

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：82627

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820427

研究課題名(和文)船舶用防食塗膜の吸水及びインピーダンスモニタリングによる塗膜劣化機構の解明

研究課題名(英文)Study on WBT Coating Degradation Mechanism by EIS and Water Absorption Monitoring

研究代表者

林原 仁志 (Hayashibara, Hitoshi)

独立行政法人海上技術安全研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：20511588

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：バラストタンク塗装系のEIS特性について検討した結果、その抵抗値は大きな温度依存性を持ち、水で飽和した塗膜では40℃以上でインピーダンスに抵抗性挙動が現れることが分かった。これにより塗装系を加熱して計測することで、腐食発生以前から塗装系の抵抗の評価を行うことが出来る。

塗装系を温度サイクルによる促進環境中において試験した結果、容量値は増加し、抵抗値は高温域で計測されその値は減少した。試験後の塗膜にフクレが発生し、塗膜下腐食の発生が見られた。塗膜の変化から考察すると、EISの変化は塗膜への水の浸入が発生したことに対応すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Resistance of Water ballast tank(WBT) coating system presented large temperature dependency in the examination. After water saturation in coating, resistive behavior was observed at higher than 40 degree C. It is concluded resistance of WBT coating system can be obtained by heating of the system before the corrosion initiation.

The deterioration of WBT coating system was examined in the corrosion test which consisted of alternate temperature conditions. Capacitance increased and resistance increased during the test. After the test, blisters and corrosion was observed. The change of impedance will be caused by the initiation of water infiltration sites in/under coating in terms of the change of coating layer.

研究分野：総合工学・船舶海洋工学

キーワード：防食塗装 塗装劣化 電気化学インピーダンス法 バラストタンク 塗膜下腐食

1. 研究開始当初の背景

船舶においては、貨物等の有無により生じる喫水の変化を緩和し、かつプロペラを確実に水没させるためにバラスタタンクが設けられている。バラスタタンクは空荷状態では海水を取り込み、貨物を積んだ状態では海水を排出して浮力を得るようになっている。タンク内は高湿度、または没水状態の厳しい腐食環境で使用されるので、鋼製の船体構造部材を保護するために、主に塗装による防食が施される。日照の影響で高温となり、かつ残余バラスタ水によって高湿度の気層環境となるタンク上部や、同じく高温となる加熱油タンクに隣接する壁面において、塗膜劣化及び鋼下腐食が特に進行する傾向にある。バラスタタンクは船舶の構造の一部でもあるため、その供用期間中において、塗膜劣化及び腐食の進行を評価することは、船舶を維持管理する上で必要である。従来行われている目視点検よりも早期にこれを検知し、かつその進行度を定量的に評価することが出来れば、船体の安全性を保ちつつ、修繕の経済性を向上できると考える。

塗装系の定量的な評価法として、電気化学インピーダンス法(EIS)が多く試みられている。EISより得られる塗装系の直流抵抗値を指標として、この低下により腐食発生を評価する方法が一般的である。しかしながら、バラスタタンク塗装の様に厚い防食塗装系では、直流抵抗値は非常に大きく、従来の手法を用いた場合、その値を初期段階から評価することが困難である。かつ、腐食発生後であっても抵抗値が高い値を維持している例が見られる⁽¹⁾。また、バラスタタンク天井部の塗膜劣化現象については、その進行モデルも含めて完全には明らかとはなっていない。

2. 研究の目的

EISにより腐食環境における塗装系のモニタリングを行う。これにより塗膜劣化及び塗膜下腐食の発生、進行とEIS計測を関連付ける知見を得て、実船の腐食評価に資することが目的である。

3. 研究の方法

(1) 実験装置

実験装置の概要を図1に示す。ブラストによる表面処理を施した長さ200mm×幅100mm×厚さ3.2mmのSS400鋼板に対し、バラスタタンク用エポキシ防食塗料を乾燥膜厚(DFT)200 ± 50µmとなるようにスプレー塗装し試験板とした。試験板表面にリング型のシリコンゴムガasketを介して、ガラスセルを固定した。ガラスセル上部には白金線対極を配した。試験板を恒温槽に入れ、外部の計測器(エヌエフ回路設計ブロック製ロックインアンプLI5640)と接続した。正弦波交流電圧を印可し、試験板の素地と対極間で二電極法によるEIS計測を行った。全試験を通じてEIS計測時の印可電圧は45 mV_{rms}か

