

防食塗装に関する表面分析

Surface Analysis of Anticorrosion Coating

技術開発部門
研究部 研究第一グループ
分析物性チーム
Technical Development Division,
Research Dept. Research Group 1
Analysis & Physical Properties Team



濱中 政爾
Seiji HAMANAKA



八木沢 隼
Hayato YAGISAWA



伊郷 宗一郎
Soichiro IGO

1. はじめに

橋梁、プラント、自動車などに用いられる材料に対して、防錆性・防食性を付与する場合、塗膜による保護は常套手段となっている。一般的に防食塗料の塗膜には次のような機能が要求される。(1)塗膜が水や酸素などの腐食の原因となる物質を透過しにくいこと、(2)塗膜を透過して侵入した水や酸素などの腐食の原因となる物質を無害化する成分を塗膜中に含んでいること、(3)塗膜の設置される環境に耐える耐候性、耐水性、耐薬品性などを有すること、(4)被塗物への十分な付着性を有すること、(5)必要な美観を保つこと。これら全ての機能を満たすためには、被塗物の適切な素地調整法を選択することや目的に応じた機能を持つ塗料を数種類塗り重ねる必要がある。例えば、素地調整にはブラスト法やディスクサンダー法が用いられる。防食用に使用される塗料には、下塗りとして被塗物面への付着性と防食性能に優れた塗料が使用され、上塗りには耐候性や腐食性物質の侵入遮断機能が優れた塗料が使用される。このような組み合わせを塗装システムと呼び、そのシステム構成は多様である。

近年、高度経済成長期に架設された橋梁が50年を経過して高齢橋となり、補修・補強が必要とされる割合が大幅に増加している。新たな塗装系の提案や塗膜性

能を維持管理する上では、塗装システムの各層の表面分析を確立し、樹脂、顔料、そして添加剤といった塗膜構成成分や塗膜の層構成状態を把握することは重要となる。

本報では、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope:以下SEM)、SEMに搭載されているエネルギー分散型X線分析装置(Energy Dispersive X-Ray Spectrometry:以下EDS)および熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析法(Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry:Py-GC/MS)の原理と装置構造、近年の高分解能化技術について解説し、本装置を用いた防食塗装に関する表面分析例についても紹介する。

2. SEMの原理と装置構造

2.1 SEMの原理

図1にSEMの原理を模式的に示す。試料表面に細く絞った電子線を照射すると、二次電子(Secondary Electron:以下SE)をはじめ、後方散乱電子(Backscattered Electron:以下BSE)、特性X線、カソードルミネッセンスなどの様々な信号が放出される。電

子線の照射は、試料表面を二次元的に走査(スキャン)しながら行う。このとき得られる信号を対応する検出器で捉えて電気信号に変換し、ディスプレイに結像する仕組みとなっている。このうちSEMでは、画像情報としてSE、BSEなどが使用される。

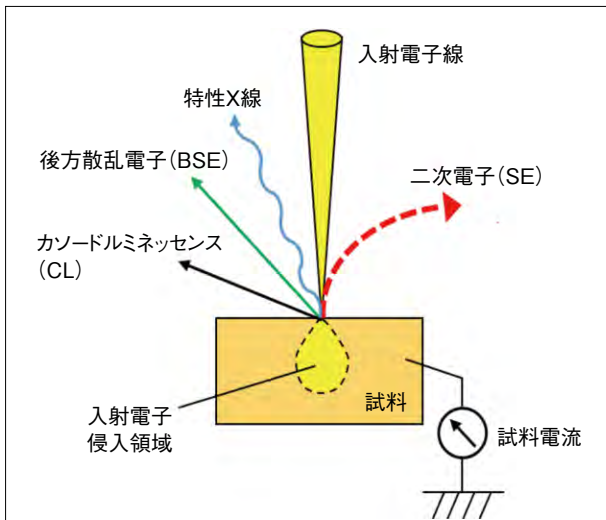


図1 SEMの原理

2.2 SEMの装置構造

図2にSEMの装置外観、図3にSEMの装置構造¹⁾を模式的に示す。SEMは、円筒状の鏡体と試料室、真空ポンプ、ディスプレイおよび操作部から構成される。鏡体上部の電子銃より発生した電子線をコンデンサーレンズや対物レンズで細く絞り、試料表面に照射する。一般



