

# 亜鉛系溶射被覆材の長期防食性の発現機構および腐食電位に関する研究

## Research on Mechanism of Long-Term Anticorrosion Property and Corrosion Potential of Zinc-Based Thermal Spray Coating Material

杉村誠司\* 廖金孫\*

Seiji Sugimura Jinsun Liao

当社鉄管事業部では、以前開発した Zn-Al 擬合金溶射防食システムを基に Zn-AlSi 擬合金溶射技術を開発した。Zn-AlSi 擬合金溶射は、Zn-Al 擬合金溶射管で発生しやすい膨れの課題を解決したものであり、さらに当該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するものである。

亜鉛系表面処理鋼板や鋼橋等の防食に用いられる亜鉛系溶射の大気環境における腐食挙動や防食機構については、大気暴露試験や複合サイクル試験などの結果報告や知見の整理がなされている。一方、ダクタイル鉄管は水道用資機材として、通常、土壌埋設環境で使用されるが、接水環境や埋設環境を想定した詳細な性能評価はあまりなされていない。

これらの腐食環境を想定した Zn-AlSi 擬合金溶射の防食性に関する基礎的な検討を行った結果、防食性能が低下すると考えられる腐食電位においても、Zn-AlSi 擬合金溶射被膜から生成した腐食生成物によって長期防食性を発現することがわかった。

Zn-AlSi pseudo alloy thermal spraying process has been developed by Ductile Iron Pipe Division of Kurimoto Ltd., based on the corrosion prevention system of Zn-Al pseudo alloy thermal spraying technique established previously. This Zn-AlSi pseudo alloy thermal spraying process can be used to solve the problem of blistering which likely occurs on the surface of Zn-Al pseudo alloy coated pipes. In addition, the coating system consisting of Zn-AlSi pseudo alloy thermal spray coating and outer painting satisfies the performance requirement for GX type ductile iron (DCI) pipes used in water supply system.

The results and knowledge about atmospheric exposure test and combined cyclic corrosion test, which have been conducted to investigate the atmospheric corrosion behavior and anti-corrosion mechanism of Zinc-based thermal spray coating used in zinc-coated steel sheets and steel bridges, have been reported. However, there is little information about the detailed performance evaluation of Zinc-based thermal spray coating in water or underground environments, where DCI pipes are normally used for the water supply.

From the basic study on anti-corrosion of Zn-AlSi pseudo alloy thermal spray coating in the corrosive environments where DCI pipes are used, it was found that the long-term anti-corrosion property was achieved due to the formation of compact corrosion products of Zn-AlSi pseudo alloy spray coating, even under the corrosion potential at which the anti-corrosion performance was usually considered to be degraded.

### 1 はじめに

当社鉄管事業部では、以前に開発した亜鉛アルミニウム (Zn-Al) 擬合金溶射を改良し、亜鉛アルミニウムシリコン (Zn-AlSi) 擬合金溶射を開発した。Zn-Al 擬合金溶射管については、当社がこれまでに行ってきた腐食性土壌下での埋設試験により高い防食性能を有することを確認しており<sup>1,3)</sup>、また、Zn-AlSi 擬合金溶射は GX ダクタイル鉄管の外面塗装にも使用できる。(詳細は本号 p.2 ~ 6 の Zn-AlSi 擬合金溶射管の開発を参照。)

Zn-Al 擬合金溶射および Zn-AlSi 擬合金溶射の防食性評価は接水埋設や埋設環境を想定して行ってきたが、これまでに報告されている Zn 系表面処理鋼板などの防食

性能や腐食挙動および防食機構については大気環境におけるものが多い。例えば、(社)日本鉄鋼協会「表面処理鋼板の防食機構説明および寿命設計研究会」では各種 Zn 系表面処理鋼板に関する過去の知見が整理されている<sup>4)</sup>。また、鋼橋などの鋼構造物の重要な防食技術として用いられている Al 合金溶射、Zn-Al 擬合金溶射および Al 溶射の大気環境での防食性については、大気暴露試験や複合サイクル試験を用いて評価・確認されている<sup>5,6)</sup>。

