

自動車用冷延鋼板の塗膜下腐食機構

© 1990 ISIJ

論 文

林 公隆*・伊藤陽一*・加藤忠一*²・三吉康彦*³

Under-film Corrosion Mechanism of Cold Rolled Steel Sheet for Automobiles

Kimitaka HAYASHI, Yōichi ITŌ, Cyūichi KATŌ and Yasuhiko MIYOSHI

Synopsis :

This report attempts to elucidate the under-film corrosion mechanism of cold rolled steel sheet for automobiles in cyclic wet and dry environments.

It was found that an anodic site was the front of growing rust and a cathodic site was the interface between a substrate and corrosion products.

The $\text{Fe}(\text{OH})_2$ was found to be formed at the initial stage of the corrosion and it was transformed into mainly Fe_3O_4 , α , β - FeOOH , Fe_2O_3 by oxidation.

The porosity of the corrosion products increased by the phase transformation which accompanied the change in density. The void space fraction was about 40%. This void space was a passage of Cl^- , H_2O and O_2 from the cross scribes to the corrosion tip and to the interface between the iron substrate and corrosion products.

Key words : under-film corrosion ; anodic site ; cathodic site ; corrosion mechanism ; cold rolled steel sheet ; void space fraction.

1. 緒 言

自動車車体の腐食を分類すると、外面錆（以下外観腐食と呼ぶ）、孔あき腐食、構造腐食に分けられる。このうち、外観腐食に関しては塗膜欠陥や傷を起点として起こる塗膜プリスター^{1)~8)}がある。他方、塗膜欠陥や傷が無い場合にも長時間の濡れ環境下では塗膜密着性が低下することがある。この耐水密着性の劣化機構や支配要因についてもいくつかの報告^{9)~17)}がなされている。

本報告では外観腐食を研究するにあたり、自動車外板のベースとなっている冷延鋼板の腐食を解明することが第一歩との観点から、実車走行に近い濡れ乾き環境下における冷延鋼板の外観腐食について基礎的検討を試み、塗膜下腐食形態と腐食機構の明確化を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

0.8 mm 厚の冷延鋼板 (CR) (150 mm×70 mm) を使用した。

2.2 試料の調整

外観錆の形態観察用試料は CR にりん酸亜鉛系ディップ型化成処理 (PB-L3080M, 日本パーカライング製), カチオン型電着塗装 (パワートップ u-80, 日本ペイント製) 20 μm 及び上塗り塗装 (アミラックホワイト, 関西ペイント製) 35 μm を施して作製した。試料1枚につき、地鉄に達するように5行5列に10 mm 間隔で25点の点状きず (0.2 mm 径, 1 g のアルミの矢を落下) 入れを行った。

一方、断面観察用試料は CR に上記の電着塗装まで行い、市販のカッターナイフを用いて70 mm 長のクロスカットを入れて作製された。

2.3 腐食試験方法

点状きず入れを行った試料は腐食環境サイクル試験

(SST (1日) → 湿潤 (RH 85%, 40°C, 5日) → 室内放置 (1日))

を行われた。また、クロスカットきず入れを行った試料は塩水散布大気暴露試験 (以下暴露試験とする。5%

平成元年 10 月 5 日受付 (Received Oct. 5, 1989)

* 新日本製鉄 (株) 表面処理研究センター (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

*² 新日本製鉄 (株) 中央研究本部 工博 (Central R&D Bureau, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄 (株) 表面処理研究センター 理博 (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 1. Cyclic corrosion test.

SST	4 hr
Drying (70°C, RH 60%)	2 hr
Humidifying (49°C, RH 95%)	2 hr
Freezing (-20°C)	1 hr

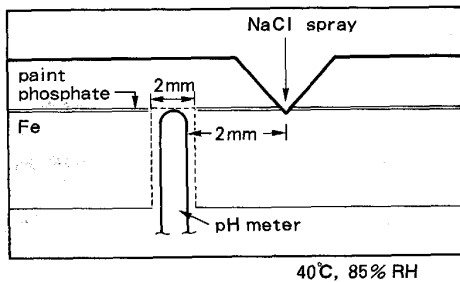


Fig. 1. pH measurement.

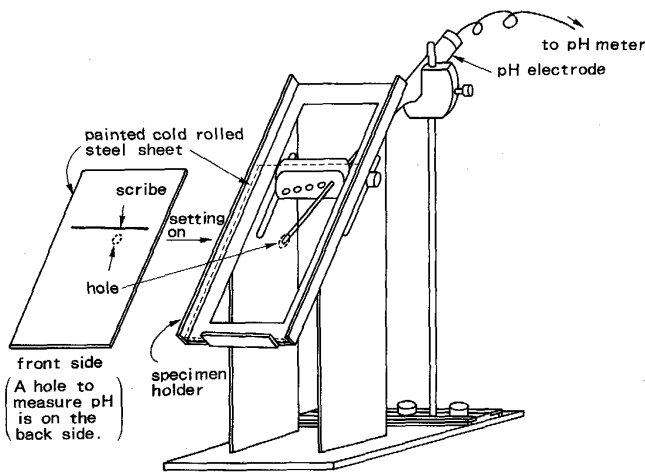


Fig. 2. pH measurement apparatus.

