

論文

[1137] 金属溶射被膜による鉄筋の電気防食効果の検討

正会員 ○牛島 栄 (青木建設 研究所)

同 上 酒井 芳文 (同 上)

杉本 正威 (三井金属 総合研究所)

鈴木 光夫 (同 上)

1. はじめに

コンクリート中の鋼材の防食対策として、さまざまな研究がなされている。特に、最近の研究として、海岸近くに位置し厳しい塩害環境下に設置されるコンクリート構造物の塩害対策として「第2種防食方法」としての電気防食工法が注目されている。

電気防食工法の研究としては、外部電源方式と流電陽極方式があり、以下のような特徴がある。外部電源方式は、コンクリート表面にチタンメッシュや導電性塗料の不溶性電極を配置し、整流器から10V以下の直流電流をコンクリートを介して鋼材に流すことにより防食する方法であり実用的な研究としていくつかの実施例が報告されている[1][2][3]。流電陽極方式としては、陽極性能保持材と亜鉛板を組み合わせ、亜鉛と鋼材の電位差によって亜鉛からコンクリートを介して鋼材に防食電流が流れることでアノード部とカソード部の電位差がなくなり鋼材を防食する方法であり、研究報告と実施例が報告されている[4][5]。

本報告では外部電源方式や亜鉛板による流電陽極方式と異なり、コンクリート表面に金属溶射を施すことによる流電陽極方式によって鋼材の防食を行った実験結果について報告する。

2. 検討内容

本報告では、コンクリート表面に施された金属溶射被膜により鋼材の防食を行う目的として、次の二つに区分して実験を行った。

- (1) 金属溶射被膜による表面被覆により、腐食因子である酸素・炭酸ガス・塩化物イオン等の遮断効果を期待する。
- (2) 本来の目的である溶射被膜と鋼材とを電気回路として、その電位差によって金属溶射被膜を犠牲陽極とする流電陽極方式により鋼材の防食を行う。

等について基礎的な検討を行うものである。

3. 金属溶射被膜による腐食因子の遮断効果に関する実験

3.1 試験体の作製

- (1) コンクリート試験体の形状および配合

試験体の形状は、図-1に示すように10×10×10(cm)の無筋コンクリートである。コンクリートの配合は、普通ポルトランドセメントを用いてW/C=60%, s/a=54%, 単位セメント量317kg/m³である。

- (2) 溶射仕様および溶射方法

試験体の下地処理は、研削材に#30のアルミナを用いたブラスト処理を行った。溶射方法は手動で溶射ガンを往復させたフレーム溶射である。

金属溶射は、亜鉛線を用い溶射被膜厚を50μm, 200μm, 500μmの3種類とした。被膜厚の管理は、試験体の隣に並べた鉄板に同時に溶射して電磁膜厚計で測定した。溶射時のコンクリート表面温度

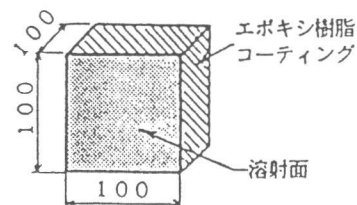


図-1 試験体の形状

は、フレイム温度2800℃、亜鉛の融点420℃に対して70℃であった。

(3) 促進試験方法

大型塩水噴霧試験機を用いて、JIS Z 2371 (塩水噴霧試験方法) を参考に促進試験を行った。試験条件は、試験装置内温度40℃、塩水濃度3%とした。試験1サイクルを3日間連続噴霧、50℃強制乾燥4日間として8サイクルおよび30サイクル行った。また、中性化促進試験機を用いて温度20℃湿度10%、CO₂濃度10%で促進中性化を90日間行った。

3.2 測定項目および測定方法

(1) コンクリート中の塩分分析、中性化深さ、透水量試験

Φ10mmのコンクリートドリルで表面より1.5cm、3.0cm、4.5cmの深さまで順に削孔し、その粉末を分析試料とした。分析は、JCI「硬化コンクリート中に含まれる塩分分析方法(案)」に基づいて行った。

