

## 論文 犠牲陽極亜鉛の腐食特性および腐食生成物の pH 依存性

仁科 勇輝\*1・高谷 哲\*2・山本 誠\*3・山本 貴士\*4

**要旨:** 本研究では、水酸化ナトリウムにより pH を調節した溶液に浸漬させた犠牲陽極亜鉛に対し電気化学測定を行い犠牲陽極亜鉛の腐食特性を検討した。また、pH ごとに犠牲陽極亜鉛の表面に生じた腐食生成物を分析することにより、犠牲陽極亜鉛の腐食特性が変化するメカニズムを考察することとした。その結果、pH10~11 では ZnO が白色生成物として生じるが分極抵抗は小さく保たれることや pH11.5~12.5 では緻密な Zn(OH)<sub>2</sub> が生成し分極抵抗が大きくなることが分かった。また、pH13 では ZnO が溶液中に溶解するため表面に酸化物が生じず、高い腐食速度を示すことが分かった。

**キーワード:** 犠牲陽極亜鉛, 腐食生成物, インピーダンス, ラマン分光

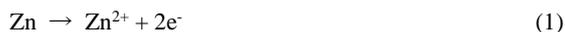
### 1. はじめに

コンクリート中の鉄筋は、通常 pH12~13 の水酸化カルシウム水溶液に保護されており不動態化しているため腐食しにくいことが知られている。しかし近年、塩化物イオンの侵入や中性化に伴う鉄筋腐食が深刻化し、問題となっている。そのため、コンクリート中鉄筋の適切な腐食抑制対策を行うことが求められる。腐食抑制対策として用いられる工法のひとつに電気防食工法がある。電気防食工法には外部電源を用いて通電する外部電源方式と、鉄筋よりも腐食性の高い金属の腐食を利用して通電する流電陽極方式がある。流電陽極方式に犠牲陽極として最も用いられているのが少量のアルミニウムを混入した亜鉛である。流電陽極方式の場合には、長期間使用することで犠牲陽極が消耗して犠牲陽極効果が低下するため、設計段階で耐久性を考慮することが必要であると考えられる。例えば、吉田<sup>1)</sup>は犠牲陽極亜鉛の耐久設計をする際に有効質量を 50%としているが、これは犠牲陽極材の性能低下メカニズムに基づくものではなく、犠牲陽極材の性能低下メカニズムや耐久性については不明な点が多いのが現状である。

亜鉛の腐食特性は pH に大きく依存することが知られており<sup>2)</sup>、犠牲陽極亜鉛の性能低下に亜鉛表面での pH の変化が関係している可能性が考えられる。腐食反応の進行に伴い pH が低下する現象については、鉄筋についてはいくつかの報告があり、例えば山本らは<sup>3)</sup>腐食させた鉄筋の断面欠損が 50%程度まで進行したアノード部において pH が 3 程度まで下がったことを報告しており、高谷ら<sup>4)</sup>は鉄筋を電食で腐食させた場合に pH が 5~7 まで低下することを報告している。この原因として、OH を消費するアノード部と OH を供給するカソード部が離

れているため、アノード部において OH の消費速度が拡散による供給速度を上回ったために鉄筋表面の pH が低下したことが考えられる。

流電陽極方式の場合には陽極である亜鉛の表面では以下の亜鉛の溶解反応が生じる。



一方、陰極となる鉄筋表面では以下の酸素の還元反応が生じることになる。



鉄筋腐食が進行すると pH が低下するのと同様に、犠牲陽極亜鉛の場合も亜鉛表面でも OH を供給するアノード部と OH を消費するカソード部が離れているため、亜鉛の腐食の進行に伴い亜鉛表面での pH が低下していくと考えられる。前述の通り、亜鉛の腐食特性の pH 依存性は知られているが<sup>2)</sup>、少量のアルミニウムを含む亜鉛合金である犠牲陽極亜鉛の腐食特性に与える pH の影響については明らかになっていない。また、現在用いられているモルタル埋設型の犠牲陽極亜鉛におけるモルタル