図2 SEMの装置外観

に、装置および試料室内は 10^{-3} Pa以下の高真空で保たれており、電子線がガス分子の妨害を受けることなく、試料表面に到達する。また、絶縁試料には、金や白金などの金属コーティング処理を施し、導電性を確保する必要がある。導電処理には、イオンスパッタリング法と真空蒸着法がある。後者の方法では、カーボンをコーティングすることもでき、前者の方法が適さない試料に有効である。さびなど腐食性生成物を観察する場合にも、その複雑な形状からSEM上での像障害が発生する可能性があるため、前述したコーティング処理後の観察が望ましい。

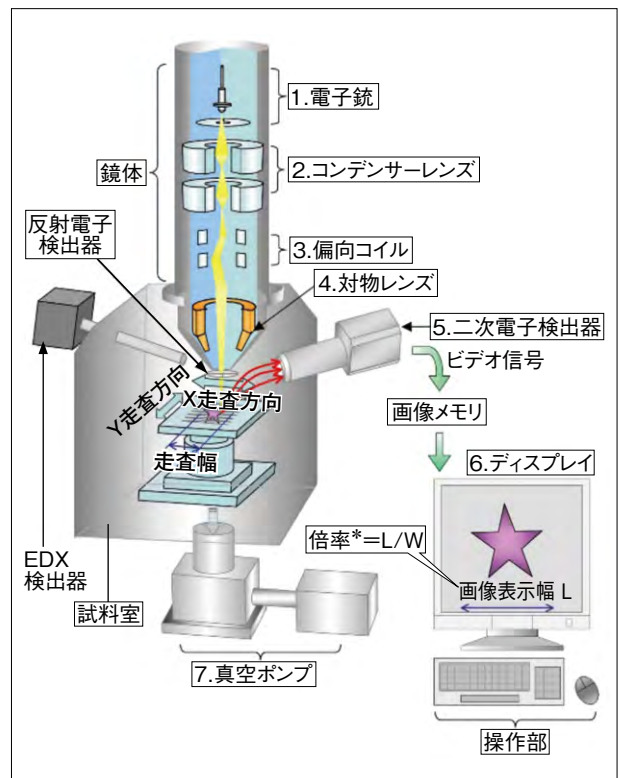


図3 SEMの構造

2.3 SEMの高分解能化

SEMの分解能は、主に①電子銃と②対物レンズの種類や組み合わせによって決まる。また、試料ダメージの低減により、分解能を高める③リターディング法(試料バイアス印加法)も活用されている。以下に、前述した3つの項目について解説する。

2.3.1 ①電子銃

電子銃は、電子の放出方法により熱電子銃、電界放出形(Field Emission:以下 FE)電子銃、ショットキー電子銃の3つのタイプに分類される。表1に各電子銃の特徴²⁾、図4にFE電子銃および熱電子銃におけるフィラメントの外観を示す。SEMにおける分解能は、試料上に照射されるプローブサイズ(電子線の大きさ)で決定される。プローブサイズが小さければ小さいほど高い分解能が得られるが、それを実現するためには、電子銃から発生する電子線の輝度(密度)を高める必要がある。熱電子銃は、最も汎用的な電子銃であり、タングステンフィラメントやLaB₆単結晶チップに電流を流して加熱した際に発生する熱電子を用いており、輝度はあまり高くないことから汎用機に搭載されることが多い。ショットキー電子銃は、タングステン単結晶チップの表面をZrO₂で被覆し、より電子を放出しやすくしているタイプの電子銃であり、高い輝度の電子線を得ることができる。FE電子銃は、先端を鋭く加工したタングステン単結晶チップの表面に対し、高電界を加えて電子を引き出す仕組みとなっており、熱電子銃と比較して約1000倍もの高い輝度の電子線を得ることができる。その結果として、FE電子銃では、1nm以下の空間分解能を達成している。そのため、現代の高分解能SEMには、もれなくFE電子銃が搭載される。

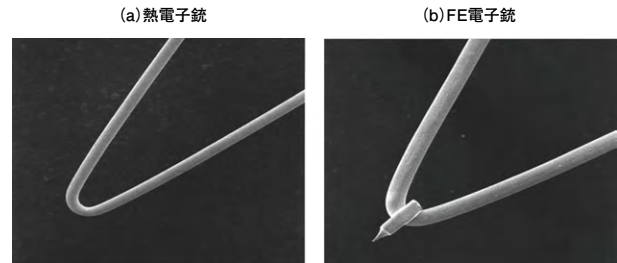


図4 FE電子銃および熱電子銃におけるフィラメントの外観

2.3.2 ②対物レンズ

対物レンズは、電子銃より得られた電子線を収束させる最終的な役割を担う。一般的なアウトレンズ形のほかに、分解能を高めるために焦点距離を短縮したインレンズ形やセミインレンズ形(シュノーケル形)がある。図5に各対物レンズの構造を模式的に示す。アウトレンズ形は、作動距離(レンズ磁極下面と試料表面との間の距離)を大きく取ることができるため、大形の試料、或いは磁性を有する試料の観察に適している。その反面、構造上、分解能に影響する焦点距離の短縮には限界があるため、高い分解能には期待ができない。一方で、インレンズ形は、試料をレンズ磁場の中に配置することで、試料とレンズの距離を短縮し、超高分解能を得ることができるタイプのレンズである。また、セミインレンズ形に関しては、上述した2種の性能の中間的な位置づけとされており、高い分解能とインレンズ形の欠点である試料サイズの制限を払拭したタイプとなっている。

