

# PC鋼材の遅れ破壊に及ぼすコンクリート用混和剤の影響

村山 八洲雄\*<sup>1</sup>・今立 文雄\*<sup>2</sup>・三上 泰治\*<sup>3</sup>・西村 良文\*<sup>4</sup>・山下 健一\*<sup>5</sup>

## 1. はじめに

プレストレストコンクリート(PC)構造物や部材におけるPC鋼材は、施工中も含め、長年の使用期間にわたって腐食や破断を示すことなくコンクリート補強材としての機能を十分発揮することが重要である。しかしながら、PC鋼材を緊張し定着したあと、ある程度の期間を経て突然破断する、いわゆる遅れ破壊による破断事故が過去、国内外においていくつか報告されている<sup>1),2),3)</sup>。PC鋼材を含む高張力鋼の遅れ破壊特性は、材料、応力、環境の三要素によって影響を受け、従来よりこの方面の実験研究が行われ、報告がなされている<sup>1),4),5),6)</sup>。そして、使用環境にかかわるものとしてコンクリート用混和剤についてもいくつかの報告がある。

チオシアン酸塩(ロダン塩)に関しては、CEBの報告書<sup>7)</sup>では、鋼材の腐食に対して有害と述べられており、ACIのコンクリート・マニュアル<sup>8)</sup>では、これを含む混和剤を使用する場合は注意が必要と記述されている。さらに、ドイツ連邦建設技術院の「コンクリート混和剤の認可に関する指導要領書」<sup>9)</sup>では、コンクリート添加剤には、鋼材の防食措置を損なう可能性のある物質を有害量含んではならないとし、その例として、塩化物、チオシアン酸塩、亜硝酸塩および硝酸塩が挙げられている。

わが国における促進形AE減水剤の中には、塩化物、チオシアン酸塩、亜硝酸塩などを含むものが現在市販されている。とくに、チオシアン酸塩や亜硝酸塩を含む混和剤については、JIS A 6205「鉄筋コンクリート用防錆剤」などの方法によって鉄筋の腐食試験を行い、腐食に対する安全性が確認されている。しかし、PC鋼材に着目した実験の報告例は見あたらない。

チオシアン酸アンモニウムや硝酸アンモニウムなどは、PC鋼材の開発段階において、鋼材の遅れ破壊の促

進試験に溶液として使用されているものである。そのため、上述のような状況を考えると、PC構造物の品質保証の観点から、コンクリート用促進形AE減水剤がPC鋼材の遅れ破壊に及ぼす影響を調べておくことは重要であると考えられる。

今回、チオシアン酸塩を含む促進形減水剤に着目し、これがPC鋼材の遅れ破壊に及ぼす影響を実験的に調べたので、以下にその概要を報告する。

## 2. ブリージング水の中のチオシアン酸イオン

昭和50年代、コンクリート構造物の塩害の問題が顕在化し、そのため、昭和61年、建設省大臣官房技術審議官通達として「コンクリート中の塩化物総量規制について」が公布された。当時、コンクリート用混和剤の一種である促進形のAE減水剤には、セメントの硬化を促進させるための塩化物が使用されていたが、これを機に、無塩化物系の促進剤が開発された。そして、チオシアン酸塩をはじめ、亜硝酸塩、炭酸塩、ぎ酸塩、トリエタノールアミンなどを促進剤とするものが市販されるようになった。

表-1は、現在市販されている促進形のAE減水剤のうちチオシアン酸塩を含む代表的な9銘柄を抽出して、チオシアン酸イオン(SCN<sup>-</sup>)の濃度を分析した結果で

表-1 促進形AE減水剤中のSCN<sup>-</sup>の濃度

銘柄	SCN <sup>-</sup> 濃度 (g/l)
a	56
b	38
c	89
d	91
e	48
f	54
g	74
h	90
i	79

ある。混和剤中のSCN<sup>-</sup>濃度は38~91 g/lとなっている。この種の混和剤を使用する場合の使用量は、セメント重量の1%程度が標準となっていることから、例えば、単位セメント量450 kg/m<sup>3</sup>、W/C 40% (単位水量180 kg/m<sup>3</sup>)のコンクリートにおけるブ

