

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	コンクリート模擬環境における亜鉛の不動態化および脱不動態化機構
Title(English)	
著者(和文)	前田真利
Author(English)	Mari Maeda
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11450号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:西方 篤,多田 英司,須佐 匡裕,林 幸,上田 光敏
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11450号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	前田 真利		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 西方 篤
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub) 多田 英司

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

鉄筋腐食はコンクリート構造物の重大な劣化要因であり、中性化や塩害によってコンクリートが劣化していくことで発生し、腐食進行時にはコンクリートにひび割れを生じさせるため、新設構造物の経済的な防食法として亜鉛めっき被覆が期待されている。高アルカリ性のコンクリート環境中で電気化学的に亜鉛皮膜の保護性を解明し、また同条件での亜鉛と炭素鋼の腐食挙動の比較により、亜鉛めっきの効果を検討する必要がある。本論文では、コンクリート環境中における亜鉛の不働態化および脱不働態化機構を解明するため、電気化学試験と皮膜分析により亜鉛と炭素鋼の不働態化挙動を比較し、その後塩化物イオンと中性化による脱不働態化の限界条件を示した。第 1 章「緒論」では、コンクリート構造物の劣化要因である鉄筋腐食の予測手法や防食法として溶融亜鉛めっきに着目し、高アルカリ環境中で溶解する亜鉛の腐食挙動解明の重要性を示した。そしてコンクリート環境中での亜鉛の腐食挙動に関する既往の報告をまとめて未解明点を述べ、亜鉛と炭素鋼の比較による腐食機構解明の意義を明確にし、本論文の目的と構成を示した。第 2 章「コンクリート模擬環境における亜鉛の不働態化機構」では、健全なコンクリート模擬環境中 (モルタル、飽和 Ca(OH)_2 水溶液) において、電気化学インピーダンス法 (EIS)、腐食電位測定、分極曲線測定により亜鉛と炭素鋼の不働態化挙動を比較した。モルタル中および飽和 Ca(OH)_2 水溶液中において、炭素鋼は浸漬後すぐに不働態化したのに対し、Zn は活性状態の後に不働態化し、亜鉛と炭素鋼は異なる挙動を取ることが明らかとなった。モルタル中での不働態化までの時間はモルタル中では対流がなく溶解した Zn(OH)_4^{2-} の拡散が抑制されるため、飽和 Ca(OH)_2 水溶液中よりもかなり短くなった。またコンクリート環境中の亜鉛の不働態化は、nm オーダーの薄い酸化皮膜により不働態化する炭素鋼とは異なり、約 5 μm の厚い $\text{Ca(Zn(OH)}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CHZ) 皮膜によって引き起こされることを示し、亜鉛の不働態化機構を解明した。第 3 章「コンクリート模擬環境における塩化物イオンによる亜鉛の脱不働態化」では、コンクリート模擬環境中における亜鉛と炭素鋼の塩化物イオンによる脱不働態化の条件を明らかにするため、NaCl を含む飽和 Ca(OH)_2 水溶液中 (pH 12.5) とモルタル中において、EIS 測定と腐食電位測定より脱不働態化挙動を検討した。脱不働態化の限界 Cl^- 濃度を EIS 測定から得られる電荷移動抵抗 R_{ct} の値からモルタル中において促進試験として不働態化前から Cl^- を添加することで最も過酷な条件で決定した。その結果、モルタル中において亜鉛も炭素鋼も Cl^- 濃度 0.3 M 以下では不働態を維持できることがわかった。亜鉛は初期濃度 0.3 M 以下の Cl^- を含むモルタル中に保護性の低い $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が形成された。第 4 章「コンクリートの中性化過程における非破壊 pH 測定法の構築と適用」では、これまで非破壊で把握することが困難であったコンクリートの中性化に伴う pH 低下を測定するために、熱酸処理により Ir 酸化物電極を作製して電極電位の pH 応答性を確認し、Ir 酸化物電極を用いた非破壊の pH 測定法を構築した。高濃度 CO_2 環境下で中性化過程のコンクリート模擬環境において、作製した Ir 酸化物電極を適用して pH 測定を行い、EIS 測定の R_{ct} の値から亜鉛と炭素鋼の脱不働態化の pH を検討した。モルタル中において pH 11 までの低下で、炭素鋼は脱不働態化し、pH 10 でさらに表面の保護性を失った。一方で亜鉛は pH 11 以下で CHZ 皮膜が溶解されて脱不働態化するが、 ZnO の形成により、炭素鋼よりも高い保護性を示した。第 5 章「コンクリート模擬環境における中性化と塩化物イオンによる亜鉛の脱不働態化機構」では、中性化過程の Cl^- を含むコンクリート模擬環境において、第 4 章で構築した Ir 酸化物電極による pH 測定を行い、第 3 章で得られた塩化物イオンによる脱不働態化条件をもとに、脱不働態化に及ぼす塩化物イオンの影響を検討した。EIS 測定と表面分析より、養生後のモルタルを高濃度 CO_2 環境に入れると、炭素鋼は Cl^- 濃度に限らず pH 11-10 で脱不働態化し保護性を失う。一方で亜鉛は pH 11 以下で CHZ 皮膜は形成されないが 0.05 M 含んでも ZnO の形成により表面の保護性を維持する。0.5 M Cl^- 含むと保護性の低い $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が形成された。第 6 章「総括」では、本論文で得られた結果からコンクリート環境中における亜鉛と炭素鋼の不働態・脱不働態領域を示し、本論文の第 1 章から第 5 章を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野) : 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	前田 真利		指導教員 (主) : 西方 篤 Academic Supervisor(main)
			指導教員 (副) : 多田 英司 Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Corrosion of steel rebar is the serious deterioration factor of concrete structure. It is caused by due to pH decreasing by penetration of CO₂ (neutralization) and penetration of chloride ions in sea water through concrete. Galvanized steel is expected as the economical anticorrosion method for new structures. However, effect of galvanized coating has not been clarified in concrete of high alkaline. Thus, passivation behavior of zinc (Zn) and carbon steel (CS) was compared, and the limited conditions for depassivation induced by chloride ions and neutralization was investigated in this study.

Passivation of Zn and CS was investigated by electrochemical measurements and analysis of corrosion products in mortar and Ca(OH)₂ solution of pH 12.5. CS was passivated immediately after immersion, whereas Zn was passivated after active state. The passivation of Zn in concrete was caused by Ca(Zn(OH)₃)₂·2H₂O (CHZ) films. In mortar with chloride ions, Zn and CS was able to be passive under 0.3 M Cl⁻. Zn was covered with less protective Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O above 0.5 M Cl⁻.

Non-destructive method of pH measurement was established using Ir oxide electrodes treated thermal oxidation. In the simulated environment of neutralized concrete, depassivation behavior was investigated from the charge transfer impedance R_{ct} obtained by electrochemical impedance spectroscopy during pH measurement applied Ir oxide electrode for the first time. CS lost surface protection at pH 11-1 regardless of Cl⁻ concentration. Zn was covered with ZnO after CHZ films was broken below pH 11 and had higher protective than CS by ZnO formation. The less protective Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O was formed in mortar with 0.5 M Cl⁻ below pH 11.

Finally, passivation and depassivation mechanism of Zn was elucidated. Moreover, it is found that protection of Zn was higher than that of CS in the neutralization region under pH 11, and lower than that of CS above 0.3 M Cl⁻.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).