

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	コンクリート模擬環境中における高強度鋼の水素吸収および水素脆化に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	藤本憲宏
Author(English)	Norihiro Fujimoto
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10758号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:多田 英司,西方 篤,山中 一郎,河村 憲一,林 幸
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10758号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

コンクリート模擬環境中における高強度鋼の
水素吸収および水素脆化に関する研究

東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻

藤本憲宏

目 次

1. 緒論	1
1.1. はじめに	1
1.2. 電気通信分野におけるコンクリート構造物	1
1.3. コンクリート構造物の環境劣化	4
1.4. コンクリート製電柱の環境劣化	6
1.4.1. コンクリート製電柱の特徴	6
1.4.2. コンクリート製電柱の環境劣化（水素脆化）	7
1.4.3. コンクリート製電柱の劣化と鋼材の水素脆化プロセス	10
1.4.4. 水素脆化機構の既往研究	13
1.4.5. 水素脆化を原因とする鋼材破断の事例	14
1.4.6. コンクリート製電柱の点検	15
1.4.7. コンクリート製電柱の点検周期の最適化	16
1.5. 本論文の目的	18
1.6. 本論文の構成	18
1.7. 参考文献	20
2. 実暴露されたコンクリート製電柱内における高強度鋼材の腐食状況調査	22
2.1. 緒言	22
2.2. 試験方法	24
2.2.1. 試験片	24
2.2.2. コンクリートの中性化評価	26
2.2.3. 鋼材の腐食状態評価	26
2.3. 結果	26
2.3.1. コンクリートの中性化	26
2.3.2. 鋼材の腐食	27
2.3.3. 鋼材の黒皮下における腐食	27
2.3.4. コンクリート製電柱内の鋼材の腐食生成物	28
2.4. 考察	28

2.4.1.	コンクリートの中性化プロセス	28
2.4.2.	鋼材の腐食プロセス	34
2.5.	結言	38
2.6.	参考文献	39
3.	コンクリート模擬環境における高強度鋼材への水素吸収	41
3.1.	緒言	41
3.2.	実験条件	43
3.2.1.	試験片	43
3.2.2.	試験溶液	43
3.2.3.	試験方法	46
3.2.3.1.	浸漬試験と電気化学測定	46
3.2.3.2.	表面分析	46
3.2.3.3.	昇温脱離水素分析	46
3.3.	結果	46
3.3.1.	鋼材の腐食挙動が及ぼす pH の影響	46
3.3.2.	鋼材の腐食反応に及ぼす pH の影響	47
3.3.3.	鋼材への水素吸収に及ぼす pH の影響	52
3.4.	考察	58
3.4.1.	中性溶液中における鋼材の腐食	58
3.4.2.	中性溶液中における鋼材への水素吸収	59
3.4.3.	劣化したコンクリート中における鋼材への水素吸収と水素脆化	60
3.5.	結言	63
3.6.	参考文献	64
4.	高強度鋼材の限界水素量の評価	65
4.1.	緒言	65
4.2.	実験条件	66
4.2.1.	試験片	66
4.2.2.	電解水素チャージ	69

4.2.3.	引張試験.....	69
4.2.4.	水素脆化割れ試験.....	69
4.2.5.	電気化学的水素透過試験.....	70
4.3.	結果	72
4.3.1.	鋼材の力学特性.....	72
4.3.2.	水素チャージ試験片に生じたき裂.....	72
4.3.3.	鋼材の水素脆化特性.....	76
4.3.4.	鋼材の電気化学特性.....	76
4.3.5.	水素吸収挙動.....	79
4.4.	考察	79
4.4.1.	水素濃度の違いが及ぼす破壊モードへの影響.....	79
4.4.2.	水素チャージ試験片の水素脆化の進行.....	79
4.4.3.	水素量の影響.....	81
4.4.4.	限界水素量の評価.....	82
4.4.5.	JIS 規格応力における限界水素量の評価.....	82
4.5.	結言	85
4.6.	参考文献	86
5.	コンクリート模擬環境における高強度鋼材の水素脆化寿命評価によるコン クリート製電柱点検周期の最適化	87
5.1.	緒言	87
5.2.	コンクリート製電柱内の鋼材の水素脆化機構	87
5.2.1.	コンクリートの中性化.....	87
5.2.2.	鋼材の腐食と水素吸収.....	88
5.2.3.	鋼材の水素脆化.....	89
5.2.4.	水素脆化寿命評価.....	93
5.3.	実験条件	93
5.3.1.	試験片.....	93
5.3.2.	浸漬試験.....	93
5.3.3.	電気化学的水素透過試験.....	93

5.4. 結果	94
5.4.1. コンクリート模擬環境における鋼材への水素吸収挙動.....	94
5.5. 考察	94
5.5.1. 水素脆化寿命評価.....	94
5.6. 結言	96
5.7. 参考文献	97
6. 総括	98

謝辞

第 1 章

緒論

1. 緒論

1.1. はじめに

電気通信事業者は、顧客に通信サービスを提供するため、図 1-1 に示すように多様な電気通信設備を保有している。これらの電気通信設備のうち、無線鉄塔やケーブル、電柱などの屋外設備は、使用開始後数十年にわたり、様々な環境に曝されるので、通信設備を構成する材料が経年劣化することになる。そのため、定期的な点検や補修・補強により設備を長期間維持・管理していかななくてはならない。

また、電気通信設備のみならず社会インフラ構造物全体として維持管理の効率化、低コスト化が重要な課題となっている。図 1-2 は、社会インフラ構造物のうち、主にコンクリート構造物からなる設備について、建設後 50 年以上経過した割合を示している[1]。これらの設備は、主に 1960 年代における高度経済成長期に建設されたため、2010 年を過ぎたあたりから、50 年以上の設備割合が上昇していることが分かる。一方で、図 1-3 に示すように、日本の将来の人口は減少することが予想されており、これらの老朽化設備の維持管理を担う人の数も減ることになるといえる。特に建設業においては、技術習熟者の退職、就職者の減少が顕著であることが報告されている[2]。このような状況下で電気通信設備などの社会インフラ構造物を長期間維持・管理していくことは極めて困難な課題である。

1.2. 電気通信分野におけるコンクリート構造物

電気通信設備の代表例として、マンホール、橋梁、電柱などのコンクリート構造物がある。表 1-1 は、主な電気通信設備であるコンクリート構造物の設備量を示したものであるが、見て分かるようにそのボリュームは膨大である。例えばコンクリート製電柱は 15 人に 1 本の割合で保有していることになる。

