

論文 塗布型二次陽極材を用いた電気防食工法における材料特性および設置方法に関する基礎研究

神田 利之*1・峰松 敏和*2・北村 透*3・国枝 稔*4

要旨：本研究では、MMO チタンテープを一次陽極材として光触媒とナフィオン（Nafion：フッ化スルホン酸樹脂）を組合せた複合材料を二次陽極材として使用した塗布型二次陽極電気防食工法について、光触媒濃度と塗布量による防食効果の違いを分極試験により評価を行った。また、一次陽極材として使用している MMO チタンテープの表面が乾燥しやすく、塗布型二次陽極材への伝達効率が低下している可能性があるため、一次陽極材のコンクリート面への設置方法の違いにおける比較試験を行った。さらに、一次陽極材と塗布型二次陽極材の個々の防食効果を調べ、その有効性について評価を行った。

キーワード：一次陽極材、塗布型二次陽極材、イオン導電性、防食効果

1. はじめに

厳しい塩害環境下のコンクリート構造物の補修工法としては、鋼材の腐食を半永久的に停止させる技術として電気防食工法が重要な技術と位置付けられている。一方で初期コストが高い、施工後の維持管理に専門的な技術を要するため、どこでも誰でも施工可能な工法となっていないのが現状である¹⁾。筆者らはそのような社会的ニーズに対応すべく、光触媒とナフィオンを組合せた複合材料を二次陽極材として使用した塗布型二次陽極電気防食工法を開発し、その防食性能の確認試験を行い²⁾、塩化物イオン含有量 10kg/m³ 程度以下のコンクリート構造物に対して 100mV 以上の分極を確認している。

本工法の特徴である塗布型二次陽極材主成分のナフィオンは、プロトンによるイオン導電性を有し、光触媒との複合化によりその持続性が期待される。本研究では、防食効果に影響を与えると考えられる光触媒量とナフィオン量の違いによる影響を調べるため、光触媒濃度と塗布量による防食効果の違いを分極試験により測定し、防食効果を確認した。また、既往の研究²⁾により一次陽極材として使用している MMO チタンテープの表面が乾燥しやすく、塗布型二次陽極材への伝達効率が低下している可能性があるため、一次陽極材のコンクリート面への設置方法の違いにおける比較試験を実施した。さらに、一次陽極材と塗布型二次陽極材の個々の防食効果を調べたので、以下にこれらの試験結果について報告する。

2. 試験方法

2.1 本工法を構成する材料

本工法は外部電源方式の電気防食工法で、一次陽極材

として MMO チタンテープを、塗布型二次陽極材として光触媒を添加したナフィオン液を用いた。ナフィオンは炭素とフッ素からなる疎水性テフロン骨格とスルホン酸基を持つ側鎖から構成されるパーフルオロスルホン酸ポリマーの一種で、**図-1**にその分子構造を示す。

末端のスルホン酸基のプロトン H⁺がイオン導電性を発現し³⁾、共存する光触媒の作用によって、スルホン酸基とカルシウムイオンの反応が阻害され、プロトンによるイオン導電性が保持される。本試験に用いた MMO チタンテープの諸元を**表-1**に、ナフィオン液の物性を**表-2**に示す。また、本工法の概要を**図-2**に示す。コンクリート面に一次陽極材（MMO チタンテープ）をシリコーン系接着剤にて貼付け、一次陽極材の MMO コーティング面を上向きに配置し、その上に刷毛で二次陽極材（塗布型）を塗布した。なお、一次陽極材は片面に MMO コーティングされている材料である。

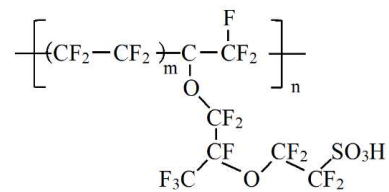


図-1 ナフィオンの分子構造

表-1 MMO チタンテープの諸元

項目	諸元
テープ基材	チタン製, ASTM B265 Grade 1 幅 20mm, 厚さ 0.05mm
コーティング	Mixed Metal Oxide : IrO ₂ , Ta ₂ O ₅

