

論文 凍結防止剤が侵入したグラウト充てん不良部の PC 鋼材腐食に対する亜硝酸リチウムを用いた補修の性能評価

鴨谷 知繁^{*1}・青山 敏幸^{*1}・石井 浩司^{*2}・森川 英典^{*3}

要旨:凍結防止剤が使用される環境にあるポストテンション方式 PC 構造物のグラウト充てん不良部における補修方法として、亜硝酸リチウム水溶液と亜硝酸リチウム添加グラウトによる補修を提案し、既設部と補修部との間に生じるマクロセル電流を考慮した試験体において、約 9 ヶ月に渡る電気化学的モニタリングと解体後の鋼材腐食測定を行った。その結果、提案する補修方法は従来の補修方法であるグラウト再注入方法と比較して、補修部における分極抵抗の増大、既設部におけるマクロセル腐食の低減傾向を示し、補修効果が相対的に高いものと結論付けられた。

キーワード: 亜硝酸リチウム, グラウト再充てん, マクロセル腐食, 腐食減量, 凍結防止剤

1. はじめに

ポストテンション方式 PC 構造物において、様々な要因により生じた PC グラウト充てん不良部が確認・報告されている¹⁾。また近年、寒冷地などの凍結防止剤が散布される地域にある PC 橋においては、Cl⁻が桁上縁もしくは桁端部にある定着部付近からグラウト充てん不良部に侵入し、PC 鋼材の著しい腐食、最悪の場合には破断が報告されている²⁾。一方、このようなグラウト充てん不良部の PC 鋼材に対して効果的な補修方法が、十分に確立されているとは言い難いのが現状である。

そこで、著者らはこれまで、亜硝酸リチウムを用いた補修方法を提案し、特に亜硝酸リチウム水溶液への浸せきと亜硝酸リチウム添加グラウトによる補修を行った場合に、補修効果が高い傾向にあることを報告した³⁾。本論文では、既報³⁾で一部データを公表しているグラウト充てん部と充てん不良部を模擬した試験体（以下、単に試験体）のうち、腐食程度の相対的に大きな試験体を対象に、約 9 ヶ月に渡る電気化学的モニタリング結果、さらにはモニタリング終了後の解体調査結果に基づいて、提案補修方法の補修効果について評価を行った。

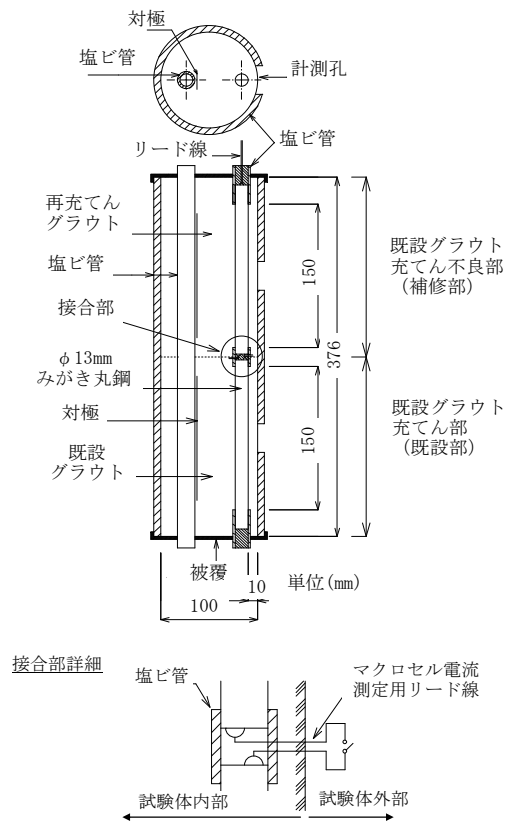


図-1 試験体概要

2. 試験体の概要と測定方法

2.1 試験体概要

試験体の概要を図-1に示す。試験片として PC 鋼材の代わりにφ13mm みがき丸鋼を用いた。5%NaCl 水溶液を2回/日の頻度で散布することで腐食させた後、既設グラウト充てん部と充てん不良部に位置する2本のみがき丸鋼を、塩ビ管を用いて電気的絶縁を確保して1本に組み立て、それぞれの端部に取付けたマクロセル電流測定用リード線を介して試験体外部で電気的に一体化させ

