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

武藤 和好¹・貝沼 重信²・杜 錦軒³・劉 少博⁴・楊 沐野⁵・宮田 弘和⁶

¹正会員 株式会社富士技建 研究開発室 (〒532-0002 大阪市淀川区東三国四丁目13-3)

E-mail: k_mutou@fuji-giken.co.jp

²フェロー会員 九州大学大学院准教授 工学研究院社会基盤部門 (〒819-0395 福岡市西区元岡744)

E-mail: kai@doc.kyushu-u.ac.jp

³正会員 陽光城集団 業務部 (河南省鄭州市金水区東路 凱琳國際中心7座)

(研究当時 九州大学大学院 工学府都市環境システム工学専攻)

E-mail: 1102086213@qq.com

⁴学生会員 九州大学大学院 工学府都市環境システム工学専攻 (〒819-0395 福岡市西区元岡744)

E-mail: ryu@doc.kyushu-u.ac.jp

⁵正会員 九州大学大学院特任助教 工学研究院社会基盤部門 (〒819-0395 福岡市西区元岡744)

E-mail: yang@doc.kyushu-u.ac.jp

⁶正会員 西日本高速道路株式会社 中国支社建設・改築事業部構造技術課

(〒731-0103 広島市安佐南区緑井二丁目26-1)

E-mail: h.miyata.ab@w-nexco.co.jp

本研究ではNaClによる高腐食性環境におけるAl-5Mg合金溶射と重防食塗装の重ね部における耐食・防食の基本特性を明らかにするために、クロスカットを導入した鋼板試験体の複合サイクル腐食促進試験を行った。また、塗膜の交流インピーダンス測定、光沢度測定およびSEM-EDXによる元素分析なども実施した。これらの結果から、Al-5Mg合金溶射と重防食塗装の重ね部における鋼素地露出部からの溶射皮膜の劣化は、溶射皮膜のみの場合に比べて早期に発生・進行すること、クロスカット部における析出物の生成機構などを明らかにした。また、本複合サイクル腐食促進試験の条件では、溶射皮膜劣化後も、重防食塗装の上塗り塗膜は劣化しないことなどを示した。

Key Words : *aluminum-magnesium alloy thermal spray, corrosion resistance, anti-corrosion performance, accelerated corrosion test, overlapping layer*

1. はじめに

近年、飛来海塩の影響を受ける橋梁等の鋼構造物の防食皮膜に金属溶射が適用される事例が増加している。鋼構造物の防食用の溶射金属には、Zn系とAl系の金属がある。我が国における鋼橋の防食への金属溶射の適用初期は、溶射皮膜を防食下地として、その上に塗装することで、従来の塗装単独に比べて優れた長期防食性を期待するものであった。これには、欧州における海上部・海岸部の橋梁への適用例¹⁾を参考にしたようである。

1964年に架け替えられた皇居正門鉄橋²⁾にはZn溶射にフタル酸樹脂塗装系、1973年完成の関門橋の補剛桁^{3,4)}

には、Zn溶射あるいはZn-Al合金溶射と塩化ゴム塗装系を組み合わせた皮膜が適用されている。これら2橋では供用後に塗替え工事が行われているが、溶射皮膜に著しい劣化はなく、活膜を残して補修塗装されている^{5,6)}。1980年代からは、Zn溶射に比べて耐食性に優れるZn-Al合金溶射やAl溶射も橋梁や水門などの鋼構造物の塗装用下地または溶射皮膜単独で多く適用されてきた。

1971年制定のZn溶射やAl溶射に関するJIS^{7,8)}においても、塗装用下地に使用する場合と溶射皮膜のみで使用する場合に溶射の種類が区分され、前者の皮膜厚は後者に比べてやや小さく規定されていた。これらの区分は1994年の改正まで踏襲され、1999年のJISH8300⁹⁾への統

図-1 封孔処理のみの Al 溶射皮膜の腐食事例
(鋼 I 桁の上フランジの対地面)

図-2 ふっ素樹脂塗料を重ね塗りした Al 溶射皮膜の腐食事例
(鋼 I 形断面の枝桁の下フランジ対地面)

廃合に伴って、金属種類別に皮膜厚の最小値範囲を指定する現在の方式へ切り替えられている。

1990年代以降は、海塩により特に腐食性の高い環境の海岸部や海上部に位置する鋼橋において、Al 系金属の適用事例が増加している。特に、JIS H 8300:1999 で採用され、高塩分環境で防食性能に優れる Al-5Mg 溶射^{10,11)}が、飛来海塩環境や凍結防止剤を含む漏水に曝される鋼橋に採用される事例が多くなっている。海上部や海岸部では、Al 系溶射金属を防食塗装系における防食下地として、溶射皮膜上に一般の防食塗料を重ねる仕様が採用される場合がある。例えば、海上橋では封孔処理後の Al-5Mg 溶射の全面にふっ素樹脂塗装系を重ねる仕様の施工事例¹²⁾が報告されている。

また、凍結防止剤を含む漏水による腐食に対して、既設の鋼橋に Al-5Mg 溶射を部分的に適用することによる防食性能回復が実施されている。この場合、溶射機器が搬入不可能あるいは施工時に適切な作業姿勢が確保できない狭小空間内、溶射機器と対象面の距離あるいは溶融金属の吹付け方向と対象面の角度が適切な範囲とならない狭隙部（スカラップの円弧部、ボルトと鋼材の近接部、交差する板要素間の表面とコバの対面部など）では、その周辺部を溶射後に、ふっ素樹脂塗装系による重防食塗装する施工手順が一般に採用されている。この施工で溶射皮膜と塗膜の境界部で鋼素地を露出させないように、溶射皮膜上に重防食塗装が塗布されるため、前述した重ね部が生じる。

