

塗装めっき鋼板のための新規防錆顔料の開発と
犠牲防食塗装系の防食機構の解明

Development of New Antirust Pigment for Painted Plated Steel
Sheet and Elucidation of Corrosion Inhibition Mechanism of Painted
Sacrificial Protection System

学位取得年月 2017年 9月

松田 英樹

第1章 緒論	1
1-1 研究背景	1
1-2 防食塗料における使用材料	3
1-3 防食塗料の性能評価技術	5
1-4 塗装鋼材の腐食機構	7
1-5 犠牲防食	9
1-6 本論文の目的	10
1-7 本論文の構成	12
第2章 防錆顔料の開発	13
2-1 緒言	13
2-2 従来技術の課題	15
2-3 実験	17
2-4 結果と考察	21
2-5 第2章まとめ	32
第3章 促進試験法の開発	33
3-1 緒言	33
3-2 実験	34
3-3 結果と考察	37
3-4 新規促進試験	47
3-5 第3章まとめ	52
第4章 塗装めっき鋼板の切断端部の腐食機構	53
4-1 緒言	53
4-2 実験	54
4-3 結果と考察	57
4-4 腐食機構のモデル化	63
4-5 第4章まとめ	70
第5章 防錆顔料が切断端部の犠牲防食に与える影響	71
5-1 緒言	71
5-2 実験	72
5-3 結果と考察	74
5-4 第5章まとめ	85
第6章 総括	86
6-1 総括	86
6-2 今後の展望	90
引用文献および関係特許論文	91
謝辞	96

第 1 章

緒論

1-1 研究背景

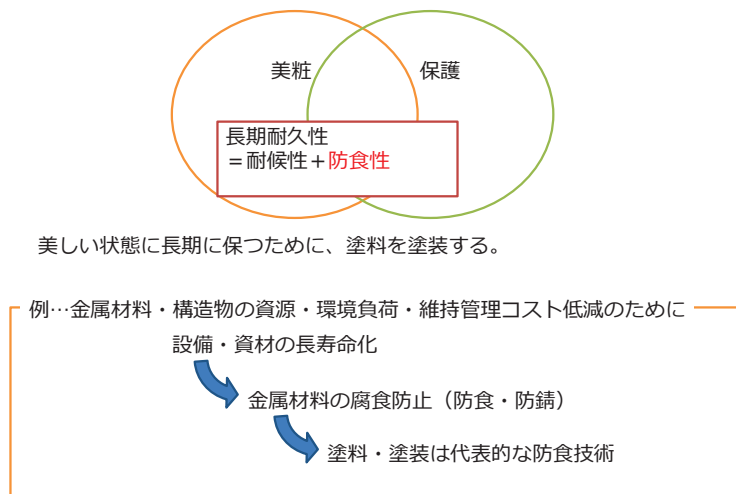


図 1-1 塗料の代表的役割

鉄を代表とする金属を材料とした自動車・家電製品や、橋梁・化学プラント設備・港湾施設といった大型構造物は、種々の環境要因によって腐食し、強度低下を経て崩壊に至る。したがって金属材料・構造物の更新に伴う資源・環境への負荷を低減するためには、これらの長寿命化が有効である。そのために、金属材料は腐食防止（防食）技術が必要となる。防食技術には、SUS などの耐食性材料の適用や、流電陽極による電気防食法、塗料の塗装といった方法がある。この中でも、適用に対する汎用性が広く低コストでかつ補修が容易な塗料の塗装は代表的な防食技術である（図 1-1）。特に海に囲まれた日本においては防食技術が重要である。日本において鋼材の防食を主たる目的とした塗料（防食塗料）の市場規模は 36 万 t/年とされ、世界的にみても中国、インドに次いで大きな市場である。

図 1-2 に塗料の構成を示す。塗料は溶剤、樹脂、添加剤、顔料類からなる。鉄鋼を腐食から護る防食塗料の多くは、樹脂に環境遮断能力が高いビスフェノール型エポキシ樹脂を用い、必要に応じて付着力向上を目的にシランカップリング剤等の添加剤、更には種々の顔料を含有し、下塗として用いられる。特に防食を目的に添加される顔料は、防錆顔料と呼ばれる。



図 1-2 塗料の構成

近年、塗装時に排出される VOC 削減の目的から水性塗料への移行が進んでいる。しかし、防食を目的とする下塗では長期の防食性の実績が必要であり、水性化は限定的となっている。更に、下塗に添加される防錆顔料の中には、鉛・クロム・スズ系といった有害化合物が多く使用されており、これらの削減も必要となっている。

塗料は被塗物の特性や使用条件によって機能の異なる塗料を積層する。更にそれぞれの層が膜厚も適正化され使用されるため、種々の工法（塗装仕様と呼ぶ）が存在する。図 1-3 には、主に日本国内における代表的な塗装仕様を比較し示す。港湾・海洋構造物は、厳しい腐食環境であるにもかかわらず修繕が容易ではない上に、期待耐用年数 30 年という長期の防食設計が要求される。これらは大型構造物であるために、母材である鉄鋼構造にめっきを施すことができない。このため、この用途ではジンクリッチペイントと呼ばれる金属亜鉛末を多量に含有し、めっき的な役割を持つ塗料が最下層に適用され、その上に膜厚は実に 1mm 以上となる超厚膜形の無溶剤エポキシ樹脂塗料が塗装され、実際に海洋環境における 30 年の防食実績が報告されている²⁾。近年新設あるいは塗り替えられる鋼橋の防食に対する期待耐用年数も 30 年前後とされ、かつ美観も要求されるために、最表層には着色したカラー塗料（上塗）が塗装されることが特徴となる³⁾。自動車や外装建材といった工業製品は、先に説明した構造物に比較して小さく、細分された部材毎に塗装が可能な場合もあり、溶融めっき鋼板を用いることができる。このためジンクリッチペイントは不要となり、塗装全体の合計膜厚が 20~100 μm となることが特徴である。建築・鉄骨に比較して期待耐用年数の長いこれらの塗装仕様は、いずれもジンクリッチペイントあるいはめっきにより犠牲防食を取り入れていることがわかる。つまりこれらの塗装系における防食は、犠牲防食と塗装の二重構造からなる防食機構となっている。本論文ではこれらを「犠牲防食塗装系」と呼ぶ。近年、大型鋼構造物についてはさらなる LCC 低減のための長期防食性が必要となっている。

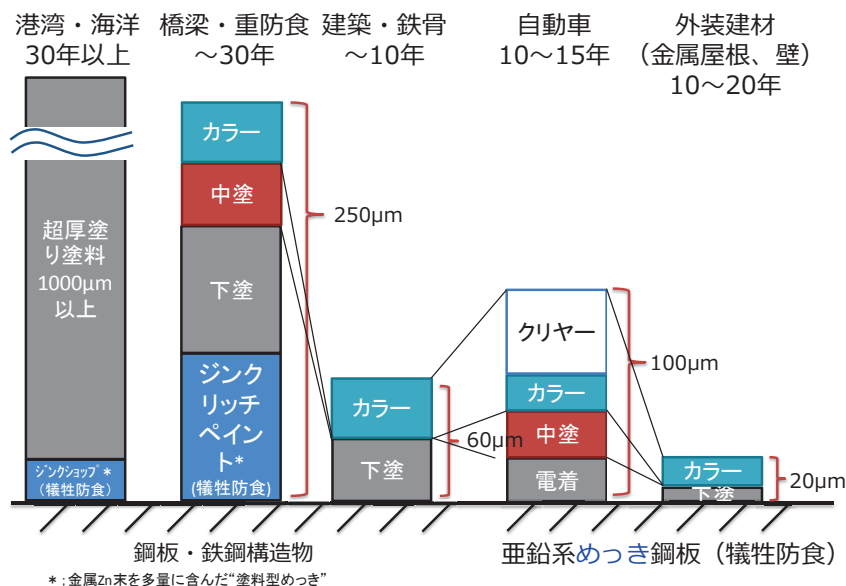


図 1-3 日本国内における代表的な塗装仕様と期待耐用年数

1-2 防食塗料における使用材料

鉄鋼を腐食から護る目的の防食塗料のうち、ジンクリッチペイントを除く一般的な防食塗料は、塗装仕様でみた場合最下層に塗装されるため、「下塗」と呼ばれる。下塗の防食性は、環境遮断能力と基材への付着力、およびインヒビター能力のバランスによって発揮する^{4),5)}。そこで下塗には環境遮断能力に優れたエポキシ樹脂を用い、シランカップリング剤などによって付着力を強固なものとする。更に、鋼材面からも下塗の付着性を高めるために、ブラスト処理による表面粗度の付与あるいは化成処理による化学的結合点の形成が施される。しかし外力によって、あるいは使用条件上初めから無塗装部位が存在する場合においても鋼材を腐食から守る必要があることから、防錆顔料を添加しそれが腐食環境中へ溶出することによって塗膜にインヒビター能力を与える。防錆顔料を含むインヒビターの作用機構については電気化学的な評価による体系化⁶⁾⁻⁸⁾、量子化学的なアプローチによる機構解明などが進んでいる⁹⁾⁻¹¹⁾。

従来、塗料の防錆顔料には鉛化合物や6価クロム酸化合物、錫化合物といった人体及び環境に対して有害な重金属系化合物が使われている。図1-4に示したように、いまだに多くの塗装系の下塗にこれら有害物が使用されていることがわかる。自動車・家電製品の防食に使用されてきた鉛・錫については、1990年代にEUで始まったRoHS指令やELV規制といった各種規制によって削減あるいは代替技術開発が進み、現在では世界的に限られた用途でリスク管理のもと使用されている。その他の用途における6価クロム酸化合物については、その代替技術の難易度が高く、特に日本やアジアの腐食環境の厳しい地域では代替が進んでいない。従って、現在残っているこれらの有害物フリー化が今後重要となることは明らかである。

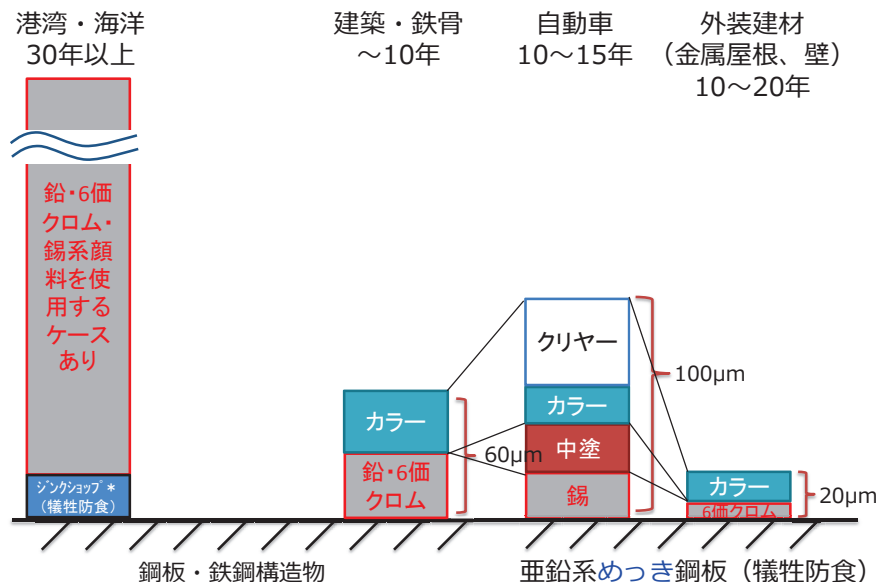


図1-4 有害物を防錆顔料として含有する塗料と関係する塗装仕様

例えば外装建材は、図1-5に示すような「プレコート方式」と呼ばれる方法にて製作される。大型のコイルコート塗装工場にて、鋼材の両面に主に溶融めっきが施され、更に連続し化成処理

および塗装が施される。めっきとしては亜鉛めっき系の中でも防食性が高いとされる 55%Al-Znめっきが用いられる。すなわち、塗装鋼板の構成は図 1-6 に示す形となる。しかし塗装された鋼材は、その後に切断・折り曲げ加工され最終製品として使用される。このため、切断端部や折り曲げ加工部では犠牲防食が働く金属部が露出した状態で使用環境に曝されることとなる。その結果著しい犠牲防食作用が進行し、特に切断端部においては塗膜の膨れや剥離が発生（エッジクリープ）することが問題となる^{12),13)}。従ってこの用途の防食塗料では、カルシウムクロメート・ストロンチウムクロメート・バリウムクロメートといった発がん性が強く、更に水質汚染が懸念される 6 価クロム酸化合物が用いられている。

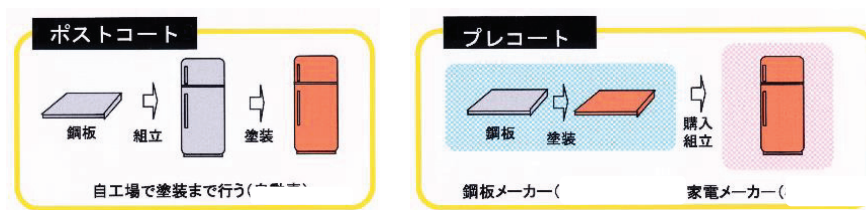


図 1-5 ポストコートとプレコートの比較

無公害型防錆顔料に関する従来の研究および開発^{14)~21)}については第 2 章で述べる。概要としては、酸化剤系としてモリブデン酸化合物、タングステン酸化合物、そのほかにリン酸系、イオン交換シリカなど多岐にわたる。しかしいずれも防食性能上問題がある。

このような状況から、6 価クロム酸系防錆顔料に代替可能な防錆顔料技術は必要である。

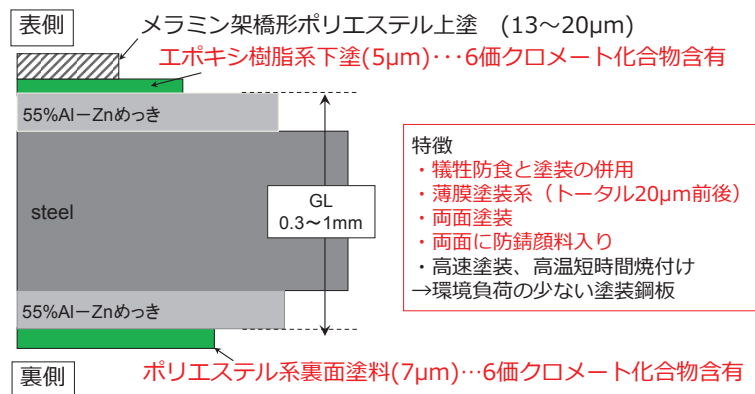


図 1-6 外装建材用塗装鋼板の構成

1-3 防食塗料の性能評価技術

開発検討に要する期間の圧縮は、促進試験法の良し悪しに依存する。特に長期の耐久性を要求される防食塗料の開発においては、優れた促進試験は開発コストの圧縮、市場競争力の確保にとって重要であり、更には現象解明のための道具となり基礎研究へ貢献する。ひいては次世代の新技术開発の加速を促し、我々の生活を豊かにすることに深く貢献する。塗料の性能に関しては、例えば日本工業規格 JIS K5600 は塗料の試験に関するものであり、この中に各種促進試験方法が詳細に規定されている。さらに用途別に塗料が満たすべき合格基準が、例えば、鋼構造物用錆止め塗料であれば JIS K 5551 規格の中に制定されており実際に運用されている²²⁾。海外についても同様で、ISO や NACE といった防食技術の協会、更には SAE といった特定の工業分野の技術協会等により、種々の試験法およびその塗料が満たすべき基準が規格化され、更には世界的に広く規格化を進めるために ISO への同等規格の制定も進んでいる。ただしこれらは工業的に製造された塗料が必要最低限の一定の品質を持っているかどうかを判定するための性質が強く、必ずしも新技术開発における優劣を判定するものではない。

さらに具体的に例を述べると、防食塗料の防食性については、JIS K 5600-7-1にあるような中性塩水噴霧試験(同等規格として ISO 9227)をもって判断されることがしばしばある。しかし、この試験は屋外の使用環境における防食性の優劣を必ずしも担保するものではない^{23),24)}。耐候性についても同様であり、JIS K 5600-7-7に記載されているキセノンランプ式の促進耐候性試験が、どのような樹脂を用いた塗料であっても屋外暴露試験における耐候性を的確に再現する担保はとられていない。工業製品の品質規格としての「促進試験」と、実用性を判断する「再現試験」の考え方が混同されていることも問題の根底にあると考えられる。

このように実態の優劣を反映しない促進試験は、誤って品質判断された塗料を早期に市場へ広めてしまう可能性がある。これは橋梁・港湾施設などの社会インフラをはじめとする重要施設や構造物を早期に劣化させてしまうことに繋がり、我々の生活に多大な不利益を与える。

	屋外暴露試験	促進試験				
		非サイクル	乾湿複合サイクル (塩水、乾燥、湿潤の3要素)			
		連続塩水噴霧 JIS K 5600 ISO 9227	高温乾湿 JIS K 5600-A ISO 11997-1	常温乾湿 JIS K 5600-D ISO 11997-1	乾燥長い SAE J2334	絶対湿度一定で 乾湿 定ISO 16539
特徴	・ 正確 ・ 期間および 工数膨大	・ 速くわかり やすい ・ 屋外暴露と 合わない	・ 速い ・ 犠牲防食塗装 系で屋外暴露 と合わない	・ 比較的速い ・ 犠牲防食塗装 系で屋外暴露 と合わない	・ 比較的遅い ・ 強腐食環境の 屋外暴露と 合わない	・ 暴露再現する が遅い ・ コンディショ ンがシビア、 高コスト
普及度	大企業限定的	一般的	一般的	一般的	準一般的	限定的



防食技術の開発は、試行錯誤の繰り返し
 ・ 膨大な検討工数(暴露試験)、無駄の発生(暴露と合わない促進試験)
 ・ 実用性のない品質が市場に展開 ⇒ インフラの消耗などの損失

図 1-7 代表的な促進試験の特徴

従来の研究によれば、JIS K 5600 の防食性試験と屋外暴露試験との相関性について、ある程度相関するという報告²⁵⁾と、全く相関しないという報告^{26),27)}がある。従来の促進試験法に疑問を呈

した日本の研究者グループが絶対湿度に着目した促進試験法に関する研究を行い^{28,29)}、2013年にISO16539に新たに制定されているなど、促進試験技術への関心は近年高まっている。ただしいずれの報告も、塗装試験片の水準数やn数が少ない、または暴露試験地が一か所のみ、または腐食生成物の解析がされていないなど、十分に検証されているとは言えない。図1-7に近年広まりつつある促進試験の特徴を比較する。特に、屋外暴露試験と相関性が低いと主張するグループの報告では、亜鉛めっき系の犠牲防食が作用する系では、濡れ時間と乾き時間のバランスによって生成する亜鉛系の腐食生成物が異なり、屋外暴露試験と相関性が得られないとしている³⁰⁾。このことは、ジンクリッチペイントはめっき機能を持つ塗料であることから、図1-8に示した多くの塗装系では優れた促進試験が存在していないことを示している。

従って長期耐久性が要求される防食塗料の屋外における長期性能を、短期間で的確に判断できる促進試験の開発が必要である。

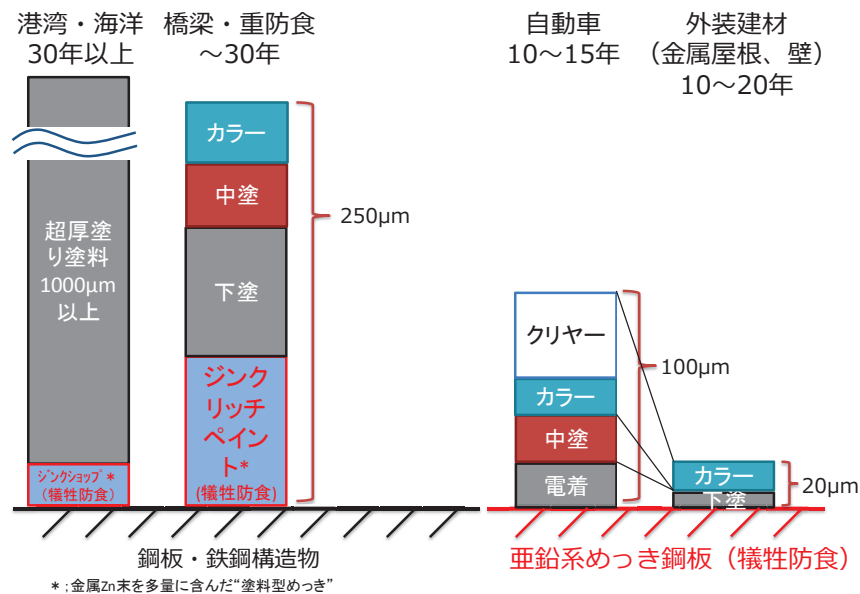


図 1-8 犠牲防食が適用されている塗装仕様

1-4 塗装鋼材の腐食機構

塗装鋼材・鋼板の防食性は、塗膜の環境遮断能力と鋼材との付着力、および塗膜のインヒビター能力によってほぼ決定されることが古くより経験的に知られている。図 1-9 に防食塗料の特性とその解析法を示す。

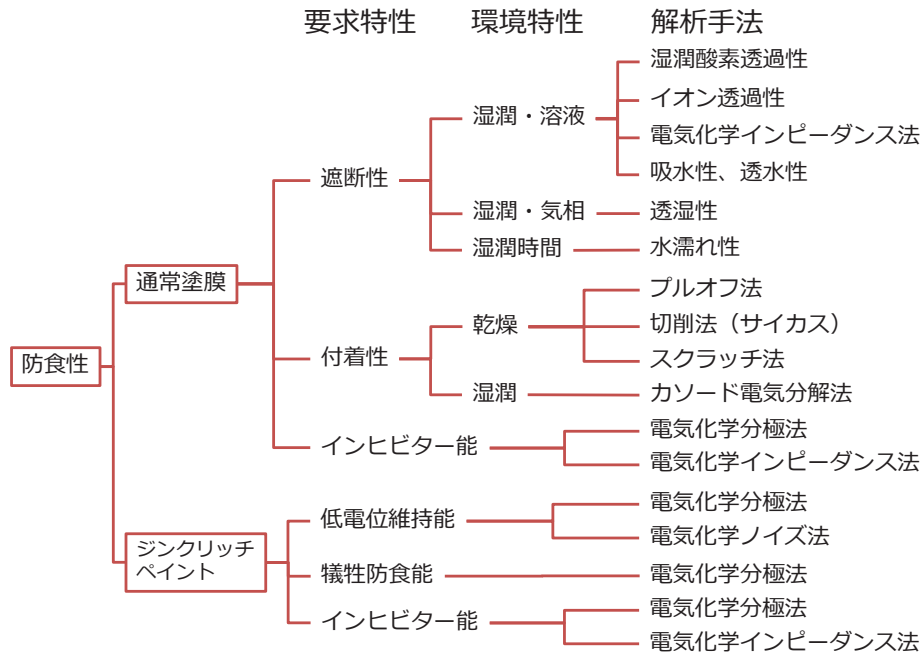


図 1-9 塗膜の防食性に与える特性とその解析手法

いずれの特性に対しても複数の評価方法があり、これらはそれぞれ一つの物理化学的な切り口を明らかにするものであり、単独で防食性の良し悪しを予測することは困難である。更には、腐食環境に曝された試験体では評価不可能な解析手法も混在しており、腐食現象に対する塗装の役割を論ずるには必ずしも適さないと思われるものもある。このように、塗装の防食性を決定する特性の解析法が種々にわたる理由の一つは、塗装システムを包括する腐食機構が確立されていないためと考える。

例えば図 1-10 に示すように塗膜下における腐食は、酸素・水の腐食因子と塩分等の腐食促進物質が塗膜を透過し、塗膜下の膨れ周辺部にカソードを形成し塗膜の剥離を伴いながら、同時に錆の生成あるいは浸透圧現象によって塗膜を押し上げながら進行するモデルが一般的である^{31),32)}。しかしここに塗膜に含有する防錆顔料由来のインヒビター能力がどう影響を与えるのかは明らかではない。さらに電気化学インピーダンス法による等価回路解析では、具体的に付着性がどう寄与するのかの解釈は明示されていない。更には犠牲防食系では塗膜より下のめっき層が腐食により消耗するが、これが塗装の特性にどのように関係するのも明示されていない。更には、図 1-3 で示したように塗装は複層であることが一般的であることも考慮していく必要がある。

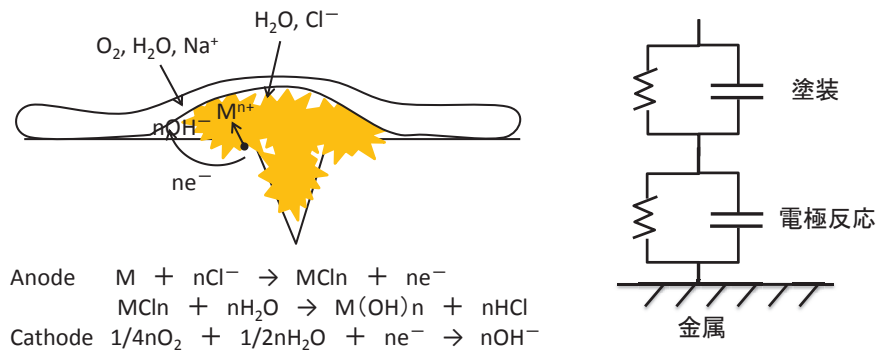


図 1-10 塗膜下腐食のモデル図と等価回路の例

近年では、遮断性・付着性・インヒビター能力に関する代表特性を元に多変量解析などによってその寄与を明らかにしようとする試み等も報告されている³³⁾。塗装鋼材の腐食機構を総括するモデルを構築することができれば、新機能の塗料開発はもとより、新機能のインヒビターの開発やその挙動解明といった基礎研究にも役立てることができる。更には、塗装された施設や設備の腐食状況の診断基準の明確化や、社会インフラの防食塗装の劣化状態の的確な判定による保守・修繕計画の高精度化に役立つと考える。従って、今後長期防食性を得るために増加すると考えられる犠牲防食塗装系の防食機構を示すモデルが必要である。

1-5 犠牲防食

鉄鋼材料を腐食から守るためには、*pourbaix*による電位-pH 図 (図 1-11) ³⁴⁾から明らかなように、鋼材の電位を低く保つことが有効であり、そのためには電位が卑である亜鉛と接触させることが有効である。さらに亜鉛と鋼材を電氣的に接触させておくことで、何らかの外力や劣化により鋼材が露出した場合には、亜鉛は犠牲陽極として作用し鋼材を腐食から守ることができる。特に後者は犠牲防食作用と呼ばれ、古くから亜鉛系めっき鋼板やジンクリッチペイントとして種々の鋼材に幅広く適用されている ³⁵⁾⁻³⁷⁾。

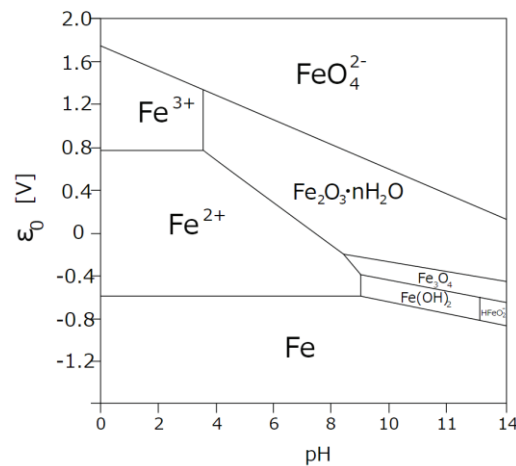


図 1-11 *pourbaix* の電位-pH 図

近年、亜鉛めっき鋼板の防食機構として亜鉛系の腐食生成物の形成過程および腐食生成物による防食効果が注目され、種々報告されている。すなわち、腐食抑制能力のある緻密な錆が形成すれば、亜鉛の消耗速度も小さくなることや、亜鉛が消耗した後でも鋼材の腐食速度が低く抑えられることが示されている ³⁸⁾。著者もジンクリッチペイントを用いた検討において、長期の防食性が優れるものは腐食試験後にインピーダンスが大きく上昇し防食性が増すことを報告している ³⁹⁾。これらから、亜鉛系の材料による鋼材の防食機構は、低電位維持能、犠牲防食能、インヒビター能のみでなく、犠牲防食によって生成したイオンが瘡蓋として作用する自己修復の要素があることが示唆されたと考えられる。自己修復挙動を検証するためには、従来は電気化学インピーダンス法による解析 ⁴⁰⁾⁻⁴²⁾が中心であるが、犠牲防食機構によって引き起こされる自己修復においては異種金属が接触した状況下で電気化学的に分離解析する手法が必要となる。また図 1-3 で示したように、長期耐久性を要求される塗装系は、犠牲防食塗装系である。このとき下塗に添加されている防錆顔料がインヒビターとして犠牲防食とは独立に作用するのか、あるいは協同的に作用するのかについても明らかにはされていない。これらが明らかにすることができれば、より有効な長寿命の防食設計が可能になる。

1-6 本論文の目的

本論文は、犠牲防食塗装系の更なる長期防食性を得るために、6価クロム酸化合物に代替可能な新しい防錆顔料の開発、長期耐久性塗料を開発のために要する期間及びコストを圧縮するための促進試験の開発、犠牲防食塗装系のモデル化、更には犠牲防食塗装系における防錆顔料の役割を明確化することにある。目的が達成されることにより、次世代の防食システムの基礎及び指針が得られるものとする。

塗料による防食技術に関する既往の研究は、**図 1-12** に示すような系統別で整理することが出来る。本論文では、インヒビター能、耐久性、腐食機構についての研究成果をまとめることとなる。

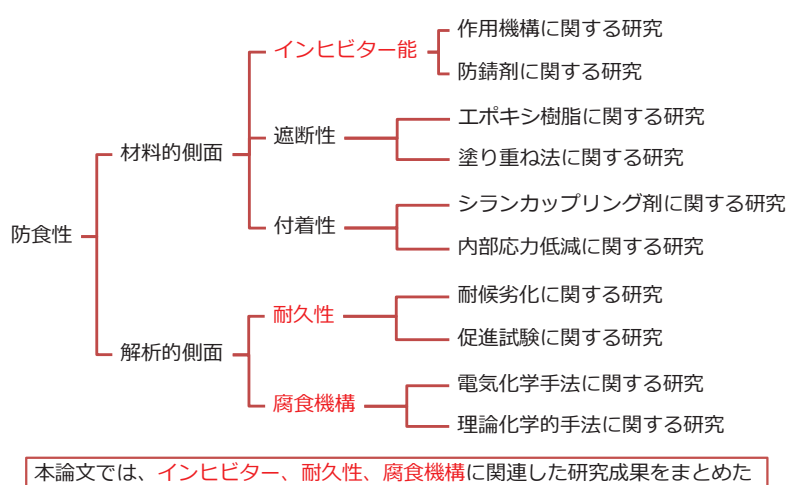


図 1-12 防食塗料分野に関連する既往の研究の体系図

本論文の目的を達成するための研究題材としては、犠牲防食塗装系であり、有効な促進試験法が未確立であり、かつ 6 価クロム酸系防錆顔料が適用されているものが適している。このため本論文では外装建材用塗装鋼板（塗装 55%Al-Zn めっき鋼板）に着目する。

まず、有害性の低い新規の高性能防錆顔料の開発を進める。本研究では、各種化合物を溶解した溶液にめっき鋼板を浸漬し、その表面の電気化学特性やグロー放電発光スペクトル分析法(GDS)による組成分析を行うことによって、新規防錆顔料を開発検討している。その結果、酸化剤として 5 価のバナジン酸化合物、皮膜形成剤としてケイ酸系カルシウム塩、更には pH 調整剤としてリン酸系カルシウム塩の混合物型での開発している。混合物型とすることで防食目的に合わせその比率を変動することが可能となり、汎用的に展開が期待できる。性能実証については、千葉県南房総市、新潟県三条市、鹿児島県沖永良部島の 3 か所について、延べ 2000 枚におよぶ屋外暴露試験を実施し、開発技術は他の防食塗装系適用が進んでいる。この検討については、本論文第 2 章で詳細に述べる。

続いて、膨大な屋外暴露試験結果と JIS 及び ISO といった世界標準的な促進試験と比較検討を行い、屋外暴露試験とはなんら相関性を示さないという大きな課題があることを示す。更に複合

サイクル腐食試験結果について統計的な解析および電気化学的な確認検討を進め、屋外暴露試験における防食性の優劣を高精度で再現する新たな促進試験法を検討する。すなわち既往の研究とは、統計的な解析と電気化学的な検証の両面から検討を進めた点が異なる。新規の促進試験は、短時間の促進耐候性試験と複合サイクル腐食試験を組み合わせること、このときの複合サイクル腐食試験の条件としては、塩水噴霧による湿潤時間を抑制し、高湿度条件による潮解湿潤時間と乾燥時間を増大することが特徴となる。代表的な塗膜の劣化モードである塗装表面の耐候劣化によって引き起こされる表面親水化と、犠牲防食によって発生する腐食生成物の腐食部への固着性が、再現性向上のための大きな要因であることを示す。さらに幅広い塗装系における再現性を確認する。この検討については本論文第3章で詳細に述べる。

次に、開発技術（防錆顔料、促進試験）をベースに、犠牲防食塗装系における腐食防食機構をモデル化するための詳細な検討を進める。具体的にはインヒビター能力（防錆顔料種）・遮断性（上塗種）を意図的に変動した塗装仕様を準備し、第3章にて述べる新規促進試験を用い、電気化学インピーダンス法による定量的解析を行う。著者は、腐食現象およびその防食技術は電気化学反応をベースとしたものであるから、本来は比較的単純な電気化学的な等価回路によって表現されるべきものと考え、その結果として複合腐食電気化学回路を提案する。このモデルは、海水等の塩水に塗装鋼板を浸漬し、その中で電気分解を行う形で表現することが特徴となる。めっきと鋼材の電位差で説明される犠牲防食、腐食液の電気抵抗、塗膜の特性としての遮断性、付着性、インヒビター能力は、すべて複合腐食電気化学回路の中の抵抗及びコンデンサーに意味付けることが可能となる。このモデルにより、塗装鋼材の腐食機構は、鋼材種はもとよりめっきの有無や塗装種に関係なく、その腐食現象を考察し、防食するためにどの部分を変化させればよいのか等の考察が可能となる。この検討については本論文第4章にて詳細に述べる。

最後に、犠牲防食と塗装防食の二重構造からなる犠牲防食塗装系において、防錆顔料の役割を明確にするための検討を進める。そのためには、犠牲防食塗装系における腐食・防食機構を電気化学的に直接解析する手法が必要である。塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の切断端部の電気化学分極特性から、アノード・カソードそれぞれ特定電位の電流を追跡することで、犠牲防食の結果として現れる自己修復挙動の解析が可能となる事を示す。この方法によって、塗膜に含有する防錆顔料は、犠牲防食に対して直接的に作用を及ぼし、修復皮膜の性質をコントロールすることを示す。この検討については本論文第5章で詳細に述べる。

以上の検討を総括し、次世代防食システムのための基礎・指針について考察を加える。これは第6章にて述べる。

1-7 本論文の構成

これまで述べたように、本論文は犠牲防食塗装系についてさらなる長期防食性を得るために、外装建材用塗装鋼板（塗装 55%Al-Zn めっき鋼板）の切断端部の腐食・防食を根幹の研究課題とする。本論文は本章を含めて6章からなる。

第1章では、塗料・塗装分野の概要と種々の研究課題を述べ、犠牲防食が働く塗装めっき鋼板の切断端部における塗膜の防食性を研究題材として選択した理由を述べた。

第2章では、人体および環境に負荷の大きな6価クロム酸化合物系防錆顔料に代替可能な新しい防錆顔料を開発する。これらは電気化学分極法およびめっき表面のGDS分析により詳細に解析し、その性能実証試験としては国内3地点4方式による屋外暴露試験を実施している。

第3章では、促進試験の開発について述べる。世界的に認知され普及している代表的な促進試験と第2章で得られた屋外暴露試験結果と比較し、これらの間の相関性が著しく低いことを明らかにする。統計的な解析及び分析、電気化学的な検証を加えることで、望ましい促進試験のありかたを示し、屋外暴露試験と高い精度で相関する促進試験法を開発する。

第4章では、腐食・防食機構のモデル化を進める。塗膜表面の親水性、下塗の防錆顔料、さらには表裏の防錆顔料の組み合わせなどを系統的に変動した塗装系により、第3章で開発した促進試験、及び電気化学インピーダンス法による解析を進める。それらをまとめ、塗装めっき鋼板の切断端部の腐食挙動を説明可能な複合腐食電気化学回路を提案する。

第5章では、犠牲防食塗装系における防錆顔料の役割を明確化する。犠牲防食塗装系の腐食・防食挙動を解析するための電気化学計測手法を開発し、塗装に含有する防錆顔料が犠牲防食機構へ直接的に関与し、自己修復挙動に影響を与えることを示す。

第6章では、得られた成果を総括し、今後の展望について述べる。

第2章

防錆顔料の開発

2-1 緒言

第2章では、塗装55%Al-Znめっき鋼板に適用可能な非6価クロム酸系の新しい防錆顔料の開発の概要と、これに基づく屋外暴露試験による性能実証について述べる。

金属外装建材は工場や一般住宅の屋根や壁の外装材として近年需要が伸びてきた工業製品である。加工の容易性や軽量化ならびに低コスト化、更には建材としての穴あき寿命が長いといった観点からプレコート鋼板が用いられることが多い。プレコート鋼板とは、クローズな塗装ラインで予め連続塗装・焼付けされた鋼帯状の塗装めっき鋼板であり、塗装工場におけるVOC発生量がゼロに近いなどの種々のクリーンな利点も有する¹⁾³⁾。屋内・屋外家電製品にも数多く用いられている。ここでは例として図2-1に日本国内の屋根材の素材別シェアを示す。ほぼ半分の面積が金属屋根であることが分かる。金属屋根はめっき調を残した非塗装ものと、カラーの塗装を施したプレコート鋼材のものがあり、それぞれ半分のシェアとされている。これらから、実に日本の屋根の1/4の面積はプレコート鋼板屋根であり、重要資材である。

