

PC 鋼材の水素脆化に関する実験的研究

石井浩司¹・関 博²・福手 勤³・井川一弘⁴・杉橋直行⁵

¹正会員 工修 (株)ピー・エス 技術研究所 (〒330 埼玉県大宮市北袋町 1-297)

²正会員 工博 早稲田大学教授 理工学部土木工学科 (〒160 東京都新宿区大久保 3-4-1)

³正会員 工博 運輸省 港湾技術研究所 (〒239 神奈川県横須賀市長瀬 3-1-1)

⁴正会員 (株)ナカポータック 技術開発研究所 (〒362 埼玉県上尾市中新井 417-16)

⁵正会員 清水建設(株)土木本部 技術第一部 (〒105-07 東京都港区芝浦 1-2-3 シーバンス S 館)

本文は、電気防食工法を PC 構造物に適用する場合の問題点となる PC 鋼線の水素脆化現象に焦点を絞り実験的考察を加えたものであり、水素脆化に及ぼすカソード分極の影響、外部環境の影響、応力・水素発生環境下への暴露期間の影響、水素脆化の回復の可能性を室内試験、長期暴露試験体、鋼材中吸蔵水素量等を通し明らかにしたものである。以上の結果に基づいて、PC 構造物への電気防食の適用性について考察を加えたものである。

Key Words: *cathodic protection, hydrogen embrittlement, prestressing steel, recovery of hydrogen embrittlement, hydrogen thermal analysis*

1. 序 論

近年、コンクリート構造物の塩害劣化に対する一工法として電気防食が注目を集めており、一部試験的に施工されている。このような背景の下、電気防食の PC 構造物への適用性が検討されている¹⁾。電気防食を PC 構造物に適用する場合、過防食または不均一な防食電流分布等による PC 鋼材の水素脆化が重要な問題となる。

実構造物において、応力腐食または水素脆化により構造物が崩壊した例は非常に少ないが^{2),3)}、PC 鋼材のような高張力鋼では水素による脆化が実際に生じると言われている。しかし、PC 鋼材の水素脆化に関する試験報告は稀少であり、またその殆どは室内試験である⁴⁾。さらに実構造物中の PC 鋼材に関する試験報告は殆ど見あたらない。

本論文は、PC 鋼材の水素脆化に関する基礎的性状および影響を及ぼす環境要因を把握することを目的とし、室内試験を行いカソード分極により PC 鋼材中に水素を侵入させ、機械的性質の測定および破断面の SEM 観察を行うことにより水素脆化が生じるか否かを検討した。さらに PC 梁を製作し、電気防食を施して長期間海洋環境下で暴露した後、PC 鋼材を取出して室内試験と同様に水素脆化が生じるか否かを明らかにするため実験を実施した。また水素脆化の回復の可能性についても実験を実施した。

2. 実験方法

(1) 実験概要

市販の PC 鋼材を使用し、室内試験と長期暴露(海水噴霧および水素発生環境)コンクリート試験体による確認試験を行った。

a) 室内試験

室内試験として、PC 鋼材を水溶液中でカソード分極させ、低ひずみ速度で引張試験を行う低ひずみ速度試験法を用いた。水素脆化の感受性は、空気中で行った低ひずみ速度試験結果(機械的性質)と上記試験結果を比較することにより評価した。また、破断面の SEM による観察を行った。

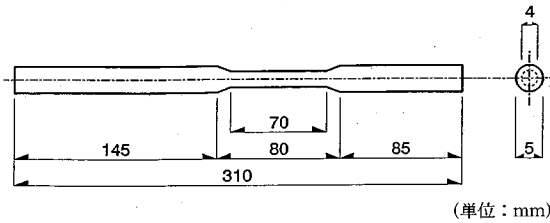
試験要因として室内試験では、

- ①カソード分極電位の影響(シリーズ I)
- ②暴露環境(pH, 溶存酸素, 塩化物イオン)の影響(シリーズ II)
- ③応力, 水素発生環境への暴露期間の影響(シリーズ III)
- ④水素脆化の回復の可能性(シリーズ IV)

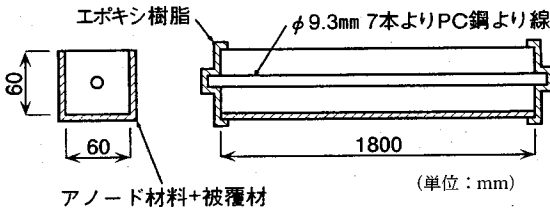
とした。

b) 長期暴露コンクリート試験体による確認試験

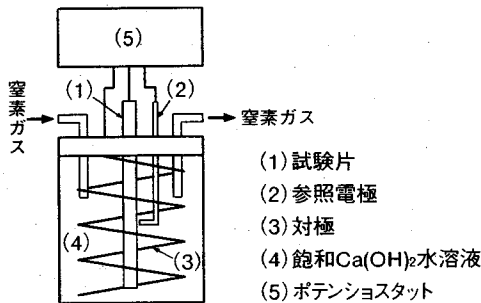
暴露試験体による確認試験(シリーズ V)では、プレテンション方式の梁を製作し、長期間海水噴霧するとともに、外部電源を用い PC 鋼材を水素発生電位までカソード分極させた。暴露試験終了後、コンクリート中より PC 鋼材を取出し、室内試験と同様にカソード分極下での低ひずみ速度試験により水素脆化の感受性を評価



図一 試験片形状・寸法



図二 コンクリート試験体形状・寸法



図三 カソード分極試験概要図

し、水素脆化が生じているか確認した。さらに、PC 鋼材中の吸蔵水素量の測定を行い、水素の侵入および放出挙動を検討した。

(2) 実験方法

a) 試験片

使用した試験片は市販の PC 鋼材であり、シリーズ I ~IV では直径 5 mm の単線 (SWPR1 φ5) を使用した。試験に先立ち試験片中央部は直径 4 mm に切削加工し、表面は 2400 番までのエメリー研磨およびアセトン脱脂を行った。中央加工部以外は、テフロンテープを用いて電氣的に遮蔽し試験に供した。図一 1 に使用した試験片の形状・寸法を、表一 1、2 に化学組成および機械的性質を示す。