溶射に塗装を重ねる皮膜の耐食性に関する各種検討も、実構造物への適用に並行して実施されてきた。Zn 溶射、Al 溶射あるいは Zn-15Al 溶射それぞれの上に、アクリル樹脂塗料またはエポキシ樹脂塗料を 1 層塗布した試験体を用いた研究¹³⁾では、荷重載荷で試験体を折り曲げて、塗膜に人工欠陥を与えてから塩水噴霧試験に供することで、溶射皮膜の酸化による塗膜の膨れが確認されている。

溶射全面に塗装を重ねた試験体の耐食性を、長期の大気暴露試験により検討した事例¹⁴⁻¹⁶⁾においても、溶射皮膜の酸化が確認されている。札幌市における 12 年間の大気暴露試験¹⁴⁾では、溶射に 1 層を重ねたポリウレタン樹脂塗装表面の人工欠陥の無い部位において溶射皮膜の酸化が生じており、溶射皮膜内部へ Cl や S の侵入を抑制する効果が、Zn, Zn-Al 合金、Al の順で大きいことが確認されている。線状の傷部では、Zn 皮膜由来の酸化物の堆積、Zn-Al 皮膜あるいは Al 皮膜の表層部における Al 酸化物による閉塞現象が確認されている。

Zn, Zn-Al 合金、Al の各溶射に、各種の防食用塗料（合成樹脂調合ペイント、フェノール樹脂 MIO 塗料、エポキシ樹脂塗料、ウレタン樹脂塗料、塩化ゴム塗料あるいはビニル樹脂塗料）を上塗りとする塗装系を重ねた試験体について、銚子市における 22 年間の大気暴露試験後に人工欠陥の無い部位が分析されている¹⁵⁾。暴露試験前の皮膜の初期状態が不明であるが、試験後においても塗膜と溶射皮膜の界面の付着性はほぼ良好であること、フェノール樹脂 MIO 塗装系を重ねた Zn-Al 合金皮膜の暴露期間中の酸化が確認されている。

Ni-Cr 合金による下地溶射後に Al 溶射して、その上にエポキシ樹脂塗料とウレタン樹脂塗料を各 1 層重ねた試験体について、横須賀市における 20 年間の大気暴露試験後の分析結果が報告されている¹⁶⁾。試験体全面における塗膜の膨れと、塗膜と Al 皮膜の界面に厚さ 100 μ m 程度の腐食生成物層が観察されている。

これらの検討では、塗装系の種類に応じた試験結果の差異が報告されているが、現在、重防食塗装系の上塗りに適用されているふっ素樹脂塗料は含まれていない。また、札幌市における暴露試験¹⁴⁾では塗膜の膨れが確認されておらず、暴露地点の環境に応じた皮膜劣化の差異も推察される。

瀬戸内海沿岸の河口から約 2km にある施工後 14 年の

表-1 鋼材の化学成分

(単位: mass%)				
C	Si	Mn	P	S
0.16	0.36	1.42	0.017	0.004

図-3 試験体の形状・寸法と皮膜劣化度の測定位置

表-2 試験体の重防食塗装の仕様 (Rc-I 塗装系)

塗装工程	塗料名	使用量 (g/m ²)
防食下地	有機ジンクリッチペイント	600
下塗	弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗	240
下塗	弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗	240
中塗	弱溶剤形ふっ素樹脂塗料用中塗	170
上塗	弱溶剤形ふっ素樹脂塗料上塗	140

鋼I桁橋のAl溶射皮膜で、けい素化合物を主成分とする無機質系樹脂塗料で封孔処理された皮膜の腐食事例を図-1に示す。封孔剤は無色透明なため、Al由来の白さび、Fe由来の赤さびと白さびの混在部、鋼素地の露出部が観察できる。この皮膜の劣化形態は、Al皮膜の腐食減少、鋼素地の腐食開始、Al皮膜の消失、という犠牲防食皮膜の一般的な過程となっている。

九州南部の湾内の河口部にある施工後20年の鋼箱桁橋の桁桁におけるAl溶射皮膜で、エポキシ樹脂塗料による封孔処理の後、エポキシ樹脂塗料による下塗り、ふっ素樹脂塗料による中塗りと上塗りがされた皮膜の腐食事例を図-2に示す。鋼素地の露出部や白さびと赤さびの混在部の周辺において塗膜に膨れが生じ、部分的に赤さびが観察されることから、膨れが生じた塗膜の全面で鋼素地が腐食していると推察される。この皮膜の劣化形態から、塗膜下におけるAl皮膜や鋼素地の腐食が生じたため、犠牲防食作用が十分に発現しなかったと考えられる。皮膜の局部的劣化による溶射皮膜や鋼素地の腐食開始には様々な原因が考えられるが、これらの事例から、重防食塗装系の重ね塗りの有無によるAl皮膜や鋼素地の腐食の進行形態の差異が推察される。

海塩あるいは凍結防止剤による高塩分環境にあるAl-5Mg溶射皮膜と重防食塗装の重ね部においても、図-2と

(a) AMT試験体

(b) OVL-C試験体

(c) OVL-C-S試験体 (単位: μm)

図-4 クロスカット断面の形状・寸法の目標形

同様に、溶射皮膜の局部劣化後の早期の耐久性低下が懸念される。そこで、著者らは先行研究¹⁷⁾で、Al-5Mg溶射皮膜と重防食塗装が部分的に重ね塗りがされた、線状・帯状の鋼素地部を有する試験体について、複合サイクル腐食促進試験を行い、耐食・防食特性を検討した。この試験では、鋼素地の露出寸法が皮膜の耐食・防食特性に及ぼす影響を確認するために、幅6mmと12mmの帯状、幅0.2mmの線状の3種類の傷を適用した。

