25 年間大気曝露した Al 溶射鋼の耐候性評価

中山 元^{1)*}, 篠崎一平¹⁾, 榊原洋平¹⁾, 押川 渡²⁾¹⁾ 株式会社 IHI 基盤技術研究所²⁾ 琉球大学 工学部Corrosion Resistance of Thermal Sprayed Aluminum Coated Steel
Exposed to the Atmosphere for 25 YearsGen Nakayama^{1)*}, Ippei Shinozaki¹⁾, Yohei Sakakibara¹⁾ and Wataru Oshikawa²⁾¹⁾ Research Laboratory, IHI Corporation²⁾ University of Ryukyus*責任著者 (Corresponding Author) 〒 235-8501 横浜市磯子区新中原町 1 (1 Shin-nakahara-cho, Isogo-ku, Yokohama, 235-8501, Japan)
E-mail: gen_nakayama@ihi.co.jp

Thermal sprayed aluminum coated steels were exposed to subtropical climate at the University of the Ryukyus, Okinawa. They were found to exhibit good corrosion resistance even after 25 years. The results of the present study indicate that the thickness of the thermal sprayed aluminum film need not necessarily decrease, rather it may increase with the duration of exposure, but the porosity clearly increased. Furthermore, a film of alumina was formed on the rust where damaged steel was exposed to the atmospheric environment. Therefore, the thermal sprayed aluminum film is believed to provide 1) environment interception and 2) electrolytic protection.

Key words : thermal sprayed aluminum coated steel, atmospheric, corrosion resistance

1. は じ め に

Al 溶射は 1950 年代に長期曝露試験が実施され、海岸環境および汚染された工業地帯で Zn 溶射よりも優れた耐食性を有することから、橋梁など湿潤海洋性環境で供用される鉄鋼構造物の防食法として適用が進んでいる。海洋環境における封孔した Al 溶射被膜(150 μm)の寿命は約 20 年以上^{1), 2)}とされている。

本報では、琉球大学工学部曝露場³⁾に於いて 1991 年 11 月より曝露を開始した Al 溶射鋼⁴⁾を 2016 年 4 月に回収した状況を 15 年経過時点の状況⁵⁾と比較して 25 年間の健全性を示す。

2. 従 来 の 知 見

金属溶射技術は U. Schoop によって 1910 年に発明⁶⁾、1921 年に日本に導入されて以来、陶磁器、石膏などの表面美化に始まり、鉄鋼の防食用途へ展開⁷⁾されてきた。1950 年代には英国に於いて Zn, Al 溶射被膜の長期曝露試験が実施され、被膜の防食効果は環境の腐食性の影響を大きく受けるものの、膜厚にはほぼ比例することが実証⁸⁾された。Al 溶射材は Zn 溶射材と比較して、特に海岸環境および汚染された工業地帯で優れた耐食性を有し、古くはブリタニカ橋、オークランド橋、東京湾岸道路などに適用⁹⁾された。

Al 溶射鋼の尼崎における 8 年間の曝露試験⁹⁾では汚れ付着による変色のみで異常は認められず、全国 12 か所の 5 年間の曝露試験で清浄地域における腐食速度が 0.1 $\mu\text{m}/\text{y}$ 、汚染地域(新潟、東京、名古屋、尼崎、和歌山、小倉の平均)が 0.6 $\mu\text{m}/\text{y}$ 、平均 0.2 $\mu\text{m}/\text{y}$ 程度と Zn

溶射材の 5 倍の耐食性を有した。明石沖の海水環境における曝露試験で 2 年間で飛沫帯、潮位帯では減量は見られず、海水中での減量は 4 $\mu\text{m}/1$ 年、5.4 $\mu\text{m}/2$ 年と時間経過とともに腐食速度が減じ⁹⁾ている。

東京と札幌の自然環境下で約 22 年間(1975.11~1997.7)曝露され優れた防食作用を発揮している Al 溶射鋼試験片の電気化学測定¹⁰⁾が実施され、基材(SS400)の影響がないことから被覆による環境遮断効果が支配的で、長期曝露後に電位が上昇するため陰極防食効果は消失するとしている。1986 年から 20 年間にわたって千倉で海洋曝露した Al 溶射鋼管¹¹⁾は非常に良好な耐食性を有しており、封孔の有無、溶射法(フレーム溶射、アーク溶射)および位置(大気部・飛沫帯・干満帯、海側・陸側)による膜厚差は Zn 溶射より小さかった。封孔処理無しは 30~50 μm の膜厚増加、封孔処理有りは 20~60 μm の膜厚増加が認められた。したがって、膜厚が減少していなくても良好さを維持している証明にならず、膜厚が増加しても直ちに膨れ・剥離に結び付かない¹¹⁾ことが確認された。

