金属溶射等で被覆した試験体の護岸暴露実験

広野 邦彦¹・佐藤 之信²・福永 靖雄³・村山 康雄⁴・
藤川 圭介⁵・中村 聖三⁶・杵本 正信⁷

¹正会員 (株)フジエンジニアリング 研究開発部 課長 (〒532-0002 大阪市淀川区東三国5-5-28)
E-mail: kunihiko_hirono@fujiengi.co.jp

²正会員 (株)豊水設計 統括部長 (〒001-0035 札幌市東区北33条東16丁目2番2号)
E-mail: y_sato@housui.co.jp

³正会員 西日本高速道路(株) 技術環境部長 (〒530-0003 大阪市北区堂島1-6-20)
E-mail: y.fukunaga.aa@w-nexco.co.jp

⁴正会員 (株)フジエンジニアリング 常務取締役 (〒532-0002 大阪市淀川区東三国5-5-28)
E-mail: yasuo_murayama@fujiengi.co.jp

⁵(株)富士技建 福岡工場技術部 課長代理 (〒811-2101 福岡県糟屋郡宇美町大字宇美2450-1)
E-mail: k_fujikawa@fuji-giken.co.jp

⁶正会員 長崎大学教授 大学院工学研究科 (〒852-8521 長崎市文教町1番14号)
E-mail: shozo@nagasaki-u.ac.jp

⁷正会員 (株)フジエンジニアリング 代表取締役社長 (〒532-0002 大阪市淀川区東三国5-5-28)
E-mail: masanobu_sugimoto@fujiengi.co.jp

海洋鋼構造物では、海水による鋼材の腐食損傷と共に、海洋生物の付着による性能低下が問題となる場合がある。本実験では、Al-5%Mg合金、銅などの材料を用いた金属溶射や、重防食塗装などで被覆した試験体を護岸に設置し、延べ6年間にわたり海洋生物の付着防止や耐食性に関する暴露実験を行った。その結果、本実験の範囲内では2年を超えて付着防止効果がある被覆仕様は得られなかったが、Al-5%Mg合金や銅系金属溶射等の付着防止効果や耐食性などに関する知見が得られた。また、板厚の測定値から簡易的な手法で平均腐食速度を推定した結果、裸鋼材では飛沫帯の腐食速度が最も速く、次いで干満帯、海中部の傾向であった。Al-5%Mg合金溶射皮膜の腐食速度は、裸鋼材の1/3以下であり、飛沫帯や干満帯よりも海中部で腐食速度が速い傾向であった。

Key Words : *marine creature, anti-biofouling coating, corrosion resistance coating, metal spraying*

1. はじめに

海中の取排水溝および管や、船底などに海洋生物が付着すると、流量性能の低下や燃費性能が低下するなど、様々な機能低下が生じる。船舶では数年で塗替え塗装が行われるが、海洋鋼構造物では短期間に塗替えを行うことは難しく、海洋生物の付着が問題となる場合がある。また、海洋鋼構造物は、常に海水にさらされ腐食環境が厳しいため、防食が重要な課題となる。

従来、海洋生物の付着防止には鉛系塗料が用いられてきたが、環境汚染問題でその使用は大きく制限されている。また、「銅イオン」による海洋生物の付着防止に関する研究は幾例か報告¹⁾²⁾されているが、大型の構造物表面に「銅」を設置することが困難であったため、実用

化は行われていなかった。銅金属を大型の鋼構造物に付着させる方法の一つとして、金属溶射が考えられる。海洋鋼構造物への防食被覆として、北海油田などではAl-5%Mg合金（質量比でアルミニウム95%-マグネシウム5%合金）を用いた金属溶射が施工されており、海水環境における防食被覆としては実績がある³⁾⁴⁾。また、これまでに銅元素を添加した溶射皮膜の抗菌効果に関する研究⁵⁾や、酸化チタンを含有した溶射皮膜の光触媒作用による有機物系付着物の分解除去に関する研究⁶⁾、静岡市の湾内で実施されたAl-Cu溶射およびAl-Zn溶射皮膜による海洋生物の付着防止に関する研究⁷⁾など、様々な研究が行われている。

本研究では、海洋鋼構造物において、5年程度の海洋生物の付着防止効果を有する防汚層と、長期の耐食性を

有する防食層を備えた被覆仕様を開発・提案することを目的として、銅 (Cu) および銅-チタン合金 (Cu-Ti) 並びにAl-5%Mg合金などを用いた金属溶射の単膜や、金属溶射を防食下地として上塗りに防汚塗料を用いた被覆仕様、厚塗りの重防食塗装など様々な試験体を製作し、苫小牧西港護岸において暴露実験を実施した。試験体の設置後は、毎年外観状態の観察や膜厚・板厚測定などの追跡調査を行った。また、暴露実験後には、皮膜電位および密着力の測定、並びに走査電子顕微鏡 (SEM) による皮膜断面の観察や元素組成分析などを実施した。