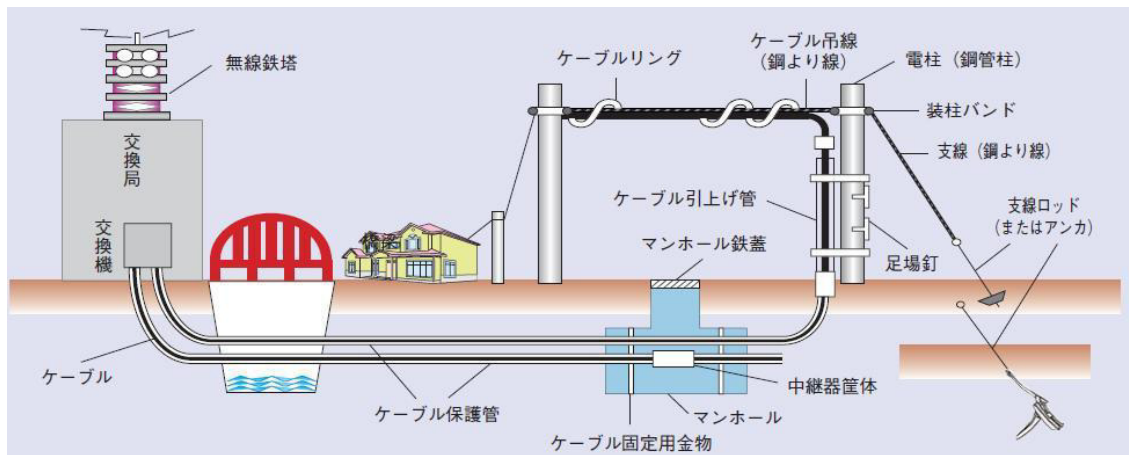


図 1-1. 屋外電気通信設備の概要

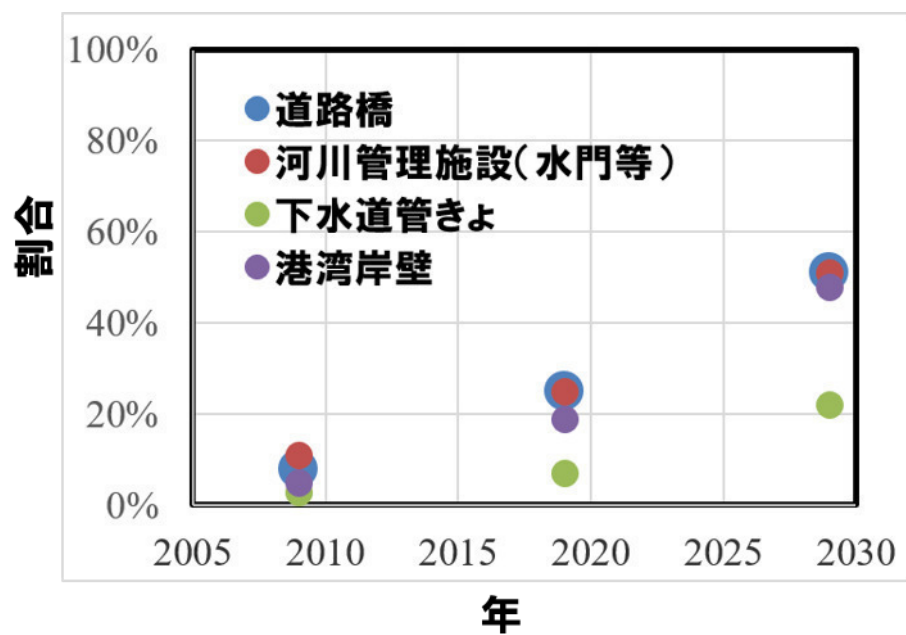


図 1-2. 建設後 50 年以上経過したコンクリート構造物の設備割合

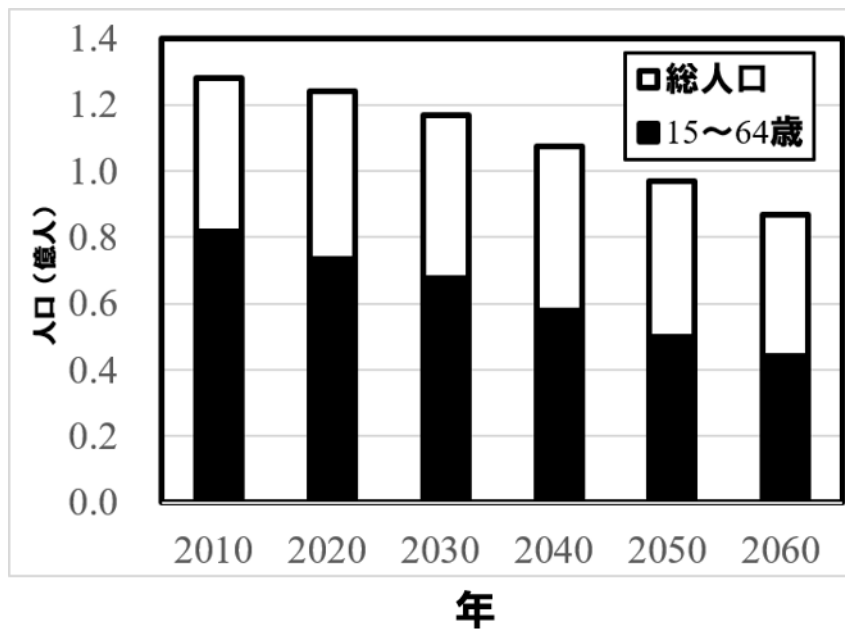


図 1-3. 将来の推計人口

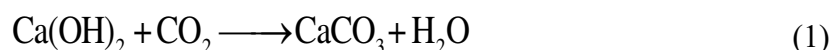
表 1-1. 電気通信設備における鉄筋コンクリート構造物の設備量

鉄筋コンクリート構造物	設備量
マンホール	70 万基
橋梁	4 万橋
電柱	700 万本

これらのコンクリート構造物は、鋼材で補強されている。表 1-2 にコンクリート構造物材料の特徴を示す。コンクリートは圧縮応力に対して抵抗するが、引張応力に弱く、微小なひずみでもひびが生じる。一方、鋼材は引張応力に対して抵抗するため、コンクリート構造物の部材が引張応力を受けても、コンクリートには引張応力が負荷されず、コンクリートはひび割れしない。また、鋼材は環境により長期耐久性に問題があるが、健全なコンクリートはアルカリ性であるため、その環境に曝される鋼材はその表面に不働態を形成し、腐食が抑制されている。このように鉄筋コンクリート構造物はコンクリートと鉄筋がそれぞれ弱点を補いあう優れた複合材料であり、50 年以上使用することを想定した長寿命な材料である。

1.3. コンクリート構造物の環境劣化

しかしながら、鉄筋コンクリート構造物においても外部環境による経年劣化は避けられない。表 1-3 にコンクリート構造物の劣化モードと維持管理上の特徴を挙げる。図 1-4 に塩害／中性化の模式図を示す。健全なコンクリート環境では鋼材は腐食しないが、コンクリートが CO_2 によって中性化する（式(1)）と、不働態が維持できなくなり、鋼材が腐食する[16, 17]。



また、コンクリートの pH が高く維持されていても、コンクリートに塩分が侵入すると、不働態が破壊され、鋼材は腐食する[3]。これら劣化モードは腐食生成物の体積膨張により、コンクリートがひび割れし、その後錆汁や露筋など目視でも観察できる劣化の兆候が見られ、時間とともに徐々に進行することから、故障する前に対策を講じることができる。

表 1-2. コンクリート構造物材料の特徴

材料	長所	短所(補完関係)
コンクリート	圧縮応力に抵抗	引張応力に弱い (鉄筋による補強)
鉄筋	引張応力に抵抗	大気環境で腐食する (アルカリ性環境における不働態形成)

表 1-3. コンクリート構造物の劣化モードと維持管理上の特徴

劣化モード	維持管理上の特徴
腐食減肉 (塩害, 中性化)	目視点検できる(錆汁, 露筋)
アルカリ骨材反応 (ASR)	製造段階で未然に防ぐことができる (反応性骨材を使用しない)

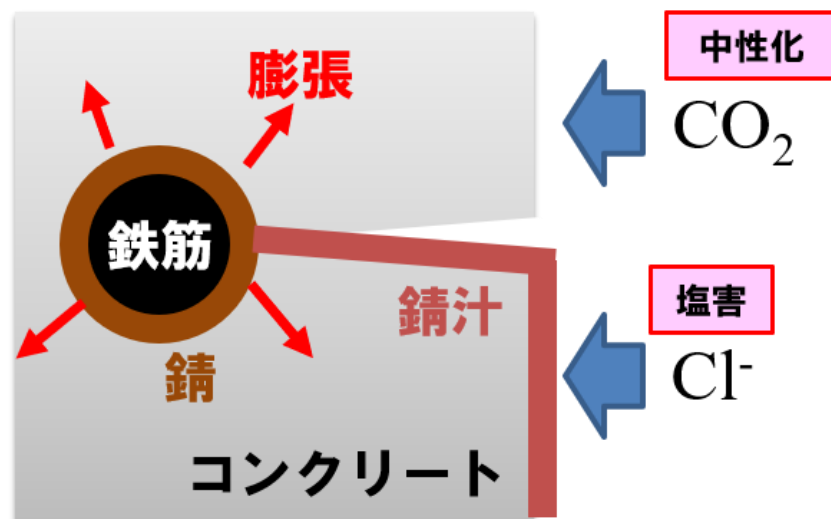
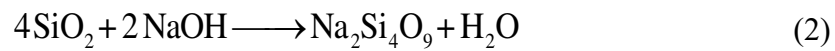


図 1-4. 塩害／中性化の模式図

図 1-5 にアルカリ骨材反応（ASR）の模式図を示す．ASR はコンクリート中に含まれるアルカリ性の水溶液が，骨材の特定成分と反応する（式(2)）ことで膨張し，錆と同様にコンクリートにひび割れを生じさせる[4]．



この劣化モードはコンクリートに用いる骨材に基準を設けることで，未然に防ぐことができる．

1.4. コンクリート製電柱の環境劣化

1.4.1. コンクリート製電柱の特徴

コンクリート製電柱はそのほかの鉄筋コンクリート構造物では見られないコンクリート製電柱特有の劣化モードが存在する．その劣化モードはコンクリート製電柱の特徴がその発生要因になる．そこで，はじめに製造工程を図 1-6 に示し，その特徴を説明する．

コンクリート製電柱の製造工程では，はじめに補強骨格となる鋼材を編成する．次にその鋼材を型枠にセットし，型枠にコンクリートを流し込む．その後鋼材に引張応力を負荷し，型枠を回転させることでコンクリートを遠心成形する．既定の圧縮応力が発現するまでコンクリートを養生することで，製品となる．コンクリート製電柱最大の特徴は，高強度な鋼材を用い，鋼材に引張応力が負荷されているところにある．このような特徴を有するコンクリート構造物は，プレストレストコンクリート構造物とよばれる．

コンクリート製電柱は一時的な負荷がかかることによりコンクリートにひび割れが生じるが，その負荷がなくなれば，鋼材に負荷される引張応力によりコンクリートのひび割れが閉じる[6]．コンクリートのひび割れが閉じれば，ひび割れ内部への鋼材の腐食因子の侵入を抑制できるため，劣化の進行を遅らせることができる．したがって，通常のコンクリート構造物よりも長期にわたり使用することが期待でき

る。このことから、コンクリート製電柱以外にも、高速道路などの道路橋[7,8]や原子力発電所[9]など、社会インフラ構造物建設の基幹構造材料として用いられている。

1.4.2. コンクリート製電柱の環境劣化（水素脆化）

コンクリート製電柱は予め負荷された引張応力によりひび割れが閉じる極めて優れた材料である。しかし、長年使用後に突如として鋼材が破断する現象が確認されており、また場合によってはコンクリート製電柱が折損した事例も報告されている。これらの原因は水素脆化であるといわれている。水素脆化の特徴は鋼材に水素が吸収されることで、図 1-7 に示すように本来保有する鋼材の延性が失われ、脆性的に破断することにある。このとき、顕著な腐食減肉やコンクリートのひび割れのように見た目に顕著な劣化の兆候がなく、長年使用後に突如として破壊に至る現象である。この劣化モードは遅れ破壊ともよばれ、材料が高強度であること、鋼材に応力が負荷されていること、鋼材に吸収される水素源があること、この3つの要因が重なることにより生じるといわれている。コンクリート製電柱には高強度鋼が用いられ、その鋼材には引張応力が負荷されている。また、松山は、図 1-8 のように、水素脆化に対する材料強度と水素量の関係を示している[10]。この図によると、材料強度が高くなるほど少ない水素量で破壊し、例えば、コンクリート製電柱に用いられる高強度なプレストレスト鋼材は、拡散性水素量が 0.01~0.1 ppm オーダーで水素脆化による破壊がおこる可能性があるといえる。

