

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目： 基盤研究 (C)  
 研究期間： 2006～2008  
 課題番号： 18560458  
 研究課題名 (和文) 高性能コーティング材料の健全性評価手法の開発  
 研究課題名 (英文) Development of the integrity assessment method for high performance coating  
 研究代表者  
 岡崎 慎司 (OKAZAKI SHINJI)  
 国立大学法人横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授  
 研究者番号： 50293171

研究成果の概要：大型鋼構造物の被覆防食材として、近年、高い直流抵抗値を有する高性能重防食コーティングが使用されるようになった。従来集中定数回路素子に基づく測定では、コーティングの劣化挙動や健全性を十分評価できない現状である。本研究は、長期塩水曝露試験の試験片に対して電気化学インピーダンス測定に基づく新しい評価モデルの検証を行った。その結果、提案した分布定数回路モデルは、従来までのインピーダンスデータから塗膜の良否判定程度しか行われてこなかった評価に変わる定量的診断方法として実証された。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,800,000	0	1,800,000
2007年度	500,000	150,000	650,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	360,000	3,360,000

研究分野：分析化学、物理化学、安全システム、科学教育

科研費の分科・細目：土木工学・土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：分布定数系回路、電気化学インピーダンス、コーティング、健全性評価、塗装、鋼構造物

## 1. 研究開始当初の背景

大型鋼溶接構造物は長期にわたって使用されるため、様々な要因からの経年劣化を避けることが困難である。特に、海洋構造物や港湾施設、原油貯蔵タンク底板内面等は高濃度の塩化物イオンを含む高い湿潤環境に曝されるため、鋼材の腐食劣化は構造物の健全性を左右する極めて重要な因子となる。

このような環境で使用される鋼材には、通常、腐食性環境と鋼材を遮断する目的で有機コーティングが施されているが、このコーテ

ィングも経年劣化していくため、コーティング材料の劣化診断技術は、鋼構造物の健全性を行う上で極めて重要である。

コーティングの劣化挙動を評価する手法としては、従来より電気化学インピーダンスを測定する方法が有効であるとされており、実験的にも実証されている。しかしながら、昨今の急速な技術革新に伴い、コーティングの性能も年々向上したため、ビニルエステル系ガラスフレーク樹脂等、ゆうに 200M $\Omega$ を越える直流抵抗値を有する高性能重防食コ

ーティングが使用されるようになった。従来の集中定数系回路素子に基づく測定では、コーティングの劣化挙動や健全性を十分評価できない現状である。

近年、我々は、コーティング材料の余寿命評価技術の確立を目的とした基礎研究に従事している。その中で、分布定数系回路素子（CPE）を導入した新しい等価回路モデルでコーティングの電気化学インピーダンス特性を解析する手法が、コーティング余寿命評価に極めて有効であることを突き止めた。このような現状を踏まえて、本研究では、構造物全体としても健全性や劣化の程度を評価する保全管理技術の確立することを最終目標としている。

## 2. 研究の目的

これまでの研究で解明してきた高性能コーティングの経年劣化挙動に関する基礎検討結果を基に、以下の各項目を本研究の目的とする。

- (1) 電気化学インピーダンス測定に基づく新しい評価モデルの確立
  - ① 長期塩水曝露試験等による評価モデルの検証
  - ② コーティングの定量的な健全性評価指標の決定
- (2) 現場適用性に優れた測定技術の開発

## 3. 研究の方法

### (1) コーティング試験片の作製

重防食コーティングとしてビニルエステル系樹脂1種、エポキシ系樹脂2種を、サンドブラスト表面処理を施したSS400鋼板（100×110×3.2mm）上にプライマー・下塗り・中塗り・上塗りの4層構造になるよう塗布した。膜厚は、50μm～2500μmの範囲で作製した。

### (2) 長期塩水曝露試験の実施

海水飛沫部模擬できる海水シャワー試験場（（独）港湾空港技術研究所内）に、専用の試験片設置台（JIS Z2371 塩水噴霧試験方法に準拠）を設置し、長期曝露試験を行った。試験データの採取方法としては、測定時にアジレントテクノロジー社製 LCR メーター（4263B）とデータ収集ソフト内蔵パソコンを用いて各試験体のインピーダンス測定を行った。電極の設置方法は、試験片に電解質ゲル（5wt%CMC：カルボキシメチルセルロース+3wt%NaCl水溶液）を10cmのアルミ箔電極に塗付し、塗膜に密着・固定した。

