

## チタングリッド陽極の耐久性評価

本社 青山敏幸  
本社 神内隆行

概要：電気防食工法は、陽極材から陰極となる鋼材へ微弱電流を継続的に流すことで、コンクリート中の鋼材を電気化学的に防食する方式である。この電気防食工法のひとつにチタングリッド工法がある。本工法で使用する陽極の耐久性は、米国腐食防食協会(NACE)で確立されている促進試験結果から既に明らかとなっているが、日本国内では確認されておらず、明確な耐久性能が示されていなかった。そこで、チタングリッド陽極の耐用年数の明確化を目的として、各種の耐久性確認試験を行った。その結果、本陽極は、NACEの規格で規定されている合格基準を満足しており、十分な耐久性を有していることが確認された。

キーワード：電気防食，チタングリッド陽極，促進試験法，耐久性

### 1. はじめに

コンクリート構造物の外部電源方式による電気防食工法は、直流電源装置からコンクリート表面近傍に設置した陽極材から、コンクリートを介して陰極となる鋼材へ微弱電流を継続的に流すことで、コンクリート中の鋼材を電気化学的に防食することのできるコンクリート構造物の延命化対策工法であり、その長期的な鋼材の防食効果も確認されている<sup>1),2)</sup>。この電気防食工法のひとつにチタングリッド工法がある。本工法で使用する陽極は、母材である高純度チタンに混合貴金属酸化物を被膜したもので、コンクリートの劣化要因である塩素を発生させにくく、しかも酸化しないで電気を通すという優れた耐食性を有する陽極材である。

この陽極材の耐久性については、米国腐食防食協会 National Association of Corrosion Engineers (NACE) で確立されている促進試験結果から既に明らかとなっているが、日本国内では確認されておらず、明確な耐久性能が示されていなかった。

そこで、チタングリッド陽極の耐用年数の明確化を目的として、各種の耐久性確認試験を行った。

### 2. 試験概要

今回は、NACE規格である180日促進試験(以下、NACE促進試験)と短期間で評価を得ることを目的とした30日促進試験(以下、30日促進試験)を実施した。また、陽極材の耐食性を確認するためにアノード分極試験を実施した。以下に、試験概要を述べる。

#### (1) NACE促進試験

##### a) NACE促進試験の概要

本試験は、図-1に示すように通電電流密度に通電時間を乗じた積算電流密度を実環境下で通電した値と同一となるよう、短期間に過電流を流す促進試験である。表-1に示すように、コンクリート環境下で通電する限界電流密度である $110\text{mA}/\text{m}^2$ (陽極面積あたり)で40年間通電した



青山敏幸  
技術本部  
開発技術第一部



神内隆行  
土木本部  
メンテナンス部

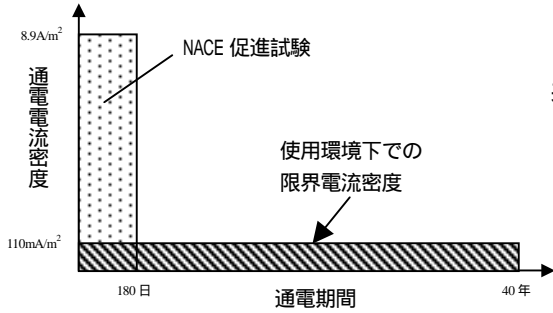


表 - 1 使用環境下と NACE 促進試験の電流密度の比較

	NACE 促進試験	使用環境下
通電電流密度	8.9A/m <sup>2</sup>	110mA/m <sup>2</sup>
通電期間	180日	40年
積算電流密度	38500A・hr/m <sup>2</sup>	

