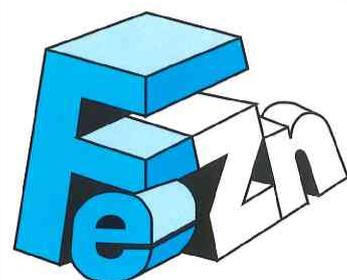


# 鋼構造物の溶融亜鉛めっき



▲金物店のめっき鉄筋壁と庇  
愛知県刈谷市の田口金物店の亜鉛めっき鉄筋壁と庇  
異形亜鉛めっき鉄筋を一辺150mmのかご状に組んだ外壁を透明  
ポリカーボネート板でかこったもの。  
溶接部は亜鉛めっき皮膜が損傷するので、溶接後全体を高濃度亜  
鉛末塗料で塗装している。



NO.48 平成16年8月

# コンクリート中の溶融亜鉛めっき鋼材の挙動

溶融亜鉛めっきされた鋼材のコンクリート中での挙動に関する研究報告<sup>(1)</sup>の概要をご紹介します。

## 1. はじめに

近年コンクリートの崩落が問題となることが多くなった。コンクリート構造物は社会のインフラであるため、その劣化及び崩落は経済的な打撃となる。また人命に及ぼす危険性すらあるため、これら経済性、安全性の観点から、その対策は急務となっている。コンクリートの劣化は、いくつかの要因により起こると考えられる。鉄筋の腐食もその一つである。コンクリートは典型的なアルカリ環境であるが、その中で鉄筋が腐食し、腐食生成物による膨張が起こり、亀裂発生、伝播、崩落へとつながる。従って鉄筋の腐食を防ぐことはコンクリート構造物の長寿命化に大きく寄与する。鉄筋の腐食を防ぐために様々な方法が用いられているが、コーティングもその一つである。以前から、欧米では溶融亜鉛めっき鉄筋が用いられており、すでに古典的な対策法の一つとなっている。我が国ではエポキシ樹脂のコーティングが、鉄筋の有効なコーティング法として用いられている。一方亜鉛めっき鉄筋については、必ずしもその利点が理解されてきたとはいえない。そこで本稿では、この溶融亜鉛めっき鉄筋がコンクリート中で、どのようなメカニズムで防食作用を示すのかを解説する。

## 2. 腐食という観点からみたコンクリート環境

コンクリート中における各種材料の腐食挙動を考える前に、コンクリートはいかなる環境であるのかについて、簡単に触れておきたい。コンクリートはセメントペーストと骨材からなるある種の複合材料である。セメントとして通常用いられるポルトランドセメントの典型的な組成は0.6% 強熱減量 - 23.1%  $\text{SiO}_2$  - 5.0%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 3.0%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 63.8%  $\text{CaO}$  - 1.6%  $\text{MgO}$  - 2.0%  $\text{SO}_3$  - 0.4%  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0.5%  $\text{K}_2\text{O}$  である<sup>(2)</sup>。これを水と混ぜ合わせることで、

最初は流動状態にあったセメント粒子の表面に水和が起こるようになり、一日程度経過すると骨格構造を形成する。時間の経過とともに硬化したセメントペーストの強度は増加し骨格構造はさらに発達してより密なゲル構造を作り出す。このような形成過程を経ることにより、生成したコンクリートはその内部に隙間を多く含むポーラスな構造となる。内部の隙間は大別して二つに分けられる。ひとつはゲル空孔であり、水和物のネットワーク間に形成される小さなナノメートルの隙間である。二番目の隙間は毛細管空間であり、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数マイクロメートルオーダーの空隙である。したがってコンクリート中には外部から様々な物質が侵入し、拡散することが可能となる。