35 年(1977~)経過した化学工場に近接する海岸近傍歩道橋脚部の Al 溶射(ガス溶射、封孔処理、アルミニウムビニル塗装)の調査²⁾では、19 年経過時点で、塗膜は完全に消失していた。溶射被覆面は銀白色を呈し、膨れ、割れ、剥離などの欠陥は認められず、膜厚は施工時よりも厚くなっていたがワイヤブラッシング後の再測定では施工時とほぼ同様の膜厚であった。それ以降は梨地状の溶射被膜面が露出したため膜厚の標準偏差が増加した。25 年経過以降は大きな変化がなく、膜厚は約 100 μm 増加して健全に保たれていた。さらに、被膜損傷部でも錆が拡がっておらず、溶射 Al による犠牲陽極が機能していることが示された。

3%食塩水を染み込ませた脱脂綿を介して銀／塩化銀電極を用いてAl溶射面の電位を計測²⁾した。その結果、Al溶射被膜の状態が良好である部分の電位は $-0.84 \sim -0.99$ V vs. Ag/AgCl(新材, 封孔処理無しは -0.9 V vs. Ag/AgCl)で鉄の浸漬電位(-0.6 V vs. Ag/AgCl)よりも低く、犠牲陽極として作用²⁾している。一方で、Al溶射表面に赤錆が生じた部分の電位は -0.28 V vs. Ag/AgClと貴化していることを確認した。したがって、適切な仕様と施工管理によってメンテナンスフリーの状態で35年間の防食効果が持続していることを確認した。

3. 試験方法

3.1 Al溶射鋼製試験片の仕様

供試材は板厚3.2 mmのSS400材を150×150 mmにギャップシャで切断し、下地処理として、サンドブラスト(けい砂5号, 3号 1:1混合)により試験面のスケールおよび汚れを完全に除去し、さらに溶射金属と母材の密着性を増すため粗面処理としてグリッドブラスト(スチールグリッド #100~120)を実施した。ブラスト終了後4 h以内に、一部の供試材にボンディングコートとして50 μ m程度のアーク溶射(A)を行った。次いで150 μ mの溶射膜厚を目標として繰り返しガス溶射(G)した。ガス溶射のみで仕上げたものをGG, アーク+ガス溶射で仕上げたものをAGとした。用いた溶射機器はいずれも溶線式で、JIS H2101 特2種地金, 線引き後99.7%以上のAl線を溶射材料とした。

封孔処理(S)はアルコキシラン化合物と硬化触媒を主成分とする無溶剤1液型無機系封孔剤にアルミニウム防錆顔料を混入させたパーミエイトセラアルミを用いた。この封孔処理剤はAl溶射被膜の μ mオーダーの気孔内に浸透する過程で空気中の水分と反応して無機系ポリマーを形成し硬化することで気孔を塞ぐ機能を有している。封孔処理を施したものはAGおよびGGにSを付記(AGS, GGS)した。試験片の端面および周囲は防食のため塗装した。

3.2 曝露試験

Al溶射鋼試験片4種(AG, GG, AGS, GGS)を琉球大学工学部曝露場³⁾において1991年11月より、南向き30°に曝露を開始し、2006年12月に回収(15年)し断面調査のため右端の50 mmを切断した。残りの左側の中央に50×5 mmの範囲でAl溶射を除去したもの(傷付与部)を再度曝露し、2016年4月に回収(25年)した。したがって、試験片としては25年曝露、傷付与部および切断面は10年曝露である。

横浜、青森(各気象台, 2015年)の温・湿度の各月の平均で、那覇は各月の平均温・湿度に加え、各日の平均温・湿度と最小湿度をFig. 1に示す。温・湿度は地域および季節によって大きく異なっており、那覇は高温多湿環境である。JASO M609の複合サイクル試験における温・湿度制御条件と比較してFig. 1に示すように、温度はより高く、湿度範囲はより高湿度から低湿度まで変動させている。ガーゼ法による飛来塩分量は平均0.3mdd程度(1998~2000)¹²⁾で沖縄における飛来塩分量と海岸線からの距離関係¹³⁾に包含される。

Fig. 1 Comparison of the seasonal variation history of the temperature-humidity (Naha, Yokohama, Aomori), and the combined salt spray-humidity-dry cycle atmospheric corrosion test conditions (JASO M609).

