

ウッドセラミックスを用いた接地電極の腐食評価 Estimation of Corrosion on Grounding Electrode Made of Woodceramics

川田 吉弘 松永 紗織 清水 洋隆 (職業能力開発総合大学校)

Yoshihiro Kawada, Saori Matsunaga and Hirotaka Shimizu (Polytechnic University)

Grounding is necessary for almost all electrical equipment and appliance. The grounding electrode is installed under the ground, therefore which is in the soil for a long time period. The grounding electrode can be damaged by corrosion. There are two kinds of corrosion, i.e., wet corrosion and dry corrosion. The wet corrosion is a primary phenomenon occurring in the soil. An application of woodceramics, which is a carbon material made from woody material, is focused on tolerance to corrosion. Copper and woodceramics electrodes are set in sodium chloride solution or artificial sea water, and then the corrosion potential and current are measured. As a result, the corrosion current was detected at copper electrode. However, with woodceramics electrode, the current with electrolysis for sodium chloride solution was detected, corrosion current was not detected. Hence, it is indicated that woodceramics has resistant to corrosion for sea water as compared with copper.

キーワード：腐食, 電気化学, 塩化ナトリウム水溶液, 海水, ウッドセラミックス

1. はじめに

接地は、受配電設備における保安用のものだけでなく、情報機器など基準電位を決め、動作を安定させるためにも重要である。接地に用いられる接地電極は、その名の通り地面に接する電極である。地中に埋設して使用することから腐食が発生する¹⁾。地中において電極そのものが消滅してしまうほどに腐食が進行した事例もある²⁾。再生可能エネルギーとして着目されている地熱発電設備は硫黄分が多い土壤に建設されることが多く、接地電極の腐食が生じやすい環境である。また、海洋発電設備は塩分の多い土壤もしくは海水に接触する環境に設置される。そのため、接地電極の腐食に対する配慮が必要である。海水に対する電気設備の腐食・防食に関する技術は研究されているが³⁾、腐食に耐える材料を使用することに留まっているのが現状である。接地電極は、一度大地に施工すると、少なくとも30～50年間は上記のような要の役割を持つ黒衣として、大地の中で耐えなければならない⁴⁾。腐食しない接地電極の開発は必須とも言える。

腐食を分類すると湿食と乾食に分かれるが、接地電極は土壤内部に設置されるため湿食が主である。湿食には生物腐食および電気化学的腐食がある。さらに電気化学的腐食としては、電食と自然腐食が挙げられる⁵⁻⁶⁾。生物腐食については、バクテリアなどが出す酸やアルカリの物質が材料に影響を与え侵食されることから、化学的な反応で進むことが考えられ、電気化学的に強い材質ならば影響は受けにくい⁷⁾。電食および自然腐食はいずれも金属のイオン化反応により生じる腐食である。電食は土壤等を介して、電極と外部との間で電流が流れることによりイオン化反応が加速される現象である。

接地電極の一般的な材質は銅である⁸⁾。銅電極に亜鉛やすずめっきによる表面処理したもの、ステンレスによる被覆したもの、もしくは銅をそのままの接地電極として地中に埋めて用いる。日本工業規格(JIS)においても、接地電極が腐食することを前提に、腐食に耐え得る材料を選定するよう定められている。一方、施工法で接地電極の腐食を抑制する方法もある。接地電極となる銅板と土壤の間に、細かく砕いた炭の層を60cm程度設けることで、接地電極を長期に渡り腐食させず使用できることが証明されている⁹⁾。ただし、このような手法は工事に手間や時間が多く費やされるため、現在はほとんど行われていない。

本研究では腐食しがたい材料として炭素に着目した。筆者らはこれまでの研究において、炭素材であるウッドセラミックス¹⁰⁾を接地電極として埋設し、接地抵抗の測定を行っており、銅製の接地電極と同程度の接地抵抗を得ている¹¹⁻¹³⁾。“接地電極は腐食するもの”という旧来の考えを払拭すべく、腐食が促進される塩分を含む環境下でも腐食しない接地電極の可能性について検討した。

