

Al-Zn 多孔質焼結板と繊維シートを用いた鋼部材の大気環境における犠牲陽極防食技術に関する研究

貝沼 重信¹ 宇都宮 一浩² 石原 修二³ 兼子 彬⁴

¹正会員 九州大学大学院准教授 工学研究院建設デザイン部門 (〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

²学生会員 九州大学大学院 都市環境システム工学専攻 (同上)

³正会員 三井造船株式会社 技術本部玉野技術開発センター (〒706-0014 玉野市玉原三丁目 16-1)

⁴正会員 日本軽金属株式会社 グループ技術センター表面創製グループ

(〒421-3291 静岡市清水区蒲原一丁目 34-1)

要旨

大気腐食環境で機能する鋼部材の犠牲陽極防食技術を開発するための基礎的検討を行った。本技術には犠牲陽極材に Al-Zn 多孔質焼結板を用いた。また、犠牲陽極反応に必要な水分を継続的に供給・保水するために架橋型繊維シートを用いた。

本技術の犠牲陽極防食の効果を把握することを目的として、電流、電位および犠牲陽極作用の有効範囲について電気化学試験を実施した。また、本技術のモデル試験体を用いて、大気暴露試験を実施した。その結果、多孔質焼結板と架橋型繊維シートを用いた本技術の犠牲陽極作用の有効性を確認した。

キーワード：腐食、防食、犠牲陽極、多孔質焼結板、繊維シート、大気腐食環境

1. 緒言

鋼構造物の塗装塗替え時において、板組が複雑な部位や狭隘部などでは、素地調整の品質が十分に確保できず、塗膜が早期劣化し、腐食が再発する 경우가少なくない。この要因により、構造上、重要な部材・部位に構造物の崩壊に直結する致命的腐食損傷が生じた事例が報告されている。そのため、腐食性が高い環境で複雑な板組や狭隘部に位置する構造上、重要な部材・部位に対して、塗装などの表面被覆防食に要求される高品質の素地調整を必要としない防食技術の開発が望まれている。

本研究の目的は、Al-Zn多孔質焼結板（以下、多孔質板）と架橋型繊維シート（以下、繊維シート）を用いることで、様々な大気腐食環境下の腐食部材を犠牲陽極作用により確実に防食する技術を開発することである。多孔質板には、犠牲陽極材の機能に加え、大気中の結露水や雨水を設置角度によらず、効率的に吸水させるなどの機能が期待される。繊維シートには多孔質焼結板から吸水された水分や凍結防止剤等の高濃度の塩水を長期間継続的に保水でき、犠牲陽極反応を継続作用させることを期待している。また、繊維の柔軟性により、構造物製作時の溶接変形や腐食表面凹凸等に対して、密着性を維持することで、犠牲陽極を確実に作用させることも期待している。

本稿では多孔質板と繊維シートによる犠牲陽極作用の有用性を検討するために実施した電気化学測定と大気暴露試験について取り纏めた。

Table1 Chemical compositions of porous sintered plate.

Anode	Material powder	Chemical composition (mass%)	
		Al	Zn
Mixed powder 80%Al-20%Zn	Mixed	80	20
Mixed powder 50%Al-50%Zn	Mixed	50	50
Alloyed powder 80%Al-20%Zn	Alloyed	80	20

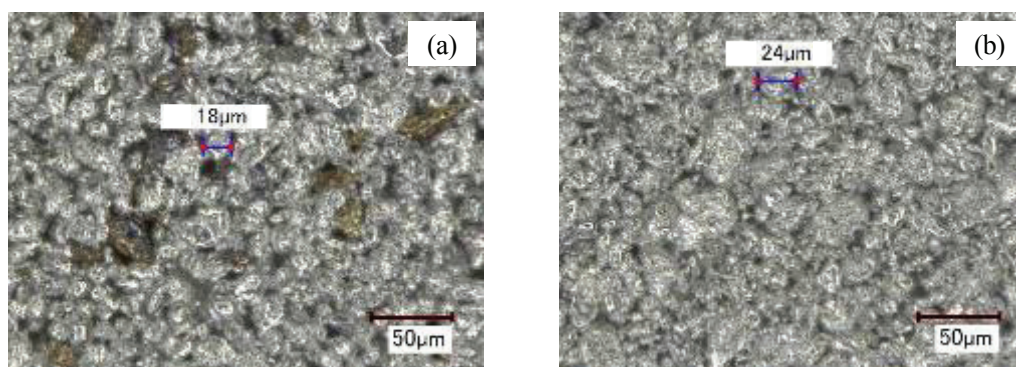


Fig.1 Surface image of porous sintered plate for (a) Mixed powder 80%Al-20%Zn and (b) Alloyed powder 80%Al-20%Zn.

