

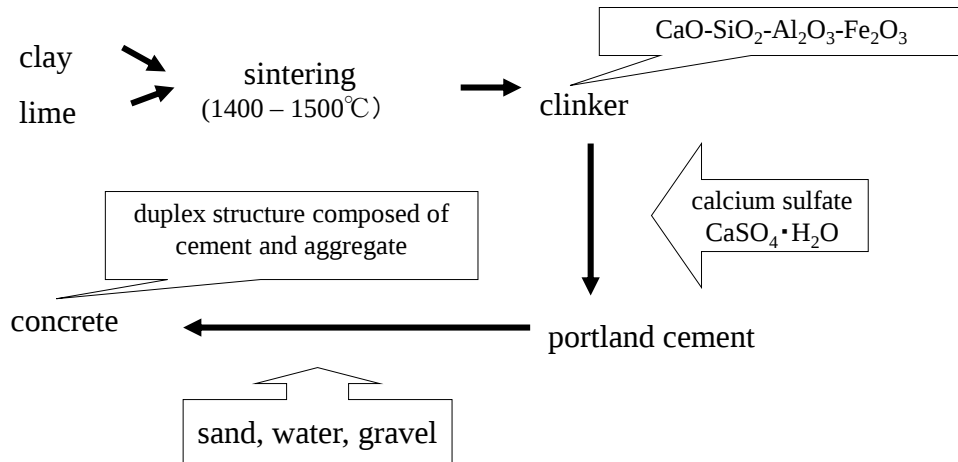
コンクリート補強材として 溶融亜鉛めっき鉄筋の有効性について

名古屋大学 市野良一
沖 猛雄

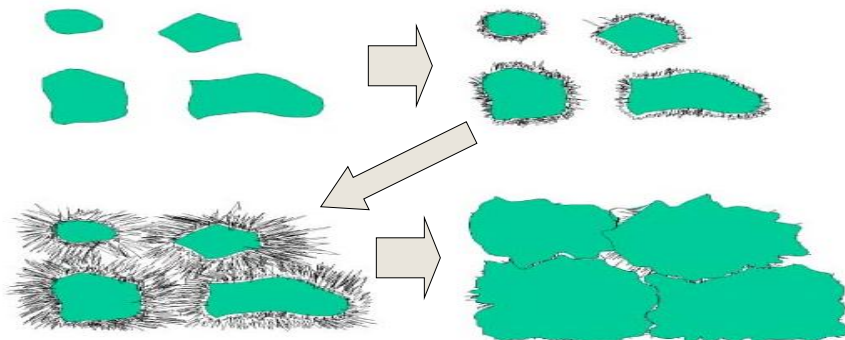
本日の内容

- コンクリート
- コンクリート中の環境
- 溶融亜鉛めっきの電気化学応答
- 引っ張り試験
- コンクリート中鉄筋・亜鉛めっき鉄筋の海岸曝露試験

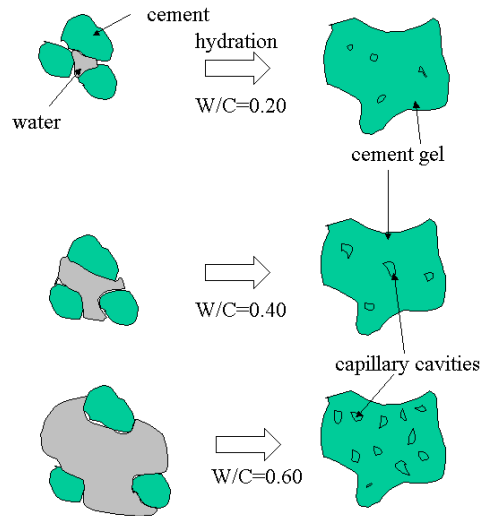
コンクリートの形成



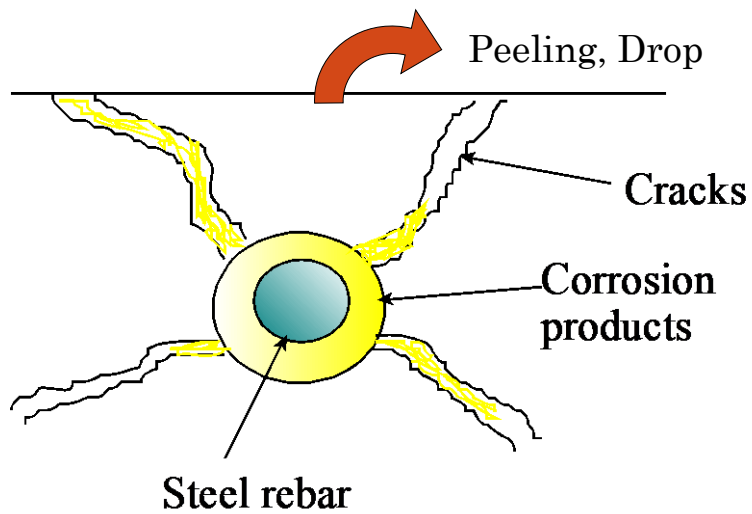
セメントの凝固過程



水／コンクリート比(W/C)と毛細管空隙



コンクリートの劣化



コンクリート溶液と28日令材の細孔溶液組成

Element	Ca	Na	K	Cr	Al	OH
Concrete solution	0.0120	0.0035	0.077	0.0001	0.00000012	
Pore solution	0.006	0.270	0.45			0.64

