

## 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

オリエンタル白石 (株) 技術研究所 正会員  
オリエンタル白石 (株) 技術研究所 正会員

○小林 俊秋  
中村 雅之

### 1. はじめに

電気防食は、塩害環境に対して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では、幾つかの問題も存在する。例えば、陽極反応に伴って発生する酸性劣化が、長寿命化を阻む要素として指摘されている<sup>1)</sup>。この酸性劣化は、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、実験セルを用いた促進通電実験<sup>2)</sup>により行なわれるが、この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。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、陽極反応に伴って発生した酸は、陽極から陰極へ電気泳動して、陰極で発生した水酸化物イオンによって中和される。実稼動状態におけるコンクリートと実験セルにおける試験水溶液で電気泳動速度が異なることによる陽極近傍の酸性化分布の違いが、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、RC および PC 構造物の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<sup>3), 4), 5), 6), 7)</sup>。実稼動状態で用いる陽極ユニットを組み込んだ小型 RC 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、陽極ユニットを組み込んだ小型 RC 供試体の通電実験による実験結果を報告する。

### 2. 小型RC通電実験

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-1 に示すように、小型 RC 供試体の寸法は、200×600×100mm、鉄筋は、SR235Φ13 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。コンクリート配合を表-1 に示す。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。写真-1 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-2 に示す。

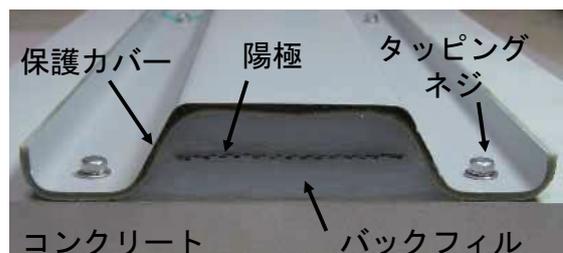


写真-1 陽極ユニットの構造

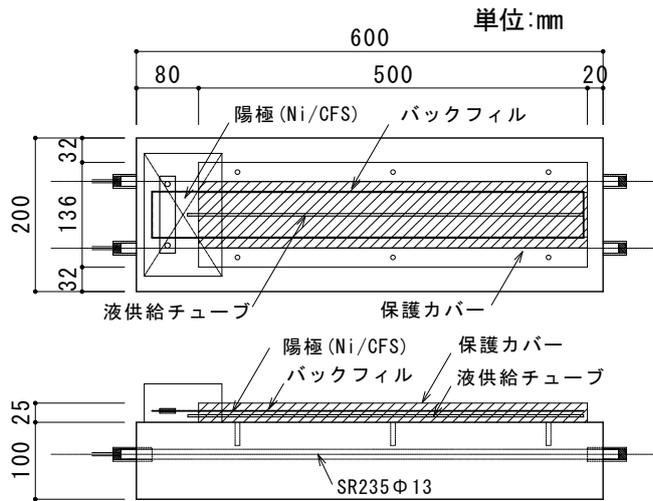


図-1 陽極ユニットを組み込んだ小型RC供試体

表-1 コンクリート配合

| 水セメント比 (%) | 細骨材率 (%) | 単位量 (kg/m <sup>3</sup> ) |      |     |      |     |      |
|------------|----------|--------------------------|------|-----|------|-----|------|
|            |          | 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-2 陽極ユニット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: 0.25 μm, 体積抵抗率: $7.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ |
| 水酸化リチウム       | 化学式: LiOH, 分子量: 23.95g/mol, 白色無臭の結晶, 溶解性: 水に可溶 pH: アルカリ性                                 |
| 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   |

陽極ユニットを用いて、実績から陽極表面積当たり50mA/m<sup>2</sup>を基準とし、3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。電圧計 (入力抵抗: 10<sup>11</sup> Ω) 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。本項文中の電位は銀塩化銀電極を基準として表示した。以下銀塩化銀電極をAg/AgClと記す。オン電位は、通電時電位、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。以下オン電位をON電位、インスタントオフ電位をIO電位と記す。陽極ユニットの製作を写真-2、陽極ユニットの組み込みを写真-3、小型RC供試体を写真-4に示す。