Table2 Material properties of fiber sheet.

Fabric weight (g/m ²)	Thickness (mm)	Mixed ratio (mass%)		Water retention ratio
		Bridged acrylate fiber	Polyester fiber	
300	3	70	30	0.59

2. 試験方法

(1) 供試材

犠牲陽極材には、Al と Zn の金属粉末より成形された多孔質体を用いた。多孔質体とすることで、実表面積の増加に伴う電極としての反応場の増加、軽量化および吸水性能の向上が期待できる。本試験に用いた多孔質板を Table1 に示す。多孔質板は、原料となる金属粉末を高温で圧縮・焼結することにより作製した。気孔率は原料となる金属粉末の粒径により制御でき、本試験では平均粒径 20~30 μm 程度の Al 粉末、25 μm 程度の Zn 粉末および 30~35 μm 程度の Al-Zn 粉末を用いて多孔質板を製作した。ここで、混合粉は Al と Zn の金属粉末を混合した材料、合金粉はアトマイズにより製造した Al-Zn 合金粉末で製作した材料 (66 \times 66 \times 5mm) である。多孔質板の表面状態の例を Fig.1 に示す。多孔質板は多数の気孔を有している。見掛気孔率は JIS R 2205 に基づき測定した結果、約 20%であった。

繊維シートについては、繊維の選定のための予備試験に基づき、繊維の分子レベルでの架橋構造により水分を吸水・保持する架橋型アクリレート繊維を採用した。繊維シートの特性を Table2 に示す。保水率は、イオン交換水を用い、{(保水させた繊維シートの重量)/(乾燥させた繊維シートの重量)}-1 と定義することで算出した。

(2) 多孔質板の電気化学測定

多孔質板の電気化学特性を把握するため、自然電位とアノード分極曲線を測定した。試験片は各多孔質板を 33 \times 5 \times 3mm の短冊状に切り出し、先端 15mm を残してテフロンテープでマスキングすることで製作した。

Table3 Chemical compositions of Steel (JIS G 3106 SM400A) (mass%).

C	S _i	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.16	0.14	0.69	0.013	0.004	0.01	0.02	0.02

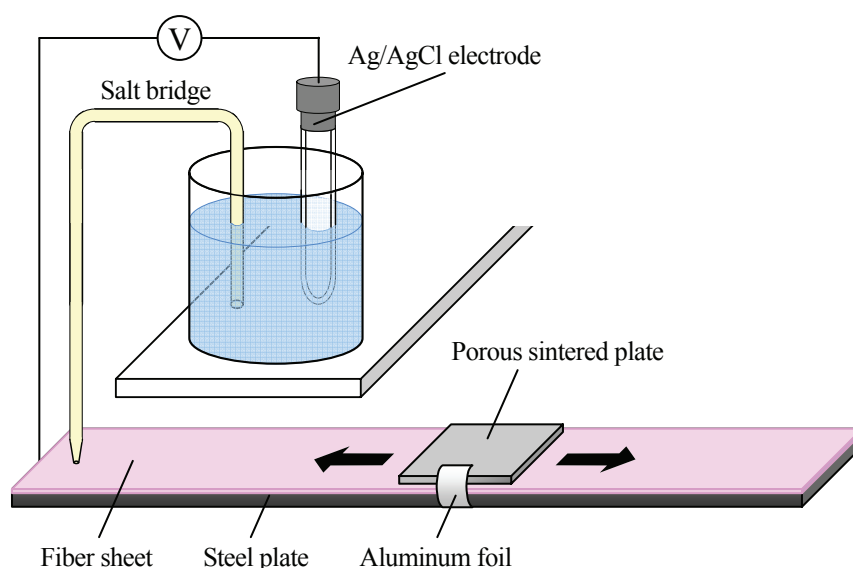


Fig. 2 Measurement system of corrosion protection area.

Table4 Chemical compositions of material used in specimen (JIS G 3106 SM400A) (mass%).