写真-1 浸漬の様子

\*1 京都大学 工学部地球工学科 (学生会員)

\*2 京都大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻 助教 博士 (工学) (正会員)

\*3 住友大阪セメント株式会社 セメント・コンクリート研究所 博士 (工学) (正会員)

\*4 京都大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻 准教授 博士 (工学) (正会員)

内 pH の変化による耐久性, あるいは犠牲陽極効果の変化については不明瞭であるのが現状である。そこで本研究では, インピーダンス測定により様々な 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とともに, ラマン分光法により亜鉛表面に生じる腐食生成物を分析し, 亜鉛の腐食特性が pH により変化するメカニズムについても検討することとした。

## 2. 犠牲陽極亜鉛のインピーダンス測定

### 2.1 実験概要

約 30mm×30mm×3mm の犠牲陽極亜鉛供試材を水酸化ナトリウムで pH 調整した水溶液に浸漬して自然電位測定およびインピーダンス測定を行った。設定した水溶液の pH は 10.5, 11, 11.5, 12, 12.5 および 13 の 6 種類である。水溶液の pH が時間の経過とともに変化しないように, 写真-1 に示す容積 1L のスクリュ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。電気化学測定の様子を図-1 に示す。犠牲陽極亜鉛が 2 体浸漬してあるが, 1 体を作用極, もう 1 体は対極として使用している。

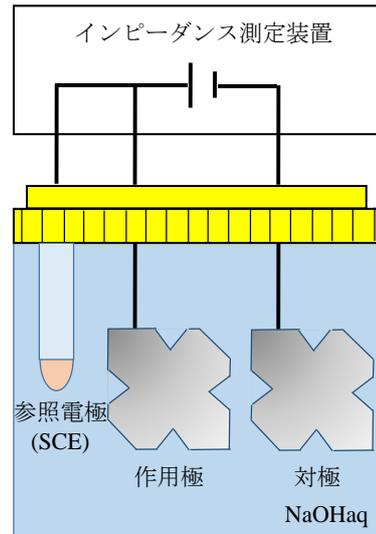


図-1 電気化学測定の概要

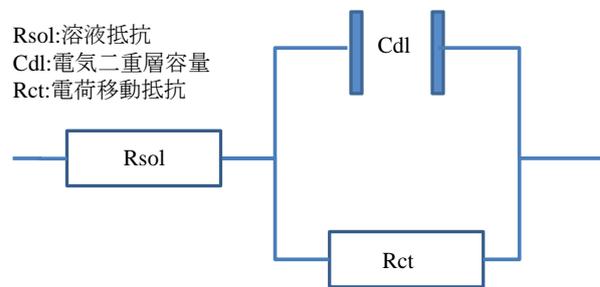


図-2 等価回路モデル

### 2.2 CPE (Constant Phase Element) 解析

図-2 に示される等価回路を考えた場合, 合成インピーダンス  $Z(\Omega)$  は以下の式で表される。

$$Z = Z_1 + Z_2 Z_3 / (Z_2 + Z_3) \quad (3)$$

また, それぞれの素子インピーダンスは, 溶液抵抗  $R_{sol}(\Omega)$ , 電流密度  $j(\text{mA}/\text{cm}^2)$ , 周波数  $\omega(\text{Hz})$ , 電気二重層容量  $C_{dl}(\mu\text{F})$  および電荷移動抵抗  $R_{ct}(\Omega)$  を用いて以下の式で表すことができる。

$$Z_1 = R_{sol} \quad (4)$$

$$Z_2 = 1/(j\omega C_{dl}) \quad (5)$$

$$Z_3 = R_{ct} \quad (6)$$

この理想的状態の場合, 図-3 に示される CPE 指数  $\beta=1$  のときのボード線図となる。しかし, 実際は電極表面の不均一さにより高周波数から低周波数への電気二重層コンデンサによるインピーダンスの立ち上がりが非理想となることが多い。そこで以下の式に示すように, 全周波数範囲でインピーダンススペクトルの位相差が一定となる CPE 素子で  $C_{dl}$  素子を置き換えることでカーブフィッティングを行うことができる。

