れる．また，外側の圧縮空気圧は内側の圧縮空気圧より高い．外側から放出された圧縮空気により内側から放出された投射材が加速されるとともに，投射材が周囲に飛散することなく被処理材に衝突する．このためピーニング処理はブラスト処理と比較して，投射材の凝集を抑制できるとともに投射量を容易に制御できるという特徴がある．また，無溶接試料は鋼製ワイヤブラシ処理（リョービ（株）製 CID-1100，回転速度  $2400 \text{ min}^{-1}$ ，処理時間 180 s）を行った．

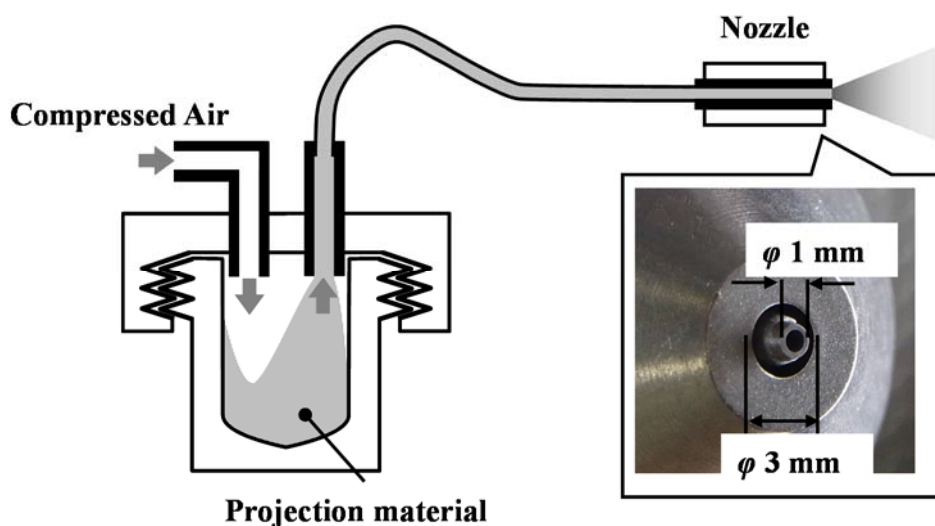
各塗装前処理後，ジンクリッチペイント（ローバル（株）製）を塗布した．本研究で用いたジンクリッチペイントはバインダーとしてのエポキシ樹脂，顔料として数十  $\mu\text{m}$  の亜鉛粉末から構成されており，乾燥塗膜における亜鉛含有率は 96%である．各溶接試料は表面の凹凸によりジンクリッチペイントの膜厚を制御するのが困難であるため，ジンクリッチペイントを付着量で制御することとし，各溶接試料におけるジンクリッチペイントの付着量は約  $358 \text{ g m}^{-2}$  とした．ジンクリッチペイントを塗布した後は，室温で約 1 ヶ月間養生した．**Figure 3.2** のとおり，各溶接試料の各前処理範囲は溶接ビードを含む  $30 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ ，ジンクリッチペイントの塗布範囲は溶接ビード部と熱影響部を含む  $40 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$  とした．溶接ビード部を含む  $60 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  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．

無溶接試料はジンクリッチペイント（ローバル（株）製）の膜厚を約  $200 \mu\text{m}$  とし，

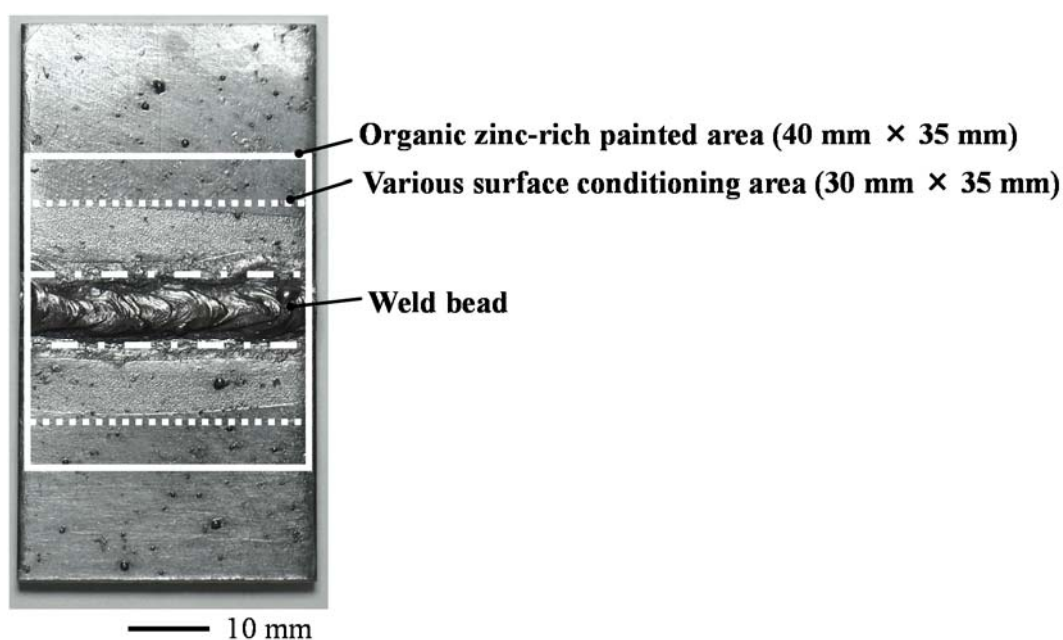
ジンクリッチペイントを塗布した後は、室温で約1ヶ月間養生した。そして、評価対象面積 30 mm×20 mm 以外を樹脂フィルムによりマスキングした後、腐食促進試験に供した。

**Table 3.1** Conditions for surface conditioning before organic zinc rich painting.

	Base material	Surface treatment
Welding sample A	Hot-dip zinc plated steel (94 mass%Zn-5 mass%Al -1 mass%Mg)	Steel wheel wire brushing
Welding sample B		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> blasting
Welding sample C		Ni penning
Non-welding sample	Steel	Steel wheel wire brushing



**Figure 3.1** Schematic diagram of the fine particle peening device.



**Figure 3.2** Photograph of the welding sample before organic zinc-rich painting.

### 3.2.2 腐食促進試験

JIS K 5600-7-9:2006 附属書 C<sup>4)</sup>に規定されているサイクル A に準じて，スガ試験機（株）製 ISO-3-CY.R を用いて複合サイクル試験（CCT）を実施した．設定条件は，5 mass%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．CCT での試験サイクル数は CCTn サイクル（n はサイクル数）と表した．

### 3.2.3 耐食性

溶接試料は CCT 20 サイクル目，CCT 40 サイクル目，CCT 72 サイクル目，CCT 98 サイクル目，CCT 121 サイクル目，CCT 141 サイクル目，CCT 162 サイクル目，CCT 182 サイクル目，CCT 202 サイクル目および CCT 222 サイクル目で試験槽から取り出し，蒸留水で洗浄，室温で乾燥後，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）を使用して，素地鋼板に由来した赤さび発生箇所とそれ以外の箇所に二値化することで，素地鋼板に由来した赤さび発生面積の平均値と標準偏差（1 $\sigma$ ）を算出した．同一溶接試料を継続

して評価することとし、CCT 141 サイクルまでは  $n = 2$ 、CCT 162 サイクルからは  $n = 1$  とした。

また、無溶接試料は CCT 74 サイクル目、CCT 224 サイクル目、CCT 302 サイクル目および CCT 374 サイクル目で試験槽から取り出し、蒸留水で洗浄、室温で乾燥後、デジタルカメラ（ホーザン（株）製 L-835+L-600-12）で撮影した。そして、撮影画像に対して画像処理ソフト（Image J）を使用して、素地鋼板に由来した赤さびの発生箇所とそれ以外の箇所に二値化することで、素地鋼板に由来した赤さびの発生面積の平均値と標準偏差（ $1\sigma$ ）を算出した。同一の無溶接試料を継続観察した数は 2 とした。また、別途、各サイクルにおける組成分析に供した無溶接試料についても、各サイクルにおける組成分析を実施する前に外観観察した。継続して観察した 2 試料から算出した赤さび発生面積と、個々に各サイクル実施した 1 試料から算出した赤さび発生面積から、赤さび発生面積の平均値と標準偏差（ $1\sigma$ ）を算出した。なお、ここではジンクリッチペイントを用いており、この塗膜の 80 mass% 以上は亜鉛粉末から構成されている。このため、ジンクリッチペイントが腐食することによる塗膜膨れはほとんど生じず、ジンクリッチペイントに含まれる亜鉛粉末が腐食することで生じる白さびまたは素地鋼材の赤さびと考えられるため、塗膜膨れは評価しないこととした。

### 3.2.4 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、XRD（（株）リガク製 RINT2200、管球 Cu、管電圧 40 kV、管電流 50 mA、 $\theta$ - $2\theta$  法、波長  $\lambda$  0.154 nm）を用いた。

各溶接試料の腐食生成物の同定には、CCT 141 サイクル後の各溶接試料表面（溶接ビード部、約 10 mm × 25 mm）から採取した腐食生成物と残存塗膜を、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 mm 深さ 0.3 mm）を用いて分析に供した。

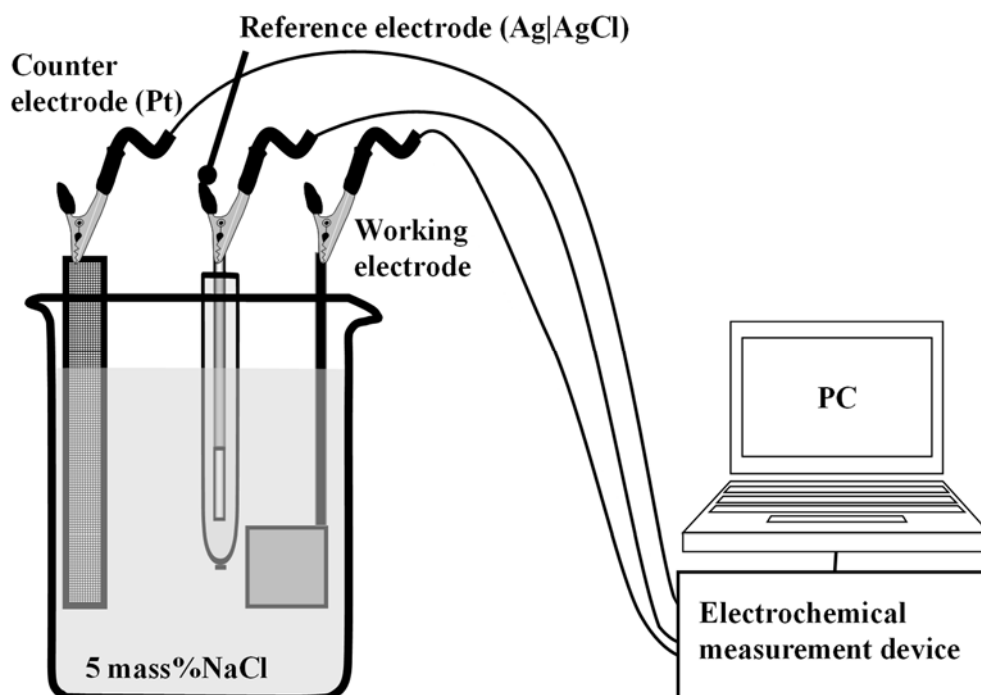
XRD に用いた粉末は溶接試料表面における溶接ビード部 約 10 mm × 25 mm の範囲から取得していることから、溶接試料表面における溶接ビード部の平均的な組成であると考えられる。このため XRD パターンの測定回数は 1 回とし、得られた XRD パターンから結晶構造を同定した。

無溶接試料の腐食生成物の同定には、無溶接試料表面（約 30 mm × 10 mm）から採取した腐食生成物と残存塗膜を乳鉢で入念に粉碎した。このようにして作製した粉末試料を、Boro-Silicate キャピラリー（WJM-Glas/Muller GmbH 製、キャピラリー内径

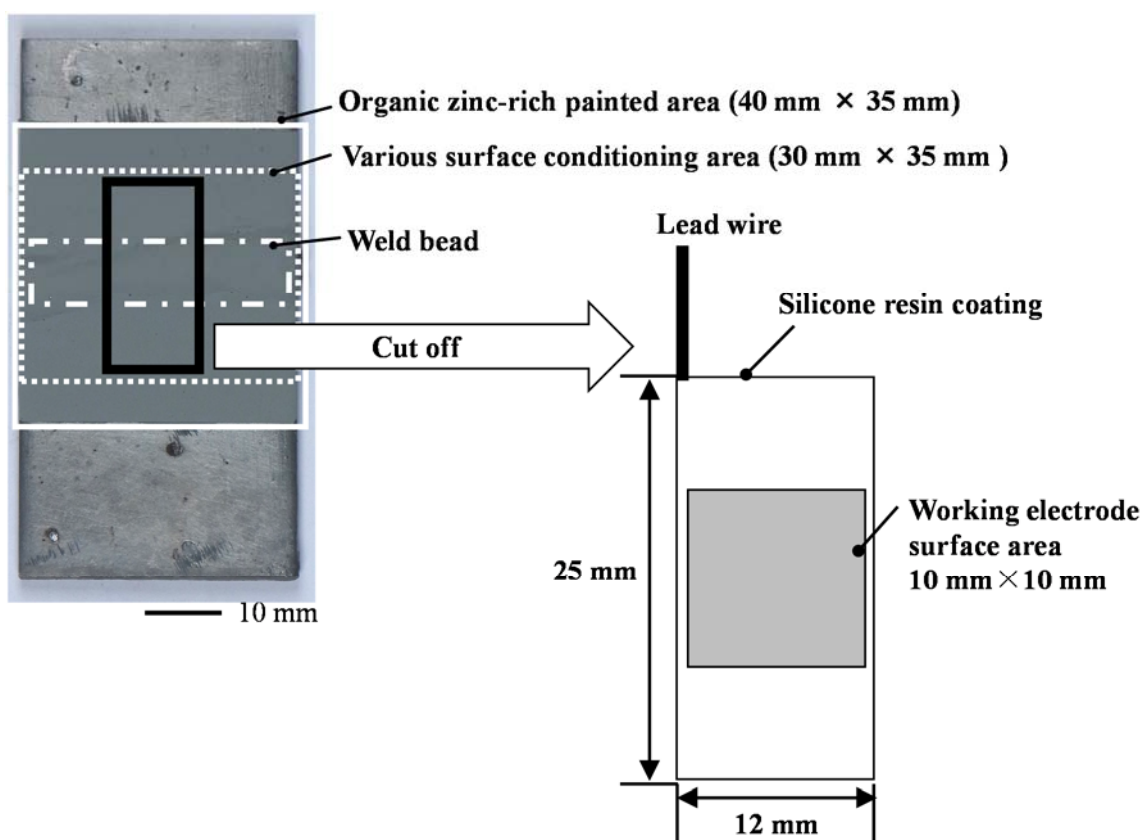
φ0.3 mm) に充填した後，SR-XRD（あいちシンクロトロン光センター ビームライン 5S2，X 線エネルギー 12.4 keV，波長  $\lambda$  0.1 nm，X 線ビームサイズ 0.5 mm × 0.35 mm）で測定した．SR-XRD に用いた粉末は無溶接試料表面の約 30 mm × 10 mm から取得していることから，無溶接試料表面の平均的な組成であると考えられる．このため SR-XRD パターンの測定回数は 1 回とし，得られた SR-XRD パターンから結晶構造を同定した．

### 3.2.5 電気化学測定

**Figure 3.3** に電気化学測定の模式図を示す．電気化学測定装置（ビー・エー・エス（株）製 model 2325）を用いてカソード分極曲線を測定した．参照極（Reference electrode）は 3 mol dm<sup>-3</sup> NaCl 水溶液中の Ag|AgCl 電極（内部溶液 3 mol dm<sup>-3</sup> NaCl 水溶液，本文では V vs. Ag|AgCl を略して V と記す），対極（Counter electrode）は白金メッシュ電極とした．**Figure 3.4** に溶接試料から作製した作用極（Working electrode）の模式図を示す．各溶接試料を評価するための作用極は，CCT 141 サイクル後の各溶接試料における溶接ビード部を約 25 mm × 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 mm × 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°C の 5 mass%NaCl 水溶液中（溶存酸素飽和）に 1 h 浸漬した後，腐食電位から卑な方向へ 1 mV s<sup>-1</sup> で走査することでカソード分極曲線を測定した．また，無溶接試料を評価するための作用極は，無溶接試料の中央部 10 mm × 10 mm 以外を樹脂フィルムにより被覆した後，CCT 74 サイクル，CCT 224 サイクル，CCT 302 サイクルおよび CCT 374 サイクルで実施した．そして，これらを蒸留水で洗浄，室温で乾燥させたものを用いた．このようにして作製した作用極を大気開放し，25°C の 5 mass%NaCl 水溶液（溶存酸素飽和）に 72 h 浸漬させた後，腐食電位から卑な方向へ 1 mV s<sup>-1</sup> で走査することでカソード分極曲線を測定した．そして，ターフェル外挿法によりカソード分極曲線上にあらわれた溶存酸素の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，評価対象試料の犠牲防食作用に関する考察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．



**Figure 3.3** Measurement method of polarization curves.



**Figure 3.4** Schematic diagram of working electrode.

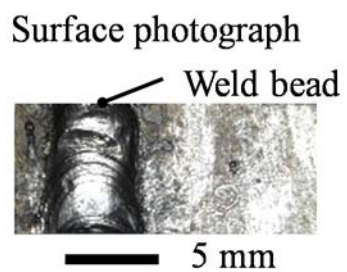
## 3.3 結果

### 3.3.1 溶接ビード部と熱影響部の状態

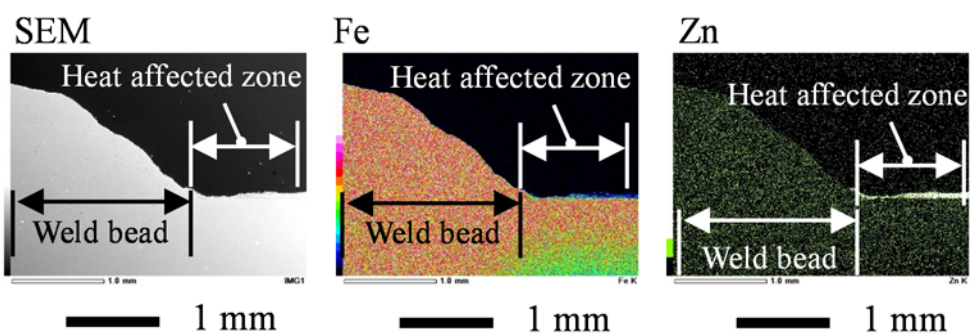
**Figure 3.5** および **Figure 3.6** に溶接した後、ステンレス鋼製ワイヤブラシ処理した溶接試料におけるめっき層の損傷状態を示す。各 EDX マップ画像では各元素濃度が高いほど明るいコントラストで表示されており、各 EDX マップ画像の横にあるカラーバーと対比することで各元素の分布状態がわかる。たとえば、**Figure 3.5** に示した Fe マップ画像におけるカラーバーをみると元素濃度が高い部分は白色～赤色、元素濃度が低くなるにしたがい黄色～緑色～青色と変化し、元素濃度がほぼゼロとなる箇所は濃紺色～黒色で表示されている。したがって、**Figure 3.5** の Fe マップ画像で白色～赤色～緑色の表示されている部分では Fe が検出されており、濃紺色～黒色で表示されている部分では Fe が検出されていないことになる。また、**Figure 3.5** の Zn マップ画像におけるカラーバーをみると元素濃度が高い部分は白色、元素濃度が低くなるにしたがい緑色、元素濃度がほぼゼロとなる箇所は黒色で表示されている。したがって、**Figure 3.5** の Zn マップ画像で白色の表示がされている部分は Zn が検出されており、緑色～黒色の表示がされている部分はノイズを含む信号と考えられるため Zn は検出されていない。このようにして **Figure 3.5** および **Figure 3.6** の EDX マップ画像をみると、溶接ビード部の亜鉛めっき層はほとんど消失したことがわかる。一方、熱影響部には亜鉛めっき層が残存しており、その厚みは約 50  $\mu\text{m}$  であった。

**Figure 3.7**～**Figure 3.10** にステンレス鋼製ワイヤブラシ処理した溶接試料に対して、**Table 3.1** の各処理を適用した各溶接試料の表面 SEM-EDX 分析結果を示す。アルミナ粉末を用いてブラスト処理した溶接試料 B の場合、他と比較して被処理材表面が粗面化した。また、**Figure 3.8** に示した溶接ビード部の Al と O の EDX マップ画像をみると共通した箇所で元素濃度が高いことをあらわす白色で示されており、これは被処理材表面に投射材として用いたアルミナ粉末に由来するものと考えられる。なお、**Figure 3.8** の溶接ビード部における各 EDX マップ画像で、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溶接試料 B の表面から発生した特性 X 線が、溶接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。また、**Figure 3.9** および **Figure 3.10** に示した Ni 粉末を用いて微粒子ピーニング処理した溶接試料 C における Ni の EDX マップ画像をみると、Ni の元素濃度が高いことをあらわす白色が点在している。これは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 粉末に由来するも

のと考える.

