

塗膜下金属腐食診断装置の開発

Novel Under-film Corrosion Tester

技術本部 基礎研究第一部
Fundamental Research Laboratory



田邊 弘往
Hiroyuki TANABE



多記 徹
Tohru TAKI



永井 昌憲
Masanori NAGAI

要 旨

カレントインタラプタ法により種々の条件下、対象物で塗膜下金属の腐食を評価した。

その結果、本方法が塗膜下金属腐食を早期に評価する有効な手段であることが確認され、汎用タイプの試験機とするべく、WINDOWS版ソフトで動作し、データ解析できる塗膜下金属腐食診断装置を開発した。本装置はこれまでの電気化学的測定装置にはないいくつかの特長を備えている。例えば、これまでの装置に比べ更に高抵抗の塗装鋼に適用できること、塗膜下の金属腐食を非破壊で評価できることなどが挙げられる。

Abstract

The authors evaluated under-film corrosion under various conditions to various subjects using current-interrupter method. Through the study it was confirmed that current-interrupter method was one of the effective means to evaluate under-film corrosion of metal. The authors developed under-film corrosion tester, as wide use type which worked on WINDOWS software and by which data analysis could be done at the same time. The equipment has some excellent features which conventional testers did not possess, for example, it is applicable to the coating film having higher electric resistance, and can evaluate under-film corrosion without destruction.

1. はじめに

鋼構造物の防食法として塗装は従来から行われている、比較的容易で確実な方法である。また塗装は有機樹脂を主成分とする塗膜を形成するため、通常高い電気抵抗を有する。一方で塗膜の定量的評価法として一般的に行われている方法は電気化学的評価法である。これは腐食反応が電気化学的に進行することから容易に理解できる。従来より行われている電気化学的方法としては、交流ブリッジ法、更に広い周波数範囲で測定する交流インピーダンス法(あるいはACインピーダンス法)、分極抵抗法、走査振動電極法など種々の方法がある。しかしながら従来の方法では高耐久性塗膜、すなわち高電気抵抗の塗膜下の鋼材腐食を非破壊で評価することは不可能であった。筆者らはカレントインタラプタ法¹⁾の原理を応用した塗膜下金属診断装置を開発し、高電気抵抗の塗膜下鋼材の腐食を種々の塗装系、環境下で評価した。本測定装置はWINDOWS版ソフトを使用する、汎用的でコンパクトな装置である。本装置は 10^{10} という通常の電気化学的測定装置では不可能と思われてきた高抵抗塗膜に適用できることや、迅速で容易に各種電気化学的パラメーターが測定できる等、他の測定装置には見られない特長を備えている。

2. カレントインタラプタ法の測定原理¹⁾

カレントインタラプタ法は測定セルに微小な定電流パルスを加えたときの試料電極の分極過渡現象を測定し、塗膜下素地金属の分極抵抗、二重層容量などのパラメータを求めるものである。塗装鋼板のように、msecオーダーの時定数を有する塗膜とsecオーダーの時定数を有する塗膜下金属素地の金属面というような時定数が大きく異なる組み合わせからなる電極系の場合、塗膜部分の分極現象と塗膜下素地金属の分極現象を分離して観測することができ、従って高抵抗塗膜を塗装した金属素地の腐食を非破壊で評価することが可能である。具体的には塗膜下金属界面の接着力低下、さびの発生は分極抵抗の低下となって現れるので、分極抵抗を測定することにより塗膜下金属腐食の進行を知ることができる。

