論文 高アルカリ性環境下における亜鉛めっき鉄筋の防食性能

竹下 麗華*1・武若 耕司*2・山口 明伸*3・審良 善和*4

要旨: 亜鉛めっき鉄筋は、コンクリート中のような高アルカリ性環境下では、亜鉛被膜が溶解して徐々に消 耗する可能性が危惧されている。そこで、亜鉛めっき鉄筋の耐久性を確認するために、各種高アルカリ性水 溶液中での浸漬試験や電気化学的計測を実施し、亜鉛めっき鉄筋の腐食速度を定量的に評価することを試み た。また、海洋環境下における暴露試験を行い、実際の環境下での亜鉛めっき鉄筋の性能を確認した。その結 果、コンクリート中の空隙水を模擬した飽和水酸化カルシウム水溶液中では、亜鉛めっき鉄筋の腐食速度が 小さくなる傾向が認められ、防食対策として亜鉛めっき鉄筋は有効に活用できる可能性があると考えられた。 キーワード: 亜鉛めっき鉄筋、高アルカリ性環境下、直線分極試験、暴露試験、耐用年数

1. はじめに

我が国では、亜鉛めっき鉄筋は、塩害環境においてコ ンクリート構造物における内部鉄筋の防食対策のひとつ として実用化への検討が進められ, 1983年に日本コンク リート工学協会(当時)で制定された「海洋コンクリー ト構造物の防食指針(案)」)において, 亜鉛めっき鉄筋 はエポキシ樹脂鉄筋や電気防食等と共に鉄筋腐食対策の 有効な方法の一つとして挙げられていた。また、亜鉛め っきの特徴として、大気中のような一般環境では、表面 にできる酸化被膜によって空気や水を通し難くすること で亜鉛を保護する「保護皮膜作用」に加えて、皮膜に傷 ができた場合でも、鉄に比ベイオン化傾向が高い亜鉛が 先に溶解するため、鉄筋の腐食開始時期を遅らせる「犠 性防食作用」を鉄筋に付与することができると考えられ る。一方, 亜鉛は両性金属であり, 酸および塩基と容易 に反応するため、コンクリート中のような高アルカリ性 環境においては、亜鉛めっき被膜が溶解して徐々に消耗 する可能性が危惧されている。また,既往の研究による と、海洋環境下のような過酷な塩害環境では、亜鉛めっ き鉄筋を使用した場合の耐久性が絶対的ではないとする 報告²⁾があったことや、同様に塩害対策として検討が進 められていたエポキシ樹脂鉄筋の利用拡大が進んだこと もあり、1990年の「海洋コンクリート構造物の防食指針 (案)」の改訂の際には、亜鉛めっき鉄筋は海洋コンクリ ート構造物における鉄筋腐食対策から外されるに至った。 このため、現在、我が国では、塩害対策としての亜鉛め っき鉄筋のコンクリート構造物への施工実績は少ない状 況である。しかし、世界的には多くの実績がある。

また,近年,我が国におけるコンクリート構造物の設 計体系が性能照査型に移行したことから,供用期間中に おいて要求性能を満足することを確認することができれ ば、亜鉛めっき鉄筋は有効な防食対策とみなすことがで きると考えられる。例えば、設定された供用期間中に、 コンクリート中で亜鉛が溶解することでめっき厚が減少 したとしても、コンクリート構造物が十分な耐久性を保 持できることが定量的に確認できればよいと考えられる。

これらのことから、本研究では、コンクリート中での 亜鉛めっき鉄筋の耐食性を確認するため、まずは、浸漬 試験により、コンクリート中の空隙水を模擬した飽和水 酸化カルシウム水溶液中における亜鉛めっき鉄筋の亜鉛 めっき残存量を定量的に評価し、電気化学的計測により 直線分極試験を行い腐食速度を算出した。これらの結果 をもとに、亜鉛めっき鉄筋の耐用年数を推定した。また、 海洋環境下において、コンクリート中における亜鉛めっ き鉄筋の性能も確認した。

2. 高アルカリ性水溶液中での浸漬試験の概要

2.1 試験概要

浸漬試験では、20℃一定の室内において、コンクリー ト中の空隙水を模擬した飽和水酸化カルシウム水溶液、 水酸化ナトリウムまたは蒸留水の3種類を用いて亜鉛め っき鉄筋を浸漬し、浸漬試験による継時的な亜鉛めっき 残存量の計測と、電気化学的計測による腐食速度推定の ための分極試験を実施した。

