

論文 亜硝酸リチウム水溶液を用いたグラウト充てん不足部の PC 鋼線への補修におけるカソード分極特性の検討

福田 圭祐*1・森川 英典*2・鴨谷 知繁*3

要旨: 著者らは、既報においてグラウト充てん不足部の PC 鋼線への補修として、亜硝酸リチウム水溶液を注入すると、マクロセル腐食抑制効果が高いことを報告したが、そのマクロセル腐食抑制機構までは十分に明らかになっていない。そこで、本研究では、基礎的な検討として、グラウト充てん不足部への亜硝酸リチウム水溶液の注入の有無を考慮した試験体において、注入の有無が補修部のカソード分極特性に与える影響について検討を行った。その結果、従来法のグラウト再注入と比較して、亜硝酸リチウム水溶液を注入することで、補修部のカソード分極が増大し、マクロセル腐食電流を抑制することを確認した。

キーワード: PC 鋼線, 亜硝酸リチウム, グラウト, 補修, 分極曲線, マクロセル腐食

1. はじめに

近年、ポストテンション方式の PC 橋において、施工不良やブリーディングの発生により、PC 鋼材とコンクリートとの一体化と PC 鋼材の防せいの役割を果たす PC グラウトの充てん不足が確認されている¹⁾。さらに、凍結防止剤が散布される環境に位置する橋梁においては、定着部からシース内に塩化物イオンが侵入し、写真-1に示すような PC 鋼材に著しい腐食が確認されている²⁾。

そこで著者らは、塩化物イオンが存在する環境下でも PC 鋼材の腐食を抑制することが期待できる亜硝酸リチウム（以下、 LiNO_2 ）に着目したグラウト充てん不足部の PC 鋼線への補修方法を検討してきた³⁾。既報では、グラウト充てん不足境界部を模擬した試験体を用いた実験により、グラウト再注入前に LiNO_2 水溶液を注入することによって、従来法であるグラウト再注入と比較して、既設グラウト充てん不足部（以下、補修部）の分極抵抗が増加するとともに、既設 PC グラウト部（以下、既設部）と補修部の間で生じる既設部をアノードとしたマクロセル腐食電流が低減されることを報告した。補修部におけるカソード反応の抑制がマクロセル腐食を抑制する一要因として推察されたが、 LiNO_2 水溶液の注入によるマクロセル腐食抑制機構までは十分に明らかにはなっていない。また一方で NO_2^- は自然電位を貴化させる腐食抑制剤であり、既設部と補修部との電位差が増大し、上述のマクロセル腐食を促す要因とも成りうること、さらに実施工⁴⁾では、既報と比較して、 LiNO_2 水溶液の NO_2^- 濃度が高く、その傾向が増長されることも考えられる。

そこで、本研究では LiNO_2 水溶液の注入による既設部をアノードとしたマクロセル腐食抑制機構を明らかにするための基礎的な検討として、グラウト充てん不足部へ



(a) 除せい前



(b) 除せい後

写真-1 実橋における PC 鋼線の腐食(削孔調査)

の LiNO_2 水溶液の注入の有無を考慮した試験体において、 LiNO_2 水溶液の注入の有無が補修部のカソード分極特性に与える影響について検討するとともに、既設部を模擬した試験体との間に生じるマクロセル腐食電流についても測定した。

2. 実験概要

2.1 実験手順

実験手順を図-1に示す。まず、 LiNO_2 水溶液の注入の

*1 神戸大学大学院工学研究科 市民工学専攻 博士前期課程 (学生会員)

*2 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)

*3 (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)

