

塗膜下金属の劣化程度と 電気化学的測定法の相関に関する研究

The Research About the Correlation
Between Degree of Metal Degradation
Under Coating Film and Electrochemical
Measurements

技術開発部門 研究部
Technical Research &
Development Department



相澤 匡
Tadashi ALZAWA



森田 さやか
Sayaka MORITA



岩瀬 嘉之
Yoshiyuki IWASE

要 旨

鋼構造物に塗装された塗膜の劣化や塗膜下金属の腐食は、さび、ふくれ、はがれやわれ等を主に目視による外観観察で評価する場合が多い。しかしながら、目視による外観評価には個人差があり、また熟練が必要等の課題がある。一方、塗膜下金属の腐食が電気化学的反応に起因していることから、電気化学的測定法を塗膜および塗膜下金属の劣化判定に活用する事例が近年増えてきた。電気化学を専門とする技術者には、その測定方法は有効であるが、一般の検査者は、塗膜下金属の腐食状態を評価することが難しい。

そこで筆者らは、電気化学的測定が塗膜下金属の腐食をいかに反映するかを考察するため、金属の腐食状態を目視で観察できるクリアー塗膜を用いて、塗膜下金属の腐食状態と電気化学的測定の相関を把握する研究を行った。

その結果、クリアー塗膜の種類に関係なく、塗膜下金属の腐食量(さび面積率)が増大すれば、電気化学的測定から得られた金属界面の分極抵抗値が低下することがわかった。従って、電気化学的測定を実施することにより、塗膜の劣化はもちろん、塗膜下金属の劣化も判定できる。

Abstract

The paint coating to steel structure and metal corrosion under paint film are often judged from observation rust, peeling and cracking etc. But this appearance evaluation causes difference by individuals and needs skill. While, metal corrosion under paint film is caused by electrochemical reaction, so recently we have evaluated degradation of paint film and metal corrosion under film with electrochemical measurements. For electrochemistry engineer, electrochemical measurements are effective, but the general inspectors are difficult to judge the condition under coating film.

Therefore authors, to obtain correlation between electrochemical method and metal corrosion under paint film, researched with clear coating film. We can observe metal corrosion condition under coating film with it instead of color film.

As a result, we could sure that if the quantity of metal corrosion under paint film (the area ratio of rust) increases, Polarization Resistance of metal interface in electrochemical measurement decreases, regardless of the type of clear film. Therefore we can judge degradation of paint film and degradation of metal under paint film in electrochemical measurements.

1. はじめに

鋼構造物の防食法として、簡易で安価な塗装が多く用いられているが、長期間その性能を維持することができず、経年で適切な補修を施す必要がある。塗膜機能を最大限生かし、補修コストを最低限にするための研究がなされているが、補修時期を特定する研究は少ない。また、塗装された塗膜や塗膜下金属の腐食は、さび、ふくれ、はがれやわれ等の外観観察で判断する 경우가多い。しかしながら、この外観評価は、個人差が生じ、また熟練が必要等の課題がある。そこで、筆者らは、塗膜下金属の腐食状況と電気化学的測定結果の相関を得るため、着色塗膜ではなく塗膜下の金属の腐食状況が把握出来るクリヤー塗膜を用いて、塗膜下金属の腐食状況とカレントインタラプタ法¹⁾を用いた電気化学的測定結果の相関を把握する研究を行った。

2. 実験

2.1 塗装試験片の作製

#240のエメリー紙で研磨後さらにキシレン脱脂した磨き軟鋼板(0.8mm×70×150mm)に、中油形アルキドクリヤー塗料とアミン硬化二液形エポキシクリヤー塗料を目標乾燥膜厚となるようバーコーターで塗装した。各促進試験における目標乾燥膜厚は下記のとおりである。

- ・ 23℃塩水浸漬
アルキドクリヤー塗膜：15、30、60(μm)
エポキシクリヤー塗膜：15、30、60(μm)
- ・ 塩水噴霧試験
アルキドクリヤー塗膜：15、30、60(μm)
エポキシクリヤー塗膜：30、60(μm)