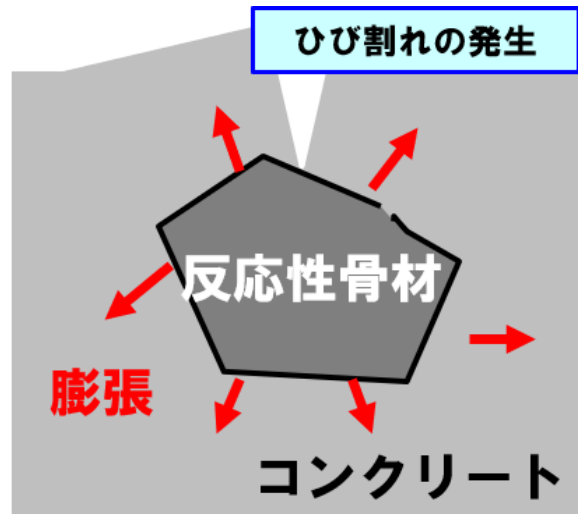


図 1-5. アルカリ骨材反応の模式図

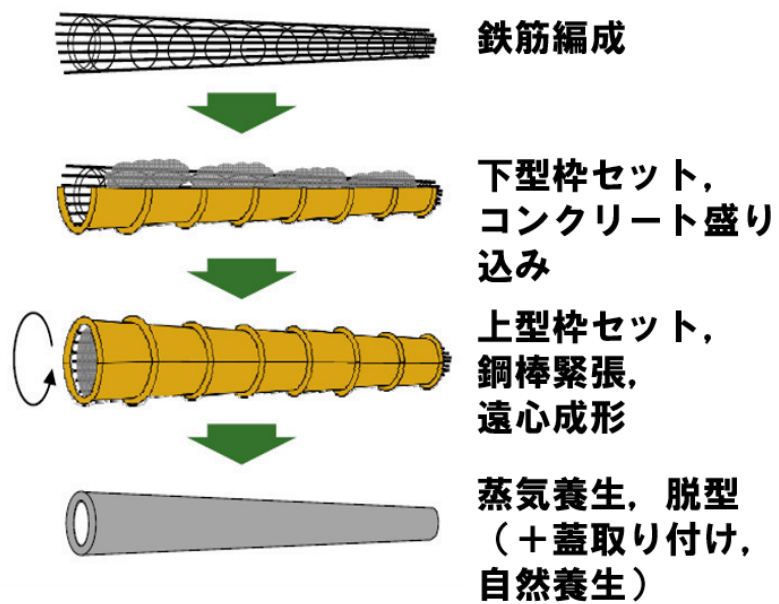


図 1-6. コンクリート製電柱の製造工程



図 1-7. 健全な鋼材と水素脆化した鋼材の破断形状

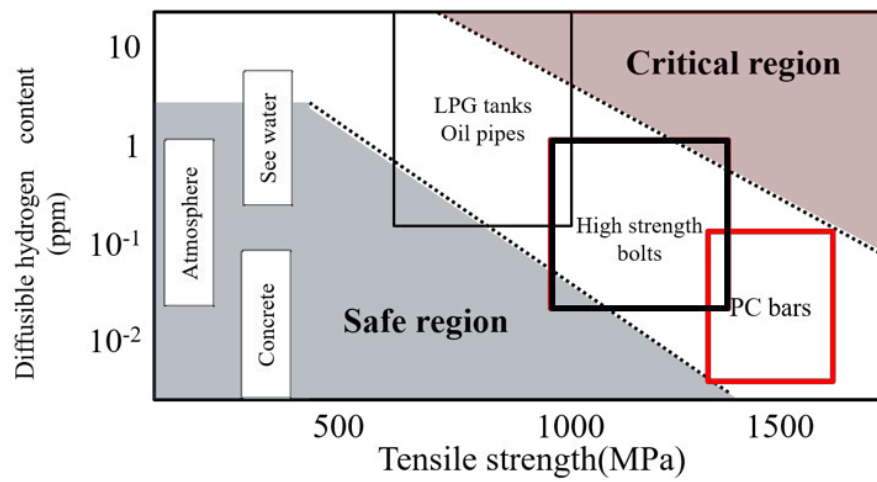


図 1-8. 水素脆化に対する材料強度と水素量の関係

1.4.3. コンクリート製電柱の劣化と鋼材の水素脆化プロセス

コンクリート製電柱の劣化と鋼材の水素脆化は図 1-9 に示すプロセスで進行するといわれている[27]。以下では、そのプロセスについて詳述する。

① コンクリートのひび割れ

コンクリート製電柱のコンクリートは遠心力締固めにより製造されるため、コンクリート密度が高い。そのため、コンクリート表面からの中性化は極めて遅く[28]、コンクリートのひび割れ部において中性化するといわれている。さらに、コンクリート製電柱は建設時、ケーブル設置時において適切な力学的バランスがとられ、鉄筋には引張応力が負荷されているため、コンクリート製電柱に負荷される一時的な応力に対してコンクリートはひび割れしないとされる。しかしながら、周辺の電柱の新設や更新など、設置状況が変化すると、ケーブルによる不均衡な荷重がコンクリート製電柱に負荷されることがあり、たとえ鋼材に負荷応力が作用していても、ひびが開いた状態になることがある。このような状況において、プレストレストコンクリートの特徴が失われ、中性化や塩害を受けやすい状況になる。

② コンクリートの中性化

コンクリート表面にひび割れが生じると、そのひび割れから大気中の CO_2 が内部に侵入する。これにより、セメントの主成分である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が CO_2 と反応し、コンクリートがアルカリ性から中性になる中性化が起こる。コンクリートは露出している表面から徐々に中性化が進行する[15]が、特にひび割れ部において中性化が速いといわれている。

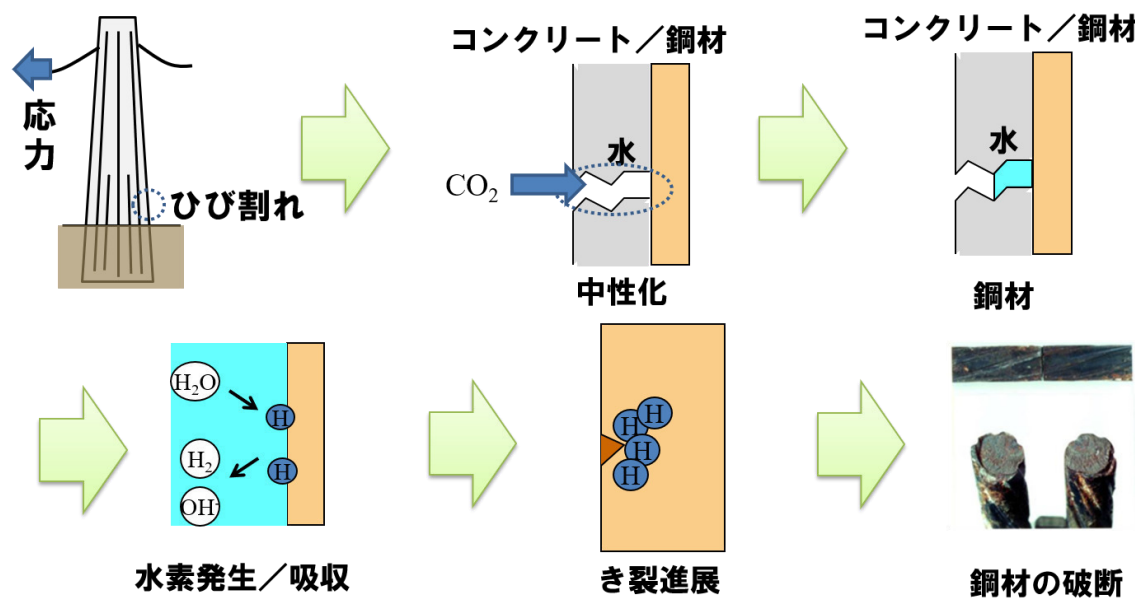
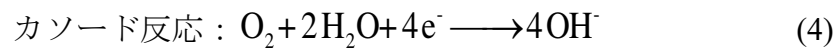
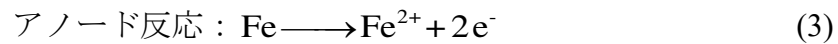


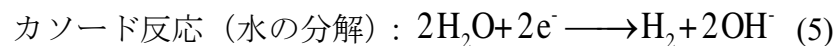
図 1-9. コンクリート環境における水素脆化モデル

③ 鋼材の腐食／水素発生吸収

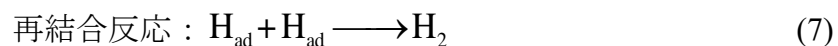
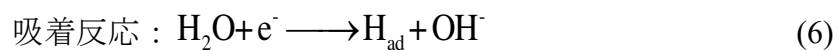
コンクリートが中性化すると、アルカリ性環境で鋼材表面に形成していた不働態は破壊され、鋼材の腐食速度は増加する。コンクリート環境における鋼材の腐食反応は、以下に示す鉄の溶出反応（式(3)）と溶存酸素の還元反応（式(4)）である[16, 17].

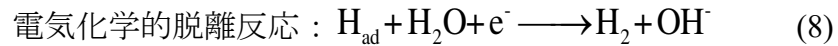


しかしながら、腐食電位が水素発生電位まで低下すれば、水の分解により水素が発生する（式(5)）可能性がある。



水の分解反応を素過程で表すと、はじめに水の還元反応によって吸着水素原子が生じる反応（式(6)）が生じる。その後、吸着した水素原子同士が化学反応によって再結合（式(7)）することや、電気化学プロセスによって再結合（式(8)）することによって、水素分子が形成し、鋼材表面から脱離する。このとき、吸着した一部の水素原子は鋼材に吸収される（式(9)）[18].





④ 鋼材の破断

鋼材に侵入した水素がある濃度（限界水素量）を超えると，鋼材が破断するといわれている．すなわち水素が鋼材に吸収され，限界水素量に達すると，微小き裂が発生[19]し，その後，そのき裂が鋼材の局所的な腐食による水素発生と水素脆化の相乗効果により進展する[8]．微小き裂が臨界深さ（臨界拡大係数）に達すると，速やかに破断する[20-23]．

1.4.4. 水素脆化機構の既往研究

コンクリートが健全な状態および劣化した状態に対応する，アルカリ環境から中性環境での鋼材の水素脆化をもたらす水素吸収挙動について着目した報告として，Lillard と Scully が陰極チャージ下における水素侵入量を電気化学的水素透過法にて調査した論文がある[24]．彼らは，NaOH 溶液および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液を用い，コンクリートを模擬したモルタルを含む溶液での水素透過量を測定した結果，NaOH 溶液での水素透過量が最も少なく， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液，コンクリートを模擬した溶液の順に水素透過量が増加することを報告している．また，鋼材中の水素透過量には，塩化物イオンの影響はないと報告した．原と樽井らは，NaOH 溶液および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液を用い，水素量と水素過電圧の観点から電気化学的水素透過試験および昇温脱離水素分析にて調査した[25]．彼らは水素過電圧の観点から水素が鋼材に侵入できる条件として水素過電圧が 0.05 V より大きい場合，アルカリ環境にて水素が鋼材に侵入できることを明らかにした．また，同報告において NaOH 溶液および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液への自然浸漬試験環境における最も卑な電位は -0.6 V vs. SCE であり，その環境では水素が鋼材に侵入しないことも報告した．一方，コンクリート中鋼材に吸収される水素量を測定した報告例もある[26]．この報告ではスリットがあるコンクリ

