

コンクリート構造物の電気防食に用いるニッケル被覆炭素繊維シート陽極の開発

オリエンタル建設(株)技術研究所 正会員
 オリエンタル建設(株)技術研究所 正会員
 (株)ナカポーテック
 (株)ナカポーテック

○小林 俊秋
 中村 雅之
 井川 一弘
 星野 雅彦

1. はじめに

近年、コンクリート構造物の塩害劣化対策の一つである電気防食の低コスト化が急速に進んでいる。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を生かして、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^{1), 2)}。これら陽極システムの研究、開発を行うに際して、陽極性能上最も重要な要因の一つである通電可能な最大積算電流密度を推定、評価するために、実験セルを使用した促進通電実験を実施した。また、電気防食は、対象構造物によって様々な環境での長期使用が想定されていることから、RC実験供試体にこの陽極を組み込んだユニットを設置して、屋外の自然暴露環境で約3年間、通電実験を実施した³⁾。さらに、実構造物への初施工に伴う通電試験などで、鋼材の電位測定を行った⁵⁾。本稿では、実験セルの促進通電実験について紹介する。またこの陽極システムを用いたRC実験供試体およびPC実構造物への通電実験結果から、その特徴について述べる。

2. 実験セルの促進通電実験

米国腐食防食協会(NACE)で規格化された陽極材の耐久性試験法⁶⁾を参考にして、Ni/CFSの耐食性を評価した。ニッケルはアルカリ性水溶液中で優れた耐食性を有することから、試験液を、水酸化ナトリウム(以下NaOHと記す)水溶液とした。試験液濃度は、8%NaOHを最大濃度とし、濃度低下が通電性能に及ぼす影響を評価するため、0, 0.3, 0.5, 1.0, 4.0, 8.0% NaOHの計6種類とした。劣化促進条件として、NaOH水溶液に3%塩化ナトリウム(以下NaClと記す)を混合して試験液を調合し、電流密度は、施工実績から50mA/m²陽極面積に対して、20A/m²陽極面積(400倍)とし、通電期間は180日として、温度20℃で陰陽極間の電流を一定とした定電流通電を180日間行った。実験セルの使用材料を表-1、Ni/CFSの外観を写真-1、実験セルを図-1に示す。図-1に示すように、実験セルは、試料極、対極、照合電極の3電極を容器内に配置したものを用いた。Ni/CFS試験片の通電するシート面は20cm²であり、試験液の浸透を防止するために気液界面間をエポキシ系樹脂で被覆した。実験セル電圧および陽極電位は、エレクトロメーターにより測定し、表面変化を目視により観察した。

表-1 実験セルの使用材料

構成材料	特徴・成分
実験セル容器	内径φ120×高さ123mm、容積1.0L
Ni/CFS(陽極)	PAN系、Ni被膜厚0.25μm、体積抵抗率=7.5×10 ⁻⁵ Ω・cm
チタン製棒(陰極)	φ12×200mm

