

大気環境における鋼構造物の犠牲陽極防食技術に関する研究

石原, 修二

<https://doi.org/10.15017/1470588>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済



大気環境における鋼構造物の 犠牲陽極防食技術に関する研究

平成 26 年 9 月



九州大学大学院工学府 都市環境システム工学専攻

石原 修二

大気環境における鋼構造物の 犠牲陽極防食技術に関する研究

目次

第1章 序論

1.1 研究の背景と目的	1
1.2 既往の研究	4
1.3 本論文の構成	15

第2章 多孔質焼結板と繊維シートを用いた鋼部材の大気環境における 犠牲陽極防食技術の基本特性

2.1 はじめに	26
2.2 供試材	26
2.3 多孔質板のアノード分極曲線の測定	29
2.4 ガルバニック電流の測定	30
2.5 多孔質板の防食有効範囲の測定	35
2.6 大気暴露試験による防食効果の検証	42
2.7 まとめ	50

第3章 鋼部材の大気環境下での犠牲陽極防食における多孔質焼結板 および繊維シートの最適化

3.1 はじめに	52
3.2 供試材	53
3.3 室内試験	57
3.4 大気暴露試験	72
3.5 腐食促進試験	83
3.6 まとめ	87

第4章 鋼部材への犠牲陽極材の設置向きおよび固定方法が防食効果に及ぼす影響	
4.1 はじめに	89
4.2 試験方法および試験条件	89
4.3 大気暴露試験結果	93
4.4 まとめ	101
第5章 腐食生成物の残存する鋼板への犠牲陽極適用時の腐食生成物の挙動に関する検討	
5.1 はじめに	102
5.2 試験方法	103
5.3 試験結果	109
5.4 室内試験結果に基づく考察	115
5.5 大気暴露試験結果に基づく考察	120
5.6 まとめ	124
第6章 結論	126
謝辞	128

第1章 序論

1.1 研究の背景と目的

1960年代の高度経済成長期に建設された橋梁やプラントなどの施設は、ここ数年で供用後50年を超え、老朽化の問題がますます深刻化すると予想される。特にライフラインとして重要な道路においては、橋長15m以上の橋梁が約16万橋あり、その橋梁の総延長だけでも10,000km以上に達している¹⁾。国土交通省の統計によれば、供用開始から50年が超過する高経年橋梁の数は、図1.1に示すように2011年時点で9%、その後2021年で28%、2031年には53%に至ると予想されている²⁾。そのうち、平成25年4月の全国橋梁の通行規制等の調査³⁾では、落橋の可能性が高いなどにより通行止めが行われている橋梁が232橋、何らかの通行規制が行われている橋梁が1,149橋もあり、年々増加している傾向にある。これは橋梁に限った現象ではなく、あらゆる構造物の老朽化が進行しており、今後ますます深刻化していくものと考えられる。

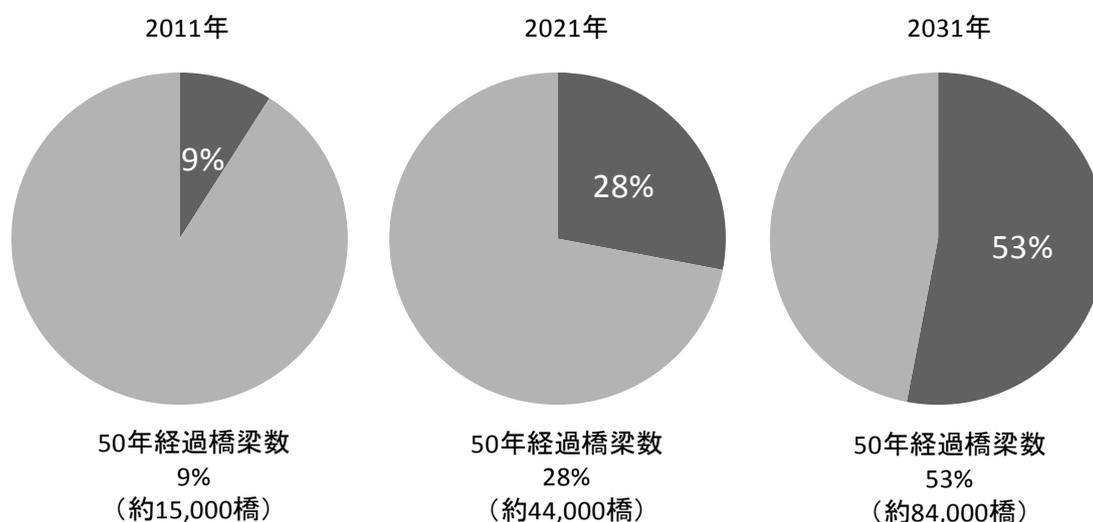


図 1.1 50年経過橋梁数の推移予測

橋梁等の鋼構造物において、老朽化に伴う損傷要因は主に疲労と腐食である。これらは時間の経過とともに蓄積される特性を持っており、鋼構造物の物理的寿命を支配している⁴⁾。土木研究所の最近の調査⁵⁾によると、鋼橋では急速な高齢化に伴って激しい劣化損傷を引き起こしている事例が増えており、その中でも、致命的な事故に至る危険性がある重大な損傷として、「トラス主構の腐食による耐荷力低下」^{6)・9)}、「桁橋の主桁の疲労による部分破断」^{10)・12)}、「吊橋等のケーブル定着部の腐食等による破断」^{13)・15)}が挙げられている。現実にはこれらが要因となり人的被害を生じた重大事故^{6),16),17)}や大惨事となる可能性のあった例^{7),8)}もある。そのため、これらの損傷に対して多くの研究が行われ、様々な角度から原因の究明や対策が検討されている^{18)・21)}。さらに、現場の条件に応じた対策技術において、充実や標準化が望まれる事例として、「桁端部の腐食による耐荷力の低下」が示されており、今後注力が必要な課題と捉えることができる。同様に、高速道路における鋼構造物の調査結果²²⁾においても、「支間部の亀裂」、「高力ボルトの欠損・ゆるみ」、「桁端部の腐食」が損傷箇所のほとんどを占めている。実際の損傷の多くは腐食が何らかの関与をしており、腐食が鋼構造物へ与える影響は非常に大きいといえる。

また近年、アセットマネジメント²³⁾の考え方が社会資本へも導入され、ライフサイクルコストが重視されるようになってきた。構造物においては、構造物の状態を適切に把握したうえで将来の健全度を予測し、必要な補修や補強等の措置について最適な時期と方法を判定して、生涯的なコストが最小になるように管理計画を行うことと考えることができる^{24)・26)}。国土交通省では、平成15年に策定された公共事業コスト構造改革プログラム²⁷⁾の中で、道路管理におけるアセットマネジメントの構築・運用を記載している。平成14年度に設置された「道路構造物の今後の管理・更新に関する検討委員会」の提言²⁸⁾に対して、橋梁やトンネル等の構造物の総合的なマネジメントに寄与する点検システムとして点検データベースの構築が行われ、橋梁マネジメントシステム²⁹⁾の導入が図られた。運営は各地方整備局ごとに行われており³⁰⁾、同様なシステムが地方自治体にも導入されつつある^{31)・33)}。

ライフサイクルコストを低減するためには、損傷が小さいうちに補修する予防保全だけでなく、確実にメンテナンス費用の縮減に結びつく補修技術が必要であ

る。新設橋梁においては、従来の普通鋼+塗装という組み合わせから、耐候性鋼材を無塗装で使用するケースが増えている³⁴⁾。塗替えなど塗装のメンテナンスにかかる将来的な費用を削減することによって、ライフサイクルコストを低減するとの考えに基づいている。毎年の建設数全体での耐候性鋼橋梁の占める割合は20%以上の水準で年々増加しており、2012年現在で、供用中の全鋼橋の8.51%が耐候性鋼橋梁であるとの統計結果³⁴⁾が出ている。今後もその割合は増えていくと見込まれる。しかし、現状では既設橋梁の大部分は普通鋼であるため、補修時には再度塗装が施されることがほとんどである。そして、この再塗装後の塗膜寿命は素地調整によって大きく影響される。伊藤らの研究^{35),36)}によれば、塗り替え塗装鋼板の寿命は新規塗装に比べて約36%も短くなる。また実橋調査によっても、塗り替えを繰り返すごとに塗り替え周期が短くなることが明らかにされている³⁷⁾。このように、塗装による鋼部材の防食は新規に工場で施工された場合には想定された寿命を満足しやすいものの、現場での塗り替え工事後の塗膜寿命は新規の場合に及ばず、また素地調整の状態によってはさらに大きく低下することが分かる。計算の上では、一般塗装系から重防食塗装系に変えることによって100年間で塗替え回数を1/7に、コストとして約6割の低減が可能との報告³⁸⁾もあるが、現場での実際の素地調整の状態が塗膜寿命に大きな影響を与えることは十分に考慮されていない。

そこで本研究では、塗装のように表面を被覆し腐食環境を遮断することによって達成される間接的な防食法ではなく、鋼材自体の腐食感受性を低減させる直接的な防食法として、犠牲陽極を用いた電気防食技術を検討する。一般的には水中で用いられる犠牲陽極を大気環境中で安定的に機能させるために必要な構成を見出し、大気暴露試験により効果を実証する。また、ライフサイクルコスト上昇の要因であった再塗装時の素地調整に対して、本研究で提案する防食技術を適用することによって簡易な素地調整で対応できることを検証するために、腐食生成物の残存する鋼部材に犠牲陽極を設置し鋼素地表面の挙動を明らかにする。これによって、メンテナンス性やライフサイクルコスト低減に大きな寄与が可能であることを示し、社会インフラ、産業インフラを含めたあらゆる鋼構造物に対して、塗装に代わる新しい防食技術として提案を行う。

1. 2 既往の研究

1. 2. 1 鋼構造物の腐食性に関する研究

防食対策を適切に講じるためには、どのような環境で、どのような部位に、どのような原因で腐食が生じるかを正しく理解することが重要である。そこで、鋼構造物に発生しやすい腐食現象について、その発生環境と原因を既往の研究事例に基づいて以下に記述した。ここでは、鋼構造物として、船舶、港湾・海洋構造物、鋼橋を対象とした。

船舶は定常的な海水との接触や多量の高塩粒子にさらされるなど、極めて厳しい腐食環境に置かれている鋼構造物である。船体外面は基本的に塗装で防食されているが、塗膜欠陥部の腐食防止や外板の平滑性を保つために電気防食が併用される場合もある^{39),40)}。流電陽極式では配置、寿命、船体抵抗への影響、外部電源式では電極材質、設定電位による塗膜へのダメージなどを考慮することが重要である⁴¹⁾。一方で船内においてはさらに多様な腐食問題がある。機関室は高温多湿環境であり床面に溜まったビルジ水(油が混入した水)によって船底が腐食する⁴²⁾。石炭積みのバルクキャリアー(ばら積み貨物船)では、貨物艙において石炭に含まれる硫黄分と結露水によって硫酸腐食が生じる⁴³⁾。タンカーではバラスタックにおいて、海水の注入排出に伴う乾湿により腐食疲労を引き起こす⁴⁴⁾。このように船体外面だけでなく船内も厳しい腐食環境にさらされており、十分な管理を行わなければ、1997年1月2日に島根県沖で沈没したロシアのナホトカ号⁴⁵⁾のように重大事故を引き起こすことになる。近年では国際海事機関(IMO)により義務づけられたダブルハル(二重底)構造によって、逆に船内の腐食が促進される現象が頻発している⁴⁶⁾。調査の結果、カーゴオイルタンク(COT)内の乾湿繰り返し、原油に由来する高濃度S分、イナートガス由来の水分、侵入した塩化物、床面のオイルコート⁴⁷⁾の損傷等が原因であると突き止められ⁴⁷⁾、この腐食メカニズムに対応した耐食性鋼板の開発^{48),50)}が日本を中心に進められている。海上人命安全条約(SOLAS条約)の改正により、2013年1月契約船以降の載貨重量5,000トン以上のタンカーについては、COTの内底板廻りおよび強力甲板の防食が義務化された。性能基準を満足する塗装または耐食鋼が使用できるとされているが、耐食鋼は塗装の代替措置との位置づけである。当初は日本が推進する耐食鋼の適用を欧州各国が排除

する動きであったことことから、防食においても性能以外のところで政治的な関与が生じるケースもあると言える。

港湾および海洋構造物は、その構造によって海洋大気、海水飛沫、海水、海底土砂などの異なる腐食環境下で使用され、その環境によって腐食傾向は大きく異なる⁵¹⁾。鋼材は基本的に普通鋼が用いられるが、ステンレスやチタンなどのクラッド鋼が用いられることもある⁵²⁾。一般的な防食設計として、海上に位置する大気部および飛沫部には重防食塗装が、海中および海底土中部には電気防食が適用されることが多い^{53),54)}。海上の大気部では景観性が要求されるため塗装による着色が施されるが、飛沫部や干満部では波浪の影響を絶えず受けるため補修が困難であり、最も耐久性に優れた防食技術が望まれる。土木研究所らが実施した20年間の海洋暴露試験⁵⁵⁾においては、SUS304+電気防食、高耐食性ステンレス鋼、有機系ライニング、ペトロラタムライニングで良好な結果が得られている。特にペトロラタムライニングは高度な素地調整を要せず既設構造物にも適用できるが、漂流物の衝突等による損傷対策が必要であり、いくつかのカバー材の評価が行われている⁵⁶⁾。またNIMSは高速フレイム溶射法によるハステロイC溶射が有効であると報じている⁵⁷⁾。一方で、海中および海底土中部では犠牲陽極による電気防食が最も用いられている。海洋構造物における電気防食の歴史は古く、最適な防食電位や防食電流密度に関する研究が1970年代を中心に盛んに行われた結果⁵⁸⁾、現在では実用上問題となることは少なくなっている。

鋼橋においては、塗装による防錆策が一般的に用いられているため、塗膜劣化に関する実態調査⁵⁹⁾や飛来海塩など、橋梁がさらされている腐食環境⁶⁰⁾に関する評価について検討が種々行われている。特に最近では、凍結防止剤の散布により山間部でも高い塩化物濃度の滞水が確認されていることから、特に耐候性橋梁の維持管理において腐食環境の評価⁶¹⁾が非常に重要となっている。鋼橋における典型的な腐食の発生箇所として、桁端部、床版・舗装の損傷部からの漏水や滞水部、塗膜の品質が確保しにくい狭隘部などが挙げられている⁶²⁾。これらの部位を対象として、腐食損傷に対する強度への影響^{63),64)}や補修技術^{65),66)}など現在までに多くの調査および研究が行われており、今後も注力すべき課題であると考えられる。

鋼構造物においても事故の発生は人的・物的にも大きな損害を生む。その要因の中で腐食が大きなウェイトを占めていることは、これらの事例より明らかである。

1. 2. 2 大気中における鋼部材の防食に関する研究

鋼部材の腐食を抑制する方法として、一般的に4つの基本的な考え方が示されている⁶⁷⁾。

- 1) 鋼材の表面を被覆し水や酸素に触れないようにする（表面被覆）
- 2) 腐食の環境を改善する（環境制御）
- 3) 合金成分の添加により鋼材自体を腐食に対して強くする（鋼材改良）
- 4) 電氣的に腐食の進行を止める（電気防食）

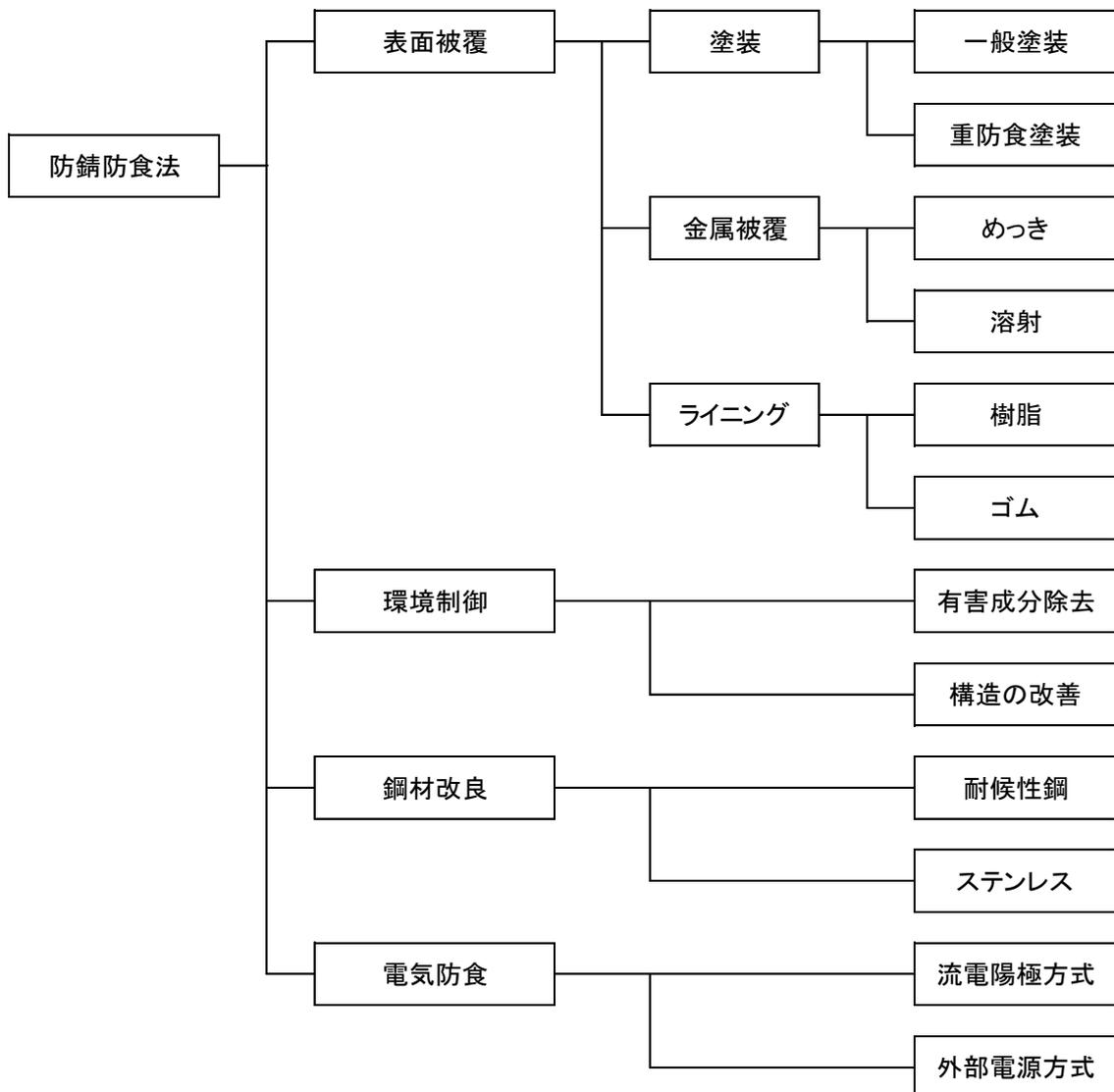


図 1.2 大気環境における防食技術の分類

このうち、1) や 2) は材料がさらされる腐食環境を低減させることにより腐食を抑制する方法、3) や 4) は材料自体の耐食性を向上させることにより腐食を抑制する方法と、防食に対するアプローチは大きく異なっている。腐食反応に対して、前者は間接的に、後者は直接的に機能させる方法ととらえることもできる。1)~4) の考え方にに基づき、大気環境下で利用される代表的な防食技術を図 1.2 に示し、各方法における既往の研究について述べる。

1) 表面被覆

鋼構造物における表面被覆の技術として代表的なものは塗装であるが、用途や目的に応じて種類は多岐にわたる。たとえば、被覆成分で分類すると、金属を被覆する技術としてめっきや溶射、有機物を被覆する技術として塗装やライニングが挙げられる。

塗装は費用対効果の点から実用性の高い方法の一つとして多くの使用実績がある。しかし、塗膜の欠陥や紫外線照射や温度・湿度による経時劣化^{68),69)}などを伴うため、水分や酸素、腐食成分の侵入を完全に遮断することは困難である^{70),71)}。そのため、塗料を多層に重ね塗りすることで対応し、使用される環境や対象に応じて A, B, C, D, F の塗装系が規定されている⁷²⁾。最近では新設の鋼道路橋には塗替え間隔の長期化を図るため重防食の C-5 塗装系が適用されているが、奥ら⁷³⁾は従来の C-4 塗装系よりも C-5 塗装系でピンホールが発生しやすいとの実験データを示している。また一般塗装系で塗装された既設橋梁に対しても、ライフサイクルコストの点から重防食塗装系への変更が進められているが、実際の塗膜の寿命は特に塗替えでは素地の影響を強く受けるため、想定した塗装寿命を満足できるかは塗膜ではなく、素地調整の技術に依存していると考えられる^{35),36)}。さらに構造面でも、下フランジ、添接部、桁端部、対傾構、横構、支承部など角を含む部位では素地調整が難しく塗装欠陥となりやすいと細井ら⁷⁴⁾は報じている。これらの課題に対して、塗料自体の改良によるアプローチは塗装系として仕様が規定されていることから研究開発は目立って行われていない。ただし、作業性や環境面において無溶剤化や低 VOC に向けて⁷⁵⁾、箱桁や鋼製橋脚の内面などでは無溶剤型の塗料の使用が規定⁷⁶⁾されており、鉛およびクロムを含まないさび止めペイントの JIS K5674 が 2003 年 11 月に施行されている⁷⁷⁾。塗装による補修技術にお

いては、近年、部分塗装に関する検討が進んでいる。細井ら⁷⁴⁾は部分塗装をライフサイクルコストの視点から検討し、国総研⁷⁸⁾では道路橋における部分塗替え塗装の研究結果を要領書としてまとめている。また本来は無塗装で使用される耐候性鋼橋梁に対しても、後藤ら⁷⁹⁾や今井ら⁸⁰⁾は塗装による補修を検討している。本四高速では塗替塗装機械による塗装工事の効率化の研究⁸¹⁾を行なっている。

他の表面被覆技術として、最近では低温アーク溶射⁸²⁾が注目されている。溶射装置の小型軽量化、操作性の簡素化によって現場適用性が大幅に向上しており、既設構造物の防錆にも用いられている⁸³⁾。最近では耐候性橋梁の補修に用いられた例⁸⁴⁾もある。防錆を目的とした溶射材組成は、亜鉛、アルミニウムおよびそれらの合金の使用により犠牲陽極の効果を用いるケースがほとんどだが、村上⁸⁵⁾は海洋構造物に対してフジツボ等の付着を抑制する防汚を目的とした使用も可能であると報告している。また溶射においても、通常は塗装と同様に素地調整を行ってから施工するが、園田⁸⁶⁾らは素地調整を必要としない溶射法を開発しており、施工能力は従来溶射の1/2と低いが、皮膜の耐食性は従来溶射よりも高くなるとしている。同じ防食機能を有する方法に熔融亜鉛めっきもあるが、現場施工が困難であるため新設時に限定される。

2) 環境制御

環境制御による防食は、金属表面を腐食環境から物理的に遮断することによって腐食を抑制する方法である。表面被覆による防食と原理は同じであるが、被覆材を用いずに行うことに特徴がある。たとえば、箱桁などの箱型構造では密閉に近い環境になることから、内部を湿度制御することによって無塗装での対応が行われている^{87),88)}。また、乾燥空気、窒素などの不活性ガスを外気よりも高圧で送り込むことにより、腐食性成分の侵入を抑制することも考えられている⁸⁹⁾。1989年から1991年にかけて因島大橋や大鳴門橋のケーブル内部の腐食状況の調査が行われた結果、水の滞留やケーブル表面に局所的な腐食が発見され、さらにケーブル内の湿度は外気にほとんど影響されず定常的に高い状態であることが分かった²⁰⁾。日本国内の吊橋に用いられているケーブルは、多数の亜鉛めっき鋼線が束ねられたものであり、表面の被覆にも入念な対応が取られたにも関わらず、想定した以上の規模で発生した腐食に対して原因の究明と対策の検討が行われた結果、

ケーブル内に何らかの原因で侵入した水分が、気温の上昇による気化、気温の低下による結露と乾湿を繰り返したこと^{20),90)}、ケーブル表面に塗布された高アルカリ系ペーストの劣化が、亜鉛めっきの腐食を促進したこと²¹⁾などが明らかにされた。そこで、ケーブル内への水分の滞留を防止することが直接的な対策につながるとして、乾燥空気をケーブル内部に送り込み強制的に排水・除湿させる「ケーブル送気乾燥システム」⁹¹⁾が、1997年に明石海峡大橋に設置されて以降、2002年までに本四高速が管理する6橋の吊橋すべてに設置されている⁹²⁾。このように大気中における環境制御では、腐食因子となる水分をできるだけ除去するとの対策が一般的である。

3) 耐食材料

一般的な鋼構造物に対しては構造用炭素鋼が用いられるが、ライフサイクルコストを重視する場合には、維持管理に要する経費の低減に期待ができる耐候性鋼が採用されるケースが多い。寿命を100年と設定し、最小限の維持管理負担でほぼ永久とみなせる寿命が得られるとされるミニマムメンテナンス橋の提案⁹³⁾においても、耐候性鋼の無塗装使用が適用されている。

耐候性鋼とは、Cr,Cu,Ni,P等の元素を少量添加した低合金鋼であり、鋼表面に緻密なさびを形成させることによって、無塗装のまま長期にわたって使用を可能にするものである。この耐候性鋼で最も重要な要素は、鋼表面の保護性さびの安定化である。岡田ら⁹⁴⁾は、Cr, Cu, Pなどの作用によってさびの下層に一様に非晶質スピネル型酸化鉄が生成されるとし、26年間の長期暴露材を分析した三沢ら⁹⁵⁾は、鋼素地上にCrを数%含む α -FeOOHを主体とした緻密なさび層が形成されていると結論した。つまり、鋼素地上の緻密なさび層の形成が耐候性鋼の耐食性の向上に寄与するが、その緻密なさび層の形成は暴露される環境に大きく影響を受けると考えられている。最も大きな阻害因子が塩化物であり、飛来塩分量によって耐候性鋼が適用できる地域が制限されている。道路橋示方書⁹⁶⁾では、溶接構造用耐候性熱間圧延鋼板(JIS G3114)において、飛来塩分量が0.05 mdd(mg/dm²/day)以下となる地域でのみ無塗装での適用が推奨されており、この値を満足する地域を海岸線からの距離で規定している。しかし実際には構造体の部位により腐食環境が異なる⁹⁷⁾など、一概に距離で規定できないのが実情である。

耐候性鋼の保護性さびの形成が塩分によって阻害されるメカニズムは、さび層と鋼素地の界面に塩化物イオン(以下 Cl^-)が濃縮することで、その Cl^- が鋼素地の腐食を活性化させるためと言われている^{98),99)}。安定な保護性さびが長期に形成されている場合でも、 Cl^- の侵入によって鋼素地の腐食は進行する⁹⁹⁾ため、腐食環境の変動に注意する必要がある。この鋼素地界面への Cl^- の濃縮は、従来の耐候性鋼にある種の元素を添加することで抑制できることが分かり、現在では沿岸地域でも使用可能な耐候性鋼が各社で開発されている¹⁰⁰⁾⁻¹⁰³⁾。紀平ら¹⁰⁰⁾は Ni に着目し、約 6mass%までの添加によって大幅に腐食速度が低減することを実験により見出し¹⁰⁴⁾、3%Ni-0.4%Cu 系として製品化¹⁰⁰⁾した。また竹村ら¹⁰¹⁾は Mo に着目した。鋼から溶出した Mo_4^{2-} によってさび内層にカチオン選択透過性が付与される¹⁰⁵⁾ことから、 Cl^- 等の腐食性アニオンの透過侵入を電氣的に抑制することができ、鋼素地の腐食を抑制することができる。1.5%Ni-0.3%Mo 系として製品化¹⁰¹⁾された。川野らは塩化物環境下では腐食先端の pH を低下させ腐食性を高める Cr¹⁰⁶⁾を無添加とし、安定性・緻密性に劣る $\beta\text{-FeOOH}$ の生成を抑制し微細化させる効果のある Ti を添加した。1.0%Cu-0.05%Ti-0%Cr 系として製品化¹⁰²⁾している。また Ni および Mo を同時に添加した 1.5%Ni-0.3%Mo 系も製品化¹⁰³⁾されている。

別の視点では、耐候性鋼の表面に薬剤による処理を施すことによって保護性さびの生成を促進させる技術¹⁰⁷⁾の検討が行われている。これは耐候性鋼上の保護性さびを、緻密な Cr を含有する $\alpha\text{-FeOOH}$ 型構造さび $[\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{OOH}]$ (以下、クロム置換ゲーサイト)とすることによって、ナノレベルでの緻密性とカチオン選択性を付与させる¹⁰⁸⁾ものであり、鋼材への元素の添加ではなく外部からの化学反応によるため、既存構造物における耐候性鋼に対しても有効な方法である。土井の研究結果¹⁰⁹⁾を元に、山下らは硫酸クロムが鋼表面上に存在するとクロム置換ゲーサイトが早期に成長可能なことを見いだした。飛来塩分環境下における約 10 年間の暴露試験¹¹⁰⁾の結果、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の生成促進およびさび内層への Cr の濃縮が確認され、有効性が報告されている。

耐候性鋼においては、25 年を超える暴露試験の結果^{111),112)}など実環境のデータをもとに、耐候性鋼の選定に向けた腐食量の予測技術に関する研究¹¹³⁾⁻¹¹⁵⁾も盛んに行われている。近年の使用量の伸びに対応できる有効な管理技術が蓄積されつつあると考えられる。

4) 電気防食

電気防食は、鋼部材よりも卑な金属を接続し電位差によって防食電流を発生させる流電陽極式と、直流電源と補助電極を接続し防食電流を流入させる外部電源式に大別できる。海洋分野では主に船舶や海洋構造物の海中における防食法として広く使用されているが、陸上分野においてはコンクリート構造物の鉄筋の防食が主な適用先である。コンクリート鉄筋に対しては外部電源式が主流で、現場の立地条件や鉄筋の腐食状況に合わせて適当な方式¹¹⁶⁾が選択されている。防食に関する適用基準も各種団体により規格化¹¹⁷⁾されているが、最近では鉄筋表面の環境改善効果を取り入れた新しいカソード防食設計法の検討¹¹⁸⁾も行われている。維持管理の負担が少ない流電陽極式への注目も高まっており、アルミパネルを陽極材とした工法¹¹⁹⁾、亜鉛-アルミ合金の溶射¹²⁰⁾なども検討されている。

また、電気防食のメカニズムを用いた溶融亜鉛めっきも大気環境下で機能する電気防食技術と考えることができる。施工単価が安いため幅広い鋼部材に採用されており、防食性能においても海上など腐食環境の厳しい条件下でも良好な効果を有したとの報告¹²¹⁾もある。しかし、溶融亜鉛めっきにはめっきプロセスに伴う溶融金属脆化によって母材側に割れが発生する懸念がある。ガス溶断や曲げ加工など製造過程において避けられないプロセスで発生する可能性があることから、構造物として使用する際には留意する必要がある。しかし、ある条件下では溶融亜鉛めっきの残留応力低減効果によって溶接継手の疲労強度が向上するとの森ら¹²²⁾の報告もある。

大気環境下で使用される鋼部材に対する電気防食の多くは、溶融亜鉛めっきに代表されるコーティングによる流電陽極式である。成分的には **Zn**, **Al**, **Mg** などの卑な金属を含むものがほとんどだが、**Walaszkowski** ら^{123),124)}は導電性のアセチレンブラックを適量含む高分子皮膜が陽極材として使用可能であることを示している。しかしながら、これらのコーティングは、皮膜の損傷などによって鋼素地が腐食環境にさらされた場合に機能することが前提であり、積極的な防食方法とは言えない。電気防食が機能するためには、鋼部材周辺で電気を流せる環境、つまり水分またはそれに代わる電解液が必要であり、海洋構造物では海水、コンクリート構造物ではコンクリート中の水分など常に安定した環境にあるが、大気中では断続した降雨程度しか見込めない。積極的に湿潤環境を作り出し安定した防

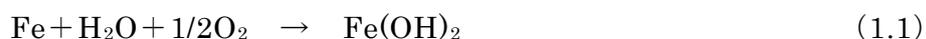
食効果を得ようとする試みは、吸水性ポリマーを用いた例¹²⁵⁾があるが、塩化物環境下ではポリマーが早期に劣化し、防食効果が安定しないとの見方もある。

大気中での電気防食は、他の方法では忌避される水分が機能上必要であるなど、他とは明らかに異なる技術である。電気防食が十分に機能しない場合は、水分によって逆に腐食を促進させてしまうリスクも生じるものの、鋼自体を原理的に腐食させないという点では唯一の方法であり、本研究において特に注目したいポイントでもある。

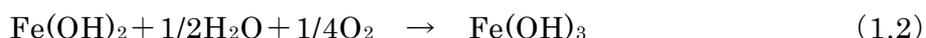
1. 2. 3 鋼部材に生じた腐食生成物の反応に関する研究

実際の鋼構造物の防食を考える上では、さびの生成していないクリーンな鋼素地ではなく、鋼素地に生成したさび層を含めて考えることが重要である。

鋼構造物における腐食原因は主に大気腐食とみなされる。中性環境での一般的な鋼の腐食反応は、水と酸素の作用による以下の反応式で示される¹²⁶⁾。



このうち、表層付近の水酸化第一鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ はさらに酸化されて、水酸化第二鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ になる。



ここで生成した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は橙色もしくは赤褐色でコロイド状だが時間の経過とともに固体化し、さらに時間が経過すると一部は結晶化するが 20~40%は非晶質成分として残存する¹²⁶⁾。ただし、生成する腐食生成物の結晶成分やその割合は、さらされる環境によって違いがみられ、久松の報告¹²⁷⁾によると、さび中の結晶成分のうち、工業地帯では $\gamma\text{-FeOOH}$ 、海岸地帯では Fe_3O_4 、森林地帯では $\alpha\text{-FeOOH}$ が多数を占めるとされている。また、西村ら¹²⁸⁾は NaCl を含む乾湿繰返し環境における鉄の腐食挙動を評価し、 NaCl 濃度と $\beta\text{-FeOOH}$ の生成に関係性があることを報じており、臨海地帯で暴露された鋼材のさび層からも $\beta\text{-FeOOH}$ の存在が確認されている¹²⁹⁾が、必ずしも検出されるわけではない¹³⁰⁾。熱力学的には不安定で

あるため鋼素地と反応して、最終的には α -FeOOH, γ -FeOOH および Fe_3O_4 に変化していくものと考えられている¹³¹⁾.

また、構造的にさび層は非常に多孔性であり、BET 法で求めた表面積はさび 1g あたり $0.3\sim 0.4 \times 10^6 \text{cm}^2$ との分析結果がある¹²⁷⁾. したがって、これらの気孔を通して腐食性物質が侵入することによって鋼素地の腐食が促進される. Matsushima ら¹³²⁾は放射性 S を含む SO_4 イオンの浸透経路をたどることで、さび層のマクロな欠陥を通じて腐食性物質が侵入するとし、佐竹ら¹³³⁾はさび中に水溶液を浸透させたときの電導度の変化より、さび層の多孔性と鋼の腐食速度には相関があると報じている. さび層の構造と鋼素地の腐食性は密接に関係しており、さび層ができるだけ密になるよう改良されたものが、耐候性鋼である. Matsushima らのオートラジオグラフの結果¹³²⁾によると、さび層の欠陥は炭素鋼の場合は数年経過後も多く残存するが、耐候性鋼では使用開始初期には多いものの、時間とともに急速に減少している.

経時的にさびが変化することは、さび自体の反応性が大きく影響している. さびの酸化還元特性については、Evans モデル¹³⁴⁾と呼ばれる以下のサイクルで説明されている.

a) 鉄の溶解反応 (湿潤状態)



b) さびの還元反応 (湿潤状態)



c) 空気酸化 (乾燥状態)



このモデルにはいくつかの不備があるとして、その後に Suzuki ら^{135),136)}, Stratmann ら¹³⁷⁾, Dünnwald ら¹³⁸⁾によって修正がなされ、 Fe_3O_4 は安定な生成物であることからサイクルを構成する成分とは考えず $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が還元体とされた. これにより、表面に腐食生成物が生じた鋼において、大きなカソード電流が生じる原因が説明できる. Dünnwald らによる修正 Evans モデル¹³⁸⁾を図 1.3 に示す.

