

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04553

研究課題名（和文）海洋環境生態系との調和が可能な高耐久電気防食工法の開発

研究課題名（英文）Development of high durability cathodic protection method which can be in harmony with marine ecosystem

研究代表者

上田 隆雄（UEDA, Takao）

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部（理工学域）・教授

研究者番号：20284309

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：海洋環境との調和が可能なコンクリートとしてアミノ酸の一種であるアルギニンを追加したコンクリートが開発されている。一方で、RC構造物の塩害対策として電気防食が適用される事例が増加しているものの、通電に伴い陽極被覆材が比較的早期に劣化する現象が指摘されている。そこで本研究では、塩基性の高いアルギニンを添加した陽極被覆材を用いた電気防食工法の陽極システム耐久性と防食効果について検討を行った。この結果、アルギニンを添加した場合でも、電気防食工法の陽極被覆材として実用可能な基礎物性を有するとともに、アルギニンを添加することによって、通電に伴う陽極被覆材の性能低下程度が緩和される傾向を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、海洋環境の保全に配慮しつつ、高耐久性の電気防食工法を開発することができた。従来の電気防食工法は、陽極被覆材の劣化現象が大きな課題となっていたため、本研究により、耐久性の観点から信頼性の高い電気防食工法が提案できたことは、学術的に大きな意義がある。また、本工法により、海洋環境の回復・保全が期待されることから、環境への配慮が重視される現状において、社会的意義も大きいと言える。

研究成果の概要（英文）：A concrete mixed with arginine which is a kind of amino-acid has been developed as a eco-concrete which can be in harmony with marine environment. On the other hand, the RC structures applied cathodic protection as the countermeasure against chloride-induced steel corrosion are increasing although relatively early deterioration of covering material of anode with the electrochemical treatment.

This study investigates the durability of anode system and protection effect of cathodic protection employing anode covering mortar admixing high basicity arginine.

As a result, the anode-covering mortar containing arginine shows enough performance for the application to actual structures. Moreover, the addition of arginine tend to reduce the deterioration degree of anode-covering mortar subjected to the electrochemical treatment.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：コンクリート アミノ酸 電気防食 陽極被覆材 防食効果

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我が国では高度経済成長期以降、沿岸域において棧橋・護岸や防波堤などの多くのコンクリート港湾構造物が整備されてきた。このようなコンクリート港湾構造物は厳しい塩害環境にさらされることから、高い塩害抵抗性が求められるが、劣化が顕在化する場合も少なからずあり、そのような場合には電気防食工法などの対策工法が適用されることになる。これに対し、近年、コンクリート表面に設置されたモルタルなどからなる陽極被覆層が比較的短期間に変色・劣化し、防食電流の均一な供給ができなくなる不具合が発生する事例が報告されている[1]。この劣化現象のメカニズムは完全には解明されていないが、陽極システムで発生するアノード反応による陽極材周辺のモルタル部分の酸劣化が一因と考えられている。このような酸劣化を防止・抑制するために、陽極被覆モルタルに高塩基性物質を添加することが有効と考えられるが、現時点でそのような陽極システムの改善検討は報告されていない。

一方で、海洋コンクリート構造物の周辺沿岸域では、生物生息機能の低下や、それに伴う水環境の悪化などが問題となる場合が多いことから、コンクリート構造物と海洋環境生態系との調和が課題となってきた。これに対して近年、港湾構造物に環境調和機能を持たせるための新しいコンクリートの一つとして、アミノ酸の一種であるアルギニンを追加したコンクリートが注目されている[2]。アルギニンを混入したコンクリートはその表面上における微細藻類の生長促進効果と海洋生態系の形成が確認[1]されている。また、代表者らはアルギニンはアミノ酸の中でも最も塩基性の高いもののひとつであり、コンクリート中の鋼材防食に有効であることも確認している[3]。