また、試験片作製のバラツキを考慮して、1水準につき3枚の試験片を作製した。塗装後、23℃で14日間養生した後に、各促進試験に供した。

2.2 23℃塩水浸漬試験

前記2.1で作製したアルキドクリヤー塗膜試験片およびエポキシクリヤー塗膜試験片を、23℃塩水浸漬試験に供し、経時で電気化学的測定および塗膜下金属の腐食程度を測定した。

2.3 塩水噴霧試験

前記2.1で作製したアルキドクリヤー塗膜試験片およびエポキシクリヤー塗膜試験片を、塩水噴霧試験に供し、経時で電気化学的測定および塗膜下金属の腐食程度を測定した。

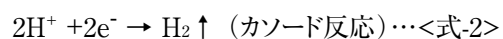
2.4 促進試験後の塗膜評価項目

アルキドクリヤー塗膜試験片およびエポキシクリヤー塗膜試験片を、23℃塩水浸漬試験および塩水噴霧試験に供したのち、経時で電気化学的測定および塗膜下金属のさび発生程度を、下記要領で測定した。

2.4.1 電気化学的測定(カレントインタラプタ法)

金属の腐食は金属表面に形成される局部電池に基づく電気化学反応である。すなわち、金属表面において、金属が金属イオンとなって溶解し電子を放出する反応が起こる場所と、水素イオンの還元反応や水酸化物イオンの生成反応等によって、電子を消費する反応が起こる場所が生ずる。

電子放出反応(酸化反応)の起こる場所をアノード、電子消費反応(還元反応)の起こる場所をカソードと称する。鉄の場合の反応の例を下記に示す。



アノード反応とカソード反応は必ず当量で進行し、電気的中性が保たれる。従って、一方の反応が抑制されれば自動的に他方の反応も制御される。

鉄の腐食反応の概要を図1に示す。金属が腐食する場合、必ず腐食電流が流れるため、その腐食電流値を測定すれば、腐食しやすいか、あるいは腐食しにくいかが判定できる。

筆者らは、カレントインタラプタ法を塗装鋼に適用できることを見いだし¹⁾、数多くの検証実験を行って、1998年腐

食防食協会の技術賞を授賞した。さらに、北斗電工株式会社と共同で塗膜下金属腐食診断装置を開発した。カレントインタラプタ法は、塗装鋼に、極少量の電流を印加し、その後印加を停止した後電位の減衰曲線から塗膜成分の抵抗値(塗膜抵抗)と容量値(塗膜容量)、金属界面の抵抗値(分極抵抗)と容量値(分極容量)を分離して測定する方法である。

筆者らの過去の研究から、カレントインタラプタ法で測定した分極抵抗値と塗装試験片の防食性に相関があることは証明されている。^{2)~5)}

それは、Sternが提唱した分極電流と分極抵抗は反比例の関係にある事を証明するものでもある。

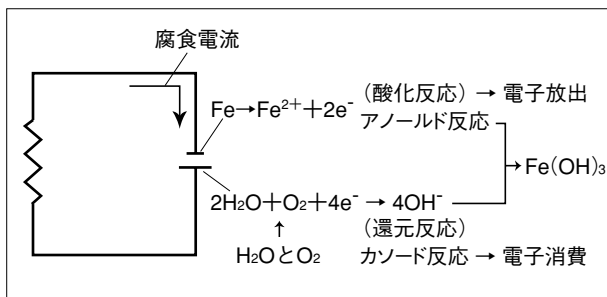


図1 鉄の腐食反応

今回、23℃塩水浸漬試験および塩水噴霧試験で促進劣化させたクリアー塗装試験片の電気化学的挙動を、塗膜下金属腐食診断装置(HL201)を用いて測定した。測定条件を以下に示す。

- ・測定環境：23℃×50%RH
- ・参照極：銀/塩化銀電極
- ・対極：白金
- ・電解液：3%食塩水

2.4.2 塗膜下さび面積の測定

クリアー塗膜試験片の促進劣化試験において、塗膜下に発生したさびの程度を経時で算出した。具体的には、市販の画像ソフトを用い、電気化学的測定部分のさび発生面積率を算出した。