一方、Zn 系または Zn-Al 系防食皮膜の接水環境や埋設環境における腐食挙動や防食機構等についての詳細な検討はあまり多くない。そこで、本研究では、新規に開発した Zn-AlSi 擬合金溶射について長期防食機構などに関する基礎検討を行った。本報では、その結果について報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 浸漬試験による防食性評価

#### 2.1.1 試料

片面サンドブラスト処理した冷間圧延鋼板 (JIS G 3141 SPCC、150 × 70 × 1.6t mm、日本テストパネル株式会社製) に、Zn-AlSi 擬合金溶射、封孔処理およびアクリル合成樹脂塗装の順でサンドブラスト面を被覆した。

表1 試験試料の防食被覆概要

施工順番	被覆内容	成分、性状	目付量、膜厚
1 <sup>st</sup>	溶射(アーク溶射)	Zn線および4000系Al合金線	260 g/m <sup>2</sup>
2 <sup>nd</sup>	封孔処理(スプレー塗装)	水系封孔処理剤	50 g/m <sup>2</sup>
3 <sup>rd</sup>	塗装(スプレー塗装)	アクリル樹脂塗料	80 μm

表1に示すように、1層目の Zn-AlSi 擬合金溶射は Zn 線と 4000 系 Al 合金線を用いたアーク溶射で 260 g/m<sup>2</sup> の目付量とした。2層目の封孔処理は 50 g/m<sup>2</sup>、3層目のアクリル樹脂塗装は乾燥膜厚 80 μm となるようにエアスプレーにより塗装を行った。

塗装を行った後、図1、図2に示すように、試験片中央部に幅 0.3 mm × 長さ 50 mm の X 字状の傷を基材鋼板まで達するよう入れた。腐食電位測定用のリード線を取り付けた後、裏面は防食のためタールエポキシ塗料でコーティングしたものを供試体とした。

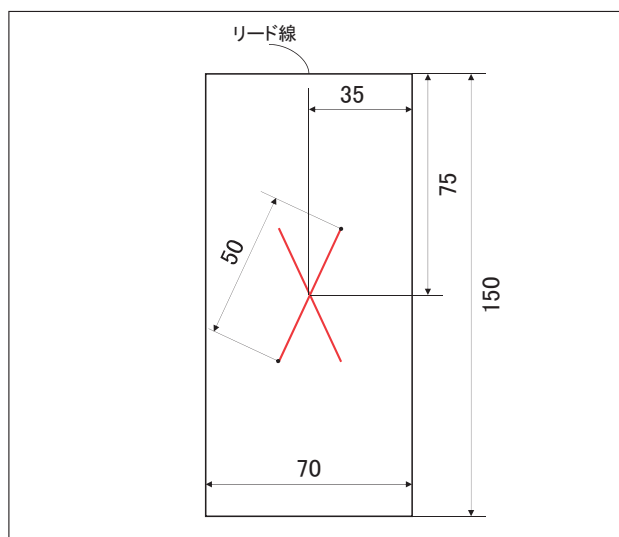


図1 試験片寸法およびカット位置 (単位mm)

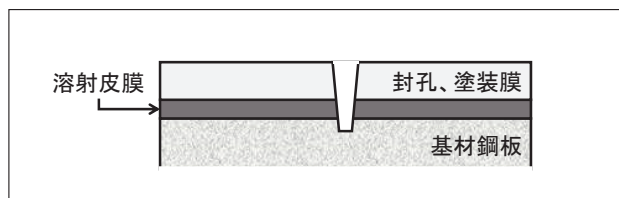


図2 試験片断面

#### 2.1.2 浸漬試験

Zn-AlSi 擬合金溶射皮膜の防食性評価は浸漬試験により行った。当社がこれまでに実施してきた土壌調査結果のデータから、NaCl (Cl<sup>-</sup> = 50 ~ 1,000 mg/L) をイオン交換水に溶解したものを浸漬液とした。試験片はクロスカット面を上にして垂直から約 15 度の角度で完全に水没させて設置した。試験水槽にはポリエチレンシートカバーをかけて水分の蒸発を防止したが、空気の遮断は行わなかった。休日を除き、浸漬 20 時間・乾燥 4 時間のサイクルで試験片を一旦水槽から取り出して室温で乾燥を行った。水槽から取出す直前には試験片の腐食電位測定を行った。腐食電位の測定は、参照極に Ag/AgCl 電極 (以下 SSE と呼ぶ。また、以降の電位は全て vs. SSE) を使用して、参照極-浸漬水槽間には KCl 飽和寒天塩橋を設置して行った。なお、浸漬液は 1 カ月毎に交換するものとした。

