

博士論文

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。

目次

第1章 諸論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 屋外タンク貯蔵所	2
1.2.1 屋外タンク貯蔵所の定義	2
1.2.2 特定屋外タンク貯蔵所における開放周期の改正の変遷	3
1.3 石油タンクの現状	4
1.3.1 施設数および漏洩事故推移	4
1.3.2 裏面腐食について	5
1.3.3 石油タンク底板内面を取り巻く環境	6
1.3.4 コーティングの施工とその仕様	7
1.4 コーティングの劣化	8
1.4.1 電解質溶液の浸透によるバリア性の低下	8
1.4.2 塗膜下における鉄素地の腐食	9
1.4.3 ふくれの発生	9
1.5 石油タンク底板内面コーティングの各種検査手法とその課題	11
1.6 電気化学インピーダンス法の概略	12
1.6.1 複素平面	12
1.6.2 インピーダンスの表示方法	14
1.6.3 インピーダンス測定方法	14
1.6.4 等価回路解析	16
1.7 コーティングにおける等価回路モデルとインピーダンス特性	17
1.8 Constant-phase element (CPE)	19
1.8.1 CPE の定義式	20
1.8.2 CPE 挙動が示す物理的意味	21
1.8.3 水平分布モデル	21
1.8.4 垂直分布モデル	23
1.8.5 Hsu and Mansfeld(H-M)モデル	24
1.8.6 電解質溶液の侵入と物性値の分布	25
1.8.7 Young モデル	25
1.8.8 Power-lawモデル	28
1.9 極値解析	32
1.9.1 極値統計の概念	32
1.9.2 極値分布の種類	33
1.10 本研究の目的と論文構成	35

第1章 参考文献	36
第2章 重防食コーティングにおけるインピーダンス特性の基礎的検討	71
2.1 第2章 緒言	71
2.2 実験	71
2.2.1 試験片の作製	71
2.2.2 インピーダンス測定と解析	72
2.3 結果と考察	73
2.3.1 重防食コーティングにおける CPE 挙動	73
2.3.2 塩水浸漬 233 日までのインピーダンス特性の経時変化	74
2.3.3 塗装鋼板の劣化モデル	75
2.3.4 等価回路モデルとフィッティング結果	76
2.3.5 フィッティングパラメータ値	77
2.3.6 CPE パラメータ値の経時変化追跡	78
2.3.7 長期浸漬を経たコーティングにおけるインピーダンス特性	80
2.3.8 Power-law モデルを用いたインピーダンス特性の解釈	81
2.4 結言	86
第2章 参考文献	87
第3章 重防食コーティングの劣化メカニズムとバリエーション評価手法	109
3.1 第3章 緒言	109
3.2 実験	110
3.2.1 石油タンクの仕様	110
3.2.2 インピーダンス測定と解析	110
3.3 結果と考察	111
3.3.1 実タンク底板内面コーティングインピーダンスの CPE 挙動	111
3.3.2 重防食コーティングの劣化モデル	114
3.3.3 重防食コーティングのバリエーション評価手法	118
3.3.4 2つの CPE の特徴と物理モデルに関する考察	119
3.3.5 重防食コーティングの劣化プロセス	120
3.4 結言	122
第3章 参考文献	123
第4章 物理モデルに基づく重防食コーティングの健全性診断手法	147
4.1 第4章 緒言	147

4.2	実験・理論	147
4.2.1	調査した石油タンクの仕様	147
4.2.2	等価回路解析によるパラメータの抽出	148
4.2.3	健全性診断のコンセプト	149
4.3	結果と考察	150
4.3.1	1- n vs. T 図	150
4.3.2	劣化閾値の設定	151
4.3.2.1	n 値の劣化閾値	152
4.3.2.2	T 値の劣化閾値	154
4.3.3	2 タンク の 特性 比較 による 重防食 コーティング の 健全性 診断	156
4.4	結言	157
第 4 章 参考文献		158
第 5 章 極値解析適用による重防食コーティングの劣化診断手法		170
5.1	第 5 章 緒言	170
5.2	実験	170
5.2.1	調査した石油タンクの仕様	170
5.2.2	等価回路解析による CPE パラメータの抽出	170
5.2.3	最大値データの抽出方法	171
5.3	結果と考察	171
5.3.1	極値統計の適用による劣化診断	171
5.3.2	劣化面積の推定	175
5.4	結言	176
第 5 章 参考文献		178
第 6 章 健全性診断手法の実適用および更なる応用に向けた検討		182
6.1	第 6 章 緒言	182
6.2	実験	182
6.2.1	調査した石油タンクの仕様	182
6.2.2	等価回路解析によるパラメータの抽出	182
6.3	結果と考察	183
6.3.1	Power-law モデルに基づいた経年劣化の追跡	183
6.3.2	極値解析適用による経年劣化の追跡	184
6.3.3	施工上の問題などによるプロットへの影響に関する考察	185
6.3.4	健全性及び劣化診断手法の更なる応用方法	187

6.4 結言	196
第6章 参考文献	197
第7章 結論	215
謝辞	218
本研究に関連する公表論文等	220
Appendix1 誘電率分布のインピーダンスに及ぼす影響	221
Appendix2 温度勾配下におけるふくれ成長の定量的な評価	227

第 1 章 諸論

1.1 本研究の背景

化学プラント・パイプライン・橋梁・貯蔵タンクといった大型鋼構造物は、今や我々の生活にとって欠かせない重要な設備である。これらの構造物は、日本の経済成長が著しかった時期(1960年代～およそ30年間)に建設最盛期を迎え、一気に設備投資が行われた。しかし、1990年代以降の低経済成長時代を迎えると、新たに投資をする余力はなく、新規構造物の建設は徐々に少なくなっていった¹⁾。従って、現存する大型鋼構造物の多くは、30年以上に亘って供用されている²⁾。これ以降、新たに建設される構造物がそれほど増加しないことを考慮すると、経年損傷や劣化を検査・評価し、既存設備の健全性と安全性を経済的かつ効率的に維持するための診断技術が必要と考えられる。

日本では、有事の際の石油供給不足に備えて、国民の生活を維持するために必要な石油を大型石油タンクに備蓄することが、1975年に成立した石油備蓄法にて定められている。これらの大型の石油備蓄タンクも建設から30年を経過したものが半数以上を占めており、タンク内外面の経年損傷・劣化は深刻化している³⁾。特に、石油タンク底板内面は腐食性水溶液に常に曝される厳しい環境にあり⁴⁾、鋼材の腐食が進行すれば、石油漏洩事故につながってしまう。そこで石油タンクでは、定期的な開放検査において底板の点検が行われ、その結果を踏まえた適切な措置が施される⁵⁾。ところが開放検査には莫大な費用がかかることから、開放周期の延長が要請された経緯もあった⁶⁾。

コーティングは、主に金属材料を腐食環境から遮断することで、材料を防食する方法である。この方法は比較的安価かつ簡易であること

から日本において多用されており，総防食コストのおよそ 6 割を占めている⁷⁾。現状，多くの石油タンク底板内面にも極めて性能に優れた重防食系の有機コーティングが施されている。このような重防食コーティングが底板内面に施されてから 20 年以上に亘って，大規模な漏洩事故は発生しておらず⁸⁾，コーティングは防食の役目を十分に果たしてきたといえる。一方，コーティングの防食性は年々低下していくから，石油漏洩事故を未然に防ぐためにも，コーティングの健全性を診断し，その余寿命を予測することが重要になると想定される。しかし現状は，目視検査を中心とした定性的評価が一般的であり，これだけで保安全管理を達成するのは容易でない。定量的な手法としては，対象とする系の特性を非破壊で測定可能な電気化学インピーダンス法⁹⁾⁻¹³⁾が，石油タンク底板内面コーティングの評価方法に実適用されている。但し，この方法についても良否判定に用いられているのみであり，底板内面コーティングの健全性診断手法として，フィールドで十分に活用できているとはいえない⁸⁾。以上のように，石油タンクの開放周期延長や保安全管理を達成するためには，定量的なコーティングの健全性診断技術を開発することが極めて重要であると考えられる。

本研究では，電気化学インピーダンス法を用いて石油タンク底板内面用の重防食コーティングの劣化メカニズムを解明し，コーティング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する。本章では，石油タンクの現状や交流インピーダンス法および統計的解析手法の概略と理論について述べる。

1.2 屋外タンク貯蔵所

1.2.1 屋外タンク貯蔵所の定義^{14),15)}

屋外貯蔵タンクとは，消防法で規定する屋外タンク貯蔵所，すなわち液体の危険物を屋外の地上において貯蔵し，又は取り扱う貯蔵所のタンク本体をいうものである。もっとも一般的な屋外タンク貯蔵所は，

「地上式鋼製円筒縦型平底タンク」である。Fig.1-1 に代表的な外観図および簡単な構造図を示す。タンクは、底板と側板およびアニュラ板からなる鋼製の溶接構造物である。底板と側板の継ぎ手部やその近傍には大きな応力が生じるため、板厚の厚いアニュラ板が採用されている。また、風圧による外圧座屈防止のため、円周方向には補強のアンクルが溶接される。これをウインドガーダと呼ぶ。

屋外タンク貯蔵所のうち、貯蔵する液体の危険物の最大数量が 1,000 k1 以上のものを「特定屋外タンク貯蔵所」と、500 k1 以上 1000 k1 未満のものを「準特定屋外タンク貯蔵所」と、500 k1 未満のものを「特定及び準特定以外の屋外タンク貯蔵所」と呼んでいる。本論文で述べる石油タンクとは、主として「特定屋外タンク貯蔵所」のことを示す。

また、昭和 52 年に施行された技術基準に基づき設計施工されたタンクを“新法タンク”，それ以前に施行されたタンクを“旧法タンク”と呼ぶ。旧法タンクは、さらに基準の違いによって“新基準”，“第一基準適合”と分けられ、これらの基準に合致しないものを“旧基準”と呼ぶ。

1.2.2 特定屋外タンク貯蔵所における開放周期の改正の変遷 15)

屋外タンク貯蔵所は、タンクの容量や設置年数に基づいた定期的な開放点検が義務づけられている。開放点検は、市町村がおこなう「保安検査」と所有者がおこなう「内部点検」の 2 種類に分類される。

昭和 49 年 12 月に、岡山県内の精油所で 48,000 k1 の屋外貯蔵タンクが破損し、多量の重油が瀬戸内海に流出した。この事故をきっかけに、昭和 51 年から 52 年にかけて特定屋外タンク貯蔵所の保安に関する技術上の基準が、大幅に改正されることとなった。この改正において、容量 10,000 k1 以上の特定屋外タンク貯蔵所は、5 年ごとにタンクを内部開放（保安検査は 10 年に 1 回、内部点検は 5 年に 1 回）し、

安全性を確認すること、10,000 k1 未満の特定屋外タンク貯蔵所は、10 年に 1 度の内部点検をおこなうことと義務づけられた。その後、平成 6 年の法令改正にて 10,000 k1 以上の特定屋外タンク貯蔵所では、内部点検が廃止され、原則として保安検査に一元化された。またこの時、「新法」「新基準」「第一段階基準」および「旧基準」といったタンクの構造上の安全レベルの差に応じて、開放時期に差をつけるという考え方が導入された。「新基準」と「第一段階基準」はいずれも“旧法タンク”であり、タンクの安全性に応じて届け出の種類が異なる。特に「第一段階基準」を届け出たタンクは、新法タンクに準ずる安全性を持つと見なすことができ、新法と同様の開放周期で取り扱われる。**Table 1-1** に特定屋外タンク貯蔵所の基本開放周期を示す。なお、準特定屋外タンク貯蔵所に関しては、タンク所有者が自主的に開放時期を決定し、定期的に点検をおこなうように義務づけられている。

特定屋外タンク貯蔵所のうち、新法、新基準、第一段階基準のタンクについては、基本開放周期に加え、さらに開放周期を個別に延長することができる個別延長制度が設けられている。延長のための要件として、「コーティング等が適性に実施されているもの」、「貯蔵管理等の有効な措置がなされているもの」、「コーティング等が適性に実施され、かつ貯蔵管理等の有効な措置がなされているもの」の 3 種類が規定されている。**Table 1-2** に屋外タンク貯蔵所の個別延長周期を示す。

1.3 石油タンクの現状

1.3.1 施設数および漏洩事故推移

現在、日本の屋外タンク貯蔵所(以降、石油タンク)は、約 65,000 基設置されている。その中で容量 1,000 k1 を超える石油タンクはおおよそ 7,600 基あるが、それらの半数以上は建設されてから 30 年以上経過している“旧法タンク”であり、老朽化が進んだ施設はかなり多いといえる^{3),16)}。

昭和 61 年～平成 25 年までの石油タンク漏洩事故の推移¹⁷⁾を **Fig. 1-2** に示す。ただし、震度 6 弱以上の地震により発生した事故は、経年劣化とは異なる要因であるから、本図より除いている。この図から、平成 7 年を最小として増加傾向にあることが読み取れる。また、近年は横ばいに推移しているものの、昭和～平成初期に比べると高い水準である。従って、今後も施設の老朽化に伴う流出の危険性は増大することが予想される。

Table 1-3 に平成 25 年に発生した危険物施設における要因別の漏洩原因の件数を示す。本表から、石油タンクの漏洩原因の半数以上が腐食に起因したものであることが分かる¹⁷⁾。またこれらの腐食は、タンクの底板(裏面・内面)で多く見られることが報告されている⁶⁾。

1.3.2 裏面腐食について

底板の裏面は盛土上に敷設されたアスファルトサンドもしくはオイルサンドに接している。特に側板直下の底板やアニュラ板は、底板の張り出し部と犬走りアスファルトと隙間から水が侵入するため、腐食が起りやすい^{5),14)}。従来から、開放時の検査方法として板厚の定点測定がおこなわれている³⁾。これは、超音波式の板厚計によって、板 1 枚辺り数点の板厚を測定し、建設時の公称板厚との差を裏面の腐食量とする方法である。しかしながら、1 点の測定面積はせいぜい 1 cm² 程度であり、計測点や測定間隔によって、大きく差が生じてしまう。このことから、様々な評価方法が検討されてきた。AE 法(Acoustic emission)は、稼働中のタンク底板の腐食評価・診断技術として注目されている²⁾。AE とは、材料の変形、変態、転移、破断など動的な変化に伴い弾性波を生じる現象である。石油タンクにおける AE の発生源としては、活性な腐食の進行に伴う腐食生成物の剥離や割れなどが考えられている。この発生源から生じ油中を伝搬してきた AE 波を計測することで、タンクを開放することなく、素地鋼板の腐食進行度を評価できる可能性がある^{2),18)}。連続板厚測定法は超音波もしくは電磁

気を用いてタンクの板厚を全面にわたって測定する方法である¹⁹⁾。これによって、底板全体の腐食状況を正確に評価することができる。平成 23 年には、連続板厚測定法を用いて測定した板厚減少量が、一定の基準を示し、かつ保安のための措置を講じているものについて、開放周期を最大 15 年とできるように規制の改正もなされている。

1.3.3 石油タンク底板内面を取り巻く環境⁴⁾

石油貯蔵タンク底板内面には、貯油のほかに水分（ドレン）が滞留している⁵⁾。このドレン水は、受け入れ時や雨水等の侵入によって、油内に混入することが多い¹⁴⁾。**Table 1-4** に代表的なドレン水の組成を示す。この組成データは、原油タンクのドレン水を約 1 年にわたり、1 ヶ月間ごと分析した結果である。**Table 1-4** から、ドレン水は中性の水溶液であり、溶存酸素と塩化物イオンが必ず含まれていることが分かる。一般的な海水中の溶存酸素は 5-10 ppm 程度、塩化物イオン濃度は 19,000 ppm 程度であり^{20),21)}、それらと比べるとやや少ないが、腐食を引き起こすには十分である。硫酸イオン濃度は、海水中における 800~3,400 ppm という値と比較すると非常に少ないものの、嫌気性雰囲気では硫酸塩還元菌による硫化水素(H₂S)発生に起因した腐食についても留意する必要がある。なお、受け入れ時の気相中において H₂S 濃度が 8,000 ppm とかなり多量に含まれていたケースにおいて、ドレン水中に H₂S が含まれており、その濃度は 10 ppm であったことが報告されている²²⁾。また、国家備蓄タンクを中心に貯蔵されている原油内部にはスラッジが混入しており、その底部への堆積によって、局部腐食反応が促進されることが知られている。このような腐食環境における底板内面の腐食速度を 86 基のタンクについて調査した研究によれば、0.32 mm/year~0.84 mm/year であることが報告されている²³⁾。浅海における平均腐食速度は、0.1 mm/year である⁶²⁾から、石油タンク底板内面の腐食速度は海水環境よりも 3~8 倍程度大きい。これらのことを踏まえると、石油タンク底板内面は、厳しい腐食性溶液

に常に曝されており、鋼板腐食に対する十分な措置を行う必要があるといえる。

1.3.4 コーティングの施工とその仕様²³⁾

素地鋼板を腐食環境から遮断し、耐久性を向上させることを目的として、石油タンク底板内面へ有機コーティングが施されるようになった。建設当初は、タールエポキシ、ウレタン樹脂コーティングが使用されていたが、徐々に不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、そして、ビニルエステル樹脂を用いたフレークコーティングへと転換してきた。近年では、ほとんどの日本の国共備基地において、機械的強度、耐熱性、耐薬品性が優れているビニルエステル樹脂系ガラスフレークコーティングが施されている。

Fig. 1-3 にビニルエステル樹脂の化学構造を示す。ビニルエステル樹脂は、熱硬化性樹脂の1つであり、エポキシ樹脂とアクリル酸やメタクリル酸エステルのようなアクリルモノマーとの付加反応にて合成される。構造の末端に存在する反応性ビニルエステル基によって、様々なモノマーとの重合が容易である。一般的には、この樹脂をスチレンモノマー等の反応性希釈剤に溶解させ、重合時に有機過酸化触媒としてメチルエチルケトンパーオキサイドを使用して、ラジカル重合によって架橋するといった操作で施工される。また、親水基であるカルボキシル基がほとんど存在しないため、吸水しにくいといわれている。

ガラスフレークコーティングは、石油タンク以外にも、パイプライン、化学薬品設備、飛沫帯、船の水線部といった厳しい腐食環境に用いられており、耐食性に優れた仕様である^{24,25)}。ガラスフレークは、コーティングの機械的な強度や熱耐性を高めるといった機能に加えて、環境遮断性をかなり向上させる役割を持つ。すなわち、積層されたガラスフレークによって、コーティング内の水やイオンが侵入する経路が、極めて長い距離を迂回するように形成されるため、腐食活性

種が素地に至るまでの期間を十分に長くすることができる。過去の現地調査において、ポリエステル樹脂とビニルエステル樹脂およびマイカフレークとガラスフレークにおける不具合状況の差を比較している。その結果、ポリエステル樹脂の不具合発生率は、ビニルエステル樹脂の約 2.5 倍、マイカフレークの不具合発生率は、ガラスフレークの約 2.2 倍であったことが報告されている²²⁾。このような重防食コーティングが施工されて以来、大規模な漏洩事故は 20 年以上に亘って報告されておらず、石油タンク底板内面の腐食は十分に抑制されているとあって差し支えない。しかしながら、コーティングの防食性は経年的に低下していくものであり、その防食性が損なわれ、終局的に塗膜下での腐食が発生すれば、石油漏洩につながるような局部腐食が生じかねない。すなわち、定期的な開放検査において、コーティング自体の健全性を正確に見極めることは、石油タンクの安全な運用のために極めて重要な課題であるといえる。

1.4 コーティングの劣化

コーティングの防食性を評価する上で、その劣化プロセスを把握することは欠かせない。本節では、コーティングの主要な劣化プロセスである、電解質溶液の浸透とふくれの発生について概説する。

1.4.1 電解質溶液の浸透によるバリヤ性の低下

目視で物理的な損傷がないコーティングが電解質溶液に曝されると、その内部への水やイオン種が浸透することによって、バリヤ性が低下すると考えられる。このような電解質溶液の浸透は、高分子と顔料の隙間、硬化不足等で低分子量となった分子領域、ヒドロキシル基のような親水基、または、化学結合の伴い、切断された高分子鎖に浸透していくと考えられる^{27,28)}。また、最終的に水やイオン種がコーティング/素地金属界面まで到達すれば、素地金属での腐食反応が生

じることとなる。

1.4.2 塗膜下における鉄素地の腐食²⁹⁾

コーティングの防食性が損なわれ、水溶液が素地金属まで達した場合にコーティング/素地金属界面で起こる反応は、コーティングが施されていない金属が中性水溶液に曝される場合と同様であると考えられる。**Fig. 1-4**に示したように、鉄が中性水溶液に曝されているとき、アノードおよびカソードの2つの反応が同時に生じることで腐食が進行していくことが知られている。アノード反応は、鉄イオン Fe^{2+} が鉄素地から水溶液中に放出されるものをいう。このとき、同時に金属中に放出される電子 e^- と溶存酸素 O_2 が、アノード反応が生じる箇所以外の金属表面で反応し、ヒドロキシルイオン OH^- を水溶液中に放出する。これがカソード反応である。このようにして、水溶液と金属中で電流経路が形成されるように生じる反応が、電気化学的に進行する金属の腐食である。

1.4.3 ふくれの発生^{30),31)}

ふくれは、素地金属もしくはコーティングの下塗り層等から塗膜の一部が剥離し、膨れる現象である。**Fig. 1-5**にふくれが生じたコーティングの表面状態を示す。ふくれのサイズとしては、1 mm以下の微細なものから直径10 mmを越えるものまで、かなり幅がある。ふくれの発生は、物理的な塑性変形だけでなく、塗膜下腐食とも相関が高い劣化モードであり、ふくれが顕在化した時点では、コーティングの劣化はかなり進んでいると考えられる。以下で、Funkeによってまとめられたふくれに関する論文を参照して、浸透圧ふくれ及びマクロセルふくれについて概説する。

Fig. 1-6に浸透圧によるふくれ発生のメカニズムの概略図を示す。**Fig. 1-6 A**のように目視で不具合のないコーティングの場合、施工不

良・不十分な溶剤揮発プロセスによって素地金属表面に残存する、 Cl^- 、 SO_4^{2-} といった不純物が原因でふくれが生じると考えられている。まず、浸漬による吸水が進行し、不純物の残留する素地まで水が到達すると、コーティングを介して、素地金属の不純物側と溶液側で非常に大きな濃度勾配が生じる。すなわち、コーティングは半透膜として機能し、逆浸透圧セルを形成する。このとき、ふくれ内部に発生する浸透圧は、おおよそ 2,500–3,000 kPa である一方、塗膜の変形に対する抵抗は 6-40 kPa 程度である。従って、発生する浸透圧は塗膜を塑性変形させ、付着力を低下させるには十分であるといえる。このようなふくれの形成と同時に、ふくれ内部の素地金属では微小なアノードとカソードを形成することで腐食が進行する(マイクロセル腐食)。このとき生成する 2 価の鉄イオン Fe^{2+} は、水溶液の沖合より拡散してくる酸素によって容易に酸化され、ふくれの頂部にてさび層を形成する。このさび層は酸素に対する拡散障壁となり、ふくれ中央部はアノードとして固定される。一方で、ふくれ縁部では中央部と比べて酸素が供給されやすくなるから、カソード反応が進行する。この反応によって生じる OH^- イオンは、コーティング/界面の結合を破壊する作用を有するため、塗膜剥離が生じ、ふくれは拡大していく。一方で **Fig. 1-6 B** のようにコーティングに欠陥が存在する場合も、ほぼ同じメカニズムでふくれが発生するといわれている。まず欠陥部への水の侵入によって、その箇所でマイクロセル腐食反応がおこる。このとき、生成する腐食生成物が孔内部に蓄積されることで、欠陥部が目詰まりをおこす。この緻密となった堆積層が濃度勾配浸透圧セルと同様に機能することで、浸透圧ふくれが生じるものと考えられる。また浸透圧セルの直下は、酸素に対する拡散障壁となるため、アノードとして固定される。すなわち、アノードふくれ縁部・周囲でのカソード反応の進行に伴い、塗膜剥離に伴うふくれの拡大・増加が生じるようになる。

Fig. 1-7 にマクロセル形成に起因したふくれ発生の概略図を示す。まずは、**Fig. 1-6** に示した浸透圧ふくれが発生すると考えられる。この形成ふくれ周囲において、イオンの透過抵抗が低下している場合、

浸透圧ふくれ部がアノードとして機能し、その周辺にてカソード反応が進行するようになる(マクロセル腐食)。カソードふくれ内部に生じる水酸化物イオン OH^- によって塗膜剥離が生じれば、ふくれが発生・増加していくと考えられる。

1.5 石油タンク底板内面コーティングの各種検査手法とその課題⁸⁾

本節では、石油タンク底板内面コーティングの検査手法として、実適用されている目視による外観評価、剥離試験による付着力評価、そして、インピーダンス測定による電気特性評価について概説する。

外観検査は、剥離、割れ、ふくれといった劣化モードを、検査員が目視にて確認するものである。特に、ふくれの発生は有機コーティングの防食性低下を示す特徴的な劣化モードであることから、コーティング寿命を判断する材料の1つとなっている。この判定手法は、非常に簡易に広範囲を検査できるものの、検査員の主観に頼る部分が多い、定性評価である。また、コーティングの劣化がかなり進行した状態で無ければ、良否判定することができないため、見た目には劣化の判断が難しい化学劣化等によってバリヤ性が低下しているようなコーティングの防食性評価には適さないといえる。

付着力による評価は、コーティングの湿潤付着力を評価するものであり、付着力低下の程度からコーティングの劣化状態を定量的に評価できると期待される。しかし、この方法は破壊検査であり、広大なタンク底部のわずかな箇所を抜き取り的に検査することしかできない。その上、試験後には剥離部の補修が必要であるから、非常に手間がかかる方法といえる。

電気的特性評価は、コーティングに交流電圧(V)を印可し、交流電流(I)を検出することで、その電流の流れにくさ(インピーダンス特性)を測定するものである。この試験では、非破壊かつ検査データを数値として得ることができる。また、測定自体も非常に簡易な装置で行え

ることから、比較的広範囲に渡るデータサンプリングが可能であると
考えられる。それ故、当該試験は、石油タンク底板内面コーティング
の防食性を定量的にモニタリングすることが可能な大変有望な方法
であるといえる。現状においても、本手法は石油タンクの評価手法と
して実適用されているが、近年高性能化してきた重防食コーティング
において、そのインピーダンス特性と劣化プロセスの相関を検証した
研究がほとんどないため、電気的特性試験で得られた数値から余寿命
を判定することが難しい。また実用的には、フィールドにて採取した
データを活用した健全性診断手法の確立が必要であるが、この点につ
いても十分に検討がされていない。以上のことから、基礎的研究から
応用研究に至るまで、多方面に渡る検証を行うことで、コーティング
防食性の定量的な評価手法を開発することが非常に重要といえる。

1.6 電気化学インピーダンス法の概略³²⁾

コーティング防食性の定量的な評価手法を開発するためには、その
電気的特性を詳しく検証する必要がある。そこで本節では、本研究で
用いる電気化学インピーダンス法について概説する。電気化学インピ
ーダンス法の測定原理は、前節で述べた通りであり、ある測定系(Z_x)
に交流電圧(V)を印可し、交流電流(I)を検出することで、系のインピ
ーダンス特性を評価するものである。Fig. 1-8 に概略図を示す。代表
的なインピーダンス特性としては、交流抵抗 $|Z|$ と位相角 θ が挙げられ
る。本図に示したような変調する電圧と電流の特性において、振幅比
から(1-1)式のように交流抵抗 $|Z|$ を、波形のずれから位相角 θ を求める
ことができる。

$$|Z| = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (1-1)$$

1.6.1 複素平面

インピーダンスはその取り扱いの容易さから、複素数で表記される。一般的に電気化学インピーダンス法において、インピーダンス成分 Z を複素数にて表記する場合、(1-2)式のように表される。

$$Z = Z' - jZ'' \quad (1-2)$$

Z' は実数成分、 Z'' は虚数成分、 j は虚数単位($j^2=-1$)である。 j は複素平面上で回転を示す単位といえる。ある実数成分 a に4回虚数単位 j をかける場合を考える。このとき、矢印(\rightarrow)で j をかけるとすれば、(1-3)のように変化をする。

$$a \rightarrow a \times j \rightarrow a \times j^2 = -a \rightarrow -a \times j \rightarrow -a \times j^2 = a \quad (1-3)$$

つまり、**Fig. 1-9(a)**に示したように虚数単位 j の乗算は、図上で絶対値($|Z|=|a|$)を変化させずに、 90° 回転させることに対応する。

また、**Fig. 1-9(b)**に示したように、複素平面上の任意の点 P にプロットが位置するケースを考える。このとき、原点からの線分の長さを絶対値 $|Z|$ 、実軸からの線分の角度を θ とすれば、実数成分 $Z' = |Z|\sin\theta$ 、虚数成分 $Z'' = |Z|\cos\theta$ となる。従って、(1-2)式に従い、複素表記とすれば(1-4)式のようになることが分かる。

$$Z = |Z|\sin\theta - j|Z|\cos\theta \quad (1-4)$$

また、(1-5)(1-6)式のような関係を得ることもできる。

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (1-5)$$

$$\tan\theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (1-6)$$

従って、原点からの線分の長さを(1-1)式から求められる $|Z|$ に、線分の実軸からの角度を波形のずれである位相角 θ に対応させることで、電圧波形の情報を複素平面で表現することができる。

1.6.2 インピーダンスの表示方法

代表的なインピーダンススペクトルの表示方法である、Nyquist プロットと Bode 線図の 2 つについて述べる。Fig.1-10 にこれらの概略図を示す。Nyquist プロットは、複素平面における表記であり、横軸にインピーダンスの実数成分 Z' を、縦軸に虚数成分 Z'' をプロットしたものである。先にも述べたが、絶対値 $|Z|$ は線分の長さに、位相角 θ は横軸からの線分の角度に相当する。また Nyquist プロットでは、測定対象の特性を、インピーダンスの軌跡として表現するため、電極反応機構を視覚的かつ直感的に捉えやすい。一方で Bode 線図は、周波数の対数($\log f$)に対するインピーダンスの絶対値の対数($\log|Z|$)および位相差 θ の関係をプロットした 2 つの図から構成される。本図は、Nyquist プロットよりもインピーダンスの周波数依存性が明確に現れるため、電極反応機構を詳しく検証する場合は、Bode 図における特性を十分に解釈することが必要である。

1.6.3 インピーダンス測定方法

代表的な測定構成として、インピーダンスブリッジ法および FRA(周波数応答解析装置)とポテンショスタットを組み合わせた方法の 2 つについて述べておく。

インピーダンスブリッジ法の概略図を Fig.1-11 に示す。本手法ではまず、既知の抵抗、可変抵抗・コンデンサ等によって測定系(Z)を含む、ブリッジ回路を構成する。このブリッジ回路に任意の周波数の交流電圧を与え、可変抵抗・コンデンサの値を調整し、電圧 0 V の平衡状態を得ることで、系のインピーダンスを決定する。このとき、Fig.

1-11 に示した各回路素子には(1-7)式の関係がある。

$$ZR_2 = Z_3R_1 \quad (1-7)$$

また、 Z_3 における直列接続した可変抵抗・コンデンサの合成インピーダンスは複素関数を用いて、(1-8)式で表される。

$$Z_3 = R_3 - j \frac{1}{\omega C_3} \quad (1-8)$$

(1-7)(1-8)式から、測定系のインピーダンスを(1-9)式のように求めることができる。

$$Z' = \frac{R_1 R_3}{R_2} \quad Z'' = \frac{R_1}{\omega R_2 C_3} \quad (1-9)$$

このインピーダンスブリッジを用いた方法は、非常に簡易な装置で測定が可能であるから、フィールド評価に向いている。そのため、現状において、石油タンク底板内面コーティングの評価に実適用されている。指標としては、周波数 0.2, 0.5, 1 kHz の固定周波数における並列等価回路抵抗 R_p 、並列等価回路容量 C_p 、そして $\tan \delta$ の 3 つが一般的に用いられている。 R_p , C_p は先に求めた複素インピーダンス Z', Z'' と(1-10)式のような関係が成り立つ。

$$Z' = \frac{R_p}{1 + (\omega C_p R_p)^2} \quad Z'' = \frac{\omega C_p R_p^2}{1 + (\omega C_p R_p)^2} \quad (1-10)$$

また、**Fig.1-9(b)**より $\delta=90-\theta$ の関係にあることが分かるから、 $\tan \delta$ は以下の(1-11)式で表される。

$$\tan\delta = \tan(90^\circ - \theta) = \frac{1}{\tan\theta} = \frac{Z'}{Z''} = \frac{1}{\omega C_p R_p} \quad (1-11)$$

周波数応答解析装置(FRA)とポテンシオスタットを組み合わせた測定構成の概略図を **Fig.1-12** に示す。本測定構成は、高精度かつ容易にインピーダンス特性評価が可能であるため、最も主流なものである。ただし、インピーダンスブリッジ法と比べると、大掛かりな測定構成であるから、主として実験室評価に適しているといえる。FRA は、内蔵した発信器(OSC)から任意の周波数をもつ正弦波信号を出力できる。電気化学セルを、ポテンシオスタットに接続し、参照電極(Re)－作用極(W)間を定電位とした状態で、FRA からの正弦波信号を重畳すれば、周波数に応じたセルのインピーダンス応答を得ることができる。このように、交流電圧の周期($T=1/f$)を変化させることで得られるインピーダンスの周波数依存性(インピーダンススペクトル)から、測定対象における反応プロセスや物理特性といった電極反応機構を明らかにすることができる。

1.6.4 等価回路解析

電極反応機構を調べる手法として、測定対象を電気回路に置き換えて評価する、等価回路解析が幅広く行われている。電気回路を構成する回路素子として、抵抗 R (resistance), 静電容量 C (capacitance), インダクタンス L (inductance)の3つの集中定数素子が一般的に用いられる。これらの回路素子の示すインピーダンススペクトルを **Fig.1-13～15** に示す。**Fig.1-13** に示したように、抵抗 $R=1 \times 10^6(\Omega)$ のスペクトルは、Nyquist プロットの横軸の一点に収束し、Bode 線図では、絶対値 $|Z|=1 \times 10^6$ で、位相角 θ は $\theta = 0^\circ$ で一定に推移する。**Fig.1-14** に示した通り、 $C=1 \times 10^{-9}(F)$ のスペクトルは、Nyquist プロットで虚数軸上に軌道を描き、Bode 線図では、絶対値 $|Z|$ が周波数の減少に伴い増大し、位相角 θ は $\theta = -90^\circ$ で推移する。**Fig.1-15** に示したように、 $L=1 \times 10^{-3}(H)$

のスペクトルは、Nyquist プロットで虚数軸上に C とは逆方向の軌道を描き、Bode 線図では、絶対値 $|Z|$ が周波数の減少に伴い減少し、位相角 θ は $\theta = 90^\circ$ で推移する。このように 1 つの素子は非常に単純なスペクトルを示すが、いくつかの回路素子の組み合わせによって、等価回路モデルを構築すれば、測定対象で得られた複雑なスペクトルをも解釈することができる。

Fig.1-16 に示した簡単な概念図で等価回路解析のプロセスを理解しておく。ある系で電気化学インピーダンス測定を行ったところ、**Fig.1-16(a)** に示したような複雑なインピーダンスプロットを得ることができた。このスペクトルと既往の文献などを参照しながら、**Fig.1-16(b)** のような等価回路モデル構築し、インピーダンススペクトルに合致するように回路素子のパラメータ値を決定(この操作を最適化、フィッティングなどと呼ぶ)したところ、**Fig.1-16(a)** に示した実験データと一致するような良好な曲線を得ることができた。従って、当該回路モデルが測定系の電極反応機構を特徴付けるものであるといえる。この等価回路モデルのうち、反応を支配する素子が R_2 であることが分かったため、その経時変化を追跡することとした。すなわち、定期的な電気化学インピーダンス測定から得たスペクトルに対してフィッティングを行い、**Fig.1-16(c)** に示したように R_2 の時間依存プロットを得た。以上のような手順で、インピーダンススペクトルの特徴を考慮して適切な等価回路モデルを構築し、各回路素子のパラメータ値を抽出することで、電極反応機構の解明および高精度な定量的評価が可能となる。

1.7 コーティングにおける等価回路モデルとインピーダンス特性

本節では、鉄鋼板に塗布された有機コーティングが、電解質溶液(溶液抵抗 R_e)に曝されたケースにおける、一般的な劣化プロセスと等価回路モデルの解釈^{11),33),34)}について述べる。当該内容を **Fig.1-17** に示

す。なお、コーティングを特徴付ける回路素子は、各劣化段階で変化すると考えられるため、ここでは3つの劣化及び等価回路モデルを示した。

まず、浸漬初期段階では、素地金属と電解質溶液の接触を防いでおり、コーティングは絶縁体として機能すると考えられる。従って、この時点においてコーティングを特徴付ける回路素子は、理想誘電体であるキャパシタ(C_{coat})である(Process 1)。これ以降、時間の経過に伴い、電解質溶液はコーティング内に侵入していき、その内部水やイオン種の侵入経路である導電性パスが形成される。つまり、コーティング内部に侵入した溶液による抵抗(R_{pore})の影響がインピーダンス特性に現れる(Process 2)。さらに、コーティング/素地金属界面まで水やイオン種が到達し、界面での腐食反応が活性化すれば、界面での電位差に相当する電気二重層容量(C_{dl})と腐食速度に関係する分極抵抗(R_{p})がインピーダンスに影響を及ぼす(Process 3)。ここで、各劣化段階におけるインピーダンススペクトルを確認することで、コーティングの劣化と電気的特性の関係を把握しておく。

Fig.1-18 に Process 1 の等価回路モデルで表されるインピーダンススペクトルを示した。パラメータ値は、 $C_{\text{coat}}=2.4$ (nF), $R_e=20$ (Ω)とした。まず、Nyquist プロットから、インピーダンスの軌跡が垂直であることが確認される。つまり、Process 1 ではインピーダンススペクトルは、位相角 $\theta=-90^\circ$ のキャパシタの特性にて支配される。なお、Bode 線図の位相角 θ において、周波数 f が 10^5 Hz よりも大きい領域で観察される位相角の増大は、溶液抵抗 R_e によるものである。

Fig.1-19 に Process 2 の等価回路モデルで表されるインピーダンススペクトルを示した。パラメータ値は、 $C_{\text{coat}}=2.4$ (nF), $R_e=20$ (Ω)に固定し、抵抗 R_{pore} は、電解質溶液が入り込むほど小さくなると考えられるから、 $R_{\text{pore}}=10, 1, 0.1$ (M Ω)と変化させることで経時変化特性を確認した。**Fig.1-19** の Nyquist プロットにおいて、インピーダンスの軌道は半円を描いていることが分かる。このような軌道は、容量性半円と呼ばれ、 R_{pore} と C_{coat} の2つの回路素子のインピーダンス特性で

ある。また、 R_{pore} を小さくしていくと、Bode線図では、位相角 θ の変曲点が高周波側にシフトし、低周波域における $|Z|$ が減少していくことが分かる。これをNyquist図で捉えると、半円軌道が小さくなっていくという特徴である。

Fig.1-20に **Process 3** の等価回路モデルで表されるインピーダンススペクトルを示した。パラメータ値は、 $C_{\text{coat}}=2.4$ (nF), $R_e=20$ (Ω), $R_{\text{pore}}=1$ (M Ω), $C_{\text{dl}}=1.6$ (μF)に固定し、ここでは、コーティング/素地金属界面での分極抵抗が減少(つまり、腐食速度が増大)していくと考え、 $R_p=500, 100, 50$ (k Ω)と変化させた。本図から、Nyquistプロット上には2つの半円が見られ、 R_p が減少するにつれて2つめの半円が小さくなることが分かる。すなわち、この2つめの半円は、界面での腐食反応である C_{dl} と R_p の2つの回路素子によって特徴付けられる容量性半円であるといえる。また、大きさの変わっていない1つめの半円は、コーティングの特性を示す R_{pore} と C_{coat} に起因した容量性半円である。このようにコーティング自体およびコーティング/素地金属界面での腐食反応の特性を、2つの半円としてインピーダンスの軌跡を捉えることができる。

1.8 Constant-phase element (CPE)

前節では、 R, C, L の3つの集中定数素子を用いた等価回路モデルを示した。しかしながら多くの場合、測定対象の特性は均一とみなせず、理想的な集中定数素子の挙動からのずれが生じてしまう³⁷⁾。コーティングに関しても同様で、塗膜は様々な分子量の高分子、顔料、添加剤等による複合構造であるから、必ず不均一となる。このように不均一なコーティングを電解質溶液と接触させれば、水や電解質も当然、その内部にて不均一に分布していくと想定される。以上のことから、このような不均一性を考慮して、コーティングのインピーダンス特性を評価することが必要であると考えられる。本節では、系の不均一性を表現するために有望な回路素子である **Constant-phase**

element(CPE)について概説する。

1.8.1 CPE の定義式 ³⁵⁾

CPE (Constant-phase element) は，集中定数系として表される素子の理想挙動からのずれを加味したパラメータといえる。CPE のインピーダンスは，(1-12)式のように定義される。

$$Z = \frac{1}{T(j\omega)^n} \quad (1-12)$$

上式のパラメータは，下記の通りである。

Z = CPE のインピーダンス [$Z = Z' + j Z''$]

j = 虚数単位 [$j^2 = -1$]

ω = 角速度 [rad/s]

n = CPE 乗数 [$-1 \leq n \leq 1$]

T = CPE 定数 [$s^n \Omega^{-1}$ or Fs^{n-1}]

ここで，CPE 乗数が $n = 1$ のときは理想誘電体として， $n = 0$ のときは理想抵抗体として，そして $n = -1$ のときは理想インダクタンスとして表される ³⁶⁾。Fig.1-21 に 1 つの CPE が示す Nyquist プロットと Bode 線図を示す。本図に示したように Nyquist プロット上では，完全な垂直軌道からややずれ，実軸 (Z') 方向にほぼ一定の傾きを持った直線形状を示し，Bode 線図上では，広い周波数範囲に渡って一定の位相角を示すという特徴を有する。

一般的に CPE 挙動は，測定系の表面粗さ，誘電定数・導電率の分布といった物理特性の不均一によって，時定数が分散するために生じると考えられている ³⁷⁾。コーティングに関しては，膜内に侵入した水や電解質が，その内部にて不均一に分布するために CPE 挙動が生じるといくつかの研究が示唆している ^{38,39)}。特に本コーティングに

については、添加剤として含まれているガラスフレークが、コーティング内の水やイオンが侵入する経路を、極めて長くできうるため、コーティング内部での電解質溶液の分布が極めて複雑化していると想定される。従って、石油タンク底板内面コーティングのインピーダンスには CPE 挙動が現れると考えられ、その特性を捉えることは重要であるといえる。

1.8.2 CPE 挙動が示す物理的意味

時定数分散に基づく CPE 挙動を説明するための物理モデルは、未だに不明瞭な点も多く、現在に至るまで活発な議論が展開されている^{37),40-44)}。ただし、これまで報告された論文を総合して考えると、時定数分散は水平方向 (Surface distribution) と垂直方向 (Normal distribution) に沿って生じる 2 種類に分類できると要約することができる。

1.8.3 水平分布モデル

水平分布モデルは、粒界構造・表面粗さなどの電極表面の不均一さ(凹凸)が要因で CPE 挙動が生じると考えるものである。Hirschorn³⁷⁾が提案した物理モデルは、水平方向の時定数成分のアドミタンスを合成するという考え方に基づいている。**Fig.1-22** にモデルの概略図を示す。 $R_{e,i}$, R_i , C_i はそれぞれ微小領域におけるオーム抵抗, 表面特性抵抗および容量を示す。合成アドミタンス Y は $R_{e,i}$, R_i , C_i の合成であるから、(1-13)式で表される。

$$Y = \sum_i \left(R_{e,i} + \frac{R_i}{1 + j\omega R_i C_i} \right)^{-1} \quad (1-13)$$

このとき、オーム抵抗 $R_{e,i}$ がなければ(1-13)式の合成アドミタンスは、

理想的な抵抗 R と C で表されるようになると考えられている。つまり、水平分布モデルは、オーム抵抗に相当する電解質溶液が、測定対象の不均一な表面に分散することで生じると推察される。

図中右に示した CPE を用いた等価回路における Y は、 R_e, R_t, T, n を用いて、(1-14)式のように表される。

$$Y = \frac{1}{R_e} \left[1 - \frac{R_t}{R_e + R_t} \left(1 + \frac{R_e R_t}{R_e + R_t} T (j\omega)^n \right)^{-1} \right] \quad (1-14)$$

一方で、Macdonald⁴⁵⁾によって、アドミタンス Y は特性時定数 τ_0 を用いて、式(1-15)のようにも表すことができることが示されている。

$$Y = \frac{1}{R_e} \left[1 - \frac{R_t}{R_e + R_t} (1 + (j\omega\tau_0)^n)^{-1} \right] \quad (1-15)$$

(1-14)(1-15)式を見比べると、特性時定数 τ_0 は(1-16)式のように表すことができる。

$$\tau_0 = \left(\frac{R_e R_t}{R_e + R_t} T \right)^{1/n} \quad (1-16)$$

また、 τ_0 は実効容量成分 C_{eff} と R_e および R_t の合成抵抗成分の積となるから、(1-17)式で表すことができる。

$$\tau_0 = \frac{R_e R_t}{R_e + R_t} C_{\text{eff}} \quad (1-17)$$

(1-16)と(1-17)式を見比べればわかるように、実効容量 C_{eff} は CPE パラメータの n と T を用いて、(1-18)式のように表現することができる。

$$C_{\text{eff}} = \left[T \left(\frac{R_e R_t}{R_e + R_t} \right)^{(1-n)} \right]^{1/n} \quad (1-18)$$

また， R_t が十分に大きいとすれば，実効容量 C_{eff} は(1-19)式として表すことができる。

$$C_{\text{eff}} = T^{1/n} R_e^{(1-n)/n} \quad (1-19)$$

この実効容量 C_{eff} をその系が本来有する容量成分といえ，測定面積 A と比誘電率 ε が予め分かっているならば，理想誘電容量を求める(1-20)式より膜の厚さ d_{eff} を推定することができる。

$$C_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d_{\text{eff}}} \quad (1-20)$$

1.8.4 垂直分布モデル

垂直分布モデルは，酸化被膜・ポーラス構造体・角質層・コーティングなどの膜構造において，その垂直方向での時定数分散しているために生じるとされるものである^{43),44)}。膜構造の物理モデルを解釈する上で基本となる概念が，**Fig.1-23** に示した Voigt モデルである。これは膜のインピーダンスが，時定数(τ)の異なる RC 並列回路(Voigt 要素)の積層によって説明できるという考え方である⁴⁶⁾。この概念は，膜構造の物理的解釈としては大変シンプルといえる。しかしながら，膜系を高精度で表そうとすれば Voigt 要素が増え，合成インピーダンス Z の扱いも当然難しくなる。そこで，このような積層された時定数成分を分布定数回路系とみなせば，複雑な膜系のインピーダンスを CPE に置き換え，簡易に表すことができると考えられる。このモデルを特徴づける理論としては，Hsu and mansfeld(H-M)モデル，Young モデル，Power-law モデルの 3 種類が報告されている。

1.8.5 Hsu and Mansfeld(H-M)モデル³⁷⁾

Voigt 要素の時定数成分を R_i, C_i とすれば, 合成インピーダンス Z は (1-21)式のように表される。

$$Z = R_e + \sum_i \frac{R_i}{1 + j\omega R_i C_i} \quad (1-21)$$

上式からも明らかなように, 本モデルは電解質溶液に相当する抵抗成分は膜の時定数分散に寄与しないという仮定に基づいている。つまり H-M モデルは, 膜自体の構造に起因した時定数成分の不均一分散を反映していると想定される。ここで, CPE に相当するインピーダンス成分は, $Z - R_e$ として表され, そのインピーダンスは, パラメータ R_f, T, n を用いて(1-22)式のように表される。

$$Z - R_e = \frac{R_f}{1 + (j\omega)^n T R_f} \quad (1-22)$$

一方でインピーダンス $Z - R_e$ は特性時定数 τ_0 を用いて, 式(1-23)のようにも表すことができる。

$$Z - R_e = \frac{R_f}{1 + (j\omega\tau_0)^n} \quad (1-23)$$

式(1-22)(1-23)を見比べると, (1-24)式の関係が成り立っていることが分かる。

$$\tau_0 = (R_f C_{\text{eff}})^n = T R_f \quad (1-24)$$

すなわち、実効容量 C_{eff} は(1-25)式のように表すことができる。

$$C_{\text{eff}} = T^{1/n} R_f^{(1-n)/n} \quad (1-25)$$

(1-19)式と(1-25)式を見比べれば分かるように、最終的に得られた実効容量を求めるための2式は似たような表記である。ただしこれらの違いは、膜抵抗 R_f か、オーム抵抗 R_e のインピーダンス成分のどちらを考慮するかにある。

1.8.6 電解質溶液の侵入と物性値の分布

ある膜が電解質溶液と接し、その内部に溶液が入り込んだ状態を想定する。このとき、電解質溶液/膜界面の電気抵抗率は、膜よりも小さい電解質溶液の特性を反映するため低い値を、誘電率は膜よりも大きい電解質溶液の特性を反映するため高い値を示すと考えられる。一方で膜内部に入り込んだ電解質溶液は、膜/素地界面近傍に近づくにつれて少なくなり、各物性値は膜の特性が支配的となるため、電解質溶液/膜界面近傍とは逆の特性を示すようになると考えられる。これらの結果として、膜垂直方向に沿って電気抵抗率や誘電率の分布を有するようになると考察される。前節で述べた H-M モデルは、構造自体の不均一さを説明する上では有用であるが、電解質溶液が膜内に入り込む系であれば、その時定数分散を考慮すべきであると考えられる。Young モデルと power-law モデルは、このような電解質溶液の分布を加味するものである。ただし、それぞれのモデルは分布の特徴が異なる。

1.8.7 Young モデル

Young⁴⁰⁾は、ニオブ電極上に形成した酸化被膜内の導電率が指数関数的に分布すると仮定し、それに基づいて算出したインピーダンス関

数が、実験結果と良く一致することを見いだした。この理論では、皮膜の不定比性のため、皮膜/溶液界面から皮膜/金属界面に至るまで、電気抵抗率 ρ_y が指数関数的に増大すると仮定し、式(1-26)で表現している。

$$\rho_y = \rho_0 * \exp\left(-\frac{y}{\delta}\right) \quad (1-26)$$

上式のパラメータは、下記の通りである。

δ : 特性長

y : 皮膜/金属界面を 0 としたときの膜の厚さ方向の距離

ρ_0 : 皮膜/金属界面の電気抵抗率

このとき、比誘電率 ε の分布も同様に仮定すれば厳密解が得られるが、式展開が極めて難しくなる。そこで、比誘電率は 3~80 程度の範囲である一方で、電気抵抗率は数桁オーダーで変化するため⁴⁷⁾、電気抵抗率の分布が支配的であるとし、比誘電率 ε が一定と仮定することで、扱いが容易な近似式を算出する。**Fig.1-24** に電気抵抗率の変化を模式的に表した図を示す。ここで Voigt モデルを基にして、この合成インピーダンスを考えてみる。各層のインピーダンス成分 R_i と C_i は電気抵抗率 ρ_i 、比誘電率 ε (=一定)、真空の誘電率 ε_0 (= 8.85×10^{-14} [F/cm²]) および単位層辺りの膜厚 d_i と測定面積 A から(1-27)式のように表される。

$$R_i = \frac{\rho_i d_i}{A} \quad C_i = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d_i} \quad (1-27)$$

また各層の合成インピーダンス Z_i は、 R_i と C_i 並列回路の合成インピーダンスに相当するから、合成インピーダンスは(1-28)式で表される。

$$Z_i = \frac{R_i}{1 + j\omega R_i C_i} = \frac{1}{A} \left(\frac{\rho_i d_i}{1 + j\omega \rho_i \varepsilon \varepsilon_0} \right) \quad (1-28)$$

全インピーダンスは、各層の積分インピーダンスに相当する。従って膜厚を d 、膜厚方向に渡って変化する電気抵抗率 ρ_y として、(1-29)の積分式として表される。

$$Z_f = \frac{1}{A} \int_0^d \left(\frac{\rho_y}{1 + j\omega \rho_y \varepsilon \varepsilon_0} \right) dy \quad (1-29)$$

すなわち、 ρ_y として(1-26)式を用いると、(1-30)式のようになる⁴⁰⁾。

$$Z_f = \frac{1}{A} \int_0^d \left(\frac{\rho_0 \exp\left(-\frac{y}{\delta}\right)}{1 + j\omega \rho_0 \exp\left(-\frac{y}{\delta}\right) \varepsilon \varepsilon_0} \right) dy \quad (1-30)$$

上式を y について解けば、(1-31)式を得ることができる。

$$Z_{YG} = -\frac{p}{j\omega C_{YG}} \ln \left[\frac{1 + j\omega \tau \exp(-p^{-1})}{1 + j\omega \tau} \right] \quad (1-31)$$

パラメータは、下記の通りである。

$$C_{YG} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d} \quad : \text{膜容量}$$

$$\tau = \varepsilon \varepsilon_0 \rho_0 \quad : \text{時定数成分}$$

$$p = \frac{\delta}{d} \quad : \text{相対浸透深さ}$$

この式は Young-Goehr インピーダンス式と呼ばれ、コーティングや酸化被膜のインピーダンス挙動を考察するために用いられてきた理

論である^{41),42),48),49)}。しかしながら Young モデルを適用する場合，測定系の特性に応じた制限があることが，近年のいくつかの研究で報告されている。例えば，Hirschorn ら³⁷⁾は Young-Goehr インピーダンス式は，厳密には周波数依存関数であるから，CPE として解釈できるのは， $n = 1 \sim 0.8$ までの範囲だけであることを報告している。また Frateur⁴⁹⁾は，厚さの異なる酸化被膜において Young モデルを用いて電気抵抗率の分布特性を検証している。その結果，酸性フッ化溶液中のアノード分極にて得られた厚いニオブ電極上の酸化被膜では，指数関数的に変化する電気抵抗プロファイルが得られたものの，比較的薄い Fe-17Cr ステンレスの酸化被膜では，妥当なプロファイルが得られなかったことを述べている。コーティング系に関しては，近年 A.S.Nguyen ら⁴⁸⁾によって適用されており，周波数依存性のあるインピーダンス特性を Young-Goehr インピーダンス式で解釈している。

1.8.8 Power-law モデル

Power-law モデルは測定系の電気抵抗率 ρ が，膜の垂直方向にわたって，ベキ乗則に従って変化すると考える物理モデルである。Hirschorn ら⁴³⁾は Voigt モデルの概念を発展させることでインピーダンス関数を導いている。以下に彼らのとった解析のプロセスを簡単に述べていく。Voigt モデルにおける合成インピーダンスは，式(1-32)に基づいて有限個の Voigt 素子の合成にて算出されることとなる。

$$Z_{RC} = \sum_i \frac{R_i}{1 + j\omega R_i C_i} \quad (1-32)$$

この式より求めた Z_{RC} が(1-12)の CPE のインピーダンス式で表される値とほぼ等しくなり，フィット率が改善しなくなるまで Voigt 素子を加えることで最適化する。この回帰させた結果から，各層における $R_i C_i$ 及び時定数 $\tau_i (= R_i C_i)$ の値を算出することができる。ここで，(1-27)

式で示した R_i と C_i より，Voigt 時定数成分 τ_i は(1-33)式のように表すことができる。

$$\tau_i = R_i C_i = \rho_i \varepsilon \varepsilon_0 \quad (1-33)$$

Young モデルの節でも述べたように，比誘電率 ε は，膜内に渡って一定と仮定し，(1-27)式において比誘電率 $\varepsilon_i = \varepsilon$ とみなせば，時定数 τ_i は電気抵抗率 ρ_i によって決まることになる。すなわち，式(1-33)と $\varepsilon_i = \varepsilon$ から，電気抵抗率 ρ_i は(1-34)式で表すことができる。

$$\rho_i = \frac{\tau_i}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (1-34)$$

このようにして ρ_i のプロファイルを求めると，**Fig.1-25** に示したようになる。横軸は，膜厚方向の任意位置 y を膜厚で割った規格化位置 $\xi (=y/d, 0 < \xi < 1)$ の常用対数，縦軸は規格化位置 ξ に対する電気抵抗率 ρ (ξ に対するプロファイル)を電解質溶液/膜界面の電気抵抗率 ρ_d で割った ρ/ρ_d の常用対数である。すなわち， $\log[\rho/\rho_d] = -\gamma \log \xi$ で表されるような直線関係を示すことが見出されている。従って，膜厚方向に沿った電気抵抗率は，(1-35)式に示すような乗数 γ のべき関数で表されると考えられる。

$$\frac{\rho}{\rho_d} = \xi^{-\gamma} \quad (1-35)$$

ここで，電解質溶液/膜界面において $\xi=1$ のとき電気抵抗率 ρ_d ，膜/素地金属界面において $\xi=0$ のとき電気抵抗率 ρ_0 を，境界条件とすると(1-36)式が得られる。

$$\frac{\rho}{\rho_d} = \left(\frac{\rho_d}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_0}\right) \xi^\gamma \right)^{-1} \quad (1-36)$$

また、Young の式と同様に全インピーダンスは合成インピーダンスで表されるため、(1-37)式を再び用いることができる。

$$Z_f = \frac{1}{A} \int_0^d \left(\frac{\rho_y}{1 + j\omega\rho_y\epsilon\epsilon_0} \right) dy \quad (1-37)$$

また ξ の関数にするため、 $d d\xi = dy$, $y=d \rightarrow \xi=1$, $y=0 \rightarrow \xi=0$ を用いると、インピーダンス式は(1-38)式のように表すことができる。

$$Z_f = \frac{d}{A} \int_0^1 \left(\frac{\rho}{1 + j\omega\rho\epsilon\epsilon_0} \right) d\xi = \frac{d}{A} \int_0^1 \left[\frac{1}{(\rho)^{-1} + j\omega\epsilon\epsilon_0} \right] d\xi \quad (1-38)$$

(1-36)式を代入すれば、(1-38)式は下記のように表される。

$$Z_f = \frac{d}{A} \int_0^1 \left(\frac{1}{a(\omega) + b\xi^\gamma} \right) d\xi \quad (1-39)$$

ここで、 $a(\omega)$ と b は下記の通りである。

$$a(\omega) = \rho_0^{-1} + j\omega\epsilon\epsilon_0$$

$$b = \rho_d^{-1} - \rho_0^{-1}$$

ここで $\gamma=3$ のケースで、 $\rho_0 \gg \rho_d$, $\omega < (\rho_d\epsilon\epsilon_0)^{-1}$ を想定すると、電気抵抗率のベキ分布で定まるインピーダンス Z_{pl} は(1-40)式で表すことができる。

$$Z_{pl} = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \frac{\delta}{b^{1/3} a(\omega)^{2/3}} = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \frac{\delta}{(\rho^{-1} + j\omega\epsilon\epsilon_0)^{2/3}} \quad (1-40)$$

上式を一般解の形式で表すと(1-41)式のように表すことができる。

$$Z_{pl} = \frac{g}{A} \frac{d\rho_d^{1/\gamma}}{(\rho_0^{-1} + j\omega\varepsilon\varepsilon_0)^{(\gamma-1)/\gamma}} \quad (1-41)$$

ただし、本式は $\gamma > 2$ の有理数(2,3,4・・・)の積分に基づき、一般解を導いた近似式であるから、 $\gamma > 2$ すなわち $0.5 < n < 1$ の範囲で成立すると考えられる。また、 g は γ で定められる補正関数であり、 $\gamma=3$ で $g=2\pi/3\sqrt{3}$ である。なお、Hirschorn らは g と γ の関係を(1-42)式のように導いている。

$$g = 1 + 2.88\gamma^{-2.375} = 1 + 2.88(1 - n)^{2.375} \quad (1-42)$$

また電解液の抵抗成分の寄与を十分に補償でき、かつバルクの電気抵抗率が十分に小さくなるような周波数範囲 $((\rho_d\varepsilon\varepsilon_0)^{-1} > 2\pi f > (\rho_0\varepsilon\varepsilon_0)^{-1})$ であれば、(1-43)式のように表すことができる。

$$Z_{pl} = \frac{g}{A} \frac{d\rho_d^{1/\gamma}}{(j\omega\varepsilon\varepsilon_0)^{(\gamma-1)/\gamma}} = \frac{1}{T(j\omega)^n} \quad (1-43)$$

ここで、右辺には(1-12)の CPE の基礎式を示したが、この比較から CPE 乗数 n は γ の関数として(1-44)式のように表されることが分かる。

$$n = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \text{ or } \frac{1}{\gamma} = 1 - n \quad (1-44)$$

さらに、CPE 定数 T は(1-45)式で表される。

$$T = \frac{A}{gd\rho_d}(\rho_d\varepsilon\varepsilon_0)^n = \frac{A\varepsilon\varepsilon_0}{gd} \left(\frac{1}{\rho_d\varepsilon\varepsilon_0} \right)^{1-n} \quad (1-45)$$

ここで(1-20)式の膜厚を d と見なし，実効容量成分 C_{eff} として表すと(1-46)式のように書き換えることができる。

$$C_{\text{eff}} = gT(\rho_d\varepsilon\varepsilon_0)^{1-n} = A(gT)^{\frac{1}{n}}(d\rho_d)^{1-n/n} \quad (1-46)$$

この式を用いれば，これまで同様に実効容量から膜の厚さを推定することができると思われる。

1.9 極値解析 ⁵⁰⁾

インピーダンス測定は高々 100 cm^2 程度の定点評価であるから，タンク全面の腐食損傷を検査することは容易ではない。従って，一部の検査によって全体を推定するため，「極値解析」が有望であると考えられる。極値解析を適用するためには，同一の腐食環境からサンプリングされたデータを統計的に扱う必要がある。その観点からすると，石油タンク底板内面の環境は，ほぼ同一と見なすことができ，極値解析適用には好条件である。本節では，極値統計の概念とその分布の種類について概説する。

1.9.1 極値統計の概念

同一の母集団から採取したデータのうち最大量(もしくは最小量)の傾向を見ると，基本分布とは別の分布系に従うことが知られている。**Fig.1-26** にその概念図を示す ⁵¹⁾。このような極値が従う分布を統計的に扱う手法が極値解析である。極値解析手法は Gumbel によって体系化されており ⁵²⁾，腐食分野では Aziz⁵³⁾，石川ら ⁵⁴⁾，柴田ら ⁵⁵⁾，荒岡ら ⁵⁶⁾ によって，最大孔食深さの推定法として実適用されている。

1.9.2 極値分布の種類

一般的に、極値分布は基本分布の違いにより 3 つのタイプに分類される⁵⁶⁻⁵⁸⁾。

タイプ 1 は、第 1 種漸近分布と呼ばれる Gumbel 分布であり、採取データの基本分布の裾野が指数関数的に減少すると近似できる分布（指数分布、正規分布、対数正規分布など）から作られ、(1-47)式のように表される。

$$F_{(1)}(x) = \exp \left[-\exp \left(-\frac{x - \lambda_1}{\sigma_1} \right) \right] \quad (1-47)$$

$F_n(x)$: 下側累積分布関数

λ_n : 位置パラメータ ($-\infty < \lambda < \infty$)

σ_n : 尺度パラメータ ($\sigma > 0$)

x : 観測された最大値データ

Gumbel 分布において、位置パラメータ λ_1 は最頻値に、尺度パラメータ σ_1 は分散(ばらつきの程度)を表している。また、 $F_1(x)$ は下側累積分布関数であり、第 1 種漸近分布であることを示すため、添え字として(1)を付け加えた。以降、漸近分布の違いに対応し、下側累積分布関数の添え字の数字を変えて表記する。さて、多くのケースにおいて、下側累積分布関数は平均ランク法^{51),55)}で算出される。これは、観測した N 個の最大値データを昇順で並べ、 $x_1 < x_2 < x_3 < \dots < x_i < \dots < x_N$ とし、式(1-48)で与えられる累積分布確率に対応させる方法である。

$$F(x_i) = \frac{i}{N+1} \quad (1-48)$$

タイプ 2 は，第 2 種漸近分布と呼ばれる Frechet 分布であり，基本分布の裾野が x^k のべき乗型で減少すると近似できる場合に適用でき，(1-49)式のように表される。

$$F_{(2)}(x) = \exp \left[- \left(\frac{x - \lambda_2}{\sigma_2} \right)^{-m} \right] \quad (1-49)$$

m : 形状パラメータ ($m > 0$)

タイプ 3 は，第 3 種漸近分布と呼ばれる Weibull 分布⁶⁰⁾で，(1-50)式のように表される。

$$F_{(3)}(x) = \exp \left[- \left(\frac{x - \lambda_3}{\sigma_3} \right)^m \right] \quad (1-50)$$

位置パラメータに相当する λ_2, λ_3 は，観測データ x が取りうる下限界，尺度パラメータ σ_2, σ_3 は分散(ばらつきの程度)を表す。また，形状パラメータ m は，基本分布の裾野がどの程度尾を引くか(Long tail であるか)を表す指標であり， m が小さいほど裾野が長いことを表す。ところで Weibull 分布は，最小値が問題となるケースで多用され，最大値分布の解釈にはあまり用いられない。ただし，市販の Weibull 確率紙はパラメータの母数推定に有用であり，第 2 種漸近分布である Frechet 分布にも適用できる。すなわち，Weibull 確率紙上に最大値データ x と上側累積確率 $1-F_{(2)}(x)$ をプロットすれば，右下がりの Frechet プロットを得られることが知られている⁶¹⁾。

(1-47)(1-49)(1-50)の 3 式は，一般化極値分布(GEV)の式⁶⁰⁾として，(1-51)に示したように 1 つの式で表現することができる。

$$F(x) = \exp \left\{ - \left[1 + \xi \left(\frac{x - \lambda_{GEV}}{\sigma_{GEV}} \right) \right]^{-\left(\frac{1}{\xi}\right)} \right\} \quad (1-51)$$

ξ は $1/m$ に相当するため形状パラメータに等しく， $\xi \rightarrow 0$ で Gumbel 分布， $\xi > 0$ で Frechet 分布に，そして， $\xi < 0$ で Weibull 分布に漸近することを示す。つまり，GEV 分布に最適化させたパラメータ値によって，極値分布を推定することが可能である⁵⁷⁾。

いずれの分布タイプであるとしても，基本分布の裾野が減少するという傾向であれば，適当な分布式に当てはめることで極値解析が可能である。このように，全腐食データの採取による基本分布の決定をなくとも，その最大値を推定できるという観点から，極値解析は工学的意義が高い手法であるといえる。

1.10 本研究の目的と論文構成

本論文は，電気化学インピーダンス法を用いて石油タンク底板内面の重防食コーティングの劣化メカニズムを明らかにし，健全性診断手法を確立することが目的である。第2章では，重防食用塗膜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のインピーダンス特性の基礎的な特性を評価し，電解質溶液の浸透に起因する CPE 挙動について報告する。第3章では，実タンク底板内面コーティングより採取したインピーダンスの特性からコーティングの劣化メカニズムを明らかにし，CPE パラメータを用いた耐環境遮断性の定量的な評価手法を提案する。第4章では，物理モデルに基づいたインピーダンス特性の解釈によって，第5章では，得られた CPE パラメータに対して極値統計を適用することで，重防食コーティングの健全性及び劣化診断手法を示す。第6章では，第4章と第5章にて示した手法を駆使して，健全性・劣化診断の実適用や更なる応用方法に関して検討する。第7章では，全ての結果を踏まえて総括をおこなう。

第 1 章 参考文献)

- 1) 今川博之, 更新時期を決めるプラントの余寿命評価, 日本プラントメンテナンス協会, 1998, pp.2.
- 2) 湯山茂徳, 山田實, 関根和喜, タンク底板の腐食損傷診断における国内外の AE 試験適用の現状, 圧力技術, 40(4) (2002) 176.
- 3) 田村孝市, 芳賀啓之, 辻芳生, 橋川重郎, 笠井尚哉, 関根和喜, 石油タンク裏面腐食の確率統計的研究(第一報), 圧力技術 46 [1] (2008) 18.
- 4) **K.Tokutake**, H. Nishi, D. Ito, S. Okazaki and Y. Serizawa, Relationship between degradation characteristics of organic coating on internal bottom plate of oil storage tank and constant-phase element parameter values, Prog. Org. Coat. 87 (2015) 69.
- 5) 山田實, 石油タンク底板裏面の腐食管理と寿命予測, 材料と環境, 53, (2004), 520.
- 6) 関根和喜, 日向直之, 石油タンクの保全管理技術の現状と課題, 圧力技術, 35(6) (1997) 300.
- 7) 松島巖, トコトンやさしい錆の本, 日本工業新聞社, 2002, pp36-37.
- 8) 伊藤大輔, 岡崎慎司, 岩田克己, 土田智彦, インピーダンス法を用いた石油タンク内面コーティングの劣化評価, 非破壊検査, 59[5] (2010) 209.
- 9) S. M. Mirabedini, G. E. Thompson, S. Moradian and J. D. Scantlebury, Corrosion performance of powder coated aluminium using EIS, Prog. Org. Coat, 46 (2003) 112.
- 10) N. Tahmassebi, S. Moradian and S. M. Mirabedini, Evaluation of the weathering performance of basecoat/clearcoat automotive paint systems by electrochemical properties measurements, Prog. Org. Coat, 54 (2005) 384.
- 11) R. E. Lobnig, W. Villalba, K. Goll, J. Vogelsang, I. Winkels, R. Schmidt, P. Zanger and J. Soetemann, Development of a new experimental method to determine critical pigment - volume - concentrations using impedance spectroscopy, Prog. Org. Coat, 55 (2006) 363.
- 12) D. F. Roeper, D. Chidambaram, C. R. Clayton and G. P. Halada:

Development of an environmentally friendly protective coating for the depleted uranium–0.75 wt.% titanium alloy: Part V. Electrochemical impedance spectroscopy of the coating, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 2130.

13) F. E. Bedoya, L. M. Gallego, A. Bermúdez, J. G. Castaño, F. Echeverría, J. A. Calderón and J. G. Maya, New strategy to assess the performance of organic coatings during ultraviolet–condensation weathering tests, *Electrochim. Acta*, 124 (2014) 119.

14) 危険物保安技術協会編,屋外貯蔵タンクの基礎知識,pp3-6,48-52.

15) 危険物保安技術協会編著,屋外タンク貯蔵所の技術基準解説-準特定屋外タンク貯蔵所の技術基準詳解-,東京法令出版,2001, pp.89-101.

16) 危険物保安技術協会,平成25年危険物施設などの統計資料/容量別屋外タンク貯蔵所の数(完成検査証交付施設)
<https://www.khk-syoubou.info/sougou/>

17) 消防庁,平成26年度版 消防白書,(2014) pp.72

18)山田實,橘川重郎,湯山茂徳,神谷篤志,関根和喜,丸山裕章,AE法による石油タンク底板の腐食損傷評価,圧力技術 40[4] (2002) 222.

19) 芳賀啓之,屋外タンク底板診断システム,配管技術, 43 (2001) 61.

20)腐食防食協会編著,金属防蝕技術便覧,日刊工業新聞社,1977, pp177.

21)下平三郎,腐食・防食の材料科学,株式会社アグネ技術センター,1995, pp62-63.

22) 社団法人高圧力技術協会,平成7年度 石油タンクの防食技術と安全性評価に関する調査研究 報告書,1996, pp.347-348,147-148.

23) 社団法人高圧力技術協会:平成15年度 報告書

24) A. Miszczyk and K. Darowicki, Use of impedance spectroscopy to evaluate the durability of protective coatings after thermal shock, *Corros.Sci*, 40 (1998) 663.

25) M. Ehsani, H. A. Khonakdar and A. Ghadami: Assessment of morphological, thermal, and viscoelastic properties of epoxy vinyl ester coating composites: Role of glass flake and mixing method, *Prog.Org. Coat*, 76 (2013) 238.

