

論文 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長期有効性

小林 俊秋^{*1}・中村 雅之^{*2}

要旨：ニッケル被覆炭素繊維シートを陽極に用いた電気防食工法を開発した。この陽極システムの長期耐久性を評価するため、促進通電用特殊実験セルと小型 RC 実験供試体に陽極を設置し、防食電流と電解質のアルカリ濃度の変化に伴う、陽/陰極電位・電圧、電解質 pH 値を測定した。その結果、この陽極の周囲に適切なアルカリ濃度の電解質を充てんとすると、20 年間相当は健全であることが分かった。

キーワード：陽極 IO 電位, pH, 温度, 積算電流密度

1. はじめに

電気防食は、塩害環境においても電気化学的作用により高い防食効果が得られる点において、非常に優れた防食工法と言えるが、他方電気化学的であるという面において、幾つかの問題も存在する。例えば、陽極反応で発生する酸が境界面に堆積することによる酸化劣化が、長寿命化を阻む要素として指摘されている¹⁾。この酸化劣化は、陽極と電解質の接触抵抗を増大させると共に、電位上昇による塩素ガス発生の原因となっている。

実用化の目途とされている 20 年間の耐久性を確認するためには、通電実験により、陽極システムの通電性能を実証することが要求される。これらの通電性能を評価するには、陽極システムを組み込んだ模擬供試体の大気暴露通電実験により行なわれるが、この方法では非常に長い試験期間が必要とされる。一方、実験セルの促進通電手法を用いた評価方法では、電解質に水溶液を使用することにより大電流を流せるため、試験期間が短く、多くの陽極材料の通電試験に用いられている²⁾。

促進通電実験のセルは、試験水溶液を入れた容器に陽極と陰極を一定間隔で配置して構成される。実験セルでは、電流を印加して発生した酸は、陽極から試験水溶液を電気泳動することにより陰極で発生した水酸化物イオンとの中和が行なわれる。実稼動状態での固体電解質膜の一種といえるコンクリート部と試験水溶液で電気泳動の速度が異なるために、陽極近傍の酸性化分布ならびに陽極性能に影響を与えることは必然である。このような背景から、実稼動状態での試験やそれに極めて近い状態、環境での試験による実証が重要となる。

筆者らは、電磁波シールド材料であるニッケル被覆炭素繊維シート（以下、Ni/CFS と記す）の低コスト性、機械特性、電気特性などの性質に着目して、電気防食の陽

極に使用するシステムの開発・実用化を推進してきた^{3), 4), 5), 6), 7)}。実稼動状態で用いるコンクリートを固体電解質膜部に使用した促進通電用実験および陽極ユニットを組み込んだ小型 RC 実験用供試体を製作し、実稼動状態に近い状態で電気化学的測定を行なうことができれば、Ni/CFS 陽極の寿命をより詳細に評価することができる。本稿では、コンクリートを固体電解質膜部に使用した促進通電実験結果および陽極ユニットを組み込んだ小型 RC 実験供試体の通電実験による実験結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 促進通電実験

実稼動状態で用いるコンクリートを固体電解質膜部に使用した促進通電用特殊実験セルを考案した。特殊実験セルの概略図を図 - 1 に示す。図 - 1 に示すように、セルは陽極セル部、固体電解質膜部、陰極セル部から構成されている。陽極セル部は Ni/CFS を用いた陽極、SD295A D10 を用いた陰極、200×200×50mm のコンクリート版を用いた固体電解質膜部からなっている。

