

電気防食における各種固体電解質中のニッケル被覆炭素繊維シート陽極の 通電性能に関する研究

オリエンタル建設(株) 技術研究所 正会員 ○小林 俊秋
オリエンタル建設(株) 技術研究所 正会員 工博 吳 承寧

1. はじめに

ニッケル被覆炭素繊維シートは、電子伝導性が高く、アルカリ性水溶液中において化学的ならびに電気化学的安定性を有し、かつ比較的安価であることから、コンクリート構造物の塩害・中性化による鋼材腐食に対する防食を目的とした電気防食の陽極として、その技術開発が進められている。特に寿命を支配することが多い陽極システムの高性能化は重要であり、陽極の電極反応および物質移動過程を詳細に把握することが必要とされている。これらを評価する電気化学的手法には、さまざまな方法が存在するが、電気防食システムの電圧、陽極の電位を測定することにより適切に評価することができる。すなわち陽極の反応機構は、物理的な状態や物性などに支配され、これらに関しては、システム電圧や、陽極電位の時間変化を測定することにより、推定することができる。本研究は、アルカリ濃度の異なる各種固体電解質を用い、長期間の通電におけるシステム電圧や陽極電位の時間変化から、陽極システムの安定性を求めることにより、固体電解質との関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験概要

2. 1 電気防食システム

電気防食システムの基本的な構成は、1. 電解質と接触し鋼材に電気を流すことにより酸化反応の場となる陽極(アノード)、2. イオン伝導で電気を流す電解質、3. 酸素と接触し電気を供給されることにより還元反応の場となる陰極(カソード)の三つである。

2. 2 陽極

アノード極下で酸化状態が安定であり、かつアルカリ性水溶液中において酸化生成物が安定な電子伝導性の酸化被膜を有する物質であるニッケルを陽極の被覆材料として選定した。この安定した酸化被膜を不動態被膜、金属表面に不動態被膜が形成されることを不動態化、金属表面の不動態被膜が破壊されることを脱不動態化とよぶ。なお、基材として用いる炭素繊維は、電子伝導性が高く、機械的強度が高いうえ、取り扱いが容易である。ニッケル被覆炭素繊維は、アルカリ性水溶液中において高い電流密度での通電が可能であり、かつ消耗も少ないことが以前の実験で実証された¹⁾。ニッケル被覆炭素繊維シート(以下Ni/CFS)は、一層の平織りを採用した。シートは7.5 μ mのフィラメントの束を織り込んであり、その厚さは、0.25mmである。有効面積40 \times 110mmの寸法にNi/CFSを裁断加工して、側面に解れ処理をした。次に供試体内部と外部の界面となる部分をシリコン樹脂で被覆して陽極試験片とした。

2. 3 固体電解質

電気防食では、(1)セメントモルタル、(2)粘土鉱物、(3)固体高分子型などが固体電解質として用いられている。

(1)セメントペーストは固相、水相、気相を含んだ不均一な複合材料であり、水相である毛細管水・吸着水では、セメントゲル部からのイオンの溶出による空隙水の導電率の上昇などの現象が起こり電流が

流れると考えられる。また、ペースト中の固相であるセメントゲル部は、陽極を保護・固定することができる。なお、モルタル系固体電解質の材料としては、体積変化の少ない無収縮セメントモルタルおよび付着性の高いポリマーセメントモルタルを候補材料に選定した。

(2) 粘土鉱物のひとつで主としてアルミニウムの含水珪酸塩から成るベントナイトは水との相互作用で高液性限界と膨潤特性を有する。陽イオンや、水を層間に含むことができ、固体電解質の有望な候補材料の一つと考えられる。しかし、強アルカリ水溶液における粘土鉱物の変質が懸念される。

(3) 電解液をゲル化させる材料として高吸水性高分子に着目した。代表的な高吸水性高分子である架橋型ポリアクリル酸塩は、高吸水性のみならず、高保水性、高ゲル化力、耐アルカリ特性も有しており、かつ安価である。実験に用いた使用材料を表-1に示す。

