

論文 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

小林 俊秋^{*1}・呉 承寧^{*2}

要旨：コンクリート構造物の電気防食において、新しい方法としてニッケル被覆炭素繊維シート陽極の可能性を検証した。この方法では、ニッケルの不動態を利用するため、陽極の酸化劣化を防止することができる。しかも、安価であるため、低コスト化が期待できる。本研究では、ニッケル被覆炭素繊維シートを用いて通電実験を行った。その結果、通電による陽極分極特性に変化がなく、長期の通電に十分な耐久性があることが分かった。

キーワード：ニッケル被覆炭素繊維シート、イオン伝導、積算電流、不動態化剤

1. はじめに

炭素材料は、導電性、機械的強度等の優れた特性により電気防食の陽極として用いられている。近年これらの材料は大気環境下のコンクリート構造物でも用いられるようになり、これに対応するために、炭素繊維シートを陽極にした電気防食の開発を行なってきた。さらに、耐食性を向上させたニッケル被覆炭素繊維シートに着目した。本研究では陽極材料の開発で一番問題になっている耐久性を適切に評価することを目的として、実験Ⅰでは、陽極の耐久性について基礎的な研究を行った。ニッケル被覆炭素繊維シート（以下、Ni/CFS と記す）の耐久性実験は、NACE（米国腐食防食協会）法を参考にして実施した¹⁾。NACE では、陽極表面積当たり 110mA/m²の電流を 40 年間継続して通電する積算電流量で陽極の耐久性能を評価すると仮定し、同じ積算電流量の 8.9A/m²×180 日をコンクリート環境模擬水溶液中で通電して陽極の電位変化量が 4V 以下を合格としている。実験Ⅰに続き、実験Ⅱでは、システムの耐久性について検討した。システムの耐久性は、電気防食システムを設置したモルタル試験体を用いて通電を実施し、電圧と陽極電位で評価した。

2. 実験Ⅰ（陽極の耐久性実験）

2.1 実験概要

(1) 実験の要因と水準

米国腐食防食協会（NACE）に規格化された陽極材の耐久性試験法を参考にして、Ni/CFS の耐食性を、定電流通電を行うことにより評価する。ニッケルは、被覆が容易で、その被覆型陽極は、高い電流密度で通電ができ、機械加工も容易で、消耗が小さく、スラッジの発生もなく、低い酸素過電圧等の利点がある。また、ニッケルはアルカリ水溶液の全濃度にわたり、常温から高温まで優れた耐食性を有する。この耐食性は、Ni(OH)₂ 不動態被膜による。この被膜は、高濃度の塩化物環境では溶解するが、OH⁻や NO₃⁻などの陰イオンを不動態化剤として加えることにより再不動態化できる²⁾。そこで、Ni/CFS の耐食性を、アルカリ性電解溶液中で行なう。さらに、陰イオンを、OH⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻とし、その金属塩水溶液を基準電解液とする。耐久性の促進条件として、基準電解液に塩化ナトリウム（NaCl）を混合し、混合比を変えた電解液を調合する。通電電流を 20, 2, 0.2A/m²として、温度 20℃で陰極・陽極間の電流を一定とした定電流通電を 180 日間行う。要因と水準を表－1 に示す。

*1 オリエンタル建設（株） 技術研究所 (正会員)

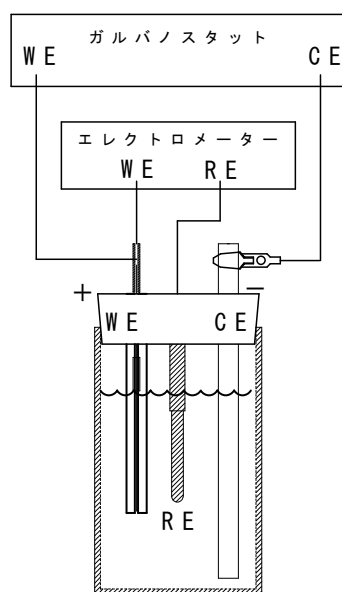
*2 オリエンタル建設（株） 技術研究所 工博 (正会員)

表－１ 要因と水準（実験－Ⅰ）

陰イオン	金属塩	濃度(%)	NaCl 濃度(%)	電流 (A/m ²)
OH ⁻	Ca(OH) ₂	飽和	0～3.5	20～0.2
	NaOH	0～8	3	
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	10, 20		8.9
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	20～40		

