

## 新設港湾鋼構造物の腐食を防止する新規溶射皮膜の開発

大阪府立大学大学院工学研究科

准教授 上杉徳照

### 1. はじめに

港湾は海上輸送と陸上輸送の結節点であり国内に 1,000 箇所近く配置されているが、周囲を海に囲まれている日本においては、将来世代に残すべき重要インフラである。港湾構造物には主に鋼管杭、鋼管矢板、鋼矢板などの鋼材が用いられている。港湾鋼構造物は過酷な腐食環境下にあり、海水中では電気防食、干満帯、飛沫帯、海上大気中には被覆防食工法が用いられることが多い。最近では高い防食性と耐久性を有した金属溶射による防食工法が注目されており、徐々に施工例が増えている。金属溶射を用いた防食工法では、前処理として下地鋼材に対してブラスト処理を行い、フレームもしくはアーク溶射にて溶射材料を成膜する。その後、封孔、または塗装と組み合わせ、高い防食性と耐久性を有した被覆となる。溶射材料の選定は重要であり、電気化学的に鉄鋼より卑な Zn、Zn-Al、Al、Al-Mg を溶射材料として用いることで、溶射皮膜は下地鋼材に対してカソード防食作用を得る。腐食促進試験では溶射皮膜の腐食進行速度は  $Zn > Zn-Al > Al > Al-Mg$  と報告されており、また Al-Mg 溶射皮膜は欧州の北海油田で多くの使用実績があるため、高い防食性が要求される箇所では現在では Al-Mg 溶射皮膜が用いられている。Al-Mg 溶射皮膜は腐食促進試験の結果から推定して 100 年程度の耐久性があることが謳われているが、国内での Al-Mg 溶射皮膜の使用実績が増えたのは、ごく最近のことであり、実用環境での暴露試験データの蓄積も進んでいない。今後の日本における人口減少を伴うインフラ整備環境を考えると、新設港湾鋼構造物に対しては Al-Mg 溶射皮膜以上の耐久性が国土強靱化に資する新たな技術と言える。そこで、本研究では新設港湾鋼構造物を対象とした Al-Mg 溶射皮膜以上の優れた耐久性を有した新規溶射皮膜を開発することを目的とした。

報告者らはこれまでに、計算科学と最新の腐食・防食機構の知見を活用して、橋梁を中心とした鋼構造物の腐食補修技術として、高耐久性の Al-Mg-Ca 溶射皮膜の開発を行ってきた[1, 2]。そこで、開発した Al-Mg-Ca 溶射皮膜を新設港湾鋼構造物に適用すれば、Al-Mg 溶射皮膜以上の優れた耐久性を発揮するものと期待できる。とりわけ、港鋼構造物ではカソード防食を受けると海水成分である Mg や Ca の炭酸塩や水酸化物が沈着・析出するエレクトロコーティングにより、優れた防食性を発揮することがある。Al-Mg-Ca 溶射皮膜では、Mg だけでなく Ca を含んでおり、人工的な Ca のエレクトロコーティングの効果、すなわち

Ca による自己修復機能が期待できる。港湾構造物では台風時などに漂流物の衝突により皮膜が脱落することが多く、百年以上の長期耐久性には自己修復機能の向上が必須である。港湾構造物の防食には海水中、干満帯、飛沫帯、海上大気中という過酷かつ異なる腐食環境下での防食性と耐久性が求められる。これらの防食性や耐久性を検証するためには、実際の海洋環境において同じ条件の下で施工し、長期間追跡調査をすることが、最も信頼性の高い評価法と考えられている。そこで、本研究では Al-Mg 溶射皮膜と Al-Mg-Ca 溶射皮膜について実際の海洋環境において暴露試験を行った。また、これまでに開発した Al-Mg-Ca 溶射合金は、Ca 添加量を 0.15%以下に抑えている。Ca の添加量を増やすと、加工性が悪くなり溶射線材の製造が難しくなるが、Ca による自己修復機能の増加が期待できる。そこで、本研究では溶射線材の製造が可能な Ca の添加量を明らかにし、得られた高 Ca 型の Al-Mg-Ca 溶射線材を用いて特に自己修復機能に優れ海洋環境に適した高 Ca 型 Al-Mg-Ca 溶射皮膜を開発する。