- (3) コーティングの化学劣化過程の追跡  
曝露試験に供された試験片の一部を対象

に、電子線マイクロアナライザー（EPMA）を用いたコーティング断面の元素分析を行った。具体的な分析内容としては、コーティング断面の塩化物イオンの分布を調べ、高濃度の塩化物イオンを含む環境に長期間曝露されることによりどの程度コーティング内を浸透するかを明らかにした。

また、コーティング内への塩化物イオンの浸透と連動して水が浸透する。その状態に関しても赤外線加熱乾燥質量測定法または、マイクロ波式水分測定により調査した。

### (4) 等価回路解析の最適化に関する検討

本研究で提案する新しい等価回路モデルは、2つのCPE値を決定するための4つのパラメータと塗膜下腐食に関連した3つのパラメータの計7つのパラメータで特徴付けられる。インピーダンス測定データをこのモデルで解析し、7つのパラメータの値を決定するには、通常、非線形最小2乗法によるフィッティングを行う必要がある。一つのデータ解析にかなりの時間を要するため、数多くの試験データを解析することが困難となる。したがって、曝露試験で採取されたデータを高精度かつ高効率で等価回路モデル解析できるように解析プロセスの最適化を行った。

### (5) 長期曝露試験データの解析・評価

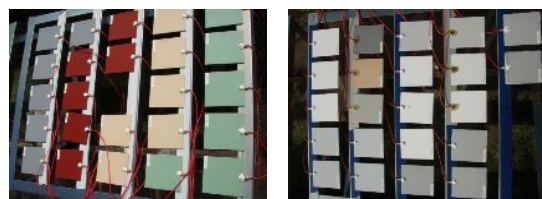
解析手法の最適化に関する検討結果に基づき、長期曝露試験で得られたインピーダンス測定結果を解析し、新しい等価回路モデルの適用性を検証した。

## 4. 研究成果

図1に長期曝露試験場所及び試験片の設置状況、図2にインピーダンス測定の様子を示す。



(a) 長期曝露試験場所



(b) 試験片設置状況

図1 長期曝露試験場所及び試験片の設置状況



図2 インピーダンス測定の様子

塩水噴霧の条件は、1日2回（9時～12時、21時～24時の3時間づつ）である。

(1) 長期曝露試験におけるインピーダンス測定結果とその解析

本研究では、長期曝露試験をビニルエステル系樹脂コーティングに関して約7600時間、エポキシ樹脂系コーティングに関して約6400時間行った。各試験におけるインピーダンス測定で得られたインピーダンススペクトルに関して、図3の等価回路モデルを用いてインピーダンススペクトルのカーブフィッティングを行い、得られたパラメータよりコーティングの劣化状態を評価した。フィッティングソフトにはScribner Associates社のZView for Windowsを使用した。ZView for Windowsは測定されたインピーダンススペクトルをナイキスト線図とボード線図で表示し、等価回路モデルを用いたカーブフィッティングを行うことができる。

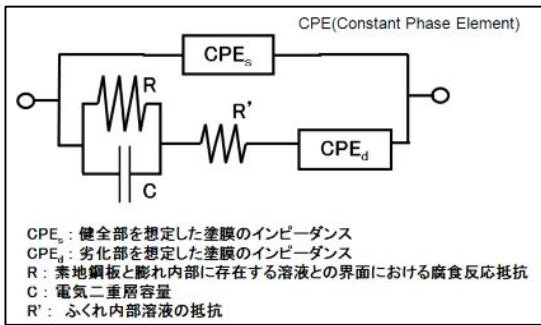


図3 CPEを導入した等価回路モデル

コーティングの劣化評価パラメータには、主に健全部を想定したCPE<sub>s</sub>のパラメータT<sub>s</sub>およびn<sub>s</sub>、劣化部を想定したCPE<sub>d</sub>のパラメータT<sub>d</sub>およびn<sub>d</sub>を用いた。