測定の方法を以下に説明する。

塗膜欠陥のない塗装鋼板の等価回路を図1に示す。

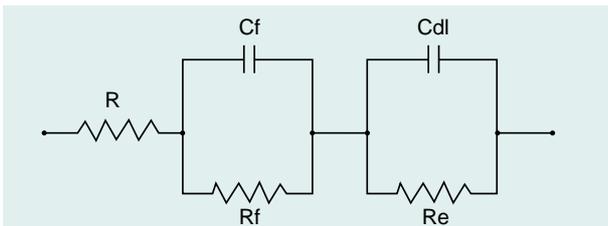


図1 塗装鋼板の等価回路

微小低電流を加え、充電後、塗膜部分の分極Vは式(1)に従い時間とともに減衰する。

$$V = iR e^{-t/\tau} \quad (1)$$

両辺の対数を取って

$$\log V = \log iR - t/2.3 \quad (2)$$

となり、これをグラフで表せば図2となり、これから時定数、

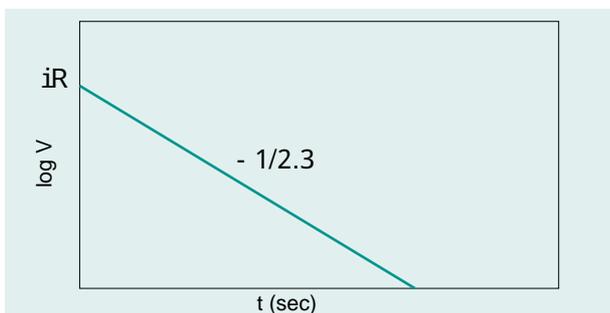


図2 電流切断時の電位と時間の関係

塗膜抵抗R、塗膜容量Cを求めることができる。

定電流印加のとき、塗膜下金属素地表面における電流と電位の関係は、通電開始直後で、反応種の濃度勾配が無視できると仮定すれば式(3)で表すことができる。

$$i = Cd(d/dt) + i_0 \exp(-nF\eta/RT) - \exp[-(1-\alpha)nF\eta/RT] \quad (3)$$

ここに、i：ファラデー電流、 i_0 ：交換電流密度、

α ：遷移係数、n：反応電子数、F：ファラデー定数、

R：気体定数、T：絶対温度、 η ：過電圧

分極が非常に小さい場合($\eta < 10\text{mV}$)、 $nF/RT \approx 1$ であるから(3)式の指数関数を展開して近似すると、

$$i = Cd(d/dt) + i_0 nF/RT \quad (4)$$

(4)の微分方程式を解いて

$$i = i_0 nF/RT \{1 - \exp(-t/\tau)\} \quad (5)$$

ここに $\tau = CdIRT/nFi_0 = CdIRe$

CdI：電気二重層容量、Re：分極抵抗

(5)式は(2)式と同様に扱うことができるので、図2のグラフから、Re、CdIを求めることができる。

カレントインタラプタ法は他の電気化学的測定法に比べ非常に高抵抗域まで測定できるのが特長の一つである。参考に図3に各種電気化学的測定法の測定レンジを示す。

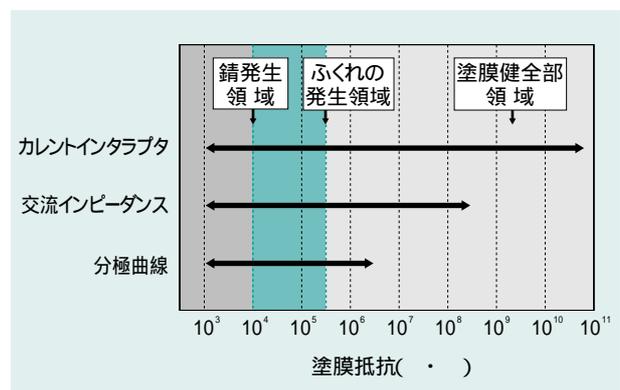


図3 各種電気化学的測定法と測定可能な塗膜抵抗範囲

筆者らはカレントインタラプタ法の原理を応用して種々の環境、条件における塗膜下金属の腐食評価を行ってきた。そのノウハウを集積し、コンパクトでコンピューター制御による塗膜下金属腐食診断装置を開発した。また特許も成立している²⁾。図4に塗膜下金属腐食診断装置

HL201の写真を示す。



図4 塗膜下金属腐食診断装置 HL201

3. 実験方法

3-1 回路素子による検証³⁾

測定値の妥当性を調べるため、抵抗値、容量値の分かっている回路素子により、塗装鋼板の等価回路(図1)を構成し、塗膜下金属腐食診断装置で測定した。

3-2 塗装鋼板の防食性評価

3-2-1 油性系防食塗料における防錆顔料の効果確認⁴⁾

#240エメリー紙で研磨し、キシレンで脱脂したJIS G 3141冷間圧延鋼板に、防錆顔料としてリン酸亜鉛を配合したアルキド樹脂塗料およびブランクとして防錆顔料を含まず、炭酸カルシウムを体積濃度で等量配合した塗料をそれぞれ乾燥膜厚が70 μ mとなるようにエアスプレーで塗布、室温で7日間乾燥した。その塗装鋼板を3%食塩水に浸漬、あるいは塩水噴霧試験に供し、塗膜下金属腐食診断装置により経時的に塗膜抵抗、分極抵抗を測定した。