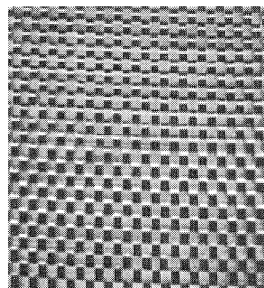


写真-1 Ni/CFSの外観

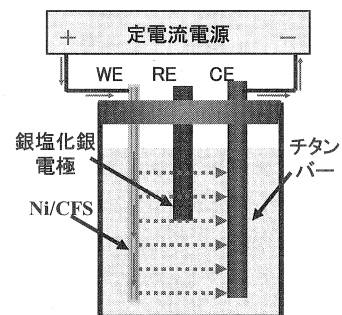


図-1 実験セル

通電期間中における実験セルの電圧、陽極電位の時間変化を図-2, 3に示す。実験セル電圧および陽極電位の通電時間の経過による変化は、いずれのNaOH濃度においても、陽極電位1.1[Vvs.CSE]を境に大きく異なる。すなわち、陽極電位1.1[Vvs.CSE]以下では、陽極電位の時間変化は小さく、通電時間の経過に伴い陽極電位が緩やかに増加するのに対し、陽極電位1.1[Vvs.CSE]以上では、陽極電位の増大により実験セル電圧が急激に増大して、一定電流で通電することができなくなった。これは、陽極の通電性能が、陽極通電時電位1.1[Vvs.CSE]を境にして異なることを示唆している。これは、次のように説明できる。本実験では、Ni/CFSを用いてアノード分極（自然電位から、プラス側へ電位を上昇（分極）させること）させており、陽極反応である酸素発生反応は、以下の式(1)となる。式(1)による水酸化物イオン(OH⁻)の消費は、陽極/試験液境界のpHを低下させる。このpH低下は、酸素発生反応電位を上昇させる。その結果、1.041V[Vvs.CSE] 以上に上昇し塩素ガス発生反応が発生⁷⁾し通電部の酸化被膜および基材の炭素繊維を破壊して、急激に通電性能を低下させると考えられる。

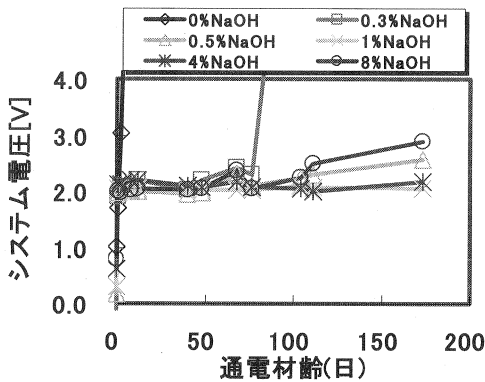
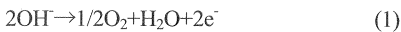


図-2 実験セル電圧と通電時間変化の関係

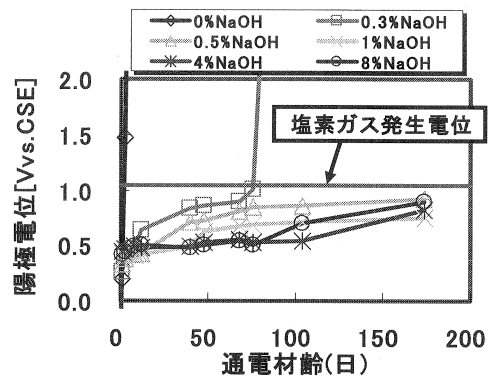
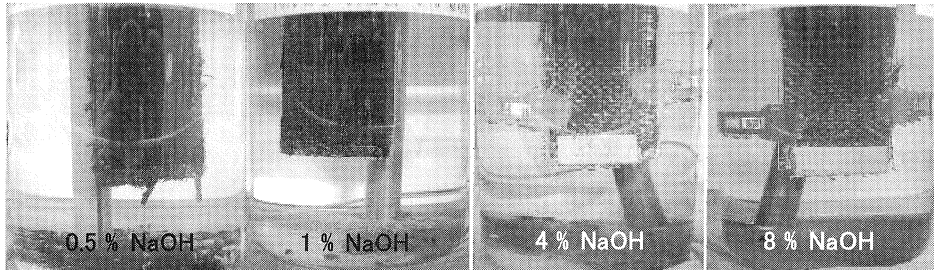