一方、シリーズ V では 7 本より線 φ9.3 mm (SWPR7 A T 9.3) を使用した。PC 鋼材をコンクリートから取出

表一 1 試験片の化学組成

試験片	C	Si	Mn	P	S	Cu
SWPR1 φ5	0.82	0.19	0.53	0.012	0.006	0.030
SWPR7A T9.3	0.76	0.24	0.83	0.011	0.002	0.006

(単位: wt%)

表一 2 試験片の機械的性質

試験片	引張強度 (MPa)	降伏強度 (MPa)	伸び率 (%)
SWPR1 φ5	1726	1530	5.3
SWPR7A T9.3	1922	1844	5.4

表一 3 示方配合

Gmax (mm)	W/C (%)	S/a (%)	単位量 (kg/m ³)					
			W	C	S	G	AE	NaCl
20	37.2	41.0	160	430	737	1076	5.1	15

した後、表面に付着したコンクリートを除去し、切削加工、エメリー研磨およびアセトン脱脂等は一切行わず、試験対象部分以外はテフロンテープを用い、電氣的に遮蔽し試験に供した。表一 1、2 に化学組成および機械的性質を示す。

b) コンクリート試験体の製作

シリーズ V の試験体は、60(W) × 60(H) × 1,800(L) mm のプレテンション方式の PC 梁とした。早強ポルトランドセメントを使用し、水セメント比は 37.2% とした。また練混ぜ水に NaCl を 15 kg/m³ 混入し使用した。示方配合を表一 3 に示す。なお PC 鋼材の有効プレストレスは引張強度の 50% 程度と推定される。

PC 鋼材に電流を印加するため、図二 に示すような網状電極をコンクリート表面に張り付け、セメント系補修材料により被覆した。また、端部からの塩化物イオンの浸透を避けるためエポキシ樹脂によりコーティングを行った。

c) カソード分極試験

水素発生電位を測定するためにカソード分極試験を行った。図三 に示すようなセルにコンクリート模擬溶液として飽和 Ca(OH)₂ 水溶液を入れ使用した。対極として亜鉛アマルガムまたは白金メッキチタン線を、参照電極として酸化水銀または飽和カロメル電極を使用した。カソード分極試験は、水溶液中に窒素ガスを通すことにより水溶液中の溶存酸素を取り除き、さらにカソード電解した後、20 mV/min の掃引速度で行った。

d) コンクリート試験体の暴露方法

PC 梁は、材令約 3 ケ月で暴露試験に供した。暴露は定期的な海水を噴霧 (1 日 2 回 (朝と夜)、3 時間/回) す

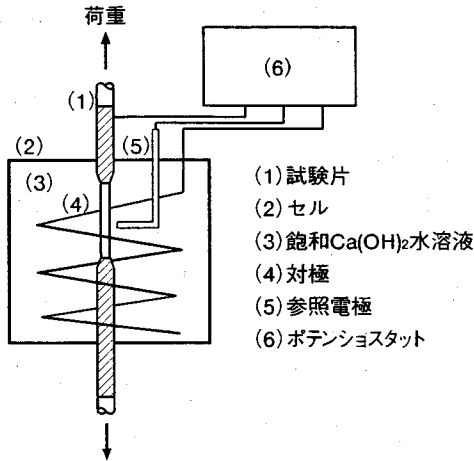


図-4 低ひずみ速度試験概要

る環境とし、さらに外部電源を使用してPC鋼材が水素発生電位になるようにカソード分極を行った。また電流を印加しない試験体も同時に設置した。暴露期間は、約5.5年である。暴露期間中、定期的にインスタントオフ電位を測定し水素発生電位を維持しているか否か確認した。

e) 低ひずみ速度試験

ひずみ速度を約 1×10^{-6} /sec 一定に設定し、水溶液中で引張試験を行った。図-4に試験概要を示す。シリーズVでは、セル中の水溶液が試験中に流出するのを防ぐため、スポンジに飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液を浸透させ使用した。試験終了後、伸び率、降伏点強度、引張強度、断面収縮率および破断強度等の機械的性質を測定した。その機械的性質を空気中の低ひずみ速度試験結果と比較して式(1)のように水素脆化率を定義し、水素脆化の感受性を評価した。ここで水素脆化率は、

$$I_x = \frac{X_{air} - X_{cathod}}{X_{air}} \times 100 \quad (1)$$

I_x : 水素脆化率(%)

X : 各種機械的性質

air : 空気中での試験結果

$cathod$: カソード分極下での試験結果

式(1)で水素脆化率の絶対値が大きくなることは、水素感受性が大きくなることを示す。なお試験結果は、シリーズI~IVにおいては3本、シリーズVでは2~3本の試験結果の平均値で代表させた。

f) 真空加熱法によるPC鋼材中の水素分析方法

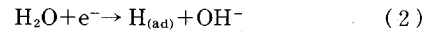
シリーズVにおいて試験体への電流遮断直後および遮断1, 3, 7日後の吸蔵水素量を明らかにするために真空加熱法による水素分析⁹⁾を行った。コンクリート中か

らPC鋼材を切り出し試料片とし、水素の拡散放出を防ぐためにドライアイス槽内で保管した。また電流遮断1, 3, 7日後の試料片は、所定の期間までコンクリート中に放置した後に切り出し分析に供した。分析に際し、昇温速度は $200^\circ\text{C}/\text{hr}$. とし、真空中加熱により抽出した水素ガスを質量分析計により測定した。室温から約 800°C までの水素放出曲線を描き、各温度間の水素量および総水素量を算出した。

3. 水素脆化と水素発生電位

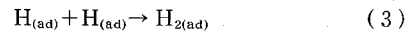
(1) 水素の侵入機構と水素発生電位

コンクリート中鋼材の電気防食において、過防食になった場合には式(2)の反応が鋼材表面上で生じると言われている。



(ad): 原子

しかし式(2)は水素原子の生成反応であり、引き続き式(3)、(4)の反応が生じていると考えられる。



(g): ガス

この平衡電位 (E_H) は、ネルンストの式⁶⁾から算出すると式(5)のように表せる。

$$E_H = -242 - 59 \text{pH} (\text{mV}, \text{SCE}, 25^\circ\text{C}) \quad (5)$$

