

論文

亜硝酸リチウム水溶液が PC 鋼線の破断特性に与える影響

石井 浩司^{*1}， 鴨谷 知繁^{*2}， 森川 英典^{*3}

Effect on Fracture Characteristics of PC Tendons in LiNO_2 Solution

Kouji ISHII^{*1}, Tomoshige KAMOTANI^{*2} and Hidenori MORIKAWA^{*3}

要旨：PC グラウト充填不足部への塩化物イオン侵入に起因する PC 鋼線の腐食や破断に対して，著者らは LiNO_2 水溶液を使用した補修方法を研究開発している．しかし，本水溶液が PC 鋼線の活性経路腐食による応力腐食割れや水素脆化割れに与える影響を検討した事例はないのが現状である．そこで，本論文は LiNO_2 水溶液等を用いて JSCE S 1201 に準拠し，それら割れを検討した結果を報告するものである．本水溶液に 200 時間浸漬しても PC 鋼線は破断しなかったこと，腐食反応が生じていないこと，拡散性水素が 0.01ppm 以下であること，未破断の PC 鋼材の機械的性質に変化が認められないことから， LiNO_2 水溶液は PC 鋼線の応力腐食割れや水素脆化割れに影響を与えないことが明らかになった．

キーワード：グラウト充填不足，凍結防止剤， LiNO_2 水溶液，応力腐食割れ，水素脆化割れ

1. はじめに

ポストテンション方式 PC 構造物における PC グラウト（以下，グラウトと称す）の役割は PC 鋼材と構造物との一体化および PC 鋼材の腐食からの保護である．しかし，シースの変形や破損等が原因でコンクリートの「のろ」の侵入に起因するグラウト注入阻害などの施工トラブル，グラウトのブリーディング発生やシース内のグラウト先流れなどグラウトの性能不足等に起因するグラウト充填不足が確認・報告されている¹⁾．さらに，凍結防止剤を散布するような寒冷地においては，上縁定着または端部定着された定着部付近から融雪水や雨水に混入した塩化物イオンがグラウト充填不足部に侵入し，PC 鋼材の腐食²⁾や，それに伴う PC 鋼材の破断が懸念されている．

コンクリート中の鋼材腐食を抑制する防錆剤として亜硝酸塩がある．亜硝酸塩はコンクリート中の鋼材腐食抑制に用いられる陽極型防錆剤の一種であり，コンクリートの配合において $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ が 1.25 以下となる亜硝酸イオン量が確保されていれば鋼材腐食の抑制効果が認められると報告³⁾されている．

著者らは，凍結防止剤が散布される環境に位置する PC 構造物のグラウト充填不足部に塩化物イオンが侵入した結果，PC 鋼材が腐食した場合の補修方法に注目し，亜硝酸リチウム水溶液（以下， LiNO_2 水

溶液と称す）を用いた補修方法を研究開発⁴⁾している．しかし， LiNO_2 水溶液が PC 鋼線の破断に与える影響に関して研究した事例はなく，明確になっていないのが現状である．

そこで，本研究は LiNO_2 水溶液が PC 鋼線の活性経路腐食による応力腐食割れ（以下，APC 型割れと称す）や水素脆化割れ（以下，HE 型割れと称す）に与える影響を把握することを目的とし，JSCE S 1201⁵⁾に準拠した評価試験を実施し，機械的性質の変化，PC 鋼材中に吸蔵された拡散性水素量の分析および破断面の SEM 観察を行った．

2. 実験方法

2.1 実験概要

実験概要を図-1 に示す． LiNO_2 水溶液中での応力腐食割れ評価試験および水素脆化試験（以下，割れ評価試験と称す）は，「20%チオシアン酸アンモニウム溶液中での PC 鋼材の水素脆化試験方法，JSCE S1201」を準拠した方法を用いた．

割れ評価試験で破断した試験片を用いて走査電子顕微鏡を用いた破面観察と光学顕微鏡による PC 鋼線の腐食状況の観察を行った．一方，未破断試験片は引張試験を行い，残存引張強さを評価した．また，APC 型割れの可能性を調査するために PC 鋼線の腐食状況の観察を行った．