本研究では、Al-5Mg溶射皮膜単体の仕様とAl-5Mg溶射皮膜にふっ素樹脂塗料による重防食塗装を全面に重ねた仕様の皮膜鋼板に、クロスカットを導入して塗膜の場合と同程度の鋼素地露出部を有する試験体を製作した。それらの試験体を用いて複合サイクル腐食促進試験を実施して、先行研究¹¹⁾と同条件で皮膜の耐食・防食性能を検討した。クロスカットの線状部分は、先行研究¹⁷⁾の線状傷に比べて幅が大きく、中央の交差部では線状部に比べて犠牲防食作用が顕著に発現する。試験終了後の試験体の鋼素地露出部における腐食や溶射皮膜劣化による試験体表面の膨れ性状を評価するために、外観観察とレーザーフォーカス深度計により皮膜の膨れ性状を測定した。また、重ね皮膜の耐食・防食特性を検討するために、交流インピーダンス測定（以下、EIS測定）、光沢度測定およびSEM-EDXによる元素分析を行った。

図-5 機械切削時の刻印カッターの移動の概要

図-6 EIS測定の概要

2. 試験体

試験体には、表-1 に示す化学成分の JIS G 3106 の SM490A の鋼板を基材に用いた。試験体の形状寸法を図-3 に示す。基材寸法は、150×70×6mm のウェザロサイズとして、基材端部の皮膜が腐食促進試験中に他の部位に先行して劣化しないように、面取り加工（R：2mm）することで膜厚を確保した。本研究では、無封孔の Al-5Mg 溶射皮膜のみの試験体（以下、AMT 試験体）、無封孔の Al-5Mg 溶射皮膜と封孔処理した Al-5Mg 溶射皮膜のそれぞれに重防食塗装を全面に重ね塗りした試験体（以下、OVL-C 試験体、OVL-C-S 試験体）を製作した。

Al-5Mg 溶射にはプラズマアーク溶射¹⁸⁾（エア圧：0.40 N/mm²，プラズマガス圧：0.35 N/mm²，電流：60A）を用いた。AMT 試験体の溶射皮膜厚の平均値は 180μm である。先行研究¹⁷⁾と同様に、封孔剤にアクリルシリコン系樹脂塗料を用いた。なお、この研究における SEM-EDX 分析によって、封孔剤の皮膜厚方向の浸透深さは皮膜厚の 1/4～1/3（40～55 μm）程度と観察されている。重防食塗装には、鋼道路橋防食便覧¹⁹⁾に示されているふっ素樹脂塗料を上塗り層とする塗り替え用仕様の Rc-I 塗装系を適用した。Rc-I 塗装系の仕様を表-2 に示す。溶射皮膜厚と塗装後の皮膜全厚の各平均値は、OVL-C 試験体で 173μm と 558μm，OVL-C-S 試験体で 175μm と 563μm である。

鋼素地部露出部を設けるためのクロスカットは、機械加工の諸条件を検討した結果¹⁹⁾に基づいて、刻印カッターによる機械切削で導入した。鋼素地露出部を試験体に確実に導入し、かつ犠牲防食作用に及ぼす影響が皮膜の仕様に関係なく同一となるように、クロスカットの線状部の断面寸法を鋼素地面からの深さ 100μm，鋼素地面で幅 520μm を目標として、試験体と刻印カッターの相対位置を制御しながら溝を切削した。鋼素地露出部の一般部

の断面図を図-4 に示す。鋼素地露出部の始末端は、切削不整により端部からの皮膜劣化と鋼素地腐食が一般部に先行して生じないように、試験体表面に対して 10°の勾配を設けて加工した。カット線方向の刻印カッターの移動の模式図を図-5 に示す。

3. 腐食促進試験と測定・分析の方法

(1) 腐食促進試験

複合サイクル腐食促進試験には、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こと、溶射皮膜・鋼材間の接合機構が塗膜・鋼材間と同様に付着であること、および溶射皮膜単体に関する先行研究¹¹⁾と対比のために、JIS K 5600-7-9 に規定されるサイクル D を適用した。サイクル D の腐食促進倍率は、JIS G 3106 SM490A の裸普通鋼板（150×70×6mm）の平均腐食深さに基づき算定すると、飛来海塩環境（気温：23℃，相対湿度：73%RH，飛来海塩量：0.78mdd（2009/3-2012/4 の平均値））で付着海塩が雨洗されない沖縄本島の高架橋下（Lat26°32'N，Long127°57'E）で水平方向に暴露した同鋼種の裸普通鋼板（400×60×9mm）の対空面の約 7.5 倍である^{20),21)}。

試験体は JIS Z 2371 に基づき、試験体の長手方向を鉛直方向に対して約 15°傾けて試験槽内に設置した。また、試験槽内の設置位置の差異による塩水噴霧や熱・温風などの不整が、耐食・防食特性に及ぼす影響を小さくするために、28cycles 毎に試験体の設置位置をローテーションした。また、試験体の配置されていないスペースには、試験体と同じ形状・寸法のアクリル板を設置して、試験槽内が試験体で満たされている腐食環境を保持した。腐食促進試験の繰り返し回数は、AMT 試験体については 2,800cycles まで、OVL-C 試験体と OVL-C-S 試験体については 1,000cycles までとした。

(a) 試験体表面の外観

(b) クロスカット中央部の拡大 (図-7(a)の青枠位置)

図-7 AMT試験体の表面

(2) 表面性状の外観観察と測定

試験体の腐食状況の経時変化を外観観察するために、試験開始前、試験途中および試験終了後に写真撮影した。試験体表面の観察に際して、試験体の回収直後に表面の付着塩分を蒸留水で予備洗浄し、さらに残留塩分を除去するために超音波洗浄（周波数：43 kHz、水温：60℃）を約 30 秒間した。試験体表面の膨れ性状は、構造化投影位相シフト法による非接触式 3 次元計測装置（高さ方向の分解能：約 0.01mm、画素数：640×480pixel）を用いて 0.2mm ピッチで測定した。