コンクリート中に外部から侵入する環境因子として重要なものは三つある。水、空気（酸素）、塩化物である。これらは鉄筋の腐食に影響を与える三大因子である。侵入したこれらの物質がコンクリート中を拡散する際に大きな役割を果たすのは、上記の毛細管空間である。したがって毛細管空間の割合がどの程度であるかということが、これら三因子がコンクリート中に存在する割合に大きな影響を与える。毛細管空間の割合はコンクリート形成時の水/セメント比、いわゆる W/C 比により大きな影響を受ける。

コンクリート中に侵入した水はいろいろな形でコンクリート中に保持される。種々の空隙には水溶液が満たされており、周囲のコンクリートの“壁”から種々の化学種が滲出し細孔溶液と呼ばれる特殊な溶液を形成する。細孔溶液にはカルシウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、硫酸イオン、水酸化物イオンなどが含まれ、その組成はセメントの硬化とともに変化する。細孔溶液はこれらの組成から推定されるように高アルカリ性である。アルカリ性はカルシウムイオンの濃度と密接な関係を示す。図1<sup>(3)</sup>はカルシウムイオン濃度と pH の関係を示している。細孔溶液中に存在するカルシウムイオンは水酸化カルシウ

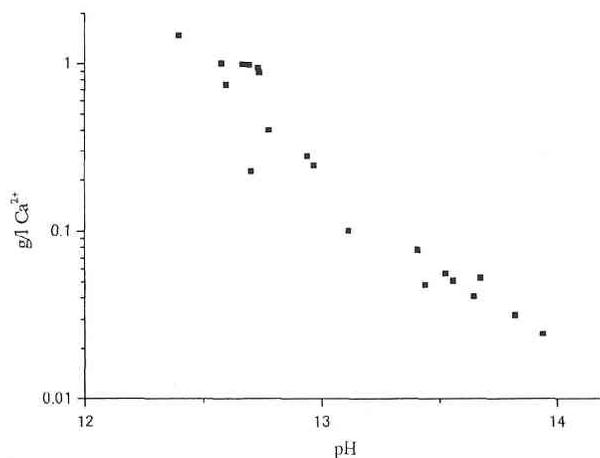


図1 カルシウムイオン濃度と pH

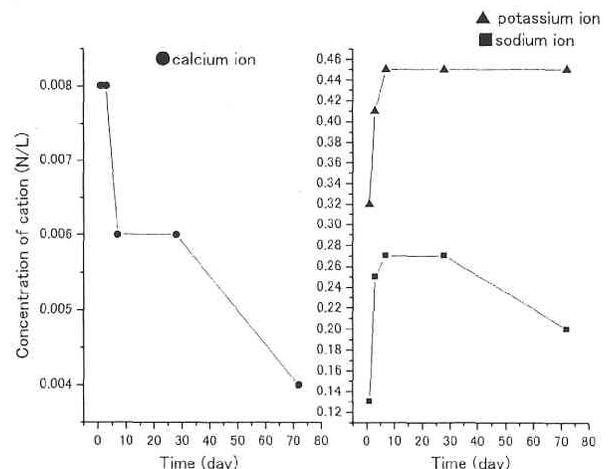


図2 コンクリートの硬化に伴う各種イオン濃度の変化

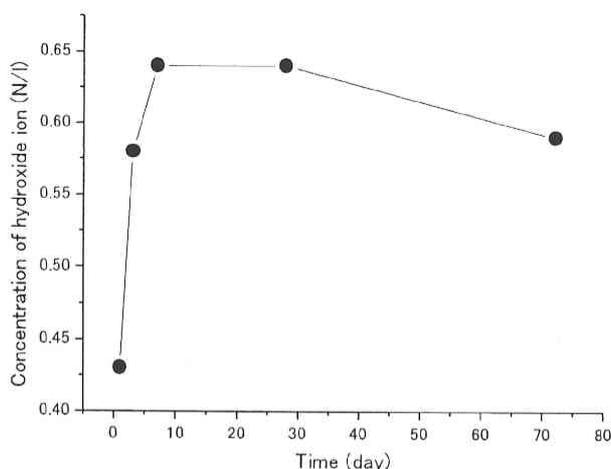


図3 コンクリートの硬化に伴う pH の変化

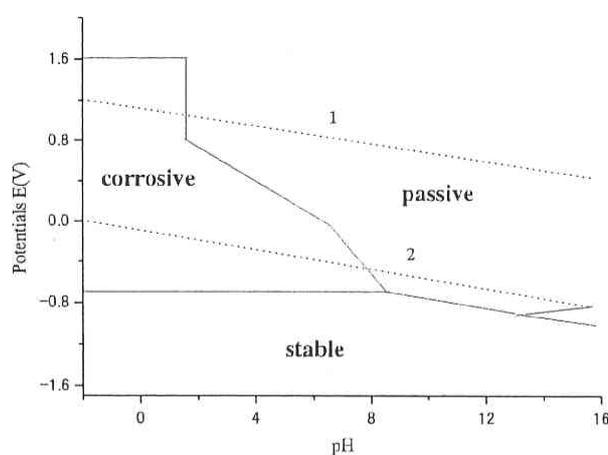


図4 鉄の電位-pH 図