(2) 実験装置

図－１に示すように、実験装置は、ガルバノスタット（北斗電工社製、HA-151）と電解槽から成る。測定系を試料極（WE）、対極（CE）、照合電極(RE)の３電極式とし、試料極には、Ni/CFS を、対極には Pt を、照合電極には Ag/AgCl(飽和 KCl)電極を、電解槽には、高さ 16cm×直径 9cm のガラス製ビーカーを用いた。Ni/CFS 試験片の通電するシート面は、20c m²(陽極表面積 40cm²)、電解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。



図－１ 実験装置

(3) 測定方法

電位は、WE と RE 間、電圧は、WE と CE 間をエレクトロメーター（北斗電工社製 HE-104）により測定した。電流は、無抵抗電流計（北斗電工社製 HM-104）から測定し、長時間通電による表面変化を目視により観察した。

2.2 実験結果および考察

(1) 飽和 Ca(OH)₂ 水溶液中での経時変化

飽和 Ca(OH)₂ 水溶液、通電 7 日の条件で電解装置に通電した場合、Ni/CFS および溶液の変化を目視観察した結果を表－２に示す。0wt%NaCl 水溶液以外の溶液では、0.2～20A/m²の各電流ともに、試料表面の一部に淡緑色、黒色に変色する腐食が認められた。通電は、10 日後に中止した。飽和 Ca(OH)₂ 水溶液中では、含有量に関わらず Cl⁻が存在する溶液では、陽分極下で Ni/CFS には腐食が発生することが明らかになった。

表－２ 飽和 Ca(OH)₂ 溶液での表面状態と色調変化

電流 A/m ²	通電後	7 日						
20	NaCl(wt%)	0	0.05	0.1	0.2	0.5	1	3.5
	表面変化	なし	一部黒色					
	析出物	なし	黒色剥離					
	溶液色調	変化なし						
2	NaCl(wt%)	0	0.05	0.1	0.2	0.5	1	3.5
	表面変化	なし	一部黒色					
	析出物	なし	黒色剥離					
	溶液色調	変化なし						
0.2	NaCl(wt%)	0	0.05	0.1	0.2	0.5	1	3.5
	表面変化	なし						
	析出物	なし						
	溶液色調	変化なし						

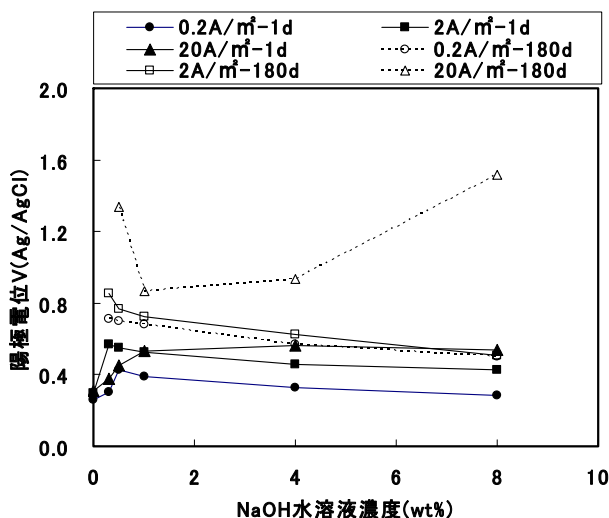
(2) NaOH 水溶液中での経時変化

電流密度 0.2～20A/m²、0～8wt%NaOH 濃度 +3wt%NaCl 水溶液の条件で電解装置に通電した場合、Ni/CFS および溶液の変化を目視観察した結果を表－３に示す。同表より、通電 180 日後、4wt%NaOH 以上では、0.2, 2, 20A/m²の各電流ともに、目視による腐食は観察されず未だ金属光沢を留めており、良好な表面状態の皮膜であることがわかった。腐食性の強い 3 wt%NaCl 水溶液中で過酷な通電条件にもかかわらず、NaOH を添加した水溶液では、十分な耐食効果が認められ、陽極に悪影響がないと思われる。この実験の積算電流は、20A/m²×0.5 年=10A/m²年である。NACE で規定した防食電流 (110mA/m²) で割ると、10 A/m²年/110mA/m²年=90.9 年となる。NACE

