

カレントインタラプタ法を用いた塗膜寿命予測

Forecasting Technique of a Paint Film Durability Using the Current Interrupter Method of Electrochemical Measurements



技術開発部門
研究部 研究第一グループ
防食技術チーム
Technical Development Division.
Research Department, Research Group 1
Protective Coatings Technology Team

岩瀬 嘉之
Yoshiyuki IWASE

1. はじめに

国内の社会資本の劣化が進行し、安心・安全を脅かす鋼構造物の増加が問題視されている。それに伴い適切な維持管理の重要性が改めて認識されるようになってきた。鋼構造物の腐食対策には、各種腐食環境に応じ塗装、電気防食、金属めっきや金属被覆など適切な方法が適用され、その中でも防食塗装は、最も経済的で効果の高い腐食対策として、幅広い分野で使用されている。防食塗装が施された多くの鋼構造物の劣化判定は、塗膜外観の変状を目視で評価する方法が一般的である。しかし、目視で発錆箇所を確認した時点で塗膜下鋼材の腐食は進行していることになり、建設当初の鋼構造物の耐力を取り戻すことは困難で、高価な修繕になってしまう。そのような被害を未然に防ぐ予防保全に加え、ライフサイクルコスト(LCC)を低減するためには、発錆を未然に予測し、発錆前の適切な時期に塗り替え塗装することが重要となってくる。本報では、ISO 13129に認定されている電気化学的測定手法の一つであるカレントインタラプタ法の原理と適用事例、ならびにカレントインタラプタ法による塗膜寿命予測を組み込んだ「DNT塗膜診断システム」について紹介する。

2. 電気化学的測定手法

鋼構造物の防食塗膜は、様々な腐食環境下で様々な劣化過程をとるため、一義的な現象で説明することは困難であり、そのため鋼材の腐食に至る時期の予測は極めて困難である。

防食塗膜の劣化を判定する方法には塗膜外観、付着性の評価や電気化学的測定手法などがある。塗膜外観や付着性の評価は簡便であることから汎用的に採用されており、評価時点での塗膜劣化程度や鋼材腐食程度を判断するには適切かつ重要である。一方、電気化学的測定手法は評価時点での塗膜劣化、鋼材腐食の評価のみならず、鋼材腐食の開始時期、すなわち防食塗膜による防食寿命予測が可能な技術として注目されている。

2.1 電気化学的測定手法の種類と特長

鋼材の腐食反応は電気化学的反応に基づくものであることから、鋼材の電気化学的特性の評価は、腐食反応の機構や腐食速度の情報を得るための有効な手段である。塗装鋼の場合も同様で、塗膜を透過して鋼材界面に達した水や酸素が塗膜下鋼材腐食に及ぼす影響の評価に電気化学的評価法は効果的である。

各種電気化学的測定法の特長を検討し、表1にまとめた¹⁾。各々の測定法には塗膜の劣化程度により、得意

とする測定範囲がある。当社では健全塗膜に近い状態から劣化過程まで広い範囲の塗膜下腐食測定が可能なカレントインタラプタ法を塗装鋼に適用してきた^{2~7)}。

表1 塗装鋼の電気化学的測定の特長

方法	測定法	メリット	デメリット
直流法	直流塗膜抵抗測定法	・測定が簡単 ・高抵抗塗膜が測定できる	測定情報が少ない
	カレントインタラプタ法	・測定が短時間 ・高抵抗塗膜の測定ができる(塗膜抵抗、分極抵抗などの電気化学的パラメータの測定ができる)	
交流法	交流インピーダンス法(現場測定用)	・測定が短時間 ・塗膜のインピーダンスを測定する(測定周波数100Hz~1kHz) ・現場測定が可能	高抵抗塗膜の測定に限界がある
	ACケミカルインピーダンス法	・高抵抗塗膜のインピーダンスが測定できる ・塗装鋼の塗膜下腐食測定ができる(塗膜抵抗、分極抵抗などの電気化学的パラメータの測定ができる) 現在盛んに塗装鋼を対象にした研究がされている	測定が比較的長時間かかる(測定周波数0.01Hz~60kHz)