ムの解離によるものと考えられる。水酸化カルシウムは難溶性の化学種であり、飽和状態で12.2~12.3程度の pH を示す。カルシウムイオンの濃度が低下するとともにナトリウムイオン、カリウムイオンの割合が相対的に高くなり pH が増加するのがわかる。図2<sup>(4)</sup>は時間とともにコンクリートが硬化し、それに伴いカルシウムイオン濃度が変化する様子を示したものである。カルシウムイオン濃度は硬化とともに図に示されるように低下する。コンクリート硬化初期には高かったカルシウムイオン濃度が硬化とともに低下し、ナトリウムイオン、カリウムイオンの割合が高くなる。それに伴い図3<sup>(4)</sup>に示すように水酸化イオン濃度も、硬化初期に比べて高くなるのがわかる。

以上からコンクリート中では水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどからなる高いアルカリ水溶液中に満たされた細孔が数多く分布し、鉄筋はそのような環境中に存在しているといえる。

### 3. 鉄鋼材料のコンクリート中における腐食挙動

コンクリート中の鉄鋼材料の腐食を考察するためには、アルカリ環境中における鉄鋼材料の腐食を考える必要がある。この際に役に立つ指針となるものは、Pourbaix diagram<sup>(5)</sup>といわれる、電位を縦軸、pHを横軸にとって金属の水溶液中における安定な領域を示した図である。この図から水溶液中における金属の平衡論的な安定性ある程度推定することができる。図4<sup>(6)</sup>に鉄の電位-pH図を示す。鉄は中性付近からアルカリ性領域にかけて表面に緻密な鉄の酸化物を形成する、いわゆる不動態化を起こす。不動態が形成されると鉄素地はそれ以上腐食しないため耐食性が向上することになる。この電位-pH図からわかるように、アルカリ性環境であるコンクリート中では本来鉄は耐食性がよく、鉄筋は腐食しないはずである。しかし実際には鉄筋はコンクリート中で腐食する。これはすでに触れたように、外部から水、酸素、塩化物が侵入するためである。図5<sup>(7)</sup>に塩化物が存在する場合に、鉄表面上に存在する薄くて緻密な不動態皮膜が破壊される様子を模式的に示す。塩化物は特異吸着と呼ばれる現象により、鉄表面に吸着するが、これは電気的に負の電荷を帯びているため、電気的に