### 2.2 分極試験

浸漬試験後の試験片、溶射皮膜および圧延鋼板の直流分極実験を行い、電気化学挙動の経時変化の確認を行った。分極実験は電気化学計測システム (北斗電工株式会社製 HZ-5000) で測定を行った。

#### 2.2.1 浸漬試験後の分極実験

浸漬試験後の試験片では、試験開始時にカット傷を付けた部分 2 カ所 (以後、カット部) および試験開始時にカット傷をつけなかった部分 1 カ所 (以後、健全部) において直流分極実験を行った。それぞれの場所の局所的な測定を行うため、試験片を乾燥させてから、カット部については浸漬試験で発生した腐食生成物を剥がさず、健全部については試験片の下部から 1 cm の位置に新たな傷をつけた上で、図3に示すようにシリコンコーキング材を用いて内径φ8 mm のシリコンチューブを取り付けたものを準備した。分極実験は、走査速度 100 mV/min で、腐食電位から 200 mV 卑な電位をスタート電位として貴な方向に 400 mV 掃引して測定を行った。

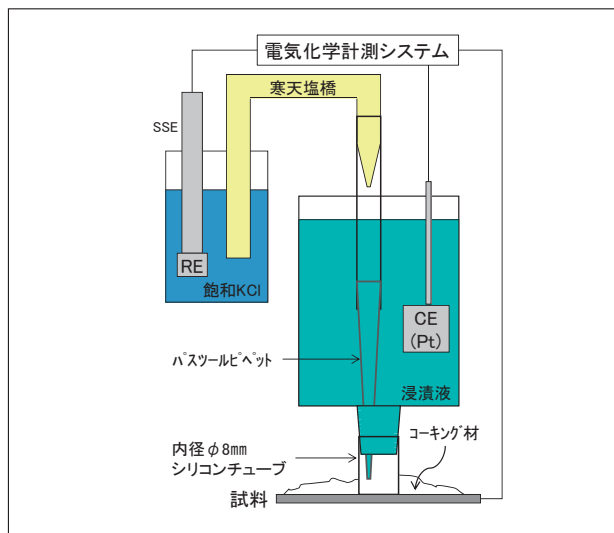


図3 浸漬後の分極測定装置の模式図解

### 2.2.2 溶射皮膜および圧延鋼板の分極実験

腐食生成物で覆われた溶射皮膜の経時的な電気化学特性を確認するために溶射皮膜のアノード分極実験を行った。また、圧延鋼板基材のカソード分極実験も実施して浸漬試験における腐食電位変化挙動との整合性を検証した。圧延鋼板に溶射だけを施した小片に、1 cm<sup>2</sup>の測定面を残しタールエポキシ塗料でコーティングしたものを供試体とした。圧延鋼板の小片も同様にして供試体を作製した。溶射皮膜試験片と圧延鋼板試験片は別々の水槽に浸漬して、所定時間経過ごとに同一試料を繰り返し使って直流分極実験を行った。測定時は、試験片表面の腐食生成物が剥離しないように装置に取り付け、アノード分極は腐食電位から-200 mVまで、カソード分極は腐食電位から-1,100 mVまで走査速度 100 mV/minで測定を行った。

### 2.3 腐食生成物の同定

長期浸漬試験終了後、試料面から腐食生成物を採取し、SEM観察を行った。また、TEM観察と電子線回折により腐食生成物の同定を行った。

## 3 結果および考察

### 3.1 浸漬試験での電位推移と防食性能

試験結果のうち a) Cl<sup>-</sup> =50 mg/L および b) Cl<sup>-</sup> =100 mg/L の条件で浸漬試験を行った試験片の腐食電位の推移を図4に示す。いずれの条件でも、浸漬試験開始時点から腐食電位の貴化が進んだ。Cl<sup>-</sup> =50 mg/L では-600 mVまで上昇し、Cl<sup>-</sup> =100 mg/L では-650mVまで上昇した後ほぼ一定の値を示した。また、この時の試験片写真を図5に示す。

