

## 研究論文

## 交流インピーダンス法による高耐食性塗膜の耐食性評価

小林弘明<sup>\*1</sup>、山口敏弘<sup>\*2</sup>、林 直宏<sup>\*1</sup>、片岡泰弘<sup>\*1</sup>

## Corrosion Resistance Evaluation of High Corrosion Resistance Paint Films by Electrochemical Impedance Method

Hiroaki KOBAYASHI<sup>\*1</sup>, Toshihiro YAMAGUCHI<sup>\*2</sup>, Naohiro HAYASHI<sup>\*1</sup>  
and Yasuhiro KATAOKA<sup>\*1</sup>Industrial Research Center<sup>\*1</sup>

通常、塗装試験片の耐食性を評価する場合、劣化促進試験後に目視によって評価する。しかし目視では定性的評価となる等の問題点がある。そこで水性および油性フタル酸樹脂塗装試験片の定量的な耐食性評価法として、交流インピーダンス法を適用した。その結果、塗料の溶媒や塗布回数にかかわらず交流インピーダンス法によって測定されるインピーダンスから耐食性を定量的に評価できることがわかった。

## 1. はじめに

防食の内、最も利用されているのが塗装であり、わが国の年間腐食対策費用の約 60%を塗装が占めている<sup>1)</sup>。塗装の耐食性を評価する場合、劣化促進試験が行われる。通常、劣化促進試験後は目視によって塗膜の状態を評価する。従来から行われている目視評価の問題点として、主観的な評価であることや定性的な評価であること等があげられる。

このようなことから近年の高耐食性塗膜を、定量的かつ客観的に短期間で評価する手法の開発が望まれている。そこで我々は、これまで水性エポキシ樹脂塗装試験片について、交流インピーダンス法による評価の有効性について検討を行ってきた<sup>2)3)</sup>。

本研究では、水性および油性フタル酸樹脂塗装試験片を対象として、まず各塗装試験片の機械的性質を調査した。さらに各塗装試験片について劣化促進試験を行い、一定時間ごとに交流インピーダンス法と目視による評価を実施し、両者の相関関係を明らかにすることを目的として研究を行った。

## 2. 実験方法

## 2.1 塗装試験片の作製

表 1 に実験に用いた塗装仕様を示す。屋外鋼構造物等に適用可能な水性フタル酸樹脂塗料 2 仕様と油性フタル酸樹脂塗料 2 仕様の合計 4 仕様を作製した。90×60×0.8mm のみがき鋼板 (SPCC-B) を用い、前処理としてスチーム洗浄後、エアスプレー法で塗装したものを塗装試験片とした。なお、塗料の提供およびみがき

鋼板への塗装は、(株)I.P.S.コーポレーションの協力によって行われた。

表 1 塗装仕様

記号	塗料	塗布回数	膜厚 $\mu\text{m}$
WF1	水性フタル酸樹脂	2回	45
WF2	水性フタル酸樹脂	4回	100
OF1	油性フタル酸樹脂	2回	40
OF2	油性フタル酸樹脂	4回	100

## 2.2 塗膜評価試験

## 2.2.1 塗装試験片の機械的性質—鉛筆硬さ試験

JIS K 5600-5-4 引っかかり硬度 (鉛筆法) に従って、各塗装試験片の鉛筆硬度を評価した。本研究では、凝集破壊の生じなかった最も硬い鉛筆の硬度を、当該塗装試験片の鉛筆硬度とした。

## 2.2.2 塗装試験片の機械的性質—付着性試験

JIS K 5600-5-6 付着性 (クロスカット法) に従って、各塗装試験片の付着性を評価した。カットの間隔は、WF1 と OF1 は 1mm、WF2 と OF2 は 2mm として試験を行った。表 2 に示す判定基準に従い評価した。

表 2 付着性判定基準

分類	判定基準
0	カットの縁が完全に滑らかで、どの格子の目にもはがれない。
1	カットの交差点における塗膜の小さなはがれ。
2	塗膜がカットの縁に沿って、又は交差点においてはがれている。
3	塗膜がカットの縁に沿って、部分的又は全面的に大きなはがれを生じており、及び目のいろいろな部分が、部分的又は全面的にはがれている。
4	塗膜がカットの縁に沿って、部分的又は全面的に大きなはがれを生じており、及び数か所の目が部分的又は全面的にはがれている。
5	はがれの程度が分類4を超える場合。