土壤における腐食は数年～数十年という期間で進む現象であり、この傾向を短期間に見るためには電気化学的な試験法が知られている。ただし、腐食を現象として捉えるためには、電気と化学、両方の知識を必要とし、特に電気の知識のみでは理解が難しい。そこで本報告では、まず、腐食に対する腐食の原理および電気化学的な試験法について分かりやすく示す。次にウッドセラミックスおよび銅における腐食について実験的に比較検討し、ウッドセラミックスの優位性について示した。

2. 電気分解と本試験との相違点

電気化学的な分析では、電極間に外部から電圧をかけた際に流れる電流から腐食反応を評価する。この手順は、一般的に知られている塩化ナトリウム(以降 NaCl)水溶液の電気分解と同じである。食塩水の電気分解として小中学校の理科の授業においても実施するため、広く知られている。また、海水の電気分解については次亜塩素酸(漂白剤の材料)やマグネシウムの精製、さらには今後の水素社会に向けた水素精製に関する多くの研究が行われている。この電気分解と本研究における電気化学的な分析とは、本質的に異なる点がある。そこで、まずはその違いについて述べる。

海水の電気分解プロセスを図 1 に示す¹⁴⁻¹⁶⁾。図中にはアノードおよびカソードにおける化学反応式を示している。カソードでは水素 H₂ が発生するとともにカルシウムイオン Ca²⁺ が水酸化物イオン OH⁻ と結合し水酸化カルシウム Ca(OH)₂、マグネシウムイオン Mg²⁺ も同様に水酸化マグネシウム Mg(OH)₂ として、カソード電極に付着する。図 1 は海水の電気分解プロセスではあるが、気体が発生する反応は、NaCl 水溶液の電気分解プロセスと同様である。アノードでは酸素 O₂ と塩素 Cl₂ の気体が発生する。

電気分解では、電極間の溶液中のイオンを反応させるため、電極間に数十 V の電圧を電極に印加する。一方、電気化学法を用いた腐食の解析では、電極と電極に近接したイオンとを反応させて、その時の電位-電流密度の関係から電極表面の反応を評価する。電極近傍の溶液のみを反応させるため、数百 mV 程度の電圧を印加することになり、印加電圧は電気分解の場合に比べ、かなり低い電圧となる。

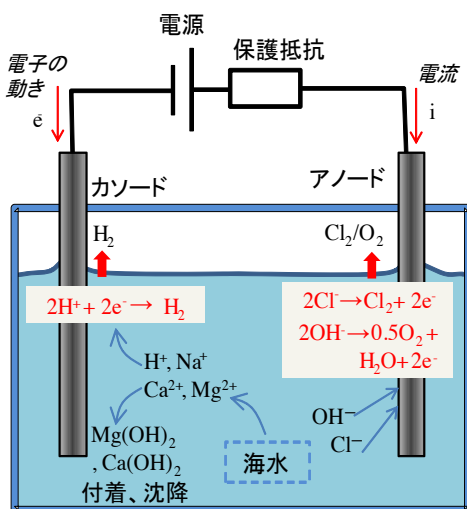


図 1 海水の電気分解

3. 塩化ナトリウム水溶液中における銅の腐食およびターフェル外挿法

銅を NaCl 水溶液に漬けた状態では、外部から電圧を加えなくても腐食が進む。これは、図 2 に示すように電圧を外部から加えなくても電子の移動があり、銅イオンが溶出するからである。銅が NaCl 水溶液に銅イオン Cu²⁺ として溶出することで電子 e⁻ が発生する(酸化反応)。発生した電子は銅の他の部分で溶液中の酸素 O₂ と結びつき、水酸化物イオン OH⁻ を形成する(還元反応)。このような電