2. 暴露実験の内容

(1) 暴露実験の実施場所

暴露実験は、北緯42度38分12秒、東経141度37分53秒の苫小牧西港の護岸で実施した。苫小牧港は北海道の海の玄関口として、交通・物流の拠点港湾として使用されている。また、暴露環境としては、北太平洋に面する親潮海流域であり、気象庁のデータによると年間の海面水温は約3～20℃である。親潮海流は、南方に流れる黒潮

海流と比較すると海水温は低いが、栄養塩を多く含み、流速は早い時でも約0.5m/sを越える程度といわれている。したがって、海洋生物の付着に関してはやや易しい環境であると考えられる。暴露実験の実施場所と試験体の取り付け作業状況を図-1に示す。

(2) 試験体および暴露方法

暴露実験に使用した試験体の内容を表-1に示す。試験体の基材には、長さ2.0～2.5 mの山形鋼 (L-75×75×9) と、板厚3.2mmの普通鋼板 (PL-70×3.2×150 : SS400材) を用いた。試験体の被覆仕様は、Al-5%Mg合金溶射 (A, C, G, K), Al-5%Mg-Cu擬合金溶射 (B), Cu溶射 (F), Cu-Ti擬合金溶射 (H), 重防食塗装 (E), 市販の防汚塗料 (I), 無処理の裸鋼材 (D) とした。なお、擬合金溶射とは、2つの異なる金属または合金の溶射材料をアーク溶射機によって同時に吹付けて皮膜を形成するもので、溶射皮膜は両金属が混ざり合った状態となり、皮膜の性質は両金属の性質を合わせ持つようになる⁸⁾。Al-5%Mg合金溶射については、プラズマアーク溶射機⁹⁾を用いた。設計膜厚や封孔処理および溶射工法等について

(a) 暴露実験の実施場所

(b) 暴露試験体の取り付け作業状況 (対象梯子)

図-1 暴露実験の実施場所と試験体の取り付け作業状況

試験体設置時 (2009年)

試験体撤去時 (2015年)

(b) 暴露試験体の設置状況

図-2 暴露試験体の取付け方法および設置状況

表-1 暴露試験体の被覆仕様および暴露期間等

番号	サイズ 鋼種	被覆仕様	膜厚 (μm)	封孔処理	主な暴露目的	ボルト 仕様	暴露試験期間								
							'09.4	'10.6	'11.6	'12.6	'13.7	'14.5	15.6	期間	
A	L-75×75×9 ×2500 (SS400)	Al-5%Mg合金溶射 (プラズマアーク工法)	100	無封孔	Al-5%Mg合金溶射単体の防汚・防食性の確認	Al-5%Mg溶射※1									約6年
B		Al-5%Mg-Cu擬合金溶射 (アーク工法)			特に防汚効果を期待した皮膜仕様									約4年	
C		Al-5%Mg合金溶射 (プラズマアーク工法)			アクリルシリコン系樹脂塗料		Al-5%Mg合金溶射（封孔）の防汚・防食性の確認							約6年	
D		裸仕様 （黒皮）	0	-	鋼材単体の腐食程度 の確認。各仕様との比較用	黒皮									約4年
E	L-75×75 ×9×2000 (SS400)	重防食塗装 （D-5系：20%厚膜仕様）	360	-	重防食塗装の防汚・防食性の確認	黒皮									約4年
F		Cu溶射 （アーク工法）	300	無機系封孔剤 （無溶剤）※2	B仕様で防汚効果が低かったため仕様を見直した										
G (供1)	L-75×75 ×9×2500 (SS400)	Al-5%Mg合金溶射 (プラズマアーク工法)	150	防汚塗料 (加水分解型)	Al-5%Mgに防汚塗料を適用した場合の効果確認	SUS304									約2年
H (供2)		Cu-Ti擬合金溶射 （アーク工法）	150	無機系封孔剤 （無溶剤）※2	B,F仕様の改良版。銅皮膜のピンホールを少なくする										
I (供3)	PL-70× 3.2×150 (SS400)	防汚塗料 (加水分解型)	150	-	防汚塗料単独の場合の防食性を確認	-									約2年
K (供5)		Al-5%Mg合金溶射 (プラズマアーク工法)	250	アクリルシリコン系樹脂塗料	JIS推奨程度の皮膜厚さの場合の防食性を確認	-									

※1: Al-5%Mg合金溶射高力六角ボルト

※2: 溶剤が揮発して発生する溶射皮膜のピンホールを避けるため、無溶剤系の封孔処理剤を使用した。

は表-1に示すとおりである。護岸への試験体の設置方法は、既設の梯子にボルトで山形鋼を海面に対して垂直に取付けた。試験体の設置状況等を図-2に示す。山形鋼の取付けでは、通常時は大気中となる飛沫帯 (L.W.L+1.0~1.4m)、波の状況や時間帯によっては海水にさらされる干満帯 (L.W.L+0.4m)、常時海水に水没する海中部 (L.W.L-0.4m) の3深度が得られるように高さを調節した。試験体A, B, C, Dと試験体E, Fの設置位置は異なるが、干満帯や海中部の測定箇所の水深は同じである。飛沫体の測定箇所の高さは異なるものの、これらは通常時は大気環境であるため、高さの影響は小さいものと考えて評価した。また、山形鋼には暴露実験の一環として、裸仕様 (黒皮) の高力ボルトやステンレスボルト (SUS304)、Al-5%Mg溶射高力ボルト¹⁰⁾などを取付けた。