ら100 mV_{rms}の範囲とした。

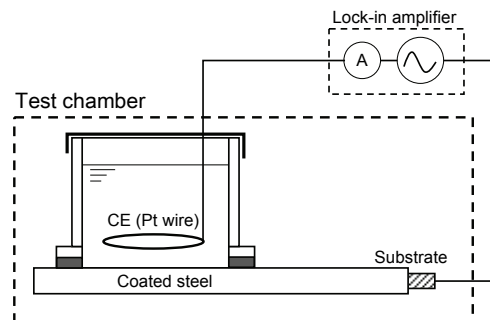


図1 実験装置模式図

(2) EIS特性に及ぼす温度及び湿度の影響

塗装系のインピーダンス特性の温度及び湿度依存性を評価した。計測セル内を濃度0.01M、5M及び10Mの各LiCl水溶液で満たし、温度を室温付近から70°Cの間で10°Cずつ変化させ、各濃度及び温度において周波数1kHzから1mHzの間のEIS計測を行った。LiCl水溶液の濃度を変えることで相対湿度(水の活量 a_w)を制御できる。前記の各濃度は、LiCl水溶液の水蒸気圧曲線⁽²⁾から、それぞれおよそ $a_w=1, 0.75, 0.4$ に相当する。

(3) 腐食試験

前記計測終了後の試験板を劣化促進試験に供した。セル内の溶液を0.01M LiCl水溶液とし、恒温槽の温度を70°C - 20.5hと25°C - 3.5hの温度サイクル環境⁽³⁻⁵⁾となるように制御した。高温側の温度は、実船環境及びIMO塗装基準(PSPC)の承認試験方法を参考にして設定した。試験は250サイクル行い、試験中に1kHz、10Hz及び1Hzのインピーダンスを約5分間隔で常時計測した。また、数十サイクルにつき1回程度の割合で1kHzから1mHzまでのEIS計測を実施した。

4. 研究成果

(1) EIS特性に及ぼす温度及び湿度の影響

図2及び図3に、 $a_w = 1$ 及び $a_w=0.4$ におけるインピーダンスのBode線図を示す。室温付近の温度域ではインピーダンスはほぼ容量(C)性挙動を示すが、より高い温度域では、低周波側に抵抗(R)性挙動が現れた。また、同じ温度であっても、水の活量の大きい方がインピーダンスの値は小さくなった。高温で低下したインピーダンスは、再び温度を降下させると容量性の挙動に戻り、温度及び水の活量によって現れた変化は可逆的であった。全てのEIS計測結果は、 R と C の並列または C 単独の等価回路の特徴を持つが、2定数回路では計測値を完全に表現することは出来なかった。誘電緩和現象に基づくインピーダンスの周波数特性にその原因があると推測される。このため、本研究では、全ての計測結果で容量性挙動を示している1kHzのインピーダンスから容量成分 C_{1000} を算出した。また、 R の評価は、最も低い周波数1mHzにお

