

(71) PC鋼材の水素脆化に関する基礎実験

(株)ピー・エス 技術研究所	正会員 ○石井 浩司
早稲田大学理工学部	関 博
運輸省港湾技術研究所	福手 勤
(株)ナカポーテック 技術開発研究所	井川 一弘

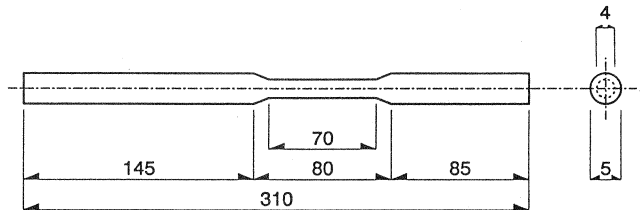
1. まえがき

プレストレストコンクリート構造物の塩害による劣化対策の一つとして電気防食の適用が検討されている。電気防食は、コンクリート表面に取り付けた陽極よりコンクリート中鋼材に電流を印加することにより鋼材腐食を停止させる電気化学的手法であり、これまでに主として鉄筋コンクリート構造物への適用が報告されている。しかし、プレストレストコンクリート構造物に適用しようとする場合、過防食時のPC鋼材の水素脆化が問題の一つとしてあげられる。著者らはPC鋼材の水素脆化感受性を低ひずみ速度試験(以下SSRT試験とする)を用いて、分極電位の影響¹⁾等を検討してきた。本実験では、①環境の影響、②負荷応力、水素チャージ時間の影響、③水素脆化の回復の可能性を検討することにした。

2. 実験概要

2.1 試験片

試験片としてJIS G 3536に準拠したPC鋼材(SWPR1 φ5)のブルーイング処理材を用いた。試験に先立って中央部は切削加工(図-1)し、表面を2400番までのエメリー研磨、アセトン脱脂を実施した。ま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。表-1,2に試験片の機械的性質を示す。



(単位: mm)

図-1 試験片の形状, 寸法

表-1 試験片の化学組成

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.82	0.19	0.53	0.012	0.006	0.03

表-2 試験片の機械的性質

引張強度(kgf/mm ²)	降伏強度(kgf/mm ²)	伸び率(%)
176	156	5.3

2.2 実験方法

2.2.1 カソード分極試験

各環境下での水素発生電位を測定するためにカソード分極試験を実施した。カソード分極試験は対極に白金メッキタン線、参照電極に酸化水銀電極を用いた。水溶液はコンクリート模擬溶液として飽和Ca(OH)₂水溶液を使用し、窒素ガスにより脱気した。試験に先立って塩酸によるエッチング、カソード電解を実施した後、20mV/minの掃引速度でカソード分極試験を実施した。

2.2.2 SSRT試験

PC鋼材の水素脆化感受性評価試験として定量性、迅速性、簡便さの点に優れているSSRT試験を用いた。試験要因として①水溶液の環境、②応力負荷、水素チャージ時間、③回復時間とした。

(1) 水溶液の環境

SSRT試験時の水溶液の環境要因として塩化物濃度、溶存酸素、pHとした。塩化物濃度を0,3,5%に調節することにより、溶存酸素は窒素ガスによる脱気とエアバブリングによる飽和状態にすることにより評価した。さらに水溶液のpHは飽和Ca(OH)₂水溶液による高アルカリ環境状態(pH=12.5)と純水による中性環境状態(pH=7)で評価した。

(2) 応力負荷、水素チャージ時間

SSRT試験前に試験片に一定期間応力を負荷すると同時に、カソード分極を実施した。応力負荷は引張強度の60%とし、カソード分極電位は-800,-1000,-1200mVとした。なお、水溶液は飽和Ca(OH)₂水溶液、参照電極に飽和カロメル電極、対極に白金メッキチタン線を使用し、期間は1,3ヶ月とした。

(3) 回復時間

水素脆化回復の可能性を検討するために3ヶ月間の応力負荷、水素チャージ終了後、一定期間水素チャージしない期間を設定し評価した。期間は①応力負荷、水素チャージ終了後、カソード分極しながらのSSRT試験(回復条件なし)、②応力負荷、水素チャージ終了後、カソード分極なしのSSRT試験(回復条件①)、③応力負荷、水素チャージ終了後、1週間応力を負荷したまま水素チャージを中止し、カソード分極なしのSSRT試験(回復条件②)とした。