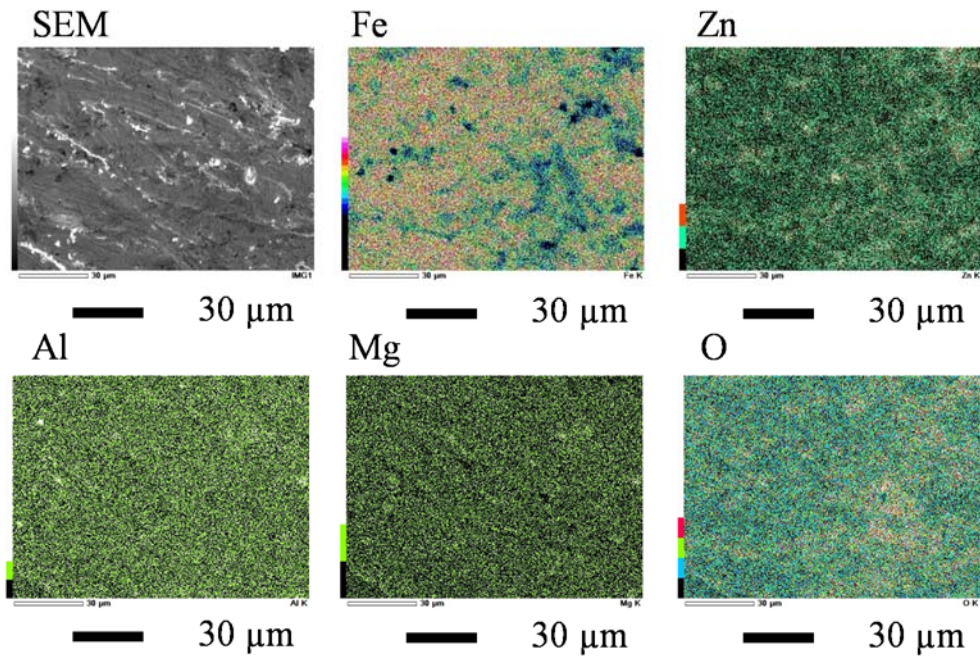


Cross section SEM-EDX

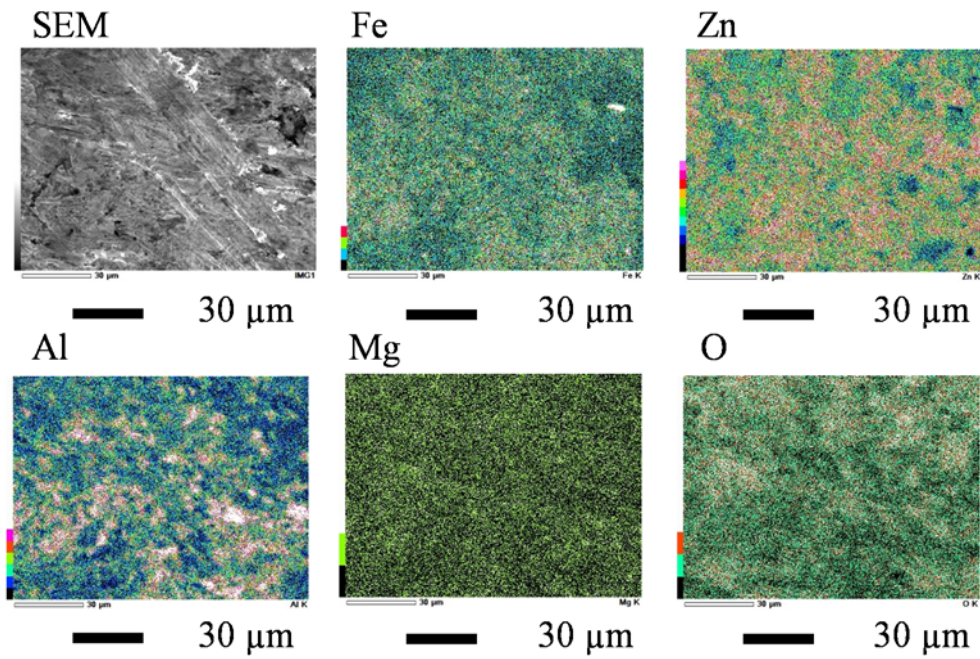


**Figure 3.5** Damage of the coated hot-dip alloy.

### Weld bead

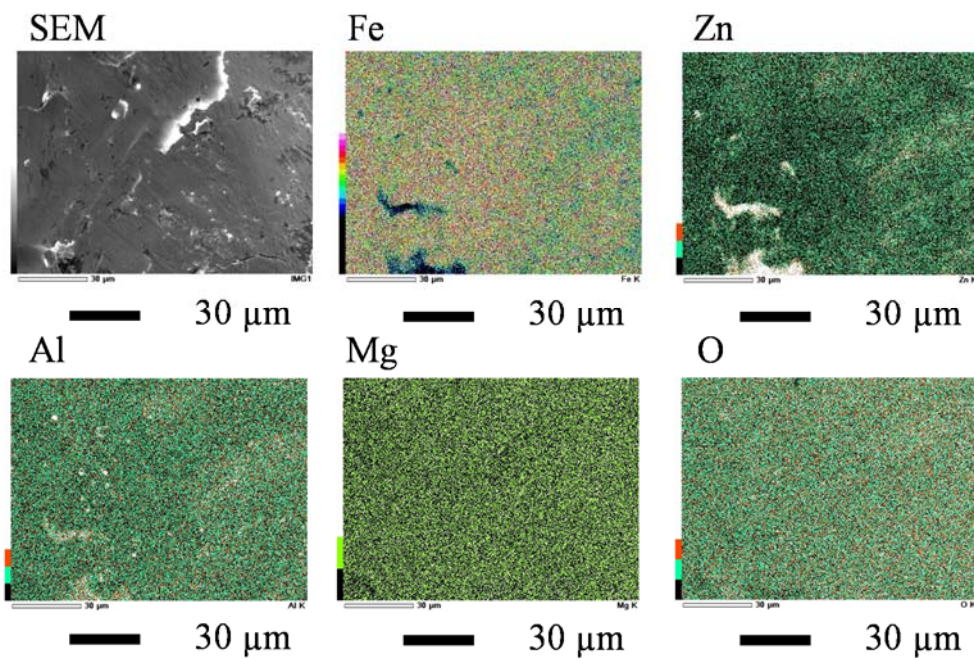


### Heat affected zone

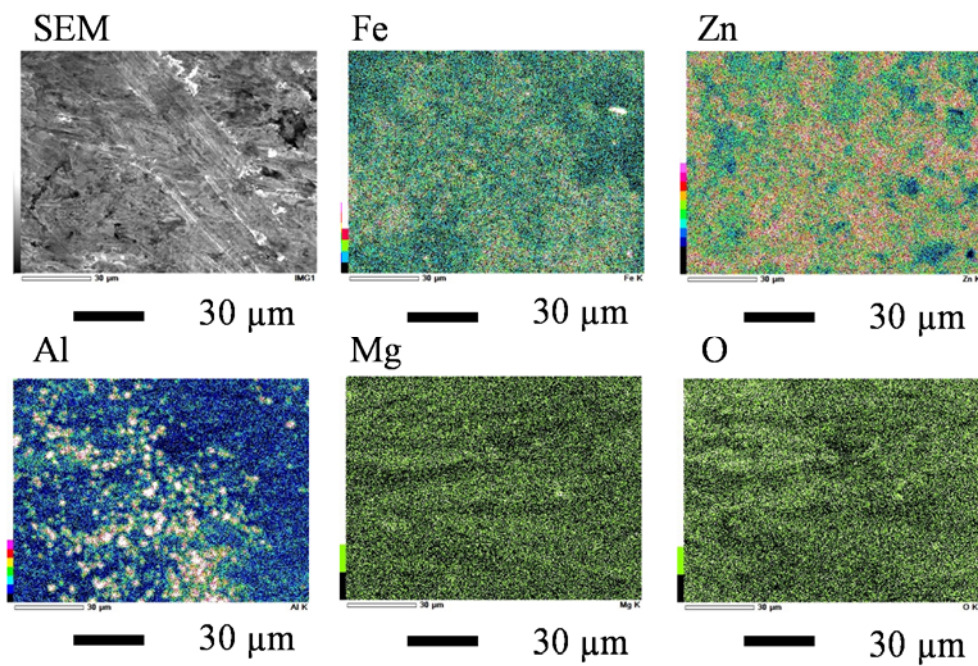


**Figure 3.6** Surface morphology and SEM-EDX analysis results after stainless steel wire brushing.

### Weld bead

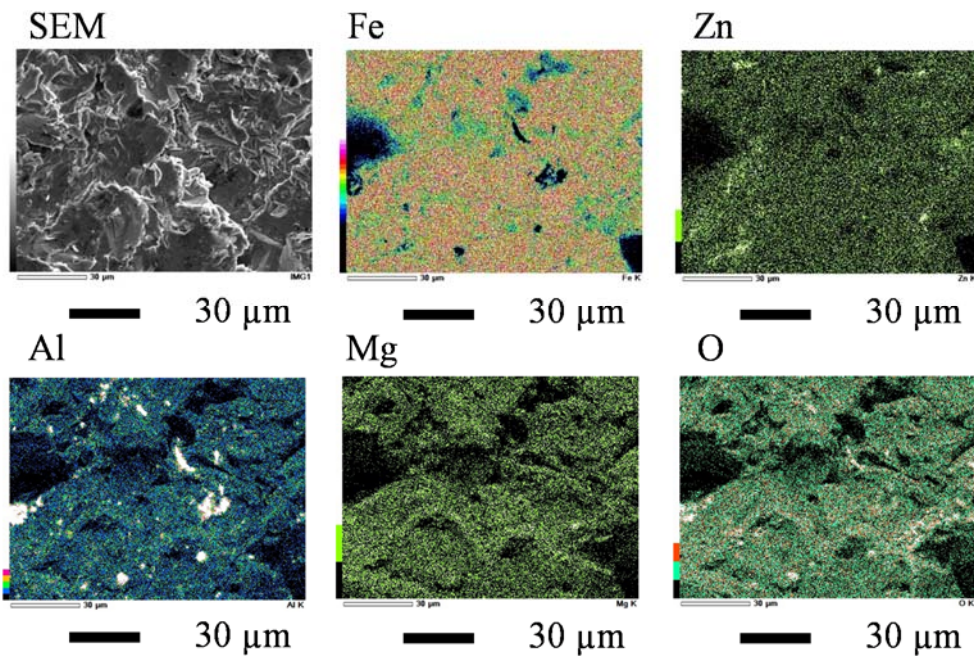


### Heat affected zone

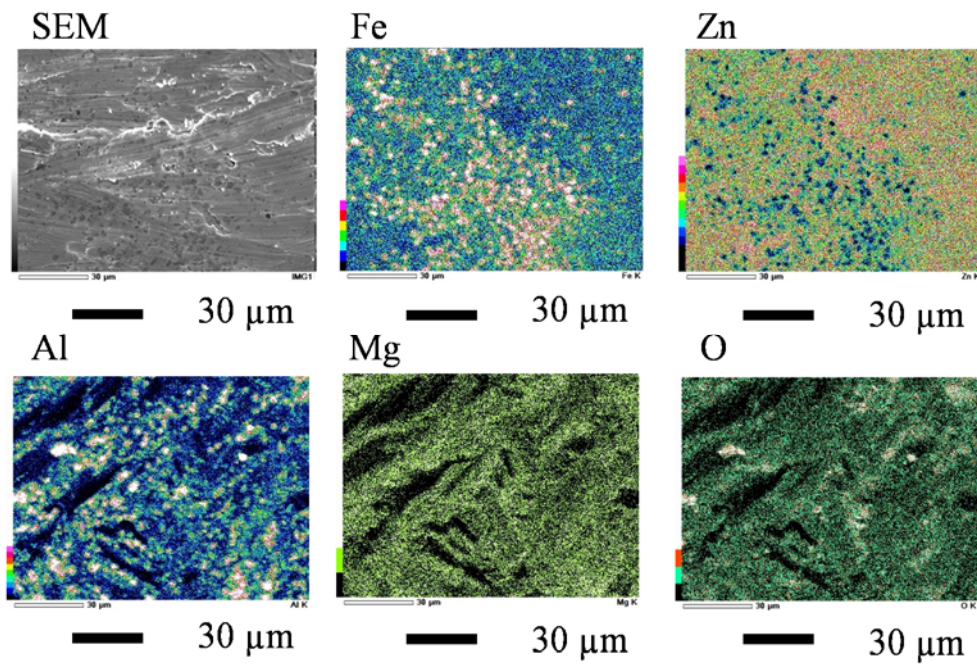


**Figure 3.7** Surface morphology and SEM-EDX analysis results of welding sample A before organic zinc-rich painting.

### Weld bead

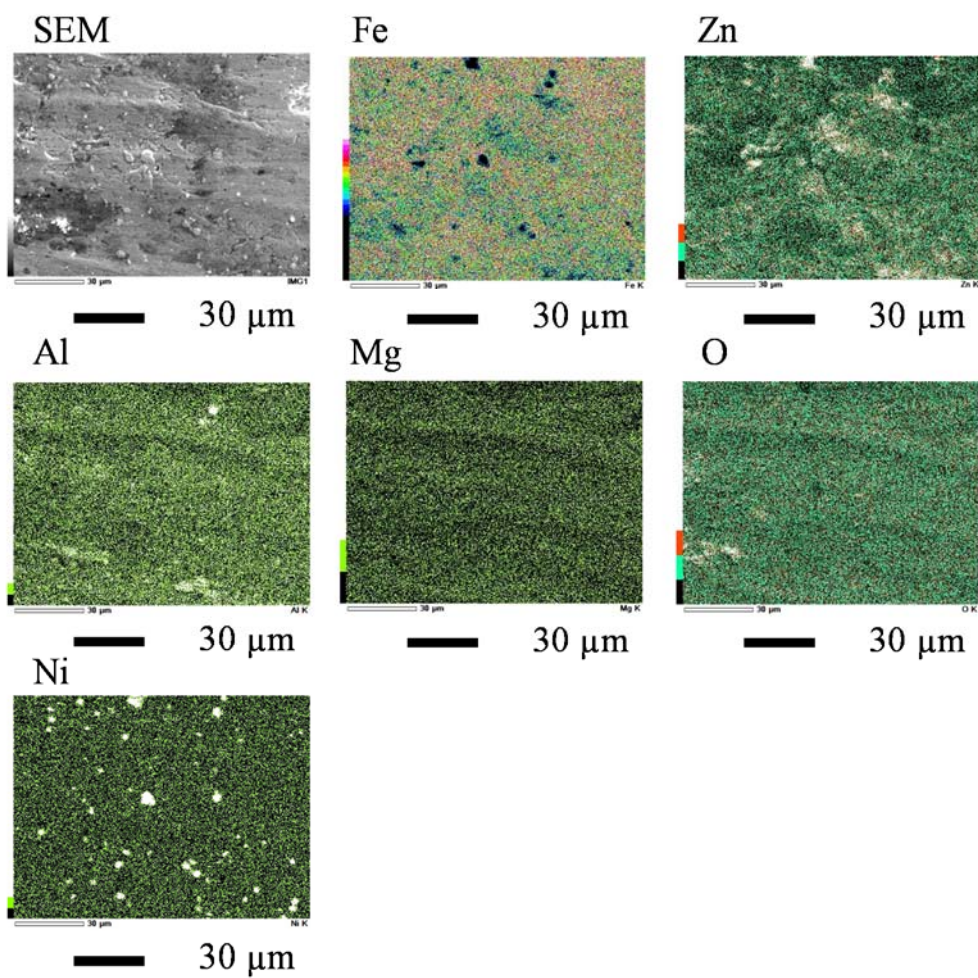


### Heat affected zone

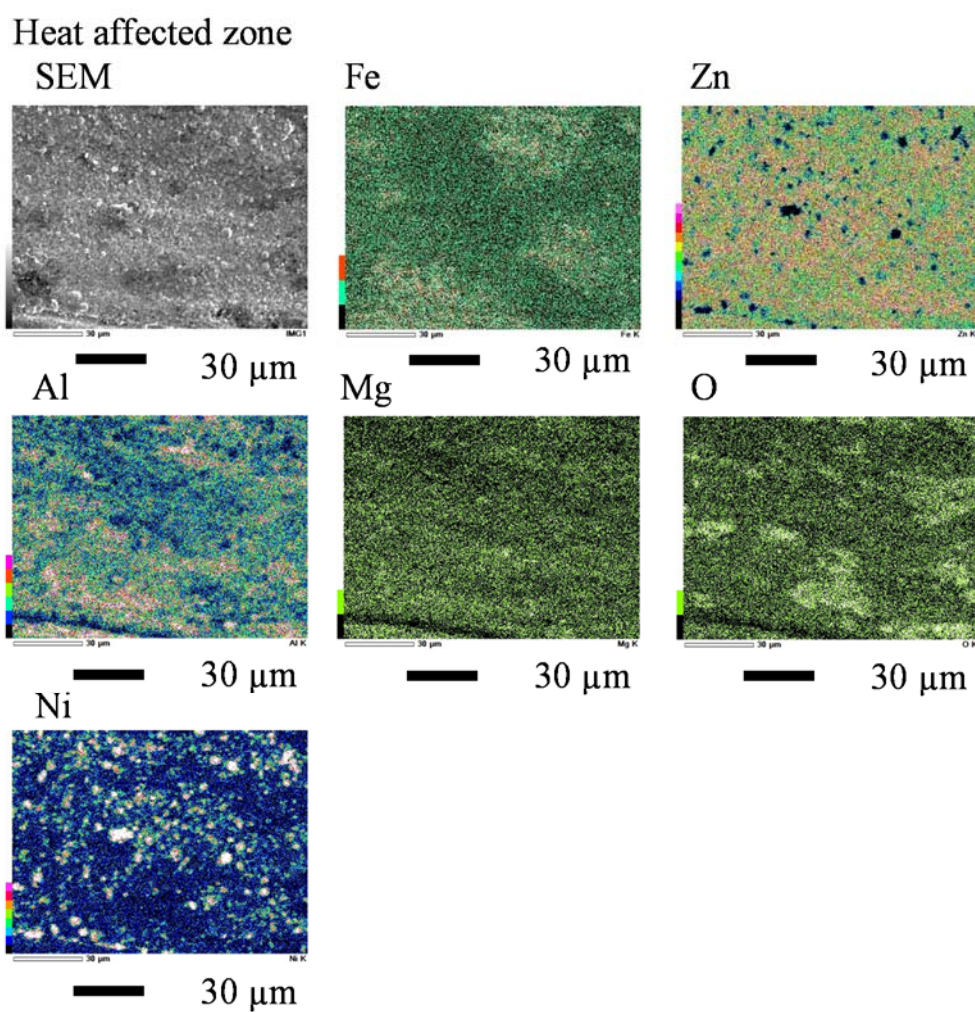


**Figure 3.8** Surface morphology and SEM-EDX analysis results of welding sample B before organic zinc-rich painting.

# Weld bead



**Figure 3.9** Surface morphology and SEM-EDX analysis results of welding sample C (Weld bead) before organic zinc-rich painting.

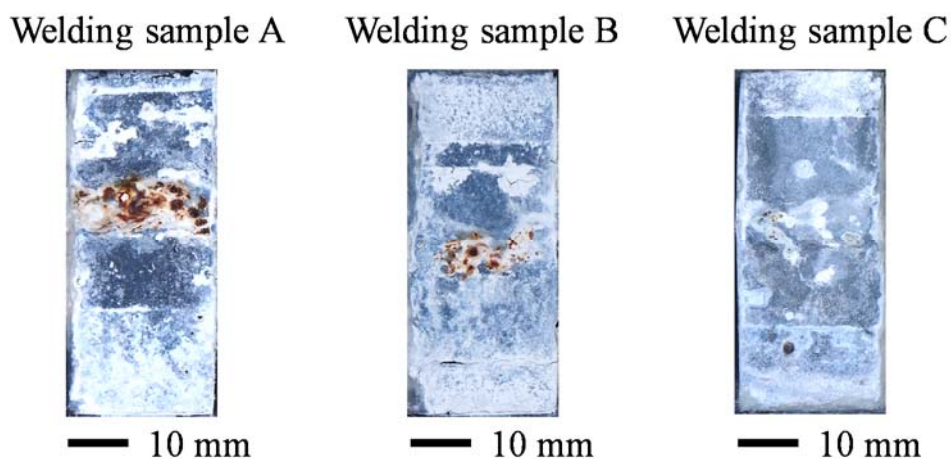


**Figure 3.10** Surface morphology and SEM-EDX analysis results of welding sample C (Heat affected zone) before organic zinc-rich painting.

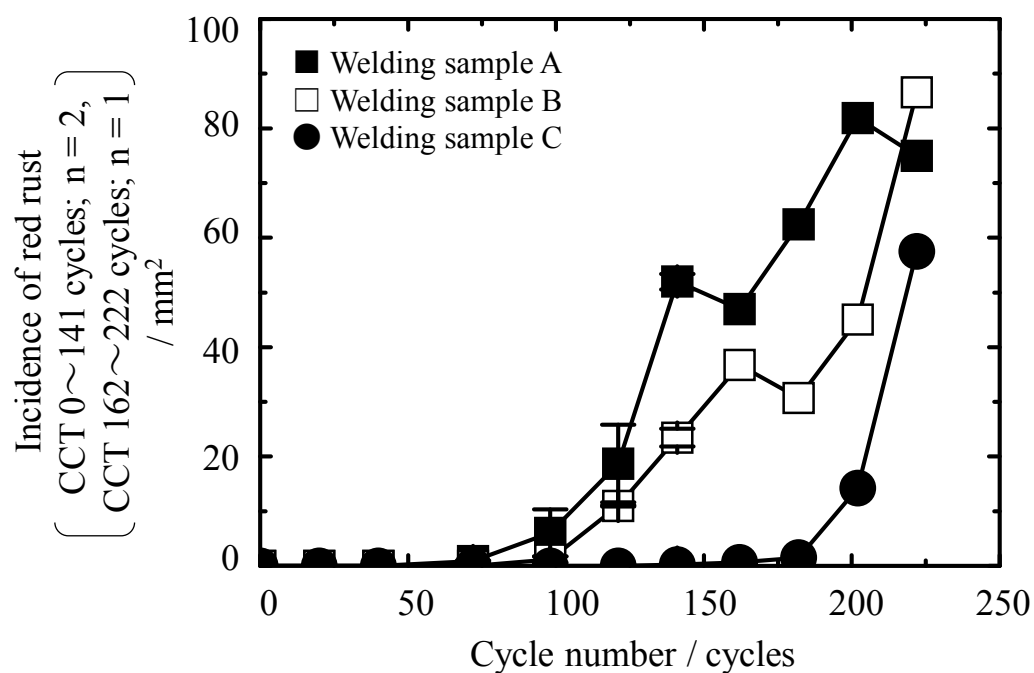
### 3.3.2 耐食性

**Figure 3.11** に CCT 141 サイクル実施した各溶接試料の外観写真を示す. また, **Figure 3.12** に CCT 経過にともなう各溶接試料の赤さび発生面積の推移を示す. ここで述べる赤さびとは, ジンクリッチペイントの犠牲防食作用が消失した結果, 素地鋼板から生じた鉄の腐食生成物である. 溶接試料 A, B は, CCT 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, 溶接試料 C は CCT 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. 各溶接試料の赤さび発生面積を比較すると, CCT 162 サイクル時点で溶接試料 C の赤さび発生面積は他溶接試料と比較して最も小さく, その値は他溶接試料の赤さび発生面積の 30 分の 1 以下であった. CCT 222 サイクル時点においても溶接試料 C の赤さび発生面積は他溶接試料と比較して最も小さく, その値は他溶接試料の赤さび発生面積の約 3 分の 2 であった. なお, CCT 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, 長期間におよぶ CCT によって各溶接試料表面に発生した多量の腐食生成物が, 溶接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たためであると考えられる.

**Figure 3.13** に CCT 224 サイクル実施した無溶接試料の外観写真を示す. また, **Figure 3.14** に CCT 経過にともない無溶接試料に発生した赤さび発生面積の推移を示す. 赤さび発生面積の平均値で評価すると, CCT 224 サイクルから赤さびの発生が明確となり, 以後サイクル数の増加とともに赤さび発生面積が急激に増加した.

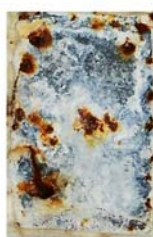


**Figure 3.11** Surface appearance of the welding samples after combined cyclic corrosion test for 141 cycles.



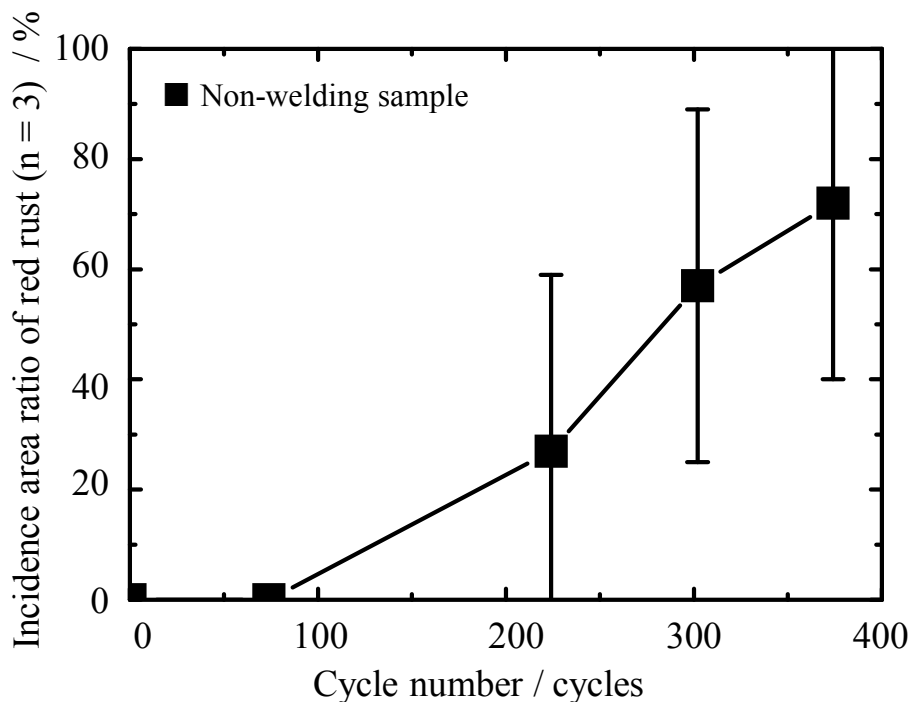
**Figure 3.12** Change in the incidence of red rust with exposure time in combined cyclic corrosion test.

Non-welding sample



— 10 mm

**Figure 3.13** Surface appearance of the non-welding sample after combined cyclic corrosion test for 224 cycles.



**Figure 3.14** Change in the incidence of red rust with exposure time in combined cyclic corrosion test.

### 3.3.3 組成分析

**Figure 3.15**～**Figure 3.17** に CCT 141 サイクル後の各溶接試料の断面 SEM-EDX 分析結果を示す。各 EDX マップ画像では各元素濃度が高いほど明るいコントラストで表示されており、各 EDX マップ画像の横にあるカラーバーと対比することで各元素の分布状態がわかる。たとえば、**Figure 3.15**に示した Fe マップ画像におけるカラーバーをみると元素濃度が高い部分は白色～赤色、元素濃度が低くなるにしたがい黄色～緑色～青色と変化し、元素濃度がほぼゼロとなる箇所は濃紺色～黒色で表示されている。したがって、**Figure 3.15** の Fe マップ画像で白色～赤色～緑色の表示されている部分では Fe が検出されており、濃紺色～黒色で表示されている部分では Fe が検出されていない。**Figure 3.15**～**Figure 3.17** に示した各溶接試料の EDX マップ画像より、溶接試料 A は、Zn と O を主成分として Cl を含む亜鉛の腐食生成物と、Fe と O を主成分として Cl を含む鉄の腐食生成物の形成が認められた。また、溶接試料 A の腐食生成物には多数の空隙が生じていた。溶接試料 B は、Zn、O と Cl を主成分とした亜鉛の腐食生成物の形成が認められた。なお、溶接試料 B の Al 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考える。溶接試料 C は、Zn, O と Cl を主成分とした亜鉛の腐食生成物の形成が認められた。なお、溶接試料 C の Al 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考える。

また、溶接試料 C の断面 SEM-EDX では Ni がほとんど検出されていない。一方、**Figure 3.9** の表面 SEM-EDX からは Ni が検出されていたことから考えると、断面 SEM-EDX で Ni が検出されない理由の一つとして、溶接試料に付着した Ni が微量であったためと考える。

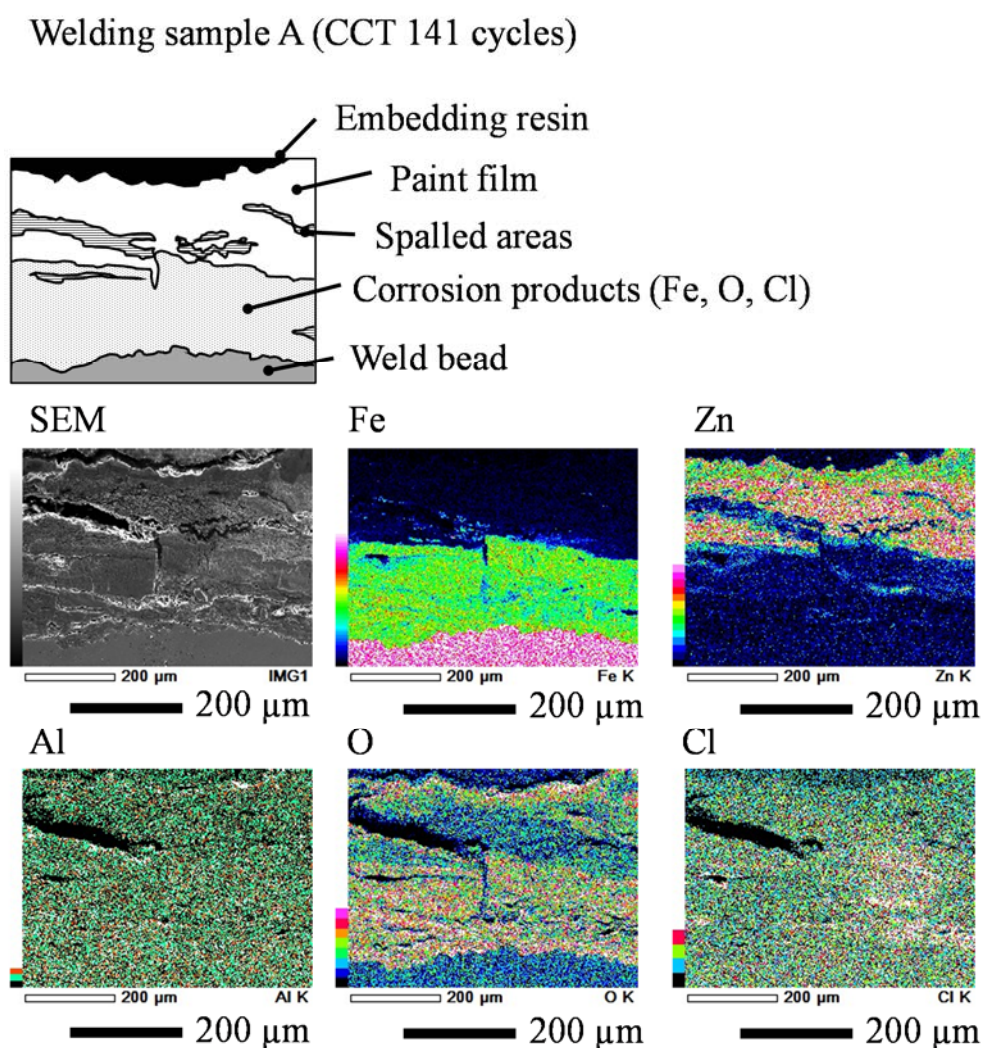
Fe や Zn が腐食した場合、腐食前と比較して体積が膨張する。腐食生成物の体積膨張率は、腐食生成物の種類によって大きく異なることが知られており、たとえば、 $\alpha$ -FeOOH の体積膨張率は 2.9、塩化酸化鉄(III)カルシウム  $\text{CaFeO}_2\text{Cl}$  の体積膨張率は 6.9 との報告がある<sup>5)</sup>。各塗装試料の断面 SEM-EDX 分析からも溶接ビード部の Fe や有機ジンクリッチペイントに含まれる Zn が腐食して大きく盛り上がっていることから、体積膨張が生じたと考えられる。なお、**Figure 3.5** より溶接ビード部のめっき層は消失していたことから、Zn の腐食生成物はジンクリッチペイントに含まれる亜鉛粉末に由来するものと考えられる。

**Figure 3.18** に CCT 141 サイクル後の各溶接試料から採取した腐食生成物の XRD 結果を示す。各溶接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  $\text{ZnO}$  であった。溶接試料 C は他塗装試料と比較して、塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の回折ピーク強度が大きいことがわかった。なお、塗装試料 C において Ni は検出されていない。この原因は、塗膜と素地金属の界面に存在する Ni が微量であったためであると考える。

**Figure 3.19** に CCT 224 サイクル後の無溶接試料の断面 SEM-EDX 分析結果を示す。各 EDX マップ画像では各元素濃度が高いほど明るいコントラストで表示されており、各 EDX マップ画像の横にあるカラーバーと対比することで各元素の分布状態がわかる。ジンクリッチペイント層では Zn, Cl, O が主成分であった。このジンクリッチペイント内部において、Cl は表層付近および鋼板との界面付近に偏在する傾向が認められた。この要因は、電気的中性条件による塩化物イオンの泳動に起因していると推察する。

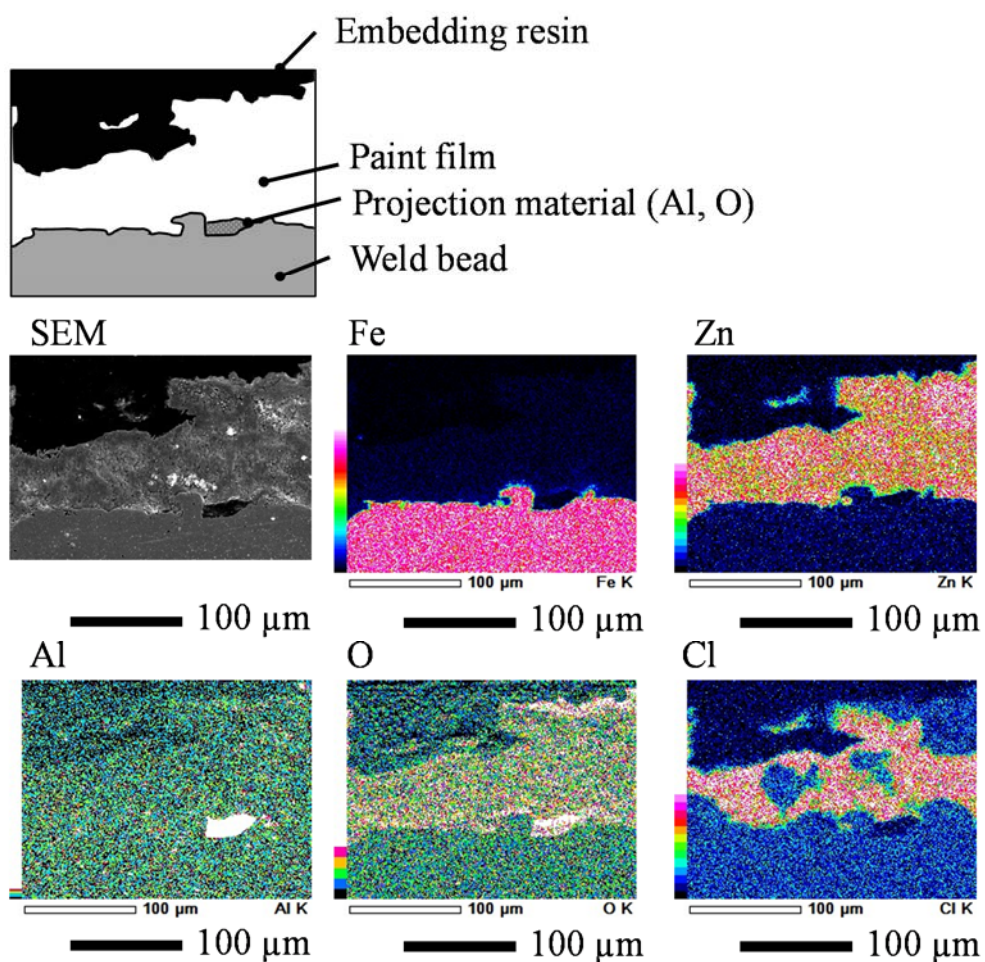
**Figure 3.20** に CCT 374 サイクル後の無溶接試料の断面 SEM-EDX 分析結果を示す。Zn, Cl, O を主成分とした亜鉛の腐食生成物層と、Fe, O を主成分とした鉄の腐食生成物層の形成が認められた。亜鉛の腐食生成物層に着目すると、CCT 224 サイクルと

CCT 374 サイクルでは Cl の分布状態に明確な差異が認められた。すなわち，CCT 224 サイクル後の亜鉛の腐食生成物層内部に存在した Cl は，CCT 374 サイクル後ではほとんど存在していない。 **Figure 3.21** に無溶接試料から採取した粉末状試料の SR-XRD 結果を示す。無溶接試料に生じた腐食生成物層は塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  と酸化亜鉛  $\text{ZnO}$ ，鉄の腐食生成物層は  $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethite)， $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ， $\text{Fe}_8(\text{O}, \text{OH})_{16}\text{Cl}_{1.3}$  であった。



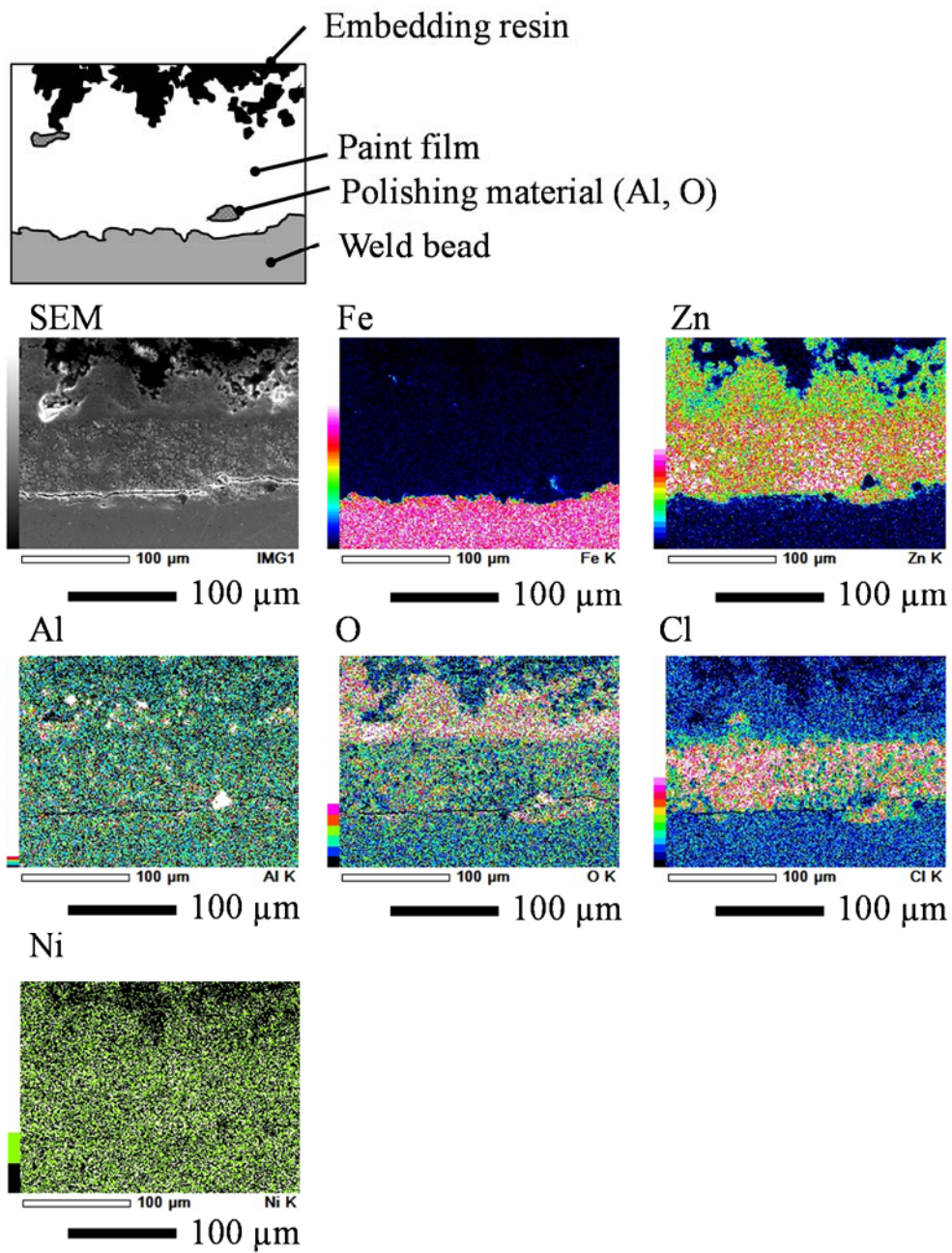
**Figure 3.15** Cross section SEM-EDX analysis of corrosion products formed on the welding sample A after combined cyclic corrosion test for 141 cycles.

# Welding sample B (CCT 141 cycles)

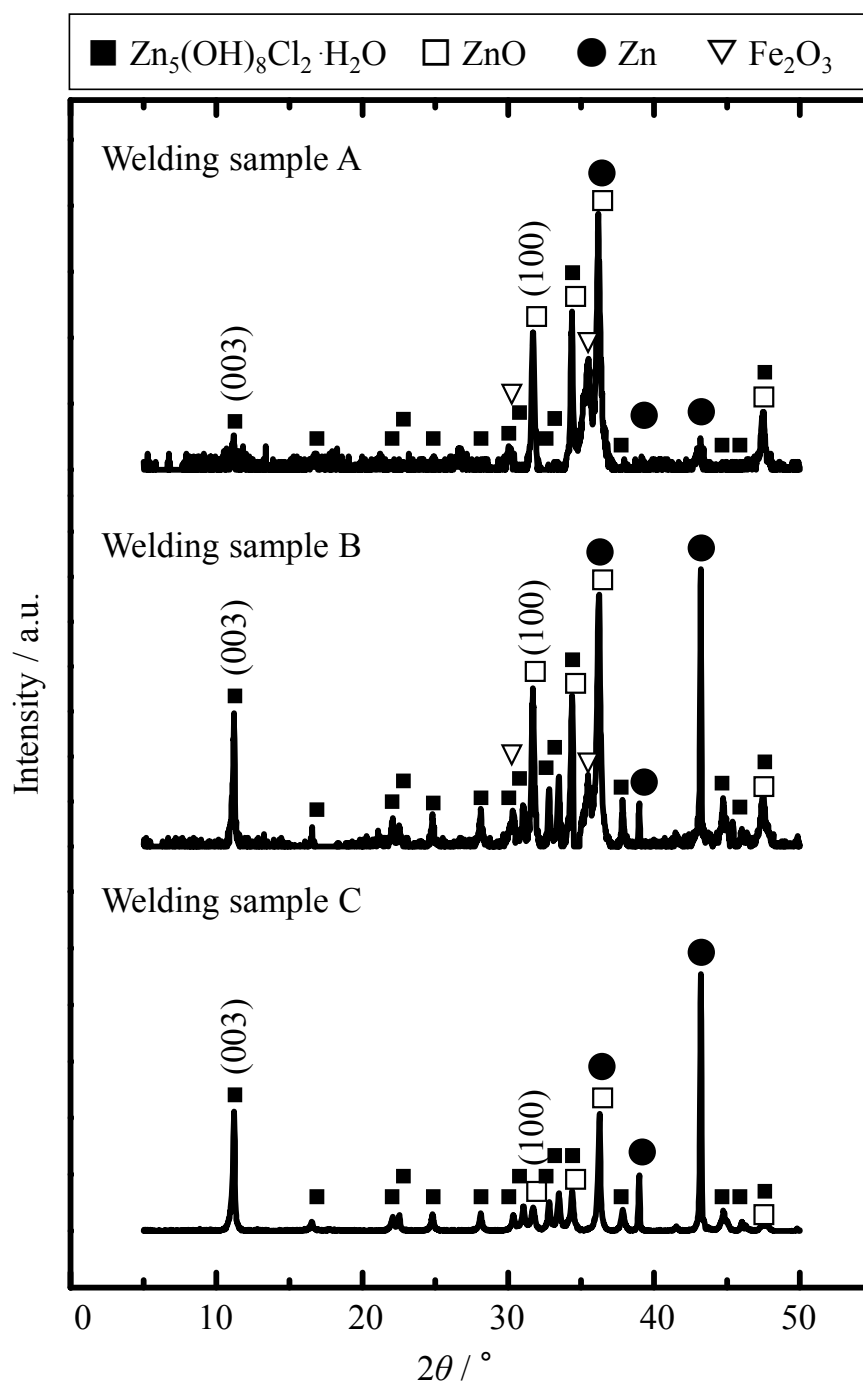


**Figure 3.16** Cross section SEM-EDX analysis of corrosion products formed on the welding sample B after combined cyclic corrosion test for 141 cycles.

