

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4424059号
(P4424059)

(45) 発行日 平成22年3月3日(2010.3.3)

(24) 登録日 平成21年12月18日(2009.12.18)

(51) Int. Cl. F 1
C 2 3 F 15/00 (2006.01) C 2 3 F 15/00
E 0 2 D 31/06 (2006.01) E 0 2 D 31/06 B

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-140715 (P2004-140715)	(73) 特許権者	000000099
(22) 出願日	平成16年5月11日(2004.5.11)		株式会社 I H I
(65) 公開番号	特開2005-320602 (P2005-320602A)		東京都江東区豊洲三丁目1番1号
(43) 公開日	平成17年11月17日(2005.11.17)	(74) 代理人	100062236
審査請求日	平成19年3月7日(2007.3.7)		弁理士 山田 恒光
		(74) 代理人	100083057
			弁理士 大塚 誠一
		(72) 発明者	赤嶺 健一
			東京都千代田区大手町二丁目2番1号 石
			川島播磨重工業株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 靖庸
			東京都千代田区大手町二丁目2番1号 石
			川島播磨重工業株式会社内
		審査官	市枝 信之
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防食膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

海洋鋼構造物を陰極とし該海洋鋼構造物と対向させて海水中に陽極を配置してそれらの電極間に直流電流を流し、海水の電解反応により海洋鋼構造物に防食膜を形成して海洋鋼構造物の防食を行うようにしている防食膜形成方法であって、前記海洋鋼構造物に水酸化マグネシウム主体の被膜が形成される電流密度となるように電極間に電流を流すことにより所定膜厚の被膜を形成した後、電流の供給を停止し、海水存在下で生じる水酸化マグネシウムに対して炭酸カルシウムが置き換わる組成置換作用により防食膜を形成することを特徴とする防食膜形成方法。

【請求項2】

前記海洋鋼構造物の電流密度が3～10 A/m²になるように電極間に電流を流すことを特徴とする請求項1に記載の防食膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、防食膜形成方法に係わり、特に海洋鋼構造物に短期間で良好な防食膜を形成するようにした防食膜形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、海洋鋼構造物を陰極とし該海洋鋼構造物と対向させて海水中に陽極を配置し

て電極間に直流電流を流し、海洋鋼構造物に海水の電解反応による被膜（防食膜）を形成することにより海洋鋼構造物を防食する方法が提案されている。

【0003】

例えば、特許文献1には、海洋に設けられた鉄鋼構造物の表面を構成する鉄鋼部材を陰極とし、鉄鋼部材に対向させて海水中に陽極を配置し、それらの電極間に直流電流を流して鉄鋼構造物の表面に存在する錆等のスケールを除去し、その後それらの電極間に直流電流を流して鉄鋼構造物の表面及び孔食箇所海水の電解反応生成物を主成分とする電着物を析出させて防食膜を形成することが記載されている。

【特許文献1】特開平10-313728号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

前記したように海水の電解反応によって海洋鋼構造物に形成される被膜は、主に炭酸カルシウム CaCO_3 と水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ からなっており、このうち、防食効果を発揮するのは硬度を有して形成される炭酸カルシウムであることが知られている。従って、海洋鋼構造物を防食するためには炭酸カルシウムを主成分とする防食膜を形成する必要がある。

【0005】

前記特許文献1にも示されるように、電極間に印可する電流による海洋鋼構造物の電流密度と被膜の組成との関係は図10に示す如くなる。即ち、電流密度が低い条件では被膜中の炭酸カルシウムの組成比が高く、水酸化マグネシウムの組成比は低い。電流密度を高めていくと、炭酸カルシウムの組成比が減少し、他方、水酸化マグネシウムの組成比は増加する。そして、防食性に優れた被膜の組成比は水酸化マグネシウムに対して炭酸カルシウムが1以上であるとされている。