また実際の水素発生電位は、式(3)、(4)による反応等に起因する過電圧分だけ単なる電位となる⁹⁾。

一方、鋼材への水素の侵入機構は、概略以下のように考えられる。①式(2)により鋼材表面上の H_2O が分解し、生成した水素原子が鋼材表面上に吸着する。②吸着した原子は、2原子が結合して水素ガス ($\text{H}_{2(\text{g})}$) を発生する過程と、1原子状態で鋼材中へ侵入する過程をとる。③鋼材中に侵入した水素原子は結晶格子中を拡散し、欠陥などのトラップサイトが存在した場合には、その場で他の水素原子と結合して水素分子を形成する。水素脆化の原因は、水素ガスそのものではなく吸着された水素原子にあると考えられる。従って水素脆化を引き起こすか否かのカソード分極電位は、式(3)の平衡電位に近いものと考えられる。本論文では、この電位を水素発生電位とし、電位は全て飽和カロメル電極換算値とした。

(2) 環境と水素発生電位

水素発生条件を推定するに際し、ターフェル領域(分極曲線が直線とみなせる部分)の直線部分を、水溶液のpHを12.5としネルンストの式から算出される平衡電位に外挿する方法を用いた。

実構造物中のPC鋼材には応力が負荷されており、その負荷応力の影響を検討した結果が図-5である。ここ

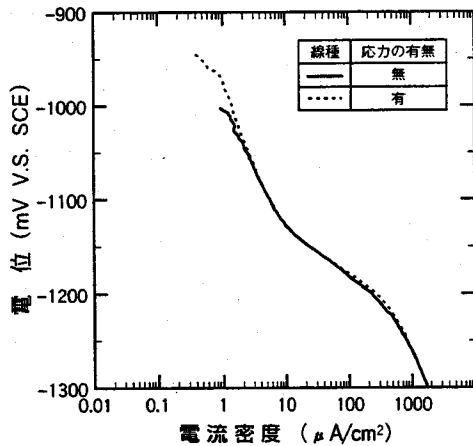


図-5 カソード分極曲線と負荷応力

で負荷した応力は、実構造物を考慮し PC 鋼材の許容引張応力度⁷⁾ (引張強度の 60%) とした。

負荷応力に関係なく交換電流密度は、約 $0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。従って、弾性域内の応力の水素発生条件は $0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の電流密度で、平衡電位より卑な場合であることがわかる。

一方、中性化したコンクリート等では pH は 8~10 と報告されており、水素発生電位は -710~-830 mV と算出され水素発生電位の貴化につながり注意を要すると考えられる。

4. 環境と水素脆化感受性

(1) 分極電位の影響

シリーズ I では、水素脆化が生じるカソード分極電位を検討するために行った。水溶液には飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液を使用し、特に脱気は行わなかった。カソード分極電位は、3.(2)の結果を考慮し、-800, -1,000, -1,200 mV とした。図-6 に試験結果を示す。

-1,000 mV より卑な電位にカソード分極した場合、断面収縮率、破断強度および伸び率の水素脆化の感受性が大きくなる傾向が認められ、引張強度等への感受性には変化は認められなかった。特に断面収縮率への感受性は明確であった。一般に、水素脆化の機械的性質への影響が断面収縮率に明確に現れるとする報告と水素発生電位が -980 mV であった結果を考慮すると、本シリーズでは -1,000 mV より卑な電位にカソード分極した場合に、水素脆化が生じていたものと考えられる。

写真-1 a)~1 c) に空気中での破断面の SEM 観察結果を、写真-2 a)~2 c) に -1,200 mV カソード分極下での破断面の観察結果を示す。水素脆化が生じていない空気中での破断面は、写真-1 a) に認められるようにマクロ的にカップアンドコーンの破断形状を呈してい

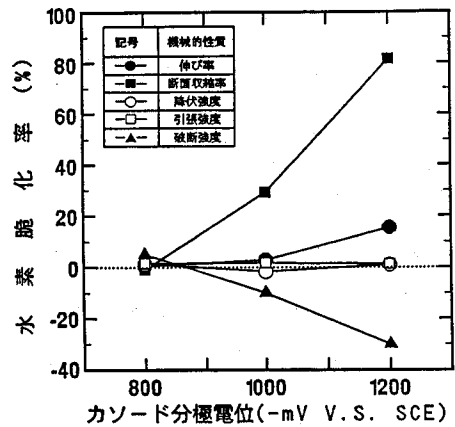


図-6 カソード分極電位と水素脆化率 (シリーズ I)

た。水素脆化が生じていたと考えられた -1,200 mV カソード分極下での破断面は、写真-2 a) に示すように断面収縮が認められなかった。また、写真-1 b), 2 b) で認められるように破断面中央部では、延性破壊を示すディンプル破面を呈していた。しかし、周辺部では写真-1 c) では同様なディンプル破面が、写真-2 c) ではフレイク状の擬へき開面が認められた。擬へき開面は典型的な水素脆化破面である⁸⁾と報告されており水素脆化が生じていたことを示す結果である。