表-1 使用材料

材 料	特徴, 成分
Ni 被覆 CF シート	PAN 系, Ni 被膜厚 0.25 μ m, 体積抵抗率 = $7.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$
無収縮セメントモルタル	石灰系膨張材を基材としたセメントと特殊混和材と細骨材を混合
ポリマーセメントモルタル	ポリマーエマルジョン混和剤, 速硬性セメント, 耐アルカリガラス繊維を混合
ベントナイト	特殊コロイド性粘土。主成分のモンモリロナイトを 90% 含む
高吸水性高分子	化学名: ポリアクリル酸ナトリウム, 性状 = 白色粉末, 比重 = 真比重 1.5 ~ 1.7

2. 4 小型モルタル供試体の製作

普通ポルトランドセメント (密度 3.16g/cm³) を使用し水セメント比 34%, セメント細骨材比 100%, 塩化物イオン量 = 6kg/m³ のセメントモルタルを用いた陽極システム設置用の基体モルタル供試体を作製した。供試体の形状 (図-1) および製作工程を以下に示す。供試体の形状は、110×70×40mm の小判型であり、基体モルタル内に配置する陰極には、チタン製プレート (140×30×1mm) を用いた。プレートは、平行配置とし、基本モルタル内に配置されるチタン製プレートは、基体モルタル上面から 10mm、型枠として用いる容器側面とのかぶり量が 20mm となる位置に配置し、容器端面に孔を設けてプレートを挿入する方法で固定した。基体モルタル打設後 3 日間は、そのまま封緘養生し、3 日後に開封して湿潤養生を 14 日間、気中養生を 14 日間行ったのち、陽極システムを設置して供試体とした。陽極システム部は、基体モルタル上に厚みが 7mm となるように固体電解質の 1 層目を充てんし、厚みの確認を行ったのち、固体電解質の 1 層目の上に Ni/CFS を両端部が露出するように配置した。供試体外部に露出した陽極試験片端部にチタン製プレート 2 枚を圧着して通電点とした。ベントナイトと高吸水性高分子では、乾燥を防止するため、システム全体に樹脂フィルムを巻きつけた。小型モルタル供試体は、屋外に自然暴露とし、通電は、定電流制御で行った。

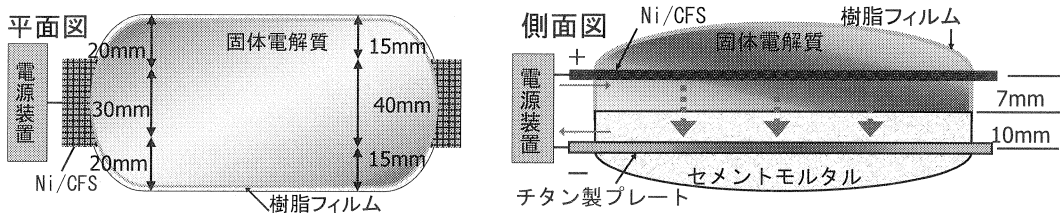


図-1 供試体の形状

2. 5 実験の項目, 使用材料・設定条件

実験の項目, 使用材料・設定条件を表-2, 供試体の一覧を, 表-3に示す。電流は, 20mA/m²の通常の電気防食レベルから促進通電として10倍の200mA/m²まで検討した。以前実施した実験¹⁾では, NaOH水溶液を電解液に使用した場合, 濃度が濃くなるにつれ, 陽極の耐食性能が向上する傾向が見られた。そこで電解液濃度は, 0, 4, 8, 15%NaOHとした。

表-2 実験の項目, 使用材料・設定条件

項目	使用材料・設定条件
固体電解質	無収縮・ポリマーセメントモルタル、粘土鉱物、高吸水性高分子
アルカリ性水溶液	0%、4%、8%、15% (NaOH)
電流密度	20、40、100、200mA/m ²

