テラヘルツ波による塗膜下腐食検出と複雑光応用の可能性

布施 則一

電力中央研究所 (〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂2-6-1)

Corrosion Detection Using Terahertz Waves and Availability of Laser Chaos Application

Norikazu FUSE

Central Research Institute of Electric Power Industry, 2-6-1 Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-0196

(Received November 18, 2016)

The applicability of terahertz waves to the detection of rust under coatings is discussed, focusing on the electromagnetic waves generated from chaotic multimode semiconductor laser oscillations. The corrosion states of steel used for the cross-arms of electric transmission lines are provided as maps with a special resolution down to the sub-mm level to reveal transfection of rust fluid. These analyses are made possible by the chemical structure of rust, which shows an absorption band tail in the terahertz frequency region. Terahertz waves generated by the optical excitation of photoconductive antennas using a chaotic laser show that the absorption band tail extends to around 180 GHz. Chaotic laser systems using small and inexpensive semiconductor lasers are potentially promising tools for detecting underfilm corrosion.

Key Words: Underfilm corrosion, Terahertz waves, Spectral analysis, Surface scattering, Chaotic oscillation

1. はじめに

送・変電設備では、構造物やタンク容器材として鋼材が広く用いられる。これら鋼材には、防食を目的に亜鉛めっきや塗装が表面に施されている。しかし、経年とともに塗装に亀裂などが入り、塗膜下腐食が誘発される。そのため、屋外電力設備の鋼材発錆は高経年化対策課題の1つとなっている¹⁾。塗膜下腐食が進むと、現場で錆を取り除くケレンの難易度が高まり、費用と時間がかかる。また、鋼材と防食塗膜の接着性といった品質確保も難しくなる。そのため、一般的には、塗膜劣化が進行する前の塗替えが推奨される。

ただし、高経年設備の増大や、コスト削減等の影響で、塗替え等の工事は従来のように進んでいない。これは、点検等により対策の優先度を決定し、工事量を平準化することが求められていることを意味する。塗膜下腐食では、評価領域の塗膜性能が良好でも、錆汁等の塗膜下での染み込みなど、近隣の腐食状態の影響を受ける可能性がある。このような塗膜下での発錆とその進展に関する知見は、効率的な補修作業計画の立案や鋼材の寿命延伸に貢献できると期待される。このための2次元的な腐食検出には、電磁波の適用が有効である。

各種金属酸化物は、その化学構造由来の固有吸収スペクトルをテラヘルツ (THz) 帯に有することから、THz波により塗膜下の腐食を検出することができる²⁻⁶⁾。本稿

では、筆者らの取り組み⁷⁻¹¹⁾の一部を紹介したのち、スペクトル解析および計測技術の観点から腐食の検出に適する電磁波の周波数帯について議論する。また、実際の計測に際しては、光源の安定性、システムの低価格化、狭い空間の評価ができるような小型プローブが必要となる。これらを解決する可能性の1つとして、レーザーカオスにより発生されるTHz波の利用について議論する。

2. THz波による塗膜下腐食の検出

2.1 鉄塔廃材に対するTHzイメージング

太平洋沿岸の送電鉄塔で架空地線腕金に用いられたL字アングル鋼(長さ74 cm)に対しTHz波を照射し、その反射強度分布 (THzイメージ) を測定した¹⁰⁾。ここでは、Advanced Photonics製T-ray 4000¹²⁾を用い、フェムト秒レーザー励起による時間幅約0.8 psのTHzパルス波を光源に、0.5 mmピッチで時間領域分光法により各点での反射波形を取得した。分析部材の外観をFig. 1(a)に示す。海風を受ける面において塗膜が消失している一方、他の面では塗膜が残存する。すなわち、面方位により環境因子の寄与度が異なる。

よく知られるように、防食塗膜に用いられるエポキシ樹脂などの有機高分子はTHz波に対し良好な透過性を示す。その一方、THz波は鉄錆には強く吸収される。したがって、イメージング測定において、反射THz波が減衰

している領域には腐食生成物が存在すると推定できる。結果を示すFig. 1(b)によれば、塗膜残存面でも腐食面と同程度にTHz波反射が弱いことが分かった。これにより、塗膜残存部にも腐食が侵入している可能性が示唆される。一方、試料上部の塗装面では、他部材が海風を遮ったためTHz波反射が強い。そのため、海塩付着の差異が腐食進展に大きな影響を与えていると考えられる。なお、試料上下に存在するボルト穴付近では亜鉛が露出している。ここが塗装施工されなかったのは、供用時に他部材と接合していたためと推定される。この接合部では反射が強く、腐食因子の浸入が少なかったことが示唆される。