図4に、ビニルエステル・ガラスフレーク樹脂系コーティング150μmの塩水曝露試験におけるインピーダンスデータのフィッティング結果を示す。試験直後から66日後ま

で、測定データとフィッティング解析結果の一致が認められた。したがって、劣化に伴うインピーダンス挙動の経時変化を本等価回路で十分表現できることが分かった。

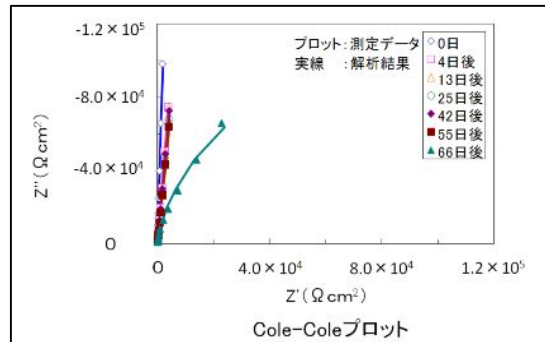


図4 長期曝露試験におけるインピーダンスデータとフィッティング解析結果

(ビニルエステル・ガラスフレーク樹脂系コーティング 150μm)

図5に示すように、CPE素子の性質より、コーティングが健全な状態である場合、一般的にパラメータTは小さな値、nは大きな値を示すが、コーティングの劣化とともに、T値は増加し、n値は減少すると考えている。

**CPEのインピーダンス**

$$Z = \frac{1}{T(j\omega)^n}$$

ω:角周波数    j:虚数単位  
n,T:フィッティングパラメーター

-1 < n < 1	{	n = 1 → Z = $\frac{1}{j\omega T}$ コンデンサー
		n = 0 → Z = $\frac{1}{T}$ 抵抗
		n = -1 → Z = $\frac{j\omega}{T}$ コイル

図5 CPE素子の考え方

(2) 等価回路解析結果を用いたコーティング劣化挙動の追跡

図6、7は、等価回路解析パラメータn<sub>d</sub>値に関して各膜厚ごとの経時変化をまとめた図である。n<sub>d</sub>値は、劣化想定部に関するパラメータであり、塩化物イオンや水分の浸透がほとんどない場合は、n=1に近くコンデンサーのような電気的性質を示し、曝露試験中に浸透の程度が大きくなるにつれてn=0へと変化し、抵抗のような性質へと変化していくと考えられる。図6より、ビニルエステル・ガラスフレーク樹脂系コーティングは、膜厚が

薄い  $250\mu\text{m}$  は 1200 時間程度で、 $450\mu\text{m}$  は 2500 時間程度で  $n_d$  値が急激に低下した。また、 $650\mu\text{m}$ 、 $950\mu\text{m}$  と比較的厚い膜は、4000 時間程度まで  $n_d$  値の低下は見られなかった。この結果より、膜厚に対する塩化物イオンや水分の浸透の時間変化が明確に表現できることがわかった。また、図 7 は、超厚膜エポキシ系樹脂コーティングの解析結果の経時変化である。この結果より、エポキシ系樹脂コーティングでは、膜厚  $1500\mu\text{m}$  以下は、300 時間程度で  $n_d$  値の急激な低下が認められ、その後一旦時間とともに急上昇する。さらに 2000 時間経過後に急激な低下がみられる。これは、エポキシ系樹脂コーティング内への塩化物イオンや水分の浸透メカニズムとビニルエステル・ガラスフレーク樹脂系コーティングへのその浸透メカニズムが異なることを示唆するものである。

一般的に、ビニルエステル・ガラスフレーク樹脂系コーティングは、膜内にガラスフレークが配列しており、塩化物イオンや水分の鉄表面までの浸透パスが長いと言われている。これに対して、エポキシ系樹脂コーティングは、そのような特性がないために鉄表面へ比較的短時間で浸透することが推察される。また、一旦鉄表面まで浸透した水分の大気への蒸発機構も異なることが考えられる。

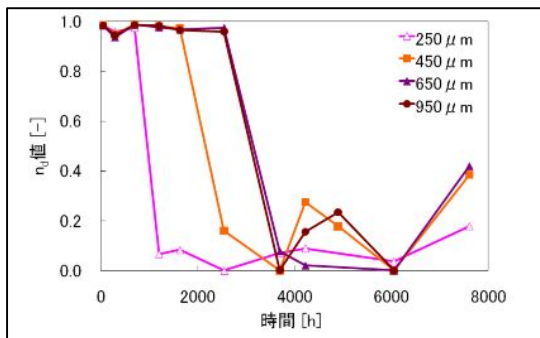


図 6 解析結果  $n_d$  値の経時変化  
(ビニルエステル・ガラスフレーク樹脂系コーティング)