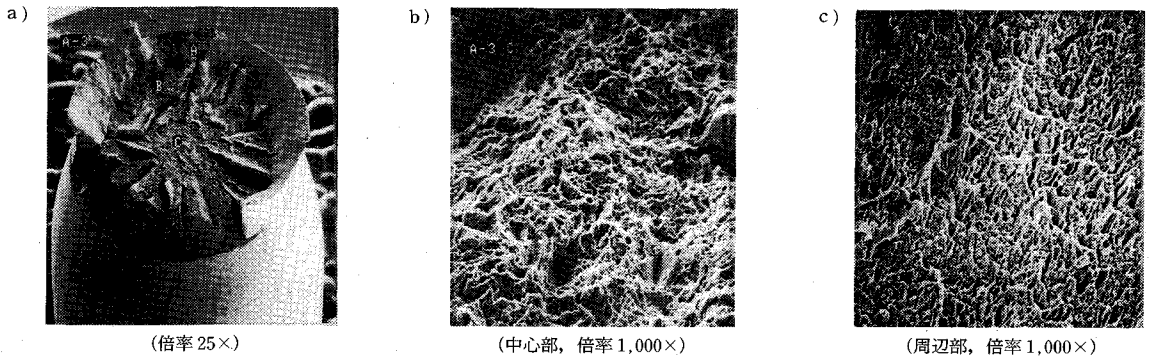
実構造物中に使用された PC 鋼材においても同様な水素脆化が生じるかを検討するために、シリーズ V の無通電試験体から採取した試験片を用いて試験を行った。試験結果を図-7 に示す。ここで断面収縮率は、破断素線の中で収縮率の最も小さい素線の値で代表させた。

-1,000 mV より卑な電位にカソード分極した場合、図-6 の結果と同様に断面収縮率の水素脆化率が大きくなる傾向を示していた。ただし、脆化率の値自体は、図-6 に示す結果より大きくなっている。これは材料自体(強度、組成)の相違が考えられる。

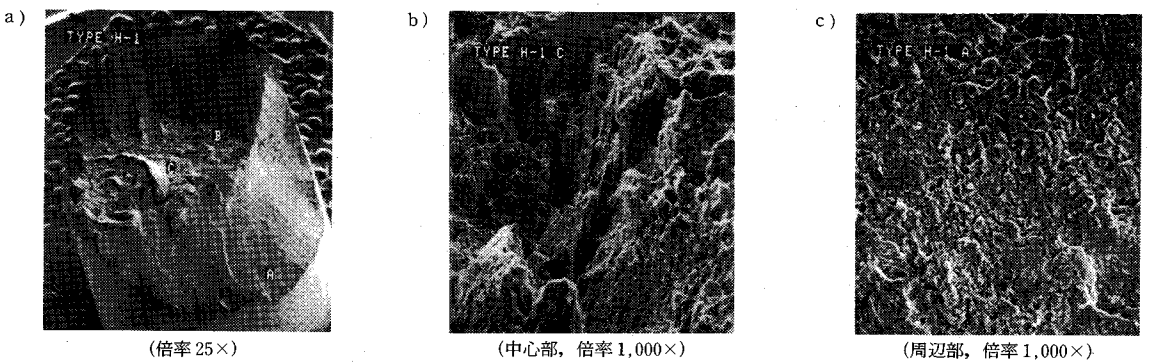
これらの結果より実際にコンクリート中で使用された PC 鋼材に対しても、室内試験と同様に水素発生電位より卑な電位にカソード分極した場合には水素脆化現象が生じると考えられる。

(2) 外部環境の影響

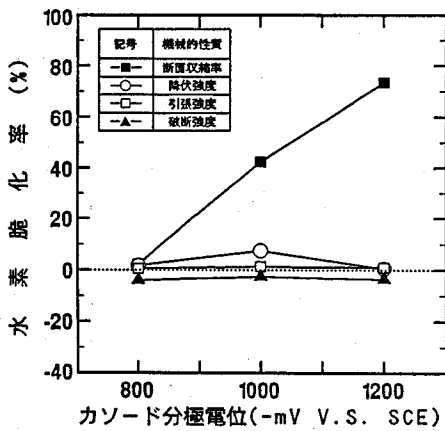
PC 鋼材をとりまくコンクリート環境は様々ではなく、塩化物イオン濃度および湿度等、部位ごとに変化している。そこで PC 鋼材をとりまく外部環境の影響を検討するため水溶液環境を変化させシリーズ II の試験を行った。水溶液環境条件としては、①溶存酸素(飽和、脱気)、②塩化物イオン濃度(0, 3, 5%), ③ pH(飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液、純水)とした。図-8 に外部環境と



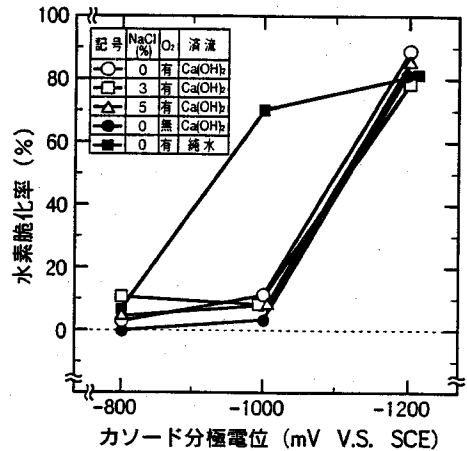
写真一 延性破面（空气中の試験結果）



写真二 脆化破面（-1,200 mV カソード分極下の試験結果）



図一七 カソード分極電位と水素脆化率（シリーズV）



図一八 外部環境と水素脆化率

断面収縮率の水素脆化率の関係を示す。図に示すように溶存酸素、塩化物イオン濃度の影響は殆ど認められず、pHの影響が認められた。この原因は3.(2)に示したように水素発生電位の貴化によるものと考えられ、実構造物に電気防食を適用する場合には、外部環境の影響としてPC鋼材付近のコンクリートの中性化に注意を払う必

要がある。

(3) 応力、水素発生環境への暴露期間の影響

実構造物では、PC鋼材に応力が負荷されている状態であり、また電気防食適用時の点検時期¹⁾を考慮すれば、仮に-1,000 mVより卑な過防食が生じていたとして

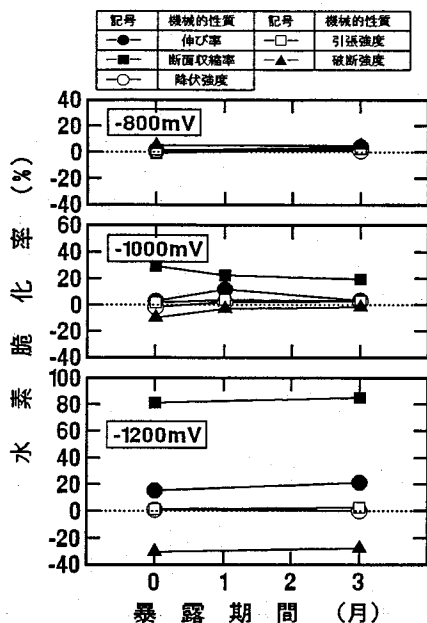


図-9 応力・水素発生環境下への暴露と水素脆化率

も、その期間は3ヶ月程度と考えられる。そこで3.(2)に示したように試験片に引張強度の60%の応力を負荷し、水素発生環境下への暴露期間を0, 1, 3ヶ月としてシリーズIIIの試験を行った。カソード分極は、飽和Ca(OH)₂水溶液中で行った。暴露試験期間中、リラクゼーション等による応力の損失の影響をさけるため、および所定のカソード分極電位に保持されているか否か調べるために1回/週の頻度で応力、インスタントオフ電位の測定を行った。