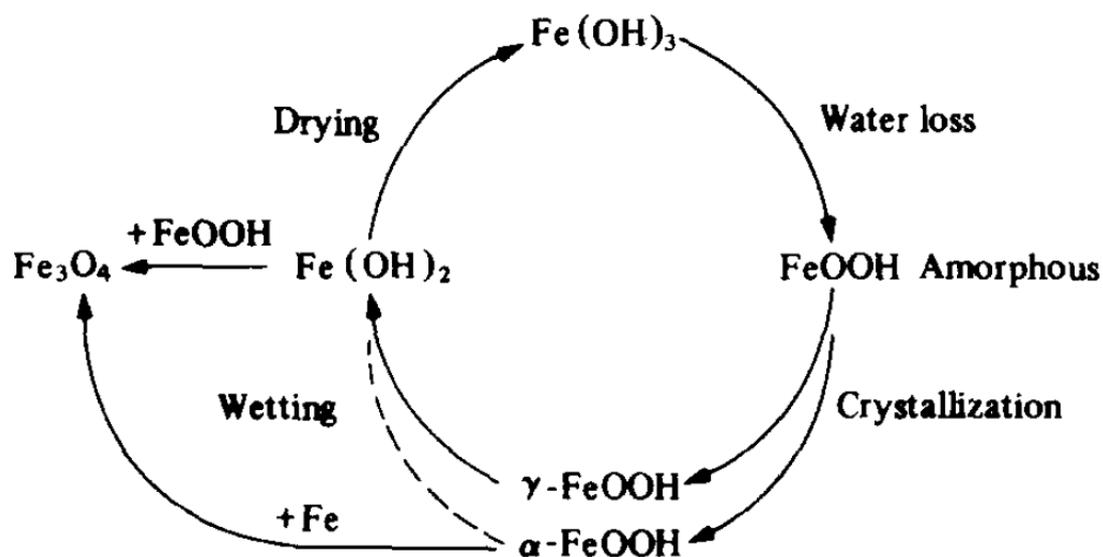


図 1.3 修正 Evans モデル¹³⁸⁾

さび層を組織的に検討した研究によれば、普通鋼、耐候鋼ともにさび層は高密度性の内層と剥がれやすい外層とからなり、さび層を構成する主要な結晶性の構成成分は、 γ -FeOOH、 α -FeOOH、 Fe_3O_4 である。主要な結晶性成分の種類には差がないが、同一環境における定常さび層を比較すると、 Fe_3O_4 量は耐候性鋼のほうが少ないとする岡田ら⁹⁴⁾の報告がある。岡田らは分析結果を元に、普通鋼と耐候性鋼のさび層について模式的に図 1.4⁹⁴⁾のように示した。耐候性鋼の耐食性は鋼素地表面に生成する緻密層によりもたらされるが、普通鋼ではその機能を Fe_3O_4 が負うことになる。 Fe_3O_4 も比較的緻密であるがクラック等の欠陥を生じやすいため、それが両者の耐食性の違いと言える。しかし、塩化物の存在等によって耐候性鋼の緻密層が緻密性を保てない場合、両者の構造的な差異は小さくなると考えられる。

本研究は、腐食生成物が残存する鋼部材にも適用可能な防食技術として検討するものである。これら研究結果との対比をもとに、本研究での防食効果について評価を行う。

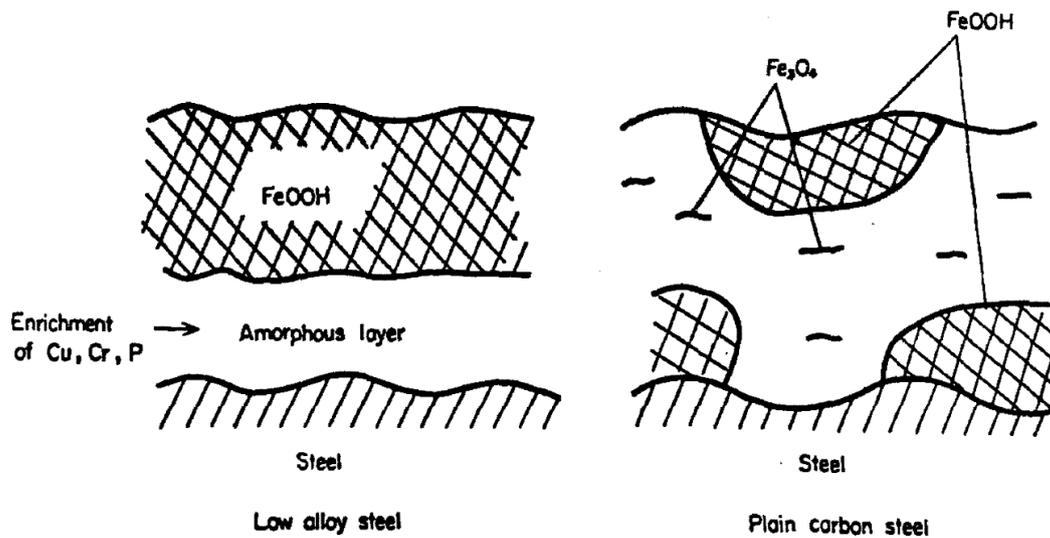


図 1.4 普通鋼と耐候性鋼におけるさび層構造の模式図⁹⁴⁾

1. 3 本論文の構成

本論文は、鋼橋の腐食を主な対象とし、従来の防食方法の課題を克服することを目指した新しい大気腐食に対する電気防食技術について述べるものである。以下に本研究の構成について示す。

第1章では、鋼構造物における腐食の特徴および問題点を述べ、既往の研究を整理する中で課題点を抽出し、本研究の目的および位置づけを明らかにした。

第2章では、本技術の基本となるシステム構成と基本的特性について述べる。

第3章では、本防食技術を構成する多孔質陽極材および保水性繊維シートの特長について評価し、防食効果を有効に発現させるための最適な構成に関して述べる。

第4章では、鋼構造物に対する設置方法において、水平・垂直など向きによる防食性能への影響や最適な固定方法について述べる。

第5章では、腐食生成物の残存する鋼板に本技術を適用した場合の犠牲陽極の機能と腐食生成物の挙動について述べる。

第6章では、本研究で得られた結論をとりまとめた。

参考文献

- 1) 国土交通省：道路統計年報 2013, 2014.
- 2) 国土交通省：予防保全の取り組み, 2013.
- 3) 国土交通省：全国橋梁の通行規制等橋梁数の推移, 2013.
- 4) 鋼構造委員会鋼橋の余寿命評価小委員会：鋼橋の劣化現象と損傷の評価, 土木学会論文集, No.501/I-29, pp.21-36, 1994.
- 5) 村越潤：鋼橋の劣化損傷と技術開発, 第6回 CAESAR 講演会, 2013.
- 6) NTSB：Highway Accident Report: Collapse of I-35W Highway Bridge, Minneapolis, Minnesota, August 1, 2007, 2008.
- 7) 山田健太郎：木曾川大橋の斜材の破断から見えるもの, 土木学会誌, Vol.93, No.1, pp.29-30, 2008.
- 8) 山田健太郎：鋼橋の長寿命化における塗替え塗装の重要性-木曾川大橋の斜材の破断事故の教訓-, 橋梁・鋼構造物塗装, Vol.36, No.1, 2008.
- 9) 日経コンストラクション：本荘大橋の斜材破断, 日経コンストラクション, 434, pp.42-43, 2007.
- 10) 鋼構造委員会疲労変状調査小委員会：鋼橋の疲労変状調査, 土木学会論文集, Vol. 1986, No. 368, pp.1-12, 1986.
- 11) 岩崎雅紀, 名取暢, 深沢誠, 寺田博昌：鋼橋の疲労損傷事例と補修・補強対策, 横河橋梁技報, No. 18, pp.36-52, 1989.
- 12) 竹之内博行, 谷倉泉, 大谷祥三, 三木千壽：鋼トラス橋横桁取付け部の疲労損傷と対策, 土木学会論文集, Vol. 1997, No. 570, pp.141-151, 1997.
- 13) 岡野哲：長大橋と保全技術, 材料と環境, Vol.47, No.11, pp.677-683, 1998.
- 14) 古家和彦, 北川信, 中村俊一, 鈴村恵太, 聖生守雄：吊橋ケーブルの腐食機構に関する研究, 土木学会論文集, Vol.45, No.637, pp103-114, 1999.
- 15) 鈴村恵太, 中村俊一, 樽井敏三：吊橋ケーブル鋼線の破断原因に関する一考察, 土木学会論文集, No.738/I-64, pp.297-306, 2003.
- 16) 米国ミネアポリス橋梁崩壊事故に関する技術調査団：米国ミネアポリス橋梁崩壊事故に関する技術調査報告書, 国土交通省資料, 2007.
- 17) 井上雅夫, 藤野陽三：米国ミネソタ州での落橋事故の社会的影響, 土木学会論

- 文集 F, Vol.66, No.1, pp.14-26, 2010.
- 18) 貝沼重信, 細見直史: コンクリート境界部で腐食した鋼構造部材の疲労挙動に関する基礎的研究, 土木学会論文集 A, Vol.64, No.2, pp.333-349, 2008.
- 19) 内藤英樹, 伊東知哉, 青木峻二, 鈴木基行: 鋼材腐食が生じた鋼コンクリート接合部の振動特性に関する基礎的検討, 構造工学論文集 A, Vol.57A, pp.1060-1073, 2011.
- 20) 古家彦, 北川信, 中村俊一, 鈴木恵太, 聖生守雄: 暴露試験による吊橋ケーブル防食法の防食性能評価, 土木学会論文集, vol.1999, No.637, pp.15-28, 1999.
- 21) 鈴木恵太, 中村俊一, 坂本良文: 吊橋ケーブルの防食ペーストに関する研究, 鋼構造論文集, Vol.10, No.39, pp.23-30, 2003.
- 22) 前川順道, 中村一平, 西岡敬治, 石崎嘉明, 金本功: 阪神高速道路の鋼構造物における最近の損傷事例, 鋼構造論文集, Vol.4, No.15, pp.29-44, 1997.
- 23) 小澤一雅: 社会資本におけるアセットマネジメントの導入, 海洋開発論文集, vol.22, pp.1-4, 2006.
- 24) 原田吉信: 橋梁のアセットマネジメントについて, 建設マネジメント技術, No.340, pp.12-15, 2006.
- 25) 江橋正敏, 中村裕司, 小澤一雅: 資産運用に着目した社会資本のアセットマネジメント, 建設マネジメント研究論文集, Vol.12, pp.333-342, 2005.
- 26) 高木千太郎: 道路施設を対象としたアセットマネジメント—東京都のアセットマネジメントと導入の効果—, 海洋開発論文集, Vol.22, pp.5-8, 2006.
- 27) 公共工事コスト縮減対策関係省庁連絡会議: 公共事業コスト構造改革プログラム, 国土交通省資料, 2003.
- 28) 道路構造物の今後の管理・更新に関する検討委員会: 道路構造物の今後の管理・更新のあり方 提言, 国土交通省資料, 2003.
- 29) 玉越隆史, 大久保雅憲, 渡辺陽太: 道路橋の計画的な管理に関する調査研究—橋梁マネジメントシステム(BMS)—, 国総研資料, No.523, 2009.
- 30) 国土交通省九州地方整備局: 橋梁の長寿命化修繕計画(現況と計画), 2014.
- 31) 福岡県県土整備部道路維持課: 福岡県橋梁長寿命化修繕計画(2012 年度版), 2013.

- 32)福岡市道路下水道局管理部道路維持課：福岡市橋梁長寿命化修繕計画(平成 25 年 7 月更新版)，2013.
- 33)北九州市建設局道路維持課：北九州市橋梁長寿命化計画，2010
- 34)日本橋梁建設協会 製作小委員会 耐候性鋼橋梁部会：耐候性鋼橋梁実績資料集 第 19 版，日本橋梁建設協会資料，2014.
- 35)伊藤義人，金仁泰，貝沼重信，門田佳久：素地調整が異なる塗装鋼板の腐食劣化に関する基礎的研究，土木学会論文集，No.766/I-68，pp.291-307，2004.
- 36)伊藤義人，坪内佐織，金仁泰：環境促進実験による塗替え塗装鋼板の腐食劣化特性に関する研究，土木学会論文集 A，Vol.64，No.3，pp.556-570，2008.
- 37)藤原博：鋼橋の防食保全技術，材料と環境，Vol. 45，No. 7，pp.439-446，1996.
- 38)林田宏，田口史雄，嶋田久俊：鋼橋塗装の耐用年数及びライフサイクルコストに関する研究，北海道開発土木研究所月報，No.629，pp.18-26，2005.
- 39)福谷英二：船舶の防食管理，防食技術，Vol. 30，No.6，pp.358-365，1981.
- 40)宮嶋時三：電気防食技術，日本船用機関学会誌，Vol. 16，No. 9，pp.765-770，1981.
- 41)D. P. Graham, F. E. Cook, H. S. Preiser, 小林 豊治：船体電気防食設計指針，防蝕技術，Vol. 6 ， No. 6，pp.332-335，1957.
- 42)海難審判・船舶事故調査協会：引船第五寿丸沈没事件，平成 15 年広審第 95 号，2003.
- 43)中井達郎，松下久雄，山本規雄，荒井宏範：バルクキャリヤ倉内肋骨の腐食実態と強度，平成 14 年度 ClassNK 研究発表会，pp.35-48，2002.
- 44)日本造船研究協会：バラストタンクの腐食疲労に関する研究，研究資料 No.409，1996.
- 45)大坪英臣：ナホトカ号は何故折損したか？，溶接学会誌，Vol. 67，No. 2，pp.131-135，1998.
- 46)川野始，平方勝，遠藤久芳：タンカーによる大規模油流出の防止対策に関する研究動向，海上技術安全研究所 第 4 回研究発表会講演集，pp.1-12，2003.
- 47)日本造船研究協会：原油タンカーの新型コロージョン挙動の研究，研究資料 No.431，2002.
- 48)猪原康人，西村公宏，中村雅美：タンカー原油タンク用耐食鋼「JFE-SIP-OT」，

- JFE 技報 No.18, pp.53-56, 2007.
- 49)阪下真司, 巽明彦, 今村弘樹, 池田英次: 原油タンク底板用耐食鋼, 神戸製鋼技報, Vol.58, No.1, pp.32-35, 2008.
- 50)金子道郎, 西村誠二: 原油タンカー向け高耐食鋼板『NSGP®-1』, 溶接学会誌, Vol.77, No.6, pp.549-551, 2008.
- 51)運輸省港湾技術研究所: 海洋環境における鋼構造物の腐食の実態と集中腐食対策に関する研究, 港湾技術研究所報告, Vol.15, No.3, 1976.
- 52)平井龍至: 海水環境におけるクラッド鋼の適用, 日本海水学会誌, Vol.52, No.6, pp.384-388, 1998.
- 53)中野市次, 鳥井康司: 海洋環境における金属材料の腐食と防食, 日本船用機関学会誌, Vol.16, No.3, pp.180-185, 1981.
- 54)蒔田實: 海洋構造物の防食技術, 防食技術, Vol.35, No.8, pp.471-479, 1986.
- 55)土木研究所, 日本鉄鋼連盟: 海洋構造物の耐久性向上技術に関する共同研究報告書ー暴露期間 20 年経過後までの研究成果ー, 共同報告書 No.347, 2006.
- 56)芥川博昭, 宮田義一, 中野啓眞: 鋼管杭防食工法の長期海洋暴露試験, 沿岸技術研究センター論文集, No.6, pp.79-82, 2006.
- 57)物質・材料研究機構: 画期的な防食コーティング技術を開発-海から鋼を守る強力な皮膜を溶射するだけで実現, 化学プラント等にも適用の可能性-, 物質・材料研究機構プレスリリース, 2002.
- 58)阿部正美: 港湾鋼構造物の防食技術の変遷, 材料と環境, Vol.60, No.1, pp.3-8, 2011.
- 59)藤原博, 三宅将: 鋼橋塗膜の劣化度評価と寿命予測に関する研究, 土木学会論文集, Vol. 2002, No. 696, pp.111-123, 2002.
- 60)武邊勝道, 大屋誠, 広瀬望, 落部圭史, 麻生稔彦: 飛来および付着塩分組成に基づく凍結防止剤の橋梁桁下への飛来量の検討, 土木学会論文集 A1, Vol. 68, No. 2, pp.314-324, 2012.
- 61)三木千壽, 市川篤司, 鵜飼真, 竹村誠洋, 中山武典, 紀平寛: 無塗装橋梁用鋼材の耐候性合金指標および耐候性評価方法の提案, 土木学会論文集, Vol. 2003, No. 738, pp.271-281, 2003.
- 62)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. 668/1-54, pp.299-311, 2001.
- 63)山口栄輝, 赤木利彰: 腐食した鋼 I 桁の支点部耐力に関する考察, 構造工学論文
文集 A, Vol.59A, pp.80-90, 2013.
- 64)臼倉誠, 山口隆司, 豊田雄介, 三ツ木幸子, 金銅晃久: 鈹桁端部の支点上のウ
ェブと補剛材の下端腐食範囲の違いがその耐力特性に及ぼす影響, 構造工学論
文集 A, Vol.57A, pp.724-734, 2011.
- 65)名取暢, 西川和廣, 村越潤, 大野崇: 腐食部材の添接板補強に関する研究, 土
木学会論文集, Vol. 2001, No. 682, pp.207-224, 2001.
- 66)奥山雄介, 宮下剛, 若林大, 小出宣央, 秀熊佑哉, 堀本歴, 長井正嗣: 鋼橋桁
端部腹板の腐食に対する CFRP を用いた補修工法の実験的研究, 構造工学論文
集 A, Vol. 58A, pp.710-720, 2012.
- 67)三木千壽: 鋼構造, 共立出版, pp.296, 2000
- 68)黒沢勝登志, Veara Loha, Estrella G. Mamaril, Pansa Buranawanic: 塗装
鋼の腐食に及ぼす紫外線の影響, 材料と環境, Vol.42, No.5, pp.297-304, 1993.
- 69)矢島勝司, 外川靖人, 松下静夫, 鈴木孝和, 岡田達弘: 塗膜の屋外暴露試験と
気象因子, 金属表面技術, Vol. 37, No. 12, pp.718-723, 1986.
- 70)佐藤靖: 塗膜の防食作用, 色材協会誌, Vol.54, No.6, pp.379-387, 1981.
- 71)田辺弘往, 篠原稔雄, 星野稔, 伊丹慶輔, 佐藤靖: 塗膜下腐食に及ぼす溶存酸
素の影響, 防食技術, Vol. 30, No. 11, pp.622-626, 1981.
- 72)日本道路協会: 鋼道路橋塗装・防食便覧, 2005.
- 73)奥俊治, 守屋進, 多木洋一: 鋼道路橋 C-5 塗装系における課題とその対策につ
いて, 塗料の研究, No.150, pp.39-43, 2008.
- 74)細井章浩, 伊藤義人, 金子恵介, 杉浦友樹: 鋼橋塗装の部分劣化対策に関する
ライフサイクルアナリシス, 構造工学論文集 A, Vol. 57A, pp.669-680, 2011.
- 75)飯田眞司: 防食分野におけるゼロ～低 VOC 塗装システム, 材料と環境, Vol.
48, No. 9, pp.550-556, 1999.
- 76)飯田眞司: 防食用塗料の無溶剤化とその応用, 表面技術, Vol.48, No.8,
pp.755-759, 1997.
- 77)松本剛司: 環境対応型塗料の防食性評価, 表面技術, Vol.58, No.9, pp.512-516,
2007.

- 78)玉越隆史，星野誠，市川明広，武田達也：道路橋の部分塗替え塗装に関する研究，国総研資料，No.684，2012.
- 79)後藤宏明，守屋進，内藤義巳，山本基弘，藤城正樹，斎藤誠：耐候性鋼材の塗装による補修方法の検討，材料と環境，Vol.59，No.1，pp.10-17，2010.
- 80)今井篤実，山本哲也，麻生稔彦：耐候性鋼橋梁の防食補修塗装法の実施に関する一考察，土木学会論文集 A1，Vol. 68 ， No. 2， pp.347-355，2012.
- 81)谷中幸和，坂本光重，廣田昭二，兼田教一：橋梁の塗替塗装機械の開発，土木学会論文集，Vol.2002，No.720，pp.41-52，2002.
- 82)平井靖男：大型鋼橋への防せい溶射の実用，溶接学会誌，Vol.75，No.2，pp.142-146，2006.
- 83)内田雅信，辻井元，大縄登史男：防錆溶射技術の現場適用，溶接学会誌，Vol. 75 ， No. 2， pp.147-151，2006.
- 84)赤沼正信，黒田清一：鋼橋の防食溶射技術，高温学会誌，Vol.34，No.6，pp.271-276，2008.
- 85)村上健児：金属溶射皮膜の防食・防汚特性，マリンエンジニアリング，Vol.46，No.5，pp.698-703，2011.
- 86)園家啓嗣：粗面化処理を省略できる Zn/Al 溶射技術の評価，鉄と鋼，Vol.92，No.9，pp.567-571，2006.
- 87)藤野陽三，上田雅俊，延藤遵：鋼ボックス内部の腐食環境と防錆について，構造工学論文集，Vol.36A，pp.1021-1033，1990.
- 88)松井繁憲，寺西功，三田哲也，藤野陽三：鋼箱桁内部防錆実験の報告，鋼構造論文集，Vol.2，No.7，pp.63-71，1995.
- 89)金子正猪，溝上義昭，内藤 真：乾燥空気による箱桁内防食--新尾道大橋，橋梁と基礎，Vol.33，No.5，pp.31-34，1999.
- 90)中村俊一，鈴木恵太：腐食した橋梁用ケーブルの補修効果に関する研究，土木学会論文集 F，Vol. 66 ， No. 3， pp.402-411，2010.
- 91)北川信，古家和彦，中村俊一，鈴木恵太：吊橋ケーブル送気乾燥システムの防食性能に関する研究，土木学会論文集，Vol. 2001 ， No. 672， pp.145-154，2001.
- 92)田中伸二：本州四国連絡高速道路における海峡部長大橋の保全への取り組み，

- 建設マネジメント技術, Vol.380, pp.11-16, 2010.
- 93)西川和廣、村越潤、山本悟司、上仙靖、福地友博、中嶋浩之：ミニマムメンテナ
ンス橋に関する検討, 土木研究所資料, 第 3506 号, 1997.
- 94)岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光：耐候性鋼のさび層の構造, 鉄と鋼,
Vol. 55, No. 5, pp.355-365, 1969.
- 95)三澤俊平, 山下正人, 松田恭司, 幸英昭, 長野博夫：四半世紀暴露した耐候性
鋼の安定さび層, 鉄と鋼, Vol. 79, No. 1, pp.69-75, 1993.
- 96)道路橋示方書・同解説, I 共通編, II 鋼橋編, 社団法人日本道路協会, 2002
- 97)紀平寛：耐候性鋼上の安定さび形成状況評価と診断, 材料と環境, Vol. 48,
No.11, pp.697-700, 1999.
- 98)清水義明, 田中賢逸, 西村俊弥：塩化物を含む乾湿繰り返し環境における Cu-P
系耐食鋼の腐食特性, 材料と環境, Vol.44, No.8, pp.436-441, 1995.
- 99)片山英樹, 山本正弘, 小玉俊明：塩化物水溶液中における耐候性鋼保護さび層
の劣化挙動, 材料と環境, Vol. 49, No. 1, pp.41-44, 2000.
- 100)紀平寛, 田中睦人, 安波博道, 竹澤博, 楠隆, 松岡和己, 原田佳幸, 田辺康
児：3%ニッケル高耐候性鋼の適用可能性検討方法, 新日鉄技報, No.380,
pp.28-32, 2004.
- 101)竹村誠洋, 田中賢逸, 鈴木伸一, 森田健治, 藤田栄：海岸耐候性鋼の開発,
まてりあ, Vol. 40, No. 3, pp.289-291, 2001.
- 102)川野晴弥, 岡野重雄, 堺雅彦, 中山武典, 湯瀬文雄, 長谷薫：海浜・海岸耐
候性鋼板と溶接材料, 神戸製鋼技報, Vol. 52, No. 1, pp.25-28, 2002.
- 103)鹿毛勇, 松井和幸, 川端文丸：橋梁用のミニマムメンテナンス実現のための
耐候性鋼板とその利用技術—社会インフラ資産を支える環境調和型ライフサ
イクルコスト縮減に対応する厚板—, JFE 技報, No.5, pp.31-37, 2004.
- 104)紀平寛, 伊藤叡, 溝口茂, 村田朋美, 宇佐見明, 田辺康児：海浜耐候性鋼の
成分設計コンセプト創出, 材料と環境, Vol.49, No.1, pp.30-40, 2000.
- 105)坂下雅雄, 佐藤教男：金属腐食に及ぼす沈殿物膜の影響, 防食技術, Vol.28,
No.8, pp.450-461, 1979.
- 106)中山武典, 湯瀬文雄, 川野晴称, 大江憲一, 安部研吾, 堺雅彦：海浜・海岸耐
候性鋼板および長曝型塗装用鋼板の開発, 神戸製鋼技報, Vol. 51, No. 1,

- pp.29-33, 2001.
- 107)幸英昭, 上村隆之, 土井教史, 山下正人, 三澤俊平: 耐候性鋼の保護性さび生成促進表面処理(ウェザーアクト処理)技術の開発, まてりあ, Vol. 41, No. 1, pp.39-41, 2002.
- 108)山下 正人, 幸 英昭, 長野 博夫, 三沢 俊平: 耐候性鋼の最終安定さび層を構成する Cr 置換微細ゲーサイトの傾斜組成分布とイオン選択性, 鉄と鋼, Vol. 83, No. 7, pp.448-453, 1997.
- 109)土井教史: 大気腐食にて生成するさびの性状に及ぼす薄膜水の化学的因子, 材料, Vol. 48, No. 11, pp.1234-1238, 1999.
- 110)上村隆之, 土井教史, 鹿島和幸, 和暮憲夫, 原修一, 中原勝也, 安藤隆一, 幸英昭: 耐候性鋼保護性さび生成促進処理上に生成したさび層の解析, 材料, Vol. 56, No. 11, pp.1035-1041, 2007.
- 111)塩谷和彦, 谷本亘, 前田千寿子, 川端文丸, 天野虔一: 臨海工業地帯で 27 年間暴露された実橋裸使用耐候性鋼さび層の構造解析, 材料と環境, Vol. 49, No. 2, pp.67-71, 2000.
- 112)M.Yamashita, H.Miyuki, Y.Matsuda, H.Nagano and T.Misawa: The Long Term Growth of the Protective Rust Layer Formed on Weathering Steel by Atomospheric Corrosion during a quarter of a Century, Corrosion Science, Vol. 36, No. 2, pp. 283-299, 1994.
- 113)三木千壽, 市川篤司, 鵜飼真, 竹村誠洋, 中山武典, 紀平寛: 無塗装橋梁用鋼材の耐候性合金指標および耐候性評価方法の提案, 土木学会論文集, Vol. 2003, No.738, pp.271-281, 2003.
- 114)鹿毛勇, 松田穰, 塩谷和彦, 小森務, 京野一章: 各種耐候性鋼の腐食量予測技術, まてりあ, Vol. 48, No. 3, pp.132-134, 2009.
- 115)田辺篤史, 佐々木栄一, 三木千壽: 環境条件に適した耐候性鋼材の選定法の提案, 土木学会論文集 A1 (構造・地震工学), Vol. 68, No.3, pp.610-622, 2012.
- 116)コンクリート構造物の電気化学的防食工法研究会ホームページ
- 117)望月紀保: コンクリート中鉄筋のカソード防食について, 材料と環境, Vol.59, No.4, pp.121-128, 2010.

- 118)小林浩之, 審良善和, 山路徹, 濱田秀則, 若林徹, 望月紀保: 鉄筋表面の環境改善を考慮したコンクリート中鉄筋のカソード防食設計, 材料と環境, Vol. 62 , No. 4, pp.153-160, 2013.
- 119)布田仁美, 篠田吉央, 大谷俊介, 松田芳範: アルミニウム系流電陽極パネル方式電気防食工法の鉄道橋への適用試験における防食効果と温度変化の影響, 材料と環境, Vol. 60, No. 11, pp.487-490, 2011.
- 120)牛島栄, 辻幸和: 金属溶射被膜を施した鉄筋コンクリートの耐久性に関する基礎的研究, コンクリート工学論文集, Vol. 5 , No. 1, pp.1-14, 1994.
- 121)高野嘉彦, 井関巽, 仲田哲也, 高田幸士: 海洋地域における溶融亜鉛めっき鋼の耐食性, 材料, Vol. 42 , No. 479, pp.934-940, 1993.
- 122)森猛, 南邦明, 堀川秀信: 溶融亜鉛めっきを施した部材の疲労強度に及ぼすめっき施工条件と鋼材の影響, 溶接学会論文集, Vol.22 , No.2 , pp.272-281, 2004.
- 123)J.Walaszkowski, J.Orlikowski, R.Juchniewicz : Electrochemical Investigations of Conducting Polymer Composites for Cathodic Protection I , Corrosion Science, Vol.37, No.4, pp.645-55, 1995.
- 124)J. Walaszkowski, J. Orlikowski, R. Juchniewicz : Electrochemical Investigations of Conducting Polymer Composites for Cathodic Protection II , Corrosion Science, Vol.37, No.7, pp.1143-1150, 1995.
- 125)金属構造物の防食構造及び防食方法並びに防食体, 公開特許公報, 特開 2005-2456, 2005.
- 126)松島巖: さびおよびさびた鋼板の性質, 色材協会誌, Vol. 49, No. 11, pp.669-675, 1976.
- 127)久松敬弘: さび層をもつ鋼の大気腐食, 防蝕技術, Vol.20, No. 5, pp.207-212, 1971.
- 128)西村俊弥, 田中賢逸, 清水義明: 乾湿繰り返し腐食環境における炭素鋼のさび形成に与える NaCl の影響, 鉄と鋼, Vol. 81, No. 11, pp.1079-1084, 1995.
- 129)塩谷和彦, 谷本亘, 前田千寿子, 川端文丸, 天野虔一: 臨海工業地帯で 27 年間暴露された実橋裸使用耐候性鋼さび層の構造解析, 材料と環境, Vol. 49, No. 2, pp.67-71, 2000.

- 130)小玉俊明：海浜環境と耐候性鋼，材料と環境，Vol. 49 ， pp.3-9, No. 1, 2000.
- 131)山下正人，幸英昭，長野博夫，三沢俊平：長期大気腐食による耐候性鋼さび層の安定化過程，材料と環境，Vol. 43 ， No. 1, pp.26-32, 1994.
- 132)I. Matsushima, T. Ueno : On the Protective Nature of Atmosph Rust on Low-alloy Steel, Corrosion Science, Vol.11, No.3, pp.129-140, 1971.
- 133)佐武二郎，諸石大司：大気腐食で生じた錆層の透水性，鉄と鋼，Vol. 56 ， No. 13, pp.1781-1785, 1970.
- 134)U.R. Evans, C. A. J. Taylor : Mechanism of Atmospheric Rusting, Corrosion Science, Vol. 12, pp. 227-246, 1972.
- 135)I. Suzuki, N. Masuko, Y. Hisamatsu : Electrochemical Properties of Iron Rust , Corrosion Science, Vol.19, No.7, pp.521-535, 1979.
- 136)I. Suzuki, Y. Hisamatsu, N. Masuko : Nature of Atmospheric Rust on Iron, J. Electrochem.Soc., Vol.127, No.10, pp.2210-2215, 1980.
- 137)M. Stratmann, K. Bohnenkamp, T. Ramchandran : The Influence of Copper upon the Atmospheric Corrosion of Iron, Corrosion Science, Vol.27, No.9, pp.905-926, 1987
- 138)J. Dünwald, A. Otto : An Investigation of Phase Transitions in Rust Layers using Raman Spectroscopy, Corrosion Science, Vol.29, No.9, pp.1167-1176, 1989.

第2章 多孔質焼結板と繊維シートを用いた鋼部材の大気環境における 犠牲陽極防食技術の基本特性

2. 1 はじめに

鋼構造物の塗装塗替え時において、板組が複雑な部位や狭隘部などでは、素地調整の品質が十分に確保できず、塗膜が早期劣化し腐食が再発する 경우가少なくない^{1)・3)}。この要因により、構造上重要な部材・部位に構造物の崩壊に直結する致命的腐食損傷が生じた事例⁴⁾も報告されている。そのため、腐食性が高い環境で複雑な板組や狭隘部に位置する構造上重要な部材・部位に対して、塗装などの表面被覆防食に要求される高品質の素地調整を必要としない防食技術の開発が望まれている。

そこで、Al-Zn 多孔質焼結板（以下、多孔質板）と架橋型繊維シート（以下、繊維シート）を用いることで、様々な大気腐食環境下の腐食部材を犠牲陽極作用により確実に防食する技術を検討した。多孔質板には、犠牲陽極材の機能に加え、大気中の結露水や雨水を設置角度によらず、効率的に吸水させるなどの機能が期待される。繊維シートには多孔質焼結板から吸水された水分や凍結防止剤等の高濃度の塩水を長期間継続的に保水でき、犠牲陽極反応を継続作用させることが期待される。また、繊維の柔軟性により、構造物製作時の溶接変形や腐食表面凹凸等に対して密着性を維持することで、犠牲陽極を確実に作用させることも期待している。

第2章では、多孔質板と繊維シートによる犠牲陽極作用について、電気化学測定と大気暴露試験により、基本的な特性に関する検討を行った。

2. 2 供試材

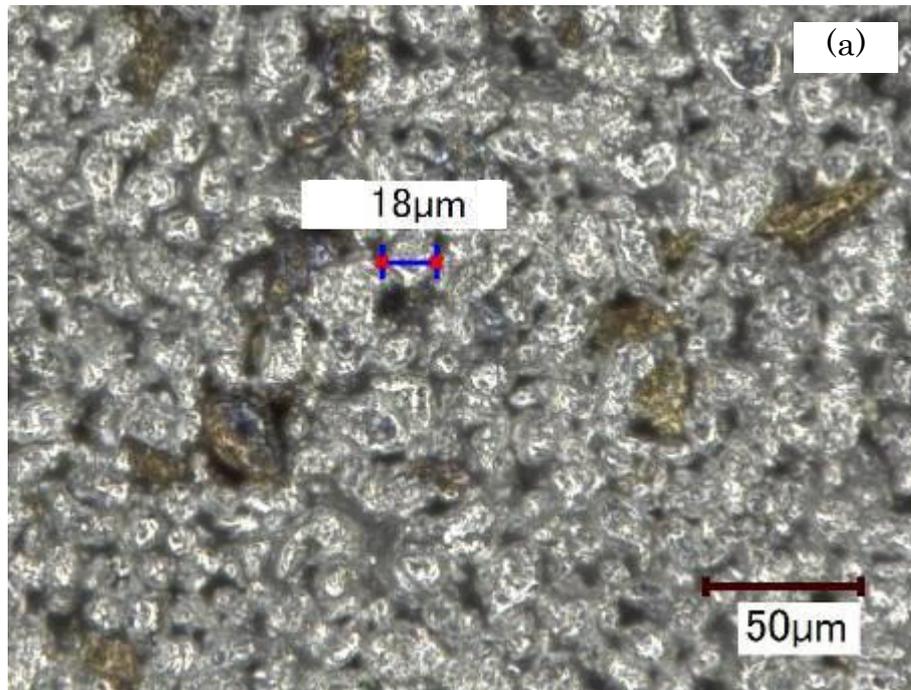
2. 2. 1 Al-Zn 多孔質焼結板

犠牲陽極材として、Al と Zn の金属粉末より成形された多孔質体を使用する。多孔質体とすることで、実表面積の増加に伴う電極としての反応場の増加、軽量化および吸水性能の向上が期待できる。製作は放電プラズマ焼結法⁵⁾により行い、

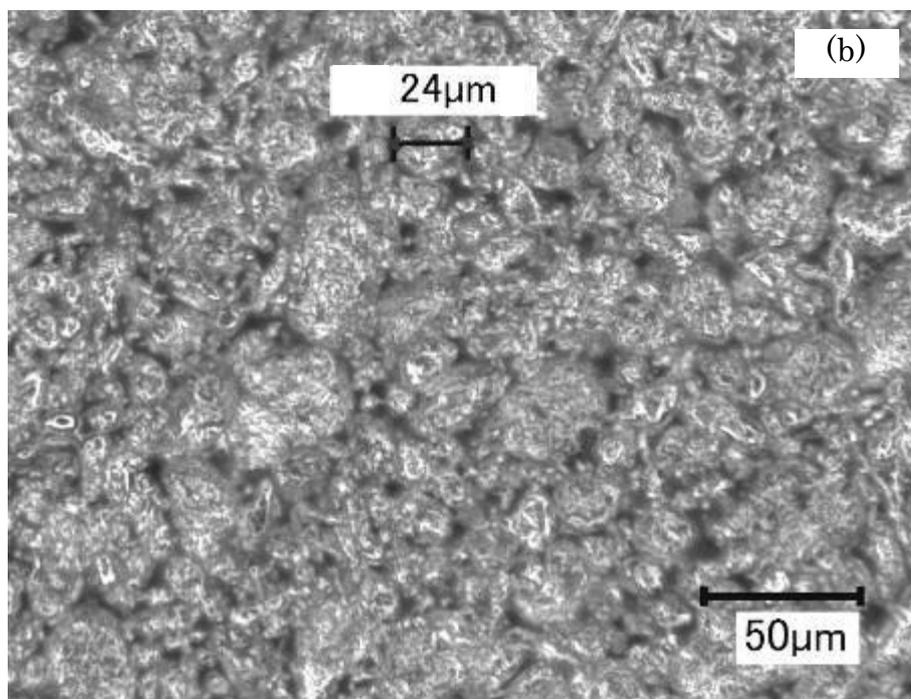
気孔率は原料となる金属粉末の粒径によって制御した。本試験では平均粒径 20~30 μm 程度の Al 粉末, 25 μm 程度の Zn 粉末および 30~35 μm 程度の Al-Zn 粉末を使用して多孔質板を製作した。ここで, 混合粉は Al と Zn の金属粉末を混合した材料, 合金粉はアトマイズ法により製造した Al-Zn 合金粉末で製作した材料 (66 \times 66 \times 5mm) である。本試験に用いた多孔質板の化学組成を表 2.1 に, 表面の顕微鏡像を図 2.1 に示す。多孔質板は多数の気孔を有しており, JIS R 2205 に基づき見掛け気孔率(開気孔率)を測定した結果, 約 20%であった。

表 2.1 多孔質板の化学組成

Anode	Material powder	Chemical composition (mass%)	
		Al	Zn
Mixed powder 80%Al-20%Zn	Mixed	80	20
Mixed powder 50%Al-50%Zn	Mixed	50	50
Alloyed powder 80%Al-20%Zn	Alloyed	80	20



(a) Mixed powder 80%Al-20%Zn



(b) Alloyed powder 80%Al-20%Zn.

図 2.1 多孔質板表面のマイクロ스코ープ像

2. 2. 2 吸水・保水性繊維シート

繊維シートについては、繊維の選定のための予備試験に基づき、繊維の分子レベルでの架橋構造により水分を吸水・保持する架橋型アクリレート繊維 PX01（日本エクスラン工業製）を採用した。繊維シートの特性を表 2.2 に示す。保水率は、イオン交換水を用い、 $\{(保水させた繊維シートの重量)/(乾燥させた繊維シートの重量)\}-1$ と定義することで算出した。

表 2.2 繊維シートの材料特性

Fabric weight (g/m ²)	Thickness (mm)	Mixed ratio (mass%)		Water retention ratio
		Bridged acrylate fiber	Polyester fiber	
300	3	70	30	0.59

2. 3 多孔質板のアノード分極曲線の測定

2. 3. 1 測定方法

多孔質板の電気化学特性を把握するため、自然電位とアノード分極曲線を測定した。各多孔質板を 33×5×3mm の短冊状に切り出し、先端 15mm を残してテフロンテープでマスキングすることで試験片とした。電解液には大気腐食環境で構造物に付着する飛来海塩、および橋梁路面に散布される凍結防止剤の濃縮性を考慮して、0.1~26.4mass%（飽和（20℃））の NaCl 水溶液を用いた。分極測定は、対極に白金、参照電極に銀-塩化銀電極を用い、走査速度を 20mV/min とし、室温 25℃の大気雰囲気下で行った。

2. 3. 2 塩化物濃度が自然電位およびアノード分極曲線に及ぼす影響

各組成の多孔質板における NaCl 濃度と自然電位との関係について **図 2.2** に示す。多孔質板の種類によらず、10mass%未満の濃度域では NaCl 濃度の増加とともに多孔質板の自然電位は低下していく傾向にあると考えられる。一方で、10mass%を超える濃度域では、自然電位の NaCl 濃度への依存は小さくなく、ほぼ同じ電位を示す傾向にある。また、多孔質板の組成に着目すると、NaCl 濃度によらず合金粉よりも混合粉の多孔質板で自然電位が低くなっており、両多孔質板の電気化学特性は大きく異なるものと推定できる。混合粉による多孔質板では、Al と Zn の配合率を変えた2つの試料で比較したが、配合率の違いによらず、両者の自然電位に大きな相違は見られなかった。

0.1mass%および 26.4mass%の NaCl 水溶液中におけるアノード分極曲線の測定結果を **図 2.3** に示す。混合粉多孔質板のアノード分極曲線は、いずれも 2 段階となる反応を示している。これは Al と Zn が混合物としての状態にあり、Al および Zn が各々単独でアノード酸化するためと考えられる。塩化物溶液中の自然電位の関係から、まず Zn が先行して溶出し、その後に Al が溶出すると考えられる。一方、合金粉多孔質板の反応は 1 段階のみであり過電圧も低い。

これら自然電位やアノード分極曲線から、電極としての活性に対して多孔質板の組成の影響を考察すると、合金粉多孔質板は、電荷移動速度が速く降雨や結露などの腐食環境の変化に対しても敏感に追従すると考えられる。混合粉多孔質板は、自然電位は合金粉多孔質板よりも低い、その電気化学的活性はほぼ Zn 単体の特性に近いと考えられる。

2. 4 ガルバニック電流の測定

2. 4. 1 測定方法

電解液中で多孔質板と鋼板を短絡させた際に発生するガルバニック電流を測定することで、多孔質板の犠牲陽極作用を検証した。陰極材には普通鋼板（JIS G 3106 SM400A 材）を 34×8×5mm に切り出した試験片を用いた。使用した鋼板の化学成分を **表 2.3** に示す。陽極材には電気化学測定と同様に、Al-Zn 多孔質板か

