

塗装耐候性鋼の防食性評価

Corrosion Behavior of Coated Weathering Steel

技術開発部門 研究部
研究第一グループ
Technology Division Basic Research Dept.
Basic Research Group No.1



松本 剛司
Tsuyoshi MATSUMOTO



永井 昌憲
Masanori NAGAI

要 旨

一般に市場で使用されている3種の下塗り塗料を耐候性鋼と普通鋼に塗装し、促進腐食試験(CCT)を行った。塗装耐候性鋼と塗装普通鋼の耐食性をEPMA(Electron Probe(X-ray) Micro Analyzer) 付着力測定、電気化学的測定により評価した。

実験結果は、塗装耐候性鋼は塗装普通鋼より高い耐食性を示した。EPMA測定結果より塗装耐候性鋼には、塗膜下のさび層に塩素成分の分布していない部分が存在する。この現象は、特に基材とさび層の界面付近に顕著に確認できる。基材とさび層の界面付近においては、Cu、Cr、Niの成分が濃縮している。これら元素の濃縮により、このさび層は腐食因子からの保護性を有するさび層となっていると考えられ、そのため塗装耐候性鋼は塗装普通鋼より耐食性が良好であると考えられる。

Abstract

Protective performance of commercial undercoatings was evaluated through Cyclic Corrosion Test (CCT). Corrosion resistance of coated weathering and carbon steels was investigated through Electron Probe X-ray Microanalysis (EPMA), adhesion measurement, and under-film corrosion evaluation.

Results of the experiment showed that the coated weathering steel had higher corrosion resistance than that of the coated carbon steel. EPMA analysis showed that some portion of rust layer was free of chloride ions, which was remarkably noticed in the interface between rust layer and steel.

The alloying elements of weathering steel, such as Cu, Cr, and Ni were enriched in the rust and steel interface. It is considered that the enrichment of these elements in the rust layer enhance protective performance of coated weathering steel compared with coated carbon steel.

1. はじめに

耐候性鋼は、大気中において緻密で保護性を有したさび層を表面に経年的に形成する自己防食機能を発揮する鋼材である。近年、防食維持費を軽減し経済的に有利な材料として土木関係をはじめ、多くの分野で使用されている。しかし、JIS-SMAで規定されている耐候性鋼(0.4Cu-0.6Cr添加系)は、飛来塩分の多い(0.05mdd mg/dm²/day以上)海浜地域等で使用すると保護性を持つさび層が形成されず腐食が進行するという問題がある。現在、その対策として異常さびの発生した部位に対する補修方法の検討が実施されている。

また、周囲景観への調和性を持たせる場合、色彩が必要な場合もあり、新設時から耐候性鋼に塗装する方法も提案されているが、普通鋼より高価な耐候性鋼にプラスして塗装工費がかさむこの方法は日本ではほとんど採用されていない。しかしながら、耐候性鋼が持つ耐食効果と塗装の耐食効果を組み合わせることにより新しい防食システムの開発も期待できる。

本報では、普通鋼との比較として耐候性鋼に一般的に市場で使用されている3種の下塗塗装を施し、塗膜下腐食機構について詳細に検討を行った結果を報告する。

2. 実験

2.1 試料

2.1.1 新設塗装系

JIS-SM400相当の普通鋼、JIS-SMA400相当の耐候性鋼を使用した。寸法は3.0×75×150mm(板厚×幅×長)とし、表面は平均表面粗さ30μmのアルミナブラスト処理を施した。供試塗料は、エポキシ樹脂塗料下塗(EP)、変性エポキシ樹脂塗料下塗(M-EP)、一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料下塗(MCU)である。

試験片は乾燥膜厚70μmとなるようにエアスプレー塗装し、十分乾燥させた。複合サイクル腐食促進試験機を用いて評価する試験片については、下半分の部位にクロスカットを鋼材素地に達するように施した。

2.2 評価方法

2.2.1 複合サイクル腐食試験(CCT)