*1 (株)ピーエス三菱 技術本部技術部 担当部長

*2 (株)ピーエス三菱 技術本部技術部メンテナンス技術グループ

*3 神戸大学大学院工学研究科市民工学専攻 教授

水素脆化は PC 鋼線中に吸蔵された室温でも拡散できる拡散性水素に起因するために、拡散性水素量の分析を行った。

2.2 試験片

使用した鋼材は JIS G 3536 を満足した直径 7mm の PC 鋼線である。局部腐食による孔食を模擬するために、図-2 に示す円周切欠きを付け、エメリー研磨およびアセトン脱脂を行い試験片とした。切欠き形状は、切欠き深さが片側 0.5mm、切欠き底半径 0.8mm、切欠き角度 35° であり、応力集中係数は約 2.2 と算出される。引張試験を行った結果、無加工の PC 鋼線および切欠き PC 鋼線の 0.2% 耐力、引張強さ、伸びの機械的性質を表-1 に示す。なお、結果は 3 本の試験結果の平均値で代表させている。延性の高い鋼材において、切欠き加工材の強度が無加工材より高くなることは一般的に知られている⁶⁾が、本試験においても同様な結果を示した。

2.3 PC 鋼線の割れ評価試験

使用した水溶液は、実際に補修で使用する 40% LiNO_2 水溶液とし、AP 型割れおよび HE 型割れを促進させるために $50 \pm 1^\circ\text{C}$ に制御した。また、40% LiNO_2 水溶液には微量の硝酸イオンが含まれ(試験に用いた 40% LiNO_2 水溶液中には 1.7% の硝酸リチウムが含まれている)、それによる APC 型割れの懸念⁷⁾が残されているため 20% 硝酸アンモニウム水溶液(以下、 NH_4NO_3 水溶液と称す)も検討に加えた。さらに HE 型割れを評価するために 20% チオシアン酸アンモニウム水溶液(以下、 NH_4SCN 水溶液と称す)でも同様な試験を行った。PC 鋼線を各種水溶液に浸漬し、JIS G 3536 に規格化されている最大試験力 62.3kN の 60% の定荷重を負荷し、その破断時間で破断特性を評価した。最長の試験時間は 200 時間とし、各 3 本の試料で破断特性を検討した。

2.4 拡散性水素量の分析

PC 鋼線の表面に付着している磷酸亜鉛被膜を #400 のエメリー紙で除去した後、3 種類の溶液中に PC 鋼線を浸漬した。その後、昇温脱離ガス分析法を用いて拡散性水素量を分析した。ここで、水溶液温度は割れ評価試験と同様の 50°C 、浸漬時間は平均の破断時間とし、未破断の試験片の場合は 200 時間の浸漬時間とした。拡散性水素の分析は、浸漬中に生じた表面の腐食生成物を #400 のエメリー紙で除去し、試料重量を測定後にガスクロマトグラフを用いて行った。分析は、昇温速度が 100°C/hr 、測定温度範囲が室温から 500°C の条件である。

3. 実験結果

3.1 割れ評価試験の結果

表-2 に各水溶液を用いた割れ評価試験における試験片の破断時間を示す。

40% LiNO_2 水溶液、20% NH_4NO_3 水溶液中では、いずれも 200 時間の浸漬では試験片は破断に至らなかった。これに対して 20% NH_4SCN 水溶液に浸漬させた試験片は 14 時間前後で破断した。