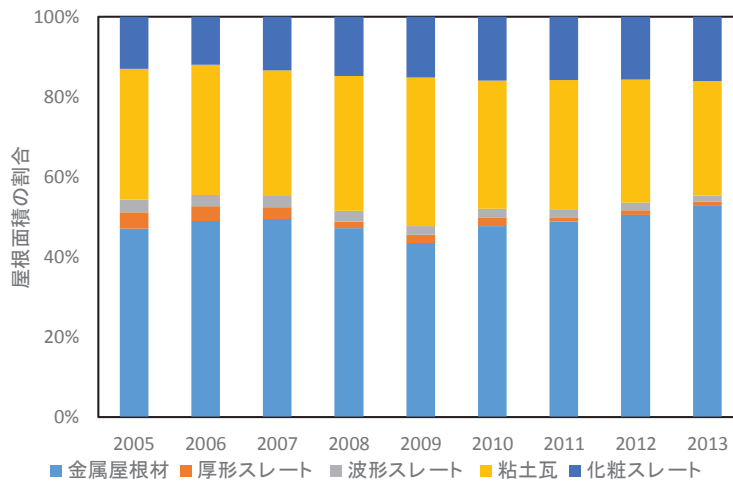


図 2-1 日本国内における屋根の素材別シェア (日本金属屋根協会公開情報)

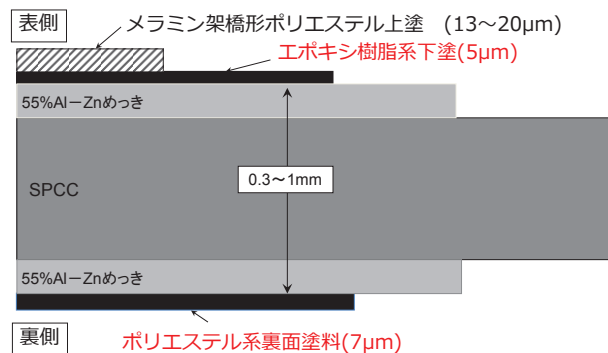


図 2-2 一般的な建材用プレコート鋼板の構成

図 2-2 にプレコート鋼板の構成例を示す。プレコート鋼板は、加工建材メーカー工場あるいは

建築現場にて、目的に応じた形状にするために切断及び折り曲げ等の加工が施されて設置に至る。従って鋼板の切断端部及びめっきに割れを発生する厳しい折り曲げ加工部では、めっき及び下地の鉄が露出している（図 2-3）。プレコート用塗料には一般部のみならずこのような金属露出部位に対する優れた防食性が求められる。そこで下塗には、これまで 6 価クロム酸系の防錆顔料が用いられてきた。

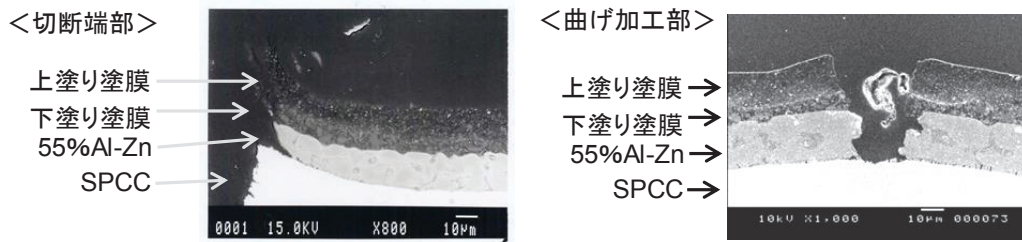


図 2-3 塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の切断端部および折り曲げ加工部

防錆顔料とは、無機系の化合物からなる粒子状の固形物であって、塗料に添加することで塗装された鋼材を腐食から抑制する役割を持つ機能性顔料の一種である。塗料以外を含む防食技術からみれば、有機化合物系の腐食抑制剤等と併せ、インヒビターと呼ばれる技術の中の一つである。防錆顔料が添加された塗料が鋼板に塗装されている場合、湿潤腐食環境中において塗膜からその成分が溶出し、鋼材へ種々の作用を及ぼし腐食を抑制することで塗膜としての防食性を向上する。しかし近年の更なる環境問題への意識の高まりから、人体および環境への有害性高い 6 価クロム酸系防錆顔料からより人体・環境への負荷が少ない防錆顔料への置き換えが望まれてきた。屋内家電用途におけるプレコート鋼板ではあ概ね 6 価クロム酸化合物のフリー化が達成されたが^{2,3)}、長期の屋外における耐久性が要求される金属建材用途における使用は限定的であった。6 価クロム酸化合物を非使用化するための技術的指針を得ることを目的とし、(社)日本鉄鋼協会に研究会が置かれた時期もあった⁴⁾。このように、幅広い実環境で 6 価クロム酸系防錆顔料と同等の防食性を発揮する代替防錆顔料を開発することが必要であり、開発することとした。

2-2 従来技術の課題

防錆顔料には、リン酸亜鉛に代表されるリン酸塩系、ケイ酸カルシウム等のケイ酸塩系など数多くある。それらの作用機構は、酸化物型、沈殿塩型、吸着型に大別されることが荒牧によって詳細にまとめられている⁵⁾⁷⁾。近年では、酢酸亜鉛とベンゾトリアゾール⁸⁾、リンモリブデン酸とシリカ⁹⁾、ストロンチウムアルミニウムポリリン酸¹⁰⁾、微小セラミック粒子とリン酸¹¹⁾、コロイダルシリカを主材料とした方法¹²⁾、2メルカプトベンゾチアゾールをセラミックマイクロカプセルに入れる方法¹³⁾、pH変動によるベンゾトリアゾールの放出¹⁴⁾などが報告されている。これらの防錆顔料や有機系インヒビターの併用に関する研究も行われている。

表 2-1 塗装めっき鋼板を対象としたときに従来技術の比較

	6価クロム酸系	リン酸系金属塩	ケイ酸系金属塩	金属イオン交換シリカ	バナジン酸リン	モリブデン酸リン	有機化合物系
機構	pH調整 酸化 沈殿塩型	pH調整	沈殿塩	沈殿塩	酸化 沈殿塩	酸化 沈殿塩	吸着 沈殿塩
注意点	耐水性	耐水性 耐アルカリ性	耐水性 耐酸性	付着性	コスト 耐水性 耐薬品性	コスト 耐水性 耐薬品性	コスト 耐水性 耐薬品性
トータル性能	○	×	△	△	△	×	×

これらから、表 2-1 には塗装めっき鋼板を広く対象とした各種の防錆顔料の従来技術と使用上の注意点、課題をまとめた。家電用のプレコート鋼板に用いる非 6 価クロム酸系の防錆顔料は、リン酸塩と金属イオン交換シリカの併用が広まっている。この技術を屋外の金属建材用として適用した場合、特に塩害地域における暴露試験では、切断端部より塗膜下を進むフクレ状の腐食（以後、エッジクリープ）が著しく進むだけでなく、一般部にフクレが発生する場合があった。実際に千葉県南房総市千倉の太平洋沿岸にて 3 年の暴露試験後の外観写真を図 2-4 に示す。

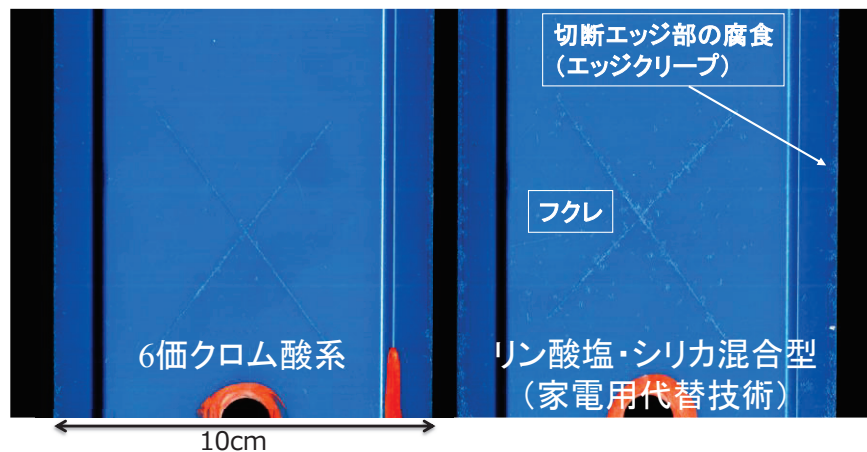


図 2-4 千倉沿岸暴露 3 年における外観比較（防錆顔料以外は同一条件）

リン酸塩及びシリカの併用からなる従来技術では、切断端部より塗膜下に膨れを発生しながら

進行する腐食（エッジクリープ）が著しいことがわかる。今もって解明されていない点もあるが、6価クロム酸系防錆顔料は、塗膜より溶出した成分が鋼板素地と酸化還元反応を起こし、自身は3価に還元されて防食能を有する皮膜を自己修復的に形成するとされており¹⁵⁾、この作用が腐食環境下において働くことにより優れた防食性を発揮すると考えられている。したがって、6価クロム酸系防錆顔料の作用機構を機能分割し、数種の化合物を併用し補完するような開発思想が有効ではないかと考えられた。

2-3 実験

2-3-1 防錆顔料溶出液を用いた防食性試験

6価クロム酸は標準還元電位がおおよそ -1.3 V(vs.SHE)といった強力な酸化剤であることから、種々の金属を酸化する。本検討についてもこの機能は必要と考え、酸化剤作用をもつ成分としては5酸化バナジウム、バナジン酸カルシウム、バナジン酸マグネシウム、メタバナジン酸アンモニウム、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸、タングステン酸を用いた。また、6価クロム酸は沈殿皮膜形成型^{9,7)}でもあるが、これら検討化合物におけるその作用は小さい。そこで、沈殿型インヒビターであるリン酸金属塩、ケイ酸金属塩を併用種々併用することとした。6価クロム酸系防錆顔料としてはクロム酸ストロンチウムを、家電用としての従来技術としてはリン酸マグネシウムとカルシウムイオン交換シリカの併用¹⁰⁾をそれぞれ比較とした。

図2-4で示したようなエッジクリーブは、めっき部と鉄部の犠牲防食作用をまず除外すれば、塗膜下の腐食先端部をアノードとし、その先近傍一般部をカソードとした酸素濃淡電池により進行すると従来知見からまずは考えられる。そこで以下のモデル的な検討により、55%Al-Znめっきに対して有効に作用する防錆顔料の基本組成を見出すこととした。

5%のNaCl水溶液にこれら検討化合物の単品あるいは併用品を、マグネチックスターラーを用い攪拌しながら飽和溶解させた。その後沈殿物を濾別し、その上澄み液を得た。この中に、55%Al-Znめっき鋼板を24時間浸漬した後に引き上げ、純水にて水洗し24時間乾燥した(工程①)。その後、2%NaCl水溶液に48時間浸漬(工程②)し引き上げた後に純水にて水洗し乾燥した(工程③)。

2-3-2 浸漬試験片の評価

2-3-1にて、工程①および工程③のときめっきの腐食状態を目視観察した。さらに、工程①の試験片に対してはグロー放電発光スペクトル法(GDS)を用い、めっき表面から深さ方向に、析出皮膜の元素組成分析を行った。工程①および③でめっきの腐食がみられなかったものについては、工程③の後に室温大気開放下にて電気化学分極特性を測定した。なお、参照電極はSCEとし、対極には白金コイルを用い、電位掃引速度は $1\text{mV}/\text{sec}$ とした。

2-3-3 防食塗料の作製

ケトン系および芳香族系溶剤で45%に希釈したビスフェノールA型の各種変性エポキシ樹脂溶液を準備し、樹脂成分100重量部に対して、チタン白顔料30部、比較検討対象となる防錆顔料を40部、硫酸バリウム20部となるように添加し、ガラスビーズを用いたサンドミルにて分散した。得られた分散樹脂溶液に、架橋剤としてMEKオキシムブロックポリイソシアネートを、エポキシ樹脂100重量部に対して15部、錫系の触媒を0.1部添加し、均一になるまで攪拌し、これを表側に用いる下塗りとした。同様の作製手順にて、樹脂をフタル酸系オイルフリーポリエステルとし

架橋剤をメラミン樹脂としたものを裏側用の塗料とした。

なお、変性エポキシ樹脂は、高架橋性を狙った官能基増量タイプ、柔軟性を狙ったポリエステル変性タイプ、ウレタン変性タイプ、高い結晶性を狙った高分子量タイプを比較した。

2-3-4 屋外暴露試験体の作製

標準的な試験体についてまず述べる。酸化ジルコニウム系化成処理を施した板厚 0.35 mm の 55Al-Zn めっき鋼板（片面あたりのめっき付着量 $150\text{g}/\text{m}^2$ ）を準備した。表側には下塗を、乾燥膜厚 $5\mu\text{m}$ となるようバーコーターにて塗布し、コンベア式熱風連続焼き付け炉にて素材最高到達温度 210 度、通過 40 秒にて焼き付けた。続いて裏側には裏側用塗料を乾燥膜厚 $7\mu\text{m}$ となるようバーコーターにて塗布し、コンベア式熱風連続焼き付け炉にて素材最高到達温度 210 度、通過 40 秒にて焼き付けた。最後に表側には上塗として金属建材用の汎用塗料（メラミン架橋型ポリエステル塗料）を、乾燥膜厚 $13\mu\text{m}$ となるようバーコーターにて塗布し、コンベア式熱風連続焼き付け炉にて素材最高到達温度 220 度、通過 45 秒にて焼き付けた。

必要に応じて、板厚み 0.5 mm の 55%Al-Zn めっき鋼板を比較に用いた。さらに上塗については、必要に応じて T_g または塗装膜厚を変動し、これらの要因効果を検討した。

得られた塗装鋼板を、 300×100 mm となるよう、裁断機にて切断し、更にモールドプレス加工を設け、これを屋外暴露試験に供する試験体とした。図 2-5 には試験片の形状、および開放暴露試験の設置状態を示す。

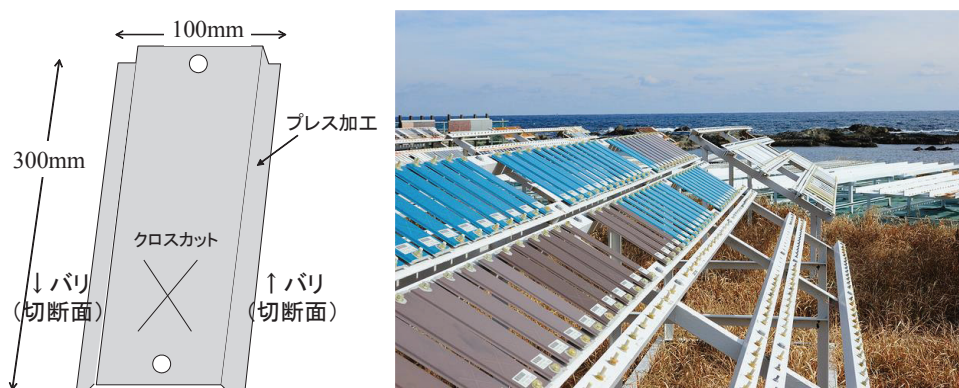


図 2-5 屋外暴露試験試験片の形状、および設置例（千倉暴露）

2-3-5 屋外暴露試験

得られた塗料の防食性をより詳細に、かつ広範囲で精度よく比較するために多地点で屋外暴露試験を実施した。具体的には、千葉県南房総市千倉町の太平洋沿岸にて南向き傾斜 30 度、および鹿児島県沖永良部島にて南向き傾斜 22 度、および新潟県三条市の信濃川および中ノ口川に挟まれた中州となる地域にて、南向き 30 度および北向き軒下 90 度(垂直軒下)の 3 地点 4 方式とした。暴露試験場の条件を図 2-6 に示す。千倉は離岸距離が最も短く、飛来塩分量が最も多い。これと

比較して沖永良部島は、飛来塩分量はやや低いもののそれでも十分な強腐食環境であり、かつ年間を通して気温・湿度が高い。グラフにおける日当たりの平均最低湿度の変化からは、常に $MgCl_2$ の臨界潮解湿度を上回っていることから、塗装鋼板表面に水膜が形成している時間は最も長くなるものと考えられる。更には緯度が低いため光線エネルギー量が最も大きいと考えられ、耐候劣化の進行が激しい。新潟は日射量が最も小さく、年間を通して気温が低いこと、冬場の湿度がやや高いことが特徴となる。飛来塩分量は著しく少ないものの、軒下方式では雨がかりがないため長期的にみて付着塩分量の増大が予想される。

試験場名称	千倉	沖永良部	新潟
所在	千葉県南房総市	鹿児島県沖永良部島	新潟県三条市
離岸距離	20~50 m	300 m	15~20 km
年平均飛来塩分量	1.8 m dd	0.9 m dd	0.1 m dd > *mdd: mg/dm ² /day (但、信濃川・中ノ口川中州)
方式	南向き30°	南向き22°	南向き30°・垂直軒下
2008気象庁データ			
日照時間	1909 h	1885 h	1690 h
降水量	1858 mm	1604 mm	1844 mm
降水日数 (5mm ≤ /day)	67 日	73 日	81 日 (降雪含む)
平均気温	16.0 °C	22.7 °C	13.7 °C
平均湿度	76% RH	73% RH	69% RH
平均最低湿度	15% RH	34% RH	18% RH

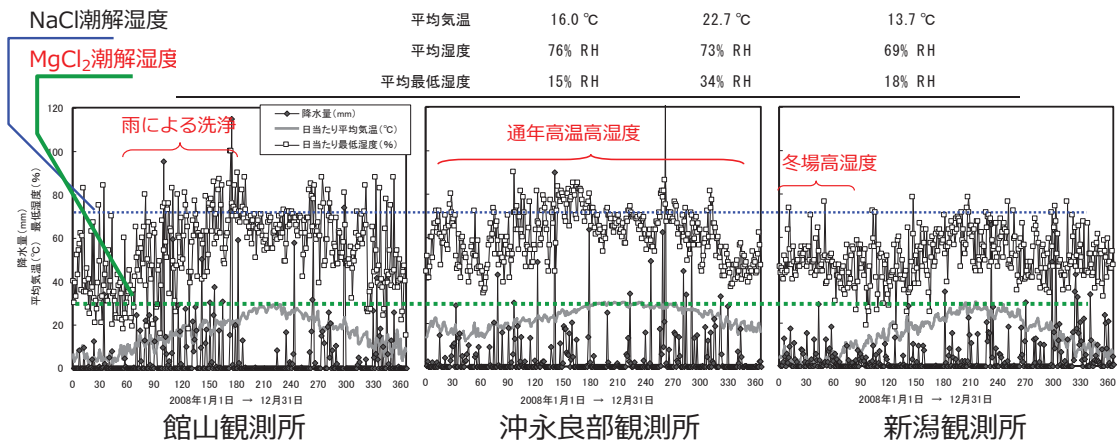


図 2-6 屋外暴露試験場に関する比較

2-3-6 暴露試験結果の解析

表側の塗装面について切断端部より塗膜下膨れを発生しながら進行する腐食の進行幅（エッジクリープ幅）、および一般部の膨れ発生状況を評価した。エッジクリープ幅は、塗装鋼板切断時の裁断の方向によって生じる上下のバリの影響を受ける。更には屋根を貼り合わせる際の重ねしろの大きさを決定する因子であることから、最大値を重視する工学的な指標である。本論文ではこれら要求条件を加味しつつ、1つの指標として扱いを容易にするために以下の数値を定義し、これを用いて議論する。すなわち、試験片左右の上下バリそれぞれ5点平均値をとり、統合指標として ECV (Edge-Creep-Value) 値を以下に定義した¹⁷⁾。ECV が小さいほど防食性は良好である。

$$ECV = ((\text{上バリ 5 点平均})^2 + (\text{下バリ 5 点平均})^2)^{0.5} \quad [\text{mm}]$$

2-3-7 エッジクリープの分析

屋外暴露試験 44 ヶ月（4 夏）経過した時点において、必要部分を切り出し、エッジクリープ部の SEM 断面観察、及び EPMA による元素マッピングを行った。

2-3-8 その他

必要に応じて、塗装表面の光沢及び光沢保持率、初期板に対する色差、表面の水接触角等を測定した。

2-4 結果と考察

2-4-1 55%Al-Zn めっき面に対する作用

膨大な組み合わせによる防錆顔料の溶出液を用い、55%Al-Zn めっき面に対する防食性を評価したもののについて、代表的なものの外観比較を図 2-7 に示す。ブランクは防錆顔料を含まない塩水の浸漬のみで試験を行ったのである。サンプル 1~5 は従来技術であり、1 はリン酸亜鉛系、2 および 3 はリン酸マグネシウムとカルシウムイオン交換シリカの併用であり、家電用防食塗料に数多く適用された実績品であり、ここまでは酸化剤を含まない防錆顔料類となる。4 はモリブデン酸およびリン酸の併用、5 はバナジン酸およびリン酸の併用¹⁸⁾であり、従来技術でありながらも酸化剤としての作用を含む。VP は 5 酸化バナジウムとリン酸カルシウムの併用、VS は 5 酸化バナジウムとケイ酸カルシウムの併用、VPS は 5 酸化バナジウムとリン酸カルシウムおよびケイ酸カルシウムの 3 成分からなる¹⁹⁾。SrCr(VI) は 6 価クロム酸防錆顔料としてストロンチウムクロメートの結果を示した。

図中 A 線は工程①の際に浸漬した水位であり、B 線は工程②によって浸漬した水位である。従って、A 線と B 線に挟まれた部分の腐食の程度は、腐食環境中に防錆顔料からの溶解成分が存在した場合におけるめっき面の腐食の違いを表す。B 線以下は、防錆顔料成分の存在しない NaCl 水への再浸漬であるから、もし B 線以下が腐食しなかったとすれば、少なくとも工程①の防錆成分が存在する腐食環境中において、何らかの作用によって 55%Al-Zn めっき表面が耐食的に変質したことを意味する。

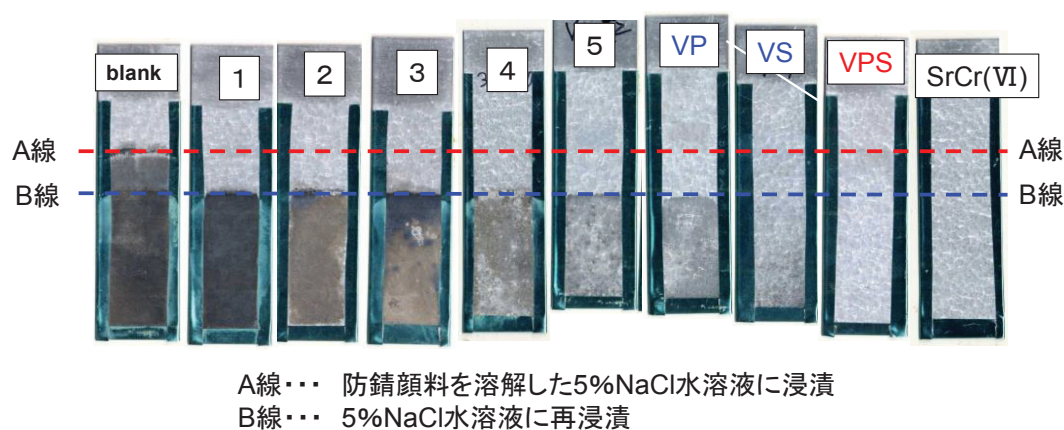


図 2-7 55%Al-Zn めっきの浸漬試験後外観

ブランクは、A 線以下 B 線以下ともに著しく腐食した。従来技術 1~5 については、A 線以下は防食できたものの B 線以下では腐食した。しかし、酸化剤成分としてモリブデン酸またはバナジン酸を含む 4 および 5 については、B 線以下の腐食状況がややマイルドであった。著者が新たに要因検討した中から、VP、VS、VPS を見ると、VP は従来技術と同様に A 線以下は防食できたものの B 線以下は腐食した。VS については、B 線以下においても比較的良好な防食状態となった。VPS については B 線以下においても腐食は見られず、6 価クロム酸系防錆顔料と同様の結果とな

った。これらから、VPS および 6 価クロム酸系防錆顔料より溶出した成分は、腐食環境中において 55%Al-Zn めっき表面に何らかの作用を引き起こし、その表面を耐食的な性質に変化させる能力を持つことが分かった。

B 線以下の腐食状態に着目する。従来技術の 4、5 および検討品 VP はいずれもリン酸イオン、2 価金属イオンおよび酸化剤としての性質をもつオキソニウムイオンからなる。これに対してケイ酸イオンが加わったと考えることができる VPS が最も良好であった。また、従来技術 2 および 3 の溶出成分は、リン酸イオン、ケイ酸イオンおよび 2 価金属イオンであるのに対し、5 価バナジウム酸イオンが足されたと考えることができる VPS を比較すると、VPS が著しく良好となった。これらから、腐食環境中で 55%Al-Zn めっき表面を耐食的に変質させるためには、酸化剤とケイ酸イオンの両者が少なくとも必要であることがわかる。しかし VS と VPS を比較すると、VPS の方が良好であることから、リン酸イオンはこの混合型防錆顔料の系では、めっき表面を変質させる効

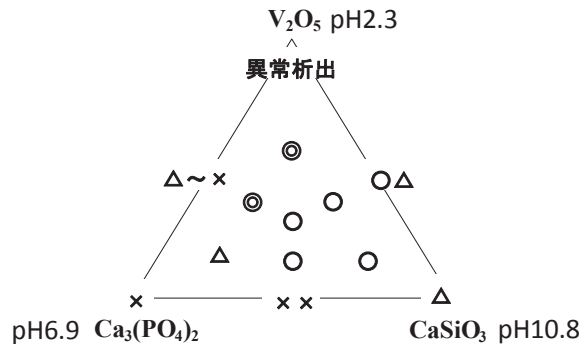


図 2-8 3 成分の併用比と耐食的皮膜変質能の関係

果としては補助的な役割であったと考えられる。

この実験系において、5 酸化バナジウムとケイ酸カルシウムとリン酸カルシウムの比率を変動した場合における B 線以下の防食性を比較した結果を図 2-8 に示す。評価は 6 価クロム酸系防錆顔料と比較して、◎は優れる、○は同等、○△はやや劣るとした。△は家電用実績品であるリン酸金属塩・シリカ混合の従来技術と同等であり、×はそれよりもやや劣り、××は防錆成分を含まない NaCl 水 (ブランク) と同等とした。5 酸化バナジウム単体では工程①において異常析出を起こし、評価不能となった。リン酸カルシウム、あるいはケイ酸カルシウムの単独では、目的とする性能は得られなかった。2 成分の併用でみると、5 酸化バナジウムとリン酸カルシウムの併用、ケイ酸カルシウムとリン酸カルシウムの併用では腐食を発生したものの、5 酸化バナジウムとケイ酸カルシウムの併用では不十分ながらも良好な結果が得られた。このことから腐食環境中において 55%Al-Zn めっき表面を耐食的に変質させる主要因子は、5 酸化バナジウムとケイ酸カルシウムの両者にあることがわかる。3 成分の併用をみると、全体に良好であることがわかる。しかし、5 酸化バナジウムがやや多いエリアにおいて特に良好な結果となった。この図から、ケイ酸カルシウムは必ずしも多い必要はないことがわかる。3 種の成分単独の時の pH をみると、5 酸化バナジウムは強酸で、リン酸カルシウムは弱酸、ケイ酸カルシウムが強アルカリであることを併せて考えると、3 種が共存しかつ溶出液の pH が弱酸性領域となったときに、より 55%Al-Zn めっき表面が耐食的に変質するものと考えられる。

2-4-2 表面特性と皮膜形成反応

工程①の試験片について、電気化学分極特性を測定した結果を図 2-9 に示す。従来技術のサンプル 3 はブランクと同様であったが、VPS とストロンチウムクロメートはともに腐食電流が 1/10 程度に抑制されており、工程③における防食性を裏付けるものとなった。VPS とストロンチウムクロメートを比較すると、カソード側が抑制されアノード側は上昇していることがわかる。これらより、VPS より何らかの皮膜が形成されているとすれば、恐らく酸素の拡散障壁としての能力が高いことを意味し、皮膜厚が厚いことが示唆される。

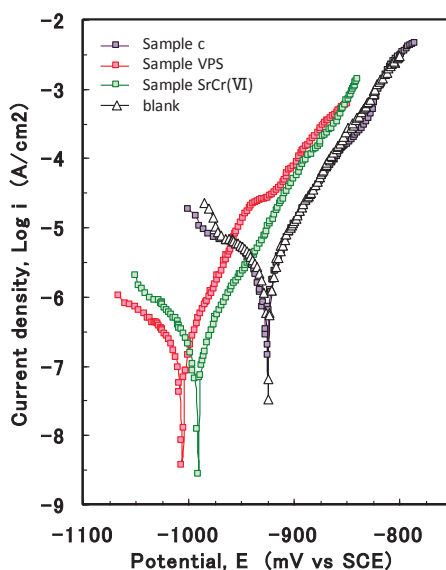


図 2-9 防錆成分含有腐食液に浸漬した 55%Al-Zn めっきの電気化学分極特性

工程①の試験片表面について、GDS による深さ方向の元素組成分析を行った結果を図 2-10 に示す。55%Al-Zn めっき表面が耐食的に変化した VPS は、明らかに皮膜が形成していることがわかった。最表面には Zn, Si, O があり、V は比較的少なかった。V のピークは深さ 0.013 μm 付近にあり、ここには Zn, Al, Si, O も比較的存在していた。さらに深い 0.025 μm 付近では、V, Zn, Al, O が存在するような結果となった。3 成分の組成を変動し、pH を下げたものについては、VPS の標準品に比較して著しく厚い層が形成し、バナジウムの組成比が高くなった。ケイ酸カルシウムのない VP ではこのような皮膜は形成しないことから、表面に形成した皮膜の厚みが防食性に寄与しており、ケイ酸成分が皮膜形成に必須であることがわかった。更にこの混合型防錆顔料の析出挙動の特徴を知るために、防錆顔料溶解時に純水を用いた（非腐食環境）ところ、形成される皮膜はやや薄くなり、バナジウムの析出が著しく減少することがわかった。意外な特徴として、いずれの条件においても Ca および P の明確な析出は見られなかったことが挙げられる。これらより、55%Al-Zn めっき上に、バナジウムイオンと亜鉛イオンおよびアルミニウムイオンからなる化合物が析出し、その上にケイ酸亜鉛が析出したときに防食性が良好となると考えられた。また、この析出反応は pH が低場合、及び系内に Cl^- が存在する腐食環境において促進されることがわか

った。防食性が発現するときの皮膜厚みという観点では、分極特性の比較より示唆された通りにストロンチウムクロメートに比較して厚いことが確認できた。これらを踏まえ、VPS からなる防錆顔料を塗料に添加する際においては、析出機構を理解した上で比率を最適化する必要があることがわかる。

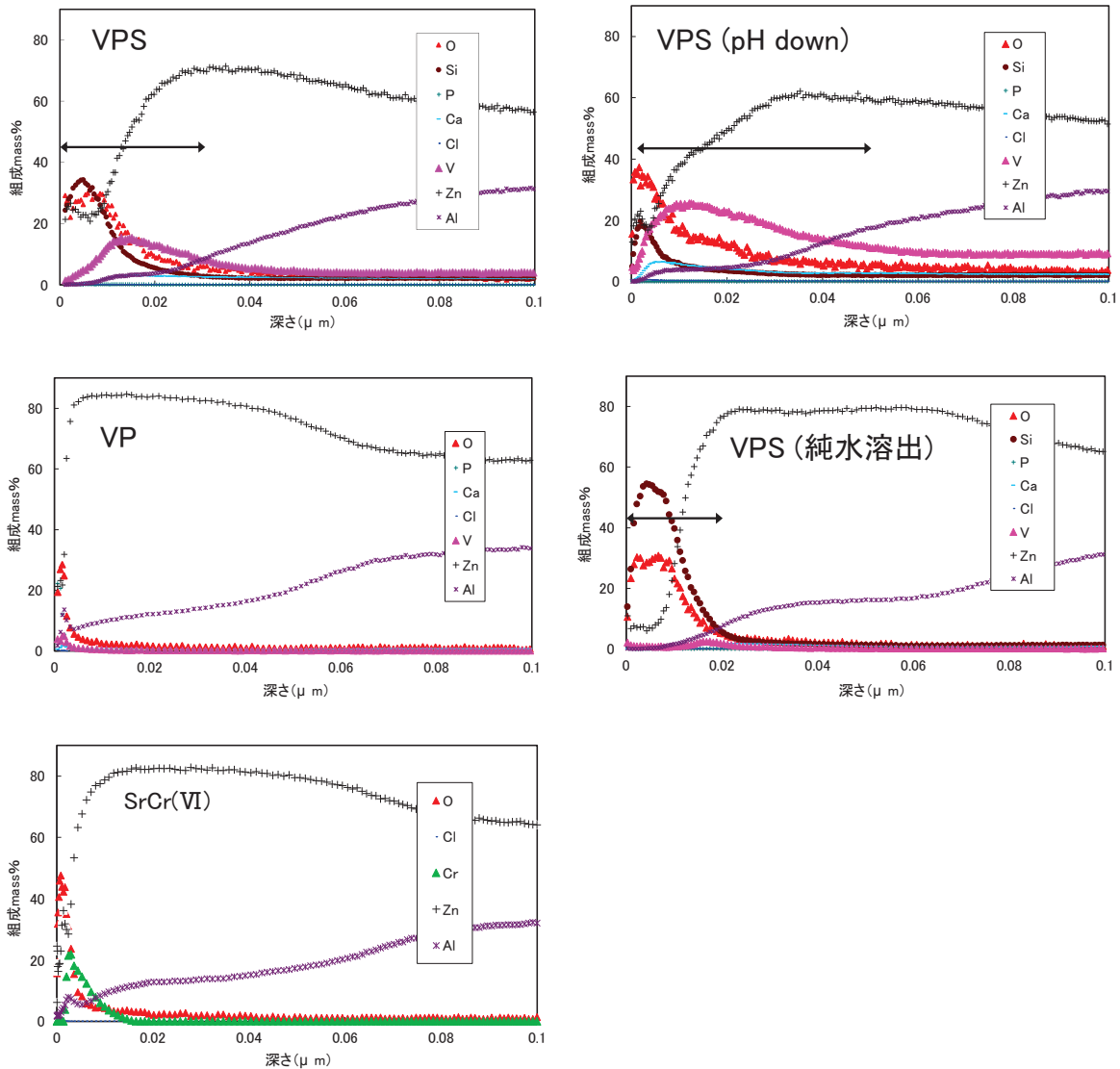
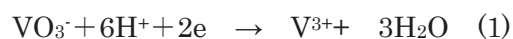


図 2-10 55%Al-Zn めっき表面の GDS による深さ方向組成分析結果

2-4-3 皮膜形成反応に関する考察

ここで 55%Al-Zn めっき表面に対する防錆顔料溶出成分による皮膜形成反応について、個々の成分より起こりうる素反応を基に考察する。

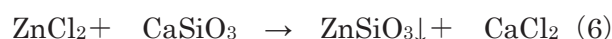
VPS 溶出成分と 55%Al-Zn めっきの間では、酸化還元素反応として、5 価バナジウム酸イオンの還元、亜鉛の酸化、アルミニウムの酸化が起こりうる。亜鉛およびアルミニウムの酸化は塩化物イオン存在下で促進される。従って以下(1)~(3)がまず起こりうる。



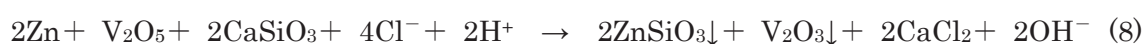
すなわち、腐食環境ではこれらの酸化還元反応は加速することが示唆される。ここで5価のバナジン酸イオンは、3価のアルミニウムイオンと難溶性塩を形成することから、式(4)および(5)も起こりうる。



さらには、ケイ酸カルシウムはアルカリ塩であって中性～酸性ではカルシウムイオンとケイ酸イオンに電離する。一方でケイ酸イオンは亜鉛イオンとは不溶性の塩を形成するために、式(2)で生成した塩化亜鉛と陽イオンの交換による沈殿反応である式(6)も起こりうる。



式(1)～(6)を、これまでの実験結果、すなわち「55%Al-Zn めっき上にまずAlとVとOからなる塩、その上にケイ酸亜鉛が析出し、PおよびCa、Clは析出しない、さらには塩化物イオン存在あるいは低pHで皮膜の析出は促進する」ことを反映するように丁寧に足し合わせていくと、以下の式(7)および(8)を合成することができる。



式(8)はあえて水やプロトンの扱い方に自由度がある形にしてある。特に式(8)は、55%Al-Zn めっき表面で5酸化バナジウムが溶解して生成したバナジン酸イオンが、酸を消費しながらめっき組成と酸化還元反応を行うこと、更にその結果界面pHは上昇するはずであり、系のpHは中性からアルカリ方向に変動し、ケイ酸カルシウムから電離したケイ酸イオンが亜鉛イオンとともにケイ酸亜鉛となって析出¹²⁾すること、更にはプロトンまたは塩化物イオン濃度が高ければ、反応系は生成系へ平衡がずれるためこの反応は促進されうる内容が盛り込まれており、これまでの結果に矛盾しないと考えられる。一般に多くのリン酸塩については、pH緩衝作用を持つことが知られており、恐らく式(8)が効率よく進行するためのpH調整剤として作用したものと推察する。