27) M. Itagaki, A. Ono, K. Watanabe, H. Katayama and K. Noda, Analysis on

- organic coating film degradation by dynamic impedance measurements, *Corros. Sci.* 48 (2006) 4802.
- 28) T. Nguyen, J. B. Hubbard and J. M. Pommersheim, Unified model for the degradation of organic coatings on steel in a Neutral electrolyte, *J.Coat.Technol.*, 68 [855] (1996) 45.
- 29) 三沢俊平, 鉄さび生成の現状と未解明点, *防食技術*, 32 (1983) 657.
- 30) W.Funke, Blistering of paint films and filiform corrosion, *Prog.Org.Coat*, 9 (1981) 29.
- 31) 増子昇, 塗膜下腐食の発生と進行, *防食技術*, 30, (1981) 699.
- 32) 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析, 丸善株式会社, pp.1-10
- 33) J. N. Murry, Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metal: an update. Part III: Multiple test parameter measurements, *Prog. Org. Coat.* 31 (1997) 375.
- 34) G. Bouvet, D. D. Nguyen, S. Mallarino and S. Touzain, Analysis of the non-ideal capacitive behavior for high impedance organic coatings, *Prog. Org. Coat*, 77 (12A) (2014) 2045.
- 35) 徳武皓也, 西晴樹, 伊藤大輔, 岡崎慎司, 芹沢礼孝, 石油タンク底板内面コーティングの電気的特性評価-CPE を用いたインピーダンススペクトルの解釈-, *材料と環境*, 65, 1 (2016) 24.
- 36) J.-B. Jorcin, M.E. Orazam, N. Pebere and B. Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 1473.
- 37) B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I.Frateur and M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6218.
- 38) S. Amand, M. Musiani, M. E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet and V. Vivier, Constant-phase-element behavior caused by inhomogeneous water uptake anti-corrosion organic coatings, *Electrochim. Acta*, 87 (2013) 693.
- 39) M.Musiani, M.E.Orazem, N.Pebere, B. Triobollet and V. Vivier, Determination of resistivity profiles in anti-corrosion coatings from

- constant-phase-element parameters, *Prog. Org. Coat.* 77 (12A) (2014) 2076.
- 40) L. Young, Anodic oxide films: PartIV.- The interpretation of impedance measurements on oxide coated electrodes on niobium, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 1250.
- 41) H.Gohr, J. Schaller and C.-A. Schiller, Impedance studies of the oxide layer on zircaloy after previous oxidation in water vapour at 400 °C, *Electrochim. Acta*, 38, 1961 (1993).
- 42) C. A. Schiller and W. Strunz, The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 3619.
- 43) B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I.Frateur and M. Musiani, Constant-phase-element behavior caused by resistivity distribution in films: I Theory, *J. Electrochem.Soc.*, 157 [12] (2010) C452.
- 44) M. E. Orazem, I.Frateur B. Tribollet, V. Vivier, S. Marcelin, N. Pebere, A. L. Bunge, E. A. White, D. P.Riemer and M. Musiani, Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response, *J. Electrochem.Soc.*, 160 [6] C215 (2013).
- 45) E.Barsoukov and J.Ross Macdonald, *Impedance spectroscopy*, John Wiley and Sons, 2005, pp.89.
- 46) P.Agarwal and M.E.Orazem, Measurement models of electrochemical impedance spectroscopy: I .Determination of applicability, *J. Electrochem.Soc.*, 139 [7] (1992) 1917.
- 47) M. Musiani, M. E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet and V. Vivier, Constant-phase element behavior caused by coupled resistivity and permittivity distributions in films *J. Electrochem.Soc.*, 158 [12] C424 (2011).
- 48) A. S. Nguyen, M. Musiani, M. E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet and V. Vivier, Impedance analysis of the distributed resistivity of coatings in dry and wet conditions, *Electrochim. Acta*, 179 [10] (2015) 452.
- 49) I. Frateur, Characterization of oxide films by electrochemical impedance, *ECS transactions*, 13 (13) (2008) 115.

- 50) 徳武皓也, 西晴樹, 笠井尚哉, 岡崎慎司, 極値解析適用による石油タンク底板内面コーティングの劣化特性評価, 圧力技術, 53, 5, (2015) 274.
- 51) 腐食防食協会編, 装置材料の寿命予測入門-極値統計の腐食への適用-, 丸善, 1984, pp.16.
- 52) Gumbel E. J., Statistics of extremes, Colombia Univ. Press, 1958.
- 53) Aziz P. M, Application to the statistical theory of extreme values to the analysis of maximum pit depth data for aluminum, Corrosion (NACE), 12 (1956) 495t.
- 54) 石川雄一, 尾崎敏範, 保坂信義, 西田脩, 二, 三の実働機器における局部腐食データへの極値統計論解析の適用, 防食技術, 29 (1980) 502.
- 55) 柴田俊夫, 岡本勝群, 極値解析による石油タンク底板の最大孔食深さ値の推定, 防食技術, 30 (1981) 404.
- 56) 荒岡 礼, 須藤 皓, 水流 徹, 燃料貯蔵タンク底板外面の腐食深さ測定と超音波検査結果の検討, 材料と環境, 47 (1998) 131.
- 57) M. Tiryakioğlu, On the size distribution of fracture-initiating defects in Al- and Mg-alloy castings, Material Science and Engineering A, 476 (2008) 174.
- 58) D. Rivas, F. Caleyó, A. Valor and J.M.Hallen, Extreme value analysis applied to pitting corrosion experiments in low carbon steel: Comparison of block maxima and peak threshold approaches, Corrs. Sci., 50 (2008) 3193.
- 59) 市川昌弘, 構造信頼性工学-強度設計と寿命予測のための信頼性手法-, 海文堂出版株式会社, 1988, pp20-23.
- 60) W. Weibull, A statistical distribution function of wide applicability, Journal of Applied Mechanics, 18 (1951) 293.
- 61) 福田隆文, 大淵泰知, 笠井尚哉, 関根和喜, 花安繁郎, リスク曲線を用いた重大災害発生規模予測法の提案, 圧力技術, 43[2] (2005) 13.
- 62) 腐食防食協会編, 金属の腐食・防食 Q&A コロージョン 110 番, 丸善, 1988, pp.10.

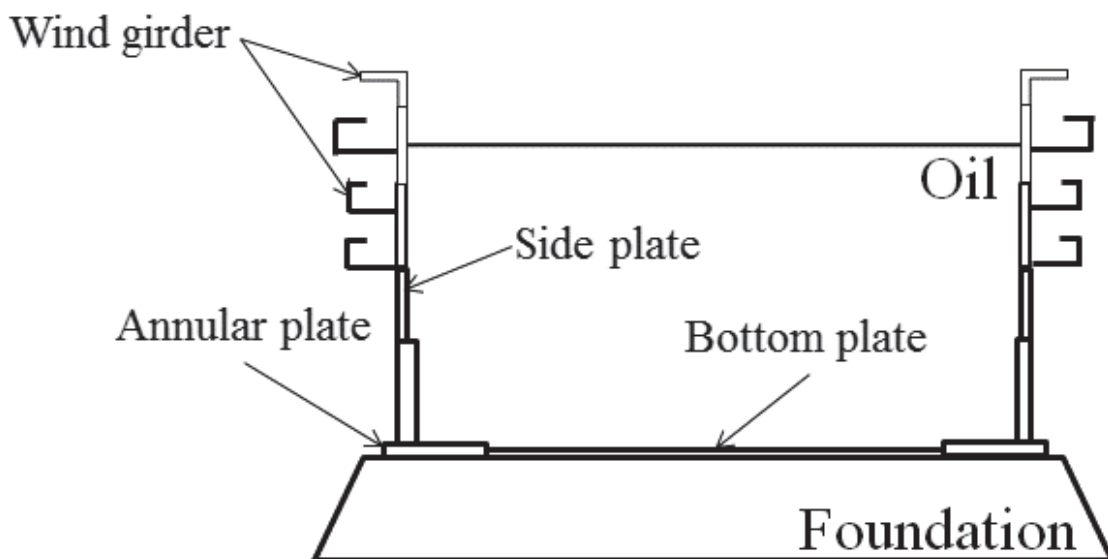


Fig.1-1 Outside appearance and schematic diagram of structure of an oil storage tank.

Table 1-1 Basic inspection period of oil storage tank

		10,000kl以上の 特定屋外タンク 貯蔵所	1,000kl以上 10,000kl未満の 特定屋外タンク 貯蔵所
旧法タンク	旧基準	5年	10年(内部点検)
	新基準	7年(保安検査)	12年(内部点検)
	第一段階基準	8年(保安検査)	
新法タンク	現行基準	8年(保安検査)	13年(内部点検)

Table 1-2 Requirement for extend inspection period of oil storage tank and extension period.

		10,000 KI 以上の特定屋外 タンク貯蔵所	1,000kL以上 10,000KI未満の 特定屋外タンク 貯蔵所
新基準	エポキシコーティング等	8年	13年
	貯蔵管理等の有効な措置	9年	14年
	ガラスフレークコーティング等	10年	15年
新法 (第一段階基準)	貯蔵管理等の有効な措置	10年	15年
	ガラスフレークコーティング等	10年	15年
	貯蔵管理等の有効な措置+ガラ スフレークコーティング等	13年	

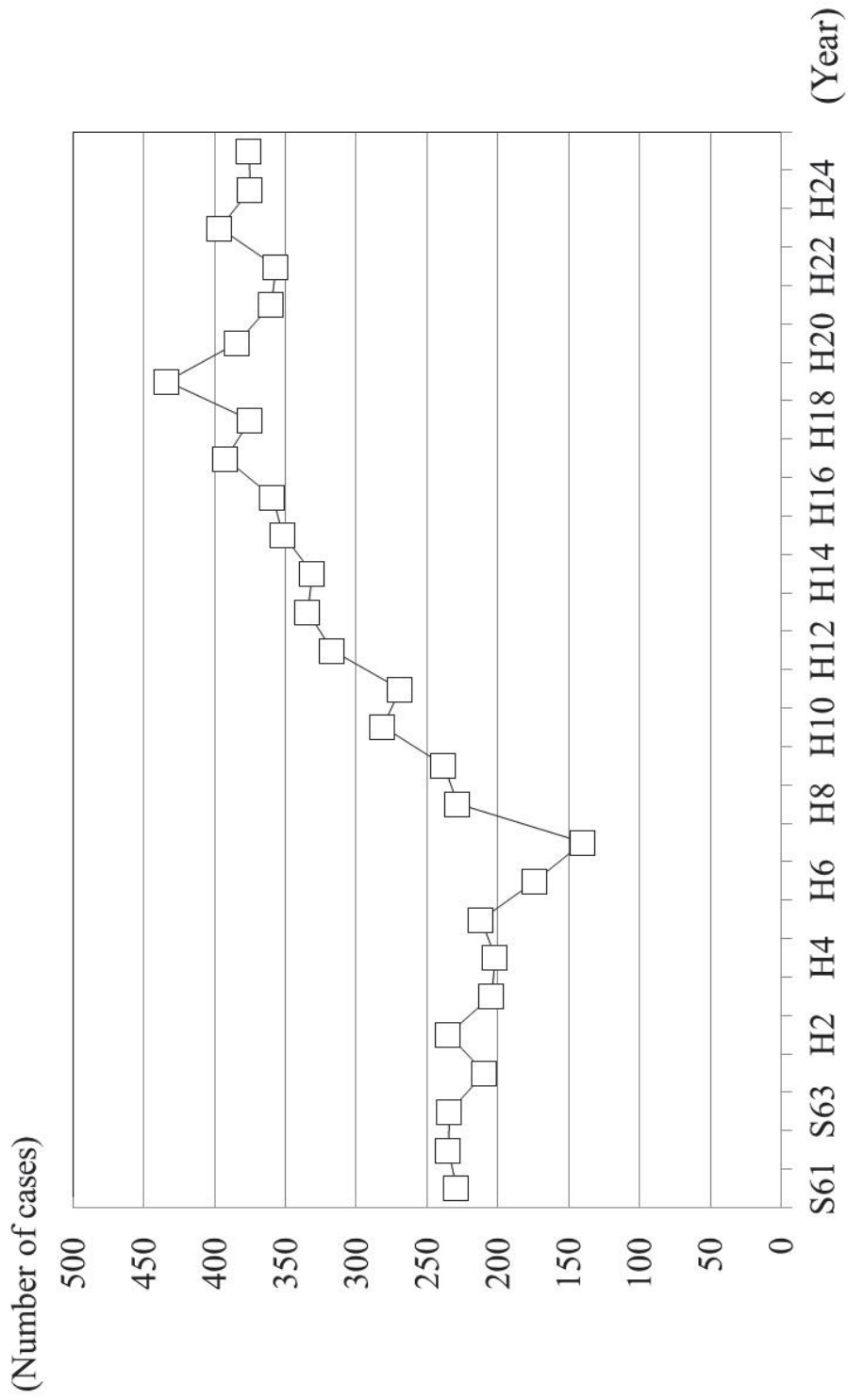


Fig.1-2 Change in the number of oil leak accidents.

Table 1-3 Factors of oil leak accidents.

発生原因		屋外タンク 貯蔵所	屋内タンク 貯蔵所	地下タンク 貯蔵所	移動タンク 貯蔵所
人的 要因	維持管理不十分	3	0	3	6
	誤操作	4	1	0	7
	操作確認不十分	3	1	0	13
	操作未実施	0	0	0	7
	監視不十分	2	0	1	4
	小計	12	2	4	37
物的 要因	腐食疲労等劣化	43	2	30	3
	故障	3	0	4	0
	施工不良	4	0	1	2
	破損	6	1	4	1
	小計	56	3	39	6
その他		1	0	0	16
合計		71	5	43	59

Table 1-4 Typical composition of the electrolyte solution in contact with an internal bottom plate of oil storage tank.

pH	Dissolved oxygen (ppm)	Chloride ion concentration (ppm)	Sulfide ion (ppm)
6.7 to 7.3	0.1 to 4.5	2,485 to 15,760	2.0 to 83.0

*Results of the monthly composition analysis over one year.

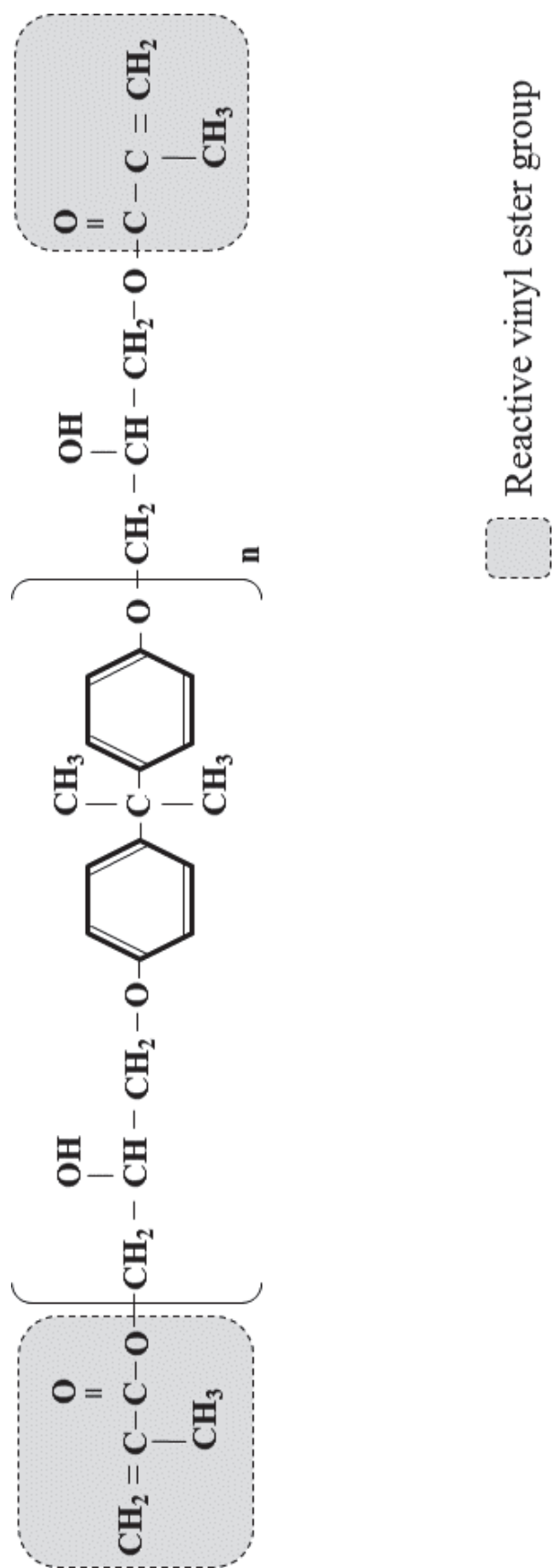


Fig.1-3 Structure formula of vinyl ester resin.

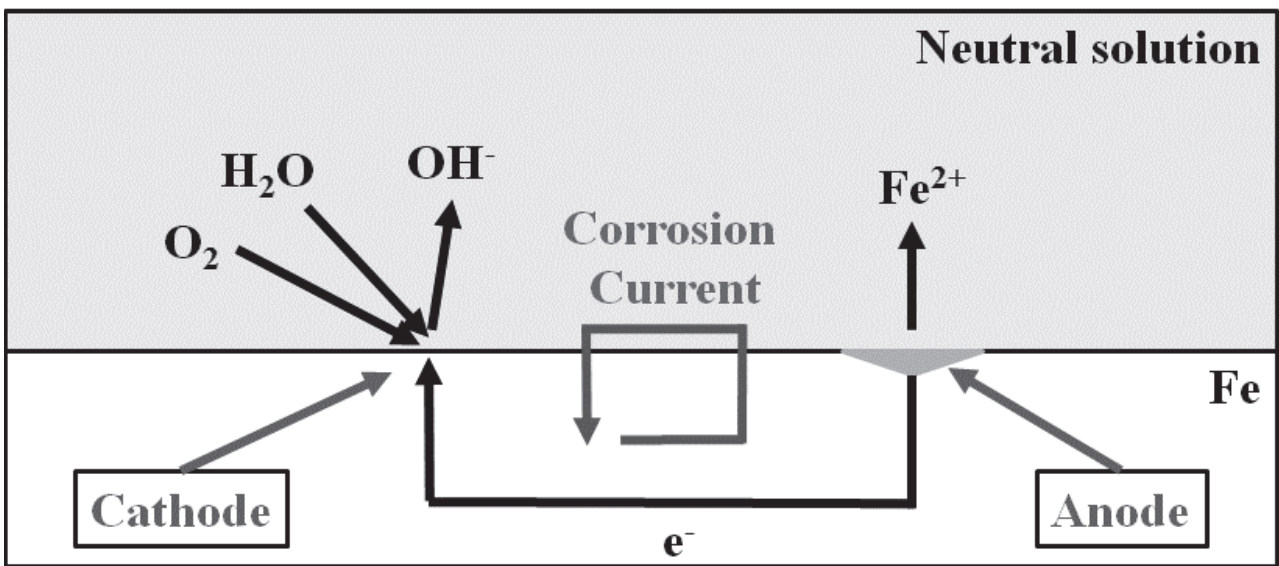


Fig.1-4 Schematic representation of corrosion reactions

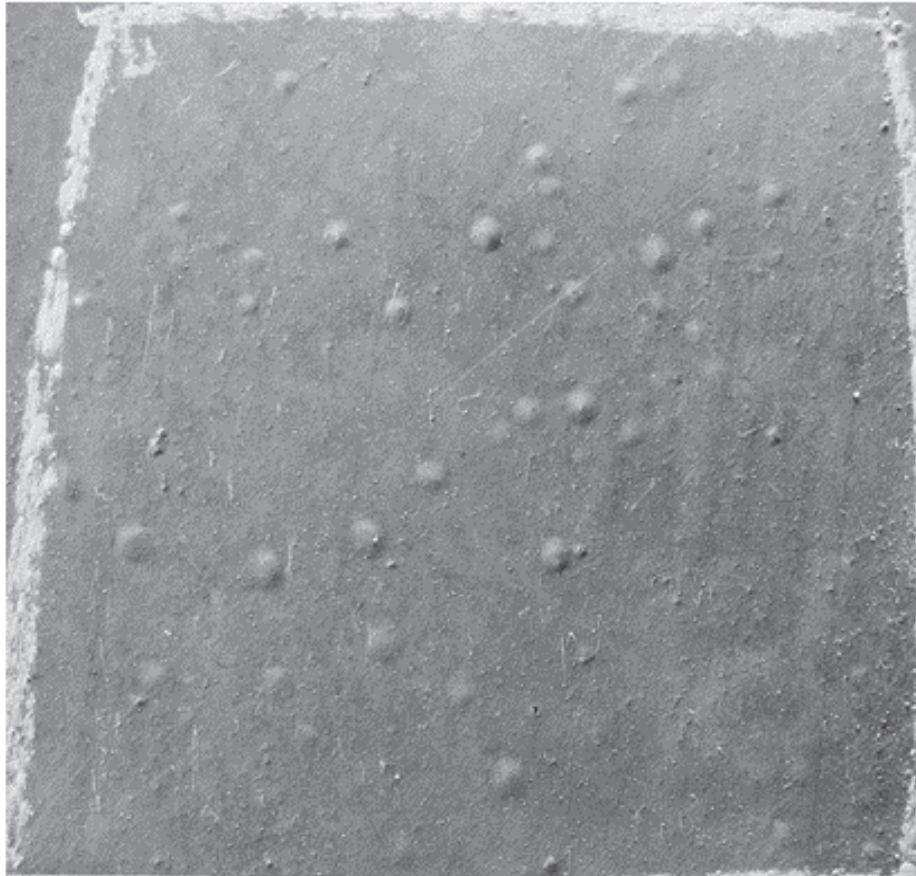


Fig.1-5 Surface condition of blistering coating.

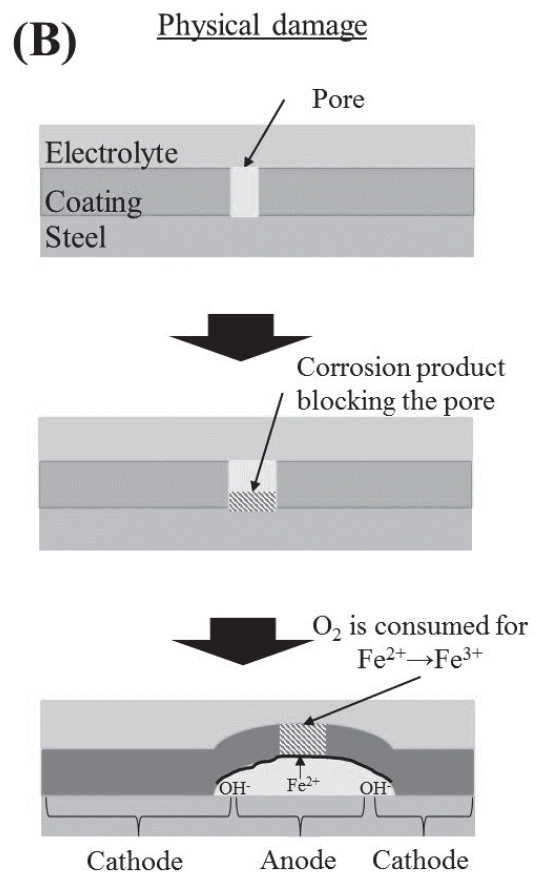
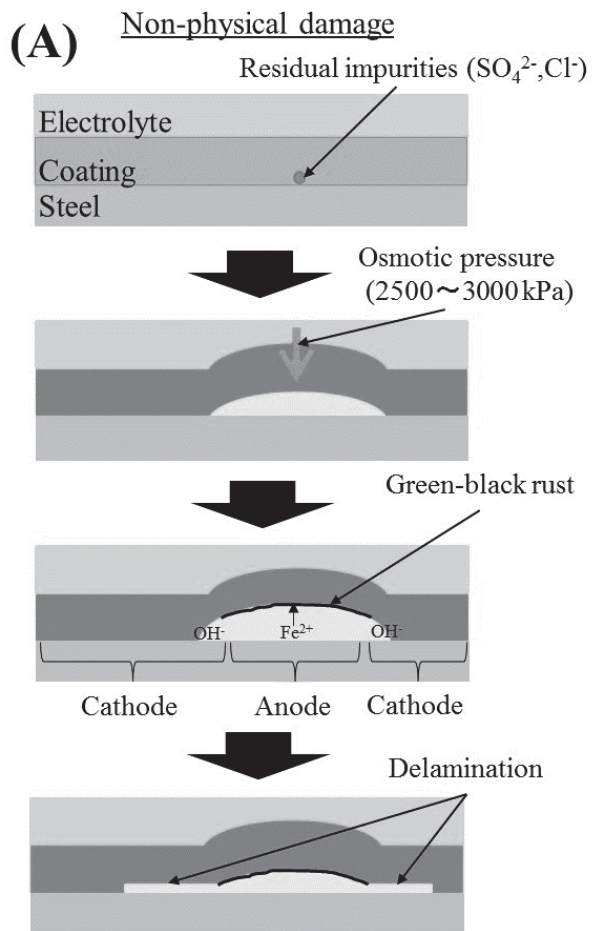
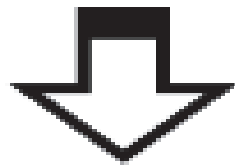
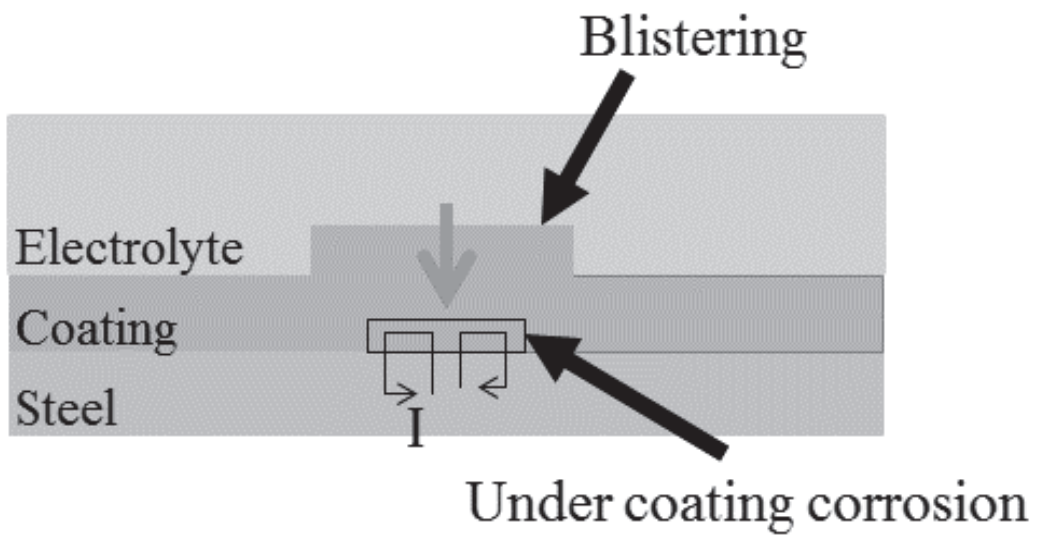


Fig.1-6 Mechanism of blistering occurrence.

Microcell corrosion



Macro-cell corrosion

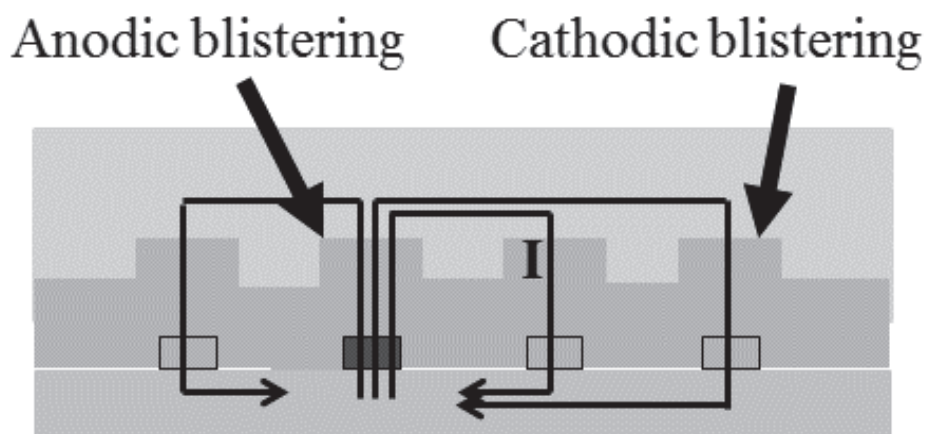


Fig.1-7 Mechanism of blistering occurrence by macro-cell corrosion

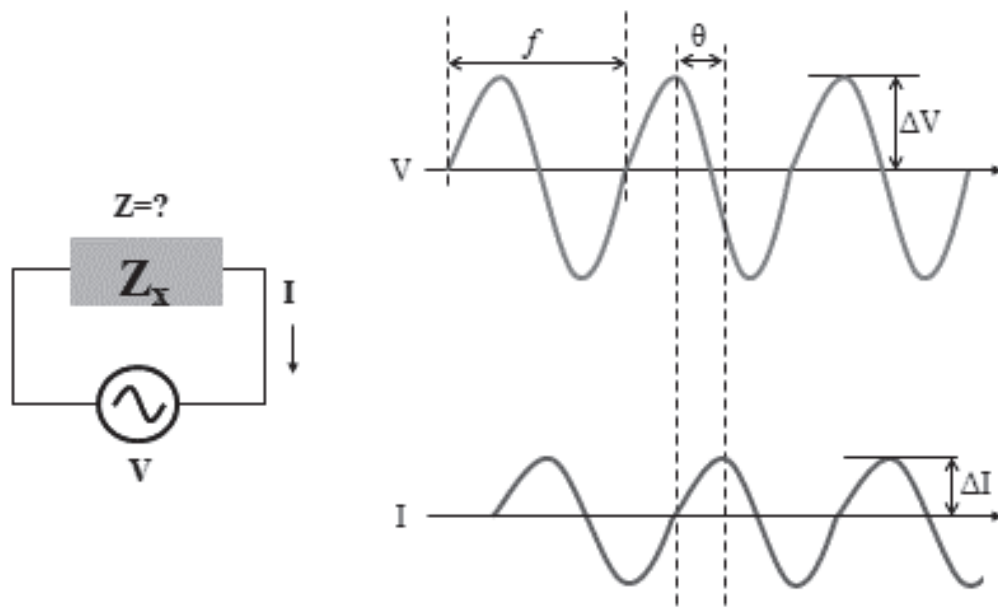
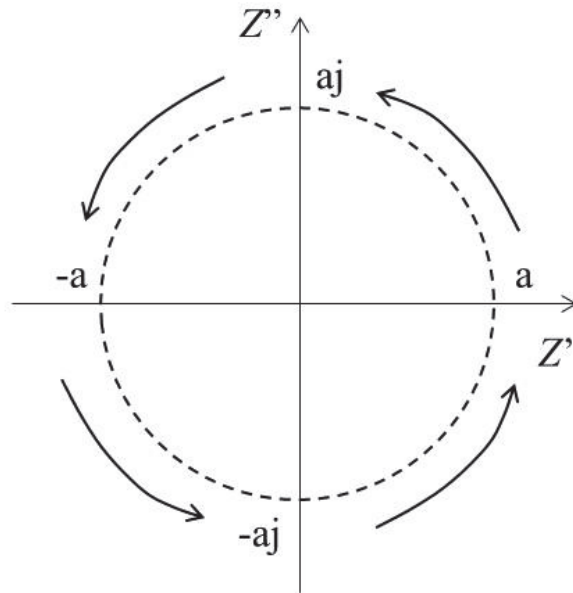


Fig.1-8 Conceptual diagram of impedance measurement.

(a)



(b)

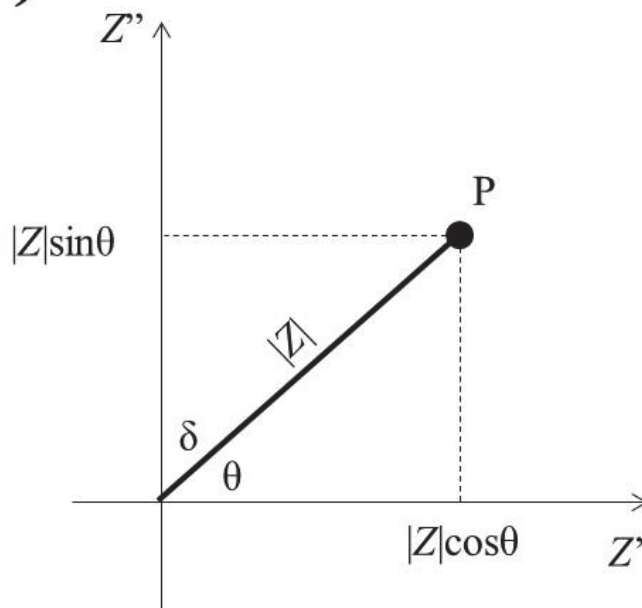


Fig.1-9 Conceptual diagram of the complex plane.

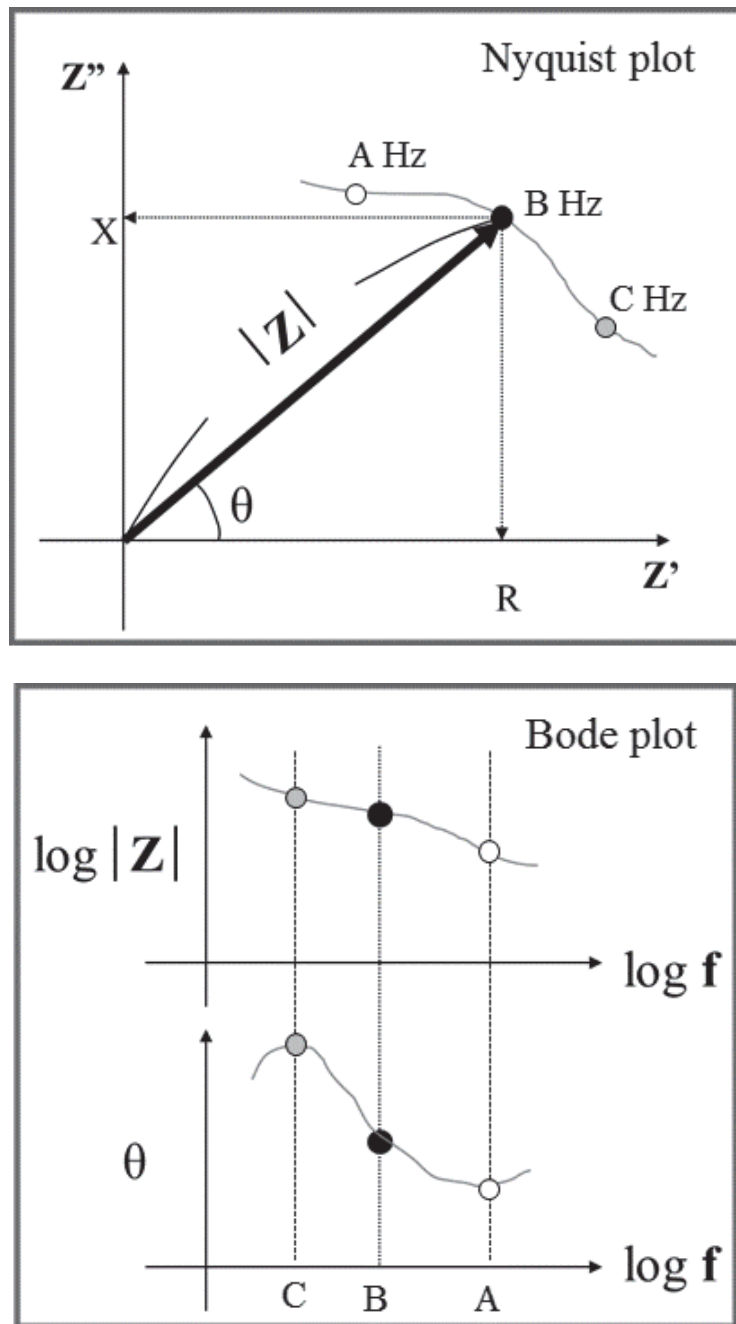


Fig.1-10 Typical representation of impedance spectrum as the Nyquist and Bode format.

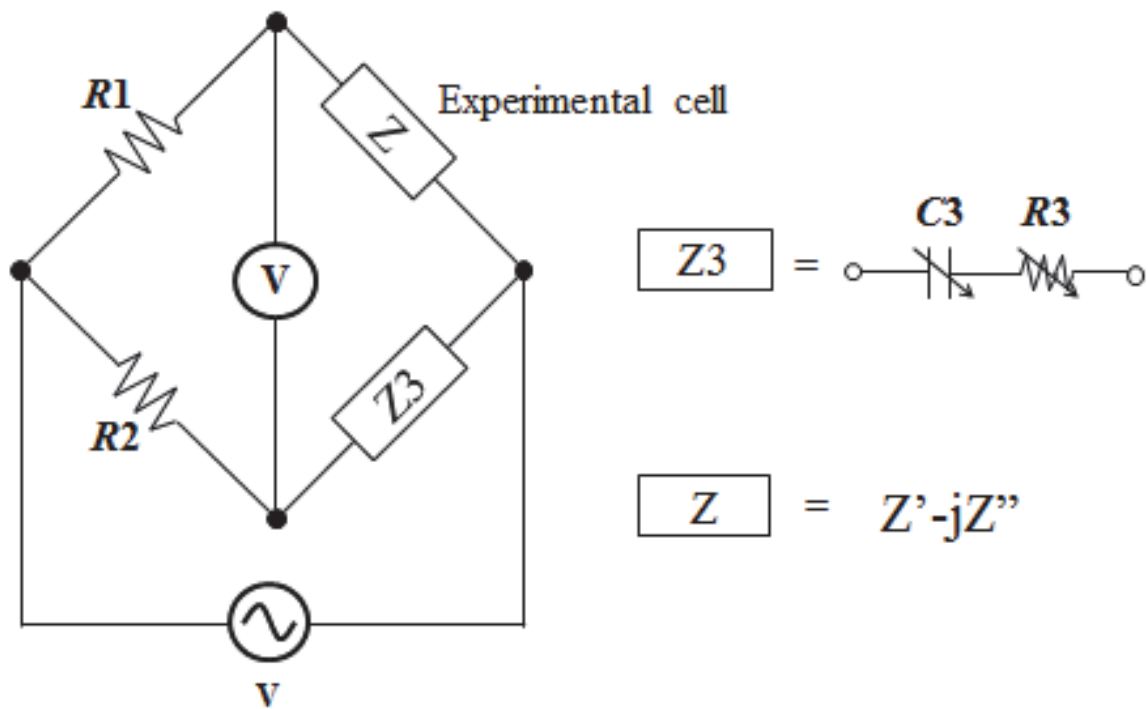


Fig.1-11 Schematic diagram of impedance bridge method.

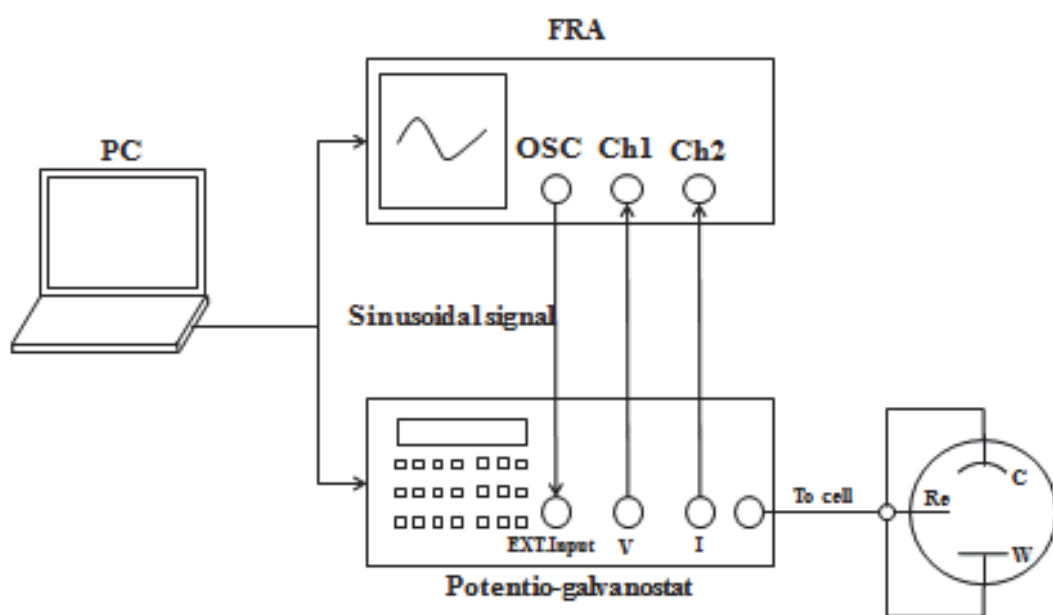


Fig.1-12 Schematic diagram of impedance measurements by using frequency response analyzer (FRA).

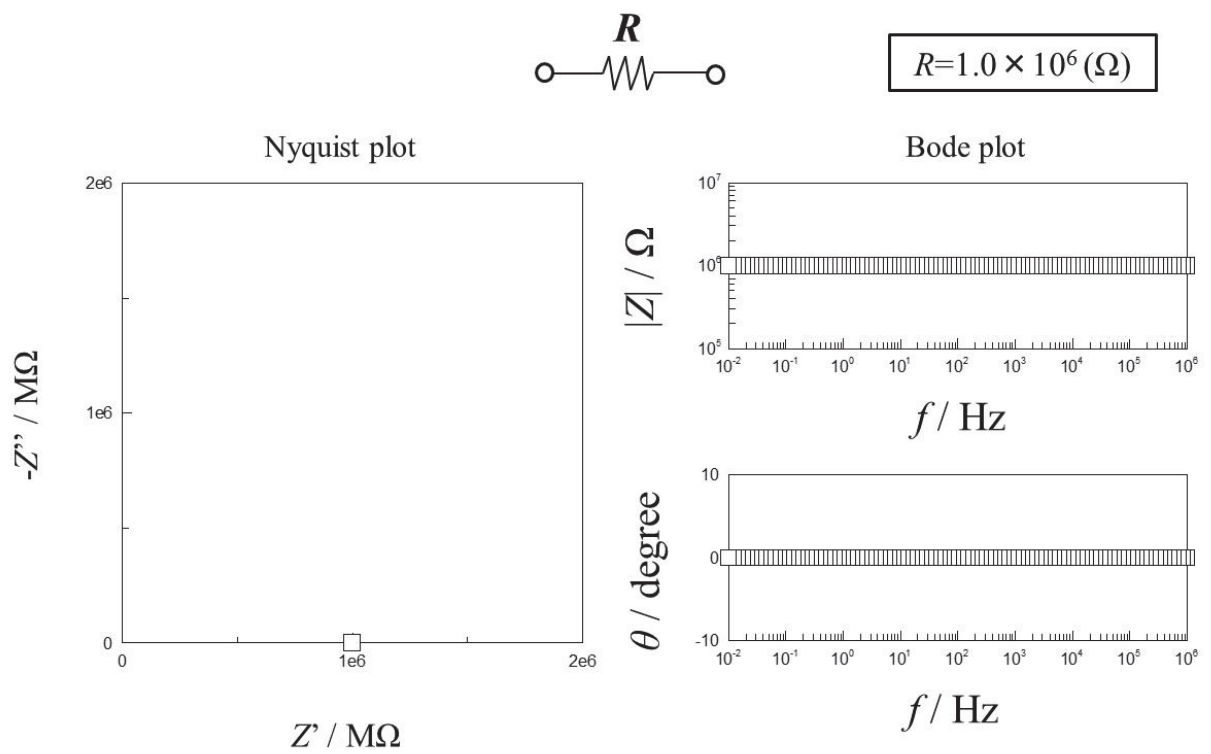


Fig.1-13 Representative impedance spectrum of a resistance.

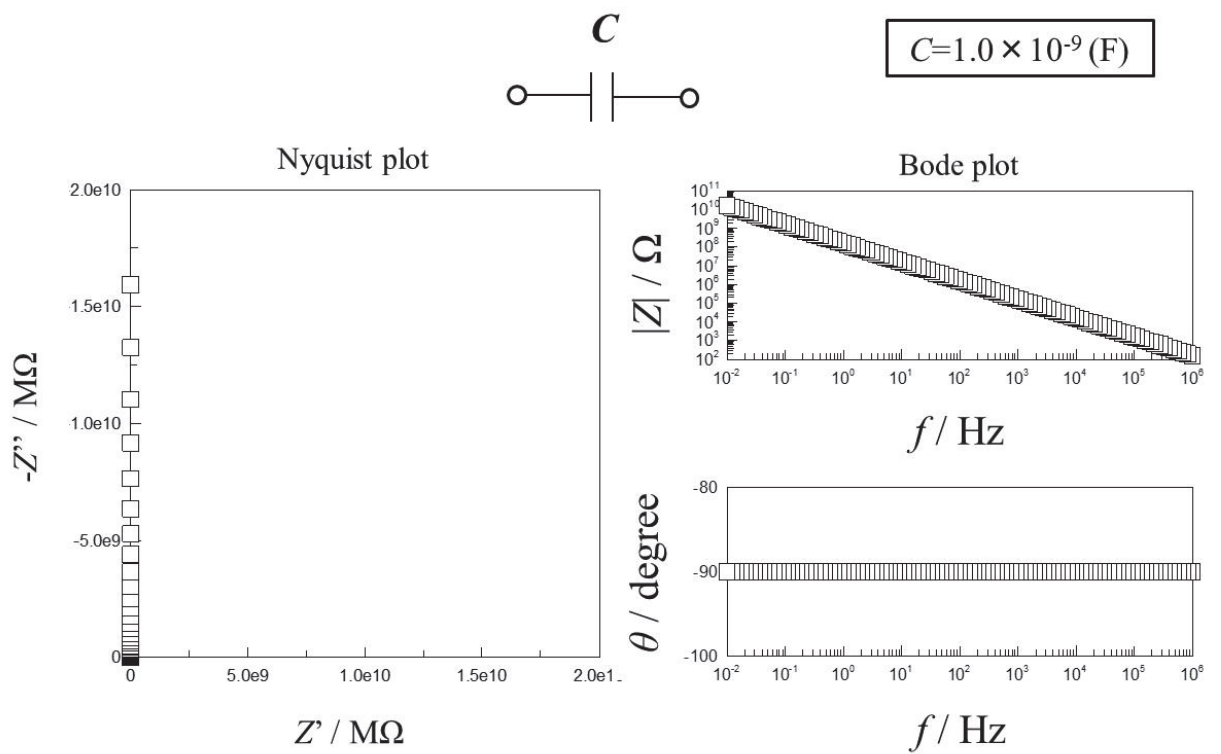


Fig.1-14 Representative impedance spectrum of a capacitance.

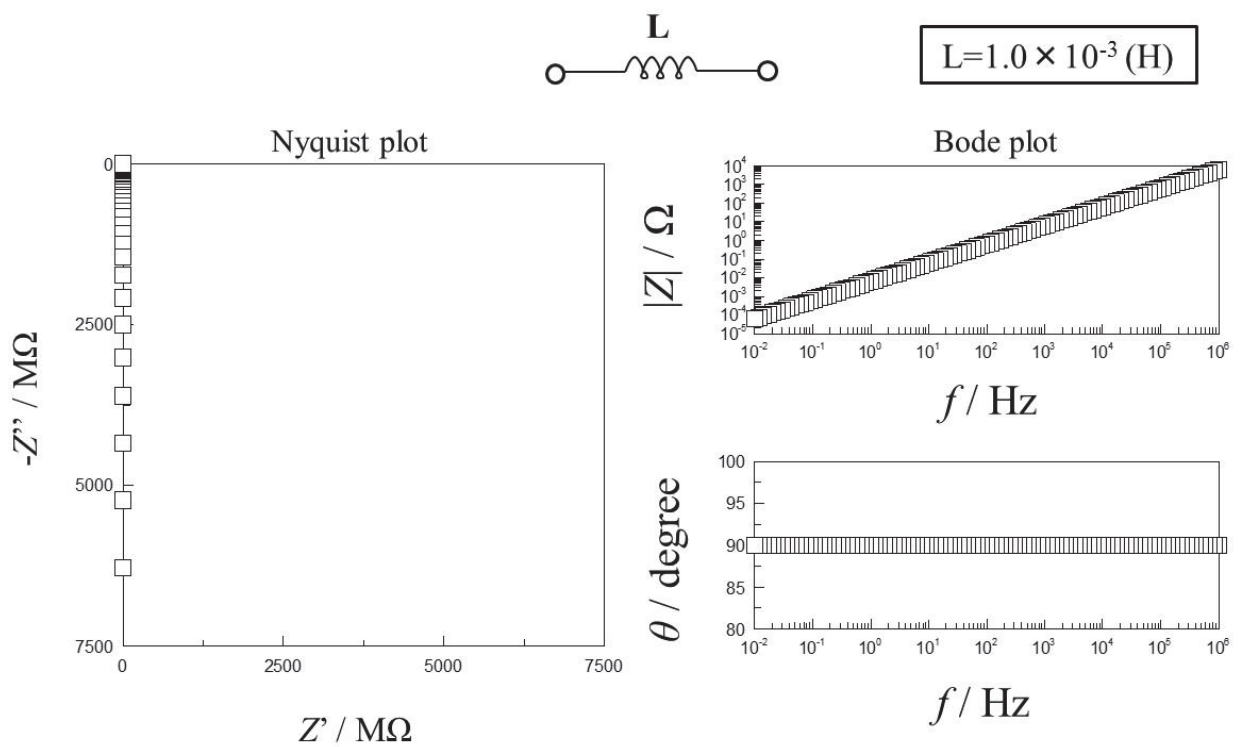


Fig.1-15 Representative impedance spectrum of an inductance.

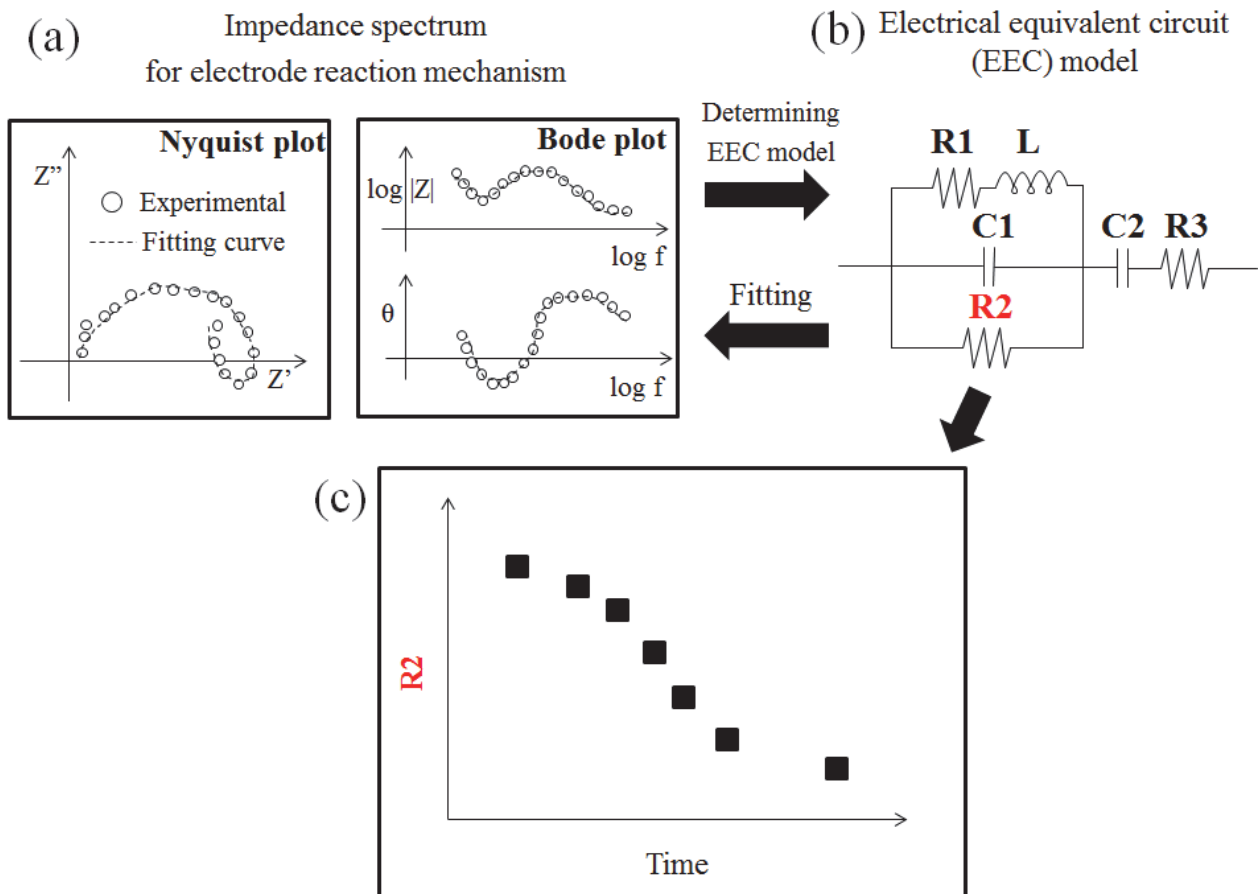
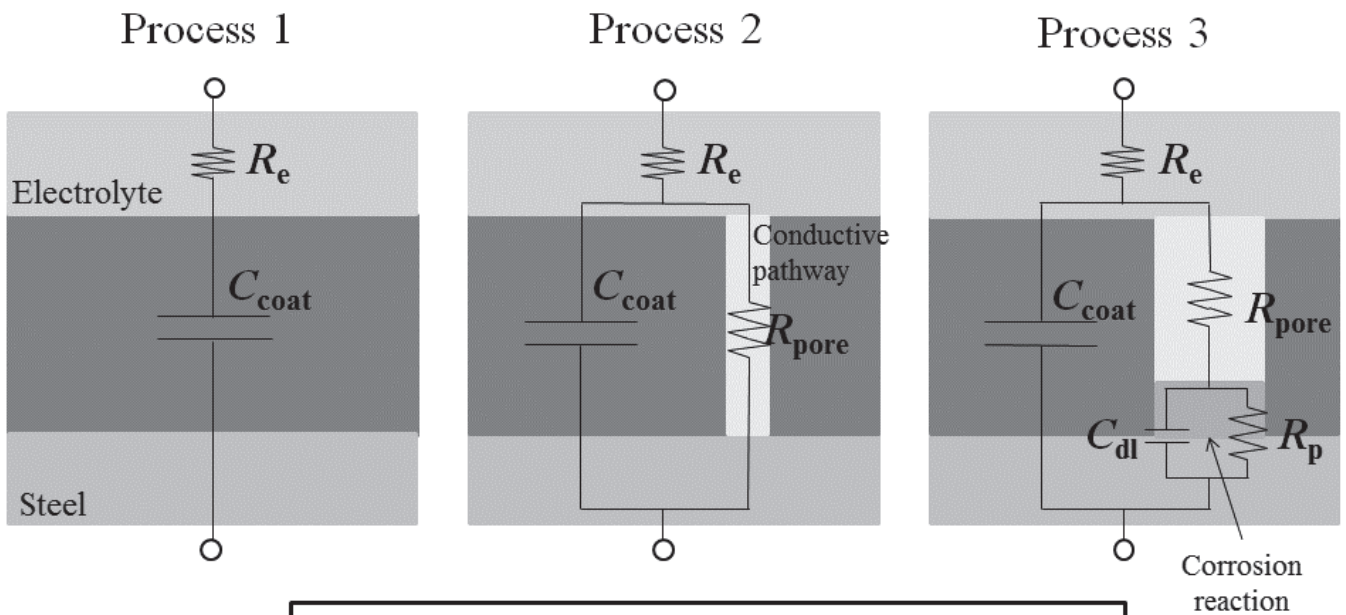


Fig.1-16 Schematic representation of electrical equivalent circuit analysis.



R_e : Electrolyte solution resistance C_{coat} : Coating capacitance R_{pore} : Solution resistance within pores C_{dl} : Double layer capacitance at interface R_p : Polarization resistance at interface
--

Fig.1-17 Degradation and electrical equivalent circuit model of an electrolyte/coating/steel substrate system.

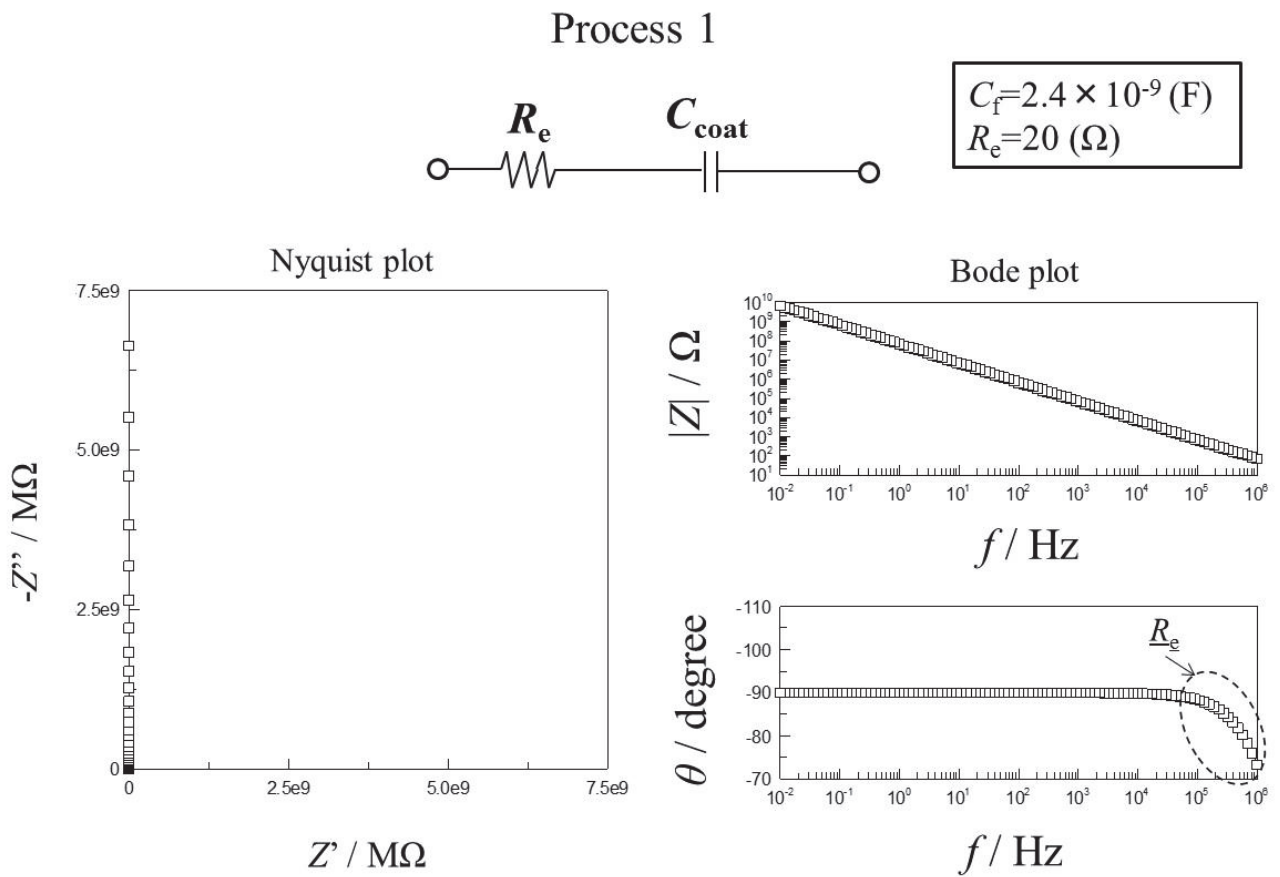


Fig.1-18 Simulated impedance curve using the EEC model for process 1.

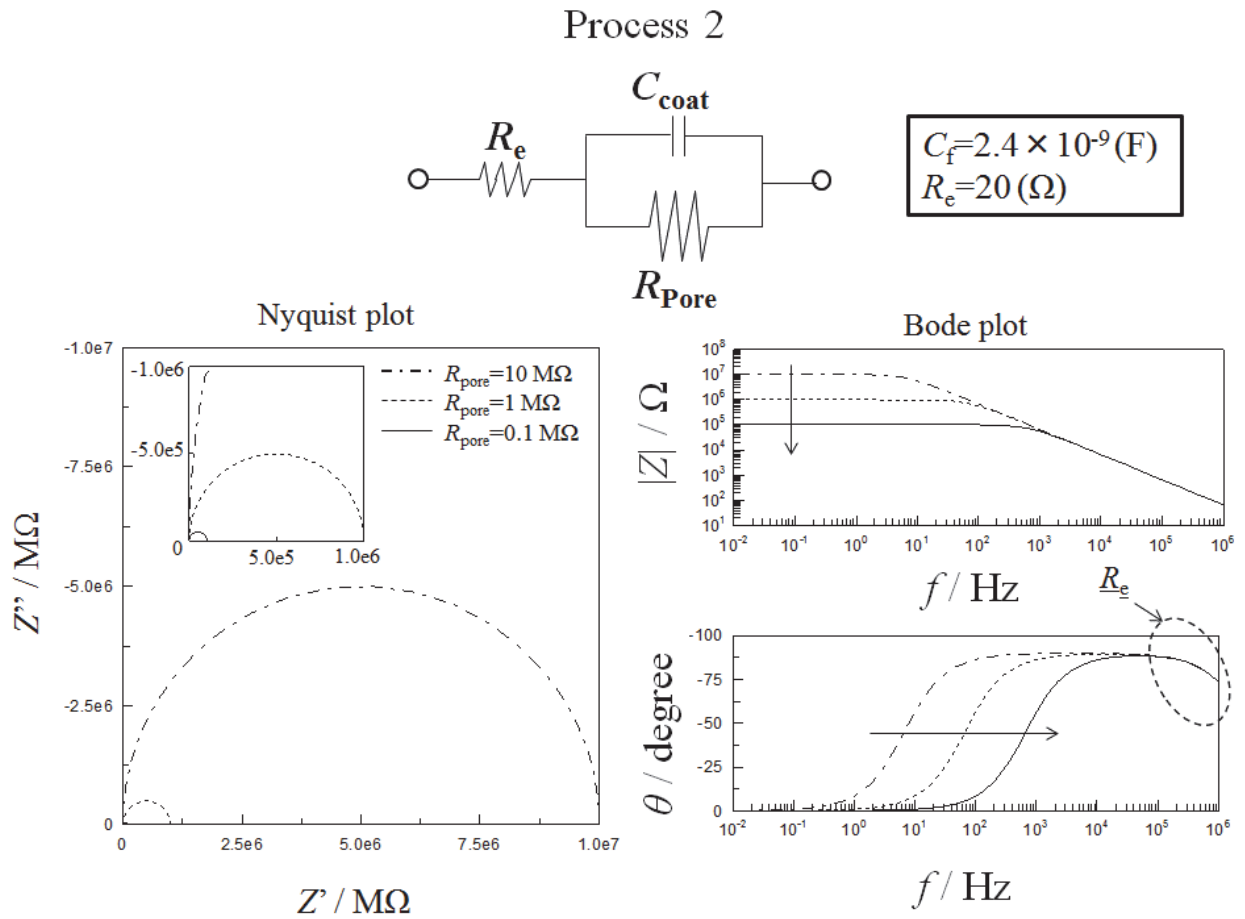


Fig.1-19 Simulated impedance curves using the EEC model for process 2.

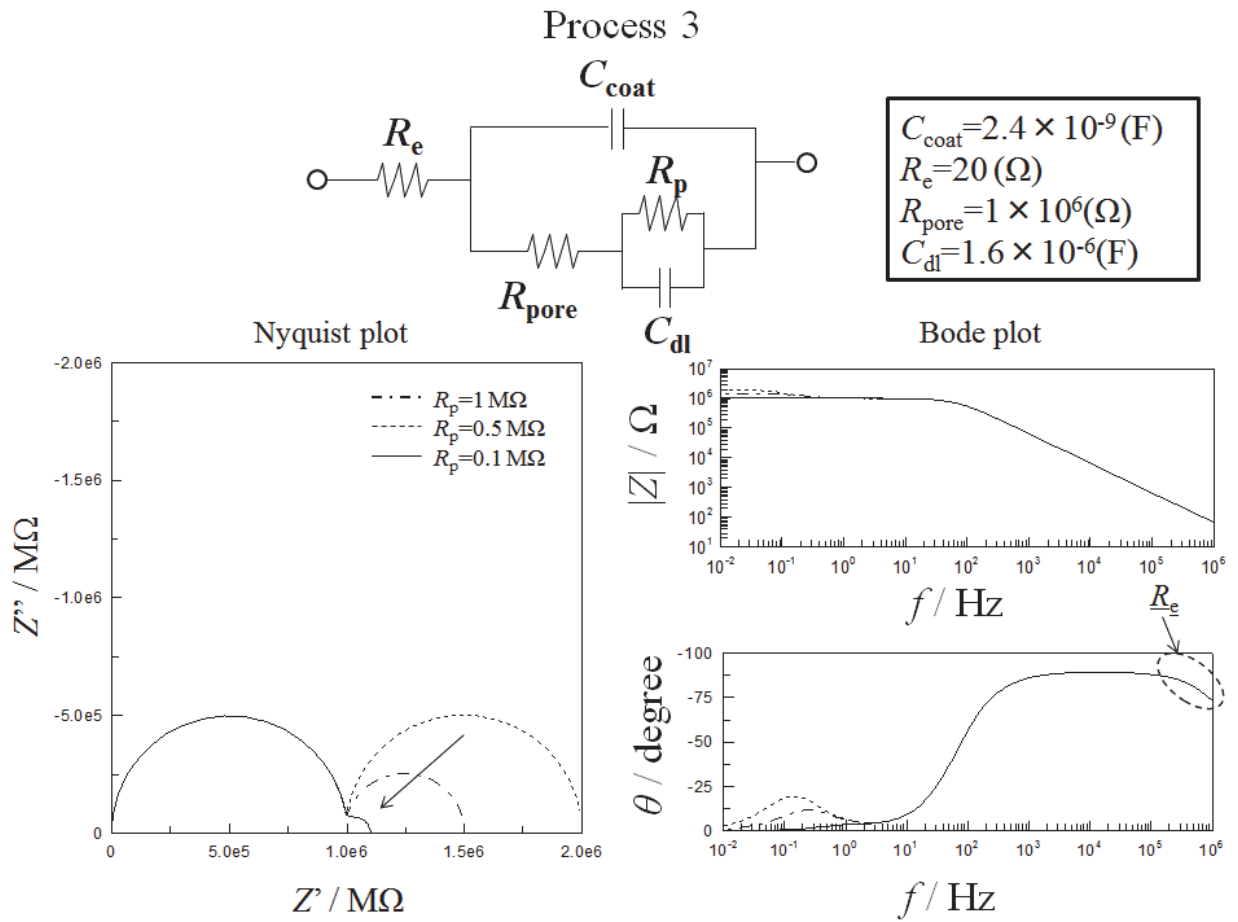


Fig.1-20 Simulated impedance curve using the EEC model for process 3

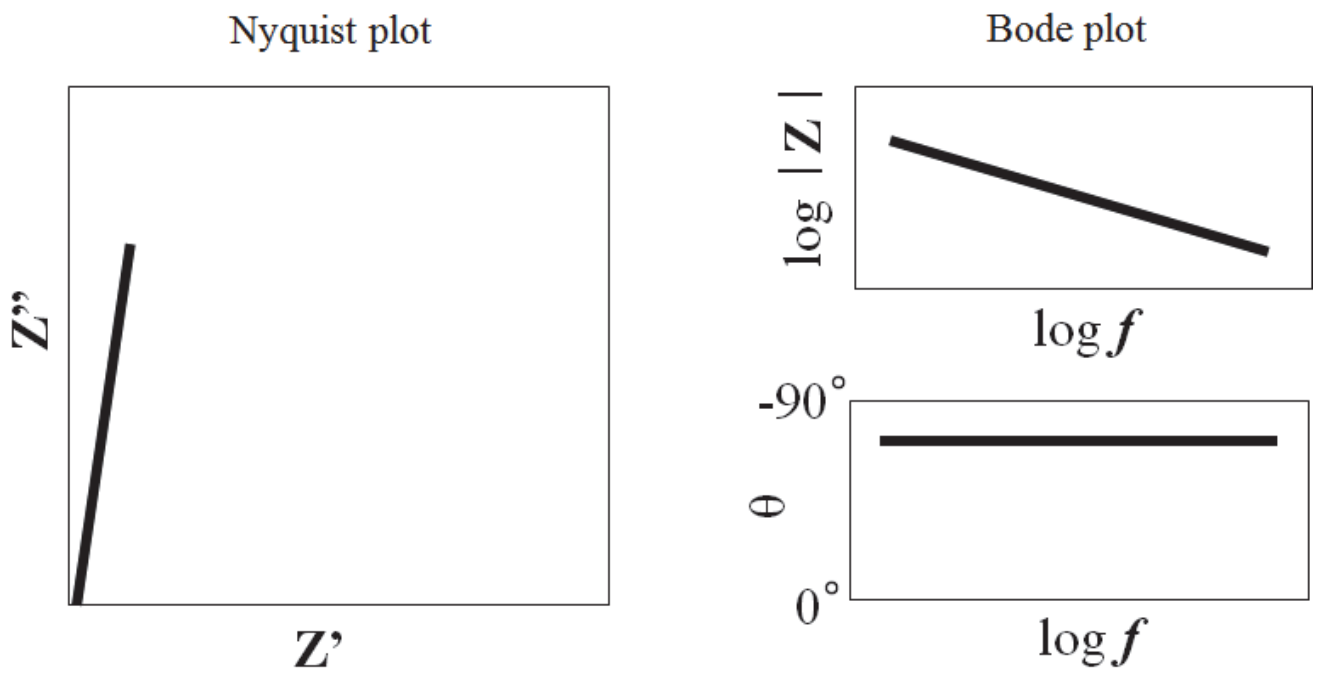


Fig.1-21 Representative impedance spectrum of 1 CPE.

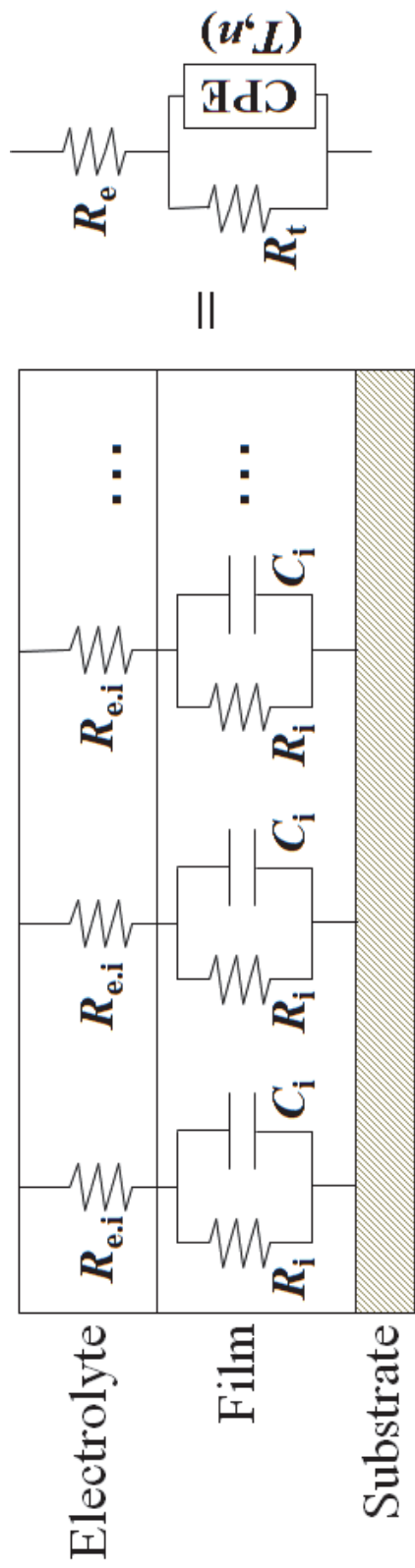


Fig.1-22 Schematic representation of time-constant distribution to surface distribution of a film structure.