(3) EIS 測定

EIS 測定の概要を図-6 に示す。O リングを介してガラス管（直径 32mm）を試験体のクロスカットのない 1 点（図-3）に押し当てて、設置・固定した¹⁷⁾。測定領域の面積は 804mm² である。本測定は 2 種類の重ね皮膜の試験体の試験前後で行った。EIS 測定は試験体表面の付着塩を蒸留純水で超音波洗浄（約 30sec、周波数：43kHz、水温：60℃）して除去後に実施した。電極には Pt 板（50×10×1mm）を用い、電解液には塗膜と溶液による双方の抵抗を考慮して、5.0mass%NaClaq を用いた²¹⁾。測定時の印加交流電圧は、塗膜と溶析皮膜の重ねによる皮膜の抵抗を考慮して、1000mV とした。EIS の周波数依存性

図-8 溶射皮膜の早期劣化部 (AMT 試験体, 2800cycles)

図-9 基材の不整に起因する鋼素地露出範囲の増加の概要

図-10 試験体の表面外観

を確認するため、また、測定時の周波数は塗膜の劣化によるインピーダンスの低下が低周波側で著しくなることを考慮して²⁰⁾、10mHz から 1MHz の範囲で変化させた。EIS 測定にはポテンショ/ガルバノスタット (印加交流電圧範囲: 0.0001~1Vrms) を用いた。

(4) 光沢度測定

光沢度の測定角度、測定面積および測定範囲は、それぞれ 60° 、 $9 \times 15\text{mm}$ および 0~1,000GU とした。測定器の分解能は、0.1GU (100GU 未満) および 1GU (100GU~1,000GU) である。測定点は試験体表面に導入したクロスカットが劣化特性に及ぼす影響がほとんど無い領域の

図-11 各試験体の塗膜表面の膨れ性状

3点とした。測定点の位置を図-3に示す。光沢度の平均値は、各測点に対して、11回測定した結果に基づき算出した。

(5) 元素分析

試験終了後の OVL-C と OVL-C-S の試験体について、鋼素地露出部近傍における腐食生成物の構成元素の同定、およびその分布を評価するために、加速電圧を 15kV とした条件で SEM (分解能: 0.4nm (加圧電圧 30kV), 0.9nm (加圧電圧 1.0kV)) により腐食生成物を観察した。また、クロスカット中央部における犠牲防食作用の発現状況を確認するため、SEM-EDXにより Fe, Al, Mg および O の元素を分析した。

4. 皮膜の表面性状と劣化度の評価結果

(1) 皮膜の表面状態

試験終了後の AMT 試験体の表面状態を図-7(a)に示す。1,000cycles 後からクロスカットの右上部で溶射皮膜の劣化が先行して、2,800cycles でこの部位の鋼素地の腐食が顕著となったため、試験を終了した。クロスカット中央部の拡大写真とマイクロスコップ撮影結果を図-7(b)に示す。0cycle, 1,000cycles および 2,800cycles の状況により、クロスカット部を被覆する白色の腐食生成物が経時的に増加しており、2,800cycles でも Al-5Mg 皮膜の犠牲防食作用と酸化物による保護作用が機能している。

試験後の試験体表面とクロスカットの左上部・右上部の拡大写真を図-8(a)に、皮膜の劣化が先行した右上部の溝断面の測定結果を図-8(b)に示す。クロスカット左上部では、溝周辺に銀白色の溶射皮膜の残存が観察されるが、右上部では犠牲防食作用によって溶射皮膜が消耗されている。図-8(b)によると、鋼素地からの切削深さの最大値が 200 μ m 程度で、図-4に示した深さ 100 μ m の加工目標の約2倍になっている。溝の断面の模式図を図-9に示す。カソード反応領域である鋼素地露出部の面積が加工目標の約1.4倍に増加したことで、この部位の Al-5Mg 合金が著しく消耗した。切削深さが加工目標に比べて大きくなった原因は、基材の表面不整と推察される。溝の切削は、図-9に示した底部(青線部)が同一平面に仕上がるように刻印カッターを制御して行ったが、基材の表面不整によって鋼素地面と刻印カッターの離隔が局部的に小さくなり、その部位で基材の切削深さが増加したといえる。クロスカット右上部の早期劣化部以外では、溶射皮膜に著しい変状は観察されないため、2,800cycles で溶射皮膜はほぼ健全であるといえる。

図-10(a)と図-10(b)に示す OVL-C と OVL-C-S の試験体については、鋼素地露出部と周辺に Al や Mg 由来の白色の腐食生成物が付着している。300cycles 以降における腐食生成物の付着は、封孔処理された OVL-C-S 試験体に比べて、無封孔の OVL-C 試験体が多い。これらの結果は、鋼素地露出部では犠牲防食作用と腐食生成物層により鋼素地が防食されていることを示している。封孔処理の有

図-12 重ね皮膜試験体のインピーダンス特性

無による差異の傾向は、先行研究¹⁷⁾における線状傷の試験体と同様である。

OVL-C と OVL-C-S の試験体表面の膨れ性状を図-11に示す。図中の凡例における0.6~0.9mmの範囲が、膨れの無い塗膜表面の分布範囲に該当する。封孔処理の有無によらずクロスカット周辺で皮膜が膨れている。これは塗膜下の Al-5Mg 合金のアノード反応により、Al や Mg が酸化することで、遮断性に富むふっ素樹脂塗膜下で溶射皮膜層が体積膨張したためである。皮膜の膨れ面積は、封孔処理された OVL-C-S 試験体が大きくかつ連続しており、1,000cycles 後では鋼素地露出部からの膨れの進行範囲は最大で 6mm 程度になっている。OVL-C 試験体では、クロスカット周辺部の膨れ範囲は不連続であり、OVL-C-S 試験体に比べて少ない。