\*1 産業技術センター 金属材料室 \*2 産業技術センター 金属材料室 (現産業労働部 産業科学技術課)

### 2.2.3 塗装試験片の長期耐久性—耐中性塩水噴霧性

JIS K 5600-7-1 耐中性塩水噴霧性に従って、各塗装試験片について塩水噴霧試験を実施した。一定時間ごとに表3に示した基準に従って目視評価を行った。また、同時に交流インピーダンス法によるインピーダンスを測定した。図1に実験装置の模式図を示す。本研究では、10mVの交流電圧を重畳し、周波数を10mHz~20kHzまで変化させたときのインピーダンスを測定した。電極は作用極(WE)に塗装試験片を接続し、参照極(RE)として銀—塩化銀電極、対極(CE)として白金メッシュ電極を使用した。電解液としては、溶存酸素濃度を飽和させた5%塩化ナトリウム水溶液を使用した。目視評価およびインピーダンス測定面積は塗装試験片中心部の450mm<sup>2</sup>とした。

表3 塗膜劣化程度の等級表

等級	変化の程度
0	認められるような変化がない。
1	やっと認められる程度の変化。
2	明らかに認められる変化。
3	非常にはっきりと認められる変化。
4	著しい変化。
5	激的な変化。

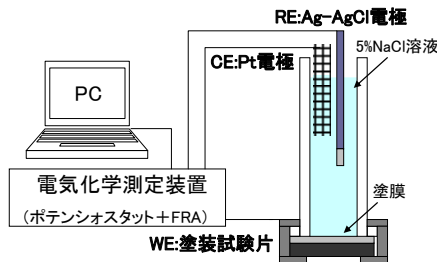


図1 実験装置模式図

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 鉛筆硬さ試験結果

表4に各塗装試験片の鉛筆硬さ試験結果を示す。鉛筆硬さには、塗膜の厚みによる差はなく、WF1、WF2ともに鉛筆硬度 B、OF1、OF2ともに鉛筆硬度 2Hであった。水性塗料と油性塗料では鉛筆硬度に差があり、油性塗料により作製した塗装試験片の方が硬い塗膜となることがわかった。なお、一般的な塗膜の鉛筆硬さとしては、H~2Hが求められている<sup>4)</sup>。

表4 鉛筆硬さ試験結果

記号	WF1	WF2	OF1	OF2
鉛筆硬さ	B	B	2H	2H

### 3.2 付着性試験結果

表5に付着性試験結果を示す。また図2に付着性試験後の塗装試験片表面写真を示す。全ての塗装試験片について、小さなはがれが生じており、各塗装仕様による付着性試験結果に有意差は認められなかった。塗膜によ

る主な防錆機能は、遮断機能と付着機能である<sup>5)</sup>。遮断機能とは、水分等の腐食因子が素地鋼板に達するのを防ぐ機能である。付着機能とは、腐食因子が塗膜と素地鋼板の界面に到達後に発生する電気化学反応にともなう腐食生成物の発生を抑制する機能である。このため遮断機能および付着機能が優れているほど、耐食性に優れているといえる。本研究では付着性について水性塗膜と油性塗膜で有意差は認められなかったことから、両者の耐食性の優劣は遮断機能のみに起因していると考えられる。

表5 付着性試験結果

記号	WF1	WF2	OF1	OF2
分類	1	1	1	1

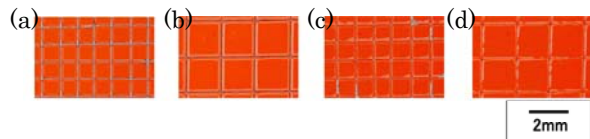


図2 付着性試験後の塗装試験片表面写真

(a)WF1(b)WF2(c)OF1(d)OF2

### 3.3 塩水噴霧試験結果

表6および図3にWF1の塩水噴霧試験時間経過ごとの目視評価結果および塗装試験片表面写真を示す。これより、試験開始後96時間までは塗装試験片の表面に劣化は全く認められず試験開始後120時間で、明らかに認められる劣化が生じていることがわかる。図4にWF1の塩水噴霧試験時間ごとのインピーダンス測定結果を示す。試験開始後96時間までは試験開始前のインピーダンススペクトルから変化していないことがわかる。試験開始後120時間ではインピーダンススペクトルが大きく変化しており、各測定周波数領域において、インピーダンス値が2桁以上低下していることがわかる。この傾向は低周波数領域において顕著に表れていることから、塗膜のイオン移動抵抗が大きく低下したと考えられる。