Welding sample C (CCT 141 cycles)

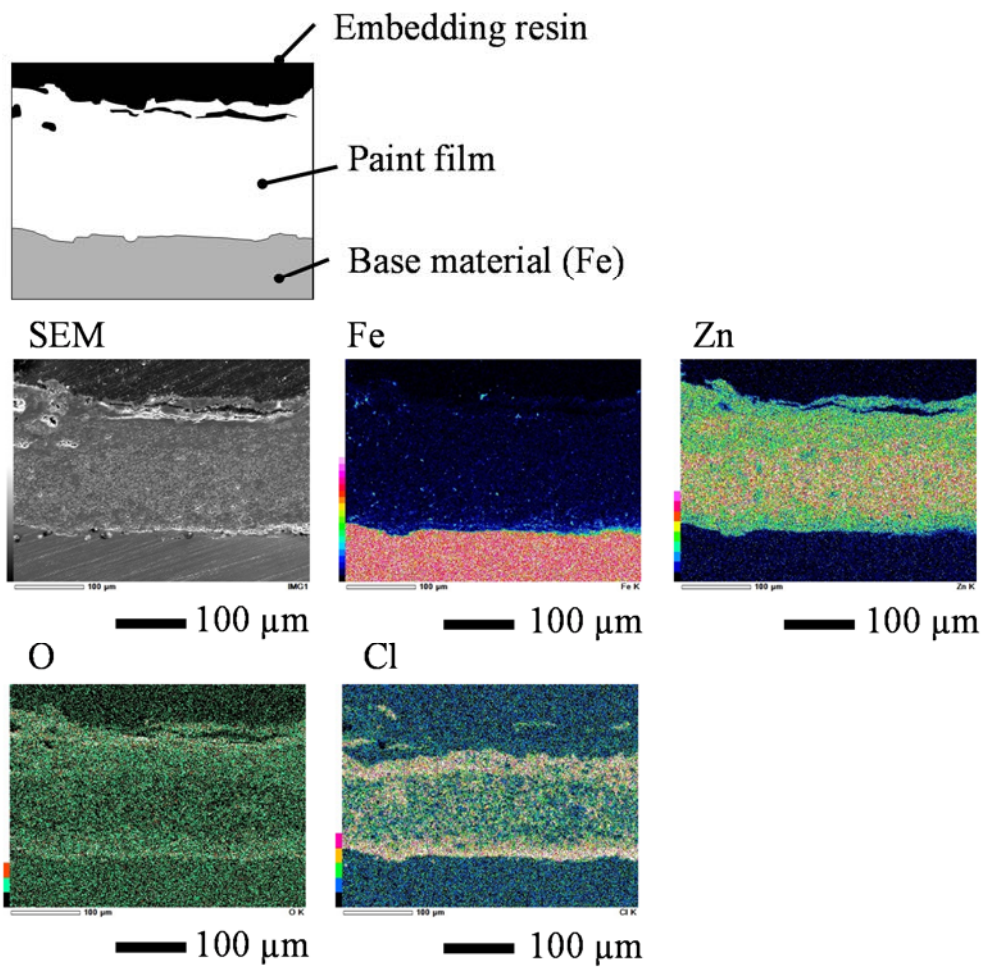


**Figure 3.17** Cross section SEM-EDX analysis of corrosion products formed on the welding sample C after combined cyclic corrosion test for 141 cycles.



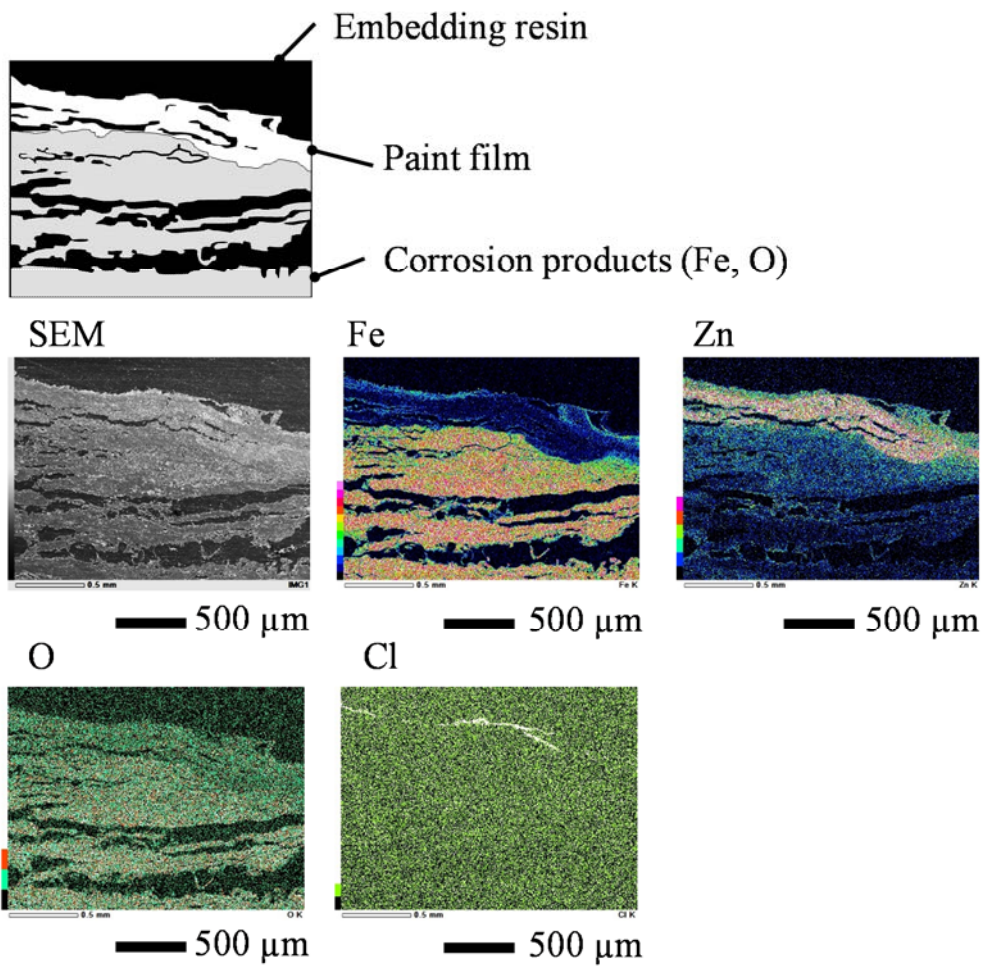
**Figure 3.18** XRD pattern of the welding samples after combined cyclic corrosion test for 141 cycles.

Non-welding sample (CCT 224 cycles)

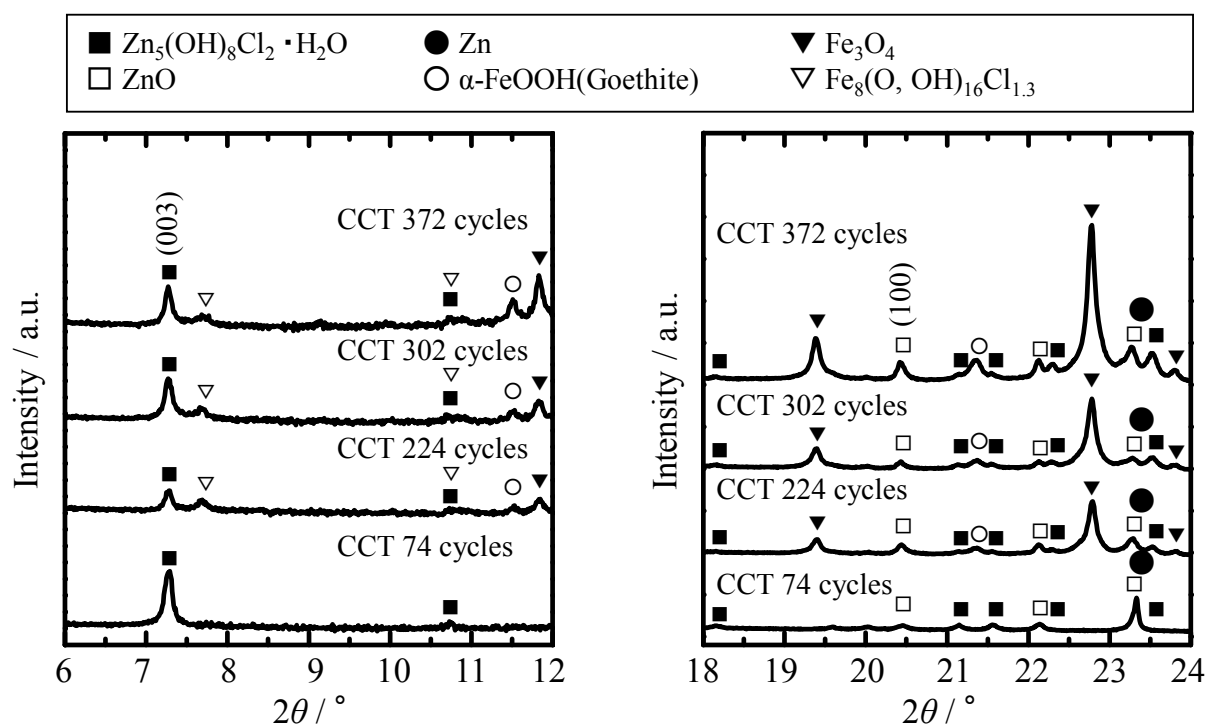


**Figure 3.19** Cross section SEM-EDX analysis of corrosion products formed on the non-welding sample after combined cyclic corrosion test for 224 cycles.

Non-welding sample (CCT 374 cycles)



**Figure 3.20** Cross section SEM-EDX analysis of corrosion products formed on the non-welding sample after combined cyclic corrosion test for 374 cycles.



**Figure 3.21** SR-XRD pattern of the non-welding sample after combined cyclic corrosion test for 74 cycles, 224 cycles, 302 cycles and 374 cycles ( $\lambda = 0.1 \text{ nm}$ ).

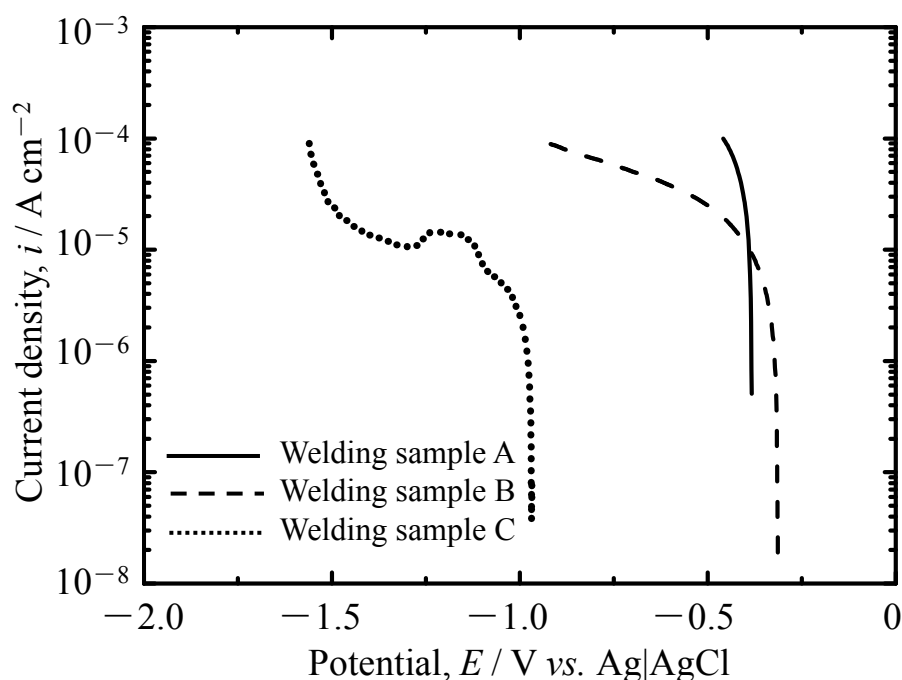
### 3.3.4 電気化学測定

**Figure 3.22** に CCT 141 サイクル後の各溶接試料におけるカソード分極曲線を示す。溶接試料 A, B の腐食電位はそれぞれ約  $-0.4 \text{ V}$ , 約  $-0.3 \text{ V}$  であったのに対して, 溶接試料 C の腐食電位は約  $-1.0 \text{ V}$  であった。溶接試料 A のカソード電流密度は, 腐食電位によって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。溶接試料 B のカソード電流密度は, 腐食電位によって卑な電位に移行後, 約  $-0.8 \text{ V decade}^{-1}$  の傾きを持つ直線部があらわれた後,  $-1.0 \text{ V}$  付近で電流密度の測定限界値に達した。溶接試料 C のカソード電流密度は, 腐食電位によって卑な電位に移行後,  $-1.2 \text{ V}$  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,  $-1.5 \text{ V}$  付近でカソード電流密度の急激な増加が認められた。電流密度測定レンジの関係上, 各溶接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, 各溶接試料の腐食電位から  $-1.5 \text{ V}$  までの電位範囲において, 溶接試料 C のカソード電流密度は, 少なくとも他溶接試料のカソード電流密度と比較して低い傾向を示した。溶接試料 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

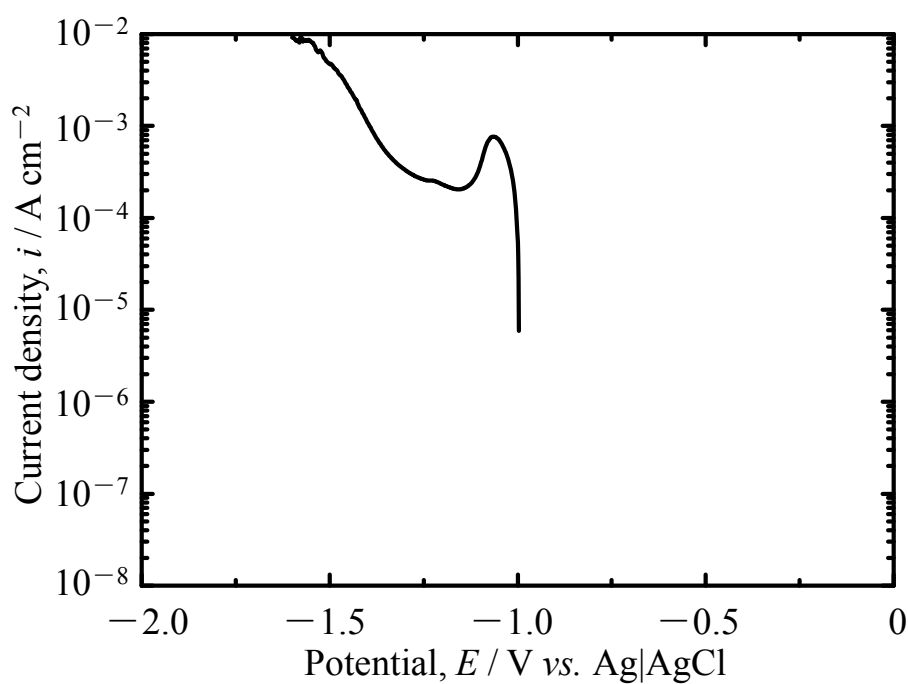
外挿することで、おおよその腐食電流密度を算出した。その結果、溶接試料 B、C の腐食電流密度はそれぞれ約  $1.5 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ 、約  $4.0 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$  であることがわかった。

**Figure 3.23**, **Figure 3.24** に無溶接試料のカソード分極曲線を示す。無溶接試料のカソード電流密度は、腐食電位よりも卑な電位に移行直後に増大した後、緩やかに増加する傾向を示した。

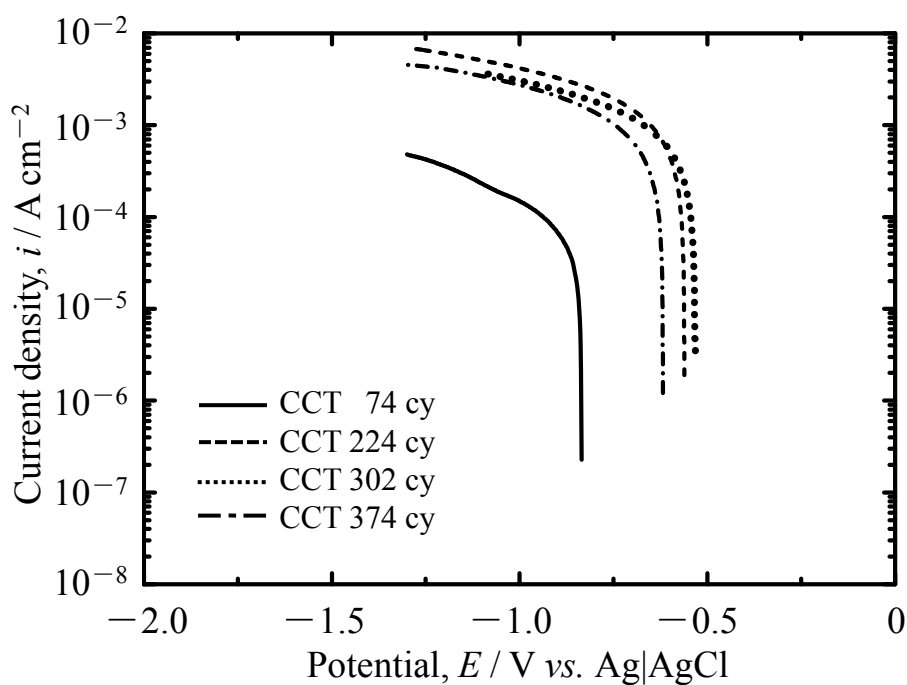
**Figure 3.25** に各サイクルにおけるカソード分極曲線の直線部分を各腐食電位まで外挿することで算出した腐食電流密度を示す。CCT 0 サイクルおよび CCT 74 サイクルで腐食電流密度は約  $10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$  であるが、その後、腐食電流密度は増加し、CCT 224 サイクル、CCT 302 サイクル、CCT 374 サイクルで腐食電流密度は約  $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$  となった。なお、溶接試料 C や無溶接試料における CCT 0 サイクルの腐食電位付近で見られたカソード電流密度のピークは、溶存酸素の還元によって生じた亜鉛酸化皮膜または亜鉛水酸化皮膜の分解電流であると考えられる<sup>6)</sup>。



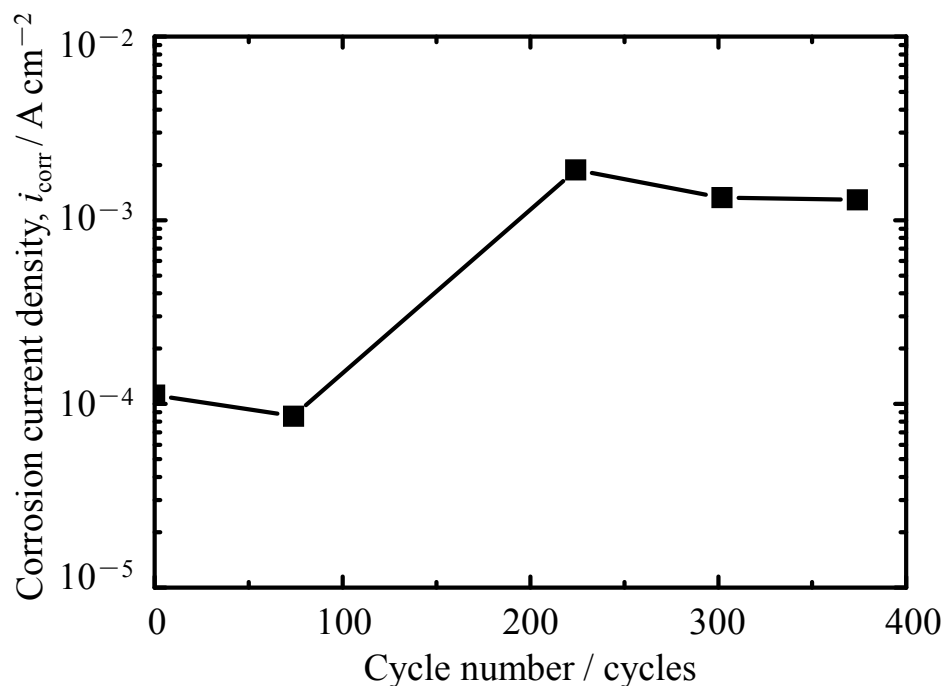
**Figure 3.22** Polarization curves of the welding samples after combined cyclic corrosion test for 141 cycles, which were measured in 5 mass%NaCl solution (Open to air, stagnant, 25°C).



**Figure 3.23** Polarization curves of the non-welding sample before combined cyclic corrosion test. which were measured in 5 mass%NaCl solution (Open to air, stagnant, 25°C).



**Figure 3.24** Polarization curves of the non-welding sample after combined cyclic corrosion test for 72 cycles, 224 cycles, 302 cycles and 374 cycles, which were measured in 5 mass%NaCl solution (Open to air, stagnant, 25°C).



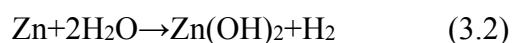
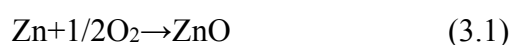
**Figure 3.25** Change in corrosion current density with expose time in combined cyclic corrosion test.

### 3.4 考察

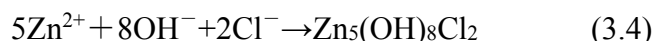
一般に、亜鉛めっき鋼板をはじめとした亜鉛皮膜の防食機構は次の①～③である<sup>7,8)</sup>。

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もと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、湿度や塩化物イオン等の周囲環境によって様々な腐食生成物を形成することが知られており、生成した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<sup>9,10)</sup>。

中性環境における亜鉛の腐食反応を次式に示す。



また、海塩粒子等に由来する塩化物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  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  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  $\text{ZnO}$  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、亜鉛皮膜の耐食性の向上において、水酸化亜鉛  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  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、近年では様々な亜鉛合金めっき鋼板が開発されており、亜鉛合金めっき鋼板における耐食性の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  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  や塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を安定化することにあると報告されている<sup>11)</sup>。

岡<sup>12)</sup>らは、擬似さびを用いた実験で  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  を安定化する効果のある金属元素として Al, Mg, Ni, Co, Mo を合金化した各亜鉛合金めっき鋼板を用いて塩化物イオンを含まない環境で生成した擬似さび法の実験により、Zn めっき中に Al, Mg, Ni, Co, Mo をそれぞれ添加した試料で生じた腐食生成物は水酸化亜鉛  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  であったのに対して、Zn 単独試料の腐食生成物は酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  であったことから、Zn めっき中に Al, Mg, Ni, Co, Mo をそれぞれ添加した各試料は、水酸化亜鉛  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  が酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  に分解するのを抑制していると報告している。また、同様の試料を用いて、塩化物イオンを含む塩水噴霧試験で発生する腐食生成物を調査した。その結果、塩化物イオンを含む塩水噴霧試験において発生する腐食生成物は、Zn めっき単独試料は塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  および酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  であった。一方、Zn めっき中に Al, Mg, Ni, Co, Mo をそれぞれ添加した各試料で生じた腐食生成物は、塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  であった。このことから、Zn めっき中に Al, Mg, Ni, Co, Mo をそれぞれ添加した場合、その添加元素の効果として、塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  に分解するのを抑制する作用があると報告している。

ジンクリッチペイント皮膜は、 $3\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  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。よって、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に対する遮断効果は低いことが知られている<sup>13)</sup>。したがって、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 経過にしたがって比較的短時間に、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腐食生成物が生じる．そして，この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．

このような考えの基づいて，以下，亜鉛の腐食生成物に着眼して赤さび発生面積との関係を考察する．まず，**Figure 3.18** に示した XRD 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  $\text{ZnO}$  (100) を選択し，酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  (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 3.2** に結果を示す．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．また，**Figure 3.26** に無溶接試料についても同様に各サイクルにおける酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  (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を示す．CCT 74 サイクルの回折ピーク強度比が最も大きく，CCT 74 サイクル以降の 2 倍以上である．

次にブラッグ式を用いて塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (003) と酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  (100) の格子面間隔  $d$  を比較した．ブラッグ式は格子面間隔  $d$ ，入射角（回折角） $\theta$ ，波長  $\lambda$ ，整数  $n$  を用いて次式であらわされる．

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.5)$$

**Table 3.3** に格子面間隔  $d$  の計算結果を示す．いずれも格子面間隔  $d$  に明確な差異は認められない．なお，ピコメートルオーダーで格子面間隔  $d$  のばらつきが生じている要因はゴニオステージ等の装置由来であると考えられる．

次に，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  $\text{ZnO}$  (100) の半価幅を比較した．**Table 3.4** に半価幅の計算結果を示す．いずれも半価幅に明瞭な傾向はないことから，各腐食生成物の結晶子サイズに明らかな差異はないと考えられる．

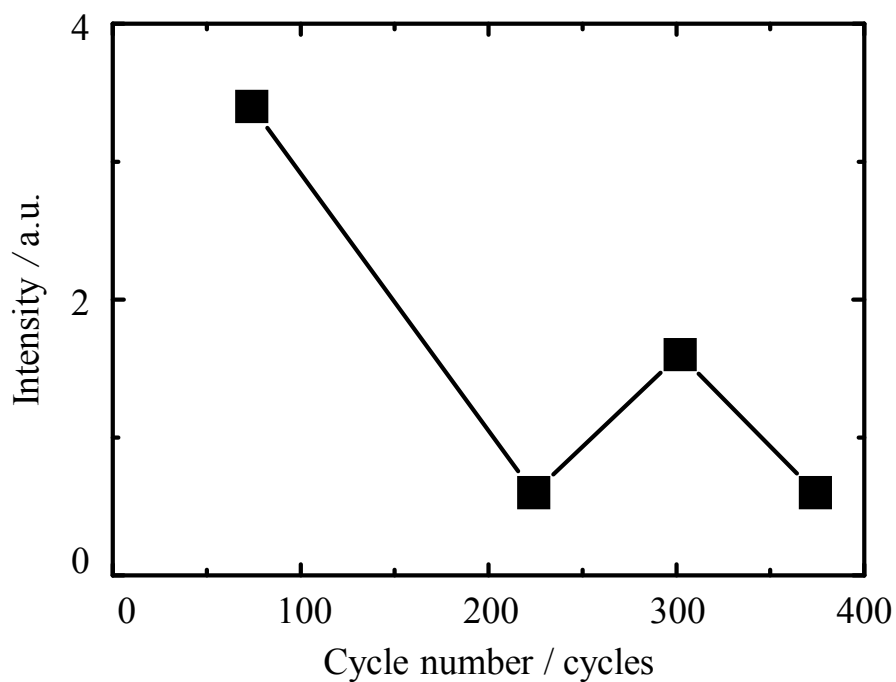
ここまでの検討から，腐食生成物の格子面間隔  $d$  や半価幅は素地調整方法や CCT 経過による明確な差異はなく，赤さび発生面積に影響をおよぼしている主因は結晶構造の異なる腐食生成物の存在量そのものに依存していると推察する．

これらの検討を踏まえてジンクリッチペイントの防食機構は以下のように考えられる．CCT 経過にともなって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，ジンクリッチペイント皮膜の亜鉛粉末は電気化学反応によって腐食生成物となる．この腐食生成物は，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し，腐食初期の段階では塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が主成分となり，腐食の進行にしたがい，酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  が主成分となる．そして，**Figure 3.25** と **Figure 3.26** より，塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が主成分の場合，酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  が主成分の場合と比較して腐食電流密度が低く，

結果として腐食速度の低下にともない素地鋼板の腐食反応を抑制したと推察する。また、ニッケル粉末を用いて微粒子ピーニング処理した溶接試料 C が他溶接試料と比較して、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推察する。溶接試料 C は、高濃度亜鉛末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  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が主成分として存在し、これにより腐食の進行が抑制された。また、溶存酸素を飽和させた 5 mass%NaCl 水溶液中で測定したカソード分極曲線から算出した腐食電流密度は、溶接試料 C は他溶接試料と比較して約 1 桁以上低いことから、溶接試料 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と考えられる。この結果として、溶接試料 C は他溶接試料と比較して素地鋼板に由来する赤さび発生面積が小さい傾向にあったと考えられる。

**Table 3.2** XRD 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 welding samples after combined cyclic corrosion test for 141 cycles.

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



**Figure 3.26** Change in SR-XRD intensities 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 non-welding sample after combined cyclic corrosion test.

**Table 3.3** Calculation result of lattice spacing.

	Lattice spacing, $d$ / nm	
	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (003)	ZnO (100)
Welding sample A after CCT 222 cycles	0.789	0.281
Welding sample B after CCT 222 cycles	0.789	0.282
Welding sample C after CCT 222 cycles	0.787	0.281
Non-welding sample after CCT 74 cycles	0.786	0.281
Non-welding sample after CCT 224 cycles	0.787	0.281
Non-welding sample after CCT 302 cycles	0.788	0.281
Non-welding sample after CCT 374 cycles	0.788	0.282

**Table 3.4** Calculation result of full width at half maximum.

	Full width at half maximum / °	
	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (003)	ZnO (100)
Welding sample A after CCT 222 cycles	0.28	0.21
Welding sample B after CCT 222 cycles	0.14	0.20
Welding sample C after CCT 222 cycles	0.15	0.29
Non-welding sample after CCT 74 cycles	0.13	0.15
Non-welding sample after CCT 224 cycles	0.11	0.10
Non-welding sample after CCT 302 cycles	0.11	0.10
Non-welding sample after CCT 374 cycles	0.11	0.11

### 3.5 結言

ジンクリッチペイントを塗布した溶接試料3種と無溶接試料1種に対して複合サイクル試験を実施し、防食機構を検証したうえで素地成分との関係を考察した結果、以下の結論を得た。

- 1) 複合サイクル試験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、ニッケル粉末を用いたピーニング処理した溶接試料は、鋼製ワイヤブラシ処理した溶接試料およびアルミナ粉末を用いてブラスト処理した溶接試料と比較して、良好な耐食性を示した。
- 2) ジンクリッチペイントに由来する腐食生成物は、複合サイクル試験初期では塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が主成分であり、その後、酸化亜鉛 ZnO が主成分となる傾向があった。
- 3) ニッケル粉末を用いてピーニング処理した溶接試料は他溶接試料と比較して、塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が主要な腐食生成物として存在する傾向にあった。

- 4) 塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が主成分として各試料に存在しているとき、腐食電流密度が小さい傾向を示した。この傾向は赤さび発生面積の傾向にも対応しており、腐食電流密度が小さい場合、赤さび発生面積も小さい傾向にあった。

## 参考文献

- 1) Nadia Hammouda, Hacene Chadli, Gildas Guillemot and Kamel Belmokre, *Advances in Chemical Engineering and Science*, **1**, 51(2011).
- 2) Hongwei Shi, Fuchun Liu and En-Hou Han, *Surface and Coatings Technology*, **205**, 4532(2011).
- 3) 松田英樹, 太田伶美, 安田 陽, 矢吹彰広, 防錆管理, **12**, 462(2017).
- 4) 日本工業規格, JIS K 5600-7-9:2006 塗料一般試験方法—第7部：塗膜の長期耐久性—第9節：サイクル腐食試験方法—塩水噴霧／乾燥／湿潤 附属書C サイクルA.
- 5) 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).
- 6) 高谷泰之, 戸越健一郎, 進藤亮太, 原田良夫, 溶射, **52**, 110(2015).
- 7) 松本雅充, 塗装工学, **34**, 378(1999).
- 8) 伊藤 尚, 防蝕技術, **17**, 79(1968).
- 9) 浜田秀樹, 出口武則, 防錆管理, **12**, 453(1994).
- 10) 岡 襄二, 金属, **49**, 20(1979).
- 11) 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).
- 12) 岡 襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄, 鉄と鋼, **68**, A57(1982).
- 13) 佐藤 靖, 電気化学, **28**, 538(1960).

