

NaCl による高腐食性環境におけるクロスカットを有する金属溶射皮膜の 耐久・防食性能に関する基礎的研究

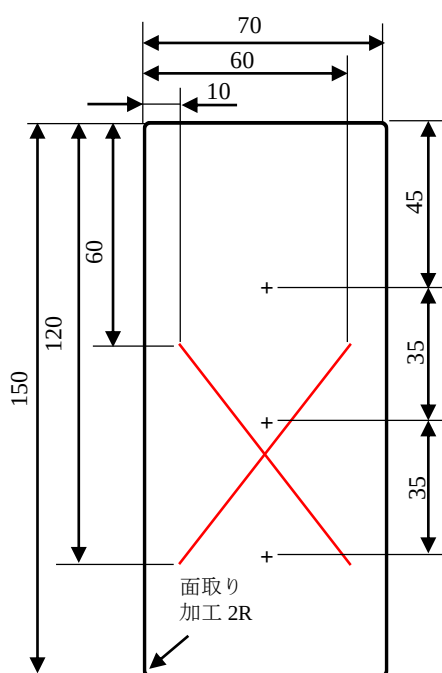
九州大学大学院 学生会員 ○楊 昊軒
株式会社富士技建 正会員 武藤 和好

九州大学大学院 フェロー会員 貝沼 重信
西日本高速道路株式会社 正会員 宮田 弘和

1. はじめに 近年、鋼道路橋において、塗替え塗装が困難な都市内高架橋桁端部などの腐食性が高い部位などの耐久性を向上させるために、Zn、Al および Mg を用いた金属溶射が採用されている。著者らの先行研究¹⁾²⁾では、Al-5Mg 合金溶射を対象とした腐食試験が行われ、その防食・耐久性について様々な知見が得られている。しかし、NaCl による高腐食性環境における他の金属溶射については、十分に明らかにされていない。そこで、本研究では Zn、Zn-15Al および Al 溶射の耐久・防食性能を検討するために、クロスカットを精密機械加工で導入した溶射単膜の普通鋼板を用いて、複合サイクル腐食促進試験を実施した。

2. 試験方法 試験体の供試鋼材には、JIS G 3106 SM490A のウェザロサイズ鋼板 (150×70×6mm) を用いた。鋼板端部の溶射皮膜が他の部位に先行して劣化しないように、膜厚を確保するため、2R の面取り加工を施した。本研究では、Zn 溶射単膜試験体 (以下、ZT 試験体)、Zn-15Al 溶射単膜試験体 (以下、ZAT 試験体)、Al 溶射単膜試験体 (以下、AT 試験体) および Al-5Mg (以下、AMT 試験体) の 4 種類を製作した。これらの試験体の溶射皮膜厚の平均値は、それぞれ 169μm、172μm、216μm および 180μm である。鋼素地露出部を設けるために、クロスカットを精密機械切削により各皮膜に導入した。クロスカット (鋼素地露出部) を導入した試験体の形状・寸法および鋼素地露出部の断面の形状・寸法をそれぞれ図-1 および図-2 に示す。なお、試験体の設置槽に滞水する塩水の溶射皮膜の毛細管現象によるクロスカット下端部の皮膜劣化や鋼素地の腐食を予防するために、クロスカットの下端から鋼板の下端までの縁端距離は 30mm とした。腐食促進試験には、溶射皮膜鋼板に関する JIS の腐食サイクル条件の規定がないため、高 NaCl 環境における塗装鋼板の劣化に関する試験条件である JIS K 5600-7-9 のサイクル D を適用した。試験体は JIS Z 2371 に基づき、鉛直に対して約 15 度傾けて試験槽内に設置した。試験体の配置位置による環境条件の違いを最小化するため、1 週間 (28cycles) 毎に試験体の設置位置をローテーションした。また、各種の溶射皮膜の劣化状況を評価するために、XRD により 400cycles 後の溶射皮膜表面を分析した。

3. 試験結果 400cycles 後における各試験体の表面状態を図-3 に示す。ZT 試験体は Zn 溶射皮膜が全面的に溶解して、表面に緻密な白さび層で覆われている。また、溶射皮膜が消失したところでは、点状の赤さびが生じている。したがって、ZT 試験体の Zn 溶射皮膜の耐久性は全面的に消失していると言える。ZAT 試験体については、クロスカット部には白色系の腐食生成物が生じており、鋼素地露出部が保護され、防食されていると推察される。また、ZAT 試験体では、ZT 試験体のような溶射金属の消失に伴う赤さびの生成が観察されない。これは 15% の Al を Zn と合金化することで、不動態皮膜 (Al_2O_3) が生成された結果、Zn-15Al 溶射皮膜の耐久性が向上したと考えられる。一方、Al 系溶射試験体については、Zn 系のような皮膜の変状が見られず、健全な状態を維持している。また、AT