有無を考慮した補修部を模擬した試験体を作製した。さらに、アノード分極曲線を得ることを目的として、別途、既設部を模擬した試験体を作製した。既往の文献⁵⁾において、コンクリート中のNO₂浸透による腐食抑制効果について検討が行われているが、本研究では、グラウト既設部へのNO₂の浸透および既設部からの塩化物イオンの拡散がアノード・カソード分極特性に与える影響を排除した形で評価することを目的とし、補修部と既設部、それぞれ独立した試験体とした。試験体作製後、補修部試験体については、自然電位、分極抵抗、カソード分極曲線を測定し、既設部試験体では、自然電位、分極抵抗、アノード分極曲線を測定した。そして、補修部試験体と既設部試験体を電気的に一体化して生じるマクロセル腐食電流量についても測定した。

2.2 試験体概要

試験片は、写真-2に示すようにΦ7mmPC鋼線を1時間/日、3% NaCl水溶液に浸せきさせた後に、30°C、80%R.Hに設定した養生箱の中に入れるというサイクルを約3か月間繰り返すことで促進腐食させたものを使用した。なお、10%クエン酸二アンモニウム水溶液による腐食生成物の除去から算出される、試験片の腐食減量は3本のサンプルにおいて平均値33.5mg/cm²であった。試験区間は50mmとし、その他の部分は自己融着性絶縁テープで被覆した。次に、試験体の概要図を図-2に示す。Φ50*100mmの型枠の中心部に試験片を設置し、分極抵抗測定用のチタングリッド陽極を試験片から10mmの位置に設置して、グラウトを打設した。グラウト打設後、試験体を材齢1ヶ月間まで封かん養生とし、その後、試験片とチタングリッド陽極に電気化学測定用のリード線を接続した。

2.3 試験要因

表-1に試験要因を示す。試験要因は補修部のLiNO₂水溶液の注入の有無であり、前者をLN-W・Nor-G補修、後者をNor-G補修と称す。試験体ごとに生じるばらつきを考慮して、それぞれ試験体を3体作製した。なおLN-W・Nor-G補修の試験体は、グラウト打設前に試験片をLiNO₂水溶液に4日間浸せきさせた。使用するLiNO₂水溶液のNO₂⁻濃度は実施工⁴⁾を想定し、同じ35%とした。

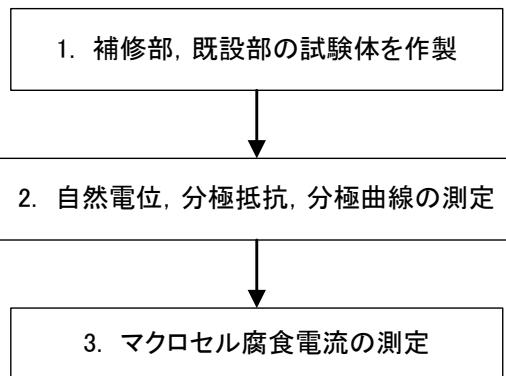


図-1 実験手順



写真-2 試験片の腐食状況

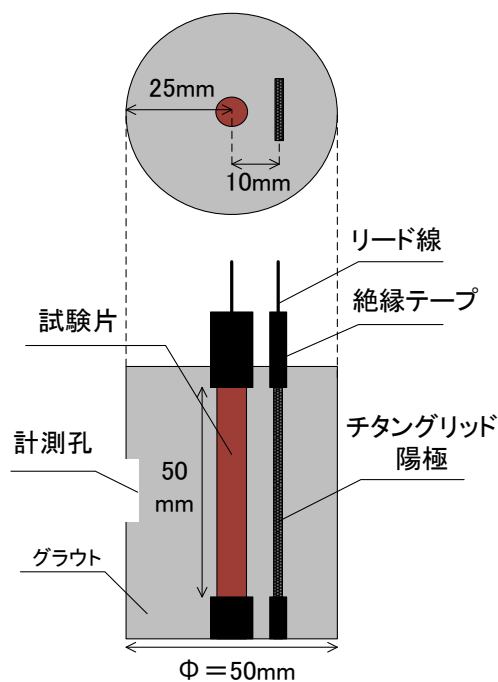


図-2 試験体概要図

表-1 試験要因

	補修方法	LiNO ₂ 水溶液への浸せき	グラウト	試験体数N
補修部	Nor-G	無	高炉セメント系	N=3
	LN-W・Nor-G	有 (NO ₂ ⁻ 35%濃度)		N=3
既設部	Nor-G	無	普通セメント系	N=1