NaCl soln. 7日に5回の散布を行った) 及び Table 1 に示すようなサイクル腐食試験 (CCT) を用いて試験された。

2.4 外観錆の形態観察

点状さびから発生した錆の形状と錆最大ふくれ幅 (両側) を経時変化で観察を行った。

2.5 in-situ pH 測定

Fig. 1, Fig. 2 に塗膜下腐食の pH 測定法を示す。CR に前述の化成処理, カチオン電着塗装後電動ドリルを用いて 2mmφ の貫通孔あけを行った。サンプルのおもて面側から市販のセロハンテープ (3mm 角) でシールした後にシール端部が完全に被覆されるようにアルキ

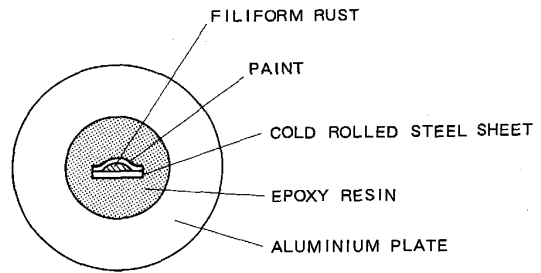


Fig. 3. Specimen for O₂ gas permeability measurement.

ド系中塗り塗装 (アミラックシーラ, 関西ペイント製) 35 μm, 焼付け 140°C 30 min を施した。Fig. 1 に示すように孔から 2mm 離して直線カット傷を入れた後塩化ビニル製の架台に設置し, 微小 pH 電極 (最大端径 1mmφ, SE-1700GC, 富士化学計測製) の先端をサンプル裏面から孔に固定した。詳細を Fig. 2 に示した。

以上の準備を行った後, 架台を恒温恒湿器で 40°C, RH 85% の環境に放置し, pH の経時変化を測定した。ただし, サンプルカット部には 5回/1週間の頻度で 5% NaCl soln. 散布を行った。

2.6 腐食生成物の同定

暴露試験及び CCT 後の腐食生成物採取し, X線回折 (Cu Target 45 kV, 150 mA) 法を用いて成分の同定を行った。

2.7 腐食による堆積物の比表面積測定 (B. E. T. 法)

採取した塗膜下堆積物の比表面積を B. E. T. 法 (Micromeritics Accusorb 2100 E, 島津製作所製) を用いて測定した。ただし, Kr ガスを吸着媒とした。

2.8 O₂ 透過速度の測定

2.8.1 塗膜中

2コート (カチオン電着塗装 (20 μm) + 上塗り塗装 (35 μm)) 層を通過する O₂ ガス透過速度 (V'O₂) はガス透過度測定装置 (GPM-200 型, スイスリッシー社製) を用いて 40°C におけるおのおのの塗装の O₂ ガス透過度の値から計算により算出された。

2.8.2 糸状錆腐食生成物中

腐食環境サイクル試験で生じた糸状錆を Fig. 3 に示すような密着性が高いエポキシ樹脂系接着剤 (アラダイトスタンダード, 長瀬チバ株式会社製) で固め, 糸状錆部の断面が表裏にあらわれるまで研磨した。研磨後, アルミ板に固定して, ガス透過度測定装置を用いて 40°C における O₂ ガス透過度を調べた。装置の略図を Fig. 4 に示す。

ブランクとして腐食前のサンプルについても上記と同様な方法で O₂ ガス透過度を測定し, 計算により錆層を

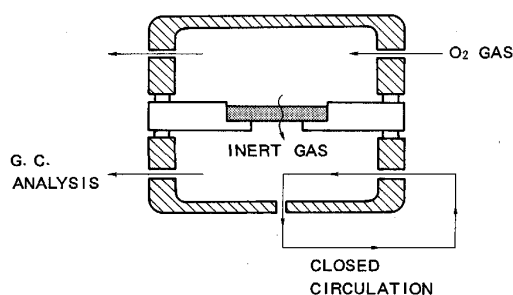


Fig. 4. Gas permeability fractometer.

通過する O₂ ガス透過速度 (V''_{O_2}) を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 塗装後冷延鋼板の外観腐食観察

Fig. 5 に塗装後冷延鋼板の任意の 2 点の点状きず部から発生した外観錆形態の経時変化を示す。用いた腐食環境を図上に示す。2 点の錆は同一環境でありながら異なる錆形状を経て成長していくことがわかる。

成長に伴う錆形状の変化をまとめると Fig. 6 のようになる。供試材上の点状きずから発生した錆は、赤錆発生を伴いながら糸状錆を経てスキャブ錆になる場合と塗膜下に錆を伴ったふくれ（ブリスト）錆を経てスキャブ錆になる場合に分けられる。また、特別な場合として糸状錆の後ふくれ錆を経てスキャブ錆になるものも見られる。