2.2 供試体形状

供試体形状を図-1 に示す。供試体は, 亜鉛めっき厚 が 100μm の D10 異形鉄筋を用いた。長さ 100mm に切断 後,鉄筋の片端部をねじ切りし,ステンレスボルトを取 り付けた。また,試験面が 80mm になるように鉄筋の両 端をエポキシ樹脂で被覆した。なお,浸漬試験は亜鉛め

*1 鹿児島大学大学院 理工学研究科 海洋土木工学専攻 (学生会員)
*2 鹿児島大学大学院 理工学研究科 海洋土木工学専攻 教授 工博 (正会員)
*3 鹿児島大学大学院 理工学研究科 海洋土木工学専攻 教授 博士(工学) (正会員)
*4 鹿児島大学大学院 理工学研究科 海洋土木工学専攻 准教授 博士(工学) (正会員)

っき鉄筋のみを使用し,電気化学的計測による分極試験 は,亜鉛めっき鉄筋と比較用に黒皮なしの普通鉄筋も用 いた。

図-2 に高アルカリ性水溶液中への浸漬方法を示す。 浸漬試験は、プラスチック製の容器のふたにステンレス ボルトを固定し、供試体が動かないように設置した。

2.3 浸漬試験概要

浸漬試験で用いた浸漬溶液の種類および浸漬期間,供 試体本数を併せて表-1に示す。浸漬溶液には,蒸留水 および pH12.6 の飽和水酸化カルシウム水溶液を用いた。 また,塩化物イオンによる影響も評価するため,それぞ れの浸漬溶液に対し,NaCl濃度で0%および0.2%の濃度 になるように調整した溶液を用いた。

浸漬期間は 0.75 年, 1 年, 2 年とした。また, それぞ れ浸漬本数は 3 本ずつとした。

所定の浸漬期間が終了後, 亜鉛めっき鉄筋の亜鉛めっ き被膜の質量を測定した。なお, 浸漬後の亜鉛めっき鉄 筋には, 腐食生成物が多く付着しており, 予め腐食生成 物を酸性処理により除去したものを用いて, 質量を測定 した。なお, 亜鉛めっき被膜の溶解は, JIS H 0401 に準 拠し, ヘキサメチレンテトラミンを添加した塩酸溶液を 用いた化学的除去方法とした。亜鉛めっき被膜の除去前 後の質量を測定し, その質量差を亜鉛めっき残存量とし た。

2.4 直線分極試験概要

電気化学的計測による測定に用いた浸漬溶液の種類 を表-2 に示す。浸漬溶液には、コンクリート中の空隙 水を模擬した pH12.6 の飽和水酸化カルシウム水溶液と、 比較用に pH12.6 に調整した水酸化ナトリウム水溶液,お よび蒸留水を用いた。また、塩化物イオンによる影響も 評価するため、浸漬溶液に NaCl 濃度で 0%および 0.2% の濃度になるように調整した溶液も用いた。

直線分極試験のフローを図-3 に示す。20℃一定の室 内において,供試体を浸漬させた後,浸漬初期から自然 電位をモニタリングし,電位が落ち着いたことを確認で きた時点で直線分極曲線の測定を実施した。直線分極試 験は,掃引速度を 20mV/min とし,自然電位からアノー ド,カソードともに 300mV 程度を目安に分極させた。ま た,試験により得られた直線分極曲線から腐食速度を算 出し,その結果を基に式(1)~(4)により耐用年数を推定し た。³⁾

$$G = \frac{M}{zFa} \times \int I_{corr} dt \tag{1}$$

ここで,G:腐食減量(g/cm²),M:亜鉛の原子量(g/mol), z:亜鉛のイオン化数(=2),Fa:ファラデー定数(96500C), Icon:腐食電流密度(A/cm²),亜鉛の原子量:65.38(g/mol),密 度:7.133 (g/cm³) (20℃)である。したがって,1秒あたりの



表-1 浸漬溶液の種類

	溶液の種類			浸漬本数(本)				
	溶液	pН	NaC1濃度	浸漬期間(年)				
			(%)	0.75	1	2		
	蒸留水		0	3	3	3		
			0.2	3	3	3		
	飽和水酸化 カルシウム	10 C	0	3	3	3		
		12.0	0.2	3	3	3		

表-2 浸漬溶液の種類

	鉄筋種類	溶液	pН	NaCl濃度(%)
	亜鉛めっき 鉄筋	苏冈水	_	0
		※ 笛 小		0.2
		飽和水酸化	12.6	0
		カルシウム	12.0	0.2
		水酸化 ナトリウム	12.6	0
				0.2
	普通鉄筋	苏冈水		0
		※ 留小		0.2
		飽和水酸化 カルシウム	12.6	0
				0.2
		水酸化	12.6	0
		ナトリウム		0.2