※表中の文字の色は以後の実験結果の図中の凡例に対応

また補修部のグラウト材は、施工において、可使時間が長く、小間隙への優れた充てん性が求められるため、このような性能を有する高炉セメント系プレミックスタイプのグラウトを補修部に使用した。一方、既設部のグラウト材は普通セメントを用いた高粘性 PC グラウトを使用した。補修部と既設部のグラウトの配合を表-2 に示す通りである。

2.4 測定方法

(1) 自然電位、分極抵抗、アノード・カソード分極曲線

自然電位、分極抵抗、アノード・カソード分極曲線の測定概要を図-3 に示す。まず、写真-3 に示す飽和カロメル照合電極を用いて、試験体側面に設けた計測孔より、自然電位を測定した。

次に分極抵抗は、直流分極抵抗法により測定し、自然電位の安定後に掃引速度が 5~10mV/min 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。

最後に分極曲線に関しては、既往の文献⁹⁾を参考に、補修部のカソード分極曲線は、掃引速度約 1mV/s とし強制的に卑に移行させ、そのときに流れる電流値とインスタントオフ電位を記録した。既設部のアノード分極曲線は、掃引速度約 1mV/s とし強制的に貴に移行させ、そのときに流れる電流値とインスタントオフ電位を記録した。

(2) マクロセル腐食電流

マクロセル腐食電流の測定概要を図-4 に示す。まず、補修部試験体と既設部試験体の間に水を含ませたスポンジを挟んで輪ゴムで固定し、飽和カロメル照合電極と直流電圧計を用いて両試験片の自然電位を測定した。次に、補修部と既設部の両試験片に接続させたリード線を無抵抗電流計に接続し電氣的に一体化させ、両試験片間に流れるマクロセル腐食電流量を測定した。マクロセル腐食電流量は定常状態となった状態、すなわち無抵抗電流計

接続 10 分後の値を記録した。またそれと同時に、飽和カロメル照合電極と直流電圧計を用いて、両試験片の自然電位を測定した。既設部の無抵抗電流計接続前の自然電位は、補修部を変化させるごとに測定を行った。

表-2 グラウト配合表

(a) 補修部(高炉セメント系)

	単位量 (kg/m ³)		W/B (%)
	W	B*	
高炉セメント系	481	1538	31.3

*プレミックスタイプのため、Bを使用

(b) 既設部(普通セメント系)