Fig. 1(b)の黒実線に沿って測定したTHz波反射時間波形をFig. 2に示す。第1波は各地点での表面反射波に由来し、その反射振幅は塗膜、鉄錆あるいは亜鉛めっきの屈折率 n により決定される。これに続く第2、第3波との時間差から、塗膜と腐食の膜厚はそれぞれ170、110 μm と求まり、この値は電磁膜厚計による計測値と概ね一致した。

Fig. 1 Appearance (a) and THz reflection intensity distribution (b).¹⁰⁾ The sample was cut along the red lines shown in (a), which resulted in weak THz reflection at these lines. I and I_0 at the color-bar caption in (b) are the incident and reflected intensities of THz waves, respectively.

2.2 腐食検出に適する周波数領域の検討

セラミック光源を利用したフーリエ変換THz周波数帯分光光度計(JASCO, VIR-F)¹³⁾を用い、この波数帯における種々の鉄錆の吸収スペクトルを計測した。結果をFig. 3に示す⁷⁾。黒錆として知られる Fe_3O_4 は 350 cm^{-1} と 570 cm^{-1} に特徴的な吸収バンドを示す。一方、赤錆である $\gamma\text{-FeO(OH)}$ は 220 , 270 , 360 , 470 cm^{-1} に吸収バンドを示す。これらスペクトルはポリエチレン粉末中に高純度の錆粉末を数%添加したペレットに対し、透過光学系により測定した。計算された吸光度が3を超えるものもあるなど、この試料によりTHz波が数桁減少する事実は、鉄錆によるTHz波吸収が非常に強いことを示唆している。Fig. 2の撤去部材からのTHzパルス波の反射において、第3波は腐食層最深部からの反射である。 $z = 2.8$, 4.4 cm での波形では、これが現れる時間が遅く、この地点での腐食層が厚いことが示唆される。実際、このときの第3波の振幅は弱く、腐食層によるTHz波吸収も大きいことが分かる。

Fig. 1, 2の測定に用いたTHzパルス波の中心周波数体

Fig. 2 Time-of-flight amplitude spectra of reflected THz wave collected along the "Position z " shown in Fig. 1(b). Colors in green, brown, and red represent spectra obtained at a surface with its coating intact, at a rusted surface, and at a ZnO-coated surface, respectively. The amplitude is normalized by the incident THz waves.

Fig. 3 Absorption spectra of several iron molds in powder form observed using THz-TDS and FT-THz system with the transmission method.⁷⁾

は概ね0.7 THz付近にある。したがって、得られたイメージング結果は鉄錆の吸収バンドの裾による吸収を利用したものである。この状況でも、腐食層が厚い場合には反射THz波は激しく減衰する場合がある。そのため、腐食が激しく、長い探査深度が求められる部材においては、さらに周波数の低いTHz波の利用が求められると考えられる。

ところで、塗膜下に腐食が生じる場合、部材表面には凹凸が発生し、これがTHz波の散乱要因になる。実効反射率 R は凹凸面各点からの反射波の位相差の合成で得られる。表面変位分布が正規分布に従うと仮定できるとき、 rms 表面粗さ δ の影響はDebye-Waller因子として知られる次式で表される¹⁴⁾。

$$R = R_s \cdot \exp[-(4\pi\delta f/c)^2] \quad (1)$$

そのため、高い周波数成分を持つTHz波では、腐食による吸収以外にこの散乱による減衰についても考慮する必要がある。上式の対数より、実行反射率の自然対数である $\ln R$ を f^2 に対してプロットすると、傾きが $-(4\pi\delta/c)^2$ となる。詳細は既報¹¹⁾に譲るが、Fig. 2の計測を行った領域において、表面反射波を対象に上記 $\ln R$ - f^2 解析を行い、 δ 評価を行った。一例としてFig. 2の $z = 3.6$ cmで得た波形に対する解析結果をFig. 4に示す。ここでの傾きは -0.53 THz²となり、 δ は約17 μ mとなった。なお、このスペクトル解析に際しては、解析対象である表面からの反射波のみを抽出して行った。測定面全体での解析の結果、裏面に腐食が存在すると推定される領域において、塗膜表面の δ は概ね20 μ mと推定された。式(1)によれば、1.5 THzの電磁波はその80%が散乱される。一方、照射電磁波の周波数が0.3 THzまで低ければ、表面散乱による減衰は6%程度に留まる。低周波THz波が表面形状の影響を受けにくいことは、①腐食層の奥まで探査が

Fig. 4 Plot of $\ln R$ vs. f^2 , analyzed for the waveform obtained at position $z = 3.6$ cm in Fig. 2.