た。シースとしての塩ビ管のかぶり10mm位置に試験片、さらには分極抵抗測定用の対極を設置した後、既設グラウトとして所定のCl⁻を添加したPCグラウトを既設部のみ打設し、3日後以降に未充てん部に亜硝酸リチウム添加PCグラウトを打設した。なお、亜硝酸リチウム水溶液への浸せきを行う試験片については試験体組立て前に補修部の鋼材のみ亜硝酸リチウム水溶液へ4日間浸

*1 (株)ピーエス三菱技術本部技術部 開発メンテナンスグループ 博(工) (正会員)

*2 (株)ピーエス三菱技術本部技術部部長 博(工) (正会員)

*3 神戸大学大学院工学研究科 市民工学専攻 教授 博(工) (正会員)

せきした。材齢 60 日から約 30℃, 約 80%R.H の養生槽に試験体を設置し暴露試験を行い, 1 回/1 月の頻度で電気化学的測定を行い, 後述の判断に基づき一部の試験体を除き, モニタリングを約 9 ヶ月間で終了し試験体を解体した。

2.2 試験要因

表-1 に試験要因を示す。試験要因は, 既設部 PC グラウト中の Cl^- 濃度, 補修部の補修方法とした。補修方法については, PC グラウト再充てん (以下, Nor-G 補修), 亜硝酸リチウム添加 PC グラウト再充てん (以下, LN-G 補修), 亜硝酸リチウム水溶液浸せき後, PC グラウト再充てん (以下, LN-W・Nor-G 補修), 亜硝酸リチウム水溶液浸積後, 亜硝酸リチウム添加 PC グラウト再充てん (以下, LN-W・LN-G 補修) の 4 つに分類される。

実構造物において充てん不良部の鋼材は侵入した Cl^- で腐食していること, また, 侵入した Cl^- は既設グラウトに拡散または鋼材とグラウトの界面を浸透すると予想され, 既設グラウト充てん不良部の鋼材も腐食している可能性が高いことから, 試験体製作前の試験片の腐食程度は, 既設グラウト充てん不良部と充てん部で同程度とした。試験片(写真-1)の 5%NaCl 水溶液の散布期間は 2 ヶ月とし, モニタリング開始前の腐食減量 (以下, イニシャル値)は 3 本のサンプルにおいて平均値 $43.383\text{mg}/\text{cm}^2$, 標準偏差は $0.966\text{mg}/\text{cm}^2$ であり, 各試験片間のイニシャル値のばらつきは十分小さいものと判断した。次に, PC グラウト中の Cl^- 濃度は, 鋼材腐食発生限界 Cl^- 濃度が $3.9\text{kg}/\text{m}^3$ との報告⁴⁾を参考に $6\text{kg}/\text{m}^3$ の Cl^- が含まれるものと仮定し添加した。

一方, 亜硝酸リチウム水溶液の NO_2^- 濃度は, 凍結防止剤散布後の路面排水内の Cl^- 濃度の上限が 10%程度であったとの報告⁵⁾を参考に Cl^- 濃度 5%の水溶液環境において鋼材腐食を抑制するため $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ が 1⁶⁾となるよう定めた。使用した PC グラウトは早強ポルトランドセメントと高粘性グラウト混和剤を使用し, 水セメント比を 45%とした。

