

# 報告 防錆剤を添加した PC グラウトの鋼材腐食抑制効果に関する検討

坂本 亮\*1・北野 勇一\*2・金田 由久\*3・陳内 真央\*4

**要旨:** 既設 PC 橋における PC グラウトの充填不足は鋼材腐食を助長する懸念があるため、防せい剤を添加したグラウトを再注入する補修が有効とされているが、腐食抑制効果の評価手法は様々で確立されていない。そこで、JIS A 6205 を参考に鋼材の塩水浸せき試験および PC グラウト中の鋼材の促進腐食試験を行い、腐食抑制効果を検討した。その結果、促進腐食試験後の鋼材の腐食面積率および防せい率により、防せい剤の添加による腐食抑制効果を確認できた。また、簡易的な塩水浸せき試験においても、溶液を高アルカリとすることで促進腐食試験の結果と対応し、腐食抑制効果の評価できた。

**キーワード:** PC グラウト, 防せい剤, 浸せき試験, 促進腐食試験

## 1. はじめに

撤去されたポストテンション方式のプレストレストコンクリート構造物の実態調査により、PC グラウトの充填不足が生じる可能性が明らかとなっている<sup>1)</sup>。PC グラウトの充填不足は鋼材の腐食を発生させるリスクを高めるため、その補修方法としてグラウトの再注入が有効とされている。しかしながら、PC グラウトに塩化物イオンが残留した状況で PC グラウトの再注入を行っても防せい効果が長期にわたり十分に発揮できない可能性があること、また、既存グラウト部に多量の塩化物イオンが含まれていると再注入した PC グラウトとの境界部にマクロセル腐食が生じる恐れがあることが指摘されている<sup>2)</sup>。これらの対策として、PC グラウト未充填部に亜硝酸リチウム水溶液を注入して PC 鋼材を不動態化させ、その水溶液を排出した後に亜硝酸リチウムを添加した PC グラウトを再注入する方法<sup>3)</sup>、気化性防せい剤を PC グラウト充填不足部に投入して PC 鋼材の腐食を抑制した状態でさらに必要に応じて気化性防せい剤を PC グラウトに添加して再注入する方法<sup>4)</sup>、イオン交換樹脂または塩化物イオン固定化材を PC グラウトに混和させて再注入することにより、塩化物イオンを吸着または固定化させて鋼材の腐食環境を改善させる方法が提案されている<sup>5),6)</sup>。これらの報告に示されている腐食抑制効果の評価する試験方法は様々であり、各法の比較ができない状況にある。また、塩水等に浸せきする試験法では溶液を用いるため、実際に PC グラウトを再注入した後の鋼材周辺環境が再現された方法とはなっていない。

既往の共通試験としては、例えば、JIS A 6205「鉄筋コンクリート用防せい剤」が挙げられる。この試験方法では、塩水浸せきによる方法と、コンクリートを用いた腐食促進による方法によって、コンクリート用防せい剤の

性能を評価できる。しかし、防せい剤そのものを評価する試験法であるため、用いるコンクリートは JIS により決められた配合のコンクリートであり、コンクリート材料の差異は評価できない。また、塩水浸せきによる方法では NaCl を主とした溶液を用いており、pH などの影響は考慮されていない。

そこで、コンクリート用防せい剤の試験法として確立されている JIS A 6205 を参考とし、評価対象が PC グラウトであることを考慮して、用いる材料や溶液等を変えた塩水浸せき試験および促進腐食試験を実施し、鋼材腐食抑制効果を検討した。

## 2. 試験概要

### 2.1 鋼材の塩水浸せき試験

#### (1) 試験条件

浸せき試験の試験条件を表-1 に示す。PC 鋼材との材料の違いや緊張力の影響も考えられるが、ここでは一般的に入手可能なみがき棒鋼を用いた。また、溶液に添加する NaCl 量は凍結防止剤を散布した際の表面塩化物イオン濃度を参考に 15g/L とした<sup>7)</sup>。

本試験では防せい剤が無添加である試験条件(CASE1 および CASE3)を加えることにより、防せい剤の添加による腐食抑制効果を確認した。さらに、PC グラウト中の鋼材は高アルカリ環境下であるため、CASE1 および CASE2 の pH が 12.4 となるように飽和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液で調整した。一方、CASE3 および CASE4 はイオン交換水をもとに溶液を作製したため、pH は 7.2 および 7.0 となった。なお、防せい剤はシーズ内に空隙が残存した場合でも PC 鋼材の腐食を抑制できる可能性があることやマクロセル腐食を抑制できることが確認されている<sup>4)</sup>ジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩を主成分とした粉状の気化性