中性を保つために水溶液中での代表的な正の電荷を持つ水素イオンが吸着した塩化物イオンの周りに集まる。このため塩化物が吸着した表面近傍は局部的に水素イオン濃度の高い領域が形成されるが、これはこの領域の pH が低下し局部的に酸性の領域が形成されることを意味する。図4から明らかなように、酸性領域では不動態は破壊され素地の鉄は腐食する。このようにして塩化物が存在すると局部的に鉄は腐食することとなる。これにより、図6<sup>(7)</sup>に示されるような局部電池が形成される。図中に示されるようなアノードではイオンとなって溶解し、電子が生み出されるが、これはカソードにおける溶存酸素の還元により消費され、その結果アノードにおいて鉄の酸化物が形成される。このときに形成される鉄の酸化物は、不動態皮膜とは異なり、ポーラスで厚い腐食生成物となり、体積も2倍から10倍にまで膨張する。このようにして、コンクリート中では水、酸素、塩化物の存在により、本来アルカリ環境中では腐食しないはずの鉄筋が腐食し錆が生成して膨張することになる。

### 4. コンクリート中における亜鉛の腐食挙動

一方亜鉛はアルカリ環境中においては鉄と異なる挙動を示す。図7<sup>(4)</sup>に亜鉛の電位-pH図を示す。この図から明らかなように、亜鉛が金属として安定な領域は熱力学的にはラインaよりも下の領域であり、それゆえに亜鉛は水溶液中では、すべての pH の領域で、水素を発生して溶解する傾向にある。しかし、pHが8.5から12までのアルカリ性領域では、亜鉛が溶解して水酸化皮膜を形成し、これが亜鉛のさらなる溶解を妨げるように作用する。さらに高アルカリ性領域になると、この電位-pH図から考えると、再び亜鉛の腐食が起こりやすくなるように思われるが、実際は他の化学種の存在により、その挙動は複雑なものになる。実際のコンクリート環境はすでに述べたように、強アルカリ環境であり、様々な成分が含まれているため、これら化学種との反応により、亜鉛の表面には、耐食性反応生成物が生成していると考えられている<sup>(8), (9)</sup>。