20

【0006】

そこで、特許文献1では、炭酸カルシウム主体の防食膜を形成するために、電着時の電流密度を $0.2 \text{ A/m}^2 \sim 2 \text{ A/m}^2$ （平均で 1 A ）に選定することを記載している。そして、海洋鋼構造物の表面に厚さ約 5 mm 以上の硬い電着膜の防食膜を形成することを記載している。

【0007】

30

しかし、特許文献1に記載されているように、例えば 1 A/m^2 のような低い電流密度で例えば 5 mm 以上の膜厚を有する炭酸カルシウム主体の防食膜を形成するためには、約10カ月以上という長い期間が掛かることが知られている。

【0008】

従って、特許文献1のような従来の方法によって防食膜を形成する方法は、施工期間が長く、長期間に亘る管理が必要であると共に、消費電力も増加してコスト高となり、このために海中に設けられる橋脚等のように水深が深い場所、或いは潮流が激しい場所等の特殊なケースの場合以外には適用されていないのが現状である。

【0009】

本発明は、上記実情に鑑みてなしたもので、短い期間でしかも安価に防食膜を形成できるようにし、これによって汎用的な海洋鋼構造物への適用が容易にできるようにした防食膜形成方法を提供することを目的としてなしたものである。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

請求項1に記載の発明は、海洋鋼構造物を陰極とし該海洋鋼構造物と対向させて海水中に陽極を配置してそれらの電極間に直流電流を流し、海水の電解反応により海洋鋼構造物に防食膜を形成して海洋鋼構造物の防食を行うようにしている防食膜形成方法であって、前記海洋鋼構造物に水酸化マグネシウム主体の被膜が形成される電流密度となるように電極間に電流を流すことにより所定膜厚の被膜を形成した後、電流の供給を停止し、海水存在下で生じる水酸化マグネシウムに対して炭酸カルシウムが置き換わる組成置換作用によ

50

り防食膜を形成することを特徴とする防食膜形成方法、に係るものである。

【0011】

請求項2に記載の発明は、前記海洋鋼構造物の電流密度が $3 \sim 10 \text{ A/m}^2$ になるように電極間に電流を流すことを特徴とする請求項1に記載の防食膜形成方法、に係るものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明の防食膜形成方法によれば、海洋鋼構造物の電流密度を高く保持するように電極間に電流を流すことにより、海洋鋼構造物に水酸化マグネシウム主体の被膜を短期間で形成し、その後、電流の供給を停止することにより、海水存在下で生じる水酸化マグネシウムに対して炭酸カルシウムが置き換わる組成置換作用を利用して防食膜を形成するので、従来に比して非常に短い期間で炭酸カルシウムを主体とする良好な防食膜を形成できる効果がある。

10

【0013】

防食膜の形成が短期間で行えることにより、工期が短く、管理が容易になり、消費電力も低減してコストを削減することができ、よって従来のような特殊な場所に限られることなく、あらゆる種類の海洋鋼構造物に容易に適用できる効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態を添付図面を参照して説明する。

20

【0015】

図1は本発明の防食膜形成方法を海洋鋼構造物の一例である防波堤の鋼ケーソンに適用した場合の装置構成の一例を示す側面図、図2は図1をII-II方向から見た正面図である。図中、1は防波堤を形成する鋼ケーソン、2は前記鋼ケーソン1の上部等に設置する直流電源装置、3は前記鋼ケーソン1の海水中の面と所要の間隔を隔てて対向するように海水中に吊下げ保持され、且つ鋼ケーソン1の面と平行方向に所要の間隔で複数配置するようにした海中部材である。海中部材3には、マグネシウム、アルミニウム等の溶解性材料、或いはチタン等の不溶解性材料を用いることができる。

【0016】

前記直流電源装置2のマイナス電源(-)側を鋼ケーソン1に接続することにより鋼ケーソン1を陰極とし、一方、前記直流電源装置2のプラス電源(+)側を海中部材3に接続することにより海中部材3を陽極とする。上記構成は複数の各鋼ケーソン1に対して装備される。