2.3 電気化学的測定方法

暴露試験期間中, 既存グラウト充てん不良部 (以下, 補修部) および充てん部 (以下, 既設部) 内鋼材の腐食状況の把握を目的に, 定期的に自然電位, 分極抵抗, 補修部と既設部との間に生じるマクロセル電流を計測した。測定概要を図-2 に示す。まず, マクロセル電流測定用リード線は無抵抗電流計に接続し, 既設部の鋼材と補修部の鋼材間に流れるマクロセル電流を測定した。その後, 既設部の鋼材と補修部の鋼材の電気的接続を開放し, 塩ビ管に設けた計測孔からグラウトに接続した可搬式照合電極とガルバナスタットを用いて 24 時間経過後の自然電位を計測した。分極抵抗は, 直流分極抵抗法によ

表-1 試験要因

No.	既設部	補修部		備考
	グラウト内 Cl^- (kg/m^3)	LiNO_2 水溶液処理 NO_2^- 濃度(%)	グラウトへの NO_2^- 添加量 (kg/m^3)	
1	6	無	0	解体
2	6	無	6	解体
3	6	無	9	※
4	6	無	15	解体
5	6	有 (3.3%)	0	解体
6	6	有 (3.3%)	6	解体
7	6	有 (6.5%)	9	※
8	6	有 (13.0%)	15	解体

※は解体せず, モニタリングを継続



写真-1 試験片の腐食状況

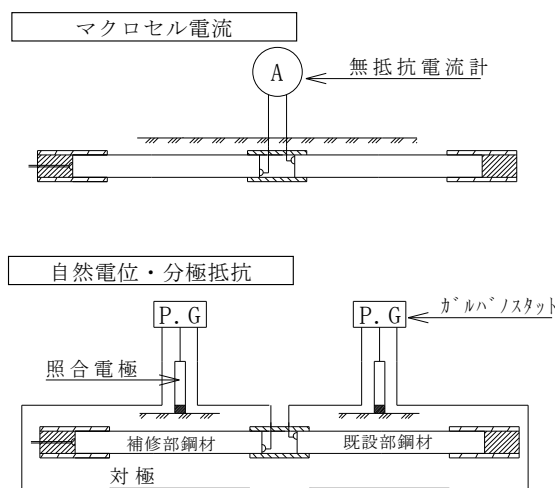


図-2 測定概要図

り測定し, 自然電位の安定後に掃引速度が $5\text{mV} \sim 10\text{mV}/\text{min}$ の速度となるように電流値を選定し, 通電・1 分間保持の後のインスタントオフ電位を計測し, 電流と電位の関係を直線回帰して算出した。

まず, 自然電位の経時変化結果を図-3 に示す。Nor-G 補修がやや卑な値となっている以外は, 補修工法の差は認められない。概して経時的に貴に移行する傾向であり, その変化量は, 補修側より既設側の方が大きい。そのため既設部と補修部の電位差は経時的に减小傾向にあるものと推察される。

マクロセル電流の経時変化を図-4 に示す。マクロセル電流は経時的に減少しており, これには既設側と補修側の電位差の減少が影響しているものと推察される。Nor-G 補修の値が大きい一方, 亜硝酸リチウムを用いた補修の試験体では, 同程度に小さい傾向となっている。よって, 少なくとも補修部に亜硝酸リチウムが使用され