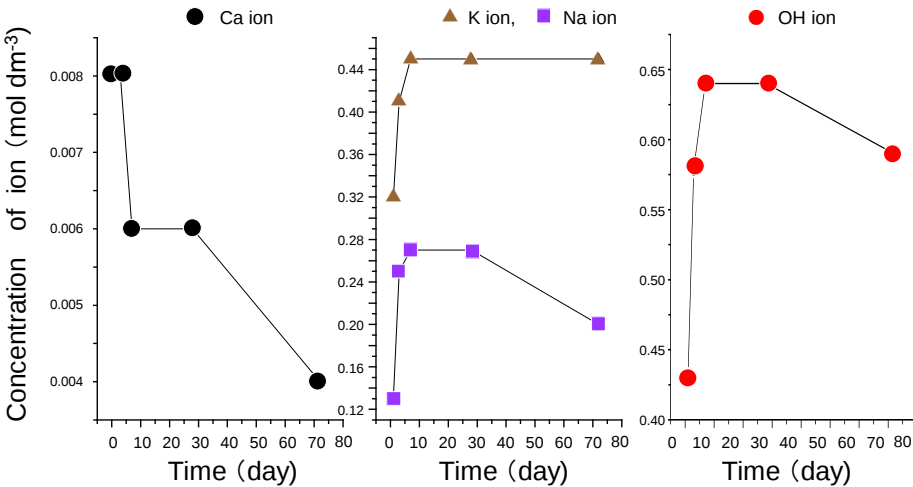
(mol dm⁻³)

水セメント比50%のセメントペーストから、硬化前にアスピレーターにより吸引濾過。pH13.6

コンクリート溶液：コンクリート硬化前の細孔溶液

細孔溶液：コンクリート硬化後28日目の細孔溶液

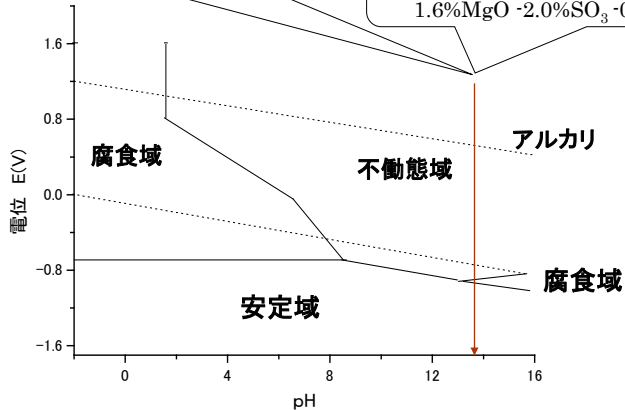
コンクリート中におけるCa,Na,K,OH濃度の変化



Feの安定領域(Fe-H₂O系電位-pH図)

コンクリートが硬化する直前の抽出液
pH 13.6 (Ca: 0.0120 mol dm⁻³)

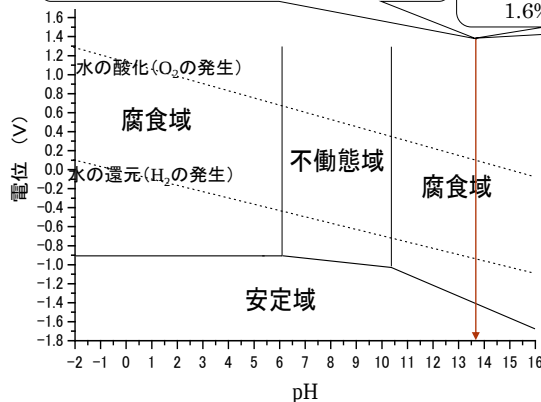
ポルトランドセメント(標準組成: 0.6%強熱減量 -
23.1%SiO₂ -5.0%Al₂O₃ -3.0%Fe₂O₃ -63.8%CaO -
1.6%MgO -2.0%SO₃ -0.4%Na₂O -0.5%K₂O)



Znの安定領域(Zn-H₂O系電位-pH図)

コンクリートが硬化する直前の抽出液
pH 13.6 (Ca: 0.0120 mol dm⁻³)

ポルトランドセメント(標準組成: 0.6%強熱減量 -
23.1%SiO₂ -5.0%Al₂O₃ -3.0%Fe₂O₃ -63.8%CaO -
1.6%MgO -2.0%SO₃ -0.4%Na₂O -0.5%K₂O)



Ca存在下での
アルカリ環境中

不動態化

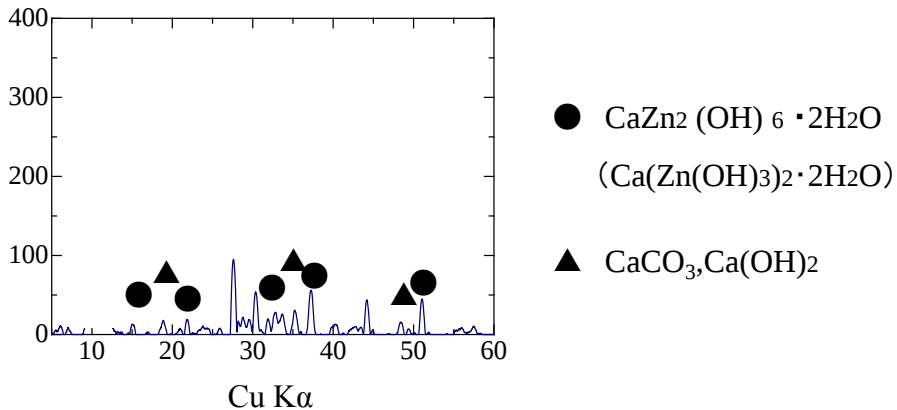
*CaHZn
**ZnO, Zn(OH)₂
***Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O
CaZn₂(OH)₆·2H₂O

*A.Macias & C.Andrade: J.Br.: Corrosion, 22, p.113(1987)