表-3 に評価試験前後の水溶液の pH の変化を示

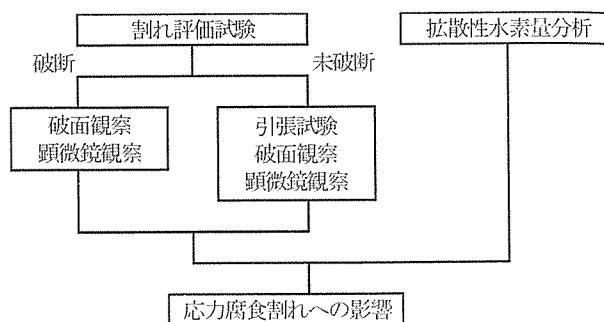


図-1 実験概要

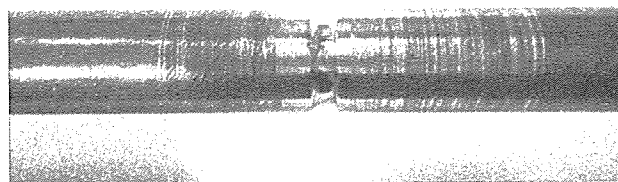


図-2 試験片の切欠き状況

表-1 試験片の機械的性質

加工状況	0.2%耐力 (N/mm^2)	引張強さ (N/mm^2)	伸び (%)
JIS G 3536 規格	1,427以上	1,619以上	4.5以上
無加工	1,546	1,757	8.0
切欠き加工	2,076	2,108	—

表-2 割れ評価試験における破断時間

No.	水溶液の種類		
	40% LiNO_2	20% NH_4NO_3	20% NH_4SCN
①	200hr.以上	200hr.以上	14.6hr.
②	200hr.以上	200hr.以上	13.8hr.
③	200hr.以上	200hr.以上	13.3hr.
平均	200hr.以上	200hr.以上	13.9hr.

表-3 割れ評価試験前後の水溶液 pH 変化

No.	水溶液の種類					
	40% LiNO_2		20% NH_4NO_3		20% NH_4SCN	
	試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後
①	8.9	7.6	4.4	6.0	4.8	6.4
②	8.6	7.6	4.5	5.8	4.7	—
③	9.1	7.6	4.7	5.7	4.6	6.3

す。40%LiNO₂ 水溶液の pH は弱アルカリから中性側へ 20%NH₄NO₃ 水溶液および 20%NH₄SCN 水溶液は酸性側から中性側に変化していた。アルカリ性の環境では鋼材は腐食に対して抵抗性があり、酸性の環境では水素の鋼材への侵入が高くなると報告されている⁸⁾。表-3 より評価試験前後で大きな環境の変化はなかったと考えられる。

図-3 に評価試験後の試験片の外観状況を示す。図-3(a) に示すように 40%LiNO₂ 水溶液を用いた評価試験では試験片は切削加工時の状態が維持されており、目視上、変化は認められなかった。これに対して 20%NH₄NO₃ 水溶液を用いた試験では、図-3(b) に示すように試験片は黒色に変色し、さらに、赤茶けた腐食生成物らしきものが試験片の表面に生成していたが生成物は同定できていない。また、図-3(c) に示すように 20%NH₄SCN 水溶液を用いた試験では試験片がやや黒色に変色していた。

3.2 割れ評価試験後の引張試験結果

40%LiNO₂ 水溶液および 20%NH₄NO₃ 水溶液を用いた割れ評価試験で破断しなかった試験片を引張試験に供し、残存引張強さを算出した結果を表-4 に示す。

40%LiNO₂ 水溶液を用いた試験後の試験片の引張強さは 2,100N/mm² 程度であり、表-1 に示す切欠き加工した試験片のそれと比較すると全く変化は認められなかった。これに対して 20%NH₄NO₃ 水溶液を用いた試験後の試験片は 0.2%耐力に達する前に破断し、引張強さに 25%程度の低下が認められた。

3.3 破面観察

図-4 に無加工および切欠き加工試験片の引張試験後の破面写真、各水溶液を用いた評価試験後の破面写真を示す。なお、評価試験において未破断の試験片は、その後に行った引張試験後の破面を示している。