試験結果を図-9に示す。-800 mVにカソード分極した場合、水素発生電位より貴な電位であり水素脆化率は小さく変化は認められなかった。-1,000および-1,200 mVの場合には、応力および暴露期間により若干の変化が認められた。前者は、暴露期間の長期化とともに若干小さくなり、後者は大きくなる傾向にあった。しかし明確な変化とは考えられなかった。

コンクリート中で応力を負荷し、長時間水素発生環境下に暴露したシリーズVの試験体で、通電試験体のカソード分極状態を図-10に示す。図に示すように暴露期間中、PC鋼材は水素発生電位にカソード分極されていた。通電試験体の通電遮断直後から採取した試験片を用いて、-1,000 mVカソード分極下の低ひずみ速度試験を実施した結果、断面収縮率の水素脆化率は49%であり、無通電試験体の試験結果(42%)と比較すると若干ではあるが増加の傾向が認められた。シリーズIIIの結果を考慮すると、暴露試験期間の長期化にともない水素脆

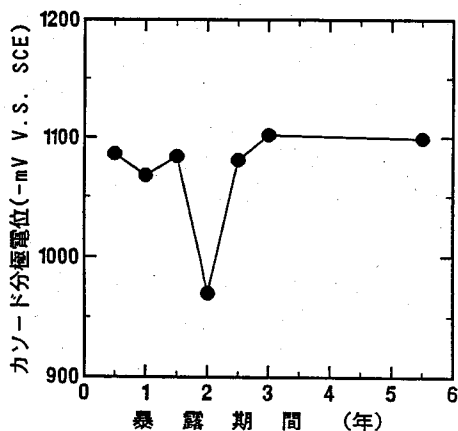


図-10 インスタントオフ電位の経時変化

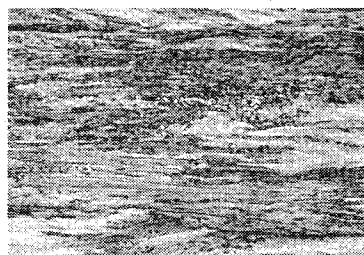


写真-3 試験片の金属組織 (SWPR 7 A T 9.3, 軸方向)

化率は大きくなる傾向にあったものと推定される。

水素脆化に対する応力の役割には、①原子結合の切断、②塑性変形に伴う水素吸蔵能の増加等が考えられる。山川⁹⁾、高井ら¹⁰⁾の報告には、応力増加に伴う水素含有量の増加傾向が認められる。しかし、いずれも降伏ひずみを超えるような領域の報告であり、シリーズVと比較して、①鋼材の種類、②弾性域内の応力、等の相違点があり直接的に比較できない。一方、金属組織的には、2種類の試験片とも写真-3に示すように、セメントタイトとフェライトが存在するパーライト組織¹¹⁾である。D.I. Phalenら¹²⁾の報告によると、応力の負荷やその程度によりフェライト組織への水素吸蔵量は変化していない。これらの報告を考慮するとシリーズIII, Vでは負荷応力は弾性域内であり、応力の影響はないものと考えられる。

従って、暴露期間の長期化に伴う水素脆化率の増加の原因は、水素発生環境下への暴露期間の長期化に伴うPC鋼材中の水素吸蔵量の増加に起因するものと考えられる。この結果は、4.(1)においてカソード分極を-1,000 mVから-1,200 mVに卑化させると水素発生量の増加により水素脆化率が大きくなる結果と一致するものと考えられる。

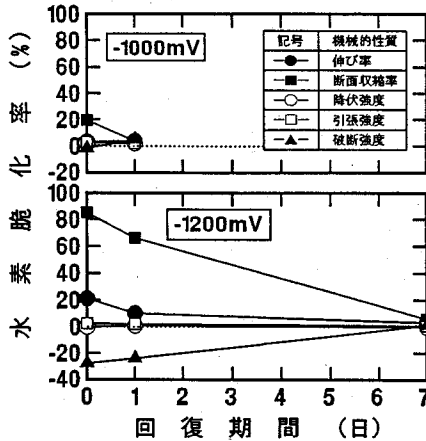


図-11 水素脆化の回復 (シリーズIV)

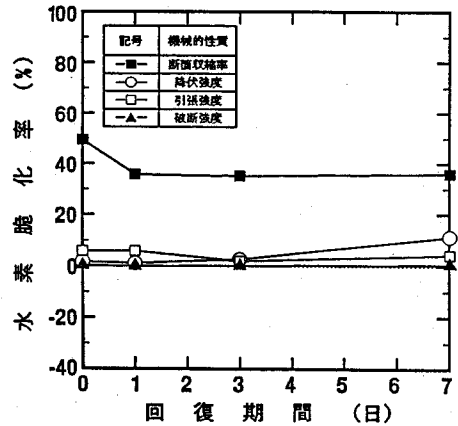


図-12 水素脆化の回復 (シリーズV)

5. 水素脆化の回復の可能性

水素脆化の原因は、鋼材中に侵入した水素であり、そのメカニズムは数々の理論が提唱されているが、鋼材中を水素が拡散し、マイクロボイドや転位などにトラップされ割れ等を誘発するであろうということによって一致している。この拡散している水素を取り除けば水素脆化は生じなくなり、回復すると考えられる。鈴木ら¹⁹⁾は、水素を吸蔵させた鋼材を高温中に放置することで拡散している水素が放出され、トラップサイトが消滅したと報告している。実構造物では、PC鋼材を高温にすることは困難であるが、一時的に通電を遮断する等の水素発生環境を回避することは可能である。