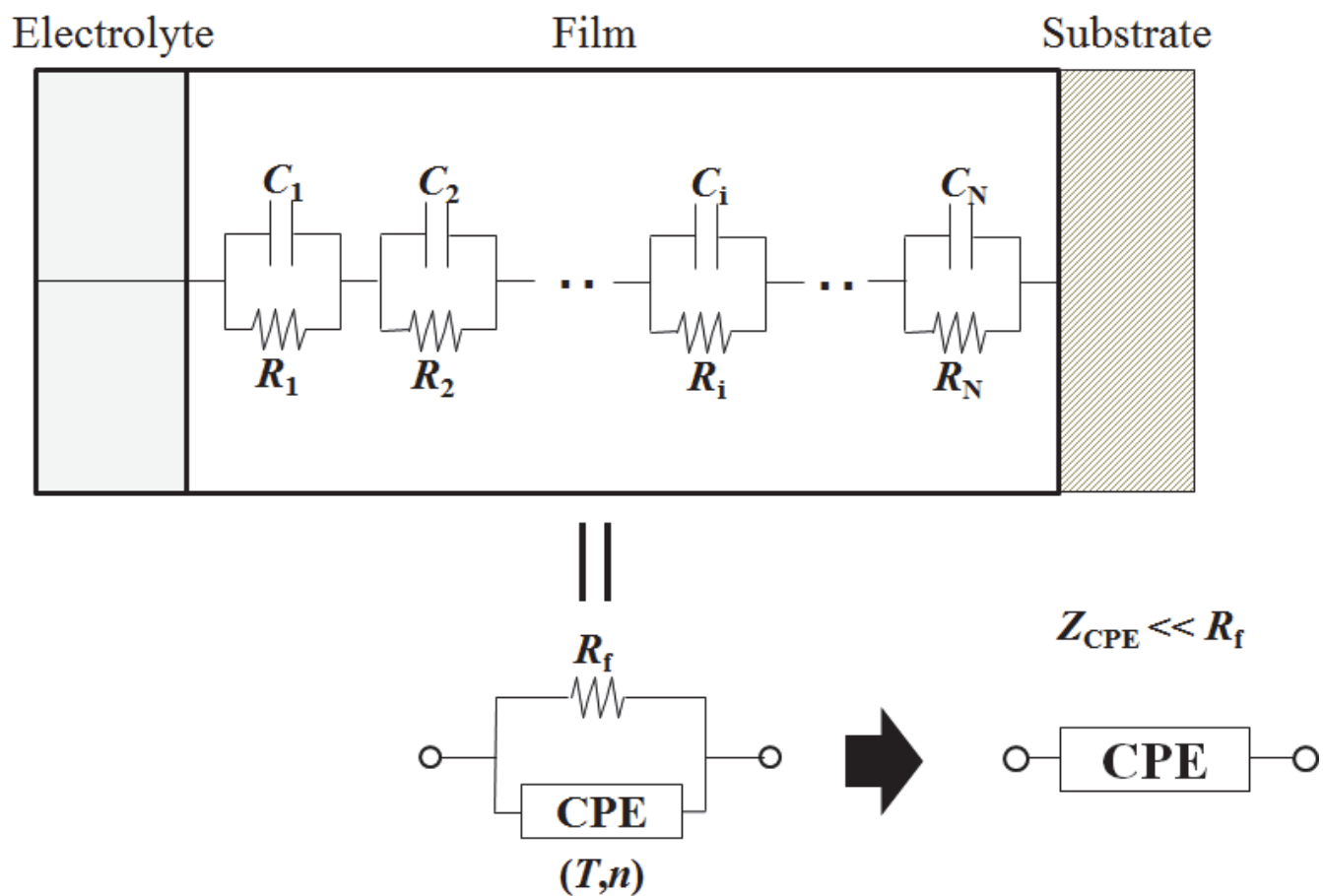


Fig.1-23 Schematic representation of a film structure consisting of a large number of overlapping a RC time-constant to the normal direction (Voigt model).

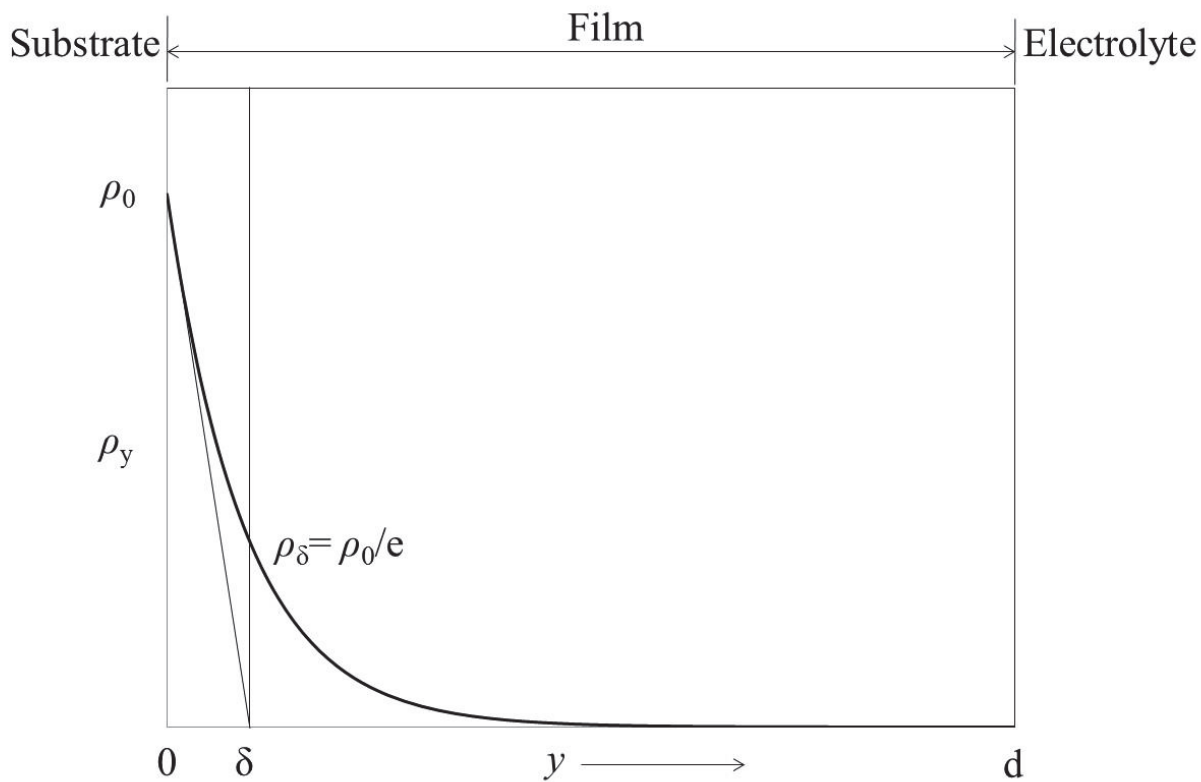


Fig.1-24 Schematic representation of distribution of electrical resistivity in a film structure for exponential distribution (Young model).

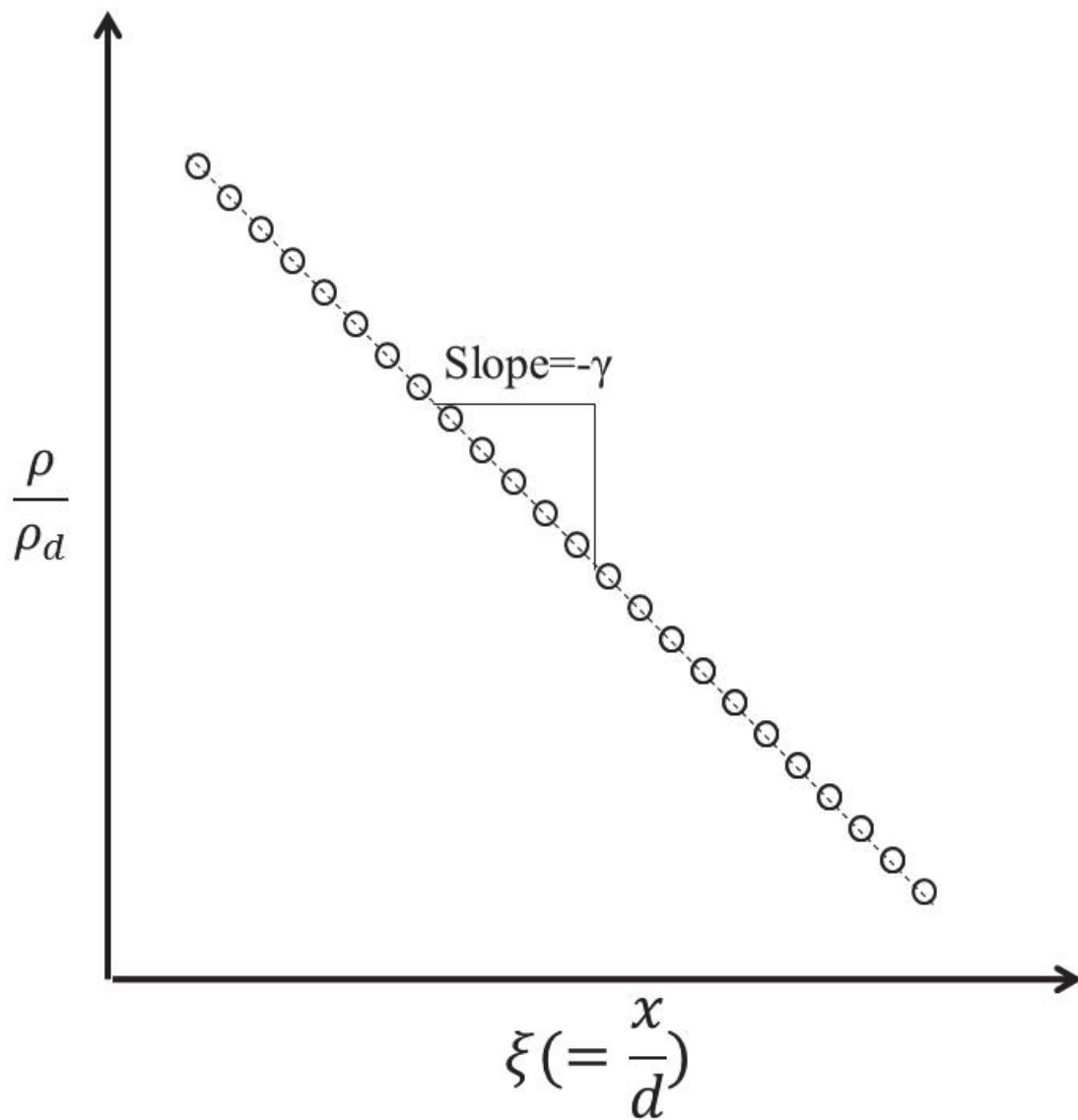


Fig.1-25 Resistivity as a function of dimensionless position (ξ).

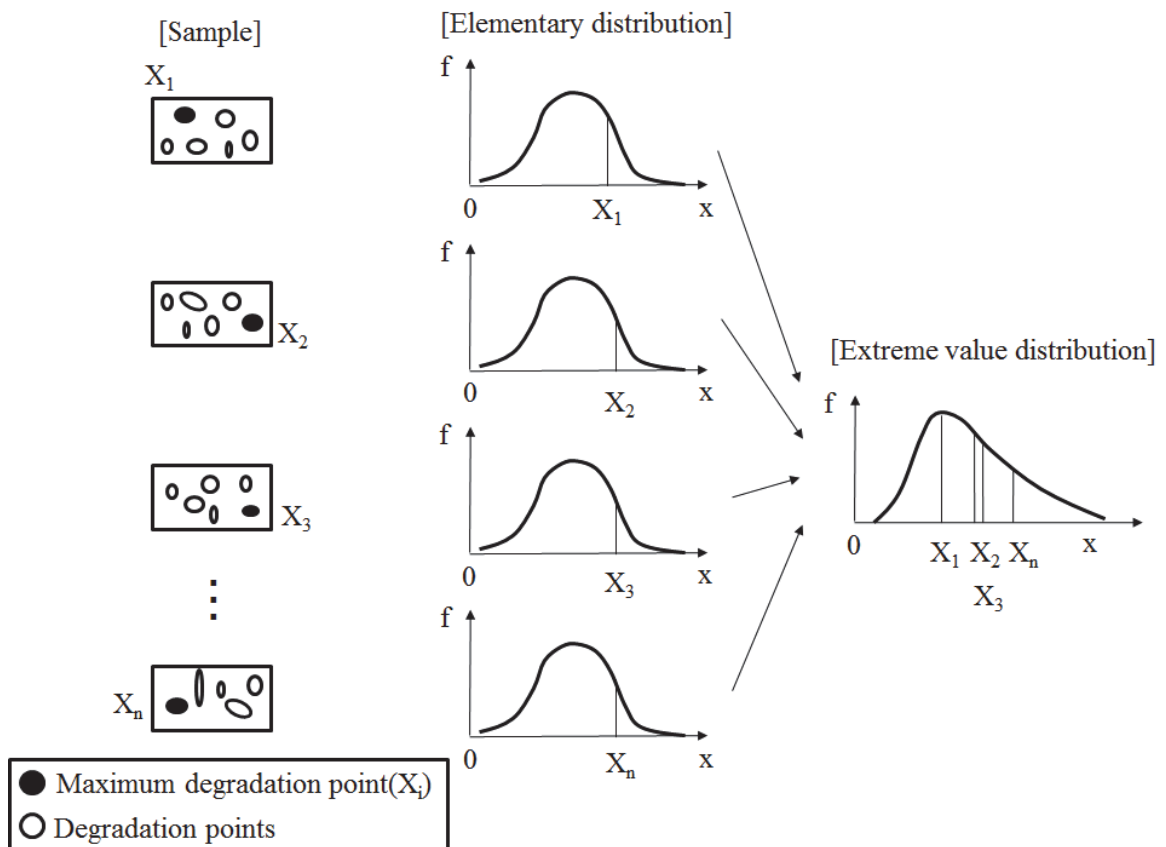


Fig.1-26 Conceptual diagram of extreme value distribution.

第 2 章 重防食コーティングにおけるインピーダンス特性の基礎的検討

2.1 第 2 章 緒言

石油タンク底板内面に適用されている重防食コーティングの健全性診断手法を開発するためには、コーティングの電気的特性と劣化プロセスの相関を明確にすることが極めて重要である。ところが、当該コーティングの電気的特性を評価した研究はこれまでほとんどない。そこで本節では、重防食用塗膜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における基礎的なインピーダンス特性を検証した結果について述べる。

2.2 実験

2.2.1 試験片の作製

ビニルエステル樹脂系コーティングの塗料液は、塗料ベースと硬化剤を重量比にておおよそ 100 : 0.5~3 の割合にて攪拌混合した後、希釈用シンナーを最大 5 wt.% 加えて調整した。これらの配合比率は、施工環境等を考慮して、石油タンク底板内面で用いられる仕様と同等になるように都度調節した。なお、塗料ベースは、ビニルエステル樹脂、顔料、添加剤、そして、反応性希釈剤であるスチレンモノマーから構成され、ガラスフレーク含有(上塗り・中塗り用)とガラスフレーク非含有(下塗り用プライマー)の 2 種類を用いた。

素地金属として、板厚 3.2 mm の SS400 鋼板を用いた。試験片は、100 mm × 110 mm の長方形とし、塗装前にブラスト処理を施し ISO Sa2 1/2 以上まで調整した。ビニルエステル樹脂系ガラスフレークコーティングは、素地調整をした SS400 鋼板に、刷毛・ローラーにて下塗り用プライマーを 50 μm 塗布した後、中塗り・上塗りとして、ガラスフレーク含有の塗料液を、エアスプレーにて吹きつけて所定の膜厚を得た。なお、各層は時間をかけて、十分に硬化させた。

2.2.2 インピーダンス測定と解析

Fig.2-1(a)(b)に示した 2 電極式セルを用いて、インピーダンス測定を行った。**(a)**に示したのは、実験室での浸漬試験のインピーダンス評価に用いた測定構成である。電解液として 3 wt.% NaCl 水溶液を、対極として白金線を用いた。また、試験環境は室温とした。**(b)**に示したのは、実タンクでのインピーダンス評価に用いた測定構成である。コーティング表面に電解液に相当する導電性ペースト(5 wt.% カルボキシメチルセルロース(CMC)+ 3 wt.% NaCl 水溶液)を塗布し、アルミ箔を貼り付けることで電極を形成した。LCR メーターの測定ケーブルの一方はアルミ箔に、もう一方はコーティングを剥離した素地鋼板(溶接線)に接続することで、2 電極測定を行った。

測定装置として、LCR メーター(IM3533:HIOKI E.E Corporation および 4263B, 4284B:Agilent Technologies, Inc.) を用いた。測定周波数範囲は、最小 1 kHz ~ 最大 25 kHz, 振幅は 1 V (rms)とした。ここで電位振幅は、一般的な電気化学インピーダンス法と比較して大きい¹⁾⁻⁵⁾が、測定周波数範囲は高周波域であり、またコーティングのインピーダンス自体が、直流抵抗で 200 MΩ・cm⁻²以上と非常に大きいことから、素地鋼板はほとんど分極していないと考えられる。なお、電位振幅を 10 mV~1 V まで変化させた時のインピーダンス特性への影響を確認したが、スペクトルの電位振幅依存性はほとんど見られなかった。従って、ノイズ等の影響を可能な限り低減し、コーティングの

インピーダンスを高精度で測定するため、電位振幅 1 V (rms)を採用した。インピーダンスデータの等価回路解析ソフトウェアには、Zview (Scribner Associates, Inc.)を用いた。

2.3 結果と考察

2.3.1 重防食コーティングにおける CPE 挙動

Fig.2-2(a)(b)に 3 wt.%の NaCl 水溶液に約 48 時間浸漬させた試験片 (平均膜厚: 360 μm , 作用極面積: 9.6 cm^2) のインピーダンス測定より得られた Nyquist プロットおよび位相角 θ の周波数依存性を示す。(a)に示したように、Nyquist プロットは、理想的な誘電体が示すような完全な垂直軌道から若干ずれ、実軸方向にほぼ一定の傾きを持った直線形状であることが分かる。このとき、(b)から位相角 θ は、測定周波数範囲でほぼ一定に推移していることが確認できる。このインピーダンス挙動は、第 1 章 Fig.1-21 で示したような、Constant-phase element (CPE)の特徴に極めて近い。以上のことから、コーティングのインピーダンススペクトルは、CPE によって特徴付けられるような、非理想的な誘電特性を示したといえる。

上述の特性について検証するために、浸漬させずに塗膜表面に銀ペーストを塗布し、電極を形成したコーティング(乾燥コーティング, 電極面積:9 cm^2)と浸漬させたコーティングにおける位相角 θ の比較を試みた。結果を Fig.2-3 に示す。プロットに重なるように示した上下範囲は、位相角 θ の測定確度の範囲である。また、図中に示したコンデンサ(容量 1 nF)の採取データから、乾燥コーティングであっても、コーティング自体の不均一構造のため、理想誘電体とはみなせないことが示唆される。従って、乾燥コーティングにて採取したデータは、電解液の侵入の影響をできる限り低減したインピーダンス挙動と考える。

乾燥および浸漬コーティングにおける位相角 θ を比べると、浸漬コーティングの方が若干増大していることが分かる。ここで、図中の位相角 θ の確度範囲から、測定は十分な精度で行っていたといえる。従って、2つの位相角 θ の差異は有意なものであり、浸漬によって生じたと考察される。また、試験片を変えて何度か同じ検証を行ったが、同様の結果が得られることを確認した。以上のことから、コーティングに侵入した電解質溶液が、その内部にて分布するわずかな挙動を、CPE 特性として検知できると考察される。

2.3.2 塩水浸漬 233 日までのインピーダンス特性の経時変化

Fig.2-4 に 3 wt.% NaCl 水溶液に浸漬させた試験片（平均膜厚：466 μm ，作用極面積：43.0 cm^2 ）の浸漬 1 日および 108 日における位相角 θ の周波数依存性を示す。なお、一般的に位相角 θ の周波数依存性は、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ の周波数依存性の情報と同時に示す必要があるが、浸漬 1 日および 108 日の絶対値 $|Z|$ の周波数依存性の違いほとんど確認できなかつたため、ここでは位相角 θ のみに着目した。本図から、浸漬 1 日と 108 日のインピーダンス特性は、位相角 θ が、理想誘電特性 (-90°) からずれ、かつ、ほぼ一定の角度で推移するような CPE の回路素子の特徴を有していたことが分かる。この特徴は、浸漬 108 日に至るまで観察され続けた。すなわち、ある程度の浸漬期間を経た段階においても、コーティングのインピーダンス特性は、CPE で表現できると考えられる。**Fig.2-5** に浸漬 108 日までのモニタリングで得られた 1 kHz における位相角 θ の経時変化を示す。本図より、多少のばらつきは見られるものの、位相角 θ は浸漬時間とともに増大する傾向を示したことが分かる。すなわち、コーティング内部への電解質溶液の侵入に起因した、コーティングの誘電特性の減少を捉えることができたと考察される。

Fig.2-6(a)(b) に 233 日までの浸漬で得られた Nyquist プロットおよ

び Bode 線図の経時変化を示す。図に示したインピーダンススペクトルは、当該浸漬期間中に見られた代表的な特徴を抽出したものである。**Fig.2-6(a)**において、浸漬 108 日から 143 日までの Nyquist プロットの傾きは、緩やかに減少していることが分かる。この特徴は、電解質溶液の浸透によってコーティングの誘電特性がそれまでの浸漬期間と比べて、大きく減少したことを示唆している。最終的な浸漬 233 日後の Nyquist プロットを確認すると、インピーダンス特性が、極めて小さな半円軌道を示しているといえる。また、**Fig.2-6(b)**において Bode 線図を見ると、おおよそ 5 kHz 付近にインピーダンスの折れ点(位相角 $\theta = -45^\circ$)⁶⁾が見られるようになった。この結果は、目視では検知できないものの、何らかのコーティング劣化が進行したことを示唆している。

2.3.3 塗装鋼板の劣化モデル

Fig.2-7 にこれまでに述べたインピーダンス特性の変化を踏まえた塗装鋼板の劣化モデルを示す。当該インピーダンススペクトルの変化は、これ以降に述べる 2 つの物理現象で説明できると考察される。

第一に述べるのは、電解質溶液がバルクコーティング内部を緩やかに浸透していく現象である。この過程に対応するインピーダンス特性の変化は、**Fig.2-5** に示した 1 kHz の位相角 θ の増大や **Fig.2-6** で述べた Nyquist プロットの傾きの減少であると考えられる。当該変化がコーティングの化学構造の変化に起因するかどうかを確認するため、未浸漬の試験片と浸漬 99 日を経た試験片においてフーリエ変換赤外分光光度測定(FT-IR 測定)を行い、スペクトルの比較を行った。FT-IR 測定には、日本分光株式会社製 FT/IR-615(Ge ATR アクセサリ)を使用した。波長領域は $4000 \sim 600 \text{ cm}^{-2}$ 、分解能は 4 cm^{-1} とした。結果を **Fig.2-8(a)(b)** に示す。(a)が浸漬前、(b)が浸漬 99 日後の結果である。本図から、主要な化学官能基、例えば、炭化水素結合($\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$)、フェニル基($\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$)、またエーテル結合($\sim 1230 \text{ cm}^{-1}$)

は、浸漬前後でそのピーク位置が変化しなかったことが分かる。また、浸漬前後で際立った新たなピークも確認されない。これらの結果から、電解質溶液は化学構造が変化することなく、バルクコーティング内部に浸透していくことが示唆される。

第2に示すのは、イオン種や水が浸入するような導電性パスの形成である。さらに、この段階では、水やイオン種がコーティング/素地金属界面まで到達し、腐食反応を引き起こしていると思われる。当該過程に相当するインピーダンス特性は、**Fig.2-6**のNyquistプロットで示した極めて小さな容量性半円(233日浸漬)であると考えられる。またこの導電性パスは、添加されているガラスフレークの機能によって極めて長い距離を迂回するように形成すると想定される。ここで、ガラスフレークの存在状態を確認するため、光学顕微鏡を用いて断面を観察した。結果を**Fig.2-9**に示す。光学顕微鏡には、キーエンス社製VHX-5000を用いた。また、浸漬前のコーティングを10 mm×10 mm程度の小サンプルにカットして、何ヶ所か断面観察を行った。**Fig.2-9**に示したように、コーティングはガラスフレークが積層した構造であることが確認できた。

2.3.4 等価回路モデルとフィッティング結果

Fig.2-10に塗装鋼板の劣化プロセスから推定される溶液/コーティング/素地金属の等価回路モデルを示す。**Fig.2-10**に示したように、コーティングの等価回路モデルは、溶液抵抗成分 R_e 、孔抵抗成分 R_{pore} 、コーティング/素地金属界面の分極抵抗 R_p 、および二重層容量 C_{dl} 、そして、コーティング内部の水の浸透に関係したCPEの5つの時定数を含むと考えられる。ただし、インピーダンスを支配する時定数は劣化段階によって変化することが想定される。そこで、**Fig.2-10**に示した等価回路モデルの中から、適切な回路素子を選定することで等価回路モデルを構築して解析を行った。**Fig.2-11**、**Fig.2-12**、**Fig.2-13**に測定データと各図に示した等価回路モデルで最適化したフィッティン

グカーブを示した。なお、食塩水の電気抵抗率はおよそ 20 (Ωcm)であり、測定面積は 43 (cm^2)であったことから、測定周波数範囲で、溶液抵抗成分の影響は無視できると考え、解析時には除外した。さらに、本研究で測定している範囲である高周波領域では、コーティング自体のインピーダンス特性のみが現れうるから、界面インピーダンス成分 R_p および C_{dl} は含める必要はないと考えられる。界面インピーダンス成分を加味した回路モデルは、重防食コーティングにふくれが生じた時点など、更なる劣化段階にて扱う必要がある。

Fig.2-11 に示したインピーダンス特性は、**Fig.2-4** で得られたものと同じである。すなわち、コーティングのインピーダンスは、理想誘電体からややずれて、ほぼ一定の位相角を示す CPE の特徴を示している。従って、解析は 1 つの CPE で行った。

Figs.2-12, 2-13 に示したように、浸漬 134 日、143 日および 233 日で得た位相角 θ は、周波数依存性を有していることが分かる。この結果は、CPE の他に何らかの時定数がインピーダンススペクトルに影響を及ぼしていることを示している。従って等価回路解析は、CPE と孔抵抗 R_{pore} の並列等価回路モデルで行った。

各インピーダンス特性図に示したように、等価回路モデルを用いたフィッティング曲線は、採取されたデータと良い一致を示した。以上のように、本コーティングのインピーダンスを、劣化プロセスに基づいて提案した等価回路によって解釈することができたといえる。

2.3.5 フィッティングパラメータ値

Table 2-1 に **Fig.2-12** と **Fig.2-13** のフィッティング曲線から得たパラメータの経時変化を示す。本節では、孔抵抗 (R_{pore}) について扱う。表から分かるように、浸漬 233 日目で得られた孔抵抗 R_{pore} は $10^4(\Omega)$ オーダーであった。Mayne and Scantlebury⁹⁾¹⁰⁾ は、コーティングが本質的に脆弱かつ電気抵抗が低い領域を有し、その値は、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8 (\Omega)$ の間になることを報告している。表にて得られた $10^4(\Omega)$ オーダー

という孔抵抗の値は、この文献値より小さいことから、この時点では、コーティングはかなり劣化していると考察される。加えて、コーティングのインピーダンスが小さいため、界面の時定数成分がインピーダンスに影響を及ぼしていることが示唆される。すなわち、本来であれば、このようなインピーダンス特性が得られた段階において、測定系の線形性を保つため電位振幅を低くする必要があったが、1 V(rms)にて継続して測定をしたため、コーティング/素地金属界面の非線形特性がコーティング自体のインピーダンスに影響を及ぼし、測定の線形性が保たれていなかった可能性がある。以上のことから、 $R_p < 10^5(\Omega)$ の段階のデータはこれ以降の議論では除外することとした。

2.3.6 CPE パラメータ値の経時変化追跡

Fig.2-14に浸漬198日までのCPEパラメータのモニタリング結果を示す。ただし、孔抵抗 $R_p < 10^5(\Omega)$ のデータ(浸漬126,211,226,233日)は、**Fig.2-14**から除いている。本図から分かるように、CPEパラメータの T 値は緩やかな増大を n は徐々に減少する傾向を示している。ここで、第1章で示したCPEの式を再び示す。

$$Z = \frac{1}{T(j\omega)^n} \quad (2-1)$$

上式のパラメータは、下記の通りである。

Z = CPE のインピーダンス [$Z = Z' + j Z''$]

j = 虚数単位 [$j^2 = -1$]

ω = 角速度 [rad/s]

n = CPE 乗数 [$-1 \leq n \leq 1$]

T = CPE 定数 [$s^n \Omega^{-1}$ or Fs^{n-1}]

CPE 定数 T は、 Ω^{-1} の次元を有することから、測定系の導電率と相関

があるパラメータといえる。また n は一定となる位相角 θ と(2-2)式のような関係にあることが知られている。

$$\theta = -\frac{1}{2}\pi n \quad (2-2)$$

(2-1)(2-2)式から T の増加は導電率の増大を、 n の減少は容量特性の損失($-1/2\pi$ が理想誘電体である)を示しているといえる。それ故、本結果は、電解質溶液の浸透に起因したコーティングの電気的特性の変化(バリヤ性の低下)を示唆している。

一方で **Fig.2-14** において、浸漬 100 日以降では点線の矢印で示したように、バリヤ性が増大するような特徴が時折見られた。この特徴は、腐食生成物の孔内部への堆積¹⁰⁾によって、錆層が形成したことを示していると推察される。推定した界面での劣化プロセスは以下の通りである；(i) 電解質溶液がコーティング/素地金属界面に到達すると、アノード溶解と溶存酸素の消費反応が微小領域で同時に生じるミクロセル腐食が起こる；(ii) 鉄のアノード溶解と酸素による還元反応によって、腐食生成物が孔内部に蓄積する(堆積する腐食生成物としては、鉄水酸化物(FeOOH)やマグネタイト(Fe_3O_4)などが想定される¹¹⁾)；(iii) 腐食生成物の蓄積がさらに進行すれば、極めて緻密な錆層が形成する。これらのことから、**Fig.2-14** で見られたバリヤ性の増大を示唆する特徴は **Fig.2-15** に示したような、腐食生成物の孔内部への蓄積の劣化モデルで説明できると考察される。

見た目には健全なコーティングにおける鉄素地の腐食とインピーダンスの相関を検証するため、目視欠陥は見られないが、腐食電位が検出される試験片を作製し、インピーダンス測定を行った。当該試験片は **Fig.2-16** に示した静的 3 点曲げ装置を用いて実験室にて作製した。未浸漬の塗装鋼板表面に固定したアクリル樹脂の円筒(面積 9.6 cm^2)内部に、3.5 wt.%NaCl 水溶液を注ぎ、参照電極として Ag/AgCl 電極を設置した状態で静的 3 点曲げ装置に取り付けた。試験片の中央長手

方向より 35 mm の 2 箇所を上面で固定し、中央の長棒を押し上げることで荷重を加え、腐食電位が検出された段階で除荷した。このようにして得られた試験片は、目視においてクラックは確認できなかったことから、微小クラックが形成されていると考えられる。インピーダンス測定は **Fig.2-1(a)** で示した 2 電極式で行った。セル構成は同様であるが、測定装置には、ポテンショスタット Solatron SI 1287 及び周波数応答解析装置 Solatron SI 1260 を用いた。電位振幅は $0.1 V_{p-p}$ 、周波数範囲は 1 kHz~100 kHz (10 points/decade) とした。結果を **Fig.2-17** に示す。図には、荷重負荷 5 日後と 20 日後のデータを示した。なお、浸漬期間に亘って赤さびの発生といった目視で検知できる腐食痕跡は塗膜表面に確認されなかった。本図より、20 日後に採取したデータの方が、インピーダンスの絶対値が増大していることが分かる。この結果は、微小クラック内でマイクロセル腐食が生じ、腐食生成物が堆積したことを示唆している。この検証は、腐食電位が検出されるような界面インピーダンスが支配的な状況であるため、その解釈は十分留意する必要がある。しかし、健全な塗膜での浸透や導電性パスによって生ずる腐食反応は、微小クラックで生じるものより、更に小さいと想定されるから、緻密となった腐食生成物の堆積層がコーティングのインピーダンスに影響を及ぼしうる可能性は十分にあると考察される。

2.3.7 長期間浸漬を経たコーティングにおけるインピーダンス特性

長期間浸漬後のコーティングのインピーダンス特性について検証するため、実石油タンクのフィールド調査を行い、データを採取した。結果を **Fig.2-18** に示す。データを採取したのは、オイルインより 266 ヶ月が経過した石油タンクであり、その底板にはビニルエステル樹脂系ガラスフレークコーティングが施されている。開放検査中の石油タ

ンク内部にて、目視で物理損傷が見られない箇所(平均膜厚：943 μm ，作用極面積：100 cm^2)を選定し，ウェスで汚れをよく拭き取った後，**Fig.2-1(b)**に示した構成で測定を行った。なお比較として，浸漬させない試験片(平均膜厚：436 μm ，作用極面積：25 cm^2)のインピーダンスデータを図中に示す。図中のプロットに重なるように引いた直線は，1つのCPEを用いて解析したフィッティング結果である。

Fig.2-18 より，実タンクコーティングのインピーダンスデータは，未浸漬コーティングのものとは比べて理想誘電特性からのずれが大きく，また，一定の位相角 θ で推移していることが分かる。さらに，フィールドデータとCPEを用いたフィッティング直線は，良好な一致を示したといえる。これらのことから，長期間浸漬した段階においても，コーティングのインピーダンスはCPEの等価回路で表現することができると考察される。前述のように，測定箇所では，ふくれのような劣化傾向は目視で確認できなかったことから，おそらく高分子鎖の切断のような不可逆かつ目視で検出困難な化学劣化がコーティングにて進行したと推察される。すなわち，脆弱となったコーティングの網目構造に導電性ペーストが浸透する挙動が，インピーダンスのCPE特性として現れたと考察される。

2.3.8 Power-law モデルを用いたインピーダンス特性の解釈

A.S.Nguyen ら¹²⁾は，有機コーティングのインピーダンス特性を第一章で述べた Power-law モデルを用いて解釈している。彼らの論文では，本研究で得られたような，高周波領域において，ほぼ一定の位相角を示すようなインピーダンス特性が Power-law モデルで解釈できることを示している。有機コーティングのように電気抵抗率が十分大きい(例えば $10^{10}(\Omega\text{cm})$ 以上)測定系では，Power-law モデルのインピーダンス式は，以下の(2-3)式で表される。なお，右式にはCPEの基礎式(2-1)を示した。

$$Z_{pl} = \frac{g}{A} \frac{d\rho_d^{1/\gamma}}{(j\omega\varepsilon\varepsilon_0)^{(\gamma-1)/\gamma}} = \frac{1}{T(j\omega)^n} \quad (2-3)$$

Power-law インピーダンスの式と, (2-1)の CPE の基礎式の比較からも明らかなように, CPE パラメータの T と n は(2-4)式のように表されることが分かる。

$$T = \frac{A}{gd\rho_d} (\rho_d\varepsilon\varepsilon_0)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{A\varepsilon\varepsilon_0}{gd} \left(\frac{1}{\rho_d\varepsilon\varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad (2-4)$$

$$n = \frac{\gamma-1}{\gamma} \text{ or } \frac{1}{\gamma} = 1-n$$

(ただし $\gamma > 2$, $0.5 < n < 1$, $(\rho_d\varepsilon\varepsilon_0)^{-1} > 2\pi f > (\rho_0\varepsilon\varepsilon_0)^{-1}$)

上式のパラメータは, A が測定面積[cm²], ε が比誘電率, ε_0 が真空の誘電率[8.85×10^{-14} F cm⁻¹], ρ_d がコーティング/電解質溶液界面の電気抵抗率[Ω cm], ρ_0 がコーティング/素地金属界面の電気抵抗率[Ω cm], d がコーティングの膜厚[cm], γ が膜厚方向に対する電気抵抗の分布がどのような形状(関数)であるかを定める乗数, そして, g が式展開の過程で導出される補正関数[$g = 1 + 2.88(1-n)^{2.375}$] である。

(2-4)式から, CPE パラメータの n は分布の形状を決める乗数(すなわち γ), そして T は, n 値, 電気抵抗率や誘電率といった物性値, 膜厚, そして測定面積によって決まる絶対値に相当するものであると考察される。このように, 本モデルを用いることで, 物理的特性を考慮した上でインピーダンス特性を解釈できうと思われる。

ここで, CPE パラメータの n 値を用いて, 未浸漬および長期浸漬時のコーティング内部の電気抵抗率分布形状の比較を試みる。先に示したように, 未浸漬と長期浸漬時のコーティングは, 膜厚や測定面積が異なるため, T 値での絶対値の単純な比較は難しいと思われる。そこで, 物性値に左右されず分布の形状によって定まる n 値((2-2)式からすれば, n 値は位相差に対応し, コーティングが容量性か抵抗性かと

いう性質を反映するため、面積や膜厚の影響を受けない)を用いることとした。

Power-law モデルでは、電気抵抗率の分布を(2-5)式で仮定している。

$$\frac{\rho}{\rho_d} = \left(\frac{\rho_d}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_0}\right) \xi^\gamma \right)^{-1} \quad (2-5)$$

ρ は膜厚規格化距離 $\xi(=y/d)$ におけるコーティング内の電気抵抗率、また先にも述べたが、 ρ_d はコーティング電解質溶液界面の電気抵抗率、 ρ_0 はコーティング/素地金属界面の電気抵抗率を示している。(2-5)式において、規格化距離 ξ に対応する電気抵抗率 ρ を求めるために必要なパラメータは、 γ 、 ρ_0 、 ρ_d である。以下で各パラメータの算出について述べる。

まず、先に示したように γ は(2-4)式に従い、CPE パラメータ n から求めることができる。すなわち、未浸漬コーティングの n 値は $n=0.977$ であったから $\gamma=(1/(1-n))=43.7$ 、長期浸漬コーティングにおける n 値は $n=0.879$ であったから $\gamma=(1/(1-n))=8.30$ とした。

次にコーティング/素地金属界面の電気抵抗率 ρ_0 であるが、素地金属界面付近において、電解質溶液の浸透が極めて少ないとすれば、浸漬させていないコーティングの電気抵抗率とみなせるため、乾燥コーティングのインピーダンス特性から求めることができると考えられる。

まず Fig.2-3 に示した乾燥コーティングのインピーダンスを CPE と塗膜抵抗 R_f の並列等価回路モデルで等価回路解析をし、電解質溶液が浸透していないため、塗膜そのものの直流成分に相当する R_f を抽出したところ、 $R_f=9.38 \times 10^8(\Omega)$ であった。さらに、以下の(2-6)式を用いることで、塗膜抵抗 R_f から ρ_0 を算出することができる。

$$\rho_0 = \frac{R_f A}{d} \quad (2-6)$$

ここで、測定面積 $A = 9 \text{ (cm}^2\text{)}$ 、膜厚 $d = 373 \text{ (}\mu\text{m)}$ であったから、(2-6)式に基づき、コーティングの電気抵抗率を $\rho_0 = 2.3 \times 10^{11} \text{ (}\Omega\text{cm)}$ と算出した。

最後に電解質溶液/コーティング界面の電気抵抗率 ρ_d であるが、(2-4)式の T 値を示す式を変形し、(2-7)式から求めることができると考えられる。

$$\rho_d = \left(\frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \right) \left(\frac{Tgd}{A\varepsilon \varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{1-n}} \quad (2-7)$$

本式において、測定面積 A 、膜厚 d 、真空の誘電率 $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ (F cm}^{-1}\text{)}$ 、および CPE パラメータの n と T は分かっているから、比誘電率 ε を求めれば、 ρ_d を算出することができる。この比誘電率 ε は、高周波におけるインピーダンス特性から算出される容量特性値より求めることができることが知られており、容量値はインピーダンスの虚数成分を用いて、(2-8)式が与えられる^{13),14)}。

$$C_{\text{HF}} = (-2\pi f Z_{\text{im}})^{-1} \quad (2-8)$$

さらに理想誘電体の式から、比誘電率 ε は(2-9)式で求めることができる。

$$\varepsilon = \frac{C_{\text{HF}} d}{A \varepsilon_0} \quad (2-9)$$

ここで **Fig.2-18** において、最も高周波である 10 kHz におけるインピーダンスの虚数成分 Z_{im} を用いて、比誘電率 ε を算出すると、未浸漬のコーティングにおける比誘電率 $\varepsilon = 3.3$ 、長期浸漬させたコーティングにおける比誘電率 $\varepsilon = 9.3$ と算出される。求めた比誘電率 ε と各種パ

ラメータ値を(2-7)式に代入し、未浸漬のコーティングにおける電解質溶液/コーティング界面の電気抵抗率 $\rho_d=6.8 \times 10^7(\Omega\text{cm})$ と、長期浸漬時のコーティングでは $\rho_d=1.8 \times 10^7(\Omega\text{cm})$ と算出することができた。

以上より求めた γ , ρ_0 , ρ_d の値を(2-5)式に代入して得た電気抵抗率の分布を **Fig.2-19** に示す。横軸にコーティング内部の電気抵抗率 ρ を、縦軸に膜厚規格化距離 $\xi(=y/d)$ をプロットしたものである。本図より、長期間浸漬させたコーティングの方が、未浸漬のものとは比べて、電気抵抗率 ρ が ρ_0 で一定になるまでの深さ(以下、浸透深さ $x=1-\xi$)が、深いことが分かる。電気抵抗率のオーダーが 10^{11} なる浸透深さ x を目安として求めると、未浸漬のコーティングで $x_0=1-\xi_0=1-0.84=0.16$ 、長期浸漬させたもので $x_t=1-\xi_t=1-0.33=0.67$ であった。未浸漬コーティングの浸透深さ x_0 をコーティング表面の不均一性により現れる初期値とすれば、コーティング/素地金属界面からの距離 $\xi_0=0.84$ を相対的に 1 と見なすことで、長期浸漬時の相対的な浸透深さ x_{tr} を算出することができる。つまり、 $1: 1-x_{tr}=0.84:0.33$ より長期浸漬時の相対浸透深さは $x_{tr}=0.61$ となり、約 61%浸透したと解釈することができる。以上のことから、Power-law モデルを用いて CPE パラメータを解釈することで、電解質溶液が深部まで浸透した状態を定量的に表現できたと考察される。

いくつかの文献において、コーティング内部における水やイオン種は、高分子構造の隙間、低架橋密度領域、微小欠陥といった脆弱部に侵入するもの^{10),15),16)}、さらに、独立した球滴として存在するもの^{17),18)}など、かなり多様化していることが報告されている。また、ガラスフレークの添加等によって高機能化したコーティング系に関しては、コーティング/電解質溶液界面から、素地金属に至るまでの電解液成分が、極めて長い距離を迂回するように侵入すると考えられる。これらに加えて、経時変化に伴い化学劣化が進行するとすれば、水や電解質の分布様態は、非常に複雑化することが想定される。本検証結果を踏まえると、重防食コーティング内部の複雑な電解液の分布を反映したインピーダンス特性は、CPE を用いた等価回路モデルによって、

簡易に表現することができるかと期待される。

2.4 結言

ビニルエステル樹脂系ガラスフレークコーティングのインピーダンス特性を、実験室での塩水浸漬試験および実石油タンクでのフィールド調査によって検証した。その結果、浸漬初期から長期間を経た段階に至るまで、コーティングのインピーダンス特性は、位相角 θ が、理想誘電特性(-90°)からずれ、かつ、ほぼ一定の角度で推移するような CPE の特徴を有することが分かった。この CPE の特徴は、コーティング内部への電解液の侵入によって生じることが明らかとなった。さらに、等価回路解析より得た CPE パラメータ値を用いることで、電解液の侵入に関係したコーティングの電気的特性の変化、すなわち、バリア性の低下をモニタリング出来ることを実証した。

次章では、実タンクで採取したデータについて更なる解析を行い、重防食コーティングの劣化メカニズムについて検証する。

第 2 章 参考文献)

- 1) S. M. Mirabedini, G. E. Thompson, S. Moradian and J. D. Scantlebury, Corrosion performance of powder coated aluminium using EIS, *Prog.Org.Coat.* 46 (2003) 112.
- 2) N. Tahmassebi, S. Moradian and S. M. Mirabedini, Evaluation of the weathering performance of basecoat/clearcoat automotive paint systems by electrochemical properties measurements, *Prog.Org.Coat.* 54 (2005) 384.
- 3) R. E. Lobnig, W. Villalba, K. Goll, J. Vogelsang, I. Winkels, R. Schmidt, P. Zanger and J. Soetemann, Development of a new experimental method to determine critical pigment-volume-concentrations using impedance spectroscopy, *Prog.Org.Coat.* 55 (2006) 363.
- 4) D. F. Roeper, D. Chidambaram, C. R. Clayton and G. P. Halada: Development of an environmentally friendly protective coating for the depleted uranium-0.75 wt.% titanium alloy: Part V. Electrochemical impedance spectroscopy of the coating *Electrochim.Acta*, 53 (2008) 2130.
- 5) F. E. Bedoya, L. M. Gallego, A. Bermúdez, J. G. Castaño, F. Echeverría, J. A. Calderón and J. G. Maya, New strategy to assess the performance of organic coatings during ultraviolet-condensation weathering tests, *Electrochim. Acta* 124 (2014) 119.
- 6) M. Asari, T. Tsuru and S. Haruyama, *Boshoku-Gijutsu (Presentry Zairyo-to-Kankyo)* 36 (1987) 134.
- 7) J.T. Zhang, J.M.Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS, *Prog. Org. Coat.* 51 (2004) 145.
- 8) Liu Jie, Li Xiang-Bo, Wang Jia, Luo Tian-Yuan, Wang Xiao-Ming, Studies of impedance models and water transport behaviours of epoxy coating at hydrostatic pressure of seawater, *Prog. Org. Coat.* 76 (2013) 1075.
- 9) J.E.O. Mayne and J.D.Scantlebury, Ionic conduction in polymer films:

IV. The effect of pigmentation with iron oxide, *Br. Polym. J.* 3 [5] (1971) 237.

10) E. O. Eltai, J. D. Scantlebury and E. V. Koroleva, Protective properties of intact unpigmented epoxy coated mild steel under cathodic protection, *Prog. Org. Coat.* 73 (2012) 8.

11) M. Hattori, A. Nishikata and T. Tsuru, EIS study on degradation of polymer-coated steel under ultraviolet radiation, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2080.

12) A. S. Nguyen, M. Musiani, M. E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet and V. Vivier, Impedance analysis of the distributed resistivity of coatings in dry and wet conditions, *Electrochim. Acta* 179 [10] (2015) 452.

13) G. Bouvet, D. D. Nguyen, S. Mallarino and S. Touzain, Analysis of the non-ideal capacitive behavior for high impedance organic coatings, *Prog. Org. Coat.* 77 (12A) (2014) 2045.

14) K. N. Allahar, B.R.Hinderliter, D.E.Tallman and G.P.Bierwagen, Water transport in Multilayer Organic Coatings, *J. Electrochem.Soc.* 155 [8] (2008) F201.

15) M. Itagaki, A. Ono, K. Watanabe, H. Katayama and K. Noda, Analysis on organic coating film degradation by dynamic impedance measurements, *Corros. Sci.* 48 (2006) 4802.

16) T. Nguyen, J. B. Hubbard and J. M. Pommersheim, Unified model for the degradation of organic coatings on steel in a Neutral electrolyte, *J.Coat.Technol.*, 68 [855] (1996) 45.

17) B. R. Hinderliter, S. G. Croll, D. E. Tallman, Q. Su and G.P.Bierwagen, Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties, *Electrochim. Acta* 51 [21] (2006) 4505.

18) 増子昇,塗膜下腐食の発生と進行,防食技術,30 (1981) 699.

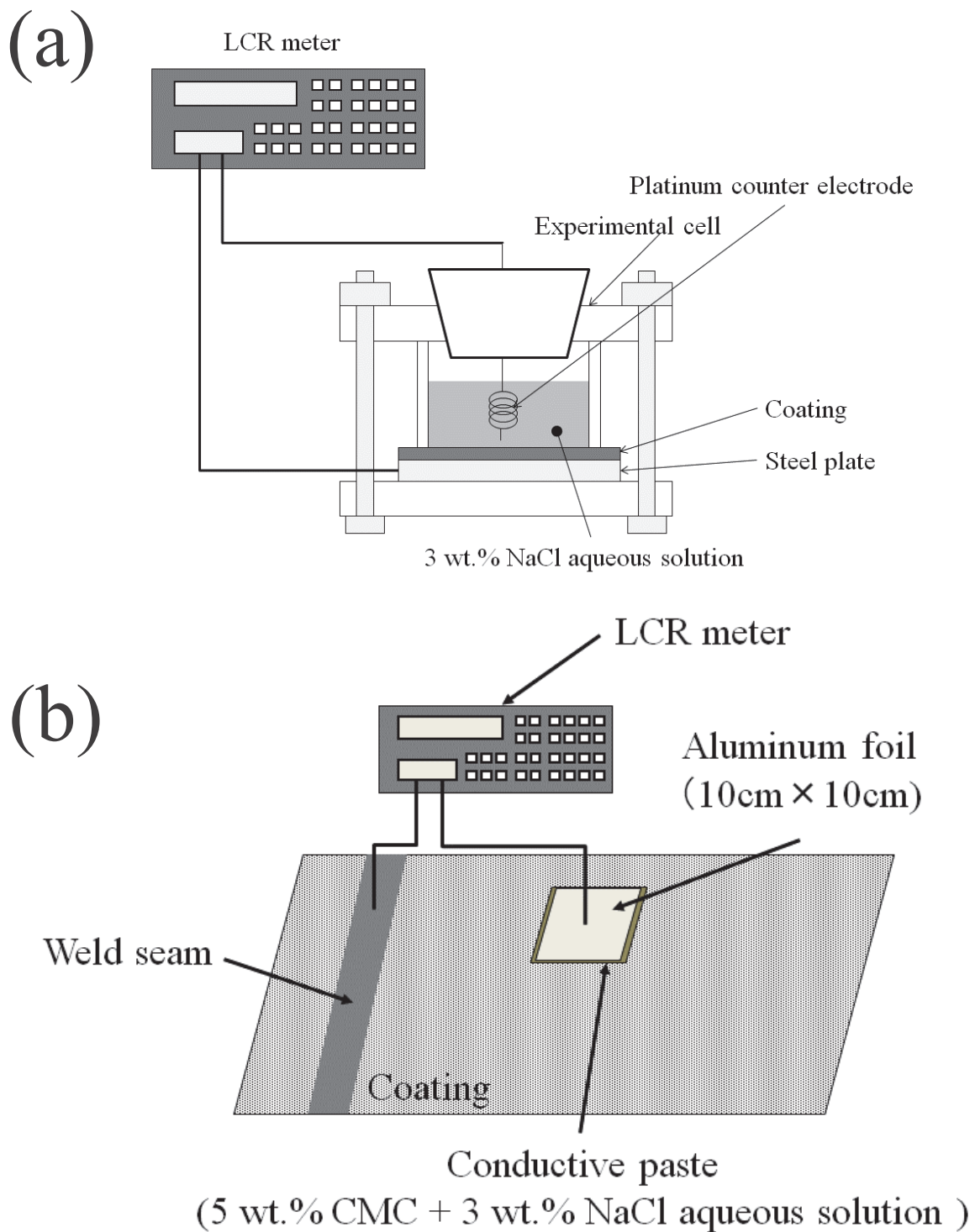


Fig.2-1 Schematic diagram of impedance measurements by using LCR meter:(a) laboratory evaluation setup and (b) field evaluation setup.

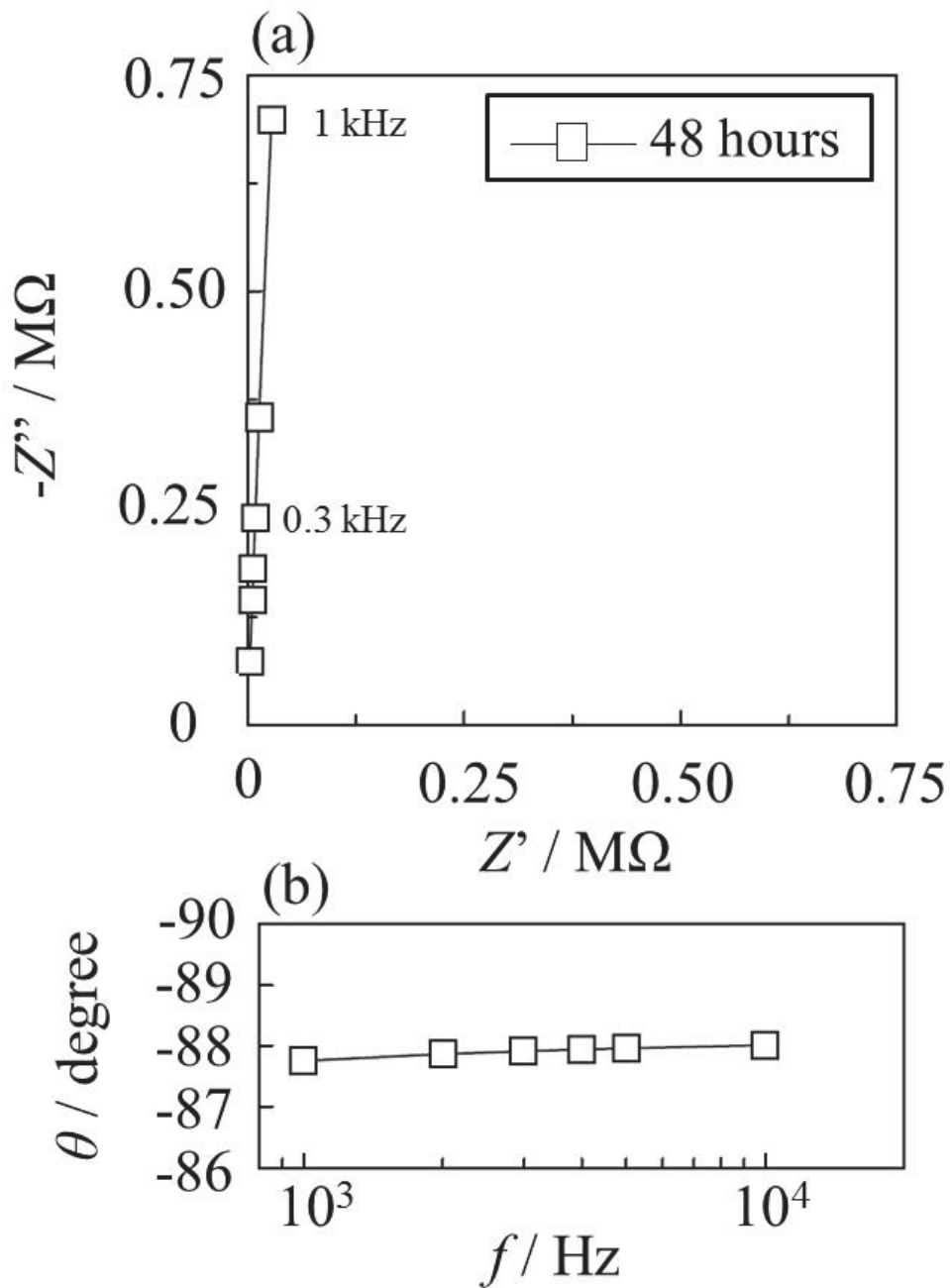


Fig.2-2 Typical impedance spectrum obtained for a vinyl ester resin organic coating containing glass flakes applied on a steel plate in a 3 wt.% NaCl aqueous solution for the following: (a) Nyquist plots and (b) the phase angle.

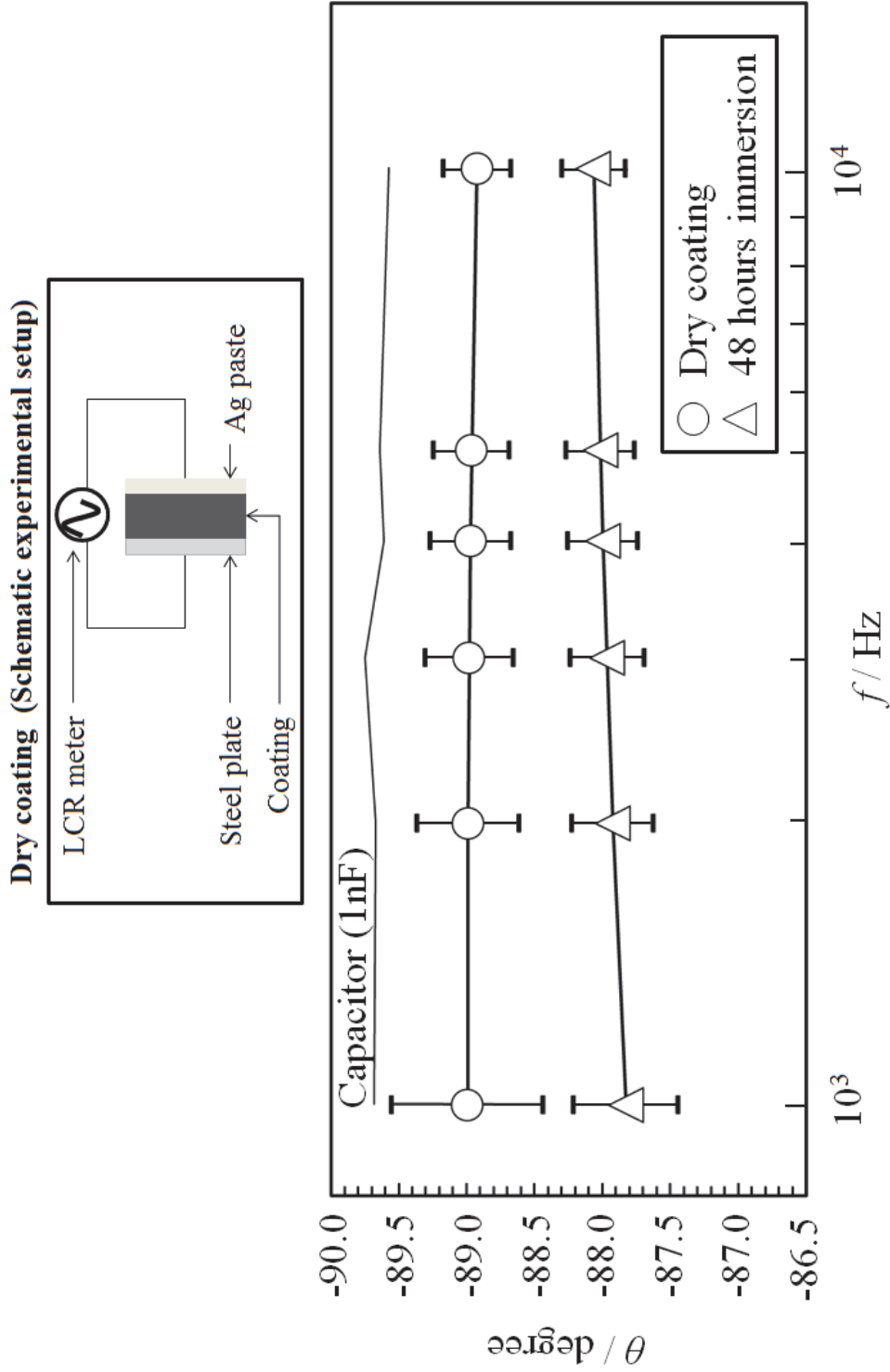


Fig.2-3 Comparison between the phase angles obtained for the coating after 48 hours immersion and under dry condition.

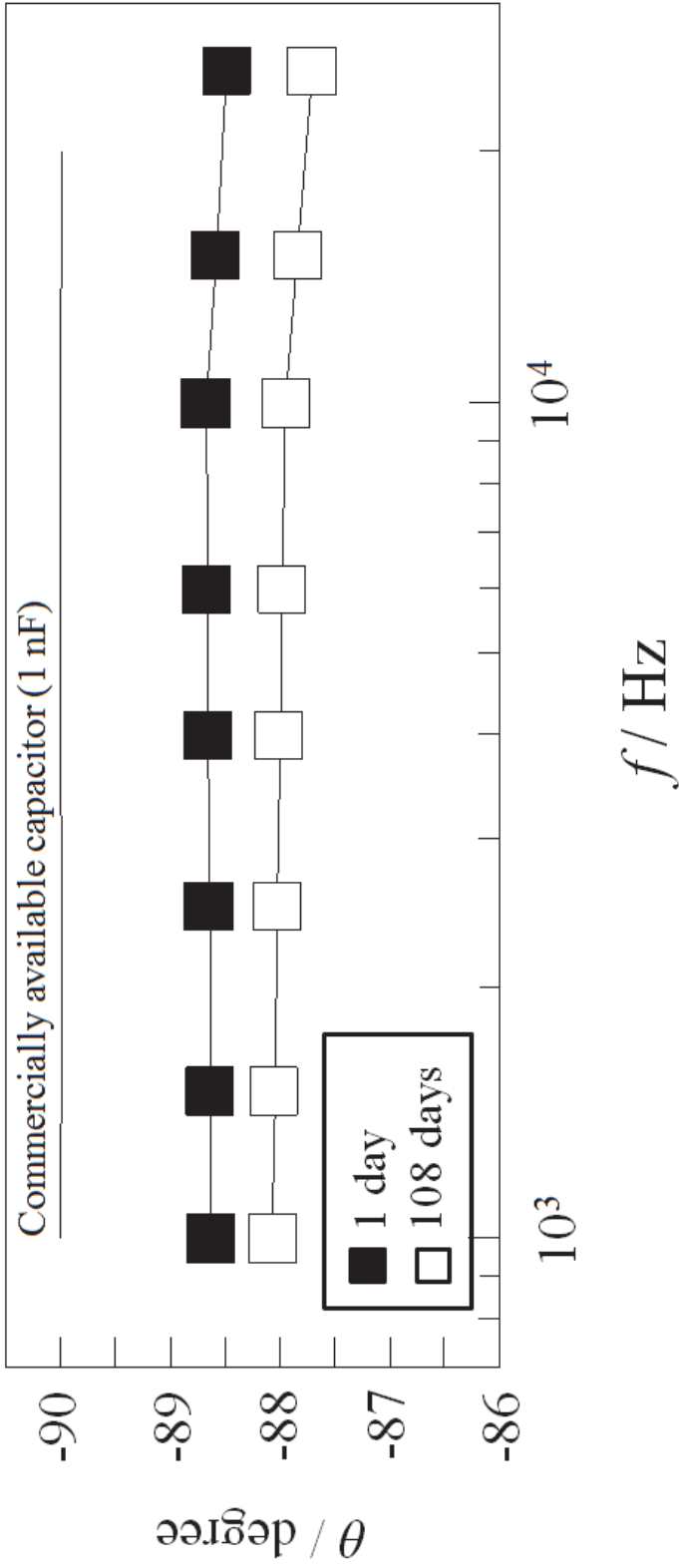


Fig.2-4 Phase angle of the impedance for the vinyl ester organic coating containing glass flakes applied on a steel plate in a 3 wt.% NaCl solution

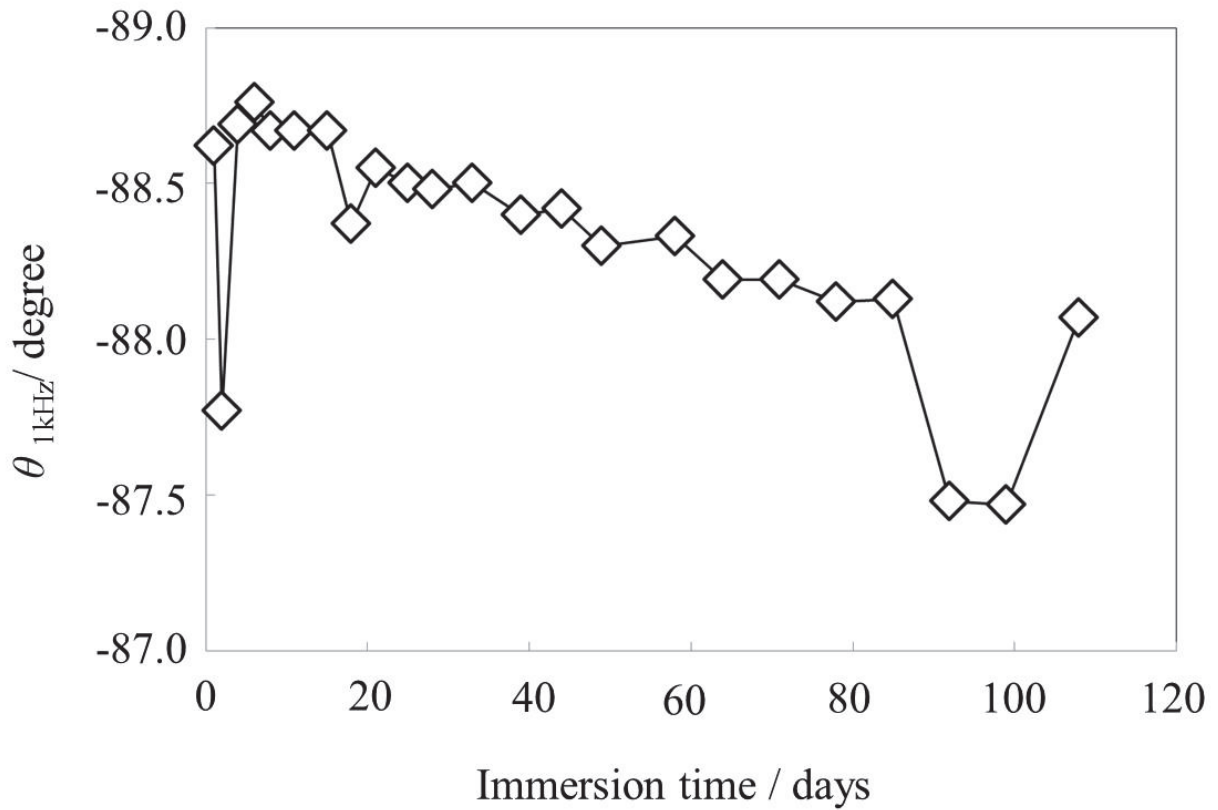


Fig.2-5 Changes in the phase angle at 1 kHz obtained for a vinyl ester resin organic coating containing glass flakes applied on a steel plate in a 3 wt.% NaCl aqueous solution until 108 days immersion.

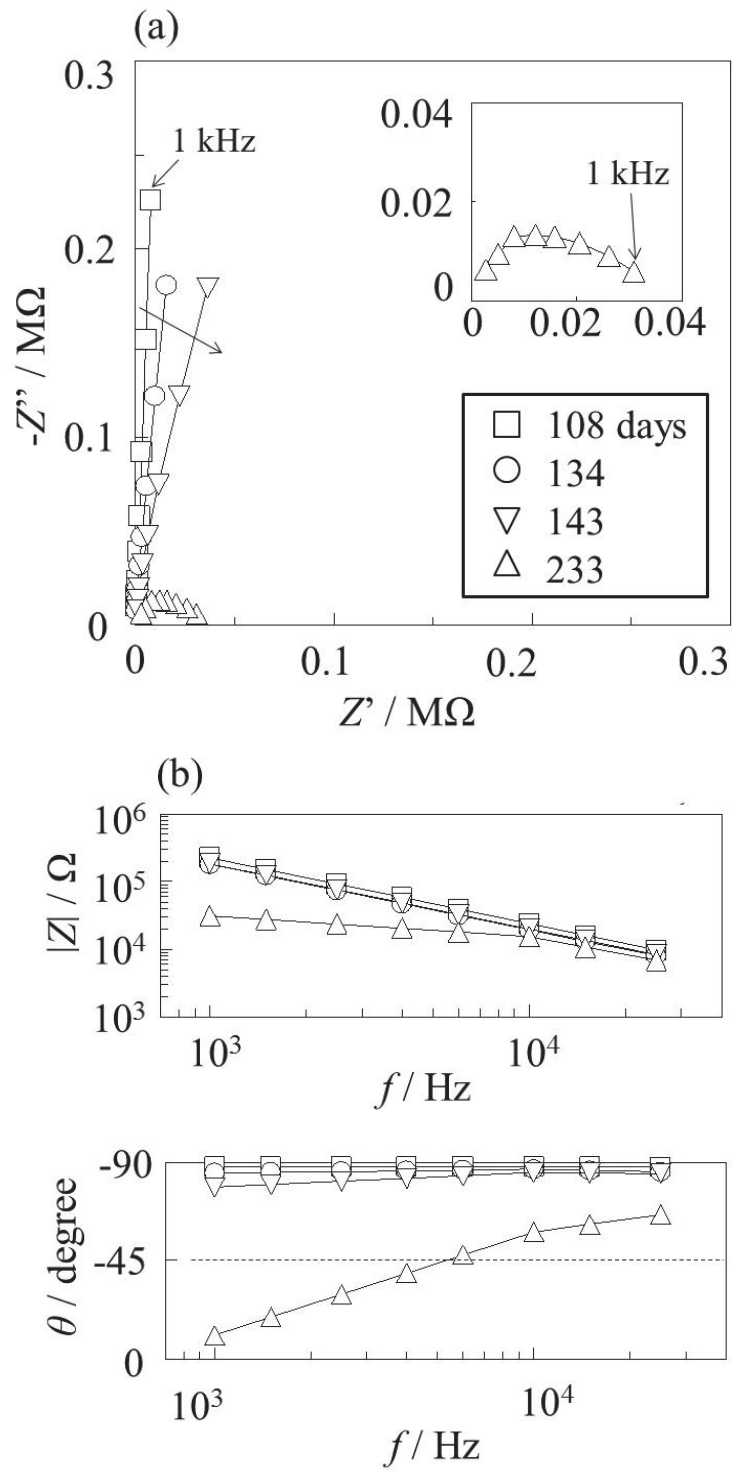


Fig.2-6 Change in typical impedance spectra for the vinyl ester organic coating containing glass flakes applied on a steel plate in a 3 wt.% NaCl solution until 233 days immersion duration :(a)Nyquist and (b) Bode plot.

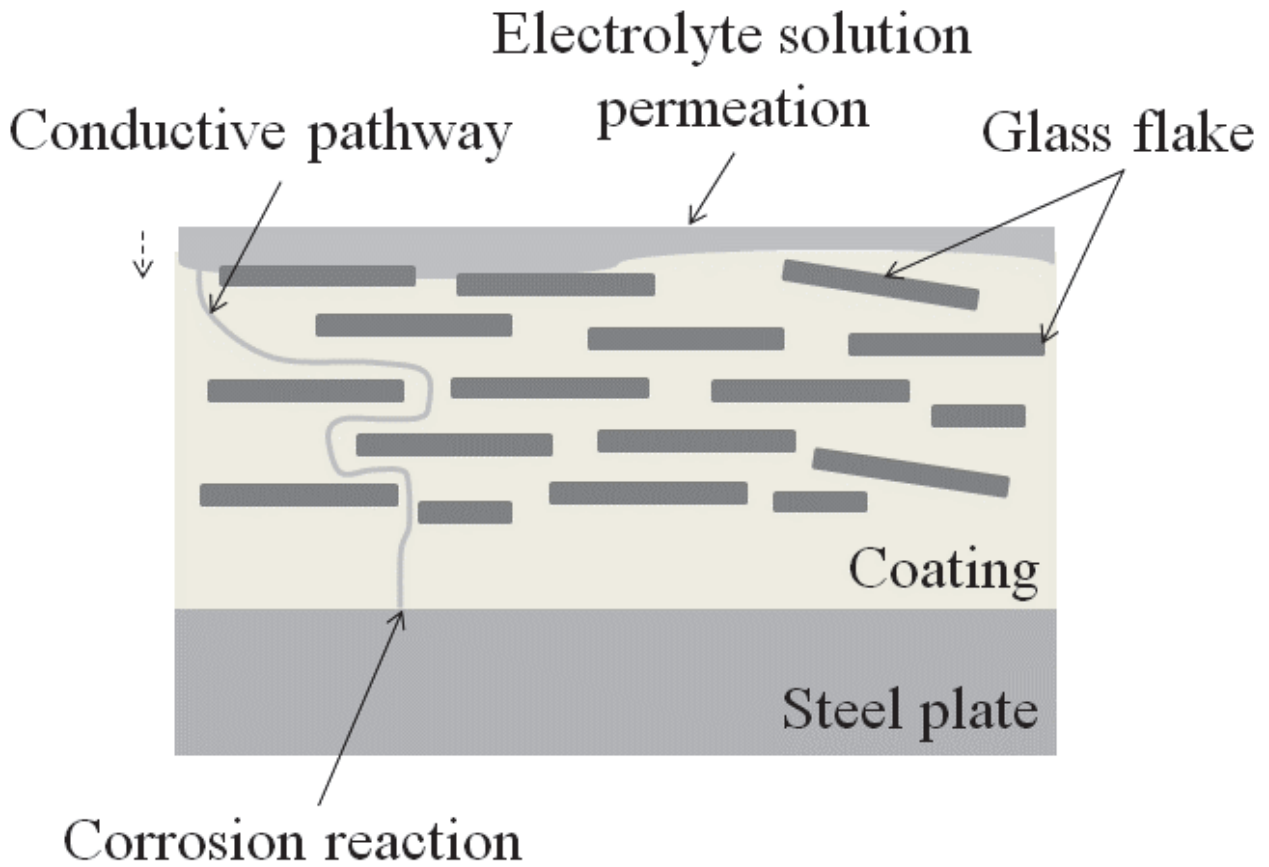


Fig.2-7 Degradation model of a vinyl ester organic coating containing glass flakes on a steel plate in a NaCl solution.

