

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	電気化学インピーダンス法によるバラストタンク防食塗装の劣化診断に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	林原仁志
Author(English)	Hitoshi Hayashibara
出典(和文)	学位:博士（工学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10300号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:西方 篤,扇澤 敏明,多田 英司,林 幸,上田 光敏
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10300号, Conferred date:2016/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

電気化学インピーダンス法による バラストタンク防食塗装の 劣化診断に関する研究

指導教員

西方 篤 教授

多田 英司 准教授

東京工業大学大学院

理工学研究科 物質科学専攻

林原 仁志

目次

第1章 緒論	1
1.1 緒言	1
1.2 既往の研究	5
1.2.1 塗装鋼板の等価回路に関する研究	5
1.2.2 EIS による塗装劣化の評価手法に関する研究	7
1.3 本論文の目的	10
1.4 本論文の構成	10
第2章 バラストタンク塗装系の EIS 特性に及ぼす温度および水の活量の影響	12
2.1 緒言	12
2.2 実験方法	12
2.2.1 塗装試験板	12
2.2.2 実験装置	14
2.2.3 EIS 計測	14
2.3 実験結果及び考察	15
2.3.1 バラストタンク塗装系の EIS 特性	15
2.3.2 等価回路	19
2.3.3 R_f 及び C_f に対する温度及び水の活量の影響	26
2.4 結言	31
第3章 塗装劣化における塗膜抵抗及び塗膜容量の変化	32
3.1 緒言	32
3.2 実験方法	33
3.2.1 腐食試験条件及び EIS 計測	33
3.2.2 塗装劣化及び塗膜下腐食の分析	34
3.3 実験結果及び考察	35
3.3.1 EIS 計測	35
3.3.2 塗装劣化及び塗膜下腐食形態	38
3.3.3 実船の塗装劣化評価への適用	43
3.3.4 温度サイクルによる塗装劣化過程	44
3.4 結言	47

第4章 塗膜の吸水量変化と塗装劣化過程との対応	48
4.1 緒言	48
4.2 実験方法	49
4.2.1 塗装試験板	49
4.2.2 EISによる水の吸脱水過程の解析	51
4.2.3 バラストタンク塗装への水の拡散過程	52
4.2.4 腐食試験	53
4.3 実験結果及び考察	54
4.3.1 バラストタンク塗装への水の拡散過程	54
4.3.2 腐食試験における塗装劣化	58
4.3.3 塗装劣化過程の EIS による評価	61
4.3.4 短時間の加熱による塗膜の変化	66
4.3.5 塗装劣化過程	71
4.4 結言	73
第5章 総括	74
付録 上甲板裏模擬環境における塗装劣化の EIS モニタリング	76
A.1 緒言	76
A.2 実験方法	77
A.2.1 塗装試験片	77
A.2.2 サイクル腐食試験環境	79
A.2.3 EIS 計測	80
A.3 実験結果及び考察	81
A.3.1 サイクル試験開始前の EIS 特性	81
A.3.2 EIS モニタリング	82
A.4 結言	85
参考文献	86

謝辞

第 1 章

緒論

第1章 緒論

1.1 緒言

今日において、一般商船の殆どは、経済性、強度、加工性、溶接性に優れる軟鋼及び高張力鋼で作られている（鋼船）。船体は、外部から浮力を得つつ、内部に貨物、人員、機器等を搭載する空間を確保するため、形状を構成する外板へ補強材を梁状に溶接して組み立てた構造となっている。鉄鋼材料は、商船が活動する海洋環境下の耐腐食性には乏しく、水及び酸素との電気化学反応により腐食し、材料の板厚を減少させる。腐食による部材板厚の減少（腐食衰耗）¹⁾が進行すると、船体構造の強度が外部から受ける荷重を下回り船体の破壊に至る。鉄鋼材料を船舶の曝される腐食環境下で使用する為に防食が施される。

鋼船の防食は、化学薬品用のタンク等特殊な場所を除いて、ほぼ塗装によって行われる。船舶の塗装は、主として液状の有機高分子を、スプレー、ハケ、ローラー等により鋼材の表面に塗布、硬化させ、鋼材の板厚に比較して薄い塗膜を形成させる防食法である。この他、海水に没する箇所では、塗装の剥離時やプロペラのように塗装できない箇所の防食のために、犠牲陽極を設置して電気防食が行われている。塗装により船体構造の腐食は大幅に抑制されるが、塗装自体も使用環境下で次第に劣化し、その防食性能を失い鋼材の腐食が発生する。船舶が腐食衰耗により破損、沈没に至った場合、財産及び人命が危機にさらされるだけでなく、搭載している貨物が流出し、付近の海洋環境を汚染する²⁻³⁾。また、事故に至らない場合でも、強度を失った材料を交換する為に運航を停止することで、経済的な損失が発生する。従って、塗装劣化（塗膜劣化）及び腐食の進行を検査し、腐食が大きく進行する以前に補修を行うことが必要である。

貨物船は、搭載する貨物の多寡により自身の重量が大きく変化する。貨物を搭載しない状態でも復元性を確保し、かつ推進に必要なプロペラを十分に水没させるため、周囲の海水をバラスト水として船体に取り込む。多くの場合、バラスト水を専用に取り込む区画として、バラストタンク（water ballast tank: WBT）が設けられる。代表的な貨物船である、ばら積み船及びタンカーについて、バラストタンク構造の模式図を Fig.1-1 に示す。バラストタンクはタンクとして機能するだけでなく、船体構造の一部を構成している。バラストタンクに海水を取り入れている間、バラストタンク内の部材は海水に曝され、バラスト水の排出時にも、底面に残留した海水が蒸発し高い湿度となる。更に海水の飛沫が付着することで、タンクの内表面は濡れた状態となる。これらにより、タンク内部は厳しい腐食環境となる。腐食衰耗による船体の外板損傷事例においては、バラストタンクの腐食による件数が最も多い⁴⁾。

実船の検査結果によると、バラストタンクの中でも、上甲板 (Fig.1-1 upper deck) の裏側や、加熱された油タンク (Fig. 1-1 cargo oil tank) に隣接する壁面といった高温に曝される部分で塗膜劣化がより早期に発生している⁵⁾。上甲板は直射日光を受けて加熱され、実船計測の結果によれば日中の鋼材温度は 50℃以上に達する⁶⁾。また、タンカーの貨物油タンクは 60℃程度、船底付近に位置する低質燃料油タンクはより高い温度にまで加熱される⁷⁾。鋼材の腐食衰耗を防止し、船体構造の強度及び安全性を確保する上で、特にバラストタンクの高温に曝される部位について、その防食を維持することが重要であると言える。

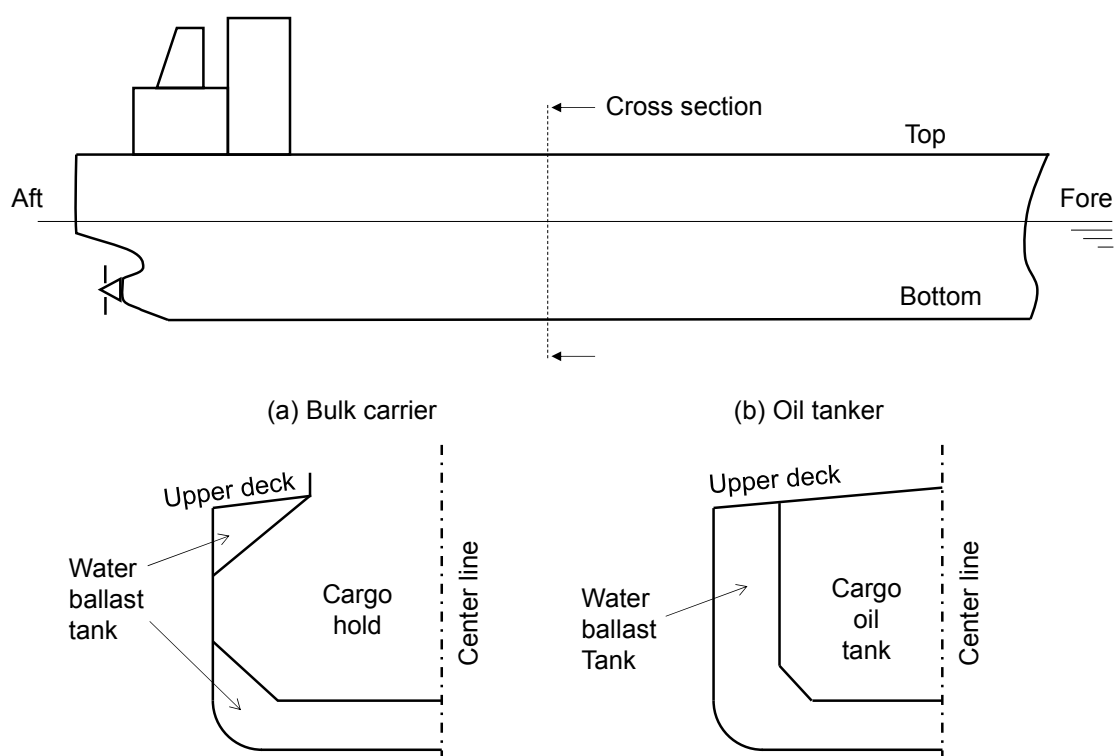


Fig.1-1 Schematic illustrations of hull cross sections of cargo ships, (a) bulk carrier and (b) oil tanker.

バラストタンクの塗装には、密着性、耐久性、耐水性に優れる⁸⁾エポキシ系の防食塗料が使用されている。エポキシ塗料は、主としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を主成分とし、Fig.1-2 に例示する様に、アミン系硬化剤との架橋反応により硬化させることで塗膜を形成する⁹⁻¹⁰⁾。バラストタンクに塗布される塗膜は、厳しい腐食環境に耐えることを考慮して、300μm 以上の厚さが確保される。実際に使用される塗料には、エポキシ樹脂の他、可塑剤、添加剤及び顔料が含まれている。一般的に、バラストタンク用のエポキシ塗料に含まれる顔料は、塗膜を増量するための体質顔料及び着色顔料であり、鉛丹、クロム酸塩、亜鉛粉

末といった防食作用のあるさび止め顔料は含まれていない。このため、バラストタンク塗装の防食作用は、水、酸素、塩分といった腐食因子の構造表面への浸透を抑制し、電気化学反応による腐食電流に対して高い抵抗として作用する¹¹⁾バリア性によると考えられる。また、エポキシ樹脂はその OH 基が金属表面と水素結合し、かつ疎水性の芳香環とアルキル基が OH 基と金属との結合を水等から保護していると考えられている¹³⁾。常温付近における鉄の腐食反応（局部電池の形成）には水が必要である。エポキシ塗装が素地との密着性を保っている限り、鋼材の表面から水が排除され、腐食が抑制され则认为られる。つまり、バラストタンク塗装の劣化は、塗膜のバリア性の低下と素地との密着性の喪失（剥離）、及びそれらによる腐食発生の観点から評価すべきであると言える。

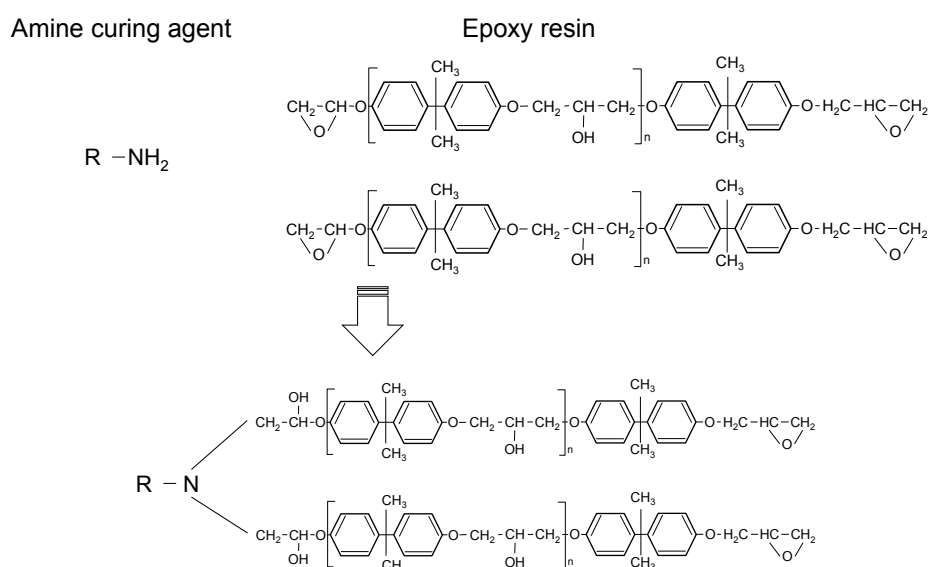


Fig.1-2 Curing reaction of bisphenol A epoxy resin by amine curing agent.

バラストタンク塗装劣化の検査では、目視検査により、塗装表面の腐食面積率、塗膜のフクレ、割れ、剥離が評価されている¹⁴⁾。塗装された鋼板の腐食（塗膜下腐食）においては、ある程度腐食が進行し、腐食生成物（錆）が塗装を破壊して表面に露出した状態でなければ、目視で腐食状況を判断することは出来ない。かつ、バラストタンクは閉鎖された暗所であり、船の外表面と比較して目視検査が不正確になり易いと考えられる。以上から、現在行われている検査方法では、腐食発生前又は腐食の初期段階における塗装劣化を評価することは出来ない。塗装の劣化を、目視検査よりも早い段階で評価することが出来れば、腐食の発生が軽微な段階での塗装の更新を行うことにより、船舶のより安全かつ経済的な運航につながると期待される。

現在のバラストタンク内の防食性の向上を目指し、高温にさらされる上甲板裏の腐食量を低減する鋼材の開発¹⁵⁾や、鉄イオンに感応する蛍光物質を用いた塗膜下腐食機構の検討¹⁶⁾が行われているが、これらは塗装の劣化を評価するものではない。また、海水を満たしたバラストタンクの鋼材と外部電極の間に直流電流を印加し、電圧の変化から塗装の欠陥面積率を推定する手法¹⁷⁾が研究されている。しかし、塗装の経時的な劣化過程の評価はなされておらず、かつタンク内の各部位の塗装劣化を別個に評価するには至っていない。

腐食系の非破壊かつ定量的な評価手法として電気化学インピーダンス分光法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) がある。EIS 法は腐食系を交流回路と解釈し、そのインピーダンスを評価する手法である。塗装劣化に対しても多くの研究例があり^{18-21,23,24,29-33,36-43,48-50)}、電力設備や石油タンク底板内面の塗装劣化診断には実適用例がある^{12,18)}。また、塗装の EIS 計測を行う携帯用の機器が開発されており^{19,20)}、塗装劣化評価法として取り入れられつつある。

後述の様にバラストタンク塗装の劣化評価に対しても、日本造船研究協会の第 201 研究部会 (SR-201) の研究により EIS 法が有効とされ、評価指標が提案された²¹⁾。当時のバラストタンク塗装は、成分にコールタールを含むタールエポキシ塗装であり、評価指標も同塗装系に対する研究によるものであった。しかし、その後の国際海事機関 (International Maritime Organization : IMO) による規則改正によって新塗装基準 (Performance Standard of Protective Coating : PSPC) が策定され²²⁾、タールエポキシ塗料はその有害性により使用が禁止されると共に、具体的な耐久性試験に合格した塗料のみが使用を許可されることとなり、かつ要求膜厚がより厚くなった。この様な厚い高耐久性の塗装に対する劣化診断においては、従来の評価指標が有効ではないとされている^{18,23)}。また、SR-201 研究はバラストタンク内の高温の部位には主眼が置かれておらず、同環境における塗装劣化と、その評価について検討の余地がある。

1.2 既往の研究

本節では、EIS 法を用いた塗装劣化診断における既往の研究について整理する。

1.2.1 塗装鋼板の等価回路に関する研究

EIS による評価では、計測により得られたインピーダンスを、実現象と対応づける形で解釈することが必要である。塗装劣化診断においても、物理現象をモデル化し、回路定数が複数組み合わせられた等価回路によってインピーダンスを解釈し、評価を行う。

インピーダンス Z は複素数として、絶対値 $|Z|$ 及び位相 θ 、または実部 Z_{Re} 及び虚部 Z_{Im} を用いて式(1-1)により表現される。

$$Z = |Z|e^{i\theta} = Z_{\text{Re}} + iZ_{\text{Im}} \quad (1-1)$$

塗装系を表現する最も単純な等価回路を Fig.1-3 (a)に示す。塗膜容量 C_f は塗膜の誘電的性質を反映し、これに塗膜の電気伝導性に対応する塗膜抵抗 R_f が並列に接続された形をなす²⁴⁾。溶液抵抗 R_s は EIS 計測時に接触する電解液の抵抗であるが、 R_s は塗装系のインピーダンスに比較して小さく、省略されることが多い。インピーダンスの周波数特性曲線である Bode 線図の模式図を Fig.1-3 (b)に示す（以下、 R_s を省略して表現する）。 C_f のインピーダンスは周波数依存性を持ち、高～中周波数で計測される。 R_f は低周波域に出現する。

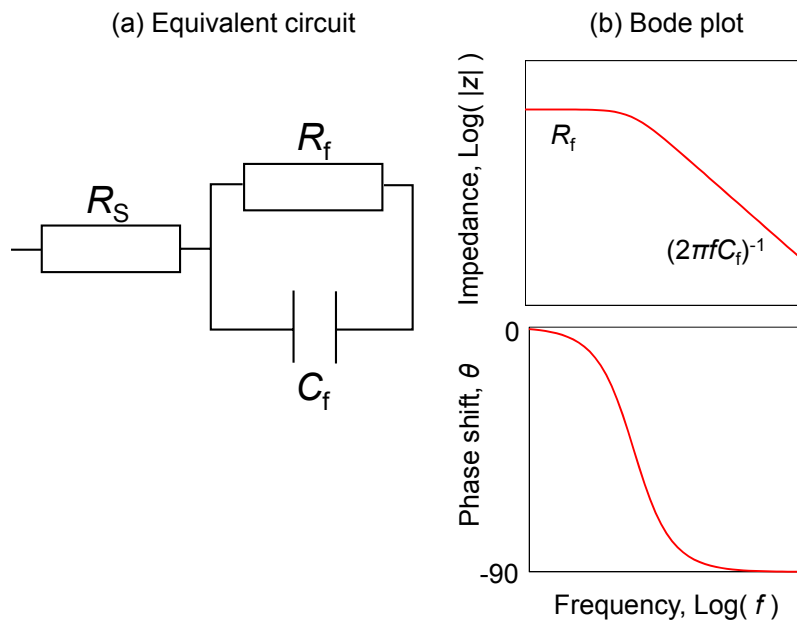


Fig.1-3 Simple equivalent circuit of coated metal, (a) circuit diagram and (b) Bode plot. Abbreviations are listed as follows: R_f = coating film resistance; C_f = coating film capacitance; R_s = solution resistance.

測定系の水平方向又は深さ方向の回路定数の不均一さを反映するため、純粋な容量成分である C_f の代わりに Constant Phase Element : CPE が用いられる²⁵⁾。CPE のインピーダンス Z_{CPE} は 2 つのパラメータ p 及び T により、式(1-2)として表現される。指数部 $p=0$ である時は純粋な抵抗成分となり、 $p=1$ では純粋な容量成分となる。

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^p} = \frac{1}{T\omega^p} \cos\left(\frac{\pi}{2}p\right) - j \frac{1}{T\omega^p} \sin\left(\frac{\pi}{2}p\right) \quad (1-2)$$

Schiller 及び Strunz²⁶⁾は、酸化膜についての Young の研究を援用し、 R_f の値が塗膜深さ方向に指数関数的に分布していることにより、塗装系の電気容量的挙動 (C_f) が CPE として表現されると報じた。Musiani ら²⁷⁾は、塗膜に浸透した水による、塗膜内の電気伝導度及び誘電率分布をべき乗関数で表現し、塗装系の EIS 特性をより良く表現できたと報じた。同じく、徳武ら²⁸⁾も、塗膜深さ方向の R_f 値の分布 (時定数分散) について検討し、塗装系の EIS 特性は CPE により解釈できると述べている。これらの研究では、高周波数から中周波数における EIS 特性を CPE により解釈することに主眼が置かれている^{26,28)}か、薄い塗装系²⁷⁾への適用性が検証されているのみであり、バラストタンク塗装の様な厚い塗装系について、広い周波数領域の EIS 特性を表現する等価回路については明らかにされていない。

主に膜厚の薄い塗装系に対しては、塗装劣化を定量的に評価する等価回路が提案されている。

Walter²⁹⁾は、塗膜下腐食反応を含めた塗装系の EIS 特性について Fig.1-4(a)及び(b)の等価回路を提案した。また、浅利ら²⁴⁾は、Fig.1-4 (b)の回路に物理的根拠を与えた。

Hinderliter ら³⁰⁾は、塗装系を水の侵入により劣化した表層の塗膜と、その下の健全な塗膜の 2 層構造と考え、異なる R_f 、 C_f を与えることで、塗膜下腐食反応を考慮しない場合でも 2 つの時定数を持つ等価回路となると述べている。

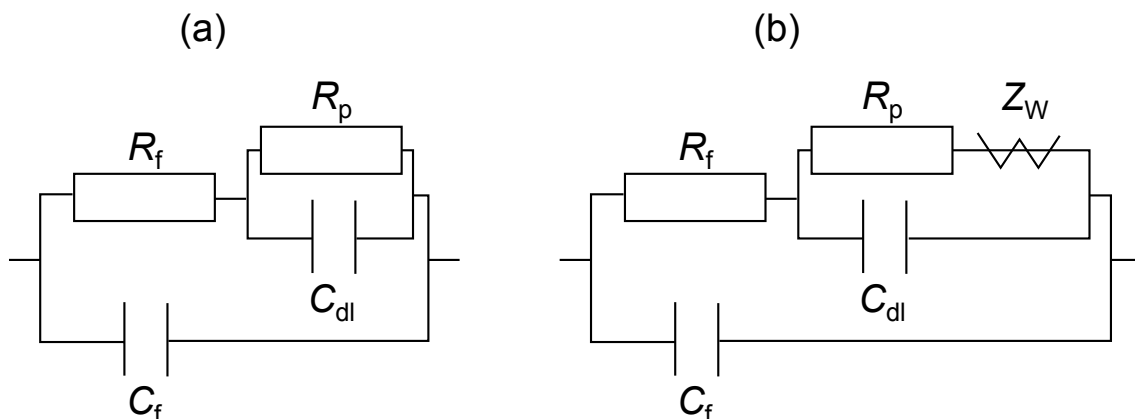


Fig.1-4 Equivalent circuit for degraded coating system: Abbreviations are listed as follows: R_p = polarization resistance on coating/metal interface; C_{dl} = electric double layer capacitance on coating/metal interface; Z_W = Warburg impedance related to mass diffusion on coating/metal interface.

1.2.2 EIS による塗装劣化の評価手法に関する研究

EIS による塗装劣化評価については、等価回路に対するカーブフィッティングにより決定した回路定数を用いる方法、特定の周波数のインピーダンス値や EIS スペクトルの特定の挙動に着目する方法がある。

佐藤³¹⁾は特定の周波数のインピーダンスから式(1-3)により決定される $\tan\delta$ について検討し、塗膜の防食性との間に相関を見出した。

$$\tan\delta = (-\tan\theta)^{-1} \quad (1-3)$$

的場³²⁾は、船舶用防食塗装の乾湿交番試験を行い、 $\tan\delta$ が 1 を超えた時点で腐食発生が明確に認められるとした。先に述べた SR-201 研究²¹⁾では、塗膜フクレ（ブリスト）の発生時に $\tan\delta$ が増加し、特に増分の大きい低周波数の $\tan\delta$ による塗装劣化の評価が有効とされた。Fig.1-3 の等価回路を前提に、 $\tan\delta$ は周波数 f により $(2\pi f R_f C_f)^{-1}$ と表現される。低周波域での増分が大きいことを合わせて考慮すると、 $\tan\delta$ 法は塗膜抵抗の減少を直接評価する方法と解釈できる。

浅利ら²⁴⁾は、劣化した塗装系の等価回路 (Fig.1-4 (b)) の検討から、劣化塗膜の R_f は劣化部（アノード部及びカソード部）の特性が支配的であることを見出し、 $|Z|$ の Bode 線図において R_f と $(2\pi f C_f)^{-1}$ の交点となる周波数（折れ点周波数）から塗装の剥離面積を求める評価法を提案した。実験において C_f の値の変化は小さく、折れ点周波数法も R_f の減少を直接評価する方法である。

松岡ら³³⁾は、経年した橋梁塗装の EIS を Fig.1-4 (a)の等価回路で分析し、 R_f の変化と目視観察できる塗膜損傷の程度に対応関係があることを確認した。

以上の様に、従来の塗装劣化評価においては、塗膜抵抗の低下が重要な評価指標となっている。塗膜を通しての電気伝導はイオン伝導によると考えられており^{34,35)}、塗膜抵抗の減少は、塗膜の物質に対するバリア性の低下の指標であると言える。Fig.1-3 の Bode 線図から明らかな様に、塗膜抵抗は低周波側に現れるので、カーブフィッティングに依らず、計測可能な最低周波数の $|Z|$ 値による塗装劣化評価も行われている^{36,37)}。

一方、厚い塗装系については、元々の R_f が大きく計測困難である上³⁸⁾、塗装劣化による R_f の低下が明確に観察されない場合がある。このため、別の指標による評価が検討されている^{23,39-41)}。

Westing ら³⁹⁾は、Fig.1-3 の回路の C_f を CPE に換えて EIS の解析を行い、エポキシ塗膜の剥離発生時、塗膜抵抗は高い値を維持する一方で、CPE が変化することを見出した。また、その変化について Fig.1-5 (a)の回路により、劣化部 (CPEd) に水が浸透し、 T_d 及び p_d の値が変化するためと考察した。しかし、劣化部の現れる原因について、塗膜と水との相互作用に関する複数の機構を挙げているが、検証はされていない。また、審良ら²³⁾が海水シャワー環境下における厚い塗膜、徳武、伊藤、岡崎ら⁴⁰⁾が石油コーティングタンク内面塗装の評価に対し、Fig.1-5 (a)や類似の Fig.1-5 (b)の回路を用いて解析し、CPEd が試験時間に対し一定の傾向で変化することを確認した。しかし、塗装劣化度及び実際の劣化機構との対応や、劣化環境及び塗装系の適用範囲は明らかになっていない。

Valentinelli ら⁴¹⁾は、塗装系に急激な温度変化を与える温度サイクル試験⁴¹⁻⁴⁴⁾により厚い塗装系の塗装劣化を促進し、防食性の低い塗装は、防食性の高い塗装に比較し C_f の継時的増加が大きいことを確認した。しかし、 C_f の増加は複数の要因が考えられるとしたのみであり、また長期の試験は行われていない。

以上の様に、塗装系の等価回路の解釈や、塗装劣化による EIS 特性の変化について、いくつかの研究は環境からの水の浸透との関係を示唆している。塗膜への水の浸透による誘電率の変化から、 C_f によって塗装の含水率を評価する方法が提案されている⁴⁵⁾。また、乾湿サイクルにおける誘電率の変化から、塗膜への吸脱水の過渡変化を解析し、塗膜への水の拡散係数が評価されている⁴⁶⁻⁵¹⁾。拡散係数は塗膜のバリア性を表す一つの指標であり、いくつかの例では塗装劣化との関連について検討されている⁴⁸⁻⁵⁰⁾。

Park ら⁵²⁾は、塗装の乾湿サイクル試験から、 C_f のモニタリングによって、カソードフクレの成長を塗膜含水率の増加として評価できることを見出した。

服部⁵⁰⁾は、紫外線照射を含む劣化促進環境において、塗膜を通じた水の拡散係数が約 2.5 倍となり、塗装劣化によって水の拡散が促進される様になると述べ

た。一方で、Allahar ら⁴⁸⁾が行った塩水とイオン性液体への交互浸漬による乾湿サイクル試験では、水の拡散係数に特段の変化は現れなかった。Hinderliter ら⁴⁹⁾は 70℃までの温度でアルミニウム合金上に塗装したエポキシ塗膜の吸脱水試験を 40 日間行い、高温に保持した後の拡散係数が減少することを確認した。以上から、塗装に生じる変化は腐食環境に依存しており、劣化診断に有効な評価手法は、目的とする塗装系の使用環境に応じて検討されるべきである。

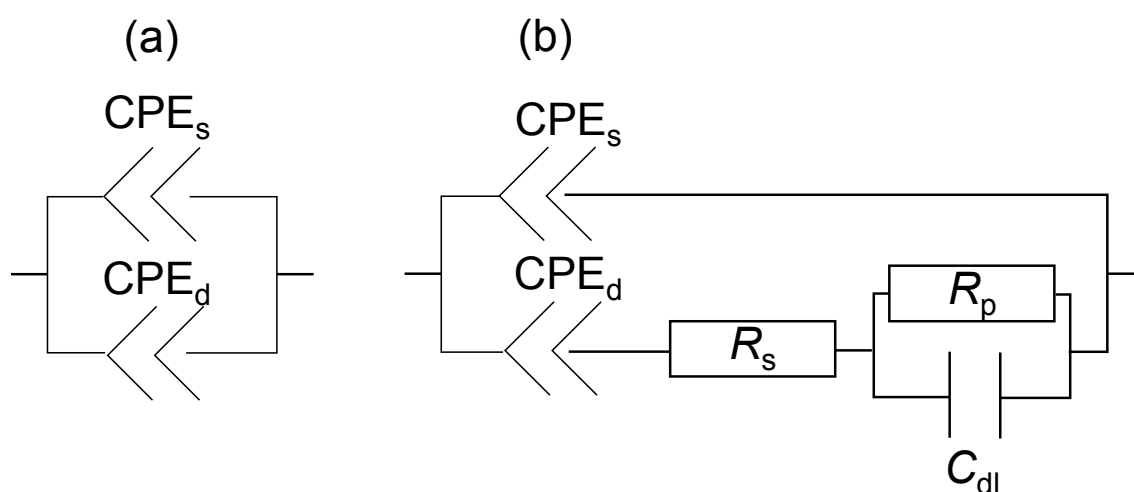


Fig.1-5 Equivalent circuit used to evaluate of high performance coating system:
Abbreviations are listed as follows: CPEs = CPE parameter of sound (intact) part of coating, CPEd = CPE parameter of degraded part of coating, R_s = solution resistance under degraded coating.

