

Zn-AlSi擬合金溶射管の開発

Development of Ductile Iron Pipes Coated with Zinc-AluminumSilicon Pseudo-Alloy with Twin-Wire Arc Spray

堺 貴洋* 山田祥延* 八尾昌彦* 遠藤正憲** 兼子 彬**
Takahiro Sakai Yoshinobu Yamada Masahiko Yao Masanori Endo Akira Kaneko

水道用ダクタイル鉄管のライフサイクルコストを低減するため、外面塗装には高い耐食性が要求され、また、その塗装材料は低廉で汎用的であることが望ましい。当社が開発してきた Zn-Al 擬合金溶射管は、Al が腐食膨張するため、膨れが発生しやすいという課題があった。そこで、Al を AlSi 合金へ変更することで、Al 合金の腐食速度を小さくし、前記の課題を解決した。また、Zn-AlSi 擬合金溶射の腐食生成物は、Zn-Al 擬合金溶射に比べ、防食性能に乏しい ZnO の割合が少なくなっていることがわかった。さらに、Zn-AlSi 擬合金溶射を用いた外面塗装は水道用 GX 形ダクタイル鉄管の要求性能を満足した。

In order to reduce the life cycle cost of ductile iron pipes for water supply, their coating is required to exhibit high corrosion resistance, and the coating material should be inexpensive and common. Previously, we developed ductile iron pipes coated with a zinc-aluminum pseudo-alloy (Zn-Al) with twin-wire arc spray. There was the problem that expansive corrosion products of Al tended to cause blistering of the paint over the spray film. When we used an aluminumsilicon (AlSi) alloy in place of pure Al, the corrosion rate of the Al alloy decreased; furthermore, blistering didn't occur. Additionally, it was proved that the ratio of ZnO, known for its low anti-corrosion performance, in the corrosion products of zinc-aluminumsilicon pseudo-alloy (Zn-AlSi) film is smaller than that of Zn-Al film. Furthermore, the outer coating with Zn-AlSi satisfies the performance requirements for GX type ductile iron pipes for water supply.

1 はじめに

近年、水道用ダクタイル鉄管に対してライフサイクルコストの低減に対する需要が高まっており、施工性、耐震性、耐久性に優れる GX 形ダクタイル鉄管が規格化された。GX 形ダクタイル鉄管の外面塗装には亜鉛系合金溶射を施工しており、その防食作用によって高い耐食性が付与されている。

今後も GX 形ダクタイル鉄管の需要は増加すると考えられ、材料の調達に関する状況に左右されず安定的に GX 形ダクタイル鉄管の供給を行うためには、可能な限り汎用な元素からなる溶射材料を用いることが望ましい。そこで当社は、以前から開発してきた亜鉛-アルミニウム (Zn-Al) 擬合金溶射を改良し、GX 形ダクタイル鉄管の外面塗装にも使用できる溶射である、亜鉛-アルミニウムシリコン (Zn-AlSi) 擬合金溶射を開発したので報告する。

2 Zn-Al 擬合金溶射管の特徴と課題および候補合金

一般に、亜鉛 (Zn) は鉄に対して電気化学的に卑であるため、犠牲陽極として働く。一方、アルミニウム (Al) は、表面に緻密な不動態膜を形成し、その遮断効果により優れた耐食性を示す。これらの長所を組合わせたもの

が Zn-Al 擬合金溶射である。なお、擬合金溶射とは、図 1 に示すように、アーク溶射において線材に 2 種の材料を用いることにより、各々の材料が混在した溶射皮膜を形成する手法である。また、当社が開発してきた Zn-Al 擬合金溶射管は、埋設実験にて高い耐久性を有することを確認している^{1)~3)}。

