海中電着工法の電着技術に関する実験的研究

その2 非金属体への応用

ELECTRODEPOSITION PROCESS OF MINERALS IN SEA WATER
FOR OCEANIC ENGINEERING

Part 2 Application to nonmetallic materials

清水五郎*

Goro SHIMIZU

Application of electrodeposition techniques was extended over nonmetallic materials. A plastics mesh coated with a silver-copper conductive paint was proven to have an equivalent cathodic performance with that of galvanized iron meshes. A wire mesh embedded mortar was also tested, and the average deposition rate of $0.86 \text{ kg/A}\cdot\text{hr}\cdot\text{m}^2$ was obtained. Electric properties of mortar and the calculation method of necessary voltages were presented. A preliminary experiment of space-filling deposition technique using gravel specimen implied a possibility of submerged prepacked concrete. These results confirm the feasibility and applicability of this technique.

Keywords : electrodeposition process, cathode, conductive paint, plastics mesh, mortar, prepacked concrete
電着工法、陰極、導電塗料、プラスチック網、モルタル、プレパックスドコンクリート

1. はじめに

既報において、電着工法を「海水の電解の過程で陰極に付着生成する電解産物を有用なマトリックス（母材）として高度に利用することを目的とした電気化学的工法」と位置付け、主として鉄金属を対象とした電着工法を報告した⁵⁾。

本来、電着工法は、その原理上、陰極体が金属の場合に限って適用し得る工法であるが、工夫によっては非金属体に対しても応用が可能で、それにより適用範囲をかなり拡大することができる。例えば、プラスチック類に関しては導電塗料の塗布により、金属体と同様に電着被覆を行うことができ、かつ、発錆する恐れがなく、寿命は半永久的となる。モルタルやコンクリートに対しては埋設鉄筋を陰極として通電を行えば、電着物により内部空隙の充填や表面被覆が実現する。また、金属網、鉄筋あるいは導電塗装プラスチック網などを事前に埋設すれば、海中において、砂層などの粒状堆積物を固化することができるほか、電着によるプレパックスドコンクリートの製造も可能となる。

以上の観点から本研究は、非金属体を対象とした電着工法に関して、要素技術としての可能性を検討するために、基礎的実験を実施し、結果の概要をとりまとめて報告するものである。

2. 非金属体への電着実験

2.1 導電塗装下地への電着

2.1.1 実験概要

市販のプラスチック成形品に導電塗料を塗布して陰極体（写真1参照）とし、電着実験により、亜鉛めっきクリンプ金網と比較することを基本とした。試験片の形状寸法を表1に示す。導電塗料は、予備試験により図1の結果が得られたので、金網に近い通電性を有する銀・銅系塗料（2回塗）を採用した。通電は、陽極に二酸化イリジウムを被覆したチタンメッシュ電極（ $1300\text{cm}^2 \times 3$ ）を用い、電極間距離 5 cm として、定電流 0.5, 1, 2 mA/cm^2 の各々を供給した。また、比較のため、1, 2, 4 mA/cm^2 の定電流の各々を30秒間隔の断続電流として通電した。この場合、後者は、電気量的に前者の各々と等価となり、同一条件とみなすことができる。すべての電流は、直流安定化電源装置を用いて供給するものとした。なお、陰極上に形成する電着物は、所定の期間ごとに湿重量（水中より取り出し、

表 1 電着試験条件

基 材	素線径 (mm)	網 目 (mm)	寸 法 (mm)	表面積 (cm^2)	供給電流 (mA/cm^2)
プラスチック網	変断面	32	140×105	127	0.5, 1, 2 (定電流)
金 網	2.5	33	132×99	112	1, 2, 4 (断続)

陽極：二酸化イリジウム被覆チタンメッシュ $1300\text{cm}^2 \times 3$

* 日本大学理工学部建築学科 助教授・博士(工学)

Assoc. Prof. Dept. of Architecture, College of Science & Technology, Nihon University, Dr. Eng.