以上から、おのおの錆形状は異なるものの、その腐食機構は本質的に同じであると考えられる。この結果を基に以下では糸状錆またはふくれ錆を用いて腐食機構の解明を行った。ただし、本文中で地鉄初期腐食生成物と腐食生成物堆積層を分けて検討するが、これは地鉄初期腐食生成物が腐食機構を明確化する上で重要であり、また堆積物の生成が初期生成物の変態に起因するものと考えられるためである。

3.2 地鉄初期腐食

3.2.1 in-situ pH 測定

乾湿繰返し環境下での地鉄の塗膜下腐食機構を解明するために in-situ pH 測定を行い腐食のアノード、カソード部位の明確化を試みた。Fig. 7 に測定結果を示す。

測定開始から 20 日以後 pH は 6 前後の安定な値を示し（領域Ⅱ）、47 日目に腐食先端は pH 電極に達し著しい pH 低下 (pH ≈ 4) が見られた。この時、錆成長による塗膜ふくれの先端が pH 電極に達したことは外観目視及び断面観察によっても明らかであった。その後時間と共に pH は徐々に上昇し（領域Ⅲ）、88 日目に塗膜剝離が起こり、急激な変化を示した。また、この試験で発生

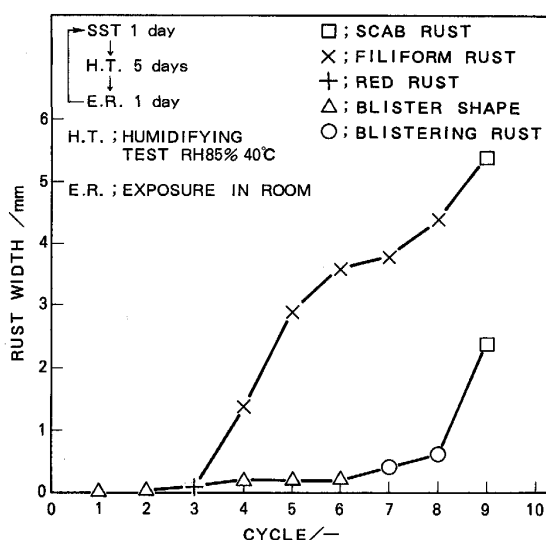


Fig. 5. Variation of dotted rust on the specimen.

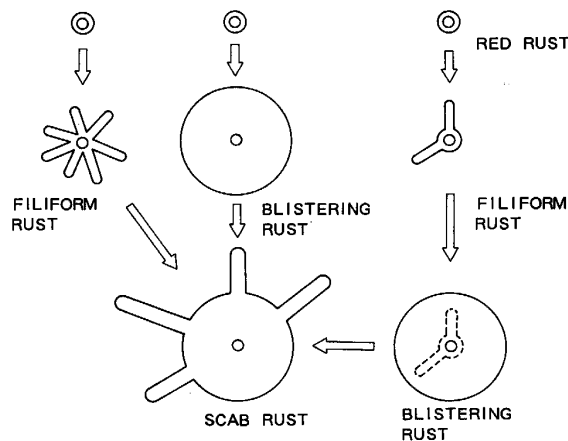
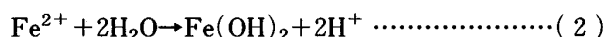


Fig. 6. Rust shape variation along with growing rust in wet and dry circumstances.

した錆は塗膜下に Fe 錆を伴ったふくれ錆であった。

以上から腐食先端部がアノード、この後部の地鉄界面がカソードであることが判明した。腐食断面を観察したところ糸状腐食と類似しており Fe 錆を伴った腐食であった。これより腐食機構は以下のとおりと推定される。

腐食先端部



地鉄/腐食生成物界面



糸状腐食についてはこれまで数多くの報告^{18)~20)}がなされている。本実験の腐食環境は温度 40°C、相対湿度 85% であり確認された錆が、糸状腐食と同様な機構で成長することが見えてきたが、その外観形状は糸状で

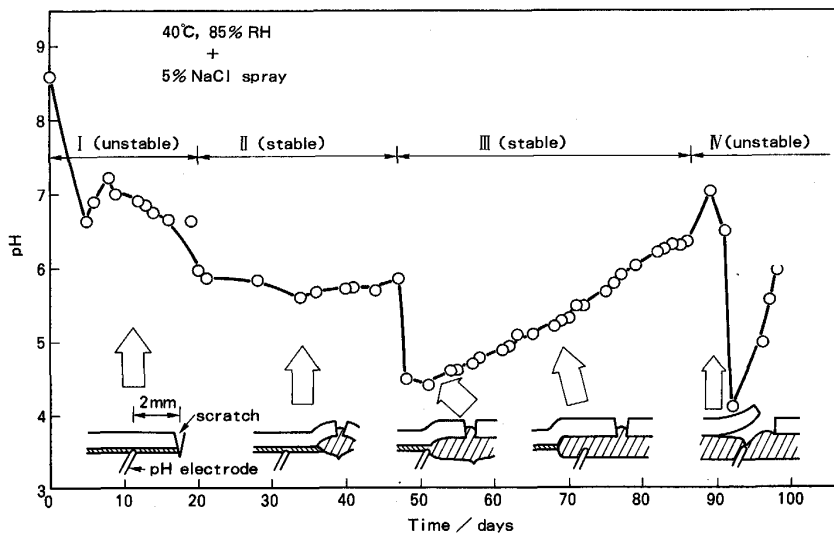


Fig. 7. Time dependence of pH.

