

亜鉛めっき鋼繊維による 鉄筋コンクリート部材の防食挙動と性能

Abdullah K. SOMEH¹・佐伯 昇²・堀口 敬³・能登谷 武紀⁴

¹工博 北海道大学大学院 工学研究科 (〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

²フェロー 工博 北海道大学大学院 教授 工学研究科 高性能コンクリート工学分野 (同上)

³正会員 工博 北海道大学大学院 助教授 工学研究科 高性能コンクリート工学分野 (同上)

⁴工博 北海道大学大学院 助教授 工学研究科 腐食防食工学分野 (同上)

鉄筋コンクリートの防食法としてコンクリートに亜鉛めっき鋼繊維を混入し、鉄筋の腐食を抑える方法を研究したものである。亜鉛めっき鋼繊維は犠牲陽極として働き、また鋼繊維が腐食することによってコンクリート中の酸素を消費して鉄筋の腐食を抑制する。さらに力学的には繊維のクラックアレスト作用によってひび割れの成長を遅らせる。本研究では、改良フェロオキシルテストによって腐食挙動を目視で観察し、さらに腐食促進実験によって、これらの防食挙動を明らかにしている。また亜鉛の溶解による水素ガス発生が問題となることから、この対策について調べている。

Key Words : *steel fiber, reinforced concrete, corrosion protection, galvanized steel fiber, hydrogen evolution*

1. まえがき

近年コンクリート中の鉄筋の腐食が社会の重大な関心事となっている。スパイクタイヤの禁止による融氷剤の使用、海洋などの厳しい環境へのコンクリート構造物の進出、さらに海砂の利用などによってコンクリート構造物は腐食環境に曝される機会が多くなっている。鉄筋の腐食は自然に起こる電気化学的反応であり、腐食生成物はもとの鋼の体積の 3 倍以上に達すると言われている。この体積膨張がコンクリートの鉄筋に沿った縦ひび割れを発生させる主な原因となっている。また、塩化物は鉄筋表面の不働態皮膜を破壊し、鉄筋コンクリート部材中の鉄筋の腐食を促進する。

本研究では、コンクリートマトリックス中の鉄筋の腐食挙動および亜鉛めっき鋼繊維の防食効果などを可視的にシミュレートするために、改良フェロオキシルテストを行い、透明な寒天ゲル中の鋼繊維および鉄筋の電気化学的腐食過程を肉眼で観察している。

この手法は鋼繊維および鉄筋の腐食の初期段階を理解するのに便利であり、苛酷な腐食条件下での鉄

筋腐食プロセス、鋼繊維の役割を理解するのに有効である。

次に気温 35°C を一定として乾燥状態と塩水噴霧による湿度 100% 状態の繰り返し作用をつくる腐食促進試験によって、亜鉛めっき鋼繊維を混入した鉄筋コンクリート部材の腐食挙動を調べている。コンクリート表面の亜鉛めっき鋼繊維に注目して観察した結果、コンクリート表面から数 mm 程度に亜鉛めっき鋼繊維の腐食が認められ、その内部ではほとんど腐食は認められない結果となっている。

また主鉄筋の腐食状態を調べると、主鉄筋には亜鉛めっき鋼繊維による薄い錆が残っているが、明らかな腐食は認められず、亜鉛めっき鋼繊維の犠牲陽極作用およびコンクリート中の酸素消費によると考えられる防食効果が明らかとなっている。

次に、亜鉛による水素ガス発生を抑制するために炭酸水素ナトリウム、クロム化合物を用いて、亜鉛めっき鋼繊維からの水素ガス発生抑制を調べた結果、抑制剤として炭酸水素ナトリウムあるいはクロム化合物を適量用いることにより水素ガス発生を制御できることが判明している。

またクロム化合物による環境に対する影響も調べ

た結果、設定された環境条件においてはあまり問題がないことが判ったが、さらに各種条件を想定した試験が必要であると考えられる。

2. 研究の背景

(1) 亜鉛めっき鉄筋の防食性能

鉄筋コンクリートの防食あるいは腐食により劣化した構造物のリハビリテーションのための多くの研究が行われている。一般に設計ではかぶりの確保、水セメント比の制御あるいは混和材料による水密性の確保などによって防食が行われている。厳しい腐食環境条件においては亜鉛めっき鉄筋、エポキシ塗装鉄筋¹⁾、電気防食法²⁾あるいは補修のためのデサリネーション³⁾などが用いられ始めている。その中で亜鉛めっき鉄筋を用いる防食効果の評価が分れている。

良い例としてパーミュダのLong bird橋⁴⁾の例があり、1950年代の初期に亜鉛めっき鉄筋によって造られたもので、23年経過後の報告調査では、『コンクリート中のCl⁻濃度はコンクリート重量の0.19%であるが、ほとんど腐食の発生はなく、平均の亜鉛の腐食量は0.005mmで、少なくとも98%が元のままの亜鉛めっき状態であり、防食状態は良好である。』と報告されている。また別の報告ではコンクリート中の亜鉛めっき鉄筋が農村、都会、工業地帯の環境条件の構造物でよい防食性能を示すこと⁵⁾、また海洋曝露⁶⁾、融氷剤使用環境⁷⁾でよい結果であったことが報告されている。このように多くの報告において亜鉛めっき鉄筋は良好な防食性を示している。またある研究では亜鉛めっき鉄筋は普通の鉄筋より高い濃度の塩分に耐えるという報告もある^{8),9)}。

一方、5年間の高濃度の塩分を含むコンクリートの曝露実験で多少亜鉛めっき鉄筋の方が縦ひび割れ発生の遅れはあるが、一般の鉄筋と同じような厳しい腐食を示している¹⁰⁾こと、また東京湾の君津海岸に5年間飛沫帯におかれたコンクリート供試体中の亜鉛めっき鉄筋の腐食速度は熱間加工の鉄筋よりかなり小さかったが、コンクリートブロックのひび割れ発生の傾向は両鉄筋でほとんど同じであった¹¹⁾と報告されている。

指針¹²⁾では著しく腐食性の激しい環境に曝されるコンクリートあるいは塩化物が多く含んでいるコンクリートに対しては亜鉛めっき鉄筋の使用には十分検討する必要があることを指摘している。このように亜鉛めっき鉄筋の効果は悪い結果が出たり、効果がはっきりしない場合もある。これらは、亜鉛めっきによって水素ガスが発生するが、この抑制がセメント中に自然に含まれるクロム化合物量あるいはpH

濃度などに依存していることが一因として考えられる。

(2) 亜鉛めっき鋼繊維の適用

このような背景を踏まえ、鉄筋の代わりに繊維に亜鉛めっきを行い、水素ガス抑制を考慮に入れて、亜鉛めっき鋼繊維の使用を考えた。また鋼繊維そのものも鉄筋を防食する潜在的能力があり、コンクリート表面の鋼繊維が錆ることによって塩素イオンが固定され、またコンクリート中の酸素を減少させる効果あると言われている¹³⁾。