*1 岐阜大学 大学院工学研究科生産開発システム工学専攻 (正会員)

*2 (有) テクノ ミネッツ 代表取締役 工博 (正会員)

*3 ブルネイ大学 教授 工博

*4 岐阜大学 工学部社会基盤工学科 教授 工博 (正会員)

表-2 ナフィオン液の物性

項目	物性
ナフィオンの含有量 (%)	5.0~5.4
水分含有量 (%)	42~48
VOC*含有量 (%)	47~53
比重	0.92~0.94
粘性 (mPa・s)	10~40

*1-プロパノール, エタノール, その他

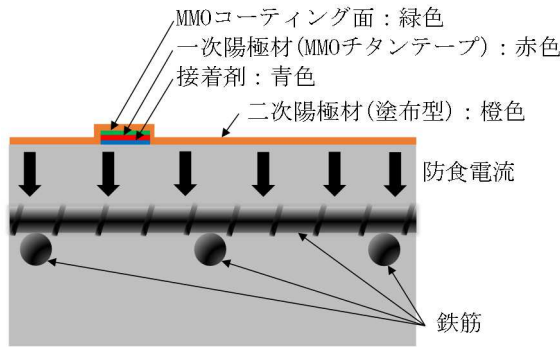


図-2 塗布型二次陽極電気防食工法の概要

2.2 防食性能試験 I (光触媒濃度と塗布量)

塗布型二次陽極材は、太陽光による光触媒作用が励起されナフィオンのイオン導電性が活性化されるため、光触媒濃度の増加や、塗布量の増加が防食性能の向上に寄与するのかを調べた。使用したコンクリートの配合を表-3に、試験体の配筋図を図-3に示す。配合の設計条件として呼び強度 24N/mm²、スランブ 12cm、空気量 4.5%、塩化物イオン含有量は 10kg/m³ とし、健全な鉄筋を使用して作製した。養生期間は1ヶ月以上とした。なお、本工法施工前に自然電位を ASTM 規準 (-350mV vs.CSE>E) で判定した結果、試験体は鉄筋が腐食しているものと推定される。図-4に示すように、端部から50mmの位置に MMO チタンテープをシリコーン系接着剤で貼付け、塗布型二次陽極材を表-4に示す光触媒濃度と塗布量(光触媒量と Nafion 量)をその上にコンクリート面に刷毛で塗布し、MMO コーティング面と一体化させた。光触媒量は光触媒濃度に塗布量を乗じて換算し、Nafion量は塗布量に Nafion 濃度 5.2%を乗じて換算したものである。照合電極は2本の一次陽極材の中央部に配置し、分極量を測定した。通電方法は外部電源方式により実施し、電流密度は0.1mA/m²から開始した。

表-3 使用したコンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				
		W	C	S	G	混和剤
60	46.4	162	272	856	1023	2.72

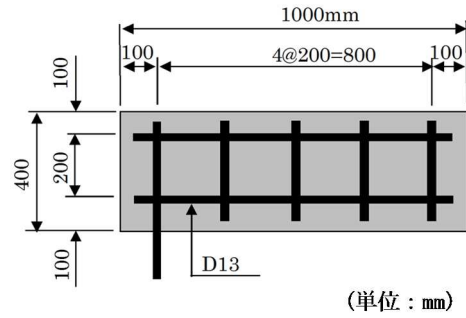


図-3 試験体の配筋図

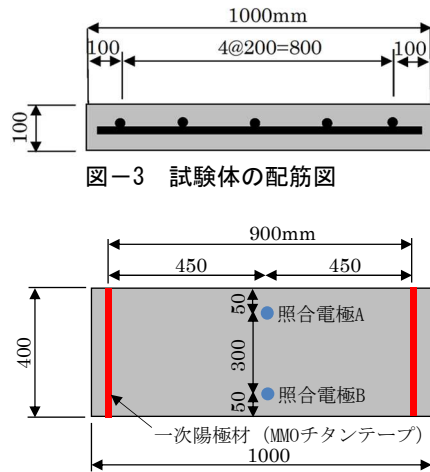


図-4 一次陽極材と照合電極の配置

表-4 光触媒濃度と塗布量 (光触媒量と Nafion 量)