以上から、腐食環境にてVPSより55%Al-Zn めっき表面に形成する皮膜構造は、**図 2-11**に示すものであり、皮膜厚み及び下層に存在するバナジウム系生成物の量によって防食性が変化するものと考えられる。

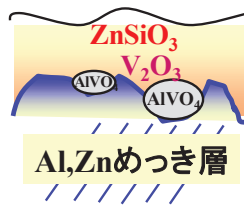


図 2-11 55%Al-Zn 上に形成する皮膜の推定構造

本検討より、VPS を 6 価クロム酸系に替わる防錆顔料開発候補品として、塗料化及び屋外暴露による実証試験へ供した。なお、以後の実証試験及び本論文全体にわたり、主に 3 種の防錆顔料を選び、種々の検討に供することとなる。Pig-A は家電用塗装めっき鋼板では既に実用化された従来の非クロム酸型技術の代表であり、図 2-7 における 2、さらには図 2-4 に示す従来技術と同一で、リン酸塩・シリカの併用型である。Pig-B は開発した防錆顔料であり、図 2-7 における VPS と同一となる。そして Pig-C は 6 価クロム酸系である。

2-4-4 屋外暴露試験結果

上塗りを膜厚 13 μ m、Tg50 $^{\circ}$ Cの青色としたときの、下塗および暴露試験による差異についての ECV 比較を図 2-12 に示す。なお、屋外暴露試験は 44 ヶ月時点である。上塗りについてはいずれも劣化が進行し、親水化していた。

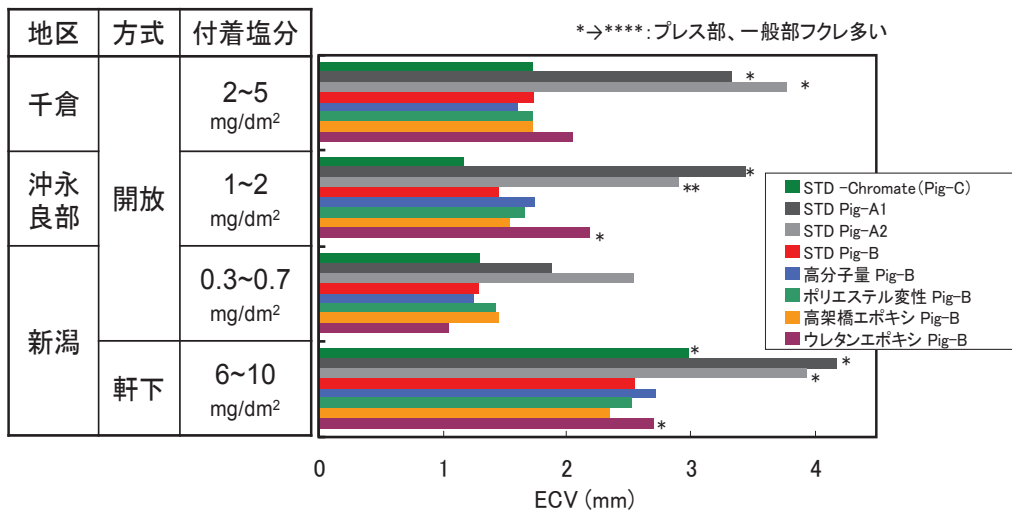


図 2-12 屋外暴露 44 ヶ月時点におけるエッジクリーブの比較
(上塗を Tg50 $^{\circ}$ Cの青色、膜厚 13 μ m に固定。その他の要因を変動)

まず STD エポキシ樹脂系で防錆顔料別に結果を見る。従来技術として家電用塗装めっき鋼板で実用化されたリン酸塩・シリカの併用である Pig-A 及びこれに対してリン酸塩及びシリカの量を増量し、水溶出性を向上した Pig-A2 の 2 種について示してある。これらはいずれの暴露試験についても 6 価クロム酸系の Pig-C に比較して ECV が大きく、防食性が劣っているが、VPS からな

る Pig-B については Pig-C と同等であった。次に Pig-B を用いた系で下塗りに用いた樹脂種を比較する。STD のエポキシ樹脂に対し、ポリエステル変性エポキシ樹脂に変更し防錆成分の溶出量を増大させたもの、高反応性エポキシとして架橋を密にしたもの、軟質なウレタン変性エポキシとして架橋を疎とし塗膜の伸び性を向上させたものについて示した。架橋を疎としたものについては、光線量が多い沖永良部開放暴露試験においてやや ECV が増大したが、STD エポキシ樹脂を用いた Pig-A 系に対して良好であり、同様にクロメート含有品の場合に比べて遜色ない防食性であった。以上から、屋外暴露試験におけるエッジ耐食性に対しては、下塗り塗料に含有する防錆顔料の影響が大きく、下塗り塗料の基体樹脂の影響は比較的小さいと判断される。全体的な ECV の大きさを比較すると、新潟における軒下試験が最も ECV が大きくなる傾向にあり、次いで千倉開放、沖永良部開放、新潟開放という順になった。これらから、屋外暴露試験における切断端部のエッジクリープは、防錆顔料および付着塩分量の影響を強く受けていることがわかる。

千倉開放暴露試験 44 ヶ月時点について、主に上塗りの特性および下塗りの防錆顔料種、板厚みを変動したときのエッジクリープの比較を図 2-13 に示す。いずれの水準についても上塗りは耐候劣化が認められ、その表面は親水化していた。

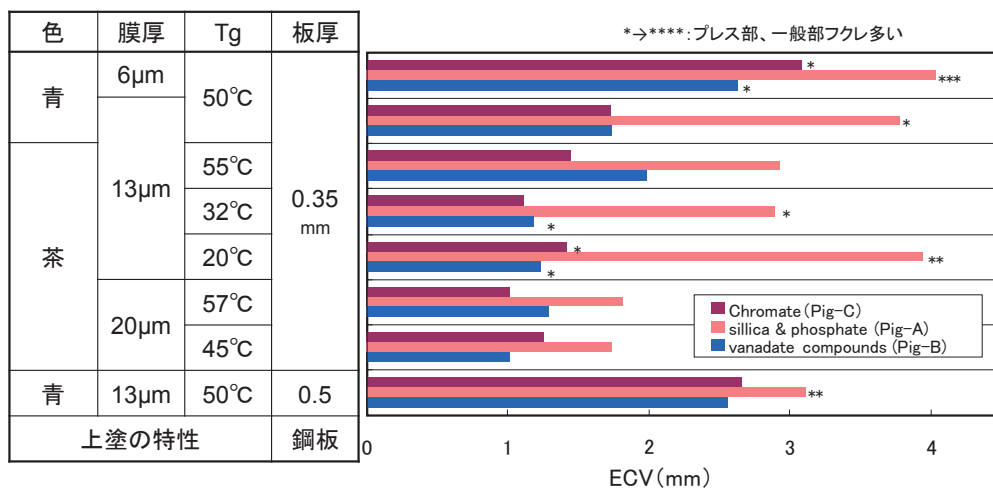


図 2-13 千倉屋外暴露試験 44 ヶ月時点におけるエッジクリープの比較
(下塗樹脂を STD に固定とし、その他の要因を変動)

上塗りの Tg50°C の青色で塗装膜厚が 13μm と 6μm である場の比較、更に上塗りの Tg が比較的近い 45°C ないし 57°C で上塗り膜厚が 20μm である場合を比較すると、上塗り膜厚の増大に伴って ECV が減少し防食性が向上するものと判断できる。これは、上塗下塗合わせた総膜厚が重防食塗装系等に比較して 20μm 前後と著しく薄いため、上塗りの膜厚変動に対する環境遮断性の変化が鋭敏に捉えられたものと考えられる。上塗りが茶色で膜厚 13μm の水準をみると、上塗り塗膜の Tg が ECV に与える明確な要因効果は認められなかったが、一般部あるいは加工部に発生するフクレについては、Tg が低いほど発生する傾向が見られた。Tg が低くなることで、屋外暴露試験における日照時に塗膜が軟化しやすくなり、一般部における環境遮断性が低下するためと考えられる。Tg50°C の青色の上塗り膜厚 13μm における板厚みの影響については、厚いほうが ECV は増大し

ており、0.35 から 0.5mm とすることで、同じ上塗り膜厚を 13 μ m から 6 μ m とした場合に近い腐食促進作用であった。めっき付着量を 150g/m²の固定として板厚を増大したために、切断端部ではアノードに対してカソード面積が増大し、めっき部の犠牲防食がより大きく働いたために、エッジクリープが増大したと考えられる。防錆顔料の違いに着目すると、塗装系を変動してもその防食性の優劣は変化せず、常に従来技術である Pig-A が最も劣り、VPS からなる Pig-B はストロンチウムクロメート (Pig-C) と同等となった。ここまでの結果から、エッジクリープの大小は塗装仕様全体の影響を受けることが明らかとなった。

上塗を Tg50 $^{\circ}$ Cの青色 13 μ m、下塗の樹脂を STD の変性エポキシに固定とし、防錆顔料を変更したときの千倉開放、沖永良部開放、新潟軒下の各暴露試験におけるエッジクリープ進行挙動を比較したものを図 2-14 に示す。いずれも、屋外暴露 20 カ月あたりまでは急激に腐食が進み、その後その進行が鈍化あるいは停止にいたる特徴的な挙動をとった。これは従来の報告 (4,20)・(22)をよく再現した。従来技術である Pig-A はエッジクリープが進み続けたのに対し、ストロンチウムクロメート (Pig-C) および VPS (Pig-B) は停止傾向となり、互いに似た挙動となった。これらグラフにおいて暴露 20 カ月前後にみられる変曲時の膨れ幅に着目すると、Pig-A に比較して Pig-B および C はより小さな値で変曲していることがわかる。

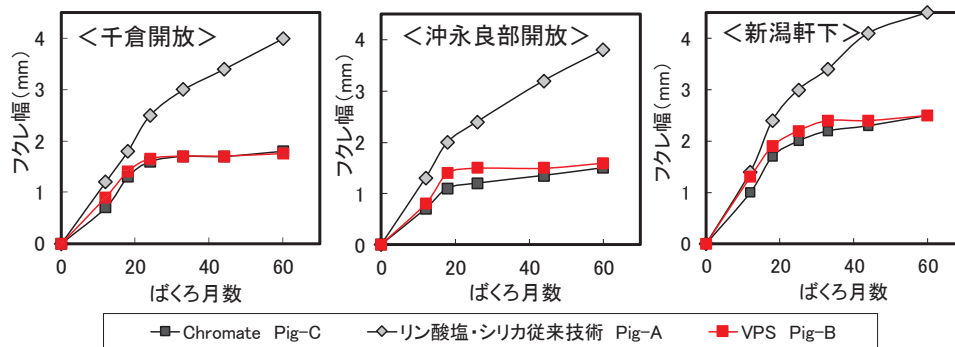


図 2-14 屋外暴露試験におけるエッジクリープの進行挙動の比較
(上塗を Tg50 $^{\circ}$ Cの青色とし膜厚 13 μ m に固定)

このように暴露試験開始からの急激な腐食の進行と、その後の緩慢な挙動から、塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の切断端部の腐食は、単独ではなく少なくとも 2 種の腐食電池によって引き起こされていることが強く示唆され、初期はめっき部と鉄のカップリングによる犠牲防食に関する電池であり、20 カ月以降については塗膜下の腐食先端部におけるめっき腐食部をアノードとし、塗膜下の健全めっき部をカソードとする一般的な塗膜下腐食 (酸素濃淡電池) と考えられる。この点は本章の後段落にて分析結果からも支持される。また第 4 章においても再度検証している。一方で、55%Al-Zn めっきと鉄からなる犠牲防食は、Al と鉄の電位差が元来大きいために、塗膜から溶出する程度の防錆顔料で抑制できるとは考え難かった。このため防錆顔料の検討では 55%Al-Zn めっきに対する腐食抑制能を重視してきた。しかし本検討結果からは、防錆顔料は犠牲防食作用そのものに影響を与える可能性が示唆され、この点は第 5 章で改めて検証を行った。

千倉開放 30 カ月時における腐食外観の比較を図 2-15 に示す。外観上比較しやすいものとして、

上塗は Tg50°Cの青色、膜厚は 6 μ m のものを示した。いずれも切断端部から白錆を発生しているが、Pig-A はその量が著しく多い。また切断端部から少し離れた部位にも点状に白錆が発生していることから、これらの中では最も防食性が劣ることがわかる。しかし Pig-B および C はほぼ同等の状態にあった。このような差異は他の上塗を適用した場合、更には沖永良部、新潟における暴露試験についても認められた。

以上から、総じて VPS からなる Pig-B 含有下塗の塗装系は、屋外暴露試験の環境条件や塗装仕様が異なる場合を含め、幅広い条件でストロンチウムクロメートを含有した下塗の塗装系と同等の防食性であることが明確となった。これをもって、開発品とした^{19),23),24)}。

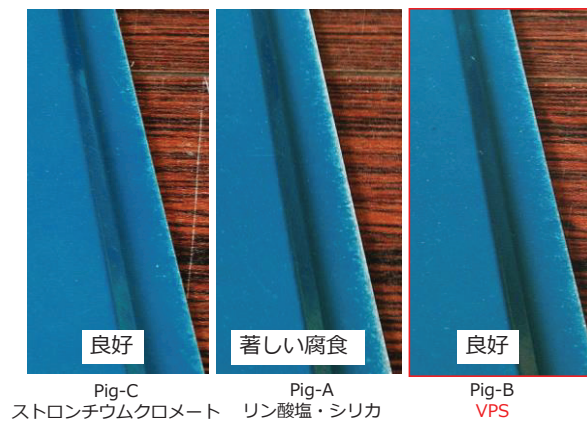


図 2-15 腐食外観の比較（千倉暴露 30 カ月）

2-4-5 断面分析

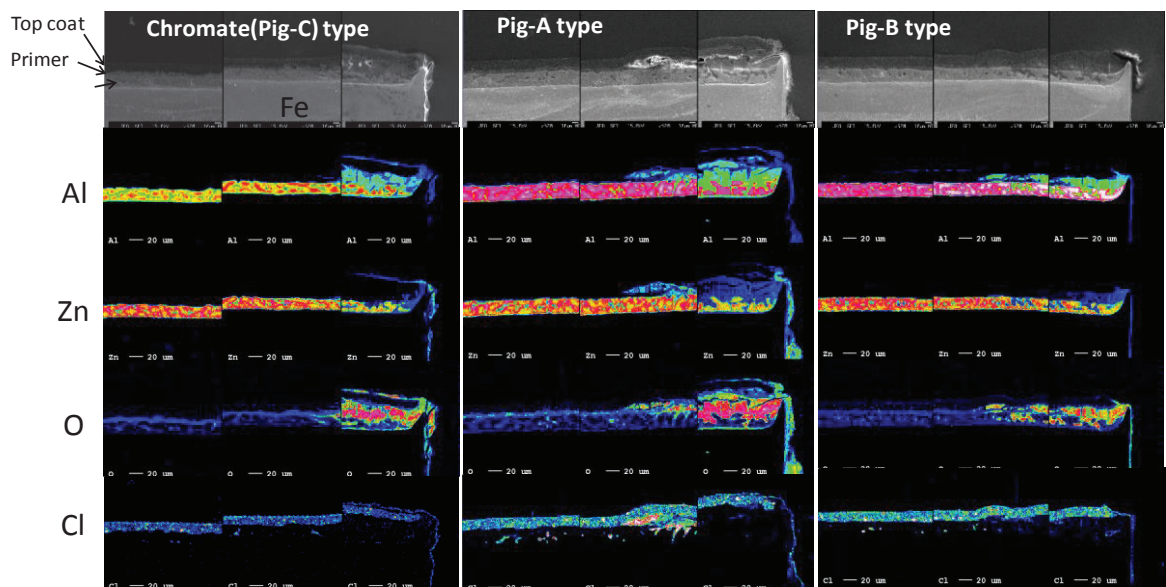


図 2-16 千倉開放 44 カ月暴露経過品のエッジクリープ部断面観察
(上塗は Tg50°Cの青色、膜厚 13 μ m とし下塗は STD 変性エポキシとし防錆顔料を変更)

上塗を Tg50℃の青色、塗装膜厚 13μm としたもののについて、千倉開放暴露試験 44 ヶ月経過時のエッジクリープ部の断面観察、および EPMA による元素のマッピング像を図 2-16 に示した。クロメート (Pig-C) にまず着目する。塗膜下膨れ部には Zn はほぼ見られず、Al と O の強度が強くみられた。Zn は Al と O の膨れ部の下部においては強度の低下がみられた。Cl については殆ど観察されなかった。切断端部外側の鉄部の断面部に着目すると、Al の強度は弱く、Zn と O が高強度で観察されたことから、これは酸化亜鉛と考えられる。すなわち、Pig-C タイプのエッジクリープは、55%Al-Zn の Zn リッチ相が主に溶解し、塗膜下にアルミニウムの酸化物を形成し、切断端部の鉄部には酸化亜鉛を形成したと判断でき、これは過去の報告をよく再現したことがわかる。Pig-A および B についても SEM 像及び元素マッピング結果を重ね合わせて考えると、いずれもエッジクリープのフクレ部において Al と O が強く検出されたことから、塗膜下にある腐食生成物はアルミ酸化物或いは水酸化物が主成分と判断できる。また Al と Zn の強度分布を比較すると、フクレの真下から正常部に向かう腐食の進行方向については、Zn が優先して溶解していたと判断できる。すなわち、これまでに知見のあった 6 価クロム酸系防錆顔料における腐食と同一と判断できる。ただし、Pig-C および Pig-B に比較してエッジクリープ幅が大きくなった Pig-A の場合については、僅かに Cl の濃縮が認められた。これらから、防錆顔料が異なりエッジクリープに優劣の差異があったとしても、その腐食進行のメカニズムはほぼ同じであることがわかった。

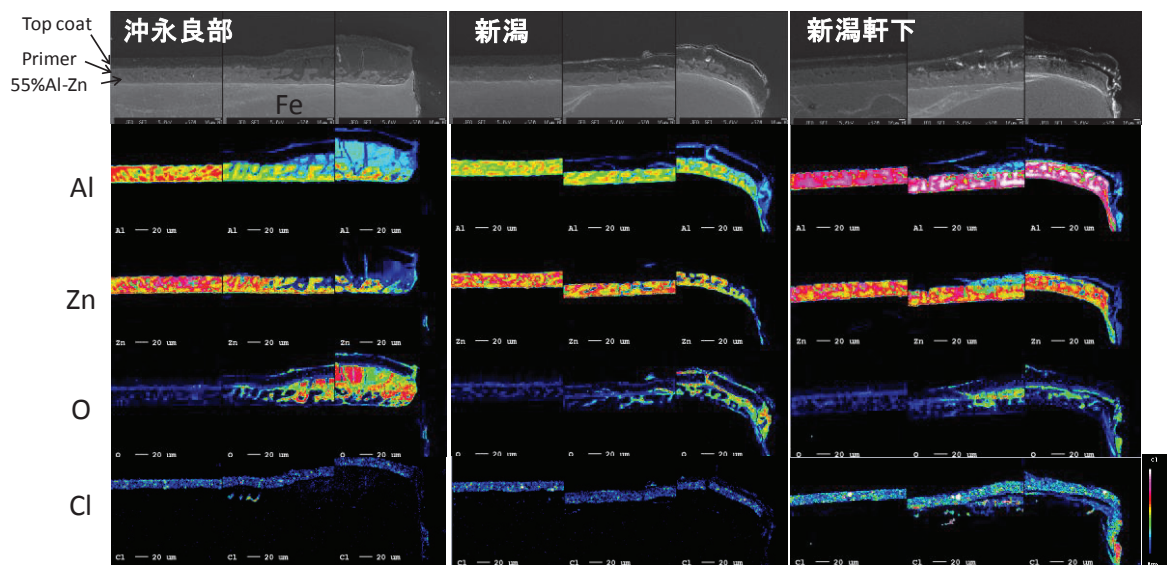


図 2-17 沖永良部、新潟暴露試験の腐食状態の比較

(上塗は Tg50℃の青色、膜厚 13μm とし下塗は STD 樹脂系 Pig-B で同一)

上塗を Tg50℃の青色、塗装膜厚 13μm とし、下塗樹脂を STD とし防錆顔料を Pig-B で同一としたときの沖永良部開放、新潟軒下、新潟開放それぞれ 44 ヶ月経過時のエッジクリープ部断面観察および EPMA マッピング結果を図 2-17 に示す。バリの向きが新潟の軒下および開放は逆となっている。しかしいずれも先の結果と同様となった。更に他の暴露試験板についても同様の観察を実施したが、エッジクリープが大きく進んだサンプルのみその先端部付近に Cl のわずかな濃縮

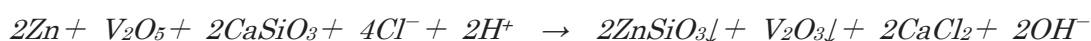
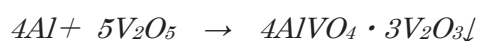
が認められること以外は同様の結果となった。塗装鋼板の塗膜下腐食及びそれに伴う膨れ等の発生について、アノード部にはClが濃縮されることが一般に知られている。このことから考えると、いずれの暴露試験においてもエッジクリーブの先端部に弱いアノードが存在したものと推定される。ZnとAlの強度の関係及び既往の研究から、恐らくZnリッチ相をアノードとして溶解し酸化アルミを形成しつつ、Alリッチ相がカソードとして作用したと考えられる。

これらから、塗装仕様あるいは暴露試験環境のいずれが変化しても、屋外暴露試験という大枠の中で、エッジクリーブの腐食進行のメカニズムは同一であることが強く示唆される重要な結果を得た。

2-5 第2章まとめ

塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の切断端部から進行する塗膜下腐食（エッジクリープ）を抑制する、5 価のバナジウム酸およびリン酸系カルシウム塩およびケイ酸系カルシウム塩の混合物からなる防錆顔料を開発した。実証試験結果より腐食・防食機構に関する考察を加えた。得られた知見は以下となる。

- 1、 本防錆顔料の 55%Al-Zn めっきに対する作用機構は、腐食環境中においてめっき表面に防錆成分が自己修復的に皮膜を形成し、耐食的な状態へ変化させることであった。皮膜形成に関する化学反応式は以下になると推定した。



- 2、 開発した防錆顔料を適用したエポキシ樹脂下塗りの防食性を、国内 3 地点 4 方式の屋外暴露試験によって確認した。エッジクリープは、総合的な塗装仕様、及び屋外暴露試験の条件の影響を受け変化した。しかし、これらの要因が変動しても、防錆顔料の違いによるエッジクリープの優劣の順列の入れ替わりはほぼ発生しなかった。すなわち、開発した防錆顔料は幅広い屋外暴露試験環境において防食性が良好であり、6 価クロム酸顔料と同等となった。
- 3、 検討したすべての屋外暴露試験条件において、エッジクリープの進行挙動は初期から 20 カ月程度までの急激な進行期（初期の犠牲防食によるめっきの後退と推定）と、その後鈍化し緩やかな進行期からなる 2 期となった。従って塗装 55%Al-Zn めっき鋼板のエッジクリープは、少なくとも 2 種の腐食電池からなることが強く示唆された。この腐食・防食機構は、第 2 章にて促進試験を開発した後に、第 3 章にて述べる。
- 4、 エッジクリープの進行が鈍化した後の全ての試験片では、切断端部の犠牲防食は既に失活し、めっき層内部においてアルミリッチ相をカソードとし、亜鉛リッチ相をアノードとする弱い腐食電池となっていたと推定された。屋外暴露試験における塗装 55%Al-Zn めっき鋼板のエッジクリープの大小は、同一の腐食進行メカニズムであり、その中での腐食進行量の大小の違いに過ぎないと考えられた。

本開発は、屋外暴露試験期間として延べ 6 年を要した。また屋外暴露試験は繰り返し確認等までも含めて 2000 枚以上実施した。その結果、先に述べたような重要な性能実証データを得ることができた。これらの特徴的な挙動、およびエッジクリープの大小の順列を的確に再現する促進試験法を確立することができれば、幅広い塗装系に適用可能と考えら、防食塗装の効率的な研究開発に有効である。

第3章

促進試験法の開発

3-1 緒言

第3章では、塗装 55%Al-Zn めっき鋼板のエッジクリープに関する優劣が再現可能で、かつ犠牲防食塗装系に適用可能促進試験法の開発について述べる。

6価クロム酸系に代替可能な新規の防錆顔料を検討し、屋外暴露試験にてその性能を実証したことを第2章で述べた。屋外暴露試験の結果は使用環境における性能であるから、最も確実な検討である。しかし屋外暴露試験にて性能を実証するためには、暴露試験の実施可能な施設・設備の保有か、試験を代行する第三者機関への委託が必要であり、更には長期の試験期間が必要となる。このため、長期の性能実証には膨大な開発期間とコストが必要とされ、場合によっては研究開発する機会そのものが見送られる場合もありうる。優れた促進試験法があれば、このような機会損失問題を解決できると考えられる。すなわち、優れた促進試験は材料開発コストの圧縮、市場競争力の確保、更には現象解明のための道具となり基礎研究へ貢献し、ひいては次世代の新技术開発の加速を促し、我々の生活を豊かにすることに深く貢献するため、重要な研究課題である。

腐食・防食に関係する促進試験は、欧米および日本の自動車メーカーを中心に多く検討され、各メーカー独自の試験法およびその合格基準が定められているケースもある。これは、各自動車メーカーによって自動車の製造法や材料の組み合わせ方が異なるため、メーカー毎に問題となる腐食部位やその腐食モードが異なるためである。従って促進試験法について検討するためには、共通規格化された試験法から出発することが基本となる。国内 JIS K 5600 に制定されている 35% 中性塩水噴霧試験は、ISO 9227 に記載されているように世界共通試験法と言える。同様に JIS K 5600 に記載されている複合サイクル腐食試験 A 法は、日本自動車技術協会 (JASO) で制定された規格試験 (JASO-M609、610) であり、ISO 14993 にも記載されたため、欧米でも広く認知された世界規格と言える。従来の研究によれば、JIS K 5600 記載のこれらをはじめとする防食性促進試験と屋外暴露試験との相関性について、ある程度相関するという報告^{1),2)}と、全く相関しないという報告³⁾⁻⁵⁾、更には明快に結論していないもの⁶⁾⁻⁸⁾等が混在している。近年では、従来の促進試験法に疑問を呈した日本の研究者グループが、絶対湿度に着目した促進試験法として 2013 年に ISO16539 に新たに登録させている^{9),10)}。ただしいずれの報告も、塗装試験片の水準数や n 数が少ない、または暴露試験地が一か所のみ、または腐食生成物の解析がされていないなど、十分に検証されているとは言えないと考えられる。

本論文の研究題材である塗装 55%Al-Zn めっき鋼板は、犠牲防食塗装系である。犠牲防食によって発生する白錆は、その形成過程が複雑であり、環境によってその生成物の構造が異なる事などが知られている¹¹⁾。従って、望ましい促進試験は、腐食生成物の形成過程を考慮したものでなくてはならない。本研究の系で再現性の高い促進試験を開発できれば多くの塗装系について適用可能となることが期待できる。

そこで、防錆顔料の開発にて検討した屋外暴露試験より得られた結果をベースとし、JIS 規格化された促進試験について、切断端部の防食性 (エッジクリープ) を比較検討する。得られた結果から種々の解析を行い、望ましい促進試験のあり方をまず示す。それに基づき、再現性に優れ、かつ促進効率の高い試験法を開発する。

3-2 実験

3-2-1 防食塗料の作製

第2章と同様とした。ケトン系および芳香族系溶剤で45%に希釈したビスフェノールA型の各種変性エポキシ樹脂溶液を準備し、樹脂成分100重量部に対して、チタン白顔料30部、比較検討する防錆顔料を40部、硫酸バリウム20部となるように添加し、ガラスビーズを用いたサンドミルにて分散した。得られた分散樹脂溶液に、架橋剤としてMEKオキシムブロックポリイソシアネートを、エポキシ樹脂100重量部に対して15部、錫系の触媒を0.1部添加し、均一になるまで攪拌し、これを表側に用いる下塗りとした。同様の作製手順にて、樹脂をフタル酸系オイルフリーポリエステルとし架橋剤をメラミン樹脂としたものを裏側用の塗料とした。

なお、変性エポキシ樹脂は、高架橋性を狙った官能基増量タイプ、柔軟性を狙ったポリエステル変性タイプ、ウレタン変性タイプ、高い結晶性を狙った高分子量タイプを比較した。

3-2-2 促進試験体の作製

塗装についても第2章で示した方法と同一とし、試験体形状のみ異なる。

得られた塗装鋼板を、150×60mmとなるよう裁断機にて切断した。試験体上下の切断部にはシーンを施し、上方20mm部を中心に表塗装面における曲率半径が1.5mmとなるような180°折り曲げ加工部を設けた。試験体の形状を図3-1に示す。

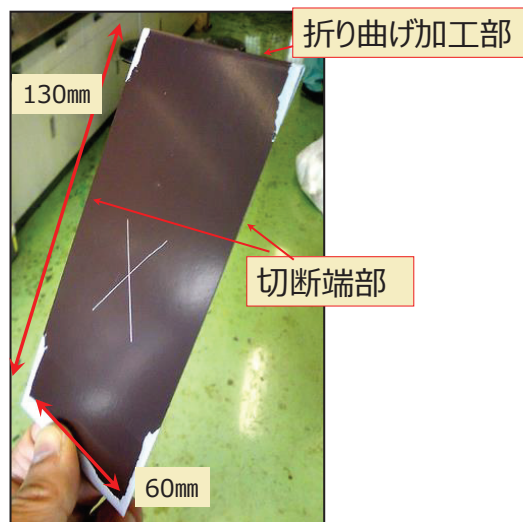


図 3-1 促進試験体の形状

3-2-3 促進試験及び評価

JIS K 5600 に記載されている 35°C 中性塩水噴霧試験 (以後 SST) および複合腐食試験サイクル A 法 (以後 CCT-JIS-A 法) を用いた。屋外暴露試験では塗装表面が劣化耐候劣化し親水化するこ

とを第2章で触れてあるが、これら促進試験では著しい親水化は起こらないのではと考えた。そこで促進試験は、そのまま及び紫外線蛍光灯式促進試験(以後 QUV)を予め 240 時間施し、表面を劣化させたものについても比較として行った。表 3-1 に示す。

表 3-1 促進試験条件

腐食試験	工程	塩水噴霧%	湿潤率%
SST	35°C塩水噴霧連続	100	100
CCT-JIS-A	35°C塩水噴霧(2h)→60°C乾燥(4h) →50°C95%(2h)	25	50

耐候試験	工程	光源	湿潤率%
QUV	80°C乾燥照射(8h)→40°C95%(4h)	UVB-313nm	100

試験体左右の切断端部から進行するエッジクリーブについては、左右各 5 点計測しその平均値を基に、更には第 2 章と同様に ECV 値化し、この値をもって評価した。ECV は、SST は 200,500,1000 時間毎に、CCT-JIS-A 法では 50 サイクル毎に計測した。

3-2-4 耐アルカリ試験および評価

同様に作製した塗装鋼板について、60×60mm となるよう裁断機にて切断し、周囲 4 辺にシールを施した。続いて中心部に、中心角 90°長さ 40mm となるクロスカットをカッターナイフにて設け、これを試験体とした。

試験体を、23°Cの 5%NaOH 水溶液に 120 時間浸漬し、その後水洗してクロスカット部についてガムテープによる付着試験を実施し、塗膜の劣化部位を強制剥離させた。そのときのカット痕からの塗膜剥離幅について、4つの腕方向それぞれ計測し、その平均値をもって評価した。一般部の膨れについては、本研究では対象としない。

3-2-5 断面観察

促進試験サンプルについて、エッジクリーブ部の断面方向からの SEM 観察及び EPMA による元素マッピングを行い、それぞれの腐食状態を評価した。観察部位は、エッジクリーブの先端を中心とし、その僅か先の正常部、及び腐食・フクレ発生部位とした。観察元素は、Al, Zn, O, Cl の四元素とした。

3-2-6 電気化学的検証

プレコート鋼板の切断端部、及び成型加工における加工部は、通常補修されることはない^{12)・14)}。従ってウェット環境下の切断エッジ部は、めっきを構成する金属成分 (Zn, Al 等) と更にその下

地である鉄からなる異種金属接触電池がむき出しになった状態となっている。そこで、切断エッジ部の基本的な腐食特性を確認するために、モデル電池を作製し浸漬試験を行った。

図3-2に示したように、30×70mmに切断しエッジをシールした無処理の55%Al-Znめっき鋼板と、同サイズに切断した冷間圧延鋼板（SPCC）を30mm離して向かい合わせた状態で固定し、銅線にて電氣的に接触させたものを試験片とした。これらを腐食液で満たしたビーカーに浸漬した。腐食液は松本らの報告¹⁵⁾を参考に、海塩に含まれるMgイオンの影響をみるために、5%NaCl水溶液、及びこれと電気伝導度を同一とした3.5%NaCl-0.84%MgCl₂水溶液（共に5500 mS/m）を用いた。浸漬方法は、一定期間連続浸漬する『連続浸漬』、浸漬8時間→純水にて水洗→16時間室温乾燥を繰り返す『水洗サイクル』、浸漬8時間の後洗浄せず、取り出しそのまま室温での乾燥を繰り返す『非水洗サイクル』の3種について行った。

浸漬を終了した試験片は、それぞれの浸漬条件に準じた新しい腐食液中にて分極特性を評価した。測定条件は、25°C、大気開放とし、電位掃引速度は1mV/secとした。

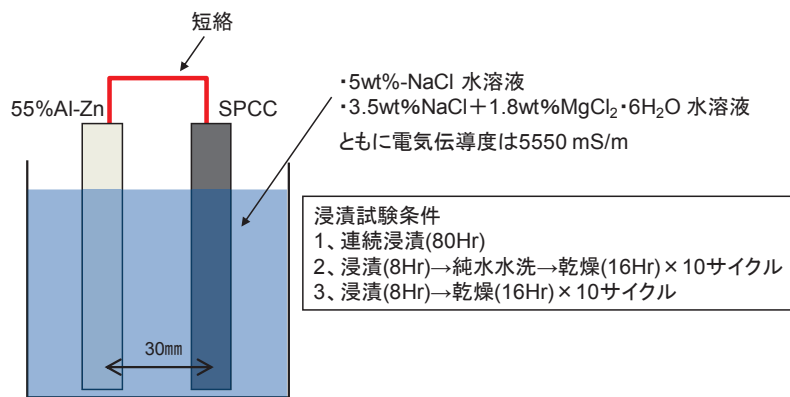


図 3-2 犠牲防食モデルの浸漬試験方法

3-3 結果と考察

3-3-1 汎用的な促進試験

SST および CCT-JIS-A 法の両者について、千倉・沖永良部・新潟すべての暴露試験における約1年ごとの ECV と照合し相関性 (R, R^2) の検証を行った。千倉開放暴露試験 44 ヶ月に対する相関性の比較例として CCT-JIS-A 法 150 サイクル (1200 時間) 及び SST500 時間における ECV との比較結果を図 3-3 に示す。いずれもデータは大きくばらつき、千倉開放暴露試験結果を一切予測できないことが明確となった。試験時間については種々検証したものの結果は同様であった。尚、試験終了時点にて上塗りの表面は疎水性を保っており、この点についても屋外暴露試験とは異なる状況であった。

ここで CCT-JIS-A 法について詳細に検討する。CCT-JIS-A 法 (x 軸)、千倉屋外暴露試験 (y 軸) とともに ECV が 2mm 以下で原点に近い領域は従来の促進試験法で的確に良好であることが判断できた群である。次に CCT-JIS-A 法の ECV が 4 mm を越えるにもかかわらず千倉屋外暴露試験における ECV が小さい領域は、本来の防食性能は優れているにもかかわらず、促進試験によってその性能が劣ると判断されてしまう群である。次に CCT-JIS-A 法における ECV が 2~4mm と比較的的良好であるが千倉屋外暴露試験における ECV が 2mm を越える領域は、本来の防食性が劣るにもかかわらず、促進試験によって誤って良好と判断される可能性がある群と見ることが出来る。後の 2 者はいずれであったとしても何らかの社会的損失を与えかねない結果を招くことがわかる。SST についてはこのような評価さえできない程度に全くの無傾向を示した。

以上から、改めて優れた促進試験法が必要である。

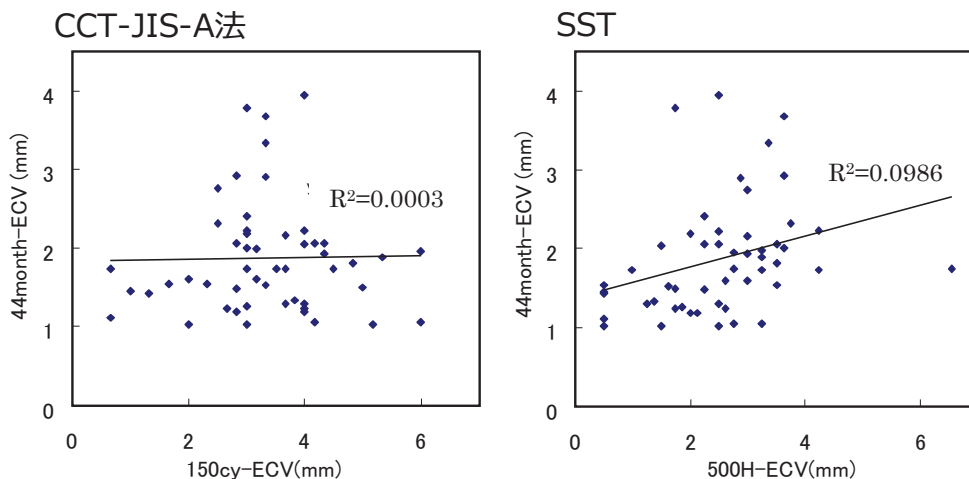


図 3-3 千倉開放暴露試験 44 ヶ月と促進試験との相関性 (QUV なし)

