(色材, 54 [2] 86-90. 1981)

走査電極法による塗膜下腐食の検出

橋 孝 二*

1. はじめに

高抵抗媒体中における金属の腐食速度を簡便に求める目的で、電気化学的方法の改良ならびに新たな装置の開発が近年急速になされてきた^{1,2)}。実際、電気抵抗の高い純水や希薄水溶液中の鉄や鉄合金の腐食速度はおおよそ 10 mdd (mg/dm²/day) 以下の小さな値を示し、重量減少(増加)から算定するには長期にわたる浸せき試験を必要とする。塗膜被覆金属についても同じことがいえるが、この場合塗膜の局部的劣化とその下地部分で腐食が進行するという局部性に特徴がある。被覆金属も含めて、高抵抗媒体中での腐食速度を電気化学的に算出しようとする場合、特に直流分極抵抗法を用いたとき腐食反応自体の抵抗(界面反応の反応抵抗)が環境の抵抗にくらべて著しく小さくなり、測定値に大きな誤差を含むこととなる³⁾。しかし、分極抵抗法はその適用および解釈が容易なことから、環境の抵抗を補償する回路の採用やインタラプタ法の採用などを通して普及するにいたっている。山本ら³⁾の開発したコロージョンレートメーターは定電位分極抵抗法を塗膜被覆金属に適用できるようにしたもので、従来の適用限界を著しく高めたものといえよう。

一方、環境の抵抗による影響を受けずに腐食速度をより短時間で算出する方法として、交流インピーダンス法⁴⁾の適用とその改良、およびクロスタット法⁵⁾の開発が近年なされてきた。それらの原理および特徴はすでに述べられているように¹⁾、前者においては入力信号レベルを低く押えることができる、溶液抵抗が極度に高くない限り反応抵抗と媒体の抵抗とを完全に分離できるこ

と、さらに S/N を大きくできることである。クロスタット法は緩和法の一つとみなしてよく、過電圧(電極電位の平衡からのずれ)～時間曲線の測定にさいして試料極と対極とのあいだに電流が流れないこと(従って、高抵抗溶液中での測定が可能)、数秒で測定が終了すること、さらに分極抵抗、ターフェルこう配、微分容量が同時に得られることなどがあげられる。後者の方法による測定例は現状では多くないが、局部腐食の検知可能性も示唆されてきている。以上に述べた電気化学的方法は当然のことながら、注目している試料表面全体の平均化した情報を与える。急激な局部的腐食が生じた場合、それまで連続的に測定して得た情報と比較して局部腐食の発生を検知できることもある。しかし、本質的には均一腐食としての情報を与える。

塗膜被覆金属においては局部的塗膜劣化とその下地部分での腐食が特徴であり、その位置を目視によらず同定できるなら、それは基礎的方面のみならず実用上からも大きな進歩といえよう。最近になって、一定面積の塗膜被覆鋼板上を微小電極を走査し、それらのあいだのインピーダンス変化をインピーダンスマップとして記録することにより塗膜下腐食部分を検出し、その時間的变化を追跡する試みがなされた⁶⁾。まだ測定例は少ないが、これからの研究方法のひとつとして興味を持たれるので、簡単に紹介したい。

2. 走査電極法の原理

この方法は、始めステンレス鋼の孔食腐食(局部腐食の代表例)における孔食密度と孔食の生長・消滅をモニターする目的に開発された⁷⁾。孔食腐食環境中(酸性塩化鉄溶液など)のステンレス鋼(試料電極)表面を参照電極に液絡したマイクロプローブを走査させて電位の変化を三次元表示する。プローブが孔食(局部アノード)上に位置したときの電位変化分をピークで表わし、他の不働態表面(カソード)の電位を平行線で示した。図-1は塩酸を加えた pH 0.9, 0.4 M FeCl₃ 溶液中における電解研磨 304 ステンレス鋼に孔食が生成・成長(あるい

昭和 55.10.16 受理

Detection of Localized Corrosion under Polymer Coatings using Scanning Probe Impedance Technique

Koji TACHIBANA

* 東京理科大学

東京都新宿区神楽坂 1-3 (〒162)

図-1 0.4 M FeCl₃ 溶液中における電解研磨 304 鋼上のインピーダンス分布

は消滅)してゆく様子を示したものである。このように自然状態でアノード(孔食)とカソード(不働態表面)とのあいだのオーム降下から生ずる表面付近の電位差を記録する方法に、今回さらに改良を加え、試料に外部より交流電流を印加できるように試料極、対極および参照極の3電極とした⁶⁾。その電気回路図を図-2に示す。試料極上を一对の対極と参照極が走査する部分、交流電流発生器、印加交流電流と同位相(inphase)および90°ずれた位相(quadrature)の応答電圧を増幅・記録する