鋼繊維コンクリートは力学的にはマイクロクラックを抑え、ひび割れによる腐食の活性化を防ぎ、鉄筋の腐食作用を抑制している。

鋼繊維コンクリートの腐食はコンクリート表面のみであり、腐食量はかなり少ない。コンクリート中の鋼繊維の体積は1~2%であり、マトリックスの中に独立分散しているため腐食の伝播は少ない。表面の錆はしみが残るが構造的には問題点はなく^{14),15)}、繊維自身の腐食によりコンクリート中の腐食活性は低下する。これらの現象は多くの実験から言われており、吹付コンクリートあるいは暴露試験^{15),16)}でも報告されている。さらに亜鉛めっき鋼繊維を用いことにより鉄筋に対して犠牲陽極として働くものと考えられる。

鉄筋の防食に対する亜鉛めっき鋼繊維、普通の鋼繊維の効果調べるために改良フェロオキシゲルを用いて腐食過程のシミュレーション実験および鉄筋コンクリートの腐食促進試験を行っている。

3. 改良フェロオキシゲルによる鉄筋と亜鉛めっき鋼繊維の腐食挙動のシミュレーション

(1) 改良フェロオキシゲルの腐食環境

亜鉛めっき鋼繊維による鉄筋の防食効果を調べるために改良フェロオキシゲルを用いて腐食過程のシミュレーション実験を行った。腐食挙動を目視観察するのが目的であり、実際のコンクリート中の鉄筋の腐食挙動とは必ずしも同一ではないが、内部の腐食状況を目で見る事が出来る。

コンクリートの代わりに用いたゲルの腐食環境を考察する。図-1に示すようにこのゲルは30℃で80mS/cmの高い導電率を示し、また図-2に示すようにpH5.16(Whitmanら¹⁷⁾の実験によればpH4~10では鉄の腐食速度は一定であり、コンクリートのアルカリ性による防食性能からみると、炭酸化が進んでpH10以下の状態に対応していると考えられる)の酸性である。このゲルを用いる限りこのpHはあまり変

表-1 (a) 鉄筋と鋼繊維の力学的特性

材 料		寸 法	降伏点強度	最大引張強度	伸び率
名 称	工業的名称	mm	N/mm ²	N/mm ²	%
Steel Bar D10	SD295 A	Φ10	365	>493	>33
Steel Fiber	SPGA # 5530	0.5×0.5×30	166	>270	>32

表-1 (b) 鉄筋と鋼繊維の化学的特性

材 料		寸 法	化学的特性 %						Zn coating
名 称	工業的名称	mm	C	Si	Mn	P	S	C+Mn/6	gm./m ²
Steel Bar D10	SD295 A	Φ10	<0.16	<0.21	<0.68	<0.038	<0.034	0.27	---
Steel Fiber	SPGA # 5530	0.5×0.5×30	<0.12	---	<0.50	<0.04	<0.05	---	120

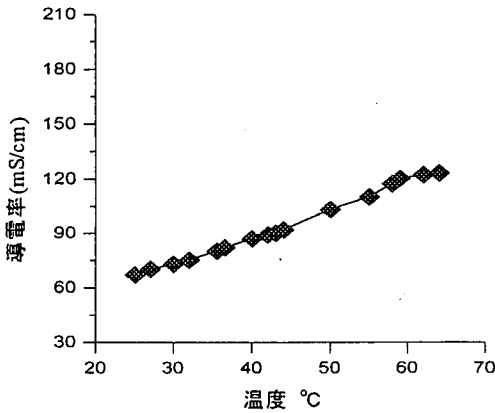


図-1 ゲルの導電率

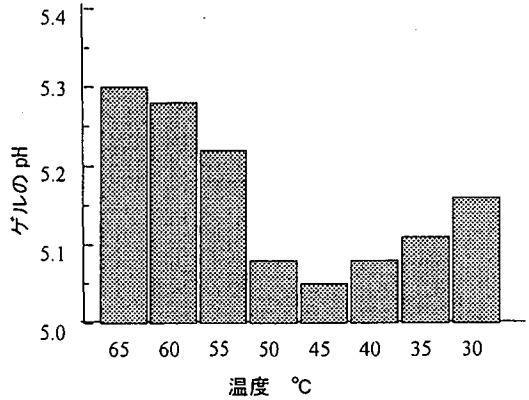


図-2 ゲルの温度と pH

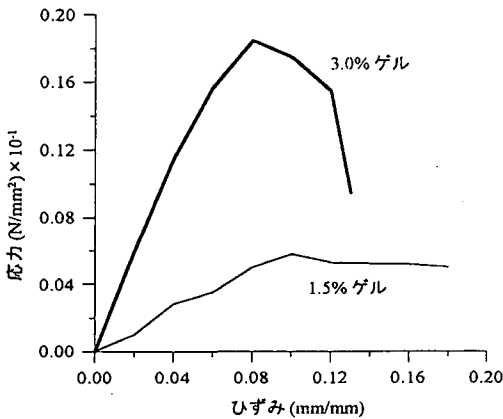


図-3 ゲルの応力-ひずみ曲線

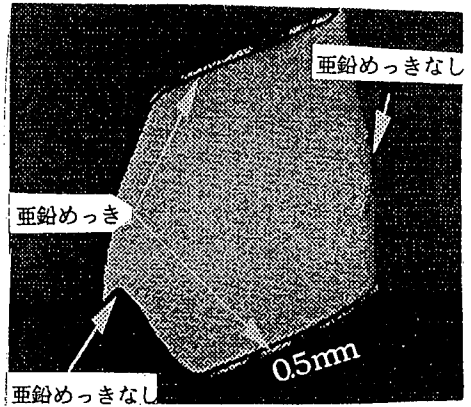


図-4 亜鉛めっき鋼繊維の断面

えられない。またゲル中に NaCl 3%, CaCl₂ 3%を混合したことから、Cl⁻の環境に対応している。また塩分環境下では鉄筋の孔食が発生するが、この過程に於いて HCl が発生し、酸性化傾向に進むと言われている。このゲルの酸性とは同じ環境とは考えられないが、傾向として同じであると考察される。

(2) 実験方法

鋼繊維、亜鉛めっき鋼繊維および鉄筋の腐食挙動を目視により観察するため、透明な改良フェロオキシゲルを用いて腐食環境を作り腐食による呈色反応によってその挙動を調べている。亜鉛めっき鋼繊維は犠牲陽極としての働き、鉄筋はカソード域として働くことなどを調べている。

改良フェロオキシゲル試験は沸騰した蒸留水の中に寒天 1.5~3.0%, フェノールフタレン・アルコール溶液 (1%濃度) を 1%, $K_3Fe(CN)_6$ 溶液 (1%濃度) を 7%, および腐食を促進させるために NaCl を 3% と $CaCl_2$ を 3%含む混合物を用いる¹⁸⁾。またゲルの応力-ひずみ曲線は図-3 に示すように今回用いたゲル 1.5% (寒天) の場合はひずみがほぼ 8%まで弾性的であり、ひずみ能力は大きく、試験中にはゲルのひび割れは生じない。

鉄筋と鋼繊維の防食効果を見るために 3 つのシリーズで行っている。第 1 シリーズは 3 本の鉄筋のみで、2 本は黒皮付の普通の異形鉄筋、1 本は黒皮を除いた異形鉄筋である。第 2 シリーズはシリーズ 1 と同様に 3 本の鉄筋を用い、その周りに普通の鋼繊維を $50mg/cm^2$ 散布させたもの、第 3 シリーズはシリーズ 1 と同様の 3 本の鉄筋を用い、その周りに亜鉛めっき鋼繊維を $50mg/cm^2$ 散布させたものである。鉄筋および鋼繊維はゲル中に設置する前にアセトンで油およびごみを取り除いている。