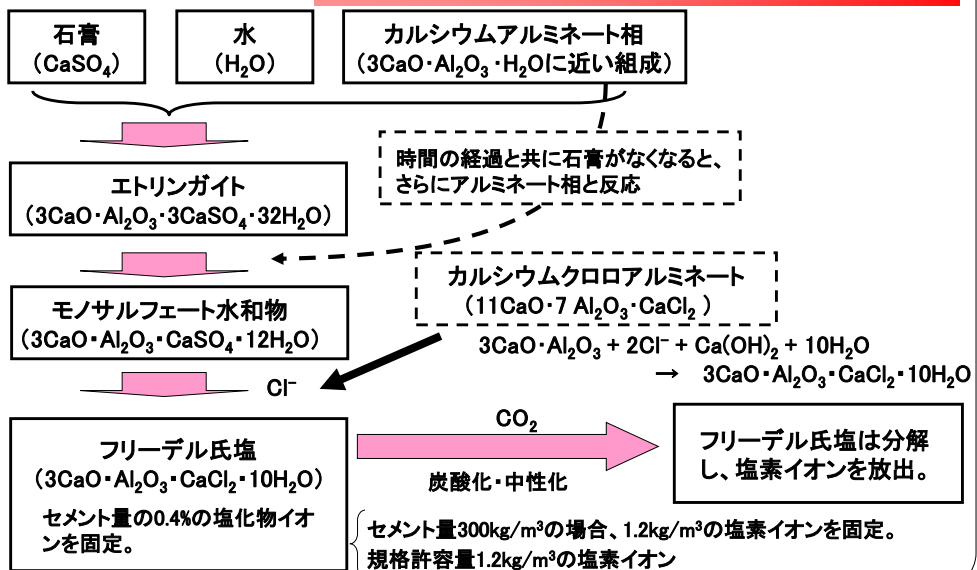
**Blanco M T, Andrade C, Macias A: British Corrosion Journal 19(1), p41(1984)

***Hime WG, Machin M: Corrosion, Vol. 49, No.10, p858(1993)

曝露試験溶融亜鉛めっき鉄筋表面付着物のXRD分析 (腐食は生じていない)

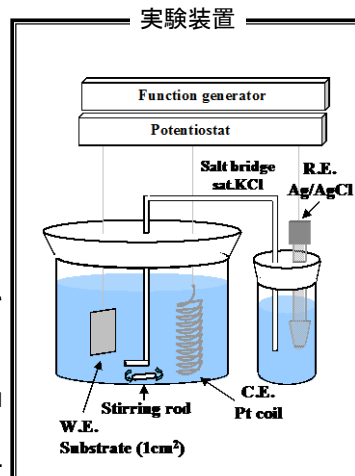


フリーデル氏塩: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

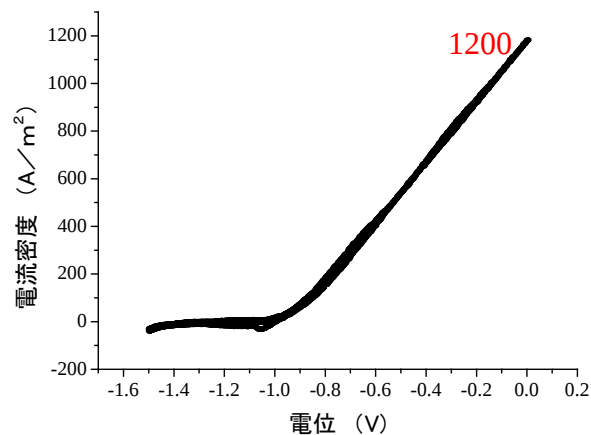


実験方法

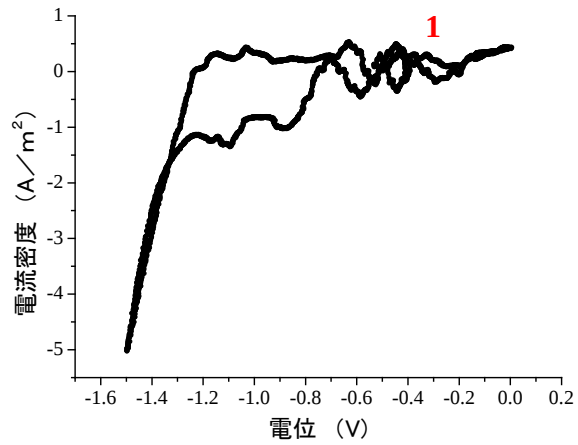
- 供試材**
- 鉄筋コンクリート用棒鋼(JIS SD295A)
 - Zn、Zn-5Al-1Mg、Zn-55Al溶融めっき鋼材
(一般構造用圧延鋼材(JIS SS400)に平均厚さ60 μ mの溶融めっき処理)
 - Ca処理-Zn(カルシウム処理を施した溶融亜鉛めっき鋼材: 水で溶解したCMCセルロースに水酸化カルシウムを混合し、溶融亜鉛めっき表面に刷毛を用いて塗布。その後3時間程度空气中で乾燥・固化)
- 実験溶液**
- コンクリート溶液(水セメント比50%のセメントペーストから、硬化前にアスピレーターにより吸引濾過。pH13.6。)
 - コンクリート溶液+NaCl
 - 細孔溶液(0.008M Ca(OH)_2 -0.13M NaOH -0.32M KOH -0.5M NaCl)
 - 単純溶液(0.008M Ca(OH)_2 溶液, 0.008M Ca(OH)_2 -0.13M NaOH -0.32M KOH溶液, 0.5M NaCl溶液など)



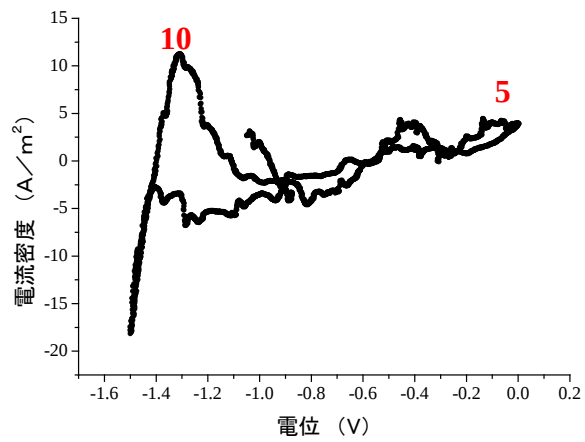
溶融亜鉛めっき (CV, 0.5M NaCl)



