非接触型表面電位測定による塗膜下腐食の非破壊定量評価法の検討

研究代表者 物質・材料研究機構材料信頼性評価ユニット 主幹研究員 片山英樹

1. 緒 言

四面を海で囲まれている我が国では腐食による鉄鋼材料の劣化・損傷が大きな課題であり, 耐食性を保持する対策として古くから塗装や表面処理などが施されてきた。さらに近年では,ラ イフサイクルコストの低減やミニマムメンテナンス化が求められ,これらの長期耐食性を維持する ために適切なメンテナンスを行うことも重要になっている。

塗装や表面処理材料に対する劣化評価法は古くから提案されており,代表的な評価法とし て外観の目視観察や光沢測定,テープ剥離試験などがある。しかしながら,これらは主観的・破 壊的な評価法であることから,非破壊的かつ客観的な手法として,カレントインタラプタ法¹⁾や交 流インピーダンス法²⁻⁴⁾など電気化学的に評価する方法が提案されている。これらの手法は塗膜 劣化や塗膜下の腐食を非破壊で評価できる手法として非常に優れているが,測定に電解質 (液)が必要であることや劣化部の位置情報を得ることが困難,データの解釈が複雑など実用的 な評価法としては十分とはいえない。

電気化学パラメータによる反応解析を表面観察としてとらえる有効な手法の一つとして,表面 電位測定がある。近年では,大気環境下での金属の腐食研究に対し,従来の電気化学測定法 による電位測定が困難なことからケルビン法を原理とする非接触型の電位測定による研究例⁵⁻⁷⁾ が報告されている。塗膜下腐食の場合,塗膜の吸水後,その水分が塗膜と金属界面に到達し アノード部とカソード部に別れて剥離が広がることが知られており,劣化後の表面では電位分布 が生じることが予測される。すなわち,表面の電位測定は塗膜劣化や塗膜下腐食に対する定量 的な非破壊評価法として非常に有用なツールとなる可能性がある。

本研究では, 塗膜下腐食を模擬した試料や腐食試験を行った塗装鋼板について表面電位 測定を行い, 塗装鋼板の劣化評価に対する非接触型表面電位測定の有用性について検討した。

2. 非接触型表面電位測定

2.1 表面電位測定装置とその特性

表面電位の測定には,静電容量型表面電位計(ヒロコン株式会社製 表面反応測定装置 RM-201)を用いた。本研究で用いた表面電位測定装置の構成図を Fig.1 に示す。測定原理は, 振動容量法として知られるケルビン法 ⁸⁾とほぼ同様であるが,本装置では,プローブ内にあるチ ョッパーにより静電界の大きさを変化させ,検知プローブと試料金属との間に形成されるコンデ ンサー容量を変化させて測定を行う。したがって,振動容量型とは異なり用いるプローブ自体は 振動しない。プローブの検知開口部の直径は 3.3 mm である。本装置では定点測定のほか X-Y ステージでプローブを移動させることによりマッピング測定も可能である。 めっき(めっき厚さ;約 3µm)の 一部を希硫酸により溶解して下地 の炭素鋼を露出させた電気亜鉛 めっき鋼板(Fig.2 参照)について, 表面電位測定を行ったときの電位 プロファイルを Fig.3 に示す。ここ では鉄の表面電位を 0mV とした。 電位プロファイルにおいて, 亜鉛 は鉄よりも約 500mV 卑な電位を示 しており, この関係は亜鉛と鉄との



腐食電位の関係と一致する。また, 亜鉛めっきと炭素鋼との境界について, 試料ではその境界 が明らかなのに対し電位プロファイルでは亜鉛と炭素鋼の中間の電位を示す領域が観察され た。これは本測定装置における位置分解能を示すものであり, 電位プロファイルから 1mm から 2mm 程度になると判断できる。