\*1 (株) 太平洋コンサルタント 電力・原子力技術部 (正会員)

\*2 川田建設 (株) 技術本部 技術部 次長 (正会員)

\*3 (株) 太平洋コンサルタント 電力・原子力技術部 電力技術グループリーダー

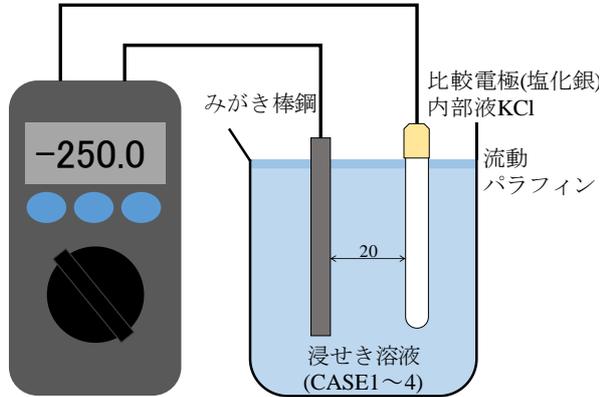
\*4 川田建設 (株) 技術部 技術開発課

表-1 浸せき試験の試験条件

CASE	鋼材の種類	添加量(g/L)		浸せき溶液のpH
		NaCl	防せい剤	
1	みがき棒鋼	15	0	12.7
2			29	12.5
3			0	7.2
4			29	7.0

表-2 配合条件

配合	W/B (%)	計量値(kg)			
		水	グラウト材	防せい剤	混和剤
No.1	44.0	11.00	25	0	0
No.2	44.0	11.25	25	0.57	0.10



デジタルマルチメーター

図-1 塩水浸せき試験における自然電位の測定方法

表-3 PC グラウトの性状および強度の試験方法

試験項目	試験方法	測定配合
JP漏斗試験	JSCE-F531	No.1, No.2 〔No.1+NaCl〕 〔No.2+NaCl〕
圧縮強度 (材齢7, 28日)	JSCE-G531	No.1 No.2

表-4 促進腐食試験の試験条件

CASE	鋼材		NaClの添加量	配合
	種類	前処理		
A1	みがき棒鋼	なし	15kg/m <sup>3</sup>	No.1
A2		あり		
A3		なし		No.2
A4		あり		

防せい剤を用いた。

## (2) 測定項目および測定方法

塩水浸せき試験における自然電位の測定方法を図-1に示す。JISA 6205「鉄筋コンクリート用防せい剤 附属書 1(規定) 鉄筋の塩水浸せき試験方法」を参考としてデジタルマルチメーターにより、自然電位を測定した。なお、浸せき期間7日まで自然電位を測定し、測定時を除き、鋼材の上端をキャップで覆うことにより、腐食を抑制した。さらに、溶液上面には炭酸化の影響を小さくするように流動パラフィンを積層した。

また、使用した比較電極は塩化銀であり、電極内部液はKClであるため、測定結果を硫酸銅電極による自然電位に変換して評価した。

## 2.2 グラウト中に埋設した鋼材の促進腐食試験

### (1) 用いた PC グラウト

PC グラウトに用いた材料は低粘性型の PC グラウト材、粉状の気化性防せい剤およびポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤である。これらの材料を表-2に示す計量値で練り混ぜた。No.2はNo.1の配合をもとに防せい剤を添加した配合であり、所定の流動性を満足するように高性能 AE 減水剤で調整した。

練混ぜにはハンドミキサーを用い、練混ぜ時間を4分とした。No.2の配合の場合、防せい剤とグラウト材を混合してから水に投入した。

PC グラウトの性状および圧縮強度の試験方法を表-3に示す。PC グラウトの性状および強度とも土木学会規準

に準拠して測定した。なお、後述する促進腐食試験ではNo.1およびNo.2にNaClを加えたPCグラウトを用いるため、JP漏斗試験については各配合にNaClを添加した配合についても測定した。

