

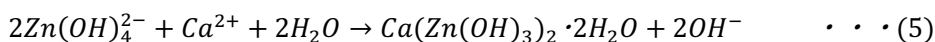
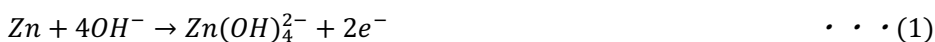
## 亜鉛表面におけるカルシウムヒドロキシジンケートの形成と成長

物質・材料研究機構 正会員 ○土井 康太郎

物質・材料研究機構 廣本 祥子

### 1. 緒言

亜鉛を  $\text{Ca}^{2+}$  を含んだ溶液中に浸漬させると高耐食性を示すカルシウムヒドロキシジンケート ( $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 以下 CHZ と表記) が亜鉛表面に自発的に形成する. このため, 本来アルカリ環境では両性金属であり耐食性に乏しいはずの亜鉛をめっきした鉄筋はコンクリート中で高耐食性を発揮する. しかし, CHZ が亜鉛表面全体を覆い, 高耐食性を発揮するようになるには長い期間が必要である. これまでの CHZ 形成に関する研究は, ほとんどが長くとも数十日程度の比較的短期間の検討に留まっており, 数年単位での長期成長挙動に関する知見はほとんどない.



CHZ の形成反応は上記の式で表される. (1)式および(2)式は亜鉛の母材が溶解する反応であり, 電子を生じる酸化反応である. (1),(2)式で生じた電子は還元反応である(3)式の酸素還元反応により消費される. (1),(4)式で生成した  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  がコンクリート中の  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{H}_2\text{O}$  と反応することで CHZ が形成される. ここで,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  が生じると CHZ は自発的に形成されるため, 亜鉛の溶解を律速する(3)式の酸素還元反応が CHZ 形成の律速過程となる.

我々はこれまで, 試験溶液を高圧の酸素ガスに曝し高濃度の溶存酸素を鋼材表面に供給することで, 鋼材の腐食を律速する酸素還元反応を促進し, 鋼材腐食を加速する高酸素腐食促進試験法を開発した (特許第 6744629 号). そして, 本試験法を用いてコンクリート中に埋設した鋼材の腐食挙動を検討してきた<sup>1,2)</sup>. CHZ の形成が酸素還元律速であるならば, 亜鉛上での酸素還元反応を促進させることで CHZ の形成を加速できると考えられる. そこで本研究では, 亜鉛板を浸漬させた飽和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液を常圧および高圧酸素ガス雰囲気に曝すことで, CHZ の亜鉛表面での加速形成を試みた. さらに, 加速形成させた CHZ の組織観察および電気化学インピーダンス測定を行うことで, コンクリート中における CHZ の形成および成長挙動を検討した.

### 2. 実験方法

試料には 15 mm×50 mm×1 mm の純亜鉛板 (99.2%, (株)ニラコ) を用いた. 試験溶液として飽和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液を用い, 本試験溶液に試料を所定の時間浸漬させた. 本試験溶液中への供給酸素分圧を変化させることで CHZ の形成条件を変化させた. 酸素供給条件は, 0.02 MPa (大気開放), 0.1 MPa, 0.5 MPa とし, CHZ 形成期間はそれぞれ 1 日, 3 日, 7 日間とした. CHZ 形成後, 試料表面および断面観察, 試料重量変化測定により供給酸素(分)圧の変化が CHZ 形成に及ぼす影響を検討した. また, CHZ 形成時に電気化学インピーダンス測定を行うことで CHZ に覆われた亜鉛の耐食性変化を検討した. 電気化学インピーダンス測定は  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  を参照電極,  $\text{Pt}$  を対極, 樹脂包埋した亜鉛板を作用極とした三電極法で行い, 電位振幅は  $\pm 10$  mV, 周波数は 100 kHz から 10 mHz までとした. CHZ 形成 7 日間のうち 12 時間ごとにインピーダンスを計測した.

キーワード 腐食, コンクリート, 亜鉛めっき鉄筋, カルシウムヒドロキシジンケート, 酸素還元, 高酸素腐食促進試験法

連絡先 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点 耐食材料グループ

土井康太郎 TEL: 029-859-2159 内線: 2159 E-mail: DOI.Kotaro@nims.go.jp

### 3. 結果および考察

図-1 に各供給酸素分圧において 7 日間飽和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液に浸漬させた亜鉛板の断面 SEM 像を示す. いずれの供給酸素分圧においても亜鉛基板上に CHZ の形成が認められたが, その形態は異なっていた. 酸素分圧 0.02 MPa (大気開放) では CHZ は亜鉛基板上に島上に形成した. 一方で 0.1 MPa の場合は島状の