以上の結果から、溶射皮膜上に重防食塗装を重ねた皮膜では、塗装の無い AMT 試験体と同様に鋼素地露出部を犠牲防食作用や腐食生成物で保護する防食性能を発揮

するが、溶射皮膜の腐食消耗は AMT 試験体比べて促進されて耐食性は低下するといえる。この傾向は、特に、封孔処理した溶射皮膜の場合に顕著になる。

(2) 皮膜の劣化度

本研究では、クロスカット部から皮膜内および皮膜と鋼素地の境界部に侵入する腐食因子の影響のほか、ふっ素樹脂塗料からなる重防食塗装系の性状の経時変化が、溶射皮膜の劣化に及ぼす影響の有無を確認するために、インピーダンス測定と光沢度測定を行った。また、溶射皮膜由来の腐食生成物の差異についても確認し、溶射皮膜単体の結果と比較した。以下に、それらを示す。

a) EIS 分析

OVL-C と OVL-C-S の試験体におけるインピーダンス Z の測定結果を図-12に示す。封孔処理の有無によらず、腐食促進試験後の Z は腐食試験前と同程度である。また、位相差 θ についても同様になっている。これらの結果が

図-13 腐食促進試験前後の試験体の等価回路図

ら, 1,000cycles 後の腐食促進試験後の一般部については, 塗膜は劣化しておらず, 溶射皮膜も劣化していないといえる. この結果は, 先行研究¹⁷⁾と同様であり, クロスカットを有する試験体についても, 腐食促進試験前後の各試験体における回路は, 図-13 に示す等価回路図で表現できることを示している. このことは, 水膜と溶射皮膜や鋼材の間の電気化学反応が, 塗膜の劣化程度に大きく依存することを意味する. また, 塗膜について, 紫外線あるいは温度変化による膨張・収縮ひずみなど, 他の劣化原因に関する検討の必要性を示唆している. 本研究では, クロスカットからの腐食因子の侵入によって, クロスカットと皮膜の境界部を起点として, 溶射皮膜内をクロスカット軸線にほぼ垂直な方向に劣化が進行したと推察される.

b) 光沢度

無封孔の OVL-C 試験体の上塗り塗膜の光沢度と光沢保持率を図-14 に示す. なお, 光沢度保持率は, 光沢度測定値の平均を用いて, 各サイクル数と初期値の比率を図示した. 1,000cycles 後まで当初の 90%以上を保持しており, 塗膜に劣化が生じていない. Rc-I 塗装系の上塗り層のふっ素樹脂塗膜が, 全試験時間において腐食因子を遮断し, 光沢などの美観を維持している.

c) 元素分析

試験後の OVL-C と OVL-C-S の試験体のクロスカット中央部に付着した腐食生成物を SEM-EDX で元素分析した結果を図-15 に示す. 封孔処理した OVL-C-S 試験体に比べて, 無封孔の OVL-C 試験体で Fe の含有量が極めて小さく, Al と O の含有量は大きくなっている. これは, 鋼素地露出部近傍の溶射金属の腐食反応が促進されたことで, $Al(OH)_3$ や $Mg(OH)_2$ などが析出して, 鋼素地を保護したことを示している. また, Mg の含有量はほぼ等しく, 封孔処理の有無によらず, Mg 由来の腐食生成物が同程度で存在している. OVL-C と OVL-C-S の試験体の腐

図-14 上塗り塗膜 (Rc-I 塗装系) の光沢度の測定結果 (OVL-C 試験体)

食生成物中の Mg に対する Al の比 (以下, AlMg 比) は, それぞれ約 8 と約 3 であり, 溶射線材における約 19 に比べて, 相対的に Al が減少している. なお, 先行研究¹¹⁾における 1,000cycles 後の AMT 試験体については, 6 程度であった.

5. 皮膜の耐食性と防食性

本章では, 前章に示した皮膜の表面状態や元素分析結果に基づいて, 皮膜の耐食性と防食性について述べることで, 塗膜や封孔処理の有無ならびに溶射金属の構成元素の特徴がこれらに及ぼす影響を明らかにする. はじめに, 3 種類の試験体における皮膜の劣化機構を比較検討して, 重防食塗膜や封孔処理の有無に応じた皮膜の耐食性の差異を示す. 次に, 図-15 に示した析出物中の Fe 含有量の差異に着目して, 封孔処理の有無に応じた犠牲防食作用の有効範囲の遷移速度について述べる. 更に, 先行研究に示された Al と Mg の自然電位や溶解度の差異に基づいて, 溶射金属由来の化合物が鋼素地露出部の析出膜を構成する比率について, 検討した.

(1) 皮膜の劣化機構

溶射皮膜の劣化機構の概略図を図-16 に示す. 鋼素地周辺部が濡れると, 鋼素地がカソード, 溶射金属がアノードとなる電気化学反応が生じるが, 溶射皮膜上の塗膜の有無と封孔処理の有無により, 溶射皮膜の腐食性状が異なる. 無封孔の溶射皮膜単体では, 図-16(a)のように水膜内の鋼素地露出部周辺の溶射金属表層部がアノードとなって Al や Mg の酸化反応が生じる. また, 溶射皮膜内には, その生成機構に起因する多数の空隙が存在しており, 溶射皮膜の表面から鋼素地に達するものを貫通気孔という. 塩水が貫通気孔を通じて鋼素地付近に達することで, 溶射皮膜で被覆された範囲においても, 鋼素地

図-15 腐食生成物の成分分析結果 (SEM-EDX)

図-16 溶射皮膜の劣化機構の概念図

表面付近に緩慢なアノード反応域が存在する。無封孔の場合は、これらの反応によって比較的緩やかに溶射皮膜が消耗され、Al-5Mg 由来の腐食生成物がアノード反応位置から塩水中に放出されている。

無封孔の溶射皮膜に塗膜を重ねた場合、図-16(b)のように塩水と接触するアノード反応域が、見かけ上、溶射皮膜厚の範囲となる。また、塩水との接触面と接続している貫通気孔内においても、図-16(a)と同様に緩慢な反応域が形成されるが、塩水の浸透可能範囲が図-16(a)に比べて小さいため、カソード反応域も小さい。図-16(b)では、溶射皮膜単体と同じ速度で生じるアノード反応が、溶射皮膜単体よりも小さい反応面積である溶射皮膜厚の範囲に集中することになり、溶射金属の腐食が皮膜層