$$Z_{CPE} = 1/((j\omega)^\beta T_{CPE}) \quad (7)$$

$$\log|Z_{CPE}| = -\beta \log f - \log((2\pi)^\beta T_{CPE}) \quad (8)$$

ここで,  $T_{CPE}$ : CPE 定数,  $\beta$ : CPE 指数,  $f$ : 周波数(Hz) とする。

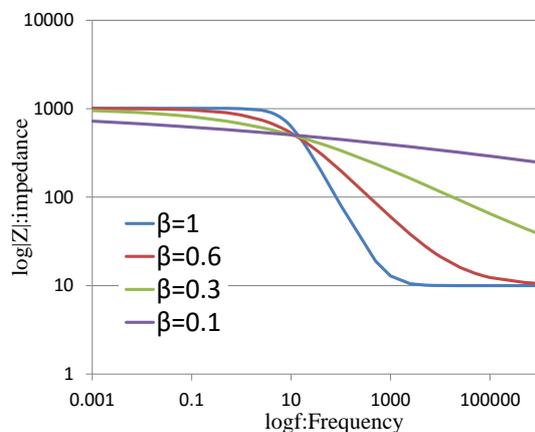


図-3 CPE 素子組み込み回路の Z の例

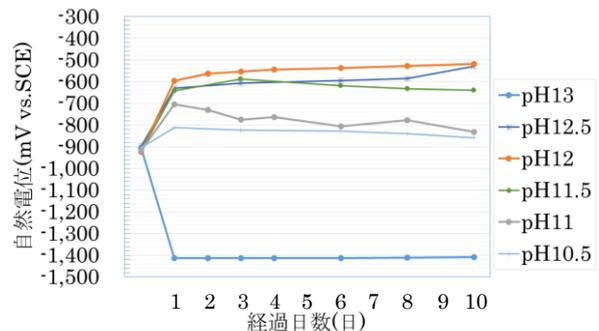


図-4 自然電位測定結果

### 2.3 実験結果および考察

電気化学測定結果を説明する前に、まず外観の変化について述べることにする。pH12~13では浸漬10日目時点で表面状態に変化は見られなかった。pH10.5~11では1日目~2日目にかけて白色生成物が表面に析出しその後白色生成物の生成量が増加していく様子が確認された。

pH11.5では3日目から白色生成物が析出し始め、10日目にはpH10.5~11と概ね同じ状態になっていた。

自然電位の経時変化結果を図-4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とが分かる。これは、空気酸化

