

NaCl による高腐食性環境における金属溶射皮膜の耐食・防食特性に関する基礎的研究

九州大学大学院 学生会員 ○楊 昊軒
九州大学大学院 学生会員 鈴木 啓介

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) 正会員 豊田 雄介

1. はじめに 近年、沿岸部などの腐食性が高い環境の鋼道路橋や凍結防止剤を含む漏水により重度腐食しやすい桁端部において、塗装に比して耐久性や防食性に優れた金属溶射の採用が増加している。著者らは、先行研究^{1),2)}で、Al-5Mg 合金溶射を対象として塩類による高腐食性環境における腐食試験を行い、その皮膜劣化や防食性能を電気化学的分析により解明してきた。しかし、他の金属溶射の防食性については、十分に明らかにされていない。本研究では、Al と Zn 溶射皮膜を施した人工欠陥を有する普通鋼板を用いて（以下、AT と ZT 試験体）、複合サイクル腐食促進試験を実施し、それらの電気化学的特性を比較・検討することで、溶射皮膜の耐食・防食特性を評価した。

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。クロスカットにより鋼素地露出部を導入した試験体の形状・寸法を図-1 に示す。また、電気化学測定用の電極試料として、亜鉛溶線（純度：99.99%）とアルミニウム溶線（純度：99.77%）による2種類の金属溶射鋼板を用いた。これらの金属溶射はいずれもガスフレーム溶射法で鋼板上に実施した。溶射の施工条件を表-1 に示す。また、試験体を図-1 に示すように、8×30mm に切り出した後、表面の一部と側面および裏面に電気絶縁テープでマスキングして防食し、電極試料の有効反応面積は100mm² (8×12.5mm) とした。電気化学測定には、ポテンシヨ/ガルバノスタットを用いた。電解液には3.5mass% の NaCl aq を、対極および参照電極には Ag/AgCl（飽和 KCl）電極および Pt 板をそれぞれ用いた。分極測定は電極試料を電解液に1時間浸漬して、溶射皮膜の自然電位が定常に達した後に開始した。電気化学測定の概要図を図-2 に示す。なお、電位移動速度は10mV/min とした。腐食促進試験には、溶射皮膜に関する JIS の腐食サイクル条件の規定が無い場合、塗装鋼板の劣化を対象とした試験条件である JIS K 5600-7-9 のサイクル D を適用した。

3. 試験結果 各サイクルにおける試験体の表面状態を図-3 に示す。AT 試験体では、試験開始から1,000cycles にかけて、クロスカット部に、白色系の腐食生成物が生じている。また、一般部には Al の不動態皮膜 (Al₂O₃) が形成され、この皮膜の保護性が高いため、皮膜に変状は生じていないと推察される。一方、ZT 試験体については、試験開始直後から、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た。400cycles では、溶射皮膜が消失したところにおいては、赤さびが点在していた。400cycles から1,000cycles の間に、赤さびが進行して、一般部にも著しく腐食し、1,000cycles の試験終了時には試験体が全面的に腐食したため、AT 試験体に比してその耐食性が低いと言える。Al と Zn 溶射の電位 E と浸漬時間 t との関係を図-4 に示す。Al 溶射の E は、促進試験のサイクル数によらず、促進試験前後においても定常化している。また、促進時間の経過とともに、促進試験前に比べて、促進試験後の試験体の E が100mV ほど貴化になっており、1,000cycles では約-700mV を示した。これは促進試験中に Al の酸化皮膜が生成することで、 E が貴になったためと考えられる。0cycle 時の E は Zn 溶射が Al 溶射に比して約200mV ほど低いことから、比較的にイオン化しやすい Zn 溶射が鋼材に対する犠牲防食作用が優れていると考えられる。また、Zn 溶射では電極浸漬直後の E は0cycle に比べて、400cycles 時の E が貴側に約350mV 移行し、Al 溶射に比して E が相当に増加した。これは、浸漬初期において Al 溶射に比べて、Zn 溶射の犠牲防食作用が大きく、