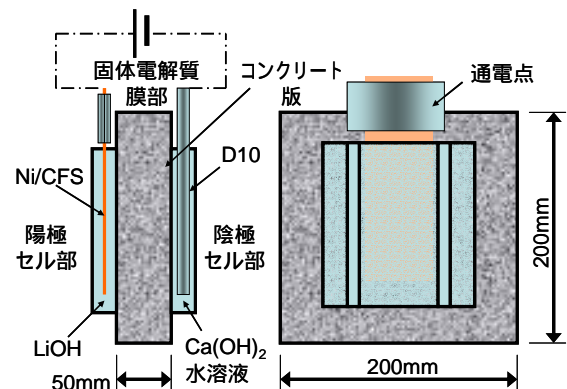


図 - 1 促進通電用特殊実験セル

*1 オリエンタル白石（株）本社技術研究所（正会員）

*2 オリエンタル白石（株）本社技術研究所（正会員）

電極サイズは、6×13.3cm 角であり、表面積はおよそ80cm²である。使用した特殊実験セルの構成材料および成分を表-1に示す。LiOH水溶液を陽極セル部に270mL、飽和Ca(OH)₂水溶液を陰極セル部に同量入れた。なお、保護カバーは押さえ板の四隅を4本のボルトでコンクリート版に固定し、シリコンで止水した。固体電解質膜部に用いられているコンクリート版の配合を表-2に示す。表-3に通電電流密度、陽極セルLiOH水溶液濃度の実験条件を示す。特殊実験セルを用いて、20で陽極表面積当たり、1mA/m²の電流で通電し、長時間特性を計測した。なお、電気量は、ガルバノスタットで管理した。陽極セル部のLiOH水溶液濃度を1%、5%および10%とし、LiOH水溶液濃度と陽極寿命の影響を実験した。ここで、陽極寿命は、陽極や鋼材の電位挙動により評価できるので、電圧計(エレクトロメーター、入力抵抗10¹¹)を用いて、電位特性を測定した。照合電極には銀塩化銀電極を用いた。以下Ag/AgCl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IO電位と記す。pHの測定は、pH試験紙を試験水溶液中に浸させ、色見本から評価した。所定の通電時間を経た試験極中に残存するLi⁺を定量する目的で、イオンクロマトグラフィー分析をおこなった。まず、試験セルから試験水溶液を5mL採取して、所定量の蒸留水に希釈してその量をイオンクロマトグラフィーで分析した。通電状況を写真-1、特殊実験セルを写真-2に示す。



写真-1 特殊実験セルの通電状況



写真-2 特殊実験セル

2.2 小型 RC 通電実験

促進通電実験で得られた知見を基に、実稼動状態における陽極ユニットの寿命を把握するため、陽極ユニットを組み込んだ小型RC供試体における長時間連続通電実験を実施した。図-2に示すように、小型RC供試体の寸法は、200×600×100mm、鉄筋は、SR235 13を用いた。鉄筋は、長辺方向に2本平行に配置し、鉄筋の片側端面にPVCケーブルを半田付けして通電点とした。コンクリートの配合を促進通電実験セルで用いるコンクリート版と同じものを使用した。養生は、打設後10日間は、型枠のまま封緘養生し、10日後に脱型、気中養生を120日間行い、その後陽極ユニットの設置を行った。陽極ユニットの大きさは、幅136mm×高さ25mm×奥行き500mmであり、実用型と同じものである。図-3に示す陽極ユニット内には高吸水性高分子と強アルカリ水溶液を混合して調整したゲル状の高分子電解質、Ni/CFS陽極を配置して、コンクリート表面に定着した。使用した陽極ユニットの構成材料および成分を表-4に示す。

表-1 特殊実験セルの構成材料および成分

材 料	特徴,成分
ニッケル被覆炭素繊維シート	記号:Ni/CFS、原料: PAN系、Ni被膜厚:0.25μm、体積抵抗率:7.5×10 ⁻⁵ Ω・cm
鉄筋	種類:D10(SD295A)、降伏点:381(N/mm ²)、引張強度:541(N/mm ²)
水酸化リチウム	化学式:LiOH、分子量:23.95g/mol、密度:1.51g/cm ³ (20)、白色無臭の結晶、溶解性:水に可溶pH:アルカリ性
水酸化カルシウム	化学式:Ca(OH) ₂ 、分子量:74.1g/mol、密度:2.24g/cm ³ (20)、白い粉末