(4) SSRT試験

(1)~(3)の実験要因で、ひずみ速度を約7×10⁻⁷/sec一定とし、SSRT試験に供した。試験概要を図-2に示す。試験終了後、伸び率、降伏点強度、引張強度、断面収縮率、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でのSSRT試験結果を用いて(1)式のように水素脆化率を定義し、比較することにより水素脆化感受性を評価した。ここで水素脆化率とは、

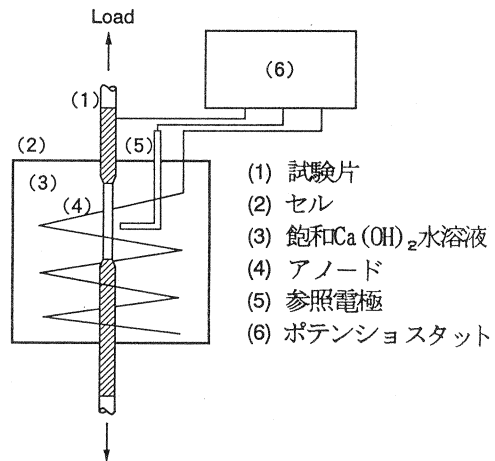


図-2 SSRT試験概要

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

I_x : 水素脆化率 (%)

X : 各種機械的性質

air : 空気中のSSRT試験

$cathod$: カソード分極条件下のSSRT試験

(1)式において水素脆化率の絶対値が大きくなることは、水素脆化感受性が大きくなることにつながる。なお、試験は同一条件につきそれぞれ3本ずつ実施し、その平均値で代表させた。さらに破断面をSEMにより観察することにより水素脆化を確認した。

3. 実験結果および考察

3.1 水素発生電位に及ぼす環境、応力負荷の影響

試験片に応力を負荷した場合のカソード分極曲線の一つを図-3に示す。水素発生電位はカソード分極曲線の直線部分を外挿することにより求めた。試験片に引張強度の60%の応力が負荷されている場合でも、応力が負荷されていない場合とほぼ同じ-980mV (VS SCE)程度であり、応力負荷の影響は認められずネルンストの式から算出される理論値と一致していた。本実験結果および著者らの報告¹⁾から、高アルカリ状態である飽和Ca(OH)₂水溶液中では応力負荷、塩化物濃度にかかわらず-1000mVより卑にカソード分極した場合には、水素が発生していると考えられる。

3.2 水素脆化感受性に及ぼす環境、応力負荷の影響

3.2.1 環境の影響

図-4に塩化物濃度0%, 脱気しない場合のSSRT試験結果を示す。これによると電位を-800mVに設定した場合には、水素脆化率は小さく水素の影響は認められない。しかし、-1000, -1200mVに設定した場合には断面収縮率、伸び率、破断強度の水素脆化率が大きくなる傾向が認められた。特に断面収縮率に明確に認められた。水素脆化率が大きくなる-1000mVは3.1の水素発生電位と一致しており、-1000mVより卑な電位にカソード分極した場合には水素脆化することがわかる。水素脆化の影響が大きく認められる断面収縮率の脆化率と環境の影響を図-5に示す。図より明らかなように、塩化物濃度の影響(図中A, B, C), 溶存酸素の影響(図中