Fig.3 Fig.2 の試料の表面電位プロファイル

2.2 表面電位差におよぼす電極間距離の影響

Fig.2 に示した試料を用いて試料-プローブ間距離(電極間距離)に対する表面電位差の変化について調査した。プローブの位置を固定し,試料の高さをマイクロメータ付きの Z ステージにより変化させて試料-プローブ間距離を調整した。

亜鉛めっき鋼板における亜鉛と鉄の表面電位差と電極間距離との関係を Fig.4 に示す。ここでは,鉄の表面電位を0mV,初期の電極間距離を約500μmとした。初期の電極間距離において,亜鉛は鉄よりも約500mV卑な電位を示しており,この関係は亜鉛と鉄との腐食電位の関係と

一致する。電極間距離を変化させたときの亜鉛と鉄の表面電位差をみると、電極間距離が変化

しても亜鉛と鉄との電位の関係 (亜鉛が鉄より卑な電位)および電 位差はほとんど変わらず,電極間 距離が約 2.0mm 以内であれば, 表面電位差に影響をおよぼさない ことがわかった。すなわち,測定の 際に多少の電極間距離の違いが 生じても表面が変化しない部分の 電位を基準として電位差を測定す れば,試料間のデータを精度良く 比較できることがわかる。以下,本 研究で示す表面電位は基準とな る表面電位を0mVとする相対的な 値とした。





2.3 塗膜上の表面電位

塗膜の有無による表面電位の変化につい て調べるため、3cm x 5cm の炭素鋼を下地金 属とした塗装鋼板の表面電位測定を行った。 炭素鋼の表面をエタノールで脱脂した後、半 分の面積について市販のクリアおよび黒色 のアクリルラッカー((株)カンペハピオ製)で スプレー塗装した。用いた試料の模式図を Fig.5 に示す。塗膜厚さはスプレーの回数に より調整し、実際の塗膜厚さは電磁膜厚計に より測定した。

Fig.6 に塗膜厚さに対する塗装鋼板の表 面電位の変化を示す。ここでは、裸の炭素鋼 部分の表面電位を 0mV とした。塗装色に関



Fig.5 測定に用いた塗装鋼板の模式 図:(a)上から見た図,(b)横から見た図

係なく、塗膜厚さが厚くなるにしたがって塗装鋼板の表面電位は貴に変化し、約 12 μ m 以上で はほぼ一定の電位を示した。塗膜上の電位について、Fig.5 に示した試料の場合、塗膜部と下 地鋼板部で塗膜厚さ分だけ電極間距離が異なるため、その影響に起因することも考えられる。 実際、電極間距離を変化させると測定対象の面積が変化するため、表面電位は変化する。しか しながら、例えば約 350mV の電位差を生じさせるためには電極間距離を約 1500 μ m 変化させ る必要があり、Fig.6の結果と比較すると、得られた電位は電極間距離の影響によるものではなく、 塗膜を含めた表面電位を示して いるといえる。これについて, Nazarovら⁹は,走査型ケルビンプ ローブにより種々の塗装材料の表 面電位を測定し,塗膜と金属とで 表面電位に差があることを示して おり,本研究での結果と一致す る。



Fig.6 塗膜厚さに対する表面電位の変化

3. 表面電位測定による塗膜下腐食の評価

3.1 塗膜下腐食模擬試料

塗膜下腐食を模擬するため,3cm x 5cmの炭 素鋼表面にあらかじめ 0.5M NaCl 水溶液を 30 µ1滴下し,表面の一部を腐食させた(Fig.7 参 照)。腐食試験後,表面に析出した NaCl をイオ ン交換水で十分洗い流し,乾燥後,塗膜厚さが 約20µmになるようにクリアのアクリルラッカーを スプレーし,塗膜下腐食模擬試料を準備した。 また,塗膜下腐食部の位置と大きさを確認する ため,デジタルカメラを用いて試料表面を撮影 した。