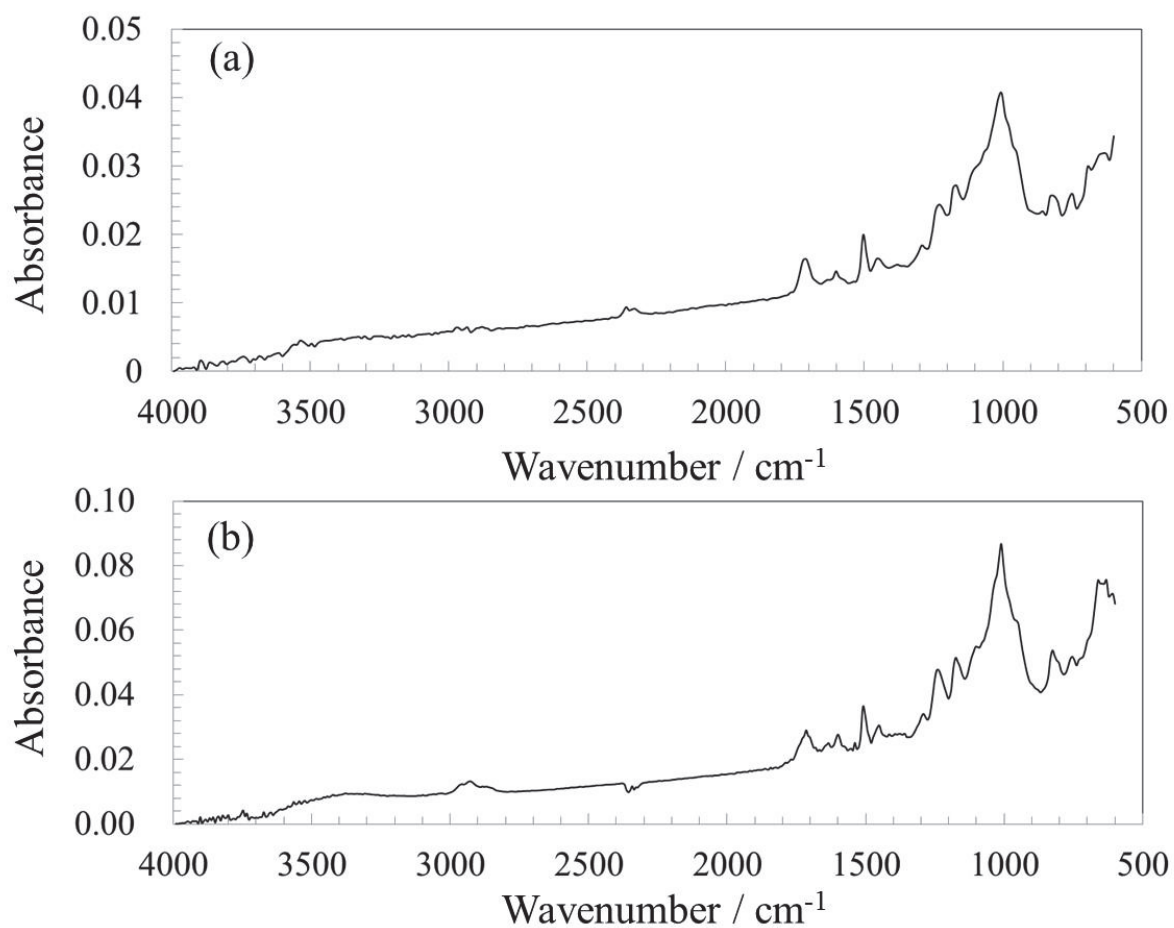


Fig.2-8 Comparison of FT-IR-ATR spectra of a vinyl ester organic coating containing glass flakes between before immersion (a) and after immersion for 99 days (b).

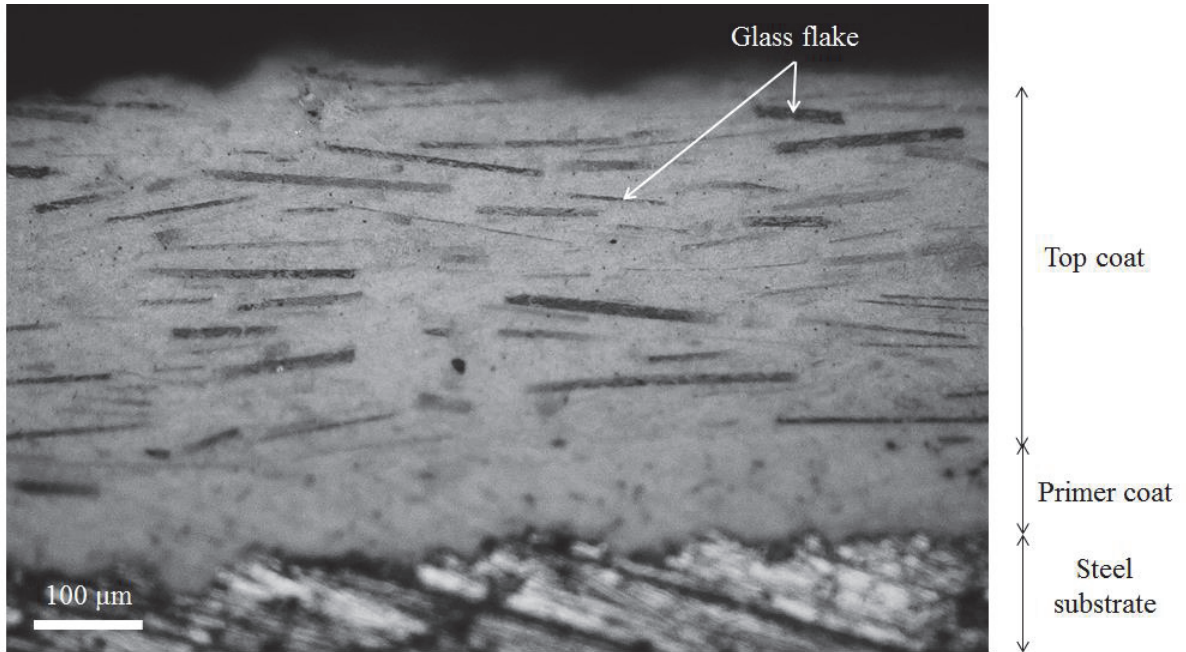


Fig.2-9 Cross-sectional view of a vinyl ester organic coating containing glass flakes on a steel plate.

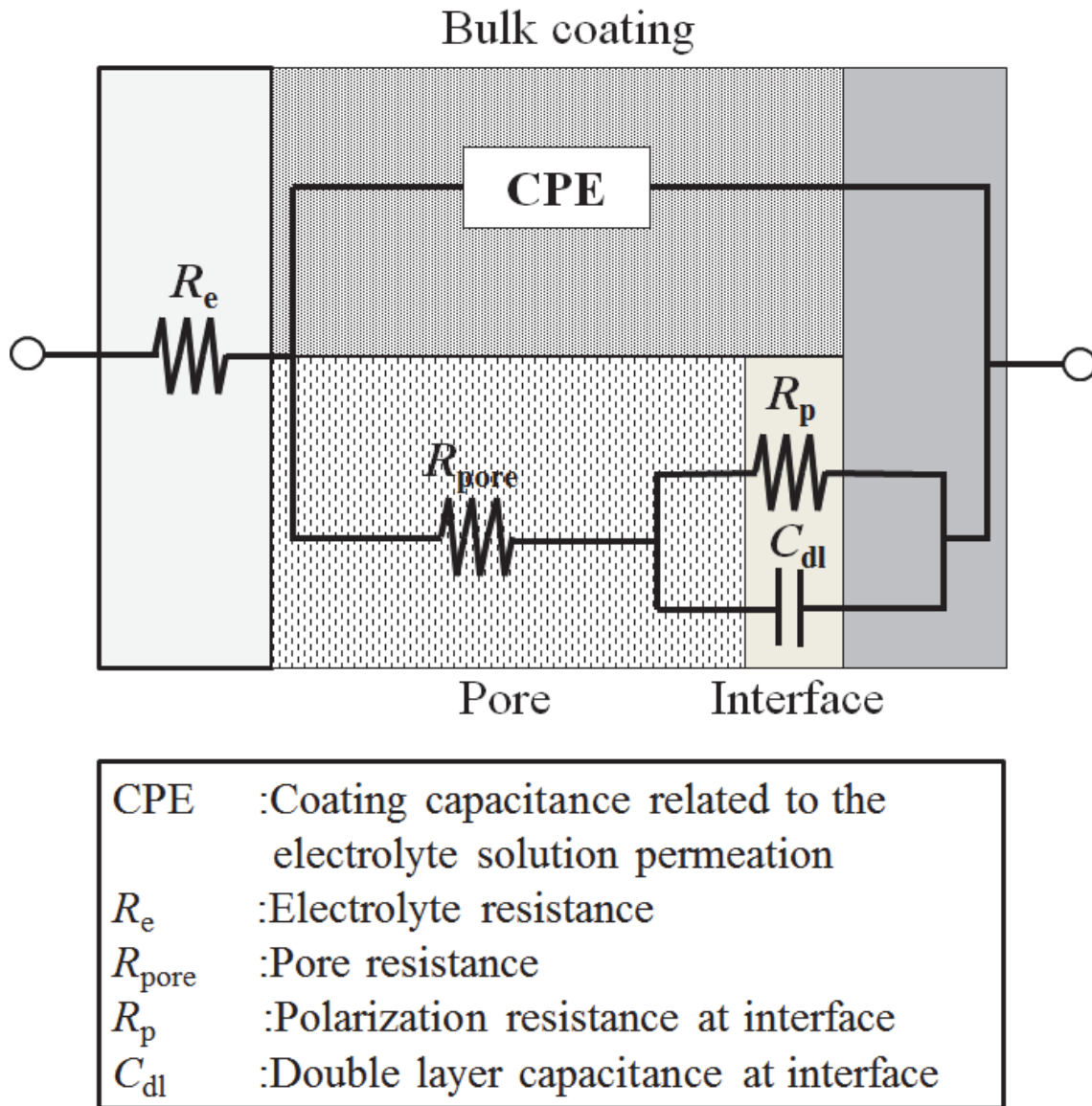


Fig.2-10 Assumed electrical equivalent circuit model of an electrolyte/coating/steel substrate system.

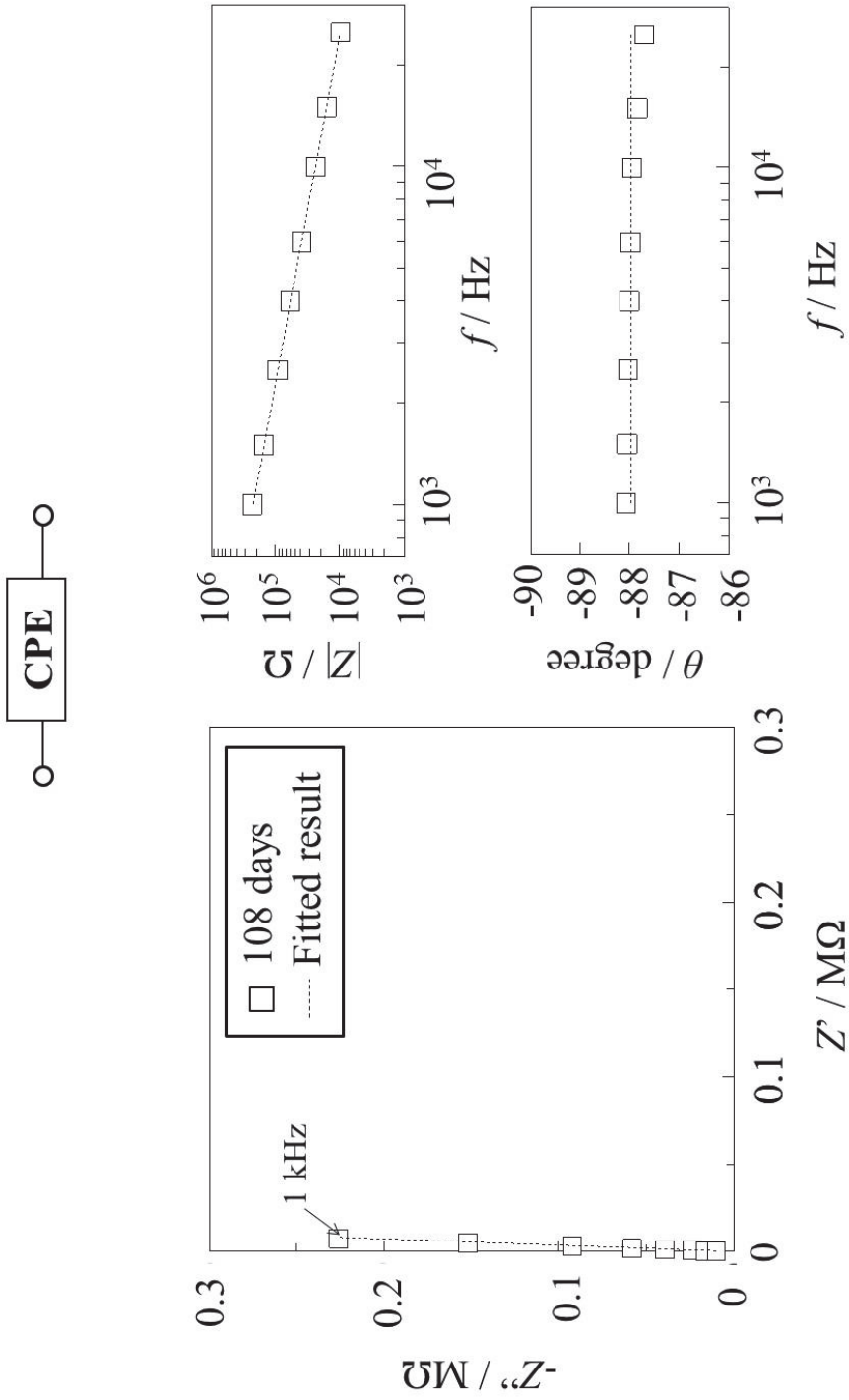


Fig.2-11 Experimental plots obtained for 108 days and fitted results using the EEC of 1 CPE.

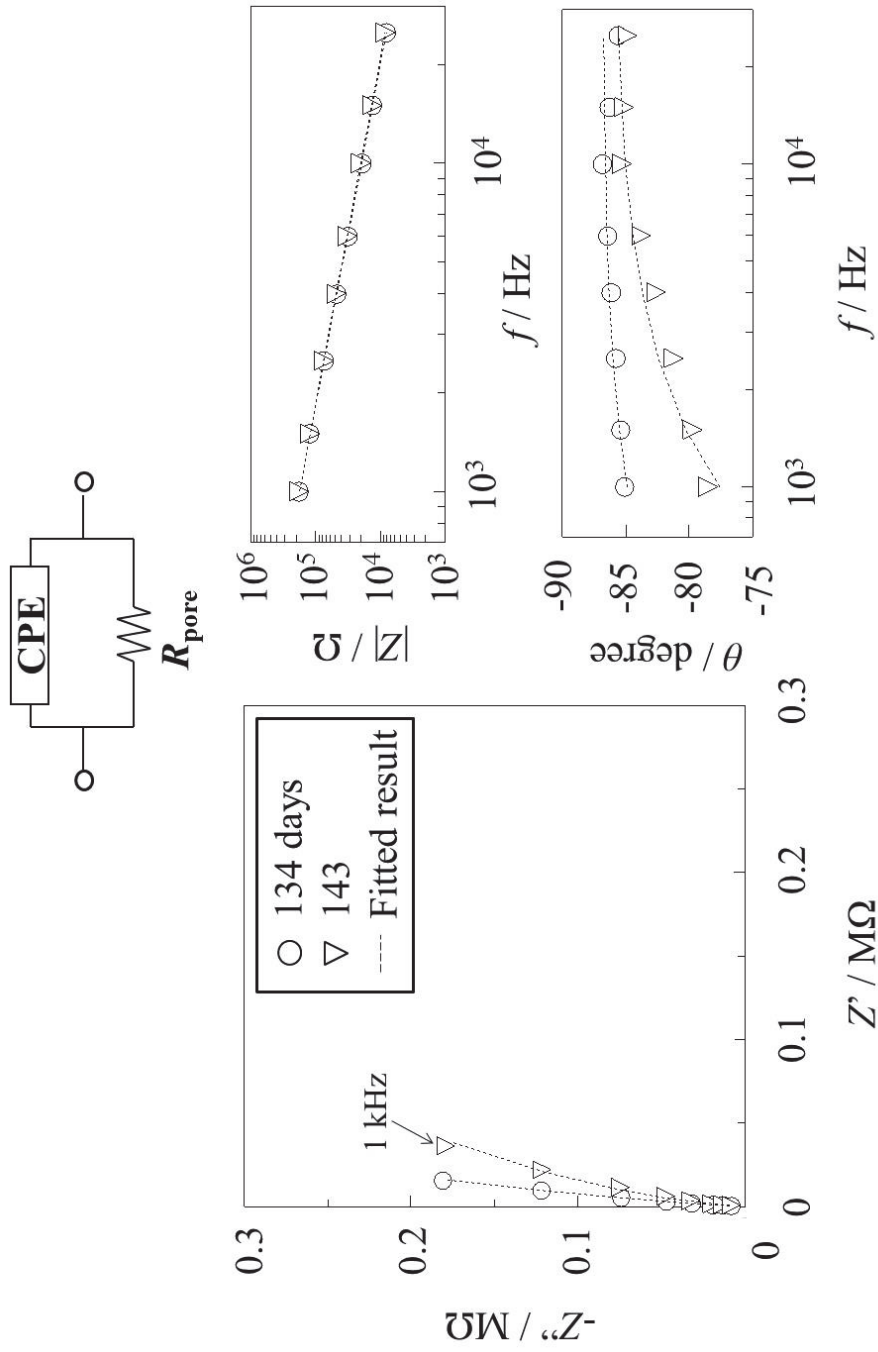


Fig.2-12 Experimental plots obtained for 134 and 143 days immersion and fitted results using the EEC of parallel combination of CPE and R_p .

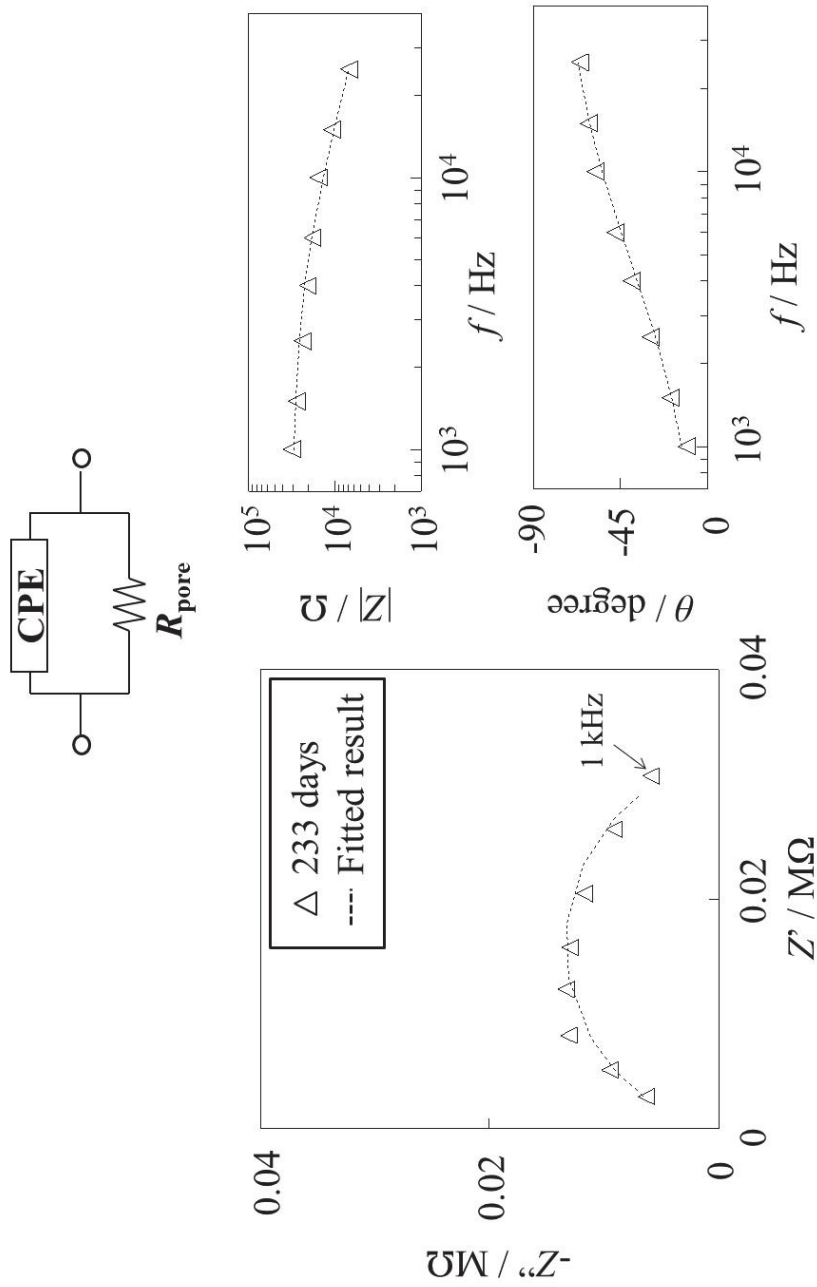


Fig.2-13 Experimental plots obtained for 233 days immersion and fitted results using the EEC of parallel combination of CPE and R_{p} .

Table 2-1 Typical fitted values for parameters in the electrical equivalent circuit of an electrolyte/coating/metal system.

Immersion duration (day)	$R_{\text{pore}}(\Omega)$	$T (\text{s}^n \Omega^{-1})$	n
134	5.24×10^6	1.21×10^{-9}	0.964
143	1.23×10^6	1.30×10^{-9}	0.955
233	3.21×10^4	3.53×10^{-9}	0.883

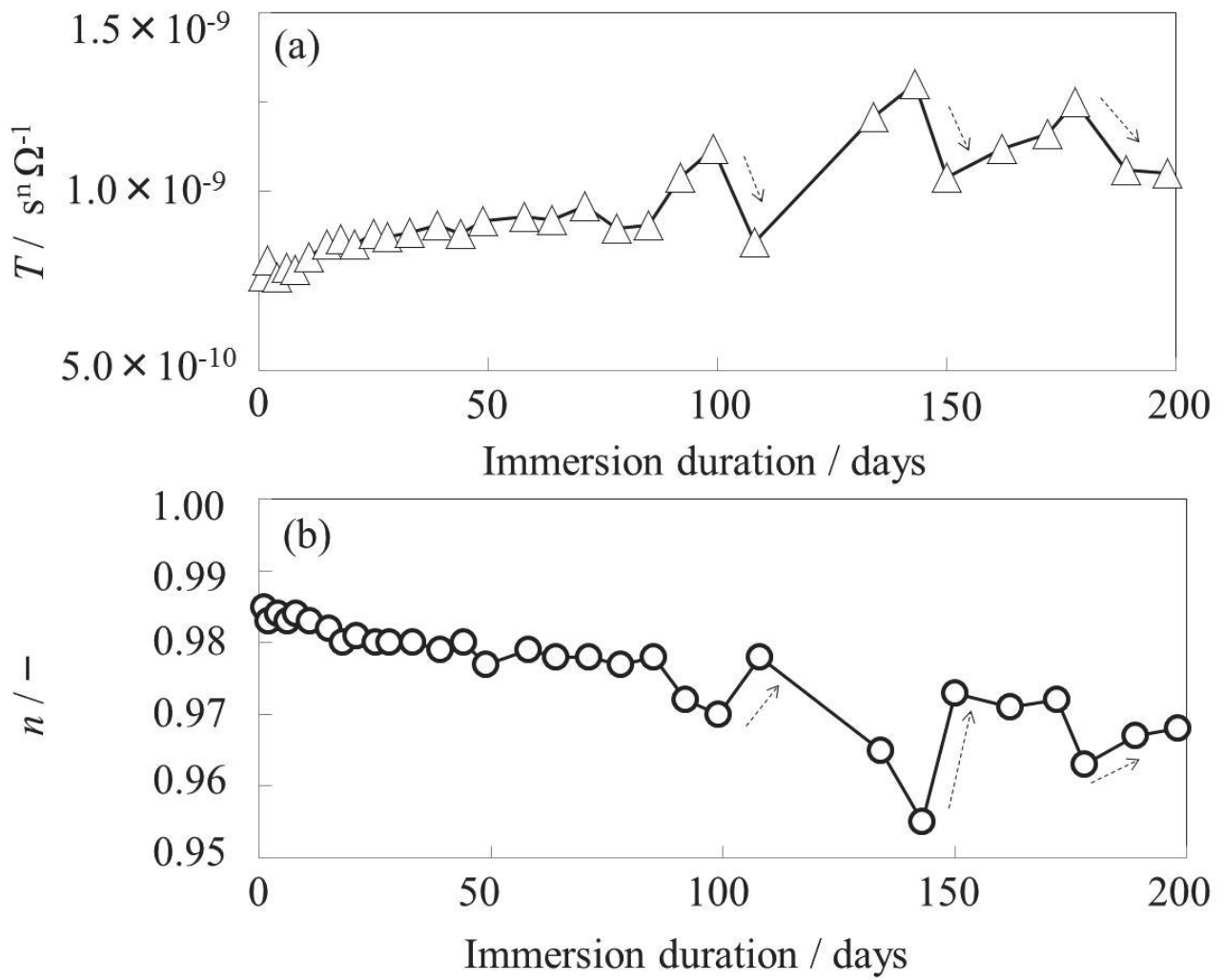
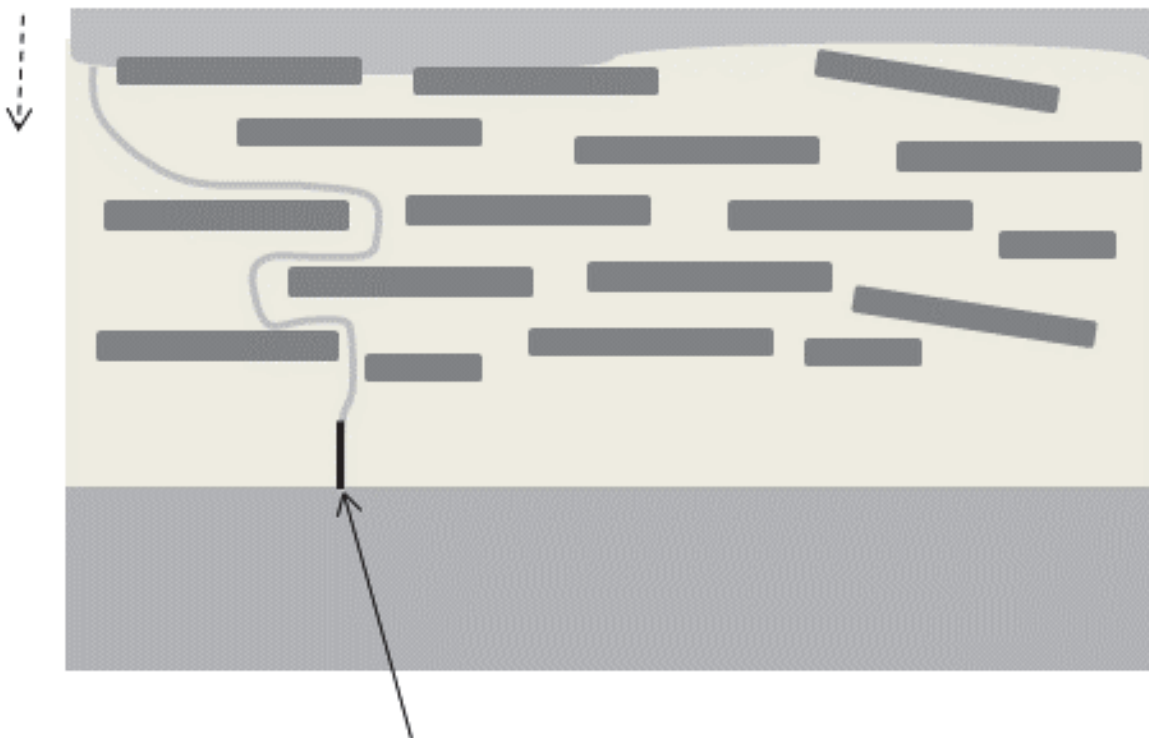


Fig.2-14 Changes in CPE parameter values with immersion duration.



Accumulation of corrosion product

Fig.2-15 Blockage of pores by rust layers due to the accumulation of corrosion products.

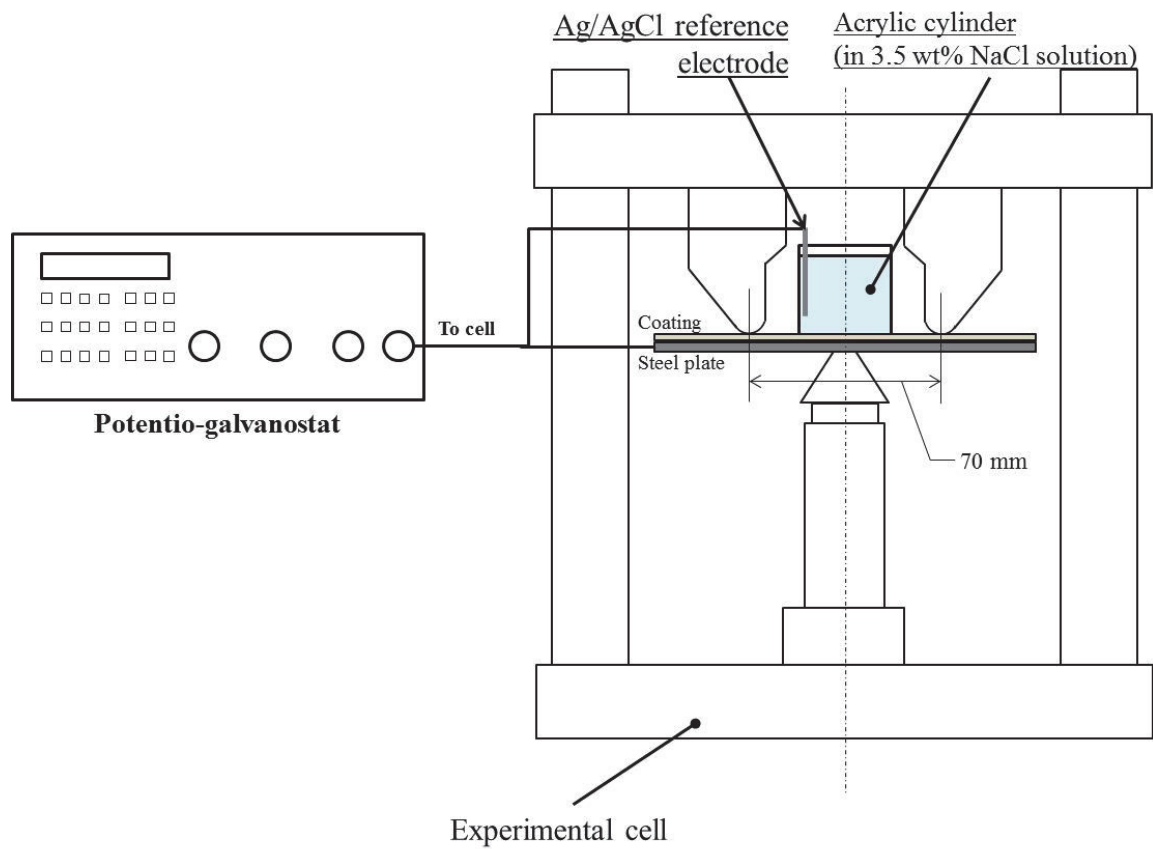


Fig.2-16 Schematic diagram of three-point bend equipment for preparing a coated test panel with micro-cracks.

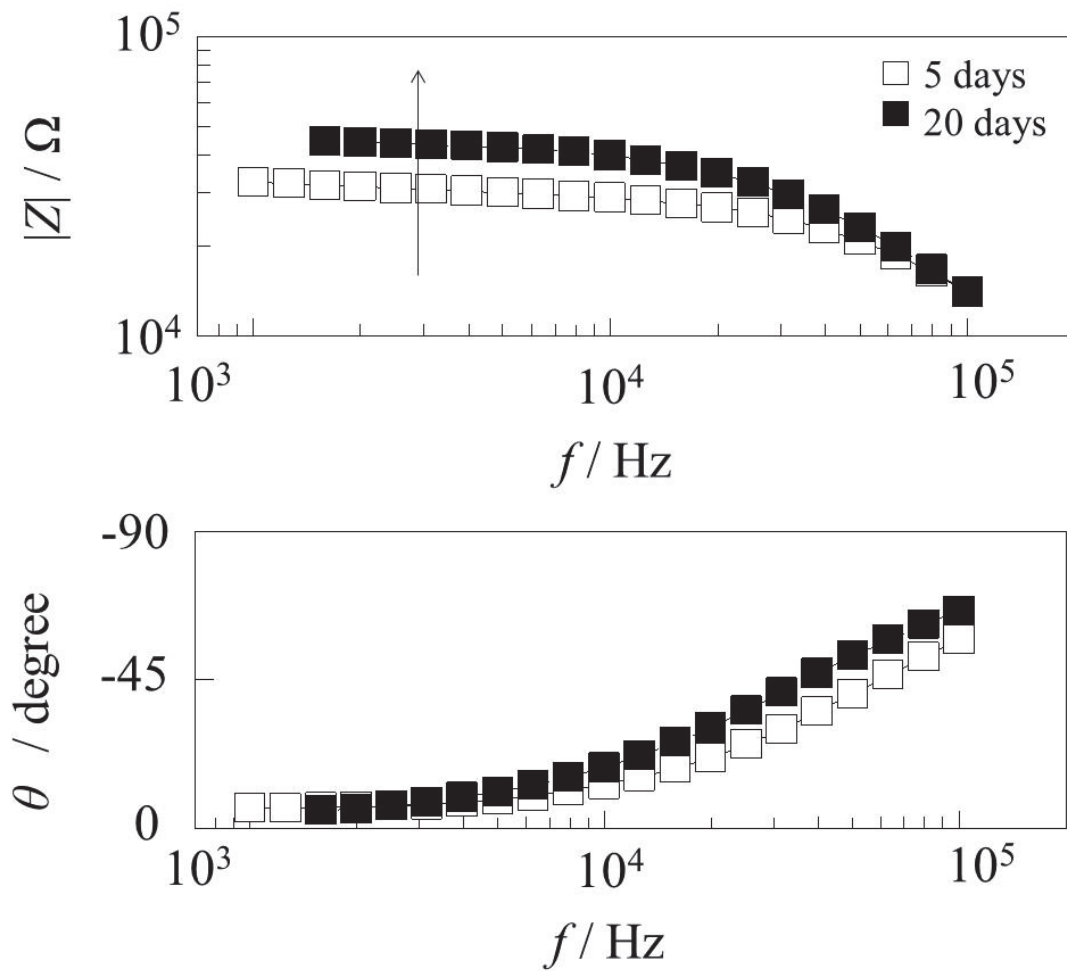


Fig.2-17 Experimental impedance plots obtained for the coated steel plate with micro-cracks in a 3.5 wt.% NaCl solution.

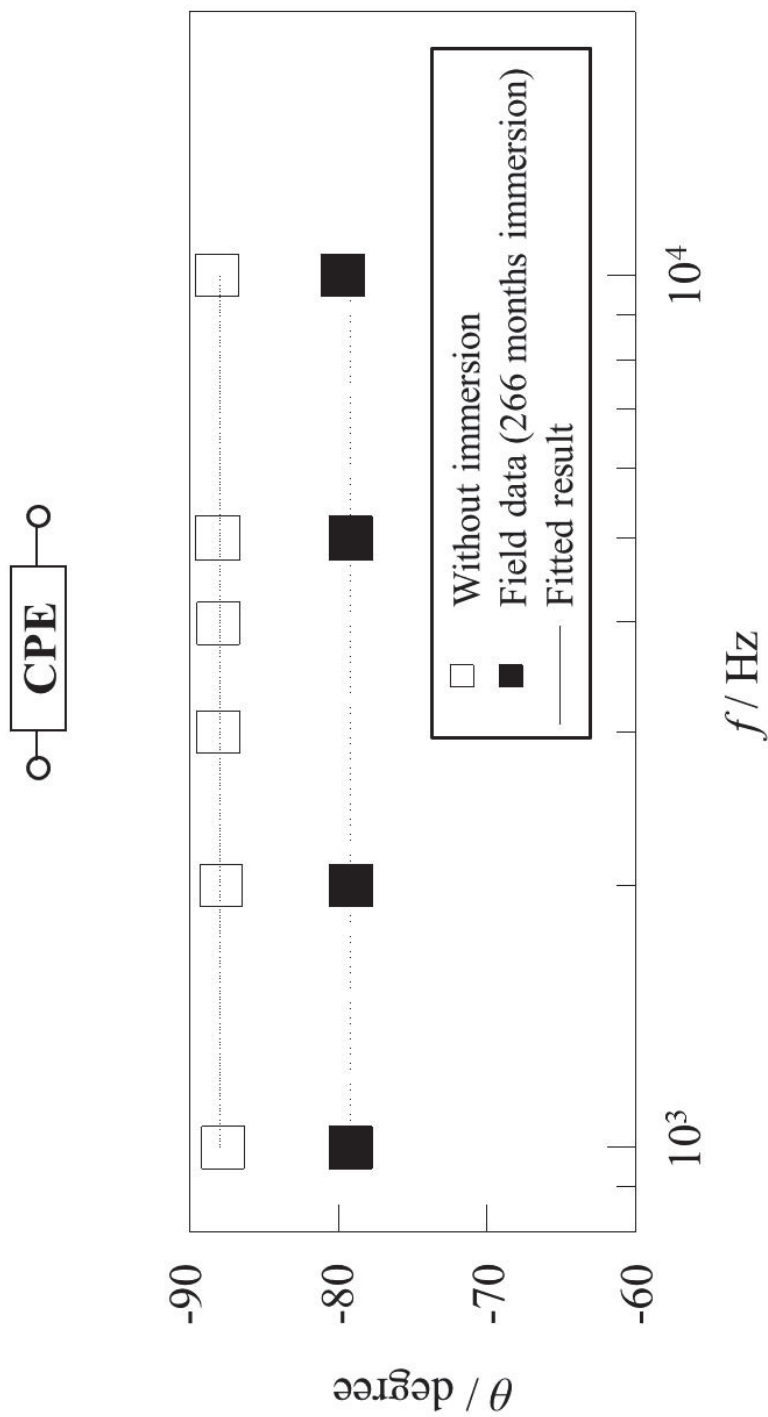


Fig.2-18 Impedance data for a vinyl ester resin organic coating containing glass flakes coating applied on a steel plate after 266 months exposure in the corrosive electrolyte and the fitted result using one CPE.

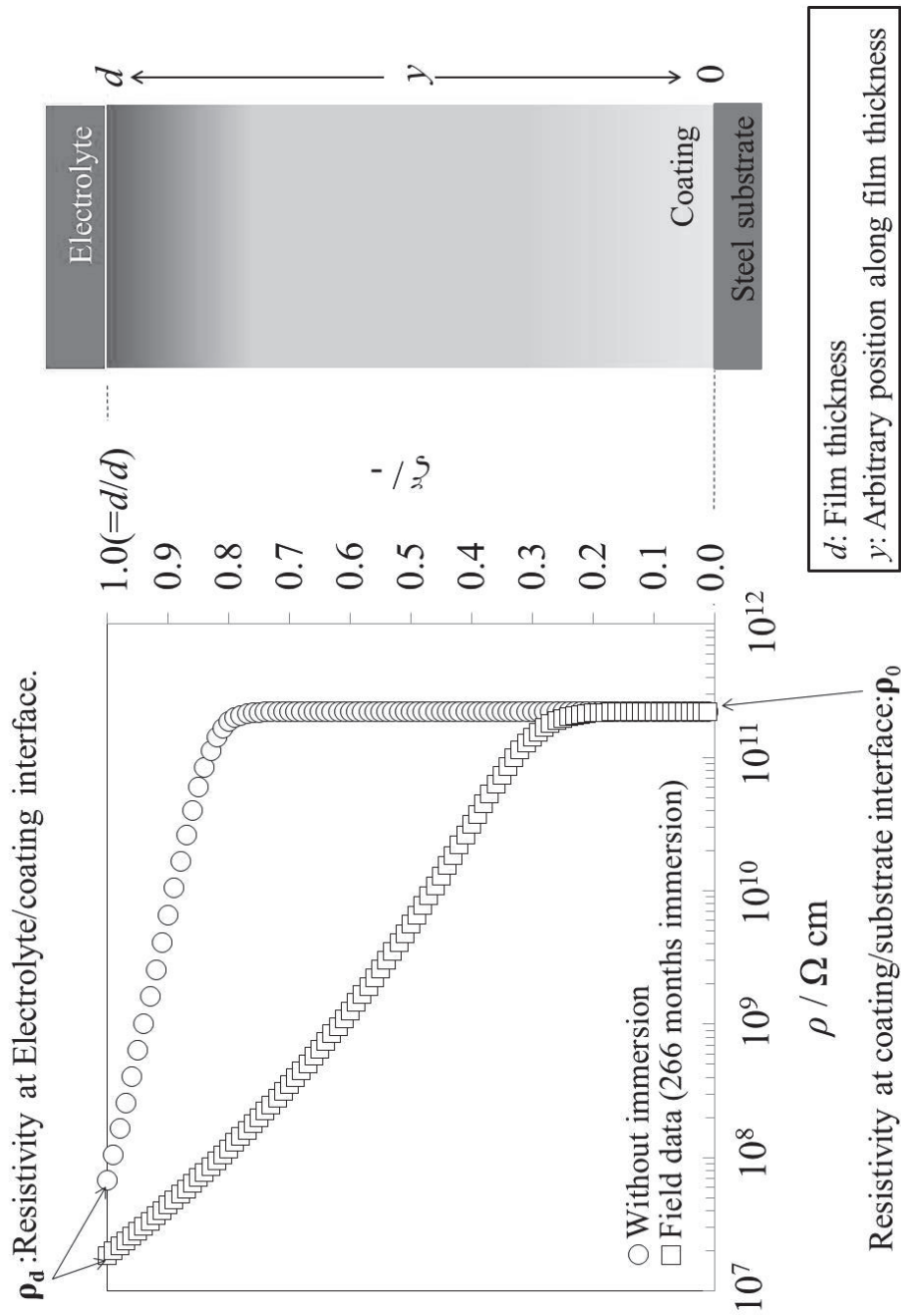


Fig.2-19 Comparison between the resistivity profiles of the coating without immersion and that after a long duration immersion in a corrosive electrolyte.

第 3 章 重防食コーティングの劣化メカニズムとバ リヤ性評価手法

3.1 第 3 章 緒言

第 2 章では、重防食コーティングであるビニルエステル樹脂系
スフレークコーティングの基礎的なインピーダンス特性を検証した。
その結果、Constant-phase element (CPE)なる回路素子を用いたインピ
ーダンスの解釈によって、コーティングのバリヤ性の定量的な評価が
可能となりうることを示した^{1),2)}。ここで、CPE のインピーダンス式
は極めて重要であるため、再び示しておく。

$$Z = \frac{1}{T(j\omega)^n} \quad (3-1)$$

上式のパラメータは、下記の通りである。

Z = CPE のインピーダンス [$Z = Z' + j Z''$]

j = 虚数単位 [$j^2 = -1$]

ω = 角速度 [rad/s]

n = CPE 乗数 [$-1 \leq n \leq 1$]

T = CPE 定数 [$s^n \Omega^{-1}$ or Fs^{n-1}]

CPE 定数 T は、 Ω^{-1} の次元を有することから、測定系の導電率と相関
があるパラメータといえる。また、CPE 乗数が $n=1$ のときは理想誘
電体として、 $n=0$ のときは理想抵抗体として表される。

本研究の目的は、石油タンク底板内面コーティングにおいて活用可
能な健全性診断手法の開発であるから、フィールドデータにおける

CPE 特性を詳しく検証することが次のステップであると考えられる。本節では、長期間オイルが貯蔵された石油タンク底板内面コーティングのインピーダンス特性を詳細に解析し、高精度な評価に必要なコーティングの劣化メカニズムについて検証した結果を述べる。

3.2 実験

3.2.1 石油タンクの仕様

Fig.3-1 にフィールド調査を行った原油貯蔵タンク(容量約 110,000 kl)の内外観を示す。タンク底板は、大型の鉄鋼板を溶接により継ぎ合わせた構造であり、その上にビニルエステル樹脂系ガラスフレークコーティングが施されている。また溶接線上のコーティングは、検査のため取り除かれている。**Table 3-1** に石油タンク底板内面コーティングの開放検査データを示す。当該石油タンクは、測定時に 4 回目の開放検査を迎え、また浸漬期間に相当するオイルイン期間は 266 ヶ月(およそ 22 年)であった。表に示した検査データは、目視による不具合面積率である。なお、不具合は毎回の開放検査時に補修されるため、データ数値は各オイルイン期間にて生じた不具合の割合を示す。**Table 3-1** において不具合面積率を確認すると、目視による不具合は、ほぼ観察されなかったことが分かる。従って、目視にはコーティングの健全性が保持されているといえる。しかしながら、当該コーティングは、長期間供用されていることから、そのバリエーション性は低下していることが予想される。

3.2.2 インピーダンス測定と解析

Fig.3-2 に本調査にて測定した領域を底板の上面図(板割図)と共に示す。測定は、目視で不具合が確認されなかった 20 枚の鉄鋼板(図中

網掛け部)を対象とし、1枚につき最大4点行った。なお、1箇所につき2・3回測定を行い、データに再現性があることを確認した。

Fig.3-3 に示した2電極式セルを用いてインピーダンス測定を行った。電解質である導電性ペースト(5 wt% カルボキシメチルセルローズ(CMC) + 3 wt% NaCl 水溶液)を底板上に塗布し、さらにその上に10 cm×10 cmのアルミ箔を貼り付けて対極とした。アルミ箔からはみ出した導電性ペーストはウェス等で十分に拭き取り、電極面積は100 cm²となるように調整した。なお、測定を行った2008年8/21～8/22 9:00～17:00の温度範囲はおよそ13～19℃の間であり、平均気温としては16℃であった。測定装置として、LCRメーター(4284B:Agilent technology, inc.)およびデータ収集ソフト内蔵のパソコンを用いた。パソコンとLCRメーターは、GPIBケーブルを介して接続した。LCRメーターの測定ケーブルの一方は対極に、もう一方は溶接線に接続した。測定周波数範囲は20 Hz～10 kHzで、振幅は1 V (rms)とした。インピーダンスデータの等価回路解析ソフトウェアには、Zview (Scribner Associates, Inc.)を用いた。

3. 3 結果と考察

3.3.1 実タンク底板内面コーティングインピーダンスのCPE挙動

Fig.3-4 に実タンク底板内面コーティングにて採取したインピーダンススペクトル78点(平均膜厚：959 μm, 標準偏差：188 μm)を全て示す。採取したインピーダンススペクトル確認のため、代表してNyquistプロットを見ると、全てのスペクトル傾向は、理想誘電体を示すような完全な垂直軌道($\theta = -90^\circ$)から大きくずれ、実軸Z'方向にほぼ一定の傾きを持った直線形状に近いといえる。石油タンク底板内面は、22年もの期間ドレン水に曝されていたことを考慮すると、電解質溶液はコーティング内部にかなり浸透し、不均一に分布している

と想定される。つまり、当該インピーダンススペクトルは、電解質溶液の不均一な侵入によって生ずる CPE 挙動で説明できると考察される。

Fig.3-5(a)(b)に採取データ中でシンプルな傾向であったインピーダンス特性(Type A)を示す。得られたデータは全部で 38 点であった。また後述するが、CPE 2 つを並列接続した等価回路モデルと解析を行って得られたフィッティング曲線も図中に示した。**Fig.3-5(b)**の位相角 θ を確認すると、Type A は高周波から低周波に向かって、緩やかに位相が増大するような傾向であったことが分かる。このことから Type A のスペクトルは、一定の位相角を示す 1 つの CPE だけではなく、CPE になんらかの回路素子が寄与した等価回路モデルで表されることが考えられる。

Van Westing ら³⁾は、コーティングのインピーダンスは、水の吸収状態が異なる 2 つの CPE の並列回路で表現されると述べている。この回路モデルは、コーティングは水やイオン種を過度に吸収する領域と、それほど吸収しない領域に分離できるという考え方に基づいている。そこで、当該等価回路モデルを用いて最適化を行うこととした。ここで、最適化のためには、適切な初期値を与える必要があるため、以下でその議論を行う。

まず、CPE 1 の初期値は $T=7.1 \times 10^{-10}$ 、 $n=1$ とした。CPE 1 が水を吸収しにくい領域の電気的特性を反映しているとすれば、理想誘電体に近いことが想定される。そこで、 n は理想誘電体の値である $n=1$ とし、以下の理想誘電体の容量値を算出する(3-2)式から T 値を決定した。

$$T_0 = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (3-2)$$

(3-2)式のパラメータ値は、浸漬させたコーティングの比誘電率として $\epsilon=8^4$ 、真空の誘電率 $\epsilon_0=8.85 \times 10^{-14}(\text{F cm}^{-1})$ 、測定面積 $A=100(\text{cm}^2)$ 、膜

厚 d は、実測の平均値に近い $1000\ (\mu\text{m})$ 、すなわち、 $d=0.1(\text{cm})$ とした。

また、CPE 2 の初期値は $T=1.0\times 10^{-8}$ 、 $n=0.5$ とした。この T 値は、Mayne と Scantlebury ら⁵⁾の実験結果に基づき決定した。この内容に関する詳細は後述する。また $n=0.5$ は、理想誘電特性 $n=1$ から理想抵抗特性 $n=0$ まで変化すると想定した場合、中間値となる値といえる。

以上のように初期値を与えて最適化を行ったところ、**Fig.3-5** の点線で示した通り、極めて良好なフィッティング曲線を得ることができた。なお、本測定時より得られたスペクトルには $100\ \text{Hz}$ や $200\ \text{Hz}$ において、明らかにノイズと思われる周波数特性が観察されたケースがあったが、解析精度を保つため、それらの成分は除いて解析を行った。

Fig.3-6 に Type A のうち、代表的なインピーダンススペクトルの位相角 θ の、様々な等価回路モデルにおけるフィッティング曲線の比較を示す。想定した回路モデルとしては、(i) 1つの CPE の等価回路モデル、(ii) CPE と R の並列回路モデル、(iii) (ii)のモデルの R と直列に RC の並列回路を接続した回路モデル、(iv) CPE 2つの並列等価回路モデル、の4つとした。(i)~(iii)の回路モデルは、第2章で議論したものである。但し、コーティングのインピーダンスが高いため、溶液抵抗成分は考慮していない。また、Z view より算出される χ^2 (フィッティングの良好さを示す指標であり、値が小さいほど精度が良好である)を図中に同時に示した。本図から、(iv)におけるフィッティング曲線と χ^2 値が最も精度が良いといえる。従って、CPE 2つの並列等価回路モデルは Type A スペクトルを示したコーティングのインピーダンスをよく表していると考えられる。

Table 3-2 に CPE 2つの並列等価回路モデルによる解析のフィッティング曲線から得た CPE パラメータの T と n を示す。この表から CPE 1 の n は、理想誘電体($n=1$)に近い特性を示した一方で、CPE 2 の n はその特性からのずれが大きいことが分かる。それに加えて、CPE 1 の T は CPE 2 と比較して1桁程度小さいことから、CPE 1の方が高インピーダンスであると考えられる。

いくつかの研究^{5),6)}は、コーティングは D 領域と I 領域の2つの電

気的特性が異なる箇所に分かれることを示唆している。D 領域は、架橋密度や電気抵抗が I 領域よりも低い箇所であると考えられている。また Mayne と Scantlebury ら⁵⁾は、I 領域の電気抵抗が $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-12} (\Omega^{-1})$ の範囲であり、D 領域では $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-8} (\Omega^{-1})$ の範囲であることが明らかにしている。これらの文献値と **Table 3-2** に示した電気抵抗率に相当する T の値を比べると、CPE1 と CPE2 の特性値はそれぞれ、I 領域と D 領域の値に近いことが分かる。

以上の結果と考察から、Type A のスペクトルを示したコーティングは、電解質溶液が浸透しにくい低導電率部(CPE_{lc})と、多くの電解質溶液が浸透する高導電率部(CPE_{hc})の 2 つの領域に水平方向に分離できると考察される。

3.3.2 重防食コーティングの劣化モデル

Fig.3-7 に本コーティングの推定される 3 つの劣化モデルを示す。Type A については前述したため、本節では Type B と Type C について述べる。CPE2 つの並列等価回路を用いて解析できなかったインピーダンススペクトルは全部で 40 点であった。ここで、解析ができなかったインピーダンススペクトルの条件について述べる。まず、CPE パラメータの n は以下の通りである；(i) 定義式の範囲である $n=0 \sim 1$ の間に収束しなかった；(ii) 10^{-7} といった極めて小さい値が算出された。この場合、CPE というよりもほとんど R の特性であると考えられる。また、CPE パラメータの T 値は、 $10^{-14} \sim 10^{-20}$ といった、コーティングの誘電特性で説明できないような値を算出したものとした。すなわち、先に示した式(3-2)から、コーティングの理想的な誘電特性は $10^{-10} \sim 10^{-11}$ オーダーで説明ができ、かつ、**Table 3-2** のパラメータ値から $10^{-9} \sim 10^{-8}$ オーダーであるから、おおよそ、この付近の値に収束することが想定される。さらに、定量的な指標として、フィッティングの良好性 $\chi^2 < 1.5 \times 10^{-3}$ を採用することとした。

これらのスペクトルのうち代表的な特徴 5 点を **Fig.3-8** に示す。先

に示した Type A スペクトルは、高周波から低周波に向かって位相角が緩やかに増大するという傾向であったが、本図の周波数依存性は変曲点や極小点を有するなど、さらに複雑化していることが分かる。Type A が基本的なモデルと仮定すると、これらのインピーダンススペクトルは CPE2つで表現される周波数依存性の特徴を保持しながら、別の時定数成分が寄与していることが示唆される。以下に、寄与する時定数成分について考察する。

近年のいくつかの研究^{4),7),8)}によれば、浸漬させたコーティングは、その深さ方向に水の浸透特性が異なる 2 つの層に分離されることが報告されている。すなわち、コーティング/電解質溶液界面近傍の飽和層と、コーティング/素地金属界面近傍の乾燥層(ただし、素地近傍であっても水は侵入していると考えられるため、厳密な意味での“乾燥“ではない)の 2 層である。底板内面コーティングの浸漬期間を考慮すると、上述のように、電解質側に水が十分に入り込んだ飽和層が形成する可能性がある。それ故、2 つの CPE の並列回路と直列に飽和抵抗 R_{sf} 、飽和容量 C_{sf} の並列回路が接続された等価回路モデルが想定される (Type B)。

ここで、Bouvet ら⁸⁾の知見を参照して、Type B の等価回路モデルのインピーダンススペクトルを Z view を用いてシミュレーションを試みた。CPE パラメータは、2CPE モデルで解析できた 38 点のデータの平均値を採用し、 CPE_{ic} で $T=1.4 \times 10^{-9}$ 、 $n=0.95$ と、 CPE_{hc} で $T=1.3 \times 10^{-8}$ 、 $n=0.54$ とした。また C_{sf} は(3-2)式から、 R_{sf} は以下の(3-3)式から、パラメータ値を変化させ算出する。

$$R = \frac{\rho d}{A} \quad (3-3)$$

ここで、変化させるパラメータ値は、飽和層厚さ d_{sf} 、電気抵抗率 ρ_{sf} 、比誘電率 ϵ_{sf} の 3 つとした。各物性値には下付文字 sf を付け、飽和層の物性値として表記している。また、面積 A は $A=100 \text{ (cm}^2\text{)}$ で固定し

た。

まず、電気抵抗率 $\rho_{sf}=1\times 10^7(\Omega\text{cm})$ 、比誘電率 $\varepsilon_{sf}=8$ に固定し、飽和層膜厚を $d_{sf}=50\mu\text{m}$ 、 $d_{sf}=100\mu\text{m}$ 、 $d_{sf}=200\mu\text{m}$ と変化させた場合のシミュレーション結果を **Fig.3-9** に示す。次に飽和層を $d_{sf}=200\mu\text{m}$ 、比誘電率 $\varepsilon_{sf}=8$ に固定し、電気抵抗率を $\rho_{sf}=1\times 10^8(\Omega\text{cm})$ 、 $\rho_{sf}=1\times 10^7(\Omega\text{cm})$ 、 $\rho_{sf}=1\times 10^6(\Omega\text{cm})$ と変化させた場合のシミュレーション結果を **Fig.3-10** に示す。最後に、電気抵抗率 $\rho_{sf}=1\times 10^7(\Omega\text{cm})$ 、飽和層を $d_{sf}=200\mu\text{m}$ に固定し、比誘電率を $\varepsilon_{sf}=8$ 、 $\varepsilon_{sf}=15$ 、 $\varepsilon_{sf}=30$ と変化させた場合のシミュレーション結果を **Fig.3-11** に示す。なお、各図のシミュレーションで与えた R_{sf} と C_{sf} の値を **Table 3-3** にまとめた。**Fig.3-9~11** の点線で囲ったように、高周波域にて位相角の増大や極小点が観察される傾向であることが分かる。このことから、飽和層を加味したインピーダンススペクトルは、高周波領域にて特徴的な挙動を示すと考えられる。

40 点のインピーダンススペクトルに対して、飽和層を加味した等価回路モデルを用いて最適化を行った。解析は以下の手順で行った (**Fig.3-12**)。 (i) CPE1 で $CPE1-T=7.1\times 10^{-10}$ 、 $CPE1-P(n)=1$ と、CPE2 で $CPE2-T=1.0\times 10^{-8}$ 、 $CPE2-P(n)=0.5$ を初期値として、2 つの CPE の並列等価回路にて最適化を行う; (ii) 最適パラメータ値を得た (i) の等価回路に、飽和層の時定数成分を想定した $R1$ 、 $C1$ 並列回路を直列に接続する。飽和層インピーダンスの初期値としては、 $R1=10,000(\Omega)$ 、 $C1=1.0\times 10^{-8}(\text{F})$ を与える; (iii) (ii) の回路モデルにて最適化を行い、パラメータ値を算出する。また、上手順で解析できなかつた場合、初期値として、CPE1 で $CPE1-T=7.1\times 10^{-10}$ 、 $CPE1-P(n)=1$ 、CPE2 で $CPE2-T=1.0\times 10^{-8}$ 、 $CPE2-P(n)=0.5$ 、 $R1=10,000(\Omega)$ 、 $C1=1.0\times 10^{-8}(\text{F})$ の 6 パラメータを一度に与えた解析も試みた。

飽和層モデルの等価回路にて解析が可能であったスペクトルは 11 点であった。**Fig.3-13** に代表点 2 点のフィッティング結果を示す。本図に示した通り、良好なフィッティング結果を示した。また、解析が可能であったスペクトルは、**Fig.3-9~11** でシミュレーションした結

果同様に、高周波域にて位相角の増大や極小点が観察される特徴であった。このことから、コーティングには飽和層が形成し、その特徴がインピーダンススペクトルに反映されたものと考察される。

解析できなかったのは残り 29 点であり、これらについては他の時定数を加味する必要があると考えられる。全節で述べた通り、過度な電解質溶液の浸透は、高導電率コーティング(CPE_{hc})で生じていると考えられる。つまり、電解質溶液は、高導電率コーティングを通して、素地金属まで到達するものと考えられる。そこで、CPE_{hc}と直列に界面のインピーダンス成分(R_s : コーティング/素地金属界面に入り込んだ溶液抵抗, R_p : 分極抵抗, C_{dl} : 電気二重層容量)が寄与したモデルを想定した(Type C)。

まず、水やイオン種が素地金属に到達すると、その箇所でマイクロなアノードカソードによる腐食反応が生じると考えられる(マイクロセル腐食)。次に、アノード反応による鉄イオンの溶解と腐食生成物の堆積によって、錆層が形成されると推察される^{9,10}。すなわち、腐食生成物は界面近傍に蓄積し続け、錆層は極めて緻密になると考えられる。最終的には、錆層によって酸素供給が絶たれ、拡散律速になると思われるから、腐食反応が抑制されることが示唆される。このように緻密な錆層の存在によって分極抵抗 R_p は極めて大きい値を取ると考えられる。

Fig.3-14 に、界面インピーダンスを考慮した等価回路モデルを用いた解析方法を示す。(i)等価回路モデルとして、並列な 2 つの CPE(CPE1,CPE2)のうち、CPE2 と直列に素地近傍での溶液抵抗に相当する R_1 を接続したものを設定する。当該回路モデルに初期値として CPE1 で $CPE1-T=7.1 \times 10^{-10}$, $CPE1-P(n)=1$, CPE2 で $CPE2-T=1.0 \times 10^{-8}$, $CPE2-P(n)=0.5$, $R_1=1.0 \times 10^7$ (Ω)を与えて、最適化を行う;(ii) 最適パラメータ値を得た(i)の等価回路に、界面インピーダンス成分を想定した R_2 と C_1 の並列回路を、 R_1 と直列に接続する。初期値として $R_2=1.0 \times 10^7$ (Ω), $C_1=1.0 \times 10^{-9}$ (F)を与える;(iii) (ii)の回路モデルにて最適化を行い、パラメータ値を算出する。

Fig.3-15 に Type C で解析した代表点 3 点のフィッティング結果を示す。本図に示したように、良好なフィッティングカーブを得ることができた。また本モデルを用いることで、残り 29 点のスペクトルを全て解析することができた。Type B との厳密な切り分けは容易ではないが、時定数成分の寄与が Type B は高周波域だったのに対して、Type C は比較的低い周波数(おおよその目安は $f < 10^3$)にて、位相角の変化が見られるといえる。

Table 3-4 に Type B 及び Type C のインピーダンススペクトルより得たパラメータ値を示す。本表から分かるように、Type C より抽出したパラメータ値の方が、Type B から抽出したものより、劣化の傾向にあること(n が低くかつ T が大きい)が分かる。特に T_{hc} は電気抵抗として最大で 2 桁以上異なることから、極めて顕著な違いがあると考えられる。このことは、Type C においてかなりの電解質溶液の浸透があるという考察と一致しており、本解析が妥当であることを示唆している。

3.3.3 重防食コーティングのバリエーション評価手法

CPE パラメータを評価するため、等価回路解析を行った全スペクトルに関して、横軸に $1-n$ 、縦軸に T の常用対数をプロットすることで、それらの分布特性を確認した($1-n$ vs. T 図)。結果を **Fig.3-16** に示す。(a)低導電率コーティングを示す CPE_{lc} の、(b)が高導電率コーティングを示す CPE_{hc} のパラメータ分布である。また **Fig.3-16** 内には、拡大図を同時に示した。本図の横軸において、 $1-n$ は 1 に近いほど理想抵抗体に近く、0 に近いほど理想誘電体に近いことから、右ほど劣化が進行していると判断できる。また、縦軸の T 値は導電率と相関があるから、図の上ほど導電率が高く、下ほど低いといえる。つまり、これらの図において、経年劣化が進行したコーティングから採取したデータプロットのほうが、より右上に移動していると考察される。従って、適切な閾値を設けることで、コーティングの防食性を定量的かつ簡易

に判定できると期待される。また、このプロットの傾向は、施工状態・環境・オイルイン期間といった要因に支配されるような、調査石油タンク固有の特徴であると解釈することができる。つまり、様々な石油タンクにおいて、底板内面コーティングの広い範囲からデータを採取し、プロットの特徴を比較すれば、その石油タンクの電気的特性の把握も容易であると考えられる。

3.3.4 2つの CPE の特徴と物理モデルに関する考察

低導電率コーティングの電気的特性を反映する CPE_{1c} のパラメータ値は、(a)に示したように、非常に近い領域でまとまっていることが分かる ($1-n_{1c} < 0.2$, $T_{1c} < 1.0 \times 10^{-8}$)。この値は、第2章の Fig.2-14 で示したコーティングの誘電特性を反映したインピーダンスの値に近い傾向といえる。従って CPE_{1c} のパラメータ値は、コーティングの容量特性を反映しており、浸漬試験で現れたような CPE 特性と対応すると考えられる。さらに、(a)内に挿入した拡大図を確認すると、 $1-n_{1c}$ と T_{1c} の常用対数のプロットは、 $R^2 = 0.921$ という極めて良好な直線性を示していることが分かるが、この関係は、前章で解釈した Power-law インピーダンス式で説明できると考えられる。Hirschron ら⁷⁾によって導かれている Power-law インピーダンス式は、以下の(3-4)式のように定義される。

$$T = \frac{A\varepsilon\varepsilon_0}{gd} \left(\frac{1}{\rho_d\varepsilon\varepsilon_0} \right)^{1-n} \quad (3-4)$$

上式のパラメータは、 A が測定面積 [cm^2], ε が比誘電率, ε_0 が真空の誘電率 [$8.85 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$], ρ_d が電解質溶液/コーティング界面の電気抵抗率 [Ωcm], d がコーティングの膜厚 [cm], γ が膜厚方向に対する電気抵抗の分布がどのような形状(関数)であるかを定める定数, g が補正関数 [$g = 1 + 2.88(1-n)^{2.375}$] である。ここで、理想誘電体の式(3-2)

から、(3-4)式は(3-5)式のように変換ができる。

$$T \approx T_0 \left(\frac{1}{\rho \varepsilon \varepsilon_0} \right)^{1-n} \quad (3-5)$$

(ただし、 $T_0 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d}$)

ただし補正係数 g は、容量性が高い領域、つまり $1-n$ が小さい範囲において $g \approx 1$ と近似した。(3-5)式の対数を取ると(3-6)式のようになるため、 $1-n$ と T の常用対数のプロットは右上がりの直線関係で説明することができる。

$$\log T = \log \left(\frac{1}{\rho_d \varepsilon \varepsilon_0} \right) [1-n] + \log T_0 \quad (3-6)$$

一方で、高導電率コーティングの電気的特性を反映すると考えられる CPE_{hc} のパラメータ値は、(b)に示したように、 CPE_{ic} が示すような誘電特性値から大きくずれて、かなりの広がりをもっていることが分かる ($0.18 < 1-n_{hc} < 0.85$, $T_{hc} < 1.4 \times 10^{-7}$)。おそらくこの広がりには、低架橋密度領域への電解質溶液の侵入、導電性パスの形成、高分子鎖の切断のような化学的劣化などのコーティングの劣化現象に起因すると考えられる。すなわち、このような脆弱部には電解質溶液が多量に侵入したため、コーティング内部の物性値の分布が複雑化し、Power-law モデルだけでの解釈が難しくなったものと推察される。

3.3.5 重防食コーティングの劣化プロセス

重防食コーティングの推定劣化プロセスを Fig.3-17 に示す。まず、実タンクにおける初期段階のインピーダンス特性について検証するため、過去の検査データの建設時の電気的特性を活用することとした。過去の検査データには現在用いられている指標である、0.2, 0.5, 1 kHz

における R_p , C_p が記録されているが、これらの値は、以下の関係式に基づいてインピーダンスの絶対値 $|Z|$ と位相角 θ に変換することができる。

$$Z' = \frac{R_p}{1 + (\omega C_p R_p)^2} \quad Z'' = \frac{\omega C_p R_p^2}{1 + (\omega C_p R_p)^2} \quad (3-7)$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}, \quad \theta = \arctan \frac{Z''}{Z'} \quad (3-8)$$

入手できた検査データは、フィールド調査を行った石油タンクのものではないものの、同じ石油備蓄基地内の原油タンクにおけるデータで、かつ、目視で傷がない箇所から採取したものであることから、初期特性はほぼ同じであると考えられる。**Fig.3-18** に変換した検査データを **Bode** 線図で示す。プロットが変換した検査データ、点線が **CPE** で解析したフィッティング直線であり、フィッティング直線から得たパラメータの値も図中に同時に示した。

本図において位相角の周波数依存性を確認すると、建設時のインピーダンス特性は位相角 θ が -90° からややずれて、ほぼ一定値で推移するという **CPE** の特徴であることが分かる。従って **Fig.3-17** に示したように、初期段階におけるコーティングのインピーダンスは 1 つの **CPE** の回路モデルで表されると考察される。ここで、1 つの **CPE** の回路モデルの等価回路解析より得たパラメータ値を見ると、 n 値が理想誘電特性 ($n=1$) 付近にあり、また T 値は、第 2 章の **Fig.2-14** で示したような新品コーティングより得た値 ($7.6 \times 10^{-10} \sim 1.3 \times 10^{-9}$) に近い。また、本章において示唆した劣化モデルとしては、 CPE_{hc} よりも CPE_{lc} の値に近いといえる。すなわち、初期段階における 1 つの **CPE** は長期浸漬時における CPE_{lc} に相当するものであり、塗膜の誘電特性を反映したパラメータ値であると考えられる。さらに第 2 章の結果を踏まえると、このような誘電特性を反映したパラメータ値は、浸漬時間(オイルイン期間)とともに緩やかに変化していくと想定される。

Fig.3-16(a)の $1-n_{lc}$ vs. T_{lc} 図では、右上に徐々に移動するという特徴となると考えられるが、この点については、第4章にてさらに検証する。一方で、コーティングの脆弱部が顕在化すれば、その電気的特性を反映するように、2つ目のCPEである CPE_{hc} が現れ、コーティングのインピーダンスは2つのCPE等価回路モデルで表されるようになると想定される。加えて、このCPEの並列等価回路モデルから派生するように、Fig.3-7で示したようなModel B, Cへと変化していくと考察される。

3.4 結言

実タンクにおいて、ビニルエステル樹脂系ガラスフレークコーティングのインピーダンス特性を検証した。その結果、コーティングのインピーダンス特性は、理想誘電特性から大きくずれていたことから、コーティングでは目視で検出が難しい劣化が進行していることが示唆された。またこ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、初期段階から電解質溶液が緩やかに浸透するコーティングと脆弱部(潜在的劣化部)の特性を反映したコーティング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することができた。さらに、実タンクにて適用可能なコーティングの劣化評価手法として、CPEパラメータの分布図である $1-n$ vs. T 図を提案した。本図を用いることで、コーティングの耐環境遮断性を評価できうると期待される。

第 3 章 参考文献)

- 1) 徳武皓也, 西晴樹, 伊藤大輔, 岡崎慎司, 芹沢礼孝, 石油タンク底板内面コーティングの電気的特性評価-CPE を用いたインピーダンススペクトルの解釈-, 材料と環境, 65, 1 (2016) 24.
- 2) K.Tokutake, H. Nishi, D. Ito, S. Okazaki and Y. Serizawa, Quantitative evaluation of barrier property of heavy-duty coating by using constant-phase element parameter values, (投稿中)
- 3) E. P. M. Van Westing, G. M. Ferrari, J. H. W. De Wit, The determination of coating performance with impedance measurements- III .*In situ* determination of loss of adhesion, Corros. Sci. 36 (6) (1994) 979.
- 4) B. R. Hinderliter, S. G. Croll, D. E. Tallman, Q. Su and G.P.Bierwagen, Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties, Electrochim. Acta 51 (2006) 4505.
- 5) J.E.O. Mayne and J.D.Scantlebury, Ionic conduction in polymer films: IV.The effect of pigmentation with iron oxide, Br. Polym. J. 3 [5] (1971) 237.
- 6) E. O. Eltai, J. D. Scantlebury, E. V. Koroleva, Protective properties of intact unpigmented epoxy coated mild steel under cathodic protection, Prog. Org. Coat. 73 (2012) 8.
- 7) J. Kittel, N. Celati, M. Keddami, H. Takenouti, New methods for study of organic coatings by EIS New insights into attached free films, Prog. Org. Coat. 41 (2001) 93.
- 8) G. Bouvet, D. D. Nguyen, S. Mallarino and S. Touzain, Analysis of the non-ideal capacitive behavior for high impedance organic coatings, Prog. Org. Coat. 77 (12A) (2014) 2045.
- 9) J. Kittel, N. Celati, M. Keddami, H. Takenouti, Influence of the coating-substrate interactions on the corrosion protection: characterization by impedance spectroscopy of the inner and outer parts of a coating, Prog.