3. 結果と考察

3.1 塗装試験片の膜厚

前記2.1で作製した各促進試験における目標膜厚と実際の平均膜厚は下記のとおりであり、目標膜厚/実測膜厚で表示する。

・23℃塩水浸漬

アルキドクリアー塗膜：15/14、30/24、60/45(μm)

エポキシクリアー塗膜：15/19、30/35、60/77(μm)

・塩水噴霧試験

アルキドクリアー塗膜：15/13、30/24、60/45(μm)

エポキシクリアー塗膜：30/35、60/75(μm)

3.2 23℃塩水浸漬試験

3.2.1 アルキドクリアー塗膜

アルキドクリアー塗膜試験片の、各膜厚での分極抵抗値および分極容量値の経時変化を図2に示す。

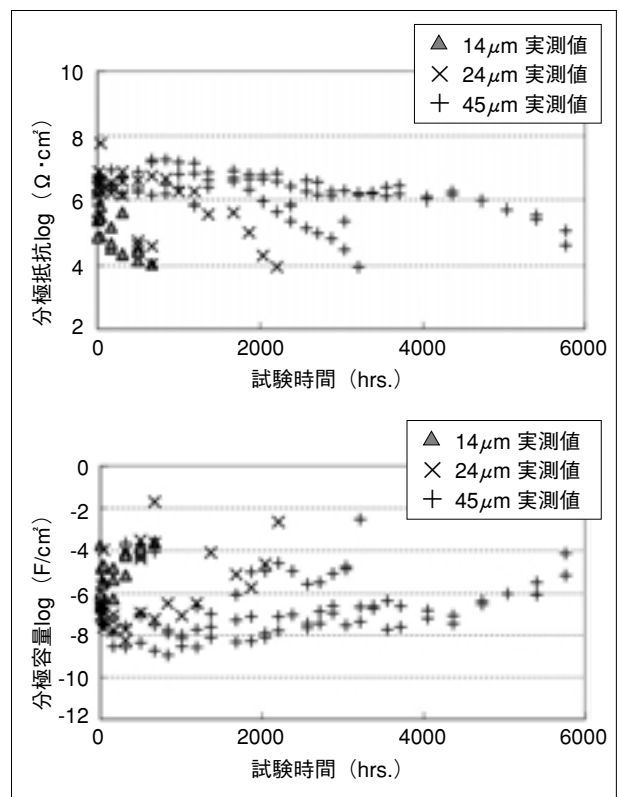


図2 23℃塩水浸漬試験におけるアルキドクリアー塗膜試験片の分極抵抗、分極容量経時変化

(1) 膜厚が $14\mu\text{m}$ の薄膜試験片の場合、画像ソフトで算出したさび発生面積率は168時間で1~5%程度となり、分極抵抗値も $10^4\sim 10^5\Omega\cdot\text{cm}^2$ のオーダーと、低い値を示した。

(2) 膜厚が $24\mu\text{m}$ の場合、2枚は672時間で劣化が大きく試験を終了した。残り1枚も1368時間で分極抵抗値は $10^5\Omega\cdot\text{cm}^2$ のオーダーまで低下し、さび発生面積率も2.7%まで広がっていた。

(3) 膜厚が $45\mu\text{m}$ の場合、試験片によりバラツキがあるが2208時間経過してさび発生面積率は2~4%、分極抵抗は $10^5\sim 10^6\Omega\cdot\text{cm}^2$ のオーダーである。1枚の試験片は大きく劣化しているが、他の2枚は4056時間経過後のさび発生面積率は5~7%程度で、分極抵抗値は $10^6\Omega\cdot\text{cm}^2$ のオーダーである。それ以降評価終了の6096時間経過まで分極抵抗値は $10^6\sim 10^4\Omega\cdot\text{cm}^2$ のオーダーと少しずつ低下する傾向であったが、さび発生面積率は30%程度まで大きく拡大した。

3.2.2 エポキシリヤー塗膜

エポキシリヤー塗膜試験片の、各膜厚での分極抵抗値および分極容量値の経時変化を図3に示す。

(1) 膜厚が $19\mu\text{m}$ の場合、さび発生面積率が目立つ1%となる浸漬時間は2000時間で分極抵抗値は $10^6\Omega\cdot\text{cm}^2$ のオーダーであった。分極抵抗値が $10^5\Omega\cdot\text{cm}^2$ のオーダーまで低下した8280時間経過後のさび発生面積率は6~8%であった。