3.3 曝露試験片の調査

試験片の外観観察、膜厚、空隙率、および表面電位を計測した。回収した曝露試験片は断面を切断し、10か所の写真撮影を行い、それぞれの写真での代表膜厚を求めた。なお、電磁膜厚計(計測センサ部: $\phi 5$ mm程度)を用いた膜厚は封孔処理材の厚さを含むが、断面写真から算出した膜厚は封孔処理材の部分を除いた。空隙率は断面写真を二値化してAl溶射およびその酸化物の部分と空隙となった部分(溶射施工に由来する初期の空隙を含む)を分離して算出した。

表面電位は市販の照合電極の先端部に脱脂綿を重ねてOリングで固定し、先端を3.5%[NaCl]水溶液中に3 s間浸漬させた後にAl溶射面に押し付けた状態で保持²⁾し、30 s後の安定値(Ecorr)を得た。

4. 試験結果

4.1 外観

非曝露材, 15および25年経過した曝露試験片の外観をFig. 2に示す。Al溶射面は溶射方法(AG/GG, 封孔処理(S)の有無)にかかわらず鈍い銀白色を呈しており、ほぼ健全な外観を呈していた。なお、25年経過の過程で周囲の防食塗装が劣化し基材が発錆していた。さらに、一部の供試材では基材の端面が層状剥離し、Al溶射の裏面側の基材が腐食して溶出している部分はAl溶射側表面まで茶色く変色していた。ただし、端面部は評価対象外とする。また、傷付与部は茶色く錆びており、その傷付与した下側のAl溶射面も傷付与部から流出した茶色のさびで覆われていたが、顕著な凹みなどは認められなかった。

4.2 溶射膜厚および空隙率

25年間曝露したAl溶射鋼の溶射膜厚をFig. 3に示す。溶射法によらず断面10視野における膜厚の実測値は40~60 μ m程度のばらつきがあった。電磁膜厚計で計測した膜厚は、それぞれの膜厚のばらつきの範囲内にあった。したがって、膜厚は、第一義的に電磁膜厚計の

Fig. 2 Surface appearance of the thermal sprayed aluminum coated steel specimens (AG, AGS, GG, and GGS) before exposure (new) and after 15 and 25 years of exposure to the atmospheric environment.

Fig. 3 Comparison of the film thickness determined using the electromagnetic film thickness meter and the cross-sectional measurements at 10 different positions of the thermal sprayed aluminum coated steel specimens exposed to the atmospheric environment for 25 years.

Fig. 5 Variation in the thickness of the thermal sprayed aluminum coated film with the exposure period.

Fig. 4 Cross-sectional structure of the thermal sprayed aluminum coated steel specimens before exposure (new) and after 15 and 25 years of exposure to the atmospheric environment.

実測値で代表できるとして、以下の結果は電磁膜厚計による膜厚の値を用いた。

非曝露材、15 および 25 年経過した曝露試験片の断面組織を Fig. 4、膜厚の経時変化を Fig. 5 に示す。膜厚は時間の経過とともに変化し、封孔処理有り(S)は膜厚が減少する一方、封孔処理無しは膜厚が増加し、その増減幅は $\pm 20\%$ 程度であった。25 年曝露後に、封孔処理材は 1/4 程度の部分で表面から欠落していた。

空隙率の経時変化を Fig. 6 に示すように、空隙率の上昇傾向が認められたが、時間の経過とともに増加率は低下した。

断面 EDX 分析の結果を Fig. 7 に示す。茶色の鉄さびの部分にも Al 溶射からの Al イオンの溶出によって形成された Al_2O_3 層が形成されていた。また、表層が茶色になった Al 溶射部分の溶射断面に Fe は検出されなかった。

4.3 表面電位

表面電位測定の時挙動を Fig. 8 に示す。電位はおおむね 30 s 以内で安定し、その定常値を Table 1 に示す。Al 溶射部は $-0.5 \sim -0.45$ V vs. SHE, 鉄鍍部は $-0.3 \sim -0.05$ V vs. SHE と電位が貴化していた。

5. 考 察

Al 溶射鋼は時間の経過とともに、Al 溶射の表面から順次腐食するのではなく、Al 溶射被膜内に雨水などが染み込

Fig. 6 Variation in the porosity of the thermal sprayed aluminum film with the exposure period.

