

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4806006号  
(P4806006)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 F 13/00 (2006.01)

C 2 3 F 13/00

F

C 2 3 F 13/00

C

C 2 3 F 13/00

Q

請求項の数 32 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-501428 (P2008-501428)  
 (86) (22) 出願日 平成18年3月14日(2006.3.14)  
 (65) 公表番号 特表2008-533304 (P2008-533304A)  
 (43) 公表日 平成20年8月21日(2008.8.21)  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2006/050054  
 (87) 国際公開番号 W02006/097770  
 (87) 国際公開日 平成18年9月21日(2006.9.21)  
 審査請求日 平成21年3月13日(2009.3.13)  
 (31) 優先権主張番号 0505353.3  
 (32) 優先日 平成17年3月16日(2005.3.16)  
 (33) 優先権主張国 英国(GB)  
 (31) 優先権主張番号 0520112.4  
 (32) 優先日 平成17年10月4日(2005.10.4)  
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(73) 特許権者 507304568  
 グラス, ガレス  
 イギリス リッチフィールド スタッフォ  
 ードシャー ダブリューエス14 9ディ  
 ーキュー, ヒルサイド3, ヒルサイド3  
 (73) 特許権者 507304557  
 ロバーツ, エイドリアン  
 イギリス ノッティンガム ノッティンガ  
 ムシャー エヌジー9 5エイチジー, カ  
 ルヴァート クローズ チルウェル11,  
 チルウェル, カルヴァート クローズ11

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンクリートの処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

コンクリート構造における鋼鉄を防食するためのアノード及び直流電源の使用であって、

前記直流電源を用いて前記アノードから前記鋼鉄に電流を供給し、鋼鉄の腐食を制止するために前記鋼鉄の環境を改善するように構成された一時的な印加電流処理を送達するステップと、

続いて、鋼鉄の腐食の開始を抑制するのに適合された低電流の防食処理を、同一のアノードから前記鋼鉄に送達するステップとを含み、

前記一時的な印加電流処理は、前記低電流の防食処理に比べて高電流の処理であり、  
 前記アノードが、主たるアノード反応として犠牲金属の溶解を起こす犠牲金属要素を具えることを特徴とする使用。

【請求項2】

$600\text{ kC/m}^2$  程度の電荷が、前記一時的な印加電流処理において前記鋼鉄に送達されることを特徴とする請求項1に記載の使用。

【請求項3】

$100\text{ kC/m}^2$  程度の電荷が、前記一時的な印加電流処理において前記鋼鉄に送達されることを特徴とする請求項2に記載の使用。

【請求項4】

前記一時的な印加電流処理が、3ヵ月の持続期間より少ないことを特徴とする請求項1

10

20

乃至 3 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 5】

前記一時的な印加電流処理が、3 週間の持続期間より少ないことを特徴とする請求項 4 に記載の使用。

【請求項 6】

前記一時的な印加電流処理が、アノードの 1 平方メートル当たり 200 mA より大きいアノード電流密度で送達されることを特徴とする請求項 1 乃至 5 いずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 7】

前記一時的な印加電流処理が、アノードの 1 平方メートル当たり 1000 mA より大きいアノード電流密度で送達されることを特徴とする請求項 6 に記載の使用。

10

【請求項 8】

前記一時的な印加電流処理における平均電流が、前記低電流の防食処理における平均電流よりも少なくとも一桁大きいことを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 9】

前記低電流の防食処理が、鋼鉄の 1 平方メートル当たり 5 mA より小さい平均電流を前記鋼鉄に送達するステップを含むことを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 10】

20

前記アノードが、コンクリート中の鋼鉄を防食するように構成された犠牲アノードであることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 11】

前記低電流の防食処理が、前記犠牲アノードから前記鋼鉄への電子伝導の経路を提供することにより実現されることを特徴とする請求項 10 に記載の使用。

【請求項 12】

前記一時的な印加電流処理が、印加電流の不溶性アノードを残すように前記犠牲金属要素を消費し、前記低電流の防食処理が印加電流の陰極防食であり、前記低電流の防食処理が、印加電流の陰極予防と比較してローメンテナンスであることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の使用。

30

【請求項 13】

前記低電流の防食処理が、長期間の処理であることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 14】

前記アノードが、長期間使用のために、前記コンクリートに取り付けられる多孔性材に埋め込まれることを特徴とする請求項 13 に記載の使用。

【請求項 15】

前記アノードが、前記コンクリートに形成された空洞の多孔性材に埋め込まれた小型の点状アノードであることを特徴とする請求項 14 に記載の使用。

【請求項 16】

40

請求項 1 乃至 15 のいずれか 1 項の使用のために構成されたアノードであって、  
犠牲金属要素及び印加電流のアノード接続細部を具え、  
前記アノードは、前記コンクリートに形成された空洞に埋め込むように構成された小型の点状アノードであり、

前記犠牲金属要素が鋼鉄ほど不活性ではなく、

前記印加電流のアノード接続細部は、電子を伝導するとともにアノード溶解から保護される前記犠牲金属要素との接続部であり、

前記銅 / 飽和硫酸銅の照合電位の電位を超える + 500 mV よりさらにプラスの電位にて不動態のままである導体を具え、前記導体は、前記犠牲電極から離れて延在し、前記導体を別の導体に接続するように構成された接続点を提供することを特徴とするアノード。

50

## 【請求項 17】

前記小型の点状アノードが、直径 50 mm 及び長さ 200 mm の穴の開いた又は中空のコンクリート内の空洞にフィットするように構成されていることを特徴とする請求項 16 に記載のアノード。

## 【請求項 18】

前記小型の点状アノードが、幅 30 mm 及び深さ 50 mm のコンクリート面に刻まれたチェースにフィットするように構成されていることを特徴とする請求項 16 に記載のアノード。

## 【請求項 19】

前記犠牲金属要素は、前記導体の周囲にその長さの一部の上に形成されていることを特徴とする請求項 16 乃至 18 のいずれか 1 項に記載のアノード。

10

## 【請求項 20】

前記導体が、前記銅 / 飽和硫酸銅の照合電位の電位を超える + 2000 mV よりさらにプラスの電位で不動態のままであることを特徴とする請求項 16 乃至 19 のいずれか 1 項に記載のアノード。

## 【請求項 21】

前記導体が、電解質にさらされた場合に不動態のままである不溶性導体であることを特徴とする請求項 16 乃至 20 のいずれか 1 項に記載のアノード。

## 【請求項 22】

前記不溶性導体がチタンであることを特徴とする請求項 21 に記載のアノード。

20

## 【請求項 23】

前記不溶性導体が、不溶性の印加電流のアノードであることを特徴とする請求項 21 に記載のアノード。

## 【請求項 24】

前記不溶性の印加電流のアノードが、  
金属酸化物を被覆したチタン、白金チタン、白金ニオブウムを含むリストから選択されることを特徴とする請求項 23 に記載のアノード。

## 【請求項 25】

前記導体が、絶縁材の層によって前記環境における電解質から隔離されるので、不動態のままであることを特徴とする請求項 16 乃至 20 のいずれか 1 項に記載のアノード。

30

## 【請求項 26】

前記絶縁材が、前記導体が前記犠牲金属要素に接続されている前記犠牲金属の表面の部分を越えて延在することを特徴とする請求項 25 に記載のアノード。

## 【請求項 27】

前記犠牲金属要素が、アルミニウム又は亜鉛又はマグネシウム又はそれらの合金を含むことを特徴とする請求項 16 乃至 26 のいずれか 1 項に記載のアノード。

## 【請求項 28】

請求項 16 乃至 27 のいずれか 1 項に記載のアノードと、前記コンクリートに形成された空洞に前記アノードを埋め込むように構成させた多孔性の埋め込み材との組み合わせ。

## 【請求項 29】

前記多孔性の埋め込み材が、 $1 \text{ N / mm}^2$  未満の圧縮強度を有することを特徴とする請求項 28 に記載の組み合わせ。

40

## 【請求項 30】

塩化物が混入されたコンクリート構造内の空洞に埋め込まれた活性化犠牲アノードの製造方法であって、

導体と鋼鉄よりも不活性ではない犠牲金属要素との間を電子が移動するための経路を提供するステップと、

前記コンクリート構造に空洞を形成するステップと、

接続点を提供するために、さらされる前記導体の一部を残して前記空洞内の電解質を含む多孔性材に前記犠牲金属要素を埋め込むステップと、

50

直流電源の正極と導体との間を流れる電子の経路を提供するステップと、  
前記コンクリートに存在する塩化物イオンを犠牲金属の表面に引き付け、犠牲金属を活性化するために、前記犠牲金属から電流を供給するステップと、  
前記直流電源を前記導体から切断するステップとを含むことを特徴とする製造方法。

【請求項 3 1】

前記犠牲金属要素から供給される前記電流が、アノードの 1 平方メートル当たり 2 0 0 m A より大きいことを特徴とする請求項 3 0 に記載の活性化犠牲アノードの製造方法。