しかし、腐食促進試験において、Al は膨張性の腐食生成物を生成するため、最終的には膨れを生じ、その後、鉄部から赤さびが発生する。たとえば、JWWA G 120・121 附属書 D「水道用 GX 形ダクタイル鉄管、異形管および接合部品-耐食亜鉛系塗装の性能」に規定される複合サイクル試験では、図 2 に示すような膨れが発生した後に赤さびが発生する。すなわち、この膨れを抑制できれば、更なる耐久性の向上が期待できる。

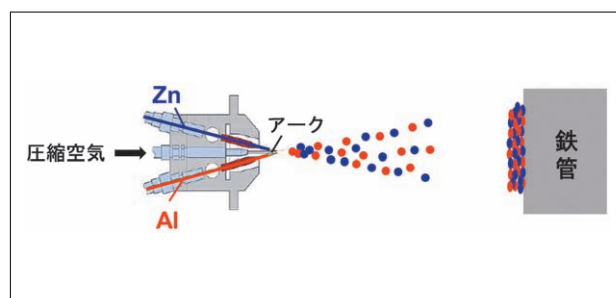


図1 Zn-Al 擬合金溶射の概略図

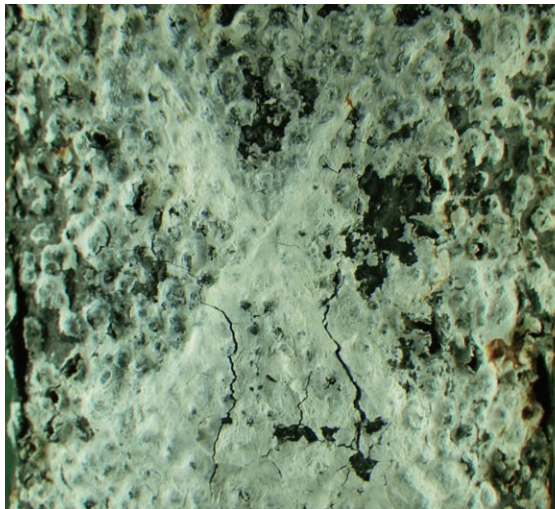


図2 Zn-Al擬合金溶射管の膨れ

膨れはAlの腐食反応が要因であるから、Alの腐食速度を低減すればよい。そこで当社は、純AlをAl-Si合金へと変更することで、Alの腐食速度の低減を図った。

AlにSiを添加すると融点が低下するため、Al-Si合金は鋳造などに用いられる。一方で、耐食性が期待される部材への適用例は少ない。しかし、Siは汎用な元素であるとともに、半金属であるため金属元素にくらべて導電性が低く、腐食電流を低下させる効果が期待できる。

本研究では、Al-Si合金の内、線材として一般的なAl-5Si合金(A4043)と、共晶組成であるAl-12Si合金(A4047)を候補合金とした。

3 Al-Si合金溶射の耐食性

まず、Al-Si合金溶射板の耐食性を評価した。Al-Si合金溶射板とは、アーク溶射の両電極をいずれもAl-Si合金とすることにより軟鋼板上にAl-Si合金溶射皮膜を作製した試験板である。本章では、溶射付着量を 260 g/m^2 として、Al、Al-5Si合金、Al-12Si合金それぞれの溶射板を作製し、耐食性を評価した結果を述べる。

3.1 腐食生成物量

各試験板を5%食塩水と9 mL/L過酸化水素水に2日間浸漬し、腐食生成物をろ過した後に加熱乾燥させ、腐食生成物および生成物中の各元素の質量をX線回折により測定した。表1に示すように、Al-Si合金は純Alにくらべて全腐食生成物量およびAlの腐食生成物量が少なく、Siを添加することでAlの腐食速度が小さくなったことがわかる。

表1 Al-Si合金溶射皮膜の腐食生成物量

溶射材	腐食生成物量(g)	腐食生成物中の質量(g)	
		Al	Si
Al	1.28	0.582	0.001
Al-5Si	0.21	0.066	0.002
Al-12Si	0.14	0.114	0.002