40%LiNO₂ 水溶液を用いた試験片の破面は無加工試験片、切欠き加工試験片と同様にディンプル破面を呈しており、へき開破面は観察されなかった。これに対して、20%NH₄NO₃ 水溶液を用いた試験片のそれはへき開破面であったことから脆性的な破壊により破断したと考えられる。20%NH₄SCN 水溶液を用いた試験片では、擬へき開破面とへき開破面が混在した破面が観察された。

3.4 割れ評価試験後の腐食状況

図-5 に評価試験後の試験片の腐食状況を光学

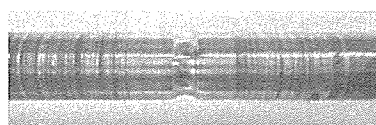
顕微鏡で観察した結果を示す。なお、比較の対象として無浸漬試験片のそれも同様に観察した。40%LiNO₂ 水溶液を用いた試験片の表面状況は無浸漬試験片と同様に表層の凹凸が少なく、腐食生成物は観察されなかった。

これに対して、20%NH₄NO₃ 水溶液を用いた試験片では腐食らしき生成物が確認され、表層部に凹凸が発生していた。一方、20%NH₄SCN 水溶液を用いた試験片では明確な腐食生成物は観察されなかった。破断時間が 14 時間程度と前者 2 水溶液のそれと比較して非常に短かったことも原因の一つと考えられる。

3.5 拡散性水素量の分析

無加工試験片および各種水溶液に試験片を浸漬した後の水素放出曲線を図-6 に示す。ここで、浸漬時間は割れ評価試験における破断時間とした。ただし未破断の場合は 200 時間とした。図-6(a)、(b) に示すように無加工並びに 40%LiNO₂ 水溶液に浸漬した試験片では水素が放出されておらず、40%LiNO₂ 水溶液の環境では水素が試験片に吸蔵されないことを示している。また、20%NH₄NO₃ 水溶液に浸漬したそれは約 270℃から水素が放出されているが、極微量であった。

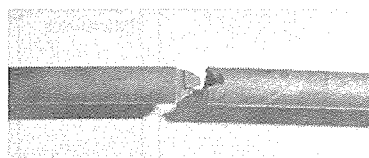
これに対して 20%NH₄SCN 水溶液に浸漬したそれは 130℃前後と 360℃前後に水素の放出ピークが認



(a) 40%LiNO₂ 水溶液



(b) 20%NH₄NO₃ 水溶液



(c) 20%NH₄SCN 水溶液

図-3 割れ評価試験後の試験片外観状況

表-4 割れ評価試験後の試験片の機械的性質

水溶液	No.	0.2%耐力 (N/mm ²)	引張強さ (N/mm ²)
40% LiNO ₂	①	2,023	2,084
	②	2,058	2,126
	③	2,053	2,135
20% NH ₄ NO ₃	①	—	1,612
	②	—	1,553
	③	—	1,623

められた。前者は HE 型割れの原因となる拡散性水素、後者は非拡散性水素であることが知られている⁹⁾。230℃までに放出された水素を拡散性水素と定義した場合、20%NH₄SCN 水溶液に浸漬した場合、3.84ppm の拡散性水素が吸蔵された結果となった。これは従来の報告とほぼ同じ傾向を示す結果¹⁰⁾である。

4. 各種水溶液が PC 鋼線の破断特性に与える影響

40%LiNO₂ 水溶液では 200 時間の試験時間でも破断が認められなかった。本水溶液はアルカリ性であるために図-3(a)に示すように鉄の腐食反応は生じておらず、さらに図-6(b)に示すように HE 型割れの原因となる拡散性水素が試験片中へ侵入していないことから APC 型割れおよび HE 型割れは生じていなかったと考えられる。

一方、酸性を示す 20%NH₄NO₃ 水溶液に浸漬した試験片も 200 時間でも破断は認められなかった。図-3(b)、図-6(c)に示すように試験片表面上では腐食反応が生じていたが、試験片中に侵入した拡散性水素が極微量であったために HE 型割れが生じなかったものと推定される。したがって、本水溶液の HE 型割れの評価は出来ないと判断された。ただし、腐食反応が進行し、機械的性質の低下が認められたことから APC 型割れが生じる可能性は否定出来ないと推定される。したがって、本水溶液の HE 型割れの評価は出来ないと判断さ