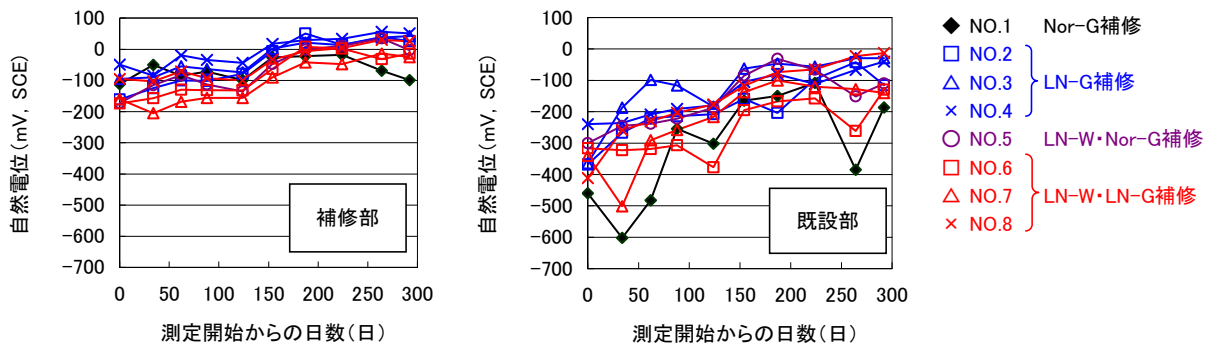


図-3 自然電位の経時変化

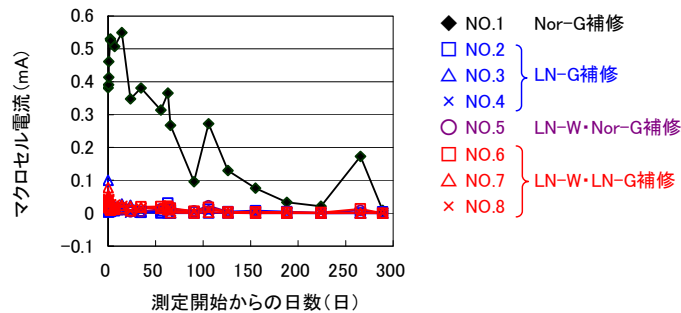


図-4 マクロセル電流の経時変化

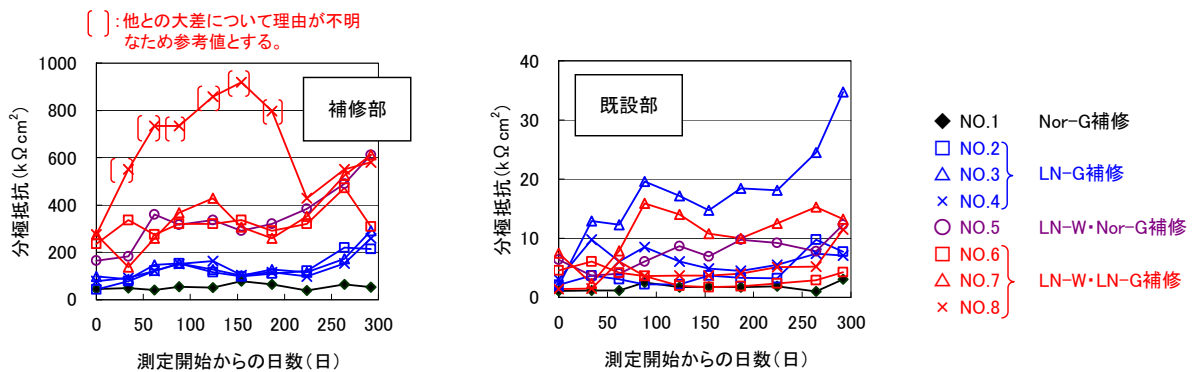


図-5 分極抵抗の経時変化

ていば、マクロセル腐食を抑制するものと推察される。このマクロセル腐食抑制メカニズムの解明に向けてはさらなる検討を要すると考えられるが、亜硝酸リチウム添加ポリマーセメントモルタルにおける亜硝酸イオンの拡散係数 $0.07\text{cm}^2/\text{year}$ ⁷⁾との報告を考慮すると、既設部への NO_2 の浸透が軽微と考えられる本試験体においても補修部の亜硝酸リチウムによってマクロセル電流が低下していることから、補修部に施工された亜硝酸リチウムが補修部鋼材におけるカソード反応、もしくはアニオンやカチオンなどの物質移動を抑制している可能性が推定され、今後の課題である。

