海水電解による海洋生物付着防止システムの CAD に関する研究

(その1 電場解析方法の開発)

正員 黄 一* 正員 宇佐美 正 博**
正員 岩 田 光 正*** 正員 植 田 健 二**

A study on CAD of Antifouling System by Sea Water Electrolysis
(Report 1 Development of the Analysis Method for the Potential Field)

by Y. Huang, *Member*, M. Usami, *Member*
M. Iwata, *Member*, K. Ueda, *Member*

Summary

The antifouling system for ocean structures by sea water electrolysis has been developed. In this system, the ClO^- ions effective for antifouling is generated by the sea water electrolysis reaction taking place by electric current supplied from the electro-conductive coatings on the surface of the structure. In order to design the antifouling system, therefore, the current density on the surface of electro-conductive coatings should be able to estimated.

In this paper, a numerical method by FEM is developed for the analysis of the potential field including electro-conductive coatings, sea water and the electric double layer formed on the coatings-water interface. The electric behavior of the electric double layer is included in the polarization characteristics. In order to treat the unknown potential distribution on both sides of the electric double layer, plate elements with double nodal points are employed for the discretization of the coatings-water interface.

The validity and usefulness of the proposed method are confirmed by comparing with experimental results and by the numerical simulations of some antifouling models.

1. 緒 言

海水中の鋼構造物や船体の表面には、微生物・藻・貝などの海洋生物が付着するので、構造物では異常局部腐食の発生、船舶では航走抵抗の増大が大きな問題となる。その対策として、トリブチル錫 (TBT) 化合物共重合体の塗装が効果を発揮したが、これは環境汚染をもたらすため、1990年に自主規制された。そこで、海水の電気分解反応を利用した無公害防汚システムを開発した¹⁾。

本防汚システムは、船体外板や構造物の表面に絶縁塗膜

を施工し、その上に導電塗料を塗装して、これに電流を通し、その表面に次亜塩素酸イオン (ClO^-) を十分含む薄い層をつくって生物付着を防止するものである。有効な防汚状態を保持するためには、船体や構造物の表面全体にわたって防汚に必要な最低限度以上の電流密度を確保する必要がある。一方、電流密度が高くなると導電塗膜の劣化が早まるので、導電塗膜の寿命の観点から、電流密度の上限値を設定せざるを得ない。従って、電流密度の上下限の範囲内で導電塗膜表面の電流密度分布を可能な限り均一化し、かつ経済的な塗膜仕様で施工する必要がある。

しかしながら、導電塗膜の比抵抗は金属のその $10^3 \sim 10^4$ 倍であるため、防汚可能な範囲に限られるので、金属箔電極を併用して電流密度の均一化を計っている。そこで、金属箔の配置、導電塗膜厚さなどの防汚システムの構成と電流密度分布の関係を明確にした上で、塗装面積が数万 m^2 にも及ぶ大型の船体や構造物に対しても最適な防汚システムの構成が提案できる設計技術の開発が強く期待されてい

* 広島大学工学部

** 三菱重工業(株)技術本部長崎研究所

*** 広島大学大学院国際協力研究科

る。

そこで本論文では、この防汚システムの評価と最適設計に資する目的で、数値解析によって塗膜表面の電流密度分布を定量的に把握する手法を確立した。さらに、本防汚システムを施工した試験タンクの電位分布をこの解析手法で計算し、その結果を実測値と比較して、解析法の妥当性を確認するとともに、金属箔の配置および通電端子位置を変えたモデルの計算例によって防汚システムの構成が塗膜表面の電流密度分布に及ぼす影響の一端を調べた。

2. 防汚原理とシステムの構成

この防汚システムの原理を船体の例で Fig. 1 に示す。左舷と右舷に導電塗膜を塗り分け、各導電塗膜を陽極、陰極としてその間に電流を流すと、陽極表面に発生する次亜塩酸イオン ClO^- により海洋生物の付着が防止でき、一定時間毎にその極性を変えることで船体全面の防汚を図っている。