ペトリ皿に 3~5mmまで 65℃の改良フェロオキシゲル溶液を注ぎ硬化させ、鉄筋を置き、鋼繊維を散布している。ほとんどの鋼繊維は鉄筋と接触している状態になっている。

さらに改良フェロオキシゲル溶液を供試体に注ぎ、供試体の表面から 10~15mm の上まで満たしている。溶液が冷却してゲル化した後、安定した 10 日目で腐食状態を観察している。用いた鉄筋および鋼繊維の物性を表-1 に示す。

図-4 は亜鉛めっき鋼繊維の拡大した断面で、左右は切断面のため亜鉛めっきはなく、上下に 0.5mm の亜鉛めっきが施こされていることが判る。

(3) シミュレーション試験結果

透明な改良フェロオキシゲル中で鉄筋と鋼繊維あるいは亜鉛めっき鋼繊維との腐食挙動を肉眼で観察した。フェロオキシゲルの電気化学的反応の違いは色によって現われる。青色は鉄がアノードで溶解した 2 価の鉄イオンとフェリシアンイオンの反応による錯化合物の色である。すなわち腐食が起こっていることを示す。ピンクの色はカソードでゲル中の酸素の還元によって生成する水酸化物イオンのためにアルカリ性となり、フェノールフタレンによって発色したものである。条件によっては水素ガスを放出する。亜鉛めっき鋼繊維の場合の白色の沈殿物は亜鉛の溶解によって生成した水酸化亜鉛である。このようにフェロオキシゲル試験は比較的容易にアノードゾーンとカソードゾーンを認識することができる。

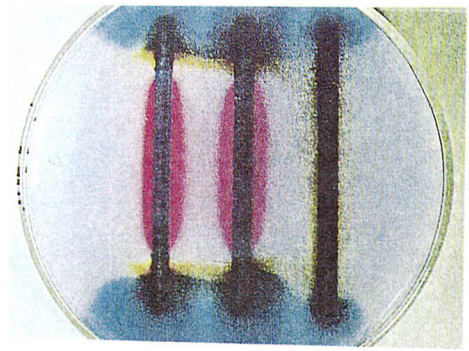


図-5 鉄筋のアノード部(青色部)およびカソード部(ピンク部) (10日目)
左 2 本：普通の異形鉄筋 右側 1 本：磨いた異形鉄筋



図-6 鋼繊維を混入した場合の鉄筋のアノード部およびカソード部 (10日目)

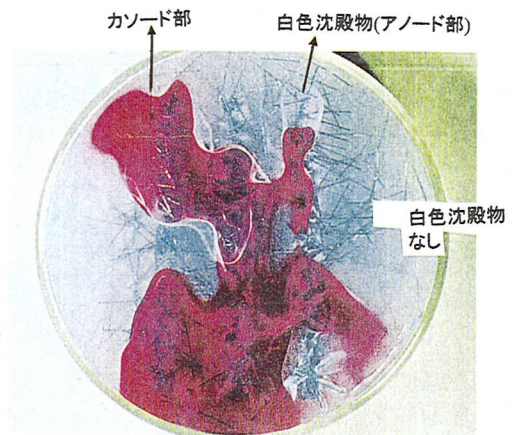


図-7 亜鉛めっき鋼繊維を混入した場合の亜鉛めっき鋼繊維のアノード部(白色部)とカソード部 (赤色部) (10日目)

一般にアノード部の青色は緑色に見えるが、これはフェロシアン化カリウムの溶液が黄色であることによるものである。

a) 鋼繊維なしの鉄筋の腐食挙動 (図-5)

実験には2本の普通の異形鉄筋(図-5の左側の2本、黒皮付の状態)と、右側の1本(酸化皮膜をきれいに取り除いた状態)を用いている。前者は図-5に示すように両端部分の切断面が大きな青色部となり、アノードを示し腐食している状態である。一部、茶色の錆が生成している。また、カソード部は鉄筋の中央部一帯でピンク色を示している。アノード部は全長の約30%を示している。後者すなわち酸化皮膜を除いたものは前者とはかなり違った呈色挙動を示し、鉄筋の両端は前者と同様にアノード部を示していたが、その青色の面積は前者と比べて小さく、鉄筋のリブや節にアノード部が観察され、錆が発生していることが判る。また節と節の間はピンク色でカソードを示している。この鉄筋のカソード部はかなり小さな面積であり、ゲルのマトリックス中に拡がる傾向はない。

b) 鋼繊維を混入した場合の鉄筋の腐食挙動 (図-6)

図-6に示すように鉄筋に接触しているほとんどの鋼繊維はアノード状態であり、青色を示している。一方、鉄筋の表面はほとんどカソード域であり、鉄筋の両端の切断部にアノード部は多少あるが、鋼繊維なしに比べて、かなり小さい。黒皮を取り除いた鉄筋と黒皮付の鉄筋にはあまり大きな違いはないが、黒皮を除くことによって、腐食が鉄筋表面全体に均一に生ずるためにアノード域とカソード域が分離しにくい傾向がある。

このように鋼繊維はアノードを示し、一方鉄筋はカソードを示していることは、鋼繊維が鉄筋の腐食の開始および進行を抑制している傾向があることを明確に示すものである。鋼繊維と鉄筋は基本的には電気化学的に同じレベル(鋼繊維には鋭角部があり、また切断部には残存応力があり、鉄筋より活性的な状態であると考えられる)であり、長期間を考えると鋼繊維による犠牲陽極的な作用を期待するのは難しいと考えられ、鋼繊維の腐食によって酸素が消費されることから、鉄筋に対する防食効果が期待できると考えられる。

c) 亜鉛めっき鋼繊維を混入した鉄筋の挙動 (図-7)

図-7に示すようにカソードを示すピンク色が鉄筋および鋼繊維を覆い、亜鉛めっき鋼繊維では図-5、6のように鉄筋の両端の切断部から出ていた青色部(アノード部)がなく、さらに鉄筋のほぼ全体に青色部(アノード部)が生じていない。白色の沈殿物が亜鉛めっき鋼繊維の周りにあり、鉄筋と亜鉛めっき鋼

繊維間の電気の流れによって犠牲陽極反応が起こっていると考えられる。この場合には、亜鉛がアノードとなり腐食するため、鉄が腐食する場合に生じる青色は起こらず亜鉛腐食生成物の白色の沈殿物(水酸化亜鉛)を生じることになる。

鉄筋に近い亜鉛めっき鋼繊維で白色沈殿物すなわち亜鉛の腐食が起こり、鉄筋から離れた亜鉛めっき鋼繊維では白色沈殿物は観察されない。

このことは鉄筋の周りの亜鉛めっき鋼繊維が鉄筋の腐食を抑制していることを示している。鉄筋の全長に亘ってアノード部(青色部)は認められないことから、亜鉛が犠牲陽極として働いているものと考えられる。

4. 腐食促進試験による亜鉛めっき鋼繊維を混入した鉄筋コンクリート部材の防食挙動

(1) 実験方法

シミュレーション実験で、亜鉛めっき鋼繊維による防食効果が通常の鋼繊維よりかなり良好であることが判った。この結果を基にして、鉄筋コンクリート部材を用いて腐食の促進試験を進める。