【請求項 3 2】

前記活性化犠牲アノードが、小型の点状アノードであることを特徴とする請求項 3 0 乃至 3 1 のいずれか 1 項に記載の活性化犠牲アノードの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、鋼鉄の腐食から生じる劣化を防ぐための鉄筋コンクリートの電気化学処理に関する。特に、本発明は、鉄鋼による補強の腐食を制止し、続いて腐食の開始を防ぐハイブリッド電気化学処理に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

鉄筋コンクリート中の鋼鉄の腐食は大きな問題である。持続的な及び一時的な電気化学処理の双方を用いてこの問題を制止している。これらには、導入されたアノード方式からコンクリートを介して鋼鉄に電流を通すことが含まれる。あらゆる場合で、鋼鉄は形成される電気化学電池の陰極となる。印加電流の電気化学処理では、アノードを直流電源の正極に接続し、鋼鉄を負極に接続する。犠牲電気化学処理では、鋼鉄に直接接続される犠牲アノードを腐食させることによって防食電流が提供される。

20

【0 0 0 3】

持続的な又は長期の電気化学処理は、予測可能な将来に対して処理を維持することを意図して導入される。電機化学処理の期間は通常、長年評価される。持続的な又は長期の技法で周知のものは、陰極防食である。それには、印加電流陰極防食、犠牲陰極防食、間欠性陰極防食及び陰極予防が挙げられる。これらの技法では、長期の又は永続的なアノードが鋼鉄による補強に対して低い電流を送達する。鋼鉄表面の単位面積当たりで表現される平均電流密度は通常、存在する劣化を制止するためには  $2 \sim 20 \text{ mA} / \text{m}^2$  であり、劣化の開始を防ぐためには  $0.2 \sim 2 \text{ mA} / \text{m}^2$  の範囲である。電流はパルスされてもよいが、適用される平均電流は通常、上記の範囲内である。性能データの解析に基づいた調整によって電流を折りに触れて調整してもよい。

30

【0 0 0 4】

一時的な又は短期の電気化学処理は、予測可能な将来、処理を中止することを意図して導入される。電機化学処理の期間は通常、数日、数週間又は数ヶ月で評価される。補強の腐食を制止するように設計された一時的な処理には、塩化物抽出 (US 6 0 2 7 6 3 3) 及び再アルカリ化 (US 6 2 5 8 2 3 6) が挙げられる。これらの方式では、一時的な直流電源と併せて一時的に導入されるアノード方式を用いて、鋼鉄表面の単位面積当たりで表現される  $1000 \text{ mA} / \text{m}^2$  の桁の大きな電流が短期間 (通常 3 ヶ月未満) 鋼鉄による補強に送達される。

40

【0 0 0 5】

アノードは、正味の酸化過程に対応する電極である。コンクリート構造に対するアノードは、不溶性アノード又は犠牲アノードに分けられてもよい。それらはさらに多孔性マトリクスの中に埋め込まれるアノード又は露出され、接近可能なようにコンクリート表面に取り付けられるアノードに分けられてもよく、同様に点状アノード又は非点状アノードに分けられてもよい。アノード及び支持電解質を含むアノード方式は、一時的なアノード方式及び長期的なアノード方式に分けられてもよい。差異の要約を以下の段落に示す。

【0 0 0 6】

50

不溶性アノードはアノード消費に抵抗する。それらはほとんどの電気化学処理で使用されているが、原則の例外は犠牲陰極防食である。アノードの主な反応は、酸素ガスと酸を生じる水の酸化である。酸は、コンクリート中のセメントペーストを攻撃する。その結果、不溶性アノードの電流密度は、アノード表面の単位面積当たりで表現される  $200 \text{ mA/m}^2$  未満に限定される傾向がある。広く使用されているアノード方式は、コンクリート表面上のセメント質の重層に埋め込まれた、混合金属酸化物(MMO)で被覆されたチタンメッシュである(US5421968)。アノード表面で  $1000 \text{ mA/m}^2$  までのさらに高い電流密度を送達するように要求される点状の多孔性酸化チタンアノードも使用されている(US6332971)。

【0007】

犠牲アノードは、防食電流を送達する過程で消費される。主なアノード反応は、犠牲金属の溶解である。その結果、犠牲アノードの寿命は限定される。犠牲アノードは、犠牲陰極防食方式における埋め込まれた(埋められた)点状アノード(WO9429496)として、及び犠牲陰極防食における重層を伴ったメッシュ(US5714045)として適用されている。しかしながら、その寿命の終了時のアノードの取替えの必要性によって、埋め込まれた犠牲アノード方式の使用は抑止されている。犠牲アノード方式をコンクリート表面に直接取り付けると(US5650060)、アノードの取替えを円滑にするのに便利である。印加電流の役割における犠牲アノード方式の使用は、この役割におけるアノードのさらに迅速な消費によって抑止されている。しかしながら、表面に適用されたアノードは取り替えるのに容易であり、この種の方式は通常  $25 \text{ mA/m}^2$  未満のアノード電流密度で印加電流のアノードに使用されている(US5292411)。

【0008】

点状アノードは、普通、コンクリートの穴に埋め込まれる又はコンクリートへのパッチ修復を行う位置に導入される個々に識別可能な小型のアノードである。点状アノードの記載はUS6217742にある。埋め込まれた点状アノードはコンクリートに強く付着し、コンクリート表面に適用される非点状のアノードに比べて、点状アノードでは付着の不足はあまり一般的ではない。

【0009】

一時的なアノード方式は普通、コンクリートの表面に取り付けられて短期間の高い電流の一時的な電気化学処理を送達し、通常3ヵ月未満である処理期間の終了時に取り外される。一時的なアノードは、処理過程の終了時容易に取り外される、たとえば、タンクに含有される液体、又は飽和セルロース繊維のような電解質物質のような一時的な電解質によって取り囲まれる(US5538619)。高電流の出力を支えるには、高容量の電解質と共に高い駆動電圧が必要とされる。それに対して、数年に亘って防食電流を送達することが意図される長期のアノード方式は、コンクリートに強く付着させられ、コンクリートの空洞に埋め込まれてアノードの付着を改善してもよい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

印加電流陰極防食は、塩化物が誘導するコンクリート中の鋼鉄の腐食を制止する既存の方法の最もよく証明されたものである。しかしながら、鉄筋コンクリート構造のそのほかの検査要件又は管理要件と比べた場合、それは高レベルの管理を必要とする。さらに、薄い層に裂け、剥落したコンクリート領域をすべて修復した後、印加電流陰極防食方式は一般に依頼され、そのとき、局所の鋼鉄の腐食度より有意に低い防食電流密度でのみ、高い立ち上がりの陰極防食電流は、一部のアノード方式における酸及びガスの発生から生じる有害な影響を有する。低電流密度が最終的に腐食を制止する一方で、腐食が誘発した損傷は、腐食過程が制止されるまで生じ続ける。

【0011】

一時的な電気化学処理は、腐食過程を迅速に制止し、最初の処理後管理要件を有さない。しかしながら、実質的なレベルの塩化物が残っていることもあり、塩化物を含有する環

10

20

30

40

50

境では、そのような処理の耐久性に関する懸念がある。さらに、処理の持続時間は、数ヵ月続いてもよく、処理された表面へのアクセスはこの時間の間制約される。

【 0 0 1 2 】

犠牲陰極防食は、腐食を制止するのに十分に強力であるといつもみなされるわけではない。しかしながら、それは、少ない管理で、信頼できる、予防する役割に使用することができる方法である。

【 0 0 1 3 】

本発明によって解決される課題は、コンクリート中の鋼鉄に強力な電気化学的防食処理を効率的に送達して腐食を制止すること、並びに方式導入の間、最少限の管理要件及び最少限の崩壊で予防効果の長期耐久性を実現することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

利用可能なデータの解析によって、鉄筋コンクリートに適用された電気化学処理は、相対的に少量の電荷を用いて腐食部位のアルカリ性を回復させることによって腐食を制止するという強い証拠が提供される。従って、既存の電気化学処理は、処理を2つの段階、主として、迅速に腐食を制止してさらなる損傷をできるだけ抑える最初の短い高電流処理、及びそれに続く、低い管理要件で消極的に持続し、耐久性を確保する長期の予防処理に分けることによって改善してもよい。腐食を制止するための最初の高電流の短期電気化学処理及びその後の腐食の開始を妨げるための後に続く長期の低電流の処理の双方を送達することが可能である単一の複数回処理用のアノードが開示される。最初の高電流処理を送達するために、複数回処理用のアノードは低く安全な直流電圧にてアノード表面から離れて非常に高い電流密度を送達することが可能である。耐久性のある長期の予防処理を実現するために、複数回処理用のアノードを陰極予防の役割で使用し、好ましくは、犠牲アノードとして鋼鉄に接続する。