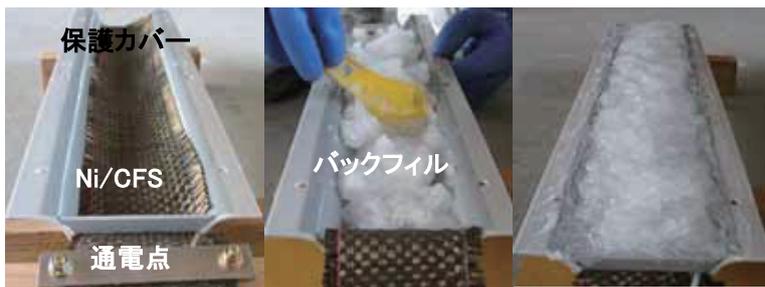


写真-2 陽極ユニットの製作



写真-3 陽極ユニットの組み込み



写真-4 小型RC供試体

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 陽・陰極IO電位の時間変化

バックフィルのLiOH濃度に対する両極のIO電位の時間変化を図-2, 3, 4に示す。同図から、バックフィルのLiOH濃度5, 10%は通電320日においても、低い陽極IO電位を示すが、バックフィルのLiOH濃度1%において、陽極IO電位は、電流密度150mA/m<sup>2</sup>の場合で100日、電流密度500mA/m<sup>2</sup>の場合で30日を越えると急激に増大した。これはバックフィルのLiOH濃度1%の場合、低いアルカリ性状態となり、通電時間および電流密度を増大すると通電性能としての機能に必要なイオン伝導性を保ち続けることができないためと考えられる。一方、バックフィルのLiOH濃度を変えても陰極IO電位は余り変化せず、電流密度で比較すると電流密度に対する陰極IO電位の変化が対応しているので、電流密度が大きいくほど、陰極IO電位変化に有効であると考えられる。また、図-5の環境温度変化と比較すると温度上昇に対する陽極IO電位の減少と陰極IO電位の減少が対応している。例えば、図-5の通電材齢180日の温度低下と、図-2の陽極IO電位の上昇および陰極IO電位の低下が対応している。これは、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ためと考えられる。

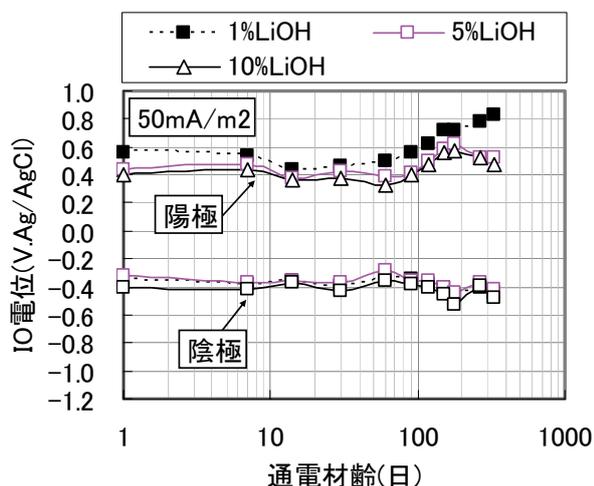


図-2 陽・陰極 IO 電位の時間変化 (50mA/m<sup>2</sup>)

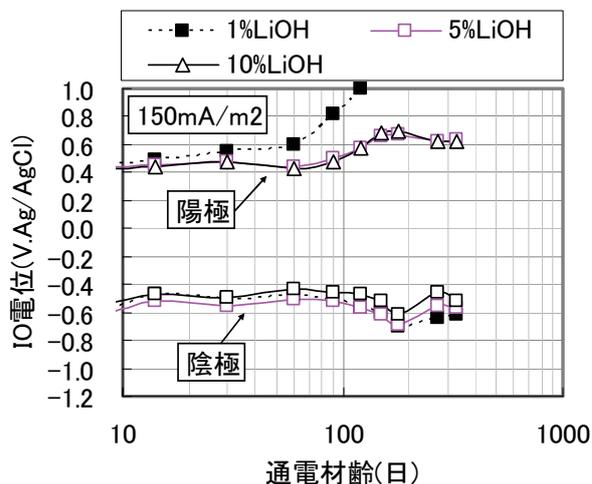


図-3 陽・陰極 IO 電位の時間変化 (150mA/m<sup>2</sup>)