で規定した防食電流では、約 90 年に相当する積算電流量を負荷したことになる。溶液色調は、無色から茶褐色⇒濃茶色に変化した。NaOH 濃度が濃く、電流が高くなるにつれ、これらの変色性は顕在化した。この色調変化は、溶解した炭素によるものと考えられる。一方、1wt%NaOH 以下では、激しい腐食が認められ、一部電圧増加のため通電を中止した。通電直後と 180 日後の陽極の電位変化を図－2 に示す。同図より、電位が通電の初期値に比較し、4V 以上上昇しないことが合格基準である NACE 法を参考にする と、20A/m² の 0、0.3wt%NaOH と 2A/m² の 0wt%NaOH 以外は合格する電位である。

表－3 NaOH 水溶液中での表面状態と色調変化

電流 A/m ²	通電後	180 日					
	NaCl(wt%)	3					
20	NaOH(wt%)	0	0.3	0.5	2	4	8
	表面変化	中止		黒色		変化なし	
	析出物			淡緑	茶褐色	なし	
	溶液色調			変化なし		濃茶色	
2	NaOH(wt%)	0	0.3	0.5	2	4	8
	表面変化	中止		黒色		変化なし	
	析出物			一部黒色		なし	
	溶液色調			変化なし		茶褐色	
0.2	NaOH(wt%)	0	0.3	0.5	2	4	8
	表面変化	一部淡緑色		黒		変化なし	
	析出物			一部黒色		なし	
	溶液色調			変化なし		薄茶色	



図－2 陽極電位と NaOH 水溶液の濃度の関係（通電直後と 180 日後）

(3) Na₂SO₄、NaNO₃ 水溶液中での経時変化

通電 25 日、電流密度 0.2～20A/m²、10～20wt% Na₂SO₄ 濃度または 10～40wt% NaNO₃+3%NaCl 水溶液の条件で電解装置に通電した場合、Ni/C FS および溶液の変化を目視観察した結果を表－4 に示す。通電 7 日後で 7 種類全ての溶液では、既に試験片の表面部に薄い緑色あるいは黒色に変色するなどの目視による腐食が認められた。早期に、試料が腐食したので通電は、30 日間で中止した。

表－4 Na₂SO₄ および NaNO₃ 水溶液中での表面状態と色調変化 (25 日)

電流 A/m ²	通電後	25 日				
	NaCl(wt%)	3				
8.9	(wt%)	Na ₂ SO ₄		NaNO ₃		
		10	20	20	30	40
	表面変化	黒色				
	析出物	茶褐色				
	溶液色調	茶色				

3. 実験Ⅱ（システムの耐久性実験）

3.1 実験概要

(1) 実験の要因と水準

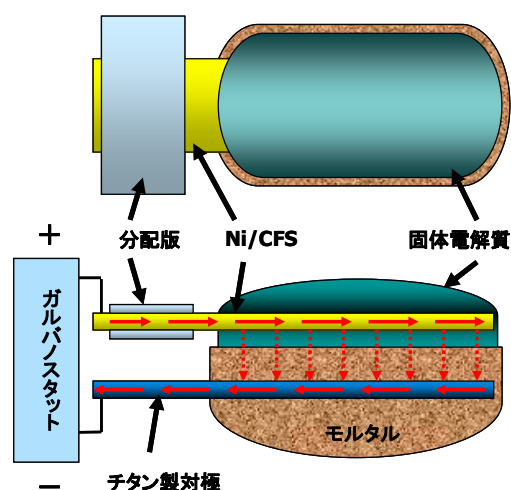
コンクリート構造物の外表面に固体電解質を用いて陽極を包囲して、コンクリート構造物と陽極をイオン伝導的に一体化することがシステムの要求性能である。また、これらの固体電解質は、陽極の不動態皮膜を生成するに十分なアルカリ環境であることが要求される。高アルカリの影響を受けず、溶出しにくく、長期間保水性能を持続する固体電解質として水硬性材料、粘土鉱物、高分子材料等の候補材料と配合を選定した。実験Ⅰの成果より、NaOH 溶液を基準電解液とした。基準電解液に固体電解質を混合し、混合比を変えた固体電解質を配合する。アルカリ量を 0～15wt%NaOH、電流を 20～200mA/m²として、屋外暴露環境で定電流通電を行う。要因と水準を表－5 に示す。

表－５ 要因と水準

固体電解質		記号	アルカリ	濃度 (wt%)	電流 (mA/m ²)
モルタル	普通ポルトランドセメント	OPM	NaOH	0, 4, 8	20～200
	膨張系混和材	EPM			
	エマルション系ポリマー	PCM			
粘土鉱物	ベントナイト	CMB	8, 15	40～200	
高分子材料	吸水性高分子	SPH			