亜鉛の腐食速度は式(2)のようになる。

$$\Delta G = \frac{65.38}{2 \times 96500} \times I_{corr} \tag{2}$$

ここで、ΔG:亜鉛の腐食速度(g/cm²/s)である。式(2)から、 年間の減肉量(cm/year)に換算すると式(3)となる。

$$\frac{\Delta G \times 60 \mathcal{P} \times 60 \mathcal{P} \times 24 時間 \times 365 \Pi}{7.133 (g/cm^3)}$$
(3)

また、耐用年数は式(4)となる。

耐用年数(year) =
$$\frac{初期亜鉛めっき膜厚(\mu m)}{$$
年間の減肉量(μm /year) (4)

表-3 供試体配合

	Gmax	スランプ 空気量 W/C s/a		s/a	単位水量(kg/m ³)				C×%		
	(mm)	(cm)	(%)	(%)	(%)	W	С	S	G	AE剤	AE助剤
OPC	20	8.0±2.5	4.0±1.5	50	42.5	175	350	759	1015	0.2	0.006

3. 海洋環境下における暴露試験の概要

3.1 供試体概要

図-4 に供試体形状を示す。供試体の形状は断面が 10cm×10cmで,長さが60cmの角柱である。かぶり3cm 位置に普通鉄筋または亜鉛めっき鉄筋を2本埋設させた。 どちらも D10 の異形鉄筋であり, 亜鉛めっき鉄筋の公称 膜厚は100µmのものを用いた。また、供試体の中央部に 予め 0.2mm のひび割れを導入し、ひび割れが閉塞しない ように両端をボルトにより拘束させた。供試体の両端は エポキシ樹脂で被膜している。なお、ひび割れはパイゲ ージを用いて 0.2mm となるよう調整した。

供試体に用いたコンクリートの配合を表-3 に示す。 水セメント比(W/C)は 50% である。使用材料は、セメント として, 普通ポルトランドセメント (密度: 3.16g/cm³) を、細骨材として、富士川産川砂(密度:2.64 g/cm³)を、 粗骨材として, 鹿児島県産砕石(密度: 2.56 g/cm³)を使 用した。

3.2 暴露環境

写真-1 に供試体設置状況を示す。供試体は鹿児島湾 内の谷山港(鹿児島市)にある海洋暴露試験施設内の海 上大気中および干満帯に設置した。なお、暴露期間は1 年である。

3.3 亜鉛めっき残存量の測定方法

写真-2 に亜鉛めっき鉄筋の検討箇所を示す。暴露 1 年経過後に供試体を暴露環境である海上大気中、干満帯 からそれぞれ引き揚げ、供試体から亜鉛めっき鉄筋を取 り出し、亜鉛めっき鉄筋の亜鉛めっき皮膜の残存量を測 定した。今回は, 亜鉛めっき残存量の検討箇所として, 曲げ加工部と加工無し部の2箇所とした。曲げ加工によ る影響を評価した。また残存量の測定の方法は2.3に示 す浸漬試験のめっき残存量の測定方法と同様である。

4. 結果および考察

4.1 高アルカリ性水溶液中での実験結果

図-5 に本検討で使用している亜鉛めっき鉄筋の初期 めっき厚の累積分布の結果を示す。10cm に切断した亜鉛 めっき膜厚 100µm の健全な亜鉛めっき鉄筋を 23 本使用 し、亜鉛めっき被膜の残存量を測定した。残存量の測定 の方法は2.3に示す浸漬試験の亜鉛めっき残存量の測定 方法と同様である。この結果, 亜鉛めっき鉄筋の材料の 特性により、膜厚にばらつきがあるものの、どの亜鉛め





海上大気

写真-1 供試体設置状況



写真-2 亜鉛めっき鉄筋検討箇所



っき鉄筋においても膜厚が 100µm 以上であった。このこ とから、本検討で使用している亜鉛めっき鉄筋は公称膜 厚 100µm をすべて満たしていることが確認された。また、 図-5 に示す累積分布より、平均値および中央値はとも に 128µm であった。そこで、本検討ではめっき厚のばら つきはあるものの、初期膜厚を 128µm として、以下の検 討を行った。

