

第V部門

犠牲陽極亜鉛の腐食挙動に対する pH の影響

京都大学 学生会員 ○仁科 勇輝 大阪住友セメント株式会社 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

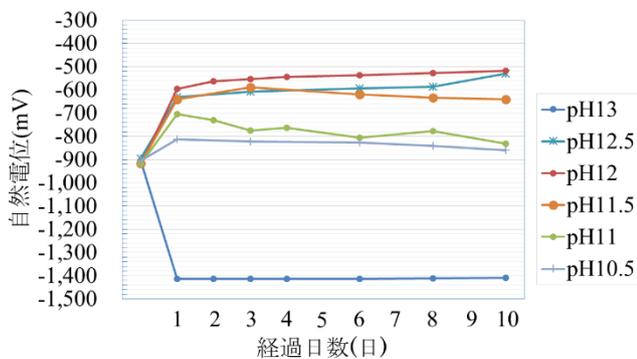


図-1 自然電位測定結果

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

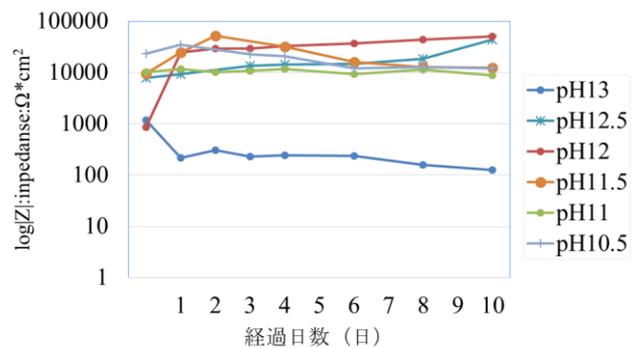


図-2 インピーダンス測定結果(1mHz)

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(k Ω cm 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

分極抵抗を比較するため 1mHz におけるインピーダンスの経時変化を図-2 に、CPE(Constant Phase Element) 解析結果を表-1 に示す。自然電位と同様に、全ての要因で浸漬開始から 1 日目にかけて変化していることが分かる。また、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。

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。ピークは既往の文献¹⁾を用いた。

3.2 分析結果および考察

図-3 を見ると、白色生成物の生じた pH10.5 では ZnO のピークが最も大きくなっており腐食生成物に起因すると考えられるピークが 400cm⁻¹ 付近に現れている。不動態化していると考えられる pH12.5 では ZnO のピークが小さくなり、ZnO の前駆体と思われる Zn_{1+x}O のピークが大きくなっている。さらに保護性皮膜であるとされている Zn(OH)₂²⁾が生じていることから、Zn(OH)₂ が亜鉛表面に酸化被膜を形成していると考えられる。腐食生成物が表面に沈殿せずに溶解していると思われる pH13 では、ZnO、Zn_{1+x}O とともに明瞭なピークが見られておらず、腐食生成物が溶解して水溶液中に拡散していることが確認できる。以上を考えると、pH が高くなるほど ZnO の溶解度が高くなり、pH13 では溶解するため腐食速度が大きく、pH11.5~12.5 では表面に Zn(OH)₂ の皮膜が形成するため不動態化する。さらに pH が低くなると ZnO の溶解度が低下して表面に白色の ZnO が析出するものと考えられる。

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様々な pH に調整した水溶液中において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 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い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。

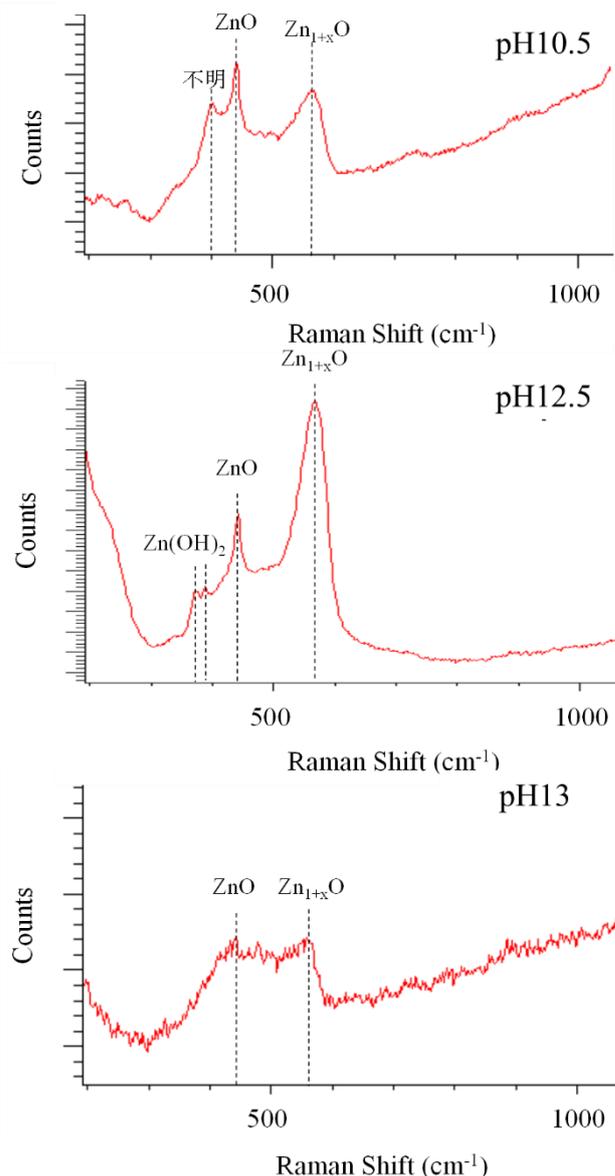


図-3 ラマン分光測定結果

2) pH11.5~12.5 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、電気二重層容量が大きかったことから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