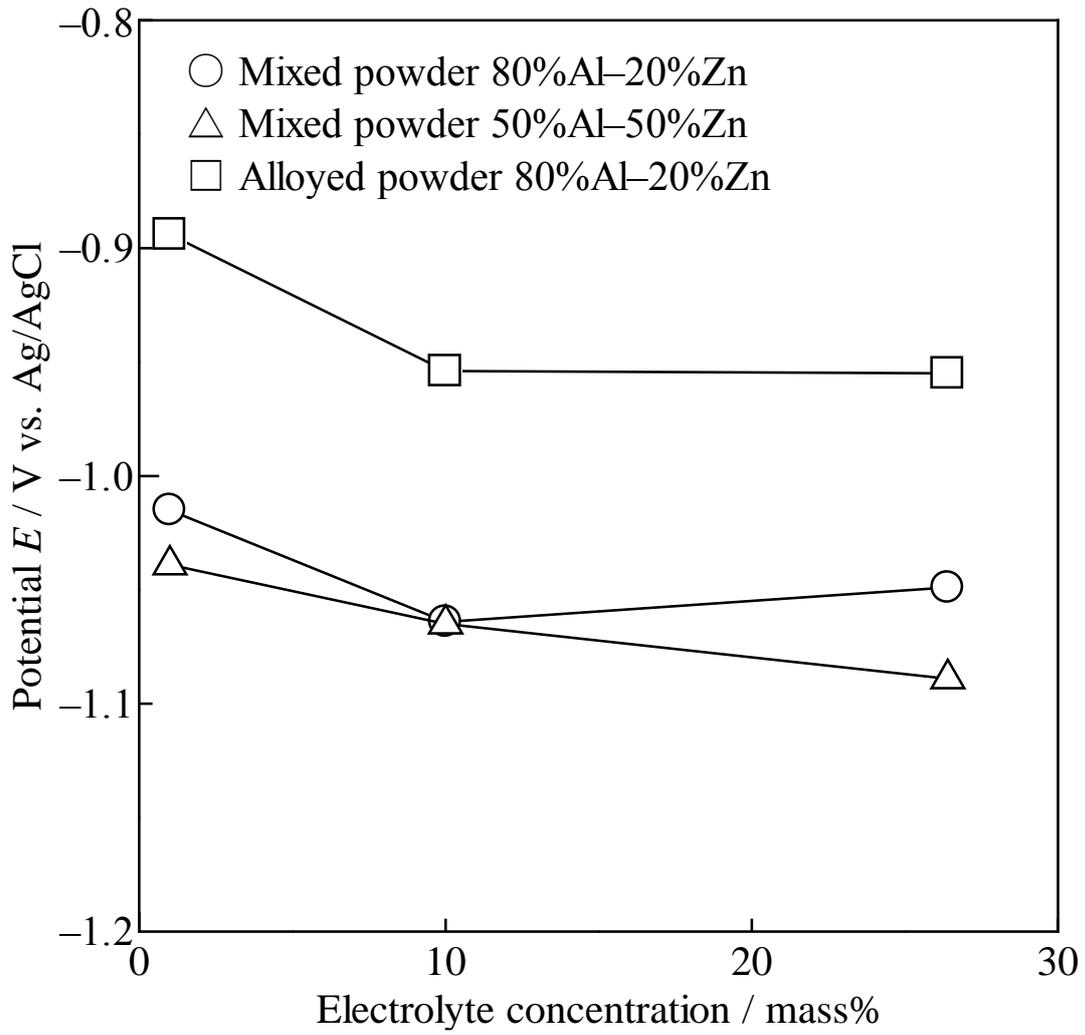


図 2.2 Al-Zn 多孔質板の自然電位に及ぼす NaCl 濃度の影響

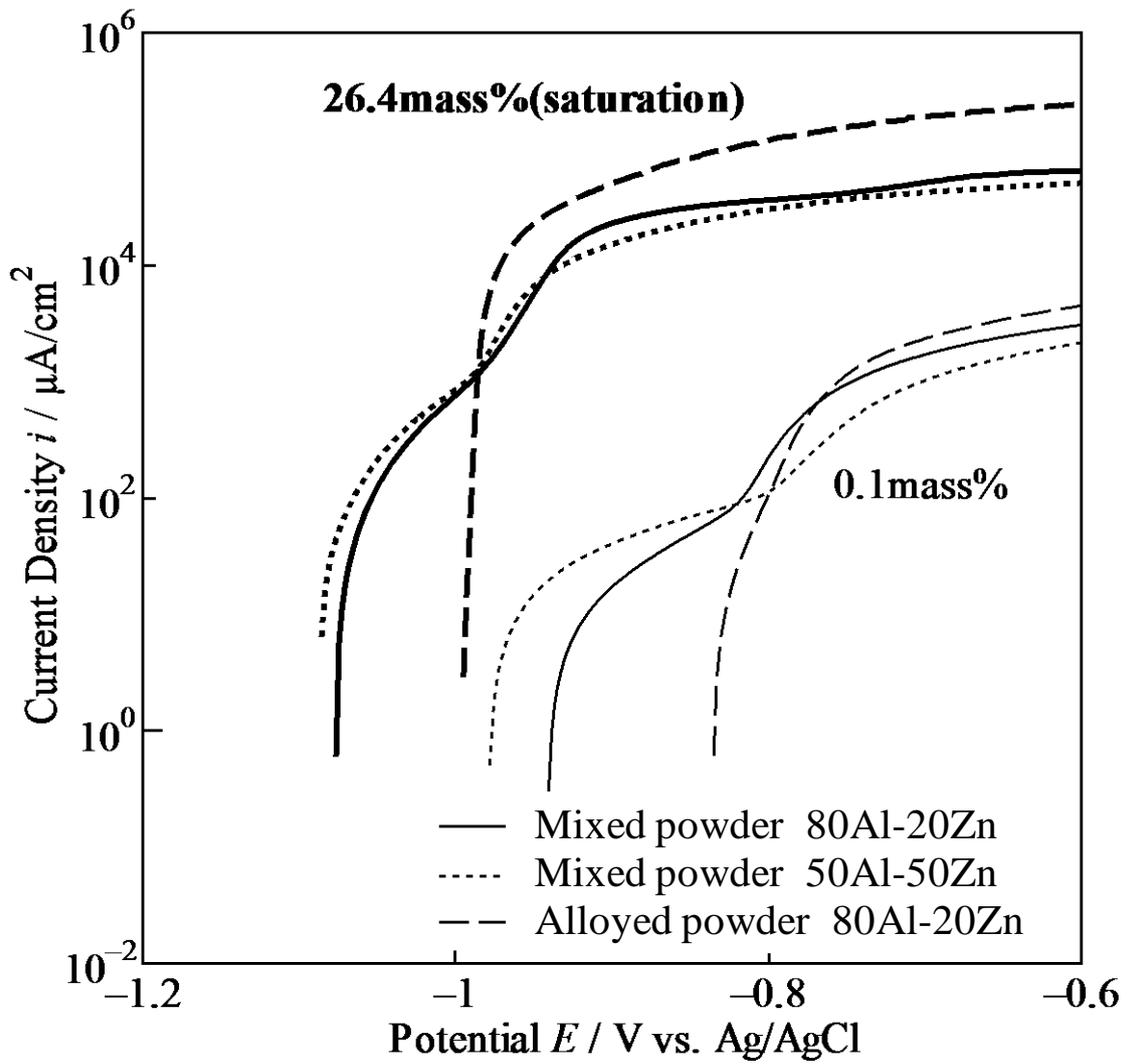


図 2.3 Al-Zn 多孔質板の NaCl 水溶液中における分極曲線

表 2.3 室内試験に使用した鋼板の化学組成(JIS G 3106 SM400A) (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.16	0.14	0.69	0.013	0.004	0.01	0.02	0.02

ら 33×5×3mm に切り出した小片を用いた。陽極材，陰極材ともに，先端 15mm を残してテフロンテープでマスキングし，試料先端が液面から 20mm の位置となるよう電解液中に浸漬した。電解液には NaCl を 1) 1mass%，2) 10mass%，および 3) 26.5mass%（飽和（20°C））の各濃度に調製したものをを用いた。浸漬により発生する電流を無抵抗電流計で測定し，試験片の見掛け表面積で除することによって電流密度を算出した。

2. 4. 2 多孔質板の犠牲陽極作用の評価

鋼材と多孔質板の短絡のみで生じたガルバニック電流を図 2.4 に示す。ガルバニック電流は測定開始 30 分後の安定した電流値から算出した。混合粉多孔質板の場合，NaCl 濃度が高くなるにしたがってガルバニック電流も増加する傾向にあるが，合金粉多孔質板では NaCl 濃度の影響は小さいと考えられる結果が得られた。本試験においては多孔質板の組成以外の条件は同じであるため，このガルバニック電流の違いは，多孔質板自体の腐食性の違いを示していると言える。一方で，犠牲陽極の視点からは，いずれの多孔質板のガルバニック電流も，海水中での電気防食の基準⁷⁾とされる 10 μ A/cm² より大きいことから，いずれも犠牲陽極材として十分な能力を持った材料であると言える。したがって，自己腐食が少なく，低電流で防食効果が期待できる合金粉多孔質板が，電流効率および寿命の点から犠牲陽極材として優れていると考えられる。

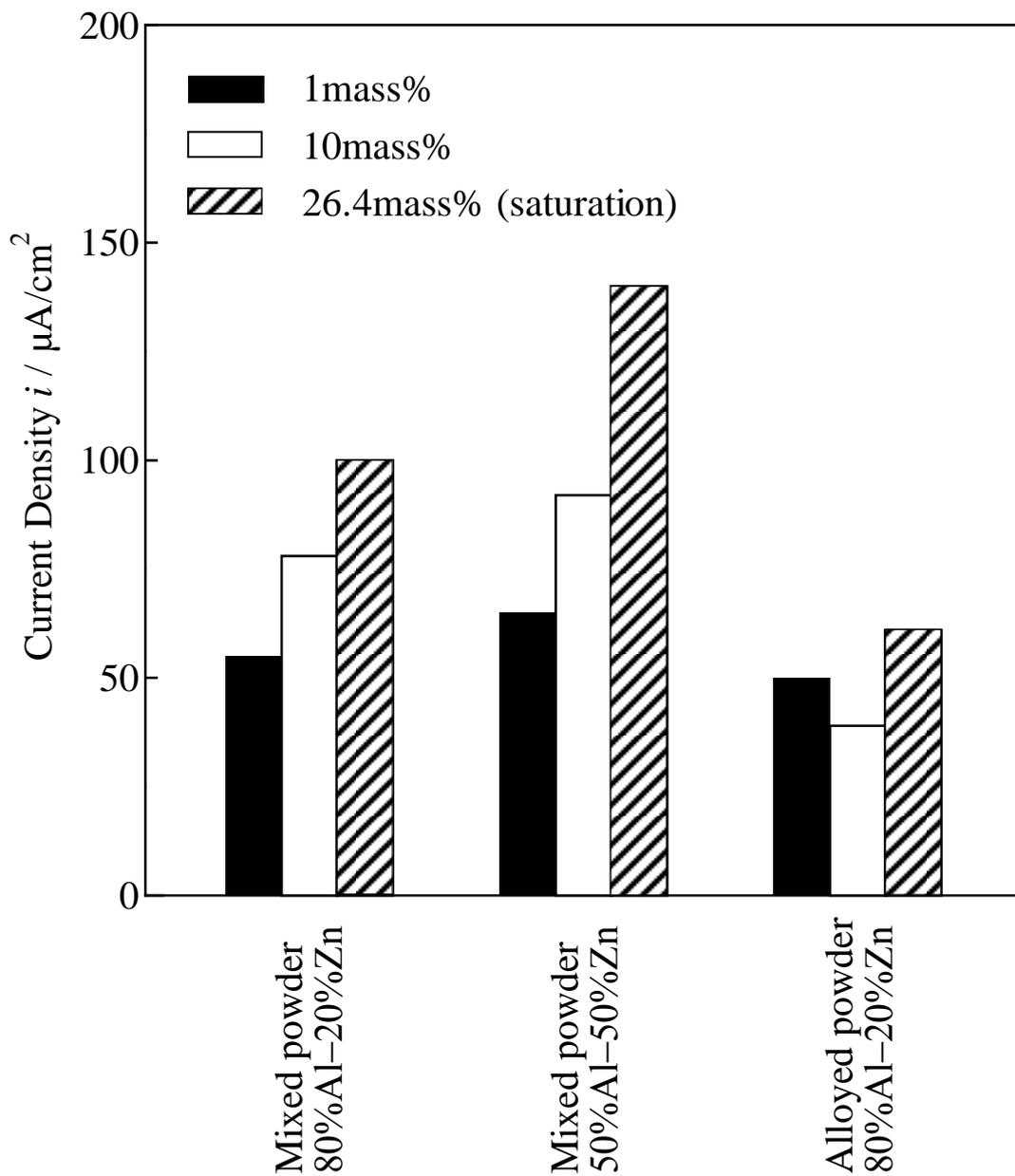


図 2.4 鋼材と多孔質板の短絡によって生じたガルバニック電流の比較

2. 5 多孔質板の防食有効範囲の測定

2. 5. 1 測定方法

本技術を鋼構造物に適用するためには，多孔質板の防食有効範囲を明らかにした上で，その配置間隔を決定する必要がある．そこで，犠牲陽極作用による防食有効範囲を多孔質板の材端からの鋼板の電位分布を測定することで，定量的に評価した．

防食有効範囲の測定システムを図 2.5 に示す．試験体は $400 \times 70 \times 9\text{mm}$ の普通鋼板 (JIS G 3106 SM400A) 上に繊維シート，多孔質板の順に重ねることで構成し，さらに，多孔質板上に絶縁性のアクリル製ブロック (重量：300g) を載せることで，等分布荷重を多孔質板に作用させた．鋼板は 2.4 節のガルバニック電流の計測と同じものを使用した．鋼板と多孔質板間は，アルミ箔により電氣的に接続した．電解液には NaCl を 0.1mass% および 26.4mass% (飽和 (20°C)) の濃度に調製したものをを用いた．

鋼板表面に形成される電解液の水膜を介して電位を測定する場合，水膜厚が電位に影響を及ぼす可能性がある⁵⁾．本研究では電解液を飽和吸水させた繊維シート (厚さ：約 3mm) を使用するが，予備試験として，シートの厚さ方向の電位分布を事前に測定し，電位に差がないことを確認した後に測定を行った．電位測定は，繊維シート表面の水分蒸発が電位に影響を及ぼさないように，繊維シート内部に塩橋先端を挿入し，多孔質板の材端から塩橋先端までの距離を 50mm 毎に移動させながら行った．

また，前述した電位と実際の防食効果を確認するために，図 2.5 の状態で，繊維シートに 26.4mass% (飽和) NaCl 水溶液を吸水させた後に，室内 (温度：約 25°C，湿度：RH 約 40%) にて 24 時間静置した．なお，多孔質板には合金粉 80%Al-20%Zn の組成のものを用いた．試験中に繊維シート表面から水分が蒸発するため，試験開始時の繊維シートの含水重量より 10%低下する毎に同量の純水をシート表面に噴霧した．また，試験後の鋼板で防食効果が確認された範囲の最遠端における電位を 24 時間連続で測定した．

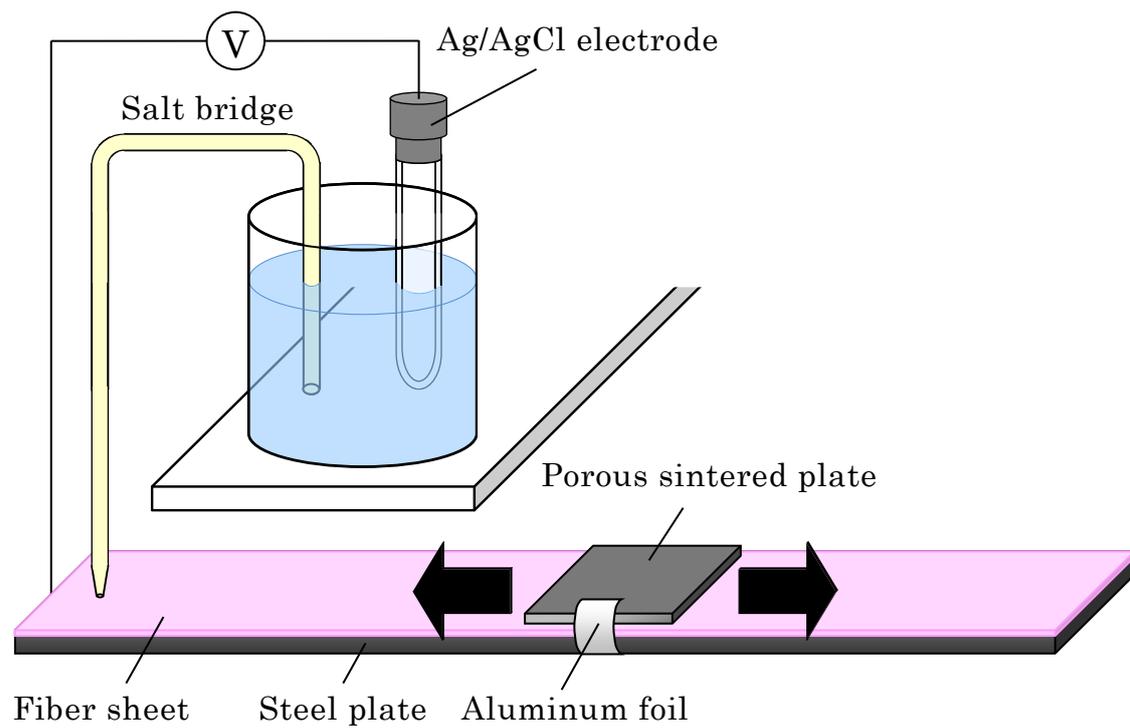


図 2.5 防食有効範囲の測定方法

2. 5. 2 電位分布に基づく多孔質板の防食有効範囲の評価

0.1mass%および26.4mass% (飽和) の NaCl 水溶液中における各多孔質板の電位分布を図 2.6 に示す. 図の横軸は, 多孔質板の材端から塩橋先端までの距離 x (mm) である. 図中の斜線領域は, 各濃度の NaCl 水溶液中における鋼板の自然電位の実測結果を示している. また, 中性環境中における鋼材の電気防食の基準電位は一般的に -0.77V vs.SCE ⁸⁾とされており, 本試験で用いた銀-塩化銀電極に換算すると -0.73V vs.Ag/AgCl に相当する. 図 2.6 中のこの電位を点線で示した.

NaCl 濃度が 0.1mass% の場合, 多孔質板の種類によらず, 電位分布はほぼ同じ結果となっている. また, x が 50mm 以上離れた位置の電位は, 鋼板の自然電位程度まで上昇している. 一方, NaCl 濃度が 26.4mass% の場合は, 多孔質板の種類によって電位分布に差が生じた. ただし, x が 100mm 以内の領域では, いずれの多孔質板も電気防食の基準である -0.73V vs.Ag/AgCl よりも低い電位となっている.

以上から, 電解液濃度が高いほど犠牲陽極の効果範囲が拡大する傾向にある. これは電解液の電気伝導度の増加によるものと考えられる. したがって, 飛来海塩や凍結防止剤により塩化物の影響を大きく受ける腐食環境におかれた鋼部材では, 本技術の犠牲防食効果が陽極材から広く拡大した範囲で期待できるものと考えられる.

防食効果の 24 時間の確認試験における鋼板電位の経時性を図 2.7 に示す. 0.1mass%と 26.4mass%の NaCl 水溶液の電位の測点は, 多孔質板の材端からそれぞれ 10mm と 300mm の位置とした. NaCl 水溶液の濃度によらず, 繊維シートが水溶液で飽和に満たされる場合には, 中性環境における鋼材の電気防食の基準電位 -0.73V vs.Ag/AgCl よりも鋼板電位は低くなるが, 経時的には上昇傾向にある. 水分の供給によって再び鋼板電位は低下するため, 電位の上昇は繊維シートの乾燥に伴う現象と考えられる.

試験終了後の鋼板の表面状態を図 2.8 に示す. 破線は多孔質板の設置位置を示している. NaCl 濃度が 0.1mass% の場合, 多孔質板の材端から約 10mm 程度離れた位置まで防食できていることが確認できる. この結果は, 図 2.7(a)の測定電位の領域とほぼ一致している. 26.4mass% の場合は, 鋼板の全表面が防食されていることから, 防食有効範囲は 300mm 以上になるものと考えられる. 防食領域に

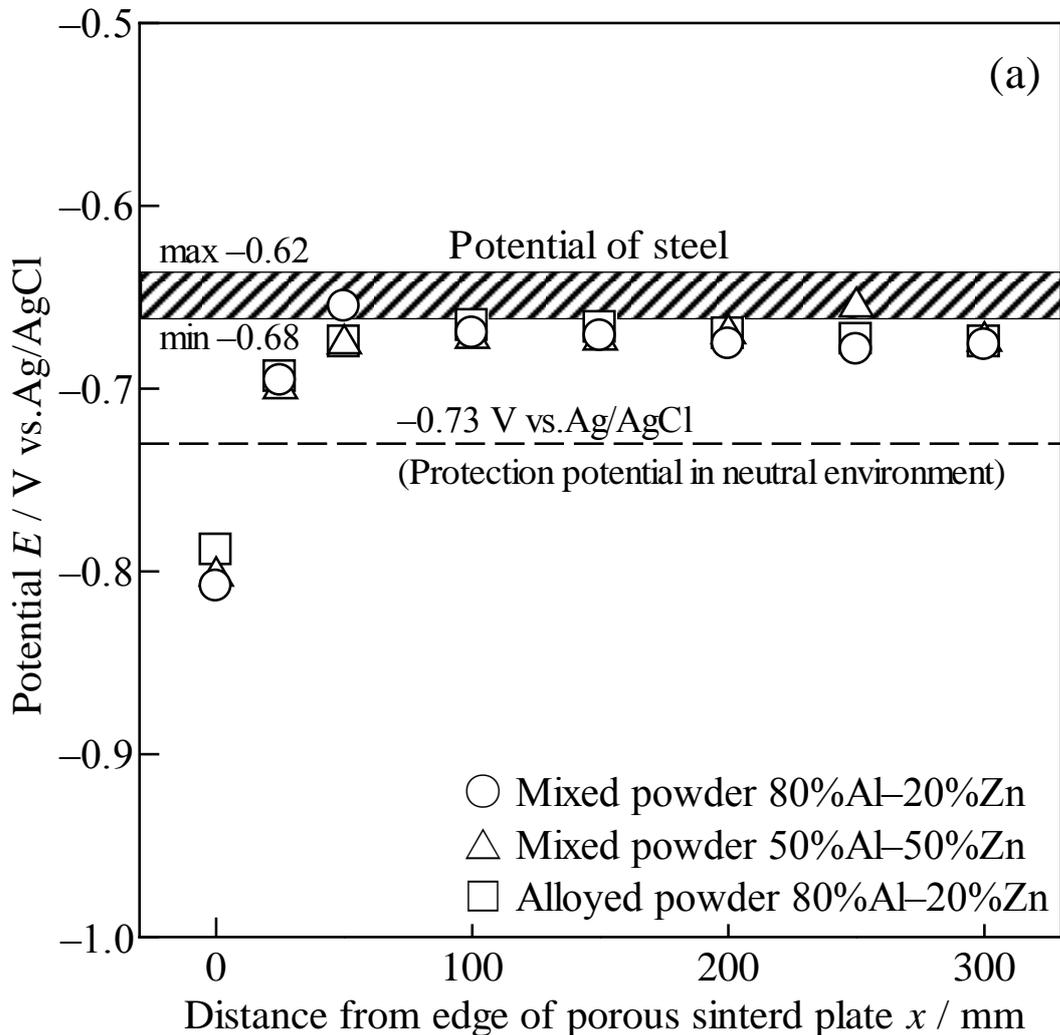


図 2.6(a) 0.1mass%NaCl 水溶液における鋼板の電位分布

は Zn や Al が溶出したと考えられる析出物が付着しているのが確認された。前述した防食基準を -0.73V vs. SCE とした場合には、多孔質板によって異なるものの、防食有効範囲は多孔質板の材端から少なくとも 100mm 以上はあると考えられる。

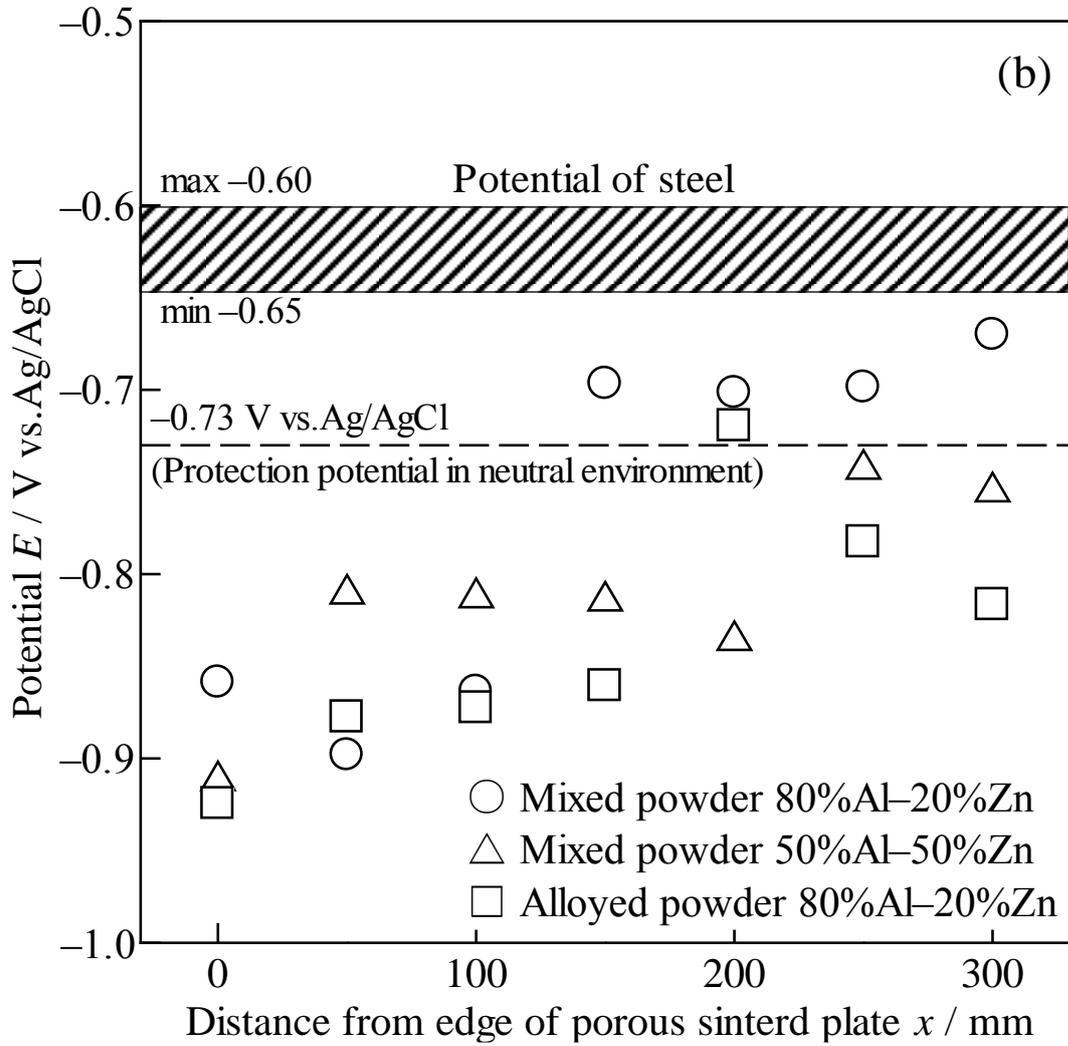


図 2.6(b) 26.4mass%NaCl 水溶液における鋼板の電位分布

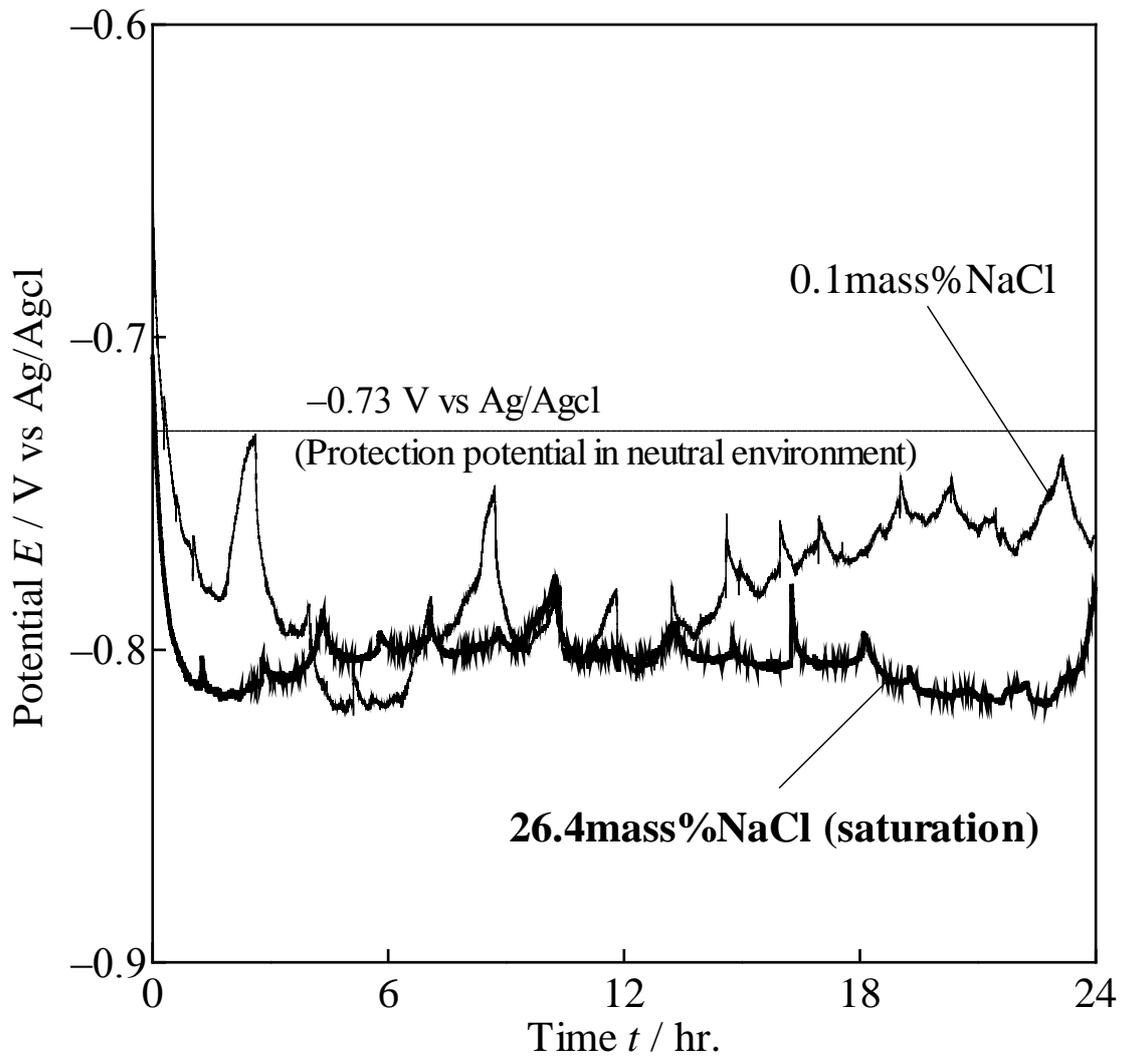
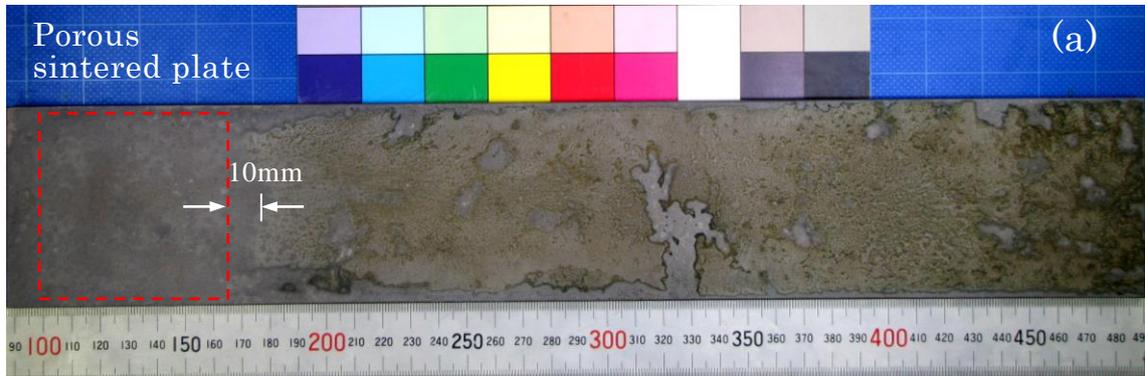
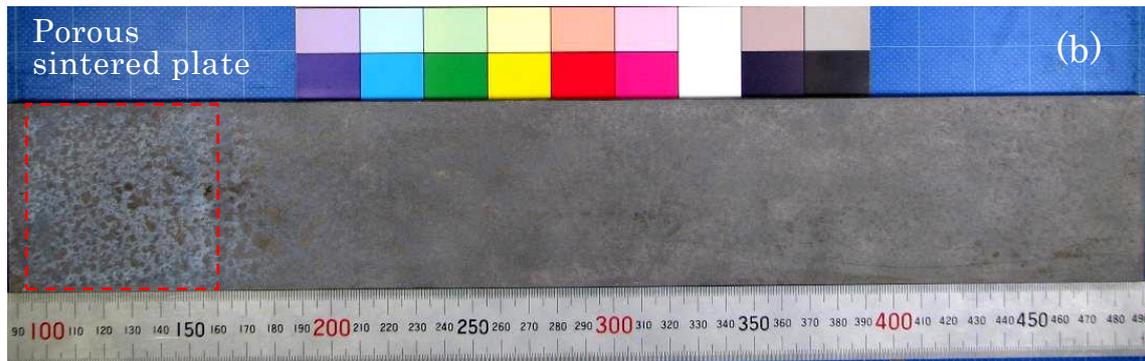


図 2.7 試験中における鋼板電位の経時性



(a) 0.1mass%NaCl 水溶液



(b) 26.4mass%NaCl 水溶液

図 2.8 24 時間保持後の鋼板表面の腐食状況

2. 6 大気暴露試験による防食効果の検証

2. 6. 1 試験方法

本技術の実環境における有効性を検討するために、大気暴露試験を実施した。試験体には板厚 9mm の普通鋼板 (JIS G3106 SM400A) を用いた。鋼板の化学組成を表 2.4 に示す。また、多孔質板と繊維シートは、電気化学測定で用いたものと同様とした。試験体の形状・寸法および構成を図 2.9 に示す。多孔質板にボルト孔 $\phi 10$ を開け、鋼板、繊維シート、多孔質板の順に積層し PEEK 樹脂ボルトで締結した。多孔質板と鋼板は導線により電氣的に接続した。また、多孔質板の対空面以外からの吸水を防止するため、多孔質板の対空面以外をシリコーン樹脂でシーリングし、吸水経路を多孔質板のみに限定した。

大気暴露試験は飛来塩と降雨の影響を受ける琉球大学千原キャンパス構内 (Lat.26° 15' N, Long.127° 46' E) で実施した。試験期間は 2009/10/25~2010/04/08 の約 6 ヶ月間、腐食電流の測定期間は 2009/11/21~2010/04/08 の約 5 ヶ月間とした。暴露地点の気温 T (°C)、相対湿度 RH (%), 降水量 P (mm) および飛来塩分量 w (mdd (JIS Z 2382)) の年平均値を表 2.5 に示す。試験体は多孔質板表面への雨水の滞水防止のため、水平に対して 5° 傾けて設置した。暴露試験の状況を図 2.10 に示す。

犠牲陽極作用を定量的に評価するために、鋼板と多孔質板の間に生じる腐食電流を 10 分毎に測定・記録した。また、試験体の対象面 (対空面) の腐食環境、およびその腐食環境と犠牲陽極作用の相関挙動を評価するため、Zn/Ag 対の ACM 型腐食センサ (出力: 0.1nA~100mA) を用い、10 分毎の腐食電流を測定・記録した。

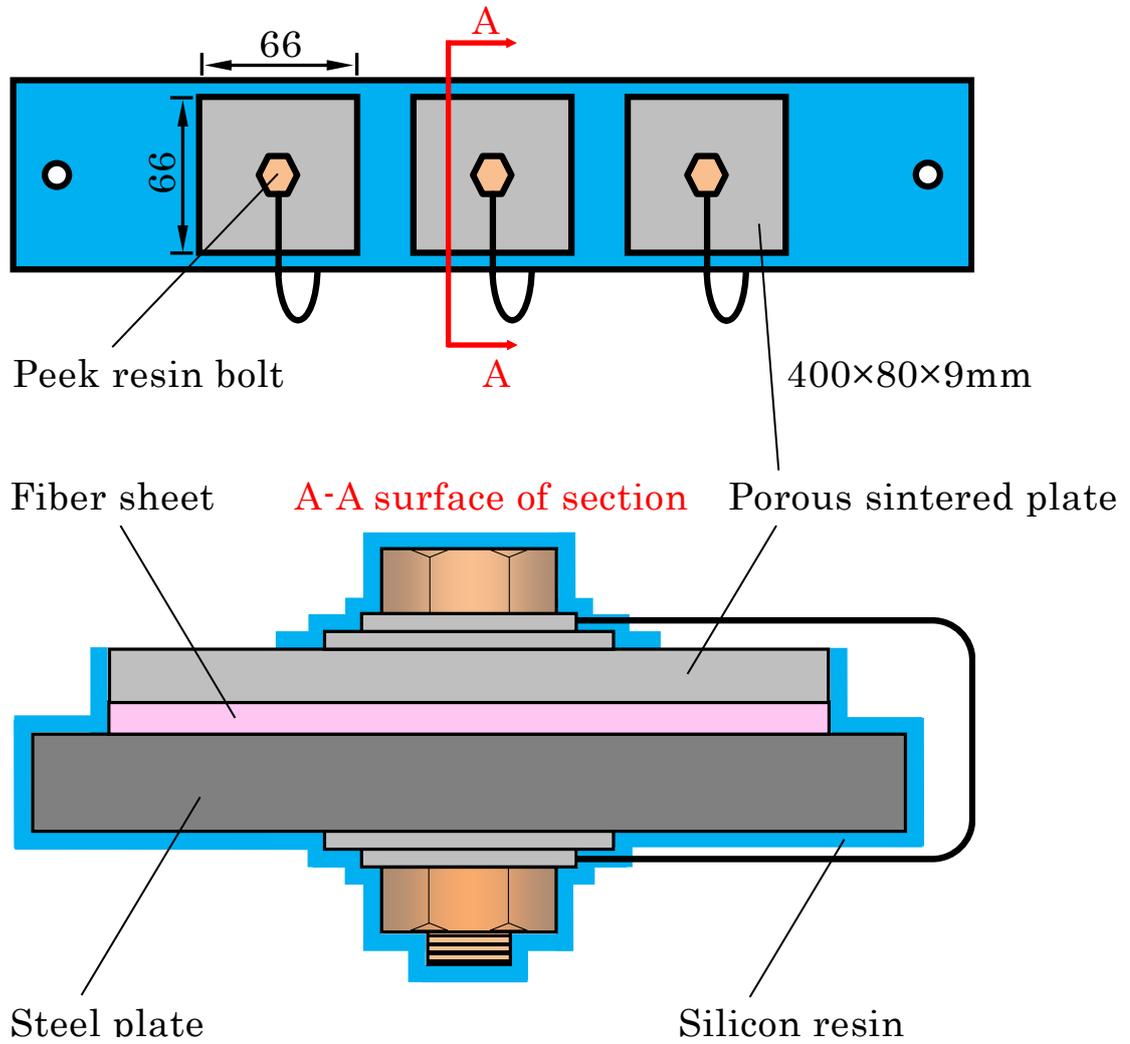


図 2.9 大気暴露試験体の構成



図 2.10 大気暴露試験の実施状況

表 2.4 大気暴露試験に使用した鋼板の化学組成(JIS G 3106 SM400A) (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.16	0.08	0.71	0.019	0.008	0.03	0.06	0.03

表 2.5 暴露地点における気象データの年平均値

Temperature $T(^{\circ}\text{C})$	Relative humidity $RH(\%)$	Precipitation $P(\text{mm})$	Airborne salt $w(\text{mdd})$
23.0	72	1,865	0.3

2. 6. 2 大気暴露環境における防食効果の評価

暴露試験体における防食電流密度 i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の経時性の一例を図 2.11 に示す。図中の縦帯は、気象庁のデータによる降雨期間である。多孔質板の違いによらず防食電流が計測されていることから、多孔質板と鋼部材に犠牲陽極作用が生じたと言える。図中の破線は、一般に海水中で防食に必要とされる電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示している。降雨時には電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に近い値を示しており、繊維の高い保水機能により、降雨終了時から少なくとも 1 日は犠牲陽極反応が継続している。1 日以上降雨のない領域では $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ より小さくなっているが、その場合でも一定間隔で防食電流密度が増加している。これは、大気中の湿気や結露水に反応しているためと考えられる。また、ACM センサの出力の増加開始点と試験体の電流密度の増加開始点は、ほとんど一致している。これは、多孔質板による高い吸水性や透水性により、大気中の水分が速やかに繊維に供給されたためと考えられる。したがって、多孔質板の寸法拡大によっても水分供給の遅延などの問題は生じないと考えられる。

暴露試験終了後の試験体の腐食状況を図 2.12 に示す。全ての試験体の対象面は、腐食がほとんど生じていない。したがって、大気腐食環境では、図 2.11 に示した電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を常に満足する必要はなく、その基準はさらに低い腐食電流密度になると言える。

測定期間における試験体の総電気量 Q (C) を図 2.13 に示す。多孔質板における Q の大小関係は、図 2.4 の室内試験結果とほぼ同様の傾向となっている。したがって、図 2.13 の防食状況とあわせて総合的に判断すると、陽極材の防食に対する電流効率の点では、混合粉 80%Al-20%Zn および合金粉 80%Al-20%Zn が優れていると考えられる。