中性化深さの測定は、フェノールフタレイン1%アルコール水溶液を噴霧して測定した。また、透水量試験は、JIS A 6910「複層仕上材塗材透水試験」により行った。

(2) 溶射被膜の分析

溶射被膜の表面をへらで削り取り、その粉末をメノウ乳針で粉碎し、ふるいでふるい分けを行って分析試料とした。分析試料をX線回折装置により測定し腐食生成物を同定した。

3.3 測定結果

(1) コンクリート中の塩分分析、中性化深さ、透水量試験

コンクリート中の塩分分析結果(8サイクル、30サイクル)を図-2に示す。無処理に比較して、溶射被膜による遮塩効果が認められる。溶射被膜厚50μmと200μmとの遮塩効果の差は8サイクルでは顕著に認められないが、200μmが30サイクルでは遮塩効果が優れていることがわかる。中性化深さの測定結果を図-3に示す。無処理に比較して溶射被膜による顕著な中性化抑制効果は認められないが、被膜厚の増加に伴って抑制効果が高まり200μmでは1/2程度に抑制されることがわかる。透水量試験結果を図-4に示す。無処理に比較して、50μmと200μmとの防水効果に差はなく1/2程度に抑制されていることがわかる。

これらの試験結果から、金属溶射被膜による表面被覆により、腐食因子である酸素・炭酸ガス・塩化物イオン等の遮断効果を期待できることが推察される。

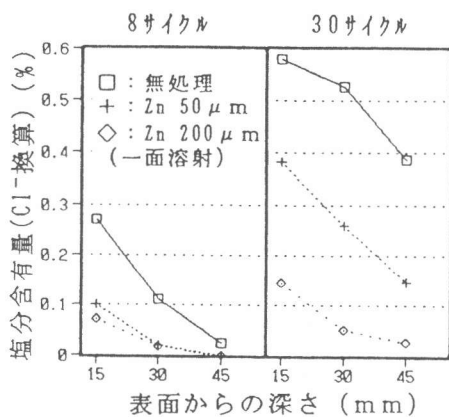


図-2 コンクリート中の塩分分析結果

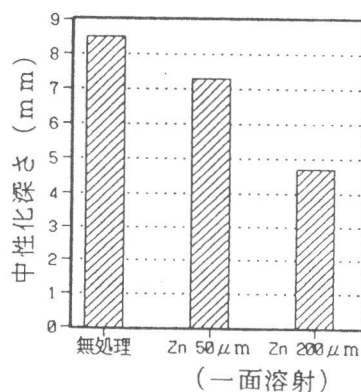


図-3. 中性化深さ

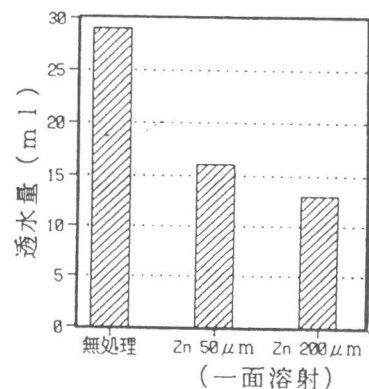


図-4 透水量試験結果

(2) 溶射被膜の分析

溶射被膜は本来は多孔質被膜であり、腐食因子が浸透する場合には封孔処理を行わなければならないが、本実験では封孔処理を施していない。コンクリート中の塩分分析結果を図-2に、中性化深さの測定結果を図-3に示す。ともに溶射被膜により Cl^- と CO_2 は抑制されていることがわかる。 Cl^- の抑制効果が無処理に比較して著しいのは、溶射被膜表面に塩水噴霧試験によって生成された腐食生成物が原因であると考えられたのでX線回折により分析した。

図-5に示す回折結果から、 ZnO と $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ のピークが強く認められた。すなわち、水が腐食生成物の反応に消費され、脱水化が進み塩基性塩化亜鉛のち密な腐食生成物が水に難溶性の被膜を形成してバリヤ層[6]となり、コンクリート中へ Cl^- の浸透を抑制することが推定された。