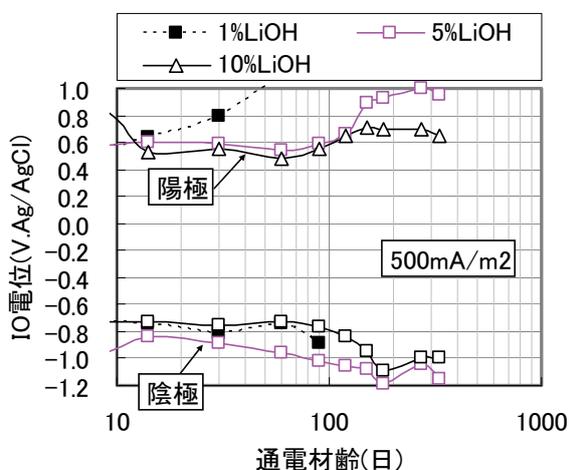


図-4 陽・陰極 IO 電位の時間変化 (500mA/m<sup>2</sup>)

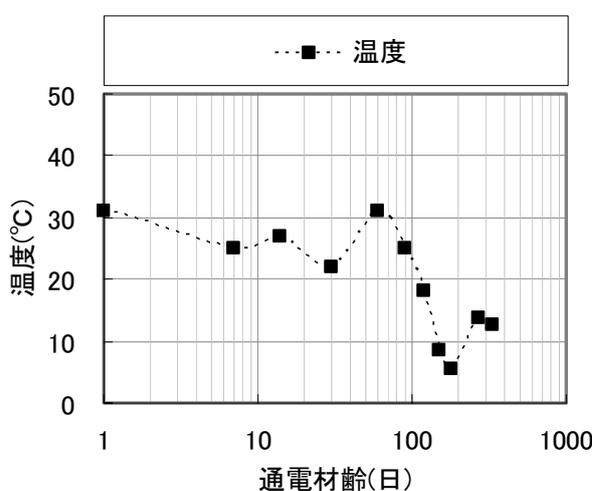


図-5 環境温度の時間変化

### 3. 2 陽・陰極IO電位および電圧の環境温度依存性

陽極IO電位の温度変化に対する依存性を確認するために、図-6, 7, 8に異なるLiOH濃度のバックフィルで製作した陽極ユニットの長期通電による陽極IO電位と環境温度の関係を示す。

図-6, 7より、電流密度50, 150mA/m<sup>2</sup>の場合、バックフィルのLiOH濃度を低くするに従って、また電流密度を高くするに従って、陽極IO電位の環境温度依存性を示す近似直線が高電位側へシフトするとともに高角度側へシフトするなどの特徴が見られる。これは、温度依存性の増加を示している。陽極IO電位は、固体電解質の電気抵抗および陽極の分極抵抗により決まる。また、バックフィルのLiOH濃度を低くするに従って、イオン伝導性は低下する。このために低電流の場合、分極抵抗と固体電解質のイオン伝導の抵抗が、電流が大きくなるとイオン伝導の抵抗が影響するためバックフィルのLiOH濃度を低くするに従って、また電流密度を高くするに従って、陽極IO電位は、環境温度により影響されると考えられる。図-8より、500mA/m<sup>2</sup>の高電流密度条件では、このような近似直線の傾向は消失し、陽極IO電位の環境温度依存性を示す相関性も低下した。

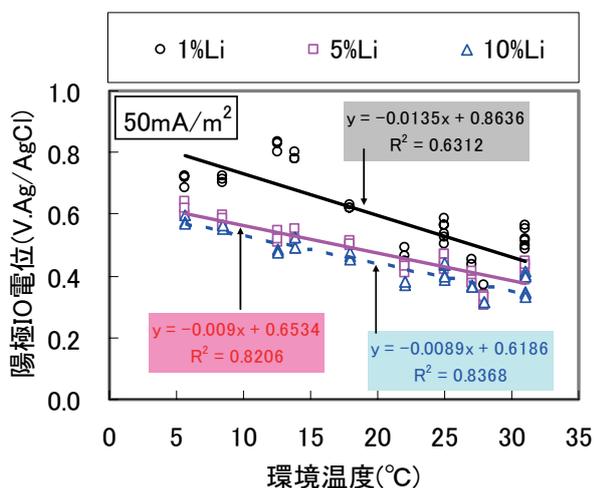


図-6 陽極 IO 電位と環境温度 (50mA/m<sup>2</sup>)