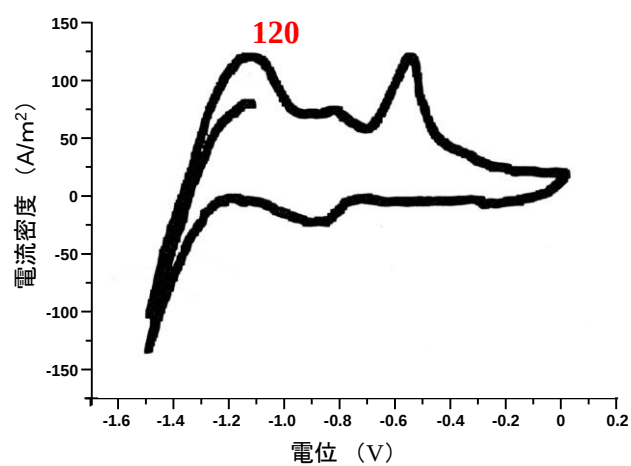
溶融亜鉛めっき (CV, 0.008M $\text{Ca}(\text{OH})_2$)



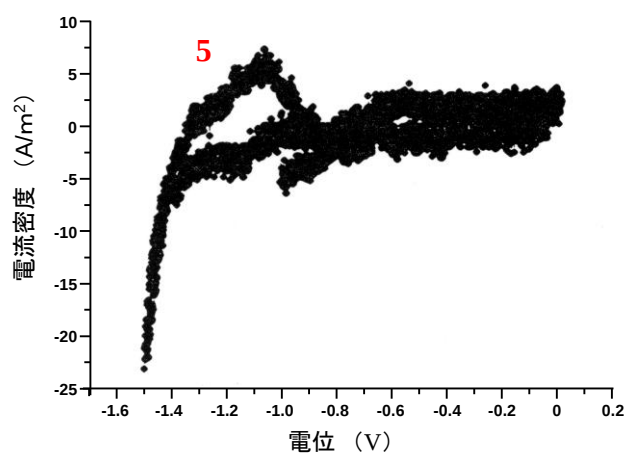
溶融亜鉛めっき (CV, 0.008M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -0.13M NaOH-0.32M KOH)



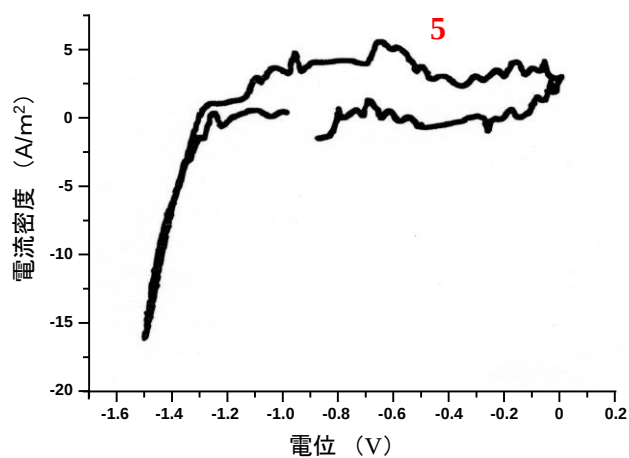
溶融亜鉛めっき (CV, 0.32M KOH)



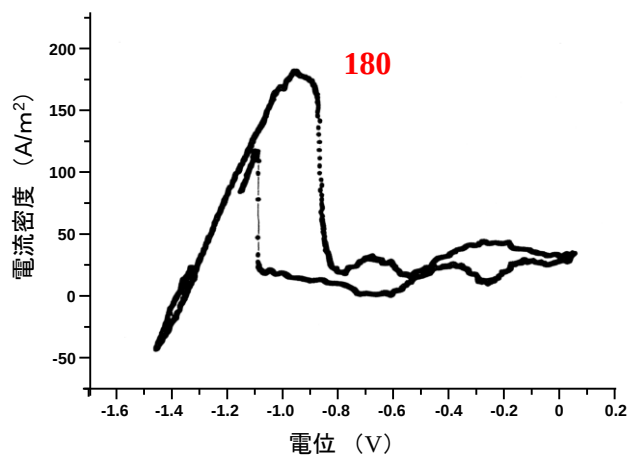
溶融亜鉛めっき (CV, 0.13M NaOH)



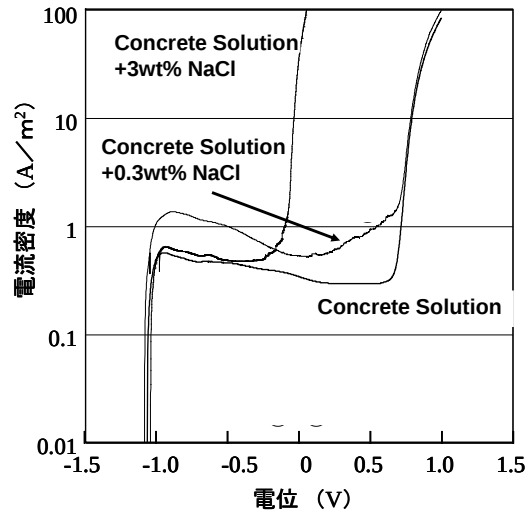
溶融亜鉛めっき (CV, 0.008M Ca(OH)_2 -0.5M NaCl)



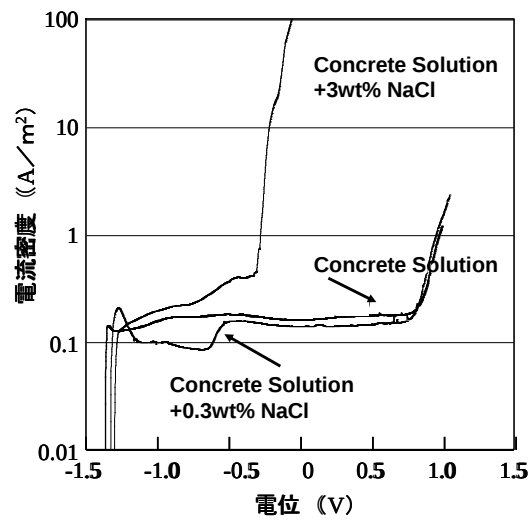
溶融亜鉛めっき (CV, 0.008M Ca(OH)_2 -0.13M NaOH-0.32M KOH-0.5M NaCl)