30

【0017】

そして、上記電極間、即ち鋼ケーソン1と海中部材3との間に直流電源装置2によって所要の定電流を流すことにより、海水の電解反応によって鋼ケーソン1に析出による被膜を形成するようにしている。

【0018】

また、前記各鋼ケーソン1の海中面の複数箇所には、図2に示す如くモニタ電極4を設置し、該各モニタ電極4の検出値により鋼ケーソン1の電位を求めて表示するモニタ装置5を鋼ケーソン1の上部等に設置している。モニタ装置5は、直流電源装置2によって定電流を鋼ケーソン1に印加することにより鋼ケーソン1に所定の電流密度の電流が流れていることを確認するためのものである。一方、干満帯が大きな場所では鋼ケーソン1の海中における面積が大きく変動するために鋼ケーソン1を流れる電流密度が大きく変化することになる。従って、このような場所では鋼ケーソン1の電位(電圧)を一定に保持する定電位方式を採用することもできる。この場合のモニタ装置5は、検出した電位が所定の一定電位になるように前記直流電源装置2の電圧を自動的に調整する制御器の機能を備えていてもよい。

40

【0019】

次に、試験例を挙げて本発明の作用を説明する。

50

【 0 0 2 0 】

先ず、本発明者らは、図 1、図 2 の装置において、直流電源装置 2 による全通電量を $60 \text{ A} \cdot \text{h} / \text{m}^2$ の一定値に保持した状態で、鋼ケーソン 1 に流れる電流密度を順次変化させた際における炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムの夫々の生成量を調査した。炭酸カルシウムの生成量の調査結果を図 3 に示し、水酸化マグネシウムの生成量の調査結果を図 4 に示した。

【 0 0 2 1 】

図 3 では電流密度を高めていくと、電流密度が $0.5 \text{ A} / \text{m}^2$ 付近において炭酸カルシウムの生成量が急激に増加してピークを示し、更に電流密度を高めると炭酸カルシウムの生成量は急激に減少する傾向を示した。

10

【 0 0 2 2 】

図 4 では電流密度を高めていくと、電流密度が $7 \text{ A} / \text{m}^2$ 付近までは水酸化マグネシウムの生成量が増加してピークを示し、更に電流密度を高めると水酸化マグネシウムの生成量は減少する傾向を示した。

【 0 0 2 3 】

上記図 3、図 4 の傾向は、前記図 10 に示した従来から知られている電流密度と被膜の組成との関係と符合することが判明した。

【 0 0 2 4 】

そこで、本発明者らは図 4 に注目し、電流密度を $3 \text{ A} / \text{m}^2 \sim 7 \text{ A} / \text{m}^2$ のように高い値に設定すると被膜の生成速度を大幅に増大することができ、よって目的の膜厚の被膜を短期間で形成できることを得た。一方、図 4 は室内試験（清水環境）でのデータであり、実海域では潮流の影響によって電着効率が低下する（例えば、本四技報 Vol. 24 No. 95 (2000.12)）。このため、実海域での被膜の生成量について調査したところ、実海域での電流密度の最適範囲は $3 \text{ A} / \text{m}^2 \sim 10 \text{ A} / \text{m}^2$ であることが分かった。

20

【 0 0 2 5 】

しかし、上記した如く電流密度を $3 \text{ A} / \text{m}^2 \sim 10 \text{ A} / \text{m}^2$ のような高い値にした場合、鋼ケーソン 1 に形成される被膜は、水酸化マグネシウム主体（例えば水酸化マグネシウム 95%）であり、これでは防食膜とすることはできない。

【 0 0 2 6 】

このため、前記したように短期間で形成した水酸化マグネシウム主体の被膜 7 を炭酸カルシウムによる防食膜とすることはできないかと考え、その結果、海水中においては水酸化マグネシウムに対して炭酸カルシウムが置き換わる組成置換作用が生じることを見出し、この作用を利用することによって防食膜を形成することを得た。