試験体番号	光触媒濃度	塗布量 (g/m ²)	光触媒量	Nafion (5.2%)	塩化物イオン含有量
1	1%	200	2g	10.4g	10kg/m ³
2	3%		6g		
3	5%		10g		
4	3%	300	9g	15.6g	
5		400	12g	20.8g	

2.3 防食性能試験 II (一次陽極材の設置方法)

本試験で使用している MMO チタンテープは、MMO コーティング面が塗布型二次陽極材側に、無処理面がコンクリート側となるように貼付けている。塗布型二次陽極材はイオン伝導により電気を伝達するため、水分の介在が必要となる。現行仕様では、MMO チタンテープの表面が乾燥しやすく、塗布型二次陽極材への伝達効率が低下している可能性があるため、一次陽極材のコンクリート面への設置方法の違いにおける防食効果を調べた。なお、試験を行うにあたり常時安定的に水分供給するために保水性ゲルシートを使用した。使用したコンクリートの配合を表-5に、試験体の寸法および測定方法を図-5に示す。コンクリート上面に一次陽極材の MMO チタンテープを図-6に示す貼付け方法により設置し、照

表-5 使用したコンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	(kg/m ³)				(cc)
		W	C	S	G	混和剤
60	39	180	300	669	1073	12

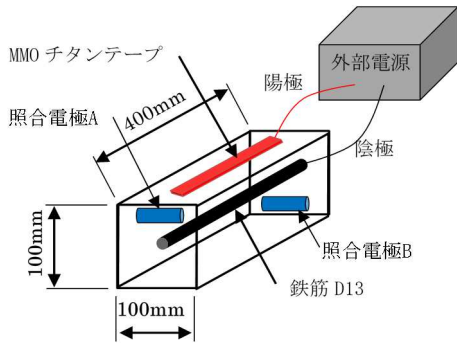


図-5 試験体の寸法および測定方法

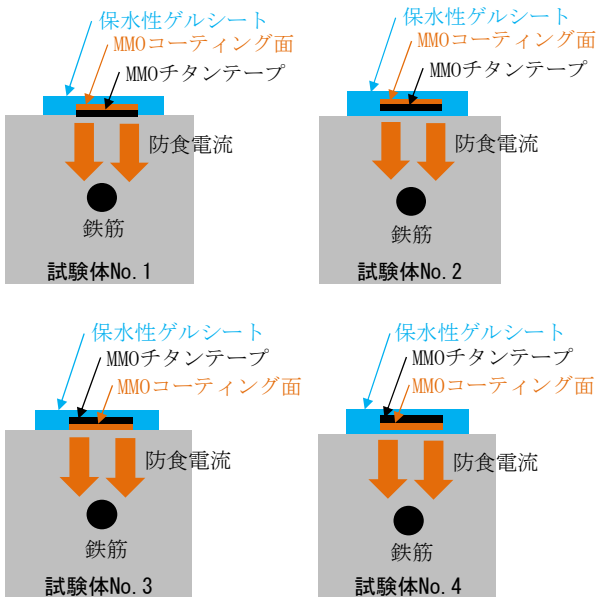


図-6 一次陽極材の貼付け方法

合電極は側面の両側から挟み込むように設置した。通電方法は外部電源方式により実施し、電流密度は0.25mA/m²から開始し分極量を測定した。試験体 No.1 および試験体 No.2 は MMO チタンテープのコーティング面を上向きに設置し、試験体 No.3 および試験体 No.4 は MMO チタンテープのコーティング面を下向きに設置した。また、試験体 No.1 および試験体 No.3 は MMO チタンテープの上に保水性ゲルシートを一枚被せるように設置し、試験体 No.2 および試験体 No.4 は MMO チタンテープの上下に保水性ゲルシートを設置し、サンドイッチ式に設置した。