写真 1 電着形成過程

図 1 電流—電圧曲線

図 2 電気量と電着物湿重量

2 時間程度経過後の表乾質量)を測定し入念な目視観察を行うものとした。以上の実験は、千葉港に隣接する実海域、水深約10mの位置で実施した。

表 2 電着物湿重量 (g/Ah)

通電	電流 (mA/cm ²)	金網 (A)	プラスチック網 (B)	B/A
定電流	0.5	1.07	1.16	1.08
	1	1.17	1.10	0.94
	2	1.46	1.36	0.93
断続 (30sec)	1	1.00	0.80	0.80
	2	1.12	1.12	1.00
	4	1.43	1.40	0.98

2.1.2 結果と検討

本実験において、プラスチック網に導電塗料を塗布した陰極に対して電着物は金網の場合と同様に形成することが確認された。電着実験の結果を図2、表2、写真1に示す。電解物質の析出量は、理論上、電流値が異なっても、同一電気量(電流×時間)に対して、同一の析出量となる。図2によれば、電着量は電気量にほぼ比例して直線的に増大するが、電着効率は設定電流密度の大きいもののほど見掛け上大となる傾向にある。この理由としては、電流密度を大きく設定するほど水素ガスの発生が多くなり、電着体の内部空隙が大となるため、湿重量が増大することなどに起因しているものと判断される。ここで、図2の結果に基づき、単位電気量当たりの平均電着湿重量を求めれば、表2となる。この結果によれば、定電流を供給した場合、プラスチック網に対する電着量は金網の場合にかなり近い状態にあり、また、30秒間隔の断続電流の通電においては、金網とほぼ同等の結果が得られている。なお、定電流を断続電流として供給する目的は、前報⁵⁾にも示したように、電着形成物の内部空隙の増加を抑制することであり、その効果が認められる傾向にある。

以上の結果から、導電塗装下地に対して、電着工法を適用することが可能であることを示したが、この手法の特徴は、鉄を基材としないため、発錆の恐れが全くなく、その寿命は半永久的となることにある。また、種類を問わず、非金属体の任意の表面に比較的容易に適用することができることから、電着物による海中コンクリートの表面被覆やひび割れの補修などに応用することができる。

2.2 モルタル・コンクリートに対する電着

2.2.1 実験概要

コンクリート中の鉄筋を陰極として電着工法を適用すると、電着鉱物によって、それらの空隙が充填されるようになり、表面においても付着形成するようになる。このことを利用して、海中部の既存コンクリートの品質を改善したり、ひび割れなどを補修する新たな方法として、最近、試験施工が行われるようになってきた^{8) 9) 13) 14) 15)}。これらに関連して、基礎データを得るため、モルタルによる基本的な電着・通電実験を試みた。試験片の形状寸法を図3に、埋設金網の仕様とかぶり厚さ及び通電条件などを表3に、モルタルの調合を表4に示す。なお、通電実験において、砂比55%のモルタルに対して、かぶり厚さ4、5cmの供試体を加え、試験の対象とした。モルタル試験片の製作は、JIS R 5201（セメントの物理試験方法）に準じて行い、24時間後に脱型、2日気中乾燥後、電着面を除きエポキシ系塗料により絶縁塗装を施し、海水中で前養生を行った。なお、陰極には、亜鉛めっきクリップ金網を用いたが、端部は絶縁処理を行い、所定のかぶり厚さが得られるように埋設した。通電は、二酸化イリジウム被覆チタン陽極との距離10 cmとして、直流安定化電源装置を用いて、所定の電流を供給するものとした。

図3 電着モルタル試験片の形状

表3 モルタルに対する電着・通電実験の水準

モルタル		かぶり厚さ (cm)			供給電流密度 (mA/cm ²)
水セメント比 (%)	砂比 (%)	58cm ² * (20)	46cm ² * (31)	35cm ² * (42)	
40	50	2	2	2	通電実験のみ
	55	1.2.3	—	—	1.0 1.5 1.8 2.0 2.5
	60	—	2	2	1.0
50	50	2	2	2	1.0
	55	1.2.3	—	—	1.0 1.5 1.8 2.0 2.5
	60	2	2	2	1.0
60	50	2	2	2	通電実験のみ
	55	1.2.3	—	—	1.0 1.5 1.8 2.0 2.5
	60	2	2	2	1.0
70	55	1.2.3	—	—	通電実験のみ
	60	—	2	2	1.0 1.5 1.8 2.0 2.5
	60	2	2	2	1.0

*は埋設金網表面積、同()は網目間隔 (mm)、素線径2.5 mm

表4 モルタルの調合・物性

水セメント比 (%)	砂比 (%)	容 積 (ℓ/m ³)			フロー値	圧縮強度 (Pa) (kgf/cm ²)	吸水率 A(vol%)
		水	セメント	砂			
40	50	274	217	490	186	621	22.3
	55	246	195	540	137	479	20.7
50	50	300	190	490	233	412	23.4
	55	270	170	540	198	327	22.6
	60	240	152	589	158	284	21.9
60	50	322	168	490	300	269	25.5
	55	290	155	540	218	305	24.0
	60	257	136	588	180	312	23.4
70	55	304	138	539	227	283	24.8
	60	271	122	588	167	204	24.1