(2) 膜厚が $35\mu\text{m}$ の場合、1枚の試験片は初期塗膜欠陥の影響か840時間で評価を終了した。残り2枚の試験片は、11424時間経過後、さび発生面積率は8%前後で分極抵抗値は $10^7\Omega\cdot\text{cm}^2$ のオーダーであった。

(3) 膜厚が $77\mu\text{m}$ の場合、11424時間経過後もさびの発生はなかった。また、分極抵抗値が高く、カレントインタラプタ測定上限である $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}^2$ のオーダーを超えていた。

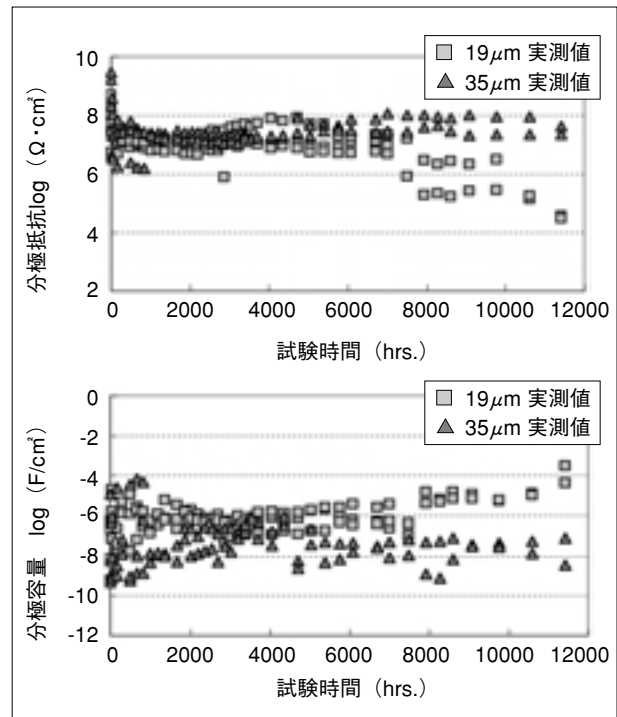


図3 23℃塩水浸漬試験におけるエポキシリヤー塗膜試験片の分極抵抗、分極容量経時変化

3.2.3 さび発生面積と分極抵抗の相関

23℃塩水浸漬試験におけるアルキドリヤー塗膜試験片とエポキシリヤー塗膜試験片の二値化したさび発生面積率の代表例を図4に示す。また、アルキドリヤー塗膜試験片のさび発生面積率と分極抵抗値の関係を図5に、エポキシリヤー塗膜試験片のさび発生面積率と分極抵抗値の関係を図6に示す。

(1) アルキドリヤー塗膜試験片の場合、さび発生面積率が約15%までの範囲で、多少のバラツキはあるがさび発生面積率の増加とともに分極抵抗値が低下する傾向が見られた。

(2) エポキシリヤー塗膜試験片の場合、さび発生面積率が約15%までの範囲で、アルキドリヤー塗膜と同様の傾向が見られた。また、アルキドリヤー塗膜と比べて、全体的に分極抵抗値のオーダーが高い傾向にあった。