1.3 本論文の目的

ここまでの議論を要約すると、バラストタンク塗装の特に高温に曝される部位について、目視による腐食面積評価法よりも早期に塗装劣化を診断可能な手法が望まれている。電気化学インピーダンス法は塗装劣化診断に有効な手法と考えられ、従来の方法では塗膜抵抗 R_f の低下により劣化評価を行う方法が提案されている。一方で、厚く、防食性能の高い塗装系については、塗装劣化による R_f の低下が明確でない場合があり、 C_f や CPE による評価が検討されているが、実施例は少なく、劣化診断手法として確立されていない。また、塗装劣化機構や EIS 特性の変化は腐食環境により異なっている。

そこで本論文では、電気化学インピーダンス法に関する上述の課題を解決し、バラストタンク塗装の高温に曝される部位に対し、塗装劣化診断に適した評価指標を提案することを目的とする。

1.4 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第1章「緒論」では、鋼船のバラストタンクについて、その腐食環境と防食法及び現状の検査方法について概観した。また、塗装系の劣化診断手法として電気化学インピーダンス法（EIS 法）に着目し、既往の研究について整理した。これにより、バラストタンク塗装劣化診断への EIS 法適用の意義と課題について明らかにし、本論文の目的と構成を示した。

第2章「バラストタンク塗装系の EIS 特性に及ぼす温度および水の活量の影響」では、ブラスト処理鋼板上にバラストタンク用塗料を塗装した試験板を用いて、広範な温度及び水の活量（温度 30℃ - 70℃、水の活量 0.3 - 1）において EIS を測定する。これにより、スペクトルを表現するに適した等価回路を提案すると共に、EIS 特性に及ぼす温度及び水の活量の影響を明らかにする。

第3章「塗装劣化における塗膜抵抗及び塗膜容量の変化」では、塗装劣化を促進し、かつ実環境と高い相関の期待される試験方法として温度サイクル試験を採用する。ブラスト処理鋼板上にバラストタンク用塗料を塗装した試験板を、希薄な LiCl 水溶液に浸漬し、70℃と 25℃の温度サイクル環境において長期間試験を行う。第2章の等価回路により EIS を解析することで塗膜抵抗を評価し、バラストタンク塗装の劣化診断に適した評価指標について検討を行う。

第4章「塗膜の吸水量変化と塗装劣化過程との対応」では、ブラスト処理鋼板上にブラストタンク用塗料を塗装した試験板を用いて、70℃、相対湿度 100%の環境及びそれに引き続く塩水浸漬環境において長期劣化促進試験を行う。取出した試験板を、異なる水の活量の水溶液中で吸脱水させて EIS 計測を行い、塗装劣化に伴う EIS の変化と、塗膜の吸水量変化の関係について考察する。また、プルオフ試験による塗膜下腐食の評価により、塗装劣化の程度と EIS との対応を評価する。この他、水の拡散係数 D を用いた塗装劣化評価の可能性について検討する。

第5章「総括」では、各章により得られた結果をまとめ、本論文の成果を述べる。

第2章

バラストタンク塗装系の EIS 特性 に及ぼす

温度および水の活量の影響

第2章 バラストタンク塗装系の EIS 特性に及ぼす温度および水の活量の影響

2.1 緒言

実船のバラストタンクの壁面では、日照や隣接したタンクの液温による温度変化が生じ、またそれに伴い相対湿度が変化する。バラストタンクの塗装は、高温になる部位で 50°C 以上の温度となり、認証試験条件²²⁾を考慮すると、最大 70°C までの環境に曝露されることが想定されている。また、表面が海水に濡れた塗膜を考えると、相対湿度（水の活量）は、100%（結露条件）から、海水主成分である塩化マグネシウムの潮解湿度（約 33%）程度の範囲で変化すると考えられる。

既往の研究から、複数の塗装系において、温度に対し、塗膜容量 C_f は正、塗膜抵抗 R_f は負の依存性を示し、特に R_f の温度依存性は非常に大きい^{34,41,42,44,49,53)}。また、水の活量に対し、塗膜容量 C_f は正、塗膜抵抗 R_f は負の依存性を示す⁴⁹⁾結果が得られている。一方、バラストタンク塗装系について、EIS 特性の具体的な温度及び水の活量依存性は得られていない。また、厚い塗装系は単純な R_f と C_f の並列回路では完全に表現できないと考えられている²⁸⁾が、広い周波数帯域の EIS 特性を表現する等価回路は提案されていない。

EIS による塗装劣化評価を行うために、対象の EIS 特性を把握し、かつ EIS スペクトル（周波数特性）へ等価回路をカーブフィッティングし、特に R_f の変化について評価することが必要である。そこで本章では、水の活量を広い範囲で制御できる LiCl 水溶液を用いてバラストタンク塗装系の EIS 測定を行い、その特性を明らかにすることを目的とする。

2.2 実験方法

2.2.1 塗装試験板

素地調整を施した鋼板へ、実用に供されているバラストタンク用塗料を塗布し、試験板を作成した。

一般構造用圧延鋼材 SS400(JIS G3101)、寸法 100mm×200mm×厚さ 3.2mm の平板を素地板とした。鋼材の化学組成を Table 2-1 に示す。鋼板の表面は ISO 8501-1 に準拠したグレード（清浄度）Sa2.5 のブラスト処理（粗度 30 - 75μm）を施した。

Table 2-1 Chemical composition of substrate steel panel (mass %).

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.07	0.01	0.53	0.022	0.003	Bal.

鋼板の試験面に、二液性のバラストタンク用変性エポキシ塗料を乾燥膜厚 (DFT) $200\pm 50\mu\text{m}$ を目標にスプレー塗装し、実際の膜厚は EIS 計測部の平均膜厚として $187\mu\text{m}$ となった。本塗料は、体質顔料としてタルク及びマイカを含有する。以下、本論文中的実験においては、全て同種の塗料を用いた。塗装は 2 回塗りとし、初期欠陥の発生を防止した。試験板の裏面及び縁は、同じ塗料を塗布することで保護した。塗装後の試験板は室温にて 1 ヶ月以上乾燥、硬化させた。

硬化後の塗膜表面を、顕微全反射フーリエ変換赤外分光法 (attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy: FTIR-ATR) により分析した結果を Fig.2-1 に示す。 $1500\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ にベンゼン環の C=C 伸縮振動の吸収が認められ、本塗料がビスフェノール A 型のエポキシ樹脂を主成分とすることが分かる。また、エポキシ基の特性吸収である 918cm^{-1} にピークが見られないため、十分に硬化していると判断した。

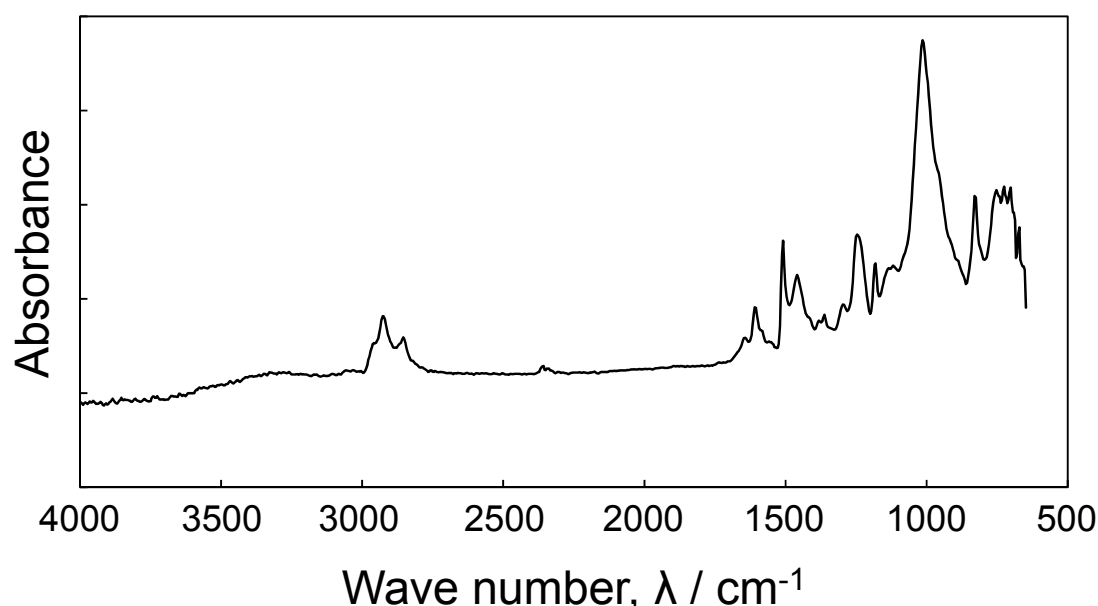


Fig.2-1 FTIR-ATR spectrum of dried coating surface.

2.2.2 実験装置

実験装置の模式図を Fig2-2 に示す。試験板の表面に輪形のシリコンゴム製ガasketを介して、計測面積が 43cm^2 となるようにガラスセルを取り付けた。セルの上部には対極として白金線を配した。試験板の素地と白金線のそれぞれに被覆電線をはんだ付けし、恒温槽に入れ、槽外の計測器(エヌエフ回路設計ブロック製デジタルロックインアンプ LI5640)に接続した。

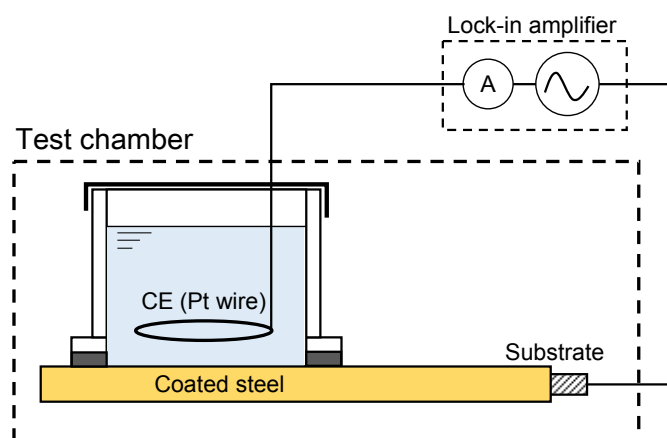


Fig.2-2 Schematic of experimental set-up.

2.2.3 EIS 計測

白金線と試験板の素地との間で、二電極法により EIS 計測を行った。ロックインアンプの交流発信器から正弦波の交流電圧を印可し、電流を電流入力アンプにより計測することで、各周波数におけるインピーダンスの値を得た。計測は 1kHz から 1mHz の間で行った。交流印可電圧は $100\text{mV}_{\text{rms}}$ としたが、ロックインアンプの最大計測電流 ($1\mu\text{A}$) を超える条件では最小で 45mV_{rms} まで電圧を減じた。

EIS 計測は、温度 $30, 40, 50, 60, 70^\circ\text{C}$ 、セル内の LiCl 水溶液の濃度 $0.01\text{M}, 5\text{M}$ 及び 10M でそれぞれ実施した。 LiCl 水溶液の濃度 - 蒸気圧線図⁵⁴⁾から水の活量 a_w をそれぞれ 1 (0.01M)、 0.7 (5M)、 0.3 (10M) とした。

実験の当初及び水溶液交換時は、恒温槽の温度を 70°C に維持し、塗装系を水溶液と平衡させた。都度インピーダンスを計測し、見かけ上値の変化が飽和した時点(最短 18h)で槽内温度を 30°C に降下した。その後温度を 10°C ずつ 70°C まで上昇させ、各温度で 2h 以上保持し、槽内温度に対して塗装系が平衡した時点で各温度、水の活量において EIS 計測を行った。

計測は $a_w=1$ (0.01M) から始め、次いで $a_w=0.3$ (10M)、 0.7 (5M) の順に計測した。最後に $a_w=1$ で再度計測を行い、計測中の塗装劣化の有無を判断した。

2.3 実験結果及び考察

2.3.1 バラストタンク塗装系の EIS 特性

Fig.2-3(a) – (c)に、水の活量 $a_w = 1$ 、0.7 及び 0.3 のそれぞれについて、EIS の Bode 線図を示す。電氣的ノイズの小さく、SN 比の高い環境では、ロックインアンプ LI5640 により、対象のインピーダンスを精度良く計測出来ることを確認しているが、恒温槽内はファンやヒーターといったノイズ源が有り、一部の計測は不正確となった。 $a_w = 1$ について、30℃の低周波域で位相 θ が若干不明瞭であるが、40℃以上ではほぼ正確に計測値が得られていると考える。 $a_w = 0.7$ について、30℃及び 40℃は低周波域の θ が不正確であり、50℃の θ は若干不明瞭である。 $a_w = 0.3$ では 50℃以下の低周波域の位相が不正確であり、60℃の θ は若干不明瞭である。

$a_w = 1$ の Bode 線図において温度 30℃のインピーダンスの絶対値 $|z|$ は、全周波数域で右肩下がりの直線を呈し、塗膜容量 C_f に対応する挙動である。一方で、位相 θ は 10Hz 以下で徐々に 0°へシフトしている。この位相の変化は、塗膜抵抗 R_f によるものと考えられるが、前章 Fig.1-3 の位相特性に比して変化がよりなだらかであり、スペクトルの時定数は分散している。この様な特性を持つ等価回路については、次節で考察を行う。40℃以上では、低周波域の $|z|$ が周波数によらないほぼ一定の値を呈し、また位相 θ は 0°に近づき、明確に R_f が認められる。 $|z|$ の値は、全周波数域で温度が高いほど低下し、かつ低周波数でその低下が大きい。従って、温度の上昇により R_f の減少及び C_f の増加を示し、かつ R_f の減少が特に顕著であることを確認した。

$a_w = 0.7$ における EIS 特性は、 $a_w = 1$ と同様に、温度の上昇により $|z|$ が減少し、その低下は低周波数域で顕著である。また、位相が 0°に近づき、 R_f が認められる。ただし、同じ温度で比較すると、 $a_w = 0.7$ の方が $|z|$ の値は大きく、かつ低周波数側 (R_f) で差異が顕著である。

$a_w = 0.3$ における EIS 特性にも同様の傾向が認められ、同温度における $|z|$ の値は $a_w = 1$ 及び 0.7 より更に大きい。

$a_w = 1$ の 1 回目及び 2 回目の計測を比較すると、Bode 線図はほぼ重なり、1 回目の高温条件で低下した R_f は 2 回目の 30℃で再び大きな値に戻っている。この結果から、本実験を通じて塗装劣化の影響は無視できること、及び、高い温度で見られるインピーダンスの低下は、塗装劣化によるのではなく、塗膜の物性の変化によるものであると分かる。

塗装系に及ぼす温度及び水の活量の定性的な影響、及び、温度に対する EIS 特性の可逆的な変化はいずれも既往の研究で確認^{41,42,49)}されているが、本実験により、バラストタンク塗装系が同様の挙動を示すことを確認すると共に、その値を

定量的に評価することが出来た。

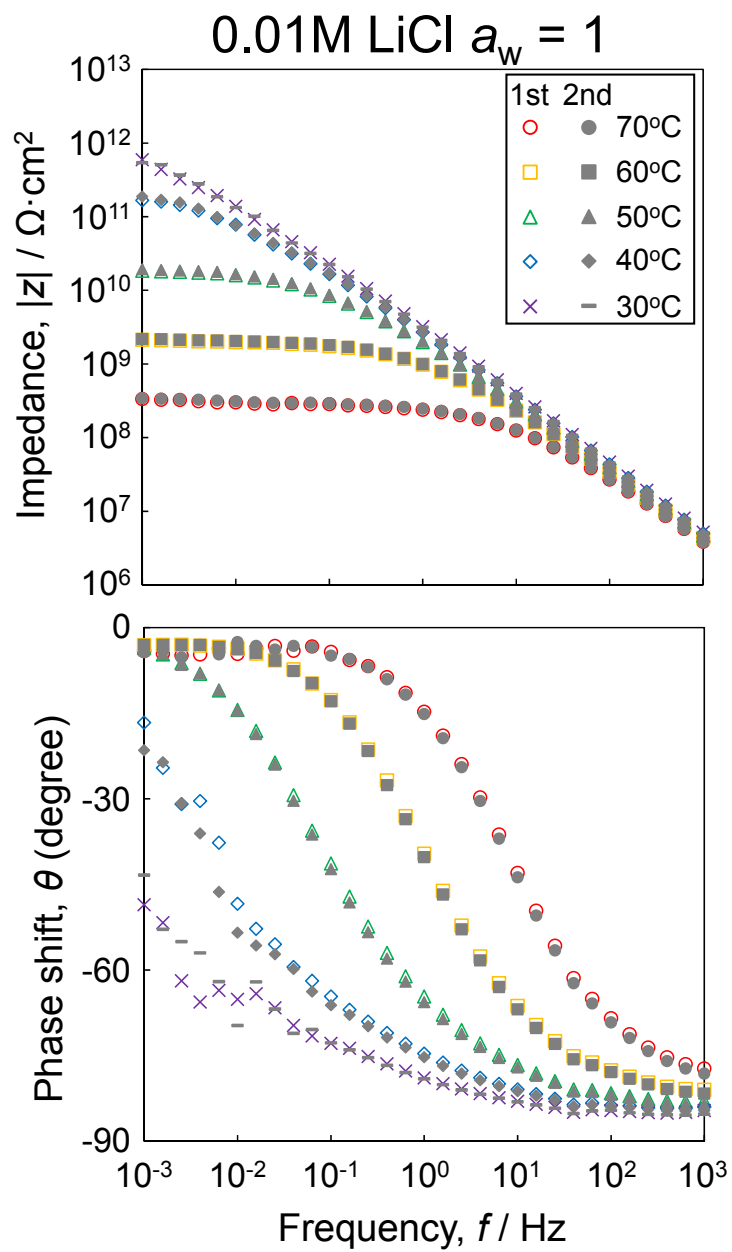


Fig.2-3 (a) Bode plot for coated test panel in 0.01M LiCl solution ($a_w = 1$) at various temperatures.

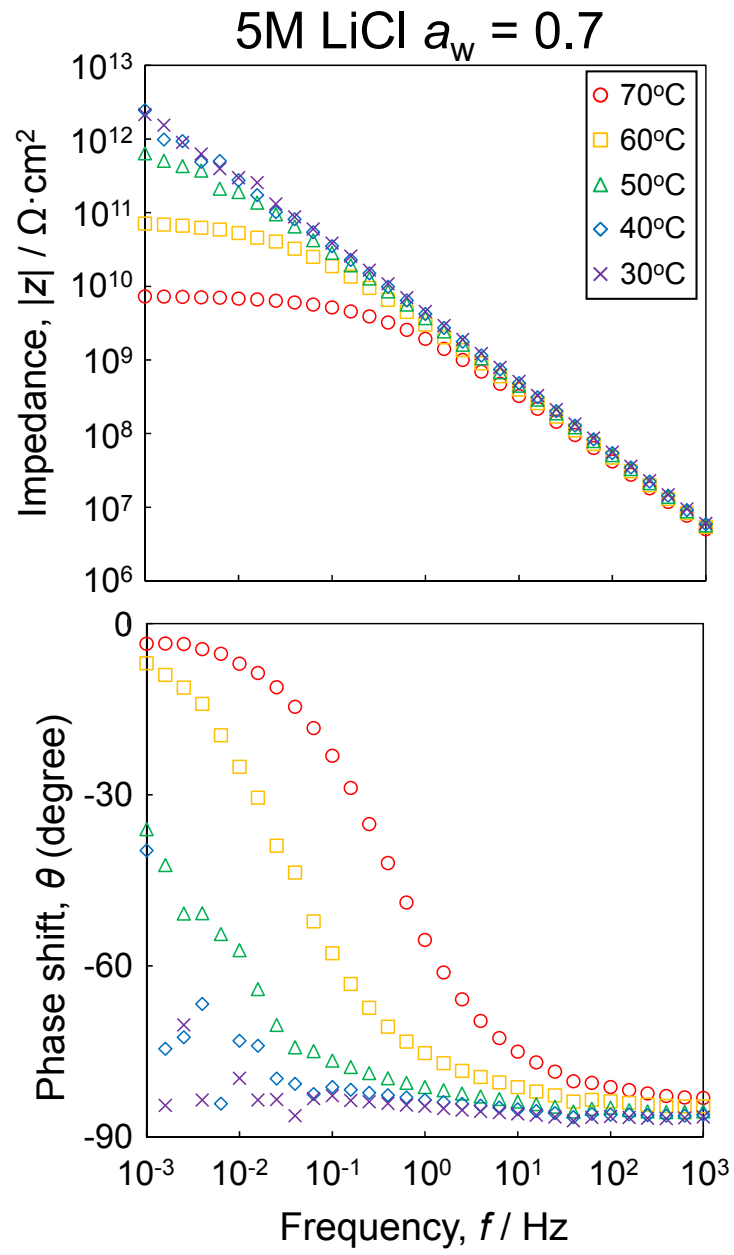


Fig.2-3 (b) Bode plot for coated test panel in 5M LiCl solution ($a_w = 0.7$) at various temperatures.

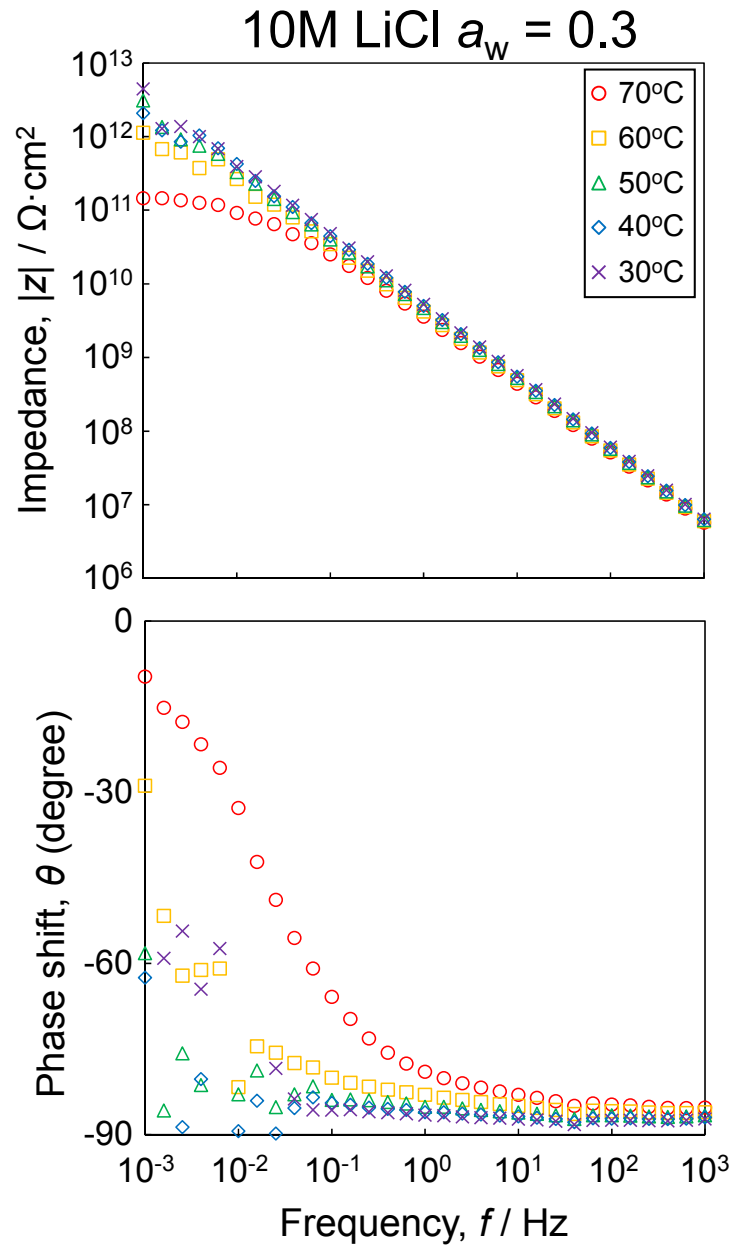


Fig.2-3 (c) Bode plot for coated test panel in 10M LiCl solution ($a_w = 0.3$) at various temperatures.

2.3.2 等価回路

前節で述べたとおり、EIS 特性は概略 R_f 及び C_f により表現される結果を得たが、位相の変化は単一の時定数を持つ回路 (Fig.1-3) とは異なっていた。このような時定数の分散は、測定系の不均一さに起因していると解釈されることが多い²⁵⁾。

実験に用いた試験板は、粗度の大きい鋼板上に塗膜が形成されており、Fig.2-4 (a)に示す様に、塗膜の水平方向に異なった R_f 、 C_f を持つ回路を考えることが出来る。また、塗膜内の不均一さに起因し、塗膜の深さ方向に回路定数が分布する Fig.2-4 (b)の回路を考えることが出来る。この内、Fig.2-4 (a)の回路については、溶液抵抗 R_s がある程度大きく、全体のインピーダンス値に影響する場合に時定数の分散を呈することが知られている。これは $R_s = 0$ の場合について、分布した R_f 及び C_f がそれぞれ単一の R_f 及び C_f に合成される²⁵⁾ことから明らかである。本実験における R_s の値は Bode 線図に現れておらず、従って塗装系のインピーダンスより非常に小さく、無視できる。このため、本塗装系の EIS における時定数の分散は、塗膜深さ方向の不均一さを表現する Fig.2-4 (b)の回路 (Voigt モデル) を用いて考察することがより適当と考えられる。

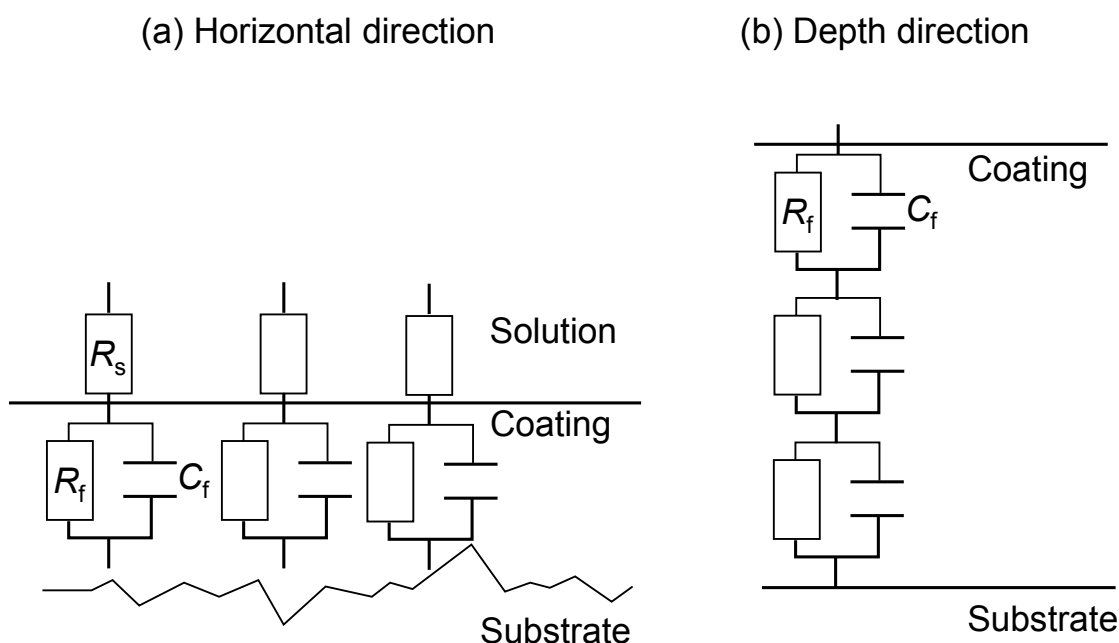


Fig.2-4 Distributed coating resistance, R_f and capacitance, C_f .

(a) Distribution of horizontal direction and (b) Distribution of depth direction.

実験により得られた EIS スペクトルの位相 θ は、最高測定周波数 1kHz でも完全に -90° とならないため、 C_f を CPE に変更した Fig.2-5 の回路によりカーブフィッティングを試みた。 $n = 2$ の場合についてフィッティングを行ったところ、時定数の分散が特徴的な温度の低い条件では、 $CPE_{(i)}-T$ の値の分布は、 $R_{f(i)}$ の値の分布より非常に小さかった。塗膜内の水の不均一な分布が一因となり、EIS に時定数分散が現れていると考えられる。塗膜とバルクの水について、電気抵抗率及び誘電率を比較すると、前者の方が値の差異が大きく、実験結果に現れる時定数の分散は、 R_f の塗膜深さ方向の分布に主たる要因があると考えられる。従って、フィッティングにおけるパラメータの自由度を減ずるという実適用上の目的により、CPE の値は塗膜深さ方向に一定 ($CPE_{(1)} = \dots = CPE_{(i)} = \dots = CPE_{(n)}$) とし、直列数 n の値を変化させて計測結果に対する等価回路の適合性を検討した。等価回路へのフィットは、インピーダンススペクトル解析用ソフトウェア ZView (Scribner Associates, Inc.) を用い、式(2-1)の WSS (重み付二乗誤差, weighted sum of square) を最小にするパラメータセットを非線形最小二乗法により求めた。

$$WSS = \sum_{k=1}^m \frac{|z_{Mk} - z_{Ck}|^2}{|z_{Ck}|^2} \quad (2-1)$$

Z_{Mk} : 周波数 f_k における Z の計測値 Z_{Ck} : 周波数 f_k における等価回路の Z
 m : 計測点数 ($m = 31$)

フィットの適合度は、計測値 Z_{Mk} の分散 σ_k^2 がインピーダンスの絶対値 $|z_k|^2$ に比例するとみなし⁵⁵⁾、式(2-2)の χ_v^2 値により検証した。

$$\chi_v^2 = \frac{1}{m - v - 1} \sum_{k=1}^m \frac{|z_{Mk} - z_{Ck}|^2}{|z_{Ck}|^2} \quad (2-2)$$

v : パラメータの自由度

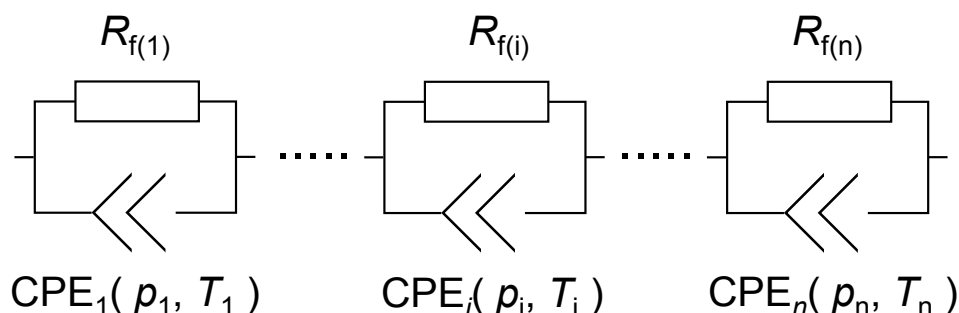


Fig.2-5 Equivalent circuit model used for curve fitting of EIS spectra.