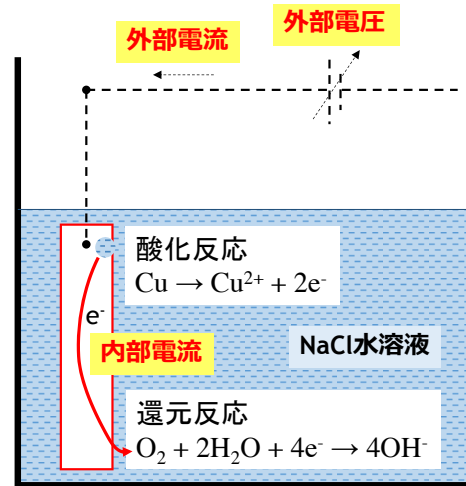
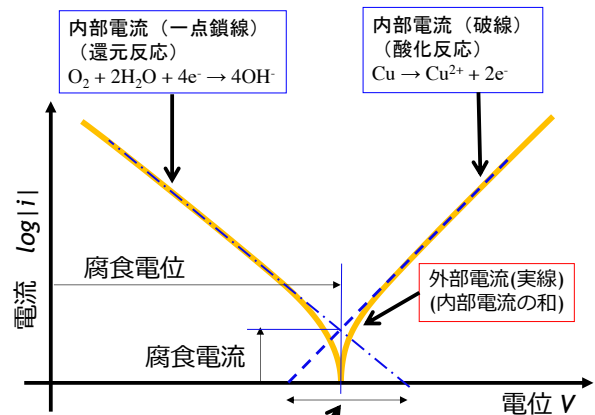


図 2 塩化ナトリウム水溶液中における銅の腐食の動きを内部電流という。また、外部の電気回路と接続した場合、印加する電圧を外部電圧、発生する電荷のやりとりを外部電流という。

外部から電圧を印加し、そのときの外部電流を計測することで、内部電流を計測する方法について、以下に述べる。外部から電圧をかけながら電極電位を変化させ、外部電流が“0”となる点を腐食電位という。外部電流が“0”の状態とは、酸化反応と還元反応が平衡した場合であり、電極内では内部電流のみが生じている。このときの内部



酸化と還元両方が顕著に発生している領域(腐食電位±50mV程度)

図 3 腐食電位、電流およびターフェル外挿法

電流は腐食する速度に比例することから腐食電流という。この現象における外部電流および電位(NaCl 水溶液に対する銅の電位)の関係を図3に示す。同図縦軸は電位の絶対値を対数で示している。腐食電位より低い領域では、還元反応による電流が、腐食電位より高い領域では酸化反応による電流が流れることになる。また、酸化反応で発生した電子が還元反応で費やされ、外部電流が“0”となる電位を腐食電位とする。酸化反応のみもしくは還元反応のみが生じる領域(腐食電位から±50mV 以上離れた直線領域)における外部電流の接線を外挿し、腐食電位との交点から腐食電流を算出する¹⁷⁾。この方法をターフェル外挿法という。

4. 本研究における腐食評価方法

腐食評価のための実験装置には大きく分けて2つ、電気化学セルと測定のための電気回路がある。

電気化学セルには Princeton Applied Research 社製フラットセル(K0235)を用いた。概略図を図4に示す。電気化学セルの容器内には電解液を満たした。電解液については表1に示す人工海水、もしくはNaCl水溶液を用いた。測定対象となる作用電極には、接地電極として一般的な銅、今回ウッドセラミックスを用いた。銅は厚さ1mmの銅板、ウッドセラミックスは中密度繊維板(MDF)にフェノールを含浸させた後、焼成した厚さ8mmのものを使用した。作用電極は、電解液と接触する面積が1cm²となる構造である。ただし、ウッドセラミックスには繊維が残っていることから、比表面積は銅より大きい。銅とウツ

表1 試験に用いた電解液

| | 人工海水 | NaCl水溶液 |
|------|---|--------------------|
| メーカー | ジェックス㈱ | 昭和化学㈱ |
| 品名 | 人工海水 | 塩化ナトリウム |
| 成分 | 塩化ナトリウム 塩化カルシウム 塩化マグネシウム 塩化カリウム 硫酸マグネシウム チオ硫酸ナトリウム その他 微量元素として金属を含む | 塩化ナトリウム 99.5%以上 |
| 濃度 | 3.6wt%水溶液 | 3.5wt%水溶液 |