実験は大きく別けて2つあり、1つは鋼繊維なし(NonSF)で、比較するための基準の供試体である。もう1つは亜鉛めっき鋼繊維(GaSF)を混入した供試体である。寸法は10×10×40cmの鉄筋コンクリートの部材を用い、1種類につき3本で実験を行う。また圧縮強度用にはΦ10×20cmを用いる。GaSFの量は体積比で1.5%、120kg/m³である。GaSFの物性は表-1に示したものと同一のものであり、使用鉄筋は直径10mm、鋼繊維の径は0.5mmである。供試体は普通ポルトランドセメントを用い単位セメント量280kg/m³、水セメント比55%で最大骨材寸法は20mmを用いている。スランプ6cm、空気量5%を目標とする。鉄筋の腐食を促進するためにあらかじめNaClをコンクリート1m³当たり3kg/m³(Cl⁻で1.8kg/m³、グループI)および0.3kg/m³(Cl⁻で0.18kg/m³、グループII)を混入したものを用いる。鉄筋は黒皮付きのφ10mmの異形棒鋼を用い、かぶりは18mmに設置する。GaSF混入の供試体において、繊維はランダムに分布するように混入し、自然電位を測定するためにリード線をつないでいる。練混ぜ、打込み、締固め、空気量測定、スランプ、養生はそれぞれJSCE-F503、F551、F552およびJIS A 1118、A1132¹⁹⁾に従っている。すべての供試体は打込み後24時間で脱型し、腐食促進試験を行う前まで27日間、20±2℃で水中養生を行っている。腐食促進試験はASTM B-117²⁰⁾を基本として多少改良した促進

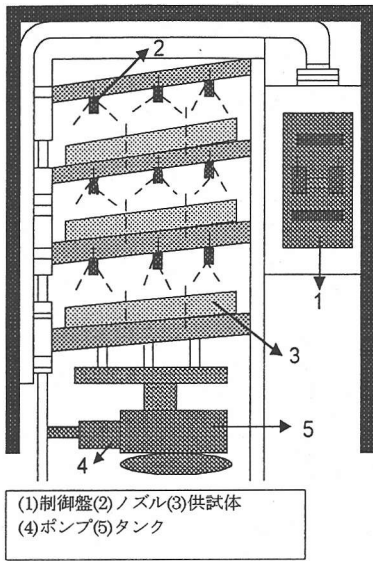


図-8 乾燥-塩水噴霧式腐食促進装置

表-2 コンクリート強度および比重

シリーズ	グループ	f_c (MPa)	f_{cs}/f_c	f_{cs}/f'_c	r_c (t/m^3)
NonSF	I	29.4	1.21	1.26	2.35
	II				
GaSF	I	26.5	1.19	1.37	2.45
	II				

I : NaCl 3kg/m³ 混入, II : NaCl 0.3kg/m³ 混入
 f_c : 標準圧縮強度, f_{cs} : 材齢 3 ヶ月の強度
 f_{cs} : 材齢 6 ヶ月の強度

試験装置を用いている。

図-8 に示すように装置は自動的に一定濃度の塩分を噴霧する装置と、乾燥させる装置から成り立っている。腐食を促進するために室温 35°C を一定とし、5% の塩分噴霧を 12 時間と乾燥（相対湿度は 30~35%）を 12 時間行い、24 時間で 1 サイクルとしている。

促進試験の開始時の水の pH は中性であったが、循環を始めて 1 週間で pH9.5~10.3 に上昇した。pH を一定にするために、その後 1 週間、水の交換を毎日行い、pH を 7.9~8.7 と一定に保った。試験終了まで pH を随時測定し、上述の pH 程度に保った。この促進試験装置の環境促進条件を調べるために異形鉄筋を、そのままの状態での環境に暴露した。

その結果、かなり厳しい腐食状態を示し、12 ヶ月の暴露で $\Phi 10\text{mm}$ の鉄筋は 18% の重量の損失、36% の直径の膨張を示した。この腐食状態を図-9 に示す。この装置の腐食環境を他の自然に置かれた腐食環境

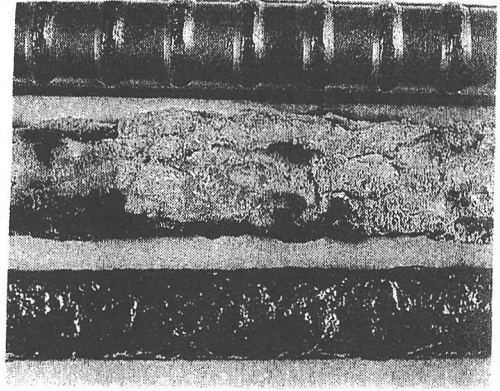


図-9 腐食促進装置に暴露した鉄筋（中央）、錆を除いた鉄筋（下）、普通の状態の鉄筋（上）の比較（12 ヶ月後）

と比較してみるとニューヨーク市の工場地帯での腐食環境で 0.2%炭素鋼の 10 年間暴露での平均の腐食速度は 0.0122mm/year²¹⁾であることが判っている。本装置での 12 ヶ月での腐食量は 0.223mm であり、ニューヨーク市の工場地帯に比較して 18 年間に相当している。また普通の環境状態での暴露データ²²⁾から、7.5 年で 0.0174mm の腐食と報告されている。これに比較すると 96 年に相当している。これらは鉄筋のみの相対的評価であるので、コンクリート中での腐食結果から促進強度を推定してみる。竹田ら²³⁾の飛沫帯の暴露試験を用い、本実験のコンクリートの腐食面積率約 40% から推定すると 18 年程度となる。また蛭川ら²⁴⁾の海水通水試験から 10⁻² mm/y 程度であり、当装置では 0.1~0.2mm の腐食があり、10~20 年間の腐食に相当する。当実験は大まかに言って厳しい腐食環境で 15 年程度の促進と考えられる。

NonSF と GaSF 供試体は 28 日間標準養生し、その後促進試験機中で 8 ヶ月暴露した。コンクリート中の鉄筋の腐食挙動の測定には種々ある²⁵⁾が、本実験では自然電位法を用い、飽和硫酸銅電極(CSE)に照合して測定した。測定法は ASTM C876²⁶⁾によった。

(2) 硬化コンクリートの物性

28 日間標準養生を行ったコンクリート強度およびその後腐食促進試験により暴露した 3, 6 ヶ月材齢のコンクリート強度を表-2 に示す。NonSF と GaSF の 28 日圧縮強度には差はあまりなく、NonSF の供試体が多少大きかった。

その後腐食促進試験による環境を受け、強度は増加し、材齢 6 ヶ月で 28 日の強度に比べて NonSF 及び GaSF でそれぞれ 1.26, 1.37 倍となっていた。

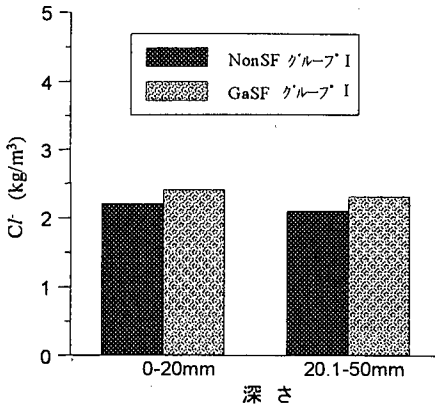


図-10 初期塩分量(グループ I: $Cl^-1.8kg/m^3$ 混入, 28 日養生後)