30

【 0 0 2 7 】

本発明者らは、上記組成置換作用を確認するために、先ず、前記図 1、図 2 と同様の試験装置を用いて被膜の形成試験を実施した。

【 0 0 2 8 】

上記試験装置では、鋼ケーソン 1 に対峙する陰極基材に S S 4 0 0 を用い、海中部材 3 に対応する陽極材に M g を用い、水温 25 の自然海水を用い、通電条件を電流密度 $3 \text{ A} / \text{m}^2$ とした条件で、30 時間の成膜試験を実施した。

40

【 0 0 2 9 】

図 5 に示す如く、前記試験にて陰極基材 6 に生成した被膜 7 について膜厚 L を検出したところ $105 \mu\text{m}$ の膜厚であり、被膜 7 の組成を化学分析して求めたところ、図 7 に示す如く炭酸カルシウム約 5% に対して水酸化マグネシウム約 95% であり、殆んどが水酸化マグネシウムであった。

【 0 0 3 0 】

次に、上記したように水酸化マグネシウム主体の被膜 7 による組成置換作用を確認する試験を実施した。

【 0 0 3 1 】

即ち、前記したように水酸化マグネシウム主体の被膜 7 を陰極基材 6 に形成した後、直

50

流電源装置による電流の供給を停止し、以後海水に浸漬したままの状態に保持し、浸漬開始（電源停止）から7日目、14日目、21日目における水酸化マグネシウムと炭酸カルシウムの被膜組成比、被膜量（ g/cm^2 ）、被膜量（ミリモル）を検出した。

【0032】

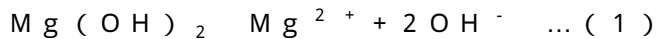
図7によれば、浸漬を開始すると、主体となっていた水酸化マグネシウムが減少して炭酸カルシウムが増加し、略浸漬から17日目付近で水酸化マグネシウムと炭酸カルシウムの組成比が逆転することが判明した。

【0033】

図8よるモルベースでは、初期と比べて浸漬時間が経過しても被膜量の変化は認められなかった。一方、図9に示した重量ベースでは、僅かな増加傾向を示すことがわかった。この傾向は、図7に示すように浸漬時間とともに水酸化マグネシウムが減少し、それに置き換わって炭酸カルシウムが増加することにより被膜組成比が変化したのである。即ち、図8の如く全体量においてモルベースで被膜量に変化せず、被膜組成比が変化するということは、被膜中の水酸化マグネシウムの溶解反応と炭酸カルシウムの析出反応がほぼ1:1の化学当量で同時に起きたと考えられる。その結果、分子量の低い水酸化マグネシウム（ $M_w = 58$ ）に対して分子量の高い炭酸カルシウム（ $M_w = 100$ ）が置き換わったことで、図9に示す如く重量ベースにおいて被膜量が増加したのである。

【0034】

即ち、下記反応式（1）が起きることにより反応式（2）が起き、結果として反応式（3）が成り立つと考えられる。



【0035】

従って、図5に示す水酸化マグネシウム主体の被膜7が前記組成置換作用で炭酸カルシウムに置き換わることにより、図6に示すように膜厚Lは殆ど変化しないまま炭酸カルシウム主体の硬い防食膜8が形成されるようになる。

【0036】

前記図7からは、17日以上浸漬を行うと、被膜組成が水酸化マグネシウムに対して炭酸カルシウムが1以上となる優れた防食膜8を形成できることがわかる。

【0037】

尚、前記試験例では、通電条件を電流密度が $3 A/m^2$ になるようにした場合について示したが、これは海水の流れのない試験装置では被膜が剥がれ落ち易いために低い電流密度で実施したものであり、実際の自然海水では流れがあることにより、前記したように $3 A/m^2 \sim 10 A/m^2$ の高い電流密度で実施しても被膜が剥がれ落ちることはなく、被膜を良好に形成できることが判明した。