## 2. 溶射線材製造

Al-Mg-Ca 溶射皮膜では Ca の添加量を増やすと、自己修復機能の増加が期待できるが、加工性が悪くなることが知られている。そこで、Ca 濃度を 0.2%から順に 1%まで変化させ、押出加工性を調査したところ、Ca 添加量を 1%にしても溶射線材の製造が可能であることが明らかになった。図 1 に作製できた Ca 添加量 1%の高 Ca 型 Al-Mg-Ca 溶射線材を示す。表 1 に Al-Mg 溶射線材の JIS 規格 JIS H 8261、使用した市販の Al-Mg、低 Ca 型 Al-Mg-Ca 溶射線材および新たに開発した高 Ca 型 Al-Mg-Ca 溶射線材の合金組成を示す。低 Ca 型 Al-Mg-Ca は市場に普及されること狙って、既存の Al-Mg の JIS 規格範囲に収めることを優先し、Ca 添加量を 0.15%以下に抑えているが、高 Ca 型 Al-Mg-Ca は JIS 規格範囲外である。

表 1 溶射線材の組成分析結果

	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	その他の成分	Al
JIS H 8261 (Al-Mg)	4.5 ~5.6	0.30 以下	0.40 以下	0.10 以下	0.05 ~0.20	0.05 ~0.20	0.10 以下	合計 0.15 以下	残部
Al-Mg	4.53	0.09	0.19	0.01	0.09	0.07	0.00		残部
低 Ca 型 Al-Mg-Ca	4.68	0.09	0.18	0.02	0.06	0.06	0.01	0.14Ca	残部
高 Ca 型 Al-Mg-Ca	4.95	0.12	0.21	0.01	0.11	0.09	0.01	0.97Ca	残部

図 2 に Al-Mg 溶射線材と高 Ca 型 Al-Mg-Ca 溶射線材の引張試験結果を示す。Al-Mg 溶射線材と高 Ca 型 Al-Mg-Ca 溶射線材の強度は、ほぼ等しいが、Ca を添加することで伸びが低下していた。Ca 添加により加工性が悪くなることの原因は、延性の低下によるものと考えられる。Ca 添加により伸びは低下していたが、溶射施工に影響はなく、高 Ca 型 Al-Mg-Ca

溶射線材は順調に溶射施工を行うことができた。



図1 高Ca型 Al-Mg-Ca 溶射線材

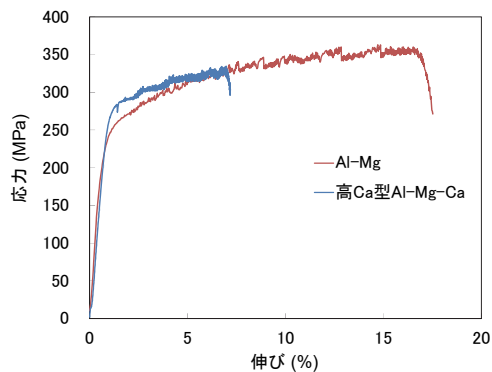


図2 Al-Mg 溶射線材と高Ca型 Al-Mg-Ca 溶射線材の引張試験結果

### 3. 密着力

溶射皮膜を新設港湾鋼構造物などに施工する場合、防食性能だけでなく信頼性の観点から密着力など溶射皮膜の強度も重要である。そこで、Al-Mg-Ca 溶射皮膜の引張密着強度について評価した。引張密着強度の試験片の基材には SM490 を用い、素地調整はブラストにより鋼道路橋防食便覧の素地調整規格 (Ra:8 $\mu$ m 以上、Rz:50 $\mu$ m 以上、除せいで:Sa3) に準じて行った。表 1 に示した溶射線材および、溶射方法にはフレーム溶射を用い、溶射皮膜厚さは 175  $\mu$ m とし、後処理の封孔は行っていない。溶射した面に対して、直径 20 mm の A2017 アルミニウム丸棒の端面とエポキシ系接着剤を用いて接着し、試験片とした。試験片にユニバーサルジョイントを接続して、引張速度 1mm/min、試料数 3 にて引張試験を行った。

表 2 に溶射皮膜の引張密着強度試験の結果を示す。試験後の破面を観察したところ、いずれの溶射皮膜も皮膜内で剥離しており、今回の試験結果は溶射皮膜自体の引張強度を示している。既報[2]と同じく Ca を添加することで Al-Mg 皮膜の密着強度は若干向上している。本研究においても、若干ではあるが、Ca 量が増えるとともに Al-Mg 皮膜の密着強度は向上している。したがって、Al-Mg-Ca 皮膜は従来の Al-Mg 皮膜と同程度の密着強度の信頼性を有している。

