

# 琉球大学学術リポジトリ

## 低温低圧型金属溶射を応用した鋼橋腐食部の防食性能回復法に関する研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 琉球大学 公開日: 2024-10-02 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 日和, 裕介 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/0002020616">http://hdl.handle.net/20.500.12000/0002020616</a>

博士(工学)学位論文

**Doctoral Dissertation of Engineering**

低温低圧型金属溶射を応用した  
鋼橋腐食部の防食性能回復法に関する研究

**Research on a method of restoring the corrosion  
protection performance of corroded steel bridges by  
applying low-temperature, low-pressure metal spraying**

2024年9月  
September 2024

日和 裕介  
**Yusuke Hiwa**

琉球大学  
大学院理工学研究科

**Graduate School of Engineering and Science  
University of the Ryukyus**


指導教員：教授 下里哲弘  
**Supervisor: Prof. Tetsuhiro Simozato**

論文題目：低温低圧型金属溶射を応用した鋼橋腐食部の防食性能回復法  
に関する研究

氏名：日和 裕介

本論文は、博士(工学)の学位論文として適切であると認める。

論文審査会

下里 哲弘 

(主 査) 下里 哲弘

有住 康則 

(副 査) 有住 康則

押川 渡 

(副 査) 押川 渡

## 概要

我が国では 1960 年代の高度経済成長期に膨大に建設された社会基盤施設の経年劣化が顕著になってきており、持続可能な社会基盤施設の維持管理が重要な課題の一つとなっている。その社会基盤施設の一つである鋼橋の維持管理上の課題として腐食があり、特に桁端部では、厳しい腐食環境下にあるため早期に激しく発生しやすい特徴がある。さらに、桁端部の構造的特徴で、部材交差部が多数存在することや、部材の位置関係により狭隘な空間となるため、良好な品質の防食施工が難しい部位が存在している。そのような箇所を起点として、早期の再腐食が生じやすいことも鋼橋の維持管理上の課題となっている。桁端部腐食が生じると、孔食や部材破断への進展が懸念され、鋼橋の安全性に影響を及ぼす支点部の座屈やウェブのせん断座屈を引き起こすリスクがある。したがって、厳しい腐食環境下で狭隘な作業空間においては高耐久な防食技術の開発の必要性が高い。

本研究では、強固な密着力を有する金属皮膜の形成が期待できる低温低圧型金属溶射技術 (Cold Spray 技術, 以下 CS) に着目し、鋼橋の防食技術へ応用した研究開発を実施した。本研究の CS 技術による鋼橋の防食研究開発コンセプトは、除錆と防食皮膜の両性能を同時に実現する技術開発を目指している。これを実現するために、ブラスト処理材に使用されるアルミナ粒子と鋼材よりも卑な電位を持ち犠牲防食作用が期待される亜鉛粒子を混合した混合粒子を使用している。

CS による防食の研究事例は、いくつか報告されているが、残存さび上に成膜された CS 皮膜に対する、密着メカニズムやその防食特性については研究事例が無く、その有用性を解明する課題がある。さらに、既設鋼橋の現場施工で適用された事例の報告もない。したがって、既設鋼橋の現場特有の施工条件に対する適用性や、桁端部の厳しい腐食環境下での耐食性について検証する課題もある。

そこで、本研究では、残存さびを有する鋼材に対する CS 皮膜の基本特性を明らかにする基礎実験を行った。初めに、新材や腐食材の様々な表面状態の基材上に、亜鉛とアルミナを混合した粉体による CS 皮膜を成膜し SEM 断面観察を行うことで、成膜メカニズムを明らかにした。そして、亜鉛とアルミナの配合比率をパラメータとして成膜厚さや密着力の評価を行うことで、さび面への CS 皮膜の成膜性能を明らかにした。さらに、複合サイクル腐食促進試験や CS 皮膜断面の緻密性評価を行うことで、さび面上の CS 皮膜の防食特性を明らかにした。

次に、実構造物特有の施工空間や施工能率などの施工条件を考慮して成膜した CS 皮膜について、基礎実験で得られた基本特性を基準として評価を行うことで、施工制約条件や CS 施工適用条件を明らかにした。そして、実際に腐食損傷が発生している鋼橋の桁端部に実施工を行い現場施工性の確認することで、実橋への現場適用性を明らかにした。さらに、長期間モニタリング調査を行い、防食効果の継続性や有効性を検証することで、実環境下における長期防食性を明らかにした。

## Abstract

In Japan, the aging of social infrastructure constructed in vast numbers during the period of rapid economic growth in the 1960s has become increasingly noticeable, and sustainable maintenance and management of social infrastructure has become one of the most important issues. Corrosion is one of the maintenance and management issues for steel bridges, which are one of the social infrastructure facilities, and is particularly likely to occur early and severely at girder ends due to the severe corrosion environment. In addition, the structural characteristic of the girder ends make it difficult to apply good quality corrosion protection because of the many member intersections and the narrow space created by the location of the members. The tendency for premature re-corrosion to occur at such points is also a maintenance challenge for steel bridges. Girder end corrosion may lead to pitting corrosion and member rupture, which may cause buckling at the fulcrum and shear buckling of the web, both of which can affect the safety of steel bridges. Therefore, there is a strong need to develop highly durable corrosion protection technology in narrow workspaces under severe corrosive environments.

In this study, research and development of anticorrosion technology for steel bridges was conducted focusing on low-temperature, low-pressure metal spray technology (cold spray technology, hereafter CS), which is expected to form metallic coatings with strong adhesion even under simple substrate preparation. The research and development concept for corrosion protection of steel bridges using CS technology in this study aims to develop a technology that simultaneously achieves both rust removal and corrosion protection coating performance. To achieve this, alumina particles, which are used in blast treatment materials, were mixed with zinc particles, which have a lower potential than steel and are expected to act as a sacrificial corrosion inhibitor.

Although there have been several reports on CS corrosion protection, there have been no studies on the adhesion mechanism and corrosion protection properties of CS films deposited on residual rust, and there is a need to clarify its usefulness. Furthermore, there are no reports of cases where the material has been applied to the on-site construction of existing steel bridges. Therefore, there is an issue of verifying the applicability to the site-specific construction conditions of existing steel bridges and the corrosion resistance of girder ends under severe corrosive environments.

In this study, basic experiments were conducted to clarify the basic properties of CS coatings on steel with residual rust. First, CS anti-corrosion coatings were deposited on various surface conditions of new and corroded materials, and SEM cross-sectional observations were performed to clarify the deposition mechanism. The performance of CS anticorrosion coatings on rust surfaces was clarified by evaluating film thickness and adhesion strength based on the ratio of Zn and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The corrosion protection properties of the CS anticorrosion coating on the rust surface were clarified by conducting cyclic corrosion acceleration tests and evaluating the densification of the cross section of the CS anticorrosion coating.

Next, the CS anti-corrosion coatings were evaluated based on the basic characteristics obtained in the basic experiments, taking into account the construction conditions such as construction space and construction efficiency specific to actual structures, to clarify the construction constraints and

CS application conditions. CS corrosion protection was applied to the girder ends of steel bridges where corrosion damage was actually occurring. The applicability to actual bridges was clarified by confirming the field applicability. In addition, long-term monitoring surveys were conducted to verify the continuity and effectiveness of the corrosion prevention effect, and the long-term corrosion prevention performance under actual conditions was clarified.

## 研究関連論文業績

- 下里哲弘, 且和裕介, 有住康則, 山城慶 : さび鋼板面に対するコールドスプレー法の防食皮膜形成に関する実験的研究, 日本鋼構造協会, 鋼構造論文集, 第 24 卷(第 93 号), pp.65-72, 2017.
- 且和裕介, 下里哲弘, 加藤祐介, 小野秀一, 木村雅昭, 中野麻衣子 : 腐食した鋼桁端部への Cold Spray 防食技術に関する実証, 構造工学論文集 Vol. 66A, pp.388-399, 2020.
- 且和裕介, 下里哲弘, 平野秀一, 木村雅昭, 中野麻衣子 : Cold Spray 防食技術の鋼桁端部環境における耐食性の実証, 鋼構造年次論文報告集, Vol.28, pp32 – 38, 2020.
- Yusuke Hiwa, Tetsuhiro Shimozato, Yoshiaki Tamaki : Denseness and Adhesion of Low-Pressure Cold Spray Coating to Corroded Steel Bridges, International Journal of Steel Structures, Vol.24 No.1, pp109 – 117, 2024.

## 目 次

第1章	序論	1
1.1	研究背景	2
1.2	既往の研究	5
1.3	研究目的	12
1.4	本論文の構成	13
1.5	参考文献	14
第2章	残存さび面への Cold Spray 皮膜の基本特性の解明	16
2.1	本章の目的	17
2.2	さび面への CS 皮膜の密着メカニズムの解明	18
2.2.1	使用した CS 機械と金属粒子	18
2.2.2	さび面への密着メカニズム検証試験方法	19
2.2.3	さび面に対する CS 皮膜の成膜条件の検証	20
2.3	さび面への CS 成膜性能の評価	32
2.3.1	配合比率別の膜厚及び密着力比較	32
2.3.2	残存さびに対する密着特性	33
2.4	さび面上での CS 皮膜の防食特性	40
2.4.1	さび面上での CS 皮膜の防食特性	40
2.4.2	CS 皮膜の緻密性	40
2.5	本章の結論	46
	本章の参考文献	47
第3章	Cold Spray 防食技術の鋼橋桁端部の施工条件に対する皮膜性能検証	48
3.1	本章の目的	49
3.2	狭隘な桁端部の施工条件に対する CS 防食技術の適用性及び性能検証	50
3.2.1	施工効率化のためのノズル径の検証	50
3.2.2	スプレー角度の検証	51
3.2.3	狭隘部施工の検証	52



3.2.4	施工時のノズル移動速度の向上による効率化の検証	53
3.3	本章の結論	62
	本章の参考文献	63
第4章	Cold Spray 防食技術の腐食鋼橋への現場実証実験	64
4.1	本章の目的	65
4.2	腐食した鋼桁端部における CS 防食技術の実証試験	66
4.2.1	沖縄県の沿岸部橋梁に対する実証試験結果	66
4.2.2	都市内高架橋に対する実証試験結果	85
4.3	鋼橋桁端部構造部位の腐食損傷の発生メカニズムに着目した CS 防食技術の耐食性の評価	91
4.3.1	沿岸部橋梁の施工後の外観モニタリング調査結果	91
4.3.2	都市内高架橋の施工後の外観モニタリング調査結果	109
4.3.3	鋼桁端部腐食に対する CS 防食技術の適用条件まとめ	116
4.3.4	今後の検討事項	116
4.4	本章の結論	118
	本章の参考文献	119
第5章	結論	120
	謝辞	124

# 第 1 章 序論

## 1.1 研究背景

近年、我が国では 1960 年代の高度経済成長期に膨大に建設された社会基盤施設の経年劣化が顕著になってきており、持続可能な社会基盤施設の維持管理が重要な課題の一つとなっている。その社会基盤施設の一つである鋼橋の維持管理上の課題として腐食がある。その中でも、鋼橋の腐食損傷は、図 1.1.1 に示すように、桁端部で早期に激しく発生しやすく、その理由は伸縮装置からの漏水や土砂堆積、桁端部の閉塞空間の湿気や塩分付着などがあり、厳しい腐食環境下にあるためである<sup>1)2)</sup>。

鋼橋の腐食損傷部の一般的な防食対策は、重防食塗装系への塗替えがあり、防食下地にはジンクリッチペイントや金属溶射の適用が挙げられる。その防食効果は、防食下地の皮膜が鋼材面と密着することで環境遮断と犠牲防食作用が発揮される。ジンクリッチペイントのような塗装系の密着機構は、含有溶剤と鋼素地の分子間引力である。一方、金属溶射は、金属粒子を加熱溶融し、微細な溶融金属粒子を鋼材表面に吹き付けた際の鋼材表面との機械的投錨効果および溶融溶射材料と鋼素地の分子間引力による密着である。そのため、防食皮膜と鋼材の密着を得るためには、ブラスト処理によりさび等の腐食生成物や水・塩分等の腐食促進因子の除去と粗面化処理が必要不可欠であり、それを十分な品質管理のもとに行わなければならない。しかし、桁端部の構造的特徴で、主桁、端横桁及び耐震補強部材などの部材交差部が多数存在することや、主桁下フランジと支承部あるいは橋台との位置関係で狭隘な部位となりやすい。狭隘な部位でのケレン作業は、素地調整面を直接目視することが難しいことや、適切な方向からの施工が出来ないこと、電動工具の歯が施工面に当たらないことが発生する。さらに、腐食が進行した鋼材面では、固着した非常に硬いさびが蓄積し、鋼材方向に深い凹凸形状で進行しているため電動工具では除去しきれない。これらのように、品質の良い素地調整や塗装の施工が難しい部位が存在している。特に古い橋梁では、桁端部付近の維持管理空間の配慮が行われていないことが多い。そのような箇所を起点として、塗装補修後に早期の再腐食が生じやすいことも鋼橋の維持管理上の課題となっている<sup>3)</sup>。

桁端部腐食が生じると最悪の場合、孔食や部材破断への進展が懸念され、鋼橋の安全性に影響を及ぼす支点部の座屈やウェブのせん断座屈を引き起こすリスクがある<sup>4)-10)</sup>。したがって、既設鋼橋を安全に長期間安心して使用するためには、腐食した部位のさびを完全に除去する技術開発、あるいは、ある程度の残存さびを許容できる防食技術の開発が求められる。

さびが残存した状態で防食技術適用の課題と要求性能を整理する。重防塗装を行った場合の課題として、①残存さび内の残留塩の影響で、浸透圧が高くなり塗膜内に水分を引き込み腐食因子が透過し塗膜下腐食が起きてしまうこと、②塗膜内部への水、酸素の透過により樹脂の酸化、結合の分解、架橋硬化が生じ塗膜内部結合の劣化が生じてしまうこと、③ジンクリッチペイントは塗料内に高濃度に亜鉛粉末が配合され塗料でありバインダー割合が低いいためさび面では密着力を得にくいこと、④さび部は絶縁体のため、電氣的導通を得られず犠牲防食効果が期待できず所定の性能が発揮されないことが挙げられる。同様に、金属溶射を行った場合の課題として、①鋼材側にアンカーパターンを形成しなければ、皮膜を形成することが出来ず鋼材に残存さびがある状態では成膜が困難であること、②適正

なアンカーパターンを形成しなければ防食皮膜を高密着が困難であること、③皮膜に空隙があるため、緻密性を高めるため適切な封孔処理が必要であることが挙げられる。これらの残存さび面に対する一般的な防食法での課題点から、残存さび上で高耐久な防食技術への要求事項を抽出すると、①防食面への高密着、②防食面上での成膜性、③腐食因子の透過防止（バリア効果）、④皮膜の内部劣化抑制、⑤犠牲防食作用による皮膜保護作用が必要となることが分かる。

このような課題に対して、既設鋼橋の桁端部に対する高耐久な防食技術を目指す研究開発が活発に実施されている。例えば、重度な局部腐食に対する素地調整方法の組み合わせによる防食性能向上の提案<sup>11)</sup>、アルミニウム・マグネシウム合金溶射技術<sup>12)・14)</sup>、アルミニウム・マグネシウムにカルシウムを添加した金属溶射合金<sup>15)</sup>の開発などの研究開発が行われている。これらの防食補修技術は、さびや塗膜を完全に除去することによる研究成果である。残存さびを有する状態下でも有効な防食技術については、いまだ有効な手法は、未開発である。

そこで、残存さびを有する状態下でも有効な防食技術を確立するため、強固な密着力を有する金属皮膜の形成が可能な低温低圧型金属溶射技術（Cold Spray 表面処理技術、以下 CS 図 1.1.2 参照）に着目し、鋼橋の防食技術へ応用した研究開発を実施した。ここで、CS 技術の概要は、1980 年代半ばにロシア科学アカデミーの A.Papyrin らによって考案され、金属粉体の融点・軟化温度より低温のガスを専用のノズルで加速させ、熔融させることなく固相状態のまま超音速で基材面に衝突させ、その金属粉体を塑性変形させることで基材面に密着・積層させる技術である。

本研究の CS 技術による鋼橋の防食研究開発コンセプトは、除錆と防食皮膜の同時施工を目指している。これを実現するために、ブラスト処理材に使用されるアルミナ粒子と鋼材よりも卑な電位を持ち犠牲防食作用が期待される亜鉛粒子を混合した混合粒子を用いた CS を適用することで、残存さびをある程度許容しながら強固な密着力を有する金属皮膜により防食性能を確保することを目指している。しかしながら、残存さび上に成膜された CS 皮膜に対する、密着メカニズムやその防食特性については検証された既往の研究事例が無く、その有用性を解明する課題がある。さらに、CS 技術の主な使用実績は、軍用機の補修やロケットの内燃機関の耐食皮膜、自動車用センサの導電部分など、軍事・宇宙分野から民生の産業応用まで幅広く報告されているが、既設鋼橋梁の現場施工での適用された事例の報告ない。したがって、既設鋼橋の現場特有の施工条件に対する適用性や、桁端部の厳しい腐食環境下での耐食性について検証する課題もある。

上記の CS 防食技術に対する 2 点の課題を明らかとし、既設鋼橋に適応可能で、残存さびを有する状態下でも高防食性と高耐久性を発揮する防食性能回復技術を確立することが求められている。



図 1.1.1 桁端部腐食事例

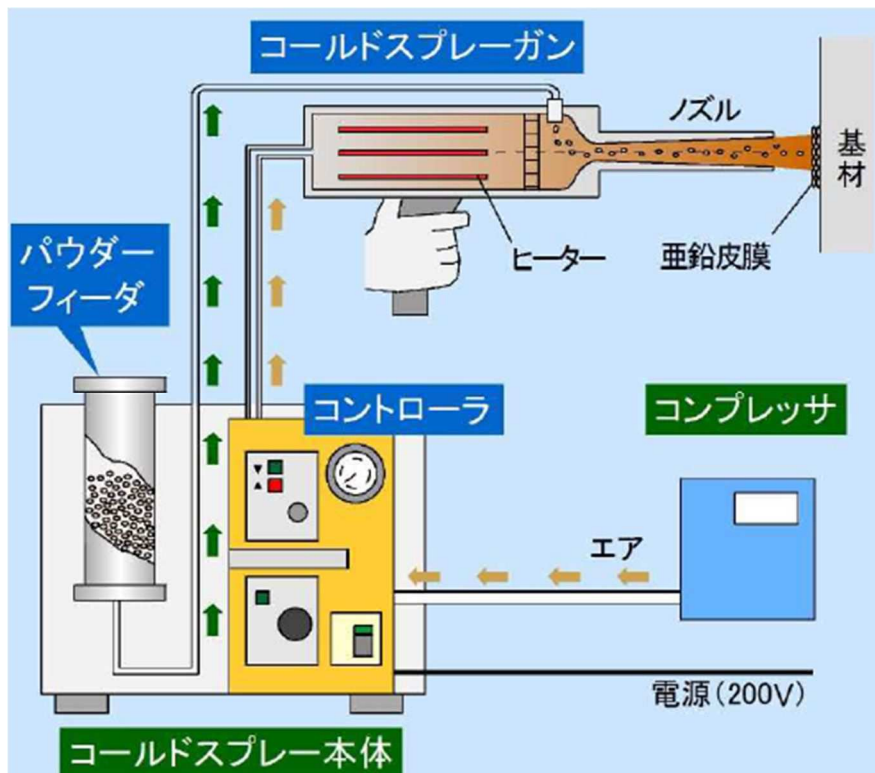


図 1.1.2 低温低圧型金属溶射技術概要

## 1.2 既往の研究

CS 技術に関する研究については、土木分野での研究事例はほとんどなく、主に機械分野の表面処理分野で盛んにおこなわれている。本論文に関連する既往研究は、以下 3 項目に大別する内容である。

- (1) CS 技術の粒子積層メカニズムの研究
- (2) CS 技術で生成した皮膜の応用分野に関する研究
- (3) CS 技術により成膜された皮膜の防食性に関する研究

### (1) CS 技術の粒子積層メカニズムの研究

CS 技術を腐食した鋼橋の防食技術へ応用展開する上で、最も重要となるのが、CS 粒子の積層メカニズムの理解である。CS 技術は、皮膜材料を溶かさずに成膜することのできる表面処理技術であるが、その粒子材料の密着メカニズムについては、様々な議論が行われている。特に、本研究に関連の深い既往研究について以下に内容を記す。

榑<sup>16, 17)</sup>は、CS による成膜原理は、数～数十ミクロンサイズの金属粒子を大気中で加速し、固相のまま基材表面に衝突させるとき、図 1.2.1 に示すような、粒子の飛行速度（臨界速度）を超えると粒子が基材上に付着する現象であり、密着の原理は、図 1.2.2 に示すような、粒子の高速衝突の際、粒子と基材（あるいはすでにできた皮膜）との界面付近で大きなせん断による塑性変形が生じ、かつこの変形と衝突による固体内の強い衝撃波の発生に伴い界面付近の温度も上昇し、膜状のジェットが押し出されていく過程で、粒子-基材、粒子-皮膜（付着した粒子）間で固相接合が生じていると報告している。

小川<sup>18)</sup>、市川ら<sup>19)</sup>は、低圧型 CS を用いた純 Al の成膜メカニズムおよび  $\text{TiAl}_2\text{O}_5$  セラミック粒子の最適スプレー条件に関する検討例を紹介し、金属である純 Al の成膜メカニズムは、自然酸化被膜が除去され、新生面が露出することにより活性な面が露出することで付着が起きていると報告している。この現象について、図 1.2.3 に示すような、CS 粒子衝突による粒子および基材の塑性変形と酸化被膜破壊機構を結論付けている。

菊池ら<sup>20)</sup>は、CS により形成した Cu-Cr 皮膜の組織、皮膜から採取した Cr 粒子の形状、粒度分布、基材上の単粒子の付着形態を評価して、粒子の付着・堆積挙動を検討し、その結果、Cr 粒子は変形の大きい Cu 粒子に捕捉されることによって皮膜内に残ることで、Cu-Cr 複合単粒子の成膜に有効であることを報告している。

福本ら<sup>21)</sup>は、CS で銅粒子と銅基材間に接合した界面においてアモルファス化した酸化皮膜層が残存していることが認められると報告しており、このような酸化物層が存在しても表面が活性状態であれば十分に密着が可能であることを報告している。

V.K.Champagne ら<sup>22)</sup>は、粒子付着要因に考えられる粒子の塑性変形については、アルミニウム基材に銅粒子を成膜した際に、粒子の衝突時に爆着圧接に代表されるような基材と粒子が波状にうねり、それぞれが微細に混合する層が形成されたメカニカルな結合の状態が確認され、粒子付着メカニズムへの寄与を報告している。

S.Yin ら<sup>23)</sup>は、CS 堆積後のアルミ合金 (Al6061-T6) 粒子表面に元々存在する酸化皮膜の変形挙動を有限要素解析により網羅的に解析し、シミュレーション結果より、高速衝撃中に酸化膜が破壊される可能性があることを報告し、基材の硬度、粒子速度、スプレー角度

が酸化膜の変形挙動と最終状態に影響を与えることを報告した。

Mostafa Hassani-Gangaraj ら<sup>24)</sup>は、図 1.2.4 に示すように、Laser-induced projectile impact test (LIPIT) と呼ばれるレーザー衝撃波を用いた単一微粒子高速衝突試験装置を開発し、CS 粒子が衝突し変形する様子を超高速度カメラで撮影することに成功した。この結果から粒子が変形し結合する様子やマテリアルジェットの出射まで可視化することに成功し、Ni,Cu, Al などの CS 粒子付着に必要な臨界速度を実験的に求めることにも成功している。

上記、既往の研究で考えられている CS 法による金属基材上への金属付着メカニズムをまとめる。一つ目の要因として考えられるのは、CS 材料粒子が衝突した際の運動エネルギーがもたらす大きな塑性変形が挙げられる。材料粒子の塑性変形に影響を与える要因として、材料粒子の硬度や粒子速度がある。二つ目の要因として考えられるのは、材料粒子表面の酸化被膜が破壊・除去された活性新生面の結合が挙げられる。活性新生面の露出には、材料粒子の塑性変形も大きく寄与し、衝突時の変形で表面の酸化被膜が大きく除去されることが固相金属同士の結合を可能としている要因であると考えられている。

## (2) CS 技術で生成した皮膜の応用分野に関する研究

CS 皮膜は、様々な産業での活用が増えつつある。CS 皮膜の応用分野の事例について紹介されている既往の論文について、以下に内容を記す。

榎<sup>16)</sup>は、CS の商用レベルで公開されている適用例を報告している。以下に、CS 皮膜の応用分野を示す。①自動車用鋼板への亜鉛コーティング、②マグネシウムの防食用アルミニウム合金皮膜、③スパッターのターゲット、④金属ニアネットシェイプ部材の作成（航空宇宙分野）、⑤電磁波遮蔽用銅皮膜、⑥溶接部への腐食防止亜鉛皮膜、⑦高温耐食コーティング、⑧ガスタービン翼の補修検討、⑨ブレード材の塗布、⑩医療機器部材への適用、⑪ダイヤモンドブレード、⑫二次電池用負極材料の電極化、⑬パワーモジュール用放熱基盤の銅、⑭窒化アルミ基盤への銅電極パターンの形成が報告されている。

桑嶋ら<sup>25)</sup>は、CS 技術の畜産、酒造分野への応用を報告している。光触媒材料を応用した空気抗菌装置の開発として、CS 法での光触媒材料成膜した事例を紹介している。木質バイオマス燃焼器への適用事例として、CS 法による高温木質燃焼灰腐食に有効な新しいコーティング材料および成膜技術の開発事例を紹介している。図 1.2.5 に示すような、ふっ素樹脂離型膜の成形用金型への適用事例として、ふっ素樹脂の薄膜を薄層で金属金型の表面へ成膜することで撥水性を付加させ、プラスチック材料の金型からの離型性を高めた事例を紹介している。

Karthikeyan J ら<sup>26)</sup>は、図 1.2.6 に示すような、電気および熱の分野での CS 技術の応用事例を紹介している。CS 技術は、プロセスによって引き起こされる酸化が存在しないため、導電性が向上する可能性があるとし、アルミニウムおよびアルミニウム合金コーティングは、スペースシャトル固体ロケットブースターおよびその他の修理/改修(航空宇宙)、航空機構造に使用される部品およびプレートストックの修理/回収(航空機産業)、ケーシングの修理/改修(ガスタービン)のための応用が研究されていることを紹介している。

X. Zhou ら<sup>27)</sup>は、CS は医療分野への応用を報告しており、よく知られた生体適合性材料であるハイドロキシアパタイト (HAP) 【インプラントと骨の間の骨の成長を刺激するだけでなく、インプラントと骨の間の結合強度も向上させることが実証された材料】を、HAP

の完全性を損なうことなく多くの基材に堆積するために使用されていることを報告している。

上記の通り、CS 技術の応用事例として、自動車や電気関連の産業や、宇宙・航空事業、生物・医療事業など幅広い産業で実装されて応用活用されている技術である。

### (3) CS 技術により成膜された皮膜の防食性に関する研究

耐食性の高い金属粒子を用いた CS 皮膜による表面処理によって、基材の耐食性を高めている研究事例が数多くある。耐食性皮膜を生成するための条件や、耐食性評価のための腐食促進試験結果についてまとめられている。特に、本研究に関連の深い既往研究について以下に内容を記す。

羽鳥ら<sup>28)</sup>は、図 1.2.7 に示すような海洋近傍鉄鋼構造物の腐食部補修に向けて、レーザーケレンと亜鉛の CS の組み合わせによる手法の適用性を検討している。腐食部をディスクグラインダーケレン（2 種ケレン）とレーザーケレンを行った試験片では、レーザーケレンした試験片のほうが 2 倍以上厚い亜鉛皮膜は得られ、168 時間の塩水噴霧試験後においても皮膜-基材界面は良好な密着性を維持していたことを報告している。塩水噴霧試験後の亜鉛皮膜の表面には絶縁性の  $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$  の生成が確認され、この化合物が表面を覆うことで基材の酸化還元反応の抑制し基材の防食に寄与していると報告している。

Zhipo Zhao ら<sup>29)</sup>は、図 1.2.8 に示すような海洋大気中での腐食防止のため、CS 技術により Zn-Al 複合コーティングを Q235 鋼上に成膜し、コーティングの微細構造と腐食挙動を走査型電子顕微鏡(SEM)、X 線回折(XRD)、塩水噴霧試験および電気化学実験を行い、2400 時間の中性塩水噴霧腐食試験(3.5%塩化ナトリウム溶液の腐食媒体を使用)により、CS による Zn-Al 複合コーティングが優れた耐食性を有する結果であったことを報告している。

Fernando Santos da Silva ら<sup>30)</sup>は、ブラスト処理した鋼基材上に Al コーティングと、研削した軟炭素鋼上に Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティングし腐食特性を評価し、電気化学的試験結果は、Al 及び Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、緻密な皮膜構造により 2000 時間以上の浸漬時間にわたって基板を保護することを示し、塩水噴霧試験結果では、3000 時間耐えることを報告している。

S. M. Hassani-Gangaraj ら<sup>31)</sup>は、数々行われた腐食防止のための CS 研究論文についての評論を示しており、優れた金属材料の堆積、不動態層の形成、電気化学的防食による優れた耐食性を示す CS の適用について検証し報告している。

上記の通り、各研究者によって、CS 皮膜に耐食性の検証が行われており、どの結果も CS 皮膜による表面処理によって基材耐食性を高める結果が得られている。ただし、既往の研究事例はすべて、基材の表面状態は鏡面処理かブラスト処理が施された面への CS 皮膜の成膜事例であるため、本研究で目指す、さびが残存した状態における防食性能回復技術については、研究されていない。また、既往研究で検証されている CS 皮膜は、工場や施設内で成膜された試験体での評価であり、橋梁構造物のような屋外で施工姿勢も確保しにくい中での成膜条件とは異なっている。橋梁構造物の現場実装を目指すためには、新たな検討が必要不可欠である。



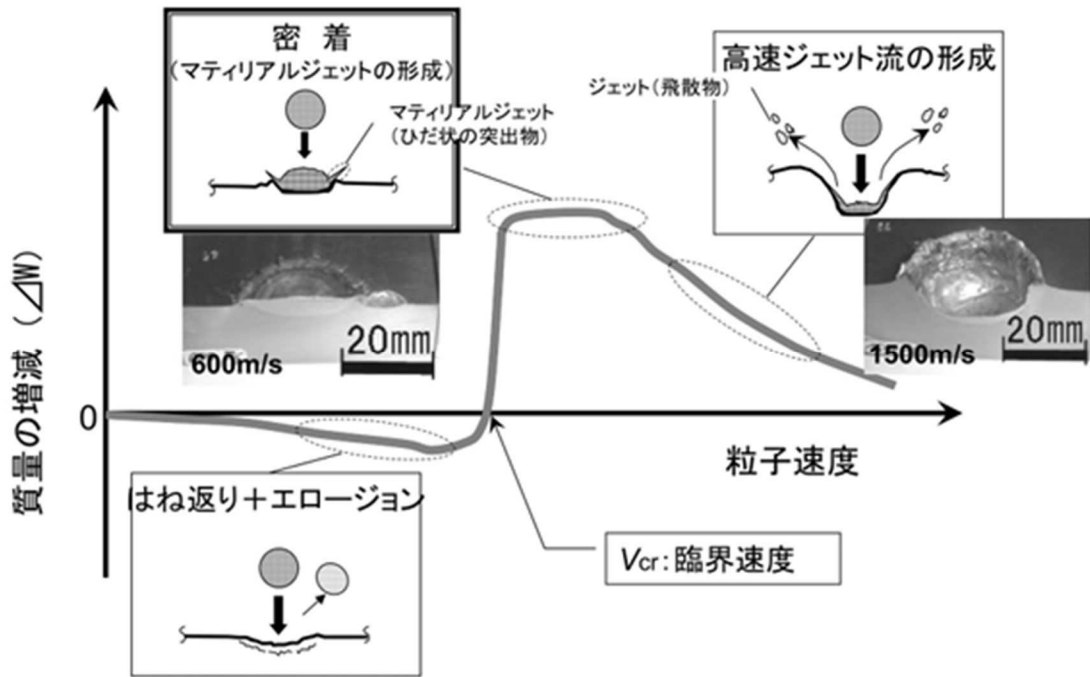


図 1.2.1 コールドスプレーにおける臨界速度の概念<sup>16)</sup>  
 : 写真は 20 mm の銅球を鉄鋼基材へ衝突させた CS 模擬実験

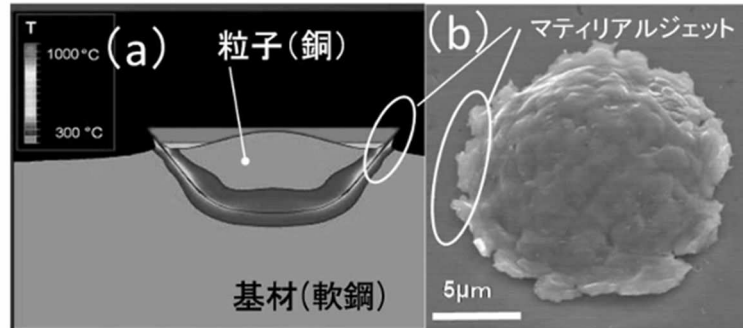


図 1.2.2 銅粒子の軟鋼基材への付着状況<sup>16)</sup>

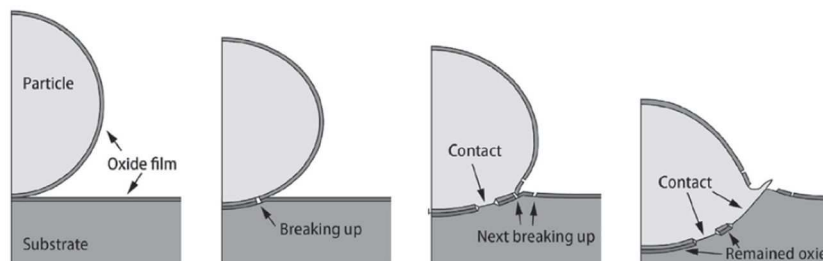


図 1.2.3 CS 粒子衝突による粒子および基材の塑性変形と酸化被膜破壊機構<sup>19)</sup>

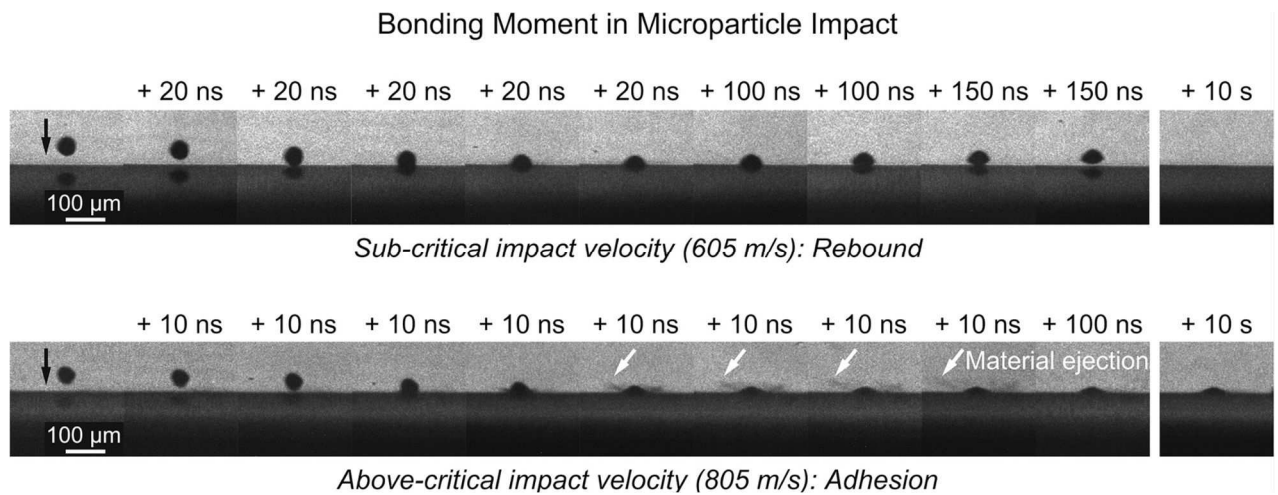


図 1.2.4 Laser-induced projectile impact test: LIPIT と呼ばれるレーザー衝撃波を用いた単一微粒子高速衝突試験装置による CS 粒子が衝突し塑性変形するまでの様子<sup>24)</sup>

- (a) 45  $\mu\text{m}$  の Al 粒子が 605 m/s で Al 基板に衝突する様子
- (b) 45  $\mu\text{m}$  の Al 粒子が 805 m/s で Al 基板に衝突する様子

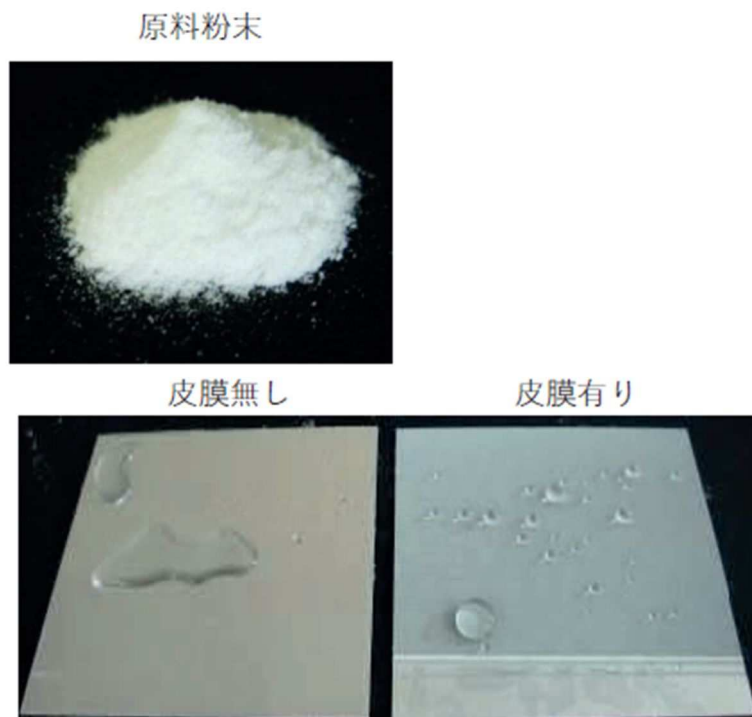
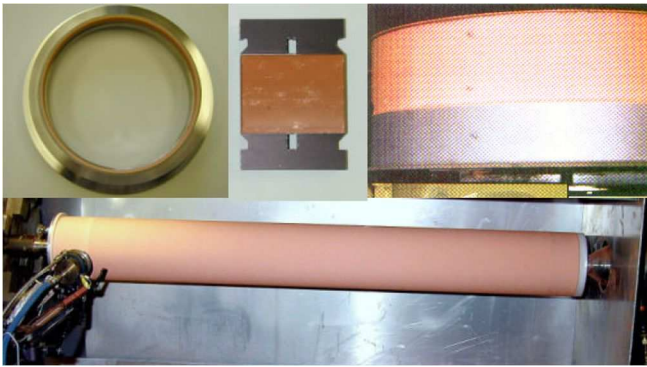


図 1.2.5 CS 皮膜のふっ素樹脂離型膜の成形用金型への応用<sup>25)</sup>

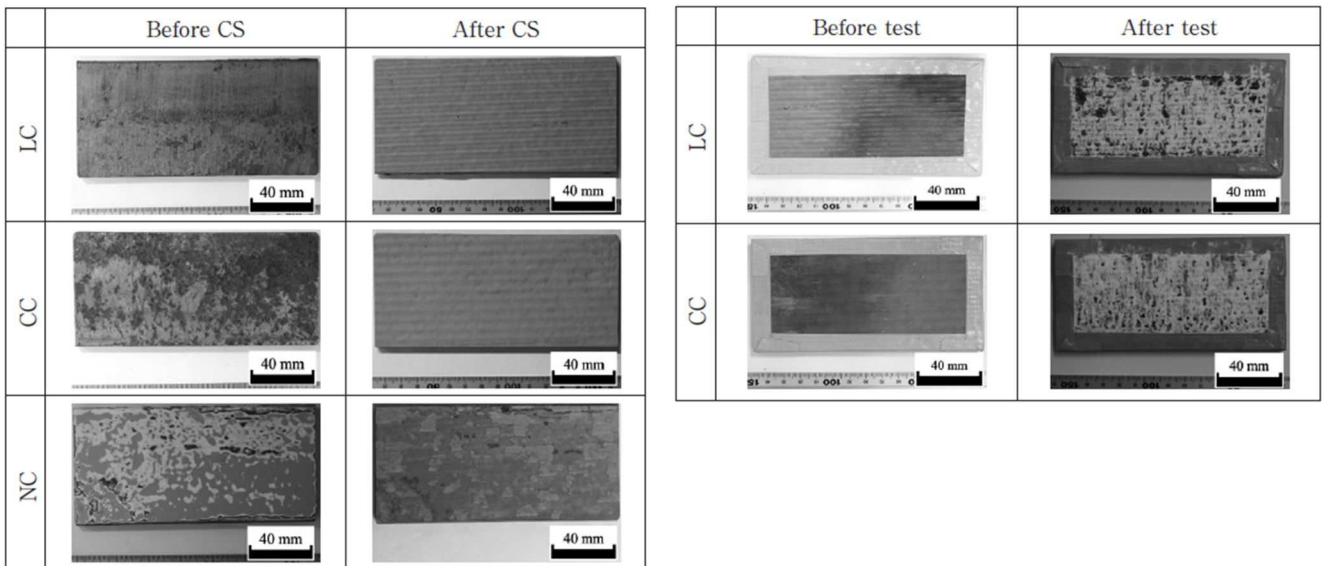


Typical Cold Sprayed Coatings



Cold Spray Produced Bulk Forms

図 1.2.6 電気および熱の分野での CS 技術の応用事例 <sup>26)</sup>



LC:レーザーケレン, CC:2種ケレン, NC:ケレンなし(塗膜有り)