Org. Coat. 46 (2003) 135.

10) C. Lin, T. Nguyen, M. E. McKnight, Relation between AC impedance data and degradation of coated steel.1.Effects of surface roughness and contamination on the corrosion behavior of epoxy-coated steel, Prog. Org. Coat. 20 (1992) 169.

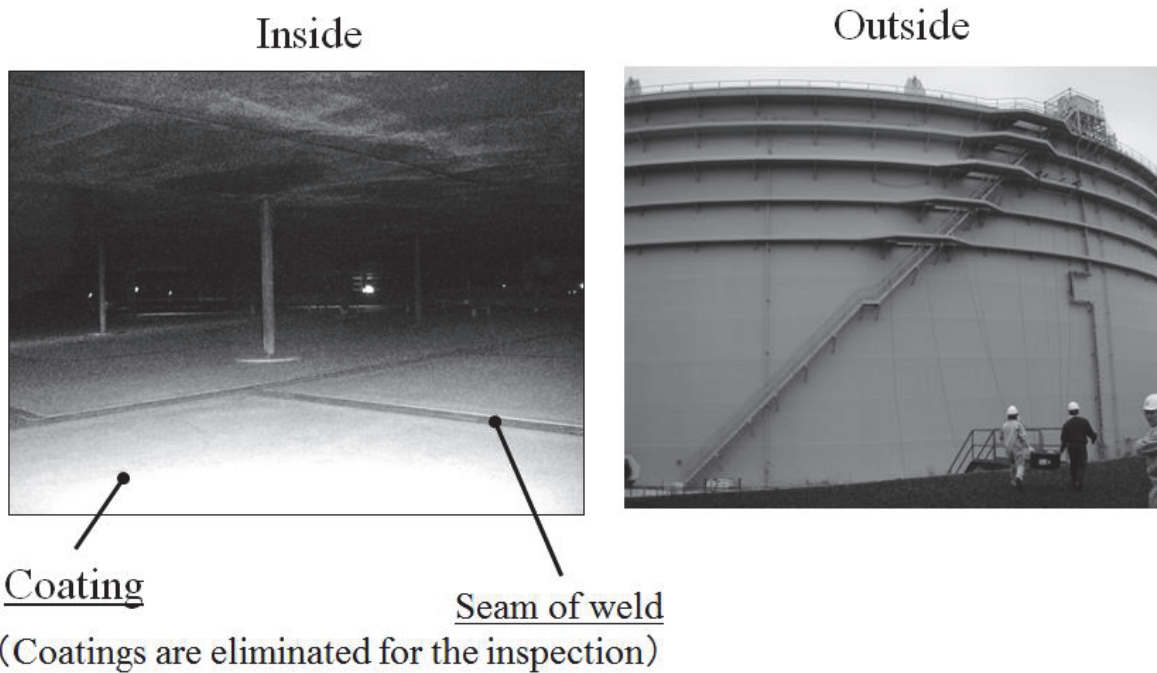
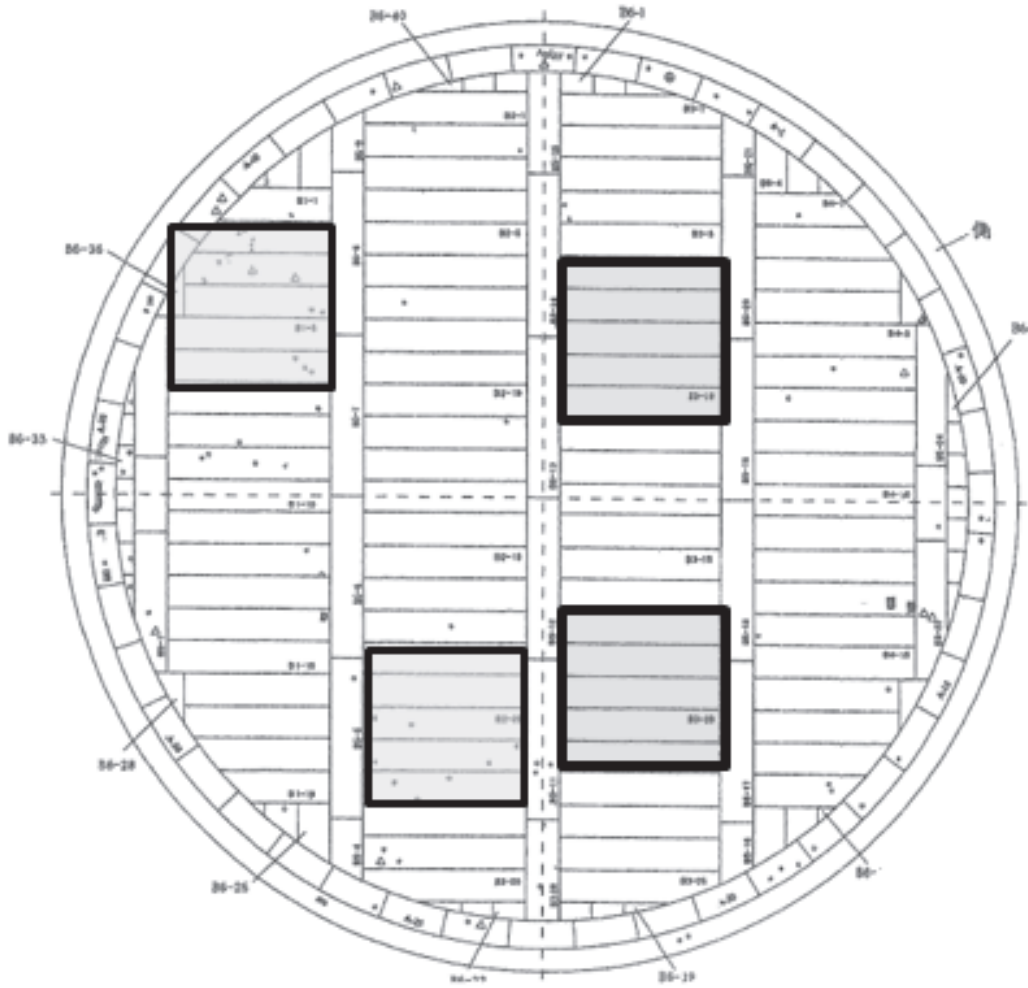


Fig.3-1 Inside view and outside appearance of the investigated crude oil storage tank.

Table 3-1 Periodical inspection results of the coating on the internal bottom plate of the oil storage tank.

Number of times of inspection	Oil-in period (Month)	Percentage of defect area by visual observation (%)
1	37	0.02
2	97	0
3	171	0.02
4	266	0.04



 : Measured regions

Fig.3-2 Measured regions of the internal bottom plate of the oil storage tank.

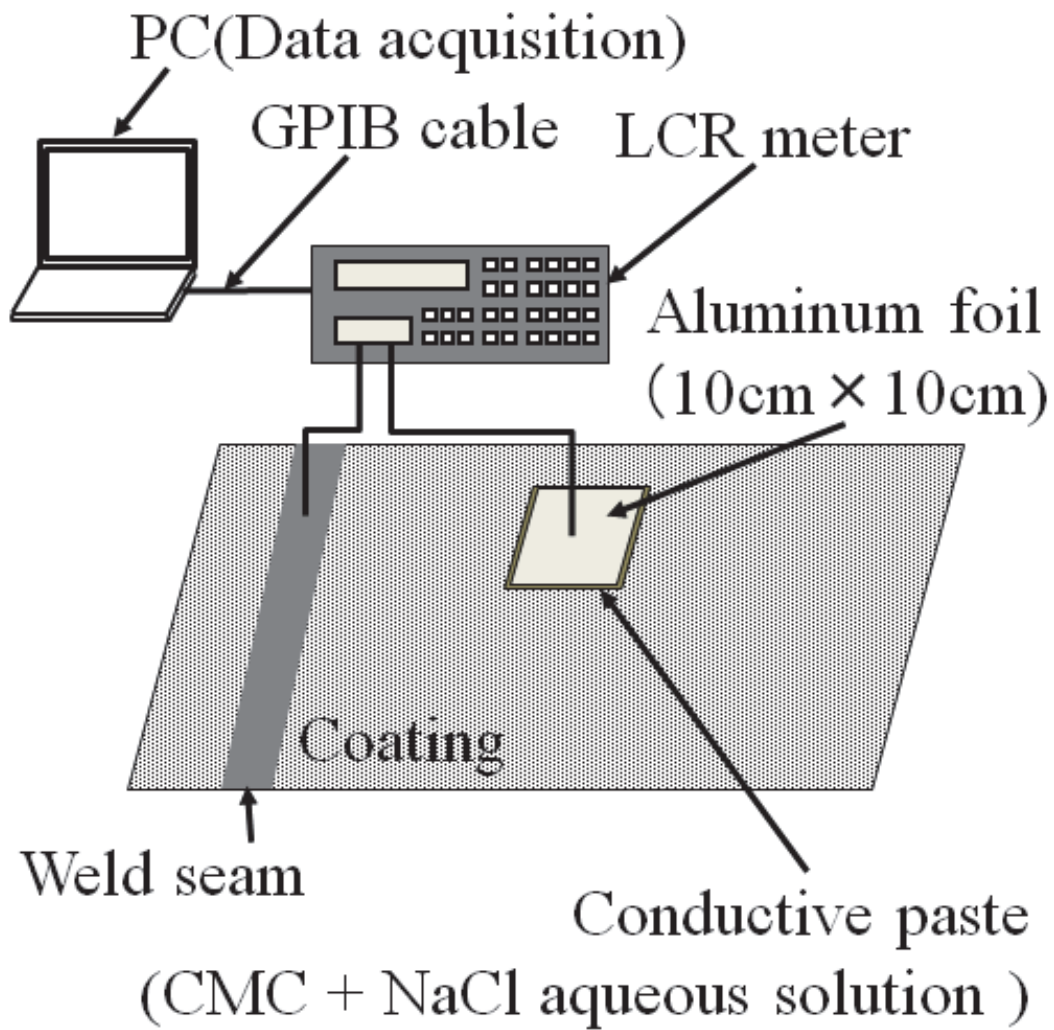


Fig.3-3 Schematic diagram of impedance measurement by using LCR meter.

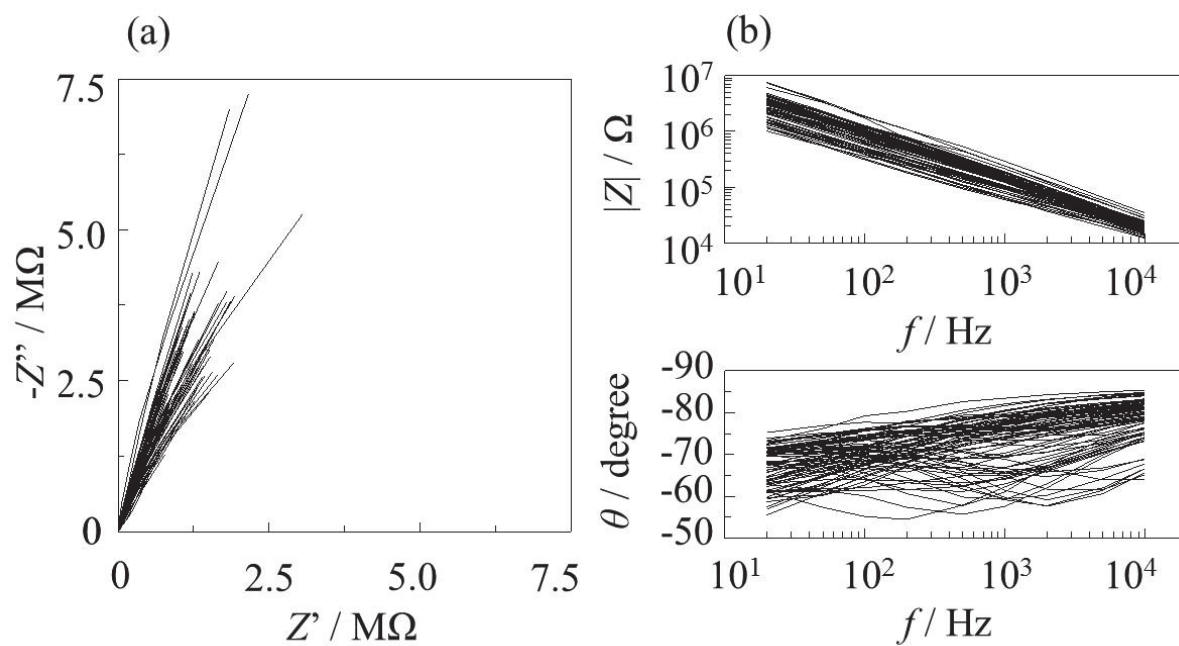


Fig.3-4 All impedance spectra obtained for the coating on the internal bottom plate of the oil storage tank after 266 months exposure in the corrosive electrolyte (a) Nyquist and (b) Bode plot.

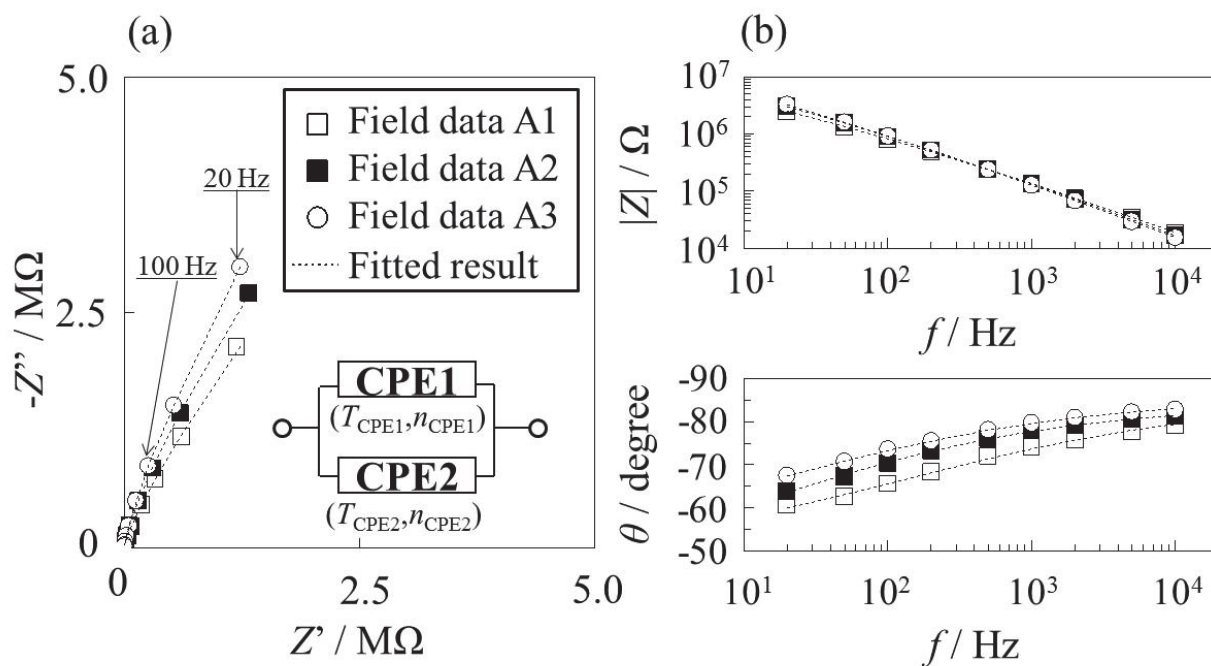


Fig.3-5 Typical impedance plots (Type A) obtained for the coating on the internal bottom plate of the oil storage tank after 266 months exposure in the corrosive electrolyte: (a) Nyquist and (b) Bode plot.

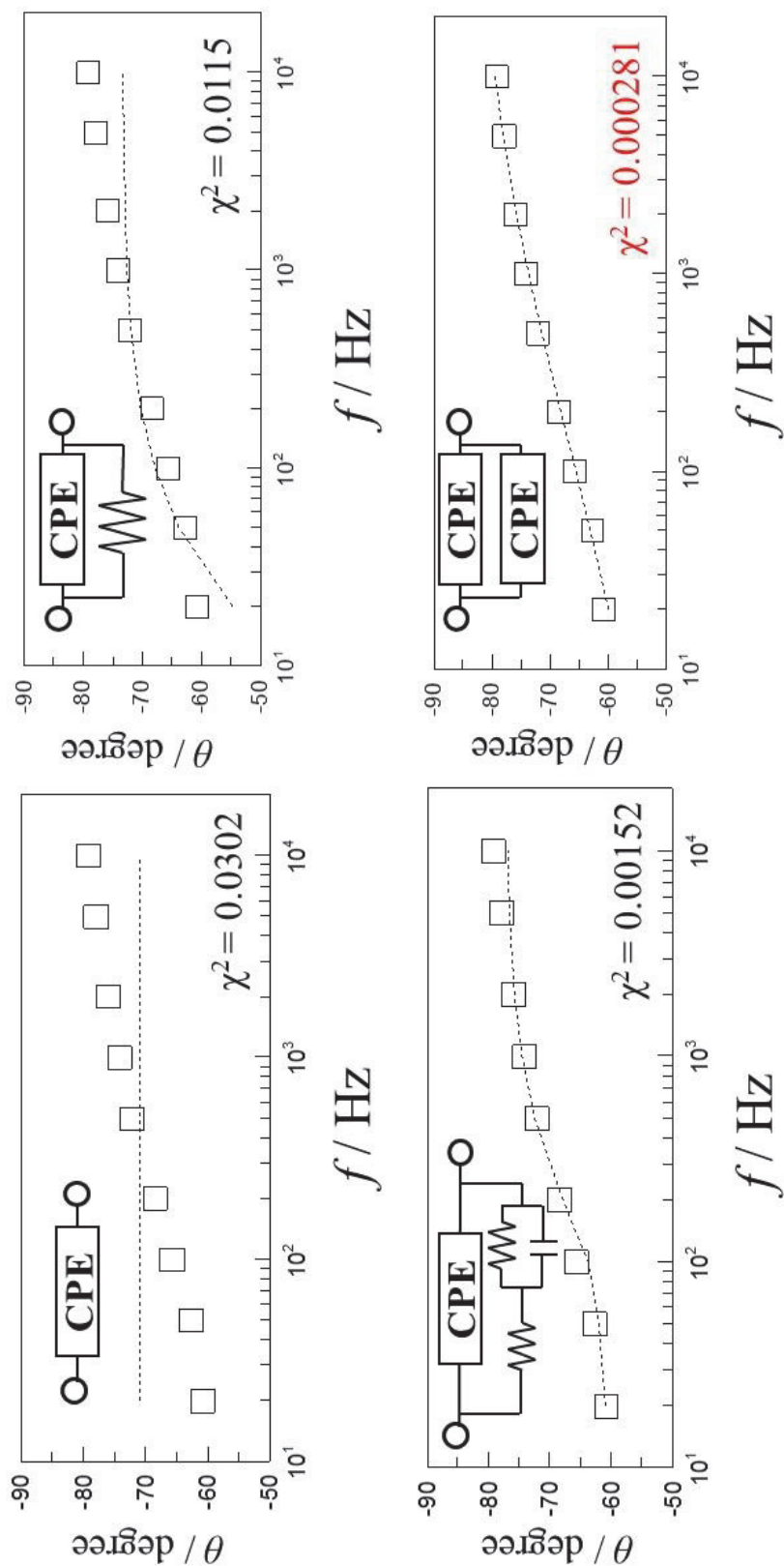


Fig.3-6 Comparison between the fitted curves analyzed with various equivalent circuit model.

Table 3-2 Fitted value for parameters in the equivalent circuit model consisting of a parallel combination of two CPEs.

Field data	T_{CPE1} ($\text{s}^n \cdot \Omega^{-1}$)	n_{CPE1} (-)	T_{CPE2} ($\text{s}^n \cdot \Omega^{-1}$)	n_{CPE2} (-)
A1	1.38×10^{-9}	0.943	2.09×10^{-8}	0.545
A2	1.85×10^{-9}	0.934	1.63×10^{-8}	0.501
A3	1.58×10^{-9}	0.954	1.14×10^{-8}	0.555

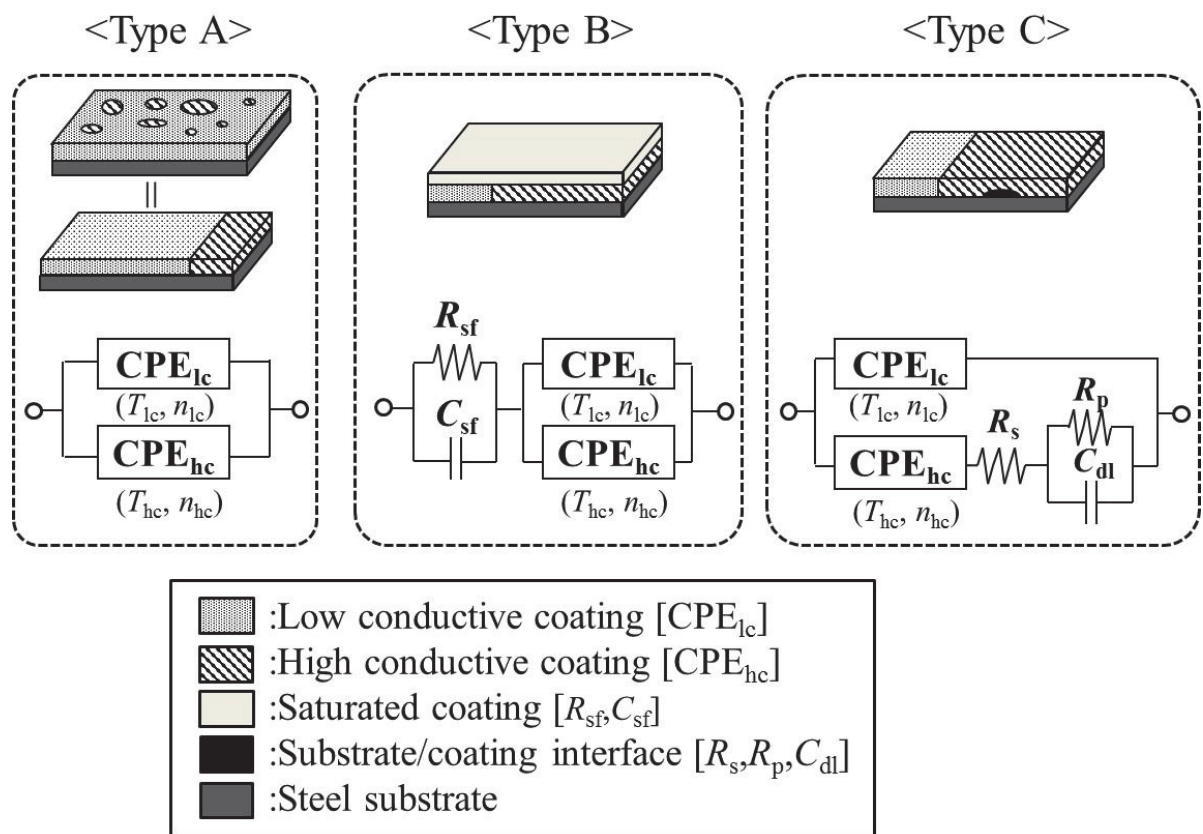


Fig.3-7 Degradation models of the coating on internal bottom plate of oil storage tank after a long immersion duration.

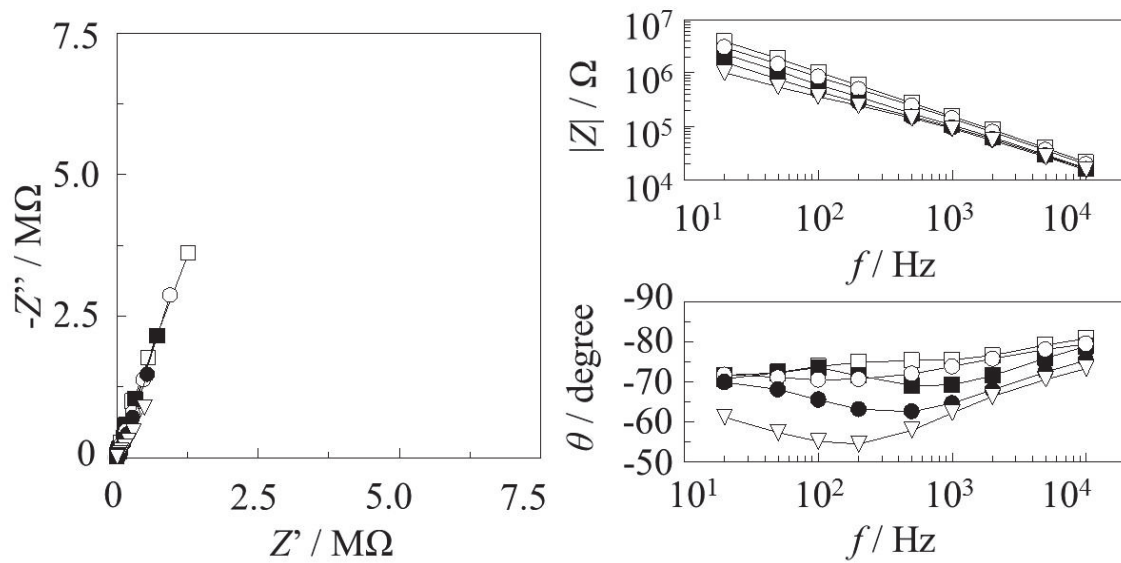


Fig.3-8 Representative impedance spectrum except for Type A.

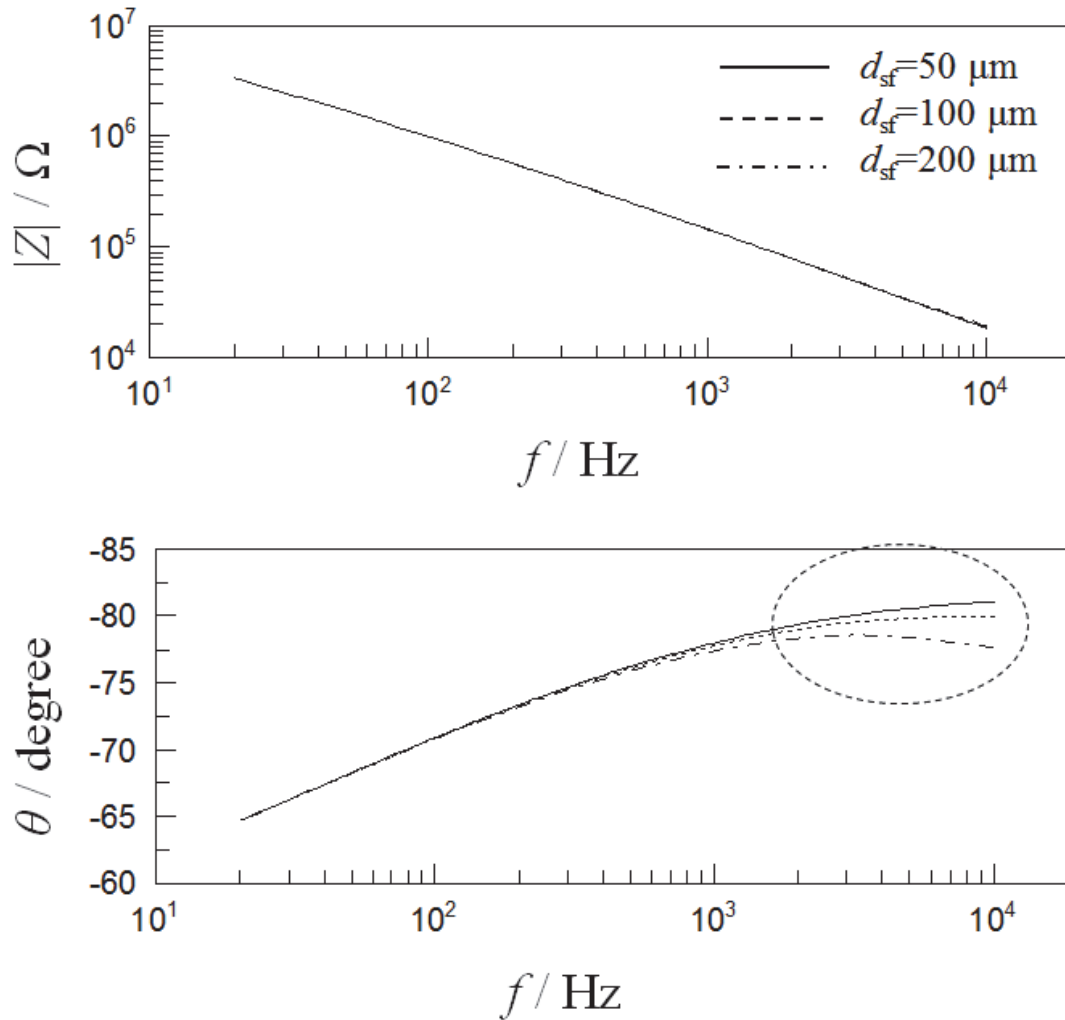


Fig.3-9 Simulated impedance spectra for the electrical equivalent circuit model for saturated coating (Type B) with the saturated film thickness d_{sf} as a parameter.

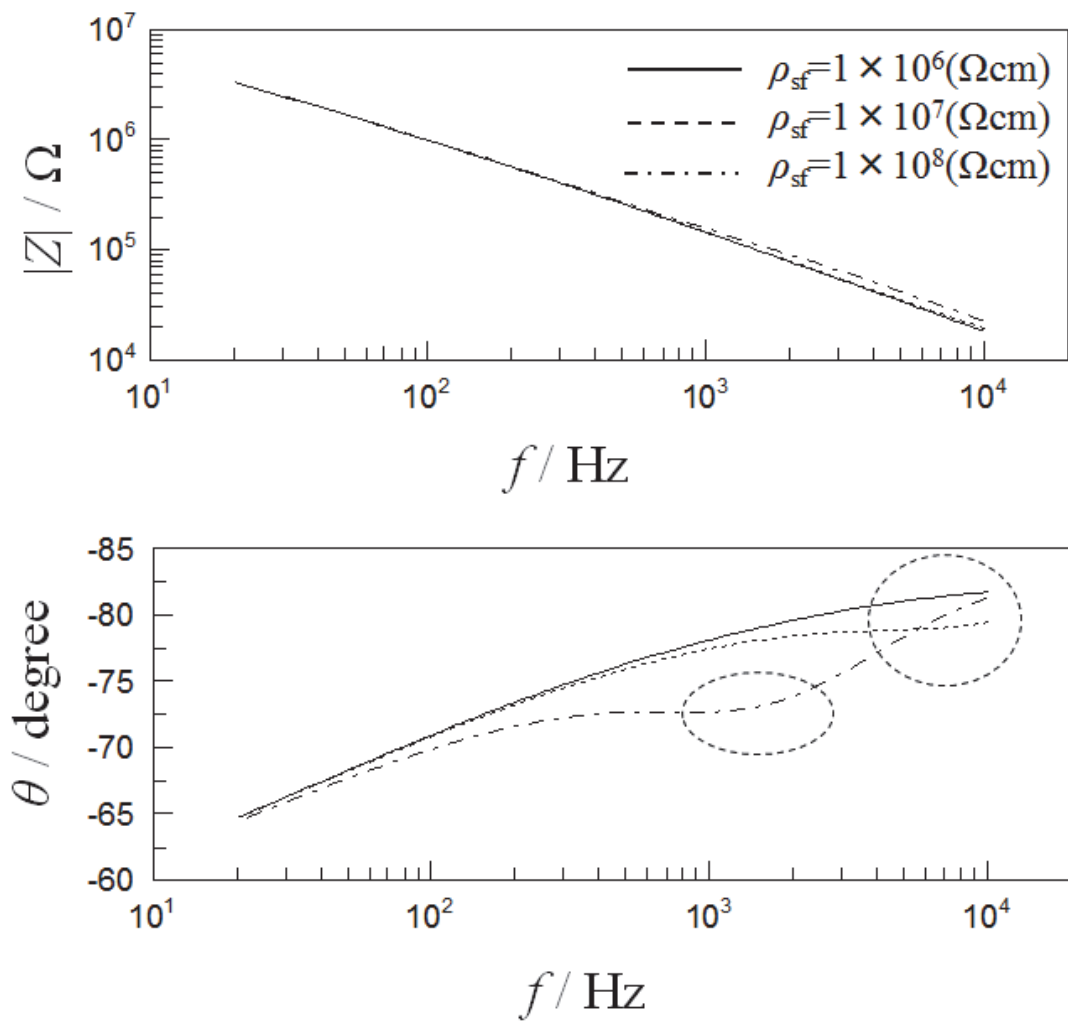


Fig.3-10 Simulated impedance spectra for the electrical equivalent circuit model for saturated coating (Type B) with the saturated electrical resistivity ρ_{sf} as a parameter.

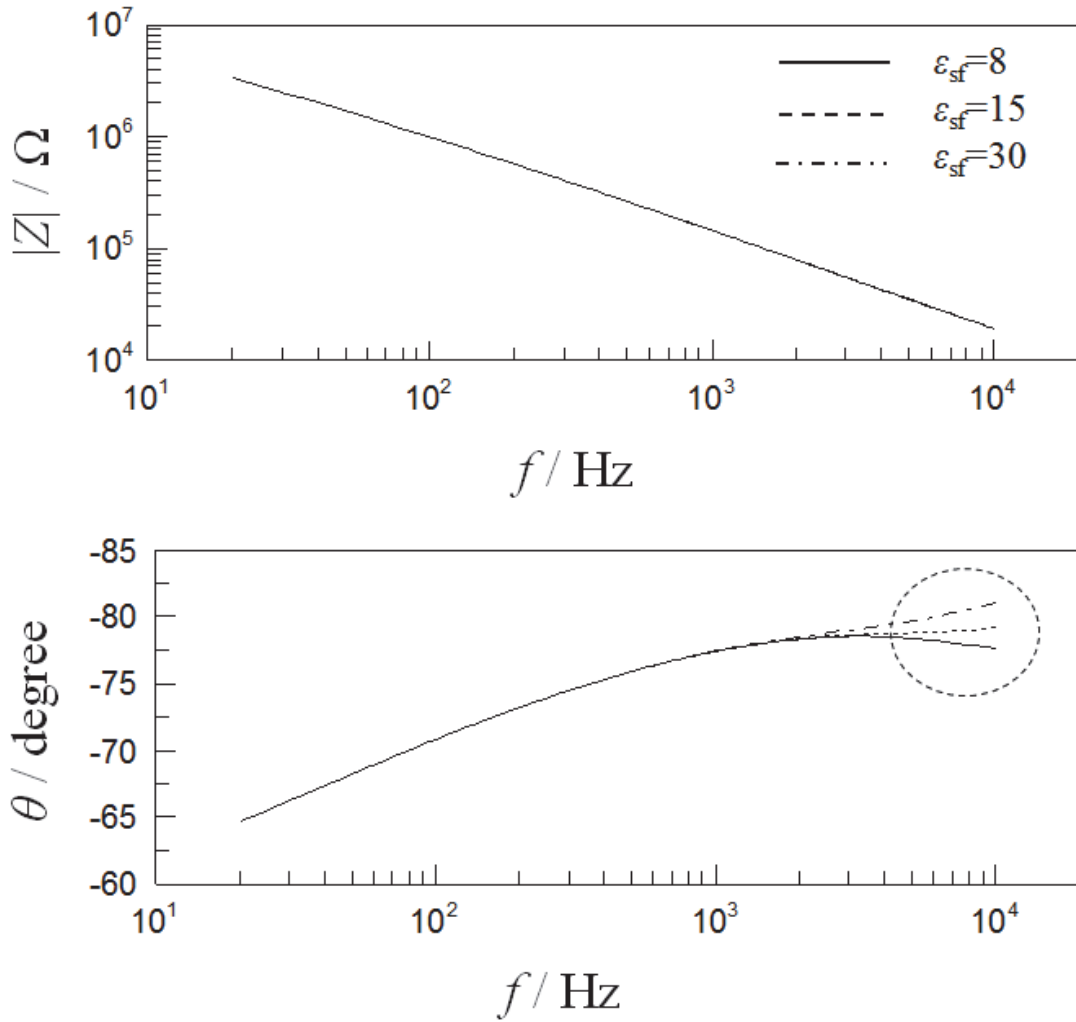


Fig.3-11 Simulated impedance spectra for the electrical equivalent circuit model for saturated coating (Type B) with the saturated relative permittivity ϵ_{sf} as a parameter.

Table 3-3 Parameter values given for the simulation of Fig.3-9~11, and the calculated time-constants values of saturated layer.

	$d_{sf}(\mu\text{m})$	$\rho_{sf}(\Omega\text{cm})$	ε_{sf}	$R_{sf}(\Omega)$	$C_{sf}(\text{F})$
Fig.9	200	1×10^7	8	2,000	3.5×10^{-9}
	100	1×10^7	8	1,000	7.1×10^{-9}
	50	1×10^7	8	500	1.4×10^{-8}
Fig.10	200	1×10^8	8	20,000	3.5×10^{-9}
	200	1×10^7	8	2,000	7.1×10^{-9}
	200	1×10^6	8	200	1.4×10^{-8}
Fig.11	200	1×10^7	8	2,000	3.5×10^{-9}
	200	1×10^7	15	2,000	6.6×10^{-9}
	200	1×10^7	30	2,000	1.3×10^{-8}

* $T_{lc}=1.4 \times 10^{-9}, n_{lc}=0.95, T_{hc}=1.3 \times 10^{-8}, n_{hc}=0.55$

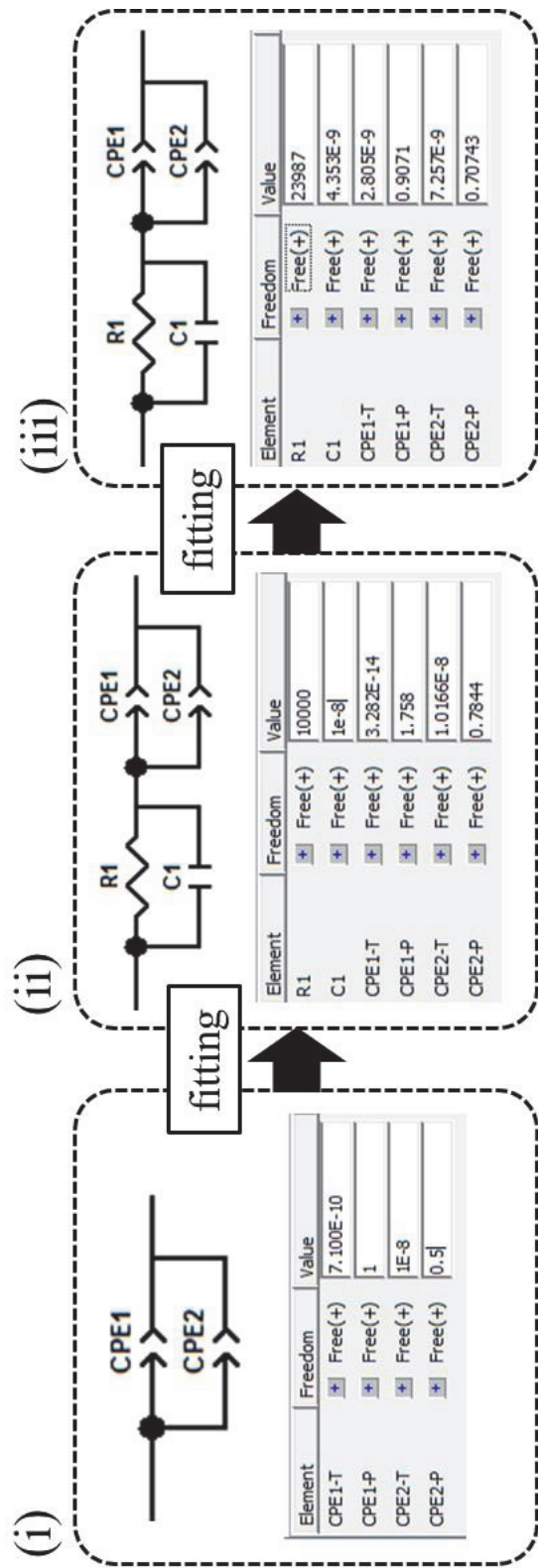


Fig.3-12 Electrical equivalent circuit analysis procedure for the saturated coating (Type B).

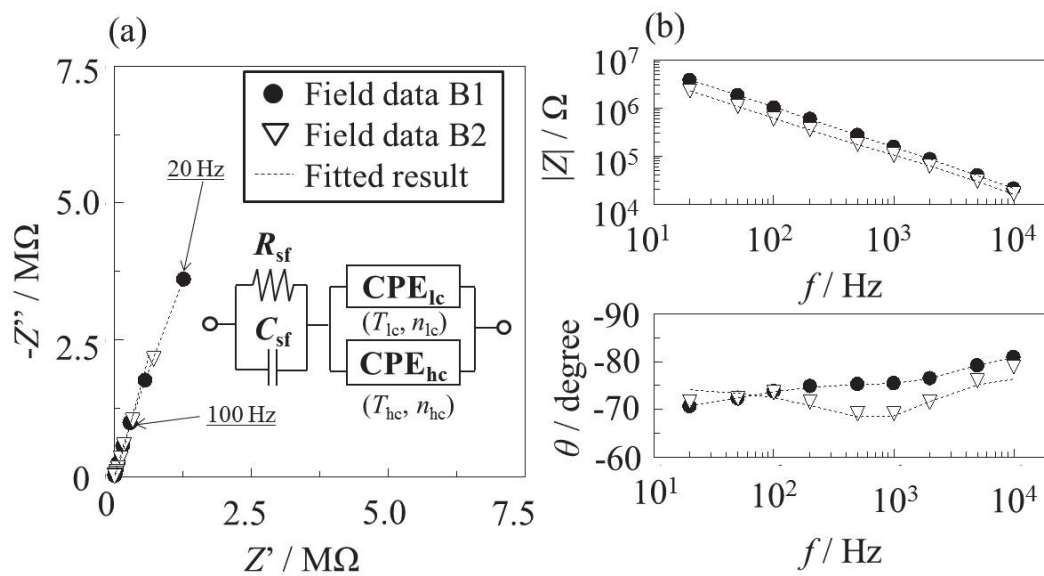


Fig.3-13 Impedance plot (Type B) obtained for the coating on internal bottom plate of the oil storage tank after 266 months exposure in the corrosive electrolyte:

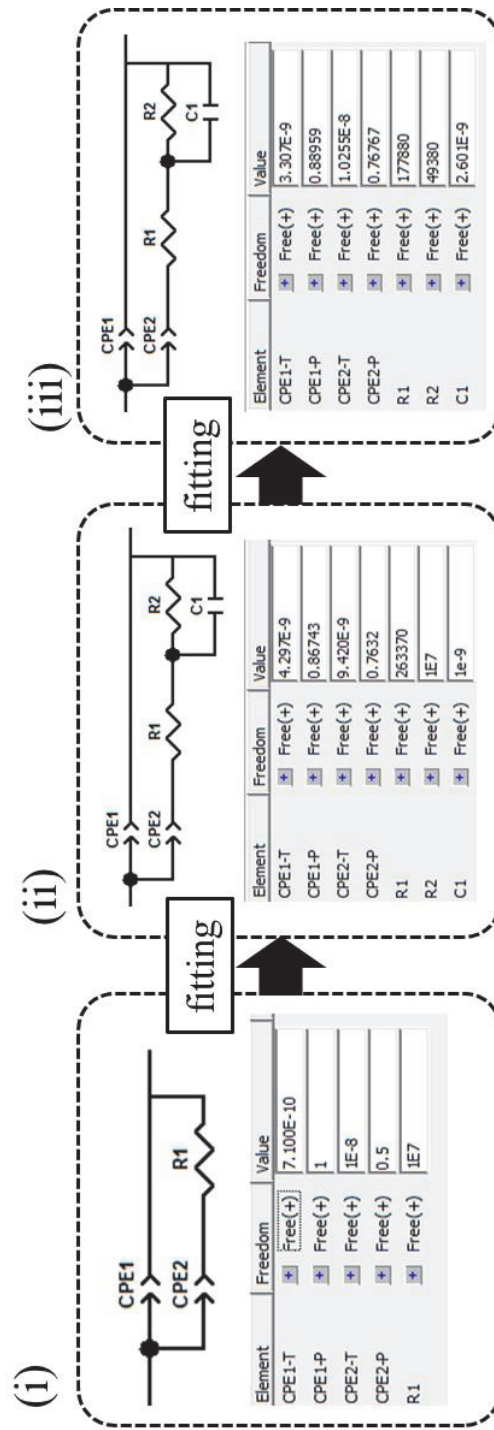


Fig.3-14 Electrical equivalent circuit analysis procedure for the under film corrosion model (Type C).

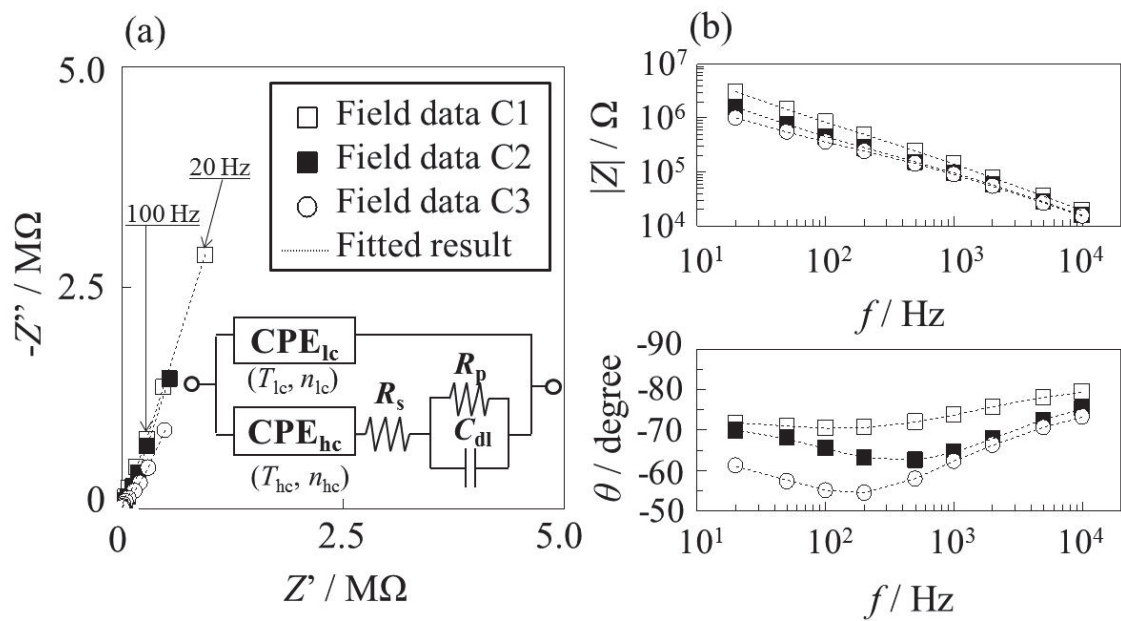


Fig.3-15 Typical impedance plots (TypeC) obtained for the coating on internal bottom plate of the oil storage tank after 266 months exposure in the corrosive electrolyte: (a) Nyquist and (b) Bode plot.

Table 3-4 Comparison between fitted parameter values in different equivalent circuit models of Type B and C.

Field data	T_{lc} (s ⁿ · Ω ⁻¹)	n_{lc} (-)	T_{hc} (s ⁿ · Ω ⁻¹)	n_{hc} (-)
B1	1.4×10^{-9}	0.940	6.23×10^{-9}	0.635
B2	5.9×10^{-10}	0.995	9.08×10^{-9}	0.769
C1	2.3×10^{-9}	0.906	2.18×10^{-8}	0.526
C2	3.6×10^{-9}	0.883	5.14×10^{-8}	0.570
C3	5.4×10^{-9}	0.849	1.36×10^{-7}	0.469

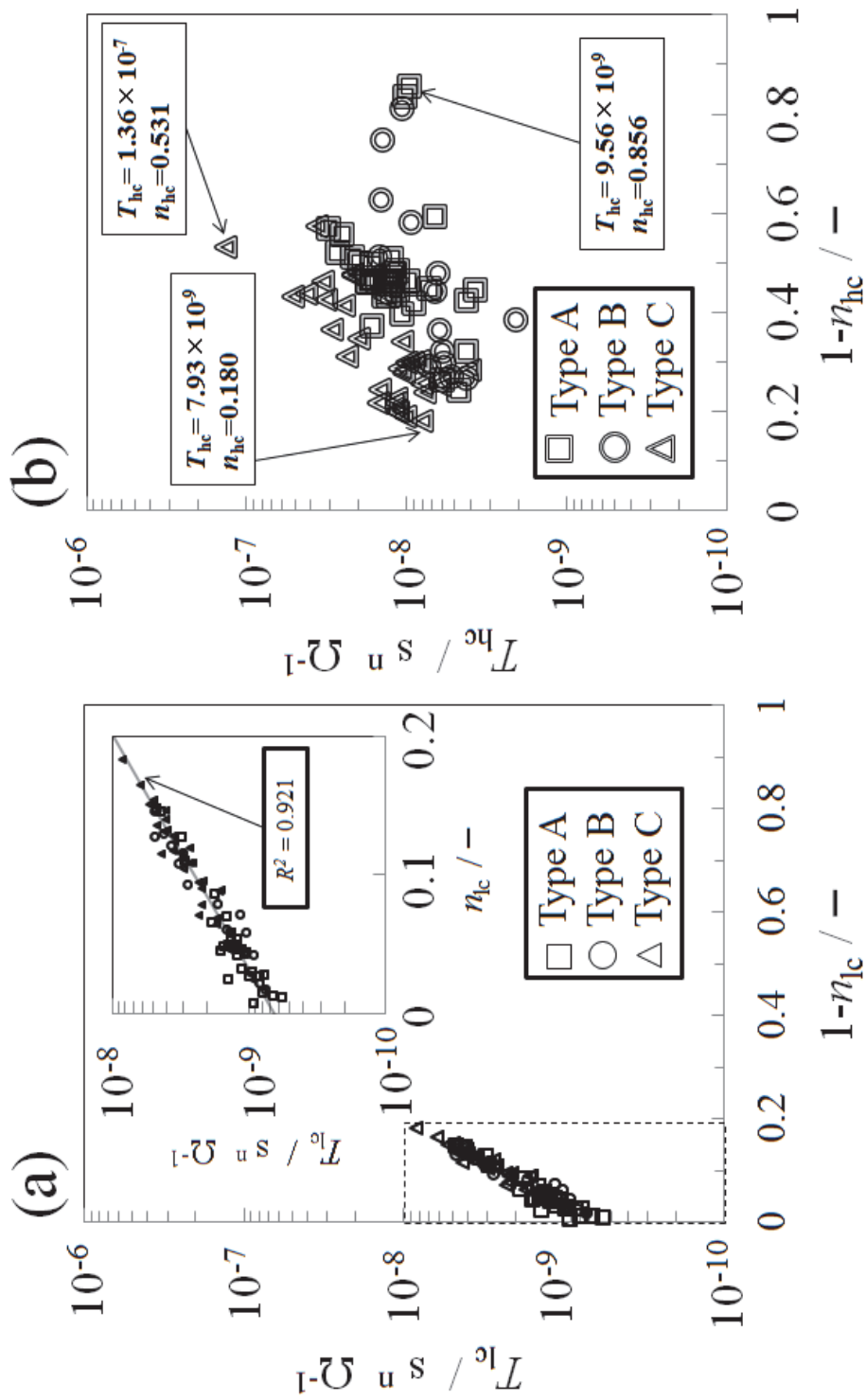


Fig.3-16 Relation between CPE parameters of $1-n$ and T for low conductive (a) and high conductive (b) coating.

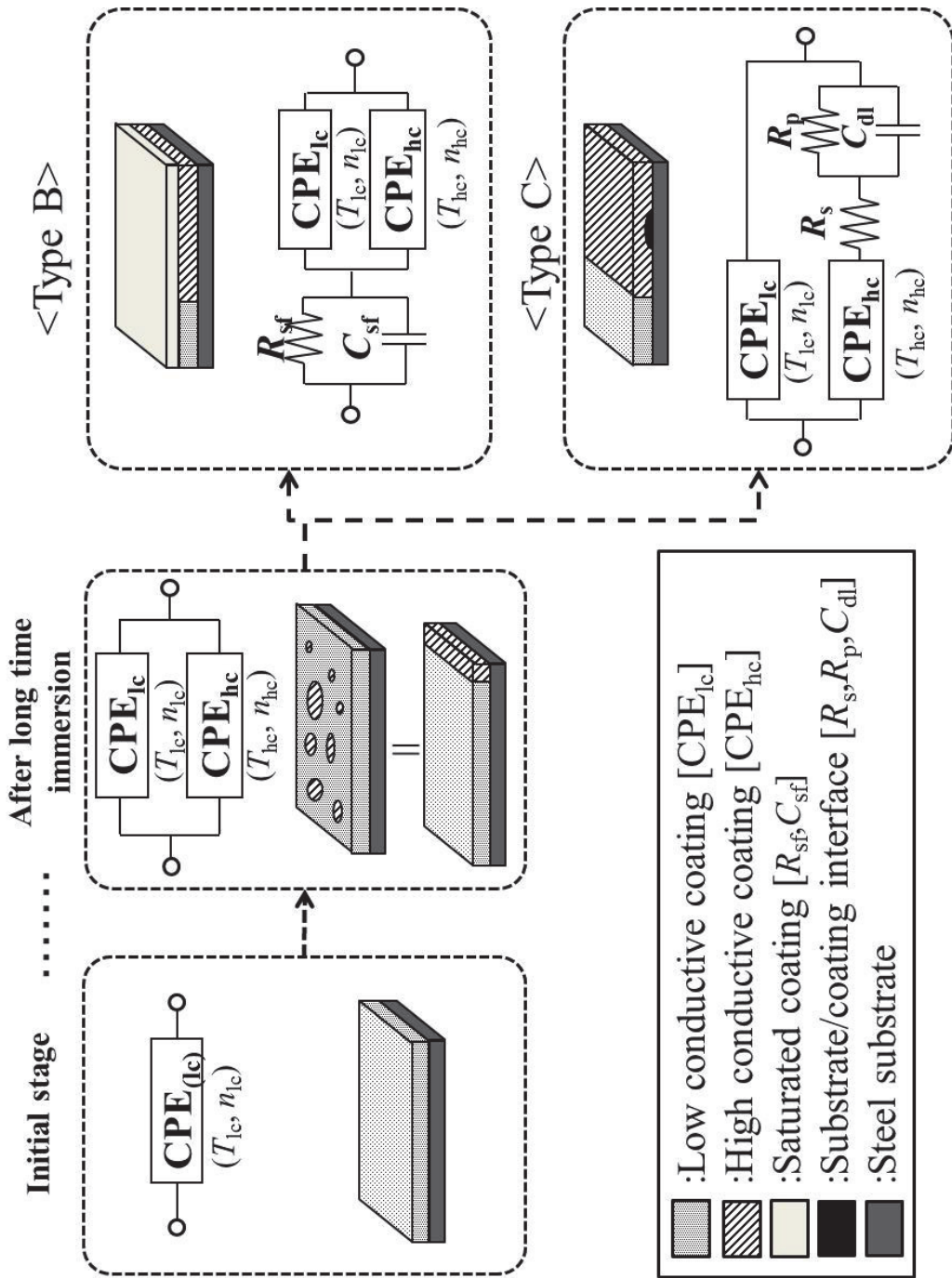


Fig.3-17 Degradation process for heavy-duty coating.

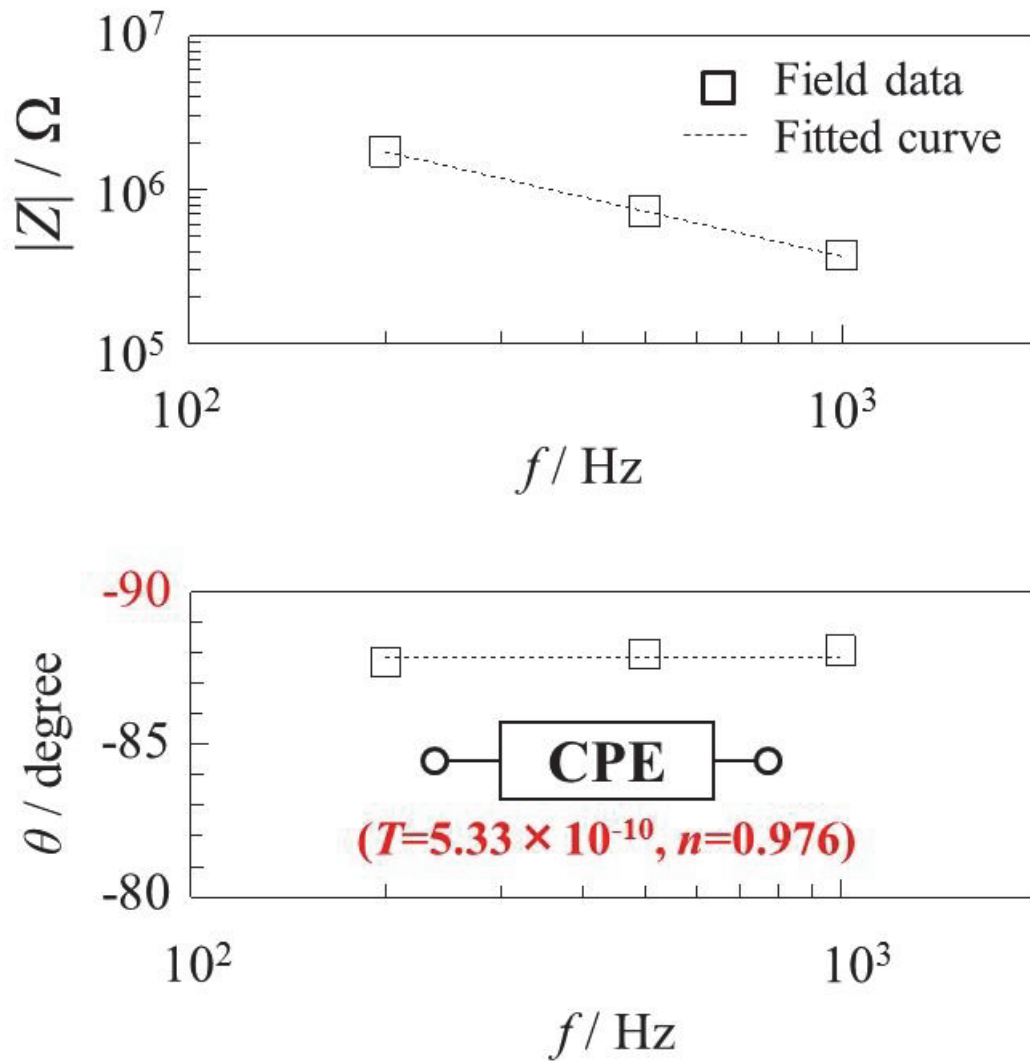


Fig.3-18 Bode plot obtained from the freshly-applied coating in an actual oil storage tank.

第 4 章 物理モデルに基づいた重防食コーティングの健全性診断

4.1 第 4 章 緒言

第 3 章での検証結果を踏まえる長期間使用された重防食コーティングは、浸漬初期から電解質溶液が緩やかに浸透する低導電率部 (CPE_{lc}) と、水やイオン種がかなり浸透し、潜在的な劣化部に相当する高導電率部 (CPE_{hc}) の 2 つの領域に切り分けられると判断できる¹⁾。2 つの CPE のパラメータとも、コーティングの電気的特性を反映する極めて重要な値であるが、本章では CPE_{lc} のパラメータ値に着目する。第 3 章において、 CPE_{lc} のパラメータ値の T_{lc} の常用対数と $1-n_{lc}$ は極めて良好な直線性を示したが、この関係性は膜厚方向の電気抵抗率分布によってインピーダンスを解釈する Power-law モデルで説明できることを述べた。そこで、本章ではこの物理モデルに着目した健全性診断手法を提案する。

4.2 実験・理論

4.2.1 調査した石油タンクの仕様

本章では、目視で不具合の無いコーティングと目視でふくれが発生したコーティングのインピーダンスデータを評価する。前者は、コーティングの健全性診断を、後者は、劣化閾値の決定を目的とする。

目視で不具合が無いコーティングのデータ採取のために調査を行った 2 つの石油タンク(以降 Tank A・B)は、容量がそれぞれ約 121,000 kl, 110,000 kl であり、タンク底板内面にはビニルエステル樹脂系ガラスフレークコーティングが施されている。

Tank A の浸漬期間に相当するオイルイン期間は、およそ 193 ヶ月 (16 年)であった。ふくれの発生面積は、1 回目開放時で約 3.2 m²、2 回目開放時で約 58.8 m²であった。従って、1 回目から 2 回目にかけてふくれ面積は増大しているといえるが、2 回目であってもふくれ面積率は、タンク全体のおよそ 1.1 %程度であるから、コーティングは極めて良好な状態を保持していると考えられる。一方で、Tank B の浸漬期間に相当するオイルイン期間はおよそ 277 ヶ月 (23 年)であった。1 回目と 2 回目の開放検査時はほとんどふくれの発生が確認されなかった。また 3 回目の開放時のふくれ発生面積は約 2.5 m²、4 回目開放でのふくれ発生面積は 79.9 m²であった。4 回目の開放検査時のふくれ面積率は、タンク全体のおよそ 1.5 %程度であるから、先の Tank A と同様、コーティングは良好な状態を保持していると考えられる。

Fig. 4-1 に示した範囲で、建設時より目視欠陥が検出されていないコーティングを無作為に選定し、インピーダンスデータを採取した。測定方法は第 3 章で述べた通りである。なお、測定期間の外気温範囲は Tank A で 25 °C ~ 30 °C、Tank B で 23 °C ~ 30 °C の間であった。従って、ほぼ同温度条件にて測定ができたと考察される。

ふくれコーティングよりインピーダンスデータを採取するため、石油タンク C と D において現地調査を行った。いずれも容量 約 110,000 kl、内径約 81.5 m であり、タンク底板には、ビニルエステル樹脂系ガラスフレイクコーティングが施されている。Tank C の浸漬期間に相当するオイルイン期間は、およそ 342 ヶ月 (28.5 年)であり、開放時におけるふくれ発生面積は約 74 m² (全面積のおよそ 1.57 %)であった。一方で、Tank D の浸漬期間に相当するオイルイン期間は、およそ 240 ヶ月 (20 年)であり、開放時におけるふくれ発生面積は約 12 m² (全面積のおよそ 0.23 %)であった。これらのメンテナンス業者によって補修が必要とされたふくれから、インピーダンスデータを採取した。

4.2.2 等価回路解析によるパラメータの抽出

等価回路解析は、第 3 章の **Fig.3-7** で提案した回路モデルのうち 2CPE の並列回路モデルで解析できるものに対して行った。**Fig.4-2** に各タンクにおける代表的な採取データのプロットと当該等価回路モデルを用いた解析によって最適化させた曲線を示す。フィッティング精度 χ^2 は $\chi^2 < 1.5 \times 10^{-3}$ とした。図に示したように、2つの CPE 並列等価回路を用いた解析で得られたフィッティング曲線は、データプロットと良好に一致し、本曲線から CPE のパラメータ値の T_{lc} , n_{lc} , T_{hc} , n_{hc} を得ることができた。有効データ数は Tank A で 312 点、Tank B で 164 点であった。本章ではこのうち CPE_{lc} に着目して評価を行う。第 3 章で述べたように、 CPE_{lc} はコーティングの誘電特性に近いパラメータ値であったから、コーティングの容量特性を反映していると考えられる。このような容量特性は測定が比較的容易な高周波領域のインピーダンス特性(一般的には 1 kHz, 10 kHz における虚数成分)を用いて算出され、コーティング内部への水の侵入割合(Volume fraction)と相関がある指標としてよく用いられている²⁻⁴⁾。以上のことから、 CPE_{lc} パラメータはコーティング内部への水の侵入に起因したバリア性低下を表していると考えられる。

4.2.3 健全性診断のコンセプト

Fig.4-3 に健全性診断手法のコンセプトを示す。第 3 章で示したように、比較的理想的誘電体に近く、経年的な特性を反映するような CPE_{lc} のパラメータの T と n は Power-law インピーダンスを用いた解釈によって、(4-1)式のように表される。

$$\log T = \log \left(\frac{1}{\rho_d \varepsilon \varepsilon_0} \right) [1 - n] + \log T_0 \quad (4-1)$$

$$\left(\text{ただし, } T_0 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d} \right)$$

上式のパラメータは、 A が測定面積[cm²], ε が比誘電率, ε_0 が真空の誘電率[8.85×10⁻¹⁴ F cm⁻¹], ρ_d が電解質溶液/コーティング界面の電気抵抗率[Ωcm], ρ_0 がコーティング電解質溶液界面の電気抵抗率[Ωcm], d がコーティングの膜厚[cm], g が補正関数[$g = 1 + 2.88(1 - n)^{2.375}$], そして, γ が膜厚方向に対する電気抵抗の分布がどのような形状(関数)であるかを定める乗数である。(4-1)式から $1-n$ と T の常用対数のプロット($1-n$ vs. T 図)は, $\log T_0$ を切片(初期値), $\log(1/\rho_d\varepsilon\varepsilon_0)$ を傾きとする右上がりの直線関係で説明することができる。また, この Power-law インピーダンスモデルは, 電気抵抗率 ρ や誘電率 ε といった膜内の物性値の経時変化を, 分布の形状乗数 $\gamma(n$ 値)の時間変化として取り込み, CPE 挙動を解釈するものであると想定される。すなわち, T 値は上述の物性値の境界条件 ρ_d や ε , 膜厚 d , 測定面積 A , そして時間依存性がある n 値によって決まる絶対値に相当するもので, かつ, n 値の変化に伴い, その値が変化していくと考えられる。以上のことを踏まえると, 経年劣化が進行すれば, $1-n$ と T のプロット上で直線性を保持しながら右上に移動していくと考えられる。従って, 2つの CPE パラメータ値の示す物理特性を考慮し, 本プロット上に劣化閾値を設けることで, 測定箇所の防食性判定が可能となると想定される。さらに, 広範囲に渡ってインピーダンスデータを採取し, $1-n_{lc}$ と T_{lc} の平均値やデータが劣化閾値を超えた割合などを用いることで, 様々なタンクで健全性診断が達成されると期待される。

4.3 結果と考察

4.3.1 $1-n$ vs. T 図の特性

まず2つのタンクでのインピーダンス特性の比較を行う前に, Tank Aにおける $1-n$ vs. T 図の特徴を確認する。結果を Fig.4-4 に示す。本図に示したように, $1-n_{lc}$ と T_{lc} の常用対数は良好な直線性が得られることから, CPE_{lc} のパラメータ値の特性は(4-1)式の Power-law インピ

ーダンス式で説明することができると考察される。なお、プロットの縦軸方向に生じているばらつきは、膜厚 d と CPE_{lc} の面積 A に起因していると考えられる。但し、縦軸の T_{lc} は常用対数としているため、このようなばらつきの影響を小さくした上で評価できていると想定される。

(4-1)式のパラメータ値の一つである T_0 の値は、直線の切片であるから初期値となりうるものであるが、これは、塗膜を水溶液に浸漬させた時点で決まる実効容量成分(理想誘電値)に相当すると考えられ、図に示した通りその値は、 $T_0=7.49 \times 10^{-10}$ (F)であった。この値は第3章において用いた理想誘電体の容量値を算出する(3-2)式に、コーティングの比誘電率 $\epsilon=8^5$ 、真空の誘電率 $\epsilon_0=8.85 \times 10^{-14}$ (F cm⁻¹)、測定面積 $A=100$ (cm²)、膜厚 $d=0.1$ (cm)[1000 μ m]を代入した際に得た CPE_{lc} パラメータ T_{lc} の初期値、 $T=7.1 \times 10^{-10}$ (F)に近いといえる。従って、1000 μ m という実タンクでの仕様に近い膜厚における理想的なコーティングの誘電特性値に近い実効容量値が得られたと考察される。

(4-1)式の傾きに相当する $\log(1/\rho_d \epsilon \epsilon_0)$ の真数は、本図に示した通り、 $1/\rho_d \epsilon \epsilon_0=1.02 \times 10^7$ (1/s)であった。ここで $\epsilon=8$ 、 $\epsilon_0=8.85 \times 10^{-14}$ (Fcm⁻¹)から、 ρ_d の値を算出すると、およそ $\rho_d=1.38 \times 10^5$ (Ω cm)であった。S.Amandら⁶⁾はゾルゲル法で作製したコーティング系の膜方向に沿った Power-law に従う電気抵抗率の分布について検証しているが、コーティング/電解質溶液界面の電気抵抗率は $10^5 \sim 10^6$ オーダーとなるという実験結果を報告している。以上に示してきたように、得られたパラメータ値は妥当であり、低導電率コーティングの電気的特性に対応する CPE_{lc} は Power-law モデルに基づき解釈することができると考察される。

4.3.2 劣化閾値の設定

前節で述べたように2つのパラメータに対して、劣化閾値を決めることで健全性診断が達成されることが考えられる。そこで以下で、 n 値と

T 値に関する劣化閾値の決定方法に関して、それぞれ述べる。

4.3.2.1 n 値の劣化閾値

緒言でも述べたように、現在、石油タンク底板内面コーティングの劣化評価の指標として、0.2, 0.5, 1 kHz の定点周波数における誘電正接 $\tan \delta$ が用いられている。この $\tan \delta$ は施工当時から用いられており、非常にデータ蓄積が多いため、コーティングの劣化と電気的特性の相関が経験則的に分かっている。すなわち、1 kHz の $\tan \delta$ の値が、0.35 を越えた時にふくれが発生しうることが知られている。本指標は、固定周波数におけるインピーダンス特性であるから、周波数応答特性を解析して得た CPE パラメータに演繹させることで更に高精度な評価が可能となると期待される。そこで $\tan \delta$ の値を活用して、CPE パラメータの n の劣化閾値を決定する。

第 1 章 Fig.1-9 に示したように、 $\tan \delta$ の損失角である δ は、位相角 θ と関係のあるパラメータであり、以下の(4-3)式の関係がある。

$$\frac{\pi}{2} - \theta = \delta \quad (4-3)$$

また、CPE は広い周波数範囲に渡って、一定の位相角 θ を示す特徴があるが、その位相角 θ とパラメータ値 n には相関があり、(4-4)式で表される。

$$\theta = -n \frac{1}{2} \pi \quad (4-4)$$

ここで、Fig.4-5(a)に示したような特定の周波数[A]Hzにおいて、インピーダンス($Z_{\text{AHz}} = Z'_{1} - jZ''_{1}$)が得られた場合を想定する。この定点インピーダンスを 1 つの CPE を用いて解釈すれば、Fig.4-5(b)のようにな