【 0 0 1 5 】

複数回処理用のアノードは、一時的な高い印加電流の役割における犠牲アノード金属の使用に基づく。複数回処理用のアノードの開発を導く所見の1つは、犠牲アノードが鉄筋コンクリートに形成された空洞における多孔性材に埋め込まれる場合でさえ、ガス放出を誘導するのに十分にプラスではない非常に低い安全な直流電圧にて、アルミニウム合金の犠牲アノード金属が、アノード表面から離れて10, 000 mA/m<sup>2</sup> (アノード面積の単位当たりで表現される)を超える電流密度を送達できるということだった。印加電流の不溶性アノードで生じるアノード反応に比べた場合、犠牲アノード金属ではアノード反応が容易に生じるので、このことが可能である。従って、非常に高い電流密度の小型点状アノードをコンクリートに埋め込んで、短期の高い印加電流の処理の間に起こる崩壊を限定してもよい。鋼鉄で水酸化物が生成されてpHを上げ、塩化物や硫酸塩のような活動的なイオンがコンクリートから犠牲アノードに引き付けられるので、短期の高い印加電流の処理は、強化した鋼鉄上の位置から導入された犠牲アノードへと腐食部位を移動させる。その後、アノードを活性化された犠牲アノードとして用いて鋼鉄の不動態を維持してもよい。

【 0 0 1 6 】

従って、第1の態様において本発明は、コンクリート中の鋼鉄を防食する方法を提供し、当該方法が、アノード及び直流電源及び一時的な印加電流処理及び低電流予防処理を使用するステップを含み、一時的な印加電流処理が、直流電源を用いてアノードから電流を鋼鉄に供給して鋼鉄の環境を改善する高電流処理であり、低電流予防処理が適用されて、一時的な印加電流処理適用後の鋼鉄の腐食の開始を抑制し、同一のアノードが双方の処理で使用され、アノードが、その主なアノード反応として犠牲金属の溶解を受ける犠牲金属要素を含む。

【 0 0 1 7 】

複数回処理の技術の開発を導く別の所見は、アルミニウム合金アノードの高い電荷密度だった。長さ100 mmで直径15 mmの4つのアルミニウム合金のアノードは、それら

10

20

30

40

50

の印加電流及び犠牲アノード機能にておよそ500mAを1週間、及び1mAを50年間送達するのに十分な電荷を有する。一部の犠牲アノードの高い電荷密度は、コンクリートに埋め込まれた小型の犠牲アノードから長い寿命が得られることを意味する。これにより、それらの耐用年数の終了時に多孔性材に埋め込まれたアノードを取り替えるコストに関する懸念が軽減される。

#### 【0018】

小型の点状犠牲アノードに印加電流のアノード接続細部を封入することは、点状犠牲アノードが印加電流のアノードとして使用される場合、接続を腐食するリスクを軽減する。犠牲金属が消費された後で印加電流陰極防食の役割に使用されてもよい印加電流のアノードの周りに犠牲アノード金属を形成することを用いて、処理の寿命を長くしてもよい。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0019】

犠牲金属で生じるアノード反応は、不溶性アノードで生じるアノード反応よりも容易に生じ、駆動電圧が低くて済み、酸及びガスの発生も少ない。このことは、短時間の高電流電気化学処理がさらに容易に送達されるのを可能にする。電気化学電池の鋼鉄陰極への高電流の適用は、鋼鉄の腐食を迅速に制止し、さらなる腐食による損傷をできるだけ抑える。印加電流処理によってコンクリート中の活動性のイオンがアノードに引き付けられる。これら活動性のイオンと犠牲金属の組み合わせによって犠牲アノードが形成され、それは、コンクリートに他の活性化化合物を加えることなく活性化される。この犠牲アノードを鋼鉄に直接接続することによって将来の腐食の開始を抑制するための連続的な予防処理を適用する簡単な方法が提供される。最初の処理の間に、腐食領域は鋼鉄から導入されたアノードに効果的に移動する。コンクリートの中にアノード方式を埋め込むことによって、高い印加電流の電気化学処理が適用される一方で、コンクリートの表面を使用することができる。

20

#### 【0020】

ここで、以下の図面を参照して本発明をさらに説明する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0021】

#### 電気化学的防食のメカニズム

コンクリート中の鋼鉄に適用される電気化学処理には、陰極防食及び予防、間欠性の陰極防食、塩化物抽出及び再アルカリ化が挙げられる。これらの処理によって誘導される防食効果は、陽性の鉄イオンを形成する（腐食）鋼鉄の溶解を抑制する負の駆動電位シフト、鋼鉄上の不動態皮膜に対して環境の活動性を少なくする鋼鉄表面からの塩化物イオンの除去、及び鋼鉄上の不動態皮膜の形成を安定化する鋼鉄表面でのヒドロキシルイオンの生成である。鉄筋コンクリートの電気化学処理の伝統的な理解は、異なった処理は異なった防食効果に依存するということである。この理解では、陰極防食の根拠は、負の駆動電位シフトの実現である。炭酸を含むコンクリートの再アルカリ化は、鋼鉄の周りでの水酸化物のリザーバを必要とする。塩化物の抽出は、コンクリートからの塩化物イオンの除去を必要とする。間欠性の陰極防食は、塩化物を除去するか、又はヒドロキシルイオンを生成するかのいずれかで短期間鋼鉄の腐食を抑制することによって鋼鉄での環境を変えることに依存するが、防食電流は妨害される。

30

40

#### 【0022】

負の電位シフトの防食効果は無視できるほどであり、鋼鉄の進行中の腐食を制止するのに使用される電気化学処理はほとんど、鋼鉄で塩化物を抽出するか、又はヒドロキシルイオンを生成することにより開路の鋼鉄の不動態を誘導することによってこれを実現することが議論されている。陰極防食の場合、この所見は未だに論争されているが（Journal of Materials in Civil Engineering、13（5）：396-398、2001における考察及び回答を参照のこと）、以下の利用可能な証拠の照査及び解析によって、1つの防食効果が、大気にさらされたコンクリートにおける鋼鉄に適用される電気化学処理すべての成功に優勢な影響を有する可能性

50

が高いことが示唆される。この優勢な影響は、鋼鉄／コンクリートの界面における pH の上昇である。

【 0 0 2 3 】

大気にさらされたコンクリートは、鋼鉄上の陰極反応動態（酸素の還元）を弱く分極する（酸素の還元が起き易い）ように周期的に完全に乾かされたコンクリートである。この環境では、鋼鉄は普通、不動態皮膜によって防食され、不動態皮膜の破壊は原則としてかぶりコンクリートの塩化物混入又は炭酸化作用によって誘導される。鋼鉄の不動態は、正の開路（適用電流なし）の電位により示される。開路の電位は、鉄電極の電位と酸素電極の電位との組み合わせの結果である。不動態の鋼鉄は、さらに正の酸素電極の電位に役立つ開路の電位を有する。不動態皮膜が壊れると、開路の電位はさらに負の鉄電極に接近する。開路の電位を駆動電位と混同してはならない。正の開路の電位は鋼鉄上の無傷の不動態皮膜の存在を示すが、外部の電源を用いて鋼鉄の電位をさらに正の値に駆動することは、正の鉄イオンとして溶解する鉄を誘導する力を高め、不動態皮膜の破壊を起こし、従って腐食を起こす。

10

【 0 0 2 4 】

塩化物が誘導する腐食の場合、不動態皮膜の不完全部での鉄の局所での溶解には、酸化鉄及び水素イオンを生じる水との反応が続く。水素イオンの正の電荷は、塩化物イオンの負の電荷によって均衡が取られ、塩酸の局在する生成を生じる。この pH の局所での低下は、不動態皮膜を不安定化させ、孔食と呼ばれることが多い腐食過程の加速と広がりを生じる。塩化物イオンは、不動態皮膜を構成する酸化鉄を直接的には不安定化しない。これは、局所の pH 低下の間接的な結果である。

20

【 0 0 2 5 】

炭酸化作用が誘導する腐食はまた、通常コンクリートに存在するアルカリ性による二酸化炭素と水の反応の結果として生じるコンクリートの pH の低下によっても起きる。鋼鉄での水酸化物の生成は、炭酸を含むコンクリートへの再アルカリ化の適用に依存する防食効果として広く受け入れられている。これは、塩化物の抽出ほど激しい処理ではなく、塩化物が誘導する腐食を制止するためのその適用は、幾つかの実践上の利点を提供する。典型的な再アルカリ化処理は、炭酸を含むかぶりコンクリートの実質的な比率を再アルカリ化するのに 1 週間で（鋼鉄の表面積の単位当たりで表現される） $600 \text{ kC/m}^2$ （ $168 \text{ Ah/m}^2$ ）又は  $1 \text{ A/m}^2$  の適用を必要とする。これは、典型的な塩化物抽出処理に適用される約  $3600 \text{ kC/m}^2$ （ $1000 \text{ Ah/m}^2$ ）の電荷密度と比較してもよい。

30

【 0 0 2 6 】

鋼鉄での水酸化物の生成がまた、塩化物汚染されたコンクリートに適用される電気化学処理の主な防食効果であるという証拠は、そもそも、塩化物汚染したコンクリートにて開路の鋼鉄の不動態を誘導する相対的に低い適用電流密度及び電荷密度から生じる。