C	S _i	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.16	0.08	0.71	0.019	0.008	0.03	0.06	0.03

電解液には大気腐食環境で構造物に付着する飛来海塩，および橋梁路面に散布される凍結防止剤の濃縮性などを考慮して，0.1~26.4mass%（飽和（20°C））のNaCl水溶液を用いた．分極測定は，対極に白金，参照電極に銀-塩化銀電極を用い，走査速度を20mV/minとして大気雰囲気下で行った．

(3) 防食効果に対する測定

a) ガルバニック電流の測定

電解液中で多孔質板と鋼板を短絡させた際に発生するガルバニック電流を測定することで，多孔質板の犠牲陽極作用を検証した．陰極材には普通鋼板（JIS G 3106 SM400A材）を34×8×5mmに切り出した試験片を用いた．鋼板の化学成分をTable3に示す．陽極材は電気化学測定と同様に，多孔質板から33×5×3mmに切り出した小片を用いた．陽極材，陰極材ともに，先端15mmを残してテフロンテープでマスキングし，試料先端が液面から20mmの位置となるよう電解液中に浸漬した．電解液にはNaCl水溶液を1) 1mass%，2) 10mass%，および3) 26.4mass%（飽和（20°C）），の各濃度に調製したものを用いた．浸漬により発生する電流を無抵抗電流計で測定し，試験片の見掛表面積で除することで電流密度を算出した．

b) 防食有効範囲の測定

本技術を鋼構造物に適用するに際して，多孔質板の防食有効範囲を明らかにした上で，その配置間隔を決定する必要がある．そこで，多孔質板の材端からの鋼板の電位を測定することで，犠牲陽極作用による防食有効範囲を定量的に評価した．

防食効果範囲の測定システムをFig. 2に示す．試験体は400×70×9mmの普通鋼板（JIS G 3106 SM400A）上に繊維シート，多孔質板の順に重ねることで構成し，さらに，多孔質板上にアクリル製ブロック（重量：300g）を載せることで，等分布荷重を多孔質板に作用させた．鋼板の化学成分をTable4に示す．鋼板と多

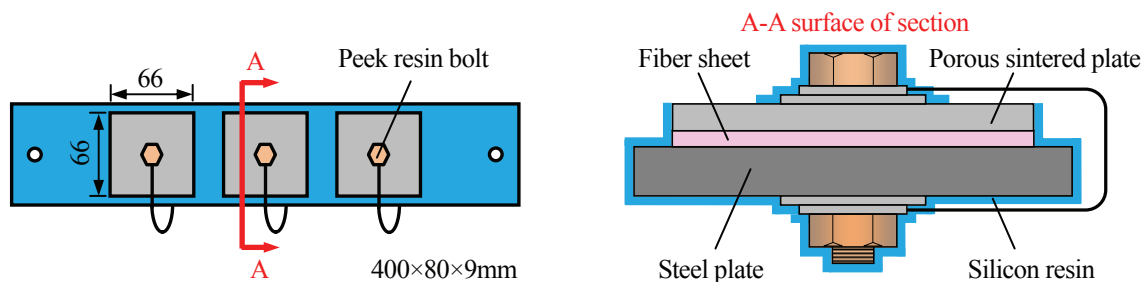


Fig.3 Configuration, dimensions and composition of test specimen.

Table5 Temperature, relative humidity, precipitation and airborne salt in exposure field in 2009/10 to 2010/04 (Annual mean value).

Temperature $T(^{\circ}\text{C})$	Relative humidity $RH(\%)$	Precipitation $P(\text{mm})$	Airborne salt $w(\text{mdd})$
23.0	72	1,865	0.3

孔質板間は、アルミ箔により電氣的に接続した。電解液にはNaCl水溶液を1mass%および26.4mass%（飽和(20°C)）、の濃度に調製したものを用いた。

鋼板表面に形成される電解液の水膜を介して電位を測定する場合、水膜厚が電位に影響を及ぼすことが考えられる¹⁾。そこで、本研究では電解液を飽和吸水させた繊維シート（厚さ：約3mm）の厚さ方向の電位を予備試験により測定し、電位に変化がほとんど生じないことを確認した。この結果から、繊維シート表面の水分蒸発が電位に影響を及ぼさないように、繊維シート内部に塩橋先端を挿入し、電位測定した。電位測定は多孔質板の材端から塩橋先端までの距離を50mm毎に増加させながら行った。