シリーズIVにおいて、3ヶ月間応力負荷および水素発生環境下に暴露したPC鋼材を、電流遮断直後カソード分極なしの低ひずみ速度試験および電流遮断した後、7日間水溶液中に応力を負荷したまま放置し、カソード分極なしの低ひずみ速度試験を行い4.(3)の結果と比較した。試験結果を図-11に示す。回復期間0日とは通電遮断直後のカソード分極下での試験結果であり、1、7日とは電流遮断直後および遮断7日後のカソード分極なしの試験結果である。図に示すように-1,000 mVにカソード分極した場合は、回復期間1日を与えると空気中での機械的性質とほぼ同一になり十分に回復したと推定された。しかし、-1,200 mVの場合には回復の傾向は認められるものの不十分であり、7日の回復期間を与えた場合に十分に回復したと推定された。

一方、シリーズVでは、電流遮断した後1、3、7日間コンクリート中で放置し、カソード分極なしの低ひずみ速度試験を行った。試験結果を図-12に示す。シリーズIVでは、回復期間1日で回復したが、シリーズVでは

7日でも不十分であった。しかし、回復の傾向は認められた。この回復期間の相違は、①4.(3)に述べたように長期間の暴露に伴う吸蔵水素量の増加、②水溶液とコンクリートのように回復環境が相違する、等が原因として考えられる。

実構造物において仮に過防食が生じたとしても、電流の一時的な遮断等による水素発生環境の回避により回復の可能性があると考えられる。ただし、回復期間に関しては過防食の状態(電位、期間)を考慮する必要がある。

6. 水素吸蔵量

PC鋼材のような高張力鋼の水素脆化は、鋼材中の水素に起因する。PC鋼材中に侵入した水素量だけでなく、水素の侵入および放出挙動を把握することは、水素脆化に及ぼす様々な影響等を解明する上で重要と考えられる。そこでシリーズVにおいて、通電遮断直後および遮断1、3、7日後のPC鋼材に吸蔵されている水素を真空加熱法により測定した。図-13、14、表-4に測定結果を示す。なお、表-4に示す水素量は、図-13に示されたピークを考慮した温度区間に放出された総水素量を示している。

図-13に示すように加熱温度が180°Cまでは水素放出曲線は徐々に増加し180°C程度でピークになる。180°Cを越えると放出量は減少し、280°C程度で再びピークを示す。その後、400、550°C程度で小さなピークを示していた。鋼材中水素には、常温で拡散でき水素脆化に直接関与する不安定な拡散性水素と、高温で拡散し水素脆化に直接関与しない安定した非拡散性水素に分類されており²⁰⁾、250°C以下の温度で放出される水素を拡散性水素、250°C以上で放出される水素を非拡散性水素と呼んでい

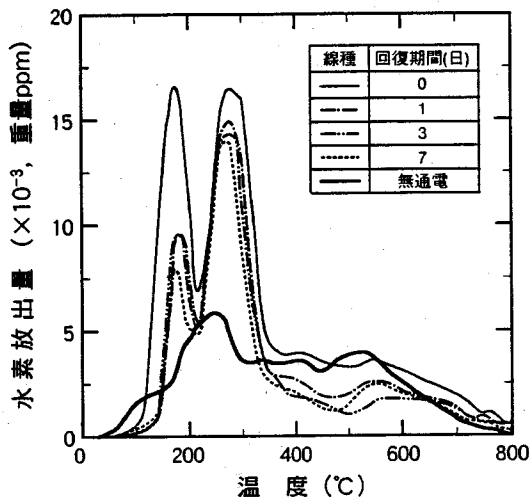


図-13 水素放出曲線 (回復期間)

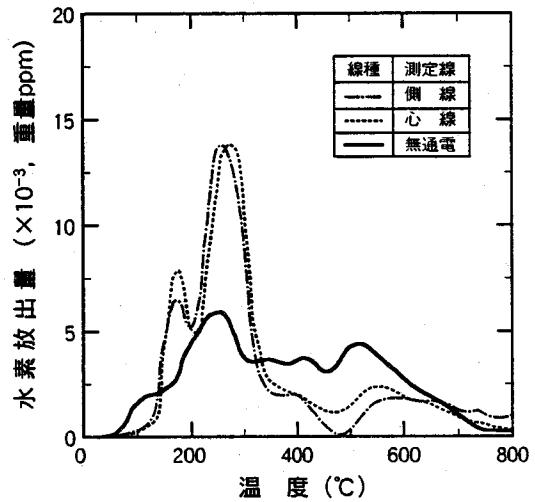


図-14 水素放出曲線 (側線と心線)

表-4 昇高温度と水素放出量

回復期間	R. T. -220°C	220-480°C	480-800°C	合計
0日	0.26	0.42	0.17	0.85
1日	0.10	0.32	0.11	0.53
3日	0.12	0.31	0.09	0.52
7日	0.08	0.29	0.10	0.47
無通電	0.07	0.22	0.15	0.44

(R. T.: 室温, 単位: 重量ppm)

る¹³⁾。鋼材種類により第2ピークで放出される水素も脆化に関与するとの報告¹⁰⁾もある。この報告では、第1ピークの水素は、転位等に弱くトラップされた水素であり、第2ピークの水素は、介在物に強くトラップされた水素であると報告している。無通電試験体の放出曲線と比較すると第2ピークの水素は明らかに長期暴露期間中のカソード分極に起因するものである。また、1, 3, 7日間コンクリート中にて放置した場合、最初の1日間で第1ピークの水素は減少しているが、3, 7日間の減少は殆ど認められなかった。第1ピークで放出された総水素量で検討すると、表-4 (R. T. -220°C) に示すように1日後で減少が認められたが、3, 7日では減少は認められず無通電試験体の水素量とほぼ同じであった。無通電試験体と比較し、通電試験体の遮断7日後の第1ピークの水素量はほぼ同一であったが、放出曲線を検討した場合には7日後でも明らかなピークを示しており、水素がトラップされていたことは明確である。水素放出曲線と水素量から判断して遮断7日後も拡散性水素が存在したのと考えられる。