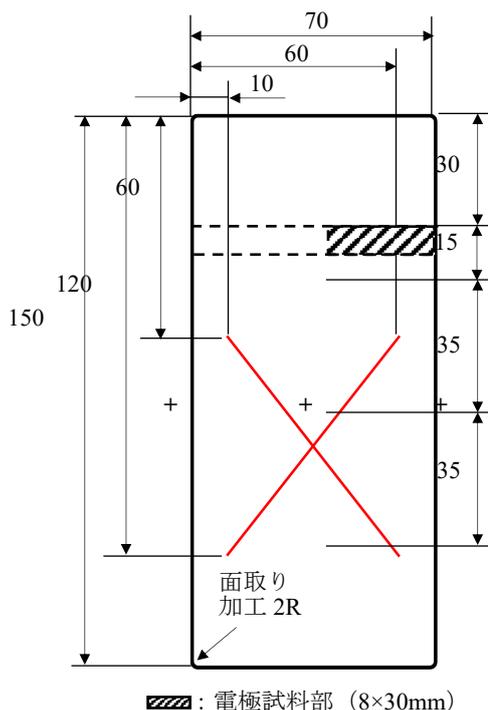


表-1 溶射の施工条件

溶射材料	圧縮エア-圧 (MPa)	ガス流量(psi)		ワイヤー送り 速度(m/min)	施工距離 (mm)
		酸素	プロパン		
Al	0.6	72	33	2.68	150~200
Zn	0.6	68	34	4.04	150~200

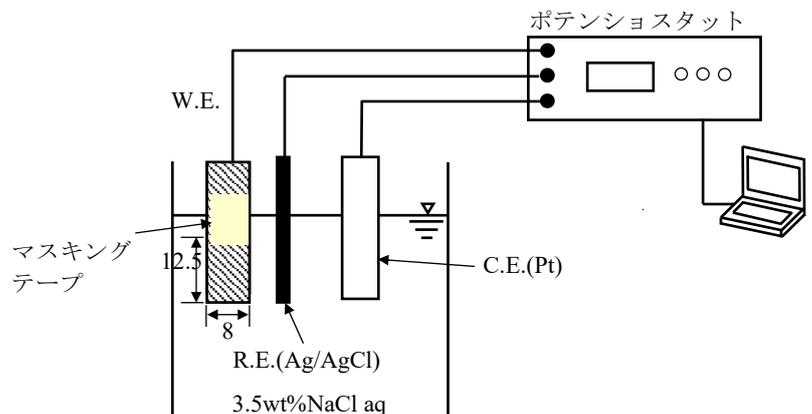


図-1 試験体の形状・寸法 (単位: mm)