2. 研究の目的

本研究では、塩害劣化海洋コンクリート構造物に電気防食工法を適用する場合の陽極被覆モルタルにアルギニンを添加することを試みる。これにより、陽極被覆モルタル中の高塩基性環境がアノード反応によるモルタル酸劣化を防止し、電気防食工法としての耐久性が向上するとともに、海水に接触する陽極被覆モルタル表面部分からのアルギニンの溶出によって、藻類の生成と海洋生態系の回復が促進されることが期待できる。すなわち、本研究では、陽極システムの酸劣化対策および海洋生態系との調和を目的として、高塩基性のアルギニンを添加した陽極システムを用いた、新しい電気防食工法の開発を目的とする。提案するシステムを適用した時の防食性能、陽極システム耐久性への影響について RC 供試体を用いた室内実験により確認する。

3. 研究の方法

研究目的を達成するための実験概要を以下に示す。

(1) 陽極被覆材の配合と供試体の作製

用いたコンクリートの W/C は 60% とし、コンクリート中には Cl^- 濃度 8.0 kg/m^3 となるように NaCl を添加した。陽極被覆モルタルのベース配合である P および N は、いずれもドライモルタルの形で市販されているもので、P は PCM、N はポリマーを含有しないセメントモルタルである。PAr は P にアルギニンを添加した配合で、アルギニン添加量は推定セメント量の 2.3% とした。さらに、PAr3 および PAr6 は、それぞれアルギニン添加量を推定セメント量の 3% および 6% とし、ドライモルタル代替で添加し、各材料の W/C が 43% となるように単位水量を決定した。N または N' にアルギニンを添加した NAr、N'Ar3、N'Ar6 は、それぞれ、PAr、PAr3、PAr6 と同量のアルギニンを混入した。なお N 配合はメーカー標準の W/C として 32% としているが、N' 配合は P 配合と同じ W/C である 43% とした。

本研究で作製する電気防食用 RC 供試体は $80 \times 100 \times 300 \text{ mm}$ の角柱コンクリートの長軸方向に対して、異形鉄筋 D13 mm (長さ: 350 mm) をかぶり 30 mm で埋め込んだものを基本形状とする (図 1 参照)。陽極材となるチタンメッシュを中央に埋め込んだ陽極被覆モルタルは厚さ 20 mm とし、硬化遅延剤によりコンクリート打設面のペースト除去後に打込みを行った。

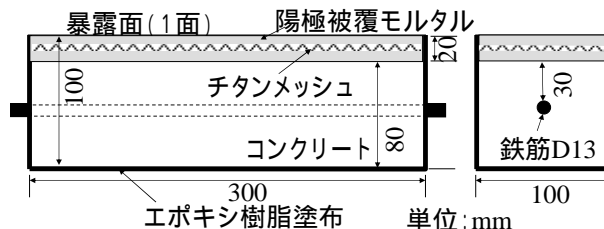


図 1 電気防食用 RC 供試体概要図

(2) 通電期間中および通電後の各種試験

陽極被覆材の養生が終了した RC 供試体に対して電気防食工法を適用した。電気防食工法における電流密度は E-logI 試験で 100 mV シフト相当であることを確認した 20 mA/m^2 と、過防

食を想定した 100 mA/m² の 2 種類を設定した。通電中の供試体は乾燥環境 (20℃, 60%R.H.) 4 日、湿潤環境 (20℃, 95%R.H.) 3 日の乾湿繰返し環境で保管し、湿潤環境後にいったん通電を停止して鉄筋の復極量を測定した。

復極量の測定が終了した供試体について、コンクリート中铁筋の自然電位、分極抵抗、供試体かぶりと陽極被覆材の合計電気抵抗を測定した。

100 mA/m² の通電供試体は、56 日間通電終了後に陽極被覆材とコンクリートとの接着強度を建研式接着強度測定器で測定するとともに、供試体中の pH 値分布をドリル粉末から測定した。

80 日間の封緘養生が終了した陽極被覆材円柱供試体を用いて、高圧抽出法により細孔溶液の抽出と、抽出された細孔溶液中の OH⁻ 濃度および NH₄⁺ 濃度をイオンクロマト法により求めた。