けるインピーダンスの絶対値 $|z|_{0.001}$ を用いた。

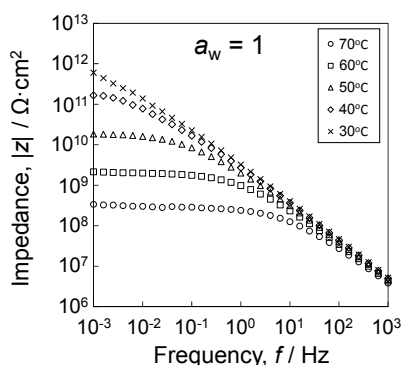


図2 $a_w=1$ における 30°C から 70°C のインピーダンスの Bode 線図

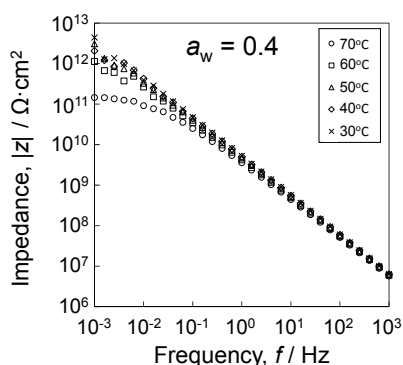


図3 $a_w=0.4$ における 30°C から 70°C のインピーダンスの Bode 線図

図4及び図5に塗膜容量 C_{1000} 及び 1mHz のインピーダンス $|z|_{0.001}$ をアレニウスプロットの形で示す。 E_A は見かけの活性化エネルギーの値である。

図4より、 C_{1000} は a_w が大きいほど増加した。水の誘電率は塗膜そのものの誘電率よりも大きい。高 a_w であるほど塗膜の吸水量が大きく、水の浸透により C_{1000} が増加したと言える。また、容量値は温度上昇により増加した。吸水量の小さい $a_w=0.4$ に比較して、 $a_w=0.75$ 及び 1 における、温度上昇による C_{1000} の増分は大きい。塗膜を構成する材料そのものの誘電率も温度により変化するが、上記結果を考慮すると、温度増加により塗膜への吸水量が増加したと考えられる。室温付近の $|z|_{0.001}$ は塗膜の抵抗成分を反映していない為、図5において E_A は 70-40°C ($a_w=1$)、70-50°C ($a_w=0.75$) 及び 70-60°C ($a_w=0.4$) の区間で算出した。 a_w の増加により塗膜の抵抗は大きく減少するが、各 a_w における活性化エネルギーに大きな差はない。またこれらの活性化エネルギーは水や電解質溶液の電気伝導度の値と比較して、その数倍大きな値であった。他のエポキシ系の塗膜についても、抵抗値に大きな温度依存性が見いだされている例がある(5-7)。バラストタンク塗膜系の抵抗温度依存

性についても、それらと同様の機構によると考えられる。

本実験により、バラストタンク塗膜系の抵抗成分は、容量成分よりもかなり大きい温度依存性を示すことを確認した。これにより、塗膜が健全な段階で抵抗成分は常温付近では計測できない場合であっても、高い温度域では値を得ることができると分かった。バラストタンク塗膜系は供用環境において、本実験に相当する温度に実際に曝されるため(8)、実船塗膜系について、例えば塗膜を短時間加熱して計測しても、その防食性を阻害することは無いと考える。

