

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04226

研究課題名（和文）高酸素腐食促進試験法を用いた亜鉛めっき鉄筋の長期腐食進行メカニズムの解明

研究課題名（英文）Corrosion Behavior of Galvanized Steel Rebar Studied by Hyperbaric-oxygen Accelerated Corrosion Test

研究代表者

土井 康太郎 (DOI, Kotaro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究センター・主任研究員

研究者番号：80772889

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：亜鉛表面に形成する高耐食皮膜であるカルシウムヒドロキシジンケート（CHZ）の生成、成長、劣化挙動を明らかにすることおよび、耐食性に優れたCHZの亜鉛表面への効率的な生成方法を探り、新たな耐食表面処理法の開発へと発展させることを目的とした。CHZの形成・成長機構の検討では、初めに鱗片状のCHZの核が亜鉛表面に点状に形成する。その後も新たなCHZの核生成およびCHZ核の成長が続き、ち密なCHZ層へと成長することがわかった。また、研磨ままの亜鉛と比較してち密なCHZ層に覆われた亜鉛は高い耐食性を発揮することが明らかとなった。また、陽極酸化法を用いて亜鉛の着色皮膜を作製できることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コンクリート中において亜鉛は表面にCHZを形成するため、亜鉛めっき鉄筋は高い耐食性を示す。本研究でCHZの形成・成長・劣化メカニズムが明らかになったため、より高耐食性を示す亜鉛めっき鉄筋の開発やコンクリート中での亜鉛めっき鉄筋の劣化挙動の理解に貢献できると考えられる。また、コンクリート中以外でもCHZを加速形成できることが分かったので、コンクリート分野以外でも亜鉛の表面処理として発展できる可能性を示すことができた。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study is to elucidate the formation, growth, and degradation behavior of calcium hydroxyzincate (CHZ), a high-corrosion-resistant film formed on zinc surfaces, and to explore efficient methods for forming CHZ on zinc surfaces to develop a new corrosion-resistant surface treatment method.

In examining the formation and growth mechanism of CHZ, it was found that initially, flake-like CHZ nuclei form as point formations on the zinc surface. Subsequently, the generation of new CHZ nuclei and the growth of these nuclei continue, leading to the development of a dense CHZ layer. Additionally, it was revealed that zinc covered with a dense CHZ layer exhibits significantly higher corrosion resistance compared to polished zinc. Furthermore, it was demonstrated that anodizing can be employed to produce colored films on zinc.

研究分野：腐食科学、環境材料学、電気化学

キーワード：腐食 防食 コンクリート 表面処理 亜鉛 カルシウムヒドロキシジンケート CHZ

1. 研究開始当初の背景

現在、既存の老朽化したコンクリート構造物の劣化診断、点検、建て直しを行いつつ次の **100** 年を支える新構造物の建設が求められている。コンクリートの主要な劣化原因として埋設された鉄筋の腐食が挙げられる。鉄筋の腐食を防ぐため、これまでステンレス鋼鉄筋やエポキシ鉄筋などの耐食鉄筋が開発されすでに広く使用されている。一方で、亜鉛めっき鉄筋は **1970** 年代より実用化が進められてきたが、亜鉛が両性金属であるため高アルカリ環境であるコンクリート中での早期劣化が危惧され、その研究はほとんど行われなくなっていた。しかし、近年、亜鉛めっきを施した鉄筋がコンクリート中でカルシウムイオンと反応し、高耐食性を示すヒドロキシ亜鉛酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 以下 **CHZ** と表記) を形成することがわかり、土木学会にて「亜鉛めっき鉄筋を用いるコンクリート構造物の設計・施工指針(案)」が作成されるなど再び注目を集めている。しかし、依然として亜鉛めっき鉄筋のコンクリート中における耐食性、特に **CHZ** の劣化機構や劣化した後の亜鉛めっき鉄筋の腐食挙動など不明な点が多く十分な検討がなされているとは言いがたい。「亜鉛めっき鉄筋を用いるコンクリート構造物の設計・施工指針(案)」には、 $100\ \mu\text{m}$ の厚みを持つ亜鉛めっきには最低 **50** 年の保護作用が期待できるとあるが、これは実際の試験にて得られた結果ではなく、めっき層厚さと分極試験の結果のみから計算された単純な予想値であり、実際のコンクリート中における亜鉛の長期腐食メカニズムは明らかにされていない。特に、亜鉛めっきおよび下地鋼の耐食性は、様々な腐食生成物 (ZnO , 塩基性炭酸亜鉛、塩基性塩化亜鉛など) の生成条件により大きく変化することが大気腐食分野で知られており、これらの腐食生成物の実験に基づく生成・劣化挙動を加味した上での評価が必要である。