表 2 溶射皮膜の引張密着強度

	Al-Mg	低 Ca 型 Al-Mg-Ca	高 Ca 型 Al-Mg-Ca
Tensile adhesive strength (MPa)	6.1 $\pm$ 0.5	6.5 $\pm$ 0.2	7.2 $\pm$ 0.3

#### 4. 複合サイクル腐食試験 (CCT)

Al-Mg、低Ca型 Al-Mg-Ca、高Ca型 Al-Mg-Ca の3種類について、溶射皮膜の防食性および耐久性を評価するため、複合サイクル腐食試験 (CCT) を行った。CCT 試験片の基材には SM490 を用い、素地調整はブラストにより鋼道路橋防食便覧の素地調整規格 (Ra:8 $\mu$ m 以上、Rz:50 $\mu$ m 以上、除せい度:Sa3) に準じて行った。表 1 に示した溶射線材および、溶射方法にはフレーム溶射を用い、溶射皮膜厚さは 175 $\mu$ m とし、後処理の封孔は行っていない。図 3 に CCT 試験片の概要を示す。自己修復機能を調査するため、カット幅を変えた (2、3、4、5 mm) 直線状の傷をフライス盤により付与した。複合サイクル試験の方法は、日本工業規格に規定された JIS K5600-7-9 サイクル D により 3,000 時間 (500 サイクル) 行った。本試験の条件は、塩水噴霧 0.5 時間、湿潤 1.5 時間、熱風乾燥 2 時間、温風乾燥 2 時間 (合計 6 時間) のサイクルを繰り返し行う試験である。

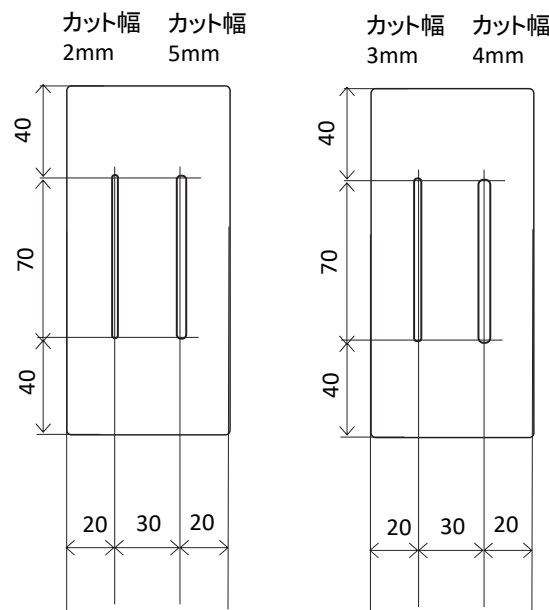


図 3 CCT 試験片の概要

図 4 に CCT 1272 時間後 (212 サイクル) の腐食状況を示す。いずれの試験片でも犠牲防食効果による耐食性が高く、明瞭な赤錆の発錆が認められなかった。また、後述する暴露試験で見られた白色の腐食生成物の堆積による自己修復機能はいずれの試験片およびカット幅についても観察されなかった。これまでに Al-Mg 溶射皮膜や Al-Mg-Ca 溶射皮膜での複合サイクル腐食試験では、人工傷がカッターによるクロスカット部に白色の腐食生成物の堆積が報告されている[2]。本研究ではフライス盤による幅の広いストレートカットであるため、より過酷な条件にあり、白色の腐食生成物の堆積が見られなかったと考えられる。

なお、CCT3,000 時間後 (500 サイクル)における各試験片の状況は、いずれの試験片およびカット幅についても、カット部分からは赤錆の発錆が認められた。複合サイクル腐食試験は連続噴霧試験と比較すると乾燥工程があるため、より実環境に近い腐食試験とされるが、腐食環境を短時間に再現する方法であるため、自己修復機能を評価するには後述する暴露試験がより適切な評価方法であったと考えている。