\*<sup>1</sup> Yasuo MURAYAMA : 鹿島建設(株) 技術研究所第一研究部 主管研究員

\*<sup>2</sup> Fumio IMADATE : 鹿島建設(株) 技術研究所第二研究部 主任研究員

\*<sup>3</sup> Yasuharu MIKAMI : 住友電気工業(株) 特殊線事業部 PCエンジニアリング部 部長

\*<sup>4</sup> Yoshifumi NISHIMURA : 住友電気工業(株) 特殊線事業部製品開発部 課長

\*<sup>5</sup> Kenichi YAMASHITA : 住友電気工業(株) 特殊線事業部製品開発部

リージング水のSCN<sup>-</sup>は、濃度の最も高い銘柄dの場合2 280 ppm, 最も低い銘柄bでも1 100 ppmが含まれる計算になる。

実際に、数種の銘柄の混和剤を標準量用いて上記配合のコンクリートを練り混ぜ、ブリージング水を分析したところ、例えば銘柄dの場合、2 490 ppm とほぼ計算値に近いSCN<sup>-</sup>が検出され、他の銘柄の場合も計算値と同程度であった。また、実際の建設現場で採取したブリージング水の分析結果の一例を示すと、SCN<sup>-</sup>は665 ppm, 塩素イオン(Cl<sup>-</sup>)は82 ppm, 硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)は4 230 ppm 検出され、pHは12.4であった。

このように、SCN<sup>-</sup>を含む混和剤をコンクリートに使用した場合、コンクリートのブリージング水にもSCN<sup>-</sup>が含まれると見なさなければならない。ポストテンション方式のPC構造の場合は、施工時にブリージング水がシーすに浸入して滞留することもあり、グラウチングまでの間にブリージング水の蒸発が進むと、SCN<sup>-</sup>濃度がさらに高まることも想定されるのである。

### 3. 実験方法

#### 3.1 供試材

供試材としてJIS G 3109に規定された17 mm C種1号PC鋼棒(SBPR 1 080/1 230)および32 mm B種2号PC鋼棒(SBPR 930/1 180)を用いた。PC鋼棒は熱間圧延後ストレッチ・ブルーイング処理されたもので、表-2に機械的性質を示す。鋼材の遅れ破壊感受性は引張強さが約1 270 N/mm<sup>2</sup>以上の高強度になると大きくなるとの報告<sup>10)</sup>があることから、一般に使用されるPC鋼棒の中で強度レベルの大きいC種1号PC鋼棒を主として用い、各種腐食液での遅れ破壊実験を行っ

表-2 供試材の機械的性質

供試材	項目	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	耐力 (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
17 mm C種1号		1 270	1 143	10.5
32 mm B種2号		1 232	1 067	9.3

耐力とは0.2%永久伸びに対する応力をいう。

た。

#### 3.2 腐食液

2. 項で述べたブリージング水の分析結果に基づいて、腐食性イオンと考えられるSCN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を含む腐食液を作製した。腐食液の調合はブリージング水の分析で検出されるK<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>を考慮し、KSCN, NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の試薬を用い、さらにpH調整のためCaOを用いて調合した。

表-3に実験に供した16種類の腐食液の組成を示す。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度を4 000 ppm, pHを12に一定とし、SCN<sup>-</sup>濃度をブリージング水で検出された最大濃度に近い3 000 ppmまで、またCl<sup>-</sup>濃度を土木学会標準示方書で規定されるコンクリート中許容塩化物イオン濃度の上限値相当程度の2 000 ppmまで種々変化させた。

表-3 腐食液の組成

		SCN <sup>-</sup> 濃度 (ppm)			
		0	300	1 000	3 000
Cl <sup>-</sup> 濃度 (ppm)	0	A-1	A-2	A-3	A-4
	200	B-1	B-2	B-3	B-4
	600	C-1	C-2	C-3	C-4
	2 000	D-1	D-2	D-3	D-4