	単位量 (kg/m ³)			W/C (%)
	W	C	PCグラウト混和剤(高粘性型)	
普通セメント系	585	1298	12.98	45

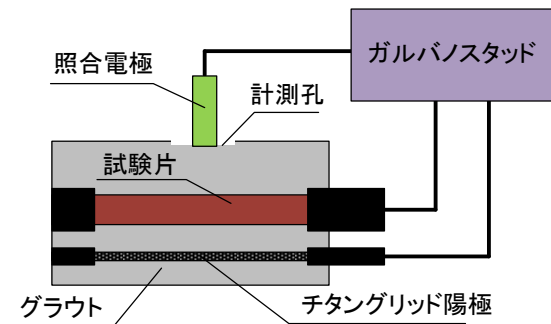


図-3 自然電位、分極抵抗、分極曲線測定概要図



写真-3 飽和カロメル照合電極

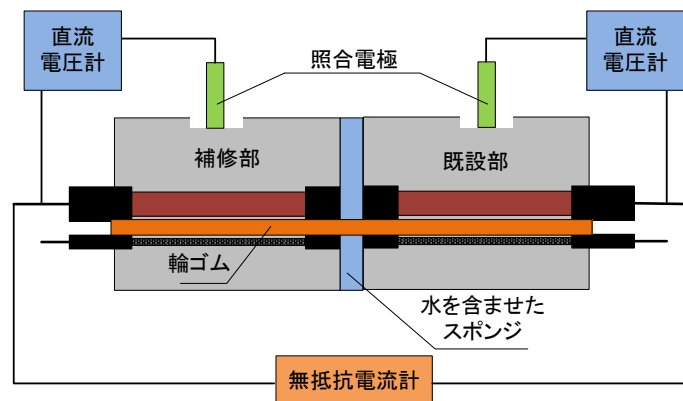


図-4 マクロセル腐食電流測定概要図

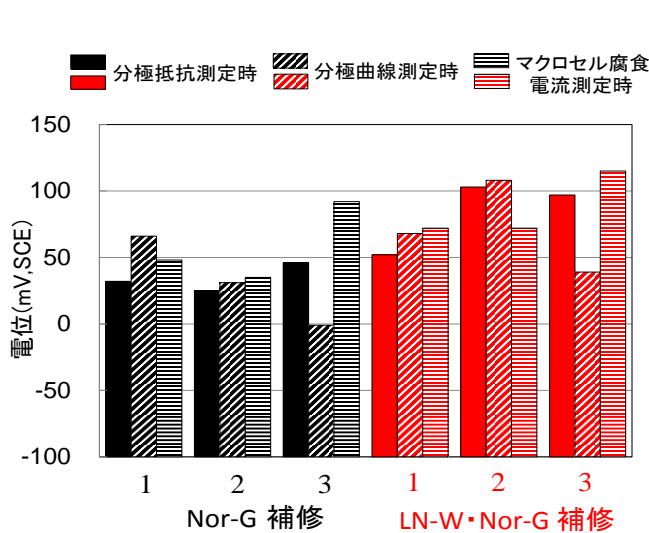


図-5 補修部自然電位測定結果

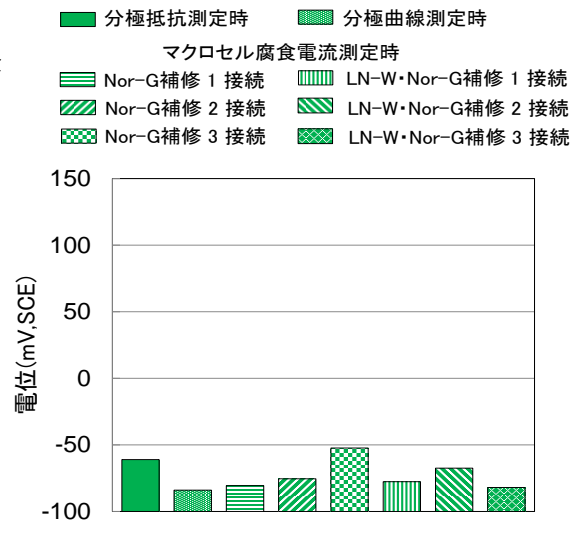


図-6 既設部自然電位測定結果

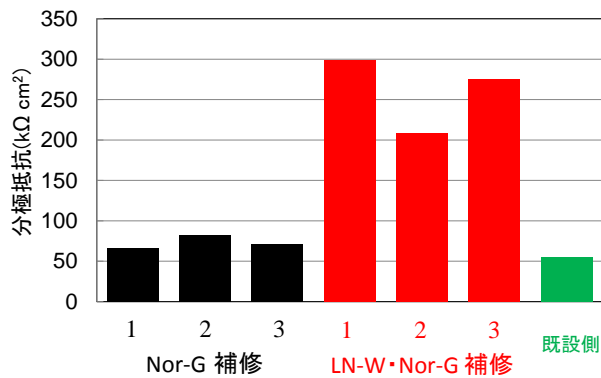


図-7 分極抵抗測定結果

3. 実験結果

3.1 自然電位測定結果

補修部試験体の分極抵抗測定時、分極曲線測定時およびマクロセル腐食電流測定時における無抵抗電流計接続直前の自然電位測定結果を図-5に、既設部試験体の分極抵抗測定時、分極曲線測定時およびマクロセル腐食電流測定時における無抵抗電流計接続直前の自然電位を図-6に示す。図-5において、Nor-G補修試験体とLN-W・Nor-G補修試験体を比較すると、多少のばらつきはあるもののLN-W・Nor-G補修試験体の値が相対的に貴な傾向にある。これは、LiNO₂水溶液の注入により、NO₂がさび層に浸透し、自然電位を貴化させたためと考えられる。