表-2 コンクリート版の配合

水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単体量 (kg/m ³)					
		水	セメント	細骨材	粗骨材	混和剤	NaCl
48	46	160	333	882	1043	2.0	12.4

表-3 セル実験の条件

陽極面積(m ²)	0.08
電流密度(A/m ²)	1
陽極セルLiOH水溶液濃度(%)	1,5,10

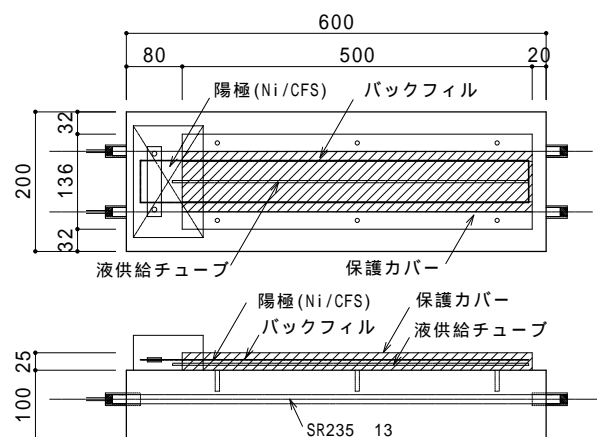


図-2 陽極ユニットを組み込んだ小型RC供試体

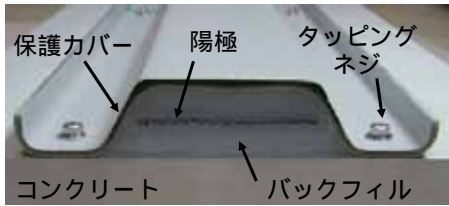


図 - 3 陽極ユニットの構造



写真 - 4 陽極ユニットの組み込み

表 - 4 陽極ユニットの構成材料および成分

材 料	特徴, 成分
保護カバー	基材の FRP はガラス繊維とビニルエステル樹脂の複合材料, 厚さ 2.0mm
高吸水性高分子	化学名: ポリアクリル酸塩系水溶性増粘剤, 性状 = 白色粉末, 比重 = 真比重 1.5 ~ 1.7

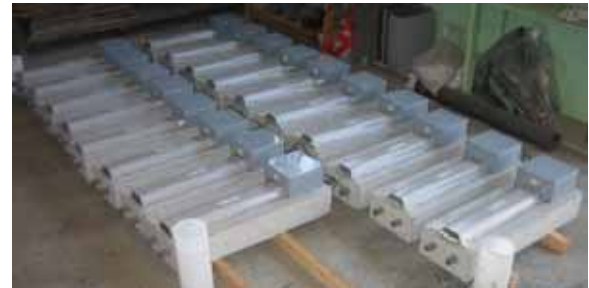


写真 - 5 小型 RC 通電実験の供試体

表 - 5 に通電電流密度, 陽極バックフィルの LiOH 水溶液濃度の実験条件を示す。陽極ユニットを用いて, 実績から陽極表面積当たり $50\text{mA}/\text{m}^2$ を基準とし, 2 倍, 10 倍に変化させた電流で通電し, 長時間特性を計測した。バックフィルの緩衝機能は, 使用される LiOH 水溶液濃度とバックフィルのイオン伝導性に主に依存しているので, バックフィルの LiOH 水溶液濃度を 1, 5, 10%と変えて実験し, 緩衝剤としての実用特性を満たす濃度限界を選び出した。陽極ユニットの性能は, 陽・陰極電位やシステム電圧で評価できる。さらに電流や電位の測定のみではわからない陽極反応の各要素(電解質や電極)の状態を分析するために, インピーダンスの周波数応答を解析する交流インピーダンス法および分極測定を実施した。交流インピーダンス法は, 電気化学測定システム(HZ3000 型)を用いた。周波数範囲は $20\text{kHz} \sim 10\text{mHz}$, 印加電圧は $\pm 10\text{mV}$, 開始電位は自然電位, 測定点数は 20 点, 定電位インピーダンス法とした。分極測定は, 陽極の電位を種々に変化させ, その電位における反応の量を電流量という形で定量する方法である。陽極ユニットの製作を写真 - 3, 陽極ユニットの組み込みを写真 - 4, 小型 RC 供試体を写真 - 5 に示す。

