

(論文)

海水中の Al-Zn 溶射皮膜の腐食挙動

橋本郁郎*・田中敏行*・久本 淳*・新開光一**

*技術開発本部・材料研究所 **都市環境・エンジニアリングカンパニー・機器技術部

Corrosion Behavior of Al-Zn Spray Coatings in Seawater

Ikuro Hashimoto・Toshiyuki Tanaka・Jun Hisamoto・Koichi Shinkai

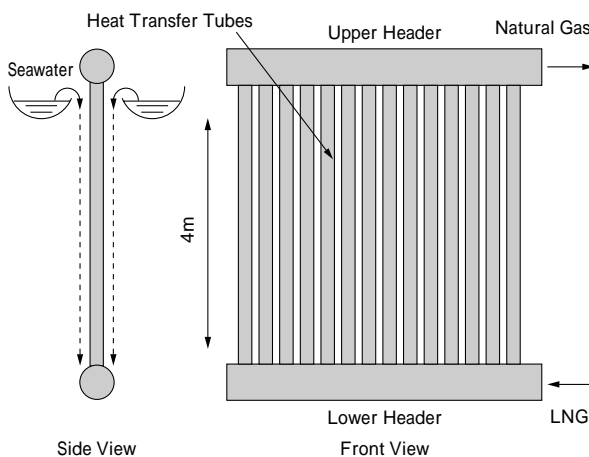
The corrosion behavior of Al-Zn alloys (Zn: 2, 6 and 15wt%) was investigated to improve the spray coatings used to protect the Open Rack Vaporizers (ORV) from seawater. In term of peeling, Al-15wt%Zn showed superior resistance to peeling than Al-2wt%Zn. Electrochemical measurements indicated that peeling may be due to localized corrosion at voids in the coating. The Al-15wt%Zn also had the advantage of stabilizing corrosion potential and the effective range of sacrificial anodes. Therefore, Al-15wt%Zn promises to yield a much better protective coating than conventional Al-2wt%Zn.

まえがき = 液化天然ガス (LNG) は都市ガス原料あるいは発電用燃料として利用されている。LNG は石油、石炭とくらべて CO_2 、 NO_x の発生が少なく SO_x もまったく発生しないクリーンなエネルギーである。また埋蔵量が多く地域的偏りがないため供給も安定していることから需要が増加しており¹⁾、現在も受入れ基地の建設が計画されている。LNG 基地では気体の約 1/600 の体積である約 160 の液化天然ガスをタンクに貯蔵し、必要量を加熱して気体として供給している。この気化器のなかでもっとも多く使用されている方式がオープンラック式気化器 (ORV) である。

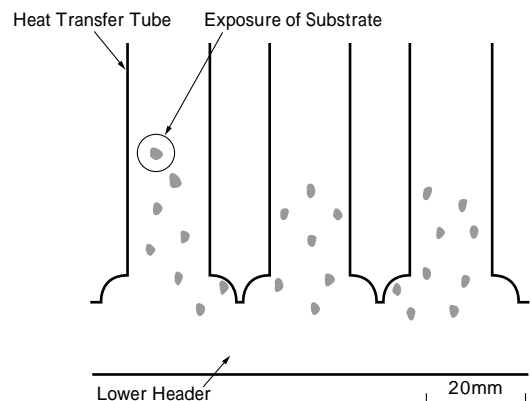
ORV は基地周辺に豊富にある海水を熱源としているため、Al 合金製伝熱管の海水腐食対策として Al-Zn 合金の溶射が適用されているが、使用環境によっては伝熱管の腐食損傷が問題となる場合がある。そこで、皮膜の長寿命化を目的として各種組成の Al-Zn 溶射皮膜の電気化学挙動を調査し、防食効果に及ぼす Zn 濃度の影響を検討した。

1. ORV の構造と損傷形態

ORV の構造を第 1 図に示す²⁾。上部より熱源となる海水を伝熱管外面に散水して伝熱管内の LNG を加熱気化し、上部ヘッダから天然ガスが供給される。伝熱管外面