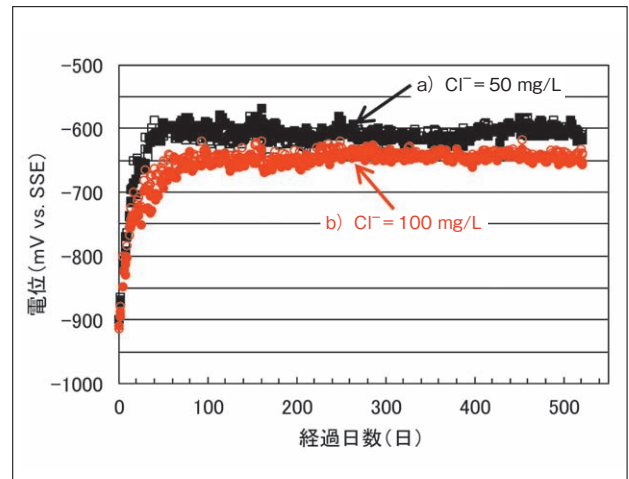


図4 浸漬試験の腐食電位測定結果

Cl<sup>-</sup> =50 mg/Lでは、試験開始30日後に1枚の試験片カット部に赤錆びの発生が確認され、62日後まで徐々に成長がしていったが、その後は溶射皮膜の腐食生成物により表面が被覆されるに従い赤錆びの成長は停止し、最終的に溶射皮膜の腐食生成物で完全に覆われた。鉄の腐食電位はSSE基準でおよそ-640 mVであることから、赤錆び発生時期と腐食電位の推移は一致するものであった。しかし、その後、腐食電位はさらに50 mV貴化しているにもかかわらず、赤錆びの成長は途中で停止しており、腐食電位と防食性能の相関性が一致しない結果となった。

Cl<sup>-</sup> =100 mg/Lでは、腐食電位は-650 mV前後で推移していたことから、試験期間を通じて防食性を維持し、赤錆びの発生が起こらなかったものと推測される。