### (2) 促進腐食試験

促進腐食試験の試験条件を表-4に示す。鋼材には一般的に入手可能なみがき棒鋼を用いた。また、PCグラウト充填不足部へPCグラウトを再注入する前に亜硝酸リチウム水溶液や防せい剤を鋼材へ塗布する工法<sup>3),4)</sup>を想定して、型枠へ設置する前に防せい剤を塗布した鋼材を使用するCASE(前処理あり)を試験条件に加えた。使用したPCグラウトは表-2に示した2配合にNaClを15kg/m<sup>3</sup>添加したものであり、文献<sup>4)</sup>を参考に既存グラウトからの拡散および将来的な塩化物イオンの侵入を想定して添加量を決定した。

促進腐食試験の概要を図-2に示す。JISA 6205「鉄筋コンクリート用防せい剤 附属書 2(規定) コンクリート中の鉄筋の促進腐食試験方法」を参考として供試体の作製および促進腐食養生を行った。材齢7日まで封かん養生していた供試体を型枠から取り出し、オートクレーブ、20℃水中、オートクレーブの順に、それぞれ24時間養生して、供試体中に埋設した鋼材の腐食を促進させた。

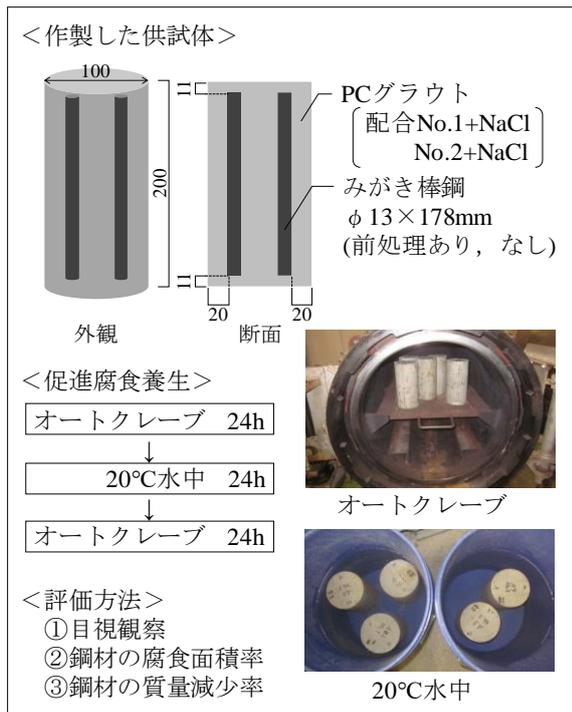


図-2 促進腐食試験の概要

なお、オートクレーブは3時間で180°C(または圧力1MPa)まで上昇させ、その状態を5時間保持し、自然放冷という条件とした。この養生は構造物が立地する環境に比べて非常に厳しい条件であるため、短時間で鋼材の腐食発生の有無を評価できる。

### (3) 試験項目および試験方法

促進腐食養生後の供試体から取り出した鋼材の腐食面積率と質量減少率を確認した。腐食面積率はJIS A 6205 附属書2を参考とした。供試体から取り出した鋼材にフィルムを巻き、腐食部分を書き写す。書き写した腐食部分を塗りつぶし、画像解析ソフトにより腐食面積率を算出した。また、防せい剤の腐食抑制効果の判定に必要な防せい率をJIS A 6205を参考として防せい剤無添加のCASE A1の腐食面積と防せい剤添加または前処理を行ったCASE A2, CASE A3およびCASE A4の腐食面積を用いて式(1)により算出し、腐食抑制効果を確認した。

$$\text{防せい率} = \frac{\text{各CASEの腐食面積} - \text{CASE A1の腐食面積}}{\text{CASE A1の腐食面積}} \times 100 \quad (1)$$

質量減少率については、JCI-SC1「コンクリート中の鋼材の腐食評価方法」に準じて温度50°Cの10%クエン酸二アンモニウム溶液に浸せきさせ、腐食生成物を取り除いた後、鋼材の質量と直径を測定し、腐食前および除錆後の測定値から鋼材の質量減少率を算出した。なお、比較のため健全なみがき棒鋼についても質量減少率を測定した。JIS A 6205に質量減少率による腐食抑制効果に関する



