

金属溶射材料の実暴露における防食性評価

Performance of Metal Spray Materials in Exposure Test

一般塗料部門
構造物塗料事業部 開発グループ
General Coating Division
Heavy Duty Dept.
Business Development Group



大柴 雅紀
Masaki OHSHIBA

日塗エンジニアリング株式会社
Nitto Engineering Co., Ltd.



奥野 眞司
Shinji OKUNO

1. はじめに

鋼構造物の防食技術の一つである金属溶射法は、鋼材に比べて電気化学的に電位が卑である金属を用いて鋼材を被覆し、その犠牲陽極作用や環境遮断効果により腐食を防ぐ手法である。LCC(ライフサイクルコスト)低減への要求が高い近年、金属溶射法は耐久性に優れており、注目されている。

本報では、亜鉛とアルミニウムを同時に溶射することにより、両金属が混在した状態となる亜鉛・アルミニウム擬合金皮膜をはじめ、亜鉛皮膜およびアルミニウム皮膜を有する試験体を、過酷な腐食環境である山形県温海町の暮坪海岸に暴露し、8年6ヶ月経過した試験体における犠牲陽極作用や環境遮断効果に着目し、評価を行った。その結果、金属溶射材料の種類により防食電位の持続

性および塩分遮断効果に差異が認められ、同時に上塗塗装を行うことの有効性についても確認が得られたので、その概要について報告する。

2. 暴露試験の概要

2.1 暴露試験体

国土交通省東北地方整備局酒田河川国道事務所において、塩害環境で腐食した溶融亜鉛めっき橋梁に対する補修工法の比較検討を目的として、平成9年12月から暴露試験を開始した。試験開始後8年6ヶ月を経過した19種類の試験体の中から、表1に示す6種類(TP No. 2~7)の試験体を防食性の評価に供した。

表1 暴露試験体の塗装仕様

TP No.	金属溶射		封孔処理剤の種類	上塗塗装	
	溶射金属の種類	皮膜厚		塗料の種類	塗膜厚
No.2	亜鉛	50μm	エポキシ樹脂クリアー	適用なし	-
No.3		100μm		厚膜形ポリウレタン上塗	75μm
No.4	アルミニウム	50μm		適用なし	-
No.5		100μm		厚膜形ポリウレタン上塗	75μm
No.6	亜鉛・アルミニウム 擬合金	50μm	ブチラル樹脂クリアー	適用なし	-
No.7		100μm	ブチラル樹脂白色エナメル	厚膜形ポリウレタン上塗	75μm

試験体は、サンドブラスト処理(ISO Sa2 1/2以上)による素地調整を施したSS400材に、亜鉛、アルミニウムおよび亜鉛・アルミニウム擬合金の3種類の金属を溶射し、いずれの皮膜にも封孔処理を施した。封孔処理までを施した仕様(TP No. 2, 4, 6)を以下、「封孔処理を施した試験体」と称し、さらに上塗塗装を施した仕様(TP No. 3, 5, 7)を「上塗塗装を施した試験体」と称す。封孔処理を施した試験体は、劣化促進を目的として、溶射皮膜厚さを標準(100 μ m)より薄い50 μ mとした。また、各試験体には、外的作用による切傷を想定し、Pカッターを用いて素地まで達するクロスカットを施した。

2.2 暴露場所および期間

暴露試験は、過酷な腐食環境である山形県温海町の日本海側に面した暮坪海岸において、試験体を45°の角度に設置して8年6ヶ月間実施した。(図1)



図1 暮坪海岸での暴露試験状況

2.3 暴露試験体の評価方法

暴露8年6ヶ月を経過した各試験体において、外観観察、自然電位測定、走査型電子顕微鏡(SEM)観察および電子線マイクロアナライザー(EPMA)分析を実施した。外観観察は一般部及びクロスカット部のさび、ふくれの発生状態を目視評価し、写真撮影を行った。自然電位は暴露前および暴露6年4ヶ月、8年6ヶ月を経過した試験体のクロスカット部を用いて測定した。また、試験体の一部を切断採取し、皮膜断面の状態を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、酸素(O)および塩素(Cl)の分布状態を電子線マイクロアナライザー(EPMA)で測定した。

3. 暴露試験体の評価結果

3.1 外観観察

暴露8年6ヶ月を経過した各試験体の一般部およびクロスカット部の外観観察結果を表2(次項)に、外観状態を図2に示す。

(1) 封孔処理を施した試験体(TP No. 2, 4, 6)