【 0 0 2 7 】

活動的な刺激された海洋環境にさらされた塩化物でひどく汚染された検体における鋼鉄に適用された間欠性の陰極防食に関する実験室での検討では（Glass、Hasseinein and Buenfeld、Corrosion Science 43（6）：1111-1131、2001）、さらに不動態の電位値への開路の鋼鉄の電位シフトは、鋼鉄が、 $6 \text{ mA/m}^2$  及び  $40 \text{ mA/m}^2$ （鋼鉄の表面積の単位当たりで表現される）の総合的な防食電流密度を受け取った場合、6 ヶ月後、はっきりと明白だった。この正の電位シフトは、鋼鉄が不動態になったことを示す。この結論は、対照における継続した腐食及び弱い処理を受けた検体が腐食が誘発した亀裂を生じた一方で、不動態鋼鉄に典型的な開路の鋼鉄の電位を示す検体が無傷のままであったことを示す間欠性の陰極防食の 12 ヶ月後得られた写真によって支持された。このデータのさらなる解析は、ちょうど  $6 \text{ mA/m}^2$  の総合的な防食電流密度を受け取った検体の場合、鋼鉄の不動態は、 $100 \text{ kC/m}^2$  未満（ $28 \text{ Ah/m}^2$  未満）の電荷で誘発されたことを示している。

40

【 0 0 2 8 】

塩化物が誘発する腐食を制止する実践で必要とされる相対的に小さい電荷密度の強い証

50



抛は、現場及び実験室の双方での陰極防食試験で得られた広範囲のデータの解析に由来する。陰極防食の設計での電流密度は、通常  $20 \text{ mA/m}^2$  までであり、陰極防食方式は普通、さらに低い電流密度で依頼される。しかしながら、陰極防食の50日未満の後、そのように相対的に小さな電流密度によって相当大きい電位シフトを実現するのが一般的である。小さな適用電流密度での相当大きい電位シフトは、不動態の又は不動態に近い鋼鉄でのみ可能であり (Glass, Roberts and Davison, Proc. 7th Int. Conf. Concrete in Hot and Aggressive Environment, October 2003, Volume 2, p 477-492, 2003)、そのような誘導された不動態の明瞭な証拠は、実験室条件で実現されている (Glass, Roberts and Davison, Corrosion 2004, NACE, Paper No. 04332, 2004)。50日間適用される  $10 \text{ mA/m}^2$  の防食電流に等価の電荷は、 $50 \text{ kC/m}^2$  未満である。これは、要求されるコンクリート構造で鋼鉄の不動態を誘発するのに必要とされるさらに典型的な電荷密度であり、典型的な塩化物抽出処理で適用される電荷 ( $3600 \text{ kC/m}^2$ ) に比べて極めて小さい。

#### 【0029】

鋼鉄でのヒドロキシルイオン生成の重要性もまた、開路の鋼鉄の不動態のこの誘導が局在化した鋼鉄の腐食度よりも実質的に低い陰極防食電流密度を用いて実現されるという所見によって支持される。年当たり  $0.02 \text{ mm}$  の鋼鉄部分の喪失という平均腐食度及び年当たり  $0.1 \text{ mm}$  を超える局在化した腐食度は、塩化物が混入されたコンクリートでは稀なことではない。これらは、およそ  $20 \text{ mA/m}^2$  及び  $100 \text{ mA/m}^2$  の腐食電流密度と同等である。しかしながら、陰極防食の設計電流密度はほぼいつも  $20 \text{ mA/m}^2$  以下であり、適用される電流密度は常に設計電流密度より低い (BS EN 12696, 2000)。

#### 【0030】

2つのそのほかの因子がこの驚くべき所見をさらに構成する。第1に、適用された防食電流は、大気にさらされたコンクリートで腐食度を直接下げるのに有効ではない。これに対する技術的理由は、この環境では、陰極反応動態は弱く分極されている (起き易い) ということである。第2には、電流は、コンクリートに形成される天然の腐食電池の腐食アノードではなくさらに正の陰極に優先的に流れる。環境における幾何学的な変動及び抵抗性の変動が腐食している鋼鉄への電流の分布を好む配置でさえ、適度の適用された電流は不動態の鋼鉄に優先的に流れることが示されている (Glass and Hassanain, Journal of Corrosion Science and Engineering, Volume 4, Page 7, 2003)。

#### 【0031】

これらの条件では、適用された電流が、腐食しているアノード部位からの塩化物の抽出を生じることはありそうにもない。腐食部位で局所電流の方向を逆転するには、十分な電流を適用して、不動態の鋼鉄に接続されていない隔離された腐食部位の開路の電位よりもさらに負である値に電位を駆動しなければならない。鉄筋コンクリートの陰極防食に通常使用される適度の適用された防食電流密度では、正味のアノード電流はいつも、高い腐食活性の部位を残している。しかしながら、周辺のコンクリートと腐食している部位との間のpH濃度勾配が、ヒドロキシルイオンを腐食している部位に移動させる追加の力を提供するので、そのような部位の再アルカリ化は未だ可能である。これを、高いヒドロキシルイオンの濃度勾配を維持する強い電場を弱める陰極防食方式によって与えられる電場と組み合わせることでpHを高めることができる。pHが上昇するにつれて、不溶性の酸化鉄が最も安定な腐食産物であり、鋼鉄の不動態皮膜が再形成される目的に達するまで、鋼鉄において腐食部位を積極的に確立する過程が逆転される。腐食部位を再アルカリ化して開路の鋼鉄の不動態を実現する過程をピット再アルカリ化と呼んでもよい。

#### 【0032】

上記の分析は、コンクリートにおいて補強する鋼鉄に適用されて開路の鋼鉄の不動態を

10

20

30

40

50

誘導する電荷密度の範囲は、US 6 3 2 2 6 9 1における単独型の一時的な電気化学処理に必要であると以前仮定された大きさよりも下の桁であってもよいことを示唆している。あまり活動的でない環境は少ない電荷を必要とする。 $30 \text{ kC/m}^2$ のように低い電荷密度が修復されるコンクリート構造に十分であってもよく、 $100 \text{ kC/m}^2$ の電荷が、実験室でシミュレートした海洋暴露条件で塩化物がひどく混入したコンクリートで鋼鉄の不動態を誘導することが示されており、 $600 \text{ kC/m}^2$ が、炭酸を含むコンクリートの再アルカリ化において腐食部位（ピット再アルカリ化）だけでなく、かぶりコンクリートの実質的な比率を再アルカリ化するのに十分であると思われる。

#### 【0033】

電気化学処理工程の改善

10

鉄筋コンクリートの電気化学処理技術を改善する方法を熟考する場合、多数の因子を考慮に入れてもよい。それらには、

- 腐食過程を制止する速度、
- 腐食を制止するのに必要とされる電荷密度、
- 処理の耐久性、及び
- 工程の管理要件

が挙げられる。

#### 【0034】

相対的に低い電荷密度を使用して鋼鉄の不動態を回復させてもよいことが上記で言及されている。従って、腐食を制止する一時的な電気化学処理工程は、適用されることもある非常に強い一時的な電気化学処理よりも実質的に強くなくてもよい。特に、一時的な電気化学処理の期間を減らしてもよい。そこで、一時的な電気化学処理を3ヵ月未満、好ましくは3週間未満適用してもよい。しかしながら、腐食度の中間の低下にもかかわらず、短期間処理の耐久性が問題にされるであろう。補完する長期の腐食予防処理が適用されたならば、そのような短い最初の処理はさらに容認できるであろう。

20

#### 【0035】

従って、改善された処理工程は、ハイブリッド電気化学処理であり、腐食を制止し、開路の鋼鉄の不動態を誘導するのに十分である最初の電荷密度が適用され、その後の腐食の開始を防ぐ管理の少ない陰極防食処理がそれに続いた。腐食を制止するための強力な印加電流処理及び鋼鉄の不動態を維持するための、それに続く弱い維持処理の双方に同一のアノード方式を使用することは有利である。

30

#### 【0036】

そのような二段階の電気化学処理の2つの例には、

- 犠牲アノードから高い電流を短い間駆動して鋼鉄を不動態化し、次いで犠牲アノードを直接鋼鉄に接続して低い犠牲電流の陰極防食処理を提供すること、及び
- 犠牲金属要素が高い防食電流密度と関連する高いアノード反応速度を最初に促進して鋼鉄を不動態化する犠牲金属要素で被覆された印加電流の不溶性アノードに電圧を適用し、犠牲金属が消費されたら、印加電流のアノードが低い印加電流の陰極防食処理を提供し続けることが挙げられる。

#### 【0037】

40

最初の印加電流の電気化学処理の間に適用される平均電流は、低い電流の予防処理の間に続いて適用される平均電流よりも通常少なくとも一桁大きい。低い電流の予防処理は普通、 $5 \text{ mA/m}^2$ 未満で $0.2 \text{ mA/m}^2$ を超える平均電流の鋼鉄表面への送達が関与する。