分極抵抗の経時変化を図-5 について示す。補修部に着目すると、モニタリング開始直後から、Nor-G 補修、LN-G

補修、LN-W・Nor-G 補修およびLN-W・LN-G 補修の順に分極抵抗が大きくなる傾向が見られ、補修部については提案する LN-W・LN-G 補修の補修効果が高いことが解体調査前に推察された。No.8 については、図中 () で示す 6 つの測定値が他と大差を示しており、その理由については不明なため参考値とするが、全般に経時的に増加しており、解体直前の分極抵抗はモニタリング開始直後とほぼ同等ないしはやや大きな値となっている。

一方、既設部の分極抵抗は、補修部に亜硝酸リチウムを用いた各試験体の方が Nor-G 補修よりやや大きな値となっており、補修部に用いた亜硝酸リチウムが、既設部の腐食速度に悪影響を及ぼしてはいないと考えられる。既設部が補修部に比べて小さい値であるのは各試験体共

通の傾向であり、これは補修部に亜硝酸リチウムを使用しても、前述のように補修部から既設部への亜硝酸リチウムの浸透は軽微な場合には、既設部の腐食速度に与える影響は小さいためと推察される。

3. 亜硝酸リチウムを用いた補修の性能評価

本論文では、補修における必要性能を、補修部における腐食抑制性能と、既設部におけるマクロセル腐食抑制性能として評価することにする。

3.1 補修部における腐食抑制性能の評価

まず、補修部鋼材の腐食減量実測値を図-6に示す。これらは、10%クエン酸二水素アンモニウム水溶液に24時間浸せきし除錆した後の試験片重量を測定した値である。図-6に示すように各試験片の解体後の腐食重量は前述のイニシャル値(3本のサンプルから得られた平均値 $43.383\text{mg}/\text{cm}^2$)を下回った。これは各試験片のイニシャル値がいずれも3本のサンプルの平均値より小さかったことを示しており、各試験片のイニシャル値のばらつきは、3本のサンプルとは異なり、相対的にはばらつきが大きかった可能性がある。本研究では、3本のサンプルのように各試験片におけるイニシャル値のばらつきが十分小さいならば、以下の式(1)のように分極抵抗から推定される現時点の腐食減量から、各補修方法の補修性能を定量的に評価可能であると判断し、モニタリングを終了し試験体の解体を行った。しかし現時点では、イニシャル値のばらつきを考慮してもなお定量的な評価を行うのに十分な腐食量は得られていないと推察される。

$$G_h = \frac{MK_v}{2F_a} \sum \left(\frac{\Delta t}{R_p} \right) \quad (1)$$

- G_h : 補修部の腐食減量(g/cm^2)
- K_v : 換算係数(0.026V)
- R_p : 分極抵抗(Ωcm^2)
- M : 鉄の原子量(55.8g)
- F_a : ファラデー定数(96500クーロン)
- Δt : 経過時間(sec)

LN-G 補修の No.3, LN-W・LN-G 補修の No.7 については継続してモニタリングを行う予定であり、十分な期間において解体調査を行いたいと考えている。

図-6 に示した腐食減量実測値を、各試験体の Nor-G 補修(No.1)に対する差として各補修方法の相対比較を行ったものを図-7 に示す。前述のように各試験片のイニシャル値のばらつきが大きいと考えられる条件であるため、定量的な評価を行うには十分な精度が無い前提であるが、LN-W・LN-G 補修の方が Nor-G 補修と比較して腐食減量が少ない結果となっている。図-5 の分極抵抗では、補修方法の違いにより差が明確に表れていることから、

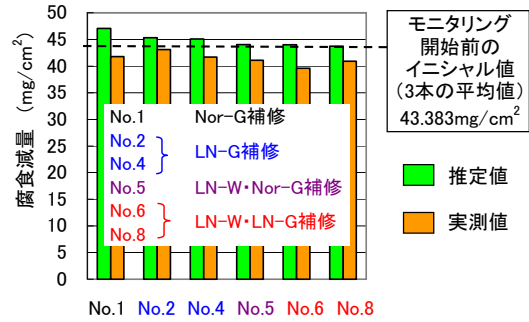


図-6 試験片の腐食減量 (推定値と実測値)