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度 = 4 000 ppm, pH=12

#### 3.3 実験装置および実験条件

実験装置の概略図を図-1に示す。供試材の緊張荷重

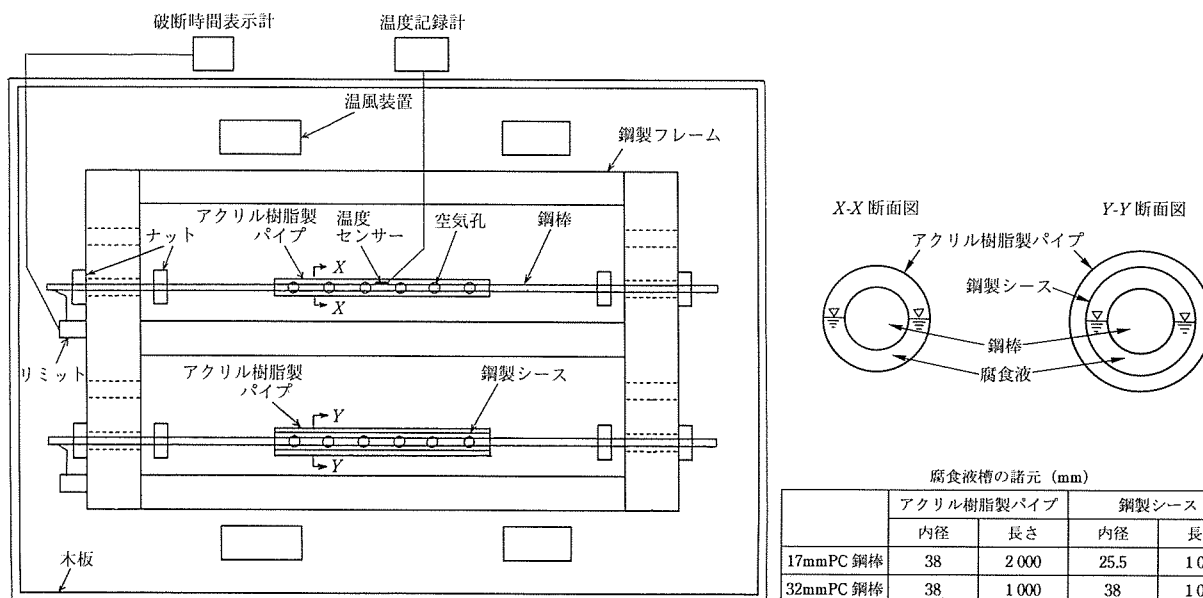


図-1 遅れ破壊実験装置

◇研究報告◇

負荷時の反力台として鋼製フレームを使用し、PC 鋼棒 4 本が同時に実験できるようにした。腐食液槽には上面に空気孔を設けたアクリル樹脂製パイプを用い、供試材挿入後パイプ両端の隙間をポリエチレン樹脂製リングで詰め、さらに粘着テープなどを用い密閉した。また、実際の使用状態も考慮し、鋼製シース内での遅れ破壊実験を行うため、外表面のみ防錆塗料を塗布した鋼製シース（非亜鉛めっき）をアクリル樹脂製パイプの内側に挿入した実験も行った。

腐食液は、供試材断面の半分が浸漬するように注入し、かつ液面を一定に保持するため定期的に蒸留水を補充した。また、装置全体を木板で覆い、温風ヒーターで環境温度を一定温度に保持した。