図-3 走査電極の構造

部分からなる。

試料極と対極とのあいだに交流電流を印加し、それに対応する試料極と参照極間の電圧の交流成分を測定する。そのさい電圧の振幅が20 mV以下、一般には5 mV以下となるように印加電流を調節する。交流電流としてsine波形を使ったとき、inphaseで得られる成分は等価シリーズ抵抗、quadratureでは容量性インピーダンスを意味する。inphaseとquadrature成分は図-2のロックインアンプにより分離し、電極プローブ位置の関数として測定される。そのさい、インピーダンスの変化分のみが電極プローブの走査するX-Y平面のY軸に与えられ、3次元表示を得る。

3. 走査電極の構造

塗膜欠陥および局部腐食部分を正確に同定するためには参照電極の面積が小さく、試料面にできるかぎり近接し、かつ表面とつねに等間隔であることが望ましい。ここでは図-3のような参照極と対極が対になった3種類の走査プローブが紹介されている⁶⁾。対極、参照極ともに

図-2 計測器の配列図

75~140 μm 径の Pt 線である。位置によるインピーダンス変化がわかればよいので、カロメル電極のようないわゆる基準電極は必要ない。対極は A ではコイル, B では 2 本の Pt 線のうちの一方, C ではスパイラルのものがそれである。B では 100 μm 径の Pt 線 2 本が 4 mm 径の円筒に埋込まれ底面はフラットである。C では対極室の底に 80 μm の小孔がありすぐ横に参照極が埋込まれている。いずれの場合も、参照極と試料極との間隔を約 30 μm にとり走査される。参照極の面積が小さく試料表面に近接しているため、一般に電気力線がほとんど参照極の面積分に限定される。従って電位変化は参照極面積に相当する領域の変化を反映することになる。しかし、A 電極のコイル状対極を用いると(試料極に均一に電流を流すことを目的とした)、電流の大部分が試料周辺に集中する現象がみられ (edge effect), 試料周辺のインピーダンスが主要なものとなり表面の不均一性によるインピーダンス変化を隠してしまう。従って A タイプの使用には注意が必要である。

タイプ B および C の対極は参照極と同一平面にあり、電流はほとんど対極面積分だけ試料極に流れることになり、そのさいのインピーダンス変化をすぐ横の参照極で検知できる。しかし、B タイプで大きな電流 (1 mA~) を流すと気泡が発生し、誤った結果を与える。そのような場合、C タイプを用いれば気泡は試料表面に付着することもなく良好な結果を与える。

4. 塗膜被覆金属への適用結果

試料は亜鉛鋼板に市販のアクリルポリマーを約 0.025

図-4 ポリマー被覆亜鉛鋼板の inphase (I) および quadrature (Q) インピーダンス (周波数: 100 Hz)

mm 厚さに塗布したものである。ポリマー組成は American-Cyanamid 樹脂 XC 4011 とメラミン橋かけ剤 Cymel-1130 の 80:20 混合である。この試片を底面として直径 30, 高さ 20 mm のシリンダーとし、1 M NaCl (室温, 大気開放) を満した。5 日間の浸せきで、塗膜下に顕著な局部腐食が観察された。この時点での inphase および quadrature インピーダンスが図-4 である。図中の矢印 B で示されるような極小値部分は腐食している部分に、A はコーティングが十分に腐食していない部分に対応する。これら A, B 点で sine 波形電流の代りに矩形波パルス電流を用い電位応答をみたところ、図-5 のように A では実質的に溶液抵抗 (第 1 パルスと第 2 パルスとの間隔に比例する) が主要なインピーダン

a

b

図-5 1,000 Hz 矩形波電流を用いたときの電位応答 (a および b は図-4 の A および B に対応)

図-6 銀を埋込んだ SUS 304 鋼のインピーダンス (周波数: 1,000 Hz)

図-7 SUS 304 鋼溶接部の単走査によるインピーダンスと組織写真

スであることがわかった (電極が A 点にあるとき電流は表面全体に分布している腐食点へ流れることになり、そのさい A 点の電位応答は電流が大きな直列抵抗の長い径路を経ることによる結果となる)。B では電流は実質的に電極下の腐食部分のみに流れることになりインピーダンスは腐食している部分のみに起因することになり小さな値を与える。

塗膜下腐食に関する報告はまだ上記例のみであるが、塗膜のない系での結果はいくつか報告されている⁶⁾。図-6 は 304 ステンレス鋼表面に銀を十字に埋込み 1 M Na_2SO_4 溶液中で測定した結果である。また、図-7 に示すように、溶接 304 ステンレス鋼の熱影響部に対しても

