

高塩分環境下における Zn と Al 系溶射鋼板のインピーダンス特性

九州大学大学院 学生会員 ○楊 昊軒 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、飛来海塩や凍結防止剤に曝される鋼道路橋の桁端部などの腐食損傷が生じやすい部位に対して、塗装に比して耐久・防食性能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 NaCl による高腐食性環境における腐食促進試験を行い、その皮膜劣化や耐食性を解明してきた。しかし、他の金属溶射の耐食性については、不明な点が多い。そこで、本研究では Al と Zn 系の溶射皮膜を施した人工欠陥を有する鋼板を用いて、複合サイクル腐食促進試験を実施した。また、腐食促進試験前後における溶射鋼板の腐食挙動と耐食性を電気化学インピーダンス測定を実施することで評価した。

2. 試験方法 試験体の供試鋼材には、普通鋼 JIS G 3106 SM490A (150×70×6mm) を用いた。試験体の表面にクロスカットの鋼素地露出部を機械加工により施した。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%)、15%アルミ・亜鉛合金線およびアルミニウム溶線 (純度: 99.77%) による3種類の金属溶射鋼板 (以下、ZT 試験体、ZAT 試験体と AT 試験体) 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。電気化学インピーダンス測定には、ポテンシヨ/ガルバナスタットを用いて、交流振幅 10mV、周波数範囲 100kHz~10mHz の条件で実施した。電解液には 3.5mass% の NaCl aq を用いた。また、対極と参照電極にはそれぞれ Pt 板と Ag/AgCl (飽和 KCl) 電極を用いた。電気化学測定の模式図を図-2 に示す。電極試料には 0 と 1,000 サイクル時の試験体を用いた。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ので、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 電気化学測定に使用した各試験体の外観写真を図-3 に示す。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、表面が緻密な白色系のさび層で覆われた。400cycles では、溶射皮膜の消失部では、赤さびが点在していた。400~1,000cycles については、赤さびが発生・進行し、一般部も著しく腐食していた。また、1,000cycles の試験終了時には試験体が全面腐食した。ZAT 試験体については、試験開始から、白色系の腐食生成物が欠陥部と一般部に点在していた。その後も、点さびが進行し、400cycles 以前に皮膜が剥離していたと考えられる。しかし、ZT 試験体のような赤さびは生じていない。400~1,000cycles ではさび層の剥離・剥落が進行した。1,000cycles の時点では一般部の鋼素地に茶褐色の腐食生成物が観察された。一方、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た。また、一般部には Al の不動態皮膜 (Al₂O₃) が形成された。この皮膜は保護性が高いため、皮膜に変状は生じていないと推察される。したがって、AT 試験体は ZT と ZAT 試験体に比してその耐食性が高いと言える。

促進試験前後の各溶射鋼板のインピーダンス測定結果、およびそれらの等価回路をそれぞれ図-4 および図-5 に示す。図-4 (a) に示すように、溶射皮膜と水溶液の界面は理想的な容量 C ではないことが示されるため、疑似容量 Q を使用した。Q_f と Q_{dl} はそれぞれ酸化皮膜の疑似容量と電気二重層容量である。また、R_{sol}、R_{ct} および R_f はそれぞれ溶液抵抗、電荷移動抵抗および外層酸化皮膜の抵抗を表す。ZT 試験体と ZAT 試験体のインピーダンスには、2つの時定数が観察されたため、図-5 (a) に示した等価回路で表せる。一方、AT 試験体のインピーダンスには、試験前後によらず、そのインピーダンススペクトルの軌跡に1つの半円が観察されたため、図-5 (b) に示した1つの時定

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
Zn-15Al	0.6	68	34	2.56	150~200

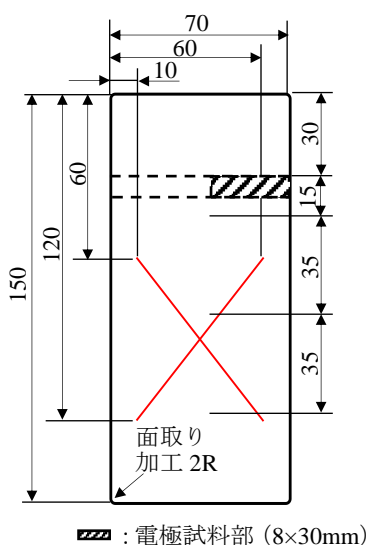


図-1 試験体の形状・寸法 (単位: mm)