(2) 試験体形状と基材モルタル配合

実験は、モルタル試験体で行う。固体電解質の乾燥を防止するため、樹脂フィルムを試験体上部に巻きつけた。通電するシート面のサイズは、105×40mmとした。モルタル試験体は、110×70×38mm、陰極材は、チタン製板、基材モルタルの配合は、W/C=34%、C/S=1、CI量=6kg/m³とした。試験体の形状を図－３に示す。



図－３ モルタル試験体

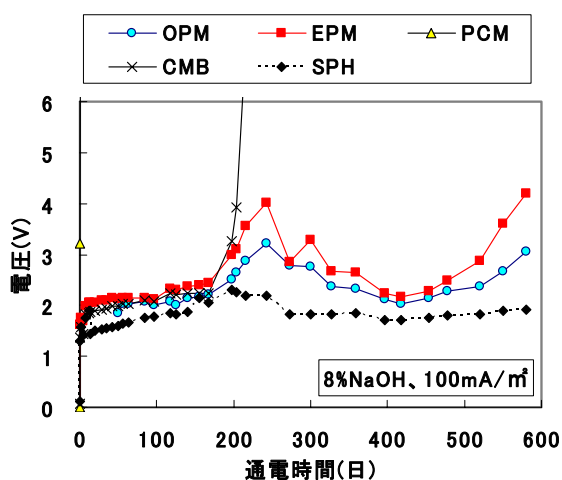
(3) 測定方法

電圧は、陽・陰極間の電位差、陽極インスタントオフ電位（以下 IO 電位と記す）は、電流遮断直後の電位を、エレクトロメーターを用いて測定する。電源は、ガルバノスタットを用いた。

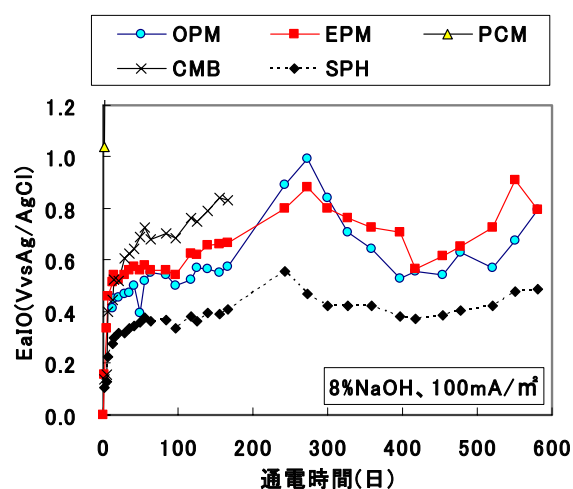
3.2 実験結果および考察

(1) 電圧、陽極分極特性と固体電解質の種類

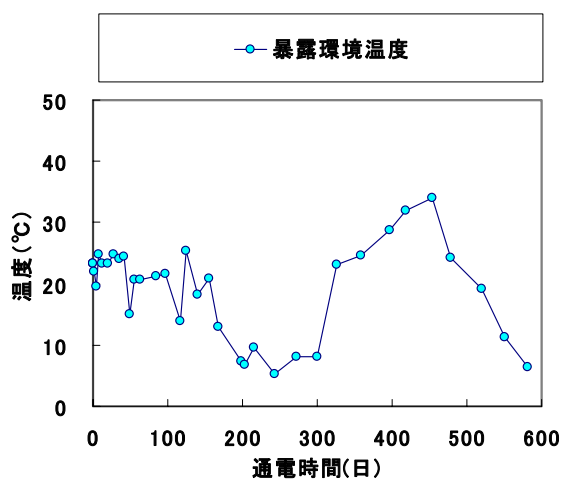
電解液を 8wt%NaOH、電流密度を 100mA/m²の条件での普通ポルトランドセメントを用いたモルタル（以下 OPM と記す）、膨張系混和材を用いたモルタル（以下 EPM と記す）、エマルション系ポリマー混和剤を用いたモルタル（以下 PCM と記す）、粘土鉱物を用いた固体電解質（以下 CMB と記す）、吸水性高分子を用いた固体電解質（以下 SPH と記す）の計 5 種類の固体電解質を用いた試験体に通電したときの電圧を測定して各試験体を比較した結果を図－４、陽極の IO 電位を測定して各試験体を比較した結果を図－５に示す。本文中の電位（以下 E と記す）はすべて Ag/AgCl（飽和 KCl）電極を基準にして表示した。また、暴露環境温度の経時変化を図－６に示す。図－４、５、および図－６に示すように、電圧および陽極 IO 電位には温度依存性が見られ、暴露試験環境の温度が高くなると減少し、また温度が低くなると増加する傾向が見られた。図－４の結果より、PCM は、通電初期に、電圧が急激に上昇した。CMB は、徐々に電圧値が上昇し 200 日付近で急激に上昇した。また、試験体を屋外に暴露して、長期間保管することにより、CMB にクラックが発生した。発生したクラックが、Ni/CFS との接合界面に達しており、接合界面の乾燥が加速され、界面のイオン伝導性が低下したためであると考えられる。一方、OPM、EPM、SPH には、大きな変化は見られなかった。これは、これらの固体電解質の含水率が、PCM に比較し極めて大きく、通電機能に必要なイオン伝導性を保ち続けているためと考えられ、材料機能の当初の目的を達成している。図－５の結果より、CMB は、OPM、EPM、SPH に比べ、通電初期から陽極 IO 電位が最も大きく、50 日以降は、その差が一段と大きくなった。SPH が全期間で 0.5V(E)以下と最も低い電位を示し、耐食性を示していることが分かる。一方、OPM、EPM は、OPM では最大 1V(E)で、EPM とほぼ同様の挙動を示した。