一方の既設部の値は、図-6に示すように、図-5に示す補修部の値よりもかなり卑である。またマクロセル腐食電流測定直前の値は、LN-W・Nor-G補修試験体との接続前とNor-G補修試験体との接続前で多少の差は生じているものの、有意な差は認められない。

3.2 分極抵抗・分極曲線測定結果

各試験体の分極抵抗測定結果を図-7に示す。Nor-G補

修試験体とLN-W・Nor-G補修試験体を比較すると、既報³⁾と同様に、LiNO₂水溶液を注入することで、分極抵抗が増大する傾向が見られる。CEBの不動態状態判定の閾値である130kΩcm²を基準に考察すると、LN-W・Nor-G補修試験体では不動態、Nor-G補修試験体では不動態状態ではないと判定される。

次に、縦軸を分極量とした補修部のカソード分極曲線の測定結果を図-8に示す。Nor-G補修試験体とLN-W・Nor-G補修試験体を比較すると、同程度の電流密度でも分極量の絶対量はLN-W・Nor-G補修試験体の方が大きくなっている、つまりNor-G補修試験体と比べて、LN-W・Nor-G補修試験体の方がカソード分極しやすい傾向が見られる。カソード分極は水溶液中であれば溶存酸素濃度が低いほど、またコンクリート中であればコンクリートの酸素拡散係数が小さいほど増大する傾向にあること⁷⁾から、LiNO₂水溶液を注入することで、PC鋼線に不動態皮膜が形成され、PC鋼線表面の酸素供給量が減少した可能性が考えられ、それによりカソード分極しやすい傾向にあったと推察される。