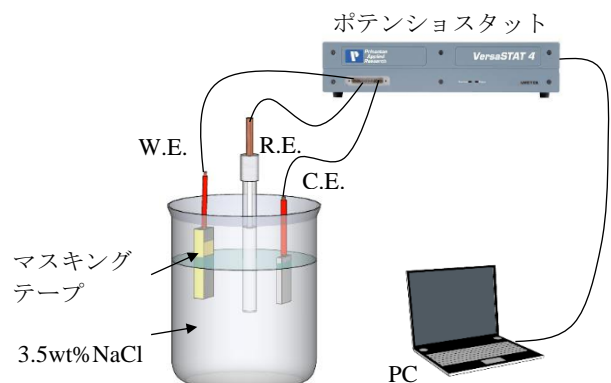


図-2 電気化学測定の模式図

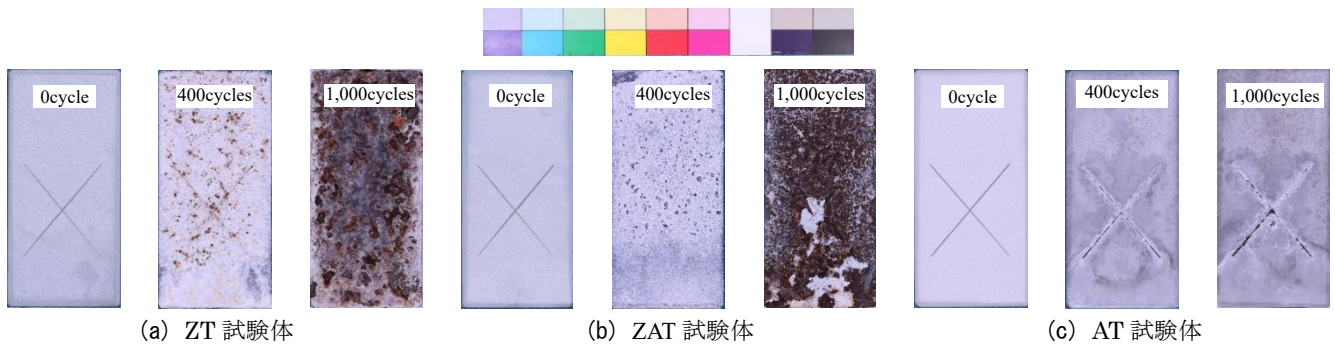


図-3 各サイクルにおける試験体の外観写真

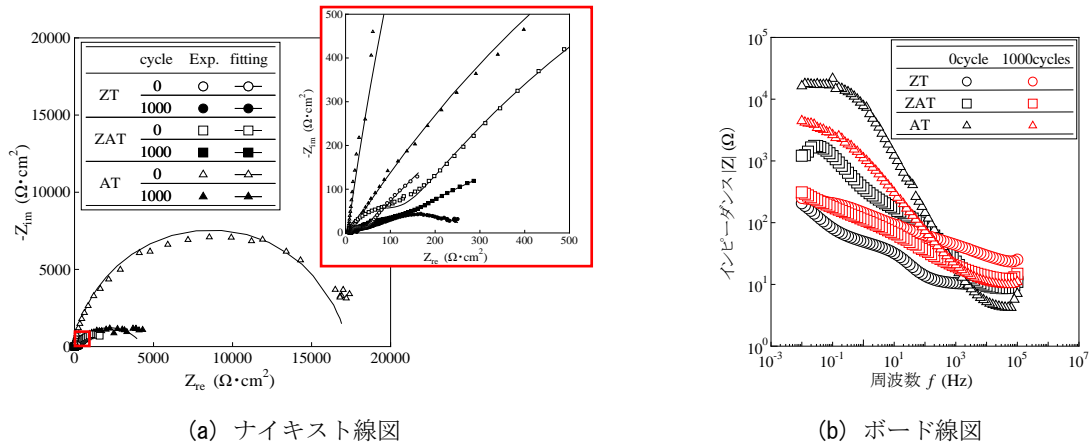


図-4 促進試験前後における各溶射鋼板のインピーダンス特性



図-5 各溶射鋼板の等価回路

数がある等価回路を用いて表す。図-4(a)のナイキスト線図中の実線は、図-5の等価回路に基づきフィッティングした結果であり、測定および計算結果が概ね一致していることから、等価回路が妥当であると言える。図-4(b)に示したインピーダンススペクトルの低周波数側極限值から、AT試験体は促進試験前後において、ZTとZAT試験体に比して大きい R_f を有することが示される。また、AT試験体のナイキスト線図により1つの時定数のみが確認されたことから、AT試験体の酸化皮膜は1,000cyclesの促進試験後もほぼ健全であり、電荷が透過しにくいと推察される。そのため、Al溶射皮膜上には不働態皮膜(Al_2O_3)の形成により高い耐食性を示すと考えられる。一方、ZTとZAT試験体について、図-4(a)のナイキスト線図から、いずれも2つの半円が観察されたため、酸化皮膜表面から内部にかけて電荷移動が進行すると推察される。0cycleにおいて、ZAT試験体はZT試験体に比して R_f が1桁程度大きい値を示す。これは15%のAlの添加によりZAT試験体の R_f が大きくなったと考えられる。したがって、促進試験初期においてZAT試験体には溶射皮膜の腐食反応が若干抑制されたと考えられる。また、1,000cyclesにおいて、ZT試験体の R_f がほぼ変化していないことに対して、ZAT試験体では R_f がZT試験体とほぼ同程度まで低下した。これは1,000cyclesのZT試験体では、溶射皮膜が消耗された後に露出した鋼素地の酸化物の R_f は、0cycleのZT試験体と同等の値を有すると推察される。

4. まとめ JISサイクルDに相当する高腐食性塩分環境(0~1,000cycles)における各溶射皮膜の耐食性と電気化学的特性について得られた主な知見を以下に示す。1) Al溶射皮膜の抵抗値はZn系溶射皮膜に比して大きいため、その耐食性は優れる。2) 促進試験前において、Zn-15Al溶射皮膜の抵抗値は、15%のAlの添加により、Zn溶射皮膜に比して約10倍大きくなる。3) Al溶射皮膜の耐食性は、Zn系溶射皮膜に比して高く、高腐食性塩分環境であっても維持される。

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.