表6 目視評価結果 (塗装仕様: WF1)

試験時間h	0	48	96	120	144
劣化の程度	0	0	0	2	4

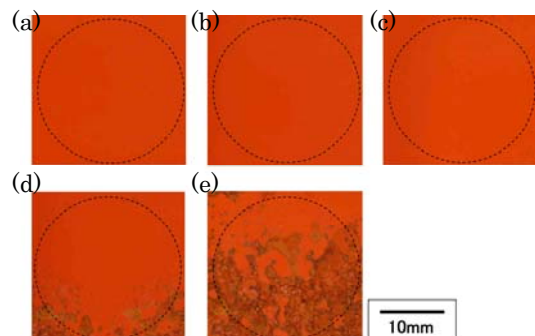


図3 塩水噴霧試験時間ごとの塗装試験片表面写真

(塗装仕様: WF1、点線内部: インピーダンス測定箇所)

(a)0時間(b)48時間(c)96時間(d)120時間(e)144時間

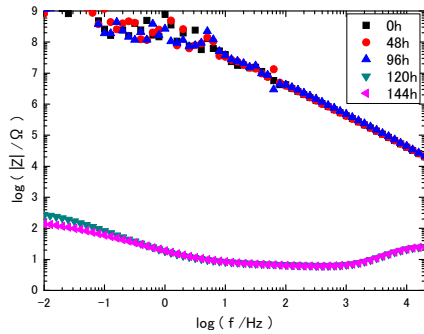


図4 インピーダンス測定結果 (塗装仕様: WF1)

表7および図5に WF2 の塩水噴霧試験時間経過ごとの目視評価結果および塗装試験片表面写真を示す。試験開始後 192 時間までは塗装試験片表面の劣化は全く認められない。図6に塗装試験片の各塩水噴霧試験時間におけるインピーダンス測定結果を示す。168 時間までは試験開始前のインピーダンススペクトルから変化していないことがわかる。192 時間後ではインピーダンススペクトルが 2 桁以上低下していることがわかる。WF2 では、目視では劣化が認められなかった 192 時間で、インピーダンススペクトルが大きく低下している。これより早期に塗膜劣化の程度を評価するという観点から、目視評価と交流インピーダンス法を比較すると、膜厚の厚い塗装試験片において交流インピーダンス法による評価に優位性があることがわかる。

表7 目視評価結果 (塗装仕様: WF2)

試験時間h	0	96	168	192
劣化の程度	0	0	0	0

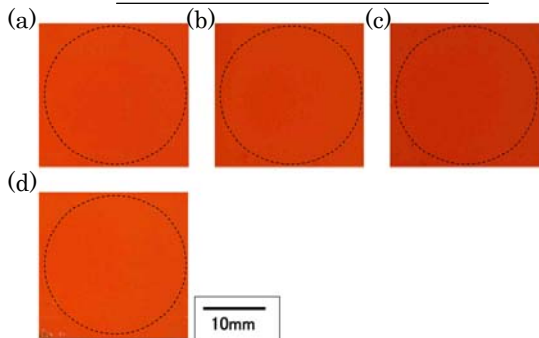


図5 塩水噴霧試験時間ごとの塗装試験片表面写真 (塗装仕様: WF2、点線内部: インピーダンス測定箇所)

(a) 0 時間 (b) 96 時間 (c) 168 時間 (d) 192 時間

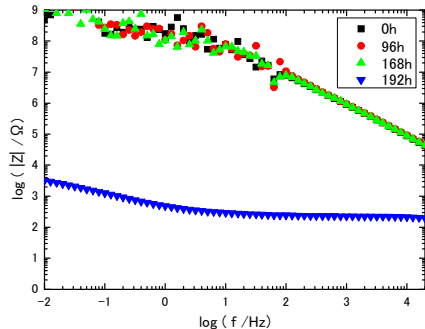


図6 インピーダンス測定結果 (塗装仕様: WF2)