第 1 図 オープンラック式気化器 (ORV) の概略
Fig. 1 Composition of open rack vaporizer



第 2 図 Al-Zn 溶射皮膜剥離部の外観
Fig. 2 Appearance of peeling off of Al-Zn spray coating

の Al-Zn 溶射には基材と海水の接触を防止する効果と基材の一部が露出した場合に周辺の容材が溶出して基材を防食する効果(犠牲陽極効果)を期待している。しかし、溶射皮膜の一部が消失し、さらに犠牲陽極効果の低下した結果と思われる基材の腐食損傷が海水流速の大きい伝熱管下部で観察される場合がある(第 2 図)。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は Zn 量 2 wt% および 15wt% の 3 種類の Al-Zn 合金溶射を施した A5083 基板であり、ガスワイヤフレーム法により厚さ 200 μm の溶射皮膜を形成した。溶射前にアルミナグリットによるブラスト処理をおこなった。

2.2 エロージョン腐食試験

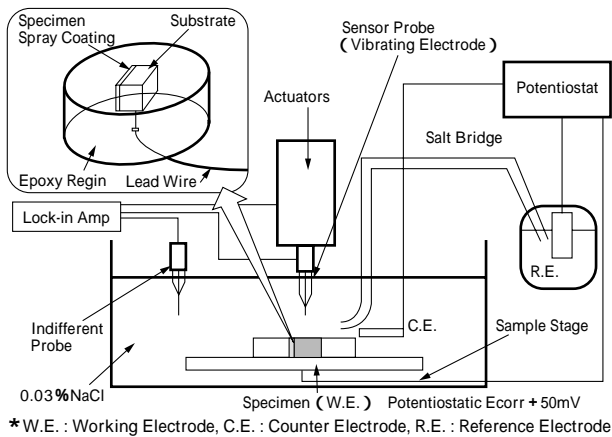
Al-Zn 溶射の腐食挙動を ORV 使用時の環境を模擬したエロージョン腐食試験によって評価した。試験液は人工海水をもちい、温度 278K、流速 8m/s とした。また、試験中に浸漬電位を測定した。

2.3 分極曲線

温度 278K の人工海水中のアノード分極曲線を測定した。電位は自然電位より $3.3 \times 10^{-4} \text{V/s}$ で走査した。

2.4 腐食電流分布

溶射皮膜と Al-Mg 基板を含む断面上の腐食電流分布を走査振動電極法 (SVET) により定電位分極状態で測



第3図 走査振動電極法による腐食電流分布測定の概略
Fig. 3 Schematic drawing of current distributions measurement by SVET

定した。第3図に測定装置の構成と測定用試験片を示す。測定試験片は溶射皮膜の剥離あるいは皮膜中の空隙を通しての海水の浸透によって、溶射皮膜と基板が海水を介して電池を形成する状態を模擬したものである。

海水では導電性が高く測定が困難であったため³⁾、試験液は298Kの0.03%NaCl水溶液とし、試験片はポテンショスタットにより浸漬電位より50mV貴な電位に制御した。

2.5 電位分布

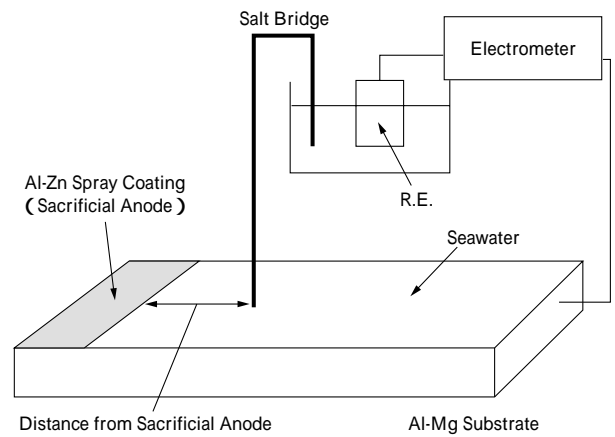
前述のように長期間の使用中には溶射皮膜の腐食による部分的な膨れあるいは剥離が発生し、基板が直接海水に曝される可能性がある。この状態で残存している周囲の溶射皮膜は犠牲陽極として作用して露出した基板を防食することが期待される。溶射皮膜の犠牲陽極としての効果を評価するために部分的にAl-Znが溶射されたAl-Mg基板の電位分布を測定した。第4図は電位測定方法の概略図である。塩橋の先端を試験片表面に接触させて0.5~3mmの厚さの海水中での各位置の試験片電位を測定した。水膜の厚さは面積と供給した海水の体積より換算した。厚さ0.5mmの場合は水膜厚さのばらつきや測定中の水分の蒸発あるいは塩橋の接触が測定値に影響して安定した電位がえられなかったため、水膜厚さ3mmの測定値を基にパラメータを求め伝送線モデル⁴⁾⁵⁾による計算で電位分布を求めた。