なお、カレントインタラプタ法は2012年にISO 13129 (Paints and varnishes. Electrochemical measurement of the protection provided to steel by paint coatings. Current interrupter technique, relaxation voltammetry technique and DC transient measurements)に認定された手法であり、その原理を以下に説明する。

2.2 カレントインタラプタ法

2.2.1 カレントインタラプタ法の原理

カレントインタラプタ法とは、測定セルに微小な定電流パルスを印加したときの試料電極の分極過渡現象を測定し、塗装鋼の塗膜下鋼材の分極抵抗、電気二重層容量(分極容量)のパラメーターを求めるものである⁸⁾。塗膜下鋼材界面の接着力低下、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鋼材腐食の進行を知ることができる。

塗装鋼の等価回路を簡略化して図1に示す。ここで R_s は溶液抵抗を示し、 C_f 、 R_f は塗膜の容量と抵抗を、

C_{dl} 、 R_e は塗膜下鋼材面の電気二重層容量(分極容量)と分極抵抗を示す。これらが直列回路を形成しているとして、その結果、時定数 τ に顕著な差が存在すれば、塗膜と塗膜下鋼材面の分極現象を分離することが可能になる。一般には溶液抵抗は数十 Ω 以下であり、また塗膜回路では容量が約 $10^{-9} \sim 10^{-10}F$ 、抵抗が $10^6 \sim 10^7\Omega$ であるから、塗膜の時定数 τ_f (容量 C_f と抵抗 R_f の積)は約1msec程度となる。一方、塗膜下鋼材表面の時定数 τ_e は10sec程度であり、両者の時定数の間には顕著な差異が生じている。この現象を微小定電流の印加、切断時の分極曲線として図2に示すと、両者の時定数は明らかに差があることから、塗膜の分極現象を除去して、塗膜下鋼材面の分極現象を測定することが可能である。