本システムに用いられる導電塗膜に必要な性能は高導電性と電解耐久性である。両性能を兼ね備えた導電塗料は開発されていないので、導電塗膜層は下層に高導電性、上層に耐電解性の膜を塗装した2層構造としている。また、電流密度分布の均一化には導電塗膜だけでは導電性能が十分でないで、下層の高導電性塗膜の下地に帯状金属箔を貼

Fig. 1 Principle of present antifouling system using electro-conductive film

Fig. 2 Size of antifouling testing tank

り付けている。従って、電流の経路は、直流電源→通電端→金属箔→高導電性導電塗膜→耐電解性導電塗膜となり、その表面上で ClO^- を発生し、海水を介して対極に流れる。

3. 実験

上述の防汚システムにおいて、その構成と塗膜電極表面の電流密度分布との関係を検討し、電流密度が防汚効果に及ぼす影響を定量的に把握する目的で、Fig. 2 に示す長さ 10.8 m、幅 5 m、深さ 3 m のコンクリート製水槽内で、防汚実験を行った。

水槽の長手方向の片側内壁面に、中央の幅 5 cm の部分を残し、幅 5 m、深さ 2.7 m の 2 面に分けて導電塗膜を施工した。Fig. 3 に示すように、タンク内面に厚さ 250 μm の絶縁塗膜を施工した後、導電塗膜への通電を均一化する目的で海水に浸漬しない部分に銅 (Cu) 箔を、海水に浸かる部分には銅よりも耐食性の良いチタン (Ti) 箔を貼り付けて、その上に厚さ 350 μm の高導電性導電塗膜を塗装し、最後に厚さ 350 μm の耐電解性導電塗膜を施工した。各金属箔の厚さは 50 μm 、幅は 5 cm である。

防汚性能を評価するには、アノード電極表面の電流密度分布を知る必要があるが、これを直接測定することはできないので、電位分布を計測し、分極特性によって換算する。導電塗膜の抵抗は金属に比べて十分大きいので、塗膜内の電流経路に応じて生じる電圧降下が無視できない。そこで、海水の上流側電極の Fig. 4 に示す電位の測定点には、外径

Fig. 3 The structure of conductive film

Fig. 4 Potential measurement positions

1 mm のビニル被覆導線の先端に 5 mmφ の銅箔をハンダ付けし、これを電位計測端子として絶縁塗膜上に貼り付けた後、高導電性導電塗膜、さらに耐電解性導電塗膜を塗り重ねて、耐電解性導電塗膜-海水界面における分極電位のみを計測するようにした。この場合、測定された電位には、導電塗膜の厚さ方向における電圧降下が含まれることになるが、膜厚は極く薄いので、その電圧降下は 0.1 mV 以下で、無視できる。

この水槽に自然海水を流し続けて、平均電流密度が 0.01 mA/cm² となる様 1.25 A の電流を金属箔に供給し、海水塩化銀 (AgCl) 電極を照合電極として Fig. 4 に示す各測定点の電位を計測した。通電開始から 4 日後のアノード面における測定結果を Table 1 に示す。

数値解析に必要な耐電解導電塗膜の外部分極特性を海水の中で測定した。その結果を Fig. 5 に示す。なおこの分極特性は計測された電位から電流密度を換算する際にも用いられる。電流が通過した各導電塗膜、金属箔および海水の比抵抗の実測値を Table 2 に示す。

Table 1 The measured potential on anodic surface (V)

Ch0 1.367	Ch4 1.353	Ch8 1.357	Ch12 1.363	Ch16 1.374	Ch20 1.411
Ch1 1.356	Ch5 1.324	Ch9 1.318	Ch13 1.320	Ch17 1.331	Ch21 1.361
Ch2 1.343	Ch6 1.298	Ch10 1.282	Ch14 1.285	Ch18 1.297	Ch22 1.321
Ch3 1.340	Ch7 1.286	Ch11 1.268	Ch15 1.270	Ch19 1.282	Ch23 1.301

Fig. 5 Polarization characteristics

Table 2 The specific resistance of conductive materials used ($\Omega \cdot \text{cm}$)

Materials	Sea water	Ti foil	Cu foil	Coatings film
Specific resistance	25.0	0.00005	0.0000015	0.01