次に、予め QUV 試験を行った場合についても同様に検証した。その中から特徴的な結果の例を図 3-4 に示す。検証した結果、QUV+CCT-JIS-A 法 100 サイクル (800 時間) において R^2 が 0.35 となり、この時に一定の傾向らしきものは把握できる程度に改善した。尚、上塗り表面はやや白亜化し親水化していることが確認できた。QUV による光劣化とその後の促進試験による加水分解

が進行したものと考えられる。しかし SST については QUV を組み合わせても相関性が向上する傾向は一切得ることがなかった。

ここで、QUV+CCT-JIS-A 法 (x 軸) と千倉屋外暴露試験 (y 軸) の関係について見る。図 3-3 の左図 (CCT-JIS-A 法と千倉屋外暴露試験の関係) と縦軸は同じであるので、この両者のプロット点はすべて x 軸だけ大小いずれかへ移動したことになる。この点に留意すると、図 3-3 左図の千倉屋外暴露試験において ECV が 2mm を越えた点の多くは、図 3-4 左図において x 軸が 2mm を越える位置へ移動し、本来あるべき方向へ弱いながらも補正されていることがわかる。図 3-3 左図において、千倉屋外暴露試験の ECV が 2mm 以下であり CCT-JIS-A 法の ECV が 4mm を越えた点の一部は、図 3-4 左図において x 軸が 3mm 以下の位置へ移動し、この領域についても本来あるべき方向へ弱いながらも補正されていることがわかる。QUV+SST についてはこのような正しい補正方向への変化は認められず、むしろ x 軸はばらつく方向に変化したように見える。

これらから、屋外暴露試験に対する促進試験の再現性を得るためには、塗装の表面に対して何らかの耐候劣化を与えることと、更に何らかの条件からなる複合サイクル腐食試験の両者を組み合わせることが望ましいことが示唆された。この点は本章のみならず論文全体に影響を与える重要なヒントとなる。

新潟及び沖永良部における暴露試験結果に対しても同様に比較検証を行った。いずれの暴露試験結果に対しての比較検証結果も、千倉に対する比較検証結果と同様の傾向を示し、QUV と CCT-JIS-A 法を組み合わせた場合を除き、相関傾向を認めることはなかった。第 2 章において屋外暴露試験の結果を述べたように、いずれの屋外暴露試験でも材料の優劣順位は変化せず、同様の腐食進行メカニズムの中での現象であると結論したことからも、この解析結果は妥当であると考えられる。

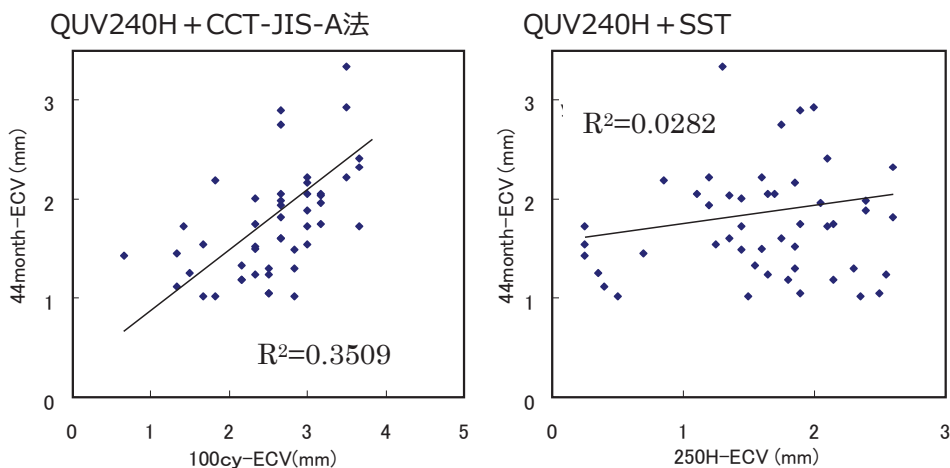


図 3-4 千倉開放暴露試験 44 ヶ月と促進試験との相関性 (QUV あり)

3-3-2 断面分析

SST500 時間及び CCT-JIS-A 法 1200 時間のエッジクリープ部の断面観察及び EPMA 分析を行

った結果を図3-5に示す。下塗は6価クロム酸系防錆顔料を用いたものである。

SST500時間から説明する。55%Al-Zn部は、その状態が半ば判別不可能ほどに破壊されており、Znリッチ相だけでなくAlリッチ相も溶解していること明らかであった。塗膜を膨れさせている腐食生成物はAl及びOからなり、アルミニウムの酸化物が主体であることがわかる。この点のみ屋外暴露試験と同様となった。ただし、図2-16および図2-17で示した屋外暴露試験の場合と異なり、Zn・Alともにめっき部の強度が低く、更に55%Al-Znめっきの溶解部全体にわたってClが強く検出された。CCT-JIS-A法についても同様の状態であった。一般にアノードとカソードが分離し固定されたマクロセル腐食においては、Clが濃縮された部位がアノードとされることから、これら促進試験において著しくエッジクリーブが進行した時点においては、55%Al-Znめっき部全体がアノードとなっていたことがわかる。これに伴い切断端部の鉄部はカソードであったと推定される。

これらから、広く普及する促進試験であるCCT-JIS-A法及びSSTは、屋外暴露試験とは本質的に違う腐食・防食機構でエッジクリーブが進行していたために相関性が得られなかったと考えられる。これまでの結果と併せると、恐らく、切断端部に形成する腐食生成物（白錆）の性質が屋外暴露試験において形成される場合と性質が異なったこと、上塗の劣化が引き起こされず塗装の環境遮断性が高いままで腐食が進んだことが、異なる機構となった要因と考えられる。この点については、電気化学的検証の後に再びまとめて考察する。

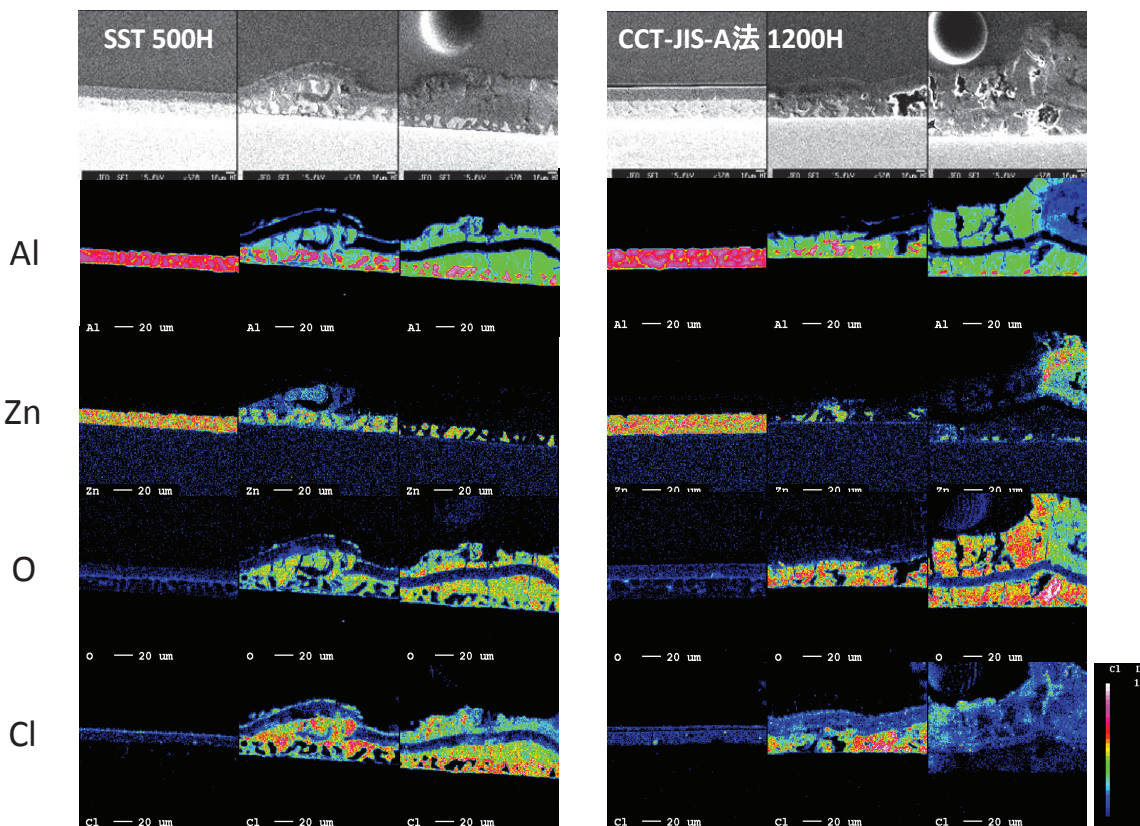


図3-5 SST500h及びCCT-JIS-A法1200h後のエッジクリーブ部断面分析

3-3-3 促進試験結果の多変量解析

CCT-JIS-A 法に代表される複合サイクル腐食試験の多くは、塩水噴霧工程、乾燥工程、及び高湿度の耐湿工程の組み合わせ、及びそれらの繰り返しによって構成される。塩水噴霧工程から乾燥へ移行した際に付着した塩分は一部析出し、水膜の消失とともに腐食反応は停止し、腐食によって生成したイオンは酸素と結びつき錆となる。その後の高湿度の耐湿工程では付着塩分が潮解した薄い水膜下で腐食が再び進行する。従って複合サイクル腐食試験では、塩水噴霧工程時の高ウェットな環境下の腐食と高湿度耐湿工程時の潮解水膜下における腐食の両者の和を観察していることになる。一方で屋外ばくろ試験における腐食は、付着塩分が高湿度・結露環境により潮解した状態で進行する場合が多いと考えられており^{16),17)}、複合サイクル腐食試験においてこれに相当するのは高湿度の耐湿工程となる。

そこで既報¹⁸⁾に則り多変量解析を行った。CCT-JIS-A 法 100 サイクル (800h) における SST 工程は積算し 200h であるから、この時のエッジクリープ幅は、SST200h によるエッジクリープ幅 (これを耐水腐食幅とする) と、それ以外の要因による腐食幅に分ける。それ以外の要因とは、CCT-JIS-A 法 100 サイクル (800h) によるトータルのエッジクリープ幅より SST200h によるエッジクリープ幅を差し引いた分とここでは考える。この中には、乾燥工程中にイオンが酸素と結びつき体積の大きな錆となり、塗膜を押し上げ剥離させることによる進行分と、高湿度の耐湿モードにおける腐食進行分の両者が含まれるが、本研究では便宜用これを耐湿腐食幅とする。複合サイクル腐食試験における腐食モードをこのように2つに分けることが可能とした (図 3-6)。従って、屋外暴露試験におけるエッジクリープは、耐湿腐食幅と関係性があるだろうと予測される。

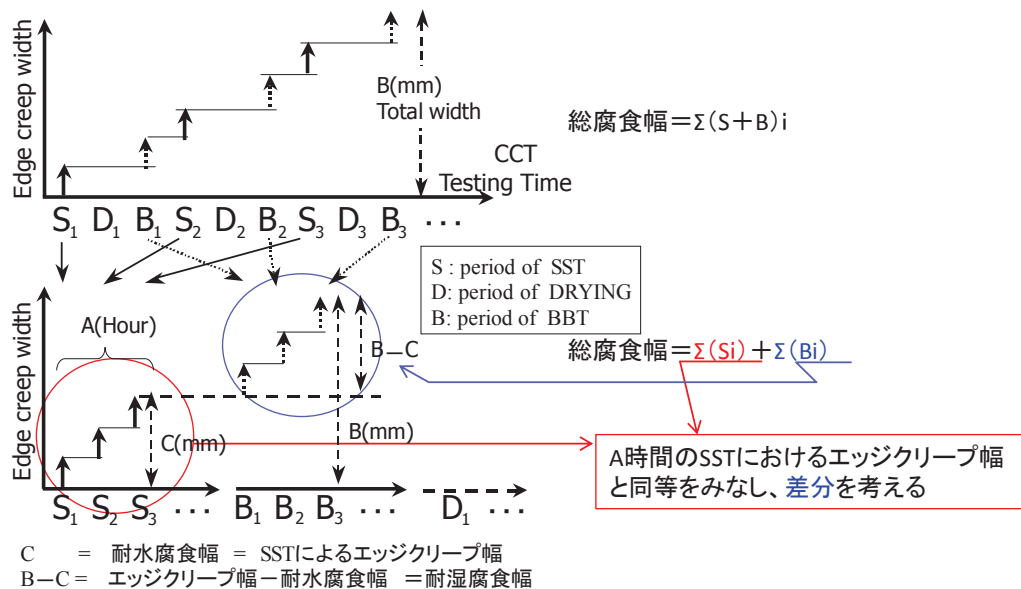


図 3-6 CCT における腐食進行量の分離概念

本検討ではこれらに加え、塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の屋外暴露試験における防食性は CCT-JIS-A 法とは相関せず、耐アルカリ付着性と相関する⁵⁾と山本らが指摘したことを参考とし、

5%NaOH 水溶液浸漬によるアルカリ腐食幅の 3 つのパラメータを説明変数とし、屋外暴露試験 44 ヶ月経過時における ECV を目的変数とした線形重回帰分析を行った。線形重回帰分析に際し、抽出した各パラメータの分布状態を比較した結果を図 3-7 に示す。

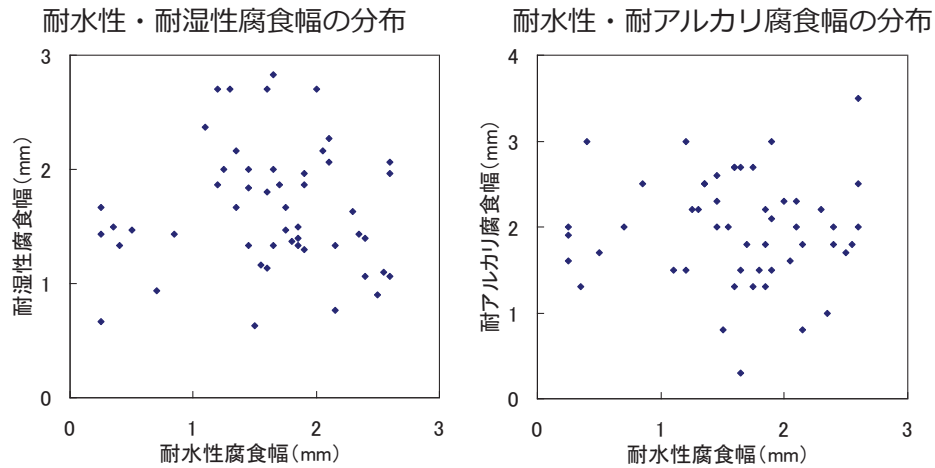


図 3-7 耐水性、耐湿性、耐アルカリ腐食幅の分布

全サンプルの耐水性腐食幅、耐湿性腐食幅、及び耐アルカリ腐食幅は、いずれもほぼ 0～3mm の範囲に比較的一様に分布させることができた。従ってこれらのパラメータを用いて以下の形に解析式（予測式）が得られたときの解として得られる各係数 Kw, Kh, Ka の比は、屋外ばくろ試験 44 ヶ月より得られた ECV に対するこれらのパラメータの寄与率の比にほぼ等しいと考えて差し支えないこととなる。

屋外ばくろ ECV 予測値(mm) =

$$Kw \times (\text{耐水腐食幅}) + Kh \times (\text{耐湿腐食幅}) + Ka \times (\text{耐アルカリ腐食幅}) + \text{切片}$$

Kw : 耐水腐食係数、 Kh : 耐湿腐食係数、 Ka : 耐アルカリ腐食係数

これらデータを基に線形重回帰分析によって相関性解析を行った結果を表 3-2 に示す。非解析 (A～D) は規格通りに促進試験を行った際の結果と、それぞれ 44 ヶ月の千倉開放、沖永良部開放、新潟開放、新潟軒下における屋外暴露試験結果との相関性を解析した結果である。解析①～④はいずれも千倉屋外暴露試験 44 ヶ月における ECV に対しての解析である。解析①は QUV をしなかったときの CCT-JIS-A 法及び SST から耐水性腐食幅と耐湿性腐食幅を求め、これら 2 変数によって線形重回帰分析を行ったものである。解析②はこれに耐アルカリ腐食幅を加えた 3 つのパラメータより線形重回帰分析を行った。解析③は QUV ありで CCT-JIS-A 法及び SST を行った結果より耐水性腐食幅と耐湿性腐食幅を求め、これら 2 変数によって線形重回帰分析を行った。解析④は③に QUV ありで実施した耐アルカリ腐食幅を加え、3 つのパラメータより線形重回帰分析を行った。解析⑤、⑦、⑨は解析②と同じパラメータを用いてそれぞれ沖永良部開放、新潟開

放、新潟軒下暴露試験における ECV に対して線形重回帰分析を行った結果である。解析⑥、⑧、⑩は解析④と同じパラメータを用いてそれぞれ沖永良部開放、新潟開放、新潟軒下暴露試験における ECV に対して線形重回帰分析を行った結果である。

表 3-2 線形重回帰分析結果

		ラボ試験		目的変数	解析結果				相関性	
		QUV処理	耐アルカリ		切片	耐水係数	耐湿係数	耐アルカリ係数	R	R2
非解析	A	-	-	千倉開放ECV	CCT-JASO試験				0.02	0.0003
解析	①	-	-	千倉開放ECV	1.70	0.55	-0.10	-	0.33	0.11
	②	-	●	〃	0.18	0.38	0.02	0.70	0.62	0.39
	③	●	-	〃	0.08	0.17	0.91	-	0.71	0.50
	④	●	●	〃	-0.45	0.18	0.73	0.42	0.79	0.62
非解析	B	-	-	沖永良部開放ECV	CCT-JASO試験				0.02	0.0004
解析	⑤	-	●	沖永良部開放ECV	0.46	0.04	0.14	0.49	0.37	0.14
	⑥	●	●	〃	-0.68	-0.23	1.23	0.21	0.79	0.62
非解析	C	-	-	新潟開放ECV	CCT-JASO試験				0.04	0.002
解析	⑦	-	●	新潟開放ECV	0.61	0.05	0.03	0.38	0.36	0.13
	⑧	●	●	〃	-0.13	-0.21	0.90	0.08	0.84	0.71
非解析	D	-	-	新潟軒下ECV	CCT-JASO試験				0.10	0.01
解析	⑨	-	●	新潟軒下ECV	1.92	-0.02	-0.04	0.58	0.45	0.21
	⑩	●	●	〃	0.90	-0.34	1.04	0.24	0.86	0.75

藤原ら¹⁾による橋梁用防食塗装系の屋外暴露試験におけるカット部及び一般部の錆・フクレに対する再現性を検討した事例においては、CCT-JIS-A 法についても比較的良好な相関関係が得られている。しかし本検討結果 A,B,C,D について得られた相関性は著しく低かった。これは、同じ塗装鋼板というカテゴリーであっても、めっき鋼板か否か、或いは塗装膜厚が薄いか厚いか等によって適する試験法が異なる可能性を示す重要な結果と考えられる。しかし千倉開放暴露試験に対する解析結果①～④は、いずれも単純に実施した CCT-JIS-A 法の場合 (A) に比較して相関性が向上した。中でも QUV ありとしておくこと (③、④)、評価に耐アルカリ性試験を組み合わせること (④) により、千倉開放 44 ヶ月における ECV に対する予測式の相関性が $R^2=0.62$ まで高まるとの結果が得られた。結果⑤～⑩に示すように、他のばくろ試験に対して得られた予測式の相関性も、促進試験に供する前の QUV のありなしの影響が大きく、QUV による耐候劣化を与えるほうが解析による相関性が向上することがわかった。先に触れた藤原らの報告の中でも、CCT-JIS-A 法に供する前のサンシャインウェザーメーターによる乾燥条件について検討しているが、相関性に与える影響はないとしている。サンシャインウェザーメーターも QUV も、塗膜に対して紫外線及び水分による劣化を与えるという点で同様の試験である。しかしこの点についても、重防食塗装系とプレコート塗装系では結果が異なる場合があることが明らかとなった。

予測式の各パラメータに対する各係数 Kw,Kh,Ka について説明する。結果 A と②、B と⑤、C と⑦、D と⑨を比較すると、いずれも解析結果における相関性はやや向上し、耐アルカリ腐食幅に対する係数 Ka の値が正であって、さらにその絶対値は Kw,Kh に比較して大きくなった。山本ら¹⁰⁾は、プレコート鋼板の屋外ばくろ試験における耐食性は CCT-JIS-A 法とは相関せず耐アルカリ付着性と相関することを示したが、本解析からも同様の結果が得られたこととなる。ただし、得られた相関性からは、耐アルカリ性のみで充分評価できるとはいえない。一方で、予め QUV 試

験を実施した試験片から抽出したパラメータによる解析結果③,④,⑥,⑧,⑩の場合、得られた予測式の相関性は高くなったことがわかる。いずれも耐湿性腐食幅に対する係数 K_h は正でありその絶対値は大きく、耐水性腐食幅に対する係数 K_w の絶対値は小さく場合によっては負となった。これは、検討したプレコート鋼板の屋外暴露試験における防食性は、上塗り塗膜の耐候劣化によるバリアー性の変化の影響を受けていることと、耐湿モードにおける腐食の寄与が大きいことを示した結果と捉えられる。従って、促進耐候性試験と組み合わせる複合腐食サイクル試験の条件は、塩水噴霧時間／耐湿工程時間比を CCT-JIS-A 法の 1.0 に比較して小さくすることで、屋外ばくろ試験結果に対する相関性の向上が期待できる、と予測される。

梶山ら⁹⁾は、プレコート鋼板を適用した屋外家電の腐食実態調査から、乾湿繰り返しによるサイクル試験を提案している。本ばくろ実験及び解析から得られた結果は、これらを支持するものであると考える。

3-3-4 モデル浸漬試験結果

図 3-2 に示したように、切断端部と電氣的に等価なモデルで犠牲防食機構を構成し、浸漬試験を行った。トータル浸漬時間を 80 時間としたときの 55%Al-Zn めっき及び SPCC の外観比較を図 3-8 に示す。浸漬条件及び腐食液種によって、55%Al-Zn めっき及び SPCC の腐食外観が大きく異なることがわかる。これらそれぞれの試験片の分極特性を測定した結果について、図 3-9 に示す。

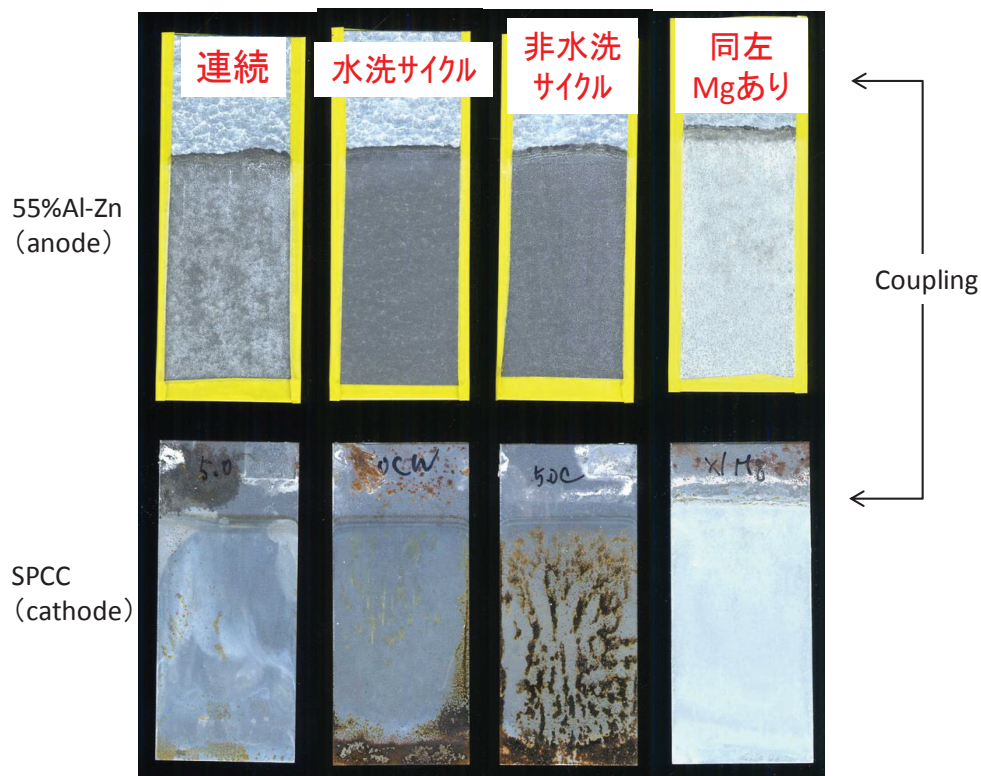


図 3-8 トータル浸漬時間 80 時間におけるモデル電池の腐食外観

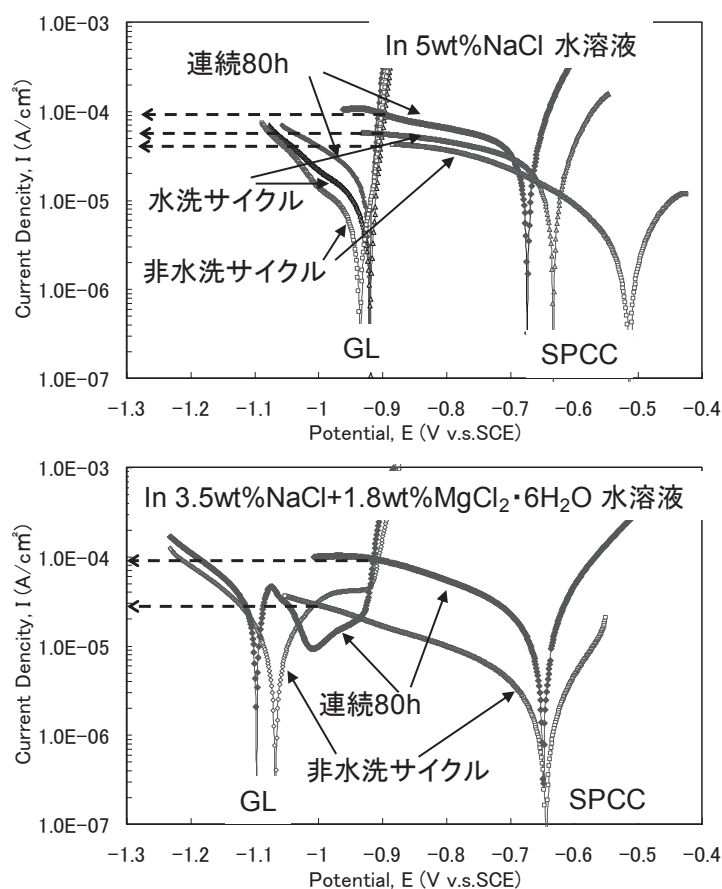


図 3-9 浸漬後試験片の分極特性

SPCC 側から説明する。検討した促進試験と同じ 5%NaCl 水溶液での連続浸漬外観からは、連続白錆が表面に堆積していたことから、モデルにおいても犠牲防食が作用し、めっきから溶解したイオンは SPCC まで到達していたことがわかる。これに対して水洗サイクルの場合には、試験片下端部に赤錆が少量発生し、かつ白錆の体積がやや少ないように見える。しかしこの時の分極特性を見ると、連続浸漬に比較してアノード、カソード電流ともに抑制され、腐食電位はやや貴へシフトした。ここから、犠牲防食系における乾燥という作用は、鉄電極上へ防食作用を有する腐食生成物を形成する点で寄与したことがわかる。非水洗サイクルの場合、水洗サイクルに比較してさらに赤錆がみられ、白錆の堆積は少ないように見える。しかしこのときの分極特性を見ると、水洗サイクル以上にアノード、カソード電流がともに抑制され、腐食電位は大きく貴側へシフトした。即ち、55%Al-Zn めっきから鉄部へ電気泳動し付着した成分を、洗浄（除去）せずに乾燥させることで、より強固な防食性の腐食生成物がカソード部に形成されたことがわかる。3.5% NaCl-0.84%MgCl₂に浸漬した場合は、外観としては異なり白い堆積物に覆われた。恐らく、酸化マグネシウムが析出したのではないかと考えられる。電気化学分極特性では、連続浸漬においては 5%NaCl 水溶液の場合に大きな差異はなかった。これに比較して非水洗サイクルでは、アノード、カソード電流ともに著しく抑制されていた。これは、Mg(OH)₂が析出したことによる酸素還元反応抑制作用¹¹⁾などによるものと考えられる。連続浸漬条件での腐食液が異なる場合の比較、

水洗なしサイクル条件での腐食液が異なる場合の比較から、腐食液中に Mg イオンが存在すると、SPCC の自然腐食電流密度が低下することがわかる。

55%Al-Zn めっき側についても同様に、浸漬試験条件によって分極特性は変化した。NaCl 系連続浸漬に比較して、水洗サイクル、非水洗サイクルの順にカソード電流が抑制された状態となった。SPCC の場合と同様に、めっき溶解成分がめっき上で乾燥・固着することにより、カソード抑制性を有する腐食生成物形成に寄与したことがわかる。腐食液中に Mg イオンが存在した場合、明らかに異なる腐食特性を示した。

例えば王らの報告¹⁹⁾を参考とすると、これら 55%Al-Zn めっきのアノード分極曲線と、それぞれ対応する SPCC のカソード分極曲線との交点の電流密度（図 3-9 中に点線で示してある）の大小は、浸漬試験終了時点前後におけるガルバニック電流の大小と一致すると推定される。従って図 3-9 からは、両腐食液の連続浸漬 > 5%NaCl 水洗サイクル > 5%NaCl 非水洗サイクル > 3.5% NaCl-0.84%MgCl₂ 非水洗サイクル、この順にガルバニック電流は抑制されたと推定される。

3-3-5 促進試験と屋外暴露試験の違い

これまでの結果を基に、ここで考察を加える。

第2章、図 2-14 を基とし、屋外暴露試験におけるエッジクリープ現象は、初期の速度の速い腐食とその後の緩慢な速度で進む腐食の 2 種の腐食電池が存在していることが強く示唆された。切断端部は、元来の電位差の大きな 55%Al-Zn と鉄からなる犠牲防食露出されているので、ここの犠牲防食が勢いよく作用すると考えられる。しかし、44 ヶ月経過した時点では何らかの原因によって犠牲防食は失活し、既に緩慢な腐食進行状態に移行しており、図 2-16、図 2-17 より、Zn リッチ相をアノードとし Al リッチ相をカソードとした状態になっていたことが示唆された。しかし第3章の促進試験結果および断面分析から得られた知見としては、CCT-JIS-A 法および SST とともに、屋外暴露試験に比較して十分に大きくエッジクリープが進んだにもかかわらず、55%Al-Zn めっき部全体がアノードに固定されており、切断端部の犠牲防食は活性な状態にあったと推定された。両者の違いは、腐食環境中で切断端部の犠牲防食が自動的に失活するか否か、である。

3-3-3 節で述べた重回帰分析からは、屋外暴露試験結果と CCT-JIS-A 法および SST が相関しない理由の一つは、促進試験に耐候劣化というファクターが入らないことが知見として得られた。しかしそれだけではなく、第2の理由として、塩水噴霧工程が過多であり、高温高湿度の耐湿工程が過少であるためだと解釈することも可能であった。ここで塩水噴霧工程と耐湿工程の違いを考えると、前者は腐食環境となる水膜の流動性が明らかに高く、後者は潮解水膜下の腐食であるから逆に停滞性である。すなわち、重回帰分析結果からは、屋外暴露試験における腐食環境と複合サイクル腐食試験における耐湿工程は停滞性の強い腐食環境であり、塩水噴霧は逆に流動性が強い腐食環境となることが示されたこととなる。

これを併せ、モデル浸漬試験結果を考える。連続浸漬に比較して乾きの工程は犠牲防食の失活に対して有効に働くことがわかった。非水洗サイクルは水洗サイクルに対してより停滞性となる腐食環境を模擬したと捉えられ、このとき犠牲防食は更に失活しやすいことが電気化学的に検証

できた。すなわち、CCT-JIS-A 法及び SST が屋外暴露試験と相関性が著しく低い理由の一つは、塩水噴霧工程によって腐食速度（促進率）を稼いでいるために、流動性が高い腐食環境となり、腐食生成物が防食性のある皮膜として固着できず、切断端部の犠牲防食が屋外暴露試験のように失活できないためと推定できる。更に、腐食液の組成として、汎用的な促進試験ではマグネシウムを含まないことも犠牲防食が失活できない要因の一つであった。

実際の塗装 55%Al-Zn めっき鋼板切断端部における犠牲防食の失活については、切断端部で腐食生成物が防食性を持つ状態で固着する、いわば自己修復現象²⁰⁾として考えることができる。この点については、電気化学的な検証方法のからの検討が必要であり、第5章にて詳細に述べる。

3-4 新規促進試験

3-4-1 開発した促進試験の条件

これまでの結果をもとに、塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の防食性の評価に適した促進試験法を以下に設定した。図 3-10 に示す。

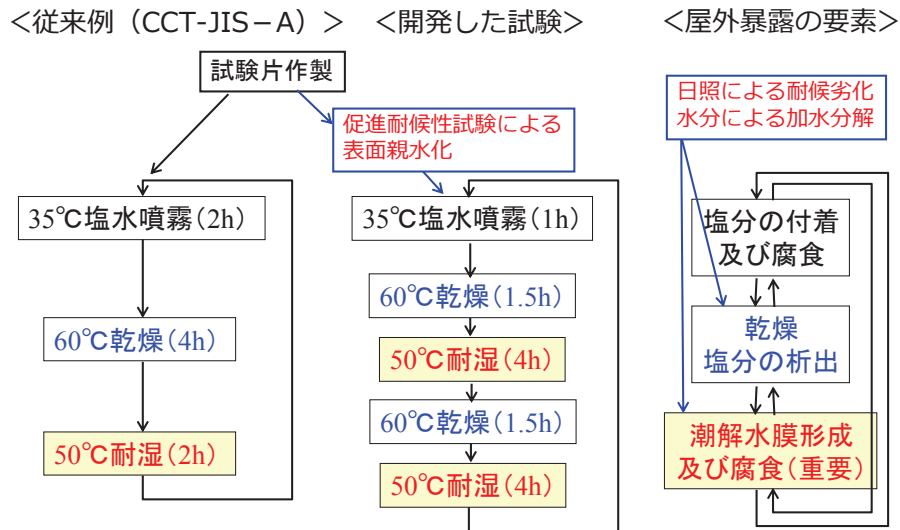


図 3-10 開発した促進試験法の特徴とその考え方

大気腐食は、付着した塩分が潮解した厚みが薄く濃度が高い水膜下にて引き起こされる^{16),17)}。従って、促進試験はこの現象に照合して理にかなっているかどうかも重要となる。更に屋外暴露においては、日照及び水分による耐候劣化が付加される。開発した複合サイクル腐食試験条件は、短時間の塩水噴霧により腐食の基点を形成した後に乾燥され、付着塩分を析出させる。次いで高温高湿度環境にて付着塩分を潮解し、高塩分濃度で厚みの薄い水膜を形成させ、そのまま長時間保持することで、耐湿モードでの腐食を進行させると同時に、塗膜への塩分の浸透も促進することが期待できる。1.5時間の乾燥と4時間の耐湿は繰り返すこととし、耐湿モードでの腐食で発生した金属イオンは酸素と結びつき錆を形成しやすくする。なお、統計解析の結果を最大限に重視し、かつ促進試験としての速さとのバランスを勘案し、塩水噴霧時間/耐湿工程時間比はCCT-JIS-A法の1.0に対して0.125と抑制した。更には犠牲防食モデル電池の電気化学検証結果より、流動性の高い腐食環境はできるだけ小さくすることが、切断端部への腐食生成物の固着を促進し、結果として犠牲防食を失活させ、屋外暴露試験に対する再現性を向上させると考察された点からも、この条件は妥当性が高い。腐食液を構成する塩については、マグネシウムイオンが犠牲防食の失活をアシストする知見が得られたため、人工海水が望ましいと考える。ただし、その場合は試験としての促進倍率が低下する恐れがある。5%NaCl水溶液にて十分な再現性が検証できれば、人工海水に拘る理由は特にない。

また、一般に電解質が塗膜表面に付着した状態における高温の耐湿試験は、樹脂構造中あるいは架橋構造などに存在する加水分解性のセグメントの切断を誘発する（例えばポリエステルで

あればエステル結合の加水分解)。このため、紫外線蛍光灯式またはサンシャインカーボンアーク式促進試験を短時間実施し、表面がやや親水化した後にこのサイクル試験へ供することにより、その劣化機構は、屋外暴露試験におけるポリエステルやアルキッド系塗膜の劣化機構²¹⁾にも比較的近くなることが期待できる。