表1 電子銃の種類と特徴

	熱電子銃		電界放出形 電子銃	ショットキー 電子銃
	タングステン	LaB ₆		
光源サイズ	15-20μm	10 μm	5-10nm	15-20nm
輝度(Acm ² rad ⁻²)	105	106	108	108
エネルギー幅(eV)	3-4	2-3	0.3	0.7-1
寿命	50h	540h	数年	1-2年
陰極温度(K)	2800	1900	300	1800
電流変動 (1時間当たり)	<1%	<2%	>10%	<1%

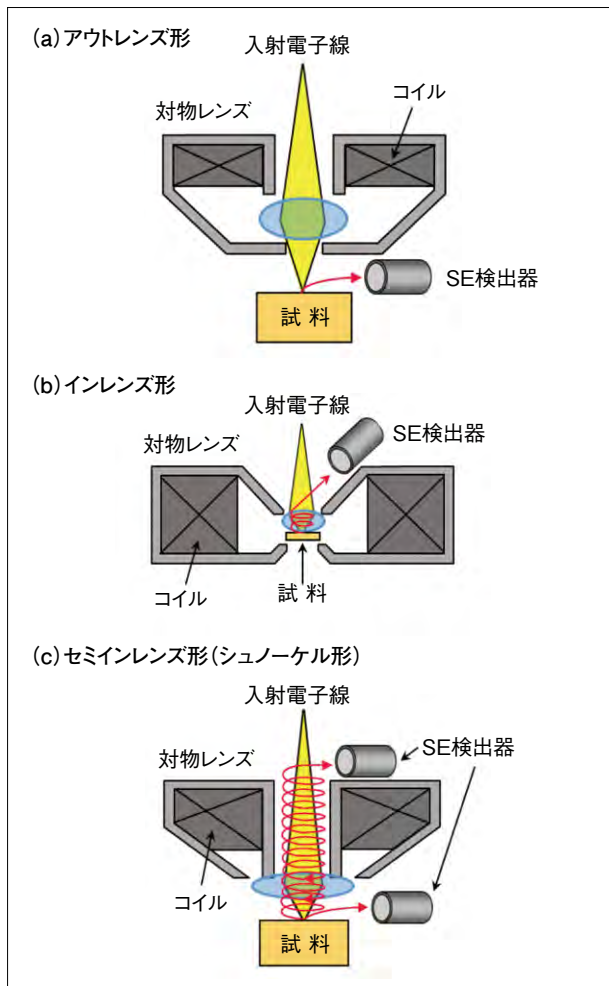


図5 対物レンズの種類

2.3.3 ③リターディング法(試料バイアス印加法)

特に帯電やダメージを受けやすい試料に対して有効な手法であり、近年注目されている技術である。試料バイアス印加法や減速電界法とも呼ばれる。図6にリターディングの原理を示す。試料ステージに逆バイアスを印加し、試料に入射する電子を減速する仕組みとなっている。例えば、電子線を電子銃で2kVに加速し、試料に-1.5kVを印加すれば、試料に照射される入射電子線は500Vに減速される³⁾。これにより、帯電や試料ダメージが低減され、実質的に分解能を高めることができる。

