

犠牲陽極亜鉛の腐食特性・生成物に対する pH の影響

京都大学 学生会員 ○仁科 勇輝 住友大阪セメント株式会社 正会員 山本 誠
 京都大学 正会員 高谷 哲 京都大学 正会員 山本 貴士

1. 研究目的

pH の変化に伴う犠牲陽極亜鉛の性能の変化については現状、明確にはなっていない。そこで本研究では、様々な pH に調整した水溶液環境下における犠牲陽極亜鉛の腐食特性を評価することとした。

2. 電気化学測定

2.1 実験概要

本実験で使用する供試片は約 30×30×3mm の犠牲陽極亜鉛メッシュ供試体である。既往の研究により、亜鉛の pH 高依存性が報告されていたため、実験要因は pH とし、13,12.5,12,11.5,11,10.5 の 6 つを用意した。また、電気化学的測定を行うため導線をはんだで接合し、接合部をエポキシ樹脂で覆った。作製した供試体は、水酸化ナトリウムで様々な pH を調整した水溶液に浸漬させた。電気化学的測定は、水溶液の pH が時間の経過とともに変化しないように、容積 1L のスクリーキャップ付き密閉容器内を水溶液で満たして行っている。電気化学測定は 24 時間ごとに行った。参照電極には飽和カロメル電極 (SCE) を使用し、インピーダンス測定は交流 2 極式で 1mHz～20kHz の範囲で行った。自然電位測定はインピーダンス測定を行う直前に行い、2 つの平均値を採用した。犠牲陽極亜鉛が 2 体浸漬し、1 体を作用極、もう 1 体は対極として使用した。

2.2 自然電位測定結果

自然電位の経時変化結果を図-1 に示す。図を見ると、全ての要因で浸漬開始から 1 日目にかけて変化しており、特に pH11.5～13 の変化が大きく、pH11.5～12.5 では貴変、pH13 では卑変している。これは、気中酸化で形成していた亜鉛の皮膜が水溶液に浸漬したことで変化したことが原因であると考えられる。

2.3 インピーダンス試験結果

CPE(Constant Phase Element)解析結果を表-1 に示す。分極抵抗は pH13 が最も小さな値を示し、pH12～12.5 の領域で大きくなり、pH10～11.5 の領域では小さくなる傾向が見られる。pH10～11.5 においては表面に白色の生成物

が見られたが、それ以外の要因では表面の大きな変化は見られなかったことから、pH13 では可溶性の生成物が生成し溶液中に拡散し、pH12～12.5 では緻密な酸化皮膜が形成して不動態化していると考えられる。pH11.5 では分極抵抗が高いにも関わらず白色の生成物が生じていたが、3 日目～10 日目にかけて分極抵抗が低下していることから、浸漬中に pH の低下が生じて不動態皮膜が白色の生成物に変化したものと考えられる。

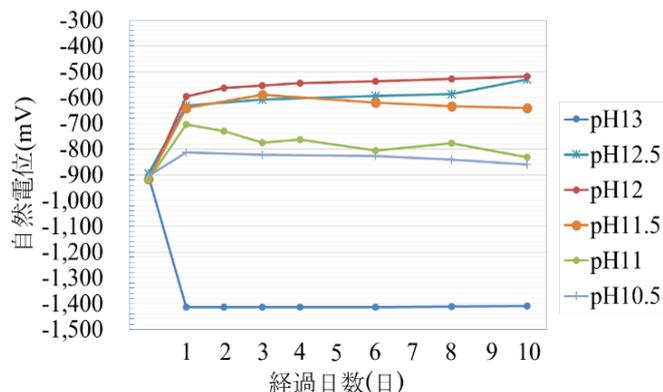


図-1 自然電位測定結果

表-1 CPE 解析結果

	電気二重層容量 Cdl(μ F/cm ²)	CPE指数 β	分極抵抗 Rp(kΩcm ²)
pH13(3日目)	493.3	0.87	0.217
pH13(10日目)	439.7	1.00	0.141
pH12.5(3日目)	19.3	0.96	13.4
pH12.5(10日目)	17.2	0.92	44
pH12(3日目)	37.5	0.95	29.3
pH12(10日目)	32.2	0.96	50.7
pH11.5(3日目)	36.5	0.97	51.6
pH11.5(10日目)	118.0	0.84	11.8
pH11(3日目)	257.4	0.60	8.5
pH11(10日目)	579.1	0.58	6.9
pH10.5(3日目)	46.1	0.73	15.7
pH10.5(10日目)	139.4	0.69	6.7

3. ラマン分光分析

3.1 実験概要

白色生成物が生じた pH10.5, 不動態化している pH12.5 および分極抵抗が最も低かった pH13 に調整した NaOHaq に犠牲陽極亜鉛を浸漬させ 10 日後にラマン分光分析を行った。ピークの帰属は既往の文献¹⁾を用いた。

キーワード：犠牲陽極亜鉛, インピーダンス, ラマン分光, 腐食生成物
 連絡先：615-8540 京都市西京区京都大学桂 C1-458, TEL 075-383-3173