表 - 5 小型 RC 通電実験の条件

陽極面積(m^2)	0.3
電流密度(mA/m^2)	50, 100, 500
バックフィル LiOH 水溶液濃度(%)	1, 5, 10



写真 - 3 陽極ユニットの製作

3. 結果および考察

3.1 促進通電実験

図 - 4 に通電時間によるセル電圧および陽極・陰極 IO 電位の変化を示す。実験は電流密度 $1.0\text{A}/\text{m}^2$, 陽極セル部 LiOH 水溶液濃度を 1%, 5%および 10%と種々変化させ, 実験室温度 20°C で約 400 日間行なった。図 - 4 から, 実験セルは, LiOH 水溶液濃度 10%, 5%において低いセル電圧を示すが, LiOH 水溶液濃度が 1%ではセル電圧が急激に増大した。通電期間の経過に伴い, LiOH 濃度の低い 5%の方からセル電圧の緩やかな増加が見られた。通電時間によるセル電圧の変化については, LiOH 水溶液濃度に対して依存性があることがわかった。図 - 4 より, 陰極 IO 電位の時間変化に対して, 陽極 IO 電位の時間変化の方が, セル電圧の時間変化と同じ挙動を示し, セル電圧増加の大部分は, 陽極 IO 電位の時間変化として観察される。セル電圧の増加は, 陽極の電位変化に依存しており, この現象が起こるまでの通電時間が陽極の寿命として判断される。

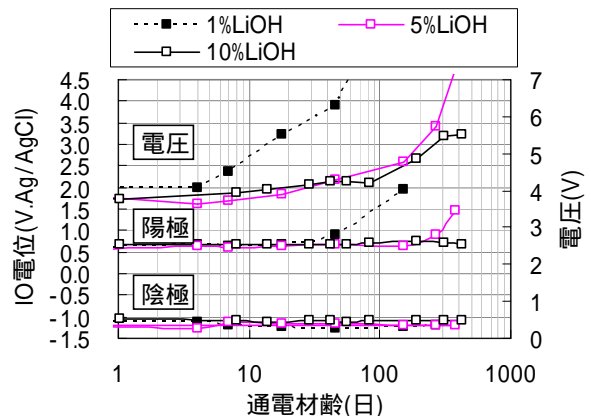


図 - 4 電圧, 陽・陰極 IO 電位の変化

図 - 5 に通電時間 14 日に対する陽極 IO 電位の通電時間にもなう増加率の変化を示す。表 - 6 に陽極が受ける積算電流密度の総計を示す。LiOH 水溶液濃度 1%において、陽極 IO 電位は 70 日、5%において 330 日、10%において 420 日以上、初期の陽極 IO 電位に対する増加率 80%以下を維持していることがわかる。仮に陽極 IO 電位の増加率 80%を陽極の寿命判定基準とすると、それまでの積算電流密度は、LiOH 水溶液濃度 1%において、合計 70A-day/m²、5%において、合計 330A-day/m²、10%において、合計 420A-day/m² 以上、の電流密度で性能を維持できることを実証できる。これは、仮に電流密度 50mA/m²で通電した場合、LiOH 水溶液濃度 1%において、3.8 年、5%において、18.1 年、10%において、23.0 年以上に渡って通電を継続した積算電流量を意味しており、長期間の通電性能の優れた陽極システムであると言える。防食電流は、陽極表面に隣接する水溶液の pH を低下させる。この pH 低下によって陽極寿命は大きく影響を受けると考えられる。