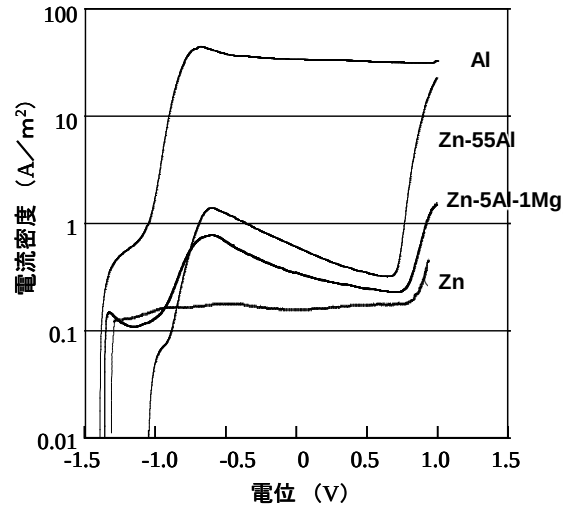
鉄筋(SD295) (分極曲線, コンクリート溶液)



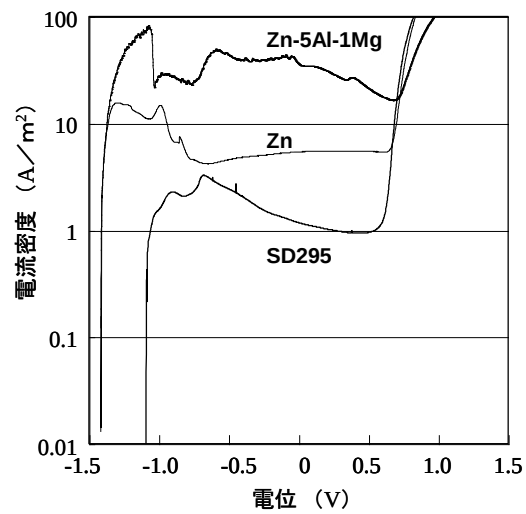
Zn (分極曲線, コンクリート溶液)



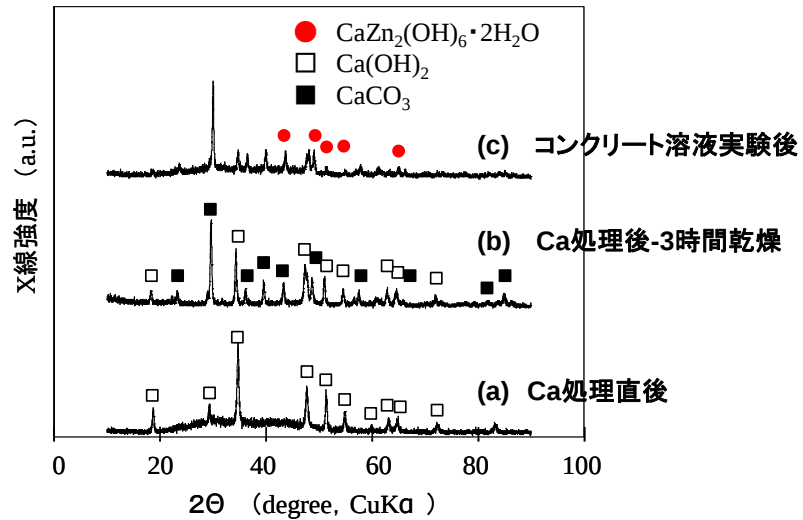
Zn, Zn-Al, Al (分極曲線, コンクリート溶液)



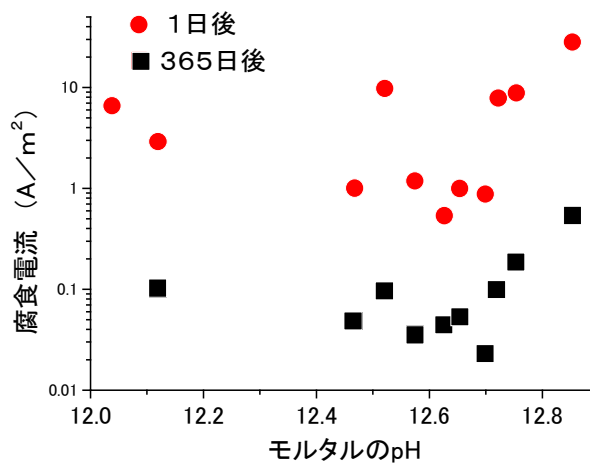
鉄筋, Zn, Zn-5Al-1Mg (分極曲線, 細孔溶液)



XRD分析(Ca処理-Zn)

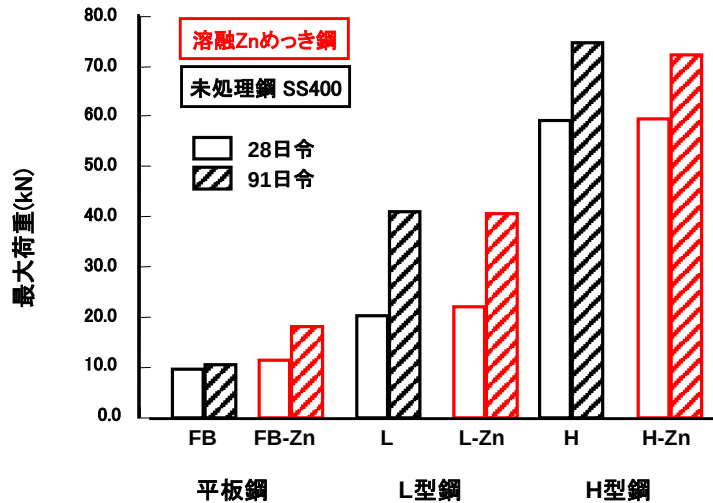


Znめっき鉄筋 (腐食電流とpHの関係)