主な実験条件を述べると次のとおりである。

$$\text{緊張力} = \text{規格引張強さ} \times 0.7$$

$$\text{または規格耐力} \times 0.85$$

$$\text{腐食液温度} = 30^\circ\text{C}$$

なお、破断時間はリミッターを用いて自動的に測定できるようにした。実験は 1 500 時間まで継続した。

#### 4. 実験結果

##### 4.1 17 mm C 種 1 号 PC 鋼棒での実験結果

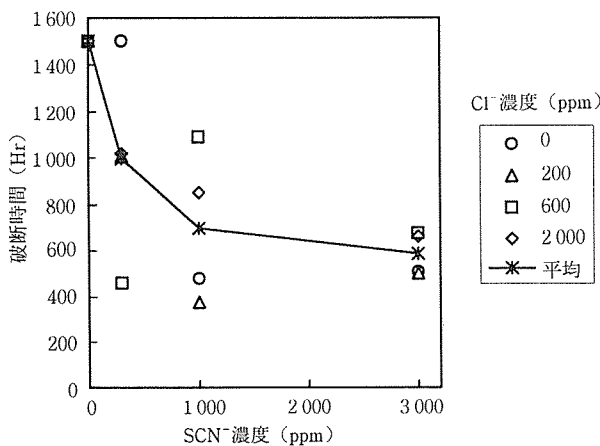
アクリル樹脂製パイプを腐食液槽として用いた 16 種類すべての遅れ破壊実験の結果を表-4 に示す。SCN<sup>-</sup>

表-4 遅れ破壊実験結果 (1)

供試材：17 mm C 種 1 号  
腐食液槽：アクリル樹脂製パイプ  
緊張力 = 861 N/mm<sup>2</sup> (規格引張強さ × 0.7)

		破断時間 (Hr)			
		SCN <sup>-</sup> 濃度 (ppm)			
		0	300	1 000	3 000
Cl <sup>-</sup> 濃度 (ppm)	0	未破断	未破断	477	506
	200	未破断	1 005	374	500
	600	未破断	459	1 089	675
	2 000	未破断	1 016	849	660

1 500 時間経過後で実験中止



を含む腐食液では A-2 液を除き 374~1 089 時間で破断している。一方 SCN<sup>-</sup> を含まない A~D-1 液ではすべて未破断となっている。また、SCN<sup>-</sup> 濃度および Cl<sup>-</sup> 濃度の影響を明確にするために各イオン濃度と破断時間の関係を調べた結果を図-2 に示す。SCN<sup>-</sup> 濃度が高いほど早期に破断する傾向が見られる。しかしながら、Cl<sup>-</sup> 濃度については今回取り上げた濃度範囲においてその影響は明確ではなかった。