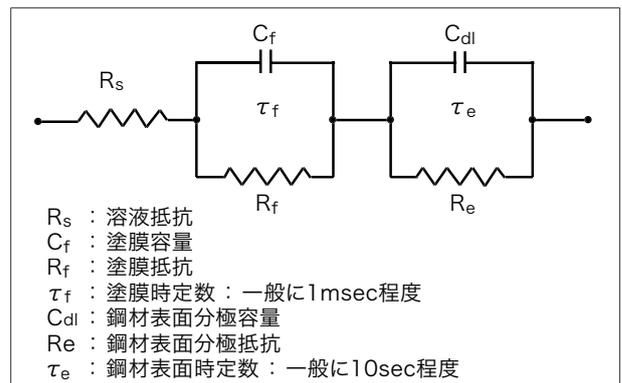


図1 塗装鋼の等価回路

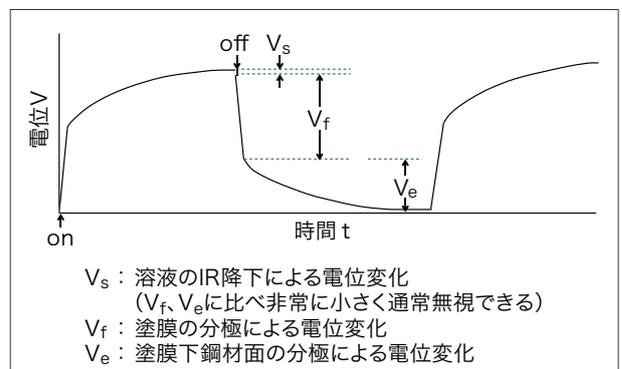


図2 定電流パルス印加、切断時の分極曲線

2.2.2 塗膜の分極

塗膜の分極現象における電位 V と電流 i の関係は、定電流印加の際の分極現象では、次の式で表される。

$$i = i_{Rf} + i_{Cf} = V_f / R_f + C_f (dv/dt) \quad (1)$$

したがって、

$$V = iR_f (1 - e^{-t/\tau_f}) \quad (2)$$

ここに、 $\tau_f = R_f C_f$

電流切断時の電位減衰は

$$V = iR_f e^{-t/\tau_f} \quad (3)$$

ここに、 $\tau_f = C_f R_f$

したがって、

$$\log V = \log iR_f - t/2.3\tau_f \quad (4)$$

となる。

式(4)をグラフにプロットすると図3となり、ここから時定数 τ_f 、塗膜容量 C_f と塗膜抵抗 R_f を求めることができる。

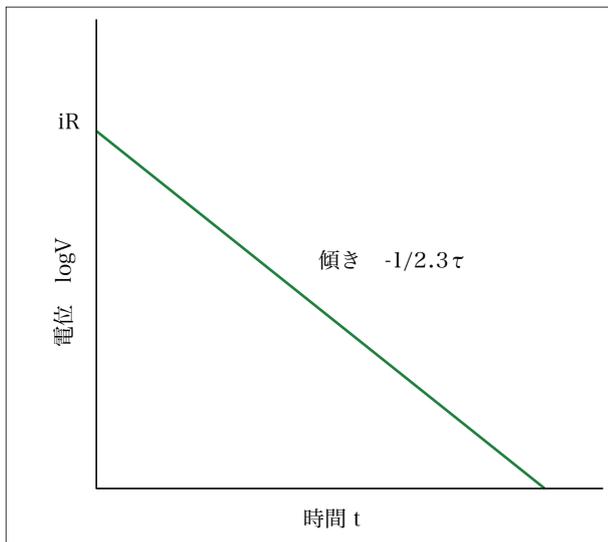


図3 電位と時間の関係

2.2.3 塗膜下鋼材面の分極

塗膜下鋼材面では、定電流印加時に電解液を介して電極反応、すなわち腐食反応が起こる。このとき、 $O_x + ne \rightleftharpoons R_{ed}$ なる酸化還元系の電極反応の電位と電流の関係は、電極表面の反応種の濃度が、沖合濃度と平衡になっているとき、ファラデー電流 i_f は、

$$i_f = i_0 [\exp(-\alpha nF\eta/RT) - \exp\{(1-\alpha)nF\eta/RT\}] \quad (5)$$

で表される。ここで、 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 :過電圧を示している。

ただし式(5)は、電解開始直後や電子移動反応抵抗がきわめて大きい場合に適用できるものであり、一般には電解が進むにつれて電極界面に反応種の濃度勾配ができるので、電流と電位の関係は

$$i_f = i_0 [(C_0/C_0^*) \exp(-\alpha nF\eta/RT) - (C_R/C_R^*) \exp\{(1-\alpha)nF\eta/RT\}] \quad (6)$$

で表される。ここで、 C_0 、 C_R は電極上の O_x および Red の濃度を示す。

ここでは、低電流密度を短時間印加することにより、電極界面の反応種の温度勾配の発生を極力除去したこと、またこの式の単純化を図り、その取り扱いを容易にする意図から、式(5)をもって論じる。

定電流印加の際、

$$i = C_{dl} (d\eta/dt) + i_0 [\exp(\alpha nF\eta/RT) - \exp\{(1-\alpha)nF\eta/RT\}] \quad (7)$$

$i) nF\eta/RT \ll 1$ のとき ($\eta \leq 10\text{mV}$)

式(7)の指数関数を展開して近似すると、 $0 < \alpha < 1$ であるから

$$\begin{aligned} i &= C_{dl} (d\eta/dt) + i_0 [(1 + \alpha nF\eta/RT) - \{1 - (1-\alpha)nF\eta/RT\}] \\ &= C_{dl} (d\eta/dt) + i_0 nF\eta/RT \end{aligned} \quad (8)$$