図 - 1 通電期間と通電電流密度

値を8.9A/m<sup>2</sup> (陽極面積あたり) で180日間の通電により評価する。本規格では水溶液中で試験を行うことを原則としている。以下に試験方法を述べる。

b) 試験方法

試験は、図 - 2 に示すように直流電源装置 (メトロニクス : Model No.5964) の (+) 側と陰極を、(-) 側と陽極を接続して電流を流す「陰分極試験」を8時間実施する。その後、直流電源装置の (+) 側と陽極を、(-) 側と陰極を接続して電流を流す「陽分極試験」を180日間行う。試験層はガラスピーカーとし、電極の保持と空気接触を少なくするためにゴム栓を設けたものとする。陽極と陰極の間隔は約50mmとし、陽極、陰極はゴム栓で固定し、銅ワニクリップで被覆銅線とつなぐ。NaCl 溶液, NaOH 溶液, 模擬細孔液を含む砂の3種類について、それぞれ同一種類につき2試料, 計6試料を直列回路で接続する。

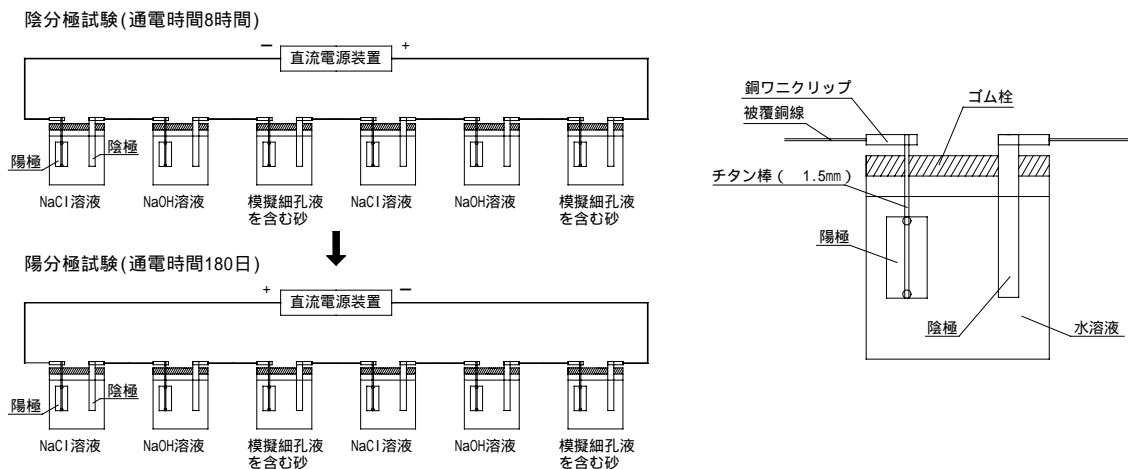


図 - 2 試験装置の接続方法

1) 水溶液

水溶液は、NaCl 水溶液, NaOH 水溶液, 模擬細孔液を含む砂の3種類とする。各種水溶液で試験を実施する目的, 水溶液の成分を表 - 2 に示す。

表 - 2 水溶液種類と溶液製作方法

	NaCl 溶液	NaOH 溶液	模擬細孔液を含む砂
目的	塩化物イオンが存在する環境における塩素発生に対する陽極材の耐久性評価	低電流密度や新しいオーバーレイで見られる反応の酸素発生に対する陽極材の耐久性評価	硬化コンクリートに最も近い条件での陽極材の耐久性評価
備考	30g/l : NaCl 蒸留水	40g/l : NaOH 蒸留水	模擬細孔液の重量比 0.20% : Ca(OH) <sub>2</sub> , 3.20% : KCl, 2.45% : NaOH, 93.15% : 蒸留水, + 自然珪砂

2) 陽極

チタングリッド陽極の寸法を表-3に、試験片を写真-1にそれぞれ示す。陽極は、20cm<sup>2</sup>の面積となるように長さ42mmに切断して、直径1.5mmのチタン棒に2ヶ所の溶接を施す。