図-3 陽極電位と通電時間変化の関係

写真-2, 表-2は、Ni/CFS試料を実験セル内に保持したのち、異なるNaOH水溶液中において、20A/m²の一定電流でアノード分極を180日間行なった際の陽極通電部の表面変化、溶液への析出物および溶液色調の変化を示している。写真-2において、中央の試験片が通電部であり、試験液濃度が1%NaOH以下の場合には、ニッケル被膜が破壊・剥離されているように観察されるが、試験液濃度が4%NaOH以上の場合には、通電面表面に観察される金属光沢より、ニッケル被膜の破壊・剥離はなく、良好な状態であることが判った。また、4%NaOH以上の場合には、溶液色調が茶褐色に変化した。着色の要因を調べるために各試験液のTOC(全有機体炭素計)を測定した。その結果、着色の濃い試験液のTOC値が薄い試験液に比べ3倍程度高い値を示した。これより、Ni/CFSの裁断面の炭素繊維が溶液中に溶けたことによると考えられる。3%NaClを混合し、過酷な通電条件にもかかわらず、十分な耐食効果があることが認められる。この実験での最大積算電流密度は、20[A/m²]×0.5[年]=10[A/m²年]である。施工実績から50mA/m²陽極面積を用いると、10[A/m²年]/50[mA/m²]=200[年]となる。防食電流が50mA/m²陽極面積では、200年に相当する電流を負荷したことになる。一方、1%NaOH以下では、表面のニッケルが酸化劣化して黒色に変色し、0.3%NaOH以下では、激しい腐食が認められ電圧が増加したため、通電を中止した。

表一 陽極表面変化, 溶液への析出物, 溶液色調の変化 (通電 180 日後)

NaOH(%)	0	0.3	0.5	1	4	8
通電後	中止(2d)	中止(70d)	180d	180d	180d	180d
表面変化	黒色	黒色	黒色	黒色	変化なし	変化なし
析出物	あり (黒色)	あり (黒色)	あり (淡緑色)	あり (茶褐色)	あり (茶褐色)	なし
溶液色調	薄茶色	変化なし	変化なし	変化なし	濃茶色	濃茶色
電圧(V)	-	-	2.57	2.044	2.169	2.88



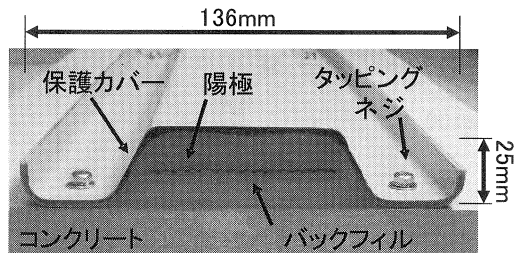
写真一 陽極表面変化, 溶液への析出物, 溶液色調の変化 (通電 180 日後)

3. RC 実験供試体への通電実験

陽極には、織物厚0.25mmのNi/CFSを使用した。織物幅60mmの大きさに、陽極を切出し、切断面の端部をビニルテープで被覆した後、実験に供した。電解質は、高吸水性高分子の粉末とアルカリ性水溶液を混合して調整した。陽極ユニット用保護カバーは、陽極の保護および気密性の確保を目的としFRP (Fiber Reinforced Plastics) で製作した。使用した陽極ユニットの構成材料および成分を表一 3、陽極ユニットの構造を写真一 3 に示す。保護カバーの内側にゲル状のバックフィルを充てんした。その中央にNi/CFSを配置してユニットを組立て、コンクリート表面にタッピングネジで定着した。図一 4 に示すように、実験供試体は、70cm×40cm×440cmとした。コンクリートの配合を表一 4 に示す。コンクリートの配合は、単位水量を180kg/m³、水セメント比を65%とし、塩化物イオン (Cl⁻)量はセメント重量に対して2.7%として添加した。スターラップ (せん断補強筋)は、D13@100mm、引張主鉄筋は、4本-D25を配置した。所定の養生後、4日間の3.5%NaCl水溶液噴霧、3日間の気中養生を1サイクルとした腐食促進養生を82サイクル実施し実験に供した。陽極ユニットは、橋軸方向両側面に2ラインと底面に1ライン、計5ラインとし、表一 5 に示す実験条件で初期通電調整を行い、通電電流を10mA/m² (コンクリート表面積) とした。