従って著者によって提案される促進試験は、大気腐食の原理に矛盾しない試験法であり、近年日本の技術者によって規格化された ISO 16539 の腐食試験と似た考え方に基づく。ただし、塗膜の耐候劣化機構をもある程度取り込むことが期待できる点と、延べ 2000 枚におよぶ膨大かつ長期の暴露試験を基に設定した点が既往の研究とは全く異なり、十分に信頼性が高いと考える。

3-4-2 開発した促進試験の再現性

本章で用いた試験体と同一のものを用いて、開発した試験法にて改めて促進試験を実施し、その結果を種々検証した。

まずは屋外暴露試験に対する相関性について検証する。屋外暴露試験において、エッジクリープに対する要因効果の大きかった上塗りの膜厚及び下塗・裏面の防錆顔料種を代表要因として取り出した。具体的には、上塗を Tg55°C 青色としその膜厚を 6 μ m と 15 μ m、下塗りは標準タイプの変性エポキシ樹脂系で防錆顔料を Pig-A、B、C と変動した水準について、CCT-JIS-A 法、CCT-JIS-D 法（海外では殆ど認知されていないと思われるが、国内においては広く認知されている試験条件）、そして開発した試験（HH-CCT）を行った。このときの ECV と千倉屋外暴露試験における ECV との相関性を比較した結果を図 3-11 に示す。なお、HH-CCT については、QUV 試験を 168h 実施した後に供している。

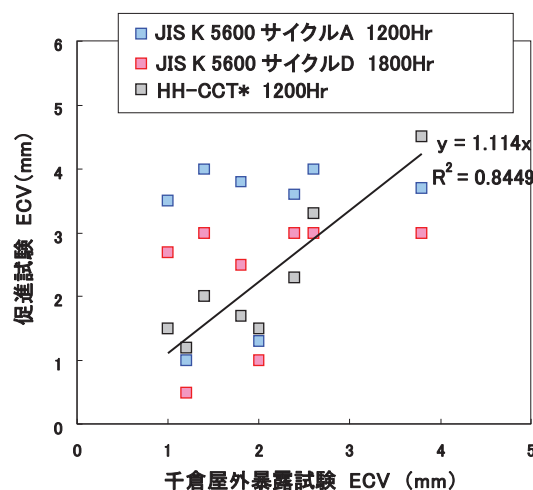


図 3-11 屋外暴露試験結果に対する相関性の比較

開発した HH-CCT のみ回帰線とその式及び R²を示してある。従来の汎用的な促進試験では、千倉屋外暴露試験における ECV が 2mm 以下となる本来の性能が良好となる領域で、促進試験の ECV が 0.5 mm から 4mm の間に分散し、実用性能が良いにもかかわらず促進試験にてその良さが

確認できずに棄却されてしまう恐れがある。しかし HH-CCT ではこの様な著しい分散は発生せず、 $R^2=0.8449$ と高い相関性を発現することが実証できた。

続いて促進試験による腐食進行挙動の違いを比較検証する。第2章では、屋外暴露試験におけるエッジクリープの進行は、初期の急激な立ち上がりの後に鈍化・停止的な挙動となることを示した。既往の研究^{22),23)}では、この現象は、防錆顔料に6価クロム酸系を用いた塗料にて検討され、鋼板が55%Al-Zn鋼板(GL)のときに現れ、鋼板が熔融Znめっき鋼板(GI)である場合には、エッジクリープは進み続けるとされている。開発した促進試験は、屋外暴露試験結果より解析して得られた条件であるため、この現象の再現が期待される。そこでここでは、上塗りをTg55°Cの青色で膜厚を15 μ mとし、下塗りを標準の変性エポキシ樹脂のPig-C(ストロンチウムクロメート)、裏面の防錆顔料はPig-Cの固定とした。鋼板を55%Al-Znめっき(GL)と熔融亜鉛めっき(Zn)の両者を用い、さらに試験法の違いを比較した。なお、複合サイクル腐食試験は塩水噴霧および高温高湿度の耐湿工程からなる湿潤時間と、乾き時間の比が異なるため、同一の試験時間では濡れ時間が異なる事になる。そこで、各試験における湿潤時間に対するエッジクリープの進行幅の挙動の比較として図3-12に示す。

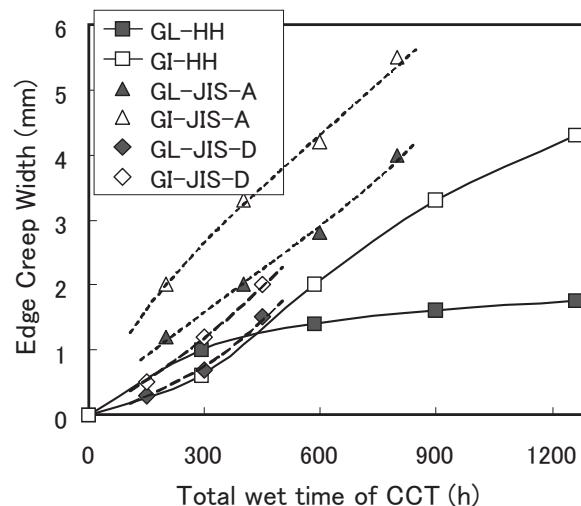


図 3-12 促進試験、めっき種の違いとエッジクリープの進行挙動の比較

開発した HH-CCT は、予めサンシャインカーボンアーク式ウェザーメーターにて 400 時間の耐候性試験を実施した後に供している。HH-CCT の腐食進行挙動に着目する。塗装 55%Al-Znめっき鋼板 (GL) では、屋外暴露試験における挙動 (図 2-14) と同様に、初期に比較的急激にエッジクリープが進み、その後完全停止には至らないものの明らかに鈍化することが期待通りに再現できた。このとき熔融 Znめっき鋼板 (GI) では、エッジクリープが進み続けることも同時に再現できた。汎用的な促進試験である CCT-JIS-A および D 法ではこのような挙動は現れなかった。

HH-CCT におけるエッジクリープ部の腐食外観を図 3-13 に示す。これまでに示した既往の研究で数多く示された腐食外観に比較的似ていることが確認できた。更に HH-CCT1200 時間 (図 3-11 では 900 時間に相当) 時に、エッジクリープ進行部断面より SEM 観察及び EPMA による元素のマッピングを行った結果を図 3-14 に示す。この断面写真では画面右側のすぐ外側に切断端部が存

在し、左へ向かって進行したこととなっている。HH-CCT法では、図3-5で示したような著しいめっき層の破壊は認められなかった。塗膜を押し上げている膨れはAlとOかならなり、膨れの先端部からClは検出されず、腐食先端部はアノードに固定されていないことがわかった。これらより、HH-CCT法による促進試験は、屋外暴露試験における種々の塗装材料の優劣、及び腐食の進行挙動の再現性が優れることが実証できた。

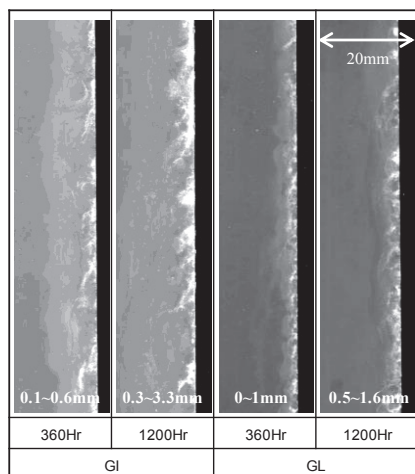


図 3-13 HH-CCT の腐食外観

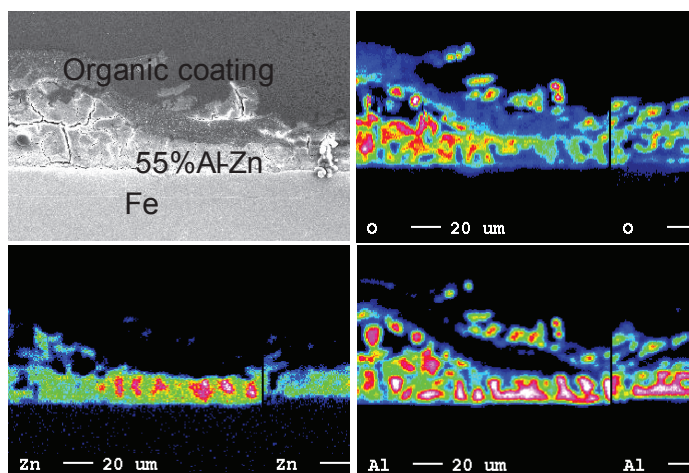


図 3-14 HH-CCT1200h のエッジクリブ断面分析

促進試験の促進倍率という用語がしばしば使われる。促進する現象が、促進試験によらない自然状況・使用状況にておこるまでの時間を、どれだけ短縮できるかの指標とされる。ただし、促進試験が目的の自然状況・使用状況における劣化挙動を精度良く再現する場合にのみ、促進試験の促進倍率に本来の意味があると考えられる。開発したHH-CCT法は、耐候性試験を組み合わせることにより再現性が特に優れることを述べた。そこで、耐候性試験と複合サイクル腐食試験の組み合わせの影響について、これまで屋外暴露試験及び促進試験を実施したすべての検討した結果を改めて相関性解析し、まとめたものを表3-3に示す。

表 3-3 千倉開放暴露試験と促進試験との相関性 耐候性試験の影響

千倉屋外暴露試験 44ヶ月に対する決定係数(R ²)		SST 35°C5%NaCl 水噴霧	CCT		
			JIS-K5600 D法	JIS-K5600 A法	HH-CCT
サンシャイン ウェザーメータ 試験	なし	0.1>	0.1>	0.1>	0.45~0.55 (960h)
	400時間	0.1>	0.3~0.4 (1500h)	0.3~0.4 (800h)	0.7~0.8 (960h)

ここでは耐候性試験として QUV に比較してより汎用性の高いサンシャインカーボンアークを光源に用いた試験を組み合わせたと、組み合わせなかった場合について比較した。() 内の

時間は、最も R^2 が高くなったときの複合サイクル腐食試験の時間を表す。耐候性試験を組み合わせない場合、HH-CCT のみでは 0.45~0.55 まで相関性が向上していることがわかる。耐候性試験は 3 種の複合サイクル腐食試験のすべてに対して相関性を向上させる効果を持つことがわかる。両者を組み合わせることで、55%Al-Zn めっき鋼板の板厚みや、上塗りの塗料種、膜厚、更には下塗の防錆顔料および下塗の樹脂種すべての変動要因を含んだ系において、良好な相関性が得られることが実証できた。

3-4-3 防食塗装系における再現性

開発した促進試験を用いて、図 1-9 で示した常温硬化型の橋梁等大型構造物向けの防食塗装系を中心に、上塗、下塗りの違い、ジンクリッチペイントの有り無しの比較を含め、簡単な検証を行った。本論文では詳細は割愛するが、結果の概要を表 3-4 に示す。

表 3-4 常温硬化型の橋梁・構造物塗装系における防食性促進試験結果の比較

		A	B	C	D	E	F
塗装工程	上塗(25μm)	ふっ素	ふっ素	ウレタン	ウレタン	中上 兼用 ウレタン	中上 兼用 ウレタン
	中塗(35μm)	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ		
	下塗(60μm)	エポキシ a	エポキシ a	エポキシ a	エポキシ a	エポキシ b	エポキシ c
	有機 ジンクリッチペイント	なし	75μm	なし	75μm	なし	なし
千倉暴露試験	カット部膨れ幅(mm)	5.5	1.5	8	2.5	12	17
	一般部膨れ発生	なし	なし	あり	なし	なし	あり
SST 2000h	カット部膨れ幅(mm)	2	3	2	3	4	8
	一般部膨れ発生	なし	なし	なし	なし	あり	あり
CCT-JIS-D 3000h	カット部膨れ幅(mm)	7	1	5	1	12	9
	一般部膨れ発生	なし	なし	なし	なし	あり	なし
HH-CCT 1600h	カット部膨れ幅(mm)	4	1	7	1.5	17	22
	一般部膨れ発生	なし	なし	あり	なし	なし	あり

千倉暴露試験については 5 年の結果となる。今回新たに確認した HH-CCT については、QUV 試験に 168h 供した後で実施した。カット部から進行し塗膜下腐食を伴いながら膨れが発生する。その平均膨れ幅、及び一般部に発生する膨れを伴う腐食のありなしを評価した。塗装系 B 及び D は、ジンクリッチペイントを適用した犠牲防食と、塗装による防食の二重の防食構造となる。その他は塗装による防食となる。

暴露試験では、上塗りの材質の違いによる耐候性の差異、及びジンクリッチペイントの有無など塗装系全体が防食性に影響を与えていることがわかる。SST 及び CCT-JIS-D 法では、カット部の膨れの優劣に一部逆転がみられ、更に一般部の膨れについての再現性は高いとは言えない結果であった。しかし、開発した促進試験法は、その優劣の順列および膨れの有り無しの違いを的確に再現することが確認できた。このことより、本章にて開発した促進試験法は、塗装系一般の防食性の判断に適用可能であることが強く示唆された。

3-5 第3章まとめ

第2章において屋外暴露試験に供した全ての水準について、汎用的に用いられてきた JIS K 5600 に規定される中性塩水噴霧試験 (SST) 及び複合サイクル腐食試験 A 法による促進試験を実施した。この検討を出発とし、耐候性試験と耐湿モード比率が大きな複合サイクル腐食試験を組み合わせた新たな促進試験法を開発した。得られた知見は以下である。

- 1、 JIS K 5600 に規定される中性塩水噴霧試験 (SST) 及び複合サイクル腐食試験 A 法は、塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の屋外暴露試験における防食性優劣を再現できない。屋外暴露試験にて良好であっても、促進試験では良好とならずに振り落とされる懸念があること、逆に促進試験では比較的良好であっても屋外暴露試験では劣り、望ましくない品質が市場へ広まる懸念があることを示した。
- 2、 JIS K 5600 に規定される中性塩水噴霧試験 (SST) 及び複合サイクル腐食試験 A 法における腐食状態は、55%Al-Zn めっき部がアノード、切断端部の鉄部がカソードとして固定されていることが示された。すなわち屋外暴露試験とは異なる腐食進行メカニズムであり、切断端部の犠牲防食が長期間続くものになっていることが強く示唆された。
- 3、 これら促進試験が屋外暴露試験と異なる腐食機構になった理由は、統計的解析及び電気化学検証より、上塗りの耐候劣化が起こらないこと、及び腐食環境の流動性が大きく腐食生成物が固着しにくいことにあると推定された。
- 4、 開発した促進試験は、めっき種の違いによる腐食挙動の違い、更には屋外暴露試験におけるエッジクリープの進行挙動をも再現することを示した。鉄の防食に適用される多くの塗装系に対して適用の可能性を確認した。

以上のように、本研究にて開発した促進試験は、繰り返し n 数、水準数が膨大なデータ及びその統計的な解析結果を基とし、その相関性について優劣の順列及び腐食挙動面から検証された。この点において既往の研究に比較して高い信頼性を持つものとする。

この促進試験を用いることで、犠牲防食塗装系である塗装 55%Al-Zn めっき鋼板のエッジクリープの進行機構をモデル化するための検討が可能となった。エッジクリープのモデル化検討を進めることで、重防食塗装系についても似たモデルとして説明が可能になるものと考えられる。この点については第4章にて述べる。

一方で、犠牲防食の失活という現象は、腐食生成物による自己修復と捉えられる作用が働くという推定が得られた。この点については、防錆顔料が犠牲防食作用に対してどのように影響するのかを含めて詳細に検討する必要がある、第5章にて詳細に検討を行う。

第4章

塗装めっき鋼板の切断端部の腐食機構

4-1 緒言

第4章では、犠牲防食塗装系の腐食・防食機構である塗装 55%Al-Zn めっき鋼板のエッジクリーブのモデル化を進める。

塗装による防食機構は、塗装された塗膜の環境遮断性、付着性、及びインヒビター能力で決まるとされる¹⁾⁴⁾。それぞれの要因に対しては、各種の塗膜特性の評価法があり(図 1-10)、この中には、塗装鋼材を用いた直接的な電気化学解析法とそれ以外のものが含まれる。塗装鋼材が汎用的に使用されている環境における腐食現象は、大気腐食や没水下を代表とする湿式腐食であるから、電気化学反応によって引き起こされる。従って著者は、電気化学反応によって引き起こされる腐食・防食現象は、電気化学的な特性評価によって説明すべきであり、電気化学系のみで説明可能となるような等価回路モデルの構築が必要と考えている。このようなモデルを構築するためには、塗装の防食特性を系統的に変動した塗装鋼材を用い、系統的に防食性を評価して解析することがまずは必要不可欠である。モデルを構築することによって、新機能の塗料開発はもとより新たなインヒビターの開発や、その挙動解明といった基礎研究にも役立つことが可能となる。更には、塗装された施設や設備の腐食状況の診断基準の明確化や、社会インフラの防食塗装の劣化状態の的確な判定による保守・修繕計画の高精度化に役立つと考えられる。

塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の切断端部の腐食(エッジクリーブ)⁵⁾⁷⁾は、一般的な塗装鋼材の腐食機構⁸⁾とは異なる犠牲防食塗装系となっており、複雑系であることが予想される。このことは、第2章では、屋外暴露試験におけるエッジクリーブの進行挙動が少なくとも2種の腐食電池からなること(図 2-14)、及び第3章では、めっき種あるいは腐食試験条件(すなわち腐食環境)の変動によって、エッジクリーブが進み続けるか又は途中で鈍化・停止するかといった進行挙動が大きく変化すること(図 3-12)等からも明らかである。従って、本検討によって腐食機構をモデル化し、その機構を明らかにすることで、幅広い防食塗装系へ転用が可能になると考えられる。

第2章では、促進試験法について検討し、屋外暴露試験におけるエッジクリーブ進行挙動及び材料間差による優劣を再現する新たな試験法を開発した。そこで第3章においては、系統的に塗装仕様を変化させた塗装 55%Al-Zn めっき鋼板を用い、新規に開発した促進試験に供することによって腐食機構を示すモデルの構築を行い、一般塗装系に対する適用性を議論する。

4-2 実験

4-2-1 塗料及び塗装

検討に用いた各種の塗料の作製は、これまでと全く同様とした。めっき面への付着力を一定としインヒビター能力を変動するために、下塗・あるいは裏側塗料の樹脂は変動せず、防錆顔料のみを変動した。またこれらとは独立に上塗・下塗トータルで環境遮断性を変動させるために、上塗の変動要因を組み合わせた。試験体の構成を図4-1に、塗装仕様について表4-1に示す。

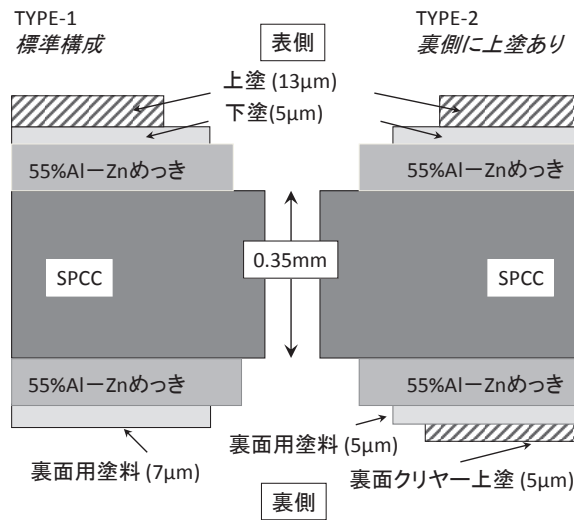


図 4-1 塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の構成

表 4-1 塗装仕様

	1	2	3	4	5
表側 上塗	Top-a (STD) or Top-b (耐加水分解性向上)				
表側 下塗	Pr-A			Pr-B	Pr-C
裏側	Back-A	Back-B	Back-C	Back-B	Back-C
裏側 上塗(クリアー)	なし (TYPE-1) or あり (TYPE-2)				

表側下塗のエポキシ樹脂は、これまでの検討の中で用いてきた中の標準的であった MEK オキシムブロックポリイソシアネート樹脂を架橋剤に用いた変性エポキシ樹脂系とした。防錆顔料についてもこれまで同様であり、リン酸塩・シリカ混合系 (Pig-A)、開発品である 5 価バナジン酸系混合物系 (VPS;Pig-B)、6 価クロム酸系であるストロンチウムクロメート (Pig-C) を用いた。これらを含む下塗は対応して Pr-A~C とした。裏側用塗料についても防錆顔料は土曜に 3 種変動し、Back A~C とした。これらと比較することで、55%Al-Zn めっき鋼板に対するインヒビター能力を変動させた。更に本検討では、表側塗装の付着力及び遮断性を同等とし、インヒビター能力のみの変動効果を確認するために、意図的に表裏の防錆顔料の異なる組み合わせも検討した。

すなわち、表側を Pr-A と固定し裏側について Back-A~C とし、この時の表側エッジクリーブに差異が見られれば、裏側塗装由来のインヒビター効果そのものとなる。

上塗は、これまでの検討において標準的に取り扱ってきた青色に着色した Tg55°C のメラミン架橋型ポリエステル塗料(本章では Top-a)、及びその基体ポリエステルのみを変更したもの (Top-b) を用いた。これは、標準品のポリエステルに比較してエステル結合濃度を下げ、更に疎水モノマーを中心に樹脂合成することによって、耐加水分解性を著しく向上させることを意図した。これらを比較とすることで、付着力およびインヒビター能力とは完全に独立して表側塗装全体の遮断性のみを変動させた。

さらに、Top-b から顔料を排除したクリア塗料を作製し、これを裏面側の上塗として塗装する場合としない場合を比較した。これにより、裏面側についても付着力及びインヒビター能力とは独立的に裏側塗装の遮断性を変動させた。また、この時に裏側トップコート有り無しで表側エッジクリーブが変化するのであれば、裏側由来の防錆顔料成分の溶出量の変動に対する効果を見ていることとなる。

素材は、酸化ジルコニウム系塗装前処理が施された原板厚み 0.35mm の 55%Al-Zn めっき鋼板(めっき付着量 150g/m²) を用いた。表側下塗りの乾燥膜厚は 5 μ m、上塗り乾燥膜厚は 13 μ m、裏側の乾燥膜厚は 7 μ m、裏側にクリアを塗装する場合は乾燥膜厚 2 μ m とした

4-2-2 促進試験と防食性評価

試験片の形状は、第3章における検討で用いたもの(図 3-1) と同一とした。促進試験としては、第3章にて開発した HH-CCT (図 3-10) を用いた。なお、HH-CCT に供する前の耐候性試験については、本章ではサンシャインカーボンアーク式促進耐候性試験(SWOM)を 480 時間施した。防食性についてはこれまでと同様に、エッジクリーブに着目した。ただし本章においては ECV による統合指標評価⁹⁾ではなく、試験片左右に切断端部を設けた際に発生するバリの方向性(上バリ、あるいは下バリ)を区別した。その理由は、ECV は左右の切断端部で大きく異なるエッジクリーブ幅となった際に、最大値重視となるため、本章において必要とされる電気化学的視点と乖離する可能性が考えられるためである。実際のエッジクリーブ評価は、切断バリが手前を向く側(上バリ側)を中心に、切断端部の有効長さおよそ 9cm を 5 等分し、それぞれのエリアにおけるフレ進行幅の最大値 5 点から求めた平均値とした。なお、後退水接触角法による塗装表面の親水性についても評価を行った。

4-2-3 電気化学評価

エッジクリーブは、切断端部のめっき部の溶解によって、塗膜下に酸化アルミニウムを主成分とした錆を形成し、その体積膨張によって塗膜を持ち上げ、膨れを発生しながら切断端部より遠ざかる方向へ進展する。一方で、塗装鋼板の一般部では水分や塩分といった腐食促進物質が塗装表面に付着し、やがて内部へ入り込み、鋼材と塗膜の界面へ向かって浸透する。その結果エッジ

クリープ先端より進行方向先の一般部塗膜下にカソードが形成されることも、エッジクリープ進行に対する促進要因の一つと考えられる。従って、カソードの形成を阻害するためには、上塗の耐候性を向上させて表面を疎水に保つことで濡れ時間を短縮することにより、塗装表面からの腐食因子の浸透阻止能力（環境遮断性）を高めることが有効と予想される。そのために著者は、塗装の膜厚増大は当然のこととして、それ以外にも耐光性及び耐加水分解性の良い樹脂系を上塗に用いることにより、塗装表面を疎水に保ち、塗装表面に安定な水膜を形成させないことも有効ではないかと考える。これら要因を踏まえて、塗膜中および塗膜下の状態を直接的に評価する 2 極式電気化学インピーダンスを測定した。

測定は、エッジクリープ先端よりすぐ先の目視正常部（測定面積 1cm^2 ）とし、5%NaCl 水溶液を電解液とし、交流振幅 1 V、計測周波数 0.1~1MHz とした。種々の劣化済み塗装鋼板のインピーダンス比較は、その時点における塗装の吸水及び塗膜下腐食の状態の比較とされるが、湿潤環境における一般部塗膜下の腐食は塗装表面より浸透する腐食因子により引き起こされる。また測定により観察される種々の電気化学的現象は、塗膜中あるいは塗膜下に浸透したイオン及び水分子の導電・誘電特性を反映する。従って本検討では、インピーダンス特性の比較は計測時点における電気化学的に直接的に観察した塗装の遮断性の比較として考えた。

また、山本¹⁰⁾らは塗装 55%Al-Zn めっき鋼板を-1.4V (v.s. Ag/AgCl) に保持したカソード電解剥離試験を行い、耐アルカリ付着性が屋外暴露試験における防食性を決める主要因である可能性を指摘した。このような先行研究を参考とし、本検討では試験板をカソード側に 0.5V バイアス印加した状態で交流振幅を 0.5V（つまり、試験片が対極に対して 0~-1V 間でのスイープ）としたときのインピーダンス特性についても測定した。これを測定時点での一般部塗膜下におけるカソード反応に対する抵抗を示し、カソード環境において引き起こされる塗膜剥離に対する抵抗性として捉えられるものと考えた。

4-3 結果と考察

4-3-1 親水性の変化

一連の促進試験における表裏の塗装の水接触角の変化を表 4-2 に示す。試験開始前の初期についてはいずれも 71~75°と有意な差は無く疎水性を示した。表側上塗を比較すると、これまでの標準品 Top-a に比較して Top-b は後退水接触角が高く、相対的に疎水性を保った。このことより、Top-a 塗装系に比較して Top-b 塗装系の方が、促進試験中における濡れ時間が短くなり、相対的に環境遮断性が高い塗装系と考えることが出来る。

表 4-2 後退水接触角の比較

	初期	耐候試験後	HH-CCT 1680時間後
Top-a	75	17	5>
Top-b	73	44	26
Back-A	72	41	20
Back-B	71	42	18
Back-C	71	42	21
裏側上塗	73	44	37

裏側の塗装に着目する。Back-A~C に用いたポリエステルは Top-a の組成に近いものであったが、Top-a に比較して全体に後退水接触角が高い。これは、裏側であるために、促進試験時に噴霧された塩水が直接当たらず回り込む側にあるために、濡れ時間が減少し加水分解劣化が穏やかだったものと考えられる。Back-A~C での差異は小さく、防錆顔料の違いが裏側塗装の劣化に与える影響は小さいことがわかる。裏側上塗はこれらに比較して疎水性が高くなった。

これらより、総じて目的とする環境遮断性の要因は取り出せたものと判断できる。

4-3-2 表側塗装面のエッジクリーブ進行挙動

HH-CCT におけるウェット時間と表側上バリのエッジクリーブの関係を図 4-2 に示す。

表裏の防錆顔料を揃えた No.1,4,5 を比較すると、上下左右いずれのグラフからも、No.5 が最もエッジクリーブが小さく、次いで No.4、No.1 となり、第 2 章における屋外暴露試験の結果を基本的に再現しており、インヒビター能力が重要であることがわかる。次に、表側上塗りを Top-a から相対的に疎水性を維持する Top-b とした比較で見ると、特に Pr-A 塗装系 (No.1~3) では Top-b 適用により全体にエッジクリーブは小さくなる傾向となった。これは、塗装全体での環境遮断性の向上は、切断端部のエッジクリーブの抑制に対して有効であることを示す。裏側は上塗ありとするよりも、無しとした方が、表側のエッジクリーブが小さくなった。これは、裏側塗装面より溶出する防錆顔料成分は、表側のエッジクリーブに寄与しており、表裏のエッジクリーブは表裏互いに影響しあっているとした既報を再現した。また興味深いことに、表側上塗りの種類によら

ず、裏側のトップコート有り無しに関係なく、表裏どちらかに防錆顔料 B 又は C を使用する塗料が塗装されていれば (No.2~5)、試験時間の経過と共に表側エッジクリープの進行は鈍化し停止傾向となった。中でも仕様 1~3 を比較すると、表側塗装はすべて Pr-A で同一であるから、これらは厳密に裏側由来のインヒビター能力の差を見ており、エッジクリープが停止に至るか否かは、インヒビターに依存することがわかる。

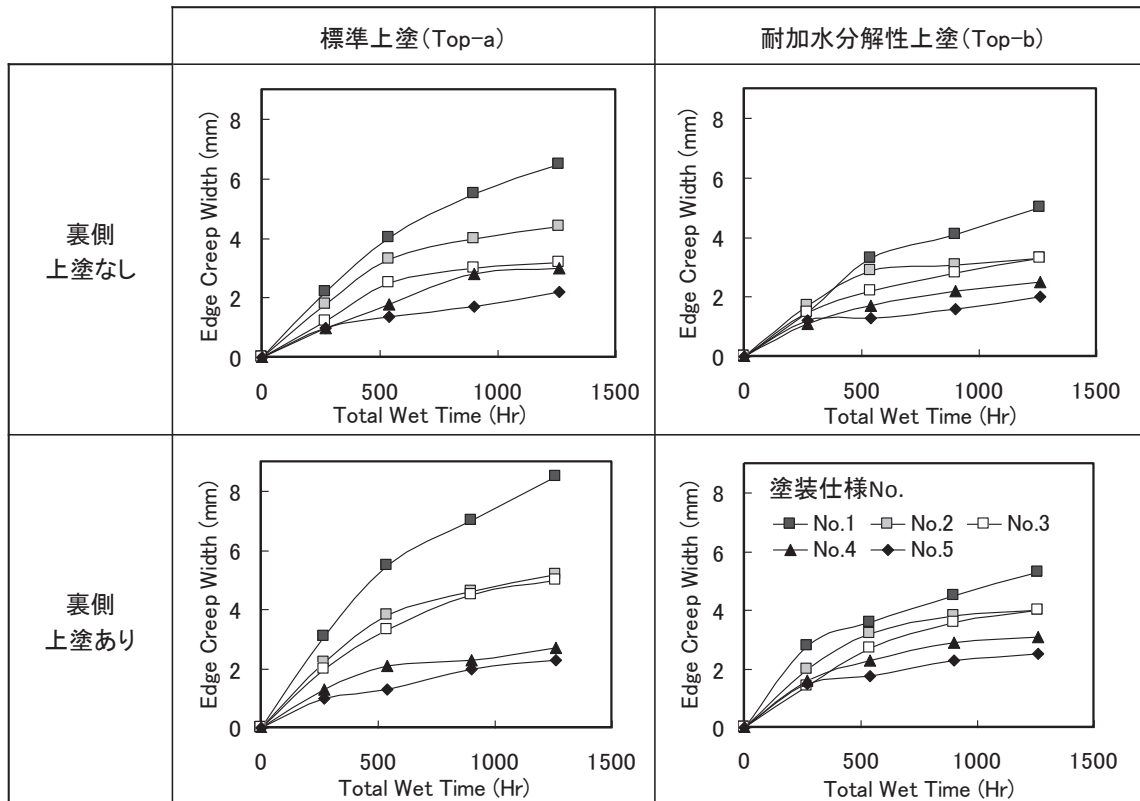


図 4-2 塗装仕様が表側上バリ部におけるエッジクリープ幅に与える影響

これらより、HH-CCT におけるエッジクリープの全体的な大小は、表裏総合的な塗装仕様の影響を受けることがわかる。なお、下バリ側のエッジクリープについても、その幅は異なるが挙動に関しては同様となることを確認した。裏側は上塗りなしの仕様とし、下塗り及び上塗りを変動したサンプル (No.1,4,5) について、HH-CCT 1680 時間終了後の表側塗装面の電気化学インピーダンス特性を図 4-3 に示す。Pr-A が仕様 No.1 であり、Pr-B が仕様 No.4 であり Pr-C が仕様 No.5 である。塗りつぶし記号は自然電位による測定結果であり、白抜き記号は -1V へカソードバイアス欠けた測定結果である。遮断性向上のために上塗りに Top-b を適用した場合、いずれも差異なく高いインピーダンス特性を示した。このことから、Top-b 塗装系のエッジクリープ先端より進行方向すぐ先の一般部は、1680 時間という長時間の試験終了時においても塗膜下腐食は抑制された状態にあり、電気化学的に見た遮断性は高い状態にあったといえる。従って、エッジクリープは遮断性及びカソード環境における付着性を高めたとしても完全停止に至らず、インヒビター能力とは別の塗装の遮断性に関する独立した腐食機構が存在することがわかる。エッジクリープの停止能力に関する優劣は、Pig-C,B,A の順に優れていると考えられる。

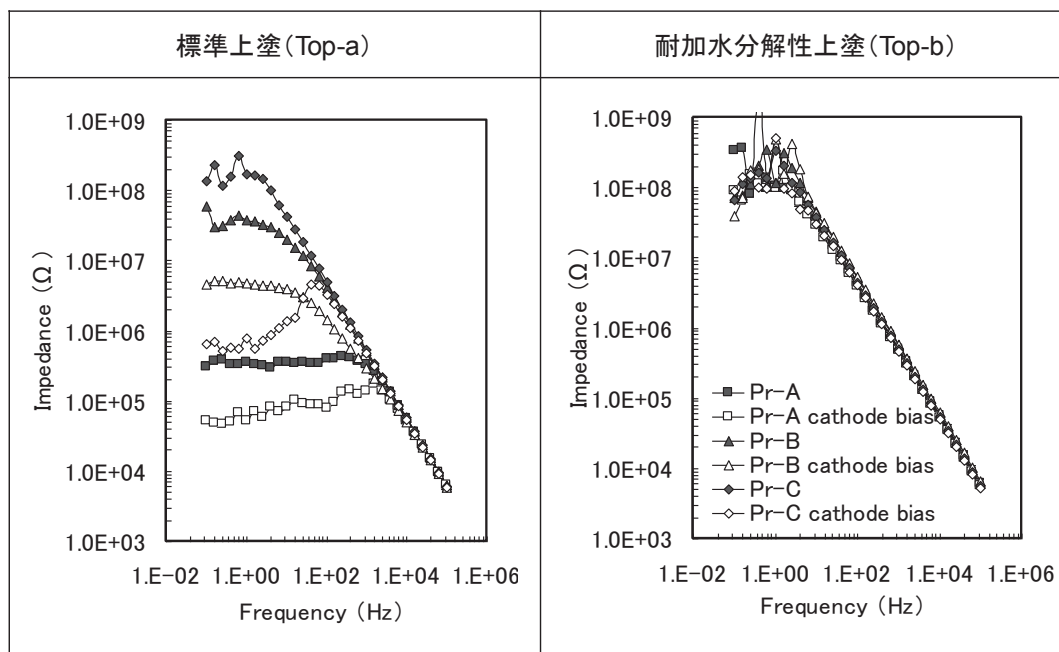


図 4-3 表側塗装面の試験終了後の電気化学インピーダンス特性

一方で、上塗に Top-a が塗装された場合は、下塗の防錆顔料の違いによりインピーダンス特性の差が確認できた。また、カソードバイアス条件下とするとインピーダンス特性はそれぞれ低下し、かつその低下の程度が異なることから、2種の計測条件の違いにより、遮断性とカソードに対する抵抗性の両者がある程度分離して考察できることがわかる。Pr-A (No.1) は通常インピーダンス特性、およびカソードバイアス条件下による特性ともに最もインピーダンス特性が低かったことから、一般部塗膜下への腐食因子の浸透が容易で塗膜下腐食が起きている状態にあり、またカソードが形成された場合のカソード反応に対する抵抗性も3者の中で最も劣っていたことがわかる。尚、HH-CCT780 時間からこの傾向が認められていた。Pr-B (No.4) は、通常条件のインピーダンス特性は良好で塗膜下は健全な状態にあった。またカソードバイアス条件下におけるインピーダンス特性は3者の中で最も高かったことから、Pr-B は塗膜下のカソード反応に対する抵抗性が3者の中で最も優れていると考えられる。Pr-C (No.5) は通常条件のインピーダンス特性は最も良好であり、塗膜下は試験終了時において3者中最も健全な状態であった。しかしカソードバイアス条件下でのインピーダンスはPr-B よりも小さかったことから、仮に一般部の塗膜下がカソードとして固定された場合の電気化学的抵抗性は、Pr-B に比較して劣ると考えられる。カソード条件下におけるインピーダンス特性の低下は、防食性に直接関係するカソード環境における塗膜の剥離抵抗性（すなわち付着性）の低下を電気化学的に捉えており、高いものほど腐食環境下における付着耐久性が高いものと考えられる。従って防錆顔料は、切断端部のエッジクリーブだけでなく、塗装の遮断性及びカソード抑制能力（腐食環境における付着性と思われる）に対しても影響を与えることがわかる。

以上から、エッジクリーブに対するインヒビター能力の影響について、できるだけ他要因の影響を受けずに評価できているのは、表側上塗に Top-b を塗装し下塗を Pr-A に固定し、裏側の防錆