式(8)の微分方程式を解いて

$$\eta = (i/i_0) (RT/nF) \{1 - \exp(-t/\tau)\} \quad (9)$$

ここに

$$\tau = C_{dl} RT/nFi_0 = CR_e \quad (10)$$

$$R_e = RT/nFi_0 \quad (11)$$

$$i_0 = RT/R_e nF \quad (12)$$

$$C_{dl} = \tau/R_e \quad (13)$$

tが非常に小さい場合は

$$i = C_{dl} [d\eta/dt]_{t=0} \quad (14)$$

また、式(9)は式(4)と同様に扱うことができるので、図3のグラフから時定数 τ および分極抵抗 R_e が求まり、分極容量 C_{dl} が算出される。 RT/nF が既知であれば、 i_0 すなわち腐食速度も求めることができる。

ii) $nF\eta/RT \gg 1$ のとき

アノード分極の場合はカソード電流が無視できるので

$$i = C_{dl} (d\eta/dt) + i_0 \exp(\alpha nF\eta/dt) \quad (15)$$

電流切断の際の減衰は $i=0$ とおけるので

$$C_{dl} (d\eta/dt) = -i_0 \exp(\alpha nF\eta/dt)$$

この微分方程式を解くと

$$t = (CRT/i_0 \alpha nF) \exp(-\alpha nF\eta/RT) \quad (16)$$

したがって、

$$\eta = (-RT/\alpha nF) \ln t + (RT/\alpha nF) \ln (CRT/i_0 \alpha nF) \quad (17)$$

となり、図4の η -log tの関係からターフェル係数が求まる。

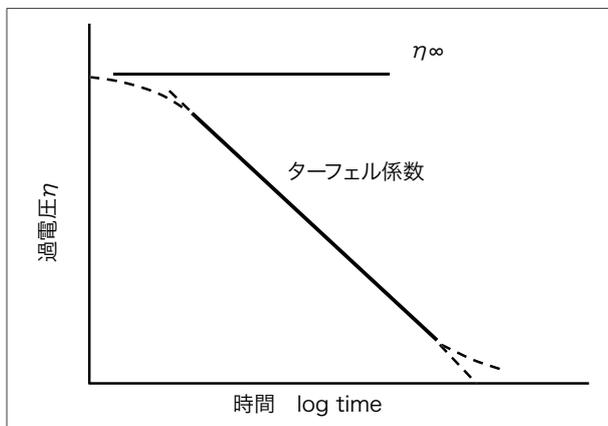


図4 電位減衰における電位と時間の相関

得られたターフェル係数と分極抵抗 R_e とから、スターンの式(式(18))より腐食速度が決まる。

$$i_{corr.} = b_a \cdot b_c / 2.3R_e (b_a + b_c) \quad (18)$$

ただし、式(18)は過電圧 $\eta < 10\text{mV}$ の範囲で成立する。ここに、

$$b_a = 2.3RT/\alpha nF \quad (19)$$

$$b_c = 2.3RT/(1-\alpha)nF \quad (20)$$

2.3 カレントインタラプタ法の検証例

2.3.1 さびの発生と腐食電流および分極抵抗の相関

佐藤らはアクリル塗膜のさびのレイティングNo.と腐食電流の相関および腐食電流とカレントインタラプタ法で測定した分極抵抗の相関を検討した⁸⁾。図5・図6は、目視でさびが認められなかった塗装鋼の腐食電流は $10^{-2}\mu\text{A}$ 以下であり、その値は分極抵抗が $5.5 \times 10^6 \Omega$ 以上に相当するとした。塗膜下でさびが発生するかどうか腐食の程度の判断は、分極抵抗値として $5.5 \times 10^6 \Omega$ が境界線と考えられる。

