

# 溶融亜鉛めっきとセメント成分とで生成される化合物の熱特性

村上和美\*, 前川明弘\*, 湯浅幸久\*

## Heat Characteristic of Compound Generated with Melted Zinc Plating and Cement Element

Kazumi MURAKAMI, Akihiro MAEGAWA and Yukihiisa YUASA

### 1. はじめに

近年、コンクリート構造物の崩落がしばしば話題になっている。これにはいくつかの原因が考えられるが、コンクリート中の鋼材の腐食はそのひとつの大きな原因である<sup>1)</sup>。コンクリート中には多数の空隙が存在しており、腐食反応に関与する酸素や塩化物イオン、あるいはコンクリートの中性を促す炭酸ガス等を浸入させ鋼材を腐食させることがわかってきた<sup>2)</sup>。ところで、亜鉛めっきは、強アルカリ性環境のコンクリート中では腐食して水素気泡が発生するとされてきた<sup>3)</sup>。しかしながら、カルシウム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化合物がヒドロキシ亜鉛酸カルシウム(CaHZn: Calcium hydroxyzincate)であることが確認された<sup>4)</sup>。また、CaHZnの形態はpHと共に変化することやZnOやZn(OH)<sub>2</sub>のような他の化合物も共存する<sup>4)</sup>との報告もある。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%を越えないときは溶融亜鉛めっきに変化はないが<sup>5)</sup>、多くの塩化物を含む環境では、Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl·H<sub>2</sub>Oが生成される<sup>6)</sup>との報告もある。これらの化合物は、コンクリート中における溶融亜鉛めっき鋼材の耐食性を向上させるとの報告がある<sup>7-11)</sup>。さらに、これらの化合物はコンクリートと溶融亜鉛めっき鋼材との付着強度を向上させるとの報告もある<sup>12)</sup>。溶融亜鉛めっき鋼材のコンクリート構造物への適用を考えた場合、耐食性、付着性と併せて耐熱性の検討も重要な課題である。鉄筋コンクリート構造物

\* 材料技術グループ

は、火災時に代表されるように1000℃程度の高温を受けることがあり、コンクリート中に埋設された鉄筋や鋼材を保護するために、一定のかぶり確保されている。しかしながら、構造物の大きな変形や崩壊などを防止するためには、鉄筋および鋼材は20~300℃の温度には耐え得る必要がある。そのため、耐食性・付着性の観点から有効であるとされた上記化合物も同様だと考えられる。これらのことから、本研究では、溶融亜鉛めっきとセメント成分とで生成される化合物の熱分析を行い、溶融亜鉛めっき鋼材のコンクリート補強用材料としての有効性を評価・検討した。

### 2. 実験方法

試験用鋼材には、一般構造用圧延鋼材(JIS G 3101 SS400)を用い、形状は幅30mm×長さ200mm×厚さ3mmとした。この試験片に溶融亜鉛めっき(めっき厚さ:平均60μm)を施した。そのめっきを行った試験片をコンクリートおよびセメントペーストに埋設した。型枠にはJIS A 1132による圧縮強度試験用供試体(直径100mm, 高さ200mmの円柱供試体)を用い、その中央部軸方向に試験片を埋設した。埋設後、この供試体を空中にて養生を行い、材令28日(JIS A5308 4.1 材令に準拠)に割裂引張試験方法に準じて、埋設した試験片を取り出し、溶融亜鉛めっき鋼材表面に生成された化合物を掻き取って、それぞれ評価を行った。なお、コンクリートはJIS A 5308に規定された生コンクリートを用いた。粗骨材は最大寸法が20mmの普