クロスカットを鋼材素地に達するようにいれた試験片を用い、JIS K 5621によって規定されているサイクル(塩水噴霧/30 :30分 湿潤95%RH/30 :1時間30分 乾燥/50 :2時間 乾燥/30 :2時間)で900サイクル評価した。クロスカット周辺のふくれおよびさび発生状況を観察後、カット部の劣化状況を詳細に調べるためにカット線と直角に小試料を切り出した。切り出したサンプルをエポキシ樹脂に埋包後、研磨して断面よりふくれ内部さび層の状態を、EPMA(Electron Probe(X-ray) Micro Analyzer)を用いて解析した。EPMAは日本電子社製JXA-8900Rを用い、加速電圧15.0kV、照射電流5.0×10⁻⁸A、ビーム径1μmで測定した。

2.2.2 3%NaCl水溶液浸漬試験

欠陥を作製していない試験片を用いて、カレントインタラプタ原理に基づく北斗電工/大日本塗料製「塗膜下金属腐食診断装置 HL-201」を使用して電気化学的測定を経時で行った。また3%NaCl水溶液浸漬試験片の経時付着力の変化を島津製作所製AUTOGRAPH AG-I/100kNを使用して測定した。この測定は試験片測定部分の両面にドーリーを接着させ、ドーリー接着面

の周囲を幅5mm程素地が見えるまで塗膜を削った状態で行った。

3. 結果および考察

3.1 外観観察

CCT900サイクル経過後の試験片において表面欠陥部からの50点平均ふくれ幅を図1に示す。図1より、促進試験を900サイクル行った後に、塗膜欠陥部周辺の腐食状況を観察すると、普通鋼と比較して耐候性鋼は全ての塗装系において塗膜ふくれが著しく小さいことを特徴としていることが分かる。

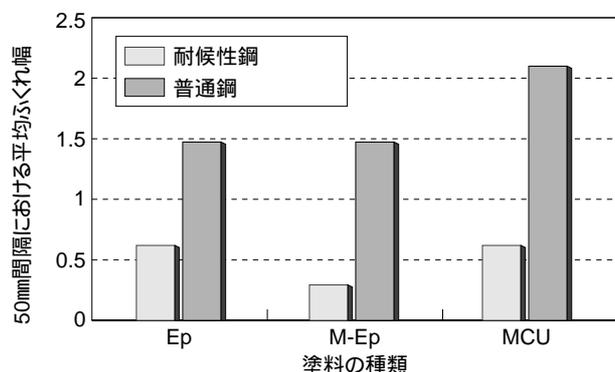


図1 クロスカット部周辺における50点平均ふくれ幅

3.2 ふくれ断面のEPMAによる元素分析

CCT900サイクル行った後のEP塗装耐候性鋼試験片のクロスカット部周辺ふくれ断面のEPMAを用いたO、Cl、Cu、Cr、Niの元素マッピング結果を図2に示す。図2の酸素成分の分布から塗膜ふくれ下に発生したさびは塗膜を押し上げるように密集していることを示している。このことより、このふくれ部はさびが詰まっている、いわゆるアノードであると考えられる。ふくれの大きさや成長速度は地金の腐食量と腐食速度に対応していると考えられるため、本試験において、普通鋼に比較してふくれの大きさが小さく、広がり速度が遅い結果を示している耐候性鋼は、欠陥部からのアノードふくれを抑制していると言える。

また、塗膜下のさび層において、基材とさび層の界面付近には塩素成分が分布していない部分が観察される。

この基材とさび層の界面付近では、Cu、Cr、Niなどの耐食性向上元素が濃縮している。このことからこれら添加元素の濃縮により、さびの内層部分において塩化物など浸食性要因に対して保護機能を有するさび層が形成されていることが推察される。また、塗膜ふくれ先端部にも塩素イオンが分布していない部分があるが、この部分は腐食反応においてカソード部であることに対応していると考えられる。