はなく Fe 錆を伴った塗膜ふくれであった。

また、腐食形態が暴露試験及び CCT で発生する錆と類似していることから、この二つの環境における腐食形態は糸状腐食と同様であると考えられる。西村ら²¹⁾²²⁾も SST, 乾燥, 湿潤環境を含む腐食サイクル試験を用いて Zn-Fe 合金めっき鋼板の腐食を調査し、塗膜下腐食が糸状腐食に似たマクロセルを形成し進行するものと推定している。

3.2.2 初期腐食生成物推定

この項では塗膜ふくれ体積を決定している地鉄の初期腐食生成物 (α) について検討する。暴露試験後の CR 塗装材の断面を光学顕微鏡を用いて腐食生成物形成に伴う塗膜下の体積増加を調査した。ただし、測定誤差を最小にとどめるために、断面積測定は任意の 20 箇所で行い、その平均値を実測値とした。実測値を基に塗膜下ふくれ体積を決定する初期腐食生成物を以下の方法で推定した。Fig. 8 から体積増加率は $V_1 + V_2 / V_1$ 。これは腐食前の地鉄 (Fe) 体積 V_1 が腐食後に初期生成物を形成して体積 $V_1 + V_2$ に変化することを意味しており、二つの体積は観測可能である。Fe の物質収支は次の式で表される。

$$\frac{\rho_{Fe} V_1}{M_{Fe}} = \frac{a_{\alpha} \rho_{\alpha} (V_1 + V_2)}{M_{\alpha}} \dots \dots \dots (4)$$

ただし、 α ; 地鉄の初期腐食生成物 ρ ; 密度 M ; 分子量 V ; 体積量 a ; Fe 腐食生成物 1 分子中の Fe 原子数。

(4)式を満足する α が地鉄の初期腐食生成物である。実測から $V_1 = 30.4\%$, $V_2 = 69.6\%$ であった。また、 $\rho_{Fe} = 7.86/g \cdot cm^{-3}$, $M_{Fe} = 55.85/g \cdot mol^{-1}$ である。(4)式にこれらの値を代入して整理すると、

$$\frac{a_{\alpha} \rho_{\alpha}}{M_{\alpha}} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot \frac{\rho_{Fe}}{M_{Fe}} = 0.043/mol \cdot cm^{-3} \dots (4)'$$

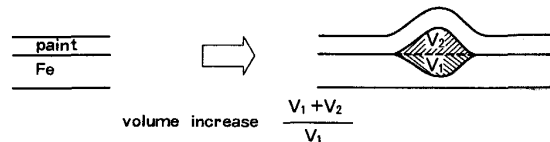


Fig. 8. Volume increase at the first stage of corrosion.

Table 2. Measured and calculated $a_{\alpha} \rho_{\alpha} / M_{\alpha}$ value.

α	$\rho_{\alpha} / g \cdot cm^{-3}$	$M_{\alpha} / g \cdot mol^{-1}$	a_{α}	$a_{\alpha} \rho_{\alpha} / M_{\alpha} / mol \cdot cm^{-3}$
—	—	—	—	0.043*
FeCl ₂	2.99	126.76	1	0.024
Fe(OH) ₂	3.40	89.85	1	0.038
FeOOH	≈5.10	88.85	1	0.057
Fe ₂ O ₃	5.10	159.70	2	0.064
Fe ₃ O ₄	5.16	231.55	3	0.065

* Measured value

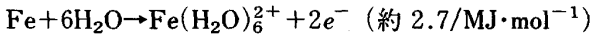
Table 2 に示すように予想される Fe 腐食生成物の a, ρ, M から $a\rho/M$ を求め、(4)'式と比較すると Fe(OH)₂ からの値が最も実測値からの値に近く、 α は Fe(OH)₂ であると考えられる。ただし、実測値と計算値の間に若干の差異があるが、これは塗膜下の水分や Na⁺, Cl⁻ などのイオンの影響によるものと考えられる。また、 α が Fe(OH)₂ であることは電気化学的にみて、 $\phi Fe^{2+}/Fe, \phi Fe^{3+}/Fe^{2+}, \phi O_2, H_2O/OH^-$ がおのおの -0.440, +0.771, +0.401 V vs. NHE であることから、①この系では $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ が起きづらい、②アノード、カソード反応は(1), (3)であり、おのおのから生成した Fe^{2+}, OH^- は化合し、Fe(OH)₂ を形成するものと考えられる。③腐食先端で pH が降下することから(2)の加水分解が起こるものと考えられる。以上からも示唆される。

3.2.3 地鉄の初期腐食挙動

前項までをまとめると暴露試験や CCT のような乾湿

繰返し環境下で地鉄は腐食先端がアノード、その後部がカソードとなる塗膜下腐食形態をとることがわかった。

一方、(1)式に示すアノード反応は Cl^- イオンのようなアニオンの影響の有無により Kelly 機構または Bocris 機構により進行すると考えられる。増子²³⁾は鍍反応の起こる必要条件として鋼材の表面における水の層の存在をあげ、