【0038】

従って、防食膜の形成に従来では10カ月以上も掛っていたのに対し、本発明によれば1カ月或いは1ヶ月半程度の非常に短い期間で防食膜を形成できるようになる。これにより、管理が容易になり、更に消費電力も低減してコストを削減することができ、よって従来のような特殊な場所に限られることなく、あらゆる種類の海洋鋼構造物に容易に適用することができる。

【0039】

又、前記本発明の防食膜形成方法を既存の前記海洋鋼構造物に適用する際に、海洋鋼構造物の表面に付着している錆等の付着物を予め除去する必要がある場合には、電極間に直流電流を流すことによって錆等を除去する方法、或いは高圧水の噴射によって除去する方法又は人力で除去する方法等の種々の方法を採用することができる。

【0040】

尚、前記形態例では鋼ケーソンを例にとって説明したが、鋼矢板、橋脚等の種々の海洋鋼構造物の防食に適用できること、その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種

10

20

30

40

50

々変更を加え得ることは勿論である。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】本発明の防食膜形成方法を海洋鋼構造物の一例である防波堤の鋼ケーソンに適用した場合の装置構成の一例を示す側面図である。

【図2】図1をII-II方向から見た正面図である。

【図3】炭酸カルシウムの生成量を調査した結果を示す線図である。

【図4】水酸化マグネシウムの生成量を調査した結果を示す線図である。

【図5】試験装置により陰極基材に生成した被膜の説明図である。

【図6】図5の被膜が組成置換作用によって防食膜となった状態を示す説明図である。

【図7】水酸化マグネシウム主体の被膜を形成した後で電流の供給を停止することにより水酸化マグネシウムと炭酸カルシウムの組成比が変化する状態を示す線図である。