亜鉛溶射の試験体は、クロスカット部を含む全面に赤さびの発生が認められる。

アルミニウム溶射の試験体には、中央部に黒く変色した部分が見られる。これは、アルミニウムと水中の酸素から生成した水酸化アルミニウムが、さらに反応し、生成した物質であると考えられる。クロスカット部には赤さびの発生が認められる。

亜鉛・アルミニウム擬合金溶射の試験体は、一般部に微小な赤さびの発生が一部認められるが、クロスカット部には赤さびの発生は認められない。

(2) 上塗塗装を施した試験体(TP No. 3, 5, 7)

亜鉛溶射の試験体は、全面にふくれの発生が認められる。

アルミニウム溶射の試験体は、クロスカット部の周辺にふくれの発生が認められる。

亜鉛・アルミニウム擬合金溶射の試験体は、クロスカット部にわずかなふくれの発生が認められる。

溶射金属	亜鉛	アルミニウム	亜鉛・アルミニウム擬合金
上塗塗装無し	TP No. 2	TP No. 4	TP No. 6
上塗塗装有り	TP No. 3	TP No. 5	TP No. 7

図2 暴露8年6ヶ月経過後の外観状態

表2-1 暴露8年6ヶ月を経過した後の外観

TP No.	溶射金属の種類	上塗塗装	JIS塗膜劣化評価		その他の外観	総合評価
			さび	ふくれ		
No.2	亜鉛	適用なし	5	0	カット部赤さび	××
No.3		厚膜形ポリウレタン上塗	0	5(S4)	-	×
No.4	アルミニウム	適用なし	0	0	中央黒変 カット部赤さび	
No.5		厚膜形ポリウレタン上塗	0	カット部4(S3) 一般部2(S3)	-	
No.6	亜鉛・アルミニウム 擬合金	適用なし	1	0	-	
No.7		厚膜形ポリウレタン上塗	0	カット部2(S2)	-	~

総合評価: (良好) < ~ < (やや劣化、軽微なさび) < × < ×× (顕著な劣化、全面さび)

表2-2 JIS塗膜劣化評価

さび		ふくれ			
等級	さびの面積(%)	等級	密度	等級	大きさ
0	0	0	なし		
1	0.05	1	↑ ↓ 密	S1	小さい
2	0.5	2		S2	↑ ↓ 大きい
3	1	3		S3	
4	8	4		S4	
5	40/50	5		S5	

3.2 自然電位

暴露前および暴露6年4ヶ月、8年6ヶ月を経過した各試験体の自然電位を表3に、また、自然電位の推移を図3に示す。測定は比較電極(銀-塩化銀電極)を用い、クロスカット部に導電ペーストを塗布後、デジタル表示の汎用テスターで行った(図4)。

各試験体の自然電位は、暴露前には-900~-1000mV程度を示し犠牲陽極作用の効果がみられるが、暴露後は各溶射金属の酸化が進行し、電位が貴の方向へ変化した。変化の割合は亜鉛が最も大きく、-500mV付近まで変化した。アルミニウムは-700mV付近まで変化したし、亜鉛・アルミニウム擬合金は、変化の割合が最も小さく-900mV~-800mVを維持していた。

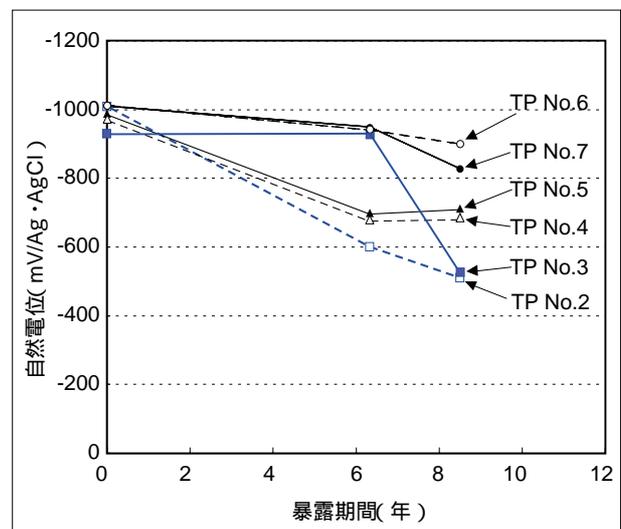


図3 自然電位の推移

表3 自然電位の測定結果

TP No.	溶射金属	上塗塗装	自然電位(mV)		
			暴露前	6年4ヶ月	8年6ヶ月
No.2	亜鉛	適用なし	-1008	-600	-510
No.3		厚膜形ポリウレタン上塗	-928	-930	-525
No.4	アルミニウム	適用なし	-976	-680	-682
No.5		厚膜形ポリウレタン上塗	-988	-700	-712
No.6	亜鉛・アルミニウム 擬合金	適用なし	-1012	-940	-900
No.7		厚膜形ポリウレタン上塗	-1010	-950	-829

