

酸化物系セラミック溶射皮膜の耐海水防食試験

輸送高度化研究領域 新材料利用研究 G *植松 進
芝浦工業大学工学部 須貝雄一郎, 高崎 明人

1. 緒言

現在, 鋼構造物の防食技術において塗装やメッキなどの表面処理が広く使われてきている. 従来の重防食塗装技術に比較してコストの面で不利であった亜鉛, アルミニウムなどの防食溶射は種々の長期暴露試験が行われており, 最近, 高速道路における海浜の橋梁などへの施工例が出てきているが, いずれ皮膜材料の消耗と共に防食効果が低下することを考慮しなければならない. そのため, 使用の際には皮膜の貫通気孔をなくし, かつ初期の皮膜の溶け出しを押さえる方法として, 樹脂による封孔処理が行われている. そこで本研究では溶射材料にセラミックスを用いて, 後処理に封孔処理を行わずとも十分な防食効果を発揮し海洋環境の長期暴露に耐えうる, 防食性に優れたメンテナンスフリーの溶射皮膜を創製することを目的とした. さらにセラミックス溶射皮膜による防食メカニズムについても考察した.

2. 実験方法

基材には軟鋼を用い, Table 1 に示す条件で各種セラミックス材料を大気中プラズマ溶射 (APS: Atmospheric Plasma Spraying) を行った. 溶射トーチには溶射粉末内部供給型の plasmadyne 製 SG-100 を使用し, 溶射材を適度な熔融状態にするために溶射距離, パウダー供給量, キャリアガス量を変化させ, 防食性皮膜に最も適した条件を探した. 大気プラズマ溶射後の試験片に対して溶射皮膜部分以外を樹脂により保護し, 人工海水 (アクアマリン) により液中浸漬と溶液噴霧による皮膜部分の腐食試験を行った. さらにこれらとは別に, 港湾空港技術研究所で海洋環境暴露試験を行った.

溶射皮膜で被覆した鋼基材の腐食防食特性は, 目視観察及び, 光学顕微鏡, 低真空走査電子顕微鏡 (Low Vacuum Scanning Electron Microscope: LV-SEM) により表面・断面について調べた. さらに X 線回折, EDS によるマッピングもあわせて行った. また腐食防食特性を電気化学的に計測するため, ポテンシostat を用いてアノード分極測定を行った.

Table 1 Plasma spraying parameters.

| | |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Powder | $Al_6Si_2O_{13}$, Al_2O_3 , TiO_2 , $ZrO_2 \cdot ZrSiO_4$ |
| Primary Gas : Ar | 50 (L/min) |
| Secondary Gas : He-H ₂ | 11 (L/min) |
| Powder Gas : Ar | 4 (L/min) |
| Voltage | 40 ~ 45 (V) |
| Current | 600 ~ 700 (A) |
| Spraying Distance | 60 ~ 120 (mm) |
| Traverse | 1 ~ 8 |

3. 実験結果及び考察

3.1 人工海水浸漬試験

Fig. 1 は腐食試験後の各種セラミック溶射皮膜の表面写真である. 浸漬試験では $Al_6Si_2O_{13}$ (以下 Mullite と記す) が最も変化が少なく防食性も高いことがわかる. この皮膜の特徴は膜厚 50 μm 程度でもほぼ腐食を抑えることが可能であること, 赤錆の発生が他の皮膜に比べ少なく, 錆が発生した場合でも成長速度は遅かった. また 1 週間ほどで腐食が落ち着く傾向がある. 次いで良い結果を示したのは Al_2O_3 である. 膜厚が 150 μm 以上あるものは数日後でも錆の発生が目視できない程度に腐食の進行が抑制されていた. TiO_2 系では導電性を持つために, わずか 2 時間で全体にわたって錆び始め, ZrO_2 系では気孔やマイクロクラックから湧き出すように赤錆が発生した.

Fig. 2 は腐食試験後の断面 SEM 写真であるが, これより錆の発生形態が推測できる. Fig. 2(a) の Mullite では錆が堆積層の隙間とその三重点に存在するが, Fig. 2(b) の Al_2O_3 では粒の隙間に多く存在し皮膜全体に分布している. また Fig. 3 の両皮膜の X 線回折結果から Al_2O_3 では α の Al_2O_3 結晶相であるが, Mullite 溶射皮膜では Mullite 相は極僅かしか検出できず, そのほとんどが溶射中に生成した Al_2O_3 相と非晶質相からなっている. これらの Mullite 皮膜では, 非晶質



Fig. 1 Photographs of the coatings after an artificial-sea-water immersing corrosion test. From the left to Mullite, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 and $ZrSiO_4$.

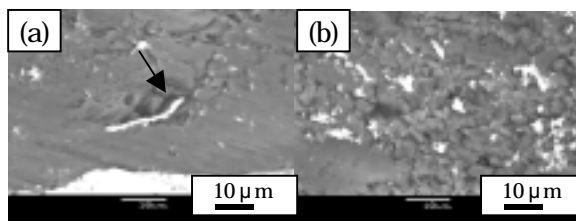


Fig. 2 SEM images of cross sections of (a) Mullite, (b) Al₂O₃.

