

溶融亜鉛めっき鉄筋の耐食性向上に関する研究

村上和美*, 湯浅幸久*, 前川明弘*

Study on Corrosion-resistant Improvement of Hot Dip Galvanized Steel Rod

by Kazumi MURAKAMI, Yukihiisa YUASA and Akihiro MAEGAWA

Hot Dip Galvanizing has been applied to concrete rebars as one of anti-corrosion measures. In this study, the hot dip galvanized steel(HDS) was coated with calcium oxide and the corrosion characteristics were investigated in a solution simulating concrete environment.

As a result, calcium oxide coated HDS showed higher corrosion resistance in the alkaline solution.

Key words: Hot Dip Galvanizing, concrete, corrosion

1. はじめに

近年、半永久と考えられてきた鉄筋コンクリート構造物の劣化が大きな社会問題となっている¹⁾。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、表面には不働態皮膜が生成し錆びにくいとされてきた。しかしながら、コンクリート中には多数の空隙が存在しており、その空隙中には外気湿度と平衡状態にある水分が存在し、特に毛管空隙と呼ばれる連続的な網目状の細孔中に存在する水分は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鉄筋を腐食させる²⁾。ところが、この細孔に存在する溶液(以下細孔溶液)に関する研究の歴史は比較的浅く1980年代後半に細孔溶液抽出装置が開発されて以降である³⁾。この細孔溶液は、セメントと水を混練直後の初期には、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で過飽和であり、その後 NaOH と KOH のような他成分との平衡に到達し、セメント中のアルカリ含有量と水和反応の程度に応じて $\text{pH}12\sim14$ まで変動する⁴⁾。

ところで、海洋構造物などにおける塩害による鉄筋腐食を防止するために、日本では塩分対策や

エポキシ樹脂塗装などのコンクリート中鋼材の防食指針が提案されており⁵⁾、主にエポキシ樹脂塗装鉄筋が使用されてきた。このエポキシ樹脂塗装鉄筋は、鉄筋を絶縁性のエポキシ樹脂で完全に被覆するものでかなり優れた防食法であり、北米などではすでに高い評価を得ている⁶⁾。しかしながら、いくつかの欠点も指摘されている。その一つには施工時に取り扱いの不備で欠陥が発生すると、重大な局部腐食につながる恐れがあることが挙げられる。このことは、アメリカ南部のFloridaKeysにおいて、波止場の支柱、高速道路の橋梁などから相次いで重大な局部腐食が見つかり、施工条件と密着性、欠陥との関連から、局部腐食につながる可能性が指摘されている⁷⁾⁻⁹⁾。

一方、同じ防食材料としての亜鉛めっきは、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、こうした溶液中における耐食性は大きいとされてきた。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¹⁰⁾。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

* 材料技術グループ

との報告が多数ある^{11) - 12)}。これらの報告から溶解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、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腐食生成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¹³⁾。

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¹⁴⁾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0.3w%を越えないときは溶解亜鉛めっきに変化はないが¹⁵⁾、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)₈Cl・H₂Oが生成される^{16) ~ 17)}との報告もある。

ところで、亜鉛めっきの腐食挙動に関する細孔溶液の特徴の一つに水和反応が進行する際、相対的にカルシウムイオン濃度が低下すること^{18) - 19)}がある。この濃度変化に着目して本研究では、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)および細孔溶液(擬似的に試薬を用いて作製したコンクリート硬化後の細孔溶液)中においてCV(サイクリックボルタンメトリー)法などによる測定を行い、コンクリート中における溶解亜鉛めっき、亜鉛-アルミニウム合金めっきの腐食挙動および表面にカルシウム酸化物を塗布した溶解亜鉛めっきの腐食挙動について評価・検討を行った。

2. 実験方法

試料は、鉄筋コンクリート用棒鋼(JIS SD295A)、溶解亜鉛めっき、亜鉛-5%アルミ-マグネシウムめっき、カルシウム酸化物で被覆された溶解亜鉛めっきの四種類とした。めっきの基板材料には一般構造用圧延鋼材(JIS SS400)を用いた。めっき厚さは平均60μmとした。これらの試料について、サイクリックボルタンメトリー法による腐食挙動の測定を行った。溶解亜鉛めっきへのカルシウム被覆は、水酸化カルシウムを水で溶解したCMC-セルローズに混練し、溶解亜鉛めっき表面に刷毛を用いて塗布を行った。コンクリート溶液は、水セメント比5