追跡調査は、毎年5月~7月の夏季に行い、前述の3深度に着目して外観観察と膜厚および板厚の測定を行った。追跡調査では、毎年試験体を海から引き上げて、海中部の被覆に付着した海洋生物は、状況観察をしたのちに膜厚や板厚の測定部位となる約10cmの範囲については除去した。膜厚測定は、電磁式膜厚計 (ケット社製のLE-330) を使用し、前述の3深度について5箇所を5回ずつ計25回測定した平均値をその深度の膜厚とした (図-2(a)参照)。部材の板厚は各深度でノギスを用いて5回測定し、平均値をその深度の板厚とした。

なお、本暴露実験では、海洋生物の付着程度の評価は外観観察のみとし、付着物の重量測定や個体数の計数などは行っていない。また、追跡調査は年1回しか行っていないことから、1年間のうちに海洋生物が試験体から自然に脱落している可能性も考えられる。

(3) 暴露期間

暴露実験の期間は、2009年4月から2015年6月までの約6年間とした。各試験体の暴露期間は表-1に示すとおりであり、暴露開始から4年後の追跡調査で腐食が進行した試験体BおよびDについては途中で撤去した。また、毎年の追跡調査結果に基づき被覆仕様の見直しを行い、暴露開始から2年後および4年後は、改良形の被覆仕様の試験体 (E, FおよびG, H, I, K) を追加製作して暴露した。

3. 暴露実験結果

(1) 海洋生物の付着防止効果

試験体A, B, C, Dの暴露開始1, 2年後における状態を図-3に示す。暴露1年後では、Al-5%Mg合金溶射 (A) は、その他の仕様に比べると海洋生物の付着が若干少ないようにも見えるが、暴露2年後ではその他と同程度の付着が認められた。海洋生物の付着防止効果を特に期待したAl-5%Mg-Cu擬合金溶射 (B) については、暴露1年後までには海洋生物の付着が認められた。また、Al-5%Mg合金溶射・封孔 (C) および裸仕様 (D) も同様に海洋生物の付着が認められた。D-5系重防食塗装 (E) およびCu溶射・封孔 (F) の暴露1年後の状態を図-4に示す。D-5系重防食塗装 (E) およびCu溶射・封孔 (F) についても、暴露1年後までに海洋生物の付着が認められた。なお、Al-5%Mg-Cu擬合金溶射 (B) および裸仕様 (D) の試験体については、腐食が激しく層状錆が顕著に見られたため、暴露4年で撤去した。

暴露1~3年間における追跡調査の結果から、海洋生物の付着防止効果がある被覆仕様が得られなかったため、

図-3 暴露1, 2年後の試験体A, B, C, D

被覆仕様を見直し、試験体GおよびHを追加で製作した。試験体Gは、Al-5%Mg合金溶射に加水分解型塗料（海水中で徐々に塗料が溶け出し、海洋生物の付着を防止する防汚塗料）で封孔処理をした仕様である。試験体Hは、Cu-Ti擬合金溶射に無溶剤の無機系塗料で封孔した仕様であり、無溶剤の塗料で封孔することによって塗料乾燥後における擬合金溶射皮膜中にある開口気孔の充填率の向上を狙ったものである。試験体GおよびHの暴露1, 2年後における状況を図-5に示す。Al-5%Mg合金溶射・防汚塗料（G）は、暴露1年後では海洋生物の付着が少なく良好な結果であった。しかし、暴露2年後までには海洋生物の付着が認められた。Cu-Ti擬合金溶射・無機系封孔（H）については、暴露1年後までには海洋生物の付着が認められた。

以上から、今回実施した被覆仕様の中では、暴露1年後において海洋生物の付着防止効果が認められた仕様はあったが、2年を超えて効果がある仕様は得られなかった。しかし、暴露実験の結果から、Al-5%Mg合金溶射を防食下地にして上塗りに加水分解型の防汚塗料を厚めに塗布する仕様、または、Al-5%Mg合金溶射を防食下地にして封孔処理をし、さらにその上に加水分解型の防汚塗料を塗り重ねる仕様などが有効ではないかと考えられる。

(2) 耐食性・外観観察

皮膜の耐食性に着目して、暴露実験後におけるAl-5%Mg合金溶射（A）、Al-5%Mg合金溶射・封孔（C）、Al-5%Mg合金溶射・防汚塗料（G）の外観を図-6に示す。

図-4 暴露1年後のD-5系重防食塗装(E)とCu溶射(F)