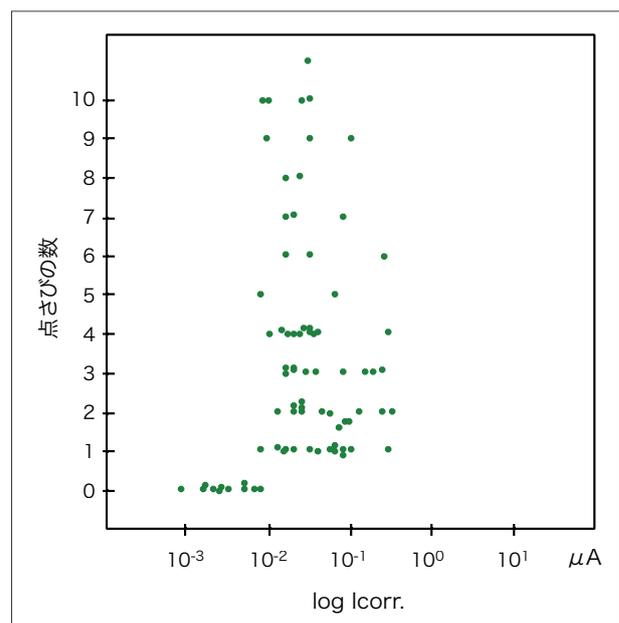


図5 発生さびと腐食電流の関係⁹⁾

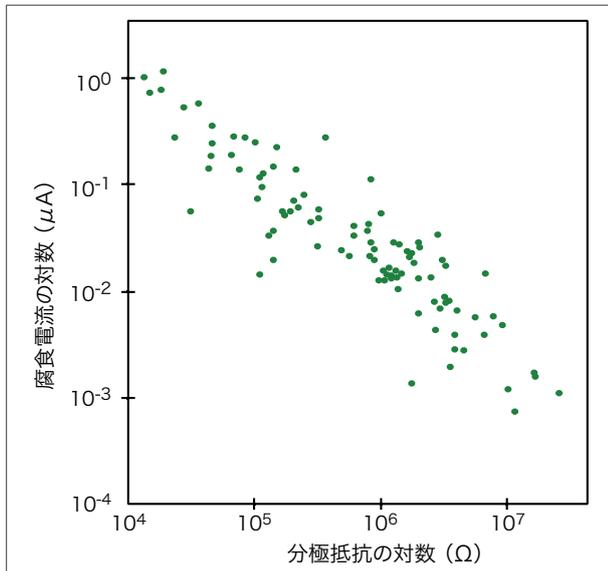


図6 3%食塩水中の塗装鋼板の分極抵抗と腐食電流の関係⁹⁾

また、著者らは、ポリウレタン樹脂塗装系で塗装した試験片を腐食環境の異なる海岸地域、田園地域で暴露試験を実施し、外観変状(さび評点: ASTM D601-01のさび面積率)とカレントインタラプタ法による分極抵抗値との関係について確認した。約51ヵ月間、暴露試験に供した塗装試験片の分極抵抗値は、目視による塗膜外観の発錆より早い段階で、塗膜劣化および塗膜下腐食の進行を把握することができたとしている⁹⁾。

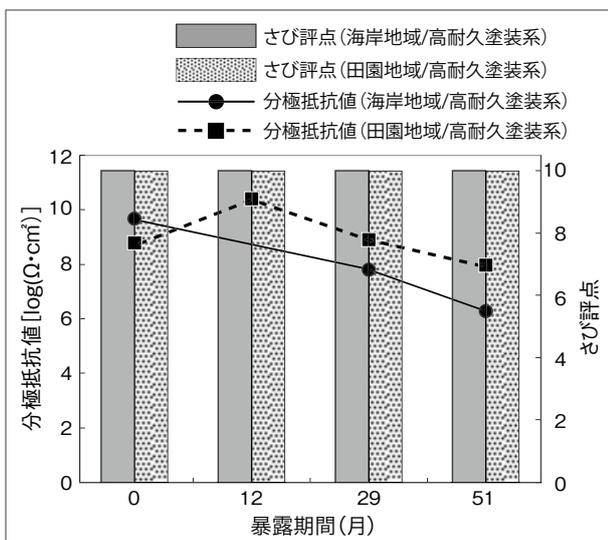


図7 分極抵抗値と塗膜外観のさび評点

以上の結果より、塗膜下腐食とカレントインタラプタ法で測定した分極抵抗値には大きな相関があり、塗装鋼の耐久性評価および劣化判断に効果的であると考えられる。

2.3.2 塗膜の膜厚が防食性に及ぼす影響

塗膜を厚く塗れば一般的に防食性を長期発揮することは周知である。永井らはカレントインタラプタ法を用いて下塗り塗膜の膜厚と分極抵抗値の関係を検討した¹⁰⁾。図8から、膜厚が60 μm 以下では分極抵抗値の低下が著しく、100 μm 以上、特に150 μm 塗装すると長期間高抵抗値を維持していることがわかる。