る。すなわち[A]Hzのインピーダンスは、Nyquist 図上で、実軸 Z'より一定の傾きを有した直線で表されることになる。Fig.4-5(b)から、一定となる位相角は θ_{AHZ} であり、また(4-4)式から、位相角 θ_{AHZ} とCPEパラメータ n には、以下の(4-5)式の関係があることが分かる。

$$\theta_{AHZ} = -n \frac{1}{2} \pi \quad (4-5)$$

従って(4-3)式を考慮すると、損失角 δ_{AHZ} とCPEパラメータ n には、(4-6)式の関係があるといえる。

$$\delta_{AHZ} = \frac{\pi}{2} - \theta_{AHZ} = \frac{\pi}{2}(1-n) \quad (4-6)$$

先にも述べたが、コーティングの水分浸透割合(塗膜バリア性)は高周波数領域で得られるインピーダンス特性を用いて評価されている。また、実タンクのインピーダンス特性の中で最も周波数が高いのは1kHzである。そこで(4-6)式において[A]Hz=1kHzとすれば、近似的ではあるが、高周波で得られるであろうCPEパラメータの n 値と $\tan \delta_{1kHz}$ の関係を(4-7)式のように導くことができる。

$$\tan \delta_{1kHz} = \tan \frac{\pi}{2}(1-n) \quad (4-7)$$

さらに(4-7)式の右辺は、(4-8)式のように級数展開できる。

$$\tan \frac{\pi}{2}(1-n) = \frac{\pi}{2}(1-n) + \frac{1}{3} \left[\frac{\pi}{2}(1-n) \right]^3 + \frac{2}{15} \left[\frac{\pi}{2}(1-n) \right]^5 \cdots \quad (4-8)$$

1-nが小さい領域で、2項目以降はほとんど無視できるとすれば、(4-8)

式は、(4-9)式のように変形できる。

$$\tan\delta_{1kHz} \approx \frac{\pi}{2}(1-n) \quad (4-9)$$

ここで、(4-9)式に経験則的ふくれ発生誘電正接 $\tan \delta = 0.35$ を代入すると、 $1-n \approx 0.25$ が劣化閾値として導かれる。

4.3.2.2 T 値の劣化閾値

CPE パラメータ T は、電気抵抗の逆数の次元を有している。そこで、この T の逆数を膜厚、測定面積、コーティング内部への電解質溶液の浸透を加味したコーティングの電気抵抗値(R)と仮定する。このようにすれば、防食性が損なわれたコーティングの電気抵抗値を用いることによって、 T の劣化閾値を決定することができると考えられる。最も典型的な劣化モードは「ふくれ」であるから、ふくれが生じた箇所採取したインピーダンスデータを活用することとする。

Fig.4-6 にインピーダンスデータを採取したふくれ部の表面状態を示す。本図から分かるように、ふくれは、 $\sim\phi 10$ mm 程度の大きさで、測定面積(100 cm^2)に対して、それほど大きな面積割合を占めてはいない。また、その分布状態は C-1,C-2,D-2 のように散在している、もしくは、D-1 のように一点で膨れている(点膨れ)であった。**Fig.4-7** にふくれ下の素地金属の表面状態を示す。まず、本図において、Tank C において得られた C-1,C-2 の素地金属の表面状態を見ると、さびの痕跡は確認されないことが分かる。このような素地金属に腐食痕跡がないふくれは、第1章の **Fig.1-7** に示したような、マクロセル腐食に起因することが示唆される。すなわち、初期段階でマイクロセル腐食によって形成されたふくれ部がアノードとして固定され、周囲のコーティングを介して、比較的広範囲に渡って腐食セルが形成され、アノード部以外の周辺箇所では、カソード反応が生じることで、界面が剥離し、

ふくれが発生したと推察される。また、同図において Tank D において得られた D-1,D-2 の素地金属の表面状態から、錆の痕跡が見られた。従って、第 1 章の Fig.1-6 で示したような、マイクロセル腐食によって形成されたアノードふくれ部であることが想定される。

Fig.4-8 にふくれ部の劣化および等価回路モデルを示す。表面状態観察からも分かるように、ふくれは測定面積全面に生じていないから、ふくれ部は目視でふくれが生じる箇所とそれ以外の見た目では劣化が検知しにくい部分に分かれると考えられる。従って、そのインピーダンスは、面積が S (cm^2) のふくれコーティングにおける電気抵抗 R_b と、それ以外の面積 $100-S(\text{cm}^2)$ のバルクコーティングの電気的特性を反映した CPE の並列等価回路モデルで解釈できると考えられる。**Fig.4-9** にふくれ部で採取したインピーダンスプロットと CPE と R の並列回路モデルで最適化したフィッティング曲線(点線)を示す。比較として、目視で欠陥の無いコーティングから採取したデータの代表例を実線にて示した。本図に示したように、インピーダンスデータは健全な箇所から採取したデータと比べて、比較的低周波域である 200 Hz 以下で位相角 θ が増大し、かつ、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ が低下するような、劣化の傾向を示していることが分かる。また、フィッティング曲線はデータプロットと良い一致を示している。従って、当該回路モデルは、劣化プロセスを表現できていると考察される。**Table 4-1** にフィッティング曲線から求めた、ふくれ抵抗値 $R_b(\Omega)$ 、表面状態より概算したふくれの面積 $S(\text{cm}^2)$ 、さらに、単位面積当たりの抵抗値である規格化抵抗値 $R(\Omega\text{cm}^{-2})$ を示す。なお、規格化抵抗 R は(4-10)式に従い、ふくれ抵抗 R_b をふくれ面積 S で除したものに相当する。

$$R = \frac{R_b}{S} \quad (4-10)$$

本表より規格化抵抗 R の値は、 $10^4 \sim 10^5(\Omega\text{cm}^{-2})$ であることが分かる。従って、安全側に見れば $10^6(\Omega\text{cm}^{-2})$ 以下でふくれ発生の可能性がある

といえる。Henry Leidheiser Jr.⁷⁾らの論文では、コーティングの電気抵抗が $10^6 \sim 10^7 (\Omega\text{cm}^{-2})$ を下回ると塗膜下腐食が生じやすくなることが報告されている。また増子⁸⁾は、塗膜の抵抗値が $10^6 (\Omega\text{cm}^{-2})$ を下回るとコーティングの防食性が損なわれると述べている。従って、得られた $10^6 (\Omega\text{cm}^{-2})$ は劣化閾値として、妥当であると考えられる。

$1/T$ が電気抵抗に相当するという仮定のもと、この規格化抵抗 $R=1 \times 10^6 (\Omega\text{cm}^{-2})$ を用いて防食性が損なわれうる CPE パラメータの T 値を算出する。まず、測定面積が $100 (\text{cm}^2)$ であることを踏まえて、防食性が損なわれた電気抵抗値を $100 (\text{cm}^2)$ の体積抵抗に換算する。すなわち、規格化抵抗値 $R=1 \times 10^6 (\Omega\text{cm}^{-2})$ に面積 $100(\text{cm}^2)$ を乗ずることで、体積抵抗 $R_{100\text{cm}^2}=1 \times 10^8 (\Omega)$ が算出される。ここで、Fig.4-2 に示したように、コーティングの劣化モデルは、水平方向に面積が異なる 2 領域に分離されるものを想定している。2 つの CPE の面積割合は現状で分からないものの、 CPE_{1c} の面積は $100(\text{cm}^2)$ より小さい可能性もある。但し、 $0 \sim 100 (\text{cm}^2)$ の間の面積であれば、 $100(\text{cm}^2)$ で電気抵抗値が最も大きくなるから、 $100 (\text{cm}^2)$ 換算の体積抵抗が防食性の閾値としては最もシビアな条件といえる。例えば、仮に面積が $80 (\text{cm}^2)$ と仮定すれば、体積抵抗は $R_{80\text{cm}^2}=8.0 \times 10^7 (\Omega)$ であり、 $R_{100\text{cm}^2}$ より体積抵抗が小さいこととなる。 $1/T$ がこの体積抵抗 $R_{100\text{cm}^2}$ と等価とすれば、 $R_{100\text{cm}^2}$ の逆数が T 値であり、 $T \approx 1 \times 10^{-8} (\text{s}^n \Omega^{-1})$ を劣化閾値として定めることができる。

4.3.3 2 タンク の 特性 比較 による 重防食コーティング の 健全性 診断

Fig.4-10(a)(b) にオイルイン期間が異なる 2 つのタンクにおける $1-n_{1c}$ と T_{1c} の常用対数の関係を示す。**(a)** はオイルイン期間が 16 年の Tank A、**(b)** はオイルイン期間が 23 年の Tank B である。また、先に定めた劣化閾値を二重線で示した。

本図から分かるように、2 つの図とも良好な直線性を示しているか

ら、当該 CPE_{lc} パラメータ値の特徴は、Power-law モデルにて解釈することができると思われる。プロットの特徴を比べると、オイルイン期間が長い Tank B の方がその期間が短い Tank A と比べて、多くのプロットが図の右上に存在するといえる。ここで、劣化閾値を超えたプロットの割合を確認すると、Tank A では 0 %、Tank B は 15.2 %であった。従って、採取データのうち、Tank A ではほとんどのコーティングが健全である一方で、Tank B では、約 15 %のコーティングのバラヤ性が低下しているといったような健全性診断ができると考えられる。さらにこの結果は、オイルイン期間が 20 年を越えると、環境遮断性が低下するコーティングが増大することが示唆しており、経時変化追跡によって石油タンク底板内面コーティングの余寿命予測も可能になりうると期待される。

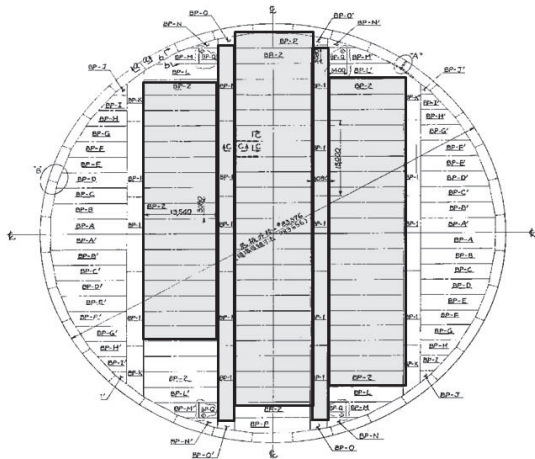
4.4 結言

実石油タンク底板内面コーティングで採取したインピーダンスデータを Power-law モデルに基づき解釈し、異なる石油タンクにおけるコーティングの健全性評価を行った。コーティングのバラヤ性を反映する CPE_{lc} のパラメータ値の $1-n_{lc}$ と T_{lc} の常用対数の関係 ($1-n_{lc}$ vs. T_{lc} 図)は、膜垂直方向へのコーティング電気抵抗率の分布によって説明されるインピーダンス式に基づき、直線関係で説明できることが分かった。この関係性に基づいてコーティングの健全性診断を行うため、従来から用いられている劣化指標である $\tan\delta$ と防食性が損なわれたふくれコーティングのインピーダンス値を用いて、劣化閾値を $1-n_{lc}=0.25$ 、 $T_{lc}=1\times 10^{-8}$ ($s^n\Omega^{-1}$)と定めた。当該劣化閾値を $1-n_{lc}$ vs. T_{lc} 図に設定することで、石油タンク底板内面コーティングの防食性判定および健全性診断が可能となることを実証した。

第 5 章 参考文献)

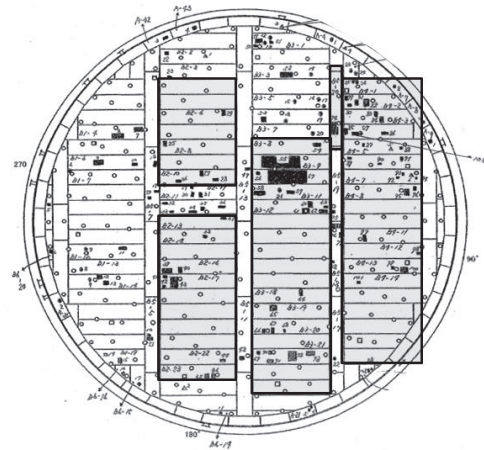
- 1) **K.Tokutake**, H. Nishi, D. Ito, S. Okazaki and Y. Serizawa, Relationship between degradation characteristics of organic coating on internal bottom plate of oil storage tank and constant-phase element parameter values, Prog. Org. Coat. 87 (2015) 69.
- 2) F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi, P.L. Bonora, Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends, Electrochim. Acta 44 (1999) 4243.
- 3) K. N. Allahar, B. R. Hinderliter, D. E. Tallman and G. P. Bierwagen, Water transport in multilayer organic coatings, J. Electrochem.Soc. 155 [8] F201 (2008).
- 4) G. Bouvet, D. D. Nguyen, S. Mallarino and S. Touzain, Analysis of the non-ideal capacitive behavior for high impedance organic coatings, Prog. Org. Coat. 77 (12A) (2014) 2045.
- 5) B. R. Hinderliter, S. G. Croll, D. E. Tallman, Q. Su and G.P.Bierwagen, Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties, Electrochim. Acta 51 (2006) 4505.
- 6) S. Amand, M. Musiani, M. E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet and V. Vivier, Constant-phase-element behavior caused by inhomogeneous water uptake in anti-corrosion coatings, Electrochim. Acta. 87 (2013) 693.
- 7) Henry Leidheiser, Jr, Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal-organic coating interface, Prog. Org. Coat, 7 (1979) 79.
- 8) 増子昇, 塗膜下腐食の発生と進行, 防食技術 30 (1981) 699.

Tank A



*Oil-in period : 193 months

Tank B



*Oil-in period : 277 months

■ : Measured regions

Fig. 4-1 Measured region of the coatings of two oil storage tanks.

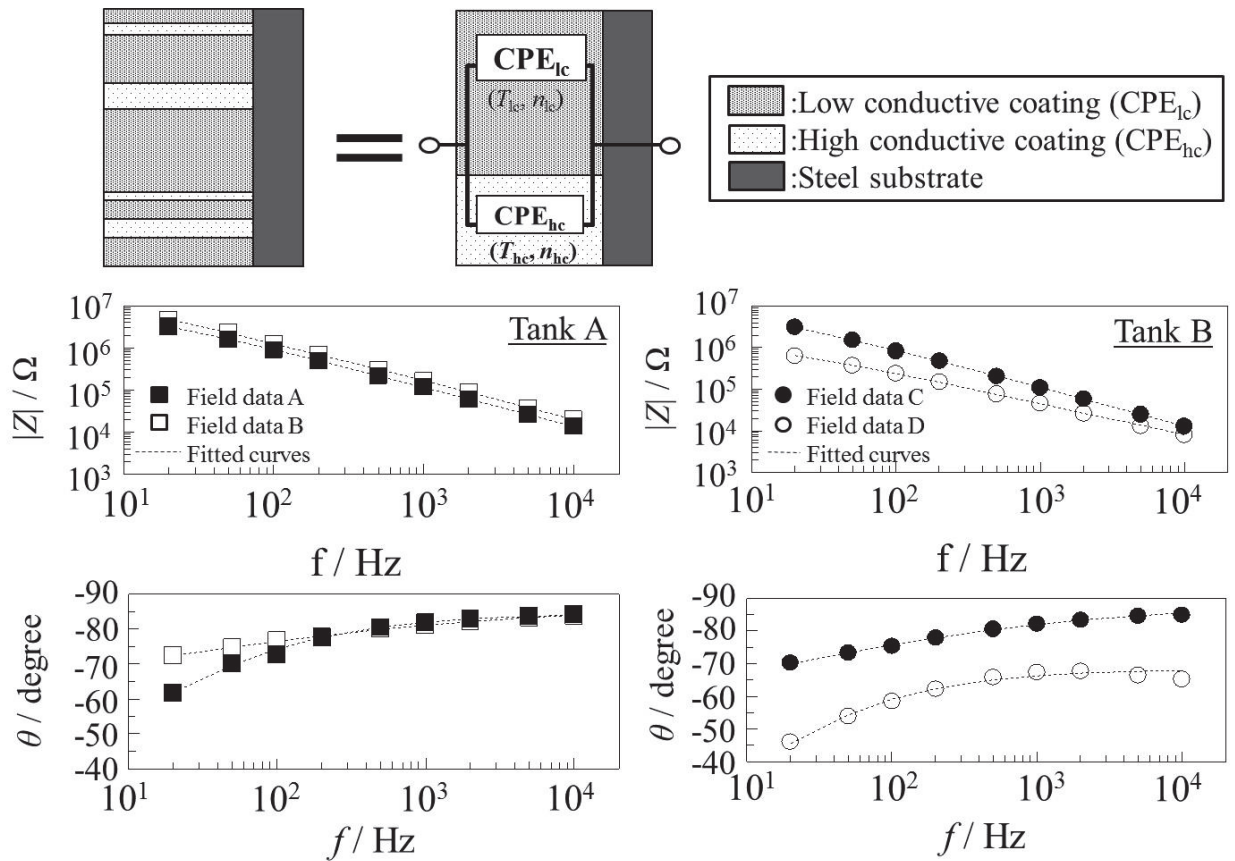
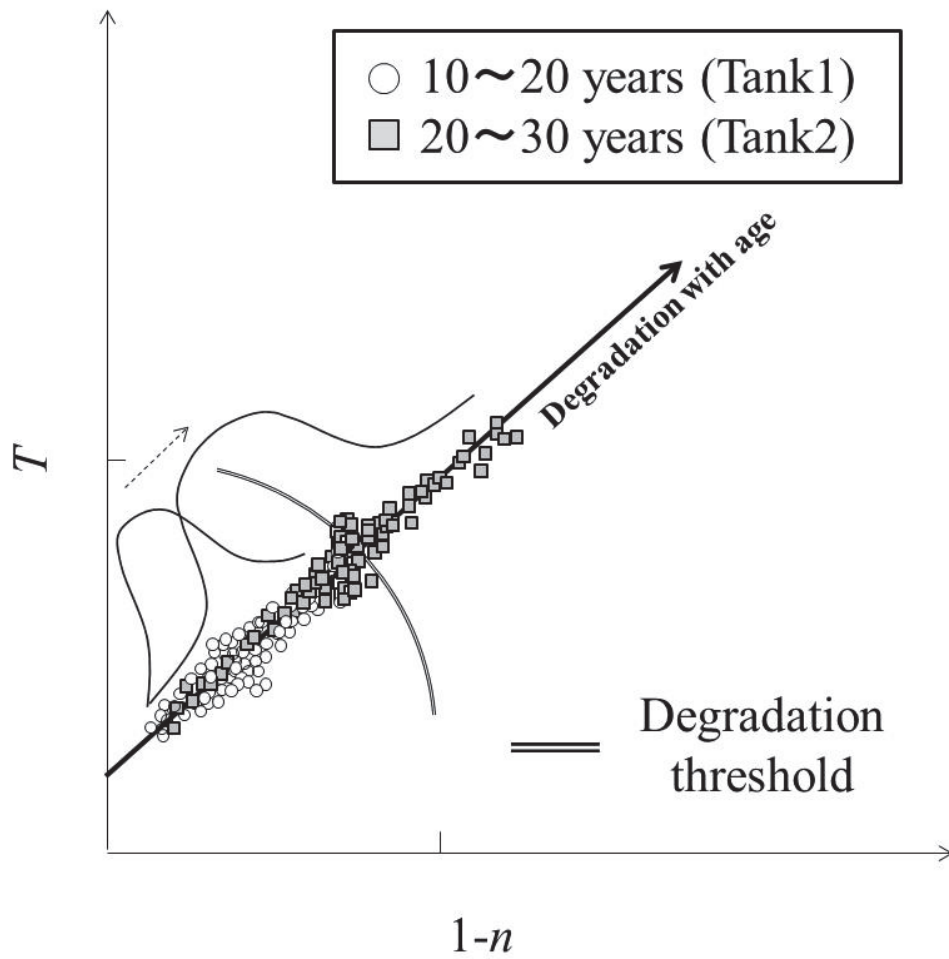


Fig. 4-2 Representative field data for a vinyl ester resin organic coating containing glass flakes and the fitting curves using the equivalent circuit of two CPEs in parallel.



	Excess percentage of degradation threshold(%)
Tank 1	A
Tank 2	B

*A < B

Fig. 4-3 Concept of health diagnosis method for heavy-duty coatings.

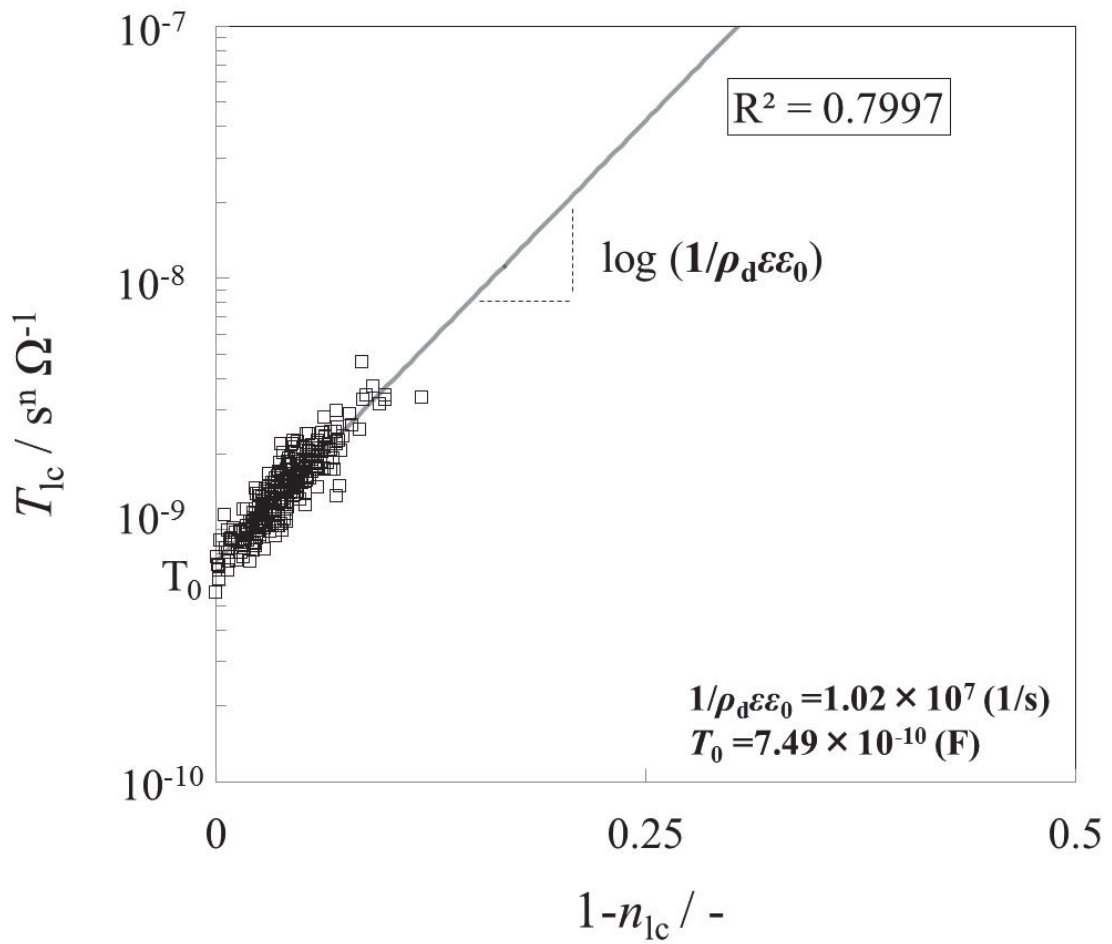


Fig. 4-4 Relationship between CPE parameters of $1-n$ and T in oil storage tank A.

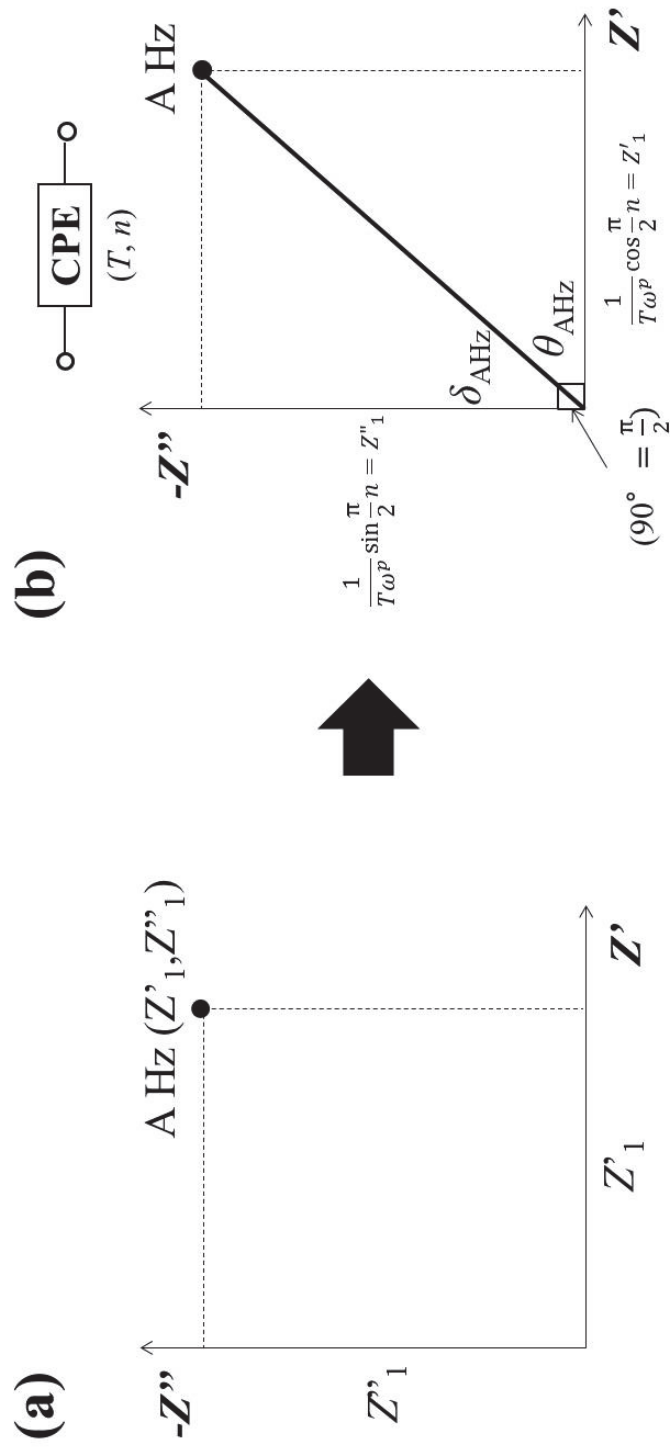


Fig. 4-5(a)(b) Interpretation of fixed impedance by using the CPE.

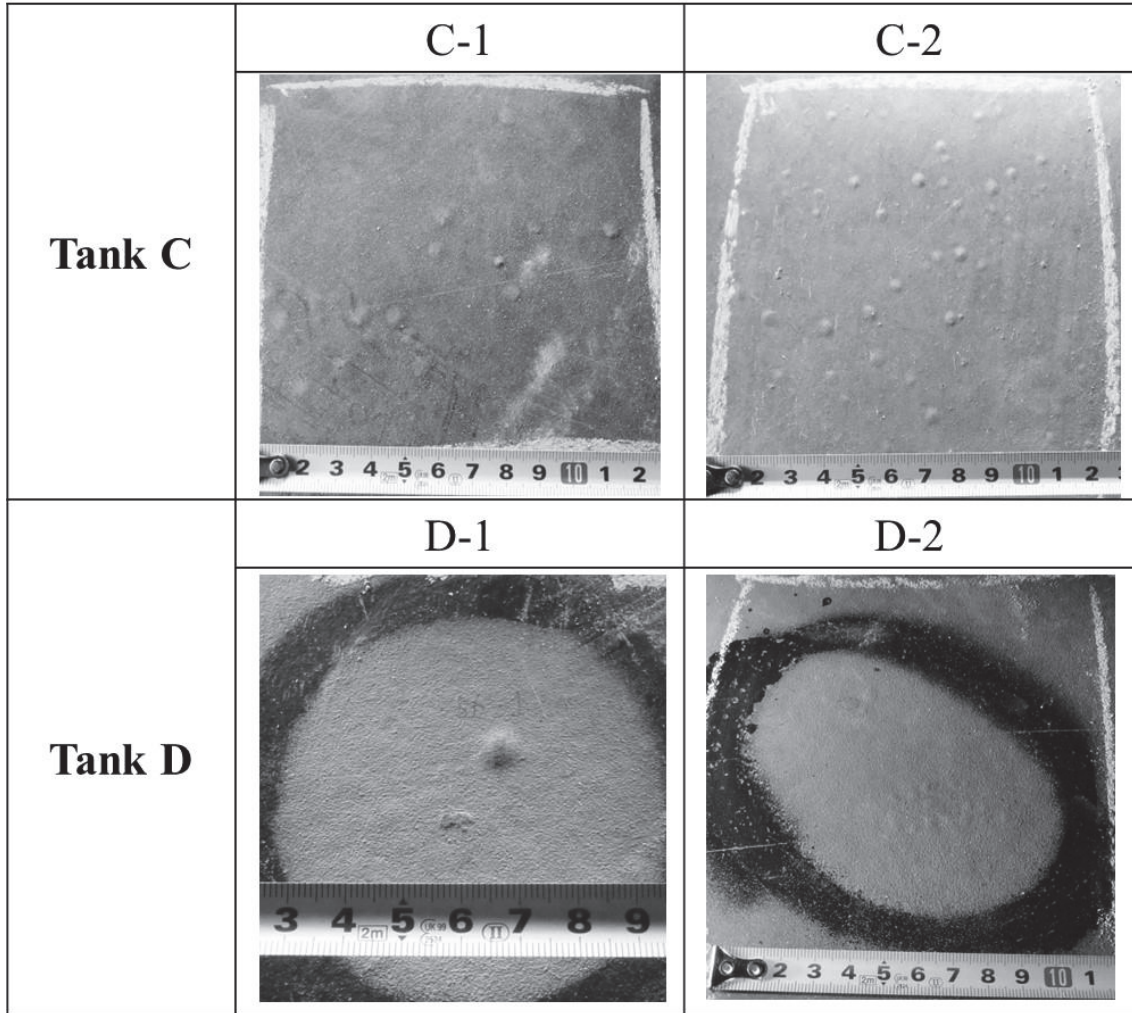


Fig. 4-6 Surface conditions of blistering coatings in actual oil storage tanks.

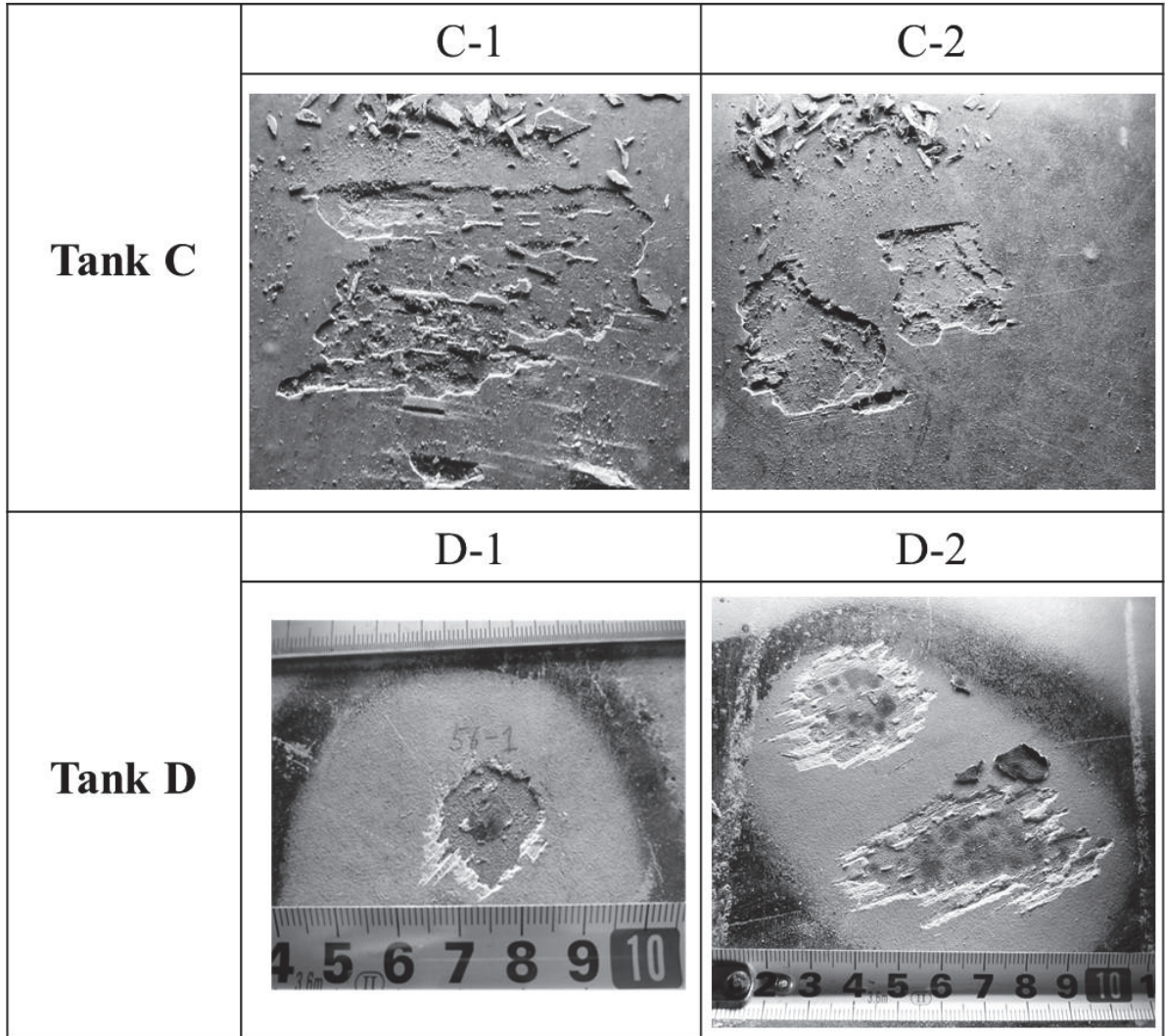


Fig. 4-7 Surface conditions of steel substrates under blisters of Fig.4-6.

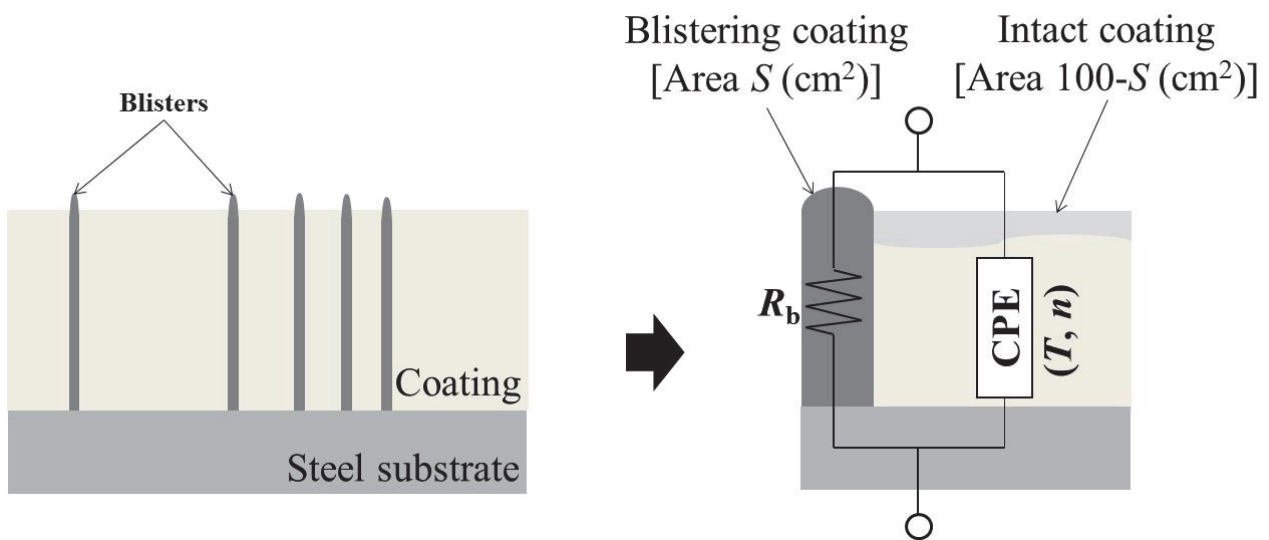


Fig. 4-8 Degradation model for blistering coating.

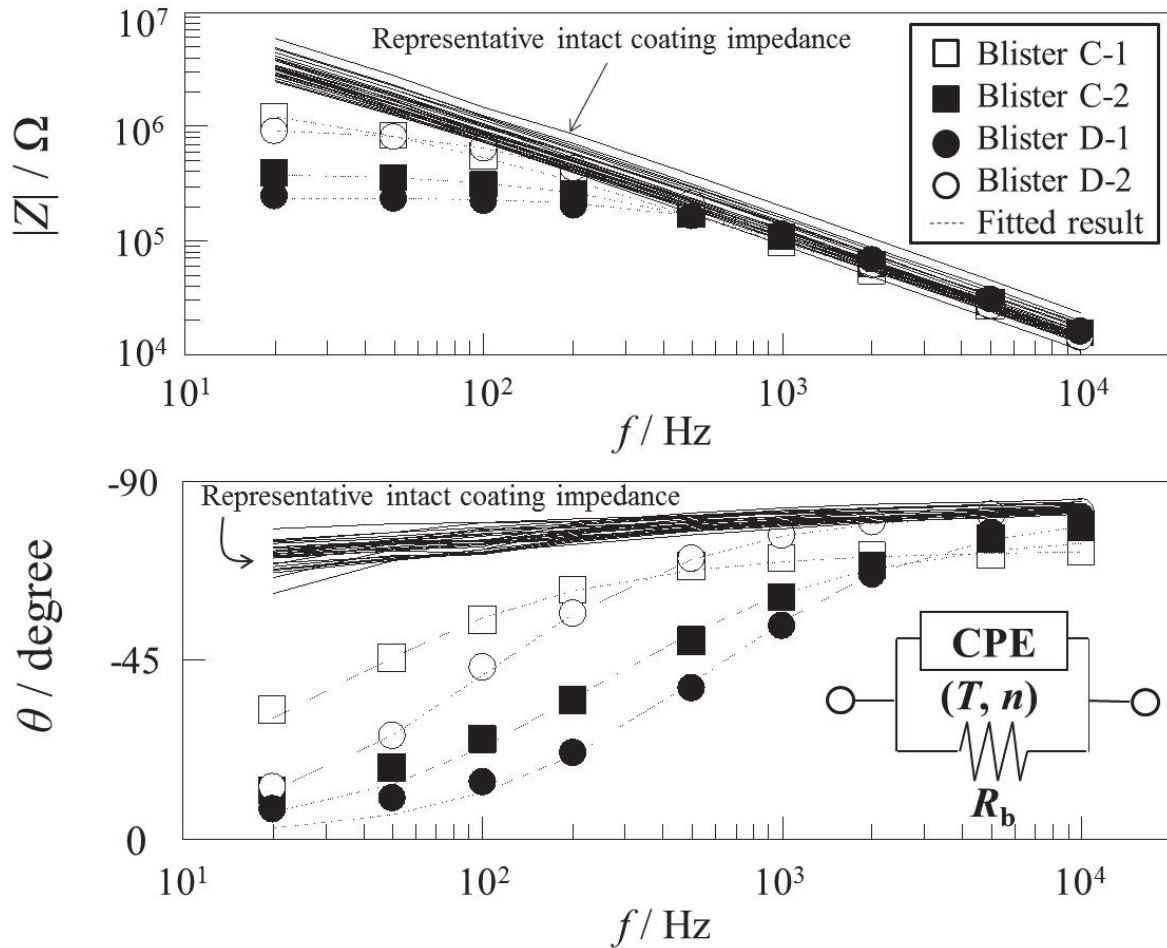


Fig. 4-9 Experimental plots for blistering coatings and fitted curves analyzed with electrical equivalent circuit model of a parallel combination of CPE and R .

Table 4-1 Information of blistering coating for the following;
 blistering resistance R_b calculated from the equivalent circuit analysis,
 blistering area S estimated from the photo graphics, and normalizing
 electrical resistance R of the R_b value converted into per the area.

	C-1	C-2	D-1	D-2
Blistering resistance $R_b(\Omega)$	1.74×10^6	3.89×10^5	2.38×10^5	9.65×10^5
Blistering area $S(\text{cm}^2)$	3.11	4.24	0.38	2.18
Normalizing resistance $R(\Omega\text{cm}^{-2})$	5.60×10^5	9.17×10^4	6.18×10^5	4.43×10^5

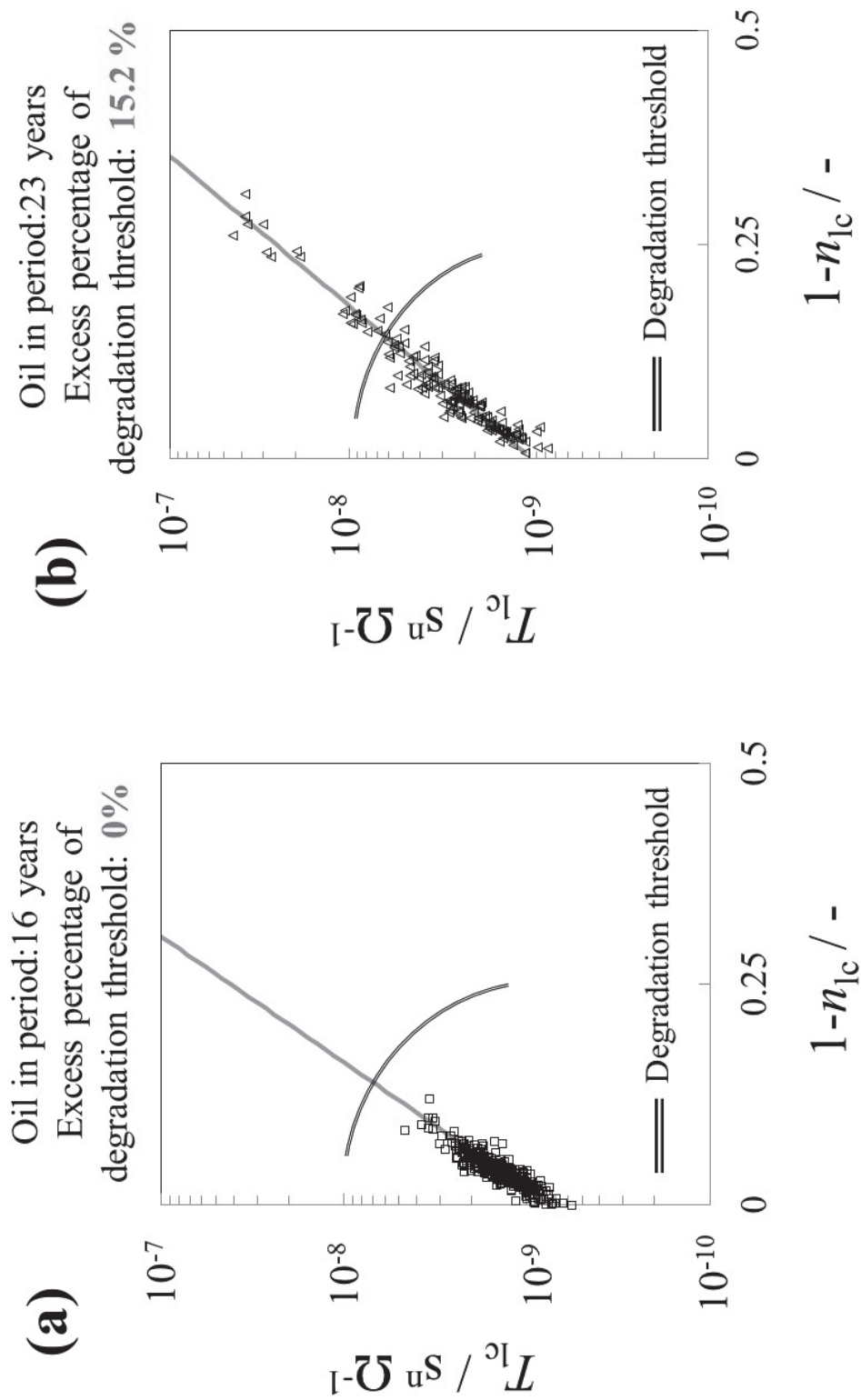


Fig. 4-10 Relationship between CPE parameters of $1-n$ and T for oil storage tank (a) A and (b) B.

第 5 章 極値解析適用による重防食コーティングの劣化診断手法

5.1 第 5 章 緒言

第 4 章では、第 3 章にて提案した 2 つの CPE 並列回路モデル(CPE_{lc} , CPE_{hc})のうち、 CPE_{lc} のパラメータ値を Power-law モデルに基づいて解釈し、石油タンクの健全性診断手法を提案した^{1),2)}。本章では CPE_{hc} のパラメータ値に着目した健全性診断手法について述べる。第 3 章で示したように、 CPE_{hc} パラメータ値の T_{hc} と $1-n_{hc}$ のプロットは塗膜の様々な劣化を反映し、大きくばらつくと考えた。本プロットの打点傾向や位置によって評価することも可能であるが、極値解析を適用することで、このばらつきを整理した形で、石油タンク底板内面コーティングの劣化傾向を抽出できうると考えられる。そこで本章では、 CPE_{hc} パラメータ値に対して極値解析を行い、石油タンク毎の特性を比較した結果を示す。

5.2 実験

5.2.1 調査した石油タンクの仕様

健全コーティングに関する調査を行った石油タンクは、第 4 章の 4.2.1 で述べたものと同じ(石油タンク A, B)であるため、本章での記載は割愛する。

5.2.2 等価回路解析による CPE パラメータの抽出

健全コーティングにおける等価回路解析は、4.2.2 における等価回路・解析条件と全く同様である。すなわち、2CPE の並列等価回路モデル(CPE_{lc}, CPE_{hc})を用いて解析を行い、解析精度が良好($\chi^2 < 1.5 \times 10^{-3}$)なデータを採用した。本章ではこのうち、CPE_{hc} の T_{hc} , $1-n_{hc}$ に極値解析を適用する。なお、 T_{hc} は扱いやすいように $T_{hc} \times 10^9$ の形で統計処理に用いる。解析ソフトウェアとして、(社)腐食防食学会の EVAN II を用いた。

5.2.3 最大値データの抽出方法

Fig. 5-1 に Tank A を例にとった最大値抽出方法の概略図を示す。等価回路解析より得た CPE_{hc} パラメータ値に対して、1~312 まで順に通し番号を付けた。その後、通し番号が若い順から 8 点を 1 組としてグルーピングを行い、そのグループの中から最大値データ ($T_{dmax} \cdot 1-n_{dmax}$) を抜き出した。Tank B でも同様の操作を行ったが、データ端数の都合上、最後のグループは 12 点を 1 組とした。抽出したサンプル数は、Tank A で 39 点、Tank B で 20 点であった。

5.3 結果と考察

5.3.1 極値統計の適用による劣化診断

極値プロットにおいて、経年劣化が進行した試験片から採取した最大値データに当てはめた直線の傾きが緩やかになるという特徴や、同母材の劣化が進行しやすい箇所から得たプロットが、値が大きい方向へシフトする挙動が報告されている^{2),5)}。このような性質を利用して異なるデータ群を比較する場合、採取データを Gumbel プロットに打点し、近似直線を比べるといった手法がとられている^{4),5)}。

そこで、タンク A, B の比較評価のため、最大値データの $1-n_{hcmax}$ と T_{hcmax} を Gumbel プロットに打点をした。結果を Fig.5-2(a)(b)に示

す。なお、**Fig.5-2(b)**中には同図の拡大図を挿入した。Gumbel プロットは、縦軸に $-\ln[-\ln F(x)]$ 、横軸に最大値データ x を打点することで得た。この関係は、Gumbel 分布の基礎式(5-1)に対して、自然対数を 2 回取る操作を行ったもので、式(5-2)に等しい。

$$F_{(1)}(x) = \exp \left[-\exp \left(-\frac{x - \lambda_1}{\sigma_1} \right) \right] \quad (5-1)$$

- $F_n(x)$: 下側累積分布関数
 λ_n : 位置パラメータ ($-\infty < \lambda < \infty$)
 σ_n : 尺度パラメータ ($\sigma > 0$)
 x : 観測された最大値データ

$$-\ln[-\ln F_{(1)}(x)] = \frac{1}{\sigma_1} x - \frac{\lambda_1}{\sigma_1} \quad (5-2)$$

つまり、最大値データが Gumbel 分布に漸近するとすれば、当該プロット上で直線を得ることができる。**Fig. 5-2(a)**より、 $1-n_{\text{hcmax}}$ は最小二乗法で当てはめることで、近似的に直線を得られることが分かる。従って、本直線を用いることで、2 タンクの特性を比較できると考えられる。前章までで述べてきたように、CPE パラメータの n は、位相差と相関があるパラメータであり、 $1-n=0$ で理想誘電体(絶縁体)の特性を、 $1-n=1$ で理想抵抗体の特性を示す。さらに本研究において、電解質溶液に浸漬させたコーティングでは、 $1-n=0$ (理想誘電体)から $1-n=1$ (理想抵抗体)の方向へ変化し、バラヤ性が徐々に低下していくことを示している^{5),6)}。この $1-n$ の変化を踏まえて、Gumbel プロットでの特徴を検証する。

Fig.5-2(a)において、Tank B の直線の方が Tank A より右へずれていることが分かる。定量的には、縦軸の $-\ln[-\ln F(1-n_{\text{hcmax}})] = 0$ に相当する横軸の値 (位置パラメータ λ_1)として 0.231, 右へシフトしたといえ

る。極値分布の最頻値にあたる位置パラメータ λ_1 が大きいことから、Tank B のコーティングの方が Tank A と比べて、誘電特性が損なわれた傾向であると考察できる。さらに、回帰直線の傾き $1/\sigma_1$ を確認すると、Tank B の直線の方が Tank A のものと比べて小さいことが分かる。傾きが小さいということは、同じ下側累積分布関数 $F(x)$ でも、得られる $1-n_{hcmax}$ が大きいということである。従って、Tank B のコーティングの方が Tank A と比べて、理想抵抗体である $1-n=1$ に比較的近いデータが得やすいこと、つまり、絶縁性が低い傾向であることが示唆される。以上のことから、Tank B のコーティングの方が Tank A よりも、劣化度が高いと判断される。

一方で Fig.5-2(b) に示したように、 $T_{hc} \times 10^9$ の極大値は、その取り得る範囲が最大で 3 桁ほど異なるケースもあるため、一概には回帰直線を引くことはできない。このことから、 $T_{hc} \times 10^9$ については Gumbel プロットを用いた比較は難しいと考察される。ここで、プロットの特徴を確認すると、顕著な上に凸の形状を示していることが分かる。この傾向は Chaves ら⁴⁾によって報告されているような、Frechet 分布に漸近する最大値データ群を Gumbel プロットに打点したケースに近い。すなわち、 $T_{hc} \times 10^9$ は Frechet プロットに従うことが示唆される。

そこで、2 タンクから得た $T_{hc} \times 10^9$ を、Frechet プロットに打点することでデータの比較を試みた。結果を Fig. 5-3 に示す。本プロットは、縦軸に $\ln\{\ln [1/F(x)]\}$ を、横軸に $\ln x$ を打点したもので、この関係は、ワイブル確率紙へ最大値データのプロットに相当する。一般的に 2 母数のワイブル分布関数は、(5-3)式で表される。

$$F_{(3)}(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\sigma_3}\right)^m\right] \quad (5-3)$$

m : 形状パラメータ ($m > 0$)

さらにこの関係を、 $1/[1-F_{(3)}(x)]=\exp[(x/\sigma_3)^m]$ と変形し、両辺の自然対数を 2 回取ると以下の式(5-4)で表されることが分かる。

$$\ln \left[\ln \frac{1}{1 - F_{(3)}(x)} \right] = m[\ln x - \ln \sigma_3] \quad (5-4)$$

この $\ln\{\ln [1/1-F(x)]\}$ と $\ln x$ の関係は、ワイブル確率紙でのプロットそのものである。さらにこのワイブル確率紙は、第2種漸近分布である Frechet 分布にも適用可能であることが知られている。(5-3)式のワイブル分布の関係から、2母数の Frechet 分布は(5-5)式で与えられると考えられる。

$$F_{(2)}(x) = \exp \left[- \left(\frac{x}{\sigma_2} \right)^{-m} \right] \quad (5-5)$$

本式を(5-4)と同様に両辺の自然対数を2回取って変形すれば、(5-6)式を得ることができる。

$$\ln \left[\ln \frac{1}{F_{(2)}(x)} \right] = -m[\ln x - \ln \sigma_2] \quad (5-6)$$

すなわち、最大値データが Frechet 分布に漸近するとすれば、 $\ln\{\ln [1/F(x)]\}$ と $\ln x$ は右下がりの直線を得ることができる。

Fig.5-3 から分かるように、Frechet プロットに対して、最小二乗法によって直線を引いたところ、採取データは良好な直線性を示した。従って、 $T_{hc} \times 10^9$ は Frechet プロット漸近するといえる。また、本プロットを用いれば、2タンクの特性格比較が可能となると考えられる。第1章でも述べたように、CPE パラメータの T は Ω^{-1} の次元を有することから、測定系の導電率と相関があるパラメータであり、電解質溶液が浸透するにつれて、その値は増大すると考えられる^{6),7)}。このことを考慮して、Frechet プロットの特性格を検証する。**Fig.5-3** において、最大値のプロットにおける回帰直線の傾き m を比べると、Tank B よ

り得た直線は、Tank A のものと比べて小さいことが分かる。傾きが小さいということは、同じ下側累積分布関数 $F(x)$ でも、得られる T_{hc} 値が大きいということである。従って、Tank B の方が Tank A と比べて、導電率が大きいデータが採取されやすい、つまり、健全コーティングの電気抵抗が小さい傾向にあると推定される。従って、 $1-n_{hcmax}$ で得られた結果同様、Tank B のコーティングの方が、劣化が進行しているものと判定できる。また、Tank B におけるプロットの位置は Tank A と比べて、右方向にずれていることが分かる。このことから、Tank B のコーティングから得た T 値の方が、Tank A よりも導電率が大きい傾向にあると考察される。

以上のことから、 $1-n_{hcmax}$ は Gumbel プロットの形で、 T_{hcmax} は Frechet プロットの形で、代表的な特徴として捉えることができるといえる。このように、広大な面積を有する石油タンクにおいて、全コーティングデータを採取しなくとも、代表特性を抽出できたことから、コーティングインピーダンスデータを用いた極値解析は、極めて有効な評価手法になりうると期待される。また、浸漬期間に相当するオイルイン期間は、Tank B の方が長いことを考慮すると、本評価より得られた結果が妥当であることが示唆される。サンプリング条件等の検証は今後の課題であるが、極値解析によって得られる代表的な指標に基づいて、コーティングの健全性を、様々なタンクにて定量的に比較評価できる可能性が示されたといえる。

5.3.2 劣化面積の推定

本節では、再帰期間の考え方を応用することで、劣化面積の推定を試みる。再帰期間 T とは、観測した最大値データ x が、ある閾値 x_0 を超えるために必要な観測回数である。これは x_0 を超える下側累積分布関数 $F(x_0)$ を用いて、(5-7)式のように定義される¹⁰⁾。

$$T = \frac{1}{1 - F(x_0)} \quad (5-7)$$

また、検査面積 S_i に対して T 回のサンプリングを行うことで、 x_0 が得られるともいい換えることができる。すなわち、(5-8)に示したように、検査面積 S_i (本評価では、最大値を抽出した面積 $0.08(\text{m}^2)$)に再帰期間 T を乗ずることで、 x_0 が 1 回観測される面積 S_p を推定できうる。

$$S_p = S_i \times T = \frac{S_i}{1 - F(x_0)} \quad (5-8)$$

極値分布より得た直線に対して、 x_0 を代入すれば、縦軸より下側累積分布関数 $F(x)$ が得られ、最大値観測面積 S_p を(5-8)式より算出することができる。この最大値観測面積 S_p で 1 点の x_0 が得られるから、 x_0 がタンク全面で観測される回数 T_{all} は、タンク全面積 $S(=5214(\text{m}^2))$ を S_p で割った値($T_{\text{all}}=S/S_p$)であると考えられる。さらに、タンク全面の推定劣化面積 S_{all} は、1 点の検査面積 $0.01 (\text{m}^2)$ に T_{all} を乗じた値として算出することができるかと考察される。

ここで、 $1-n=1$ のように完全に抵抗体として振る舞うケースを、閾値(ふくれが発生しうる電気的特性)であると考ええる。すなわち、 $1-n_{\text{hmax}}=1$ となる再帰期間を算出し、潜在的ふくれ面積を推定したところ、Tank A で $S_{\text{all}}=2.54 \text{ m}^2$ 、Tank B で $S_{\text{all}}=46.3 \text{ m}^2$ であった。先にも述べたが、開放検査において生ずるふくれは、 $0\sim 80 \text{ m}^2$ の範囲であったから、本解析で得られた推定劣化面積 S_{all} とオーダー的には近いといえる。このように全面的にサンプリングしたデータを活用することで、将来的に発生しうるふくれ面積を予測できることが期待される。

5.4 結言

実石油タンク底板内面コーティングで採取したインピーダンスデータに極値解析を適用し、目視で不具合のないコーティングの特性を異なるタンクにおいて評価した。その結果、コーティングの劣化特性を反映する CPE_{hc} パラメータの $1-n_{hcmax}$ は第 1 種漸近分布である Gumbel 分布に、 T_{hcmax} は第 2 種漸近分布である Frechet 分布に従うことが明らかとなった。さらに、これらの分布特性である極値プロットを用いることで、様々な石油タンクにおける健全性診断ができる可能性が示された。

第 5 章 参考文献)

- 1) **K.Tokutake**, H. Nishi, D. Ito, S. Okazaki and Y. Serizawa, Relationship between degradation characteristics of organic coating on internal bottom plate of oil storage tank and constant-phase element parameter values, Prog. Org. Coat. 87 (2015) 69.
- 2) D. Rivas, F. Caleyó, A. Valor and J. M. Hallen, Extreme value analysis applied to pitting corrosion experiments in low carbon steel: Comparison of block maxima and peak threshold approaches, Corros. Sci. 50 (2008) 3193.
- 3) R. E. Melchers, Extreme value statistics and long-term marine pitting corrosion of steel, Prob. Eng. Mech. 23 (2008) 482.
- 4) I. A. Chaves and R.E. Melchers, Pitting corrosion in pipeline steel weld zones, Corros. Sci. 53 (2011) 4026.
- 5) I. A. Chaves and R. E. Melchers, Extream value analysis for assessing structural reliability of welded offshore steel structures, Structural Safety, 50 (2014) 9.
- 6) 徳武皓也, 西晴樹, 伊藤大輔, 岡崎慎司, 芹沢札孝, 石油タンク底板内面コーティングの電気的特性評価-CPE を用いたインピーダンススペクトルの解釈-,材料と環境 65, 1 (2016) 24.
- 7) **K.Tokutake**, H. Nishi, D. Ito, S. Okazaki and Y. Serizawa, Quantitative evaluation of barrier property of heavy-duty coating by using constant-phase element parameter values, (査読中)

■ Maximum values($T_{hcmax}, 1-n_{hcmax}$)

Group 1			Group 2			Group 39		
No	$T_{hc} \times 10^9$	$1-n_{hc}$	No	$T_{hc} \times 10^9$	$1-n_{hc}$	No	$T_{hc} \times 10^9$	$1-n_{hc}$
1	5.03	0.376	9	33.5	0.695	297	5.51	0.271
2	5.70	0.372	10	21.6	0.662	298	5.53	0.754
3	3.70	0.338	11	5.03	0.407	299	10.0	0.820
4	5.36	0.426	12	7.94	0.450	300	5.02	0.769
5	6.96	0.421	13	3.93	0.404	301	7.53	0.731
6	6.35	0.374	14	5.56	0.425	302	1.76	0.439
7	11.6	0.601	15	2.20	0.332	303	1.26	0.409
8	40.6	0.711	16	6.09	0.456	304	6.61	0.292

Fig. 5-1 Schematic representation of a method of extracting maximum values.

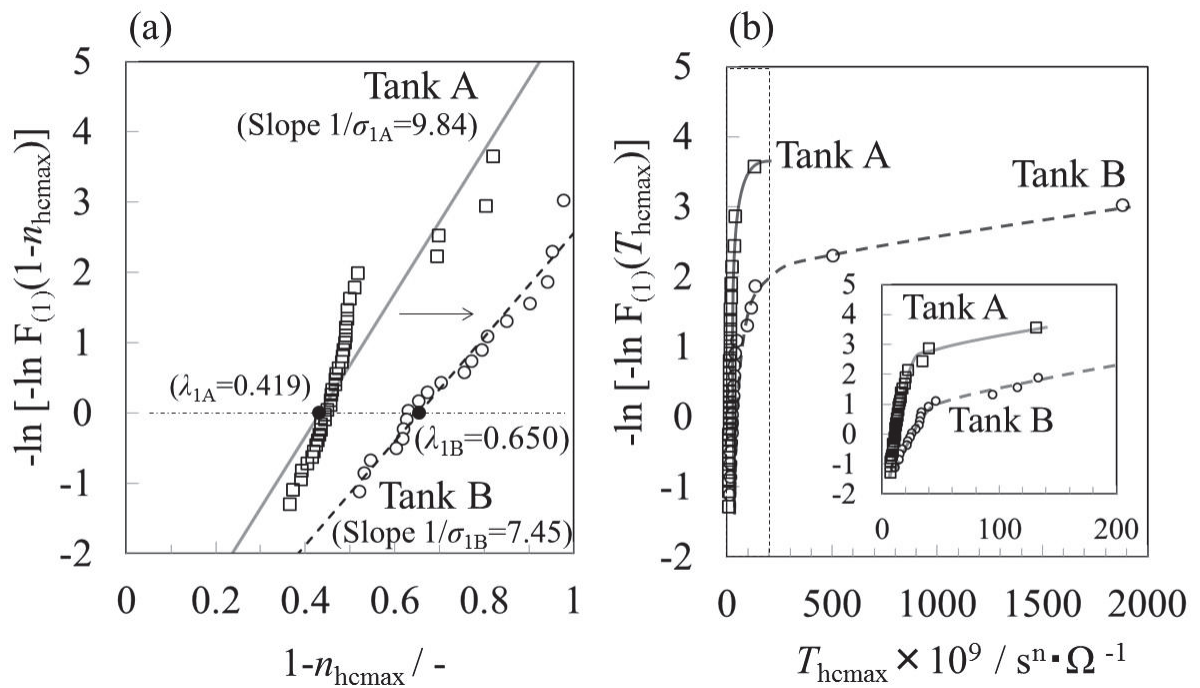


Fig. 5-2 Comparison between the regression lines of the Gumbel plots for maximum values of CPE parameters obtained from two oil storage tanks for the following : (a) $1-n_{hc}$ and (b) T_{hc} . An enlarged view of Fig. 6(b) is inserted in that figure.

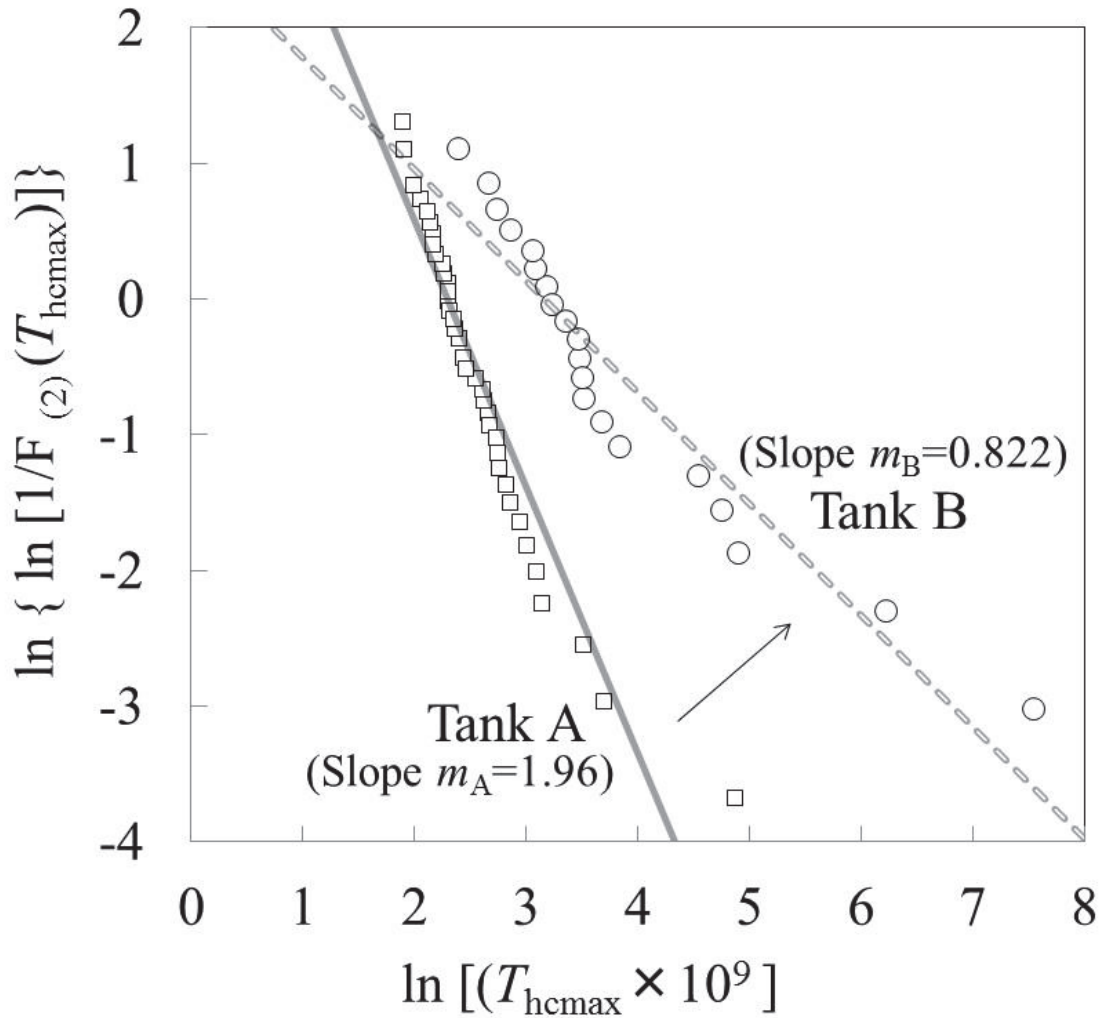


Fig. 5-3 Comparison between the regression lines of the Frechet plots for maximum values of CPE parameter of T_{hc} obtained from two oil storage tanks.