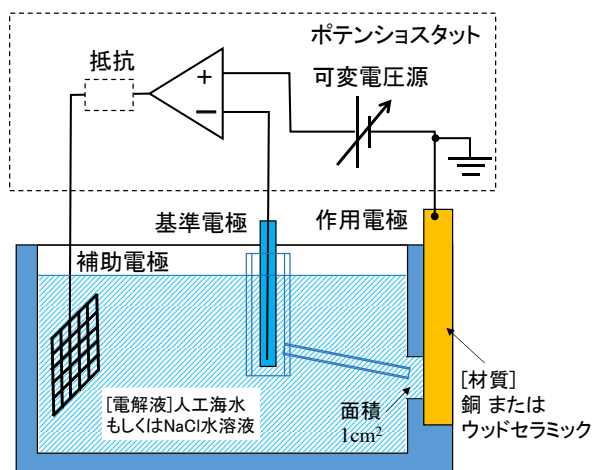
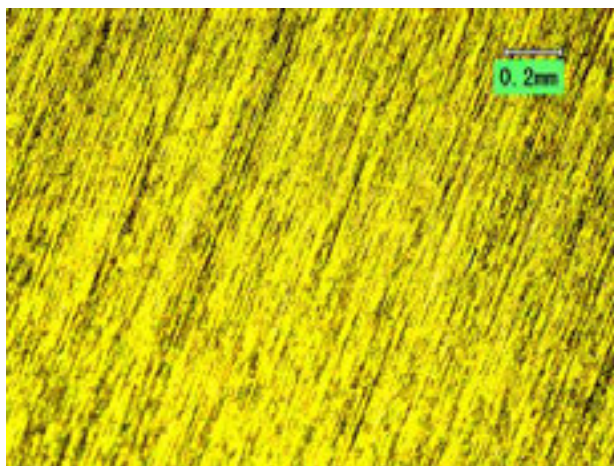


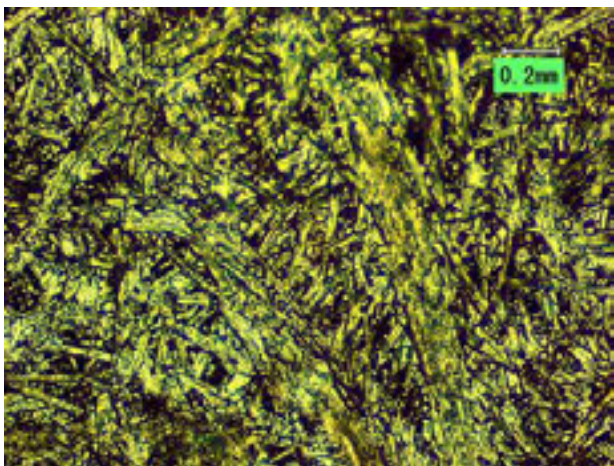
図4 実験装置概略図

ドセラミックスの電極表面の光学顕微鏡による拡大写真を図5に示す。この図からも、銅とウッドセラミックスとで比表面積が大きく異なることが分かる。また、ウッドセラミックスに電解液は染みこむが、液が漏れることはなかった。万が一、ウッドセラミックスに電解液が染みても周囲の支持材等と電氣的に接触しないよう絶縁処理を施した。腐食電位を計測するための基準電極、外部電流を計測するための補助電極をそれぞれ配置した。基準電極は銀/飽和塩化銀水溶液電極を用いた。銀電極は飽和塩化銀水溶液を介して電解液と接触する。電解液に漬けた状態で発生する電位は一定であり、この電位を“0V”として作用電極の電位を測定した。また、基準電極が作用電極と補助電極の間の電位勾配の影響を受けないよう、基準電極から作用電極近傍まで電解液で満たした内径1mmのテフロンチューブを配置した。一方、作用電極で生じる電子の移動を受けるため、補助電極は作用電極に比べ表面積を大きくし、かつ電気化学的挙動も既知で安定である白金製メッシュ電極とした。

電気化学セルの3つの電極に電圧印加、および電流計測のためのポテンシostat¹⁸⁻¹⁹⁾を接続する。ポテンシostatは Princeton Applied Research 社製 VersaSTAT4 を用いた。作用電極と補助電極間の開回路電



