

24 海水環境下における塗膜欠損形態と適正防食電流密度との関係について

海洋開発工学部
(株) ナカボーテック

*高井 隆三、渡辺 喜保
若林 徹、望月 紀保

1. まえがき

海水環境における大型浮体構造物の腐食防止法としては耐久性と安全性の観点から、塗装と電気防食の併用が適用されている。電気防食は、実環境においては避けられない塗膜欠損部の防食技術として重要であるが、供給すべき防食電流密度は、欠損面積やその形態、例えば、同じ欠損面積でもそれが一箇所に集中して大きな欠損面積を形成している場合と小さな面積として広範囲に分散している場合とではどのような違いが生じるのかなどについては、ほとんど検討されていないように思われる。

本研究では、海水環境下において種々の塗膜欠損部を人工的に付けた塗装鋼板に対してアルミニウム流電陽極法（以後、Al 流電陽極法とする）により防食電流を系統的に変化させて与え、各防食条件下での塗装鋼板の発錆状況、質量変化およびカソード電位（試料片の電位）とカソード電流密度（試料片に作用した防食電流密度）との関係を調べた。これらの試験結果を基にして、塗装された鋼板に塗膜の欠損部が存在する場合に必要な防食電流密度を塗膜欠損面積や欠損形状等の観点から検討を行った。

2. 試験

試験は、全面塗装した鋼板（ $L \times B \times t$: $10 \times 5 \times 0.3$ cm）の片面に鋼板表面が露出するまで人為的に傷を付けた試料片と Al 陽極および照合電極を一对にした試料 5 組と全面無塗装で無防食の試料 1 組の計 6 組を実海水（基準水温 21 度における pH は 8.1、抵抗率は $18 \Omega \text{ cm}$ ）を入れた水槽（ $L \times B \times h$: 約 $40 \times 25 \times 20$ cm）に 30 日間浸漬させて実施した。

試験時の海水は、恒温槽および循環ポンプを用いて前述の試験水槽に低速度で循環させて海水温度を 25°C 一定に保った。

なお、塗膜欠損部に作用する防食電流密度は、

試料片と Al 陽極との間に固定抵抗を入れて両極間の電位差が 0.25V の時、目標の防食電流密度になるようにした。

また、各試料片は、研磨した状態で 2 液混合型のタールエポキシ樹脂系の塗料で全面塗装（塗膜厚さは大略 0.35mm ）し、二週間以上乾燥させた後に塗膜に欠損を施した。

塗膜欠損の形態は、試料の片面に 1 つの欠損面積を 0.008cm^2 （直径 1mm のポンチで塗膜をくりぬく方法で実施）とした細孔の塗膜欠損を試料の欠損面積に相当する個数分だけ等間隔に分散させて配置した分散型の塗膜欠損試料と、試料の塗膜欠損部の全面積を一つの正方形で置き換えて塗膜を切り取り、試料片の中央部近傍に配置した集中型の塗膜欠損試料の 2 種類である。