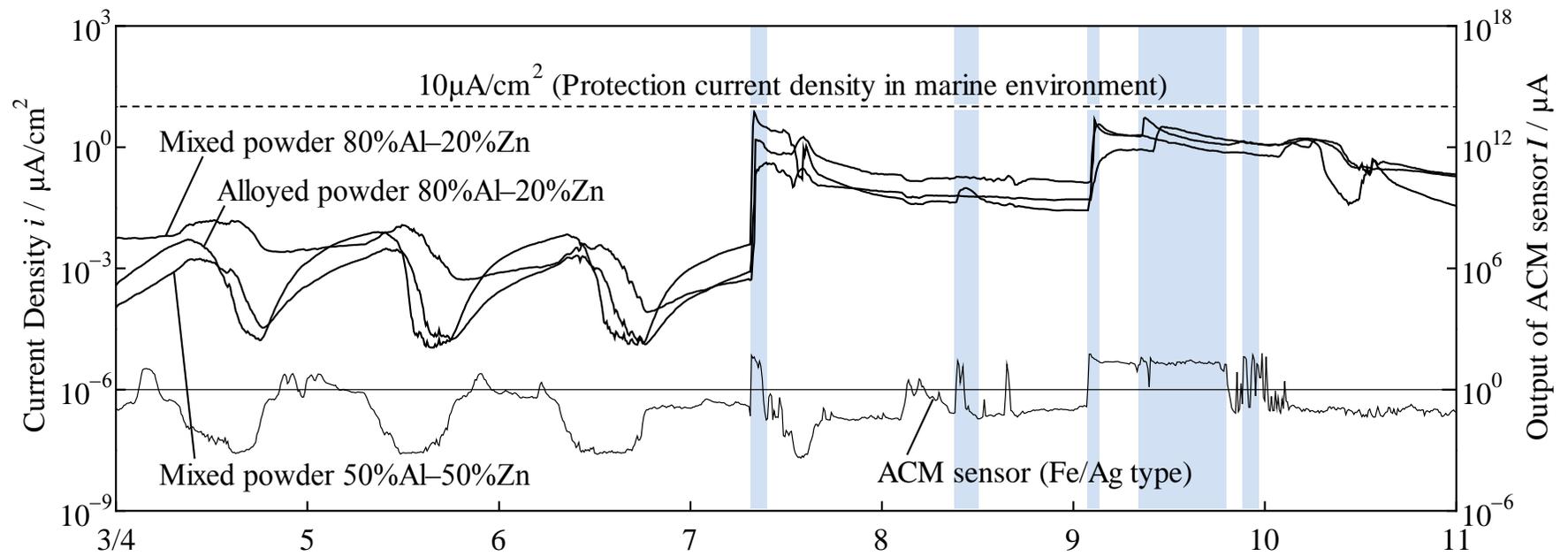
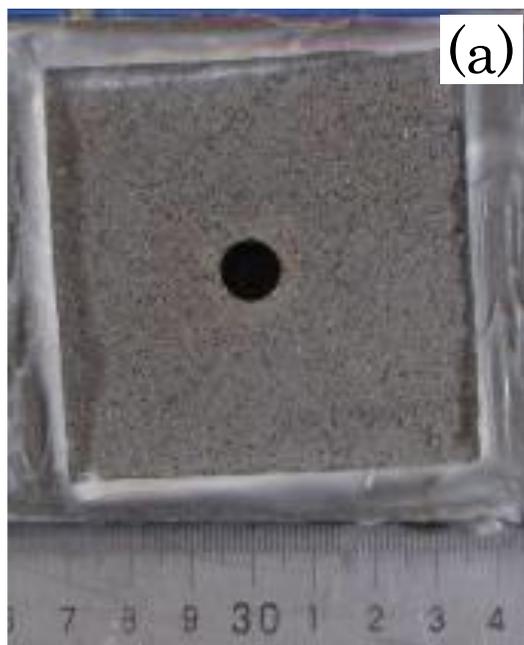
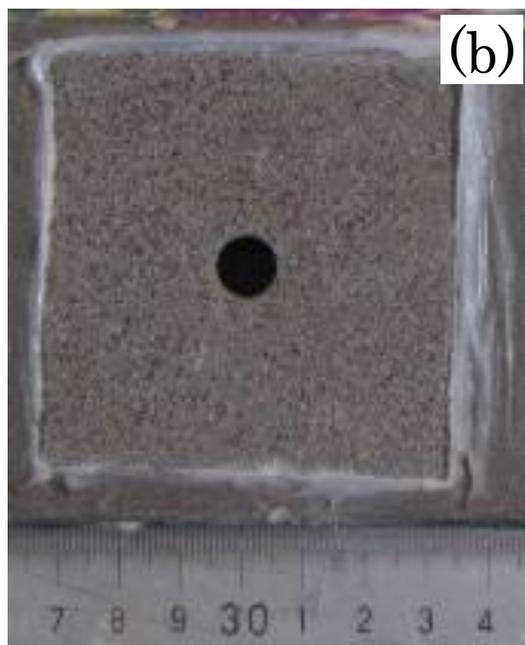


図 2.11 大気暴露試験における防食電流の経時性



(a) Mixed powder 80%Al-20%Zn



(b) Mixed powder 50%Al-50%Zn



(c) Alloyed powder 80%Al-20%Zn

図 2.12 大気暴露試験後の鋼板表面の状態

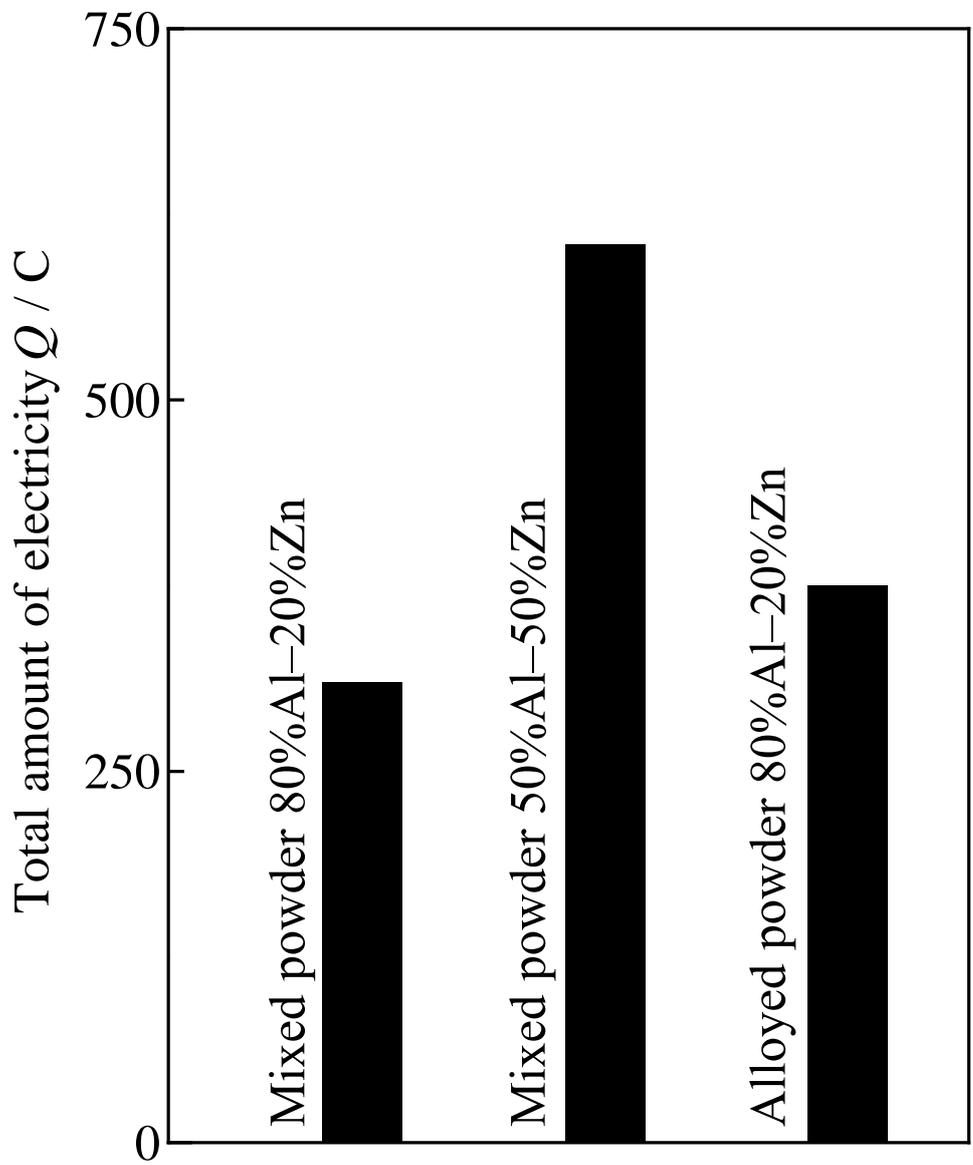


図 2.13 大気暴露試験期間中の総発生電気量

2. 7 まとめ

本章では, Al-Zn 多孔質焼結板および架橋型アクリレート繊維シートを用いた大気環境中における鋼材の犠牲陽極防食技術の有用性を検討するために, 電流, 電位および犠牲陽極作用の有効範囲について電気化学測定を実施した. また, 実環境下における防食性能を検討するために, 大気暴露試験を実施した. 本章で得られた主な結果を以下に示す.

- (1) Al-Zn 多孔質焼結板は, 犠牲陽極材として機能する.
- (2) Al-Zn 多孔質焼結板と架橋型アクリレート繊維シートを組み合わせることにより, 鋼部材の防食が可能である.
- (3) 本技術による防食の有効範囲は, 電解液の塩分濃度に大きく依存する. 多孔質板の材端からの防食有効範囲は, 0.1mass%NaCl 水溶液については約 10mm, 26.4%NaCl 水溶液については約 300mm となる.
- (4) 本技術は降雨等によって供給された水分を保持することにより, 天候変化に依存せず継続的な防食作用が期待できる.

参考文献

- 1) 藤原博, 菅野照造: 鋼橋の塗膜劣化と塗膜下の相関性に関する研究, 土木学会論文集, No.537/I-35, pp.167-181, 1996.
- 2) 藤原博, 三木将: 鋼橋塗膜の劣化度評価と寿命予測に関する研究, 土木学会論文集, No.696/I-58, pp.111-123, 2002.
- 3) 伊藤義人, 金仁泰, 貝沼重信, 門田佳久: 素地調整が異なる塗装鋼板の腐食劣化に関する基礎的研究, 土木学会論文集, No.766/I-68, pp.291-307, 2004.
- 4) 山田健太郎: 鋼橋の長寿命化における塗替え塗装の重要性-木曾川大橋の斜材の破断事故の教訓-, 橋梁・鋼構造物塗装, Vol.36, No.1, 2008.
- 5) 鴫田正雄: SPS 放電プラズマ焼結法の最近の技術動向, 粉体工学会誌, Vol.30, No.11, pp.790-804, 1993.
- 6) 橋本郁郎, 田中敏行, 久本淳, 新開光一: 海水中の Al-Zn 溶射皮膜の腐食挙動, 神戸製鋼技報, Vol.50, No.2, pp.41-44, 2000.
- 7) 蜂谷実: 防食電位, 防食技術, Vol. 34, pp.635-637, No. 11, 1985.
- 8) 玉利昭一: 腐食の事例と対策, 材料, Vol. 36, No. 405, pp.636-641, 1987.

第3章 鋼部材の大気環境下での犠牲陽極防食における多孔質焼結板 および繊維シートの最適化

3.1 はじめに

大気環境にさらされる鋼構造物において、その構造上重要な部位に腐食損傷が発生・進行し、致命的損傷に至った事例¹⁾が報告されている。この損傷の多くは、狭隘部に生じることから、塗装塗替え時に素地調整の品質が十分に確保できないため、比較的早期に塗膜下腐食が発生する。したがって、このような部位では腐食の進行を抑制することは困難とされている²⁾⁴⁾。そこで、1種ケレン程度の品質の高い素地調整を必要とせず、狭隘部を防食する方法として、Al-Zn 多孔質焼結板（以下、多孔質板）と架橋型アクリレート繊維シート（以下、繊維シート）を用いた大気犠牲陽極防食技術を第2章で提案した。多孔質板には犠牲陽極の機能に加え、大気環境中の結露水や雨水を設置角度によらず効率的に吸水する機能や軽量化などが期待される。繊維シートには、多孔質板から吸水された水分を長時間継続的に保持することで犠牲陽極反応を継続させる機能のほか、繊維の柔軟性により鋼構造物の製作時に生じる溶接変形や腐食による鋼部材の表面凹凸などに対して密着性を確保することで、犠牲陽極反応を確実に作用させる機能が期待される。

第3章では、鋼部材の大気犠牲陽極防食効果に及ぼす多孔質板の組成や気孔率と繊維シートを構成する繊維の種類の影響を評価するために、多孔質板の電気化学試験、繊維シートの吸湿などの特性試験を実施した。また、それらを組み合わせた総合的な防食性能を評価するために、鋼板、多孔質板および繊維シートで構成される試験体により、大気暴露試験および腐食促進試験を実施した。

3. 2 供試材

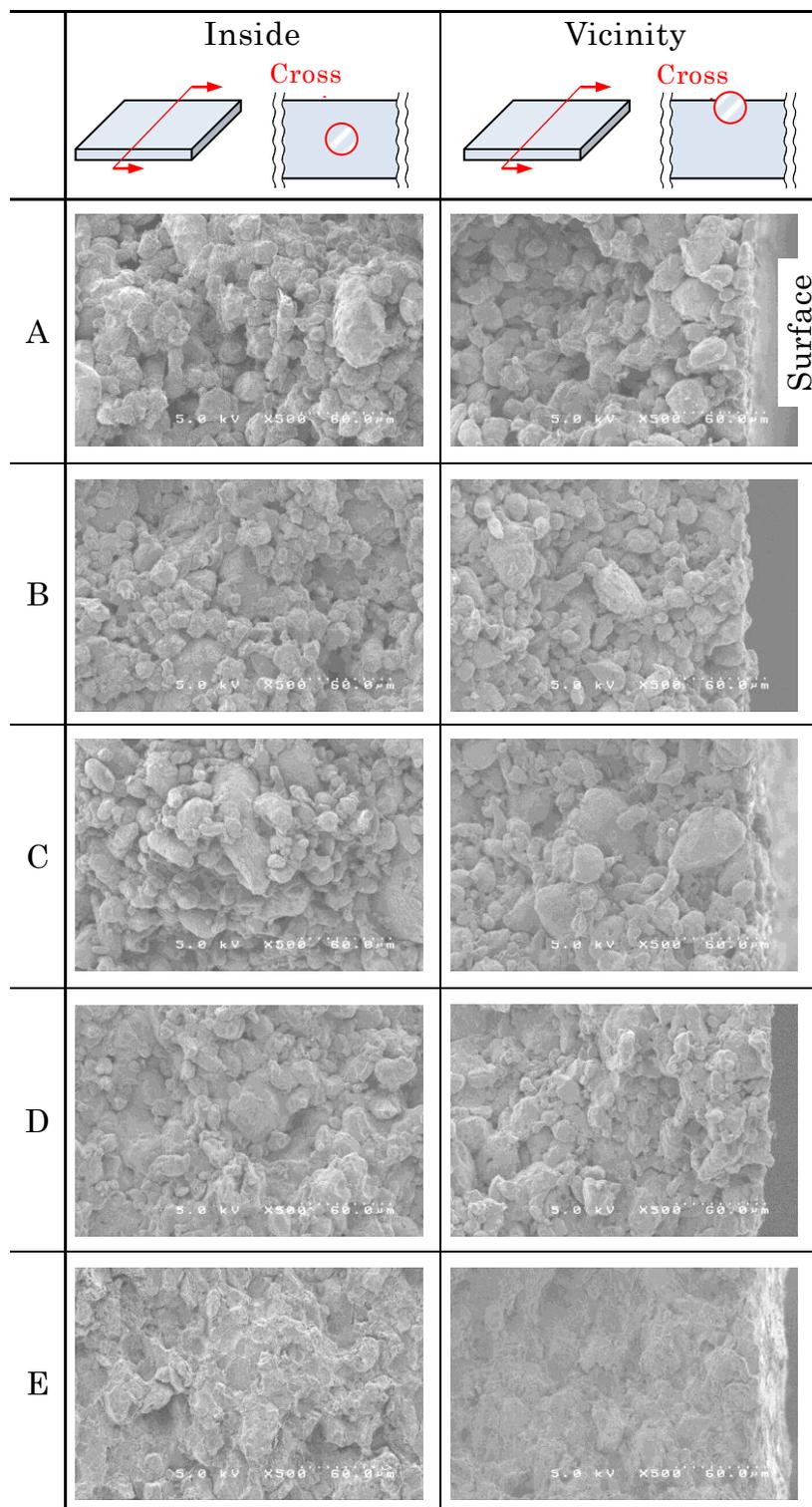
3. 2. 1 Al-Zn 多孔質焼結板

本研究では Al と Zn の金属粉末を放電プラズマ焼結法⁵⁾により高温で圧縮・焼結することで製作した多孔質板 (66×66×5mm) を使用した。金属粉末には平均粒径 20~30 μm 程度の Al 粉末, 25 μm 程度の Zn 粉末および 30~35 μm 程度の Al-Zn 合金粉末を用いた。多孔質板の気孔率は, 金属粉末の粒径で制御することで, 約 30%, 約 10%および約 1%の 3 種類とした。混合粉は Al と Zn の金属粉末を混合した材料, 合金粉はアトマイズ処理により Al-Zn 合金粉末とした材料である。

金属粉末, Al と Zn の配合比および気孔率をパラメータとして, 表 3.1 に示す 5 種類の多孔質板を製作した。各多孔質板の板厚中央の内部と表面近傍における SEM 画像を図 3.1 に示す。

表 3.1 多孔質板の化学組成および適用した試験

Anode	Material powder	Chemical composition (mass%)		Porosity (%)	Atmospheric exposure test		Accelerated corrosion test
		Al	Zn		Univ. of the Kyushu	Univ. of the Ryukyus	
A	Mixed	50	50	30		○	
B		80	20		○	○	○
C					○	○	○
D	Alloyed	80	20	10	○		
E				1	○		



60μm

図 3.1 多孔質板の断面 SEM 像

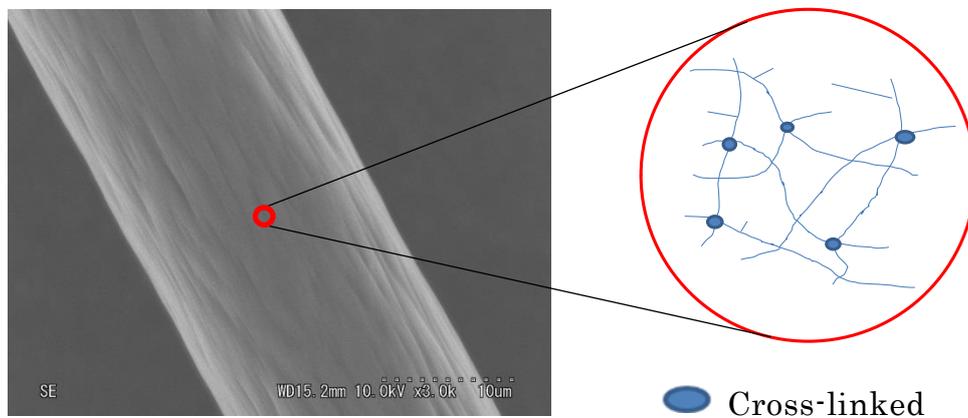
3. 2. 2 繊維シート

繊維シートには，吸水性能の優れた架橋型アクリレート繊維，多孔質アクリル繊維および超吸水性繊維に加え，比較対象としてレーヨンを加えた計 4 種類を用いた．架橋型アクリレート繊維は，繊維の分子レベルでの架橋構造と親水性官能基の導入により水分を吸水・保持する．一方，多孔質アクリル繊維は，繊維内部の親水化したマイクロボイド構造により吸水・保持機能を有する．また，超吸水性繊維は，親水性官能基を導入した外層とアクリル繊維である内層を有する 2 層構造となっており，水に接触すると速やかに吸水・保持する特徴がある．

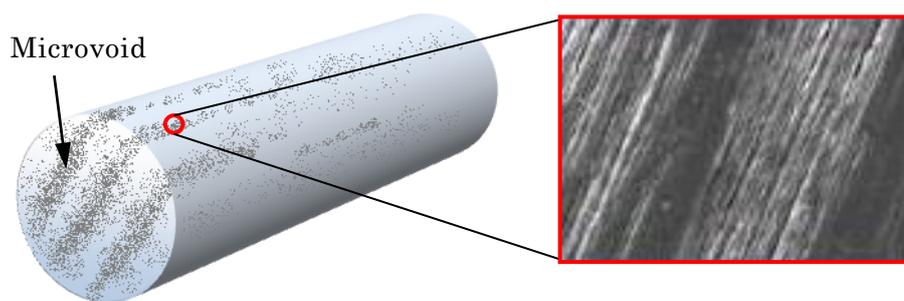
本研究で用いた各繊維の模式図を図 3.2 に示す．各繊維シートは，強度を考慮して，各繊維とポリエステル繊維をそれぞれ 70mass%と 30mass%の配合として製作した．各繊維シートの単位面積当たりの重量，厚さおよび繊維の配合比を表 3.2 に示す．

表 3.2 試験に供した繊維シートの仕様

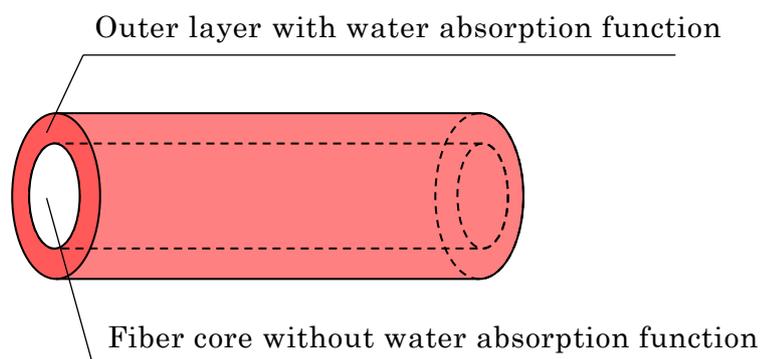
Fiber sheet	Fabric weight (g/m ²)	Thickness (mm)	Mixed ratio	
			70mass%	30mass%
a	300	3	Cross-linked acrylate fiber	Polyester fiber
b			Porous acrylic fiber	
c			Super absorbent fiber	
d			Rayon fiber	



a. 架橋型アクリレート繊維



b. 多孔質アクリル繊維



c. 超吸水性繊維

図 3.2 吸水性繊維の構造例

3. 3 室内試験

3. 3. 1 多孔質板の組成および微構造が犠牲陽極効果に及ぼす影響

本技術に用いる犠牲陽極材を最適化するために、多孔質板の配合と気孔率が犠牲陽極効果に及ぼす影響を定量評価した。この評価は多孔質板のアノード分極試験と定電流保持による強制劣化試験で行った。試験片は各多孔質板から33×5×3mmの短冊状に切り出し、先端から15mmの領域を残してテフロンテープでマスキングすることで製作した。電解液には大気環境で鋼構造物に付着する飛来海塩や道路橋に散布される凍結防止剤 NaCl の濃縮性を考慮して、26.4mass%NaCl水溶液（飽和（20°C））を用いた。

多孔質板のアノード分極試験は、対極に白金電極、参照電極に Ag/AgCl 電極を用い、走査速度を 20mV/min として室温 25°C の大気雰囲気下で行った。

定電流保持による多孔質板の強制劣化試験は、大気雰囲気下の電解液中で 0.01mA/cm² に保持したときの電位の変動を比較した。また、試験後の各組成における劣化評価は、SEM による外観観察と EPMA による Al, Zn, O の元素分析により行った。

アノード分極試験の結果を図 3.3 に示す。混合粉を用いた A（50%Al-50%Zn）および B（80%Al-20%Zn）のアノード分極曲線は、-1V vs.Ag/AgCl 付近に変曲点があり分極曲線の傾向が変化している。これは、第 2 章で検討したとおり、自然電位が低い Zn が先行して酸化溶出し、その後に Al が酸化溶出することから、2 つの反応が複合した曲線になっていると考えられる。一方、合金粉を用いた C（気孔率：30%）、D（気孔率：10%）および E（気孔率：1%）の分極曲線は変曲点が 1 つのみであり、単成分として均質な腐食特性を有していると言える。

26.4mass%NaCl水溶液中で定電流保持した多孔質板の電位の経時性を図 3.4 に示す。多孔質板を構成する混合粉と合金粉の材料の違いにより、劣化形態が異なっている。これは、アノード分極曲線と同様に、混合粉と合金粉の反応メカニズムの相違によると考えられる。混合粉について、A に比べて Zn 含有量の少ない B は早期に劣化している。したがって、混合粉を用いた多孔質板の陽極寿命を向上させるためには、Zn 含有量を増大させる必要がある。一方で、合金粉 C、D および E の挙動については、ほぼ同様の傾向となっており、本試験範囲では気孔率に

よる影響が確認できない。

試験後の A および C の断面における EPMA による面分析結果を図 3.5 に示す。混合粉の A では、Zn が Al よりも優先的に酸化しているとみられる。この結果は、アノード分極曲線と定電流劣化試験の結果を裏付けている。また、合金粉の C では、Al と Zn の酸化物が、粒の間隙を埋める状態で存在しているため、長期的には気孔率を減少させるなどの影響が考えられる。そこで、C、D、E の劣化試験後の試料破面を SEM で観察した。結果を図 3.6 に示す。いずれの試料においても、EPMA の結果と同様に気孔は閉塞傾向にあるものの、構造的な間隙は残存している。気孔率の低い D と E では、本来の間隙が小さいため C に比べて閉塞している。

以上の結果より、混合粉を用いた多孔質板の犠牲陽極効果は Zn に依存することから、混合粉多孔質板では Zn が防食性能や陽極材の寿命を決定づけると言える。一方、合金粉を用いた多孔質板は、電極としての活性が高く、犠牲陽極としての機能時も均一に安定して損耗する特性を有していると言える。したがって、材料の観点からは、合金粉多孔質板の方が犠牲陽極材として優れていると考えられる。

3. 3. 2 繊維シートの繊維組成が吸水および導電特性に及ぼす影響

本技術では繊維シートを用いることで、雨水、結露水などの水分を多孔質板と鋼板の間隙に保水し、大気環境の変動によらず犠牲陽極反応を継続作用させることを期待している。そこで、繊維シートの基本特性が犠牲陽極反応に及ぼす影響について、吸水性、吸湿性、耐乾燥性および導電性に着目した試験により評価した。

繊維シートの吸水性は繊維の吸水性試験方法として一般に適用されるバイレック法 (JIS L1907) を用いることで、イオン交換水の吸い上げ長で評価した。吸湿性試験は繊維シート (65×65×3mm) を乾燥させた後に、恒温恒湿器に設置し、繊維シートの吸湿による重量変化を測定することで行った。この結果に基づき、繊維シートの吸湿率を $\{(繊維シートの吸湿重量)/(繊維シートの乾燥重量)\}-1$ と定義して算出した。なお、恒温恒湿器内の温湿度は、高湿度条件を 30°C、90%RH とし、低湿度条件を 54°C、24%RH とした。これらの条件は、沖縄本島の温湿度に基づき、腐食促進試験として提案された定露点型サイクル⁶⁾を参考とし、露点温度 28°C 環境下の温度と相対湿度の関係から決定した。

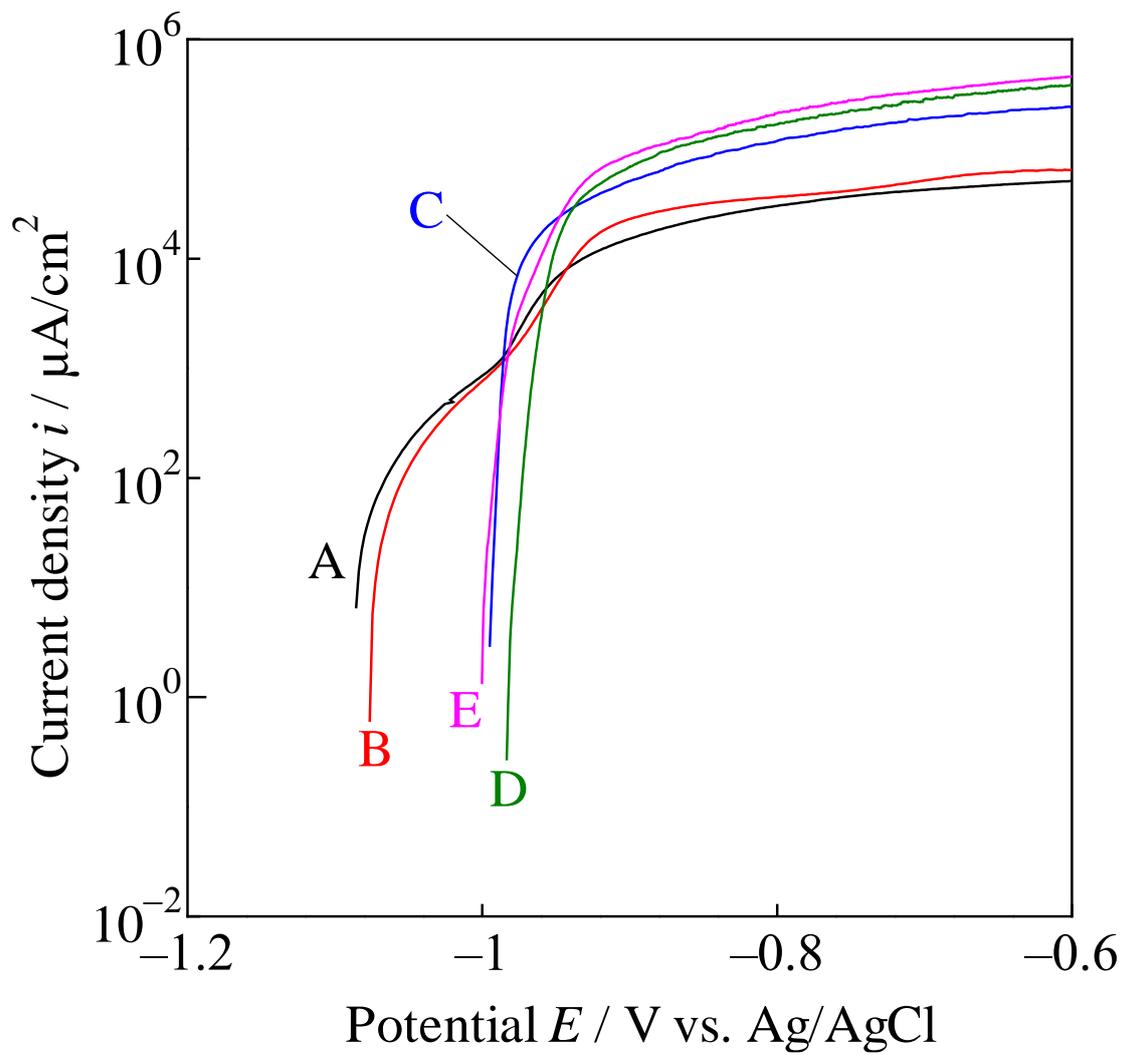


図 3.3 26.4mass%NaCl 水溶液中における多孔質板のアノード分極曲線

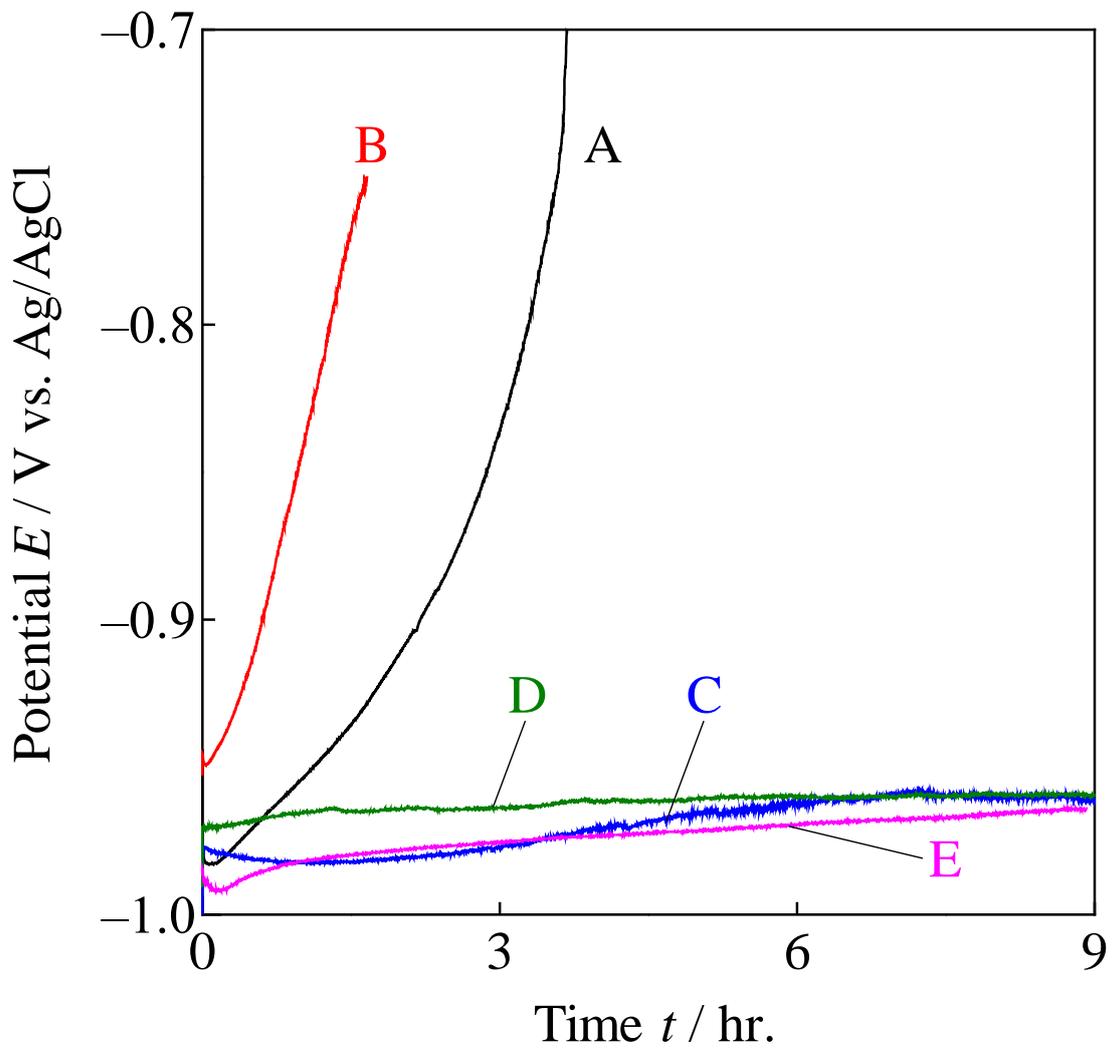


図 3.4 26.4mass%NaCl 水溶液中における $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 保持時の電位の経時性

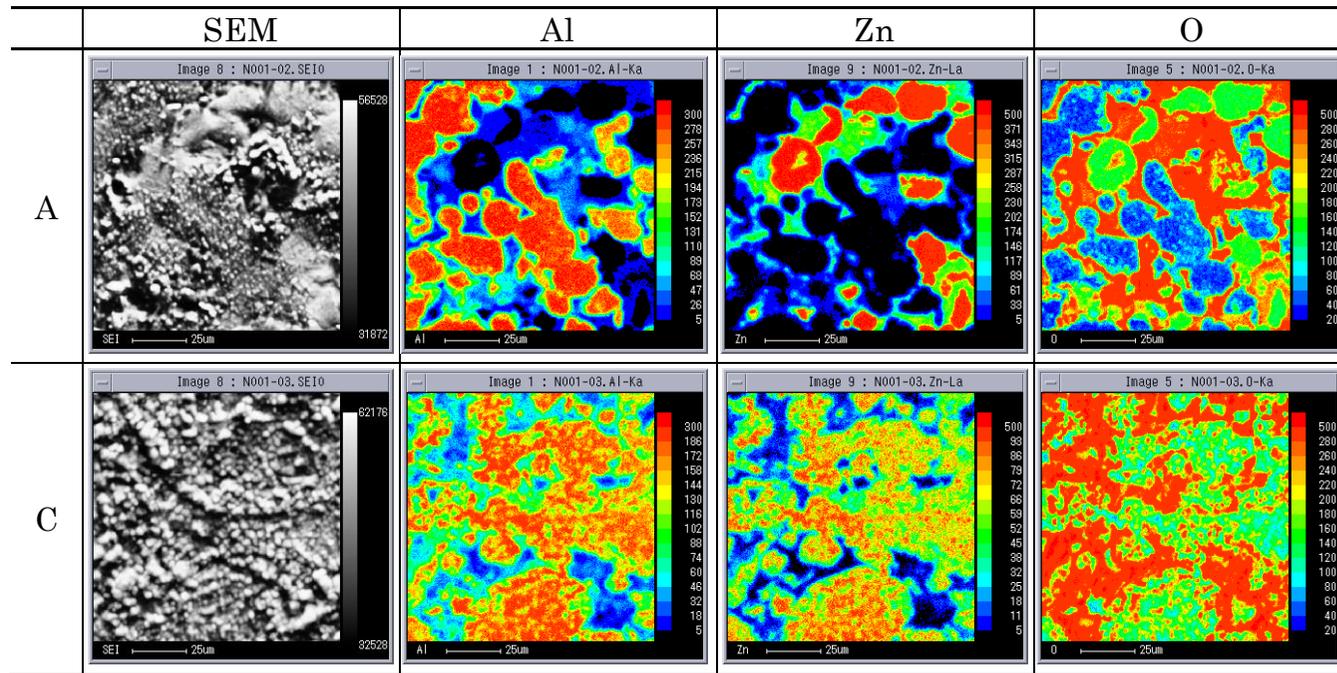
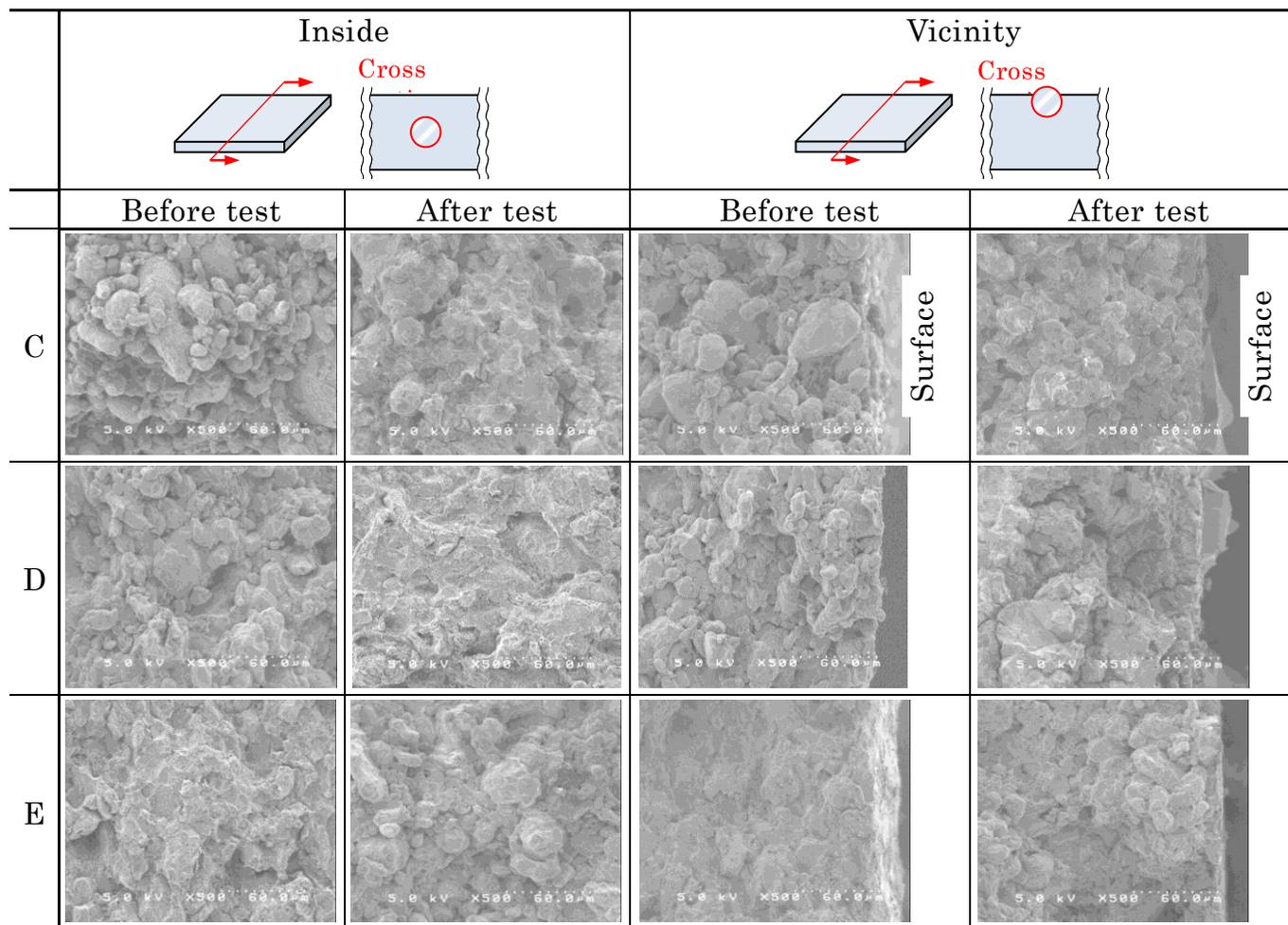


図 3.5 定電位試験後の多孔質板の断面 SEM 像および EPMA による面分析結果



Anode C (Porosity:30%) Anode D (Porosity:10%) Anode E (Porosity:1%)

図 3.6 気孔率の異なる 80%Al-20%Zn 合金粉多孔質板の定電流保持試験後の断面 SEM 像

耐乾燥性の試験には、吸湿性試験と同様の寸法の繊維シートを用いた。この繊維シートの耐乾燥性は、イオン交換水を吸水させた繊維シートを 40° C の熱風乾燥状態で保持し、その状態の保水率の経時変化で評価した。保水率は、{(繊維シートの保水重量)/(繊維シートの乾燥重量)}-1 と定義することで算出した。