遅れ破壊実験による破断部の外観例を写真-1 に示

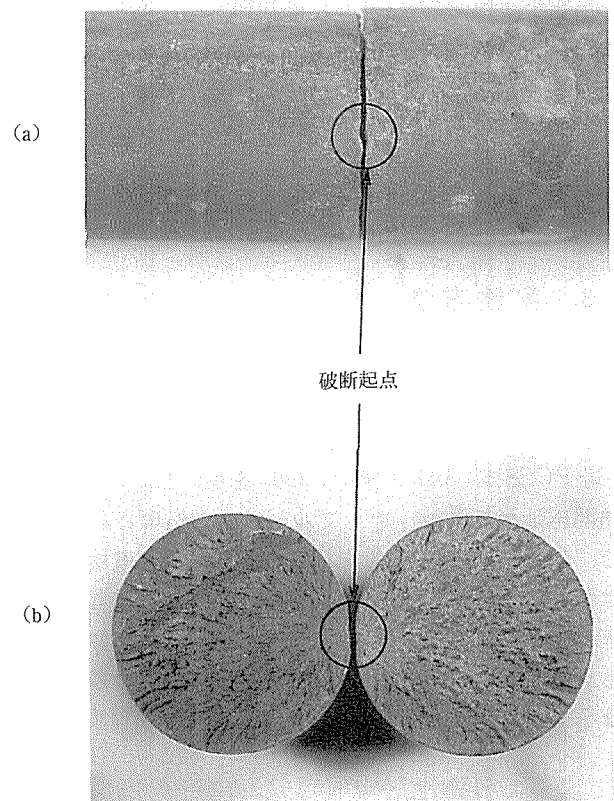


写真-1 遅れ破壊実験後の破断部 (a) および破断面 (b)  
試料：腐食液 B-3 による破断試料

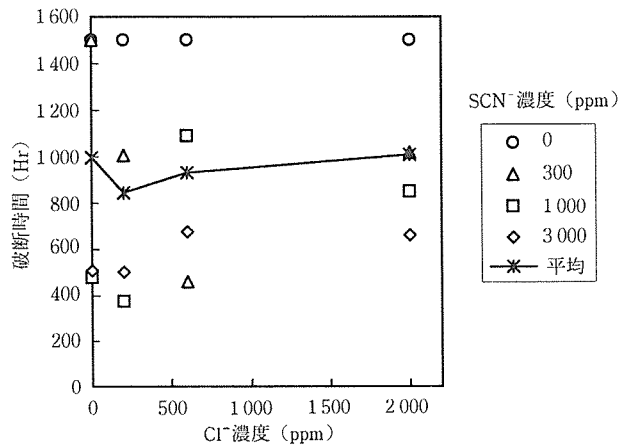


図-2 SCN<sup>-</sup> 濃度および Cl<sup>-</sup> 濃度と破断時間の関係

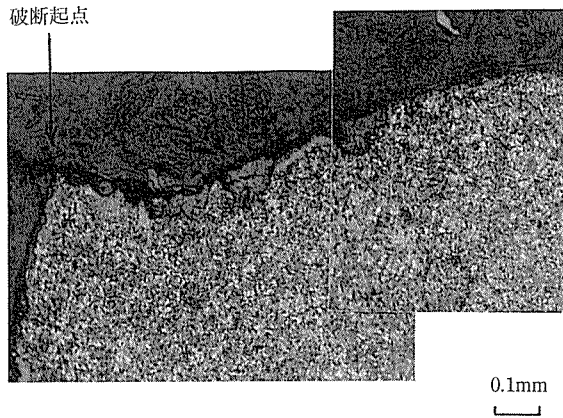


写真-2 破断部の縦断面  
試料：腐食液 B-3 による破断試料

す。破断部は絞れずに脆性破断しており、鋼棒表面に存在する孔食を起点として放射状に破壊が進行している。破断部の縦断面の起点部分を観察した結果を写真-2に示すが、破断起点部は腐食によって侵食され、また孔食も見られる。したがって、腐食反応によって生じた孔食部分に応力集中が作用し、マイクロクラックの発生さらにはクラックの伝播により破断に至ったと考えられる。他の破断試料も同様の破断形態を示している。

鋼製シースを腐食液槽として用い、腐食液として B-3 を用いて行った遅れ破壊実験の結果を表-5 に示す。供試材 4 本は 374~800 時間で全て破断している。緊張力が前述のアクリル樹脂製パイプだけによる実験の場合と若干異なるものの、同一  $\text{SCN}^-$  濃度の腐食液での結果と比較すると、実際の使用状態を考慮した鉄製シース内でも  $\text{SCN}^-$  が存在することによりアクリル樹脂製パイプと同程度の経過時間で遅れ破壊を生じることが分かった。

表-5 遅れ破壊実験結果(2)

供試材：17 mm C 種 1 号  
腐食液槽：鋼製シース  
腐食液：B-3 ( $\text{SCN}^-$  1 000 ppm,  $\text{Cl}^-$  200 ppm)  
緊張力：918 N/mm<sup>2</sup> (規格耐力×0.85)

試料 NO.	1	2	3	4
破断時間 (Hr)	800	374	775	776

#### 4.2 32 mm B 種 2 号 PC 鋼棒での実験結果

腐食液槽としてアクリル樹脂製パイプおよび鋼製シースを用い、腐食液として B-3 を用いて行った遅れ破壊実験の結果を表-6 に示す。アクリル樹脂製パイプの場合、供試材 4 本とも 468~834 時間で破断しており、17 mm C 種 1 号 PC 鋼棒と同程度の時間で破断している。したがって、32 mm B 種 2 号 PC 鋼棒でも  $\text{SCN}^-$  の存在により遅れ破壊が生じることが分かった。また、遅れ破壊による破断試料の破断形態は、17 mm 鋼棒と同様に腐食反応で形成された孔食を起点として破壊が進

表-6 遅れ破壊実験結果(3)

供試材：32 mm B 種 2 号  
腐食液槽：アクリル樹脂製パイプおよび鋼製シース  
腐食液：B-3 ( $\text{SCN}^-$  1 000 ppm,  $\text{Cl}^-$  200 ppm)  
緊張力：918 N/mm<sup>2</sup> (規格耐力×0.85)