4. 数値解析

電気防食下の鋼構造物の周りに形成される電場の数値解析では、いかに複雑な構造物であっても金属の電気抵抗を無視して、その内部の電位は均一と仮定できるので、解析対象は電解液だけで構成される一様な電場である。しかしながら、海水の電気分解反応を利用した導電塗膜による防汚システムでは、比抵抗の大きな導電塗膜内で電位が一様にならないため、この導電塗膜層も解析対象となる。また導電塗膜下に貼った 2 種類の金属も比抵抗は小さいが、箔であるため抵抗は小さくないので解析の対象に加える必要がある。これらの導体と海水電場、さらに電位分布が不均一な導電塗膜と海水の界面に生じる電気 2 重層を全て含めた解析を行う必要がある。

従って本防汚システムの数値解析には、このような多数の電場を容易に取り扱える有限要素法 (FEM) を採用し、電気 2 重層の挙動を分極特性に含めた電場解析を行うこととした。

4.1 電場の定式化

本防汚システムは、上述のように海水のほかに比抵抗の異なる多種類の導電体で構成されている。このような防汚システムの電場は比抵抗が不均一でかつ領域で源点も吸点もないポテンシャル場となるので、各導電体および海水の比抵抗を $\rho(x, y, z)$ とすると、電場の物理表現が次式で表される²⁾。

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{\rho} \nabla \phi \right) = 0 \quad (1)$$

ここで、 ϕ は電場領域における電位である。ベクトル演算子 ∇ は、

$$\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}$$

と定義される。ここに $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ はそれぞれ x, y, z 軸方向に向いた単位ベクトルである。

固体電極が電解液中に置かれると、カソードまたはアノード反応に使われていない余分の正の電荷 (イオン) および余分の負の電荷 (イオンあるいは電子) が塗膜電極-電解液界面の両側に連続的に分布することになり、界面電気 2 重層が生じる。この層を構成する正の電荷層と負の電荷層間の電位差が分極電位であり、それと電流密度の関係が外部分極特性である。

通常の外部分極曲線における縦軸の電位は、AgCl, HgCl₂ などの照合電極に短絡された面で測定されるため、照合電極基準の電位で表示されるが、この縦軸の電位を界面電気 2 重層の固体電極側の電位 ϕ_r と電解液側の電位 ϕ との差 ($\phi_r - \phi$) すなわち分極電位とみなすこともできる³⁾。そこで、Fig. 5 に示すように非線形の外部分極特性を部分的に直線で近似し⁴⁾、その直線を次式で与えることとする。

$$q = (\phi_f - \phi - \phi_c) / R_p \quad (2)$$

ここに q は電流密度, ϕ_c は照合電極基準で与えられる $q=0$ のときの界面電気2重層の電位差, R_p は分極抵抗である。なお, この ϕ_c と分極電位 $(\phi_f - \phi)$ は分極特性の測定に用いた照合電極を基準とする電位である。

電気防食下の電場にある金属電極では, 電極内部における電圧降下を無視できるので, その界面電気2重層における電極側の電位分布 ϕ_f は一様で, 照合電極電位に等しい ($\phi_f=0$)。従って, 電気防食電場の解析では, 照合電極の電位を基準とした分極特性を用いることができる^{5), 6), 7)}。

しかしながら, 導電塗膜の比抵抗は金属の数千倍である上に, その膜厚が薄いので, 導電塗膜においては通電端から電流の経路に沿って無視できない大きさの電圧降下が現れる。従って, 導電塗膜-海水界面における電気2重層の塗膜側の電位 ϕ_f を含んだ(2)式に分極特性を計算に用いる。

(1)式および(2)式の電位 ϕ および ϕ_f の基準点を定義するために, 次式の基本境界条件が必要となる。

$$\phi = \phi_0 \quad (3)$$

また, 本防汚システムでは, 電流が直流電源から金属箔端の断面に電流密度 q_0 で供給されているものとして, 電場の自然境界条件を次式で与える。

$$q \equiv -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \phi}{\partial n} = q_0 \quad (4)$$