れた。ただし、腐食反応が進行し、機械的性質の低下が認められたことから APC 型割れが生じる可能性は否定出来ないと推定される。

これに対して、20%NH₄SCN 水溶液では 14 時間程度

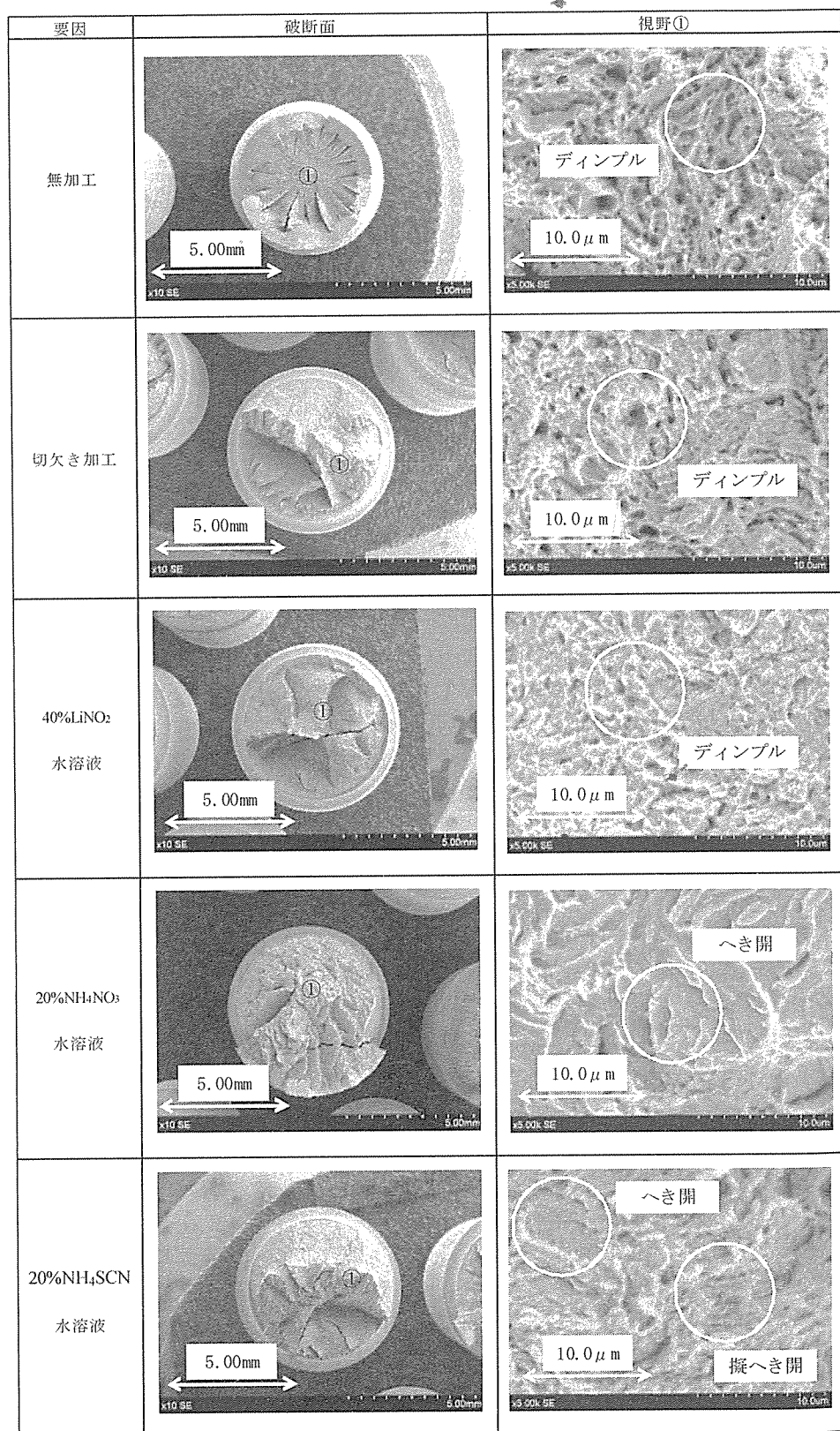


図-4 破面観察結果

で H
すよ
めと
を用
する
本実
りも
こ
度て
に示
たた
塩水
侵入
り、
境よ
害
を月

で HE 型割れが生じていた。この原因は図-6(d)に示すように多量の拡散性水素が試験片中に侵入したためと考えられる。実環境に近いと推定される食塩水を用いた乾湿繰返しの腐食試験では PC 鋼線に侵入する拡散性水素量は 0.14ppm と報告⁸⁾されており、本実験条件により侵入した拡散性水素量は実環境よりも数十倍以上も高いものであった。

これに対して、20%NH₄SCN 水溶液では 14 時間程度で HE 型割れが生じていた。この原因は図-6(d)に示すように多量の拡散性水素が試験片中に侵入したためと考えられる。