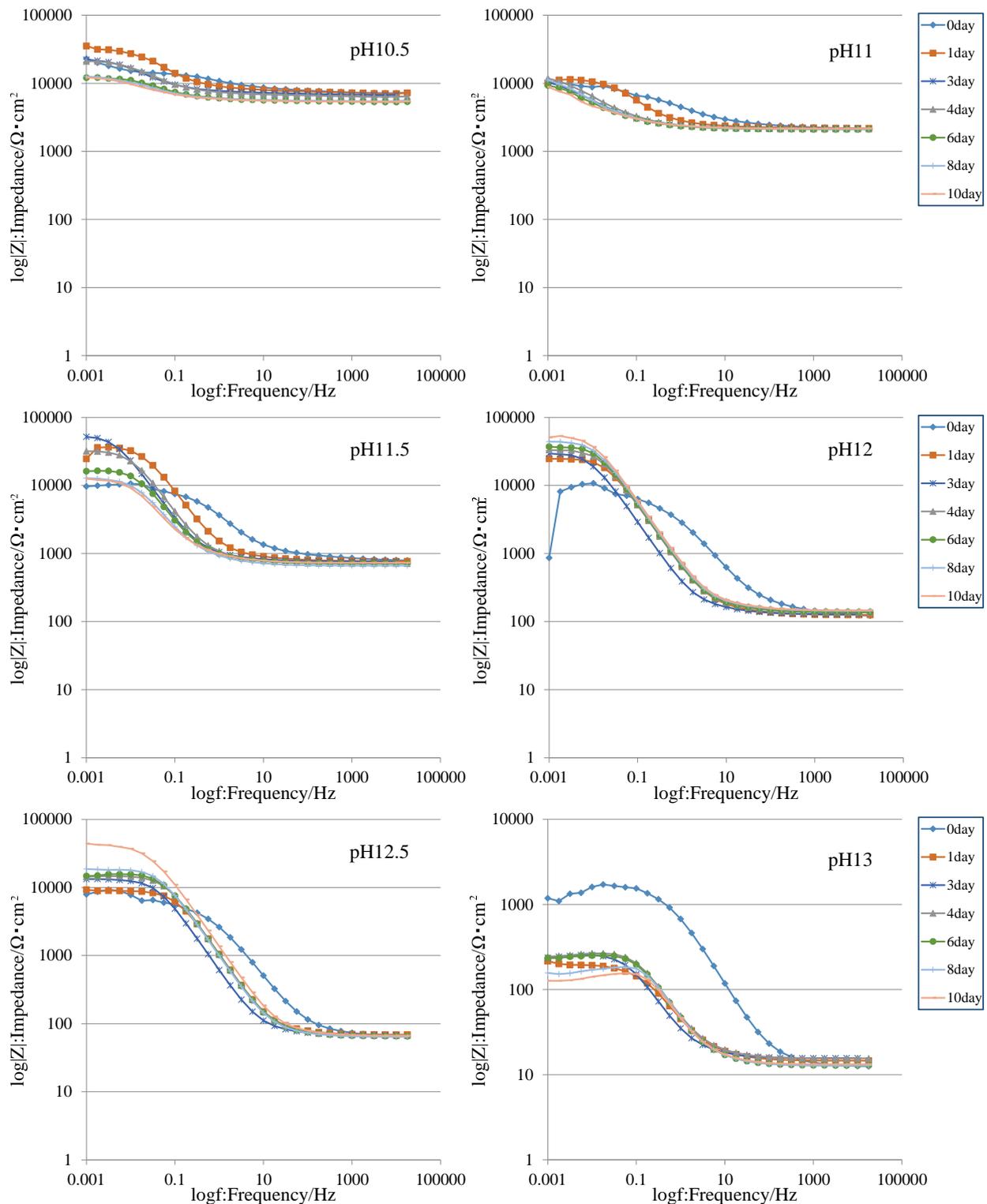


図-5 インピーダンス測定結果

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。ただし、ほとんどの要因において1日目以降自然電位が安定しているのに対して、pH11は一度貴変した後徐々に卑変していることが確認された。

