

コンクリート補強材として溶融亜鉛めっき鉄筋の有効性について

名古屋大学エコトピア科学研究所 ○市野 良一
名古屋大学名誉教授 沖 猛雄

1. はじめに

溶融亜鉛めっきは、比較的安価な鋼材用表面処理法であるため、連続的にめっき処理がなされる薄鋼板、鋼線類や、バッチ式で処理される橋梁、鉄塔などの大型構造物およびボルト、ナットなどの小型部材に至るまで広く使われている。しかし、亜鉛は両性金属であるため、電位-pH図¹⁾に示されているように、酸性環境中はもちろんのことアルカリ環境中でも腐食されると言われている。しかしながら、この図は、金属と水(H₂O、H⁺およびOH⁻)のみの環境中での金属の安定性を示したものであり、他のアニオンやカチオンの影響については考慮されていない。

一方、コンクリートは、圧縮応力には強いが引っ張り応力には弱い特徴を持っているため、鉄筋を内部に埋設することにより、構造材としての機能を初めて発揮する。すなわち、広義の複合材料と言える。このコンクリート構造材は年を経ることにより劣化し、亀裂・崩落などが生じ、問題視されることが多くなった²⁾。これまで、コンクリート中の鉄筋はセメント成分の影響によりアルカリ性が保たれているため、表面には不動態皮膜が生成し錆びにくいとされてきた。しかし、コンクリート中はアルカリ環境であるというだけの単純なものではなく、コンクリート自体の形態によっても鉄筋の腐食が生じることがわかってきた。その腐食生成物により内部膨張が生じ、亀裂の発生・伝播、コンクリートの崩落へとつながるのである。したがって、鉄筋の腐食を抑えることがコンクリートの安全性の向上にとって重要となる。このようなコンクリート中の特殊な環境下における溶融亜鉛めっき鋼材の挙動と防食作用について検討を行っている。

コンクリートは、セメント、水、砂、砂利などを目的に適した比率で混合することによりペースト状とし、鉄筋と共に型枠に流し込み固化させる。セメントにはポルトランドセメント(標準組成: 0.6%強熱減量 -23.1%SiO₂ -5.0%Al₂O₃ -3.0%Fe₂O₃ -63.8%CaO -1.6%MgO -2.0%SO₃ -0.4%Na₂O -0.5%K₂O)が一般的に用いられる。時間の経過と共に水和が進行し、最終的に固化する。コンクリート中には、水和物のネットワーク間に形成される微細なゲル空孔と、コンクリートが形成される際に水分が蒸発して形成される微細な毛細管空間を多く含むポーラスな構造となる。とくに、毛細管空間はコンクリート内部と外部をつなぐパイプとしても作用するため、腐食の因子である水分、酸素、塩素イオンなどの内部への浸入を可能とし鉄筋の腐食をもたらす。このような細孔中に存在する溶液を細孔溶液と呼ぶのだが、高アルカリ性を示し、その組成はセメントの硬化とともに変化する。セメントペーストより吸引濾過して抽出した溶液(コンクリート硬化前の細孔溶液: 以下コンクリート溶液)および28日令材の細孔溶液(コンクリート硬化後28日目の細孔溶液)を表1に示す。

2. 実験方法

名古屋大学エコトピア科学研究所 〒464-8603 名古屋市千種区不老町
Tel: 025-789-3352, E-mail: r-ichino@esi.nagoya-u.ac.jp

試料は、鉄筋コンクリート用棒鋼 (JIS SD295A)、一般構造用圧延鋼材 (JIS SS400) に平均 $60\ \mu\text{m}$ の溶融めっき (溶融亜鉛めっき、溶融 Zn-5%Al めっき、溶融 Zn-55%Al めっき) を施したものをを用いた。

アノード分極曲線測定は、以下のように行った。試料を縦横 10mm 角の板状に切り出した後、導電用のリード線を接続し、電極表面を残してエポキシ樹脂中に固めた。電極は実験前に、エメリー紙で数回研磨した。白金を対極、銀/塩化銀電極 (Ag/AgCl sat. KCl 以下電位はこの電極を基準に示す) を参照電極とした。電極を溶液中に浸せきし、自然電位からアノード側へ電位を掃引 (5mV s^{-1}) した。