表-3 チタングリッド陽極の寸法

陽極寸法	幅 20mm × 高さ 0.5mm
単位長さ面積	0.048m <sup>2</sup> /m
試験片寸法	幅 20mm × 長さ 42mm

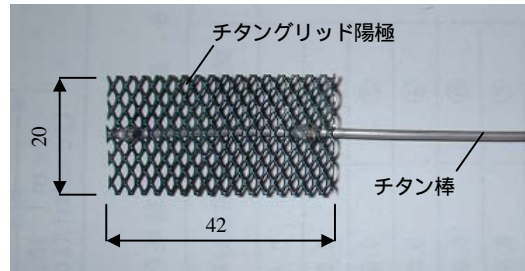


写真-1 試験片の形状と寸法

3) 陰極

陰極は、チタングリッド陽極の分配材として使用しているディストリビュータ（幅 10mm、厚さ 0.5mm、高純度チタン製）とする。

c) 測定項目

試験期間中は、通電電流量、浴電圧、陽極電位、溶液中の温度、pHを測定した。通電電流量は、図-3に示すように2つの端子にマルチメーターを接続後、端子間のスイッチをオフにして電流量を測定した。

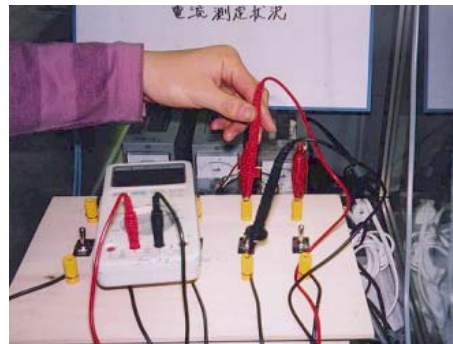
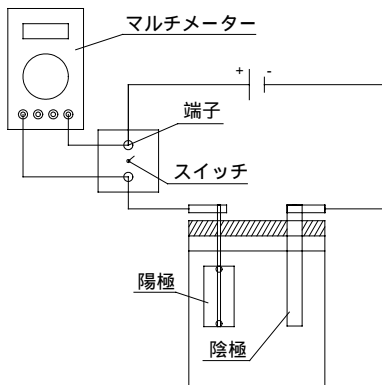


図-3 電流測定方法

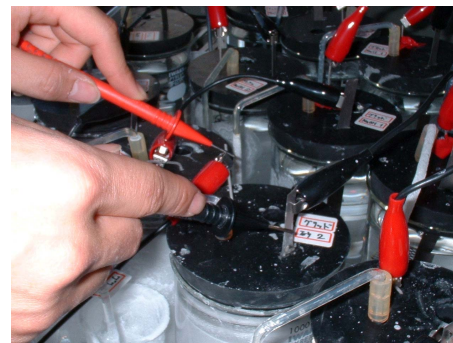
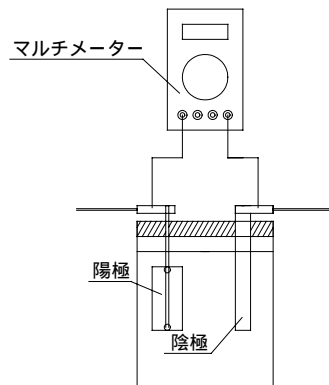


図-4 浴電圧測定方法

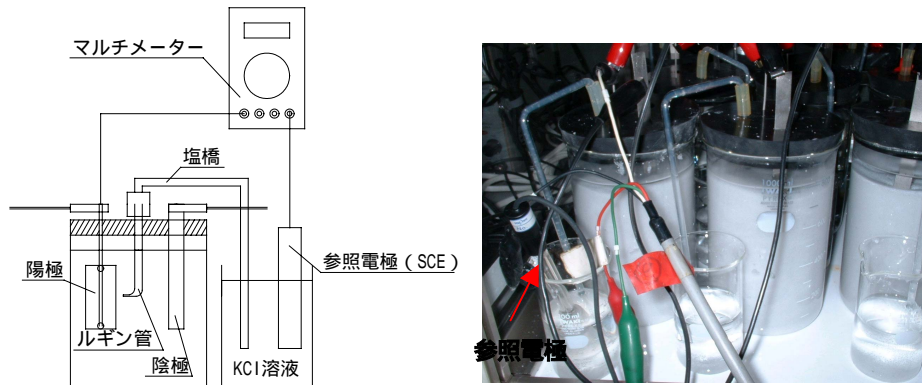


図 - 5 陽極電位測定方法

浴電圧は、図 - 4に示すように陽極、陰極にそれぞれマルチメーターを接続して、陽極 - 陰極間の電圧を測定した。陽極電位の測定は、図 - 5に示すように参照電極 - 陽極間の抵抗を極力取り除くため、ルギン管を用いて図に示す方法で測定した。