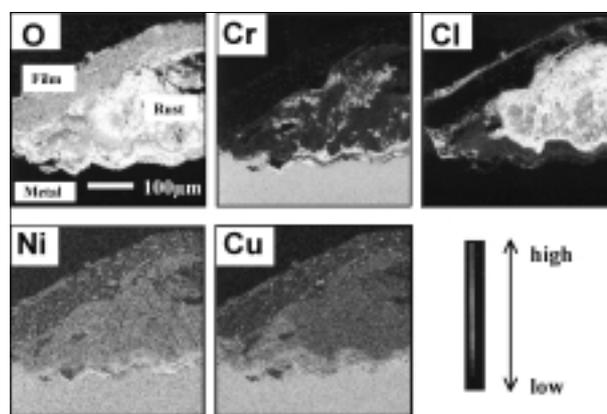


図2 EPMAにより得られた塗装耐候性鋼のさび部における元素分布

3.3 電気化学的測定

図3は、耐候性鋼に塗装した各試験片について3%NaCl水溶液浸漬条件下で「塗膜下金属腐食診断装置」により分極抵抗と分極容量の経時変化を求めたものである。一般に分極抵抗が高いほど腐食電流が低い、即ち防食性が良く、また分極容量は塗膜と金属間の水分量に比例していると考えられる¹⁾。図3より、M-EPIは600時間経過した時点で分極抵抗は大きく減少し1000時間で $10^4 \cdot \text{cm}^2$ を示している。分極容量もそれに相関して増加していることから、塗膜下腐食が大きく進行していると考えられる。同様にEPも1000時間あたりから分極抵抗は減少し5000時間経過した時点で $10^5 \cdot \text{cm}^2$ を示している。一方、MCUIは、5000時間経過した時点でも分極抵抗は大きく減少しておらず、初期値に近い $10^9 \cdot \text{cm}^2$ を示している。これらの結果から塗料種で大きく腐食量に差があることがわかり、耐候性鋼に最適な塗料を選択することが重要であるといえる。

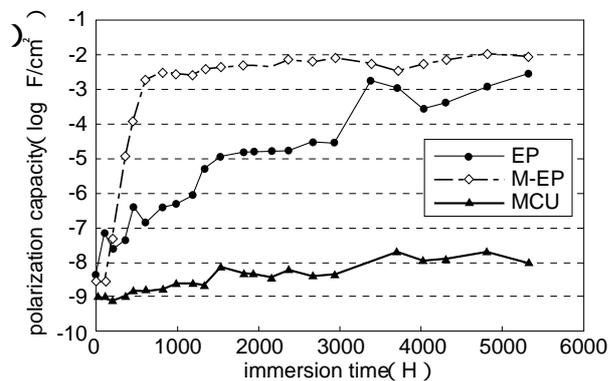
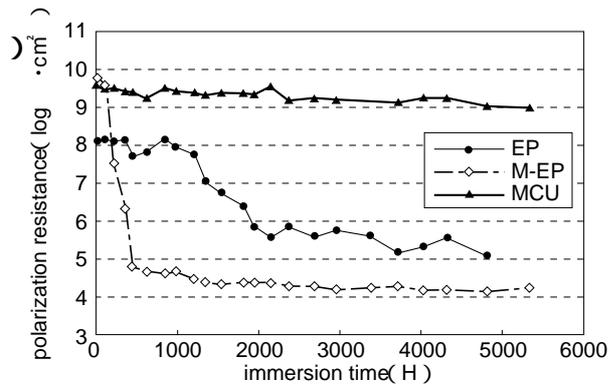