2.4 防食性能試験Ⅲ（一次および二次陽極材の防食性能）

本工法は、一次陽極材と塗布型二次陽極材を組み合わ

せた電気防食工法であるが、個々の材料としての防食効果を調べた。試験体の作製にあたり、2.2 防食性能試験Ⅰと同様のコンクリートの配合（表-3）を使用し、配合の設計条件も同様である。試験体の寸法および配筋図を図-7 に示す。図-8 に一次陽極材と照合電極の配置状況を示す。端部から 50mm の位置に一次陽極材の MMO チタンテープに接着力を付与した塗布型二次陽極材で貼付け、MMO コーティング面をコンクリート側に配置した。また、分極量の分布を把握するために照合電極を 9 つ用意し、コンクリート面にφ28mm の孔を開け、その孔を利用して電位の測定を行った。通電方法は外部電源方式により実施した。試験体面積（1m×1m）に対する電流密度 0.1mA/m² から開始し、4mA/m² までの範囲内で測定した。その後に光触媒濃度 1% の塗布型二次陽極材をコンクリート面全体に刷毛で 100cc/cm²×2 回塗布し、MMO コーティング面と一体化させ、7mA/m² までの範囲内で測定し、分極量の分布を同様に測定した。さらに 28 日間通電後に測定した復極量の分布を測定した。

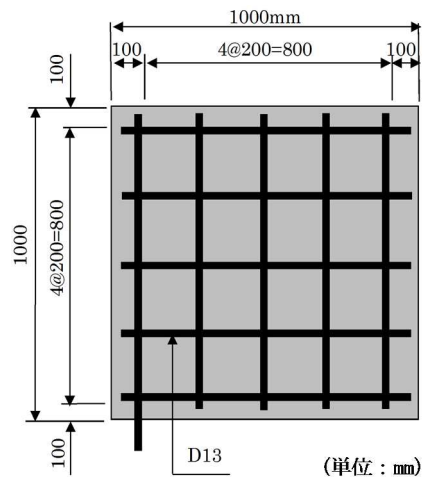


図-7 試験体の寸法および配筋図

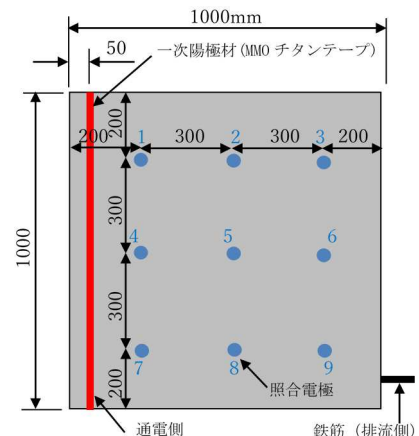


図-8 一次陽極材と照合電極の配置状況

3. 試験結果および考察

3.1 防食性能試験Ⅰ（光触媒濃度と塗布量）

塗布型二次陽極材の光触媒濃度 1%, 3%, 5%における実測の電流密度, 電圧, 各測点における分極量の結果を表-6 に, 電流密度における分極量の関係図(E-log I 図)を図-9 に示す。平均分極量は, 照合電極 A および B の測定値を平均したものである。図-9 に示した通り, 光触媒濃度が異なっても分極量の差が小さく, 防食性能に大きな違いは見受けられなかった。これは太陽光による光触媒作用が大きくても, ナフィオンのイオン導電性は変わらないことを意味し, 僅かな光触媒濃度で十分な防食性能を発揮するものと推察される。塗布型二次陽極材の塗布量 200g, 300g, 400g における実測の電流密度, 電圧, 各測点における分極量の結果を表-7 に, 電流密度における分極量の関係図(E-log I 図)を図-10 に示す。平均分極量は, 照合電極 A および B の測定値を平均したものである。図-10 に示した通り, 塗布量が異なっても分極量の差が小さく, 防食性能に大きな違いは見受けられなかった。これはコンクリート面に塗布型二次陽極材を多量に塗布しても, ナフィオンのイオン導電性は変わらないことを意味し, 僅かな塗布量で十分な防食性能を発揮するものと推察される。以上の光触媒濃度と塗布量の試験結果から光触媒量(2~12g)および Nafion 量(10~20g)の違いによる影響は少ないことが分かった。なお, 僅かな差については試験体の塩化物イオン含有量のばらつきによるものと推察される。