	さび発生面積率				
	0.5%	1.0%	2.0%	3.0%	5.0%
アルキド クリヤー 塗膜試験片					
エポキシ クリヤー 塗膜試験片					

図4 23℃塩水浸漬におけるアルキドクリヤー塗膜試験片とエポキシクリヤー塗膜試験片の二値化したさび発生面積率

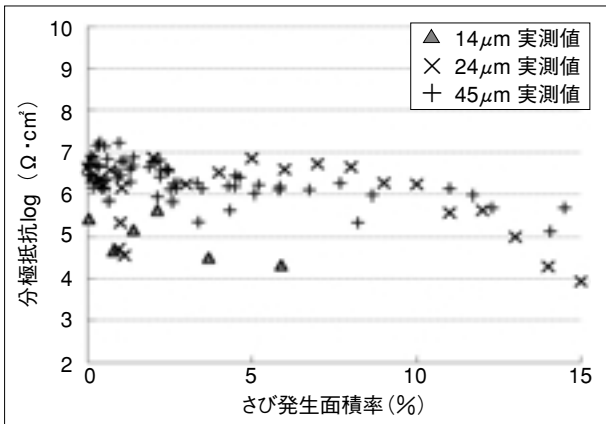


図5 23℃塩水浸漬試験におけるアルキドクリヤー塗膜試験片のさび発生面積率と分極抵抗値の関係

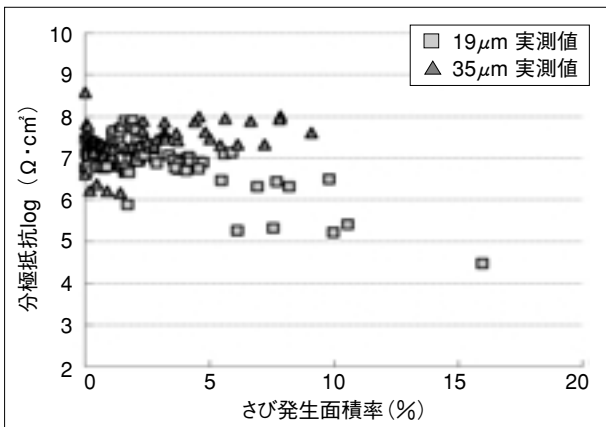


図6 23℃塩水浸漬試験におけるエポキシクリヤー塗膜試験片のさび発生面積率と分極抵抗値の関係

3.3 塩水噴霧試験

アルキドクリヤー塗膜試験片およびエポキシクリヤー塗膜試験片を塩水噴霧試験機から取り出し、水洗および乾燥後、3%食塩水に30分浸漬した後、塗膜下金属腐食診断装置にて電気化学的測定を行った。

3.3.1 アルキドクリヤー塗膜

アルキドクリヤー塗膜試験片の、各膜厚での分極抵抗値および分極容量値の経時変化を図7に示す。

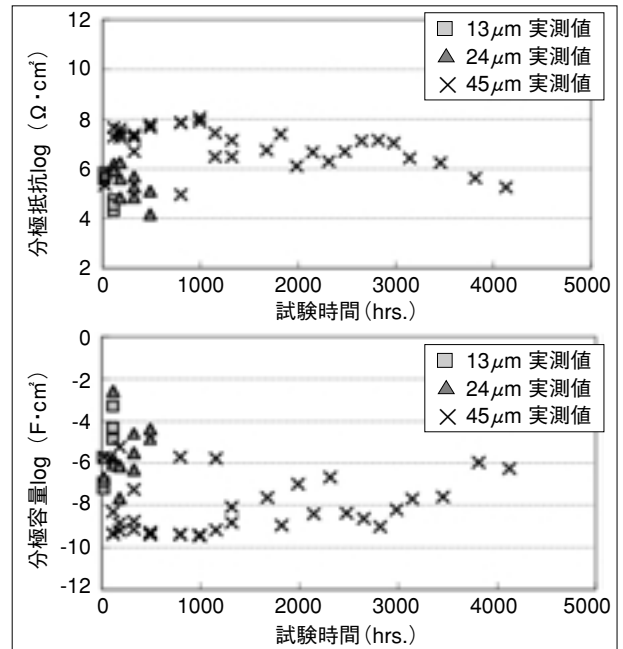


図7 塩水噴霧試験におけるアルキドクリヤー塗膜試験片の分極抵抗、分極容量経時変化

(1) 膜厚が $13\mu\text{m}$ の場合、113時間経過後のさび発生面積率は1%程度と多く、分極抵抗値 $10^4\Omega\cdot\text{cm}^2$ のオーダーであり、塩水浸漬より劣化が早かった。塩水噴霧試験の方が、塩水浸漬よりも温度が高いこと、また腐食因子となる酸素が常に供給されることによると考えられる。

(2) 膜厚が $24\mu\text{m}$ の場合、3枚の試験片とも劣化が早く488時間で、さび発生面積率は0.3~2%、分極抵抗値は $10^4\Omega\cdot\text{cm}^2$ オーダーであった。