## 第4章 塗膜と素地金属の界面に形成された腐食生成物が耐食性におよぼす影響

### 4.1 緒言

ここまで塗料に含まれる樹脂成分の差異と塗料に含まれる顔料が耐食性におよぼす影響をそれぞれ検討した。その結果、樹脂成分により塗膜劣化に差異があり塗膜の持つ腐食因子に対する遮断性以外に塗膜と素地金属の付着性が耐食性に影響すること、顔料として亜鉛粉末を主成分とするジンクリッチペイントは腐食生成物の結晶構造により腐食因子に対する遮断性に差異が生じること、腐食生成物の結晶構造は被処理面である素地成分の影響を受けることを明らかにした。亜鉛の犠牲防食作用に着目した新規防食システムを構築するうえで、ここまで検討してきた塗膜に由来する防食作用以外に、塗膜下に形成された素地金属に由来する腐食生成物の状態が耐食性に影響することが考えられる。このため、亜鉛粉末とは形態の異なる鋼板表面の亜鉛めっき層を対象とし、亜鉛めっき層内に含まれる添加元素に着目した。亜鉛めっき層内に Al や Mg を微量に添加した亜鉛合金めっきの腐食機構について従来から多くの研究が行われている<sup>1-3)</sup>。たとえば、亜鉛合金めっきの付着量と腐食因子の関係<sup>1)</sup>や亜鉛合金めっきに由来する腐食生成物の結晶構造<sup>2)</sup>に関する報告がある。最近では亜鉛合金めっきと化成皮膜の組み合わせが耐食性におよぼす影響についての報告もある<sup>3)</sup>。これらの先行研究で用いられる亜鉛めっき層内の添加元素は亜鉛めっき層内に一様に分布しており、添加元素が亜鉛めっき層内に偏在している場合の腐食挙動について議論されていない。亜鉛の犠牲防食作用を応用した新規防食システムを構築するためには亜鉛めっきの腐食機構について更なる深堀が必要であると考え。そこで、ここでは亜鉛めっき層内における添加元素の分布状態を意図的に偏在させた試料を用いた。そして亜鉛めっき層内における添加元素の種類と分布状態が腐食機構におよぼす影響を明らかにすることを目的とした。

### 4.2 方法

#### 4.2.1 試料

母材として、溶融 94 mass%Zn-5 mass%Al-1 mass%Mg 合金めっき鋼板、溶融 60 mass%Zn-40 mass%Sn 合金めっき鋼板および比較材として溶融 100 mass%Zn めっき鋼

板を用いた。溶融 94 mass%Zn-5 mass%Al-1 mass%Mg 合金めっき鋼板については、第一浴を高純度亜鉛浴、第二浴を Zn, Al, Mg を含む亜鉛浴に浸漬する二浴法により作製されたものである。母材の大きさは 75 mm × 70 mm × 3 mm とした。各めっき層の厚みは、溶融 94 mass%Zn-5 mass%Al-1 mass%Mg 合金めっき層は約 90 μm, 溶融 60 mass%Zn-40 mass%Sn 合金めっき層は約 60 μm, 溶融 100 mass%Zn めっき層は約 100 μm である。

塗装は、3 種類の母材に対してブラスト処理をした後、バーコート法により行った。ブラスト条件は、投射材 SiO<sub>2</sub> 粒子（粒径 50 μm）、投射圧力 0.4 MPa、投射距離 250 mm～350 mm、投射角度は水平面から 35°～55°で自動振動させた。上塗り塗料は、ポリアミド硬化形エポキシ樹脂塗料（関西ペイント（株）製エポマリン）、下塗り塗料はアミンアダクト硬化形エポキシ樹脂塗料（関西ペイント（株）製エポマリン GX）を用いた。塗装の厚みは、上塗り塗装が 10 μm, 下塗り塗装が 10 μm であり、塗装の合計膜厚は 20 μm である。

各母材に対する塗装仕様は同一とし、塗装した溶融 94 mass%Zn-5 mass%Al-1 mass%Mg 合金めっき鋼板を塗装試料 A、塗装した溶融 60 mass%Zn-40 mass%Sn 合金めっき鋼板を塗装試料 B、塗装した溶融 100 mass%Zn めっき鋼板を塗装試料 C とした。評価対象面積は各試料中央部の直径 20 mm の範囲とした。評価対象部以外はマスキングテープによって被覆した。そして、評価対象部の中央にカッターを用いて、めっき層に到達する傷（人工欠陥部）を入れた。人工欠陥部の大きさは、長さ 15 mm, 幅 0.1 mm, 人工欠陥部の方向は鉛直方向とした。各塗装試料の表面に人工欠陥部を入れたが、傷つけ道具や傷つけ時の荷重により、人工欠陥部からの腐食発生状態は大きく異なることが知られている<sup>4,5)</sup>。このため、塗膜表面に対する人工欠陥部のつけ方は、JIS K 5600-7-9<sup>6)</sup>に準拠し、単刃の切り込み具を使用し、塗装試料ごとに新しい刃先を用いた。傷つけ時の荷重は、約 300 g としており、切り込み傷の周辺に生じた破片は、圧縮空気により除去した。これにより、塗膜の傷の入れ方が、各塗装試料の塗膜膨れ面積にほとんど影響していないと考える。また、各塗装試料の n 数は 1 であることによるばらつきを抑制するため、一般に塗装試料の評価として利用される人工欠陥部からの最大塗膜膨れ“幅”による評価ではなく、傷部からの塗膜膨れ“面積”により評価した。これにより人工欠陥部からの平均的な腐食進行の程度を知ることができる。これらにより各塗装試料の n 数が 1 であっても、各塗装試料における耐食性の序列そのものの逆転は生じないと考える。したがって、ここでは各塗装試料の n 数を 1 として実験を進めた。なお、未塗装の溶融亜鉛めっき鋼板や溶融亜鉛合金めっき鋼板は、各めっき鋼板の腐食生成物が腐食試験時間の経過とともに各めっき

鋼板表面から流出，脱落するため，腐食生成物そのものが耐食性におよぼす影響を正確に判断できない．このため，塗装した熔融亜鉛合金めっき鋼板および熔融亜鉛めっき鋼板を用いることで，塗膜下に腐食生成物を堆積させたうえで各種評価を実施した．

#### 4.2.2 腐食促進試験

JIS K 5600-7-9 附属書 C<sup>7)</sup>に規定されているサイクル A に準じて，スガ試験機（株）製 ISO-3-CY.R を用いて複合サイクル試験（CCT）を実施した．設定試験条件は，5 mass%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．CCT での試験サイクル数を CCTn サイクル（n はサイクル数）と表した．

#### 4.2.3 耐食性

傷部から発生した塗膜の膨れは，デジタルマイクロスコープ（（株）ニコン製 SMZ1500）により観察した．観察倍率は 30 倍とし，人工欠陥部からの塗膜膨れ面積を求めた．各試料について，CCT 30 サイクル目，CCT 60 サイクル目，CCT 138 サイクル目，CCT 186 サイクル目，CCT 222 サイクル目および CCT 324 サイクル目に，試験槽から取り出し同一試料を継続して評価した．

#### 4.2.4 組成分析

腐食生成物の組成分析には，SEM-EDX（日本電子（株）製 JSM-6510A，加速電圧 20 kV）を用いた．塗膜下腐食生成物の同定には XRD（（株）リガク製 SmartLab，管球 Cu，管電圧 40 kV，管電流 30 mA， $\theta$ -2 $\theta$  法，波長  $\lambda$  0.154 nm）を用いた．腐食生成物の分析は，CCT 222 サイクル試験後の試料に対して実施した．XRD に用いた試料は評価対象面積である各試料中央部の直径 20 mm であることから平均的な組成であると考えられる．このため XRD パターンの測定回数は 1 回とし，得られた XRD パターンから結晶構造を同定した．

#### 4.2.5 電気化学測定

Figure 4.1 に腐食電位測定の模式図を示す．腐食電位の測定には，電気化学測定シ

システム（Solartron 製 SI1280B）を用いて、空気開放、室温の 0.3 mass%NaCl 水溶液中（溶存酸素飽和）でガラス製セル（ビー・エー・エス（株）製 PTC1 塗料テストセル）で行った。参照電極（Reference electrode）は 17 mass%NaCl 水溶液中の Ag|AgCl 電極（内部溶液  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl 水溶液、本文では V vs. Ag|AgCl を略して V と記す）を用いた。対極（Counter electrode）は白金メッシュ電極を用いた。作用極（Working electrode）は各塗装試料とした。電位の測定開始から 3600 s 後に、電位は一定の値を示したため、この値を腐食電位として用いた。腐食電位の測定は、CCT 前と CCT 222 サイクル後の各塗装試料に対して実施した。

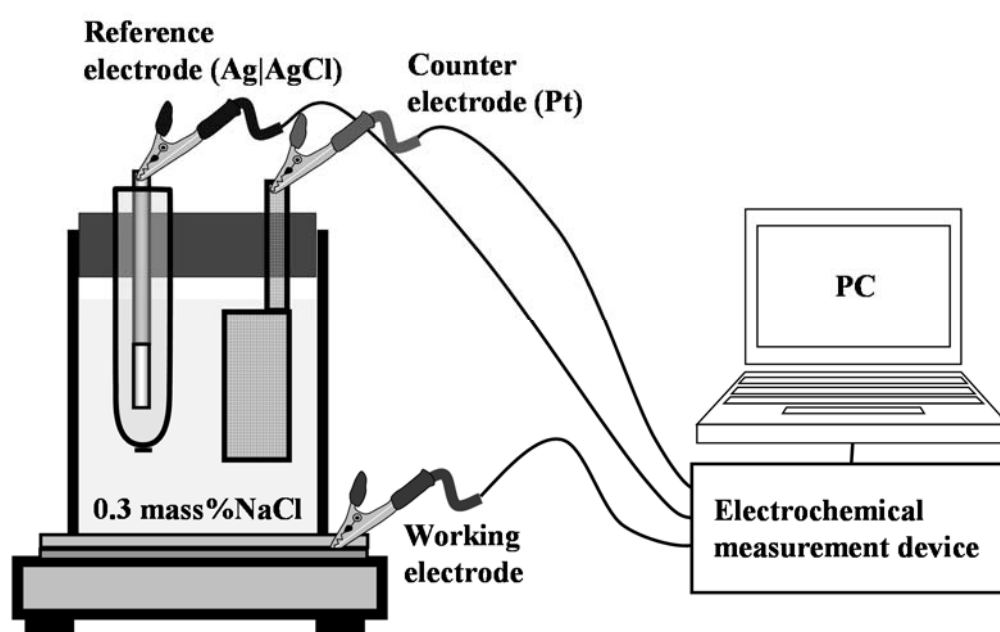
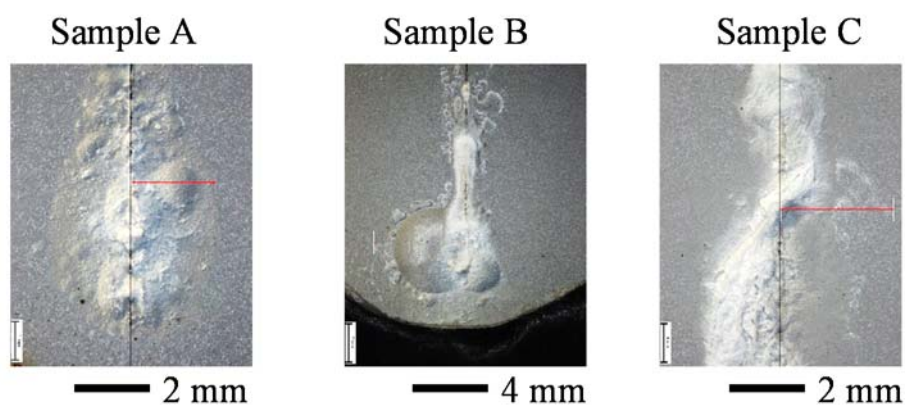


Figure 4.1 Measurement method of corrosion potential.

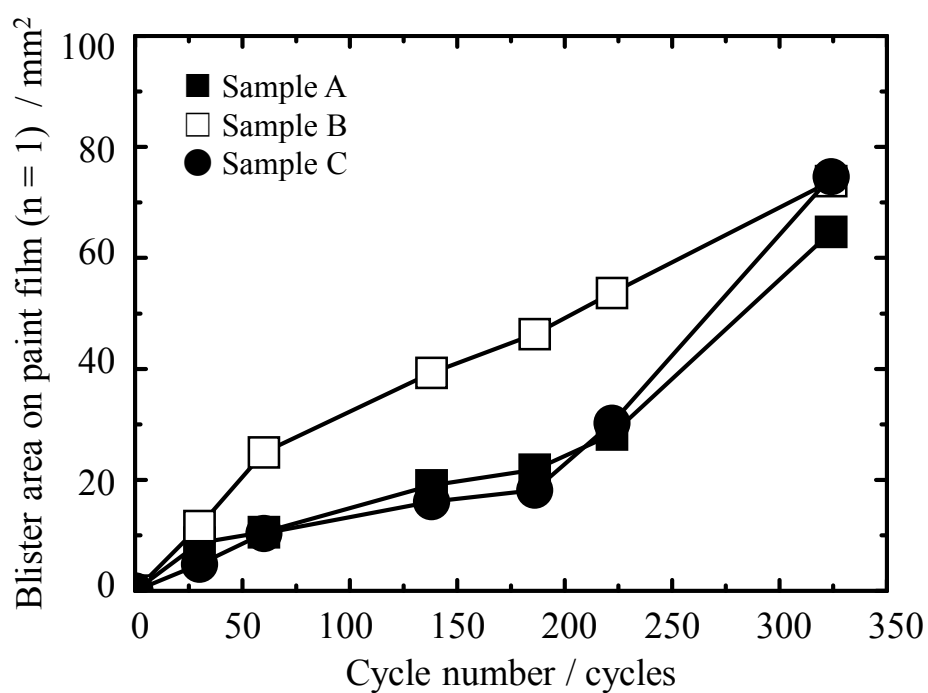
## 4.3 結果

### 4.3.1 耐食性

Figure 4.2 に CCT 186 サイクル実施した各塗装試料の外観写真を示す。Figure 4.3 に人工欠陥部からの塗膜膨れ面積を示す。塗膜膨れ面積は塗装試料 B が最も大きい傾向を示した。塗装試料 A と塗装試料 C の塗膜膨れ面積を比較すると、両者にほとんど差は認められなかった。ただし、CCT 324 サイクル試験後では、塗膜膨れ面積は各塗装試料ともに同一水準となった。



**Figure 4.2** Surface appearance of the each samples after combined cyclic corrosion test for 186 cycles.



**Figure 4.3** Change in blister area with expose time in combined cyclic corrosion test.

### 4.3.2 組成分析

CCT 222 サイクル後における各塗装試料の傷部に対して直角に切断した。切断後の試験片の大きさは約 20 mm × 20 mm × 3 mm とし、樹脂埋め、研磨後、断面観察を行った。Figure 4.4～Figure 4.6 に CCT 222 サイクル実施した塗装試料 A, B, C の断面方向からの SEM-EDX 分析結果を示す。各 EDX マップ画像では各元素濃度が高いほど明るいコントラストで表示されており、各 EDX マップ画像の横にあるカラーバーと対比することで各元素の分布状態がわかる。たとえば、Figure 4.4 に示した Fe マップ画像におけるカラーバーをみると元素濃度が高い部分は白色～赤色、元素濃度が低くなるにしたがい黄色～緑色～青色と変化し、元素濃度がほぼゼロとなる箇所は濃紺色～黒色で表示されている。したがって、Figure 4.4 の Fe マップ画像で白色～赤色～緑色の表示されている部分では Fe が検出されており、濃紺色～黒色で表示されている部分では Fe がほとんど検出されていない。各塗装試料における EDX マップ画像において Cl の挙動に着目すると、いずれの試料も、塗膜下腐食生成物中に Cl が濃縮している。なお、塗装試料 B の SEM 画像の中央やや左部分では、腐食生成物の脱落ともなう凹部が生じている。これは、断面観察用試料作製時における研磨工程で生じたと考ええる。また、凹部において Zn のみ検出されており、Cl や O は検出されていないように見える。SEM-EDX 分析では電子線を試料に照射した際に、試料表面から励起される特性 X 線を検出することで元素を同定する。元素の同定は各元素の特性 X 線エネルギーに差があることを利用しているが、軽元素では特性 X 線の自己吸収が大きいことが知られている。このため、凹部等の深い位置で発生した特性 X 線の検出信号強度の低下が、Zn よりも軽元素である O や Cl において、顕著にあらわれたためであると考ええる。

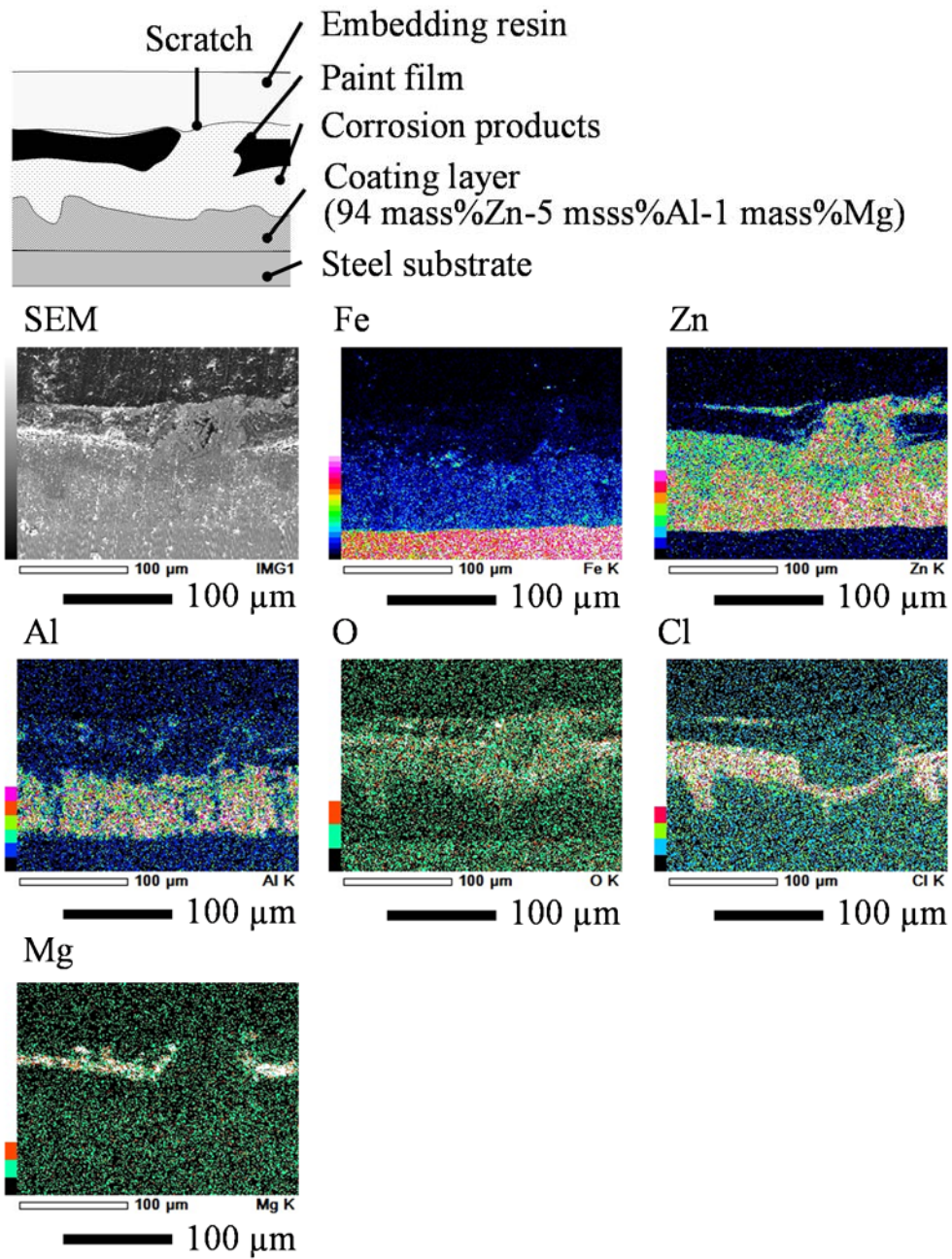
塗膜下腐食生成物層と残存めっき層の状態を詳細に解析するため、CCT 222 サイクル後の塗装試料 A, B, C について、集束イオンビーム ((株) 日立ハイテクノロジーズ製 FB2200, Focused ion beam; FIB) により腐食生成物層の断面を加工した後、SEM-EDX 分析を行った。Figure 4.7 の FIB 加工の模式図に示すとおり 3 mm × 10 mm × 10 mm に切断した試料の A 面 (120 μm × 120 μm × 10 μm) を FIB にて加工した。

Figure 4.8～Figure 4.10 に FIB 加工した試料の断面 SEM-EDX 分析結果を示す。塗装試料 A では、残存めっき層に Al リッチな領域がある。塗装試料 B では、腐食生成物中に Sn リッチな領域があるとともに、残存めっき層において Sn リッチな領域が約 3 μm の層状に存在している。CCT 前の熔融 60 mass%Zn-40 mass%Sn 合金めっき層は約 60 μm であり、このめっき層の内部には初期状態において約 3 μm の Sn 層があった

ことを意味している。塗装試料 C では、腐食生成物層と残存めっき層の境界は特徴的な形状を示しており、組織形状から類推すると、Zn-Fe 合金層の一つである  $\zeta$  層の可能性がある<sup>8)</sup>。以上の断面 SEM-EDX 分析結果を模式図にまとめると、**Figure 4.11** となる。

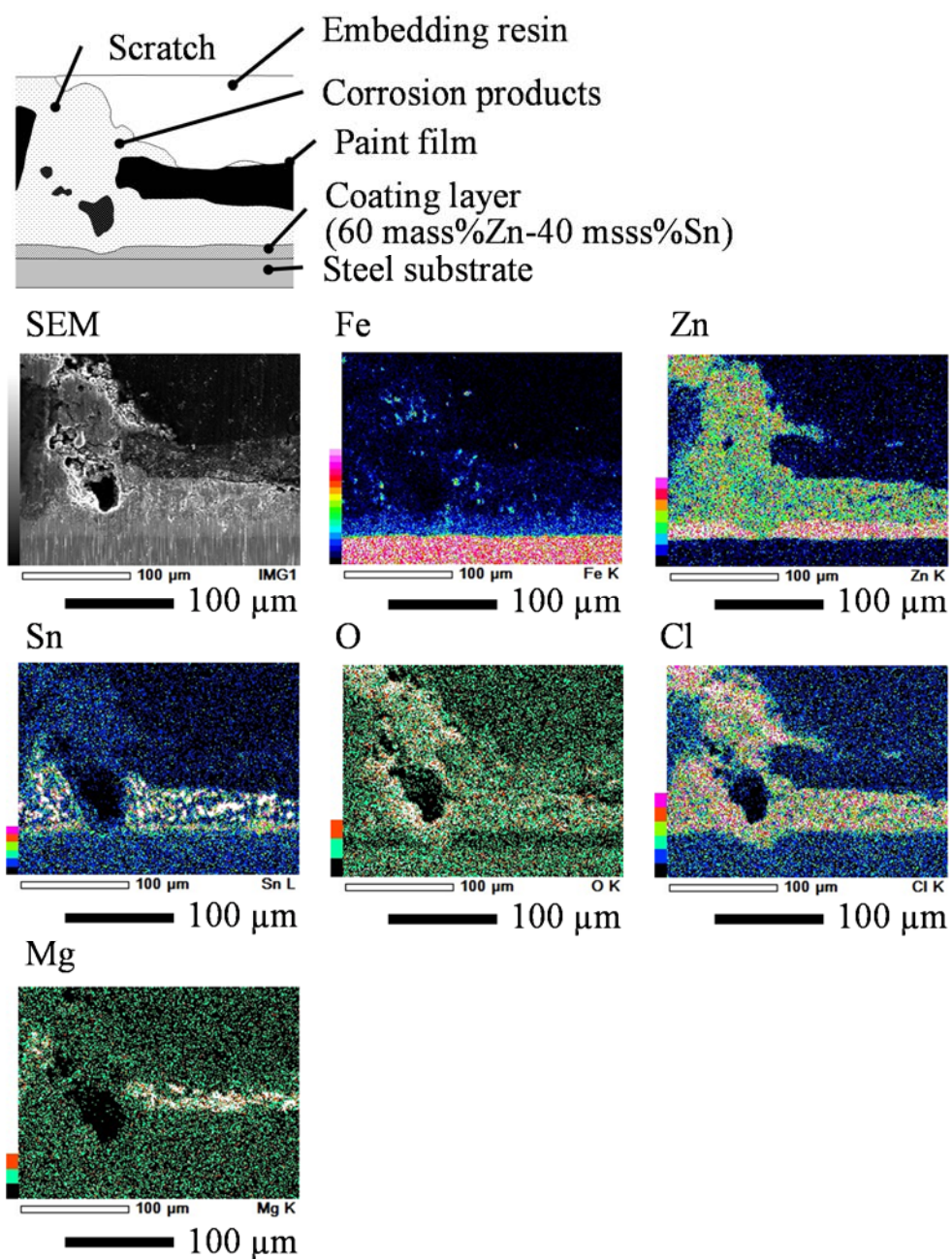
次に、塗膜下に生じた腐食生成物を同定するため、CCT222 サイクル試験後の各塗装試料に対して、その一部を切断後、塗膜を剥離剤により除去し、母材表面に固着していた腐食生成物を XRD により分析した。**Figure 4.12** に塗膜下に生じていた腐食生成物の XRD 結果を示す。いずれの塗装試料も、主要なピークは塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  であった。

Sample A (CCT 222 cycles)

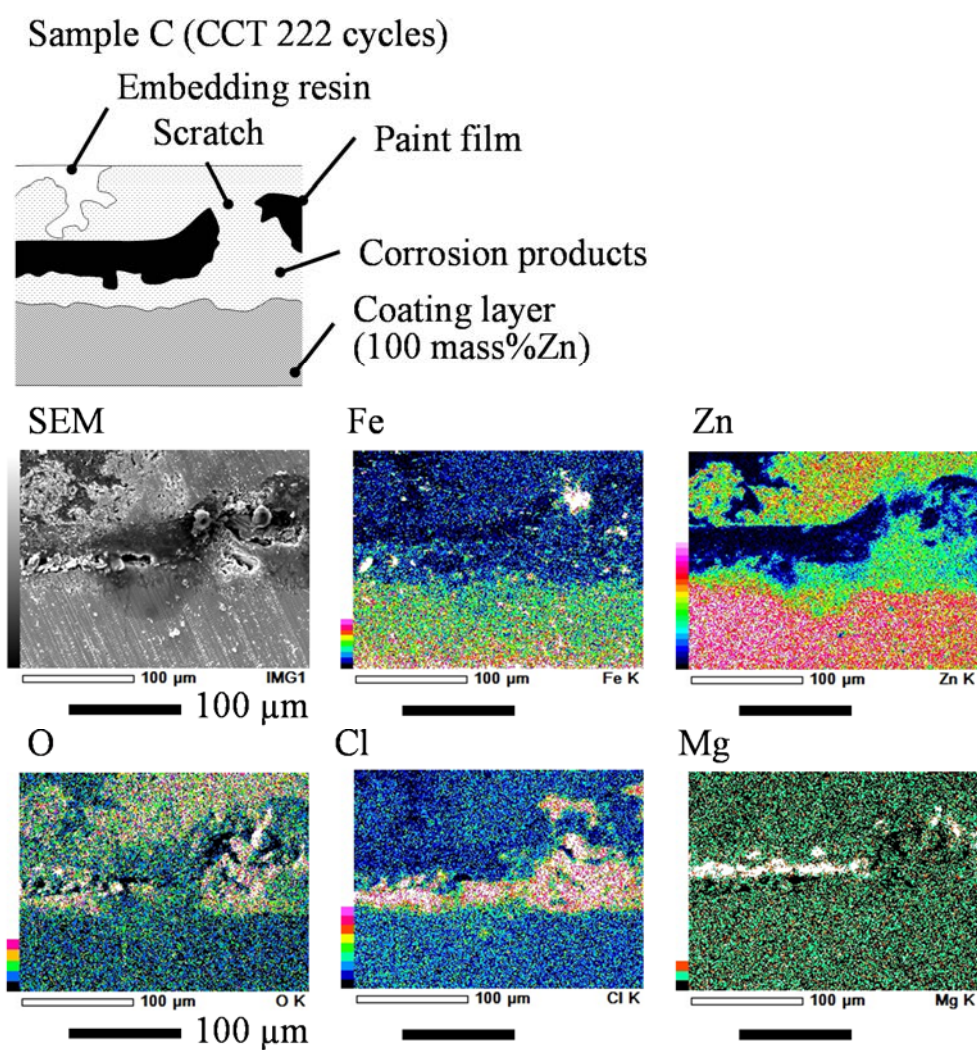


**Figure 4.4** SEM-EDX analysis of corrosion products formed on the sample A after combined cyclic corrosion test for 222 cycles.

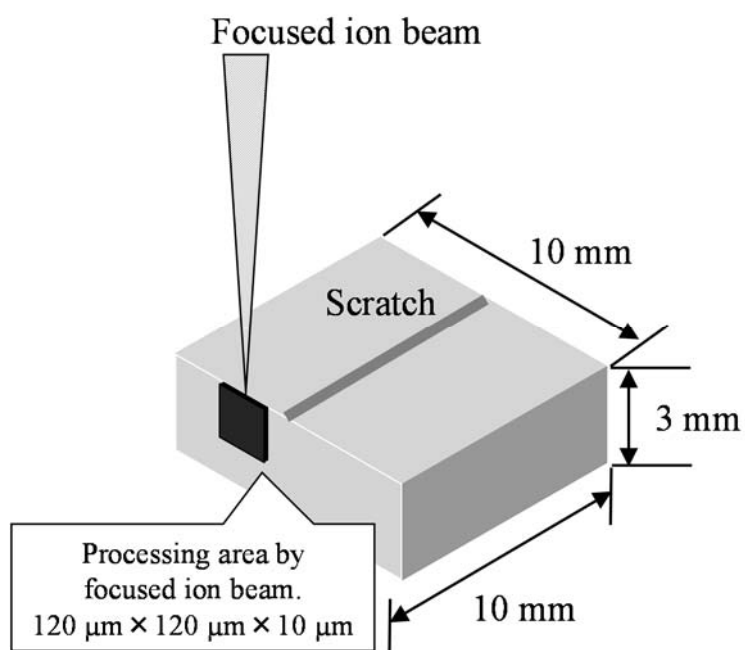
Sample B (CCT 222 cycles)



**Figure 4.5** SEM-EDX analysis of corrosion products formed on the sample B after combined cyclic corrosion test for 222 cycles.

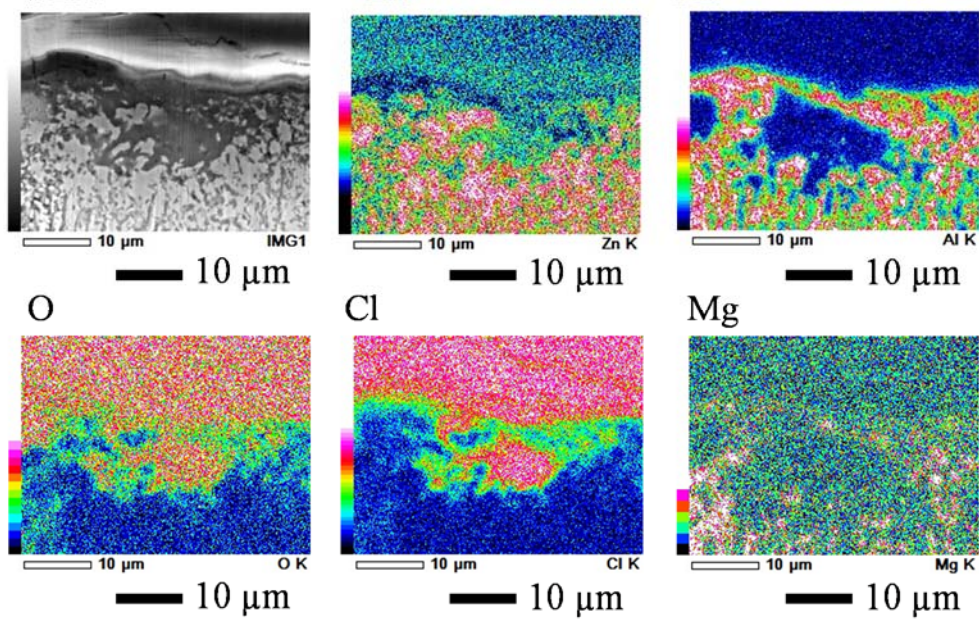


**Figure 4.6** SEM-EDX analysis of corrosion products formed on the sample C after combined cyclic corrosion test for 222 cycles.