3. 実験結果および考察

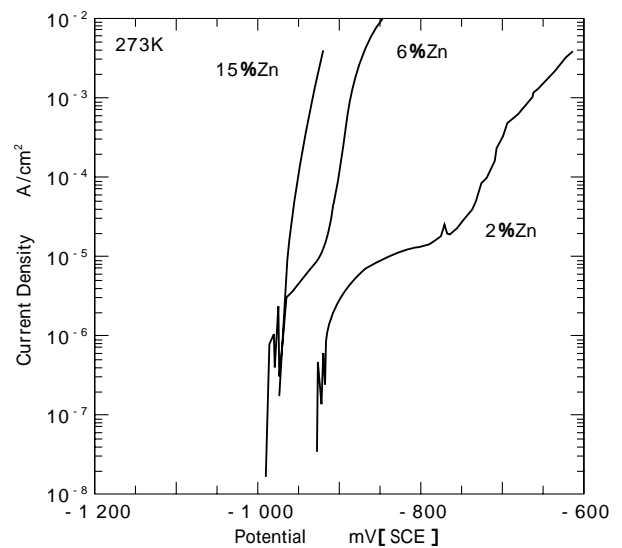
3.1 溶射皮膜の防食寿命

1週間のエロージョン腐食試験においてAlの酸化物と思われる白色の腐食生成物が認められた。2週間後にはAl-2%Zn溶射には膨れが認められたが、Al-6%ZnまたはAl-15%Zn溶射には3週間後も異常は認められなかった。この膨れは剥離の前段階と推察される。

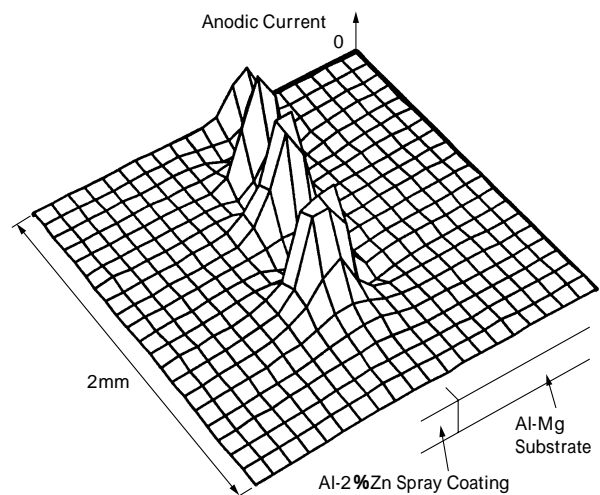
Al-2%Znにおいてはこの白色の腐食生成物は膨れの中央となる位置に発生している。このことから膨れは溶射皮膜と基板の界面での腐食反応による腐食生成物の体積膨張または水素ガスの発生によるものと推察される。溶射皮膜は多孔質であり内部に海水が侵入すると考えられ、溶射表面が不動態化すると、表面がカソード、内部の空隙あるいは基板との界面がアノードとなり局部腐食



第4図 電位分布の測定方法
Fig. 4 Schematic drawing of potential distributions measurement



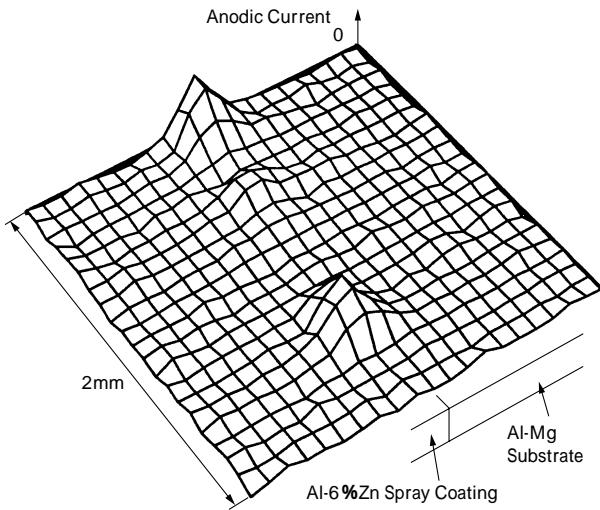
第5図 海水中のAl-Znの分極曲線
Fig. 5 Polarization curves of Al-Zn alloys in seawater