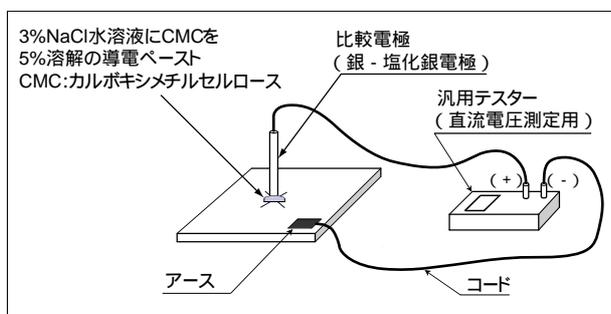


図4 自然電位測定装置

3.3 走査型電子顕微鏡(SEM)観察および電子線マイクロアナライザー(EPMA)分析

各試験体の皮膜断面における反射電子像および酸素(O)、塩素(Cl)の分布状態を図5(次項)に示す。測定は大阪府立産業技術総合研究所で実施した。

(1) 封孔処理を施した試験体(TP No.2, 4, 6)

亜鉛溶射の試験体は、溶射皮膜の減耗が著しく、残存皮膜には全体的に酸素が認められる。これは、暴露期間中に酸化された皮膜が風雨等の影響により消失したと推定される。塩素も皮膜全体に高い濃度で認められる。

アルミニウム溶射の試験体は、皮膜の表層付近に酸素が認められる。また、皮膜内部にも酸素が層状に認められるが、この酸素は、皮膜内部のわずかな空隙に入り込んだ酸素により、酸化された部分であると推定される。溶射皮膜中に塩素は認められない。

亜鉛・アルミニウム擬合金溶射の試験体は、皮膜全

体に酸素が認められる。しかし、内部には酸素が認められない部分も存在し、この部分にはアルミニウムが存在している(反射電子像の暗色部分)と判断される。溶射皮膜中に塩素は認められない。

(2) 上塗塗装を施した試験体(TP No.3, 5, 7)

亜鉛溶射の試験体は、皮膜全体に酸素が認められる。表層部には検出濃度が高い部分が存在するが、この付近の上塗塗膜には外観観察で確認されたふくれが存在しているものと考えられる。塩素は素地の近傍のみに認められ、この塩素も上塗塗膜のふくれ部分から侵入し、素地近傍に到達したものと推定される。また、封孔処理を施した試験体に認められる溶射皮膜の減耗は認められず、上塗塗装による環境遮断効果が確認できる。

アルミニウム溶射の試験体は、皮膜内部の一部に層状の酸素が認められる。これは封孔処理を施した試験体と同様に皮膜内部のわずかな空隙部分が酸化されたものと推定される。塩素は皮膜の表層近傍に少量認められるが、この塩素も塗膜を透過したものが皮膜表層の空隙部に侵入したものと考えられる。

亜鉛・アルミニウム擬合金溶射の試験体は、皮膜全体に酸素が認められるが、封孔処理を施した試験体と比べると表層部分の検出濃度が低く、上塗塗装による環境遮断効果が確認できる。また、封孔処理を施した試験体と同様に皮膜内部のアルミニウムが存在する部分には酸素が認められない。溶射皮膜中に塩素は認められない。