0%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。細孔溶液はこれまでの文献¹⁵⁾を参考にして、試薬を用いて作製した。コンクリート溶液と細孔溶液の化学成分の違いは、水和反応が進行することによりカルシウム成分が相対的に少なくなることにある。これら溶液に塩化物(NaCl)を0.3w%、3.0w%添加した溶液も用いた。

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)の電流密度-電位曲線を示す。-1000mVにおいて電流が立ち上がるのは、不動態が形成されるためだと考えられる。さらに貴な電位になると、電流値は低下し不動態保持電流の値を示すことがわかる。1000mV付近での電流値の増加は、水の電気分解による酸素の発生によるものだと考えられる。コンクリート溶液に塩化物を3.0w%添加した場合、Clイオンが存在するため鉄のアノード分極による不動態化は妨げられ、不動態電流値は高くなり、不動態後の保持電流値も大きくなった。さらに、酸素発生 of 貫通電位は卑な側に移行することがわかった。塩化物を混入したコンクリート溶液ではいずれも試料表面には腐食が確認できた。

図2にコンクリート溶液中における亜鉛めっきの電流密度-電位曲線を示す。溶解亜鉛めっきでは、-900mV付近に僅かなアノード電流が認められ、+900mVまでほぼ一定に推移した。+900mV付近から急激な電流値の増加も認められたが、これは、前図と同様に水の電気分解による酸素の発生に電流が費やされたものだと考えられる。コンクリート溶液に塩化物を0.3%添加した場合、あまり大きな変化は認められなかったが、塩化物を3.0w%添加した場合、-200mV付近で電流値が増加した。

図3にコンクリート溶液中における亜鉛-5%アルミめっきの電流密度-電位曲線を示す。亜鉛-5%アルミ-マグネシウムめっきは、-700mV付近において僅かなアノード電流値の増加が認められた。この電位はアルミニウムの溶解電位であり、この電流値の増加はアルミニウムの溶解に対応したも