Fig. 8 Ecorr measurements of the thermal sprayed aluminum coated steel exposed to a wet atmospheric environment.

Fig. 7 Results of the EDX analysis of the cross-section of the thermal sprayed aluminum coated steel exposed to the atmospheric environment for 25 years.

Table 1 Results of Ecorr measurements of thermal sprayed aluminum coated steel and carbon steel.

Materials	Method	Sealing	Marks	Part	Ecorr (V vs. SHE)	Remarks
Thermal sprayed aluminium coating steel	Gas	no	GG	usual	-0.542	
		yes	GGS	usual	-0.499	
	Arc+Gas	no	AG	usual	-0.519	
				bruise	-0.494	tamish of aluminium thermal splay
				usual	-0.487	
		yes	AGS	bruise	-0.404	discoloration part
					-0.254	tamish of aluminium thermal splay
Sprayed Zn-Al Zn plate	Gas	no	-	usual	-0.554	
	-	-	-	usual	-0.704	
Carbon steel	-	-	-	usual	-0.369	polish
				bruise	-0.291	3 year exposure

み局所的に腐食が進行した場合、空隙率が上昇(Al溶射被膜の密度の低下)し、腐食生成物($\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$)の滞留に伴う体積膨張によって膜厚が増加する。なお、封孔処理有りの場合、封孔処理材の局所的な欠落や消耗が生じて膜厚が減少することも考えられる。

外観上は鉄錆色でも表層にAlの酸化被膜が生成し、腐食が抑制されていることから、一般的なAlによる電気防食効果が認められる。また、実施した断面観察、および、EDX分析した範囲ではAl溶射被膜内を下地の鉄のさび(Fe)が染み出す(拡散)現象は確認されないことから、環境遮断効果が認められる。

Al溶射鋼および炭素鋼の電位をAl合金、炭素鋼、ステンレス鋼および亜鉛の海水中¹⁴⁾、水道水中¹⁵⁾、および

大気中^{2), 16), 17)}の電位を比較してFig. 9に示す。Kelvin法で求めた大気中の水膜下での炭素鋼の電位は水膜厚さに依存して、100 μm 以上では-0.6 V vs. SHEで水溶液中の浸漬電位と同程度の電位を示すが、0.2~10 μm 前後で0 V vs. SHE程度になり、さらに薄膜下では+0.2~+0.5 Vまで貴化¹⁸⁾する。ステンレス鋼の60℃、苦汁塩滴中にPt線を挿入して求めた局部腐食を起こしていないときの電位¹⁷⁾は+0.4 V vs. SHEで中性自然水中の+0.32 V vs. SHE¹⁹⁾よりも高い。したがって、Al系材料においても浸漬電位よりも大気中の電位の方が貴化していると考えられる。

湿潤大気中の電位は、鉄さび>炭素鋼~陽極酸化Al>Al溶射>Al(非健全被膜、電気防食用)>亜鉛で、Al溶射

Fig. 9 Free corrosion potentials of aluminum alloy (including the thermal sprayed aluminum coated steel), carbon steel, stainless steel, and zinc in sea water, tap water, and atmospheric environment.

鋼の健全部、茶色を呈した部分など下地のAlが機能している部分の電位は、 ~ -0.5 V vs. SHEであった。人工欠陥部の鉄(さび)が露出した部分の電位は、 $-0.1 \sim -0.3$ V vs. SHEであった。すなわち、呈色にかかわらず、 -0.4 V vs. SHE以下であれば、Al溶射被膜は維持されている可能性がある。

6. ま と め

琉球大学工学部曝露場に於いて1991年11月より曝露を開始した4種類のAl溶射鋼(アーク+ガス溶射(AG)、ガス溶射(GG)、封孔処理(S)の有無、目標膜厚:150 μm)の25年経過した2016年4月に回収した状況を15年経過時点の状況と比較した。

- 1) Al溶射鋼は、溶射の方法、封孔処理の有無にかかわらず、膜厚の実測値は40~60 μm 程度のばらつきがある。
- 2) 25年経過後の外観は、おおむね、銀白色を維持している。傷付与部、端面は茶色を呈しているものの、明確な基材(SS400)の腐食はない。傷の下部は染み出した錆によって茶色く変色している。外観上は鉄錆色でも表層にAlの酸化被膜が生成し、腐食が抑制されていることから、防食効果を持続している。Al溶射被膜内を下地の鉄のさび(Fe)が染み出す(拡散)現象は確認されないことから、環境遮断効果を有している。封孔処理材は1/4程度が表面から欠落していた。
- 3) 膜厚は時間の経過とともに変化し、 $\pm 20\%$ 程度の増減があった。曝露の経過に伴い、封孔処理有りは溶射膜厚が減少する一方、封孔処理無しは膜厚が増加する傾向が認められた。
- 4) 時間の経過に伴い、Al溶射およびその酸化物の部分