図-5 暴露1, 2年後のAl-5%Mg合金・防汚塗料（G）およびCu-Ti擬合金溶射・無機系封孔（H）

図-6 暴露2, 6年後のAl-5%Mg合金溶射試験体（A, C, G）

Al-5%Mg合金溶射皮膜については、無封孔および封孔仕様ともに飛沫帯や干満帯では、顕著な発錆は見られなかった。また、飛沫帯に設置したAl-5%Mg溶射高力ボルトは、藻類の付着はあったが、発錆や皮膜の損傷は認められなかった(図-7参照)。一方、海中部については、Al-5% Mg溶射皮膜が消耗して赤錆の発生が認められた(図-8の試験体AおよびC参照)。ただし、海中部は、毎年、皮膜状態の確認や膜厚を測定するために海洋生物を剥がして撤去したため、この時に皮膜の一部が損傷した可能性があることに留意する必要がある。また、本暴露実験においては、実験結果を短期間で得るために、最小膜厚を100 μ m~150 μ mと海洋構造物に適用する場合にしては薄くしたため、十分な耐食性が発揮されなかったと考えられる。なお、JISでは、溶射皮膜の耐用年数については明記されていないが、海上または海岸でAl-5%Mg合金溶射を適用する場合の最小膜厚は、無封孔では250 μ m以上、封孔仕様では200 μ m以上が推奨されている¹¹⁾。

Al-5%Mg合金溶射の膜厚を250 μ mとして、海中部に暴露した試験体Kの外観を図-9に示す。試験体Kは、Al-5%Mg合金溶射(250 μ m)を封孔処理したのち、鋼索地までクロスカットを施工したものである。暴露期間は2年間であるが、海洋生物除去後の皮膜に著しい腐食損傷は見られなかった。この実験結果からも海洋鋼構造物にAl-5%Mg合金溶射を適用する場合には、最低250 μ m程度の膜厚が必要であるといえる。

Al-5%Mg-Cu擬合金溶射(B)、Cu溶射・封孔(F)など銅系の金属溶射の外観を図-10および図-11に示す。銅系の金属溶射は、暴露1年から溶射皮膜が赤茶色に変色し、暴露4年後では皮膜の膨れによって表面凹凸が大きくなることが認められた。

D-5系重防食塗装(E)の外観を図-12に示す。試験体Eは、超厚膜系エポキシ樹脂塗料を標準の300 μ mよりさらに20%程度厚膜とした仕様である。外観状態は、暴露途中で海洋生物を除去した部分に皮スキによる削り跡が認められるが、それ以外の部分では塗膜の劣化は少なく、著しい腐食損傷の発生はなかった。

防食下地が無い防汚塗料のみで鋼材を被覆した試験体Iの外観を図-13に示す。試験体Iは、飛沫帯に設置しており海洋生物の付着はないが、防汚塗料単膜の場合では、鋼材から赤錆が発生し、塗膜に割れなどが認められた。

(3) 膜厚と板厚の測定結果

各試験体の膜厚と板厚の測定結果を図-15および図-16に示す。図-15のAから、Al-5%Mg合金溶射(A)の海中部の膜厚に着目すると、暴露開始(0年)から暴露2年までは膜厚の極端な増減はないが、暴露3年において皮膜や鋼材の腐食による膨れの兆候が現れて膜厚の測定値が

図-7 暴露6年後のAl-5%Mg溶射高力ボルト

図-8 暴露実験後における海洋生物除去後の各試験体

(a) 海洋生物除去前

(b) 海洋生物除去後

図-9 暴露2年後のAl-5%Mg合金溶射: 250 μ m (K)

図-10 暴露2, 4年後の銅系金属溶射試験体 (B)

約80 μm 増加し、暴露4.5年で皮膜はほぼ消失、暴露6年では腐食生成物による膨れの影響で再び約280 μm 増加している。また、板厚の経年変化は図-16 (Aの海中部) に示すように、暴露3年以降は徐々に減少する傾向が認められた。

銅系の金属溶射については、外観観察の結果から想定されたとおり、膜厚や板厚の測定値は大幅に増加または減少する傾向が認められた。D-5系重防食塗装については、海中部の板厚はやや減少したが、膜厚や板厚の大幅な増減は認められなかった。

(4) 膜厚と板厚の増減傾向と腐食速度の推定

経年暴露に伴って各試験体の膜厚や板厚の測定値には増減傾向がみられた。この傾向を確認するため、暴露深度別に膜厚と板厚の測定値の累積変化量をプロットして図-17 に示す。なお、本稿で示す板厚の測定値は、被覆の膜厚や腐食による膨れの厚さを含めた値であり、鋼材の厚さを直接示すものではない。

