論文 セメント系モルタル中におけるニッケル被覆炭素繊維シート陽極を 用いた電気防食の通電性能に関する研究

小林 俊秋*1・堀越 直樹*2・中村 雅之*3・呉 承寧*4

要旨:セメント系モルタル中におけるニッケル被覆炭素繊維シート陽極を用いた電気防食シ ステムの可能性を検討する実験を行った。セメント系モルタルは,無収縮補修材に緩衝剤を 加えたもので,メッシュ状に織り込んだシート陽極とコンクリートとの固定およびイオン伝 導体として用いた。その結果,1)被覆モルタルの練混ぜ水に用いる水酸化リチウム水溶液濃 度の増加に伴い陽極インスタントオフ電位は安定して,被覆モルタルの抵抗および陽極の分 極抵抗は低下すること,2) モルタル被覆厚の増加に伴い,陽極インスタントオフ電位は安 定して,被覆モルタルの抵抗および陽極の分極抵抗は低下すること,などが分かった。 キーワード:LiOH 濃度,被覆厚さ,分極抵抗,コンクリート抵抗,インスタントオフ電位

1. はじめに

ニッケル被覆炭素繊維シートを用いた電気防 食は,施工性ならびに耐久性が高いことから, コンクリート橋梁の補修において用いられてい る。この電気防食は、コストパフォーマンスが 良好であることから,更なる用途拡大を目指し たシステムの耐久性能の向上が必要とされる。 この陽極システムは,ニッケルを被覆した炭素 から成る陽極に電解質を介して構成され,電解 質との界面のニッケル表面に形成される不動態 の耐食性を利用したものである。陽極の電位を 変化させても陽極の溶解反応が起こらないこと が陽極に要求される性能である。ニッケルの不 動態化は,周囲を包囲している電解質のpHに依 存する。ニッケルは, pH = 10 以上で不働態化す る。この電解質に,セメントモルタルの利用が 考えられている。モルタルはそれ自身の固化性, 保水性,イオン伝導性,強アルカリ性の特性を 生かして, 電解質を兼ねた被覆材の有力候補で ある。しかし、モルタルを被覆材として用いた 場合,乾燥収縮による剥離,陽極反応による酸 性化,pH の変動を最小に抑える緩衝液として用 いるアルカリ溶液の影響,被覆厚などによって, モルタルの物性に大きな影響を与えることが予 想され,このことから,モルタルを電気防食の 被覆材に用いる場合には,モルタルの性能を明 らかにして,長期間における変化について確認 する必要がある。

そこで本実験では,モルタル被覆材を用いた 試験用の陽極システムを小型コンクリート供試 体に設置して,緩衝液として用いるアルカリ溶 液濃度,モルタルの被覆厚,通電電流を変化さ せて通電特性を評価することを目的とした。

2. 実験概要

2.1 要因と水準および使用材料

陽極は,ニッケル被覆炭素繊維シート(以下 Ni/CFS と記す)とした。電流は,電気防食レベ ル(20mA/m²)から促進条件として5倍レベル まで検討した。緩衝液は,アルカリ骨材反応に 抑制効果があるとされるリチウム塩の内で,最 も強アリカリ性を示す水酸化リチウム(以下

*1	オリエンタル建設(株)本社技術研究所		(正会員)
*2	オリエンタル建設(株)本社技術研究所	工修	(正会員)
*3	オリエンタル建設(株)本社技術部		(正会員)
*4	オリエンタル建設(株)本社技術研究所	工博	(正会員)

LiOH と記す)水溶液を使用した。以前実施した 実験¹⁾より,水酸化ナトリウム水溶液を使用した 場合,濃度にペシマムが存在し,4%前後で最も 陽極の耐久性が向上する傾向が見られた。そこ でモルタルの練混ぜ水のLiOH 濃度を0,2,4% とした。モルタルの被覆厚さは,2,4,8mmの 3水準とした。被覆モルタルは,高強度無収縮補 修材のプレミックスタイプを用いた。要因と水 準を,表-1,供試体一覧を表-2,使用材料 を表-3に示す。