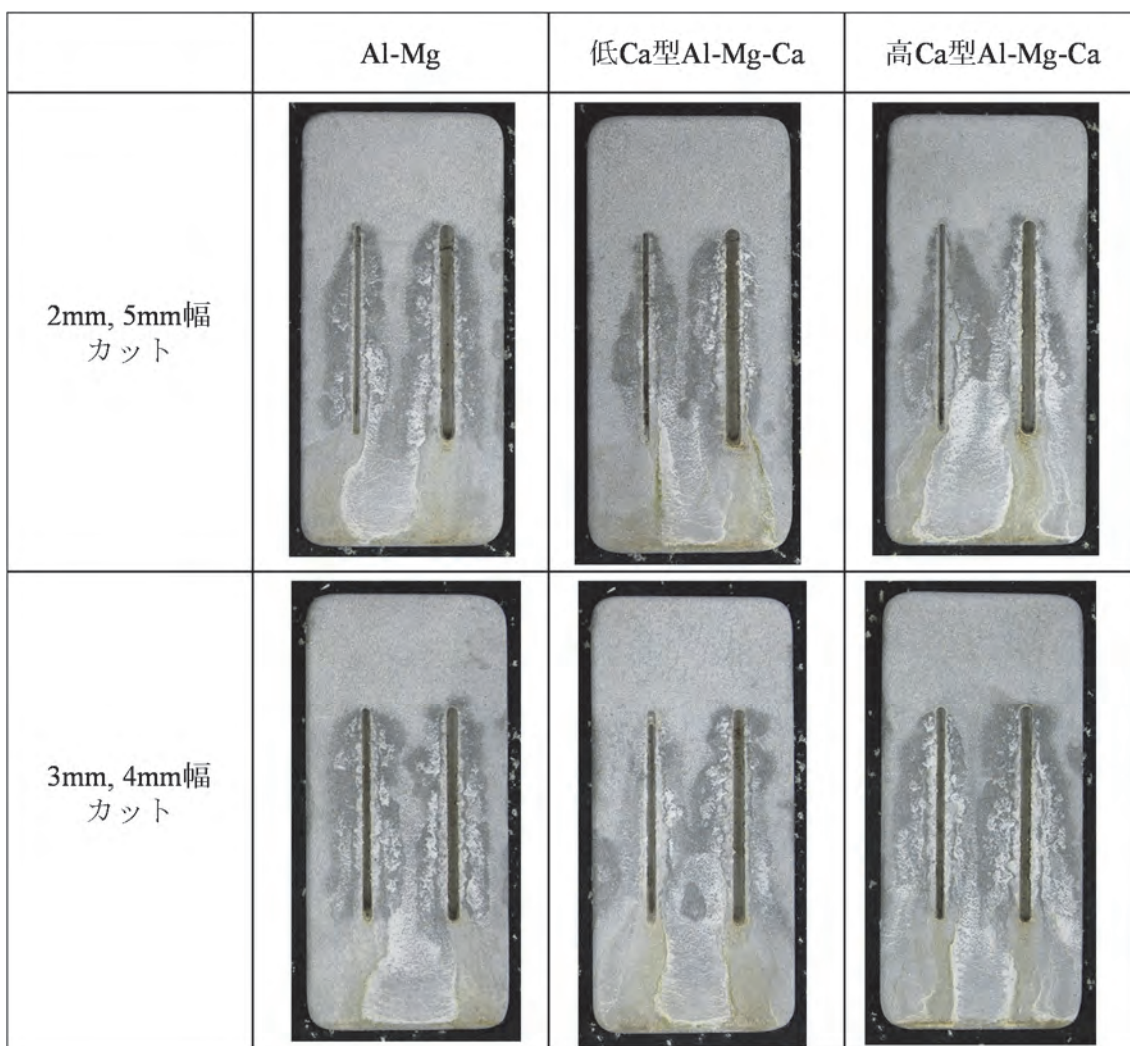


図4 CCT 1272 時間後 (212 サイクル)の腐食状況

#### 5. 溶射鋼管の暴露試験

防錆技術協会溶射部会では千葉県千倉の海洋暴露試験場にて港湾鋼構造物を想定した溶

射鋼管の暴露試験を実施している。防錆技術協会溶射部会で用いられている鋼管と同様の鋼管を用いて Al-Mg および低 Ca 型 Al-Mg-Ca 溶射皮膜を成膜し、千倉の海洋暴露試験場にて設置を行った。

鋼管の素地調整はブラストにより鋼道路橋防食便覧の素地調整規格 (Ra:8 $\mu$ m 以上、Rz:50 $\mu$ m 以上、除せい度:Sa3) に準じて行った。溶射方法にはフレーム溶射を用い、溶射皮膜厚さは 175 $\mu$ m とし、後処理の封孔は行っていない。図 5 に溶射鋼管の概要を示す。溶射皮膜には、漂流物の衝突による損傷を想定して、自己修復機能の確認を行うために、海上大気中、飛沫帯、干満帯に相当する位置に、それぞれ研削用ディスクグラインダーにて幅 1.5mm 程度のクロスカット状の人工傷を付けた。