実環境に近いと推定される食塩水を用いた乾湿繰返しの腐食試験では PC 鋼線に侵入する拡散性水素量は 0.14ppm と報告⁸⁾されており、本実験条件により侵入した拡散性水素量は実環境よりも数十倍以上も高いものであった。

割れ評価試験後の引張試験で、40%LiNO₂ 水溶液を用いた試験片の 0.2%耐力、引張強さは、切欠き加

工試験片のそれと比較すると全く変化が認められないのに対して、20%NH₄NO₃ 水溶液を用いたそれは降伏試験応力前に破断し、引張強さが 25%程度低下する結果となった。本水溶液に浸漬した場合、鋼材表面上で腐食反応が生じていると考えられ、応力集中効果により機械的性質の低下が生じたものと推定される。

5. 結論

50℃の 40%LiNO₂ 水溶液、20%NH₄NO₃ 水溶液および 20%NH₄SCN 水溶液を用いて切欠き加工した PC 鋼線の割れ評価試験を行った。本実験の範囲内で以下の結論を得た。

(1)40%LiNO₂ 水溶液および 20%NH₄NO₃ 水溶液への 200 時間の浸漬条件では APC 型割れおよび HE 型割れを生じないが、20%NH₄SCN 水溶液では 13.9 時間の浸漬で HE 型割れが生じた。