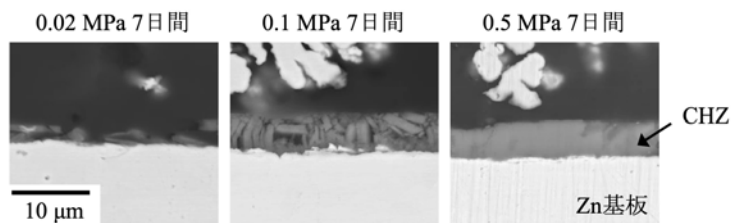


図-1 CHZ 形成した亜鉛板の断面 SEM 像

CHZ が重なり疎な層状の形態をとった. 0.5 MPa では CHZ に欠陥はほとんど見られず密な層状となった. 加圧酸素供給により亜鉛上の酸素還元反応が促進された結果, CHZ の形成が促進されたと考えられる. 溶液中の溶存酸素濃度を測定すると, それぞれ大気開放と比較して 0.1 MPa で 4.7 倍, 0.5 MPa で 22.1 倍となっていた. 我々の過去の研究より, 金属試料上の酸素還元反応は供給酸素分圧に比例して増大することがわかっている<sup>3)</sup>. 酸素還元反応の促進率に比例して CHZ の形成加速率が等しいと仮定すると, 0.1 MPa 7 日浸漬では大気開放 32.9 日分, 0.5 MPa 7 日浸漬では大気開放 154.7 日分の CHZ 形成が生じたと考えられる. これらの結果より, 亜鉛表面での CHZ 形成において, 初めに島状の CHZ が亜鉛表面に形成し (核生成), 島上の CHZ の数が増えることで疎な層状となり, 内部を埋めるように形成することで密な層状へと成長することが示唆された.

次に CHZ 成長過程における亜鉛の耐食性変化を検討するため, 各供給酸素分圧において 7 日間飽和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液に亜鉛を浸漬させている間に測定したインピーダンス変化について述べる. 図-2 に各供給酸素分圧における亜鉛のインピーダンススペクトルを等価回路を用いてフィッティングすることで求めた,  $R_{ct}$  (腐食抵抗) の時間変化を示す.  $R_{ct}$  は浸漬時間の増加および供給酸素分圧の増加に伴い 3 種類の挙動を見せた. まず, 0.02 MPa や 0.1 MPa の浸漬開始 1-2 日に見られる  $R_{ct}$  が増加する挙動である. 図-1 の CHZ 成長挙動と照らし合わせると, この期間に島状の CHZ が形成し, 絶縁体である CHZ が亜鉛上を被覆することで亜鉛の腐食抵抗が増大したと考えられる. 次に, 0.02 MPa の 2-7 日や 0.1 MPa の 2-6 日に見られる  $R_{ct}$  が横ばいになる期間である. この期間では, 層状の CHZ が亜鉛上で成長するものの, CHZ 内部は疎であり溶液と亜鉛基板が触れられるため,  $R_{ct}$  はほとんど変化しなかったと考えられる. 最後に 0.1 MPa の 6 日以降や 0.5 MPa の 2 日以降に見られる  $R_{ct}$  が大きく増大する期間である. この期間では, CHZ 内部が密化するために亜鉛表面と溶液の接触が妨げられ, 亜鉛の耐食性が飛躍的に増大したと考えられる. 以上より, コンクリート中で亜鉛めっき鉄筋表面に形成する CHZ は島状→疎な層状→密な層状と成長し, 特に密な層状にまで成長した際に非常に高い耐食性を発揮することが明らかとなった.

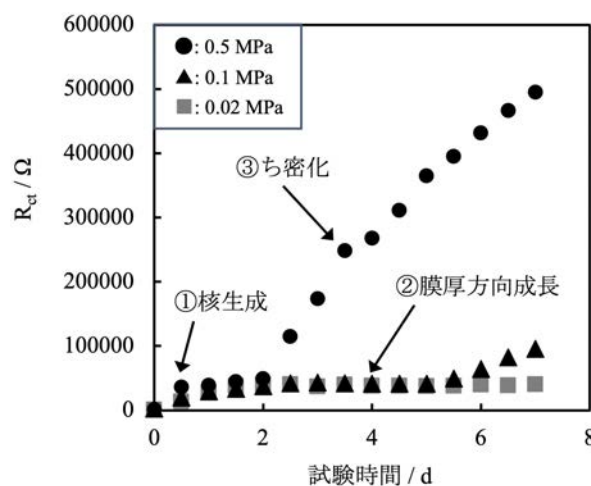


図-2 各供給酸素分圧にて CHZ 形成した亜鉛の腐食抵抗

### 参考文献

- 1) 土井康太郎, 廣本祥子, 秋山英二, 日本金属学会誌, 82(1), pp. 1-7 (2018).
- 2) K. Doi, S. Hiromoto, T. Shinohara, K. Tsuchiya, H. Katayama and E. Akiyama, Corrosion Science, 177, 108995 (2020).
- 3) K. Doi, S. Hiromoto, H. Katayama and E. Akiyama, Journal of the Electrochemical Society, 165(9), C582-C589 (2018).