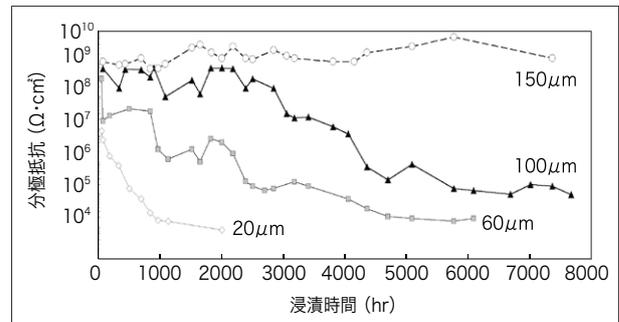


図8 3%食塩水浸漬における各種膜厚の分極抵抗経時変化

3. DNT塗膜診断システム

当社では、多種の塗装仕様で塗装した試験片を様々な腐食環境下で暴露試験を実施し、カレントインタラプタ法による電気化学的測定の結果を蓄積してきた。その膨大な結果から、ある時点での点測定でも、塗膜および塗膜下鋼材表面の劣化の程度を経年で示すことを可能にした。すなわち、鋼構造物の防食塗膜の寿命予測を可能としている。

カレントインタラプタ法による電気化学的測定手法を組み込んだ「DNT塗膜診断システム」は、塗膜健全度および塗膜下鋼材の腐食状況から塗り替えの時期を判定でき、最適な塗装仕様を提案することで鋼構造物の安全性の確保や計画的な維持管理、ひいてはライフサイクルコスト(LCC)の低減に役立terることを目的とし

ている。
 そのフローを図9、ならびに概要を以下に示す。

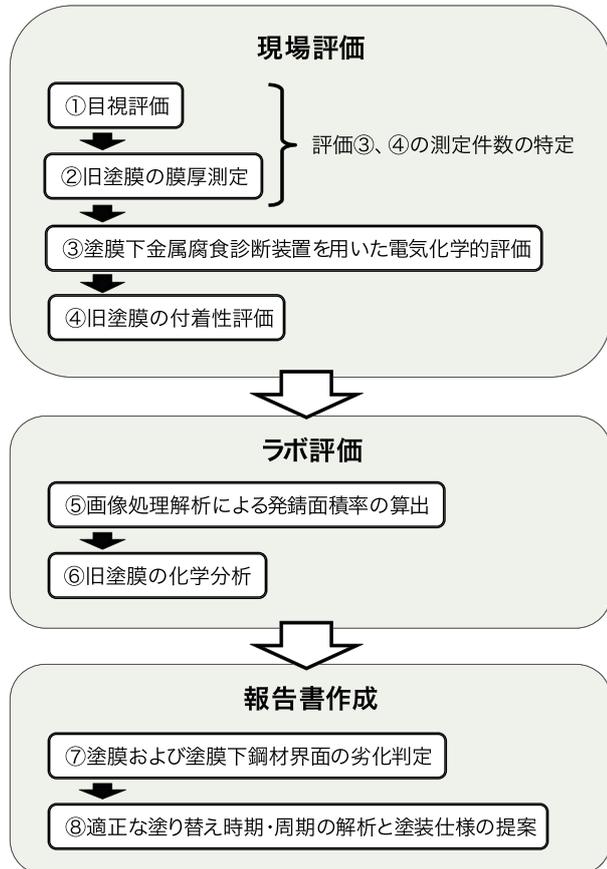


図9 『DNT塗膜診断システム』のフロー

①目視評価

塗膜外観の目視による評価は、構造物全体の劣化を把握することができるため、重要な調査である。その結果から、診断対象となる鋼構造物における塗膜劣化や鋼材腐食している部位を見出し、次に説明する現場評価を実施する部位の特定や測定件数を決定する。目視評価はさび・はがれ・割れの程度を数値化することを基本に塗膜表層の劣化程度を判定するが、要望に応じて膨れ・白亜化・変退色の測定を追加する。