(a) 銅電極表面



(b) ウッドセラミックス電極表面

図5 各電極表面の光学顕微鏡写真

位を計測し、作用電極の電位を開回路時の電位±0.3Vの範囲で低電位側から高電位側へ上昇させた。電圧上昇率は0.17mV/secとし、この時の補助電極に流れる電流値を計測した。腐食電位および腐食電流については、前述のターフェル外挿法により算出した。

5. 腐食評価結果および考察

5.1 銅の電極電位・電流密度特性

銅の人工海水およびNaCl水溶液に対する電位-電流密度特性を図6に示す。腐食電位は人工海水時-205.5mV、NaCl水溶液時-123.3mVであった。ターフェル外挿法により算出した腐食電流は、人工海水中で10.9μA/cm²、NaCl水溶液中で8.4μA/cm²であった。人工海水中には不純物、特に金属イオンが多く存在することから、NaCl水溶液中に比べ腐食電流が増加したと考えられる。

また、この電極電位-電流密度分布について、特徴的な5つの領域(A-E)について、NaCl水溶液を用いた場合を例にとって反応を検討する。領域A~Bでは、電極は負極性(カソード)であり、電子を与える反応(還元反応)が発生している。一方領域CDEでは、電極に電子が吸い取られる反応(酸化反応)が生じている。領域Aは腐食電位から大きく電位が離れていることから、図1の電気分解と同様に、次式の水素生成反応が生じたと考えられる。



領域Bでは、水の電気分解と同様の還元反応が生じるが、次の反応が主であると考えられる。



一方、腐食電位より高い領域CDEについては、文献[20]

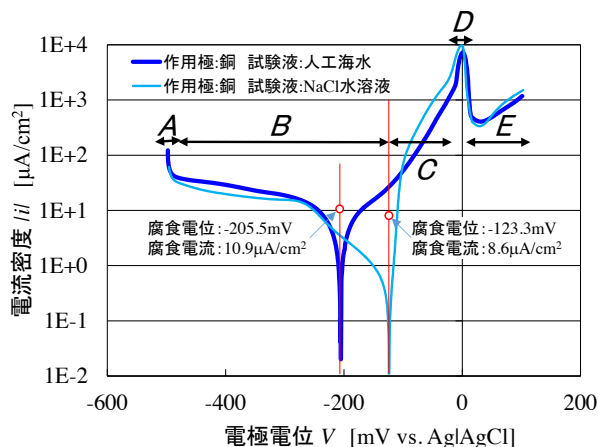


図6 銅の人工海水、NaCl水溶液に対する電位・電流密度特性

において、次の反応が起きるとしている。



反応式(3)および(4)は、ともに電極である銅が溶出する反応である。領域CではCu⁺とCu²⁺がともに生成される。領域Dは限界電流領域と呼ばれ、本実験においては溶出した銅イオンが電極表面を覆い、反応速度(=電流密度)が低下することを示す。領域EではCu²⁺の溶出にともなう、作用電極の電流が急増する。

不純物の多い人工海水でも、電位、電流密度特性はNaCl水溶液と同様の傾向を示す曲線となった。

5.2 ウッドセラミックスの電極電位・電流密度特性

ウッドセラミックスを用いた場合の電位-電流密度の特性を図7に示す。ウッドセラミックスは炭素が主成分であり、銅のように電解液中でイオン化し溶け出す物質が含まれる可能性が低い。ウッドセラミックス評価時に検出された腐食電流は、電解液中で電離しているイオンが腐食電流として検出されたと考えられる。

ウッドセラミックスの電極電位-電流密度特性を、腐食電位を境に領域F、Gの2つに分ける。領域Fにおいては、銅における式(1)および(2)と同様の溶媒の還元反応であると考えられる。一方、領域Gの酸化反応としては次式が挙げられる¹⁷⁾。



電流が電位によらずほぼ一定となる領域では、電極材料が溶解する活性は生じていないことが示される。また、このような曲線は溶存酸素を含む中性およびアルカリ性溶液中での反応で多く見られる。NaCl水溶液は中性であることから、式(5)のように酸素を介在した反応が生じて