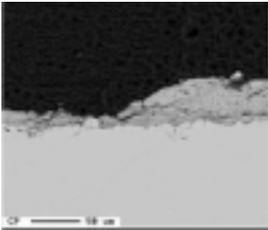
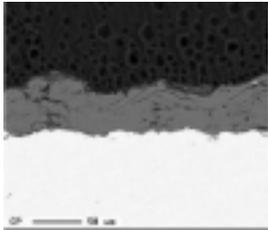
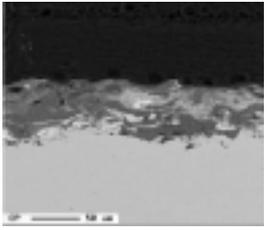
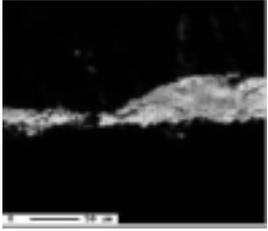
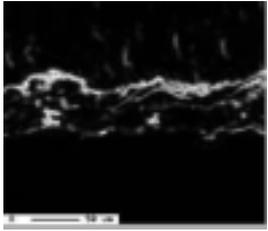
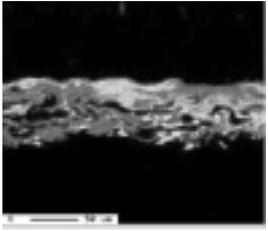
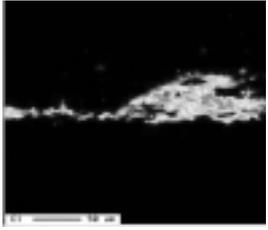
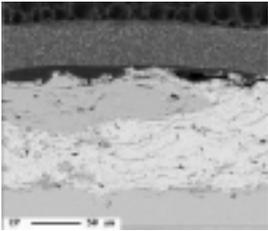
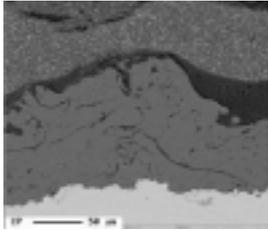
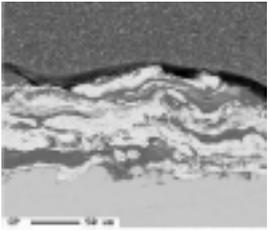
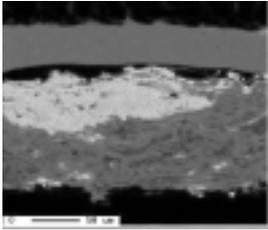
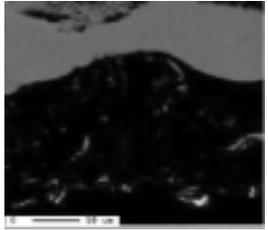
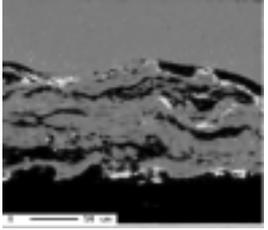
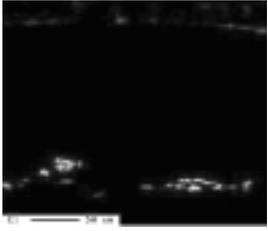
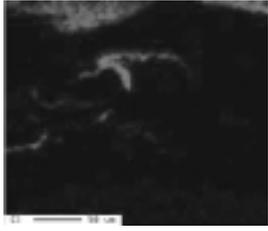
	TP No.2	TP No.4	TP No.6
反射電子像			
酸素 O			
塩素 Cl			
	TP No.3	TP No.5	TP No.7
反射電子像			
酸素 O			
塩素 Cl			

図5 皮膜断面の反射電子像及び酸素(O)と塩素(Cl)の分布

4. まとめ

金属溶射皮膜の防食性は、電気化学的な犠牲陽極作用と環境遮断による被覆効果によることは、過去に多数の報告がなされている¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。本報では、過酷な腐食環境で8年6ヶ月間暴露した試験体を分析した結果から、溶射金属の種類による防食性について以下の知見を得た。

(1) クロスカット部における赤さびの発生状態から、亜鉛・アルミニウム擬合金溶射皮膜は、素地鋼材の腐食を抑制する犠牲陽極作用の持続性が最も高いと判断できる。自然電位の測定結果においても、亜鉛・アルミニウム擬合金溶射皮膜は、暴露による自然電位の変化が最も小さく、最も卑な電位を維持できる溶射金属であると判断できる。

(2) アルミニウム溶射および亜鉛・アルミニウム擬合金溶射皮膜は、封孔処理のみの仕様でも塩素の侵入を抑制する等、環境遮断効果の持続性が高いことが認められる。上塗塗装を施すことにより、皮膜の酸化を軽減できる。一方、亜鉛溶射皮膜は、封孔処理のみの仕様では暴露による皮膜の減耗が著しいことから、環境遮断効果の持続性は期待しにくいと考えられる。上塗塗装を施すことにより効果の持続性を期待できるが、上塗塗膜にふくれを生じにくい封孔処理材や上塗塗料を選択し、腐食の進行速度を増加させる塩素等の侵入を抑制することが重要である。

参考文献

- 1) (社)日本道路協会編:鋼道路橋塗装・防食便覧(2005)
- 2) 鋼構造物常温溶射研究会編:鋼橋の常温金属溶射設計・施工・補修マニュアル(案)(2006)
- 3) 狩野雅史、常田和義、蓮井健二、多記徹:Zn-Al擬合金溶射システムの防食性と塗り替え施工例,(社)日本鋼構造協会 第15回鉄構塗装技術討論会 予稿集 ,p.13-18(1992)
- 4) 安友啓悟、蓮井健二、大塚洋、鈴木卯之助:常温金属溶射工法の塩害環境下での暴露試験結果,第22回防錆防食技術発表大会講演予稿集, p.69-71(2002)