で Fe のアノード溶解が起こるとした。現在のところその詳細は不明である。

他方、*in-situ* pH 測定から腐食先端がアノード部位であり、pH=4 を示すことがわかったが、アノード部位より更に前方では pH=6 (Fig. 3 の領域 II より) であることから腐食先端の周囲ではカソード反応が起こっていないものと考えられる。

更に(3)式のカソード反応は主として腐食生成物と地鉄との界面で起こると考えられ、腐食が塗膜面方向に進行するのは、腐食生成物と地鉄の界面でカソード反応が起こっているために、Fe のアノード溶解が起こりづらくなっているものと考えられるが、この詳細については更に検討が必要である。

3.3 最終腐食生成物の形成

3.3.1 腐食生成物の成分分析

Table 3 に暴露試験後の塗膜ふくれ部から採取した腐食生成物の X 線回折結果を示す。腐食生成物は主として、 Fe_3O_4 であり、 $\alpha, \beta\text{-FeOOH}$ 及び微量の Fe_2O_3 が確認された。

Table 3. Under-film corrosion products in wet and dry environments (X-ray diffraction).

Corrosion product of iron
Fe_3O_4
$\alpha\beta\text{-FeOOH}$
Fe_2O_3

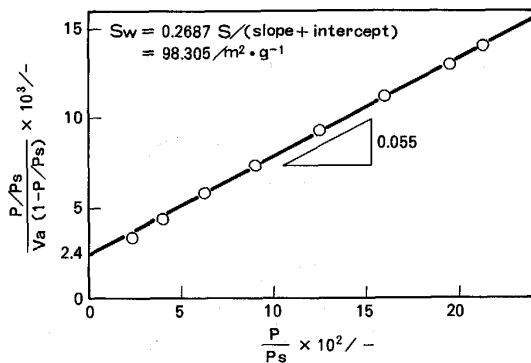


Fig. 9. B. E. T. plot of under-film corrosion products with Kr gas used as adsorbate.

他方、柴田ら²⁴⁾は沖縄走行動車の腐食生成物はそのほとんどが Fe_3O_4 からなることを報告しており、本実験と塩害地における腐食生成物の間には類似性がみられる。

3.3.2 腐食生成物堆積層のポーラス状態

BET 法を用いた上記 Fe 最終腐食生成物の比表面積測定結果を Fig. 9 に示す。BET プロットの勾配と切片及び平均比表面積 (S_w)、吸着 Kr 原子の占める断面積 (S) の間には次の関係がある。

$$S_w = 0.2687 S / (\text{勾配} + \text{切片}) \dots\dots\dots (5)$$

したがって Fig. 9 と (5) 式より、 $S_w = 98.3/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ が求まり、非常にポーラスな鍍構造であることがわかる。次に Fe 腐食生成物堆積層の空隙率を算定した。地鉄の初期生成物が X 線回折で同定された塗膜下堆積物に変化する際に生じる空隙率の算定法は以下のとおりである。

$$\begin{aligned} \epsilon &= 1 - V_\beta / V_\alpha \\ &= 1 - \frac{a_\alpha \rho_\alpha M_\beta}{a_\beta \rho_\beta M_\alpha} \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

ただし、 ϵ ; 塗膜下堆積層の空隙率 α ; 地鉄の初期腐食生成物 β ; 塗膜下堆積層成分 ρ_i ; 成分 i の密度 M_i ; 成分 i の分子量 a_i ; Fe 腐食生成物成分 (i) 1 分子中の Fe 原子数 V_i ; Fe 1 mol 当たりの体積量。

Fig. 10 に計算結果を示す。初期生成物を $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、最終腐食生成物をおのおの Fe_3O_4 、 FeOOH 、 Fe_2O_3 とし、(6)式を用いて空隙率 (ϵ) を求めてみると、順に $\epsilon_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.434$ 、 $\epsilon_{\text{FeOOH}} = 0.353$ 、 $\epsilon_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.408$ となる。すなわち、堆積層は 40% 程度の空隙を有し、極めてポーラスな層をなしていると考えられる。

3.3.3 腐食生成物堆積層形成と形態

以上から最終的な腐食生成物の形成は以下のように起こるものと考えられる。

地鉄の初期腐食で塗膜ふくれ体積を決定した $\text{Fe}(\text{OH})_2$ はその後、酸化により Fe_3O_4 、 $\alpha, \beta\text{-FeOOH}$ 、 Fe_2O_3 へと変化する。この際に相変態に伴う密度変化により、腐食生成物堆積層に 40% 程度の空隙が生じると考えられる。堆積層のポーラス性は塗膜きず部を通して進入して

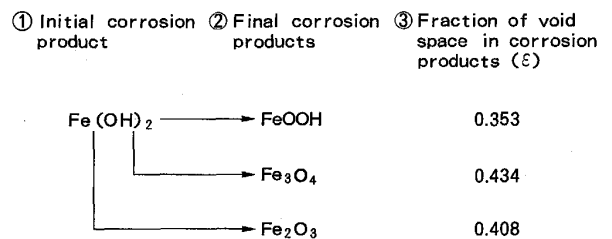


Fig. 10. Fraction of void space in corrosion products.