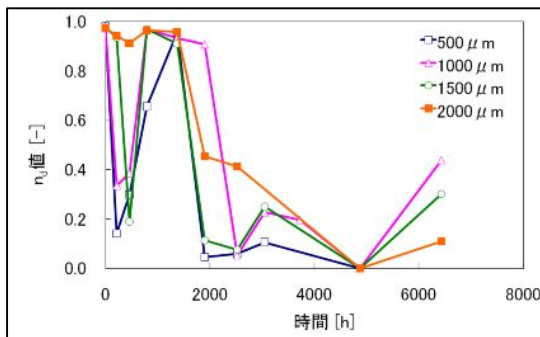


図 7 解析結果  $n_d$  値の経時変化  
(超厚膜エポキシ系樹脂コーティング)

### (3) コーティングの化学劣化過程の追跡 (元素分析による塩化物イオンの調査)

図 8、9 は、長期曝露試験約 2000 時間後の EPMA によるコーティング断面元素分析結果である。図 8 は、ビニルエステル・ガラスフレーク樹脂系コーティング  $250\mu\text{m}$  試験片、図 9 はエポキシ系樹脂コーティング  $1000\mu\text{m}$  試験体の結果である。両図ともに、コーティング内の塩化物イオン (C 1) の存在を表している。図 8 より、ビニルエステル・ガラスフレーク樹脂系コーティングは、コーティング上層部だけに C 1 の存在があり、コーティング内への浸透は認められなかった。したがって、図 6 に示したように 2000 時間で  $n_d$  値の急激に低下したのは、主に水の浸透が寄与した変化であったことが推測される。

図 9 より、エポキシ系樹脂コーティングは、膜内全領域にわたって C 1 の浸透が認められた。したがって、図 7 に示した  $n_d$  値の変化は水の浸透と同時に塩化物イオンの浸透も寄与した変化の可能性もある。

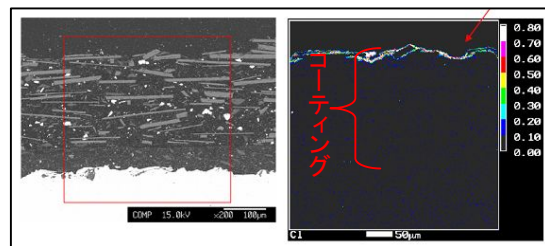


図 8 EPMA によるコーティング断面元素分析結果  
(ビニルエステル・ガラスフレーク樹脂  $250\mu\text{m}$ )

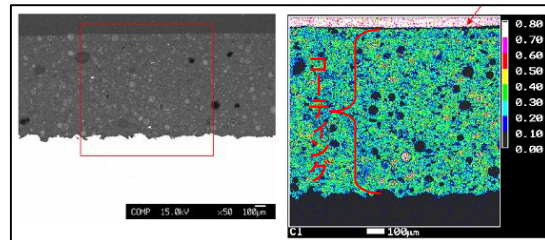


図 9 EPMA によるコーティング断面元素分析結果  
(エポキシ系樹脂  $1000\mu\text{m}$ )

### (4) 成果のまとめ

- ① 本研究で提案した分布定数回路モデルによる解析の結果、各試験期間の劣化挙動をインピーダンス値より追跡できることが分かった。また、様々な劣化様態の解析が可能であることが実証された。
- ② 長期曝露試験でインピーダンス特性が劣化傾向を示している試験片に関して、EPMA を用いた被覆材断面の元素分析を行った結果、塩化物イオンの関与の有無が明確に認められた。

③本手法は、従来までのインピーダンスデータから塗膜の良否判定程度しか行われてこなかった評価に変わる定量的診断方法として実証された。

5. 主な発表論文等

現在執筆中であり、今後公表予定

6. 研究組織

(1) 研究代表者

(2006.10.1～)

岡崎 慎司 (OKAZAKI SHINJI)

国立大学法人横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：50293171

(2006.9.30まで)

宮田 義一 (MIYATA YOSHIKAZU)

独立行政法人港湾空港技術研究所

研究者番号：30392989

(2) 研究分担者

審良 善和 (AKIRA YOSHIKAZU)

独立行政法人港湾空港技術研究所・地盤・構造部・特別研究員

研究者番号：10416018

伊藤 大輔 (ITO DAISUKE)

国立大学法人横浜国立大学・大学院工学研究院・特別研究教員

研究者番号：90436759

(H19→H20：連携研究者)

(3) 連携研究者