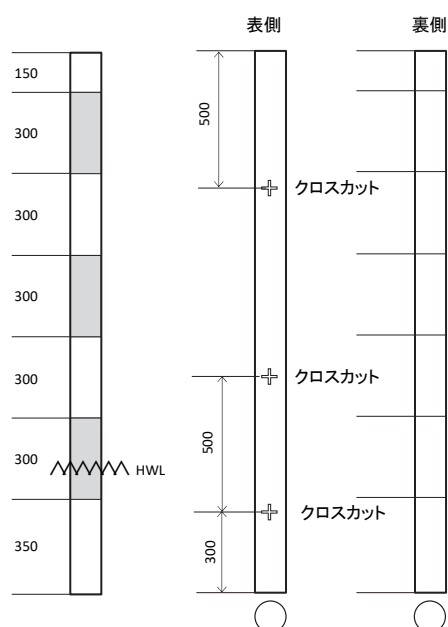


図 5 溶射鋼管の概要

図 6 に 21 ヶ月暴露後のクロスカット部の腐食状況を示す。ただし、干満帯の観察には鋼管の取り外しと洗浄が必要なため、干満帯については 12 ヶ月暴露後の状況を示す。Al-Mg および低 Ca 型 Al-Mg-Ca のいずれの溶射皮膜でもクロスカット部以外の全体にわたり赤錆の発生は見られなかった。クロスカット部にはいずれの溶射皮膜でも白色の腐食生成物の堆積による自己修復機能により赤錆の発生は認められなかった。低 Ca 型 Al-Mg-Ca 皮膜だけでなく、改めて従来の Al-Mg 皮膜は海洋環境において高い防食性と耐久性を有していることが確認された。ただし、最も腐食環境が厳しい飛沫帯に位置するクロスカット部では、Al-Mg と比べて低 Ca 型 Al-Mg-Ca のほうが、白色の腐食生成物の量は多く、緻密に堆積している。飛沫帯以外では Al-Mg 皮膜と比べて Al-Mg-Ca 皮膜の優位性は確認できないが、最も腐食環境が厳しい飛沫帯では自己修復機能の点で Al-Mg 皮膜と比べて Al-Mg-Ca 皮膜は優れていると思われる。







	海上大気中 21ヶ月暴露後	飛沫帯 21ヶ月暴露後	干満帯 12ヶ月暴露後
Al-Mg			
低Ca型Al-Mg-Ca			

図6 溶射鋼管のクロスカット部。

#### 4. 小型試験片の暴露試験

Al-Mg皮膜と比べてAl-Mg-Ca皮膜の優位性は飛沫帯での自己修復機能において確認された。そこで、飛沫帯での自己修復機能の詳細を調査するため小型暴露試験片を作製し、暴露試験を行った。基材にはSM490を用い、素地調整はブラストにより鋼道路橋防食便覧の素地調整規格(Ra:8 $\mu$ m以上、Rz:50 $\mu$ m以上、除せい度:Sa3)に準じて行った。溶射線材には表1で示したAl-Mg、低Ca型Al-Mg-Ca、高Ca型Al-Mg-Caの3種類を用い、溶射方法にはフレーム溶射を用い、溶射皮膜厚さは175 $\mu$ mとし、後処理の封孔は行っていない。

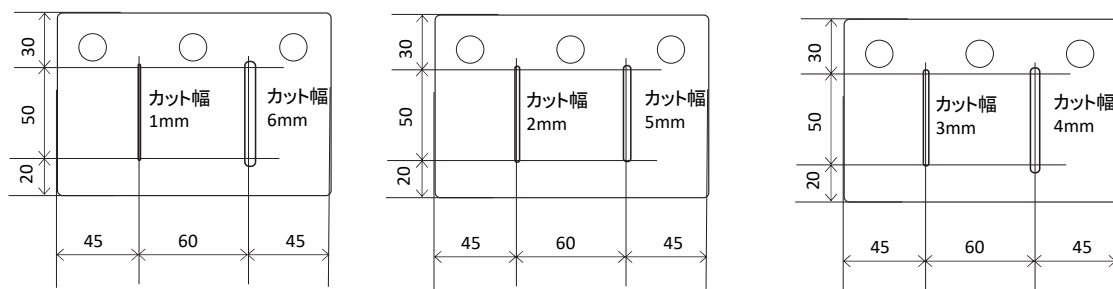


図7 小型暴露試験片の概要



図8 設置時の小型暴露試験片および溶射鋼管架台全体

図7に小型暴露試験片の概要を示す。小型暴露試験片には自己修復機能を調査するため、カット幅を変えた(1、2、3、4、5、6 mm)直線状の傷を付与した。ただし、低Ca型Al-Mg-Caについてはカット幅1、6 mmの試験を実施していない。図8に設置時の小型暴露試験片を示す。小型暴露試験片は海上大気中に近い飛沫帯に、溶射鋼管架台から取付け用の拡張アングルを付けて設置した。なお、アングルと小型暴露試験片は絶縁するため、樹脂製のワッシャーとボルトを用いて固定した。