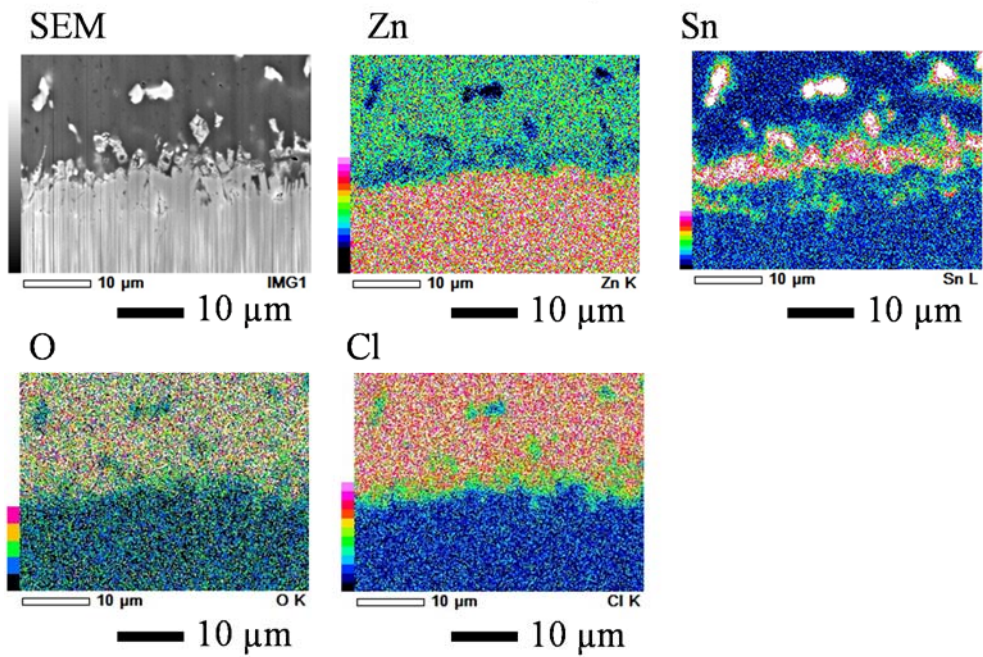
**Figure 4.7** Schematic diagram of the FIB processing.

SEM



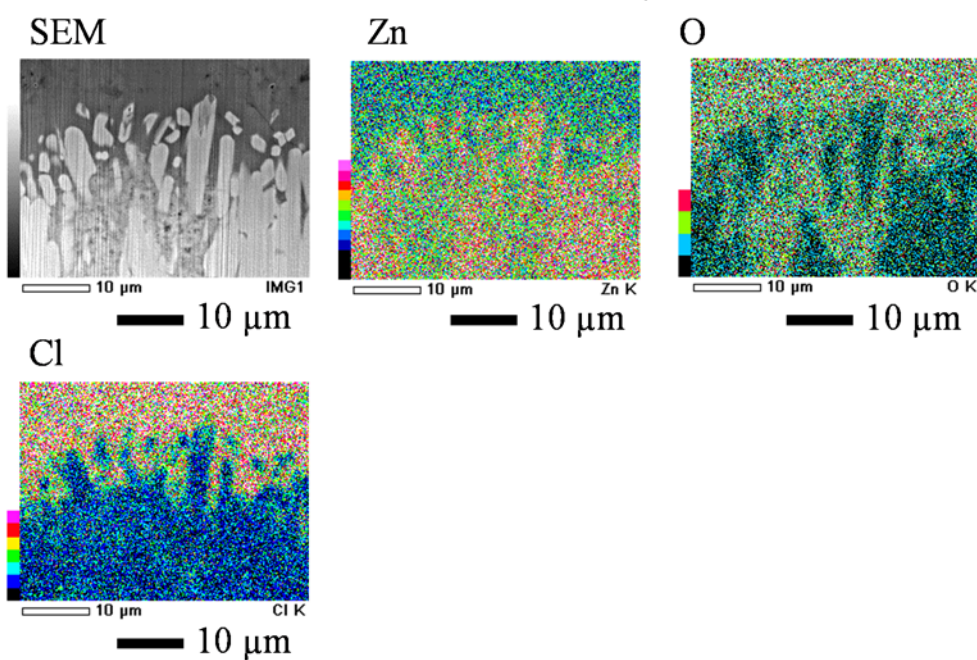
**Figure 4.8** SEM-EDX analysis of corrosion products formed on the sample A by the FIB processing.

SEM

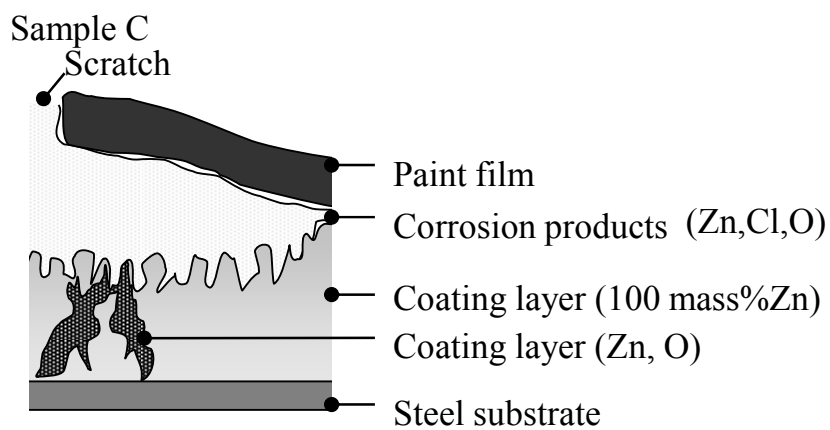
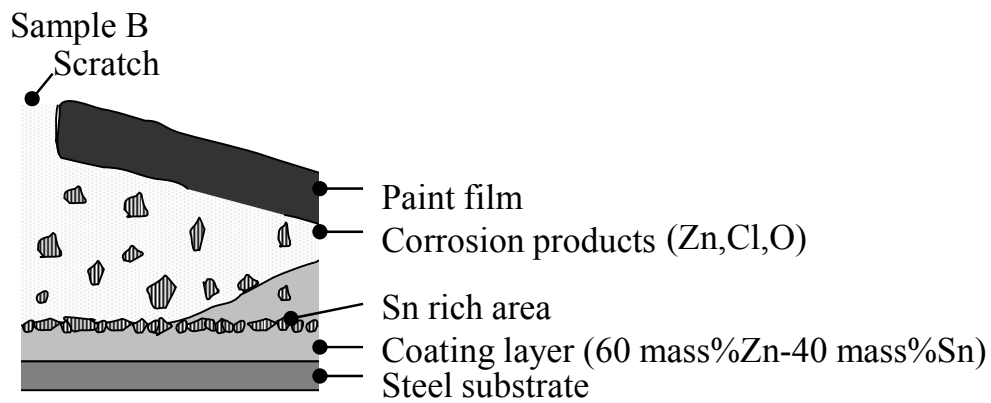
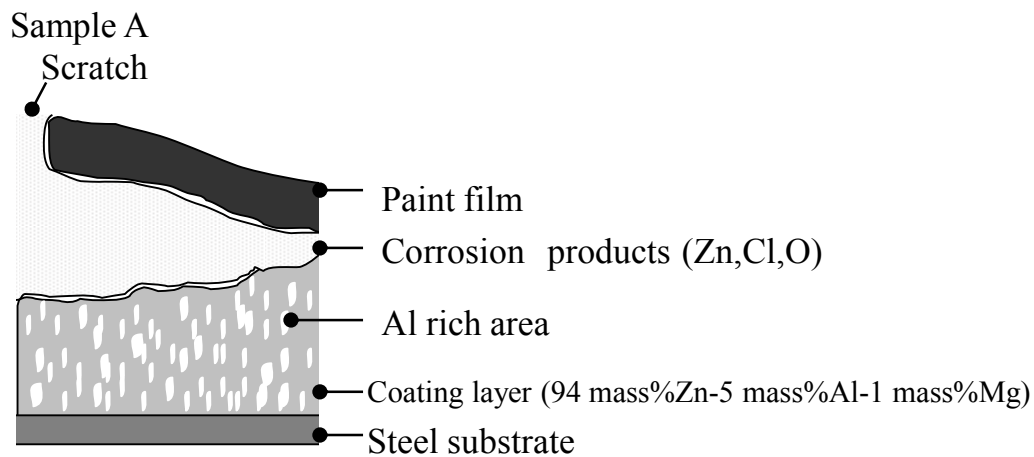


85

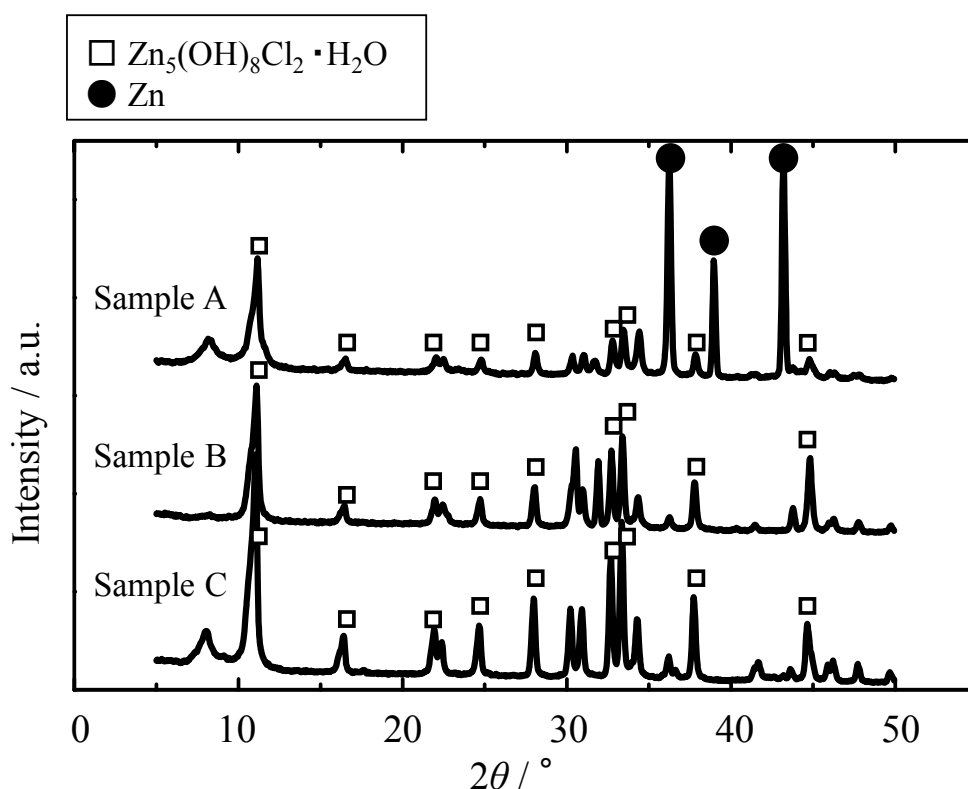
SEM



86



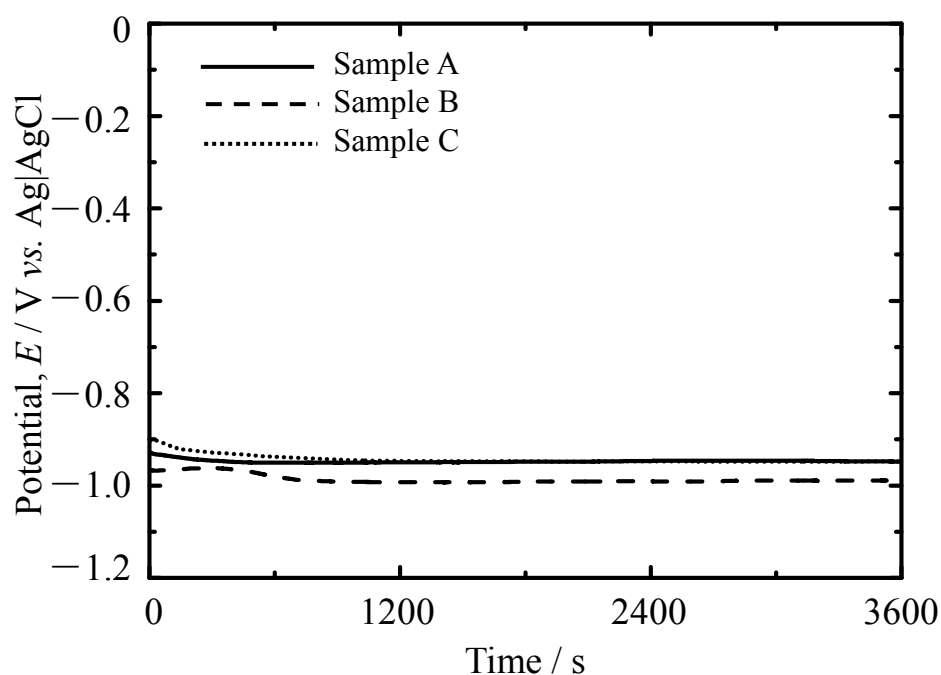
**Figure 4.11** Schematic Figures of under paint film corrosion of Hot-dip Zn alloy coated steel sheet.



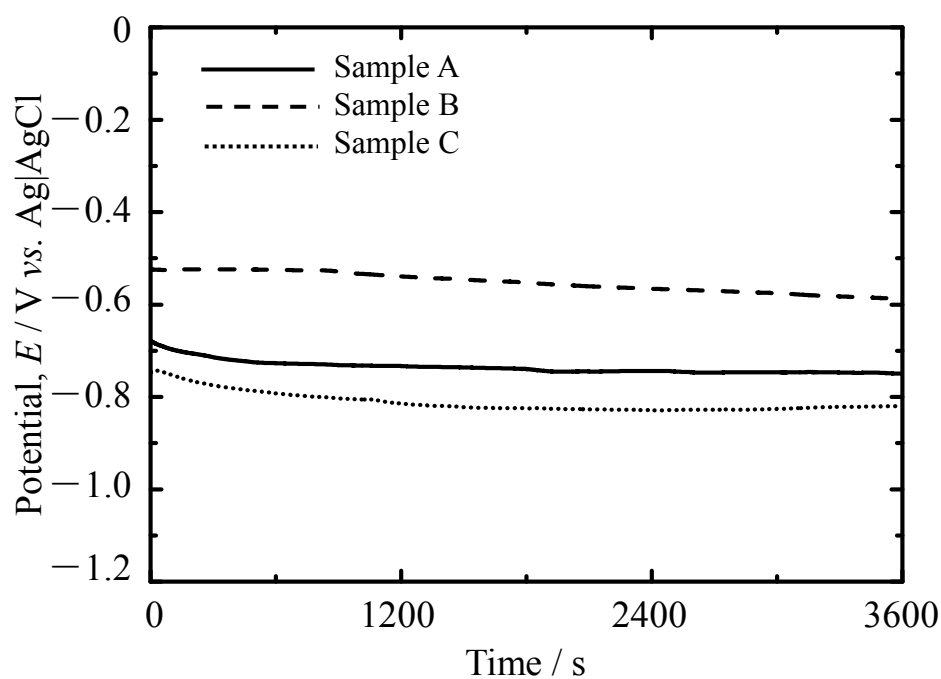
**Figure 4.12** XRD pattern of the samples after combined cyclic corrosion test for 222 cycles

### 4.3.3 電気化学測定

**Figure 4.13** に CCT 前の腐食電位測定結果を示す．**Figure 4.14** に CCT 222 サイクル後の腐食電位を示す．**Table 4.1** に各塗装試料における CCT 前と CCT 222 サイクル後の腐食電位を示す．CCT 前の腐食電位は，各塗装試料ともに，ほとんど差はなく約-1.0 V を示した．これは各塗装試料に付与した人工欠陥部において，めっき表面が露出しており，めっき表面は主に Zn であると考えられる．一方，CCT 222 サイクル後では，塗装試料 B が最も貴な腐食電位を示しており，次いで塗装試料 A，塗装試料 C の順であった．これは，各試料の人工欠陥部において露出していためっき面が腐食したことで，初期状態とは異なる表面に変化したことを示していると考えられる．



**Figure 4.13** Corrosion potential of the samples before combined cyclic corrosion test, which were measured in 0.3 mass%NaCl solution (Open to air, stagnant, room temperature).



**Figure 4.14** Corrosion potential of the samples after combined cyclic corrosion test for 222 cycles, which were measured in 0.3 mass%NaCl solution (Open to air, stagnant, room temperature).

**Table 4.1** Variation in corrosion potential with expose time in combined cyclic corrosion test, which were measured in 0.3 mass%NaCl solution (Open to air, stagnant, room temperature).

	Corrosion potential, $E_{\text{corr}}$ / V vs. Ag AgCl	
	Before CCT	After CCT
Sample A	−0.95	−0.75
Sample B	−0.99	−0.59
Sample C	−0.95	−0.82

## 4.4 考察

塗装した溶融亜鉛合金めっき鋼板における塗膜下腐食は、水や酸素等が塗膜をとおしてめっき層表面に達すると、局部電池が形成され腐食が生じる。そして、腐食反応にともなって生成した水酸化物イオンにより、塗膜の密着性が低下し、さらなる塗膜下腐食が進行する<sup>9)</sup>。このため、塗装しためっき鋼板の塗膜下腐食を検討する場合、①塗膜の水や酸素等に対する透過性、②塗膜とめっき層の界面における付着性、③めっき層の耐食性を考慮する必要がある。しかしながら、あらかじめ塗膜表面に対してめっき層に達する人工欠陥部を付与したため、人工欠陥部ではアノード反応による腐食生成物の発生、堆積が生じることになる。さらに、外観観察によって塗膜膨れを評価した場合における塗膜膨れは、塗膜下に生じた腐食生成物の堆積状態を評価したことになる。したがって、塗膜膨れ状態から、耐食性を評価する場合、前述した③めっき層の耐食性が支配的であると考えられる。このように仮定した場合、外観観察によって求めた塗膜膨れ面積から耐食性を判断すると、塗装試料 A ≒ 塗装試料 C > 塗装試料 B の順に耐食性に優れているといえる。

各塗装試料における人工欠陥部から生じた塗膜膨れの主因は、塗膜下めっき層の腐食にともない発生した塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を主体とした腐食生成物が堆積した領域であった。このため塗膜下腐食は以下のように進行すると考えられる。はじめに、傷部から進入した水や酸素によって、めっき層が腐食する。これにともなって発生した腐食生成物が塗膜下に堆積する。この場合、人工欠陥部から進入した水や酸素は、塗膜下に堆積した腐食生成物を介して、めっき層の腐食が進行する。したがって、各塗装試料で最大塗膜膨れ幅に差が生じた主な原因として、①各塗装試料に

における塗膜下腐食生成物の差異，②めっき層の腐食速度の差異があげられる．林<sup>10,11)</sup>らは電気亜鉛合金めっき鋼板の塗膜下腐食挙動を明らかにしており，各塗装試料における塗膜下腐食挙動と一致すると考えられる．ここで，各塗装試料における塗膜下腐食生成物とめっき層の腐食速度について検討する．**Figure 4.12**に示したとおり主な塗膜下腐食生成物は塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  であった．この塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は，酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  と比較して，水や酸素等の腐食因子に対する遮蔽効果が高いといわれている<sup>12,13)</sup>．実験結果からいずれの塗装試料でも，塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が発生していた．また，断面 SEM-EDX 分析においても各塗装試料における塗膜下腐食生成物の緻密さに明確な差異はなく，SEM 画像からはいずれも一様な腐食生成物に見えた．塗膜下腐食生成物の状態を定量的に検証するため SEM 画像観察とは異なる方法として，ブラッグ式を用いて各塗膜下腐食生成物の格子面間隔  $d$  を比較することとした．ブラッグ式は格子面間隔  $d$ ，入射角（回折角） $\theta$ ，波長  $\lambda$ ，整数  $n$  を用いて次式であらわされる．

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

**Table 4.2** に格子面間隔  $d$  の計算結果を示す．いずれも格子面間隔  $d$  に明確な差異はない．なお，格子面間隔  $d$  がピコメートルオーダーでばらついている要因としてはゴニオステージ等の装置由来であると考えられる．次に塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (003)の半価幅を比較した．**Table 4.3** に半価幅の計算結果を示す．各塗装試料に生じていた腐食生成物の半価幅に明確な差異はない．これらの検討より，塗膜下腐食生成物の結晶構造そのものと，塗膜下における腐食生成物の存在量が耐食性に影響している可能性が高い．

次にめっき層の腐食速度の差異について，腐食電位の測定結果および断面 SEM-EDX 分析の結果から推察すると，いずれの塗装試料においても，めっき表層の純 Zn に相当する領域が優先的に腐食する．ただし，塗装試料 B は **Figure 4.9** に示した断面 EDX のとおり 60 mass%Zn-40 mass%Sn 合金めっき層の表層にも Sn リッチな領域が点在していたため，Zn と Sn の電位差により他塗装試料よりも腐食速度が大きいと考えられる．その後，純 Zn とは異なる領域の出現によって板厚方向の腐食が抑制されていたと考えられる．具体的には，塗装試料 A では Al リッチ領域，塗装試料 B では Sn リッチ層，塗装試料 C では Zn-Fe 合金と考えられる領域の出現である．**Figure 4.8**～**Figure 4.10** に示した断面 EDX より，塗装試料 B では，Sn リッチ層の上に腐食生成物が堆積しており，その厚みは約 40  $\mu\text{m}$  であった．一方，塗装試料 A，C における腐食生成物の厚みは約 20  $\mu\text{m}$  であったことから，塗装試料 A，C は塗装試料 B と比較して板厚方向の腐食の進行が抑制されていたと考えられる．また，塗装試料 B のめっき層内には，

Sn リッチ層以外に Sn リッチな領域が点在していた。このことは、Zn と、Fe や不動態化した Al の組み合わせよりも電位差の大きい Zn と Sn の組み合わせが生じていることになる。このため、塗装試料 B のめっき層中における Zn が優先的に腐食し、その腐食速度は塗装試料 A, C と比較して大きいと考えられる。したがって、塗装試料 B は塗装試料 A, C と比較して、短時間に腐食生成物が発生するのにもなって、最大塗膜膨れ面積も大きな値を示したと推察する。

このように考えた場合、CCT 初期においては、塗装試料 B は他塗装試料と比較して、急激な腐食生成物の発生が生じるものの、一定期間経過後には腐食生成物の堆積と、それにともなう腐食因子遮断効果によって腐食速度は低下すると推測できる。この推測は、**Figure 4.3** の結果から考えて妥当であると判断する。すなわち、**Figure 4.3** において塗装試料 B は、CCT 60 サイクルを境にして CCT 経過に対する塗膜膨れ面積の挙動が大きく異なる。CCT 60 サイクルを境界として CCT 経過に対する塗膜膨れ面積を直線近似した場合、直線の傾きは、CCT 0 サイクル～60 サイクルでは  $6.3 \times 10^{-2}$  となる。一方、CCT 60 サイクル～222 サイクルにおけるその値は  $1.5 \times 10^{-2}$  となる。したがって、塗装試料 B は塗装試料 A, C と比較して短時間に腐食生成物が発生するものの、時間の経過とともに腐食速度は低下すると考えられる。また、塗装試料 A, C の塗膜膨れ面積にほとんど差がなかったのは、適用した CCT 期間では、めっき表層の純 Zn に相当する部分が腐食したのみであり、この部分の腐食に対しては塗装試料 A, C の腐食速度に有意差が生じなかったためである考える。また、塗装試料 A, C では CCT 222 サイクル以降の塗膜膨れ面積が増大した原因は、塗装試料 A における Al リッチ領域および塗装試料 C における Zn-Fe 合金層の分布状態の差異に起因しているのではないかと推察する。

**Table 4.2** Calculation result of lattice spacing.

	Lattice spacing, $d$ / nm
	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (003)
Sample A	0.789
Sample B	0.796
Sample C	0.803

**Table 4.3** Calculation result of Full width at half maximum.

	Full width at half maximum / °
	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (003)
Sample A	0.40
Sample B	0.52
Sample C	0.44

## 4.5 結言

溶融 94 mass%Zn-5 mass%Al-1 mass%Mg 合金めっき鋼板，溶融 60 mass%Zn-40 mass%Sn 合金めっき鋼板と溶融 100 mass%Zn めっき鋼板について，塗膜下に形成された腐食生成物が耐食性におよぼす影響を検討し，めっき層内における添加元素の種類と分布状態の観点から考察した結果，以下の結論を得た．

- 1) 塗膜膨れ面積によって耐食性を評価した場合，塗装した溶融 Zn-5 mass%Al-1 mass%Mg 合金めっき鋼板および塗装した溶融 100 mass%Zn めっき鋼板は，CCT 222 サイクル目までは塗装した溶融 60 mass%Zn-40 mass%Sn 合金めっき鋼板よりも良好な耐食性を示した．
- 2) CCT 222 サイクル試験後に塗膜下に堆積していた主な腐食生成物は，各試料ともに塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  であった．
- 3) 複合サイクル試験前後で腐食電位を測定した結果，CCT 222 サイクル試験後にいて，塗装した溶融 60 mass%Zn-40 mass%Sn 合金めっき鋼板が最も貴な電位を示した．この原因は，めっき層中にある約 3  $\mu\text{m}$  の Sn リッチ層であること推察された．
- 4) 塗膜下に形成される腐食生成物の状態は，めっき層中の添加元素の種類や分布状態に大きく影響される可能性が高く，めっき層内における添加元素の分布状態は腐食の進行方向に大きな影響をおよぼしていることが示唆された．

## 参考文献

- 1) 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦, 鉄と鋼, **1**, 127(1992).
- 2) Yan Li, *Corros. Sci.*, **43**, 1793(2001).
- 3) 鈴木優貴, 布田雅裕, 原田佳幸, 中野博昭, 表面技術, **71**, 636(2020).
- 4) 寺田 誠, 池田貢基, 三木賢二, 佐藤広士, 鉄と鋼, **73**, 1161(1987).
- 5) 田中丈之, 塗装技術, **8**, 97(2008).
- 6) 日本工業規格, JIS K 5600-7-9:2006 塗料一般試験方法—第7部:塗膜の長期耐久性—第9節:サイクル腐食試験方法—塩水噴霧/乾燥/湿潤.
- 7) 日本工業規格, JIS K 5600-7-9:2006 塗料一般試験方法—第7部:塗膜の長期耐久性—第9節:サイクル腐食試験方法—塩水噴霧/乾燥/湿潤 附属書C サイクルA.
- 8) 日本溶融亜鉛鍍金協会編, 「さびを防ぐ」技術講演会講演集, p.20, 日本溶融亜鉛鍍金協会(2013).
- 9) 佐藤 靖, 金属表面技術, **16**, 215(1965).
- 10) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦, 鉄と鋼, **76**, 1317(1990).
- 11) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦, 鉄と鋼, **76**, 1496(1990).
- 12) 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).
- 13) Y.MIYOSHI, J.OKA, and S.MAEDA, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23**, 974(1983).

## 第5章 素地調整方法と表面状態の関係

### 5.1 緒言

第2章および第3章では塗膜の主成分である樹脂成分と顔料が耐食性におよぼす影響を検討した。その結果、塗膜そのものが持つ腐食因子に対する遮断性ととも、塗膜と素地金属の付着性が耐食性に影響していることを明確にした。また、顔料として用いた亜鉛粉末に由来する腐食生成物の結晶構造は素地金属の状態に影響されることがわかった。第4章では素地金属として亜鉛めっき鋼板を用いてめっき層内の添加元素に着目して腐食機構を検討した。その結果、亜鉛めっき層内における添加元素の種類と分布状態が腐食の進行方向に影響していることを明らかにした。ここまでの検討結果を踏まえて、亜鉛の犠牲防食作用を応用した新規防食システムのコアとなる素地調整技術の構築を目指す。具体策として亜鉛めっき処理を施した鋼製ワイヤブラシによる素地調整を行い、その表面状態を表面自由エネルギー解析により検証する。表面自由エネルギー解析に関する先行研究では、塗膜の物理的な付着力と表面自由エネルギーの関係について議論されているが、素地調整した金属表面と塗料の組み合わせの観点から表面自由エネルギーについて議論した報告はほとんどない<sup>1-3)</sup>。そこで、ここでは新規防食システムのコアとなる亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシとともに従来技術を用いて素地調整した鋼板の表面状態を表面自由エネルギー解析により検証し、塗料のぬれ性との関係を明らかにすることを目的とした。

### 5.2 方法

#### 5.2.1 試料

**Table 5.1** に各試料を示す。試料 A, B, C の母材として冷間圧延鋼板 (SPCC-SD, 1.6 mm × 50 mm × 35 mm) を用いてワイヤブラシ処理 (リョービ (株) 製 CID-1100, 回転速度 2400 min<sup>-1</sup>, 処理時間 180 s) を適用した。試料 A は鋼製ホイールワイヤブラシ, 試料 B はニッケルめっき鋼製ホイールワイヤブラシおよび試料 C は亜鉛めっき鋼製ホイールワイヤブラシを用いた。**Table 5.2** にワイヤブラシに適用した各めっき条件を示す。また, **Figure 5.1** に各ワイヤブラシの外観写真を示す。試料 D, E の母材として, 電気亜鉛めっき鋼板 ((株) スタンダードテストピース製 SPCC-SD, めっき厚 8 μm, 1 mm × 35 mm × 50 mm) を用いた。試料 D はピーニング処理 (伊藤機工 (株) 製 COP-U3) を行った。投射材はガラスビーズ ((株) 不二機器販売製 FGB #80), 投

射圧力は砥粒側 0.4 MPa, 加速側 0.5 MPa, 投射距離は 10 mm, 投射時間は 30 s (電磁弁による圧縮空気噴射時間 0.2 s, 圧縮空気停止時間 0.1 s の繰り返し) とした. 試料 E は, 試料 D と同条件でピーニング処理した後, N<sub>2</sub> (純度 99.9995%以上) を用いた大気圧窒素プラズマ処理 (プラズマファクトリー (株) 製 PF-DFMJ01) を適用した. 大気圧窒素プラズマ処理条件は照射距離を 3 mm, 照射速度を 1 mm s<sup>-1</sup> とした.

**Table 5.1** Various surface treatments of samples.

	Base material	Surface treatment				
Sample A	Steel	Steel wheel wire brushing				
		Rotation speed	2400 min <sup>-1</sup>			
		Processing time	180 s			
Sample B		Ni plated steel wheel wire brushing				
		Rotation speed	2400 min <sup>-1</sup>			
		Processing time	180 s			
Sample C		Zn plated steel wheel wire brushing				
		Rotation speed	2400 min <sup>-1</sup>			
		Processing time	180 s			
Sample D	Electrolytic zinc plated steel	Penning				
		Projection material	Glass bead			
		Injection pressure	0.4 MPa			
		Acceleration pressure	0.5 MPa			
		Distance	10 mm			
Sample E		Penning			Atmospheric pressure nitrogen plasma	
		Projection material	Glass bead	→	Gas	N <sub>2</sub>
		Injection pressure	0.4 MPa		Distance	3 mm
		Acceleration pressure	0.5 MPa		Speed	1 mm s <sup>-1</sup>
	Distance	10 mm				

**Table 5.2** Plating conditions.

Ni plated condition	Bath composition	NiSO <sub>4</sub> •6H <sub>2</sub> O	280 g dm <sup>-3</sup>
		NiCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	45 g dm <sup>-3</sup>
		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40 g dm <sup>-3</sup>
	Anode material	Ni sheet	
	Cathode material	Steel wheel wire	
		Wheel diameter	φ51 mm
		Wheel width	11 mm
		Wire diameter	φ0.4 mm
	Current	3 A	
	Time	5 h	
	Temperature	30°C	
	Stirrer	300 min <sup>-1</sup>	
Zinc plated condition	Bath composition	ZnSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O	180 g dm <sup>-3</sup>
		CH <sub>3</sub> COONa	45 g dm <sup>-3</sup>
	Anode material	Zn sheet	
	Cathode material	Steel wheel wire	
		Wheel diameter	φ51 mm
		Wheel width	11 mm
		Wire diameter	φ0.4 mm
	Current	1 A	
	Time	5 h	
	Temperature	30°C	
	Stirrer	300 min <sup>-1</sup>	

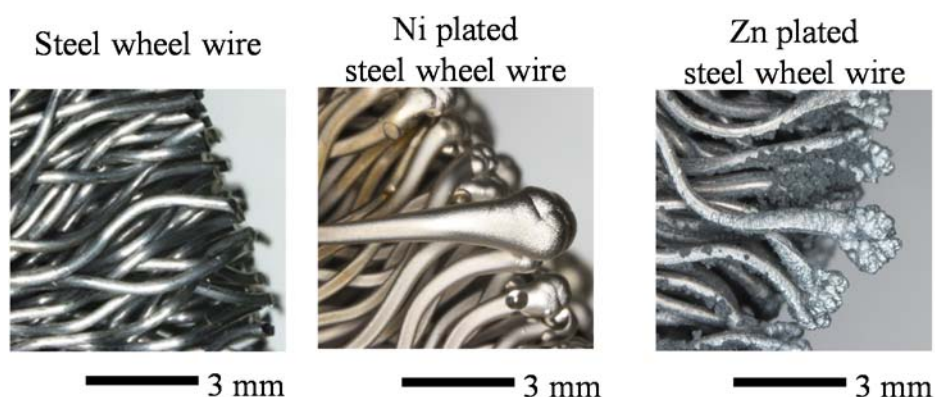


Figure 5.1 Surface photograph of various wires.