砂：大井川産（比重 2.65、F.M. 2.41）、F₂₅：φ5×10cmによる水中養生28日圧縮強度
A：φ5×10cm供試体による試験値

2.2.2 結果と検討

(1) 電着物の形成量

通電後の一般的な電着状況は、3日程度で電着物は点状となって表面に現れ、各々を拠点として不均一に成長を続ける。3週間前後で全体を覆うようになり、その後厚みを増すが、金網に対する電流密度が大きいものほど、電着物は軟弱となり、凸凹は顕著となる。また、厚みが過大となると電着物は全面はく離を生ずる傾向にある。

電着物の質量は、実験の性格上、2時間程度水切りを行った後の湿重量として求めた。湿重量の経日変化および通電特性は、図4に示すようである。本実験の結果によれば、水セメント比40～70%の範囲で、水セメント比が大きいものほど、電着量はやや大きくなるが、特に顕著な差異は認められなかった（図4/a-2）。設定電流密度が大きくなると、形成物の経日変化は相対的に大きくなる（b-1）が、これを通電時間（電流×時間）で比較すると、電着物湿重量は、通電量に比例して、同一直線的に増大し、その平均電着量は 0.86 kg/Ah・m² とみなすことができる（b-2）。かぶり厚さの影響に関しては、かぶり厚さの小さいものほど、同一電気量に対する電着総量は大となり（c-2）、電着物の形成は速く、かつ、多く外観に現れるようになり、電着効率に差異を生じやすい。電着面積に対する埋設金網の表面積比が増大すると、電着量を増し（d-1, d-2）、その傾向はかぶり厚さの場合と類似している。

写真2 モルタル面への電着物形成例

(2) 電流特性

電着工法において、電流特性を把握し、所要の電流密度や電圧を決めることは、設計施工上、重要な基本事項となる。表3の実験計画に基づく主要な試験結果を図4(a-3, 4)(b-3, 4)(c-3, 4)(d-3, 4)に示したが、(a-3)の結果によれば、電流－電圧曲線（D-E曲線）はモルタルの内部空隙を反映して、W/C（水セメント比）が大きくなるほど、通電性が顕著に良好になることを示している。また同様に、(a-4)では、かぶり厚さが小となるほど通電性がよいことを示し、かつ、(c-4)では、同一かぶり厚さにおいては、W/Cと通電性γ（D-E曲線の傾き）とはいずれも極めて良好な直線の関係にあることを示している。一方、モルタル中の砂量が増大すると、電気抵抗が直線的に増大して通電性が悪くなり（b-4）、また、電着表面積に対する埋設金網の表面積が減少すると、通電性が低下することを示している（d-4）。以上のことから、海中におけるモルタル・コンクリートの通電性は、(i) 水セメント比や骨材量などによる内部組織、(ii) かぶり厚さ、(iii) 電着面積に対する埋設金網または鉄筋の表面積比、(iv) 水温などの影響を受けて変動する。

(3) 所要電圧

電着工法の適用に際しては、電着体に所定の電流密度を確立する

図4 実海域における通電・電着の試験値(例)

ための所要電圧を予測することが不可欠となる。先に示したように、モルタルコンクリートの通電性は、主として、内部組織、電極条件、環境条件などに支配されるので、これらの要因を考慮して算定法の検討を行う必要がある。まず、内部組織が通電性に及ぼす影響に関しては、試験値が比較的容易に得られ、かつ、相関性が期待できることから、モルタルの吸水率に着目して検討を進めるものとした。モルタルの吸水率は、表4中に示したが、これらの値と電流密度－電圧に関するすべての基礎データ（D-E 曲線）に基づき、吸水率（A）と所要電圧（ E_0 ）との関係を、電流密度階ごとにプロットすれば、図5を得る。これらは、二次曲線としてかなり相関性が高く、 $E_0 = aA^2 + bA + c$ とすれば、a、b、cの係数を表5のように示すことができる。すなわち、所要の電圧（ E_0 ）は、モルタルの吸水率（A）を指標とする二次曲線によって算定することができる。なお、この