図－４ ５種類の固体電解質を用いた試験体の電圧の経時変化



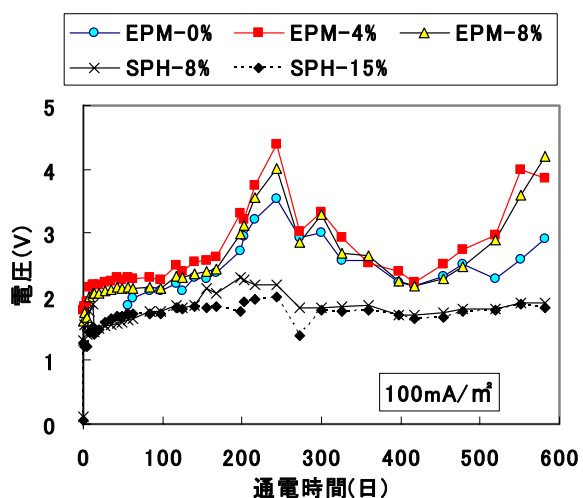
図－５ ５種類の固体電解質を用いた試験体の陽極の IO 電位の経時変化



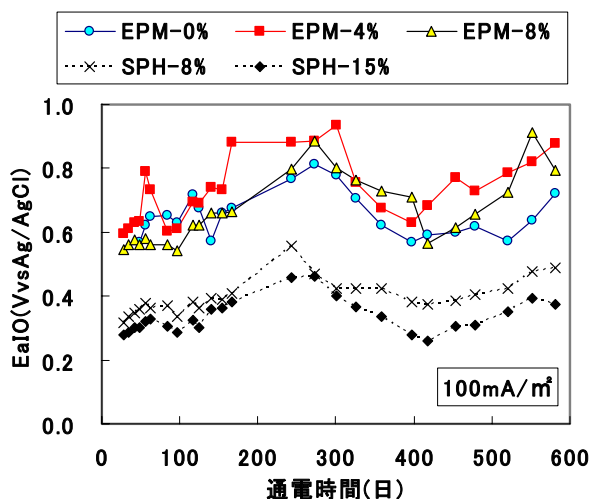
図－６ 暴露環境温度の経時変化

(2) 電圧および陽極分極特性とアルカリ量

0～15wt%NaOH 濃度，100mA/m²の条件での SPH，EPM を用いた試験体に通電したときの電圧を測定して両者を比較した結果を図－7，陽極の IO 電位を測定して両者を比較した結果を図－8に示す。図－7の結果より，SPH の電圧は，EPM と比較して温度依存性が小さく，全体的に数 V 低い値を示し，その差は低温度側で顕在化した。SPH の電圧が，EPM に比して低いのは，SPH の特徴である高い保水性能により，イオン伝導性が安定化した結果と考えられる。SPH では，15wt%は，8wt%よりも若干低い電圧であるが，殆ど大差がない。EPM の通電電圧に及ぼす NaOH 濃度の影響として，NaOH を添加すると若干ではあるが共に電圧は大きくなった。これは，アルカリの添加によりセメント水和物がよりポラスになり EPM の含水率が低下することでイオン伝導性が低下したためと考えられる。図－8の結果より，SPH の IO 電位は，EPM と比べ，電圧と同様，全体的に 0.2V 程度低い値を示し，電位の上昇が抑制されており，高い耐食性を示している。一方，EPM の陽極の IO 電位は，0～8wt%NaOH で，ほぼ同様の挙動を示し，試験体の電圧と比較して温度依存性，NaOH 濃度依存性が小さく，全体的に 1V(E)以下と安定した電位を示した。