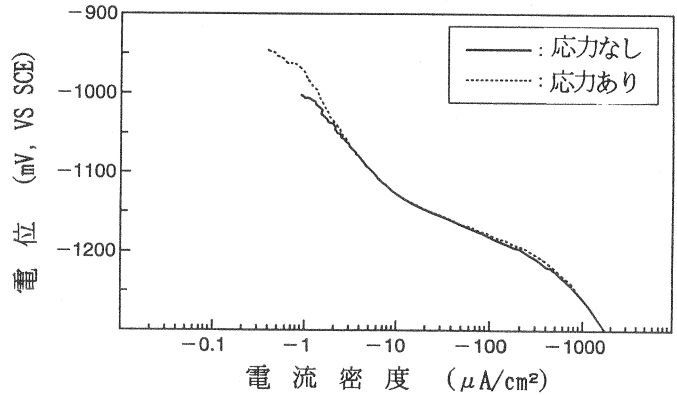


図-3 応力負荷とカソード分極曲線

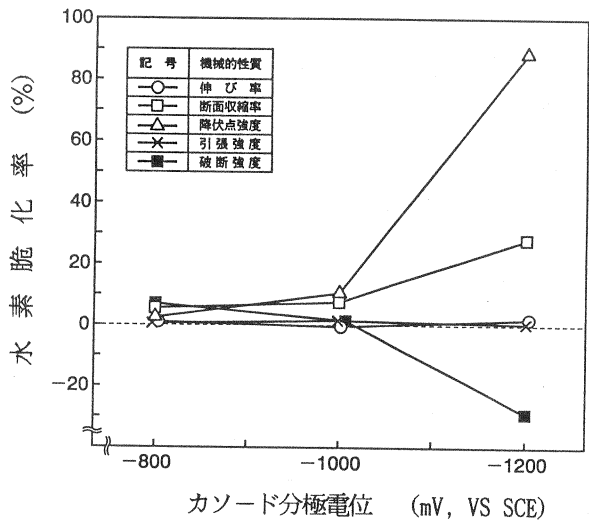


図-4 分極電位と水素脆化感受性

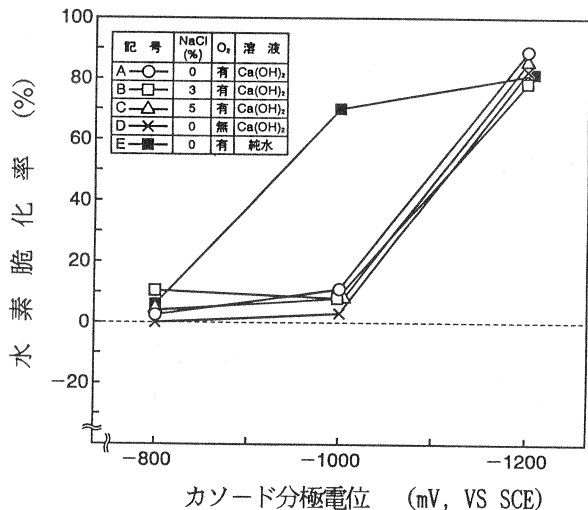


図-5 各種環境と水素脆化感受性

A, D) は認められない。しかしpHを変化させた場合(図中A, E), 電位を-1000mVに設定すると高アルカリ環境(pH=12.5)に比較し中性環境(pH=7)の脆化率は急激に大きくなる傾向が認められた。(2)式のようにネルンストの式を簡単にすると,

$$E_{H_2} \text{ (mV VS SCE)} = -245 - 59.1 \times \text{pH} \quad (2)$$

のようになり, pH=12.5, 7の場合の水素発生電位はそれぞれ約984mV, 659mVとなる。上述した傾向は水素発生電位の変化によるものと考えられる。本実験より, 水素脆化感受性は塩化物濃度, 溶存酸素に影響されないが, pHに影響されることがわかる。

3.2.2 応力負荷, 水素チャージ時間の影響

図-6に応力負荷, 水素チャージ時間の影響を示す。電位を-800mVに設定した場合には水素脆化率は小さく一定値を示していた。また水素脆化すると考えられた-1000, -1200mVの場合でも脆化率に大きく変化は認められず, 脆化感受性の増加は認められなかった。水素脆化感受性は鋼材表面状態, 水素吸蔵量等に影響されるが, 本実験の範囲内では応力負荷, 水素チャージ時間の影響は認められなかった。

3.2.3 水素脆化の回復と回復条件

図-7に水素脆化と回復条件の関係を示す。これによると電位を-1000mVに設定した場合には, 短期間の回復条件(回復条件①)を与えれば, 脆化の回復が認められる。一方, -1200mVの場合には短期間の回復条件では回復が認められるものの, その程度は小さい。しかし, 長期間の回復条件(回復条件②)を与えれば, 完全に回復していることが認められる。この結果より, プレストレストコンクリート構造物の電気防食において, かりに水素発生電位まで過防食された場合でも, 1週間程度の回復期間(電流遮断等)を与えれば, 発生した水素の影響は無視できる可能性を示すものである。