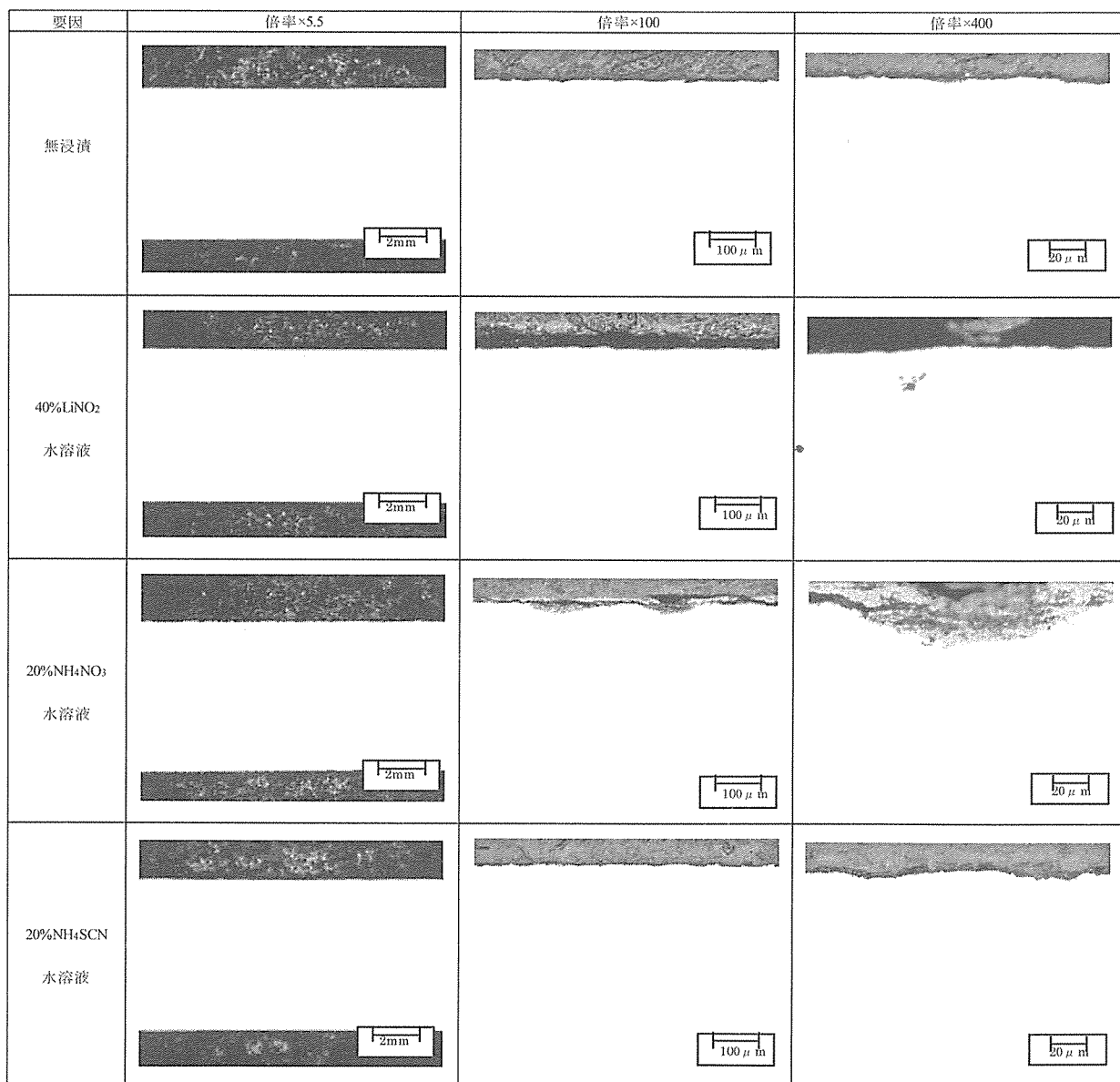


図-5 割れ評価試験後の腐食状況

- (2)40%LiNO₂水溶液に200時間浸漬しても鋼材の腐食反応は生じないが、20%NH₄NO₃水溶液の場合には腐食反応が生じ機械的性質が著しく低下する傾向にあった。
- (3)40%LiNO₂水溶液および20%NH₄NO₃水溶液への200時間の浸漬では、試験片への拡散性水素の侵入量は極微量であるが、20%NH₄SCN水溶液に13.9時間浸漬した場合、3.84ppmに達した。
- (4)以上から、40%LiNO₂水溶液はPC鋼線のAPC型割れやHE型割れに影響を与えないことが明らかとなった。

謝辞

本研究の実施にあたり、日鉄住金テクノロジー株式会社 樽井敏三博士より貴重な助言を賜った。ここに感謝の意を表する次第である。

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，Vol.45, No.1, pp.64-71, 2003.
- 2) 近藤拓也，村田一郎，田中廣行，宮川豊章：腐食したPC鋼材へのグラウト補修工に関する基礎的研究，第19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.205-208, 2010.
- 3) 浜 幸雄，千歩 修，秋田 竜：コンクリート中の鋼材腐食に及ぼす亜硝酸イオンおよび塩化物イオン濃度の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol. 22, No.2, pp.55-60, 2000.
- 4) 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填不足部の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.
- 5) (社)腐食防食学会：20%チオシアン酸アンモニウム溶液中でのPC鋼材の水素脆化試験方法，JSCE S 1201, 2012.
- 6) 野田尚昭，高瀬 康：応力集中係数と切欠き係数について，フジコー技報-tsukuru No. 18, pp. 18-27, 2010.
- 7) 美濃智広，戸田想介，森川英典，河村 陸：局部腐食を考慮したPC鋼線における遅れ破壊による破断性状に関する実験的検討，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14巻，pp. 687-694, 2014.
- 8) 南雲道彦：水素脆性の基礎 水素の振るまいと脆化機構，内田老鶴圃，pp. 132-135, 2008.
- 9) 鈴木信一，石井伸幸，宮川敏夫，原田宏明：鋼