1mHz まではほぼ正確に θ が得られた $a_w = 1$ の 40-70°C、 $a_w = 0.7$ の 60-70°C、 $a_w = 0.3$ の 70°C について、Fig.2-6 に直列数 n と χ^2 の関係を示す。 n の増加と共に χ^2 は減少し、フィットの適合度が向上している。一方、 $n > 5$ では χ^2 の変化は鈍化し、多くとも $n = 5$ までを考慮すれば十分である。

Fig.2-7 に、 $a_w = 1$ 、70°C 及び 40°C について、計測値及び $n = 1$ と $n = 5$ のフィッティング結果を Bode 線図により示す。40°C において、 $n = 1$ では θ を完全に表現できないが、 $n = 5$ では全周波数領域にわたり θ を表現できる等価回路が得られた。一方、70°C では、 $n = 1$ の回路により θ を表現可能である。

Table 2-2 に $n = 5$ の等価回路により得られたパラメータを示す。また、Fig.2-8 に i に対する $R_{f(i)}$ の値を示す。 $a_w = 1$ について、30°C 及び 40°C では、 $R_{f(1)} - R_{f(5)}$ は全て異なった値であり、かつ最小の $R_{f(i)}$ と最大の $R_{f(i)}$ に 10^3 オーダーの違いがあり、時定数が広い周波数に分散している。一方で、温度がより高い条件では、 $R_{f(i)}$ の値の範囲は狭くなり、かつ直列する $R_{f(i)}$ が同じ値をとり、より少ない時定数でスペクトルが表現されることを意味している。 $a_w = 0.7$ 及び 0.3 においても同様の傾向が認められる。前述の通り、 $R_{f(i)}$ の分散は、塗膜内のミクロな欠陥や顔料の配置といった不均一構造や、吸着水の不均一な分布に由来すると考えられる。温度の低い条件では、塗膜の抵抗が高く電気伝導の経路 (path) が限られることで、電流が抵抗の低い箇所 (水の多い箇所) を経由して流れる必要があり、これらの不均一な配置の影響を受けやすいと考えられる。温度が高い条件では、塗膜抵抗が低下して電気伝導可能な経路が増え、不均一構造に由来する時定数の分散は縮小すると考えられる。

いずれの条件においても、CPE の p 値は 1 に近く、CPE は塗膜容量を反映したパラメータであると判断できる。

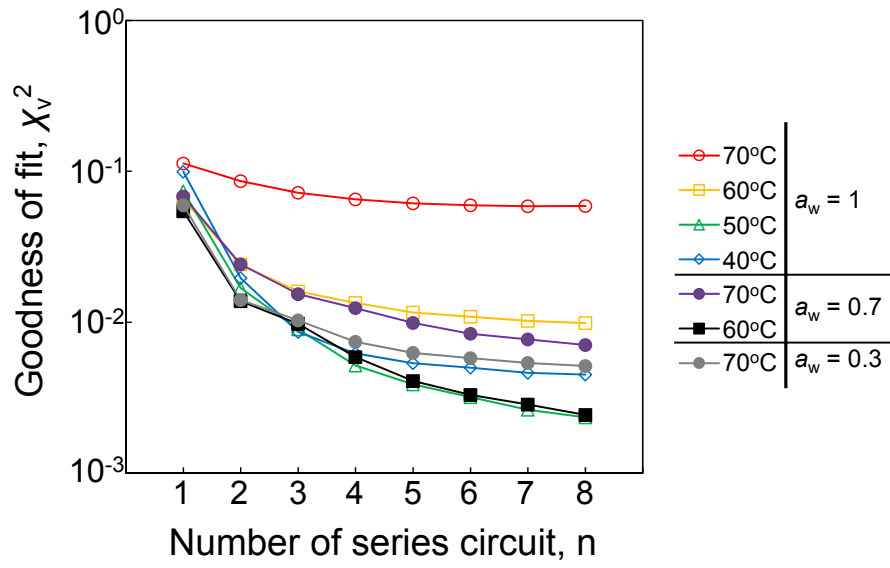


Fig.2-6 Goodness of fit by multi-time constant model in Fig.2-5 ($n = 1$ to 8) for EIS of the coated test panel.

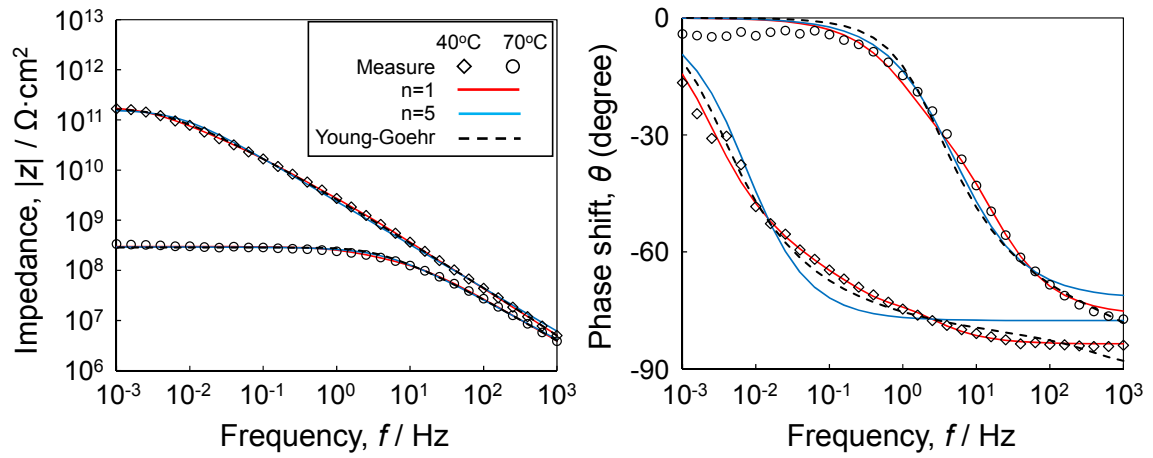


Fig.2-7 Experimental Bode plots for EIS spectra at 70 and 40 °C ($a_w = 1$) and curve-fitting results using the equivalent circuit in Fig.2-5 ($n = 1$ & 5) and Young-Goehr model.

Table 2-2 Fitting parameters obtained using the equivalent circuit in Fig.2-5(n = 5)

Temperature °C	$R_{f(1)}$	$R_{f(2)}$	$R_{f(3)}$	$R_{f(4)}$	$R_{f(5)}$	R_f	$(CPE_{(i)}-T)/5$ $10^{-11} (\Omega \text{cm}^2)^{-1} \text{sec}^p$	$CPE_{(i)}-p$	C_{nlkHZ} 10^{-11}Fcm^{-2}
$a_w = 1 (0.01\text{M LiCl})$									
30	1.32×10^{12}	2.19×10^{11}	3.81×10^{10}	8.27×10^9	1.01×10^9	1.58×10^{12}	5.10	0.94	3.04
40	1.34×10^{11}	3.64×10^{10}	9.80×10^9	2.83×10^9	4.54×10^8	1.83×10^{11}	5.81	0.93	3.17
50	1.21×10^{10}	2.46×10^9	2.46×10^9	7.29×10^8	1.76×10^8	1.79×10^{10}	7.13	0.91	3.35
60	1.21×10^9	2.49×10^8	2.49×10^8	2.49×10^8	5.26×10^7	2.01×10^9	9.51	0.89	3.62
70	1.67×10^8	3.29×10^7	3.29×10^7	3.29×10^7	3.29×10^7	2.98×10^8	15.2	0.85	4.02
$a_w = 0.7 (5\text{M LiCl})$									
30							4.00	0.95	2.63
40							4.55	0.93	2.70
50	7.36×10^{11}	1.91×10^{11}	5.20×10^{10}	5.20×10^{10}	1.96×10^9	1.03×10^{12}	4.48	0.95	2.80
60	4.33×10^{10}	9.97×10^9	9.97×10^9	5.98×10^9	6.65×10^8	6.99×10^{10}	5.42	0.93	2.94
70	4.23×10^9	8.55×10^8	8.55×10^8	8.55×10^8	1.74×10^8	6.97×10^9	6.87	0.91	3.16
$a_w = 0.3 (10\text{M LiCl})$									
30							3.28	0.97	2.48
40							3.62	0.96	2.52
50							3.96	0.94	2.57
60	8.24×10^{11}	4.99×10^{11}	1.40×10^{11}	1.40×10^{11}	4.64×10^9	1.61×10^{12}	4.03	0.95	2.66
70	9.27×10^{10}	2.24×10^{10}	2.24×10^{10}	1.23×10^{10}	1.65×10^9	1.51×10^{11}	4.71	0.94	2.77

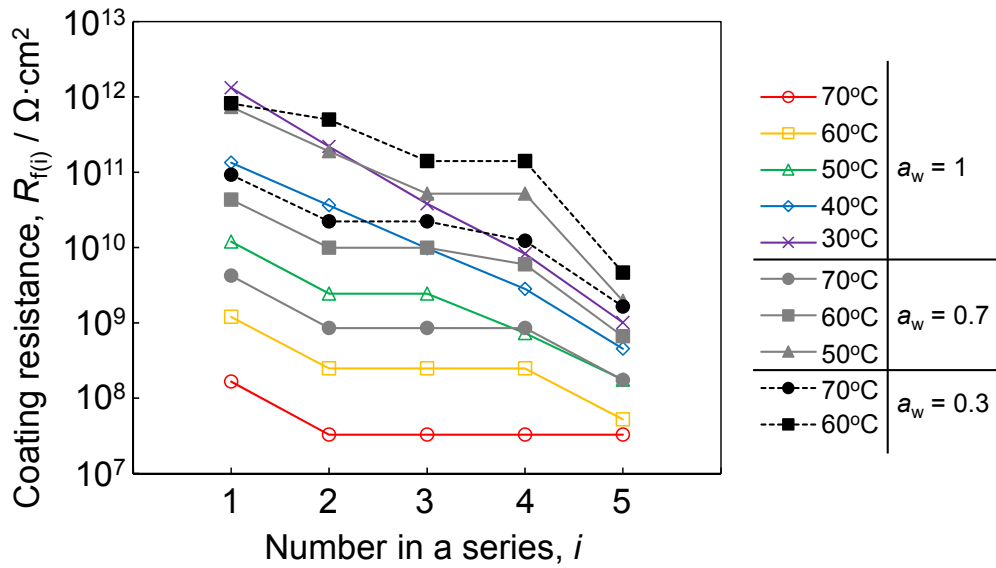


Fig.2-8 Fitting parameters, $R_{f(i)}$ obtained using the equivalent circuit in Fig.2-5 ($n = 5$).

Fig.2-8 から、温度の低い条件において、 $R_{f(i)}$ は塗膜深さ方向に指数関数的に分布していることが分かる。また、 C_f に対応する CPE は、塗膜深さ方向に単一の値で表現することができた。これらの特徴を有する塗装系の等価回路は、既往の研究において Young-Goehr モデルとして検討されている²⁶⁾。以下においては、実験結果に対する同モデルの適合について検討する。

Young-Goehr モデルでは、Fig.2-4 (b)の Voigt モデルに対し、塗膜深さ方向 (x) に誘電率 (C_f) を一定とし、電気伝導度 ρ^{-1} に $\rho^{-1} = k_0 \exp(-x / \delta)$ の分布を与える。このとき、インピーダンスは δ/L , C_{YG} , τ の 3 個の独立なパラメータで表現される (式(2-3))。

$$Z = \frac{\delta/L}{j\omega C_{YG}} \ln \left(\frac{1 + j\omega\tau \exp\left(\left(\frac{\delta}{L}\right)^{-1}\right)}{1 + j\omega\tau} \right) \quad (2-3)$$

ω : 角周波数 ($= 2\pi f$) L : 膜厚

$a_w = 1$ の 70°C 及び 40°C についてフィッティングした結果を前節 Fig.2-7 中に、 χ^2 の値を Table 2-3 に示す。Young-Goehr モデルは、総じて同じ自由度を持つ Fig.2-5($n = 1$)の回路と比較して、 $R_{f(i)}$ が指数関数的に分布する低い温度条件ではより良い結果を与えるが、温度の高い条件では適合度に大きな違いはない。かつ、Fig.2-5($n = 5$)の様に広い範囲の条件で良いフィットを与えてはいない。従って

Young-Goehr モデルは、対象とした塗装系の EIS 特性を、常温付近において小数のパラメータで表現する方法としては優れているが、過度に簡略化されたモデルだと考えられる。

以上の結果から、Fig.2-5(n=5)の等価回路を用いて EIS 特性の解析を行うことが適切であると結論付けた。等価回路に対してフィッティングを行うことで、Bode 線図上で塗膜抵抗が明確に認められない条件に対しても、 R_f を評価することが出来る。

塗膜抵抗 R_f は塗膜全体の抵抗と見なし、 $R_{f(1)} - R_{f(5)}$ の和として扱う。また、CPE は塗膜容量を反映したパラメータではあるが、 $p = 1$ でないため、CPE の T 値をそのまま C_f の値とすることは出来ない。一方、全ての条件において、高周波域の EIS は容量的挙動を示している (Fig.2-3) ため、1kHz のインピーダンス $Z_{1\text{kHz}}$ から、Fig.1-3 の回路を想定した塗膜容量 C_f を式： $\sin(\theta_{1\text{kHz}})/(2\pi 10^3 |z|_{1\text{kHz}})$ により算出することが出来る。 R_f 及び C_f の値を Table 2-2 に付記した。

Table 2-3 Goodness of fit by Young-Goehr model and multi-time constant model in Fig.2-5 (n = 1 & 5) for EIS of the coated test panel.

Temperature	$\chi_v^2 \times 10^2$		
°C	Young-Goehr	Fig.2-5 n=1	Fig.2-5 n=5
$a_w = 1$			
40	2.0	9.9	0.53
50	3.0	7.4	0.39
60	6.0	6.5	1.2
70	24	11	6.1
$a_w = 0.7$			
60	5.7	5.4	0.41
70	6.1	6.8	0.99
$a_w = 0.3$			
70	10	6.0	0.63

2.3.3 R_f 及び C_f に対する温度及び水の活量の影響

R_f 及び C_f のアレニウスプロットを Fig.2-9 に示す。先に Bode 線図で示した様に、温度の増加により R_f は大きく減少し、 C_f はわずかに増加する。 R_f 及び C_f に対する見かけの活性化エネルギー $E_{A(Rf)}$ 及び $E_{A(Cf)}$ は、それぞれ $E_{A(Rf)} = 187$ ($a_w = 1$), 230 ($a_w = 0.7$), 224 ($a_w = 0.3$) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 及び $E_{A(Cf)} = 5.9$ ($a_w = 1$), 3.9 ($a_w = 0.7$), 2.3 ($a_w = 0.3$) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。水や水溶液の電気伝導度の活性化エネルギーは、例えば純水に対し $36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ NaCl 水溶液に対し $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 等の値である⁵⁶⁾から、塗膜抵抗の温度依存性は非常に大きいと言える。 $E_{A(Rf)}$ は、既往の研究により得られた値^{34,57)}と同程度であった。

R_f 及び C_f を水の活量 a_w に対してプロットした結果を Fig.2-10 に示す。水の活量の増加により、 R_f が減少し、 C_f は増加する結果を得た。また、温度に対すると同じく R_f の変化は顕著であり、 C_f の変化はわずかであった。

(a) C_f に対する影響

塗膜容量 C_f の増加は、塗膜を構成する材料そのものの誘電率の変化に加えて、塗膜に吸収される水の量の変化が考えられる。塗膜の比誘電率 (10 以下) よりも液体の水の比誘電率が大きい (80 程度) ため、塗膜に吸収される水の量が増加することで C_f は増加する。 $a_w = 0.3$ においては、低い水の活量により塗膜は比較的乾いた状態であるのに対し、 $a_w = 0.7$ 及び 1 において C_f が増加するのは、塗膜に水が吸収されたためだと考えられる。また、 $a_w = 0.3$ における $2.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ なる活性化エネルギー $E_{A(Cf)}$ は、塗膜の自体の誘電率の温度依存性に近いと考えられる。これに対し、 $a_w = 0.7$ 及び $a_w = 1$ における $E_{A(Cf)}$ はより大きい値であり、温度の増加により塗膜自体の誘電率が増加するだけでなく、塗膜に吸収される水の量が増加していると考えられる。本実験で対象としたバラストタンク塗装について、塗膜に吸収される水の量の、Brasher & Kingsbury の式(2-4)⁴⁵⁾による評価を試みた。本式は塗膜容量 C_f から塗膜の体積含水率 X_v を計算する経験的な式であり、少なくとも常温の塗膜に対しては妥当な結果が得られている⁵⁸⁾。

$$X_v = \frac{\log\left(\frac{C_{fs}}{C_{f0}}\right)}{\log \epsilon_w} \quad (2-4)$$

C_{fs} : 吸水した塗膜の C_f C_{f0} : 乾燥塗膜の C_f ϵ_w : 水の比誘電率 (=80)

$a_w = 0.3$ における C_f を C_{f0} とみなし計算した X_v を Fig.2-11 に示す。 X_v は水の活量が高いほど大きくなり、また温度が高いほど大きくなる。 $a_w = 1$ の X_v は 30°C における約 4.5% から、 70°C において約 8.5% に増加した。

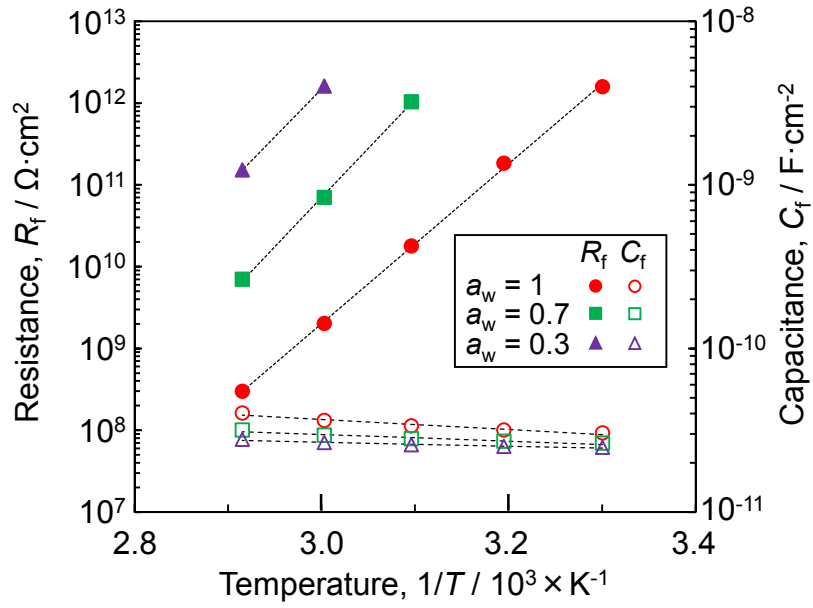


Fig.2-9 Arrhenius plots of film resistance, R_f and film capacitance, C_f of the coated test panel as a function of water activity, a_w .

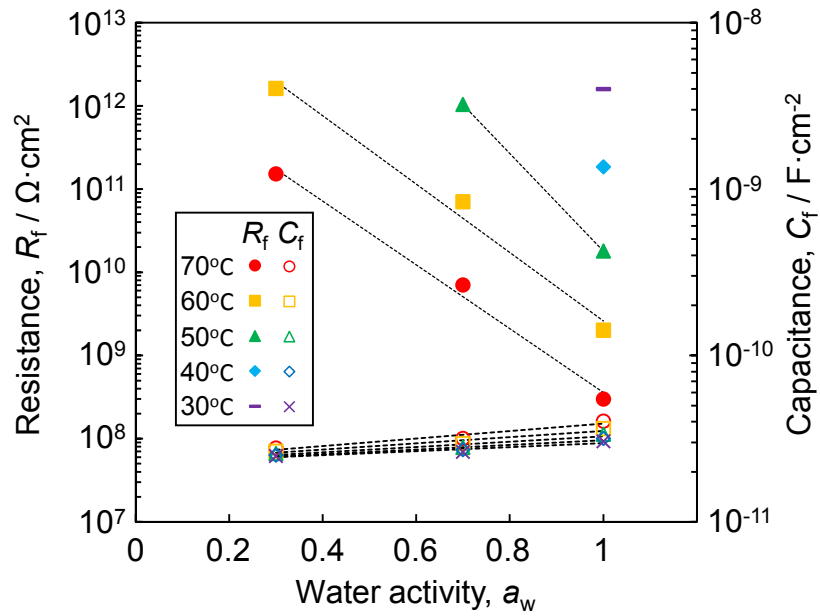


Fig.2-10 Plots of film resistance, R_f and film capacitance, C_f of the coated test panel versus water activity, a_w .

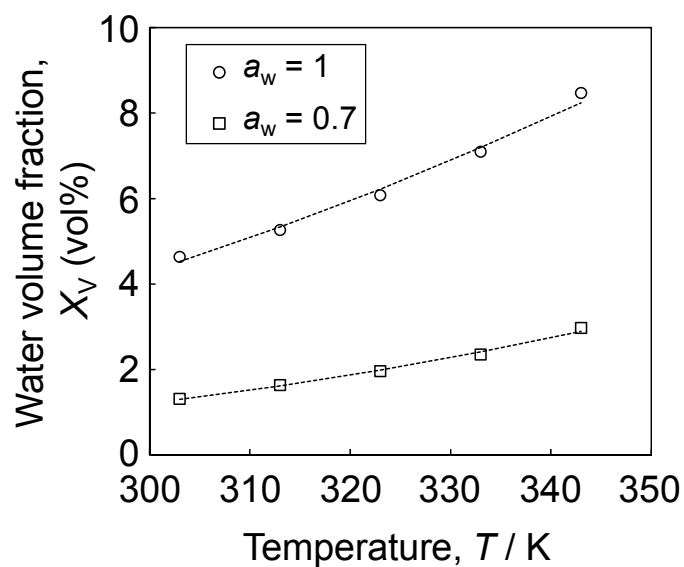


Fig.2-11 Plots of water volume fraction, X_V in the coating versus temperature.

Table 2-4 Apparent volume resistivity of coating film, ρ_f and pure water⁵⁶⁾, ρ_w at various temperature.

Temperature	$\rho_f(a_w = 1)$	$\rho_f(a_w = 0.7)$	$\rho_f(a_w = 0.3)$	ρ_w
$^{\circ}\text{C}$	$\Omega \cdot \text{cm}$			
30	8.5×10^{13}	5.5×10^{13}	8.6×10^{13}	1.3×10^7
40	9.8×10^{12}			8.5×10^6
50	9.6×10^{11}	3.7×10^{12}	8.1×10^{12}	5.5×10^6
60	1.1×10^{11}			3.7×10^6
70	1.6×10^{10}	3.7×10^{11}	8.1×10^{12}	2.5×10^6

(b) R_f に対する影響

R_f の値と膜厚 $L (= 187\mu\text{m})$ から $\rho_f = R_f / L$ により計算した見かけの体積抵抗率 ρ_f 及び純水の体積抵抗率 ρ_w (2–50°Cの文献値⁵⁶⁾をアレニウス則により補完し70°Cまで外挿した値)をTable 2-4に示す。塗膜の ρ_f は純水の ρ_w よりも3桁以上小さく、塗膜が吸収する水の量が増加することで、 C_f が増加するだけで無く R_f が減少すると考えられる。一方で、Brasher & Kingsburyの式から計算した X_v は30–70°Cの間で2倍程度の変化しか確認されず、水の量の多寡のみにより R_f の温度依存性を説明することは出来ない。

イオン交換膜のプロトン伝導に関する研究においては、加湿度(相対湿度)により伝導度が大きく変化する結果が得られている⁵⁹⁾。その解釈として、低湿度では電荷が水分子の単分子としての移動により H_3O^+ として伝導され、高湿度ではバルクの水と同様のプロトンジャンプ機構により伝導するという伝導機構の変化が提案されている。バラストタンク塗装を構成するエポキシ樹脂はイオン交換膜の様な親水性の高い高分子ではなく、高相対湿度において常に水のパスが形成されるとは考えられない。このことを考慮すると、 R_f に対する温度及び水の活量の影響は、同じく伝導機構の変化としてFig.2-12に図示する様に考えることが出来る。

エポキシ樹脂に吸収された水分子は、Fig.2-12において白丸(o)で示す様に高分子中に点在するOHやC-Oの様な親水基に拘束され、更にその上に水分子が吸着することでクラスタとして存在していると考えられる(図中黒丸:●)。また、図には示さないが、点在する塗膜欠陥部では同じくクラスタ化した液体の水として存在していると考えられる。低温かつ水の活量の低い条件では、ごく僅かな量の水のみがクラスタとして存在し、水の吸着サイト同士は離れている。吸着サイト間の電気伝導は、水分子の拡散によってしか行われず、非常に大きな R_f が観察されることが考えられる。一方で、高温かつ水の活量の高い条件では、クラスタを形成する水分子が増える。それに加えて、高分子の熱運動⁶⁰⁾が活発化することで自由体積が増加し、その自由体積中で水分子がクラスタ化して存在できるようになると考えられる。これにより元々の水の吸着サイト間に連続したパスが形成され、 R_f を大きく低下させると考えられる。この様な伝導機構の変化を考えることで、少量の水の増加に対して R_f が大きく減少することを説明出来る。

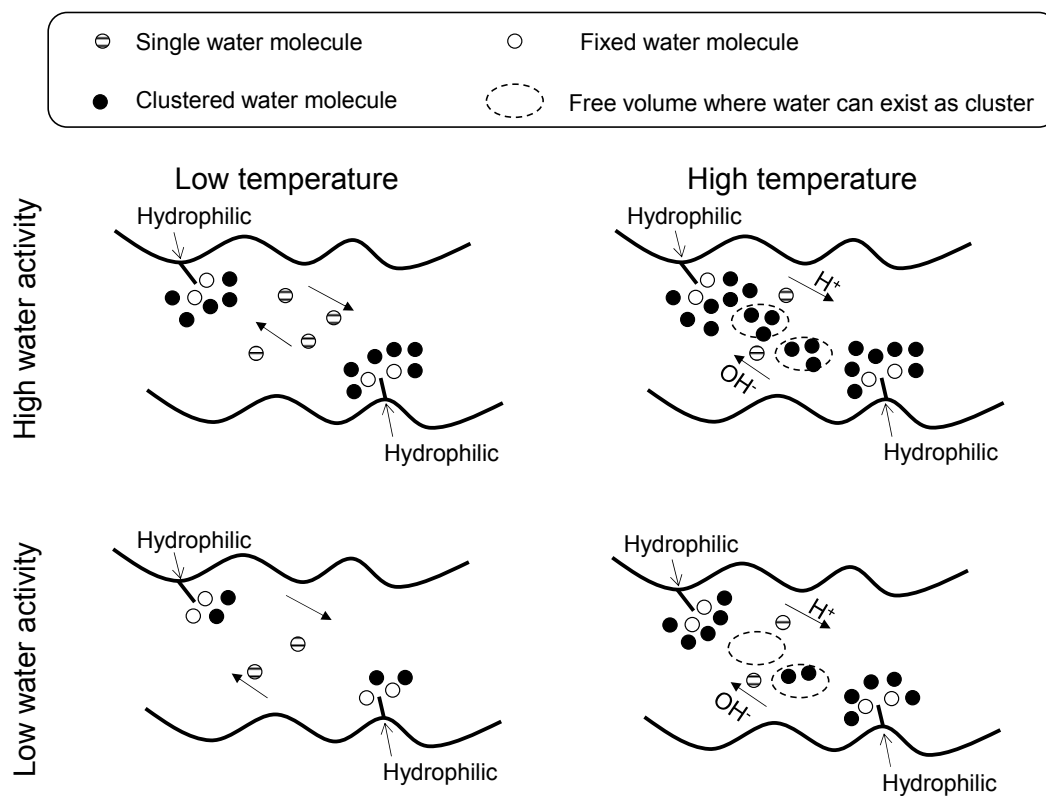


Fig.2-12 Schematic diagrams explaining the effect of temperature and water activity on coating film resistance.

2.4 結言

本章では、温度 30–70°C、水の活量 0.3–1 の条件において、バラストタンク塗装系の EIS 特性を評価した。スペクトルを表現する等価回路を検討すると共に、塗膜抵抗 R_f 及び塗膜容量 C_f に及ぼす温度及び水の活量の影響について考察した。得られた結論は以下の通りである。

- 1) バラストタンク塗装系の EIS 特性は時定数の分散を示し、塗膜深さ方向に 5 個の R_f を分布させた等価回路で表現出来ることを示した。更に既往の研究で提案されたモデルと比較し、本等価回路がより広い条件の解析に適用できることを示した。
- 2) 本章において提案した等価回路により、Bode 線図上で明確に R_f が確認されない条件でも、カーブフィッティングにより R_f を決定できることを示した。
- 3) 温度及び水の活量 a_w の増加により、 R_f は大きく減少し、 C_f は僅かに増加することを示した。また、これらの変化は、塗膜に吸収される水の量の増加、及び高温かつ高 a_w における水の吸着サイト同士をつなぐ水のパス形成に起因すると考え、その機構を示した。
- 4) EIS により塗装劣化を評価する際には、環境を制御した状態で計測を行うことが必要である。

第 3 章

塗装劣化における 塗膜抵抗及び塗膜容量の変化

第3章 塗装劣化における塗膜抵抗及び塗膜容量の変化

3.1 緒言

本章では、腐食試験により、塗装鋼板に対し、最終的には目視可能な程度の劣化を発生させ、その間の EIS の変化について評価を行う。

代表的な腐食促進試験法として、一定温度中で塩水を噴霧し続ける塩水噴霧試験法⁶¹⁾や、塩水噴霧、乾燥、湿潤のサイクルを与える複合サイクル試験法⁶²⁾がある。しかし、塩水噴霧試験は比較的低い温度で行われ、複合サイクル試験も実船の腐食環境と大差ない条件である。このため、厚い塗装系に対して促進能力の高い試験とは考えられない。また、塩水噴霧試験法は実環境との相関を考慮した試験法ではない。また、過去にバラストタンク塗装の劣化促進試験方法として、塗膜表面を熱水に曝露し、裏面を冷却することで浸透圧差により塗膜への吸水を促進する温度勾配試験法²¹⁾や、塩水に酢酸及び過酸化水素を添加した促進液に塗装鋼板を浸漬する方法⁶³⁾が行われている。しかし、バラストタンクの高温に曝される部位における塗装劣化との相関は検討されていない。

Bierwagen らは、塗装劣化促進法として温度サイクル (thermal cycling) 試験を提案している⁴²⁾。本試験においては、水溶液に浸漬された塗装板を室温及びより高い温度へサイクル的に保持し、かつ温度変化は急峻とする。サイクル的な温度変化は実環境に曝露される塗装も経験するものであり、実際に起こる塗装劣化と相関性が高いとしている。Valentinelli らは厚い塗装系へ温度サイクル試験を適用し、防食性の比較を行っている⁴¹⁾。実船のバラストタンク塗装も、サイクル的な温度変化⁶⁾に晒されており、温度サイクル試験はバラストタンク中で高温に晒される部位の塗装劣化を促進する方法として有効であると考えられる。

本章では、温度サイクル下におけるバラストタンク塗装の劣化を EIS により分析し、塗装劣化過程における塗膜抵抗 R_f 及び塗膜容量 C_f の変化について検討した。

3.2 実験方法

本章の腐食試験は、第2章の実験後、同じ試験板及び試験装置を用いて行った。すなわち、塗装試験板は、ブラストにより研掃した SS400 鋼板を用い、実用に供されているブラストタンク向けエポキシ防食塗料をスプレー塗装2回塗りによって塗布した（平均膜厚 $187\mu\text{m}$ ）。Fig.3-1 に示す模式図の通り、試験板にガラスセル（計測面積: 43cm^2 ）を取り付け、セル内に 0.01M LiCl 水溶液を注ぎ、塗膜は常に水の活量 $a_w=1$ で平衡している状態とした。恒温槽内で温度を制御し、槽外の計測器（エヌエフ回路設計ブロック ロックインアンプ LI5640）に接続した。

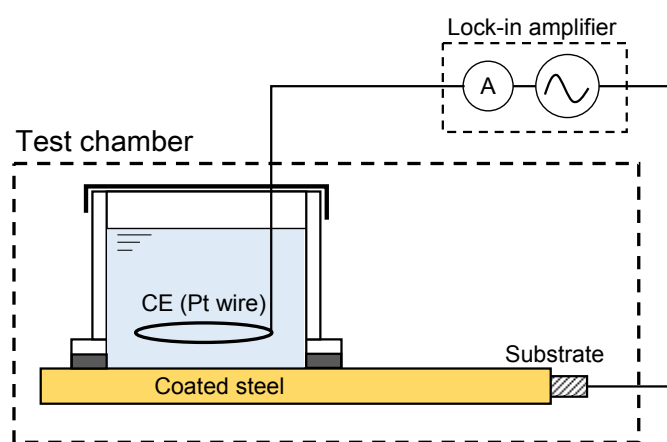


Fig.3-1 Schematic of experimental set-up.