3.2 アノード分極試験

次に、アノード分極曲線によってAl-Si合金溶射板の腐食速度を評価した。図3(a)に示すように、25℃の5%食塩水中では、Siの添加量が多いほど電流密度、すなわち、腐食速度が小さくなり、また、孔食も起こりにくくなることがわかった。一方で、図3(b)に示すように、60℃の5%食塩水中では、Al-12Si合金は25℃の場合と同様の結果を示すが、Al-5Si合金は孔食電位以下の領域で純Alよりも高い電流密度を示した。この点については次項で考察する。

3.3 Al-5Si合金とAl-12Si合金

Al-5Si合金は亜共晶合金であるから、凝固組織はAl相とAl-12Si相の2相組織となる。一方で、Al-12Si合金の凝固組織はAl-12Si共晶組織となる。溶射の場合は冷却速度が大きいので、鋳造した材料と比較するとこのような相分離は起こりにくいと考えられるが、溶射皮膜

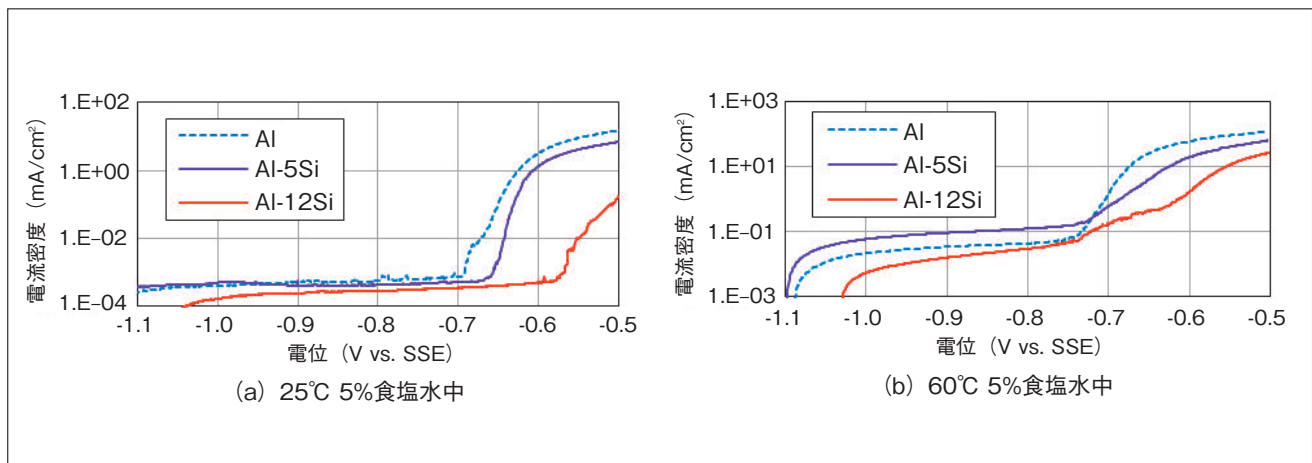


図3 Al-Si合金溶射のアノード分極曲線

の断面を観察すると、図 4、図 5 のように、Al-5Si 合金では Al-12Si 合金にくらべて相分離が確認される傾向にある。したがって、Al-5Si 合金の耐食性は Al-12Si 合金より不安定であると考えられる。