表 - 1 実験の要因と水準

要因	水準	
通電電流密度 (mA/m ²)	20,40,100	
モルタルの練混ぜ水の	0 2 4	
LiOH 濃度(%)	0,2,4	
モルタルの被覆厚さ(mm)	2,4,8	

LiOH濃度	モルタル	電流密度(mA/m ²)		
(%)	厚(mm)	20	40	100
0				
2	8			
4	4			
	2			

表 - 2 供試体一覧

表 -	3	使用材料
-----	---	------

材料	特徴,成分				
	PAN 系,単繊維直径 7.5 µ m,				
Ni/CFS	Ni 被膜厚 0.25 µ m ,				
	体積抵抗率 7.5×10 ⁻⁷ ・cm				
セメント	石灰系膨張材を基材としたセメン				
モルタル	ト , プレミックスタイプ				

2.2 供試体の製作

コンクリート供試体の寸法は,図-1に示す ように,20×40×10 cmとし,供試体表面から3 cmのところにD13の鉄筋を2本配置した。コン

クリートの配合を表 - 4,被覆モルタルの配合 を表-5に示す。普通ポルトランドセメントを 使用し,塩害環境を想定してコンクリート中に NaCl 量で 10kg/m³ 混入する。供試体は, 20 の 気中で約60日間養生してその後,チタン板(通 電点)を供試体の端部に取付けた。Ni/CFS は, 炭素繊維の平織りのシートである。シート設置 の際,注意しなければいけないのは,シートと モルタルおよびコンクリート供試体とモルタル の付着性である。これらが剥離しないことが陽 極の通電性能を決定すると思われる。そこで陽 極は, 被覆モルタルとの付着性を向上するため にメッシュ状に加工した。また,被覆モルタル とコンクリート表面の付着性を向上するために 陽極設置表面に目荒らし処理を実施した。モル タルの練混ぜには,容量2リットルのホバート 型ミキサを用いた。プレミックス材を低速で 30 秒空練りをした後,LiOH水溶液を入れ低速で2 分,高速で1分間練り混ぜた。事前に裁断した Ni/CFS を速やかに貼付け,モルタルの上塗りを 行い, Ni/CFS とモルタルをコテで素早く仕上げ て一体化した。試験体は,塗布後60日程度養生 した。通電するシート面のサイズは,約0.18m× 0.38m (0.0684 m²)とした。通電方式は,定電流 方式とする。通電期間約2年間とした。環境は, 屋外の自然暴露とした。



水水	細骨	単位量 (kg/m ³)					
가比	材率	74	セメン	細骨	粗骨	垣	混和
(%)	(%)	小	٢	材	材	垣	剤
55.0	45.9	165	300	843	1000	10	6.00

表-4 コンクリートの配合

表-5 被覆モルタルの配合

水/補	LiOH	単位量 (g/0.2L)				
修材比	濃度	74	補修	細骨	LiO	混和
(%)	(%)	小	材	材	Н	剤
16.8	4	67.2	300	843	2.8	6.00

2.3 測定方法

(1) モルタルの表面変化

モルタルの表面色調,浮き,剥離発生の有無 を記録して,デジタルカメラで撮影した。

(2)電気化学的特性に関する試験方法

照合電極には銀塩化銀電極を用いた。以下銀 塩化銀電極を Ag/AgCI と記す。インスタントオ フ電位は,通電を停止して1秒以内の電位を測 定した。以下インスタントオフ電位を IO 電位と 記す。

(3) 交流インピーダンス法

ポテンション・ガルバノスタット,周波数特性 分析器,パソコンから構成される電気化学測定 システムを用いた。周波数範囲は20kHz~10mHz, 印加電圧は±10mV,開始電位は自然電位,測定 点数は10点,定電位インピーダンス法とした。