3.2.1 腐食試験条件及び EIS 計測

ブラストタンク内の環境を考慮し、かつ促進性を持たせた腐食試験条件を設定し、試験中の塗装劣化過程を EIS により分析した。

PSPC²²⁾の承認試験においては、上甲板裏を模擬した環境として海水飛沫下の 50°C 及び 20°C の繰り返し曝露試験（ウェーブタンク試験）、及び加熱された燃料タンク裏面を模擬した試験として 70°C の乾燥空気曝露試験が課せられる。このため、実用塗料に対して 70°C までの曝露は妥当と考えられる。本章の腐食試験においては、恒温槽の温度を 70°C (20.5h) - 25°C (3.5h) の繰り返しとなるように制御し、1 サイクル = 1 日間の温度サイクル試験条件とした。

試験中の塗装板について、数十サイクル毎にロックインアンプによる $1\text{k}-1\text{m}$ Hz の EIS 計測を行った。印加電圧は $100\text{mV}_{\text{rms}}$ としたが、インピーダンスが小さい場合、ロックインアンプの最大計測電流を下回るように 45mV_{rms} までの範囲で調整した。

温度サイクルによる腐食試験は 250 サイクル間行った。なお、試験板は 150 サイクルの時点で別の恒温槽に移し替えられ、試験を続行した。

3.2.2 塗装劣化及び塗膜下腐食の分析

腐食試験後の塗装板に対し、表面及び断面観察、塗膜の化学的変化の分析を行い、塗装劣化について検討した。また、塗膜と素地との密着性の評価及び腐食量の定量分析を行い、塗膜下腐食について検討した。

塗膜の外観について、塗装表面の光学顕微鏡観察及び、切断、採取した塗装鋼板の断面を#1500 まで湿式研磨し、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察を行った。

塗膜の化学的劣化については、FTIR-ATR 法により塗膜表面の吸光スペクトルを分析し、結果を試験前（Fig.2-1）と比較した。

塗膜と素地との密着性は Fig.3-2 に示すプルオフ試験により評価した。塗膜表面に直径 20mm のアルミ合金製治具（ドリー）を接着し、塗膜から引きはがす際の付着力を計測すると共に、塗膜下の腐食状況を評価した。

塗膜下腐食量の定量分析は、腐食生成物中の Fe 量を評価することで行った。塗装板から約 5cm² の面積の試料を切断、採取し、アセトンに浸漬することで塗膜と素地を分離した。塗膜は 20% HCl に 24h 浸漬し、付着した腐食生成物を溶解、回収した。鋼板は 5% HCl+0.3%インヒビター（朝日化学 イビット 700AS）中で 5 分間超音波洗浄し、腐食生成物を回収した。腐食生成物を含む溶液に 20% HCl を添加し腐食生成物を完全に溶解した。これらの溶解液中の Fe 濃度をフレイム原子吸光法（島津製作所 AA-6800、波長 248.3nm、C₂H₂ フレイム）により定量分析した。検量線は 20% HCl に Fe 標準液を添加した溶液の吸光度を用いて、0, 2.4, 5ppm の 3 点により作成した。腐食量分析において、HCl 及びアセトン は分析グレードのものを用了。

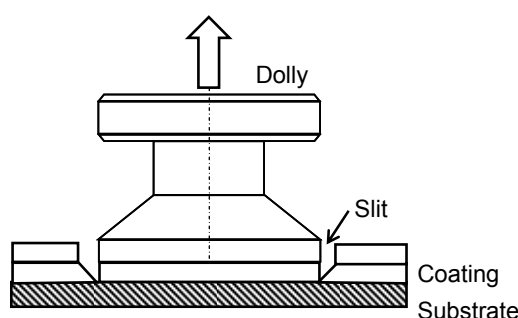


Fig.3-2 Schematic of pull-off test.

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 EIS 計測

温度サイクル試験における 1k - 1mHz EIS の Bode 線図を Fig.3-3 に示す。塗装系のインピーダンスは、70℃では低下し、再度 25℃に冷却すると再び大きな値を取るという可逆的な変化を示しつつ、サイクルの進行に伴って徐々に減少した。

サイクル試験を通じて、それぞれの温度における EIS の周波数特性に大きな変化は無かった。すなわち、70℃では 1kHz から 100Hz の範囲で容量 (C_f) 的挙動をとり、100Hz 以下で抵抗 (R_f) 的挙動をとる。25℃では、全体として容量的挙動であるが、10Hz 以下から位相 θ が 0°方向へシフトし始め、抵抗的挙動に対応する。Fig.2-5 ($n = 5$)の等価回路によりカーブフィッティングを行った結果を Fig.3-3 中に実線で示す。70℃及び 25℃における EIS 特性は腐食試験を通じて本等価回路により表現することが出来た。

フィットしたパラメータ (R_f , $CPE-T$, $CPE-p$) 及び 1kHz のインピーダンス Z から得た塗膜容量 C_f のサイクル数に対するプロットを Fig.3-4 - Fig.3-7 に示す。

R_f は腐食試験の開始時点より徐々に減少した。また、25℃における R_f 減少速度は、70℃における減少速度より大きい。70℃だけでなく 25℃においてもカーブフィッティングにより R_f を評価することができ、腐食試験中にその値が減少することを確認した。

$CPE-T$ 及び C_f は、徐々に増加し、 $CPE-p$ の値に変化は無かった。 $CPE-T$ 及び C_f は値そのものは異なるが、ほぼ同じ変化を示し、かつ $CPE-p$ の値は常に 1 に近い値であった。このため、 $CPE-T$ は常に塗膜容量に相当するパラメータであると言える。

以上から、温度サイクルにより R_f は徐々に減少し、 C_f は徐々に増加することが確認された。これらの変化は塗装劣化によるものと考えられる。

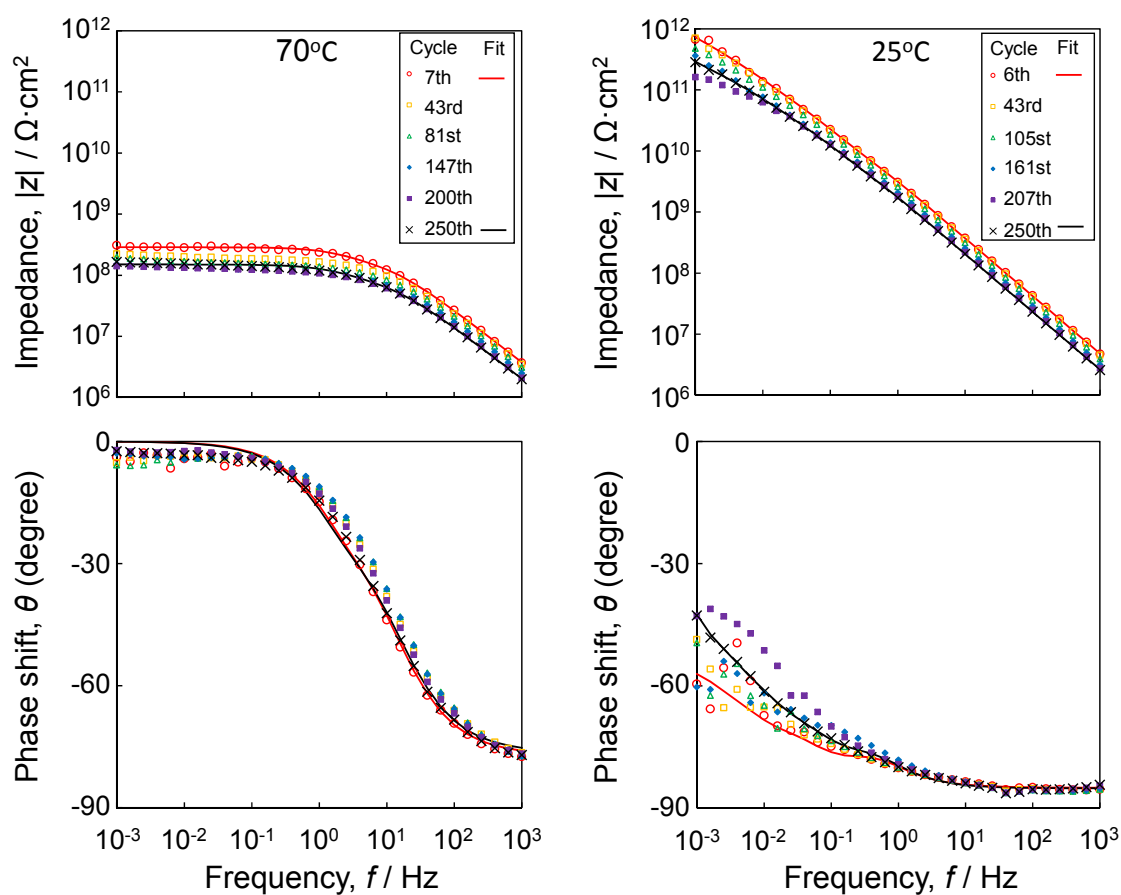


Fig.3-3 Bode plots of the coated test panel in 0.01M LiCl solution during thermal cycling at 70°C and 25°C.

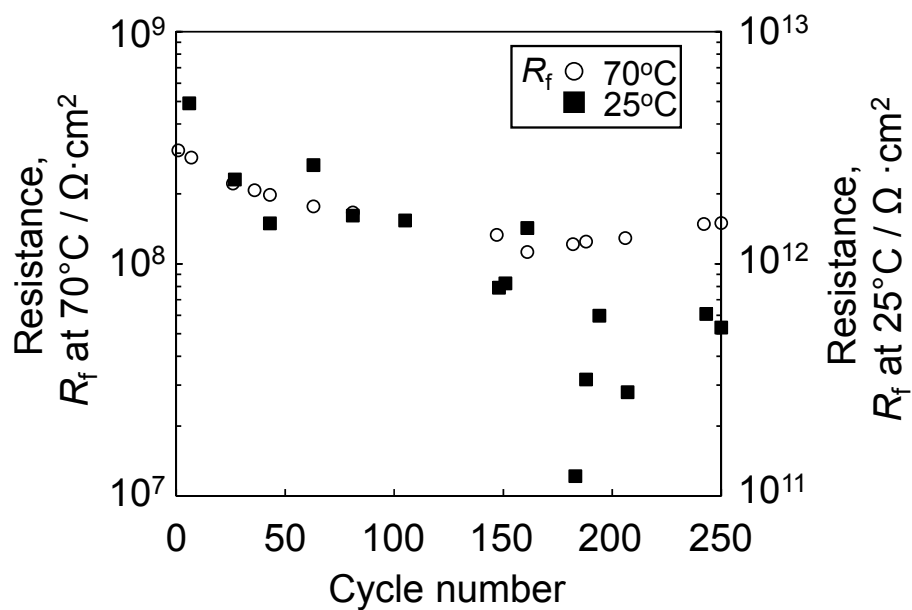


Fig.3-4 Plots of film resistance R_f at 70°C and 25°C versus the thermal cycle number.

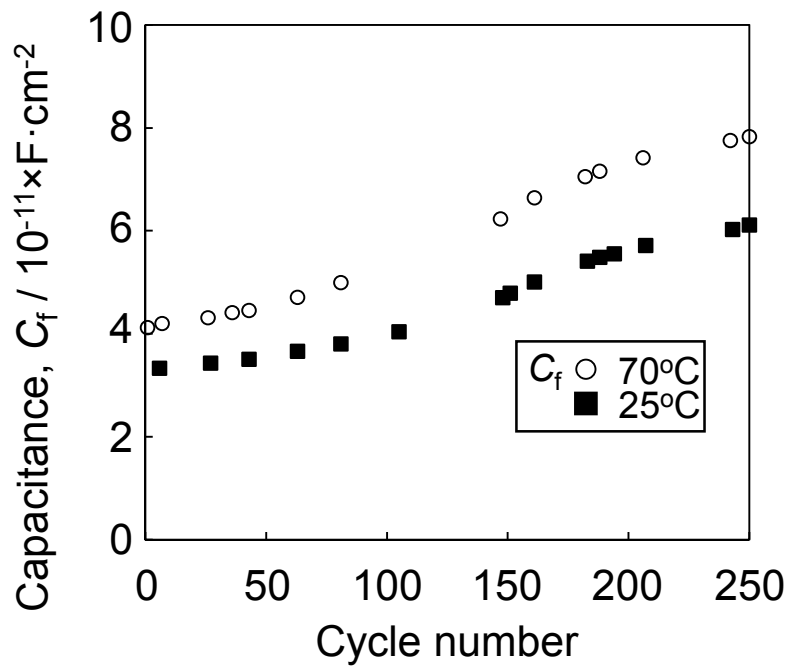


Fig.3-5 Plots of film capacitance C_f at 70°C and 25°C versus the thermal cycle number.

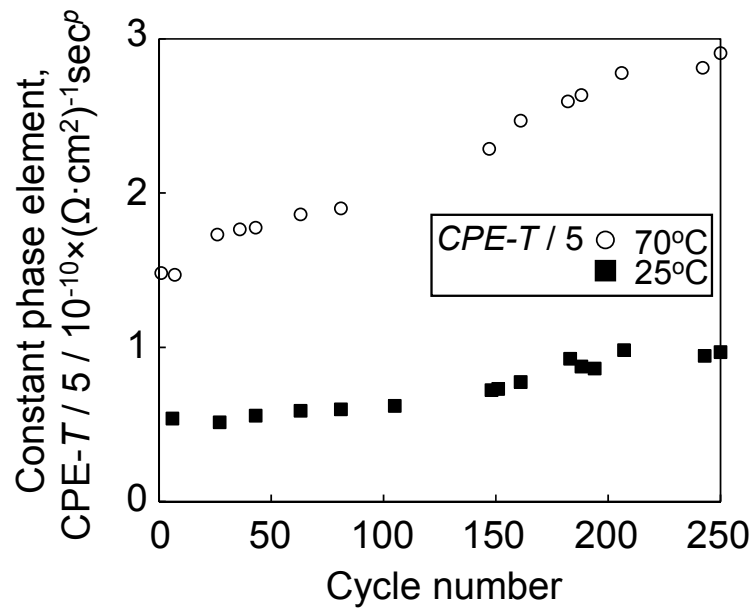


Fig.3-6 Plots of constant phase element, $CPE - T$ at 70°C and 25°C versus the thermal cycle number.

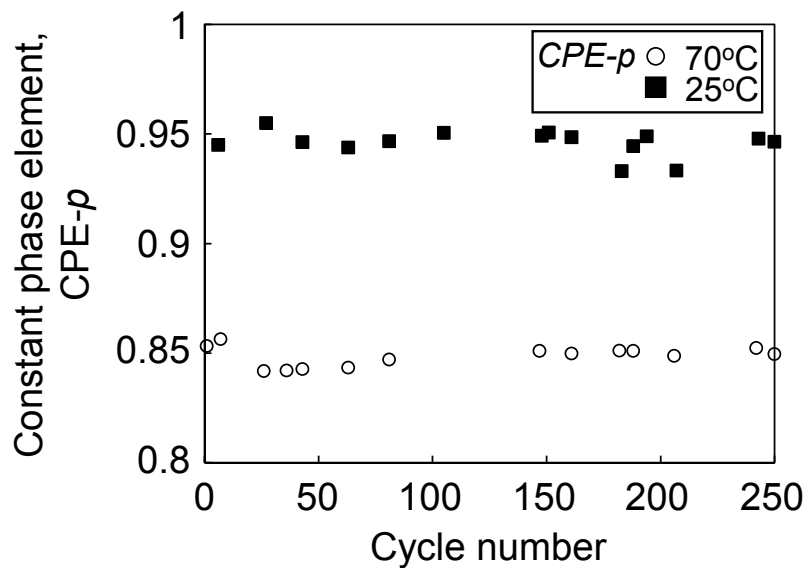


Fig.3-7 Plots of constant phase element, CPE - p at 70°C and 25°C versus the thermal cycle number.

3.3.2 塗装劣化及び塗膜下腐食形態

Fig.3-8 に腐食試験後の表面観察写真を示す。試験後の塗膜表面には多数のブリスター(フクレ)が確認された。また、フクレは試験面全体に見られ、場所の偏りは無かった。フクレにより、供試塗装系に目視可能な劣化が発生していることを確認した。

Fig.3-9 に腐食試験前後の FTIR-ATR による赤外線吸光スペクトルを示す。なお、2つのスペクトルはベースラインをシフトしてプロットしている。エポキシ樹脂に由来する主要な吸光ピークは、温度サイクル試験後もほぼ同等の強度を示すことを確認した。従って、温度サイクルにおいて、塗膜樹脂の化学的変化は、劣化の要因では無いと言える。

Fig.3-10 に塗膜断面の SEM 観察結果を示す。試験前の塗膜(Fig.3-10(a))は隙間の無い構造であるのに対して、温度サイクル試験後の塗膜(Fig.3-10(b))は、断面内にクラックが確認された。この様なクラックは、塗膜を構成するエポキシ樹脂内での破壊によるか、もしくは顔料と樹脂間で剥離が発生し、試料の研磨時に顔料が脱落した結果と考えられる。加えて、塗膜と素地との間の一部分が剥離し、腐食していることが見てとれる。Fig.3-10(c)はフクレ部の断面画像である。試験後に確認されたフクレは、塗装劣化においてよく見られるカソードフクレ(腐食反応のカソード部に現れるフクレ)ではなく、塗膜層内の剥離により発生したことが分かった。

Fig.3-11 にプルオフ試験後の破断面の写真を示す。付着力は 5MPa であり、例

例えば試験規格のクライテリア (5MPa 以上)^{22,64,65)}と比較すると小さい値では無いが、塗膜下の破断箇所はほぼ全面が黒い腐食生成物に覆われており、素地鋼板は全面的に腐食していた。

プルオフにより剥離した素地上の腐食生成物を X 線回折 (XRD、リガク Miniflex600) により分析した結果を Fig.3-12 に示す。塗膜及び鋼板を別途分析することにより、腐食生成物のピークを分離した。図に示すデータベース⁶⁶⁻⁶⁹⁾の相対ピーク強度及び生成物の色から判断し、塗膜下腐食により発生した主たる腐食生成物は Fe_3O_4 であると同定できる。 Fe_3O_4 は貧酸素環境下で生成されやすく、塗装劣化は発生したが、塗膜を貫通するマクロなパスは形成されなかった結果、酸素の透過が抑制され塗膜下に Fe_3O_4 を生成したと考えられる。

原子吸光により腐食生成物の Fe 量を定量分析した結果、塗膜下の平均深さは $3\mu\text{m}$ と評価された。これにより、250 サイクル (250 日間) の平均腐食速度は $4\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$ となる。この値は中性水中における普通鋼の平均腐食速度 $100\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$ と比較して十分小さく、塗膜下腐食は初期段階であるといえる。

鉄の腐食速度 $\dot{D}(\text{cm}\cdot\text{sec}^{-1})$ と腐食電流 $i_{\text{corr}}(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ には式(3-1)の関係があり、 $i_{\text{corr}} = 0.3\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ が得られる。

$$i_{\text{corr}} = \frac{2\rho F \dot{D}}{M} \quad (3-1)$$

ρ : 鉄の密度 $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$ F : Faraday 定数 $[\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}]$ M : 鉄の原子量 $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$

i_{corr} と EIS により得られる鋼表面の電荷移動抵抗 R_{ct} との間には、Stern-Geary の式⁷⁰⁾ $R_{\text{ct}} = k / i_{\text{corr}}$ が成立することが知られている。中性水中の鋼に対して、比例定数 k は 0.017V が与えられており⁷¹⁾、本温度サイクルにおける平均の R_{ct} は $10^5\Omega\cdot\text{cm}^2$ オーダーの値となる。この値は EIS により得られた R_f の値よりも数桁小さい。従って、 R_{ct} は EIS 計測には現れないと考えられ、Fig.3-4 で得られた R_f は実際に塗膜抵抗を評価していることが裏付けられる。

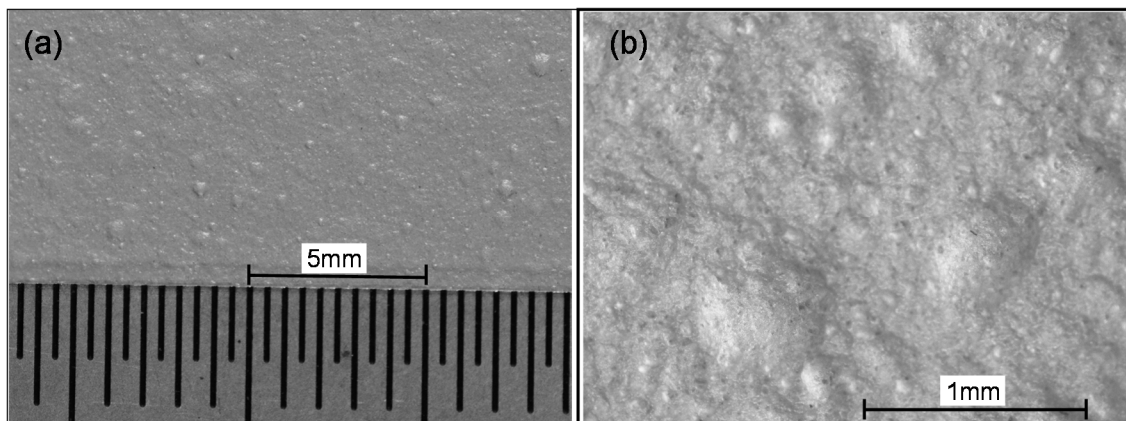


Fig.3-8 Photographs of the coating surface at different magnifications after 250 thermal cycles.

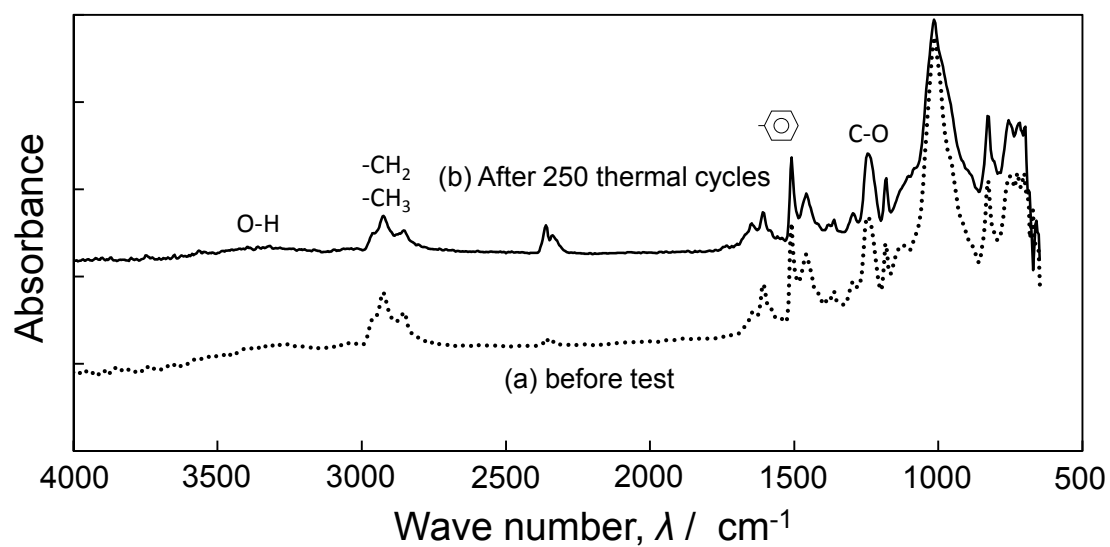


Fig.3-9 FTIR – ATR spectra of the coating surface: (a) before the test and (b) after 250 thermal cycles.

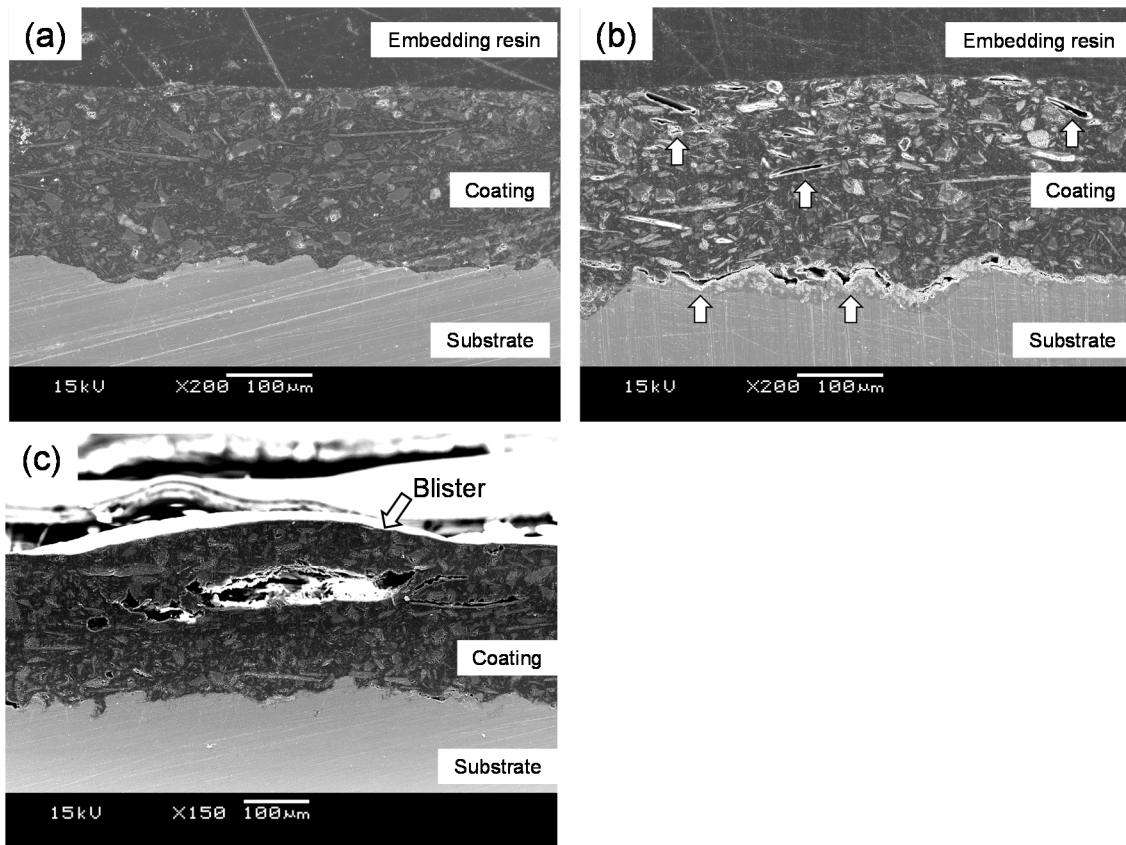


Fig.3-10 SEM-secondary electron images (SEI) of cross section of coated test panels: (a) before the tests, and (b) and (c) after 250 thermal cycles.

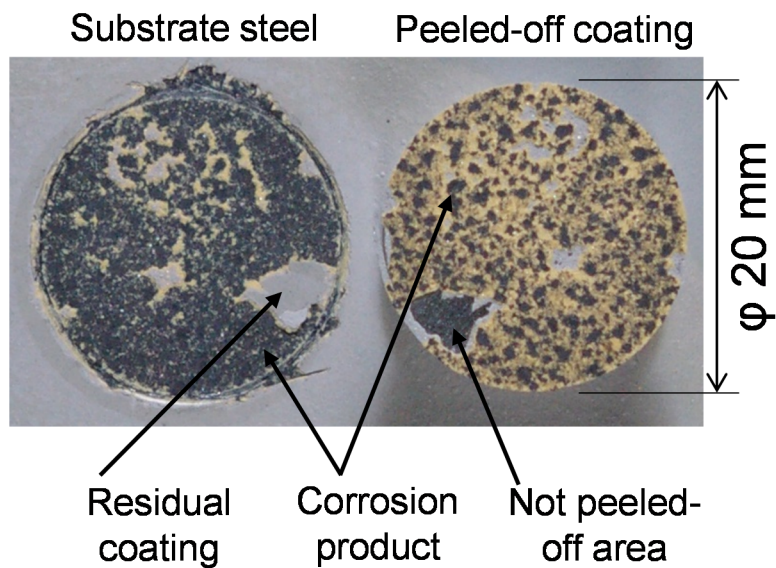


Fig.3-11 Photographs of corroded steel substrate (left) and peeled – off coating (right) after an adhesion test. The test panel was exposed to 250 thermal cycles.

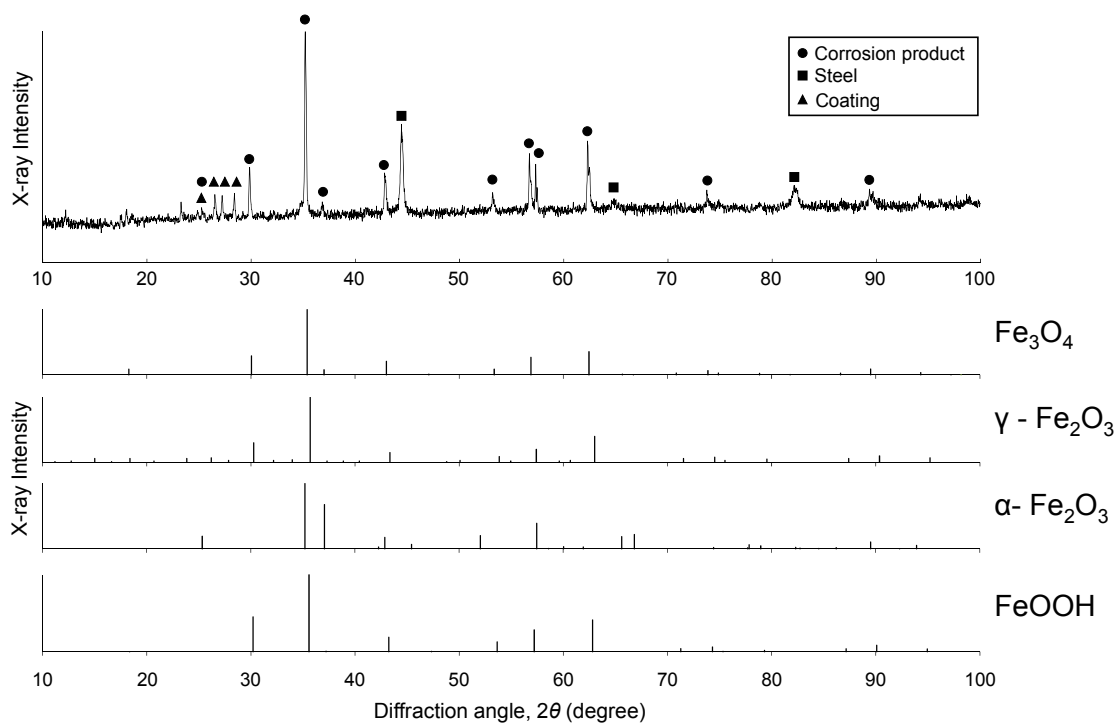


Fig.3-12 XRD result of corroded substrate after the corrosion test and X – ray peak of iron corrosion product from ICDD data base⁶⁶⁻⁶⁹⁾.