図 1.2.7 レーザーケレンによる下地処理と CS 法の組み合わせの提案 <sup>28)</sup>

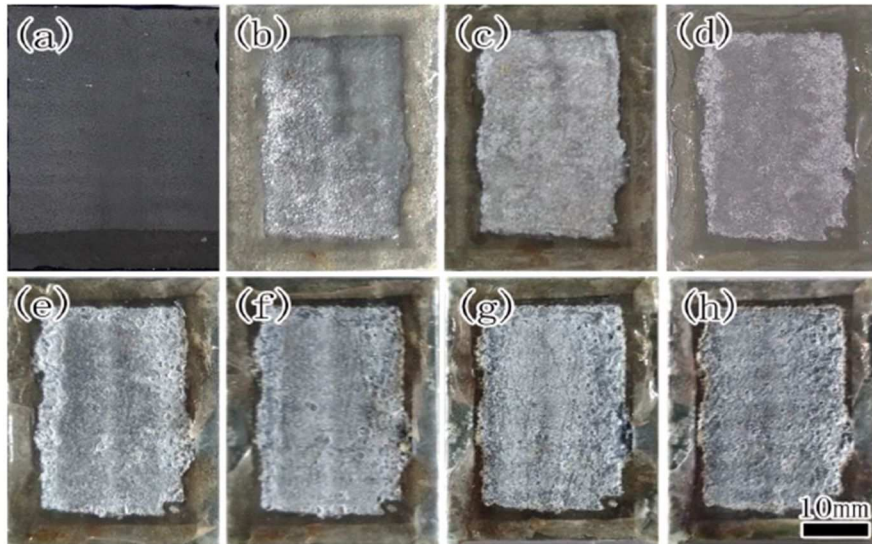


図 1.2.8 Zn-Al コーティングの塩水噴霧試験結果<sup>29)</sup>  
(a)0days,(b)10days,(c)15days,(d)25days,(e)50days,(f)100days,(g)150days,(h)200days

### 1.3 研究目的

本研究では、既設鋼橋の長寿命化に資する効果的な腐食補修技術として、残存したさびがある状態においても高防食性と高耐久性を発揮する防食性能回復技術の確立を目的とし、「残存さび面への Cold Spray 皮膜の基本特性の解明」によって、残存さび面上の CS 皮膜の基礎的な防食特性の把握を行い、「Cold Spray 防食技術の鋼橋桁端部の施工条件に対する皮膜性能検証」によって、CS 防食技術を現場実装する際の鋼橋の現場施工を想定した施工制約条件や適用条件の検証を行い、最後に、「Cold Spray 防食技術の腐食鋼橋への現場実証実験」によって、実際に腐食損傷が発生している実鋼橋の桁端部に施工を行うことによって、現場施工性の確認と実環境下における防食性の検証を行った。

## 1.4 本論文の構成

本論文の構成は以下に示す通りである。

### 第1章 序論

序論として、既設鋼橋の腐食損傷の補修技術として CS 技術を応用した防食工法を提案するに至った研究背景を示し、関連する既往研究を整理した上で研究目的を示した。

### 第2章 残存さび面への Cold Spray 皮膜の基本特性の解明

まず初めに、CS 技術を鋼橋の防食補修へ応用展開するにあたり、残存さびを有する鋼基材に対する基礎的な CS 皮膜特性を示している。はじめに、さび面への亜鉛とアルミナを混合した粉体による CS 皮膜の成膜メカニズムの解明について検証と考察結果を示す。次に、さび面への CS 皮膜の成膜性能として、成膜厚さや密着力の評価の結果を示す。さらに、さび面上の CS 皮膜の防食特性の評価として複合サイクル腐食促進試験や CS 皮膜の緻密性評価の結果を示す。

### 第3章 Cold Spray 防食技術の鋼橋桁端部の施工条件に対する皮膜性能検証

2章で基礎的特性が解明された CS 皮膜について、鋼橋の現場実装を想定し、施工の効率化、制約条件および許容条件を明らかにし、実橋施工の適応性の検証結果を示している。まず、実橋への現場施工に向けた、施工効率化に向けた検証結果を示す。さらに、狭隘な桁端部の施工条件で施工を可能にするために開発した付属品の適用性及び性能検証の結果を示す。

### 第4章 Cold Spray 防食技術の腐食鋼橋への現場実証実験

2章および3章で基礎的特性や現場施工条件下での皮膜性能が解明された CS 皮膜について、実橋への施工による実証実験の結果を示している。CS 施工の現場実証は、沖縄県の沿岸部橋梁の腐食した桁端部と東京都の高架橋の腐食した桁端部の実橋現場施工による CS 皮膜の成膜性能評価結果を示す。さらに、試験施工箇所のモニタリング調査を継続実施し、実腐食環境下における防食性の検証結果を示す。

### 第5章 結論

本研究で得られた成果を総括して、本研究で提案する、CS 技術を用いた残存したさびを有する状態における防食性能回復技術に関する結論を示す。

## 1.5 1章の参考文献

- 1) 玉越隆史, 中洲啓太, 石尾真理, 武田達也, 水津紀陽: 鋼道路橋の局部腐食に関する調査研究, 国土技術政策総合研究所資料, 第 294 号, 2006.
- 2) 名取暢, 西川和廣, 村越潤, 大野崇: 鋼橋の腐食事例調査とその分析, 土木学会論文集, No.668/I-54, pp.299-311,2001.
- 3) 日本道路協会, 鋼道路橋防食便覧, 2014.
- 4) 下里哲弘, 村越潤, 玉城喜章, 高橋実: 腐食により崩落に至った鋼橋の変状モニタリングの概要と崩落過程, 橋梁と基礎, Vol.43, pp.55-60, 2009.
- 5) VoThamHung, 佐々木栄一, 市川篤司, 三木千壽: 腐食を模擬した模型桁のせん断耐力に関する実験及び解析, 構造工学論文集, Vol.48A, 2002.
- 6) VoThamHung, 永澤洋, 佐々木栄一, 市川篤司, 名取暢: 腐食が原因で取り替えられた実鋼橋支点部の載荷実験および解析, 土木学会論文集, No.710/I-60, pp.141-15, 2002.
- 7) 海田辰将, 藤井堅, 原孝志, 中村秀治, 上野谷実: 腐食鋼板のせん断耐力とその評価法, 構造工学論文集, Vol.50A, pp.121-130, 2004.
- 8) 海田辰将, 藤井堅, 宮下雅史, 上野谷実, 中村秀治: 腐食したプレートガーダーの残存曲げ強度に関する実験的研究, 構造工学論文集, Vol.51A, pp.139-148, 2005.
- 9) 中山太士, 木村元哉, 石川敏之, 松井繁之: ウェブ孔食を持つ鋼桁のせん断耐荷力, 構造工学論文集, Vol.52A, pp.49-56, 2006.
- 10) 下里哲弘, 玉城喜章, 有住康則, 矢吹哲哉, 小野秀一, 三木千壽: 実腐食減厚分布を有する鋼プレートガーダー腹板のせん断強度特性に関する実験的研究, 土木学会論文集 A1, Vol.70, No.3, 359-376, 2014.
- 11) 大気環境における鋼構造物の防食性能回復の課題と対策, 土木学会 鋼構造シリーズ 30, 2019.
- 12) 松井隆行, 元井邦彦, 武藤和好: 鋼橋桁端部に施したアルミニウムマグネシウム合金溶射の追跡調査報告, 土木学会第 70 回年次学術講演会, 2015.
- 13) 武藤和好, 村山康雄, 入江政信, 福永靖雄: 既設鋼橋桁端部の防食に着目した金属溶射機器の開発, 土木学会第 69 回年次学術講演会, 2014.
- 14) 武藤和好, 入江政信, 井上靖: アルミニウム・マグネシウム合金溶射による既設鋼橋桁端部の長寿命化技術の開発と現地施工, 高速道路と自動車, 第 58 巻, 第 11 号, pp.27-32, 2015.
- 15) 東健司ら: 鋼構造物の腐食による劣化損傷の新溶射材による補修技術の研究開発, SIP 戦略的イノベーション創造プログラム, 鋼構造物の腐食による劣化損傷に対する補修技術の研究開発
- 16) 榊和彦: コールドスプレーの概要と最新動向: 溶射, Vol.47,No.3, 2010
- 17) 榊和彦: 新しい溶射法コールドスプレーの原理と応用: 砥粒加工学会誌, 55, 8, 2011
- 18) 小川和洋: コールドスプレー法における固相粒子付着メカニズム, 表面技術 Vo.63 No.9, 2012
- 19) Yuji Ichikawa, Ryotaro Tokoro, Masatoshi Tanno, Kazuhiro Ogawa, Elucidation of cold-spray deposition mechanism by auger electron spectroscopic evaluation of bonding interface oxide

- film, *Acta Materialia*, Volume 164, pp 39-49, 2019
- 20) 菊池茂, 芳野秀太, 岡本和考, 山田基弘, 福本昌弘 : コールドスプレーCu 基複合皮膜の組織と形成機構, *溶射* Vol.49, No.3, 2012
  - 21) 福本昌弘 : 固体粒子の積層による膜創成, *溶接学会誌* No.81, 2012
  - 22) V.K.Champagne, Dennis Helfritdh, Pillip Leyman, Scott Grendahl, and Brad Klotz : Interface Material Mixing Formed by the Deposition of Copper on Aluminum by Means of the Cold Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology* Vo.14, pp330-334, 2005
  - 23) S.Yin, X.Wang, W.Li, H.Liao and H.Jie : Deformation behavior of the oxide film on the surface of cold sprayed powder particle, *Applied Surface Science*, 259, pp.294-300, 2012
  - 24) M.H.Gangaraj, D.Veysset, K.A.Nelson and C.A.Schuh: In-situ observations of single micro-particle impact bonding, *Scripta Materialia*, Vol.145, pp 9-13, 2018
  - 25) 桑嶋孝幸, 園田哲也, 鈴木一考, 安岡淳一 : コールドスプレーの実用化事例, *表面技術*, Vol.73, No.5, 2022
  - 26) Karthikeyan J : Cold spray technology: international status and USA efforts
  - 27) X. Zhou, P.Mohanty : Electrochemical behavior of cold sprayed hydroxyapatite/titanium composite in Hanks' solution, *Electrochimica Acta*, Vol. 65, 2012
  - 28) 羽鳥友雅, 斎藤宏輝, 市川裕士, 小川和洋, 加藤雄一, 木村孔作, 中野道人, 山下理道 : 低圧コールドスプレーおよびレーザーケレンを用いた鉄鋼構造物の新補修技術の提案, *溶射*, Vol.59, No.3, 2022
  - 29) Zhipo Zhao, J.Tang, N.H.Tariq, J.Wang, X.Cui and T.Xiong : Microstructure and Corrosion Behavior of Cold-Sprayed Zn-Al Composite Coating, *Coatings*, Vol.10, 931, 2020
  - 30) Fernando Santos da Silva, N.Cinca, S.Dosta and I.G.C.Cano : Corrosion characteristics of cold gas spray coatings of reinforced aluminum deposited onto carbon steel, *Corrosion Science*, 2016
  - 31) S. M. Hassani-Gangaraj, A.Moridi and M.Guagliano : Critical review of corrosion protection by cold spray coatings, *Surface Engineering* Volume 31, 2015



## 第 2 章 残存さび面への Cold Spray 皮膜の基本特性の解明

## 2.1 本章の目的

既設鋼橋の腐食損傷に対し、ある程度の残存さびを許容した防食補修工法として CS 工法を応用展開するにあたり、残存さびを有する鋼材面に対する基礎的な CS 皮膜特性を明らかにすることが必要である。

高耐久な防食皮膜の条件として、防食皮膜が基材に強固に密着して容易に剥離しない性能（密着性）と皮膜の中を酸素・水の腐食因子が透過しない性能（成膜性と透過阻止性）の両方を有することが求められる。

防食皮膜に要求される密着性能は、皮膜の剥がれや膨れといった異常に対する抵抗性能を示している。ジンクリッチペイント系塗膜を施す場合は、塗料内に高濃度に亜鉛粉末が配合されているため、バインダー材の樹脂量が少なくなるといった特徴があり密着力を得にくいため、鋼材表面の状態が非常に重要である。金属溶射を施す場合は、金属溶射を密着させるために鋼材側にアンカーパターン形成しなければ密着力を確保することが出来ないため、鋼材に残存さびがある状態では、防食皮膜を高密着させることが困難である。つまり従来の防食法では、さびが残存している面に皮膜を高密着させることは困難であることから、CS 皮膜が残存さび面へ密着するメカニズムの解明と密着特性を明らかにする必要がある。

防食皮膜に要求される成膜性能は、腐食因子の透過阻止性を示している。厚膜な皮膜であるほど鋼材までの透過時間が長くなり、緻密な皮膜であるほど、腐食因子の拡散速度が遅くなるため透過阻止性が高くなることが分かっている。金属溶射技術は高耐久な防食法であることで知られているが、成膜過程で皮膜内に気孔が生じてしまうため緻密性は高いとは言えず気孔内に樹脂で満たす封孔処理が必要となっている。したがって、残存さび面へ CS 皮膜の成膜厚さや皮膜の緻密さを評価することによって、防食皮膜としての基本的な性能を明らかにする必要がある。

以上を踏まえ、本章では、まず、残存さびと CS 皮膜の密着面の密着メカニズム明らかにする。次に、亜鉛とアルミナの配合比率を変化させ、さび面へ CS 施工した際の皮膜の成膜厚さや密着力の評価の結果により CS 皮膜特性を明らかにする。さらに、さび面上の CS 皮膜を複合サイクル腐食促進試験と CS 皮膜の緻密性を評価することで防食特性について明らかにする。

## 2.2 さび面へのCS皮膜の密着メカニズムの解明

### 2.2.1 使用したCS装置と金属粒子

本研究全般で用いるCS装置は、図2.2.1に示すような橋梁現場に携帯可能で、亜鉛（融点420℃）などの低融点金属を圧縮空気で噴出可能な「低圧低温携帯型」を採用した。CS装置は、作動ガス種類、ガス圧力により高圧型（1MPa以上）と低圧型（1MPa以下）に、ガス温度により高温型（最大で900℃程度）と低温型（最大で400～600℃程度）に分類され、その中で携帯型も含め大きく6つの形式に種別りされている特徴がある。CS装置の分類は表2.2.1に示す。

低圧低温型CS装置を用いた形成皮膜の一般的な特徴を以下に示す<sup>2, 3)</sup>。

- (1) 低圧型CSは、粒子速度が300m/s前後である。
- (2) 作動ガスは圧縮空気を使用し、ガス圧力は0.5～0.6MPa、使用温度は400℃程度であり、熱による材料の酸化や変質が抑制できる。
- (3) 微細孔容積が低い緻密な皮膜で高い付着力の形成が可能である。

上記一般的な特徴に対し、CSの皮膜形成においては、粒子速度が重要な要素となるため、本研究で使用する低圧低温型CS装置（OCPS社製DYMET 412k, DYMET 423）に対して、粒子速度の性能検証実験を行った。

粒子速度計測は、ダイオードレーザー利用高速移動粒子測定観察装置: HiWatch(Oseir製)を用いた。図2.2.2に示す概念図のように高感度CCDカメラとコンパクトなダイオードレーザーの組合せにより、瞬時に飛翔粒子の速度および粒子径を測定する解析装置である。図2.2.3にスプレーガンノズルより噴出される皮膜粒子の流速を定量的に計測した結果を示す。ここで、CSのハンドガンにはキャリアガスを加温するヒーターが内蔵されており、低温設定では500℃、高温設定では600℃で加熱される仕様となっている。キャリアガスを加熱することによりガス体積が膨張し流量が増加することで流速が上昇し噴出している状況が確認できる。CS機器の低温（500℃）設定で加熱することで、粒子速度が音速340m/s以上となったことが確認された。

図2.2.4に本研究で使用した亜鉛粒子とアルミナ粒子に対する走査型電子顕微鏡(SEM)の観察写真を示す。亜鉛粒子とアルミナ粒子は、入手性を考慮して、一般的に市場で販売されているものを使用している。亜鉛粒子はZn成分99%以上、中心粒径17～21μm、真比重7.1g/cm<sup>3</sup>を使用した。アルミナ粒子はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分99%以上、中心粒径45～53μm、真比重3.54g/cm<sup>3</sup>を使用した。本研究では、両方を混合し施工することで、除錆と防食皮膜の同時施工を目指し、ブラスト処理材に使用されるアルミナ粒子と鋼材よりも卑な電位を持ち犠牲防食作用が期待される亜鉛粒子を混合した混合粒子を用いたCSを適用することで、残存さびをある程度許容しながら強固な密着力を有する金属皮膜により防食性能を確保することに着目している。

最後に、表2.2.2に本研究で使用する試験体作成時の共通施工条件（以降、「共通施工条件」と言う。）を示す。作動ガスは、橋梁現場での安全性を考慮して、圧縮空気を使用する。ガス圧力はDYMETの標準仕様の0.5～0.6MPaの中心値である0.55MPaに固定した。これは、DYMETのCS装置を安全に使用するため仕様を順守することと、使用するコンプレ

ッサーの供給能力による理由により,0.55 MPaの固定が適切であると判断した結果である。施工面との距離については,15mmで一定とする。

## 2.2.2 さび面への密着メカニズム検証試験方法

### (1) 試験体作成条件と評価方法

さび面へのCS皮膜の密着メカニズムの解明を目的として,新材鋼板やさび鋼板に密着した様々なパターンのCS皮膜に対して,SEMを用いた断面観察を行った。

本試験に使用したさび鋼板は,SM400(JIS G3106)材を琉球大学構内暴露試験場(年平均気温23.0°C,年平均相対湿度79.6%,年平均飛来塩分量0.12mdd,年平均腐食速度0.01mm/y,離岸距離約2km)(以降,「琉球大学構内暴露場環境」と言う.)にて大気暴露したさび厚約100 $\mu$ mの鋼板を使用した。図2.2.5に使用したさび鋼板の表面状態と表面さびのSEM断面観察結果を示す。

表2.2.3にさび面へのCS皮膜の密着メカニズムの解明を行うための検証パラメータを示す。表2.2.3に示すように,検証パラメータCase.1~3は,亜鉛単体,アルミナ単体を新材鋼板とさび鋼板に対しCS施工した。検証パラメータCase.4~5は,亜鉛とアルミナの混合粒子を新材鋼板とさび鋼板に対しCS施工した。CS施工条件は,共通施工条件とする。

### (2) SEM観察結果と考察

図2.2.6にCase.1のさび鋼板(さび厚100 $\mu$ m)にアルミナ粒子100%を用いてCS施工した結果を示す。このSEM観察結果から,アルミナ粒子により,表面さびが除去されていることが確認できる。一方,鋼材表面内にアルミナ粒子が一部突き刺さっていることも確認できる。この現象については,アルミナ粒子の硬度(ビッカース硬度の一般値1,800~2,000Hv程度)は,鋼材の硬度(ビッカース硬度の一般値120~150Hv程度)よりも10倍以上高いため,アルミナ粒子が鋼材と衝突しても,その衝突エネルギーにより塑性変形が生じていないと考えられる。つまり,鋼材-アルミナ粒子間では,両者の硬度差により,衝突時に基材である鋼側が局所的に変形もしくは切削されていると理解できる。一方で,CS施工中には,アルミナ粒子-アルミナ粒子同士の衝突も生じており,中心粒径45~53 $\mu$ mの粒子が施工後のSEM観察画像で10 $\mu$ m程度になっていることが観察できるため,衝突時に粒子が粉砕されていると考えられる。よって,CS施工におけるアルミナ粒子の一部は鋼材内に残存し,多くは飛散していることが推測される。

図2.2.7にCase.2の新材鋼板表面を番手500・800・1000・1500番のサンドペーパーとアルミナ水溶液を用いた仕上げを研磨機にて行った鏡面仕上げ状態の鋼板表面に対し,亜鉛粒子100%を用いてCS施工した結果を示す。このSEM観察結果から,亜鉛粒子が鋼材面に対してほぼ平行に偏平化している状況が観察できる。これは,CS粒子の密着原理とされている皮膜粒子が高速衝突の際に塑性変形し積層している状態であると考えられる。この現象については,亜鉛粒子の硬度(ビッカース硬度の一般値35~55Hv程度)は鋼より3~4倍ほど低く,鋼との衝突で亜鉛粒子側が衝突エネルギーによって塑性変形した結果と推察される。この結果は,既往の研究においても,CS法による金属基材への金属粒子積層メカニズムの1つに考えられているおり,粒子の変形挙動は,材料硬度差に依存すると考え

られる<sup>4, 5)</sup>.

図 2.2.8 に Case.3 の平均さび厚 100 $\mu\text{m}$  のさび鋼板表面に対し亜鉛粒子 100%を用いて CS 施工した結果を示す. この SEM 観察結果から, さび層は, おおよそ 100 $\mu\text{m}$  の厚さのまま残存しているが, さび面と亜鉛の拡大画像では, さび面と亜鉛の境界に亀裂などの隙間は確認できず, 密着している状態が確認できる. これは, さび面の硬度が, 亜鉛粒子の硬度よりも高いため, Case.2 と同様な現象が生じていると推察される. 亜鉛粒子の CS 皮膜は, さび面に対しても皮膜の密着が行われることが分かる.

図 2.2.9 に Case.4 の鏡面仕上げを行った新材鋼板表面に対し, 亜鉛 50% : アルミナ 50% の混合粒子を CS 施工した結果を示し, 図 2.2.10 にその元素分析結果を示す. 図 2.2.9, 2.2.10 より, 鏡面仕上げで水平であった鋼板面は, アルミナ粒子により目粗しされて凹凸面となっており, その表面に亜鉛粒子が密着している状態が観察できる. 鋼材表面の目粗しと, 皮膜の形成・密着がほぼ同時に行われ, 鋼材と皮膜の境界部はアンカーパターンのような状態が形成されたことが観察できる.

図 2.2.11 に Case.5 の平均さび厚さ 100 $\mu\text{m}$  のさび鋼板表面に対し亜鉛 50%:アルミナ 50% の混合粒子を CS 施工した結果を示し, 図 2.2.12 にその元素分析結果を示す. 図 2.2.11, 2.2.12 より, Case.4 と同様に, アルミナによる除錆と亜鉛皮膜形成が同時に施工されていることが確認できる. 皮膜内に残留したアルミナは, 断面の中で約 10%であった. 基本的にアルミナ粒子は積層せずに飛散するが, 皮膜に衝突したアルミナの中には, 突き刺さり残留することが考えられる. これが, 皮膜内に残留したアルミナである. 既往の研究<sup>6)</sup>では, 皮膜材料に硬質なアルミナを混合し衝突することで, 皮膜に圧縮を与えさらに皮膜構造が緻密化し耐食性が向上するという報告がある. 本研究でも同様な効果が期待できる. また, 図 2.2.9 と同様に鋼材表面と皮膜の間には, アルミナの目粗し状態も観察できる. 一部アルミナでさびが除去されず残存さび上に亜鉛皮膜が形成されている状態も観察できる.

CS によるさび面への防食皮膜形成と密着のメカニズムとして, 鋼材面およびさび面, アルミナ粒子および亜鉛粒子の硬度の差により, 衝突エネルギーによるアルミナ粒子による除錆効果, 鋼材面の目粗し効果, そして, 亜鉛粒子の塑性変形による皮膜形成と密着効果が同時に起きていることが推定される. また, 凹凸状のアンカーパターンの皮膜が形成されることが確認できた.

### 2.2.3 さび面に対する CS 皮膜の成膜条件の検証

#### (1) 試験体作成条件と評価方法

CS 皮膜の残存さびへの成膜条件について検証するために, CS 亜鉛皮膜と残存さびの硬さ比較の実証を行った. 2.2.2 で検証した通り, CS 法による金属基材への金属粒子積層メカニズムは, 材料硬度差に依存すると考えられる.

検証に使用したさび鋼板は, ケレンでは除去できない固着したさびを想定し, SM400 (JIS G3106) 材を琉球大学構内暴露場環境で 5 年間暴露した鋼板を用いる. 琉球大学構内暴露試験場は, 高温多湿かつ飛来塩分環境下であるため, 5 年間曝されることで  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  や  $\beta\text{-FeOOH}$  のような飛来塩分環境下に特徴的なさびが生成されている. 特に, 素地付近では, 固着したさびが多くなる状態である<sup>7)</sup>. 図 2.2.13 に, 試験体作成過程を示す. 試験体の表面に生

成された層状さびは非常に脆いさびのため、一次除錆として動力工具を用いた2種ケレンを行い、動力工具でも除去できないさび厚さ約30 $\mu$ mとした表面にCS皮膜を成膜した。CSの施工条件は、共通施工条件で亜鉛とアルミナの配合比率が50:50の粉体を使用した。

硬さ試験は、残存さび面へ成膜後のCS皮膜断面に対して、マイクロビッカース試験で亜鉛皮膜部、残存さび部および素地部に対して測定を行った。試験条件は、ISO 6507を準拠し、試験力10gf、押込時間10秒とした。

## (2) 各層の硬さ試験結果と成膜条件の考察

図2.2.14に、各層のマイクロビッカース硬さ試験結果を示す。ここで、アルミナ粒子は、鋼材表面の除錆が目的のため硬度測定には考慮しない。

マイクロビッカース硬さ試験によるCS皮膜部の硬度は、亜鉛が主たる材料のため、亜鉛の標準的な硬度33~55Hvと同等の値を示していた。CSによって生成された皮膜は、硬さの変化が見られないのは、CSの特徴である皮膜形成時に材料の変質が無いためであると考えられる。CS皮膜下に残存したさびの平均値硬度は、基材と同等程度であることが確認された。飛来塩分環境下で曝露され生成されたさびの硬度は素地と同等程度という事が確認された。

各層の硬さ計測の結果から、CS皮膜と残存さびの境界には、成膜に必要となる硬度差があり、基材と残存さび側の硬度が高いため、成膜条件が成立し亜鉛粒子が密着していると考えられる。除錆を目的としたアルミナ粒子を混入しているが、硬度が低い表面付近の粗いさびは除去することが可能であるが、素地付近の基材と同等な硬度を有する残存さびは、使用しているアルミナ粒子が微細すぎるため、亜鉛皮膜の形成と同時に除錆まではできなかったと考えられる。

亜鉛粒子の密着を考察するために亜鉛の物理的特性に着目する。一般的に亜鉛の金属結晶構造は、六方最密充填構造であり、結晶内のすべり面の数が限られているため、硬くて脆く、常温では塑性変形が難しい金属に分類される。一方で、温度によって物理的性質が変化し、100 $^{\circ}$ Cから延性・展性が著しく増大し、200 $^{\circ}$ C以上で再び脆くなる性質もある<sup>8)</sup>。既往の研究<sup>9)</sup>より、赤外線サーモグラフィによるCS皮膜の成膜時の温度測定が行われ、成膜直後の表面温度は236.6 $^{\circ}$ Cと計測され、亜鉛の放射率の補正により推定温度が334.6 $^{\circ}$ Cと報告されている。CSのハンドガンには圧縮空気を加温するヒーターが内蔵されており、500 $^{\circ}$ C~600 $^{\circ}$ Cで加熱される。噴射ガスをヒーターで加熱することで、ガス体積が膨張し流量が増加するため流速が上昇する仕組みとなっている。このような仕組みの中で、成膜前の気中での亜鉛粒子は、20 $^{\circ}$ C前後の常温であり、加温され音速で流れる圧縮空気の中に投入されることにより、熱が伝達し瞬間的に温度上昇していると推定できる。この時の瞬間的な加熱によって、亜鉛の展性が一時的に増大し、衝突時の圧縮力による塑性変形しやすい性質へ変化していると考えられる。

図2.2.15に鏡面仕上げした鋼材表面に亜鉛粒子のみをCSにより成膜した断面のSEM観察結果(6,000倍)を示す。前述した一連の密着プロセスにより、瞬間的な加温により展性の高くなった亜鉛粒子が、音速で基材に衝突する際のエネルギーによって、亜鉛粒子に高い圧縮力が加わり、粒子の塑性変形が生じている状態が観察できる。鋼材表面には、亜鉛粒子が衝突したことによる塑性変形は見られない。亜鉛粒子側のみが塑性変形が生じ、固

相のまま結合されている。

図 2.2.16 に、SM400 材表面に発生した赤さびに成膜した CS 皮膜断面の SEM 観察結果 (6,000 倍) を示す。赤さび表面は、5 $\mu\text{m}$  以下の微小な凹凸がある表面性状である。CS 皮膜の成膜後の断面観察では、さび表面にある凹凸に亜鉛粒子が変形しながら入り込み、密着している状態が観察できる。皮膜とさび面の境界部にはクラックや隙間がない状態が確認できる。

以上の結果より、CS 皮膜がさび面に成膜する条件として、残存さびと亜鉛には CS の密着を成立させるために必要な硬度差が実測の結果からも有していることが確認でき、さらに、皮膜材料の亜鉛は、施工時の温度環境が展性を増大させる状態となっていると推察され、音速で衝突する際の圧縮エネルギーによる塑性変形が生やすい状態になり、さび表面の微小な凹凸に入り込んで密着し堆積している状態であることが解明できた。

### (3) 今後の検討課題

本研究では、さび面に亜鉛が密着するメカニズムは、亜鉛粒子の塑性変形を及ぼす要因として、物体の硬度に着目し検証を実施し、その硬度差によって亜鉛粒子が高速でさび面に衝突した際に塑性変形し密着していることを確認した。しかし、既往の研究では、粒子の密着メカニズムには、粒子表面と基材の酸化被膜が除去され活性面が結合するという知見がある。残存さびに亜鉛粒子が密着する際に、粒子表面の酸化被膜が除去され、活性面が結合される現象については、今後解明が必要な課題と考える。



図 2.2.1 低圧低温携帯型 CS 装置

表 2.2.1 CS 装置の種類<sup>1)</sup>

	タイプ	ガス種	圧力	温度	特徴
1	高圧低温型	※	1~4MPa	500℃以下	低熱変質皮膜
2	高圧高温型	※	1~4MPa	500℃以上	耐火金属への適用
3	高圧低温携帯型	窒素	1~2MPa	400℃以下	Al, Cu, Zn, Agなど
4	低圧低温携帯型	空気	1MPa以下	600℃以下	低融点金属, 補修用途
5	低圧音速型	ヘリウム	1MPa以下	400℃以下	ガスを音速程度に抑制
6	低圧高温型	※	1MPa以下	900℃以下	

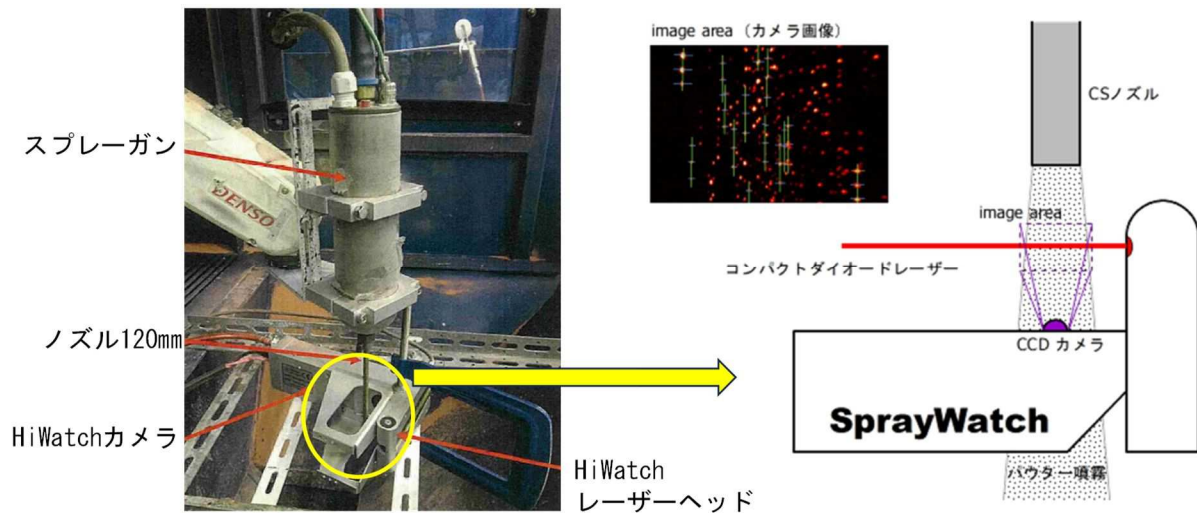


図 2.2.2 HiWatch 装置概要図



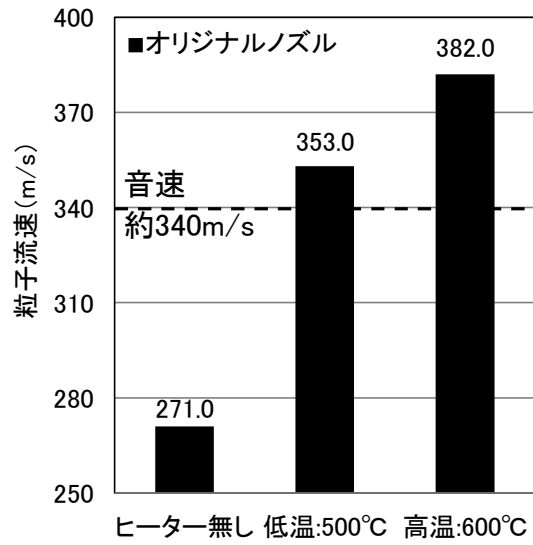


図 2.2.3 低圧型 CS 装置 (DYMET 412k, DYMET 423) 粒子速度の計測結果

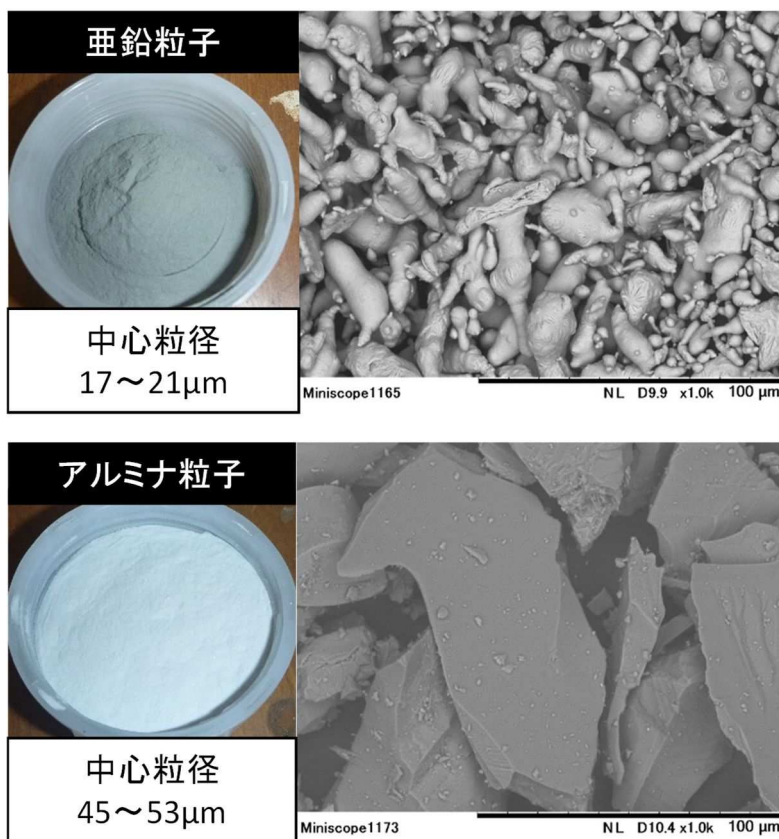


図 2.2.4 使用粒子の概要 (×1,000 倍画像)

表 2.2.2 試験体作成共通条件

CS施工 条件	作動ガス: 圧縮空気 0.55MPa
	施工面との距離L: 15mm
	施工面との角度 $\theta$ : 90°
	ヒーター温度: 低温 (500°C), 高温 (600°C)

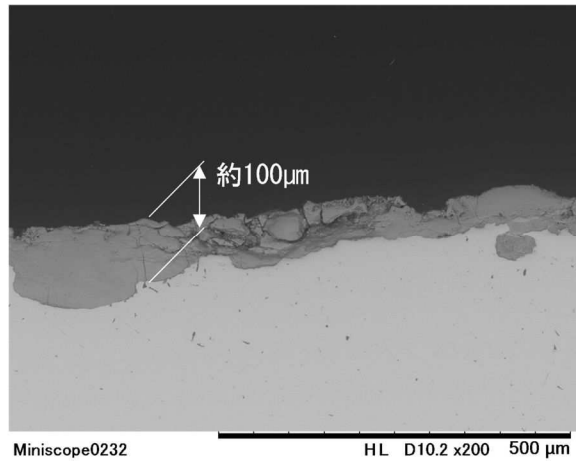
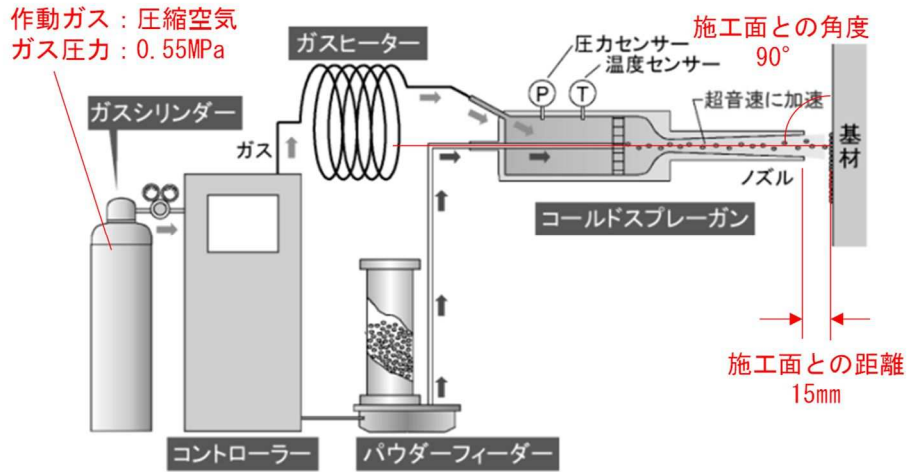


図 2.2.5 使用したさび鋼板の表面状況

表 2.2.3 検証パラメーター一覧

	基材種類	使用粉末	検証目的
Case.1	さび鋼板	アルミナ100%	さび面に対し, アルミナ単体による除錆効果の検証
Case.2	新材	亜鉛100%	新材鋼材面に対する亜鉛単体の密着部の検証
Case.3	さび鋼板	亜鉛100%	さび鋼板面に対する亜鉛単体皮膜の密着部の検証
Case.4	新材	亜鉛:アルミナ =50:50	新材鋼板面に対し, 除錆と亜鉛皮膜形成の同時施工の検証および亜鉛皮膜の密着部の検証
Case.5	さび鋼板	亜鉛:アルミナ =50:50	さび鋼板面に対し, 除錆と亜鉛皮膜形成の同時施工の検証および亜鉛皮膜の密着部の検証

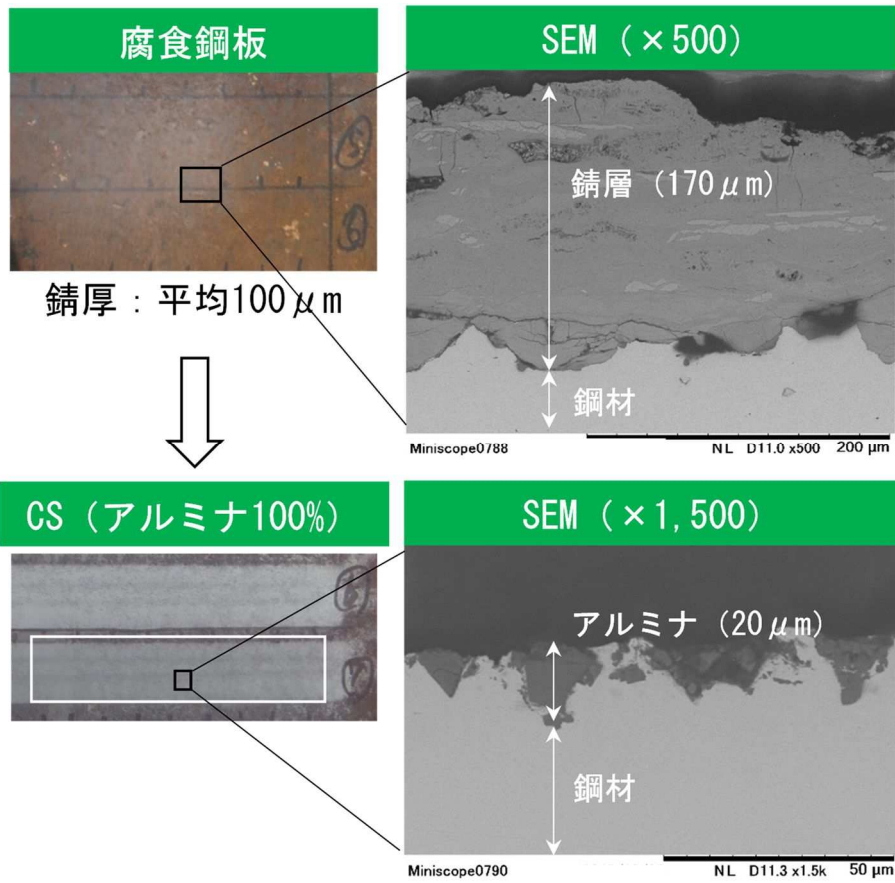


図 2.2.6 さび鋼板へのCS (アルミナ 100%) の断面観察結果 (Case.1)

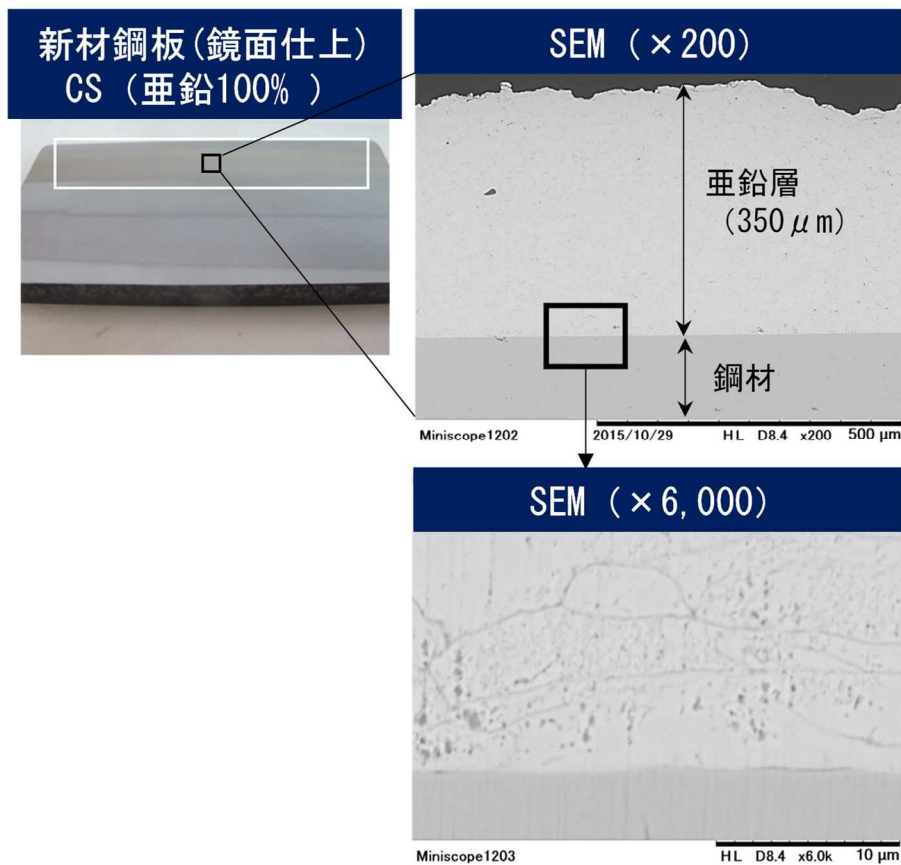


図 2.2.7 新材鋼板 (鏡面仕上げ) へのCS (亜鉛 100%) の断面観察結果 (Case.2)