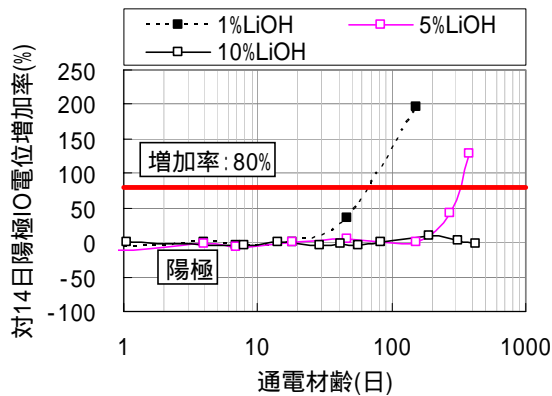


図 - 5 陽極 IO 電位の増加率の変化

表 - 6 陽極が受ける積算電流密度の総計

	LiOH 水溶液濃度(%)		
	1	5	10
陽極 IO 電位の増加率 80%を維持した時間(日)	70	330	420
増加率 80%を維持するまでの積算電流密度(A-day/m ²)	1A/m ² ×70day	1A/m ² ×330day	1A/m ² ×420day
	70	330	420
50mA/m ² で通電した場合陽極が受ける電流密度の総計(年)	(70A-day/m ² ÷ 0.05A/m ²) ÷ 365day/year	(330A-day/m ² ÷ 0.05A/m ²) ÷ 365day/year	(420A-day/m ² ÷ 0.05A/m ²) ÷ 365day/year
	3.8	18.1	23.0 以上

そこで図 - 6 に陽極セル部 Li⁺濃度の pH 依存性、図 - 7 に陽極 IO 電位の pH 依存性を示す。図 - 6 より、Li⁺濃度が低下しても高い pH を示し、Li⁺濃度に対する pH は余り変化せず、LiOH 水溶液濃度 10%では大幅に減少した Li⁺に対して僅かに pH は低下した。これは、Li⁺濃度低下に比較的關係なく LiOH 水溶液本来の水素イオン濃度を示した結果と解釈できる。図 - 7 より、pH の低下と陽極 IO 電位の増加が対応していることがわかる。これは、急激に電位電圧が増加するまでの陽極は、通電により発生した酸をアルカリ水溶液の緩衝作用で pH 低下を防止できる。しかし、一定時間経過した後、その緩衝作用が低下し酸の堆積によって pH が低下して電解質と陽極の劣化、高分子自体が劣化しイオン伝導性を失ってしまうなどの問題が発生して電位電圧が増加すると考えられる。

3.2 小型 RC 通電実験

図 - 8, 9, 10 に通電時間による陽・陰極 IO 電位の変化を示す。実験は電流密度 50mA/m²、150mA/m²、500mA/m²、陽極ユニット内部バックフィルの LiOH 水溶液濃度を 1%、5%および 10%と種々変化させ、屋外暴露環境で約 200 日間行なった。50mA/m²の場合では、電流密度が小さいので低い陽極 IO 電位を示し、促進通電実