20mm

塗装前後の試料について,実験室内(20℃, Fig.7 塗膜下腐食模擬試料の外観約40%RH)で表面電位分布測定を行った。プローブの走査ステップを1mmとし,移動1秒後の 電位を測定データとした。測定範囲はFig.7 中の点線で囲った範囲(20mm x 20mm)である。

3.2 塗膜下腐食模擬試料における表面電位分布

Fig.8に炭素鋼の一部をあらかじめ腐食させた試料について,塗装前後での表面電位分布を 示す。ここでは腐食していない健全部(塗装鋼板では塗膜健全部)を 0mV とした。塗装前の試 料において,あらかじめ腐食させた部分の電位は,健全部と比較して貴な値を示し,その位置 および大きさも正確に検出できることがわかった。塗装後の試料においてもあらかじめ腐食させ た部分の電位は健全部と比較して異なっており,また,その形状・サイズも,塗装前の外観写真 とよく一致した。

一方,黒色塗装前後での表面電位の結果もクリア塗装と同様の結果が得られており,塗装の 色に関係なく腐食部の劣化を正確にとらえることができることが確認された。以上のことから,表 面電位の測定により塗膜下における腐食部分の劣化を非破壊で定量的に評価可能であること がわかる。



Fig.8 塗膜下腐食模擬試料における塗装前後での表面電位分布

4. 表面電位測定による塗装鋼板の劣化評価

4.1 実験方法

下地金属には 3cm x 5cm の炭素鋼を用いた。エメリー紙により 2000 番まで研磨を行い,表面 をエタノールで脱脂した後,クリアのアクリルラッカーをスプレー塗装して塗装鋼板を作製した。 塗膜厚さは約 7 μ m と約 20 μ m の 2 種類を用意し,塗膜厚さの影響も調査した。

腐食試験は,実験室内環境下(20℃,約40%RH)で0.5 M NaCl 水溶液の液滴20µ1の滴 下と乾燥を繰り返すことにより行った。液滴の初期の大きさは直径約8 mm であり,試料表面に NaCl 水溶液を滴下して完全に乾燥するまでの時間は,上記環境下で約4時間であった。

表面電位測定は所定の腐食試験サイクル後, 試料表面に析出した NaCl の結晶をイオン交換水で洗い流し, 表面を十分乾燥させた後に実験室内環境下(20℃,約40%RH)で行った。プローブの走査ステップを1mmとし,移動1秒後の電位を測定データとした。測定範囲は20mm x 20mm であり,滴下した液滴が測定範囲のほぼ中央になるようにプローブをセットした。

4.2 表面電位分布測定による塗装鋼板の劣化評価

作製した塗装鋼板について, 乾湿繰り返し腐食試験を行ったときの表面電位分布の変化を Fig.9 および 10 に示す。Fig.9 は塗膜厚さが約 7 μ m, Fig.10 は塗膜厚さが約 20 μ m の塗装鋼 板の結果であり, ここでは下地鋼板の表面電位を 0mV とした。 塗膜厚さが約 7 μ m の塗装鋼板



Fig.9 塗膜厚さが約 7µm の塗装鋼板について, 乾湿繰り返し 腐食試験を行ったときの表面電位分布の変化

において, 乾湿繰り返し 1 サイクル後に液滴を滴下した部分が健全部と比較して卑な電位を示 し, その領域はおよそ直径 5mm 程度であった。この領域は乾湿繰り返しサイクル数の増加ととも に拡大し, 5 サイクル後に直径約 12mm の電位変化部の領域が観察され, それ以降はほとんど 変化しなかった。このサイズはプローブの位置分解能から, 初期に滴下した液滴とほぼ同じ大き さであると考えられる。また, 腐食試験後の塗装鋼板について目視により表面観察を行った結 果, 5 サイクル後に下地鋼板からの腐食が観察されており, 表面電位の変化は5 サイクルまでは 塗膜の吸水による塗膜劣化, 5 サイクル以降は塗膜劣化と塗膜下腐食の両方が起因していると 考えられる。一方, 塗膜厚さが約 20 μ m の塗装鋼板では 3 サイクル後に電位変化部が観察され, その後, 塗膜厚さが約 7 μ m の塗装鋼板と同様に乾湿繰り返しサイクル数の増加とともに拡大し た。下地鋼板からの腐食は 15 サイクル後に確認された。