ここに, n は電場境界上での外向き単位法線である。

金属箔領域, 導電塗膜領域および海水領域を含む電場の支配方程式である(1)式, 導電塗膜-海水間の界面電気2重層における分極特性を表わす(2)式および境界条件の(3), (4)式と等価な汎関数 χ は次のようになる。

$$\chi = \int_V \left\{ \frac{1}{2\rho} \nabla \phi \cdot \nabla \phi \right\} dV - \int_S q \phi dS + \int_{S_{ef}} \frac{1}{2R_p} (\phi_f - \phi - \phi_c)^2 dS \quad (5)$$

ここに, V は電場領域, S は境界, S_{ef} は導電塗膜-海水界面であり, この界面の塗膜側と海水側の電位がそれぞれ ϕ_f および ϕ で, いずれも未知量である。

電場すなわち(5)式の体積分領域 V を6節点三角柱アイソパラメトリック要素で分割すると, 境界の面積積分

領域 S および S_{ef} は三角形線形または四角形双線形の平面要素で分割される。また界面電気2重層 S_{ef} は極く薄いので, その厚みを無視して, その表裏面に2重節点を設けている。このような要素分割で離散化したときの要素ごとの汎関数 $\chi^{(i)}$ を求め, さらに節点電位 $\{\Phi^{(i)}\}$ についてその汎関数の停留値をとると, 次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \chi^{(i)}}{\partial \{\Phi^{(i)}\}} = & (v)[K^{(i)}]_{(v)} \cdot \{\Phi^{(i)}\}_{(v)} + (f)[K^{(i)}]_{(f)} \\ & \cdot \{\Phi^{(i)}\}_{(f)} + (e)[K^{(i)}]_{(e)} \cdot \{\Phi^{(i)}\}_{(e)} \\ & - (f)[K^{(i)}]_{(e)} \cdot \{\Phi^{(i)}\}_{(e)} \\ & - (e)[K^{(i)}]_{(f)} \cdot \{\Phi^{(i)}\}_{(f)} \\ & - (f)[F^{(i)}] \cdot \{\Phi_e^{(i)}\}_{(f)} \\ & + (e)[F^{(i)}] \cdot \{\Phi_e^{(i)}\}_{(e)} - q_0^{(i)}[F^{(i)}] = 0 \quad (6) \end{aligned}$$

ここで, (i) は要素番号, マトリクスおよびベクトルに付した下付き添字 (v) , (f) および (e) は体積領域, 界面 S_{ef} の塗膜側の面および海水側の面をそれぞれ意味する。すなわち $(v)[K^{(i)}]_{(v)}$ は三角柱要素のマトリクス, $(f)[K^{(i)}]_{(f)}$ および $(f)[F^{(i)}]$ は界面 S_{ef} の塗膜側における平面要素のマトリクス, $(e)[K^{(i)}]_{(e)}$ および $(e)[F^{(i)}]$ は S_{ef} の海水側における平面要素のマトリクス, $(f)[K^{(i)}]_{(e)}$ および $(e)[K^{(i)}]_{(f)}$ は界面電気2重層 S_{ef} を表わす2重節点を設けた平面要素すなわち高さを0とした三角柱または直方体要素のマトリクスである。

さらに, 左下付き添字が示す領域の節点番号を全体マトリクス $[K]$ の行番号, 右下付き添字が示す領域の節点番号を $[K]$ の列番号として, 各要素マトリクスを全体マトリクスに組み込むと, 次の有限要素法の構成方程式が得られる。

$$[K]\{\Phi\} = \{I\} \quad (7)$$

4.2 解析例

本解析法の妥当性を確かめるために, 実験に用いた Fig. 2 の試験タンクについて(7)式により電位分布を解析した。

Fig. 3 に示す仕様の導電塗膜では, 電流を Fig. 6(a) に示すように流すことになるが, 膜面内における電流方向でみると同図(b)に示すように耐電解性導電塗膜層の電気抵抗 ρ_2 が高導電性導電塗膜層のそれ ρ_1 の約1000倍となるため, 耐電解性塗膜層の電流 I_2 が高導電性塗膜層の電流 I_1

