表面電位計測による材料損傷評価

升 田 博 之*

*物質・材料研究機構 材料研究所 (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)

Evaluation of Damage on Material by Surface Potential Measurement

Hiroyuki MASUDA*

*Materials Engineering Laboratory, National Institute for Material Science (1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047)

Key Words : Surface Potential, Atmospheric Corrosion, KFM, Monitor

1. はじめに

材料損傷は腐食などの電気化学的なものと疲労, クリープなどの力学的なものに大きく分けられる。腐食損傷を例にとっても損傷による補修や新たな建築などに必要なコストやエネルギーの消費は非常に大きく, 損傷のモニターや適切な寿命予測が可能であればトータルのエネルギーの消費を大きく抑えることができるのではないと思われる。損傷のモニター技術は種々あるが, 腐食分野で盛んに行われているものに表面電位計測がある。表面電位計測に用いる装置は測定精度, 測定範囲の違いからケルビンフォース顕微鏡(KFM), ケルビン顕微鏡と表面反応測定装置の3つに分類される。KFMの手法は, Martinら¹⁾によって最初に用いられ, 多くの分野への適用^{2)~5)}がなされてきたが, 腐食分野へ適用した報告^{6)~10)}はあまりない。KFMは原子間力顕微鏡の1種なので測定精度はnmオーダーであるが, 通常測定可能な範囲は水平方向0.1mm, 垂直方向0.01mmと非常に狭いのが欠点である。著者が開発したスーパーケルビンフォース顕微鏡(SKFM)はKFMの1種であるが, 測定可能な範囲は水平方向1cm, 垂直方向0.2mmとKFMと比較して非常に大きい, 高価で操作が難しいのが欠点である。ケルビン顕微鏡はStratmann¹¹⁾により開発され, 腐食関連では多くの研究成果^{12)~14)}が報告されている。測定精度は100 μ m程度であるが, 走査する場合試料に対して一定の距離を保つ機構が難しく, 凹凸がある場合精度が出にくい欠点がある。表面反応測定装置は著者が開発したもので, 測定精度は数mmと悪いが, 測定精度の距離依存性が小さいことやノイズに強いことから, 測定が簡単で精度がやすいという利点がある。ここでは表面反応計測装置を用いた材料損傷評価について述べてたい。

2. 装置の特性

図1に表面反応測定装置の概略を示す。装置は本体, X-Yステージ, センサー部, コンピュータより構成され, 電位精度10mV, データ取り込み速度は0.5秒である。試料表面

の相対湿度の制御のため試料は温度制御が可能なプレートに載せてある。表面電位の測定原理はケルビン顕微鏡¹¹⁾とほぼ同じで, 微小な金属板を振動させ静電容量の変化から電位を計測している。図2は表面電位と電極電位の関係を調べた時のシステム図である。電位測定は大気開放の小型腐食セルにSUS304ステンレス鋼を装着し, 基準電極として微小飽和Ag/AgCl電極, 対極として白金を用い, 3%NaCl水溶液中でポテンシオスタットで200mVステップで分極しながら, 表面電位の変化を同時測定した(図3)。電位の変化量は

図1 表面反応計測システム

図2 表面電位と電極電位の対応を計測するシステム

ほぼ等しくまた極性は反転していることが判る。ゼロ点は自由に調整できるので、基準電位の 0 V に合わせて電位を測定することで、電位を基準化できる。図 4 に位置分解能が最も優れている KFM の 1 種である SKFM との電位の対応を見た例を示す。用いた試料は Zn-Fe のガルバニックカップルで、電位センサーと試料の距離は 1 mm に設定してあり、測定時の相対湿度は 40% である。表面反応測定装置ではセンサー測定部の直径が 2 mm なので、その約 2 倍の領域の電位が平均化されて測定されていることが判る。

3. 損傷モニターへの応用

3.1 さびの保護性の評価

鉄鋼材料がコーティングなどの処理をせずに使用できるかどうかを判断することはコストやエネルギー消費の削減に直接係り、鋼構造物を建築する際、非常に重要である。現在、大気暴露試験を行い、表面観察や重量増加により適性を調べ