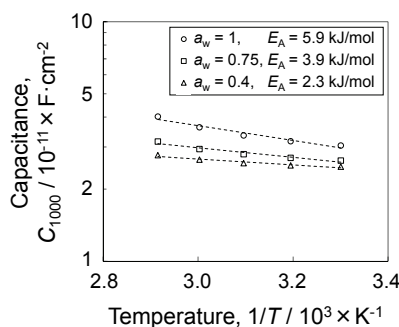


図4 1kHz における容量値 C_{1000} の温度依存性

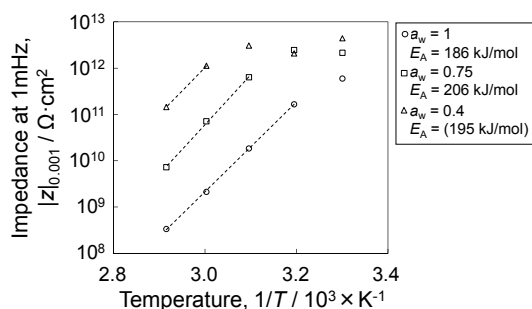
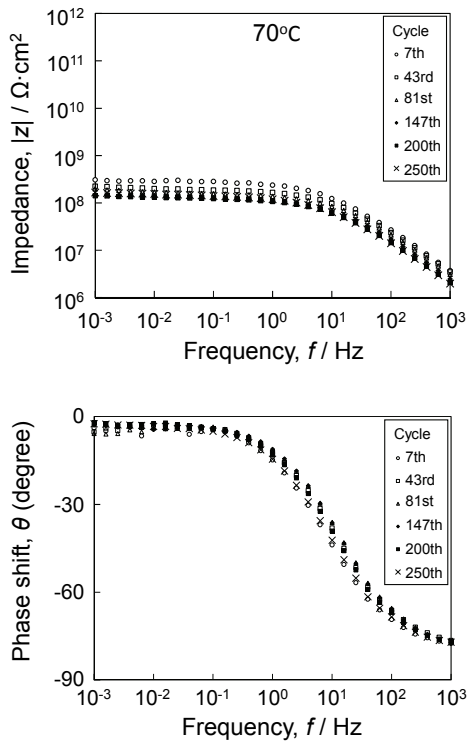


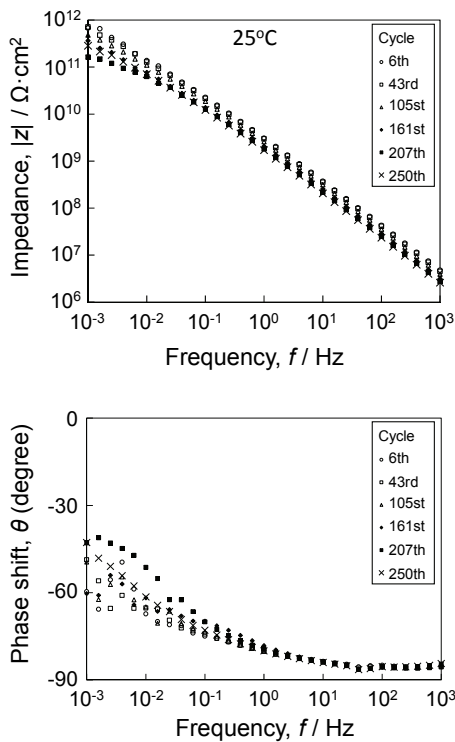
図5 1mHz におけるインピーダンス $|z|_{0.001}$ の温度依存性

(2) 腐食試験

図6に1kHzから1mHz間のEIS計測結果のBode線図を示す。それぞれの温度におけるインピーダンスに大きな変化は無く、腐食試験中のインピーダンスは温度の上下に対して見かけ上可逆的に変化した。しかし、その変化は完全に可逆的ではなく、試験時間に対して徐々に減少した。70°CにおけるインピーダンスをNyquistプロットした結果は1個の容量性半円を形成し、このインピーダンスは塗膜の容量及び抵抗に起因すると考えられる。より低い周波数域には、塗膜-素地界面に由来すると推測されるインピーダンスが確認されるが、定量的な評価に供する程に明瞭ではなかった。



(a) 70°C



(b) 25°C

図6 腐食試験における70°C及び25°CのインピーダンスBode線図

図7に、1kHz、10Hz及び1HzのEIS計測結果をサイクル開始時を1として規格化した値を示す。インピーダンスは250サイクル後に初期値の1/2程度まで低下した。70°Cでは塗膜抵抗と塗膜容量が、25°Cではほぼ塗膜容量のみが計測された。Bode線図より判断し、図6中70°Cの1Hz及び10Hzの

値は塗膜抵抗由来であり、その他の値は塗膜容量由来である。塗膜抵抗はサイクルの初期に大きな速度で低下し、試験後半には変化が停滞した。一方で塗膜容量はサイクル数にほぼ比例して増加(インピーダンスは低下)した。