図5 試験体の吸水率と所要電圧

表5 $E_0 = aA^2 + bA + c$ の係数

A	a	b	c
0.5	106.91	-7.696	0.1485
1.0	209.98	-15.621	0.3045
1.5	354.31	-26.946	0.5305
2.0	419.05	-31.465	0.6122
2.5	518.31	-38.922	0.7557

E_0 は、かぶり厚さ1 cm、陽極面積に対する埋設金網の表面積比1.0、海水温度10℃を前提条件としている。

次に、電着条件が異なる場合、今回得られた実験データから、かぶり厚さに関しては図6(a)、両電極面積比に関しては図6(b)、海水温度に関しては図6(c)の関係が各々認められるので、先の E_0 （基準電圧）に対して、(1)式により補正を行うことができる。

$$E = K_1 \times K_2 \times K_3 \times E_0 \\ = K_1 \times K_2 \times K_3 (aA^2 + bA + c) \dots (1)$$

ここに、E：設計用電圧の推定値、A：吸水率、 K_1 、 K_2 、 K_3 ：電圧補正係数で、図6(a)～(c)から求める値
次に、コンクリートに関しては、極めて限られた実験例ではあるが、図7から、W/C 50%におけるモルタルの電流密度に対するコンクリ

図6 電着条件と電圧補正係数 図7 モルタルとコンクリートの電流－電圧曲線

ートの電流密度の比 K_4 を求めれば、 $K_4 = 0.28$ となり、コンクリートにおいては、約4倍の負荷電圧を要することが推測される。

2.3 多孔質素材への電着

(1) 電着プレバックドコンクリート

容器に先詰めした粗骨材の間隙をセメントモルタルを注入して成形するコンクリートをプレバックドコンクリートと称し、水中コンクリートなどの工法として採用されている。このことを想定して、電着鋳物を結合材として電着プレバックドコンクリートの形成が可能かどうかを検証するため、簡易な予備実験を試みた。実験では、水平に保った亜鉛めっきクリップ金網（φ2mm、間隔20mm、250×250mm）上に、粗骨材を約5cmの厚さに敷き並べ、定電流1mA/cm²を約2箇月間供給した。電着物はまず全網上に析出し、骨材間隙の小さい部分を満たしながら、次第に全間隔を充填する様子が、目視により確認された。写真3に形成体の外観を示す。電着体の硬度は、衝撃に十分耐え得る程度には至らなかったが、自立する硬度の形成

写真3 電着によるプレバックドコンクリート形成体

体が得られた。強度が要求される場合などでは、電流密度を小さく設定するなどの対応によって、改善の余地は十分に残されている。この概念に基づく用途には、海底地盤の改良法として、漂砂防止や藻場の造成、あるいは簡易な海中構造物の構築などに適用することが考えられる。なお、予備実験で採用したクリンプ金網に替えて、2.1項で述べた導電塗料下地を陰極とする電着充填法も組合せの一つとして適用することが予想される。

(2) 海綿体への電着充填

比較的大きな間隙を合理的に電着充填することを目的とし、その前段として、海綿状の微細な空隙を電着物で満たすことができるかどうかの検討を行った。実験では、ウレタンフォーム(130×160×40mm)の横断面中央部に亜鉛めっきクリンプ金網をはさみ、定電流1mA/cm²を供給して経過を観察した。通電後5日程度で電着物は点状となって表面に現れ、20日前後で陽極に対向した全表面をほぼ覆うようになった。目視による内部の観察結果では、電着物はやや軟弱で金網を中心として海綿体を押し上げるように成長し、表層に多く、中間層の充填は、不均一で比較的少ないことが確認された。この結果から、中間層の電着充填性に関して課題を残したが、埋設する陰極体の形状を考慮するなどにより、対応は可能と思われる。

写真 4 ウレタンフォームの電着充填

3. まとめ

鉄金属を陰極とする通常の電着工法に対して、非金属体を対象とした電着工法の適用について、実海域実験結果に基づく検討を行ったが、現状においては次のように結果を要約することができる。

- 1) 導電塗料の塗布面に対する電着工法の適用例として、プラスチック網を基材とする電着を試みた結果、金属金網の場合と同等な成果が得られ、発錆の恐れがない電着体の形成が可能であることを見いだした。
- 2) モルタルに対する電着に関して、電着物湿重量の平均は、0.86 kg/Ah・m²であることを示し、海中におけるモルタルの電気特性ならびに所要の電流密度を得るための負荷電圧の算定法を提案した。
- 3) 電着充填法の適用例として、予備実験的ではあるが、プレバッキングコンクリート形成の可能性を明らかにした。