3.3.3 実船の塗装劣化評価への適用

腐食試験において、塗膜のバリア性の指標である R_f が低下し、塗装表面のフクレや塗膜の剥離による腐食発生といった塗装劣化が確認された。 R_f は、70°C においては等価回路へのカーブフィッティング及び Bode 線図上での低周波数 (1Hz 以下) の値により得られ、25°C では 1mHz までの EIS から等価回路へのカーブフィッティングによりその値を評価できる。一方で、実船の塗装はより電氣的ノイズの多い環境で計測する必要がある、低周波数まで高いインピーダンスを計測出来ないと考えられる。塗装を一時的に加熱することにより、高い周波数でも R_f が得られるが、劣化塗膜の場合も R_f の温度依存性は非常に大きく、正確に値を評価するためには塗装を目的とする一定温度に保持し続けなければならない。

常温付近の計測により塗装劣化を評価できることが望ましく、また、計測時間を考慮すると概ね 0.1Hz 以上で R_f が確認されれば、その値をインピーダンスから直接評価することが出来る。しかし、本章の腐食試験においては、最終的に目視可能な劣化が発生した段階でも、25°C における R_f は直接評価が可能な領域までは低下しなかった。このため、従来より提案されている $\tan\delta$ 法や折れ点周波数法といった R_f の減少を直接評価する方法では、塗装劣化の評価を行うことが出来ない。一方で、次節で述べるように、 C_f の増加と R_f の減少は共に塗膜への水の浸入によるものであると考えられ、Fig.3-13 に示すように、 C_f は R_f に対し相関性を持って変化している。 C_f は高い周波数で得られるため、より簡単に計測でき、かつ温度による値の変化が小さい。以上から、バラストタンクの高温に曝される部位に対しては、 C_f の値の変化により、塗装劣化を初期段階から評価することが出来ると考えられる。

既往の研究^{39,41)}においても C_f 又は CPE を用いた塗装劣化又は塗膜下腐食評価が提案されているが、劣化機構との対応は明らかになっていなかった。本章の実験では、低周波数まで EIS を計測し、カーブフィッティングにより R_f を評価することで、 C_f の増加と R_f 減少の相関を確認することが出来た。

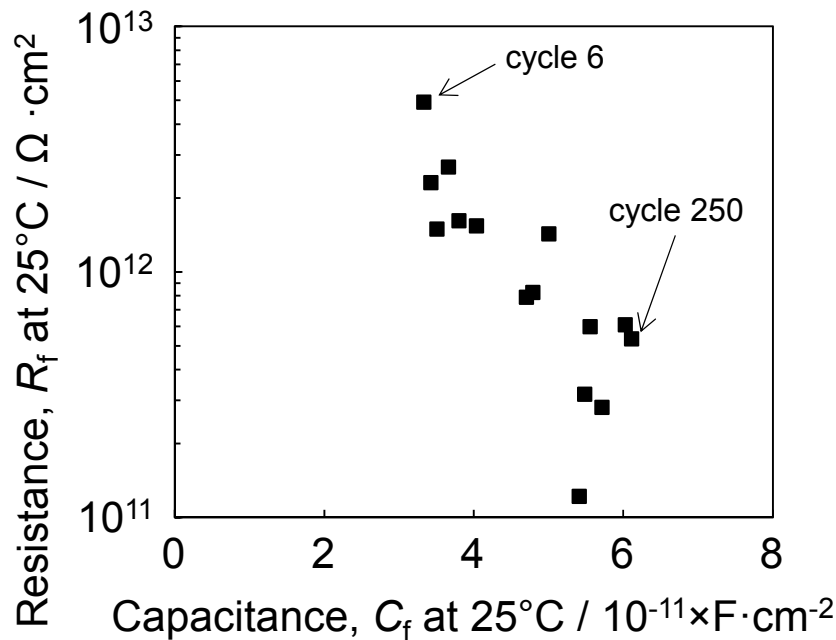


Fig.3-13 Correlation between coating film resistance, R_f and coating film capacitance, C_f at 25°C.

3.3.4 温度サイクルによる塗装系劣化過程

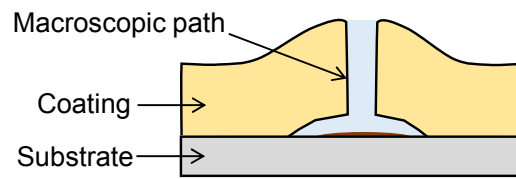
塗装劣化過程で C_f が増加し、これは塗膜全体としての誘電率が増加したことを意味する。FTIR の結果から塗膜の化学変化は見られず、誘電率の増加は高分子鎖の再配列のような塗膜樹脂の物理的変化か、誘電率を増加させる物質の浸透によると考えられる。試験後の塗膜断面の観察からは、塗膜内及び塗膜下にクラックが発生し、環境中の水が浸入可能なサイトが形成されたことが確認される。第2章の結果より、水の誘電率は塗膜の誘電率より大きく、水の浸透により C_f の増加を説明できる。また、水の電気抵抗は塗膜の電気抵抗より非常に小さく、水の浸透により R_f の低下もまた説明できる。以上から、EIS 計測及び塗膜の分析結果より、温度サイクルにおける塗装の劣化過程は塗膜への水の浸透によると考えられる。これにより、 R_f は減少し、 C_f は増加する。

温度サイクル試験開始時において、塗膜は既に水の活量 $a_w = 1$ で平衡し、初期的な塗膜への吸水は完了している。高温に保持することで塗膜の吸水量は更に増加する。その後、温度を降下した場合は、塗膜から水が排出され、元の吸水量に戻ると考えられる。温度サイクル試験における急速な温度変化により、塗膜への水の吸収、排出が繰り返され、塗装劣化が進行したと考えられる。また、温度変化による塗膜の熱膨張がこれに重畳し、クラック発生や素地の剥離の進行につながったと考えられる。

塗膜層内への水の浸入によるインピーダンスの低下は、Fig.3-14 (a)の様に塗膜を貫通し素地に達する水(溶液)の経路による場合と、Fig.3-14 (b)の様に相互に独立した水の浸入サイトが形成される場合とが想定される。Fig.3-14 (a)のモデルにおいて、 R_f の低下に支配的であるのは劣化によって形成されたマクロな水のパスであり、水（水溶液）の電気抵抗の温度依存性の小ささから、温度による劣化塗膜 R_f の変化は小さい。一方、本章の温度サイクル試験においては、 R_f はそれぞれの温度においては低下したが、各サイクルにおいて 70°C から 25°C に降温した時には高い値に戻っている。従って、本試験において実際に発生した水の浸入サイトは、Fig.3-14 (b)の様に相互に独立的であり、連結して素地へ達するマクロなパスは形成していないと考えられる。水の多いサイト周りの塗膜の抵抗は健全塗膜に近い物性を保っていた結果、劣化塗膜の R_f が健全塗膜（2章）と同じく大きな温度依存性を示したと考えることが出来る。塗膜下腐食生成物が Fe_3O_4 であったことは、酸素を含む物質移動の容易な、マクロなパスが存在しないことを裏付ける。塗膜下腐食発生後もマクロなパスが形成されなかったのは、塗膜に初期欠陥が無く、かつ厚いために破壊されにくいことが原因であると考えられる。

R_f の減少速度は 150 - 200 サイクル以降で停滞が見られ、塗膜への吸水過程の変化が考えられる。すなわち、塗装劣化の初期にはクラックの発生により水の浸入するサイトの数が増加していったと考えられる。これにより、部分的に抵抗の低い経路が形成され、 R_f が減少したと推察される。これに対し、200 サイクル以降には、新たなクラックが生成されなくなり、既存のクラックやフクレでのみ水の蓄積が進行したと考えられる。このため、個々の水の浸入サイトの周りの抵抗は変化しなくなり、 R_f の低下は鈍化したと考えられる。一方で、誘電率の増加に対応する塗膜容量 C_f は吸水量の増加により、値が増加し続けたのであろう。 70°C において 150 サイクル以降に R_f がやや増加した原因としては、移し替えた恒温槽内の実温度がわずかに高く、4章で考察する塗膜の物理エージングが進行し、 R_f が増加したことが考えられる。以上の様な試験前半と後半における R_f の変化の違いについて、 70°C の方が 25°C よりも顕著であるのは、 70°C における健全な塗膜の R_f と水の電気抵抗率の差違が 25°C におけるそれよりも小さく、塗装劣化による R_f の減少量が、 70°C においては 25°C よりも小さいためであろう。

(a) Penetrating path through coating



(b) Independent water absorption site

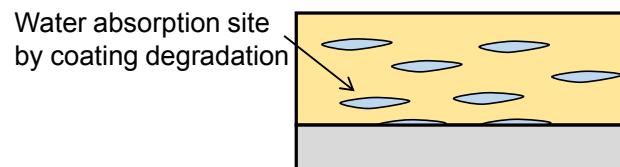


Fig.3-14 Schematic drawing of coating degradation by water ingress, (a) formation of penetrating path through coating and (b) formation of independent water absorption site.

3.4 結言

塗装劣化促進方法として温度サイクル試験を採用し、バラストタンク塗装の評価に適した条件を設定して長期の腐食試験を行った。塗装劣化過程を EIS 及び試験後の分析により考察し、塗装劣化における塗膜抵抗及び塗膜容量の変化について検討した。得られた結論は以下の通りである。

- 1) 温度サイクルにおいては、温度変化による塗膜への水の出入り及び熱変形によって塗装劣化が進行したと考えられる。等価回路による解析から、塗装劣化により、塗膜のバリア性の指標である塗膜抵抗 R_f が低下することを示した。
- 2) 目視可能な塗装劣化が発生した段階においても、 R_f は常温において実船計測可能な領域まで低下せず、バラストタンク塗装の初期劣化評価に対し、 R_f を直接計測する方法は適用出来ないことを示した。
- 3) 塗膜抵抗 R_f の低下及び塗膜容量 C_f の増加は、共に塗装劣化による塗膜への水の浸入の増加によるものと考えられ、相関関係が見いだされた。このため、バラストタンク塗装の初期劣化評価に対して、 R_f の減少は C_f の増加によっても評価することができ、 C_f をより容易に計測可能な評価指標として用いることが出来る。

第4章

塗膜の吸水量変化と 塗装劣化過程との対応

第4章 塗膜の吸水量変化と塗装劣化過程との対応

4.1 緒言

第3章においては、温度サイクル下における塗装劣化の中で、塗膜のバリア性の指標である塗膜抵抗 R_f の減少を確認した。しかし、その減少量は顕著ではなく、常温 (25°C) においては広範囲な周波数の EIS に対するカーブフィッティングにより決定する必要があった。一方で、 R_f と相関して変化するパラメータとして塗膜容量 C_f を用いる評価法を見出した。 C_f による塗装劣化診断を行う上で、塗装劣化の程度と C_f 変化の関係を評価する必要がある。特に実適用上は、目視よりも早期に劣化診断が可能であるかを評価することが重要となる。

水は乾燥塗膜よりも大きな誘電率を有し、塗装劣化による C_f の増加要因として塗膜に吸収される水の増加が考えられる。 C_f から塗膜の吸水量 (体積含水率, X_v) を得る算式として、Brasher & Kingsbury の式⁴⁵⁾が最もよく用いられ、乾湿サイクル中で X_v の評価が行われている。一方で、 C_f 又は CPE による厚い塗装の劣化評価において、塗膜に吸収される水の量の関係との詳細な検討は見られない。本論文においても、前章にて塗装劣化に対する R_f の減少及び C_f の増加は、塗膜の吸水量が増加することによると考察したが、直接の確認は行っていない。バラストタンク塗装の劣化診断において C_f による評価を適用するためには、その増加要因をより直接的に確認する必要がある。

乾湿サイクル中の C_f の時間変化を分析することで、吸水量だけでなく、塗膜の吸脱水の過渡変化に関する情報を得ることが出来る。塗膜の吸脱水過程は Fick の法則に基づいて分析されており、過渡変化の速度を規定するパラメータは膜厚及び拡散係数 (diffusion coefficient, D) である。拡散係数 D は物質の透過に関与するため、塗膜のバリア性を表す指標の一つと言える。塗装劣化に伴い物質透過性が増加し、 D の値が変化するのであれば、それにより劣化評価を行うことが出来る。塗装劣化による D の変化について、紫外線照射を含む環境では、塗装劣化に伴い D の増加が得られている⁵⁰⁾。一方で、常温での塩水浸漬による乾湿サイクルにおいては、 D に特段の変化は無かった⁴⁸⁾。70°Cまでの高温を含む環境に晒された後の塗膜は D の減少を示したが、長期の試験は行われていない⁴⁹⁾。以上から、塗装劣化に対する拡散係数 D の変化は環境によって異なった挙動をとっており、バラストタンク内の腐食環境に対する評価が必要である。

本章では、バラストタンクの高温に曝される部位を模擬した促進環境において塗装鋼板の腐食試験を行い、塗膜を高い水の活量 (吸水) 及び低い水の活量 (脱水) それぞれの溶液中において EIS 計測を行うと共に、プルオフ試験により塗膜下腐食の発生、進行を評価した。これにより、Brasher & Kingsbury の式を用い

て、塗膜の吸水量変化と塗装劣化との関係及び EIS と塗装劣化度との対応を、より詳細に検討した。この他、塗膜の吸脱水の過渡過程から得られる水の拡散係数 D を用いた塗装劣化評価の可能性について検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 塗装試験板

素地調整を施した鋼板へ、実用に供されているバラストタンク用塗料を塗布し、試験板を作成した。

(a) 拡散過程検討のための塗装試験板

塗膜への水の拡散過程の特性を把握するため、膜厚を変えた二種類の試験板を準備した。

塗装試験板 TP_{R1} は、一般構造用圧延鋼材 SS400(JIS G3101)、寸法 100mm×200mm×厚さ 3.2mm の平板を素地板とし、グレード Sa2.5 (ISO 8501-1) 粗度 15 - 45 μ m のブラスト処理を施し、バラストタンク用二液型エポキシ防食塗料を、目標乾燥膜厚 (DFT) 150 $\pm$ 20 μ m にてスプレー2 回により塗装し、塗膜を形成した。

塗装試験板 TP_{R2} の仕様は第 2 章の試験板に準ずる。すなわち、一般構造用圧延鋼材 SS400(JIS G3101)、寸法 100mm×200mm×厚さ 3.2mm の平板を素地板とし、グレード Sa2.5 (ISO 8501-1) 粗度 30 - 75 μ m のブラスト処理を施し、バラストタンク用二液型エポキシ防食塗料を、目標乾燥膜厚 (DFT) 200 $\pm$ 50 μ m にてスプレー2 回により塗装し、塗膜を形成した。

(b) 腐食試験のための塗装試験板

腐食試験に用いた塗装試験板 TP_A 及び TP_B の仕様は、第 2 章の試験板及び本章 TP_{R2} に準ずる。

それぞれの試験板は、塗装後に室温にて 1 ヶ月以上乾燥、硬化させた。電磁膜厚計で計測した DFT について、全体及び EIS 計測部の平均膜厚を Table 4-1 に示す。

Table 4-1 Average dry film thickness of coated test panels

Specimen	Average dry film thickness (μm)	
	whole area	EIS area
TP _{R1}	173	161
TP _{R2}	213	211
TP _A	210	201
TP _B	198	

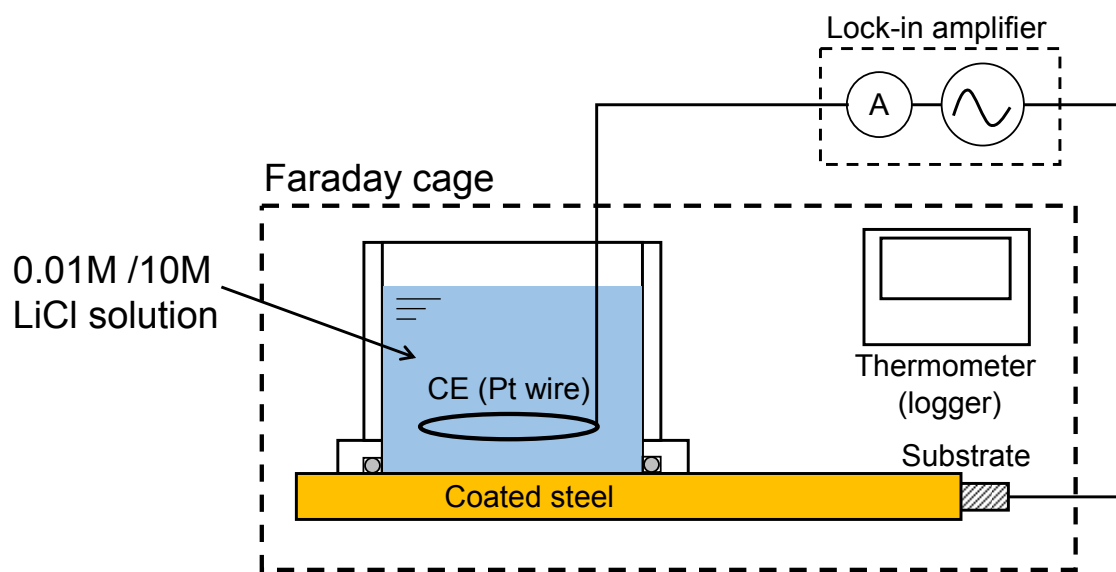


Fig.4-1 Schematic of EIS measurement set-up.

4.2.2 EIS による塗膜の吸脱水過程の解析

試験板の表面に縁を O リングでシールした円筒アクリルセルを取り付け、計測面積 49cm^2 とした。セル内に対極として白金線を配し、素地と対極を計測器（エヌエフ回路設計ブロック ロックインアンプ LI5640）に接続し、EIS 計測を行った。計測の模式図を Fig.4-1 に示す。本章において、全ての EIS 計測は室温で行い、電氣的ノイズを最小限とするために試験板とセルはファラデーケージの中に入れた。ファラデーケージ内に温度ロガーを置き、EIS 中のセル周囲温度を記録した。EIS 計測における印加電圧は、 $1\text{k} - 1\text{mHz}$ の EIS を行うときは $100\text{mV}_{\text{rms}}$ 、 1kHz の C_f を連続して計測する時は 50mV_{rms} とした。

セル内の溶液として濃度 0.01M （活量 $a_w=1$ ）及び 10M LiCl （活量 $a_w=0.3$ ）水溶液を用い、塗膜への吸水量及び水の拡散過程を計測した。すなわち、セル内の溶液を 0.01M LiCl とすることで塗膜に水を吸収させることができ、 10M LiCl とすることで塗膜に吸収された水を溶液側に抜き出すことが出来る。

水の拡散の過渡過程における C_f を計測することで、Brasher & Kingsbury の式⁴⁵⁾及び Fick の拡散則（第二法則）から塗膜の体積含水率 X_v 及び塗膜の水の拡散係数 D を得た。塗膜の体積含水率 X_v を計算する Brasher & Kingsbury の式を(4-1)に示す。実験においては、 $a_w=0.3$ と平衡した時の塗膜容量 C_f を、乾燥塗膜の容量 C_{f0} とみなした。

$$X_v = \frac{\log\left(\frac{C_f}{C_{f0}}\right)}{\log 80} \quad (4-1)$$

C_f : 吸水した塗膜の電気容量 C_{f0} : 乾燥塗膜の電気容量

塗膜内の水の濃度に関する Fick 第二法則式(4-2)について、塗膜内の初期濃度を X_{vi} 、塗膜表面濃度を X_{vs} （一定値）とし、塗膜と素地との界面における水の flux をゼロとした場合、式(4-3)の級数解を得る^{46-49,51)}。

$$\frac{\partial X_v}{\partial t} = D \frac{\partial^2 X_v}{\partial x^2} \quad (4-2)$$

$$X_v(t) = X_{vs} + (X_{vi} - X_{vs}) \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{4L^2} t\right) \right\} \quad (4-3)$$

X_{vs} : 塗膜表面の局所的体積含水率 X_{vi} : 塗膜内の初期体積含水率

L : 塗装膜厚

式(4-3)により水の拡散過程を解析するためには、塗膜内の水の初期濃度を一定にする必要がある。ここで腐食環境におかれた塗装系について考えた場合、塗膜は吸水した状態にあることが多いと考えられる。吸水した塗膜から水が奪われる過程（脱水過程）について解析することで、より迅速に X_V 及び D を評価できる。そこで本章の実験においては、塗膜が $a_w = 1$ に平衡した状態（0.01M LiCl 浸漬）を初期状態とし、 $a_w = 0.3$ （10M LiCl 浸漬）中での C_f の変化により X_V と D を求めることとした。具体的には、1kHz の塗装系のインピーダンスより $C_f = -\sin\theta/(2\pi 10^3 |z|)$ とし、式(4-1)及び(4-3)から導かれる脱水過程の C_f の変化式(4-4)に対し、 C_{fsat} ($a_w = 1$) を既知値とし D 及び C_{f0} ($a_w = 0.3$) を未知値として、 C_f 時系列値を最小二乗法によりカーブフィッティングすることで X_V 及び D を決定した。

$$\text{Log}(C_f(t)) = \text{Log}(C_{f0}) + \text{Log}\left(\frac{C_{fsat}}{C_{f0}}\right) \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{4L^2} t\right) \right\} \quad (4-4)$$

4.2.3 バラストタンク塗装への水の拡散過程

前節において述べた手法の妥当性を確認するため、腐食試験に先立ち、膜厚を変えた試験板 TP_{R1} 及び TP_{R2} を用いてバラストタンク塗装への水の拡散過程を把握するための実験を行った。まず、乾燥した試験板にアクリルセルを装着し、室温においてセル内を 0.01M LiCl 水溶液に浸漬することで塗膜に水を吸収させた。計測した C_f が見かけ上変化しなくなった時点（TP_{R1}: 500h 以上、TP_{R2}: 1000h 以上）で $a_w = 1$ と平衡したと見なし、1k–1mHz の範囲で EIS 計測を行った。その後、セル内の溶液を 10M LiCl ($a_w = 0.3$) に換え、3min 間隔で 1kHz の C_f を計測した。 C_f が見かけ上変化しなくなった時点で計測を終了し、再び 1k–1mHz の EIS 計測を行った。以上の計測手順を Fig.4-2 に示す。

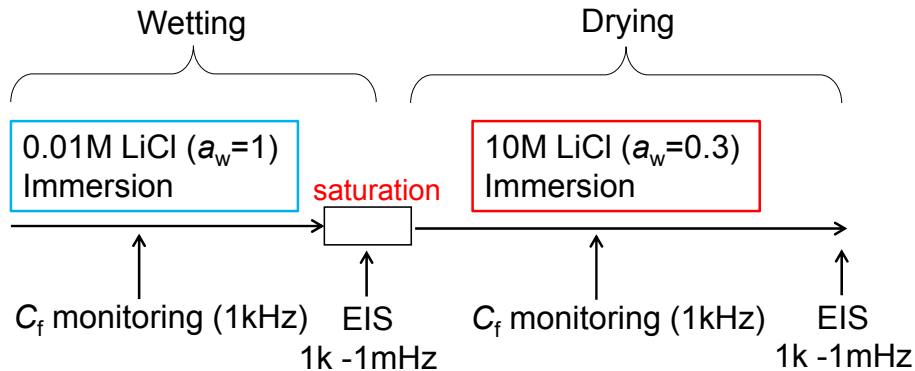


Fig.4-2 Schematic drawing of EIS measurement procedure in 0.01M and 10M LiCl solution.

4.2.4 腐食試験

試験板 TP_A 及び TP_B を用いて腐食試験を行った。

腐食試験槽の模式図を Fig.4-3 に示す。空気層 (air phase) の温度が一定値となるように、下部の水道水 (water phase) の温度を制御することで、空気層の相対湿度 RH = 100% となる。この高湿度環境に試験板を 246 日間保持した。空気層温度は、バラストタンク内の高温に曝される部位を考慮し、かつ塗装劣化の促進を目的として、PSPC 承認試験にて要求される最高温度 70°C とした。

246 日後、更に塗装劣化及び塗膜下腐食を促進することを企図して、試験板を 0.05M NaCl 水溶液中に 79 日間浸漬した (総試験日数: 325 日)。

腐食試験前及び試験 80、190、246、325 日の時点で試験槽から試験板 TP_A を取り出し、Fig.4-2 の手順による EIS 計測を行った。試験前は 0.01M LiCl 中に 500h 以上浸漬することで塗膜が $a_w = 1$ と平衡した。腐食試験の間は、環境中で既に $a_w = 1$ に平衡しており、0.01M LiCl には確認のため最長数日間浸漬したのみである。

TP_B は、試験 80、190、246、325 日の時点で試験槽から取り出し、室温で 2 週間以上乾燥させた後、プルオフ試験 (3 章参照) によって塗膜と素地との密着性を評価した。80、190、246 日目の評価後には、腐食試験続行のため同種のエポキシ塗料により、プルオフ試験後の剥離箇所を補修塗装した。

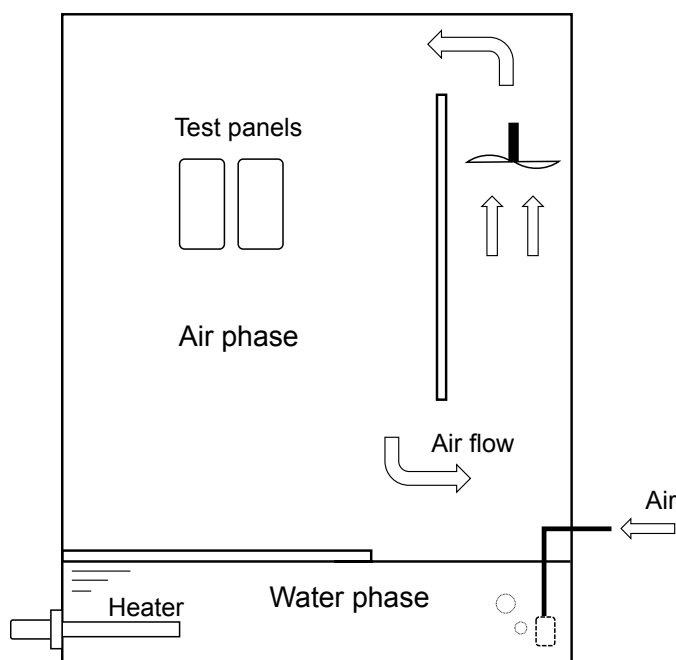


Fig.4-3 Schematic of corrosion test chamber used for 246 days.

4.3 実験結果及び考察

4.3.1 バラストタンク塗装への水の拡散過程

2章で示したように、 C_f は小さいが温度依存性を有するため、 $a_w = 1$ 及び 0.3 と平衡した後も周囲温度と相関して変動した。TP_{R2} の例を Fig.4-4 に示す。室温における、TP_{R1} 及び TP_{R2} の平衡時の周囲温度と C_f の相関から、式(4-5)によりモニタリング中の温度変動を補正した塗膜容量 C_{fm} を算出し、本値に対して式(4-4)のカーブフィッティングを行った。

$$C_{fm}(t) = \frac{C_f(t)}{1 + 0.00252(T(t) - T_{ave})} \quad (4-5)$$

$T(t)$: C_f 計測時の各瞬間のセル周囲温度

T_{ave} : 10M LiCl 浸漬による脱水過程モニタリング中の平均セル周囲温度

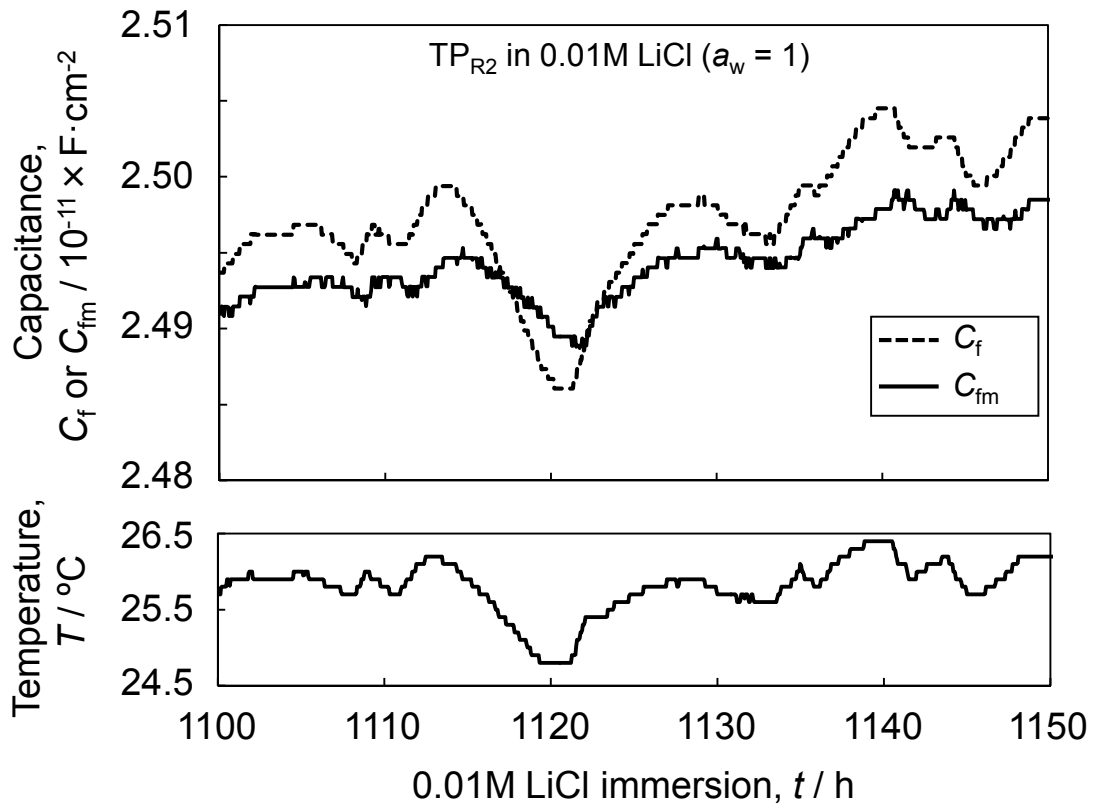


Fig.4-4 Variation of C_f and room temperature for TP_{R2} after the equilibrium at $a_w = 1$.

TP_{R1} 及び TP_{R2} の脱水過程の C_{fm} の変化を Fig.4-5 及び Fig.4-6 に、カーブフィッティングにより得られたパラメータを Table 4-2 に示す。 C_f の変化は(4-4)式による曲線とほぼ一致している。少なくとも健全なバラストタンク塗装に対しては、本方法により X_V 及び D を決定できることが分かった。本実験で得られた拡散係数は、既往の研究において重量計測^{51,72,73)}や EIS^{46-49,51,73,74)}によって得られているエポキシ塗膜の値と同じ範囲にあった。

TP_{R1} 及び TP_{R2} の X_V 及び D はほぼ同じ値であり、膜厚 160 - 210 μ m の範囲ではこれらは膜厚によらないパラメータであると考えられる。

Table 4-2 Fitting parameters of TP_{R1} and TP_{R2} obtained from C_f monitoring in 10M LiCl solution using formula (4-4).

	C_f monitoring ($a_w = 0.3$)				
	C_{fmsat}	C_{fm0}	X_V	D	T_{ave}
	$10^{-11} \times F \cdot cm^{-2}$	$10^{-11} \times F \cdot cm^{-2}$	%	$10^{-9} \times cm^2 \cdot sec^{-1}$	K
TP _{R1}	3.33	2.50	6.5	1.1	298.2
TP _{R2}	2.50	1.93	5.9	1.0	298.3

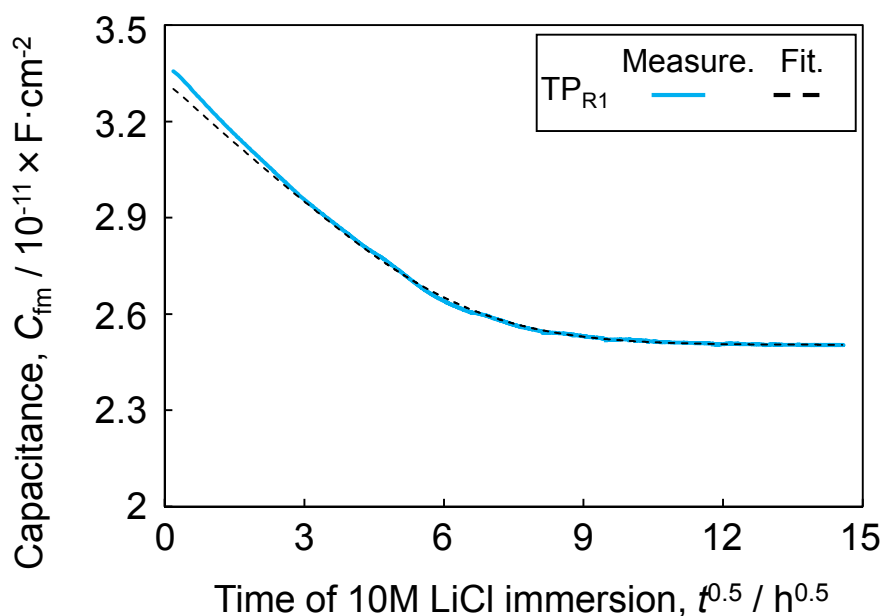


Fig.4-5 Plots of C_{fm} obtained from TP_{R1} against the immersion time in 10M LiCl solution.