と空隙となった部分(溶射施工に由来する初期の空隙を含む)を分離して算出した空隙率が増加している。

- 5) 呈色にかかわらず、 -0.4 V vs. SHE以下の部分のAl溶射被膜は維持されている。

以上のことから、Al溶射鋼は、溶射方法(AG/GG、封孔処理(S)の有無)にかかわらず、曝露期間の経過に伴い銀白色の光沢を失いつつあるが、顕著な劣化には至っておらず、Al溶射鋼は琉球学工学部曝露場のような亜熱帯湿潤大気環境に於いて25年以上の供用に耐えると考えられる。

謝辞

歴代の調査に関わった糸村昌祐氏、福島敏郎氏、中野敦氏、磯尾裕幸氏、額額知己氏、明石正恒氏のご助力を得て実施したことを謝して記す。

参 考 文 献

- 1) BS5493-1977, Construction rule of the painting for the corrosion of the steel building, p.14 (1977).
- 2) Y. Shimoji, M. Takemoto, S. Ueno and M. Nakamura, *Rust Prevention & Control Japan*, **58**, pp.91-97 (2014).
- 3) G. Nakayama, Y. Sakakibara, A. Nakano and W. Oshikawa, Proc. 57th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, p.245 (2010).
- 4) M. Itomura, W. Oshikawa, T. Fukushima, G. Nakayama, H. Isoo and M. Akashi, Proc. 40th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, pp.363-366 (1993).
- 5) A. Nakano, W. Oshikawa, Y. Sakakibara and G. Nakayama, Proc. 56th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, pp.299-300 (2009).
- 6) S. Isa, The 92nd Proc. of Committee on Corrosion and Protection regular meeting, the Soc., of Mat. Sci., pp.1-11 (1979).
- 7) Y. Harada, *Spray technology*, **23**[2] pp.22-28 (2003).
- 8) J.C. Hudson and J.F. Stanners, *J. Iron and Steel*, **175**, p.381 (1953).
- 9) E. Miyoshi, J. Satake, S. Nagata and K. Kawasaki, *Sumitomo Metal*, **26**[2] pp.211-223 (1974).
- 10) H. Kawakita and S. Kuroda, Proc. 77th Japan Thermal Spray Conf., p.59 (2003).
- 11) S. Ueno, *Rust Prevention & Control Japan*, 2008-1, pp.15-20 (2008).
- 12) W. Oshikawa, *Corrosion and environmental evaluation in Okinawa*, JWTC Technical lecture (2003).
- 13) Jpn. Soc. Civil Eng., *The JSCE Standard Specifications for Concrete Structures 2001, Maintenance* (2001).
- 14) F. L. LaQue, *Marine Corrosion, Causes and Prevention*, J. Wiley & Sons, p.179 (1975).
- 15) Y. Matsukawa, M. Miyashita, H. Chuta, M. Yoshikawa, Y. Miyata and S. Asakura, *CORROSION*, **67**[12] 125004-1~125004-7 (2011).
- 16) M. Ohshiba and S. Okuno, *DNT Coating Engineering Review*, **8**, pp.40-45 (2008).
- 17) G. Nakayama, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, pp.477-482 (2003).
- 18) H. Nagano, T. Doi and M. Yamashita, Proc. Materials Science Forum Vols. 289-292, pp.127-134 (1998).
- 19) G. Nakayama, T. Fukuda and M. Akashi, Proc. Fushoku-Bousyoku '93, JSCE, pp.411-414 (1993).

(Manuscript received June 5, 2017;
in final form January 12, 2018)

要 旨

Al 溶射鋼を亜熱帯モンスーン環境の琉球大学工学部曝露場で 25 年間曝露した結果、空隙率の減少が認められるものの健全性が担保されており、溶射膜厚は必ずしも減少していなかった。さらに、下地の鉄を露出させた部分は鉄さびの上に Al_2O_3 の被膜が生成していた。したがって、Al 溶射は環境遮断および電気防食の作用で防食されていた。

キーワード Al 溶射鋼, 大気曝露, 耐候性