被覆の種類別に傾向をみると、皮膜や鋼材が腐食して、錆によって膜厚や板厚の測定値が増加するグループと、極端な増減がないグループに大別される。増加傾向が認められたものは、Al-5%Mg-Cu擬合金溶射 (100 μm 無封孔; B) やCu-Ti擬合金溶射 (150 μm 無機系封孔; H) 、裸仕様 (D) などであった。また、増加量は海中部よりも飛沫帯や干満帯の方が大きくなっており、これらは腐食速度に対応するものと考えられる。銅系の擬合金溶射では、後述のSEM像を見てもわかるとおり、皮膜や腐食生成物の断面はポーラスであり、海水が進入しやすいためと推察される。一方、Al-5%Mg合金溶射系の皮膜は、暴露1、2年程度までは極端な増減傾向はないが、例えば試験体Aの海中部では板厚測定値が徐々に減少し、暴露6年で0.9mm程度の減少がみられた。裸仕様の鋼材 (D) については、板厚測定値のみのデータであるが、暴露1年後から干満帯、飛沫帯で板厚測定値の増加がみられた。干満帯では暴露2年と3年で板厚が暴露開始時程度に減少しているが、これは、腐食した脆弱な腐食生成物が波などによって剥がされたためと考えられる。暴露4年後では再び大きく増加しており、鋼材の腐食が進行して腐食生成物が膨張したものと考えられる。

膜厚の測定値は、皮膜の減少や腐食生成物の膨れなどの影響を受けるが、板厚の測定値はこれらのほか、腐食生成物の脆弱部が剥がれた場合の影響も受ける。例えば、鋼材の板厚が1.0mm減少し、腐食生成物層の厚さによって膜厚測定値が100 μm 増加した場合、板厚の測定値としては0.9mmの減少となる。

ここで、板厚の測定値に着目して、簡易的な方法で鋼材の腐食深さの推定を試みた。推定方法は、板厚が前年の測定値より増加した場合は腐食生成物が膨張したもの

図-11 暴露2年後の銅系金属溶射試験体 (F)

図-12 暴露4年後のD-5系重防食塗装試験体 (E)

図-13 飛沫帯に設置した暴露2年後の防汚塗料試験体 (I)

(a) 板厚の測定値が増加した場合

(b) 板厚の測定値が減少し、かつ暴露初期より減少した場合

図-14 板厚の測定値から腐食深さを推定する方法

図-15 各試験体の平均皮膜厚さの経年変化

図-16 各試験体の部材板厚の経年変化

とし、式(1)により腐食深さを算出した。また、板厚の測定値が暴露初期値より減少した場合は、腐食が進行したとして腐食深さとした。板厚の測定値から鋼材の腐食深さを推定する方法のイメージを図-14に示す。

$$d = \frac{1}{2} \alpha \cdot t_r \quad (1)$$

d : 部材片側の腐食深さ(mm), α : 係数
 $t_r \geq 0$: 板厚測定値の増加量 (mm)

板厚測定値の増加量から腐食深さを算出する係数 α については、被覆材別に設定すべきと考えられるが、ここでは簡単に大気中における普通鋼材の腐食生成物層の厚さと腐食深さに関する既往の研究¹²⁾を参考として、一律に0.578と仮定した。この方法で暴露2~6年間における腐食深さと平均腐食速度を推定した結果を図-18に示す。なお、本暴露実験では、各試験体で暴露期間が異なることに注意が必要である。

暴露期間4年の裸鋼材 (D) の平均腐食速度に着目すると、飛沫帯は0.60mm/年、干満帯は0.55mm/年、海中部は0.35mm/年であった(図-18(b)のD参照)。暴露深度別の腐食速度は、飛沫帯が最も早く、次いで干満帯、海中部の傾向であった。暴露期間6年で、膜厚や板厚測定値の極端な増減がないAl-5%Mg合金溶射 (A) の平均腐食速度に着目すると、飛沫帯は0.03mm/年、干満帯は0.07mm/年、海中部は0.10mm/年であり、裸鋼材の1/3以下であった。暴露深度別には、飛沫帯や干満帯よりも海中部で腐食速度が速い傾向であった。

これまでに、海洋環境において鋼管杭や鋼矢板の腐食状態の実態調査^{13),14)}や、山形鋼を用いた暴露試験^{15),16)}などが行われている。既往の暴露試験では、護岸に19.5年間暴露した山形鋼の腐食生成物をブラスト処理により完全に除去し、レーザー式表面計測装置を用いて鋼材の腐食深さを詳細に測定されている。その結果、平均腐食速度は、飛沫帯では平均約0.4mm/年、干満帯では平均約0.1~0.2mm/年、海中部では平均約0.2mm/年であるとの報告がある¹⁵⁾。本実験における裸鋼材 (D) の平均腐食速度の推定値は、これよりも大きめの値ではあるが、これは、板厚測定値が増加した場合や初期値より減少した場合もすべて鋼材の腐食が進行したと考えたため、安全側の評価になっていることが考えられる。また、 α の仮定値が本研究の試験体に対しては大きめであった可能性や暴露期間の違いによる影響なども考えられる。

(5) 皮膜電位および密着力

暴露実験後における各被覆仕様の皮膜電位と密着力の測定結果を表-2に示す。なお、皮膜電位の測定には参照

電極に東亜ディーケーケー社の銀塩化銀電極 (HS-205C) と汎用テスターを用いた。皮膜の密着力の測定は、JISの引張密着強さ試験方法 (A法)¹¹⁾に準拠し、引張試験