ート試験片を 6 か月間大気暴露した後、鋼材を取り出し、鋼材の水素量を測定している。暴露試験後、コンクリートは中性化し、鋼材は部分的に錆が生じていたことが確認されたが、錆部と錆のない部分の鋼材からは共に水素脆化を引き起こす拡散性水素は検出されていない。

以上の水素吸収に関する既往研究をまとめる。アルカリ性から中性領域における鋼材の水素吸収に関する知見は十分ではない。中性環境において水素脆化することは、事例としてはあるものの、水素が吸収されている事実確認はなされていない。さらに、鋼材が水素脆化する水素量についても、水素脆化に対する材料強度と水素量の関係が報告されているものの、プレストレスト鋼材の具体的な数値を用い、コンクリート環境における鋼材に水素脆化による材料劣化が生じる可能性を検討した報告はなく、十分に研究されているとはいえない。

1.4.5. 水素脆化を原因とする鋼材破断の事例

既往研究を概観したとおり、中性化により劣化したコンクリート環境において水素が鋼材に吸収されている事実確認はできていないことから、実環境において水素脆化が発生するか否かは依然として未解明である。一方で、水素脆化が原因とされる鋼材の破断による設備の故障が国内外問わず報告されている。例えば、日本国内ではコンクリート製電柱の折損事例が報告されている。通信会社だけでも 1987 年～2006 年の間に 55 本のコンクリート製電柱が折損している。なお、この折損原因について、通信会社は「腐食が進みやすい鉄筋」[11,12]、電力会社は「水素脆化が進展しやすい鉄筋」、「鉄筋の腐食が進みやすい」[13]など、それぞれ表現は異なるものの、どの表現も水素脆化が原因であることを示している。

コンクリート製電柱以外に生じた水素脆化とされる破壊事例として、スロベニアの高速道路の橋梁において開通 22 年後にプレストレスト鋼材が脆化破断した事例[8]や、スウェーデンの屋内プールの天井が崩落し、15 名の死者が出た事例がある[14]。これらの原因についても「水素脆化」もしくは「応力腐食割れ」とされている。

このように水素脆化が原因とされる鋼材の破断は、その社会インフラを利用したサービスが提供されなくなるだけでなく、人身事故にもつながる可能性がある。そ

のため、コンクリート製電柱については、水素脆化しにくい鋼材を用いたコンクリート製電柱の建て替えを進め、目視による定期点検を継続して実施することで、安全性の確保に努めている。

1.4.6. コンクリート製電柱の点検

鋼材の水素脆化は顕著な腐食減肉やコンクリートのひび割れのように見た目に顕著な劣化の兆候がなく、長年使用後に突如として破壊に至るため、水素脆化の兆候を確認し、維持管理することは極めて困難である。そこで、コンクリート製電柱の点検は通信会社、電力会社ともにコンクリートのひび割れを基本的な点検項目としている[11, 13]。

ここでコンクリート製電柱の点検の考え方を示す。周辺の電柱の新設や更新など、設置状況が変化すると、ケーブルによる不均衡な荷重がコンクリート製電柱に負荷されることがあり、たとえ鋼材に負荷応力が作用していても、ひびが開いた状態になることがある。このような状況において、ひび割れ内部に大気中の CO_2 が侵入し、コンクリートが中性化し、いずれ水素発生がともなう腐食反応が生じ、水素が鋼材に吸収され、鋼材が破断する。鋼材が破断すると、コンクリート製電柱の耐力は著しく低下するため、コンクリートの維持管理としては鋼材が水素脆化する前に建て替えを行う必要がある。このため、水素が鋼材に吸収されると、即座に鋼材が破断すると仮定をおき、水素脆化の初期過程であるコンクリートのひび割れから鋼材が腐食するまでの期間をもとに点検周期を定め、定期点検を実施している。

コンクリートのひび割れから鋼材が腐食するまでの期間を算定するために、従来研究を示す。Comité euro-international du béton の実態調査では、大気環境においてひび幅が 0.4 mm 以下であれば鋼材の腐食が及ぼす影響は小さいことを報告している[29]。また、東京電力によると、コンクリート中において鋼材に腐食が確認されるまでの期間は目視確認の限界といわれているひび幅 0.05 mm では、10 年、0.10 mm では 5 年であり、ひび割れ幅が広がると鋼材腐食までの期間が短くなることを報告している[13]。ほかの研究では 0.10 mm のひび幅では鋼材に腐食が認められるまでに 10 年以上要することを報告しており[30, 31]、東京電力の値は複数の試験片の中でも早期に鋼材の腐食が確認できた試験片をもとに示されたものと考え

られる。一方、コンクリートのひび幅の開口速度については荷重が負荷されたコンクリート製電柱において、開口速度が 0.02 mm/y であることが実験データとして得られている。これらの知見をふまえ、鋼材が腐食するまでの劣化の進行度を 100% として、各ひび幅における 1 年あたりの劣化の進行度を評価すると、以下のようになる。

ひび幅 0.05 mm のとき、鋼材が腐食するまでの期間 10 年

⇒1 年あたりの劣化進行度 $=100\%/10 \text{ 年}=10\%/y$

ひび幅 0.10 mm のとき、鋼材が腐食するまでの期間 5 年

⇒1 年あたりの劣化進行度 $=100\%/5 \text{ 年}=20\%/y$

この結果では、ひび幅が 0.01 mm 拡大すると、1 年あたりの劣化進行度は 2% 増加することが分かる。そこで、この関係を用い、ひび幅 0.05 mm のひびが開口速度 0.02 mm/y で拡大したときの劣化の進行度を評価すると、図 1-10 のようになる。

ここで、劣化の進行度が 100% に到達する時期を読み取ると、コンクリートのひび割れから鋼材が腐食するまでに最低 4～5 年かかると推定できる。この期間をもとに、予防保全的に定期点検を 3 年以内にすれば、例えば、 n 回目の点検でコンクリートのひび割れが確認できなければ、 $n+1$ 回目の点検のときにひび割れが確認できたとしても、鋼材は腐食していないため、水素脆化による材料劣化が生じる可能性は極めて低いと考えられる。

1.4.7. コンクリート製電柱の点検周期の最適化

図 1-11 は、コンクリート製電柱内の鋼材の水素脆化寿命を示したものである。前節で説明したとおり、定期点検を 3 年以内に行えば、鋼材は腐食していないため、水素脆化による材料劣化が生じる可能性は極めて低いと考えられる。一方で 700 万本を超えるコンクリート製電柱すべてを目視で点検するには莫大な維持管理費、マンパワーが必要となる。この点検周期の考え方では、水素脆化による材料劣化寿命 (t_{HE}) を 0 年としているが、もし現在 0 年とみなしている水素脆化による

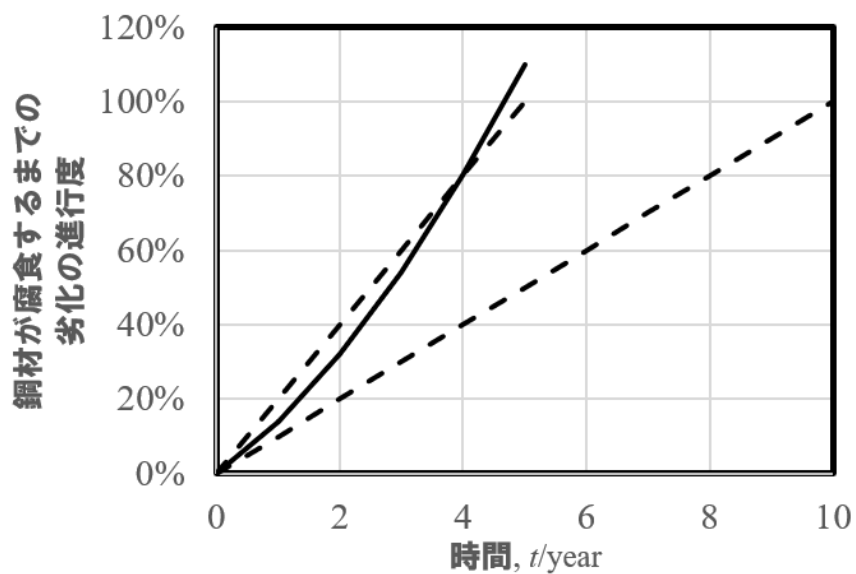


図 1-10. 鋼材が腐食するまでの劣化の進行度

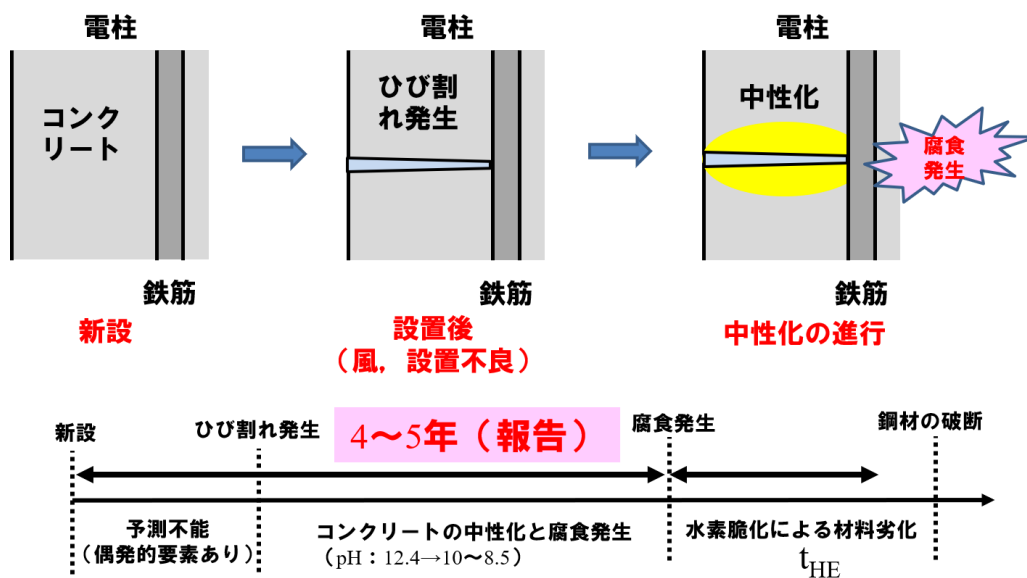


図 1-11. コンクリート製電柱内の鋼材の水素脆化寿命

材料寿命を評価できれば、鋼材が水素脆化により破断しない期間を点検周期の延長に反映できるといえる。この寿命を正しく評価することで、適切にコンクリート製電柱を維持・管理することができると考えられる。同時に、これらの設備の点検に必要なマンパワー、コストを削減することができる。大きなメリットであるといえる。