写真-1 CASE1 および CASE3 の腐食発生状況

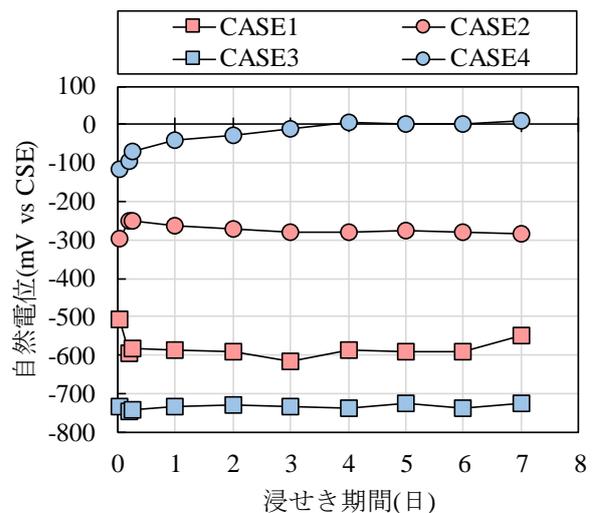


図-3 浸せき期間と自然電位の関係

る規定はないが、腐食の進捗状況を確認できる項目の一つとしてJCI-SC1に記載されているため、鋼材の質量減少率についても確認した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 鋼材の塩水浸せき試験の結果

#### (1) 鋼材の腐食状況の観察

JIS A 6205では塩水浸せき試験における腐食発生の判定を溶液中の鋼材や溶液の目視観察および自然電位と時間曲線の関係で行うこととされている。腐食状況を観察したところ、浸せき期間6時間におけるCASE1の鋼材表面に点錆を確認でき、浸せき期間1日で容器の底に沈殿物を確認した。また、CASE3は浸せき期間1時間で容器の底に沈殿物を確認でき、溶液が着色した。さらに、浸せき期間3時間で鋼材表面が黒くなり、錆を確認した。これらの目視観察の結果をJIS A 6205に規定されている腐食の発生基準に基づき判定すると、腐食が発生したと認められるCASEはCASE1およびCASE3となる。その要因としてCASE1は鋼材表面の錆および沈殿物の発生、CASE3は沈殿物の発生、溶液の着色および鋼材表面の錆の発生が挙げられる。CASE1およびCASE3の腐食発生

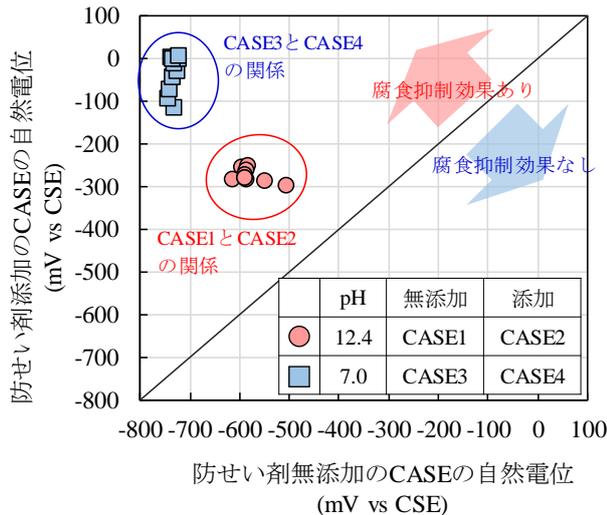


図-4 防せい剤無添加と添加による自然電位の関係

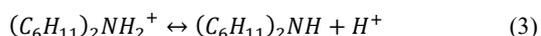
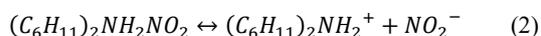
状況を写真-1 に示す。

### (2) 自然電位の測定結果

浸せき期間と自然電位の関係を図-3 に示す。自然電位は浸せき開始から CASE3 が最も卑であり、CASE4 が最も貴であった。CASE2 の自然電位は浸せき開始から6時間まで貴に向かうが、その後は、ほぼ一定の傾向を示した。また、CASE4 は浸せき期間の経過とともに貴に向かい、最終的に0mV に収束する傾向を示した。JIS A 6205 では自然電位と時間曲線の関係が「漸次貴に向かう」、「最初貴に向かうが、その後ほぼ一定」、「一度卑に向かっても、その後貴に向かう」のパターンに該当すると腐食は発生していないと判定され、これ以外のパターンを示した場合、目視観察で腐食が発生していない場合であっても腐食が発生していると判定される。CASE2 の自然電位と時間曲線の関係は「最初貴に向かうが、その後ほぼ一定」に該当し、CASE4 の自然電位と時間曲線の関係は「漸次貴に向かう」に該当するため、目視観察の結果と合わせて鋼材は腐食していないと判定される。