#### d) 合格基準

陽極性能の合否の判定は、浴電圧と陽極電位の上昇によるものとし、浴電圧と陽極電位が初期の値より4.0V以内であれば合格、4.0V以上となれば不合格とする。なお、NaCl溶液、NaOH溶液、模擬細孔液を含む砂、の3つの異なる溶液中全ての試験片について確認する。

#### (2) 30日促進試験

NACE促進試験は、短期間で陽極の耐久性を評価する方法であるが、180日の試験期間を必要とする。ここでは、短期間で評価することを目的に、NACEで規定された電流量をさらに6倍に促進した電流量、すなわち表 - 4に示すように通電電流密度53.4A/m<sup>2</sup>（陽極面積あたり）で30日間通電を目標とした。

表 - 4 NACE 促進試験と 30日促進試験の比較

	30日促進試験	NACE促進試験
通電電流密度	53.4A/m <sup>2</sup>	8.9A/m <sup>2</sup>
通電期間	30日	180日
積算電流密度	38500A・hr/m <sup>2</sup>	

水溶液、試験手順、測定項目等は、全てNACE促進試験と同一な方法を用いた。但し30日促進試験では、NACE促進試験に比べて通電電流量が大きいため、ポテンショスタット（北斗電工（株）：HZ-1A）を用いて3試料を直列回路で接続した。

なお、本試験は規格化されたものではない。また全試験片ともに30日通電で陽極の劣化が認められなかったため、試験期間が許された約100日間まで通電を続けて検討を加えた。

#### (3) アノード分極試験

##### a) アノード分極試験の概要

耐食性の評価試験方法のひとつとして分極曲線計測がある。アノード分極試験は、一定電位、あるいは一定電流を加えて電流 - 電位の関係を測定することにより、対象となる試験片の耐食性を調べる手法である。

外部電源方式による電気防食工法は、一種の電気分解系であり<sup>4)</sup>、電流と電位の関係を模式的に示すと図 - 6に示すようになり、防食回路に印加される電圧Vは次式で表すことができる。

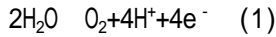
$$V = E_a - E_c + IR$$

ここに、 $V$  : 電源電圧 (V)  
 $E_a$  : 陽極電位 (V)  
 $E_c$  : 陰極電位 (V)  
 $I$  : 電流 (A)  
 $R$  : 回路抵抗 ( )

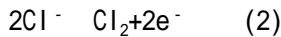
経済性に優れた防食を行うには、防食回路に印加する電圧を低く抑えることが望ましい。上式から考えると、陽極に関しては電流増大に伴う陽極電位の貴化を低く抑えることが重要である。通電時間の増加に伴い図-7 a) に示すような陽極電位の貴化は望ましくない。本試験は、幅広い電流密度領域で陽極電位の貴化の有無を確認することをひとつの目的とする。

また、陽極に電流を加えた場合、電流量の増加に伴い以下の電気化学反応が生じる。

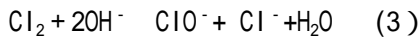
酸素の放出；



塩素の放出；



次亜塩素酸イオンの生成；



(2)の反応は、塩化物イオンが存在する環境で、これまでの研究から陽極電位が 1.15V (vs. SCE) 以上になった場合に発生するといわれているが<sup>5)</sup>、塩素が発生した場合は(3)式に示すような反応により次亜塩素酸イオンの発生が生じる。その結果、コンクリートが劣化すると考えられ、塩素発生電位に達することのないよう小さい電流量で通電することが望ましい(図-7 b))。