2. 研究の目的

亜鉛めっき鉄筋の劣化プロセスは以下のように進むと考えられる。

- 亜鉛めっき表面の **CHZ** 化および **CHZ** の成長、塩分による **CHZ** の劣化 (フェーズ 1)
- 露出した亜鉛の再 **CHZ** 化および亜鉛の溶解に伴うめっき層の劣化 (フェーズ 2)
- 亜鉛めっき劣化後 (鉄素地露出後) の亜鉛の犠牲防食作用と鉄素地腐食 (フェーズ 3)

この中で、**a** に示した **CHZ** の生成、成長、劣化挙動はコンクリート中特有の現象であり、これまでほとんど知見が示されていないため、研究を遂行する上で最も重要なフェーズであると考えられる。そこで、本研究では、フェーズ **1** の研究を特に加速、深化し、短時間で **CHZ** に関する知見を世界に先駆けて得ることを第 **1** の目的とした。さらに、得られた知見をもとに、耐食性に優れた **CHZ** の亜鉛表面への効率的な生成方法や **CHZ** のさらなる高耐食化条件を探り、新たな耐食表面処理法の開発へと発展させることを第 **2** の目的とした。

3. 研究の方法

主に **2** つのテーマから上記の研究目的を達成しようとした。

(1) 亜鉛表面における **CHZ** の形成・成長挙動および耐食性の検討

CHZ の加速形成手法および亜鉛めっき鉄筋の腐食加速試験法を確立し、コンクリート中における亜鉛めっき鉄筋の長期腐食メカニズムを数ヶ月程度の比較的短期間の実験により明らかにすることを目的とした。**CHZ** の加速形成手法の確立と乾湿繰返し腐食試験による **CHZ** に覆われた亜鉛の耐食性評価を行なった。**CHZ** の形成は、亜鉛試料を供給酸素分圧を変化させた飽和水酸化カルシウム溶液 (以下、試験溶液と表記) に浸漬させることで行なった。

(2) 陽極酸化法による亜鉛表面の高機能化

亜鉛に電気化学的な表面処理 (陽極酸化) を行うことで高耐食性および機能性 (着色による意匠性) を付与し、より高価値な表面を生成することを目的とした。

水溶液を電解液に用いる亜鉛の陽極酸化では、黒色または白色の酸化皮膜のみが生成されることが知られている。今回は溶媒にエチレングリコールを用い、エチレングリコールに何も溶かさなかった場合と、蒸留水、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末、 NaOH 粉末をそれぞれ溶かした場合とで、導電性の異なる溶液を作って実験を行った。そしてそれぞれの溶液において、電圧、温度、時間の条件を変化させ、皮膜の色の変化をみた。また、**25** における乾湿繰返し試験を行うことで亜鉛の着色皮膜の耐食性を検討した。