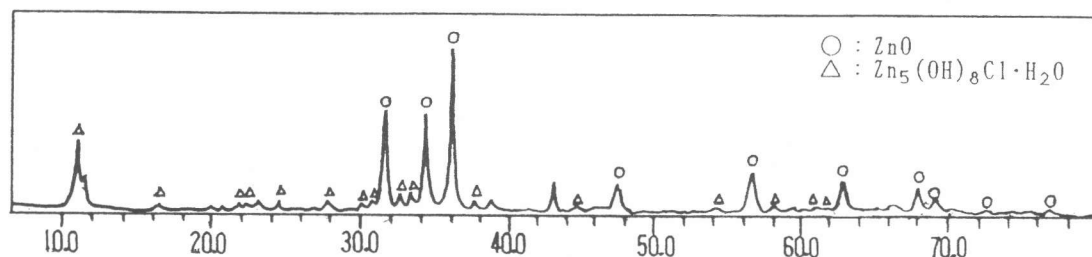


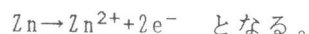
図-5 亜鉛溶射被膜の腐食生成物のX線回折結果

4. 金属溶射被膜による流電防食効果の基礎的検討

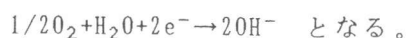
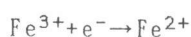
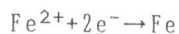
4. 1 流電防食法の原理とメカニズム

(1) 流電防食法の原理

亜鉛溶射被膜による流電防食法は、アノード反応として Zn が腐食溶解して



また、カソード反応として鋼材の錆の還元が行われ

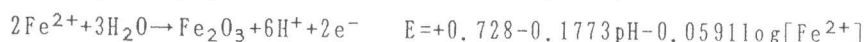
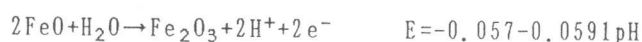


全反応は、 $\text{Zn} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ となる。

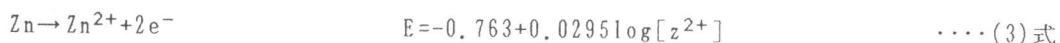
(2) 防食電位と防食電流

Pourbaixによれば、腐食の平衡電位は次のように与えられる。

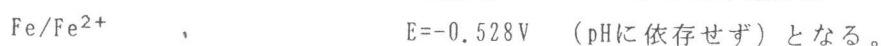
$\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ 系について、代表的な反応と電位は水素電極基準の時以下のようにになる。



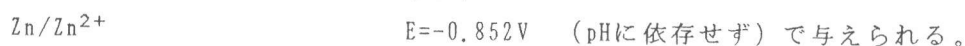
一方、 Zn において、 Zn の溶解反応と電位は



例えば $\text{pH}=9 \sim 13$ の範囲で、 Fe^{2+} イオン濃度を 10^{-3}mol/l とした時電位は



また、 Zn^{2+} イオン濃度を 10^{-3}mol/l とすれば



そこで、電気防食（外部電源法も流電防食法も共通）を試みるためには防食電位を -0.53V 以下に保つことが必要であることがわかる。

また、鉄筋と亜鉛をつないだ場合の電池系を流れる電流は、起電力と回路間の抵抗に依存する。駆動力となる起電力は Fe/Fe^{2+} , Zn/Zn^{2+} の平衡電位の差として、 $|(-0.440) - (-0.763)| = 0.323\text{V}$ （理論値）となる。ここで、コンクリートの抵抗 $R_c = r_c \cdot C / \Sigma S$ とし、 $r_c = 2 \times 10^4 \Omega \text{cm}$, $C = 5\text{cm}$, $\Sigma S = 10^4 \text{cm}^2$ とすると $R_c = 10 \Omega$ （ただし、 R_c はコンクリートの含水率、材料特性により異なる）となる。電流量は、平衡電位の差が駆動電圧に相当すると仮定すると 32mA 程度となると考えられる。

ただし r_c : コンクリートの見かけ比抵抗値の実測値 (Ωcm)

C : かぶり厚 (cm)

ΣS : コンクリートの全表面積 (cm^2)

(3) 流電防食法のメカニズム

図-6に示す電気防食のメカニズムによれば、鋼材の腐食が進行している時（防食をしていない場合）にはAに相当し、腐食が進むにつれ、 $A \rightarrow A'$ に移動し電位は卑化し、腐食電流は増加することになる。

また流電防食時には、すでに鋼材が腐食している場合には、鋅の還元反応も伴ってBとなる。すなわち、Aに比較して電位は大幅に卑化し亜鉛の腐食が発生する。鋼材が腐食していない場合には、水の還元反応が進みCとなる。Bに比較し電位はやや貴化する。すなわち、亜鉛が腐食し、アノード反応となる場合には、 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ の反応が起こりにくくなる。