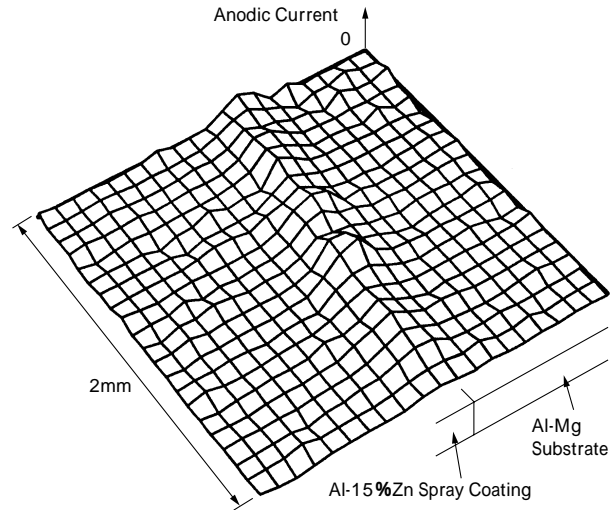
第6図 Al-2%Zn断面の腐食電流分布
Fig. 6 Distribution of corrosion current on the cross section of Al-2wt%Zn spray coating

が発生する可能性がある。しかし、Al-6%ZnあるいはAl-15%Znにおいては腐食生成物はAl-2%Znと同様に点在するが膨れには至らない。これは不動態皮膜の形成および界面の腐食挙動がZn含有量に依存することを示唆している。

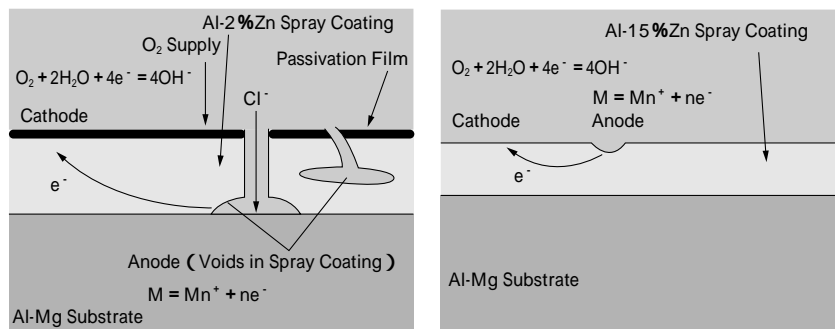
第5図のアノード分極曲線はAl-2%Znは不動態化する



第7図 Al-6%Zn 断面の腐食電流分布
Fig. 7 Distribution of corrosion current on the cross section of Al-6%Zn spray coating



第8図 Al-15%Zn 断面の腐食電流分布
Fig. 8 Distribution of corrosion current on the cross section of Al-15%Zn spray coating



第9図 海水中の Al-Zn 溶射皮膜の腐食
Fig. 9 Corrosion in Al-Zn spray coating in seawater

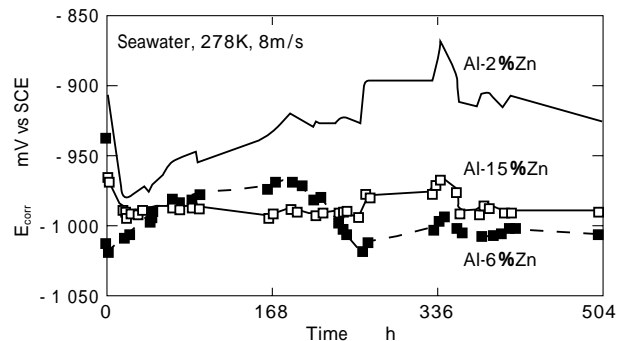
る傾向があることを示している。Al-15%Zn は不動態化がほとんど認められず、Al-6%Zn その中間的な挙動である。

第6図はSVETによるAl-2%Zn溶射試験片断面の腐食電流分布の測定結果である。局部腐食によるピーク電流が主に溶射皮膜と基板の界面から検出された。これに対してAl-6%Znでは位置による腐食電流の変動は小さくなり(第7図), さらにAl-15%Znではほぼ均一に腐食反応(第8図)が起きていることがわかる。