また Y. Yamaoka ら¹⁴⁾の報告によると本実験と同様な鋼材を用い、FIP 試験¹⁵⁾により水素を侵入させた場合、0.2 cc/100 g・Fe の拡散性水素量で水素脆化率が増加したと報告している。この水素量を換算すると 0.18 ppm となり、第1ピークまでの水素が脆化に影響を及ぼすと考えれば、本試験における通電遮断直後の水素量に相当する。

一方、電流遮断後の第2ピークの吸蔵水素の減少傾向は、第1ピークの結果と比較し遅い傾向にあった。この原因として、第2ピークの水素は①前述したように強く

トラップされた水素であり放出しにくい、②第1ピークの水素が放出された後、またはある程度少量になった後に放出される可能性がある、等が考えられる。この結果は、第2ピークの水素が第1ピークの水素の放出に伴い、第1ピークに移動し、第1ピークの減少速度をみかけ上遅くさせている可能性を示すものであり、シリーズIV, Vの回復期間の相違の原因の一つと考えられる。

このように、①第2ピークを示す温度は280°C程度であり非拡散性水素の放出温度と比較して比較的低温側である、②第2ピークの水素は、回復期間を与えることにより、その速度は遅いが放出されている、③回復期間を7日与えた場合、拡散性水素量 (~250°C) は無通電試験体の水素量とほぼ同量であったにもかかわらず、断面収縮率の水素脆化率は35%と大きい、等を考慮すると、第2ピークの水素も脆化に影響を及ぼしていたのと考えられる。

使用したPC鋼材はより線であり、心線1本、測線6本より構成されている。電流は主として側線に流入すると報告¹⁾されており、吸蔵水素量は側線と比較し少量と考えられる。図-14に7日間放置後の側線、心線の水素放

出曲線を示す。水素放出曲線は両者とも殆ど同様な傾向を示していた。従ってカソード分極により発生した水素は、側線のみならず心線にも吸蔵されることを示している。

7. 水素脆化から見た PC 構造物への電気防食の適用性について

コンクリート構造物の塩害対策の一工法として電気防食が注目を集めており、さらに PC 構造物への適用が検討されている。また電気防食は完成された技術ではなく、不明確な部分も多い。この電気防食を PC 構造物に適用する場合の問題点としていくつか考えられるが、PC 鋼材の水素脆化は重要な問題となりうる。そこで水素脆化に注目して電気防食の適用性について考察することにする。

電気防食には、流電陽極方式と外部電源方式とに大きく分類され、さらに外部電源方式は、定電流方式、定電圧方式および定電位方式に分類される。

流電陽極方式の場合には、鋼材電位は亜鉛の自然電位(約 $-1,000$ mV)、または通電による亜鉛のアノード分極電位より卑な電位になることはなく¹⁹⁾、過防食に対しては安全であり、有効な工法と考えられる。しかし、①コンクリートが十分に湿っている¹⁷⁾、② PC 鋼材付近のコンクリートが中性化により pH が低下している(通電により鋼材近傍のコンクリートのアルカリ性が向上することが推定されるが明確になっていない)、等の特殊な環境下では水素発生電位に分極される可能性があるために注意を払う必要があると考えられる。

一方、外部電源方式の場合、コンクリートの環境変化等により鋼材の分極性状が変化するために、定電流方式では適切な防食状態を維持させるため電流を調整させる必要がある。しかし、①参照電極が埋設付近の計測のみ可能であること、②コンクリート環境は部分ごとに様々であること、③コンクリート環境により鋼材の分極性状が相違する、等を考慮すれば電気防食設計時に、構造物の置かれている環境および構造物中の各部分の環境の変化等を設計条件と考え、適切な回路分けおよび参照電極の設置が必要と考えられる。C.C. Kumria らは¹⁸⁾、PC 構造物の電気防食には定電流方式の外部電源方式は適さないと報告しているが、上述したように適切な設計を行えば可能であると考えられる。さらに本試験で明らかにしたように水素発生環境下への暴露期間が水素脆化感受性および回復期間に影響を及ぼすために、点検頻度も考慮する必要があると考えられる。

PC 鋼材には、製造工程により PC 鋼線(鋼線、より線)、PC 鋼棒(圧延鋼棒、熱処理鋼棒、引抜鋼棒)等、様々存在し本試験で使用した鋼材は一部である。水素発生電位

より卑な電位にカソード分極すれば水素脆化が生じる傾向は同じであると考えられるが、使用されている PC 鋼材が熱処理 PC 鋼棒の場合には、金属組織的にはマルテンサイト組織であり、本試験で使用した鋼材と比較して水素脆化の感受性は大きくなるものと考えられる¹⁹⁾。また応力の影響も考えられる¹²⁾。従って対象とする構造物に使用されている PC 鋼材の種類を把握しておくことも重要と考えられる。

また PC 構造物には、プレテンション方式とポストテンション方式に分類される。防食の基本は、後者の場合にはシースを防食することである。仮にシースに破れ等がある場合、防食電流が PC 鋼材に流入すると推定される。またシリーズ V の水素吸蔵量測定結果より PC 鋼材の側線のみならず心線にまで水素が吸蔵されていた。この結果を考慮すればシース内の PC 鋼材が水素脆化現象を引き起こす可能性が考えられる。従って、ポストテンション方式の PC 構造物に対する基本的な研究が望まれると考えられる。