②旧塗膜の膜厚測定

塗り替えが繰り返されると、膜厚は厚くなっていく。塗り替え時に旧塗膜を除去しないことが原因であるが、旧塗膜の除去には大きな費用を伴うため、塗り替え時における活膜は残す場合が多い。膜厚が過剰に厚くなる

と、塗膜内に過度な応力の発生によるはく離や、カレントインタラプタ法による電気化学的測定において異常値の原因に繋がる。旧塗膜の膜厚測定は不可欠な項目としている。

③塗膜下金属腐食診断装置(図10参照)を用いた電気化学的評価

ISO 13129で認定されたカレントインタラプタ法を採用した塗膜下金属腐食診断装置(国内特許取得)を用いた電気化学的測定によって、塗膜抵抗と塗膜容量、塗膜下鋼材表面の分極抵抗と電気二重層容量(分極容量)が代表的な値として得られる。

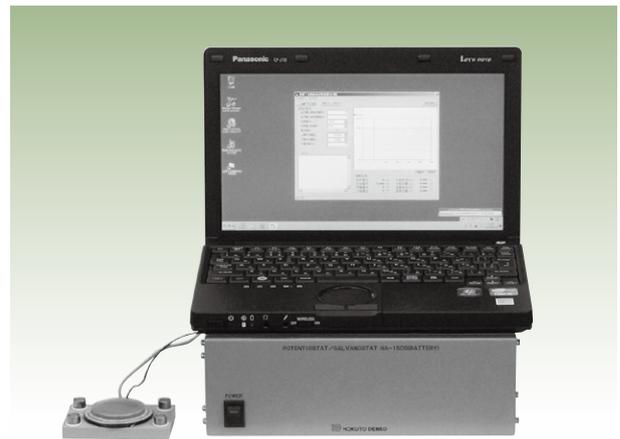


図10 塗膜下金属腐食診断装置

図11は、カレントインタラプタ法による電気化学的測定を実施した診断日の分極抵抗値と、これまで蓄積してきた劣化曲線を組み込むことで、塗り替え時期は診断日以降3~5年と推定したものである。

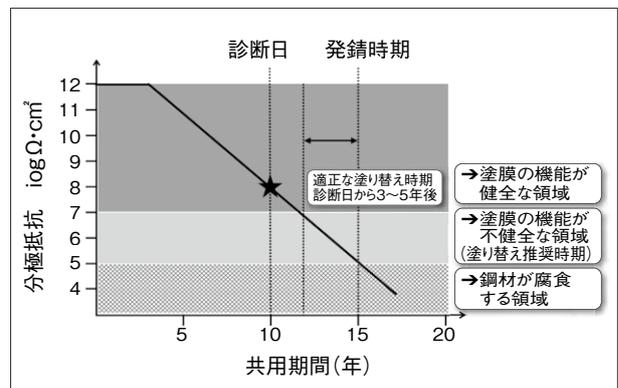


図11 分極抵抗値による劣化曲線例

④旧塗膜の付着性評価

塗膜と鋼材の付着力、塗膜間の層間付着力および各塗膜の凝集力は、新設当時と比較すると経年劣化する傾向にある。付着力が低下すると弱い衝撃でも塗膜は簡単にはく離し、塗り替え塗装が繰り返されると、経年による付着力の低下だけではなく、劣化塗膜の上に新規な塗料を塗装することで応力が発生し、その応力により付着力が限界に達することでも塗膜ははく離する。付着性の評価は塗膜の劣化を診断する上で重要な項目の一つになるとともに、目視評価では確認できない塗膜下の鋼材腐食を発見することにもつながる重要な評価方法である。

⑤画像処理解析による発錆面積の算出

目視による発錆面積の算出は、個人や経験により差が生じやすく、また、さびの大きさや頻度を表現しにくい。そこで、高解像度のデジタルカメラで評価対象となる部位を撮影し、コンピューターを用いた画像処理による正確な発錆面積率、ならびに可視化を実施している(図12参照)。

