

博士論文要旨

重防食コーティングの劣化メカニズムと
電気化学的健全性診断手法

Degradation mechanism of heavy-duty coating and its
electrochemical health diagnosis method

横浜国立大学大学院
工学府

徳武 皓也

Koya Tokutake

2016年3月

摘要

原油タンク内面の底部は、多量の塩化物イオンや溶存酸素を電解質溶液に常に曝されるため、厳しい腐食環境にあるといえここで、電解質溶液と母材である鋼板の接触による金属の腐食をるために、多くの原油タンク底板内面には、重防食用有機コーグが施されている。しかし、コーティングの環境遮断性は、徐下するため、法令に定められた定期的な点検が行われるが、目ける不具合（ふくれ、傷、剥離など）の検査のような定性的な定にとどまっている。今後、コーティングの環境遮断性や余寿命量的に評価する事ができれば、タンクの高精度な保全管理が達れると期待される。本論文では、非破壊かつ定量的な評価手法電気化学インピーダンス法に着目し、原油タンクの底板内面にているような重防食コーティングの劣化メカニズムを解明するとともに、その余寿命評価に資する健全性診断手法を開発することを目的とした。

本論文ではまず、実石油タンクで適用されている重防食コーティングである、ビニルエステル樹脂系ガラスフレークコーティングを対象とし、室内試験により得たコーティングのインピーダンス特性の経時変化から余寿命評価に有用となりうる電気的な回路モデルを見出した。次に、実原油タンクでのフィールド調査によって得られたデータをもとに、電気的な回路モデルと実際の物理現象の結びつき、すなわち劣化メカニズムを解明した。さらに、解明した劣化メカニズムに基づいた解析によって、コーティングのバリエーションの定量的な評価手法を考案した。加えて、統計的アプローチと物理モデルに基づく解析を駆使して、様々な石油タンクにおいて比較評価が可能な重防食コーティングの健全性診断手法を提案した。本論文は以下に示す 7 章から構成される。

第 1 章では、石油タンクの現状、底板内面に施されているコーティングによる防食とその課題、そして、その解決方法として有望なイン

ピーダンス法や統計的手法について概説した。

第 2 章では、ビニルエステル樹脂系ガラスフレーク塗装鋼板の 3wt.% NaCl 水溶液への浸漬試験および実石油タンクのフィールド調査によって、コーティングのインピーダンス特性を検証した結果について述べた。インピーダンス測定では、測定対象の物理現象を電気回路素子に置き換えて評価する、等価回路解析が一般的に行われるが、本章での検証の結果、浸漬初期段階から長期間に至るまで、コーティングのインピーダンスは、Constant-phase element(CPE)なる回路素子の特徴を有していることが明らかになった。この CPE が示す物理現象とは、水やイオン種(電解質溶液)がコーティング内部で不均一に分布する挙動であることが示された。また CPE には、そのインピーダンスを特徴付ける 2 つのパラメータとして CPE 定数 T [s^n / Ω or F/s^{1-n}] と CPE 乗数 $n(0 \leq n \leq 1)$ があるが、このパラメータ値は、浸漬時間の経過とともに変化することが分かった。つまり、コーティング内部に電解質溶液が浸透することで生ずる電気的特性の変化、すなわち、コーティングバリア性の低下を、当該パラメータ値によってモニタリングできると結論づけた。さらに、未浸漬および長期間の浸漬を経たコーティングより得た CPE パラメータを Power-law モデルなるインピーダンスモデルに基づいて解釈したところ、長期間浸漬させたコーティングの方が、水の浸透深さが深いことを説明することができた。なお、Power-law モデルは、電解質溶液と接触したコーティング/電解質溶液の界面では、水やイオン種の存在割合が多いが、素地金属に近づくにつれてその存在割合が少なくなるため、コーティングの電気抵抗率が、膜厚方向に向かってべき乗(power-law)に従う分布を有すると仮定するものである。