Al 流電陽極を用いて防食中の試験装置を模擬的に表したものを図-1 に示す。

なお、本報告では、防食電流密度や平均腐食速度など、単位面積当たりに換算された数値の表示は、全て塗膜欠損部の面積（裸鋼材部の面積）を基準とした値で表示した。

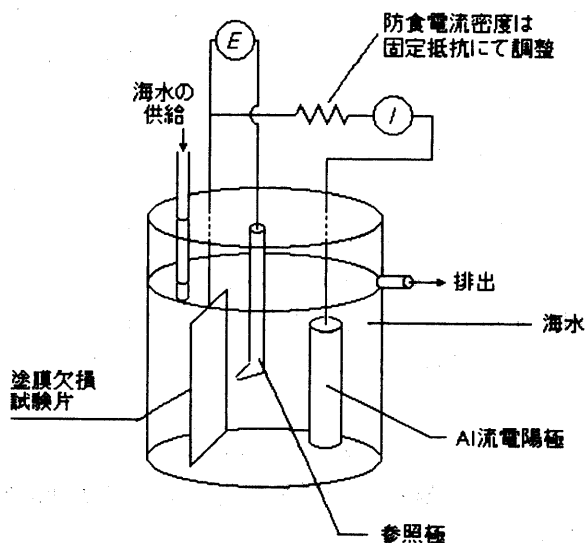
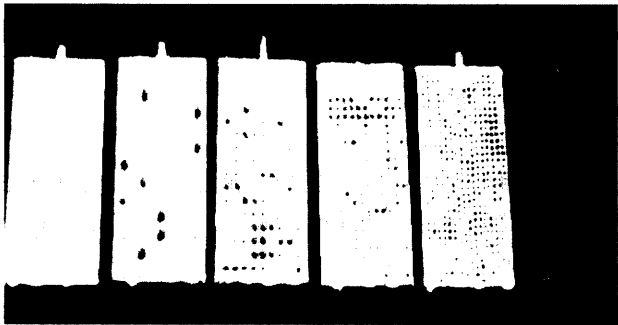
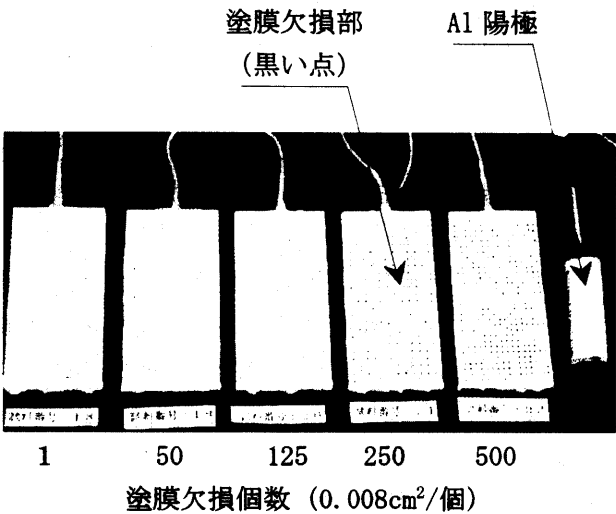


図-1 模擬的に表した試験装置の概要

写真－１に分散型の塗膜欠損試料の一例を示し、表－１に試験項目の一覧を示す。なお、表中の○印は、試験を実施したことを示す。

写真－２に試験終了後の試料表面の一例として、防食電流密度 25mA/m²で、30 日間電気防食を行った試料の外観を示す。



写真－２ 30 日経過後に塗膜欠損部に発生した錆びの様子（防食電流密度 25mA/m²の場合）

写真－１ 分散型の塗膜欠損部を模擬した試料片

表－１ 試験項目の一覧

試験 番号	塗膜欠損形態		
	防食電流密度 (mA/m ²)	塗膜欠損型	
		分散型	集中型
1, 2	25	○	○
3	50	○	
4, 5	100	○	○
6, 7	150	○	○
8	200	○	

ここで、各防食電流密度に対して分散型塗膜欠損試料は、1 個の欠損面積を 0.008cm²とし欠損個数を 1、50、125、250、500 個の 5 種類変化させた。一方、集中型の塗膜欠損試料は、欠損個数が 1 個で欠損面積を 0.04、0.09、1.0、2.0、4.0 cm²の 5 種類変化させた。なお、ここに記す、1.0、2.0、4.0 cm²の欠損面積は、分散型塗膜欠損試料では、それぞれ、欠損個数 125、250、500 個の欠損面積に相当するものである。さらに、試験番号 5 については、欠損面積が 0.25、32.0 cm²を追加した。

3. 試験結果

3.1 試験前後の質量変化による防食効果の評価

この写真から、本電流密度では塗膜欠損部には発錆が認められ防食効果が不十分であることが推定される。しかしながら、定量的には試験片の試験前後の質量変化を調べることによって評価することができる。そこで、島津製作所製の直示天秤（1/10000 g 計測可能）を用いて質量計測を行った。計測結果を表－２に示す。なお、表中の－記号は腐食により鋼板の質量が減少した場合を示す。網掛け部分は集中型塗膜欠損試料の結果であり、その他は分散型塗膜欠損試料の結果を示す。