導電性試験は、**図 3.7** に示す測定方法により、犠牲陽極材の腐食電流を測定した。また、繊維シートの含水量と腐食電流の相関を評価することで、本技術の乾燥に対する繊維シートの導通性能を評価した。本測定は鋼板、繊維シート、Zn 板（犠牲陽極材）の順に上に重ね、Zn 板の上面、鋼板の下面にアルミ箔を介して無抵抗電流計を接続することで電流を測定した。また、アクリル板（重量：300g）を Zn 板上面に載せることで、Zn 板の表面に等分布荷重を作用させた。鋼板にはブラスト処理（ISO Sa2.5）した JIS G3106 SM490A 普通鋼板（150×70×9mm）を用いた。その化学成分を**表 3.3** に示す。犠牲陽極材と繊維シートは、66×66mm の同寸法とした。電解液には 0.1mass%NaCl 水溶液を用いた。試験時間は 6 時間とし、Zn 板の腐食電流は 10 分ごとに測定した。また、試験開始時および終了時における繊維シートの含水量を電子天びんで測定した。

吸水性の評価結果を**図 3.8** に示す。吸上げ長は繊維シート b（多孔質繊維）、a（架橋型繊維）、c（超吸水性繊維）、d（レーヨン）の順に増加している。また、初期の吸い上げ速度に関しても同様の関係にある。b の高い吸水性は、多孔質繊維の毛細管現象によるためと考えられる。したがって、室内環境では b が水分を急速に吸水・保持する機能に期待できると言える。

吸湿率の経時性を**図 3.9** に示す。**図 3.9(a)**と**図 3.9(b)**に示すように、温湿度によらず、a の吸湿性が他の繊維シートに比べて優れている。これは架橋型繊維の飽和吸湿率（繊維 1g 当たりが吸湿する水分の重量）が高いためと考えられる。

耐乾燥性の評価結果を**図 3.10** に示す。c の保水率は、他の繊維シートと比べて最も大きくなっている。これは、繊維の膨潤度（繊維 1g 当たりが含有可能な水分の重量）が高いためと考えられる。一方、c 以外では、a および d の保水率の経時性が同様の傾向を示している。b については、a および c と比べて初期保水率は高いが保水率の低下速度が大きくなっている。これは多孔質繊維の比表面積が大きいためと考えられる。

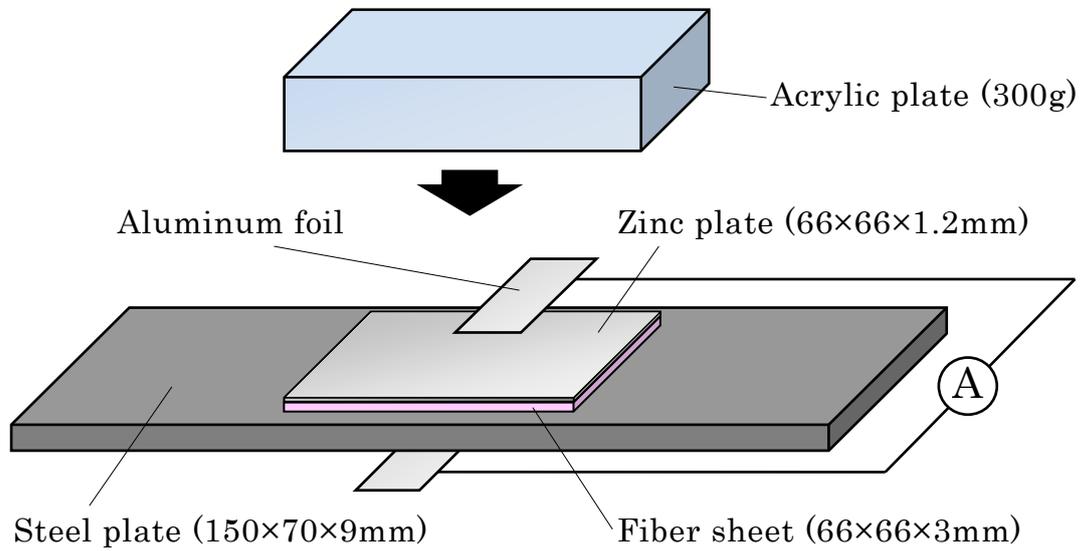


図 3.7 繊維シートの導通特性の評価方法

表 3.3 試験に供した鋼板(JIS G 3106 SM490A) の化学組成 (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.16	0.14	0.69	0.013	0.004	0.01	0.02	0.02

繊維シートの保水時の導通特性を評価するために、Zn 板の腐食電流密度 i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の経時性を図 3.11 に示す。また、繊維シートの含水量、減少量および蒸発率を表 3.4 に示す。腐食電流密度 i は腐食電流を Zn 板と繊維シートの見掛けの接触面積で除すことで算出した。各繊維シートを流れる i は経過時間とともに徐々に低下している。また、表 3.4 に示すように、繊維シート中の水分も減少する傾向にある。したがって i の低下は、吸水された電解液量の減少にともない電気抵抗が増加するためと考えられる。一方、 d については、繊維の保水が十分であるにも関わらず、腐食電流密度 i は初期段階で著しく低下している。これらの i の傾向の違いは、繊維構造の影響によるものと考えられる。以上の結果から、繊維シート a, b, c については、本技術で必要とされる保水時に安定した導通特性を有すると言える。

前述したように、繊維シート a は吸湿性、b は吸い上げ速度、c は耐乾燥性に高い性能を有している。また、保水時の導通特性については、いずれの繊維シートも高い性能を有している。しかし、繊維シート c は吸水された水分が拡散しにくい特性が試験で確認された。これは、図 3.8 に示す吸水性評価にも表れている。したがって、繊維シート c では実環境で想定される乾湿の繰返しに対し、吸水した水分の拡散性が劣るため、犠牲陽極による腐食電流の導通に支障が生じる可能性があると考えられる。以上から、本章における大気暴露試験には、繊維シート a と b を用いることとした。

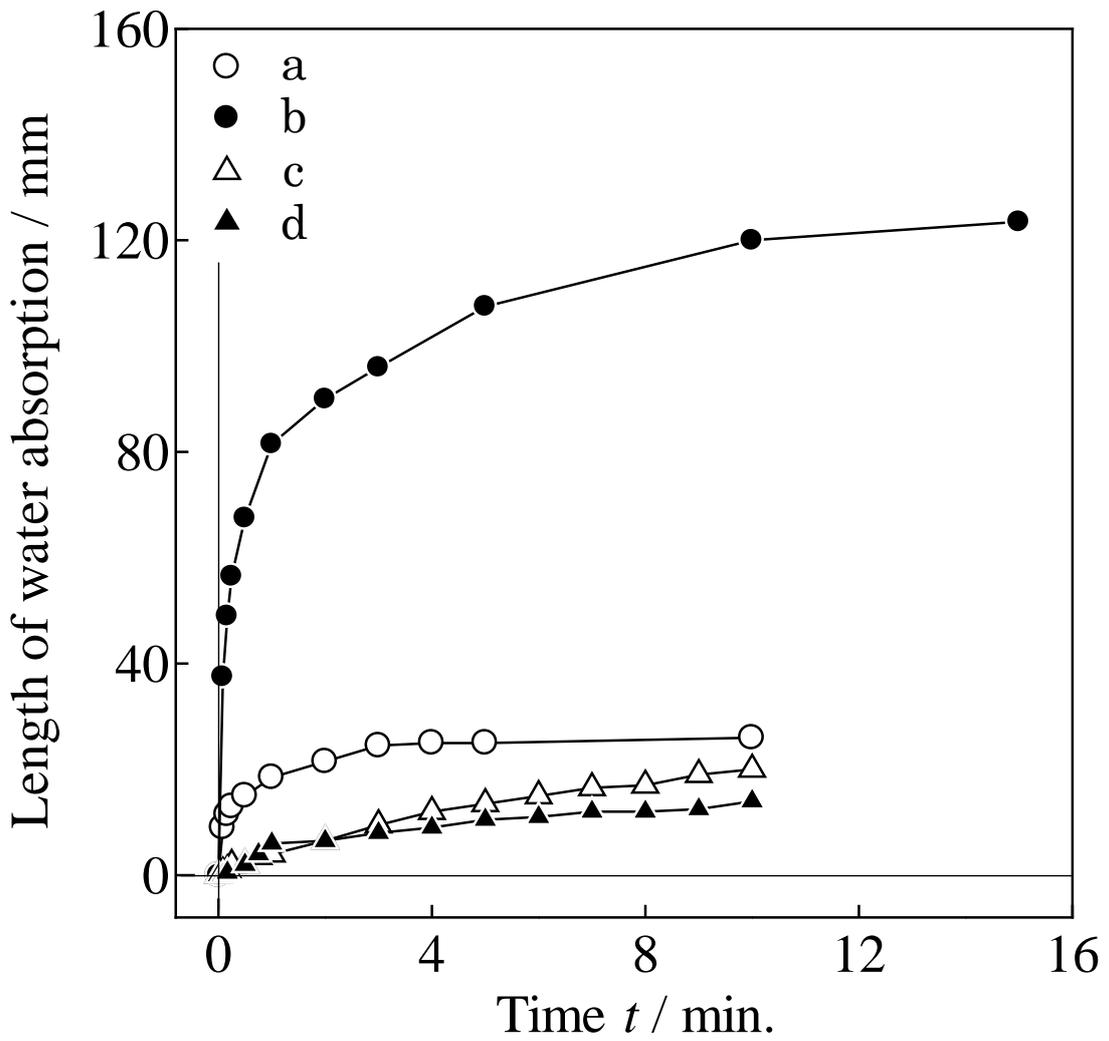


図 3.8 繊維シートの吸水性の試験結果

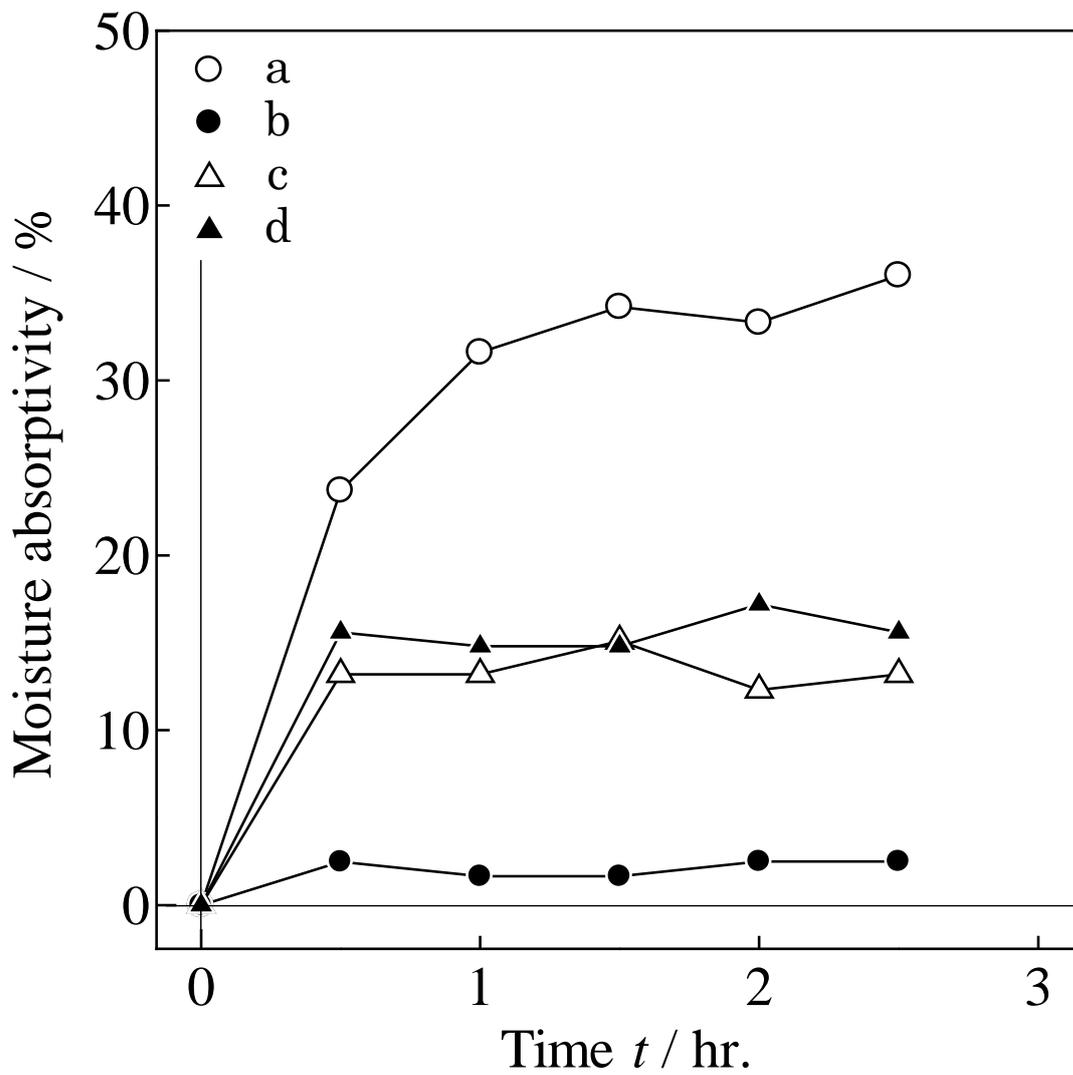


図 3.9(a) 繊維シートの吸湿率の試験結果 (30°C, RH90%)

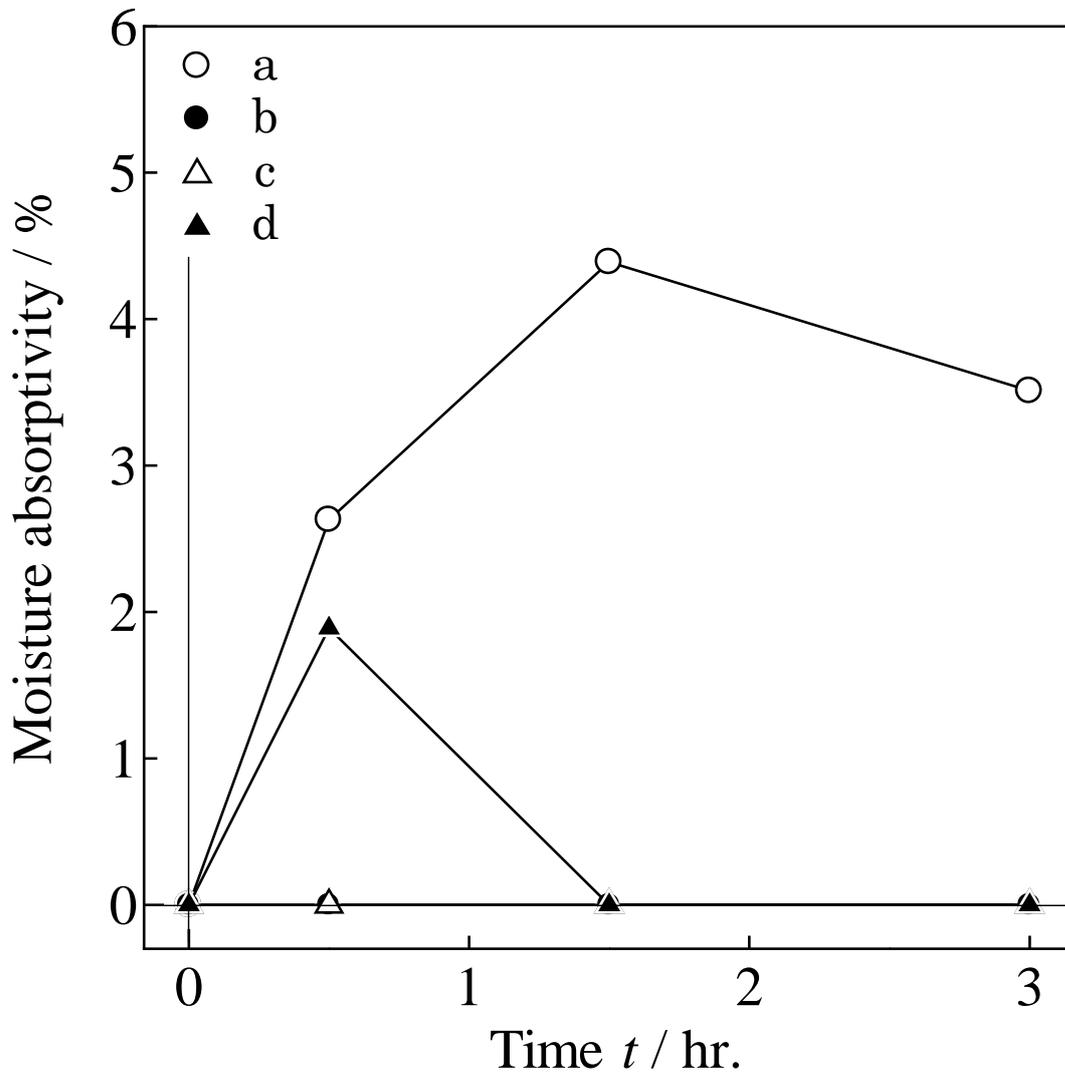


図 3.9(b) 繊維シートの吸湿率の試験結果 (54°C, RH24%)

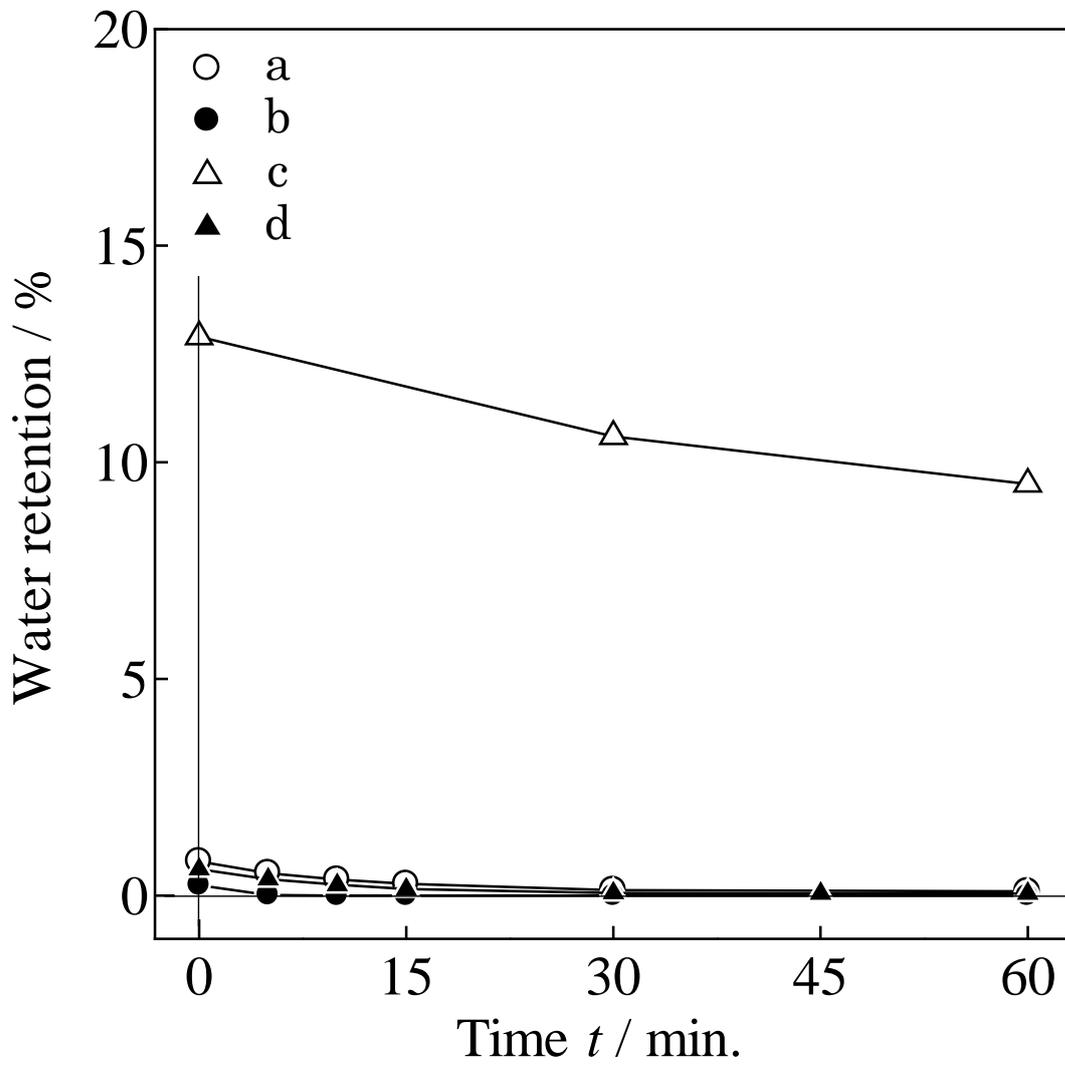


図 3.10(a) 繊維シートの耐乾燥性の試験結果 (全シートを含む)

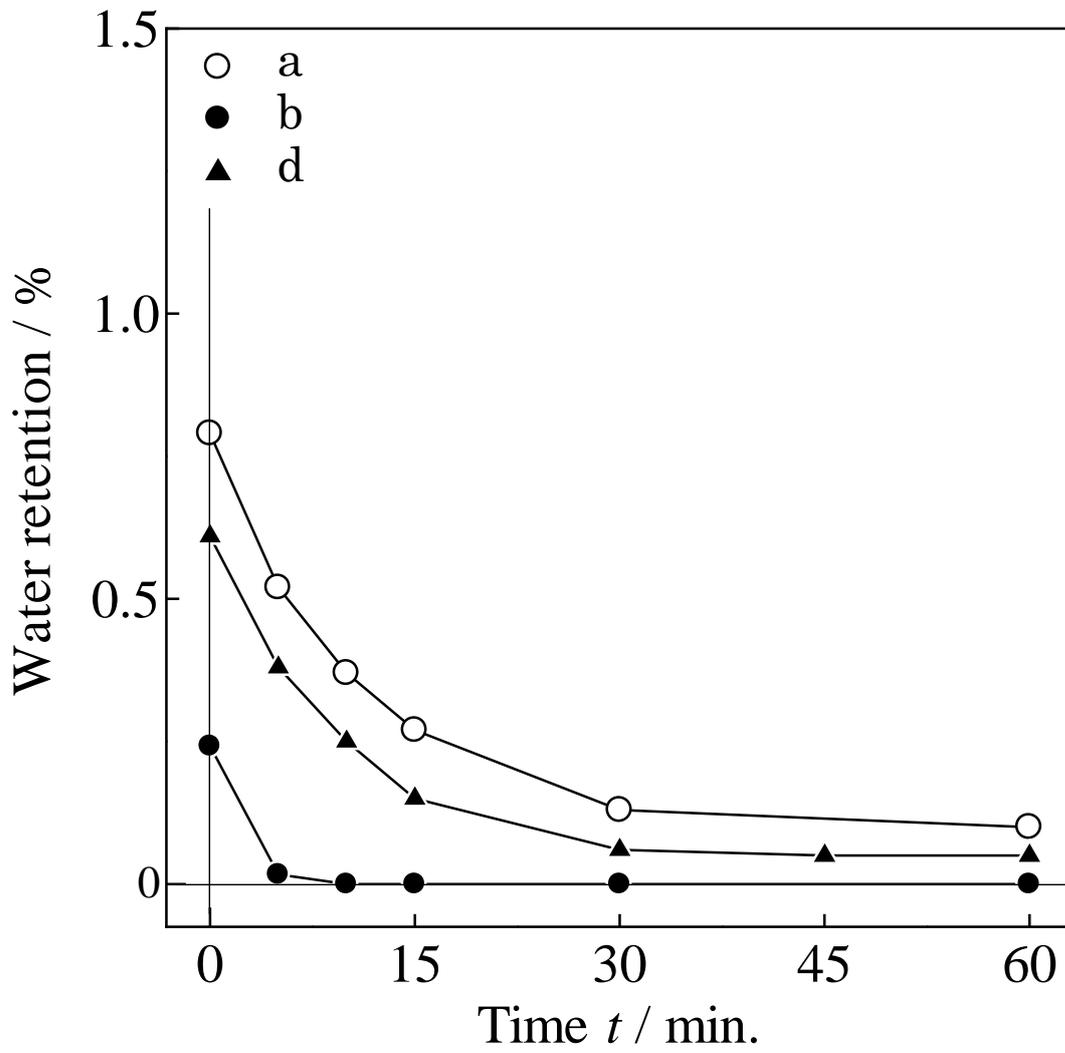


図 3.10(b) 繊維シートの耐乾燥性の試験結果 (シート C を除く)

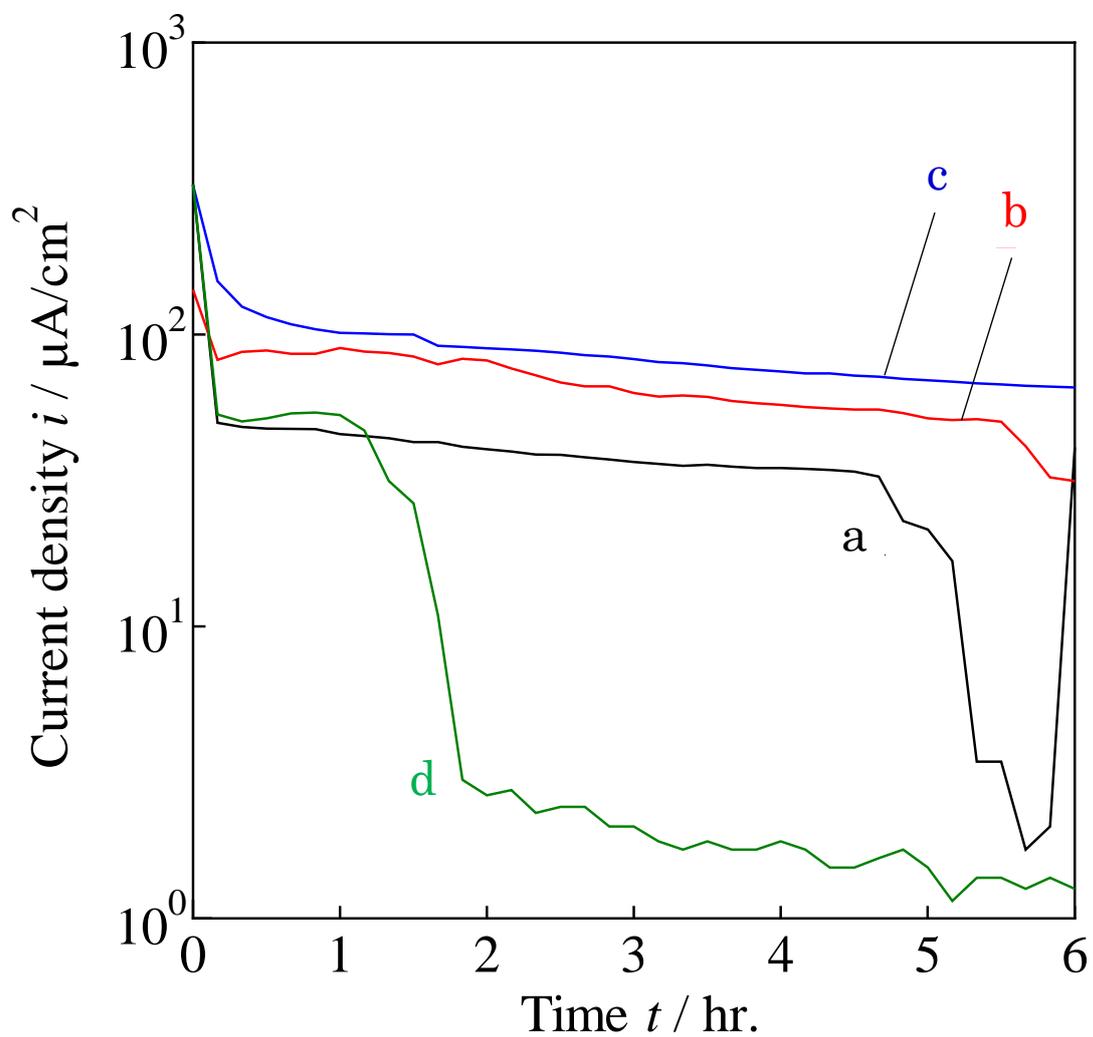


図 3.11 繊維シートの保水時の導通特性の試験結果

表 3.4 導通特性試験時の各繊維シートの吸水量および乾燥量

	a	b	c	d
Water content (g)	10.2	7.59	20.4	13.5
Water loss (g)	1.72	1.05	1.52	1.85
Evaporativity (%)	16.9	13.8	7.50	13.7

3. 4 大気暴露試験

3. 4. 1 多孔質板の組成が大気環境下で防食性能に及ぼす影響

多孔質板の材料・配合および気孔率が本防食技術の大気環境下における犠牲陽極効果に及ぼす影響を評価した。試験体にはブラスト処理 (ISO Sa2.5) した板厚 9mm の普通鋼板 (JIS G3106 SM400A) を用いた。この鋼板の化学成分を表 3.5 に示す。陽極材には多孔質板 B から E の 4 種類、吸水材には繊維シート A を用いた。試験体の形状・寸法および構成を図 3.12 に示す。多孔質板には円孔 ($\phi 10$) をあけ、鋼板、多孔質板および繊維シートを PEEK 樹脂ボルトで固定した。多孔質板と鋼板は導線により電氣的に接続した。また、多孔質板の対空面以外からの吸水を防止するため、この面以外をシリコン樹脂でシーリングした。この処理により吸水経路を多孔質板の対空面のみに限定した。

本試験は降雨の影響を受ける九州大学伊都キャンパス構内 (Lat.33° 35' N, Long.130° 12' E) で実施した。試験期間は 2010/10/28~11/15 の約 2 週間とした。試験期間における暴露地点の温度 T ($^{\circ}\text{C}$)、相対湿度 RH (%) および降水量 P (mm) の平均値を表 3.6 に示す。試験体は対空面の滞水を防止するため、水平に対して 5° 南側に傾けて設置した。

犠牲陽極効果を定量評価するために、鋼板と多孔質板の間に生じる電流を 10 分ごとに測定した。また、試験体の対象面 (対空面) の腐食環境、およびその腐食環境と犠牲陽極効果の相関性を評価するため、Zn/Ag 対の ACM 型腐食センサ (出力: 0.1nA~100mA) (以下、ACM センサ) を用い、その出力を 10 分ごとに測定した。さらに、温湿度センサを用い、暴露地点の温湿度を 30 分ごとに記録した。

大気暴露後の試験体の表面状態を図 3.13 に示す。多孔質板 E を設置した以外の鋼板表面は腐食が発生していない。したがって、多孔質板の気孔率と防食性能は関連し、10%以上の気孔率によって安定した吸水経路を確保できると言える。

暴露試験体の防食電流密度 i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)、気温 T (K)、相対湿度 RH (%) および降水量 P (mm) の経時性の例を図 3.14 に示す。なお、温湿度の図中の横帯は、濡れ時間 (ISO 9223 ($T \geq 0^{\circ}\text{C}$ で $\text{RH} \geq 80\% \text{RH}$ となる時間)) を示している。また、降水量は気象庁のデータであり、降水量が 0.5mm/hr.以上についてのみ数値を示した。気孔率が 30%の多孔質板 B と C の電流波形は、ほぼ同様な傾向を示してい

るが、気孔率が 10%の D と 1%の E の電流波形とは大きく異なっている。図 3.14 では、気温 T と相対湿度 RH が相反した変動をとることが示されている。言い換えれば、昼間の気温上昇とともに相対湿度が低下し、夜間の気温低下とともに相対湿度が上昇する 1 日の環境変化である。ここで、多孔質板 B と C の電流波形は相対湿度の波形に近い経時性を示し、多孔質板 D と E の電流波形は気温の波形に近い経時性を示している。このことから、気孔率の大きい B と C では、大気中の湿度変化が多孔質板の気孔を通じて繊維シートに伝わることで、湿度に応じた防食電流を発生するのに対し、気孔率の小さい D と E では、気温の上昇に伴う腐食速度の増加に応じた防食電流を発生している。つまり、反応に使用される水分は大気からではなく繊維シートから供給されていると考えられる。したがって、D と E は多孔質板を介した外部からの水分供給能力が十分ではないことから、想定する防食メカニズムが機能するためには、多孔質板には 30%程度の気孔率が必要であると言える。

試験期間における試験体の腐食電流の総電気量 Q (C) を図 3.15 に示す。多孔質板の気孔率が大きいほど Q が増加する傾向がある。図 3.13 に示すとおり、気孔率が 1%の E を除いて鋼板を良好に防食できていることから、試験結果によれば、多孔質板の気孔率は 10%以上あれば犠牲陽極は機能すると言える。しかし、防食電流の推移からは、気孔率 10%の多孔質板では想定とは異なるメカニズムが機能している可能性もあり、気孔率は 30%程度が安全側の指標になると考えられる。

また、気孔率が 30%の B と C については、これまでの検討と同様に混合粉の B の電気量が合金粉の C に比べて大きくなっていることが確認できた。

表 3.5 大気暴露試験に使用した鋼板(JIS G 3106 SM400A)の化学組成 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.16	0.08	0.71	0.019	0.009	0.03	0.06	0.03

表 3.6 暴露試験期間中の気象データ（九州大学：2010/10/28~2010/11/15）

Temperature	Relative humidity	Precipitation
$T(^{\circ}\text{C})$	$RH(\%)$	$P(\text{mm})$
14.0	63	1,865