(3) 膜厚が $45\mu\text{m}$ の場合、試験片によりバラツキはあるものの、上記膜厚より長期耐久性を有していた。最も耐久性が良好な試験片は、4126時間経過でさび発生面積率は1%程度、分極抵抗値は $10^5\Omega\cdot\text{cm}^2$ のオーダーであった。

3.3.2 エポキシリヤー塗膜

エポキシリヤー塗膜試験片の、各膜厚での分極抵抗値および分極容量値の経時変化を図8に示す。

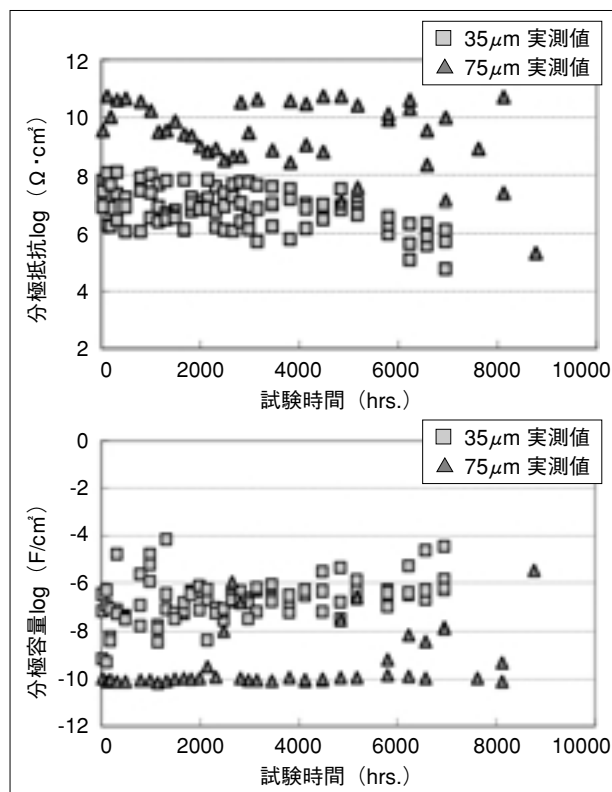


図8 塩水噴霧試験におけるエポキシリヤー塗膜試験片の分極抵抗、分極容量経時変化

(1) 膜厚が $35\mu\text{m}$ の場合、さび発生面積率が1%に達した時の分極抵抗値は $10^6\sim 10^7\Omega\cdot\text{cm}^2$ のオーダーであ

った。評価終了時の6949時間で、バラツキはあるが、さび発生面積率は8~13%程度、分極抵抗値は $10^5\sim 10^7\Omega\cdot\text{cm}^2$ のオーダーであった。

(2) 膜厚が $75\mu\text{m}$ の場合、上記膜厚よりも耐久性を有していた。試験片によりバラツキはあるものの、最も耐久性良好な試験片は、8766時間経過で、さび発生面積率は0.1%程度、分極抵抗値は $10^5\Omega\cdot\text{cm}^2$ のオーダーであった。

3.3.3 さび発生面積と分極抵抗の相関

塩水噴霧試験におけるアルキドリヤー塗膜試験片のさび発生面積率と分極抵抗値の関係を図9に、エポキシリヤー塗膜試験片のさび発生面積率と分極抵抗値の関係を図10に示す。