2. 6 測定方法

(1) システム電圧の測定

システム電圧は, Ni/CFS陽極と, チタン製プレート陰極間の電位差をエレクトロメーターで測定する。

(2) 陽極電位の測定

Ni/CFS陽極と, モルタル供試体に接触させた銀塩化銀照合電極 (以下, Ag/AgCl) 間の電位差をエレクトロメーターで測定する。

(3) 陽極インスタントオフ電位の測定

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I0電位と記す。

表-3 供試体の一覧

種別	電流密度 mA/m ²	NaOH (%)			
		0	4	8	15
無収縮モルタル	20	○	○	○	
	40	○	○	○	
	100	○	○	○	
	200	○	○	○	
ポリマーセメントモルタル	20		○	○	
	40		○	○	
	100		○	○	
	200		○	○	
ベントナイト	20				
	40			○	○
	100			○	○
	200			○	○
高吸水性高分子	20				
	40			○	○
	100			○	○
	200			○	○

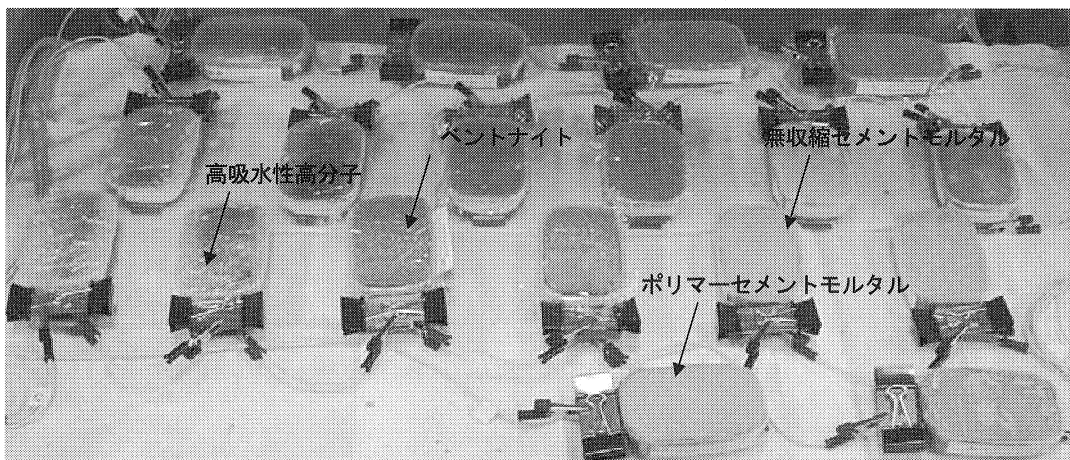


写真-1 通電状況

3. 実験結果

3.1 アルカリ濃度がシステム電圧に与える影響

電流密度 $200\text{mA}/\text{m}^2$ を固定条件とし、各アルカリ濃度におけるシステム電圧を測定して得られた通電時間と電圧の関係をそれぞれ図-2~5に示す。図-2から、4%NaOH水溶液を用いた陽極システムは、長期に渡って0%および8%NaOH水溶液より低く安定した電圧保持特性を示すことがわかった。特に注目されるのは、8%の強アルカリ濃度を用いて電圧を保持できなかつたことである。Ni/CFSは、セメントモルタルのアルカリ水溶液中での不動態化により、導電性が向上し、電圧を保持できると考えられる。8%NaOH水溶液では、アルカリ濃度が高く、不動態化が促進される条件であるにもかかわらず、電圧を保持できなかつた理由としては、通常のセメント硬化体に比較して無収縮セメントモルタルの細孔径は大きく、ポーラスな組織構造になること、細孔液の拡散が大きく不動態化するための溶液を維持できないことが考えられる。一方、0%NaOH溶液では、不動態化する傾向が小さいため、陽極反応の起きる表面から溶解する。腐食生成物の体積膨張が、膨れあるいは剥離を引き起こし、電圧が上昇すると推定される。図-3から、ポリマーセメントモルタルは、電気防食の通電に適さないことがわかった。図-4から、ベントナイトでは、電圧が200日後で急激に増加した。ベントナイトには、Ni/CFSとの境界面にクラックが発生しており、水分蒸発による脱不動態化が起きたと考えられる。図-5より、高吸水性高分子は、非常に高い電気伝導率を示すことがわかる。高吸水性高分子の高い電気伝導性は、高分子の高い吸水性や保水性によると考えられる。