3-2-2 塗膜の防食性に及ぼす耐候性上塗りの影響⁵⁾

屋外暴露環境下で塗膜は太陽光の影響を受け、表層部から劣化が始まる。それにより腐食性物質が透過し易くなり金属表面の劣化が進行する。そこで耐候性上塗りを含めた塗装系で屋外暴露試験を行ない、塗膜下金属腐食診断装置を用いて、上塗り塗膜の耐候性が塗装系の防食性に及ぼす影響を検討した。具体的には、サンドブラスト処理鋼板に実用構造物に適用されている4種の塗装系(ふっ素樹脂塗料塗装系、ポリウレタン樹

脂塗料塗装系、塩化ゴム系塗料塗装系、フタル酸樹脂塗料塗装系)を塗装し、宮古島および御前崎に4年間暴露し、SEMによる塗膜表面状態の観察、光沢測定および塗膜下金属腐食診断装置による塗膜抵抗、分極抵抗の測定を行なった。

3-2-3 一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料の低温乾燥後の防食性評価⁶⁾

従来鋼構造物の防食に主としてエポキシ樹脂塗料等を含む重防食塗装系が使用されている。一般に反応硬化形塗料は低温環境、特に5 $^{\circ}$ C以下においては硬化が不十分で、塗膜性能を十分に発揮できないことがある。そこで低温環境でも十分な硬化性、塗膜性能を発揮する塗料として一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料が使用されている。低温硬化時における一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料と変性エポキシ樹脂塗料の防食性比較を塗膜下金属腐食診断装置を用いて行った。サンドブラスト処理鋼板に各塗料を乾燥膜厚50、100 μ mとなるように塗布し、5、50%RHの雰囲気中で3日、7日間乾燥させた後23 $^{\circ}$ Cの恒温室内で3%食塩水に浸漬し、塗膜抵抗、塗膜容量を経時測定した。

3-3 鉄筋コンクリート塗装系の防食性評価⁷⁾

塗装されたコンクリート中の鉄筋の腐食評価に応用した例である。

W/C = 50%、s/a = 40%とし、NaCl添加量0、0.1、0.5%で直径10cm、長さ20cmの鉄筋コンクリート供試体を作製した。供試体の側面に各種塗装系を塗装し3%食塩水に浸漬状態で鉄筋の分極抵抗の経時変化を検討した。鉄筋のかぶり厚は2cmとし、供試体の上下の端面はビニルエステル樹脂ガラスフレーク塗料中塗り(5mm程度塗装した。供試塗装系は、D:エポキシ樹脂プライマー~エポキシ樹脂塗料中塗り(60 μ m)~ポリウレタン樹脂塗料上塗り(30 μ m)、E:エポキシ樹脂プライマー~柔軟型ポリウレタン樹脂塗料中塗り(60 μ m)~柔軟型ポリウレタン樹脂塗料上塗り(30 μ m)、F:エポキシ樹脂プライマー~ビニルエステル樹脂ガラスフレーク塗料中塗り(350 μ m)~ポリウレタン樹脂塗料上塗り(30 μ m)である。Cは比較の無塗装の供試体である。

4. 実験結果および考察

4-1 回路素子による検証

塗膜下金属腐食診断装置を用いて測定した回路素子の結果を表1に示す。ここにR:溶液抵抗、Rf:塗膜抵抗、Cf:塗膜容量、Re:塗膜下金属素地面の分極抵抗、Cdl:塗膜下金属素地面の電気二重層容量である。それぞれのパラメータは回路素子の公称値と良く一致し、測定値の妥当性を示している。

表-1 モデル素子による測定結果

テスト	公称値				実測値			
	Rf	Cf	Re	Cdl	Rf	Cf	Re	Cdl
No.1	95M	330pF	105M	0.01 μ F	95.9M	320pF	105.9M	0.01 μ F
No.2	100M	1000pF	100M	0.01 μ F	102M	980pF	98.4M	0.012 μ F

4-2 塗装鋼板の防食性評価

4-2-1 油性系防食塗料における防錆顔料の効果確認

3%食塩水浸漬試験における塗膜抵抗、分極抵抗の経時変化を図5、図6に示す。防錆顔料の添加により塗膜抵抗、分極抵抗が2桁程度大きくなっており、防錆顔料の防食効果が顕著に認められる。特に分極抵抗への効果が大きく、塗膜下素地面に不活性な皮膜を形成していることが推察される。この結果は、塩水噴霧試験結果と一致した。