### (3) 防せい剤添加による腐食抑制効果に関する考察

防せい剤無添加と防せい剤添加による自然電位の関係を図-4 に示す。防せい剤を添加することにより、pH=7.0 および pH=12.4 の CASE とともに自然電位が貴になる傾向を示し、腐食抑制効果があることが分かる。ジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩系の気化性防せい剤は、水に溶解した後に NO<sub>2</sub> が鋼材表面に酸化物の皮膜を生成する(式2、式3)。



さらに、皮膜上に (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>NH が化学吸着または (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> が静電吸着することによって腐食を抑制す

表-5 グラウトの性状および圧縮強度の結果

配合	JP漏斗流下時間 (秒)		圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )		
	測定値	規格値	測定値		規格値
			材齢7日	材齢28日	
No.1	9.3	6~14秒	40.2	54.8	材齢28日 30N/mm <sup>2</sup> 以上
No.2	7.7		38.5	51.7	
No.1+NaCl	11.3		—	—	
No.1+NaCl	8.5		—	—	



写真-2 鋼材の腐食状況

る<sup>8)</sup>。用いた防せい剤もジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩を主成分とした気化性防せい剤であるため、同様なメカニズムで腐食抑制効果を発揮したと考えられる。

また、腐食抑制効果は、pH=12.4 より pH=7.0 の方が大きくなっており、腐食環境が厳しい条件(pH が低い状態)に対してより効果を発揮する結果となった。一般的に、pH=12.4 より pH=7.0 の方が鋼材の酸化速度が速いため、Fe-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 平衡図からすると、生成される主な成分は pH=12.4 では Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、pH=7.0 では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となる<sup>9)</sup>。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は防せい剤の成分である NO<sub>2</sub> と鋼材が反応して生成される酸化物であり、不働態皮膜として腐食を抑制する役割を有している<sup>10)</sup>。したがって、CASE4 で Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成されていたとすると腐食の遅延につながるため、CASE4 の自然電位が CASE2 より貴になったと推察される。

## 3.2 グラウト中に埋設した鋼材の促進腐食試験の結果

### (1) 用いたグラウトの性状および圧縮強度の結果

グラウトの性状および強度の結果を表-5 に示す。JP 漏斗流下時間は、No.1 より No.2 の方が早くなる傾向を示した。また、No.1 および No.2 とともに NaCl を添加すると、JP 漏斗流下時間が遅くなる傾向を示したが、コンクリート標準示方書【施工編】の規格値を満足する結果となった。

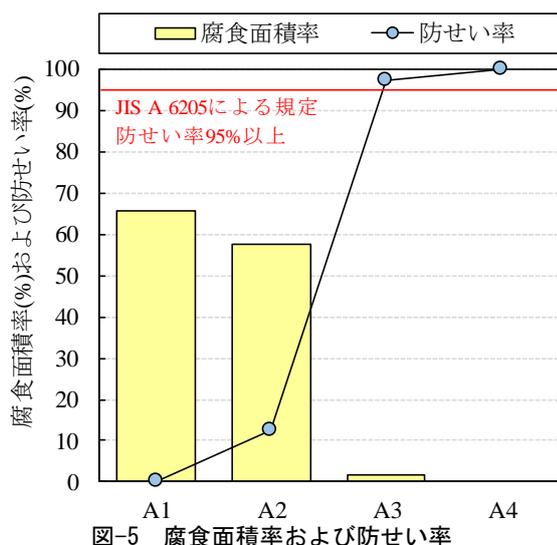


図-5 腐食面積率および防せい率

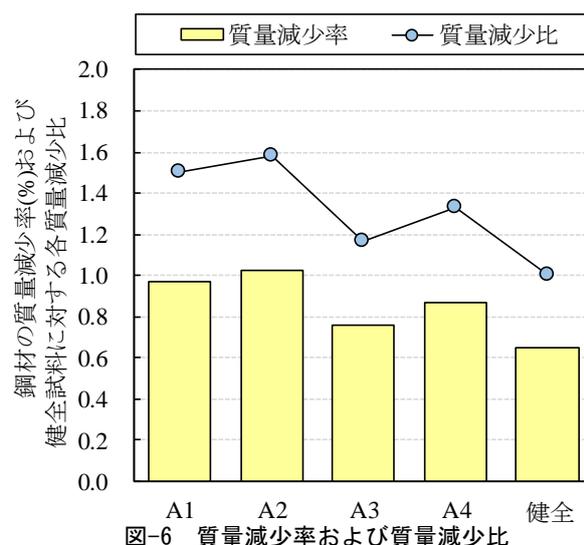


図-6 質量減少率および質量減少比

圧縮強度は、No.1 および No.2 ともに材齢 7 日ですでに 30N/mm<sup>2</sup> 以上となり、コンクリート標準示方書【施工編】の規格値を満足した。