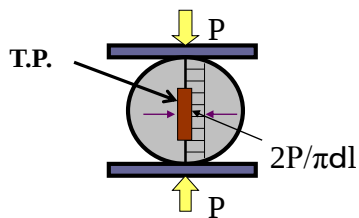
M.C.Andrade & A.Macias: Surface Coatings-2, Chapter 5, p.137, Elsevier Applied Science, Amsterdam, 1988

引き抜き付着強度試験



割裂引張試験と複合サイクル試験

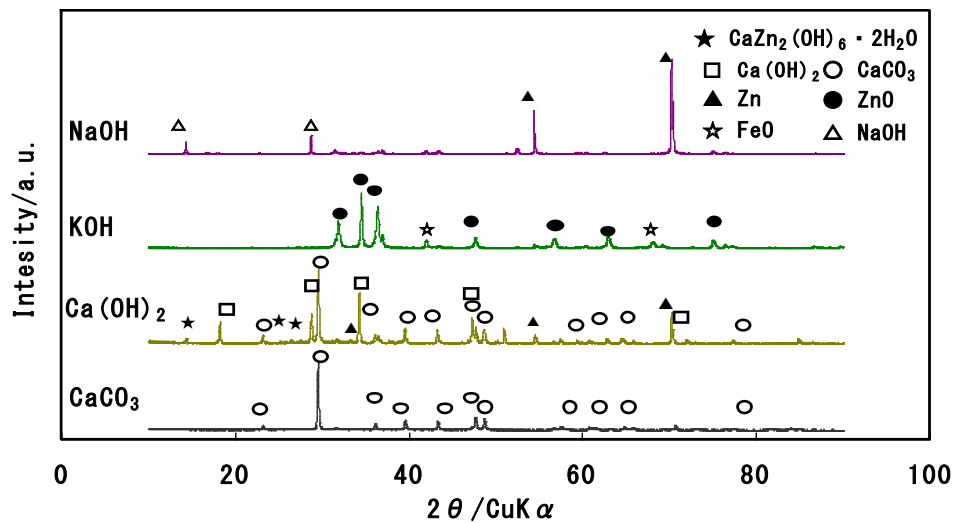
割裂引張試験方法による付着強度試験の概略図



複合サイクル試験条件(1サイクル)

試験項目	試験条件	試験時間
塩水噴霧試験	35±1℃ 98%RH	2時間
乾燥試験	50±1℃ 25%RH	4時間
湿潤試験	50±1℃ 25%RH	2時間

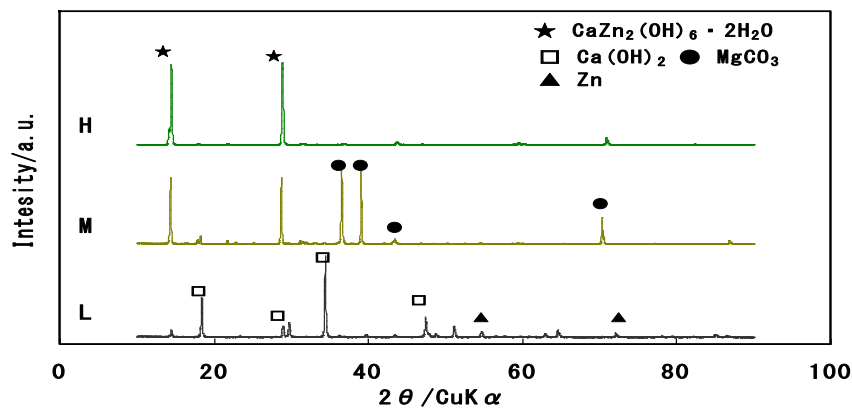
各種水溶液で被覆（浸漬）処理した溶融亜鉛めっき表面のX線回折



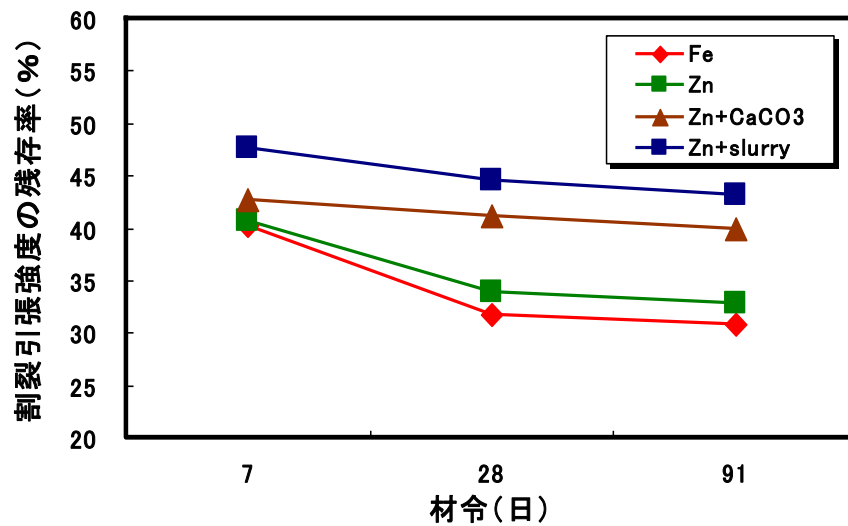
スラリーに浸漬処理した溶融亜鉛めっき表面のX線回折

スラリーの化学組成(%)