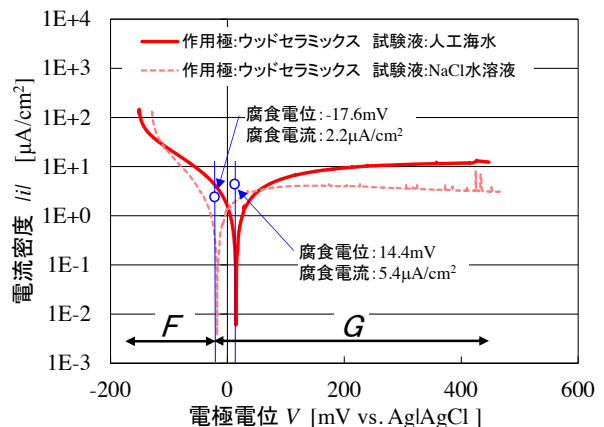


図7 ウッドセラミックスの人工海水、NaCl水溶液に対する電位・電流密度特

いることが考えられる。また多少不純物を含むウッドセラミックスだが酸化反応による電流上昇は見られなかった。つまりウッドセラミックスによる電極が溶出するような現象は発生しないことがわかった。

前述の銅の特性と合わせて、実験で得られた腐食電位、腐食電流の値を表2にまとめる。ウッドセラミックにおける腐食電位は、人工海水時-17.6mV、NaCl水溶液時14.4mVであり、腐食電流は人工海水中5.4 μ A/cm²、NaCl水溶液中で2.2 μ A/cm²であった。銅に比べウッドセラミックスは、腐食電位は正に移動し、腐食電流は低下した。腐食電位が正に移動することで酸化反応は抑制されるが、還元反応は促進する。ウッドセラミックスにおける還元反応は反応式(1)および(2)であり、腐食や電極材料の溶出に関係ない。腐食電流が低下したことは、内部電流が低下したこと、銅に比べてウッドセラミックスは人工海水やNaCl水溶液中でより不活性な材料であることが示された。

表2 各条件における腐食電位・腐食電流

| 電極材料 | 溶媒 | 腐食電位[mV] | 腐食電流[μ A/cm ²] |
|-----------|---------|----------|---------------------------------|
| 銅 | 人工海水 | -205.5 | 10.9 |
| | NaCl水溶液 | -123.3 | 8.6 |
| ウッドセラミックス | 人工海水 | 14.4 | 5.4 |
| | NaCl水溶液 | -17.6 | 2.2 |

6. おわりに

接地電極は地中で長期に渡り使用する電極であり、その腐食度合いなどを計測するには掘り返すなどをする必要がある。そのため現在では、銅などの材料を用いつつ、腐食にある程度耐えることを検証した上で使用している。本研究では、腐食しない電極としてウッドセラミックスが使えるか検討することを目的に、電極材料の腐食に対するNaCl水溶液および人工海水の影響を、電気化学的な分析を用いて評価した。次のような結果が得られた。

- ・銅はNaCl水溶液中に比べ人工海水の方が腐食電流は高く、腐食は進むと考えられる。
- ・ウッドセラミックスに対する人工海水、NaCl水溶液中の腐食挙動を測定した結果、銅と比較し腐食電流は低い値となった。
- ・NaCl水溶液中の銅に対する電極電位、電流特性から電極材料である銅が銅イオンとなって溶出する反応が推定できる。一方、銅が溶出した酸化反応において、ウッドセラミックスでは電位の上昇に対し電流密度は増加しない特性であり、電極上で反応が進んでいないことを示された。つまり電極材料である炭素が溶出する反応はないと考えられる。

上記より、ウッドセラミックスは銅に比べ腐食し難く、今回の実験条件では腐食しない可能性が示された。今後、

実験前後における電解液の成分分析を実施し、反応が確かであることを確認する。

最後に、本研究の遂行にあたり、試薬や実験機材の一部を快く貸していただいた、職業能力開発総合大学校 能力開発院 基盤ものづくり系 木工・塗装ユニット 准教授 坪田実先生に感謝致します。