表－２ 試験前後の質量変化

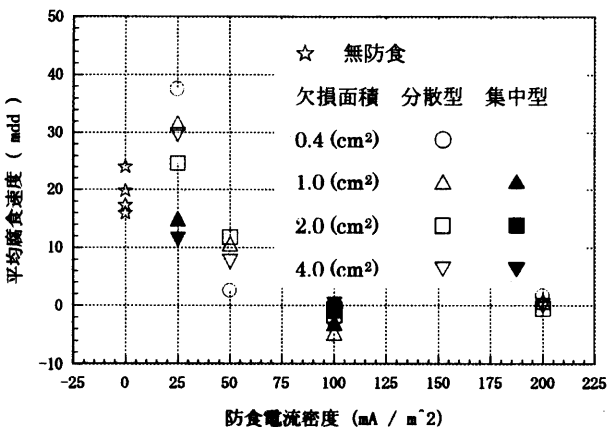
mA/m ²		塗膜欠損面積 (cm ²)				
		0.008	0.4	1.0	2.0	4.0
防食電流密度	200	2.0	-0.2	0.0	0.3	0.0
	100	1.4	0.3	1.4	1.0	0.7
	100			0.9	0.5	-0.2
	50	1.0	-0.3	-3.2	-7.1	-9.1
	25	1.2	-4.5	-9.6	-15.0	-35.5
	25			-4.5		-13.7
0		-518.3, -564.2, -785.0, -647.5				

単位：mg

なお、無塗装の場合はいずれの場合も供試面積は 109cm²である。表－２からも明らかなように、本試験では無防食（無塗装）試験片を除いてはいずれの試料においても質量変化が非常に小さい結果となった。特に

欠損面積の小さい試料では塗膜剥離や除錆などの後処理等による質量変化も考慮すると数値の信頼性には疑問の残る結果である。そこで、数値の信頼性では最も疑問の残る欠損面積 0.008cm²を除いた試料の中で評価を試みることにした。

表－2の結果より、平均腐食速度(mdd=mg・dm⁻²・day⁻¹)を計算し、防食電流密度との関係を調べた結果を図－2に示す。



図－2 防食電流密度と平均腐食速度の関係

図－2の結果は、0.4cm²以上の塗膜欠損面積では、欠損部の形態や面積に関係なく 100mA/m²以上の防食電流密度で良好な防食効果が得られることを示している。

しかし、一方において、25mA/m²における試験では集中型塗膜欠損試料の方が分散型塗膜欠損試料より良好な防食効果が得られており、塗膜の欠損形態が電気防食効果に影響を及ぼすような現象も認められている。

3. 2 電位による防食効果の評価

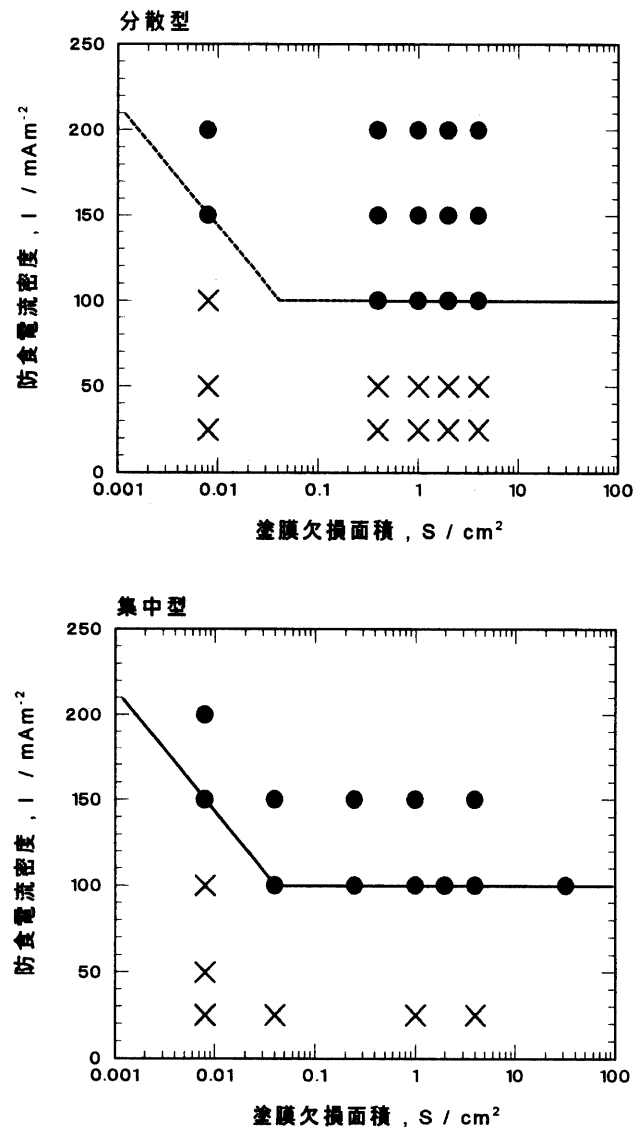
塗膜欠損部の腐食速度や防食効果を質量変化より評価することは、本試験の場合、欠損部の面積が小さいほど非常に困難である。一方、電気防食効果の有無の判定は、電位が防食電位域に存在するか否かによって判定することができる。特に海水中の鋼材に対する電気防食特性は、(カソード電流密度 i_c , カソード電位 E_c) 平面上で決定される1本の直線によって表すことができるため、その直線が防食管理電位以下の電位を示すかどうかによって判定できる。