腐食液槽 \ 試料 NO.	破断時間 (Hr)			
	1-1, 2	2-1, 2	3-1, 2	4-1, 2
アクリル樹脂製パイプ	480	468	504	834
鋼製シース	未破断	未破断	未破断	未破断

行している。

一方、鋼製シースの場合、いずれの供試材も 1 500 時間経過後で破断に至っていない。これは、17 mm C 種 1 号 PC 鋼棒の結果と異なっているが、サイズ、強度レベル、鋼製シースとの間隔の影響などが考えられる。

## 5. 考 察

本実験において、チオシアン酸塩を含む促進形の AE 減水剤が PC 鋼材の遅れ破壊に及ぼす影響を明らかにするため、コンクリートのブリージング水を実験室的に再現した  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  などを含む腐食液を用い、PC 鋼棒の遅れ破壊実験を行った。その結果、ブリージング水に含まれる程度の  $\text{SCN}^-$  でも PC 鋼棒の遅れ破壊に著しく影響を及ぼすことが分かった。

一般に強いアルカリ性環境では鉄の表面に不動態被膜が形成されて不動態化しているため、鉄は腐食作用から保護されている。したがって、通常の場合コンクリート中の水分は pH が約 12.5 であり、強アルカリ性のため PC 鋼材の腐食は問題にならない。しかしながら、ハロゲンイオン ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), 硫化物イオン ( $\text{S}^{2-}$ ) などの鉄の不動態を破壊する有害成分が混入すると、鉄は活性態となり腐食しやすくなる<sup>11), 12)</sup>。これらの中で  $\text{Cl}^-$  はその作用が強く、不動態被膜を局部的に破壊し孔食を起こす原因となることから、コンクリート中の許容上限量が規制されている。今回の実験結果より、 $\text{SCN}^-$  も鉄の不動態被膜を破壊して孔食が形成され、これが引き金となって PC 鋼棒の遅れ破壊を引き起こしていると推定される。 $\text{SCN}^-$  は鉄と反応して  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  や  $[\text{Fe}(\text{SCN})]_2^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$  などの錯塩を生成すると考えられる。

実際の使用状態を考慮して鋼製シースを腐食液槽にした遅れ破壊実験の結果では、17 mm C 種 1 号 PC 鋼棒は 374~800 時間で破断したが、32 mm B 種 2 号 PC 鋼棒は 1 500 時間経過しても破断しなかった。原因としては材料的にはサイズ、強度レベル等の相違、および実験的には鋼棒表面積に対する腐食液量、鋼製シースと PC 鋼棒との位置関係 (たとえば間隔、接触の有無) 等の相違が考えられる。そこでアクリル樹脂製パイプを用いた実験との腐食反応の違いも明らかにする意味で PC 鋼棒

◇研究報告◇

および鋼製シースの腐食電位、さらには両者が接触したときに流れる電流の測定を試みた。腐食電位および電流測定装置の概略図を図-3に示す。飽和カロメル電極を基準にしたPC鋼棒および鋼製シースの腐食電位測定結果を表-7に示すが、鋼製シースの腐食電位はPC鋼棒より低く（卑な電位）腐食しやすいことが分かった。またPC鋼棒と鋼製シースを接触させたときに流れる電流を表-8に示す。接触した場合、鋼製シースが陽極となって優先的に腐食し、PC鋼棒に対し一種の電気防食の働きをしていると考えられる。遅れ破壊実験におけるPC鋼棒と鋼製シースの間隔は、17 mm PC鋼棒の場合図面上4.3 mm、32 mm PC鋼棒の場合3 mmであることから32 mm PC鋼棒は鋼製シースと部分的に、より接触しやすい状態にあり、このことが本実験で破断しなかった原因の一つに考えられる。

SCN<sup>-</sup>による腐食反応あるいは腐食機構について、また鋼製シースでの17 mm PC鋼棒と32 mm PC鋼棒の相違に関しては腐食電位以外の他の原因についても、今後さらに実験検討を行って明らかにしていく必要がある。