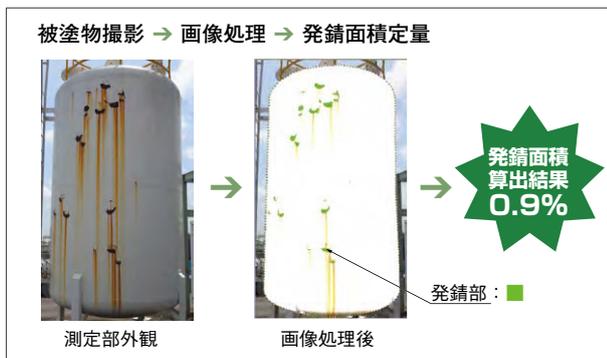


図12 画像処理解析による発錆面積率の算出

⑥旧塗膜の化学分析

旧塗膜によっては塗り重ねができない塗装仕様があり確認が必要となる。塗装履歴が不明確な場合には、診断対象の塗膜の一部を採取して、顕微鏡を用いた塗膜の断面観察による過去の塗装回数および赤外顕微鏡(FT-IR)を用いた塗膜の樹脂分析により、塗装履歴を明確にすることも重要である。

⑦塗膜および塗膜下鋼材界面の劣化評価

これらの結果を基に、現状の劣化状況を部位ごとに

数値化し、報告書に記載する。

⑧適正な塗り替え時期・周期の解析と塗り替え塗装仕様の提案

数値化した劣化状況を独自開発した診断ソフトに入力することで、防食塗膜の寿命予測に加え、LCCを考慮した最適な塗り替え時期や周期を解析する。その解析結果から、塗り替え時の素地調整のグレードおよび要望に合った経済性、環境対応や高耐久性などの各種塗装仕様が選定できるようになっている。

4. まとめ

カレントインタラプタ法を適用することで、塗膜および塗膜下鋼材界面の劣化を数値化することができるようになり、鋼材が腐食する前に塗膜寿命を予測し適切な塗り替え時期を推定することができるようになった。さらに従来の調査方法を加えることで、LCCの低減を可能とする部位の特定や塗り替え塗装仕様を提案することを述べてきた。『DNT塗膜診断システム』の活用によりLCCの低減だけではなく、安心・安全の観点からも被害を未然に防ぐ予防保全につながる。既にプラントの鋼構造物、集合住宅の鋼製設備、橋梁や高架橋などで実績があり、本システムは維持管理に活用していただけると考える。

なお、本報は色材協会誌に「塗膜診断による鋼構造物の維持管理」¹¹⁾として著者が発表したものを元に、加筆修正した内容であることをお断りしておく。

参考文献

- 1) 田邊弘往: 表面技術, 45, 1009 (1994)
 - 2) 田邊弘往、多記 徹、永井昌憲:
DNTコーティング技報、1, 13 (2001)
 - 3) 松本剛司、永井昌憲:
DNTコーティング技報、5, 17 (2005)
 - 4) 永井昌憲、山本基弘:
DNTコーティング技報、9, 3 (2009)
 - 5) 鎌田由佳、里 隆幸、田辺知浩:
DNTコーティング技報、10, 23 (2010)
 - 6) 相澤 匡、森田さやか、岩瀬嘉之:
DNTコーティング技報、11, 19 (2011)
 - 7) 堀田裕貴、森田さやか:
DNTコーティング技報、14, 8 (2014)
 - 8) 佐藤 靖、星野 稔、田邊弘往:
防食技術, 28, 524 (1979)
 - 9) 岩瀬嘉之、増田清人、河合 登:
第62回材料と環境討論会2015講演集(2015)
 - 10) 関根 功、湯浅 真、田中和也、塘 健夫、
小泉文人、織田信貞、田邊弘往、永井昌憲:
J.Jpn.Soc.Colour Mater., 67, 424 (1994)
 - 11) 岩瀬嘉之:
J.Jpn.Soc.Colour Mater., 88, 85(2015)
-