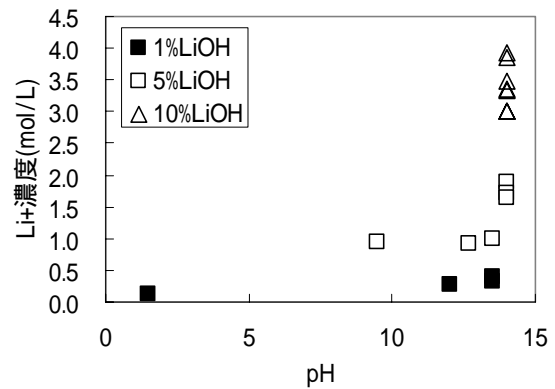


図 - 6 陽極セル部 Li⁺濃度と pH の関係

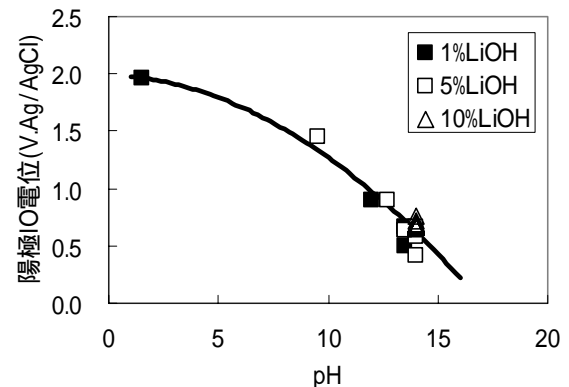


図 - 7 陽極 IO 電位と pH の関係

験と同様に LiOH 濃度に対する陽極 IO 電位の依存性が見られた。150mA/m², 500mA/m² についても同様の傾向が見られるが、50mA/m² に比して高い陽極 IO 電位を示した 500mA/m² では、促進通電実験と同様に LiOH 水溶液濃度が 1% で陽極 IO 電位が急激に増大した。

陽極システムの作動温度が低下すれば固体電解質の電気抵抗は上昇し、分極による抵抗も増大する。そこで、陽極 IO 電位の温度変化に対する依存性を確認するため

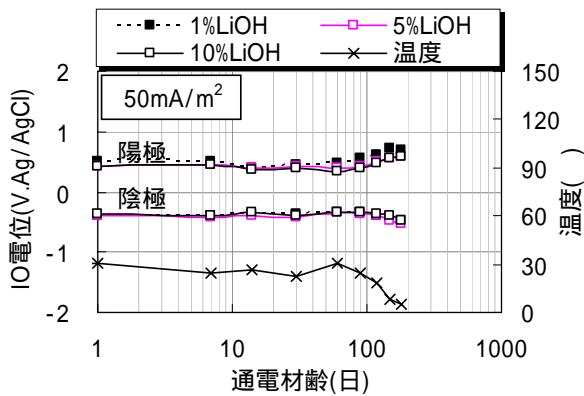


図 - 8 陽・陰極 IO 電位の変化 (50mA/m²)

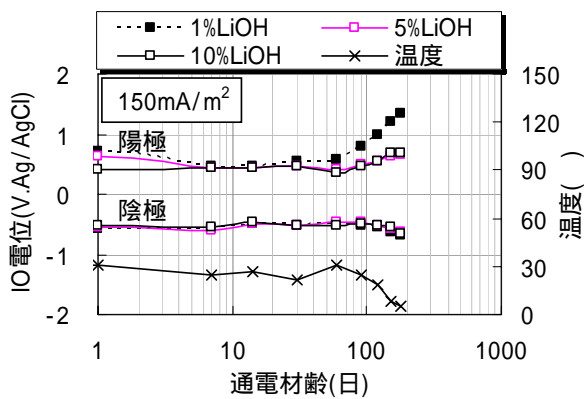


図 - 9 陽・陰極 IO 電位の変化 (150mA/m²)

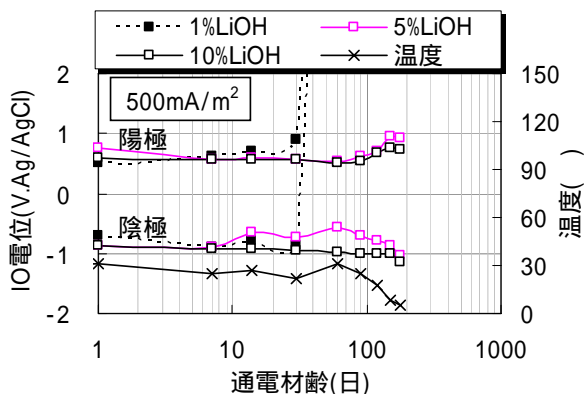


図 - 10 陽・陰極 IO 電位の変化 (500mA/m²)