顔料のみを変動した仕様No.1～3の比較となる。このときのエッジクリープ進行挙動の結果より、Fig-B および C はエッジクリープを停止させるインヒビター能力が高いことが改めて明確となった。

尚、Top-a 塗装系におけるカソードバイアス条件での電気化学インピーダンス特性について、Pr-A 及び C は明らかなインダクタンス性を示した。電気化学インピーダンス測定で観察されるインダクタンス性について検討した板垣らの報告^{11)・13)}を参考にすると、本測定条件においては塗膜下の 55%Al-Zn めっき面（あるいはこれに極薄く塗装された化成処理表面）をカソードとした酸素還元反応が、何らかの逐次的な反応（例えば、めっき面への酸素の吸着過程が律速化された、または酸素の還元反応が過酸化水素を経由する 2 段階反応となり、どちらかの反応が律速化されたなど）であることが示されたのではないかと考える。測定条件の最適化を含め今後の検証課題ではあるものの、遮断性は Pr-C>Pr-B>Pr-A であり、特に重要と考えられる定常的に腐食が進行する場面でのカソード雰囲気における付着耐久性は Pr-B>Pr-C>Pr-A と考察できる。

4-3-3 裏側塗装面のエッジクリープ進行挙動

前節同様に HH-CCT によるウェット時間と裏側上バリのエッジクリープの関係を図 4-4 に示す。

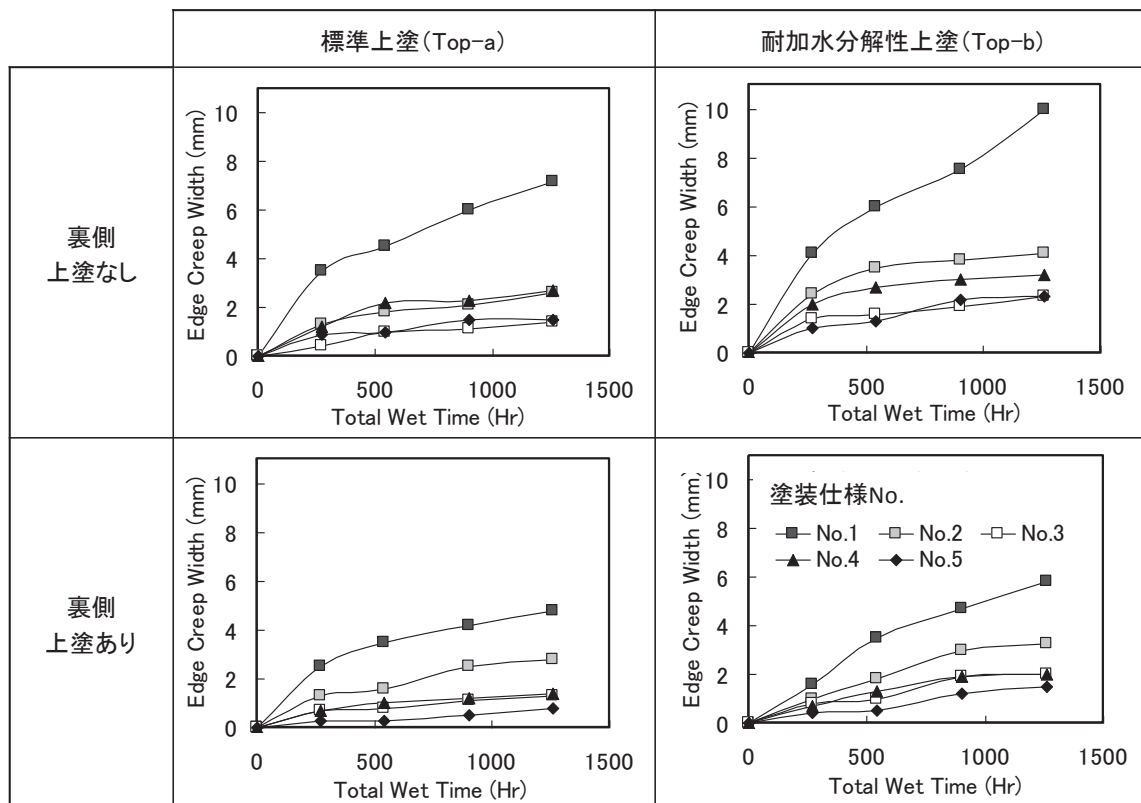


図 4-4 塗装仕様が表側上バリ部におけるエッジクリープ幅に与える影響

表裏の防錆顔料を揃えた No.1,4,5 を比較すると、上下左右いずれのグラフからも No.5 が最も良好で、次いで No.4, 1 となり、表側の結果と優劣の順位は同等になった。上塗なし (TYPE-1) と相

対的に疎水性を維持した上塗あり (TYPE-2) とを比較すると、多くの仕様において上塗ありとした方がエッジクリーブは小さくなった。またこのときの反対面となる表側が、Top-a 塗装系の場合と相対的に疎水性となる Top-b 塗装系を比較すると、Top-b 塗装系の方が裏側のエッジクリーブは大きくなる傾向となり、既報 (8) を再現した。即ち、表側を疎水性とし裏側を上塗りなしとする仕様は、裏側エッジクリーブにとっては不利となる。

Pr-A 及び Back-A の組み合わせとなる塗装系 (No.1) に着目すると、裏側上塗りなし・ありとも裏側のエッジクリーブは増大し続ける結果となった。Back-B 塗装系 (No.2,4) 及び Back-C 塗装系 (No.3,5) については裏側の上塗りなし・あり関係なく試験経過に伴い途中から鈍化し、表側塗装面と同様に停止傾向が認められた。つまり裏側塗装に関していえば、エッジクリーブの大小と停止傾向の有無とは無関係であり、適切な塗料設計により遮断性の劣る塗装系であっても、エッジクリーブは停止傾向となることがわかった。尚、裏側下バリについても同様の結果であった。

遮断性に対する防錆顔料の影響を考え、HH-CCT 1680 時間終了後の試験板 (No.1~3) について、表側同様にエッジクリーブ先端近傍の一般部について電気化学インピーダンス特性を計測した結果を図 4-5 に示す。

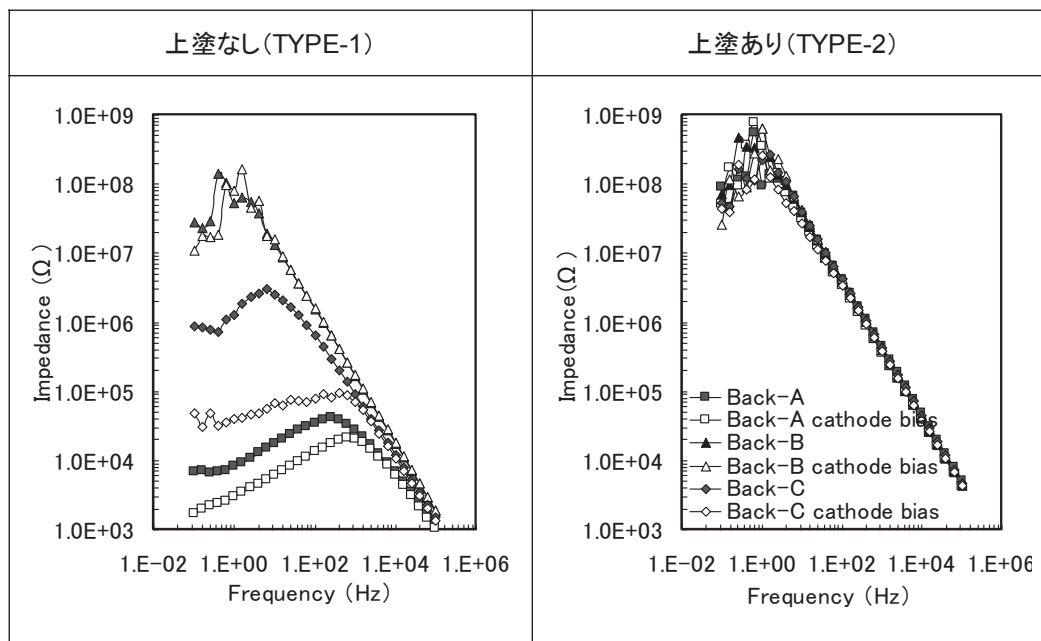


図 4-5 裏側塗装面の試験終了後の電気化学インピーダンス特性

裏側に上塗を塗装した仕様 (TYPE-2) ではインピーダンス特性に差異はなく、電気化学的に見た遮断性は試験終了時点においても良好な状態にあったことがわかる。しかし上塗りなしとした場合 (TYPE-1) は、インピーダンス特性に差異が見られた。これらは上塗の無い単純な塗装系であるから、この差異は塗膜中に分散・固定化された防錆顔料の電気化学的な抵抗性あるいは塗膜下腐食抑制能の差を直接反映したものである。Fig-A を使用した Back-A (No.1) においては、通常の条件及びカソードバイアス条件ともにインピーダンス特性が低くなったことから、一般部にお

ける塗膜下への腐食因子の供給が容易であって塗膜下腐食が起きており、更にカソード反応に対する抵抗性も失われていたことがわかる。Back-C (No.3) の場合、通常条件・カソードバイアス条件ともに Back-A (No.1) に比較してインピーダンス特性は高いものの、それでも上塗ありに比較すれば低かった。従って、Back-C のエッジクリーブの進行はほぼ停止していたものの、一般部の塗膜下における種々の腐食は起こり易い状態にあったことがわかる。つまり Back-C 塗装面のエッジクリーブの停止挙動は、Fig-C の直接的なインヒビター能力に強く依存し、塗装の遮断性の寄与が少ないことがこの結果からもわかる。Back-B (No.2) の場合は、通常条件・カソードバイアス条件ともにインピーダンス特性が高く、上塗ありのレベルに近い結果であった。従って、これまでの結果と併せ、Fig-B の直接的なインヒビター能力は Fig-C に劣るものの、塗膜下腐食の抑制能力が高いことや、裏側塗装面であるため防食性試験において塩水噴霧が直接当たらないことなどが相乗的に作用し、Back-B は上塗なしであっても Back-C に比較してやや進んだ程度のエッジクリーブとなり、かつ停止傾向となったと考えられる。

尚、Back-A 及び C 塗装系について明確なインダクタンス性が見られたことについては、前節で述べた理由と同じと考える。

ここまでの結果より、エッジクリーブに関する腐食及びその防食機構には、塗装の付着性・遮断性に関する機構と、これらとは独立したインヒビター能力に依存する機構と、犠牲防食に関する機構が存在していることがわかった。

4-4 腐食機構のモデル化

4-4-1 知見の再整理

塗装 55%Al-Zn めっき鋼板のエッジクリーブに関して、その腐食挙動面として得られた結果及び考察をここで整理する。

屋外暴露試験におけるエッジクリーブは、初期の著しい進行の後に 20 カ月程度以降は著しく鈍化し、停止する場合がある。このことから、エッジクリーブは少なくとも 2 種の腐食電池が関係する現象である。エッジクリーブがその後停止するか否かは、防錆顔料のインヒビター能力に強く依存する。上塗りの膜厚が薄い場合、及び原板の板厚みが増大した場合、エッジクリーブは全体に増大傾向となる。

屋外暴露試験に対する相関性が高い促進試験法によれば、エッジクリーブは表裏の塗装仕様全体の影響を受けて変化する。塗装の遮断性はエッジクリーブの抑制に寄与するが、その後の進行が停止するか否かは防錆顔料のインヒビター能力そのものに強く依存する。本論文で検討に用いてきた 3 種の防錆顔料について、そのエッジクリーブ停止能力と、塗膜下腐食の抑制能力（またはカソード環境における付着性）及び 55%Al-Zn めっき面に対する皮膜形成能を表 4-3 に示す。

表 4-3 検討した防錆顔料の特徴

	Pig-A	Pig-B	Pig-C
エッジクリーブ停止能	×	○～△	○
塗膜下腐食抑制能	×	○	△～×
めっき面への皮膜形成	×	○～△	○
備考	遮断性に配慮した 塗装設計が必要	バランス型	めっき溶解部への 直接的作用に 強く依存

屋外暴露 44 カ月経過したもの、および開発した促進試験法 HH-CCT では、塗装表面は劣化し親水化する。種々分析結果によれば、これらのエッジクリーブ先端の恐らくアノード部と考えられる部位はそれほど明確ではなく、Cl の濃縮は認められない。このことから、切断端部の鉄部は時間の経過によってカソードとしては作用しなくなり、犠牲防食は事実上停止する。しかしコンベンショナルな促進試験では、塗装の表面の劣化は起こり難く表面は疎水性を保つ。また、切断端部の犠牲防食作用は停止しにくい。屋外暴露と異なるこの挙動は、上塗に対する耐候劣化の有無による遮断性の変化と、腐食環境の流動性および乾きの効果に関係する。特に、切断端部における自己修復現象を考慮する必要がある。

4-4-2 複合腐食電気化学回路

4-3 節までの検討結果及び 4-4-1 節のまとめを矛盾なく、エッジクリーブ進行を説明可能な電気回路モデルを種々試案した。その結果、図 4-6 に示したように考えると、種々の現象を把握し、かつ説明が可能となることを見出すに至った。腐食環境に供された時間経過、環境の違い、ある

いは材料の違いによって起こる腐食進行の程度の差により、図中の各抵抗値及びコンデンサー容量が変化すると考えることによって、既出の種々の見解との一致性も高くなる。以下に説明する。

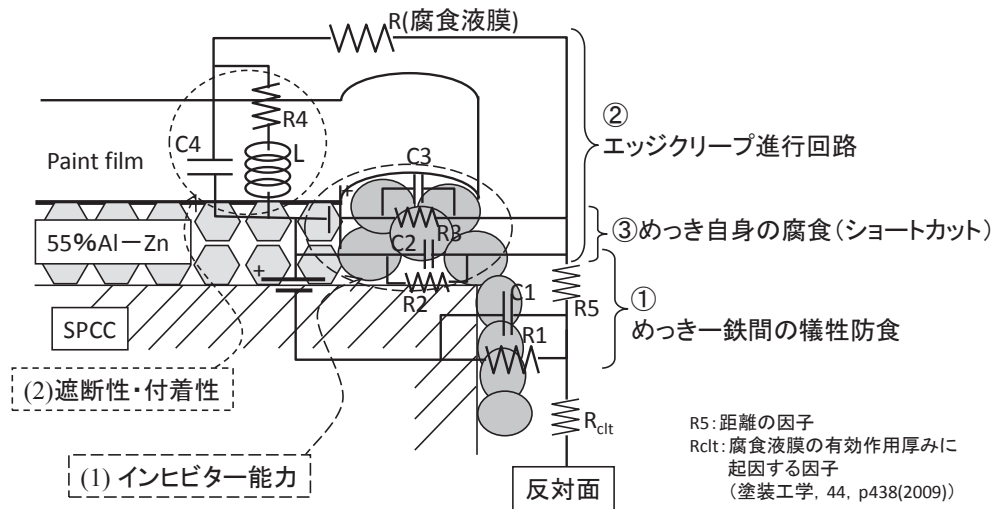


図 4-6 複合腐食電気化学回路

腐食は、アノードとカソードが電気的に接続されて進行するため、腐食進行時に両者の電位差はなく、自由エネルギーが低くなる方向へ電気化学平衡がずれていく反応とされる。図 4-6 にて提案する複合電気化学腐食回路は、種々の現象説明に都合の良い考え方を示すものであって、本来の腐食系とは異なる形式となっている。具体的には、腐食系のアノードとカソードを切り離れた状態を想定し、切り離れた両者を外部電源にアノード及びカソードとして改めて接続し、それぞれの腐食電位の電位差に相当する電源電圧により、両者同一の腐食環境中で電気分解する形式としてある。さらに、このように概念化した電気分解系の回路を 3 種接続し、塗装 55%Al-Zn めっき鋼板のエッジクリープが進行する図に重ね合わせた。

部分回路①は、鉄と 55%Al-Zn めっきからなる犠牲防食を、両者の腐食電位差によって電気分解したモデルとして表している。R1・C1 はカソードである鉄部のカソード反応に対する抵抗及び容量を示す。犠牲防食によって鉄部に錆が形成されることで、これらの値が変化することを想定する。R2・C2 はアノードとなる 55%Al-Zn めっき部のアノード反応に対する抵抗及び容量を示し、エッジクリープによるめっき部の後退によって、これらの値が変化することを想定する。犠牲防食は元々の腐食電位の差が大きい組み合わせで優先的に起こることや、既往の研究から、R2・C2 は Al リッチ相に関係づけられる。なお、エッジクリープが進んだ場合、アノードとカソードは距離が遠ざかることによる抵抗効果が予想されるため、これを示す素子が R5 となる。

部分回路②は、塗膜下にカソードを形成し、エッジクリープによるめっきの後退部をアノードとした、一般的な酸素濃淡による塗膜下腐食を電気分解にてモデル化したものである。R3・C3 はアノードとなるめっき溶解部 (55%Al-Zn めっきにおいては、恐らく Zn リッチ相) のアノード反応に対する抵抗及び容量を示す。これも腐食の進展によって変化することを想定する。R4・C4 はそのカソードの反応に対する抵抗及び容量となる。L4 は本検討から得られたインダクタンス性を示すものとなる。塗装膜厚や防錆顔料の違い、更には耐候劣化や付着力の低下に伴い、これらの

値は変化することを想定する。

塗部分回路③は、55%Al-Zn めっき自身の腐食を電気分解にてモデル化したものである。本検討結果からは、エッジクリープを停止させるためには塗装の遮断性・付着性ではなくインヒビター能力に依存することから、部分回路①および②とは独立した回路が必要であり、これに相当する回路となる。R3・C3はアノードとなるZnリッチ相のアノード反応に対する抵抗及び容量を示し、腐食の進展によって値は変化することを想定する。R2・C2はAlリッチ相におけるカソード反応に対する抵抗及び容量を示し、腐食の進展によって値は変化する。部分回路①及び②の説明で示したアノード及びカソードの位置とも矛盾なく接続できている。

最後にR_{clt}について説明する。clt (*corrosive liquid thickness*) は、腐食の場に作用する電気泳動(イオン電流)が及ぶ範囲を示す概念である⁹⁾。腐食液膜が厚いほど、液膜中のイオン濃度が高いほど、輸率の高いイオンが多いほど、cltは大きくなる。cltが大きいとき、より遠方同士の塗装仕様が互いに影響を与えあうことが可能となる。以上から、cltが大きいほどR_{clt}は小さくなり反対面の塗装仕様の影響を受けることとなる。

以上から、まず全ての回路の意味付け及び素子の意味付けは説明できた。以後、これを用いてこれまでに得られた現象を説明していく。

4-4-3 複合腐食電気化学回路を用いた現象の説明

前提として、腐食開始からすべての部分回路に対して同時に電気分解を開始し、電流を流すと想定する。しかし初期の各素子に割り当てられた値及び想定起電力(電位差)によって、それぞれの部分回路を流れる部分電流の値は異なる。

まず、屋外暴露試験およびこれと相関性の高いHH-CCTにおける腐食挙動を説明する。初期状態を図4-7に示す。

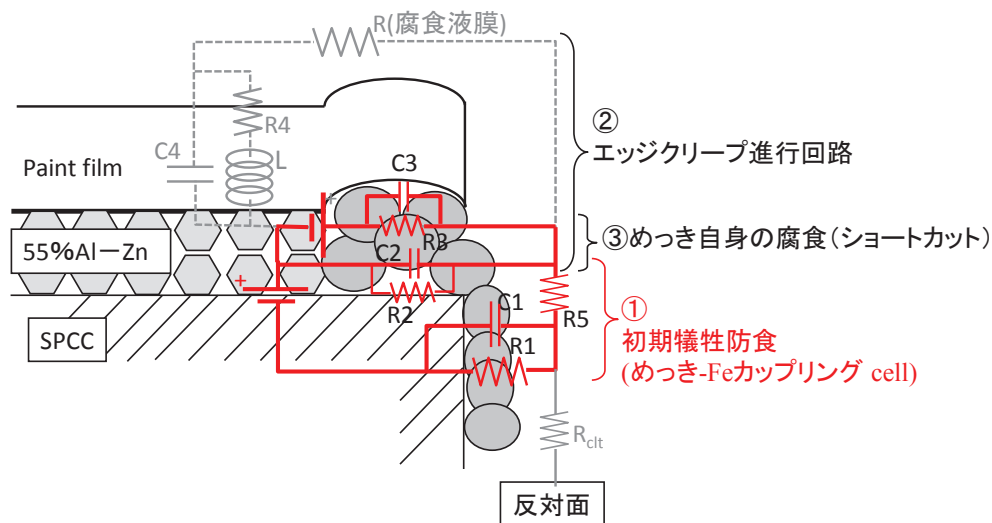


図 4-7 塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の初期の腐食

塗装表面の劣化が少なく表面が疎水性を保っている初期塗膜は、 R_4 は $10^9\Omega$ 以上となり C_4 も著しく小さいため、部分回路②の電流は 0 に近い。Al、Zn、Fe の腐食電位差からみると、部分回路③は電圧が小さい。従って、エッジクリーブは系内で最も電位差の大きな組合せとなる切断面 Fe 部と 55%Al-Zn めっき部のカップリング形成によりスタートするため、部分回路①に依存すると考えて差し支えない。更に、初期段階においては腐食生成物がなく、さらにアノードとカソードの距離が近いために、 R_1, R_2, R_3, R_5 はいずれも小さい値である。このため、犠牲防食は著しく作用し、激しく白錆を発生しながらエッジクリーブが進むと考えられる。

エッジクリーブが進行すると、堆積する腐食生成物（白錆）が多くなり、更に電極間距離が遠ざかるため、常に R_1, R_2, R_3, R_5 は大きな値となる方向に、かつ C_1, C_2, C_3 はより小さな値となる方向へ変化し続けていることとなる。やがてこれらの抵抗増大作用により、電流が小さくなりカップリング状態を保てなくなり、初期の犠牲防食電池としての役割は終わるものと考えられる。

従って、ある程度エッジクリーブが進行し、最終的に停止するのか又は更に進行を続けるのかといったメカニズムは、**図 4-8** に示す部分回路②及び③の状態によって決まる。即ちめっき露出・溶解部へ溶出し直接的に腐食抑制（ R_2, C_2, R_3, C_3 に対応するインピーダンス）作用と、一般部塗膜下をカソードとした電気化学的抵抗性（ R_4, C_4 及び L ）、腐食性水膜の溶液抵抗からほぼ説明できることになる。

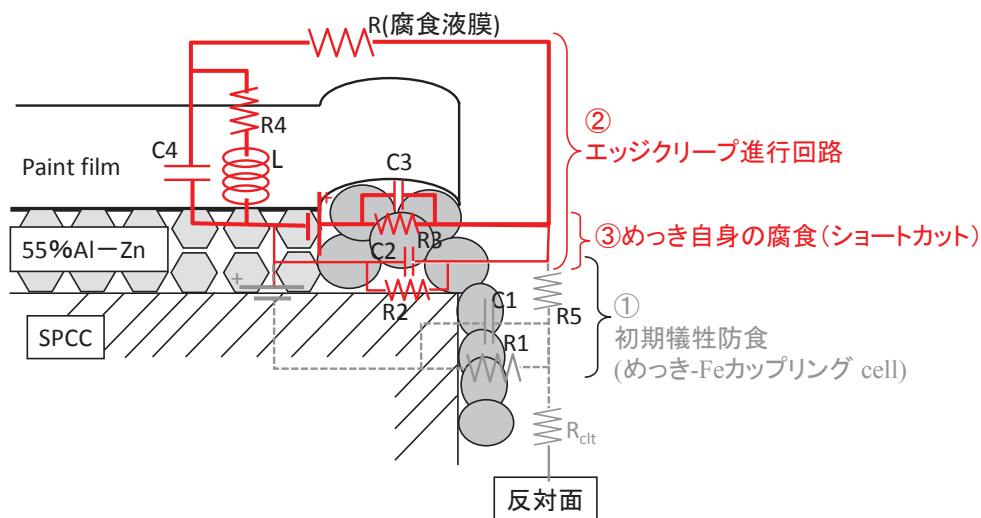


図 4-8 屋外暴露試験 44 ヶ月後における状態

上塗膜厚増によるエッジクリーブの抑制（**図 2-13**）、耐加水分解性ポリエステル系の Top-b の適用によるエッジクリーブ抑制は、 R_4 の増大と C_4 の減少により部分回路②の電流を抑制した効果と解釈できる。しかし Top-b を適用しても表裏ともに Pig-A 系（No.1）とした場合のエッジクリーブは増大し続けたことから、エッジクリーブはショートカット可能な回路である必要があり、これを担うものが部分回路③に相当する。 R_2 が増大し C_2 減少すると相対して部分回路②に流れる電流は大きくなり、逆にこれらが小さくなると相対的に部分回路②に流れる電流は小さくなる（部分回路③に流れる電流が大きくなる）ことから、 R_2 及び C_2 はいわば部分回路②に流れる電

流の流量調節弁のような役割も持っているといえる。第2章において、防錆顔料の皮膜形成能力を検証した分極特性(図2-9)は、このまま部分回路③に当てはめられることも回路図から容易に理解できる。すなわち、部分回路①が失活した後にエッジクリープを停止できるか否かは、55%Al-Znめっきに耐食的な皮膜を形成できるか否かによって決まるということが理解できる。またクロメート系防錆顔料の溶解成分は、めっき溶解部におけるZnのアノード溶解の抑制やAlリッチ相とZnリッチ相間の電位差を小さくする作用が明らかにされている¹⁴⁾が、これも部分回路③に対する作用として理解できる。

第2章において、55%Al-Znめっき鋼板の原板を厚くするとエッジクリープは増大した。アノードの面積を一定としてカソード面積を増大しているから、めっきの溶解は進む。しかしこの時R2,R3,R5はその分だけ増大するはずである。結局エッジクリープが増大したということは、R1増大とC1の減少が律速にあることが推察される。すなわち、犠牲防食の停止については、鉄部に形成される腐食生成物が修復皮膜として作用するかが重要であることを示唆している。この点については第5章にて検証する。

続いて、JIS K 5600の塩水噴霧試験及びJIS サイクルA法が屋外暴露試験と全く異なるメカニズムになった理由を説明する。これは、部分回路①の優勢、すなわち図4-7に示した状況が延々と続いたためである。部分回路①を失活させるためには、エッジクリープが無駄に進行しR5があまり大きくなってしまふより前にR1,R2,R3を増大させるか、C1,C2,C3を減少させる必要がある。これは、電氣的に抵抗となる腐食生成物を効率よく形成させることに他ならない。ところが腐食環境が流動的であると、犠牲防食によって発生したAl・Znのイオンは系外へ拡散されてしまい、腐食生成物の材料が不足することになる。さらに乾きのない条件であれば、腐食生成物が強固に固着できないことに対応している。第3章の検討において、図3-9に示した犠牲防食モデル電池の浸漬試験後における分極特性は、部分回路①にそのまま対応できることがわかる。この結果より、部分回路①の失活には、中でもR1,C1の寄与が大きく、切断端部における自己修復挙動の重要性が示唆される。再度図3-9に戻り、55%Al-Znめっき側の分極特性に着目すると、乾きと腐食生成物の固着の効果は55%Al-Znめっき側のカソード分極における電流を抑制することがわかる。これは、本回路においてはR2増大あるいはC2減少に対応しており、アルミリッチ相の溶解が抑制されることを意味する。屋外暴露試験および開発した促進試験における断面の分析結果からはAlリッチ相は充分に残っておりZnリッチ相が優先的に溶解していたことについても、回路から対応した説明が可能となった。

統計的な解析結果を整理した表3-2からは、耐候性試験が必要であることも示された。これは塗装表面の親水化によってR4の低下及びC4増大をきたし、相対的に部分回路②を流れる電流を大きくしたことで、屋外暴露試験における回路構成に近づけたものと理解できる。耐アルカリ性が寄与することもR4,C4あるいはLに作用したと考えるのが妥当と思われる。

素材が亜鉛めっき鋼板(GI)である場合にエッジクリープが進み続けることについては、めっき組成が異なる事で腐食生成物の性質が異なり、部分回路①が失活しないことが原因であったと回路図からも推察できる。

以上から、提案した複合腐食電気化学回路は、塗装55%Al-Znめっき鋼板のエッジクリープ

現象を電気化学反応およびその電流として説明できることを示した。

4-4-4 防食塗装系への適用

ジンクリッチペイント有り無し含む幅広い防食塗装系においても、開発した促進試験法は相関性が高いことを第3章の表3-4にて示した。上塗りの耐候性がカット部からの膨れ幅に影響を与えることなど、本研究の基本である塗装55%Al-Znめっき鋼板のエッジクリープ現象と似ていることが読み取れる。塗装鋼材におけるカット部に沿って180°折り曲げ、伸び率が足りずにめっき部のみ引きちぎられた構造は、そのまま切断端部と同等のものになることから、複合腐食電気化学回路とほぼ等価な形で示すことが可能となる。すなわち、55%Al-Znめっきの代わりにジンクリッチペイントが適用された防食塗装に関し、カット部あるいは欠陥部から進行する腐食現象を説明する複合腐食電気化学回路を図4-9に示す。

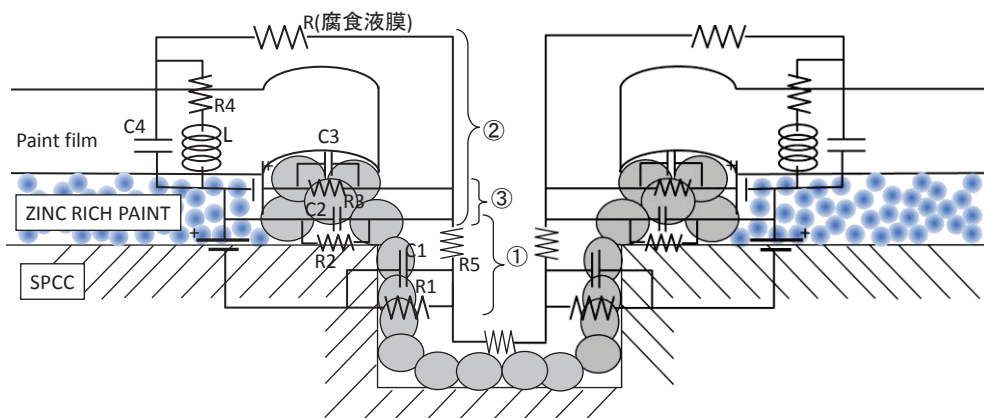


図4-9 ジンクリッチペイントを適用した防食塗装の欠陥部の複合腐食電気化学回路

図4-6における55%Al-Znめっき層をジンクリッチペイントに置換し、切断端部全体を鏡面反転させたものを作成し、元の回路と両者を底部で接続させた形となっている。部分回路③は、ジンクリッチペイント層そのものの分極特性におけるアノード反応の抵抗及び容量が $R3 \cdot C3$ であり、カソード反応の抵抗及び容量が $R2 \cdot C2$ となる。このように示すと、鋼構造物に適用される防食塗装についても、ジンクリッチペイントの腐食を抑制するインヒビターを系内のどこかに適用することで、腐食による膨れの進行を停止できる可能性があることが明確に予測できる。ジンクリッチペイントを適用した犠牲防食塗装系においてこのような効果が認められれば、すなわち現状の重防食塗装系における期待耐用30年を大きく超える長期防食性が期待できると考えられる。

清浄な鋼材にジンクリッチペイントを適用せず、直接下塗～上塗りを塗装する防食塗装系については、部分回路②へ電流を流し、部分回路③の電流を0とすればよい。素子の操作としては $R2$ を著しく大きくし、 $C2$ を小さくすればよく、近似的に図4-10の形に示せることがわかる。

この図における部分回路①は、塗膜下を進行する腐食の先端部をアノードとし、露出した鋼材部をカソードとする鋼材自身の腐食を示す。旧知の塗装鋼板の腐食モデル(図1-10)に鋼材自身の腐食を足し合わせた発展形であることが理解できる。部分回路①は塗装の付着性および遮断性

とは独立した腐食回路であるため、この回路の電流を抑制し、塗装鋼材の腐食を長期間抑制するためには、腐食環境で $R1$ を著しく大きく $C1$ を小さくする必要がある。すなわち、これまでの議論と同様に、欠陥部へ溶出し作用する高性能なインヒビターを含有することが必要ということが予想できる。

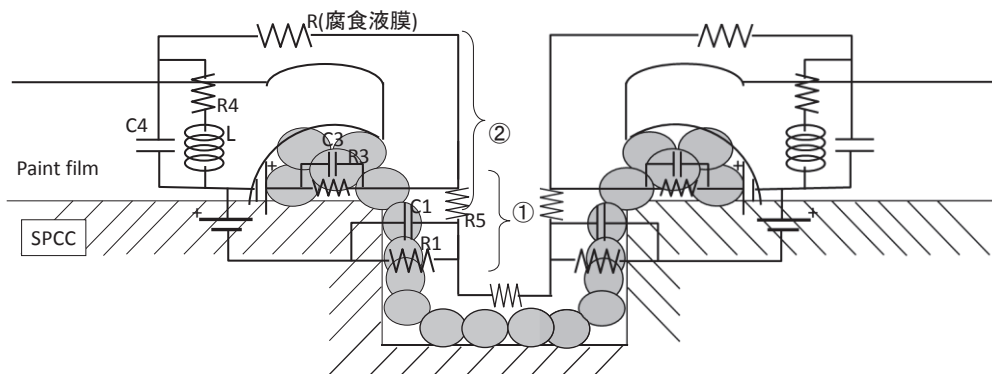


図 4-10 犠牲防食を有しない防食塗装の欠陥部の複合腐食電気化学回路

4-5 第4章まとめ

犠牲防食塗装系の腐食・防食機構である塗装 55%Al-Zn めっき鋼板のエッジクリーブについて、電気化学的現象を基礎としたモデル化を行い、複合腐食電気化学回路を提案した。このモデルは、腐食系におけるアノードとカソードを分離し、外部電源にそれぞれ接続し、両者の腐食電位差に相当する電源電圧にて腐食環境中で電気分解をかける形とした。さらに、同時に系内に存在する複数の回路を組み合わせて接続したものとなった。一般の防食塗装系への適用する場合について考察を加え、同様の形で説明可能であることを推察した。すなわち幅広い防食塗装系について、塗装の遮断性・付着性・インヒビター能は独立して腐食・防食挙動に影響を与えること、それらを電気化学的に説明することが可能となった。その他に得られた知見は以下である。

- 1、 塗装 55%Al-Zn めっき鋼板のエッジクリーブは、表裏の塗装仕様全体の影響を受けて変化し、例えば表側の防錆顔料の性能が劣っていても、裏側に高性能な防錆顔料があれば、表側のエッジクリーブは停止に至る。以上から、塗装の遮断性及び付着性の向上は、エッジクリーブ全体を抑制するが、エッジクリーブが停止挙動に至るか否かはインヒビター能力に依存する。
- 2、 塗料に添加した防錆顔料の作用は、腐食環境に溶出して作用するインヒビター能力だけでなく、塗装の遮断性及びカソード環境における塗膜の付着耐久性にも影響を与える。

犠牲防食塗装系における防食性の向上には、防錆顔料が重要な役割を果たすことが複合腐食電気化学回路から予測される。この点を明らかにするには、犠牲防食塗装系を直接電気化学的に解析する方法が必要となる。これらについては第5章にて述べる。

第5章

防錆顔料が

切断端部の犠牲防食に与える影響

5-1 緒言

第 5 章では、犠牲防食塗装系における防錆顔料の役割、作用機構を明確化する。

第 4 章においてこれまで得られた知見を一旦整理し、複合腐食電気化学回路を提案した。この回路を用いることで種々の現象を電気化学的なパラメータの変化によって説明可能となった。また、塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の切断端部に働く犠牲防食について、腐食生成物の固着による自己修復的な防食挙動が関与することが第 2 章、第 3 章で示されてきた。更には、犠牲防食に直接的に防錆顔料が作用する可能性、および一般塗装系における重要性が示された。

例えば第 2 章における図 2-12 に戻ると、暴露開始より 20 カ月前後で現れる変曲点におけるエッジクリープ幅の大小は、防錆顔料によって異なっていることが読み取れた。これは第 4 章における図 4-6 に示した複合腐食電気化学回路の部分回路①の失活挙動 (R1 増大・C1 減少) に対して防錆顔料が何らかの影響を与えたことを示唆している。複合腐食電気化学回路の部分回路①の失活挙動については、モデル電池実験によって、自己修復挙動的であり更には腐食環境の流動性及び乾きが関係することが示唆 (第 3 章図 3-9) されている。切断端部における修復挙動に対して防錆顔料がどのような影響を与えるのかについては、さらなる防食性の向上のために明らかにする必要はある。しかし第 2 章における図 2-2 に示す該塗装鋼板の構成からは、防錆顔料を含有する下塗は膜厚 5 μm であって裏面の厚み 7 μm を合計しても、鉄部の厚み 0.35 mm に比較して著しく薄い。このような条件下で、塗装より溶出する防錆顔料が、部分回路①に対して大きな作用を与えるのかについては検証の余地が残っている。