NaCl溶液 (Cl<sup>-</sup> =50 ~ 5,000 mg/L) と水道水における溶射皮膜単体の腐食電位の差を図6に示す。それぞれ

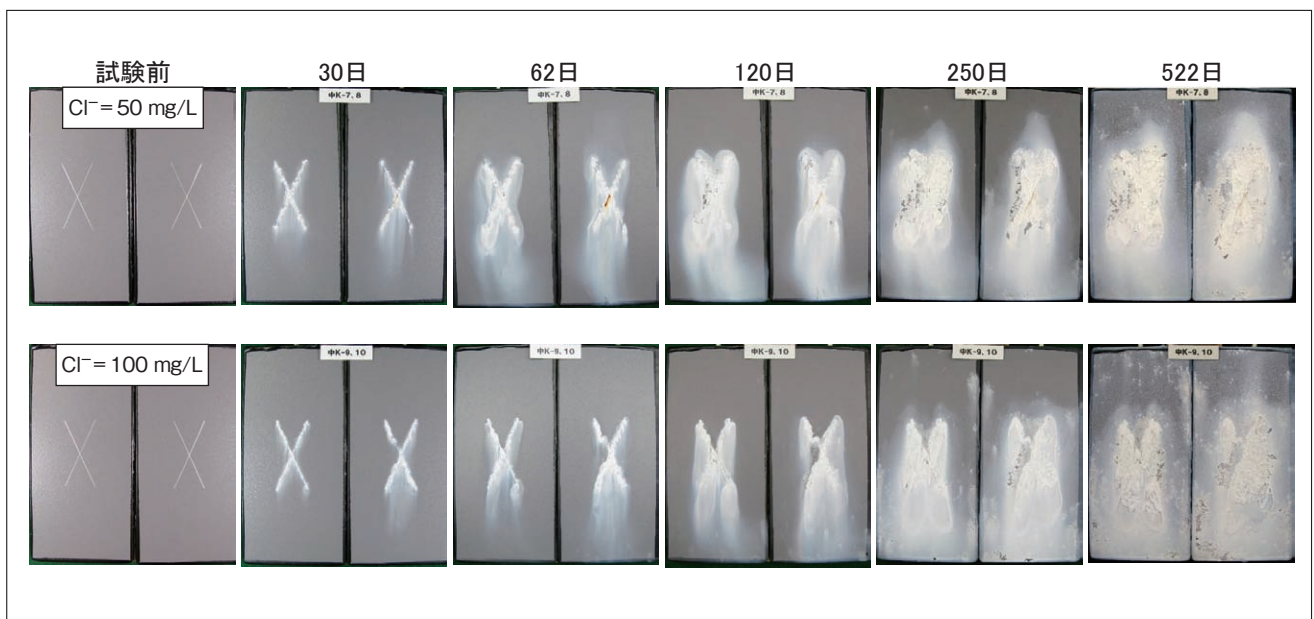


図5 浸漬試験結果

の濃度での経時変化を確認したところ、図6に示すように塩化物イオン濃度により腐食電位のシフトが起こることが確認された。浸漬試験  $\text{Cl}^- = 50 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Cl}^- = 100 \text{ mg/L}$  の腐食電位では、50 mV 程度の差が生じているが、図6の差とほぼ一致していることから、電解質の濃度差による電位のシフトによるものと考えられる。

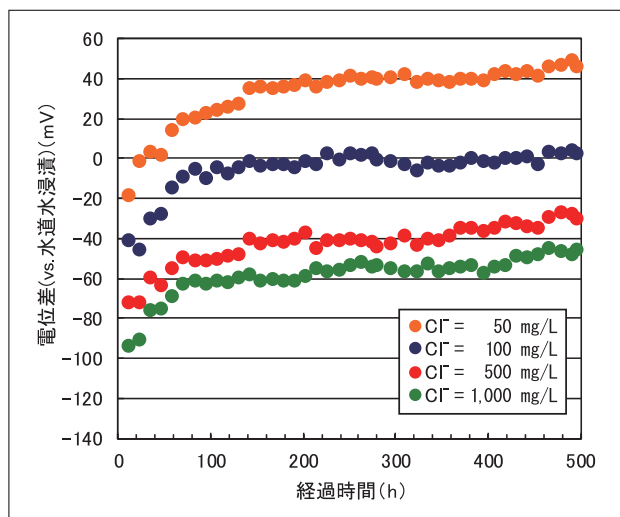


図6 溶射皮膜の腐食電位測定結果

### 3.2 分極実験

#### 3.2.1 浸漬試験後の分極実験

浸漬試験における腐食電位と防食性能の相関性が一致しなかった原因を探るため、長期浸漬試験後の試験片の分極実験を行った。カット部2カ所、健全部1カ所の結果に加え、浸漬初期の結果も併記したものを図7に示す。浸漬初期結果については、浸漬試験試料とは別に初期電

位測定用試料を作製して計測したものである。

健全部（長期浸漬試験終了後に健全な塗膜部に新たにカット傷をつけて測定）は、浸漬初期に近い腐食電位を示しており、約550日間の長期浸漬後においても溶射皮膜はあまり消耗していなかったものと推測される。

一方、カット部近傍の腐食電位はそれぞれ -530 mV および -634 mV であった。浸漬試験で測定した腐食電位は約 -600 mV であり局所的な電位測定結果と一致していないが、測定位置による局所的な状態の差により生じたと考えられる。いずれにせよ、カット部では鉄の腐食電位まで貴化が進んでいることは明らかであり、浸漬試験片の電気化学的な検証では、腐食電位と防食性能の相関性の不一致については、十分な説明が困難であった。