実機の腐食状況および上記実験結果より推定したAl-Znの腐食機構の模式図を第9図に示す。Al-2%Znは海水中で表面の不動態化により表面と皮膜中の空隙とが酸素濃淡電池を形成すると考えられる。そこで皮膜自体の局部腐食で密着性が低下し、腐食生成物の体積膨張が膨れあるいは剥離を引き起こすと推定される。この挙動は酸素飽和濃度が高く、供給が促進される条件、すなわち低温、高流速環境で促進される。いっぽう、Al-15%Znは不動態化する傾向が小さいため、酸素還元反応の起きる表面から溶解する。このため皮膜内部の腐食を促進する酸素濃淡電池は形成されない。この結果、Al-15%Znは海水中では全面に腐食するが、剥離は起きにくく保護皮膜としての寿命はAl-2%Znより長いことが期待される。Al-6%Znは不動態化する傾向はあるもののAl-2%Znよりは酸素濃淡による腐食は小さいと推定される。

3.2 犠牲陽極効果

第10図は海水中のAl-Zn溶射皮膜の腐食電位の経時変化である。Al-2%Znの腐食電位は変動し、基板であ



第10図 Al-Zn 溶射皮膜のエロージョン腐食試験中の腐食電位
Fig. 10 Corrosion potential of Al-Zn spray coatings during erosion corrosion test

る Al-Mg 合金の電位である -750mV[S.C.E.]に接近することがある。いっぽう、Al-6%Zn および Al-15%Zn は500時間以上の浸漬時間で安定した十分に卑な電位であった。長期間の電位の安定性の違いも海水中の溶射皮膜表面の不動態化挙動の違いによると考えられる。

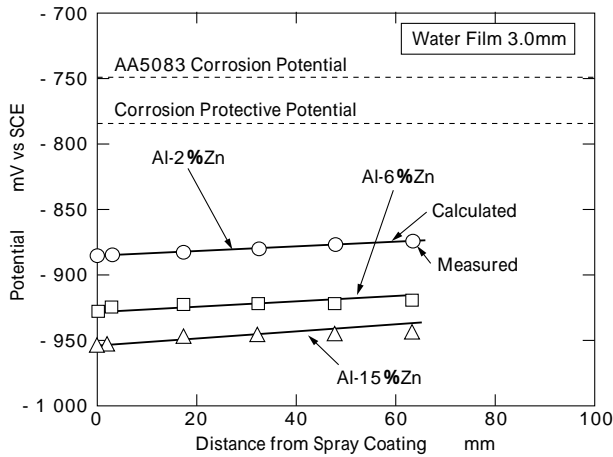
第11図は一部が3.0mmの水膜が存在するときに、Al-Znで溶射されたAl-Mg基板上的電位の実測値および伝送線モデル⁴⁾⁵⁾によって求めた計算値である。水膜内の電流*I*と電位*E*については式(1),式(2)が成立し、一般解は式(3)のようになる。

$$dI = -E \cdot w \cdot dz \cdot R^{-1} \dots\dots\dots (1)$$

$$dE = -I \cdot dz \cdot t^{-1} \cdot w^{-1} \dots\dots\dots (2)$$

$$I = A \cdot \exp\{(-i^{-1} \cdot R^{-1})^{1/2} \cdot z\} + B \cdot \exp\{(-i^{-1} \cdot R^{-1})^{1/2} \cdot z\} \dots\dots\dots (3)$$

境界条件を $z = \infty$ のとき $I = 0$, $z = 0$ のとき $E = E_s$ とす



第11図 一部に Al-Zn 溶射した A5083 基板上的電位分布 (水膜: 3.0mm)

Fig. 11 Potential distribution on partially sprayed AA5083 substrate (thickness of water film: 3.0mm)

ると電位分布 E は z の関数として式(4)のようになり、分極抵抗 R は第 11 図に示した実測値を式(4)に代入し、値を求めたところ $0.66 \cdot m^2$ であった。

$$E = E_b + (E_s - E_b) \cdot \exp(-z \cdot t^{-1} \cdot R^{-1}) \dots \dots \dots (4)$$