コンクリート溶液は、水セメント比 50% のセメントペーストを作製し、硬化前にアスピレーターにより吸引濾過したものをを用いた。この溶液の pH は 13.6 であった。更に、これら溶液に塩化物 (NaCl) を添加した溶液も用いた。細孔溶液はこれまでの文献を参考に試薬を用いて、 0.008M Ca(OH)_2 - 0.13M NaOH - 0.32M KOH - 0.5M NaCl ($\text{M}=\text{mol dm}^{-3}$) に調整した。

コンクリートの密着性を引き抜き試験により評価した。鋼種 SS400 の 1 辺の長さが 10cm の板材 (FB)、等辺山型材 (L 材)、H 型材 (H 材)、およびそれらに溶融亜鉛めっきを施したものをコンクリート中に埋設した。引き抜く際に試料にモーメントがかからないようにチャック部に注意しながら、28 日、91 日後 (材令 28 日、91 日) に引き抜き試験を行い、最大荷重にて評価した。

3. 結果と考察

図 1 にコンクリート溶液中における鉄筋コンクリート用棒鋼 (SD295) の分極曲線を示す。①に見られるように、約 -1.0V において鉄の溶解により電流が立ち上がるが、直ちに不動態が形成される為電流の著しい増加は見られない。その後、電流値は徐々に低下し、不動態保持電流の値を示すことがわかる。 $+0.9\text{V}$ 付近での電流値の増加は、酸素の発生によるものと考えられる。②は、コンクリート溶液に NaCl を 0.3wt% 添加した場合のものである。全体的に電流値が高く、塩素イオンが存在するため鉄の不動態化は生じにくい状態にあることがわかる。更に、NaCl 量を増加 (③) させると -0.2V 付近より、腐食による

表 1 コンクリート溶液及び細孔溶液の組成

Element	Ca	Na	K	Cr	Al	OH
Concrete solution	0.0120	0.0035	0.077	0.0001	0.00000012	
Pore solution	0.006	0.270	0.45			0.64