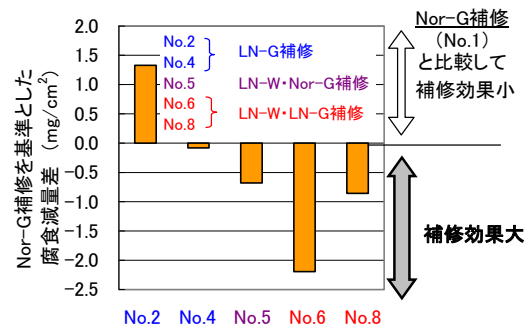


図-7 試験片の腐食減量 (各補修方法の比較)

さらに十分なモニタリング期間を経過すれば腐食減量についても明確な差が生じるものと推察される。また、Nor-G 補修に対して、LN-G 補修を行った No.2 の腐食減量が大きくなっている要因としては、イニシャル値のばらつきの他に、前述のように Nor-G 補修の No.1 は他の試験体と比較して大きなマクロセル電流が生じており、既設部鋼材の犠牲陽極化が他の試験体と比較して顕著となり、補修部の鋼材腐食が抑制されたことも挙げられる。

3.2 既設部におけるマクロセル腐食抑制性能の評価

モニタリング期間中に既設部に生じたと考えられるマクロセル腐食による腐食減量を図-4 に示したマクロセル電流の経時変化に対して、以下の式(2)を適用し求めた。

$$G_{macro} = \frac{M}{2F_a} \sum \left(\frac{I_{macro} \cdot \Delta t}{1000} \right) \quad (2)$$

- G_{macro} : マクロセル腐食減量(g/cm^2)
- I_{macro} : マクロセル電流 (mA)
- F_a : ファラデー定数(96500クーロン)
- Δt : 経過時間(sec)

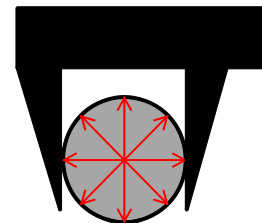
既設部のマクロセル腐食量を表-2 に示す。指標は単位面積あたりの腐食減量と、これに鉄の密度 $7.85\text{g}/\text{cm}^3$ を仮定することで算出した平均直径減小量とした。試験片におけるマクロセル腐食発生量は、様々な要因によって影響を受け、また特定も困難であると考えられるため、

表-2 既設部のマクロセル腐食量推定値

	指標	マクロセル腐食発生長さ						腐食量実測値の 全試験区間 における平均値
		5mm の場合	10mm の場合	15mm の場合	30mm の場合	90mm の場合	150mm (全試験区間) の場合	
No.1	単位面積 あたりの 腐食減量 (mg/cm ²)	653.3	326.6	217.8	108.9	36.3	21.8	127.6
No.2		22.4	11.2	7.5	3.7	1.2	0.7	109.0
No.4		8.9	4.4	3.0	1.5	0.5	0.3	93.0
No.5		23.9	11.9	8.0	4.0	1.3	0.8	83.4
No.6		32.3	16.2	10.8	5.4	1.8	1.1	111.4
No.8		24.1	12.0	8.0	4.0	1.3	0.8	96.6
No.1	平均直径 減小量 (mm)	1.66	0.83	0.55	0.28	0.09	0.06	0.33
No.2		0.06	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.28
No.4		0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.24
No.5		0.06	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.21
No.6		0.08	0.04	0.03	0.01	0.00	0.00	0.28
No.8		0.06	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.25