#### 3.2.2 溶射皮膜のアノード分極および圧延鋼板のカソード分極

溶射皮膜のアノード分極では、時間経過に伴い腐食電位は貴化し反応電流は減少した。また、圧延鋼板のカソード分極では、腐食電位は若干貴化し反応電流はやや増加した。

朝倉らは腐食反応をしている金属の内部分極曲線の交点を“腐食様態点”と呼び腐食反応機構の定量的モニタリング手法を提案している<sup>7)</sup>。今回の分極結果についてアノード分極曲線とカソード分極曲線の交点を便宜的に“腐食様態点”として定義した結果を図8に示す。時間経過に伴い、図の矢印に示すように電位が貴側にシフトし、腐食電流は低下する傾向であった。腐食様態点の時間軌跡と腐食反応の関係は図9のようにまとめられており<sup>7)</sup>、今回の試験結果では浸漬試験の経過に従いアノード反応が抑制されることが分かった。

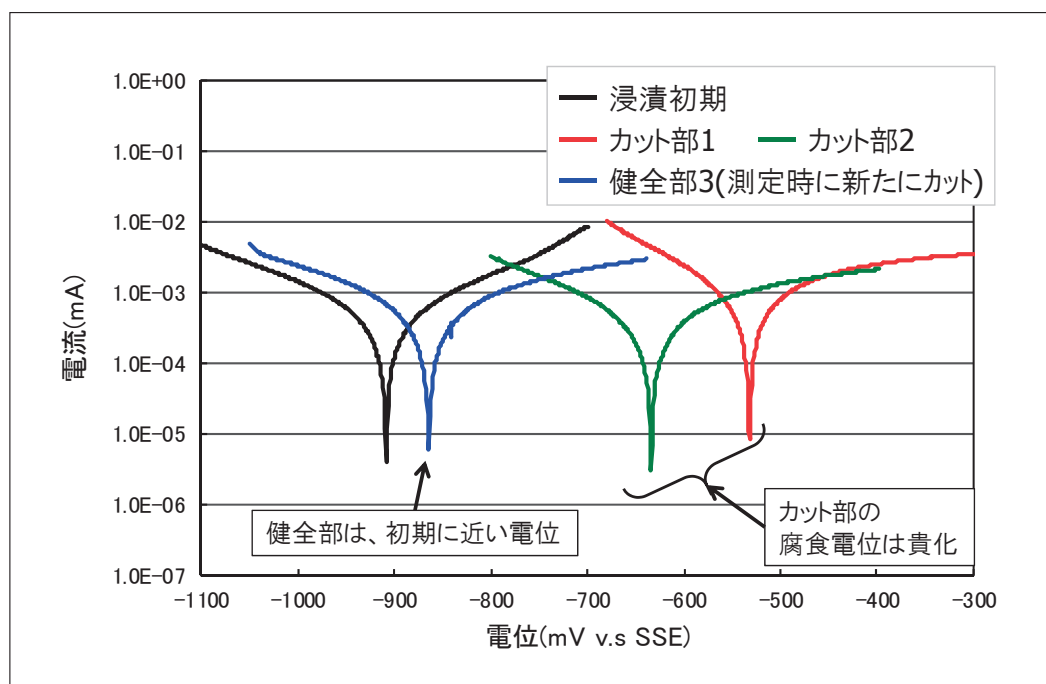


図7 長期浸漬後の分極結果 ( $\text{Cl}^- = 50 \text{ mg/L}$ )