上記①～③の項目をまとめると、電子銃はFE電子銃、対物レンズはインレンズ形、或いはセミインレンズ形をそれぞれ搭載し、またリターディング機能を持ち合わ

せたSEMが、現代の超高分解能SEMとして、最高のスペックを誇ることとなる。

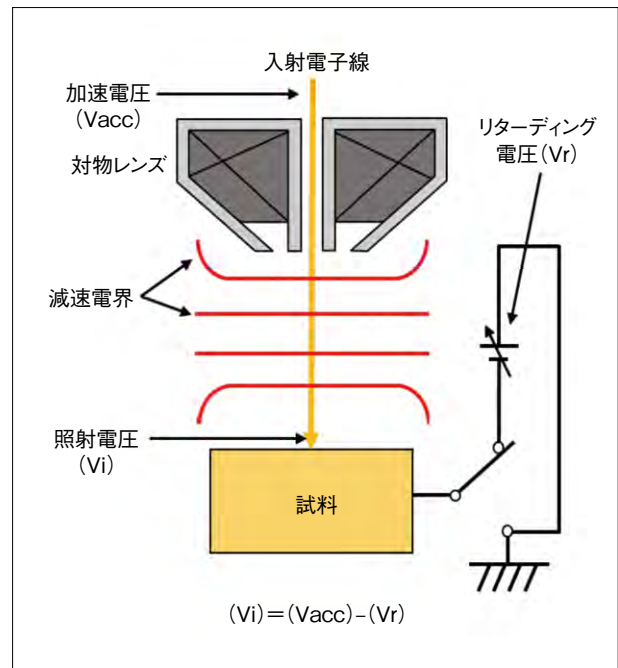


図6 リターディング法の原理

3. EDSの原理と装置構造

3.1 EDSの原理

前項で試料に電子線を照射した場合に様々な信号が放出されることを述べた。このうちEDSは、特性X線を検出する装置である。図7に特性X線の発生原理を示す。試料に侵入した電子線により、原子内殻の電子が放出されて空孔が生じる。原子は安定になろうとして、空孔に外殻の軌道から電子を取り入れる働きをする。これを遷移という。このときに発生するのが特性X線と呼ばれる信号であり、電子の遷移前後の差に相当するエネルギーを持っている。このエネルギーは元素によって異なるため、得られた特性X線のエネルギーを解析することで元素の定性、その強度から定量的な分析が可能である。また、SEやBSEと同様に、分析視野を走査し、各元素の検出強度を分布化する「元素マッピング」

と呼ばれるイメージング手法は、微小領域における元素の偏在などを視覚的に捉えることができる方法として、古くから多用されている。

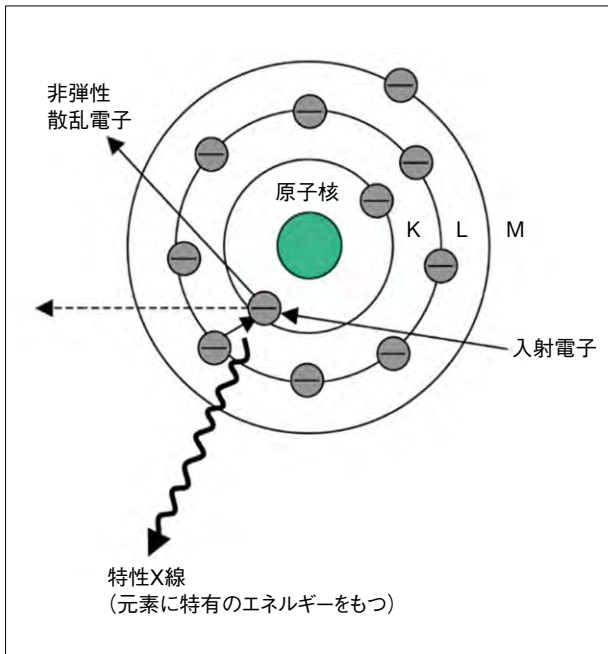


図7 特性X線の発生原理

3.2 EDSの装置構造

EDSの検出器には、一般に検出素子としてシリコン半導体が使用されている。あるエネルギーを持つ特性X線がシリコン半導体に入射すると、特性X線に比例した数の電子(-)と正孔(+)の対が生成される。ここに電圧をかけることにより発生する電流を計測し、特性X線のエネルギーに換算する仕組みとなっている。EDSの検出器としては、図8に示す2種類がある。(a)は、高純度のシリコンにリチウムを付加したSi(Li)検出器と呼ばれる検出器であり、過去より使用されていた。ここ数年では、(b)に示すSDD(Silicon Drift Detector)検出器が主流となってきている。その理由として、従来の検出器と比較して、エネルギー分解能を維持したまま、多くの特性X線を検出できる、すなわち感度が大幅に向上している点にある。これにより、分析時間の短縮や検出下限の底上げなどが期待できる。またSDD検出器は、