【図8】被膜量の変化をモルベースで示した線図である。

【図9】被膜量の変化を重量ベースで示した線図である。

【図10】電極間に印可する電流による海洋鋼構造物の電流密度と被膜の組成との関係を示す線図である。

【符号の説明】

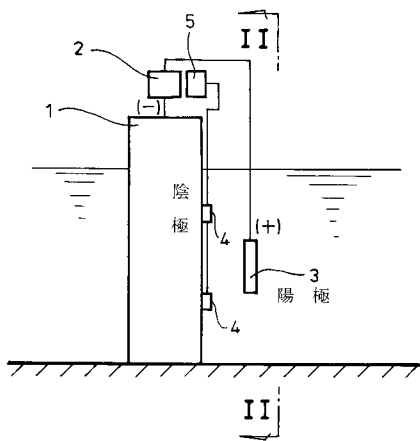
【0042】

- 1 鋼ケーソン（海洋鋼構造物）（陰極）
- 2 直流電源装置
- 3 海中部材（陽極）
- 7 被膜
- 8 防食膜

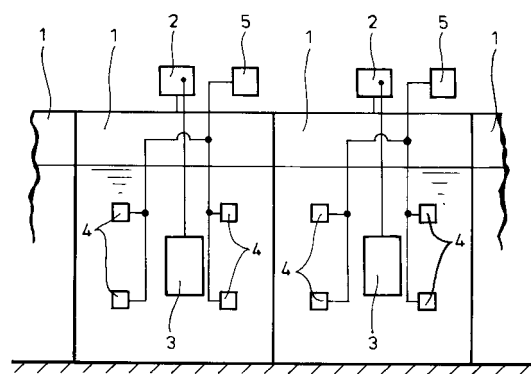
10

20

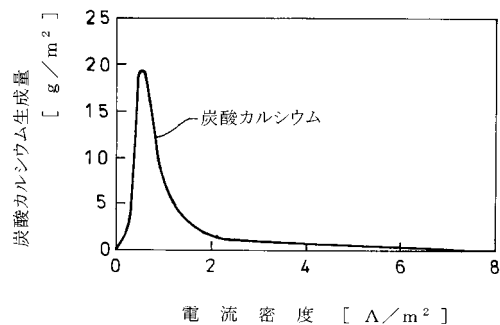
【図1】



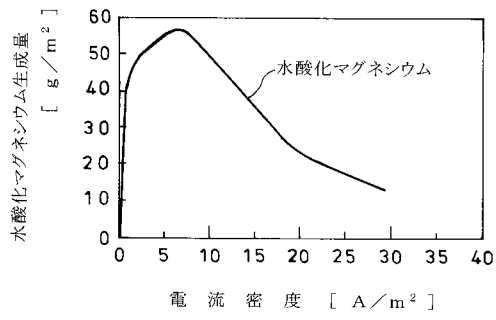
【図2】



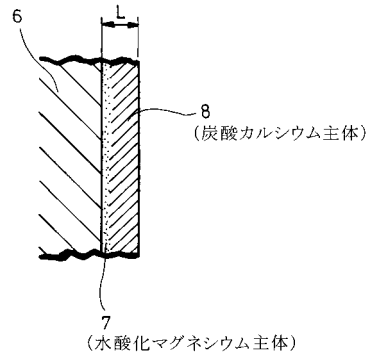
【図3】



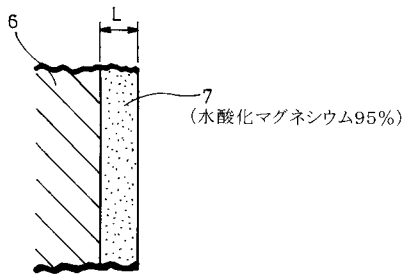
【図4】



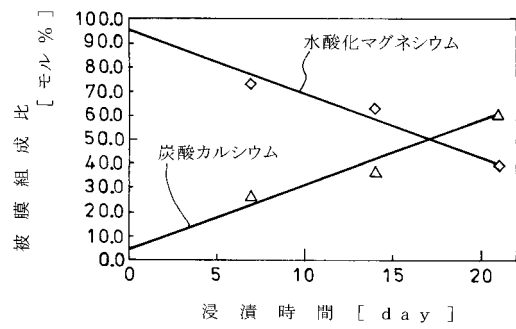
【図6】



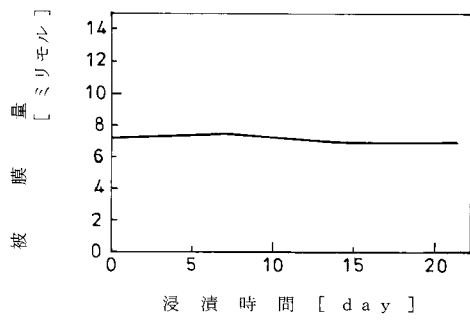
【図5】



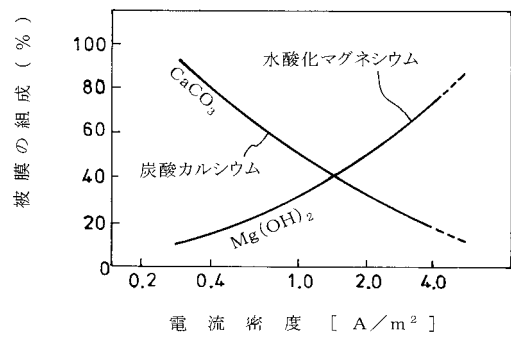
【図7】



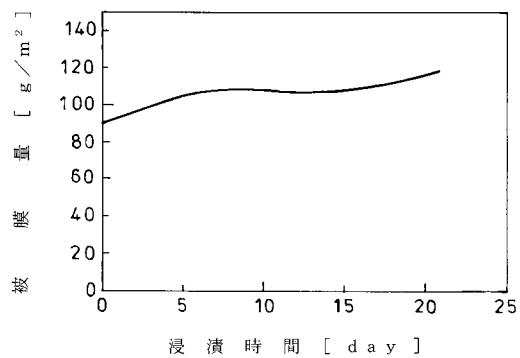
【図8】



【図10】



【図9】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-152786(JP,A)
特開平09-316672(JP,A)
特開平10-313728(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23F 11/00 ~ 11/18
4/00 ~ 17/00
E02D 31/06

C23F 1