

交流インピーダンス法による防食塗膜の耐食性評価

小林弘明*¹、山口敏弘*¹、林直宏*¹、片岡泰弘*¹

Evaluation of Corrosion Resistance of the Painting Film by Electrochemical Impedance Method

Hiroaki KOBAYASHI*¹, Toshihiro YAMAGUCHI*¹, Naohiro HAYASHI*¹ and Yasuhiro KATAOKA*¹

Industrial Technology Division, AITEC*¹

塗膜の耐食性は、劣化促進試験を行った後、目視によって判定が行われている。そのため主観的評価となりやすいことや、定性的な評価となってしまう欠点がある。そこで定量的かつ客観的に塗膜の耐食性能を評価する手法として、交流インピーダンス法を適用した。その結果、低周波数領域のインピーダンスから定量的に耐食性を評価することができた。また、従来法と比較して2/3の時間で塗膜劣化の兆候を検知することがわかった。

1. はじめに

金属の腐食を防ぐ防食法の中で、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%を占めている¹⁾。

最近、溶剤系塗料に含まれているVOC(揮発性有機化合物)による大気汚染が問題となっている。このため、各塗料メーカーではVOC排出抑制のために、溶剤系塗料に代わる水系塗料の開発が活発に行われている。通常、塗装は実環境で使用する前に、劣化促進試験を実施し、耐食性を評価する。代表的な試験方法として、塩水噴霧試験がある。評価方法としては、目視によって塗膜劣化の程度を判定する。この方法の問題点は、定性的な評価であるため判定に個人差が生じ易いことである。また、近年の高い耐食性を有する塗装を、目視で評価できるまで塩水噴霧試験をする必要があるため、試験期間が長期化するという問題もある。これらのことから、塗装の耐食性を定量的かつ短期間で評価する方法が望まれている。

そこで我々は、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を試みた。

2. 実験方法

図1に、実験装置の模式図を示す。測定試料は、みがき鋼板(60×90×0.8mm)を脱脂、酸洗後、バーコーターによって水性エポキシ樹脂を塗布し作製した。試料のエポキシ樹脂膜厚を渦電流式膜厚計で測定したところ25 μ mであった。

交流インピーダンス測定は、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)に試料を接続し、

対極(CE)として白金メッシュ電極、参照極(RE)として銀-塩化銀電極を使用した。電解液は、溶存酸素濃度を飽和させた5%NaCl溶液(25 $^{\circ}$ C)を100ml使用した。また、測定面積は試料中心部の4.5cm²とした。

劣化促進試験として、JIS Z2371に規定されている塩水噴霧試験を行った。塩水噴霧試験前、塩水噴霧試験16、87、135、255時間後について、目視法と交流インピーダンス法による評価を行った。

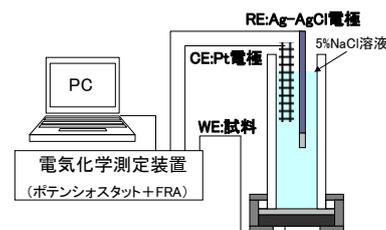


図1 実験装置の模式図

3. 実験結果および考察

3.1 等価回路モデルによる数値計算

図2に、最も単純化した塗膜の等価回路を示す。塗膜等価回路は、塗膜のイオン移動抵抗 R_f と塗膜の静電容量 C_f の並列回路に、溶液抵抗 R_{sol} が直列に接続された回路で表すことができる。通常、 R_{sol} は R_f よりも非常に小さいので、無視できる。図3に、抵抗 R と静電容量 C の並列回路の回路素子パラメータを変化させたときのインピーダンススペクトルを示す。 R を 10M Ω 、1M Ω 、0.1M Ω と低下させた場合、低周波数領域のイン

*1 工業技術部 加工技術室 (現工業技術部 金属材料室)

ピーダンスが低下している。また、 C を 1nF 、 10nF 、 100nF と増加させると、高周波数領域でインピーダンスが低下している。これより広範囲にわたる周波数領域でインピーダンススペクトルを測定することで、 R と C を分離して求めることが可能となる。また、 R の変化を検知するためには、低周波数領域でインピーダンスを測定することが有効であることが確認できる。

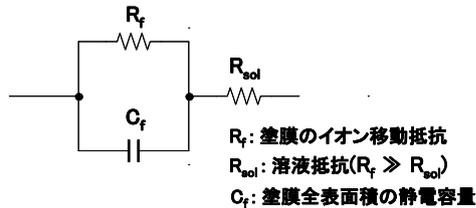


図2 塗膜の等価回路

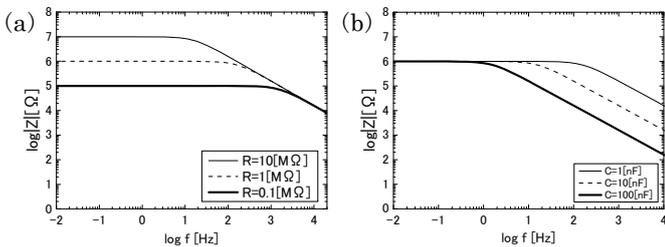


図3 R-C 並列回路のインピーダンススペクトル
(a) R を変化させた場合 (b) C を変化させた場合

3.2 インピーダンススペクトルの測定

図4に、塩水噴霧試験時間ごとの試料表面写真を示す。判定は JIS K5600-8-1 に規定された塗膜劣化の程度を表す等級表に従って行った。この規格は、塗膜劣化の程度を等級 0 から 5 の 6 段階で表し、等級が大きい程、劣化が激しいことを表す。表1に、塗膜の状態を目視法によって評価した結果を示す。図4及び表1より、87 時間後に、塗膜表面に極めてわずかな変化が認められ、その後は試験時間の経過にともなって劣化の程度が拡大していることがわかる。

図5に、試料の各塩水噴霧試験時間におけるインピーダンススペクトル測定結果を示す。インピーダンススペクトルは、試験時間の経過にともなって低下しており、その特徴は、低周波数側で顕著である。周波数 $f=100\text{mHz}$ の時のインピーダンス Z を比較すると、試験前が $Z=3.8 \times 10^7 \Omega$ に対して 87 時間後は $Z=1.1 \times 10^5 \Omega$ であり、 Z が 2 桁以上低下している。

目視法による明確な変化は 135 時間後であったのに対して、インピーダンススペクトルの明確な変化は 87 時間後に生じている。これより交流インピーダンス法では従来法と比較して 2/3 の時間で塗膜劣化の兆候を検知可能であると考えられる。

また、図5に示したインピーダンススペクトルは 2 種類に分類することができる。試験前と 87 時間後のイ

ンピーダンススペクトルは周波数依存性のない領域が存在するのに対して、135 時間後と 255 時間後のインピーダンススペクトルは全周波数領域でインピーダンスが周波数に依存して変化している。これは塗膜下における腐食状態の違いを示唆しているものと考えられる。単一周波数におけるインピーダンス値だけでなく、インピーダンススペクトルの形状から、塗膜の劣化状態を判別できる可能性がある。

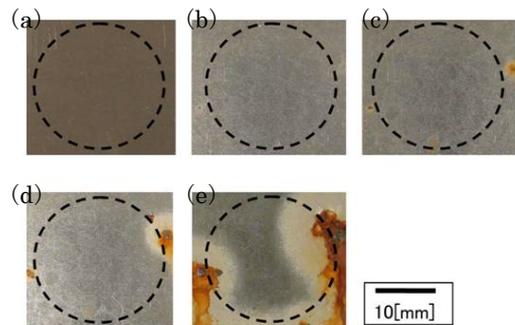


図4 塩水噴霧試験時間経過後の試料表面写真
(a) 0 時間 (b) 16 時間 (c) 87 時間
(d) 135 時間 (e) 255 時間
(点線部：交流インピーダンス測定範囲)

表1 目視評価結果

塩水噴霧試験時間[h]	0	16	87	135	255
目視法による塗膜劣化の程度	0	0	1	2	3

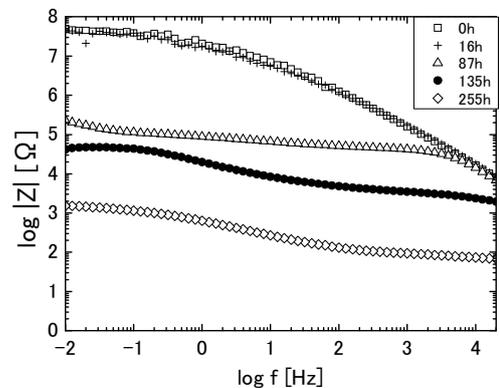


図5 インピーダンススペクトル測定結果

4. 結び

塗膜の耐食性を定量的かつ客観的に評価する手法として、交流インピーダンス法を適用した。その結果、低周波数領域のインピーダンスから定量的に耐食性を評価可能であることが明らかとなった。目視法と比較して 2/3 の時間で塗膜劣化の兆候を検知できることがわかった。また、インピーダンススペクトルの形状から、塗膜の劣化状態を分類できる可能性があることがわかった。

文献

- 1) 柴田俊夫：防錆管理，45(10)，351(2001)