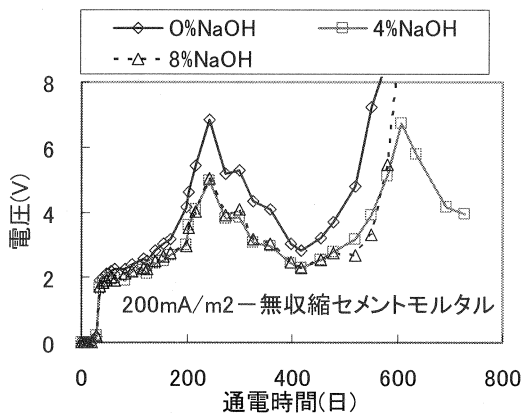


図-2 無収縮セメントモルタル

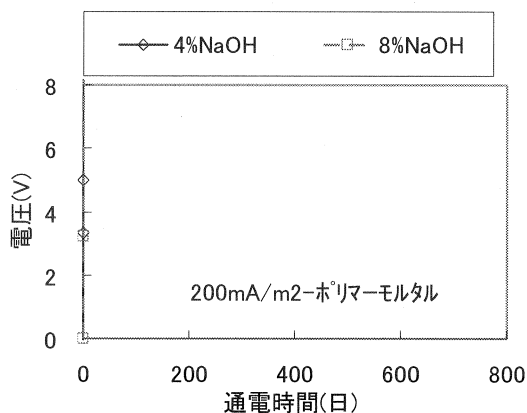


図-3 ポリマーセメントモルタル

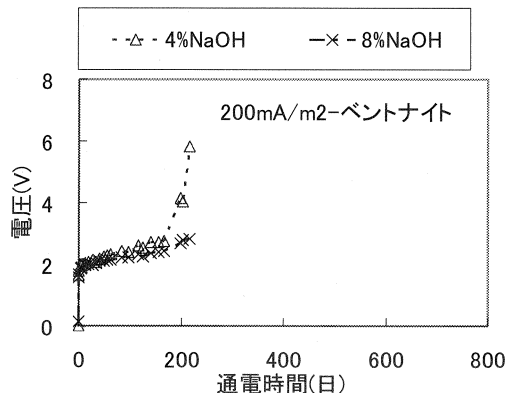


図-4 ベントナイト

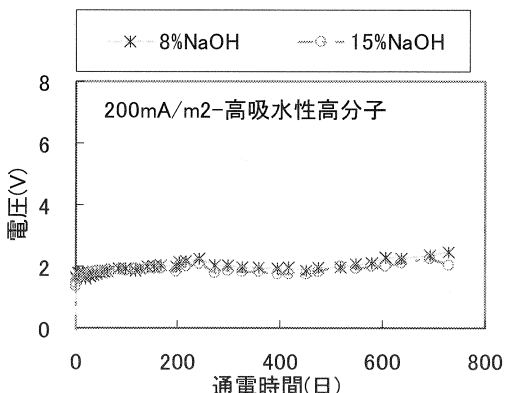


図-5 高吸水性高分子

3. 2 アルカリ濃度が陽極電位に与える影響

電流密度 $200\text{mA}/\text{m}^2$ を固定条件とし、各アルカリ濃度における陽極IO電位を測定して得られた通電時間と電圧の関係をそれぞれ図-6~9に示す。なお、陽極IO電位は、陽極と電解質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-6から、4%NaOH水溶液を用いた陽極システムの陽極IO電位が、 1.0V (vs. Ag/AgCl) 以下を保持しており、この領域では、不動態被膜が形成されていると考えられる。0%および8%NaOH水溶液を用いた陽極システムにおける陽極IO電位が、ともに 1.1V (vs. Ag/AgCl) を超えたあたりより急激に増加することがわかる。 1.1V (vs. Ag/AgCl) は、塩素ガスの発生電位に相当し、これ以上の領域では不動態被膜の溶解と塩素ガスの発生による脱不動態化が起こると考えられる。図-7から、ポリマーセメントモルタルは、電気防食の通電に耐えうる電解質ではないことがわかった。図-8から、ベントナイトでは、陽極IO電位が、 0.9V (vs. Ag/AgCl) を越えたあたりより、電圧が急激に増加した。図-9から、高吸水性高分子では、各々のNaOH水溶液の陽極IO電位は 1.0V (Ag/AgCl) 以下の低い電位を示すことがわかる。陽極IO電位が 1.0V (Ag/AgCl) 以下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⁾。本供試体の陽極は、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している。