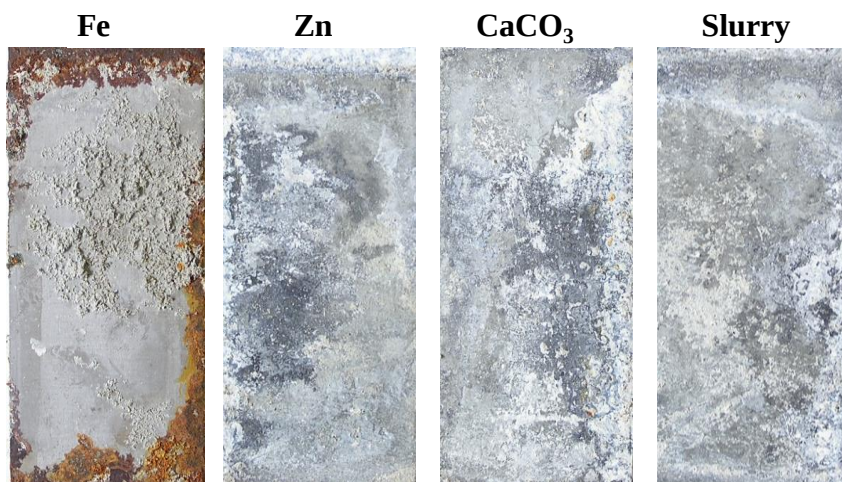
CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
95.29	0.74	0.4	0.23



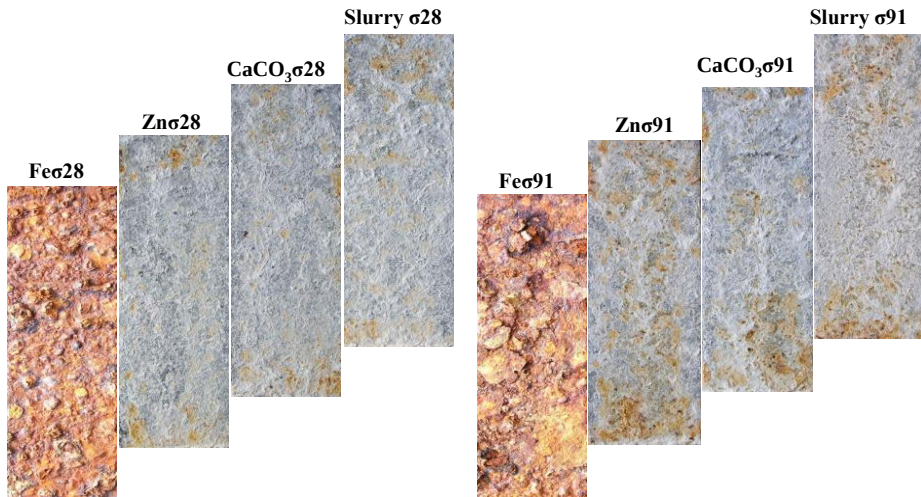
コンクリート中に埋設された各試料の割裂引張試験強度の残存率



複合サイクル試験（90サイクル）後に割裂試験を行った試料表面観察結果



割裂試験後に複合サイクル試験（90サイクル）を行った試料表面観察結果



コンクリート中鉄筋の曝露試験

曝露場所と時期



H13/5/10 福井石油備蓄基地に設置

A群: 海岸から70m

B群: 海岸から140m

H15/12/25 福井から屋内に異動

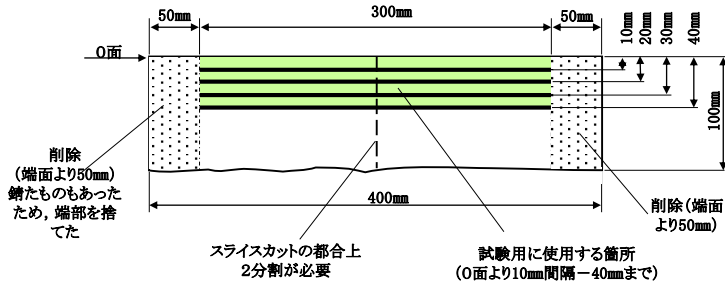
備蓄基地が公共設備ではなくなったため

H16/6/18 伊良湖に設置

A群, B群: 共に海岸から30m

H23/6/10 伊良湖から回収

コンクリート中鉄筋曝露試験

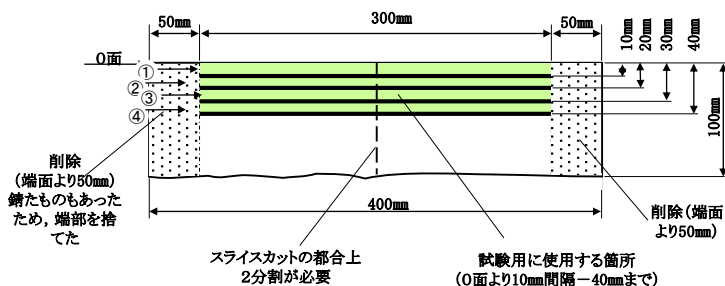


鉄筋：長さ 450mm
直径 12mm

コンクリート：水／セメント比：60%

かぶり量：1cm, 2cm, 3cm

曝露試験コンクリート中の塩素濃度分析法

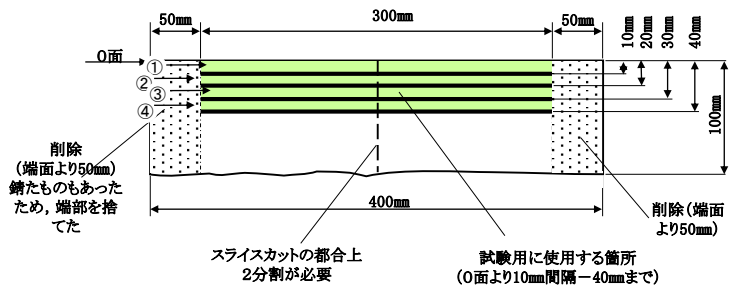


表層より順に10mmずつ切断し、0.15mmの微粉に砕く。

↓
JIS A 1154 10に準拠した方法で評価。
(硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法、チオシアン酸水銀(Ⅱ)吸光光度法)