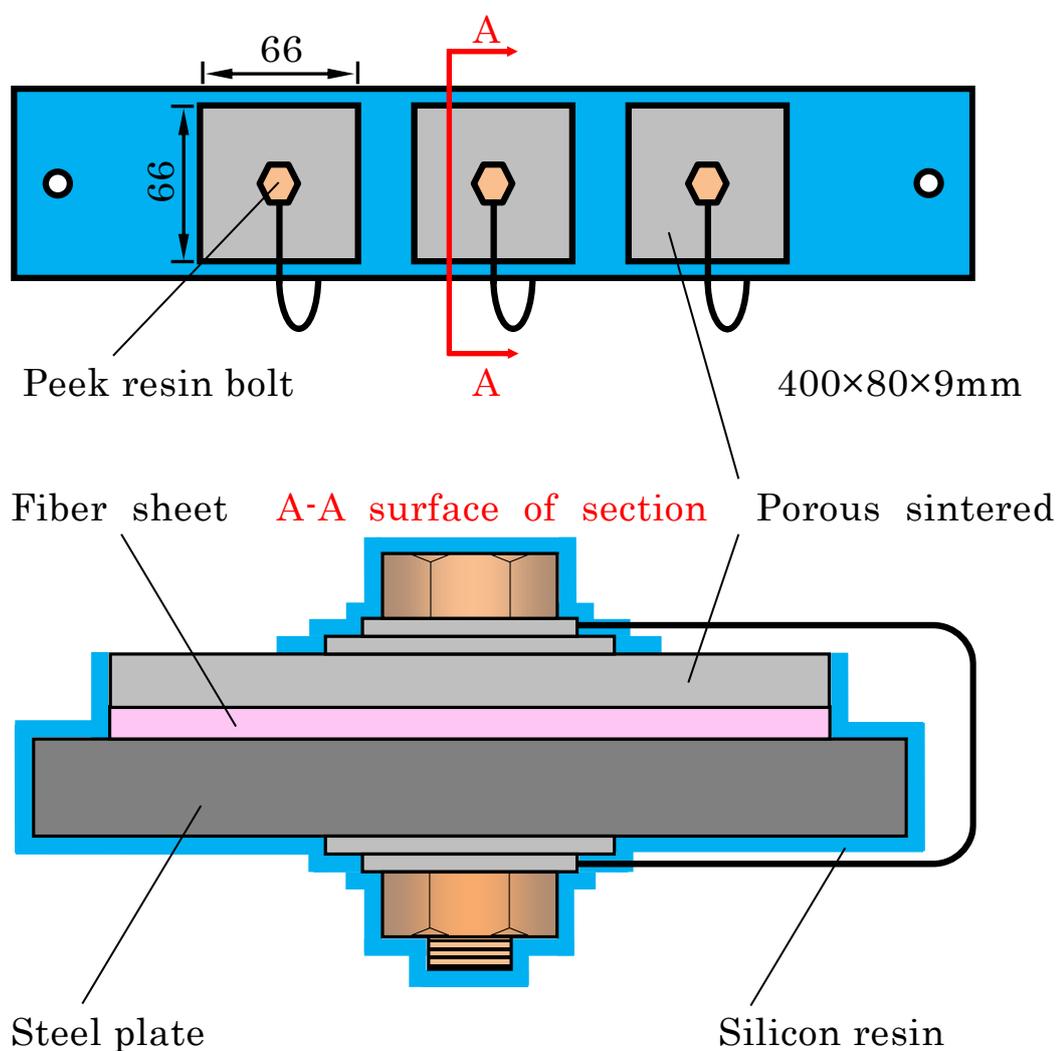


図 3.12 大気暴露試験体の構造

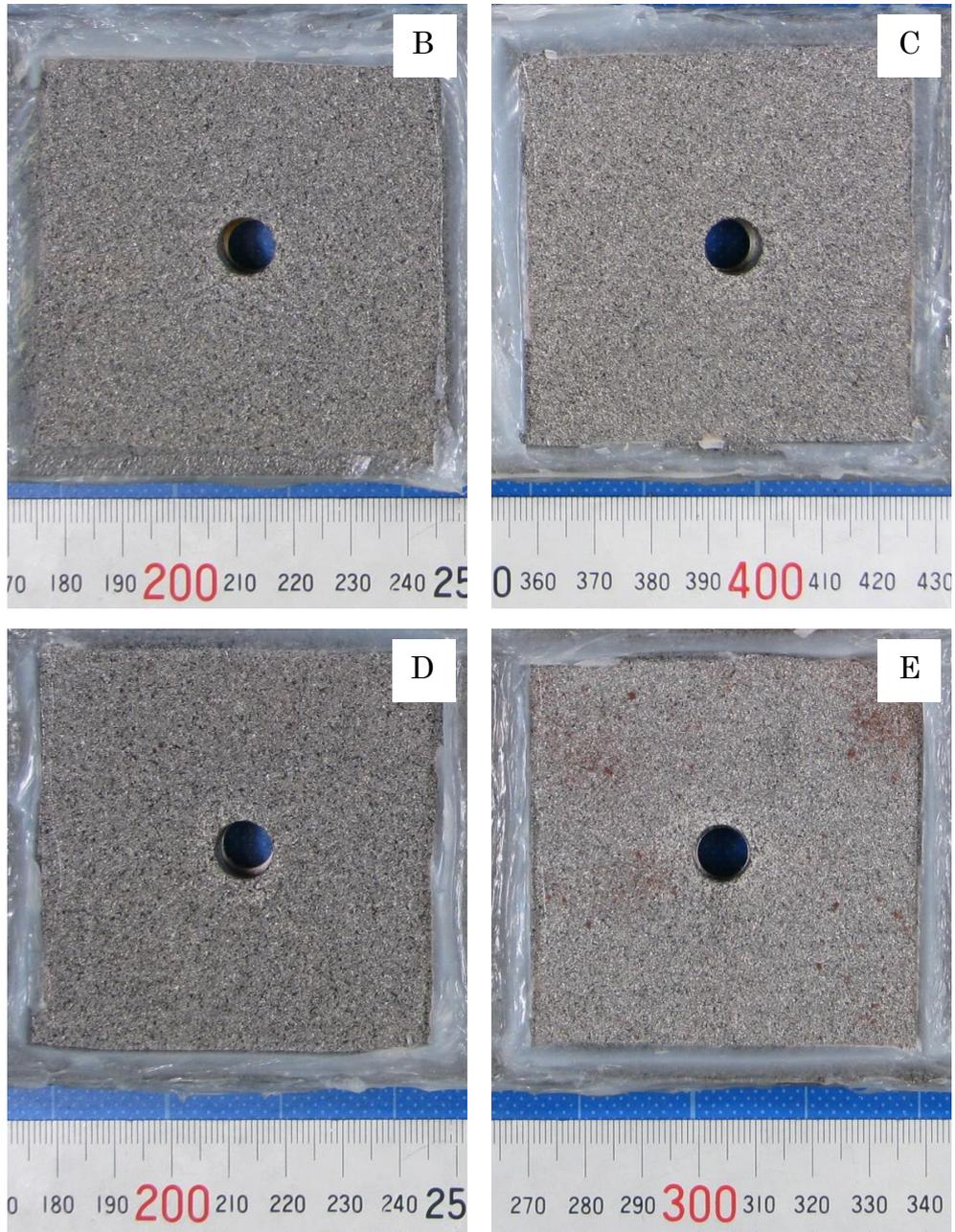


図 3.13 大気暴露試験後の試験体鋼板の表面状態

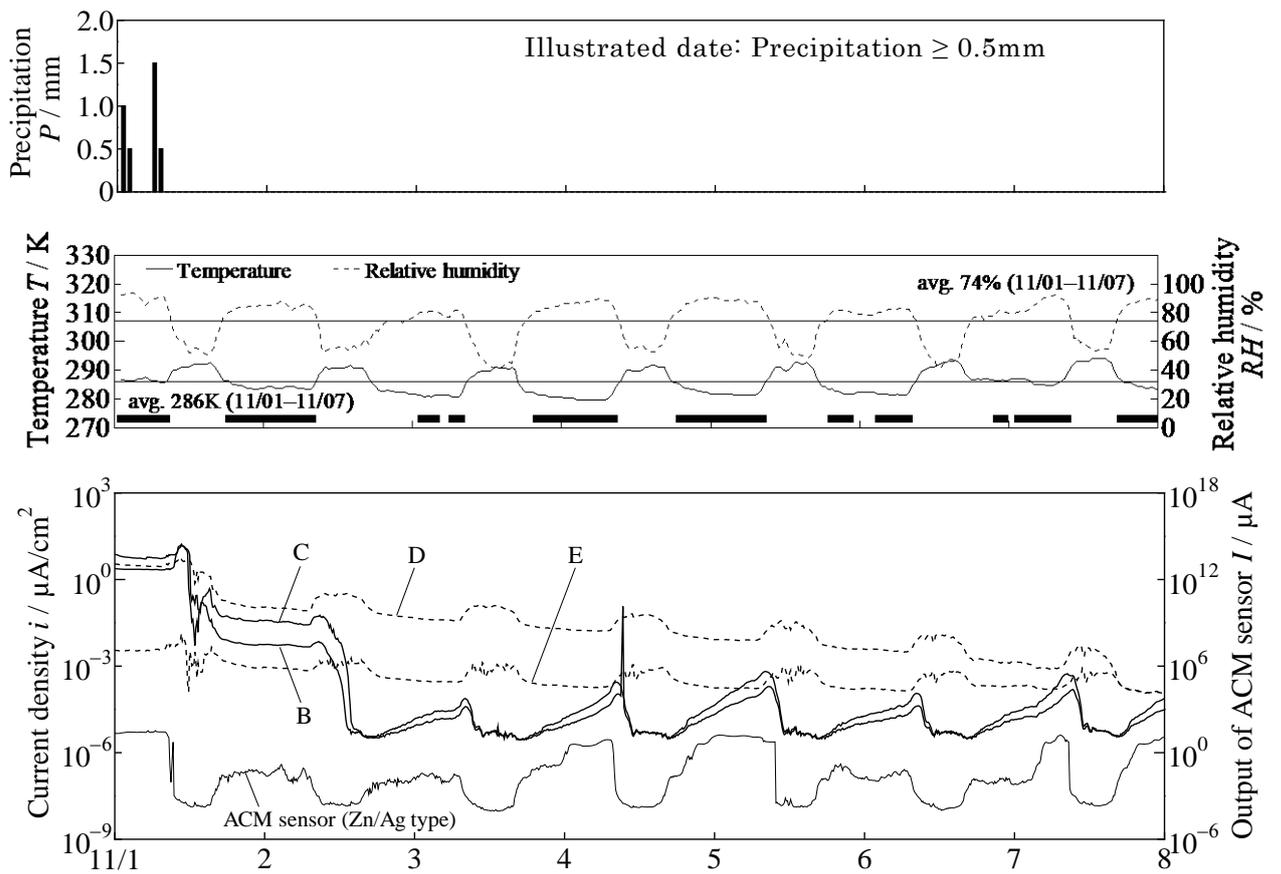


図 3.14 大気暴露試験体の腐食電流および気象条件の経時性

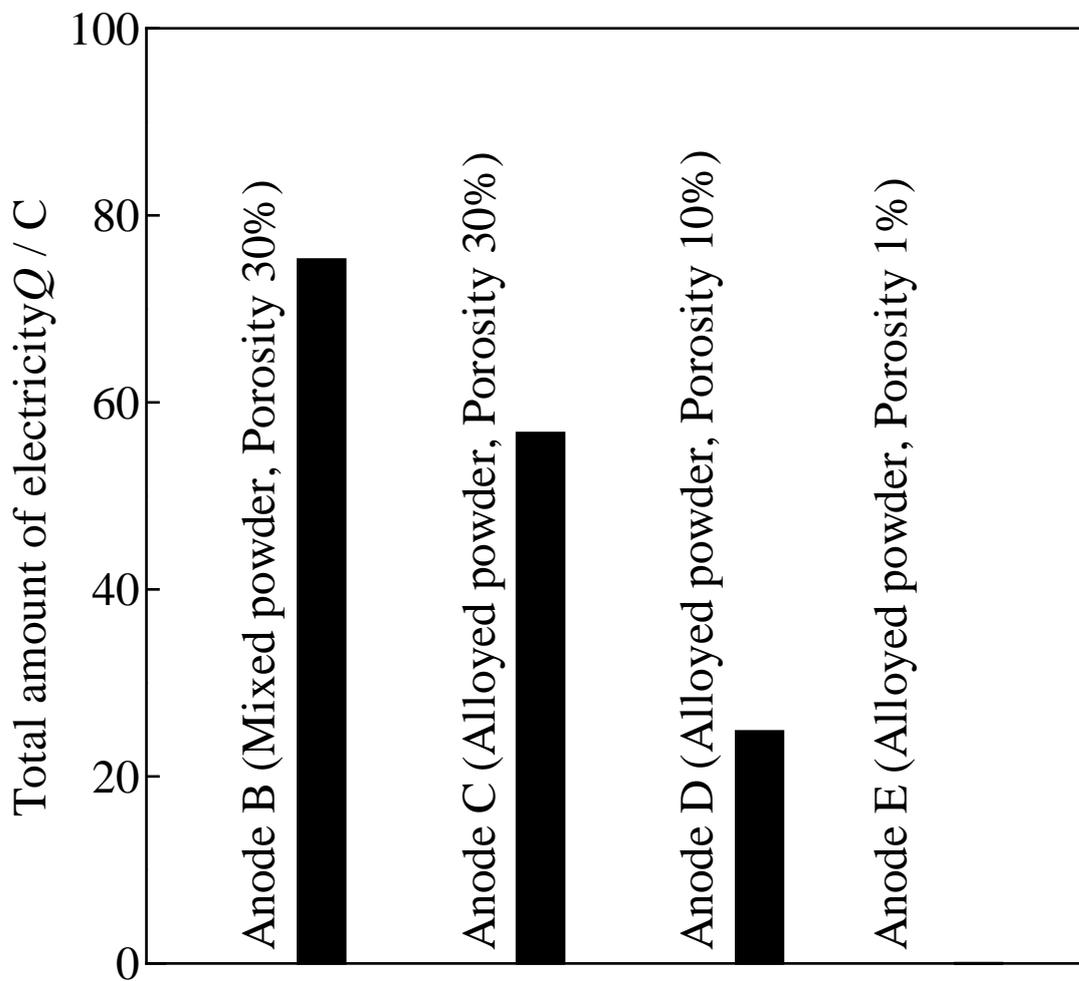


図 3.15 試験期間における大気暴露試験体の腐食電流の総電気量

3. 4. 2 繊維シートの繊維組成が大気環境下で防食性能に及ぼす影響

ここでは、繊維シートの特性が大気犠牲陽極防食効果に及ぼす影響を検討する。試験体には 3.4.1 項と同様の化学成分を有する板厚 9mm の普通鋼板 (JIS G3106 SM400A) を使用した。陽極材には多孔質板 A, B, C の 3 種類, 吸水材には繊維シート a と b を用いた。試験体の形状・寸法および構成を図 3.16 に示す。同種の 3 枚の多孔質板に $\phi 10$ の円孔をあけ、鋼板, 多孔質板, 鋼板と同寸法の繊維シートを PEEK 樹脂ボルトで固定した。なお、繊維シートの紫外線劣化に配慮して、繊維シートの対空面のみメッシュシートを設置した。多孔質板と鋼板は、導線により電氣的に接続した。試験体の対空面のみを対象とするため、試験体の側面と対地面はシリコーン樹脂でシーリングした。

本試験は降雨と飛来海塩の影響を受ける琉球大学千原キャンパス構内 (Lat.26° 15' N, Long.127° 46' E) で実施した。暴露期間は、2009/10/25～4/8 の約 6 カ月間、腐食電流の測定期間は 2009/11/21～4/8 の約 5 カ月間とした。試験期間の暴露地点の気温 T (°C), 相対湿度 RH (%), 降水量 P (mm) の平均値を表 3.7 に示す。試験体は 3.4.1 項と同様に、水平に対して 5° 南側に傾けて設置した。また、3.4.1 項と同様な方法で ACM センサと温湿度センサを用いて腐食環境をモニタリングすることで、腐食環境が犠牲陽極効果に及ぼす影響を定量評価した。

表 3.7 暴露地点の気象データ

Temperature T (°C)	Relative humidity RH (%)	Precipitation P (mm)	Airborne salt w (mdd)
23.0	72	1,865	0.3

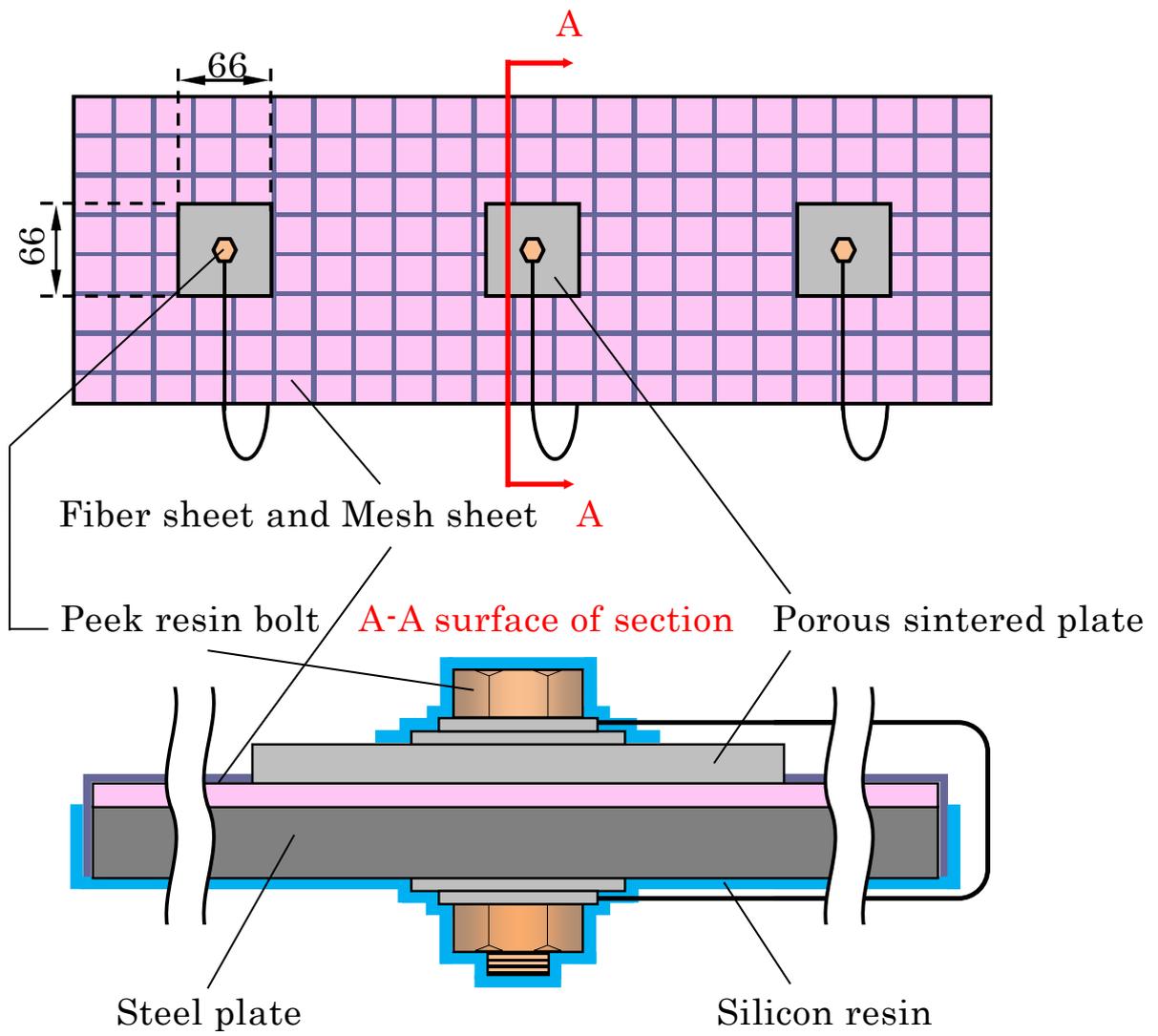


図 3.16 大気暴露試験体の構造

ここでは、多孔質板 C（合金粉，80%Al-20%Zn，気孔率：30%）を用いた場合について示す。繊維シート a と b をそれぞれ設置した試験体の暴露後における腐食状況の例を図 3.17 に示す。図中の実線で囲まれた領域は、多孔質板が鋼板と接触していた領域である。繊維シート a の試験体では、多孔質板の材端から 15mm 程度外側の範囲まで防食されている。図 3.17 の繊維シート a における防食されていない領域(a)と防食された領域(b)の鋼板断面の鋼素地表面近傍の微視的観察からも、(a)では腐食生成物が存在しているが、(b)では腐食生成物が生じていない。この傾向は、多孔質板の種類によらず同様であった。

一方、繊維シート b を用いた試験体では、多孔質板の種類によらず防食効果が得られなかった。また、多孔質板を接触させた領域では、それ以外の領域に比して、 Fe_3O_4 と考えられる黒色の腐食生成物が多く生じる傾向にあった。

暴露後の試験体の防食電流密度 i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)、気温 T (K)、相対湿度 RH (%) および降水量 P (mm) の経時性を図 3.18 に示す。 i の測定結果からも繊維シート b を用いた試験体では、連続的な防食電流の発生が見られないため、犠牲陽極防食が作用していないことが確認できる。

以上の暴露試験結果と 3.3.2 項の室内試験の結果を考慮すると、本試験の腐食環境においては、繊維シート a の耐乾燥性と吸湿性が繊維シート b の吸水性に比べて、有効に作用していると考えられる。

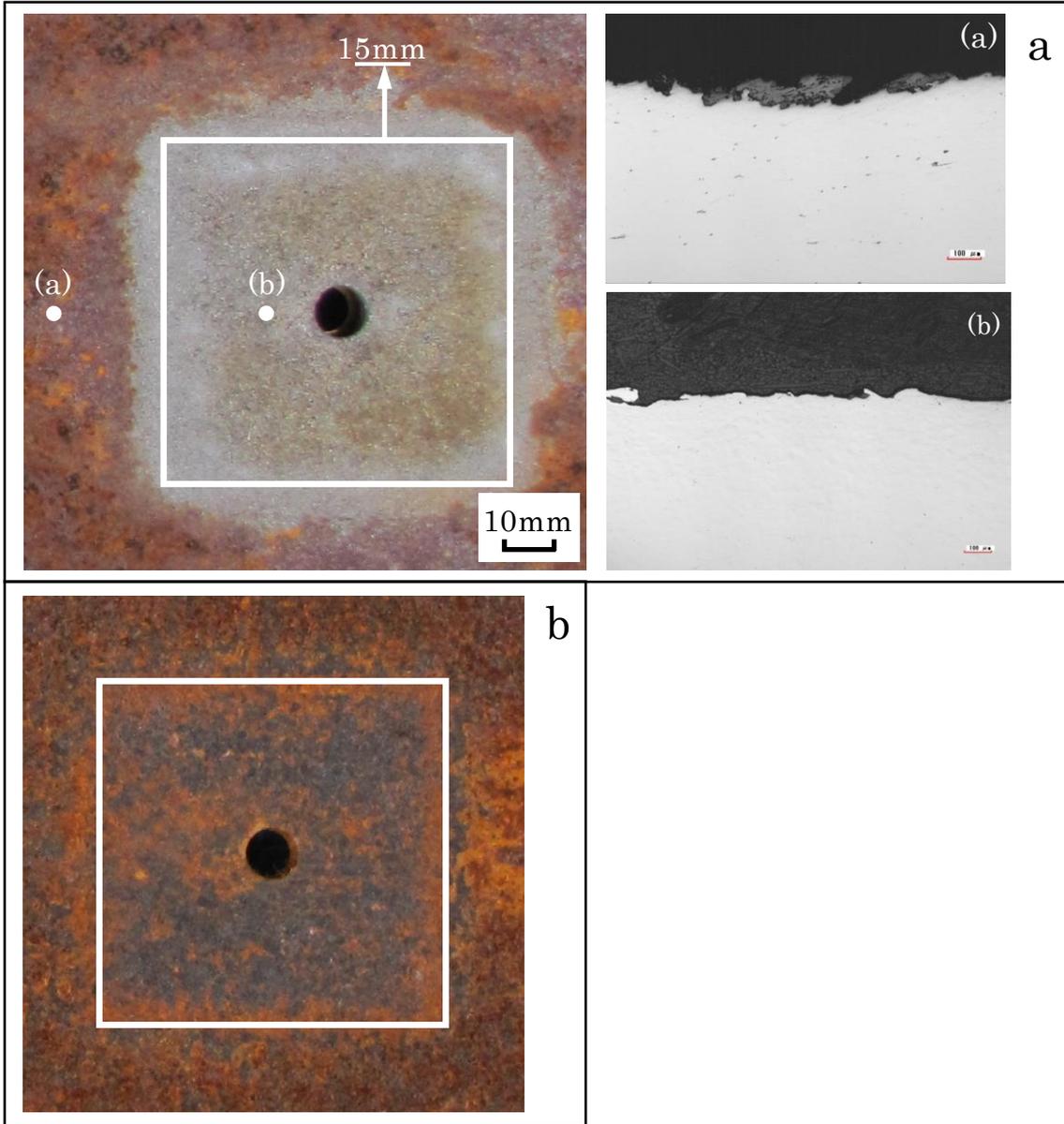


図 3.17 暴露試験後の試験体の腐食状況

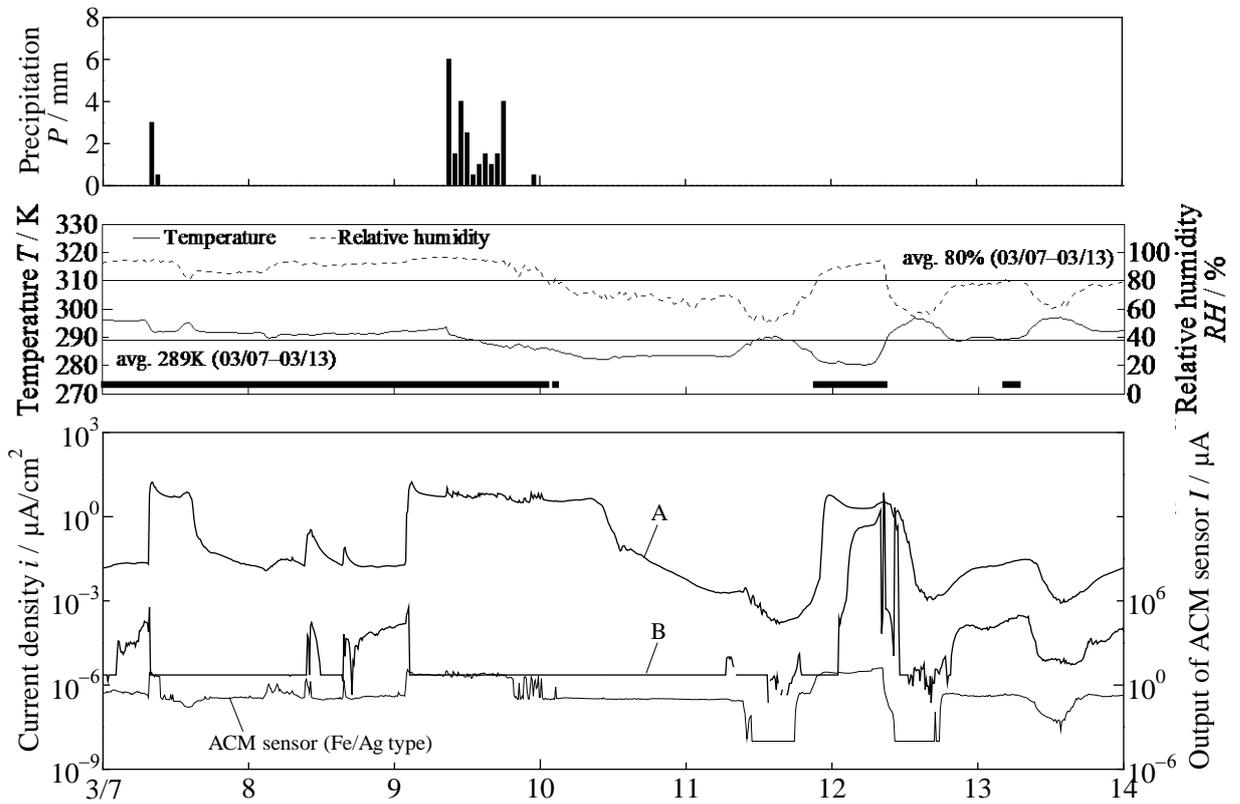


図 3.18 大気暴露試験体の防食電流および気象条件の経時性

3. 5 腐食促進試験

3. 5. 1 試験条件

本防食技術の材料の劣化特性や防食システムの機能低下特性を複合サイクル腐食促進試験により検討した。本試験には大気暴露試験と同様のモデル試験体を用いた。鋼板には室内試験で用いた表 3.3 に示す化学成分を有するものを用いた。本試験体は鋼板 1 枚に対し多孔質板 1 枚と同寸法の繊維シートを用い、断面構成は 3.4.2 項の繊維の大気暴露試験と同様とした。多孔質板には B（混合粉，80%Al-20%Zn，気孔率：30%）および C（合金粉，80%Al-20%Zn，気孔率：30%）を用いた。また、繊維シートには a（架橋型アクリレート繊維）を用いた。

腐食促進試験は、JIS K 5600-7-9 の D サイクルにより腐食性の高い塩分環境で行った。試験体は JIS K 5600 にしたがって、鉛直方向に対して 15°傾けて設置した。なお、劣化サイクルは 300cycles とした。また、0~80cycles, 256~300cycles の試験中には多孔質板の腐食電流を 10 分ごとに測定した。さらに、Fe/Ag 対の ACM センサ（出力：0.1nA~100mA）を試験体と同様の鋼板に貼付して、試験体と同様の角度で試験槽内に設置し、10 分ごとの腐食電流をモニタリングした。

3. 5. 2 高腐食環境下における防食性能の評価

腐食促進試験後の試験体の腐食状況を図 3.19 に示す。多孔質板 B の結果には鋼素地表面近傍の断面画像も示す。D サイクルを用いた腐食試験は、塩水噴霧と乾湿の繰り返しによる腐食性の高い試験であるが、混合粉や合金粉の違いによらず、いずれの多孔質板についても、鋼板はほぼ防食できている。

試験体の防食電流密度 i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の経時性と ACM センサの出力の例を図 3.20 に示す。ACM 出力と i の増減は良く一致していることから、多孔質板を介して、水分が効率良く繊維に取り込まれていると言える。また、サイクルが増加するにしたがって、電流出力の最大値が減少し、電流波形の振幅も減少している。これは、塩水噴霧および乾湿の繰り返しにより析出した塩分が多孔質板の気孔に固着することで、吸湿機能が低下したためと考えられる。また、この塩の固着により、多孔質板の犠牲陽極の反応面積が減少したことが、電流低下の原因として考えられる。

本防食システムの機能低下について、1cycle ごとの総電気量 Q_c (C) を算出し、その変化に基づき検討した。 Q_c と劣化サイクル数の関係を図 3.21 に示す。試験開始から 80cycles までの期間で、いずれの試験体もサイクル数に比して Q_c が減少している。しかし、260~300cycle の期間では、 Q_c はほぼ一定になっている。したがって、JIS K 5600-7-9 の D サイクルの試験環境下では、多孔質板の気孔への塩の固着が防食システムの機能に及ぼす影響は、260cycles 程度で変化しなくなると考えられる。

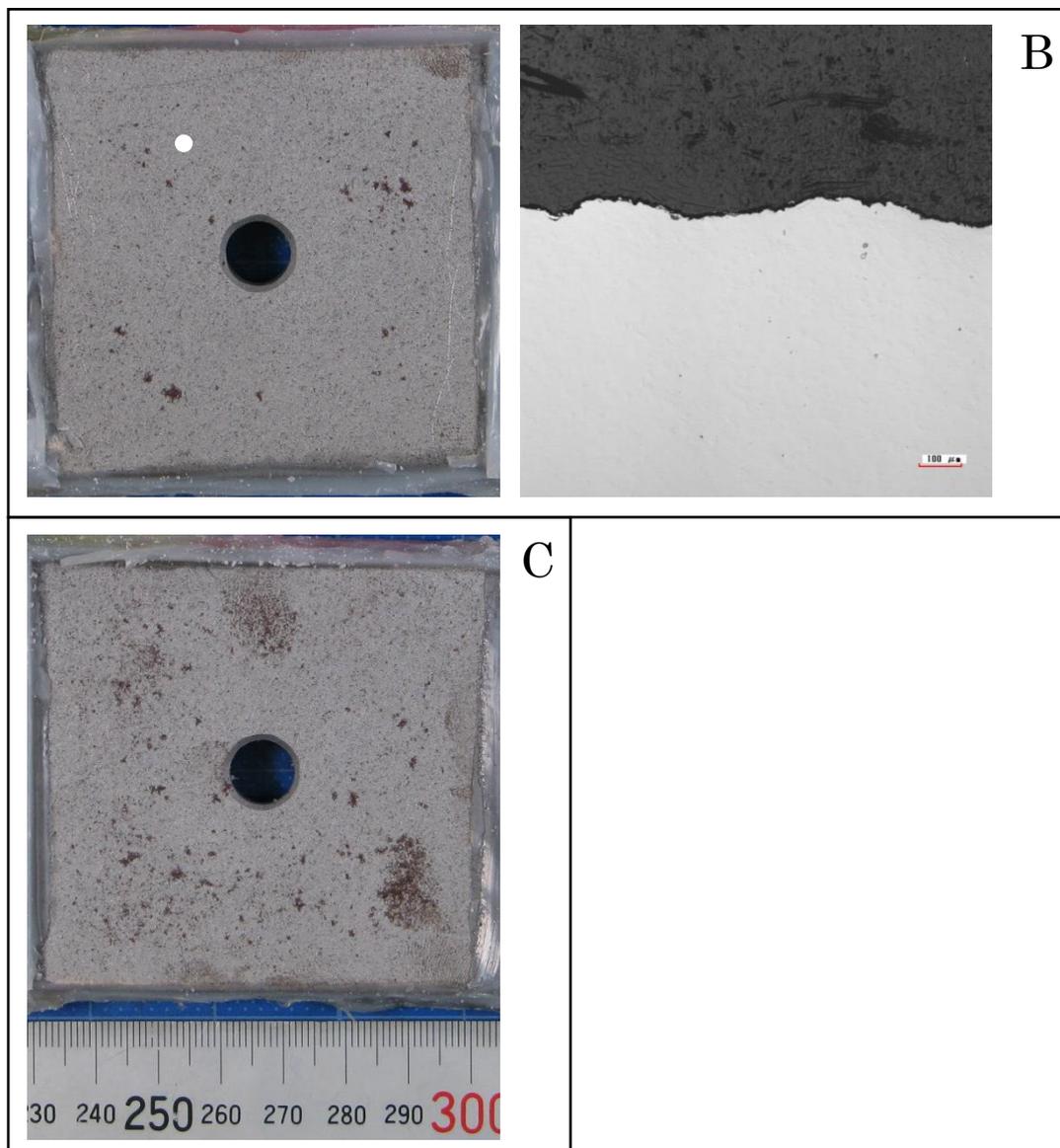
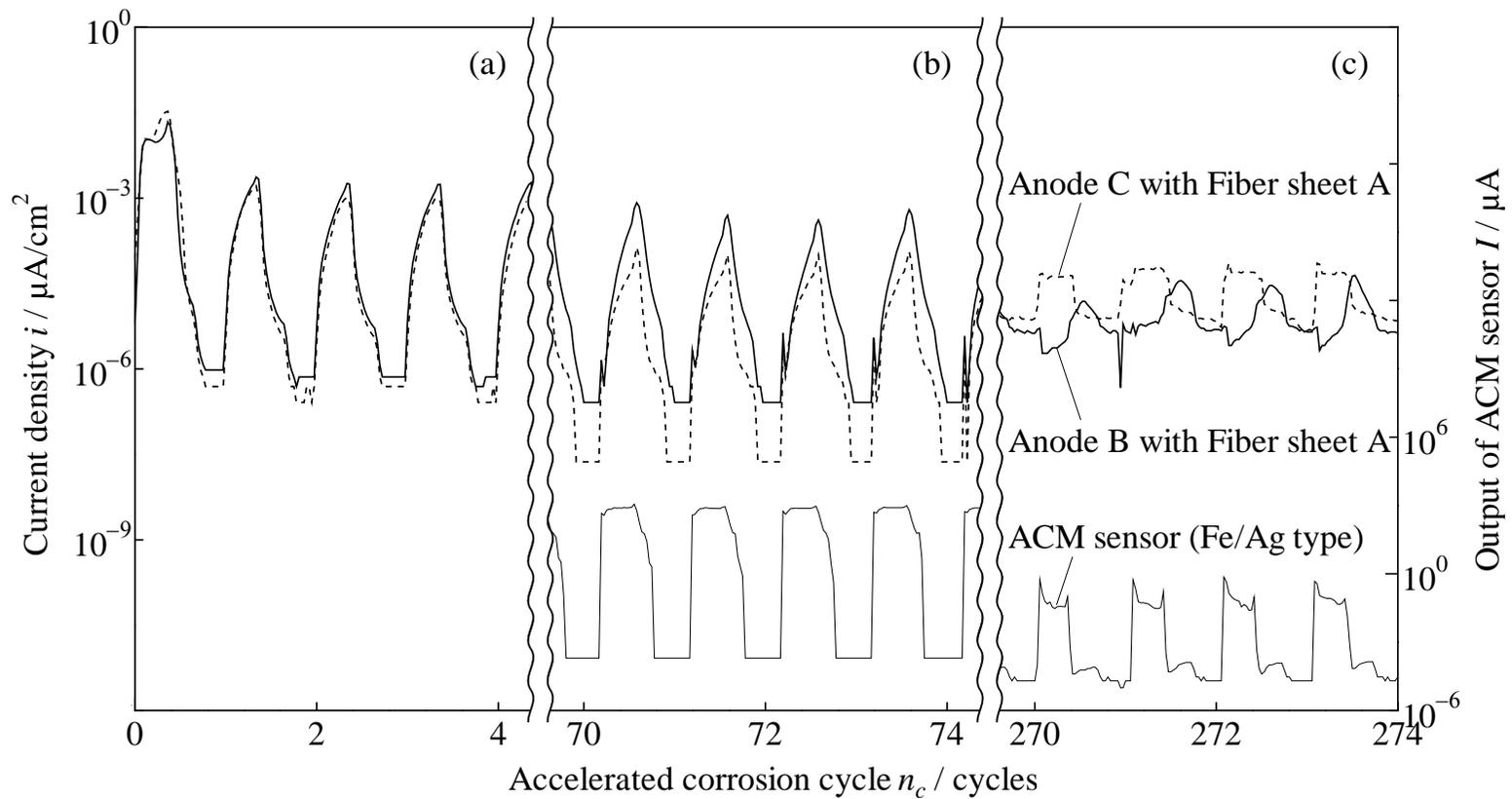
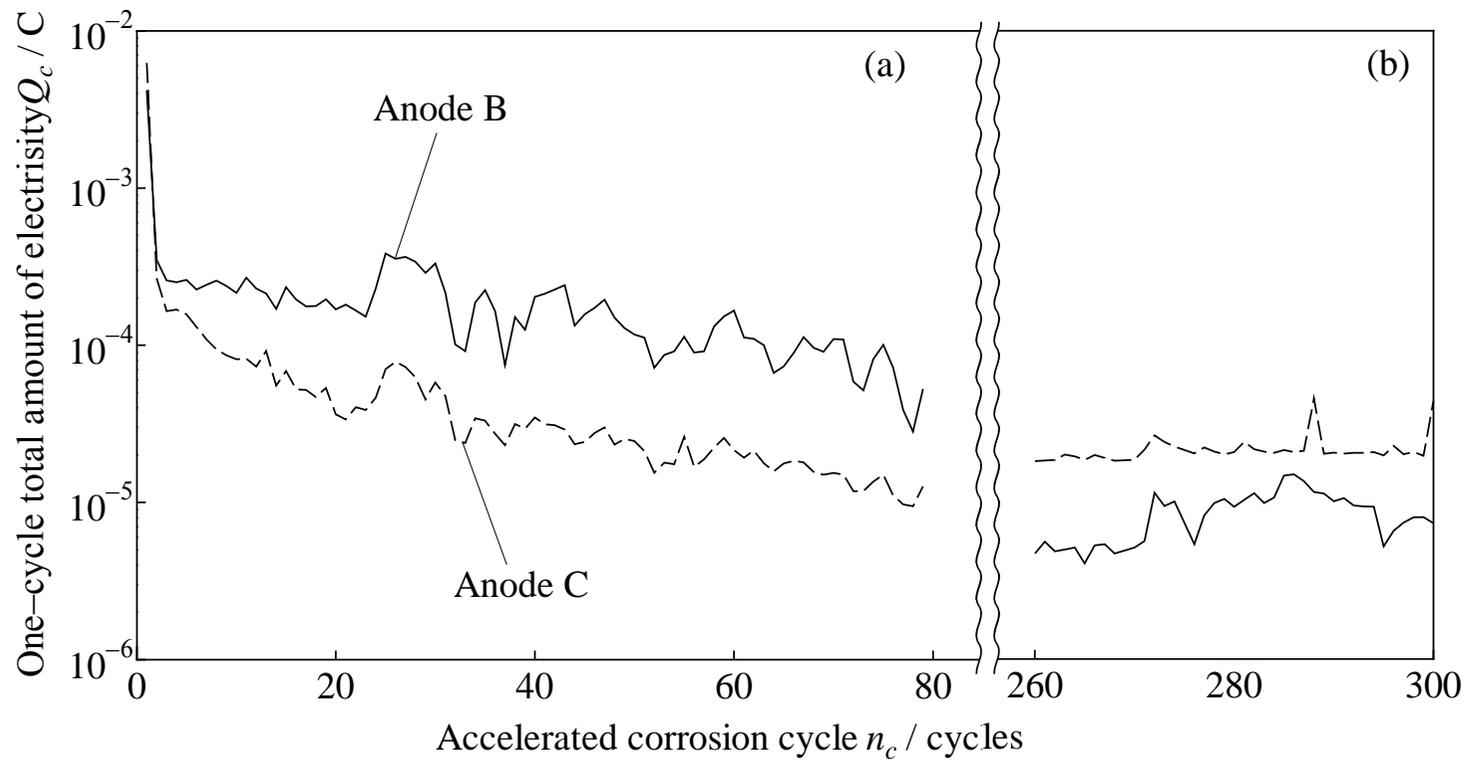


図 3.19 腐食促進試験後の試験体の防食状況



(a) 0 to 4 cycles (b) 70 to 74 cycles (c) 270 to 274 cycles

図 3.20 試験体の腐食電流密度 i と ACM 出力 I の経時性



(a) 0 to 80 cycles (b) 260 to 300 cycles.

図 3.21 1cycle ごとの総電気量 Q_c と劣化サイクルの関係

3. 6 まとめ

第3章では、Al-Zn多孔質焼結板と繊維シートを用いた鋼部材の大気犠牲陽極防食技術に対して、多孔質焼結板と繊維シートの各材料特性が防食効果に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。そのために、多孔質板の電気化学試験と繊維シートの特性評価試験を行い、これらの結果に基づいた大気暴露試験および腐食促進試験を実施した。本章で得られた主な結果を以下に示す。

- (1) Al-Zn混合粉の多孔質板の犠牲陽極効果は、主としてZnに依存する。Al-Zn合金粉の多孔質板は、電極として活性が高く混合粉と比べて安定した反応特性を有する。
- (2) 架橋型アクリレート繊維は吸湿性、多孔質アクリル繊維は水分の吸い上げ速度、超吸水性繊維は耐乾燥性に対して優れた性能を有する。また、導通特性に関しては、全ての繊維が同程度の性能を有する。
- (3) Al-Zn多孔質板は、組成的にはAl-Zn合金粉が優れている。また、微構造的には気孔率を10%以上とすることで防食効果は得られるが、大気からの水分供給を安定的に行うには、30%程度の気孔率が必要である。
- (4) 大気腐食環境下における繊維シートの影響は、吸水性および吸い上げ長に比べて耐乾燥性が支配的であり、本犠牲陽極防食技術には架橋型アクリレート繊維が有効である。
- (5) 飛来海塩や凍結防止剤などの影響による高塩分環境下では、塩分の析出による多孔質板の気孔への固着により、犠牲陽極反応が抑制される。
- (6) 腐食促進試験（JIS K 5600-7-9 D サイクル）の塩による腐食性が高い環境では、本技術の犠牲陽極反応による電気量は、一時的に減少し、最終的に一定となるが、防食機能は消失しない。

参考文献

- 1) 山田健太郎：鋼橋の長寿命化における塗替え塗装の重要性-木曾川大橋の斜材の破断事故の教訓-, 橋梁・鋼構造物塗装, Vol.36, No.1, 2008.
- 2) 藤原博, 菅野照造：鋼橋の塗膜劣化と塗膜下の相関性に関する研究, 土木学会論文集, No.537/I-35, pp.167-181, 1996.
- 3) 藤原博, 三木将：鋼橋塗膜の劣化度評価と寿命予測に関する研究, 土木学会論文集, No.696/I-58, pp.111-123, 2002.
- 4) 伊藤義人, 金仁泰, 貝沼重信, 門田佳久：素地調整が異なる塗装鋼板の腐食劣化に関する基礎的研究, 土木学会論文集, No.766/I-68, pp.291-307, 2004.
- 5) 鶴田正雄：SPS 放電プラズマ焼結法の最近の技術動向, 粉体工学会誌, Vol.30, No.11, pp.790-804, 1993.
- 6) 武藤泉, 杉本克久：屋外大気腐食環境のモデリングとそれに基づく定露点型サイクル腐食試験法の開発, 材料と環境, Vol. 47, No. 8, pp.519-527, 1998.