内の奥に進行する速度が溶射皮膜単体に比べて大きくなる。重防食塗膜が溶射金属の腐食生成物の水膜中への放出を妨げるため、溶射皮膜の切断面を通じて腐食生成物が排出される。そのため、切断面付近において、溶射金属の腐食膨張による皮膜の膨れが発生する。

封孔処理された溶射皮膜に塗膜を重ねた場合は、封孔剤充填範囲のポーラスな金属組織内面が封孔剤で被覆されることで、塩水と接触する金属表面積が減少するため、無封孔の場合に比べて皮膜の腐食消耗が極めて緩やかになる。ただし、封孔剤の浸透は鋼素地には到達しないため¹⁷⁾、図-16(c)に示す鋼素地近傍の封孔剤が未充填の範囲が、アノード反応の活発な領域となり、溶射金属の腐食の進行速度が、無封孔の重ね皮膜に比べて大きくなる。

図-17 Al と Mg の溶解度と溶解前の水溶液の pH の関係

一般に、溶射皮膜の封孔剤は、平滑な鋼素地面への塗布時に適用する製造者推奨値以上に希釈されて使用されるため、皮膜内部に浸透した封孔剤が金属表面に付着した後、乾燥に伴って微細な空隙や割れが生じることで、比較的ポーラスな組織を形成すると考えられる。溶射皮膜を重防食塗膜が被覆しない場合は、溶射金属の腐食生成物が皮膜の切断面や封孔剤内部の空隙などを通して水膜中に放出されるため、図-1のような劣化形態を示す場合が多い。溶射皮膜を重防食塗膜が被覆する場合には、封孔剤内部の空隙を通して排出されずに溶射金属の腐食が進行するため、腐食膨張に伴う皮膜の膨れが発生して、図-2のような劣化形態の原因になるといえる。このような重防食塗膜や封孔処理の有無に応じた溶射皮膜の劣化機構が、皮膜の膨れの有無や発生範囲の進行性状の差異の原因である。

(2) 鋼素地を被覆する析出物の成分と生成機構

図-15(a)と図-15(b)における封孔処理の有無に応じた Fe と Al の含有量の差異も、図-16 に示した溶射皮膜の腐食進行速度の差異に起因している。犠牲防食作用は、鋼素地露出部と金属皮膜の境界部で促進され、Al-5Mg 由来の腐食物が多量に生成される。OVL-C-S 試験体では、封孔剤の充填が不十分な鋼素地面近傍の溶射皮膜が集中的に消耗することから、犠牲防食作用が促進される部位が皮膜層内の奥に遷移する速度が、OVL-C 試験体に比べて大きくなる。このため、クロスカット中央部が犠牲防食作用で保護されている試験時間が、OVL-C 試験体に比べて短くなり、1,000cycles 後における Fe の含有量が大きくなる。

封孔処理の有無に応じた Al の含有量の差異や AlMg 比の差異は、溶射皮膜を構成する元素の自然電位の差異と水膜への Al 化合物や Mg 化合物の溶解度の差異に基づく

といえる。溶射皮膜に傷が生じて鋼素地が露出すると、図-16 に示した溶射皮膜のアノード反応と鋼素地部におけるカソード反応が生じる。アノード反応によって生じる Al^{3+} 、 Mg^{2+} は、カソード反応で生じる OH^- との化学反応により各種の水酸化物や酸化物になる。Al と Mg の自然電位の差異によって、Mg が優先的に犠牲防食作用に消費される²³⁾ ために、犠牲防食作用の開始直後の水膜中には、 Mg^{2+} が多量に放出される。

Al や Mg の酸化物・水酸化物の溶解度と溶解前の水溶液の pH の関係図を図-17 に示す。これは、Al や Mg の酸化物・水酸化物の飽和水溶液における溶解度と pH の関係式²⁴⁾ を用いて作成したもので、作成方法を付録に記す。

Al-5Mg 由来の析出物は各種の酸化物と水酸化物の混合物であるが、犠牲防食作用で生成される主な化合物は $\text{Al}(\text{OH})_3$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と推察される。図-17 中の pH 7~pH 10 程度の範囲では $\text{Al}(\text{OH})_3$ に比べて $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解度が大きく、pH 10 以上になると $\text{Al}(\text{OH})_3$ が卓越する。腐食促進試験中の湿潤時間帯（温度：30℃、相対湿度：95%RH）に試験体表面に形成される薄い水膜中において、溶射金属あるいは鋼素地のアノード反応が促進されると、カソード反応部では OH^- が著しく生成され、水膜が局部的にアルカリ性になっていると考えられる。アルカリ性の水膜では $\text{Al}(\text{OH})_3$ の溶解度が大きいので、一旦析出して鋼素地露出部を被覆していた $\text{Al}(\text{OH})_3$ が水膜中に溶出する。一方、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は pH の増加に伴って難溶性が顕著となり、これが析出膜として残留することで鋼素地面を被覆する。このような溶射皮膜中の元素の腐食機構や腐食生成物の析出機構の差異が、析出膜の AlMg 比が溶射線材に比べて小さい原因といえる。

アルカリ性の水膜に Al 系析出物が溶出しても、犠牲防食作用中は Al-5Mg 由来の腐食生成物の供給が継続されるため、Al 系析出物の生成と溶出がほぼ均衡するこ

とで、析出膜の AlMg 比は著しく変化しない。しかし、着目部位で犠牲防食作用が鈍化すると、Al 系析出物の生成が減少して、析出膜の AlMg 比がさらに小さくなる。OVL-C-S 試験体の AlMg 比が、OVL-C 試験体に比べて小さい原因は、1,000cycles 後までに生じたクロスカット近傍の犠牲防食作用の鈍化といえる。以上で述べた析出物によるクロスカット部の被覆状況や AlMg 比の差異のイメージを、鋼素地露出部の析出膜として図-16(a)～図-16(c)に示した。