#### 【0038】

処理技術

本発明は、第1の態様にて、コンクリートにおける鋼鉄を防食する方法を提供し、当該方法は、アノード、直流電源、一時的な印加電流処理、及び低電流の予防処理を使用するステップを含み、一時的な印加電流処理が、直流電源を用いてアノードから電流を鋼鉄に供給し、鋼鉄の環境を改善する高電流処理であり、低電流の予防処理が適用されて、一時

50

的な印加電流処理の適用の後、鋼鉄の腐食の開始を抑制し、双方の処理で同一のアノードが使用され、アノードが、その主なアノード反応として犠牲金属の溶解を受ける犠牲金属要素を含む、

【 0 0 3 9 】

第2の態様では、本発明は、印加電流のアノード接続細部と共に犠牲金属要素を具えるコンクリートにおける鋼鉄を防食するアノードを提供し、アノードが小型の点状アノードであり、犠牲金属要素が鋼鉄ほど不活性ではなく、印加電流のアノード接続細部が少なくとも1つの接続点を持つ導体を含み、導体が銅/飽和硫酸銅の照合電位の電位を超える + 5 0 0 mV よりも正の電位で不動態のままであり、導体を実質的に全長の一部に亘って犠牲金属要素で取り囲まれて、導体と犠牲金属の間で電子を伝導する電氣的接続を形成し、接続点が犠牲金属要素から離れて延びる導体の部分上にあり、そこで導体が都合よく別の導体に接続されてもよい。

10

【 0 0 4 0 】

第3の態様では、本発明は、本発明の第2の態様で記載されたアノード及び本発明の第1の態様で記載された方法の使用を提供する。

【 0 0 4 1 】

第4の態様では、本発明は、コンクリート構造に混入された塩化物に埋め込まれた活性化犠牲アノードの製造を提供し、これが、導体と鋼鉄ほど不活性ではない犠牲金属要素との間で移動する電子のための経路を提供すること、及びコンクリート構造の中に空洞を形成すること、及び導体の一部を露出したままにして接続点を提供する空洞に電解質を含有する多孔性材に犠牲金属要素を埋め込むこと、及び直流電源の正極と導体との間を流れる電子のために経路を提供すること、及び犠牲金属から高い電流を駆動してコンクリートに存在する塩化物イオンを犠牲金属の表面に引き付けて犠牲金属を活性化すること、及び導体から直流電源の接続を切ることを含む。

20

【 0 0 4 2 】

第5の態様では、本発明は、コンクリートにおいて鋼鉄を防食する方法を提供し、当該方法は、鋼鉄の環境を改善するための一時的な高い印加電流の電気化学処理、それに続く、鋼鉄の腐食の開始を抑制するための低電流の予防処理を含み、一時的な印加電流処理ではアノードが使用され、同一のアノードが低電流の予防処理で使用され、アノードが、その主なアノード反応として犠牲金属の溶解を受ける犠牲金属要素を含み、アノードが、一時的な印加電流処理における直流電源の正極に接続され、アノードが、低電流の予防処理では鋼鉄に接続されて犠牲金属要素から鋼鉄への電子伝導のための経路を提供する。

30

【 0 0 4 3 】

好ましいハイブリッド電気化学処理の一例を図1で説明する。犠牲金属要素[1]が、コンクリート[4]に形成された空洞[3]に電解質を含有する多孔性材[2]に埋め込まれる。犠牲金属要素が、電気導体[6]及び電気接続[7]を用いて直流電源[5]の正極に接続されている。犠牲金属要素[1]が、印加電流のアノード接続細部を用いて電気導体[6]に接続されている。これは、印加電流処理の間、不動態のままである導体[8]の一部の周りに犠牲金属要素を形成することを含むことが好ましい。導体[8]は、犠牲金属から離れた都合の良い接続点[9]を提供し、別の電気導体との接続を促進する。直流電源[5]の負極は、電気導体[11]及び接続[12]を用いて鋼鉄[10]に接続される。電源がアノードと鋼鉄に接続されるが、電氣的接続[13]は作られない。

40

【 0 0 4 4 】

最初に、大きくて短期の印加電流が、直流電源[5]を用いて短い間、アノードアセンブリ[1, 8]から鋼鉄[10]に供給される。工程では、酸素及び水[14]が鋼鉄上でヒドロキシルイオン[15]に変換される。これが、酸性の腐食部位を中和し、鋼鉄上の防食用の不動態皮膜の修復を促進する。さらに、塩化物イオン[16]のような活動性のイオンがコンクリートからアノードの周りの多孔性材[2]に引き付けられる。この短い印加電流処理によって埋め込まれた鋼鉄の周り及び埋め込まれたアノードの周りの局所環境が改変される。変化は、鋼鉄での局所環境が鋼鉄の不動態化を支える一方で、アノード

50

ドでの環境が犠牲アノードの活性を維持することを意味する。腐食部位は、鋼鉄補強の位置から導入された犠牲アノードに効果的に移動する。印加電流処理が終了したら、次いで、同一アノードを用いて長期の低電力の陰極防食処理を適用してもよい。

#### 【 0 0 4 5 】

電気接続 [ 7 ] 及び [ 1 2 ] にて電源 [ 5 ] の接続を切り、電気接続 [ 1 3 ] を介して残りの犠牲アノード金属を直接、鋼鉄に接続することが好ましい。次いで、鋼鉄の不動態を維持するための長期の陰極予防の役割において、一時的な印加電流処理によって形成された活性化された点状の犠牲アノードを使用する。これは、犠牲アノードの電流の出力が直流電源よりも信頼でき、より高い犠牲アノードの電流出力に至る活動性の高い環境に、ある程度自己適応するので好ましい。さらに、犠牲アノード方式にはモニタリングは重要ではなく、個々に逃れて、防食された構造についての最終消費者の要件に合わせることができる。モニタリング遂行の簡単な方法は、非破壊的な電位マッピング技法を用いて、アノード活性の領域のみが点状犠牲アノードが埋め込まれた部位に位置するかどうかを決定する。

10

#### 【 0 0 4 6 】

接続 [ 7 , 9 , 1 2 , 1 3 ] 及び導体 [ 6 , 8 , 1 1 ] はすべて電子伝導性の接続又は導体であり、電子が移動する経路を提供する。それらは、電子接続又は電子導体と呼んでもよい。導体は通常、ワイヤ又は電気ケーブルである。これらの導体及び接続は、イオン性導体又はイオン性接続とは異なる。コンクリート [ 4 ] 中の電解質は、犠牲金属要素 [ 1 ] と鋼鉄 [ 1 0 ] の間のイオン性接続の例を提供する。犠牲陰極の防食又は予防を活性化するには、犠牲金属要素と鋼鉄の間に電子接続及びイオン性接続の双方を必要とする。

20

#### 【 0 0 4 7 】

短期の高電流処理のための直流電源 [ 5 ] は、コンセントに繋いだ直流電源又は電池を含む。アノードと電源の正極との間の接続ができるだけ短く、この接続の腐食のリスクができるだけ抑えられれば、それは有利である。

#### 【 0 0 4 8 】

好ましいアノードは、印加電流のアノード接続細部と共に小型の点状犠牲金属要素を具える。小型の点状アノードは、鉄筋コンクリートに形成された空洞に埋め込まれてもよい。これは、アノードとコンクリート構造の間の結合を改善する。そのような空洞の例には、芯を抜く又は穴を開けることによって形成されてもよい直径 5 0 mm、長さ 2 0 0 mm までの穴、並びにコンクリート表面を切り込んでもよい幅 3 0 mm、深さ 5 0 mm までの長いチェースが挙げられる。空洞が穴を開けることによって形成される場合、直径を 3 0 mm より小さく保つことが好ましい。通常、多数のアノードがコンクリート構造に亘って分配され、埋め込まれた鋼鉄を防食する。

30

#### 【 0 0 4 9 】

印加電流のアノード接続細部を用いてアノードを直流電源の正極に接続する。直流電源の正極に接続された金属はすべて、周囲の環境における電解質に接触すれば、アノードになるリスクがあるので、これが意図されなければ、アノード溶解から保護される必要がある。鉄筋コンクリート用の既存の小型点状犠牲アノードは、アノードの犠牲操作に依存して接続ワイヤを保護する絶縁していない鋼鉄又は亜鉛メッキした鋼鉄のワイヤから成る接続細部と共に供給される。これらの接続は、アノードが印加電流のアノードのように駆動される場合、誘導されたアノード溶解を受け、犠牲金属と共に腐食する。