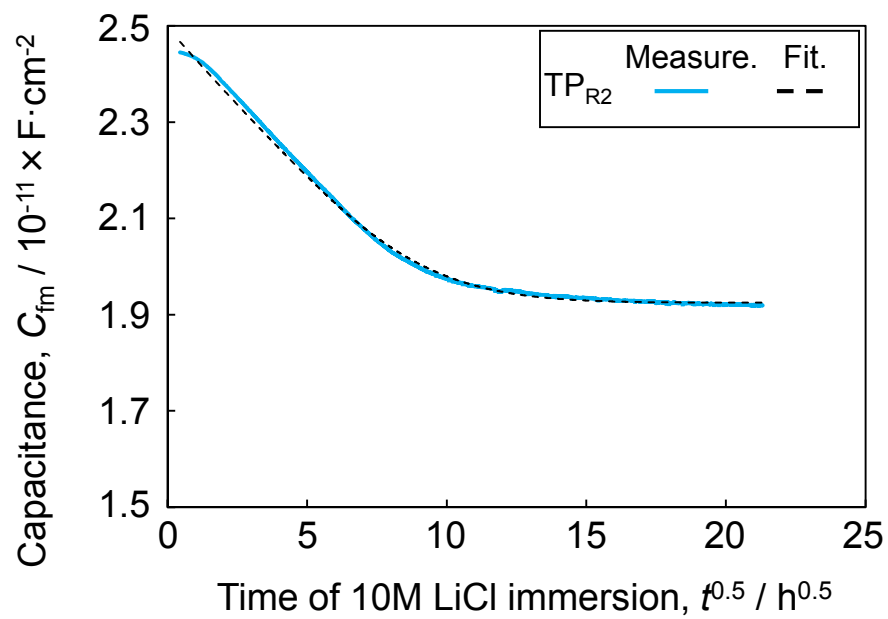


Fig.4-6 Plots of C_{fm} obtained from TP_{R2} against the immersion time in 10M LiCl solution.

$a_w = 0.3$ 中における C_f 計測時間とカーブフィッティング結果の最終値 (TP_{R1}: 212h TP_{R2}: 454h) に対する割合を Fig.4-7 及び Fig.4-8 に示す。短時間の計測のみから X_V 及び D を求めた場合、正確にパラメータを決定できない。正確なパラメータが得られる最小の計測時間は、膜厚の大きい TP_{R2} の方が長く、膜厚 211 μm の塗膜に対しては、120h 以上計測することで、最終値に対して $\pm 10\%$ 以内のフィッティング結果が得られることが分かった。

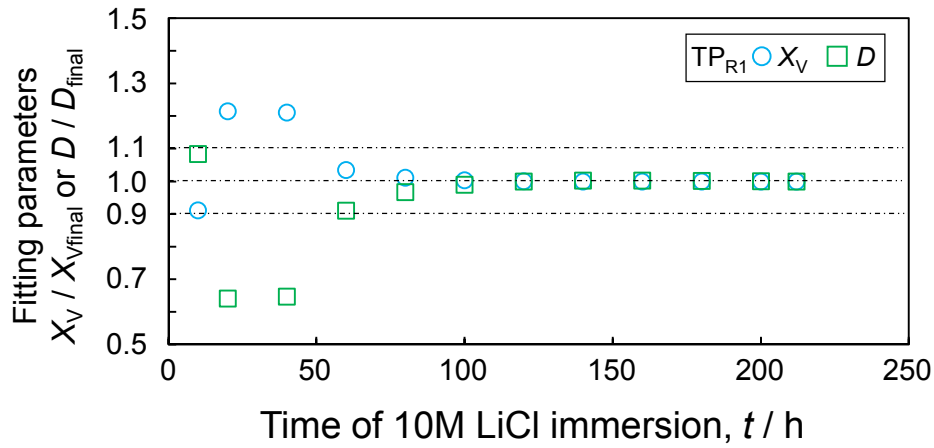


Fig.4-7 Relation between accuracy of fitting results against final value and measuring time in 10M LiCl solution for TP_{R1}.

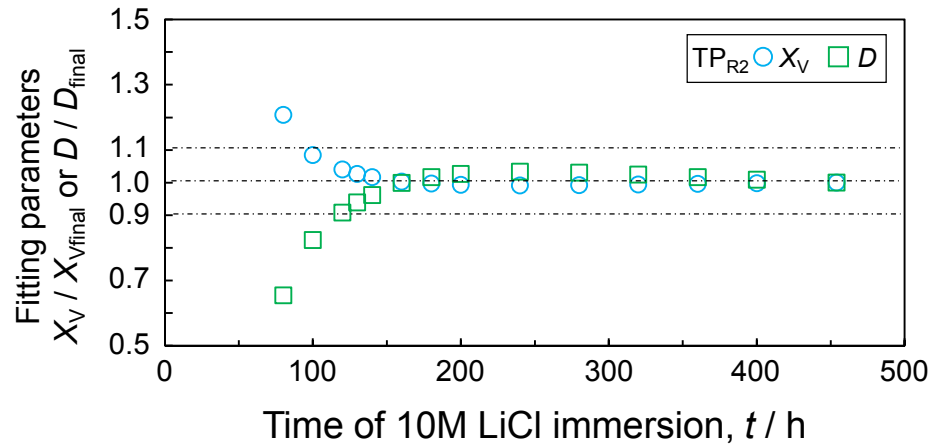


Fig.4-8 Relation between accuracy of fitting results against final value and measuring time in 10M LiCl solution for TP_{R2}

4.3.2 腐食試験における塗装劣化

Fig.4-9 に腐食試験における TP_B のプルオフ試験結果を示す。80 日目（以下、80th day）においては、プルオフによる破断箇所は塗膜層内又は円筒治具の接着部であり、付着力は高い。従って塗膜と素地との剥離や塗膜下腐食は生じていないと判断できる。190th day では付着力が低下し、かつ一部、塗膜と素地との界面で剥離した。点在する剥離箇所には黒い腐食生成物とその周囲に金属光沢を保つ領域が確認された（Fig.4-9 (b)）。246th day には剥離箇所及び腐食領域が広がり、0.05M NaCl 浸漬後の 325th day には殆どの領域が腐食生成物に覆われた。

TP_A 及び TP_B について、246th day までは塗膜のわずかな変色以外は表面から確認できる塗膜劣化の兆候は無かった。325th day には、両方の試験板について、塗膜表面全体に Fig.4-10 に示すフクレが試験面全体に確認された。

腐食試験後の TP_A の塗膜断面を研磨し、SEM 観察した結果を Fig.4-11 に示す。塗膜内に多数のクラックが確認され、かつ塗膜と素地が剥離していることが分かる。

TP_A と TP_B は同一の仕様で作成され、ほぼ同一の膜厚を有する。また、表面から観察される塗装劣化は同じであったことから、腐食試験中にほぼ同一の劣化過程を辿ったと考えられる。塗装劣化は 80th day と 190th day の間に進行し、塗膜下腐食に至ったと考えられる。

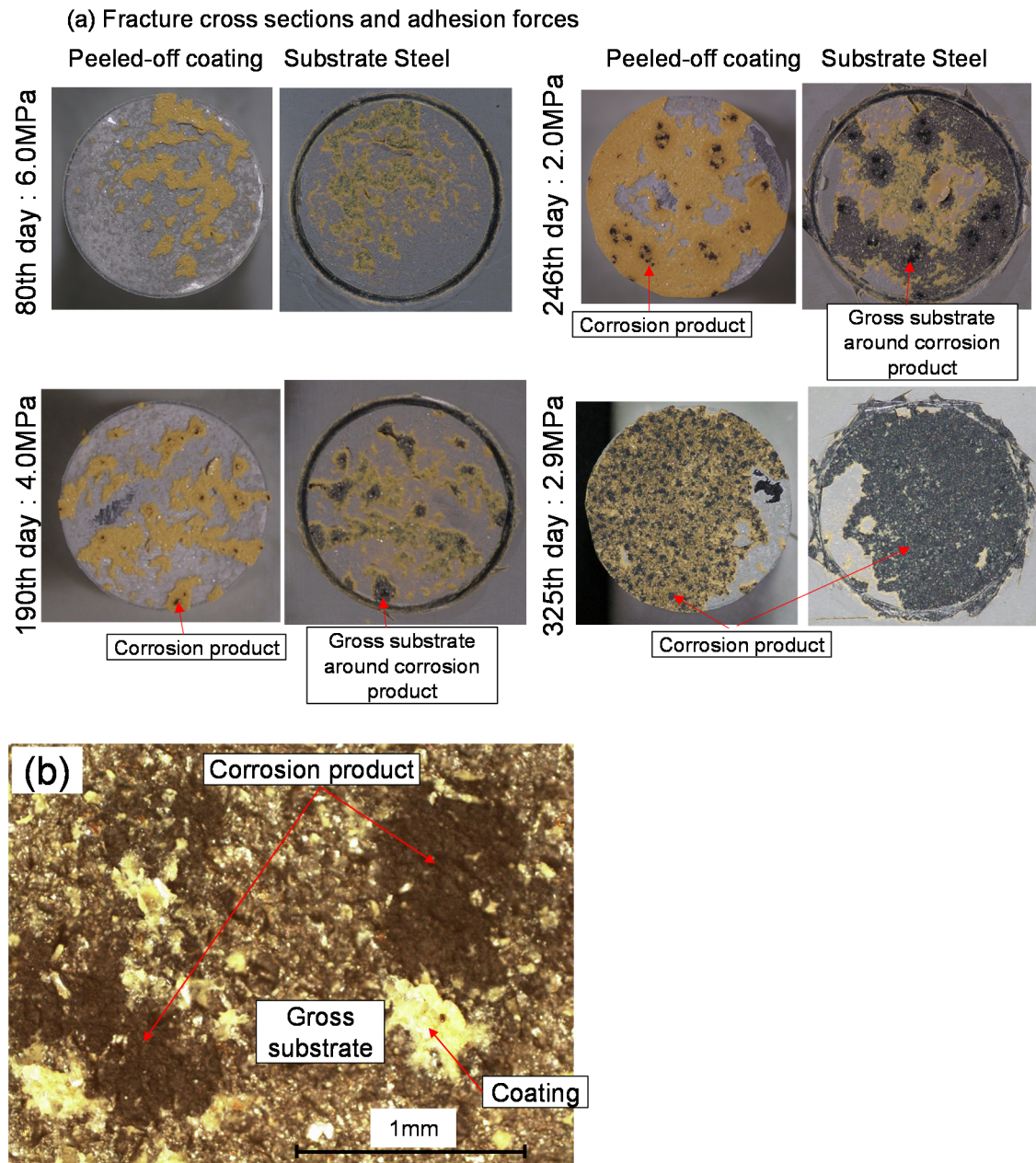


Fig.4-9 Results of pull-off test on TP_B, (a) Photographs of steel substrate (right) and peeled-off coating (left) after 80, 190, 246 and 325 days corrosion test with adhesion forces (b) Higher magnification photograph of the steel substrate surface after 246 day corrosion test.

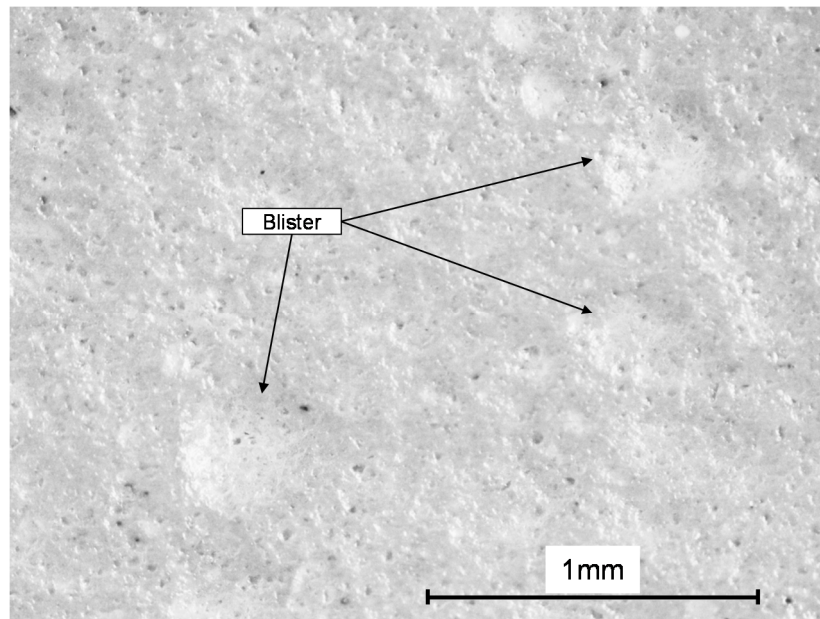


Fig.4-10 Photographs of TP_A coating surface after 325 day corrosion test.

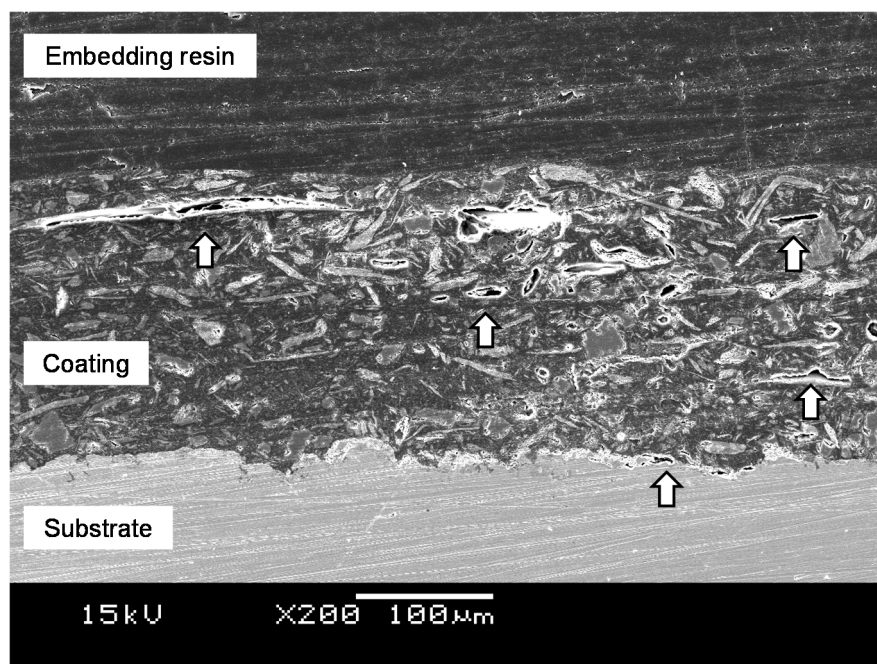


Fig.4-11 SEM – secondary electron images (SEI) of cross section of TP_A after 325 day corrosion test.

4.3.3 塗装劣化過程の EIS による評価

(a) 脱水過程のモニタリング

TP_A の腐食試験前、80th、190th、246th、325th day における 10M LiCl ($a_w=0.3$) 脱水過程の C_f を Fig.4-12 に示す。TP_{R2} の結果より、腐食試験前は 130h 間 C_f の計測を行い、腐食試験中は塗装劣化による D の変化を考慮し 200h 間計測を行った。式(4-4)へのカーブフィッティングの結果は図中点線により示し、決定されたパラメータを Table 4-3 に示す。

腐食試験前及び 80th day の脱水過程は Fick の拡散則に基づくカーブフィッティングによって表現できることが分かる。一方で、190th day 及び 246th day では Fick の拡散則からの逸脱が見られ、325th day ではそれがより顕著である。後述の様に、Fick の拡散則からの逸脱は塗装劣化に起因するものと考えられる。Table4-3 のパラメータの内、 X_v は平衡時の C_f から決定される。 $a_w=0.3$ との平衡は全ての計測で確認されているため、式(4-4)からの逸脱に関わらず X_v 及び C_{fmsat} 、 C_{fm0} の値は正確に得られていると言える。一方で、 D は過渡過程から決定されるため、腐食試験前及び 80th day までは正確に得られたと言えるが、それ以降は見かけ上の D が得られたことになる。

80th day までの腐食試験により、 X_v は 5.6% から 4.3% へ、 D は 1.3×10^{-9} から $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ へ減少した。その後、190th day 及び 246th day における X_v は、80th day の約 2 倍に増加し、0.05M NaCl 浸漬後の 325th day には更に増加した。 C_{fmsat} は X_v と同様の変化を示した。一方で、80th day から 190th day 以降の（見かけの） D の変化は小さく、かつ明確な傾向は認められない。

C_{fm0} は、腐食試験前から 80th day にかけてやや増加したが、80th day から 246th day にかけてはほぼ同じ値を示し、 C_{fmsat} と比較して変化は小さい。325th day ではやや増加し、Fig.4-11 に示す様なクラックの一部が塗膜表面に開口し、10M LiCl 溶液が直接浸入することで全体としての誘電率が増加した可能性が考えられる。

以上から、プルオフ試験による塗膜の剥離及び塗膜下腐食が発生した時点で X_v 及び C_{fmsat} の増加が見られ、塗装劣化に伴い塗膜の吸水量が増加することを、Brasher & Kingsbury の式によって確認することが出来た。また、 X_v 及び C_{fmsat} の増加はフクレの発生よりも早期（塗膜下腐食発生と同時期）に得られ、EIS によって、目視よりも早期に劣化診断を行うことが出来ると結論される。

Table 4-3 Fitting parameters of TP_A before corrosion test and 80th, 190th, 246th, 325th day in corrosion test obtained from C_f monitoring in 10M LiCl solution using formula (4-4).

	C_f monitoring ($a_w = 0.3$)				
	C_{fmsat}	C_{fm0}	X_V	D	T_{ave}
	$10^{-11} \times F \cdot cm^{-2}$	$10^{-11} \times F \cdot cm^{-2}$	%	$10^{-9} \times cm^2 \cdot sec^{-1}$	K
Before the test	2.58	2.02	5.6	1.3	299.8
80th day	2.74	2.27	4.3	1.1	297.3
190th day	3.13	2.19	8.2	0.70	297.1
246th day	3.21	2.19	8.7	1.0	298.9
325th day	4.62	2.38	15.2	1.2	298.5

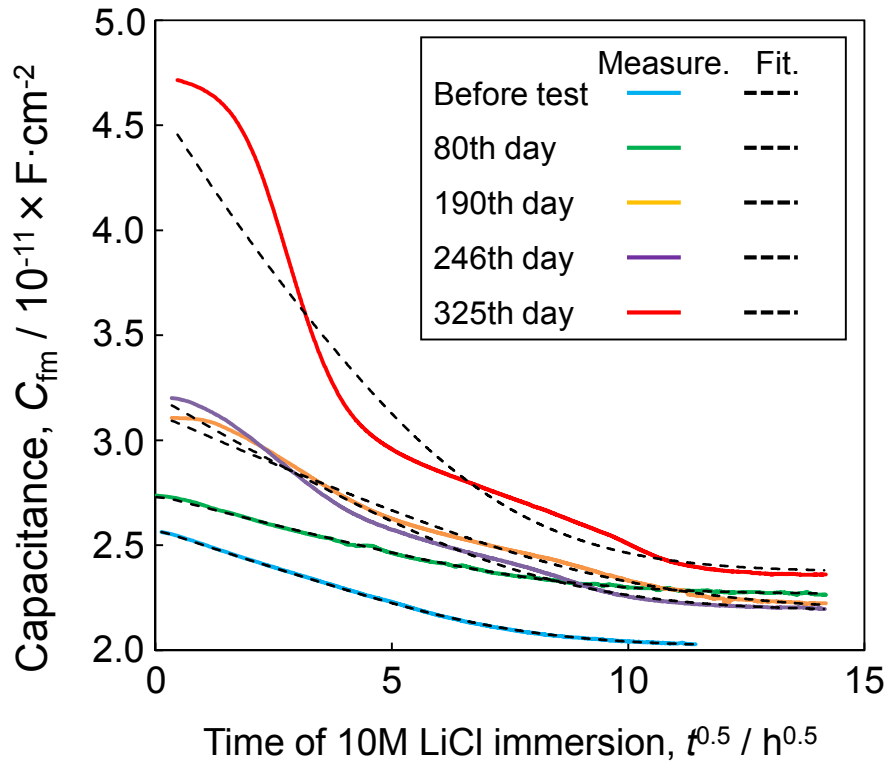


Fig.4-12 Plots of C_{fm} obtained from TP_A before corrosion test and 80th, 190th, 246th, 325th day in corrosion test in 10M LiCl solution.

(b) 塗膜抵抗 R_f

0.01M LiCl ($a_w=1$) 平衡時及び 10M LiCl ($a_w=0.3$) 脱水過程モニタリング後の 1k – 1mHz の EIS について、Bode 線図を Fig.4-13 及び Fig.4-14 に示す。図には計測時のセル周囲温度を付記する。

$a_w=0.3$ においては、腐食試験前から 264th day まで、位相 θ は -90° に近く、 R_f は非常に大きい値である。190th day では低周波側の θ が 0° 方向へシフトしているが、計測時の室温が高いため、 R_f の温度依存性により一時的に R_f が低下したものと考えられる。325th day では低周波域の θ がより 0° に近づき、 R_f の低下に対応すると考えられる。

$a_w=1$ においては、位相 θ は 10Hz 以下で 0° 方向へシフトし、高周波側で C_f 、低周波側で R_f が確認される。腐食試験前から 246th day までは Fig.2-5($n=5$) の等価回路によりカーブフィッティングし、 R_f を決定することができる(図中実線)。一方で、325th day については同じ等価回路では θ の変化を表現できない。325th day について、 $a_w=0.3$ でも R_f の低下が確認されることから、塗装劣化による塗膜を貫通するパスの形成が考えられ、Fig.2-5($n=5$) の等価回路では表現できなかったものと推察される。

$a_w=1$ の EIS について、等価回路へのフィッティングにより決定したパラメータの値を Table 4-4 に示す。表には、 R_f の大きな温度依存性を考慮し、2 章で得た活性化エネルギー $E_{A(R)} = 187\text{kJ/mol}$ を用いて式(4-6)により計算した 25°C における R_f の値 (R_{f25}) を合わせて示す。

$$R_{f25} = R_f \exp\left(\frac{187000}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_{aw1}} \right)\right) \quad (4-6)$$

R: 気体定数

T_{aw1} : $a_w=1$ における 1k-1mHz の EIS 計測時のセル周囲温度

腐食試験前から 80th day にかけては、 R_f 及び R_{f25} のいずれも増加した。190th day 及び 246th day には、 R_f 及び R_{f25} とともに 80th day より減少した。325th day はフィッティングによって R_f を決定できないが、 $|z|$ 及び θ の値から判断して R_f が更に減少したことは明らかである。

以上から、腐食試験における R_f の変化は $a_w=0.3$ よりも $a_w=1$ においてより顕著であり、 $a_w=1$ における R_f の減少は、プルーフ試験により確認された塗装劣化と同時期に開始した。また、本章の実験においても、 R_f の減少と C_f の増加が相関する結果を得た。

Table 4-4 Fitting parameters of TP_A before corrosion test and at 80th, 190th, 246th day in corrosion test obtained from EIS of 1k-1m Hz in 0.01M LiCl solution using the equivalent circuit in Fig. 2-5 ($n = 5$).

	Fit to equivalent circuit ($a_w = 1$)				
	R_f	R_{f25}	$(CPE_{(i)}-T) / 5$	$CPE_{(i)}-p$	T_{awl}
	$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	$10^{-11} (\Omega \text{cm}^2)^{-1} \text{sec}^p$		K
Before the test	1.02×10^{12}	1.42×10^{12}	4.24	0.942	299.3
80th day	3.47×10^{12}	2.90×10^{12}	4.29	0.948	297.3
190th day	2.15×10^{12}	8.98×10^{11}	4.74	0.951	294.6
246th day	9.89×10^{11}	1.31×10^{12}	5.10	0.946	299.1

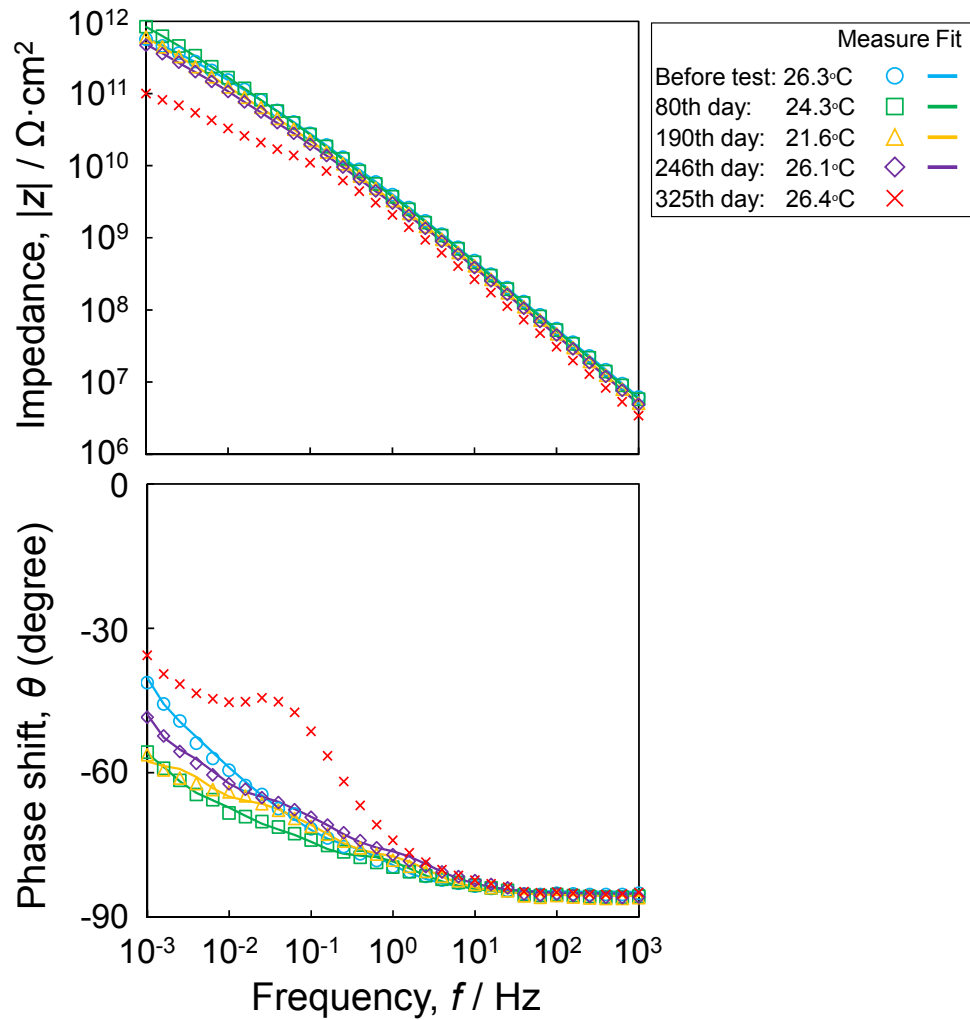


Fig. 4-13 Bode plots for TP_A in 0.01M LiCl ($a_w = 1$) solution before corrosion test and at 80th, 190th, 246th, 325th day in corrosion test.

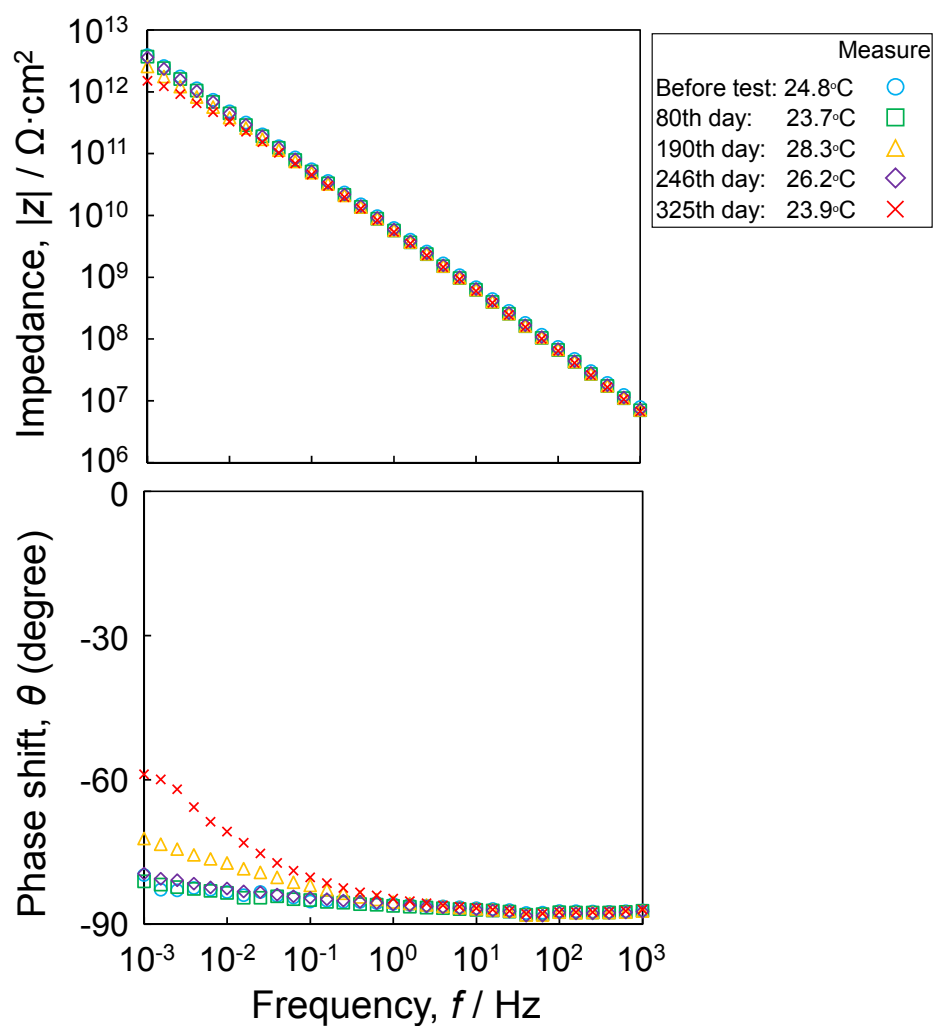


Fig. 4-14 Bode plots for TPA in 10M LiCl ($a_w = 0.3$) solution after C_f monitoring, before corrosion test and at 80th, 190th, 246th, 325th day in corrosion test.