きた Cl⁻ イオン, H₂O, O₂ ガスの通路形成を促すことになり, 腐食先端への Cl⁻ イオンの供給や地鉄/腐食生成物界面への H₂O, O₂ ガスの供給を起りやすくする要因となっているものと考えられる. このことは RUGGERI¹⁸⁾ らや KAESCHE¹⁹⁾ の報告からも支持される結果となっている. これについては次節で更に述べる.

3.4 錆成長における O₂ ガス収支の検討

前項までの結果を基に錆成長時の O₂ ガス収支を糸状錆を用いて検討した.

3.4.1 錆成長における O₂ ガス収支の検討

腐食環境サイクル試験で発生した糸状錆の断面積 (A_R) を光学顕微鏡を用いて求めた. また, 発生した糸状錆の成長速度 (v) はきずからの錆幅の経時変化から求められた. これより, 糸状錆体積成長速度 (V) は次式で算出される.

$$V = A_R \times v$$

この体積量は腐食の初期生成物により決定されるものである. 上式を用いて糸状錆の成長に必要な O₂ ガス消費速度 (V_{O₂}) は

$$V_{O_2} = \varphi_i \times \frac{RT\rho_{Fe(OH)_2}}{pM_{Fe(OH)_2}} \times V \dots \dots \dots (7)$$

で算出することができる.

ただし, R; ガス定数 p; 大気圧 (≒1 atm) T; 温度 (40°C として計算に使用) ρ_{Fe(OH)₂}; Fe(OH)₂ の密度 (3.4/g·cm⁻³) M_{Fe(OH)₂}; Fe(OH)₂ の分子量 (89.85/g·mol⁻¹) φ_i; 最終腐食生成物 (i) 1 モル生成に伴う消費 O₂ モル数/消費 Fe モル数.

錆断面での実測から A_R = 9.079 × 10⁻³ /mm², また糸状錆の成長速度は v = 1.786 × 10⁻³ /mm·h⁻¹. 以上より V = A_R × v = 1.621 × 10⁻⁵ /mm³·h⁻¹ となる. ここで地鉄の腐食が Fe(OH)₂ を経て主として Fe₃O₄, α, β-FeOOH になるものとし, おのおの場合の必要 O₂ ガス消費速度を求めた.

i) Fe(地鉄) → Fe(OH)₂ → Fe₃O₄ に腐食経路の場合

$$V(Fe(OH)_2 \text{ 換算}) / \text{mm}^3 \cdot \text{h}^{-1} = 10^{-3} \text{ V} / \text{cc} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$m_{Fe(OH)_2} = \rho_{Fe(OH)_2} \cdot 10^{-3} \text{ V} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$$

(Fe(OH)₂ の生成速度)

$$n_{Fe(OH)_2} = \frac{m_{Fe(OH)_2}}{M_{Fe(OH)_2}} / \text{mol} \cdot \text{h}^{-1} = n_{Fe} = 3n_{Fe_3O_4}$$

$$n_{Fe_3O_4} / \text{mol} \cdot \text{h}^{-1} = \frac{1}{3} \cdot \frac{m_{Fe(OH)_2}}{M_{Fe(OH)_2}}$$

今, 3Fe + 2O₂ → Fe₃O₄ として O₂ 消費速度を求めると,

$$n_{O_2} / \text{mol} \cdot \text{h}^{-1} = 2n_{Fe_3O_4}$$

$$V_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{p} \times 10^6 / \text{mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

以上をまとめて計算すると,

$$V_{O_2} = \frac{2}{3} \times \frac{RT\rho_{Fe(OH)_2}}{pM_{Fe(OH)_2}} \times V = 1.0496 \times 10^{-5} / \text{mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

ii) Fe(地鉄) → Fe(OH)₂ → α, β-FeOOH の腐食経路の場合上記と同様に計算を行うと,

$$n_{Fe(OH)_2} = \frac{m_{Fe(OH)_2}}{M_{Fe(OH)_2}} / \text{mol} \cdot \text{h}^{-1} = n_{Fe} = n_{FeOOH}$$

今, Fe + 1/2 H₂O + 3/4 O₂ → FeOOH として O₂ 消費速度

を求めると

$$n_{O_2} / \text{mol} \cdot \text{h}^{-1} = \frac{3}{4} n_{FeOOH}$$

$$V_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{p} \times 10^6 / \text{mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

以上まとめて計算すると

$$V_{O_2} = \frac{3}{4} \times \frac{RT\rho_{Fe(OH)_2}}{pM_{Fe(OH)_2}} \times V = 1.181 \times 10^{-5} / \text{mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

上記の i), ii) より錆成長に必要な O₂ ガス消費速度は 1.0456 × 10⁻⁵ /mm³·h⁻¹ ≤ V_{O₂} ≤ 1.1808 × 10⁻⁵ /mm³·h⁻¹ となる.