40

#### 【 0 0 5 0 】

接続点を提供し、電源によってアノードが正の電位に駆動されるとき、不動態のままである第 2 の部分を含む導体の一部の周りで犠牲金属要素を形成することによって、小型の点状犠牲アノードにおける印加電流の接続細部を実現してもよい。不動態の導体は、有意な金属溶解が起きないので、電位が正の値に駆動されるとき、眼に見える腐食によって誘発された劣化がないものである。導体及び犠牲金属要素は、最初の印加電流処理の間、正の電位に駆動され、それは一般に、銅 / 飽和硫酸銅の照合電極よりもさらに不溶性 ( 正 ) であり、銅 / 飽和硫酸銅の照合電極を超える + 5 0 0 m V 又は + 2 0 0 0 m V よりもさら

50

に不溶性であってもよい。銅及び鋼鉄は、電解質に接触した場合、これら正の電位にて生来、不動態のままではない。

【 0 0 5 1 】

図 1 の例は、接続点 [ 9 ] を提供する犠牲金属を超えて延びる第 2 の部分を伴って導体 [ 8 ] の一部の周りに形成される犠牲金属要素 [ 1 ] を示す。不動態の導体を実現するために、印加電流処理で生じるアノード電位にて電解質と接触して生来不動態である不溶性導体を使用してもよい。或いは、取り囲む犠牲金属要素の存在及び犠牲金属要素を超えて延び接続点を形成する導体の一部における絶縁の層の存在によって導体を環境における電解質から隔離してもよい。好ましい接続細部には、犠牲金属要素から離れてチタンワイヤの露出した部分に接続点を提供して、都合よくチタンワイヤを別の電子導体に接続する不溶性チタンワイヤの一部の周りに犠牲金属要素を形成することが含まれる。これは、別のチタンワイヤ、又は直流電源の正極とのアノードの接続を促進する絶縁された電気ケーブルであってもよい。

10

【 0 0 5 2 】

不溶性導体は、その腐食耐性を 1 以上の物質から引き出してもよく、その例には、炭素、チタン、ニッケル - クロム - モリブデンステンレススチール合金を含むステンレススチール、白金、タンタル、ジルコニウム、ニオブウム、ニッケル、ハスタロイ、モネル及びインコネルを含むニッケル合金が挙げられる。導体は、これらの物質から作製されてもよいし、これらの物質の不溶性コーティングで防食されてもよい。チタンは、入手しやすく、広い範囲の電位に亘ってアノード溶解に耐性であるので、好ましい物質である。

20

【 0 0 5 3 】

その周りに犠牲金属要素が形成される導体としての不溶性の印加電流アノードの使用は、アノードが不溶性アノードの周りの犠牲金属要素が消費される場合、印加電流の陰極予防の役割における不溶性印加電流アノードとして使用されることを可能にする。これは、アノード方式の機能的寿命を延ばす。不溶性の印加電流アノードの例には、金属酸化物を被覆したチタン、白金チタン及び白金ニオブウムが挙げられる。理論上、不溶性のアノード導体は、多孔性の金属酸化物、又は犠牲金属の溶解から生じる塩によって取り囲まれる。これは、不溶性アノードと取り囲むコンクリートの間の、取り囲むコンクリートの酸による攻撃を限定する pH 勾配を持続する層を提供する。それは、アノードで生成された気体が逃げることができる経路も提供する。これらの特徴は、それらが直接セメントモルタル又はコンクリートと接触する場合、そのようなアノードの使用に普通課せられる限定より高い電流密度で不溶性アノードの芯が駆動されるのを可能にする。

30

【 0 0 5 4 】

絶縁材を用いて周囲の環境における電解質から導体を分離して、鋼鉄のような導体を不動態にしてもよい。これは、アノードがその印加電流の役割で使用される場合、犠牲金属によって遮蔽されない導体の部分の腐食で誘発される劣化を防ぐ。この場合、絶縁をアノード金属の中に、又は導体がアノード金属に入るアノード金属の表面を越えて延ばすことが好ましい。これは、犠牲アノード金属が導体の周りで溶解するとき、周囲の環境における電解質からの導体の分離を維持すべきである。アノードと直流電源の正極との間のケーブル接続はすべて、周囲の環境における電解質から絶縁することが好ましい。

40

【 0 0 5 5 】

犠牲金属は、鋼鉄ほど不活性ではないのが好ましい。例には、亜鉛、アルミニウム又はマグネシウム又はこれらの合金が挙げられる。アルミニウム亜鉛インジウム合金が好ましい。アルミニウムは高い電荷密度を有するので、体積比に対して有利な寿命を有する。合金化元素は、周囲の環境における塩化物混入の存在によってさらに助長されるアノード活性を助長する。

【 0 0 5 6 】

犠牲金属のアノードで起きる主要なアノード反応は、犠牲金属の溶解である。不溶性の印加電流アノードで起きる主なアノード反応である酸とガスを発生する水の酸化よりもはるかに容易にこの酸化反応は起きる。従って、犠牲金属要素からの低い駆動電圧で、大き

50

なアノード電流密度が送達されてもよい。犠牲金属の溶解は金属塩を生成する。ガスの生成は回避されてもよく、生成される酸のみが金属塩の二次的加水分解反応の結果である。二次的反応は限定される。金属塩、存在する酸（pHで決定する）及び金属酸化物の平衡によって最小pH値が決定される。不溶性の印加電流アノードで一般に生じる酸及びガスの生成に関連する問題は、アノードにおける犠牲金属要素の使用によって回避されてもよい。この方法では、周囲のコンクリートに有意な劣化を生じることなく、埋め込まれたアノードにて、アノード表面の単位面積当たりで表現される $200\text{ mA/m}^2$ を超える、好ましくは $1000\text{ mA/m}^2$ を超える電流密度を実現してもよい。

【0057】

従来、犠牲アノード材料の好ましい配置は、接近しやすく、置き換えやすいコンクリート表面であった。しかしながら、コンクリート基材への付着の喪失及び水分の非存在下におけるコンクリート表面の迅速な乾燥が、表面におけるアノードの性能を限定する。コンクリートの空洞における多孔性材に犠牲金属アノードを埋め込むことによってこれらの問題を克服してもよい。多孔性材は、アノードをその場に保持する一方で、その多孔性は電解質も保持し、アノード溶解の生成物のための空間を提供する。アノード溶解の生成物を収容するには、多孔性材が $1\text{ N/mm}^2$ 未満、好ましくは $0.5\text{ N/mm}^2$ 未満の目立った強度を含む「パテ様」の特性を有し、圧縮可能な空隙を含有することが好ましい。

【0058】

印加電流の役割で犠牲金属を使用することの特徴の1つは、偶発的なアノード - 鋼鉄のショート（アノードから鋼鉄に直接流れる電子の経路を提供するアノードと鋼鉄の間の接触）が克服されてもよい容易さである。これは、犠牲金属が異種金属のショートの位置で優先的に腐食し、直接的なショートを遮断する金属酸化物を生成するためである。

【0059】

埋め込まれた犠牲金属アノードを使用することの利点の1つは、アノードを作り出してもよい高い印加電流密度である。コンクリートの穴のプラスタに埋め込まれたアルミニウム合金のアノード分極の挙動（アノード電位の関数としてのアノード電流の出力）を測定し、同一環境における混合金属酸化物（MMO）で被覆したチタン不溶性アノードで測定されたものとこの分極挙動を比較することによって、電流の大きさを評価した。

【0060】

アルミニウム合金をMMO被覆したチタンワイヤの周りに成型して露出したチタンワイヤの長さに接続された $2180\text{ mm}^2$ の露出したアルミニウム表面を持つ犠牲アノードを製造した。アルミニウム合金は、米国海軍仕様、MIL-A-24779（SH）であった。 $1.0\text{ mm}^2$ の銅の芯を鞘に納めたケーブルを露出したチタンワイヤに接続した。コンクリート上の乾燥環境にて銅 - チタンの接続が維持された。

【0061】

$1.0\text{ mm}^2$ の銅の芯を鞘に納めたケーブルに接続した長さの短いMMOで被覆したチタンリボンを用いて不溶性のアノードを製造した。接続を絶縁し、露出したMMOで被覆したチタン表面を $1390\text{ mm}^2$ と測定した。

【0062】

図2に示す実験配置を用いて、アルミニウムとMMOで被覆したチタンのアノードの分極挙動（電位 - 電流の関係）を測定した。乾燥した $20\text{ mm}$ の全部込みの等級化アグレゲート（ $0 \sim 20\text{ mm}$ ）、通常のポर्टランドセメント（OPC）及び水をそれぞれ8:2:0.95に比率で用いて、長さ $300\text{ mm} \times$ 幅 $140\text{ mm}$ 、深さ $120\text{ mm}$ のコンクリートブロック[20]を成型した。コンクリートを混合する前に塩化ナトリウムを水に溶解して3%の塩化物（セメントに対する塩化物イオンの重量パーセントとして表現される）をコンクリートブロックに混入させた。

【0063】

コンクリートは依然として流体であったが、硬いプラスチック管をコンクリートに押し付けることによってコンクリートブロックで $200\text{ mm}$ 離して、直径 $22\text{ mm}$ 及び深さ $90\text{ mm}$ の穴[21]を2つ形成した。直径 $10.5\text{ mm}$ 、長さ $140\text{ mm}$ の鋼鉄の棒[2