表-6 電流密度・電圧・分極量結果（光触媒濃度）

実測電圧・電流			平均分極量(mV)		
電流量 (mA)	電流密度 (mA/m ²)	電源電圧 (V)	光触媒 濃度1%	光触媒 濃度3%	光触媒 濃度5%
0.04	0.10	0.85	6	9	7
0.20	0.50	1.20	61	53	61
0.40	1.00	1.75	113	97	119
0.80	2.00	2.87	189	174	227
1.60	4.00	5.09	308	284	420

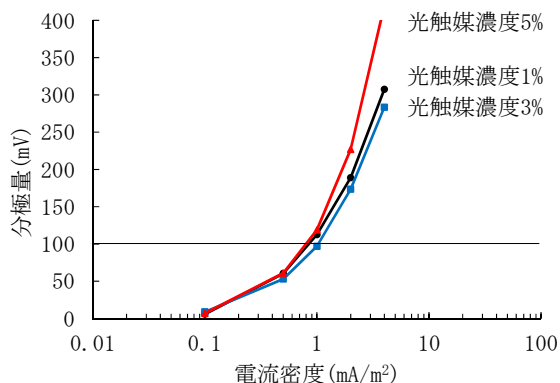


図-9 E-log I 試験結果（光触媒濃度）

表-7 電流密度・電圧・分極量結果（塗布量）

実測電圧・電流			平均分極量(mV)		
電流量 (mA)	電流密度 (mA/m ²)	電源電圧 (V)	塗布量 200g	塗布量 300g	塗布量 400g
0.04	0.10	0.48	9	5	19
0.20	0.50	0.88	53	44	60
0.40	1.00	1.27	97	76	107
0.80	2.00	1.76	174	139	186
1.60	4.00	3.45	284	228	292

※塗布型二次陽極材の光触媒濃度 3% を使用

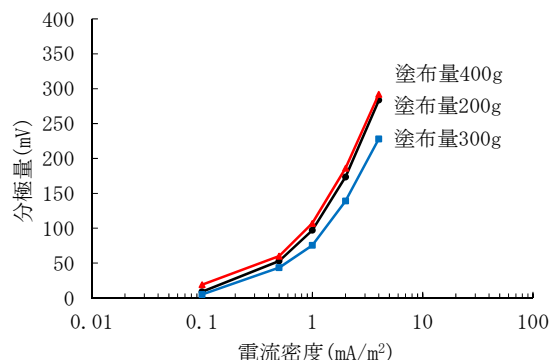


図-10 E-log I 試験結果（塗布量）

3.2 防食性能試験Ⅱ（一次陽極材の設置方法）

一次陽極材 MMO チタンテープの貼付け方法の違いにおける実測の電流密度, 電圧, 各測点における分極量の結果を表-8 に, 電流密度における分極量の関係図(E-log I 図)を図-11 に示す。平均分極量は, 照合電極 A および B の測定値を平均したものである。図-11 に示した通り, MMO チタンテープのコーティング面を下向き（試験体 No.3 および試験体 No.4）に設置した方が MMO チタンテープのコーティング面を上向き（試験体 No.1 および試験体 No.2）にした場合と比較して, 2 割程度分極量が増加している。これは乾燥しやすい一次陽極材のコーティング面をコンクリート側にすることでコンクリート内部の水分により保水されること, 一次陽極材の電流をコーティング面から放出しているため, コンクリート側へ直接電流が流れ, 効率的に塗布型二次陽極材に電流が流れたものと推察される。