見込まれるとともに、②得られる反射強度分布は散乱影響の補正をせず、直読でも腐食状況を示すことになる。

3. レーザーカオスより発生されるTHz波の可能性

鉄錆によるカオス光励起THz波の減衰度合いを評価すべく、Fig. 5の光学系^{15,16)}を利用した。半導体レーザーからの出力光は、ビームスプリッタBS₁とその先にある外部鏡で戻され、この光学的遅延帰還によりカオス発振がなされる。半導体レーザーは廉価で小型であるが、そのまま光伝導アンテナ(PCA)に入射する場合、発生するTHz波は帯域が狭く、安定性に問題がある。一方、励起光源をカオス光にすると、THz波の帯域および線幅が拡大され、また、安定化する。カオス光は短時間ではモードホップが激しく発生し、光スペクトルは安定しない。しかし、多モード化することで、いずれかのモード間で光ビートが発生するため、時間平均のスペクトルは安定することになる^{16,17)}。

THz波発生側のPCA(ギャップ幅5 μ mのダイポールアンテナ)にはロックイン検出のための交流電圧(40 kHz, 100 V_{pp})が加えられ、励起光の縦モード間のビートによる揺らぎによって、THz波が発生する。一方、検出側では可動レールによりレーザー光のTHz波に対する時間遅延を変化させ、PCA上で両者の相互相関を取る。検出信

Fig. 5 Experimental setup for THz generation and detection using laser chaos. M, BS, and P stand for mirror, beam splitter, and prism, respectively.^{15,16)}

号はロックインアンプ(時定数 300 ms)を通し、電流として取り出される。本章では、このsub-THz波の錆粉末による減衰効果の研究¹⁸⁾について、その概要のみを述べる。

光路長1 mmのパイレックスガラスセルに Fe_3O_4 粉末を充填し、THz波の減衰を評価した(Fig. 6)。BS₂で分割した後の検出用光伝導アンテナまでの2つの経路の距離が一致したとき、その相互相関が最大となる。今回は、時間遅延215 psあたりでTHz波出力が最大となった。セルに粉末を充填したとき、波形は3.7 ps程度遅れて観測された。このときのTHz波は、特に210–300 ps、420–460 psの間で減衰している。この時間波形のフーリエ変換により、光強度の周波数スペクトルを得た(Fig. 7)。半導体レーザーの縦モード間隔が47.5 GHzであり、主たるTHz波出力も、この間隔で発生している。ノイズレベルと比較すると、縦モード間隔の6倍の0.28 THz付近までの発生が検出できる。腐食粉末によるTHz波減衰は、4倍波以降にて認められる。このことは、Fig. 3に示される Fe_3O_4 の吸収バンドの裾が概ね180 GHz付近まで広がっていることを示唆している。

電磁波を用いた塗膜下腐食検出は、70 GHz帯のミリ波の利用から検討されてきた¹⁷⁾。このような低周波電磁波は、Fig. 7からも理解されるように腐食に対する感度が弱い。その結果、より高周波数側のTHz波に検討が移っていった。ただ、前章の議論のように、高周波数THz波は腐食生成物に強く吸収される上、表面散乱の影響も受けやすい。レーザーカオスを用いたTHz波は、その中間の周波数帯の出力を有する。Fig. 6, 7で確認された Fe_3O_4 によるTHz波の減衰は、この電磁波が腐食検出に利用できることを示している。ここで減衰が確認された最低周波数である0.18 THzでは、表面粗さ20 μm の場

Fig. 6 Time series of THz wave. Waveforms in black and red were obtained by filling air and Fe_3O_4 powder in the sample cell, respectively.¹⁸⁾