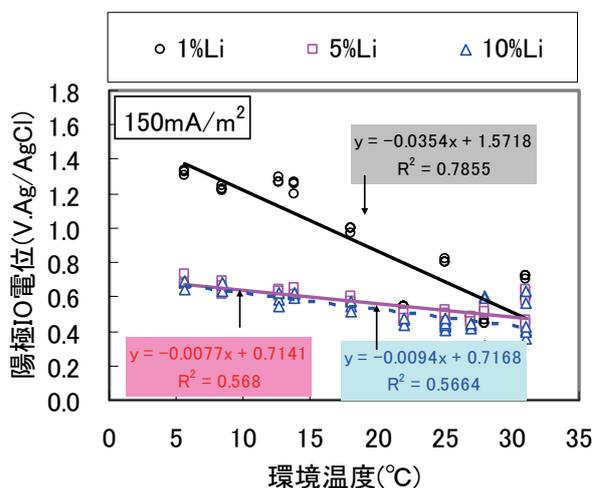


図-7 陽極 IO 電位と環境温度 (150mA/m<sup>2</sup>)

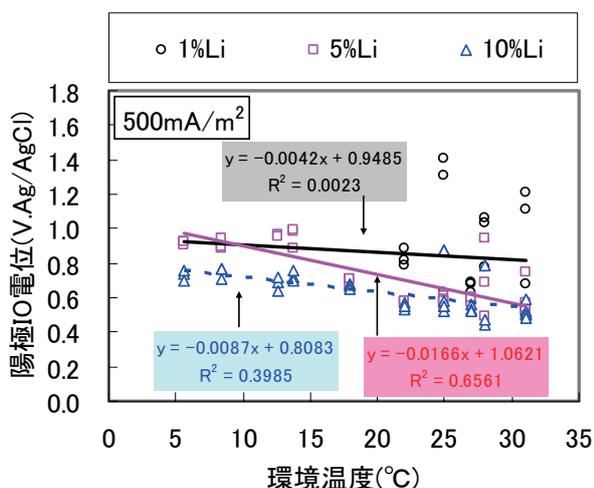


図-8 陽極 IO 電位と環境温度 (500mA/m<sup>2</sup>)

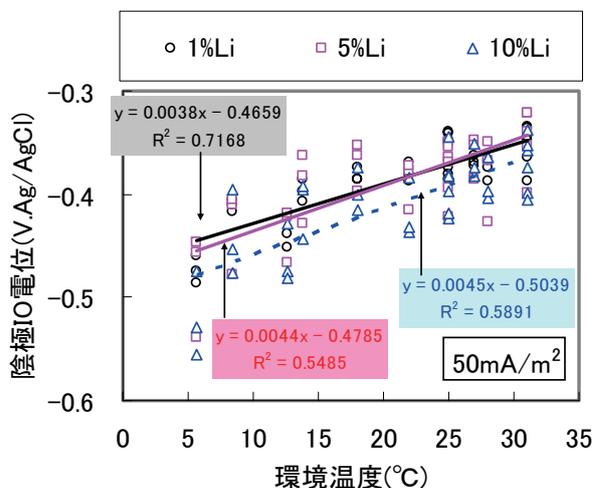


図-9 陰極 IO 電位と環境温度 (50mA/m<sup>2</sup>)