後述の通り、通常の方法で陽極酸化を行うと ZnO または $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が生成するため、着色皮膜が生成した亜鉛の耐食性は低下する。意匠性を高めつつさらに高耐食性を付与するため、**CHZ** に着目した。試験条件の探索により、陽極酸化で皮膜の着色と **CHZ** の生成を両方できないかという思惑のもと、溶質に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を使用して定電圧で実験を行ってきた。しかし、生成された白色の腐食生成物はおそらく ZnO または $\text{Zn}(\text{OH})_2$ であり、**CHZ** はできていなかった。その理由として、陽極酸化では陽イオンの Ca^{2+} が陽極から遠ざかってしまうと考えた。そこで、定電圧ではなくパルス電位を付与することで、試料表面が正と負に交互に分極されるようにし、負に分極された時間に Ca^{2+} が陽極に近づくようにした。開回路電圧に対して活性溶解が起きる電位を設定するため、先に分極曲線を測定し、アノードとカソードに流す電流の時間を変化させて、

皮膜がみられる適当な時間を検討した。その後は時間を一定にして、設定する電位を、溶解が抑制される谷の部分と不動態域に変えて同様に実験を行い、試料表面の変化をみた。エチレンジアミンに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した溶液では反応が小さかったため、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液を溶液として試験を行った。

4. 研究成果

(1) 亜鉛表面における CHZ の形成・成長挙動および耐食性の検討

研究の結果、以下の結論を得た¹⁾。

CHZ の形成は酸素還元律速であり、試験溶液への供給酸素分圧の増加に伴って CHZ 形成が加速される (図 1)。

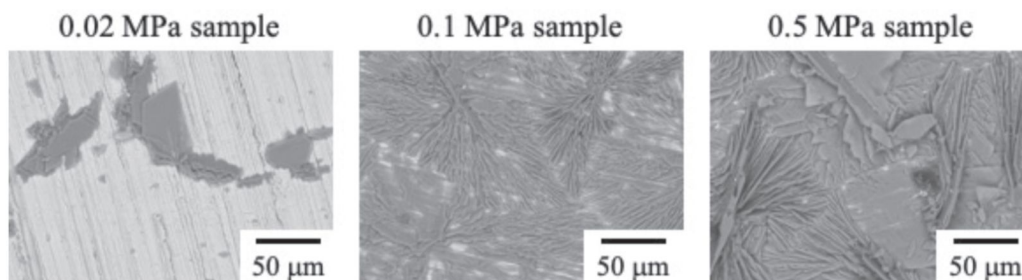


図 1 供給酸素圧を変化させた試験溶液中において CHZ を形成させた亜鉛表面の SEM 像¹⁾
(図上の数字は供給酸素圧、図中の濃いグレーの部分 CHZ、薄いグレー部分が亜鉛基板)

CHZ の形成過程として、初めに鱗片状の CHZ の核が亜鉛表面に点状に形成する。その後も新たな CHZ の核生成および CHZ 核の成長が続き、ち密な CHZ 層へと成長する (図 2)。ただし、CHZ 核の生成および CHZ 結晶の成長に伴い亜鉛の露出面積が減少するため、徐々に CHZ 形成反応は抑制される。