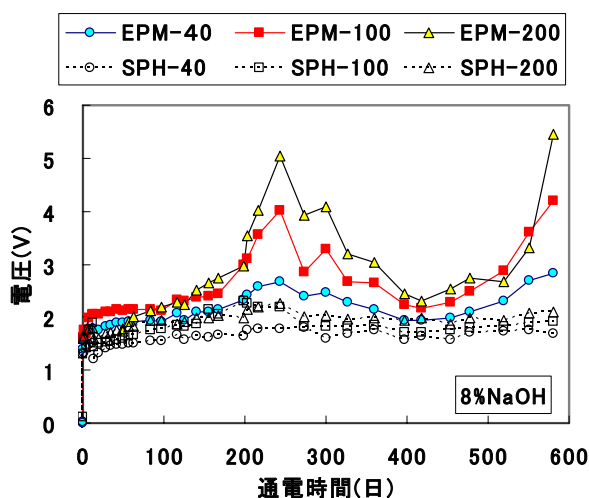
図－７ NaOH 濃度を変化させた時の SPH，EPM の電圧の経時変化



図－8 NaOH 濃度を変化させた時の SPH, EPM 陽極 IO 電位

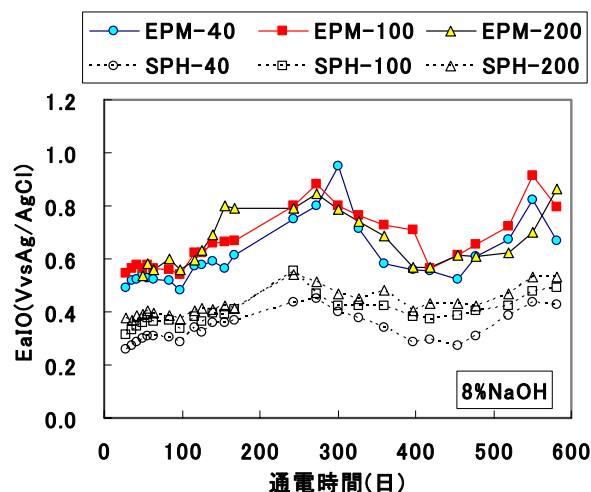
(3) 電圧および陽極分極特性と電流密度

電流密度 40～200mA/m², 8wt%NaOH 濃度の条件での SPH と EPM に通電したときの電圧を測定して両者を比較した結果を図－9, 陽極 IO 電位を測定した結果を図－10 に示す。図－9 の結果より, SPH の電圧は, 電流密度が異なる試料間での大きな違いは見られず, 各試料ともに 2V 程度の低い値を示した。これは, 電流密度に比較的關係なく SPH 本来のイオン伝導強度を示した結果と解釈できる。EPM は, 電流密度と電圧の關係に強い相関が認められ, 電流密度が大きくなるに従い, 電圧は増加する傾向を示した。



図－9 電流密度を変化させた時の SPH, EPM の電圧の経時変化

これは EPM が, 電流密度の増加に伴う導電機能に必要なイオン伝導の不足によるものと考えられる。図－9, および図－10 に示すように, SPH, EPM の陽極の IO 電位は, 試験体の電圧と比較して電流密度依存性, 温度依存性, が小さく, 全体的に 1V(E)以下と安定した電位を示した。



図－10 電流密度を変化させた時の SPH, EPM の陽極 IO 電位の経時変化

4.まとめ

イオン伝導を安定化させた Ni/CFS の分極特性について定電流通電法を用いて検討した結果, 以下のような結論を得た。

- 1) 3%NaCl 水溶液中で 20A/m²で 180 日間の過酷な通電条件であっても, 4wt%NaOH 以上の高濃度アルカリ水溶液中の場合, Ni/CFS は高い耐食性を示した。
- 2) EPM, SPH の固体電解質を用いたモルタル試験体は, 安定したイオン伝導性による通電機能により, 比較的高い電流密度でも長期間システム電圧を維持している。また, その陽極も, 低い IO 電位を維持している。

参考文献

- 1) NACE Standard TM0294-94 Item No.21225
- 2) 電気化学便覧, P.249,電気化学会,2000