図3 塗装耐候性の3%NaCl水溶液浸漬後の
分極抵抗と分極容量の測定結果

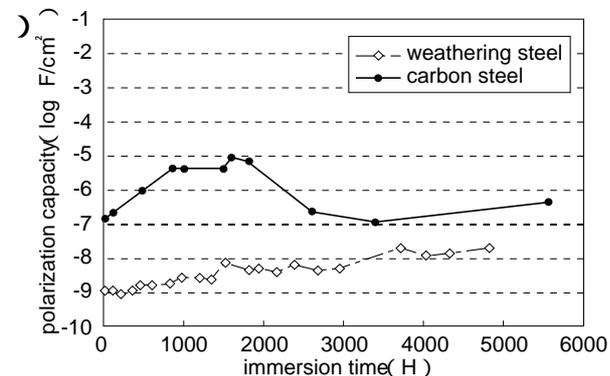
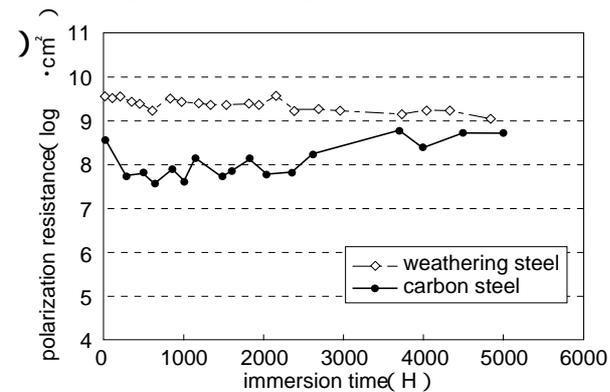


図4 塗装した耐候性鋼および普通鋼の3%NaCl水溶液
浸漬後の分極抵抗と分極容量の測定結果

図4はMCUを塗装した耐候性鋼および普通鋼の各試験片について「塗膜下金属腐食診断装置」により分極抵抗と分極容量の経時変化を求めたものである。分極抵抗の経時変化から塗装耐候性鋼の方が塗装普通鋼より分極抵抗値は5000時間経過後も $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と高い値を示し、また経時的な低下幅も少ない。分極容量の経時変化も塗装耐候性鋼の方が塗装普通鋼より分極容量値は5000時間経過後も $10^9 \text{F}/\text{cm}^2$ と低い値を示し、塗膜下の水分保持量が少ないことが示唆される。これらの測定結果から塗装耐候性鋼は塗装普通鋼に比べて、抵抗が大きく、分極容量が小さい傾向にあり、更なる時間経過後には顕著な差が現れると推察される。

ここで各塗膜の水蒸気透過度と耐食性に関する知見を得るためLYSSY社製 L80-4000を用いて水蒸気透過度を測定した。その結果、EPは $1.3 \text{g}/\text{day} \cdot \text{m}^2/100 \mu\text{m}$ 、M-EPは $1.1 \text{g}/\text{day} \cdot \text{m}^2/100 \mu\text{m}$ 、MCUは $11.13 \text{g}/\text{day} \cdot \text{m}^2/100 \mu\text{m}$ であった。MCUの水蒸気透過度はEP、M-EPに比べて10倍近く大きい値を示し、塗膜下への水分の浸透が大きいことがわかる。しかし、上に述べた分極抵抗の経時変化結果は耐候性鋼の方が分極抵抗は高く、水蒸気透過度の結果には対応していない。3%NaCl水溶液に6ヶ月浸漬した後の付着性測定結果(図5)から、EP、M-EPでは付着力は初期段階から著しく低く移行しており、6ヶ月経過後で測定後の破断面は界面剥離であった。しかし、MCUの付着力は6ヶ月経過後も初期値に近く高い値を維持しており、測定後の破断面は塗膜の凝集破壊となっていた。以上のことから、耐食性を支配しているのは塗膜の水蒸気透過度の値より経時付着力であるといえる。また、MCUは鋼材種の違いにより経時付着力に差が現れており、塗装耐候性鋼の腐食試験後の破断面は完全な塗膜の凝集破壊であるが、塗装普通鋼の腐食試験後の破断面は部分的に鋼材面と塗膜の界面破壊が起こっている。この結果より、塗膜に欠陥がない試料を用いて3%NaCl水溶液浸漬下における塗膜下腐食を「塗膜下金属腐食診断装置」で評価した場合においても、塗装耐候性鋼は塗装普通鋼に比べて高い耐食性を持つことが示唆される。