# コンクリート

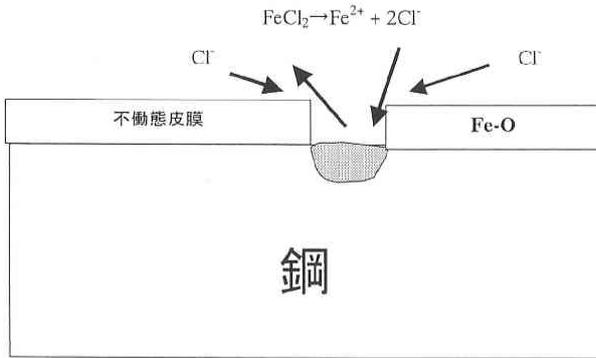


図5 塩化物イオンによる鉄の不動態皮膜の破壊

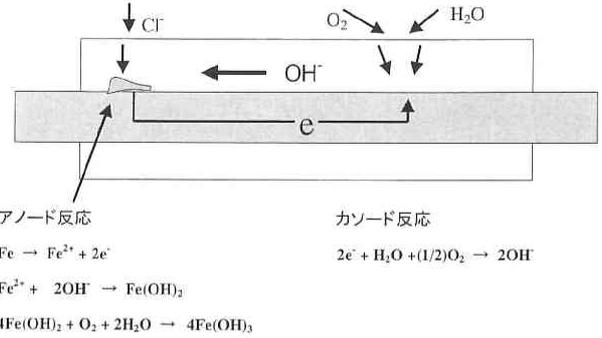


図6 コンクリート中铁筋の塩化物による腐食メカニズム

## 5. コンクリート中における溶融亜鉛めっき材の挙動

図8<sup>(10)</sup>は塩化物溶液中で、亜鉛めっきした鋼の腐食挙動をサイクリックボルタンメトリー法により調べた結果である。-1.0V付近からアノード方向へ電位を変化させると、電流は直線的に増加し、-0.4Vから電位の変化する方向を反転させても、同じ経路をたどって電位が減少する。これは亜鉛めっき層全体が腐食する全面腐食が起こっているためであり、亜鉛は単純な塩化物溶液のような中性の溶液ではこのように一様に腐食を起こすことがわかる。図9<sup>(10)</sup>は飽和した水酸化カルシウム溶液中において同様の計測を行った結果である。この場合の電位-電流曲線(サイクリックボルタモグラム)は図8とは大きく異なり、-1.2V付近でわずかなアノード電流が流れるが、さらに電位を上げてもこの電流値でほぼ一定を示す、いわゆる不動態化に典型的なサイクリックボルタモグラムを示す。この溶液はpHがほぼ12付近であり、この付近のアルカリ性領域では水酸化亜鉛の不動態皮膜が形成されていると考えられる。実際のコンクリート細孔溶液はpHが13から14付近に達し

ており、鉄筋は強アルカリ環境中に存在している。したがって、図7から推定されるように亜鉛は著しく腐食されるものと考えられる。図10<sup>(10)</sup>は水酸化カルシウムに水酸化ナトリウムと水酸化カリウムを加えた水溶液中における溶融亜鉛めっきした鋼のサイクリックボルタモグラムを示している。この場合のpHはほぼ14であり、pHが12附近の水酸化カルシウム溶液中におけるサイクリックボルタモグラムと比較すると、電流値が全体的に高く、またいくつかのアノード電流(図中正の値を示す電流値)ピークが認められるが、これはめっき層の亜鉛が腐食して溶解することを意味している。このように強アルカリでは亜鉛は溶解するようになることがわかる。

すでに述べたように塩化物が存在しなければ鉄は強アルカリ環境中では耐食性が高いが、一方亜鉛は強アルカリ環境中では溶解する。これはいわゆる平衡論的な観点からの結論であり、実際は速度論的な問題を考慮する必要がある。図10にふたたび注目すると、-1.3V付近で亜鉛が溶解して亜鉛の腐食生成物が生成する。その後電流値は低下する。図8の結果とは異なり、電流値が電位を貴な方向(図では