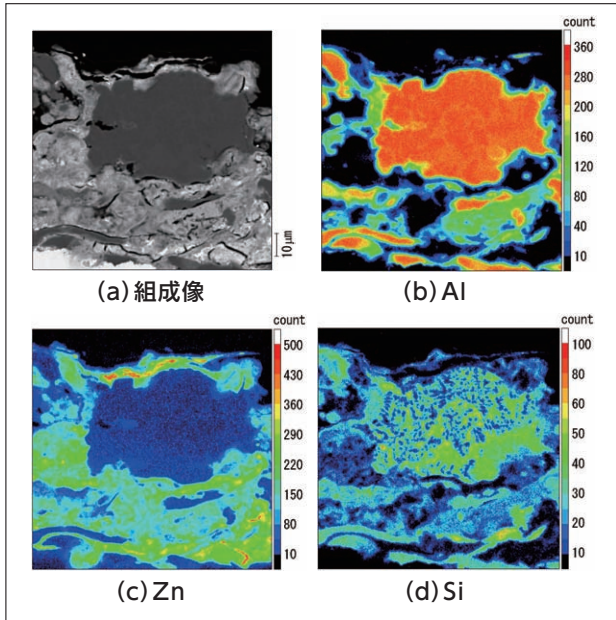


図4 Zn-Al 5Si 擬合金溶射皮膜の元素マッピング像

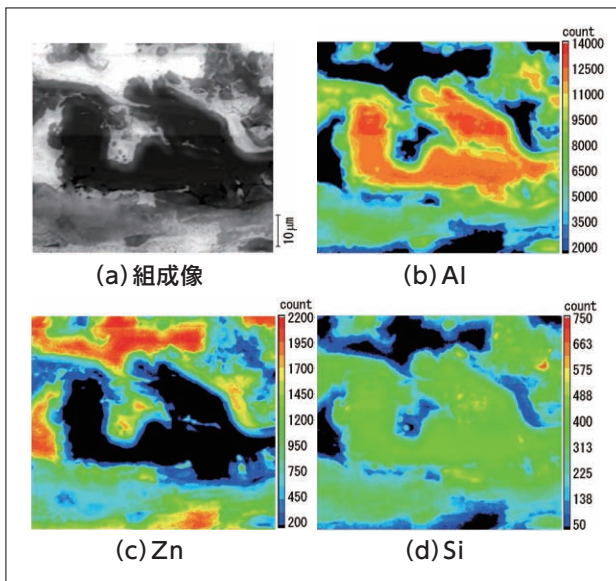


図5 Zn-Al 12Si 擬合金溶射皮膜の元素マッピング像

4 Zn-AlSi 擬合金溶射の耐食性

前章の結果より、Al-12Si 合金を用いた Zn-Al12Si 擬合金溶射の耐食性を検証することとした。

Zn-AlSi 擬合金溶射を施工した軟鋼板に対し、試験片中央に幅 0.3 mm × 長さ 50 mm の鉄地に達する傷を、試験板の対角線に沿って X 字状に入れた。この試験板に対し、複合サイクル試験 (JIS K 5600-7-9 「サイクル腐食試験方法」 附属書 C) を行った。また、比較材として Zn-Al 擬合金溶射を同様に施工した溶射板を用いた。なお、溶射付着量はいずれも 260 g/m² である。

試験後、二クロム酸アンモニウム・アンモニア混合溶液で除錆し、重量減少量を測定した⁴⁾。図 6 に示すように、Zn-Al12Si 擬合金溶射板の重量減少量は、試験 8 日後では Zn-Al 擬合金溶射板よりも多いが、試験 30 日後では Zn-Al 擬合金溶射板にくらべてほぼ 1/2 になっていることがわかった。

さらに、生じた腐食生成物を同体積だけとり、X 線回折により分析したところ、図 7 に示すように、腐食生成物中に占める ZnO の割合が低下していることがわかった。ZnO は素地との密着力が低く、半導体性質があるため、Zn 系腐食生成物の中でも防食性の乏しい生成物に分類される⁵⁾。すなわち、Zn-Al12Si 擬合金溶射は、Zn-Al 擬合金溶射にくらべて腐食速度が小さく、さらに、Zn の防食効果がより効果的に作用しているといえる。