前述した電位と実際の防食効果を確認するために、Fig. 2の状態、繊維シートに電解液を吸水させた後に、室内（温度：約25°C、湿度：RH約40%）で24時間静置した。なお、多孔質板には合金粉 80%Al-20%Znを用いた。試験中に繊維シート表面から水溶液が蒸発するため、試験開始前の繊維シートの含水重量が10%低下する毎に同量の純水をシート表面に噴霧した。また、試験後の鋼板で防食効果が確認された範囲の最縁端における電位を24時間経時測定した。

(4) 大気暴露試験

本技術の実環境における有効性を検討するために、大気暴露試験を実施した。試験体には有効範囲の測定試験と同じ材料成分を有する板厚9mmの普通鋼板（JIS G3106 SM400A）を用いた。また、多孔質板と繊維シートは、電気化学測定で用いたものと同様とした。試験体の形状・寸法および構成をFig. 3に示す。多孔質板にはボルト孔φ10を開け、鋼板、多孔質板、繊維シートをPEEK樹脂ボルトで固定した。多孔質板と鋼板とは導線により電氣的に接続した。また、多孔質板の対空面以外をシリコン樹脂でシーリングし、吸水経路を多孔質板のみに限定することで、多孔質板と繊維シートで覆われた領域を無限として模擬した。

大気暴露試験は飛来海塩と降雨の影響を受ける琉球大学千原キャンパス構内（Lat.26°15'N, Long.127°46'E）で実施した。試験期間は2009/10/25~2010/04/08の約6ヶ月間、腐食電流の測定期間は2009/11/21~2010/04/08の約5ヶ月間とした。暴露地点の気温 $T(^{\circ}\text{C})$ 、相対湿度 $RH(\%)$ 、降水量 $P(\text{mm})$ および飛来塩分量 $w(\text{mdd})$ （JIS Z 2382）の年平均値をTable5に示す。試験体は多孔質板表面の雨水の滞水防止のため、水平に対して5°傾けて設置した。

犠牲陽極作用を定量的に評価するために、鋼板と多孔質板の間に生じる腐食電流を10分毎に測定・記録した。また、試験体の対象面（対空面）の腐食環境、およびその腐食環境と犠牲陽極作用の相関挙動を評価するため、Fe/Ag対のACM型腐食センサ（出力：0.1nA~100mA）を用い、10分毎の腐食電流を測定・記録した。

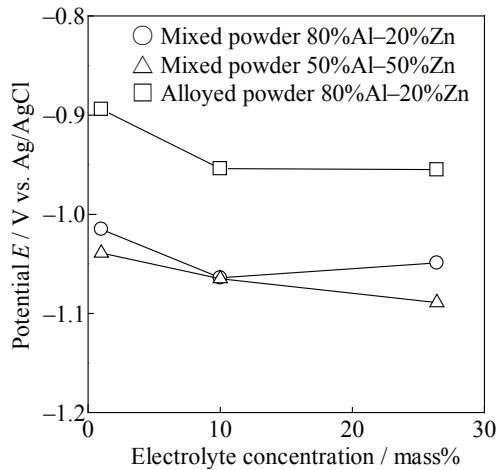


Fig. 4 Relationship between potential of porous sintered plate and electrolyte concentration.

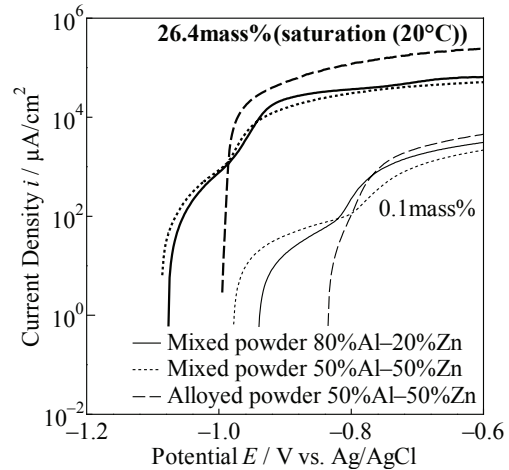


Fig. 5 Anodic polarization curves of porous sintered plate.