## (2) 促進腐食試験の結果

取り出した鋼材の腐食状況を写真-2 に示す。CASE A1 および CASE A2 の鋼材表面の半分程度が腐食していた。一方、CASE A3 は鋼材表面の一部に腐食が認められたが、ほとんど腐食していなかった。さらに、CASE A4 は腐食が全く認められなかった。

腐食面積率および防せい率を図-5 に示す。防せい剤を添加していない CASE A1 および CASE A2 の腐食面積率が著しく大きくなり、鋼材の半分程度が腐食する結果となった。一方、CASE A3 の腐食面積率は 2% 程度であり、防せい剤の添加による腐食抑制効果を示した。なお、CASE A4 は腐食部分が認められなかったため、腐食面積率は 0 となり、腐食抑制効果を示した。

また、鋼材の前処理を行った CASE A2 および CASE A4 の腐食面積率は、CASE A1 および CASE A3 よりそれぞれ小さくなっており、前処理の効果が若干認められた。

CASE A2 の防せい率は 10% 程度と著しく低くなった。しかし、CASE A3 および CASE A4 の防せい率は 95% 以上であり、規定を満足する結果となった。JIS A 6205 はコンクリート中に添加した防せい剤の腐食抑制効果を評価するものであるが、PC グラウトを用いても防せい剤の添加による腐食抑制効果を確認できた。

質量減少率および各質量減少比を図-6 に示す。すべての CASE に NaCl を添加している PC グラウトを使用しているため、健全試料より質量減少率が大きくなる傾向を示した。そのうち、CASE A1 および CASE A2 は PC グラウト中に防せい剤を添加していないため、防せい剤を添加した CASE A3 および CASE A4 よりも腐食減少率が大きくなった。ただし、その差はほとんどなく、鋼材の

前処理による効果もみられなかった。

健全試料に対する各 CASE の質量減少比を算出したところ、質量減少率が最小であった CASE A3 は健全に対して 1.2 倍程度であり、最大となった CASE A2 は 1.6 倍程度であった。腐食面積率に比べて、質量減少率は CASE の差がほとんどなかった。この要因として、鋼材の腐食が表面のみに生じていることが挙げられ、腐食生成物除去後における鋼材の直径が腐食前とほとんど変化していなかったことから明らかであった。

## 4. 試験方法の違いが腐食抑制効果の評価に与える影響について

鋼材の塩水浸せき試験と PC グラウト中の鋼材の促進腐食試験の関係性を表-6 に示す。本試験では、促進腐食試験との関連性を検討するため、塩水浸せき試験においても、防せい剤を添加する CASE と添加しない CASE を条件に加えて測定している。

PC グラウト中は高アルカリ環境下であることを考慮すると、pH=12.4 の塩水浸せき試験の結果が PC グラウト中の鋼材の促進腐食試験の結果と対応することとなる。したがって、塩水浸せき試験の CASE1 は促進腐食試験の CASE A1 および CASE A2 に対応し、塩水浸せき試験の CASE2 が促進腐食試験の CASE A3 および CASE A4 に対応する。

塩水浸せき試験の CASE1 は目視により鋼材の錆や溶液中の沈殿物を確認し、腐食発生と判定した。これに対応する CASE A1 および CASE A2 における PC グラウト中の鋼材の腐食面積率は 65.8% および 57.5% であり、鋼材表面の大半が腐食している。また、CASE A1 に対する CASE A2 の防せい率は 13% であり、腐食抑制効果がみられなかった。一方、塩水浸せき試験の CASE2 は目視観察で腐食を認められず、自然電位と時間曲線の関係も JIS A