インピーダンスの測定結果を図-5に示す。図中で1mHzの結果は溶液抵抗と電荷移動抵抗を合わせた抵抗を、10kHzの結果は溶液抵抗を表している。図を見ると自然電位と同様に、概ね全ての要因で浸漬開始から1日目にかけて電荷移動抵抗が大きく変化していることが分かる。電荷移動抵抗は亜鉛表面に形成した皮膜または腐食生成物層に大きく影響されると考えられ、不動態皮膜のような緻密な皮膜が形成している場合には電荷移動抵抗が高くなり、粗い腐食生成物層が形成した場合あるいは腐食生成物を形成せずに亜鉛が溶液に溶け出し拡散する場合には小さくなると考えられる。pH10.5および11では大きな変化が見られないが、11.5では一度電荷移動抵抗が大きくなった後、3日目から小さくなっている。また、pH12および12.5では時間の経過とともに電荷移動抵抗が高くなっており、徐々に緻密な皮膜が表面を覆っている様子が確認できる。一方、pH13では徐々に電荷移動抵抗が小さくなっている。表面に目立った変化が見られなかったことから、空気酸化で生じていた皮膜が溶液中に溶け出していったと考えられる。これらの現象をさらに細かく検討するためにCPE解析を行った。3日目および10日目のCPE解析結果を表-1に示す。表中では、参考のためCEBの規準において鉄筋の場合に高い腐食速度とされている分極抵抗 $26\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 以下のものを色付けし、中～高程度の腐食速度とされている $26\sim 52\text{k}\Omega\text{cm}^2$ のものを無色として表示している。分極抵抗はpH13が最も小さな値を示し、pH12、12.5では3日目から10日目にかけて大きくなり、pH10.5～11.5では3日目から10日目にかけて小さくなる傾向が見られる。pH13では空気酸化で生じていた皮膜が可溶性の生成物に変化して溶液中に拡散していくため分極抵抗が小さくなったと考えられる。電気二重層容量が大きくなっているが、既往の研究によると活性溶解域では吸着中間体の影響により電気二重層容量が大きくなることが報告されており<sup>5)</sup>、同様の現象が起こったものと考えられる。pH12～12.5では空気酸化で生じていた皮膜よりもより緻密な酸化皮膜が形成して腐食しにくい状態になっていたと考えられ、酸化皮膜の形成に伴い分極抵抗が大きくなったと考えられる。電気二重層容量が著しく小さく、時間の経過に伴う変化が小さいことから不動態に近い状態になっていたと推察される。CEBの規準では中～高程度の腐食速度となる分極抵抗であるが、鉄筋腐食の規準を亜鉛に適用できるかどうかは別途検討が必要であると思われる。

表-1 CPE解析結果

	電気二重層容量 Cdl( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	CPE指数 $\beta$	分極抵抗 Rp( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )
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



写真 3.1 pH11 での白色生成物

pH10.5～11では白色生成物の形成が見られたことから、白色生成物の形成に伴い分極抵抗が小さくなったと考えられる。pH11で生じた白色生成物の様子を写真-2に示す。写真を見ると、犠牲陽極材の表面の一部に白色生成物の形成しており、まだ白色生成物が生じていない箇所も見られることから、空気酸化で生じていた皮膜が徐々に白色生成物に変化していったものと推察される。pH11.5では3日目の分極抵抗が高いにも関わらず白色の生成物が生じたが、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。pH低下の原因は、測定時に容器のキャップに設けられた孔に電極を差し込む際に空気が入り込み、炭酸ガスの影響を受けたと考えられる。pHが1大きくなればOH濃度が10倍大きくなるため、pHを低下させるために必要な炭酸ガス量はpHが低いほど少なく済むと考えられる。したがって、pHが低い溶液ほど炭酸ガスの影響を受けやすいと考えられ、pH10.5～11の水溶液もpHが低下した可能性はあると考えられるが、生じる腐食生成物に影響を与えるほどの変化ではなかったと推察される。

### 3. ラマン分光分析

#### 3.1 測定原理

物質に単一の振動数を持つレーザー光を照射すると、

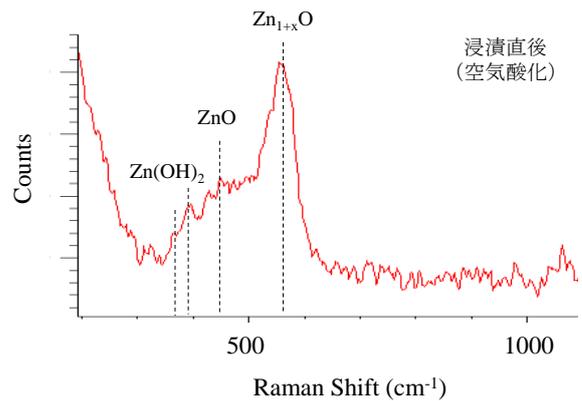
散乱される微弱な光の中には入射光と異なる振動数の光（ラマン散乱光）が観察される。入射光とラマン散乱光の振動数の差（ラマンシフト）は、物質の構造に固有であるため、ラマン散乱光のスペクトルからは、測定対象となる化合物の構造などを解析することができる。なお、本研究では波長 532nm のレーザーを用いている。本研究においては、各分析試料の生成物の違いを比較することを目的としているため、一つの分析試料に対して 49 点の測定を行い、得られたスペクトルを積算したものをを用いることとした。