本試験は、幅広い電流密度領域での陽極電位の貴化の有無と、塩化物イオン混入環境下における塩素発生電位に到達する際の

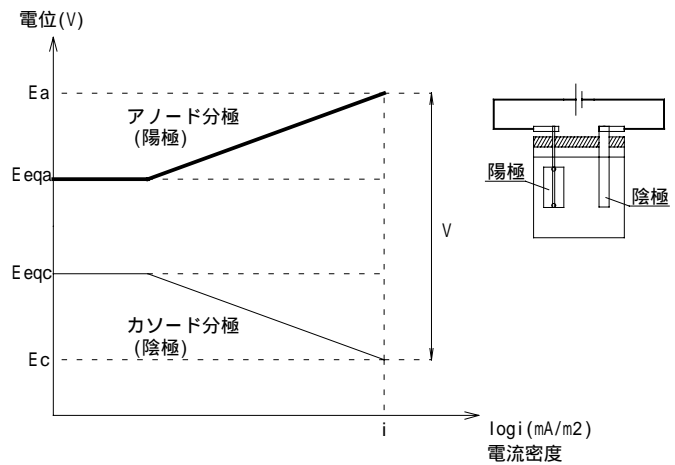
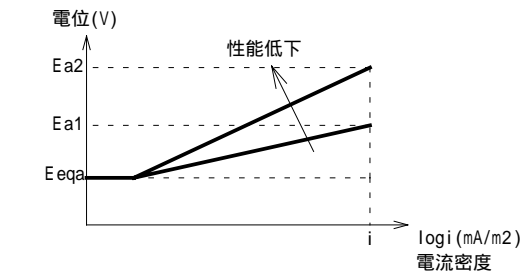
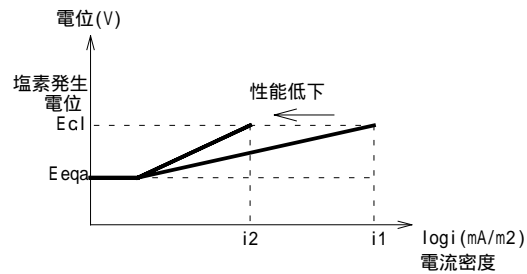


図-6 電気分解反応の模式図



a) 通電前後の陽極電位の上昇に関する検討



b) 塩素発生電位時の電流密度に関する検討

図-7 電流密度と電位の関係

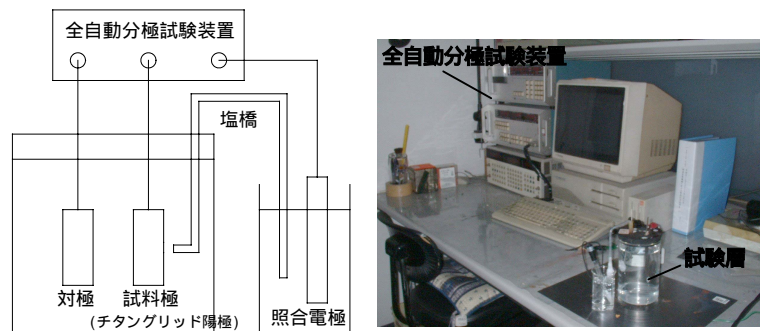


図-8 アノード分極試験状況

電流密度が、通電前後で変化するか否かの2項目について考察を加えた。

b) 試験方法

試験は、一定の電位で印加することにより電流の定常値を測定する定電位測定法によりアノード分極させる。試験は、図-8に示すように全自動分極測定装置(HZ-1A, 北斗電工株式会社製)を用いて掃引速度 20mV/min で掃引した。またルギン管-陽極間にはわずかではあるが液抵抗が生じるので、分極試験前と分極試験後にコロージョンモニター(コロージョンモニター-7635, 東方技研(株)製)を用いて IR による誤差を補正した。

3. 試験結果

(1) NACE促進試験の結果

積算電流密度と陽極電位の関係を図-9, 積算電流密度と浴電圧の関係を図-10にそれぞれ示す。

ここで図の は、2 試料の平均値、 はそれぞれの試料の値である。また図に示す点線は、陽極電位 浴電圧が初期値に対して 4V 上昇した値を示す。すなわち、点線より小さい値を示せば NACE の合格基準を満足しており、点線より大きな値を示せば NACE の合格基準を満足しない。