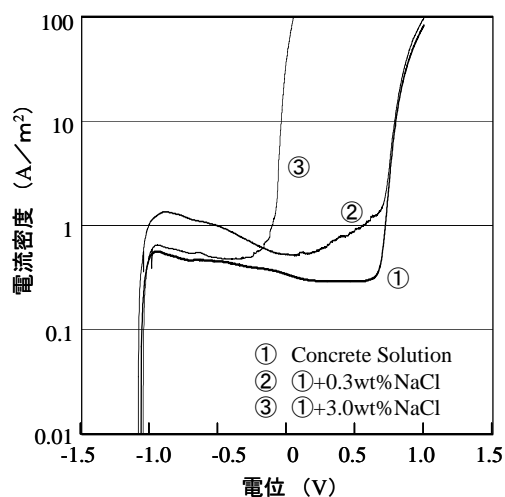


図 1 コンクリート溶液中における SD295 鋼の分極曲線

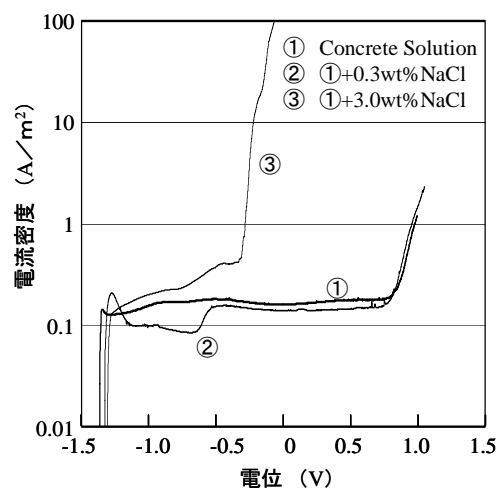


図 2 コンクリート溶液中における亜鉛の分極曲線

ものと思われる電流の増加が見られた^{3),4)}。塩化物を添加したコンクリート溶液中ではいずれも試料表面に腐食跡が確認できた。

図2にコンクリート溶液中における溶融亜鉛めっき鋼板の分極曲線を示す。図1と比べ、溶融亜鉛めっき鋼板では-1.4V付近に僅かなアノード電流が認められ、+0.9Vまでほぼ一定であった。+0.9V付近から急激な電流値の増加も認められるが、これは酸素の発生によるものである。コンクリート溶液にNaClを0.3wt%添加した場合、無添加の場合との差はほとんど認められなかったが、NaClを3.0wt%添加した場合、-0.3V付近で腐食による電流値の増加がみられた^{3),4)}。溶融亜鉛めっき中のAl量について調べたところ、めっき中のAlの含有量が多いほど電流値は高くなる傾向があった。

図3にコンクリートに埋設し、28日後、91日後に引き抜き試験を行った結果を示す。最も鋼材に対するコンクリートの付着力が純粋な形で評価されるのは図中のフラットな板材であると考えられるが、これについては、材令28日ではやや溶融亜鉛めっき鋼板(図中FB-Zn)の方が付着力が高くなっており、この傾向は91日になると増加する傾向にあった。これは亜鉛とコンクリート成分との反応により生成する腐食生成物が付着性増加の理由となっていることを示唆している。一方、L材、H型材については、材令28日、91日いずれの場合も、溶融亜鉛めっきによる付着力増加の効果がそれほど顕著にみられない。これは形状が複雑になるに従いコンクリートのつき回りが悪くなること、かぶりの違いなど様々な要因が絡み合っ、付着試験結果に影響を与えたためであると考えられる。しかし、いずれの場合も純粋な溶融亜鉛めっきの付着力の良さを明確に低下させることはなく、溶融亜鉛めっき鉄筋のコンクリート中での付着力の大きさを理解することができる。

溶融亜鉛めっき鉄筋のコンクリートへの付着力が通常鋼の鉄筋と比較して高いこと、一定加重の下で鉄筋が滑る距離が通常鋼の鉄筋と比較して短いことの原因は、コンクリート中の鉄筋表面に形成される亜鉛・カルシウム水酸化物にあるとする説がある⁵⁾。溶融亜鉛めっき鉄筋の付着力向上が、亜鉛めっき層と周囲のコンクリートとの間に生成する腐食生成物が寄与していることについては、同様に考えられる。しかし、先にも述べたように、亜鉛の腐食生成物にはCaHZn、ZnO、Zn(OH)₂、Zn₅(OH)₈Cl·H₂Oなども報告されており、環境により複雑な組成を呈しているものと考えられ、鉄筋の防食には何が有効であるかはさらに詳細に検討する必要がある。いずれにしろ、亜鉛めっき層はアルカリ環境下にあるコンクリート中においてZn・Caからなる複合酸化物あるいは水酸化物を生成させ、この生成物が耐食性向上のみならず、コンクリートへの付着力向上にも大きく寄与していることが推定され、これが溶融亜鉛めっき鉄筋の大きな特徴となっていることがわかる。