図-17 膜厚および板厚測定値 (平均値) の累積変化量

(a) 腐食深さの推定値

(b) 平均腐食速度の推定値

図-18 暴露2~6年における腐食深さと腐食速度の推定

機はサンコーテクノ社製のRT-20000LDを用いた。

暴露実験後におけるAl-5%Mg合金溶射系（試験体A, C, G）の電位は、全深度で-0.71V以下であった。なお、同一測定システムを用いて、溶射直後のAl-5%Mg合金溶射皮膜の電位を測定した結果は約-1.0～-1.1V、無処理のSS400鋼材は約-0.6～-0.65V程度であり、上記のものは暴露実験後においても、鋼材よりも碑な電位を保っているといえる。

Al-5%Mg 合金溶射皮膜の密着力については、膜厚100μmの無封孔（A）および膜厚100μmの封孔あり（C）の海中部では、皮膜が消耗・劣化して測定ができなかったが、干満帯や飛沫帯において測定した結果、密着力は6.52～10.17 N/mm²であった。Al-5%Mg 合金溶射皮膜の密着力は、ブラスト後の鋼素地面の表面粗さや溶射工法などにもよるが、本工法の溶射直後では5～10 N/mm²程度である¹⁷⁾。また、皮膜密着力の品質管理基準の一例としては4.5 N/mm²以上¹⁸⁾が挙げられる。したがって、残存部分のAl-5%Mg 合金溶射皮膜は、暴露6年後においても大幅な密着力の低下はないといえ、品質管理基準を満足していることになる。Al-5%Mg 合金溶射の膜厚150μm・防汚塗料封孔（G）については、暴露2年において海中部も皮膜の消耗や密着力の低下は認められず、8.85～11.56 N/mm²であった。また、重防食塗装の試験体E（暴露4年）の密着力は3.98～8.26 N/mm²、Cu-Ti 擬合金溶射の試験体H（暴露2年）の密着力は3.86～8.28 N/mm²であった。

(6) 皮膜断面観察・組成分析

暴露実験後におけるAl-5%Mg 合金溶射皮膜とCu-Ti 擬合金溶射皮膜についてSEMで観察し、皮膜成分の分析を行った。SEMによる撮像結果を図-19に、皮膜の元素組成分析結果を表-3に示す。なお、用いたSEMはアメリカ社製のEDAX Genesis APEX2である。暴露期間が6年であるAl-5%Mg 合金溶射皮膜の無封孔（A）および封孔あり（C）の飛沫帯は、皮膜の主要元素であるAlとMgが多く残存する結果であった。また、外観上も著しい劣化はないことから、皮膜は健全であるといえる。一方、干満帯や海中部については、これら皮膜の主要元素の割合が少なく、OおよびFeの元素の割合が多い結果であった。干満帯や海中部では皮膜が消耗して酸化鉄が多くなった状態と考えられる。これは、外観観察や皮膜電位の測定結果とも一致している。暴露期間が2年であるCu-Ti 擬合金溶射（H）は、目視で飛沫帯～海中部全体の皮膜が変色して消耗が激しいように見られたが、皮膜の元素組成を分析するとCuやTiの含有量は多く、断面内部の残存皮膜については溶射材料の主要元素が多く残っている状態であった。ただし、暴露期間2年で皮膜が大きく膨れており、皮膜断面はポーラスな状態である

表-2 暴露試験後における皮膜電位および密着力測定結果

試験体番号	仕様	測定部位	電位 (V)	密着力 (N/mm ²)	暴露期間
			暴露後	暴露後	
			2015/11/4	2015/11/4	
A	AlMg溶射 無封孔	飛沫帯	-0.713	10.17	約6年
		干満帯	-0.263	6.52	
		海中部	-0.214	測定不可	
C	AlMg溶射 封孔	飛沫帯	-0.795	7.77	約6年
		干満帯	-0.099	8.24	
		海中部	-0.243	測定不可	
E	重防食 D-5系	飛沫帯	-0.002	7.81	約4年
		干満帯	-0.098	8.26	
		海中部	-0.213	3.98	
G	AlMg溶射 防汚塗料	飛沫帯	-0.852	8.85	約2年
		干満帯	-0.779	11.14	
		海中部	-0.733	11.56	
H	Cu-Ti溶射 封孔	飛沫帯	-0.279	8.28	約2年
		干満帯	-0.165	測定不可	
		海中部	-0.150	3.86	

※参照電極：Ag/AgCl電極（内部溶液 KCl）

仕様	部位	外観状況写真	皮膜断面のSEM写真
【試験体A】 Al-5%Mg合金溶射 (無封孔)	飛沫帯		
	海中部		
【試験体C】 Al-5%Mg合金溶射 (封孔あり)	飛沫帯		
	海中部		
【試験体H】 Cu-Ti擬合金溶射 (無機系封孔)	飛沫帯		
	海中部		