材の遅れ破壊特性評価試験方法，鉄と鋼，Vol. 79, No. 2, pp. 227-232, 1978.

- 10) 山崎真吾，樽井敏三，高橋稔彦，児玉順一：PC鋼棒の遅れ破壊特性の定量的評価の検討，CAMP-ISIJ, Vo. 19, p. 1492, 1996.

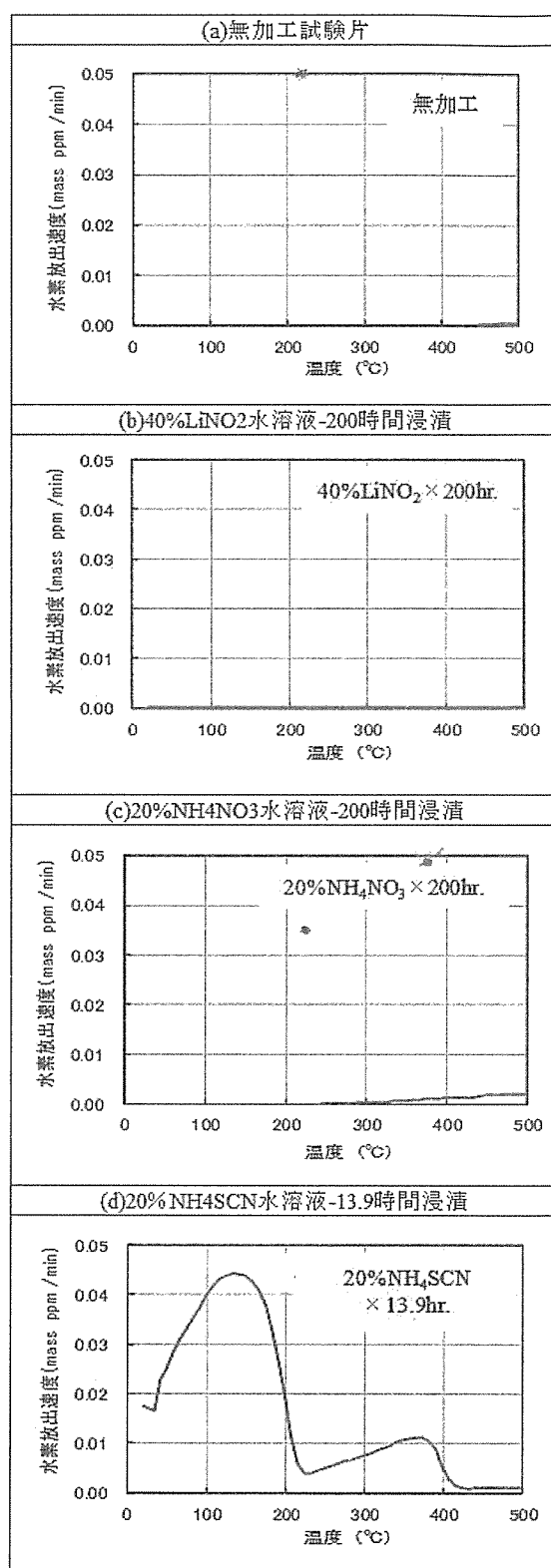


図-6 水素放出曲線

1. は
表
およ
布す
ンク
しか
があ
るこ
子が
背景
試験
浸入
塩分
一
程度
があ
水状
ける
梁の
して
浸入
る懸
とし
を塗

*1
*2
*3
*4
*5