に、陽極 IO 電位と温度の関係で LiOH 水溶液濃度を变化させた条件を図 - 11, 電流密度を变化させた条件を図 - 12 に示す。図 - 11 から、陽極 IO 電位は各 LiOH 水溶液濃度とともに温度依存性を示し、LiOH 水溶液濃度が低い方が、より強く影響を受けることがわかった。図 - 12 から、陽極 IO 電位は各電流密度とともに温度依存性を示したが、電流密度には特に影響のないことが判った。

通電 200 日後に、通電を停止して 20 , 60%RH の雰囲気中に 1 週間停止し、その後、交流インピーダンス測定と分極試験を行った。陽陰極の分極試験結果を図 - 13, 複素平面表示を図 - 14 に示す。図 - 13 より、電流密度の増加にともない陽極の分極抵抗は小さく、電位は大幅にプラス側に变化した。特に電流密度が 150mA/m² 以上と大きい場合には、電位の変化が大きくなっている。これは、通電の継続により、陽極の酸素酸化反応に対する活性が増加したために陽極電位がプラス側に变化し、また、分極抵抗が小さくなったと考えられる。次に陰極(鋼材)の分極曲線を見てみると、電流密度の増加にともない陰極の分極抵抗小さく、電位はマイナス側に变化している。これは、通電の継続により、また、陰極の酸素還

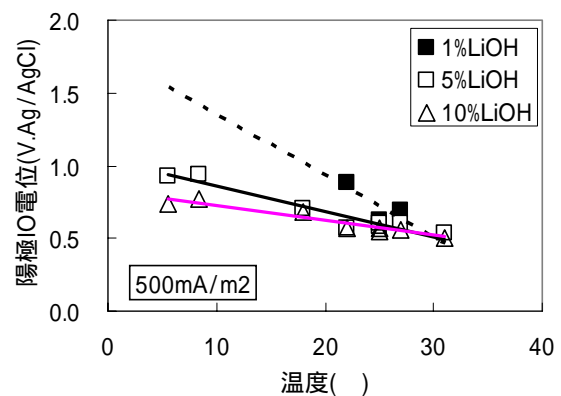


図 - 11 陽極 IO 電位と温度 (LiOH 濃度を变化)

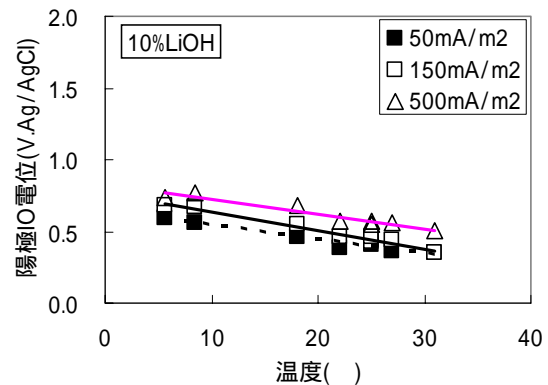


図 - 12 陽極 IO 電位と温度 (電流密度を变化)

元反応に対する活性が増加したために陰極電位がマイナス側に変化し、分極抵抗が小さくなったと考えられる。次に、陽陰極の分極挙動に現れる差が、陽陰極の生成物質に起因しているのか、陽・陰極境界面の変化だけによるものであるのかを更に詳しく検討するため、これらの陽・陰極の交流インピーダンスを、FRAにより測定した結果の複素平面表示を図-14に示す。図中で陰極の低周波数領域(10Hz)からの立ち上がりは、電極反応に起因する抵抗を示す大きな半円の一部を示し、またその立ち上がり部のX軸切片が電解液抵抗を示している。図-14からは、反応抵抗(円弧の直径)の減少が観察され、電解液抵抗には、著しい違いはみられず、分極試験の結果とよく対応している。分極に大きな影響を与える要因としては、電解液の変化よりも、電極/電解液の界面の影響が大きいことになる。また、陽極の小さな半円の右側のX軸切片が電解液抵抗を示し、その点からの立ち上がりは、電極反応に起因する抵抗を示す大きな半円の一部を示すと考えられる。通電前には存在した円弧の一部である立ち上がり部は、通電後は、消滅が観察され、分極試験の結果とよく対応している。通電前に比べ通電50mA/m²の円弧が右側に若干シフトしているように見えるが通電による影響は判断できない。