通骨材とし、目標スランプが8cm、圧縮強度が21MPaとなるように配合設計した。また、セメントは普通ポルトランドセメントを用いた。コンクリートおよびセメントペーストの水/セメント比は50%とした。評価は、コンクリートおよびセメントペーストに埋設されていた熔融亜鉛めっき鋼材表面に生成する化合物および試験片周辺のコンクリートあるいはセメントペーストをX線回折装置を用いて測定した。測定時の電圧は40kV、電流は30mAとした。また、熱特性を評価するため熱分析装置による熱重量および示差熱分析(TG-DTA)の測定を行った。測定中は空気を送り続け、室温から1000℃の間の熱分析を行った。基準物質としてアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を使用した。さらに、コンクリートに埋設されていた熔融亜鉛めっき鋼材表面に生成される化合物を人工的に作製することも試みた。熔融亜鉛めっき鋼材を25wt%石灰スラリー溶液およびその上澄水に48時間浸漬して亜鉛酸カルシウムの生成を試みた。また、塩化物濃度の高いコンクリート中において生成される化合物を人工的に作製するため、25wt%石灰スラリーと亜鉛めっきからできた化合物に複合サイクル試験(JIS C 0024に準拠し、塩水試験4時間+乾燥試験4時間+湿潤試験4時間+外気導入4時間；1サイクル24時間を15サイクル)により、化合物の作製も試みた。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 コンクリートに埋設されていた熔融亜鉛めっき鋼材の表面に生成される化合物の熱特性

図1に硬化したコンクリート水和物を粉砕した粉末(CC)、熔融亜鉛めっき鋼材に接していたコンクリート水和物を粉砕した粉末(CP)およびコンクリートに埋設されていた熔融亜鉛めっき鋼材表面から掻き取った粉末(CZ)のX線回折結果を示す。CCおよびCPからはカルシウムシリケート水和生成物( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 系の不定比化合物)、骨材に起因する酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )、炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )の回折ピークが確認できた。また、CZからは亜鉛めっきとセメント成分との反応により生成された $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の化合物の

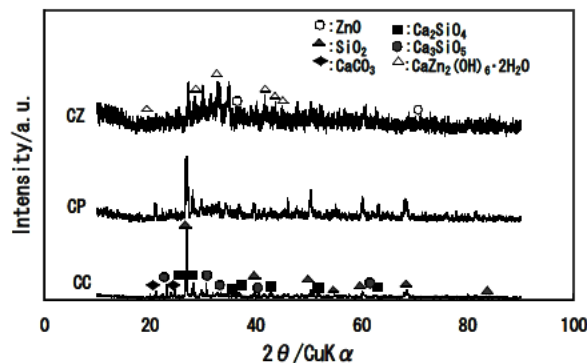


図1 コンクリートに埋設されていた亜鉛めっき鋼材表面に生成する化合物のX線回折結果

回折ピークを確認することができた。

図2に図1で示したCC、CPおよびCZの示差熱分析結果を示す。セメント硬化体を加熱していくと105℃でキャピラリー水やゲル水が脱水する。さらに加熱していくと、約250～350℃の間で $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含む水和生成物が脱水するが、カルシウムシリケート水和生成物は保有水分の20%程度が脱水される程度である。400～700℃になるとカルシウムシリケート水和生成物も保有水分の大部分が脱水され、さらに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ も脱水されて $\text{CaO}$ となる<sup>2)</sup>とされている。

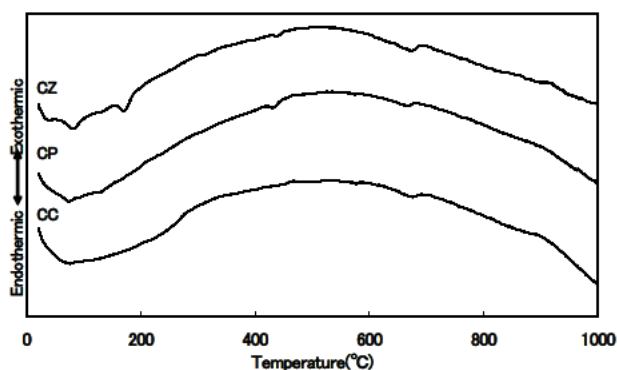


図2 コンクリートに埋設された亜鉛めっき鋼材表面に生成する化合物の示差熱分析結果

本研究でのCCおよびCPの試料からは、100℃周辺において自由水やゲル水をはじめとした水和生成物中の結合水が順次脱水することによる吸熱反応ピークを確認することができた。さらに450℃周辺において、僅かではあるが

