

アルカリ性水溶液中における溶融アルミニウムめっきの腐食挙動に関する基礎的研究

九州大学大学院 学生会員 ○八木孝介

九州大学大学院 学生会員 山下和也

三井造船鉄構エンジニアリング(株) 正会員 内田大介

九州大学大学院 フェロー会員 貝沼重信

三井造船(株) 正会員 石原修二

日本溶融アルミニウムめっき協会 正会員 橋本幹雄

1. はじめに 溶融アルミニウムめっき（以下、Al めっき）は、塩化物による高腐食性環境などにおいて溶融亜鉛めっきに比して優れた耐食性能を有する¹⁾。著者らは約 25 年間供用した Al めっきの海上栈橋を調査・分析することで、Al めっきは Al 層が消耗しても、合金層が残存・消耗することで鋼部材に対して高い防食性能を長期間維持することを明らかにした²⁾。しかし、両性金属である Al はアルカリ性環境下においては腐食溶解するため、Al めっき部材をコンクリートに直接接触する部位で使用する場合、めっきとコンクリート界面におけるめっき層の耐食性や付着性の低下が懸念される。そこで、本研究ではコンクリート中の環境を模擬したアルカリ性水溶液中における Al めっき鋼材の腐食挙動を電気化学試験に基づき評価した。

2. 試験方法 本試験には径 12mm の丸鋼（JIS G 3101 SS400）を用いた。試験体は、1) 丸鋼に Al めっきをして、めっき表層の Al 層²⁾を露出させた試験体（以下、Al 層）、2) Al めっきした丸鋼の Al 層を研磨後、10mass%NaOHaq と #600 の研磨紙を用いて Al 層を除去して Al-Fe 合金層²⁾を露出させた試験体（以下、合金層）、および 3) めっき処理していない丸鋼（以下、鋼材）の計 3 種類とした。電気化学試験は試験体（丸鋼）の底面（面積：4.52cm²）を対象面として、水溶液中に浸漬される対象面以外の領域は PTFE 粘着テープを用いてマスキングした。電解液にはイオン交換蒸留水に十分な量の Ca(OH)₂ を溶解させて作成³⁾した飽和水溶液（pH：12.6、水温：20℃）を用いた。電解液の pH は、イオン交換蒸留水を用いて希釈することで調整した。また、コンクリートに塩化物が侵入した場合の環境を模擬するために、電解液に NaCl を 3.5mass%、10.0mass% および飽和相当量になるように添加した。なお、飽和相当量については NaCl を十分に溶解させた後、その水溶液をろ過することで作成した。前述した電解液中における 3 種類の試験体の腐食挙動の基礎的指標を得るために、参照電極に飽和 Ag/AgCl 電極を用いて自然電位を測定した。自然電位は測定開始から 20~40 時間後の出力が安定した値とした。また、アノード分極曲線の測定は、参照電極は自然電位の測定と同様として、対極には Pt 板を用いた。電位掃引速度は 0.33mV/s（JIS G 0579）とした。

3. 試験結果 異なる pH の電解液中における Al 層の自然電位 E の経時性を図-1 に示す。pH が 10.25 では、浸漬直後から貴側に電位が移行しているのに対して、pH が 12.60 の場合には 10.25 に比して卑な電位で推移している。これは pH が 12.60 では Al の溶解が進行するが、10.25 では Al が不動態化しているためと考えられる。pH を変化した場合の Al 層の自然電位 E を図-2 に示す。pH が 12.10 の前後で E が著しく変化しており、Ca(OH)₂aq 中の Al 層は、pH が 12.10 以下では不動態化、12.10 以上では活性溶解が進行すると推察される。合金層の自然電位 E の経時性を図-3 に示す。pH が 12.60 の場合が 10.25 に比して卑な電位で安定しているが、両 pH で自然電位が安定するまでの時間に有意差はなく、Al 層とは異なり pH によらず腐食形態は同様であると考えられる。また、合金層の自然電位は Al 層に比べて貴である。これは合金層が約 47mass% の Fe を含有しているため²⁾、組成に起因すると考えられる。pH が 10.25 の Ca(OH)₂aq において、NaCl 濃度を変化させた場合の Al 層の自然電位 E の経時性を図-4 に示