MMO チタンテープの上に保水性ゲルシートを一枚被せるように設置（試験体 No.1 および試験体 No.3）した方が, MMO チタンテープの上下に保水性ゲルシートを設置（試験体 No.2 および試験体 No.4）した場合と比較して, 2 割程度分極量が増加している。これは保水性ゲルシートがコンクリート側へ直接電流が流れることを阻害しているため, 非効率に塗布型二次陽極材に電流が流れたものと推察される。一次陽極材については, MMO チタンテープのコーティング面を下向きにし, コンクリート側に直接電流を流すことが望ましいことが分かった。

表-8 電流密度・電圧・分極量結果
(一次陽極材の貼付け方法)

実測電圧・電流			平均分極量(mV)			
電流量 (mA)	電流密度 (mA/m ²)	電源電圧 (V)	No.1	No.2	No.3	No.4
0.01	0.25	0.03	37	33	57	32
0.02	0.50	0.09	72	50	98	89
0.04	1.00	0.16	118	93	146	125
0.08	2.00	0.29	168	137	203	209
0.16	4.00	0.50	239	197	288	275

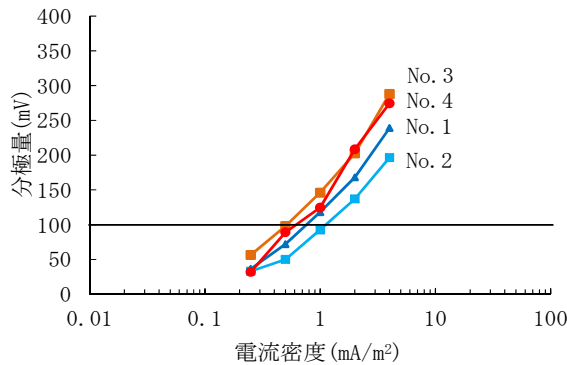


図-11 E-log I 試験結果 (一次陽極材の貼付け方法)

3.3 防食性能試験Ⅲ (一次および二次陽極材の防食性能)

一次陽極材だけを貼付けた状態における実測の電流密度、電圧、各測点における分極量の結果を表-9に、一次陽極材を貼付け塗布型二次陽極材を塗布した状態における実測の電流密度、電圧、各測点の分極量の結果を表-10に、その後28日間通電後に測定した復極量を表-11に示す。また、表-9および表-10、表-11を基に防食効果がどの程度まで影響を与えるのかを確認するために分極量の分布図を図-12および図-13に、復極量の分布図を図-14に示す。なお、塗布型二次陽極材により防食電流の広がりをも示すため、図-12は電流量4.00mAの時の分極量を使用し、図-13は電流量7.00mAの時の分極量を使用して分布図を作成した。

図-12に示すように一次陽極材から200mmまでは200mV以上の高い分極量を示すが、200mm~450mm離れた位置では極端に分極量が低下し、450mm~750mm離れた位置では110mV以下の分極量となった。次に一次陽極材を貼付け塗布型二次陽極材を塗布した場合には図-13に示すように一次陽極材から300mmまでは200mV以上の高い分極量を示すが、300mm~450mm離れた位置では次第に分極量が低下し、450mm~750mm離れた位置では緩やかに分極量が低下した。塗布型二次陽極材を塗布することでイオン導電性により防食電流が広範囲に拡散し、防食効果があることが分った。また、図-14に示