NaCl 溶液, NaOH 溶液, 模擬細孔液を含む砂の全試験片は、NACE の規格で定められている積算電流密度 38500A・hr/m<sup>2</sup> 以上の通電を行っても、陽極電位と浴電圧には 4V 以上の上昇傾向は認められなかった。すなわちチタングリッド陽極は、使用環境下での耐用年数は、最低でも 40 年間あることが確認された。

(2) 30日促進試験の結果

積算電流密度と陽極電位の関係を図-11に示す。30日促進試験は、積算電流密度 38500A・hr/m<sup>2</sup> の段階で陽極電位の上昇が認められなかったため、125597A・hr/m<sup>2</sup> (110mA/m<sup>2</sup> で約 130 年相当) まで通電を行った。

通電電流密度 (= 53.4A/m<sup>2</sup>) の電流を流した陽極材についても全ての試験片は、初期電位に比べて 4V 以上の陽極電位と浴電圧の上昇傾向は認められず NACE の合格基準を満足している。しかし模擬細孔液を含む砂については、積算電流密度が約 40000A・hr/m<sup>2</sup> を越えたあたりから陽極電位が上昇する傾向にあることが認められた。この原因については、(3) アノード分極試験の結果で述べる。

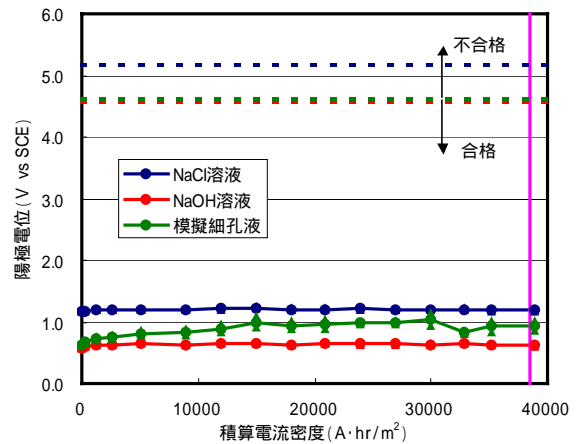


図-9 積算電流密度と陽極電位の関係

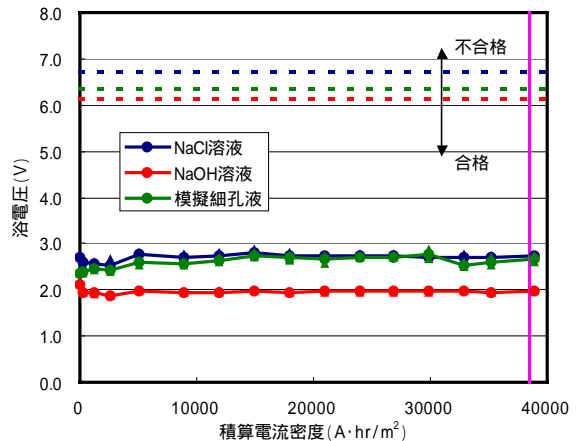


図-10 積算電流密度と浴電圧の関係

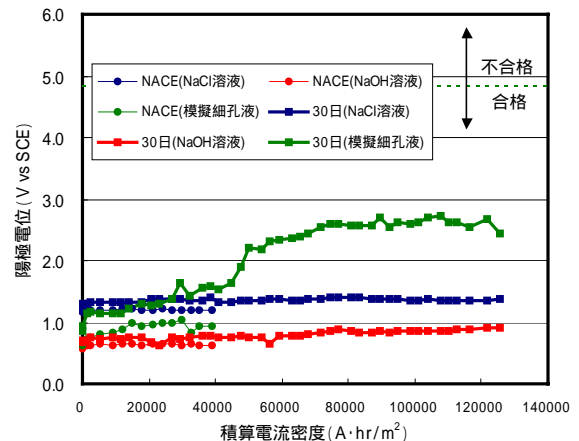


図-11 積算電流密度と陽極電位の関係

(3) アノード分極試験の結果

NaCl 溶液中で実施したアノード分極試験の結果を図 - 12 に NaOH 溶液中で実施した結果を図 - 13 に、模擬細孔液を含む砂で実施した結果を図 - 14 にそれぞれ示す。ここで図に縦方向に示す3本の点線は、左側より使用環境下での最大電流密度(=110mA/m<sup>2</sup>)、NACE 促進試験で通電した電流密度(=8.9A/m<sup>2</sup>)、30日促進試験で通電した電流密度(=53.4A/m<sup>2</sup>)をそれぞれ示す。また図に示す凡例中の「通電前」とはNACE 促進試験に供していない陽極のアノード分極試験の結果を、「NACE」とはNACE 促進試験終了後のアノード分極試験の結果を、「30日」とは30日促進試験終了後のアノード分極試験の結果をそれぞれ示す。試験は、同一条件下の2試料それぞれについて実施した。