4. 2 試験概要

(1) 試験体の形状および配合

試験体の形状を図-7に示す。D10とD13の異径鉄筋を組み合わせた2段配筋のスラブ試験体とした。鉄筋端部には、リード線を取付、溶射被膜の電極と結線し犠牲陽極による電気回路を形成して使用した。コンクリートの配合は3.1と同様とし、また端部効果の影響を抑制する目的で、溶射面以外の端面および側面の一部にポリウレタン系樹脂を用いてシールを行った。

(2) 溶射仕様および溶射方法

試験体の下地処理方法および溶射方法は、3.1と同様とした。金属溶射線として亜鉛および亜鉛-アルミニウム線を使用し、溶射膜厚は $50\mu\text{m}$, $200\mu\text{m}$ の2種類とした。なお、溶射時のコンクリートの表面温度は亜鉛および亜鉛-アルミニウム共に約 70°C であった。

(3) 促進試験方法

3.1と同様とした。促進サイクル数は30サイクル実施した。

(4) 測定項目および測定方法

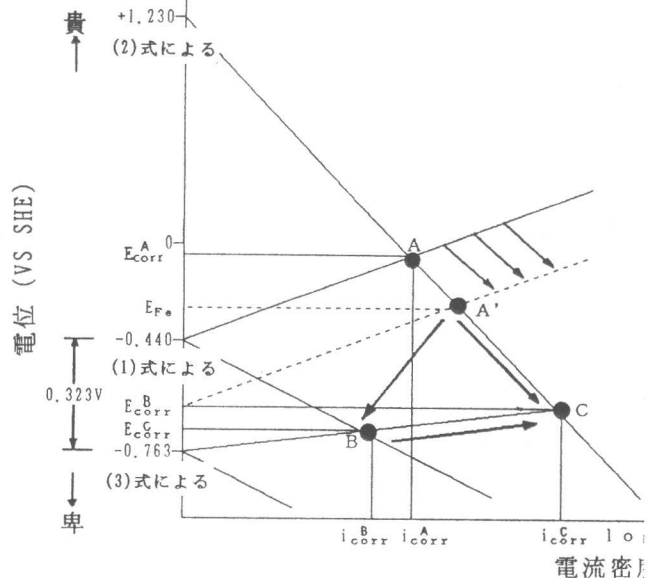


図-6 電気防食のメカニズム

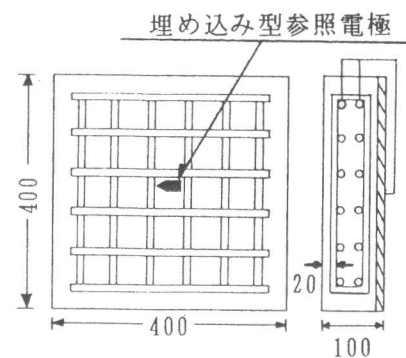


図-7 試験体の形状

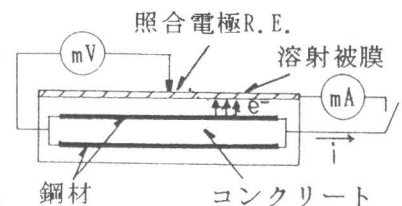


図-8 電位・電流密度測定方法

電気防食効果について図-8に示すように、4サイクル毎に30サイクルまで電位、電流密度の測定を行い防食電位、防食電流密度の変化を観察した。

なお、電位測定は東亜電波製デジタルORPメータに飽和カロメル電極 (SCE) を用い、電流測定は東方技研製の微小電流計を使用した。電流密度は測定電流値を全鉄筋表面積で除して求めた。

4.3 試験結果および考察

サイクル数と電位の関係を図-9に示す。流電防食を施していない試験体の電位変化は、試験開始前は-80mVを示すがその後徐々に腐食促進試験のサイクル数の増加に伴って電位は卑になる。

約8サイクルで約-500mVの腐食域の電位 (ASTM C 876-80) を呈する。

一方、流電防食を施した試験体の電位は、試験開始前は-500mVを示すが、4サイクル後には-700mVまで卑化した。亜鉛溶射被膜および亜鉛-アルミニウム合金溶射被膜ともに防食電位とみなされる-700mV以下に維持されていることから、電位は防食効果が有効と考えられる領域[7]にあるとおもわれる。