表-2 においてはマクロセル腐食発生長さを 5mm から全試験区間である 150mm まで仮定した場合の値を示した。また参考のため、既設部の腐食減量実測値から、試験片の全腐食対象区間 150mm あたりの平均値を求め併記した。Nor-G 補修であり図-4 に示したマクロセル電流量において大きな値を示した No.1 については、マクロセル腐食量（マクロセル発生長さを 150mm と仮定した場合の推定値 21.8mg/cm²）が、腐食量実測値（全区間における平均値 127.6 mg/cm²）の 20%程度を占めており、また、マクロセル腐食発生長さが 15mm 程度以下の場合には、前述の腐食量実測値を上回るような大きな値であることから、マクロセル腐食が既設部の腐食減量に与える影響は小さくはないと考えられる。一方、補修部に亜硝酸リチウムを使用した各試験体である No.2, No.4, No.5, No.6, No.8 については、図-4 に示すようにマクロセル電流が小さいため、仮にマクロセル腐食発生長さが 5mm 程度まで限定され、局所的な孔食が生じやすい状況を想定したとしても、平均直径減小量は 0.02mm~0.08mm であり、腐食量実測値の全試験区間における平均値 0.21mm から 0.28mm より小さく、マクロセル腐食が既設部鋼材の局所的な断面減小に与える影響は比較的小さいと考えられる。

ここで、マクロセル腐食の影響が比較的大きな No.1 については、表-2 に示す平均直径減小量を考慮すると測定精度 0.01mm の電子ノギスを用いた簡易的な測定によってもマクロセル発生長さが概ね推定できると考えられたため、図-8 に示すように試験片の直径を測定し、4 方向、10mm 間隔 15 か所の直径データの平均値を換算直径とすることにより、鋼材の腐食分布形状を測定した。この結果を除錆後鋼材の状況写真とあわせて図-9 に示す。比較のため、図中には表-2 において LN-G 補修の中でマクロセル腐食量が相対的に大きいと考えられた No.2, および LN-W・LN-G 補修の中でマクロセル腐食量



測定精度 0.01(mm)の
電子ノギスを用い、
10mm間隔で
4方向の直径を測定

図-8 平均直径の測定方法

が相対的に大きいと考えられた No.6 の測定結果についても示した。

まず、マクロセル腐食量が相対的に小さく、マクロセル発生箇所の特が困難と推察された No.2 と No.6 については、平均直径の最大値と最小値との差が No.2 では約 0.15mm, No.6 では約 0.10mm となっており、長手方向に大きくばらついた平均直径の分布となっている。本試験体の既設部のように Cl⁻ 添加グラウト中に NaCl 水溶液噴霧により腐食した鋼材が配置された場合にはマクロセル腐食が軽微な場合でも、既設部内の腐食が不均一になりやすい条件であったと推察される。

一方、Nor-G 補修の No.1 では、平均直径の最大値と最小値との差が約 0.28mm であり、その差は No.2 と No.6 よりも大きく、特に左から 50mm 位置を中心に 0mm~90mm の範囲で下に凸状の平均直径の減小が認められる。No.1 については、この領域がマクロセル腐食の影響を大きく受けたと推察される。さらに、図内の写真に示すように、この領域においては電子ノギスでは計れない程の孔食も確認された。他方、マクロセル電流量が軽微であった No.2 と No.6 については No.1 と比較して局部腐食の発生状況は軽微であった。