第4章 鋼部材への犠牲陽極材の設置向きおよび固定方法が防食効果へ及ぼす影響

4. 1 はじめに

第2章および第3章で、犠牲陽極材に Al-Zn 多孔質焼結板、被防食体との間に吸水性の繊維シートを用いることで、大気腐食環境下で有意に機能する防食技術となることを実験により立証した。しかし、これまでの研究では対空面のみを対象として本技術の防食性能を検討してきたが、実構造物への適用に際しては、様々な向きに対する防食効果を検討しておく必要がある。

そこで第4章では、本防食技術を実構造物に適用するための基礎的検討を、犠牲陽極材の設置の向きと固定方法に着目して行った。この検討に際して、H形鋼を橋梁の鋼I桁に見立て、ウェブおよび下フランジにおける防食効果の比較と、鋼桁への陽極材の固定方法の違いが防食効果に及ぼす影響について大気暴露試験により評価した。

4. 2 試験方法および試験条件

4. 2. 1 試験体

橋梁の鋼桁を模した H 形鋼 (H-400×400×21×13) に、Al-Zn 多孔質焼結板 (以下、多孔質板) および保水性繊維シート (以下、繊維シート) を固定し、電気的接続を行うことで暴露試験体とした。

多孔質板は第2章および第3章と同じく、放電プラズマ焼結法¹⁾により金属粉末を高温で圧縮・焼結することによって製作した。原料の金属粉末にはアトマイズ法により製造された Al-Zn 合金粉末を使用し、合金粉末の Al と Zn の比は 4:1 とした。焼結後の寸法および気孔率の目標値を、それぞれ 66×66×5mm および約 30%とし粉末の粒度を調製した。

繊維シートには架橋型アクリレート繊維を用いた。この繊維は分子レベルで架橋構造と親水性官能基を導入することで、水分を吸水・保持する特性を有しており、第3章で実施した大気暴露試験において有効性が確認されている。本試験で

は厚さ 3mm, 目付量 300g/m²としたものを用いた。

4. 2. 2 多孔質板の固定方法

多孔質板および繊維シートの H 形鋼への固定方法は, 図 4.1 に示す A~C の 3 種とした。以下に各固定方法について示す。

1) 固定方法 A

スタッド溶接により鋼部材の対象面に取り付けたスタッドボルト (SUS304, M12) を用いて固定する方法である。多孔質板と鋼材の電氣的接続は, スタッドボルトを介して行う構造としている。

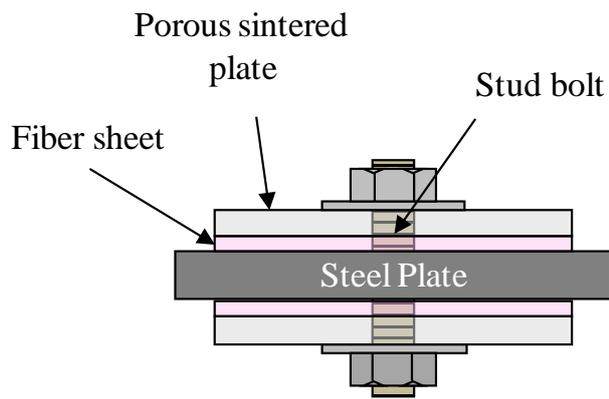
2) 固定方法 B

PEEK 樹脂ボルト (M8) と外部導線を用いた従来の固定方法である。これまでは多孔質板表面と鋼板裏面に導線を接続し電氣的導通を得ていたが, 本試験では鋼材裏面にも多孔質板を設置するため, 鋼材との導通は多孔質板を固定した同一面にて行った。

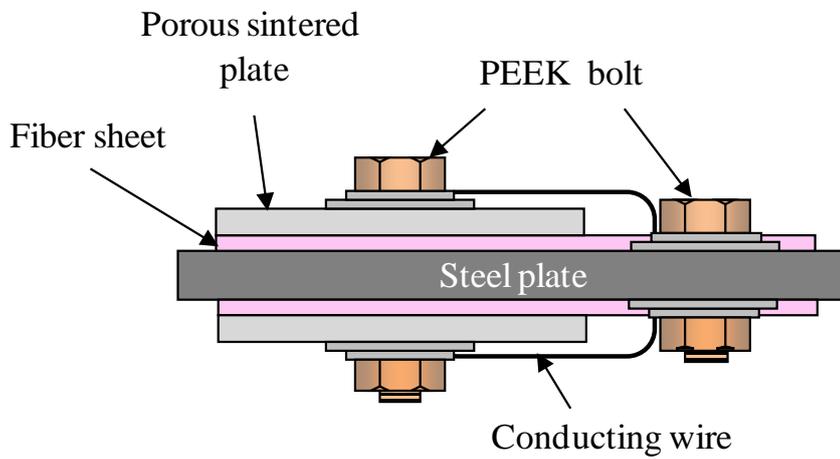
3) 固定方法 C

磁石を用いて固定する方法である。多孔質板の脱着を容易にすることを目的としており, 海洋構造物に対する同様の検討事例²⁾もある。本試験では, 大きな吸着力と導電性を持つネオジム磁石とサマリウムコバルト磁石を用いた。この方法では, 多孔質板と鋼材の電氣的接続は磁石を介して行われる。そこで, 防食効果を得るために必要な導通性能が確保できるかを検証するために, まず暴露試験体と同様の構成による予備試験を実施した。磁石にはサマリウムコバルト磁石を使用し, 4mass%NaCl 水溶液 20cc を多孔質板に含ませた状態で室温に 120 時間保持した。磁石による電氣的接続を確認するために, 磁石を直接吸着させたものと樹脂テープを介して吸着させたもので比較した。試験終了時の内部の状態を図 4.2 に示す。樹脂テープを介して吸着させたもののみ腐食していたことから, 導電性磁石を防食回路の一部として使用することが可能との見込みを得た。

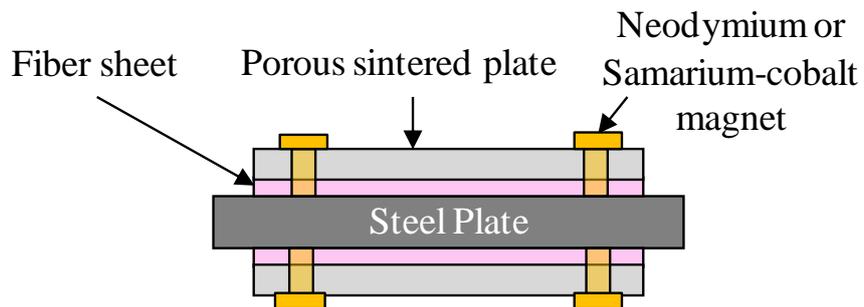
いずれの固定方法においても, 異種金属の接触により短絡が予想される部位は, シリコーン樹脂にて被覆した。



(a) スタッド式 (固定方法 A)

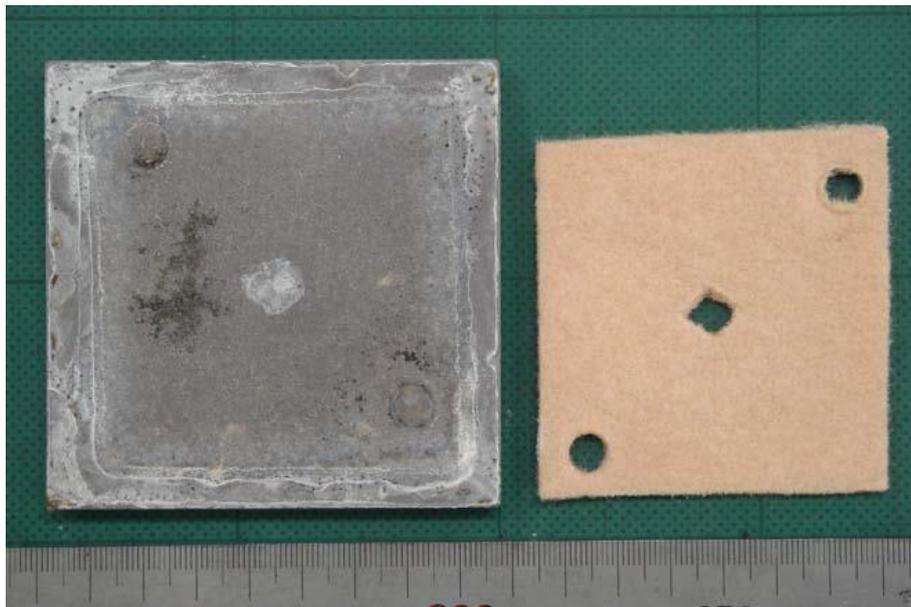


(b) 樹脂ボルト+外部導線式 (固定方法 B)

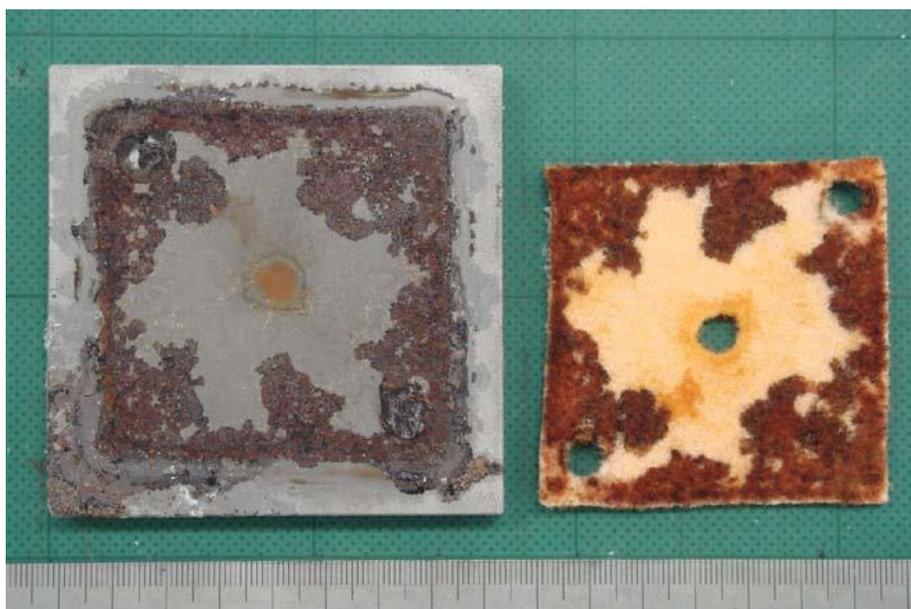


(c) 導電性磁石式 (固定方法 C)

図 4.1 犠牲陽極材の固定方法



(a) 直接接触させた場合



(b) 接触部の導通を阻害した場合

図 4.2 導電性磁石による防食効果の予備試験結果

4. 2. 3 大気暴露試験の実施条件

多孔質板 4 枚を 1 組の犠牲陽極材とし、**図 4.1** で示した 3 種の固定方法によりウェブと下フランジの上下面にそれぞれ設置した。犠牲陽極材をウェブと下フランジの上下面に相当する向きに設置することで、設置する向きに対する繊維シートの保水特性と防食性能の関係を評価する。第 3 章で行った沖縄地方における大気暴露試験では、犠牲陽極効果は多孔質板の材端から最大で 15mm 程度拡大していることから、本試験では繊維シートを 4 枚の多孔質板を並べた幅よりも左右に 20mm 程度大きくなる寸法で切断し、多孔質板の直下に設置した。また、ウェブから下フランジ下面までを 1 枚の繊維シートで覆うことで、桁形状に対する犠牲陽極の効果範囲を明確にし、実橋に対する陽極材配置の指標にすることとした。

大気暴露試験は、三井造船(株)大分事業所内 (Lat.33°14' N, Long.131°45' E) の海岸から約 200m の地点にウェブ面が南北に位置するよう H 形鋼を設置して行った。暴露期間は 2011 年 12 月 13 日～2012 年 6 月 12 日の約 6 ヶ月間とした。固定方法 B で設置した陽極材については、発生する防食電流を 10 分毎にデータロガーに記録した。また、ACM センサと温湿度センサをウェブとフランジ上下面に設置することで、試験体の部位レベルの腐食環境のモニタリングを行った。

暴露試験開始時および終了時における試験体の外観を**図 4.3** に示す。

4. 3 大気暴露試験結果

4. 3. 1 防食電流の経時性

固定方法 B において、測定された防食電流密度 i の経時性を**図 4.4** に示す。**図 4.4(a)**と**図 4.4(b)**は、それぞれ H 形鋼の北側（海側）および南側（陸側）のデータを示している。図の横軸は計測日、縦軸は防食電流密度 i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) と ACM センサ出力 I (μA) である。図中には 0.1mm 以上の降雨量の観測日も示している。この期間内で降水量 0.1mm 以上の降雨となる日は 11 日あった。降雨時には、部位によらず高い防食電流が発生している。しかし、いずれも降雨後 12～24 時間後に防食電流が著しく低下する傾向にある。



(a) 暴露試験開始時 (2011/12/13)



(b) 暴露試験終了時 (2012/6/12)

図 4.3 暴露試験体および大気暴露試験の状況
(右から固定方法 A, 固定方法 B, 固定方法 C)

本試験では、ウェブと下フランジ上下面を含めた防食試験の範囲に対して、1枚の繊維シートを用いているため、**図 4.3** に示すように多孔質板に覆われずに繊維のみが露出している面積が大きくなる。その結果、露出部では水分の蒸発が大きくなり、多孔質板下の繊維中の水分が濃度勾配により乾燥した露出部へ移動しやすくなる。以上から、降雨後 12～24 時間後に防食電流が著しく低下する原因として、多孔質板の乾燥が促進され、防食電流の持続性が低下したことが考えられる。

陽極材の設置部位については、ウェブ面では同じ時間でも北側と南側で防食電流が大きく異なることもあることから、風向の影響が大きいと考えられる。また、降雨時に下フランジ上面の水分供給が十分であっても、ウェブの防食電流は増加しないことから、下フランジの繊維シートからウェブ面への水分の吸い上げ効果は期待できないと言える。しかし、降雨時の風向により、ウェブ面の繊維シートに水分が十分に供給される場合には、下フランジと同程度の防食電流が発生している。下フランジについては、上下面ともに、降雨に対して防食電流が敏感に追従しており、第 2 章および第 3 章と同様の経時性を示している。

4. 3. 2 陽極材の設置向きが防食性能に及ぼす影響

暴露試験終了後のウェブ面について、固定方法 B における陽極材の撤去前後の鋼材の表面状態の例を **図 4.5** に示す。犠牲陽極の効果はあるが、ウェブ上側については腐食が生じている。この傾向は、他の固定方法においても同様であった。**図 4.4** で示したように、ウェブでは降雨終了から防食電流の低下までの時間が下フランジと比較して短くなっている。これは、垂直面の繊維中に保持された水分が重力により下フランジ側に移動するためと考えられる。その場合、垂直面内で繊維中の保水量が最も低下するのがウェブ上側であるため、ウェブ上側が腐食しやすい傾向と一致する。したがって、ウェブのような垂直面への適用に際しては、重力方向への水分の移動に伴う繊維シートの乾燥に留意する必要があるため、ウェブ全面を完全に防食することは困難と考えられる。しかし、鋼 I 桁橋の致命的な腐食損傷の多くは、桁端部の下側の滞水部位であるため、実用上は問題ないと考えられる。今後、繊維シートの水分の吸上げ能力、および重力に対する保水能力を改善できれば、ウェブ上側に対する防食効果も期待できる。

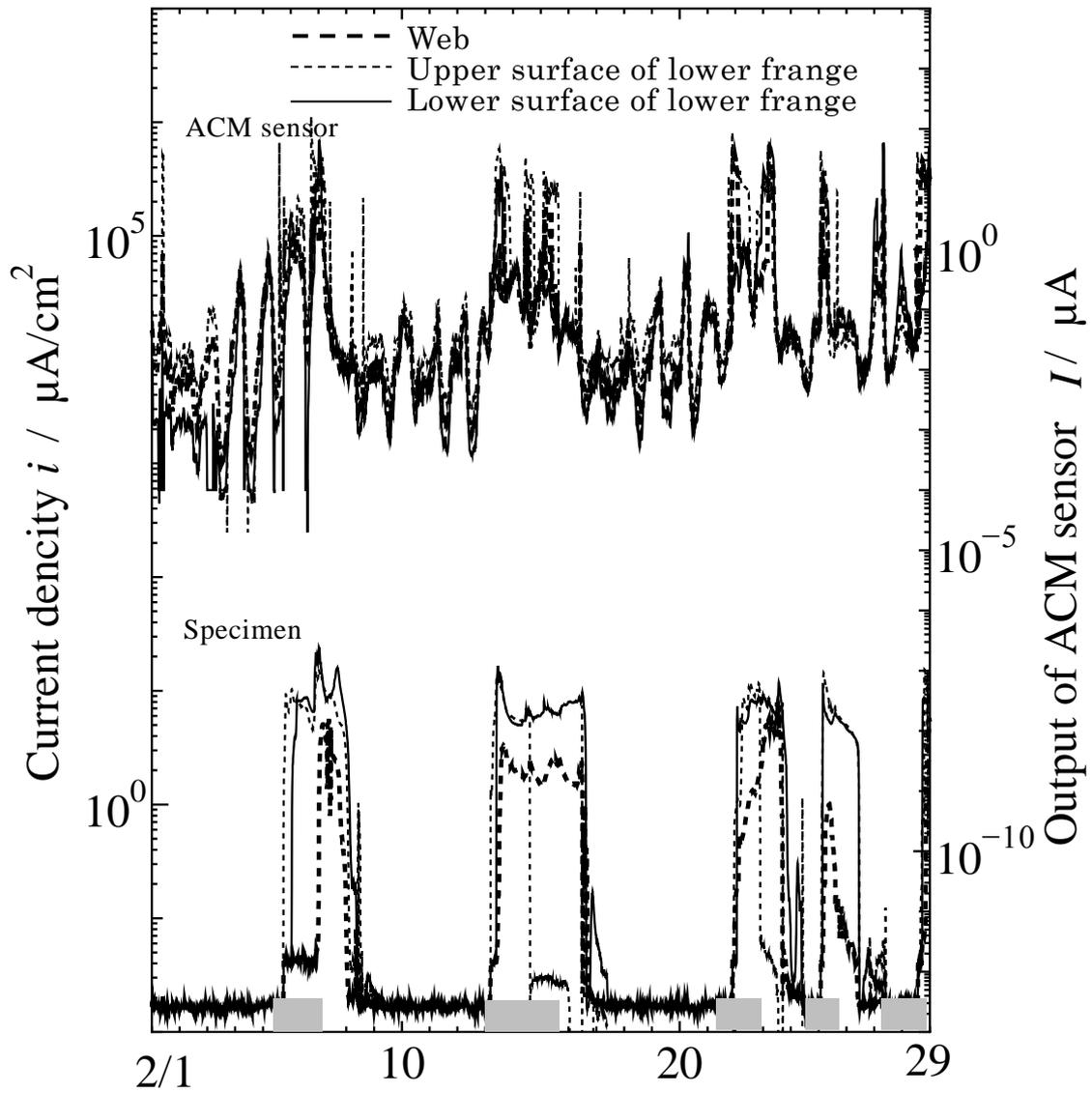


図 4.4(a) 防食電流の経時性 (試験体北側)

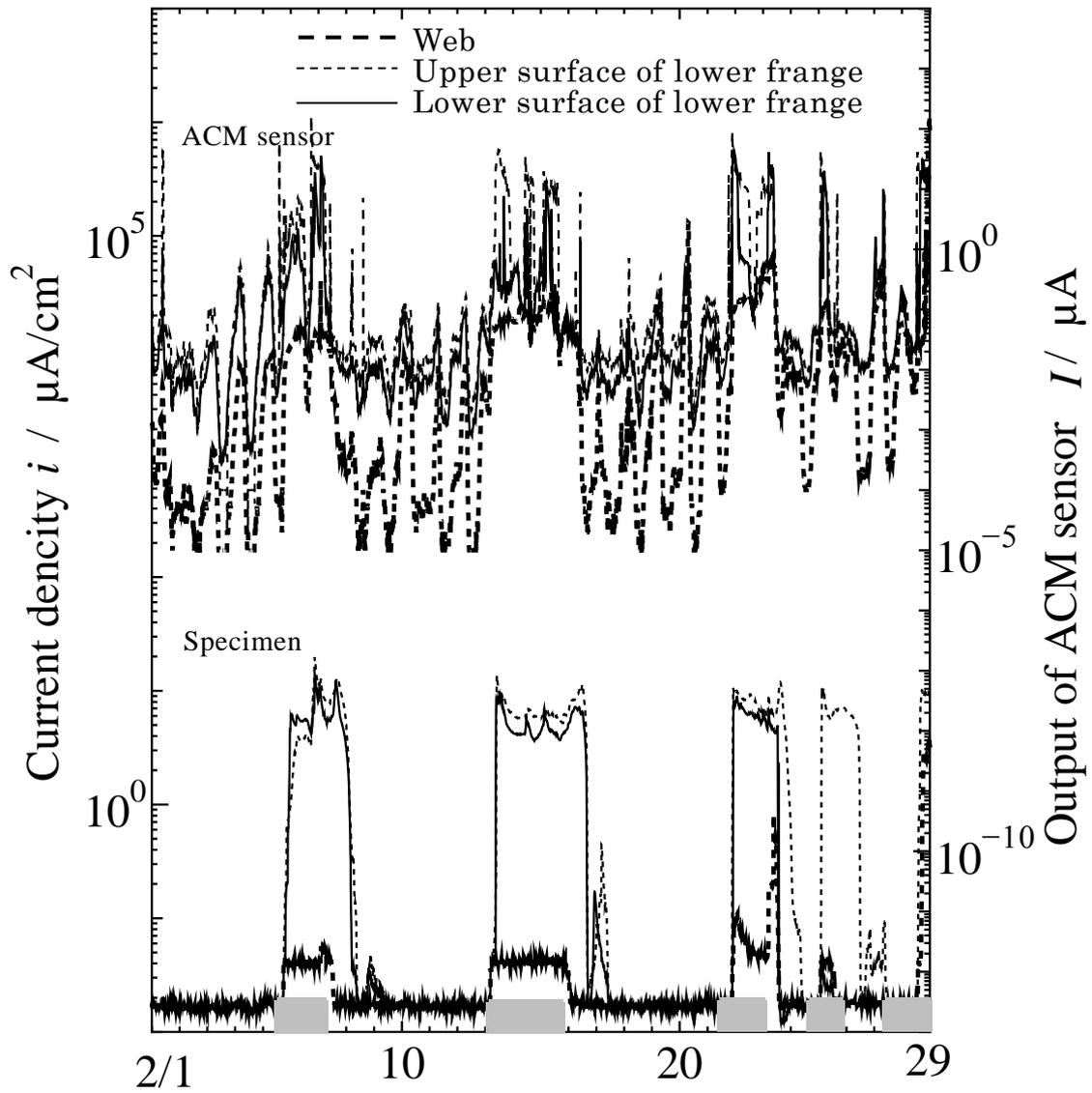


図 4.4(b) 防食電流の経時性 (試験体南側)

防食に必要な電流は環境により異なるが、第2章の大気暴露試験の結果では、降雨時の腐食環境において $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の防食電流が発生している。本暴露試験でも下フランジでは、同程度の防食電流が発生しており、第2章および第3章と同様の防食性能を確認することができた。

4. 3. 3 陽極材の固定方法が防食性能に及ぼす影響

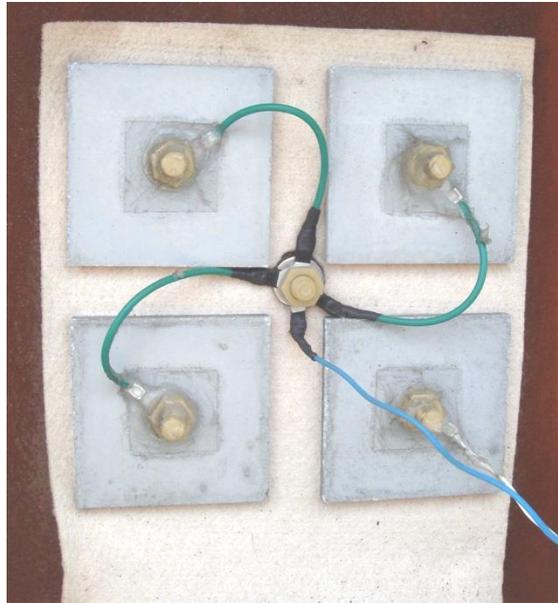
新たな固定方法として試みた固定方法 A と C の暴露試験後における陽極材直下の鋼材の表面状態を図 4.6 に示す。固定方法 A では一部を除き、十分な防食効果が確認できる。腐食している部位については、低い締付トルクで陽極板を取り付けたため、繊維シートの収縮により多孔質板と鋼材が導通しなくなったことが腐食の要因として考えられる。

固定方法 C については、腐食が全部位で生じていた。しかし、試験開始から 1.5 ヶ月後までは、腐食が生じていなかったことを確認しており、試験初期では犠牲陽極が機能していたと考えられる。固定方法 C では、多孔質板と鋼材の導通は磁石本体が受け持っているため両者を接触させることが必要だが、異種金属の接触となるため、腐食が進行し導通が阻害されていったと考えられる。自然電位はネオジム磁石（表面はニッケルめっき）、サマリウムコバルト磁石ともに、鋼よりも貴であるため、鋼部材側の腐食が進行する。図 4.6(b)においても、磁石との接触部に腐食生成物が確認できる。

以上のように、固定方法 A と C の防食の不具合は導通不良が原因であった。これは固定方法 B においても該当する。本試験の固定方法 A～C は、いずれも犠牲陽極の回路形成の点では問題ないと考えられる。しかし、長期的に犠牲陽極回路を維持・形成させることが本犠牲陽極技術にとって重要な課題であることが判明した。

固定方法 A と B については、繊維シートが収縮する際にも、鋼部材と犠牲陽極材の導通部の接触を十分に確保できるように、適正な締付トルクの管理が重要になる。また、固定方法 C については、磁石と鋼材の接合部で腐食が発生しないように、水分の侵入を抑制する強固なシール構造が必要になる。

以上の点に留意して適正な対策をすることで、長期的な防食効果の維持が期待できると考えられる。

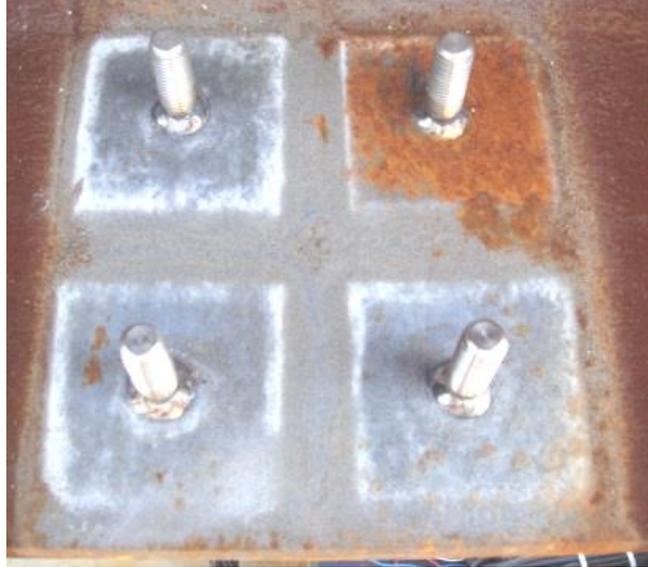


(a) 陽極材の撤去前



(b) 陽極材の撤去後

図 4.5 ウェブにおける防食状況（固定方法 B）



(a) 固定方法 A



(b) 固定方法 C

図 4.6 下フランジ上面における防食状況

4. 4 まとめ

橋梁の桁を模した H 形鋼に Al-Zn 多孔質板および繊維シートによる大気防食技術において、設置向きおよび固定方法が防食性能に及ぼす影響を大気暴露試験により評価することで、以下の結果を得た。

- (1) ウェブのような垂直面では、繊維シートに吸収された水分が重力により降下するため、垂直面の上側における本防食技術の防食性能は低下する。
- (2) 下フランジでは上下面ともに水分が滞留しやすいため、本防食技術により均一に防食される。
- (3) 鋼部材と犠牲陽極材の導通を長期的に確保する対策を犠牲陽極材の固定方法に導入する必要がある。

参考文献

- 1) 鴫田正雄：SPS 放電プラズマ焼結法の最近の技術動向，粉体工学会誌，Vol.30，No.11，pp.790-804，1993.
- 2) 阿部正美，金杉賢，鬼沢良作，山路徹，審良善和，吉田倫夫：磁石を用いた流電陽極方式の陽極固定法に関する検討，防錆管理，Vol.55，No.12，pp.455-460，2011.

第5章 腐食生成物の残存する鋼板への犠牲陽極適用時の腐食生成物の挙動に関する検討

5. 1 はじめに

大気環境における鋼構造物の防食方法として、一般に塗装が用いられている。しかし、初期の塗装が劣化し、再塗装を行う際の鋼素地に腐食生成物や塩化物等が残留することで、塗膜の耐久性が著しく低下する場合が少なくない^{1),2)}。この対策として、鋼素地に残留した腐食生成物などをブラスト処理による素地調整を実施し、完全に除去した後に再塗装をする対策が挙げられる。しかし、設置された大型鋼構造物において、狭隘な部位や著しい腐食損傷が生じた部位に対し、限られた作業環境の中で鋼素地表面の付着物を完全に除去することは困難である。そこで、著者らは無腐食鋼材だけではなく、このような鋼素地に対しても高い防食性能が期待される多孔質陽極材と保水性繊維シートを用いた防食技術を開発した。この技術が鋼素地に対して十分な防食性能を有することは、第2章および第3章にて、大気暴露試験等での試験後の防食状況を評価することによって確認している。

本技術は素地調整が不十分な腐食部材に適用する場合に対しても、犠牲陽極による防食効果を発現できると考えられる。これまで、腐食環境における鋼材の腐食生成物の挙動については、松島らなどによって明らかにされている³⁾⁻⁸⁾。また、犠牲陽極が作用する亜鉛めっき鋼板を対象とした検討がなされている⁹⁾。しかし、犠牲陽極が鋼素地に残留した腐食生成物に及ぼす影響は不明である。そこで第5章では、開発した犠牲陽極による大気防食技術を腐食鋼板に適用することで、犠牲陽極下における腐食生成物の経時挙動を検討した。また、腐食生成物が本技術の防食機能に及ぼす影響を室内試験と大気暴露試験により明らかにした。

5. 2 試験方法

5. 2. 1 供試材

鋼板にはブラストにて表面の素地調整を行った 220×650×9mm の溶接構造用圧延鋼材 (JIS G3106 SM400A) を用いた。化学成分を表 5.1 に示す。この鋼板を琉球大学千原キャンパス構内 (Lat.26°15'N, Long.127°46'E) において約 7 か月間 (2010/4/9~2010/11/5) の大気暴露を行い、表面に腐食生成物を形成させたものを試験に供した。試験体は風雨、日射等に直接曝される位置において、雨水の滞水防止のため水平から 5 度傾斜した状態で大気暴露を行った。表面の腐食生成物を X 線回折により分析した結果、 γ -FeOOH が主に検出された。

犠牲陽極材には、Al と Zn の金属粉末より成形された多孔質板を用いた。多孔質板は原料となる金属粉末を高温で圧縮・焼結して製作した。その気孔率は原料である金属粉末の粒径により制御できる。本試験では平均粒径 20~30 μ m 程度の Al 粉末、25 μ m 程度の Zn 粉末及び 30~35 μ m 程度の Al-Zn 合金粉末を用いて、2 種類の多孔質板を製作した。この多孔質板の仕様を表 5.2 に示す。合金粉末には Al と Zn の配合比を 4:1 とし、アトマイズ法で製造したものを用いた。焼結後の多孔質板の寸法は 66×66×5mm、見掛け気孔率は JIS R2205 に基づき測定した結果、約 20%であった。

大気で犠牲陽極の機能を発現させるためには、湿潤環境が必要とされる。そのため、犠牲陽極材と鋼板の間に保水性の繊維シートを挟むことで、湿潤環境をつくった。繊維シートには繊維の分子レベルで架橋構造と親水性官能基を導入することで、水分を吸水・保持できる架橋型アクリレート繊維を用いた。この繊維シートにより、僅かな結露であっても犠牲陽極による防食効果が発現できることは、第 2 章および第 3 章で明らかにしている。試験には厚さ 3mm、目付量 300g/cm² で、親水性官能基としてカルボキシル基の量が異なる 2 種類の繊維シートを用いた。

表 5.1 使用した鋼板(JIS G 3106 SM400A) の化学組成 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.16	0.14	0.69	0.013	0.004	0.01	0.02	0.02

表 5.2 多孔質焼結板の組成

Anode	Al-Zn powder	Chemical composition (mass%)		Porosity (%)
		Al	Zn	
A	Mixed	80	20	20
B	Alloyed	80	20	20

表 5.3 室内試験条件の一覧

Specimen	Temperature	Relative humidity	Cl concentration
	T (K)	RH (%)	c (mass%)
A	303	100	Ion exchanged water
B	303	100	0.1
C-1	303	100	26.4
C-2	303	100	26.4

5. 2. 2 室内試験

試験体は腐食鋼板、繊維シート及び犠牲陽極材を組み合わせることで製作した。試験体の構造を図 5.1 に示す。腐食鋼板は犠牲陽極材と接する 66mm×66mm の範囲を除いて、ブラストにより腐食生成物を除去した。この上に 66mm×66mm に裁断した繊維シートと陽極材を設置し、PEEK 樹脂ボルトで締結した。犠牲陽極材と鋼板は、犠牲陽極材の上面と鋼板下面とを外部導線で接続することで電氣的に導通させた。また、その内部への水分供給が犠牲陽極材のみになるように、陽極材表面以外をシリコーン樹脂で被覆した。

室内試験の条件を表 5.3 に示す。試験体 A~C は各 2 体製作した。試験では恒温恒湿槽内に試験体を設置し、その防食電流を連続計測した。なお、恒温恒湿槽内の温度と湿度は、繊維中の塩化物濃度の変化を最小限に抑え、長期に安定した腐食環境で試験を実施するために、30°C と 100%に保持した。試験体の防食電流は ACM データロガーにより 10 分毎に計測・記録した。

実鋼構造物では曝される環境や部位により、塩化物濃度は著しく異なる場合が多いため、塩化物濃度をパラメータとしてその影響を評価した。塩化物は水溶液にして、繊維シートに給水させるが、試験体の外部から給水が困難であったため、試験体の組み立て時に、塩化物水溶液に浸した繊維シートを試験体に設置した。

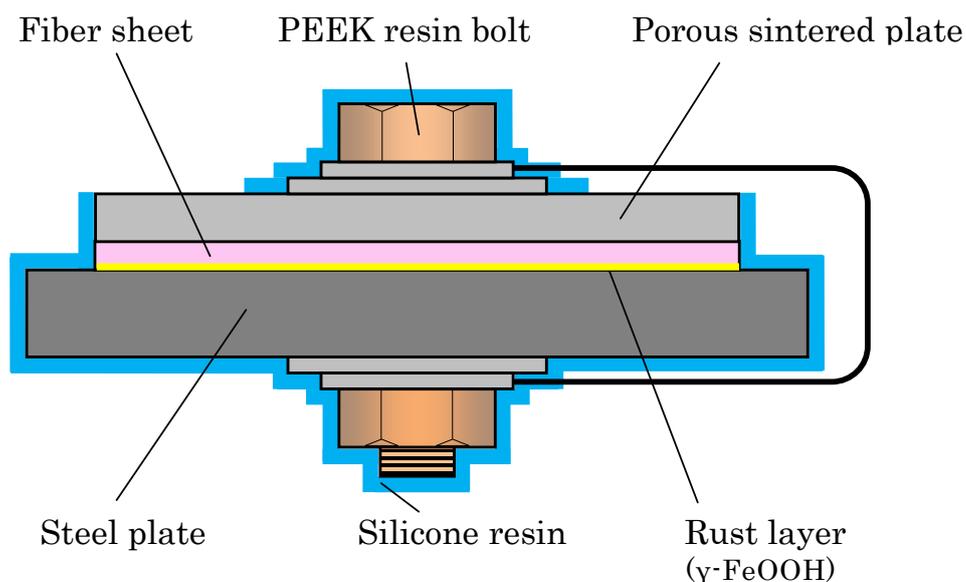


図 5.1 室内試験体の構造

5. 2. 3 大気暴露試験

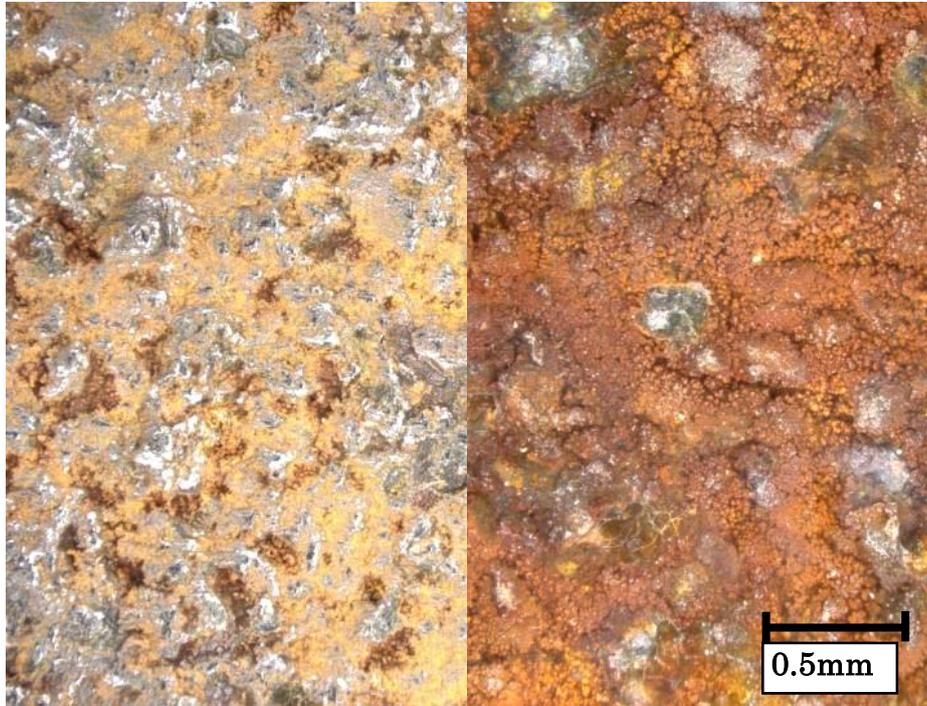
実環境における本技術の防食性能を評価するために、大気暴露試験を実施した。試験体は室内試験と同様の構造とし、1枚の鋼板（650mm×220mm×9mm）に8枚の陽極材（66mm×66mm×5mm）を干渉しない距離である40mm程度離して設置した。

大気暴露試験における試験条件を表5.4に示す。犠牲陽極材はAlとZnの混合粉末を焼結した多孔質板、Al-Zn合金粉末を焼結した多孔質板の2種類とした。これらの成分構成が防食性に及ぼす影響を比較・検討した。繊維シートは架橋型アクリレート繊維を主とし、親水性官能基として含有されるカルボキシル基の量を変えた2種類を比較した。繊維A中に含まれるカルボキシル基の量は、繊維Bに比して少ない。鋼板の素地調整は無処理と3種ケレンについて比較した。大気暴露試験に先立って、試験体を琉球大学千原キャンパス構内において、約7ヶ月間（2010/4/9～2010/11/5）大気暴露した。その腐食生成物層の厚さを電磁式膜厚計（測定精度： $\pm 1\mu\text{m}$ ，分解能： $1\mu\text{m}$ （0～999 μm ）， $10\mu\text{m}$ （1～8mm））で測定した結果、無処理の腐食鋼板が約 $100\mu\text{m}$ ，3種ケレン後が約 $80\mu\text{m}$ であった。このときの腐食鋼板の表面の状態を図5.2に示す。

大気暴露試験は琉球大学千原キャンパス構内において約6か月間（2010/12/13～2011/6/27）行った。なお、試験体は陽極材を対空面として設置した。また、大気環境をモニタリングするため、Fe/Ag対のACMセンサ（出力： 0.1nA ～ 1mA ，分解能： 0.1nA （ 0.1nA ～ $10\mu\text{A}$ ）， $1\mu\text{A}$ （ $1\mu\text{A}$ ～ 10mA ））を用いることで、10分毎にモニタリングした。

表 5.4 大気暴露試験における試験体の構成

Specimen	Material of Anode	Fiber sheet type	Surface Preparation
1	A (Alloyed powder)	A	Hand Tool Cleaning
2	M (Mixed Powder)	A	Hand Tool Cleaning
3	A (Alloyed powder)	A	Non-treated
4	M (Mixed Powder)	A	Non-treated
5	A (Alloyed powder)	B	Hand Tool Cleaning
6	M (Mixed Powder)	B	Hand Tool Cleaning
7	A (Alloyed powder)	B	Non-treated
8	M (Mixed Powder)	B	Non-treated



(a) 3種ケレン後

(b) 無処理

図 5.2 腐食鋼板の表面状態

5. 3 試験結果

5. 3. 1 室内試験

室内試験における試験開始後 300 時間及び 900 時間の防食電流の経時性を図 5.3 に示す。塩化物濃度の低い試験体 A と B は、試験開始から連続して安定な防食電流で推移している。一方、塩化物濃度の高い試験体 C-1 および C-2 では防食電流が断続的に変化している。図 5.3(a) に示す試験体 C-1 では、試験開始から 150 時間後に急激に防食電流が低下している。その後、図中では防食電流が 0 で推移しているが、これはロガーの仕様によるものであり、実際にはこの防食電流が 0 となる期間において負の向きで電流が流れていることを確認している。試験体内部の状況を調査するために、250 時間後に試験体 C-1 の試験を終了し、解体した。

図 5.3(b) に示す試験体 C-2 も 250 時間までは試験体 C-1 と同様の防食電流となっている。約 300 時間後には再び防食電流が生じているが、その時間は短く、すぐに急減している。そして、約 600 時間以降からは安定した防食電流が生じ、約 900 時間後に再び急減している。この 900 時間の急減直後に試験体 C-2 の試験を終了し、内部観察のために試験体を解体した。

試験体 C-1 と C-2 の試験終了後における試験体内部の状況を図 5.4(b) と図 5.4(c) に示す。試験後の試験体内部は、試験体 C-1 と C-2 とともに、初期の茶褐色から全面的に黒色に変化している。試験後の腐食生成物を X 線回折で分析した結果、主として Fe_3O_4 で構成されていた。また、試験体 C-1, C-2 とともに茶褐色を呈した繊維シートの一部が試験体内部に付着している。これは、後述する試験の過程で新たに生成した腐食生成物のうち、繊維シートに含浸されたものと考えられる。

5. 3. 2 大気暴露試験

約 6 か月間の大気暴露試験における防食電流の経時性の例を図 5.5 に示す。鋼表面の腐食生成物の有無に関わらず、大気の乾湿に応じて防食電流が変化している。また、ACM センサの乾湿と防食電流の推移は良く一致している。

暴露試験後の試験体内部の状況を図 5.6 に示す。室内試験と同じく、腐食生成物の色は試験開始前の茶褐色から黒色に変化しており、その途中過程においては中央部から周辺に向かって黒変が進行している。室内試験で観察された新たな腐