しかし、12サイクル以降電位が貴になっていることから、顕著な防食効果を維持することに関しては問題も残されていると考えられた。

サイクル数と電流密度の関係を図-10に示す。亜鉛-アルミニウム合金溶射被膜の試験開始直後の電流密度の値は、 $65\text{mA}/\text{m}^2$ と比較的高かった。しかし、腐食促進4サイクルでは急激に低下したその後、電流密度は徐々に減少し、12サイクル以降は30サイクルまで $10\text{mA}/\text{m}^2$ 程度と安定した値となった。

亜鉛溶射被膜の試験開始直後の電流密度の値は、亜鉛-アルミニウム合金溶射被膜の値に比較して $15\text{mA}/\text{m}^2$ と小さな値を示し、腐食促進4サイクルでは $4\text{mA}/\text{m}^2$ 程度となり、23サイクル以降は電流密度が減少した。

防食電流密度として考えられている値を $4\sim 13\text{mA}/\text{m}^2$ とすると[8][9]、亜鉛-アルミニウム合金溶射被膜では十分な防食電流密度の値を試験終了まで示す。しかし亜鉛溶射被膜では、溶射被膜の消耗等により流電防食効果が低下していることが伺える。

また、溶射金属の組成 (純亜鉛と亜鉛-アルミニウム合金) の違いが電流密度に影響することが

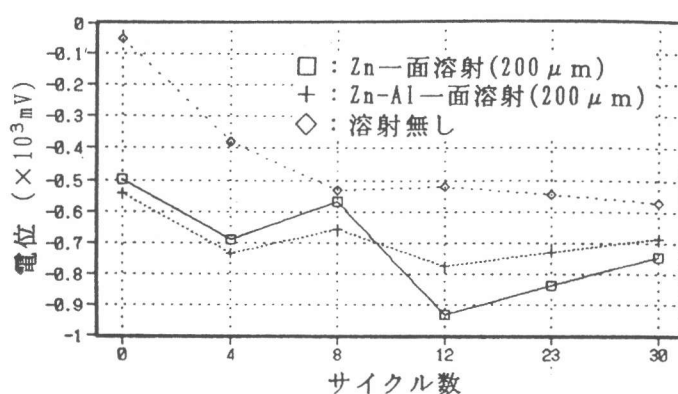


図-9 サイクル数と電位の関係

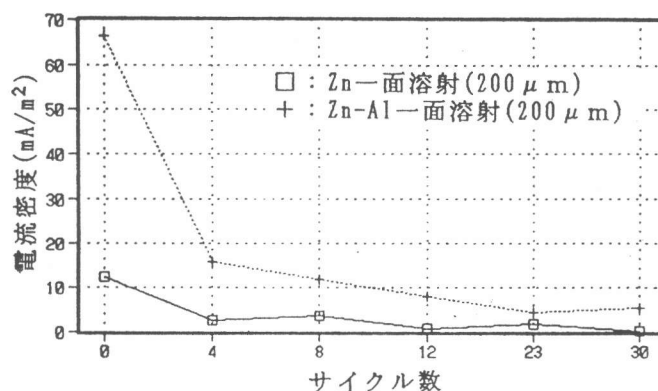


図-10 サイクル数と電流密度の関係

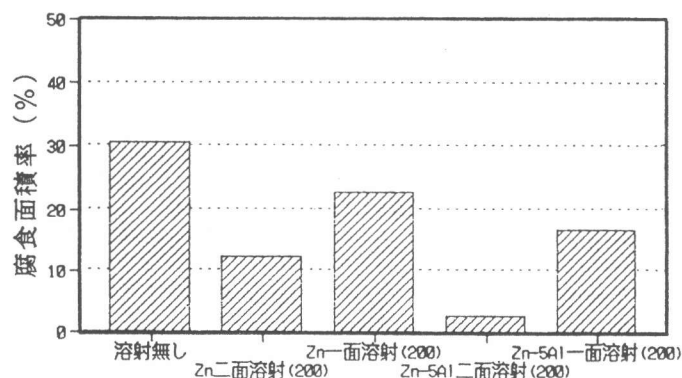


図-11 鉄筋腐食面積率

確認された。

溶射金属の組成の違いによる腐食面積率の測定結果を図-11に示す。亜鉛溶射被膜および亜鉛-アルミニウム合金溶射被膜を施した試験体は、溶射なしのものに比較して腐食面積率が小さな値を示している。また、二面溶射と一面溶射の腐食面積率を比較すると、二面溶射が良いことがわかる。すなわち、溶射被膜の消耗が著しいことから、本試験の範囲では二面溶射を施す必要が伺えた。流電防食効果を低下させている原因として、鉄筋位置でのコンクリート中の塩化物イオン含有率が0.35%（軸方向ひびわれ発生時の限界 Cl^- 量 $1.2\text{kg}/\text{m}^3$ の7倍）と非常に大きな値であったこと（図-2参照）、乾燥サイクル時にコンクリートと亜鉛の界面が乾燥したこと、亜鉛の表面に絶縁性の腐食生成物ができるために亜鉛をアノードとして発生する電流が次第に減少したこと等が考えられた。