Ca(OH)<sub>2</sub>も脱水してCaOとなる吸熱反応ピークが認められる。また、700℃周辺には僅かではあるがCaCO<sub>3</sub>の脱炭酸化に伴う吸熱反応ピークも認められた。CZからは、100℃周辺においてCaZn<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>・2H<sub>2</sub>Oの脱水による吸熱反応ピークが確認できた。また、180℃周辺ではその脱水された化合物が吸熱し水酸化カルシウムおよび水酸化亜鉛が生成されるための吸熱反応ピークが確認できた。さらに、僅かではあるがCa(OH)<sub>2</sub>が脱水されることによる吸熱反応ピークも確認できた。これらのことから、コンクリートに埋設された溶融亜鉛めっき鋼材表面に生成される亜鉛めっきとセメント成分との反応による化合物は、100℃周辺で自由水が消失し、180℃周辺で構造変化がおこるのではないかと考えられる。

### 3. 2 セメントペーストに埋設されていた溶融亜鉛めっき鋼材の表面に生成される化合物の熱特性

図3に硬化したセメントペーストを粉砕した粉末(SS)、溶融亜鉛めっき鋼材に接していたセメントペーストを粉砕した粉末(SP)およびセメントペーストに埋設されていた溶融亜鉛めっき鋼材表面から掻き取った粉末(SZ)のX線回折結果を示す。コンクリートとセメントペーストとの

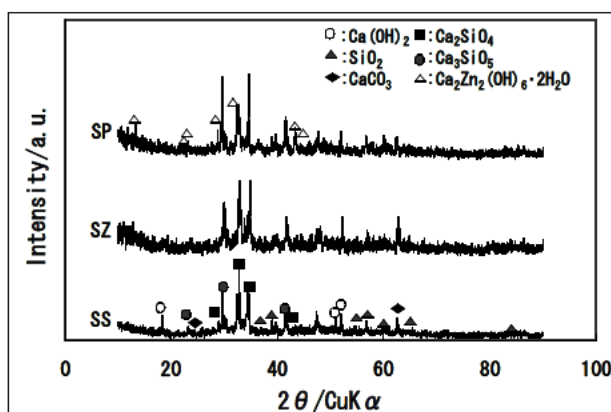


図3 セメントペーストに埋設された亜鉛めっき鋼材表面に生成する化合物のX線回折結果

主な違いは、セメントペーストは骨材を含まないことにある。そのため、骨材に起因する酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)の回折ピークはいずれの試料からも多くは確認することができなかった。この

図から、セメントペーストの粉末および埋設されていた溶融亜鉛めっき鋼材表面から掻き取った粉末(SSおよびSP)にもカルシウムシリケート水和生成物の回折ピークが確認できた。さらに、溶融亜鉛めっき鋼材表面から掻き取った粉末(SZ)からはCaZn<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>・2H<sub>2</sub>Oの化合物の存在を示す回折ピークを確認することができた。