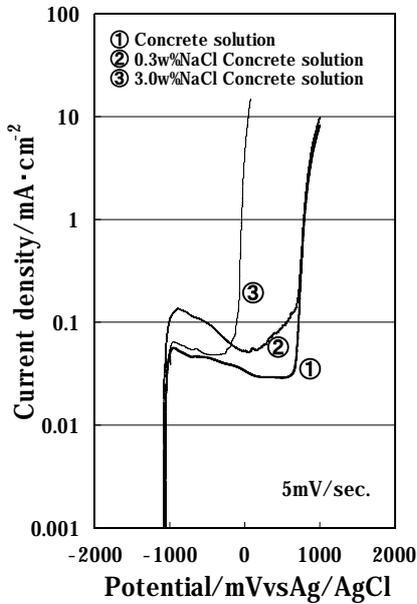


図1 コンクリート溶液中における鉄筋コンクリート用棒鋼の電流密度-電位曲線

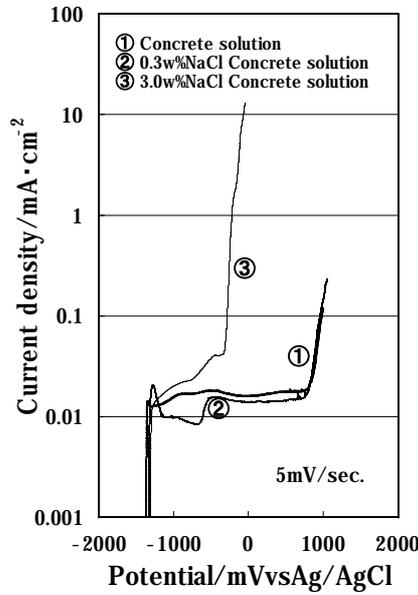


図2 コンクリート溶液中における亜鉛めっき鋼材の電流密度-電位曲線

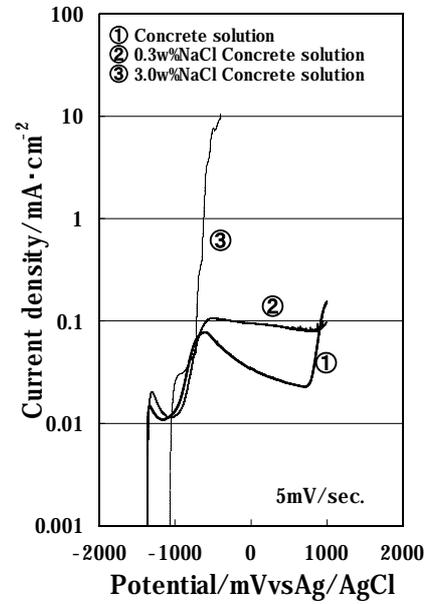


図3 コンクリート溶液中における亜鉛-5%アルミめっき鋼材の電流密度-電位曲線

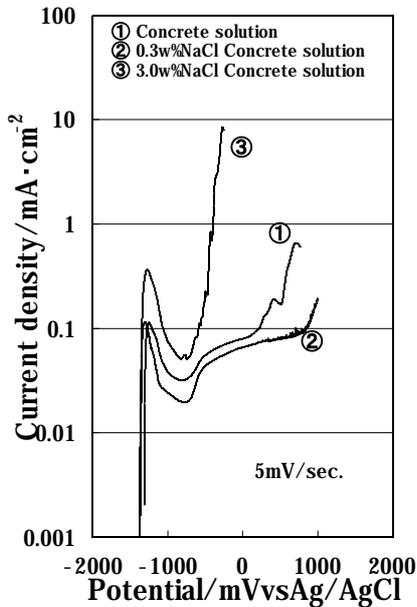


図4 コンクリート溶液中におけるカルシウム被覆亜鉛めっき鋼材の電流密度-電位曲線

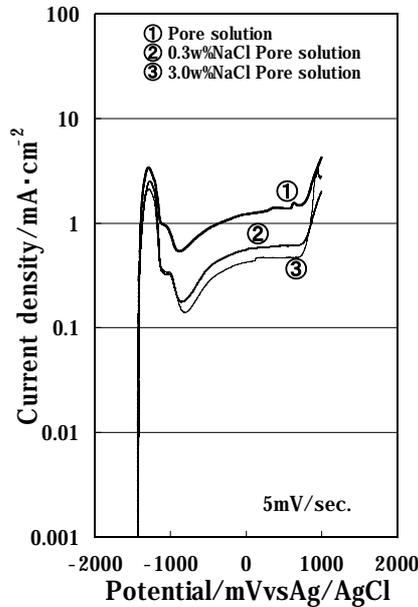


図5 細孔溶液中におけるカルシウム被覆亜鉛めっき鋼材の電流密度-電位曲線

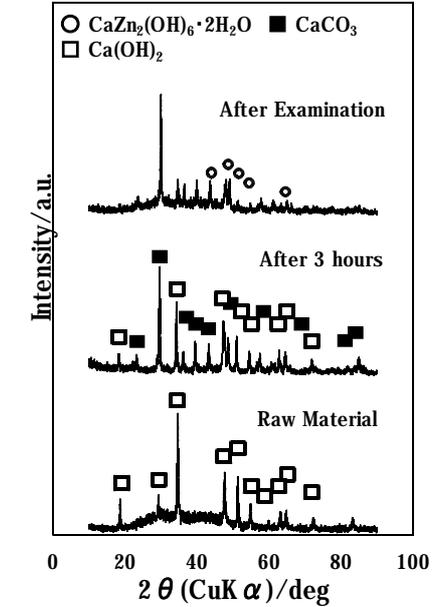


図6 カルシウム被覆した亜鉛めっき鋼材のX線回折結果

のだと考えられる。塩化物を3.0w%添加した場合、-700mV付近においてアノード電流値の急激な増加が認められ、その試料表面には腐食生成物が確認できた。

図4にコンクリート溶液中における亜鉛+カルシウム被膜鋼材の電流密度-電位曲線を示す。カルシウム粉末を被覆した熔融亜鉛めっきは-1100

V付近において、アノード電流値の急激な増加が認められた。更にこの溶液に塩化物を0.3%及び3.0w%添加した場合、同じ電位でアノード電流値の急激な増加が認められた。いずれの試料においても、表面に腐食生成物は認められなかった。