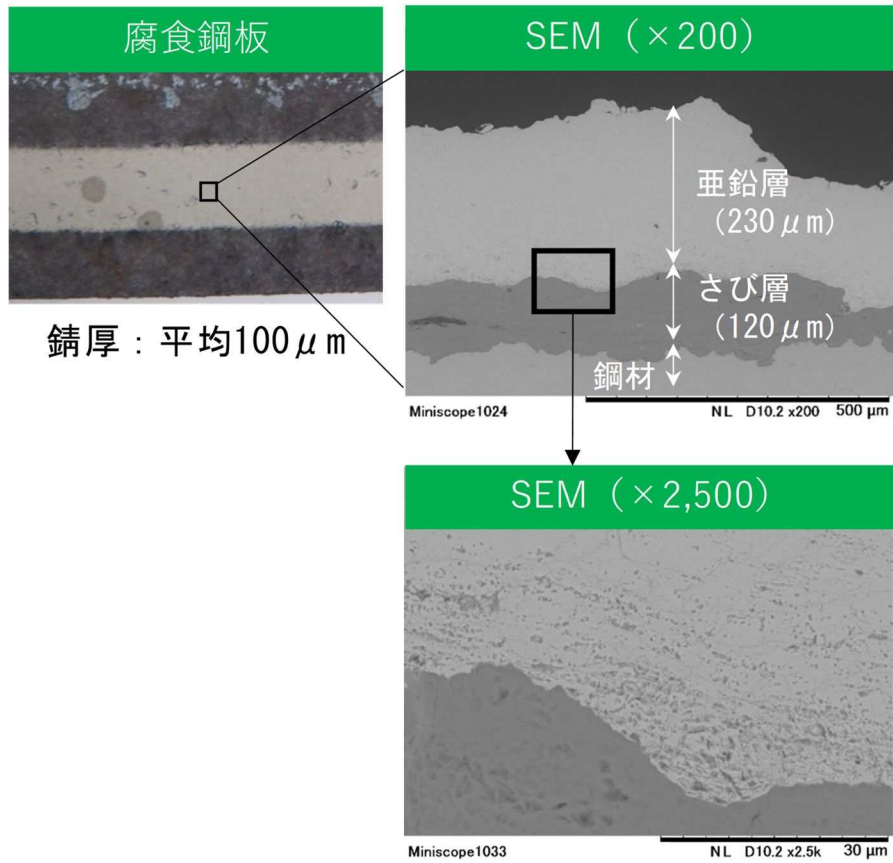


図 2.2.8 さび鋼板へのCS（亜鉛 100%）の断面観察結果（Case.3）

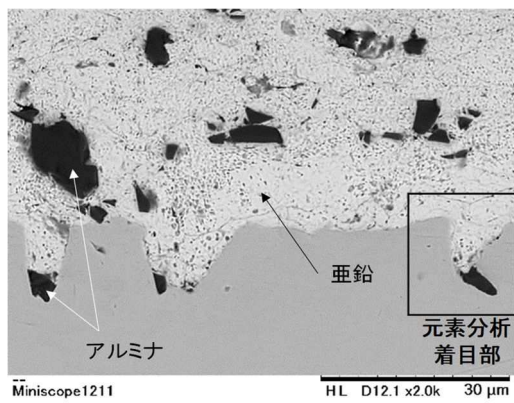


図 2.2.9 新材鋼板へのCS（亜鉛：アルミナ=50：50）の断面観察結果（Case.4）

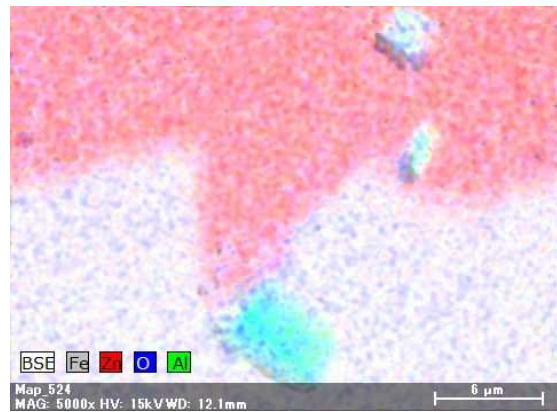


図 2.2.10 図 2.2.9 の元素分析着目部の結果

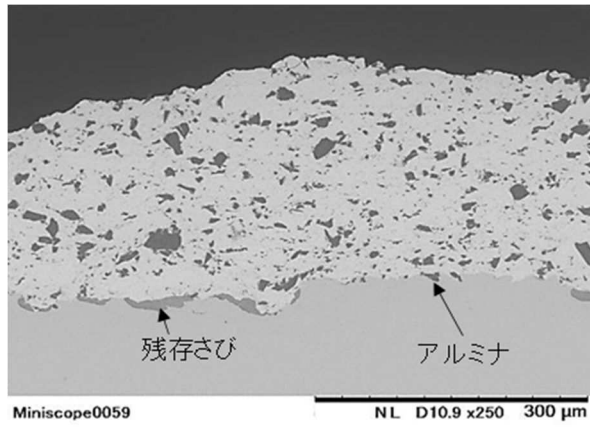


図 2.2.11 さび鋼板へのCS（亜鉛：  
アルミナ=50：50）の断面観察結果  
（Case.5）

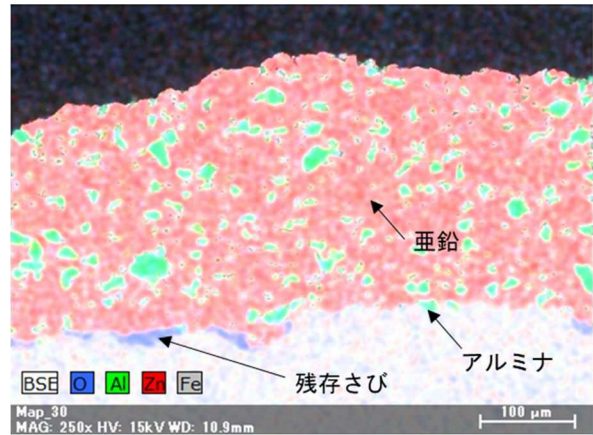


図 2.2.12 図 2.2.11 の元素分析結果

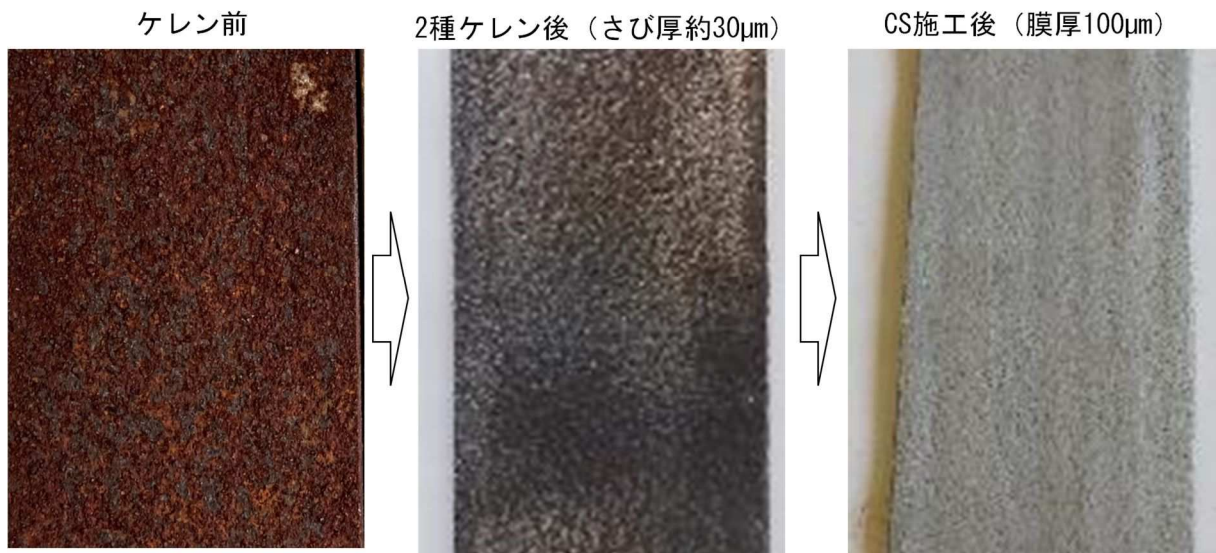


図 2.2.13 マイクロビッカース硬さ試験

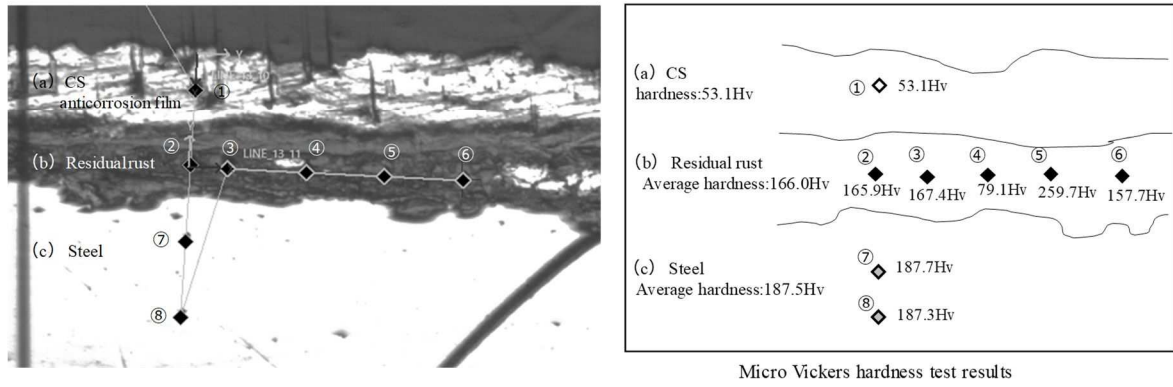
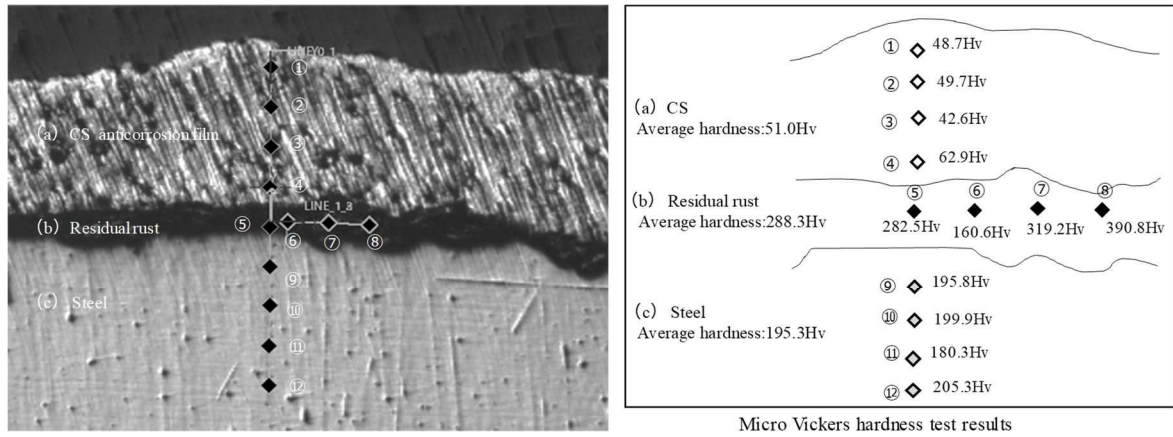


図 2.2.14 各層のマイクロビッカース硬さ試験結果

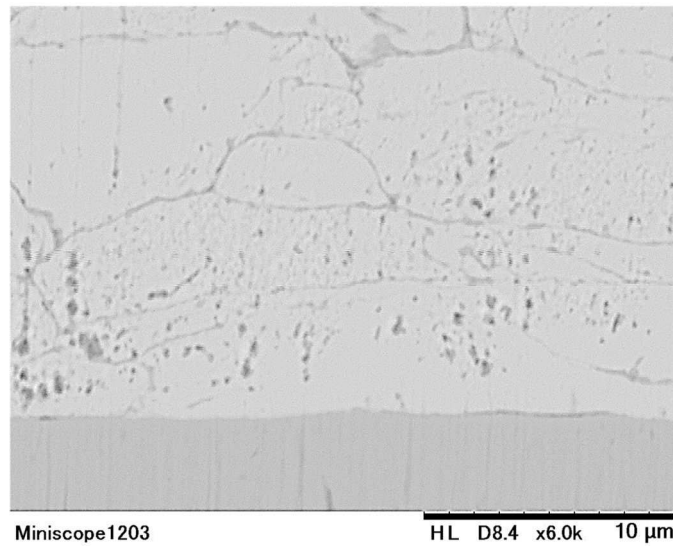


図 2.2.15 鏡面仕上げ鋼板に積層した亜鉛皮膜断面の SEM 観察

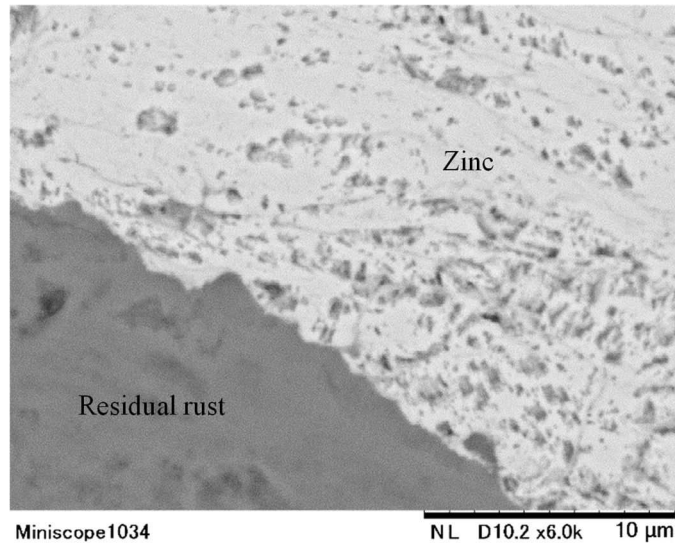


図 2.2.16 残存さびと CS 皮膜境界部断面の SEM 観察



## 2.3 さび面へのCS成膜性能の評価

### 2.3.1 配合比率別の膜厚及び密着力比較

#### (1) 試験体作成条件と評価方法

さび鋼板に対しCSにより形成される皮膜の防食効果は、CS皮膜の成膜厚さおよび密着性に影響を受けると考えられる。混合粒子を用いたCSでは亜鉛粒子の配合比率が皮膜の成膜厚さに影響し、アルミナ粒子の配合比率が除錆度と密着性に影響すると考えられる。そのため、本研究では、亜鉛粒子とアルミナ粒子の配合比率を変化させ、最適なCS皮膜の成膜厚さ、除錆処理及び密着性の評価を行った。

表 2.3.1 に示すように、亜鉛粒子とアルミナ粒子の配合比率を重量比で 10%刻みに変化させ、その他の試験条件は一定とした。ここで、CS (0 : 100+50 : 50) とは、一度アルミナ 100%で除錆した後に CS (50 : 50) を施工したケースであり、評価の参考とした。試験に使用したさび鋼板は、前述のとおり、琉球大学構内暴露場環境で曝露した、平均さび厚さ約 100 $\mu$ m の鋼板を使用した。

図 2.3.1 に CS 皮膜厚さの算定方法を示す。さび鋼板に 1 ライン 1 層施工時 (1pass 施工) の最も皮膜が厚い CS ノズルの中心点の膜厚を CS 皮膜の成膜厚さと定義した。計測方法は、図 2.3.2 のように 1pass 断面を SEM 観察画像上でスケール計測を行った。ここで、本研究で設定した CS 皮膜厚さの目標膜厚は、ISO 2063-1:2017(E) Thermal spraying - Zinc, aluminium and their alloys - , JIS H 8300「亜鉛・アルミニウムおよびそれらの合金溶射」附属書 B, および鋼道路橋防食便覧<sup>10)</sup>に示される亜鉛を用いた金属溶射で大気海洋環境に求められる皮膜の最小皮膜厚さ値を参考に 100 $\mu$ m 以上と定義した。

次に、除錆処理能力の検証評価としては、図 2.3.2 に示すように、CS ノズルの中心点の初期さび厚さに対する残存さび厚さの割合を「さび除去率」と定義し、配合比率毎に SEM 観察画像上で算出した。

CS により形成した皮膜の密着力を測定は、JIS K 5600-5-7 に準拠したプルオフ試験を実施した。皮膜表面に端子(ドリ)を接着し、アドヒージョンテスタ(引張速度 1.0MPa/s)による垂直引張試験を行った。プルオフ試験については、直径 10mm のアルミニウム製のドリを用いて密着力を測定した。

#### (2) 試験結果および考察

図 2.3.3 に亜鉛とアルミナの配合比率別の CS 皮膜厚さの計測結果を示す。亜鉛粒子の含有比率が多くなるほど、厚く成膜できることが確認できた。亜鉛配合比率が 40%の含有率以上から目標膜厚 100 $\mu$ m 以上が得られた。

図 2.3.4 に新材鋼板およびさび鋼板に対する各配合比率を変化させた密着力(棒グラフ)およびさび除去率(折れ線グラフ)の関係を示す。まず、着目すべき点として、新材鋼板(鏡面)上に亜鉛 100%の CS 施工と亜鉛 50% : アルミナ 50%の CS 施工で形成した皮膜の密着力試験結果の比較では、亜鉛 100%の CS 皮膜より亜鉛 50% : アルミナ 50%の CS 皮膜の方の密着力が高い結果を示した。これは、2.2 項で検証した、アルミナ粒子が混合されたことにより鋼材表面に目粗し効果による凹凸が形成され、これに亜鉛粒子が噛み込みアン

カー効果が生まれた結果と一致すると考えられる。アルミナ配合の効果として、皮膜の密着力向上に寄与することが確認できた。次に、さび鋼板上に CS 施工した皮膜の密着力の計測結果より、亜鉛とアルミナの配合比率が 60 : 40 までは、新材に鏡面仕上げを行った鋼板に対する亜鉛皮膜の密着力と同程度の 30MPa 程度の密着力を示しているが、70 : 30 とすると半分の 15MPa に低下した。さび除去率は、アルミナ配合比率 100%~40%まではさび除去率 90%以上を有しているが、アルミナ配合比率 30%では、さび除去率が急激に低下した。密着力とさび除去率の関係性より、アルミナ配合比率が 30%以下では除錆処理効果が急激に少なくなり、その結果として皮膜の密着力が低下したと考えられる。

表 2.3.2 にさび鋼板上の CS 皮膜密着力試験後のドリーと試験体の破断面の観察結果を示す。配合比率 60 : 40 までは、亜鉛皮膜内の凝集破壊により剥離したことが確認できる。つまり、鋼板と CS 皮膜の界面に着目した密着力については、測定された値以上であることが推定できる。

一方、配合比率 70 : 30 では、さび層内で剥離する状態へ変化しており、破断面にさびの残存が確認された。この結果より、アルミナのさび除去率が低下したことで、さびが残存し、さび層の破壊強度で皮膜が剥がれたことが分かる。残存さびと CS 皮膜の境界に着目した密着力は測定値以上であることが推定できる。

### (3) まとめ

亜鉛とアルミナの混合粒子を用いた CS 皮膜厚は、亜鉛比率 40%以上で目標膜厚 100 $\mu$ m 以上を確保できた。また、混合粒子で CS 施工した皮膜の密着力は、アルミナ配合比率 40%以上で鏡面仕上げ鋼板上の亜鉛単体皮膜の密着力と同等程度であることを確認した。なお、アルミナ配合比率 30%以下では除錆処理効果が低下した。この結果より、残存さび鋼板上の CS 皮膜は、亜鉛とアルミナの配合比率が、皮膜厚さ、密着力及びさび除去の 3 つの特性に影響し、その 3 つの特性により高い防食性が発揮できると考えられる。したがって、CS 皮膜の性能は、配合比率 (40 : 60, 50 : 50, 60 : 40) で膜厚 100 $\mu$ m~150 $\mu$ m で成膜されることで、密着性とさび除去効果の高い防食皮膜が形成できる。

## 2.3.2 残存さびに対する密着特性

### (1) 試験体作成条件と評価方法

残存さびと CS 皮膜の境界の密着特性に着目するため、腐食程度の異なる基材に対して密着試験を行った。試験体に使用した基材のさび鋼板は、SM400 (JIS G3106) 材を琉球大学構内暴露場環境で暴露した鋼板である。さびの状態を変えるために、短期間暴露である 1 年間と長期間暴露である 5 年間のさび鋼板を使用した。1 年間暴露の鋼板は、層状錆は無く、表面のさび厚さが約 100 $\mu$ m であった。5 年間暴露の鋼板は、長期にわたって鋼材表面に生成されたさびが層状さびとなっていた。試験体の表面に生成された層状さびは非常に脆いさびのため、一次除錆として動力工具を用いた 2 種ケレンを行い、動力工具でも除去できないさび厚さ約 30 $\mu$ m とした表面に成膜した。

CS 皮膜に対するプルオフ試験を実施するとともに、試験体の CS 皮膜断面を SEM 観察した。

## (2) プルオフ試験結果と密着力の評価

図 2.3.5 に、短期間暴露として 1 年間暴露鋼板に CS 皮膜を成膜した場合の結果を示す。プルオフ試験結果は、平均で 30MPa 程度となり、試験後の破壊面は、すべて CS 皮膜層の凝集破壊であった。表 2.3.2 に示す新材鋼板上の CS 皮膜の平均密着力は 35.3MPa であったため、同等程度であったと評価できる。プルオフ試験前の試験体断面の SEM 観察画像より、約 100 $\mu$ m の鋼板上のさびはアルミナにより概ね除錆され、素地近傍に固着したさびが残存しその上に CS 皮膜が形成されている状態である。これらの結果より、CS 皮膜と残存さびの界面の密着性に着目すると、プルオフ試験の引張力が加わったことによって、皮膜層の凝集破壊が先行し、残存さびと CS 皮膜の界面では剥離は見られないことより、CS 皮膜材料の引張強度以上の密着力を有していることが推定できた。

図 2.3.6 に、長期間暴露として 5 年間暴露鋼板に CS 皮膜を成膜した場合の結果を示す。プルオフ試験結果は、平均で 8.3MPa 程度となり、試験後の破壊面は、すべて残存さび層の凝集破壊であった。プルオフ試験前の試験体断面の SEM 観察画像より、さび鋼板の表面上には、動力工具と CS に含まれるアルミナ粒子でも除去できない硬質なさび層が残存していることが確認できた。その上に CS 皮膜が堆積されている状態であった。鋼板上に残存したさびは、長期間の飛来塩分の多い環境下によって生成されているため、素地近傍では、前項のマイクロビッカース試験で確認した通り、硬度が高いと考えられる。さらに、残存さびは内在クラックが多数存在していることも SEM 断面観察から確認できる。プルオフ試験は、この残存さび内のクラックを起点に剥離した結果であると考えられる。本実験結果では、硬く固着したさび面に密着した CS 皮膜の密着力値が低下した結果であるが、通常の塗装での密着力試験では、2.0MPa 以上で「良好な付着力を有している」と評価される。よって、本密着力は、塗装に要求される密着力より高い値であるため、通常の使用状態での密着力は良好であると考えられる。さらに、CS 皮膜と残存さびの境界面に着目すると、プルオフ試験で計測された引張力以上の密着力を有しており、残存さび表面に対して強固に密着していることが推定できる。この結果を受けて、CS 施工前の処理として 2 種ケレンにて除錆可能なさびは除去し、2 種ケレンでも除去できない固着したさびは、その表面に成膜することで CS 皮膜は強固に密着することが分かる。

以上のプルオフ試験結果と皮膜断面の SEM 観察結果より、残存さびと CS 皮膜との界面では、非常に強い密着力を期待できる。

表 2.3.1 さび鋼板への CS 配合比率評価パラメータ

評価パラメータ	条件
パウダー配合比率 (Zn:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10:90~70:30 0:100+50:50
移動速度	5mm/s(一定)
ノズル角度	90度(一定)
ガス圧力	0.55Mpa(一定)

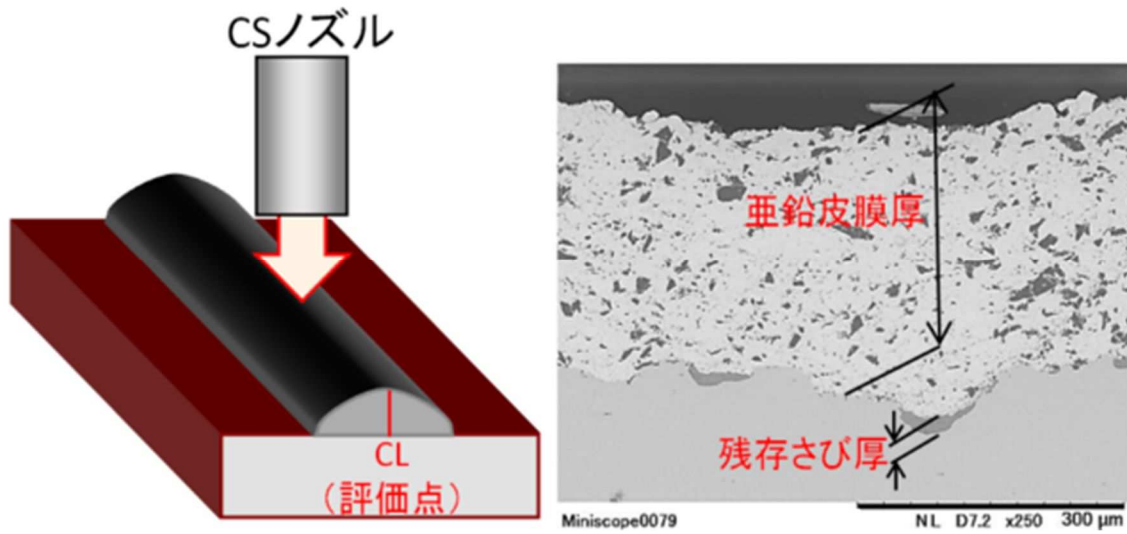


図 2.3.1 CS 皮膜計測厚計測点

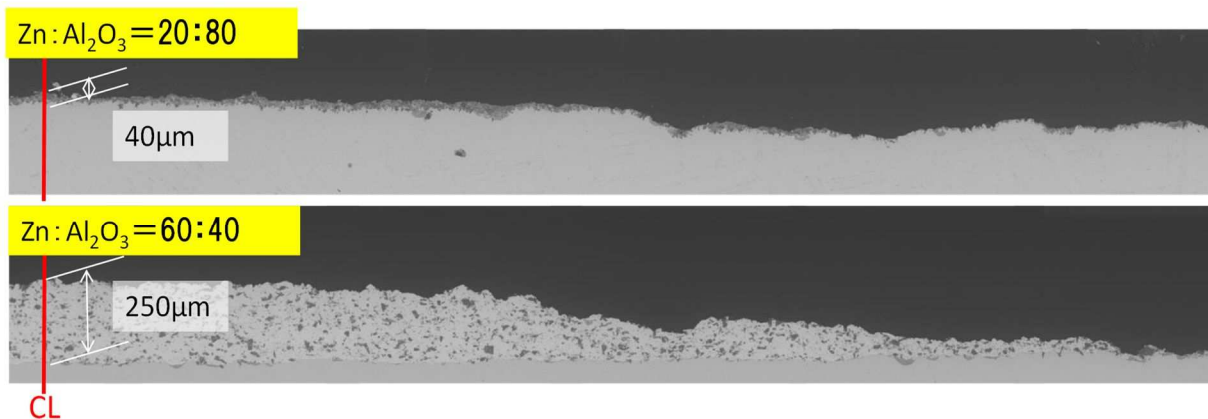


図 2.3.2 配合別 1pass 断面観察

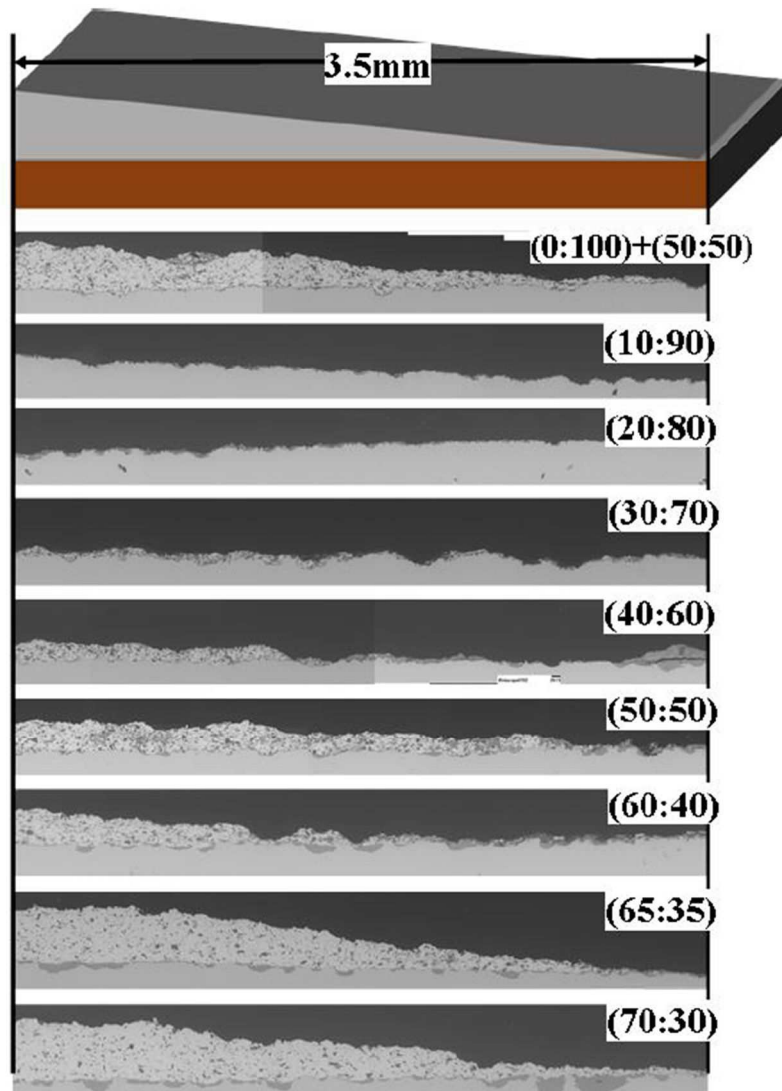
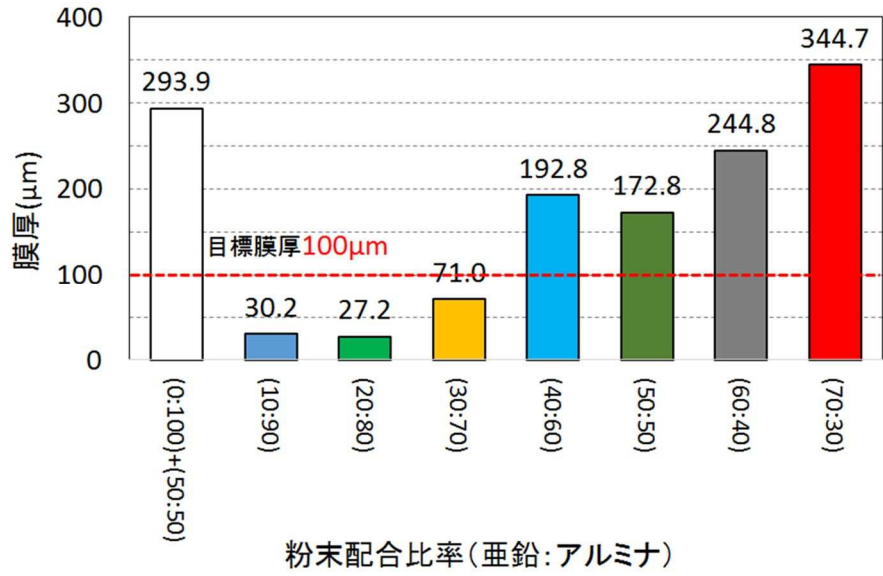


図 2.3.3 さび面に形成された防食皮膜厚

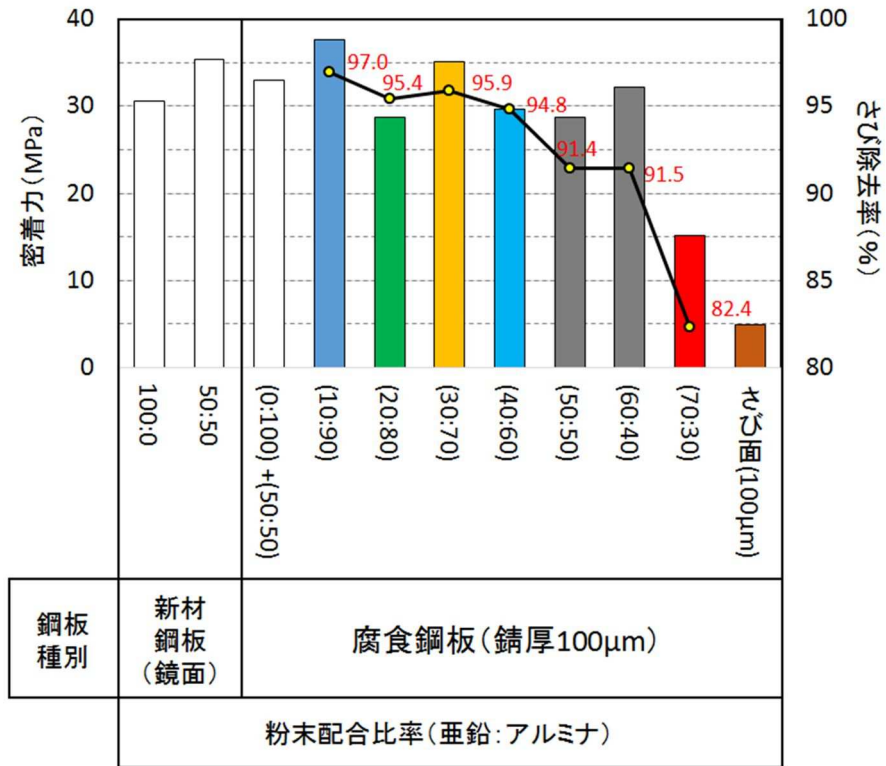


図 2.3.4 さび面に形成された CS 皮膜厚の密着力とさび除去率

表 2.3.2 密着力試験後の接着面観察一覧

鋼板種別	CS種別	引張後鋼板状態	剥離面	平均密着力
新材鋼板 (鏡面)	CS(亜鉛100%)	 30.3MPa    31.6MPa    29.8MPa	亜鉛皮膜内	30.6MPa
	CS(亜鉛:アルミナ =50:50)	 35.9MPa    38.0MPa    32.1MPa	亜鉛皮膜内	35.3MPa
さび鋼板 (さび厚 100 μm)	CS(亜鉛:アルミナ =0:100+50:50)	 32.3MPa    37.5MPa    29.3MPa	亜鉛皮膜内	33.0MPa
	CS(亜鉛:アルミナ =10:90)	 36.9MPa    34.9MPa    41.0MPa	亜鉛皮膜内	37.6MPa
	CS(亜鉛:アルミナ =20:80)	 29.5MPa    24.6MPa    31.9MPa	亜鉛皮膜内	28.7MPa
	CS(亜鉛:アルミナ =30:70)	 31.5MPa    40.0MPa    33.8MPa	亜鉛皮膜内	35.1MPa
	CS(亜鉛:アルミナ =40:60)	 28.4MPa    30.1MPa    30.5MPa	亜鉛皮膜内	29.7MPa
	CS(亜鉛:アルミナ =50:50)	 29.8MPa    32.5MPa    23.7MPa	亜鉛皮膜内	28.7MPa
	CS(亜鉛:アルミナ =60:40)	 36.7MPa    30.7MPa    29.2MPa	亜鉛皮膜内	32.2MPa
	CS(亜鉛:アルミナ =70:30)	 13.4MPa    16.2MPa    15.9MPa	さび層内	15.2MPa
	CS(亜鉛:アルミナ =100:0)	 2.8MPa    3.2MPa    2.4MPa	さび層内	2.8MPa
	さび面	 5.5MPa    4.9MPa    4.7MPa	さび層内	5.0MPa

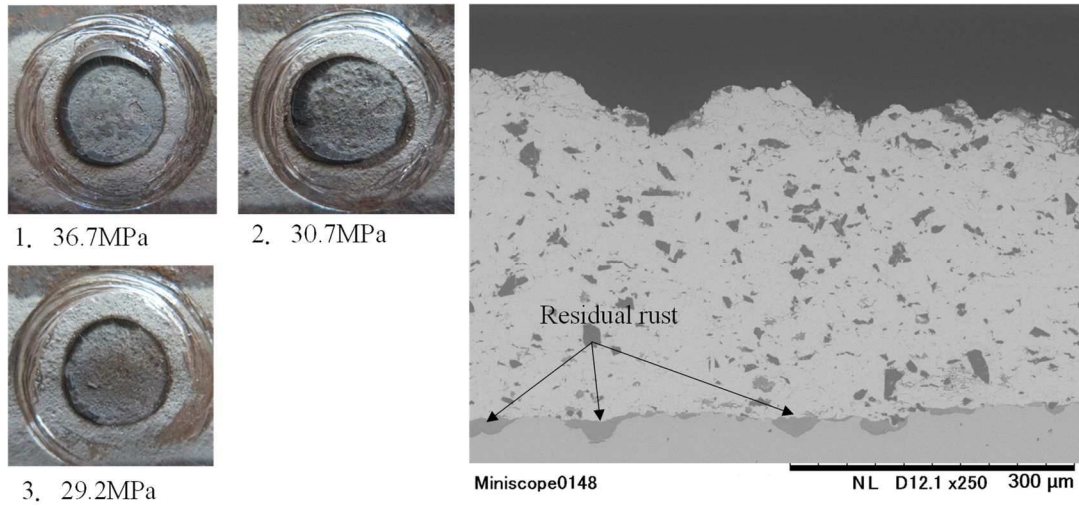


図 2.3.5 短期間暴露鋼板に対する CS 皮膜のプルオフ試験結果と断面 SEM 観察結果

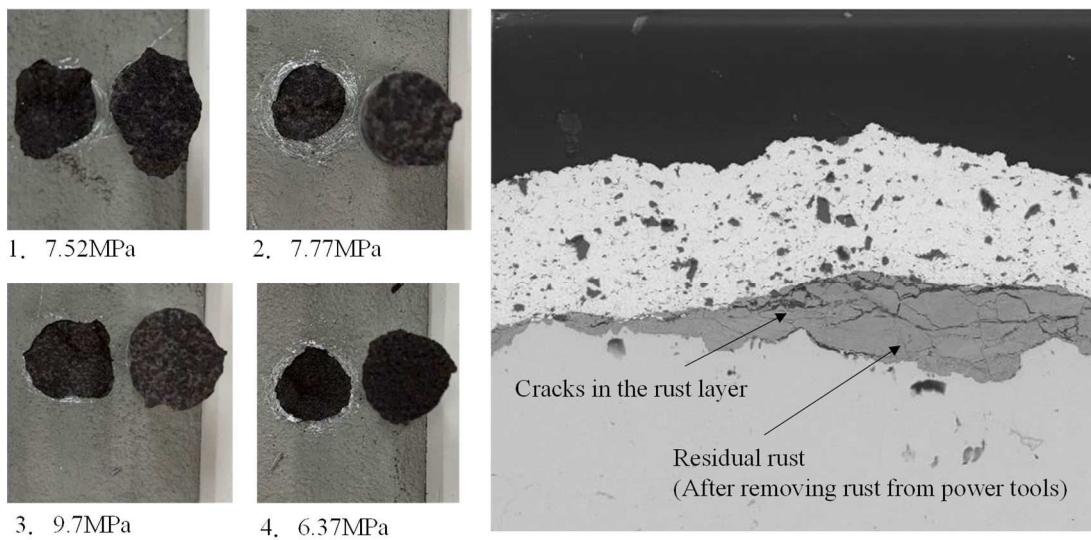


図 2.3.6 長期間暴露鋼板に対する CS 皮膜のプルオフ試験結果と断面 SEM 観察結果



## 2.4 さび面上での CS 皮膜の防食特性

### 2.4.1 さび面上での CS 皮膜の防食特性

#### (1) 試験体作成条件と評価方法

残存さび上の CS 皮膜の防食特性を検証するため、さび鋼板へ CS 皮膜を施工後に乾湿繰り返し腐食促進試験を行った。CS 施工条件は、共通施工条件で使用した混合粒子の配合は、亜鉛 50%：アルミナ 50%の配合比率とした。

防食性の確認を行うため、図 2.4.1 に示すように、1%、5%塩水塗布による腐食促進試験を実施した。腐食促進試験の条件は、恒温恒湿機による乾湿繰り返しを、1 サイクルを 2 時間の湿潤状態 (35°C, RH90%) と 6 時間の乾燥状態 (40°C, RH 50%) の計 8 時間として、1 日 3 サイクルをプログラム制御で連続稼働し、3 サイクルに 1 度、塩水を霧吹きによる吹付けで表面に塗布し、1,008 時間経過後 (126 サイクル) まで継続した。促進試験後に試験体を切断し、SEM によって断面の残存さびの状況などを観察した。

#### (2) 防食性能実験結果

図 2.4.2 に 1%、5%塩水塗布による腐食促進試験後の表面観察結果を示す。両試験体の表面には白色の生成物が全面に確認できた。表面には、赤錆の発生は見られなかった。