図-6 に浸漬試験による亜鉛めっき被膜の残存膜厚の 経時変化を,表-4 に浸漬試験で得られた亜鉛めっき被 膜の腐食速度を示す。初期膜厚のばらつきが影響してい ると考えられるが、浸漬後の亜鉛めっき残存膜厚もそれ ぞればらつきがあった。しかしながら、いずれの浸漬溶 液に暴露した場合も、浸漬期間が延びるにつれて、亜鉛 めっきの残存膜厚が減少する傾向を示した。ただし、そ の腐食速度は浸漬溶液により異なり、飽和水酸化カルシ ウム水溶液に浸漬した亜鉛めっき鉄筋においては、溶液 中の塩化物イオン量の如何に関わらず、蒸留水よりも亜 鉛めっき被膜の残存膜厚の変化量は小さかった。また, 塩化物イオンを混入させた蒸留水に浸漬した亜鉛めっき 鉄筋の残存膜厚の変化が最も大きくなった。このことか ら、コンクリート中の空隙水を模擬した飽和水酸化カル シウム水溶液は、高アルカリ性環境下となるものの、中 性環境である蒸留水よりも亜鉛めっき被膜の溶解に伴う 腐食速度は小さくなることが認められた。また表-4よ



表-4 浸漬試験で得られた亜鉛めっき被膜 の腐食速度

浸漬洋	浸漬溶液					
溶液	NaCl 濃度	(µm/年)				
飽和水酸化	0.0%	1.88				
カルシウム水溶液	0.22%	5.96				
苏印水	0.0%	11.86				
/////////////////////////////////////	0.22%	37.40				



図-7 分極曲線

り, NaCl 濃度 0%の飽和水酸化カルシウム水溶液の腐食 速度は 1.88(µm/年)となり, NaCl 濃度 0%の蒸留水の腐食 速度の約 1/6 倍になった。また, NaCl 濃度 0.2%の飽和水 酸化カルシウム水溶液の腐食速度は 5.96(µm/年)となり, NaCl 濃度 0.2%の蒸留水の腐食速度の約 1/6 倍になった。 このことから,塩分の如何に関わらず,飽和水酸化カル シウム水溶液の腐食速度は,蒸留水の腐食速度より小さ いことが定量的に評価された。

次に,各種溶液に関する亜鉛めっき鉄筋と普通鉄筋の 分極試験の結果を図-7に示す。

図-7の(a),(b)については塩分の如何に関わらず中 性環境下である蒸留水より高アルカリ性環境下である水 酸化ナトリウム水溶液では亜鉛めっき鉄筋の腐食速度は 大きくなった。一方(c),(d)については,それぞれpH12.6 である飽和水酸化カルシウム水溶液,水酸化ナトリウム 水溶液において,塩分の如何に関わらず,飽和水酸化カ ルシウム水溶液では水酸化ナトリウム水溶液よりも腐食 速度は小さくなった。(e),(f)については,塩分の如何 に関わらず,飽和水酸化カルシウム水溶液での亜鉛めっ き鉄筋の腐食速度が普通鉄筋の腐食速度より小さくなっ た。これらのことから亜鉛めっき鉄筋は高アルカリ性環 境下で溶解するものの,コンクリート中の空隙水を模擬 した飽和水酸化カルシウム水溶液では腐食速度が小さい ことから,コンクリート中では亜鉛めっき鉄筋は溶解し





づらいことが示唆された。また飽和水酸化カルシウム水 溶液での亜鉛めっき鉄筋は、高アルカリ性環境下では不 働態被膜を生成している普通鉄筋の腐食速度より小さい ことから、亜鉛めっき鉄筋においても鉄筋の表面に不働 態被膜に似た生成物ができている可能性が示唆された。

また図-7 の分極曲線の結果を基に推定した腐食速度 (腐食電流密度)として,図-8および図-9に各種溶液に 浸漬させた場合の亜鉛めっき鉄筋および普通鉄筋の腐食 速度と NaCl 濃度との関係を示す。

図-8 より, 亜鉛めっき鉄筋の腐食速度において, 高 アルカリ性水溶液中では,塩分の影響による腐食速度の 増加が小さい傾向が認められた。また,塩分ありなしに 関わらず飽和水酸化カルシウム水溶液中の腐食速度は, 水酸化ナトリウム水溶液中より 1/10 倍程度小さくなっ た。一方で蒸留水に浸漬させた場合には塩分の影響をう けるようである。また,図-9 より,普通鉄筋の腐食速 度は,全ての溶液で塩分の影響が顕著に表れた。また, 塩分の如何に関わらず腐食速度は,飽和水酸化カルシウ ム水溶液中と水酸化ナトリウム水溶液中においては同程 度の値となり,蒸留水よりも小さくなった。