4.3.4 短時間の加熱による塗膜の変化

腐食試験において、試験前から 80th day の間に X_v 及び D は減少し、 R_f は増加した。この様な X_v 及び R_f の変化は 190th day 以降に見られた変化とは異なるものであった。試験に用いた塗装板は、室温で塗料の塗布及び硬化を行っており、腐食試験において初めて 70℃ に曝された。塗膜が高温に曝されることでその物性が変化したことが考えられ、EIS による評価においては塗装劣化と区別して扱う必要がある。このため、以下の実験により短時間の加熱による塗膜の物性変化について検討した。

4.3.1 項の計測終了後の試験板 TP_{R2} を 70℃ の乾燥空气中で 100h 保持し、更に 70℃ の純水中に 24h 浸漬することで再び塗膜に水を吸収させた。その後、試験板を室温まで冷却し、再度 Fig.4-2 の手順による計測を行った。高温においては塗膜への水の拡散係数が大きくなる⁴⁹⁾ため急速に水が浸透し、24h の純水浸漬後の塗膜は $a_w = 1$ と平衡した状態であった。

Fig.4-15 に示す様に、TP_{R2} の加熱後の脱水過程における C_f 変化も式(4-4)の理論解によく一致しており、 X_v 及び D とともに正確に評価されていると考える。脱水過程のモニタリングから得られたパラメータを Table 4-5 に示す。TP_{R2} は、短時間 (124h) の 70℃ 加熱により X_v は 5.9% から 4.4% へ、 D は $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ から $0.79 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ へ減少した。Fig.4-16 及び Fig.4-17 に、 $a_w = 1$ 及び $a_w = 0.3$ における 1k–1mHz の EIS の Bode 線図及び計測時の周囲温度 (T_{aw1} 又は $T_{aw0.3}$) を示す。 $a_w = 0.3$ における周波数特性は加熱前後でほぼ変化していない。一方で、 $a_w = 1$ においては、低周波数域の位相 θ が -90° 方向へシフトしており、塗膜抵抗 R_f の増加が考えられる。 $a_w = 1$ について、Fig.2-5 ($n = 5$) の等価回路によりカーブフィッティングを行った結果を Table 4-6 に示す。70℃ 加熱の前後を比較すると R_f は 3.5 倍、 R_{25} は 3.2 倍に増加しており、塗膜抵抗の温度依存性を考慮しても R_f は加熱後に増加していることが確認された。加熱による EIS スペクトルの変化は $a_w = 1$ で顕著であることから、 R_f の増加は塗膜内の水の減少によると考えられる。

Hiderliter ら⁴⁹⁾も、一旦高温に加熱したエポキシ塗膜の D が減少する結果を得て、物理エージングによる高分子鎖の再配列が原因としている。物理エージングに伴い自由体積は減少する⁷⁵⁾。このため、本実験で見られた D 及び X_v の減少、 R_f の増加は物理エージングによる塗膜の高密度化により説明できると考える。塗膜の高密度化は、高温中でのエポキシ樹脂未硬化部の硬化反応 (アフターキュア) によっても起こる。しかし、加熱前の FTIR スペクトル (Fig.2-1) において既にエポキシ基のピークが消滅していること、及び硬化反応の進行により D はむしろ増加すると考えられている⁴⁷⁾ことから、物理エージングによると考える方が妥当である。

$a_w = 1$ 平衡時の C_{fmsat} はほぼ変化していないが、 $a_w = 0.3$ 平衡時の C_{fm0} は $1.93 \times 10^{-11} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ から $2.03 \times 10^{-11} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ へ約 5% 増加した。 C_f の温度依存性は式(4-5) 程度であるため、 C_{f0m} の増加は計測時の室温の違いによるものではない。高温での浸漬により樹脂に浸透した水の一部は、塗膜高分子と強く結合していると考えられており、より低い温度中の乾燥によつては除去されない⁷⁷⁾。TP_{R2} について、70℃の純水浸漬により塗膜へ吸収された水の一部は室温での 10M LiCl 浸漬によつて脱水されていない可能性がある。しかし、常に脱水の操作を常温付近で行う場合は、これらの水は高分子に拘束されたままであるので、カーブフィッティングにより X_v 及び D を決定する上では、乾燥塗膜の誘電率が増加したものとして扱うことが出来る。

TP_{R2} の加熱前後で得られた X_v 、 D 及び R_f の変化は、TP_A の腐食試験前及び 80th day における変化と定量的にも類似している。従つて、腐食試験前から 80th day にかけて C_{fmsat} は僅かに増加し、塗膜への吸水が進行したことを示唆するものの、全体として 80th day までの TP_A の変化は、加熱による塗膜の物性変化（物理エージング）が支配的であると言える。また、物理エージングによる TP_A の変化はごく短期間に完了し、その後塗膜には大きな変化が無いまま 80 日間が経過したと言える。

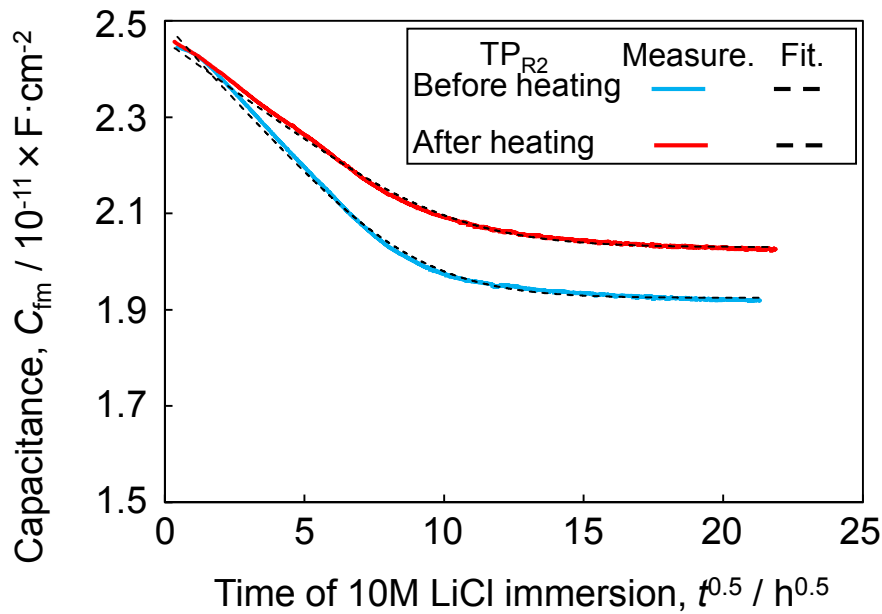


Fig.4-15 Plots of C_{fm} obtained from TP_{R2} before / after heating against the immersion time in 10M LiCl solution.

Table 4-5 Fitting parameters of TP_{R2} before / after heating obtained from C_f monitoring in 10M LiCl solution using formula (4-4).

	C_f monitoring ($a_w = 0.3$)				
	C_{fmsat}	C_{fm0}	X_V	D	T_{ave}
	$10^{-11} \times F \cdot cm^{-2}$	$10^{-11} \times F \cdot cm^{-2}$	%	$10^{-9} \times cm^2 \cdot sec^{-1}$	K
Before heating	2.50	1.93	5.9	1.0	298.3
After heating	2.46	2.03	4.4	0.79	298.7

Table 4-6 Fitting parameters of TP_{R2} before / after heating obtained from EIS of 1k-1m Hz in 0.01M LiCl solution using the equivalent circuit in Fig. 2-5 ($n = 5$).

	Fit to equivalent circuit ($a_w = 1$)				
	R_f	R_{f25}	$(CPE_{(i)} - T) / 5$	$CPE_{(i)} - p$	T_{awl}
	$\Omega \cdot cm^{-2}$	$\Omega \cdot cm^{-2}$	$10^{-11} (\Omega cm^2)^{-1} sec^p$		K
Before heating	8.36×10^{11}	1.13×10^{12}	4.15	0.941	299.2
After heating	2.91×10^{12}	3.66×10^{12}	3.93	0.946	298.9

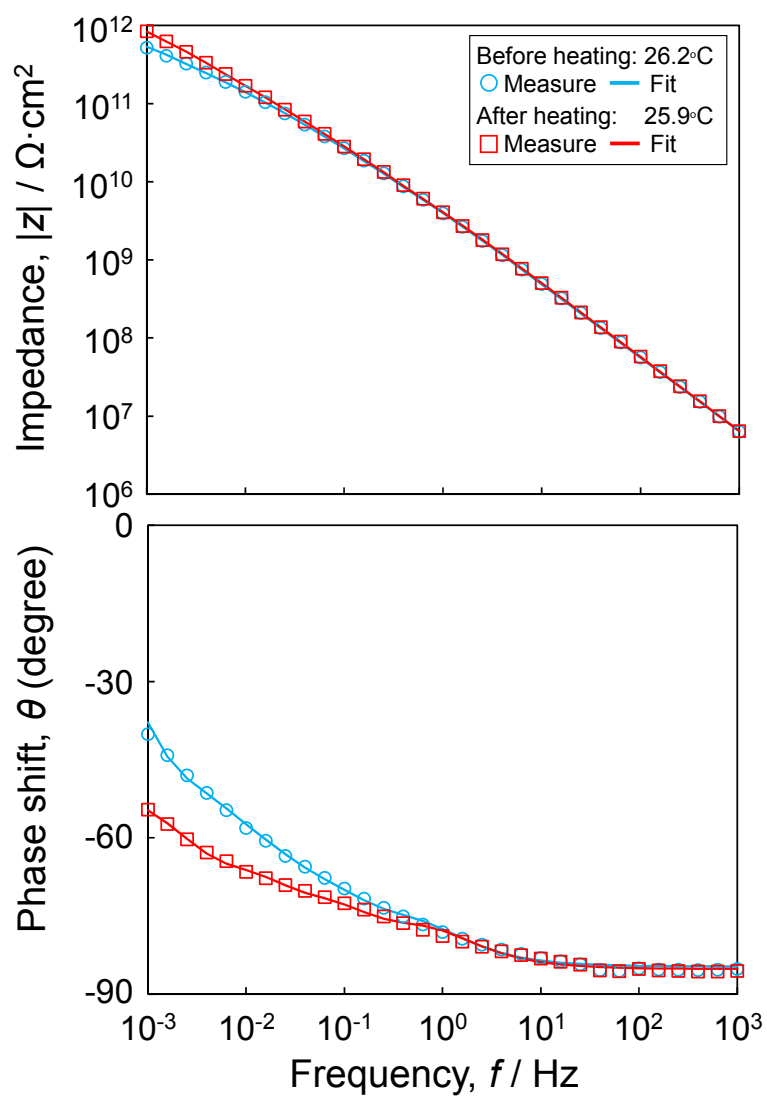


Fig.4-16 Bode plots for TP_{R2} in 0.01M LiCl solution ($a_w = 1$) before and after 70°C heating.

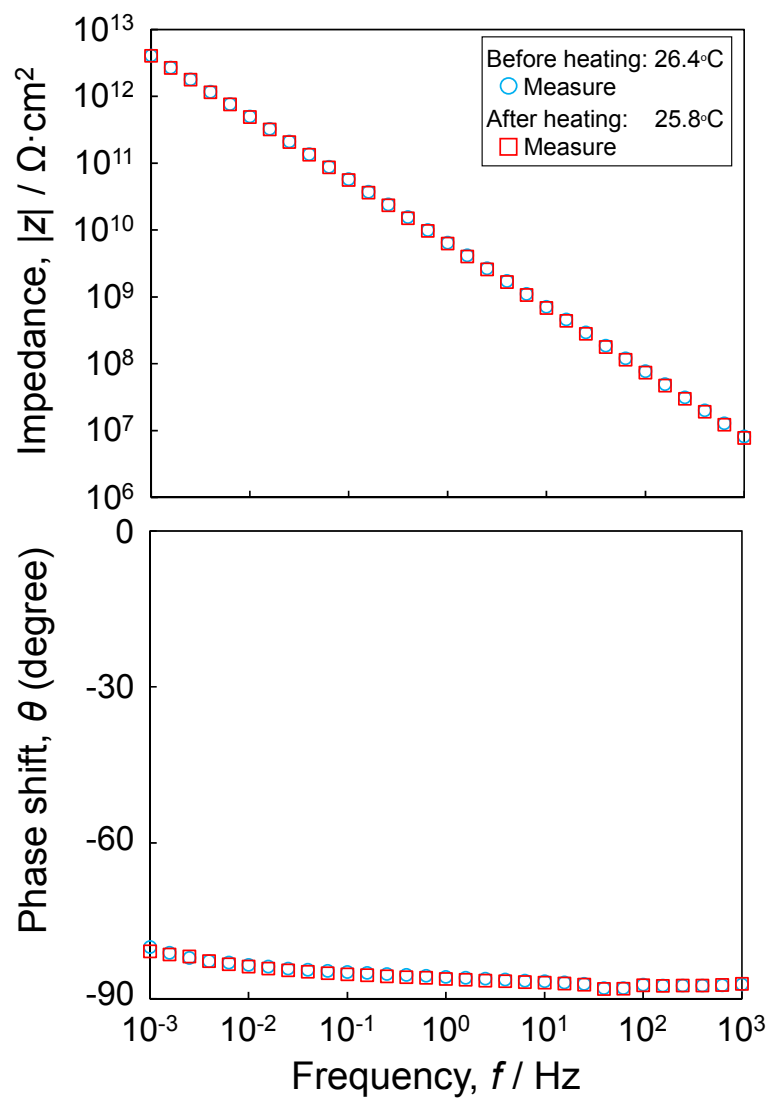


Fig.4-17 Bode plots for TP_{R2} in 10M LiCl solution ($a_w = 0.3$) before and after 70°C heating.

4.3.5 塗装劣化過程

EIS 及びプルオフの結果より、腐食試験における塗装劣化過程については Fig.4-18 の様に考えることが出来る。

腐食試験当初、塗膜が 70℃環境に曝露されることで物理エージングが進行し、短期間の内に X_v 、 D の減少及び R_f の増加が起こる。また、 D は高温では増大するため、RH100% ($a_w = 1$) の腐食環境中では塗膜に速やかに水が吸収され、環境中の湿度と平衡した状態となる。一方で、塗膜と素地鋼板は密着を保っており塗膜下での腐食反応は開始しないと考えられる。また、本章の試験環境は、3 章で行った腐食試験の様に温度のサイクルを含まないので、塗膜はそれ以上変化せず、ほぼ一定の吸水量 X_v を保持したと考えられる (80th day)。

80th day と 190th day の間に X_v の増大及び R_f の減少が見られ、かつ塗膜下腐食が発生した。温度及び乾湿のサイクルによらず X_v が増大した原因は、塗膜の高分子鎖の間に水が浸入する膨潤現象に起因すると考えられる。一般的に膨潤による吸水は、浸透圧が高分子の弾性と釣り合うまで進行する⁷⁸⁾。高温では高分子鎖の熱運動による自由体積の増加により、膨潤が促進されと考えられる。高温高湿度環境への短時間の曝露では、膨潤による吸水は小さいと考えられるが、長期間の曝露においては、吸水による弾性応力を緩和するように高分子鎖間の距離が広がり、膨潤により吸収された水はより小さい内部応力で存在できるようになると考えられる。また、膨潤により高分子鎖間の分子間力が減少する⁷⁹⁾ため、この様な緩和現象は更に進行すると考えられる。膨潤により塗膜樹脂の高分子鎖が変形する一方で、素地や顔料は変形しないため、塗膜内に内部応力が発生し、その大きさが塗膜の接着力を上回ったときに顔料の周りや素地において塗膜の剥離を生じさせ、剥離により形成された空間に水が入ることで X_v を増加させたと考えられる。また、塗膜下に水の層が形成されることで腐食が開始したと考えられる。 C_f による脱水モニタリングにおいて、190th day 以降の劣化した塗膜の脱水過程が Fick の拡散則から逸脱するのは、塗装劣化により健全塗膜とは異なったサイトに水が入り、拡散挙動が変化するためと考えられる。

246th day から 325th day の間には、更に塗装劣化による吸水の増加が進行し、フクレが発生すると共に、塗膜を貫通する物質移動のパスが形成され始めたと考えられる。

以上から、温度及び乾湿のサイクルによらなくとも塗膜の吸水量が増加し、塗装劣化に至ったと考えられる。

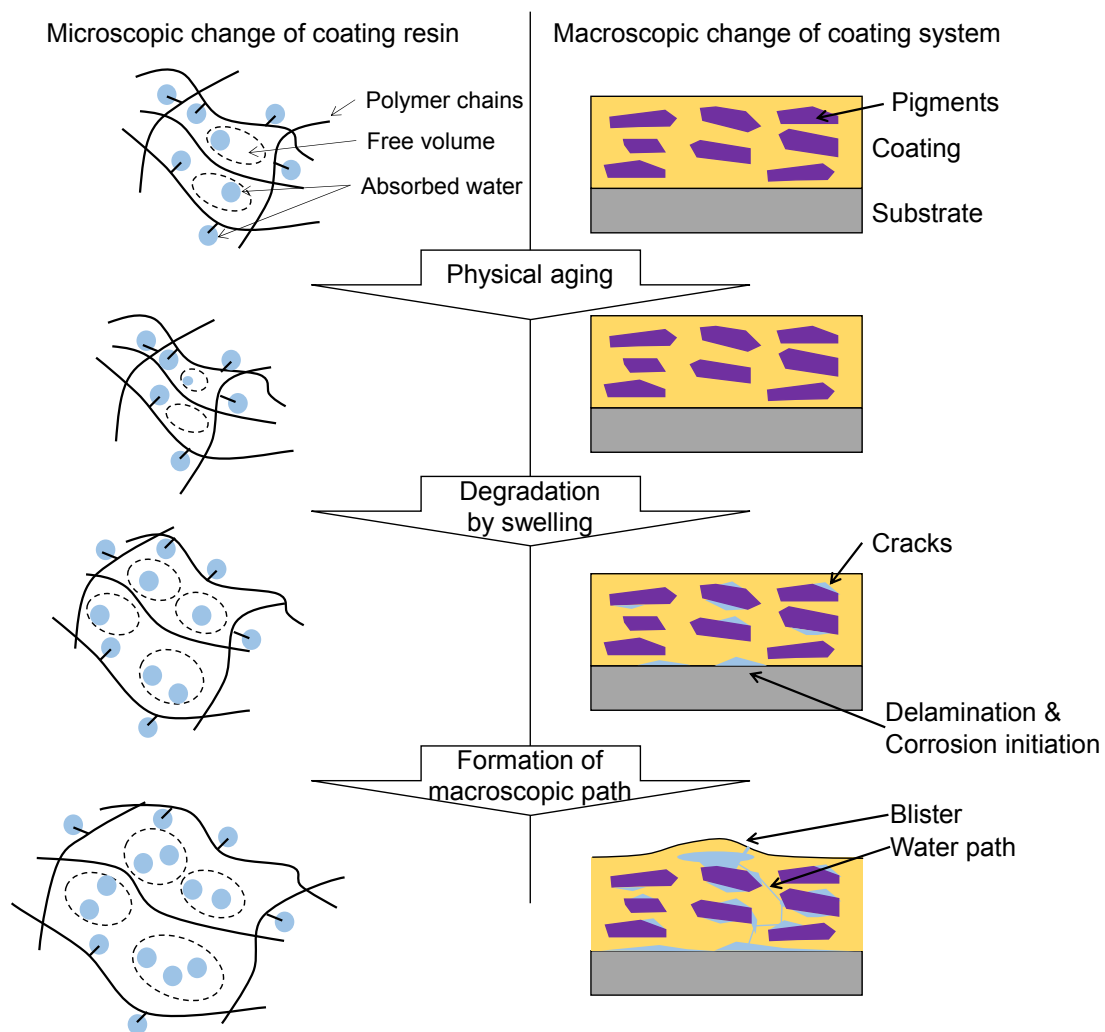


Fig. 4-18 Schematic drawing of microscopic and macroscopic changes of epoxy coating during the corrosion test.

4.4 結言

本章では、高温高湿度環境において塗装鋼板の腐食試験を行い、塗膜を高い水の活量（吸水）及び低い水の活量（脱水）の溶液中において EIS 計測を行った。これにより、塗装劣化に伴う C_f の変化と塗装劣化度との対応をより詳細に評価した。また、Brasher & Kingsbury の式を用いて塗膜の吸水量と塗装劣化との関係について考察を行った。その他、塗膜の吸脱水の過渡過程から得られる水の拡散係数 D を用いた塗装劣化評価の可能性について検討した。得られた結論は以下の通りである。

- 1) 塗装を高温に曝露することで、初期には X_v 及び D の減少、 R_f の増大が起こる。これは物理エージングによるものと考えられ、塗装劣化に比して短時間に完了する。
- 2) 塗装劣化により塗膜の吸水量が増加し、EIS においては、 R_f の減少及び C_f の増加として得ることが出来る。
- 3) C_f の増加はフクレの発生よりも早期（塗膜下腐食発生と同時期）に得られ、EIS は目視よりも早期に塗装劣化を評価することが出来る。
- 4) 塗装劣化診断に C_f を用いる場合は、高い水の活量と平衡した状態で計測を行う必要がある。
- 5) 健全なバラストタンク塗膜の脱水過程は Fick の拡散則に従うが、劣化した塗膜では拡散則からの逸脱が見られる。 D の変化は劣化の進行に対して明確な傾向を持たず、劣化評価指標として有効ではない。

第 5 章

総括

第5章 総括

商船のバラストタンクは船体の中において厳しい腐食となる区画であり、特に日照や隣接する区画の加熱により高温となる箇所、防食塗装の劣化がより早期に発生している。現在の目視検査よりも早期に塗装劣化を評価することが出来れば、腐食の発生が軽微な段階での塗装の更新を行うことにより、船舶のより安全かつ経済的な運航につながると期待される。電気化学インピーダンス法は塗装劣化診断に有効な手法であるが、現行のバラストタンク塗装系に対する適用性は明かではない。

そこで本論文では、バラストタンクの高温に曝される部位の塗装劣化診断に電気化学インピーダンス法を適用することを目的とし、EIS 特性を表現可能な等価回路、塗装劣化過程及び劣化による EIS 特性の変化、塗装劣化診断に適した評価指標の検討を行った。

以下に得られた知見をまとめる。

第1章「緒論」では、鋼船のバラストタンクについて、その腐食環境と防食法及び現状の検査方法について概観し、電気化学インピーダンス法（EIS 法）について既往の研究を整理した。これにより、バラストタンク塗装劣化診断への EIS 法適用の意義と課題について明らかにし、本論文の目的と構成を示した。

第2章「バラストタンク塗装系の EIS 特性に及ぼす温度および水の活量の影響」では、バラストタンク塗装系の EIS が、塗膜内の不均一構造に起因すると考えられる時定数の分散を呈することを確認した。時定数分散を表現する等価回路を提案することで、塗膜抵抗 R_f をカーブフィッティングにより評価できることを示した。温度及び水の活量 a_w の増加により塗膜に吸収される水の量が増大し、特に R_f が大きく減少することを示し、塗膜に吸収される水の量の増加、及び高温かつ高 a_w における水の吸着サイト同士をつなぐパス形成に起因すると考え、その機構を示した。このことから、EIS による塗装劣化評価においては、環境を制御した状態で計測を行う必要があることを示した。

第3章「塗装劣化における塗膜抵抗及び塗膜容量の変化」では、第2章で決定した等価回路を劣化塗装系の EIS に適用することで、塗装劣化に伴い R_f が減少することを示した。目視可能な劣化が発生した段階においても、塗膜抵抗 R_f は実船環境において直接計測可能な値にまでは減少しなかった。一方で、塗膜のバリア性の指標である塗膜抵抗 R_f の減少に伴い、塗膜容量 C_f が増加する結果を得た。以上の結果から、より簡便に計測できる診断指標として塗膜容量 C_f を提案

した。

第4章「塗膜の吸水量変化と塗装劣化過程との対応」では、Brasher & Kingsburyの式による解析から、塗装劣化により塗膜の吸水量が増大することで、 R_f の減少及び C_f の増加が起こることを示した。また、劣化評価においては、高い水の活量 ($a_w = 1$) で得られる C_f が劣化評価に有効であり、低い水の活量 ($a_w = 0.3$) で得られる C_f は劣化前後でほぼ変化しないことを示した。更に、 C_f の増加により、目視検査よりも早期に塗装劣化を評価出来ることを示した。

第5章「総括」では、得られた知見を総括し、本論文の成果について述べた。

付録

上甲板裏模擬環境における 塗装劣化の **EIS** モニタリング

付録 上甲板裏模擬環境における塗装劣化の EIS モニタリング

A.1 緒言

鋼船のバラストタンク内塗装の劣化は、塗膜が高温に曝される部位において特に速く進行する。鋼材の腐食を防止し、鋼船の構造強度を維持する為には、このような高温に晒される部位の塗装劣化を、目視検査よりも早期に検知することの出来る評価方法が必要である。

バラストタンクの中で高温にさらされる部位の一つである上甲板裏は、特に厳しい腐食環境として、耐食性を高めた鋼材の開発¹⁵⁾や腐食機構の解明を目的とする研究¹⁶⁾が行われているが、塗装劣化評価に関する検討は行われていない。

上甲板は船舶の最上部に位置し、鋼材は直射日光の影響によって、日中は高温となり、夜間は大気温度程度まで温度が低下する⁶⁾。バラストタンクに海水が無い条件では、日中は温度の上昇により相対湿度が低下し、夜間は温度の低下と、タンク内に残留する海水の蒸発により高い湿度となる結果が得られている⁷⁹⁾。つまり、バラストタンク上甲板裏の塗装及び鋼材は、温度及び相対湿度がサイクル的に変化する環境におかれている。

本章では、バラストタンク上甲板裏を模擬した腐食環境において、EIS をモニタリングすることで塗装劣化評価を試みた結果について述べる。

A.2 実験方法

A.2.1 塗装試験片

温度及び湿度が変化する環境において EIS 計測を連続的に行うため、Fig.A-1 に示す埋込型試験片を製作した。

寸法 30mm×15mm×3.2mm の一般構造用圧延鋼材 SS 400(JIS G 3101)に耐熱被覆電線を半田付けし、エポキシ樹脂（丸本ストルアス スペシフィックス#20）に埋込んで塗装の素地とした。鋼材の化学組成を Table A-1 に示す。

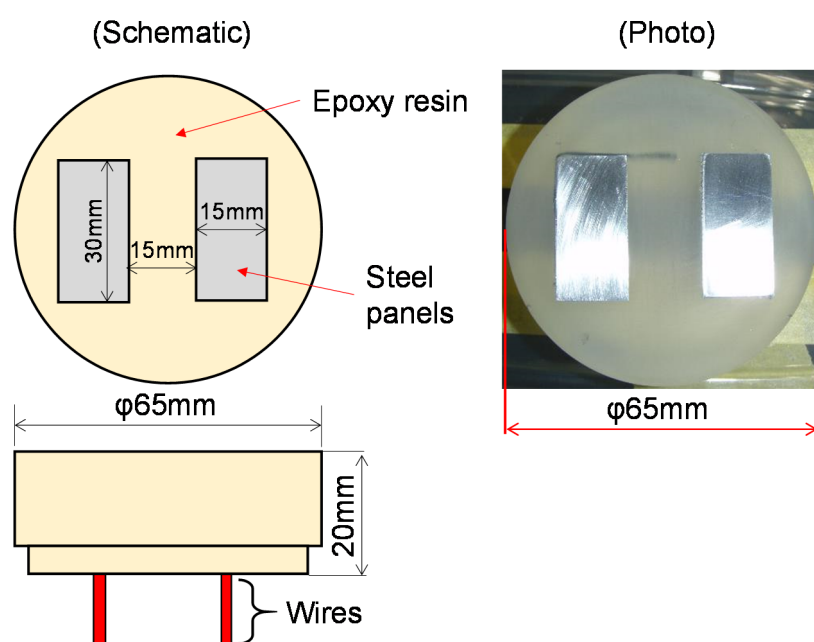


Fig.A-1 Schematic and Photo of specimen before applying coating.

Table A-1 Chemical composition of substrate steel (mass %).

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.16	0.01	0.47	0.018	0.005	Bal.

研磨紙により鋼板表面を#600 まで研磨し、アルコール洗浄を行った後、バルブタンク用エポキシ塗料を塗布した。塗装はスプレーにより行い、実船と同様 2 回のスプレーによって塗膜を形成した。塗装完了後の表面に肉眼で確認可能な塗装欠陥部は無かった。室温で塗装を乾燥後、完全に硬化させるため、腐食試験中の最高温度より 1℃だけ高い 71℃の乾燥空気中に 100h 保持した。

腐食試験中、塗装表面に水膜を形成するため、試験片の外周に厚さ 2mm のシリコンゴムリングを接着した。また、塗膜の濡れ性を向上させるため、試料表面を#600 研磨紙により乾式研磨した。試料の外観を Fig.A-2 に示す。

鋼板上の乾燥膜厚を電磁膜厚計により計測し、平均膜厚として 276 μ m を得た。

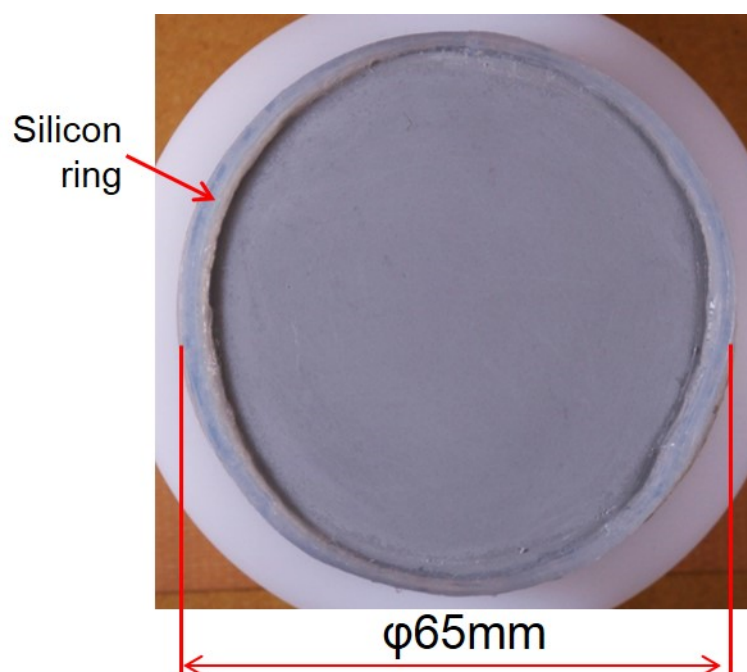


Fig.A-2 Photo of surface appearance of coated specimen before corrosion test.