第 6 章 健全性診断手法の実適用および更なる応用に向けた検討

6.1 第 6 章 緒言

第 4 章と第 5 章において、石油タンク底板内面コーティングの健全性を診断できうる 2 つのアプローチを提案した。本章では、さらなるフィールド調査によって得たデータに対して、当該手法を適用し、合計 4 つのタンクにおける健全性診断を行い、施工上の問題が及ぼす影響や更なる応用方法に関する検討を行った。

6.2 実験

6.2.1 調査した石油タンクの仕様

追加検証を行った 2 つの石油タンク(以降 Tank E・F)は、容量がそれぞれ 116,000 kl, 110,000 kl であり、タンク底板内面にはビニルエステル樹脂系ガラスフレイクコーティングが施されている。浸漬期間に相当するオイルイン期間は、Tank E でおよそ 180 ヶ月(15 年)、Tank F でおよそ 276 ヶ月(23 年)であった。Fig. 6-1 に示した範囲で、建設時より目視欠陥が検出されていないコーティングを無作為に選定し、インピーダンスデータを採取した。測定方法は第 3 章で述べた通りである。なお、測定時の外気温範囲は、Tank E で 28～32 °C、Tank F で 19～27 °C であった。

6.2.2 等価回路解析による CPE パラメータの抽出

等価回路解析は、4.2.2 における等価回路・解析条件と全く同様である。すなわち、2CPE の並列等価回路モデル(CPE_{lc} , CPE_{hc})を用いて解析を行い、解析精度が良好($\chi^2 < 1.5 \times 10^{-3}$)なデータを採用した。有効データ数は Tank E で 277 点、Tank F で 153 点であった。

6.3 結果と考察

6.3.1 Power-law モデルに基づく経年変化の追跡

Power-law モデルに基づいた健全性診断手法は、第 4 章で詳しく述べているため、ここでは概略を述べる。当該評価は、2つの CPE のうち、 CPE_{lc} のパラメータ(T_{lc}, n_{lc})に適用する。この CPE_{lc} のパラメータ値の $1-n_{lc}$ と T_{lc} の常用対数は、電解質溶液の浸透によって生ずる、膜厚方向におけるコーティング電気抵抗率の分布を考慮する Power-law モデルに基づき、直線関係で説明することができる。従って、これらの 2つの CPE パラメータ値の示す物理特性を考慮し、適切な閾値を設けることで、健全性診断が可能となる。劣化閾値としては、実測値などを考慮して $1-n_{lc} = 0.25$, $T_{lc} = 1 \times 10^{-8} (\text{s}^n \Omega^{-1})$ を仮定し、 $1-n_{lc}$ と T_{lc} の常用対数をプロットした図($1-n_{lc}$ vs. T_{lc} 図)に閾値を設定した。

Fig.6-2 に、オイルインから 15 年程度経過した石油タンク (Tank A・E) における、また、Fig.6-3 にはオイルインから 23 年程度経過した石油タンク (Tank B・F) における CPE パラメータの $1-n_{lc}$ と T_{lc} の関係を示す。Figs.6-2, 6-3 を見ると、新たに解析した Tank E・F における $1-n_{lc}$ と T_{lc} の関係には、Tank A・B の結果同様、直線性が見出せることが分かる。すなわち、本特徴は Power-law モデルによって説明することができるかと考察される。このとき、全ての図において、傾き $\log(1/\rho_d \epsilon \epsilon_0)$ の真数や切片 T_0 に若干の差異が見られるが、これはおそらく、表面状態やオイルイン履歴などに支配される、各石油タンク固有のコーティング状態の違いを反映したものと推測される。さらにいえば、これらの傾きの真数や切片の値が、タンク底部内面コーティン

グの状態を示す特性パラメータであるとすれば、評価の指標として活用できるものと期待される。

次に各プロットにおける平均値と、設定した劣化閾値 ($T=1\times 10^{-8}[\text{s}^n\Omega^{-1}]$, $1-n=0.25$)を、超えるプロットの割合(以降、閾値超過割合)を確認すると、オイルインから 15 年程度経過した石油タンク (Tank A・E)でおよそ $1-n_{lc}$ が 0.04 ~ 0.06, T_{lc} が $1.5\sim 2.7\times 10^{-8}[\text{s}^n\Omega^{-1}]$, 閾値超過割合が 0~5%であり、23 年程度経過したタンク (Tank B・F)ではおよそ $1-n_{lc}$ が 0.08~0.09, T_{lc} が $3.1\sim 4.8\times 10^{-8}[\text{s}^n\Omega^{-1}]$, 閾値超過割合が 8~15%であることが分かる。この結果から、劣化に関する指標が時間とともに、増大傾向にあると考察される。なお、直線上に生ずるプロットのばらつきの経年変化以外の要因について、6.3.3 で後述する。

6.3.2 極値解析適用による経年変化の追跡

極値解析については、第 5 章にて詳しく述べているため、ここでは概略を述べる。まず、極値解析は 2 つの CPE のうち、 CPE_{hc} のパラメータ (T_{hc}, n_{hc}) に適用した。 T_{hc} は扱いやすいように $T_{hc}\times 10^9$ の形で統計処理に用いた。以下で、Tank E を例にとったデータの抽出方法を述べる。等価回路解析より得た CPE_{hc} パラメータ値に対して、1~277 まで順に通し番号を付けた。その後、通し番号が若い順から 8 点を 1 組としてグルーピングを行い、そのグループの中から最大値データ ($T_{hcmax} \cdot 1-n_{hcmax}$) を抜き出した。またデータ端数の都合上、最後のグループは 13 点を 1 組とした。抽出したサンプル数は 34 点であった。同様の手順で Tank F より抽出した最大値データ数は 19 点であった。

Fig.6-4 に、第 5 章で示した Tank A・B および本章で新たに解析した Tank E・F より抽出した $1-n_{hcmax}$ を Gumbel プロットに打点をした結果を示す。本図から、Tank E と Tank F の $1-n_{hcmax}$ の Gumbel プロットは、良好な直線性を示していることが分かる。すなわち、Tank E と Tank F における $1-n_{hc}$ の最大値データは、第 1 種漸近分布である

Gumbel 分布に従うと考えられる。また、経年的な特徴を検証すると、オイルイン期間が 23 年程度の Tank B・F におけるプロットは、オイルイン期間が 15～16 年程度の Tank A・E のプロットと比べて、図の右側へずれる傾向にあることが分かる。定量的には、縦軸の $-\ln[-\ln F(1-n_{hcmax})] = 0$ に相当する横軸の値 (位置パラメータ λ_1) として、0.12～0.23 程度右へずれているといえる。すなわち、オイルイン期間が経過したタンクほど $1-n = 1$ (理想抵抗体) に近づくと考察される。

Fig.6-5 に、第 4 章で示した Tank A・B および Tank E・F より抽出した $T_{hc} \times 10^9$ を Frechet プロットに打点した結果を示す。本図から分かるように、Tank E と Tank F のデータは、Frechet プロット上で良好な直線性を示している。すなわち、Tank E と Tank F における T_{hc} の最大値データは、第 2 種漸近分布である Frechet 分布に従うと考察される。また、経年的な特徴を検証すると、オイルイン期間が 23 年程度の Tank B・F におけるプロットは、オイルイン期間が 15～16 年程度の Tank A・E のプロットと比べて、傾きが減少する傾向にあることが分かる。傾きの絶対値が小さいということは、同じ下側累積分布関数 $F(x)$ でも、得られる T_{hc} 値が大きいということである。従って、Tank B・F の方が Tank A・E と比べて、導電率が大きいデータが採取されやすい、つまり、オイルイン期間が経過したタンクほど導電率が損なわれる傾向にあるといえる。

以上のことから、オイルイン期間が長いタンクほどバリエーションが損なわれるという経年的な傾向を、プロットに位置や傾きの変化として抽出できたと考察される。

6.3.3 施工上の問題などによるプロットへの影響に関する考察

以上に示したように、8 年という大きくオイルイン期間が異なる石油タンク毎の比較から、模擬的な時系列ながら経年的な特徴を抽出することができた。但し、供用の履歴が異なる石油タンクでは、経年劣

化以外の要因もインピーダンス特性に影響を及ぼしていると想定されるから、様々なタンクで健全性診断を行うためには、これらの因子が及ぼすプロットへの影響を把握しておく必要がある。例えば、**Fig.6-2**において、Tank EはTank Aよりもオイルイン期間が1年ほど短いにもかかわらず、平均値と閾値超過割合が大きく、劣化傾向にあると考察される。このことは、同期間のオイルインを経た石油タンクであっても、何らかの要因で電気的特性が低下しているケースがあることを示唆している。これらの経年変化だけでは解釈が難しいインピーダンスの特徴は、温湿度といった測定に対する環境条件、素地調整や硬化といったコーティングの施工条件、塗料のグレードなど様々な実用的な要因に起因して現れることが想定される。以下で、各健全性診断手法における実用的な因子が及ぼす影響とプロットの特徴を整理する。

$1-n_{lc}$ vs. T_{lc} 図における、実用的な因子が及ぼすプロットの特徴への影響に関して、**Fig.6-6** に示したパターンが考えられる。すなわち、プロットが右上に移動するという経時的な変化と同じような特徴である。**Fig.6-7** の極値プロットについては、 $1-n_{hc}$ の最大値の Gumbel プロットでプロットが右へ移動する、また T_{hc} の最大値の Frechet プロットで傾きが増大する場合は、なんらかの要因がコーティングのインピーダンスに影響を及ぼしていると考察される。これらの特徴が現れる経年変化以外の副要因として、(i) 塗料自体のグレードが低い、(ii) 石油タンク底板と接触しているドレン水中に劣化を促進させる因子が含まれる、(iii) 塩化物イオン濃度が低い、(iv) 測定時の温湿度が高い、といった理由が想定される。(i)(ii)については、劣化が進行しやすいのは明らかであるから、(iii)、(iv)について以下で詳しく触れる。

まず、(iii)の塩化物イオン濃度について述べる。Q.Zhou ら¹⁾は、有機コーティングを施した鉄鋼板において、純水と 3 wt.% NaCl 水溶液の違いが及ぼすインピーダンス特性の影響を検証している。彼らは、純水に浸漬させた有機コーティングの方が食塩水に浸漬させたもの

より水分を吸収しやすく、劣化が進行しやすいことを示唆している。いくつかの文献を参照してみると、この特徴は純水の方が食塩水よりも拡散係数 D が大きいために生ずると考察される^{2),3)}。従って、ドレン水の塩化物イオン濃度の違いにより、コーティング内部への電解質溶液の浸透速度が異なるために、加水分解のような塗膜の劣化の程度が異なる可能性がある。この点については、6.3.4 で更に詳しく考察する。

次に(iv)のうち温度要因について考察する。C.Perez ら⁴⁾は、水溶液の温度が異なる試験片におけるコーティング内の電解質溶液の体積分率(vol.%)を、インピーダンス法を用いて評価している。その結果、温度が高い水溶液の方が、その体積分率が高いことを明らかにしている。これは、高温ほど高分子鎖構造が緩まるため、電解質溶液が入り込む領域が大きくなるためであると考えられている。このことから、測定当日の温度の違いのため、コーティング内への導電性ペーストの体積分率(ペースト浸透量)が変化した可能性がある。Fig.6-8 に調査したタンクの内、温度を測定した Tank E と Tank B の測定時間における平均温度の推移を示す。縦軸は温度、横軸はインピーダンス測定を行った時刻(9:00~17:00)を示している。両タンクは3日間の測定を行っており、本図は3日分の平均値を示している。測定箇所はタンクを中心部分とした。Fig.6-8 から分かるように、温度範囲は20~40℃の範囲にあることが分かる。この2タンク以外の Tank A と Tank F において、データを採取した時期は初夏であるから、全てのタンクにおける温度条件はほぼ同等と考えられ、差としては7℃~10℃程度と考察される。また(iv)の高湿度の条件下においては、コーティングでは多くの水分を含む可能性があり、インピーダンス値が低下すると予想される。

6.3.4 健全性及び劣化診断手法の更なる応用方法

Fig.6-9 に健全性及び劣化診断手法の更なる応用に関する考えを記

す。まず導電率が低いコーティングの電気的特性である CPE_{lc} について述べる。第3章でも述べたが、 CPE_{lc} のパラメータは、塗膜の容量特性を反映し、かつ時間とともに変化する値であると考えられる。従って、 CPE_{lc} のパラメータ変化と経時変化の関係を明らかにすれば、 $1-n_{lc}$ vs. T_{lc} 図にて設定した劣化閾値等を活用し、余寿命推定ができると考えられる。特に物理モデルとして適用した Power-law モデルでは、時間変化を反映するのは n 値(分布の形が時間によって変化する)と仮定しているから、 n と時間 t の関係を導けば良い。そこで、この関係を導くことのできる一つの方法として、Power-law モデルで定義される電気抵抗率分布と拡散現象の類推について以下で述べる。

有機コーティングにおいて、水の吸収が生じるのは、コーティング/電解質溶液界面およびコーティング/素地金属界面での水分濃度が大きく異なるため、その濃度差が駆動力となり、水分が拡散していくためであると考えられる。このような電解質溶液に接した有機コーティングの拡散現象は、様々な論文で検討されている^{2-4),7),8)}。

今、無限に長い棒の中心($x=0$)に時刻 $t=0$ で全量 M の溶質を置いた際の濃度 C の分布の時間変化を考える。これは1次元の無限体拡散問題で、その解は正規分布の形で(6-1)式のように表される^{5),6)}。

$$C = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (6-1)$$

D は拡散係数であり、(長さ L)²/時間 T の次元を有する定数である。この概略は **Fig.6-10** に示した通りである。ここでは Dt が大きくなるほど、すなわち、時間が経過するほど濃度分布が広がる様子を示している。拡散が **Fig.6-10** の正方向のみに生じる場合(例えば、無限に長いシリンダーの左側面に全量 M の溶質を置いた場合など)では、 $x>0$ のみを考えればよい。これを半無限体の拡散問題と呼ぶ。但し、このとき本来は負方向にも拡散する分が、正方向の拡散にも寄与することに留意しなくてはならない。数学的には“鏡像”といい、あたかも鏡

に反射されたかのように、波を重ね合わせるように扱う。従って、半無限体の場合は、(6-1)式を 2 倍にすれば良く、以下の(6-2)式で表される^{5),6)}。

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (6-2)$$

ここで、**Fig.6-11** に示したように、電解質溶液に接した塗装鋼板を半無限体と解釈すれば、 $x=0$ の位置で電解質溶液と接した有機コーティングの水分濃度が飽和し、 x が 0 から離れるにつれて、すなわち、素地金属に近づくにつれて、水分濃度が少なくなるような拡散現象を表現できる。コーティングは膜厚があるため有限体ではあるものの、今回対象としている重防食コーティングは、既往研究^{2-4),7),8)}と比較しても膜厚が厚い上に、ガラスフレークの添加によって、水が侵入するための経路の実効距離が極めて長くなると考えられる。従って、半無限体の拡散を重防食コーティング系に適用できるものとして、以下の議論を展開する。

半無限体において、 t 時間後の距離 x における水分濃度 C は、コーティング/電解質溶液界面の飽和濃度 C_s 、コーティング/素地金属界面電解質溶液の水分飽和濃度 C_0 (無限遠方の濃度として扱う)を用いて、(6-3)の式で表される⁵⁾。

$$\frac{C - C_s}{C_0 - C_s} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (6-3)$$

ただし、 $y = x/2\sqrt{Dt}$

$\operatorname{erf}()$ は誤差関数(Error function)と呼ばれ、熱や物質の移動を取り扱う移動現象を表現するためによく用いられる関数であり、**Fig.6-12** に示したように 0 から離れるほど、裾野が長くなるような形状で与えられる。なお、図の縦軸は(6-4)の左辺のように変形した。

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (6-4)$$

ところで、本論文で述べてきたように Hirschorn ら⁹⁾によって仮定された電気抵抗率分布の式は、以下の(6-5)式で表される。

$$\frac{\rho}{\rho_d} = \left(\frac{\rho_d}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_0}\right) \xi^\gamma \right)^{-1} \quad (6-5)$$

ρ は膜厚を d , 素地金属からコーティング/電解質溶液界面までの任意の位置を y としたとき(ただし素地金属での $y=0$)の膜厚規格化距離 $\xi(=y/d)$ における電気抵抗率, ρ_0 はコーティング/素地金属界面の電気抵抗率, ρ_d はコーティング/電解質溶液界面の電気抵抗率, そして γ は膜厚方向に対する電気抵抗の分布がどのような形状(関数)であるかを定める乗数を示しており, CPE パラメータの n と相関がある。(6-5)式の逆数をとると, (6-6)式のように変形することができる。

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} + \left(\frac{1}{\rho_d} - \frac{1}{\rho_0} \right) \xi^\gamma \quad (6-6)$$

さらに電気抵抗率の逆数である導電率 σ を導入し, コーティング内部の導電率 $\sigma=1/\rho$, コーティング/素地金属界面の導電率 $\sigma_0=1/\rho_0$, コーティング/電解質溶液界面の導電率 $\sigma_d=1/\rho_d$ とすれば, (6-6)式は(6-7)式のように表される。

$$\sigma = \sigma_0 + (\sigma_d - \sigma_0) \xi^\gamma \quad (6-7)$$

また(6-7)式は, (6-8)式のように変形できることが分かる。

$$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_d - \sigma_0} = \xi^\gamma \quad (6-8)$$

この(6-8)式の左辺は(6-4)式の左項，半無限体における拡散方程式の濃度項に類似している。ここで， ξ の γ 乗の導電率の関数系をシミュレーションし，その関数形状を確認した。結果を **Fig.6-13** に示す。なお，Hirschornらはコーティング/素地金属界面を0としているが，ここではコーティング/電解質溶液界面を座標の0とするため，逆規格化距離 $x(x=1-\xi, 0 < x < 1)$ を導入し，(6-9)式にてシミュレーションを行った。コーティング/素地金属界面の導電率は $\sigma_0=1 \times 10^{-11}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ ，電解質溶液/コーティング界面の導電率は $\sigma_d=1 \times 10^{-6}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ で固定し，分布形状を定める乗数 γ は， $\gamma=2, 5, 20$ と変化させた。

$$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_d - \sigma_0} = (1 - x)^\gamma \quad (6-9)$$

Fig.6-13 に示した関数を見ると，長い裾野を引くような特徴になり，先に示した **Fig.6-12** に類似していることが分かる。従って，この導電率分布式と拡散方程式にはアナロジーが成立すると考察される。また，拡散方程式には時間 t が含まれているから，拡散方程式と導電率分布式の間を導くことができれば，時間 t と分布乗数 γ (CPE パラメータ n) を結びつけることができると考えられる。

ここで，コーティング/電解質溶液界面の飽和濃度 C_s ，コーティング/素地金属界面の水分飽和濃度 C_0 の半分に達した値を目安として用いる。すなわち，**Fig.6-12** の縦軸が 0.5 となる半値浸透深さ $x=x_0$ として求めると(6-9)式のようになる。

$$x_0 = 0.9539\sqrt{Dt} \quad (6-9)$$

一方で，(6-8)式についても導電率分布が半値となる規格化距離 x_{0s} を

求めてみる。つまり(6-8)式の右項が $1/2$ となるため、 x_{0s} は以下のよう
に表すことができる。

$$x_{0s} = 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \approx \frac{1}{2} \frac{1}{\gamma} \quad (6-10)$$

なお、以降の式展開を簡易にするため、 $1-(1/2)^{1/\gamma}$ は(6-10)の右項のよ
うに近似する。**Fig.6-14** から、 $0 \leq 1/\gamma \leq 1$ の範囲において、(6-10)式
のように近似できることが分かる。また(6-10)式の x_{0s} は規格化された距
離だから、ここに膜厚 d をかけることで、実際の半値浸透深さ x_0 に
変換することができる。

$$d x_{0s} = x_0 \quad (6-11)$$

以上の(6-9)～(6-11)式の関係から、(6-12)式を導くことができる。

$$\frac{1}{2} \frac{1}{\gamma} d = 0.9539 \sqrt{Dt} \approx \sqrt{Dt} \quad (6-12)$$

さらに $1/\gamma=1-n$ が導かれているから、(6-13)式のような近似式を得る
ことができる。

$$\frac{1}{\gamma} = 1 - n = \frac{2\sqrt{Dt}}{d} \quad (6-13)$$

ここで、濃度勾配が実現される層の厚さである拡散層厚さは $\sqrt{\pi Dt} \approx$
 $1.8\sqrt{Dt}$ で表されるから、(6-13)式の右式分子の項は拡散層厚さ(浸透深
さ)と近似的にみなすことができる。すなわち、 $1-n$ は膜厚 d に対して、
電解質溶液がどれだけの深さまで浸透したかという、浸透割合に相当
するものであると考察される。

(6-13)式の特性を検証するために、実験室での浸漬試験より得た CPE パラメータ値の時間依存性を検証した。試験片及び測定方法は第 2 章の 2.2 実験で示したものと同一である。Fig.6-15 に 3 wt.%の NaCl 水溶液への浸漬 1 日および浸漬 36 日後の塗装鋼板(平均膜厚:466 μm , 作用極面積:9.1 cm^2) のインピーダンス測定より得られた Bode 線図を示す。プロットで示したのは実測値, 点線で示したのは 1 つの CPE の回路素子を用いて最適化させたフィッティング直線である。なお, 測定周波数に亘る解析精度は, インピーダンスの絶対値 $|Z|$ が $\pm 1\%$ 以内, 位相角 θ が $\pm 0.7^\circ$ 以内であった。本図の位相角 θ は, 理想誘電特性から若干ずれ, 測定周波数範囲でほぼ一定に推移していることが確認できる。このインピーダンス挙動は CPE の特徴で説明することができ, 1 つの CPE の回路素子の最適化から得たフィッティング直線は, 採取されたデータと良い一致を示したといえる。Fig.6-16 にフィッティング直線から得られた CPE パラメータ $1-n$ の時間の平方根の依存性を示す。本図から $1-n$ は浸漬時間 t の平方根に対して, 良好な直線性が得られていることが分かる。従って, 誘電特性に近い CPE パラメータ値は, (6-13)式に示したような関係式で説明でき, $1-n$ の変化が時間変化に対応するものと考察される。また, 膜厚 0.0466 (cm) と直線の傾き $8.8 \times 10^{-4} (\text{h}^{-1/2})$ から拡散係数 D を算出すると, $D = 4.2 \times 10^{-10} (\text{cm}^2 \text{h}^{-1})$ と求めることができる。

(6-13)式からプロットのばらつきについて考察を深める。同一の石油タンクで採取したデータであれば, 当然オイルイン期間は同じだから, 時間 t はほぼ同じであるとみなすことができる。従って, 同一タンクより得たデータにおける $1-n_{1c}$ vs. T_{1c} 図で生じているばらつきは, 膜厚 d と拡散係数 D に依存すると考察される。広大なタンクにおいて膜厚 d は必ずばらつき, (6-13)式から膜厚が厚いほど $1-n$ と時間の平方根の関係から得られる直線の傾きは小さくなるから, 同一タンクで採取したデータであれば厚膜塗膜ほど $1-n$ が小さいと想定される。一方で拡散係数 D に関して, 既往研究を参照すると, ビニルエステル樹脂と比較的構造に近いエポキシ系コーティングにおいて, 水の拡

散係数は $D=10^{-8}(\text{cm}^2/\text{s})$ であるのに対して、NaCl 水溶液では $10^{-9} \sim 10^{-10}(\text{cm}^2/\text{s})$ オーダー、塩化物イオン Cl^- の拡散係数は $D=4.7 \times 10^{-12}(\text{cm}^2/\text{s})$ といった論文が報告されている^{3),4),7),8)}。(6-13)式において拡散係数が小さいということは、 $1-n$ と時間の平方根のプロットから得られる直線の傾きは小さくなり、水分が浸透する時間が長くなることに対応する。これらの拡散係数の値は、膜厚 $100 \mu\text{m}$ 前後の脆弱なコーティングで求められたデータであるため、当然、重防食コーティング系にそのまま適用することはできない。但し、塩化物イオン濃度の違いで拡散係数が異なる可能性があることから、重防食コーティングにおける CPE パラメータの濃度依存性を明らかにすることは重要である。

次に高導電率コーティングの電気的特性である CPE_{hc} について述べる。**Fig.6-17**には Tank A の Gumbel プロットを実例として示した。これまで示したように、本タンクの電気的特性の特徴は、最小二乗法で引いた直線にて比較を行ったが、より詳細にみると点線の丸で囲った 4 点が離散的な値を示している。これらの点は図のタンク底板の図の黒塗りで示した箇所から採取したデータである。データ採取時の状況は具体的には分からないため、あくまでも推測ではあるが、これらのデータを採取した底板では、施工不良もしくはイオン濃度分布などの影響があり、その近辺において局所的な劣化が進行していると想像される。極値解析を適用した CPE_{hc} のインピーダンスは、比較的低い周波域の特性を反映しており、コーティング抵抗に近い情報であると考えられる。特に離散値の 4 点は、理想抵抗特性($1-n=1$)にかなり近いといえる。このように極値プロットの傾向をより詳しく解析すれば、劣化の進行が早いと想定される箇所、すなわちふくれが生じやすい底板をスクリーニングできうと考えられる。

また CPE_{hc} の電気的特性を示すコーティング面積を明らかにすることも極めて重要である。第 3 章で示した 2CPE の劣化モデルは、コーティングが電気的特性の異なる 2 領域に水平方向に分離されると想定するものだが、 CPE_{hc} は先駆的なふくれ箇所に相当し、さらに経

年劣化に伴い、その面積が徐々に増大することで、測定箇所でのふくれ発生の危険性は高まっていくと推察される。CPE_{hc}が先駆的なふくれであるとすれば、塗膜に生ずるふくれ面積に近いオーダーであり、第4章の **Table 4-1** で示したように、測定面積 100 (cm²) に対して、ふくれ部は数 cm² 程度の面積であると想定される。さて、第3章で述べたように CPE_{hc} のパラメータ値 1-*n*_{hc} vs. *T*_{hc} 図においてばらつきが大きく、近似式である Power-law インピーダンス式で解釈することが難しかった。但し、基本的にコーティングのインピーダンスは RC 並列回路の膜厚方向の積分によって決まるとすれば、第1章で述べた (1-38) の積分式を用いることができると考えられる。本章では、(6-14) 式として再び記す。

$$Z_f = \frac{d}{A} \int_0^1 \left[\frac{1}{(\rho)^{-1} + j\omega\varepsilon\varepsilon_0} \right] d\xi \quad (6-14)$$

*Z*_f は膜のインピーダンス、*d* は膜厚、 ε は比誘電率、そして ρ は電気抵抗率である。電気抵抗率 ρ や比誘電率 ε の分布関数の厳密な議論は難しいが、電解質溶液が入り込んだ量 (Power-law モデルでは分布乗数 γ であり、CPE パラメータの *n* 値) によって決まる ρ や ε および膜厚 *d* を一定 (= *Z*_{f1}) と取り扱えば、(6-15) 式のように、面積 *A* のみがインピーダンスに影響を及ぼすと考えられる。

$$Z_f = \frac{Z_{f1}}{A} \quad (6-15)$$

$$\text{ただし、} Z_{f1} = d \int_0^1 \left[\frac{1}{(\rho)^{-1} + j\omega\varepsilon\varepsilon_0} \right] d\xi = \text{一定}$$

ここで、CPE_{hc} のコーティングが極めて微小な面積から増大し、面積 *A* が 0.1 (cm²), 1 (cm²), 10 (cm²) 程度まで変化すると仮定すれば、(6-16) 式から 1 (cm²) のインピーダンス値は 0.1 (cm²) の場合の 1/10 であり、

10 (cm²) のインピーダンス値は 0.1(cm²)の場合の 1/100 となることが分かる。インピーダンス値は抵抗の逆数に相当する T と相関があると考えられるから、 CPE_{hc} コーティングの面積の違いは T_{hc} 値に大きな影響を及ぼすと推察される。また先にも述べたように、 CPE_{hc} のパラメータ値の n_{hc} は膜厚方向の分布関数で決まると想定される。従って、このパラメータ値は、深さ方向にどれだけ浸透したかに左右され、面積の影響は受けないと考えられる。以上のことから、 CPE_{hc} パラメータ T_{hc} 値と劣化面積の相関を明らかにすれば、測定箇所でのふくれ発生の危険性を評価・予測できるものと期待される。

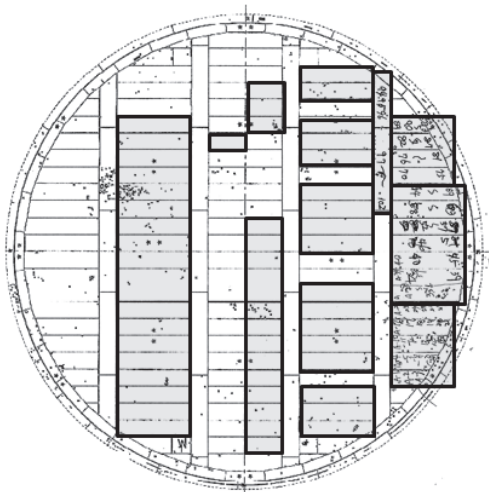
6.4 結論

実石油タンクより得たフィールドデータに対して、Power-law モデルに基づいた解釈と極値解析を適用した健全性診断を行い、合計 4 タンクにおける特徴から、健全性診断において実用上問題となる要因が及ぼす影響や更なる応用方法について考察した。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 モデルおよび極値解析を適用した健全性診断を行ったところ、データプロットの打点位置や傾向に基づき、経年的変化を追跡できうることが示された。また、上述のアプローチより得た図と実用上問題となる測定時の環境因子、ドレン水組成やイオン濃度、そして、コーティング状態やランクなどを加味することで、様々な石油タンクでの高精度な健全性診断に加えて、余寿命推定やふくれ発生危険性予測が可能となることを示唆した。

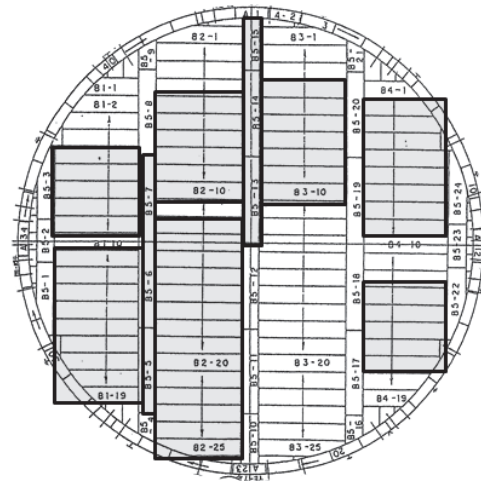
第 6 章 参考文献)

- 1) Q. Zhou and Y. Wang, Comparison of clear coating degradation solution and pure water, *Prog. Org. Coat.* 66 (2013) 1674
- 2) J. M. Hu, J. Q. Zhang and C. N. Cao, Determination of water diffusion of Cl⁻ ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy, *Prog. Org. Coat.* 46 (2003) 273.
- 3) J. R. Scully, Electrochemical impedance of organic-coated steel: Correlation of impedance parameters with long-term coating deterioration, *J. Electrochem. Soc.*, 36 (1989) 979.
- 4) C. Perez, A. Collazo, M. Izquierdo, P. Marino and X.R. Novoa, Characterization of the barrier properties of different paint systems Part II. Non-ideal diffusion and water uptake kinetics' *Prog. Org. Coat.* 37 (1999) 169.
- 5) J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Oxford university press, London, 1967, pp. 11~14, 32.
- 6) 深井有, 拡散現象の物理, 朝倉書店, 1988, pp. 6-7.
- 7) E. P. M. Van westing, G. M. Ferrari and J. H. W. De Wit, The determination of coating performance with impedance measurements- II. Water uptake of coatings, *Corros. Sci.*, 36 [6] (1994) 957.
- 8) J. M. Hu, J. Q. Zhang and C. N. Cao, Determination of water uptake and diffusion of Cl⁻ ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy, *Prog. Org. Coat.* 46 (2003) 273.
- 9) B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur and M. Musiani, Constant-phase-element behavior caused by resistivity distribution in films: I Theory, *J. Electrochem. Soc.*, 157 [12] (2010) C452.

Tank E



Tank F



*Oil-in period : 180 months

*Oil-in period : 276 months

■ : Measured regions

Fig. 6-1 Measured regions of the organic coating of two oil storage tanks.

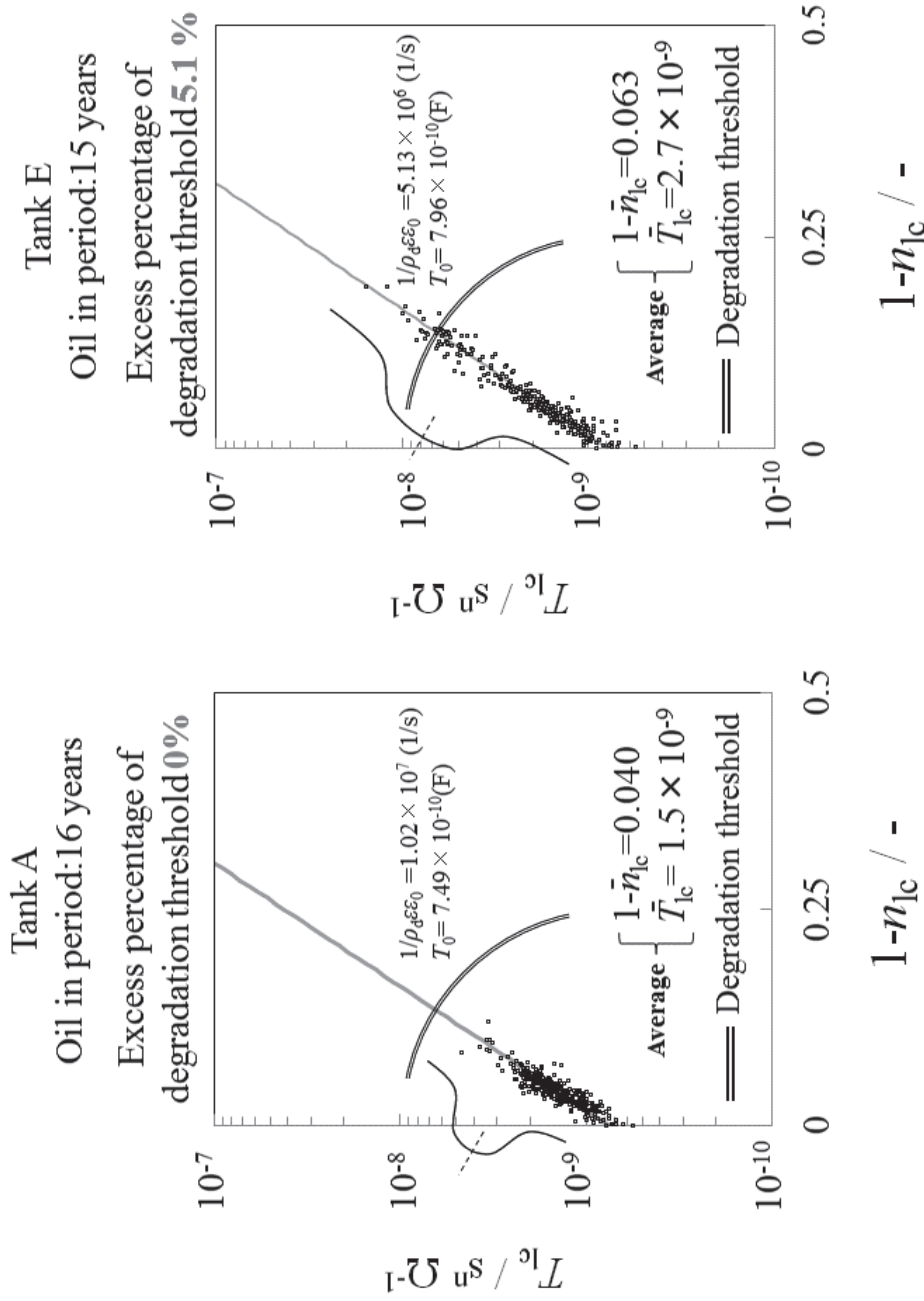


Fig. 6-2 Relationship between CPE parameters of $1 - n_{1c}$ and T_{1c} in oil storage tank A and E that had stored oil approximately 15 years.

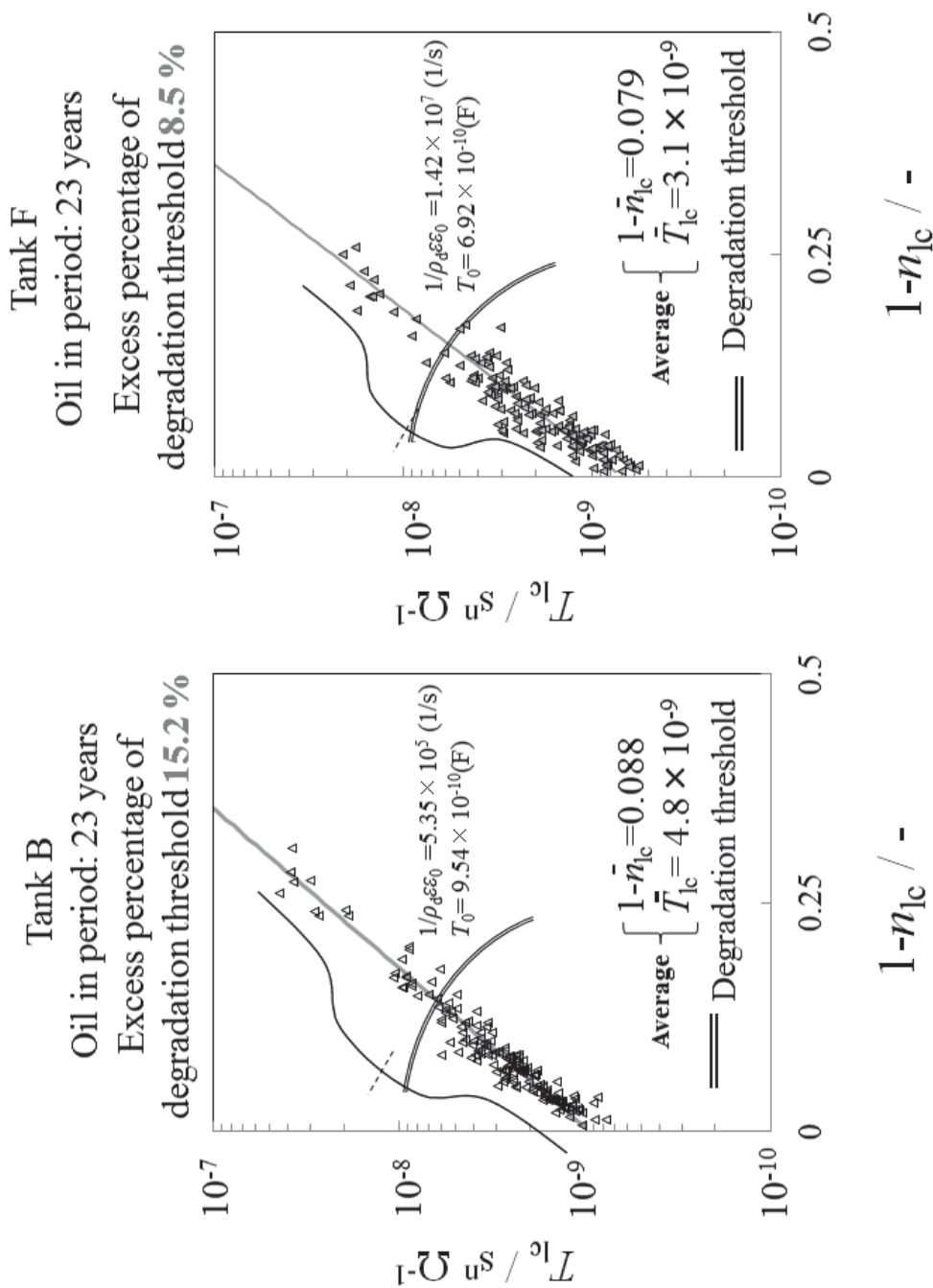


Fig. 6-3 Relationship between CPE parameters of $1-n_{lc}$ and T_{lc} in oil storage tank B and F that had stored oil approximately 23 years.

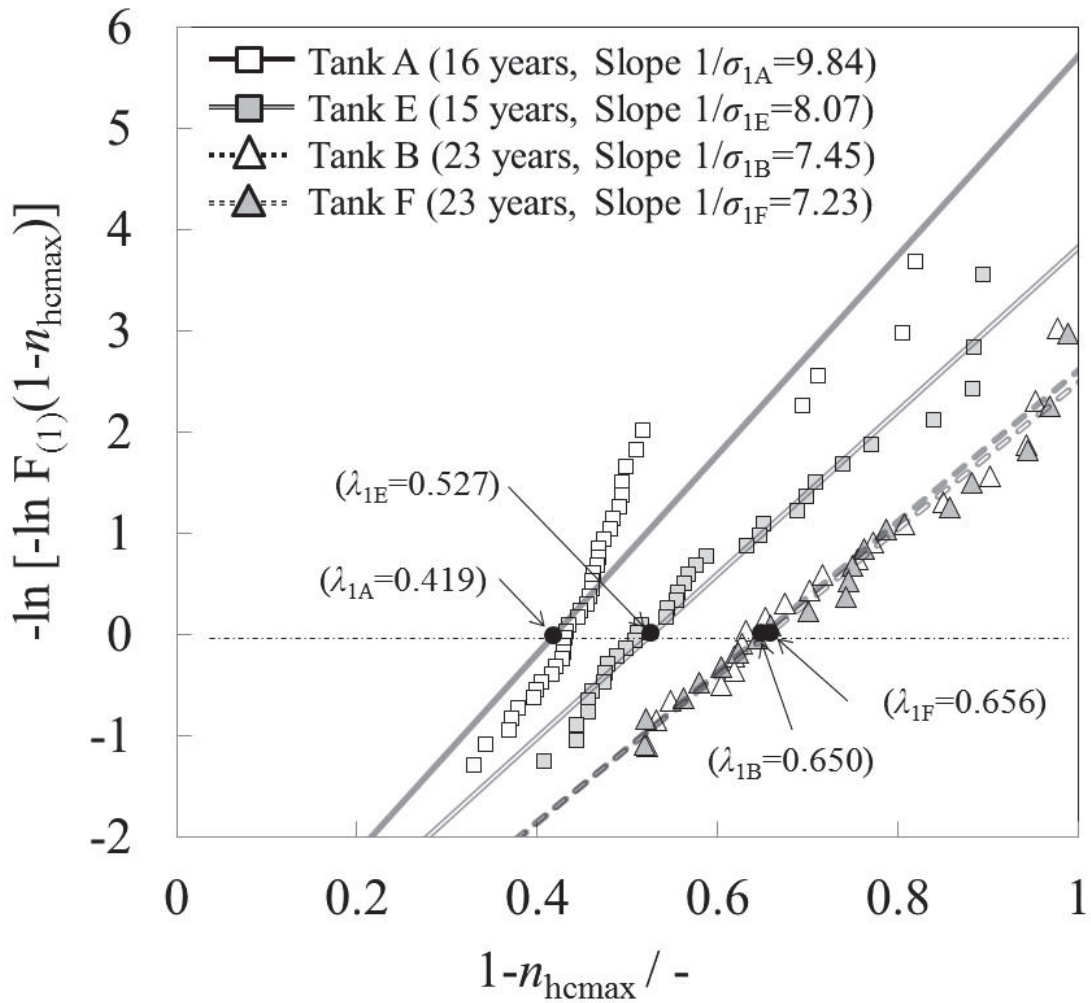


Fig. 6-4 Comparison between the regression lines of the Gumbel plots for maximum values of CPE parameter of $1-n_{hc}$ in four oil storage tanks.

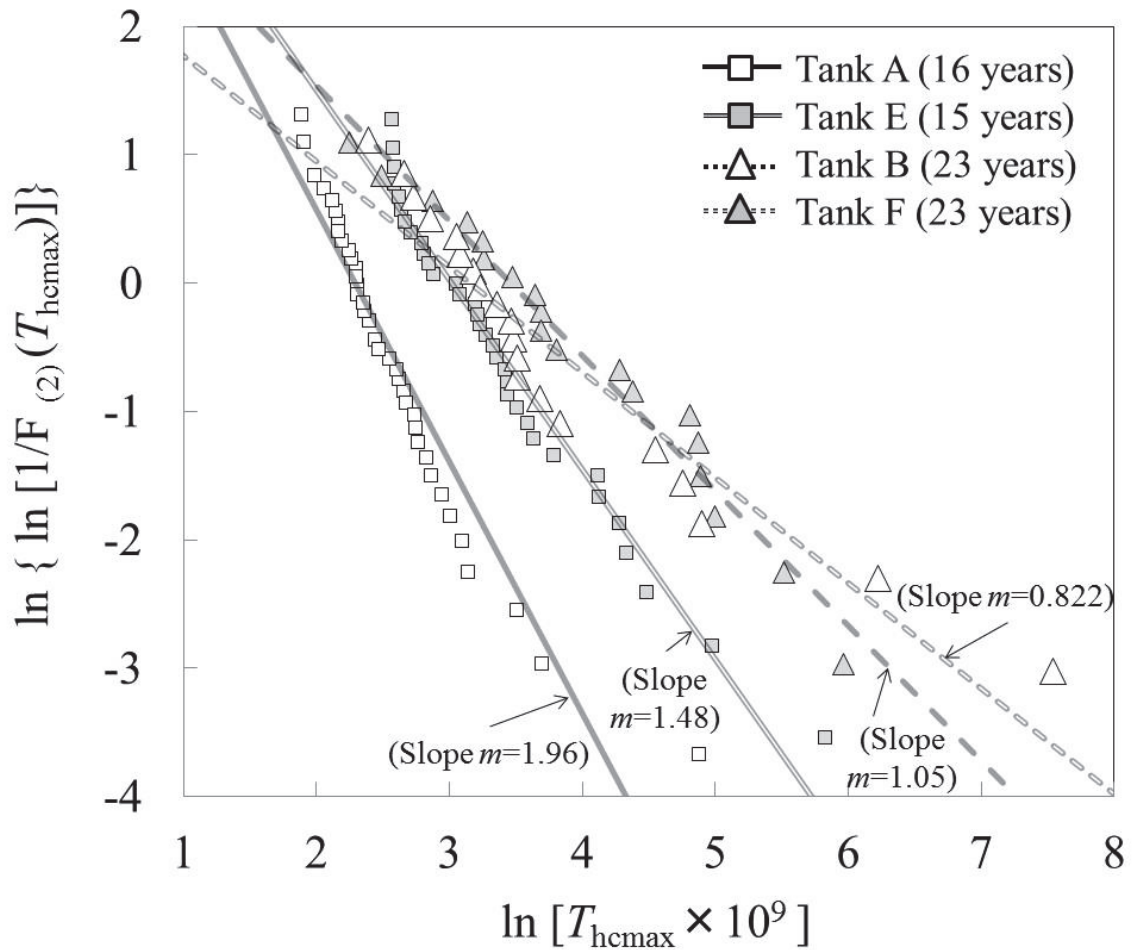


Fig. 6-5 Comparison between the regression lines of the Frechet plots for maximum values of CPE parameter of T_{hc} in four oil storage tanks.

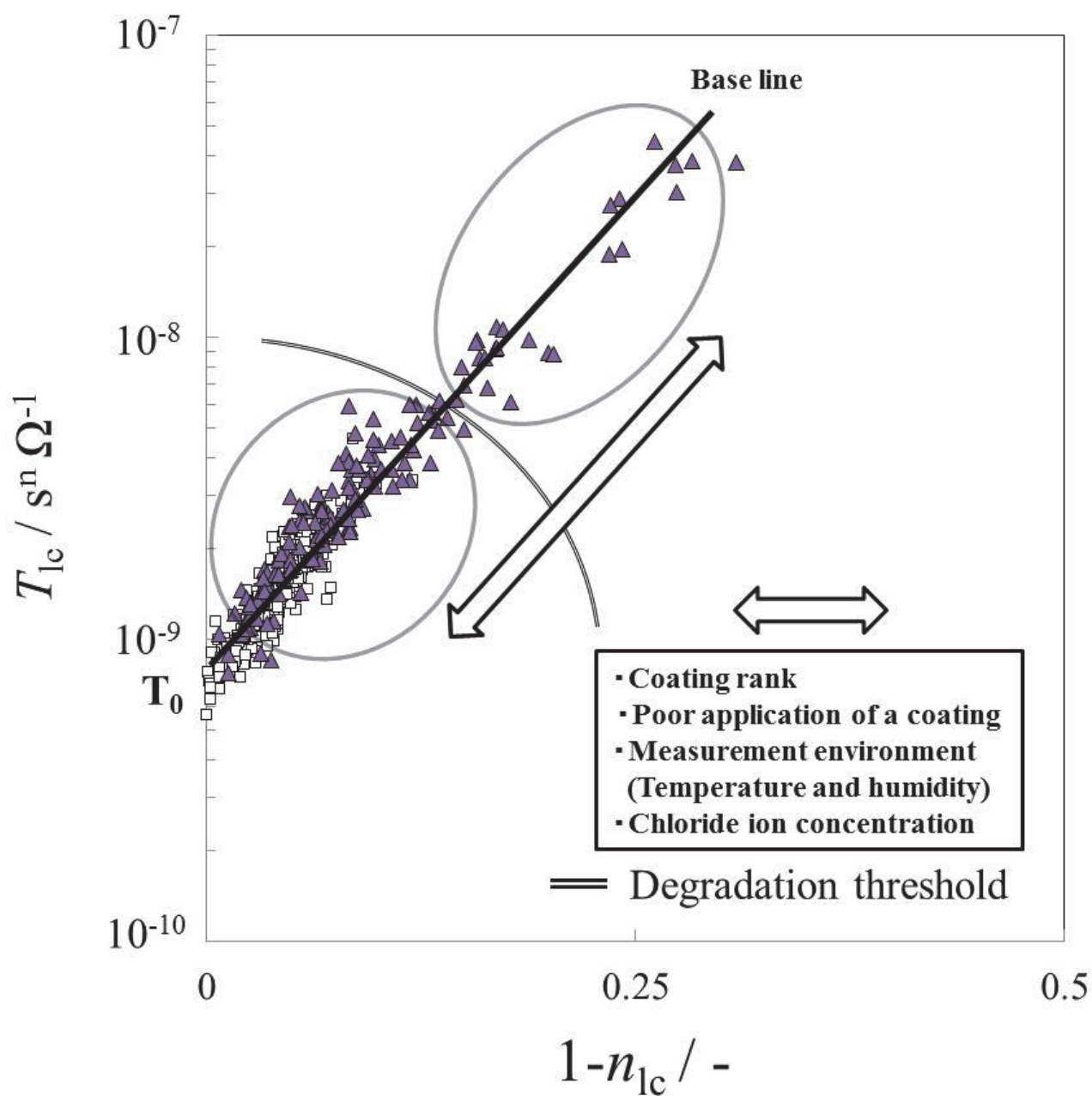


Fig. 6-6 Factors of the change of position of the plots between $1-n_{lc}$ and T_{lc} .

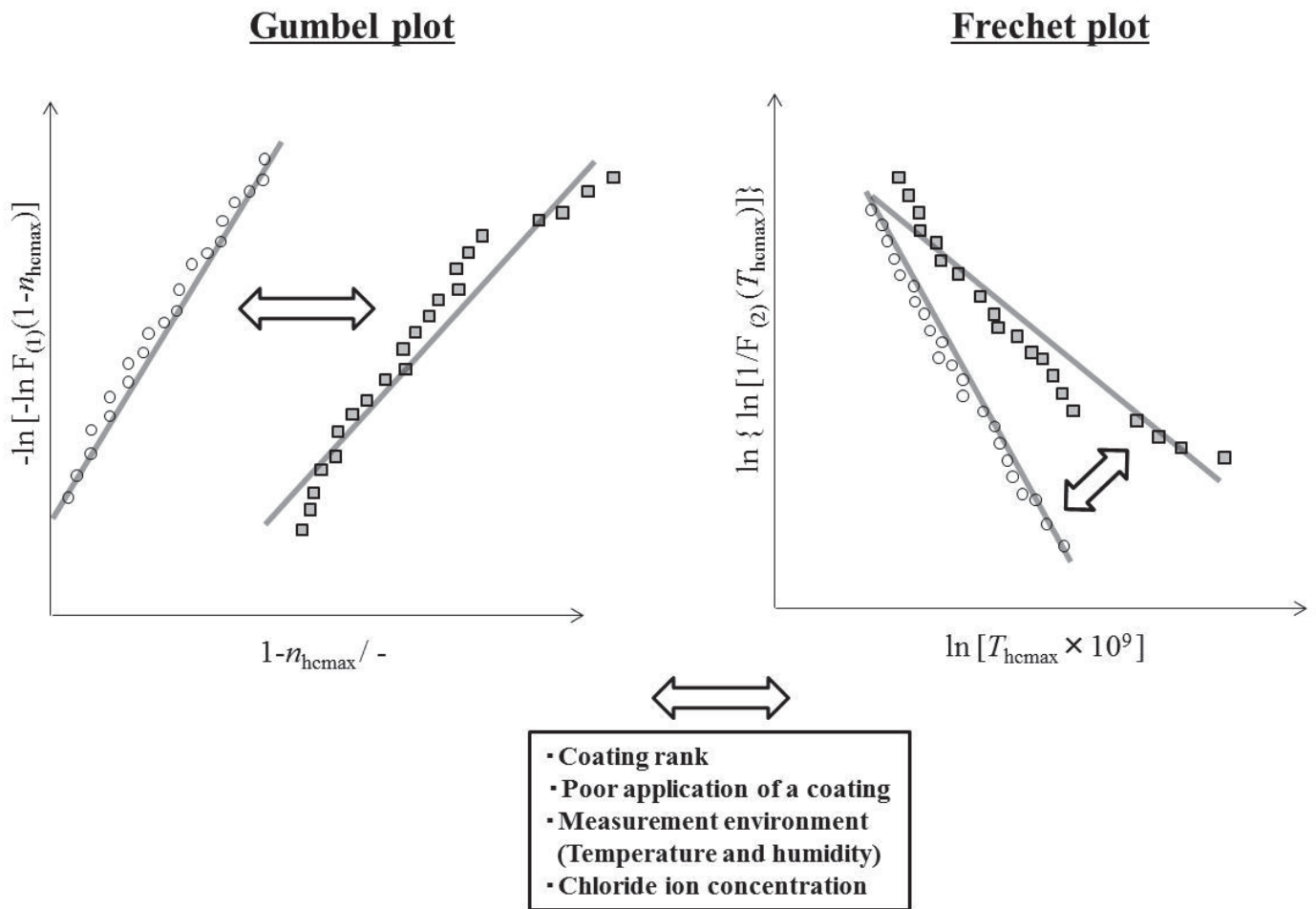


Fig. 6-7 Factors of the change of the characteristics of the probability plots of the maximum values.

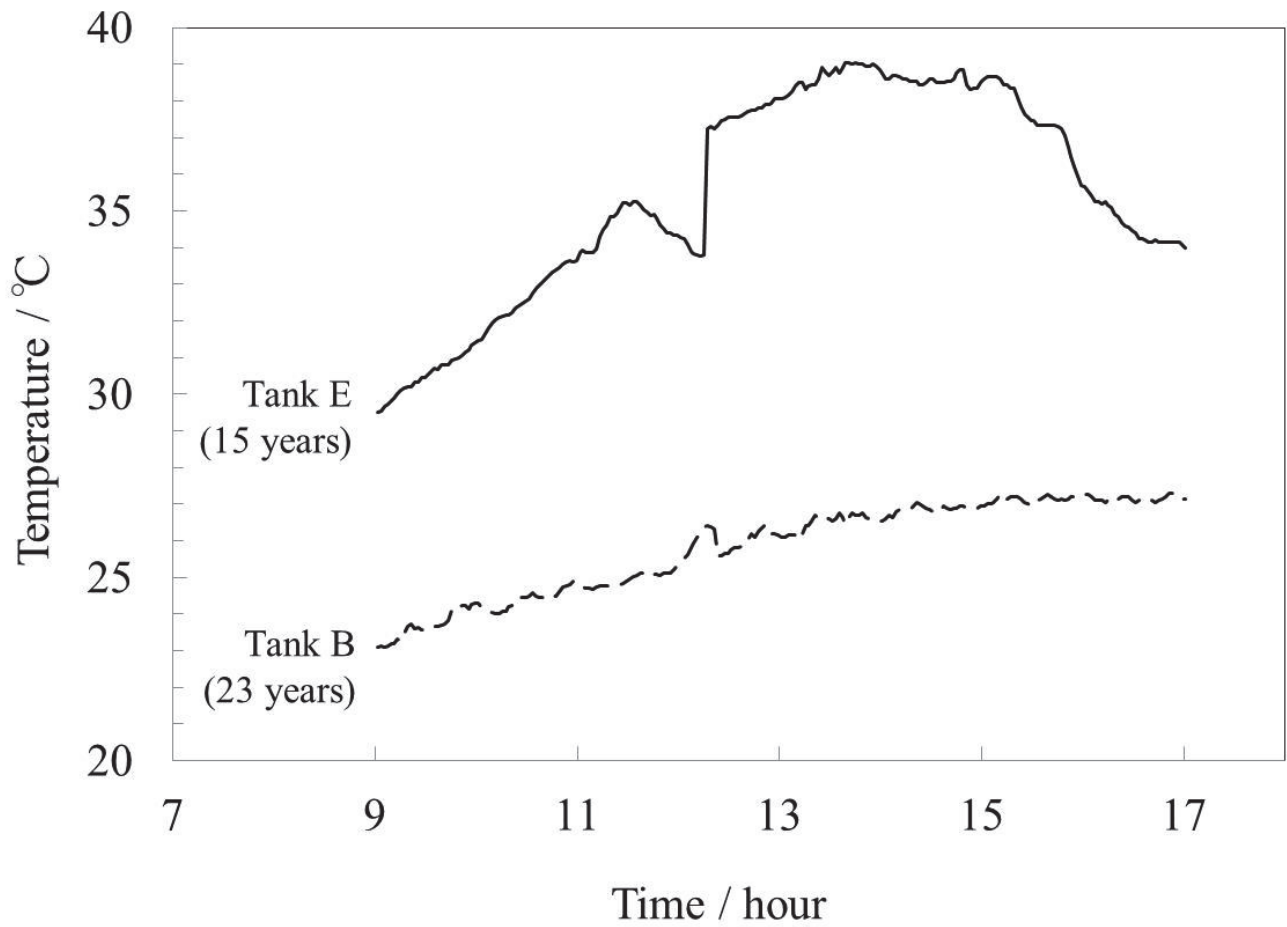


Fig. 6-8 Time dependence on the measured temperature in two oil storage tanks.

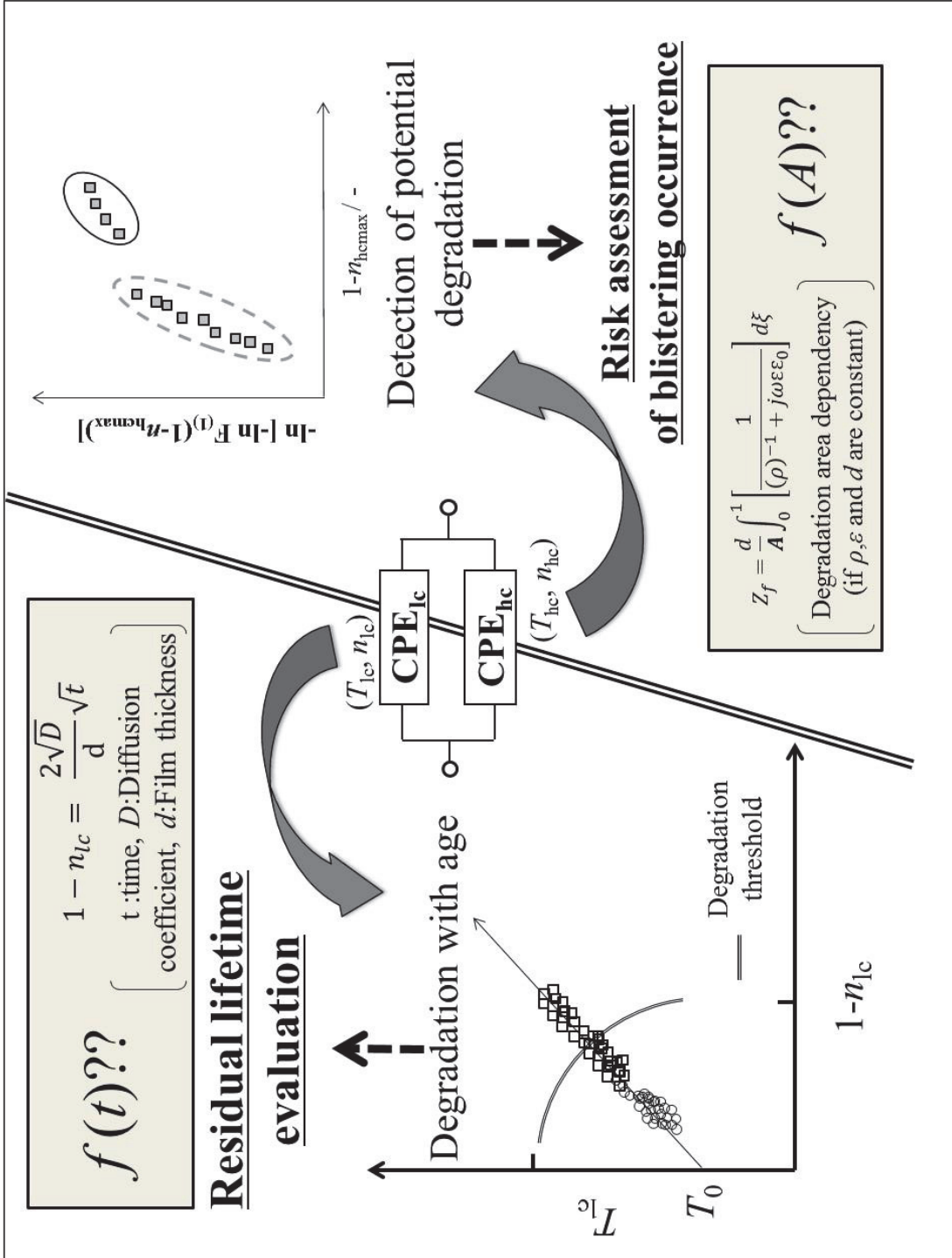


Fig. 6-9 Concept of further utilization of two health diagnosis methods.

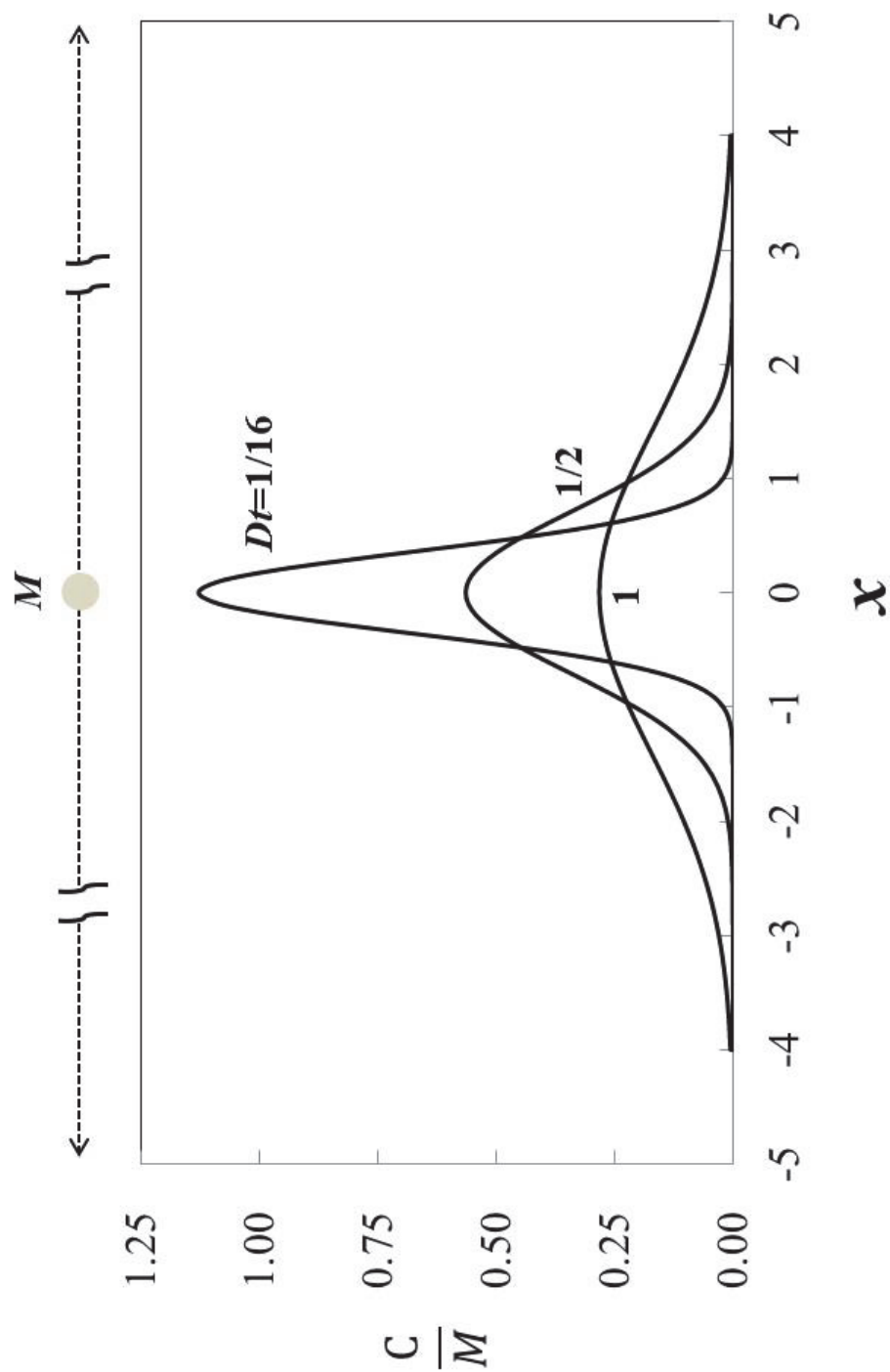


Fig. 6-10 Concentration-distance curves for an instantaneous plane source. The curves change with the value of Dt .

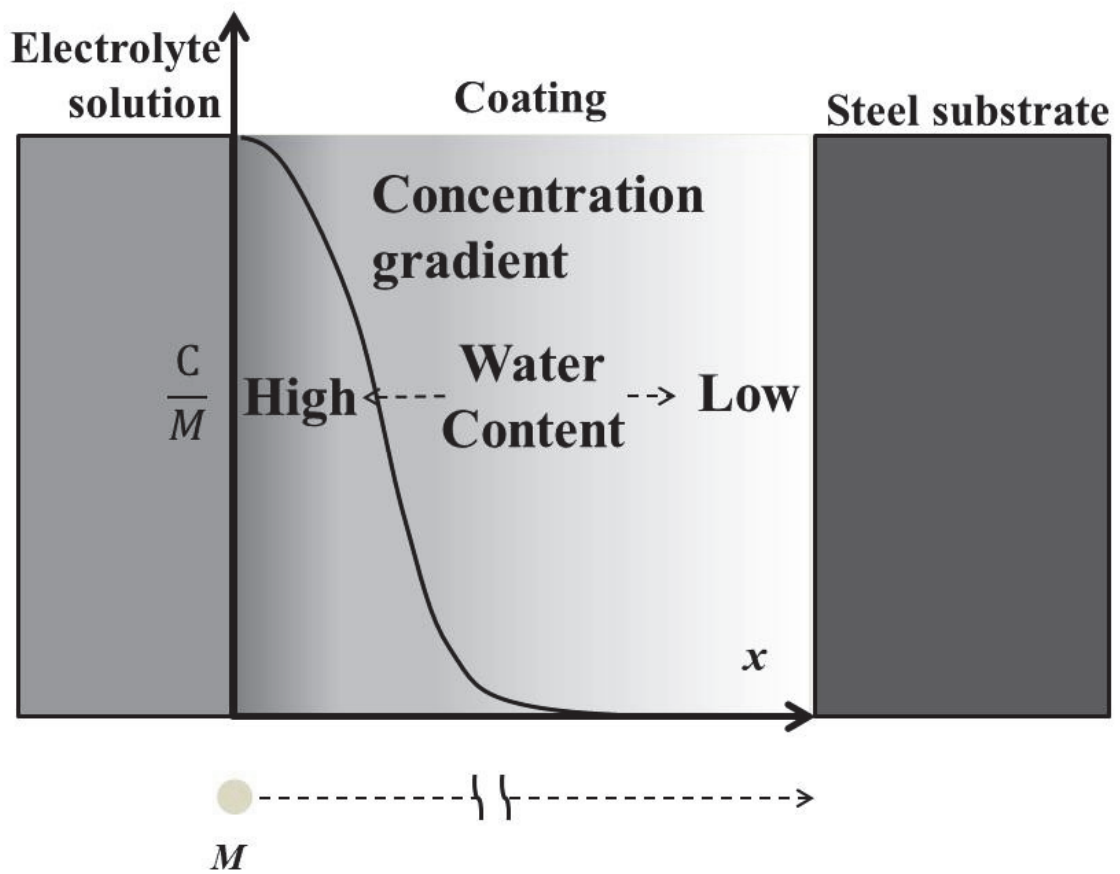


Fig. 6-11 Concept of application of semi-infinite medium theory to a heavy-duty coating.

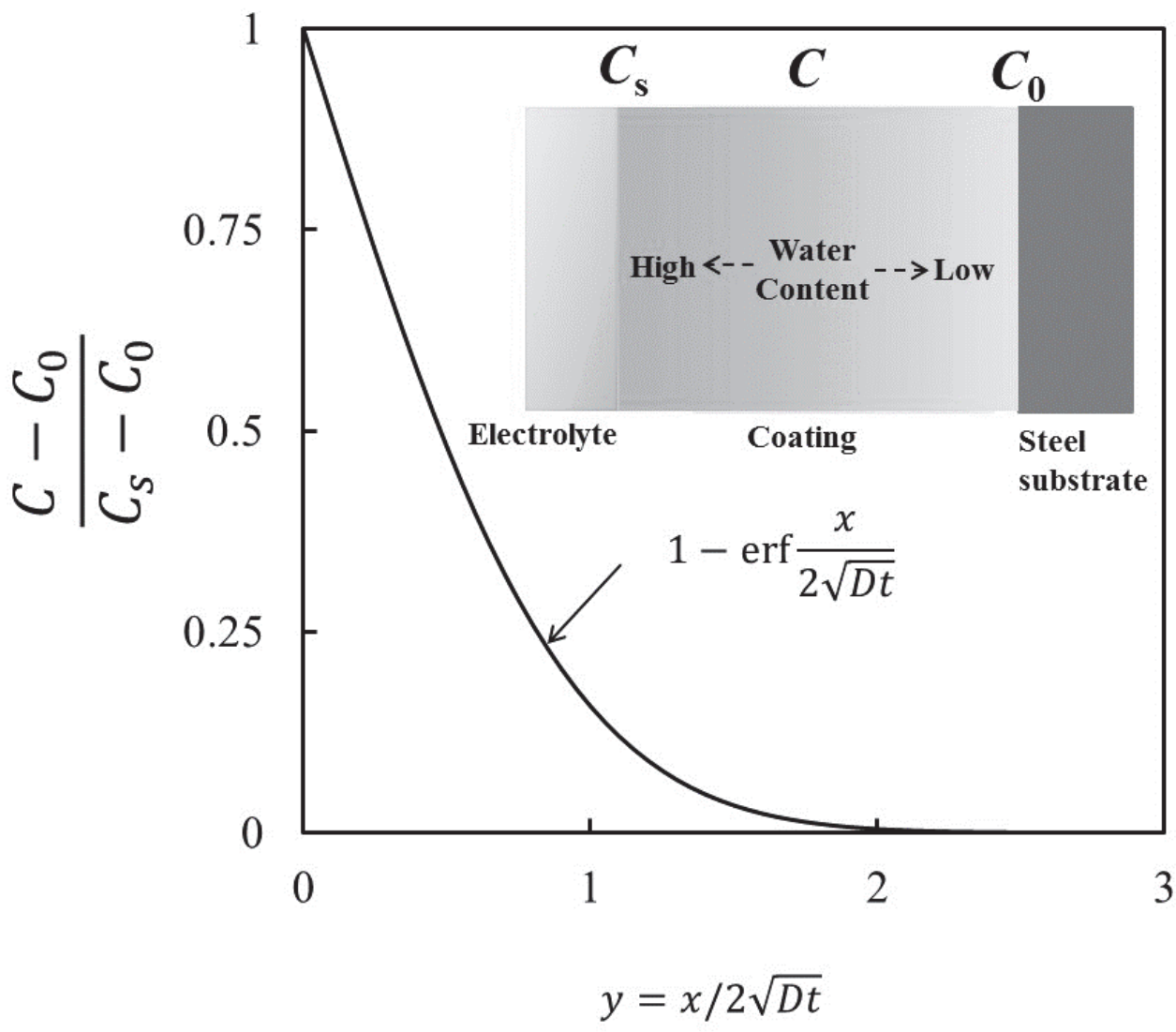


Fig. 6-12 Concentration distribution in a semi-infinite medium.

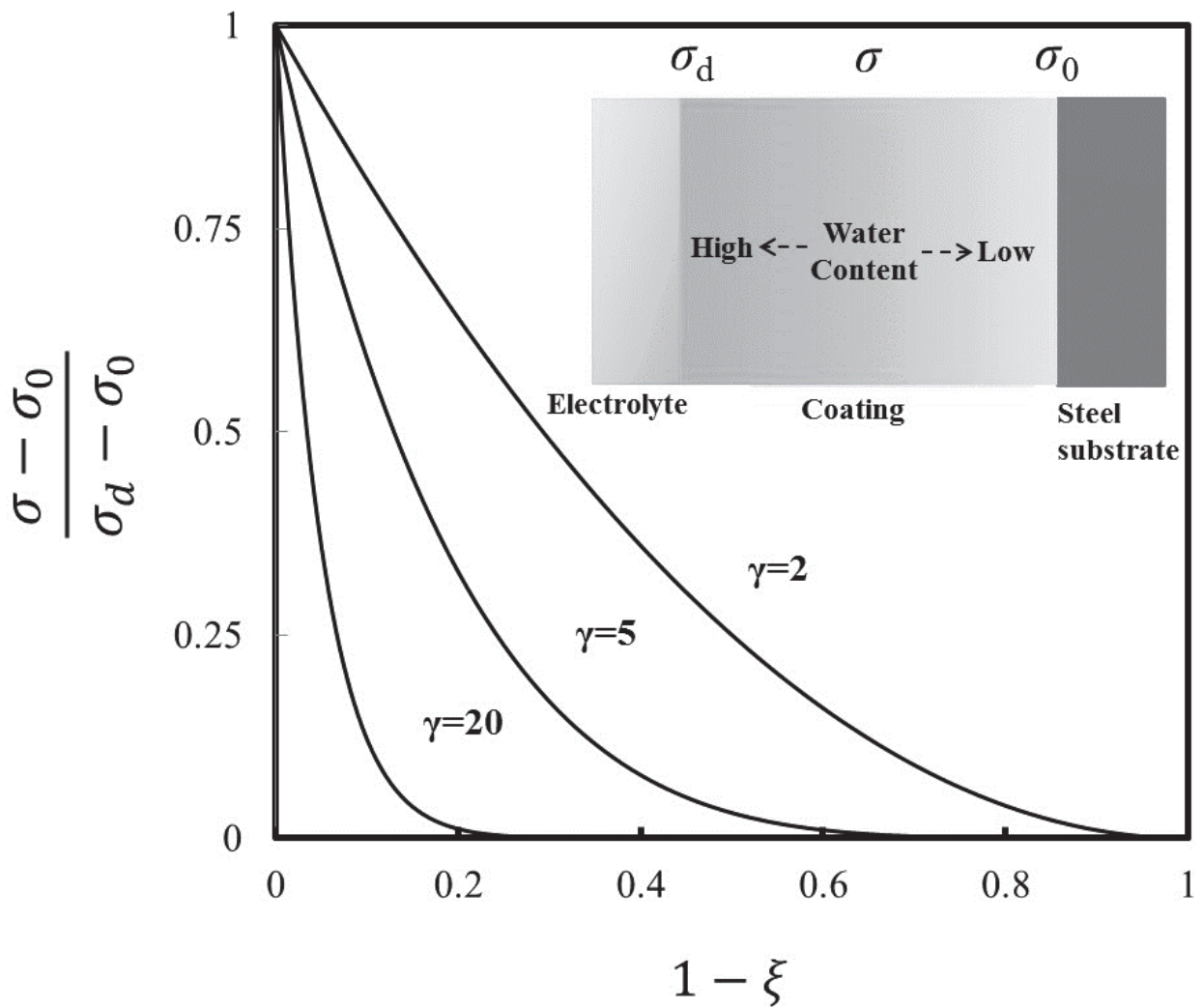


Fig. 6-13 Conductivity distribution according to power-law in an organic coating. Curves change with the value of γ .