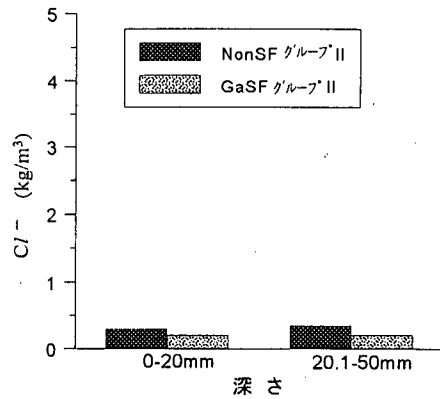


図-11 初期塩分量(グループ II: $Cl^-0.18kg/m^3$ 混入, 28 日養生後)

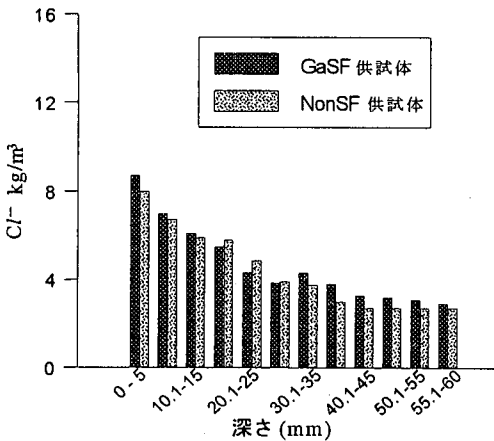


図-12 塩化物濃度(グループ I, 8 ヶ月後)

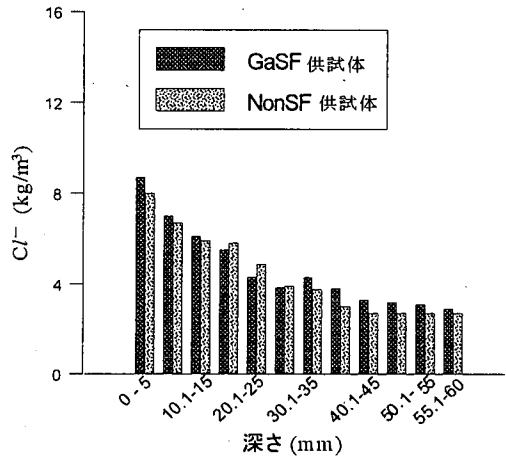


図-13 塩化物濃度(グループ II, 8 ヶ月後)

NonSF 供試体の比重が $2.35t/m^3$ で GaSF ではその 1.04 倍で、6 ヶ月後においても比重の変化はあまりなかった。

(3) 腐食促進装置によるコンクリート中の塩化物浸透

28 日標準養生後のコンクリート中の塩分量は、圧縮強度を測定した後の供試体から 0~20mm, 20~50mm 深さの破片を取り、粉碎し、No.100 のふるいをかけて 20g を採取し測定した。また標準養生後に促進試験に暴露した供試体 (促進暴露 8 ヶ月) の塩分量は 10mm のドリルを用いて表面から 5mm 間隔で約 10~15g を採取して測定した。

分析方法は 5g の試料を計量し、 $50 \pm 2^\circ C$ の蒸留水 9cc の中に浸漬し、この水温を一定に保ちながら 30 分攪拌する。その後濾紙でこし 0.2cc を取って塩化物測定器によって 5 回測定し、最大値および最小値を除いて、3 回の平均値を測定値とした。腐食が発生す

る塩化物のレベルはまだ正確には定められていないが、米国の FHWA(Federal Highway Administration) では橋梁の床版を取り換える場合の塩化物量を決めていて、セメント重量の 0.15% 以下であれば腐食の危険性はなく、そのままの状態でよいとしている。また塩化物がセメント量の 0.3% になるとコンクリートを鉄筋の深さまで取り除くかあるいは床版全部を取り換えなければならないとしている。

ヨーロッパにおける研究ではコンクリート中の塩化物の許容値は決めていないが、ただコンクリート中の鉄筋の腐食は塩化物イオン濃度がセメント重量の 0.35~1% で起ると考えられている²⁷⁾。

30-60 年間飛沫帯に曝されたコンクリートから塩化物量の許容値としてコンクリート $1m^3$ に対して $1.4kg/m^3$ を下限の許容値²⁸⁾ としている報告もある。本研究ではこれらのデータも考慮して、促進試験においてコンクリート中に混入する塩化物の量を決定している。

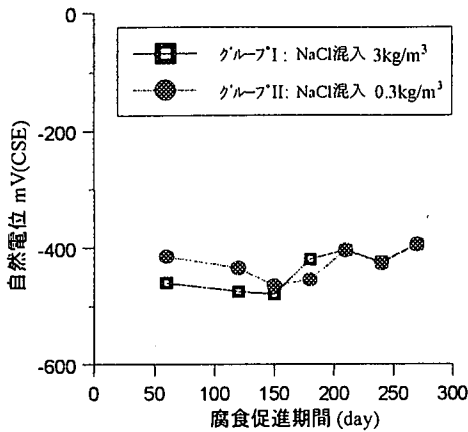


図-14 鉄筋コンクリートの自然電位(NonSF)

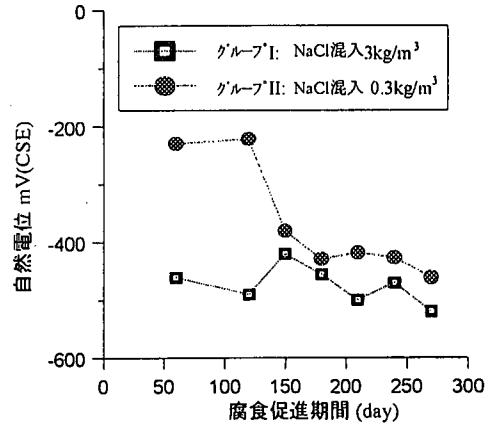


図-15 鉄筋コンクリートの自然電位(GaSF)

コンクリート 1m³に含まれているCl⁻量の初期値(28日養生後の腐食促進試験前の値)を図-10, 11に示す。図-10, 11において28日間水中養生されたコンクリート中の塩分濃度はグループI(Cl⁻1.8kg/m³混入)のNonSFおよびGaSF供試体は、当然であるが、10~20mmと20~50mmの深さ方向にはあまり差はなく、Cl⁻量は2.1~2.3kg/m³入っていて混合時より多少多くなっている。グループII(Cl⁻で0.18kg/m³)では深さ0~50mmにおいてあまり変化なく、NonSFで約0.35kg/m³、GaSF供試体では同様に0.2~0.3kg/m³である。

8カ月の腐食促進試験によって、図-12, 13に示すようにCl⁻量はグループIで表面に近い鉄筋の近傍において5kg/m³と高くなり、またグループIIでは6kg/m³程度となり、初期に多く混入した場合よりも多くなっている。全体的な傾向ではグループI, IIの塩分浸透の差はあまりなくなる傾向を示している。NonSF, GaSF供試体ともかなり厳しい腐食環境にあることが判る。