Si(Li)検出器において必須であった液体窒素による冷却の必要がなく、小型・軽量で取り扱いやすいといった特長もある。

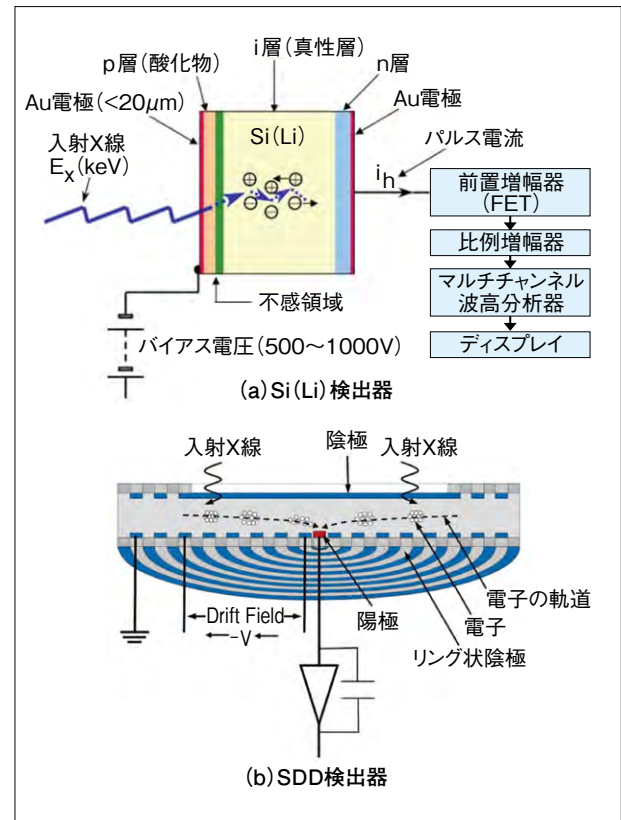


図8 EDSの構造

4. Py-GC/MSについて^{4) 5) 6)}

Py-GC/MSは高分子材料の組成分析および構造キャラクタリゼーションに広く用いられている分析手法である。不溶性試料や複合材料を含むあらゆる形態の試料を、煩雑な前処理無しに0.1mg程度以下の極微量の試料で、高分子の定性や組成分析を行うことができる。加えて、他の手法では得難い樹脂の構造情報が得られることから、高分子分析の分野で近年大きな役割を担うようになってきた。

高分子材料の直接の分析法としては、全反射(ATR)法による赤外分光(FT-IR)分析も簡便な操作で多くの情報を得ることができるため広く利用されているが、顔

料などの無機物が多く含まれる場合、複数の有機成分が混合されている場合、また有機成分が劣化により変質している場合は、良好なスペクトルが得られず解析が困難となることも多い。Py-GC/MSは、①熱分解装置(Py)における温度による分解、②ガスクロマトグラフ(GC)におけるカラム固定相との相互作用による分離、③質量分析計(MS)における質量による同定、と3種類(分解・分離・同定)の分析手法を一連で備えているため、FT-IRによる解析が困難な試料においてもPy-GC/MSならば高分子に関する多くの情報を得ることが可能である。

4.1 Py-GC/MSの装置構成

図9に模式的に示すように、Py-GC/MSはGCの試料注入口にPyが直結され、その分離カラム出口にはMSが接続されている。高分子試料の熱分解は通常400～900℃の一定温度で、ヘリウムや窒素などの不活性なキャリアーガスの気流中で行われる。熱分解生成物は連続的にGCの分離カラムへ送られて分離され、質量分析計により質量スペクトルが得られ、未知成分の同定が行われる。

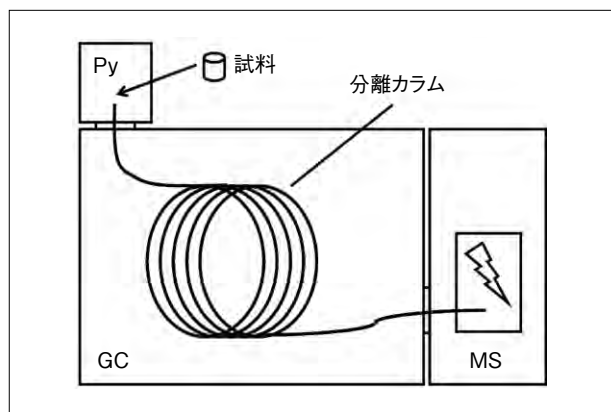


図9 Py-GC/MS装置の概略図

4.2 代表的な熱分解装置について

Py-GC/MSにおける高分子試料の熱分解は、熱分解生成物にもとの高分子の化学構造を的確に反映させるために、システムの検出感度が許す限り微量(数～数百 μg 程度)の試料を用いて、高温に急速にさらして、試料

全体にわたり均一かつ瞬時的(0.1～数秒以内)に熱分解を行うことが重要である。これは、熱重量測定(TGA)や示差走査熱量測定(DSC)などの熱分析法のように数～数十mg程度の試料を用いて、10℃/分程度の緩やかな昇温条件で加熱する場合は著しく異なっている。後者のような緩やかな熱分解条件では試料は分子内のみならず分子間の熱分解反応が起こり、必ずしも元の高分子の化学構造が反映されているとは限らない。したがって、Py-GC/MSにおける熱分解装置には以下の条件が要求される。