本試験で実施した全ての条件における (i_c , E_c) プロットは、図－3のような結果を示した。

図－3の結果をもとにそれぞれの塗膜欠損面積で防食電流密度と防食効果の有無を評価し、まとめたものを図－4に示す。

判定法は、防食管理電位 (-0.8Vvs. SCE) を基準値

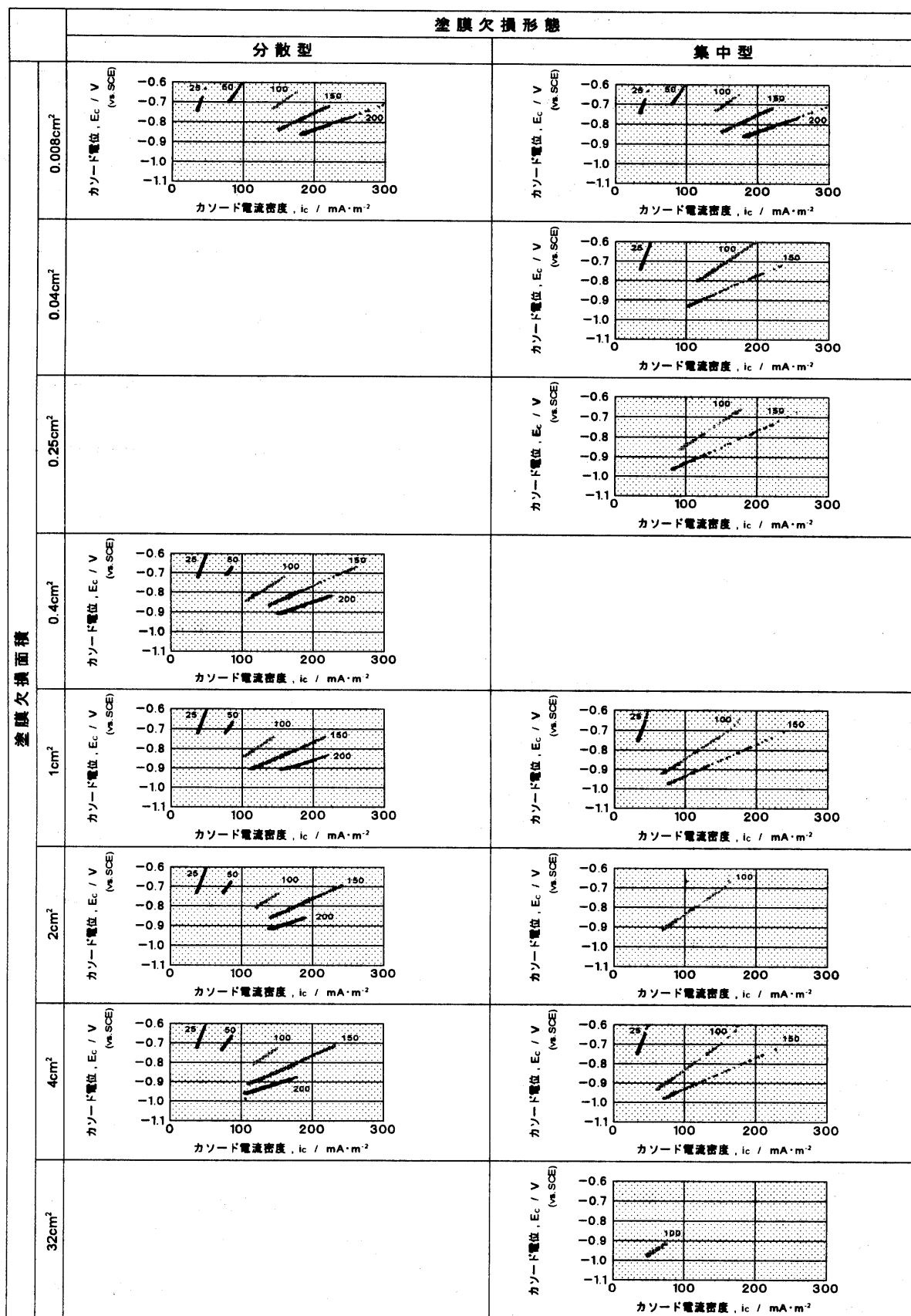
として、計測されたカソード電位が防食管理電位より卑(一侧)側にある場合を防食効果があるとして黒丸印で示し、貴(+側)側ある場合を防食効果がないとして×印で示した。なお、図中の実線は防食効果の有無の境界を示す。ただし、上図の塗膜欠損面積が 0.01~0.3cm²の範囲は、試験データがないので推定した結果を点線で示した。



