亜鉛アルミナ混合の Cold Spray 工法におけるアルミナの防食機能に関する電気化学特性

琉球大学(現新日鐵住金㈱) 正会員 〇加藤祐介 琉球大学 正会員 下里哲弘 琉球大学 正会員 田井政行 琉球大学 正会員 有住康則 琉球大学 正会員 押川渡

<u>1. はじめに</u>

既設鋼橋の鋼桁端部に対する防食補修工法として提案さ れている技術の1つに、低圧低温型金属溶射(Cold Spray; 以後 CS と記載) 技術を応用展開した CS 工法がある^{1),2)}. CS 工法は、亜鉛とアルミナの混合粉体を固相状態のまま超 音速で鋼基材に衝突させることで, 残存さびを有する鋼基 材に対しても強固な密着力を有する亜鉛皮膜を形成可能な 技術である. そのため, 構造上完全な除錆が困難である桁端 部のような狭隘箇所に対しても高い防食性能を発揮できる ことが期待されている.筆者らはこれまでに、残存さびを有 する鋼基材に対する CS 工法の基礎的な性能(成膜性能,防 食性能)について検討し、亜鉛粉体とアルミナ粉体を適正に 配合することで強固な密着力が発揮されること、2種ケレン 程度の残存さびを有する鋼基材に対しても溶融亜鉛めっき と同程度の防食性能(犠牲防食性能)を発揮可能であること を明らかにした^{1,2)}. そこで今回, CS 工法におけるアルミ ナ粉体の防食面での機能を明確化することを目的に、CS 工 法により生成した亜鉛皮膜の電気化学特性を調査した.

2. CS 工法のアルミナが電気化学特性に及ぼす影響

<u>2.1 試験ケースおよび条件</u>

試験ケースおよび条件を表1に示す.本試験ではCS工法 により生成した皮膜自体の電気化学特性を把握するために, 新材の普通鋼板(ブラスト処理)に対してCS施工を実施し た.使用した粉体は,亜鉛アルミナ混合粉体(重量比;Zn: Al₂O₃=60:40)と亜鉛粉体とした.両ケースの皮膜の深さ方 向における特性を把握するために,CS工法により約1000µm の皮膜形成を行い,その試験片に対し表面研磨(#800仕上 げ)により皮膜厚さを約500,250µmに調整した.

2.2 分極曲線測定

前述した各試験片に対して、3mass%NaCl 溶液中(大気解 放条件,室温平均20°C)にて分極測定を実施した.分極測 定は3電極セルを使用し、参照電極には銀塩化銀電極(飽 和KCl)、対極には白金電極を用いた.分極測定の電位掃引 速度は1mV/sとし、安定後の自然電位からアノード方向、 カソード方向に分極させた.



図1 CS工法における亜鉛アルミナ複合皮膜と亜鉛皮 膜の分極曲線(3mass%NaCl溶液中,大気解放条件)

2.3 CS 皮膜の分極挙動

各試験片の分極曲線測定結果を図 1 に示す.大気解放条 件下では、いずれのケースにおいてもアノード分極挙動は 概ね一致した. 亜鉛のカソード分極挙動では,約-1.1V vs. Ag/AgCl より貴な電位域では酸素還元反応、それより卑な 電位域では亜鉛の酸化皮膜の還元反応が現れる³⁾. 溶射まま (研磨無)のCS 皮膜では、両ケースともに酸素還元反応が 大きくなる傾向が認められたが、表面研磨することで酸素 還元反応が次第に抑制された. 亜鉛アルミナ混合粉体によ り生成した CS 皮膜では、皮膜厚 500µm まで表面研磨する ことで酸素還元反応が著しく抑制され、皮膜厚 250µm の場 合と同程度のカソード分極挙動を示した.一方, 亜鉛粉体に より生成した CS 皮膜では、皮膜厚 500µm までは酸素還元 反応が大きくなる傾向が認められたが、皮膜厚 250µm まで 表面研磨すると両ケースのカソード分極挙動は概ね一致し た. そこで, CS 皮膜の深さ方向においてカソード分極挙動 に差異が生じた原因を明らかにするために、分極測定後の 皮膜表面形状をレーザー顕微鏡により分析した.本分析は