表一 3 陽極ユニットの使用材料

材 料	特徴, 成分
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=1.5~1.7
水酸化ナトリウム	比重 2.130, 白色の半透明の固体
保護カバー	ガラス繊維と不飽和ポリエステル樹脂の複合材料, 厚さ1.5mm



写真一 3 陽極ユニットの構造

表-4 コンクリートの配合

水セメント比(%)	細骨材率(%)	単位量(kg/m ³)					
		水	セメント	細骨材	粗骨材	NaCl	混和剤
65	45	180	277	860	1067	12.4	5

表-5 初期通電調整実験条件

項目	数値
環境温度(°C)	29
陽極自然電位(mV.vsCSE)	-355
鋼材自然電位(mV.vsCSE)	-617
鋼材電位変化量(mV)	100以上
通電電流密度(mA/m ²)	1~50

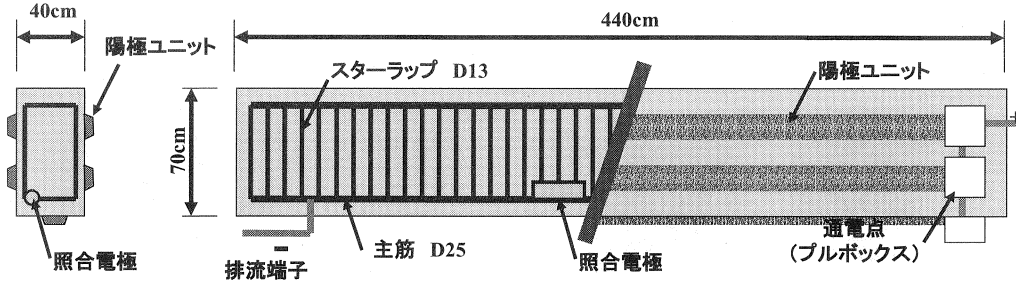


図-4 RC 実験供試体および陽極ユニットの配置

本項文中の鋼材電位を硫酸銅電極(以下CSE)基準に基づき換算表示して結果を述べる。インスタントオフ電位(以下Eio)は、通電遮断直後40[msec]以内の電位を測定し、コンクリート抵抗分を補正した真の鋼材通電電位を計測した。鋼材のEio、通電遮断24時間後の鋼材電位(以下Eof-4h)の経時変化を図-5、EioとEof-4hの差を取ることで求めた復極量の経時変化を図-6に示す。図-5より、Eioは、プラスの方向に移動し、その後、マイナスの方向に移動して1100日間以上経過した時点では、-800[mVvsCSE]付近になった。Cl⁻の添加と腐食促進養生によって鋼材は十分に腐食して、初期の鋼材自然電位は、よりマイナスな値となり、Eioもマイナスな値になる。その後、通電による鋼材の不動態化が進行して、Eof-4hおよびEioがプラス方向に移動する。さらに通電の継続により不動態が安定化し、Eof-4hも安定化する。しかし、不動態化によって腐食反応抵抗が増加するために、Eioは、同じ電流を流しても大きくマイナス方向に移動することになる。この傾向は図-6の復極量の経時変化にも現れており、鋼材腐食が激しい場合、復極量は防食効果の判定基準である100mV以下となるが、通電の継続にともない、復極量は増大することがわかる。すなわち、鋼材腐食が激しい場合、初期の復極量が不足するが、通電を継続することにより100mV以上の復極量となり、鋼材が不動態化するといえる。