図3 表面電位と電極電位の対応

図4 表面反応装置とSKFM との測定精度の比較

られているが、時間がかかることや暴露データのもつバラツキのため正確な評価が困難であるなどの問題点が挙げられる。また既存の鋼構造物の表面に形成されたさびが、十分耐食性を持ち将来にわたって補修などの必要性があるかどうかを判断することは、構造物を使用する際の信頼性という点で重要である。一般に腐食が起るとアノード反応が大きくなるため、電位は卑に移動し移動量はアノード反応の大きさに依存する。この原理に基づき耐候性鋼のさびの保護性について検討した結果を述べる。まず#600 まで機械研磨した試料に水道水および 3% NaCl 水溶液を 20 μ l 付着させたときの電位変化を図 5 に示す。水道水を付着させると電位は急激に卑に移動した後、緩やかに卑に移動し続ける。乾燥により液膜厚さが減少すると、電位は緩やかに貴に移動し乾燥すると急激に貴に移動する。一方、3% NaCl 水溶液を付着させた場合も電位挙動は類似するが、電位は水道水より卑で乾燥過程でもほとんど貴に移動しない。水溶液を付着させた時、電位が卑に移動するのはアノード反応の増加、また水道水の場合、乾燥過程での液膜厚さの減少による電位の貴への移動は酸素供給の増加によるカソード反応の増加と考えられる。3% NaCl 水溶液では液膜が薄くなると溶液中の塩素イオン濃度が増加し、溶存酸素量が減るので電位が変化しなかったと考えられる。図 6 にさびの影響について調べた結果を示す。さびが表面を覆っていると水道水を付着させた場合、電位の卑への移動は少なく、またすぐ電位は一定値となることからアノード反応を抑制していると考えられる。一方、3% NaCl

図5 機械研磨した耐候性鋼に 20 μ l の水道水および 3% NaCl 溶液を付着させたときの表面電位の変化

図6 水道水を付着させさびさせた耐候性鋼に 5 μ l の水道水および 3% NaCl 溶液を付着させたときの表面電位の変化

水溶液を付着させた場合は極初期に影響が見られるが、時間とともに電位は卑に移動していきさびの効果は少ないと考えられる。このようにさびの形成により水道水のようなマイルドな腐食環境では腐食が抑制されることが判る。次に、つくばで屋外に暴露した耐候性鋼に $5\mu\text{l}$ の水道水を付着させ表面電位の変化を測ったものの結果を図7に示す。水道水を試験片に付着させると電位はほとんどの場合徐々に卑の方向に移動する。この過程では毛細管現象による水膜厚さの減少と

図7 つくばで大気暴露した耐候性鋼に $5\mu\text{l}$ の水道水を付着させたときの表面電位の変化に及ぼす暴露期間の影響

アノード反応が起こっていると考えられる。暴露期間の増加につれて水に濡らした時の電位の移動量が減っていることから、さびの保護性が向上しアノード反応サイトが減少していると推測される。次に、海塩粒子をほとんど含まないと思えるつくばで3年暴露した耐候性鋼と海塩粒子を多く含んでいると思える宮古島に1年暴露した耐候性鋼を用い、ペルチェ素子を用いた温度制御装置で試料表面の湿度を制御し、さびの保護性に及ぼす海塩粒子の影響を調べた例を図8に示す。図中のスケールは最大電位差を表し、明るい色が電位の貴な場所を示している。海塩粒子の腐食に与える影響であるが、つくばのように海塩粒子の飛来量の小さいところに暴露された試験片の表面電位分布は図8(a)に示すように相対湿度25%においては比較的均一である。また相対湿度80%においても相対湿度25%とほぼ同じ電位分布を示している(図8(b))。一方、海塩飛来量の多い宮古島に暴露したものは相対湿度25%においても表面電位のばらつきが大きい(図8(c))。相対湿度を80%にすると電位の貴な部分の大半の電位が卑の方向に移動することが観察された(図8(d))。相対湿度25%と80%の環境の違いは、相対湿度80%においては海塩粒子の主成分であるNaClが液体となることである。電位の局所的な卑の方向への移動はNaClが液体となることで局部的に腐食が発生していることによると考えられる。また大部分の場所の電位が変化しないことから、結露により海塩