1.5. 本論文の目的

コンクリート製電柱内の鋼材は高強度鋼であり、プレストレスが負荷された状態で使用されているため、水素脆化することがある。水素脆化は劣化の兆候がなく、外見では判断することができず、コンクリート環境における高強度鋼の水素脆化機構も解明されていないため、コンクリート製電柱における鋼材の水素脆化の寿命として、水素が吸収され、鋼材が破断するまでの期間を考慮することができず、極めて安全に維持管理せざるをえない状況にある。そこで本論文では、水素脆化寿命 α 年を明確にする方法を提案し、コンクリート製電柱の点検周期を合理的に設定することを目的とする。

1.6. 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第1章「緒論」では、コンクリート製電柱内の鋼材の劣化モードである水素脆化は、その劣化兆候が明確でなく、またその機構も解明されていないため、コンクリート製電柱は極めて安全に維持管理せざるをえない状況にあることを説明した。さらに、コンクリート製電柱の点検周期は、コンクリートのひび割れから高強度鋼材が腐食するまでの期間をもとに算出されており、高強度鋼材に水素が吸収され、高強度鋼材が破断するまでの期間が考慮されていないことを述べ、水素が発生する腐食反応が生じた後の水素脆化による材料寿命を評価できれば、コンクリート製電柱の点検周期を延伸することができ、維持管理を効率的かつ省力的にできることを考

察した。本研究の目的として、コンクリート製電柱の点検周期を合理的に設定することを取り上げ、その目的を達成するための構成を示した。

第 2 章「実暴露されたコンクリート製電柱内における高強度鋼材の腐食状況調査」では、コンクリートの中性化および高強度鋼の腐食に関する従来知見を検証するため、実暴露コンクリート製電柱のコンクリートの中性化と高強度鋼材の腐食状況を調査する。

第 3 章「コンクリート模擬環境における高強度鋼材への水素吸収」では、コンクリートの中性化にともなう pH の低下により水素が鋼材に吸収されるのかを確認するため、各 pH の試験溶液中における高強度鋼材の腐食挙動および水素吸収挙動を検討する。また、pH の低下によって高強度鋼材に水素脆化による材料劣化が生じる可能性について考察する。

第 4 章「高強度鋼材の限界水素量の評価」では、高強度鋼の水素脆化寿命を評価するパラメータとして限界水素量に着目した検討を行い、水素脆化割れが生じる限界水素量が存在することを明らかにする。また、電解水素チャージを用い、水素脆化割れ試験および電気化学的水素透過試験を行い、水素脆化割れ試験における破断時間と水素透過電流から高強度鋼材の限界水素量を評価する。

第 5 章「コンクリート模擬環境における高強度鋼材の水素脆化寿命評価によるコンクリート製電柱点検周期の最適化」では第 2, 3 章で得られた知見から、コンクリート製電柱内の鋼材の水素脆化機構を整理する。さらに、第 4 章で求めた限界水素量を使って、中性化により劣化したコンクリート模擬環境における水素透過電流から水素脆化による材料寿命を評価する。ここで得られた水素脆化寿命を用い、コンクリート製電柱の点検周期を合理的に設定し、コンクリート製電柱の維持管理を効率的かつ省力的にする方策を提案する。

第 6 章「総括」では各章により得られた結果をまとめ、本論文の成果を述べる。

1.7. 参考文献

- [1] みずほレポート (みずほ総合研究所) :
<http://www.mizuho-ri.co.jp/publication/research/pdf/report/report13-1115.pdf>.
- [2] 平成 21 年度 国土交通白書: <http://www.mlit.go.jp/hakusyo/mlit/h21/hakusho/h22/>.
- [3] 長谷川拓哉, 千歩修: コンクリート工学年次論文集, **28** (2006) 665-670.
- [4] 上原子晶久, 岩城一郎, 鈴木基行: 土木学会論文集 E2, **67** (2011) 333-350.
- [5] 西林新蔵: コンクリート工学, **28** (1990) 30-40.
- [6] JIS A 5373: 2010 プレキャストプレストレストコンクリート製品.
- [7] S. Yuyama, K. Yokoyama, K. Niitani, M. Ohtsu and T. Uomoto: Construction and Building Materials, **21** (2007) 491-500.
- [8] L. Vehovar, K. Kuhar and A. Vehovar: Eng. Fail. Anal., **5** (1998) 21-27.
- [9] H. Ashar and D. J. Naus: Nuclear Engineering and Design, **75** (1982) 425-437.
- [10] 松山晋作: 遅れ破壊, 日刊工業新聞社 (1989).
- [11] NTT 東日本 HP: https://www.ntt-east.co.jp/info/detail/061212_01.html.
- [12] NTT 東日本 HP: <http://www.ntt-west.co.jp/info/support/pole/>.
- [13] 東京電力 HP: <http://www.tepco.co.jp/cc/press/06120801-j.html>.
- [14] J. Woodtli and R. Kieselbach: Eng. Fail. Anal., **7** (2000) 427-450.
- [15] B. Huet, V. L'Hostis, F. Miserque and H. Idrissi: Electrochim. Acta., **51** (2005) 172-180.
- [16] B. Huet, V. L'hostis, G. Santarini, D. Feron and H. Idrissi: Corros. Sci., **49** (2007) 1918-1932.
- [17] M. Moreno, W. Morris, M. G. Alvarez and G. S. Duffo: Corros. Sci., **46** (2004) 2681-2699.
- [18] T. Tsuru, Y. Huang, M. R. Ali and A. Nishikata: Corros. Sci., **47** (2005) 2431-2440.
- [19] M. Perrin, L. Gaillet, C. Tessier and H. Idrissi: Corros. Sci., **52** (2010) 1915-1926.
- [20] E. Proverbio and P. Longo: Corros. Sci., **49** (2007) 2421-2435.
- [21] E. Proverbio and P. Longo: Corros. Sci., **46** (2004) 1812-1820.
- [22] J. Toribio and E. Ovejero: Corros. Sci., **49** (2007) 3539-3556.
- [23] J. Toribio and E. Ovejero: Eng. Fail. Anal., **12** (2005) 654-661.
- [24] R. S. Lillard, D. G. Enos and J. R. Scully: Corrosion, **56** (2000) 1119-1132.

- [25] 原卓也, 樽井敏三: 材料と環境, **59** (2010) 173-178.
- [26] 溝口茂, 田中典男, 山下英治: 遅れ破壊の新展開, 日本鉄鋼協会 (1997) 88-93.
- [27] 半田隆夫, 齋藤博之, 東康弘, 中村真理子, 藤本憲宏: 信学技報, **109** (2009), 7-10.
- [28] K. Fukuzawa, T. Numao, N. Kawana and S. Kiyota: Proc. Japan Concrete Institute, **20** (1998) 331-336.
- [29] CEB Bulletin: Durable Concrete Structures, No.183, Chapter 6. Reinforcement (1992) 27- 34.
- [30] 秋元泰輔, 小坂寛巳, 山内博司: コンクリート工学, **27** (1989) 31-39.
- [31] 鳥取誠一, 土田伸治, 宮川豊章: コンクリート工学論文集, **10** (1999)1-15.

第 2 章

実暴露されたコンクリート製電柱内における 高強度鋼材の腐食状況調査

2. 実暴露されたコンクリート製電柱内における高強度鋼材の腐食状況調査

2.1. 緒言

一般的なコンクリート構造物の劣化プロセスとして、大気中の CO_2 がコンクリートに侵入し、セメントの主成分である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応により CaCO_3 が生成することで中性化が進行することがあげられる。鋼材はアルカリ環境ではその表面に不働態を形成するため、腐食が抑制されるが、コンクリートが中性化するとその不働態が破壊され、腐食することになる。鋼材の腐食により生成した腐食生成物は元々の鋼材よりも体積が大きいので、腐食生成物がコンクリート内部から圧力がかかり、コンクリートにひび割れが生じる[1]。

一方、コンクリート製電柱は遠心力締固めにより製造されるため、コンクリートの中性化の進行が極めて遅いといわれている。これは遠心力によりセメント成分の密度が高くなり、大気中の CO_2 がコンクリート内部に侵入しにくいからである。成型後のコンクリート製電柱の断面を図 2-1 に示す[2]。外側に質量の重い骨材が分布していることから遠心力が作用していることが分かる。実際に遠心力締固めにより作製したコンクリート試験片を高濃度の CO_2 環境に曝露した促進試験の結果によると、ほとんど中性化が進行しないことが報告されている[3]。このように、コンクリート製電柱のコンクリートでは、一般的なコンクリート構造物よりも、コンクリートの中性化が遅い。すなわち、コンクリート製電柱の劣化プロセスは、設置環境の変化による不平衡荷重によってひび割れが生じ、そのひび割れ部においてコンクリートの中性化が進行するとともに、鋼材が腐食することであると考えられている[4]。

このように既往研究における知見からすると、図 2-2 に示すように、ひび割れのない健全部ではコンクリートの中性化は極めて遅く、鋼材は腐食しないが、ひび割れ部ではコンクリートは中性化し、鋼材は腐食すると考えるのが妥当である。ところが、コンクリート製電柱は一般的なコンクリート構造物と比較して、コンクリート表面から鋼材までの距離（かぶり厚）が薄い。例えば表 2-1 に示すように、柱や梁のかぶり厚は 40 mm 以上である[6]ところ、コンクリート製電柱は 10 mm 以上と