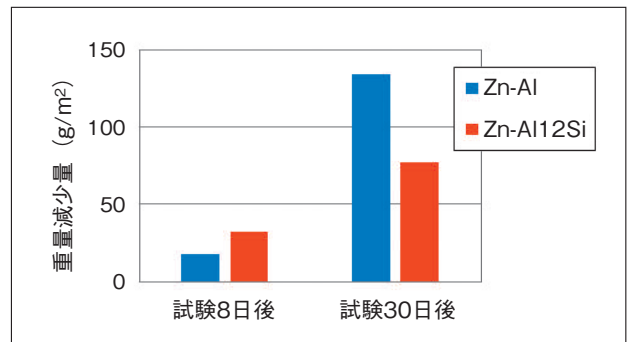


図6 Zn-Al 12Si 擬合金溶射板の重量減少量

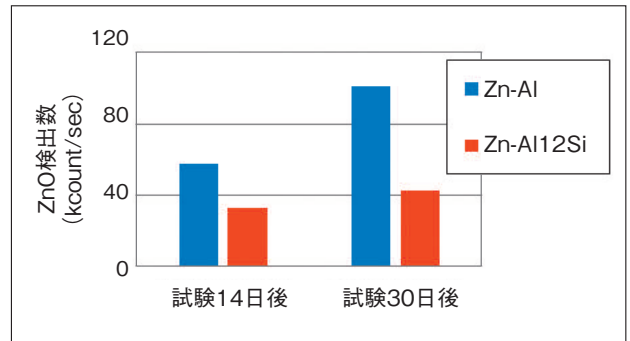


図7 Zn-Al 12Si 擬合金溶射板の腐食生成物の X 線回折で得られた ZnO 検出数

5 Zn-AlSi 擬合金溶射を用いた塗装管の耐食性

次に、Zn-AlSi 擬合金溶射の後に、封孔処理塗装および合成樹脂塗装を施工した塗装管 (以下、Zn-AlSi 擬合金溶射管) の耐食性を評価した。Zn-AlSi 擬合金溶射管の塗装仕様を表 2 に、その塗装断面を図 8 に示す。

表2 Zn-AlSi 擬合金溶射管の塗装仕様

工程		材料および塗着量	
Zn 系合金溶射		Zn-Al12Si 擬合金溶射	260 g/m ²
封孔処理塗装		水系アクリル樹脂塗料 (コロイダルシリカ含有)	50 g/m ²
合成樹脂塗装	1 次	水系アクリル樹脂塗料	60 μm
	2 次	溶剤系アクリル樹脂塗料	20 μm

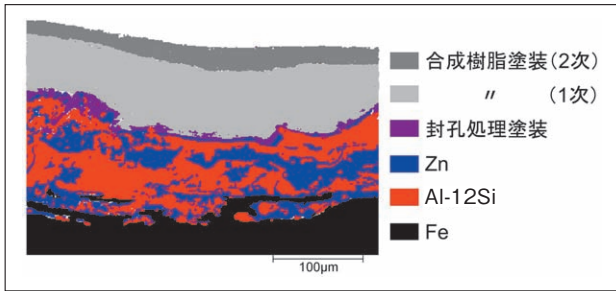


図8 Zn-AlSi擬合金溶射管の外面塗装断面

5.1 複合サイクル試験

本塗装を施した呼び径φ 100 のダクタイル鉄管を 90 × 150 mm の試験片に切り出し、第 4 章と同様、試験片中央に幅 0.3 mm × 長さ 50 mm の鉄地に達する X 字状の傷を入れた。この試験片に対し、複合サイクル試験を行った。

その結果、図 9 に示すように、試験 120 日が経過しても、課題であった膨れは発生せず、赤さびや塗膜の剥がれも生じなかった。すなわち、表 2 の塗装仕様は JWWA G 120・121 附属書 D「水道用 GX 形ダクタイル鋳鉄管、異形管及び接合部品－耐食亜鉛系塗装の性能」を満たし、GX 形ダクタイル鉄管に要求される耐食性能を満たす。



図9 Zn-AlSi擬合金溶射管の複合サイクル試験

5.2 耐酸性・アルカリ性

前項の腐食促進試験は食塩水、すなわち、中性環境における試験である。そこで、酸性・アルカリ性での耐食性を検証するため、酸性・アルカリ性環境での埋設試験および浸漬試験を行った。