(4) 自然電位

鉄筋の腐食発生を自然電位で探ぐることはかなり行われているが^{25), 29)}。鋼繊維が入っているコンクリート中の鉄筋の自然電位の分布を測定しようとする研究は少なく、また評価が難しい。すなわち鉄筋と鋼繊維が接触している場合は、両者の混合電位(各々の電位の中間の電位)となり、厳密には鉄筋の自然電位は測定することはできず、鋼繊維の電位を含んだ鉄筋の近傍の雰囲気も取り込んで測定していることになる。亜鉛めっきが犠牲陽極として働くと、自然電位は後述するように鉄筋のみの場合の自然電位より低下することになる。

図-14, 15にNonSFとGaSFの供試体の促進試験中の自然電位を示す。かなり違いがあることが判る。

a) NonSF

両グループとも2ヵ月目頃から自然電位が-450mV程度であり、-350mV以下で90%確率で腐食が起っているという基準からみて腐食状態であることが判る。このことは供試体を破壊して目視から確認している。また引続き9ヵ月目まで-400mV程度を保ち、腐食状態にある。

b) GaSF

一方GaSFでは、グループII(Cl⁻0.18kg/m³混入)の場合は3ヵ月目までは-200mV程度と腐食発生確率は不確実であるが、5ヵ月目から-400mV程度に低下し、9ヵ月目では-500mVで腐食状態にある。

一方グループI(Cl⁻1.8kg/m³混入)の場合は、2ヵ月目で-450mV、9ヵ月目で-520mVになっていて腐食状態にある。

グループI, IIを比較して5ヵ月目頃から亜鉛めっきによる犠牲陽極としての効果が始まったと考えられ、9ヵ月目において-500mV程度に推移したと考えられる。

鉄の標準電極電位は-440mVであり、また亜鉛の標準電極電位は-763mVである。亜鉛は鉄筋に比べて標準電極電位は小さい。これらを考慮して図-14, 15を比較すると、2ヵ月目からNonSF供試体は-400mV程度であり腐食状態にあり、腐食が確認されている。

一方GaSF供試体の方は7ヵ月目頃から約-500mVでありながら、試験後にGaSF供試体を壊し、目視した結果でも鉄筋にはほとんど腐食が発生していなかった。このことから亜鉛めっきの犠牲陽極としての働きが推測される。

(5) 腐食観察

初期条件としてコンクリート中に塩化物を混入し、その後3, 6, 9ヵ月に亘って腐食促進試験を行った後、コンクリート供試体を割り、内部のひび割れの

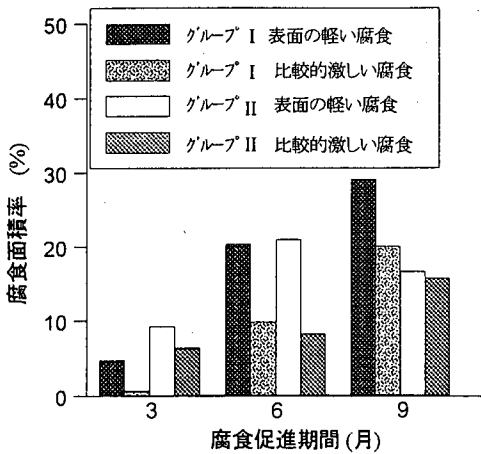


図-16 鉄筋コンクリートの腐食(NonSF)

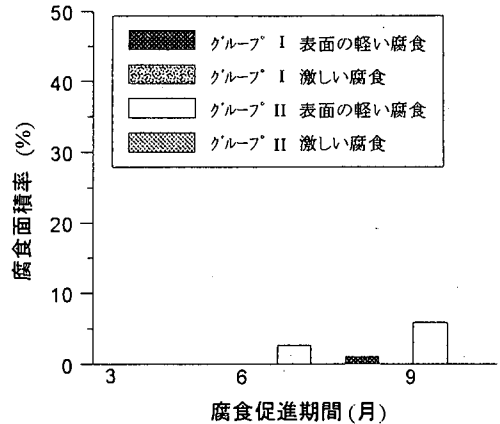


図-17 鉄筋コンクリートの腐食(GaSF)

有無，腐食生成物の性質，亜鉛めっき繊維の状態を観察した。

a) NonSF 供試体の鉄筋の腐食挙動

NonSF 供試体の噴霧が直接あたる腐食促進面および他の面において，9 ヶ月においてひび割れ発生はなかった。実際の鉄筋のかぶりを測定した結果を調べると， $18 \pm 2\text{mm}$ であった。

図-16 に示すように NonSF 供試体において 3 ヶ月後で腐食があり，6，9 ヶ月と腐食が進行していた。全体の腐食は黒色，茶色で平均的な深さは 0.1~0.2mm 程度であった。またすべての供試体において局部的に比較的激しい腐食が見られ，その深さは 0.4~0.6mm であった。9 ヶ月後の平均的な腐食面積率は約 40%であった。

図-16，17 の表面の軽い腐食の表示は深さ 0.1mm 程度の軽い表面のみの腐食である。比較的激しい腐食の表示は深さ 0.5mm 程度の比較的激しい腐食の部分を表している。9 ヶ月後の詳しい観察でも鉄筋の周りのひび割れはみつからなかった。

b) GaSF 供試体の鉄筋の腐食挙動

GaSF 供試体のコンクリート表面の腐食はオレンジ色の腐食生成物からなり，コンクリート表面を覆っていた。図-17 で判るように，3 ヶ月目においては腐食はなかった。6 ヶ月目において一部供試体が表面で軽く腐食していた。鉄筋と接触していた亜鉛めっき鋼繊維と部分的に腐食したものである。

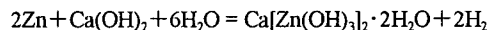
繊維上には茶色あるいは白色の腐食生成物がみられたが，繊維の腐食は散らばっている繊維には腐食は少なく，群がっている繊維に腐食が多く発生していた。

塩化物環境におけるコンクリート中の鉄筋の周りの GaSF が犠牲陽極として働き，また繊維腐食によ

る周りの酸素の消費により鉄筋を防食していたと考えられる。コンクリート表面上の GaSF の錆の厚さは 0.05~0.1mm であり，さらに内部は繊維表面部のみの錆である。

5. 亜鉛めっきによる水素ガス発生

Pourbaix³⁰⁾によると，亜鉛は pH が 9~12 で不働態であり，pH がある限界値以上になると亜鉛は水の存在により不安定になり，アルカリ中で水素を発生して溶解する。Baron³¹⁾の研究によれば，コンクリート中にクロム化合物が多少含まれると，水素ガスの発生が抑制され鉄筋の付着強度などにも影響がないとしている。RILEM の最近の報告³²⁾ではセメント中のクロムの量に関係(ある程度のクロム量があれば水素ガスの発生を抑える)し，水素ガス発生はフレッシュコンクリートの時に起り，硬化後には停止すると言われている。亜鉛めっきはコンクリート中のアルカリ水と反応して水酸化亜鉛となり，水酸化亜鉛はすぐに次式のように $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_2]_2$ に変り，水素ガスを発生³³⁾する。