3. 実験結果

3.1 水酸化リチウム濃度の影響

(1) 電位の測定結果

通電 540 日後における陽極 IO 電位と LiOH 濃 度の関係を図 - 2,鋼材 IO 電位と LiOH 濃度の 関係を図 - 3,100mA/m²での鋼材 IO 電位の経 時変化を図 - 4に示す。陽極 IO 電位は,陽極と モルタル界面での電気化学的反応が円滑に進ん でいるかを判断できる指標となるものである。 図 - 2から,各々の電流密度の陽極 IO 電位は LiOH 濃度が2,4%において0.8V(Ag/AgCl)程 度の低い電位を示すことがわかる。 陽極 IO 電位 が 0.8V (Ag/AgCl) 程度で安定していることは, 陽極反応が酸素発生反応に基づく電気化学的反 応であることを示している。²⁾長期間に渡って連 続して高い電流密度で通電した場合でも,陽極 は,陽極反応に耐えうる良好な電気化学的安定 性を保持していることを示す。一方 , 陽極 IO 電 位は LiOH 濃度が 0%において,電流密度の増加 に伴って 0.7~1.15 V(Ag/AgCl)と大幅に変化し た。陽極 IO 電位が 1.1V (Ag/AgCl) 以上では, 周囲のモルタルおよび陽極を劣化させる塩素ガ スが発生する可能性がある。また,酸性化によ るモルタルの劣化, pH低下による陽極不動態の 破壊なども懸念される。図-3に示すように, 20,40mA/m²の場合,LiOH 濃度に対する鋼材の IO 電位の変化は,見られなかった。100mA/m² の場合,鋼材の IO 電位は,各々の LiOH 濃度に おいて大幅に変化した。図 - 4 に示すように, 100mA/m²の場合,各々のLiOH 濃度における鋼 材の IO 電位は,通電後 340 日までは,LiOH 濃 度の増加に伴ってマイナス側に変化量が増大し た。通電後 340 日後に, 4%LiOH 濃度の鋼材の IO 電位は,急激に変化量が減少してプラス側に 変化した。これは,長期間に渡って OHを生成 する陰極反応が継続することにより,鋼材周囲 の pH が上昇して,鋼材の分極電位がプラス側に 変化したのではないかと考えられる。



図 - 2 陽極 IO 電位に及ぼす LiOH 濃度の影



(2) 交流インピーダンスの測定結果

通電 540 日後に測定した 40mA/m² における陽 極インピーダンスの複素平面図を図 - 5 に示す。 インピーダンスは,高周波側から形成する大き な円弧(円弧-1)と1Hzから立ち上がる小さな 円弧(円弧-2)から構成された。図中の数字はイ ンピーダンスの測定周波数で,いずれの陽極に おいてもほとんど同一の周波数域で円弧-1,円弧 -2 が測定された。円弧-1 は,陽極界面の抵抗お よび容量であると推定される。円弧-1 を外挿し て実数軸との交点間の値を被覆モルタルの抵抗 とした。1Hz から形成する円弧-2 は,陽極界面 の分極抵抗と電気 2 重層容量であると推定され る。円弧-2 を外挿して実数軸との交点間の値を 陽極の分極抵抗とした。外挿方法は,代表的な 高低2周波数の測定点を通る半円の径を1.9倍し たものを見かけの分極抵抗 R'_{ct}()とした。³⁾

通電 540 日後における被覆モルタルの抵抗と LiOH 濃度の関係を図 - 6,陽極の分極抵抗と LiOH 濃度との関係を図 - 7 に示す。図 - 6 に示 すように,被覆モルタルの抵抗は,LiOH 濃度の 増加に伴いマイナス側に変化した。図 - 7 に示 すように,陽極の分極抵抗についても,同様の 傾向が見られ, LiOH 濃度の増加に伴い, マイナ ス側に変化した。これは, LiOH 濃度の増加に伴 いイオン伝導性が向上すること、さらに長期間 通電しても LiOH のアルカリ緩衝機能によりシ ステムとして必要な pH を保ち続けるためと考 えられる。また,100mA/m²での陽極の分極抵抗 はLiOH 濃度が0%において比較的高い抵抗値を 示した。これは,陽極 IO 電位が塩素発生電位を 超えており,塩素ガスが発生状態にあったと思 われる。そのために、分極抵抗が増大したと考 えられる。





(3) モルタルの表面変化

写真 - 1は,通電後 540 日後の 100mA/m², 0%LiOH 濃度の供試体の通電点を手前にした被 覆モルタル全景である。写真 - 1から外観に変 化がないことがわかる。他の供試体も同様であ る。