Yoo らは塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の切断端部の鋼板素地に形成される腐食生成物について、亜鉛由来の腐食生成物はカソード抑制性を有することを分析的手法によって¹⁾、Thebault らはシミュレーションによる報告²⁾をしている。これまで塗膜における金属材料の自己修復プロセスの評価方法としては、電気化学的インピーダンス法が主に用いられてきた³⁾⁶⁾。この電気化学的インピーダンス測定を塗装 55%Al-Zn めっき鋼板に適用しようとした場合、めっき部と基材部が電氣的に接続されているため、それぞれの表面での分極特性が分離できないといった問題がある。犠牲防食塗装系における修復挙動を検証するためには、犠牲防食を直接的にモニタリングする手法の開発が必要となる。尚、屋外暴露試験を想定した大気腐食では、夕刻に鋼板表面温度が露点を下回った時点から結露水膜を形成し腐食が始まり、翌朝に鋼板温度が露点を上回った時点で乾き、1 夜の腐食環境が終了となる。このような挙動は、電気化学的センサーを用いた検討⁷⁾⁸⁾や、電気化学インピーダンス法を用いたモニタリング検討⁹⁾によって明らかにされている。従って、切断端部の犠牲防食によって引き起こされる何らかの修復挙動は、1 夜に相当する 10 時間程度の湿潤時間の中での把握が重要と考えられる。

以上を踏まえ本章では、塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の切断端部に働く犠牲防食作用について、直接的にアノード部のアノード反応特性及びカソード部のカソード反応特性を分離し把握するための電気化学手法についてまず検討を進める。その後、切断端部の犠牲防食に与える防錆顔料の影響について検証し、結果を議論する。

5-2 実験

5-2-1 塗料作製

これまでの検討と同様とした。

第2～4章と同様の方法によって塗料を作製した。上塗は、メラミン架橋型ポリエステル塗料 (Tg50 °C、青色) を用いた。下塗は、標準の変性エポキシ樹脂を用い、防錆顔料を比較することとした。これまで同様に、リン酸塩及びシリカの混合物系 (Pig-A) を用いた Pr-A、開発した5価バナジン酸系防錆顔料 (Pig-B) を適用した Pr-B、ストロンチウムクロメート (Pig-C) を適用した Pr-C を用いた。

5-2-2 塗装及び試験体の作製

本章における検討では、モデルを単純化するために、表裏同一の塗装仕様とした。素材は両面に化成処理が施された原板厚み 0.35 mm の 55%Al-Zn めっき鋼板 (めっき付着量 150g/m²) を用いた。下塗を両面に乾燥膜厚 5µm となるようバーコーターにて塗布し、コンベア式熱風乾燥炉にて素材最高到達温度 210°C となるよう 30 秒焼付けた。その後、上塗を乾燥膜厚 13 µm となるようバーコーターにて塗布し、素材最高到達温度 220°C となるよう 40 秒焼き付けた。

鋼板用裁断機 (野口プレス製, FS-104) により 10×60 mm に切断し、10 mm の部分をポリエステルテープにてシールし、左右合計 60 mm の切断端部を露出した切断端部試験片を作製した (図 5-1a)。切断端部試験片はそれぞれ、防錆顔料の種類に応じて Pig.A-AZ、Pig.B-AZ、Pig.C-AZ となる。すなわち、本検討では切断端部に対して直接に分極特性を計測する。

また、切断端部の電気化学分極特性に対して比較用としての一般的な分極曲線の測定については、SPCC は 3000 番で湿式研磨した。AZ 試験片は研磨せず 15×50 mm のサイズに切断し、10×10 mm の測定部 (露出面積は 1 cm²) を残し、他の部分をすべてポリエステルテープにてシールしたものをを用いた。

5-2-3 浸漬と電気化学計測

試験片を浸漬する試験液として、空気飽和を行った室温の 5%NaCl 水溶液 (pH6.2) を用いた。ポテンショスタットは Solartron 1287 を用い、対極には白金コイル線、参照電極には SCE を用いた。各種の試験片を試験液に浸漬させ、攪拌 (A) および静止 (S) 液中で一定時間保持させた後に、攪拌あるいは静止液中でカソード分極曲線、アノード分極曲線を 1 mV/s の掃引速度で別々に測定した。表記は A2400-A, A2400-S, S2400-S 等とする。例えば A2400-A は攪拌した試験液中で保持し、2400 秒経過した後に攪拌したまま分極曲線を測定、A2400-S は攪拌した試験液中で保持し、2400 秒経過した後に試験液を静止させて測定したことを示す。攪拌については 20 mm 長さのマグネチックスターラーを回転数 300 rpm で回転させた。

計測は、初期については浸漬 420 秒 (6 分) 程度後に電位の変動が安定化したことを確認して

から計測した。それ以降、最大 36,000 秒（10 時間）程度まで浸漬時間を変動しながら、その都度新しい試験体を用いて計測した。

5-2-4 切断端部皮膜の分析

切断端部に形成された皮膜の状態及びその組成を調べるために、浸漬試験後の試験片の表面に金蒸着を行い、SEM 観察及び EPMA による元素マッピングをおこなった (JEOL 製 JXA8100)。加速電圧は 15 kV、プローブ電流は 40 nA とした。

5-3 結果と考察

5-3-1 切断端部試験片の電気化学解析手法

Fig.C-AZ の切断端部の断面 SEM 写真を図 5-1b に示す。図 5-1a の切断端部試験片に示すように、計測される切断端部は左右にある。断面 SEM 写真において、中央の部分が SPCC、その上下に AZ 層（濃い部分）、その上下に酸化ジルコニウム型化成処理層（薄く、図 1 では判別できない）、更にその上下に防錆顔料を含有する下塗り（Primer：薄く、図 1 では判別できない）、その上下にトップコートが塗装されている。右の部分が切断部となる。周囲の黒い部分は埋め込み樹脂である。切断端部は裁断機によるせん断変形により、全体が斜め 45°に変形しており、AZ 層も塗装層も斜め約 45°に変形しているが、切断端部の試験部の面積は変形していない部分の厚さとほぼ等しい面積を保ったままであった。SPCC の部分の下部分は段差が観察されるが、これは裁断機によりせん断される際に引きちぎられたためと思われる。他の切断端部試験片の切断端部の状態を観察した結果、全ての試験片で形状はほぼ同じであった。以上の観察の結果から、端部 SPCC 部の面積は 0.19 cm²（Fig. 1 は右端部であり、反対の左端部を加えた左右の合計面積となる）、端部 AZ 部の露出部面積を 0.02 cm²（左右端部に加えて、Fig. 1 の上下に AZ 部があり、上下左右の合計面積となる）、切断端部の合計面積は 0.21 cm²として電流密度の計算に用いた。切断端部試験片における端部 SPCC 部面積は端部 AZ 部の面積の約 10 倍となり、先に述べた犠牲防食の要求は高いことがわかる。

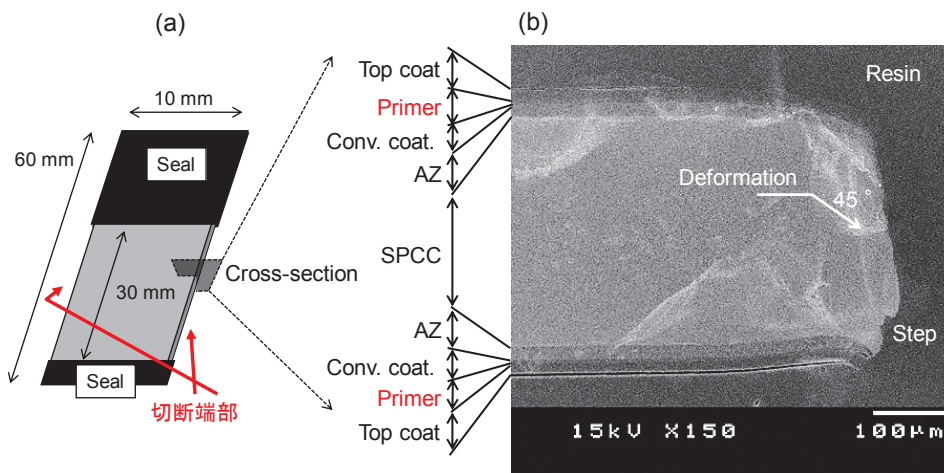


図 5-1 切断端部試験片の形状(a)及び断面形状写真(b)

Fig.C-AZ における端部 SPCC 部、端部 AZ 部の分極特性を把握するために、Fig.C-AZ の切断端部、平板 SPCC 表面および平板 AZ 表面の分極曲線の測定比較を行った。これら試験片の S2400-S の分極曲線を図 5-2 に示す。これら 3 種の分極曲線を比較すると、腐食電位については、Fig.C-AZ 切断端部の腐食電位は端部 SPCC 部（SPCC 表面から換算したもの）と端部 AZ 部（AZ 表面から換算したもの）の腐食電位の中間にあり、この電位は平面試験片 SPCC のカソード電流と平面試験片 AZ のアノード電流が交差した部分に位置する（犠牲防食系の腐食電位と呼ぶ）。

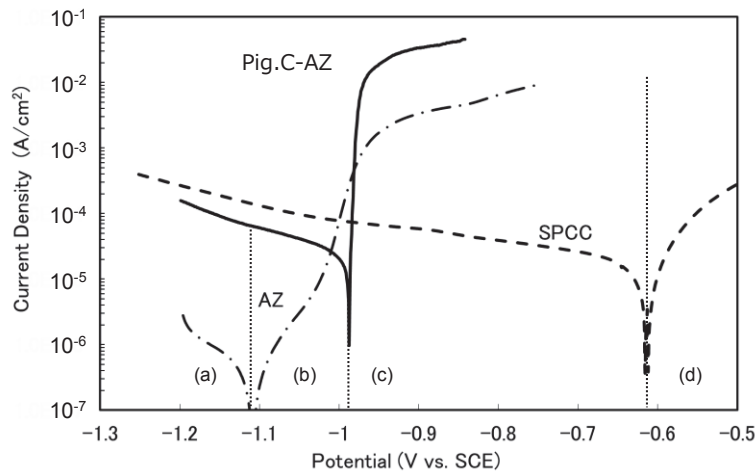


図 5-2 2400 秒浸漬後における平面試験片と切断端部試験片の分極特性の比較

更に、これらの電流密度と Fig.C-AZ の切断端部の各面積（端部 SPCC 部：0.19 cm²、端部 AZ 部：0.02 cm²、Fig.C-AZ 切断端部：0.21 cm²）の積を計算したものを図 5-3 に示す。

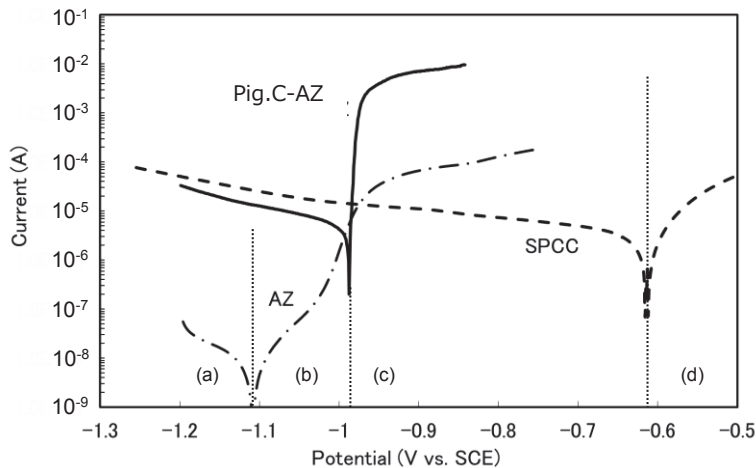


図 5-3 2400 秒浸漬後における平面試験片と切断端部試験片の分極特性の比較
(面積補正)

このように得られた分極特性について面積で換算し、縦軸を電流とした図 5-3 においては Fig.C-AZ 切断端部の腐食電位はほぼ一致している。このことより、切断端部試験片の SPCC 部及び AZ 部の分極挙動については、SPCC 表面試験片および AZ 表面試験片から推定できているものと考えられる。尚、Fig.C-AZ の腐食電流はカソード律速下にあることがわかる。従って切断端部の犠牲防食による腐食電流の大小は、カソード分極時の電流の大小の寄与が大きいことから、切断部に形成する皮膜のカソード電流に対する挙動が特に重要と予想される。

図 5-2 及び図 5-3 を用いて、切断端部試験片 Fig.C-AZ のカソードおよびアノード分極曲線が示している現象について検討を行う。端部 SPCC 部および端部 AZ 部の分極挙動を考慮すると、Fig.C-AZ 切断端部の分極挙動は以下の 4 つの領域に分けられる。

- (a) -1.1 V 以下 : SPCC (カソード), AZ (カソード)
- (b) $-1.1\sim-0.98\text{ V}$: SPCC (カソード), AZ (アノード)
- (c) $-0.98\sim-0.62\text{ V}$: SPCC (カソード), AZ (アノード)
- (d) -0.62 V 以上 : SPCC (アノード), AZ (アノード)

測定された 3 種の分極曲線から推測される(a)から(c)の電位における試験片切断端部の状態を図 5-4 に示す。

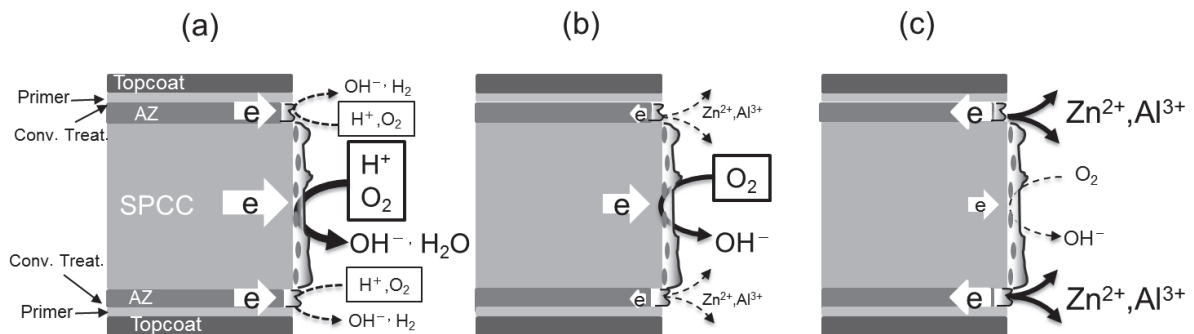


図 5-4 切断端部試験片の分極電位と電気化学的状況の関係

(a)-1.2V vs. SCE (b)-1.05V vs. SCE (c)腐食電位+10mV

(a)の領域においては切断端部の SPCC 部、AZ 部ともにカソード反応が生じているが、端部 SPCC 部のカソード電流は平面試験片 AZ と比較して 3 オーダー多く流れており、この領域で測定されるカソード電流密度は切断端部の SPCC 部におけるカソード反応とみなしてよい。また、 -1.17 V より卑な電位としたときの切断端部試験片 Fig.C-AZ のカソード電流の増加は、酸素の還元に加えて水素イオンの還元または切断端部に付着した亜鉛・アルミ酸化物の還元が関係したと考えられる。仮に亜鉛・アルミ酸化物の還元が主要因であると仮定すると、サンプル AZ 表面に近いかそれ以上の密度で酸化物は存在すると思われるが、サンプル AZ の電流は著しく小さく、これが Fig.C-AZ カソード電流に影響したとは考えにくい。そこで本研究では、この領域におけるカソード電流は、酸化物の還元の寄与は小さく、主に酸素の還元と水素イオンが関与する還元によるものと考えた。次に、切断端部試験片 Fig.C-AZ と平面試験片 SPCC の曲線は表面状態が同じであれば、両者の電流はほぼ一致するはずであるが、Fig.C-AZ の方が電流値は低くなった。これは後述するように、切断端部試験片 Fig.C-AZ の端部 SPCC 部に亜鉛およびアルミの酸化物、及び防錆顔料由来成分が付着し、修復皮膜として振舞っているためである。これらより、切断端部試験片の -1.2 V 時の電流を測定することで、端部の SPCC 部に形成した皮膜が持つ酸素および水素イオンの還元反応の抑制能力が解析できると考えられる。

(b)の領域においては、切断端部試験片の SPCC 部はカソード反応、AZ 部はアノード反応が生じている。切断端部の AZ 部はアノードであるが、 -1.05 V での電流値は、(a)の領域と同様に端部

SPCC 部のカソード電流と比較して 3 オーダー低い。従ってこの領域においても、切断端部試験片のカソード電流は端部 SPCC 部のカソード反応とみなすことができる。この領域では酸素の還元反応が主体と考えるのが自然である。この領域においても(a)の領域と同様に切断端部試験片 Fig.C-AZ の方が平面試験片 SPCC よりも電流値は低くなった。これも領域(a)における説明と同様に、端部の SPCC 部に皮膜が生じているためと考えられた。しかし Fig.C-AZ の腐食電位に近くなると、端部 SPCC 部はカソード電流と端部 AZ 部のアノード電流が同じ程度になり、Fig.C-AZ で測定される外部電流は SPCC 部と AZ 部の両方の面を反映したものとなる。これらを踏まえ、-1.05V 時の電流を比較することにより、皮膜の持つ酸素還元反応の抑制能力を調べることができると考えた。

(c)の領域において、切断端部の SPCC 部はカソード反応、端部 AZ 部はアノード反応が生じており、(b)の領域と同様であるが、切断端部のめっき部が急激にアノード溶解する領域であり、端部 AZ 部のアノード溶解を示している。-0.97V 以上になると、端部 AZ 部の電流値は端部 SPCC 部に対して 1 オーダー大きくなっており、この領域での Fig.C-AZ 切断端部のアノード電流は AZ 部のアノード電流を表していると考えられる。ここで切断端部試験片 Fig.C-AZ の AZ 部と平面試験片 AZ の表面状態が同じであれば、両曲線は一致するはずであるが、Fig.C-AZ の方が電流値は大きくなっている。これは、アノード反応により発生する金属イオンの拡散限界電流が試験片の形状によって異なったためと思われる。すなわち、Fig.C-AZ 切断端部の AZ 部の厚みは 10 μm であり、計測部が微小電極¹⁰⁾となるため、アノード反応により発生したイオンが多方向に速やかに放射状に拡散されるためと考えられる。本研究では端面に形成される皮膜の解析が目的であるが、拡散限界電流となる電位領域では皮膜はすべて溶解してしまうと予想される。従ってこの領域を代表する値として、腐食電位+10mV の電流に着目することとした。

(d)の領域は、端部 AZ 部と端部 SPCC 部ともアノード領域であり、かつ拡散限界電流となる領域であることから、もはや皮膜は溶解してしまい有効な情報は取り出せないと考えた。

以上から、切断端部に形成する腐食生成物は、腐食に対する抵抗を有する修復皮膜といえる。特にカソード反応を抑制するということは、形成した皮膜が電子の授受に対する抵抗体として、または酸素あるいは水素イオンの透過を抑制する作用を持つことを示している。以上を踏まえ、犠牲防食によって切断端部試験片 Fig.C-AZ に形成される皮膜の特性は、以下の電位に着目し解析することとした。

端部 SPCC 部に形成される皮膜の水素イオンおよび酸素の還元に対する抑制能力：-1.2V

端部 SPCC 部に形成される皮膜の酸素の還元に対する抑制能力：-1.05V

端部 AZ 部に形成される皮膜による AZ 部のアノード溶解に対する抑制能力：腐食電位+10mV

5-3-2 攪拌及び浸漬時間の影響

腐食生成物が鋼板素地に付着し修復皮膜として振舞うか否かは、第 3 章及び第 4 章で議論してきたように腐食環境の流動性、更には時間の影響を受けると予想される。つまり修復は、静止環境 > 流動環境、かつ長時間でより進むと予想される。そこで切断端部試験片 Fig.C-AZ の分極特性

が実際にその様な振舞いを示すかについて検討を行った。図 5-5 に静止下、攪拌下それぞれ 2400 秒間、切断端部試験片 Fig.C-AZ を試験液中に浸漬させた後に、それぞれ静止下、攪拌下で分極特性 (A2400-A, A2400-S, S2400-S) を計測した結果を示す。この図を基に、-1.2V, -1.05V, 腐食電位+10mV にて比較検討を行う。

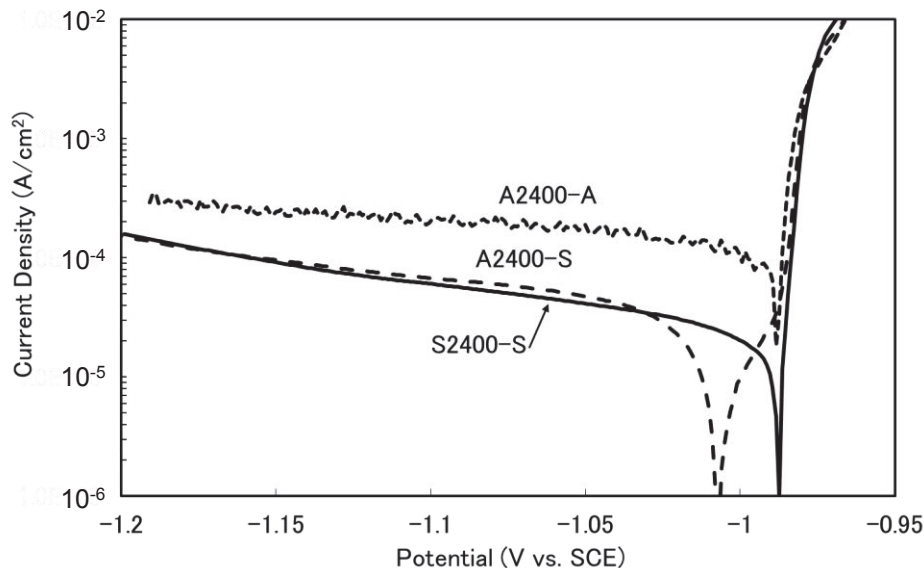


図 5-5 切断端部試験片 Fig.C-AZ の浸漬・計測条件と分極特性の変化

分極曲線測定までの攪拌の影響について、S2400-S と A2400-S で比較する。まず、-1.2V における電流値の比較では図 5-3 及び図 5-4 における(a)領域における比較となる。両者の電流値はほぼ同じであったことから、端部 SPCC 部に形成される皮膜の水素イオンおよび酸素の還元反応に対する抑制能力は、同等であることがわかる。次に、-1.05V における電流値の比較では、図 5-3 及び図 5-4 における(b)領域における比較となる。このとき S2400-S の電流値の方が低いことから、静止下の腐食環境中で皮膜を成長させた方が酸素の還元反応の抑制能力が高い皮膜が形成されることがわかる。試験液の攪拌を行うと、生成する皮膜は被覆率が小さくなるかあるいは薄くなるものと考えられる。更に、腐食電位+10mV における電流値の比較では、図 5-3 及び図 5-4 における(c)領域における比較となる。この比較では S2400-S の方が大きくなり、切断端部の AZ 部は、攪拌下でよりアノード溶解が抑制される状態になることがわかった。この点については、腐食電位が A2400-S の方が低くなったことと併せて後に考察を加える。この結果から図 5-4 に示した切断端部の SPCC 部 (カソード部)、AZ 部 (アノード部) に形成される修復皮膜の違いを、切断端部試験片の分極曲線により検知できることがわかった。

分極曲線測定時の液の攪拌について、A2400-A と A2400-S を比較する。両者の違いは計測時に攪拌をしていたか否かだけであるから、切断端部試験片の SPCC 部 (カソード部) 及び AZ 部 (アノード部) に形成されている皮膜は同じと考えられる。A2400-A のカソード分極曲線については -1.05V で比較すると、A2400-S より増大した。これは試験液の流動により切断端部の SPCC 部近傍の拡散層の厚みが減少し、酸素分子の端部 SPCC 部への供給が著しく促進したためと考えられ

る。-1.2V でも A2400-S より大きくなっているが、-1.17~-1.2V で見られた傾きの上昇はなくなっている。これは、この電位においても酸素の還元反応は水素ガス発生反応と同時に起こっていることを意味し、酸素の供給過剰のために水素イオンの還元による電流が隠れてしまったためと考えられる。アノード部についても同様に、酸素還元反応が過剰となり、めっき部のアノード反応が隠れてしまったためと考えられる。

次に浸漬時間の影響について述べる。切断端部試験片 Fig.C-AZ について、静止した試験液への浸漬時間を変化させた場合 (S2400-S、S8000-S、S24000-S) の分極特性を図 5-6 に示す。

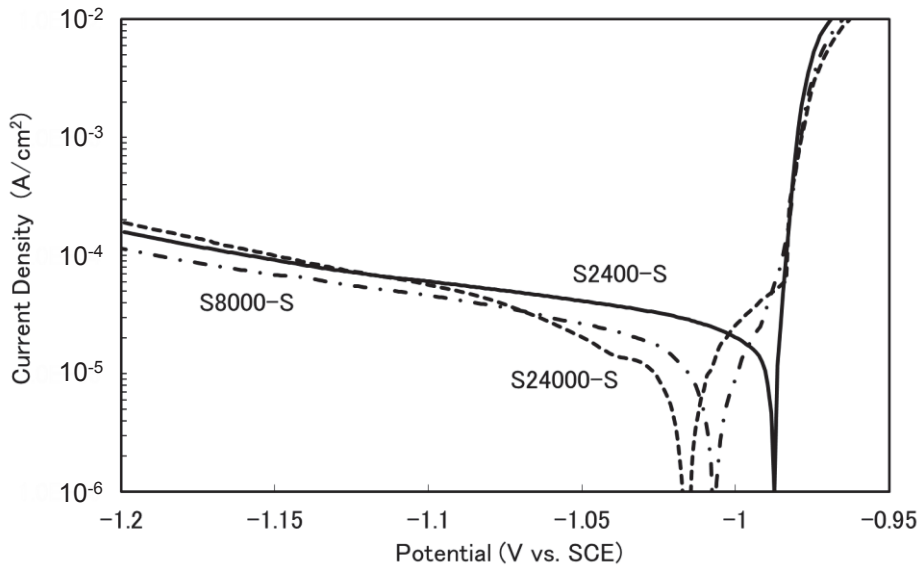


図 5-6 切断端部試験片 Fig.C-AZ の浸漬時間による分極特性の変化

まず-1.2Vにおける電流値の比較を行う。これは図 5-3 及び図 5-4 における(a)領域に相当する。2400 秒後の電流と比較して 8000 秒後の電流は小さくなり、更に時間が経過した 24000 秒後では、反対に 2400 秒の場合よりも大きな値となった。これは、浸漬時間の経過とともに切断端部の SPCC 上に形成する皮膜の還元反応の抑制能力は、一旦高くなったのちに低くなることを示している。次に、-1.05Vにおける電流値の比較では、図 5-3 及び図 5-4 における(b)領域に相当する。2400 秒後の電流値と比較して 8000 秒後、24000 秒後の電流値は減少した。これは、切断端部の SPCC 上に形成する皮膜は、(a)領域挙動を踏まえると、浸漬時間の経過に伴い酸素の還元反応を抑制することがわかった。更に、腐食電位+10mVにおける電流値の比較では、図 5-3 及び図 5-4 における(c)領域に相当する。2400 秒後の電流値と比較して 8000 秒後の電流値は減少したが、8000 秒後の電流値と 24000 秒後の電流値は同等となった。これは、切断端部の AZ 部に形成する皮膜は浸漬 8000 秒までに大部分が形成され、その後の変化は小さいことを示している。この点については、腐食電位が時間の経過とともに低くなった点と併せて後に考察する。

このように、試験液への浸漬時間や攪拌条件の変化に伴って切断端部の分極特性は変化した。これらは犠牲防食によって発生する腐食生成物の切断端部への修復の違いを捉えていると考えられる。ただし、切断端部に形成される修復皮膜の性質について比較を行うためには、分極曲線の測定時は静止下で行うこととした。

5-3-3 自己修復皮膜

切断端部試験片 Fig.C-AZ を静止した試験液にて 2400 秒 (S2400) および 8000 秒 (S8000) 浸漬したものについて、切断端部正面からの SEM 観察及び EPMA による元素マッピングを行い、腐食生成物皮膜の成長過程について解析を行った (図 5-7)。

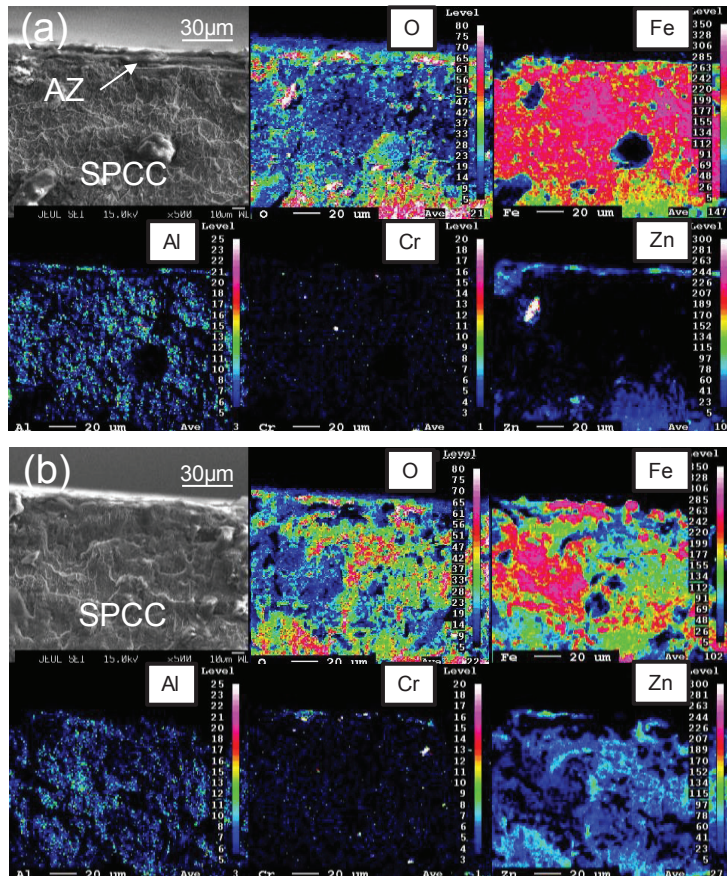


図 5-7 (a)浸漬 2400 及び(b)8000 秒後の切断端部 Fig.C-AZ の SEM 及び元素マッピング

2400 秒後の切断端部においては SPCC 上全体に AZ 層からの Al が分布しており、Zn については AZ 層から SPCC 部への移動が観察された。なお、下部の Zn は下面の AZ 層から移動したものと考えられる。また、酸素が全体に観察されながらも Zn に着目すると両者の強度が重なることなどから、これは Al と Zn の酸化物になっていると考えられる。Cr については AZ 層上部の塗装の防錆顔料由来の成分であり、微量であるが SPCC 部の全体に分布していた。8000 秒後の切断端部においては AZ 層からの Zn が増加しており SPCC 全面に分布していた。また、防錆顔料由来の Cr も 2400 秒後の状態に比較して増加がみられた。これらの結果から、浸漬の比較的初期段階で防錆顔料成分およびアルミニウムおよび亜鉛の酸化物が SPCC 上で形成され、その後は防錆顔料成分を含有した亜鉛の酸化物が SPCC 全体に形成されていくと考えられる。図 5-6 の結果と比較すると S2400-S に比較して S8000-S のほうが -1.2V, -1.05V とともに電流が減少しており、これは AZ 層からの Al および Zn 成分および塗装中の防錆顔料である Cr が SPCC 上に付着し、自己修復皮

膜として作用し、かつ範囲が広がりカソード反応を抑制すると考えられる。切断端部の AZ 部については、S2400 には切断端部の上部に Zn および Al が薄い層状に存在する様子が確認でき、S8000 ではその層が不明瞭となったことから、浸漬 8000 秒ではすでに切断端部のめっき部は写真奥側へ後退していること推定される。

5-3-4 自己修復過程における防錆顔料の効果

塗膜に各種の防錆顔料を添加した場合の塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の切断端部の SPCC 部および AZ 部に形成される皮膜について、分極曲線の経時変化を測定し、図 5-2～図 5-4 に示した電位における電流の比較を行った。

まず、-1.2V の電流の変化について図 5-8 に示す。これは図 5-2～図 5-4 における(a)領域に相当する。

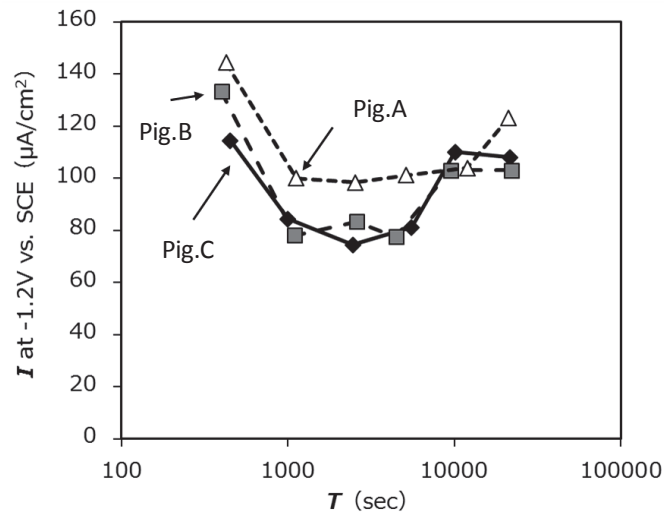


図 5-8 塗膜に添加した防錆顔料が-1.2V(vs.SCE)における電流値の時間変化に与える影響

いずれも浸漬 1000 秒まで減少した後にその電流密度を一旦維持し、その後再び上昇に転じた。Fig.B-AZ と Fig.C-AZ はほぼ同様の挙動となった。Fig.A-AZ も同様の傾向を示したが、全体に高い電流値を示した。これら-1.2V の電流が、水素イオンの還元は関与せず主に SPCC 部に生じた皮膜の亜鉛あるいはアルミ酸化物の還元反応を主とするならば、図 5-7 に示した分析結果より、2400 秒から 8000 秒の段階で電流は増大に転じているものと考えられる。しかし本結果はそうではなかった。これらより、切断端部の SPCC 部に形成する修復皮膜が持つ水素イオンおよび酸素の還元反応に対する抑制能力は、防錆顔料の種類に関係なく浸漬過程において変化することを示している。

次に、-1.05V の電流の変化について図 5-9 に示す。これは図 5-2～図 5-4 における(b)領域に相当する。Fig.B-AZ と Fig.C-AZ は浸漬時間が長くなるにつれて電流は減少し、両者は同様の傾向を示した。Fig.A-AZ については浸漬 2000 秒までは減少し、その後は僅かに増加した。この結果

より、防錆顔料 B 及び C は A に比較して酸素の還元反応を抑制する能力の大きな修復皮膜を切断端部に形成することがわかった。

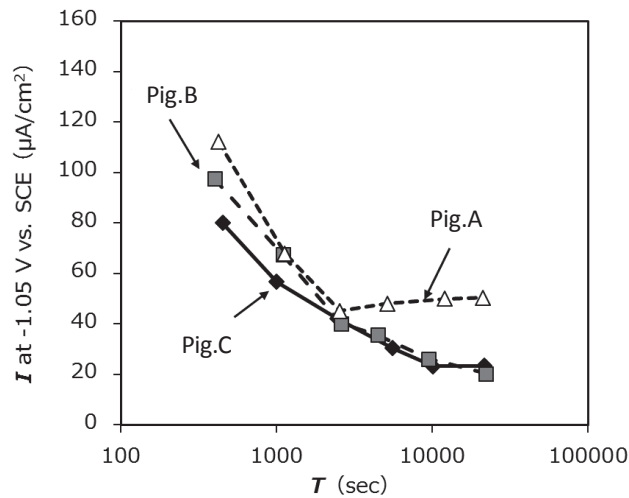


図 5-9 塗膜に添加した防錆顔料が-1.05V(vs.SCE)における電流値の時間変化に与える影響

腐食電位+10mVの電流の変化について図 5-10 に示す。これは図 5-2～図 5-4 における(c)領域に相当する。

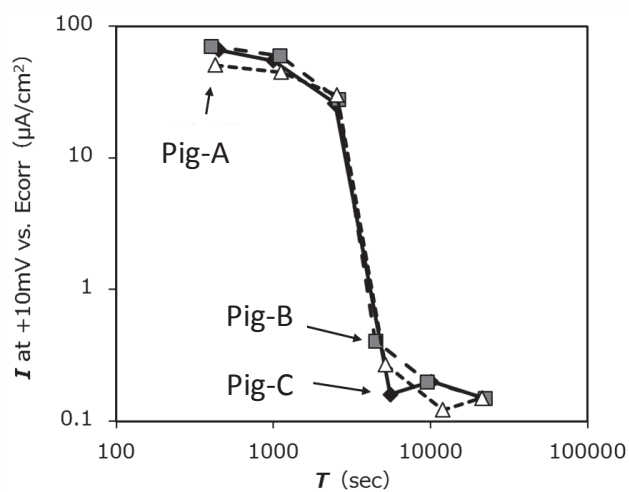


図 5-10 塗膜に添加した防錆顔料が腐食電位+10mVにおける電流値の時間変化に与える影響

Pig-A-AZ、Pig-B-AZ、Pig-C-AZ いずれも 2000 秒以上の浸漬で急激に電流値が減少した。3 種類の防錆顔料において大きな違いが認められなかったことから、切断端部のめっき部のアノード溶解に対する防錆顔料の影響は小さいことがわかった。ここで、図 5-7 の分析結果における AZ 層部分に着目する。2400 秒時点では AZ 層の残存が確認できるが、8000 秒では明確な確認はできない。このことから浸漬 2000 秒から 5000 秒にかけて急激なアノード電流の抑制は、塗膜と鉄に挟まれた AZ 層がアノード溶解によって奥へ後退し、拡散が容易ではなくなり亜鉛あるいはアルミニ

ウムイオンが奥で酸化物となり塞ぎ、自己修復皮膜として振舞ったのではないかと考えられる。これより後は更にアルミニウムイオン及び亜鉛イオンの拡散が容易ではなくなるため、低い電流を維持したものと考えられる。