10

20

30

40

50

2]を2つの穴の中間のコンクリートに置いた。それをコンクリート表面の上に40mm延ばした。内径2mmの2本の柔軟なルギン管[23]の端を、各穴と鋼鉄棒の間のコンクリート中間に置いた。さらに2本の鋼鉄棒[24]を、試験で対電極として使用されるように、100mm離して、穴[21]から等距離で埋め込んだ。鞘に納めた銅芯のケーブルを鋼鉄棒の露出した端に接続した。

#### 【0064】

コンクリートが硬くなった後、硬いプラスチック管を取り外し、アルミニウムアノード及びMMOで被覆されたチタンアノードを別々の穴[21]の中央に置き、穴の残りの空間に石膏に基づく仕上げプラスタを充填し、アノードの上の表面に圧痕を残した。プラスタをそのまま硬くして硬い多孔性材を形成した。寒天粉末、塩化カリウム及び水のそれぞれ2:2:100の重量比率での混合物を攪拌しながら加熱することによって作製した導電性のゲルによってルギン管[23]を充填した。飽和硫酸銅溶液を含有する小型容器[25]にゲルを充填したルギン管を伸ばした。研磨して光った銅を一片[26]、各容器に入れ、2つの銅/飽和硫酸銅照合電極を形成した。銅芯のケーブルを照合電極の銅に接続し、接続を絶縁した。

#### 【0065】

定電圧関数発生器[27]を用いて、対電極から試験アノードに電流を通すことによって照合電極の電位に対してアノードの電位を制御し、変化させた。各アノードについて別々の試験を行った。アノード及びその最も近い銅/飽和硫酸銅照合電極をそれぞれ、定電圧関数発生器[27]の作用電極(WE)及び照合電極(RE)に接続した。5オームの抵抗器[28]及び中継スイッチ[29]を定電圧関数発生器の対電極と対電極端子(CE)の間に接続した。鞘に納めた銅芯ケーブル[30]をすべての接続に用いた。試験は、7~15の間の温度にて室内で行われた。アノードの上のプラスタにおける刻み目を定期的に濡らした。

#### 【0066】

測定には、アノード電流、照合電極に対して測定されるアノードの電流オン電位が含まれる一方で、電流は流れており、中継スイッチ[29]を用いて0.15秒以下の時間でアノードからの電流を一時的に妨害した後、0.02~0.07秒の間でアノードの瞬間オフ電位を測定した。アノードの瞬間オフ電位は、補正された電位であり、電流によって誘導されるアノードと照合電極の間での配置依存性の電圧低下が電流オンのアノード電位から差し引かれる。これらの測定は、中継スイッチも制御した高いインピーダンスデータ自動記録器を用いて記録される。アノードの電位は、電流の非存在下で最初、天然の電位に近い値で制御された。次いで、制御された電位を、0.1mV/sの比率で照合電位に対して+2000mVまで上昇させて分極の挙動を得た。

#### 【0067】

図3は、コンクリートを成型した10日後、照合電極に対して測定された、電流オン電位及び瞬間オフ電位の関数としてのアルミニウムアノード及びMMOで被覆したチタンアノードの電流密度の出力を示す。y軸上の電流密度はアノード表面の単位面積当たりの電流として表され、x軸上の銅/飽和硫酸銅の照合電極に対するmVでの電位に対してプロットする。アルミニウムアノードの電流オン電位が+2000mVまで上昇するにつれて、アルミニウムの電流密度は16000mA/m<sup>2</sup>まで上昇し、アルミニウムの瞬間オフ電位は+1000mVまで上昇した。それに対して、MMOで被覆したチタンアノードの電流オフは、その電位が+1000mVを超えて上昇したときだけ有意であった。+2000mVの電流オン電位にて、MMOで被覆したチタンアノードの電流密度は3000mA/m<sup>2</sup>に近く、その瞬間オフ電位は+1400mVであった。従って、アルミニウムは低いアノード電位にてはるかに高い電流密度を生成することが可能だった。実際、瞬間オフ電位が銅/飽和硫酸銅の照合電極の電位に達した際、アルミニウムアノードによって送達された電流密度は10000mA/m<sup>2</sup>を超えていた。

#### 【0068】

本実施例でのアルミニウムアノードにおけるアノード分極特性のMMOで被覆したチタ

10

20

30

40

50

ンアノードにおけるそれとの比較は、印加電流の役割に埋め込まれた犠牲金属を使用することによって得られる有意な利点を示している。鉄筋コンクリートの穴における多孔性材に埋め込んだ犠牲金属の使用によって、同一の駆動電圧にて既存の印加電流のアノード技術を用いて実現できるものより実質的に大きなアノードの印加電流密度を実現することができる。

#### 【0069】

鉄筋コンクリートに適用される多孔性材に埋め込んだ犠牲金属アノードの使用に関する課題の1つは、アノードの寿命である。ハイブリッドアノードの寿命はその大きさ及び電流の出力に係る。長い寿命の典型的な大きさは以下の仮定を用いて算出される。

- 鋼鉄に1週間適用される  $500 \text{ mA/m}^2$  の電流が、鋼鉄の局所環境を変化させて鋼鉄の不動態化を誘導する。

-  $1 \text{ mA/m}^2$  の平均防食電流が鋼鉄の不動態を維持し、この先50年間、腐食の開始を予防する。

- 平方メートル当たり4つのアノードの導入が理に適った電流分布を実現する。

- 密度  $2700 \text{ kg/m}^3$ 、電荷密度  $2980 \text{ Ah/kg}$  及び93%の効率の点状アルミニウム合金アノードを用いる。

#### 【0070】

$500 \text{ mA}$  を7日間、続いて  $1 \text{ mA}$  を50年間の電流は、アノード当たり  $522 \text{ Ah}$  又は  $130 \text{ Ah}$  の電荷に等しい。犠牲金属の特性は、アノード金属のリットル当たり  $7458 \text{ Ah}$  の有用な電荷を示し、 $130 \text{ Ah}$  のアノードは、アノード容量  $0.0174$  リットルで実現することができる。これは、直径  $15 \text{ mm}$ 、長さ  $100 \text{ mm}$  のアノードによって実現してもよい。コンクリート構造における鋼鉄表面の各平方メートルに対するこの大きさのアノードの導入は相対的に容易な作業である。

#### 【0071】

上記で言及したように、鋼鉄に1週間適用される  $500 \text{ mA/m}^2$  は、ほとんどの場合、環境に変化を誘導し、鋼鉄の不動態をもたらすのに十分過ぎるほどである。 $1 \text{ mA/m}^2$  の陰極予防の電流密度は、BSEN 12696:2000に開示された陰極予防の電流密度の予測範囲の中間である。この計算は、それが、ハイブリッド電気化学処理に埋め込んだ犠牲金属を使用し、長い耐用年数を実現するのに実用的であることを示している。

#### 【0072】

本発明は今やさらに、以下の実施例において説明されるであろう。

#### 【実施例1】

#### 【0073】

チタンワイヤの周りに成型してアルミニウムとの電気接続を円滑にした米国海軍仕様 MIL-24779(SH)として知られるアルミニウム合金の棒を備えた直径  $15 \text{ mm}$ 、長さ  $100 \text{ mm}$  のアノードをコンクリートブロックにおける直径  $25 \text{ mm}$ 、深さ  $130 \text{ mm}$  の穴の石灰パテに埋め込んだ。基本的な配置は図1に示す。 $380 \times 270 \times 220 \text{ mm}$  のコンクリートブロックは、等級品の全部込みの  $20 \text{ mm}$  アグレゲート及び通常のポートランドセメントを8:1の比で用いて作製した。水対セメントの比は0.6であり、塩化ナトリウムを混合水に溶解することによってセメントの4重量%の塩化物イオンを加えて混合した。表面積  $0.125 \text{ m}^2$  の鋼鉄のシートをコンクリートブロックに封入した。生石灰を消和し、熟成することによって石灰パテを製造し、石灰パテ及び石灰モルタルの製造者から調達した。石灰パテ及びアノードを含有するコンクリートブロック中の穴は大気開放したままだった。乾燥した室内環境にコンクリートブロックを保存し、温度は  $10 \sim 20$  変化した。

#### 【0074】

アノードと鋼鉄を13日間、12ボルトの直流電源に接続し、その間、 $65 \text{ kC}$  の電荷をアノードから鋼鉄に送達した。最初の11日間にアノードから離れて送達された電流密度を図4に示す。このときのほとんどについて、アノードから離れて送達された電流は  $5000 \text{ mA/m}^2$  を超えた。



## 【 0 0 7 5 】

印加電流処理の期間の終了時、直流の供給を外し、アノードを鋼鉄に接続した。アノードと鋼鉄の接続にて電流センサーとして1オームの抵抗器を用いてアノードからのガルバニ電流を測定した。次の40日間、ガルバニ方式で純粋に作用するアノードから離れて送達される電流密度を図5に示す。この期間のほとんどについて、アノードから離れて送達された電流密度は $500 \sim 600 \text{ mA/m}^2$ の間であった。