Fig. 6 Current in electro-conductive film layer

に比べて十分小さい。また膜厚方向の電流を考えると、耐電解性塗膜の厚さは極く薄く(350 μm)、電気抵抗が微小であるため、そこでの電圧降下は小さい。

さらにこの電圧降下は界面の外部分極曲線に含まれていることも考え合わせて、Fig. 2 および Fig. 3 に示した試験タンクの解析では耐電解性導電塗膜領域を省略し、Fig. 7 に示すモデルで解析を行った。また解析にはチタン箔(Ti)と銅箔(Cu)を短絡し、チタン箔に電流を供給するものとした。

耐電解性導電塗膜-海水界面における外部分極特性は、非線形であるが、(7)式の一次連立方程式には不向きであるので、Fig. 5 に示すように12本の直線で近似している⁷⁾。各直線の式を Table 3 に示す。各導電体の比抵抗は Table 2 に示した値を用いた。供給される電流は、第3節の実験と同じ1.25 Aとしたが、本計算ではこれをチタン箔の断面積で除して、 $q_0=50000 \text{ mA/cm}^2$ をチタン箔断面に与えた。

Fig. 7 The Calculating model of antifouling testing tank

Table 3 Aproximated linen: $q=(\phi_f-\phi-\phi_c)/R_p$, of polarization characteristics of coating film in sea water shown in Fig. 5 (Current density q : mA/cm², Potential ϕ : mV)

Line number	ϕ_c mV	R_p $\Omega \cdot \text{cm}^2$	The applicable interval of $(\phi_f - \phi)$ mV
1	1340.0	1000.0	(1360.0, -)
2	1240.0	6000.0	(1300.0, 1360.0]
3	1180.0	12000.0	(1240.0, 1300.0]
4	935.6	60870.0	(1100.0, 1240.0]
5	644.4	168750.0	(600.0, 1100.0]
6	200.0	1090513.0	(200.0, 600.0]
7	200.0	227272.0	(-170.0, 200.0]
8	122.6	139344.0	(-560.0, -170.0]
9	-240.0	40000.0	(-640.0, -560.0]
10	10.0	65000.0	(-830.0, -640.0]
11	115.0	67500.0	(-1100.0, -830.0]
12	2165.5	172413.0	(-, -1100.0]

Fig. 7の解析モデルにおいて、上流側の導電膜電極面をアノードおよびカソードとして計算した各測定点の分極電位を実測値と比較して Fig. 8 および Fig. 9 にそれぞれ示す。これらの図によると電位の計算結果は実測値とほぼ一致しており、本計算法の妥当性が確かめられた。

またアノードおよびカソードの電位の計算値を分布図で示すとそれぞれ Fig. 10 および Fig. 11 の(a)のようになる。各図の(b)は Fig. 5 の外部分極曲線を用いて、電位の計算値から換算した電流密度分布を示している。銅箔に近い対極寄りでは若干電流密度が高くなるが、塗装面の大部分は0.008~0.012 mA/cm²の範囲にありほぼ一様とみなされ、本試験タンクにおける防汚システムの妥当性がうかがえる。また電流密度の最低値は、 $x=150 \text{ cm}$, $y=50 \text{ cm}$ に表れており、0.0054 mA/cm²である。

Fig. 2 に示した試験タンクで、Fig. 12 に示すように長手方向の両側面に通電用銅箔を埋め込み導電膜塗装を施工したモデルにおいて、通電端を変えたときの電流密度を本法により計算し、それがより均一となる通電端子の位置を検討した。その計算結果を Fig. 13 に示す。同図の(a)は通電端子を Fig. 12 の A, C 点, (b)は A, D 点とした場合で、(c)は通電端子を増やして銅箔の両端に分けて通電した場合である。平均電流密度 q_m を 0.01 mA/cm² となる様に電流を供給しているので、この値からのずれ量を次式の σ_i で定義して、電流密度の均一性を表すこととした。この値を図中に示す。

$$\sigma_i = \int_{S_{\text{Anode}}} (q - q_m)^2 dS \quad (8)$$

また同図中には、通電端子間の電圧 V_p の計算値も示してある。

Fig. 13 によると、電流密度分布は通電端子が片寄った(a)の場合に均一性が最も低く、通電端子を増やした(c)で最も均一性が高い。また、端子間の電圧 V_p も(c)の場合が最も小さく、供給電流はいずれの場合も等しいので、消費電力は(c)が最も低い。電流密度の分布が均一に近づくほど、消費電力が少なくなることがわかる。