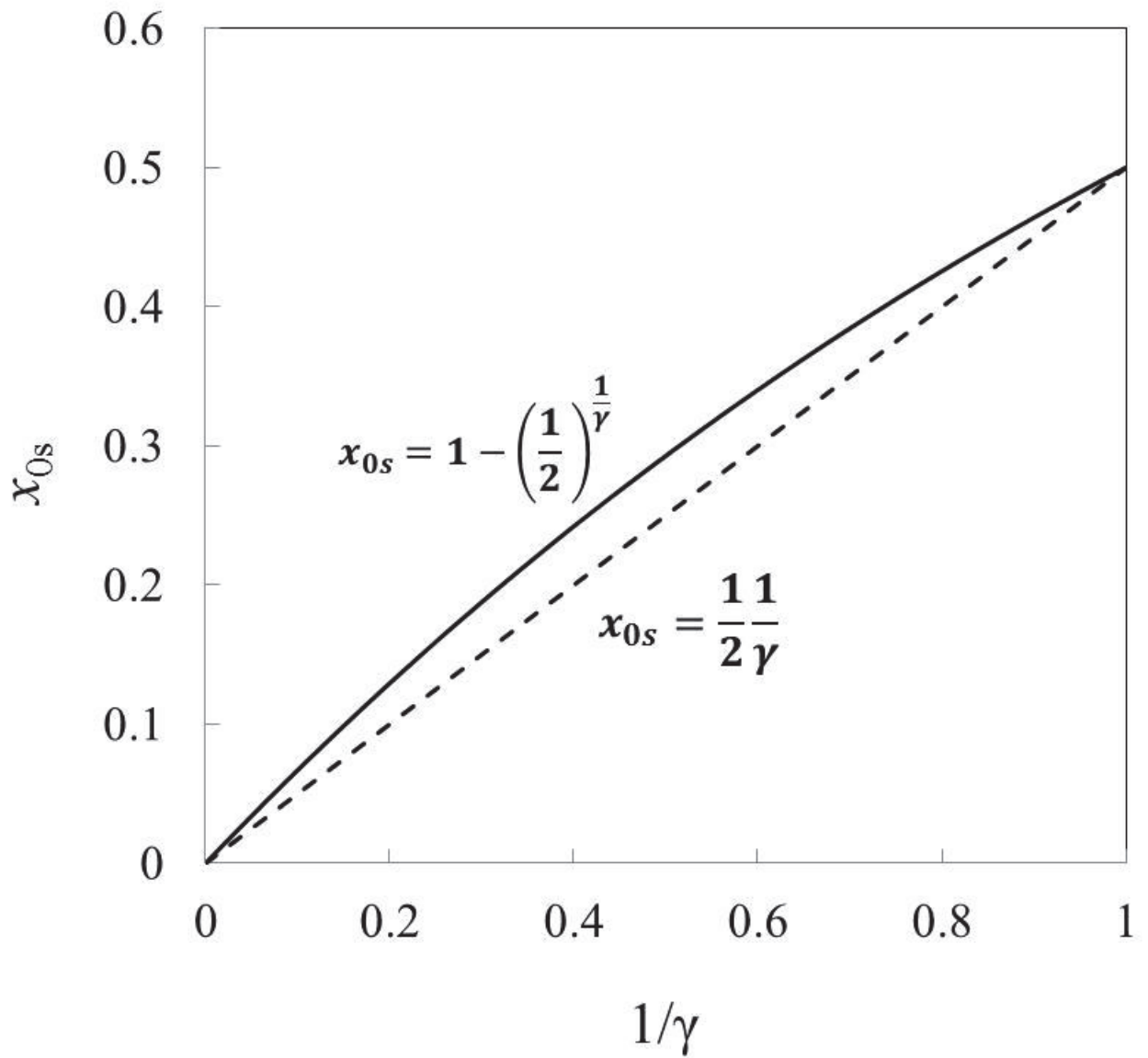


Fig. 6-14 Comparison between two equations related to the parameter of $1/\gamma$.

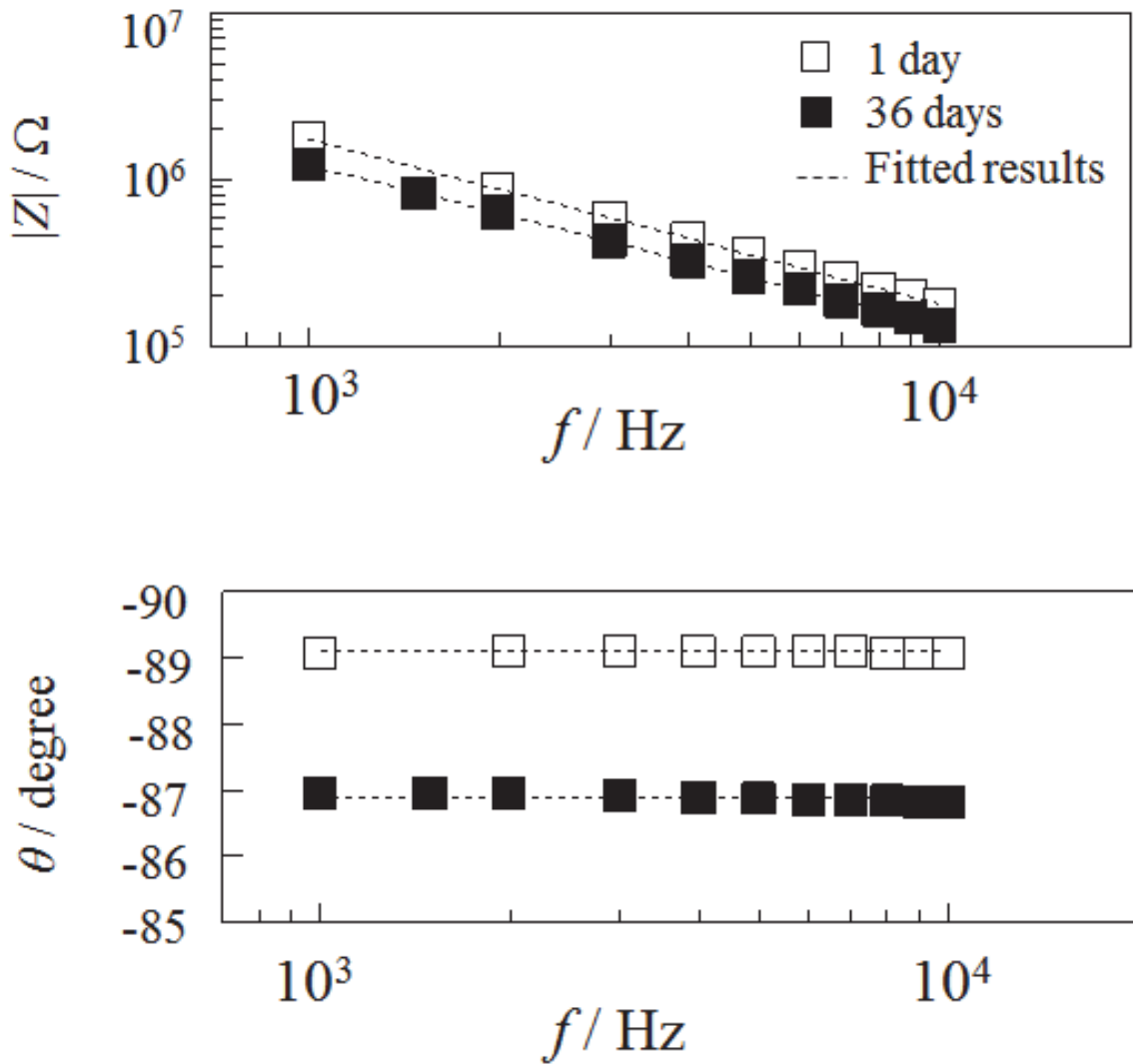


Fig. 6-15 Changes in impedance spectra for the vinyl ester resin organic coating containing glass flakes applied on a steel plate in a 3 wt.% NaCl solution until 36 days immersion.

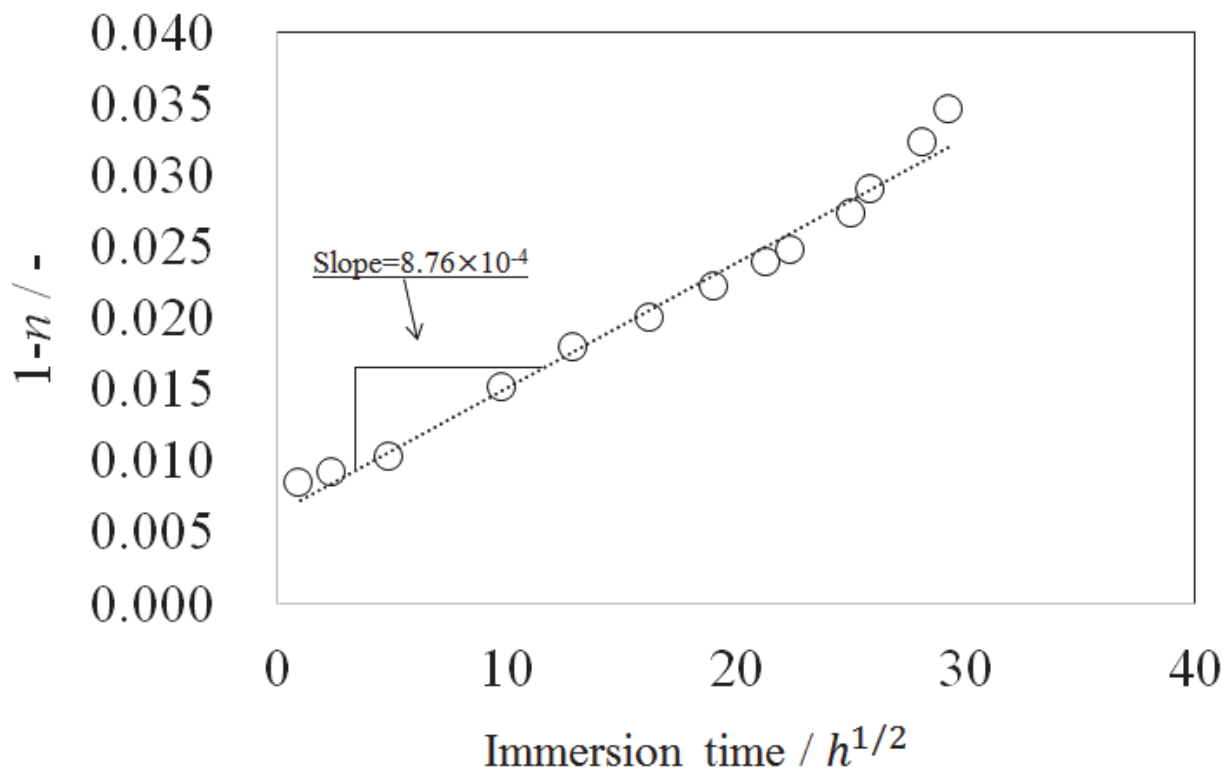


Fig. 6-16 Relationship between CPE parameter value of $1-n$ and square root of time.

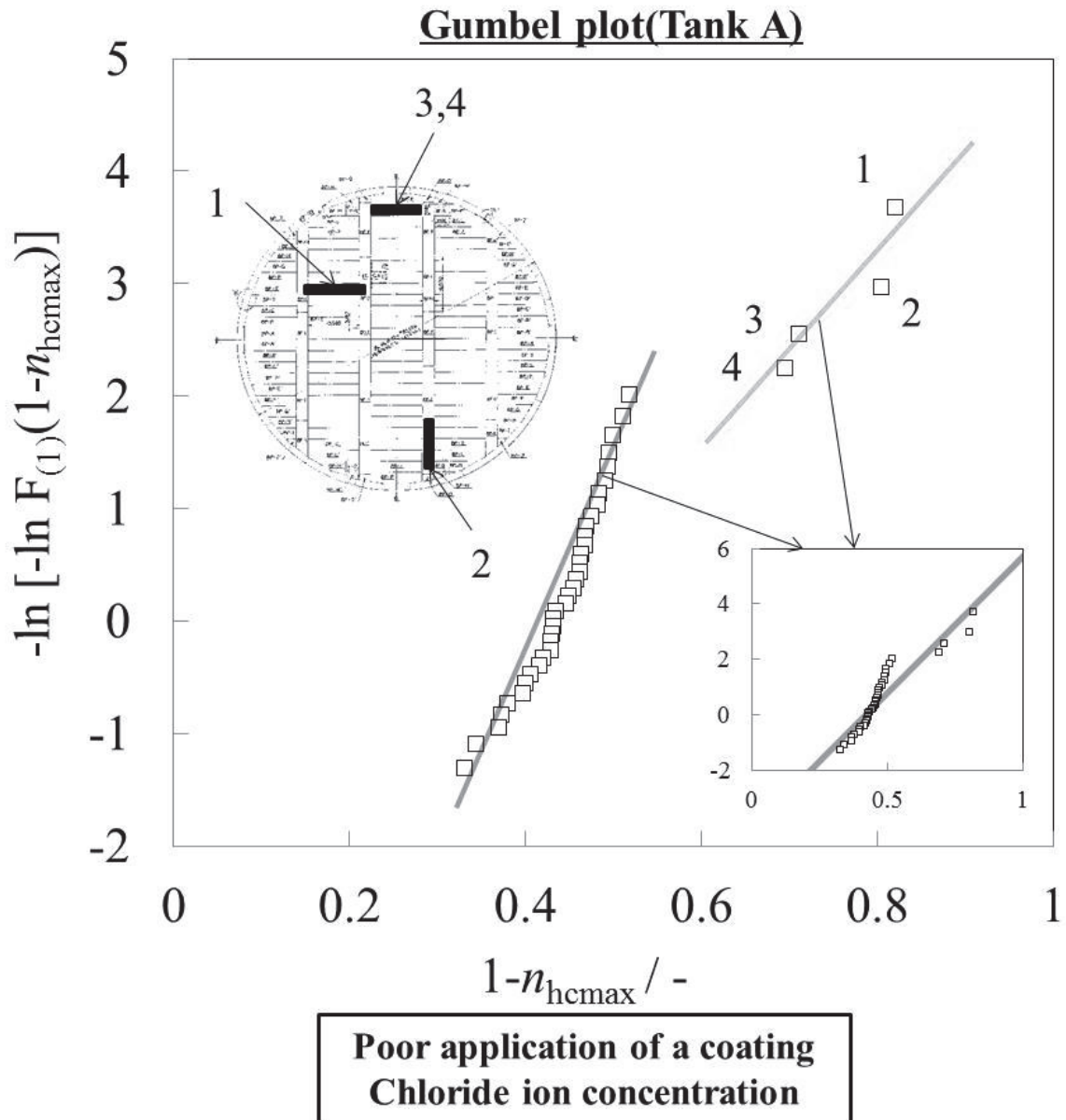


Fig. 6-17 Early detection of coating degradation by using Gumbel plots for maximum values of CPE parameter of $1-n_{hc}$.

第7章 結論

本論文は電気化学インピーダンス法を用いた重防食コーティングの劣化メカニズム解明および健全性診断手法の確立的として、研究を行った内容について述べたものである。以下に各章で得られた結論に対する総括を行う。

第1章では、石油タンク底板内面の現状と課題、そしてその解決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、重防食コーティングであるビニルエステル樹脂系スプレーコーティングのインピーダンス特性をwt.% NaOH溶液への浸漬試験及び実石油タンクのフィールド調査によって検証した。その結果、浸漬初期から長期間を経た段階に至るまで、コーティングのインピーダンスは、位相角 θ が理想誘電特性(-90°)よりずれながら一定の位相角を示す constant-phase element(CPE)なる回路素子の特徴を有することが分かった。このCPEの特徴は、電解質溶液中の水やイオン種がコーティング内に入り込み、不均一に分布するために生じることが明らかとなった。また、CPEを特徴づける2つのパラメータであるCPE定数 T とCPE乗数 n は、浸漬時間(水の浸透)とともにパラメータ値が変化するため、これらのモニタリングによってコーティングの耐環境遮断性の定量的な評価が可能となることを示した。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パラメータ値を、膜厚方向へのコーティングの電気抵抗率の分布によってCPE挙動を解釈する物理モデル(Power-lawモデル)に基づいて解析したところ、長期間浸漬させたコーティングの方が、水の浸透深さ

が深いことを示唆することができた。

第3章では、フィールド調査によって実石油タンクに施された重防食コーティングから得たインピーダンススペクトルを詳しく解析し、その劣化メカニズムを検証した。その結果、長期間の浸漬を経たコーティングのインピーダンスは、2つのCPEの並列等価回路モデルによって極めて正確に表現できることを見出した。これら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低導電率コーティング(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高導電率コーティング(CPE_{hc})に相当することを、それぞれのパラメータ値から明らかにした。さらに、重防食コーティングの耐環境遮断性を定量的に評価できる手法として、CPEパラメータの $1-n$ を横軸に、 T の常用対数を縦軸にプロットした図である $1-n$ vs. T 図を提案した。

第4章では、物理モデル(Power-lawモデル)に基づいた解析による重防食コーティングの健全性診断手法について検討した。その結果、第3章で見出した2つのCPEの並列等価回路モデルのうち、CPE_{lc}のパラメータ値の $1-n_{lc}$ と T_{lc} の常用対数の関係は、Power-lawモデルに基づき、直線性を示すことが明らかとなった。また、従来の指標ならびにふくれコーティングのインピーダンスを用いることで、劣化閾値を $1-n_{lc}=0.25$ 、 $T_{lc}=1\times 10^{-8}$ ($s^n\Omega^{-1}$)と定めた。当該劣化閾値を $1-n_{lc}$ vs. T_{lc} 図に設定し、オイルイン期間が異なる2つのタンクにおいて、その特徴を比較したところ、劣化閾値を超えた割合などによって、重防食コーティングの健全性診断が可能となることを示した。

第5章では、第3章で見出した2つのCPEの並列等価回路モデルのうち、CPE_{hc}のパラメータ値への極値解析適用によるコーティング劣化診断手法について検討した。その結果、CPE_{hc}のパラメータ値から抽出した最大値の $1-n_{hcmax}$ は第1種漸近分布であるGumbel分布に、 T_{hcdmax} は第2種漸近分布であるFrechet分布に従うことが分かった。この特性を利用して、2タンクにおける極値プロット(Gumbelプロット、Frechetプロット)を比較したところ、プロットの打点位置や直線の傾きなどでコーティングの劣化診断ができることを示した。加え

て、 $1-n=1$ 以上の値が観測される確率に相当する下側累積関数を Gumbel プロットから算出することで、底板内面コーティング全面の潜在的なふくれ面積を推定できる手法を考案した。

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駆使し、健全性診断手法の実適用および更なる活用に向けて考察を深めた。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 モデルに基づいた評価および極値解析を適用し、得られた指標について模擬的な時系列評価を行ったところ、これら指標の経年的特性を捉えることができた。すなわち、本論文で示した健全性及び劣化診断手法を同一タンクで適用することで、重防食コーティングの経年劣化を追跡できうる可能性を示した。またこれらの手法において、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、様々な石油タンクでのコーティングの健全性及び劣化診断の高精度化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。

謝辞

本研究は、横浜国立大学大学院工学研究岡崎 慎司 教授の下で、筆者の論文博士取得のための研究題目として行われたものである。

本研究を遂行するにあたり、恩師岡崎 慎司教授には、多方面にわたり適切な指導・ご助言を賜りましたこと深く感謝申し上げます。また学生時代から本研究を始めるまでの期間もご丁寧なご指導賜りましたこと、私の研究者としての礎になっていると存じます。心より御礼申し上げます。

横浜国立大学大学院環境情報研究院 大谷 英雄教授、また、横浜国立大学大学院工学府光島 重徳教授、高橋 宏治教授におかれましては、論文審査の労をとって頂くと共に極めて貴重なご意見を賜りましたこと、心から感謝いたします。

横浜国立大学大学院環境情報研究院 笠井 尚哉准教授には、研究に関するディスカッションや学位審査のために、貴重なお時間をとって頂くとともに、研究推進に大変有益なご助言を賜りましたこと、深甚なる謝意を表させていただきます。

一般社団法人日本高圧力技術協会 関根和喜顧問におかれましては、研究推進のための大変貴重なご助言賜りましたこと、深く感謝申し上げます。

横浜国立大学大学院工学研究院の伊藤 大輔特別研究教員には、現地調査における大変貴重な知見に関して、ご教示賜りましたこと、御礼申し上げます。

橘川 重郎氏には、研究に関する幅広い分野において、ご助言を賜りましたこと、厚く御礼申し上げます。

消防研究センター 施設等災害研究室 西 晴樹室長におかれましては、研究に関する専門的かつ的確なご助言に加えて、職場での仕事の負担軽減といったマネジメントに関する幅広い点に関して、ご助力賜りましたこと、心より御礼申し上げます。

消防研究センター 特殊災害研究室 塚目 孝裕室長には、機器分

析に関するご意見,ご指導を賜りましたこと,心より感謝いたします。

本研究を遂行するに辺り,独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構殿及び社団法人日本高圧力技術協会とのから,財政的支援を賜りましたことに対して,深く感謝いたします。

また,消防研究センターの研究員の皆様方には,多方面にわたるご助力を賜りました。ここに付記して,深く感謝申し上げます。

本研究に関連する公表論文等

学位論文を構成する査読付き公表論文

- (1) 徳武皓也, 西晴樹, 伊藤大輔, 岡崎慎司, 芹沢礼孝, 石油タンク底板内面コーティングの電気的特性評価-CPE を用いたインピーダンススペクトルの解釈-, 材料と環境 65 [1] (2016) 24.
- (2) K.Tokutake, H. Nishi, D. Ito, S. Okazaki and Y. Serizawa, Relationship between degradation characteristics of organic coating on internal bottom plate of oil storage tank and constant-phase element parameter values, Prog. Org. Coat. 87 (2015) 69.
- (3) 徳武皓也, 西晴樹, 笠井尚哉, 岡崎慎司, 極値解析適用による石油タンク底板内面コーティングの劣化特性評価, 圧力技術 53 [5] (2015) 274.
- (4) 伊藤大輔, 徳武皓也, 岡崎慎司, 石油タンク底板内面用重防食塗膜の劣化プロセス追跡-温度勾配下におけるふくれ成長の定量的評価-, 圧力技術 54 [1] (2016) 25.
- (5) K.Tokutake, H. Nishi, D. Ito, S. Okazaki and Y. Serizawa, Quantitative evaluation of barrier properties of heavy-duty coating using constant-phase element parameter values, (査読中)

国際会議における発表論文

- (1) K.Tokutake, H. Nishi, D. Ito, S. Okazaki and Y. Serizawa, Constant-Phase Element Characteristics Caused by Resistivity Distribution in High Performance Anti-Corrosion Organic Coating Applied to Oil Storage Tank, ECS Trans. 69(26) (2015) 1
doi:10.1149/06926.0001ecst

Appendix 1 誘電率分布のインピーダンス特性に及ぼす影響

Hirschorn¹⁾によって導かれた CPE の物理的解釈である Power-law インピーダンス式は、数桁オーダーで変化する電気抵抗率分布がインピーダンスを支配し、比誘電率 ε の分布を一定とみなして、扱いが容易な近似式を算出するものである。電気抵抗率の分布式を(A1-1)で示す。

$$\frac{\rho}{\rho_d} = \left(\frac{\rho_d}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_0}\right) \xi^\gamma \right)^{-1} \quad (\text{A1-1})$$

ρ は膜厚を d 、素地金属からコーティング/電解質溶液界面までの任意の位置を y としたとき(ただし素地金属での $y=0$)の膜厚規格化距離 $\xi(=y/d)$ における電気抵抗率、 ρ_0 はコーティング/素地金属界面の電気抵抗率、 ρ_d はコーティング/電解質溶液界面の電気抵抗率、そして γ は膜厚方向に対する電気抵抗の分布がどのような形状(関数)であるかを定める乗数を示している。

実際は誘電率も分布しているから、物理現象を正確に描写するためには、比誘電率 ε の分布を考慮する必要があると思われる。そこで、膜内の比誘電率 ε の分布を仮定し、その分布がインピーダンスへ、どの程度影響するかについて、シミュレーションによって確認する。(A1-1)式の導電率分布を考慮すると、比誘電率は (A1-2)のような分布式で表されると考えられる。

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_d} = \left(\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_0} + \left(1 - \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_0}\right) \xi^{\gamma'} \right)^{-1} \quad (\text{A1-2})$$

ε はコーティング内の比誘電率， ε_0 はコーティング/素地金属界面の比誘電率， ε_d はコーティング/電解質溶液界面の比誘電率を示している。同じコーティングにおいて比誘電率と電気抵抗率の膜厚方向のプロファイルが，同量入り込んだ水によって決まると考えれば，比誘電率の分布乗数 γ' は導電率分布の分布乗数 γ と同じで， $\gamma=\gamma'$ とみなすのが合理的だと考えられる。

(A1-2)式に基づき，比誘電率が分布しているケースと一定のケースにおいて，(A1-3)式を用いて数値積分によってインピーダンスを求め，その比較を行う。(A1-3)式は第1章に(1-38)式として示したもので，コーティングのインピーダンスは RC 並列回路の膜厚方向の積分によって決まると考えるものである。

$$Z_f = \frac{d}{A} \int_0^1 \left[\frac{1}{(\rho)^{-1} + j\omega\varepsilon\varepsilon_0} \right] d\xi \quad (\text{A1-3})$$

Z_f は膜のインピーダンス， d は膜厚， A は面積， ε ， ρ はそれぞれ膜厚方向に渡る比誘電率と電気抵抗率である。電気抵抗率 ρ は(A1-1)式によって分布すると仮定し， $\rho_0=1.0 \times 10^{10}$ (Ωcm)， $\rho_d=1.0 \times 10^5$ (Ωcm)， γ は $\gamma=10$ を与えた。また比誘電率は，以下に示した(i)~(iii)の3パターンでシミュレーションを試みた。但し，(ii) (iii)の分布乗数はいずれも $\gamma'=\gamma=10$ とした。(i) $\varepsilon_0=\varepsilon_d=10$ (一定)，(ii) $\varepsilon_0=3$ ， $\varepsilon_d=30$ ，(iii) $\varepsilon_0=3$ ， $\varepsilon_d=10$ 。電気抵抗率や誘電率の境界条件の値は，Musiani ら²⁾の論文で仮定したものを参考としている。そして膜厚 d と面積 A は，実測値を参考として $d=950(\mu\text{m})$ ， $A=100(\text{cm}^2)$ とした。

Fig.A1-1 に比誘電率のプロファイルを示す。横軸が規格化距離 $\xi(0<\xi<1)$ ，縦軸が比誘電率 ε である。本図から，Power-law モデルで比誘電率の分布を仮定した(ii)，(iii)の比誘電率 ε は， $\xi=1$ の電解質溶液表面付近から $\xi=0.8$ にかけて，コーティング/電解質溶液界面の比誘電率 ε_d から急激に減少していることが分かる。また $\xi<0.8$ では微小に減少するものの， $\xi=0$ の素地金属近傍に至るまで，コーティング/素地金属

界面の比誘電率 ϵ_0 を反映するようにほぼ一定になっていると解釈することができる。

(i)~(iii)の誘電率プロファイルを有するコーティングインピーダンス特性のシミュレーションが **Fig.A1-2** である。周波数範囲は 10 Hz~10 kHz とした。また、比較として誘電率が $\epsilon_0=\epsilon_d=3$ で一定になる場合を実線で示した。まず、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ をみると、比誘電率に分布を与えた(ii)(iii)はほぼ一致しているが、比誘電率を一定とした(i)についてはインピーダンスの絶対値が小さいことが分かる。(i)と(ii)(iii)の 1 kHz のインピーダンス値で比べると、後者においてインピーダンス値が大きく、およそ 2.9 倍異なる。このインピーダンスの違いが誘電率の分布に起因しているかどうかを確認するため、実線で示した比誘電率が $\epsilon_0=\epsilon_d=3$ で一定とした場合の特性を確認すると、(ii)(iii)のように分布を与えた場合とほとんど変わらないことが分かる。つまり、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ (CPE パラメータでは導電率に相当する T) は、コーティング/素地金属界面の比誘電率 ϵ_0 に支配されており、 γ' で定まる誘電率分布は、絶対値 $|Z|$ に影響をほとんど及ぼさないと考察される。

次に位相角 θ を確認すると、比誘電率に分布を与えた(ii)(iii)はほぼ一致している。また、先のインピーダンスの絶対値同様に実線で示した比誘電率が $\epsilon_0=\epsilon_d=3$ で一定となっているケースは、(ii)(iii)とその特徴がほぼ一致していることから、コーティング/素地金属界面の比誘電率 ϵ_0 が支配的で、誘電率分布のインピーダンスへの影響は小さいと考察される。また、(i)と(ii)(iii)の特徴を比べると、いずれも低い周波数に向かって位相角 θ が増大するが、(i)の増大が(ii)(iii)と比べて、より低周波数域で生じている。位相角 $\theta=-45^\circ$ となる折れ点周波数で比べると、(i)で 20Hz、(ii)(iii)で 70 Hz 付近である。一方で、1 kHz 以上の高周波域ではほぼ一定の位相角 θ で推移するような CPE の特性を示す領域では、分布の有無に関わらず、ほぼ差異はない。一定となる位相角 θ は CPE パラメータ n と相関があるが、特に CPE の特徴がよく出ている高周波のフィッティングより得た CPE パラメータの n 値であれば、どん

な誘電率分布を仮定しても，ほとんど影響を受けないと考察される。

以上のように，インピーダンスに与える誘電率分布の影響は小さく，比誘電率 ε を一定として導いても，有効に近似できていると思われる。さらに本論文では，物理的意味を与えた上で健全性診断ができたことから，実用的に見てもこの近似式は有用なものであると考えられる。

Appendix 1 参考文献

- 1) B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur and M. Musiani, Constant-phase-element behavior caused by resistivity distribution in films: I Theory, J. Electrochem.Soc., 157 [12] (2010) C452.
- 2) M. Musiani, M. E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet and V. Vivier, Constant-phase element behavior caused by coupled resistivity and permittivity distributions in films J. Electrochem.Soc., 158 [12] C424 (2011).

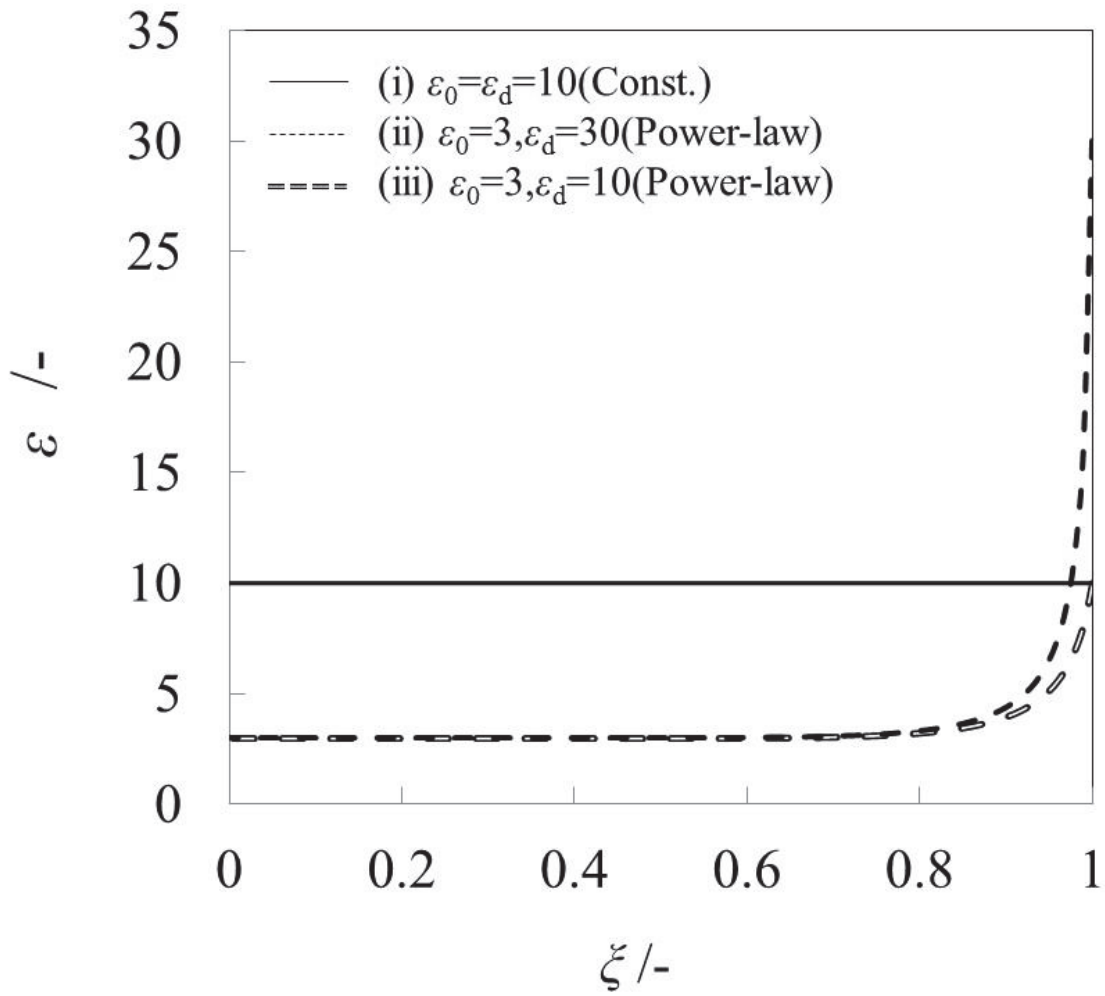


Fig. A1-1 Permittivity profiles calculated according to equation A-2.

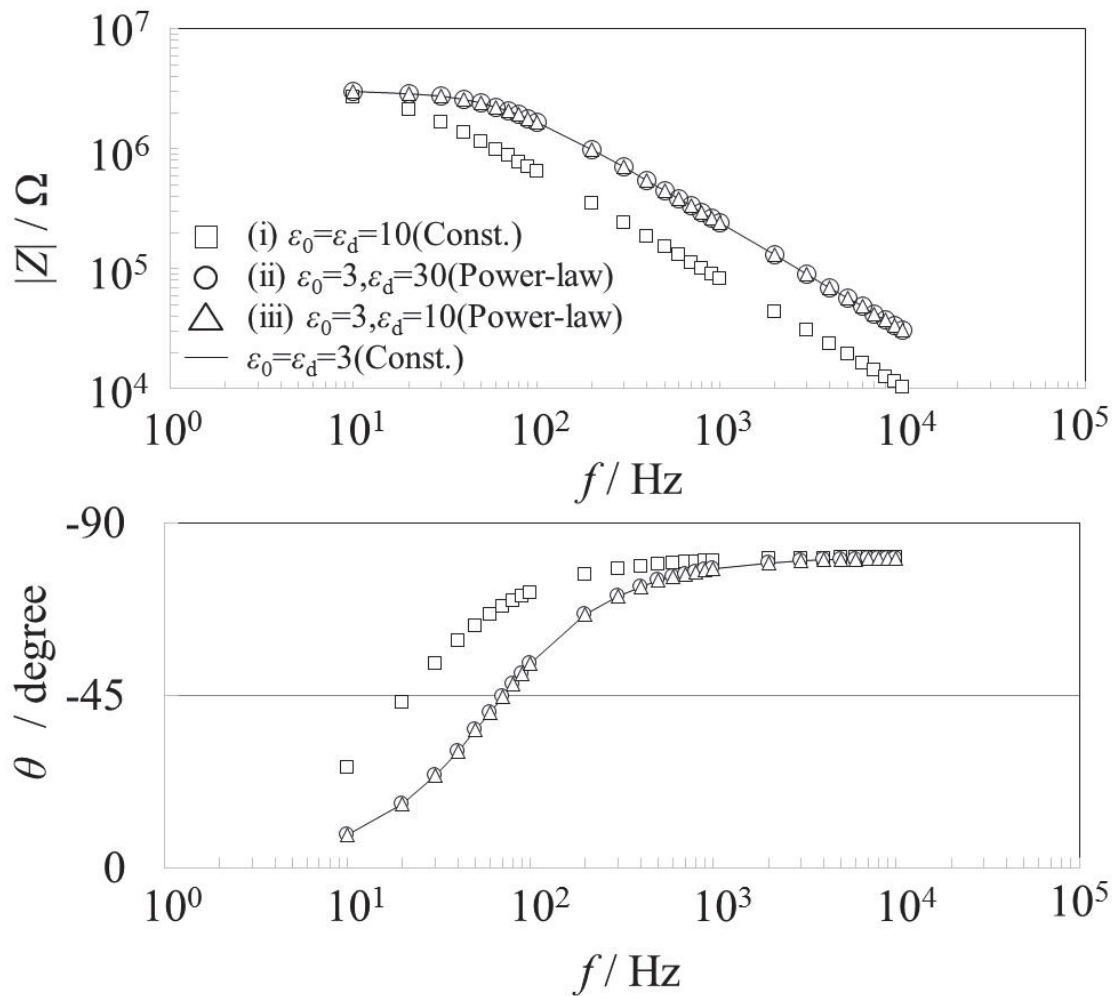


Fig. A1-2 Impedance plots calculated according to equation A1-3 for resistivity and permittivity profiles given by equations A1-1 and A1-2, respectively.

Appendix 2 温度差勾配下におけるふくれ成長の定量的な評価¹⁾

本論文では、目視では欠陥の無いコーティングの劣化プロセスについて明らかにしたが、劣化がかなり進行した段階では、ふくれが発生すると考えられる。従って、終局的な状態まで視野に入れて評価するためには、ふくれが発生するまでの電気的特性や表面状態を検証することは重要である。そこで、温度勾配試験²⁾なる手法にて加速的にふくれを発生させたビニルエステル樹脂塗膜の劣化プロセスについて検討した。同時に、実用的な要因として膜厚およびガラスフレークの効果についても調べた。

A2-1 温度勾配浸漬試験と各種分析

Fig.A2-1 に温度勾配浸漬試験装置の概略図を示す。8 試験体を同時に設置できる専用装置を使用し、塗膜面 $40\pm 1^\circ\text{C}$ 、裏面（素地金属側） $20\pm 1^\circ\text{C}$ になるよう温度調整した。インピーダンス測定は、所定時間浸漬試験後、試験体を試験装置から取り外して行った。電解質溶液である導電性ペースト(5 wt.% カルボキシメチルセルロース+ 3 wt.% NaCl 水溶液)を塗膜上に塗布し、さらにその上に、アルミ箔(5 cm×10 cm)を密着固定させた。このアルミ箔対極と素地鋼板を電極とする 2 電極法によりインピーダンス測定を行った。測定装置には、LCR メータ(4263B: Agilent Technologies, Inc.)とデータ収集のための専用ソフトウェア (W32-4263: Systemhouse sunrise corp.) を用いた。振幅は 1V (rms), 周波数範囲は 0.1 kHz ~ 100 kHz とした。

温度勾配浸漬試験終了後に、塗膜と素地金属との付着力、素地金属表面状態、腐食生成物の評価を行った。付着力試験は、プルオフ法 (JIS-K5600-5-7) に従い、アドヒージョンテスター (英国エルコメー

ター社製 CA-35) を用いた。素地金属表面の状態は、付着力試験後、素地表面を写真撮影し、画像として記録するとともに、その画像から、腐食痕跡の大きさを測定することで評価した。腐食生成物は、付着力試験で使用したドリル端子に付着した塗膜部分を X 線構造回折 (RIGAKU RINT2000 広角ゴニオメータ 40kV/30mA, 発散スリット 1°, 散乱スリット 1°, 受光スリット 0.3mm) することにより評価した。

A2-2 インピーダンスの経時変化追跡

Fig.A2-2 に、周波数 0.1 kHz におけるインピーダンスの絶対値 ($|Z|_{0.1\text{kHz}}$) 及び位相角 ($\theta_{0.1\text{kHz}}$) の 105 日間の経時変化を示す。(a) はプライマー塗膜、(b) はガラスフレーク塗膜の結果である。

まず、プライマー・ガラスフレーク塗膜における $|Z|_{0.1\text{kHz}}$ の時間依存性を検証する。このインピーダンスの絶対値 $|Z|$ の経時変化の周波数依存性は、ほとんど確認されなかったため、代表として 0.1 kHz の特徴のみを述べる。**Fig.A2-2(a)(b)** で $|Z|_{0.1\text{kHz}}$ の時間依存性を見ると、膜厚が厚い塗膜ほど $|Z|_{0.1\text{kHz}}$ の値が高いことがわかる。従って、この値は塗膜の種類に依らず、膜厚依存性を有するといえる。次に **Fig.A2-2(a)** に示したプライマー塗膜における特徴を確認すると、いずれの膜厚でも試験直後から約 15 日までの浸漬初期において、 $|Z|_{0.1\text{kHz}}$ が減少することがわかる。その後、約 60 日までの期間において、ほぼ一定値を示したが、それ以降は、浸漬日数の増加に伴い、緩やかに低下した。一方、**Fig.A2-2(b)** に示したガラスフレーク塗膜において、膜厚 150 μm を除く塗膜は、試験直後に一旦 $|Z|_{0.1\text{kHz}}$ が上昇するものの、その後は約 30 日までゆるやかに低下する特徴であった。さらに、 $|Z|_{0.1\text{kHz}}$ がほぼ一定値を示す期間を経て、最終的には再び低下の傾向を示した。以上のことから、両塗膜において、浸漬開始直後の挙動は異なるものの、それ以降の時間変化は、ほぼ同じ傾向であると考察される。

続いて、各塗膜における $\theta_{0.1\text{kHz}}$ の時間依存性を確認する。

Fig.A2-2(a)(b)の浸漬直後における $\theta_{0.1\text{kHz}}$ を見ると、全ての塗膜で $\theta_{0.1\text{kHz}} = -88^\circ$ 程度の値が得られたことから、この初期値は、塗膜の種類や膜厚による影響はほとんどなく、理想誘電体($\theta = -90^\circ$)に近い特性を示すと考えられる。また、各塗膜における最も膜厚の薄いものを除けば、浸漬期間に亘って、 $\theta_{0.1\text{kHz}} = -88^\circ$ 付近で推移していたといえる。従って、これらの塗膜は、105日の浸漬期間に亘って、環境遮断性を保持していると考察される。なお、このように位相角 θ が理想誘電体に近い特性を示していたケースにおいて、周波数に依る違いは、ほぼ見られなかった。

Fig.A2-2(a)において膜厚 $50\ \mu\text{m}$ のプライマー塗膜の $\theta_{0.1\text{kHz}}$ の時間依存性を見ると、浸漬初期に $\theta_{0.1\text{kHz}} = -88^\circ$ から $\theta_{0.1\text{kHz}} = -75^\circ$ に増大し、最終的には $\theta_{0.1\text{kHz}} = -45^\circ$ と緩やかに変化することがわかる。一方、**Fig.A2-2(b)**における膜厚 $150\ \mu\text{m}$ のガラスフレーク塗膜では、浸漬67日目に $\theta_{0.1\text{kHz}} = -88^\circ$ から $\theta_{0.1\text{kHz}} = -40^\circ$ と急激に増大し、最終的に $\theta_{0.1\text{kHz}} = -20^\circ$ まで達するという特徴を示した。ここで、1 kHz, 10 kHz, 100 kHz において、位相角 θ における経時変化の周波数依存性を確認したところ、高周波ほど位相角 θ の変化が小さかった。一般的に、低周波のインピーダンス特性は、塗膜の抵抗的性質を反映すると考えられており、有機塗膜の評価においてよく用いられている^{3),4)}。従って、本測定において、最も低い周波数である 0.1 kHz のインピーダンス特性は、塗膜劣化による電気抵抗の低下を捉えた可能性がある。すなわち、これらの薄膜における $\theta_{0.1\text{kHz}}$ の変化追跡によって、ピンホール等の形成に起因した素地金属表面への水の到達のような劣化現象を捉えることができたと推察される。

Fig.A2-3(a)(b)にプライマー・ガラスフレーク塗膜における $|Z|_{0.1\text{kHz}}$ と膜厚の関係を示す。各塗膜における経時的劣化に伴う膜厚の効果を比較するため、浸漬前と浸漬105日後の値を本図に示した。**Fig.A2-3(a)**に示したように、プライマー塗膜は膜厚の厚い試験板の方が、薄いものよりも $|Z|_{0.1\text{kHz}}$ が大きく低下していることがわかる。従って、温度勾配浸漬試験において、厚膜塗膜ほど水やイオン種を多く

吸収するため、バリア性の低下が顕著であると考察される。一方、**Fig.A2-3 (b)**におけるガラスフレーク塗膜の $|Z|_{0.1\text{kHz}}$ の浸漬前後の減少量は、膜厚に依らずほぼ同じであることがわかる。この結果は、ガラスフレークの添加によって、塗膜への電解質溶液の浸透が抑制できることを示唆している。

A2-3 ふくれの成長に関する定量的評価

Fig.A2-4に試験終了時の塗膜の表面観察結果を示す。上段はプライマー塗膜、下段はガラスフレーク塗膜である。本図ではやや見づらいものの、膜厚 950 μm のガラスフレーク塗膜を除く全ての塗膜でふくれが発生したことを確認した。また、ふくれの径は膜厚の厚いものほど大きかった。

生成したふくれの大きさと膜厚の関係を検討するため、最初にふくれサイズの目視測定を試みたが、目視では判別が難しく、定量化が困難であった。そこで、ふくれ部を通して水やイオン種が塗膜/素地金属界面まで到達すれば、素地金属で腐食反応が生ずるという考えのもと、素地金属における腐食痕跡の大きさを評価することとした。なお、Krongauz⁵⁾らは、ふくれが生じた塗膜に対して付着力試験を行い、塗膜を剥離して現れる素地表面の腐食痕跡紋様の直径とふくれの大きさの比較を行い、それらには相関があることを明らかにしている。付着力試験により、塗膜/素地金属界面が剥離したプライマー塗膜 (500 μm)、ガラスフレーク塗膜 (150, 350, 450 μm) の付着力は、1.5～2.0 MPa の範囲であった。試験前の接着力は 5.0 MPa 以上であったため、これらの塗膜では塗膜/素地金属の密着性は失われていると考えられる。また、上述以外の塗膜は、接着剤または接着剤/塗膜界面から剥離したため、付着力測定できなかった。これらについては、ハンマーとケレン棒を用いて塗膜を剥離して腐食痕跡を調べることとした。

Fig.A2-5に塗膜剥離後の表面状態を示す。本図より、全ての塗膜に

において、塗膜剥離後の素地表面には、大きさの異なる黒色の斑点紋様が点在していることがわかる。また、塗膜側の剥離面にも同じ形状の模様が確認された。また、斑点の周辺部（境目）は、プライマー塗膜の色と同等であったため、この部分において、塗膜/素地金属の接着力を保持していたものと推察される。次に、斑点部分の X 線構造解析を行った。**Fig.A2-6**に代表例として膜厚 450 μm のガラスフレーク塗膜と素地金属界面に生じた腐食痕跡を分析した結果を示す。本図から、鉄の腐食生成物である Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 のスペクトルが出現したことが確認される。従って、温度勾配浸漬試験により水分が塗膜/素地金属界面まで到達し、素地金属表面で腐食反応が生じたといえる。また、他の試験板に関しても、すべて同様の酸化鉄の存在が確認できた。なお、 TiO_2 のピークについては、塗膜顔料として使用されている成分が検出されたと考えられる。

これまで述べてきたことを踏まえると、プライマー塗膜及びガラスフレーク塗膜共に、膜厚の増加に伴い、斑点紋様が大きくなることが想定される。そこで膜厚と素地金属の平均腐食面積（斑点紋様の腐食生成物が存在した部分）の関係を検証した。結果を **Fig.A2-7** に示す。本図より、膜厚 950 μm のガラスフレーク塗膜を除き、膜厚と劣化面積の対数に直線関係があることがわかる。なお、膜厚 950 μm のガラスフレーク塗膜は、目視でふくれの発生が観察されなかったことから、塗膜/素地金属界面までの水やイオン種の侵入が抑制されており、腐食反応面積が小さかったと推察される。

次に、膜厚とふくれが発生するまでの時間の関係を検証した。村尾ら¹⁾は、温度勾配浸漬試験において、ふくれ発生までの時間を以下の (A2-1) 式で定義している。

$$t_b = \ln\left(\frac{N_0}{N_L}\right)k\left(\frac{\Delta T}{\tau}\right)^{-n} \quad (\text{A2-1})$$

ここで、 t_b はふくれ発生時間、 N_0 は初期の塗膜/素地金属界面の結合

点数， N_L はふくれ発生時の塗膜/素地金属の結合点数， k は結合切断の抵抗係数， ΔT は温度差， τ は膜厚，そして n は比例定数である。本式から，ふくれ発生時間 t_b および温度差を膜厚で除した値 $\Delta T/\tau$ の両パラメータの自然対数は，直線関係になると考えられる。この関係を，両対数でプロットした結果を **Fig.A2-8** に示す。本図より，ガラスフレークの有無に関わらず，温度差を膜厚で除した値 $\Delta T/\tau$ が増加するにつれて，ふくれ発生時間 t_b が減少する傾向にあることが示唆される。本試験では，温度差 ΔT は 20 °C で一定としたから，この結果は塗膜の種類に依らず，ふくれ発生時間には膜厚依存性があり，膜厚が厚くなれば，ふくれ発生までの時間が長くなることを示していると考えられる。

Appendix 2 参考文献

- 1) 伊藤大輔, 徳武皓也, 岡崎慎司, 石油タンク底板内面用重防食塗膜の劣化プロセス追跡-温度勾配下におけるふくれ成長の定量的評価-, 圧力技術, 54[1] (2016) 25.
- 2) 村尾篤彦 岡野嘉宏 大須賀昭一, エポキシ塗装鋼板の温度勾配下でのブリスター発生時間に及ぼすクロメート処理の効果, 材料と環境 44 (1995) 213.
- 3) B. R. Hinderliter, S. G. Croll, D. E. Tallman, Q. Su and G.P. Bierwagen, Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4505.
- 4) F. E. Bedoya, L.M. Gallego, A. Bermúdez, J. G. Castaño, F. Echeverría, J. A. Calderón and J. G. Maya, New strategy to assess the performance of organic coatings during ultraviolet-condensation weathering tests, *Electrochim. Acta* 124 (2014) 119.
- 5) V.V. Krongauz, S.R. Schmid and J.T. Vandenberg, Imaging in evaluation of polymer coatings adhesion to glass at high humidity, *Prog. Org. Coat.* 26 (1995) 145.

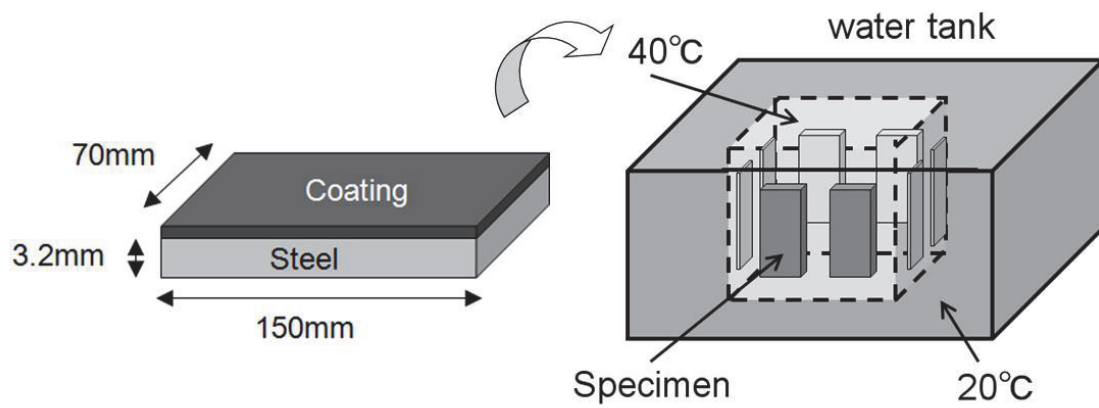


Fig. A2-1 Schematic diagram of immersion test under temperature gradient.

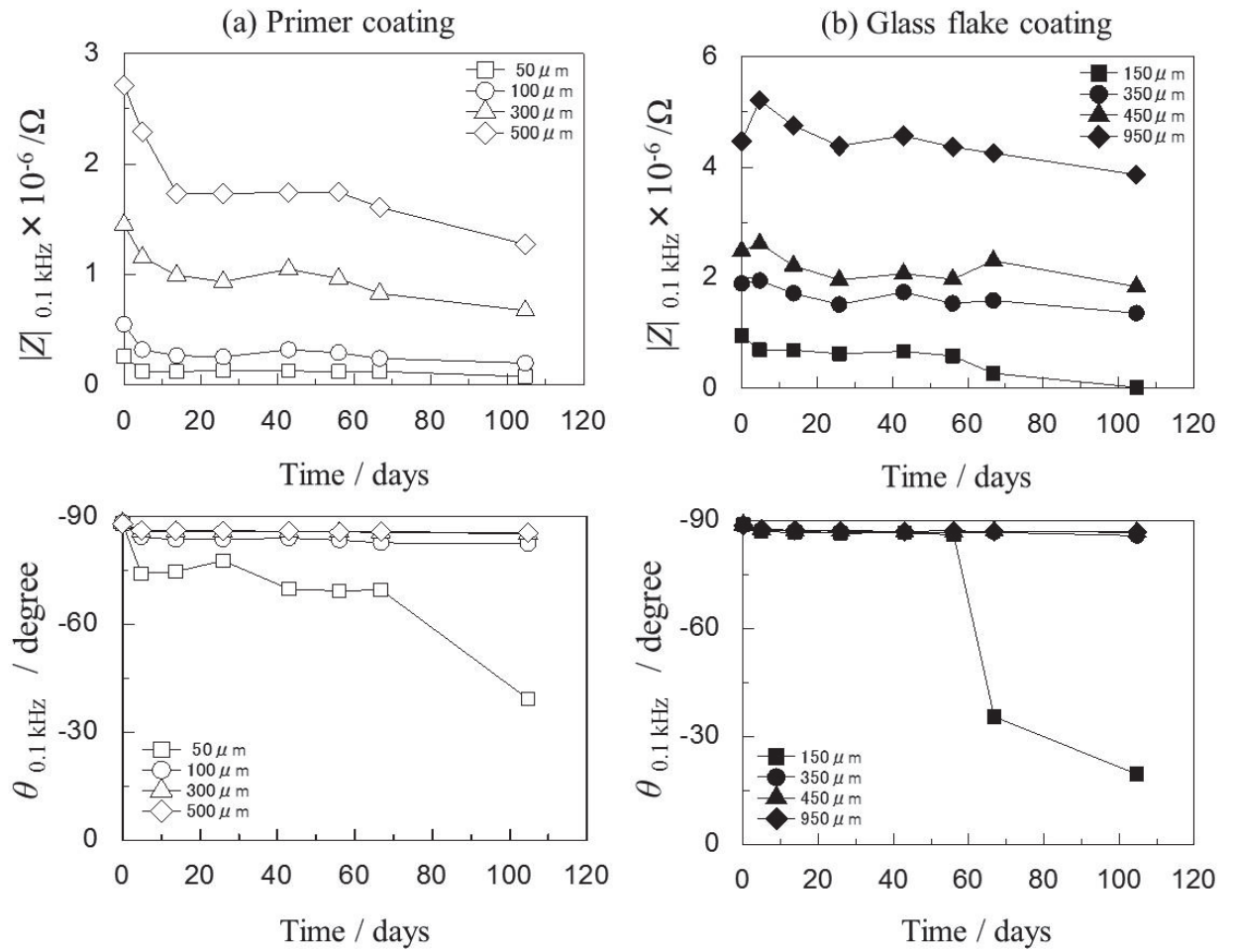


Fig. A2-2 Changes in the impedance modulus $|Z|$ and the phase angle θ at 0.1 kHz obtained for (a) primer coating and (b) glass flake coating.

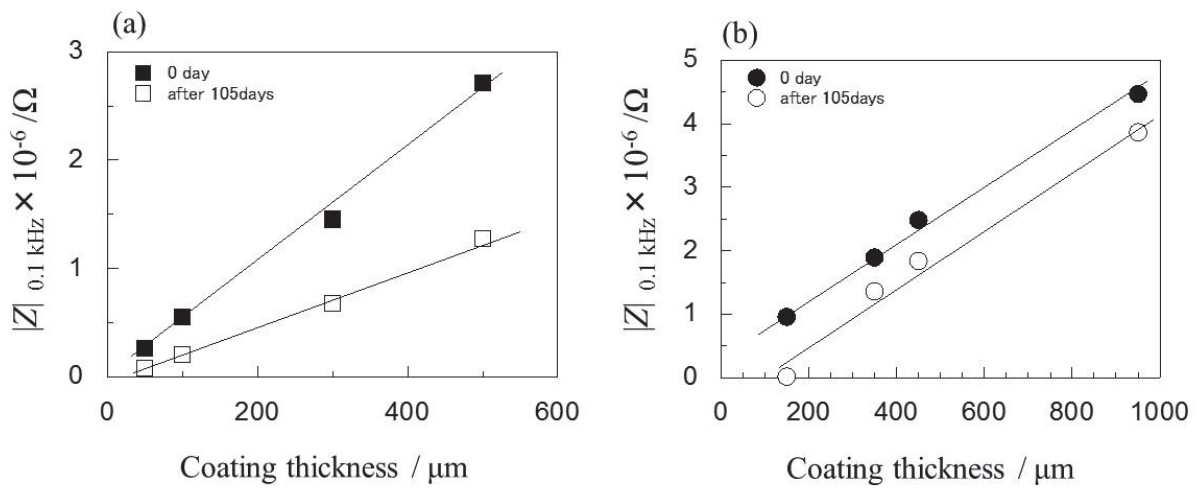


Fig. A2-3 Relationship between coating thickness and the impedance modulus $|Z|$ at 0.1 kHz in (a) primer coating and (b) glass flake coating.


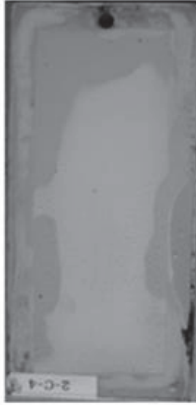






Coating thickness [μm]			
50	100	300	500
 blister	 blister	 blister	 blister
150 (50 + 100)	350 (50 + 300)	450 (50 + 400)	950 (50 + 900)
 blister	 blister	 blister	 no blister

Fig. A2-4 Surface conditions of coatings after immersion tests

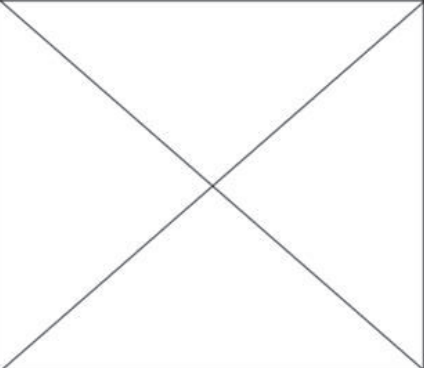
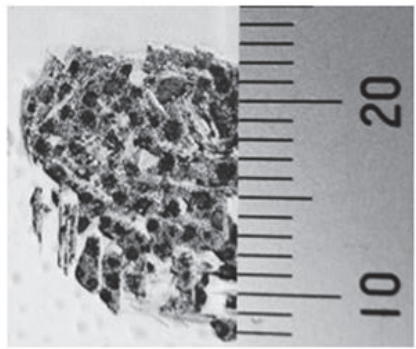
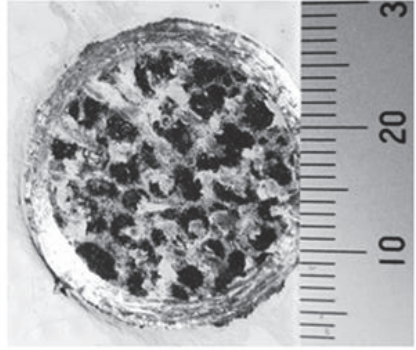
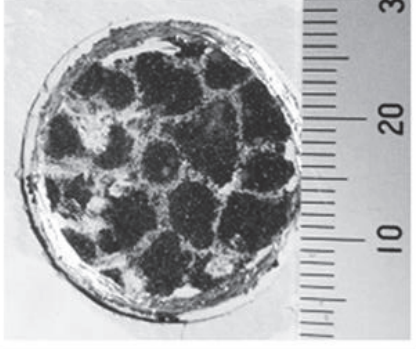
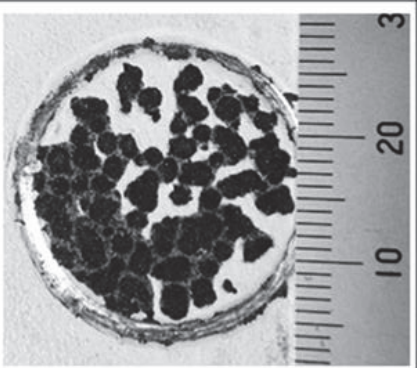
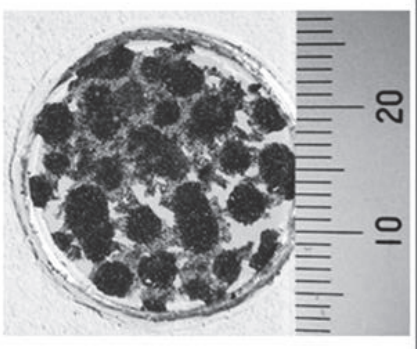
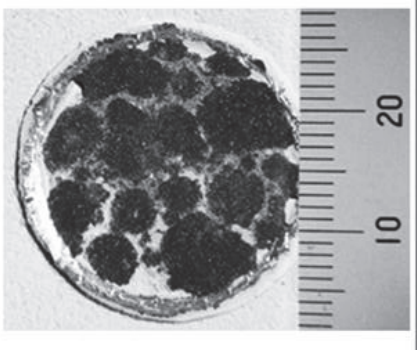
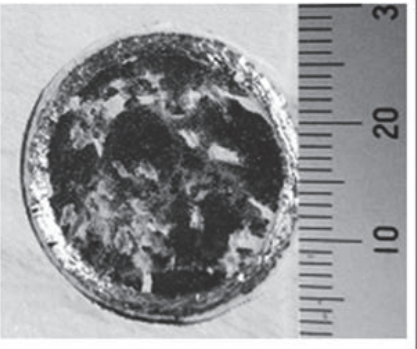
Coating thickness [μm]	
50	
100	
300	
500	
150 (50 + 100)	
350 (50 + 300)	
450 (50 + 400)	
950 (50 + 900)	

Fig. A2-5 Surface conditions of steel substrates under coatings.

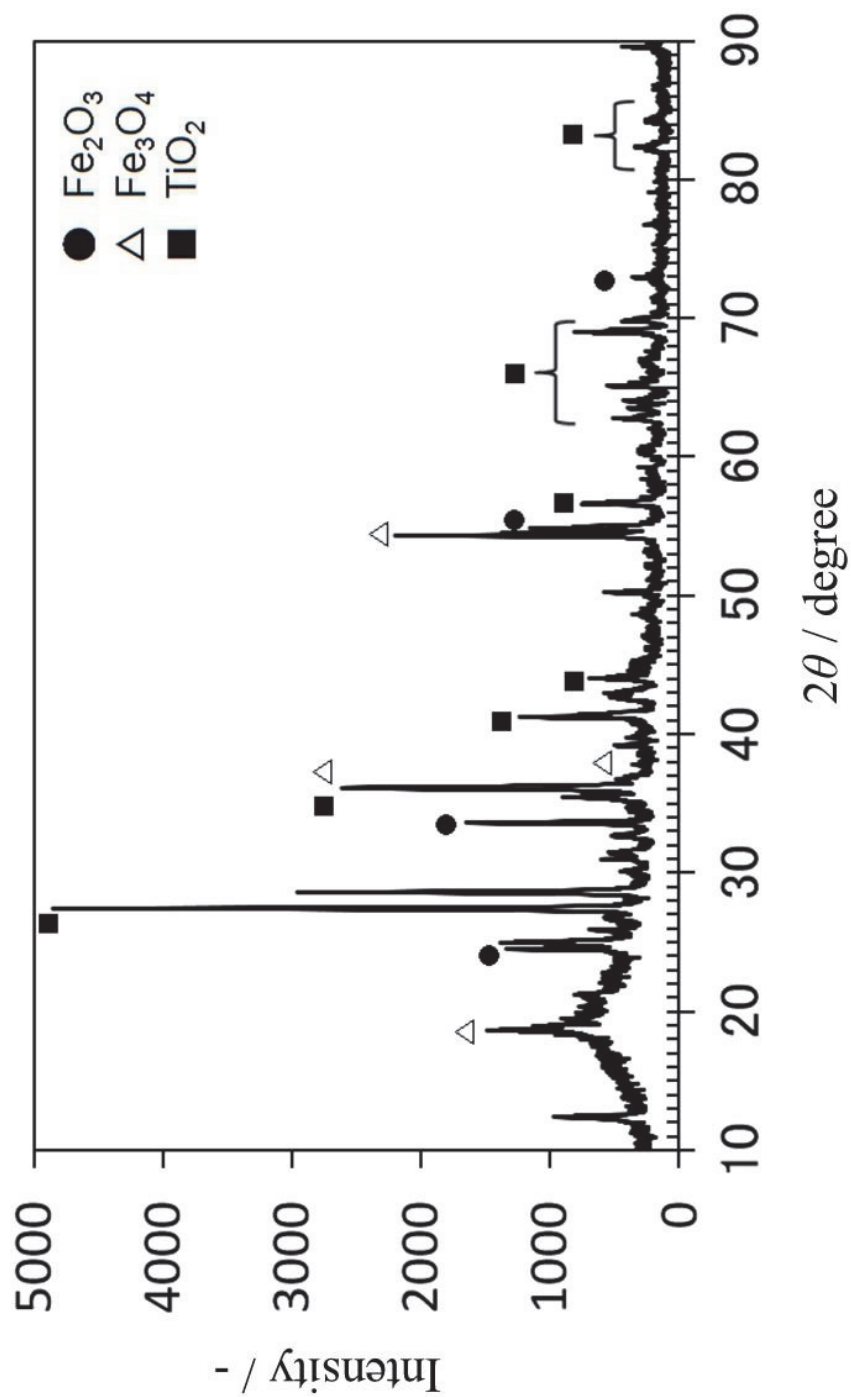


Fig. A2-6 Typical XRD pattern obtained from corrosion product under coating.

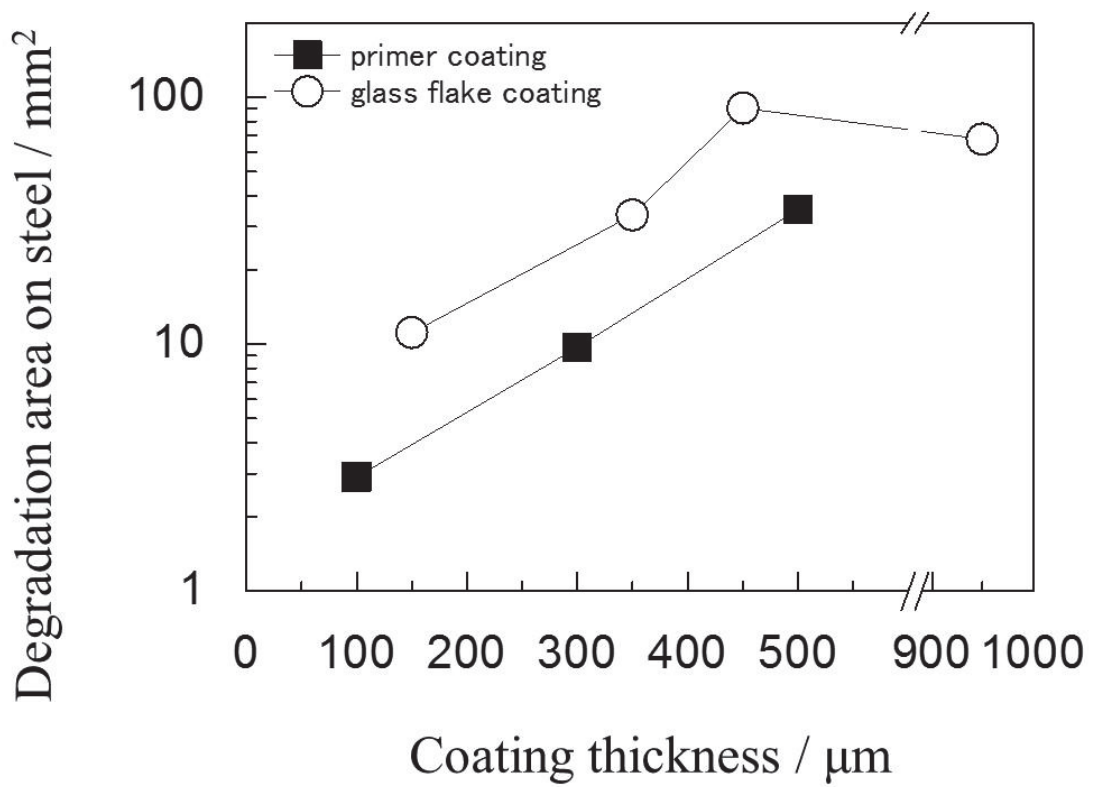


Fig. A2-7 Relationship between the degradation area on the steel substrate and coating thickness.

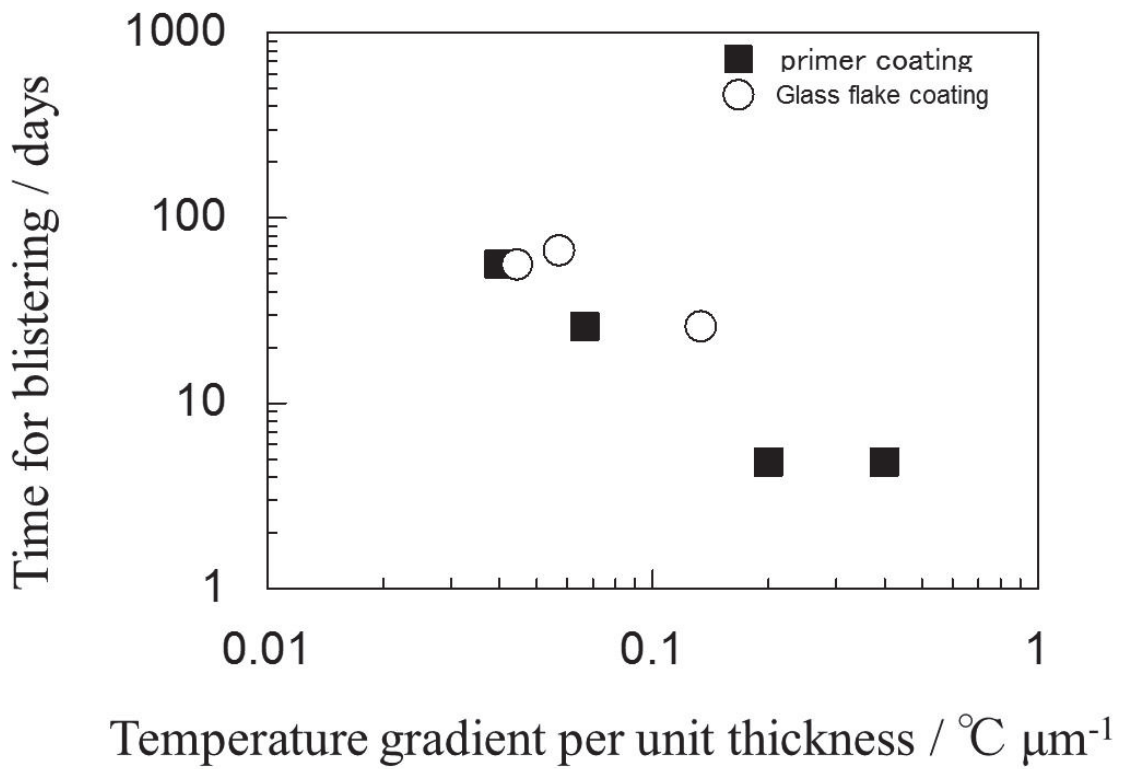


Fig. A2-8 Relationship between the time for blistering of the coating and the temperature gradient per unit thickness.