水素ガスによる損傷は，セメント中にクロム化合物がほとんどない状態か，かなり高い pH である場合に起る。フレッシュコンクリートの pH は 12~14 の範囲にあり，また亜鉛が安定であるための限界値は $\text{pH}=13.2 \pm 0.1$ と報告³³⁾されている。これ以上の pH では亜鉛は急速に溶け，水素ガスの発生は亜鉛めっきがなくなるまで続くことになる。限界値以下では腐食生成物は表面を被覆し，不働態となるので水素ガ

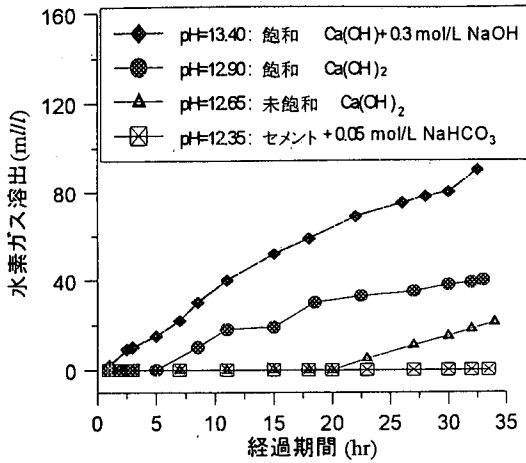


図-18 pHのレベルによる亜鉛めっき鋼繊維からの水素ガス発生量

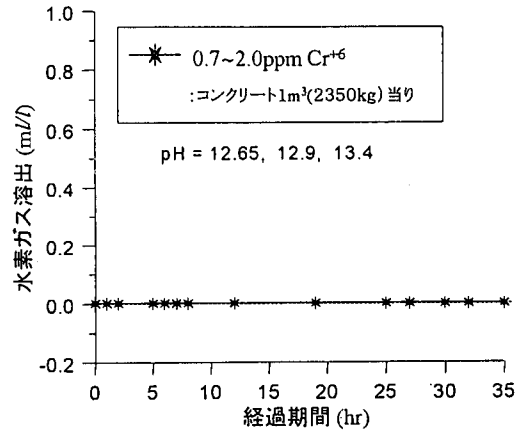


図-19 クロム化合物による亜鉛めっき鋼繊維からの水素発生抑制

スを発生しない。比較的低いpHのセメントを使用するかセメントマトリックスのアルカリを減少させることが水素ガス抑制に有効となる。

a) 炭酸水素ナトリウム

アルカリ溶解中における水素ガスの発生量および経過時間を図-18に示している。

本実験ではpHが12.35では水素ガスの発生はなく、pH12.65では約20時間後から発生がみられる。pH13.4になると練混ぜ直後から発生していて、ひび割れなどの損傷の発生が考えられる。コンクリートのpHをセメントの種類などによって12.3程度以下にするか、NaHCO₃を0.05mol/L添加し、pHを12.3程度にするかなどの方が考えられる。上述の文献³³⁾より低く抑える必要があった。

b) クロム化合物

次にクロム化合物による水素ガスの抑制を調べる。図-18に用いたpH12.65, 12.9, 13.4の水溶液中にCrO₃, Na₂CrO₄, Na₂Cr₂O₇を混入し溶出の可能性のあるCr⁶⁺をコンクリート1m³の質量(2350kg:単位水量およびセメント量はそれぞれ280kg, 154kgの場合)相当に対して0.7~2.0ppmを添加すると、図-19に示すように水素ガスの発生が抑制される。日本におけるセメントのクロム化合物含有量は24~100ppmと報告されている³⁴⁾。

亜鉛めっき鋼繊維を不動態化させるに必要なクロム化合物の量が普通のセメント中に含まれている場合とそうでない場合を考えておく必要がある。亜鉛めっき鋼繊維によって施工する場合にはpHの測定および、クロム化合物の量の測定を行うかして水素ガスの抑制挙動を調べる必要がある。Cr⁶⁺は環境に対する影響があるため、これについても調べることにする。

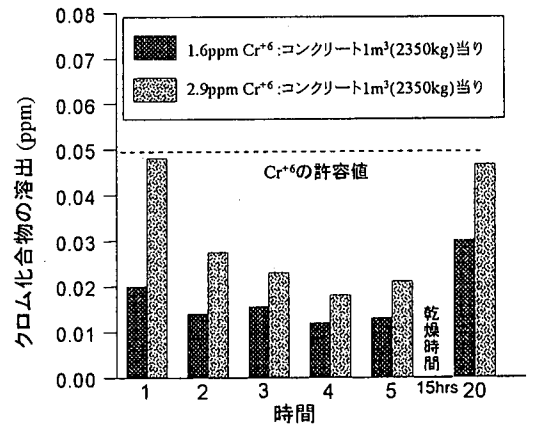


図-20 クロム化合物を含むコンクリートの6価クロムの溶出量

硬化コンクリート1m³の質量に対して溶出の可能性のあるCr⁶⁺を1.6および2.9ppm(クロム化合物の添加およびセメントに含まれるクロム化合物から出る溶出性のCr⁶⁺を吸光光度法で測定した。溶出性の意味は規定に従いクロム化合物を含む試料を10倍の蒸留水で振とう、溶解させて溶出する性質のものである。)含んだ供試体を用い、水中(2mm/hrの小雨が上面に降る程度の水量³⁵⁾に浸し振動させて、1時間ごとに溶出量を測定すると図-20のようになる。コンクリートはクロム化合物を封じ込める高い能力をもち、図-19を考慮して図-20をみると、コンクリート1m³の質量に対して溶出性のCr⁶⁺が1ppm程度であれば、水道水の水質基準(Cr⁶⁺0.05ppm以下)を十分許容していることになる。ただしクロム化合物の問題は環境にとって重要なことであり、さらにその影響についての試験が必要であると考える。

6. 結論

(1) 改良フェロオキシルテストを用い、コンクリートマトリックス中の亜鉛めっき鋼繊維による鉄筋の防食挙動をシミュレートすることができる。透明な寒天ゲル中において鉄筋と亜鉛めっき鋼繊維のアノード、カソード領域を呈色反応で観察でき、亜鉛めっき鋼繊維の防食効果を確認できた。またこの改良フェロオキシルテストは腐食プロセスを理解するに有効であることが判った。

(2) 35°Cの乾燥-塩水噴霧の8カ月の腐食促進試験で、コンクリート表面の数mmにおいて亜鉛めっき鋼繊維の腐食が認められたが、それより深い部分では腐食は認められなかった。また鉄筋に対しては亜鉛めっき鋼繊維の犠牲陽極作用およびコンクリート中の酸素の消費効果によって亜鉛めっき鋼繊維の高い防食効果が認められた。

(3) コンクリート中の高いアルカリ性によって亜鉛めっきから水素ガスが発生するが炭酸水素ナトリウム化合物などによってpHを12.3程度にすることによって水素ガスを抑えることができる。また、クロム化合物の添加によって水素ガスの発生は抑制されるが、使用する場合にはさらに環境に対する影響について試験する必要があると考える。