図 2.4.3 に腐食促進試験前後の防食皮膜断面の SEM 観察と元素分析の結果を示す。腐食促進試験前の初期では、CS 皮膜の防食層が 120 $\mu\text{m}$  ほど形成されていた。腐食促進試験後では、CS 皮膜の表面のみに酸化した亜鉛と塩分の蓄積が確認された。CS 防食層下の基材面では腐食の進行が認められないことが確認できた。塩分の濃度の差によって、5%塩水塗布のほうが亜鉛皮膜の消耗が早いことも確認できた。

腐食促進試験結果より、CS により形成された亜鉛皮膜は、表面部に酸化反応による亜鉛の消耗が確認されたが、酸化亜鉛の下には未反応の亜鉛皮膜の存在も確認され、依然として防食機能が残っていると判断できる。それによって、基材が残存さびを有している状態においても防食性が確保されている状態にあると言える。

### 2.4.2 CS 皮膜の緻密性

#### (1) 試験体作成条件と評価方法

CS 皮膜の防食特性の解明を目的として、皮膜の緻密性評価として、皮膜内の気孔率を測定した。気孔率が低いほど皮膜の緻密性が高く、酸素や水分などの腐食因子の透過阻止性に優れる皮膜であると評価できる。また、基材まで連続気孔が存在しないことも腐食因子の遮断に必要である。CS 皮膜内の気孔率の測定に使用した試験体は、共通施工条件で、亜鉛粒子のみで成膜した皮膜を使用した。ここで、緻密性評価を亜鉛のみの CS 皮膜で評価する理由は、既往の研究で、皮膜材料にアルミナを混合すると、コーティング構造が緻密化し、長期耐食性が向上することが示されている<sup>6)</sup>。しかし、その緻密化効果は定量的に評価されていない。本試験の気孔率測定の目的は、CS 法で成膜した亜鉛皮膜の緻密性を評価することであるため、アルミナの緻密化効果を受けない皮膜を評価するために、亜鉛の

みの皮膜を測定した。

皮膜内の気孔率測定には、試験体の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で200倍に拡大した画像を使用した。測定方法は、皮膜断面内に存在する気孔の面積比により算出した。面積比の算出には、皮膜の断面画像の二値化処理を行い、皮膜を白領域、気孔を黒領域として識別し、気孔率を画像内に占める黒色領域の面積割合で評価した。測定範囲は、皮膜断面観察画像の皮膜表面付近と基材近傍を除く矩形範囲について行った。

## (2) CS皮膜の緻密性評価結果

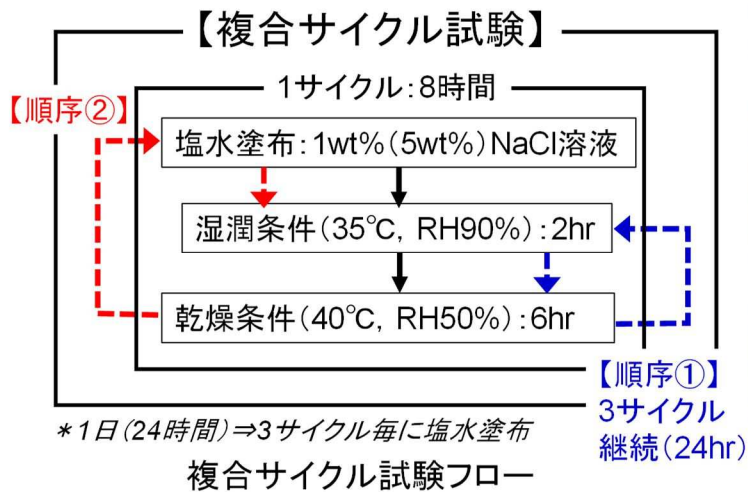
図2.4.4にCS皮膜断面の二値化処理を示す。気孔率測定は、4ケースの皮膜にて行った。二値化処理によって算出した皮膜の気孔率は最大で2.82%、最小で0.83%、平均で1.8%（標準偏差0.9%）であった。多少のばらつきはあるが、気孔率が小さいことが分かる。さらに、二値化処理した断面内の気孔の分布状態を観察すると、表面から基材に到達するような連続した貫通気孔は存在せず、皮膜全体に分散して存在していることが確認できた。

次に、図2.4.5にガスフレイム式Al-Mg合金溶射皮膜の二値化処理結果を示す。気孔率測定は、1ケースの皮膜にて行った。二値化処理によって算出した皮膜の気孔率は10.1%であった。溶射皮膜の空隙は、大きな空隙が表面近傍、皮膜内、素地付近に見られ、一部で空隙同士が繋がっている状態であることが確認できた。既往研究の報告<sup>11)</sup>では、アーク式やガスフレイム式などの高温高圧となる金属溶射技術で成膜した防食皮膜の気孔率の測定が行われ、Al-5Mg合金をアーク、プラズマ、ガスフレイムの三種類の溶射ガンを用いて標準溶射条件で生成した皮膜について、JIS R 1634に準じた気孔率の測定結果が報告されている。気孔率計測の結果、アーク溶射法では24%、プラズマ溶射法では19%、ガスフレイム法では14%との結果が報告されている。この3種の方法の中で、ガスフレイム法が最も空隙が小さいと報告されている。本研究で得た気孔率は、既往研究成果で報告されたガスフレイム法で成膜されたAl-5Mg合金皮膜の気孔率と概ね近い値であった。

上記の結果より、CS皮膜の緻密性は、気孔率が、高温高圧型の金属溶射皮膜の約1/10で非常に小さく、気孔の分布が、小さい空隙が全体に分散し、空隙同士が連結していない状態であるため、腐食因子の透過抑制能力が高い皮膜であると評価できる。

以上より、CS皮膜は、100 $\mu$ m以上の厚膜で成膜することが可能であり、皮膜内の気孔率が低く緻密であるため、腐食因子の透過を阻止する環境遮断層として有効であると評価できる。

腐食促進試験の結果と合わせて考察すると、CS皮膜は、気孔率が非常に低い皮膜で緻密性が高く、酸素や水分などの腐食因子の遮断性が高いため、表面から酸化するが、内部への腐食因子の浸透が起きにくいため、残存さびを有する基材面が保護されていると考えられる。



恒温恒湿槽

図 2.4.1 腐食促進試験の試験条件

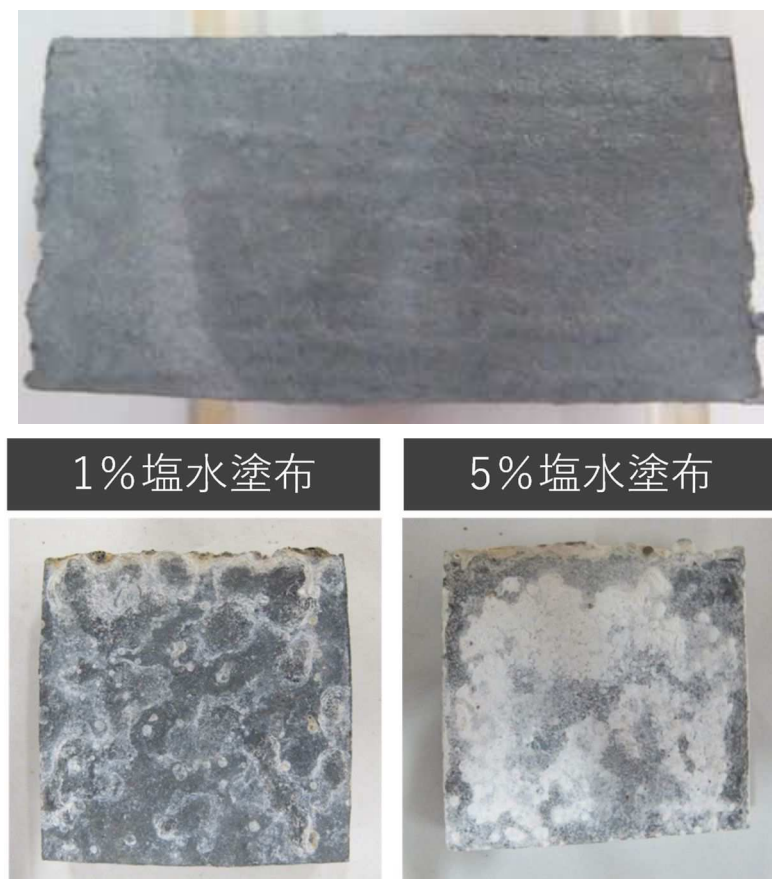


図 2.4.2 腐食促進試験後の表面観察結果

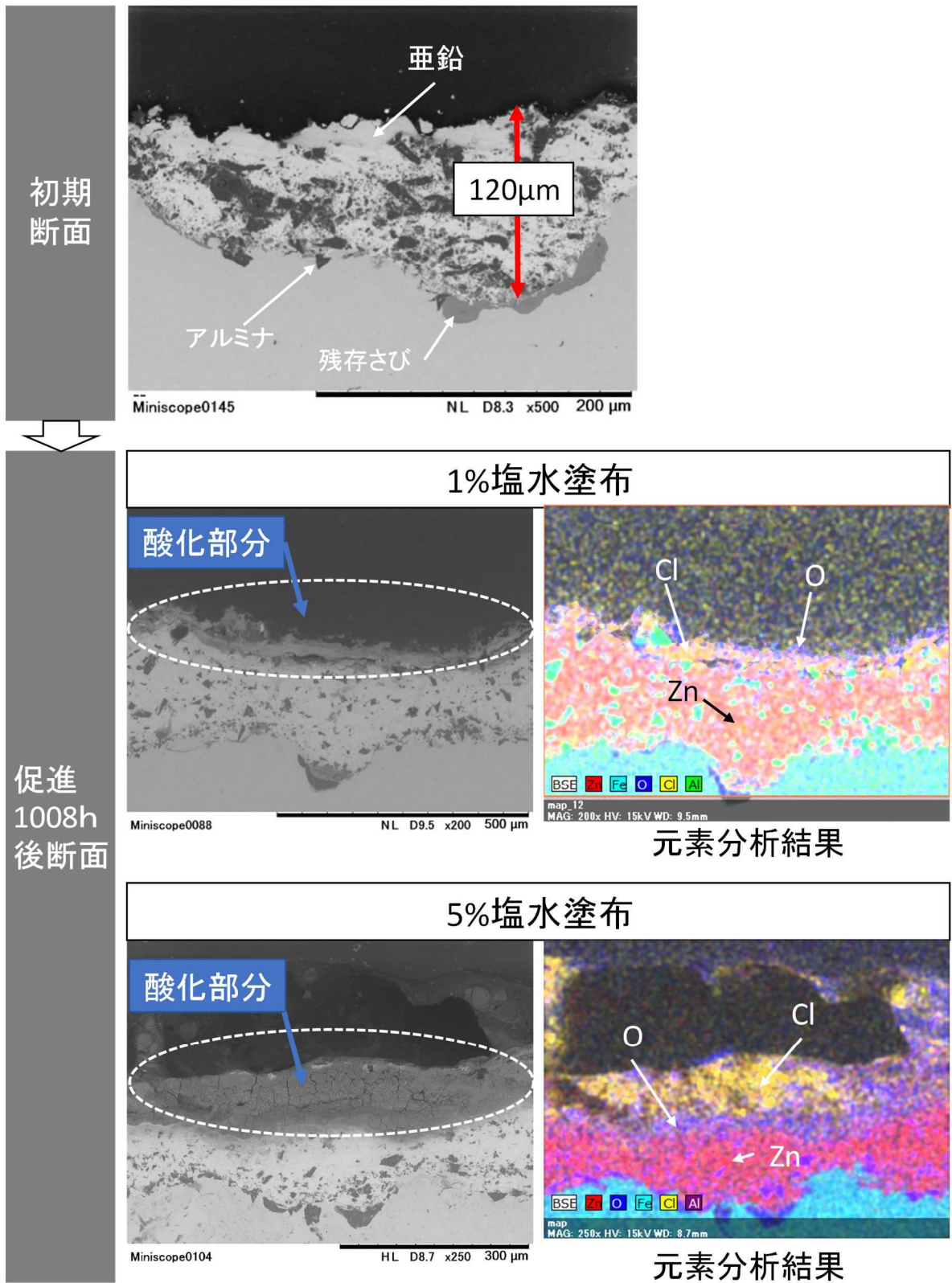
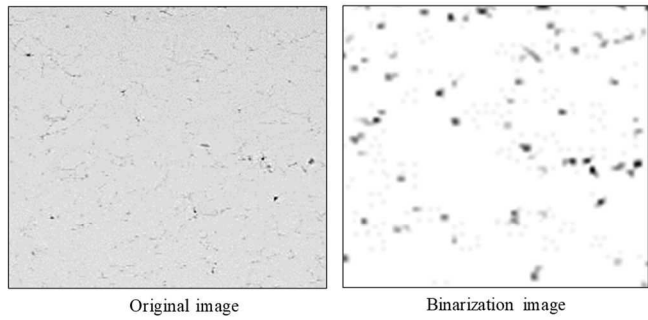
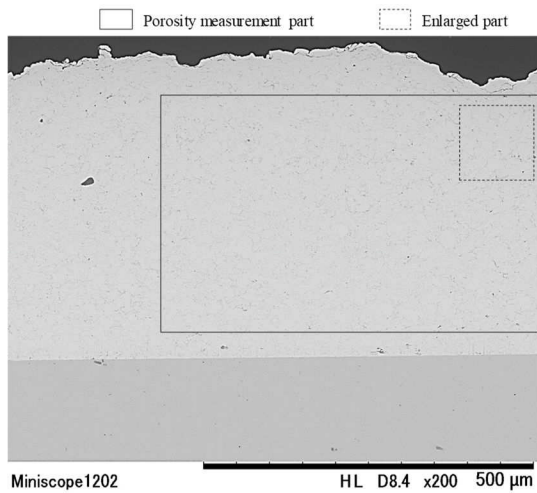
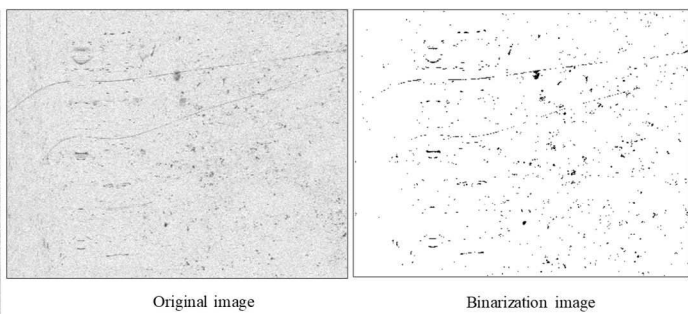
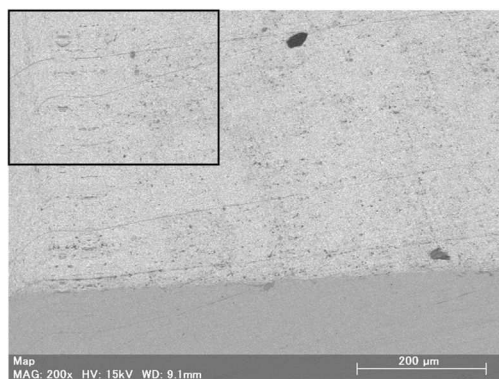


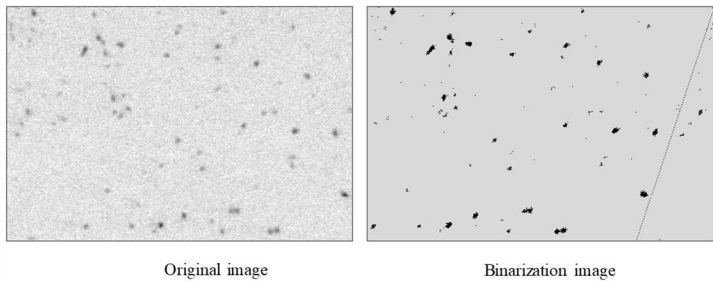
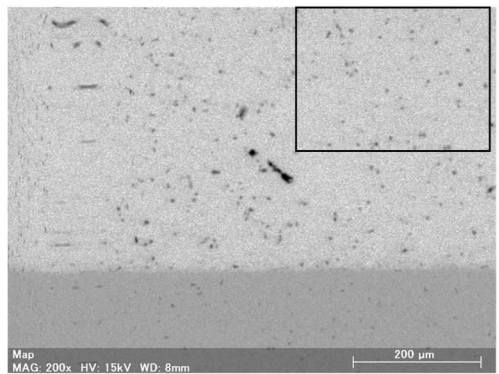
図 2.4.3 腐食促進試験後の SEM 断面観察と元素分析



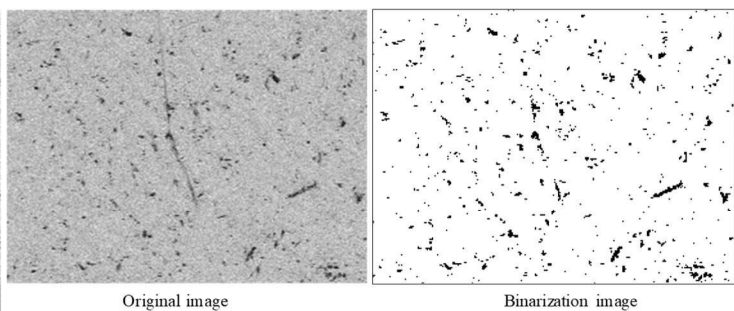
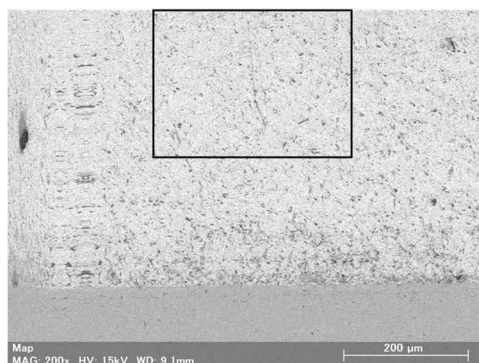
二値化処理後 黒色面積算出 (空隙率)  
→2.3%



二値化処理後 黒色面積算出 (空隙率)  
→1.23%

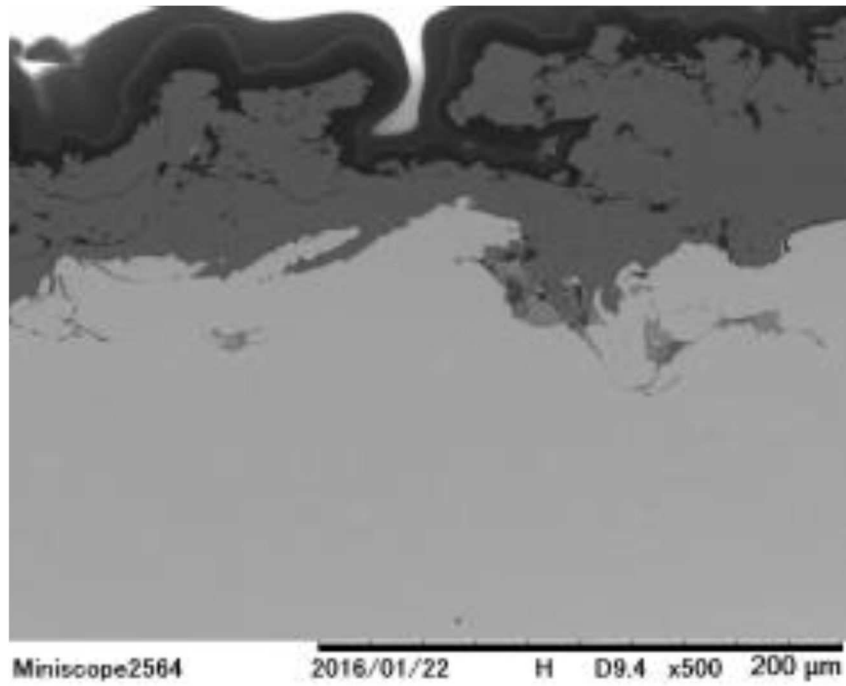


二値化処理後 黒色面積算出 (空隙率)  
→0.83%



二値化処理後 黒色面積算出 (空隙率)  
→2.82%

図 2.4.4 CS 皮膜断面の二値化処理



ガスフレーム式 Al-Mg 合金溶射皮膜断面の SEM 観察



溶射皮膜の二値化処理後画像  
(灰色：皮膜部，黒色：空隙部，空隙率 10.1%)

図 2.4.5 ガスフレーム式 Al-Mg 合金溶射皮膜断面の二値化処理

## 2.5 本章の結論

本研究では、残存さびを許容した防食補修工法としてCS工法を応用展開するにあたり、残存さびを有する鋼基材面に対する基礎的なCS皮膜特性を明らかにすることを目的に、さび面への亜鉛とアルミナを混合した粉体によるCS皮膜の成膜メカニズムの解明について検証、さび面へのCS皮膜の成膜性能として成膜厚さや密着力の評価、および、さび面上のCS皮膜の防食特性の評価について実験的検討を行った。本研究で得られた主な結論を以下に示す。

- (1) さび鋼板にアルミナ粒子100%でCS施工したSEM断面観察より、さび除去性能が確認できた。また、鋼材とアルミナ粒子の硬度の差により、鋼材表面の目粗し効果を確認した。
- (2) 新材鋼板に亜鉛粒子100%でCS施工したSEM断面観察より、亜鉛粒子の塑性変形に伴う密着特性が確認できた。
- (3) 亜鉛とアルミナの混合粒子をCS施工したSEM断面観察より、鋼材面で除錆処理と皮膜形成の両方が行われ、アンカーパターン形成と亜鉛粒子の密着が確認できた。
- (4) 亜鉛粒子単体および亜鉛とアルミナの混合粒子のCS皮膜密着力を比較すると、混合粒子の方がアルミナによるアンカーパターンの形成により向上することが確認できた。
- (5) CS皮膜がさび面に密着するメカニズムとして、残存さびと亜鉛粒子の硬度差が確認された。このような状態で、残存さび表面へ亜鉛粒子が音速で衝突すると、圧縮エネルギーにより塑性変形して表面の微小な凹凸に対して密着している状態であることが解明された。この一連のプロセスによって、CS皮膜と残存さびの界面の密着を強固にしている。
- (6) 亜鉛とアルミナの混合粒子によるさび面上の成膜厚については、亜鉛40%：アルミナ60%で目標皮膜厚100 $\mu$ m以上を確保できた。また、皮膜厚は亜鉛配合比率が多くなるほど厚くなることを確認した。
- (7) さび鋼板面での亜鉛とアルミナの混合粒子によるCS皮膜密着力特性は、アルミナによる除錆処理能力の影響が大きく、亜鉛60%：アルミナ40%で鏡面仕上げ鋼板上の密着力と同程度となり、アルミナ比率が30%以下で除錆処理効果が低くなり密着性が低下することを確認した。
- (8) CS皮膜の残存さびへの密着性を評価するプルオフ試験結果と皮膜断面のSEM観察結果より、プルオフ試験の剥離がCS皮膜の凝集破壊もしくは残存さびに内在する微小クラックが起点となる剥離であった。したがって、CS皮膜と残存さびの界面を起点とする剥離では無く、強い密着性を評価できる。
- (9) 腐食促進試験の結果、本試験条件では、さび鋼板面へのCS亜鉛皮膜に対するSEM断面観察と元素分析より、亜鉛皮膜の防食性が確認された。
- (10) CS皮膜の緻密性を評価する気孔率は1.8%であり、基材に到達する貫通気孔は確認されなかった。気孔率は、高温高压型の溶射工法と比較して1/10程度であるため緻密性が高い皮膜であり腐食因子の透過阻止を評価できる。

## 本章の参考文献

- 1) 榎和彦：コールドスプレーの概要と最新動向，溶射，vol.47, No.3, pp.113-119, 2010.
- 2) 小川和洋：コールドスプレー法における固相粒子の付着メカニズム：表面技術，vol.63, No.9, pp.548-552, 2012
- 3) DYMET model 423 Operator's Manual
- 4) S.Yin,X.Wang,W.Li,H.Liao,and H.Jie(2012):Deformation behavior of the oxide film on the surface of cold sprayed powder par-ticle, Applied Surface Science,259,pp.294-300
- 5) 榎和彦，永田孝一郎，高田光一，湯籐大樹，清水保雄；コールドスプレーの粒子付着状況に及ぼす金属粉末と基材の材質組み合わせの影響，日本溶射協会第 89 回全国講演大会講演論文集，pp19-20, 2009
- 6) Y. Tao, T. Xiong, C. Sun, H. Jinn, H. Du, T. Li: Effect of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the properties of cold sprayed Al/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings on AZ91D magnesium alloy, Applied Surface Science, Vol.256,pp.261-266, 2009.
- 7) 土木学会：大気環境における鋼構造物の防食性能回復の課題と対策，2019.7
- 8) Hiroshi Tanaka: Metallic Resources Series -Zinc-, 鉄と鋼，68 巻 8 号，p923-929, 1982
- 9) 清川昇悟，井口進，木村雅昭，下里哲弘：コールドスプレー技術で生成する金属皮膜を適用した高力ボルトの防食性能と機械的性質，日本鋼構造協会，鋼構造論文集，第 22 巻(第 85 号)，pp.133-141, 2015.3.
- 10) 日本道路協会：鋼道路橋防食便覧，2014.3.
- 11) 川口保幸，宮崎文宏，山崎正文，山形幸彦，小林希，村岡克紀：Al-5Mg 溶射皮膜に及ぼす溶射粒子の温度と速度の影響，溶射，vol.54, No.1, pp.1-7, 2017.1



### 第3章 Cold Spray 防食技術の鋼橋桁端部の施工条件 に対する皮膜性能検証

### 3.1 本章の目的

2章で解明した基礎的なCS皮膜特性は、CS施工の制約条件のない室内試験で実施した結果であるため、防食上の課題となっている既設鋼橋の桁端部へ現場実装するためには、狭隘な作業空間を想定した検討が必要となる。

橋梁桁端部は構造部材が近接する部位や垂直・水平部材が交差、耐震補強により後施工された部材などが配置されているため、狭隘で複雑な構造空間となっている場合が多い。そのような箇所は、CS施工上の制約条件となってしまうと考えられる。制約条件下でCS防食技術の性能を発揮するために、現場施工の適用性の検証として、2章で解明したCS皮膜性能を基準として、施工時の許容角度の影響や、狭隘部などの機器設置が困難箇所に対する開発品（以下、エクステンション）を用いた場合の適用条件について検討をした。また、実鋼橋への実装においては、施工能率も重要な指標であるため、施工能率の向上についても検討した。これらの鋼橋の桁端部特有の施工条件に対する検討によって明らかとなったCS施工の適用条件については、検討結果を整理した現場施工マニュアルを作成した。

## 3.2 狭隘な析端部の施工条件に対する CS 防食技術の適用性及び性能検証

### 3.2.1 施工効率化のためのノズル径の検証

CS の標準ノズル口径は 5mm (以下, オリジナルノズル) と非常に小口径である。本節では, 先ず, CS 工法の単位施工面積を拡大させることで施工効率の向上を図ることを目的に, ノズル口径を 7mm まで拡張したノズル (以下, 拡張ノズル) の性能を検証する。

ノズル径の拡張は, キャリアガスの噴出面積を大きくすることで, ガス流速の低下が生じるため, 口径拡張によって皮膜粒子の衝突速度に影響を及ぼすことが懸念される。口径拡張による粒子流速の影響について粒子速度測定によって検証した。そして, その際の CS 皮膜形成に及ぼす影響については, 膜厚計測と密着力測定によって検証した。

#### (1) 試験条件と性能評価方法

表 3.2.1 に試験条件概要を示し, 図 3.2.1 にノズル口径 5mm と 7mm の外観状況を示す。試験に使用した鋼板は SS400 の新材鋼板を用いた。粒子の速度測定は, 図 2.2.2 で示したダイオードレーザーstroボ利用高速飛翔粒子解析装置を用いて実施した。キャリアガスの加熱効果についての検証のため, スプレーガンの温度設定をパラメータとして粒子速度計測を行った。CS 皮膜厚は, 1 $\mu$ m の分解能を有する電磁誘導式膜厚計を使用した。膜厚測定は, 1pass 成膜時の成膜幅中央の最大膜厚 (n=4 の平均値) で評価した。密着力はアドヒージョンテスタ (引張速度 1.0MPa/s) によるプルオフ試験を行った。

#### (2) 試験結果及び考察

図 3.2.2 に各ノズルの平均粒子速度の比較結果を示す。速度計測結果で示すように, キャリアガス温度が同一条件では, 噴出する面積が広い拡張ノズルの粒子速度はオリジナルノズルに比べ 80%~85%程度に低くなり, 成膜時の粒子の衝突速度は低下していることが確認できた。拡張ノズルの粒子速度については, 音速 (340m/s) までは到達しなかったことが分かった。口径が 5mm から 7mm へ拡張した影響が出ていることが確認できた。

図 3.2.3 に皮膜厚さ測定と密着力試験の結果を示す。オリジナルノズルの CS 皮膜は防食性能の目標膜厚 100 $\mu$ m 以上成膜されている。密着力については, 3 測点中の 1 測点でドリーと接着剤の界面で剥離し, 2 測点でドリーが皮膜から剥がれる前にアドヒージョンテスタと離れてしまい密着力を計測できなかった。3 測点ともに CS 皮膜内や鋼材面での破壊はなく, 鋼材と CS 皮膜の密着力を示す値ではないが, 27.0MPa 以上と予測を行った。よって, 2 章の結果と同様に, 鋼材面と CS 皮膜の界面では高い密着力が生じていることが推定できる。拡張ノズルの CS 皮膜厚さは 200 $\mu$ m 以上成膜され, オリジナルノズルと比較し厚膜である。口径の拡張の影響により, オリジナルノズルと比較し約 1.6 倍厚く成膜され成膜効率が向上している。密着力については, 接着剤界面破壊と CS 皮膜内の凝集破壊の混合した破壊形態となっている。3 測点ともに鋼材面での破壊はない。密着力がオリジナルノズル使用時より若干低下した理由としては, 口径が拡張され成膜効率が向上し CS 皮膜厚さが厚くなったことで, 皮膜内の凝集破壊が生じやすくなっていたと考えられる。しかし, 2 章の結果で, 密着力が著しく低下する状態は, 鋼材面と CS 皮膜の界面にさびが残存

し、さび層の凝集破壊により剥離した場合であることが明らかになっている。本試験結果からは、そのような現象ではなく鋼材面と CS 皮膜の界面には高い密着力が生じていることがわかる。

以上のことより、CS 皮膜形成は、皮膜に使用する材料によって臨界値以上の衝突速度（臨界速度）が必要であり、臨界速度以下の粒子衝突では堆積が生じない特徴がある<sup>1)</sup>が、今回検証した拡張ノズルは、口径拡張で粒子速度の低下が生じたが、亜鉛粒子が積層するために必要な臨界速度は満足し CS 皮膜が形成したと考えられる。また、口径拡張によりキャリアガス内の亜鉛粒子の噴出量が多くなったため厚膜に成膜が可能になることが確認できた。一方で、密着力については若干の低下はみられたが、皮膜の破壊形態から、皮膜と鋼材面の密着性には問題がないと考えられる。したがって、拡張ノズルにおいても、配合比率 60 : 40 において膜厚 100 $\mu$ m を満足することで、皮膜の性能が保証できることが確認された。

ノズル口径の拡張における施工効率化の評価として、CS 皮膜幅はノズル口径とおおよそ同一であるため、5 mm 幅から 7 mm 幅へ拡張されたと考えられる。CS 皮膜厚 100 $\mu$ m でノズル径 5 mm と 7 mm の施工能率を試算すると、ノズル径 5 mm は約 900cm<sup>2</sup>/h であったのに対し、7 mm 幅は約 1,300cm<sup>2</sup>/h と約 1.4 倍に施工能率の向上が想定される。さらに、口径拡張により 1 層が厚く成膜可能となったため、100 $\mu$ m 以上の CS 皮膜面を形成する際の施工重ね部のラップ長を短く設定することで有効施工面積がさらに向上し施工効率の向上が図れる。

なお、以降では本節で検証した拡張ノズルを用いて検証する。

### 3.2.2 スプレー角度の検証

CS 工法は、粉体を専用ノズルによりキャリアガス中で加速させて基材面に衝突させ皮膜を形成する。そのため、衝突エネルギーの損失を考慮すると基材面に対する粉体の衝突角度が重要になると考えられる。本節では、ノズル施工角度が CS 皮膜形成に及ぼす影響について膜厚測定とさび鋼板面のさび除去率測定によって検証した。

#### (1) 試験条件と性能評価方法

図 3.2.4 に示すように、拡張ノズル先端と供試体との角度を 90°~45°まで変化させ、CS 施工を実施した。試験に使用したさび鋼板は、SM400 材を琉球大学構内暴露場環境で大気暴露したさび厚さ約 100 $\mu$ m の鋼板を使用した。CS 施工に用いた粉体は、2 章の結果にて防食皮膜の目標膜厚 100 $\mu$ m 以上を確保でき、さび除去率 90%以上で高密着となる配合条件であった亜鉛対アルミナの配合比率 40 : 60, 50 : 50, 60 : 40 の 3 配合を用いた。CS 施工後の各試験片に対して SEM 断面観察を実施し、断面観察により各施工角度条件の膜厚計測とさび除去率を確認した。

#### (2) 試験結果及び考察

図 3.2.5 に理想的な施工角度である 90°時の最大膜厚を基準として、各施工角度における膜厚減少率の関係を示す。図中には各配合の近似曲線を示している。施工角度 90°を膜厚

基準にすると、検証を実施した全ての配合において、施工角度が下がるにつれ、膜厚減少率の傾向が同程度となることが確認された。図 3.2.6 に施工角度 70°、60°の SEM 断面観察結果を示す。SEM 断面観察では、皮膜厚さが 40%以下に減少した施工角度 70°、60°の場合においても、鋼材と皮膜の境界面では、初期さびが除去され亜鉛皮膜が鋼板素地上に密着し成膜されていることが観察できる。この関係は皮膜の配合比率を変えても同様であった。さび除去については、スプレー角度の変化による影響が小さいと考えられる。これは、アルミナ（ピッカー硬度の一般値 1,800Hv 程度）が本試験体表面に生成されているさびよりも非常に硬い材料であり、衝突角度の変化によるエネルギー損失が生じてもさび除去には影響がない範囲であったためであると推察できる。

上記の結果より、施工時のスプレー角度による衝突エネルギー損失は、亜鉛皮膜の成膜厚さに与える影響が大きいと考えられる。皮膜厚さは、CS 皮膜による防食性において腐食因子の透過阻止性能確保のため重要な条件であるため、施工角度 70°で目標皮膜厚 100 $\mu$ m が確保できており、かつ鋼材面のさび除去も良好に行われていることより、許容施工角度は 70°と規定した。

現場施工時は、70°を下回る角度での施工が生じる可能性もある。その際は、ノズル移動速度の低速化や重ね施工のような施行上の工夫を行い、膜厚管理を行う必要がある。

### 3.2.3 狭隘部施工の検証

桁端部の支承周りなどの狭隘な施工条件下において、高耐久な CS 皮膜を安定して形成することを目的に、ノズル角度や施工距離を変化させることが可能なエクステンションを開発した。図 3.2.7 に開発したエクステンションを示す。これらを組み合わせることで、スプレーノズルの適用範囲は格段に向上することが期待できる。しかしながら、エクステンションを装着することで、キャリアガス速度の低下、接合部からの空気漏れによる圧力低下、エクステンション内部の圧力損失等によって、皮膜粒子の衝突速度の低下が懸念される。本節では、エクステンション装着の適用条件を CS 膜厚測定によって検証した。

#### (1) 試験条件と性能評価方法

表 3.2.2 に試験条件と試験パラメータを示す。本試験では、エクステンション種類を変化させ、同一の施工条件にて成膜した。CS には、配合比率 60 : 40 の亜鉛アルミナ混合粉体を使用した。試験に使用した鋼板は SS400 の新材鋼板を用いた。CS 装置のハンドガンのヒーター温度は低温設定の 500°C、高温設定の 600°Cとし、それぞれの設定温度にて施工を実施した。エルボタイプのエクステンションに関しては、最も厳しい成膜条件の角度 90°エルボを対象に性能検証を実施した。各種エクステンションの基本性能の膜厚は、1 $\mu$ m の分解能を有する電磁誘導式膜厚計を使用した。図 3.2.8 に示すように、CS 皮膜面を形成する際は、1pass の最大膜厚と実際の CS 重ね部の膜厚はほぼ同じとなる。したがって、本試験における膜厚測定は、1pass 成膜時の成膜幅中央の最大膜厚 (n=3 の平均値) で評価した。CS 皮膜の目標膜厚は 100 $\mu$ m 以上とした。

## (2) 試験結果及び考察

図 3.2.9 に各種エクステンション装着時の膜厚測定結果の平均値 (n=3) と測定値の標準偏差を示す。低温設定 (500°C) 時では、全てのエクステンションで目標膜厚 100 $\mu\text{m}$  を下回り、測定値がばらつく傾向が確認された。高温設定 (600°C) 時では、膜厚の向上が認められ、目標膜厚 100 $\mu\text{m}$  に近い膜厚となり測定値の標準偏差が小さくなり、ばらつきも小さくなる傾向が確認された。よって、高温設定にすることでエクステンション装着によるガス速度低下、ガス圧力低下等のエネルギー損出が生じていても、CS 皮膜の成膜に必要な条件を満足できており、成膜性が安定していると考えられる。

各種エクステンションによる CS 皮膜厚さについて、延長パイプのエクステンションにおいて、目標膜厚 100 $\mu\text{m}$  を満足し、ボールジョイント及び 90°エルボにおいても、データのばらつきの範囲で 100 $\mu\text{m}$  を満足できていることを確認した。一方、90°エルボ+延長パイプの組み合わせ使用時では、約 60 $\mu\text{m}$  の膜厚であり、目標膜厚を下回る結果となった。これは、複数のエネルギー損失による衝突速度低下に起因する亜鉛皮膜の成膜効率の低下によるものと考えられる。

90°エルボ+延長パイプのエクステンション組み合わせ使用時は、そのエクステンションの構造上の特徴として、特に支承周りの下フランジ下面などの狭隘施工箇所への適用が見込まれる。本研究では、現場適用を見据えた施工効率化の観点で、1 層施工にて目標性能が確保できる施工条件の検証を実施している。しかし、狭隘施工箇所は 1 層施工で皮膜厚さの確保が難しい場合が想定される。そのような箇所で要求皮膜厚さを得るためには、ノズル移動速度の低速化や重ね施工のような衝突エネルギー損失を補完する施工上の工夫が考えられる。

上記の結果より、エクステンションを現場適用する際には、単体のエクステンション使用時は、高温設定 (600°C) で、目標皮膜厚 100 $\mu\text{m}$  が確保できており、性能が確保されていることが確認できた。エクステンション組み合わせ使用時は、エネルギー損失の影響が成膜効率に影響を与えるため、ノズル移動速度の低速化や重ね施工のような施行上の工夫を行い、膜厚管理を行う必要があることを確認した。

### 3.2.4 施工時のノズル移動速度の向上による効率化の検証

CS 工法は、ノズルを側方に移動する速度 (以下、施工速度) が速くなり、断面に対する停滞時間が短くなると成膜性が低下する。これまでの実証実験では、施工速度が 5mm/s で目標膜厚 100 $\mu\text{m}$  を十分満足する結果が得られている。しかし、施工効率化の観点では、施工速度を上げることで単位時間当たりの施工面積が拡大し、生産性向上が期待できる。そこで本節では、施工速度をパラメータとして、CS 膜厚測定と密着力で皮膜の検証を行った。

#### (1) 試験条件と性能評価方法

表 3.2.3 に試験条件と試験パラメータを示す。本試験では、施工能率向上の検証を目的とするため、試験パラメータは施工速度 5, 10, 15mm/s の 3 条件を選定した。施工速度は写真 3.2.1 の半自動化施工装置により、速度が一定となるように制御した。鋼板は、琉球大学

構内暴露場環境で大気暴露した、さび厚約 100 $\mu\text{m}$  の鋼板を使用した。配合比率 60 : 40 の亜鉛アルミナ混合粉体を用いて各施工速度にて CS 施工を実施し、その皮膜厚さを測定した。膜厚測定は、1pass 成膜時の皮膜幅中央の最大膜厚 (n=3 の平均値) で評価した。目標膜厚は 100 $\mu\text{m}$  以上とした。密着力測定は、3 点の平均値を密着力とした。

## (2) 試験結果及び考察

図 3.2.10 に施工速度と皮膜厚さの関係を示す。施工速度 5mm/s では、CS 施工による皮膜厚さが 100 $\mu\text{m}$  以上と良好であった。一方、施工速度 10mm/s 以上では、皮膜厚さが低下する傾向が認められた。これは、施工速度が上がることで断面に対する停滞時間が短くなり、単位面積当たりの粉体供給量が低下するためであると考えられる。実験の結果、施工速度 5mm/s は目標膜厚 100 $\mu\text{m}$  を満足したが、10mm/s と 15 mm/s と速度を 2 倍 3 倍とあげると、膜厚 100 $\mu\text{m}$  を満足しなかった。また、施工速度と膜厚は反比例関係にはなかった。施工速度向上させ目標膜厚を確保するためには、CS 装置のパウダー供給装置との関係があると考えており、今後、供給装置の改良を行うことによって改善を図ることを考えている。現状の装置を用いた本研究での現場実証では 5 mm/s を適用する。

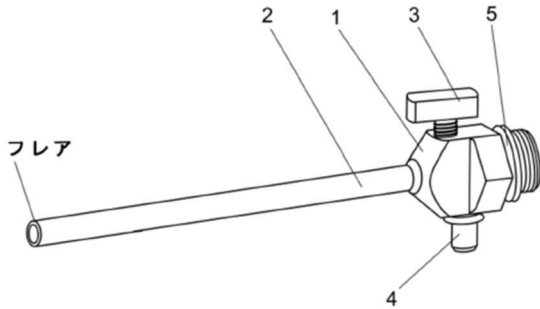
図 3.2.11 に施工速度 5mm/s と 10mm/s の密着力試験結果を示す。平均密着力も施工速度が上がるにしたがって低下傾向にあることが確認できる。試験後の剥離破壊形態も接着剤境界面の破壊形態から、皮膜内凝集破壊に移行している。しかし、鋼材面と CS 皮膜の界面破壊ではない。施工速度 5mm/s から 10mm/s に変化するなかで、CS 皮膜の成膜効率が低下し成膜性と密着性が低下する傾向が確認された。