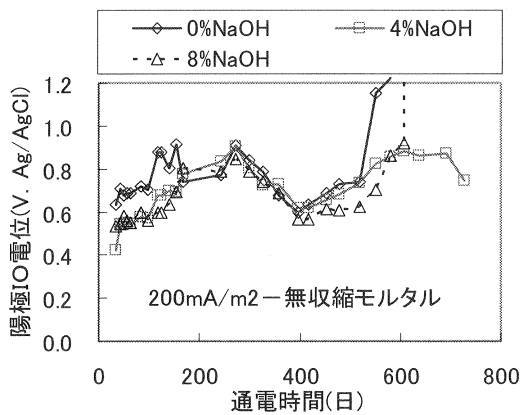


図-6 無収縮セメントモルタル

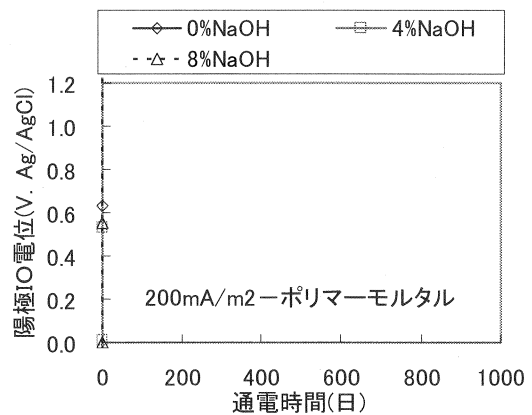


図-7 ポリマーセメントモルタル

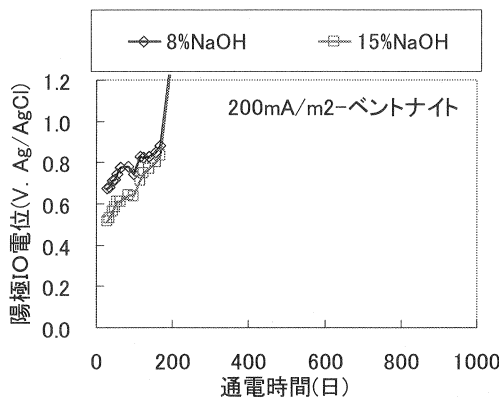


図-8 ベントナイト

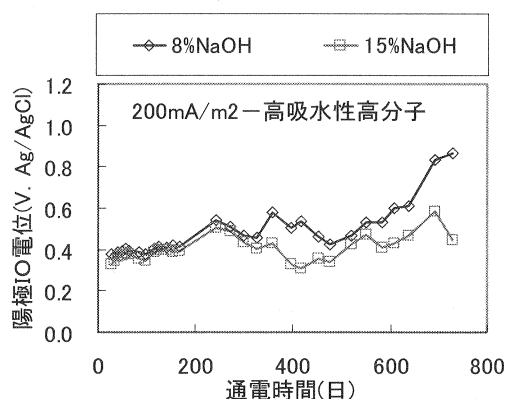


図-9 高吸水性高分子

3. 3 電流密度がシステム電圧に与える影響

アルカリ濃度8%NaOHを固定条件とし、各電流密度におけるシステム電圧を測定して得られた通電時間と電圧の関係を図-10, 11に示す。図-10に示すように、無収縮セメントモルタルを用いた場合の電圧には、通電した電流密度に対する依存性、時間に対する依存性が見られ、電流密度が高くなるにつれ、また通電時間が増加すると電圧が増加する傾向が見られた。電流密度がある程度大きくなると、固体電解質中の物質移動による陽極への反応物の供給あるいは生成物の除去が追いつかなくなることで限界に達し、定電流条件下では、電位の上昇それに伴う電圧の増加が起こると考えられる。また陽極反応によって酸が生成されpHが低下し、それに伴い電位は上昇する。一方、図-11に示すように、高吸水性高分子を用いた場合の電圧には、通電した電流密度に対する依存性が見られない。これは、長期間通電しても高保水性により反応物の陽極への供給あるいは生成物の除去を保ち続けるためと考えられる。