先行研究¹⁰⁾における AMT 試験体の AlMg 比は、本研究の OVL-C-S 試験体と比較して大きく、OVL-C 試験体と比較してやや小さい。OVL-C 試験体に比べて AlMg 比が小さくなった原因は、金属皮膜内の貫通気孔中の腐食生成物が、皮膜外部に放出される経路の差異と考えられる。AMT 試験体では、アノード反応部位の腐食生成物が各々の発生部位から貫通気孔を通り、図-16(a)の鉛直方向に移動して、溶射皮膜上面から水膜中に放出される。一方、重ね皮膜の試験体では、塗膜が溶射皮膜上面からの放出を遮るため、腐食生成物が図-16(b)や図-16(c)の水平方向に移動して、溶射皮膜の切断面から水膜中に放出される。腐食生成物がクロスカット近傍を通過する際に、水膜の溶解度を上回る Al 化合物は、Mg 化合物とともにクロスカット部に析出する。これによって、OVL-C 試験体の AlMg 比が、AMT 試験体に比べて大きくなったといえる。OVL-C-S 試験体については、1,000cycles 後の時点でクロスカット近傍の溶射金属が著しく消耗していたため、Al 由来の腐食生成物の供給が減少して、AlMg 比が AMT 試験体に比べて小さくなったと推察される。

6. まとめ

本研究では、高腐食性環境における Al-5Mg 皮膜と重防食塗装の重ね部の耐食・防食の基本特性を明らかにすることを目的とした。そのために、Al-5Mg 溶射皮膜と Rc-I 塗装系を全面に重ねて、クロスカットを導入した鋼板を用いて、JIS K 5600-7-9 のサイクル D による複合サイクル腐食促進試験を実施した。

本研究で得られた主な結果を以下に示す。

- 1) Al-5Mg 溶射と Rc-I 塗装系の重ね部に鋼素地が露出した場合、サイクル D 相当の NaCl による高腐食性環境では、鋼素地露出部から溶射皮膜が早期に劣化し、皮膜に膨れが発生する。また、封孔処理した溶射皮膜の劣化は、無封孔の場合に比べて顕著になる。
- 2) 鋼素地露出部を有する Al-5Mg 溶射と Rc-I 塗装系の重ね部の溶射皮膜の耐食性は、Al-5Mg 溶射のみの場合に比べて早期に低下する。
- 3) Al-5Mg 溶射と Rc-I 塗装系の重ね皮膜のクロスカット

部に付着する析出物中の Fe 含有量は、無封孔に比べて封孔処理した溶射皮膜の方が多くなる。

- 4) Al-5Mg 溶射皮膜の犠牲防食作用によって鋼素地露出部に生成される析出物中の Mg に対する Al の比は、両元素の自然電位の差異、Al 化合物と Mg 化合物の溶解度に依存する。このため、塗膜や封孔処理の有無により、両元素の比は異なる。鋼素地露出部近傍の犠牲防食作用が鈍化すると、Mg に対する Al の比が小さくなる。
- 5) Al-5Mg 溶射と Rc-I 塗装系の重ね皮膜の一般部は、NaCl による高腐食性環境でほとんど劣化しない。

本研究では、NaCl による高腐食性環境における Al-5Mg 溶射と Rc-I 塗装系の重ね部を対象とし、鋼素地の露出部における耐食・防食特性と析出物による保護膜の生成機構を検討した。今後は、溶射皮膜と重防食塗装の境界部において、塗装後に溶射する施工手順による、溶射皮膜上に塗装を重ねない皮膜の耐久性を検討する予定である。

付録

図-17 の作成方法を、Mg がアルカリ性水溶液に溶解する場合を例にして、以下に示す。

Mg 溶解前の水溶液中のアルカリ性溶存物質を MeOH と仮定して、電離後の陽イオン Me^+ を考慮した電荷のつり合いは、Mg 溶解前が式(1)、溶解後が式(2)となる。ただし、 $[\]$ は水溶液中の溶解度 (単位: mol/dm^3) で、添え字 0 は Mg 溶解前、添え字 1 は溶解後を示す。また、 Me^+ の溶解度は Mg の溶解前後で変化しないものとする。式(3)は常温で成立する。

$$[\text{H}^+]_0 + [\text{Me}^+] = [\text{OH}^-]_0 \quad (1)$$

$$[\text{H}^+]_1 + [\text{Me}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] = [\text{OH}^-]_1 \quad (2)$$

$$[\text{H}^+]_0[\text{OH}^-]_0 = [\text{H}^+]_1[\text{OH}^-]_1 = 10^{-14} \quad (3)$$

飽和水溶液中の Mg^{2+} の溶解度と溶解後の pH の関係は、文献 24) において式(4)のように示されている。

$$\log_{10}[\text{Mg}^{2+}] = A + B \cdot \log_{10}[\text{H}^+]_1 \quad (4)$$

ここで、 A と B は酸化物や水酸化物の種類に応じた定数である。Mg 溶解前の水溶液の pH は、 $-\log_{10}[\text{H}^+]_0$ であるから、初めに pH を設定して連立方程式(1)～式(4)を解くことで、溶解前の pH に対応する Mg の溶解度が求められる。この方法により、Mg と Al の各種化合物について算出した結果を図示した。