### 3.2 分析試料

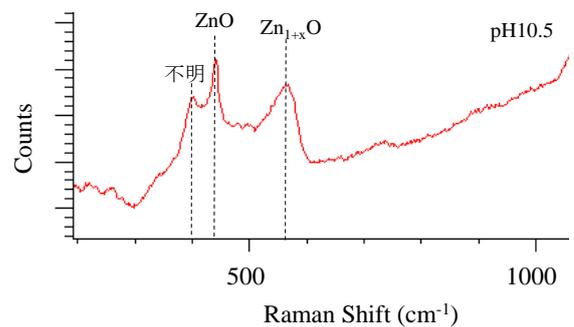
ここでは、pH の違いによる腐食特性の違いの原因を解明するために、表面に生じた生成物をラマン分光により検討することを目的とする。犠牲陽極亜鉛を白色生成物が生じた pH10.5、不動態化している pH12.5 および分極抵抗が最も低かった pH13 に調整した水溶液に浸漬させ 10 日後分析を行った。水溶液の調整は水酸化ナトリウムを用いた。また空気酸化で生じていた皮膜を調べるために、犠牲陽極亜鉛を pH13 の水溶液に浸漬した直後の分析も行った。

### 3.3 分析結果および考察

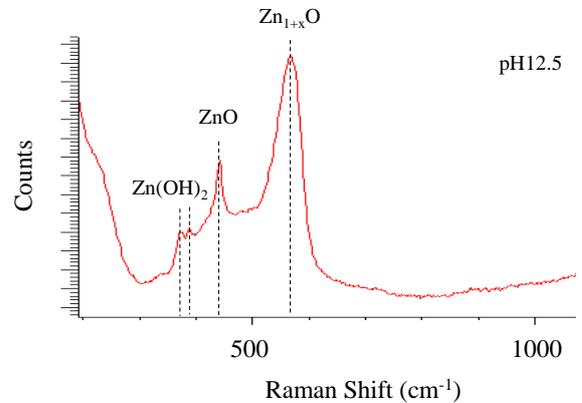
分析結果を図-6 に示す。図中の亜鉛腐食生成物のピークの帰属は既往の文献を参照しており<sup>9)</sup>、 $Zn_{1+x}O$  の Raman-shift は  $565\text{cm}^{-1}$ 、 $ZnO$  の Raman-shift は  $440\text{cm}^{-1}$ 、 $Zn(OH)_2$  の Raman-shift は  $370,385\text{cm}^{-1}$  とした。空気酸化の状態と変わらないと考えられる浸漬直後の結果を見ると、主な生成物は  $Zn_{1+x}O$  と表記される酸化途中の物質であり、酸化体の  $ZnO$  や  $Zn(OH)_2$  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。ただし、 $400\text{cm}^{-1}$  に不明なスペクトルが表れており、この物質と白色生成物の関係については今後さらに検討が必要である。使用した犠牲陽極亜鉛が少量のアルミニウムを含む合金となっていることから、 $Zn-Al$  酸化物（水酸化物）あるいは  $Al$  酸化物（水酸化物）である可能性も考えられる。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  $Zn(OH)_2$