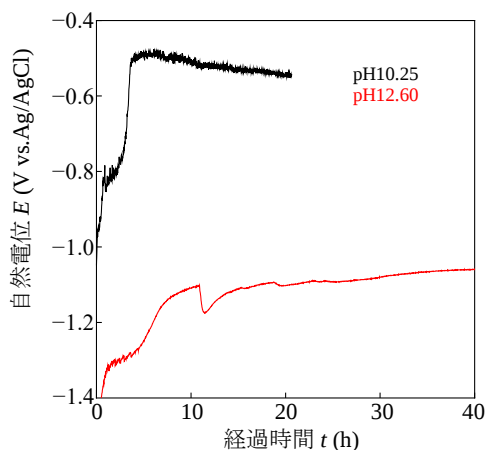


図-1 異なる pH における Al 層の自然電位の経時性

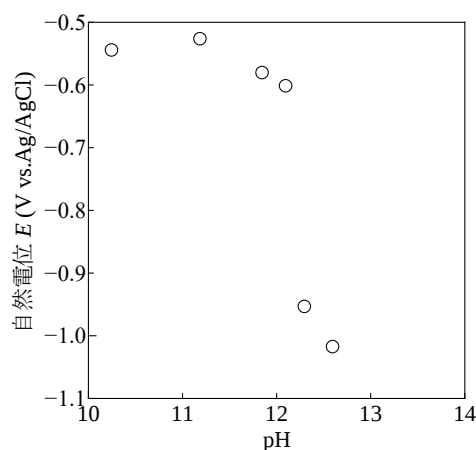


図-2 異なる pH における Al 層の自然電位

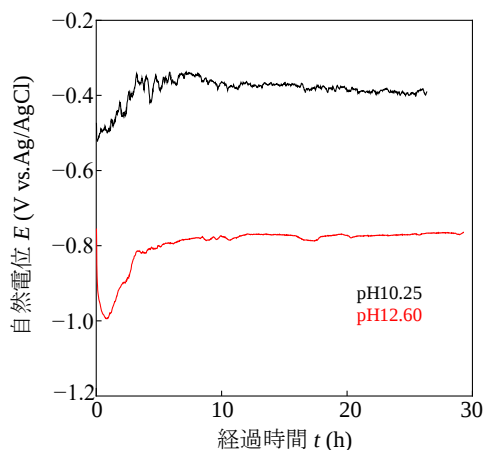


図-3 異なる pH における合金層の自然電位の経時性

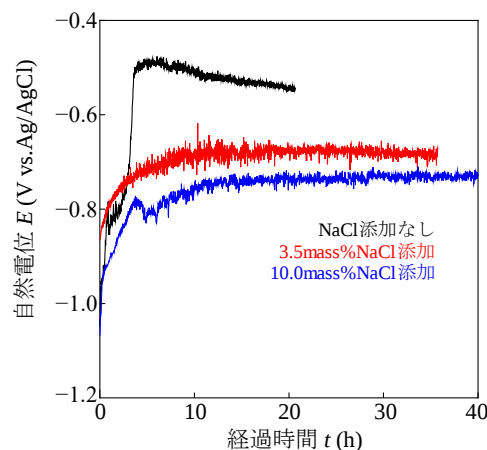
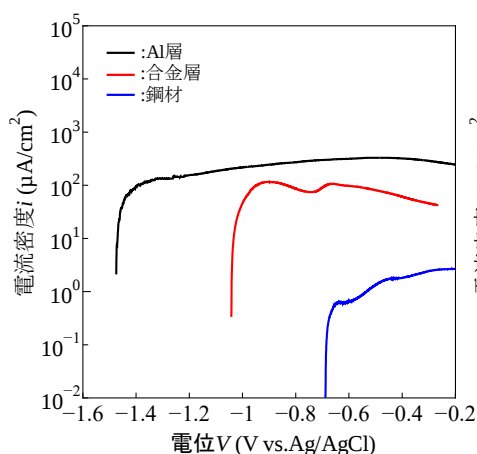
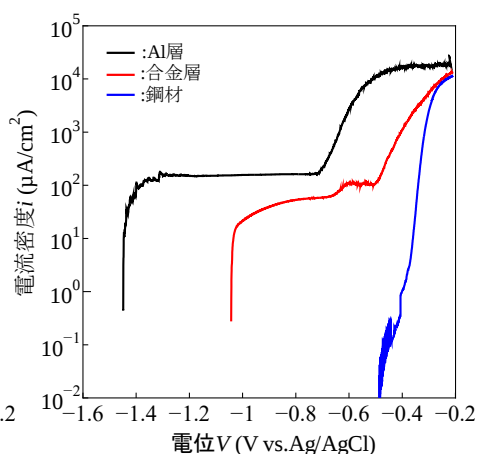