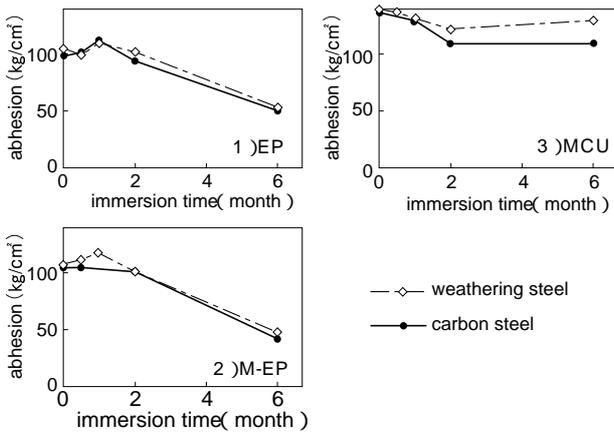


図5 3%NaCl水溶液浸漬後の付着性測定結果

3.4 耐候性鋼の塗装効果

以上のように、耐候性鋼への塗装は効果的であると判明したので、次にそのメカニズムについて考察する。鋼の塗膜下腐食現象を説明した従来の論文(後記参考文献2)~9)と今回の腐食現象結果を組み合わせながらそのメカニズムについて推察する。

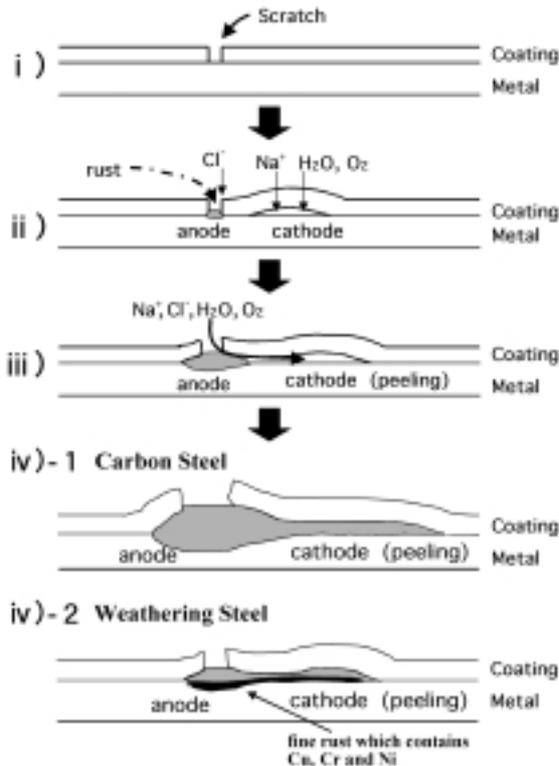


図6 塗装した耐候性鋼と普通鋼のカット部における腐食過程

欠陥部がある場合には、図6に示すように腐食が進行していくと考えられる。まず、欠陥部に塩素イオンが進入すると欠陥部がアノードとなり、その近辺にカソード部ができる(i)。カソード部ではOH⁻イオンの生成によりpHが上昇し、アノード部では加水分解が生じてpHが低下する。今回のCCT条件では、アノードとカソードが短絡する時期は比較的早く、アノードの鉄イオンとカソードのOH⁻イオンから欠陥部中央に大きなさびこぶが生じている。つまり、欠陥中央部のさびこぶがアノード、まわりの塗膜剥離先端部がカソードの状態腐食が進行するものと考えられる。サイクル数が増加すると、塗装普通鋼ではさびこぶが著しく大きくなる(iv-1)。一方、塗装耐候性鋼では、さびこぶの成長が遅く、腐食が軽微であった。EPMA観察では、塗装耐候性鋼では、素地とさび層の界面にCr, Cu, Niが濃化して複合鉄さびを形成していることが示唆されている。つまり、今回のCCTでは、アノード反応が律速となっており(アノード腐食型形態)、保護性をもつ錆層が形成される耐候性鋼では、アノード反応が抑制されて腐食の進行が抑制されたと推察できる(iv-2)。つまり、アノード部においてさび中の塩素イオンの透過が律速であり、耐候性鋼では、内層に緻密な複合鉄酸化物を形成するため塩素イオンの透過を著しく抑えて、結果として腐食量が少ないものと考えられる。このように、乾湿繰り返し環境において、アノード腐食型形態を示す場合においては、鋼材自身の持つ耐食性が優れる耐候性鋼は塗装耐食性においても優れると推定される。