有効であり、溶接各部の組織写真とも対応する。

5. おわりに

塗膜下腐食への走査電極法の適用はまだ始まったばかりだが、電気化学的方法と走査技術とを組合せて局部腐食の生じている位置を決めるようにした点で大きな進歩といえよう。参照電極に白金を使用しているが、これは参照極のインピーダンスが低く、使用中に変化しないものならばほかの材質でもよい。また、インピーダンスの変化分を測定しているので試料インピーダンスの時間的な変化を明瞭につかむことができる。ただ、電極の走査もある周波数でなされるものであり、腐食反応のインピーダンスに特有の低周波数 (数 Hz 以下) の交流電流の使用は無理と思われる。しかし、電極走査速度と交流電流の周波数との関係を把握しておけば、局部腐食の生起している場所とその時間的な変化をモニターでき、塗膜下腐食の研究には有効な手段と考えられる。

なお、現時点ではまだ定量的ではないが、塗膜下腐食などの局部腐食の検出およびモニタリングに電気化学ノイズ法の有用性が期待される。著者ら⁸⁾ はステンレス鋼の孔食発生の予知に、Blanc ら⁹⁾ は電析プロセスおよび金属のアノード溶解の研究に開発・適用しつつある。また酸化還元反応やイオンの膜透過を対象にした総説も発表されている¹⁰⁾。この方法は、本質的には交流法とみなしてよく、試料極を定電位分極したとき (自然電位のままでよい)、電流の交流成分 (通常は直流電流を観測している) を増幅・周波数解析を行ない、相関関数 (自己相関ならびに他のパラメーターとの相関) を得るものである。

塗膜被覆金属の腐食現象は非常に複雑であり、多方面からのアプローチを必要とすることが指摘されている^{3,11)}。ここに紹介したような方法の開発・改良が多方面からなされ、被覆金属腐食などの解明がさらに進展するよう期待したい。

参考文献

- 1) “電氣的計測による腐食モニター特集”, 防食技術, 28, 117~202 (1979)
- 2) E. Heitz, 加藤正義訳: 防食技術, 26, 91 (1977)
- 3) 山本 隆, 尼子 宏, 大藪権昭: 色材, 48, 352 (1975)
- 4) 水流 徹, 春山志郎: 文献 1), p.134.
- 5) 佐藤祐一: 文献 1), p.130.
- 6) H. S. Isaacs & M. E. Kendig: *Corrosion*, 36, 269 (1980)
- 7) H. S. Isaacs & G. Kissel: *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1628 (1972)
- 8) 岡本 剛, 橋 孝二, 西山貞雄, 杉田 徹: “Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys” pp.196~109, NACE, Houston, Tx., (1976). 防食技術, 23, 439, 445 (1974)
- 9) G. Blanc, et al.: *J. Electroanal. Chem.*, 75, 97 (1977). *Electrochim. Acta*, 23, 337 (1978). C. Gabrielli, et al.: *J. Electroanal. Chem.*, 86, 233 (1978)
- 10) V. A. Tyagai: *Elektrochimija*, 10, 3 (1974)
- 11) 古谷昭夫: 色材, 52, 682 (1979)

刊行物紹介

高性能エラストマーの開発
——自動車産業のニーズに応じて——

高分子技術研究会編
古川淳二監修
B 5 判 319頁 4,800円
1979年11月15日初版発行
(株)大成社

材料の研究の仕方において, science push と demand pull が知られている。これは, 技術予測の考え方である。

本書の場合には, ニーズとシーズの両面からの攻め, そして合成と物性の谷間をうめていく攻めが, 材料の研究の仕方において大切だと指摘している。

これらの観点より本書の内容を活用するとよいだろう。

目次の主要構成は以下のⅠ～Ⅳに大別されるが, これらの具体的項目を整理すると下記の内容となる。

Ⅰ. 自動車産業のニーズ (自動車産業とゴム材料, 自

動車材料の海外の動向)

Ⅱ. 弾性, 塑性材料の物性評価 (擬網目理論利用のレオロジー, エンジニアリングプラスチックの物性, 複合材料・ゴム分散プラスチックの靱化機構, 防振ゴム)

Ⅲ. 合成ポリマー材料 (新エラストマー, イソプレン系ポリマー, ポリウレタン, 接着剤, 自動車用塗料)

Ⅳ. 高性能エラストマーの開発 (ニトリルゴム, エチレンプロピレンゴム, クロロブレンゴム, シリコーンゴム, フッ素ゴム, エチレンアクリルゴム, ポリエステルエラストマー, エピクロルヒドリンゴム, アクリルゴム, 液状ゴム, 塩素化ポリエチレン)

本書のできた経緯は, 高分子技術研究会が“エラストマーと自動車”という主題で, 2年間にわたって活動し, 検討して来たものを, まとめたものである。この検討には, ポリマーメーカー10社, 加工会社18社, そして自動車工業会社の材料部の人達が参加している。

本書の活用は, 新しい物性論・材料学への挑戦に生かされるであろう。また, 各章での文献(引用または参考)も多いので, これらによる深い議論も可能である。なお, 執筆者は28名である。 (小石真純)