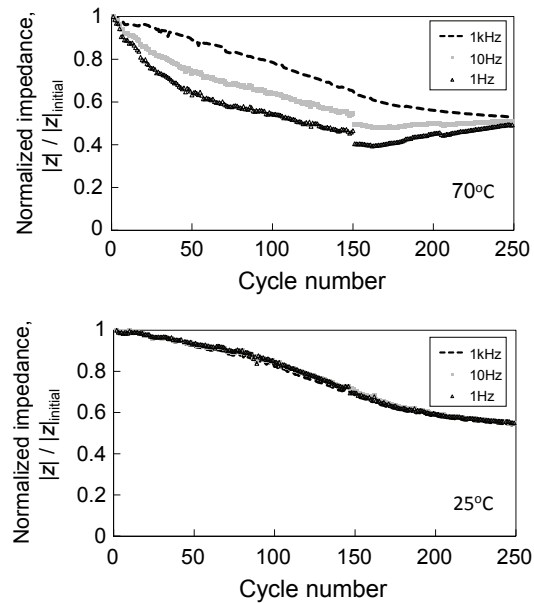


図7 腐食試験における70°C及び25°Cのインピーダンスの変化

250サイクル後の塗膜表面には、図8に示す様にフクレ(プリスター)が多数観察された。また、図9に示す塗膜断面には、塗膜樹脂の破壊又は剥離した顔料の脱落跡と考えられる隙間が見られた(図9(a))。また、前述フクレの発生は、通常カソードフクレとして知られる塗膜と素地間の剥離に起因するものでなく、むしろ塗膜層内の隙間への水の浸入によることを示唆する結果を得た(図9(b))。

フクレはガスケット接触面の一部にも確認された。ガスケットの密着が部分的に不完全で、試験中にEIS計測面積が増加した可能性がある。ただし、ガスケット下のフクレ発生面積は、設定した計測面積(43cm²)に対して約18%であり、計測面積の増加がインピーダンスの変化の主因とは考えられない。

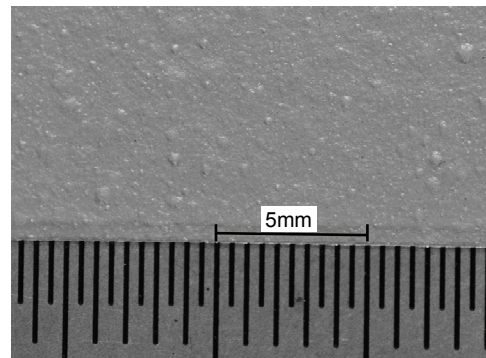


図8 腐食試験後の塗膜表面写真

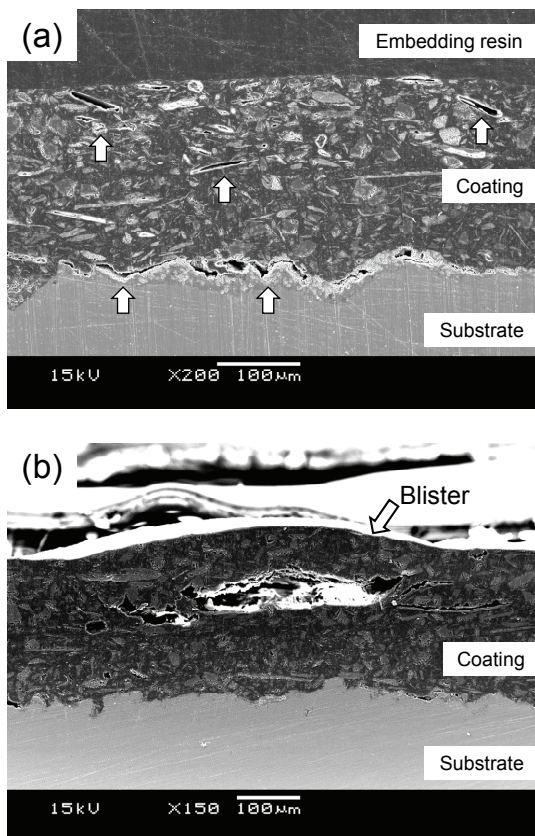


図9 腐食試験後の塗膜断面のSEM写真

プルオフ法による試験後塗膜の密着性評価では、塗膜下の素地は Fe_3O_4 とみられる黒い腐食生成物で覆われていた。水は塗膜内を浸透し素地界面へ蓄積していたと考えられる。ただし、付着力は比較的高い値(約5MPa)であり、かつ剥離面にいわゆる赤錆が確認されないことから、腐食の程度としては小さいと言える。