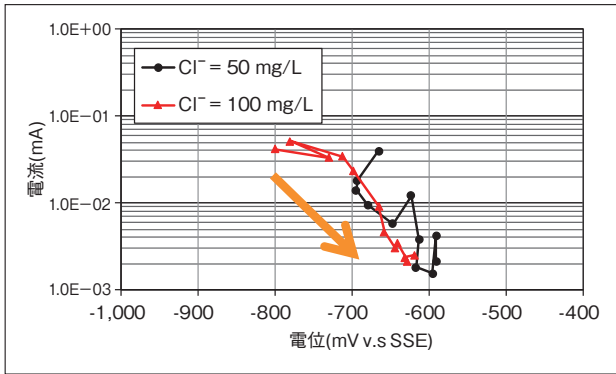


図8 分極実験による腐食電位と腐食電流の推移

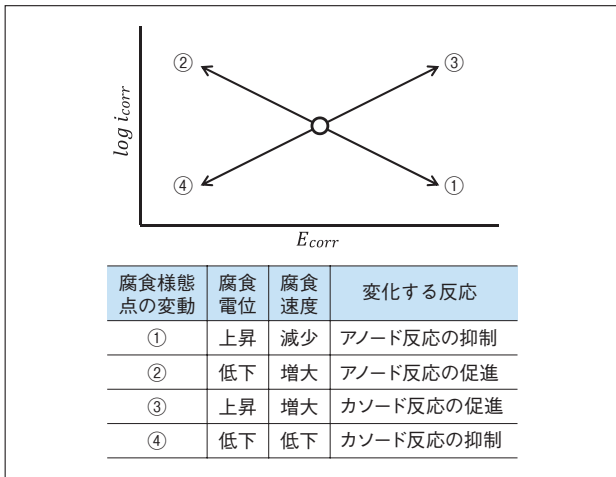


図9 腐食状態点の時間軌跡と腐食反応の関係<sup>7)</sup>

### 3.3 TEM 観察および同定結果

腐食生成物の SEM 画像を図 10 に、TEM 観察画像および電子線回折パターンを図 11 に示す。腐食生成物はナノサイズの薄片状の結晶であり、回折格子により同定したところ、塩基性炭酸亜鉛 ( $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ) であることが分かった。

塩基性炭酸亜鉛のような塩基性亜鉛化合物は保護性効果が高く、これらの腐食生成物の生成は時間の経過とともに腐食速度の低下をもたらすものと考えられている<sup>8)</sup>。

### 3.4 考察

以上の実験結果から、 $Cl^- = 50 \text{ mg/L}$ での試験片のカット部での腐食挙動や、腐食電位と長期防食性能の相関性の不一致について以下のように考察する。

最初は亜鉛の犠牲陽極作用により、鉄素地が露出したカット部の腐食が防止された。時間経過に従い、犠牲陽極として反応した亜鉛は腐食生成物（塩基性塩化亜鉛）となりカット部周辺を被覆していった。腐食生成物に被覆されることでアノード反応が抑制され、腐食電位の貴化が徐々に進行した。塩基性塩化亜鉛の保護作用が不十分な時期（今回の試験では 30 日後）において、鉄の腐食電位まで貴化が進んだことによりカット部に錆びが発生した。その後、電位の貴化はさらに進んだが、保護性の高い塩基性塩化亜鉛によって錆びが完全に被覆されることで腐食の進行が停止し、長期防食性が発揮された。