前項と同様の試験片に幅 0.3 mm × 長さ 50 mm の傷を X 字状に入れ、強酸性土壌 (pH 3) および強アルカリ性土壌 (pH 13) に埋設した。なお、試験片を埋設し

た土壌には 1 週間に 1 度、土壌面積 1 cm² あたり 3 mL の水道水を与えた。試験状況を図 10 に示す。図 11 に示すように、試験 120 日後において、強酸性土壌では傷部に赤さびが生じたが、塗膜健全部では良好な耐食性を維持している。一方、強アルカリ性土壌では傷部、塗膜健全部ともに良好な耐食性を示すことを確認した。

また、同様の試験片を pH 3 の硫酸および pH 13 の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した。図 12 に示すように、試験 120 日後の段階では、いずれの浸漬液においても赤さびなどの異常はなく、良好な耐食性を維持している。

以上より、Zn-AlSi 擬合金溶射管は、酸性・アルカリ性環境でも高い耐久性があるが、強制酸化 pH 3 以下の土壌では、ポリエチレンスリーブで保護することが好ましいといえる。すなわち、GX 形ダクタイル鉄管と同様に扱うことができる。なお、これらの埋設試験および浸漬試験は今後も継続して行う。



図10 埋設試験状況

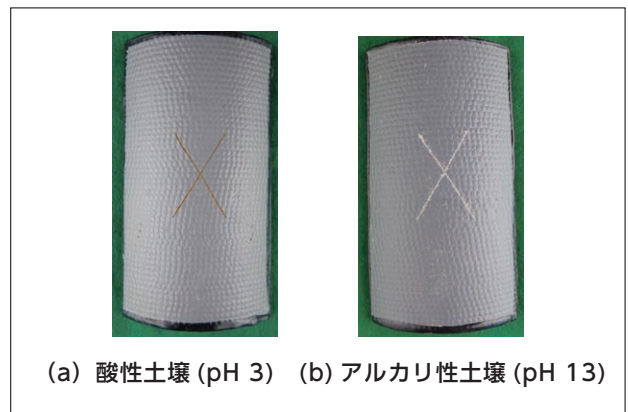


図11 Zn-AlSi擬合金溶射管の埋設試験 (120日後)

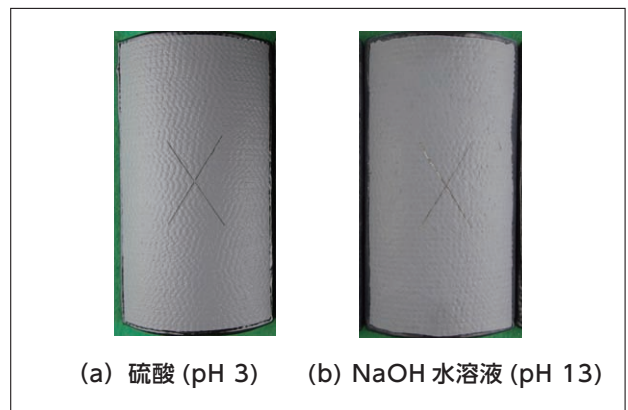


図12 Zn-AlSi擬合金溶射管の浸漬試験 (120日後)

6 水質衛生性

表2の塗装を施工した軟鋼板(以下、傷なし試験片)と、同様の塗装を施工した軟鋼板の中央に幅0.3mm×長さ50mmの鉄地に達するX字状の傷を入れた試験板(以下、傷あり試験片)を作製した。試験片を図13に示す。なお、傷あり試験片について、塗装面積に対する傷の面積比から、この傷の大きさは1m²あたり42cm²の大きさに相当する。