第 3 章では、実石油タンクより採取したフィールドデータを解析することによって、ビニルエステル樹脂系ガラスフレークコーティングの劣化メカニズムを明確化し、実フィールドにて適用可能な定量的評価手法を提案している。フィールドデータを詳細に解析した結果、コーティングのインピーダンス特性は 2 つの CPE を並列に接続した回

路モデルによって、極めて正確に表現できることが明らかとなった。この 2 つの CPE は、浸漬初期から電解質溶液が緩やかに浸透していくコーティング(CPE_{lc})と塗膜の脆弱部であり、多くの電解質溶液を吸収するコーティング(CPE_{hc})の電気的特性に相当することを、それぞれの CPE が示すパラメータの値から実証できた。これらの CPE パラメータの $1-n$ 値を横軸に、 T 値の常用対数を縦軸にプロットした $1-n$ vs. T 図を、コーティングの防食性を定量的に評価できうる手法として提案した。

第 4 章では、第 3 章で明らかにした劣化メカニズムに基づく解析により得た CPE_{lc} のパラメータ値を、物理モデルに基づいて解釈することで、コーティングの健全性診断手法を考案している。CPE_{lc} のパラメータの $1-n_{lc}$ を横軸に、 T_{lc} の常用対数を縦軸にプロットした $1-n_{lc}$ vs. T_{lc} 図において、2 パラメータ値には良好な直線関係が見られることが分かった。この規則性は、先に示した Power-law モデルで解釈したインピーダンス式にて説明できることを示した。さらに、劣化したと判断されるコーティングが示す電気的特性を活用することで決定した、 $1-n_{lc}=0.25$ 、 $T_{lc}=1\times 10^{-8}$ [$s^n\Omega^{-1}$] という劣化閾値を、 $1-n_{lc}$ vs. T_{lc} 図上に設けることで、防食性判定および健全性診断が可能となることを明らかにした。

第 5 章では、第 3 章で明らかにした劣化メカニズムに基づく解析により得た CPE_{hc} のパラメータ値に、広大な石油タンク底板内面の評価に極めて適した「極値解析」なる手法を適用することで、異なる 2 つの石油タンクにおける劣化特性を評価した結果について述べた。「極値解析」では、測定データの最大量や最小量が示すデータ群が、ある特徴的な分布に漸近することを利用して、測定対象の特性を評価することができる。CPE_{hc} パラメータの $1-n_{hc}$ と T_{hc} 値の最大量に極値解析を適用したところ、 $1-n_{hc}$ の最大量は第 1 種漸近分布である Gumbel 分布という、 T_{hc} 値の最大量は第 2 種漸近分布である Frechet 分布という、2 つの代表的な極値分布に従うことが明らかとなった。これらの分布が示す極値プロットをオイルイン期間が異なる 2 つの

石油タンクで比較することで、コーティングの劣化診断の達成や潜在的ふくれ面積の推定ができる可能性が示された。

第 6 章では、更なるフィールド調査にて採取したデータに対して、第 3 章～第 5 章で提案した手法を適用し、健全性及び劣化診断における施工上の問題が及ぼす影響や更なる応用に関して考察を深めた。4 つの石油タンクにおけるコーティングから採取したインピーダンスデータより抽出した、CPE パラメータの $1-n$ と T に対して Power-law モデルによる評価および極値解析を適用したところ、データプロットの打点位置や傾向に基づき、経年劣化を追跡できうることを実証した。また本論文で示した健全性及び劣化診断手法において、実用上問題となる測定時の環境因子、ドレン水組成、塩化物イオン濃度、コーティングの施工状態やグレードなどを加味することで、様々な石油タンクのコーティングで高精度な診断が達成されることを示した。最後に、各種診断手法を更に応用することで、余寿命評価やふくれ発生危険性予測が可能となることを示唆した。

第 7 章では、各章で得た結果を総括して述べた。