さらに、耐食性の高いチタン箔を Fig. 14 のように海水に浸漬する位置に配して、通電端子を上述のシミュレーションと同様に変更したときのアノード側の電流密度分布を計算した。その結果を Fig. 15 に示す。同図によると通電端子の位置が電流密度分布の均一性 σ_i および端子間電圧 V_p に及ぼす影響は、Fig. 13 に示した銅箔の場合と同様な傾向を示しているが、その傾向は一層顕著に現れている。これはチタン箔の通電面積が銅箔のそれより小さいことと、前者の比抵抗が後者に比べて大きいことによるものと考えられる。また、このときの端子電圧は最も小さい(c)の場合でも3.07 Vで、上述の銅箔を用いたモデルのそれに比べて高くなっており、消費電力の増加が見込まれる。

以上の結果は、直感的にも予測できることであるが、こ

Fig. 8 Comparison between calculated and measured potential values on anodic surface

Fig. 9 Comparison between calculated and measured potential values on cathodic surface

Fig. 10 The calculated potential and current density distributions on anodic surface

Fig. 11 The calculated potential and current density distributions on cathodic surface

のシミュレーションによって通電端子の位置の良否が定量的に把握できる。従って、本計算法は防汚システムの構成を設計する際の有効な手段となり得ると考えられる。

5. 結 言

海水の電解反応による次亜塩素酸イオンを利用した導電塗膜による無公害防汚システムの性能評価と最適設計に資

Fig. 12 The calculating model with copper foil

Fig. 13 Influence of turn-on conditions on current density distribution on anodic surface

する目的で、導電膜表面の電流密度を評価できる数値計算法を提案し、この防汚システムを施工した試験タンクの計算値と実測値を比較した。さらに金属箔電極の配置および通電端子位置が電流密度分布に及ぼす影響をシミュレーション計算によって調べ、本計算法の有効性を示した。得ら

Fig. 14 The calculating model with titanium foil

Fig. 15 Influence of turn-on conditions on current density distribution on anodic surface

れた成果を要約すると次のようになる。

(1) 導電塗膜の抵抗は金属箔のそれより大きく、塗装内面の電位分布は様にならないため、塗装-海水界面の電気2重層における分極電位を有限要素法の構成方程式に組込むことにより、界面における電位分布および電流密度分布の計算を可能にした。

(2) この計算法で求めたアノード及びカソード電極面の電位分布が、実測値とほぼ一致したことから、本計算法の妥当性が確かめられた。

(3) 通電用金属箔の配置および通電端子の位置が電流密度分布に及ぼす影響が本計算法を用いたシミュレーションによって定量的に把握できることを例示し、本計算法が防汚システムの構成の最適設計手段となり得ることを示した。

参考文献

- 1) 宇佐美正博, 植田健二, 友重清美: 導電塗膜による無公害海洋生物付着防汚システム, 日本造船学会誌, 第767号, (1993), pp. 302-305.
- 2) Larry J. Segerlind (川井忠彦監訳): 応用有限要素法, 丸善, 1978, p. 68.
- 3) John O'M. Bockris and Amulya K. N. Reddy: MODERN ELECTROCHEMISTRY, 1977.
- 4) 永井欣一, 岩田光正: 電気防食下における電位分布の数値解析, 日本造船学会論文集, 第158号, (1985), pp. 587-595.
- 5) M. Iwata, Y. Huang, Y. Fujimoto: BEM Analysis of Potential Distribution in Harbor Structures under Cathodic Protection, Proc. of 3rd ISOPE Conf., Vol. I, (1993), pp. 327-333.
- 6) Y. Huang, M. Iwata, Z. L. Jin: Numerical Analysis of Electropotential Distribution on Surface of Marine Structure under Cathodic Protection, J. of Soc. of Naval Archi. of Japan, Vol. 168, (1990), pp. 593-600.
- 7) M. Iwata, Y. Huang, K. Nagai: BEM Analysis of the Potential Distribution on a Tubular Structure under Cathodic Protection, J. of Soc. of Naval Archi. of Japan, Vol. 174, (1994), pp. 777-786.