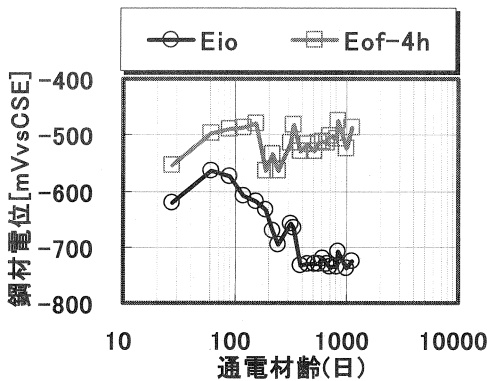


図-5 鋼材の電位の時間変化

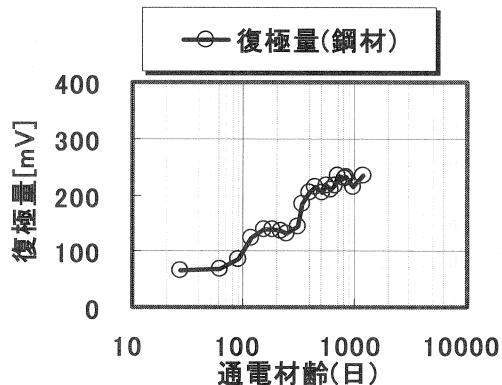


図-6 鋼材の復極量の時間変化

通電実験中の陽極のEioと通電遮断4時間後の電位（以下Eof-4hと記す）を図-7、環境温度の経時変化を図-8に示す。図-7より、通電初期と通電継続後の陽極Eioを比較すると、通電継続後において、陽極Eioは、プラス側に移動し、600[mVvsCSE]程度になることがわかった。これは、酸素発生反応によってpHが低下したことによるものと考えられる。また、図-8より、陽極Eioと温度の関係から、陽極反応については、温度に対する依存性があることもわかる。このことから陽極Eioの時間変化には変動があるが、塩素ガス発生電位である1041mV[mVvsCSE]には至らず、塩素ガスは発生しないと考えられる。

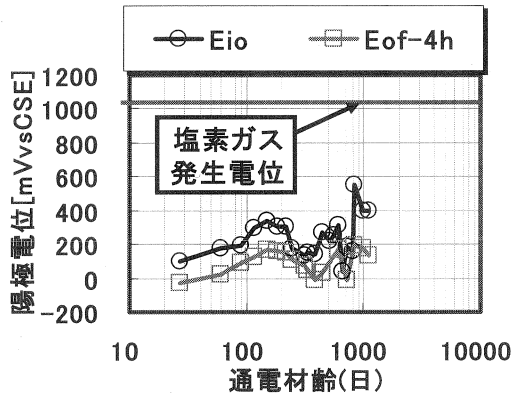


図-7 陽極電位の時間変化

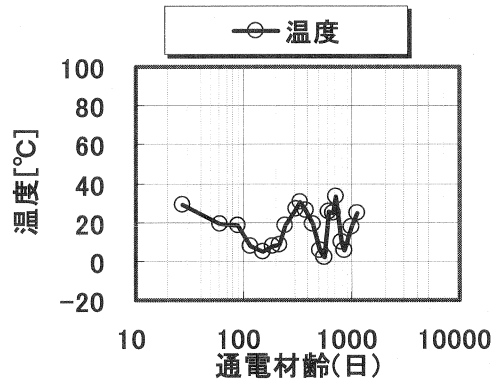


図-8 環境温度の時間変化

4. PC実構造物における防食効果

電気防食を施工した構造物は、昭和47年に竣工した海に面する橋梁である。橋梁断面図を図-9、陽極設置外観を写真-3に示す。橋梁形式はプレテンション方式PC単純ホロー桁であり、橋長15m、幅員5.8m、斜角69°、主桁8本で構成される。30年以上経過しており、構造物にひび割れやコンクリートの剥離・剥落が顕在化していた。海側桁内部の鋼材周辺における塩化物イオン量は、鋼材発錆限界値(1.2kg/m³)であることがわかった。このことから、本橋の塩害による劣化状態は、潜伏期を過ぎ進展期の初期に差し掛かった状態であると判断された。厳しい塩害環境下においてコンクリート構造物を維持保全していくため、ライフサイクルコストに優れた外部電源方式による電気防食工法が採用された。防食対象鋼材は、PC鋼材とスターラップである。主桁底部面に陽極ユニットを1桁当たり30cm間隔で2箇所、計16列配置した。防食電流は、3mA/m²で通電した。