### 5.2.2 組成分析

各試料における表面形状を明らかにするため SEM（日本電子（株）製 JSM-6510A, 加速電圧 20 kV）を用いた。また、各試料表面の元素成分を明らかにするために、EDX（日本電子（株）製 JSM-6510A 付属 EX-94300S4L1Q, 加速電圧 20 kV）を用いた。各元素の定量は ZAF 法を用いた。

試料 A, B, C に対する 1 視野の分析範囲は  $2.1 \text{ mm} \times 2.8 \text{ mm}$  とし、縦方向に 5 視野、横方向に 4 視野撮影して得られた合計 20 視野の画像を合成することで、 $10.5 \text{ mm} \times 11.2 \text{ mm}$  の広域表面 SEM-EDX 分析を行った。各視野で得られた表面 SEM-EDX マップ画像に対して、ZAF 法を用いて定量した後、20 視野の平均値と標準偏差 ( $1\sigma$ ) を算出した。試料 D, E に適用した表面処理の特性から考えると試料 D, E の表面状態にばらつきはほとんどないと考えられるため 1 視野のみ元素分析を行った。1 視野の分析範囲は  $135 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  とし、ZAF 法により検出元素の定量を行った。

### 5.2.3 表面自由エネルギー解析

各試料に対して表面自由エネルギー解析を行った。固体の表面自由エネルギーを  $\gamma_s$ , 液体の表面自由エネルギーを  $\gamma_L$ , 界面自由エネルギーを  $\gamma_{SL}$ , 接触角を  $\theta$  とすると以下に示す Young の式が成立する。

$$\gamma_s = \gamma_L \cos\theta + \gamma_{SL} \quad (5.1)$$

また、付着仕事を  $W_{SL}$  とすると以下に示す Dupre の式が成立する。

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (5.2)$$

式(5.1), 式(5.2)から  $\gamma_{SL}$  を消去して整理すると, 以下に示す Young-Dupre の式が得られる.

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (5.3)$$

表面自由エネルギー解析では, 表面自由エネルギーを分散成分  $\gamma^d$ , 金属結合成分  $\gamma^m$  や極性成分  $\gamma^p$  に成分わけする考え方が提唱されており Fowkes 理論<sup>4)</sup>をはじめとして, Owens-Wendt 理論<sup>5)</sup>, Kaelble-Uy 理論<sup>6)</sup>, 北崎-畑理論<sup>7)</sup>, Wu 理論<sup>8)</sup>等がある. ここで評価対象を金属材料としているため, 分散成分  $\gamma_d$  と極性成分  $\gamma_p$  に由来する二つの表面自由エネルギーに成分わけする Kaelble-Uy 理論を採用した. Kaelble らによって導かれた式(5.4)～式(5.7)と接触角  $\theta$  の測定結果を用いて各試料の表面自由エネルギーを算出した.

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (5.4)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (5.5)$$

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (5.6)$$

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (5.7)$$

接触角  $\theta$  は, 各試料をアセトンによる超音波洗浄後, 静的接触角計 ((株) ニック製 LSE-B100) を用いて測定した. 滴下溶液は以下の 2 種とした.

グリセリン ( $\gamma_L$  63.4 mN m<sup>-1</sup>,  $\gamma_L^d$  37.0 mN m<sup>-1</sup>,  $\gamma_L^p$  26.4 mN m<sup>-1</sup>)

流動パラフィン ( $\gamma_L$  38.1 mN m<sup>-1</sup>,  $\gamma_L^d$  38.1 mN m<sup>-1</sup>,  $\gamma_L^p$  0 mN m<sup>-1</sup>)

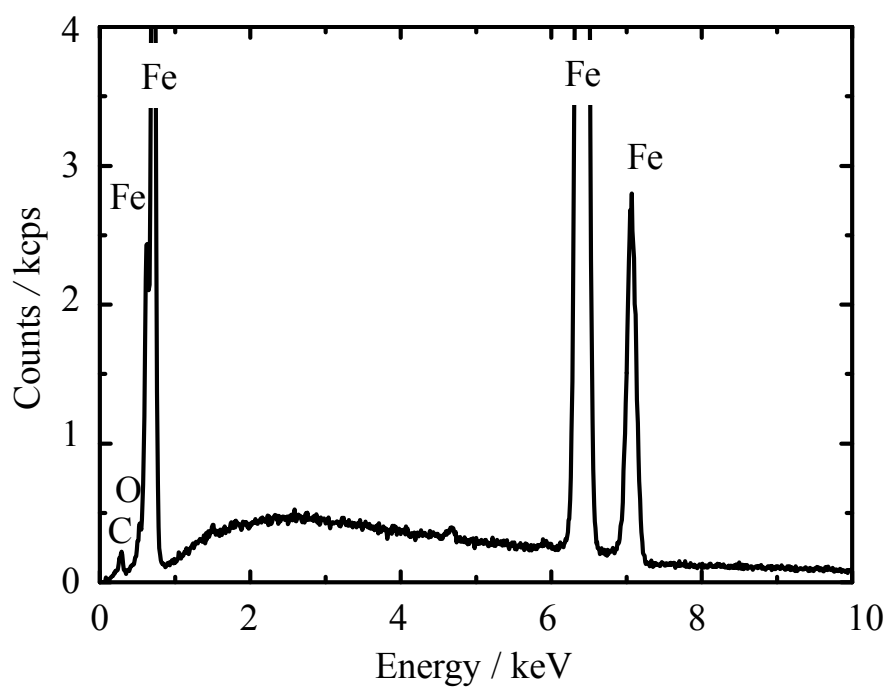
各溶液の滴下量は 1 mm<sup>3</sup>, 各溶液を滴下後 5 s 後の接触角  $\theta$  を測定した. 接触角  $\theta$  の測定はそれぞれ 10 回行い, その平均値を用いて各試料における表面自由エネルギーの分散成分  $\gamma_s^d$  と極性成分  $\gamma_s^p$  を算出した. また, 液体である塗料の表面自由エネルギー  $\gamma_L$  と固体である塗膜の表面自由エネルギー  $\gamma_s$  を同等であると仮定して, 塗膜の表面自由エネルギー  $\gamma_s$  ( $\doteq \gamma_L$ ) を次のように求めた. エポキシ樹脂塗料 (関西ペイント (株) エポマリン GX) およびジンクリッチペイント (ローバル (株) 製) をそれぞれガラス板に塗布した後, 室温にて乾燥させた. そして, 塗料を成膜させたガラス板に対して, 前述と同様に接触角  $\theta$  から分散成分  $\gamma_L^d$  と極性成分  $\gamma_L^p$  を計算した.

## 5.3 結果

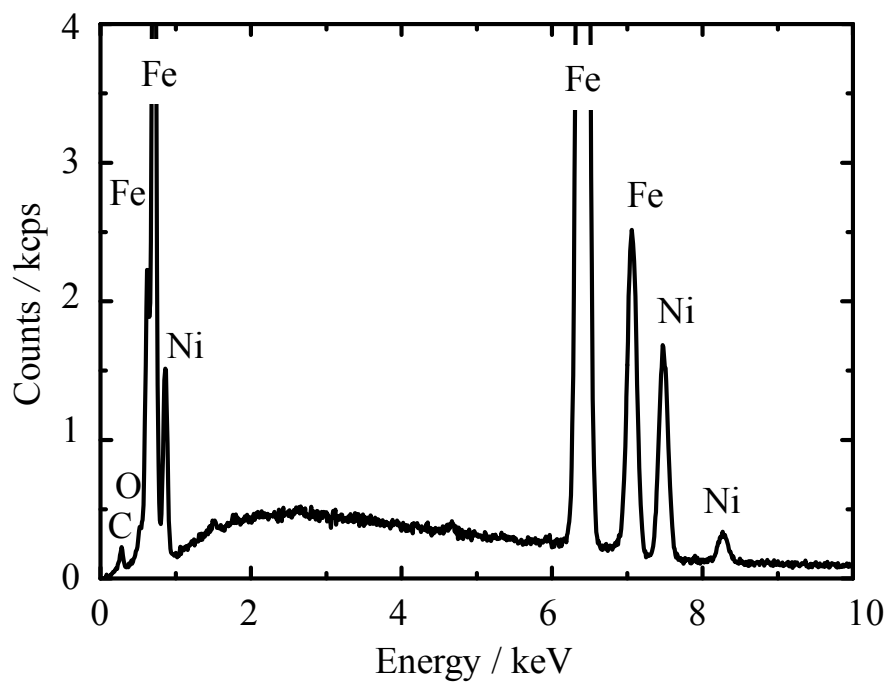
### 5.3.1 組成分析

Figure 5.2～Figure 5.6 に各試料表面の EDX 分析結果を示す. また, Table 5.3 に EDX で検出された元素に対して ZAF 法により定量した分析結果を示す. これより, 亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシ処理またはニッケルめっき鋼製ワイヤブラシ処理することで, 鋼板表面に Zn および Ni が付着したことがわかる. Figure 5.7～Figure 5.9 に試料 A, B, C の SEM-EDX マップ画像, Figure 5.10, Figure 5.11 に試料 D, E の SEM 画像を示す. 各 EDX マップ画像では各元素濃度が高いほど明るいコントラストで表示されており, 各 EDX マップ画像の横にあるカラーバーと対比することで各元素の分布状態がわかる. たとえば, Figure 5.7 に示した Fe マップ画像は黄色～緑色であることから, 試料表面から一様に Fe が検出されていることがわかる. また, Figure 5.8 に示した Fe マップ画像は白色～赤色の部分において Fe が検出されており, 濃紺色～黒色の部分では Fe がほとんど検出されていないことがわかる. Figure 5.8 および Figure 5.9 より試料 B, C の表面に付着した Zn および Ni は, 鋼板表面を均一に被覆しておらず, 素地鋼板が露出視している箇所が点在している.

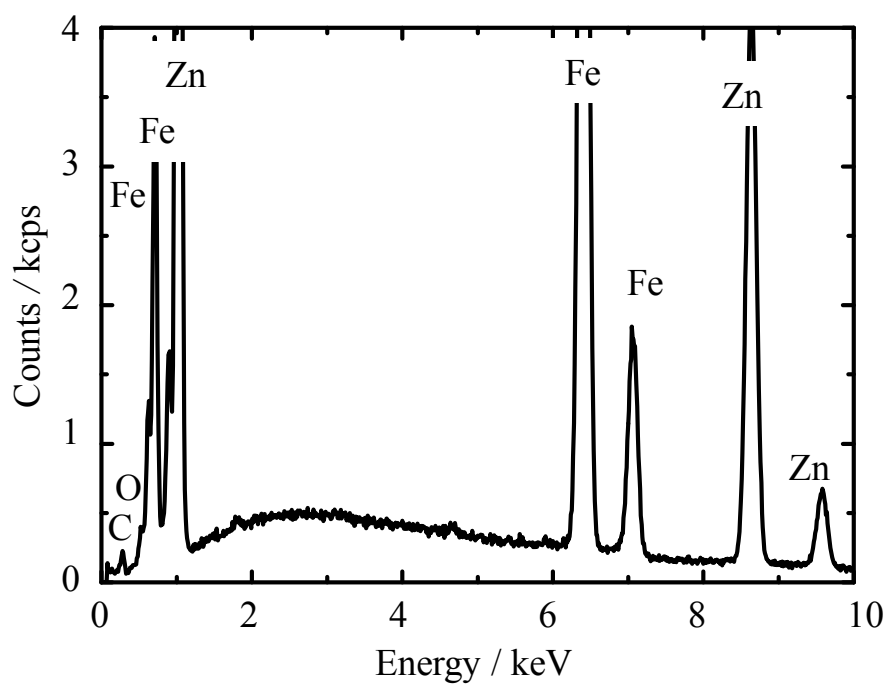
SEM 画像におけるコントラストは, 観察面における二次電子の発生量に依存する. 二次電子の発生量に影響をおよぼすものとして, 観察面の形状, 元素や導電性があげられる<sup>9)</sup>. たとえば, エッジ部, 原子番号の小さい元素や非導電性部は明るいコントラストで表示される. 試料 D および試料 E は, 直径約 1  $\mu\text{m}$  の粒状物が点在しており, この粒状物は, 明るいコントラストとして観察された. 試料 D および試料 E に点在していた粒状物に対して EDX による点分析をした結果, 主要成分は Zn と O であった. したがって, 各試料の SEM 画像におけるコントラストの差異は, 元素成分に由来した導電性の違いによるものと考えられる. すなわち, 粒状物および柱状結晶は Zn と O の化合物であり, 他部位と比較して導電性が低いため, 明るいコントラストとして表示されたと推察する.



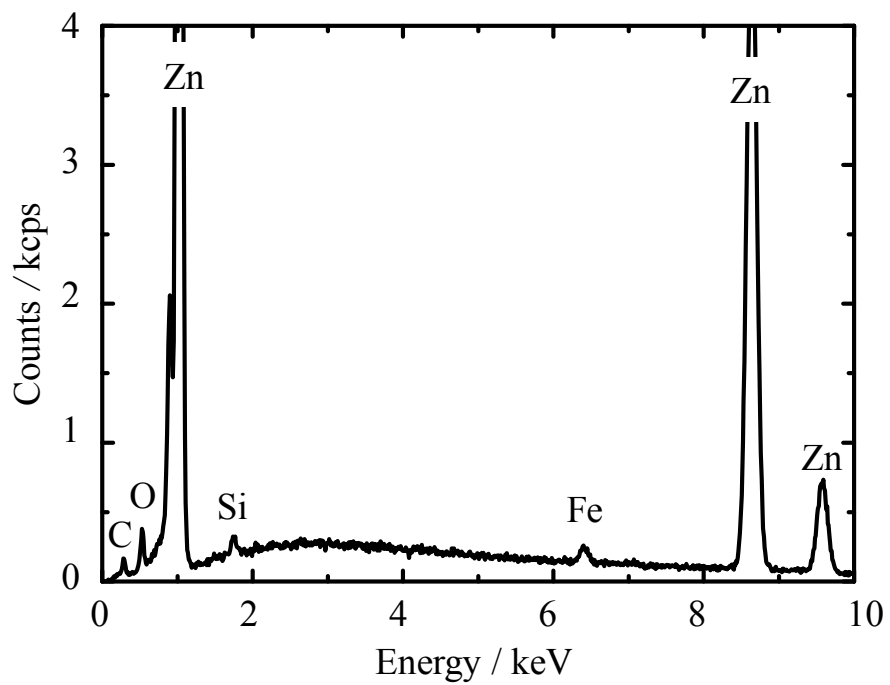
**Figure 5.2** EDX spectrum of the sample A.



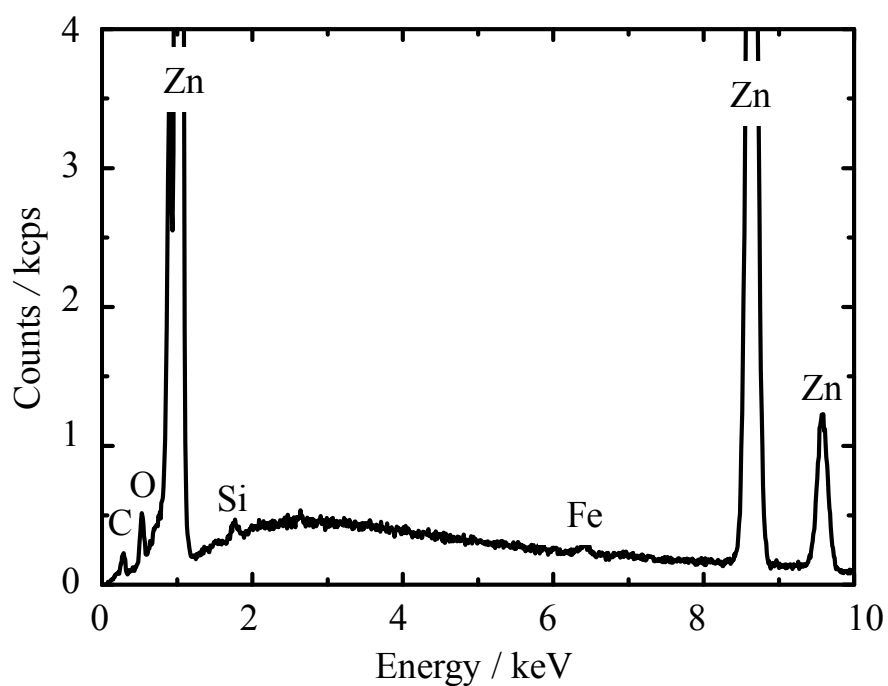
**Figure 5.3** EDX spectrum of the sample B.



**Figure 5.4** EDX spectrum of the sample C.



**Figure 5.5** EDX spectrum of the sample D.

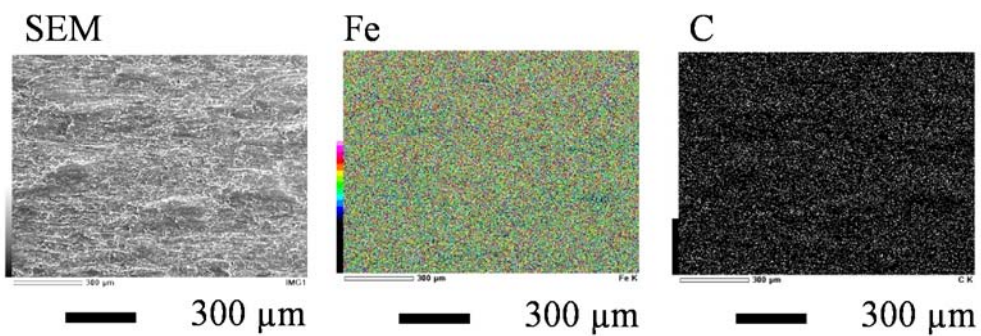


**Figure 5.6** EDX spectrum of the sample E.

**Table 5.3** Composition analysis by EDX.

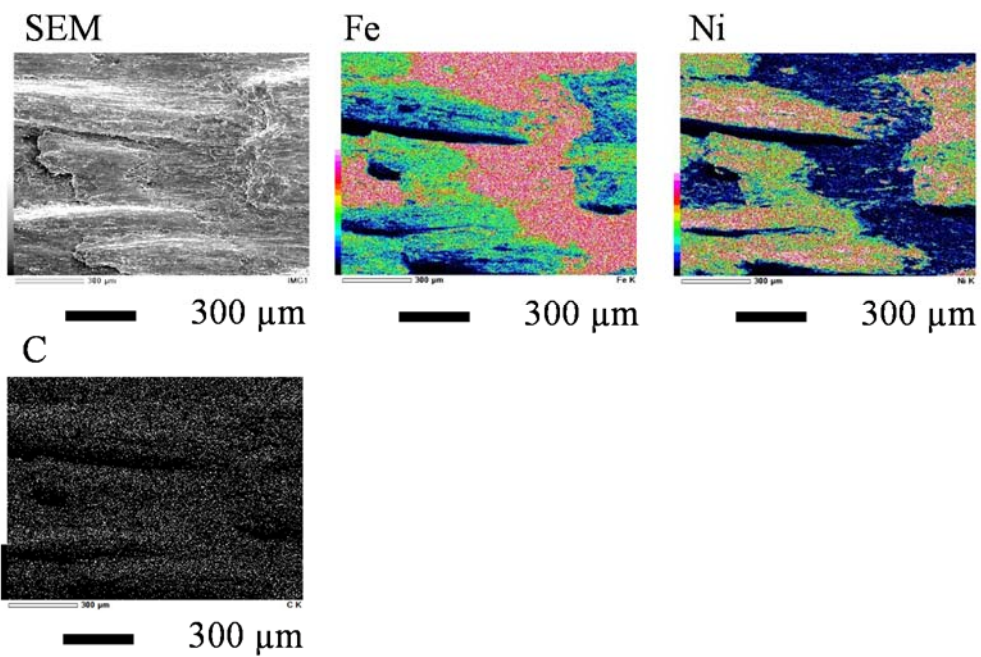
	C / mass%	O / mass%	Si / mass%	Fe / mass%	Ni / mass%	Zn / mass%
Sample A	$1.5 \pm 0.5$	0	0	$98.5 \pm 0.5$	0	0
Sample B	$1.6 \pm 0.5$	0	0	$83.9 \pm 4.9$	$14.5 \pm 4.7$	0
Sample C	$2.1 \pm 0.2$	$0.1 \pm 0.3$	0	$55.0 \pm 4.5$	0	$42.8 \pm 4.4$
Sample D	4.2	1.7	0.4	0.9	0	92.8
Sample E	3.5	1.4	0.2	0.3	0	94.6

Sample A



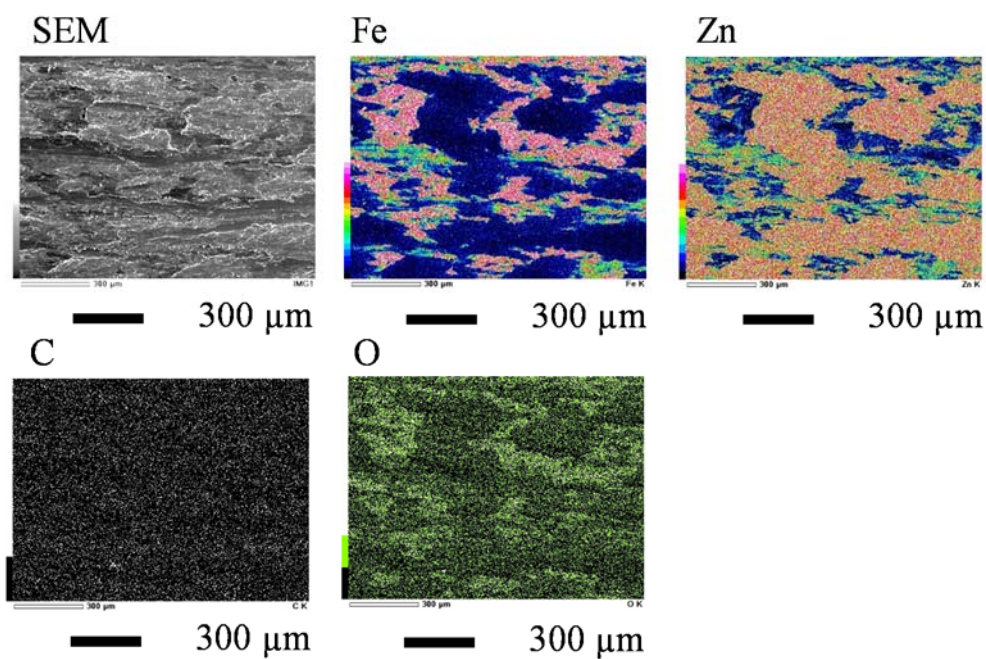
**Figure 5.7** SEM-EDX mapping of the sample A.

Sample B



**Figure 5.8** EDX mapping of the sample B.

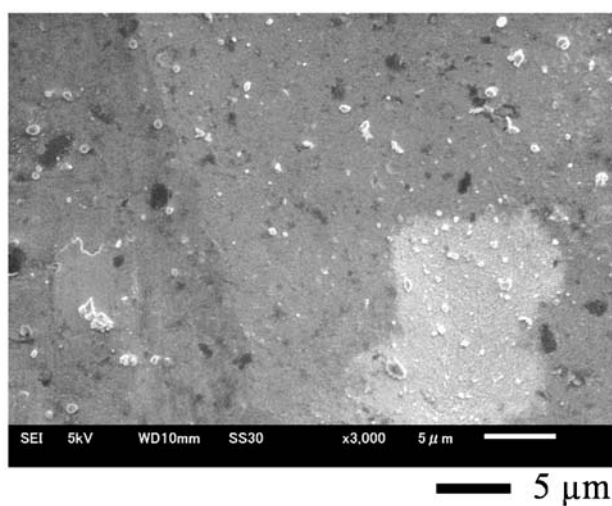
# Sample C



**Figure 5.9** SEM-EDX mapping of the sample C.

# Sample D

## SEM



**Figure 5.10** SEM image of the sample D.

Sample E

SEM

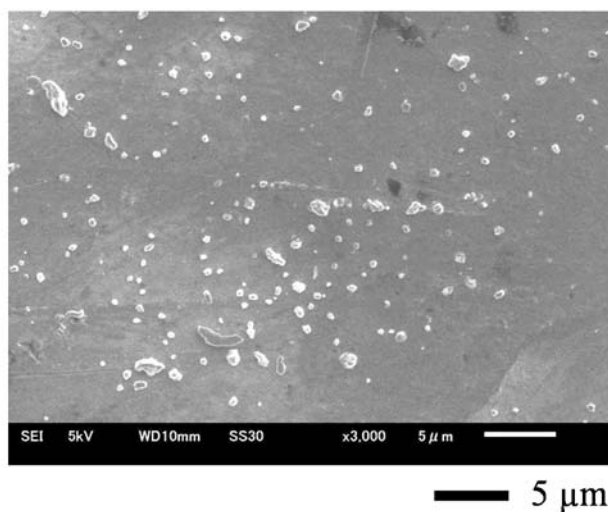


Figure 5.11 SEM image of the sample E.

### 5.3.2 表面自由エネルギー解析

Table 5.4 に接触角  $\theta$  の 10 回測定平均値と標準偏差 ( $1\sigma$ ) を示す. Table 5.5 に接触角  $\theta$  の 10 回測定平均値から計算した各試料の表面自由エネルギー  $\gamma_s$  を示す. 表面自由エネルギー  $\gamma_s$  に着目すると, 試料 A, B の表面自由エネルギー  $\gamma_s$  は約  $50 \text{ mN m}^{-1}$ , 試料 C, D のそれは約  $40 \text{ mN m}^{-1}$ , 試料 E のそれは最も大きく約  $60 \text{ mN m}^{-1}$  であった. 次に, 表面自由エネルギー  $\gamma_s$  の各成分に着目すると, 分散成分  $\gamma_s^d$  は各試料においてほとんど差がなく約  $37 \text{ mN m}^{-1}$  であった. 一方, 極性成分  $\gamma_s^p$  は各試料で明確な差があり, 試料 A, B の極性成分  $\gamma_s^p$  は約  $15 \text{ mN m}^{-1}$  であるのに対して, 試料 C, D のそれは約  $3 \text{ mN m}^{-1}$ , 試料 E のそれは最も大きく  $24 \text{ mN m}^{-1}$  であった. また, エポキシ樹脂塗料の分散成分  $\gamma_L^d$  は  $33 \text{ mN m}^{-1}$ , 極性成分  $\gamma_L^p$  は  $3 \text{ mN m}^{-1}$ , ジンクリッチペイントの分散成分  $\gamma_L^d$  は  $37 \text{ mN m}^{-1}$ , 極性成分  $\gamma_L^p$  は  $21 \text{ mN m}^{-1}$  となった.

**Table 5.4** Contact angel  $\theta$  for each sample.

	Base material	Surface treatment	$\theta / ^\circ$ (Glycerol)	$\theta / ^\circ$ (Liquid paraffin)
Sample A	Steel	Steel wire brushing	$39 \pm 1$	$11 \pm 1$
Sample B		Ni plated steel wire brushing	$36 \pm 3$	$8 \pm 1$
Sample C		Zn plated steel wire brushing	$62 \pm 5$	$12 \pm 1$
Sample D	Electrolytic zinc plated steel	SiO <sub>2</sub> penning	$70 \pm 1$	$13 \pm 1$
Sample E		SiO <sub>2</sub> penning → N <sub>2</sub> plasma	$16 \pm 1$	$15 \pm 1$

**Table 5.5** Surface free energy for each sample calculated from the contact angel  $\theta$ .

	Base material	Surface treatment	$\gamma_{S \text{ total}}$ / mN m <sup>-1</sup>	$\gamma_{S^d}$ / mN m <sup>-1</sup>	$\gamma_{S^p}$ / mN m <sup>-1</sup>
Sample A	Steel	Steel wire brushing	51	37	14
Sample B		Ni plated steel wire brushing	53	38	15
Sample C		Zn plated steel wire brushing	40	37	3
Sample D	Electrolytic zinc plated steel	SiO <sub>2</sub> penning	38	37	1
Sample E		SiO <sub>2</sub> penning → N <sub>2</sub> plasma	61	37	24

## 5.4 考察

鋼板表面に亜鉛が付着していた試料 C と亜鉛めっき鋼板を母材とした試料 D の極性成分  $\gamma_s^p$  は、鋼板を母材とした試料 A, B と比較して約 1/5 の値であったことから、試料 C, D は試料 A, B と比較して疎水性表面であると推察できる。これより、試料 C は鋼板を母材としているにもかかわらず、亜鉛めっき鋼板と同一の表面状態であるといえる。すなわち試料 C は亜鉛めっきワイヤブラシにより鋼板を素地調整することで、亜鉛めっき鋼板と同様の表面自由エネルギーを発現したことになる。一方、亜鉛を母材として大気圧窒素プラズマ処理した試料 E の極性成分  $\gamma_s^p$  は、鋼板を母材とした試料 A と比較して約 1.5 倍、亜鉛めっき鋼板を母材としピーニング処理のみした試料 D と比較して 24 倍であったことから、試料 E は試料 A, B, D と比較して親水性表面であり、鉄および亜鉛とも異なる表面自由エネルギーを有していることから大気圧窒素プラズマ処理が試料 E の極性成分  $\gamma_s^p$  を増大させていると考えられる。金属材料表面に対する大気圧窒素プラズマ処理の主な効果は、大気圧窒素プラズマによって生成されるオゾンや酸素ラジカルにより金属材料表面の有機物が分解、除去されることであるといわれている<sup>10-12)</sup>。試料 E に適用した大気圧窒素プラズマ処理は、試料 D のピーニング処理のみと比較して、炭素 C の簡易定量値が減少したことから、大気圧窒素プラズマ処理によって生成されたオゾンや酸素ラジカルによって試料表面の有機物が分解、除去されたと推察する。大気圧プラズマ処理は、大気圧プラズマ生成ガスに起因した極性基によって被処理材表面のぬれ性を改善できる<sup>13)</sup>。したがって、この結果は、従来から考えられている大気圧プラズマ処理の知見を支持するものであった。

エポキシ樹脂塗料は、試料 C の分散成分  $\gamma_s^d$  37 mN m<sup>-1</sup>、極性成分  $\gamma_s^p$  3 mN m<sup>-1</sup> とそれぞれ近い値を示した。ここで前述した式(5.2)と式(5.6)の界面自由エネルギー $\gamma_{SL}$ に着眼して整理すると次式であらわされる。

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - \left( 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \right) \quad (5.8)$$

$$\gamma_{SL} = \left( \sqrt{\gamma_s^d} - \sqrt{\gamma_L^d} \right)^2 + \left( \sqrt{\gamma_s^p} - \sqrt{\gamma_L^p} \right)^2 \quad (5.9)$$

これらの式より固体と液体の分散成分  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_L^d$  および極性成分  $\gamma_s^p$ ,  $\gamma_L^p$  が互いに近い値の時、界面自由エネルギー $\gamma_{SL}$ が低下するため、良好なぬれ性を発現することがわかる。したがって、試料 C, D は試料 A, B と比較して疎水性表面を有しており、試料 C, D は試料 A, B と比較してエポキシ樹脂塗料のぬれ性に優れると考えられる。ま

た、試料 A, B, E は試料 C, D と比較して親水性表面を有しており、試料 A, B, E は試料 C, D と比較してジンクリッチペイントのぬれ性に優れていると考えられる。塗料のぬれ性が良好である場合、塗膜と素地金属の界面に空隙が生じにくい結果として、耐食性の向上に効果があると考えられる。

## 5.5 結言

新規防食システムのコアとなる亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシと従来技術による素地調整を適用した試料の表面状態を表面自由エネルギー解析により検証し、塗料のぬれ性について考察を加えた結果、以下の結論を得た。

- 1) 鋼板を母材としたにもかかわらず亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシ処理した鋼板は、亜鉛めっき鋼板と同等の表面自由エネルギーを有していた。
- 2) 大気圧窒素プラズマ処理することで亜鉛めっき鋼板表面の極性成分が増大した。この要因は、大気圧窒素プラズマ処理により亜鉛めっき鋼板表面における有機物の分解や、亜鉛めっき鋼板表面に官能基が導入されたためであると考えられる。
- 3) 各素地調整を適用した試料と塗料との関係を表面自由エネルギーの観点から検証した結果、各素地調整を適用した試料に対する塗料のぬれ性を最適化することで塗装後の耐食性を向上できる可能性が示唆された。

## 参考文献

- 1) M. S. Islam, L. Tong and P. J. Falzon, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **51**, 32(2014).
- 2) 郡 真純, 植田浩平, 河村保明, 表面技術, **71**, 478(2020).
- 3) 宮入裕夫, 木嶋芳雄, 永井正洋, 鉄と鋼, **93**, 303(2007).
- 4) F. M. Fowkes, *Industrial & Engineering Chemistry*, **56**, 40(1964).
- 5) D. K. Owens and R. C. Wendt, *Journal of applied polymer science*, **13**, 1741(1969).
- 6) D. H. Kaelble and K. C. Uy, *The Journal of Adhesion*, **2**, 50(1970).
- 7) T. Hata, Y. Kitazaki and T. Saito, *The Journal of Adhesion*, **21**, 177(1987).
- 8) S. Wu, *The Journal of Adhesion*, **5**, 39(1973).
- 9) 本間芳和, 応用物理, **79**, 754(2010).
- 10) E. Gonzalez II, M. D. Barankin, P. C. Guchl and R.F. Hicks, *Langmuir*, **24**, 12636(2008).
- 11) J. Ráhel', M. Šimor, M. Černák, M. Štefečka, Y. Imahori and M. Kando, *Surf. Coat.*

- Tech.*, **169**, 604(2003).
- 12) J. Xie, D. Xin, H. Cao, C. Wang, Y. Zhao, L. Yao, F. Ji and Y. Qiu, *Surf. Coat. Tech.*, **206**, 191(2011).
- 13) 沖野晃俊, 川野浩明, 高松利寛, 工業材料, **65**, 18(2017).