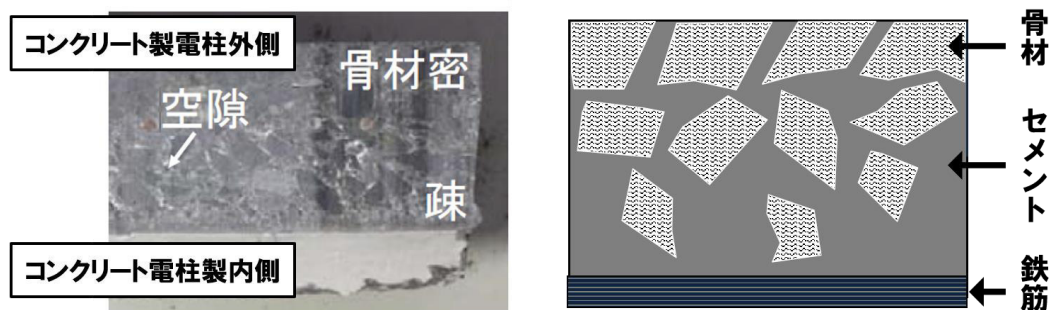


図 2-1. コンクリート製電柱の断面図（左：写真，右：模式図）

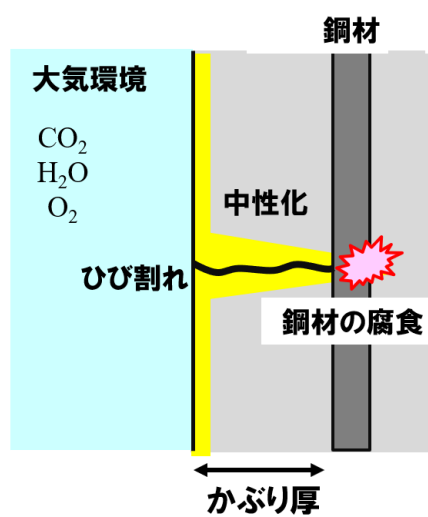


図 2-2. コンクリート製電柱の劣化イメージ

表 2-1. 鉄筋の設計かぶり厚さ

部位	かぶり厚
床スラブ・屋根スラブ・非耐力壁	30 mm
柱・梁・耐力壁	40 mm
擁壁	50 mm

日本工業規格（JIS）で規定されている[7]。コンクリート構造物における鋼材の腐食に影響するパラメータの1つである中性化残りは、かぶり厚から中性化深さを差し引いた値であり、コンクリート標準示方法によると、それが 10 mm 以下になると鋼材が腐食するといわれている[5]。このことから、コンクリート製電柱のコンクリートが中性化しにくいとはいえ、長年実暴露したコンクリート製電柱を調査し、実際に、健全部では、コンクリートは中性化しておらず、鋼材は腐食していないのかを確認すべきであると考えられる。

そこで本章では、コンクリートの中性化領域、および鋼材発生部を確認するため、実暴露したコンクリート製電柱（以下、実暴露 CP）のコンクリートおよび実暴露 CP から取り出した鋼材（以下、実暴露 CP 鋼材）を調査する。特にひび割れのない健全部とひび割れ部におけるコンクリートの中性化および鋼材の腐食状況を調査し、水素脆化による材料劣化が生じる可能性を考察する。また、コンクリート中において腐食した鋼材の生成物を同定し、既往研究とコンクリート環境模擬溶液に浸漬した新品鋼材の実験結果からコンクリート製電柱内の鋼材の腐食挙動を推定する。

2.2. 試験方法

2.2.1. 試験片

実暴露 CP は 2000 年に製造され、四国地方において 14 年間使用されたコンクリート製電柱である。実暴露 CP 鋼材（9 mmφ）は異形鉄筋であり、図 2-3 に示すように実暴露 CP をハンマーで破壊し、取り出したものである。実暴露 CP 鋼材のうち、腐食している部分（以下、錆部）と、黒皮が残存している部分（以下、健全部）を試験片とし、長さ 50 mm に切り出した。

一方、9 mmφ、長さ 70 mm の新品の丸棒鋼材（0.34%C-0.27%Si-0.80%Mn-Fe）を中性化により劣化したコンクリートを模擬した $50 \text{ mmol/dm}^3 \text{ NaHCO}_3 + 1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 試験溶液（pH 8.1～8.3）に 1 週間浸漬した。浸漬試験後に生成する赤錆は流水で流れ落ちてしまうほど脆いため、浸漬試験後の試験片の洗浄は純水、アセトン中にそれぞれ静かに浸漬する程度に留めた。



図 2-3. 実暴露 CP の解体の様子

2.2.2. コンクリートの中性化評価

コンクリートの中性化の評価は、コンクリート製電柱をハンマーで破壊し、ひび割れのある部分とひび割れのない部分の断面に 1%フェノールフタレイン溶液を噴霧[8]し、赤紫色の呈色状態を確認することで行った。ひび割れのある部分はひび割れに沿った表面を、ひび割れのない部分は表面部分に碎石が多く、呈色が確認しにくいことを考慮し、コンクリート表面の碎石が少ない部分を評価部位とした。

2.2.3. 鋼材の腐食状態評価

鋼材の腐食状態の評価として、Carl Zeiss 製 ULTRA55 による SEM 観察および BRUKER 製 QUANTAX400 による元素分布測定を実施した。鋼材表層近傍の状態（形状、組成）を観察するときは、樹脂に包埋した厚さ 20 mm の試験片を切断し、切断面を研磨することで断面観察用試料を作製した。

鋼材表面に存在する鉄化合物は XRD により同定した。錆部は、試験片の数箇所から掻き落とした錆の粉末試料を、リガク製 RINT-RAPID II-R(線源：CoK α , 45 kV, 160 mA)により測定した。健全部は、黒皮を同定するため、新品の丸棒鋼材を Philips 製 X'Pert MPD(線源：CuK α , 40 kV, 50 mA)により測定した。鉄化合物の同定には、粉末 X 線回折データベース(ICDD: The International Centre for Diffraction Data)を用いた。

2.3. 結果

2.3.1. コンクリートの中性化

実暴露 CP を用い、コンクリートの中性化を確認した。図 2-4 はコンクリートのひび割れ部に沿って破壊したときに露出した断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧したときの観察結果である。ひび割れに沿って崩れた断面には鋼材が通っており、その部分のコンクリートは赤紫色に呈色しなかった。一方、コンクリート表面部分が剥離した部分では、骨材の隙間を埋めるセメントは赤紫色に呈色した。

なお、今回観察したコンクリート製電柱では、ひびはその長手方向（縦方向）に入っていた。一般的にはコンクリート製電柱に不平衡荷重がかかると、荷重方向の

反対側に引張荷重がかかり、コンクリートに横ひびが発生する。一方、今回観察したような縦ひびは、荷重方向側に圧縮荷重がかかるとき生じるものである。これは、鋼材が通っている部分はコンクリートが相対的に薄くなっているため、このように鋼材に沿ってコンクリートにひびが入ることがある。

2.3.2. 鋼材の腐食

図 2-5 に実暴露 CP 鋼材、図 2-6 に劣化したコンクリートを模擬した試験溶液に浸漬し、腐食させた新品鋼材の写真を示す。実暴露 CP 鋼材は全体的に黒っぽく、製造工程において形成された黒皮がそのまま残存しているものの、一部に錆の生成が見られた。一方、中性化により劣化したコンクリートを模擬した試験溶液に浸漬した鋼材には全面的に赤錆が生成していた。

2.3.3. 鋼材の黒皮下における腐食

図 2-7 に実暴露 CP 鋼材の健全部および錆部断面の表層近傍における EDS の酸素強度分布を示す。健全部の表層 10～15 μm に酸素が多く分布している部分は元々の黒皮に対応していると推察される。一方、錆部断面の表層は酸素強度の高い部分は黒皮よりも厚く、厚いところで 100 μm を超えていた。この部分は腐食生成物と考えられる。

図 2-8 に線分析の結果を示す。黒皮と推察される部分と母材との境界部においてセメントの成分であるカルシウムが検出された。これは、コンクリート製電柱の製造工程において、黒皮の割れ目を介して、セメントが黒皮と母材の境界部に侵入したことを示すものと解釈される。すなわち、黒皮と母材の境界部には元々隙間があったことを示すものと考えられる。

図 2-9 に BEI による実暴露 CP 鋼材の錆部の断面観察の結果を示す。輝度が高い順に赤、青、緑の 3 色でマッピングされている。BEI は平均原子量の違いを反映しており、酸化状態の違いに対応していると考えられる。Fe₃O₄ を主成分とする黒皮の平均原子量は、 α -FeOOH を主成分とする錆の平均原子量よりも大きいことから、黒皮の BEI の輝度は、錆の BEI の輝度よりも高い。これをふまえて図 2-9 を見ると、鉄化合物層の中間部分に元々の黒皮が残存しており、黒皮の上だけ

でなく、黒皮下においても錆が生成したことが確認できる。

図 2-10 に中性化により劣化したコンクリートを模擬した試験溶液に浸漬した新品鋼材の表層断面部の BEI と EDS による線分析の結果を示す。BEI では、最表層で輝度が高く、内部では輝度が低かった。また、EDS の線分析において、中性化により劣化したコンクリートを模擬した試験溶液に浸漬した鋼材の錆の最表層では、鉄強度が酸素強度よりも相対的に高く、内部ではそれらの強度が逆転していた。このことから、黒皮下において錆が生成することがわかった。

2.3.4. コンクリート製電柱内の鋼材の腐食生成物

図 2-11 に新品鋼材の表層、図 2-12 に実暴露 CP 鋼材の錆部における錆の XRD 回折パターンを示す。新品鋼材の黒皮の主成分は Fe_3O_4 であった。一方、錆部から掻き落とした錆からも Fe_3O_4 が検出されたが、表面の赤錆からも分かるように主成分は $\alpha\text{-FeOOH}$ であった。コンクリート構造物中の鋼材の腐食要因として、中性化だけでなく、塩化物イオンも取り上げられることが多いが、塩化物イオンの作用が寄与する場合、最終的には $\beta\text{-FeOOH}$ が生成すると報告されている[9-12]。本研究ではコンクリートから塩化物イオンの存在は認められず、さらに $\beta\text{-FeOOH}$ も錆部から検出されていないことから、コンクリート製電柱内の鋼材の腐食要因として塩化物イオンは寄与していないと考えられる。