図-9, 10, 11に陰極IO電位と環境温度の関係を示す。図-9より, 電流密度 $50\text{mA}/\text{m}^2$ の場合, バックフィルのLiOH濃度を変えても陰極IO電位の環境温度依存性は余り変化せず,  $10\%$ LiOHで低電位側へシフトする特徴が見られる。また図-10, 11より, 電流密度 $150, 500\text{mA}/\text{m}^2$ の場合, 陰極IO電位は特に環境温度に影響のないことが判った。これは, 陰極では, コンクリートの低イオン伝導率に起因するIRロスが増大するために安定した電位測定ができないためではないかと考えられる。図-12, 13, 14に電圧と環境温度の関係を示す。同図より, バックフィルのLiOH濃度 $1\%$ の場合, 陽極IO電位と同じく, 電圧の環境温度依存性を示す近似直が高電位側へシフトするとともに高角度側へシフトするなどの特徴が見られる。これは, 温度依存性の増加を示している。しかし, バックフィルのLiOH濃度 $5, 10\%$ の場合, バックフィルのLiOH濃度の高い $10\%$ の方が $5\%$ に比べて, 電圧環境温度依存性を示す近似直線が高電位側へシフトするとともに高角度側へシフトしており, 陽極IO電位と異なる傾向を示している。図-15に陽極ON電位と環境温度の関係を示す。図-15より, バックフィルのLiOH濃度 $5, 10\%$ の場合, 陽極ON電位の環境温度依存性を示す近似直線が, 電圧と同じ傾向を示している。

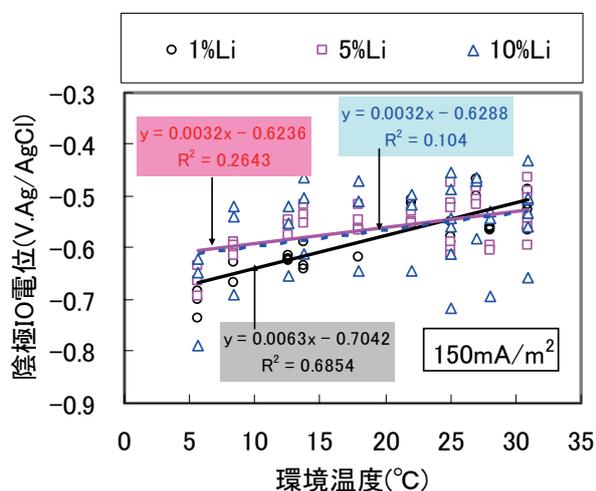


図-10 陰極 IO 電位と環境温度 ( $150\text{mA}/\text{m}^2$ )

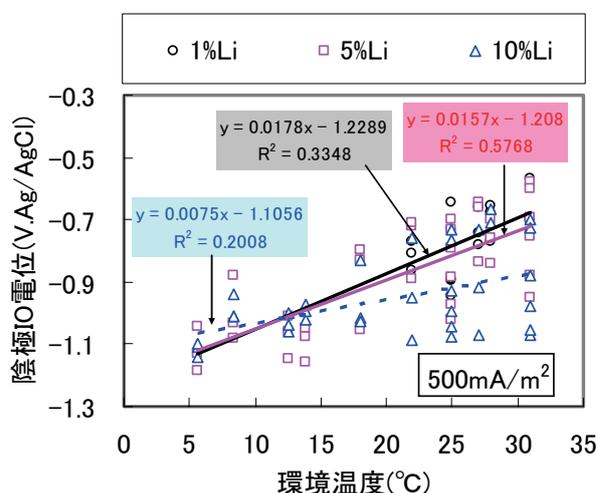


図-11 陰極 IO 電位と環境温度 ( $500\text{mA}/\text{m}^2$ )

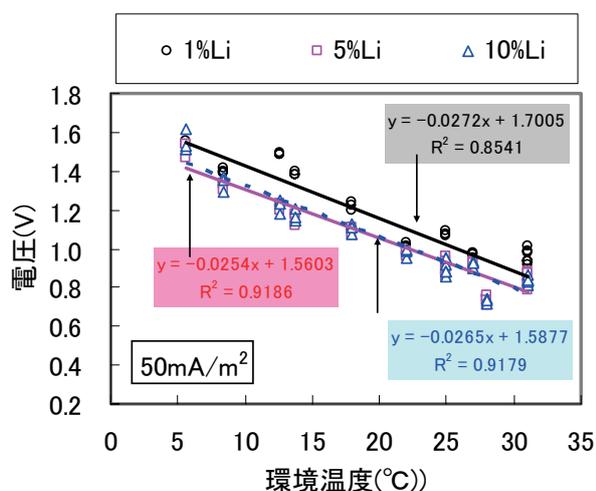


図-12 電圧と環境温度 ( $50\text{mA}/\text{m}^2$ )