謝 辞

本研究の実施に際して有益な助言をいただきました本学科教授佐久田昌昭博士、故黒木敏郎博士に心より感謝の意を表します。ま

た、種々の情報を提供いただき、かつ、化学分析などにご協力をいただいた三菱マテリアル(株) 飛内圭之博士に厚くお礼を申し上げます。実験の実施に際して便宜を図っていただいた東京水産大学館山実習所、(株)クボタ(船橋)、三菱マテリアル S.S.(千葉)、(株)KM 中央研究所(岩手)の関係各位に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Wolf H. Hilbertz.: Electrodeposition of Minerals in Sea Water: Experiments and Applications, IEEE JOURNAL OF OCEANIC ENGINEERING, Vol.4, No.3, 1979. 7
- 2) 清水五郎, 卯花聡和: 海中電着構造物の電着技術に関する実験的研究, 日本造船学会・海洋工学シンポジウム, 1989. 7
- 3) 清水五郎, 卯花聡和: 海中電着構造物の電着技術に関する実験的研究(その1),(その2), 日本建築学会大会梗概集, 1989. 10
- 4) 清水五郎: 海洋コンクリートの電着被覆に関する実験的研究, 日本建築学会大会梗概集, 1992. 8
- 5) 清水五郎: 海中電着工法の電着技術に関する実験的研究, その1, 鉄金属体への電着, 日本建築学会構造系論文報告集, 1997. 3
- 6) 熊田誠, 宮崎芳明, 佐々木春敏: 海洋構造物へのコーラル・プロセスの応用—電着工法による鋼管杭の防食—, 日本鉄鋼協会第112回講演大会講演概要集, 鉄と鋼, Vol.72, 1986
- 7) 横田優, 藤枝正夫, 熊田誠, 宮崎芳明, 佐々木春敏: 実海域における鋼管杭への電着防食法の適用, 第33回 腐食防食討論会予稿集(那覇) 腐食防食協会, 1986. 10
- 8) 横田優, 浮田和明, 熊田誠: 電着技術を利用した鉄筋コンクリート構造物の防食及び補修について, 土木学会 第42回 年次学術講演会, 1987. 9
- 9) 重松俊一, 横田優, 熊田誠, 三浦健蔵, 佐々木春敏: 電着技術を利用した鉄筋コンクリート構造物の防食と補修, 第34回 腐食防食討論会予稿集(大阪) 腐食防食協会, 1987. 10
- 10) 久宝啓作, 佐々木春敏: 電着式藻礁の洗掘防止工について, 第8回海洋工学シンポジウム 日本造船学会・海洋工学シンポジウム, 1988. 1
- 11) Makoto Kumada, Harutoshi Sasaki, Masaru Yokota, Kazuaki Ukita: Corrosion Protection and Repair of Marine Concretes Structures by Electrodeposition Method, INTERNATIONAL CONFERENCE ON EVALUATION OF MATERIALS PERFORMANCE IN SEVERE ENVIRONMENTS, EVALMAT 89(神戸), 1989. 11
- 12) 熊田誠, 久保淳, 宮崎芳明, 佐々木春敏, 阿部正美: 波浪海域における鋼管杭の電着防食, 第37回 腐食防食討論会予稿集 腐食防食協会, 1990. 8
- 13) 熊田誠, 宮崎芳明, 佐々木春敏, 横田優, 多田東臣, 浮田和明, 副手勤, 阿部正美: 電着利用による鉄筋コンクリート構造物の腐食・補修技術, 日本材料学会腐食防食部門委員会 第160回例会, 1991. 1
- 14) 熊田誠, 宮崎芳明, 佐々木春敏, 横田優, 多田東臣, 浮田和明, 副手勤, 阿部正美: 電着利用による鉄筋コンクリート構造物の防食・補修技術, 三井造船技報第143号, 1991. 6
- 15) 横田優, 佐々木春敏, 副手勤: 電着工法による港湾コンクリート構造物の補修と防食について, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.14, No.1, 1992
- 16) 熊田誠, 佐々木春敏, 横田優, 副手勤: 電着利用による鉄筋コンクリート構造物の防食・補修技術, 港湾技術研究所, 資源・素材秋季大会予稿集, 1992
- 17) 武山正人, 横田優, 井上芳樹: 電着工法を利用した海洋コンクリート構造の補修と防食について, 電力土木技術協会, No.246, 1993 (1996年12月10日原稿受理, 1997年4月24日採用決定)