図4に図3で示したSS、SPおよびSZの示差熱分析結果を示す。SSおよびSPからは、100℃周

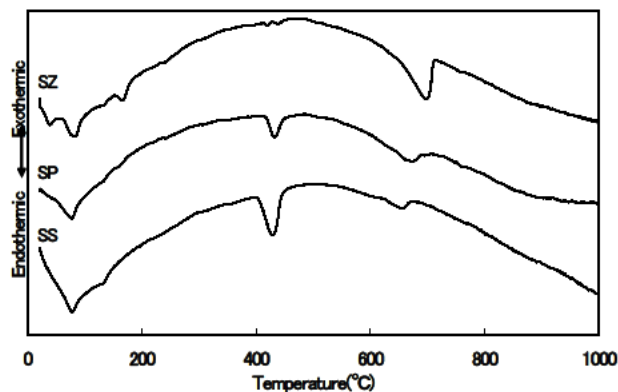


図4 セメントペーストに埋設された亜鉛めっき鋼材表面に生成する化合物の示差熱分析結果

辺において自由水やゲル水をはじめとした水和生成物中の結合水が順次脱水することによる吸熱反応ピークを確認することができた。さらに、450℃周辺においてCa(OH)<sub>2</sub>も脱水してCaOとなる吸熱反応ピークも認められた。このピークは、コンクリートの場合と比較して大きくなった。また、700℃周辺にはCaCO<sub>3</sub>の脱炭酸化に伴う吸熱反応ピークも認められた。SZからは、100℃周辺においてCaZn<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>・2H<sub>2</sub>Oの脱水による吸熱反応ピークが確認できた。この吸熱反応ピークはセメント水和生成物中の結合水が脱水する温度と重なっているものと考えられる。また、180℃周辺ではその脱水された化合物が吸熱し水酸化カルシウムおよび水酸化亜鉛が生成されるための吸熱反応ピークを確認することができた。さらに、700℃周辺にはCaCO<sub>3</sub>の脱炭酸化に伴う吸熱反応ピークも認められた。これらのことから、セメントペーストに埋設された溶融亜鉛めっき鋼材表面に生成される亜鉛めっきとセメント成分との反応による化合物もコンクリートの場合と同じく100℃周辺で自由水

が消失し、180℃周辺で構造変化がおこるのではないかと考えられる。

### 3. 3 石灰スラリーと熔融亜鉛めっき鋼材からできる化合物の熱特性

図5に熔融亜鉛めっき鋼材を25wt%石灰スラリーおよびその上澄水に浸漬処理を行った試料の粉末X線回折結果を示す。図中Fは25wt%石灰スラリーに浸漬した試料、同じくHはその上澄水に浸漬した試料を表す。この図から、熔融

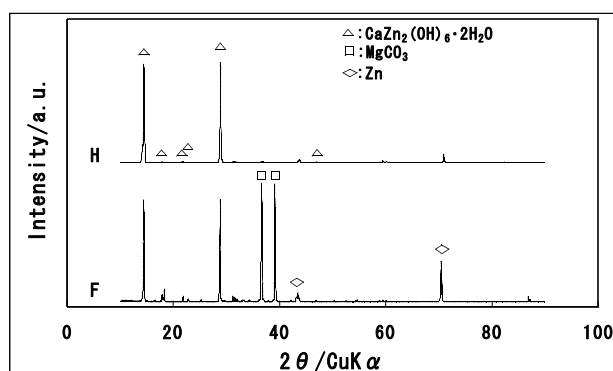


図5 浸漬処理を行った亜鉛めっき鋼材表面に生成する化合物のX線回折結果

亜鉛めっき鋼材を25wt%石灰スラリーおよびその上澄水いずれの溶液に浸漬した試料からも $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の回折ピークを認ることができた。さらに、25wt%石灰スラリーに浸漬した試料からは $\text{MgCO}_3$ の回折ピークが確認できた。このことから、コンクリートに埋設した熔融亜鉛めっき鋼材表面に生成される亜鉛酸カルシウムは、熔融亜鉛めっき鋼材を25wt%石灰スラリーの上澄水に浸漬することで、人工的に作製できることがわかった。この浸漬処理によって得られた化合物の熱分析を行うことで、熔融亜鉛めっきとコンクリート中のセメント成分とで生成される化合物の熱特性を把握することにした。

図6に図5で示したFおよびHの示差熱分析結果を示す。図4の結果と比較すると、100℃周辺においてセメント水和生成物中の結合水が脱水することによる吸熱反応ピークは確認しづらくなった。さらに450℃周辺における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水反応および700℃周辺における $\text{CaCO}_3$ の脱炭酸化に伴う吸熱反応ピークのいずれも確認