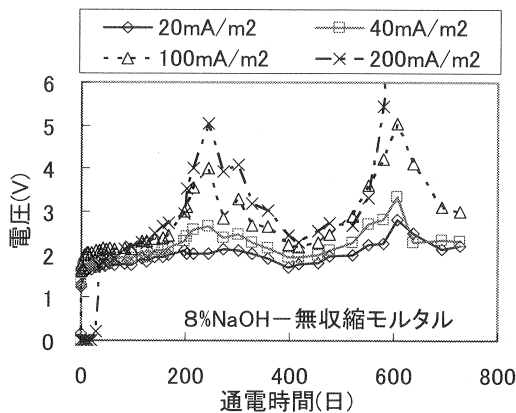


図-10 無収縮セメントモルタル

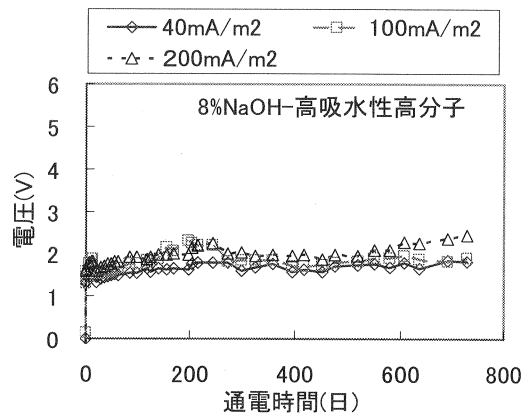


図-11 高吸水性高分子

4. 結論

システム電圧および陽極I0電位の時間変化の測定により、以下の知見が得られた。

- (1) 無収縮セメントモルタルを固体電解質に用いたNi/CFS陽極システムは、電解液のアルカリ濃度を8%NaOHとしたとき、電流密度20~100mA/m²の範囲内で、700日間以上に渡る長期間の通電に対してそのシステム電圧を6Vの範囲内に保持できる。
- (2) 高吸水性高分子を固体電解質に用いたNi/CFS陽極システムは、電解液のアルカリ濃度を8%NaOHとしたとき、電流密度40~200mA/m²の範囲内で、700日間以上に渡る長期間の通電に対してそのシステム電圧を3Vの範囲内に保持できる。
- (3) 陽極 I₀ 電位は、1.1V (vs. Ag/AgCl) 以上になると急激に増加する。

参考文献

- 1) 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. 1531-1536, 2005. 6
- 2) 電気化学便覧, P. 249, 電気化学会, 2000