3.2 分析結果および考察

分析結果を図-2に示す。空気酸化の状態と変わらないと考えられる浸漬直後の結果を見ると、主な生成物は $Zn_{1+x}O$ と表記される酸化途中の物質であり、酸化体の ZnO や $Zn(OH)_2$ の生成も確認できる。水溶液に浸漬してから1日後までに電気化学測定結果が大きく変わるのは $Zn_{1+x}O$ の溶解あるいは他の酸化物（水酸化物）への変化が原因であると考えられる。白色生成物が確認された pH10.5 では $Zn_{1+x}O$ のスペクトル強度が小さくなり、相対的に ZnO のスペクトル強度が大きくなっていることから、白色生成物の主成分は ZnO であると推察される。pH12.5 では $Zn_{1+x}O$ のスペクトル強度が相対的に ZnO よりも大きくなっており、 $Zn(OH)_2$ の生成も確認され、空気酸化に近い状態となっている。他の pH (pH12を除く) と異なり、pH12.5 では浸漬してから時間の経過とともに電荷移動抵抗が大きくなっていったことから、この $Zn(OH)_2$ が緻密な皮膜として形成されたものと推察され、上述の不動態皮膜の役割を果たしているものと考えられる。既往の文献においても $Zn(OH)_2$ は保護性皮膜であるとされている²⁾。pH13 では、 $Zn_{1+x}O$ および ZnO のスペクトルが確認できたが、ともに他の要因に比べてスペクトル強度が小さくなっていることが分かる。このことから、pH13 の場合には $Zn_{1+x}O$ が ZnO に変化し、生成した ZnO が溶液中に溶解していったことで活性溶解域に移行したものと考えられる。相対比較でしかないが、 ZnO のスペクトル強度に着目すると pH10.5 が最もスペクトル強度が大きく、pHが高くなるにつれてスペクトル強度が小さくなっている。既往の研究においても、pH9~12の範囲において pHが高くなるほど ZnO の溶解度が高くなることは報告されており、pH12.5~13においても同様の傾向を示したと考えられる。

4. 結論

本研究では、犠牲陽極亜鉛の腐食特性に与える pH の影響を検討するために電気化学測定及びラマン分光分析を行った。その結果得られた主な結論を以下に示す。

- 1) pH10.5~11.5 では ZnO を主成分とすると考えられる白色生成物が表面に生じるが、この白色生成物が生じても分極抵抗は小さく保たれており、犠牲陽極亜鉛の腐食性を損なうものではないと考えられる。
- 2) pH12~12.5 では分極抵抗が高く、電気二重層容量が著しく小さかったことから不動態に近い状態になったと

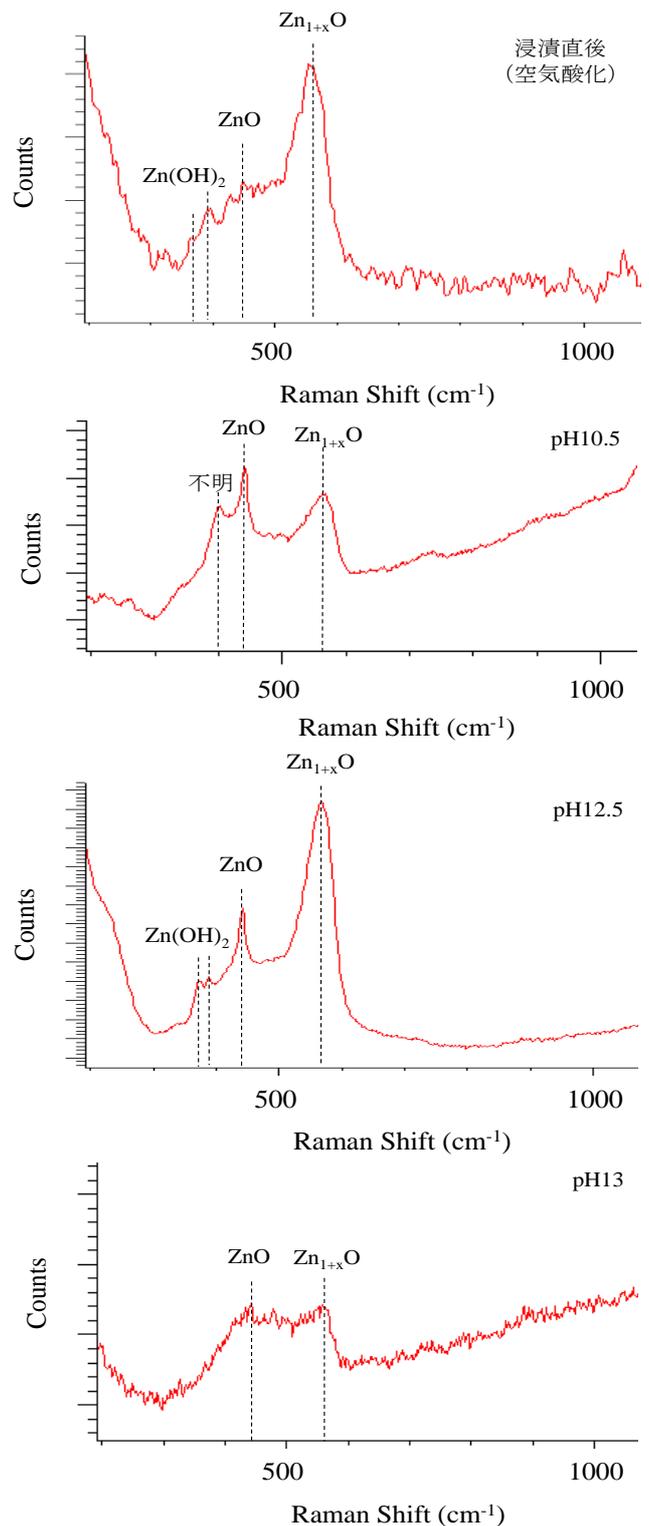


図-2 犠牲陽極亜鉛の腐食生成物分析結果

考えられる。これは $Zn(OH)_2$ の生成によるものと推察される。

- 3) pH13 では分極抵抗がかなり小さく、活性溶解域であったため、腐食速度が非常に大きいと考えられる。

参考文献

- 1) C. Cachet.etc : 203rd Meeting, Electrochemical Society, 246, 2003
- 2) 浦中将明ら : 日新製鋼技法, No.92, pp.9-19, 2011