図8 3年つくば(上)および1年宮古島(下)で暴露した耐候性鋼の表面電位分布(左)25% RH, (右)80% RH

図9 SUS 430 ステンレス鋼に付けた傷部の表面電位の経時変化

図10 SUS 430 ステンレス鋼に MgCl_2 液滴を付着させた後ビニールテープを被せた時のすきま腐食発生による表面電位の経時変化

粒子の凝集が起こり、その部分で腐食が起こるものと思える。

3. 2 新しい傷の検出

材料の損傷が新しいものか古いものかを知ることは構造物のメンテナンスを考えると重要である。特に、原子力発電など一部の破壊が重大事故に結びつくような所では損傷のモニターは必要不可欠である。大半の金属は大気中でも表面が酸化膜で覆われている。変形や傷により新生面が形成されるとその部分の電位が他の部分と異なるので計測可能である。図9にSUS 430 ステンレス鋼の表面に幅約1 mm, 長さ約5 mmの傷を付けた時の表面電位分布の変化を示す。図9(b)でわかるように、傷を付けた部分は傷を付けた直後で付ける前より約200 mV 電位が卑である。3時間程度(図9(c))では電位の変化は少ないが、24時間経つとほとんど傷が認識できなくなっている(図9(d))。新しい傷の部分は明瞭に観察されていることから新しい傷のモニターに適用できることが判る。

3. 3 隙間腐食の検出

表面反応計測装置では金属材料が絶縁塗膜されていても電位の計測が可能である。ただ塗装されることにより塗膜下の電位の変化が1対1に対応しない場合が多い。その中で絶縁ビニールテープを貼り付けた試料の電位変化は貼り付けないものと同じ変化を起こすことが判明した。そこで1% MgCl_2 溶液を1 μl ほどSUS 430 ステンレス鋼の表面に滴下した後、透明な1 cm $\times$ 1 cmの絶縁ビニールテープを載せて毛細管現象で溶液が均一の厚さに広がったことを確かめた後に、表面電位分布の連続計測を行った結果を図10に示す。隙間腐食は比較的短時間(30分以内)で毎回テープの端付近で発生し内部に成長した。また隙間腐食の発生と同時に隙間内部の電位は200 mV 以上卑の方向に移動した(図10(b))。その後時間の経過とともに隙間腐食進行部の電位がより卑になることが観察された(図10(d))。このように被覆膜下の損傷もモニターが可能である。

4. 結 言

表面電位計測は大気腐食のように溶液中で行うような電気

化学測定ができない分野にはかなり重要な計測装置となりつつある。ここでは屋外で形成されたさびの保護性を評価する手法を中心に種々の方面への応用例を示した。KFMのようなナノメータスケールの計測を同時に行うことにより材料損傷現象のより深い理解が可能と思われる。

謝 辞

表面電位計測による材料損傷モニターの研究の一部は文部科学技術省の原子力安全試験研究費によって行われている。

(2003-9-5 受理)

文 献

- 1) Y. Martin, D. W. Abraham, and H. K. Wickramasinghe; *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1103 (1988)
- 2) M. Nonnenmacher, M. P. O' Boyle, and H. K. Wickramasinghe; *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2921 (1991)
- 3) J. M. R. Weaver and D. W. Abraham; *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**, 1559 (1991)
- 4) M. Tanimoto and O. Vatel; *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**, 1547 (1996)
- 5) P. Schmutz and G. S. Frankel; *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2285 (1998)
- 6) P. Schmutz and G. S. Frankel; *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2295 (1998)
- 7) P. Schmutz and G. S. Frankel; *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4461 (1999)
- 8) 升田博之; 表面科学, **18**, 72 (1997)
- 9) H. Masuda; 14th ICC, paper no. 94.1 (Capetown, South Africa: ICC, 1999)
- 10) H. Masuda and K. Noda; *Electrochemical Society Proceedings Volume 99-28*, 351 (1999)
- 11) M. Stratmann; *Corr. Sci.*, **27**, 299 (1987)
- 12) M. Stratmann and H. Streckel; *Corr. Sci.*, **30**, 681 (1990)
- 13) M. Stratmann, H. Streckel, K. T. Kim and S. Crockett; *Corr. Sci.*, **30**, 715 (1990)
- 14) 山下正人, 長野博夫; 日本金属学会誌, **61**, 721 (1997)