4. 研究成果

(1) 陽極被覆モルタルの基礎物性

材齢 56 日における陽極被覆材の体積抵抗率を図 2 に示す。これより、W/C が 32% と他の配合よりも小さい N 配合の体積抵抗率が最も大きく、次いで大きいのが、電気絶縁性の高いポリマー成分を含有する P 配合の体積抵抗率で、N⁺ 配合は最も小さい体積抵抗率を示している。また、著者らの既往の検討[3]と同様に、アルギニンを添加することによって体積抵抗率が増大している。ただし、電気防食工法に用いられる断面修復材や陽極被覆材の体積抵抗率は、50 kΩ・cm 程度以下を目安とすることから、概ねすべての配合で適正な体積抵抗率を示している。

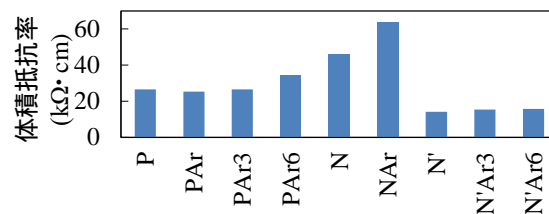


図 2 陽極被覆材の体積抵抗率(材齢 56 日)

材齢 81 日の時点で高圧抽出された陽極被覆材細孔溶液中の OH⁻ 濃度および NH₄⁺ 濃度を図 3 に示す。これより、すべての配合において、高い塩基性を有するアルギニンを添加することによる OH⁻ 濃度の上昇が見られる。また、セメント量の 3% のアルギニンを添加した N⁺Ar3 よりも 6% のアルギニンを添加した N⁺Ar6 の方が高い OH⁻ 濃度を示しているが、添加量に比例した増加にはなっていないことから、添加したアルギニンの一部は水和物に取り込まれるなどにより固定されたものと推察される。

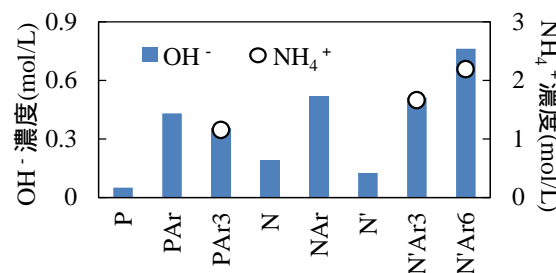


図 3 陽極被覆材細孔溶液中の各種イオン濃度(材齢 81 日)

アルギニンはコンクリート中のような高アルカリ環境下で、徐々にオルニチンやシトルリンなどの他のアミノ酸に分解され[3]、最終的に NH₄⁺ に変化する。本研究では細孔溶液中のアミノ酸濃度は測定していないが、同じアルギニン添加量である PAr3 と N⁺Ar3 を比較すると、N⁺Ar3 の方が OH⁻ 濃度、NH₄⁺ 濃度ともに大きいことから、ポリマーを含有しない N⁺ 配合の方が細孔溶液中へのアルギニンの溶出量が大きかったものと考えられる。

(2) 通電後の陽極システム耐久性評価

100 mA/m² で 56 日間通電を実施した供試体および同期間無通電の供試体の陽極被覆材接着強度を図 4 に示す。なお一部の通電後供試体は、陽極被覆材内のチタンメッシュ界面で破壊したため、図中に区別して示した。これより、通電供試体の陽極被覆材接着強度は無通電の場合より小さく、通電に伴って陽極被覆材が劣化したものと考えられる。特に PCM がベースとなった陽極被覆材は、陽極材界面での破壊が多く、通電による性能低下が大きかったと言える。一方で、ポリマーを含有しない陽極被覆材の場合は、N 配合で陽極材界面破壊が発生した以外はすべて母材破壊であり、アルギニンを添加した配合では陽極材界面破壊は見られなかったことから、陽極被覆材へのアルギニンの添加が通電に伴う陽極材周辺の劣化を抑制した可能性がある。