図9に11ヶ月暴露後のカット部の腐食状況を示す。いずれの溶射皮膜でもカット部以外の全体にわたり赤錆の発生は見られなかった。いずれの溶射皮膜でもカット幅2mmまではカット部に明瞭な赤錆は観察されず、溶射鋼管の飛沫帯でのクロスカット部と同じ状況となった。しかし、カット幅3mm以上になると赤錆がカット部で観察され、かつ、Ca添加によって赤錆の量が異なっていた。Al-Mg皮膜ではカット幅が広がるほど赤錆は顕著となるが、低Ca型および高Ca型Al-Mg-Ca皮膜ではカット幅が広がっても赤錆の量は増えていない。カット幅が5mm以上になるとCa添加の影響は明確であり、Ca量が増加するにつれ赤錆の量が減少している。特にカット幅6mmでのAl-Mg皮膜と高Ca型Al-Mg-Ca皮膜での赤錆の量の違いは顕著であり、Al-Mg皮膜と比べて高Ca型Al-Mg-Ca皮膜の優位性を明確にできた。したがって、飛沫帯での幅5mm以上という大きな損傷に対して、Al-Mg皮膜と比べて自己修復機能に優れ、海洋環境に適した高Ca型Al-Mg-Ca溶射皮膜を開発することができた。


















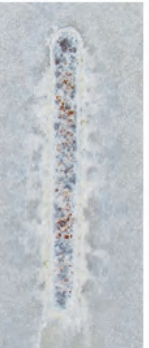
	カット幅 1 mm	カット幅 2 mm	カット幅 3 mm	カット幅 4 mm	カット幅 5 mm	カット幅 6 mm
Al-Mg						
低Ca型 Al-Mg-Ca						
高Ca型 Al-Mg-Ca						

図9 飛沫帯に設置された11ヶ月暴露後の小型暴露試験片のカット部

## 6. まとめ

本研究では飛沫帯での幅5mm以上という大きな損傷に対してAl-Mg皮膜と比べて自己修復機能に優れることから、新設港湾構造物に適した高Ca型Al-Mg-Ca溶射皮膜を開発することができた。開発した高Ca型Al-Mg-Ca溶射線材の溶射施工性は良好であり、また、高Ca型Al-Mg-Ca皮膜はAl-Mg皮膜と同程度の密着強度の信頼性を有している。暴露試験により従来のAl-Mg皮膜は海洋環境において高い防食性と耐久性を有していることが改め

て確認された。そのため、複合サイクル腐食試験および暴露試験における海上大気中、干満帯のいずれにおいても Al-Mg 皮膜と Al-Mg-Ca 溶射皮膜との防食性の違いは見られなかった。Al-Mg 皮膜に比べて Al-Mg-Ca 皮膜が優位性を示すのは、飛沫帯での幅 5mm 以上という大きな損傷における自己修復機能に限定される。ただし、港湾構造物では台風時などの漂流物の衝突により皮膜が脱落することが多く、最も腐食環境の厳しい飛沫帯で高い自己修復機能を有する高 Ca 型 Al-Mg-Ca 皮膜は港湾構造物での長期使用に資する溶射皮膜として期待される。

#### 謝辞

暴露試験は一般社団法人日本防錆技術協会溶射部会および関西ペイント株式会社の協力を得て実施しており、関係者各位に感謝の意を表す。また、本研究は一般社団法人日本鉄鋼連盟の鋼構造研究・教育助成事業において実施した。ここに感謝の意を表す。

#### 参考文献

- [1] 足立振一郎, 井上博之, 上杉徳照, 東健司, 植野修一: Al-5Mg合金溶射皮膜における添加元素が引張密着強度に及ぼす影響, 溶射, 53, 103-105 (2016).
- [2] 足立振一郎, 上杉徳照, 井上博之, 東健司: 複合サイクル腐食試験による Al-5Mg-0.15Ca 溶射皮膜の評価, 溶射, 54, 55-57 (2017).