3. 試験結果および考察

(1) 多孔質板の電気化学特性

各組成の多孔質板におけるNaCl水溶液の濃度と自然電位との関係についてFig. 4に示す. 多孔質板の種類によらず, 低濃度側では電解液濃度が増加するにしたがって電位は低下する傾向にあるが, 10mass%を超える濃度になるとほとんど変わらなかった. また, 電解液濃度によらず, 合金粉に比して混合粉の多孔質板の電位が低くなっている. この混合粉多孔質体では, AlとZnの配合率を変えることで2つの試料を評価したが, 配合率の相違によらず, 同程度の電位となっている.

アノード分極曲線の測定結果をFig. 5に示す. 混合粉の多孔質板のアノード分極曲線では, いずれも反応の傾向が2段階となっている. これは, AlとZnが各々単独で酸化溶出する傾向にあるためと考えられる. 自然電位の関係からは, Znが先行して溶出し, その後にAlが溶出すると考えられる. 一方, 合金粉の多孔質板の反応の傾向は, 1段階のみであり, 混合粉の多孔質板と比較するといずれの濃度においても過電圧は低いと言える.

これら自然電位やアノード分極曲線から, 電極活性への多孔質板の組成(混合粉, 合金粉)の影響を考察すると, 合金粉の多孔質板は, 電荷移動速度が速く, 降雨や結露などの腐食環境の変化に対して敏感に追従する点で優れていると考えられる. また, 混合粉の多孔質板の電位は合金粉と比較して低いものの, その活性はほぼZnに依存すると考えられる.

(2) 多孔質板による防食効果

a) ガルバニック電流

鋼材と多孔質板の短絡のみで生じたガルバニック電流をFig. 6に示す. ガルバニック電流は測定開始30分後の安定した電流値から算出した. 混合粉の多孔質板の場合, 電解液濃度が高くなるにしたがって, ガルバニック電流も増加する傾向にあるが, これに比して, 合金粉の多孔質板の増加率は小さい. これらのガルバニック電流の違いは, 多孔質板の腐食性の差異を示していると言える. 以上のことから, 多孔質板自体の耐食性は, 混合粉に比して, 合金粉を用いた場合が高くなると考えられる. 一方, 犠牲陽極の視点では, いずれの多孔質板のガルバニック電流も, 海水中で電気防食に一般に必要なとされる $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ より大きくなっている²⁾. したがって, 本研究で対象とした多孔質板は, いずれも犠牲陽極材として, 十分に機能す

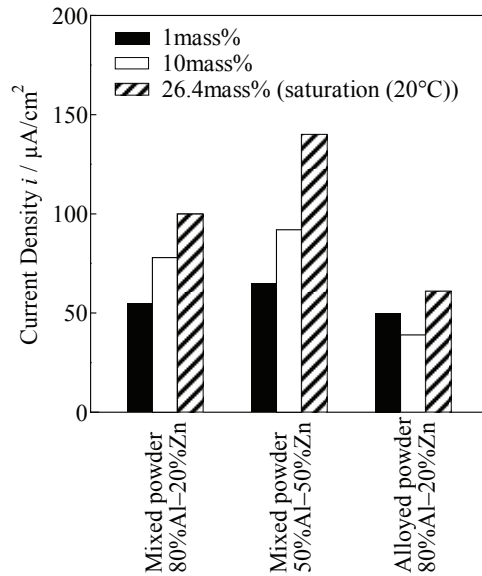


Fig. 6 Current density of porous sintered plate.