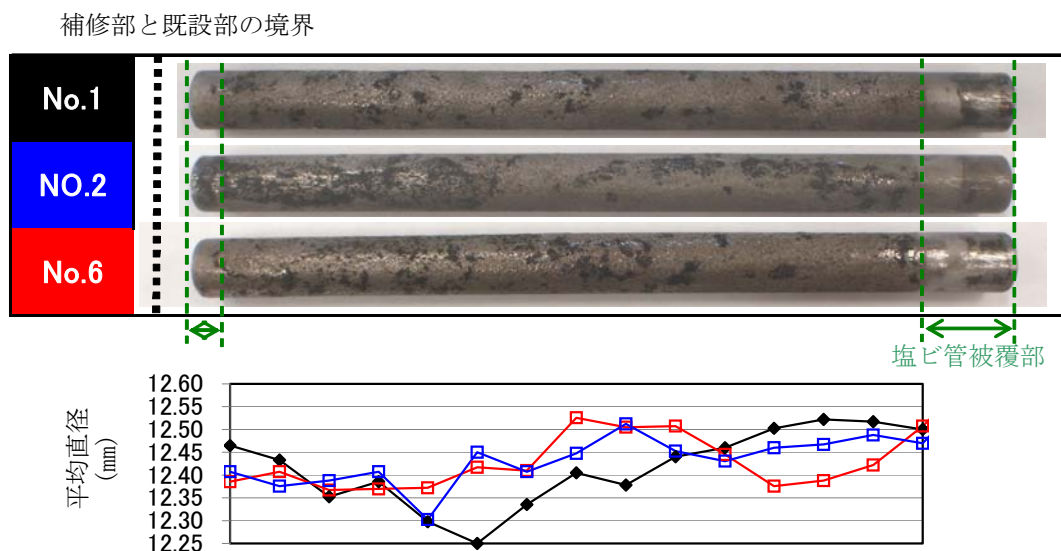


図-9 既設部の鋼材腐食状況と平均直径測定値

4. まとめ

本研究では凍結防止剤使用環境にあるポストテンション方式 PC 構造物のグラウト充填不良部に対する補修方法として、亜硝酸リチウム水溶液浸せきと亜硝酸リチウム添加グラウトによる補修を提案し、既設部と補修部との間に生じるマクロセル電流を考慮した試験体において、約9ヶ月に渡る電気化学的モニタリングと解体後の鋼材腐食状況測定を行った。以下に得られた知見を示す。

1) 補修部の腐食抑制性能については、モニタリング期間が短いなどの影響で解体後の腐食減量からは十分な精度で補修効果の差を評価できなかったが、電気化学的測定からは、モニタリング期間を通じて従来のグラウト再注入による補修、亜硝酸リチウム添加グラウトによる補修、亜硝酸リチウム水溶液浸せきと亜硝酸リチウム添加グラウトによる補修の順に、分極抵抗の増大傾向、すなわち腐食速度の低減傾向が認められた。

2) 既設部のマクロセル腐食抑制性能については、補修部に亜硝酸リチウムを使用した補修により、従来のグラウト再注入と比較して、マクロセル電流量が低下することが電気化学的測定により確認された。また解体後の既設部鋼材の平均直径分布を測定した結果、従来の補修方法ではマクロセル腐食と考えられる局部腐食が生じているのに対し、亜硝酸リチウムを用いた補修では、そのような腐食は確認できなかった。

以上より、本研究においては、提案方法、つまり亜硝酸リチウム水溶液浸せきと亜硝酸リチウム添加グラウトを用いた補修による補修効果が高い傾向であると結論付けられた。

謝辞

実験にご協力をいただきました新日鐵高炉セメント(株)の堀健治氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 上東泰: PC 橋の維持管理, プレストレストコンクリート, Vo.45, No.1, pp64-71, 2003
- 2) 小林憲一ほか: 妙高大橋の PC ケーブルは断調査と対策, 橋梁と基礎, Vo.45, No.9, pp.32-38, 2011
- 3) 例えば, 鴨谷知繁, 青山敏幸, 石井浩司, 堀健治, 森川英典: 凍結防止剤により腐食した PC 鋼材のグラウト再注入補修方法の検討, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第 11 巻, pp.521-528, 2011.10
- 4) 東洋輔ほか: グラウト塩分濃度と PC 鋼材の緊張力が鋼材腐食に及ぼす影響, 土木学会論文集 E, Vol.65, No.1, pp103-117, 2009
- 5) 木村恵子ほか: 凍結防止剤散布と沿道環境, 国土技術政策総合研究所資料, No.412, 2007
- 6) A. Bentur, S. Diamond and N.S. Berke: Steel Corrosion in Concrete, Fundamentals and Civil Engineering Practice, E & FN SPON, 1992
- 7) 平野誠志ほか: 防錆剤混入モルタルの防錆剤拡散性状の評価, 土木学会第 64 回年次学術講演会, V-079 pp.155-156, 2009