また、3%NaCl水溶液浸漬試験のように欠陥部がない場合には、塗装前の鋼表面の不均一性に起因して塗装面に電位差があると、初期にはアノード部とカソード部が別々に発生する。アノード部では加水分解反応が起こり、酸性ふくれを生じ、またカソード部はアルカリふくれとなっている。腐食が進行しアノード部とカソード部が短絡する場合には、ふくれ内は中性となりさびが発生する。アノード部とカソード部が非常に近接している場合これらの反応は同一場所で起こり、pHの変化は起こらずふくれ内にさびが発生する。さびが発生した後は、欠陥部がある場合の腐食の進行と同様に、塗装普通鋼では腐食の進行が一段と進みさびふくれが大きくなり(iv-1)、塗装耐候性鋼では保護性をもつさび層が形成され、腐食

の進行が抑制されると推察できる(iv-2)。

このように、欠陥がない場合においても、アノード部とカソード部が比較的初期に短絡して、その後さびこぶが成長するような場合にはアノード型腐食となり、保護性の高い複合鉄さびを生じる耐候性鋼は塗装耐食性に優れると考えられる。また、一般にアノード部とカソード部が分離した状態で腐食が進行する場合には、カソード剥離が律速する。今回の腐食試験後の破壊断面では、塗装普通鋼は鋼材面と塗膜の界面破壊が起こっていたのに対して、塗装耐候性鋼では塗膜の凝集破壊であり、腐食が進行した後の経時付着力は耐候性鋼の方が優れていた。このことは、欠陥がない本試験においても完全なカソード剥離型の腐食ではなく、アノード部とカソード部の微少な短絡箇所が多数存在し、耐候性鋼地金の耐食元素が効果を発揮する形態の腐食であったものと推測されるが、詳細についてはさらに検討が必要と考えられる。

4. まとめ

耐候性鋼と普通鋼に各種下塗り塗装を施した試験片を用い、塗膜に欠陥を付与して複合サイクル試験(CCT)を行ったアノード型腐食試験、さらに、3%NaCl水溶液に連続的に浸漬したカソード型腐食試験について検討し、以下に示す結果を得た。

- 1) CCT900サイクル後では、クロスカット部周辺のさびおよびふくれの発生状態は、EP、M-EPおよびMCUを塗装した耐候性鋼の方が普通鋼より腐食が軽微であり耐食性が良好である。
- 2) 塗装耐候性鋼のさび層には耐候性鋼の添加成分であるCu、Cr、Ni成分が濃縮した防食性を有するさび層が基材界面付近に形成されており、複合的な酸化物が形成されていることが示唆される。

参考文献

- 1) 田邊弘往;表面技術, 10, 1009(1994)
- 2) J.E.O.Mayne ; Official Digest, 24, 127(1952)
- 3) S.Guruviah ; J. Oil & Colour Chem. Assoc, 53, 669(1970)
- 4) 今井丈夫 ; 色材, 53, 712(1980)
- 5) W.Funke ; Prog.Org.Coatings, 9, 29(1981)
- 6) 増子 昇 ; 防食技術, 30, 699(1981)
- 7) 佐藤 靖 ; 塗装工学, 22(1987)
- 8) 浅利満頼 ; 防食技術, 38, 429(1989)
- 9) 前田重義 ; 材料技術, 9, 151(1991)