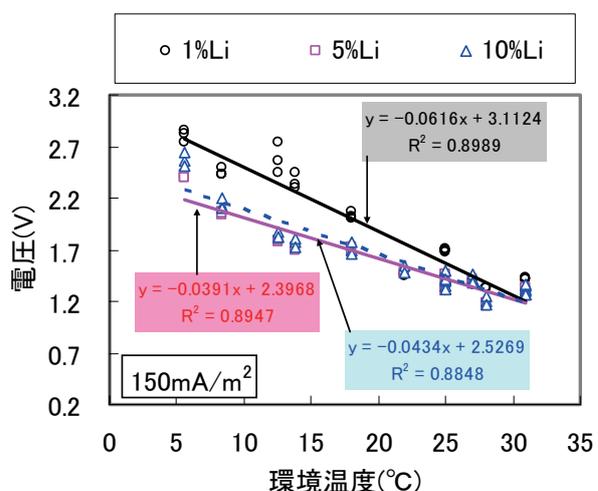


図-13 電圧と環境温度 ( $150\text{mA}/\text{m}^2$ )

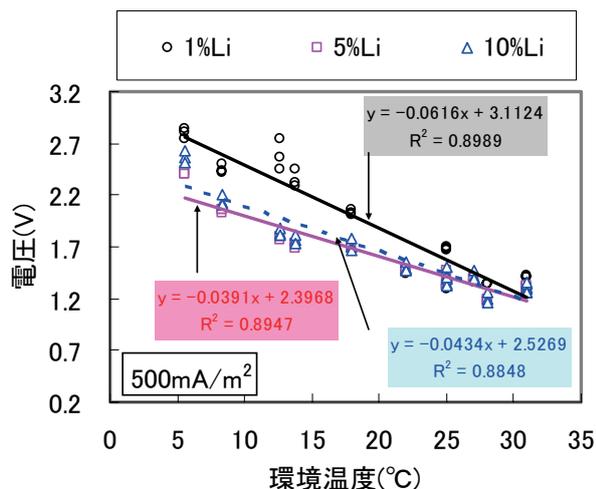


図-14 電圧と環境温度 (500mA/m<sup>2</sup>)

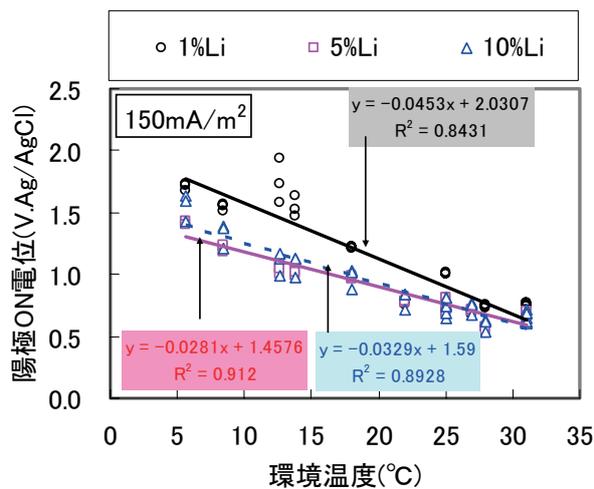


図-15 陽極 ON 電位と環境温度 (150mA/m<sup>2</sup>)

#### 4. 結論

本実験の測定により、以下の知見が得られた。

- (1) 小型RC供試体の促進通電実験より、電流密度50, 150, 500mA/m<sup>2</sup>の場合、バックフィルのLiOH濃度5, 10%は通電320日においても、低い陽極IO電位を示した。
- (2) 小型RC供試体の促進通電実験より、電流密度50, 150mA/m<sup>2</sup>の場合、バックフィルのLiOH濃度を低くするに従って、また電流密度を高くするに従って、陽極IO電位の環境温度依存性を示す近似曲線が高電位側へシフトするとともに高角度側へシフトするなどの特徴が見られた。
- (3) 10倍の促進電流を流した500mA/m<sup>2</sup>の通電実験では、LiOH水溶液濃度10%、5%において、陽極システムは330日以上、実稼動状態を維持していることがわかった。

#### 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)