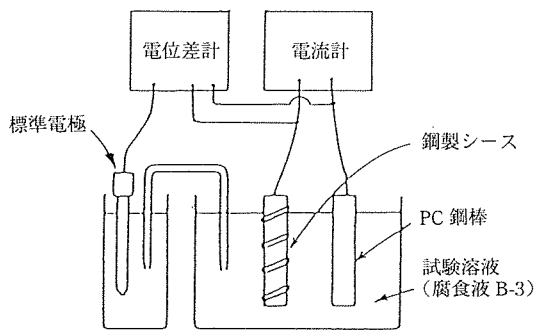


図-3 腐食電位および電流測定装置

表-7 PC鋼棒および鋼製シースの腐食電位 (mV)  
(飽和カロメル電極基準)

PC鋼棒	鋼製シース
-510	-609

表-8 PC鋼棒と鋼製シースとの接触電流

接触電位	接触電流
-570 mV	15 μA/cm <sup>2</sup>

## 6. ま と め

上述の実験結果より、以下のことが明らかになった。

- 1) コンクリートブリージング水と同程度の濃度のSCN<sup>-</sup>を含む腐食液によってもPC鋼棒は遅れ破壊を生じる。また、SCN<sup>-</sup>濃度が高いと早期に破断す

る傾向にある。

- 2) 遅れ破壊による破断形態は、孔食を起点としたクラックの進行で破断に至るものである。強アルカリ環境でもSCN<sup>-</sup>の存在で不動態被膜が破壊され腐食が進行すると考えられる。
- 3) SCN<sup>-</sup>を含まず、Cl<sup>-</sup>濃度をコンクリート中許容上限値程度に調合した腐食液では遅れ破壊による破断は起こらず、Cl<sup>-</sup>の影響は見られなかった。
- 4) 鋼製シースはPC鋼棒より腐食電位が低いので、PC鋼棒と接触した場合には鋼製シースが優先的に腐食し、PC鋼棒に対しては腐食抑制効果をもたらしていると考えられる。

以上より、コンクリート混和剤としてチオシアン酸塩を含む促進形のAE減水剤をPC構造物に用いる場合は極めて慎重な検討が必要であり、今回の実験で得られた知見から判断するとその使用は避けるべきである。また、混和剤の開発や実用化に際しては、鉄筋や埋設鋼材のみならずPC鋼材に対する影響についても十分検討されることが望まれる。

## 参 考 文 献

- 1) FIP : Stress Corrosion of Prestressing Steel, Proceedings of Third Symposium 22-23 September 1981.
- 2) 田村章一 : PC橋梁における横じめ工法の問題 (I), 構造物設計資料, No. 31, pp. 1319-1322, 1972.
- 3) 田村章一 : PC橋梁における横じめ工法の問題 (II), 構造物設計資料, No. 33, pp. 1402-1406, 1974.
- 4) A. Doi, K. Takeo, T. Yamazaki : Symposium "Stress Corrosion", 日本PC技術協会, 1971.
- 5) 武富亀夫, 坂村 泉ら : プレストレストコンクリート(PC)鋼材の遅れ破壊 (第1報), 住友電気, 第109号, pp. 77-90, 1974.
- 6) 末広邦夫, 山下英治ら : 二, 三のPC鋼材の遅れ破壊試験方法の検討, 材料, Vol. 32, No. 353, pp. 222-228, 1983.
- 7) CEB-Task group DURABILITY : Durability of Concrete Structures, Bulletin d'Information, CEB No. 148, 2-74~2-81, 1982.
- 8) ACI : ACI Manual of Concrete Practice Part 1, 212.3R 12-212.3R 14, 1994.
- 9) Institut für Bautechnik : Richtlinien für die Zuteilung von Prüfzeichen für Betonzusatzmittel, 6. 2, 1990.
- 10) 山本俊二, 藤田 達 : 高張力ボルトの遅れ破壊, R & D 神戸製鋼技報, Vol. 18, No. 3, pp. 93-108, 1968.
- 11) M. Pourbaix : Corrosion Science, Vol. 14, p. 25, 1974.
- 12) 日本コンクリート工学協会 : 海洋コンクリート構造物の防食指針 (案), 1983.

【1994年10月7日受付】