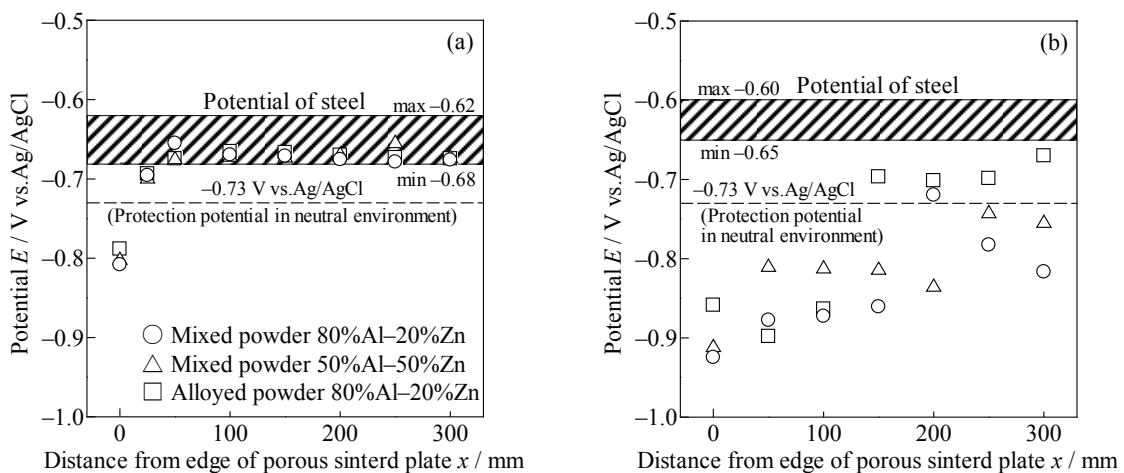


Fig. 7 Potential distribution of steel plate for (a) 0.1mass% and (b) 26.4mass% (saturation (20°C)).

ると言える。

b) 犠牲陽極としての防食有効範囲

0.1mass%と26.4mass%（飽和（20°C））のNaCl水溶液における各多孔質板の電位分布をFig. 7に示す。図の横軸は、多孔質板の材端から塩橋先端までの距離 x (mm)である。図中の斜線領域は、多孔質板による影響が無い鋼板の自然電位を示している。また、中性環境における鋼材の電気防食の基準電位については、 -0.77V vs. SCE ($-0.73\text{V vs. Ag/AgCl}$)³⁾である。NaCl水溶液の濃度が0.1mass%の場合、多孔質板の種類によらず、電位分布はほぼ同様となっている。また、多孔質板の材端から50mm以上離れた位置の電位は、鋼板の自然電位程度まで増加している。一方、NaCl水溶液の濃度が26.4mass%（飽和（20°C））の場合については、多孔質板の種類により、電位分布に大きな差異が生じている。 x が100mm以内の領域では、いずれの多孔質板も $-0.73\text{V vs. Ag/AgCl}$ よりも低い電位になっている。

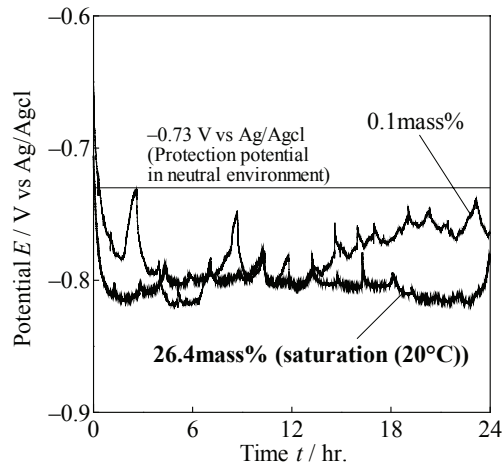


Fig. 8 Time-dependence of potential of steel plate during test.

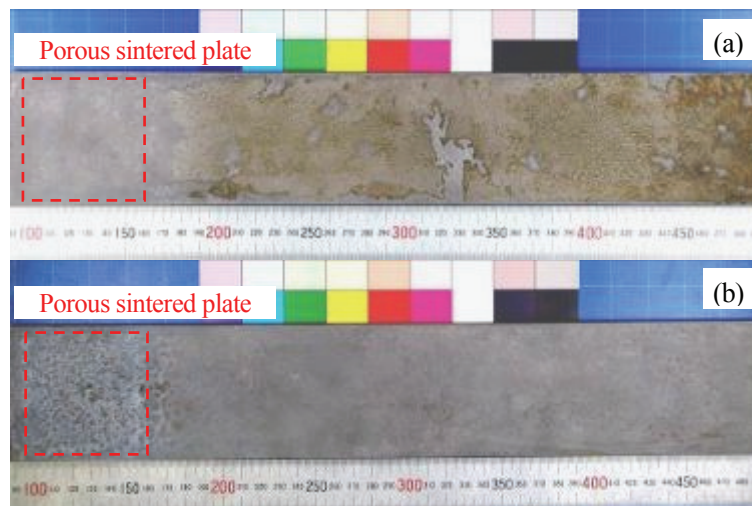


Fig. 9 Surface condition of steel plate after test for (a) 0.1mass% and (b) 26.4mass% (saturation (20° C)).