温度サイクル試験中に素地の発錆に至ったが、インピーダンスの計測結果からはその発生時期を判断できる結果は得られなかった。これは、腐食の進行が小さいことに起因すると考えられ、現用のパラスタック塗装系について、EISにより腐食の評価を行うには、より長期の試験が必要と言える。一方で、本試験内において、塗膜内及び塗膜下で剥離がするという形で塗膜の劣化が発生した。試験後の塗装観察結果からは、インピーダンスの変化は、塗膜の内部及び塗膜下に隙間ができ、水(又は電解液)の浸入によって引き起こされたと考えられることができる。水の電導度及び誘電率は塗膜よりも大きく、インピーダンスの変化を定性的に説明できる。このような変化は(1)でみられたEIS特性に及ぼす水の活量の影響と一見同じように見える。しかし、腐食試験においては、その開始段階で既に塗膜内の吸水は飽和していると考えられるため、両者は別個の機構により解釈すべきである。塗膜断面観察結果から考えて、腐食試験中に更に浸入した水は、塗膜内及び塗膜下で第二相としてふるまっていると推察される。

また、塗膜抵抗及び水の抵抗の温度依存性の差異から考えて、塗膜内の水の浸入サイトは相互に独立的であり、連結して素地へ達するパスを形成していないと考える。

温度サイクル試験における塗膜劣化の初期には、塗膜内及び塗膜下に水の浸入サイトが形成されたと考える。このため塗膜内により抵抗値の小さい経路が部分的に形成され塗膜抵抗は低下する。温度サイクルの後半では新たなサイトはもはや形成されず、既存サイトへの水の蓄積が進んだと考えられる。独立した水の浸入サイトは周囲を健全な塗膜に囲まれており水の蓄積が進んでも全体の塗膜抵抗は一定以下には低下しない。また、塗膜表面からフクレ内の水への経路が形成された可能性はあるが、フクレ下に健全な塗膜が存在し、室温(25°C)では塗膜抵抗が高い値を維持したと考えられる。一方で、塗膜容量はどちらの場合でも増加し得ると考えられる。このため、温度サイクル後期で塗膜抵抗の変化は停滞し、塗膜容量は増加し続けたのであろう。

(参考文献)

- (1) E. P. M. van Westing, G. M. Ferrari and J. H. W. de Wit: *Corros. Sci.* 36(1994), 979-994.
- (2) F. R. Bichowsky: *Heat. Pip. & Air Cond.* (1940), 627-632.
- (3) L. Vallentinelli, J. Vogelsang, H. Ochs and L. Fedrizzi: *Prog. Org. Coat.* 45(2002), 405-413.
- (4) G. P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson and D. E. Tallman: *Prog. Org. Coat.* 39(2000), 67-78.
- (5) H. Ochs and J. Vogelsang: *Electrochim. Acta.* 49(2004), 2973-2980.
- (6) 諸住高, 村尾篤彦, 大橋弘士: *電気化学* 37(1969), 431-436.
- (7) J. E. O. Mayne and D. J. Mills, *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 65(1982), 138-142.
- (8) 日本造船研究協会: 研究資料 222(1975).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0件)

[学会発表] (計 2件)

① H. Hayashibara, E. Tada, A. Nishikata, Study on Degradation of Heavy-duty Coating by EIS Monitoring, 7th International Symposium on Marine Corrosion and Control, 2014.10.26, Nanjing, China.

② 林原仁志, 多田英司, 西方篤, 温度サイクル環境中におけるエポキシ防食塗装の劣化過程のEISによる分析, 材料と環境 2015, 平成27年5月18日, 東京電機大学千住キャンパス

〔図書〕（計 0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0件）

○取得状況（計 0件）

〔その他〕

ホームページ等：特記事項無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林原仁志 (HAYASHIBARA HITOSHI)

国立研究開発法人海上技術安全研究所・構造基盤技術系・研究員

研究者番号：20511588

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし