最近の塗料・塗膜の測定法

(2) 防食評価法

関 根 功*・湯 浅 真*

1. はじめに

塗膜は被塗物の美観と防食を目的としている。従って、その評価は塗膜の機能がこれらの目的に合致しているかどうかを判断するために行うものである。特に、塗膜による防食は重要な機能の一つであって多くの評価法が検討されてきているが、防食塗膜の機能とその評価についてはすべてが理解されているわけではなく、今後の研究課題となるところが多いのも現状である。現在の塗膜の診断および評価法としては表-1¹⁾に示すようなものがある。特に、この評価法の中で、電気化学的測定ではカレントインタラプタ法および交流インピーダンス法が数多く報告されている。また、走査振動電極法、走査インピーダンス法、アコースティックエミッション法、光音響法および光音響分光法が新しい評価方法として提案されてきている。促進腐食試験および耐候性試験ではこれらの試験結果をコンピュータによりデータ処理して理論的な裏付けも加味して診断および評価する確率・統計的手法も提案されてきている。さらに、機器分析装置の進歩に伴い、フーリエ変換赤外吸収スペクトル法、X線光電子分光法、電子スピン共鳴スペクトル法、走査トンネル顕微鏡観察等の最新の装置を用いた評価方法も検討されてきている(表-2)。ここでは、表-2に示すような、最近非常にめざましく研究展開され、かつ今後、技術的な確立が期待される防食塗膜の最新の評価法について述べることにする。

2. 電気化学的方法

常温、大気条件での湿式の金属腐食の反応は、局部電池の形成に基づいた電気化学的反応であり、防食塗膜の

評価を電気化学的測定より検討することができる。特に、評価方法として、1) 防食塗膜の抵抗に基づく方法および 2) 電極である塗装鋼板の電気化学的パラメータに基づく方法に分類することができる。従来より、分極法、分極抵抗法等の方法が検討されてきているが、必ずしも可逆的・非破壊的な評価方法ではない。ここでは、最近、改良または開発されている可逆的・非破壊的な電気化学的方法として表-3に示すような評価法について述べる。

2.1 カレントインタラプタ法

カレントインタラプタ法は、定電流電解における電流の印可・切断時の分極過渡現象の観察に基づく方法であり、塗装鋼板の分極性を評価できる。特に、塗膜の分極、下地鋼板の分極および溶液純抵抗の分離が可能で、下地鋼板の分極抵抗より腐食速度が求められる。さらに、自動化カレントインタラプタ法^{1),2)}の開発により、測定が簡易となり、屋外測定の可能性も示唆されている。

自動化カレントインタラプタ法を用いて防食塗料中の防錆顔料の効果について検討した例がある²⁾。塗膜抵抗(R_f)および分極抵抗(R_p)は手動カレントインタラプ

〔氏名〕 せきね いさお
〔現職〕 東京理科大学理工学部工業化学科 教授
〔趣味〕 旅行、ドライブ、魚釣り
〔経歴〕 41年早大大学院博士課程単位修得退学。理学博士。41年東京理科大学助手。講師、助教授を経て59年より現職。

〔氏名〕 ゆあさ まこと
〔現職〕 東京理科大学理工学部工業化学科 助手
〔趣味〕 読書、旅行
〔経歴〕 昭和63年、早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了、工学博士、同年より現職。

平成 4.6.5 受理

Recent Measurements of Paints and Coatings
(2) Evaluation Methods for Corrosion Protection
ISAO SEKINE, Makoto YUASA* 東京理科大学理工学部工業化学科
千葉県野田市山崎 2641 (〒278)

表-1 現在の防食塗膜の評価法¹⁾

外観目視観察
白亜化, 割れ, はがれ, ふくれ, 錆等の測定
色・つや測定
色およびつや(光沢)の測定
付着性測定
基盤目試験
描画試験
屈曲試験
衝撃試験
アドヘロメーターによる測定
超遠心法
引張試験
せん断試験
超音波剥離試験
剥離試験
機械的性質に関する測定
応力-ひずみ曲線測定
耐摩耗性の試験
電気化学測定
抵抗測定
電位測定
分極測定
分極抵抗法
カレントインタラプタ法
通電試験
塗膜欠陥探知試験
電位分布測定
膜透過試験
促進腐食試験
塩水噴霧試験
食塩水浸漬試験
湿潤試験
亜硫酸ガス腐食試験
複合サイクル試験
(上記試験を数種組み入れた試験)
耐候性試験
自然暴露試験
促進耐候試験
サンシャインウェザーメーター試験
デューサイクルウェザーメーター試験
キセノンフェードメーター試験
EMMAQUA 試験
QUV 試験
高温サンシャインウェザーメーター試験
紫外線サンシャインウェザーメーター試験
上記の複合サイクル試験
加熱試験

表-2 最新の防食塗膜の評価方法

電気化学的測定法
カレントインタラプタ法 (CI)
交流および電気化学的インピーダンス法 (ACIM および ECIM)
走査振動電極法 (SVET)
走査インピーダンス法 (SIT)
物理的評価法
アコースティックミッション法 (AE)
光音響法及び光音響分光法 (PA および PAS)
表面分析および分光法
顕微エリプソメトリ
<走査トンネル顕微鏡観察 (STM)>
<原子間力顕微鏡 (AFM)>
X線マイクロアナリシス (EPMA)
X線光電子分光法 (XPS)
オージェ電子分光法 (AES)
(フーリエ変換) 赤外吸収スペクトル法 ((FT-)IR)
(フーリエ変換) 全反射赤外スペクトル法 (FT-IR/ATR)
(フーリエ変換) 顕微赤外スペクトル法
表面増強ラマンスペクトル法 (SERS)
電子スピン共鳴法 (ESR)
確率・統計的手法
確率統計的な評価法
分布パターンの確率的評価法

タ法, 交流および電気化学的インピーダンス法等によるこれらの値と同様な経時的挙動を示した。また, 溶存酸素の影響による塗装鋼板の腐食挙動を検討した研究³⁾, ジンクリッチペイント塗装系での研究⁴⁾, 塗装されたコンクリート中の鉄筋腐食についての研究⁵⁾等にも(自動)カレントインタラプタ法が適用されている。

2.2 交流インピーダンス法

交流インピーダンス法は, 交流印可による特定周波数および特定周波数範囲でのインピーダンスを計測する方法であり, 塗装鋼板界面の電気化学的特性を得ることができる。この方法による防食塗膜の評価に関しては, 近年, 非常に多くの報告がなされている。従来, インピーダンス法では, 主として, R_f , $\tan \delta$, 塗膜容量 (C_f) 等が塗膜の防食性能評価パラメータとなりうることを検討してきたが, 近年では, 総括的な塗装系での劣化過程の評価およびその機構解明^{6)~13)}, 各種腐食事例(塗膜下腐食, ふくれ, ピンホール, 陰極剥離等)での評価^{8)~11), 14)~18)}, 解析手法の改良および検討^{19)~22)}, 測定手法(高速フーリエ変換 (FFT) アナライザー, 単一・広域周波数の利用等)の検討^{23), 24)}, 他の測定方法および測

表-3 電気化学的測定法の比較

測定法	原 理	得られる結果	特 徴
カレントインタラプタ法	定電流電解における電流の印可, 切断時の分極過渡る現象の観察に基づく方法	塗装鋼板の分極特性 →分極抵抗 (→腐食速度)	<ul style="list-style-type: none"> ・高抵抗系で測定可 ・短時間測定 ・非破壊的な測定 ・測定が簡単で屋外測定も可 ・機構解明が可能
交流インピーダンス法	交流印可による特定周波数および特定周波数範囲でのインピーダンスを計測する方法	塗装鋼板(電極) 界面の電気化学的特性 →各種インピーダンス, 抵抗, 容量等 (→腐食速度)	<ul style="list-style-type: none"> ・高抵抗系で測定可 ・短時間測定 (FFT) ・非破壊的な測定 ・測定が簡単で屋外測定も可 ・機構解明が可能
走査振動電極法	微少な電極を振動, 走査して, イオン電流の2次元分布を測定する方法	腐食電流の2次元分布 (→腐食状況)	<ul style="list-style-type: none"> ・腐食電流の2次元分布の in situ な測定 ・アノード, カソードの分離が可能 ・分極状態でも測定可能
走査インピーダンス法	微小な電極を走査して, インピーダンスの2次元分布を測定する方法	インピーダンスの2次元分布 (→腐食状況)	<ul style="list-style-type: none"> ・インピーダンスの2次元分布の in situ な測定 ・アノード, カソードの区別が可能 ・非破壊的な測定

定結果との相関^{25)~28)}, 新しいパラメータの導入と寿命予測^{9),17),29)~31)}, 実環境条件への対応と実環境試験^{32)~34)}等, 広範囲にインピーダンス測定が検討されている。

塗装系の劣化過程および機構に関するインピーダンス特性については Walter によって体系的な総説⁶⁾が表わされている。塗膜下腐食については, 塗膜劣化過程におけるインピーダンス特性の変化を劣化挙動の異なるアノード部およびカソード部のそれぞれの劣化状況と対応させ, 等価回路モデルの物理的意味を明確にしている^{8)~10)}。インピーダンスはほぼカソード部の特性を反映し, カソード部の面積はアノード部のその約 100 倍であるが, 剝離塗膜の単位面積当たりの抵抗の減少率はどちらも同程度であり, さらに, カソード分極により著しい塗膜の劣化が生じるなどのことがわかってきている。また, 塗装系の陰極剝離に関するインピーダンス法による評価についても精力的に研究が展開されている^{11),14)~16)}。

解析手法および測定方法の改良, 検討では, FFT アナライザーを用いた迅速測定が提案されている(図-1)²⁹⁾。特に, 最適な印加電圧波形である重み付き合成ノイズ波形より精度の向上したインピーダンス測定を行っており, インピーダンス (Z), $\tan \delta$, 抵抗および容量のパラメータの中で低周波数側での抵抗値の経時変化より塗膜劣化の早期検出が可能であることを示している。また, 塗装鋼板の劣化過程について単一周波数 (1 kHz) と広い周波数域でのインピーダンス測定を行い, 任意の条件では広い周波数域ではなく単一周波数でのインピーダンス測定でも塗装鋼板の劣化評価は可能であると報告している²⁵⁾。

図-1 FFT アナライザーによる塗膜インピーダンス測定装置のブロック図²³⁾

インピーダンス測定の正当性や他のデータとの相関性を示すために, インピーダンス測定結果と他の測定との関連についての検討もなされている。例えば, 同一塗装鋼板についてインピーダンス法と平行直流抵抗測定法を同時に行った所, これら2つの手法は時間の関数として塗装鋼板の状態に関する情報を相互に補う形で与えられ, インピーダンス法では塗膜/金属界面の影響を総合的に示し, 直流法では金属下地の電子伝導に関する情報のみを与えることが明らかとなった²⁶⁾。また, 塩水噴霧試験や大気暴露試験とインピーダンス測定法の相関についても検討されている^{27),28)}。

塗装鋼板の腐食をインピーダンス法を用いてより定量的に評価しようとする試みとして新規なパラメータの導入による方法がある^{11),17),29),30)}。例えば, 塗膜下腐食において, 高周波数側に現れる折れ点周波数 (f_h , 図-2 a^{9),28)}) は, $f_h = s/2\pi r_f c_f (s)$; 剝離面積率, r_f ; 単位面積当たりの塗膜抵抗および c_f ; 単位面積当たりの塗膜容量) で示され, f_h より塗膜のカソードふくれ・剝離面積の指標が得られるので塗膜劣化が評価できる。実際, f_h

図-2 インピーダンススペクトルでの折れ点周波数 (f_h) (a) と f_h と剥離面積 (S_D) または剥離率 (D) の関係 (b)^{9),28)}

および剥離面積の各々の測定よりこれらは相関関係が見られ、 f_h の有効性が示唆されている(図-2 b)^{9),28)}。また、陰極剥離についても低周波数領域で位相差が最小となる周波数 (f_1) より求めた特性周波数 (f_2) は剥離面積に対応する関係が得られている。 f_2 の経時変化測定より陰極剥離の進行を捉えることができると考えられる¹⁶⁾。塗装鋼板の腐食についての定量的評価を基に寿命予測を行う試みもある²⁹⁾。インピーダンス法により最大位相角での周波数 ($f_{\theta\max}$) と R_f に相関が見いだされることに基づき、高周波数領域のみの測定で初期の塗膜状態および塗膜寿命を予測することが可能であることを提案している。

実環境でのインピーダンス測定の事例として、コーティングされた熱交換器の保守管理法として採用されている報告がある³¹⁾。塗装系を有する実構造物測定のための測定装置(交流インピーダンスフィールド用測定装置)を開発している例もあり、その場での経年変化測定が可能な点で有用であると考えられる³²⁾。長期的な塗装鋼板の劣化試験の評価をインピーダンス測定により行っている事例も見られる^{33),34)}。以上のように、交流インピーダンス測定の塗装系への検討は非常に広汎に及んでいる。

2.3 走査振動電極法および走査インピーダンス法

最近、微小電極を振動、走査させて塗装系表面のイオン電流(密度)分布を測定することより腐食または劣化の箇所を判断する走査振動電極法(SVET, 図-3, 4)が検討されている^{1),35)~37)}。これは従来の走査電極法による

電位分布測定に類似するが、振動電極という極念とマイコンの活用によってより高度な手法となってきた。局部的に腐食が発生、進行すると局部アノードと局部カソード間にイオン電流が生じてその周囲に電位勾配が生じる。SVETは微小電極に数10~100 μm 程度の振動を与えることによってこの電位勾配に比例した振幅の交流信号を得て電流(密度)の2次分布を求める方法である^{1),35),36)}。

SVETによる塗装系の評価については、近年、種々、報告されている^{37)~42)}。例えば、人工的な局部アノードを有する塗装鋼板の腐食電流(密度)分布を測定し、従来の外観判定といった定性的な塗装鋼板の腐食評価から定量的な評価への検討を試みている。これより、塗装下地鋼板の腐食に及ぼす塗装前処理の影響、塗装鋼板の腐食に及ぼす塗膜焼付け後のエポキシ基残留率の影響、防食顔料を含む塗装鋼板の耐食性に及ぼす防食顔料の作用

図-3 走査振動電極 (SVET) システム³⁵⁾

図-4 SVET で測定された塗装鋼板の3次元マップ³⁷⁾

a : 浸漬半日, b : 浸漬1日および
c : 浸漬3日

等, 塗装工程および成分組成がどのように塗装系の腐食に影響しているかを詳細に検討している^{38)~40)}。また, カチオン電着塗装を施した各種表面処理鋼板の塗膜下腐食の評価方法として, SVET による定量的な検討を行っている例もある⁴¹⁾。SVET ではないが, 高分子を被覆した微小電極を用いて物質の吸着および腐食抑制の特性について検討した研究もある⁴³⁾。

塗装系についてインピーダンス法による評価値 (R_f) と SVET による評価値 (電流密度, i) との相関および塗装系の寿命の予測についての検討がなされている^{37), 42)}。図-4 のように SVET により塗装系は浸漬時間増大と共にピークの増大が生じ, カット部の腐食進行が見られる。これより i 値を求め, 別途にインピーダンス測定より求めた R_f 値と i 値に相関性が見られた。SVET での i 値の測定のみでかなり初期段階において塗装系の寿命を予測できると考えられる。

走査インピーダンス法 (SIT) は, 微小な電極を走査してインピーダンスの2次元分布を測定し, 腐食の状況を診断する方法である^{1), 44), 45)}。特に, SIT の利点は, SVET のようなイオン電流 (密度) 測定ではなく界面インピーダンス測定に基づくため, 強制的なカット付与

図-5 1% NaCl 中に浸漬した下塗のみの塗装鋼板のインピーダンス分布⁴⁵⁾

などの加速なしに塗膜の均一性および劣化過程を評価できる点である。測定例として図-5 に塗装鋼板のインピーダンス分布の経時変化を示す⁴⁵⁾。時間と共にいくつかの下向きのピークが見られ, 塗膜の局部的な劣化が進行していることがわかる。

このように, SVET および SIT は, 今後, 防食塗装系の定量的評価法ならびに寿命予測法に有効であると考えられる。

3. 物理的方法

防食塗装系の評価法のほとんどは破壊法であり非破壊法ではない。最近, 防食塗装系の非破壊的で物理的な評価法として, 音響や光音響の原理に基づいたアコースティック・エミッション (AE) 法^{46)~52)}, 光音響 (PA) および光音響分光 (PAS) 法^{48), 53)~56)}が検討されてきている。

塗膜劣化のふくれのように塗膜/金属界面に水層が形成されていく場合には, 塗膜/金属間の化学的もしくは物理的な結合の切断が生じて行き, これによって解放されるエネルギーの多くが格子振動である超音波の放出 (アコースティック・エミッション, AE) として観測されて, 防食塗装系の劣化過程を評価することができるのである。防食塗装系について AE を計測して解析することより⁴⁸⁾, 塗装系の初期における耐水性能および経時的な劣化の度合を評価することができる^{48)~50)}。さらに, よ

り詳細な AE の計数および波形の解析より AE と塗装系の剝離面積との関係なども検討され始めている⁵¹⁾。また、鋼材に対する塗装系の寿命予測法を劣化過程の 4 段階のモデルを用いて示し、この評価の上で電気化学的インピーダンス法と AE 法が有効であることを提唱し、腐食反応での局部アノードおよび局部カソードの両過程は、引っ張り応力および高分子の劣化が生ずることによって鋼板上の塗装系の密着性を限定し、それにより寿命をも限定されると報告している研究もある⁵²⁾。

PA および PAS は、光の吸収によって発生する熱および格子振動を音響信号として解析する方法であり、防食塗装系では塗装した鋼板側に光を照射して裏面より伝播した熱変動を音として検出する方法により、PA および PAS を経時的に測定し、塗装系の劣化を評価している(図-6)^{54)~56)}。さらに、走査的な測定も加味して巨視的ではあるが防食塗装系の 2 次元的な評価も行っており、腐食箇所を決定できると考えられる。装置の改良による測定精度の向上、3 次元測定による腐食(または塗装系の劣化)箇所の詳細な決定、PA 信号の詳細な解析による腐食(または塗装系の劣化)位置および大きさの定量化等の検討がなされてきている^{54)~56)}。例えば、サイクル試験における X-カット部の腐食評価に PA 法が検討されている⁵⁷⁾。これより、試験前よりカット部の金属下地がかなり深くえぐられるとともに、下地の塑性変形によって塗膜付着部の端面部が金属と共に盛り上がっていることが確認された(図-7)⁵⁷⁾。さらに、試験後ではカット部がさび層に覆われ始めており、その界面はやや不明瞭になっていることが PA 測定より明らかになっている。

このような非破壊的で物理的な防食塗装系の評価方法として AE, PA および PAS が考え出されてきている。

4. 表面分析および分光法

防食塗装系の表面解析および分光法は、その研究内容

図-6 PA による測定システム図^{56,57)}

図-7 X-カットした試料のサイクル試験前の PA 信号の振幅像(a)と位相差像(b)、X-カット部断面 SEM 像の模式図(c)および同様の光走査による PA 信号変化(d)⁵⁷⁾

によって表-4¹⁾のように分類される。表面解析では、1) 表面の幾何学的な構造および 2) 表面原子の状態を解析する方法に分類される。

1) については、主に、走査電子顕微鏡(SEM)によって評価されているが^{58),59)}、SEM による塗装系の表面分析では物理的な観察のみに留まるので、一般には、これと X 線関連の測定、分光法等と併用して評価している。最近、1) の解析法で表面の粗さレベルの評価法として、SVET、走査 PA、顕微エリプソメトリ法、広域(μm オーダー)レベルの走査トンネル顕微鏡法(STM)での検討も行われている。例えば、図-8 に顕微エリプソメトリ法による TFS の水和酸化クロム皮膜の厚さの 3 次元分布を示す。両者の平均膜厚は約 $220\text{\AA}$ と差はないが、耐レトルト性の劣る TFS の酸化皮膜厚は著しく不均一である⁶⁰⁾。

2) を評価する方法として、上記で述べたような X 線関連の測定法があり、塗装系の解析に応用されている。

表-4 研究内容による表面分析および分光法の分類¹⁾

表面分析

(表面の幾何学的構造)

- ・表面の巨視的な構造 (目視), MO
- ・表面の微細構造および欠陥 SEM, <SVET>, <SIT>, <PAS>, <顕微エリプソメトリ>, <広域 STM>
- ・表面の原子および分子配列 <高感度 STM>, <AFM>

(表面原子の状態)

- ・原子の組成および不純物の検出 (IMA), EPMA, XPS, AES
- ・原子価状態および結合状態 XPS, AES, FT-IR/ATR, SERS
- ・原子帯の構造 XPS, (AES)
- ・結晶生成物の同定 XRD

分光法およびスペクトル分析

(原子価状態および結合状態または、官能基の同定)

FT-IR, UV・vis, (ESR), <STS>

(反応過程の追跡)

UV・vis, 発光スペクトル, ESR

(注 1; 表中略号) OM: 光学顕微鏡観察, SEM: 走査電子顕微鏡観察, SVET: 走査振動電極法, SIT: 走査インピーダンス法, PAS: 光音響分光法, 広域 STM: 広域 (μm オーダー) 走査トンネル顕微鏡観察, 高感度 STM: 高感度 ($\text{\AA}$ オーダー) 走査トンネル顕微鏡観察, STS: 走査トンネル電子分光法, AFM: 原子間力顕微鏡観察, IMA: イオンマイクロアナリシス, EPMA: X線マイクロアナリシス, XPS: X線光電子分光法, AES: オージェ電子分光法, FT-IR/ATR: フーリエ変換全反射赤外分光法, SERS: 表面増強ラマン分光法, XRD: X線回折, FT-IR: フーリエ変換赤外吸収分光法, UV・vis: 紫外・可視吸収分光法測定 (注 2; 表中の括弧) 「()」括弧」で示した方法は、現在、あまり用いられない方法、「< >」括弧」で示した方法は、今後の検討が期待される方法

図-8 顕微エリプソメトリによって測定された TFS の水和酸化クロム皮膜の厚さの 3 次元分布⁶⁰⁾

X線回折法 (XRD) は腐食生成物の同定に用いられている^{58), 59)}。X線マイクロアナリシス (EPMA) は, SEM に X線スペクトロメータを取り付けたもので表面形態と対応した構成元素の分析を行うことができ, 塗装系の表面分析では主に透過イオンの測定に用いられている^{59), 61)~63)}。X線光電子分光 (XPS) は, 得られる情報量の多い点より最もよく使用されている評価法である。特に, 表面および深さ方向での $\text{\AA}$ オーダーの元素分析および化学組成解析に用いられており, 多くの研究がある^{64)~69)}。例えば, 塗装系の化学組成と密着性との関係について検討した報告があり, 試験前後でのエポキシエステルおよびエポキシアミン樹脂塗装系の Cls スペクトルよりどちらも腐食により樹脂分解に基づくエーテル結合

の減少とカルボン酸塩および炭酸塩の生成が認められている (図-9)⁶⁹⁾。また, XPS とフーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) 測定より, 塗装系の表面を解析し, 比較している報告もある^{67), 70)~72)}。

塗装系の分光法およびスペクトル解析として, FT-IR, 紫外・可視吸収スペクトル (UV・vis), 発光スペクトル, 電子共鳴スペクトル (ESR) 等がある。どれも化学的な官能基を検出することができ, さらに, これらの測定法を総合して化学的構造を明らかにできるので, 塗装系の劣化過程について化学的な立場からの機構解明が可能である。FT-IR 測定では, 主に塗装系成分の変化と安定性, すなわち成分側からの劣化過程および耐久性についての検討が多く行われている^{67), 70)~77)}。例えば, 塗

図-9 エポキシエステル (a) およびエポキシアミン (b) 樹脂の C1s スペクトル⁶⁹⁾

図-10 TiO_2 顔料を含むポリエステル-メラミン樹脂塗膜の劣化に関する FT-IR/ATR スペクトルの解析結果⁷²⁾

膜の劣化に関する FT-IR/全反射スペクトル (ATR) 測定後の解析結果を図-10 に示す⁷²⁾。官能基の増減の様子がわかり、劣化過程が明確となる。さらに、この場合、大気暴露試験と促進試験との劣化形式が類似していることがわかった。また、FT-IR だけでなく、FT-IR と XPS をおよび FT-IR と ESR を併用した評価も行われている^{67), 70), 72), 76)}。UV・vis 測定では、浸漬溶液の測定により塗装系の分解生成物の有無およびその官能基の確認によって劣化過程の解析を行った報告がある⁷⁷⁾。また、UV・vis プロブまたは発光プロブを用いて塗膜の劣化挙動を検討した報告もある^{76), 78)}。ESR では、このプロブを用いた塗装系の劣化過程の解析および寿命予測について検討されている^{76), 79)~81)}。

6. 確率・統計的手法及び数値解析法

防食塗装系での測定結果の評価方法に数値解析や確率・統計的手法が多く用いられている。例えば、従来より最も簡便に用いられているのは、目視観察におけるさび発生度などの判定基準であるレーティングナンバ (RN) である^{1), 82)}。RN は確率変数である腐食面積率の対数に対応している。

最近の確率・統計的手法では表-5^{1), 83)} に示すような確率分布が用いられている。特に、腐食の評価においては最大値および最小値の分布である極値分布が重要である。例えば、図-5 に示す塗装鋼板のインピーダンス 2 次元マップのグンベル分布 (最大値分布) による解析例を図-11 に示す^{1), 84)}。劣化の進行と共にインピーダンスは低下するが初期に一度分散の減少が認められ、水分の浸透による均一なインピーダンスの低下そして不均一な塗

図-11 塗装鋼板のインピーダンスマップのグンベル分布による解析 (a) および浸漬時間に伴うグンベル分布パラメータの変化 (b)^{1), 84)}

表-5 確率分布と腐食での実例^{1,83)}

正規分布	孔食電位, 隙間腐食電位, 孔食数分布と電位, 隙間腐食深さ
対数正規分布	応力腐食割れ寿命
ポアソン分布	孔食数の2次元分布
指数分布	孔食発生誘導時間, HE 破断寿命, ピット径の分布
グンベル分布 (最大値分布)	孔食最大深さ
ワイブル分布 (最小値分布)	応力腐食割れ寿命

膜下腐食の進行が順次生じていることを示唆している。

また, 塗膜欠陥の定量的評価法としてアクリル樹脂系およびアルキド樹脂系についてワイブル分布式を用いて解析した報告がある⁸⁵⁾。この評価法が化学的に全く異なるアクリル樹脂系とアルキド樹脂系に適用できたことより, すべての有機被覆系に適用できる可能性を示唆していた。また, ワイブル分布を用いて金属表面への塗膜の密着性および塗膜の劣化について検討した例もある⁸⁶⁾。

腐食発生の分布パターンを確率的に評価した報告もある。孔食発生のモデルパターンを完全にランダムな場合

図-12 孔食発生のモデルパターンとHおよびDの計算値⁸⁷⁾

から偏りのある場合までを均一度関数 (H) と分布よりの偏り (D) を用いて解析している報告がある (図-12)⁸⁷⁾。これより, Dが0に近いパターンほどランダムであり, D>0 のとき規則的であり, さらに D<0 のときかたまる傾向であった。さらに, これらを空間分布解析法に基づいた方法を用いて解析し, 塗装系の劣化状態を定量的に評価した方法も提案されている⁸⁸⁾。

塗装系の促進試験より暴露試験の結果を予測するため各種促進耐候試験および条件の異なる暴露試験について促進倍率を求めて比較検討した研究⁸⁹⁾, 各種塗装系および鋼材系の大気腐食について日本の各地区を4地区に区画して, 各地域の腐食量と気象データの重回帰分析より回帰式を作成した腐食速度を予測した研究⁹⁰⁾および有機系塗膜の耐候性に関して各種統計的予測法により検討された研究⁹¹⁾が報告されている。さらに, 近年の設備保全に関するニーズより塗装管理および塗膜診断についての総合管理システムを開発した事例もある⁹²⁾。特に, この中で興味深いのは, 塗膜診断・劣化予測機能は設備の個別条件に基づき事前に登録してある劣化シミュレーション用データによって現時点での塗膜劣化診断と今後の劣化予測を行える点である。

7. お わ り に

以上, 最近の防食塗膜の評価法について述べてきたが, 従来は人為的要素が多く伴った定性的評価法の傾向が強かったのに対し, 近年では, 測定機器の向上およびコンピュータ化により精密かつ定量的な評価法に, さらに, 可逆的かつ非破壊的な評価法になってきている。また, 防食塗膜の劣化の不均一性を考慮して, 視覚的な評価法がどの分野においても強調され, それに伴う確率・統計的解析法が具体的に提案されている。今後, さらに, 多くの研究者の結実により, 防食塗膜の評価法が進展し, 防食塗膜の明確な腐食診断, さらに, 寿命予測が可能になることを願う次第である。

参 考 文 献

- 1) 関根 功編著: 防食塗膜の最新評価法, 槇書店, 東京 (1991)
- 2) 池田彰仁, 多記 徹, 田辺弘住: 第 36 回腐食防食討論会講演集, B-306, 251 (1989)
- 3) 田辺弘住, 篠原稔雄: 色材協会誌, 54, 469 (1981)
- 4) 田辺弘住, 篠原稔雄, 佐藤 靖, 新居 博, 星野稔, 伊丹慶輔: 防食技術, 30, 390 (1981)
- 5) 多記 徹, 田辺弘住, 片脇 清: コンクリート工学年次論文報告集, 387 (1987)
- 6) G. W. Walter: *Corrosion Sci.*, 26, 681 (1986)
- 7) F. Mansfeld, S. L. Jeanjaquet, M. W. Kendig: *Corrosion Sci.*, 26, 735 (1986)
- 8) 藤田 栄, 清水義明: 腐食防食シンポジウム資料, 71, 49 (1987)
- 9) a) 浅利満頼, 水流 徹, 春山志郎: 防食技術, 36, 134 (1987), b) 水流 徹, 浅利満頼, 春山志郎: 金属表面技術, 39, 2 (1988), c) 水流 徹: 電気化学, 57, 194 (1989)
- 10) 蘇 建堂, 興戸正純, 沖 猛雄, 森田順一, 水谷晃弘: 腐食防食 '88 講演集, B-108, 149 (1988)
- 11) 本間宏二, 広沢規行, 伊藤 毅: 第 36 回腐食防食討論会講演集, B-309, 263 (1989)
- 12) D. M. Drazic, V. B. Miskovic—Stankovic: *Corrosion Sci.*, 30, 575 (1990)
- 13) J. Titz, G. H. Wagner, H. Spahn, M. Ebert, K. Juttner, W. J. Lorenz: *Corrosion*, 46, 221 (1990)
- 14) 梅山謙介, 高井俊一, 水流 徹: 第 33 回腐食防食討論会講演集, C-203, 326 (1986)
- 15) 水流 徹, 梅山謙介, 高井俊一: 腐食防食 '88 講演集, B-107, 145 (1988)
- 16) 梅山謙介, 高井俊一, 水流 徹: 第 36 回腐食防食討論会講演集, C-103, 247 (1989)
- 17) S. J. Downey, O. F. Devereux: *Corrosion*, 45, 675 (1989)
- 18) D. D. Macdonald: *Corrosion*, 46, 229 (1990)
- 19) G. Reinhard, U. Rammelt, K. Rammelt: *Corrosion Sci.*, 26, 109 (1986)
- 20) C. Deslouis, M. Duprat, C. Tournillon: *Corrosion Sci.*, 29, 13 (1989)
- 21) H. Shih, F. Mansfeld: *Corrosion Sci.*, 29, 1235 (1989)
- 22) H. Shih, F. Mansfeld: *Corrosion*, 45, 325 (1989)
- 23) 山本澄夫, 福井 清, 近藤 武: 第 35 回腐食討論会講演集, A-109, 45 (1988)
- 24) G. W. Walter: *Corrosion Sci.*, 30, 617 (1990)
- 25) J. F. McIntyre, L. H. Leidheiser, Jr.: *Crit. Issues Reducing Corrosion Steels*, 1986, 121
- 26) N. Pebere, T. Picaud, M. Duprat, F. Dabosi: *Corrosion Sci.*, 29, 1073 (1989)
- 27) J. R. Scully: *J. Electrochem. Soc.*, 136, 979 (1989)
- 28) 浅利満頼, 水流 徹, 春山志郎: 腐食防食 '87 講演集, B-307, 243 (1987)
- 29) a) I. Sekine, K. Sakaguchi, M. Yuasa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 1237 (1990), b) 関根功, 坂口和彦, 湯浅 真: 腐食防食 '90 講演集, A-108, 37 (1990)
- 30) M. Kendig, J. Scully: *Corrosion*, 46, 22 (1990)
- 31) 来栖慎吾, 佐藤寿彦: 配管技術, 28, 134 (1986)
- 32) 本間宏二, 紀平 寛, 伊藤 毅: 第 35 回腐食防食討論会講演集, A-110, 49 (1988)
- 33) J. N. Murray, P. J. Moran: *Corrosion*, 45, 885 (1989)
- 34) T. C. Simpson, P. J. Moran, H. Hampel, G. D. Davis, B. A. Shaw, C. O. Arah, T. L.

- Fritz, K. Zankel : *Corrosion*, **46**, 331 (1990)
- 35) 柴田俊夫, 藤本慎司 : 防食技術, **35**, 566 (1986)
- 36) 関根 功 : 電気化学, **58**, 430 (1990)
- 37) M. Yuasa, M. Ichikawa, K. Moriya, I. Sekine, H. Fukumoto, H. Mizuki, T. Murakami : *Denki Kagaku*, **57**, 1061 (1989)
- 38) a) 水木久光, 福本博光, 増原憲一 : 鉄と鋼, **73**, S 406 (1987), b) 福本博光, 水木久光, 増原憲一 : 第 34 回腐食防食討論会講演集, B-306, 215 (1987)
- 39) 福本博光, 水木久光, 増原憲一 : 腐食防食 '88 講演集, A-302, 73 (1988)
- 40) 福本博光, 水木久光, 増原憲一 : 第 36 回腐食防食討論会講演集, B-208, 183 (1990)
- 41) 松本雅充, 篠原 正, 辻川茂男 : 第 35 回腐食防食討論会, A-108, 41 (1988)
- 42) I. Sekine, K. Moriya, M. Yuasa : *Proc. Symp. Adv. Corros. Prot. Org. Coat., ECS Proc.*, Vol. **89-13**, 218 (1989)
- 43) K. Doblhofer, I. Eiselt : *Corrosion Sci.*, **27**, 947 (1987)
- 44) 藤本慎司, 柴田俊夫 : 腐食防食 '89 講演集, 19 (1989)
- 45) 藤本慎司, 柴田俊夫 : 材料とプロセス, **2**, 1693 (1989)
- 46) T. W. Retting, M. J. Felsen : *Corrosion*, **32**, 121 (1976)
- 47) F. Mansfeld, P. J. Stocker : *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1301 (1977)
- 48) 水流 徹 : 日本金属学会会報, **25**, 856 (1986)
- 49) 水流 徹, 杉村竹三, 相良明由, 春山志郎 : 第 33 回腐食防食討論会講演集, C-201, 318 (1986)
- 50) T. Tsuru, A. Sagara, S. Haruyama : *Corrosion*, **43**, 703 (1987)
- 51) 杉村竹三, 西方 篤, 水流 徹 : 腐食防食 '88 講演集, A-305, 85 (1988)
- 52) M. Kendig, F. Mansfeld : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **125**, 293 (1988)
- 53) 緒方秀昭, 水流 徹, 春山志郎 : 腐食防食 '86 講演集, B-111, 163 (1986)
- 54) 服部哲也, 西方 篤, 水流 徹, 春山志郎 : 腐食防食 '88 講演集, A-307, 93 (1988)
- 55) 服部哲也, 西方 篤, 水流 徹, 春山志郎 : 腐食防食 '89 講演集, B-205, 141 (1989)
- 56) 水流 徹, S. Alkharraz, 西方 篤 : 第 36 回腐食防食討論会講演集, B-103, 203 (1989)
- 57) 宇佐見 明, 水流 徹 : '90 電気化学秋季大会講演要旨集, 2 A 28 (1990)
- 58) J. V. Standish : *I & EC, Prod. Res. Dev.*, **24**, 357 (1985)
- 59) J. J. Feriel : *Corrosion*, **42**, 422 (1986)
- 60) 山本正弘, 前田重義 : 金属表面技術協会第 73 回講演大会講演要旨集, **73**, 4 (1986)
- 61) 柴田昭夫, 太田昭三, 上田健二 : 第 68 回金属表面技術協会学術講演大会講演要旨集, **68**, 32 (1983)
- 62) Y. Ishihara, T. Morita, K. Higo : *4th Asian-Pac. Corrosion Control Conf.*, **2**, 842 (1985)
- 63) 小林賢三, 清水健一, 増田 健 : 第 36 回腐食防食討論会講演集, B-308, 259 (1987)
- 64) J. S. Hammond, J. W. Holubka, R. A. Dickie : *J. Coatings Technology*, **51**, 45 (1979)
- 65) J. W. Holubka, J. S. Hammond, J. E. DeVries, R. A. Dickie : *J. Coatings Technology*, **52**, 63 (1980)
- 66) J. S. Hammond, J. W. Holubka, J. E. DeVries, R. A. Dickie : *Corrosion Sci.*, **21**, 239 (1980)
- 67) R. A. Dickie, J. S. Hammond, J. W. Holubka : *I & EC, Prod. Res. Dev.*, **20**, 339 (1981)
- 68) R. A. Dickie, J. S. Hammond, J. W. Holubka : *Anal. Chem.*, **54**, 2045 (1982)
- 69) J. E. DeVries, J. W. Holubka, R. A. Dickie : *I & EC, Prod. Res. Dev.*, **22**, 256 (1983)
- 70) G. P. Cunningham, C. M. Hansen : *J. Coatings Technology*, **53**, 39 (1983)
- 71) 前田重義 : 金属表面技術, **37**, 2 (1986)
- 72) M. Takahashi : *Prog. Org. Coatings*, **14**, 67 (1986)
- 73) a) 福井 寛 : 色材, **57**, 447 (1984), b) 福井 寛, 田中宗男, 藤山喜雄 : 色材, **57**, 487 (1984)
- 74) 篠原稔雄, 田辺弘住, 中山俊介, 佐々木徹 : 第 68 回金属表面技術協会学術講演大会講演要旨集, **68**, 46 (1983)
- 75) T. Nguyen, E. Byrd : *J. Coatings Technology*, **59**, 39 (1987)
- 76) D. R. Bauer, M. J. Dean, J. L. Gerlock : *I & EC Res.*, **27**, 65 (1988)
- 77) I. Sekine, K. Moriya, M. Yuasa : *Boshuku Gijutsu*, **38**, 365 (1989)
- 78) D. P. Schweinsberg, G. A. George : *Corrosion Sci.*, **26**, 331 (1986)
- 79) J. L. Gerlock, D. R. Bauer, L. M. Briggs, R. A. Dickie : *J. Coatings Technology*, **57**, 37 (1985)
- 80) 岡本信吾 : 色材協会誌, **59**, 290 (1986)
- 81) 岡本信吾 : 色材協会誌, **62**, 404 (1989)
- 82) 日本塗装技術協会編 : 塗装技術ハンドブック, p. 422, 日刊工業新聞社, 東京 (1987)
- 83) 柴田俊夫 : 金属表面技術, **31**, 336 (1980)
- 84) 田仲良雄 : 大阪大学修士論文 (1990)
- 85) J. W. Martin, M. E. Mcknight : *J. Coatings Technology*, **57**, 39 (1985)
- 86) 野中保雄 : 色材工学夏期ゼミナール資料, **26**, 1 (1987)
- 87) 増子 昇 : 日科技連複合材料研究資料, 4 CM 研資 No. 25 (1972)
- 88) J. W. Martin, M. E. Mcknight : *J. Coatings Technology*, **57**, a) 31, b) 49, c) 724 (1985)
- 89) J. A. Simms : *J. Coatings Technology*, **59**, 45 (1987)
- 90) 菅野照造 : 塗装技術, **26**, 142 (1987)
- 91) G. P. Bieruwagen : *Aforword Prog. Org. Coating*, **15**, 179 (1987)
- 92) 甫立敏昭 : 塗装技術, **27**, 121 (1988)