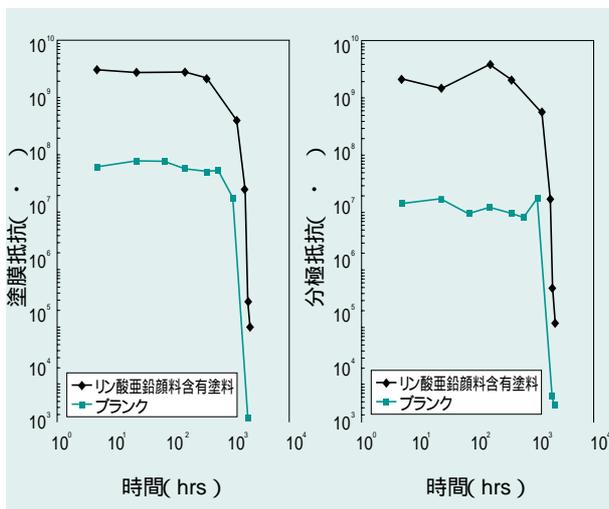


図5 3%食塩水浸漬試験による塗膜抵抗の経時変化

図6 3%食塩水浸漬試験による分極抵抗の経時変化

4-2-2 塗膜の防食性に及ぼす耐候性上塗りの影響

宮古島で暴露した試験片の光沢保持率経時変化を図7に示す。ふっ素樹脂塗料塗装系は4年後も光沢保

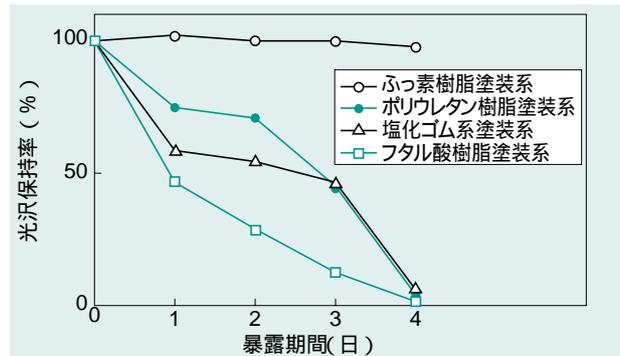


図7 宮古島暴露後の光沢保持率経時変化

持率の低下は認められないが、その他の塗装系は光沢保持率の低下が著しい。SEMによる塗膜表面の観察においても同様な傾向で、ふっ素樹脂塗料塗装系は初期の表面状態を維持しているのに対して他の塗装系は顔料の粒が目立ったり、表面にクラックが発生していた。暴露後の分極抵抗測定結果を図8に示す。表面状態と

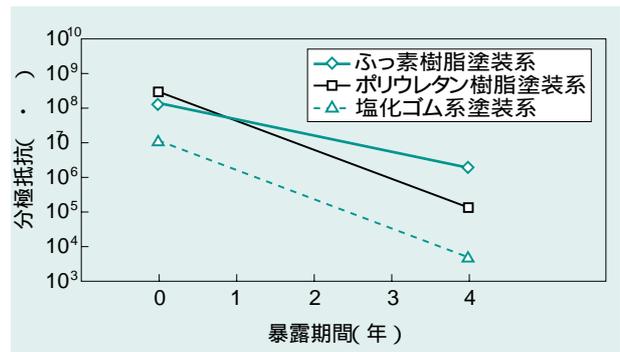


図8 宮古島暴露後の分極抵抗変化

整合する結果で、ふっ素樹脂塗料を上塗りとする塗装系が最も分極抵抗が高く、高耐候性上塗りが塗装系の防食性に及ぼす影響が認められた。

4-2-3 一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料の低温乾燥後の防食性評価

図9に分極抵抗の経時変化を示す。グラフより、一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料は5 × 3日の低温乾燥条件でも塗膜は十分硬化しており、良好な防食性を