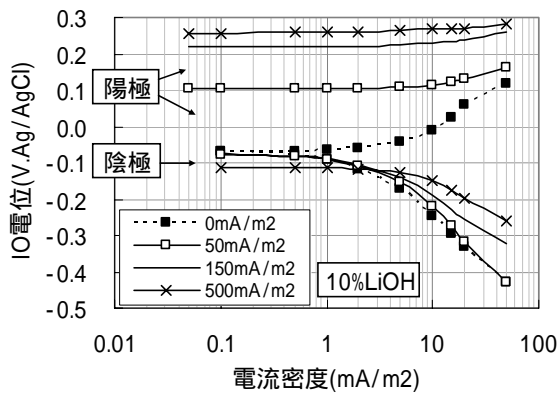


図-13 陽陰極の分極試験結果

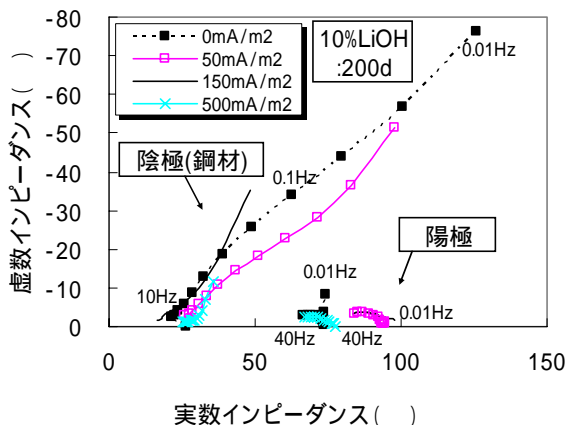


図-14 複素平面表示

4. まとめ

Ni/CFS 陽極システムの長期耐久性性能を評価するため、促進通電用特殊実験と小型 RC 通電実験を実施した。また、陽極や鋼材の電位測定、分極試験、交流インピーダンス試験を行った。本研究の範囲内で得られた知見を以下に示す。

- (1) 実験動状態に極めて近い促進通電実験では、LiOH 水溶液濃度 10%において、陽極 IO 電位は 420 日以上、初期の 80%の増加率を維持していることがわかる。
- (2) この条件での最大積算電流は、電流密度 50mA/m²で通電した場合、23.0 年を超えており、長期通電性能の優れた陽極システムである。
- (3) また、その寿命特性は、LiOH 水溶液濃度の影響を受け、濃度が濃くなるにつれ、通電性能が向上する傾向が見られた。
- (4) 陽極 IO 電位は、電解質の pH および環境温度に対して依存性があることがわかった。

参考文献

- 1) 五寶光基ほか：北陸地区における施工後 15 年を経た各種電気防食工事の評価報告，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.27，No.1，pp.1867-1872，2005.6
- 2) NACE Standard TM0294-94 Item No.21225
- 3) 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）
- 4) 小林俊秋，堀越直樹，中村雅之，呉承寧：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，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.28，No.1，pp.1697-1702（2006）
- 5) 小林俊秋，中村雅之，堀越直樹，井川一弘：RC 大型実験供試体に設置した電気防食に用いるニッケル被覆炭素繊維シート陽極，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.29，No.1(2007)
- 6) 中村雅之，小林俊秋，井川一弘，篠田 良央：ニッケル被覆炭素繊維シートを用いた電気防食工法の開発，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.28，No.1，pp.1573-1542（2005）
- 7) 小林俊秋，中村雅之，星野雅彦，堀越直樹：ニッケル被覆炭素繊維シートを用いた電気防食の維持管理，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 巻，pp.37-42（2006）