図－4 塗膜欠損面積と防食電流密度との関係

この図より下記のことが考えられる。

- ① 上の防食電流密度は、分散型と集中型の塗膜欠損形態に無関係に決定することができる。
- ② 塗膜欠損面積が 0.04cm²より大きい場合は、防食電流密度は 100mA/m²を採用すればよい。一方、0.04cm²より小さい場合は、防食電流密度を 100mA/m²より大きく見積る必要がある。
- ③ 塗膜欠損面積が 0.008cm²では、防食電流密度は 150mA/m²を採用する必要がある。



図—3 試験から得られたカソード電流密度とカソード電位との関係の一覧

一方、図-3に示す (i_c , E_c) プロットでも同じ防食電流密度で分散型塗膜欠損試料と集中型塗膜欠損試料を比較した場合、集中型塗膜欠損試料のほうが分極の進行が大きく、塗膜欠損は分散しているより、集中して存在する方が電気防食しやすい傾向が認められた。これは、前節の質量変化による防食効果の評価においても認められていた現象であるが内容の解釈については次章の考察にて詳述する。

4. 考察

本試験において、塗膜欠損の形態が電気防食効果に影響を及ぼすと思われる傾向が認められたことから、本章では、上記現象の理論的考察を行うことにする。防食電流の流れの概念図を図-5に示す。

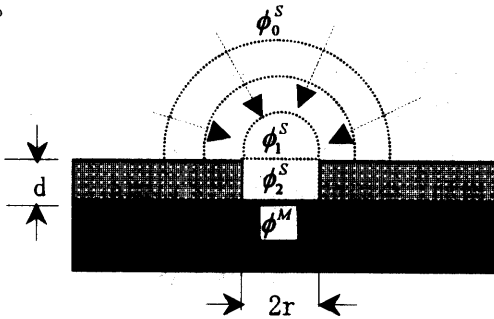


図-5 塗膜欠損部における防食電流の概念図

図-5に示すような膜厚 d の塗膜において、半径 r の円形の塗膜欠損が n 個存在するモデルを考える。塗膜は完全な絶縁物として作用し、電気防食電流はすべて塗膜の欠損部を通して流れるものとする。

防食電流の供給に必要な印加電圧は、防食対象物のリモートに存在する溶液電位 (ϕ_0^S) と金属内部電位 (ϕ^M) の差によって決定される。両者の差を V すると、次式が成立する。

$$\phi_0^S - \phi^M = V = (\phi_0^S - \phi_1^S) + (\phi_1^S - \phi_2^S) + (\phi_2^S - \phi^M)$$