- ①三次元構造を含むあらゆる形態の高分子試料が再現よく熱分解温度まで加熱されて瞬間分解できること。
- ②高分子鎖の共有結合の一次開裂によって生成したフラグメントが、二次的な反応を起こさないように装置内壁などは不活性な材質を用いていること。
- ③分解室のデッドスペースがなるべく小さく、熱分解生成物がキャリアーガスによって速やかにGCに移行されること。
- ④高分子試料によって適正な熱分解温度がかなり異なっていることから、熱分解装置の温度設定が広範囲にしかも正確に制御できること。

こうした条件を満たすPyとしては、図10に示すような(a)誘導加熱型(キューリーポイント型)、(b)加熱炉型の二種類が代表的であり、国内において広く利用されている。

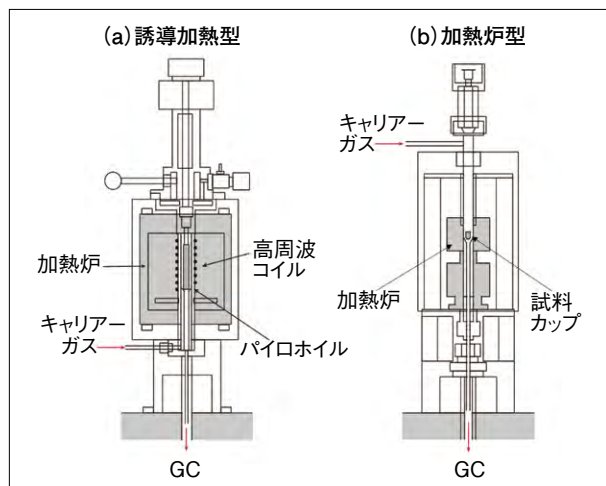


図10 Py-GC/MSに用いられる代表的な熱分解装置⁷⁾

5. 分析実施例

5.1 プラスト板の養生時間による表面の酸化状態の観察

塗装現場にて、素地調整の段階で鋼材のプラスト処理を施すことが多い。これは、アンカー効果と同時に、鋼材表面のクリーニングを目的としている。しかしながら、現場の環境によっては、プラスト処理から塗装までの時間が空いてしまうと、鋼材表面の酸化劣化が進行し、後の欠陥に繋がるケースも報告されている⁷⁾。実際に考えられる過酷な環境下で、プラスト処理面の劣化がどれほど進行しているか調査するため、グリッドプラスト板(150×70×3.2mm, RZ JIS 38.77 μ m)を用いて、40℃×85%RHでの環境下で時間の経過ごとの基材表面状態の変化を追跡した。目視およびSEMでの観察結果、EDSによる元素分析結果を図11に示す。4hr経過後の目視では明らかな異状はないように思われるが、SE像を見ると、微細な結晶の生成が確認できる。当該部位についてのEDSによる元素分析より、0hrと比較してFe(鉄)に対するO(酸素)の検出比率が多いことがわかる。8hr経過板では、更なる結晶の成長とO(酸素)の増加が確認され、散水+8hr経過板では、目視でも明らかなさびの発生が確認できる。本結果から、見た目の変

化が無くとも、鋼材が微視的に変化していることが捉えられ、過去より言われているプラスト後4hrを限度として、速やかに塗装を行う必要性が示された。

5.2 旧塗膜の鉛含有調査

橋梁などの塗り替えに際し、旧塗膜の構成や仕様が不明なケースも少なくない。ケレンにより旧塗膜を除去した場合、問題となるのは排出された旧塗膜片が有害産業廃棄物に該当するか否かである。対象の元素としては、Pb(鉛)とCr⁶⁺(六価クロム)がある。そこで、実橋梁より採取した旧塗膜について、塗膜中の鉛やクロムの含有判別、および含有塗膜層の特定を目的に断面からのスクリーニング分析を試みた。塗膜は、常温硬化タイプのエポキシ樹脂にて包埋し、機械研磨・バフ仕上げにより断面を得た。断面観察および分析マッピングの結果を図12に示す。光学顕微鏡にて、本塗膜は14層構成であることが確認された。EDSの元素マッピングより、主に14層目(最下層)において、多量の鉛の含有が確認された。本結果をもとに、二次スクリーニング分析として誘導結合プラズマ発光分析法(ICP)にて定量的な評価を行った結果、塗膜中に約0.2%の鉛を含有していることがわかり、有害産業廃棄物として処理する運びとなった。