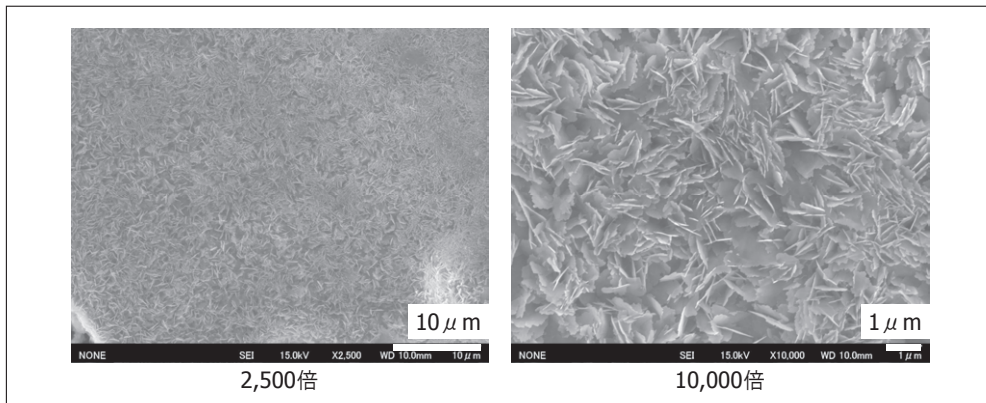


図10 腐食生成物のSEM画像

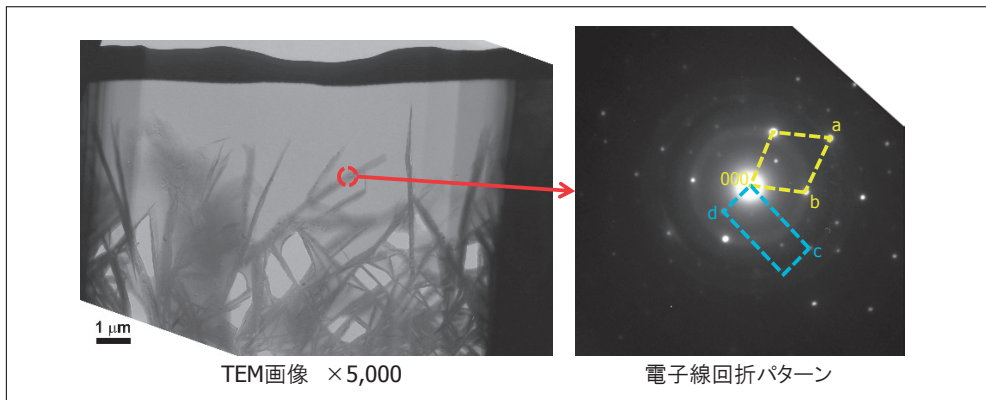


図11 TEM画像および回折画像

## 4 まとめ

比較的低濃度の塩化物イオン含有条件の浸漬試験により Zn-AlSi 擬合金溶射皮膜の防食性評価を行ったところ、計測した腐食電位と防食性能の相関性が一致しない現象がみられた。カット部近傍は鉄の腐食が進行する電位まで貴化しており、電気化学的な指標だけで防食性能の判断が困難な場合があることがわかった。

浸漬試験における腐食電位の推移について検証した結果、腐食電位は電解質によるシフトが起こり、塩化物イオン条件では電解質濃度が高いと腐食電位は卑にシフトすることがわかった。また、長期防食試験における電位の貴化は、亜鉛系溶射被覆の腐食生成物に覆われることにより、アノード反応の抑制が起こり、電位が貴化することがわかった。

試験片表面を覆っていた腐食生成物の同定の結果、腐食生成物は塩基性炭酸亜鉛であり、経時的にカット部を覆うことで一旦発生した錆びの進行を抑制して、長期防食性能を発揮することがわかった。

腐食電位による防食性能判定あたっては、腐食生成物によるアノード反応の抑制と、溶液濃度による電位シフトが、それぞれ独立した挙動をすることから、個々の事例に応じて鉄の腐食電位まで貴化する条件を検証することが必要である。

## 謝辞：

本研究の遂行にあたり、多くの助言を頂いた国立研究開発法人 物質・材料研究機構の篠原正様に心より御礼申し上げます。

## 参考文献：

- 1) 道浦、喜多川：ダクタイル鋳鉄管外面特殊塗装の耐食性の検証、クリモト技報、No.49 (2003)、pp.16-25
- 2) 廣島、道浦、左海、井村：ダクタ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：外面特殊塗装ダクタイル鋳鉄管「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) 水流、西方、篠原、能勢、岩井、清水、松本、藤田：表面処理鋼板の防錆機構解明および寿命設計研究会報告書、(社)日本鉄鋼協会 (2005)、pp.9-55
- 5) 塗谷、鈴木、北村、石川：Zn, Al および Zn-Al 合金溶射被膜の耐候性評価 - 12 年間大気暴露試験結果の考察 -、日本大学生産工学部研究報告 A、Vol.39、No.1 (2006)、pp.33-39
- 6) 伊藤、肥田、金、忽那、小山：鋼橋に用いられる金属防食被膜の腐食耐久性に関する基礎的研究、土木学会第 59 回年次学術講演会、Vol.59、No.1 (2004)、pp.95-96
- 7) 朝倉、中津川：腐食電位 - 分極コンダクタンス軌跡による腐食様態の追跡 I、防せい管理、Vol.28、No.7 (1984)、pp.204-208
- 8) 青木、三吉、橘高：溶融 Zn - 5mass%Al 合金めっき鋼板の大気腐食挙動、日新製鋼技報、Vol.72 (1995)、pp.21-34

## 執筆者：

## 杉村誠司

1992 年入社

金属材料の防食技術の研究開発に従事



## 廖金孫

1996 年入社

鋼構造物の生産技術・防食技術の

研究開発に従事

工学博士