上記の結果より、施工速度を上げることで成膜厚が小さくなり、密着力も低下することが分かった。腐食が厳しい環境下では、成膜性と防食性の確保の観点から、施工速度 5mm/s が最も望ましい施工速度と考えられる。

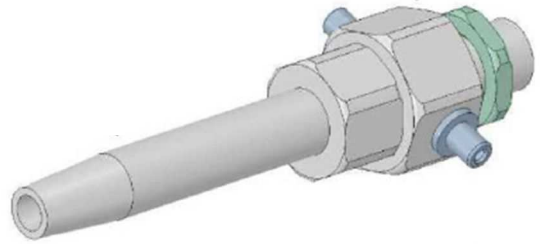
今後の課題として、良好な施工環境でマイルドな腐食環境の下フランジ上面やウェブ面などは、CS 皮膜厚を現行の 100 $\mu\text{m}$  からの薄膜化を研究し、施工速度 10mm/s 及び 15mm/s の適用性を検証していく。

表 3.2.1 拡大ノズル検証試験条件概要

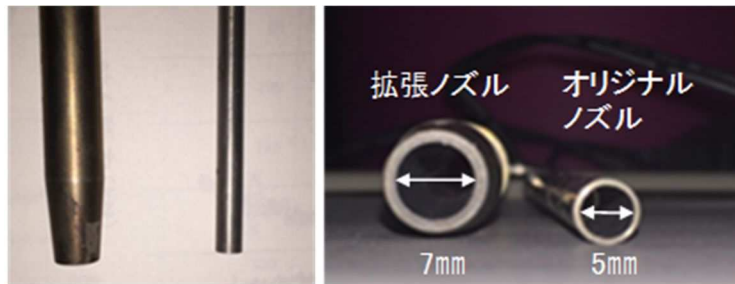
CS施工 条件	亜鉛アルミナ混合粉体: 配合比率60:40
	施工速度 : 5mm/s
	施工面との距離L: 15mm
	施工面との角度 $\theta$ : 90°
	ヒーター温度: 低温(500°C), 高温(600°C)



オリジナルノズル (φ5mm)



拡張ノズル (開発品) (φ7 mm)



<側面>

<断面>

図 3.2.1 CS ノズル外観比較

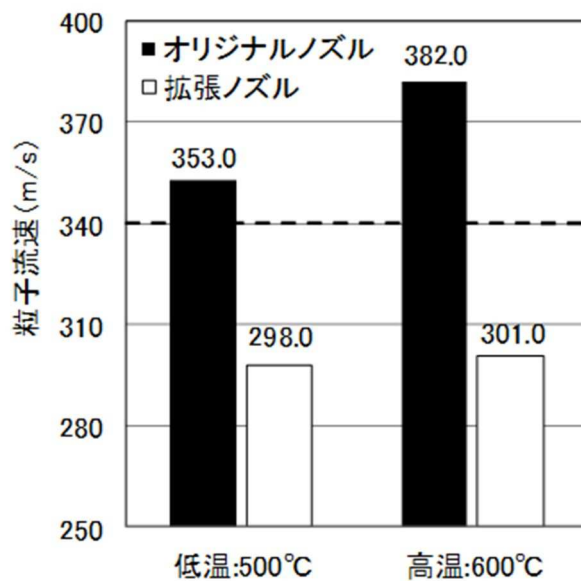


図 3.2.2 粒子速度のノズル径の影響検証結果









ノズル種類	膜厚計測 ( $\mu\text{m}$ )		密着力試験 (MPa)		
	計測値	平均	1	2	3
オリジナルノズル	187	146.5	27.0	計測不可	計測不可
	134				
	142		接着剤界面破壊	ドリー破損	ドリー破損
	123		接着剤界面破壊	ドリー破損	ドリー破損
拡張ノズル	174	227.8	19.0	27.0	21.4
	231				
	256		一部皮膜凝集破壊	一部皮膜凝集破壊	接着剤界面破壊
	250		一部皮膜凝集破壊	一部皮膜凝集破壊	接着剤界面破壊

図 3.2.3 膜厚計測結果と密着力試験結果

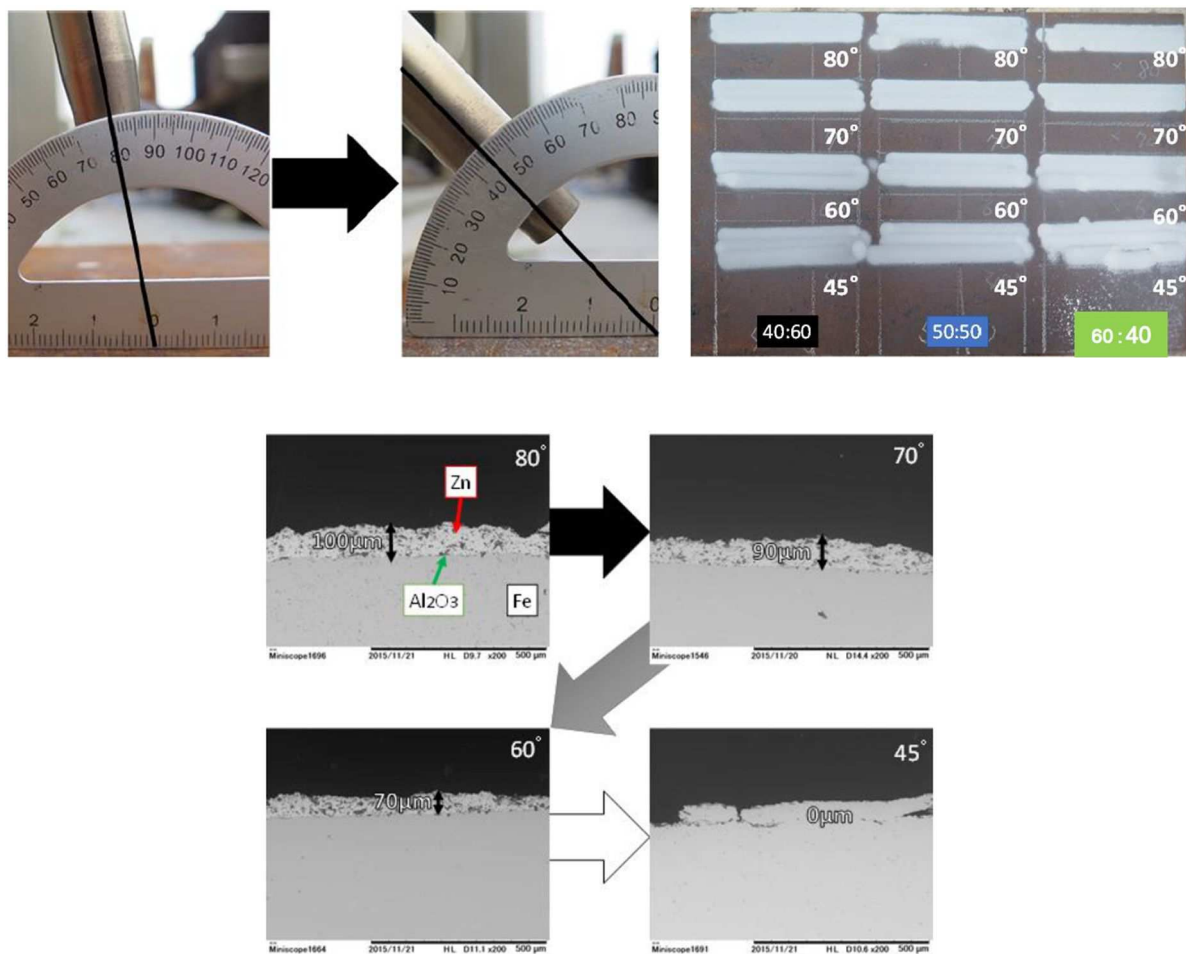


図 3.2.4 スプレー角度の検証方法

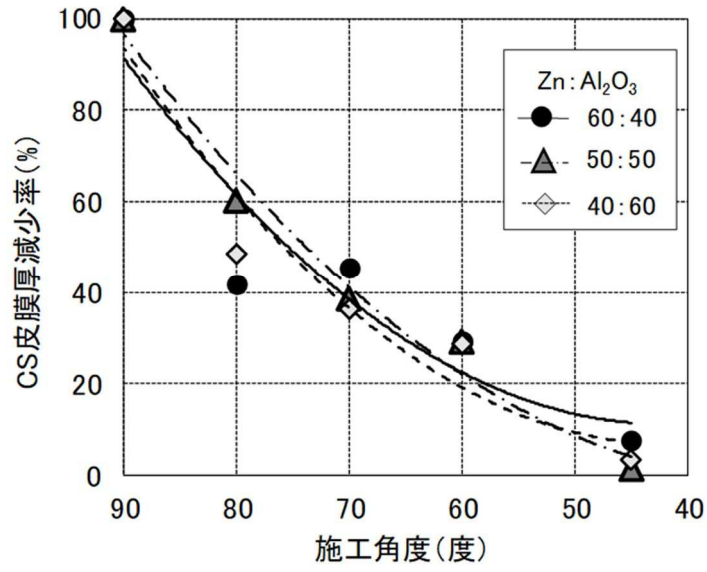
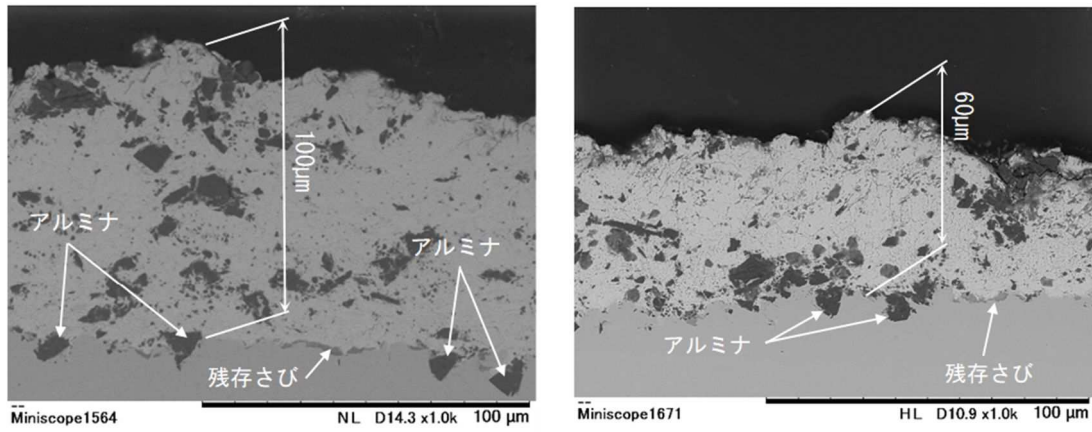


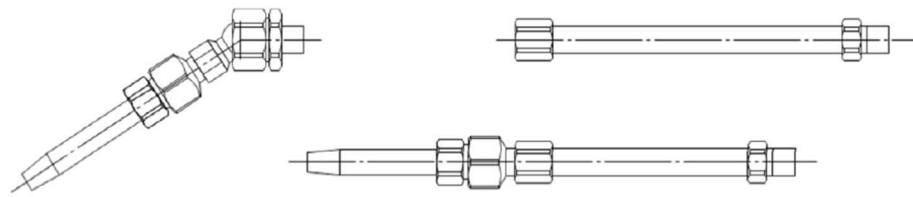
図 3.2.5 角度別膜厚減少率と SEM 断面観察結果



施工角度 70°時の SEM 断面観察

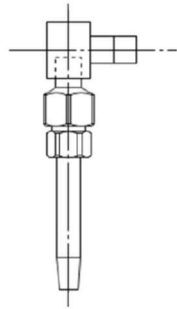
施工角度 60°時の SEM 断面観察

図 3.2.6 CS 皮膜の SEM 断面観察結果

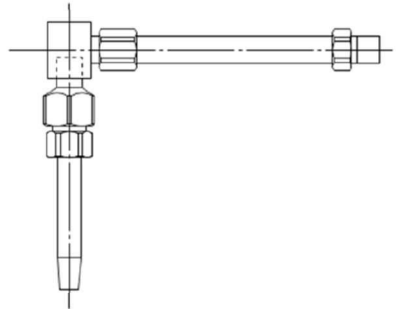


①ボールジョイント

③延長パイプ



②90°エルボ(L型)



④90°エルボ+延長



図 3.2.7 開発した各種エクステンション

表 3.2.2 エクステンションの適用性検証の試験条件

ノズル	拡張ノズル（形状：直線型， $\phi=7\text{mm}$ ）
エクステンション	①ボールジョイント（最大角度 $66^\circ$ ）
	② $90^\circ$ エルボ
	③延長パイプ
	④ $90^\circ$ エルボ+延長
CS施工条件	亜鉛アルミナ混合粉体：配合比率60：40
	施工速度：5mm/s
	施工面との距離L：15mm
	施工面との角度 $\theta$ ： $90^\circ$ ヒーター温度：低温（ $500^\circ\text{C}$ ），高温（ $600^\circ\text{C}$ ）

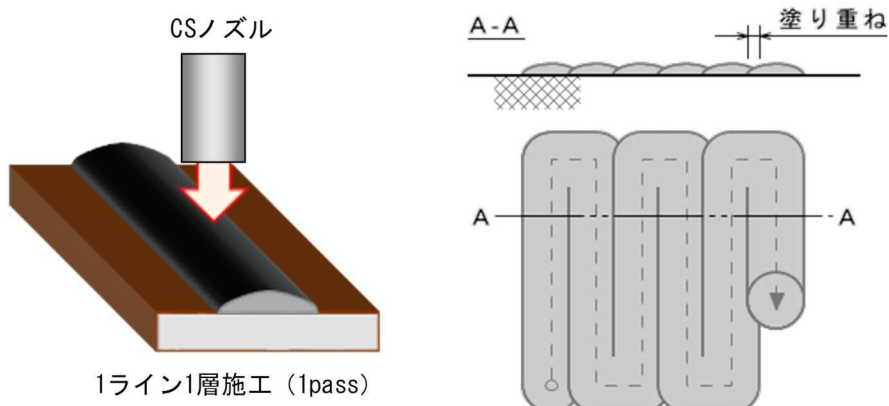


図 3.2.8 CS 皮膜面の施工方法

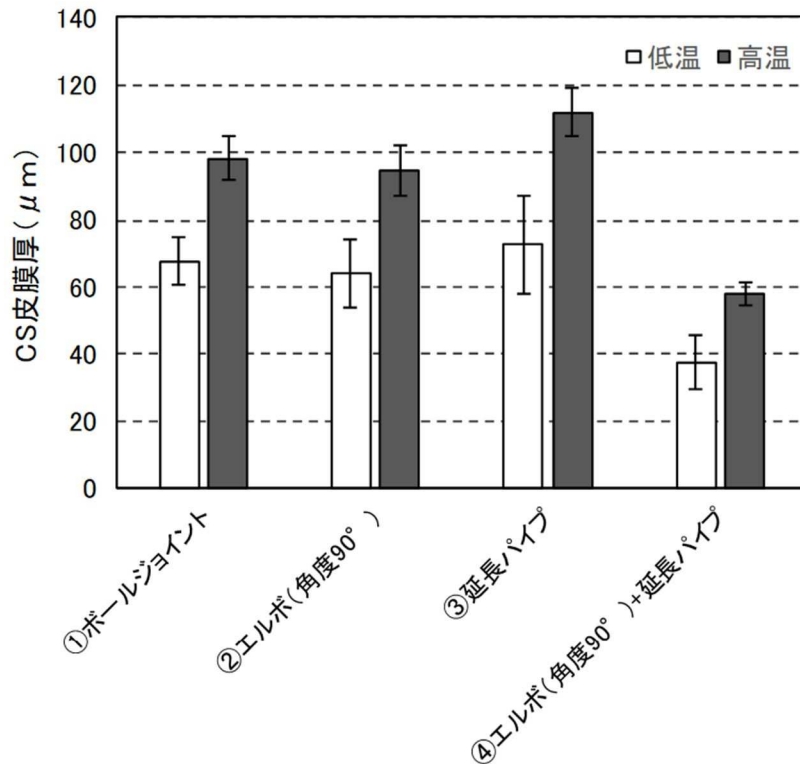


図 3.2.9 各エクステンション装着時の平均膜厚

表 3.2.3 施工速度検証の試験条件

ノズル	拡張ノズル(形状:直線型, $\phi=7\text{mm}$ )
施工速度	① 5mm/s
	② 10mm/s
	③ 15mm/s
CS施工条件	亜鉛アルミナ混合粉体:配合比率60:40
	施工面との距離L:15mm
	施工面との角度 $\theta:90^\circ$
	ヒーター温度:低温(500°C), 高温(600°C)



写真 3.2.1 半自動施工装置

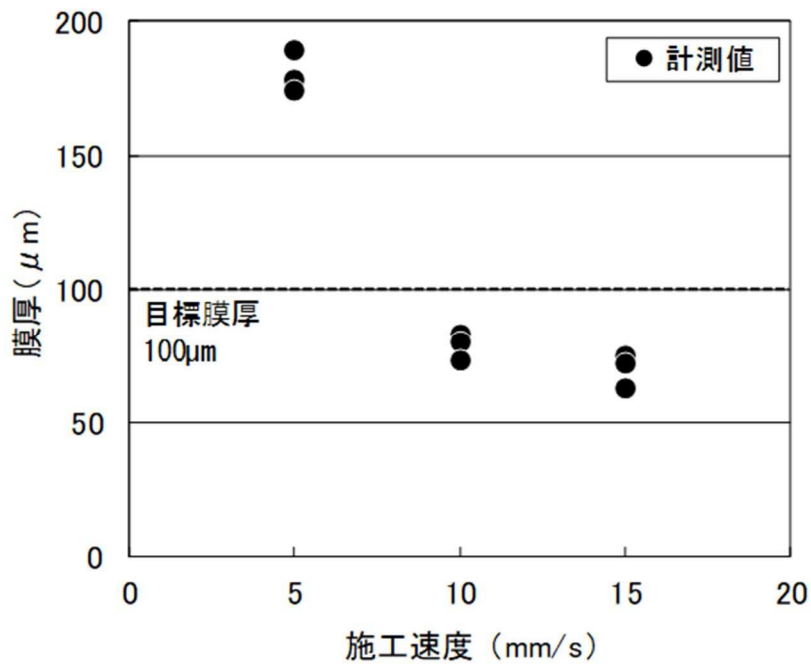


図 3.2.10 施工速度と CS 皮膜厚の関係







施工速度	密着力試験結果			平均値
5mm/s	36.7MPa	30.7MPa	29.2MPa	32.2MPa
				
	接着剤界面破壊	皮膜内凝集破壊	皮膜内凝集破壊	
10mm/s	29.9MPa	25.6MPa	24.2MPa	26.6MPa
				
	皮膜内凝集破壊	皮膜内凝集破壊	皮膜内凝集破壊	

図 3.2.11 密着力試験の結果

### 3.3 本章の結論

本研究では、CS 防食技術を実鋼橋桁端部へ適用する際の実構造物特有の施工条件下でのCS皮膜性能の検証を行った。

本研究で得られた主な知見を以下に示す。

- (1) 拡張ノズル（径：7mm）はオリジナルノズル（径：5mm）に比して粒子速度が遅くなるが、密着性の低下は認められず口径拡張により金属粒子の噴出量が多くなり厚く成膜が可能となった。
- (2) 施工角度が 90°から角度が下がるほど成膜性は低下した。よって、施工角度は、施工面に対して 90°を基本とし、70°までを許容角度とした。
- (3) 各種エクステンションを適用しても、CS 工法により成膜形成が可能である。ただし、エクステンションを組み合わせて装着した場合、膜厚が薄くなる傾向にあるため、重ね施工や移動速度の低速化などの施工上の工夫が必要となる。
- (4) 施工時の移動速度が速いほど、皮膜厚が低下する傾向が認められた。腐食弱点部である桁端部の防食技術としては成膜性・効率性・防食性の確保の観点から、施工速度 5mm/s での施工が最適であると考えられる。

## 本章の参考文献

- 1) 榎和彦: コールドスプレーの概要と最新動向: 溶射, Vol.47, No.3, 2010



## 第4章 Cold Spray 防食技術の腐食鋼橋への 現場実証実験

#### 4.1 本章の目的

3章の鋼橋の桁端部特有の施工条件に対する検討によって明らかとなったCS施工の適用条件を基に、CS防食技術の現場実装の実証試験として、沖縄県の沿岸部橋梁と東京都の都内高架橋の2橋の実橋梁で実施した。

沖縄県沿岸部の鋼橋は、高温多湿で高飛来塩分の環境が原因で桁端部に著しい腐食損傷が発生していた。東京都内高架橋では、伸縮装置の異常による漏水が原因で箱桁端部（桁尻）に著しい腐食損傷が発生していた。

3章の結果を基にした現場施工マニュアルを踏まえ、桁端部に腐食損傷を受けた実鋼橋に対してCS防食技術を施工することで、既設鋼橋の桁端部における施工条件に対する現場適用性の実証を行った。

さらに、CS施工箇所の経年経過をモニタリング調査することで、鋼橋桁端部構造部位の各腐食損傷の発生メカニズムに着目した実腐食環境下に対するCS防食技術の防食性を明らかにした。

## 4.2 腐食した鋼桁端部における CS 防食技術の現場適用実証試験

3 章の検証結果を踏まえ、既設鋼橋の桁端部における現場適用性の検証を目的に、実際に桁端部に腐食損傷を受けた実鋼橋に対して CS 防食技術の実証試験を実施した。

実証試験は、沖縄県の沿岸部橋梁と東京都の都内高架橋の 2 橋の実橋梁で実施した。沖縄県沿岸部の鋼橋は、高温多湿で高飛来塩分の環境が原因で桁端部に著しい腐食損傷が発生しており、東京都内高架橋では、伸縮装置の異常による漏水が原因で箱桁端部（桁尻）に著しい腐食損傷が発生していた。代表的な桁端部腐食原因で腐食した橋梁に対して CS 防食技術を適用し、現場適用性の検証を実施した。

### 4.2.1 沖縄県の沿岸部橋梁に対する実証試験結果

#### (1) 施工対象鋼橋及び施工範囲

図 4.2.1 に対象橋梁を示す。対象橋梁は供用約 40 年経過した鋼 I 桁橋（橋長：25m，幅員：31.3m，主桁数：17）である。本橋梁は、離岸距離 300m に位置し、河川上に架橋されており通常の塗装が施工されている。海と対象橋梁の間には障害物は少なく、潮風の影響を直接受けるため厳しい腐食環境に位置している。

本施工では、A2 橋台側の鋼桁端部を施工対象とし、山側から順に桁番号を G1 とし、最も海側の桁を G17 とする。G4、G5 の間に縦ジョイントによる継ぎ目があり、雨天時には漏水が確認されている。CS 施工範囲は、G1、G4、G5、G6 桁の桁端より 2.5m の範囲の下フランジ上面・下面と下フランジからの立ち上がり 100 mm 範囲のウェブ面を対象とした。G1、G4 桁に対しては、垂直補剛材についても CS 施工を実施した。

#### (2) 腐食環境の実態調査

本研究では、塩害地域に位置する施工対象橋梁の腐食環境特性の把握を目的として、飛来塩分量測定、温湿度測定、ワッペン鋼板の暴露試験による腐食減耗量測定を実施し、定量的な腐食環境情報を取得した。

##### 1) 環境調査位置

図 4.2.2 に腐食環境特性を計測する機器の設置位置を示す。機器は、桁の端部から 1.0m 地点（支点位置）と 2.0m 地点のそれぞれに設置し、G4 桁は、山側・海側の下フランジ上面、G5 桁は、海側の下フランジ上面と吊り下げ式、G6 桁は、山側の下フランジ上面へ設置した。計測数は、飛来塩分量計測が 10 地点、温湿度計測が 8 地点、腐食減耗量計測が 8 地点である。

##### 2) 腐食環境評価試験方法

飛来塩分捕集試験は、JIS Z 2382 のドライガーゼ法に準じて実施し、雨がかりの無い橋梁桁下フランジなどに設置して捕集を行った。塩分を捕集する面は 100×100mm である。塩分捕集期間は約 1 ヶ月とし、1 ヶ月毎にガーゼの交換・回収を行った。飛来塩分量は、イオンクロマトグラフ分析法にて算出計量した。

鋼板暴露試験には、SMA 鋼材（50×50×2mm、鏡面仕上げ、以下、ワッペン試験片という）を用いた。ワッペン試験片は化学成分を一定にコントロールし、鋼板表面は鏡面仕上げしている。表 4.2.1 にワッペン試験片の化学成分表を示す。ワッペン試験片を 1 年間曝露し、重量換算により腐食減耗量の算出を行った。

### 3) 調査結果

計測地点別の 1 年間の温湿度の推移を図 4.2.3 に示す。計測結果から得られた知見を下記に示す。

- ① 月平均気温は夏場（6 月）30℃、冬場（1 月）16℃ほどであった。
- ② 月平均湿度は夏場に高く、冬場に低くなる傾向にあり、夏場（6 月）は 75～85%程度、冬場（1 月）は 65～70%程度であった。また、海側を向いている桁のほうが高湿度となる傾向にあった。

計測位置毎の平均飛来塩分量を図 4.2.4 に示す。得られた知見を下記に示す。

- ① 海側から来ると想定される塩分を含む潮風は、G5 下に設置した吊り下げ式計測器を通過するものを 100 とした場合、桁の内面に流入する塩分は、おおよそ 50～30%ほどとなる。
- ② G4 桁海側に設置した計測器は飛来塩分量が小さい値を示している。これは、桁間が一般部の 1900mm に比べ 600mm と狭いため流入量が少なかったことが考えられる。

図 4.2.5 に計測地点別に設置した 1 年間のワッペン鋼板の暴露試験後の腐食減耗量を示す。計測結果から得られた知見を下記に示す。

- ① 1 年間の腐食減耗量の最大値は G4 海側 2.0m 地点の水平置きで 0.09mm であった。
- ② 垂直置きより水平置きのほうが、腐食減耗量が大きくなる傾向が見られることより、WEB 面より下フランジ上面のほうが腐食の進行が早いことが分かる。

1 年間の腐食環境調査結果から得られた本試験施工橋梁が曝されている平均腐食環境状況は、平均年間気温 23.7℃、平均相対湿度 76.0%、平均濡れ時間割合 37.7%、平均飛来塩分量 0.15mdd、平均腐食速度 0.025mm/y の環境であることが分かった。

### (3) 実証試験方法

本施工は、表 4.2.2 に示す施工条件し、図 4.2.6 の範囲で実施した。CS 装置は、前章と同様に低圧低温携帯型 CS 装置（DYMET412k）を用いた。本 CS 施工では、ノズルの移動速度は 5mm/s、スプレーと施工面との距離は 5mm～15mm とした。離隔距離の管理は、CS 技術に対する知識と経験を十分に有する施工監督者が現場立ち合いを行い、適宜スケールを用いて目視で確認した。亜鉛アルミナ混合粉体は、配合比率 60：40 を用いた。

図 4.2.7 に全体の試験施工フローを示す。まず、浮きさび等の除去を目的とした一次ケレンを実施した。本試験施工では、実腐食における除錆度が CS 工法の成膜性に及ぼす影響を検証するために、G4 桁～G6 桁の桁毎にケレン方法を変え検証した。ケレン程度の選定は、文献<sup>1)</sup>に示されるさび面積を用いた判定を行った。図 4.2.8 に G6～G4 桁のさび面積率を示す。G6 桁は、さび面積が 10%程度であったため、3 種ケレンを選定し、活膜は残存

させた状態で、腐食部は、電動工具を用いて浮きさびを除去する程度の仕上がりを目標とした。次に腐食程度が悪い G5 については、さび面積が 36%程度であったため、2 種ケレンを選定した。ここで、本来 2 種ケレンを選定した場合は、活膜まで除去するケレンを行うが、今回の試験施工では、CS の施工能率と施工期間の制約により活膜は残存とする対応を行った。腐食部は、電動工具により鋼素地を露出するまでの仕上がりを目標とした。最も激しい腐食状態であった G4 桁では、さび面積が 57%程度であった。縦目地漏水による層状さびの下に固着さびが存在しており、それを除去する目的で、アルミナ 100%パウダーによる CS ブラストを行った。それ以外は、G5 桁と同様な 2 種ケレンを選定し、腐食部は、電動工具により鋼素地を露出するまでの仕上がりを目標とした。

CS 施工は、施工一般部は拡張ノズル（口径 7mm）のみで施工し、施工障害部は施工角度や延長を変化させることが可能なエクステンションと拡張ノズルの組み合わせで施工した。CS 施工後の性能評価として、電磁膜厚計による膜厚測定を行い、CS 施工部を 50mm×50mm、垂直補剛材を 100 mm×100 mm のメッシュに分割し、その中で無作為に 3 点計測した平均値をメッシュ内の皮膜厚さとした。また、プルオフ試験による密着力も測定した。

膜厚測定結果を受けて、エルボ+延長パイプのエクステンションの組み合わせ使用箇所では 1 層施工では膜厚が 100 $\mu$ m に満たない箇所に対して、さらに 1 層の重ね施工を実施し、最終的に目標皮膜厚さ 100 $\mu$ m を確保した。

#### (4) 実証試験結果

図 4.2.9 に施工対象部において CS 前処理ケレン後の初期さび厚さの計測結果を示す。フランジ上面、下面において施工空間に障害のない箇所（以下、施工一般部）の初期さび厚さは、G4、G5、G6 桁の下フランジ上面全体で平均 192 $\mu$ m（標準偏差 144 $\mu$ m、最大さび厚さ 770 $\mu$ m、最小さび厚さ 16 $\mu$ m）であった。橋梁添架物の干渉部や支承近傍の橋台と下フランジの取り合い部のような施工空間が狭隘となる箇所（以下、施工障害部）の初期さび厚さは、G1 桁下フランジ上面全体で平均 123 $\mu$ m（標準偏差 200 $\mu$ m、最大さび厚さ 1253 $\mu$ m、最小さび厚さ 8 $\mu$ m）、G1、G4 桁支点上垂直補剛材全体で平均値 43 $\mu$ m（標準偏差 53 $\mu$ m、最大さび厚さ 414 $\mu$ m、最小さび厚さ 7 $\mu$ m）であった。

図 4.2.10 に CS 皮膜施工状況の一例を示す。このような鋼材さび残存状態においても亜鉛アルミナ混合粉体を用いた CS 施工を実施することで、素地調整効果と同時に鋼材表面に亜鉛皮膜が十分に形成されることを確認した。事前に実施した室内試験では、大気曝露試験片（初期さび厚さ 100 $\mu$ m）を用いた検討であったが、実橋梁における実腐食状態においても室内試験同様に鋼材さび残存状態において CS 工法が十分適用可能であることを実証した。各桁のケレン結果と CS 皮膜施工状況について、図 4.2.11～図 4.2.13 に示す。

次に、桁端部の構造的な要因による狭隘で施工困難となる施工条件に対する CS 皮膜施工結果を示す。表 4.2.3 に施工条件別による CS 施工一覧を示す。図 4.2.14 にそれぞれの施工状況を示す。下フランジ上面やウェブ等の施工条件良好箇所では、主として直線型ノズルによる CS 施工を実施した。施工状況をそれぞれ図 4.2.14(a)、(b) に示す。前述の施工一般部と同様に、下フランジ上面やウェブ等の施工条件良好箇所では 2 種ケレン程度の素地調整を実施することで、鋼材さび残存状態においても亜鉛皮膜が十分に形成されることを

確認した。一方、下フランジ上面（G1：山側）、下フランジ下面（桁端部）、垂直補剛材、支承部等の施工困難箇所（狭隘部）では、直線型ノズルによるCS施工が困難であるため、部材毎の施工条件に応じて各種エクステンションを用いたノズルによるCS施工を実施した。各施工箇所の施工状況を図4.2.14（c）～（f）に示す。通常、下フランジ上面は施工条件良好箇所であるが、下フランジ上面（G1：山側）は、ウェブ側面に配管が存在するため施工困難な状態となっていた（図4.2.14（c）参照）。この箇所に対しては、主として90°エルボ+延長のエクステンションを適用したノズルを用いて施工を行った。配管の下側からスプレーガンを通して施工を行うことで、施工面に対して施工角度90°にてCS施工を行うことが可能であり、CS皮膜の成膜が確認された。下フランジ下面（桁端部）は、コンクリート橋台があるため非常に狭隘な構造空間となっている（図4.2.14（d）参照）。そのため、現状の補修塗装における最大の弱点部である。このような狭隘部に対しては、主として90°エルボ+延長のエクステンションを適用したノズルを用いて施工を実施した。非常に狭い作業空間であるが、エクステンションを適用した施工を実施することで、施工面に対して施工角度90°を維持しながらCS施工を実施することが可能であり、鋼材さび残存状態においてもCS皮膜の成膜が確認された。また、垂直補剛材（図4.2.14（e）参照）や支承部（図4.2.14（f）参照）に関しても、複数の部材が存在するため狭隘構造となっている。このような施工箇所に対しては、主として60°エルボや60°エルボ+延長のエクステンションを適用したノズルを用いて施工を実施した。このような施工困難箇所に対しても、エクステンションを用いることで施工面に対して施工角度90°にて施工が実施可能であり、CS皮膜の成膜が確認できた。以上から、各種エクステンションを用いたノズルを適用することにより、施工困難な桁端部狭隘箇所に対してもCS施工が十分に適用可能であることを実証した。

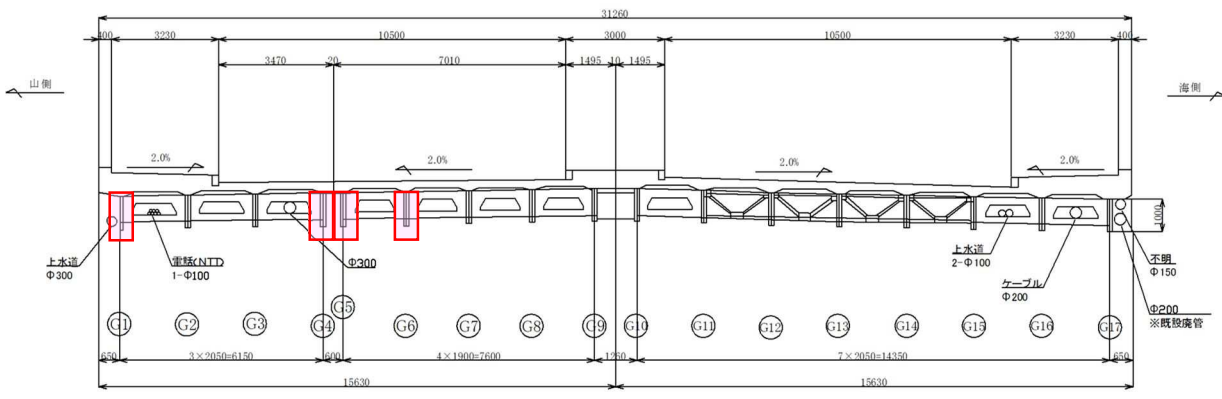
図4.2.15に各施工箇所のCS皮膜厚さ計測結果のヒストグラムを示す。施工一般部は、550箇所のメッシュ内の膜厚計測値の頻度分布を示しており、施工障害部は243箇所のメッシュ内の膜厚計測値の頻度分布を示している。CS皮膜厚さは、すべての箇所で100 $\mu$ m以上有していることを確認した。施工一般部の膜厚平均値が165.2 $\mu$ m、標準偏差が64.9 $\mu$ mであった。施工障害部は、膜厚平均値が214.1 $\mu$ m、標準偏差が100.6 $\mu$ mであった。施工障害部のほうが、施工一般部と比較し厚膜でばらつきの大きい傾向であった。膜厚が300 $\mu$ m以上となる箇所について集計すると、施工一般部では全体の6%であるが、施工障害部は全体の20%であった。これは、エクステンション使用時の重ね施工の影響と考えられる。

図4.2.16に現地施工における密着力の確認として、皮膜厚さ及び密着力の状態を示す。施工一般部の皮膜厚さと密着力試験結果は、皮膜厚さ146～149 $\mu$ mで成膜され、G4、G6桁の密着力はCS皮膜とドリーの接着面で破壊し、G5桁は一部皮膜内の凝集破壊の形態であり、室内試験で検証した結果通りの良好なCS皮膜が成膜されていることが確認できた。施工障害部の皮膜厚さと密着力試験結果として、ライフラインの干渉のある下フランジ上面部において90°エルボ+延長パイプの組み合わせを使用した施工部は、重ね施工にて膜厚が187 $\mu$ m成膜され、密着力は施工一般部と比較し低下傾向を示し、ドリーの全体面で凝集破壊の形態であった。同じく60°エルボ単体のエクステンションを用いて施工した施工部は、133 $\mu$ m成膜され、密着力は皮膜とドリーの接着剤面での破壊形態であった。ライフラインの干渉のある支点上垂直補剛材において、60°エルボ+延長パイプの組み合わせを使用

した施工部は、重ね施工にて膜厚が 163 $\mu\text{m}$  成膜され、密着力はドリーの全体面で凝集破壊の形態であった。3 測点ともに鋼材面での破壊はない。したがって、実橋梁での試験施工においても室内試験で検証した配合比率の亜鉛アルミナ混合粉体による CS 皮膜によって、100 $\mu\text{m}$  以上に成膜されることで、高密着力な皮膜が施工されることが実証された。

以上の結果より、現場施工でも室内試験同様に密着性の高い安定した皮膜が形成されており、本 CS 工法が鋼桁端部への補修工法として適用可能であると実証された。

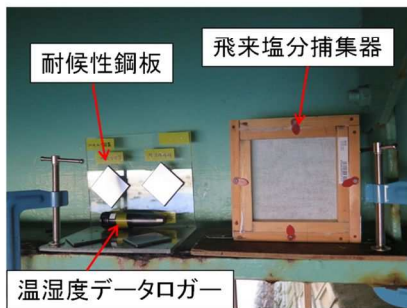
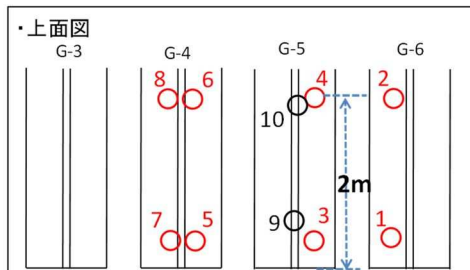
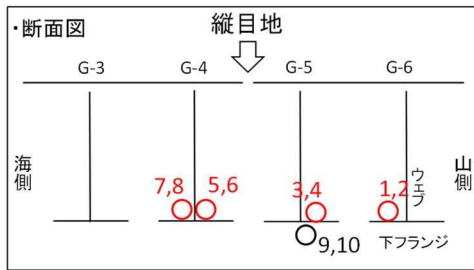
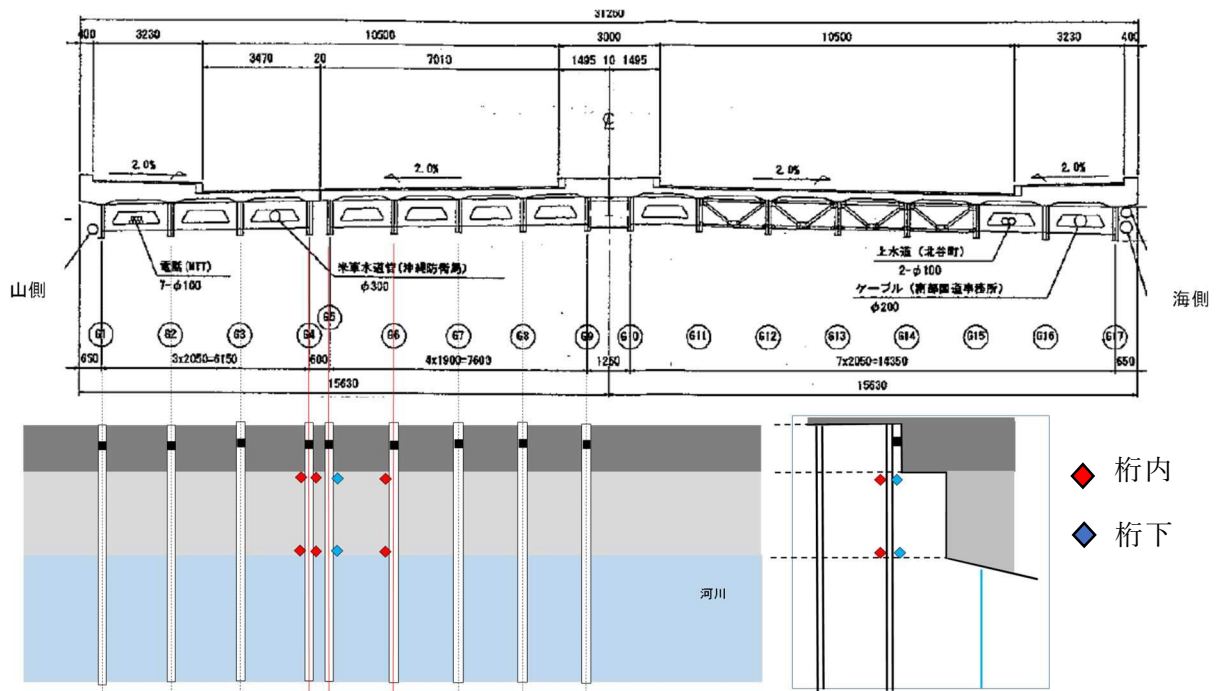
最後に CS 皮膜の施工後は、表 4.2.4 に示す塗装仕様を施し試験施工を完了した。