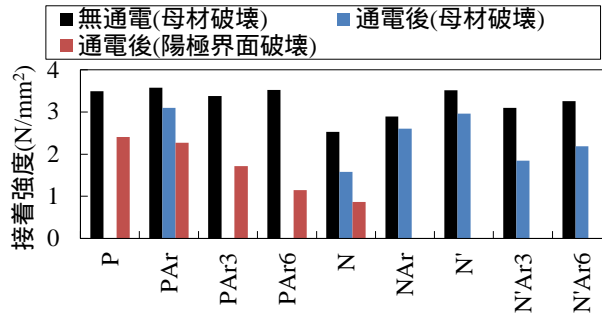


図4 陽極被覆材の接着強度

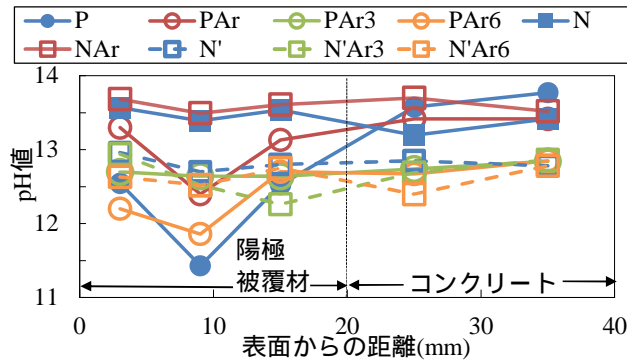


図5 100 mA/m² 通電後の供試体中 pH 値分布

100 mA/m² で 56 日間通電を実施した供試体中における pH 値分布を図 5 に示す。これによると、P 配合を陽極被覆材として用いた場合には、陽極材であるチタンメッシュが埋没された深さ 10 mm 付近でアノード反応に起因すると考えられる pH の顕著な低下が見られる。これに対して、アルギニンを添加した PAr や PAr3 配合を陽極被覆材として用いた場合には、陽極材近傍の pH 低下は抑制されている。また、N および N'配合はアルギニンを添加した場合も含めて陽極材近傍の pH 低下はほとんど見られない。このような傾向は、図 3 に示した陽極被覆材の接着強度試験結果と整合しており、pH の低下が顕著な場合に陽極材界面破壊が発生しやすくなっている。また、P 配合、N'配合ともにアルギニンを添加することでコンクリートとの界面部分を中心に、陽極被覆材中の Cl⁻ 濃度の低下が確認された。これは、図 1 に示したアルギニンの添加による体積抵抗率の増大と、図 2 に示した細孔溶液中の OH⁻ 濃度増大によって Cl⁻ の輸率が低下したことが原因と考えられる。このような、pH 分布や Cl⁻ 濃度分布と陽極被覆材の劣化との関係については、今後さらに詳細な検討の必要がある。

< 引用文献 >

- [1] 土木学会：コンクリート技術シリーズ No. 99 コンクリート中鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会（338 委員会）成果報告書（その 2）、p.230、2012.
- [2] 上月康則ほか：アミノ酸混和コンクリート表面上での付着微細藻類の生長特性に関する研究、土木学会論文集 B3(海洋開発)、Vol. 26、pp. 111-116、2010
- [3] 上田隆雄、佐藤和博、飯干富広、宮川豊章：アルギニンを混入したコンクリートの塩害抵抗性能に関する研究、セメント・コンクリート論文集、Vol. 68、pp. 330-336、2015.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 草間駿英、上田隆雄、江里口玲	4. 巻 20
2. 論文標題 アミノ酸を添加した陽極被覆材が電気防食による防食効果に与える影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 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	6. 最初と最後の頁 45-50
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 草間駿英、上田隆雄、江里口玲
2. 発表標題 アミノ酸を添加した陽極被覆材が電気防食による防食効果に与える影響
3. 学会等名 土木学会四国支部技術研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 草間駿英、上田隆雄、江里口玲
2. 発表標題 アミノ酸の添加が電気防食の陽極被覆材の耐久性と防食効果に与える影響
3. 学会等名 土木学会四国支部技術研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------