Fig. 7 Intensity spectra of THz wave. Notations for curves are given in the caption of Fig. 6.¹⁸⁾

合の減衰は2%程度であり、殆ど無視できる。安定出力が見込まれるレーザーカオス発生THz波は、励起光源が廉価であることなどの点も含め、塗膜下腐食検出システムの要素技術として期待できる。

4. 結 び

電磁波による塗膜下腐食評価としての、レーザーカオスTHz波の適用可能性について検討した。以下に得られた知見をまとめる。

- ・フェムト秒レーザー励起によるTHz-TDSシステムを用い、塗装された鉄塔廃材に対するTHzイメージングを行った。その結果、THz波は様々な塗膜下腐食様相を明らかにする有効な分析手法であることが明らかとなった。
- ・光学的遅延帰還によりカオス発振させた半導体レーザーを励起光源としたTHz-TDSシステムにおいて、ダイポールアンテナを使用した場合、47.5 GHz–0.28 THzのTHz波が発生する。このうち、180 GHz以上の成分が Fe_3O_4 によって減衰したことから、レーザーカオス発生THz波は、塗膜下腐食検出システムの要素技術として有望であることがわかった。

謝 辞

本研究の一部は、福井工業大学の桑島准教授、情報通信研究機構の福永氏と水野氏、(株)アドバンテストの山下氏、西名氏、今村氏の協力の下で実施された。また、本研究はその全般に亘り電力中央研究所 福地上席研究員より貢献を得た。

参考文献

- 1) 架空送電設備の鋼材腐食・摩耗現象調査専門委員会 編：電気学会技術報告 **1163** (2009)。
- 2) R. F. Anastasi, E. I. Madaras, J. P. Seebo, S. W. Smith, J. K. Lomness, P. E. Hintze, C. C. Kammerer, W. P. Winfree, and R. W. Russell: *Nondestructive Characterization for Composite Mater., Aerosp. Eng., Civil Infrastructure, and Homeland Secur.* 2007 (San Diego, USA) 65310W.
- 3) T. Kurabayashi, S. Sakai, and K. Fujino: *proc. 35th Int. Conf. Infrared Millimeter and THz Waves* (Rome, Italy) p. 1.
- 4) M. Komatsu, R. Sato, M. Mizuno, K. Fukunaga, and Y. Ohki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 122405.
- 5) Y. Oyama, T. Yamagata, H. Kariya, T. Tanabe, and K. Saito: *ECS Trans.* **50** (2013) 89.
- 6) 中村 悠太, 假屋 英孝, 佐藤 明宏, 田邊 匡生, 西原 克浩, 谷山 明, 中嶋 かおり, 前田 健作, 小山 裕: *材料と環境* **63** (2014) 504.
- 7) N. Fuse, T. Fukuchi, T. Takahashi, M. Mizuno, and K. Fukunaga: *IEEE Trans. THz Sci. Technol.* **2** (2012) 242.
- 8) N. Fuse, T. Fukuchi, T. Takahashi, M. Mizuno, K. Fukunaga, and T. Okamoto: *IEEJ Trans. Fundam. Mater.* **132** (2012) 709.
- 9) 布施 則一, 福地 哲生, 水野 麻弥, 福永 香: *電気学会論文誌A* **135** (2015) 241.
- 10) N. Fuse, A. Naganuma, M. Mizuno, K. Fukunaga, T. Fukuchi, and Y. Hori: *Corrosion* **71** (2015) 1387.
- 11) 布施 則一, 福地 哲生: *to appear in 電気学会論文誌A (基礎・材料・共通部門誌)* **137** (2017) p. 158.
- 12) I. Duling and D. Zimdars: *Nat. Photonics* **3** (2009) 630.
- 13) K. Fukunaga: *THz Technology Applied to Cultural Heritage in*

- Practice* (Springer Japan, 2016) p. 11.
- 14) P. Debye: *Annalen der Physik* **348** (1913) 49.
- 15) 栗島 史欣：第60回応用物理学会春季学術講演会 (2013) 30a-D1-1.
- 16) 栗島 史欣：光学 **43** (2014) 223.
- 17) 栗島 史欣：レーザー研究 **39** (2011) 502.
- 18) F. Kuwashima: private communication.
- 19) S. Kharkovsky and R. Zoughi: *IEEE Instru. Meas. Mag.* **10**(2) (2007) 26.