巨視的な傷やピンホールなどの金属露出面のない塗装鋼板を海水などの電解質溶液中へ浸 漬すると、塗膜に水や酸素などが吸水・透過した後、塗膜/金属界面で水層が形成され塗膜下 腐食が発生する。塗膜の吸水について、Funkeら¹⁰⁾は25µmから100µm厚の塗膜に対して1 日あたり0.96~11.5mg/cm²の水の透過があると報告しており、十分に乾燥した状態でも一昼夜 程度で飽和状態に達すると考えられる。本研究において、電位変化部が観察されるまでの乾湿 繰り返しサイクル数が塗膜厚さにより異なっていたが、これは塗膜厚さが薄いほど液滴滴下の影



Fig.10 塗膜厚さが約 20 µm の塗装鋼板について, 乾湿繰り返 し腐食試験を行ったときの表面電位分布の変化

響が大きいことに起因しており、リーズナブルな結果といえる。

一方, サイクル数の増加による電位変化部の領域の拡大については, 液滴の乾燥過程によ り説明できる。本研究の乾湿繰り返し腐食試験において液滴の乾燥過程を目視で観察した結 果, 半球状の液滴は周囲から乾燥が始まり, 乾燥時間とともに球の半径が小さくなっていくのが 観察された。すなわち, 本研究の乾湿繰り返し腐食試験では, 液滴の中央部と周辺部で濡れ時 間が異なると考えられる。したがって, より濡れている時間の長い中央部から塗膜劣化が始まり, サイクル数が増えるにつれて徐々に周辺部に拡大したと考えられる。また, 約7μmの塗装鋼板 では5サイクル,約20μmの塗装鋼板では15サイクルまで電位変化部の領域の拡大が観察さ れたが, これは塗装鋼板の耐食性(特に塗膜劣化)に塗膜厚さが大きく影響するということが示 唆された結果である。

5. 結 言

塗膜下での劣化を模擬した塗装試料や腐食試験を行った塗装鋼板について表面電位測定 を行い,塗装鋼板の劣化評価に対する非接触型表面電位測定の有用性について検討した。そ の結果,塗装鋼板においても表面電位を測定することができ,また表面電位測定により塗膜下 腐食部や塗膜劣化部を検出することができた。すなわち,表面電位測定は塗装鋼板の非破壊 劣化評価法として,非常に有用なツールとなり得ることがわかった。

謝 辞

本研究は, JFE21 世紀財団の技術研究助成を受けて行ったものである。ここに記し, 感謝の意 を表する。

文 献

- 1) 佐藤 靖, 星野 稔, 田辺弘往:防食技術, 28, 524(1979).
- 2) L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade and H. Takenouti: Surf. Technol., 4, 237 (1976).
- 3) M. W. Kendig, F. Mansfeld and S. Tsai: Corros. Sci., 23, 317 (1983).
- 4) 水流 徹, 浅利満頼, 春山志郎:金属表面技術, 39, 2(1988).
- 5) M.Stratmann and H.Streckel:Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92, 1244(1988).
- 6) M. Stratmann, H. Streckel: Corros. Sci., 30, 681(1990).
- 7) 山下正人,長野博夫;日本金属学会誌, 61, 721(1997).
- 8) L.Kelvin: Phil. Mag., 46, 82 (1898).
- 9) A. P. Nazarov, D. Thierry: *Electrochim. Acta*, 49, 2955 (2004).
- 10) W. Funke and H. Haagen: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 17, 50 (1978)