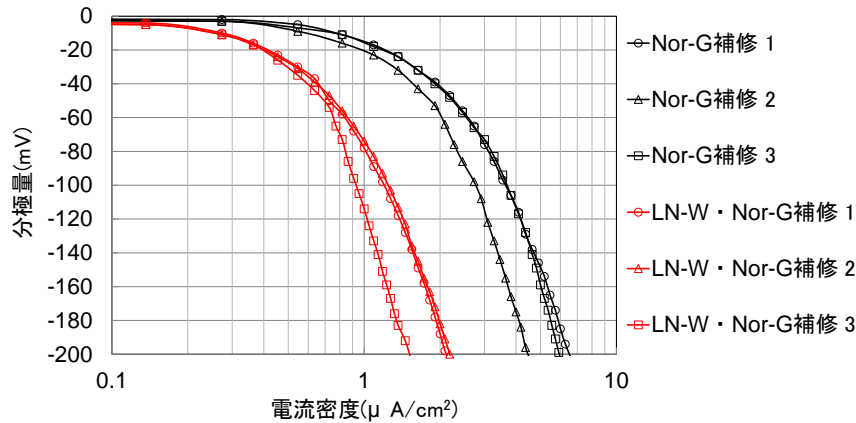


図-8 カソード分極曲線測定結果

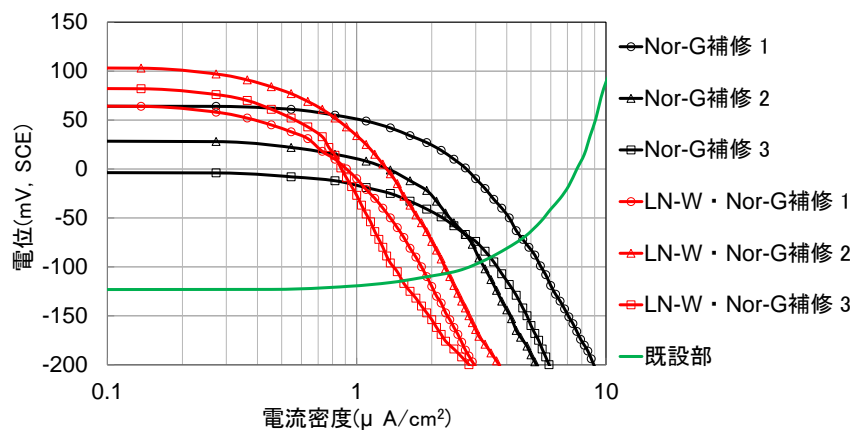


図-9 カソード・アノード分極曲線測定結果

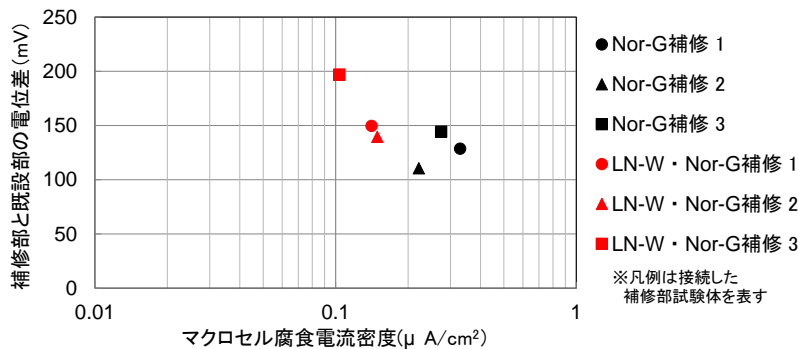


図-10 補修部と既設部の電位差とマクロセル腐食電流密度の関係

縦軸を電位とした補修部のカソード分極曲線，既設部のアノード分極曲線の測定結果を図-9に示す。IR ドロップを無視した場合の補修部と既設部間を流れるマクロセル腐食電流密度を比較するために，アノード・カソード分極曲線の交点の電流密度を見てみると，LN-W・Nor-G補修試験体の自然電位がNor-G補修試験体に比べて，貴な傾向にあるものの，アノード・カソード分極曲線の交点の電流密度はLN-W・Nor-G補修試験体の方が小さくなっている。これは，Nor-G補修試験体と比べて，LN-W・Nor-G補修試験体においてカソード分極しやすい傾向に

あったことが要因と考えられる。

3.3 マクロセル腐食電流測定結果

マクロセル腐食電流量と無抵抗電流計接続直前の補修部と既設部の電位差との関係を図-10に示す。無抵抗電流計接続直前の補修部と既設部の電位差は，LN-W・Nor-G補修試験体の方が大きい傾向にあるものの，マクロセル腐食電流密度はLN-W・Nor-G補修試験体の方が小さいことが確認できる。