この結果から、開発技術である Fig.B-AZ から切断端部の SPCC 上に形成される皮膜は 6 価クロム酸系である Fig.C-AZ と同等の性能を有していることがわかった。

5-3-5 自己修復プロセス

これまでの結果より、塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の切断端部の修復皮膜の形成プロセスを図 5-11 に示す。これは試験液が静止環境におけるものである。

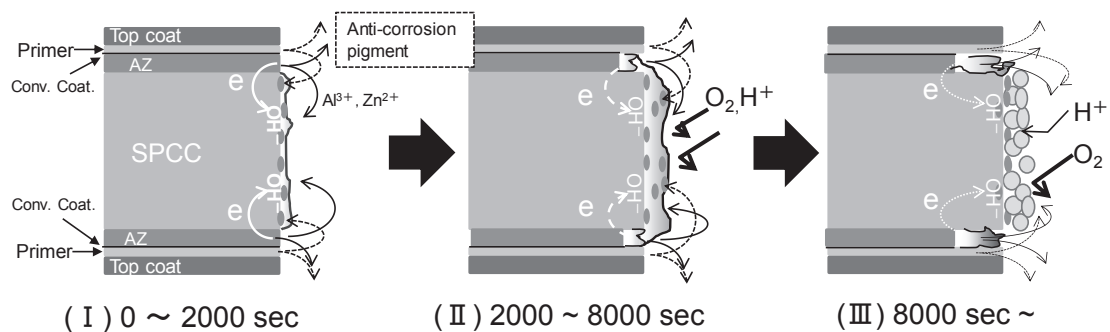


図 5-11 静止性の腐食環境における塗装 55%Al-Zn めっき切断端部の自己修復過程

(I)の期間では、切断端部が腐食環境に曝されると犠牲防食が働き、AZ 層から Al と Zn がイオンとなり溶出する。同時に下塗り塗膜より防錆顔料由来の溶解成分が溶出する。(II)の期間において浸漬 2000 秒を越えると AZ 層の後退により、SPCC と塗膜に挟まれた狭い AZ 層においては、イオンの拡散が鈍くなり加水分解による水酸化物の形成などによる皮膜が急激に形成され、塗料に添加する防錆顔料には依存せず、アノード電流を抑制する。切断端部の SPCC 上においてはカソード反応により OH^- イオンが発生し、亜鉛およびアルミイオンおよび防錆顔料由来成分らが修復皮膜として付着する。このとき少量の防錆顔料由来成分の違いにより皮膜の性質が変化することから、複合酸化物化している可能性が強く示唆された。防錆顔料 B および C の場合は、A に比較して SPCC 部における酸素および水素イオンの還元反応を抑制する性質の修復皮膜を形成する。(III)の期間では、8000 秒を越えて引き続き浸漬時間を延長しても犠牲防食は微量ではあるが引き続きおこっていた。その結果、弱いながらもカソードである SPCC 部では OH^- イオンが引き続き少量発生していることとなる。このとき、SPCC 部に形成する修復皮膜の存在により、めっきより溶出する亜鉛イオンは鉄界面へ到達し難く、鉄界面で発生した OH^- イオンは皮膜を貫通し外へ染み出し難くなる。このため発生した OH^- イオンはめっき由来のイオンと反応が出来ず、両性酸化物である酸化亜鉛を多く含むと考えられる修復皮膜を少量ずつ再溶解し、その構造に何らかの変化を起こすのではないかと考える。このような挙動によって修復皮膜の状態が変化したことが、図 5-8 (図 5-2～図 5-4 (a) 領域) で示したように水素イオンの還元にかかわるカソード電流が浸

漬経時で再上昇した原因と考えられる。乾燥環境下において亜鉛酸化物は塩基性炭酸亜鉛や塩基性塩化亜鉛等に変化する^{11),12)}が、犠牲防食の働いている完全な湿潤環境下においても何らかの変化が起きる可能性が本研究によって示すことができた。

図 5-6 及び図 5-7 で示された浸漬による腐食電位の卑化について述べる。腐食環境において 55%Al-Zn めっきは Zn リッチ相が優先的に溶出し Al リッチ相が残る傾向が知られている^{13),14)}。このため、切断端部の AZ 層が(I)から(III)へ後退するに伴って電位はアルミニウム寄りとなり、切断端部の腐食電位は卑へ変化(図 5-6)したものと考えられる。試験液を攪拌した場合についても同様に考えることができる。図 5-5 において犠牲防食のクーロン量は $A2400-S \approx A2400-A > S2400-S$ であることは明らかなので、AZ 層は試験液の攪拌によって大きく後退し、アルミ寄りの電位に変化したものと考えられる。図 5-12 に試験液の流動性が修復皮膜に与える影響を示す。

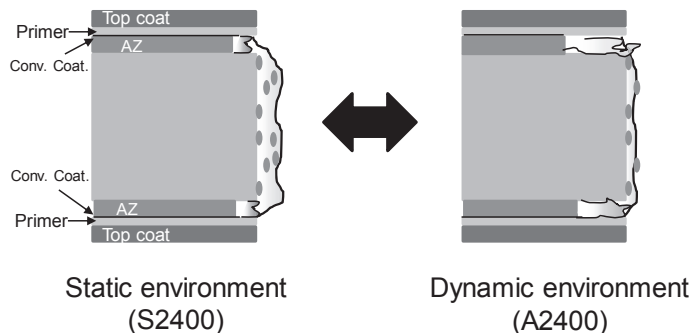


図 5-12 腐食環境の流動性が切断端部の修復に与える影響

以上述べてきたように、 $-1.2V$ 、 $-1.05V$ および腐食電位 $+10mV$ の電流の経時変化を比較することにより、犠牲防食によって切断端部に形成する皮膜の性質及び防錆顔料の影響を解析することができた。つまり、開発した電気化学測定法によって、下塗り塗料に添加する防錆顔料は切断端部に形成する皮膜の形成プロセスおよびその性質に直接的に影響を与えることが明らかになった。またこの影響は、自然環境下においては連続的な一晚の腐食条件に相当する時間内に現れることがわかった。

ここで、本論文の他章にて得られた結果との関係を触れる。第 4 章図 4-6 に示した複合腐食電気化学回路の部分回路①の屋外暴露試験における失活挙動については、腐食環境が停滞性であること、および乾燥作用によって腐食生成物が固着し修復皮膜としての作用が強く現れることが種々他章にて示されてきた。このことを踏まえると、本章の検討によって部分回路①を構成する素子の中でも R1 増大に関する挙動は防錆顔料によって大きく変化することが明らかになった。すなわち、第 2 章における図 2-14 に示唆された犠牲防食の失活挙動に対する防錆顔料の影響は、確かにあったものと推測できる。このことから、更に第 4 章で考察したように、広く犠牲防食及び塗装からなる犠牲防食塗装系において、防錆顔料は大きな役割を果たし、今後の長期防食設計上重要であると考えられる。

5-4 第 5 章まとめ

塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の切断端部の犠牲防食塗装系において、直接的に電気化学解析する手法を開発し、その方法によって塗膜に添加した防錆顔料は直接的に影響を与え、腐食生成物の固着による自己修復皮膜の性質をコントロールすることを明らかにした。すなわち、複合腐食電気化学回路において、R1,C1 も防錆性顔料によってコントロール可能であることが明らかになった。得られた知見は以下となる。

- 1、 犠牲防食塗装系の切断端部の分極特性において、アノード側はめっき部のアノード特性を、カソード側は鉄部のカソード特性をそれぞれ強く反映する。
- 2、 -1.2V、-1.05V、腐食電位+10mVにおける電流の経時変化を追跡することにより修復の性質を評価可能となった。-1.2V の電流は主に鉄部に形成される皮膜の水素イオンおよび酸素の還元に対する抑制能力、-1.05V の電流は主に鉄部に形成される皮膜の酸素の還元に対する抑制能力、腐食電位+10mV の電流は主にめっき部のアノード溶解に対する抵抗を示すものと推定される。
- 3、 修復皮膜は、亜鉛およびアルミ酸化物を主体としながら、防錆顔料由来の成分と複合化されていることが示唆された。
- 4、 開発したバナジン酸混合物からなる複合型の防錆顔料は、6 価クロム酸化合物系防錆顔料と同様の修復特性を有することを明らかにした。

本章により、犠牲防食及び塗装からなる犠牲防食塗装系における防錆顔料の作用が明確にでき、犠牲防食塗装系における防食性の向上には、腐食生成物の固着に伴う自己修復挙動を強化する防錆顔料が重要であると推察された。

第6章

総括

6-1 総括

前章までに得られた結果をまとめると以下になる。

第1章では、我々の生活に広く使用されている塗料の概要について、及び塗料による防食技術は、社会インフラや重要設備の長寿命化による省資源社会のために重要な役割を果たすことをまず述べた。更に塗装対象の用途・機能・期待耐用年数等によって、異なる塗料を複数積層する塗装仕様があることを述べた。続いて、本論文の目的は、犠牲防食と塗装の二重構造からなる犠牲防食塗装系における更なる長期防食性を得るために、新しい防錆顔料を開発し、腐食・防食機構を解明することであり、このために以下の課題を研究する必要があることを述べた。

- 1、塗料の防食性に重要な役割を果たす防錆顔料に、6価クロム酸化合物といった人体・環境に対する負荷が大きな有害化合物が用いられている場合があり、この代替技術が必要であった。
- 2、新しい塗料の開発において、その長期防食性を短期間で的確に評価するために、屋外使用環境における腐食を的確に再現する促進試験が必要であり、促進試験は屋外暴露試験との相関性が充分であるだけでなく、その腐食機構が明らかであって、両者の関係が合理的に説明可能であることが要求される。
- 3、犠牲防食塗装系の腐食・防食機構を総合的に説明できるモデル化が必要であった。
- 4、犠牲防食塗装系において、塗膜に含有する防錆顔料がどのような作用を及ぼすのかを明らかにする必要がある。

これら複合的な課題を効率的に研究するために、外装金属建材用として広く普及する塗装55%Al-Znめっき鋼板における防食塗装、及びその切断端部の腐食（エッジクリープ）を研究の主たる題材として選択した。

第2章では、6価クロム酸化合物に代替可能な非クロム酸系の防錆顔料の開発について、その技術の概要と実証試験結果について述べた。5価のバナジン酸およびリン酸系カルシウム塩およびケイ酸系カルシウム塩の混合物からなる有害性の低い防錆顔料を開発した。本防錆顔料の55%Al-Znめっきに対する腐食抑制機構は、腐食環境中においてめっき表面を自己修復的な機構で防食性のある状態へ変化させる能力を持つことを明らかにした。5価バナジン酸イオンが酸化剤としてめっきの酸化を促し、めっきより発生した亜鉛イオンは主にケイ酸イオンと対となり、アルミニウムイオンはバナジン酸イオンと対となり、55%Al-Znめっき上に皮膜として析出することで防食性を発現すると結論した。この防錆顔料を添加したエポキシ樹脂塗料を用いて塗装55%Al-Znめっき鋼板を作製し、千葉県千倉市の沿岸、鹿児島県沖永良部島、新潟県三条市にて屋外暴露試験を実施し、6価クロム酸系防錆顔料と同等の防食性能を有することを実証した。さらに屋外暴露試験地を変更しても、塗料の違いによるエッジクリープの優劣の順列の入れ替わりは起こらないことを示した。その理由は、断面のEPMA分析結果から、いずれの屋外暴露試験においても腐食機構は同一であるためと結論した。具体的には、塗装55%Al-Znめっき鋼板のエッジクリープは、いずれも塗膜下で酸化アルミが形成されることによって膨れを伴いながら進行する腐食であり、めっき後退部においてClの濃縮は見られず、さらに鉄部は亜鉛等からなる腐食生成物に覆われていた。このエッジクリープの進行に関する挙動をみると、屋外暴露初期から20カ月における急激な進行

期（初期の犠牲防食によるめっきの後退と推定）と、その後の緩やかな進行期の2期からなり、少なくとも2つの腐食機構が存在していることが示唆された。そして分析を行った暴露44ヵ月時点においては、既に切断端部の犠牲防食は失活したものと考えられた。この特徴的な挙動および優劣の順列を的確に再現する促進試験法を確立することで、今後の防食技術の研究開発に有効であると結論した。

第3章では、従来の規格化された促進試験の課題を明らかにし、再現性に優れる促進試験法の開発について述べた。検討としては、屋外暴露試験に供した試料全てについて、JIS K 5600 (ISO 9227, ISO11997-1)に記載された中性塩水噴霧試験および複合サイクル腐食試験(A法)を検討した。その結果、屋外暴露試験と優劣が相関しない($R^2 < 0.15$)ことを述べた。これら促進試験におけるエッジクリープ部の分析より、十分に腐食が進行した促進試験終了時点においてもなお、切断端部はめっき部全体をアノード、鉄部をカソードとする犠牲防食が強く働いており、屋外暴露試験とは腐食機構そのものが異なることを示した。また上塗の状態観察結果から、これらJIS規格化された促進試験では、塗装の表面の劣化が起こらないことを確認した。この点について検証をするために、促進耐候性試験を施した後に同様の2種の促進試験を実施した。その結果、促進耐候性試験とA法の複合サイクル腐食試験の組み合わせによってやや相関性が向上($R^2 \approx 0.35$)した。そこで、これらの促進試験結果を耐水性の腐食と耐湿性の腐食の2種の腐食モードに切り分ける方法を考案し、耐水性腐食幅及び耐湿性腐食幅を定義した。更に耐アルカリ性試験による塗膜の剥離幅をあわせた3種のパラメータを説明変数とし、屋外暴露試験結果を目的変数とした線形重回帰分析を行った。その結果から、屋外暴露試験と相関性を向上させるための望ましい試験法の方向性として、促進耐候性試験と、塩水噴霧試験の比率を下げ、耐湿試験時間及び乾燥の比率を上げた複合サイクル腐食試験を組み合わせることが示された。電気化学的な検証として、55%Al-ZnめっきとSPCCをカップリングした犠牲防食モデルの試験片を用い、塩水への浸漬および「乾き」の条件を変動し、その分極特性を検討した。その結果、「乾き」は55%Al-Znおよび鉄部両者のカソード電流を抑制する腐食生成物を形成し、カップリング電流も小さくすること、腐食環境におけるマグネシウムイオンの存在は、特に鉄部のアノード・カソード両者の電流を抑制し、55%Al-Znめっきとのカップリング電流を抑制することを示した。すなわち、切断端部の犠牲防食によって形成される腐食生成物が固着し、自己修復的に作用するか否かが再現性の向上に関係すると結論した。これら結果を基に、新たな促進試験法を定め、長期の屋外暴露試験実績のある塗装系の防食性を検討し、良好に再現することを示した。

第4章では、犠牲防食塗装系における腐食・防食機構をモデル化するための検討を行い、複合腐食電気化学回路を提案した。提案したモデルは、犠牲防食塗装系におけるアノードとカソードを分離し、両者の腐食電位差を外部電源によって制御することによって、腐食環境中での電気分解を模擬するモデルであり、一般的な犠牲防食塗装系における欠陥部の腐食・防食機構についても説明可能であると推察した。モデルを構築するための検討としては、塗装55%Al-Znめっき鋼板の両面の塗装について変動効果を検証した。表側については、付着力および遮断性を一定としインヒビター能力を変動させるために、下塗りの樹脂は同一のエポキシ樹脂とし、防錆颜料を6価クロム酸系、開発品、リン酸・シリカ混合系の3種を比較した。塗装系全体での水分に対する

遮断性を変動させるために、上塗を一般的なポリエステル塗料と耐加水分解性に優れた疎水性上塗の2種を用いた。裏側については、表側同様に付着力を一定とするために、樹脂は同一のポリエステルとし防錆顔料を変動した。さらに裏側の塗装についても遮断性を変動させ比較検討した。これら試料は、第3章で開発した促進試験を用いてエッジクリーブ及びその先端付近の電気化学インピーダンス特性を比較した。その結果、エッジクリーブの進行は初期に著しく増大した後に、停止傾向となるか、または鈍化しながらも進行を続けるか、といった挙動の違いは防錆顔料のインヒビター能力に強く依存し、全体としてのエッジクリーブの大小は塗装の遮断性に依存することを明らかにした。また、表裏の塗装仕様は互いに表裏の防エッジクリーブに影響を与えることが明らかとなった。

第5章では、塗装55%Al-Znめっき鋼板の切断端部に働く犠牲防食に対する防錆顔料の作用機構を検討した。はじめに、切断端部の犠牲防食に関する挙動を直接解析する電気化学手法を提案した。この手法により、犠牲防食によって引き起こされる自己修復に対し、防錆顔料は直接的に影響を与えることを明らかにした。検討としては、両面に同一の下塗・上塗を塗装した塗装55%Al-Znめっき鋼板の切断端部の電気化学分極特性を考察した。下塗に添加する防錆顔料はこれまで同様に、6価クロム酸系、開発品、リン酸塩・シリカ混合物系を用いた。切断端部におけるめっき部および鉄部の断面積を考慮した結果、切断端部のアノード分極特性は切断端部めっき部のアノード分極特性を、カソード分極特性は切断端部の鉄部のカソード分極特性を強く反映することがわかった。そして-1.2Vにおける電流は、切断端部の鉄部に形成する修復皮膜の H^+ および O_2 の還元に関与するカソード反応の抑制能を、-1.05Vにおける電流は同様に O_2 の還元に関与するカソード反応の抑制能を、腐食電位+10mVの電流は、切断端部のめっき部に形成する修復皮膜のアノード反応に対する抑制能力が比較可能であることを示した。切断端部の鉄部に形成する修復皮膜は、アルミおよび亜鉛の酸化物と主体としながらも微量の防錆顔料由来成分と複合化した皮膜であることが示唆された。この解析法を用い防錆顔料の作用を比較した結果、6価クロム酸系と開発品は同様の修復特性を有し、切断端部の鉄部にカソード抑制能力の高い皮膜を形成させる作用を有していた。このことより、第2章で検討した屋外暴露試験および第3章で開発した促進試験において、初期における急激な腐食進行が鈍化するに至るまでの優劣は、防錆顔料が影響を与えた修復皮膜の能力の差によるものと推定できた。第4章における複合腐食電気化学回路において犠牲防食を示す部分回路は、防錆顔料の影響を受けることが説明できた。これらより、一般の犠牲防食塗装系において適切な防錆顔料を適用することで、防食性の更なる向上が見込めることが示唆された。

以上より、本論文の目的である犠牲防食塗装系のさらなる長期防食性を得るための、新規防錆顔料の開発、犠牲防食塗装系の防食機構の解明が達成できた。

このことより、次世代防食塗装システムの基礎・設計指針が得られた。犠牲防食をコントロールするジンクリッチペイントに着目し、以下の3点に集約される。

- 1、電位低下能・犠牲防食能・自己修復能それぞれの寄与を明らかにすること
- 2、ジンクリッチペイント塗装系で自己修復をより強固にするための有効な防錆顔料を開発すること

- 3、防錆顔料がジンクリッチペイントまたはその上層に塗装される塗料のどちらに適用されることがその寄与を最大限に引き出せるのか検証すること（最適仕様の研究）

本論文を基としたこれらの研究開発が推進されることによって、塗料による防食技術はより高度となり、省資源社会の構築に更に大きく寄与するものと考えられる。なお、次世代防食システムの開発においては、耐候性試験及び耐湿モードを重視した複合サイクル腐食試験を組み合わせ、その防食性を評価することが適する。

6-2 今後の展望

本論文では、塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の切断端部を研究の基礎題材とし、屋外曝露試験を用いて新規防錆顔料を開発、その結果を利用して新規の促進試験法を開発、この試験法を用いて複合腐食電気化学回路を提案、犠牲防食機構の電気化学解析法を開発し防錆顔料が犠牲防食機構に与える影響について明らかにした。個別の研究課題から得られた成果についての今後の展望は以下になる。

1、防錆顔料技術

防食塗装分野への横展開が可能。有害物の削減技術として社会貢献が期待される。

2、促進試験法

促進性と再現性を両立した試験法として、幅広い分野への横展開が可能と考えられる。
適正品質の開発、開発期間の短縮による社会貢献が期待される。

3、腐食機構のモデル（複合腐食電気化学回路）

開発品質の信頼性向上につながり、このことによって社会貢献が期待される。

4、切断端部の電気化学計測法

犠牲防食系へ横展開可能であり、種々の現象解明（学術的）、材料開発（工業的）に利用されることで社会貢献が期待できる。

引用文献および関係特許・論文

引用文献および関連特許

第1章 緒言 引用文献

- 1) 沿岸技術センター：港湾鋼構造物防食・補修マニュアル（2009）。
- 2) 山路徹 ほか、長期海洋暴露試験に基づく鋼管杭の防食工法の耐久性評価に関する研究（30年経過時の報告）、港湾空港技術研究所報告（2016）。
- 3) 日本道路協会：鋼道路橋防食便覧（2014）。
- 4) R. A. Hartley, *Prep. Annu. Offshore. Techn.*, 3(2), 461(1971).
- 5) V. Ashworth, R. P. M. Procter, *Surf. Coat. Int.*, 56(10), 478(1973). など
- 6) K. Aramaki, *zairyo-to-kankyo*, **56**(6), 243(2007).
- 7) K. Aramaki, *zairyo-to-kankyo*, **56**(7), 292(2007).
- 8) K. Aramaki, *zairyo-to-kankyo*, **56**(12), 542(2007).
- 9) Zhang S, Li H, Zhang X, *Zhongguo Fushi Xuebao*, **17**, 299(1997).
- 10) M. OEZCAN, I. DEHRI, *Prog Org Coating*, **51**(3), 181(2004)
- 11) H. Matsuda, *zairyo-to-kankyo*, 62(6), 231(2013).
- 12) J. Oka, M. Takasugi, *Tetsu-to-Hagane*, **77**(7), 1130(1991).
- 13) H. Kumon, H. Fukumoto, *Tech. Rep of NISSHIN STEEL*, **68**, 1(1993).
- 14) B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, F. Askari, M. Mahdavian, *Dyes Pigments*, **122**, 331 (2015).
- 15) M. Puig, L. Cabedo, J. J. Gracenea, J. J. Suay, *Prog. Org. Coating*, **80**, 11(2015).
- 16) R. Naderi, M. Mahdavian, A. Darvish, *Prog. Org. Coating*, **76**, (2013).
- 17) C. Deya, B. Delamo, R. Romagnori, *Ceram. Int.*, **38**, 2637(2012).
- 18) M. Hara, R. Ichino, M. Okido, N. Wada, *Surf. and Coatings Tech*, **169**, 679(2003).
- 19) I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas E. P. Koumoulos, C. A. Charitidis, G. C. Kordas, *Corrosion Sci*, **57**, 30(2012).
- 20) M. L. Zheludkevish, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Mohwald, M. G. S. Ferreira, *Chem. Mater.*, **19**, 402 (2007).
- 21) A. yabuki, S. tanabe, *zairyo-to-kankyo*, **60**(10), 438(2011).
- 22) 日本規格協会：J I Sハンドブック，30巻，（2017）。
- 23) S. Matsuo, T. Sioda, M. Takaya, M. Nishihara, Y. Hayashi, *Tetsu-to-Hagane*, **68**, 1183(1982).
- 24) S. Kurokawa, T. Ban, K. Yamato, T. Ichida, *Tetsu-to-Hagane*, **72**(8), 1111(1986).
- 25) H. Fujiwara, Y. Tahara, *J. of JSCE*, **570**, 129(1997).
- 26) J. V. Standish, *Spec. Publ. Soc Automot Eng.*, 538, 1(1983).
- 27) D. J. STRUEMPH, J. HILKO J, *IEEE Trans Power Deliv*, **2**(3), 823(1987).
- 28) K. Fujii, K. Ohashi, H. Kajiyama, S. Fujita, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**(8), 349(2006).
- 29) H. Kajiyama, S. Fujita, *Galvatech' 07*, C-6-3(2007).
- 30) D. Mizuno, K. Hoshino, S. Otsuka, S. Fujita, *Zairyo-to-Kankyo*, **60**, 202(2011).
- 31) Y. Satoh, *J. of JSCM*, **39**(6), 297(1966).

- 32) M. Asari, T. Tsuru, S. Haruyama, *Boshoku Gijutsu*, **36**(3), 134(1987).
- 33) Y. Okumura, *TECHNO-COSMOS*, **21**, 39(2008).
- 34) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, Houston (1966).
- 35) M. J. F. Mason, *Paintindia*, **9**(4), 27(1959).
- 36) T. Stbnijjist, *Corros Prev Control*, **6**(8), 42(1962).
- 37) T. K. Ross, J. Lingard, *Trans Inst Met Finish*, **40**(4), 186(1963).
- 38) *Research report for fundamentals of corrosion protection and evaluation methods on zinc and zinc alloy coated steels* (表面処理鋼板の防錆機構説明および寿命設計研究会報告書), ISIJ, (2005).
- 39) M. Kitajima, H. Matsuda, *BOUSEIKANRI (J. of JACC)*, 59(2), 39(2015).
- 40) A. Yabuki, H. Okuno, *Juor. of Jpn. Ins. of Light Metals*, **61**, 724(2011).
- 41) A. Yabuki, K. Okumura, *Corros Sci*, **59**, 258(2012).
- 42) A. Yabuki, A. Kawashima, Indra W. Fathona, *Corros Sci*, **85**, 141(2014).

第2章 防錆顔料の開発 参考文献

- 1) K. Kobayashi, *Reserch on coatings*, **127**, 40(1996).
- 2) K. Ueda, H. Kanai, *J. of JSCM*, **72**(8), 525(1999).
- 3) N. Shiragaki, H. Kanai, *J. of JCOT*, **44**(1), 5(2009).
- 4) *Research report for cut edge corrosion mechanism and life predictions of pre painted steel sheets for residential use* (建材用塗装鋼板の端面防錆機構説明及び寿命予測研究会報告書), ISIJ (2009).
- 5) K. Aramaki, *zairyo-to-kankyo*, **56**(6), 243(2007).
- 6) K. Aramaki, *zairyo-to-kankyo*, **56**(7), 292(2007).
- 7) K. Aramaki, *zairyo-to-kankyo*, **56**(12), 542(2007).
- 8) B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, F. Askari, M. Mahdavian, *Dyes Pigments*, **122**, 331 (2015).
- 9) M. Puig, L. Cabedo, J. J. Gracenea, J. J. Suay, *Prog. Org. Coating*, **80**, 11 (2015).
- 10) R. Naderi, M. Mahdavian, A. Darvish, *Prog. Org. Coating*, **76**, p. 302 (2013).
- 11) C. Deya, B. Delamo, R. Romagnori, *Ceram. Int.*, **38**, p. 2637 (2012).
- 12) M. Hara, R. Ichino, M. Okido, N. Wada, *Surf. and Coatings Tech*, **169**, 679 (2003).
- 13) I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, E. P. Koumoulos, C. A. Charitidis, G. C. Kordas, *Corrosion Sci*, **57**, 30 (2012).
- 14) M. L. Zheludkevish, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Mohwald, M. G. S. Ferreira, *Chem. Mater.*, **19**, 402 (2007).
- 15) A. suda, T. Ogino, S. Tanaka, *Tetsu-to-Hagane*, **77**(7), 1042(1991).
- 16) たとえば、Y. Yabumoto, T. Nakamoto, M. Imahori, *Tech. Rev of KOHBE STEEL*, **54**(1), 62(2004).
- 17) H. Matsuda, T. Oshima, *J. of JCOT*, **44**(12), 438(2009).
- 18) T. Okai, et. al, *Japan Approval Patent No. 2856981*.
- 19) H. Matsuda, et. al, *Japan Approval Patent No. 4323530*.

- 20) J. Oka, M. Takasugi, *Tetsu-to-Hagane*, **77**(7), 1130(1991).
- 21) H. Kumon, H. Fukumoto, *Tech. Rep of NISSHIN STEEL*, **68**, 1(1993).
- 22) H. Nomura, H. Kanai, M. Takasugi, *Tetsu-to-Hagane*, **89**(1), 196(2003).
- 23) H. Matsuda, et. al, *Japan Approval Patent No. 4374034*.
- 24) H. Matsuda, et. al, *Japan Approval Patent No. 4443581*.

第3章 促進試験法の開発 引用文献

- 1) H. Fujiwara, Y. Tahara, *J. of JSCE*, **570**, 129(1997).
- 2) H. Fujiwara, *Symp. of JSCE*, **140**, 11(2003).
- 3) S. Matsuo, T. Sioda, M. Takaya, M. Nishihara, Y. Hayashi, *Tetsu-to-Hagane*, **68**, 1183(1982).
- 4) S. Kurokawa, T. Ban, K. Yamato, T. Ichida, *Tetsu-to-Hagane*, **72**(8), 1111(1986).
- 5) S. Yamamoto, H. Yamaguchi, K. Mizuno, *J. of JCOT*, **44**(1), 21(2009).
- 6) D. J. STRUEMPH, J. HILKO J, *IEEE Trans Power Deliv*, **2**(3), 823(1987).
- 7) T. Saito, N. Tanaka, M. Iwai, *Materials and processes*, **10**(6), 1236(1997).
- 8) D. Ward, *Tech Pap NACE Int Corros 2008 Conf Expo Pt1*, (2008).
- 9) H. Kajiyama, S. Fujita, K. Fujii, M. Sakai, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**(8), 356(2006).
- 10) H. Kajiyama, S. Fujita, *Galvatech' 07*, C-6-3(2007).
- 11) *Research report for fundamentals of corrosion protection and evaluation methods on zinc and zinc alloy coated steels (表面処理鋼板の防錆機構解明および寿命設計研究会報告書)*, ISIJ, (2005).
- 12) K. Kobayashi, *Reserch on coatings*, **127**, 40(1996).
- 13) K. Ueda, H. Kanai, *J. of JSCM*, **72**(8), 525(1999).
- 14) N. Shiragaki, H. Kanai, *J. of JCOT*, **44**(1), 5(2009).
- 15) M. Matsumoto, N. Okada, K. Nishihara, M. Kimoto, K. Kudo, S. Fujimoto, *Zairyo-to-Kankyo*, **59**(12), 468(2012).
- 16) T. Shinohara, *J of Surf. sci. soc. jpn*, **36**(1), 4(2015).
- 17) W. Oshikawa, T. Shinohara, S. Motoda, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**(6), 293(2003).
- 18) H. Matsuda, *J. of JCOT*, **44**(5), 175(2009).
- 19) R. Wang, H. Nagano, *Zairyo-to-Kankyo*, **60**(1), 22(2011).
- 20) A. Yabuki, *J. of JSCM*, **89**(1), 17(2016).
- 21) Y. Doi, *Resarch on Coatings*, **121**, 8(1992).
- 22) J. Oka, M. Takasugi, *Tetsu-to-Hagane*, **77**(7), 1130(1991).
- 23) H. Kumon, H. Fukumoto, *Tech. Rep of NISSHIN STEEL*, **68**, 1(1993).

第4章 塗装めっき鋼板の切断端部の腐食機構

- 1) R. A. Hartley, *Prep. Annu. Offshore. Techn.*, **3**(2), 461(1971).
- 2) V. Ashworth, R. P. M. Procter, *Surf. Coat. Int.*, **56**(10), 478(1973).

- 3) Y. Satoh, *J. of JSCM*, **39**(6), 297(1966).
- 4) M. Oda, *J. of Oleo Science*, **34**(10), 872(1985).
- 5) J. Oka, M. Takasugi, *Tetsu-to-Hagane*, **77**(7), 1130(1991).
- 6) H. Kumon, H. Fukumoto, *Tech. Rep of NISSHIN STEEL*, **68**, 1(1993).
- 7) H. Nomura, H. Kanai, M. Takasugi, *Tetsu-to-Hagane*, **89**(1), 196(2003).
- 8) M. Asari, T. Tsuru, S. Haruyama, *Boshoku Gijutsu*, **36**(3), 134(1987).
- 9) H. Matsuda, T. Oshima, *J. of JCOT*, **44**(12), 438(2009).
- 10) S. Yamamoto, H. Yamaguchi, K. Mizuno, *J. of JCOT*, **44**(1), 21(2009).
- 11) M. Itagaki, K. Watanabe, N. Koura, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49**, 900(1998).
- 12) M. Itagaki, M. Imamura, A. Taya, K. Watanabe, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 400(2001).
- 13) M. Itagaki, H. Hasegawa, K. Watanabe, T. Hachiya, *Electrochemistry*, **72**, 550(2004).
- 14) I. Muto, *Research report for cut edge corrosion mechanism and life predictions of pre painted steel sheets for residential use*, ISIJ, P.59 (2009).

第5章 防錆顔料が切断端部の犠牲防食に与える影響

- 1) J. D. Yoo, K. Ogle, P. Volvovitch, *Corros Sci*, **81**, 11 (2014).
- 2) F. Thebault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, K. Ogle, *Electrochimica Acta*, **56**, 8347 (2011).
- 3) A. Yabuki, H. Okuno, *Juor. of. Jpn. Ins. of Light Metals*, **61**, 724 (2011).
- 4) A. Yabuki, W. Ushihara, J. Kinugasa, K. Sugano, *Mater Corros*, **62**, 907 (2011).
- 5) A. Yabuki, K. Okumura, *Corros Sci*, **59**, 258 (2012).
- 6) A. Yabuki, A. Kawashima, Indra W. Fathona, *Corros Sci*, **85**, 141 (2014).
- 7) M. Forslund, J. Majoros, *J Electrochem Soc*, **144**(8), 2637(1997).
- 8) T. Shinohara, *Zairyo-to-Kankyo*, **64**(2), 26(2015).
- 9) A. Nishikata, *Proceedings of 169th Corrosion and Corrosion Prevention Symposium (JSCE)*, 17(2011).
- 10) J. O. Howell, R. M. Wightman, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3915 (1984).
- 11) A. Saito, T. Ohtsuka, H. Kajiyama, S. Fujita, *Current Advances in Materials and Processes*, **23**(1), PS68(2010).
- 12) *Research report for fundamentals of corrosion protection and evaluation methods on zinc and zinc alloy coated steels (表面処理鋼板の防錆機構解明および寿命設計研究会報告書)*, ISIJ, (2005).
- 13) E. Palma, J. M. Puente, M. Morcillo, *Corros. Sci.*, **40**(1), 68(1998).
- 14) H. Nomura, H. Kanai, M. Takasugi, *Tetsu-to-Hagane*, **89**(1), 196(2003).

主な関連特許

- 特許第 4323530 号 耐食性に優れた塗料組成物
特許第 4374034 号 耐食性に優れた塗料組成物
特許第 4403205 号 耐食性に優れた塗膜形成金属材
特許第 5547375 号 防錆塗料組成物
特許第 5547415 号 防錆塗料組成物
特許第 5547438 号 耐食性に優れた塗料組成物
特許第 5737803 号 耐食性に優れた塗料組成物
特許第 5814941 号 耐食性に優れた塗料組成物

関係論文

第 2 章 防錆顔料の開発

材料と環境 (腐食防食学会誌) 第 62 巻 2 号 41 頁～46 頁 2013 年 2 月 15 日発行

第 3 章 促進試験の開発

材料と環境 (腐食防食学会誌) 第 61 巻 2 号 64 頁～71 頁 2012 年 2 月 15 日発行

第 4 章 塗装めっき鋼板の切断端部の腐食機構

材料と環境 (腐食防食学会誌) 第 59 巻 9 号 341 頁～348 頁 2010 年 2 月 15 日発行

第 5 章 防錆顔料が切断端部の犠牲防食に与える影響

材料と環境 (腐食防食学会誌) 第 66 巻 7 号 238 頁～245 頁 2017 年 7 月 15 日発行

その他 主に第 2 章・第 3 章に関係するものとして

塗装工学 (日本塗装技術協会誌) 第 44 巻 12 号

2009 年 12 月 30 日発行

防錆管理 (日本防錆技術協会誌) 第 56 巻 1 号

2012 年 1 月 1 日発行

謝辞

本論文は、広島大学大学院工学研究院の矢吹教授の指導の下、纏め上げたものである。ここに深く感謝の意を表します。同大学院工学研究院 都留教授、塩野教授、姜准教授には副査として多くのご助言をいただいた。ここに深く感謝の意を表します。

本論文第2章～4章については、関西ペイント（株）にて関係各位の協力のもと進めたものをまとめた。これまで研究開発を共に遂行してくれた関西ペイントの多くの技術者、更にはこの技術を製品化してくれた関係部門の各位、日頃よりついてきてくれる私の部下諸氏に深く感謝の意を表します。

本論文第5章の研究については、広島大学大学院工学研究院矢吹教授の指導の下、進めることができた。矢吹教授が私の講演の座長をしていただいたことがきっかけであり、「大学に来なさい」の一言が私と私の周囲に大きな変化を与えました。再び一線の技術者としてあるべき姿を思い出したこともこの2年間で得られた私自身の大きな成果となった。深く感謝の意を表します。

本論文にて記述している技術開発について、当時、日々の研究開発の中で都度論文発表を支援してくれた関西ペイント（株）工業塗料本部の大島部長、早速元部長、R&D 米原元役員には、おかげさまでこのような形に纏めることができましたことを報告いたします。

広島大学大学院博士課程への社会人入学に関し私を強くご支援くださり、種々の社内調整を進めていただいた汎用塗料本部の横田部長、末廣部長、また許可をいただいた技術管掌古川常務執行役員、R&D 管掌原川執行役員に深く感謝の意を表します。このように纏められたことを御報告するとともに、得られた成果・実績は次の世代へ引継ぎ、更に大きな技術構築が進められるよう、今後とも精進したいと心新たにいたします。

最後に、私を常に応援してくれている家族に感謝いたします。ありがとう。

以上