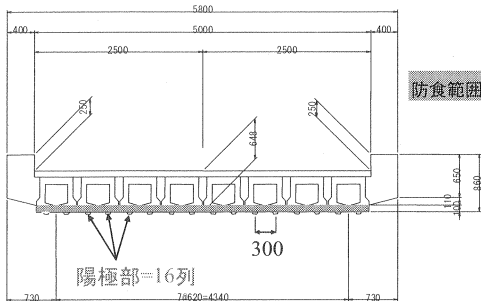


図-9 橋梁断面図

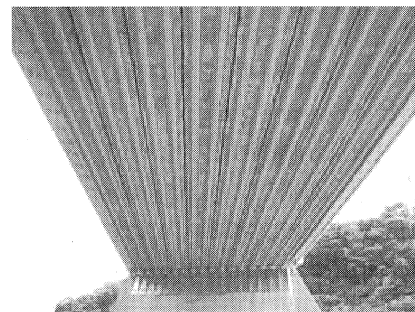


写真-3 陽極設置外観

PC鋼材のEio, Eof-24hおよび復極量の経時変化を図-10, 11に示す。図-10からわかるように、通電継続後のEof-24hが約40mV高く変化し、-210[mVvsCSE]程度に安定した。また、図-11に示すように、100mV以上の復極量が継続していることがわかった。

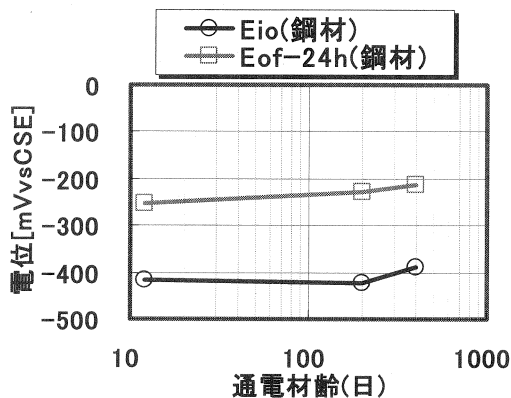


図-10 鋼材電位の時間変化

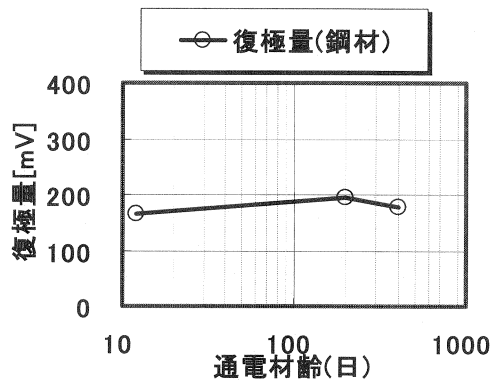


図-11 鋼材の復極量の時間変化

5. 結論

本実験の測定により、以下の知見が得られた。

- (1) 実験セルの促進通電実験より、20A/m²で180日間の過酷な通電条件であっても、4%NaOH以上のアルカリ性水溶液中の場合、Ni/CFS は高い耐食性を示した。
- (2) RC実験供試体の通電実験より、1100日間にわたる電流密度10mA/m²の通電によって、復極量は100mV以上を保っており、良好な防食効果を得た。
- (3) PC実構造物への通電実験より、400日間にわたる電流密度3mA/m²の通電によって、復極量は100mV以上を保っており、良好な防食効果を得た。

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.1534-1536 (2005)
- 2)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)
- 3)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)
- 4)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)
- 5)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)
- 6)NACE standard TM0294-94 Item No.21225
- 7)Mudd, C. J.: Cathodic Protection of Steel in Concrete with Mixed Metal Oxide Activated Titanium Anode Net, Corrosion88, No.229, pp.2-24, March..1988