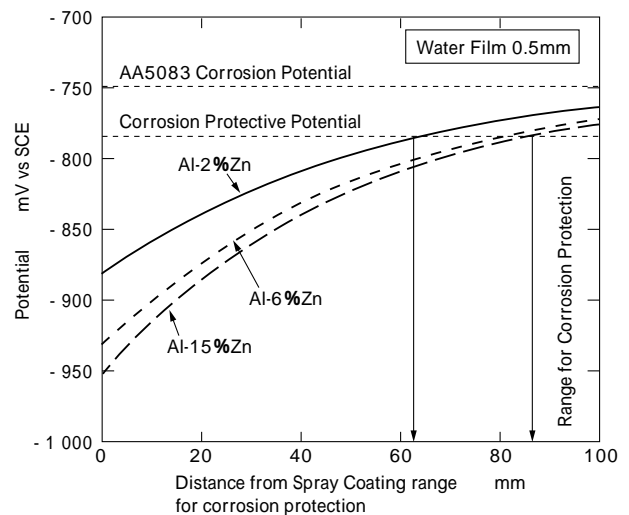
ここで

- E_b : 基板単独の腐食電位
- E_s : 溶射単独の腐食電位
- : 海水の比抵抗
- z : 溶射皮膜からの距離
- t : 水膜厚さ
- R : 基板の分極抵抗
- A, B : 定数

である。

第 12 図は式(4)から求めた海水が 0.5mm の厚さの場合の電位分布である。第 11 図および第 12 図中の防食電位は防食に必要な電流密度を $5 \mu A \cdot cm^{-2}$ と仮定して Al-Mg 基板のカソード分極曲線より設定した。犠牲防食が有効な範囲は Al-2%Zn 溶射では 62mm, Al-6%Zn 溶射では 81mm, Al-15%Zn 溶射では 86mm となり、これら合金の中では Al-15%Zn がもっとも広い防食範囲をもつことがわかる。

以上の実験結果では Al-2%Zn 溶射は剥離が起きる可能性があるが、剥離後も Al-Mg 基板に対する犠牲防食として作用すると予測される。しかし、実使用環境では流量の変動などによって、より防食範囲が縮小されることもあり、また、基板の表面が直接海水に接した際に固形浮遊物やキャビテーションによって損傷を受け活性化することもある。活性化表面では電位は $-1400mV [S.C.E.]$ となることもあり、Al-Zn 合金の電位に保たれていても溶解が進むことがある。とくに低温ではいったん破壊された不動態皮膜の修復に時間がかかるため、活性化時



第12図 一部に Al-Zn 溶射した A5083 基板上的電位分布 (水膜: 0.5mm)

Fig. 12 Calculated potential distribution on partially sprayed AA5083 substrate (thickness of water film: 0.5mm)

間が長くなると予測される。そこで、基板の消耗を最小にするために、防食被覆としては剥離が起きにくく、犠牲陽極としてより広範囲に効果があり、より卑な電位であることが望ましく、これら 3 種類の合金の中では Al-15%Zn が防食被覆としてもっとも適していると考えられる。

むすび = 電気化学手法による実験室的検討により ORV の海水中の腐食機構が明らかになり、防食方法として Al-15%Zn 溶射が有効な方法と期待されることがわかった。ORV は電力、ガスの供給にかかわる公共性の高い設備であり、計画的な建設、運転、補修の要求が強い。そこで、剥離や犠牲防食の低下による不測の損傷の起きにくい Al-15%Zn 溶射は防食方法としてとくに適している。すでに実プラントで Al-15%Zn 溶射を使用して、従来の Al-2%Zn 溶射よりも良好な防食性能がえられている。今後も新設時の適用のほかに、溶射皮膜が消耗した既設の機器の補修にも適用して、実機での有効性を確認する予定である。

参 考 文 献

- 1) 可児行夫: 火力原子力発電, Vol.50, No.10 (1999) p.1227.
- 2) 林 浩一ほか: 神戸製鋼技報, Vol.111, No.4 (1991) p.41.
- 3) 篠原 正: 第 83 回腐食防食シンポジウム資料, (1990), p.11.
- 4) 田中敏行ほか: 第 197 回日本材料学会腐食防食部門委員会資料 (1997) p.19.
- 5) 加藤健志ほか: 住友軽金属技報, Vol.35, No.1, 2 (1994) p.65.