G1	G4	G5	G6
腐食程度：中	腐食程度：大	腐食程度：中	腐食程度：小

図 4.2.1 対象橋梁の桁端部腐食状況





1~8に設置

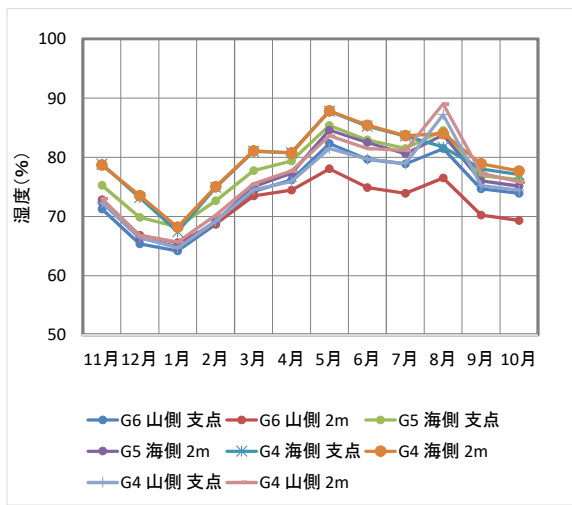
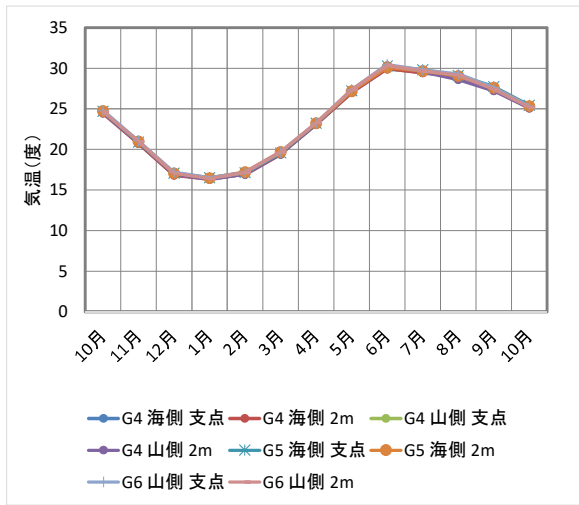


9,10に設置

図 4.2.2 腐食環境調査箇所

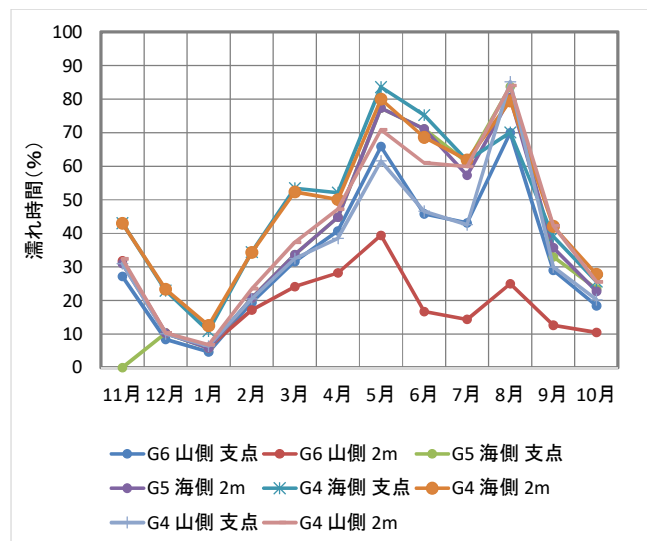
表 4.2.1 ワッペン鋼板化学成

規格	化学成分%	使用ワッペン試験片	耐候性鋼材 道路橋示方書[5]
SMA 490AW	C	0.12	0.18以下
	Si	0.26	0.15~0.65
	Mn	1.07	1.40以下
	P	0.011	0.035以下
	S	0.003	0.035以下
	Cu	0.31	0.30~0.50
	Ni	0.07	0.05~0.30
	Cr	0.45	0.45~0.75



月平均温度 (2014/10~2015/10)

月平均湿度 (2014/10~2015/10)



1カ月濡れ時間割合 (2014/10~2015/10)

図 4.2.3 温湿度計測結果

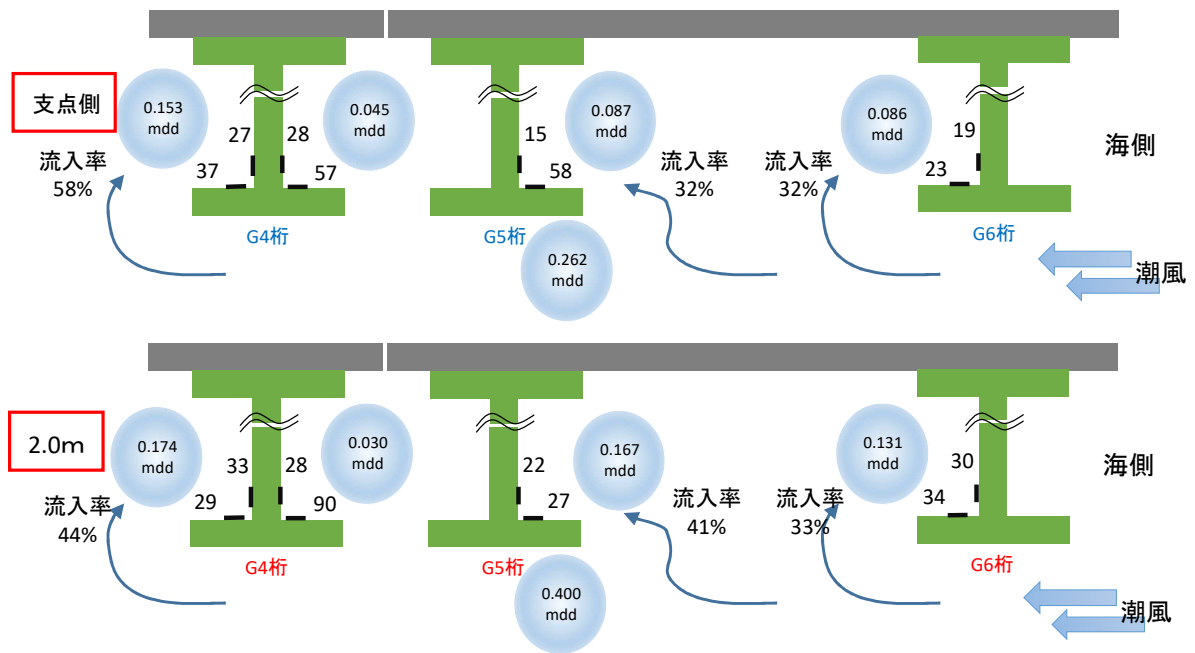


図 4.2.4 計測位置別の平均飛来塩分量

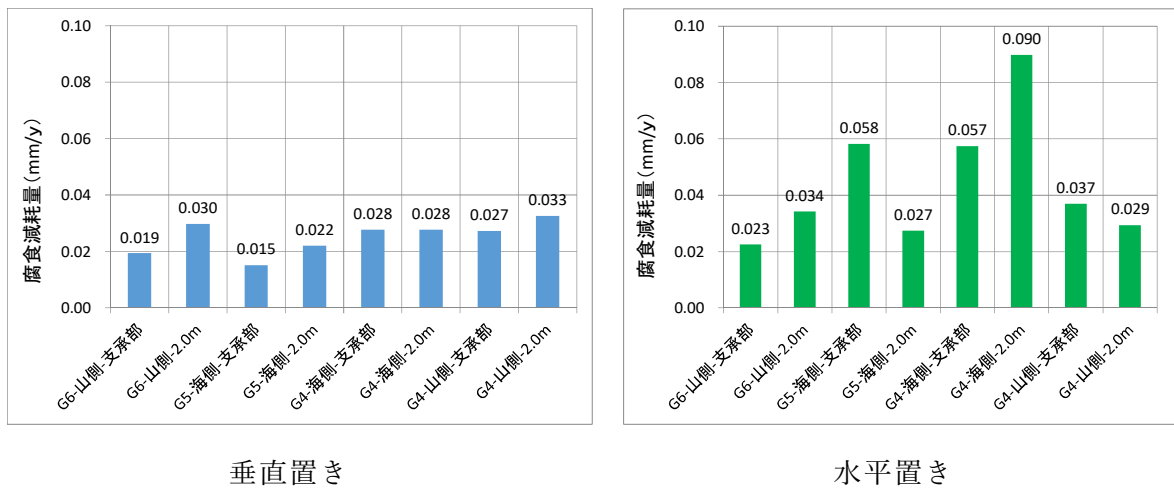


図 4.2.5 1年間の腐食減耗量

表 4.2.2 実証試験の施工条件

項目	施工条件
使用CS装置, 作動ガス	低圧型CS装置, 圧縮空気
ガス圧力	0.55MPa
皮膜粉体	亜鉛アルミナ混合粉体: 配合比率60:40
ヒーター温度	低温: 500°C(エクステンション使用時 高温: 600°C)
使用ノズル	拡張ノズル(φ7mm), 90° エルボ, 60° エルボ, 延長パイプ
施工速度	5mm/s
CS目標膜厚	100μm以上

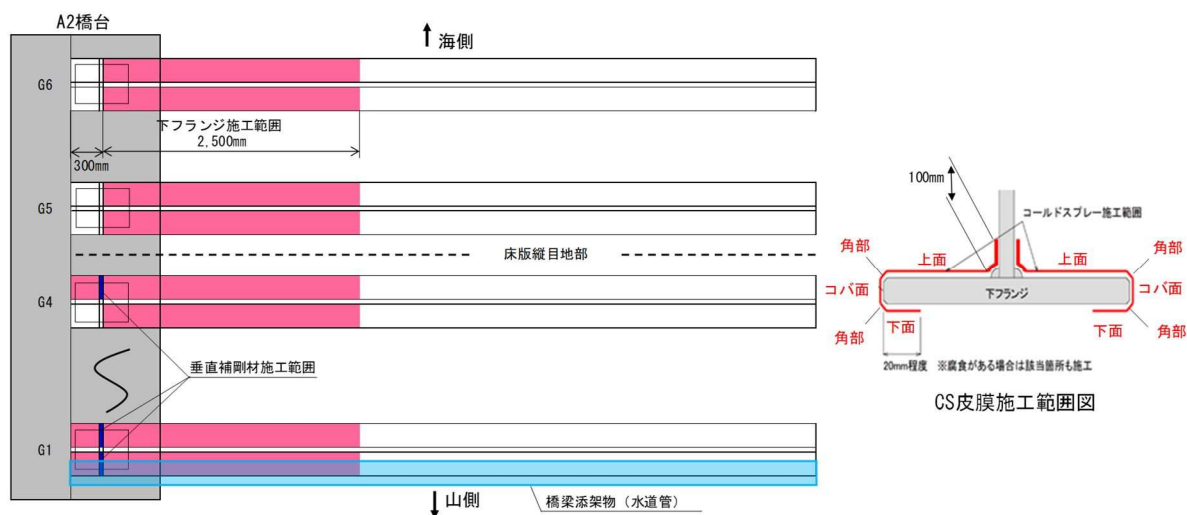


図 4.2.6 施工範囲位置図



図 4.2.7 実証試験施工フロー

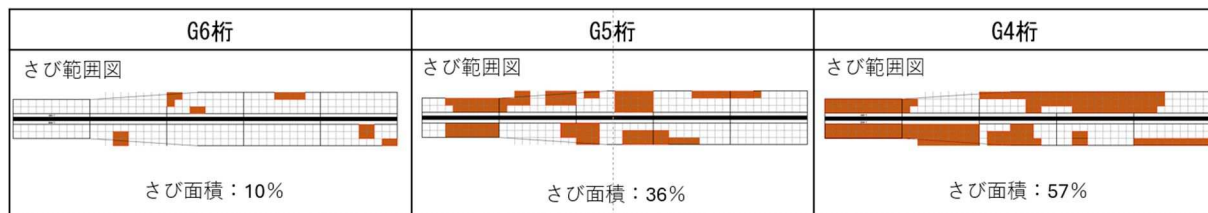
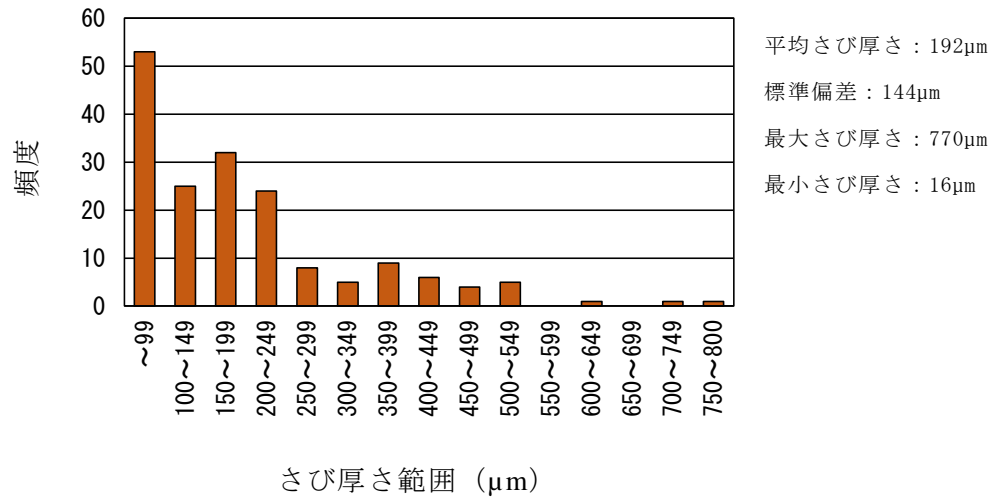
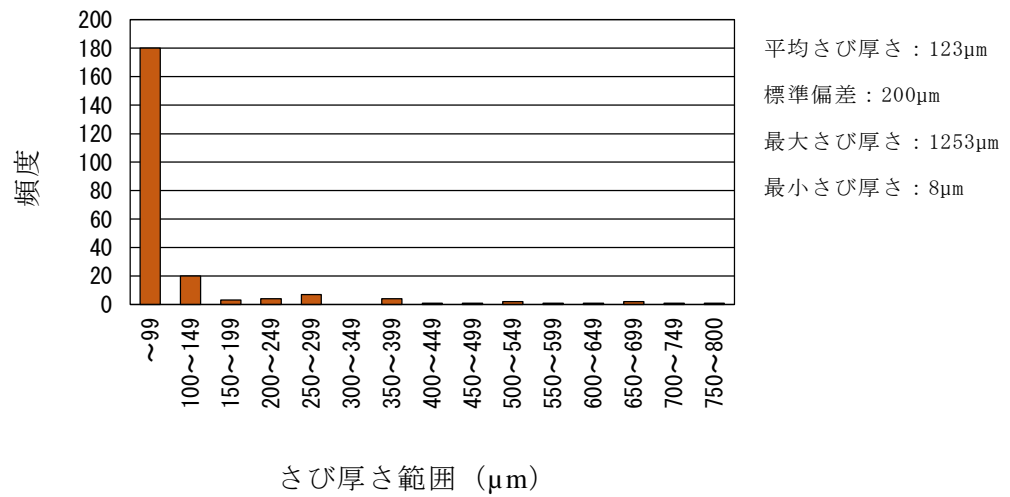


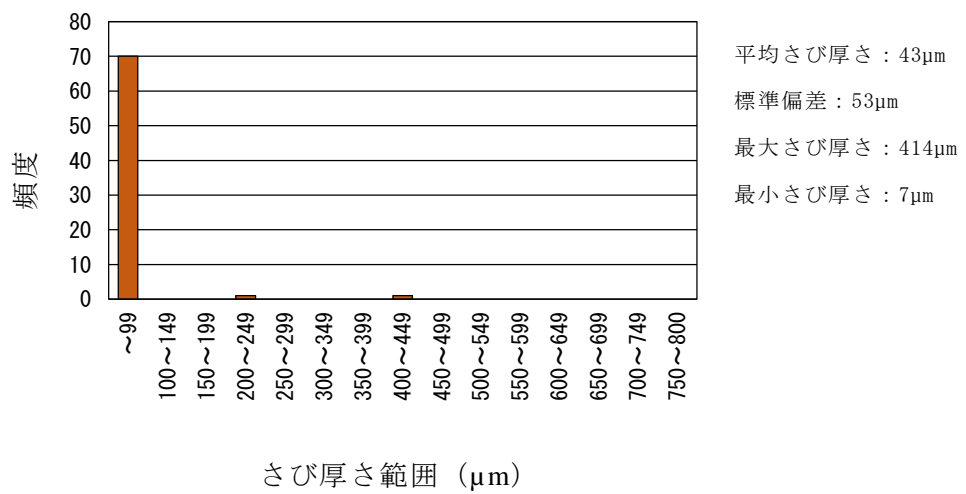
図 4.2.8 G6～G4 桁のさび面積率



施工一般部 さび厚さのヒストグラム



施工障害部 さび厚さのヒストグラム



施工障害部（垂直補剛材）さび厚さのヒストグラム

図 4.2.9 CS 前処理ケレン後のさび厚さ計測結果



(a) CS プラスト+2 種ケレン      (b) 2 種ケレン      (c) 3 種ケレン

図 4.2.10 各種ケレンによる成膜状況

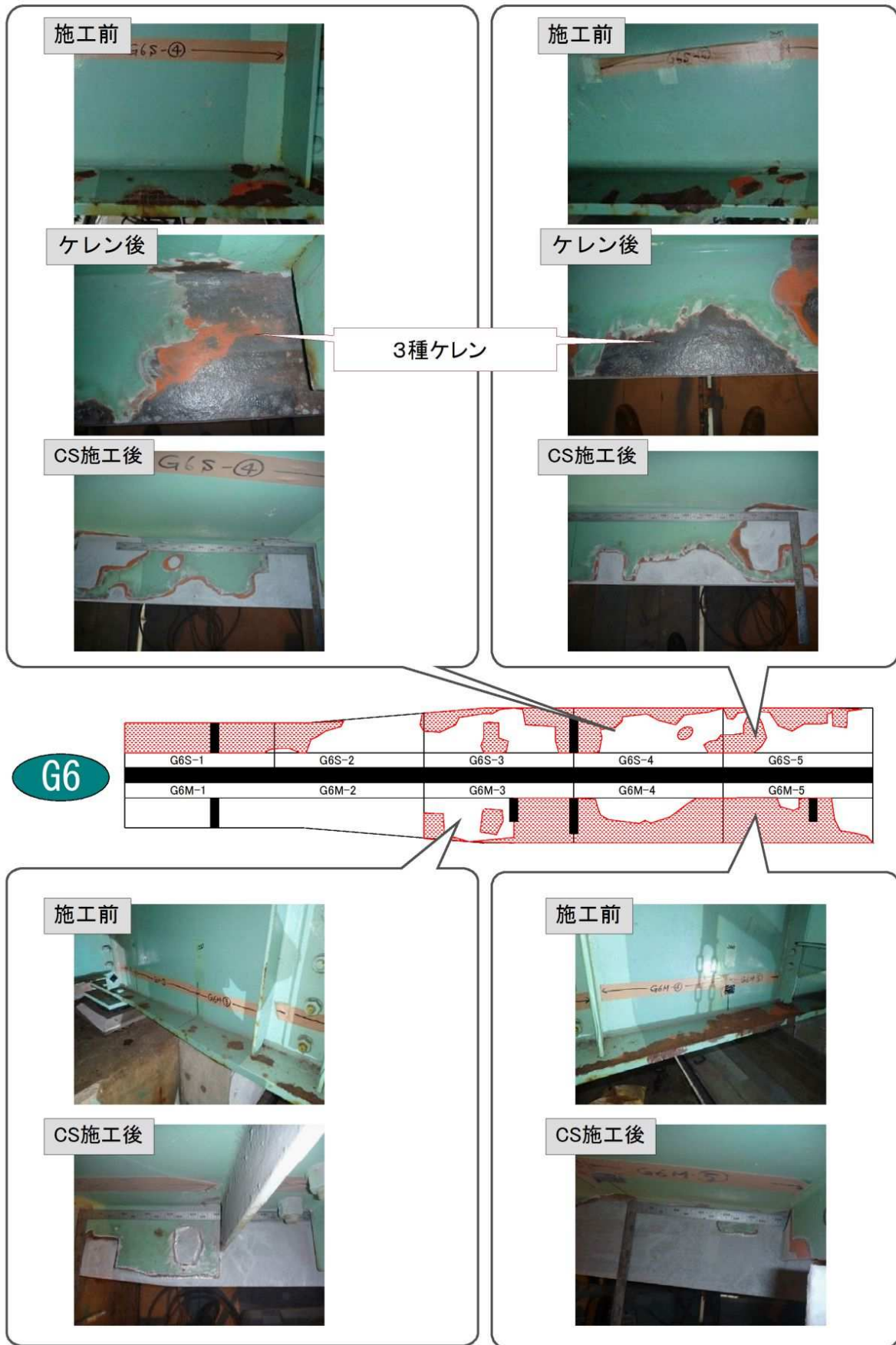


図 4.2.11 G6 桁の初期ケレンと成膜状況



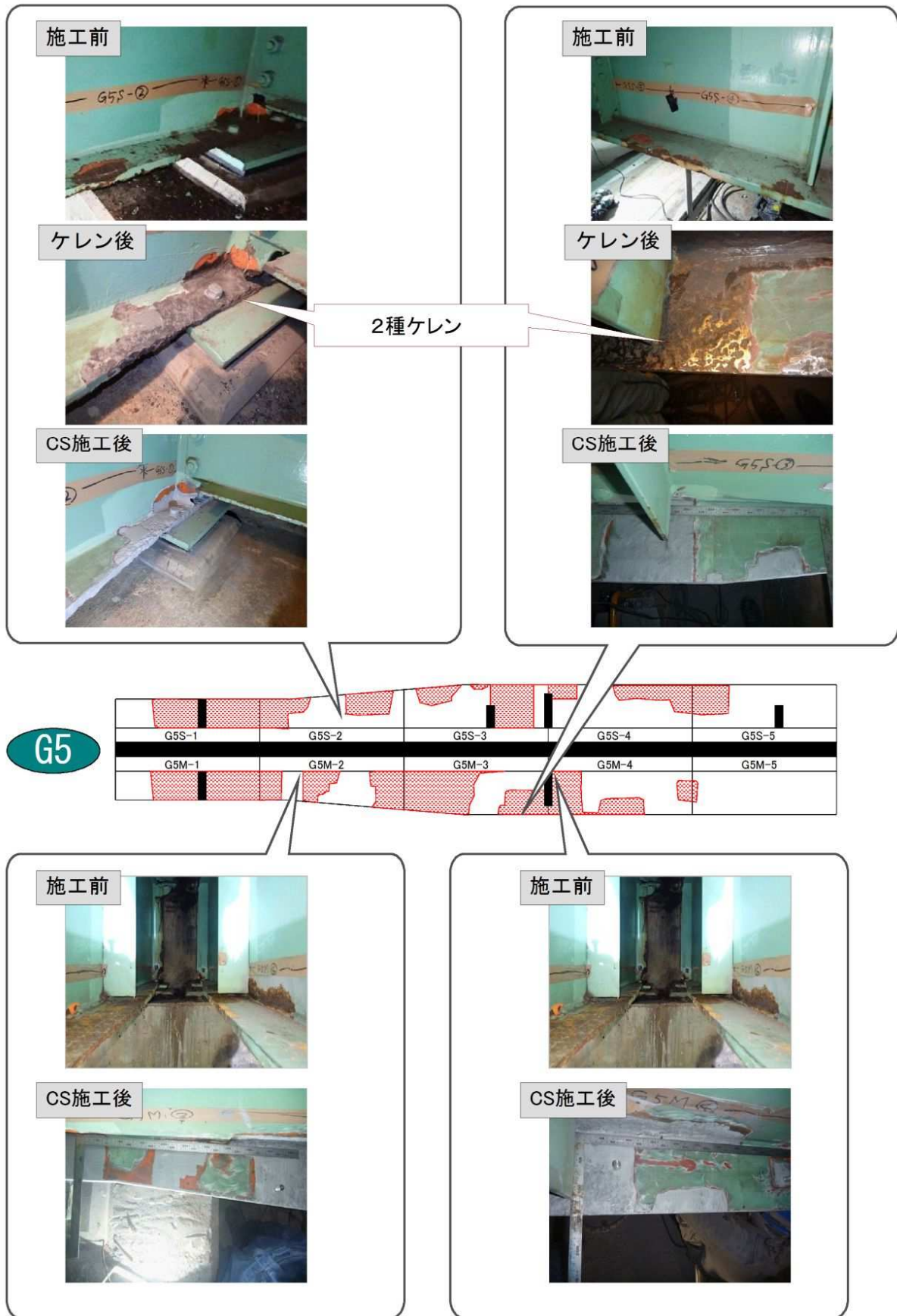


図 4.2.12 G5 桁の初期ケレンと成膜状況

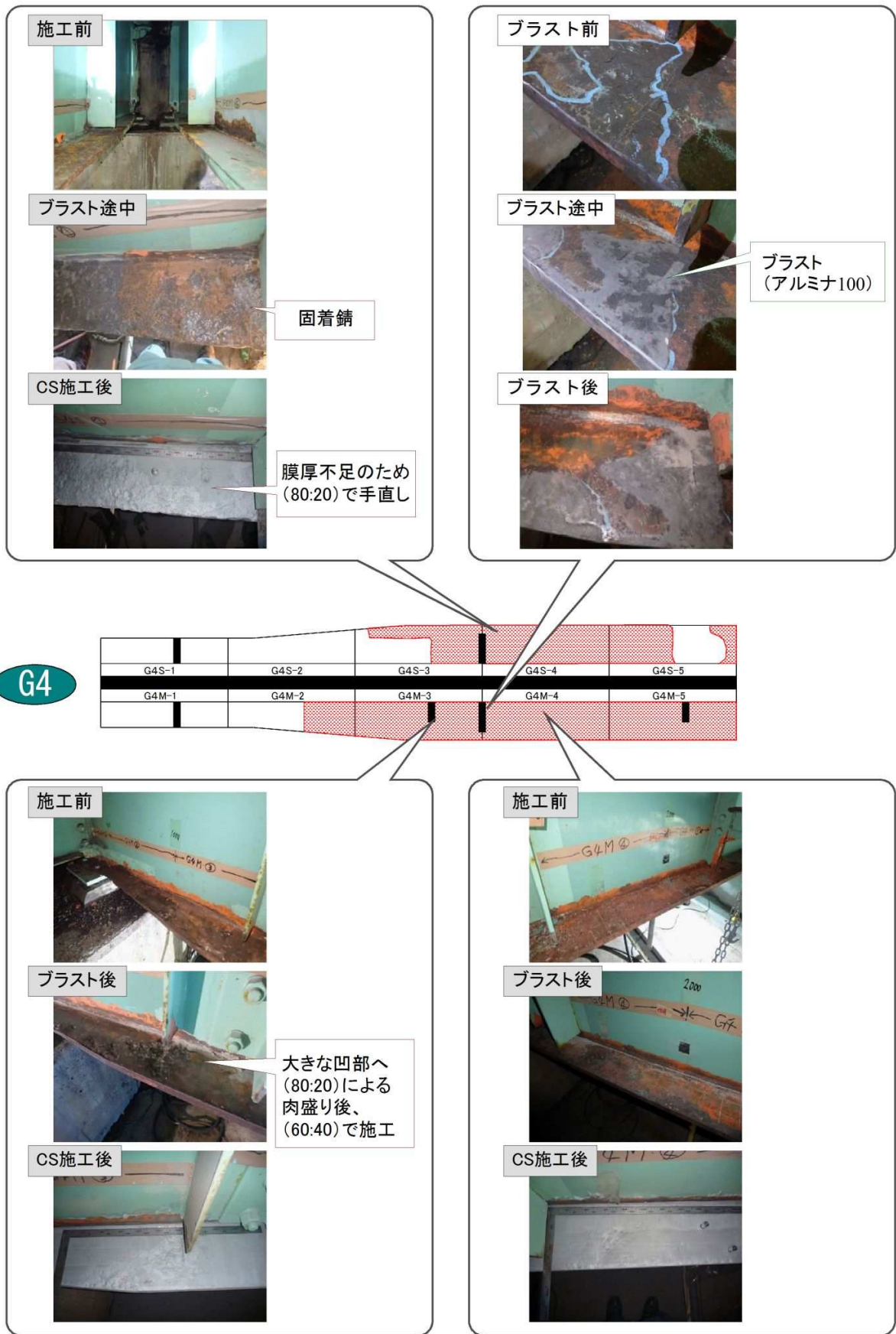


図 4.2.13 G4 桁の初期ケレンと成膜状況

表 4.2.3 施工条件別による CS 施工一覧 (G1, G4 主桁)

施工箇所	施工条件	使用したノズル	施工状況 図 3.6.1
下フランジ上面	施工良好	直線型ノズル	図 (a)
ウェブ			図 (b)
下フランジ上面 (G1 : 山側)	施工困難	90°エルボ+延長 60°エルボ	図 (c)
下フランジ下面 (桁端部)		90°エルボ+延長 60°エルボ+延長	図 (d)
垂直補剛材		60°エルボ 60°エルボ+延長	図 (e)
支承部		60°エルボ+延長 直線型ノズル	図 (f)



(a) 下フランジ上面



(b) ウェブ



(c) 下フランジ上面 (G1 : 山側)



(d) 下フランジ下面 (桁端部)



(e) 垂直補剛材



(f) 支承部

図 4.2.14 施工条件別の CS 施工状況

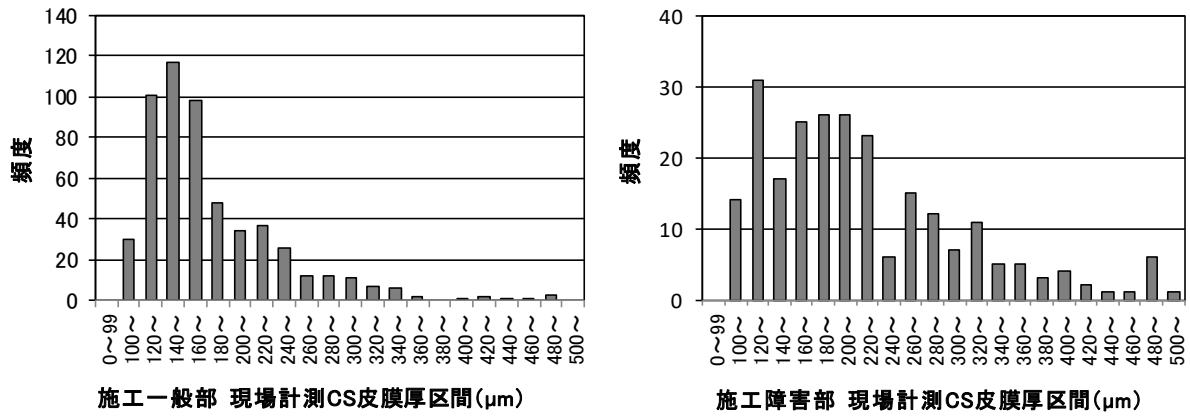


図 4.2.15 CS 皮膜厚さの計測結果

CS施工	試験対象部	各膜厚(μm)			平均値(μm)	各密着力(MPa)			平均値(MPa)	破壊形態	ドリ側表面外観	母材側表面外観
		n1	n2	n3		n1	n2	n3				
施工一般部	G4桁下フランジ上面	174	157	115	149	28.9	28.9	27.9	28.6	接着剤界面破壊		
	G5桁下フランジ上面	185	135	127	149	13.5	20.7	19.3	17.8	一部皮膜凝集破壊		
	G6桁下フランジ上面	139	141	158	146	22.6	20.3	20.9	21.3	接着剤界面破壊		
施工障害部	90° エルボ+延長パイプ施工部	192	194	174	187	13.0	13.0	16.5	14.2	皮膜凝集破壊		
	60° エルボ施工部	174	124	101	133	35.5	29.8	35.0	33.4	接着剤界面破壊		
	60° エルボ+延長パイプ施工部	145	179	166	163	25.4	23.1	17.0	21.8	皮膜凝集破壊		

図 4.2.16 試験施工部の CS 皮膜厚さと密着力試験結果

表 4.2.4 素地調整方法，CS 施工条件および塗装仕様

対象桁	G1桁		G4桁		G5桁	G6桁	標準 使用量	塗装 間隔	標準 膜厚
	下フランジ	垂直補剛材	下フランジ	垂直補剛材					
素地調整	2種ケレン		固着さび CSプラスト (アルミナ100%)  固着さび以外 2種ケレン	2種ケレン	2種ケレン	3種ケレン	(g/m <sup>2</sup> )	(20°C)	(μm)
CS層	エクステンション 使用	拡張ノズル使用	エクステン ション使用	拡張ノズル 使用	拡張ノズル 使用	—		100	
下塗り	弱溶剤型変性エポキシ樹脂塗料下塗り					はけ200		60	
中塗り	弱溶剤形ふっ素樹脂塗料用中塗り					はけ140		30	
上塗り	弱溶剤形ふっ素樹脂塗料上塗り					はけ120		25	

#### 4.2.2 都市内高架橋に対する実証試験結果

##### (1) 施工対象鋼橋及び施工範囲

試験施工の対象橋梁は、都市内高速道路の3径間連続鋼2主箱桁橋である。図4.2.17に示すように、伸縮装置の損傷からの漏水により箱桁端部（桁尻）の下フランジ上面で部分的に減厚を伴う著しい腐食が生じていた。下フランジの主桁側は、無機ジンクリッチペイントを施した当て板による補修が実施された。CS防食技術は、当て板以外の端部側の腐食下フランジと当て板材の新材ボルトナット部90箇所に対して適用した。

CS施工前の残存さび状態は、下フランジ上面については、電動工具を用いた2種ケレンで旧塗膜まで除去し、素地が露出する程度まで除錆を行い、除去できないさびは残存している。図4.2.17に素地調整後のCS施工範囲部の表面状態を示す。一部範囲で、板厚12mmのうちG1桁では最大4.0mm、G2桁では最大5.0mmの板厚減少が生じており、表面状態がピット状の凹凸形状を有する残存さび箇所が存在していた。当て板材のボルトナットについても、塗装はなく、設置からの数日間で表面にさびが発生している状況であった。

##### (2) 実証試験方法

本施工は、表4.2.5に示す施工条件を基に実施した。CS装置は、沖縄県沿岸部橋梁と同様に現場施工に適した小型（重量20kg以下）の低圧低温携帯型CS装置（DYMET412k）を用いた。使用した粉体は、亜鉛アルミナ混合粉体（重量比60：40）とした。

現場施工における通常のCS施工管理は、ノズルの移動速度は5mm/s、スプレーと施工面との距離は5mm～15mmについてCS技術に対する知識と経験を十分に有する施工監督者が現場立ち合いを行い、適宜スケールを用いて目視で確認する方法である。しかし、CSの現場施工上の課題として、長期間の施工となる場合は、その作業姿勢により作業員の負荷が大きくなり、品質もばらつく可能性がある。そこで、本CS施工では、図4.2.18に示すように連続的な施工が可能となるように半自動溶断機の自走台車にスプレーガンを取り付けることで、CS施工の半自動化を図った。これを下フランジ上面の平坦部に適用した。これによって、施工面との離隔や移動速度を一定とすることができ、CS皮膜の安定した品質が得られるとともに、作業員の負担軽減に貢献している。高力ボルトナット部は、ノズル距離が変動するため手動施工とし、施工姿勢によっては狭隘な面への施工となるため、ノズル取付けアダプター部分に施工角度を変える事が可能なエクステンションを用いた。エクステンションの適用条件については、CS装置のハンドガンのヒーター温度を高温設定の600°Cとした。

CS施工後は、表4.2.6に示す、本橋梁の管理者の定める施工当時の塗装塗替え仕様である防食下地層（有機ジンクリッチペイント75μm）をCS施工に置き換え、下塗りに超厚膜型エポキシ樹脂塗料（300μm）、中塗りにふっ素樹脂用塗料（30μm）、上塗りに低汚染型ふっ素樹脂塗料（25μm）の計3層の塗装を施した。

CS施工後の性能評価として、電磁膜厚計による膜厚測定とプルオフ試験（JIS K5600-5-7）、クロスカット試験（JIS K5600-5-6）による密着力を評価した。

### (3) 実証試験結果

図 4.2.19 に本試験施工後の CS 皮膜厚さのヒストグラムを示す。下フランジ上面部では 36 箇所、膜厚計測値の頻度分布を示しており、平均値は 154.6 $\mu\text{m}$ 、標準偏差が 68.0 $\mu\text{m}$  であった。この計測結果は、沿岸部橋梁の試験施工において同一現場条件の施工に障害のない下フランジで手動施工を実施した皮膜厚さ結果(膜厚平均値 165.2 $\mu\text{m}$ 、標準偏差 64.9 $\mu\text{m}$ )と同等であり、半自動化施工でも安定した膜厚が確保されることを確認した。ナット部では、135 箇所、膜厚計測値の頻度分布を示しており、平均値は 196.9 $\mu\text{m}$ 、標準偏差が 68.3 $\mu\text{m}$  であった。

CS 皮膜厚さは、100 $\mu\text{m}$  以上を目標膜厚としているが、今回の施工の中で、膜厚が 100 $\mu\text{m}$  未満であった箇所については、重ね施工等の補修を実施せずモニタリングポイントとして記録を行い、経年変化を観察することとした。また、部材の角部の CS 皮膜厚さは、既往の研究<sup>2)</sup>で高力ボルトのナット角部に対する成膜性が検証されており、角に対して 90 度で施工することで、皮膜厚さの確保が実証されている。

表 4.2.7 に下フランジ部のプルオフ試験による密着力試験結果を示す。CS 皮膜の密着力は 5 箇所の平均値で 9.4MPa であり、沖縄県沿岸部橋梁の試験施工において同一施工条件での試験施工時の結果である 22.6MPa から大幅に低下した。皮膜の剥離面の観察結果では、ドリールと CS 皮膜の接着界面剥離と CS 皮膜内の凝集破壊の状態が確認された。本施工時における CS 皮膜の密着力低下の原因については、アルミナ粒子がノズル内側に衝突し、内面が摩耗したことで口径が拡大したため粉体速度の低下が生じたことが考えられる。皮膜の密着力と防食性の関係については解明されていないが、さび鋼板面の CS 皮膜の密着力とさび除去率の関係では、さび除去率が低下し皮膜と母材の間のさび層が厚く残存する場合に密着力の低下と、さび層の凝集破壊による剥離へ移行することが分かっている。今回のプルオフ試験後の剥離面では、CS 皮膜の品質に問題となる CS 皮膜と残存さび層の界面破壊による剥離状態は見られなかった。

写真 4.2.1 にクロスカット法による CS 皮膜の付着性試験結果を示す。クロスカット試験結果においては付着テープ取り外し後もカットの縁が完全に滑らかで、どの格子の目にも剥がれることはなく、評価は表 4.2.8 に示す分類 0 に属すると判断した。

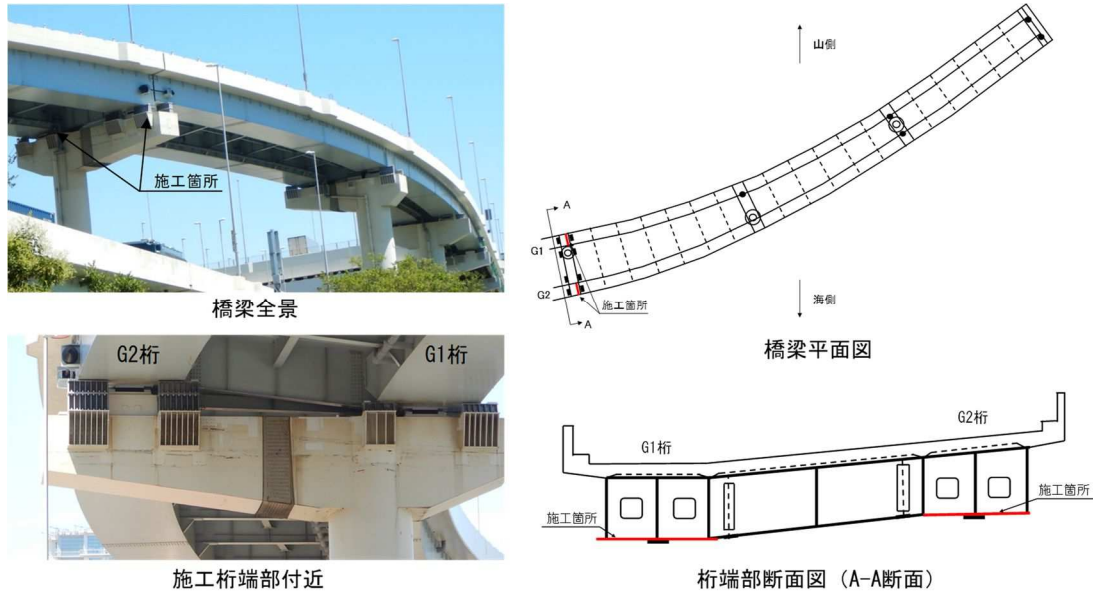


図 4.2.17 試験施工対象桁の腐食状況



表 4.2.5 試験施工条件

項目	施工条件
使用CS装置, 作動ガス	低圧型CS装置, 圧縮空気
ガス圧力	0.55MPa
皮膜粉体	亜鉛アルミナ混合粉体: 配合比率60:40
ヒーター温度	低温: 500°C(エクステンション使用時 高温: 600°C)
使用ノズル	拡張ノズル(φ7mm), 90° エルボ, 60° エルボ, 延長パイプ
施工速度	5mm/s
CS目標膜厚	100μm以上

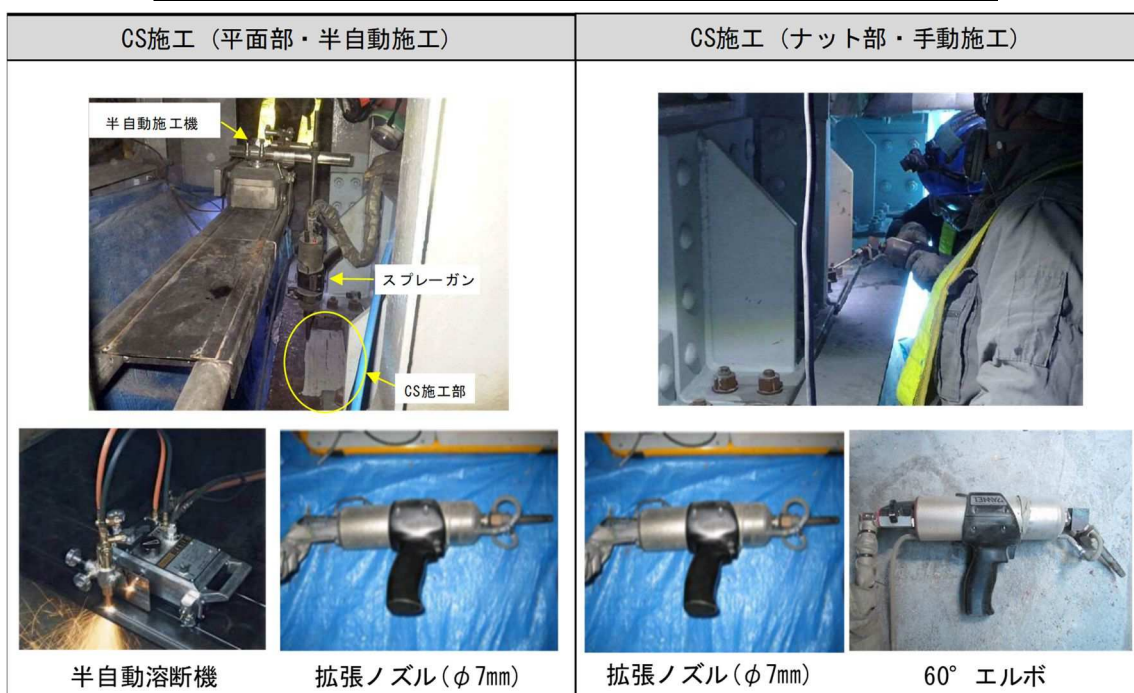


図 4.2.18 施工条件別の CS 施工状況

表 4.2.6 塗替塗装仕様

既設塗装塗替え仕様				CS工法適用仕様		
塗装工程	塗料名	目標膜厚		塗料名	目標膜厚	
		(μm)			(μm)	
現場	素地調整	2種ケレン	-	2種以下のケレン	-	
	下塗り第1層	有機ジンクリッチペイント	75	CS工法	100	
	下塗り第2層	超厚膜型エポキシ樹脂塗料下塗り	300	超厚膜型エポキシ樹脂塗料下塗り	300	
	中塗り	ふっ素樹脂塗料用中塗り	30	ふっ素樹脂塗料用中塗り	30	
	上塗り	低汚染型ふっ素樹脂塗料上塗り	25	低汚染型ふっ素樹脂塗料上塗り	25	