上式の第1、第2項は溶液抵抗によるオーム降下であり、第3項は塗膜欠損部の電極電位を表している。第1、第2項に該当する溶液抵抗をそれぞれ R_{S1} 、 R_{S2} とし、電極電位に関しては、分極特性に直線分極を仮定すると、

$$V = I \cdot R_{S1} + I \cdot R_{S2} - (E^* - h_c \cdot i_c)$$

$$V + E^* = I \cdot R_{S1} + I \cdot R_{S2} + i_c \cdot \rho \cdot L_c$$

ここで、

E^* : 自然電位 h_c : カソード分極抵抗

i_c : カソード電流密度 ρ : 環境抵抗率

I : 通電電流(防食電流)

L_c : カソード分極パラメータと称し h_c / ρ で定義される値

塗膜欠損個数が n 個存在する場合は、 $E = V + E^*$ とおき、 R_{S1} の抵抗を半径 r の半球の接地抵抗で近似すると[1]式が成立する。

$$E = I \cdot (\rho / 2n\pi r + \rho d / n\pi r^2 + \rho L_c / n\pi r^2) \quad [1]$$

[1]式において、 $d \ll L_c, r$ ので無視すると、

$$E = I \rho (r + 2L_c) / 2n\pi r^2 \quad [2]$$

さらに、[2]式を I について解き、 $n\pi r^2 = S$ 、 $r = (S / \pi n)^{0.5}$ と置き換えると

$$I = 2ES / \rho \{ (S / \pi n)^{0.5} + 2L_c \} \quad [3]$$

ここで、 S は全塗膜欠損面積を表す。両辺を S で除すると電気防食によって供給されるカソード防食電流密度(i_c)を評価する[4]式を得ることができる。

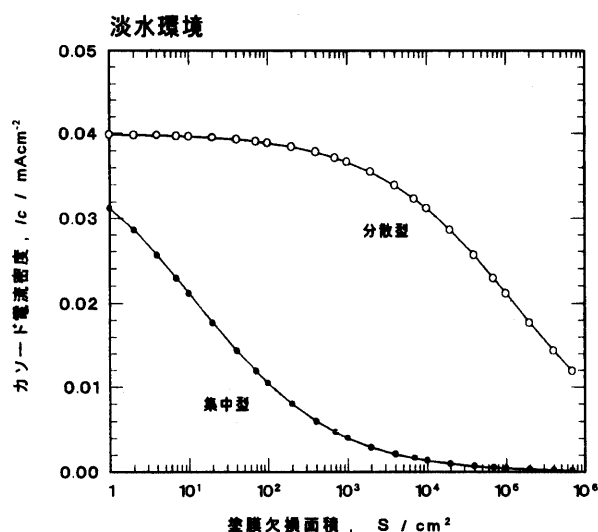
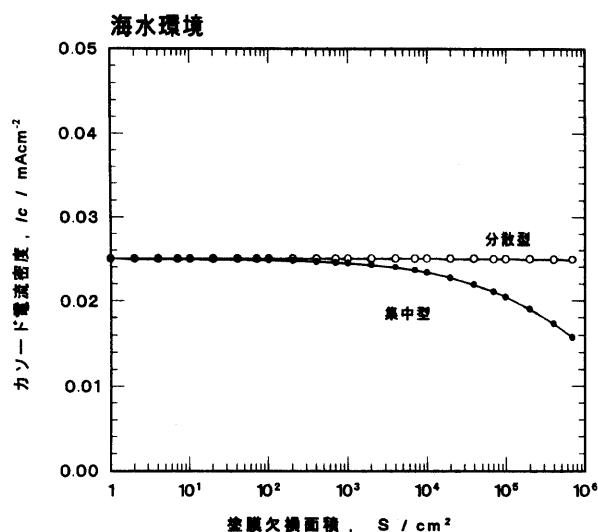
$$i_c = 2E / \rho \{ (S / \pi n)^{0.5} + 2L_c \} \quad [4]$$