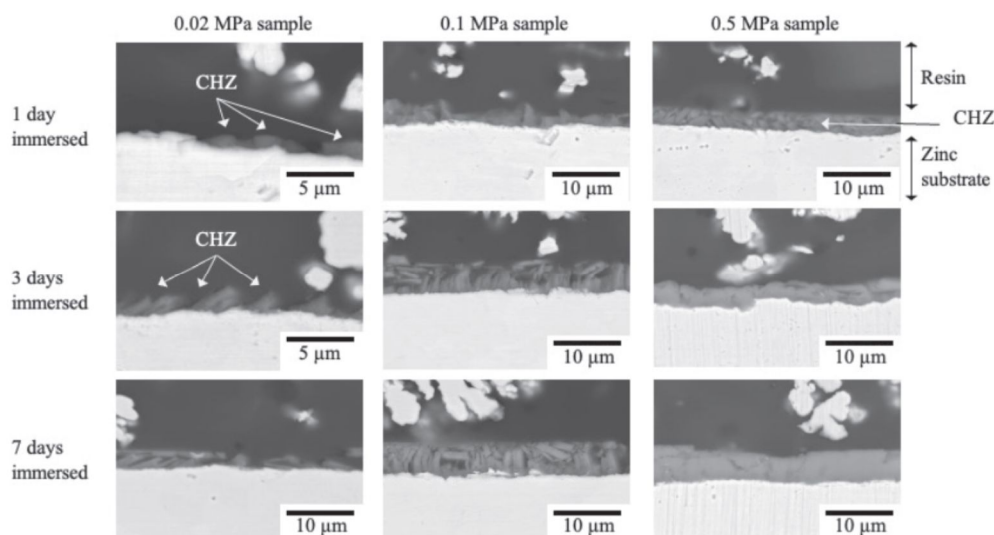
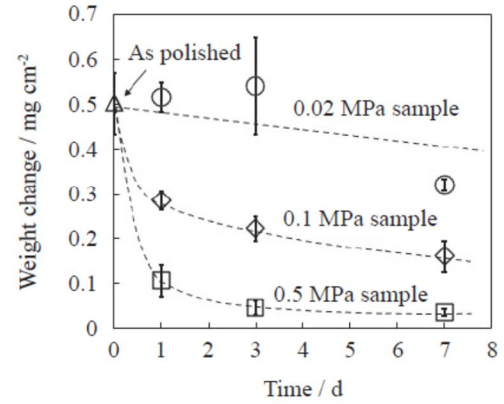
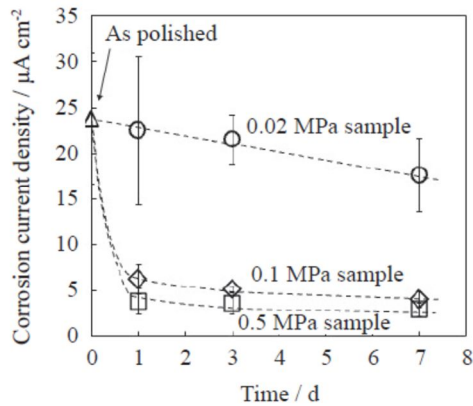


図 2 供給酸素圧を変化させた試験溶液中において CHZ を形成させた亜鉛断面の SEM 像¹⁾

研磨ままの亜鉛と比較してち密な CHZ 層に覆われた亜鉛は高い耐食性を発揮する。例えば試験溶液に 0.5 MPa のガス圧で酸素を供給した条件では、研磨ままの亜鉛と比較して分極曲線から導出した腐食電流密度が約 1/5 (図 3)、乾湿繰返し腐食試験による重量変化 (腐食量に相当) が約 1/10 に低減した (図 4)。



(左図) 図 3 CHZ を形成させた亜鉛の分極曲線から導出された腐食電流密度 ¹⁾

(右図) 図 4 CHZ を形成させた亜鉛の乾湿繰返し腐食試験前後の重量変化 ¹⁾

(2) 電気化学的手法を用いた亜鉛表面の高機能化
特許申請の都合により、詳細は後日再提出する。

今回の研究成果より、高酸素による反応促進および陽極酸化法いずれにおいても亜鉛表面に **CHZ** を形成できることや **CHZ** の形成・成長メカニズムを明らかにすることができた。さらに、陽極酸化法では着色皮膜の形成にも成功した。今後の方針として、発色した **CHZ** を亜鉛表面に形成させ、意匠性および耐食性を向上させた亜鉛表面を作ることによって高機能な亜鉛めっき表面を創製する研究指針が示された。