+ : 膜厚の測定点

図-1 試験体の形状・寸法 (単位: mm)

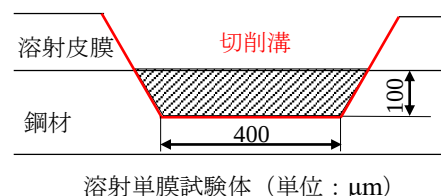
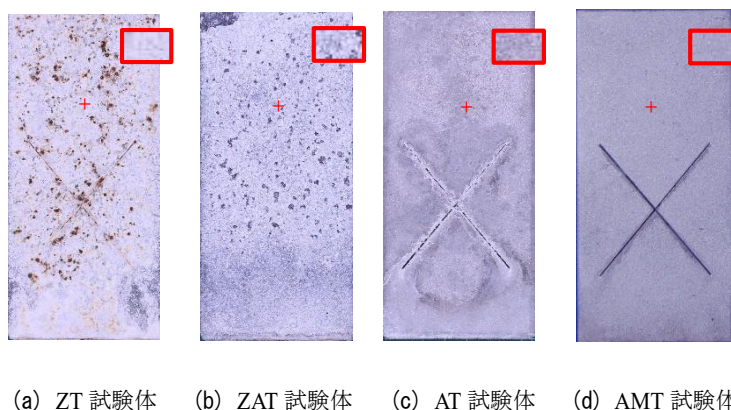


図-2 鋼素地露出部の断面の形状・寸法



(a) ZT 試験体 (b) ZAT 試験体 (c) AT 試験体 (d) AMT 試験体

+ : XRD 分析位置, □ : XRD 分析領域 (約 5mm×約 8mm)