参考文献

1. 石田春雄、川瀬太郎、淵田恒夫、河野純生「合成樹脂を利用した接地抵抗低減剤中における各種接地電極の腐食—実験的研究」電気学会論文誌 B、Vol.94、No.7、pp.359-365(1974)
2. 日本地工株式会社ホームページ「接地極の腐食」<http://www.chiko.co.jp/setti/faq/005-4.html>
3. 宮坂松甫「腐食防食講座—海水ポンプの腐食と対策技術—第1報：腐食の基礎と海水腐食の特徴」エバラ時報、No.220、pp.28-35(2008)
4. 高橋建彦著「接地・等電位ボンディング設計の実務知識」オーム社(2003)
5. 春山四郎著「表面技術者のための電気化学 第2版」丸善株式会社(2005)
6. G.Wranglen 著、吉沢四郎、山川宏二、片桐晃共訳「金属の腐食防食序論」化学同人(1973)
7. 梶山文夫「土壌埋設パイプラインの微生物腐食とその対策」材料と環境、Vol.46、pp.491-497(1997)
8. JISC60364-5-54「建築電気設備 第5-54部：電気機器の選定及び施工-接地設備」、2006年制定
9. 建築設備技術者協会 建築設備技術遺産 平成25年度認定第9号「1920年製作の丸ノ内ビルディングの接地板」
10. 岡部敏弘監修 齋藤幸司、堀切川一男、大塚正久、伏谷賢美編集「木質系多孔質炭素材料 ウッドセラミックス」内田老鶴圃(1996)
11. 岡田卓也「植物由来の炭素材料を用いた電極の環境評価に関する研究」平成24年度職業能力開発総合大学校長長期課程 卒業論文
12. H.Shimizu, M.Asada, Y.Kawada “A Feasibility Study on Carbon Grouding Electrode Made of Woodceramics” EntryNo.3320, IUMRS-ICA2014
13. 清水洋隆、松永紗織、川田吉弘「ウッドセラミックスを用いた接地極の提案」C-O12-002、第24回MRS年次大会(2014)
14. H.K.Abdel-Aal,S.M.Sultan,I.A.Hussen ”Parametric Study for Saline Water electrolysis: Part II-Chlorine Evolution, Selectivity and Determination” Inaternational Journal fo Hydrogen Energy, Vo.18, No.7, pp.145-552(1993)
15. H.K.Abdel-Aal, I.A.Hussen.”Parametric Study for

Saline Water Electrolysis:PartIII-Precipitate Formation and Recovery of Magnesium Salts”,Int.J.Hydrogen Energy, Vol.18, No.7, pp.553-556(1993)

(原稿受付 2015/3/18、受理 2015/5/8)

16. J.E.Bennett “Non-Diaphragm Electrolytic Hypochlorite Generators”, Chemical Engineering Progress, Vol.70, No.12, pp.60-63 (1974)
17. 多田英司「分極曲線・サイクリックボルタンメトリ－(9) 腐食・防食」Electrochemistry, No.77, No.11, pp.981-986(2009)
18. 有吉欽吾「電気化学関係で主に用いられる測定機器：ポテンショスタットの動作原理」Electrochemistry, No.80, No.8, pp.602-607(2012)
19. 北村房男「第 3 回 測定前に理解しておきたい電気化学の基礎(3)」Electrochemistry, Vo.81, No.7, pp.584-588 (2013)
20. 電気化学会編「電気化学測定マニュアル 基礎編」丸善株式会社 (2002)

*川田 吉弘, 博士 (工学)

職業能力開発総合大学校, 〒187-0035 東京都小平市小川西町 2-32-1 email:kawada@uitech.ac.jp

Yoshihiro Kawada, Polytechnic University, 2-32-1

Ogawa-Nishi-Machi, Kodaira, Tokyo 187-0035

*松永 紗織,

職業能力開発総合大学校, 〒187-0035 東京都小平市小川西町 2-32-1

Saori Matsunaga, Polytechnic University, 2-32-1

Ogawa-Nishi-Machi, Kodaira, Tokyo 187-0035

*清水 洋隆, 博士 (工学)

職業能力開発総合大学校, 〒187-0035 東京都小平市小川西町 2-32-1 email:shimizu@uitech.ac.jp

Hirota Shimizu, Polytechnic University, 2-32-1

Ogawa-Nishi-Machi, Kodaira, Tokyo 187-0035