表8および図7に OF1 の塩水噴霧試験時間経過ごとの目視評価結果および塗装試験片表面写真を示す。試験開始後 336 時間まで塗装試験片表面に劣化は全く認められない。図8に塗装試験片の各塩水噴霧試験時間におけるインピーダンス測定結果を示す。288 時間までは試験開始前のインピーダンススペクトルと変わらないが、336 時間後では低周波数領域におけるインピーダンスが約 1 桁低下していることがわかる。これより、油性塗装試験片でも塗膜劣化の兆候をインピーダンスによって検知できることがわかる。

表8 目視評価結果 (塗装仕様: OF1)

試験時間h	0	144	288	336
劣化の程度	0	0	0	0

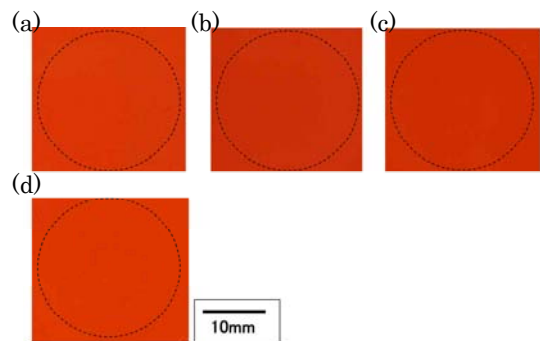


図7 塩水噴霧試験時間ごとの塗装試験片表面写真 (塗装仕様: OF1、点線内部: インピーダンス測定箇所)

(a) 0 時間 (b) 144 時間 (c) 238 時間 (d) 336 時間

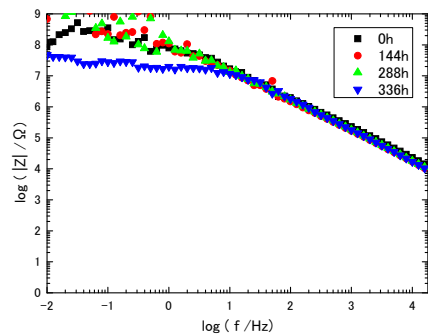


図8 インピーダンス測定結果 (塗装仕様: OF1)

表9および図9に OF2 の塩水噴霧試験時間経過ごとの目視評価結果および塗装試験片表面写真を示す。試験開始後 748 時間までは塗装試験片表面の劣化は全く認められない。図10に塗装試験片の各塩水噴霧試験時間におけるインピーダンス測定結果を示す。592 時間までは試験開始前のインピーダンススペクトルとほとんど変わらないことがわかる。748 時間後ではインピーダンススペクトルが試験前と比較して、低周波数領域において 2 桁以上低下していることがわかる。WF2 の場合と同様に、膜厚の厚い塗装試験片において、交流インピーダンス法は目視と比較して早期に塗膜劣化の兆候を検知できることがわかる。

表9 目視評価結果（塗装仕様：OF2）

試験時間h	0	592	748	909	1023
劣化の程度	0	0	0	2	4

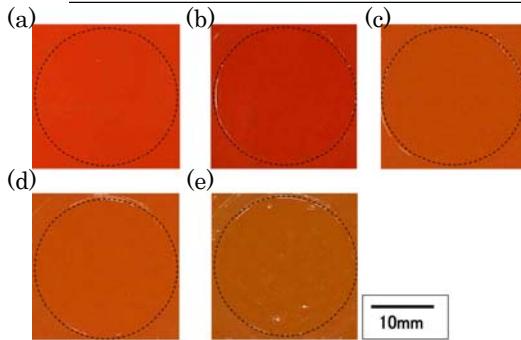


図9 塩水噴霧試験時間ごとの塗装試験片表面写真  
(塗装仕様：OF2、点線内部：インピーダンス測定箇所)