発揮することが分かる。

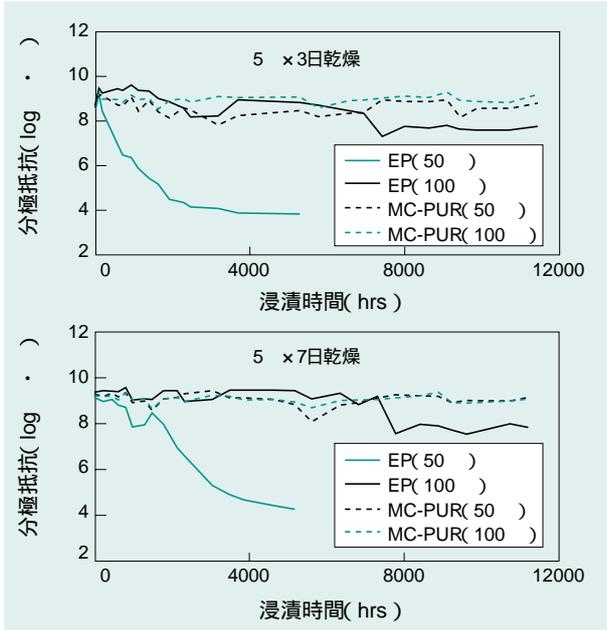


図9 低温乾燥後の分極抵抗経時変化

4-3 鉄筋コンクリート塗装系の防食性評価

図10に塗膜抵抗の経時変化を、図11に鉄筋の分極抵抗の経時変化を示す。図10より、Fが最も塗膜抵抗が

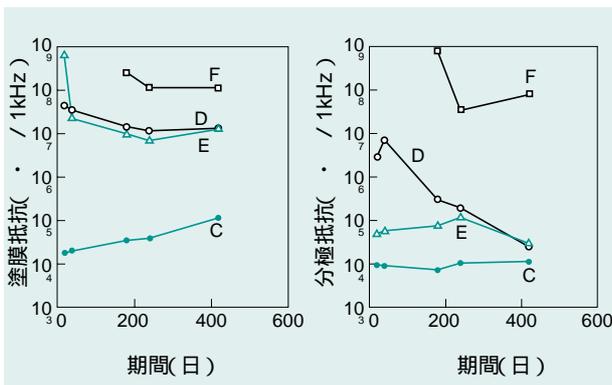


図10 塗膜抵抗の経時変化 (NaCl 0%)

図11 分極抵抗の経時変化 (NaCl 0.5%)

高く、D、Eがこれに続き、抵抗値の変化はあまりない。一方図11の分極抵抗を見ると、Fは同じく高い分極抵抗を示しているのに対して、D、Eは低下が大きく、特にDは低下の傾向が急である。試験終了後供試体を破壊し、鉄筋の状態を調べると、塗装系Fでは鉄筋は全く腐食して

おらず、一方D、Eでは腐食が認められ、分極抵抗値のデータと整合する結果であった。以上により、塗装されたコンクリート中の鉄筋の腐食評価にもカレントインタラプタ法が有効に適用できることが分かった。

5. まとめ

開発した塗膜下金属腐食診断装置は従来の電気化学的測定装置に比べ多くの優れた特長を有し、特に以下の点で優れていることが分かった。

- 1) $10^{10} \cdot \text{cm}^2$ 程度までの高抵抗塗膜を有する塗装鋼に適用できる。
- 2) 高抵抗塗膜下の鋼材腐食を非破壊で迅速に評価できる。
- 3) WINDOWS版ソフトの採用により測定およびデータ処理が容易である。
- 4) 本装置で測定した結果は、塗膜の一般的防食性評価結果と相関があり、耐久性評価に有効であることが分かった。

なお、本装置のソフト、測定セルをさらに工夫し、ポータブルで現場測定にも使用できる装置の開発を現在進行中である。

参考文献

- 1) 佐藤 靖、星野 稔、田辺弘往：防食技術 Vol.28 p.524-531(1979)
- 2) 特許第3051153号
- 3) 池田彰仁、多記 徹、田辺弘往：第36回腐食防食討論会要旨集 p.251-254(1983)
- 4) 松野英則、永井昌憲、田辺弘往：第40回腐食防食討論会要旨集 p.683-686(1993)
- 5) 永井昌憲、松野英則、田辺弘往：腐食防食 '94 p.165-168(1994)
- 6) 永井昌憲、多記 徹、田辺弘往：材料と環境2001講演集 p.369-372(2001)
- 7) 多記 徹、田辺弘往：第34回腐食防食討論会要旨集 p.118-121(1987)