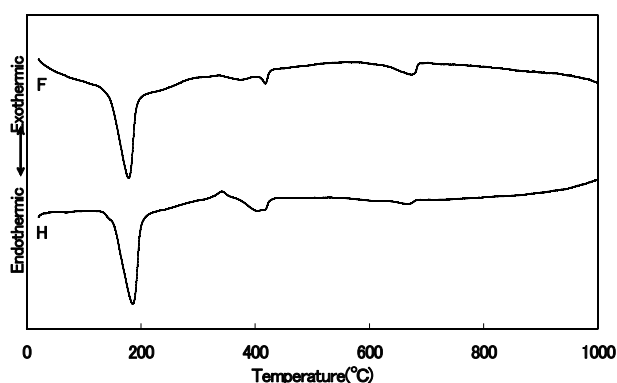


図6 浸漬処理を行った亜鉛めっき鋼材表面に生成する化合物の示差熱分析結果

しづらくなった。一方、180℃周辺における $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が吸熱し水酸化カルシウムおよび水酸化亜鉛が生成されるための吸熱反応ピークは明確となることが確認できた。

この結果からも熔融亜鉛めっきとコンクリート中のセメント成分とで生成される化合物のほとんどは、180℃周辺の温度で水酸化カルシウムおよび水酸化亜鉛に構造を変えるのではないと考えられる。

### 3. 4 石灰スラリーと熔融亜鉛めっき鋼材からできる化合物に複合サイクル試験を行った後の化合物の熱特性

熔融亜鉛めっきとコンクリート中のセメント成分とで生成される化合物は、コンクリートのひび割れ等から侵入した塩化物との反応により $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ へと変化することが確認されている<sup>8)</sup>。本研究では、この変化した化合物を作製するため25wt%石灰スラリーおよびその上澄水に浸漬処理を行った試料に複合サイクル試験を行い、上記化合物( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ )の作製を試みた。図7に浸漬処理を行った試験片に複合サイクル試験を行った後の鋼材表面に析出した化合物のX線回折結果を示す。なお、図中のFCは熔融亜鉛めっき鋼材を25wt%石灰スラリー浸漬した後、複合サイクル試験を行った鋼材表面から掻き取った化合物であり、同じくHCは熔融亜鉛めっき鋼材を25wt%石灰スラリーの上澄水に浸漬した後、複合サイクル試験を行った鋼材表面から掻き取った化合物である。

いずれの試料からも $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ の回折ピークが確認でき、浸漬処理において得られた



CaZn<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>Oの大部分がZn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Oに変化していることがわかった。

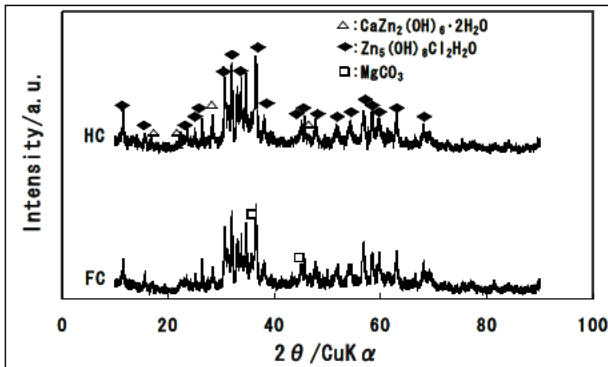


図7 浸漬処理および複合サイクル試験後の亜鉛めっき鋼材表面のX線回折結果

図8に図7で確認したそれぞれの化合物の熱分析結果を示す。なお、図中のFCおよびHCは図7と同様である。この図のいずれの試料においても、180℃周辺および250℃周辺に吸熱反応ピークを確認することができた。この2つの反応ピークは前者の反応ピークはCaZn<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>Oが水酸化カルシウムおよび水酸化亜鉛への変化に伴う吸熱反応ピークであると考えられることから、後者の反応ピークはZn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Oの構造変化に伴う吸熱反応ピークであると考えられることができる。したがって、溶融亜鉛めっきとコンクリート中のセメント成分とで生成される化合物がコンクリートのひび割れ等から侵入した塩化物との反応により生成されるZn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Oは250℃周辺の温度において構造変化をおこすことがわかった。