CS 皮膜	鋼材	CS 皮膜の表面状態	皮膜厚(µm)
亜鉛アルミナ複合皮膜	普通鋼板	溶射まま(研磨無)	1000
$(Zn: Al_2O_3 = 60:40)$	(ブラスト)	表面研磨(grade #800)	500, 250
亜鉛皮膜	普通鋼板	溶射まま(研磨無)	1000
$(Zn: Al_2O_3 = 100:0)$	(ブラスト)	表面研磨(grade #800)	500, 250

表1 試験ケースおよび条件

キーワード: Cold Spray 工法,鋼桁端部,防食補修,電気化学特性

連絡先:〒660-0891 兵庫県尼崎市扶桑町1-8 Tel:06-7670-5878

溶射まま(研磨無)と表面研磨(皮膜厚:250µm)のCS皮 膜にて実施した.皮膜表面形状の分析結果を表 2 に示す. なお,表中にはレーザー顕微鏡により分析した皮膜表面状 態,面積比(表面積/投影面積)を示し、カソード分極測定 結果(図1)から得られた酸素拡散限界電流密度 i₁0[,]も併せ て示す. 溶射まま (研磨無) の CS 皮膜は, 表面研磨した CS 皮膜に比べて表面粗さが大きく、表面積が3~4倍程度増加 した.これは、in⁰の増加比率と概ね一致しており、溶射ま まの CS 皮膜の酸素還元反応は表面積の拡大に伴い著しく 増加されたと考えられる. 溶射ままの CS 皮膜では, 亜鉛ア ルミナ複合皮膜に比べて亜鉛皮膜の表面積が 1.09 倍増加し たのに対し、iL⁰は1.25倍増加しており、表面積の増加比率 に比して i_L^Qの増加比率の方が大きくなる傾向が認められ た.ここで、溶射ままの両ケースの皮膜の断面観察結果を図 2 に示す. 亜鉛皮膜では、亜鉛アルミナ複合皮膜に比べて、 皮膜内部の気孔が多く存在しており、iL⁰は CS 皮膜の表面 積と開気孔の影響を受けていると考えられる. 表面研磨 (皮 膜厚: 250um) した CS 皮膜では、両ケースにおいて表面積 と iL⁰は概ね一致していたことから, 両ケースの気孔率も同 程度であると考えられる.これらの結果から,亜鉛粉体に比 べて亜鉛アルミナ混合粉体により生成した CS 皮膜は、特に 皮膜上層(表面)から中間層にあたる皮膜内部の気孔率が低 下し、酸素還元反応が抑制されたと考えられる. Chavan4)ら は、CS により生成した亜鉛皮膜内部に気孔が存在すると、 溶液が気孔内に浸透し、皮膜内部にて腐食が進行すること

を電気化学特性および腐食断面観察に基づき考察している. 本研究の場合, 亜鉛アルミナ混合粉体により生成した CS 皮 膜は, 亜鉛粉体により生成した CS 皮膜に比べて皮膜構造が 緻密化するため, 皮膜内部への溶液の浸透も抑制されると 考えられる. そのため, 亜鉛アルミナ混合粉体により形成し た CS 皮膜は, 亜鉛粉体により形成した CS 皮膜に比べて, 皮膜自体の耐食性が向上すると推測される. 今後, CS 工法 におけるアルミナが耐食性に及ぼす影響について, 別途検 討する予定である.

<u>3. まとめ</u>

本研究では、CS 工法におけるアルミナ粉体の防食面での 機能を明確化することを目的に、CS 工法により生成した亜 鉛皮膜の電気化学特性を調査した.その結果、CS 工法で用 いられる亜鉛アルミナ混合粉体中のアルミナは、皮膜構造 を緻密化するため酸素還元反応を抑制させることが明らか となり、CS 皮膜自体の耐食性を向上させる可能性があるこ とが判明した.

【参考文献】

1)下里哲弘,日和裕介,有住康則,山城慶:日本鋼構造協 会,鋼構造論文集, Vol.24, No.93, pp.65-72, 2017.3.

2)加藤祐介,下里哲弘,田井政行,有住康則,押川渡:第72回土木学会年次学術講演会,I-301,2017.

3) 鷺山勝, 平谷晃, 渡辺勉:鉄と鋼, Vol.77, No.2, pp.58-64, 1991.

4) N. M. Chavan, B. Kiran, A. Jyothirmayi, P. S. Phani, and G. Sundararajan: Journal of Thermal Spray Technology, 22, 463–470, 2013.







図2 CS 皮膜表面の断面観察結果 (a) 亜鉛アルミナ複合皮膜, (b) 亜鉛皮膜

-736-