表-6 鋼材の塩水浸せき試験と PC グラウト中の鋼材の促進腐食試験の関係性

PCグラウト中の防せい剤	鋼材の塩水浸せき試験(pH=12.4)				PCグラウト中の鋼材の促進腐食試験					
	CASE	目視	自然電位	腐食の判定	CASE	鋼材の前処理	目視	腐食面積率 (%)	防せい率 (%)	抑制効果の判定
無添加	1	錆沈殿物あり	目視により腐食確認済	腐食あり	A1	なし	腐食あり	65.8	—	—
					A2	あり	腐食あり	57.5	12.6	なし
添加	2	錆沈殿物なし	腐食が発生していないパターン	腐食なし	A3	なし	一部腐食あり	1.7	97.4	あり
					A4	あり	腐食なし	0	100	あり

6205の「最初貴に向かうが、その後ほぼ一定」に該当し、腐食が発生していないと判定された。これに対応するCASE A3におけるPCグラウト中の鋼材の腐食面積率は1.7%と小さく、鋼材の前処理を行ったCASE A4は腐食していなかった。さらに、CASE A1に対する各CASEの防せい率も規格を満足し、腐食抑制効果がみられた。

以上より、塩水浸せき試験は条件が非常に厳しい促進腐食試験の結果と対応し、両者の関連性が認められた。塩水浸せき試験では、JISに従い浸せき期間7日までの結果で腐食の判断を行ったが、このような短期間の試験でも鋼材の長期的な腐食抑制効果を評価できると推察される。なお、他の防せい剤や実際に供用される場合の緊張力を伴ったPC鋼材への適用性については今後の課題である。さらに、塩水浸せき試験においても定量的な評価を行うことにより、腐食促進試験との関連性がより明確となるため、JIS A 6205に限定せず、腐食面積率や質量減少率を用いた評価方法の検討が課題である。

### 5. まとめ

本検討はJIS A 6205をもとに塩水浸せき試験および促進腐食試験によるPCグラウト中の鋼材腐食抑制効果を評価したものである。その結果、得られた知見を以下に示す。

- (1) 鋼材の塩水浸せき試験中の目視観察および自然電位と時間曲線により、防せい剤の添加による腐食抑制効果を確認した。
- (2) 促進腐食試験後の鋼材の腐食面積率および防せい率により、防せい剤添加による腐食抑制効果を確認した。
- (3) PCグラウト中の鋼材を想定した高アルカリ環境下とすることで、塩水浸せき試験と促進腐食試験の結果が対応した。
- (4) 上記(1)～(3)より、PCグラウト中の鋼材の腐食抑制効果をJIS A 6205を参考とした試験方法により評価でき、かつ、PCグラウトを用いることを考慮してpHを制御

した塩水浸せき試験により、腐食抑制効果を簡易的に評価できることがわかった。

### 参考文献

- 1) 小林 崇ほか:既存PC橋のグラウト充填状況がPC鋼材の腐食に与える影響,プレストレストコンクリート工学会,第21回シンポジウム論文集,pp.443-448,2012.10
- 2) プレストレストコンクリート工学会:既設ポストテンション橋のPC鋼材調査および補修・補強指針,pp.44-47,2016.9
- 3) 鴨谷知繁ほか:グラウト充てん不足を有するPC橋の長寿命化-亜硝酸リチウム水溶液を用いた新技術の適用-,プレストレストコンクリート,Vol.56, No.1, pp.17-22, 2014.1
- 4) 北野勇一ほか:PCグラウト充填不足部におけるPC鋼材の腐食抑制に関する研究,コンクリート工学年次論文集,Vol.40, No.1, pp.975-980, 2018.
- 5) 真田修ほか:イオン交換樹脂を混和したPCグラウトの分離性・流動性塩化物拡散特性,第24回プレストレストコンクリートの発展に関するシンポジウム論文集,pp.385-390,2015.10
- 6) 堀越直樹ほか:再注入用グラウトに混和した塩化物イオン固定化材の基礎的性能,コンクリート工学年次論文集,Vol.39, No.1, pp.1027-1032, 2017
- 7) 桑原伸夫ほか:高速道路橋における床版の塩化物イオン浸透予測に関する研究,コンクリート工学年次論文集,Vol.32, No.1, pp.791-796, 2010
- 8) 荒牧國次:腐食抑制剤の作用(その3),材料と環境,Vol.56, No.12, pp.542-551, 2007.12
- 9) 森岡進:電位-pH平衡図の決定とその応用,日本金属学会会報,Vol.7, No.9, pp.485-493, 1968.9
- 10) 笠井芳夫ほか:新セメントコンクリート用混和材料,技術書院,pp.261-266, 2007.1