## 【 0 0 7 6 】

印加電流及びガルバニ方式の双方で操作する場合、コンクリートにおける4%の塩化物の存在が非常に活動的な環境を表し、犠牲アノードの非常に高い電流の出力を招いたことが言及されてもよい。

## 【 実施例 2 】

## 【 0 0 7 7 】

3.2 m<sup>2</sup>の鋼鉄表面積を持つ鋼鉄による補強を含有するコンクリート柱に、実施例1で記載された直径15 mm、長さ100 mmのアルミニウム合金アノードを25本埋め込んだ。柱は、雨や湿気からは保護され、非常に乾燥していたが、海が見える範囲にあり、空気が運ぶ塩化物の混入にさらされた。コンクリート中に25 mmの穴を180 mm開け、石灰パテと10%ポリスチレンの混合物で部分的に満たし、最終的に、アノードが完全にパテに埋め込まれるまでアノードをパテに押し込むことによってアノードを導入した。柱に亘ってアノードを均一に分配し、補強鋼鉄棒の間に置いた。

## 【 0 0 7 8 】

アノードを12ボルトの直流電源の正極に接続し、鋼鉄を8日間、負極に接続し、その間、 $67 \text{ kC/m}^2$ の電荷を鋼鉄表面に送達した。この期間にアノードから離れて送達された電流密度を図6に示す。アノードから離れて送達された電流は、 $4500 \sim 1500 \text{ mA/m}^2$ の間で変動した。この最初の処理の後、アノードを含有する穴を標準のセメントモルタル修復材で封止した。

## 【 0 0 7 9 】

印加電流処理の期間の終了時に、直流の供給を外し、アノードを鋼鉄に接続した。アノードと鋼鉄の接続にて電流センサーとして1オームの抵抗器を用いて、アノードからのガルバニ電流を測定した。次の30日間ガルバニ方式で純粋に作用するアノードから離れて送達される電流密度を図7に示す。アノードから送達されるガルバニ電流密度は $80 \sim 150 \text{ mA/m}^2$ の間であり、それは、鋼鉄表面の $3 \sim 5 \text{ mA/m}^2$ の防食電流と同等である。

## 【 0 0 8 0 】

非常に乾燥した条件は、相対的に非活動性の環境を表し、印加アノード電流密度及びガルバニアノード電流密度は双方とも、実施例2で得られたデータに比べて低い。しかしながら、予防処理として鋼鉄に送達されたガルバニ電流は、特にこの環境では、陰極予防にとっては相対的に高い。鋼鉄に $3 \text{ mA/m}^2$ を送達し、70%のアノード効率と仮定されるアノードにおける犠牲金属の残りの寿命は、28年であると算出され、適用された陰極予防の平均電流密度がさらに低い値で安定化すれば、さらに長くなる。

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 0 8 1 】

開示された技術の産業上の利用は、鉄筋コンクリート構造における鋼鉄の腐食を制止し、予防する方法及び製品に関する。開示された技術の利点には、鋼鉄の腐食の迅速な抑制、現場での短い処理時間、定期的な長期管理がないこと、容易な導入及び偶発的なアノードの鋼鉄へのショートの自己補正が挙げられる。この技術に適用可能な標準物には、B E E N 1 2 6 9 6 : 2 0 0 0 (コンクリート中の鋼鉄の陰極防食)及びp r C e n / T S 1 4 0 3 8 (鉄筋コンクリート用の電気化学的再アルカリ化及び塩化物の抽出処理)が挙げられる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 8 2 】

【図 1】図 1 は、ハイブリッド印加電流 - 犠牲電気化学処理におけるアノードの使用の説明図を示す。

【図 2】図 2 は、アノードの電位 - 電流の関係を測定するのに使用される実験配置を示す。

【図 3】図 3 は、アルミニウム合金のアノードと混合金属酸化物 (MMO) で被覆したチタンのアノードで測定された電位 - 電流の関係を示す。

【図 4】図 4 は、実施例 1 における直流電源を用いた活動的環境でのアルミニウム合金のアノードから離れて駆動される電流密度を示す。

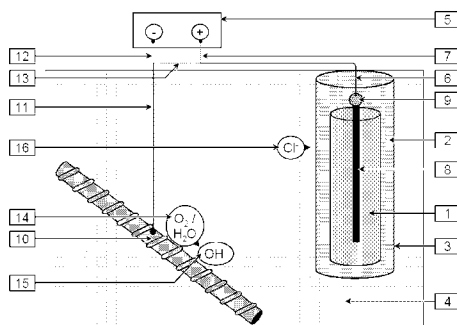
【図 5】図 5 は、実施例 1 における最初の印加電流処理に続いてアルミニウム合金のアノードから離れて送達されるガルバニ電流の密度を示す。

【図 6】図 6 は、実施例 2 における直流電源を用いた穏やかな環境での 25 のアルミニウム合金のアノードから離れて駆動される電流密度を示す。

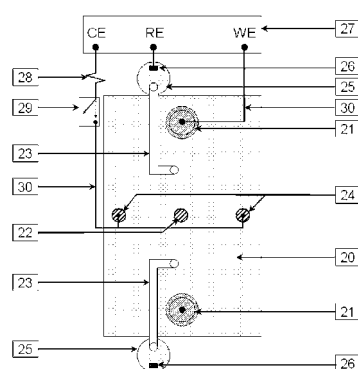
【図 7】図 7 は、実施例 2 における最初の印加電流処理に続いて 25 のアルミニウム合金のアノードから送達されるガルバニ電流の密度を示す。

10

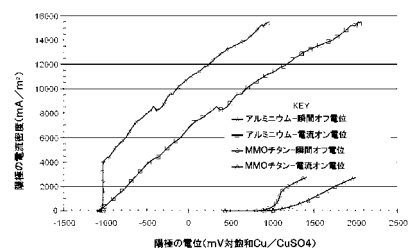
【図 1】



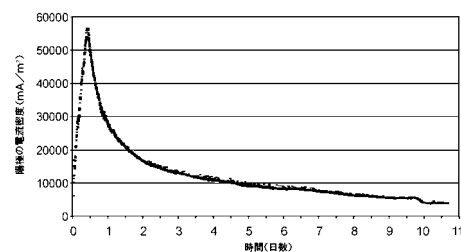
【図 2】



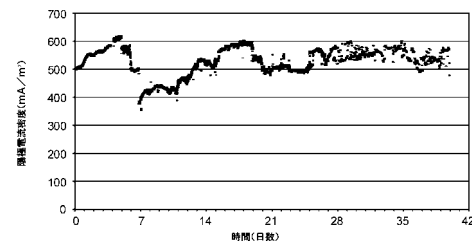
【図 3】



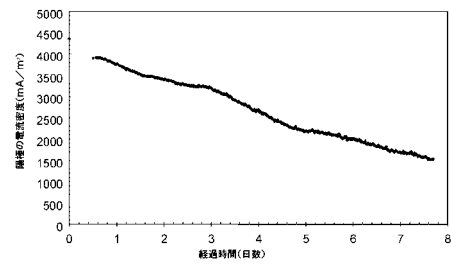
【図 4】



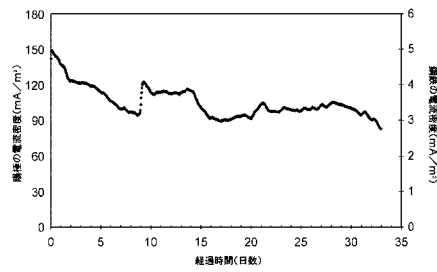
【図 5】



【図 6】



【図 7】



## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 0600661.3

(32)優先日 平成18年1月13日(2006.1.13)

(33)優先権主張国 英国(GB)

(73)特許権者 507304546

デヴィソン, ナイジェル

イギリス スワッドリンコート ダービーシャー ディーイー12 8ディージー, チャップマン  
ズ クロフト コットン - イン - ザ - エルムス3, コットン - イン - ザ - エルムス, チャップマン  
ズ クロフト3

(74)代理人 100096024

弁理士 柏原 三枝子

(72)発明者 グラス, ガレス

イギリス リッチフィールド スタッフォードシャー ダブリューエス14 9ディーキュー, ヒ  
ルサイド3, ヒルサイド3

(72)発明者 ロバーツ, エイドリアン

イギリス ノッティンガム ノッティンガムシャー エヌジー9 5エイチジー, カルヴァート  
クローズ チルウェル11, チルウェル, カルヴァート クローズ11

(72)発明者 デヴィソン, ナイジェル

イギリス スワッドリンコート ダービーシャー ディーイー12 8ディージー, チャップマン  
ズ クロフト コットン - イン - ザ - エルムス3, コットン - イン - ザ - エルムス, チャップマン  
ズ クロフト3

審査官 國方 康伸

(56)参考文献 特開2004-027362(JP, A)

米国特許第06419816(US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23F 13/00