3.4.2 塗膜の O₂ ガス透過速度

2 コートを通過する O₂ ガス透過速度 (V'_{O₂}) は以下の計算式により算出される.

$$\frac{l_1 + l_2}{P_{ED,上}} = \frac{l_{ED}}{P_{ED}} + \frac{l_{上}}{P_{上}} \quad (\text{透過の基本式})$$

$$V'_{O_2} = P_{ED,上} \times \frac{A' \times p}{l_{ED} + l_{上}} \dots \dots \dots (8)$$

ただし, P_{ED}; カチオン電着塗装の O₂ ガス透過度 P_上; 上塗り塗装の O₂ ガス透過度 P_{ED,上}; 2 コート層の O₂ ガス透過度 l_{ED}; カチオン電着塗装の塗膜厚 l_上; 上塗り塗装の塗膜厚 A'; O₂ ガス透過面積 p; 装置内の O₂ ガス圧 (≒760 mmHg).

O₂ ガスの透過度測定より

$$P_{ED} = 1.157 \times 10^{-7} / \frac{\text{cc} \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}}$$

$$P_{上} = 1.812 \times 10^{-6} / \frac{\text{cc} \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}}$$

また, l_{ED} = 0.020 mm, l_上 = 0.035 mm であることから, 2 コート層を通じての O₂ ガスの透過度は

$$P_{ED,上} = \frac{P_{ED} P_{上}}{P_{上} l_{ED} + P_{ED} l_{上}} (l_{ED} + l_{上})$$

$$= 2.862 \times 10^{-7} / \frac{\text{cc} \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}}$$

これより塗膜の O₂ ガス透過速度は (8) 式を用いて

$$V'_{O_2} = 3.9548 \times 10^{-3} A' / \text{cc} \cdot \text{h}^{-1}$$

ここで糸状錆の Head 部の面積 (A') は錆の形状から $A' \approx 10^{-4} \text{ cm}^2$ なので $V'_{O_2} = 3.955 \times 10^{-4} / \text{mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ となる。

3.4.3 錆層中の O_2 ガス透過速度

錆層中を通過する O_2 ガス透過速度 (V'_{O_2}) は次式を用いて算出される。

$$P_S A = P_B (A - A_R) + P_R A_R$$

実際のサンプルから $A \gg A_R$ なので

$$P_R \approx (P_S - P_B) A / A_R$$

$$V''_{O_2} = P_R \times \frac{A_R p}{l} \dots \dots \dots (9)$$

ただし、 P_S ; 腐食後のサンプル O_2 ガス透過度 P_B ; 腐食前のサンプル O_2 ガス透過度 P_R ; 錆層の O_2 ガス透過度 A_R ; 錆層断面積 A ; サンプル面積 p ; 装置内の O_2 ガス圧 ($\approx 760 \text{ mmHg}$) l ; サンプル厚み ($\approx 1.0 \text{ mm}$)。

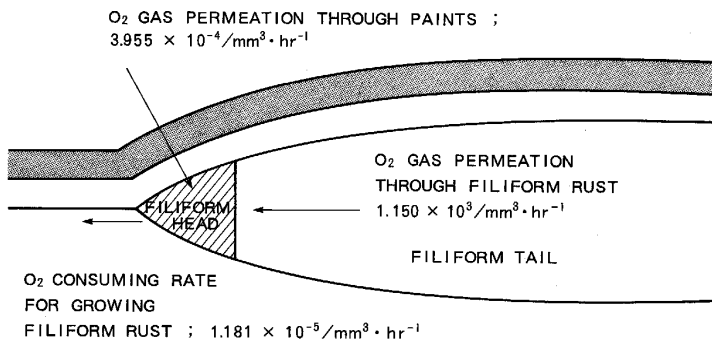
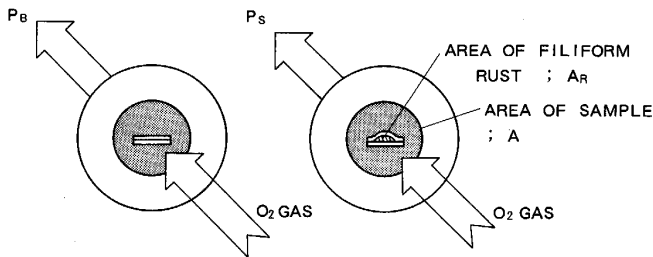
糸状錆中の O_2 ガス透過度測定の結果を Table 4 に示す。

$$P_S = 6.787 \times 10^{-2} / \frac{\text{cc} \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}}$$

$$P_B = 1.009 \times 10^{-3} / \frac{\text{cc} \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}}$$

Table 4. O_2 gas permeability of filiform rust (40°C, dry).