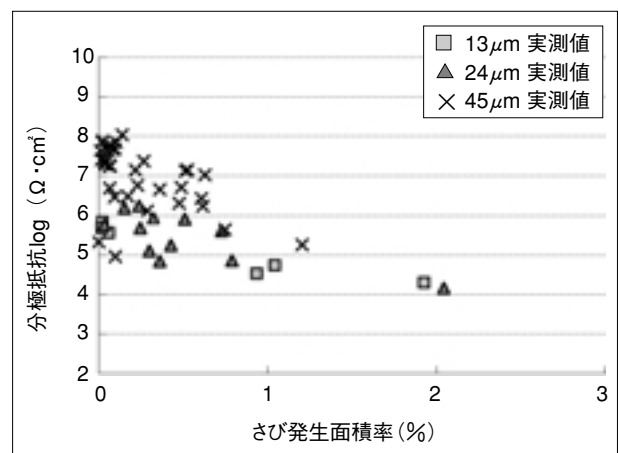


図9 塩水噴霧試験におけるアルキドリヤー塗膜試験片のさび発生面積率と分極抵抗値の関係

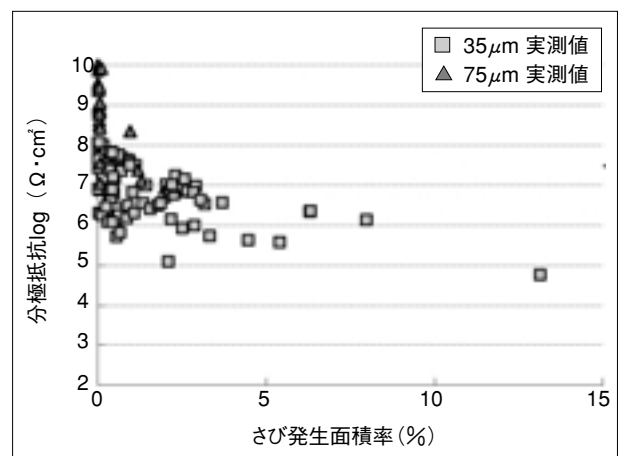


図10 塩水噴霧試験におけるエポキシリヤー塗膜試験片のさび発生面積率と分極抵抗値の関係

(1) アルキドクリヤー塗膜試験片の場合、塩水噴霧試験においては劣化が早く、塗膜の密着性も低いことからさび発生面積率3%程度ではほとんどの評価を終了した。さび発生面積率0.5%では、分極抵抗値が $10^5 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ オーダーであった。分極抵抗値が $10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ オーダーの時、さび発生面積率は1%前後であった。

(2) エポキシクリヤー塗膜試験片の場合、さび発生面積率0.5%では、分極抵抗値は概ね $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ オーダーであり、アルキドクリヤー塗膜試験片より分極抵抗値が高い傾向にあった。

(3) さび発生面積率に関係なく、エポキシクリヤー塗膜試験片の分極抵抗値は、アルキドクリヤー塗膜試験片の分極抵抗値より高い値を示していた。

4. まとめ

アルキドクリヤー塗膜試験片およびエポキシクリヤー塗膜試験片の塗膜厚を変えて23℃塩水浸漬試験と塩水噴霧試験を実施し、カレントインタラプタ法による電気化学的測定とさび発生面積率を測定した結果、下記のことになった。

(1) クリヤー塗膜での塗膜下に発生するさびの量(面積率)増加にともない分極抵抗値が低下することが確認できた。従って、電気化学的測定を実施すれば、塗膜下金属の劣化も判定できる。

(2) さび発生面積率と分極抵抗値の相関を考察すると、0.5%さび面積に達した時の分極抵抗値はアルキドクリヤー塗膜試験片で $10^5 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ オーダー、エポキシクリヤー塗膜試験片で $10^6 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ オーダーであった。

(3) スポット的な分極抵抗値で塗膜下さび程度の判定は難しく、初期からの測定結果を追跡することにより判断される。また、塗膜種によっても異なる。

(4) アルキドクリヤー塗膜試験片と、エポキシクリヤー塗膜試験片のさびの状況が異なり、前者は酸素が十分補給された時の赤さびであり、後者は酸素の補給が不十分な時の黒さびであった。エポキシクリヤー塗膜の腐食因子遮断性を物語るものである。

参考文献

- 1) 田邊弘往：表面技術 Vol.45 No.10 p43 (1999)
- 2) 田邊弘往、永井昌憲他：腐食防食協会主催、第99回腐食防食シンポジウム資料 (1994)
- 3) 永井昌憲、山本基弘、松本剛司、多記徹、田邊弘往：色材協会誌 Vol.77 No.12 p548 (2004)
- 4) 永井昌憲、松本剛司、多記徹、宮下剛、山本基弘、里隆幸：第24回防錆防食技術発表大会講演予稿集 p129 (2004)
- 5) Masanori Nagai, Hiroyuki Tanabe, Tohru Taki, Masafumi Kano: Proceedings of Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings 5 (1997)

謝辞

本研究の推進にあたり、(財)電力中央研究所のご協力をいただいたので、ここに謝意を表します。