	(a)0hr(開封直後)	(b)40℃×85%RH×4hr	(c)40℃×85%RH×8hr	(d)散水+40℃×85%RH×8hr
目視				
SE像 (×30k)				
O/Fe比	8.17/91.83	8.78/91.22	10.75/89.25	21.62/78.38

図11 各試験板の目視外観とSEMでの表面観察、EDSによる元素分析の結果(O/Fe比)

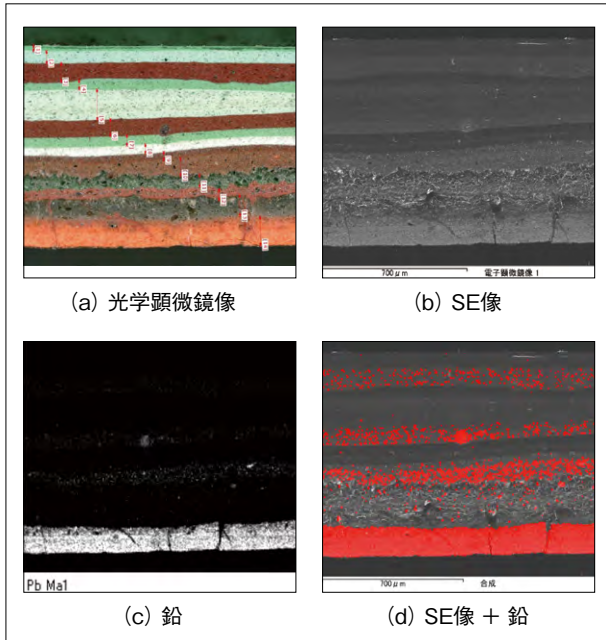


図12 断面観察およびEDSによる
元素マッピングの結果(Pb)

5.3 塗装履歴が不明な未知塗膜の同定

過去の塗装履歴が不明である場合、分析による塗装系の把握は補修・補強において重要であると考えられる。実部材に塗装されている塗膜は、通常複層膜であるので、事前にマイクロscopeなどで断面観察し層構造を把握しておくことが望ましい。本塗膜の断面写真を図13に示す。合計8層構造であり、過去に数回の塗り替えが実施されたことが予想できる。本試料は、各層共に顔料の比率が高く、また劣化が進行していたためFT-IR分析では樹脂種が同定できるような明確なスペクトルが得られなかった。そこで、試料量が少量でも樹脂の特徴的な成分情報が得られるPy-GC/MS分析を行った。各層から、カッターおよびメスで約0.5mgの試料を採取し分析に供した。例として、表面から1層目、3層目、8層目について分析を行い得られたパイログラムを図14に示す。1層目はアクリル成分であるアクリル酸メチル(methyl acrylate : MA)とメタクリル酸メチル(methyl methacrylate : MMA)、およびイソシアネート成分であるヘキサメチレンジイソシアネート(hexamethylene

diisocyanate : HDI)が検出されたことより、アクリルウレタンであると推測された。塗膜の劣化が進行している場合、ピークの種類および検出強度は標準塗膜と若干異なることがあるが、樹脂種は高精度で同定が可能である。3層目はビスフェノールAとフェノールおよび種々のフェノール誘導体が検出されたことよりエポキシ塗膜であると推測された。8層目は、通常のPy-GC/MS分析では特徴的な成分は明確に検出されなかった。そのため、試料に特異なアルカリ反応試薬を添加して分析を行うThermally Assisted Hydrolysis and Methylation (THM)-GC/MS分析を行ったところ、フタル酸や安息香酸、アゼライン酸、高級脂肪酸のメチル誘導体といったアルキド樹脂に特徴的な成分が検出されたことより、アルキド塗膜であると推測された。

本塗膜の各層についてPy-GC/MS分析を行ったところ、次に示すように各層の樹脂成分を同定することができた。すなわち、最表面より1:アクリルウレタン、2:エポキシ樹脂、3:エポキシ樹脂、4:アクリルウレタン、5:エポキシ樹脂、6:エポキシ樹脂、7:アルキド樹脂、8:アルキド樹脂である。この結果より、エポキシ樹脂は通常下塗りに用いられるため1-3層、4-6層は各1セットの塗り替え施工であると考えられ、7、8層を含めると過去には合計3回以上の塗り替えがなされたと推測できる。以上のように、過去の塗装履歴が不明な場合でも、塗膜の分析をすることでその塗装系を把握することが可能である。