参考文献

- 1) 石川量大：溶射を用いた重防食皮膜の耐食性について

- て, 防錆管理, Vol. 29, No. 4, pp. 102-110, 1985.
- 2) 関元治: 皇居正門鉄橋の防錆処理について, 鋼橋塗装, Vol. 5, No. 2, pp. 15-16, 1977.
 - 3) 山中雅道: 関門橋の塗装システムについて, 鋼橋塗装, Vol. 1, No. 2, pp. 4-8, 1973.
 - 4) 日本道路公団福岡管理局: 関門橋工事報告書, 1977.
 - 5) 田中昭一: 皇居正門鉄橋(二重橋)塗装塗替え工事の概要, 鋼橋塗装, Vol. 9, No. 1, pp. 3-11, 1981.
 - 6) 福永靖雄, 西山晶造, 後藤昭彦: NEXCO 西日本における大規模修繕技術—関門橋リニューアル—, 橋梁と基礎, Vol. 51, No. 8, pp. 89-92, 2017.
 - 7) 日本規格協会: JIS H 8300 亜鉛溶射, 1971.
 - 8) 日本規格協会: JIS H 8301 アルミニウム溶射, 1971.
 - 9) 日本規格協会: JIS H 8300 亜鉛, アルミニウム及びそれらの合金溶射—溶射皮膜の品質, 1999.
 - 10) 古賀義人: 複合サイクル試験による Al, Zn-Al 及び Al-Mg 合金溶射皮膜の耐食性, 溶射, Vol. 41, No. 3, pp. 109-112, 2004.
 - 11) 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 A1, Vol. 72, No. 3, pp. 440-452, 2016.
 - 12) 仲嶺智, 翁長正勝, 山城明統, 長坂康史, 矢ヶ部彰, 高土房伸: 伊良部大橋主航路部の製作と架設—非常に厳しい環境に架ける鋼橋の技術—, 橋梁と基礎, Vol. 49, No. 2, pp. 17-23, 2015.
 - 13) 金子富士夫, 長坂秀雄: 塩水噴霧試験による金属溶射と塗装の併用効果の評価, 日本溶射協会誌, Vol. 24, No. 3, pp. 1343-1349, 1988.
 - 14) 塗谷紘宣, 島貢, 石川量大, 鈴木紹夫, 北村義治: 溶射皮膜上に塗装した重防食皮膜の耐食性, 材料と環境, Vol. 58, No. 2, pp. 64-70, 2009.
 - 15) 坂本達朗, 太田達哉, 高根由光, 紺野晃弘, 桑原圭介, 後藤宏明, 山本基弘, 江成孝文, 橋本康樹, 藤井忠彦, 木村武久, 真田祐介: 塗装した金属溶射又は金属めっき試験片の長期耐久性評価のための基礎検討, 防錆管理, Vol. 57, No. 12, pp. 443-450, 2013.
 - 16) 松永修平, 佐藤弘隆, 佐々木信博, 山路徹: 海洋環境で長期暴露した Al 溶射皮膜の防食性評価, 第 37 回防錆防食技術発表大会講演予稿集, pp. 101-104, 2017.
 - 17) 貝沼重信, 藤本拓史, 杜錦軒, 楊沐野, 武藤和好, 宮田弘和: Al-5Mg 合金溶射と重防食塗装の取合部における耐食・防食特性に関する基礎的研究, 土木学会論文集 A1, Vol. 73, No. 2, pp. 496-511, 2017.
 - 18) 武藤和好, 入江正信, 村山康雄, 福永靖雄: 既設鋼橋桁端部の防食に着目した金属溶射機器の開発, 土木学会第 69 回年次学術講演会講演概要, I-078, 2014.
 - 19) 貝沼重信, 八木孝介, 郭小竜, 小林淳二, 佐島隆生: 防食皮膜試験体に導入するクロスカットの機械加工法に関する基礎的検討, 鋼構造年次論文報告集, Vol. 24, No. 107, pp. 733-739, 2016.
 - 20) 貝沼重信, 山本悠哉, 伊藤義浩, 林秀幸, 押川渡: 腐食生成物層の厚さを用いた無塗装普通鋼材の腐食深さとその経時性の評価方法, 材料と環境, Vol. 61, No. 12, pp. 483-494, 2012.
 - 21) 小林淳二, 貝沼重信: 大気環境と JIS サイクル D 腐食促進試験における裸普通鋼材の腐食挙動の相関性と腐食促進倍率に関する基礎的研究, 材料と環境 2015, D-207, pp. 287-290, 2015.
 - 22) 浅利満頼, 水流徹, 春山志郎: 塗装鋼板の劣化過程とインピーダンス特性, 防食技術, Vol. 36, No. 3, pp. 134-141, 1987.
 - 23) 藤本拓史, 貝沼重信, 武藤和好, 宮田弘和: Al-Mg 合金溶射/Zn めっき, Zn 溶射のガルバニック腐食特性に関する電気化学的検討, 土木構造・材料論文集, Vol. 32, pp. 55-62, 2016.
 - 24) Pourbaix, M.: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, 1966.

(2018. 11. 27 受付)

CORROSION RESISTANCE AND ANTI-CORROSION PERFORMANCE OF OVERLAPPING LAYERS BETWEEN Al-5Mg THERMAL SPRAYED COATING AND HEAVY DUTY PAINT COATING WITH A CROSS-CUT DEFECT

Kazuyoshi MUTO, Shigenobu KAINUMA, Jinxuan DU, Shaobo LIU, Muye YANG and Hirokazu MIYATA

The purpose of this research is to clarify the characteristics of corrosion resistance and anti-corrosion performance of overlapping layers between Al-5Mg thermal sprayed coating and heavy duty paint coating in a high corrosive environment. Accelerated exposure test was carried out on specimens with overlapping layer, and the cross-cut defect were introduced into specimens to form a steel base-exposed portion. In addition, the AC impedance measurements, glossiness tests on the coating surface, and the SEM-EDX elemental analyses on the tested specimens were conducted. The results indicate that the deterioration of the overlapping layer at the steel base-exposed portion occurs earlier than that of the single Al-5Mg thermal sprayed coating. Besides, the generation mechanism of precipitate at the steel base-exposed portion is clarified. Moreover, under the conditions of this combined cyclic corrosion test, the upper layer of heavy duty paint coating still has enough anti-corrosion performance even after the deterioration occurred at the thermal spray coating.