図-11に無抵抗電流計接続直前，すなわちマクロセル腐食電流=0の場合の補修部と既設部の自然電位，マクロ

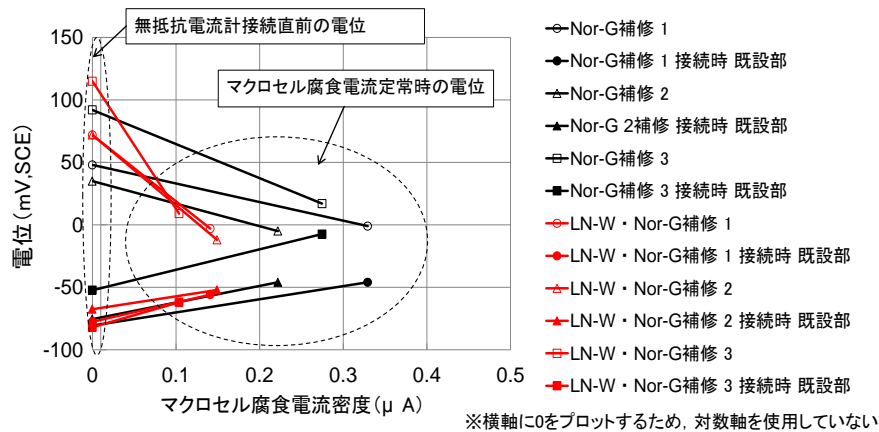


図-11 マクロセル腐食電流測定時の補修部と既設部の自然電位とマクロセル腐食電流量の関係

セル腐食電流測定時の補修部と既設部の自然電位およびマクロセル腐食電流密度をプロットしたものを示す。既設部のアノード分極，図-11における既設部の傾きはNor-G補修試験体接続時とLN-W・Nor-G補修試験体接続時で有意な差を生じておらず，LN-W・Nor-G補修試験体でマクロセル腐食電流密度が低減された要因は，上述のようにNor-G補修試験体に比べて，LN-W・Nor-G補修試験体の方がカソード分極しやすい傾向にあったためと考えられる。

本実験結果より，LiNO₂水溶液の注入は既設部をアノードとしたマクロセル腐食を抑制する上で，補修部(カソード)の自然電位を貴化させることによって，補修部(カソード)と既設部(アノード)との電位差が大きくなるマイナス要因を有するが，補修部がカソード分極しやすくなるというプラス要因の影響が大きいと推察される。

4. まとめ

本研究では，LiNO₂水溶液の注入による既設部をアノードとしたマクロセル腐食抑制機構を明らかにするための基礎的な検討として，グラウト充てん不足部へのLiNO₂水溶液注入の有無を考慮した試験体において，LiNO₂水溶液注入の有無が補修部のカソード分極特性に与える影響について検討するとともに，既設部を模擬した試験体との間に生じるマクロセル腐食電流についても測定した。本実験より，得られた知見を以下にまとめる。

- (1) LiNO₂水溶液を注入することで，従来法のグラウト再注入に比べて，補修部がカソード分極しやすい傾向にあった。
- (2) LiNO₂水溶液を注入することにより，補修部の自然電位が貴化するものの，補修部がカソード分極しやすくなることが大きく影響し，既設部をアノードとするマクロセル腐食電流が低減された。

本研究では，LiNO₂水溶液によるマクロセル腐食抑制機構に関する基礎的な検討として，補修部のカソード分

極性状に着目したが，実橋の既設部のグラウトには塩化物イオンが含まれている可能性が高く，今後は既設グラウトの塩化物イオン濃度を要因とした検討を進める予定である。

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) 白川祐太，森川英典，鴨谷知繁：PCT橋のグラウト充填不良部における鋼線腐食メカニズムに関する実験的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.2，pp.493-498，2011
- 3) 鴨谷知繁，青山敏幸，石井浩司，森川英典：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.1006-1011，2012
- 4) 鴨谷知繁，蝦名崇宏，青山敏幸，森川英典：亜硝酸リチウムを用いたPCグラウト充てん不足部の新しい補修方法の腐食抑制効果と実橋への適用事例，コンクリート工学，Vol.50，No.12，pp.1084-1091，2012
- 5) 青山實伸，平野誠志，宮里心一：塩害損傷を受けたコンクリート構造物の効率的補修法の考案，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.1179-1184，2008
- 6) 長谷川裕介，宮里心一，親本俊憲，横関康祐：鉄筋コンクリート部材のひび割れ部における腐食速度の解析，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.1013-1018，2006
- 7) 山口明伸，Juegen Warkus，Michael Raupach：マクロセル腐食に寄与するカソード反応領域に関する一考察，土木学会第62年次学術講演会講演概要集，V-531，pp.1061-1062，2007