図-19 暴露実験後の皮膜外観と断面SEM像の例

表-3 暴露実験後の皮膜の元素組成分析結果

番号	被覆仕様	分析部位	元素組成比率 (Wt: %)					
			O	Mg	Al	Fe	Ti	Cu
A	Al-5%Mg合金溶射 100 μ m(無封孔) 【暴露6年】	飛沫帯	6.27	4.17	88.63	0.93	-	-
		干満帯	40.73	4.10	45.12	10.05	-	-
		海中部	33.45	0.36	24.88	41.31	-	-
C	Al-5%Mg合金溶射 100 μ m(封孔あり) 【暴露6年】	飛沫帯	4.04	4.21	90.49	1.26	-	-
		干満帯	21.73	1.79	1.85	74.63	-	-
		海中部	18.23	0.76	2.02	78.99	-	-
H	Cu-Ti擬合金溶射 150 μ m(無機系封孔) 【暴露2年】	飛沫帯	10.05	0.00	0.81	9.86	34.07	45.21
		干満帯	13.48	0.34	0.95	10.88	46.16	28.19
		海中部	6.77	0.97	3.65	2.55	28.61	57.45

ため、現状のままでは防食皮膜としての長期耐食性はあまり期待できないと考えられる。

(7) 暴露実験結果のまとめ

今回実施した実験の中では、暴露1年では海洋生物の付着防止効果がある被覆仕様はあったが、2年を超えて付着防止効果が認められたものはなかった。

被覆の耐食性については、Al-5%Mg合金溶射は、膜厚100 μ m以上では、飛沫帯において暴露6年後にも赤錆の発生はなく、皮膜に著しい損傷はなかった。ただし、海中部については、暴露3年で皮膜が消耗し腐食損傷が認められた。しかし、これについては毎年、膜厚測定箇所に着した海洋生物を除去したため、皮膜の一部が損傷した可能性があることや、海洋鋼構造物に適用する場合としては、薄膜仕様としたことなどによる影響が考えられる。Al-5%Mg合金溶射で膜厚を250 μ mとした仕様では、暴露2年間ではあるが、海中部においても皮膜の著しい損傷は認められなかった。また、飛沫帯に設置したAl-5%Mg溶射高力ボルトは、暴露6年後においても発錆や皮膜の損傷は認められなかった。一方、銅系の金属溶射は、海洋生物の付着防止を期待したものであったが、暴露1年で皮膜表面の劣化が認められ、早期に腐食損傷が発生した。これは銅の電位がAl-5%Mg合金や鋼材などに比べて貴側であり、かつ導電性が高い材料であるため、Al-5%Mg合金溶射皮膜や鋼材の消耗が早まったためと考えられる。

板厚の測定値から簡易的な手法により裸仕様の鋼材の平均腐食速度を推定した結果、飛沫帯では0.60mm/年、干満帯では0.55mm/年、海中部では0.35mm/年であった。また、同様の手法によりAl-5%Mg合金溶射皮膜(100 μ m無封孔)について推定した結果、平均腐食速度は裸鋼材の約1/3以下であり、海中部での腐食速度が速い傾向であった。ただし、本稿で仮定した板厚測定値の増加量から鋼材の腐食深さを算出する係数 α については、検討の余地があり、推定した平均腐食速度は一つの目安であると考えられる。

4. 結論および今後の展望

苫小牧西港護岸において6年間にわたる暴露実験を行った。本実験の結果では、海洋生物の付着抑制が期待される銅を鋼材表面に溶射(Cu溶射、Al-5%Mg-Cu擬合金溶射、Cu-Ti擬合金溶射など)をしたが、有効な付着防止効果や防食効果は得られなかった。これは、銅系溶射皮膜のピンホールから海水が進入し、鋼材やAl-5%Mg合金が早期に腐食して皮膜が消耗したためと考えられる。このため、無溶剤系の塗料を用いて封孔処理を行った試験体を追加したが、十分な効果は得られなかった。今後、鋼材を緻密な銅皮膜でコーティングする方法について検討が必要と考えられる。一方、Al-5%Mg合金溶射皮膜を加水分解型の防汚塗料で封孔した場合には、暴露1年では海洋生物の付着が少なく耐食性も見られ、有効な被覆仕様と考えられた。しかし、暴露2年までには海洋生物が付着したため、付着防止効果としては不十分であるといえる。

なお、本暴露実験においては、海洋生物の付着程度の評価は外観目視のみとした。付着程度を定量的に評価するためには、付着物の重量測定や海洋生物の出現種や個体数の計数などが必要であったと考えられる。

今後、海洋生物の付着防止効果と耐食性を兼ね備えた被覆の開発においては、例えば、溶射皮膜の改質や後処理の方法、封孔処理の方法、防汚塗料の塗布量などについて検討が必要であると考えられる。また、海洋生物が嫌う銅以外の溶射材料についても検討する必要があると考える。