図5に細孔溶液中における亜鉛+カルシウム被膜鋼材の熔融亜鉛めっきの腐食挙動を示す。-110

0mV付近において、アノード電流値の増加が認められた。更にこの溶液に塩化物を0.3%及び3.0%添加した場合、同じ電位でアノード電流値の増加が認められた。いずれの試料においても、表面に腐食生成物は認められなかった。

図6にカルシウム被覆した溶融亜鉛めっきの試験前、3時間後、コンクリート溶液中での試験後の3試料についてのX線回折結果を示す。試験前の試料は、すべて水酸化カルシウムで覆われていた。3時間空気中で放置すると多くは、空気中の炭酸ガスの影響により、その表面部分は炭酸カルシウムに変質することがわかる。次に、試験後の試料表面は、炭酸カルシウムも認められるが、一部には、亜鉛とカルシウムの化合物が見られた。

4. まとめ

鉄筋コンクリート用棒鋼は、塩化物濃度が低い場合は良好な耐食性を示すが、塩化物濃度が高いと急激にその耐食性は低下することがわかった。溶融亜鉛めっきも同様に、塩化物濃度が低い場合は良好な耐食性を示し、塩化物濃度が高いと耐食性は低下する。亜鉛-アルミめっきは、アルミニウムの溶解が優先的に起こり、耐食性は著しく低下することがわかった。カルシウムを被覆した溶融亜鉛めっきは、めっき表面にカルシウムと亜鉛との化合物を確認することができた。このとき被膜表面上には基材からの腐食生成物は認められず、耐久性は良好であると考えられる。

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)宇野祐一：“海砂を使用したコンクリート構造物中の鉄筋の腐食機構”。防錆管理。No.1，p9(1992)
- 4)Onguet P: *Silicates Industriels* (7/8), p321-328(1976)
- 5)コンクリート工学協会:海洋コンクリート構造物の防食指針(案)，p69-78(1983)

- 6)E.A.Baker et al.: ASTM STP 629. *American Society for Testing and materials Philadelphia*, p30(1977)
- 7)S.Erdogadav et al.: *TRB. Annual Meeting in Washington DC*, p11-15 (1998)
- 8)A.A.Sagues et al: *Final Report on Corrosion of Epoxy-Coated Reinforcing Steel. Florida Department of Transportation* (1989)
- 9)A.A.Sagues et al: *Final Report on Corrosion of Epoxy-Coated Reinforcing Steel. Florida Department of Transportation* (1994)
- 10)岩崎訓明：“亜鉛めっき鉄筋の性能と使用法”。コンクリート工学。19(2)，p3-9(1981)
- 11)Strak.D et al.: *The performance of galvanized reinforcement in concrete bridge decks*.和田次郎訳。鉛と亜鉛。No.72(1976)
- 12)関西電食防止対策委員会：“電電公社尾道海底線の防食効果の追跡調査について、同第2報、同第3報、溶融亜鉛めっきの用途”。Series 47, 50, 51。日本鉛亜鉛需要研究会
- 13)Macias A et al.: *British Corrosion Journal* 22, p113-118(1987)
- 14)Blanco M T et al.: *British Corrosion Journal* 19(1), p41-48(1984)
- 15)後藤春雄：“溶融亜鉛めっき鉄筋の耐食性”。鉛と亜鉛。22(6)，p1-11(1985)
- 16)Hime WG. et. al.: *Corrosion*. 49(10), p858-860(1993)
- 17)K.Murakami et al.: “Corrosion Characteristics of Zn-Al plated Steels in Concrete.” *Interfinish 15th World Congress and Exhibition Abstracts*, p130(2000)
- 18)Moragues A et al. : *Cement and Concrete Research*. No.17, p173-182(1987)
- 19)K.Murakami et al.: “Hot Dip Galvanized Steel coted by Calcium Compounds and it's Corrosion Characteristics in Concrete onment.” *The 5th Asia-Pacific General Galvanizing Conference Abstracts*, p209-221(2001)