以上、PC 構造物への電気防食の適用は、PC 鋼材の水素脆化という視点から検討すれば、上述した点等を明確にすることにより可能と考えられる。

8. 結 論

本研究により明らかにされた内容を要約すると以下のようである。

- 1) 水素発生条件は、試験片への弾性域内の応力負荷には影響されず、電流密度 $0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上、ネルンストの式により算出される平衡電位より卑な場合であった。
- 2) PC 鋼材を $-1,000$ mV より卑な電位にカソード分極した場合には引張強度等への影響はないが、断面収縮率、伸び率および破断強度に影響を及ぼす。この結果は、コンクリート中で使用された PC 鋼材にも認められた。
- 3) 水素の影響が認められた鋼材破断面には、その周辺部に水素脆化特有の擬へき開破面が認められた。
- 4) 水素脆化の感受性は、水溶液の塩化物イオン濃度および溶存酸素の有無に影響されず、pH に影響された。
- 5) 水素脆化の感受性には、弾性域内の応力の影響はなく、水素発生環境への暴露期間に影響されると考えられた。
- 6) 水素脆化は、水素発生環境の回避により回復する可能性があるが、その期間については過防食の状態を考慮する必要がある。
- 7) PC 鋼材に吸蔵された水素の真空加熱法による放出曲線を測定した結果、 180°C と 280°C にピークがあり、その 2 ピークに対応する水素はともに水素脆化に影響

を及ぼすと考えられた。

8) PC 構造物への電気防食の適用性は、水素脆化の視点から検討すれば、基本的に可能である。

謝辞：本研究の実施にあたり、早稲田大学理工学部材料研究室の南雲道彦教授より貴重な助言を賜った。また、運輸省港湾技術研究所 阿部正美氏、(株)ナカポータック 千葉丈夫氏、(株)ピー・エス 長井健雄氏に多大なる御協力を頂いた。なお試験の遂行にあたり(株)間組小筆之総氏、日本鋼管(株) 奈良 正氏、佐藤工業(株) 木下正之氏、滋賀県庁 奥村浩匡氏、前田建設(株) 広川泰司氏に御援助頂いた。感謝の意を表する次第である。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学協会：コンクリート構造物の電気防食法—研究委員会報告書—，1994。
- 2) B. Isecke: Collapse of the Berlin congress hall: prestressed concrete roof, *Materials and Performance*, pp. 36-39, 1982.
- 3) M. Arpaia, P.G. Orsini and P. Pernice: Hydrogen embrittlement of high strength steel wires under cathodic polarization, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 16, pp.501-509, 1987.
- 4) W.H. Hartt, P.K. Narayanan, T.Y. Chen and C.C. Kumria: Cathodic protection and environmental cracking of prestressing steel, *Corrosion/89*, Paper No. 382, 1989.
- 5) 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法, 鉄と鋼, Vol. 79, No. 2, pp. 227-232, 1993.
- 6) H.H. ユーリック: 腐食反応とその制御, 産業図書, 1989.
- 7) 日本道路協会: 道路標示方書・同解説—I 共通編, III コンクリート橋編—, 1978.
- 8) 河嶋朝日, 高野道典, 橋本功二, 下平三郎: フラクトグラフィによる軟鋼の硫化割れの研究, 日本金属学会誌, Vol. 38, pp.254-260, 1974.
- 9) 山川宏二, 南野康幸, 松本桂一, 米沢俊一, 吉沢四郎: SCM 鋼の水素吸蔵能と割れ挙動への影響, 材料, Vol. 29, No. 362, pp.39-45, 1980.
- 10) 高井健一, 関 純一, 山内五郎: 耐遅れ破壊特性に優れた Si 及び Si, Ca 複合添加高強度鋼の水素吸蔵特性, 鉄と鋼, Vol. 80, No. 3, pp.61-66, 1994.
- 11) プレストレストコンクリート技術協会: 講座—PC 鋼線の諸特性と金属組織との関連性について—, プレストレストコンクリート, Vol. 27, No. 1, pp.110-118, 1985.
- 12) D.I. Phalen and D.A. Vaughan: The role of surface stress on hydrogen absorption by 4340 steel, *Corrosion*, Vol. 24, No. 8, pp.243-246, 1968.
- 13) 鈴木信一, 石井伸幸, 土田 豊: 高張力鋼の拡散性水素の挙動に及ぼす塑性歪の影響, 鉄と鋼, Vol. 80, No. 11, pp.49-53, 1994.
- 14) Y. Yamaoka, H. Tsubono and M. Kurauchi: Effect of galvanizing on hydrogen embrittlement of prestressing wire, *PCI Journal*, July-August, pp.146-158, 1988.
- 15) FIP: Report on prestressing steel: 5. Stress corrosion cracking resistance test for prestressing tendons, 1980.
- 16) 加納伸人, 望月紀保, 篠田吉夫, 千葉丈夫: 流電陽極方式によるコンクリート中の鉄筋の防食, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 10-2, pp.517-522, 1988.
- 17) K. Ishii, H. Seki, T. Fukute, K. Ikawa and M. Abe: Influence of environmental factors on galvanic cathodic protection of steel in concrete, *Corrosion and corrosion protection of steel in concrete*, Vol. 2, pp. 1392-1401, 1994.
- 18) C.C. Kumria and W.H. Hartt: Influence of chlorides, pH and precharging upon embrittlement of cathodically polarized prestressing steel, *Corrosion/90*, paper No. 322, 1990.
- 19) 高速道路調査会, 橋梁研究委員会, PC 鋼材の使用性に関する調査研究班: PC 鋼材の使用性に関する調査研究報告書, 1986.

(1995.6.5 受付)

HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF PRESTRESSING STEEL

Kouji ISHII, Hiroshi SEKI, Tsutomu FUKUTE,
Kazuhiro IKAWA and Naoyuki SUGIHASHI

In order to establish the reliable cathodic protection system to prestressed concrete structures, this paper discussed hydrogen embrittlement of prestressing steel. Specimens used were 5mm-diameter prestressing wires and 9.3mm-diameter, 7-wire prestressing strands in concrete exposed to marine environment and hydrogen generation condition for 5.5 years. And then susceptibility to hydrogen embrittlement was performed with slow strain tensile test (SSRT).

As a result of SSRT and hydrogen thermal analysis, the influences of cathodic polarization potential, environment around prestressing steel, stress and exposure period to hydrogen evolution condition were made clear. In addition, possibility of recovery of hydrogen embrittlement was also discussed.