2.4. 考察

2.4.1. コンクリートの中性化プロセス

コンクリート製電柱は遠心力締固めにより製造されており、コンクリートが密実であることから、コンクリートにひび割れがなく、健全な状態であれば、図 2-13 のようにコンクリート製電柱の表面を除き、中性化しないと考えられる。これは中性化の要因である大気中の CO_2 が、密実なコンクリート内部に侵入することができず、鋼材周辺のコンクリートが中性化しないからである。実際、遠心力締固めにより作製したコンクリート試験片を高濃度の CO_2 環境に暴露し、中性化を促進した報告においても、コンクリート内部の中性化はほとんど進行していない[2]。



図 2-4. 実暴露 CP の中性化評価

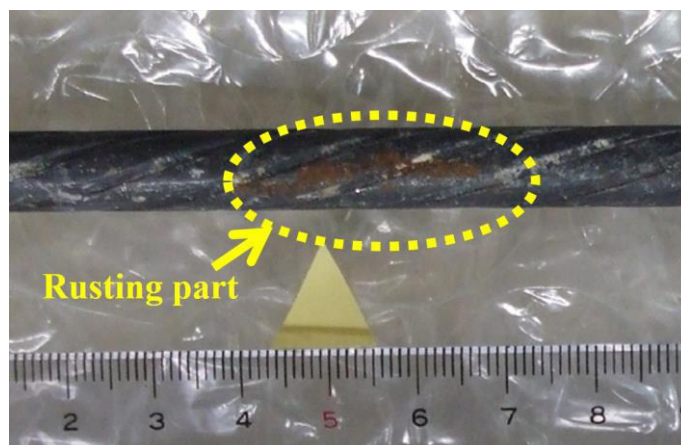
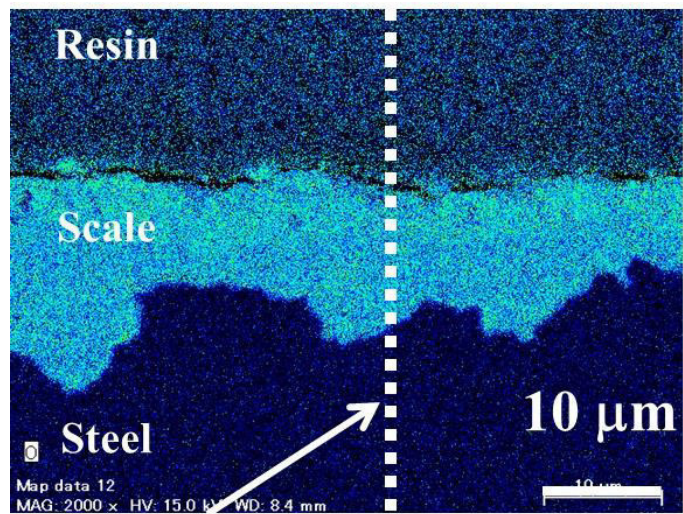


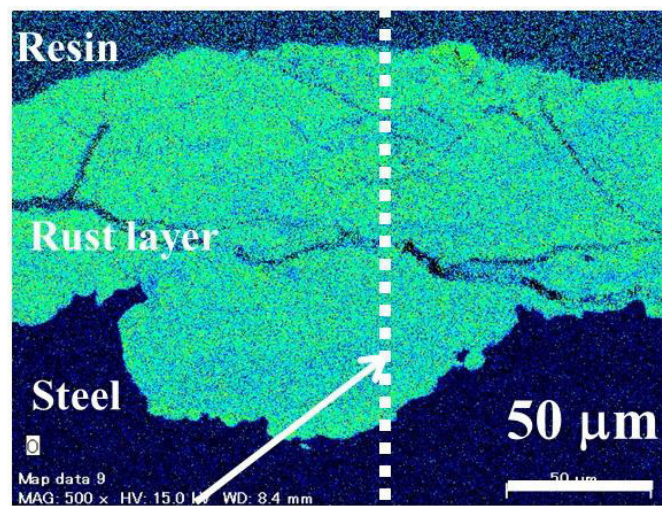
図 2-5. 実暴露 CP 鋼材の外観



図 2-6. 劣化したコンクリートを模擬した試験溶液に 1 週間浸漬した後の鋼材



Position of line scan



Position of line scan

図 2-7. 実暴露 CP 鋼材の断面 EDS の結果
(上図：健全部，下図：錆部)

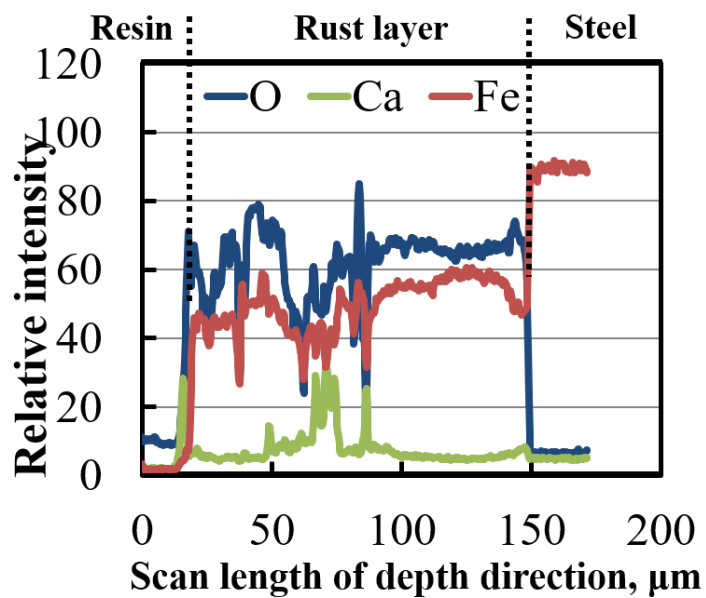
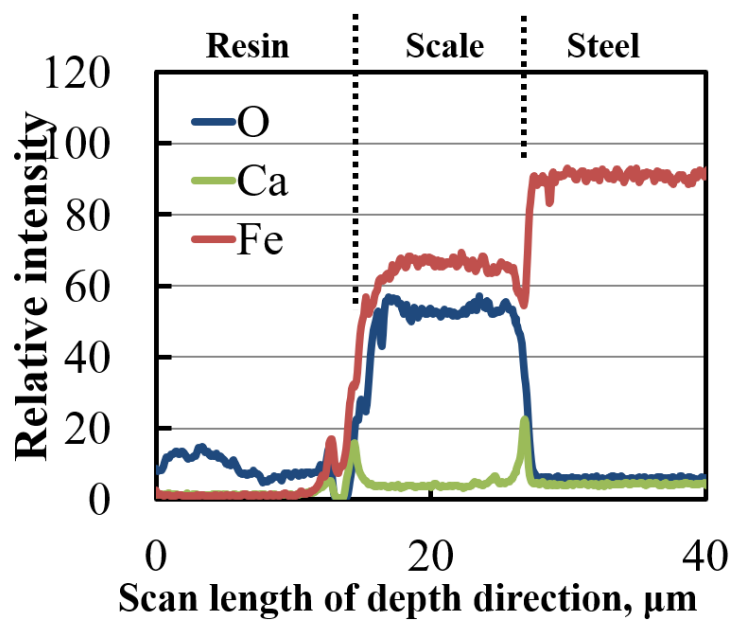


図 2-8. 実暴露 CP 鋼材の断面 EDS による線分析結果
(上図：健全部，下図：錆部)