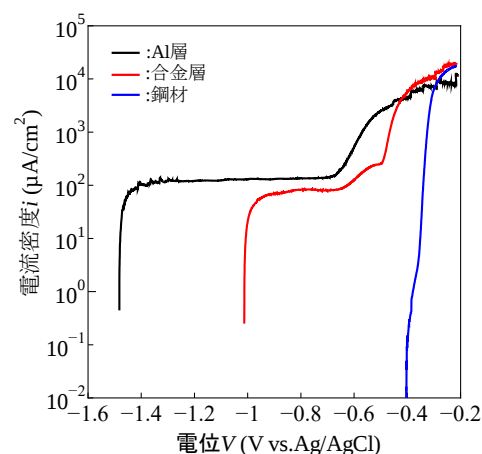
図-4 異なる NaCl 濃度における自然電位の経時性
(対象面: Al 層, pH10.25)



(a) NaCl 無添加



(b) 10.0mass%NaCl 添加



(c) 飽和 NaCl 添加

図-5 アノード分極曲線 (pH12.60)

す。NaCl 濃度が増加するほど、自然電位は卑に移行している。これは Cl⁻ が存在することで、安定な不動態が形成されにくいことを意味している。pH が 12.60 の $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{aq}$ 中における各試験体のアノード分極曲線を図-5 に示す。NaCl を添加することで、Al 層と合金層では -0.8V vs. Ag/AgCl 付近から電流が著しく増加したことで、孔食が発生していた。局部腐食を評価する孔食電位は、JIS G 0577 ではアノード分極曲線において電流密度 $10\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ または $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ に対応する電位とされているが、本試験では不動態保持電流密度が高いため、 $1000\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ に対応する電位で比較した。その結果、10.0mass%NaCl_{aq} および飽和 NaCl_{aq} ともに、Al 層に比して合金層が高い孔食電位となることから、合金層の耐食性は Al 層に比して高いと推定される。また、NaCl 濃度が 10.0mass% と飽和の孔食電位は NaCl 濃度によらず同程度であることから、NaCl 濃度がアルミめっきの耐食性に及ぼす影響は小さいと考えられる。

4. まとめ 1) $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{aq}$ 中における溶融アルミニウムめっきは、pH が 12.10 よりアルカリ性側では溶解するが、12.10 より中性側では不動態化する。2) $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{aq}$ 中に NaCl が共存する場合、溶融アルミニウムめっきの不動態化は阻害される。3) 溶融アルミニウムめっきの Al-Fe 合金層の自然電位は、Al 層と鋼素地の中間に位置して、鋼素地の犠牲陽極として機能する。4) 塩類環境における Al-Fe 合金層の耐孔食性は Al 層に比して高いため、鋼構造部材に対して Al-Fe 合金層による高い防食性が期待できる。

参考文献 1) 橋本幹雄: アルミニウムの腐食・防食(その 9)-溶融アルミニウムめっきの耐食性-, 防錆管理, Vol.57, No.9, pp.347-353, 2013. 2) 貝沼重信, 八木孝介, 平尾みなみ, 橋本幹雄, 宇都章彦: 海岸環境で約 25 年間供用された溶融アルミニウムめっき栈橋の腐食性と耐食・防食性, 防錆管理, Vol.61, No.9, pp.329-340, 2017. 3) 中津川勲, 上原陽一, 朝倉祝治: アルカリ性溶液中における亜鉛の腐食速度の分極抵抗法によるモニタリング, 圧力技術, Vol.27, No.1, pp.49-57, 1989.