図-2 電気化学測定の概要図

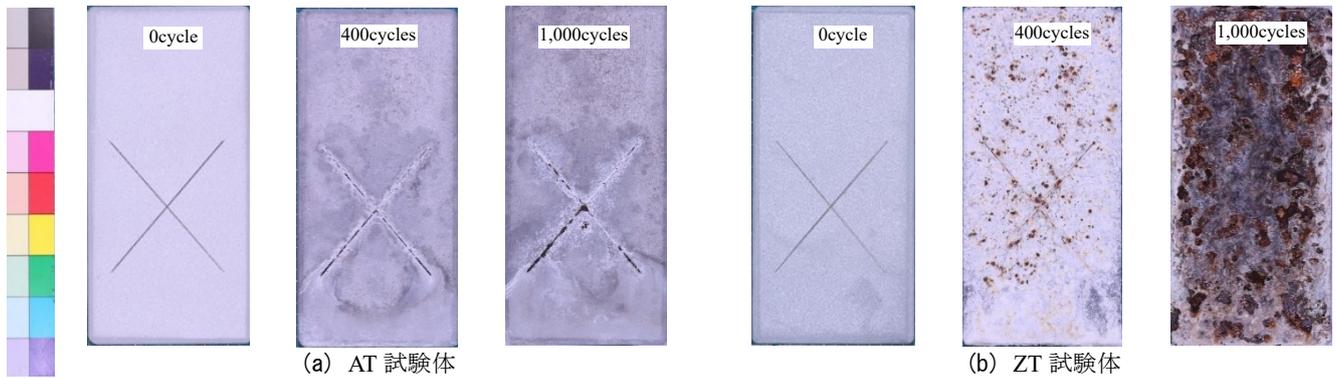


図-3 各サイクルにおける試験体の表面状態

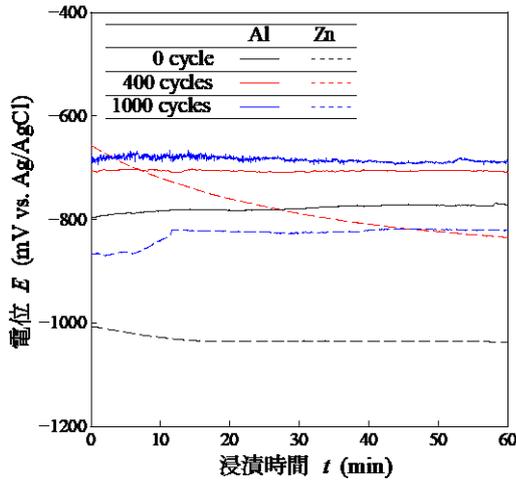


図-4 溶射皮膜の自然電位測定結果

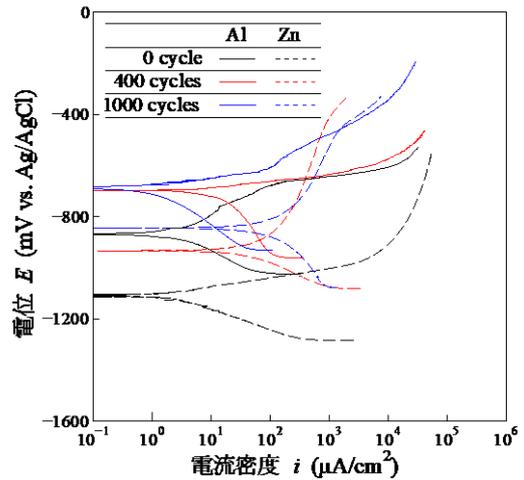


図-5 溶射皮膜の分極結果

促進試験中に緻密な Zn 酸化皮膜層が形成されたためである。その後、浸漬時間と共に、アノード溶解のため、400cycles 時の Zn 溶射の E が -650mV 付近から徐々に卑側に移行して、浸漬 40mins 以降はほぼ一定になった。1,000cycles 時については、Zn 溶射の E が -800mV 程度で停留している。この結果から、1,000cycles では Zn 溶射皮膜が消耗するため、鋼素地の腐食層の自然電位で安定していると推察される。

Al と Zn 溶射の分極結果を図-5 に示す。Al 溶射について、0cycle では電流密度 i が $10^2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度までの分極初期において電流の増加がやや停滞する傾向がある。しかし、その後、 i が著しく増加し、 $10^4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度で停留している。これは分極初期には Al の不動態皮膜 (Al_2O_3) により、 i が停留して、その後、孔食の発生に起因して、著しく増加したためと推察される。400cycles については、0cycle のような一時的な i 停留は生じておらず、 i が $10^4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度まではほとんど水平に近い傾斜の曲線となっている。これらの結果から、促進試験で形成される Al の酸化皮膜は薄いため、その溶解反応は著しく進行すると考えられる。また、1,000cycles 時における i の増加速度の低下は、試験時間が経過するに伴い、Al の酸化皮膜層が厚くなることに起因すると推察される。Zn 溶射の分極結果については、0cycle の分極初期については、電流が増加し、 i が約 $10^4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ まで電流の増加が停留した。これは前述のように Zn 溶射の犠牲防食作用が優れているため、分極初期には腐食反応が活発に進行し、溶存酸素の還元反応による OH^- とアノード極の Zn^{2+} が結合することで、Zn の酸化皮膜が形成され、不動態化の傾向が現れるためと推察される。400cycles 時の分極曲線については、0cycle のような著しい i の増加は生じておらず、アノード分極曲線上に Zn の酸化皮膜層の形成により Zn 溶射の溶解反応が抑制されることによる i の停留が確認される。なお、1,000cycles では、Zn 溶射が最も大きな i となっている。これは本試験の腐食環境における Zn 溶射の耐食性が低いため、電極に Fe さびが生成したことから、Fe の溶解が活性化し、アノード反応が生じたためと考えられる。これらの結果から、Zn 溶射の鋼材に対する犠牲アノードとして溶解特性は、Al 溶射に比して優れているため、カソード防食能力は大きいと言える。一方、Al 溶射は不動態化することで、腐食電位が Zn 溶射に比べて貴になり、 i も比較的小さいため、カソード防食に比して表面被覆の防食作用が期待される。

4. まとめ JIS サイクル D に相当する高腐食性塩環境における各溶射皮膜の耐食・防食特性について得られた主な知見を以下に示す。1) Al 溶射皮膜の防食性能は Zn 溶射皮膜に比して優れている。2) Zn 溶射皮膜は Al 溶射皮膜に比して、鋼材に対する犠牲アノードとして十分な溶解特性を有しているため、カソード防食性能に優れる。一方、Al 溶射は不動態皮膜が生成されることで、Zn 溶射に比して腐食電位が貴になるため、カソード防食に比して表面被覆による防食効果が期待される。

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.