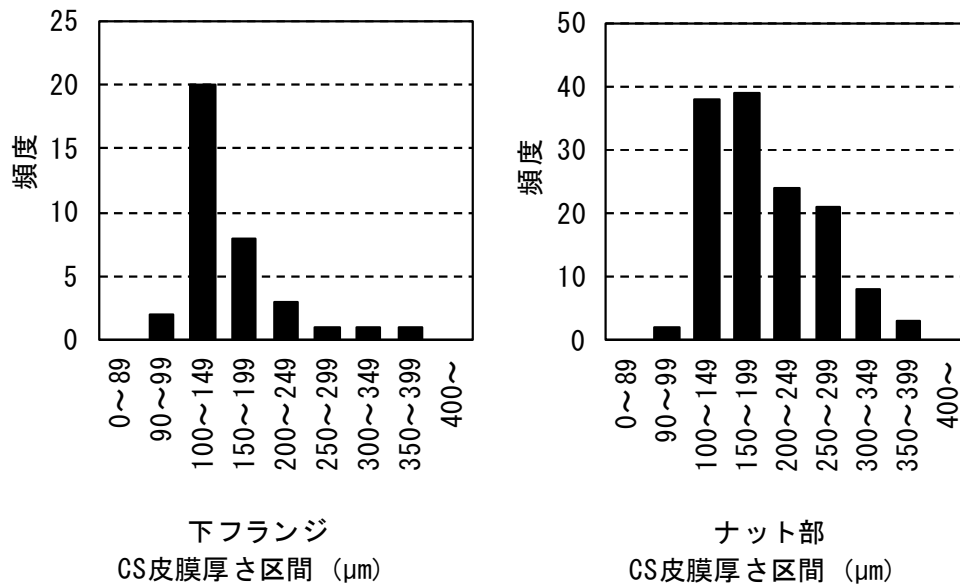


図 4.2.19 CS 皮膜厚さの計測結果

表 4.2.7 プルオフ試験結果

ドリ側 剥離面	母材側 剥離面	密着力 Mpa	界面 破壊形態
		8.0	接着面 : 80% 母材面 : 20%
		14.0	接着面 : 15% 母材面 : 85%
		11.0	接着面 : 85% 母材面 : 15%
		4.0	接着面 : 50% 母材面 : 50%
		10.0	接着面 : 50% 母材面 : 50%

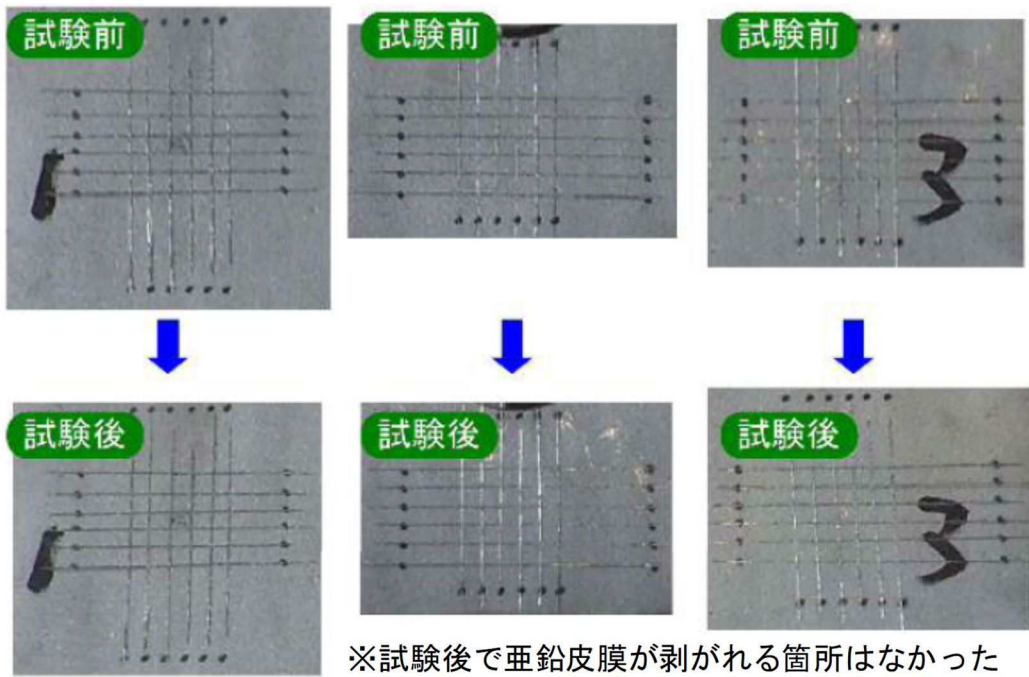


写真 4.2.1 クロスカット試験結果

表 4.2.8 密着性試験の分類 (JIS K 5600-5-6)

分類	0	1	2	3	4	5
状態	カットの縁が完全に滑らかでどの格子の目にもはがれない					はがれの程度が分類4を超える場合

## 4.3 鋼橋桁端部構造部位の腐食損傷の発生メカニズムに着目したCS防食技術の防食性の評価

### 4.3.1 沿岸部橋梁の施工後の外観モニタリング調査結果

#### (1) 腐食損傷発生メカニズムに着目した外観モニタリング調査概要

本節では、防食下地として実橋に施工済みのCS皮膜の実環境下における防食性能を検証することを目的に腐食外観モニタリング調査を実施した。外観モニタリングは、鋼橋桁端部の腐食発生メカニズムに着目し、8年間の経過をモニタリングした結果から、実腐食環境下でのCS防食技術の防食性を実証した。

本モニタリング着目部位は、桁端部腐食原因が明確となっている箇所として以下の5箇所を選定した。

#### ①施工一般部 下フランジ上面

施工に障害のない下フランジ上面は、写真4.3.1のようにCSノズルが下向きとなる施工体勢であり、基本的な施工条件となる。本試験施工において最も広い面積を施工したため、一般部の皮膜の防食性評価とする。

図4.3.1にCS施工前の事前のさび厚さ調査結果とCS施工後の膜厚の対比を示す。上段にG4～G6桁の下フランジ上面のさび厚さの分布と、下段にCS施工後の膜厚計測結果の分布を示す。4.2.1で示した通り、すべての箇所で目標膜厚である100 $\mu$ m以上の膜厚の確保を確認した。

#### ②施工一般部 下フランジ板コバ面および下面

下フランジの板コバ面および下面は、角部の塗膜厚が薄層となることによる塗膜の割れが起点となり早期に腐食が生じる一般的な弱点部である。本CS施工着目として、塗膜の膜厚確保が困難な下フランジ角部に対する防食性の検証を実施する。

下フランジ板コバ面及び下面は、写真4.3.2のようにCSノズルが横向き及び上向きとなり、CSノズルの移動時の体勢が下向き時とは異なる施工姿勢となる。CS皮膜は、ノズルの施工方向によって変化は生じないが、施工誤差は生じる可能性が高い。下フランジ角部は、角に対してCSノズルが直角になる位置で1層施工を行うことで膜厚確保が可能である。

図4.3.2に下フランジ板コバ面のCS皮膜厚さのヒストグラムを示す。205箇所のメッシュ内の膜厚の頻度分布を示している。膜厚平均値が175.7 $\mu$ m、標準偏差が87.7 $\mu$ mであった。このうち、22箇所(全体の11%)で膜厚が100 $\mu$ m未満であった。これは、施工姿勢によって施工誤差が生じた結果であると考えられる。しかし、最も薄い箇所の膜厚は、75 $\mu$ mであったため増し厚はせず、経過をモニタリングする。

#### ③施工障害部 支承部下フランジ

支承部下フランジ周りは、写真4.3.3のようにパラペットとの距離、端横桁位置および耐震補強部材などにより、施工空間が狭隘となる特徴がある。さらに、伸縮継手からの漏水や土砂堆積のような腐食因子が供給されるため、早期に腐食損傷が生じる防食弱点

部である。

着目部位として、腐食因子が多く供給される環境で、狭隘な施工空間に電動工具が入らず十分なケレンや防食施工が行えない箇所に対する防食性を検証する。

図 4.3.3 に CS 施工前後の表面状態及び CS 施工前のさび厚さと CS 皮膜厚さの計測結果のヒストグラムを示す。24 箇所のメッシュ (50mm×50mm) 内の計測値の頻度分布を示している。さび厚さ平均値は、154.9 $\mu$ m、標準偏差が 168.5 $\mu$ m であった。これは、支承セットボルト周辺に対して電動工具が入りにくいことが要因であり 250~700 $\mu$ m のさびが残存し、ばらつきが大きい結果となった。CS 皮膜厚さ平均値は、312.1 $\mu$ m、標準偏差が 144.4 $\mu$ m であった。なお、CS 皮膜厚さは、全ての箇所で 100 $\mu$ m 以上であり、施工一般部の平均膜厚より厚膜であった。平均膜厚が一般部の下フランジ上面と比較して厚膜となる傾向が示されたが、施工姿勢が不安定となることで、時間をかけて成膜した結果である。

#### ④施工障害部 支点上垂直補剛材部

支点上垂直補剛材部は、支承部下フランジと同様に狭隘な空間となる部位であり、パラペットとの距離が垂直補剛材面の施工制約条件となる。さらに、伸縮継手からの漏水が下フランジ上面を伝い、垂直補剛材との交差部で溜まるため、その交差部で減肉を伴う腐食損傷へ進展しやすい特徴がある。本着目部位として、支承部と同様に施工制約条件が厳しく腐食因子が多く供給される環境に対する防食性を検証する。

図 4.3.4 に CS 施工前後の表面状態及び CS 施工前のさび厚さと CS 皮膜厚さの計測結果のヒストグラムを示す。36 箇所のメッシュ (100mm×100mm) 内の膜厚計測値の頻度分布を示している。さび厚さ平均値は、34.9 $\mu$ m で標準偏差が 18.5 $\mu$ m であった。狭隘な施工空間であるが、機械工具に必要な施工空間は確保されていたことによる結果であると考えられる。CS 皮膜厚さ平均値は、257.9 $\mu$ m、標準偏差が 118.9 $\mu$ m であり、施工一般部の平均膜厚より厚膜であった。CS 皮膜厚さは、1 メッシュ以外は 100 $\mu$ m 以上の膜厚を確保したことを確認した。施工時にエクステンションを使用し、施工した結果である。

#### ⑤施工障害部 添架物干渉部

添架管や部材が交差する箇所は、部材が干渉し施工装置が入りにくく防食対策が不十分となり、早期に腐食損傷が生じやすい。本着目部位として、写真 4.3.4 のように移設できない添架管が近接しているため、ケレン工具、CS 装置の両方とも施工箇所に入りにくい施工条件下に対する防食性を検証する。

図 4.3.5 に CS 施工前後の表面状態及び CS 施工前のさび厚さと CS 皮膜厚さの計測結果のヒストグラムを示す。123 箇所のメッシュ (50mm×50mm) 内の膜厚計測値の頻度分布を示している。さび厚さ平均値は、164.3 $\mu$ m で標準偏差が 244.0 $\mu$ m であった。さび厚さにばらつきが大きい原因は、不安定な作業姿勢によって、支承セットボルト周辺のさびや著しい腐食による深い凹凸部の除錆が不十分であり、さびが局部的に残存した結果である。CS 皮膜厚さ平均値は、238.8 $\mu$ m、標準偏差が 108.6 $\mu$ m であり、施工一般部の平均膜厚より厚膜であった。CS 皮膜厚さは、全ての箇所で 100 $\mu$ m 以上であった。添架物を回避するため、エクステンションを使用した施工かつ、施工姿勢が不安定となること

で、慎重な施工を行い厚膜となっている。厚く残存したさび箇所に対しても、十分な膜厚が成膜されている。

## (2) 外観モニタリング調査による防食性評価

### ①施工一般部 下フランジ上面

図 4.3.6, 図 4.3.7 に上面の代表例として、腐食程度が軽度の G6 桁下フランジ上面と最も著しい G4 桁の下フランジ上面について、CS 施工から 3 年目、5 年目及び 8 年経過後の外観状態を示す。8 年経過後においても、施工範囲全体にさび発生や塗膜ふくれ、割れ等は確認されず、外観良好状態を維持していた。経年比較によって CS 施工部に白色物質が塗膜表面に現れていることが確認できる。この考察については、後述する。また、図 4.3.7 の①箇所の一部には発錆が見られるが、この部分は、CS 施工対象外とした部分であり 3 年目から腐食が現れ、経年により腐食範囲が広がっている。G5, G6 桁も同様に腐食の発生は見られない状態を確認している。

各桁でケレン方法を変化させ CS 施工を行った結果については、8 年経過において有意な差は見られない。現状では、一般的な電動工具を用いた素地調整方法で、さびを極力落としたうえに CS 皮膜を形成し状態においても沿岸部の腐食環境下で防食性を発揮できている。今後も、引き続き経過を観察する。

図 4.3.8 にモニタリング調査によって観察された腐食発生部を示す。施工当時に塗膜の密着力が残っており活膜として残存した部分と CS 皮膜の境界部から腐食が発生していた。その境界部の腐食状況は、3 年目より境界部付近からさび汁が生じ、5 年目では旧塗膜側に浮きが生じており、8 年目では層状錆へと進展している状況であった。図 4.3.9 に塗り重ね部の成膜状態図を示す。腐食発生原因の 1 つ目として、活膜部を残存させながら、CS 前処理で腐食部のケレンを実施し、鋼材面を露出させたため、活膜部と鋼材露出面の境界線が複雑な曲線となり、手動での施工による施工誤差により CS 皮膜が形成されずに、部分的に防食下地が形成されなかった箇所が生じたと考えられる。2 つ目として、使用している混合パウダーに含まれるアルミナの影響で、塗膜との境界部の成膜時に、塗膜側を削ってしまうことが考えられる。3 つ目として、CS 皮膜は塗膜面の上に成膜出来ない特徴があり、活膜の塗膜が CS 施工面に残存していると、部分的に成膜出来ないことも考えられる。この事例より、塗膜を残存させて施工する場合や、旧塗膜との境界が生じる場合には、境界部の処理方法について検討が必要である。

### ②施工一般部 下フランジ板コバ面および下面

図 4.3.10 に板コバ面および下面の代表例として、G4 桁、G5 桁の下フランジ板コバ面と下面の外観モニタリング結果を示す。着目部位としている下フランジ角部の塗膜の状態は、8 年経過後も良好状態を維持していた。CS 皮膜上の塗装は、3 層のみであるため、通常塗装より薄膜となる。しかし、腐食の発生を抑制できているのは、防食下地の CS 皮膜が十分な膜厚で密着しているためであると考えられる。鋼材角部に対する CS の成膜性については、既往の研究<sup>2)</sup>で高力ボルトのナット角部に対する成膜性が検証されており、角に対して 90 度で施工することで、皮膜厚さの確保が実証されている。この結果よ

り、CS 防食技術は、鋼橋の腐食弱点部である鋼材角部の防食対策として効果的であることが確認できた。

施工一般部の CS 試験施工範囲全体を通して、厳しい腐食環境下で 8 年経過後においても、さび発生や塗膜ふくれ、割れ等は確認されず、良好状態を維持していた。特に、課題となる角部に対する防食対策として効果的であることが確認できた。本モニタリングで判明した、塗り重ね部の腐食発生事例については、発生原因は特定されたが、その対応策については課題があり、今後の CS 施工時の注意事項とする必要がある。

#### ③施工障害部 支承部下フランジ

図 4.3.11 に G4 桁の支承部下フランジについてモニタリング結果を示す。外観の状態は、8 年経過後も良好状態を維持していた。着目部としていた、支承セットボルト周りにおいて、十分に除錆できず厚いさびが残存していた箇所に対する CS 皮膜の劣化有無の確認は、目視で表面に赤錆が発生していないことや、触診と打診で塗膜の浮き・剥がれを確認することで、CS 皮膜下の再腐食で脆弱になっていないことを確認したため、8 年経過後も腐食が再発していないと考えられる。今回のように固着し硬質なさび面に対しての CS 皮膜の密着特性や、皮膜の緻密性については 2 章にて実証されている。室内実験で、さび上の CS 皮膜の促進試験の結果において、皮膜が非常に緻密であるため、腐食因子の透過を阻止する環境遮断として有効となり、表面から酸化が生じ亜鉛が消耗するが、CS 皮膜の亜鉛が消耗するまでは、皮膜下の鋼材の腐食は抑制されることが分かっている。よって、残存したさび上に CS 皮膜が密着し成膜されたことで、表面から腐食因子が透過せず高い防食性が発揮されていると考えられる。

#### ④施工障害部 支点上垂直補剛材部

図 4.3.12 に G4 桁の支点上垂直補剛材についてモニタリング結果を示す。外観の状態は、CS 施工対象外のガセットプレートからのさび汁が付着しているが、CS 施工部は、8 年経過後も良好状態を維持していた。着目部としていた、狭隘で施工が困難であったパラペット面の垂直補剛材面についても、腐食の再発は見られていない。9mm の垂直補剛材のコバ面や下フランジ交差部についても、8 年経過後も塗膜の異常はみられない。この結果では、エクステンションを用いて膜厚を確保した CS 皮膜が高い防食性を発揮していることが確認できる。

#### ⑤施工障害部 添架物干渉部

図 4.3.13 に G1 桁の添架物干渉部の下フランジについてモニタリング結果を示す。外観の状態は、8 年経過後も良好状態を維持していた。着目部としていた、部分的に施工装置が入りにくくケレン及び CS 施工が困難な箇所についても、腐食の再発は見られていない。腐食により深く凹凸が生じ、機械工具で除去しきれず厚く固着したさびに対しては、厚膜の CS 皮膜を成膜することで、防食性が確保されることが既往研究<sup>3)</sup>で実証されている。施工時にエクステンションや様々な施工体勢を駆使し、厚膜の CS 皮膜を成膜した結果、防食性が確保されたと考えられる。

施工障害部は、CS 施工の実橋施工時に部材干渉や空間制約が生じる箇所のため、施工上の工夫が必要な構造部位であったが、8 年経過後においても、外観良好状態を維持していた。特に、支承と橋台付近の狭隘で施工困難な箇所において、ケレンで厚くさびが残存した上に CS 施工した箇所も腐食が抑制されていることが確認できた。これは、CS 皮膜のさび面への密着性や緻密性による性能と、エクステンションを使用し慎重に施工した結果、施工一般部より厚膜の CS 皮膜がさび面上に成膜された結果であると考えられる。非常に緻密な CS 皮膜が厚膜で形成されるため、腐食因子の透過を阻止する環境遮断として有効となり、腐食の再発を抑止していると考えられる。

### (3) 白色析出物の成分分析結果

図 4.3.8 で示した旧塗膜との境界部の腐食部から剥離していた塗膜片で白色析出物が付着していたものを SEM-EDX を用いて元素分析を行った。図 4.3.14 に観察結果を示し、白色析出物箇所から Zn と O が検出されたことから、酸化亜鉛であることが判明した。

写真 4.3.5 に示すように、酸化亜鉛に近接し、表面観察を行うと、堆積している近傍に塗膜が小さく膨れている部分がある。堆積していた表面をサンドペーパーで研磨すると、膨らんだ塗膜が削れた箇所より白色の物質が現れたため、塗膜下で酸化した亜鉛が膨張したものと考えられる。表面に広く酸化亜鉛が分布した箇所を研磨すると、下から塗膜が現れたことから、表面に付着しただけの酸化亜鉛であったことが分かった。酸化亜鉛が表面に付着した箇所をサンドペーパーで研磨しても塗膜が剥離しないことから、塗膜下で CS 皮膜に酸化反応が生じて密着性は大きく低下していないと考えられる。

塗膜下の CS 皮膜が酸化し、塗膜上に酸化亜鉛が析出した要因を考察する。写真 4.3.6 に、CS 施工後に実施した下塗りの状況写真を示す。CS 施工箇所では、施工面積が小さいため、人力の刷毛塗りやローラー塗りで施工している。この時、腐食減肉による鋼材の凹凸部や活膜の境界部などは、注意して塗装しなければ、薄膜となる箇所である。また、塗膜形成時にピンホールや泡立ちなどの微細な塗膜欠陥が生じることもある。このような局所的な薄膜箇所が点在したと推察される。塗装作業は、下塗り 1 層、中塗り 1 層、上塗り 1 層を乾燥時間 1 日とし塗布している。下塗り薄層部が点在する上に中・上塗りが施工されたことにより腐食因子が塗膜を浸透し CS 皮膜に酸化反応が生じたと考えられる。

既往の研究<sup>4)</sup>で、亜鉛による CS 皮膜が塩分環境で生じる酸化生成物は、絶縁性の  $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$  の生成が確認され、この化合物が表面を覆うことで基材の酸化還元反応の抑制し基材の防食に寄与していると考えられている。本橋で生じた酸化亜鉛についても、塗膜から浸透した腐食因子に対して、表面を覆うことで、腐食因子の進入を阻害している可能性が考えられる。

### (4) 一般塗替え塗装補修 (Rc 系) との比較

図 4.3.15 に、CS 施工箇所と一般補修塗装箇所の比較を示す。桁端部と桁端部以外の腐食環境の差は、G5 桁で測定した 1 年間のワッペン鋼板による腐食減耗量調査の結果、支点付近の下フランジ上面 (水平置き) では 0.058 mm/y に対し、端部から 2.0m 位置の下フランジ上面 (水平置き) では 0.027 mm/y の結果であり、桁端部側の方が厳しいことが



分かっている。

本橋は、CS 施工から 2 年後に CS 施工箇所以外に対して一般的な塗替え補修塗装が行われている。塗装仕様は、沖縄地区防食マニュアル<sup>5)</sup> に従った塗装仕様で行われ、6 層の塗膜で仕上げられている。一般補修箇所では、塗膜の弱点部である下フランジの角部を起点とし、3 年経過時点で塗膜の割れ、さび汁が出現しており、6 年経過時点で腐食損傷が発生し広範囲に進展していることを確認した。一方で、CS 皮膜による補修箇所では、3 層の塗膜で仕上げているにも関わらず、8 年経過後も、外観良好状態を維持している。これは、早期の腐食損傷が生じやすい板コバ部の角部に対して CS 皮膜が形成されていることで、通常補修塗装部で見られるような塗膜の割れ、剥がれや赤錆が生じておらず、防食機能の劣化が生じていないためである。モニタリング時の CS 皮膜部の劣化の有無の確認は、目視で表面に赤錆が発生していないことや、触診と打診で塗膜の浮き・剥がれを確認することで、CS 皮膜下の再腐食で脆弱になっていないことを確認している。

このことより、実橋梁での現地施工で腐食環境下においても防食性を有していることが確認できる。



写真 4.3.1 施工一般部下フランジ上面のCS 施工状況

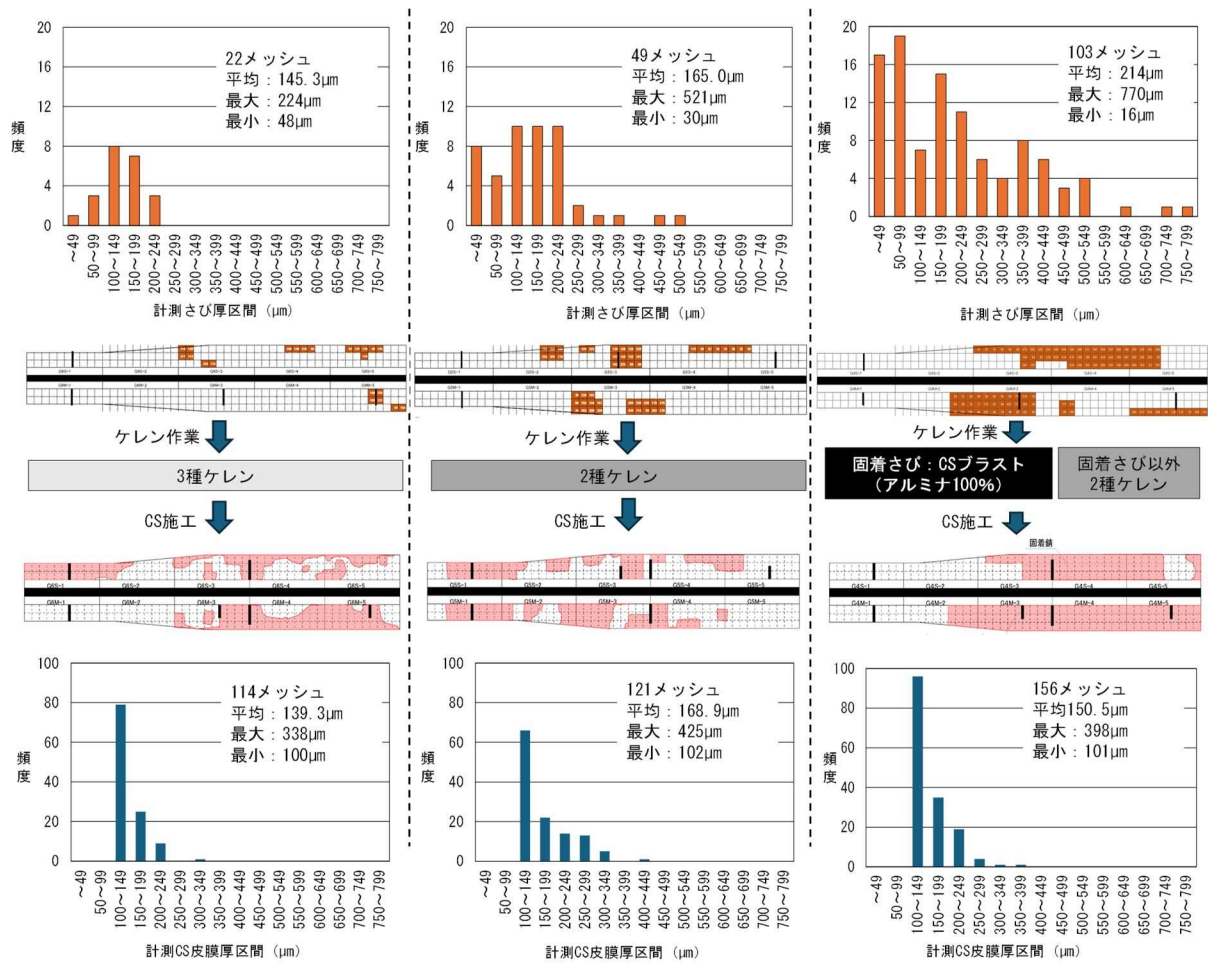


図 4.3.1 施工一般部下フランジ上面の初期腐食状態とCS 皮膜厚計測結果



写真 4.3.2 下フランジ板コバ面・下面の CS 施工状況

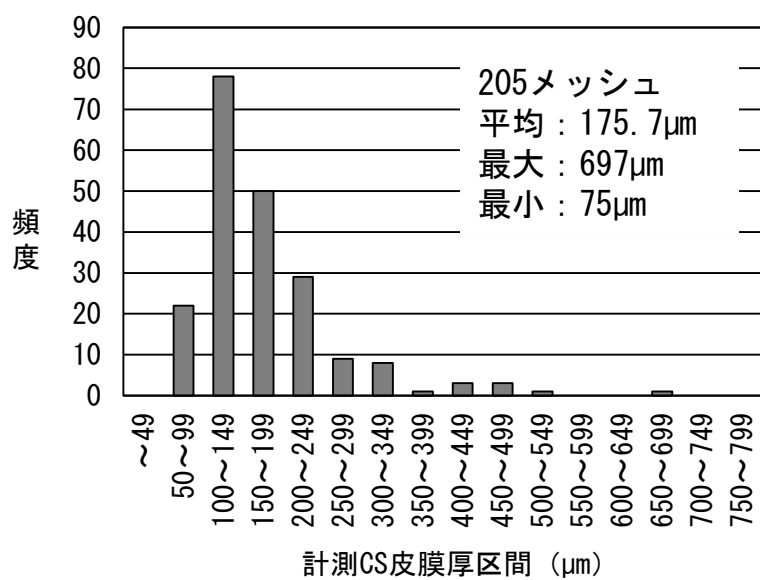


図 4.3.2 下フランジ板コバ面の CS 皮膜厚計測結果



写真 4.3.3 支承部下フランジと支点上垂直補剛材の状況

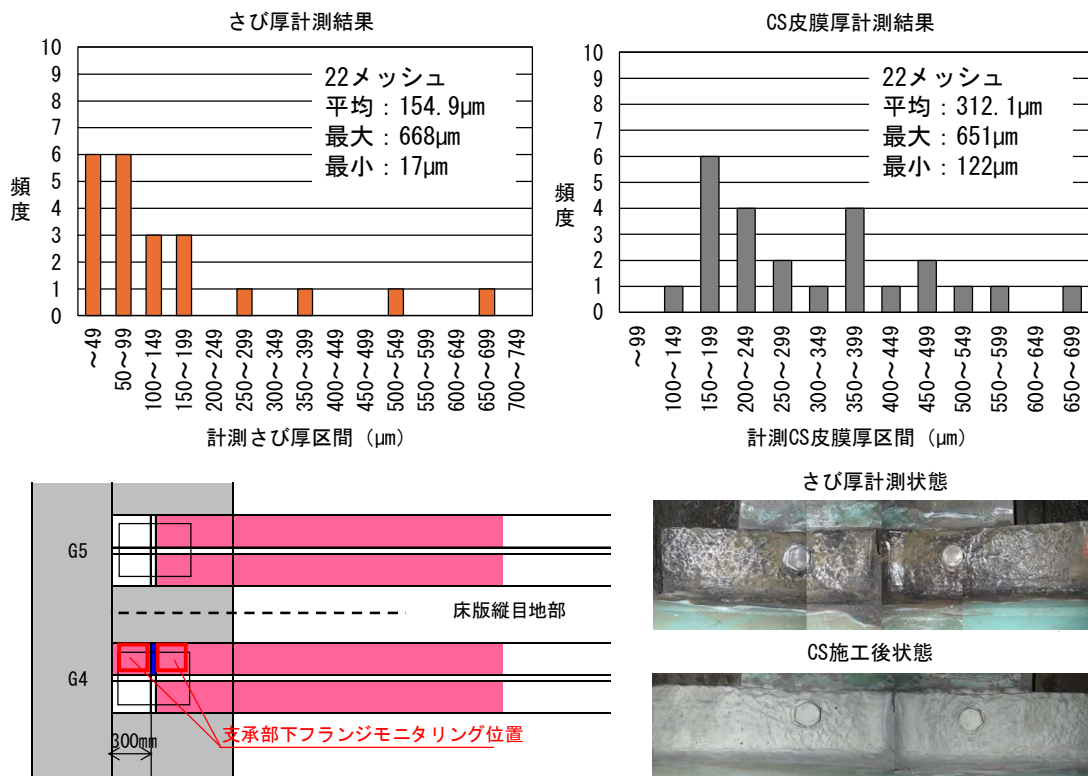


図 4.3.3 施工障害部支承部下フランジの初期腐食状態と CS 皮膜厚計測結果

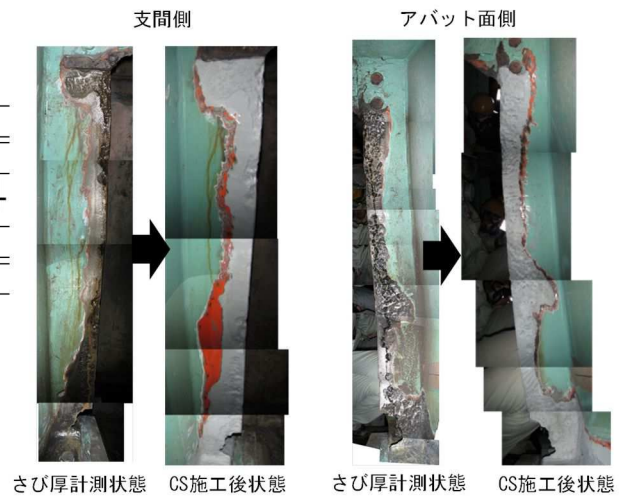
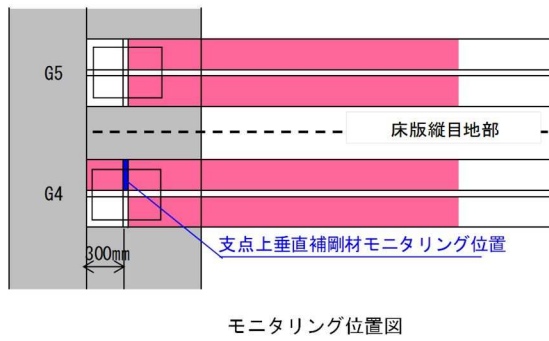
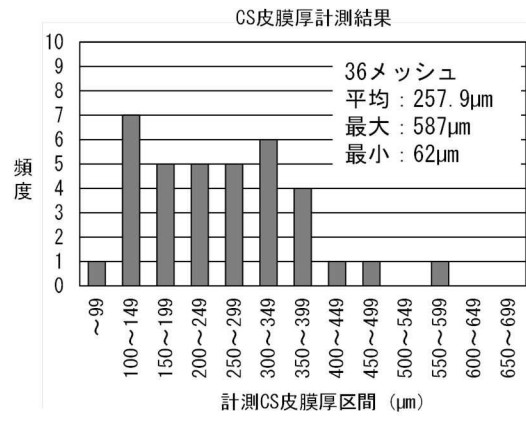
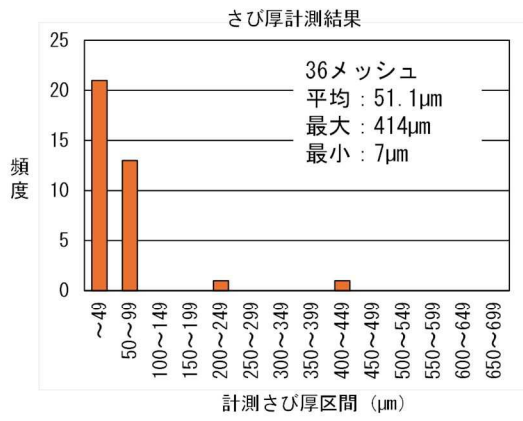
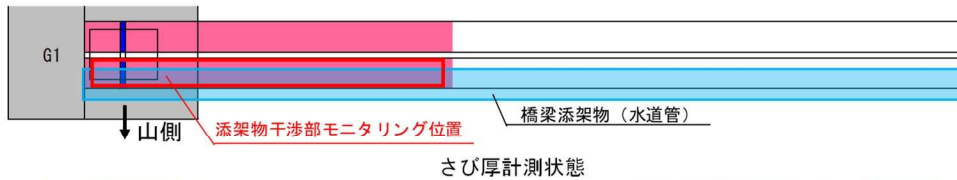
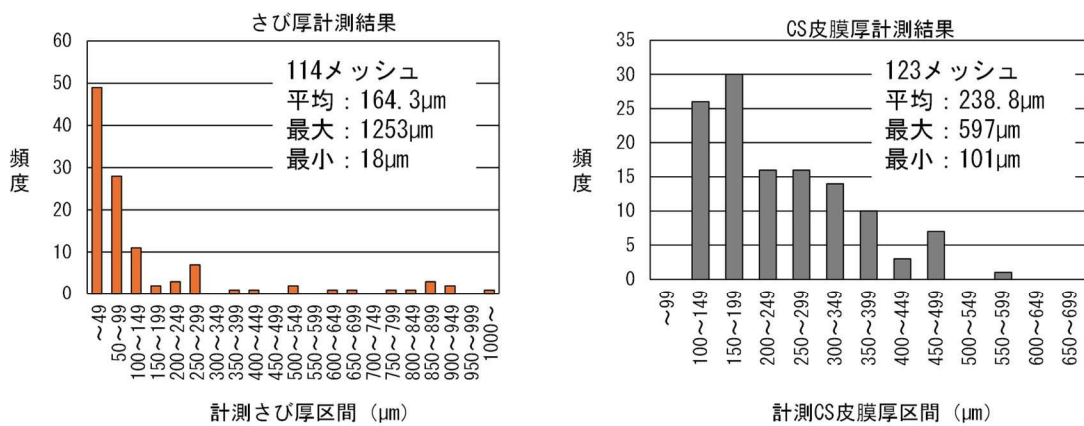