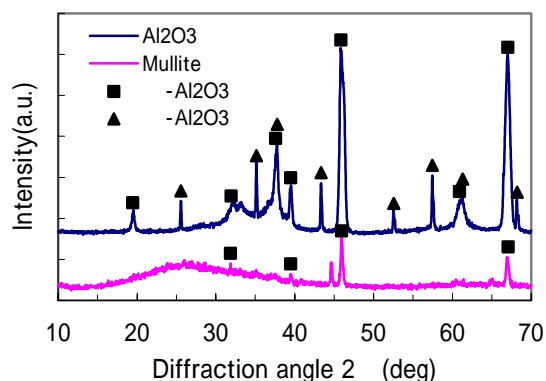


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of coatings.

相が多く存在することで Al₂O₃ 皮膜に比べ気孔が少なく、皮膜表面から進入した溶液は狭く、長い経路を通ることになる。また基材から発生した錆も狭幅の気孔を通ることによって内壁に付着し、皮膜表面に現れにくい構造になったものと考えられる。

Fig. 4 は基材のみと被覆したものについてのアノード・カソード分極曲線を示す。この図からターフェルプロットを行い(Fig. 4 の破線)、電極反応の速度論的パラメータの算出を行った。基材と皮膜の面積は同一にしている。その結果、基材のみの腐食電流は 10 μA/cm² 程度であるのに対して Mullite は 1 μA/cm² 以下と 1 桁以上低い電流密度を示していることがわかる。また Al₂O₃ は約 2 μA/cm² となることから、ともに防食性をもつといえる。しかし、鉄の腐食電位(-440mV)後の分極曲線形状が類似していることから基材の軟鋼が反応していることがわかる。Mullite では腐食電流が非常に小さいのは、皮膜に気孔が少なくその大きさも小さいため、アノードで発生した錆が気孔を閉塞させ、カソード側の酸素の供給を抑制されることにあると考えられる。

3.2 人工海水噴霧試験

水中に比べ酸素の供給が容易に行われるため、最も厳しい環境とされている。浸漬試験では高い防食性が認められた Mullite にも中心付近にぼんやりとした赤錆が目視できた(Fig. 5(a))。Al₂O₃ 系は浸漬試験同様 Mullite に次いで良い結果を示したが Mullite とは逆に外側から錆びてきていた

(Fig. 5(b))。特筆すべき結果としては基材側に Mullite を約 100 μm、表面側に Al₂O₃ を約 100 μm 溶射した皮膜表面には錆がほとんど確認できなかったことである(Fig. 5(c))。これは上層に Al₂O₃ 皮膜が存在することにより下層の Mullite 以下の腐食が抑制されたものと考えている。

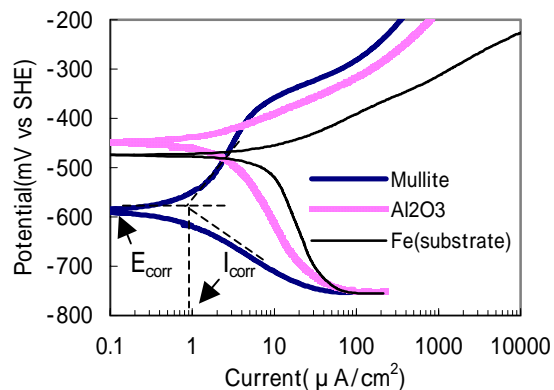


Fig. 4 Anodic polarization patterns of coatings.

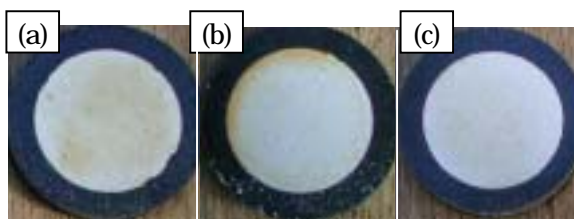


Fig. 5 Photographs of the coatings after an artificial-sea-water spraying corrosion test of (a)Mullite, (b)Al₂O₃, (c) Mullite & Al₂O₃.

4. おわりに

防食性をもつ金属溶射皮膜では安定した犠牲陽極作用を溶射材料自身もたせる必要がある。しかし、セラミックスを用いた場合は、導電性がなく環境遮断能力の高いものを用いることが有効である。すなわち、大きな貫通気孔の存在は致命的になるため、皮膜は膜厚が厚いことよりも、薄くとも緻密な方が防錆に適している。さらに効果的に非晶質相が加わることで開気孔量が減り、腐食電流を大幅に下げることが期待できるものと考えている。

Mullite 溶射皮膜では以上のことに加え、鉄の腐食領域より卑な電位に保つための安定な電気化学作用が生じ、これが耐食性に大きな影響を与えているようである。この解明が今後の課題である。

謝辞

本研究を進めるにあたり、人工海水のほか実海水を用いて耐食性試験を実施しているが、その際港湾航空技術研究所の浜田材料室長並び、同研究所関係者にお世話になった。深く感謝いたします。