図-10は、図-8に示す飽和水酸化カルシウム水溶液 中の亜鉛めっき鉄筋の腐食速度(腐食電流密度)をもと に、亜鉛めっき厚100µmの耐用年数を推定した結果を示 す。この結果、水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬させた 場合には塩分の如何に関わらず皮膜の耐用年数が短い。

一方で,飽和水酸化カルシウム水溶液中に浸漬させた場 合の耐用年数は,NaCl濃度0%の場合で111年,NaCl濃 度0.2%の場合で33年となり,同様の高アルカリ性環境 下であるコンクリート中でも亜鉛めっき鉄筋は高い耐食 性を示すと考えられた。またNaCl濃度0%の蒸留水は 35年,NaCl濃度0.2%の飽和水酸化カルシウム水溶液は 33年となり耐用年数は同様の値になる。このことから, 飽和水酸化カルシウム水溶液においては塩分の影響に関 わらず,中性環境であり塩分の影響がない蒸留水の耐用 年数より同程度か,それ以上になることが分かった。ま たNaCl濃度0.2%の蒸留水は塩分の如何に関わらず水酸 化ナトリウムに浸漬した場合の耐用年数と同様の値にな った。

図-11 に浸漬試験による耐用年数と電気化学的計測 によって算出した耐用年数との相関図を示す。このグラ フから線形に相関が取れていることが分かる。本検討で は浸漬経過後 0.75 年,1 年,2 年の結果により耐用年数 を算出したため、今後も浸漬試験を行い長期的に亜鉛め っき鉄筋を浸漬した場合の耐用年数を算出していく予定 である。

4.2 海洋環境下における暴露試験の実験結果

図-12 に海洋環境下における暴露実験による亜鉛め

っき鉄筋の亜鉛めっき残存量を示す。写真-3に干満帯, 海上大気中の暴露1年後の加工無し部,写真-4に干満 帯,海上大気中の暴露1年後の曲げ加工部の写真を示す。 干満帯,海上大気中のどちらの環境においても加工無し 部より曲げ加工部の亜鉛めっき被膜の残存量が少ないこ とが確認された。加工無し部においては亜鉛めっき被膜 の残存量が多かったことから海洋環境下においても亜鉛 めっき被膜の耐久性は高いことが確認された。また曲げ 加工部においては**写真-4**に示す様に亜鉛めっきの剥離 が確認され,その影響により加工無し部より亜鉛めっき 被膜の残存量が少なかったことが予想される。

5. まとめ

本研究では、 コンクリート中の空隙水を模擬した高 アルカリ性環境下における亜鉛めっき鉄筋の浸漬試験に より, 亜鉛めっき残存量の評価や電気化学的計測によっ て腐食速度を算出し、亜鉛めっき被膜の耐用年数を定量 化することで、亜鉛めっき鉄筋の耐久性評価を試みた。 また海洋環境下において亜鉛めっき鉄筋を埋設したコン クリート供試体の暴露試験による亜鉛めっき鉄筋の性能 評価を試みた。浸漬試験,電気化学的計測の結果より, 塩化物イオンを含む高アルカリ性環境下における亜鉛め っき鉄筋、普通鉄筋の腐食速度を求めたところ、亜鉛め っき鉄筋は高アルカリ性環境下であるにも関わらず、コ ンクリート中の空隙水を模擬した飽和水酸化カルシウム 水溶液中では腐食速度が遅くなる傾向が確認できた。そ の理由として、飽和水酸化カルシウム水溶液中の亜鉛め っき鉄筋には不働態皮膜に似た皮膜の生成が示唆され, これにより亜鉛めっき被膜が保護されている可能性も考 えられた。また海洋環境下における暴露試験においても 亜鉛めっき鉄筋の耐久性が確認された。これらのことか ら, 亜鉛めっき鉄筋は海洋環境下のコンクリート構造物 において有効に活用できる可能性があることが確認され た。しかしながら、曲げ加工部による亜鉛めっき被膜の 残存量が少なかったことから, 亜鉛めっき鉄筋の変形に よる影響もより詳細な検討が必要だと考えている。

参考文献

- 公益社団法人日本コンクリート工学会:海洋コンク リート構造物の防食指針(案), 1983.2
- 2) 武若耕司:コンクリート構造物の塩害対策における 防食補強材について,第34回防錆防食技術発表大 会講演予稿集,2014.7
- 3) 公益社団法人日本コンクリート工学会:物理化学的 解釈に基づく電気化学的計測手法の体系化に関す る研究委員会, p101-123, 2015.9