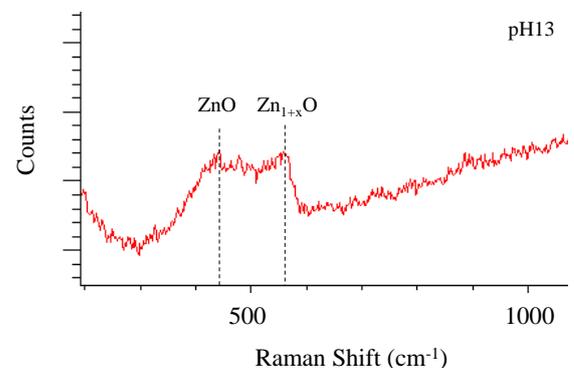
(a) 浸漬直後 (空気酸化)



(b) pH10.5



(c) pH12.5



(d) pH13

図-6 犠牲陽極亜鉛の腐食生成物分析結果

は保護性皮膜であるとされている<sup>7)</sup>。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<sup>8)</sup>、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。

以上の結果から、犠牲陽極亜鉛の耐久性を考える上では、 $Zn(OH)_2$  の生成条件を明確にすることが重要であると考えられる。本研究においては、水酸化ナトリウムでpHを変化させて実験を行っており、コンクリートやモルタルなど他のイオンが存在する環境下や犠牲陽極の反応を活性化するための物質が混合された場合などについては今後検討が必要である。

#### 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ける電気化学測定を行った。また、腐食特性がpHにより変化する原因を検討するためにラマン分光法により腐食生成物の分析を行った。その結果得られた主な結論を以下に示す。

- 1) 犠牲陽極亜鉛の腐食特性に特に影響を与えるのは  $ZnO$  の溶解度と保護性皮膜であるとされている  $Zn(OH)_2$  の生成であると考えられる。したがって、犠牲陽極亜鉛の耐久性を考える上では、 $Zn(OH)_2$  の生成条件を明確にすることが重要であると考えられる。
- 2) 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。
- 3) 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。

- 4) 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と考えられる。空気酸化で生じていた  $Zn_{1+x}O$  および  $ZnO$  のスペクトルのピークがともに小さかったことから、 $Zn_{1+x}O$  が  $ZnO$  に変化し、生じた  $ZnO$  が溶液中に溶解したことで活性溶解域に移行したと推察される。

#### 謝辞

本研究を行うに当たり、株式会社島津テクノリサーチの羽村陽平氏に多大なるご協力、ご助言をいただいた。ここに謝意を表したい。

#### 参考文献

- 1) 吉田隆浩：流電陽極法を用いた鉄筋コンクリート構造物の維持管理に関する研究，京都大学博士論文，p104,105，2015
- 2) H.H.ユースリック：腐食反応とその制御(第2版)，p.221
- 3) 山本悟，田代賢吉，立林喜子，石井浩司，関博：湿潤環境にあるコンクリート中鋼材の電気防食基準に関する検討，コンクリート工学論文集，Vol.22，No.3，pp.1-11，2011
- 4) 高谷哲，西澤彩，中村士郎，山本貴士，宮川豊章：コンクリート中における鉄筋の腐食生成物の生成プロセスおよび電気化学的特性，土木学会論文集E2，Vol.71，No.3，pp.235-247，2015
- 5) 渡辺孝，内藤浩光，中村泰：NaCl-HCl系溶液におけるチタンの自由表面の腐食挙動，日本金属学会誌，Vol.50，No.8，pp.734-739，1986
- 6) C. Cachet, S. Joiret, G. Maurin, R. P. Nogueira, and V. Vivier, Proc. 203rd Meeting, Electrochemical Society, 246, 2003
- 7) 浦中将明，清水剛：Znめっき鋼板ならびに溶融Zn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板の防食機構，日新製鋼技法，No.92，pp.9-19，2011
- 8) 田中紘基：溶解度計算により推定した亜鉛めっき鋼板腐食生成物の保護皮膜成分，鉄と鋼，Vol.89，No.11，pp.1165-1169，2003