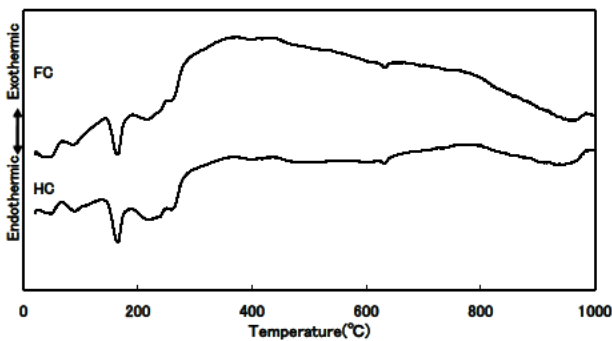


図8 浸漬処理および複合サイクル試験後の亜鉛めっき表面に生成する化合物の熱分析結果

#### 4. まとめ

本研究では、コンクリートと溶融亜鉛めっき鋼材との反応により生成される化合物の熱特性について検討を行った。その結果、コンクリートに埋設された溶融亜鉛めっき鋼材表面に生成される化合物(CaZn<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O)は、100℃周辺において結合水の脱水が、180℃周辺において化合物の構造変化がおこることがわかった。さらに、この化合物が塩化物との反応により生成されるZn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Oは、250℃周辺の温度において構造変化をおこすことがわかった。コンクリート構造物の補強部材の耐食性を向上させる観点から、現在多く使用されている樹脂系被覆材料と比較すると高い温度まで安定性を確認することができた。また、化合物の構造変化に伴い生成される水酸化カルシウムは、硬化したコンクリート水和物に多く含まれていることから、この化合物はコンクリートと同等の耐熱性があると考えられることができる。

#### 参考文献

- 1)小林一輔：“コンクリートが危ない”。岩波新書。p2 (1999)
- 2)笠井芳夫：“コンクリート総覧”。技術書院。p503 (1998)
- 3)岩崎訓明：“亜鉛めっき鉄筋の性能と使用方法”。コンクリート工学。Vol.19,No.2,p3-9(1981)
- 4)Strak,D,Perenchio W：“The performance of galvanized reinforcement in concrete bridge decks”。和田次郎訳。鉛と亜鉛，No.72,p5-11(1976)
- 5)後藤春雄：“亜鉛めっき鉄筋の耐食性”。鉛と亜鉛，Vol.22,No.6,p1-11(1985)
- 6)K.Murakami,et al：“Corrosion Characteristics of Zn-Al Plated Steels in Concrete”。Interfinish 15th World Congress and Exhibition Abstracts,p130(2000)
- 7)Moragues A,et al.:Cement and Concrete Research,No.17,p173-182(1987)
- 8)T.Oki：“Application of Hot Dip Galvanized Steels to Concrete rebars and it's Future Trend”。5th Asia-Pacific General Galvanizing Conference Abstracts(Busan),p20-31(2001)

- 9) K. Murakami et al.: "Hot Dip Galvanized Steel Coated by Calcium Compounds and its Corrosion Characteristics in Concrete". 5th Asia-Pacific General Galvanizing Conference Abstracts (Busan), p209-221 (2001)
- 10) 沖 猛雄: "溶融亜鉛めっきのコンクリート鉄筋への応用およびその将来と傾向". 鉛と亜鉛, Vol39, No.3, p2-9 (2002)
- 11) 村上和美ほか: "カルシウム粉末を被覆した溶融亜鉛めっきのコンクリート中における腐食挙動". 鉛と鉛, Vol39, No.4, p6-11 (2002)
- 12) 村上和美ほか: "溶融亜鉛めっきとコンクリートの付着特性について". 鉛と亜鉛, Vol40, No.1, p38-43 (2003)