以上から、電解液濃度が高いほど犠牲陽極の効果範囲が拡大する傾向にあり、これは電解液の電気伝導率の増加によるものと考えられる。したがって、飛来海塩や凍結防止剤の影響を大きく受ける腐食環境の鋼部材では、本技術の犠牲防食効果がさらに期待できるものと考えられる。

防食効果の24時間の確認試験における鋼板電位の経時性をFig. 8に示す。0.1mass%と26.4mass%（飽和(20°C)）の電位の測点は、各々多孔質板の材端から10mmと300mmの位置とした。NaCl水溶液の濃度によらず、繊維シートの水溶液が飽和状態にある場合は、中性環境における鋼材の電気防食の基準電位-0.73V vs.Ag/AgClに比して、電位が低くなっている。

試験終了後の鋼板の表面状態をFig. 9に示す。破線は多孔質板の設置位置を示している。NaCl水溶液の濃度が0.1mass%の場合、多孔質板の材端から約10mm程度離れた位置まで防食できていることが確認できる。この結果は、前述した測定電位の低下領域とほぼ一致している。26.4mass%（飽和20°C）の場合については、鋼板の全表面が防食されていることから、防食範囲は300mm以上になるものと考えられる。前述した防食基準を-0.73V vs.SCEとした場合には、防食効果範囲は多孔質板により異なるが、100mm程度以上になると考えられる。なお、防食領域にはZnやAlが溶出したと考えられる析出物が付着していた。

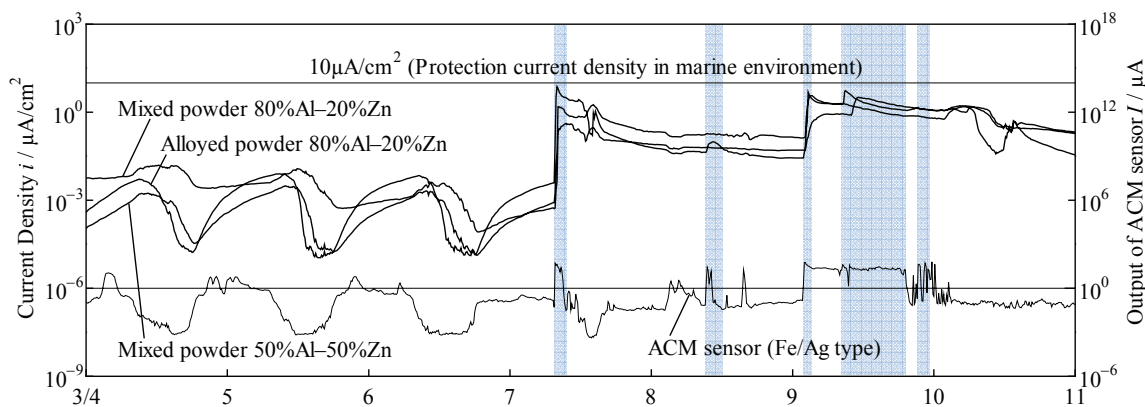


Fig. 10 Time-dependence of current density in atmospheric exposure tests.

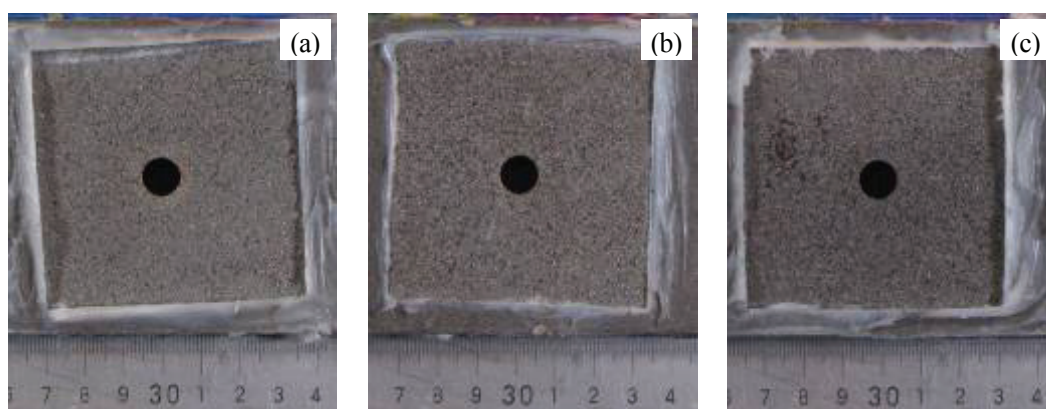


Fig. 11 Surface condition of specimens after atmospheric exposure tests for (a) Mixed powder 80%Al-20%Zn, (b) Mixed powder 50%Al-50%Zn and (c) Alloyed powder 50%Al-50%Zn.