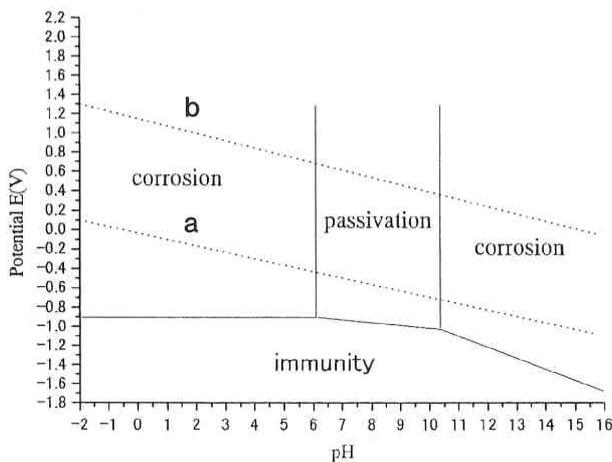


図7 亜鉛の電位-pH図

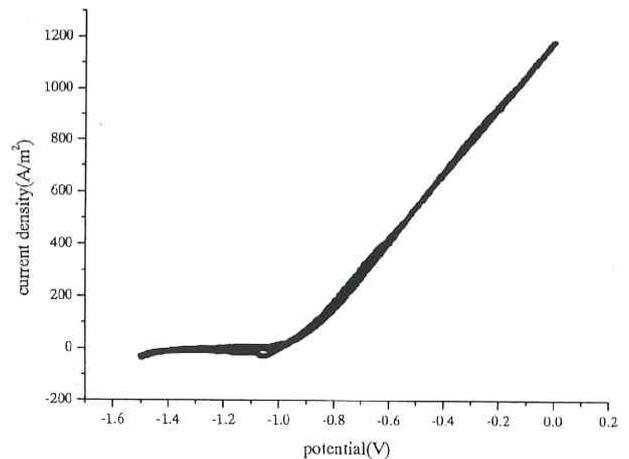


図8 NaCl溶液中における溶融亜鉛めっきした鋼のサイクリックボルタモグラム

正の方向)へ変化させるにつれて単純に増加するようなことは起こらないわけである。これは亜鉛の溶解後に形成される亜鉛の腐食生成物が表面に堆積し、その腐食生成物がさらに進行する亜鉛の溶解を抑制する効果を示すためであると考えられる。すなわち、亜鉛は腐食溶解し、その結果生成する腐食生成物が引き続き起こる腐食を抑制するのである。従来亜鉛めっきでよく言われる防食メカニズムは、犠牲防食作用である。鉄よりも電気化学的に卑な亜鉛が優先的に溶解し、そのかわり、鉄は溶解せず安定となる防食法である。コンクリート中においてこのような犠牲防食作用が起こることは完全に否定できないが、コンクリート中鉄筋に適用された亜鉛めっきを考えると、腐食生成物による腐食の減速という効果が、やはり大きな割合を占めると考えるべきである。これを示す明確な事実が実際のモルタル中の亜鉛めっきの腐食速度を測定した結果に示されている。図11<sup>(11)</sup>はモルタル中の溶融亜鉛めっき鉄筋の腐食

速度がpHとともにどのように変わるかを暴露後一日と一年でそれぞれプロットした結果を示している。暴露初日の腐食速度は高いが時間が経過すると(365日後)腐食速度が低下するのがわかる。また別の測定結果<sup>(12)</sup>では、溶融亜鉛めっき鉄筋がセメント溶液に暴露される最初の日では腐食速度が5  $\mu\text{m}$ であるのに対し、その後急激に低下して、以後10年間で10  $\mu\text{m}$ という低い値となり腐食の進行が大きく時間とともに減速することが指摘されている。これらのデータはいずれも、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。生成する防食効果を示す腐食生成物が何であるかについてのデータはそれほど多くないが、たとえばヒドロキシ亜鉛酸カルシウム(CaHZn)であることを指摘した研究例がある<sup>(8)</sup>。また村上<sup>(9)</sup>らは亜鉛酸カルシウムである可能性を指摘している。いずれにしろ、これらのコンクリー