図-3 400cycles 後における各試験体の表面状態

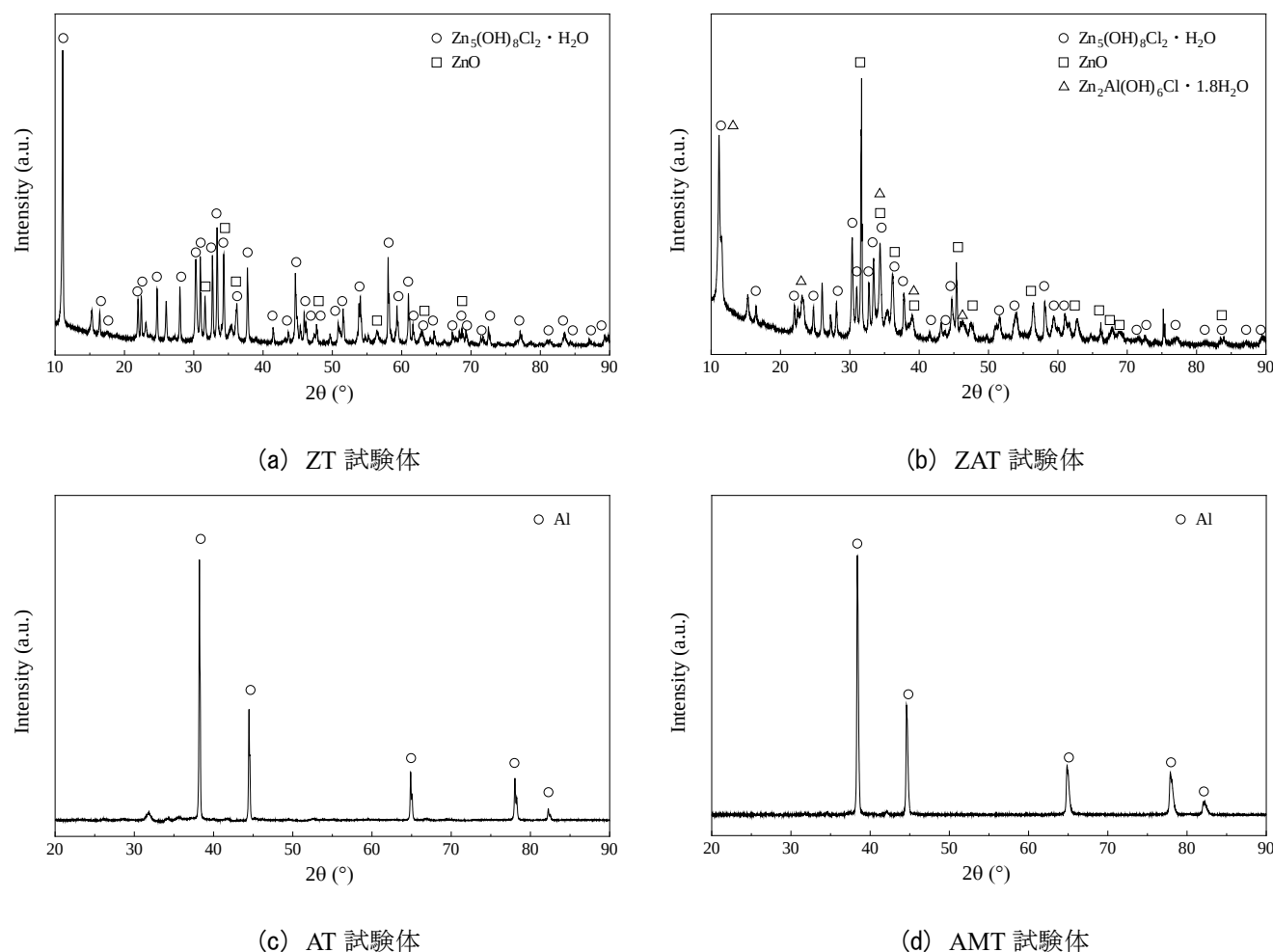


図-4 XRD による分析結果

試験体では、クロスカット部において白色の腐食生成物が生じているが、一般部には Al の不動態皮膜 (Al_2O_3) が形成され、この皮膜の保護性が高いため、皮膜に変状が生じていないと推察される。AMT 試験体については、Al に先行して Mg が溶出するため、AT 試験体に比して皮膜の劣化が小さいと推察される。以上の結果から、NaCl による高腐食性環境における溶射皮膜の耐久性は ZT 試験体、ZAT 試験体、AT 試験体、AMT 試験体の順に高くなると言える。

図-3 に示す分析領域における 400cycles 後の各試験体の XRD による分析結果を図-4 に示す。なお、ZT 試験体と ZAT 試験体については、ともに ZnO と $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (塩基性塩化亜鉛) の回折ピークが確認された。この $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ については、Zn の腐食試験の初期段階で ZnO が生成され、さらに水膜中の Cl と反応して、不溶性の $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ による保護層を形成することで溶射皮膜の耐久性が向上する³⁾。また、ZAT 試験体については、 $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ (塩基性塩化亜鉛アルミ) の回折ピークが確認された。一方、AT 試験体と AMT 試験体については、Al の回折ピークのみが確認された。これは Al 系溶射皮膜の耐久性が優れており、Zn 系溶射皮膜に比して酸化皮膜が著しく薄いためと考えられる⁴⁾。また、AMT 試験体では、Mg の含有量が少ないため、Mg の化合物も検出されなかった。したがって、本腐食促進試験の環境では Zn 系溶射皮膜に比して、Al 系溶射皮膜の犠牲陽極作用は低いと考えられる。

4. まとめ 400cycles 程度のサイクル D (JIS K 5600-7-9) に相当する高腐食性環境における各溶射皮膜の耐久性について得られた主な知見を以下に示す。1) Zn 溶射皮膜はクロスカット部だけではなく、一般部についても、溶射皮膜が著しく消耗し、耐久性が低下するため、防食性能が維持できない。2) Zn, Zn-15Al, Al および Al-5Mg の溶射皮膜の耐久性は、大きいものから順に Al-5Mg, Al, Zn-15Al, Zn である。3) Zn-15Al 溶射皮膜のクロスカットに対する防食性能は、溶射金属由来の酸化物による保護性と犠牲防食作用により維持される。また、Al および Al-5Mg の溶射皮膜については、Zn 系溶射に比して薄い酸化皮膜により防食性能が維持される。

参考文献 1) 貝沼重信, 郭小竜, 小林淳二, 武藤和好, 宮田弘和: NaCl による高腐食性環境における Al-5Mg 合金溶射皮膜の耐食・防食特性に関する基礎的研究, 土木学会論文集 A, Vol.72, No.3, pp.440-452, 2016. 2) 武藤和好, 貝沼重信, 杜錦軒, 劉少博, 楊沐野, 宮田弘和: クロスカットを有する Al-5Mg 合金溶射と重防食塗装の重ね部の耐食・防食特性に関する基礎的研究, 土木学会論文集 A1, Vol.75, No.3, pp.280-292, 2019. 3) Y.Y. Chen, S.C. Chung, H.C. Shih: Studies on The Initial Stages of Zinc Atmospheric Corrosion in The Presence of Chloride, Corrosion Science, Vol.48, pp.3547-3564, 2006. 4) H. Katayama, S. Kuroda: Long-Term Atmospheric Corrosion Properties of Thermally Sprayed Zn, Al and Zn-Al Coatings Exposed in A Coastal Area, Corrosion Science, Vol.76, pp.35-41, 2013.