O ₂ GAS PERMIABILITY / $\frac{\text{cc} \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}}$		
SAMPLE	BLANK	FILIFORM RUST
$P_S = 6.787 \times 10^{-2}$	$P_B = 1.009 \times 10^{-3}$	$P_R \approx (P_S - P_B) A / A_R = 16.660$



の結果より糸状錆中は

$$P_R \approx (P_S - P_B) A / A_R = 16.660 / \frac{\text{cc} \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}}$$

上記の値を(9)式に代入すると、糸状錆内の O_2 ガス透過速度は $V''_{O_2} = 1.150 \times 10^3 / \text{mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ となる。

3.4.4 錆成長時の O_2 ガス収支

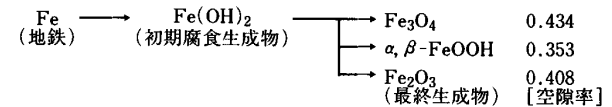
前項までの結果をまとめて Fig. 11 に示した。前節で述べた RUGGERI ら¹⁸⁾の結果と同様に錆堆積層を通しての O_2 ガス透過速度が、糸状錆成長の必要 O_2 ガス消費速度(ただし図中では Fe_3O_4 生成の場合を用いた)に比べて速く、約 10^8 倍程度という結果となり、RUGGERI らが見積もった約 10 倍という値を大きく上まわる結果となった。これは本測定が温度条件 40°C の乾燥状態で行われたことによるものであり、実際には錆層中に水分を含んでいるため測定値よりもやや小さくなるものと考えられる。同時に塗膜を通しての O_2 透過速度も、 O_2 ガス消費速度に比べて約 40 倍の値となっていることがわかった。錆成長に比べ錆堆積相を通しての O_2 ガス透過速度が非常に大きな値となったのは、錆層のポーラス性に起因するものであると結論される。

以上より、地鉄の塗膜下腐食反応を律速しているのは塗膜や錆堆積相を透過してくる O_2 ガス供給速度ではないことを示唆するものである。

4. ま と め

冷延鋼板の濡れ乾き環境下における塗装後腐食挙動について検討した。得られた結果は次のように要約される。

(1) 地鉄の腐食は次の反応で進み、腐食生成物の空隙率は以下のとおりである。



(2) 塗膜下腐食の酸化還元反応は以下の部位で起こる。

- アノード反応 → 腐食先端部
- カソード反応 → 地鉄と腐食生成物の界面部

Fig. 11. Comparison of O_2 gas permeation and O_2 consuming rate for growing filiform rust (40°C).

(3) 鍍成長に必要な O₂ ガス消費速度に比べ、塗膜及び鍍堆積層の O₂ ガス透過速度は非常に大きいものと考えられ、腐食反応を律速しているのは腐食部への O₂ ガス供給速度ではない。

(4) 塗膜下腐食の pH を *in-situ* で測定する手法を確立することができた。

文 献

- 1) W. FUNKE: Prog. Org. Coatings, **91** (1981), p. 29
- 2) W. FUNKE: Corrosion Control by Coatings, ed. by H. LEIDHEISER, Jr. (1979), p. 35 [Science Press]
- 3) H. LEIDHEISER, Jr.: Corrosion, **39** (1983), p. 189
- 4) 増子 昇: 防食技術, **30** (1981), p. 699
- 5) 前田重義: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1388
- 6) J. D. SCANTLEBURY, A. GUSEPPI-ELIE, D. A. EDEN and L. M. CALLOW: Corrosion, **39** (1983), p. 108
- 7) H. KAESCHE: Werks. Korros., **10** (1959), p. 668
- 8) R. T. RUGGERI and T. R. BECK: Corrosion, **39** (1983), p. 452
- 9) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥: 防食技術, **31** (1982), p. 268
- 10) 伊藤陽一, 内藤 茂, 米野 実, 三吉康彦, 尾家義弘: 鉄と鋼, **68** (1982), S1096
- 11) 北山 實, 三吉康彦, 米野 実, 内藤 茂, 西村一実, 伊藤陽一: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 111
- 12) 佐藤忠明, 中谷栄作, 木暮英雄: 色材協会誌, **54** (1981), p. 333
- 13) 三木賢二, 池田貢基, 福塚敏夫, 下郡一利: 鉄と鋼, **68** (1982), S1098
- 14) 北山 實, 小田島壽男, 斉藤隆穂, 平野吉彦, 吉田輝男: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1550
- 15) 内田和子, 出口武典: 鉄と鋼, **69** (1983), S460
- 16) 西村一実, 伊藤陽一, 三吉康彦, 羽田隆司: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1119
- 17) 吉岡克昭, 吉田佑一, 渡辺ともみ: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1125
- 18) R. T. RUGGERI and T. R. BECK: Corrosion, **39** (1983), p. 452
- 19) H. KAESCHE: Werks. Korros., **11** (1959), p. 668
- 20) R. St. J. PRESTON and B. SANYAL: J. Appl. Chem., **6** (1956), p. 26
- 21) 西村一実, 三吉康彦, 羽田隆司: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 892
- 22) 西村一実, 北山 實, 三吉康彦: 鉄と鋼, **71** (1985), S1263
- 23) 増子 昇: 防食技術, **30** (1981), p. 699
- 24) 柴田直紀, 国見 均: 鉄と鋼, **73** (1987), S1156