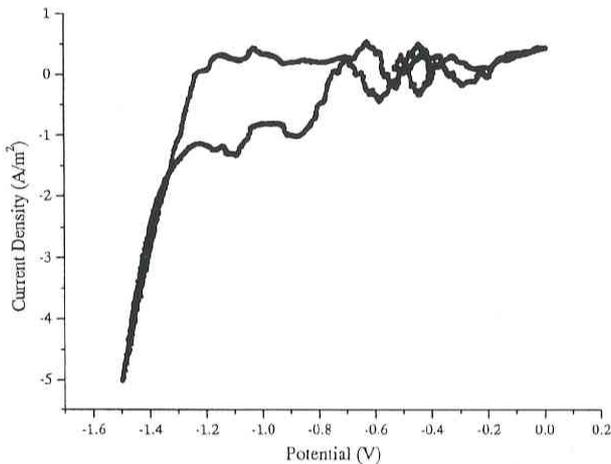


図9 Ca(OH)<sub>2</sub>溶液中における溶融亜鉛めっきした鋼のサイクリックボルタモグラム

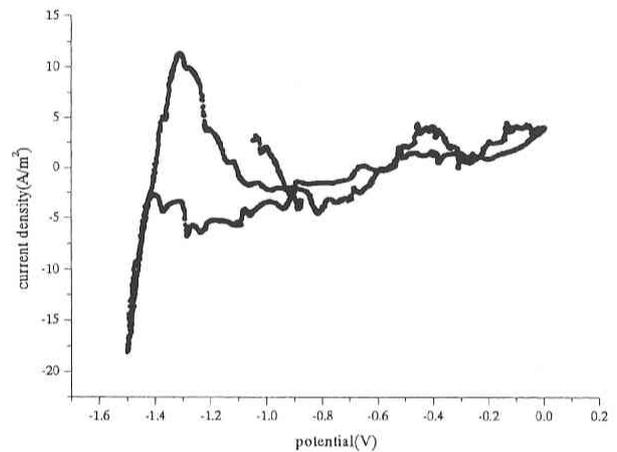


図10 Ca(OH)<sub>2</sub>-Na(OH)-K(OH)溶液中における溶融亜鉛めっきした鋼のサイクリックボルタモグラム

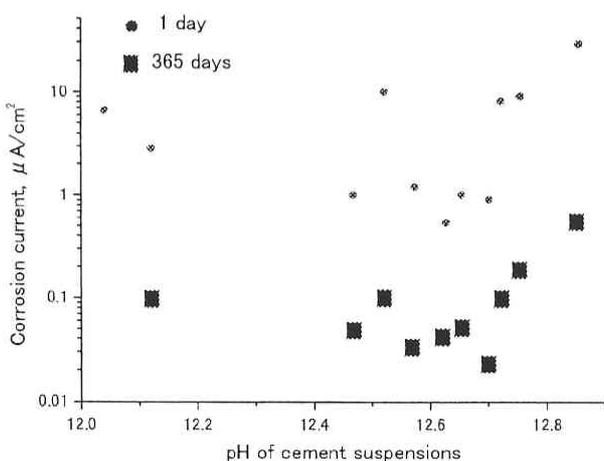


図11 モルタル中の溶融亜鉛めっき鉄筋の腐食速度

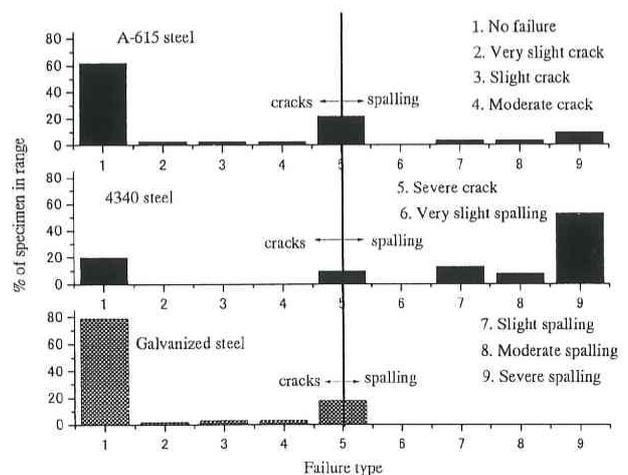


図12 溶融亜鉛めっきと通常の鉄筋コンクリートでの損傷の比較

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。

## 6. 溶融亜鉛めっきと非溶融亜鉛めっき鉄筋を用いた場合のコンクリートの損傷状況

図12<sup>(13)</sup>は溶融亜鉛めっきと非溶融亜鉛めっき鉄筋を用いた場合でコンクリートの損傷状況がどのように異なるかを示した結果である。最上段はA-615鋼であり、アメリカ合衆国の規格に決められたコンクリート鉄筋用に開発された鉄鋼材料である。中段の4340鋼はこれも同様にアメリカ合衆国の規格に定められたクロムモリブデン鋼である。最下段が溶融亜鉛めっき鉄筋である。横軸には1から9まで各損傷事項がとられている。中央にラインが縦に入っており、それよりも左側は亀裂が入ることによる欠陥の程度が示されており、その状況が右に行くほど深刻になる。この中央ラインよりも右は、剥離、崩落に関する程度が示されており、右に行くほどその程度が激しくなる。最上段と中段の非溶融亜鉛めっき鉄筋を比較すると、最下段のA-615鋼は中央のラインよりも右側の剥離、崩落に関する損傷が少なく、また損傷を全く生じなかった割合が六割に達している。これに対して中段の4340鋼は、損傷を生じなかった割合も低く、また損傷の種類はどちらかという、中央ラインよりも右よりの剥離、崩落が多かった。この三種類の鉄筋の中では最も損傷の程度が著しかったといえる。一方最下段の溶融亜鉛めっき鉄筋はこの三種類の鉄筋の中では損傷が生じなかった割合が最も高くきわめて損傷の生じにくい鉄筋といえる。またその損傷の種類は、中央ラインよりも左側の亀裂に関するものがほとんどで、中央ラインよりも右側の剥離、崩落に関する損傷例は皆無であった。このことから引き出される結論は、溶融亜鉛めっき鉄筋は、鉄筋表面に不溶性の腐食生成物が生成し、これが素地の鉄筋に対して防食効果を示し、腐食による体積膨張が起こりにくく、コンクリートをしっかりと保持した鉄筋となるということである。このような溶融亜鉛めっき鉄筋を用いた場合のコンクリートの損傷の少なさは、Swamyら<sup>(14)</sup>によっても示されている。彼らは非溶融亜鉛めっき鉄筋、溶融亜鉛めっき鉄筋を複合サイクル試験により比較し、コンクリート亀裂腐食孔（ピット）の分布状況と