謝辞：本実験において試験体を設置した苫小牧西港護岸は、苫小牧港開発株式会社より使用を許可して頂いたものである。また、暴露実験の実施に当たっては株式会社豊水設計元会長の岡橋準治氏始め社員の皆様にご尽力を頂いた。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 亀山道弘, 小島隆志, 今井祥子, 柴田俊明, 上田浩一, 桐谷伸夫, 菅澤忍: 船体防汚塗料による生物付着防止効果の計測手法に関する研究, 海上技術安全研究所報告, 第12巻, 第1号総合報告, 2012.
- 2) 沖野龍文: 船にフジツボをつけない技術, 北海道大学大学院地球環境科学研究院平成20年度公開講座ヒトと地球にやさしい科学技術, 第3回, 2008.9.
- 3) 公益社団法人日本道路協会: 鋼道路橋防食便覧, pp. V-71, 丸善出版, 2014.3.
- 4) 原田良夫, 高谷泰之: Al-5Mg合金溶射皮膜の適用実績と腐食特性, 溶射技術, Vol. 21, No. 4, 2002.4.
- 5) 二俣正美, 中西喜美雄, 岩井聖晴, 鴨下泰久, 安宅俊紀, 斎藤道雄, 山田光昭: 溶射法による撥水性および抗菌性環境対応皮膜の開発, 溶接学会論文, 第

- 21 巻, 第 3 号, pp. 460-465, 2003.
- 6) 二俣正美, 伊藤英信, 中西喜美雄, 倉本登, 鴨下泰久, 進藤寛弥, 斎藤道雄, 山田光昭: 撥水機能と光触媒機能を有する粒子分散型溶射皮膜の開発, 高温学会誌, 第 32 巻, 第 6 号, pp. 343-348, 2006.11.
 - 7) 村上健児: 金属溶射皮膜の防食・防汚特性, 日本マリンエンジニアリング学会誌, Vol. 46, No. 5, pp. 40-45, 2011.
 - 8) 蓮井淳: 溶射技術の基礎知識, 溶射技術読本, Vol. 35, pp. 41-47, 1987.
 - 9) 村山康雄, 福永靖雄, 元井邦彦, 入江政信, 中村聖三: 鋼橋の長寿命化に向けた金属溶射による防食提案, 土木学会西部支部平成 25 年度技術発表会論文集, pp. 25-30, 2013.11
 - 10) 村山康雄, 元井邦彦, 福永靖雄, 松井隆行, 中村聖三: アルミニウム・マグネシウム合金溶射を施した溶射高力ボルトの摩擦接合接手に関する研究, 構造工学論文集, Vol. 62A, pp. 693-704, 2016.3.
 - 11) JIS H 8300: 亜鉛, アルミニウム及びそれらの合金溶射, 2011.
 - 12) 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, No. 61, pp. 483-494, 2012.
 - 13) 横井聰之, 阿部正美: 港湾構造物の腐食の実態について, 土木学会論文集, No. 403/VI-10, pp. 85-92, 1989.3.
 - 14) 福手勤, 阿部正美, 真鍋昌司, 栗栖孝雄: 海洋鋼構造物の被覆防食工法に関する長期試験, 土木学会論文集, No. 623/VI-43, pp. 97-108, 1999.6.
 - 15) 山沢哲也, 野上邦栄, 伊藤義人, 渡邊栄一, 杉浦邦征, 藤井堅, 永田和寿: 19.5 年海洋曝露された鋼アングル材の腐食形態, 土木学会論文集 A, Vol. 64, No. 1, pp. 27-37, 2008.1.
 - 16) 貝沼重信, 細見直史, 後藤淳, 伊藤義人: 海洋環境下における長尺鋼部材の腐食挙動の評価・予測に関する基礎的研究, 土木学会論文集 A, No. 2, pp. 440-453, 2009.5.
 - 17) 広野邦彦, 福田雅人, 武藤和好, 貝沼重信, 杵本正信: レーザー散乱光を用いたブラスト鋼板の表面粗さ性状の測定と評価, 鋼構造年次論文報告集, Vol.25, pp. 713-720, 2017.
 - 18) 西日本高速道路株式会社: アルミニウム・マグネシウム合金溶射設計施工管理要領, 2015.7.

(2018. 2. 5 受付)

EXPOSURE TEST OF METAL SPRAYED AND PAINTED STEEL SPECIMENS ON SEAWALL

Kunihiko HIRONO, Yukinobu SATOU, Yasuo FUKUNAGA, Yasuo MURAYAMA, Keisuke FUJIKAWA, Shozo NAKAMURA and Masanobu SUGIMOTO

With the marine steel structure, the corrosion damage of steel materials by the seawater and degradation by the marine biofouling become the problem. In this exposure test, we made a test piece by metal spraying with Al-5% Mg alloy and copper materials, and thick anticorrosion coat. It was exposed installed on seawall of total six years. As a result, within this experiment parameters was not provided the coated specifications the anti-biofouling effect with more than two years. However, the knowledge about anti-biofouling and corrosion prevention by metal spraying with Al-5% Mg alloy and copper materials, and thick anticorrosion coat was obtained. We report a result of exposure test for the purpose of contributing to the development of the anti-biofouling and corrosion prevention coating specifications in the future marine steel structure.