参考文献

- 1) 土井康太郎, 廣本祥子, 高濃度溶存酸素による亜鉛表面でのカルシウムヒドロキシジネケートの高速形成、材料と環境, 71, 21-29 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Doi Kotaro, Asano Hiroyasu, Hoshi Yoshinao, Hiromoto Sachiko	4. 巻 71
2. 論文標題 Electrochemical Impedance Analysis of Effect of Surrounding Oxygen Concentration on Corrosion Resistance of Type 304 Stainless Steel	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Zairyo-to-Kankyo	6. 最初と最後の頁 308～311
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3323/jcorr.71.308	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Doi Kotaro, Hiromoto Sachiko	4. 巻 169
2. 論文標題 Synergistic Effects of Plastic Deformation and Chloride Ions on Corrosion Initiation of Steel Rebars in Simulated Concrete Pore Solution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 081505～081505
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/ac87d3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yokoyama Yuki, Doi Kotaro, Hiromoto Sachiko	4. 巻 71
2. 論文標題 Effects of CO2 Partial Pressure and Drying Conditions on Carbonation of Mortars	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Zairyo-to-Kankyo	6. 最初と最後の頁 284～287
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3323/jcorr.71.284	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Doi Kotaro, Hiromoto Sachiko	4. 巻 71
2. 論文標題 Rapid Formation of Calcium Hydroxy Zincate on Zinc by Hyperbaric-oxygen	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Zairyo-to-Kankyo	6. 最初と最後の頁 21～29
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3323/jcorr.71.21	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Doi Kotaro, Hiromoto Sachiko	4. 巻 64
2. 論文標題 Rapid Formation of Calcium Hydroxy Zincate on Zinc by Hyperbaric-Oxygen	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1232 ~ 1240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.mt-c2023001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件(うち招待講演 1件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 土井康太郎
2. 発表標題 コンクリート中の亜鉛表面におけるカルシウムハイドロキシジンケート(CHZ)の形成と成長
3. 学会等名 2022年度 NIMSインフラ構造材料パートナーシップ第4回研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 土井康太郎
2. 発表標題 コンクリート中の鋼材腐食を律速する酸素と水分状態.
3. 学会等名 コンクリート中への水分浸透評価とその活用に関する研究小委員会 (362委員会) 成果報告会およびシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土井康太郎、廣本祥子
2. 発表標題 亜鉛表面におけるカルシウムハイドロキシジンケートの形成と成長
3. 学会等名 令和4年度 土木学会全国大会 第77回年次学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 DOI, Kotaro, HIROMOTO, Sachiko, AKIYAMA, Eiji, TSUCHIYA, Koichi
2. 発表標題 Corrosion Behavior of Steel Rebar in Concrete Studied with Hyperbaric-oxygen Accelerated Corrosion Test
3. 学会等名 ICAS2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浅野 弘靖, 土井 康太郎, 星 芳直, 廣本 祥子
2. 発表標題 供給酸素分圧がSUS304鋼の耐食性に及ぼす影響の電気化学インピーダンス解析
3. 学会等名 材料と環境2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横山勇氣, 土井 康太郎, 廣本 祥子
2. 発表標題 加圧と乾燥条件がモルタルの中性化の進行へ及ぼす影響の分析
3. 学会等名 材料と環境2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土井康太郎、廣本祥子
2. 発表標題 Ca ²⁺ を含んだ溶液中における亜鉛耐食被膜の形成と成長
3. 学会等名 日本金属学会第170回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土井康太郎
2. 発表標題 高酸素腐食促進試験法の開発とコンクリート中鋼材腐食研究・防食技術への応用
3. 学会等名 Polymers-in-Concrete委員会講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土井康太郎、廣本祥子
2. 発表標題 酸素供給による亜鉛表面でのカルシウムハイドロキシジネートの加速形成
3. 学会等名 第68回材料と環境討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 亜鉛基合金又は亜鉛めっき鋼板の耐食性被覆層の形成方法	発明者 土井康太郎、廣本祥子	権利者 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特開2023019399号	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 亜鉛基合金又は亜鉛めっき鋼板の耐食性被覆層の形成方法	発明者 土井康太郎、廣本祥子	権利者 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、2021-124086	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------