腐食促進試験終了後の試験体の外観観察とひびわれ展開図を図-12に示す。亜鉛溶射被膜を施した試験体は、溶射なしに比較してひびわれ幅が小さく外観変状が少ないことがわかる。

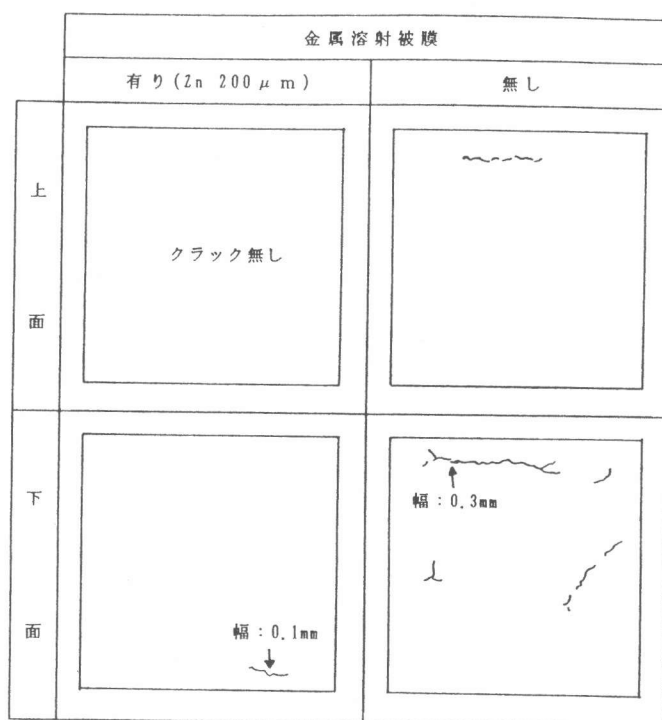


図-12 ひびわれ展開図

5. まとめ

本試験の範囲で得られた結果を以下に示す。

- (1) コンクリート表面に金属溶射を施すことにより溶射による腐食因子の遮断効果が期待できる
- (2) コンクリート表面に金属溶射を施すことによって金属溶射とコンクリート内部の鉄筋を導通させることにより、溶射被膜をアノード、鉄筋をカソードとする流電防食効果が期待できる。
- (3) 金属溶射による流電防食法は、理論発生電気量・電気効率・発生電気を求めて溶射被膜の消耗量を把握する必要がある。また、腐食促進試験では必要とする防食電流量に対して亜鉛の腐食溶解によって生じる電流量の供給調整・乾燥サイクル時の電気量の減少等について検討の余地が残されていると考えられる。

参考文献

- 1) 武若耕司、峰松敏和：鉄筋の電気防食法に関する基礎的研究、コンクリート工学年次論文報告集、10-2、pp511-516
- 2) 堺 孝司、他：積雪寒冷地における導電性塗料方式による鉄筋の電気防食、土木学会第46回年次学術講演会、pp374-375
- 3) 文野結紀、他：道路橋における電気防食試験施工ー実施後約1年における報告ー、土木学会第46回年次学術講演会、pp366-367
- 4) 加納伸人：流電陽極方式によるコンクリート中の鉄筋の防食、コンクリート工学年次論文報告集、10-2、pp517-522
- 5) 片脇 清：実橋におけるコンクリート中の鉄筋の電気防食試験、第17回日本道路会議論文集、pp767
- 6) 岡 森二：亜鉛の白さび、金属、Vol149、No.6、1979
- 7) 運輸省：「港湾構造物設計基準」（社）日本港湾協会（1987）、3-9～3-20
- 8) 福沢秀刀：鉛と亜鉛、Vol.134(11)(1986)
- 9) J. A. Apostolos, D. M. Park and R. A. Carello: Cathodic protection of reinforced concrete using metallized zinc, Materials Performance, December 1987, pp22