すように図-13と比較して防食電流が一様に広範囲に拡散していることが分かった。特に450mm~750mmの位置では防食電流が拡散している。これは28日間通電したことにより防食電流が拡散して安定したものと推察される。なお、図-13と図-14の分布図を比較すると、図-13は照合電極9の分極量が52mVと最も低く、図-14は照合電極3の復極量が61mVと最も低くなっており、傾向が異なる分布図となっている。本試験以外の分極試験の結果でも右下の排流側(鉄筋)の分極量が低下する傾向があり、通電直後では排流方向に沿って分極量も低下する傾向があることが分かった。逆に復極試験では一定期間(28日間)の通電により防食電流が全体的に拡散して安定化し、排流側でも高い復極量を維持したものと推察される。ただし、反対方向に位置している照合電極3(図-14)の復極量が最も低くなっている原因は不明である。そのため、今後も通電を継続して復極量の分布傾向がどう変化するのか確認し、防食効果の影響を確認する必要がある。

表-9 電流密度・電圧・分極量結果 (一次陽極材)

実測電圧・電流			分極量(mV)								
電流量 (mA)	電流密度 (mA/m ²)	電源電圧 (V)	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
0.10	0.10	0.56	14	12	12	25	14	8	19	7	2
0.40	0.40	0.82	34	19	19	53	25	18	50	13	4
0.70	0.70	1.11	68	27	40	91	39	24	84	25	3
1.00	1.00	1.44	87	39	44	122	55	34	118	37	8
2.00	2.00	2.24	143	61	71	189	144	59	214	59	21
4.00	4.00	3.56	218	88	113	283	127	81	264	88	30

表-10 電流密度・電圧・分極量結果
(一次陽極材+二次陽極材)

実測電圧・電流			分極量(mV)								
電流量 (mA)	電流密度 (mA/m ²)	電源電圧 (V)	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
0.10	0.10	0.77	7	11	2	9	6	3	10	2	1
0.40	0.40	0.99	28	17	12	39	17	11	42	9	4
0.70	0.70	1.25	54	26	24	71	31	22	77	18	11
1.00	1.00	1.50	67	35	34	88	45	31	100	28	16
2.00	2.00	2.18	123	57	63	147	77	54	155	52	30
4.00	4.00	3.26	201	76	93	235	119	77	235	82	39
7.00	7.00	4.69	288	118	131	342	159	107	338	110	52

表-11 電流・電圧・復極量結果
(一次陽極材+二次陽極材)

実測電圧・電流		復極量(mV)								
電流量 (mA)	電源電圧 (V)	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
0.64	58.51	343	144	61	358	142	133	306	140	147