塩素イオンが、チオシアン酸水銀(Ⅱ)と反応して、解離しにくい塩化水銀(Ⅱ)を生成するため、チオシアン酸イオンが遊離する。遊離したチオシアン酸イオンと鉄(Ⅲ)イオンと反応させてチオシアン酸鉄(Ⅲ)として、その呈色(血赤色)を測定する。

曝露試験コンクリート中の塩素濃度分析



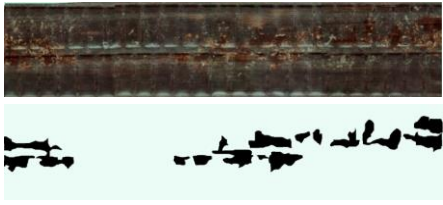
試料	①	②	③	④	
A 群	0.19%	0.18%	0.15%	0.10%	(福井70m→伊良湖30m)
B 群	0.17%	0.16%	0.12%	0.11%	(福井140m→伊良湖30m)

曝露試験鉄筋の取り出し状況(かぶり3cm)

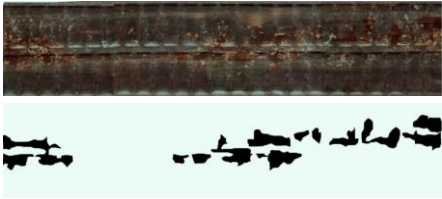
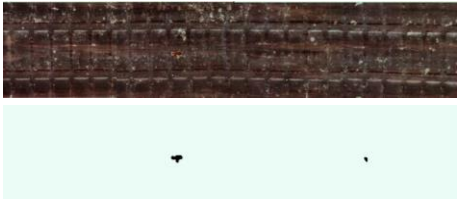


両側のコンクリート表面よりカッターで切り込みを入れ、テコにて分離する。
大きな石も含まれている。

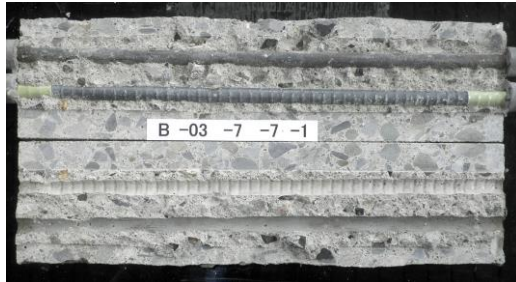
曝露試験黒皮鉄筋の2値化による錆発生率(%) (曝露条件の違い)

群一かぶり	外 観 (上) / 2値化 (下)	錆発生率
A-1cm 福井70m→ 伊良湖30m		41.0%
B-1cm 福井140m→ 伊良湖30m		18.7%

B群曝露試験黒皮鉄筋の2値化による錆発生率(%) (かぶり量の違い)

B群一かぶり1cm	B群一かぶり2cm
(18.7%) 	(11.6%) 
(10.0%) 	(0.1%) 

B群曝露試験黒皮鉄筋(かぶり3cm)



かぶり量3cmの場合、福井70m→伊良湖30mに設置した黒皮鉄筋試料であるが全く腐食は認められない。



かぶり量2cmの場合、3本のうち1本は腐食していなかった。

かぶり量1cmの場合、全て腐食していた。

A群曝露試験溶融亜鉛めっき鉄筋(かぶり量の違い)

かぶり量:1cm



かぶり量:2cm

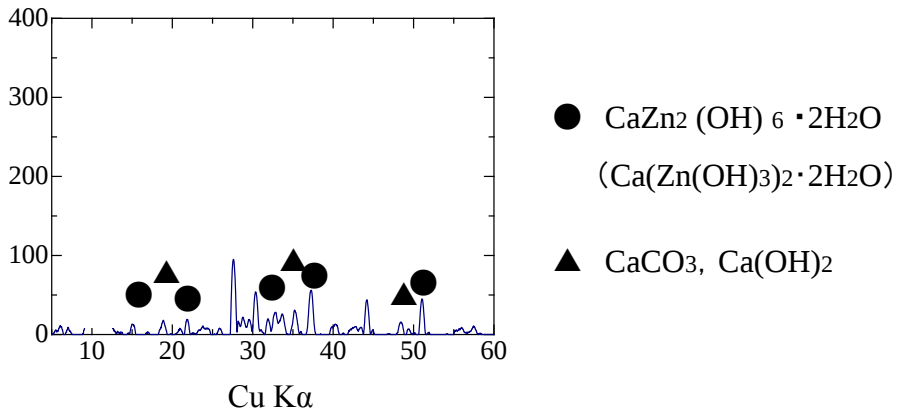


かぶり量:3cm



かぶり量1~2cmの平均塩化物イオン濃度0.18%であっても赤錆が出ない

曝露試験溶融亜鉛めっき鉄筋表面付着物のXRD分析 (腐食は生じていない)



まとめ

- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液中において、溶融亜鉛、溶融亜鉛-アルミニウム合金めっきは安定であり、腐食はほとんど見られない。
- 溶融亜鉛めっき、溶融亜鉛-アルミニウム合金めっきを比べると、アルミニウム含有量が増加するほど腐食が起こりやすい。
- 溶融亜鉛めっき鋼板へのカルシウム処理により、コンクリート環境中において、カルシウム-亜鉛を含む化合物($\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を形成する。
- コンクリートに埋設した溶融亜鉛めっき鋼板の密着性は、溶融亜鉛めっき未処理剤材と同等以上である。
- 溶融亜鉛めっき鋼板をコンクリートに埋設する前に炭酸カルシウム水溶液や石灰スラリーによって被覆処理(浸漬処理)を行うことで、その後の付着性および耐食性が向上する。
- 溶融亜鉛めっき鉄筋の場合には、コンクリート中塩化物イオン濃度が0.18%であっても赤錆を生じない。 $(\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_2)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ を形成していた。

謝辞

本研究は、故 沖猛雄(名大学名誉教授)、兼松秀行(鈴鹿工専)、村上和美(三重工技センター)、溶融亜鉛鍍金協会らと行ってきました。ここに感謝の意を表します。