[4]式において、 E, ρ, L_c 一定のもとで各種 S を設定し、一例として、 $n=1$ と $n=1000$ における i_c を比較すれば、分散型塗膜欠損と集中型塗膜欠損に対する電気防食効果を考察することが可能である。この考え方に基づき、塗膜欠損形態が電気防食効果に及ぼす影響を海水中と淡水中の場合についてシミュレーションを行った。

定数とする各パラメータは、海水中の場合、Al 陽極が用いられることから、 $E=250\text{mV}$ 、 $\rho=25\ \Omega\text{cm}$ 、淡水の場合は、Mg 陽極が用いられることから $E=400\text{mV}$ 、 $\rho=10000\ \Omega\text{cm}$ とした。 L_c は、中性環境中における炭素鋼の h_c が約 $1\ \Omega\text{m}^2$ であることから、この値を ρ で除し、海水、淡水でそれぞれ 400cm 、 1cm とした。 $n=1$ と $n=10000$ における i_c を各種 S に対して比較した結果を図-6に示す。

塗膜欠損形態の電気防食効果に及ぼす影響は海水中よりも淡水中で大きく、集中型塗膜欠損においては、分散型塗膜欠損に比べて防食電流密度が低下することが示された。海水中では塗膜欠損形態の影響は小さいものの、1箇所 1000cm^2 以上の塗膜欠損部が生じた場合には防食電流の低減に注意する必要があることがわかる。

ところで、本シミュレーション結果は、集中型塗膜欠損の方が分散型塗膜欠損の場合より電気防食効果が大きいとした先の試験結果とは逆の結果を示した。これについては、次のような理由が考えられる。



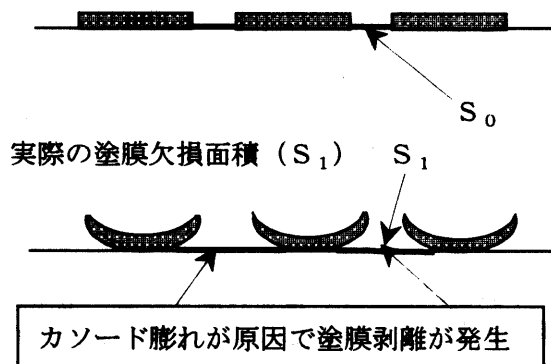
図－6 理論的観点からみた海水環境および淡水環境下での塗膜欠損面積とカソード電流密度との関係

本試験で供試した塗装試験片は、ジンクリッチペイントによる下地塗装等の処理が施されていないため、防食電流の供給による試料表面のアルカリ化に対して非常に弱かったことが考えられる。

これは、試験終了後の試料表面に塗膜膨れ(はく離)等が観察されたことから推定される。したがって、塗膜欠損部にカソードはく離等が生じなければ、本試験結果はシミュレーション結果と同様の傾向を示していたと思われるが、図－7に示すようなカソード電流の影響による塗膜膨れ(はく離)が生じたため、想定した塗膜欠損面積 (S_0)

に対して実際の塗膜欠損面積 (S_1) が大きくなったと考えられる。

本来の塗膜欠損面積 (S_0)



図－7 塗膜に発生したカソード膨れの模式図

この影響は、塗膜欠損部を数多く形成させた分散型塗膜欠損試料ほど大きいことから分散型塗膜欠損試料は集中型塗膜欠損試料以上に所要防食電流が増加し分極が進行しにくい現象を示したものである。

5. まとめ

本研究により下記のことが判明した。

- ① 塗膜欠損面積の減少に伴って防食電流密度は増加する傾向を示した。
海水中の場合、塗膜欠損面積が 0.04cm^2 より大きい場合は、防食電流密度は 100mA/m^2 を採用すれば良いが、小さい場合は、防食電流密度を 100mA/m^2 より大きく見積もる必要がある。
- ② 電気防食効果に与える塗膜欠損形態の影響では、集中型の塗膜欠損状態は、分散型の塗膜欠損状態に比べ防食電流が低下するため、電気防食条件として望ましくないことが分かった。この影響は、海水環境より淡水環境で特に大きかった。