3.3 SEMによる破断面観察

空气中, -1200mVカソード分極(応力負荷なし)の実験条件下でのSSRT試験終了後の破断面をSEMにより観察した。写真-1, 2に観察結果を示す。空气中での破断面は写真-1(A)に認められるように, マクロ的には延性破壊を示すカップアンドコーンを呈している。破断面の中心部, 周辺部も(B), (C)に認められ

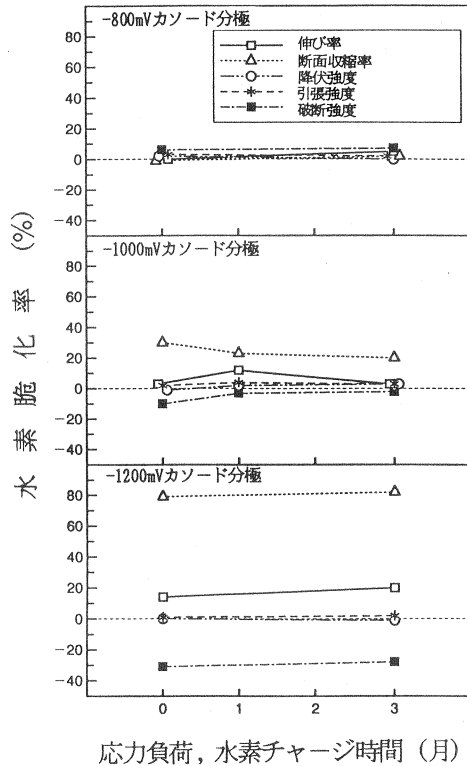


図-6 応力負荷, 水素チャージ時間と水素脆化感受性

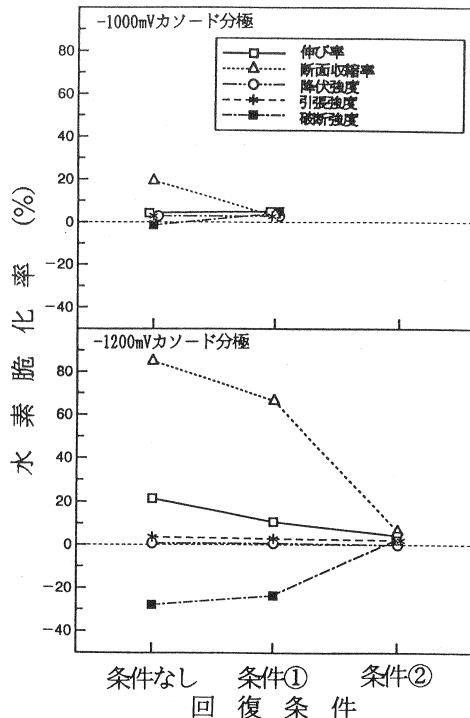


図-7 水素脆化の回復と回復条件

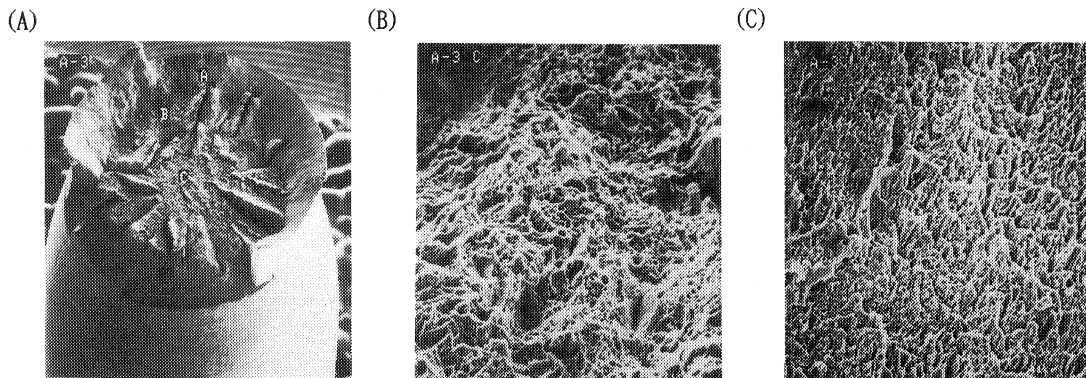


写真-1 延性破面 (空气中のSSRT試験)