図 - 12 に示す NaCl 溶液中でのアノード分極試験の結果から、通電前と通電後によるアノード分極曲線の形状変化は小さいことがわかる。すなわち、チタングリッド陽極は、塩素発生環境下による陽極の性能変化は生じていないものと考えられる。また、図から塩素が発生すると考えられる電流密度は、通電前、通電後共に約9A/m<sup>2</sup>である。これらの結果から、塩分環境下での長期間にわたる電流印加が、陽極性能の低下を導く可能性は小さいと考えられる。

図 - 13 に示す NaOH 溶液中でのアノード分極試験の結果から、NACE 促進試験終了後の陽極は、高電流密度の領域(10A/m<sup>2</sup>あたり)から陽極電位が貴化する傾向が認められた。しかし、より長い時間通電を行った30日促進試験終了後の陽極は、高電流密度の領域(10A/m<sup>2</sup>あたり)でも通電前とほぼ同様な挙動を示している。その結果から判断すると、通常使用する通電電流密度の領域では、酸素発生環境下においても陽極材の性能変化は生じていないものと考えられる。

図 - 14 に示す模擬細孔液を含む砂でのアノード分極試験の結果から、通電前と NACE 促進試験終了後のアノード分極特性を比較した場合、高電流密度の領域(10A/m<sup>2</sup>あたり)から、通電終了後の試験片の曲線は立ち上がる傾向にあった。さらに30日促進試験終了後のアノード分極曲線は、より低い電流密度の領域で曲線が立ち上がる傾向が認められた。

電流印加に伴う電位貴化の要因としては、電極や電極反応の種類、電極の表面状態、電流密度、溶液の濃度、温度などにより変化するものとされている<sup>6)</sup>。本試験においては、通電前の陽極と通

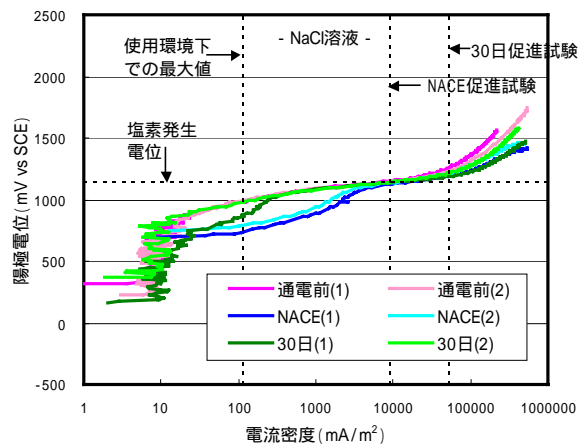


図 - 12 アノード分極試験の結果 (NaCl 溶液)

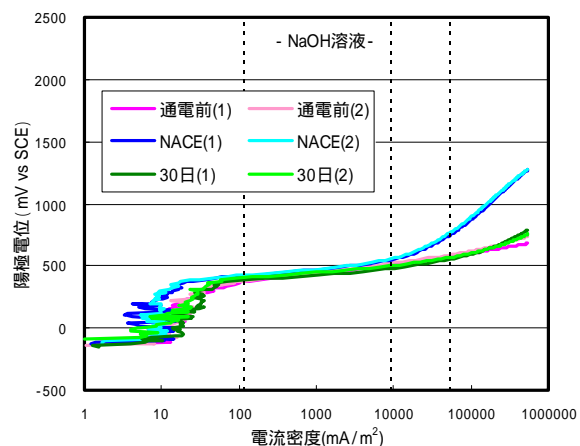


図 - 13 アノード分極試験の結果 (NaOH 溶液)