4. まとめ

鋼上に亜鉛めっきを施したトタンは外壁などの用途に使用されるが、その主たる防食機構は亜

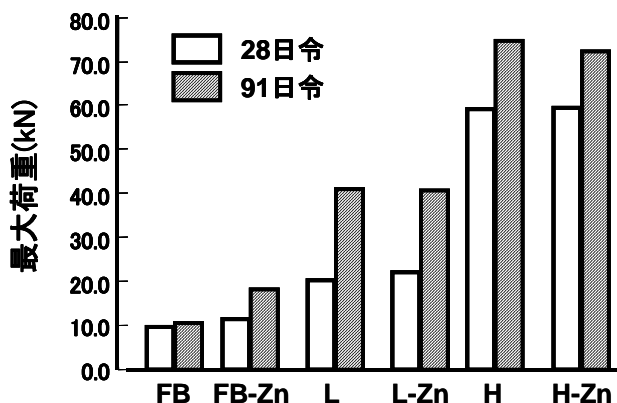


図3 引張り試験の最大荷重. 板材(FB)、等辺山型材(L材)、H型材(H材)、

鉛表面に生成した腐食生成物（白錆）が外部環境と亜鉛との直接的な接触を防ぐところにある。亜鉛は鋼よりも電気化学的に卑な金属であるため船舶などでは犠牲防食機構によって鋼を防食するが、トタンなどでは腐食生成物が不動態皮膜としての機能を有するため防食効果がある。また、亜鉛は、中性または弱アルカリ性の水溶液中では、表面に水酸化亜鉛の保護皮膜を生成するため耐食性は高い。しかしながら、酸性および強アルカリ性の溶液中では水酸化亜鉛が可溶性となって溶解するため、強アルカリ性であるコンクリート中では亜鉛は腐食し水素気泡が発生すると考えられてきた。ところが、経年構造物の調査結果では無めっき鉄筋と比較して溶融亜鉛めっき鉄筋は腐食開始時期を遅らせ、耐食性が高いとの報告がある⁶⁾。モルタル中の溶融亜鉛めっき鉄筋の腐食速度は、暴露初日の腐食速度は高いが、時間が経過する（1年後）と腐食速度が低下したと報告されている^{7),8)}。このことは、セメント溶液中において溶液中の化学種と鉄筋の上をめっきされた亜鉛とが反応し何らかの生成物が表面に生成し、これが防食効果を示すことを示唆している。これらの報告から溶融亜鉛めっきとコンクリート界面では様々な現象が起こり、結果的に鉄筋を保護しているのではないかと考えることができる。こうした中で、Caが存在するアルカリ溶液中で亜鉛の不動態化を引き起こす腐食生成物がヒドロキシ亜鉛酸カルシウム(CaHZn)であることが確認された⁹⁾。また、CaHZnの形態はpHと共に変化することやZnOやZn(OH)₂のような他の腐食生成物も共存するとの報告もある¹⁰⁾。また、コンクリート中に塩化物を含む場合、塩化物濃度が0.3wt%を越えない場合には溶融亜鉛めっきに変化はないが、多くの塩化物を含む環境においては、腐食生成物としてZn₅(OH)₈Cl₂・H₂Oが生成されるとの報告もある¹¹⁾。

いずれにしても、これらのコンクリート溶液中において初期に生成する反応生成物が不溶性の皮膜であるために防食効果を示すものといえる。

本研究は、鈴鹿高専兼松先生、三重工研村上先生、（一社）溶融亜鉛鍍金協会の方々と進めてきております。ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd Edition, National Association of Corrosion Engineers, Houston, (1974)
- 2) 小林一輔; コンクリートが危ない, p. 2, 岩波新書 (1999)
- 3) H. Kanematsu ら: Proc. of 5th Asian-Pacific General Galvanizing Conference, Busan, Korea, p. 201 (2001)
- 4) K. Murakami ら: Proc. of 5th Asian-Pacific General Galvanizing Conference, Busan, Korea, p. 209 (2001)
- 5) K. L. Lin ら: Proc. of 5th Asian-Pacific General Galvanizing Conference, Busan, Korea, p. 222 (2001)
- 6) D. Strak ら: The performance of galvanized reinforcement in concrete bridge decks, 和田次郎訳, 鉛と亜鉛, No. 72 (1976)
- 7) M. C. Andrade ら: Surface Coatings-2, Chapter 5, p. 137, Elsevier Applied Science, Amsterdam, (1988)
- 8) G. P. Mercille: Cominco PTC Project No. 83-5-511, Report No. 3, (1987)
- 9) A. Macias ら: J. Br. Corrosion, 22, p. 113 (1987)
- 10) M. T. Blanco ら: J. Br. Corrosion, 19, p. 41 (1984)
- 11) W. G. Hime ら: Corrosion, 49, p. 858 (1993)