((A)倍率25×, (B)中心部, 倍率1000×, (C)周辺部, 倍率1000×)

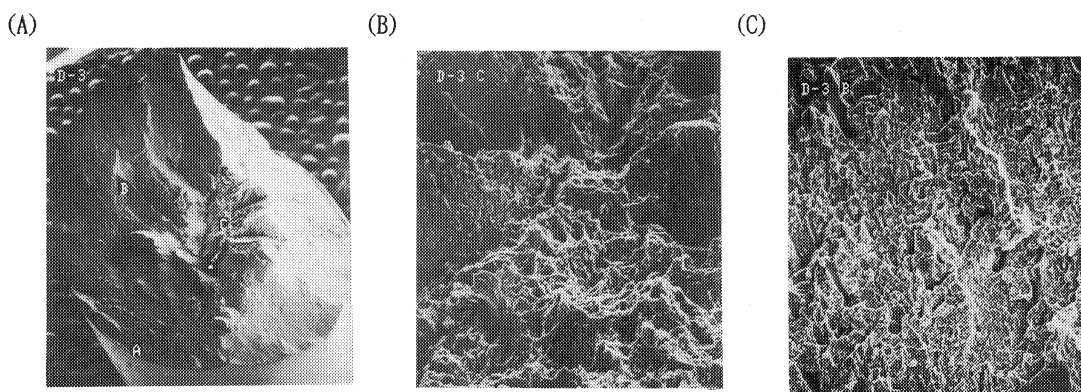


写真-2 脆性破面 (-1200mVカソード分極条件下のSSRT試験)

((A)倍率25×, (B)中心部, 倍率1000×, (C)周辺部, 倍率1000×)

るようにミクロ的に延性破壊を示すディンプル破面を呈している。しかし、-1200mVカソード分極した場合には写真-2 (A)に認められるようにマクロ的には断面収縮が認められず、ミクロ的には破断面の周辺部は (C)に認められるようにディンプル破面を呈しておらず、フレーク状の擬へき開面を呈している。水素脆性破面は試験片の機械的強度、材質、試験方法によっても異なるが、へき開、擬へき開、粒界破壊である²⁾との報告から考えると、水素脆性破面であることがわかる。水素脆化率の大きい試験片の破壊面には、この擬へき開破面が現れていた。

4. まとめ

本実験の範囲内で以下のような事項が明らかになった。

- (1) 水素発生電位は、応力負荷に影響されず約-1000mV (VS SCE)である。
- (2) 水素脆化感受性は、-1000mVより卑な電位にカソード分極した場合に生じ、塩化物濃度、溶存酸素の影響は受けないが、pHの影響を受ける。
- (3) 水素脆化感受性は、負荷応力、水素チャージ時間の影響を受けない。
- (4) 水素脆化の影響は、回復期間をとれば回復し、1週間でほぼ回復する。

〔謝辞〕

本実験に関して、南雲道彦教授（早稲田大学理工学部材料工学科）より有益な御指示を頂いた。また、阿部正美氏（運輸省港湾技術研究所）、長井健雄氏（㈱ピー・エス）、千葉丈夫（㈱ナカポーテック）、木下正之（佐藤工業㈱）に御助力をいただいた。ここに感謝の意を表する次第である。

〔参考文献〕

- 1) 関 博，福手勤，井川一弘，石井浩司：プレストレストコンクリート構造物への電気防食の適用に関する基礎研究，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，PP81-84，1990
- 2) 川嶋朝日，高野道典，橋本攻二，下平三郎：フラクトグラフィによる軟鋼の硫化物割れの研究，日本金属学会誌，Vol138，PP254-260，1974