## 第 6 章 塗装後の耐食性に優れる新規素地調整方法の検討

### 6.1 緒言

ここまでの検討結果から塗装による金属の防食は、塗膜を構成する樹脂成分、塗膜に含まれる顔料および塗膜下に形成される腐食生成物に影響されることがわかった。また、塗膜下に形成される腐食生成物の状態は、素地成分に影響されることが示唆された。これらの知見から亜鉛の犠牲防食作用に着目した新規防食システムの構築をねらいとして、亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシを用いた素地調整の効果を表面自由エネルギーの観点から検討した。その結果、亜鉛が付着した鋼板は亜鉛めっき鋼板と同等の表面自由エネルギーを有することを明らかにした。また、塗料のぬれ性を表面自由エネルギーの観点から考察した結果、素地金属と塗料の分散成分と極性成分がそれぞれ近い場合、ぬれ性の改善にともなう耐食性の向上を実現できる可能性が示唆された。素地金属の表面状態と塗装後の耐食性に関する先行研究では、一般的なワイヤブラシ処理やブラスト処理で素地調整した鋼板やさびが残存した鋼板に対する塗装後の耐食性を評価した事例がある<sup>1-3)</sup>。これらの先行研究では亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシ処理による素地調整は適用されておらず、塗装後の耐食性は明らかとなっていない。そこで、ここでは従来技術に対する新規防食システムの優位性を明らかにすることを目的とした。

### 6.2 方法

#### 6.2.1 試料

試料は、冷間圧延鋼板（SPCC-SD，1.6 mm × 50 mm × 35 mm）に対して鋼製，ニッケルめっき鋼製，亜鉛めっき鋼製の三種類のワイヤブラシを用いて素地調整した。素地調整には動力工具（リョービ（株）製 CID-1100，回転速度  $40\text{ s}^{-1}$ ，処理時間 180 s）を用いた。以下，鋼製ワイヤブラシで素地調整した鋼板を試料 A，ニッケルめっき鋼製ワイヤブラシで素地調整した鋼板を試料 B，亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシで素地調整した鋼板を試料 C と記す。各試料に対してエポキシ樹脂塗料（関西ペイント（株）製エポマリン GX，乾燥膜厚 約  $230\text{ }\mu\text{m}$ ）を塗布後，室温で約 1 ヶ月間養生することで塗装試料を作製した。そして，各塗装試料の中央部にはスクラッチ試験機（（株）レスカ製 CSR1000，荷重 15 kg，速度  $1\text{ mm s}^{-1}$ ，先端材質 ダイヤモンド，先端半径 0.8 mm，先端角度  $120^\circ$ ）を用いて，鉛直方向，長さ 20 mm の素地鋼板に達する傷（人工

欠陥部)を入れた。その後、各塗装試料の評価対象面積 30 mm × 20 mm 以外を樹脂フィルムによりマスキングした後、腐食促進試験に供した。

## 6.2.2 表面形状

各試料の表面形状を明らかにするため、接触式あらさ計((株)ミットヨ製 SJ-210)により最大高さ  $R_z$  を測定した。測定方式は JIS B0601-2001<sup>4)</sup>に準拠し、走査速度 0.5 mm s<sup>-1</sup>, 走査距離 4 mm, 測定荷重 4 mN とし先端半径 5 μm のダイヤモンド接触子を用いて 5 回測定の平均値と標準偏差 (1σ) を算出した。

## 6.2.3 腐食促進試験

JIS K 5600-7-9 附属書 C<sup>5)</sup>に規定されているサイクル A に準じて、スガ試験機(株)製 ISO-3-CY.R を用いて複合サイクル試験(CCT)を実施した。設定試験条件は、5 mass%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。CCT での試験サイクル数を CCTn サイクル (n はサイクル数) と表した。

## 6.2.4 耐食性

CCT 21 サイクル目, CCT 39 サイクル目, CCT 48 サイクル目, CCT 69 サイクル目および CCT 87 サイクル目に各塗装試料を取り出し, 蒸留水で洗浄, 室温で乾燥後, デジタルマイクロスコープ((株)ニコン製 SMZ1500)で観察した。観察倍率は 12 倍とし, 観察画像から塗膜膨れ面積を算出した。各塗装試料は n = 3 とし, この内 n = 2 は各サイクルで外観観察した後, 再度, CCT 槽に戻し, 同一塗装試料を継続観察した。残りの n = 1 は各サイクルでそれぞれ外観観察した後, 後述の組成分析に供した。

## 6.2.5 組成分析

CCT に供した各塗装試料の腐食状態を明らかにするため断面 SEM-EDX (日本電子(株)製 JSM-6510A 付属 EX-94300S4L1Q, 加速電圧 20 kV)を実施した。CCT 21 サイクル, CCT 39 サイクル, CCT 48 サイクル, CCT 69 サイクルおよび CCT 87 サイクル実施した各塗装試料を, 蒸留水で洗浄, 室温で乾燥させた後, 各塗装試料の評価

対象面積 30 mm × 20 mm を 30 mm × 10 mm のサイズで切断し，樹脂包埋，炭化ケイ素系エメリー紙（＃600～＃3000）による湿式研磨後，断面 SEM-EDX に供した．

## 6.2.6 電気化学測定

Figure 6.1 に電気化学測定の模式図を示す．電気化学測定装置（ビー・エー・エス（株）製 model2325）を用いてカソード分極曲線を測定した．参照極（Reference electrode）は Ag|AgCl 電極（内部溶液  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl 水溶液，本文では V vs. Ag|AgCl を略して V と記す），対極（Counter electrode）は白金電極とした．作用極（Working electrode）は，前述と同様の方法で，鉛直方向，長さ 5 mm の人工欠陥部を付与した各塗装試料の中央部 10 mm × 10 mm 以外を樹脂フィルムにより被覆した後，CCT 0 サイクル，CCT 21 サイクル，CCT 39 サイクル，CCT 48 サイクル，CCT 69 サイクルおよび CCT 87 サイクル実施した．そして，これらを蒸留水で洗浄，室温で乾燥させたものを用いた．このようにして作製した各作用極を大気開放，25°C，pH6.5，空気をバブリングした 5 mass%NaCl 水溶液に CCT 0 サイクルは 180 s，それ以外は 72 h 浸漬後の電位から卑な方向へ  $1 \text{ mV s}^{-1}$  で走査することでカソード分極曲線を測定した．CCT 0 サイクルでは電解液浸漬中に腐食反応が生じる可能性が高いため，電解液浸漬時間を短時間とした．なお，作用極として用いた各塗装試料には素地鋼板に達する人工欠陥部を付与しているため，電気化学特性のほとんどは人工欠陥部を反映していると考えられる．しかしながら，電気化学特性が反映されている表面積を正確に算出するのは困難であるため，便宜上，作用極の表面積  $1 \text{ cm}^2$  に基づき，分極法における電流密度の単位を  $\text{A cm}^{-2}$  と表記した．

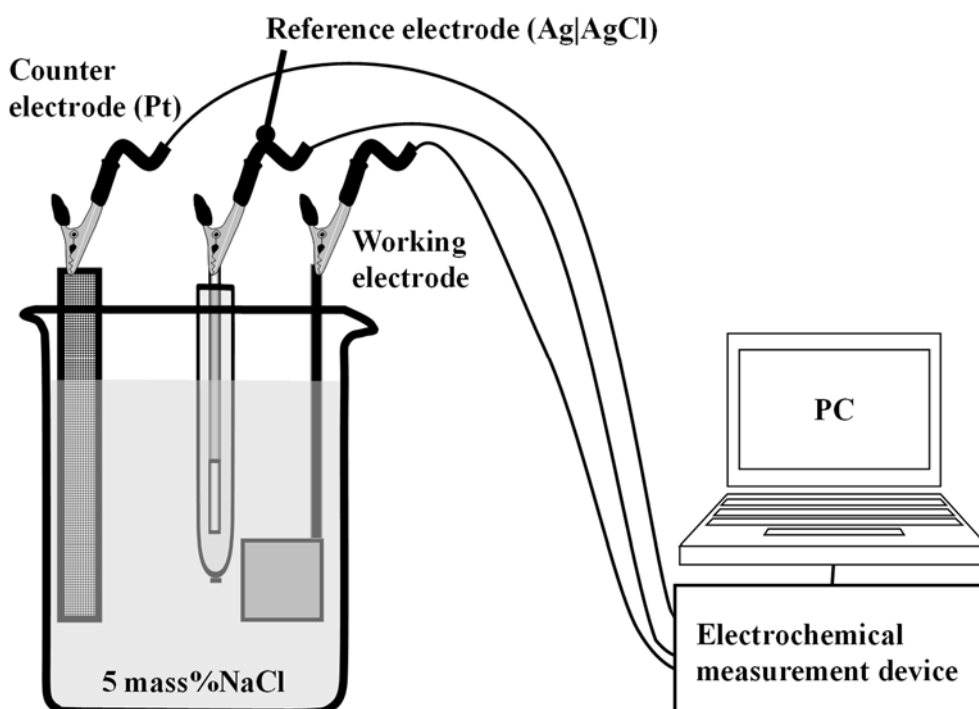


Figure 6.1 Measurement method of polarization curves.

## 6.3 結果

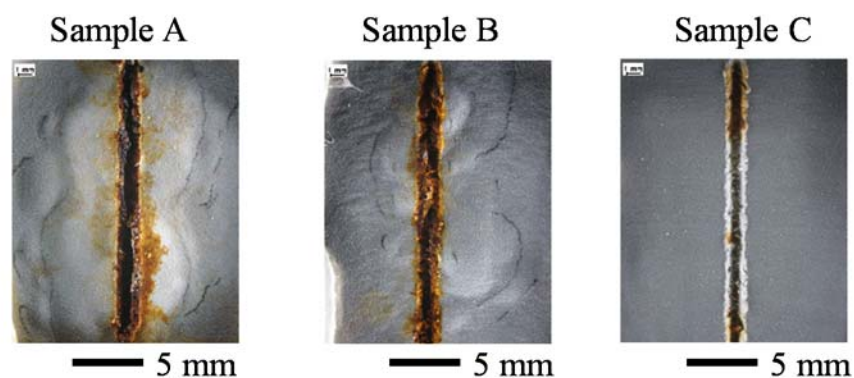
### 6.3.1 表面形状

表面形状を接触式あらさ計により測定した結果，試料 A の最大高さ  $R_z$  は  $21.3 \pm 1.5 \mu\text{m}$ ，試料 B の最大高さ  $R_z$  は  $47.5 \pm 5.8 \mu\text{m}$ ，試料 C の最大高さ  $R_z$  は  $13.7 \pm 1.4 \mu\text{m}$  であった。

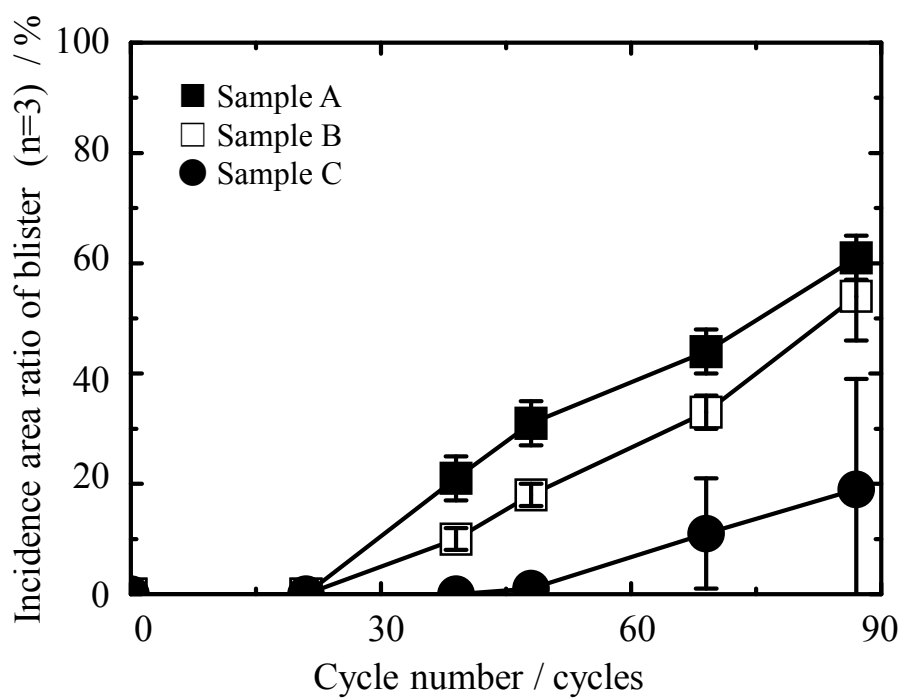
### 6.3.2 耐食性

Figure 6.2 に CCT 経過にともなう各塗装試料の外観写真の一例を示す．Figure 6.3 に CCT 経過にともない各塗装試料に発生した塗膜膨れ面積率の推移を示す．塗膜膨れ面積の平均値で各塗装試料を評価すると，各塗装試料には次の傾向が認められた．塗装試料 A，B は CCT 21 サイクル以降，塗装試料 C は，CCT 48 サイクル以降，それぞれサイクル数の増加とともに塗膜膨れ面積は直線的に増加した．各塗装試料の塗膜膨れ面積を比較すると，CCT 69 サイクル時点で塗装試料 C の塗膜膨れ面積は，塗装試料 A，B と比較して最も小さく，その値は塗装試料 A の塗膜膨れ面積の約 1/4，

塗装試料 B の塗膜膨れ面積の約 1/3 であった。したがって、塗膜膨れ面積で耐食性を評価した場合、耐食性の序列は塗装試料 C>塗装試料 B≒塗装試料 A であった。



**Figure 6.2** Exterior photographs for each sample with progression of combined cyclic corrosion test.



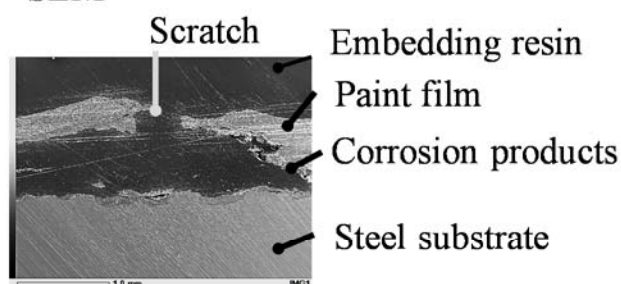
**Figure 6.3** Change in the blister area for each sample with progression of combined cyclic corrosion test.

### 6.3.3 組成分析

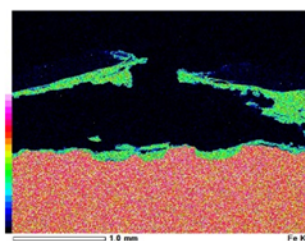
**Figure 6.4～Figure 6.6**に代表例としてCCT 69 サイクル後の各塗装試料の断面SEM-EDX 分析結果を示す．前述した表面EDX マップ像と同様に断面EDX マップ画像でも各元素濃度をコントラストの諧調で示しており，元素濃度が高い部分ほど明るいコントラストで表示されており，断面EDX マップ画像の横にあるカラーバーと対比することで各元素の分布状態がわかる．たとえば，**Figure 6.4**におけるFeの断面EDX マップをみると白色～赤色で表示された部分ではFeの濃度が高く，この部分は母材に該当することがわかる．**Figure 6.4** および **Figure 6.5** に示した塗装試料A, Bの断面EDX マップ画像から，塗膜下にはFeとOを主成分とした腐食生成物の形成が認められた．なお，塗装試料Aにおける人工欠陥部周辺の塗膜下腐食生成物の一部は断面観察用試料作製時に脱落した．**Figure 6.6** に示した塗装試料Cの断面EDX マップ画像から，人工欠陥部にFeとOを主成分とした腐食生成物の形成が認められた．また，この腐食生成物の上層にはZnとOを主成分とした腐食生成物の形成が認められた．なお，ここまで述べた断面SEM-EDX 分析結果のとおり，腐食生成物の発生量は微量であるとともに，人工欠陥部およびその近傍の塗膜下で腐食生成物が形成していることから，腐食生成物を採取したとしても多量の塗膜成分が混入する．このため腐食生成物の結晶構造解析は扱わないこととした．

Sample A

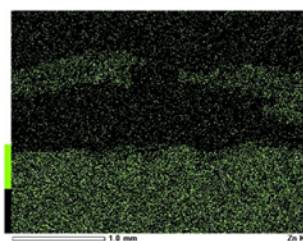
SEM



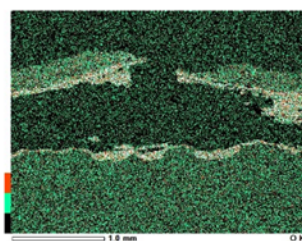
Fe



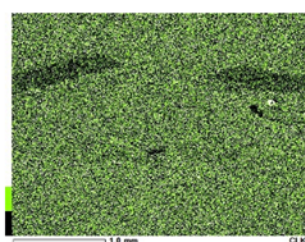
Zn



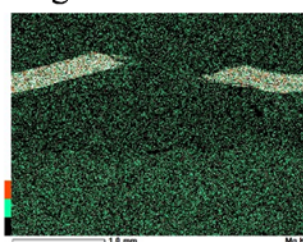
O



Cl



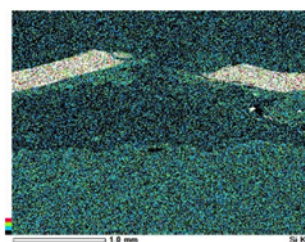
Mg



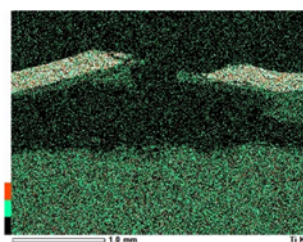
C



Si



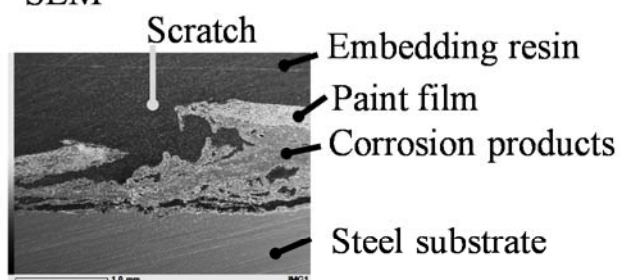
Ti



**Figure 6.4** Cross section EDX analysis of corrosion products formed on the painted sample A after combined cyclic corrosion test for 63 cycles.

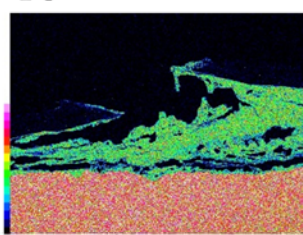
Sample B

SEM



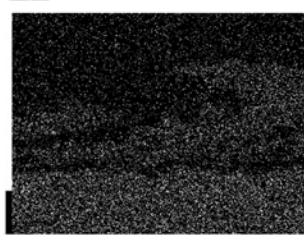
1 mm

Fe



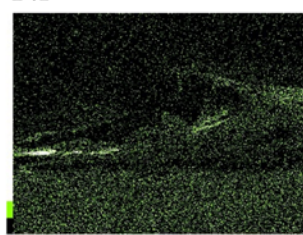
1 mm

Zn



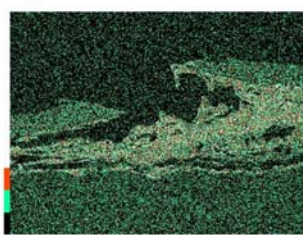
1 mm

Ni



1 mm

O



1 mm

Cl



1 mm

Mg



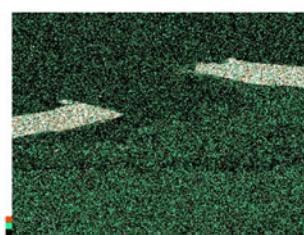
1 mm

C



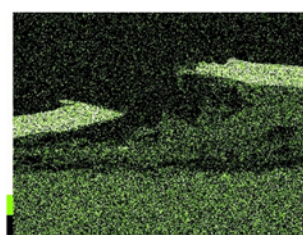
1 mm

Si



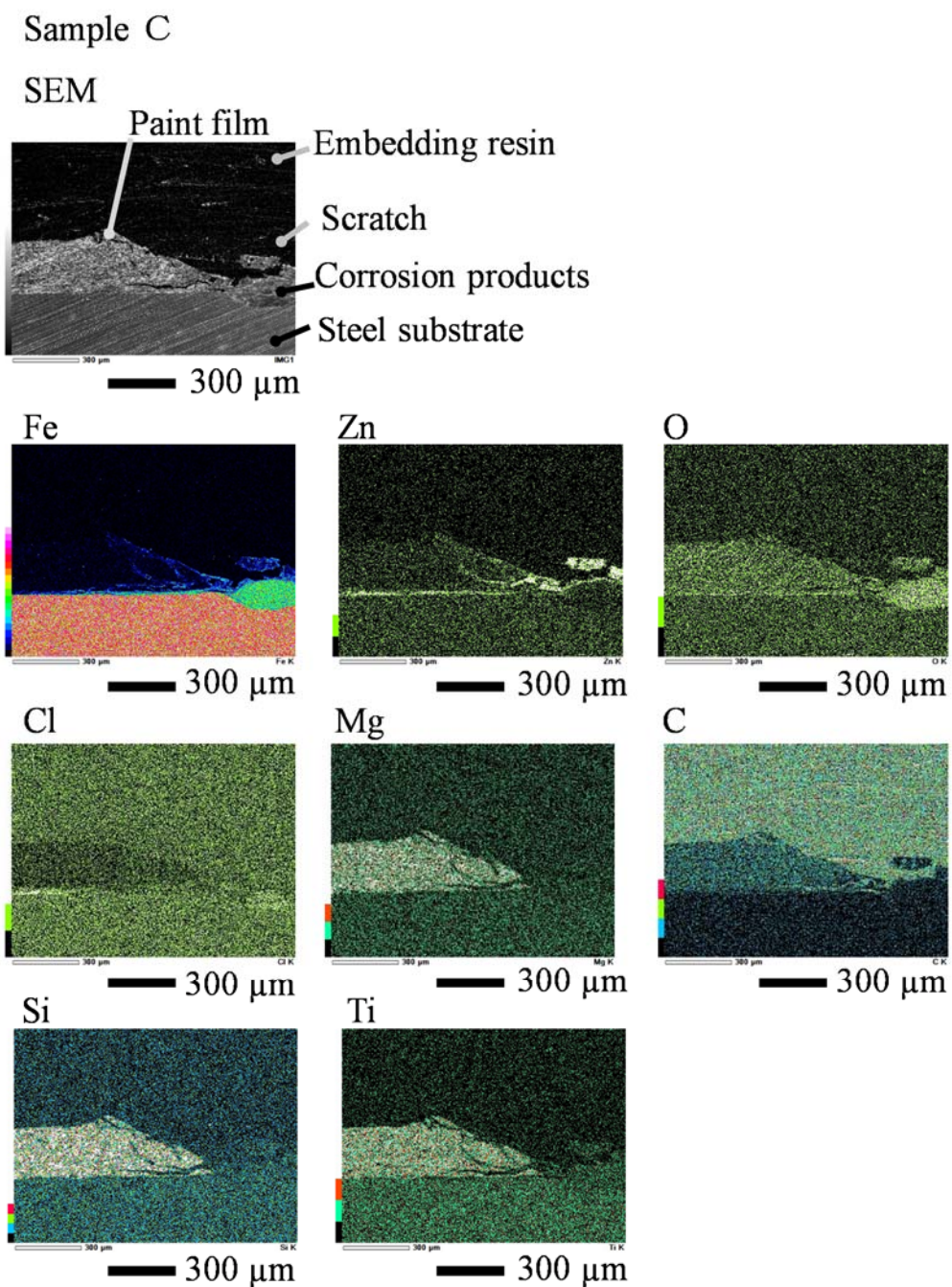
1 mm

Ti



1 mm

**Figure 6.5** Cross section EDX analysis of corrosion products formed on the painted sample B after combined cyclic corrosion test for 63 cycles.



**Figure 6.6** Cross section EDX analysis of corrosion products formed on the painted sample C after combined cyclic corrosion test for 63 cycles.

### 6.3.4 電気化学測定

Figure 6.7～Figure 6.9 に CCT 0 サイクルにおける各塗装試料のカソード分極曲線測定結果を示す．また，Figure 6.10～Figure 6.12 に CCT 経過にともなう各塗装試料のカソード分極曲線測定結果を示す．塗装試料 A, B の腐食電位は CCT 21 サイクル～87 サイクルでほとんど変動はなく，約 $-0.6$  V を示した．一方，塗装試料 C の腐食電位は，CCT 21 サイクルおよび CCT 39 サイクルで約 $-1.0$  V を示した後，CCT 経過にしたがい貴側に推移し，CCT 48 サイクルおよび CCT 69 サイクルで約 $-0.7$  V，CCT 87 サイクルで約 $-0.6$  V を示した．次に，カソード分極曲線の腐食電位近傍，卑側の電位における電流密度曲線の直線部分を腐食電位まで外挿したときの電流密度から腐食電流密度を求めた．Figure 6.13 に CCT 経過にともなう各塗装試料の腐食電流密度の推移を示す．各塗装試料ともに腐食電流密度は CCT 経過にしたがい増加する傾向を示し，その値には差異が認められた．塗装試料 A, B の腐食電流密度は CCT 21 サイクル～87 サイクルにおいて約  $10^{-5}$  A cm $^{-2}$ ～ $10^{-4}$  A cm $^{-2}$  の範囲にあった．一方，塗装試料 C の腐食電流密度は CCT 21 サイクル～69 サイクルでは約  $10^{-6}$  A cm $^{-2}$ ，CCT 87 サイクルでは約  $10^{-4}$  A cm $^{-2}$  を示した．

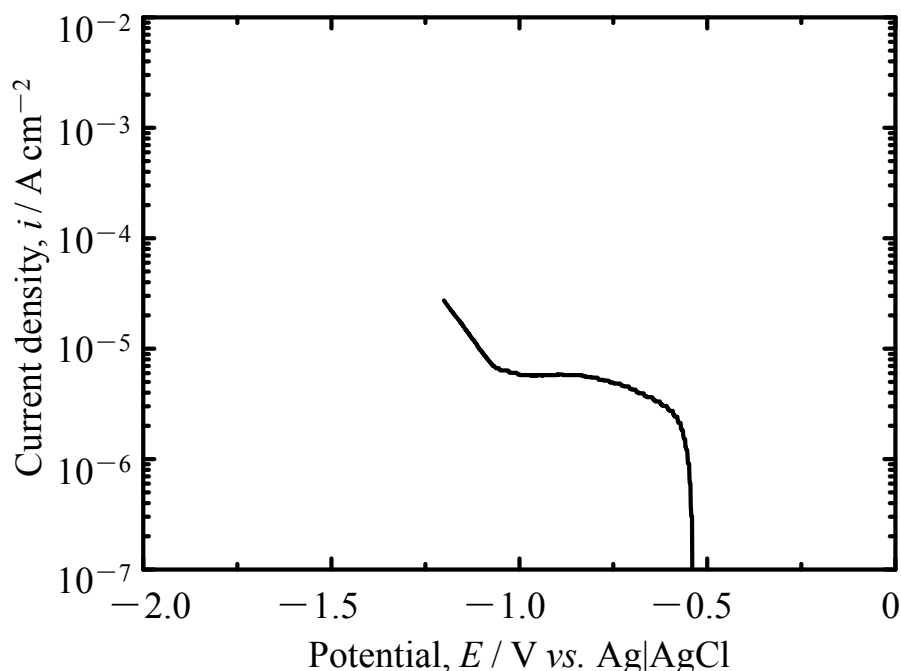
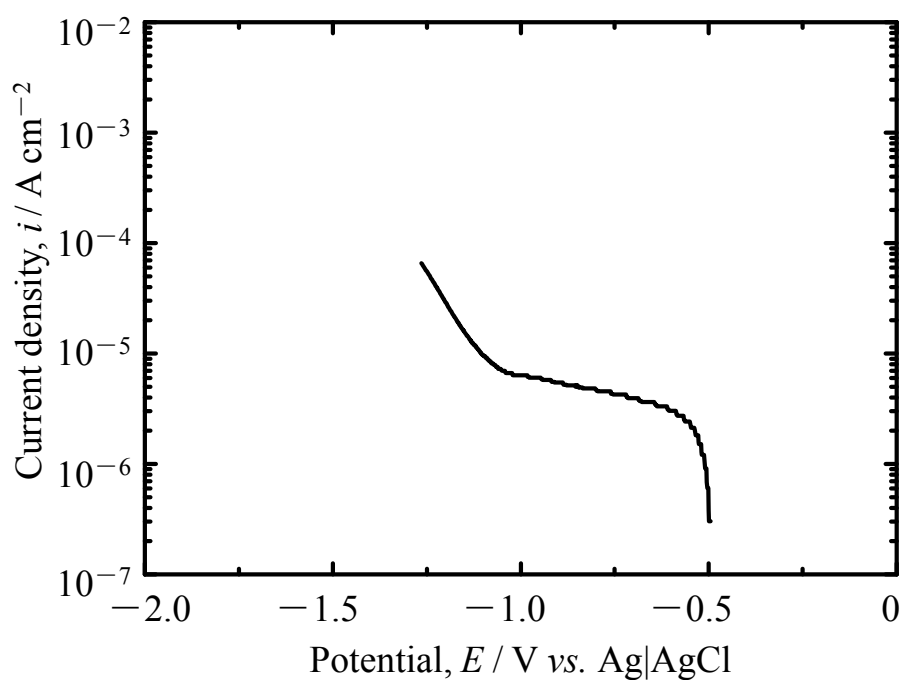
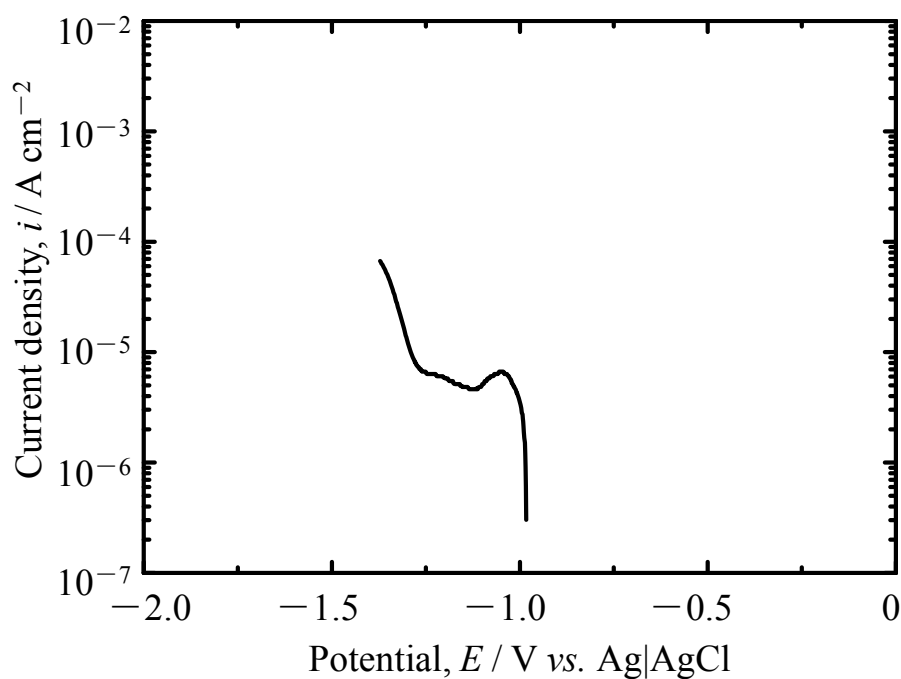


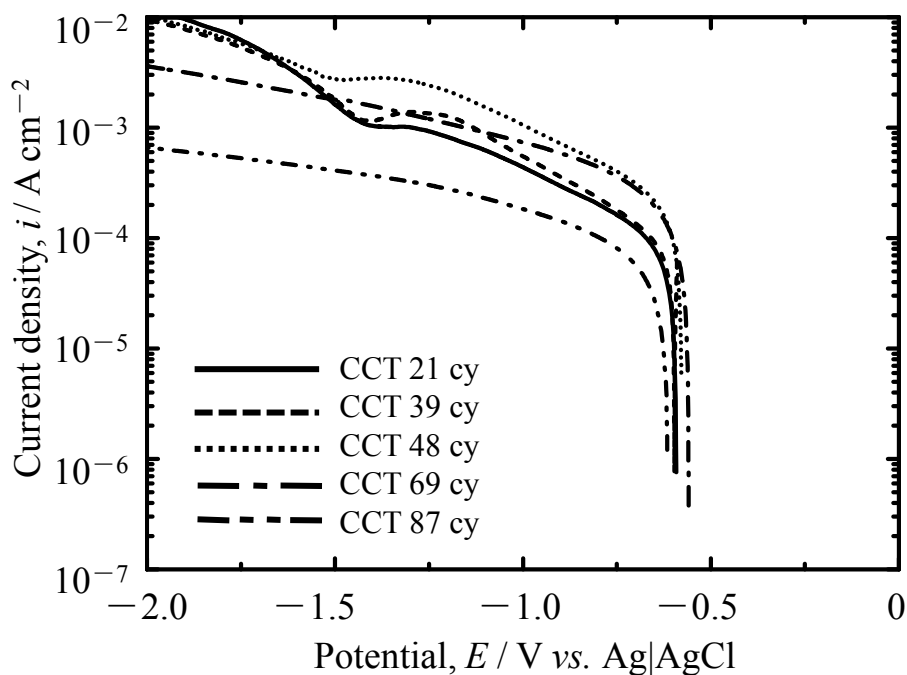
Figure 6.7 Polarization curves of the sample A before combined cyclic corrosion test. which were measured in 5 mass%NaCl solution (Open to air, stagnant, 25°C).