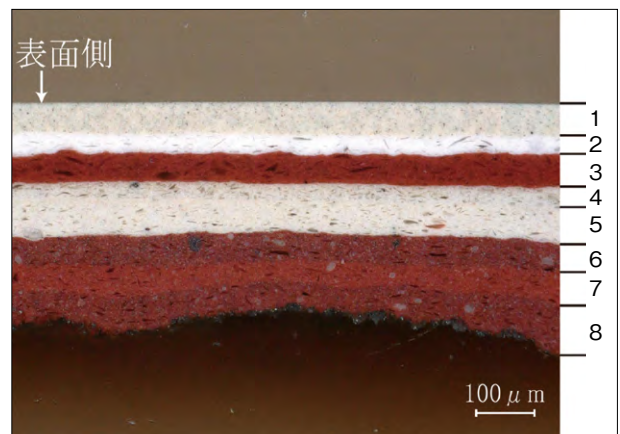


図13 分析に用いた塗膜の断面写真

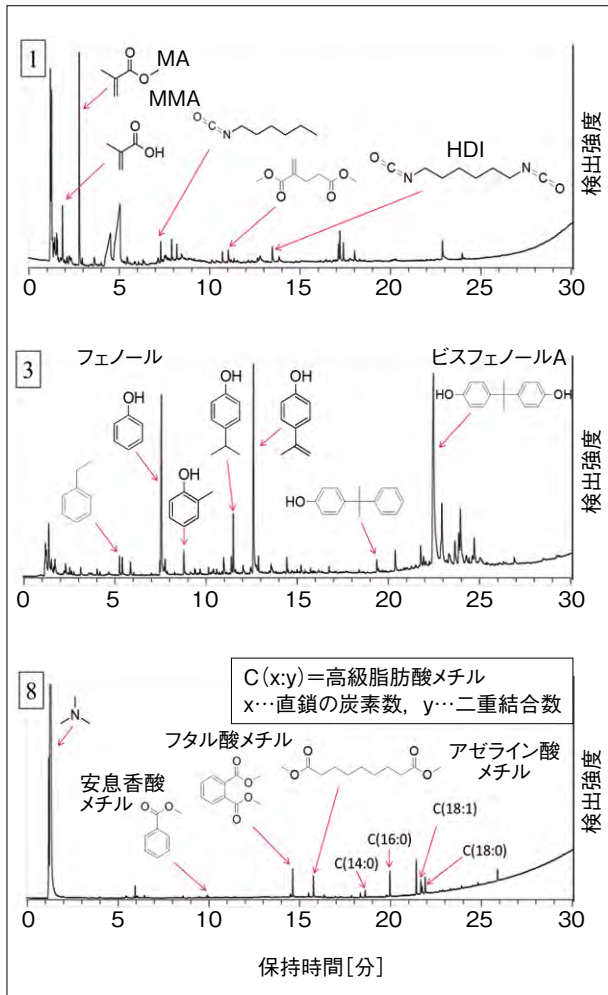


図14 未知塗膜の各層についてのパイログラム
 (上より表面から1,3,8層目)

5. まとめ

本報では、SEM、EDSおよびPy-GC/MSの原理から装置について解説した。また、いくつかの分析例を用い、防食塗装に関する表面分析を行う上で、本装置の有用性を示した。従来と比較して、最近では高感度・高分解能の装置が一般化しており、その分析・活用事例も各種文献にて広く述べられている。今後も表面解析のための分析手法の検討を行い、腐食、防食分野に限らず、様々な分野における材料開発や評価・同定への応用展開を図りたい。

謝 辞

本稿を執筆するにあたり、株式会社日立ハイテクノロジーズの関係者の皆様には多大なご協力を賜りました。この場を借りて深謝申し上げます。

参考文献

- 1) ㈱日立ハイテクノロジーズ, SEMと友だちになろう, 5-6(2015)
- 2) 日本電子(株):SEMを使うための基礎知識, 16-17
- 3) 柘植新, 大谷肇, 渡辺忠一: 高分子の熱分解GC/MS基礎及びパイログラム集, p.3-36, 180, 354, テクノシステム (2006)
- 4) 寒川喜三郎, 大栗直毅編: 熱分解ガスクロマトグラフィー入門, p.2-14, 技報堂出版 (1994)
- 5) 大谷肇, 佐藤信之, 高山森, 松田裕生, 後藤幸孝: 分析化学実技シリーズ応用分析編4高分子分析, p.116-144, 共立出版 (2013)
- 6) 第37回防錆防食技術発表大会:102塗膜形成過程における施工条件が塗膜耐久性に及ぼす影響 (2017)
- 7) 中村洋: 分析試料前処理ハンドブック, p.435, 丸善(2003)