これらの試験片について、資機材等の材質に関する試験(平成12年2月23日厚生省告示第45号[最終改正平成24年2月28日厚生労働省告示第65号])およびJWWA Z 108、JWWA K 139に基づき、浸出試験を行った。なお、試験片と浸出液の接触面積比はJWWA G 120・121解説に基づき57cm²/Lとした。その結果、いずれの試験板についても全項目⁶⁾に適合した。特に、表3に示すように、溶射材料に含まれる元素のうち、基準値が定められているZn、Alについても検出限界未満であり、水質衛生性に問題がないことを確認した。

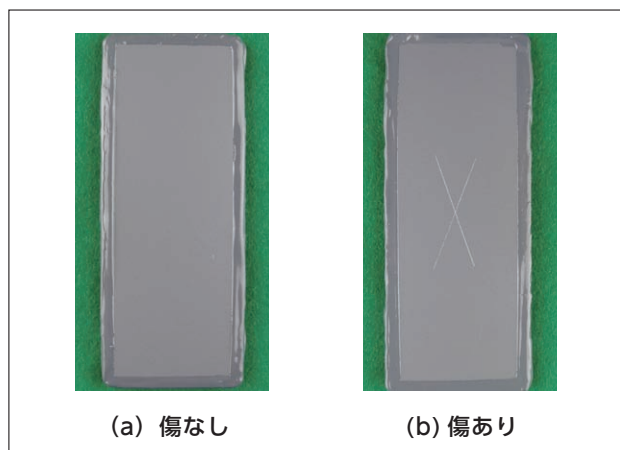


図13 浸出試験用試験片

表3 溶射材料に含まれる元素およびその化合物の浸出量(mg/L)

元素	浸出試験片		基準値 ⁶⁾
	傷なし	傷あり	
Zn	0.05 未満	0.05 未満	0.1 以下
Al	0.02 未満	0.02 未満	0.02 以下

7 おわりに

溶射材料に低廉かつ汎用な材料である、Zn、Al、Siのみを用い、GX形ダクトイル鉄管の外表面塗装に適用できる塗装仕様を開発することができた。本塗装仕様は、平成27年1月から呼び径φ75～250のGX形ダクトイル鉄管に、同年5月から呼び径φ300～400のGX形ダクトイル鉄管に導入している。

本塗装仕様の開発・導入は、高い耐久性を有するダクトイル鉄管の安定供給に寄与するものであり、今後のライフサイクルコストに優れた水道管路構築の一助となれば幸いである。

参考文献：

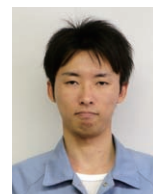
- 1) 道浦、喜多川：ダクトイル鋳鉄管外面特殊塗装の耐食性検証、クリモト技報、No. 49 (2003)、pp. 16-25
- 2) 廣島、道浦、左海、井村：ダクトイル鋳鉄管外面特殊塗装の耐食性の検証(第二報)、クリモト技報、No. 58 (2009)、pp. 16-25.
- 3) 廣島、齊藤、浦田、松永：外面特殊塗装ダクトイル鋳鉄管「亜鉛アルミ管」の耐食性検証、クリモト技報、No. 59 (2010)、pp. 2-18
- 4) 下田、植田、久保：各種Zn-Al-Mg系めっき鋼板の耐食性、新日鉄住金技報、No. 398 (2014)、pp. 61-64
- 5) 浦中、清水：Znめっき鋼板ならびに熔融Zn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板の防食機構、日新製鋼技報、No. 92 (2011)、pp. 9-19
- 6) 水道施設の技術的基準を定める省令(平成12年2月23日厚生省令15号)(最終改正：平成26年2月28日厚生労働省令15号)

執筆者：

堺 貴洋

2013年入社

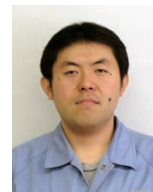
ダクトイル管の研究・開発に従事



山田祥延

2004年入社

ダクトイル管の研究・開発に従事



八尾昌彦

2006年入社

ダクトイル管の研究・開発に従事



遠藤正憲

日本軽金属株式会社



兼子 彬

日本軽金属株式会社