図 4.3.4 施工障害部支点上垂直補剛材の初期腐食状態と CS 皮膜厚計測結果



写真 4.3.4 添架物干渉部の CS 施工状況



CS施工後状態



図 4.3.5 添架物干渉部の初期腐食状態と CS 皮膜厚計測結果

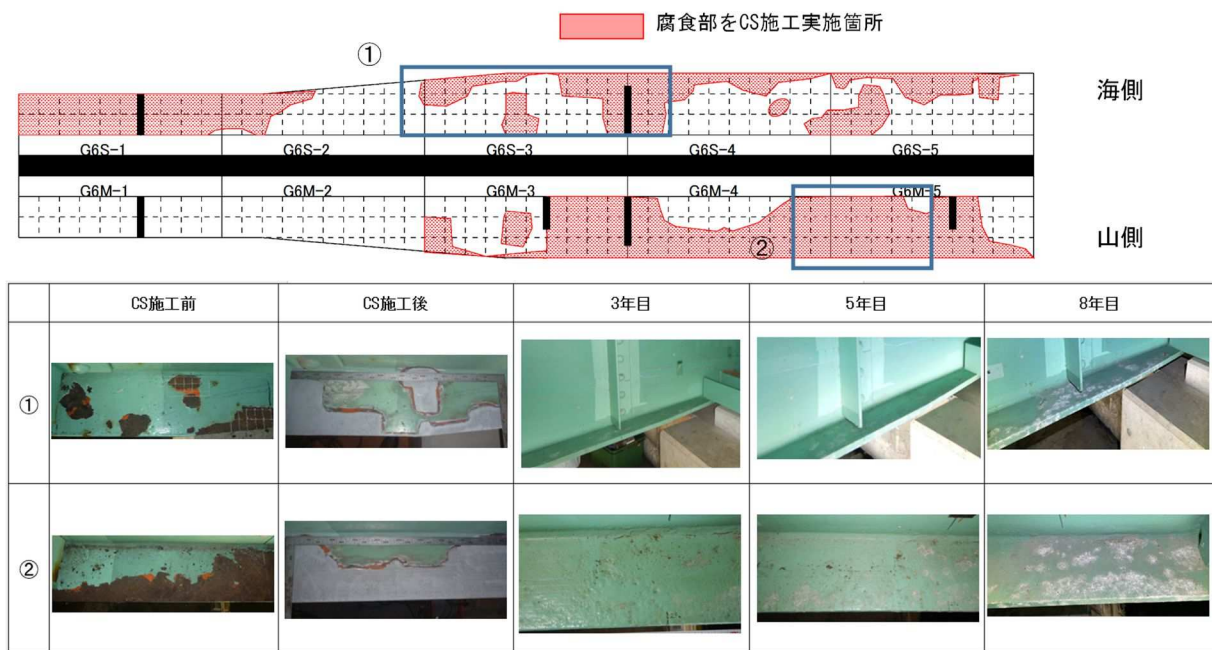


図 4.3.6 G6 桁下フランジ上面の外観モニタリング結果

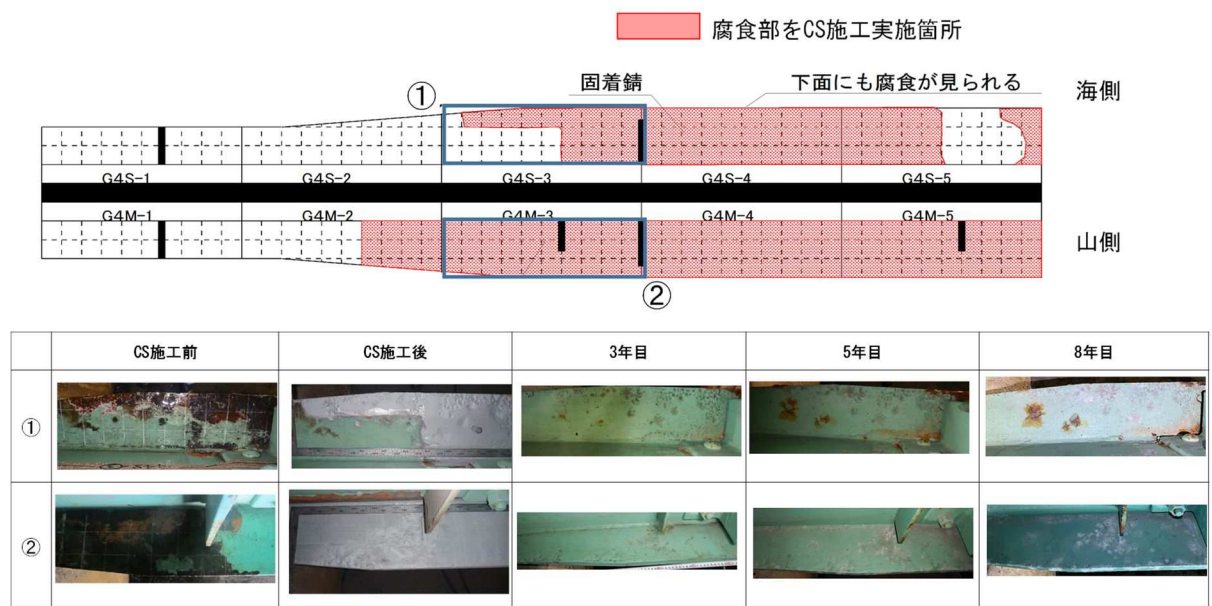


図 4.3.7 G4 桁下フランジ上面の外観モニタリング結果

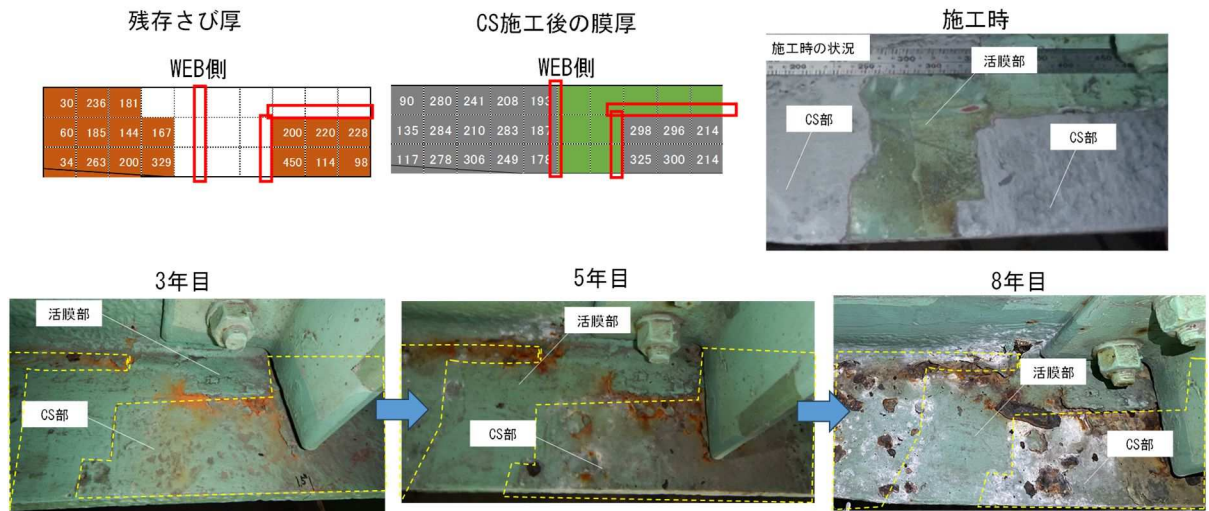


図 4.3.8 下フランジ上面の活膜残存部の腐食

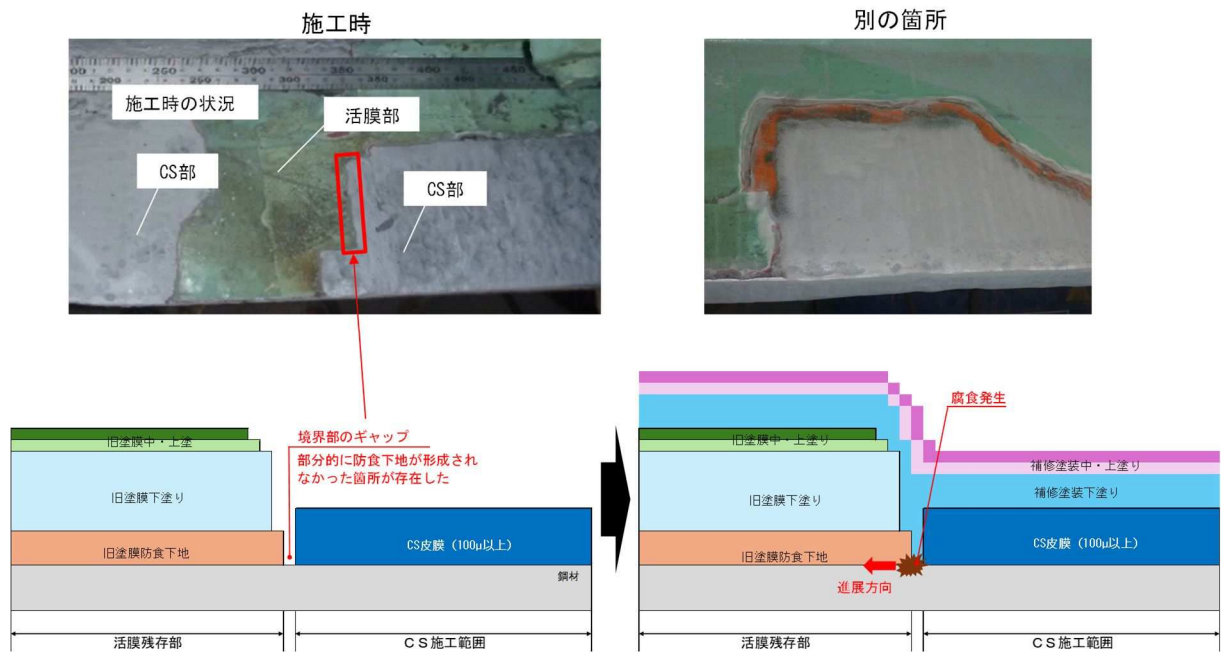


図 4.3.9 活膜部との塗り重ね部の成膜状況図



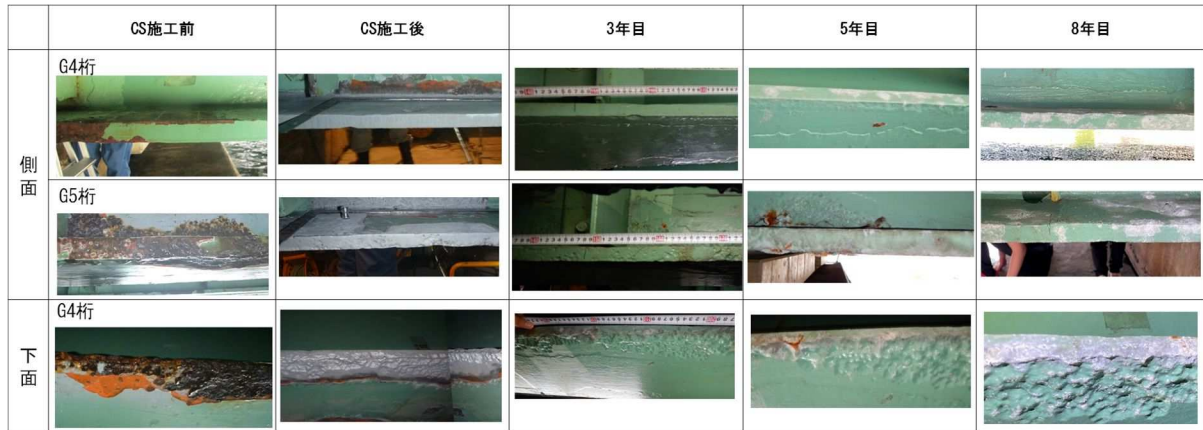


図 4.3.10 下フランジ板コバ面・下面の外観モニタリング結果

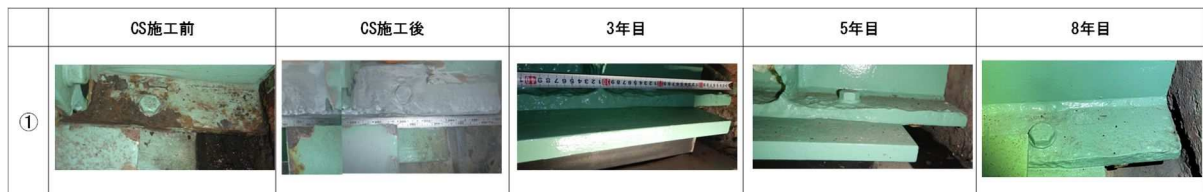


図 4.3.11 支承部下フランジの外観モニタリング結果



図 4.3.12 支点上垂直補剛材の外観モニタリング結果



図 4.3.13 添架物干渉部下フランジの外観モニタリング結果

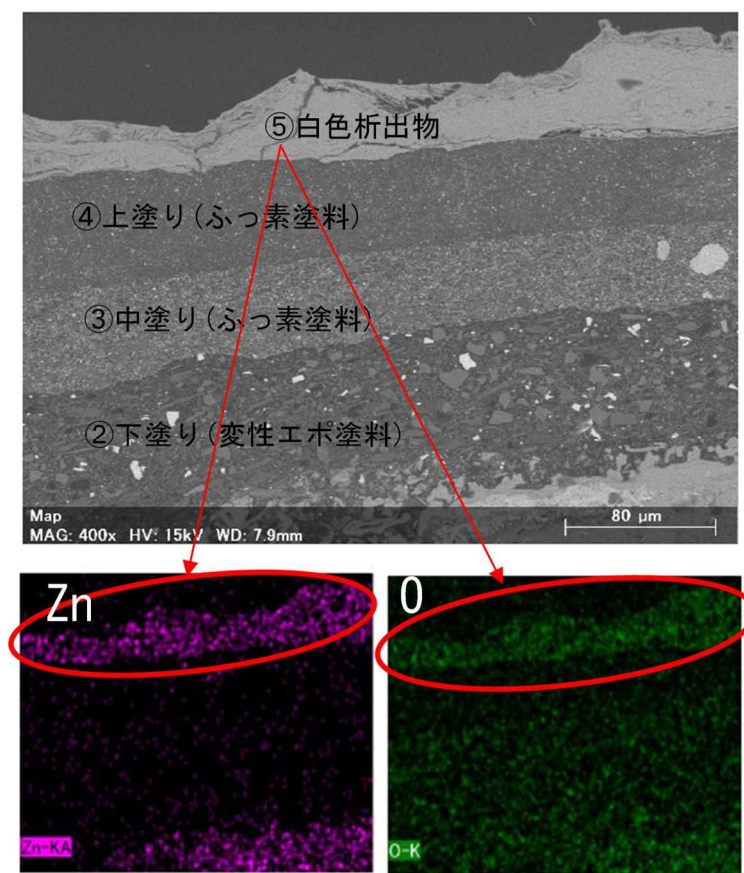
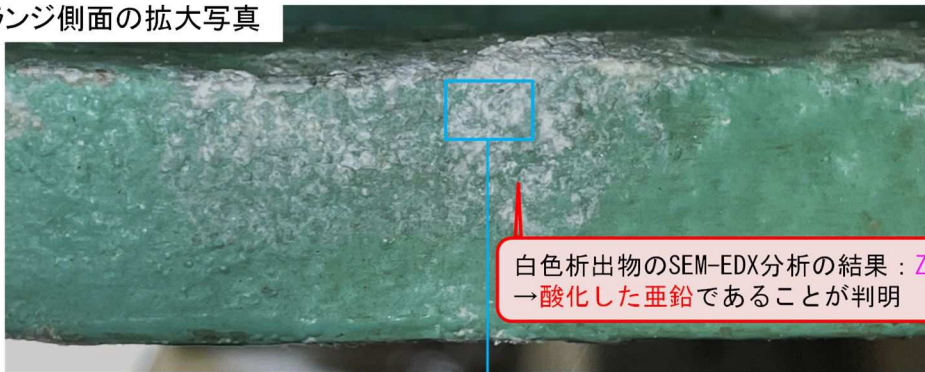


図 4.3.14 剝離塗膜片に付着していた白色析出物の SEM-EDX 結果



下フランジ側面の拡大写真

下フランジ側面の拡大写真



表面をサンドペーパーで研磨後



下フランジ側面の表面研磨前後の状況

写真 4.3.5 酸化亜鉛の析出原因の調査

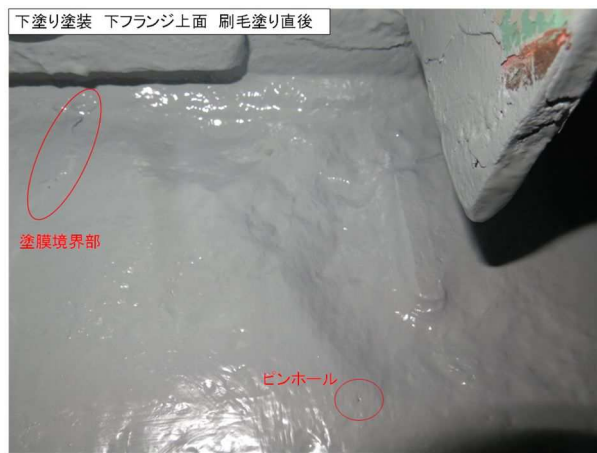


写真 4.3.6 CS 施工後の下塗り塗装時の状況と塗装不良部

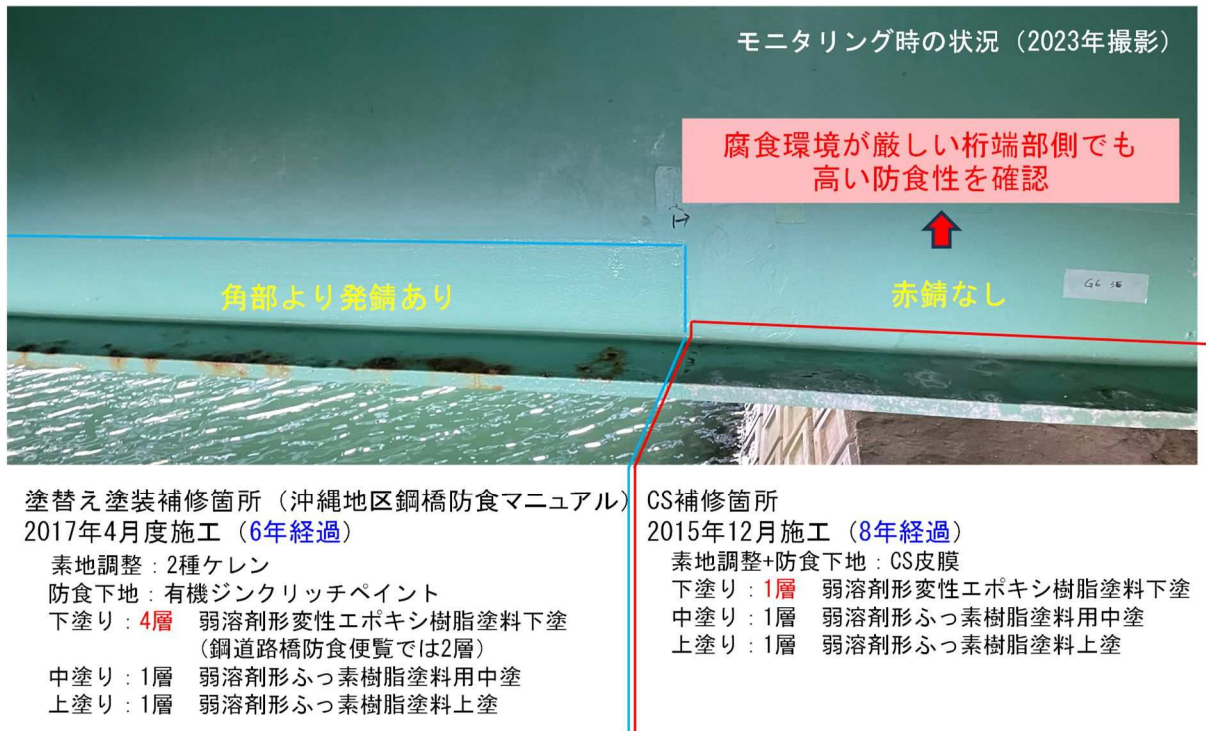


図 4.3.15 G6 桁の通常の塗替え補修箇所との比較

#### 4.3.2 都市内高架橋の施工後の外観モニタリング調査結果

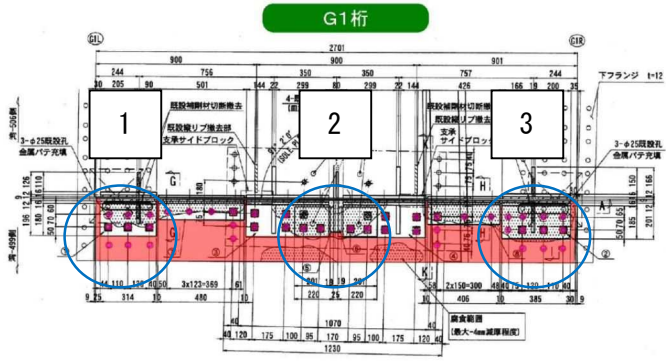
外観目視モニタリングは、施工後3年目、5年目に実施し、施工箇所に異常が生じていないかを確認している。

図4.3.16にG1桁、図4.3.17にG2桁のCS施工から3年と5年の経年変化状態を示す。当該現場では、伸縮装置からの漏水が再発しており、土砂等が堆積し乾湿の繰り返される状況となっていた。そのような腐食環境下の中で全てのCS施工箇所において、さび発生や塗膜ふくれ、割れ等は、確認されず、外観良好状態を維持していた。施工時にCS皮膜厚さが不足していたモニタリングポイントについても、外観良好であった。防食の観点で、特に腐食の弱点部となる下フランジのエッジ部ではR処理等を実施していない状態でも、外観良好であり、ナット角部、ボルトネジ部でも外観良好状態を維持しておりCS皮膜の成膜が十分に行われていたことが推定される。また、ピット状の凹凸形状を有する残存さび箇所についても、外観上の異常は見られず、皮膜下の残存さびから再腐食は発生していないことが確認できた。桁端部モニタリングの結果より、CS防食技術の防食メカニズムが実橋の桁端部腐食環境下においても有効に機能し防食性を発揮していることが確認できた。

図4.3.18にCS施工を施した高力ボルトについて、施工後5年経過でワッシャー角部に塗膜割れが発生していた事例を示す。ワッシャー角部の塗膜割れは、塗装の刷毛塗りにより鋭角部は部分的に薄膜となり、塗膜後の乾燥時に収縮しようとする内部応力の影響で薄膜部分が割れる機構で発生する。塗装の一般的な欠陥であり、この割れ部から腐食因子が浸入し腐食の起点となるのが高力ボルト腐食の原因である。このような箇所に対して、防食下地層にCS層があることによって、赤錆の発生を抑制していることが確認できた。

図4.3.19に腐食状態の比較として、同工事で道路管理者の定める塗装塗替え仕様にて補修された橋軸方向の隣接桁端部の状況を示す。比較部は、CS施工部と伸縮継手を挟んで正対する位置にあり同じ腐食環境である。隣接桁の下フランジについては、施工後3年において、下フランジエッジ部、ナット角部、ボルトネジ部から点さびの発生、塗膜の割れが見られ、塗装の劣化が見られる。一方で、下フランジ上面の平滑面では塗装の劣化は見られない状態であった。これは、塗替え塗装による防食法では、シャープなエッジを有する角部やネジ部に対しては、刷毛塗り施工時に有機ジンクリッチペイントや塗料の必要厚さを確保することが難しく、所定の設計目標膜厚より薄くなったことが原因である。また、現場施工では無機ジンクリッチペイント相当の防食下地を施すことが難しく、塗膜疵等から腐食が始まると急速に拡大・膨張し塗膜寿命を短くしている。CS工法は、現場施工にて、高純度で緻密な亜鉛皮膜が形成できるため、亜鉛皮膜が密着している箇所は防食性が期待でき、塗装における腐食弱点部に対する有効な防食工法と言える。

以上のような塗装補修の課題に対し、CS防食技術は、施工効率は高くないものの、所定の配合比率の亜鉛アルミナ混合粉体を使用することにより、除錆と防食皮膜の形成を同時に行うことができ、成膜性と密着性を有する防食皮膜が現場補修技術として施工可能である。実鋼橋の桁端部腐食部においても防食性が確認された。桁端部のような腐食に厳しい環境下により腐食の再発を繰り返す防食補修では有効である。



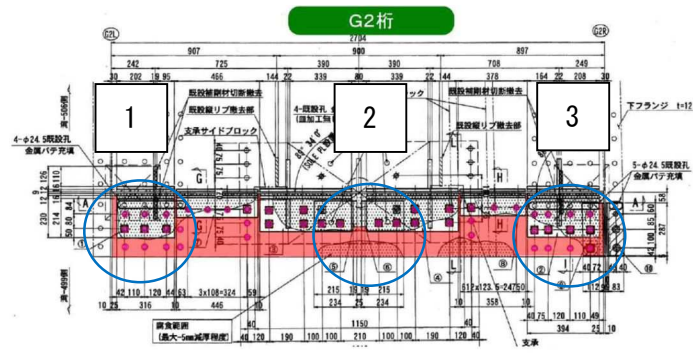
	施工 3 年後	施工 5 年後
1		
2		
3		

図 4.3.16 (1) G1 桁の外観モニタリング状況

	施工 3 年後	施工 5 年後
上面エッジ部		
下面エッジ部		
側面		

図 4.3.16 (2) G1 桁の外観モニタリング状況





	施工 3 年後	施工 5 年後
1		
2		
3		

図 4.3.17 (1) G2 桁の外観モニタリング状況

	施工 3 年後	施工 5 年後
上面エッジ部		
下面エッジ部	 <p>CS 対象外部</p>	 <p>CS 対象外部</p>
側面		

図 4.3.17 (2) G2 桁の外観モニタリング状況

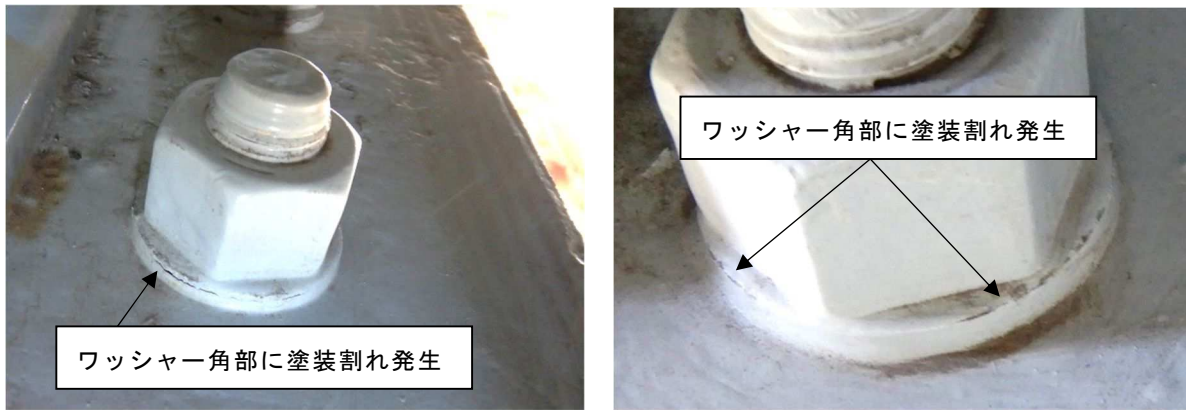


図 4.3.18 高力ボルトワッシャー部の塗膜割れ状況

	施工 3 年後	施工 5 年後
隣接桁端部		
隣接桁ボルト		

図 4.3.19 (1) 通常の塗装補修箇所との比較状況

	施工 3 年後	施工 5 年後
隣接桁端部		
隣接桁ボルト		

図 4.3.19 (2) 通常の塗装補修箇所との比較状況

#### 4.3.3 鋼桁端部腐食に対する CS 防食技術の適用条件まとめ

実鋼橋の桁端部腐食損傷部への現場適用結果および経年経過のモニタリング結果より、鋼橋現場への適用条件について考察する。

本 CS 防食技術の現場実装における特徴は、通常の塗替補修で実施される電動工具による 2 種ケレンにて除去可能なさびは除去した上で、著しい腐食によって固着し除去困難なさびや、施工狭隘部や部材の取り合い部のような工具がとどかず十分にさびが除去できず表面にさびが残存した状態においても、適用が可能である点である。本実橋試験施工においても、電動工具による除錆が困難な箇所は、さびが残存した状態でその表面に CS 防食施工を行っている。残存さび面の防食メカニズムは、2 章で解明され、CS 皮膜の残存さびへの密着性、皮膜の緻密性、成膜厚の確保の観点から、CS 皮膜が残存さびを覆うことで腐食因子を透過させず再腐食を抑制することが可能である。その防食メカニズムの実証として、実橋への試験施工後のモニタリング結果より、防食効果が表れていることが確認できている。

今回の施工箇所では、エクステンションを用いて、桁端部の狭隘な部分まで施工が可能であることが実証できた。エクステンションを用いることで、鋼橋の大半の部分は施工が可能となると考えられる。しかし、ボルト添接部のウェブと下フランジ交差部は、施工が困難となるため、工夫が必要となる。

#### 4.3.4 今後の検討事項

CS 防食技術の実橋への現場実証実験とその後のモニタリング調査による防食性検証より抽出された今後の検討事項について以下に示す。

##### ①旧塗膜部との塗り重ね部の処理方法

本試験施工時に旧塗膜部で活膜と判断した部位は残存し、腐食部のみに CS 皮膜を施工したことで、その境界部から腐食損傷が発生する箇所があった。今回の施工では、CS 施工後に下塗りを施工したため、旧塗膜との取り合い部で防食下地が局部的に形成されなかったことが考えられる。塗膜を塗り重ねる際に境界部の防食処理方法について、今後検討を行う必要がある。

##### ②環境に合わせた目標膜厚の設定と施工速度の向上

本研究では、CS 皮膜の目標膜厚を ISO 2063-1:2017(E)、JIS H 8300、鋼道路橋防食便覧の大気海洋環境に求められる最小皮膜厚さを参考に 100 $\mu\text{m}$  として設定した。しかし、同基準では、大気環境が都市地域に求められる最小皮膜厚さは 50 $\mu\text{m}$  として規定されている。CS 皮膜の目標膜厚を 50 $\mu\text{m}$  とすると、施工速度を向上させることや口径の更なる拡大などの、施工効率を向上させることが可能となる。CS 皮膜の目標膜厚を 50 $\mu\text{m}$  とした場合の皮膜の特性や防食性能については、本研究で検討を行っていないため、施工箇所の環境に合わせた適切な目標膜厚の設定について、今後検討を行う必要がある。

さらに、施工速度向上の観点では、除錆と CS 皮膜の分業化や、腐食部の状態に合わせた配合比率の設定など、現場の状況に合わせた施工を行うことで施工能率が向上する方法なども考えられる。このような施工を行った際の CS 皮膜の性能を確認しておく必要がある。

#### ③残留塩の影響に対する CS 皮膜の防食性能

塗装の再劣化の要因として、さびの中に残存する塩分がある。塗装は常温乾燥型の溶剤塗料で、残存塩分の影響で浸透圧が高まり水や酸素を引き込むことが知られている。残存さびを皮膜下に許容する場合、残留塩の影響を考慮する必要があると考えられる。しかし、CS 皮膜は緻密な金属皮膜のため、塗膜と同様な現象が生じるかは、今後の検討を行う課題である。

#### ④CS 皮膜への適切な塗装の選定

沖縄県の沿岸部橋梁のモニタリング事例にて、下塗りの施工不良部から、酸化亜鉛が表面に析出している現象が報告されている。本事例では、下塗り 1 層で施工したが、施工品質が非常に悪かったために発生したとも考えられる。CS 防食技術の施工マニュアルを規定する上で、CS 皮膜上の適切な塗装仕様を決定する必要がある。

#### 4.4 本章の結論

本研究では、実橋の鋼桁端部へ CS 施工後の再腐食の有無や経時変化のモニタリングを行うことで、実際の腐食環境下における長期の防食効果の継続性や有効性を検証した。

本研究で得られた主な知見を以下に示す。

- (1) 狭隘な作業空間である実鋼橋の桁端部において、施工一般部への CS 施工では、口径 7mm の拡張ノズルを適用し、施工障害部への CS 施工では、エクステンションを適用することで、鋼材にさびが残存した状態においても強固な密着力を有する亜鉛皮膜の形成が可能であり、現場適用性が確認された。
- (2) 実橋の桁端部に発生した腐食損傷部に対してさびが残存状態で CS 防食技術の施工を行い、8 年経過しても腐食の大きな再発は見られず、通常の塗替え塗装より防食の耐久性の高い皮膜を生成することが可能となることが実証された。
- (3) 下フランジ板コバ面や下面の角部に対する防食性の確認を行った結果では、腐食の再発は見られなかった。これは、CS 皮膜が部材角部に十分な膜厚で密着しているためであると考えられる。
- (4) 支承部下フランジや支点上補剛材のような狭隘な施工空間でケレン不足により厚いさびが残存した箇所に対する防食性の確認を行った結果、さび面上に成膜した CS 皮膜から腐食の再発は見られなかった。さび面に対して緻密な CS 皮膜が密着し成膜されたため、腐食因子が透過せず高い防食効果を発揮したことを確認した。
- (5) 添架物干渉部のように、作業空間の制約によりケレン作業も CS 施工も困難な箇所に対する防食性を確認した結果、エクステンションなどを使用し厚膜に成膜することで、高い防食性を発揮し、腐食の再発は見られなかった。
- (6) 経年経過に伴い、白色析出物が塗膜表面に現れてた。SEM-EDX により元素分析の結果、酸化亜鉛であることが判明した。この酸化亜鉛は、腐食因子が塗膜内の浸透し CS 皮膜層に到達したことで酸化反応し析出したと推定できる。
- (7) 2 種ケレンで除去できず残存したさび面上に施工された CS 皮膜が、実橋梁の腐食環境下においても防食性が発揮されていることが実証され、CS 皮膜の残存さびへの密着性、皮膜の緻密性、残存さびを覆うことによる腐食因子を透過抑制による防食メカニズムが実証された。

## 本章の参考文献

- 1) 日本道路協会：鋼道路橋防食便覧， 2014.3.
- 2) 日和裕介，下里哲弘，有住康則他：コールドスプレー工法を用いた腐食高力ボルトの防食処理技術開発に関する基礎的研究，2015年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集，I-24，2015
- 3) 新田健太，下里哲弘，日和裕介：低温低圧型溶射技術を用いた除去困難な残存さびに対する防食下地処理に関する研究，日本鋼構造協会鋼構造年次論文報告集，Vol.30 pp. 443 - 448 ， 2022
- 4) 羽鳥友雅，斎藤宏輝，市川裕士，小川和洋，加藤雄一，木村孔作，中野道人，山下理道：低圧コールドスプレーおよびレーザーケレンを用いた鉄鋼構造物の新補修技術の提案，溶射，Vol.59，No.3，2022
- 5) 沖縄総合事務局開発建設部・沖縄県土木建築部 監修：沖縄地区鋼橋防食マニュアル，平成31年3月



## 第 5 章 結論

本研究では、既設鋼橋の長寿命化に資する効果的な防食性能回復技術として、残存したさびがある状態においても高防食性と高耐久性を発揮する防食皮膜形成技術の確立を目的とし、CS 技術による防食技術を提案し、残存さび面上の CS 皮膜の基礎的な防食特性と実橋梁への現場適用性を明らかにした。

本研究では、初めに、CS 技術を鋼橋の防食補修へ応用展開するため、さび鋼板に対する基礎的な CS 皮膜特性を明らかにするために、さび面に対する亜鉛とアルミナを混合した粉体による CS 皮膜の成膜メカニズムの解明について検証と考察を行った。そして、さび面上の CS 皮膜の成膜性能を明らかにするために、亜鉛とアルミナの配合比率をパラメータとして成膜厚や密着力の評価を行った。さらに、さび面上の CS 皮膜の防食特性を明らかにするために、複合サイクル腐食促進試験や CS 皮膜の緻密性評価を行った。

次に、CS 防食技術の現場実装を想定した施工の制約条件や CS 施工の適用条件を明らかにするために、実構造物特有の施工条件下を想定した CS 皮膜性能の検証を行った。そして、実橋への現場適用性を明らかにするために、実際に腐食損傷が発生している鋼橋の桁端部に実施工を行うことによって、現場施工性の確認を行った。さらに、実環境下における防食性を明らかにするために、モニタリング調査を行うことで、防食効果の継続性や有効性を検証した。

各章ごとに得られた結論を以下に述べる。

**第 2 章「残存さび面への Cold Spray 皮膜の基本特性の解明」**では、まず、さび面への CS 皮膜の密着メカニズムの解明を行い、CS 皮膜がどのような機構で残存さび上に密着し防食効果を発揮するのかを研究するための最も基礎となる項目について検証を行った。得られた結果を以下に示す。

- (1) 亜鉛とアルミナの混合粒子を CS 施工した SEM 断面観察より、鋼材面で除錆処理と皮膜形成の両方が行われ、さらに、アルミナによるアンカーパターン形成と亜鉛粒子の密着が確認できた。
- (2) CS 皮膜がさび面に密着するメカニズムとして、残存さびと亜鉛には CS の密着を成立させるための硬度差を有していることを確認した。このような状態で、残存さび表面へ亜鉛粒子が音速で衝突すると、圧縮エネルギーにより塑性変形して表面の微小な凹凸に対して密着している状態であることが解明された。この一連のプロセスによって、CS 皮膜と残存さびの界面の密着を強固にしている。

次に、さび面への CS 成膜性能の評価として、研究開発コンセプトである、さびの除錆と防食皮膜の同時施工するために、亜鉛とアルミナの配合比率をパラメータとして CS 成膜厚と密着力による最適配合の評価を行った。得られた結果を以下に示す。

- (1) さび面への CS 皮膜形成において、亜鉛とアルミナの配合は、皮膜厚さ、密着力、さび除去の 3 つの特性に影響を及ぼす重要な指標であり、亜鉛 60% : アルミナ 40% の割合が密着力、さび除去を保持しながら CS 皮膜厚が最大となる最適配合であることを確認した。
- (2) CS 皮膜の残存さびへの密着性を評価するプルオフ試験結果と皮膜断面の SEM 観察結果より、プルオフ試験の剥離面が CS 皮膜内の凝集破壊もしくは残存さびに内在

する微小クラックが起点となる破壊であった。したがって、CS 皮膜と残存さびの界面は、強い密着性を評価できる。

最後に、さび面上に成膜された CS 皮膜の防食特性について、腐食促進試験による防食性の確認と CS 皮膜の緻密性評価による皮膜の腐食因子の透過阻止性の検証を行った。得られた結論を以下に示す。

- (1) CS 皮膜の緻密性を評価する気孔率は 1.8% (標準偏差 0.9%) であり、高温高压型の溶射工法と比較して 1/10 程度であるため緻密性が高い皮膜であると評価できた。さび鋼板に成膜した CS 皮膜の腐食促進試験結果後の SEM 観察結果からも、腐食因子の透過阻止による防食性を評価できる。

**第 3 章「Cold Spray 防食技術の腐食鋼橋への現場実装に向けた実証実験」**では、まず、室内実験によって、狭隘な桁端部の施工条件に対する CS 防食技術の適用性及び性能検証を行うために、施工効率化に着目したスプレーガン口径拡大の検討、現場施工を考慮した施工時の許容角度の検証、狭隘な施工条件を対象として開発されたエクステンションの基本的性能検証、施工面積の拡大を狙ったノズルの水平移動速度向上の検証を行った。得られた結果を以下に示す。

- (1) 開発した拡張ノズル (口径：7mm) はオリジナルノズル (口径：5mm) より粒子速度が遅くなるが、密着性の低下は認められず口径拡張により金属粒子の噴出量が多くなり厚く成膜が可能となることから、施工性向上に優位である。
- (2) 施工角度が 90°から角度が下がるほど成膜性は低下した。よって、施工角度は、施工面に対して 90°を基本とし、70°までを許容角度とした。
- (3) エクステンションを装着した際には、キャリアガスの加温装置を高温設定にすることでガス速度低下、ガス圧力低下等のエネルギー損出が生じていても、成膜に必要な条件を満足できており、目標膜厚の 100 $\mu$ m に対して成膜性が安定することが確認された。
- (4) 施工時の移動速度は、成膜性・効率性・防食性の確保の観点から、施工速度 5mm/s での施工が最適である。

**第 4 章「Cold Spray 防食技術の腐食鋼橋への現場実証実験」**では、まず、腐食した鋼桁端部における CS 防食技術の実証試験として、桁端部に腐食損傷が発生している実橋梁 2 橋に対して CS 防食技術による防食性能回復施工を行い、現場施工の適用性について検証を行った。得られた結果を以下に示す。

- (1) 狭隘な作業空間である実鋼橋の桁端部において、施工一般部への CS 施工では、口径 7mm の拡張ノズルを適用し、施工障害部への CS 施工では、エクステンションを適用することで、鋼材にさびが残存した状態においても強固な密着力を有する亜鉛皮膜の形成が可能であり、現場適用性が確認された。

最後に、実証試験を実施した橋梁に対してモニタリング調査を行うことで、CS 皮膜の実環境下における防食効果の継続性や有効性を検証した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 腐食部に対して電動工具による2種ケレンで除去可能なさびは除去した上で、固着したさびが残存した状態で適用し、8年経過しても腐食の大きな再発は見られず、防食性の高い皮膜を生成することが可能となることが実証された。
- (2) 下フランジ板コバ面や下面の角部に対する防食性の確認を行った結果では、腐食の再発は見られなかった。これは、CS皮膜が部材角部に十分な膜厚で密着しているためであると考えられる。
- (3) 支承部下フランジや支点上補剛材のような狭隘な施工空間でケレン不足により厚いさびが残存した箇所に成膜したCS皮膜から腐食の再発は見られなかった。さび面に対して緻密なCS皮膜が密着し成膜されたため、腐食因子が透過せず高い防食効果を発揮したことを確認した。
- (4) 添架物干渉部のように、作業空間の制約によりケレン作業もCS施工も困難な箇所にエクステンションなどを使用し厚膜に成膜することで、高い防食性を発揮し、腐食の再発は見られなかった。
- (5) 経年経過に伴い、白色析出物が塗膜表面に現れた。SEM-EDXにより元素分析の結果、酸化亜鉛であることが判明した。この酸化亜鉛は、CS後の塗装欠陥部より腐食因子が浸透しCS皮膜が反応を示した結果、表面に現れたと推定できる。

以上の結果を総括し、本研究の結論を以下に示す。

本研究では、鋼橋の維持管理上の課題である腐食に対して、残存したさびがある状態においても高防食性と高耐久性を発揮する防食皮膜形成技術の確立を目的とし、CS防食技術を提案し、残存さび上に成膜されたCS皮膜に対する密着メカニズムやその防食特性の解明と既設鋼橋の現場特有の施工条件に対する適用性や、桁端部の厳しい腐食環境下の防食性の解明することを課題とした。

まず、残存さび上のCS皮膜の密着メカニズムは、残存さびと亜鉛の硬度差により、亜鉛粒子が圧縮エネルギーにより残存さび面の凹凸面に塑性変形し密着している。さらに、アルミナによるアンカーパターンの形成により皮膜の密着力が向上することが解明された。さらに、さび面上に成膜されたCS皮膜は、気孔率1.8%程度の緻密な皮膜であるため、腐食因子の透過阻止効果が高いことが解明された。この結果より、残存さび上に成膜されたCS皮膜に対する、密着メカニズムやその防食特性について解明された。

次に、室内実験にて、現場実装を想定した、施工効率化や施工許容条件、狭隘部への対応器具の性能評価を実施し、安定した成膜が可能となる条件を確認した。そして、決定した施工条件を基に、実橋の桁端部への施工試験では、現場施工でもさびが残存した状態で強固な密着力を有する亜鉛皮膜の形成が可能であることが確認できた。さらに、試験施工後、モニタリング調査を行うことで、実環境下の腐食弱点部における防食効果の継続性や有効性について確認し、8年経過しても腐食の大きな再発は見られず、耐久性の高い皮膜であることが実証された。この結果より、既設鋼橋の現場特有の施工条件に対する適用性や、桁端部の厳しい腐食環境下の防食性について解明された。

以上より、本研究で目指す、既設鋼橋の長寿命化に資する効果的な防食性能回復技術として、高防食性かつ高耐久性を有する防食皮膜形成技術が確立された。

## 謝辞

本論文は、2015年に琉球大学戦略的研究プロジェクトセンターに在籍した時に研究テーマ「亜熱帯島嶼の激しい環境における橋梁の腐食劣化とその防止」にて研究を開始したものです。本論文を纏めるにあたって、多くの方々にご指導、ご助力を頂きましたことを深く謝意を表します。

本研究の遂行および論文を纏めるにあたり、一貫してご指導・ご鞭撻を賜りました琉球大学 下里哲弘教授には心よりお礼申し上げます。下里教授には、戦略的研究プロジェクトセンター在籍時には、研究を推進すべく非常に多くのディスカッションの時間を設けていただきました。この時間こそが、私の研究の原点であり財産となっていると思います。

本論文を纏めるにあたり、2名の先生に副査をお願いし多くの助言を賜りました。琉球大学 押川教授には、機械工学の材料腐食の専門的な知見からの的確なご指摘をいただきました。琉球大学 有住名誉教授には、研究に関する的確なご指摘をいただくとともに、戦略的研究プロジェクトセンター在籍時は、研究主宰者として研究全体の方向性などご助言をいただきました。ここに深く感謝いたします。

今回、琉球大学で学位を取得するに至るまで、首都高技術（株）の歴代の社長には、多くの機会と寛大な理解をいただきました。その中でも特に大きな機会として、琉球大学へ出向し下里教授のもとで研究を開始する機会は、土橋浩様（現（一財）首都高速道路技術センター副理事長）から頂きました。会社へ復職後に、出向期間の研究を継続し学位取得を目指す機会は、小笠原政文様（元首都高技術（株）社長）から頂きました。私個人では起こすことの出来ない大変貴重な機会を与えていただいたことに感謝申し上げます。

研究実施においては、琉球大学構造工学研究室の修了生、卒業生の皆様には大変なご協力いただきました。中でも、山城慶氏（内閣府沖縄総合事務局）には、私が琉球大学在籍の間、CS皮膜の基礎実験や現場試験施工など数多くの研究を共に実施していただきました。そして、新田健太氏（（一社）日本建設機械施工協会施工技術総合研究所）には、CS皮膜がさび面に密着するメカニズムを解明するために多くの実験を実施していただきました。多大なご協力をいただいたことに感謝いたします。

CS技術の研究を進めるにあたっては、歴代の（株）横河ブリッジホールディングス技術研究所所属の井口様、清川様、中野様、八木様、加藤様、東京ファブリック工業（株）木村様、日本製鉄（株）加藤様、（一社）日本建設機械施工協会施工技術総合研究所小野様には、CS装置の保守メンテナンスから現場試験施工の実施、現場施工用のノズルやエクステンションの製作、金属皮膜の防食性に関する相談など、本研究に直接的に関係していただきました。皆様のおかげで多くの有益な実験成果を得ることが出来ました。また、研究を通じて皆様との関係性を持つことが出来たのは私にとって大きな財産です。心より感謝申し上げます。

最後に、琉球大学に単身赴任での出向時に、娘の子育てに一番世話がかかる時期にも関わらず送り出してくれ、私の代わりに家庭を支えてくれた妻、そして、研究を続ける機会を与えてくれた家族の協力に感謝いたします。

以上、本論文を纏めるに関係いただきました多くの皆様に心より感謝申し上げます。