(3) 大気暴露試験

暴露試験体における腐食電流密度 i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)の経時変化の一例をFig. 10に示す. 図中の縦帯は, 気象庁のデータによる降雨期間である. 多孔質板の違いによらず腐食電流が流れていることから, 多孔質板と鋼部材に犠牲陽極作用が生じたと言える. 図中の破線は, 一般に海水中で防食に必要とされる電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示している. 降雨時には電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ をほぼ満足しており, 繊維の高い含水機能により, 降雨風量時から少なくとも1日は犠牲陽極反応が継続している. 1日以上降雨のない領域では $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ より小さくなっているが, 一定間隔で腐食電流密度が増加している. これは, 大気中の湿気や結露水に反応しているためと考えられる. また, ACMセンサの出力の増加開始時点と試験体の電流密度の増加開始時点は, ほとんど一致している. これは, 多孔質板による高い吸水率や透水率により, 大気中の水分が速やかに繊維に供給されたためと考えられる. したがって, 多孔質板の寸法拡大による水分供給の遅延などの問題は生じないものと考えられる.

暴露試験体の防食状況をFig. 11に示す. 全ての試験体の対象面は, 腐食がほとんど生じていない. したがって, 大気腐食環境では, Fig. 10に示した電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を常に満足する必要はなく, その基準はさらに低い腐食電流密度であると言える.

測定期間における試験体の総電気量 Q (C)をFig. 12に示す. 多孔質板における Q の大小関係は, Fig. 6の浸漬試験結果と同様となっているため, 暴露試験結果は妥当であると考えられる. したがって, Fig. 12の防食状況を考慮すると, 本試験では混合粉 80%Al-20%Znが他の2種に比して最も少ない陽極材の消費量で防

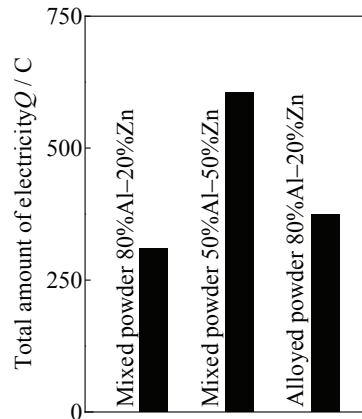


Fig.12 Total amount of electricity of specimens.

食できると言える。

4. 結論

本研究では、Al-Zn 多孔質焼結板および架橋型繊維シートを用いた大気環境中の鋼材の犠牲陽極防食技術の有用性を検討するために、電流、電位および犠牲陽極作用の有効範囲について電気化学的測定を実施した。また、実環境において防食性能を検討するため、大気暴露試験を実施した。本研究で得られた主な結果を以下に示す。

- (1) Al-Zn 多孔質焼結板は、犠牲陽極材として機能する。
- (2) 混合粉は合金粉の Al-Zn 多孔質焼結板に比して、電位が低い傾向にある。
- (3) Al-Zn 多孔質焼結板と架橋型繊維シートを用いた犠牲陽極技術が大気腐食環境の鋼部材を防食する上で有用であることを示した。
- (4) 本技術による防食の有効範囲は、電解液の塩分濃度に大きく依存する。多孔質焼結板の材端からの防食有効範囲は、0.1mass%の NaCl 水溶液については約 10mm 程度、26.4mass%（飽和 20℃）の NaCl 水溶液については 300mm 程度となる。
- (5) 本技術は降雨による水分供給のみでなく、大気中の湿気や結露水によっても犠牲陽極反応が生じ、天候変化に依存せず、継続的な防食作用が期待できる。

謝辞：本研究の大気暴露試験の実施に際しては、琉球大学工学部機械システム工学科 押川渡准教授に多大な御協力を頂いた。また、本研究を遂行する上で貴重なご助言を頂いた。ここに記して、感謝致します。

参考文献

- 1) 橋本郁郎, 田中敏行, 久本淳, 新開光一: 海水中の Al-Zn 溶射皮膜の腐食挙動, 神戸製鋼技報, Vol.50, No.2, pp.41-44, 2000.
- 2) 蜂谷実: 防食電位, 防食技術, Vol.34, pp.635-637, 1985.
- 3) 玉利昭一: 電気防食 腐食の事例と対策, 材料, Vol.36, No.405, pp.636-641, 1987.