A.2.2 サイクル腐食試験環境

文献調査を元にバラストタンクの上甲板裏を模擬する温湿度環境を構築した。

日本造船研究協会による実船計測では、バラストタンク上部の鋼材の温度として、日中約 55°C（最大値）、夜間 20-25°Cであった⁶⁾。また、タンカー上甲板の計測結果では、1日の最高温度 35-60°C、最低温度 5-25°Cであった⁸⁾。相対湿度については、温度の高い日中で 50-70%、温度の低い夜間にはほぼ 100%となる結果が得られている⁷⁾。PSPC の塗装承認試験²²⁾では、上甲板裏を模擬した環境で 50°Cと 20°Cのサイクル試験、また加熱される油タンク隣接部を模擬した環境として 70°Cの乾燥試験が課せられている。以上から、腐食試験環境について Fig.A-3 の通り設定した。

日中を模擬する温度 60°C、相対湿度 (RH) 50%の環境に 8h、夜間を模擬する温度 25°C、RH95%の環境に 8h 曝露した。またそれらの間は 4h かけて温湿度を直線的に変化させ、24h で 1 サイクルとした。また、塗装劣化を促進するため、上記の試験環境 5 サイクルにつき 1 回の割合で温度 70°C、RH95%に 5h 保持した。その後 25°C RH95%に直線的に変化させ 1h 保持した後、60°C RH50%-25°C RH95%のサイクルを再開した。

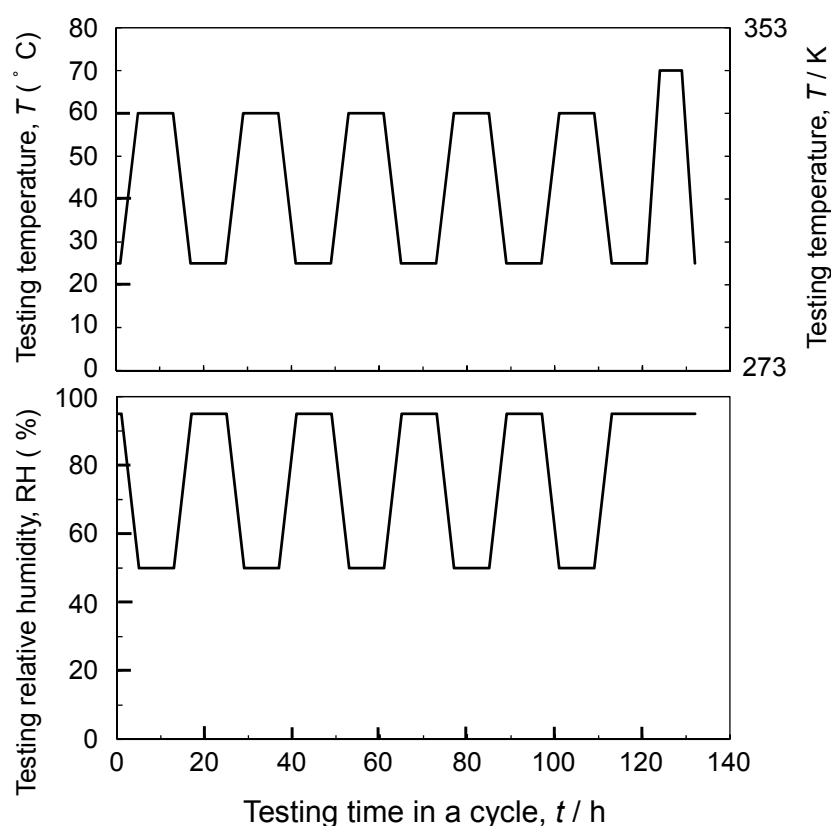


Fig.A-3 Temperature and relative humidity condition in the cyclic corrosion test.

A.2.3 EIS 計測

Fig.A-4 に試験装置の模式図を示す。試験片を恒温恒湿機内に保持し、外部の計測器（エヌエフ回路設計ブロック ロックインアンプ LI5640）に接続した。試験片表面に水膜を形成し、ロックインアンプにより試料に交流電圧を印加することで、水膜を介して塗装系に電流が流れ、EIS 計測を行なうことが出来る。

液膜形成は、塗膜表面に 0.15 M MgCl_2 水溶液をシリンジにより 6mL 滴下し、薄い水膜とした。各相対湿度と平衡する MgCl_2 水膜の Cl 濃度⁸¹⁾に基づき、平均水膜厚さは、RH95%において 440 μm 、RH50%において 80 μm となる。インピーダンス Z が小さく、かつ水膜が薄い場合、水膜を通じて流れる電流分布が不均一となることが知られている。しかし、本実験に用いた塗装系の Z は大きく、また水膜が比較的厚いため電流分布は均一になる。

サイクル腐食試験に先立ち、25°C RH50%、60°C RH50%及び 70°C RH95%において塗膜が環境の温湿度と平衡した条件で周波数 1k – 1mHz の EIS 計測を行い、塗装系の EIS 特性を把握した。その後、塗膜が 25°C RH50%において平衡した状態でサイクル腐食試験を開始した。そしてサイクル腐食試験中は、1k、1、0.1、0.03Hz のインピーダンスをそれぞれ約 20 分間隔で計測した。印加電圧は全ての計測について 200mV_{rms} とした。

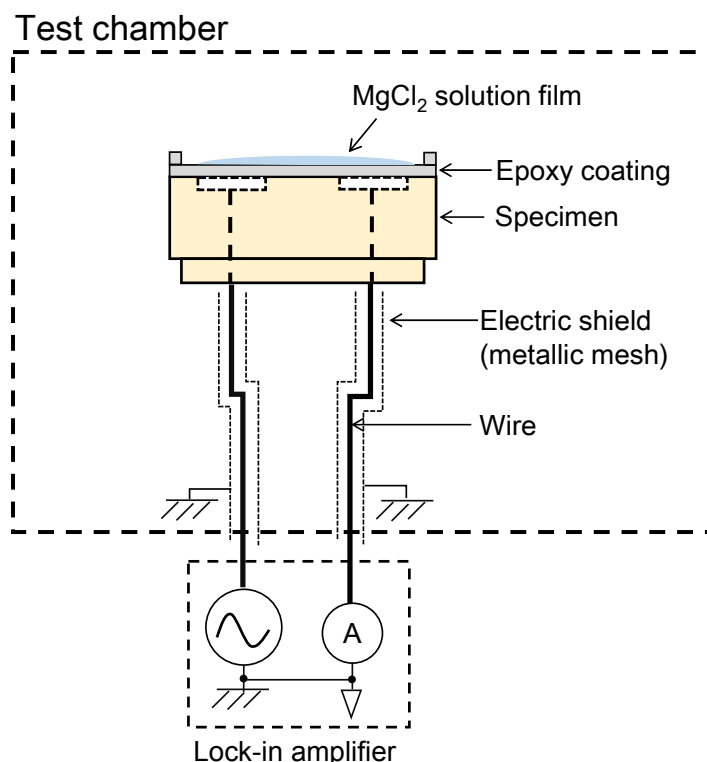


Fig.A-4 Schematic of experimental set-up for EIS of the coated specimen in the cyclic corrosion test.

A.3 実験結果及び考察

A.3.1 サイクル試験開始前の EIS 特性

Fig.A-5 にサイクル試験開始前の EIS 計測における $1\text{k} - 1\text{mHz}$ の Bode 線図を示す。以下、 $|z|$ は面積あたりの値の $1/2$ (塗膜片側あたりの値) として示す。EIS 特性に対する温湿度の影響は、第 2 章の実験で確認したものと同一であった。すなわち、温度及び湿度の低い $25^\circ\text{C RH50\%}$ ではほぼ塗膜容量 C_f のみが観察される。 $60^\circ\text{C RH50\%}$ では高周波部に C_f の挙動が見られ、低周波部で R_f が出現する。温度及び湿度共に高い $70^\circ\text{C RH95\%}$ では更に R_f が減少する。Bode 線図より、腐食試験開始時において、 1kHz では全ての条件で C_f が計測され、 70°C では 1Hz 以下で R_f が計測される。 $70^\circ\text{C RH95\%}$ 及び $60^\circ\text{C RH50\%}$ における EIS 特性は、第 2 章 Fig.2-5 ($n=5$) の 5 個の時定数を持つ等価回路で表現できる。 $25^\circ\text{C RH50\%}$ は 0.1Hz 以下の Z は計測結果が不明瞭であるが、 0.1Hz 以上の Bode 線図において θ はほぼ一定の値を取り、1 個の CPE で表現できる。すなわち、Fig.2-5 の等価回路 ($R_f \rightarrow \infty$) に帰着できる。

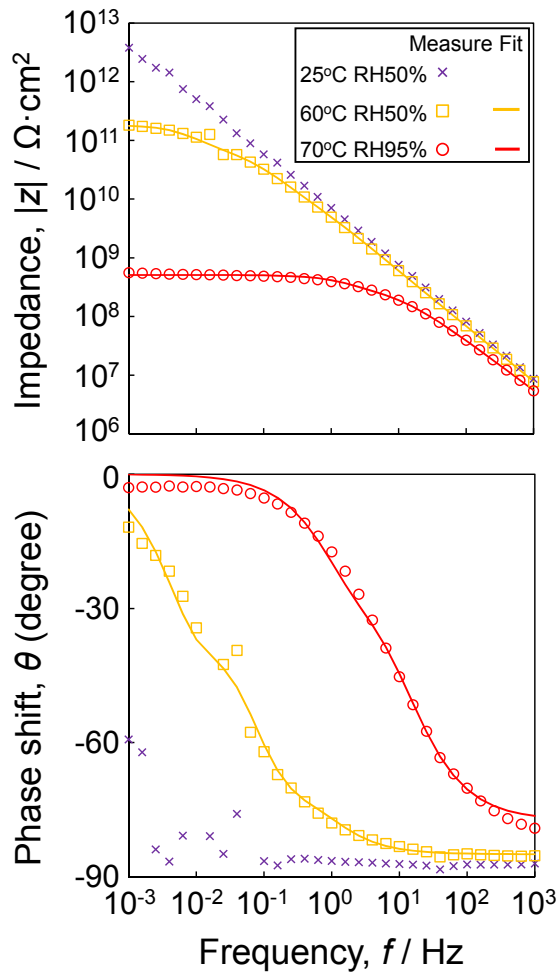


Fig.A-5 Bode plots for EIS of coated specimen in $25^\circ\text{C RH50\%}$, $60^\circ\text{C RH50\%}$, and $70^\circ\text{C RH95\%}$ with curve fitting (Fig.2-5 $n=5$) before the corrosion test.

A.3.2 EIS モニタリング

現在までに 47 サイクル (6204h、259 日間) の試験を行ったが、錆及びフクレは塗膜表面に現れなかった。

Fig.A-6 にサイクル腐食試験における 1kHz のインピーダンス $|z|$ 及び位相 θ の変化を示す。1kHz の位相 θ は試験を通じて -90° に近く、インピーダンスは C_f に相当すると考えられる。 $C_f = -\sin(\theta)/(2\pi f|z|)$ により計算した C_f を Fig.A-7 に示す。

各サイクル目において、 C_f は温度に対して 60°C で増加、 25°C で減少し、2 章において確認した C_f の温度依存性に相当する変化が見られた。試験片を 25°C RH95%に保持している間、 C_f は時間に対してわずかに増加し、塗膜への水の吸収が継続していることに対応すると考えられる。これに対し 60°C RH50%に保持した場合は、 C_f は減少し、そのサイクル内ではほぼ一定の値に平衡した。塗膜を通じた水の吸収、脱離の速度は膜厚及び塗膜の拡散係数によって決まる。塗膜を通じた水の拡散係数は、温度が高いほど大きな値となることが知られている^{49,51)}。8h の 25°C RH95%保持により塗膜に吸収された水は、それに続く 8h の 60°C RH50%保持下で、RH50%に平衡するまで塗膜から完全に脱水されていると考えられる。その後、各 cycle の最後に 70°C RH95%の環境で保持した時、 C_f は急速に増加した。

Fig.A-8 に 0.1Hz のインピーダンス $|z|$ 及び位相 θ の変化を示す。1kHz と同様、温度変化及び塗膜の吸脱水による EIS の変化が観察される。 70°C RH95% (各サイクル 124-129h) では R_f の値が得られるが、試験を通じてほぼ変化はない。

本実験において、サイクル環境における EIS の変化をモニタリングすることが出来た。一方で、EIS の値は試験開始から 47 サイクルまで、環境によって決まる値をとり、経時的な変化は確認されない。表面から確認できる塗装劣化も無く、塗装は 259 日間の腐食試験後にもほぼ劣化していないと考えられる。

塗膜の拡散係数の温度依存性により、高温乾燥環境と低温湿潤環境を同比率でサイクルさせる場合は、塗膜が比較的乾燥した状態となり吸水が進行しないことが分かった。本論文においては、塗膜が高い水の活量と平衡した状態の EIS によってバラストタンク塗装の劣化診断を行うことを提案したが、本章の様な環境における塗装劣化をモニタリングによって評価する場合には、一時的に塗膜を水で飽和させることが必要である。

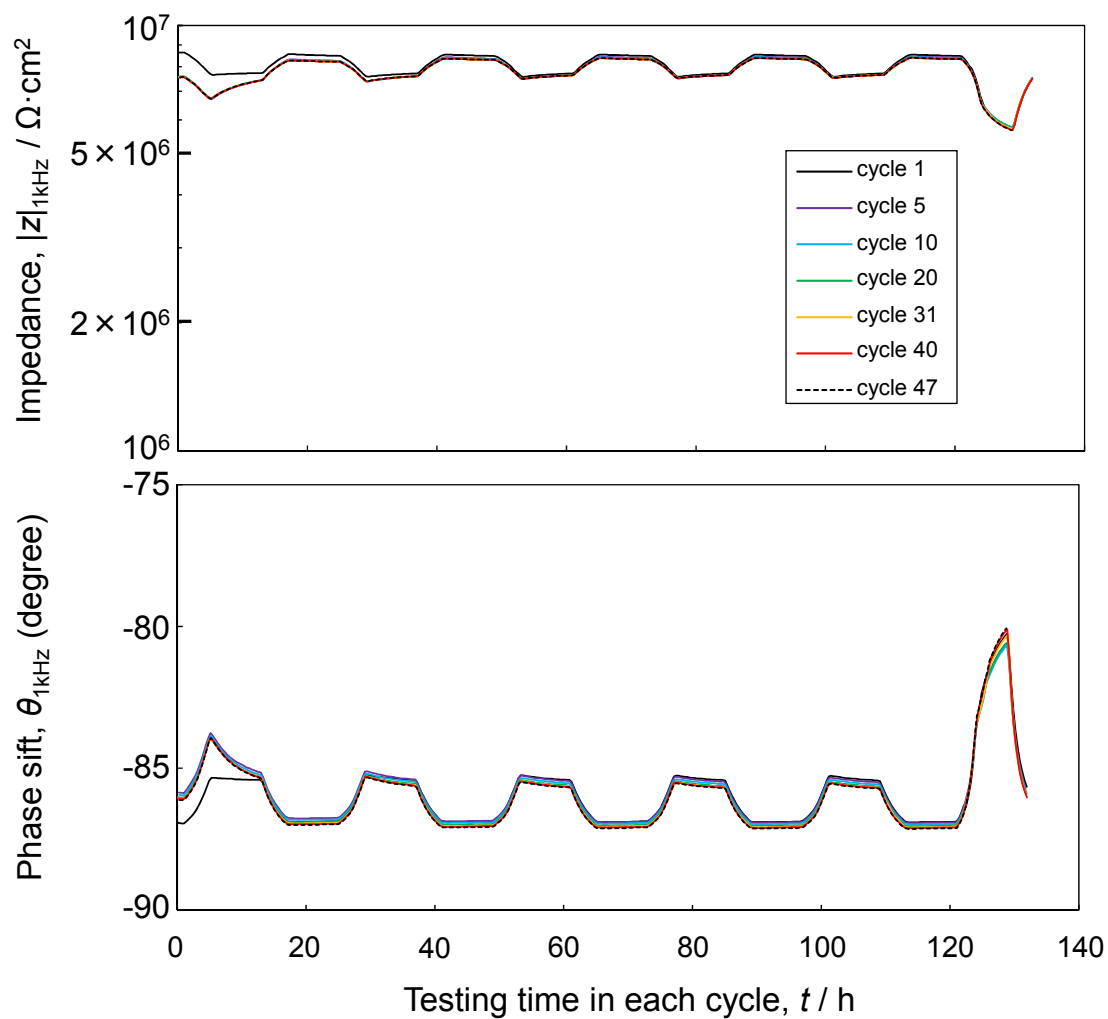


Fig.A-6 Plots of impedance, $|z|$ and phase shift, θ at 1k Hz in the cyclic corrosion test.

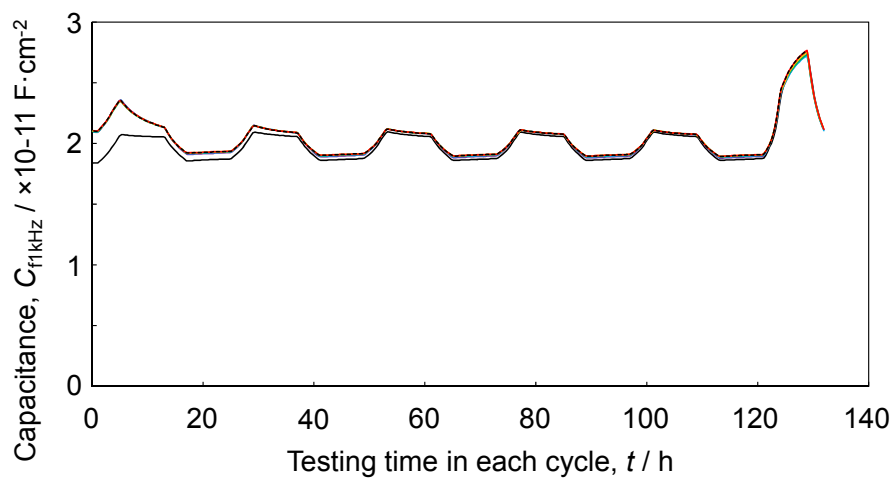


Fig.A-7 Plots of capacitance, C_f at 1k Hz in the cyclic corrosion test.

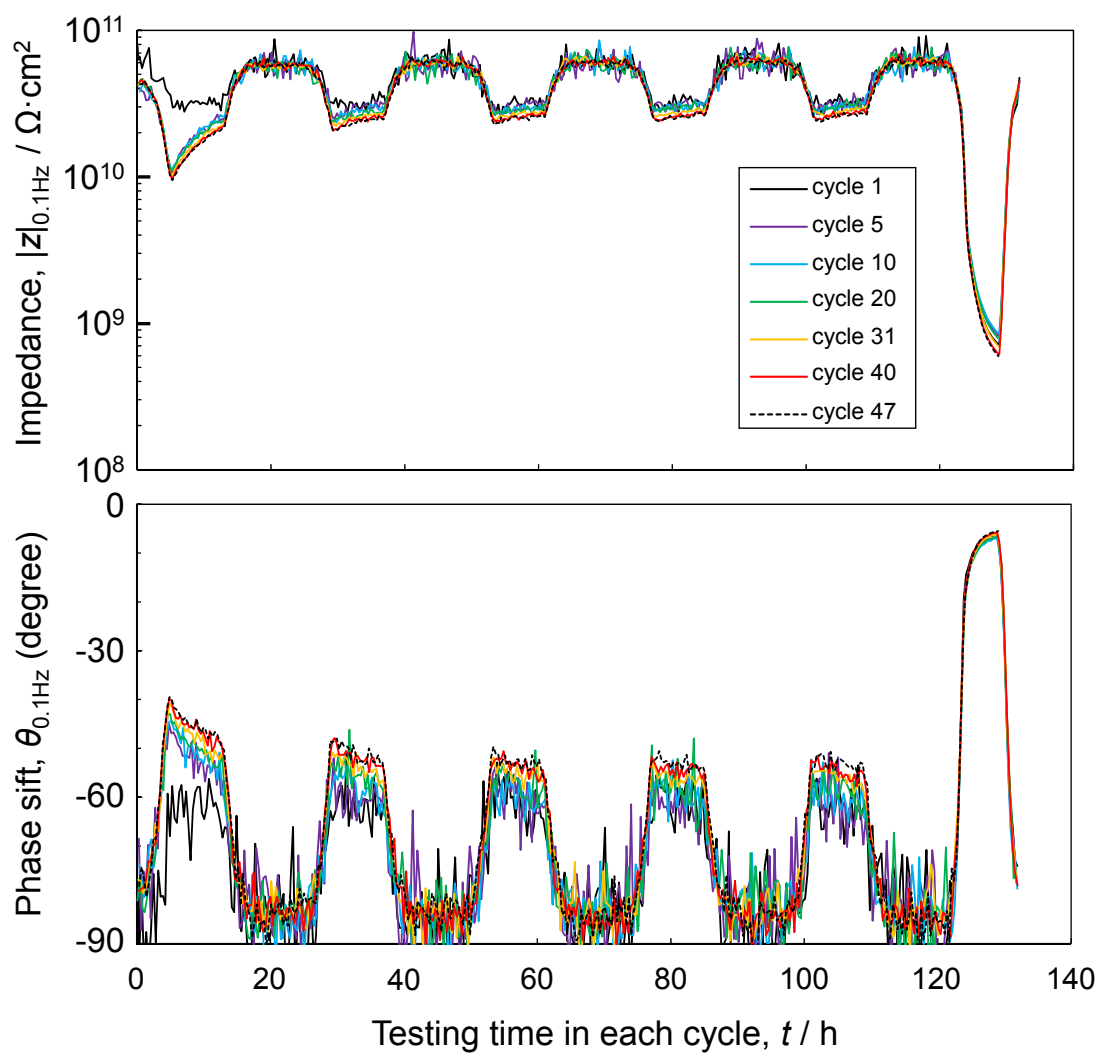


Fig.A-8 Plots of impedance, $|z|$ and phase shift, θ at 1k Hz in the cyclic corrosion test.

A.4 結言

本章では、バラストタンク上甲板裏の環境を模擬したサイクル環境の中で、塗装鋼板の EIS モニタリングを試行した。得られた結論は以下の通りである。

- 1) 塗膜表面に MgCl_2 による水膜を形成し腐食試験を行うことで、温度及び乾湿による塗膜の吸脱水及びインピーダンスの変化をモニタリングすることが出来た。
- 2) 塗膜の拡散係数の温度依存性により、厚い塗装に対して高温乾燥環境と低温湿潤環境を同比率でサイクルさせる場合は、塗膜が比較的乾燥した状態となり吸水が進行しない。この様な環境における塗装劣化をモニタリングによって評価する場合には、一時的に塗膜を水で飽和させることが必要である。

参考文献

- 1) 船のメンテナンス研究会: 船のメンテナンス技術 (三訂版), 成山堂書店, 1996, 135.
- 2) 在田正義: 材料と環境, 46(1997),532.
- 3) 海上技術安全局安全基準課: 主要なタンカー油流出事故について, 国土交通省 web site, http://www.mlit.go.jp/kaiji/seasafe/safety11_.html, (2016.5 閲覧)
- 4) 恵美洋彦,湯浅通史,熊野厚,山本規雄,有馬俊朗,海野昌俊:日本海事協会誌,225(1993),184.
- 5) 恵美洋彦,湯浅通史,熊野厚,山本規雄,有馬俊朗,海野昌俊:日本造船学会論文集,174(1993),184.
- 6) 日本造船研究協会: 研究資料 No.222(1975).
- 7) 石川一郎: 日本海事協会誌, 214(1991),16.
- 8) 中尾学: 船舶の塗料と塗装, 船舶技術協会, 1988,9.
- 9) 大日本塗料: 防食塗料と塗装, 日本塗料新聞社, 1996, 79.
- 10) スリーボンド: スリーボンドテクニカルニュース, 32(1990).
- 11) 佐藤靖: 防錆・防食塗装技術, 工学図書株式会社, 1981, 11.
- 12) 前掲書, 220.
- 13) 大澤善治郎: 高分子材料と複合材製品の耐久性, シーエムシー出版,2005, 270.
- 14) IACS (International Association of Classification Society): Recommendation 87, Guidelines for coating maintenance & Repairs for ballast tanks and combined cargo/ballast tanks on oil tankers Rev.2, 2015.
- 15) 塩谷和彦,中村雅美: JFE 技報, 33(2014),37.
- 16) 大澤直樹,高田篤志,小島隆志,高野翔: 日本船舶海洋工学会論文集, 21(2015), 93.
- 17) 中山淳,天谷賢治,山本規雄,寺井幸司: Zairyo-to-Kankyo, 57(2008), 542.
- 18) 徳武皓也,西晴樹,笠井尚哉,岡崎慎司: 圧力技術, 53(2015), 30.
- 19) 本間宏二: 防錆管理, 35(1991), 14.
- 20) 竹内文章,伊藤光二郎,平手利昌: 東芝レビュー, 60(2005), 60.
- 21) 日本造船研究協会:研究報告 No.102,(1990).
- 22) IMO: Resolution MSC.215 (82), Performance standard for protective coatings of dedicated seawater ballast tanks on all new ships and of double-side skin spaces of bulk carriers (2006).

- 23) 審良善和,岩波光保,山路徹: 港湾空港技術研究所報告, 48(2009), 161.
- 24) 浅利満頼,水流徹,春山志郎: 防食技術, 36(1987), 134.
- 25) B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur and M. Musiani: *Electrochimica Acta*, 55(2010), 6218.
- 26) C.A. Schiller and W. Strunz: *Electrochimica Acta*, 46(2001), 3619.
- 27) S. Amand, M. Musiani, M. E. Orazem and N. Pebere: *Electrochimica Acta*, 87(2013), 639.
- 28) 徳武皓也,西晴樹,伊藤大輔,岡崎慎司,芹沢礼孝: 材料と環境, 65(2016), 24.
- 29) G. W. Walter: *Corrosion Science*, 26(1986), 681-703.
- 30) B. R. Hinderliter, S. G. Croll, D. E. Tallman, Q. Su and G. P. Bierwagen: *Electrochimica Acta*, 51(2006), 4505.
- 31) 佐藤靖: 電気化学, 26(1958), 646.
- 32) 的場正明: 日本造船学会論文集, 183(1998), 391.
- 33) 松岡和巳,本間宏二,高岡正樹,中沢高志: 表面技術, 45(1994), 1015.
- 34) 諸住高: 電気化学及び工業物理化学, 37(1969), 431.
- 35) 佐藤靖: 電気化学, 28(1960), 538.
- 36) D.P. Schmidt, B.A. Shaw, E. Sikora, W.W. Shaw and L.H. Laliberte, *Corrosion* 63(2007), 958.
- 37) G. P. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He and C. Jeffcoat: *Progress in Organic Coatings*, 46(2003), 148.
- 38) M. Hattori, A. Nishikata, T. Turu: *Corrosion Science*, 52(2010), 2080.
- 39) E. P. M. van Westing, G. M. Ferrari and J. H. W. de Wit: *Corrosion Science*, 36(1994), 979.
- 40) K. Tokutake, H. Nishi, D. Ito, S. Okazaki and Y. Serizawa: *Progress in Organic Coatings*, 87(2015), 69-74.
- 41) L. Vallentinelli, J. Vogelsang, H. Ochs and L. Fedrizzi: *Progress in Organic Coatings*, 45(2002), 405.
- 42) G. P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson and D. E. Tallman: *Progress in Organic Coatings*, 39(2000), 67.
- 43) L. Fedrizzi, A. Bergo, F. Deflorian and L. Valentinelli: *Progress in Organic Coatings*, 48(2003), 271.
- 44) H. Ochs and J. Vogelsang: *Electrochimica Acta*, 49(2004), 2973.
- 45) D. M. Brasher and A. H. Kingsbury: *Journal of Applied Chemistry*, 4(1954), 62.
- 46) 諸住高,藤山千弥子: 色材, 44(1971), 161.
- 47) E.P.M. van Weisting, G. M. Ferrari and J. H. W. de Wit: *Corrosion Science*, 36(1994), 957.

- 48) K. N. Allahar, B. R. Hinderliter, G. P. Bierwagen, D. E. Tallman and S. G. Croll: Progress in Organic. Coatings, 62(2008), 87.
- 49) B. R. Hinderliter, K. N. Allahar, G. P. Bierwagen, D. E. Tallman and S. G. Croll: Journal of Electrochemical Society, 155(2008), C93.
- 50) 服部雅典: 博士学位論文, 東京工業大学, 2011.
- 51) D. N. Dang, B. Peraudeau, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feaugas and S. Touzain: Electrochimica Acta, 124(2014), 80.
- 52) J. K. Park, G. D. Lee, H. Oshige, A. Nishikata and T. Turu : Corrosion Science 45(2003),1881.
- 53) J. Li, C. S. Jeffcoate, G. P. Bierwagen, D. J. Mills and D. E. Tallman: Corrosion, 54(1998), 763.
- 54) F. R. Bichowsky: Heating Piping and Air Conditioning, 1940, 627.
- 55) B. A. Boukamp: Solid State Ionics, 20(1986), 31.
- 56) 日本化学会: 科学便覧基礎編, 丸善, 1984, II-452.
- 57) J. E. O. Mayne and D. J. Mills: Journal of Oil and Color Chemists' Association, 65(1982), 138.
- 58) S. A. Lindqvist: Corrosion, 41(1985), 69.
- 59) 陸川政弘: 膜, 28(2003), 14.
- 60) 中道敏彦: 色材, 68(1995), 41.
- 61) JIS K5600-7-1: 1999, 塗料一般試験方法 – 第7部:塗膜の長期耐久性-第1節: 耐中性塩水噴霧性
- 62) JIS K5600-7-9: 2006, 塗料一般試験方法 – 第7部:塗膜の長期耐久性-第9節: サイクル腐食試験方法 – 塩水噴霧/乾燥/湿潤
- 63) 日本造船研究協会: 研究資料 No.314, 1979.
- 64) ISO 20340: 2009, Paint and varnishes – Performance requirements for protective paint systems for offshore and related structure.
- 65) ISO 12944-6: 1998, Paints and varnishes - Corrosion protection of steel structures by protective paint systems - Part 6: Laboratory performance test methods.
- 66) ICDD card no. 01-089-0688.
- 67) ICDD card no. 00-025-1402.
- 68) ICDD card no. 01-072-6231.
- 69) ICDD card no. 01-074-3080.
- 70) M. Stern and A. L. Geary: Journal of Electrochemical. Society, 104(1957), 56.
- 71) 西方篤: Zairyo-to-Kankyo, 48(1999), 686.
- 72) P. Musto, L. Mascia, G. Ragosta, G. Scarinzi and P. Villano: Polymer, 41(2000), 565.

- 73) N. Fredj, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feaugas and S. Touzain: Progress in Organic Coatings, 67(2010),287.
- 74) R. Vlasak, I. Klueppel and G. Grundmeier: Electrochimica Acta, 52(2007), 8075.
- 75) J. Scheirs: Compositinal and Failure Analysis of Polymers A Practical Approach, Jhon Wiley & SONS, LTD, Chichester, (2000), 330.
- 76) 前掲書, 387.
- 77) J. Zhou and J. P. Lucas: Polymer, 40(1999), 5505.
- 78) G. R. Strobl : The Physics of Polymer, translated by K. Fukao, Y. Miyamoto, K. Taguchi and K. Nakamura, Maruzen-sha, (2012), 373.
- 79) 塩谷和彦, 小森務: 船舶バラストタンク腐食試験方法, 特願 2010-182673, 2010.
- 80) 吉川光昭: Zairyo-to-Kankyo, 53(2004), 388.
- 81) Y. Tsutsumi, A. Nishikata and T. Turu: Corrosion Science, 49(2007), 1394.

謝辞

学位論文研究の遂行及び取り纏めに際し、多くの方々より御指導、御協力をいただきました。ここに御礼申し上げます。

本研究にあたり、指導教員の教授 西方篤様には、実験、解析の手法、結果の解釈、論文執筆の全般を通じ詳細かつ緻密な御指導をいただきました。ここに深謝し、御礼申し上げます。

准教授 多田英司様には、研究室内外での研究報告における議論を通じて研究に関し御指導いただくと共に、研究室での活動についてお世話になりました。感謝申し上げます。

助教 沼田博雄様には、本論文に関わる研究報告について議論いただきました。ここに御礼申し上げます。

腐食生成物の X 線回折分析にあたり、西方・多田研究室の大井梓様に御協力いただきました。ここに御礼申し上げます。

西方・多田研究室の皆様には、研究報告における議論のほか、研究室での日常の活動についてお世話になりました。感謝致します。

研究の遂行に関し、職場である海上技術安全研究所の皆様にお世話になりました。松岡一祥様、山根健次様、村上睦尚様には、防食塗装に関する研究の着想に関し助言いただきました。腐食試験全般について田中義久様、高田篤志様に助言、御協力いただきました。腐食生成物の原子吸光分析では、小島隆志様、柴田俊明様に御協力いただきました。また丹羽敏男様、岩田知明様には博士課程修学の御理解をいただき、また業務上支援いただきました。ここに記し感謝申し上げます。

なお、本研究の一部は JSPS 科研費 25820427 の助成を受けて行われました。