(a)0時間 (b)592時間 (c)748時間  
(d)909時間 (e)1023時間

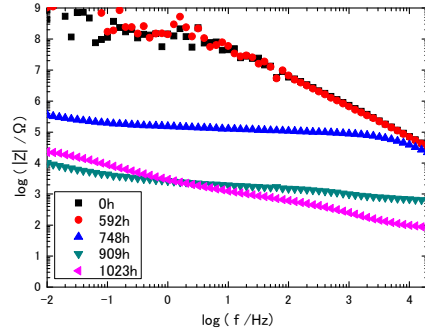


図10 インピーダンス測定結果（塗装仕様：OF2）

図11に各塗装試験片のインピーダンス( $f=200\text{Hz}$ )と塩水噴霧試験時間の関係を示す。

まず水性および油性塗装試験片を比較すると、後者の方が長時間にわたり高インピーダンスを維持しており、耐食性に優れていることがわかる。これは、水性よりも油性塗装試験片の方が、水分や塩化物イオン等の腐食因子遮断機能が優れているためだと考えられる。

次に1回塗りと2回塗りを比較すると、2回塗りでは、1回塗りよりも塩水噴霧試験前のインピーダンスが高いことがわかる。これよりインピーダンスから塗膜の膜厚の差を検知できることがわかる。

また、塩水噴霧試験時間の経過にともなうインピーダンスの挙動について着目すると、水性塗装試験片では急激なインピーダンスの低下が生じて

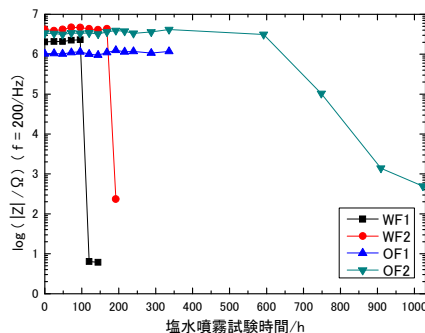


図11 塩水噴霧試験時間におけるインピーダンスの経時変化

いるのに対して、油性塗装試験片では緩やかにインピーダンスが低下している。この原因としては、塗装試験片の硬度の違いが影響していると考えられる。つまり、塗膜硬度が硬いことによって、塗膜下における腐食生成物の発生を抑えられると思われる。

#### 4. 結び

劣化促進試験後に行われる目視評価に代わる定量的、客観的評価技術の開発を目的として、交流インピーダンス法による評価について検討した。本研究では水性および油性フタル酸樹脂塗装試験片を用い、塗装試験片の機械的特性と長期耐久性について試験を行った。本研究の結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1) 鉛筆硬さ試験の結果、水性塗装試験片は鉛筆硬さ B、油性塗装試験片は鉛筆硬さ 2H であった。塗装試験片の膜厚による鉛筆硬さに差は認められなかった。
- (2) 塗装試験片の防錆機能のひとつである付着機能の性能を評価するため付着性試験を実施した結果、水性および油性塗装試験片で有意差はなかった。
- (3) 水性および油性塗装試験片についてそれぞれ塩水噴霧試験を行い、目視評価と交流インピーダンス法による評価の経時変化を求めた。その結果、油性塗装試験片は水性塗装試験片と比較して耐食性に優れていることが明らかとなった。この原因としては、油性塗装試験片では水性塗装試験片と比較して、腐食因子遮断機能が優れているためであることが示唆された。また、1回塗りと2回塗りを比較すると後者の方が、交流インピーダンス法で評価することにより、目視よりも早期に塗膜劣化の兆候を定量的に検知できることが明らかとなった。

#### 謝辞

本研究に用いた塗装試験片の作製にあたり株式会社I.P.S.コーポレーションにご協力いただきました。ここに深く感謝いたします。

#### 文献

- 1) 柴田：防錆管理，**45**(10)，351(2001)
- 2) 小林，山口，林，片岡：愛知県産業技術研究所研究報告，**10**，38(2011)
- 3) 小林，山口，林，片岡，黒澤：表面技術協会第125回講演大会講演要旨集，P2(2012)
- 4) 穴沢，佐藤：岩手県工業技術センター研究報告，**14**，114(2007)
- 5) 腐食防食協会編：腐食・防食ハンドブック，P437(2000)，丸善