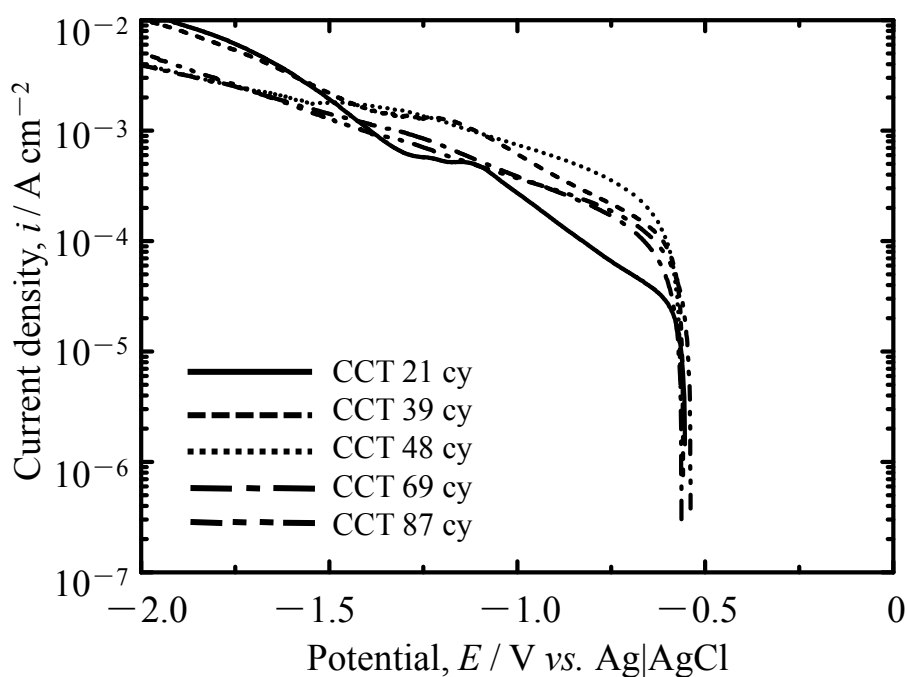
**Figure 6.8** Polarization curves of the sample B before combined cyclic corrosion test. which were measured in 5 mass%NaCl solution (Open to air, stagnant, 25°C).



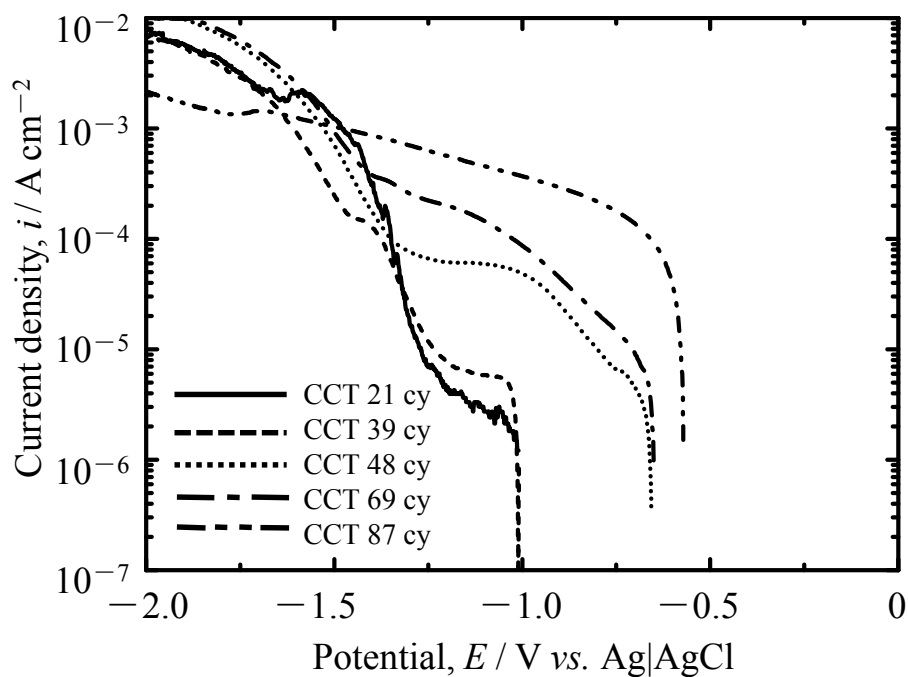
**Figure 6.9** Polarization curves of the sample C before combined cyclic corrosion test. which were measured in 5 mass%NaCl solution (Open to air, stagnant, 25°C).



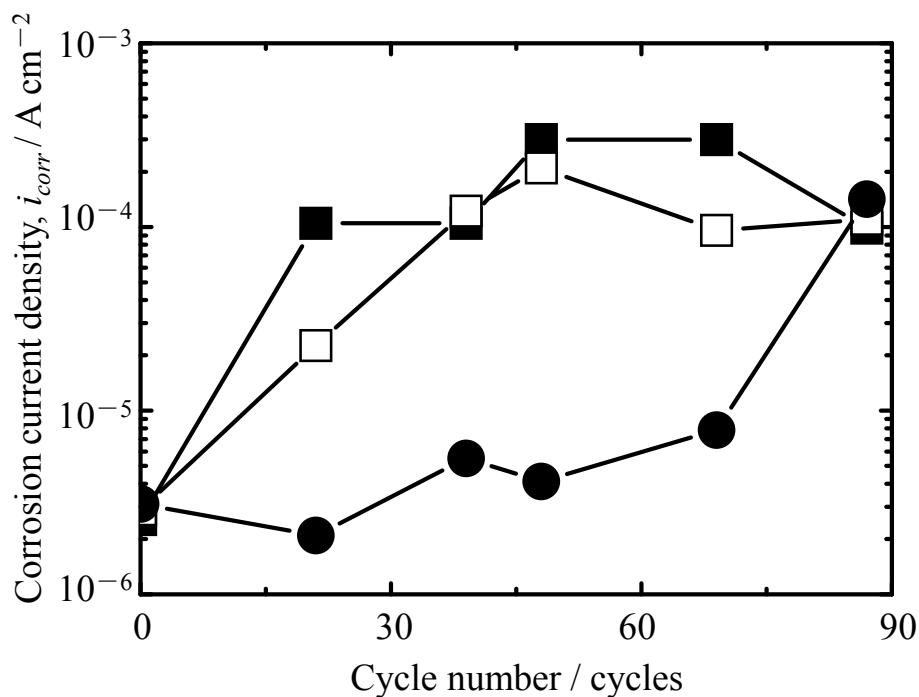
**Figure 6.10** Polarization curves of the sample A after combined cyclic corrosion test for 21 cycles, 39 cycles, 48 cycles and 69 cycles and 87 cycles, which were measured in 5 mass%NaCl solution (Open to air, stagnant, 25°C).



**Figure 6.11** Polarization curves of the sample B after combined cyclic corrosion test for 21 cycles, 39 cycles, 48 cycles and 69 cycles and 87 cycles, which were measured in 5 mass%NaCl solution (Open to air, stagnant, 25°C).



**Figure 6.12** Polarization curves of the sample C after combined cyclic corrosion test for 21 cycles, 39 cycles, 48 cycles and 69 cycles and 87 cycles, which were measured in 5 mass%NaCl solution (Open to air, stagnant, 25°C).



**Figure 6.13** Change in corrosion current density with expose time in combined cyclic corrosion test.

## 6.4 考察

CCT 経過にともなう塗膜膨れ面積により耐食性を評価した結果その序列は、塗装試料 C > 塗装試料 B ≒ 塗装試料 A であった。

まず、塗装鋼板の耐食性にとって重要な因子である塗装の膜厚について考える。Figure 6.14 に塗装鋼板の模式図を示す。鋼板の最大高さ  $R_z$  が異なる場合、塗装の膜厚が同じであったとしても耐食性が大きく異なると考えられる。最大高さ  $R_z$  の大きい鋼板は最大高さ  $R_z$  の小さい鋼板と比較して、局所的に膜厚が薄い箇所が存在することになる。局所的に膜厚が薄い箇所は、そうでない箇所と比較して短期間に水や酸素等の腐食因子が浸透し、素地鋼板に到達するため塗膜下腐食が発生する。ここでは試料 B の最大高さ  $R_z$  が最も大きく、その値は  $47.5 \pm 5.8 \mu\text{m}$  であり、試料 A の約 2.2 倍、試料 C の約 3.4 倍であった。この考え方にもとづくと塗装後の耐食性の序列は塗装試料 C > 塗装試料 A > 塗装試料 B となる。しかしながら、この序列は外観観察から求めた塗装後の耐食性の序列（塗装試料 C > 塗装試料 B ≒ 塗装試料 A）とは異なる。この要因は次のように考える。Figure 6.2 に示した外観写真のとおり人工欠陥部以外からは赤さびが発生していないことから、ここで使用したエポキシ樹脂塗料は優れた腐食因子遮断性を有しており、水や酸素等の腐食因子は人工欠陥部をとおして塗膜下に供給されていたと推察する。したがって、鋼板の表面形状に依存した局所的な塗装膜厚不足による腐食はほとんど発生しておらず、人工欠陥部および塗膜下に堆積した腐食生成物が塗装後の耐食性に影響している可能性が高い。

次に、人工欠陥部における腐食生成物に着眼して塗装後の耐食性の差異を考察する。各塗装試料に対して素地鋼板に達する人工欠陥部を付与していることから、腐食反応は人工欠陥部で露出した素地鋼板を起点として塗膜下方向に進行すると考えられる。人工欠陥部のある塗膜の腐食機構は、塗膜のぬれ状態により異なることが報告されている<sup>6,7)</sup>。塗膜が常にぬれている場合、人工欠陥部でアノード反応、人工欠陥部近傍の塗膜下ではカソード反応が生じる。カソード部では、拡散により塗膜を通過した酸素が還元されることで水酸化物イオンが生じた結果として塗膜が剥離し、浸透圧作用で進入する水により塗膜が押しあげられる。一方、塗膜がほとんどぬれていない場合、酸素は主に人工欠陥部をとおして供給される。このため、塗膜膨れの先端でアノード反応、人工欠陥部でカソード反応を生じる。このとき、塗膜下は腐食生成物で満たされており、腐食生成物の形成にともなう体積膨張により塗膜が押しあげられる。

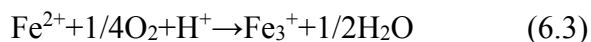
また、塩化物イオンを含む乾湿繰り返し環境下における鉄の腐食反応式は次のように考えられている<sup>8)</sup>。まず、カソード反応は次式であらわされる。



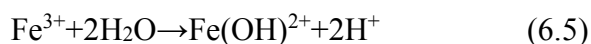
次に、アノード反応は次式であらわされる。



アノード部では電気的中性条件を満たすため電気泳動により塩化物イオンが濃化する。また、アノード反応で生じた  $\text{Fe}^{2+}$  は次式の酸化反応を生じる。

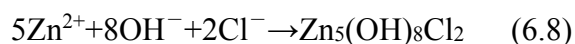


これにより生じた  $\text{Fe}^{3+}$  は次式の加水分解を生じる。



これらの腐食反応で生じた腐食生成物は粗雑であり酸素の拡散障壁として作用しないことが知られている<sup>9, 10)</sup>。また、式(6.4)～式(6.6)からもわかるとおり、アノード部では pH が低下する環境となるため鉄の腐食が継続して進行する。

また、塩化物イオンを含む環境下における亜鉛の腐食反応式は次のように考えられている<sup>11, 12)</sup>。



この腐食反応で生じた腐食生成物は脱水縮合反応により酸化亜鉛  $\text{ZnO}$ 、水酸化亜鉛  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、塩基性炭酸亜鉛  $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  や塩基性塩化亜鉛  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等となる。これらの亜鉛の腐食生成物は、鉄の腐食生成物とは異なり、特定の腐食生成物は酸素の拡散障壁となることが知られている。たとえば、水酸化亜鉛  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  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  $\text{ZnO}$  と比較して酸素の拡散障壁として優れていることが報告されている<sup>11)</sup>。

塩化物イオンを含んだ乾湿を繰り返す腐食促進試験を適用しているため、塗膜が常にぬれている状態と塗膜がほとんどぬれていない状態を相互に繰り返しながら腐食が進行していると考えられる。しかしながら、前述した断面 SEM-EDX 分析で塗膜下に腐食生成物が堆積していたことから考えると、塗膜がほとんどぬれていない場合に生じる腐食が支配的であったと推察できる。したがって、酸素は主に人工欠陥部における腐食生成物をとおして供給されたと考えられる。塗装試料 C では亜鉛の腐食生成物が人工欠陥部に存在しており、カソード分極曲線の挙動から算出した腐食電流密度は塗装試料 A, B よりも約 1 桁低い値を示した。このことから、塗装試料 C の人工欠陥部に生じた亜鉛の腐食生成物は、塗装試料 A, B の人工欠陥部に生じた鉄の腐食生成物よりも酸素の拡散障壁として作用したと考えられる。このように考えた場合、表面

SEM-EDX 分析において試料 C の表面には 42.9 mass%の亜鉛しか存在していないにもかかわらず，この亜鉛が腐食することにより人工欠陥部で露出していた素地鋼板のほとんどを被覆できたものと推察する．したがって，塗膜欠陥部における塗膜下腐食を考えた場合，亜鉛めっき皮膜のように金属亜鉛として素地鋼板を完全に被覆していなくても，一定程度の亜鉛が素地鋼板上に付着していれば，亜鉛の腐食にともなう体積膨張により素地鋼板のほとんどが覆われる．この結果，良好な塗装後の耐食性を発現できる可能性が高い．

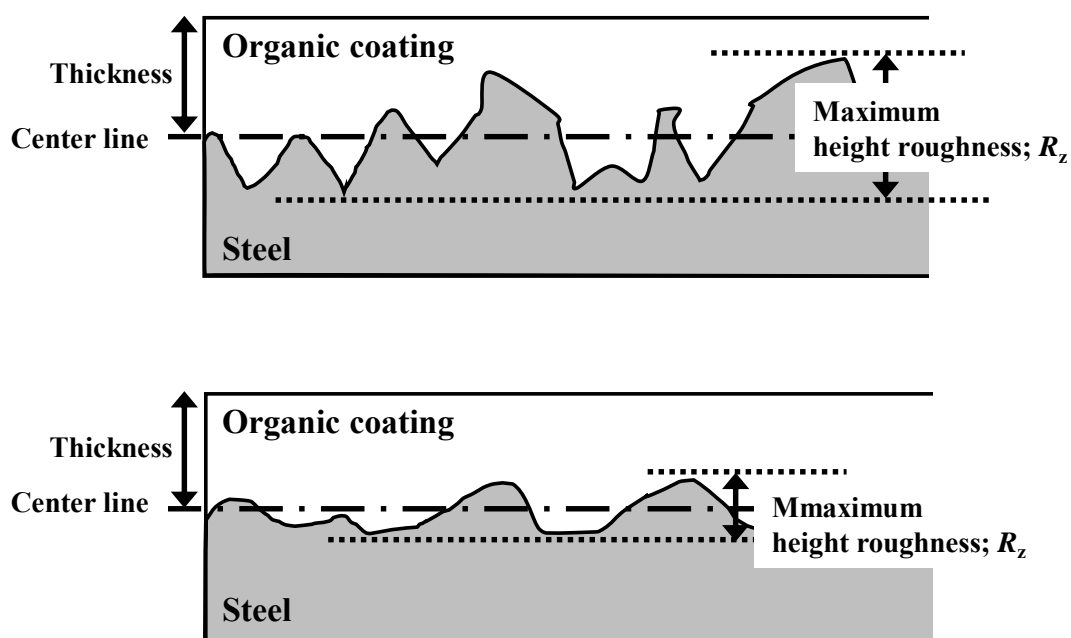


Figure 6.14 Schematic of coated steel sheet.

## 6.5 結言

亜鉛の犠牲防食作用を応用した新規防食システムの構築をねらいとして亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシ処理した鋼板の塗装後の耐食性を比較検証した結果、以下の結論を得た。

- 1) めっき鋼製ワイヤブラシで素地調整した鋼板の表面をEDXにより分析した結果、ニッケルめっき鋼製ワイヤブラシでは鋼板表面からニッケル、亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシでは鋼板表面から亜鉛が検出された。
- 2) 亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシで鋼板を素地調整した塗装試料は、他塗装試料と比較して優れた耐食性を示した。
- 3) 分極法で腐食挙動を考察した結果、素地調整で鋼板表面に付着した亜鉛は腐食することでカソード反応抑制効果があることが推察された。

## 参考文献

- 1) D. M. Santagata, P. R. Sere, C. L. Elsner and A. R. Di. Sarli, *Progress in Organic Coatings*, **33**, 44(1998).
- 2) 太田怜美, 佐野 真, 土岡育朗, 松田英樹, 材料と環境, **67**, 73(2018).
- 3) 松田英樹, 太田怜美, 土岡育朗, 佐野 真, 材料と環境, **67**, 27(2018).
- 4) 日本工業規格, JIS B 0610:2001 製品の幾何特性仕様—表面性状：輪郭曲線方式—転がり円うねりの定義及び表示
- 5) 日本工業規格, JIS K 5600-7-9:2006 塗料一般試験方法—第7部：塗膜の長期耐久性—第9節：サイクル腐食試験方法—塩水噴霧／乾燥／湿潤 附属書C サイクルA.
- 6) R. T. Ruggeri and T. R. Beck, *Corrosion*, **39**, 452(1983).
- 7) 三吉康彦, 防食技術, **35**, 38(1986).
- 8) T. Kamimura, K. Kashima, K. Sugae, H. Miyuki and T. Kudo, *Corros. Sci.*, **62**, 34(2012).
- 9) H. Tamura, *Corros. Sci.*, **50**, 1872(2008).
- 10) S. Hara, T. Kamimura, H. Miyuki and M. Yamashita, *Corros. Sci.*, **49**, 1131(2007).
- 11) 岡 襄二, 金属, **49**, 20(1979).
- 12) 浜田秀樹, 防錆管理, **38**, 453(1994).

## 第7章 結論

わが国における社会インフラの老朽化対策の一つとして、塗装鋼構造物では適切な維持管理が求められている。このような背景のもと塗装鋼構造物の防食技術について多くの研究が行われているが、その研究対象は限定的である。たとえば、塗料構成や塗替え工法に限定した先行研究が多く、塗装鋼構造物の防食を防食機構の理解に基づいて、診断から下地処理、再塗装までの一連のプロセスを総合的に取り扱う試みは十分ではない。塗装鋼構造物の腐食が周囲環境、構成材料や設備構造等の複数の因子に影響されていることから考えると、先行研究で行われた限定的な検討は塗装鋼構造物を防食するうえで問題である。そこで、本研究では塗装鋼構造物の防食を全体構造として捉えることとし、塗膜成分、めっき因子および素地成分相互の関連から塗装鋼構造物の腐食機構を総合的に検討し、亜鉛の犠牲防食作用に着目した新規防食システムの構築を目的とした。

新規防食システムを構築するうえで最も基本的な考え方となる塗装鋼板の腐食機構の解明を第2章で検討した。第2章では塗装仕様と腐食因子の関係から塗装鋼板の腐食機構を整理し、塗膜の劣化に対する評価と塗装鋼板の耐食性を向上させるための因子を明確にした。具体的には、樹脂成分の異なる4種の塗装鋼板に対して、塩水噴霧試験、促進耐候性試験および複合サイクル試験を実施し、塗装仕様と腐食因子との関係を検討した。その結果、塗膜膨れとクラックのような塗膜そのものの劣化の検知には、0.1 Hzのインピーダンスを用いることが有効であることがわかった。また、複合サイクル試験時間に対する0.1 Hzのインピーダンスの変化率を用いることで、外観観察よりも早期に塗膜劣化を検知できる可能性があることがわかった。また、塗膜の腐食因子に対する遮断性以外に、塗膜と素地鋼板の付着性が塗装鋼板の耐食性に大きく影響している可能性が示唆された。

第2章で得られた塗装鋼板における腐食機構の知見をもとに第3章以降で亜鉛の犠牲防食作用に着目した新規防食システムを検討した。第2章で塗膜の主成分である樹脂成分と顔料のうち樹脂成分のみに着目して腐食因子との関係を整理したため、第3章では塗膜の主成分である樹脂成分と顔料のうち顔料に着目し、素地成分が顔料におよぼす影響を検討した。具体的には、亜鉛粉末を主成分としたジンクリッチペイントの腐食機構を組成分析と電気化学測定により検証した。その結果、ジンクリッチペイントに含まれる亜鉛粉末を由来とした腐食生成物の状態が腐食因子の遮断性に影響していることがわかった。酸化亜鉛と比較して塩基性塩化亜鉛が主成分として各試料の表面に堆積しているとき、腐食電流密度が低下するため腐食速度が低下し素地鋼板

の腐食反応を抑制することが示唆された。また、素地成分の影響により塩基性塩化亜鉛の分解が抑制される傾向にあることがわかった。

第3章で塗料の顔料として含まれる亜鉛粉末の腐食生成物に着目した結果、腐食生成物の結晶構造により腐食因子に対する遮断性が異なることと、腐食生成物の結晶構造は素地成分に影響されることがわかったため、第4章では亜鉛粉末とは形態の異なる鋼板表面の亜鉛めっき層を対象とし、亜鉛めっき層内に含まれる添加元素に着目した。亜鉛めっき層内における添加元素の分布状態を意図的に偏在させた試料を用いることで、添加元素の種類と分布状態が腐食機構におよぼす影響を検討した。具体的には、添加元素の異なる3種類の亜鉛めっき鋼板に対して塗装した後、塗膜と素地金属の界面に形成された腐食生成物が耐食性におよぼす影響を検証した。その結果、塗膜下に形成された素地金属に由来する腐食生成物の状態は、亜鉛めっき層内の添加元素の種類や分布状態に大きく影響されており、添加元素の分布状態が腐食の進行方向に影響している可能性が示唆された。

第3章で塗料に含まれる亜鉛粉末、第4章で連続した金属亜鉛である亜鉛めっきに着目して腐食機構を検討した結果、亜鉛粉末または亜鉛めっきに由来した亜鉛の腐食生成物は腐食因子に対して優れた遮断性を有していること、亜鉛の腐食生成物の状態は素地成分に影響されることを明らかにした。これらの知見を基にして亜鉛の犠牲防食作用を応用した新規防食システムのコアとなる技術を第5章で検討した。具体的には、亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシを用いて素地調整した鋼板の表面自由エネルギーを従来技術と比較した。その結果、亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシで素地調整した鋼板は、亜鉛めっき鋼板と同等の表面自由エネルギーを発現できることがわかった。また、塗料と素地金属における表面自由エネルギーの関係を考察した結果、塗料のぬれ性に優れた素地調整方法を選択することが、塗装後の耐食性を向上させるために有効である可能性を明らかにした。

第5章で亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシによる素地調整は従来技術と比較して表面自由エネルギーの観点から塗装後の耐食性を向上させるために有効である可能性が示唆された。そこで第6章では、亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシにより素地調整した鋼板の塗装後の耐食性を複合サイクル試験により評価した。その結果、亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシを用いて素地調整した鋼板は、従来技術を用いて素地調整した鋼板と比較して塗装後の耐食性に優れることがわかった。この要因は、素地調整により鋼板表面に付着した亜鉛が、塗膜と鋼板の界面で腐食生成物として堆積し、この腐食生成物が腐食因子に対する遮断性を有していたためであることが示唆された。

これらの研究により得られた成果は、既に塗替え寿命に達した塗装鋼構造物におい

て優れた耐食性を示す新規防食システムを提供するものである．具体的には，従来技術である鋼製ワイヤブラシを用いて腐食生成物や旧塗膜を除去後，亜鉛めっき鋼製ワイヤブラシを用いて素地金属の表面に亜鉛を付着させる．適用塗料には，表面自由エネルギーの極性成分が約  $3 \text{ mN m}^{-1}$  の汎用塗料または調整済み塗料を用いる．これにより従来技術では得られなかった亜鉛の犠牲防食作用による耐食性の向上とともに表面自由エネルギー解析に基づく塗料のぬれ性の改善に起因した耐食性の向上が期待できる点で新しい知見を提供するものである．また，塗膜そのものの劣化について低周波数領域におけるインピーダンスの変化率に着目することで，塗膜の劣化を推定できる可能性がある．今後明らかにすべき課題は，再塗装時における旧塗膜の除去と素地鋼板に対する亜鉛の付着を両立可能な素地調整条件を見出すことである．これにより塗替え時の工程を半減できれば，新規防食システムの実用性をさらに高めることが可能と考える．

## 発表論文リスト

### 第2章 樹脂成分の異なる塗装鋼板で生じる塗膜の劣化機構

- ・ Hiroaki KOBAYASHI, Yoshiya YAMASHITA, Naohiro HAYASHI, Yasuhiro KATAOKA and Masazumi OKIDO, “Research on the Correlation between the Phenomena of Coating Degradation in Steel Coated with Various Paints and Impedance Value,” Corrosion Engineering, Vol. 64, pp.67-77, 2015.

### 第3章 ジンクリッチペイントの防食機構

- ・ 小林弘明, 森田晃一, 山下勝也, 片岡泰弘, “微粒子ピーニングが塗装後耐食性に及ぼす影響,” 色材, 第91巻, 第1号, pp.2-12, 2018.
- ・ 小林弘明, 森田晃一, 山下勝也, 片岡泰弘, “素地調整が有機ジンクリッチペイントの耐食性に及ぼす影響,” 色材, 第92巻, 第4号, pp.97-106, 2019.

### 第4章 塗膜と素地金属の界面に形成された腐食生成物が耐食性におよぼす影響

- ・ 小林弘明, 森田晃一, 山下勝也, 片岡泰弘, “塗装した熔融 Zn 合金めっき鋼板の腐食挙動,” 色材, 第90巻, 第1号, pp.4-10, 2017.

### 第5章 素地調整方法と表面状態の関係

- ・ 小林弘明, 森田晃一, 山下勝也, 片岡泰弘, “塗装前処理としての大気圧プラズマ処理が金属材料に及ぼす影響,” 色材, 第91巻, 第8号, pp.260-267, 2018.

### (国際会議発表)

- ・ Hiroaki KOBAYASHI, Koichi MORITA, Yoshiya YAMASHITA and Yasuhiro KATAOKA, “Relation between surface preparation and corrosion resistance in painted steel sheets,” AWAM International Conference on Civil Engineering, Penang, MALAYSIA, August 2019, Lecture Note in Civil Engineering (Proceedings of AICCE'19), Vol. 53, pp.587-600, 2019.

## 謝辞

本論文の執筆にあたり豊橋技術科学大学大学院 工学研究科 機械工学系 教授 福本昌宏先生（現 豊橋技術科学大学 研究推進アドミニストレーションセンター 特任教授）、応用化学・生命工学系 教授 松本明彦先生、応用化学・生命工学系 教授 高島和則先生および建築・都市システム学系 准教授 松本幸大先生に終始丁寧なご指導、ご助言をいただきました。心より感謝いたします。また、本研究の実施にあたり貴重なご助言、ご指摘をいただいた名古屋大学 未来材料・システム研究所 教授 興戸正純先生（現 名古屋大学 名誉教授）に深謝の意を表します。さらに、腐食防食技術に携わる企業研究者の立場から本研究について議論していただいた株式会社ナカボーテック 技術開発センター 技術開発チーム 主任研究員 星野雅彦博士に感謝いたします。また、本研究で用いた試料作製にご協力いただいた株式会社興和工業所 事業開発本部部长 津坂峯隆氏および株式会社 I.P.S コーポレーション 顧問 濱田 潮氏に謝意を表します。

本研究は公益財団法人内藤科学技術振興財団平成 25 年度研究助成事業、公益財団法人 LIXIL 住生活財団平成 27 年度若手研究助成事業、国立研究開発法人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、公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団平成 27 年度研究助成事業、公益財団法人 LIXIL 住生活財団平成 29 年度調査研究助成事業および公益財団法人スガウエザリング技術振興財団平成 29 年度研究助成事業により得られた成果の一部であり、シンクロトロン光 X 線回折実験は公益財団法人科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センターのビームライン 5S2（実験番号 2018D4001）で実施しました。ここに記して謝意を表します。

本論文の内容は、あいち産業科学技術総合センター産業技術センター金属材料室に在籍しながら実施した研究をまとめたものであり、本研究を実施する機会を与えていただいた愛知県 経済産業局 西村美郎技監、あいち産業科学技術総合センター 児島雅弘前所長、池口達治所長、中莖秀夫副所長および福田嘉和産業技術センター長には感謝の念に堪えません。また、本研究の実施にあたり関係各所との調整および叱咤激励いただいた産業技術センター 金属材料室 古澤秀雄室長に深謝の意を表します。さらに、愛知県公設試職員としてのあり方や研究の基本方針に関して貴重なご意見、ご指摘をいただいた片岡泰弘主任研究員（現 産業技術センター 自動車・機械技術室 室長）、松田喜樹主任研究員（現 三河繊維技術センター 主任研究員）、山口敏弘主任研究員（現 三河窯業試験場 主任研究員）にお礼申しあげます。また、日々の技術相談、依頼試験の他、突発的に発生した豚コレラ防疫作業に昼夜平日休日問わず対応が求め

られるなかで、本研究の取組みに対してご理解、ご協力いただいた杉本賢一主任研究員、山下勝也主任研究員、森田晃一主任ならびに関係各位に感謝いたします。

2020年初頭より新型コロナウイルス感染症が世界規模で拡大し日本国内外を問わず未曾有の危機に直面しており、私たちの社会生活における価値判断基準は大きく変化していくものと予想されます。この劇的な価値観の変化を研究者、技術者の立場で考えると、新しい社会的価値観に対応したこれまでにない技術革新が求められると思われます。今後必要とされる新たな技術革新を実現するために、本研究の推進および本論文の執筆をとおして得られた見識や人とのつながりを大切にして、微力ながら尽力したいと考えます。また、私は地元の工業高校を卒業後、豊橋技術科学大学に1年次から入学し、修士課程修了を経て、愛知県公設試職員として試験研究業務に取り組むなかで、縁あって星野博士から福本先生をご紹介いただきました。このことをきっかけとして、古澤室長に関係各所との調整をしていただき福本先生のもとで学位論文をまとめる機会が得られたことは、私にとってとても幸運でした。豊橋技術科学大学における学部生、大学院生および学位論文執筆の経験により獲得したスキルを活かして、心を新たに“技科大”出身の一研究者、一技術者として科学に裏打ちされた新しい技術の開発を目指し、中立公正を信念として持続可能な社会の実現に貢献していきたいと強く思います。

最後に私事ながら、私生活を支えていただいた家族に謝意を表します。

2021年1月 表面処理第1試験室にて

小林弘明