写真 - 1 100mA/ m² , 0%LiOH 濃度の供試体

3.2 モルタルの被覆厚の影響

(1)電位の測定結果

通電 540 日後における陽極 IO 電位と被覆厚の 関係を図 - 8,鋼材 IO 電位の関係を図 - 9に示 す。図 - 8に示すように,陽極の IO 電位は,被 覆厚の増加に伴いマイナス側に変化した。 20mA/m²で被覆厚が 2mm の場合,1.0V(Ag/AgCl) を超えており,塩素ガスの発生,電解質の酸性 化,陽極の溶解などが起こると考えられる。被 覆厚が 4,8mm の場合,0.8~0.95V(Ag/AgCl)の 電位範囲に保たれた。図 - 9に示すように,鋼 材の IO 電位は,20mA/m²,40mA/m²の場合,被 覆厚との相関は見られない。100mA/m²で被覆厚 8mm のデータは,図 - 3と同一の供試体である。





(2) 交流インピーダンスの測定結果

通電 540 日後におけるモルタル抵抗と被覆厚 の関係を図 - 10,陽極の分極抵抗と被覆厚の関 係を図 - 11 に示す。図 - 10 から,被覆厚 2mm, 20mA/m² のデータを除いて,モルタル抵抗は, 被覆厚の増加に伴い低下したことがわかる。図 - 11 から,陽極の分極抵抗についても,同様の 傾向が見られ,被覆厚の増加に伴い低下したこ とがわかる。これは,被覆厚の増加に伴い,水 分蒸発が起こりにくくなりモルタルの保水力が 強化され,良好なイオン伝導性が保持されるた めと考えられる。また,20mA/m²で被覆厚 2mm の場合,モルタル抵抗と陽極の分極抵抗は,他 の供試体に比べて大きな値であった。陽極 IO 電 位は,1.1V(Ag/AgCI)を超えており,劣化反応が 発生したのではないかと考えられる。



図 - 10 モルタルの抵抗と被覆厚の関係



(3) モルタルの表面変化

100mA/m²のモルタル表面について被覆厚 4mm を写真 - 2,被覆厚 2mm を写真 - 3示す。 被覆厚 8mm は,表面変化はなかった。被覆厚 4mm には,変色領域表面に浮き,剥離が発生し ていた。被覆厚 2mm には,変色領域が,全域に 拡大し黒く変色した。



写真 - 2 モルタル表面(被覆厚 4mm)



写真 - 3 モルタル表面(被覆厚 2mm)

4. まとめ

(1) LiOH 濃度の増加に伴って陽極 IO 電位は安定 して,被覆モルタルの抵抗および陽極の分極抵 抗は低下して,良好な電気化学的安定性を保持 できることがわかった。これは,LiOH 濃度の増 加に伴いイオン伝導性が向上すること,さらに 長期間通電しても LiOH のアルカリ緩衝機能に よりシステムとして必要な pH を保ち続けるた めと考えられる。

(2) モルタル被覆厚の増加に伴い, 陽極 IO 電位 は安定して, 被覆モルタルの抵抗および陽極の 分極抵抗は低下して, 良好な電気化学的安定性 を保持できることがわかった。これは, 被覆厚 の増加に伴い, 水分蒸発が起こりにくくなりモ ルタルの保水力が強化され, 良好なイオン伝導 性が保持されるためと考えられる。

参考文献

- 小林俊秋,呉承寧:ニッケル被覆炭素繊維シ ートの電気防食における通電性能に関する 研究,コンクリート工学年次論文報告集, Vol.27, No.1,pp.1534-1536,2005.6
- C.J.Mudd,: Cathodic Protection Steel in Concrete with Mixed Metal Oxide Activated Titanium Anode Net, Corrosion/88,Paper No229, March.1988
- 3) 横田優ほか:交流インピーダンス法によるコンクリート中の鉄筋腐食評価について,第
 48 回土木学会年次学術講演会公演概要集第5部, V-235, pp.496-497, 1993.9