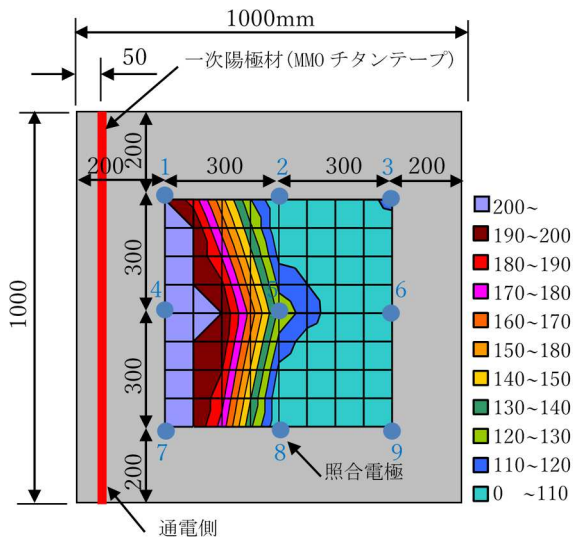


図-12 分極量の分布図（一次陽極材）

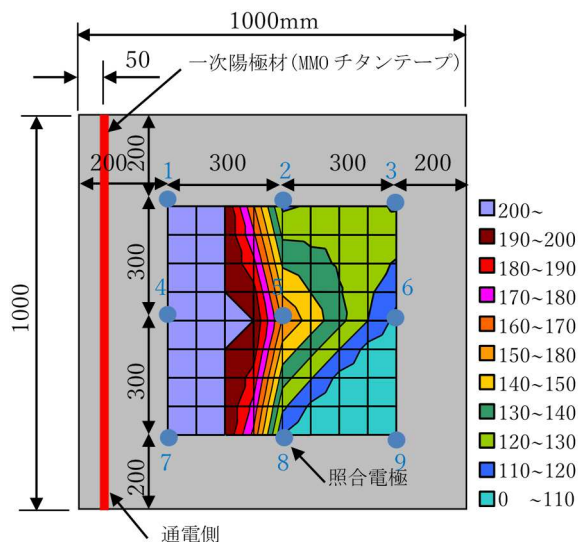


図-13 分極量の分布図（一次陽極材+二次陽極材）

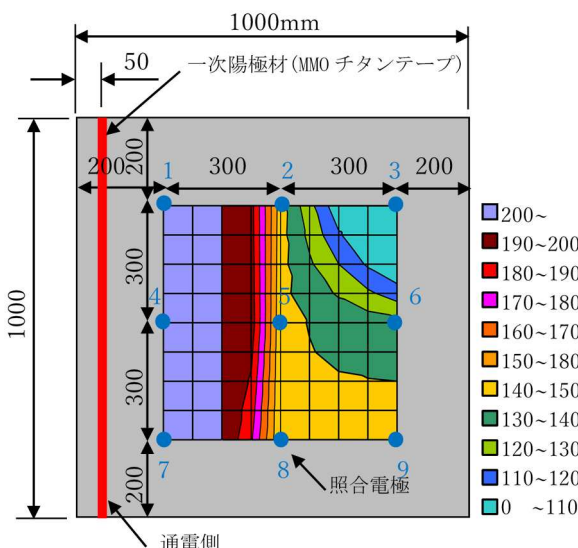


図-14 復極量の分布図（一次陽極材+二次陽極材）

4. まとめ

本研究では、MMO チタンテープを一次陽極材として、光触媒とナフィオンを組合せた複合材料を二次陽極材として使用した塗布型二次陽極電気防食工法について、光触媒濃度と塗布量による防食効果の違いを分極試験により測定し、防食効果を確認した。また、一次陽極材のコンクリート面への設置方法の違いにおける比較試験を実施するとともに、一次陽極材と塗布型二次陽極材の個々の防食効果を調べた。本研究により得られた知見を以下に示す。

- (1) 塗布型二次陽極材の光触媒濃度1~5%の範囲内では、光触媒量が分極量に及ぼす影響は小さく、防食性能に大きな違いは見受けられず、触媒濃度1%で十分な防食性能を発揮することを確認した。
- (2) 塗布型二次陽極材の塗布量200~400g/m²の範囲内では、塗布量が分極量に及ぼす影響は小さく、防食性能に大きな違いは見受けられず、200g/m²の塗布量で十分な防食性能を発揮することを確認した。
- (3) 一次陽極材 MMO チタンテープのコーティング面を下向きにコンクリート側に設置することで、コンクリート内部の水分で保水され、コンクリート側へ直接電流が流れることにより、効率的に塗布型二次陽極材に電流が流れることを確認した。
- (4) 塗布型二次陽極材を塗布することでイオン導電性により防食電流が広範囲に拡散し、防食効果が向上することが分かった。
- (5) 28日間通電後の復極量は、防食電流が一樣に広範囲に拡散して安定していることが分かった。

最後に、今後は長期間の使用を想定した場合に表-11に示すとおり電圧が58.51Vと高いため、電気防食工法として使用可能な5V以下に抑えて、実用化するための検討が必要である。

参考文献

- 1) 土木学会 コンクリート委員会 電気化学的補修工法研究小委員会：コンクリートライブラリー107 電気化学的防食工法 設計施工指針（案），（社）土木学会，p94~p116，2010.9
- 2) 神田利之，若杉三紀夫，峰松敏和，国枝 稔：塗布型二次陽極を用いた電気防食工法に関する基礎研究，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第18巻，2018.10
- 3) 安積欣志：イオン導電性タイプの機能性高分子材料開発の動向，計測と制御，第54巻，第1号，pp5-12，2015.1