比較を行った。その結果によると、明らかに溶融亜鉛めっき鉄筋を用いた場合の方が亀裂も少なく、また腐食孔も少なくなる傾向にあることが示された。

## 参考文献

- (1) 沖 猛雄：第12回亜鉛めっき年間大会講演集，p. 1-10(2003)
- (2) 荒井康夫：セメントの材料科学，p4 大日本図書，東京1984
- (3) A. Macias & C. Andrade: J. Br. Corrosion, 18, p. 82 (1983)
- (4) 宇野祐一：防錆管理，1992-1, p. 7(1997)
- (5) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd Edition, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974
- (6) 兼松秀行，沖猛雄：鉛と亜鉛，No. 222, p. 14(2001)
- (7) I. Kondratova, S. Erdogdow & T. Brenner: TRB Annual Meeting in Washington, DC. p. 11(1998)
- (8) A. Macias & C. Andrade: J. Br. Corrosion, 22, p. 113 (1987)
- (9) K. Murakami, H. Kanematsu, R. Ichino & T. Oki: The Proceeding of the 5th Asia-Pacific General Galvanizing Conference. p. 209(2001)
- (10) H. Kanematsu, K. Murakami, R. Ichino & T. Oki: The Proceeding of the 5th Asia-Pacific General Galvanizing Conference. p. 201(2001)
- (11) M. C. Andrade & A. Macias: Surface Coatings-2, Chapter 5, p. 137, Elsevier Applied Science, Amsterdam, 1988
- (12) G. P. Mercille: Cominco PTC Project No. 83-5-511, Report No. 3, 1987
- (13) E. A. Baker, K. L. Money & C. B. Sanborn: ASTM STP629, p. 30, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1977
- (14) R. N. Swamy: Resistance to Chlorides of Galvanizing Rebars in Corrosion of Reinforcement in Concrete, C. L. Page, K. W. J. Treadaway & P. B. Bamforth (eds.), p. 586, Elsevier Science Publishing Co., New York, 1990

編集：亜鉛めっき鋼構造物研究会

### 〔構成団体〕

日本鋳業協会 鉛亜鉛需要開発センター〔事務局〕 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1-21-8秀和第3虎ノ門ビル ☎03-3591-0812  
社団法人 日本鉄鋼連盟 〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町3-2-10鉄鋼会館 ☎03-3669-4811  
社団法人 日本溶融亜鉛鍍金協会 〒105-0003 東京都港区西新橋2-16-1全国たばこセンタービル ☎03-5776-1420

鋼構造物の溶融亜鉛めっきについてのご照会は、上記団体にお問い合わせ下さい。

また、「鋼構造物の溶融亜鉛めっきQ&A」「建築用溶融亜鉛めっき構造物の手引き」等を発行していますので、あわせてご利用ください。