食生成物の繊維シートへの付着は，1 ケースのみで生じている．

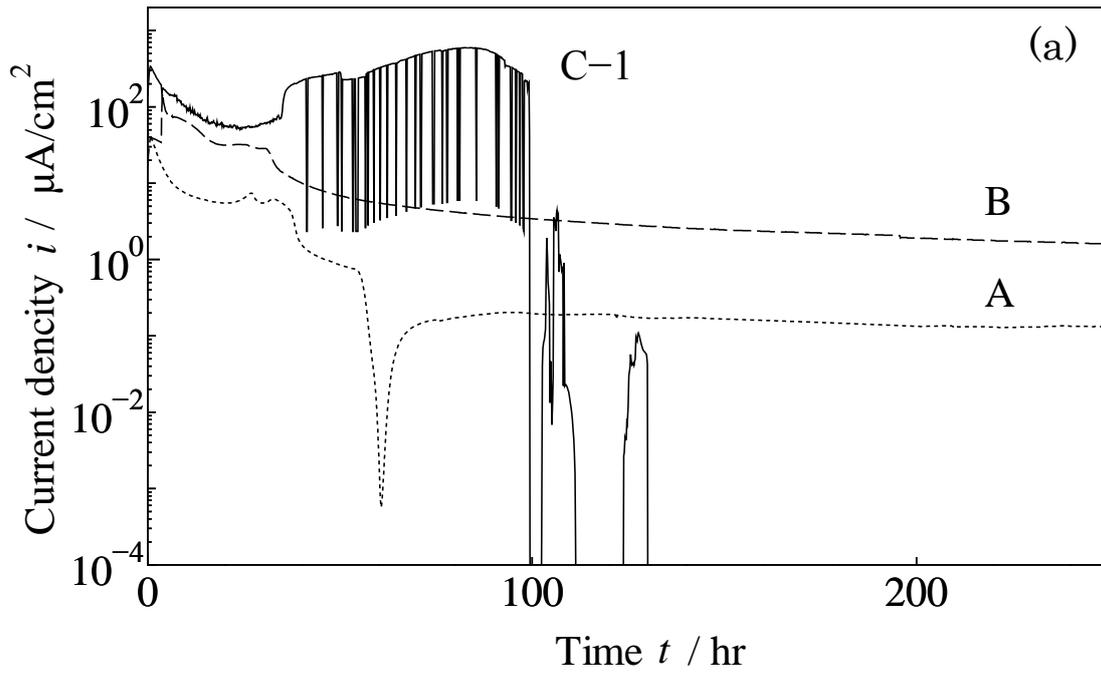


図 5.3(a) 室内試験体 C-1 における電流の経時性

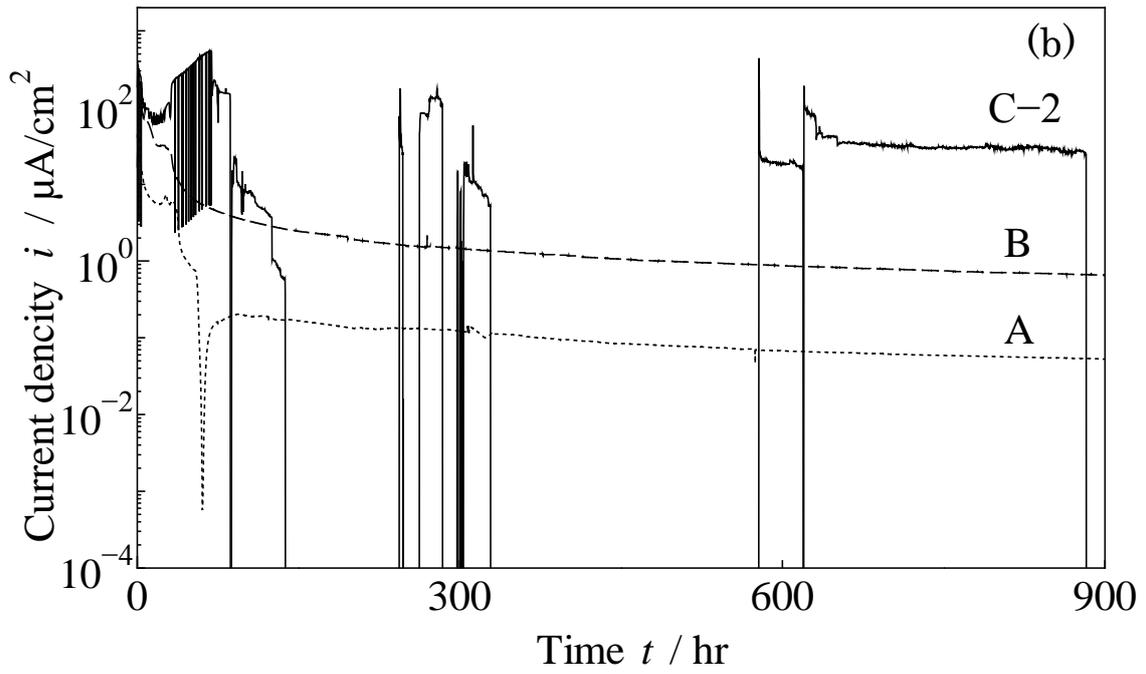
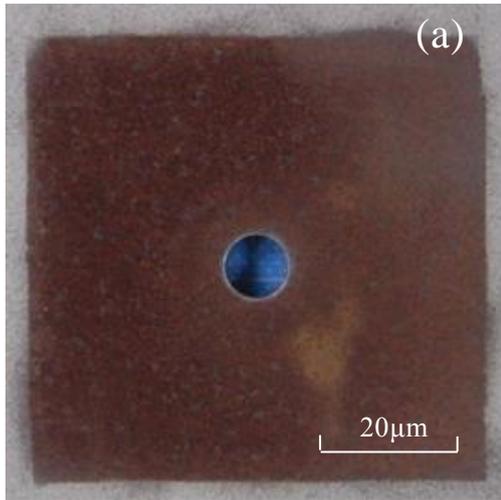


図 5.3(b) 室内試験体 A,B,C-2 における電流の経時性



(a) 試験体 C-1 (試験前)



(b) 試験体 C-1 (250h 保持後)



(c) 試験体 C-2 (900h 保持後)

図 5.4 室内試験体鋼板における試験後の腐食生成物の外観

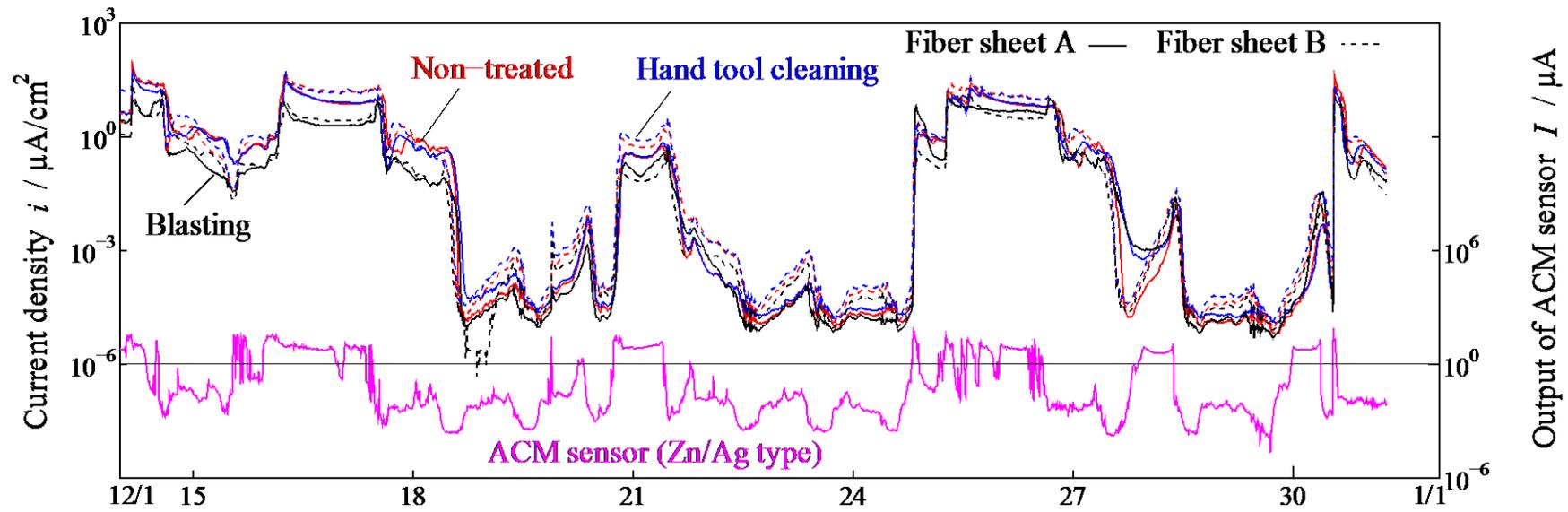


図 5.5 大気暴露試験における試験体の電流の経時性

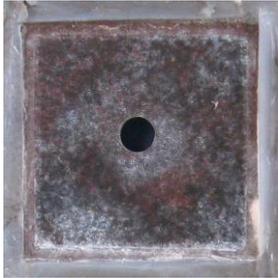
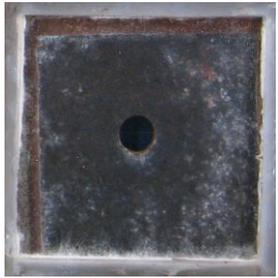
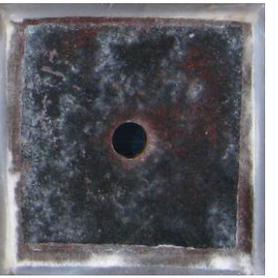
	Surface Preparation			
	Hand tool treated		Non-treated	
Anode	Alloyed Powder	Mixed Powder	Alloyed Powder	Mixed Powder
Fiber sheet A				
	Specimen No.1	Specimen No.2	Specimen No.3	Specimen No.4
Fiber sheet B				
	Specimen No.5	Specimen No.6	Specimen No.7	Specimen No.8

図 5.6 大気暴露試験後における鋼板表面の腐食生成物の状況

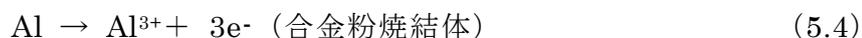
5. 4 室内試験結果に基づく考察

5. 4. 1 犠牲陽極による腐食生成物の還元

中性環境における腐食生成物の反応について，**Evans**^{6,7)}らは鋼に腐食生成物層が形成されているとき，腐食生成物をカソードとする電気化学反応により鋼の腐食が進行するとしている．この反応は以下で示される．



しかし，犠牲陽極となりうる卑な金属が電氣的に接続されている場合には，その卑な金属がアノードとして機能するため，式(5.1)のアノード反応である鋼の腐食は生じないことが本試験から確認された．したがって，犠牲陽極が作用するときのカソード反応は，式(5.2)のように Fe^{2+} が供給されないため，式(5.3)または(5.4)のアノード反応で生じる電子のみが関与する腐食生成物の還元反応であると考えられる．なお，多孔質板の組成によってアノード反応は異なり，第3章で検証したように，Al と Zn の混合粉を焼結した多孔質板を犠牲陽極に用いた場合には Zn が，Al-Zn 合金粉を用いた場合には Al がアノード反応を担っていると考えられる．



5. 4. 2 腐食生成物還元後の挙動

式(5.5)のカソード反応は，初期の腐食生成物である FeOOH を消費する反応である．そこで， FeOOH がすべて Fe_3O_4 に還元された後の挙動について検討した．

図 5.3 で計測された電流は，犠牲陽極と表面に腐食生成物を有する鋼板の間における式(5.4)および式(5.5)の反応に相当すると考えられる．しかし，図 5.3(a)の NaCl 濃度 26.4wt% の試験体 C-1 のデータのように，ある時間経過後には，防食

電流が生じなくなる。この時点で式(5.5)のカソード反応に必要な FeOOH が枯渇したと推定される。これ以降については、犠牲陽極からの電子の供給に相当する向きの電流は生じていない。試験開始から 250 時間後の試験体 C-1 の腐食生成物の状態を観察すると、図 5.4(b)に示すように、初期の腐食生成物全体が黒色に変色し、その腐食生成物と繊維シートの間には、新たな茶褐色の腐食生成物が生じている。この黒色の腐食生成物は X 線回折から主として Fe_3O_4 で構成されていた。岡田ら⁸⁾は塩化物水溶液中において、さび層のある鋼の腐食反応について評価しており、 FeOOH の還元により生じた Fe_3O_4 上では、溶存酸素の還元反応が生じている。その結果、対となるアノード反応として、さび層の下で鉄の溶出が起こり、さび層の空隙を介してさび層の上に赤さびとして新たな腐食生成物を形成するとしている。この現象は図 5.4(b)の状況と同様になっている。岡田らは犠牲陽極作用については検討していないが、本試験結果と同様の挙動になることを示している。この結果から初期に存在した全ての FeOOH の還元後には、犠牲陽極として機能しないことが示唆される。この現象は、図 5.3(a)で防食電流が生じていないことから裏付けられる。

5. 4. 3 腐食生成物の残存する鋼板に対する犠牲陽極の効果

これまでの検討結果から、腐食生成物層を有する鋼板に犠牲陽極を設置することで、さび層の Fe_3O_4 への還元と、生成された Fe_3O_4 上での酸素還元反応に伴って、鋼の新たな腐食が発生することが推測される。しかし、これらはある局面での現象であるため、中長期的な視点で腐食生成物が存在する鋼表面での犠牲陽極の挙動について検討した。

図 5.3(b)に示す試験体 C-2 を用いて、 $\gamma\text{-FeOOH}$ の Fe_3O_4 への完全還元後の挙動について評価した。試験開始から約 150 時間後に、試験体 C-1 と同様に防食電流が生じなくなるが、約 250 時間後に再び防食電流が生じている。試験開始から 150~250 時間の防食電流が生じていない期間は、前項で示したような新たな腐食生成物が蓄積され、その還元で犠牲陽極が使われていると推定される。その後も、防食電流は断続的に生じていることから、新たな腐食生成物の蓄積と、犠牲陽極による還元が繰り返されていると考えられる。防食電流が生じている期間に、腐食生成物の還元反応が生じていることを確認するため、試験体 C-2 は防食電流が

低下すると同時に試験を終了した。試験終了後の試験体 C-2 の状況を示す図 5.4(c) から、繊維シートの一部が付着した部分は、赤さびの色を示しているが、鋼表面全体は Fe_3O_4 と考えられる黒色になっていた。防食電流が生じなくなる時点では、鋼表面の腐食生成物はほぼ還元された状態であると考えられる。

断続的に防食電流の発生を何回か繰り返した後の試験体 C-2 では、一部の腐食生成物が鋼材表面から剥離していた。この剥離部の状態を図 5.7 に示す。剥離した鋼材側の面は金属光沢を有しており、この剥離の原因として、犠牲陽極が機能しない間の鋼の腐食・溶出が関与していると考えられる。

赤さび状の腐食生成物が生じたときの断面を図 5.8 に示す。全体はグレーで示される Fe_3O_4 を主にした腐食生成物で覆われているが、表面に赤さび状の腐食生成物が存在する直下のみに、点線で囲まれる特異な様相が確認できた。この点線で囲まれた部分を起点に新たな腐食が生じたと考えられる。すなわち、 Fe_3O_4 上で生じる酸素還元電気化学反応に対し、酸化皮膜が脆弱な鋼材表面の一部が局部アノードとして溶出したものと考えられる。 Fe_3O_4 上に析出した赤さび状の新たな腐食生成物は犠牲陽極により還元されるが、それらが消費されると、再び局部アノードを形成する。岡田ら⁸⁾は普通鋼で生成された新たな腐食生成物は鋼素地との界面には残りにくく、当初のさび層上に析出することを確認している。局部アノードとして溶出した部分では Fe_3O_4 層との付着力が低下したと仮定すると、局部アノードの拡大によって、 Fe_3O_4 層が剥離しやすい状況になったと考えることができる。この反応が繰り返されることで、長期的には鋼素地の露出面積が拡大していくと考えられる。鋼素地面積の拡大によって、腐食生成物の還元に使われていた犠牲陽極から放出される電子は、本来の鋼素地のカソード防食に使われるものと推測される。

以上のように本技術は短期的な視点で見ると、新たな腐食生成物が生じるなどの問題が生じる。しかし、中長期的にみれば、電気防食を阻害する腐食生成物層が除去されることで、本来の電気防食効果が発現することが期待できると考えられる。



(a) 腐食生成物が剥離した鋼板表面



(b) 剥離した腐食生成物

図 5.7 室内試験体 C-2 における腐食生成物の剥離状況

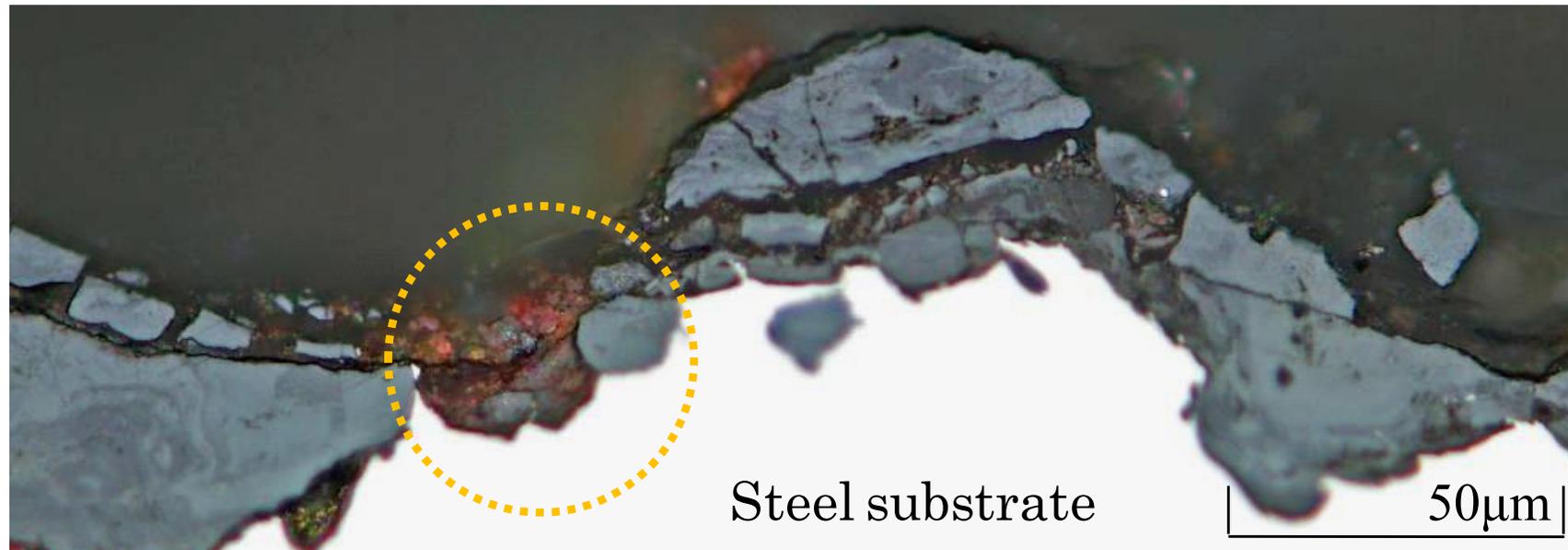


図 5.8 室内試験体における新たな腐食生成物の発生状況

5. 5 大気暴露試験結果に基づく考察

5. 5. 1 大気環境下における犠牲陽極による腐食生成物の反応

大気暴露試験の各試験条件を，試験中に消費した電気量と試験前後の腐食生成物の変化に着目して評価した．電気量については，大気暴露試験中に連続計測した図 5.5 の電流値を積分して積算電気量を求め，試験日数 197 日で除すことで，1 日当たりの日平均電気量として算出した．電気量の算出結果を図 5.9 に示す．暴露試験後の腐食生成物は，試験後の試験体鋼板表面を X 線回折で同定した．いずれの試験条件も，主に $\gamma\text{-FeOOH}$ と Fe_3O_4 が検出された．暴露試験前の腐食生成物は，X 線回折では主に $\gamma\text{-FeOOH}$ で構成されていたことから，大気環境下においても室内試験と同様に，犠牲陽極によって Fe_3O_4 への還元が進行したと考えられる．変化量の定量的な考察を行うために，各試験体の X 線回折結果において同定された $\gamma\text{-FeOOH}$ と Fe_3O_4 のメインピークの強度比より簡易定量を行った．その結果を図 5.10 に示す．標準物質を使用しない簡易的な評価であるため，検討を補完する目的で使用した．

5. 5. 2 多孔質板の組成が犠牲陽極の反応に及ぼす影響

まず，犠牲陽極となる多孔質板の組成について比較した．多孔質板には Al-Zn 合金粉焼結体と，Al 及び Zn の混合粉焼結体を用いた．第 2 章および第 3 章における多孔質板の分極曲線および犠牲陽極として使用後の成分の溶出状況より，構成成分のうち前者は Al が，後者は Zn が犠牲陽極としてのアノード反応を担っていると考えられる．図 5.9 に示したように，日平均電気量は合金粉焼結体に比して，混合粉焼結体が相対的に大きくなっている．また，図 5.10 についても，混合粉焼結体の Fe_3O_4 の比が高くなっている．図 5.5 で計測された電流は，鋼表面の FeOOH の還元反応に消費されると考えられる．したがって，腐食生成物の残存する環境では，Zn がアノード反応を受け持つ犠牲陽極材を用いることで， FeOOH の還元速度が増加したと考えられる．一般に犠牲陽極材中の Zn は高い電流効率を有するため，大気環境中の本犠牲陽極についても，同様の傾向となったと考えられる．

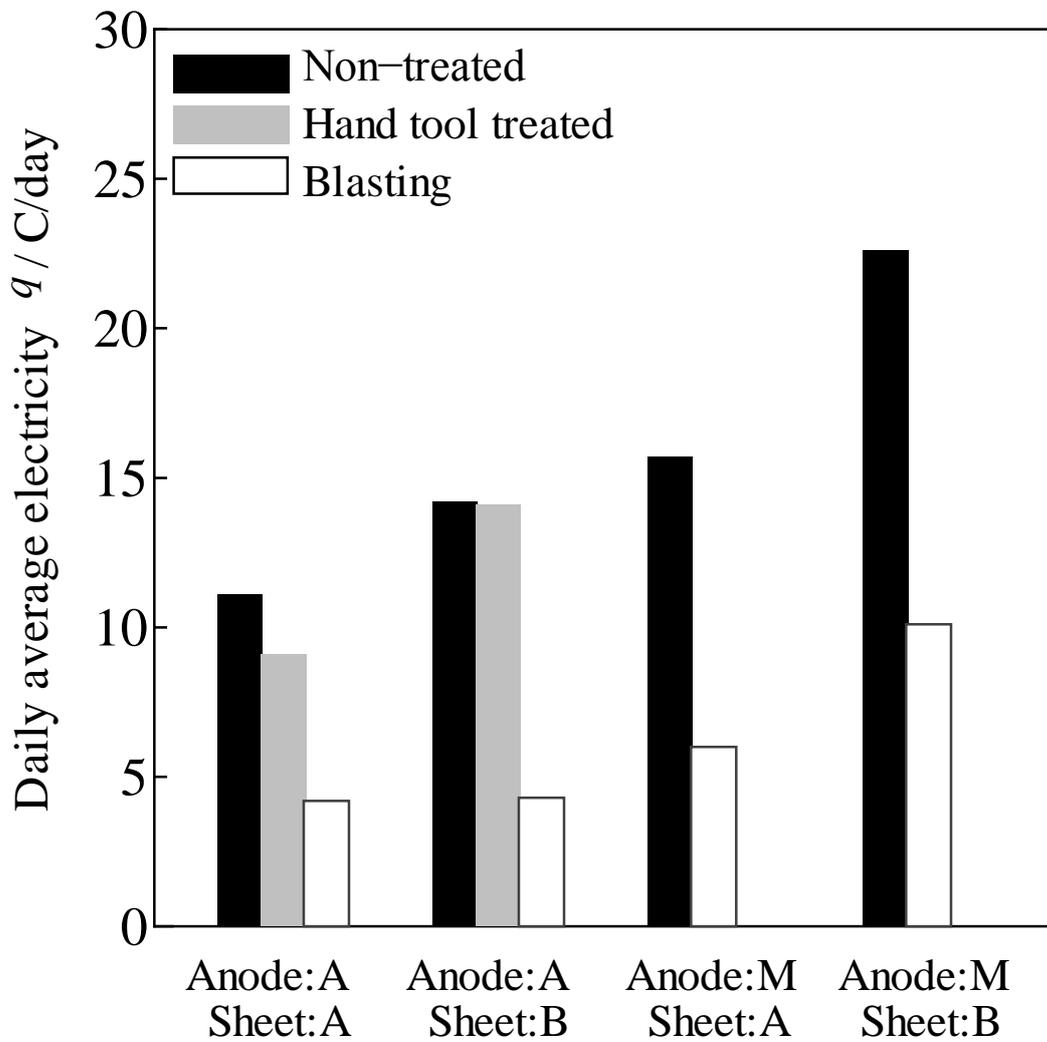


図 5.9 大気暴露試験における各試験体の日平均電気量

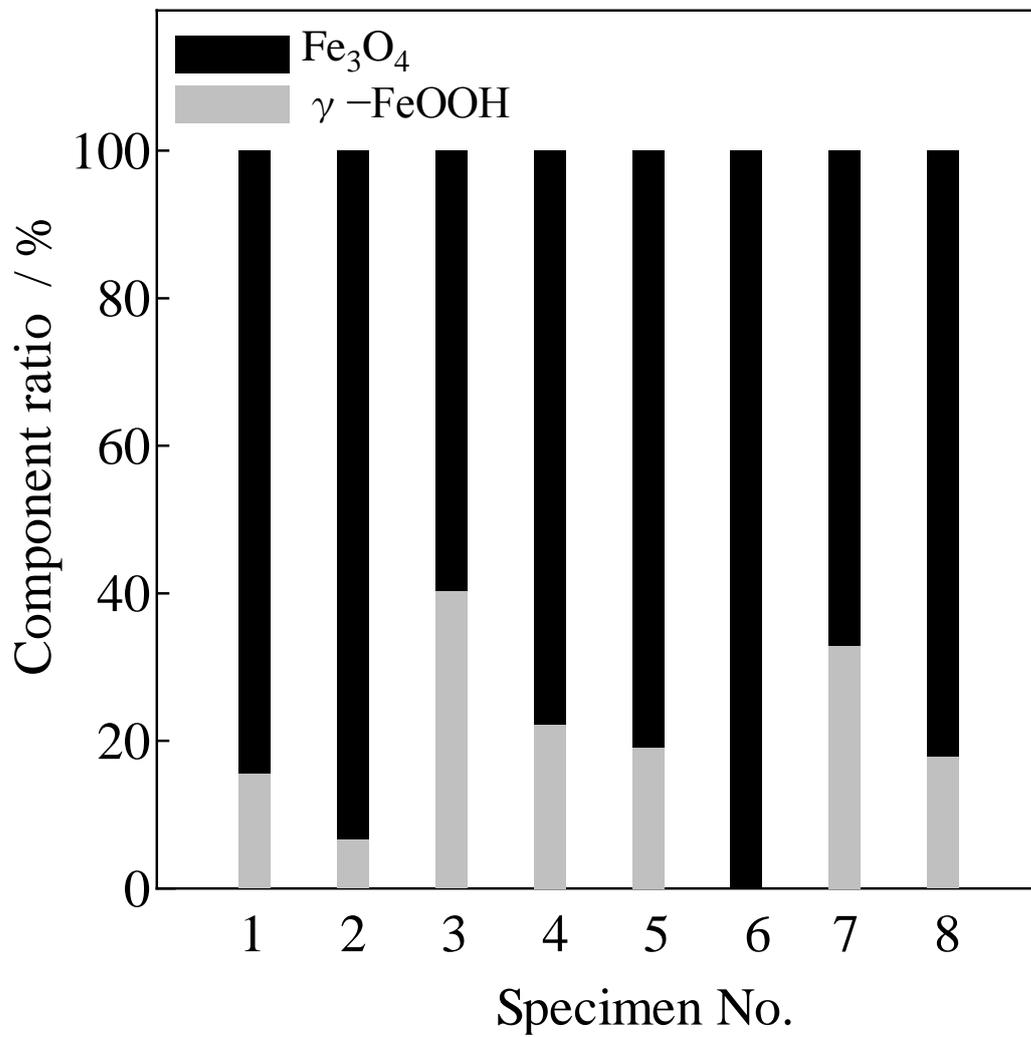


図 5.10 X線回折データに基づく大気暴露試験後の腐食生成物の存在比

5. 5. 3 繊維シートの組成が犠牲陽極の反応に及ぼす影響

次に、繊維シートの組成が腐食生成物の還元に及ぼす影響について検討した。

図 5.9 に示すように、カルボキシル基を多く含むシート B については、日平均電流量が相対的に多くなる傾向がある。予備試験についても同様の傾向を確認している。繊維中の含水量が増加すると繊維の電気抵抗は低下する。そのため、親水性のカルボキシル基を多く有するシート B は、シート A よりも含水率が高く、回路中の溶液抵抗に相当する抵抗が小さいと考えられる。図 5.5 についても、シート B の電流がシート A に比して大きくなる傾向がある。ただし、電流の増減の挙動は、ほぼ同様であるため、カルボキシル基は保水性にほとんど寄与しないと考えられる。図 5.10 においても同様に、シート B の Fe_3O_4 への変化率は、シート A に比べて大きくなっている。したがって、 FeOOH の還元に対しては、カルボキシル基を多く含むシート B の方が反応速度の点で優れていると考えられる。

5. 5. 4 素地調整の違いが犠牲陽極の反応に及ぼす影響

素地調整の違いによって、残留する腐食生成物の量が異なる。本研究で用いた腐食試験体の無処理と 3 種ケレン後の腐食生成物層の厚さは、電磁膜厚計で測定した結果、それぞれ約 $100\mu\text{m}$ 及び約 $80\mu\text{m}$ であった。

素地調整をしていない無処理の試験体の日平均電流量は図 5.9 に示すように、3 種ケレンした場合と同程度であり、素地調整が反応速度に及ぼす影響は無いと考えられる。大気暴露試験の結果では、図 5.10 のように 3 種ケレンした試験体では Fe_3O_4 の生成比率が高く、外観からも Fe_3O_4 がリッチであることが確認できた。したがって、素地調整の違いは初期の腐食生成物の量のみであり、カソードの還元反応の速度は、多孔質板におけるアノード反応と溶液抵抗に相当する繊維シート中の電気抵抗に依存し、腐食生成物の厚さ等には依存しないと考えられる。

5. 6 まとめ

第 5 章では、腐食生成物を有する鋼材に対する犠牲陽極の防食効果を室内試験と大気暴露試験を行うことで検討した。本検討で得られた主な結果を以下に示す。

- (1) 腐食鋼板に対して犠牲陽極によるカソード防食が機能している場合には、 $\gamma\text{-FeOOH}$ は犠牲陽極によって還元される。
- (2) 鋼板表面の $\gamma\text{-FeOOH}$ がすべて還元された後には、鋼表面の一部が局部アノードとなり新たな腐食が進行する。しかし、生成された腐食生成物が蓄積されることで、犠牲陽極による Fe_3O_4 への還元反応が復元する。
- (3) 局部アノードとなった鋼素地の表面では、 Fe_3O_4 との界面で付着力が低下している可能性がある。局部アノードの拡大によって付着力の低下範囲が拡大し、 Fe_3O_4 層が剥離しやすい状況になると考えられる。このとき鋼素地が露出していれば、犠牲陽極から放出される電子は、本来の鋼表面のカソード防食に使われると推測される。
- (4) $\gamma\text{-FeOOH}$ の還元速度は、腐食環境や犠牲陽極材の組成に依存するアノード反応と繊維シート中の電気抵抗により決定されると考えられる。
- (5) Al-Zn 多孔質焼結板と保水性繊維シートを用いた本技術を腐食鋼板に適用する場合、短期的には新たな腐食生成物が生じるなどの問題が生じるが、中長期的には電気防食を阻害する腐食生成物層が除去されることで、継続的な防食効果が期待できる。

参考文献

- 1)藤原博，三木将：鋼橋塗膜の劣化度評価と寿命予測に関する研究，土木学会論文集，No.696/I-58，pp.111-123，2002.
- 2)伊藤義人，金仁泰，貝沼重信，門田佳久：素地調整が異なる塗装鋼板の腐食劣化に関する基礎的研究，土木学会論文集，No.766/I-68，pp.291-307，2004.
- 3)松島巖，上野忠之：鉄鋼の大気暴露さびに関する研究（第2報），防蝕技術，Vol. 18，No. 2，pp.65-73，1969.
- 4)鈴木一郎，増子昇，久松敬弘：中性溶液中における鉄さび層の電気化学的挙動，防食技術，Vol. 23，No.3，pp.141-149，1974.
- 5)西本昭彦，能登谷武紀，石川達雄，緑川林造：酸素を含む中性溶液中における耐候性鋼上のさびのカソード還元反応について，防蝕技術，Vol. 17，No.9，pp.389-393，1968.
- 6)U.R.Evans：Mechanism of Rusting，Corrosion Science，Vol.9，No.11，pp.813-821，1969.
- 7)U.R. Evans，C. A. J. Taylor：Mechanism of Atmospheric Rusting，Corrosion Science，Vol. 12，pp. 227-246，1972.
- 8)岡田秀弥，細井祐三，内藤浩光：さび層のある鋼の腐食反応について，鉄と鋼，Vol.56，No.2，pp.277-284，1970.
- 9)藤田栄，梶山浩志，加藤千昭：自動車用鋼材の評価・適用技術(腐食)-自動車用鋼材の防錆と腐食評価技術-，JFE 技報，No.4，pp.8-14，2004.

第6章 結論

鋼構造物の塗装塗替え時において、板組が複雑な部位や狭隘部などでは、素地調整の品質が十分に確保できず、塗膜が早期劣化し、腐食が再発する 경우가少なくない。この要因により、構造上、重要な部材・部位に構造物の崩壊に直結する致命的腐食損傷が生じた事例が多数報告されている。そのため、腐食性が高い環境で複雑な板組や狭隘部に位置する構造上、重要な部材・部位に対して、塗装などの表面被覆防食に要求される高品質の素地調整を必要としない防食技術の開発が望まれている。

第1章では、本研究の背景と目的、既往の研究として、鋼構造物の腐食性、大気中における鋼部材の防食技術および鋼部材に生じた腐食生成物に関する研究をまとめた。

第2章では、Al-Zn多孔質焼結板および架橋型繊維シートを用いた大気環境中の鋼材の犠牲陽極防食技術の有用性を検討するために、電流、電位および犠牲陽極作用の有効範囲について電気化学的測定を実施し、実環境における防食性能を大気暴露試験により評価した。その結果、Al-Zn多孔質焼結板と架橋型繊維シートを用いた犠牲陽極技術が大気腐食環境の鋼部材を防食する上で有用であることを見出した。降雨による水分供給のみでなく、大気中の湿気や結露水によっても犠牲陽極反応が生じ、天候変化に依存せずとも継続的な防食作用が期待できる。また、本技術による防食の有効範囲は、電解液の塩分濃度に大きく依存し、多孔質焼結板の材端からの防食有効範囲は、0.1mass%NaCl水溶液では約10mm程度だが、26.4%NaCl水溶液では300mm程度まで拡大した。

第3章では、多孔質焼結板と繊維シートの各材料特性が防食効果に及ぼす影響について検討した。犠牲陽極としては80Al-20Zn合金粉が組成的に優れ、微構造的には気孔率を10%以上とすることで防食効果は得られるが、大気からの水分供給を安定的に行うには、30%程度の気孔率が必要であることを明らかにした。また繊維シートとしては、架橋型繊維は吸湿性、多孔質繊維は水分の吸い上げ速度、超吸水性繊維は耐乾燥性に対して優れた性能を有しているが、大気腐食環境下における防食性能に対しては、吸水性および吸い上げ長に比べて吸湿性と耐乾燥性

が支配的であり，本犠牲陽極防食技術には架橋型繊維が有効であることを明らかにした．一方で，飛来海塩や凍結防止剤などの影響による高塩分環境下では，析出した塩分が多孔質板の気孔へ固着するが，このとき犠牲陽極反応は抑制されるものの防食機能は消失しないことを確認した．

第 4 章では，H 形鋼を橋梁の桁と見立て，Al-Zn 多孔質板および繊維シートの設置向きおよび固定方法が防食性能に及ぼす影響を大気暴露試験により評価した．その結果，ウェブのような垂直面では，繊維シートに吸収された水分が重力により降下するため，垂直面の上側では本防食技術の防食性能は低下することを明らかにした．また固定方法については，検証を行った方法のいずれも固定および導通の機能には問題ないが，長期的に安定な犠牲陽極効果を維持させるためには，短絡部における水分の侵入を確実に防止することが必要であることを見出した．

第 5 章では，腐食生成物を有する鋼材に対して犠牲陽極を設置した際の腐食生成物への影響を，室内試験および大気暴露試験により評価し，次の通り反応プロセスを明らかにした．表面に $\gamma\text{-FeOOH}$ が生成した鋼板に Al-Zn 多孔質板によるカソード防食を行うことにより，まず $\gamma\text{-FeOOH}$ は犠牲陽極によって Fe_3O_4 に還元される． $\gamma\text{-FeOOH}$ がすべて Fe_3O_4 に還元された後は，鋼表面の一部が局部アノードとなり鋼素地で新たな腐食が進行する．しかし，新たな腐食生成物が蓄積されることで，犠牲陽極による Fe_3O_4 への還元反応が復元し，これを繰り返す．局部アノードとなった鋼素地の表面では Fe_3O_4 との界面で付着力が低下している可能性があり，これらの部位が徐々に結合することで Fe_3O_4 層と鋼素地の間に空隙が生じ，素地表面は露出と同様の状態となる．このときの $\gamma\text{-FeOOH}$ の還元速度は，腐食環境に依存するアノード反応により決定される．これらの検証により，腐食生成物の残存する鋼部材に対して犠牲陽極防食を適用することにより，短期的には新たな腐食が生じるものの，長期的には安定した防食が可能との見込みを得た．

第 6 章は本論文の結論とした．

謝 辞

本研究を遂行するにあたり，御多忙の中昼夜を問わず終始一貫して御指導および御教示を賜りました九州大学大学院工学研究院 社会基盤部門 貝沼重信准教授には心より感謝し，深く御礼申し上げます．本論文内容は勿論のこと，研究者としての取り組み姿勢や考え方を含め，学会での活動や最近の話題など多くのことを懇切丁寧に御指導いただきました．改めて深甚なる謝意を表します．

さらに，本論文の執筆にあたって，御多忙のところをご指導賜りました九州大学大学院工学研究院 社会基盤部門 園田佳巨教授および濱田秀則教授，琉球大学工学部機械システム工学科 押川渡准教授に厚く御礼申し上げます．本論文の研究内容に対して大変貴重な御教示，御助言を賜りました．この場をお借りしてここに感謝の意を表します．押川准教授には，本論文の大気暴露試験を行うにあたり，琉球大学暴露試験場をご提供いただきました．ここでの貴重な暴露試験データによって，本研究の意義を確固なものとすることができました．改めて深く御礼申し上げます．

本研究は，九州大学，日本軽金属(株)，日軽金アクト(株)，東洋紡(株)，日本エクスラン工業(株)，三井造船(株)，三井造船鉄構エンジニアリング(株)の共同研究として行われました．日本軽金属(株) 兼子彬氏，日軽金アクト(株) 豊田英治氏，玉石雅敬氏，東洋紡(株) 住谷龍明氏，日本エクスラン工業(株) 山内孝郎氏，三井造船鉄構エンジニアリング(株) 浅野浩一氏には，多大な御協力をいただきました．この場をお借りして感謝の意を表します．

本研究を通しまして，多くの方との交流を持つことができました．社会人博士課程の先輩として，(株)東京鐵骨橋梁 細見直史氏，(株)神戸製鋼所 伊藤義浩氏には多くの助言をいただきました．また，本研究の実験を遂行する上で，九州大学大学院工学府都市環境システム建設設計工学研究室の方々にお世話になりました．福岡市 杉谷国博氏(前九州大学大学院生)，西日本高速道路株式会社 宇都宮一浩氏(前九州大学大学院生)，福岡市 松尾和哉氏(前九州大学大学院生)，石川島播磨重工業(株) 木下優氏(前九州大学大学院生)には研究を進める上で，実験データ取得にご協力を賜りました．自らの卒業論文，修士論文の研究内容以外にも関わらず精力的に対応いただいたおかげで，本論文をまとめ上げることが出来ました．心より

感謝申し上げます。

本論文を執筆する機会を与えて頂きました松本正文氏(前三井造船(株) 技術開発本部 玉野技術開発センター長) , 三井造船(株) 技術開発本部 玉野技術開発センター 鎌田勤也氏には, 業務と両立して研究活動を進めるうえで, 様々な形で支援して頂きました。改めてこの場をお借りして感謝の意を表します。また, 三井造船(株) 船舶海洋事業本部 内田大介氏には, 本研究の根幹となるきっかけを頂きました。1本の間合せの電話がなければ, このような機会を得ることはありませんでした。

本論文は, 多くの方の御指導, 御教示, そして御支援があって完成致しました。お名前を挙げて感謝申しあげることができなかった方々を含めまして, 皆様お一人お一人に対し, 心より厚く御礼を申しあげます。