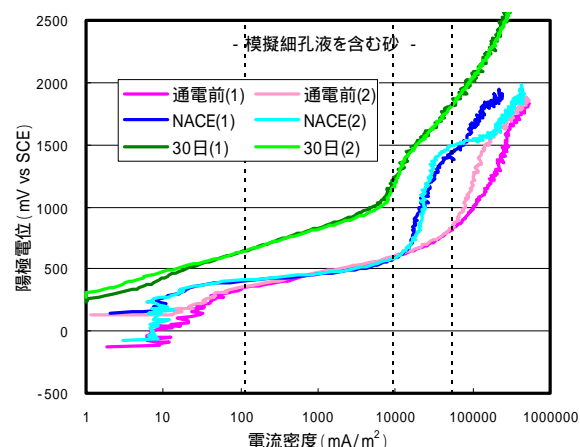


図 - 14 アノード分極試験の結果 (模擬細孔液)

電後の陽極は、溶液濃度、温度等は同一条件で試験を実施していることから、陽極電位が貴化した主要因は、陽極表面に施した酸化被膜が通電量の増大に伴い消耗したためと考えられる。

但し、使用環境下における限界電流密度の値(=110mA/m<sup>2</sup>)での通電では、通電前とNACE促進試験終了後での陽極電位の差は54mV、通電前と促進試験終了後での陽極電位の差は294mVと小さいが、30日促進試験中の電流密度の領域(=53.4A/m<sup>2</sup>)での通電では、通電前とNACE促進試験終了後での陽極電位の差は637mV、通電前と30日促進試験終了後での陽極電位の差は997mVと大きいことがわかる。すなわちチタングリッド陽極は、使用環境下での電流密度の範囲では不変であるが、高電流密度を通電した場合には陽極の電気化学的特性が大きく異なる可能性がある。

#### 4. まとめ

チタングリッド陽極はNACE規格を十分満足しており、使用環境下での耐用年数は最低でも40年間あることが再確認された。

チタングリッド陽極の耐久性は短期間(30日促進)でも適切に評価できることが確認された。ただし、あまりに極端な高電流密度での促進試験の場合は、陽極の電気化学的特性が著しく異なる可能性もあるので注意を要するものとする。

チタングリッド陽極の耐食性は使用環境下では不変であることが確認された。また、高電流密度を通電した場合には陽極の電気化学的特性が異なる可能性のあることもわかった。

なお、今回実施した試験は、コンクリート構造物に設置する陽極のみを対象とした促進試験法である。実際の構造物では、長期間の通電に伴う陽極と陽極被覆材の界面性状変化に伴う劣化も考えられるので、実環境下での陽極システムも継続的に調査していく予定である。

#### 謝辞

本試験は、早稲田大学理工学部土木工学科関研究室との共同試験です。関博教授、早稲田大学大学院杉ノ上大我氏をはじめとして研究室の皆様にご多大なるご協力を頂きました。ここに、ご協力頂きました関係各位の方々に深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 青山敏幸, 関博, 阿部正美, 井川一弘: 海洋環境下にあるプレテンション方式PC構造物への電気防食適用に関する研究 プレストレストコンクリート Vol.44, No.3, May 2002 pp41-pp47
- 2) 濱田秀則, 関博, 青山敏幸, 井川一弘: 海洋環境下にあるプレテンション方式PC構造物への電気防食適用 セメント・コンクリート No.668.2002.10 pp60-pp66
- 3) NACE Standard TM0294-094 「Testing of Embeddable Anodes for Use in Cathodic Protection of Atmospherically Exposed Steel-Reinforced Concrete」
- 4) 新しい電気化学 電気化学会編; pp132
- 5) 武若耕司: コンクリート構造物における電気防食法における現状, コンクリート工学 Vol.37, No.12, 1992, pp.24
- 6) 新しい電気化学 電気化学会編; pp29