謝辞：北海道大学大学院工学研究科の廃棄物資源工学講座の東條安匡助手および腐食防食工学分野の石川達雄名誉教授にアドバイスおよびご協力をいただいたことに対しまして深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 三浦尚, 板橋洋房, 新井哲三 : エポキシ樹脂塗装鉄筋の許容塗装損傷度に関する研究, 土木学会論文集, No.451/V-17, pp.79-88, 1992.
- 2) コンクリート構造物の電気防食工法委員会 : コンクリート構造物の電気防食工法委員会報告書, コンクリート工学協会, 1994.
- 3) 上田隆雄, 服部篤史, 芦田公伸, 宮川豊章 : デザリネーションが鉄筋の付着挙動に与える影響, 土木学会論文集, No.550/V-33, pp.53-62, 1996.
- 4) Stark,D. : Measurement Techniques and Evaluation of Galvanized Reinforced Steel in Concrete Structures in Bermuda, Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete ASTM STP 713, American Society for Testing and Materials, pp.132-141, 1980.
- 5) Zinc-Coated Reinforce for Concrete, BRE Digest 109, Building Research Establishment, UK, 1969.
- 6) Foter,F.C. : Reinforced Concrete in Bermuda Concrete, Vol.8, pp.29-31, 1976.
- 7) Stark,D. : Galvanized Reinforcement in Concrete Containing Chloride, Portland Cement Association International Lead Zinc Research Organization, Report on Project ZE-247, July, 1977.
- 8) Subramani,V.R. : Trans. Soc. Adv. Electrochemical Sci. Technol., 23, 2-3, pp.193, 1988.
- 9) Cornet,I.,Ishikawa,T.and Bresler,B. : Materials Performance, v7, n3, pp.44, 1968.
- 10) Tradeway,K.W.J. : Durability of Galvanized Steel in Concrete, Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete ASTM STP 713, American Society of Testing and Materials, pp.102-131, 1980.
- 11) Shimada,H. and Nishi,S. : Sea Water Corrosion Attack on The Concrete Blocks Embedding Zinc Galvanized Steel Rebars, Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction, Edited by Alan P. Crane, Society of Chemical Industry, London, pp.407-418, 1983.
- 12) 土木学会亜鉛めっき鉄筋小委員会 : 亜鉛めっき鉄筋を用いる鉄筋コンクリート, 土木学会, 1980.
- 13) Someh,A.K., Saeki,N. and Notoya,T. : Corrosion Protection Shield of Steel Bars due to Steel Fibers in Concrete, 3rd ACI/CANMET International Symposium on Advances in Concrete Technology, SP-171, New Zealand, pp.227-248, August, 1997.
- 14) Someh,A.K., Saeki,N. and Notoya,T. : Corrosion of Steel Fiber Reinforced Concrete, 4th ACI/CANMET Int. Conference on Durability of Concrete, Supplementary Papers, Australia, pp.451-466, 1997.
- 15) Vondran,G.L. : Application of Steel Fiber Reinforced Concrete, Concrete International, pp.44-49, Nov, 1991.
- 16) Morgan,D.R. : Steel Fiber Reinforced Shotcrete for Support of Underground Openings in Canada, Concrete International, pp.56-64, November, 1991.
- 17) H.H.ユーリック : 腐食反応とその制御, 松田精吾, 松島巖共訳, 産業図書, p.98, 1994.
- 18) Someh,A.K., Saeki,S. and Notoya, T. : Simulation of Role of Steel Fibers for Corrosion Protection of Reinforced Concrete Members, Japan Cement Association Proc. of Cement and Concrete, No.50, pp.306-311, 1996.
- 19) Japan Society of Civil Engineering Association: Standard Specification for Design and Construction of Concrete Structures, Japanese Version, 1996.
- 20) ASTM B 117 : Standard Test Method of Salt Spray (Fog) Testing, Annual Book of ASTM Standards (Philadelphia, PA : ASTM), Reapproved 1979.
- 21) Larrabee,C. : Symposium on Atmospheric Corrosion of Non-

- Ferrous Metals, ASTM STP 175 1955.
- 22) Larrabee, C. : Mechanisms by which ferrous Metals Corode in the Atmosphere, Corrosion, Vol.15, 526-529, 1959.
 - 23) 竹田宜典, 迫田恵三, 十河茂幸 : 海洋環境下に10年間暴露した鉄筋コンクリートの経年変化, コンクリート工学年次論文報告書, Vol.18, No.1, pp.753-758, 1996.
 - 24) 蛸川友司, 見坊東光, 森芳徳, 伊藤洋 : 海水が浸透するひび割れ中の鉄筋腐食に関する基礎的研究, 土木学会論文集, No.446/V-19, pp31-40, 1993.
 - 25) 土木学会コンクリート委員会腐食防食小委員会 : 鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向, 土木学会, pp.113-156, 1997.
 - 26) ASTM C 876-77 : Standard Test Method for Half-Cell Potential of Reinforced Steel in Concrete, Annual Book of ASTM Standards, Vol.04-02, C874-878, (Philadelphia, PA: ASTM).
 - 27) Comite Euro-International Du Beton : Durability of Concrete Structures-State of the Art Report, Bulletin D'Information, No.148, Paris, France, 1982.
 - 28) 小堀光憲, 永野宏雄 : コンクリート中の鉄筋腐食と塩分量に関する一考察, コンクリート工学年次論文報告書, Vol.8, No.1, pp.77-80, 1986.
 - 29) Ayala, V., Ingalls, A. and Genesca, G. : Mathematical Modeling of Rebar Corrosion in Seawater, On-line Conferencing 1997, and Tullmin, M.A., Hansson, C.M. and Roberge, P.R. : Electrochemical Techniques for Measuring Reinforcing Steel Corrosion, 1997.
 - 30) Pourbaix, M. : Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, translated from the French by J.A. Franklin, Pergamon Press, New York, pp.409, 1966.
 - 31) Baron, D. : Galvanized Reinforcement for Concrete, Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol.42, No.5, pp21-22, 1995.
 - 32) Schissel, P. : Corrosion of Steel in Concrete, Report of the Technical Committee 60-CSC RILEM, pp.76, 1988.
 - 33) Comite Euro-International Du Beton : Coating protection for Reinforcement, -State of the Art Report, Thomas Telford Service Ltd., pp.7-12, 1955.
 - 34) Uchikawa, H. : Present Problems of Cement Production, Part 2, Cement-Concrete, No.556, pp.49-59, June, 1993.
 - 35) Someh, A.K. : Corrosion Protection of Reinforced Concrete Members by Galvanized Steel Fibers, Dr. Thesis, Hokkaido University, 1998.

(1999. 5. 21 受付)

PERFORMANCE AND BEHAVIOR FOR CORROSION PROTECTION OF REINFORCED CONCRETE MEMBERS WITH GALVANIZED STEEL FIBERS

Abdullah K. SOMEH, Noboru SAEKI, Takashi HORIGUCHI
and Takenori NOTOYA

Corrosion protection of reinforced concrete members with zinc-coated steel fibers was evaluated among the corrosion -protection methods against chloride-induced deterioration. Role of zinc-coated galvanized steel fibers in severe environment was confirmed as a sacrificial anode for embedded steel in an electrochemical reaction due to diffusion of chloride ion.

Modified test of ferroxyl transparent gel and accelerated corrosion test were applied to investigate the corrosion-protection behavior of embedded steel bars in the galvanized steel fiber reinforced concrete. Hydrogen evolution problem due to galvanized steel fibers in a high alkaline environment was discussed and the method of control the evolution was proposed.