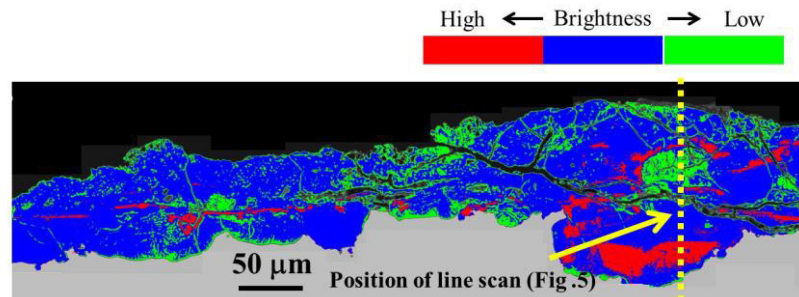


図 2-9. 実暴露 CP 鋼材の BEI

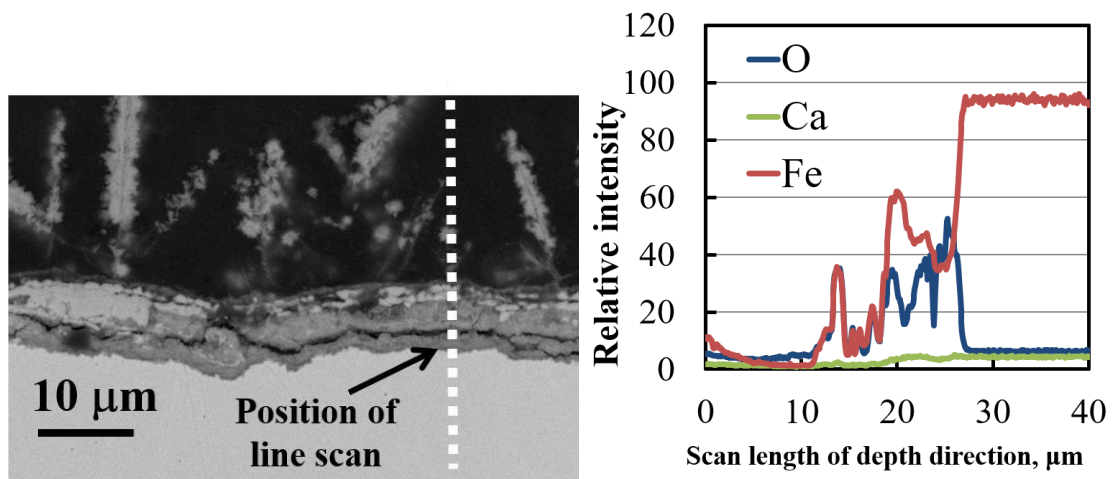


図 2-10. 劣化したコンクリートを模擬した試験溶液に 1 週間浸漬した後の鋼材の断面 BEI と EDS による線分析結果

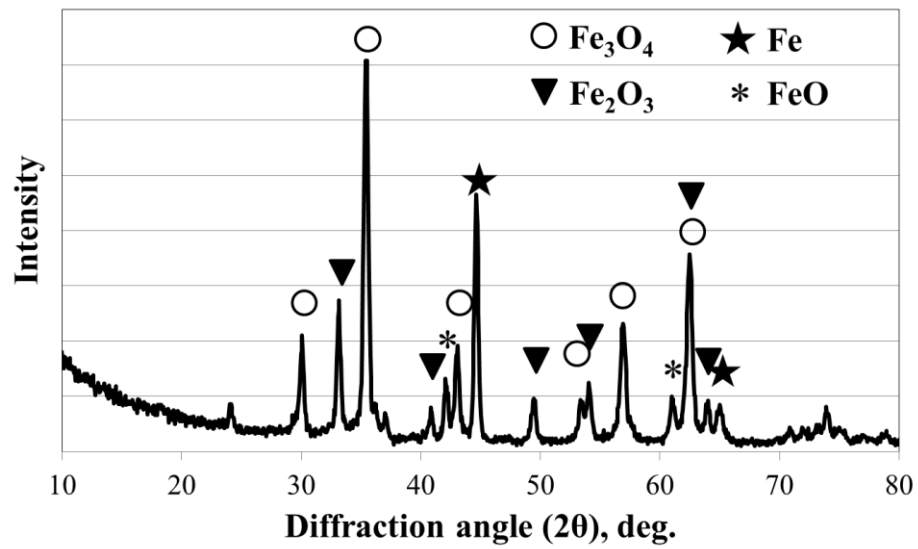


図 2-11. 新品鋼材の XRD パターン

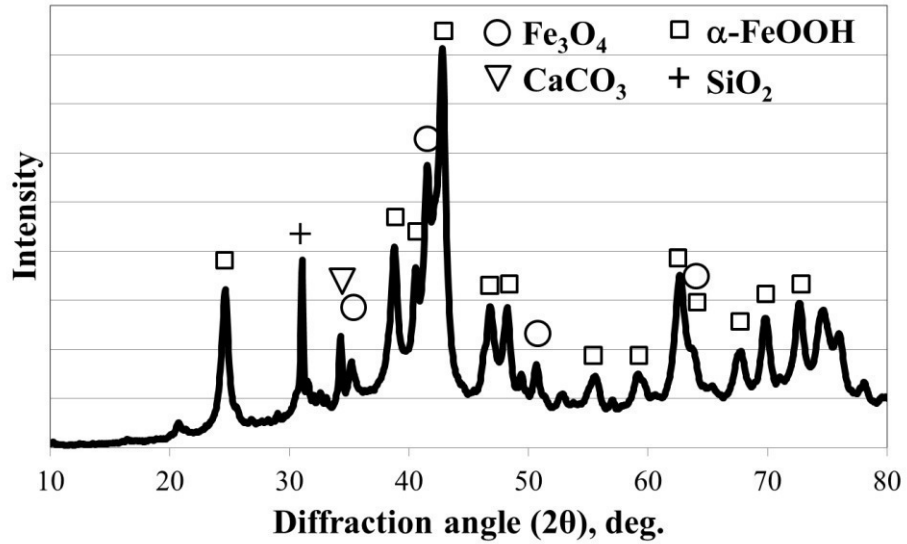


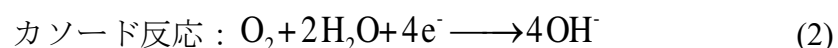
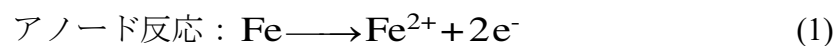
図 2-12. 実暴露 CP 鋼材の XRD パターン

一方、コンクリートのひび割れ部では、CO₂が侵入することができるため、図 2-14 のようにコンクリート製電柱の表面とひび割れ部のコンクリートは中性化する。また、中性化の速度についてはひび幅の影響を受けることが知られており、0.05 mm 以上のひび幅で中性化が進行しやすくなるといわれている[13]。今回解体したコンクリート製電柱のひび幅は目視でかろうじて確認できるレベルの 0.05 mm 以下であり、ほとんど中性化していないはずである。しかしながら、ケーブルにより不均衡な荷重がかかっていた可能性もあることから、実際に使用されていたときは、中性化が進行しうる幅のひびがあった可能性は否定できない。コンクリートの中性化速度に影響する因子については、CO₂のほか、水の影響があげられる。松田らの報告によると、コンクリートに水がかかり、コンクリートに水が吸収されることで、CO₂がコンクリート内部に侵入しにくくなり、コンクリートの中性化が抑制されるといわれている[14]。よって、コンクリート製電柱の場合、降雨に曝されるとひび割れ内に水が侵入し、留まっているときはコンクリートの中性化は進行しにくいものの、コンクリートのひびが乾燥する時間帯や季節において中性化が進行すると考えられる。

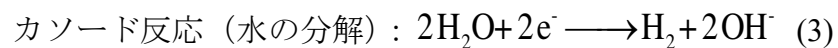
2.4.2. 鋼材の腐食プロセス

ここでは、これまでの知見をもとに、コンクリート製電柱内の鋼材の腐食プロセスを検討する。まず、コンクリートの健全部では、コンクリートの中性化が極めて遅いため、鋼材表面はアルカリ環境に曝され不働態化している。そのため、腐食が抑制されている。一方、コンクリートにひびが入り、鋼材近傍のコンクリートが中性化すると、鋼材表面の不働態が破壊され、鋼材が腐食するといえる。

ところで、コンクリート環境における鋼材の腐食反応として鉄のアノード溶出(式(1))と溶存酸素の還元(式(2))がカップルして進行するといわれている[15, 16]。



このとき、腐食電位が水素発生電位よりも低くなれば、水の電気分解反応（式(3)）により水素が生じることになる。



前節において、ひび割れ内に侵入した水はコンクリートの中性化を抑制することを述べたが、乾燥した環境に設置されたコンクリート中では、たとえコンクリートが中性化していても鋼材は腐食しない[17]。これは鉄が鉄イオンになるためには水が必要であるためである。このことから、コンクリート製電柱にひびが入ると乾燥、湿潤が繰り返される中で、乾燥状態でコンクリートの中性化が進行し、一方で鋼材腐食はコンクリートが中性化した後にひび割れに水が存在している状態で進行すると考えられる。このとき、コンクリートのひび割れ部に水が侵入しても、鋼材表面上の黒皮はある程度保護膜として作用するため、鋼材腐食を抑制すると考えられるが、実際には図 2-15 のように黒皮下にも水が侵入し、鋼材腐食が進行すると考えられる。これは、図 2-8 で確認したように、黒皮には割れている部分があり、そこに水が侵入すれば腐食が進行するためであると考えられる。Ghods らも黒皮下でも腐食が進行することを報告している[18]。

一方、中性環境における鋼材の腐食生成物については、三澤らがアルカリ性から中性溶液中の鋼材の腐食生成物[9-12]について、近年においては高谷らがコンクリート環境における腐食生成物[19-21]について検討している。それらの報告によると、塩化物イオンの作用が無くても pH が低下すると結晶性の高い Fe_3O_4 で構成される不動態が破壊され、 $\gamma\text{-FeOOH}$ が生成しやすくなる。さらにアルカリ性環境において、 Fe_3O_4 や $\gamma\text{-FeOOH}$ が水に溶解することによって生じた Fe^{3+} が、経時的に熱力学的に最も安定な $\alpha\text{-FeOOH}$ に変化することが知られている[10]。実暴露 CP 鋼材の錆の成分は Fe_3O_4 や $\alpha\text{-FeOOH}$ であった。ひび割れして劣化したコンクリート環境では先行して $\gamma\text{-FeOOH}$ が生成するが、ひび割れ内には水があることから、最終的には Fe_3O_4 や $\alpha\text{-FeOOH}$ が腐食生成物として生成したと考えられる。

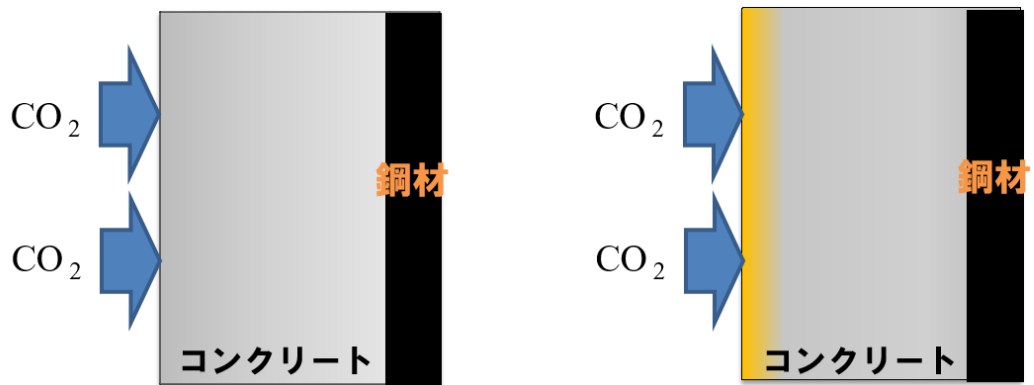


図 2-13. 健全部のコンクリートの中性化

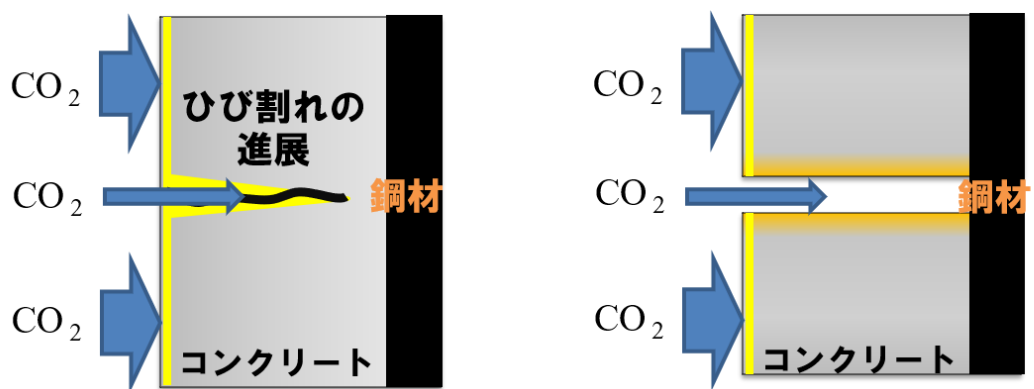


図 2-14. ひび割れ部のコンクリートの中性化

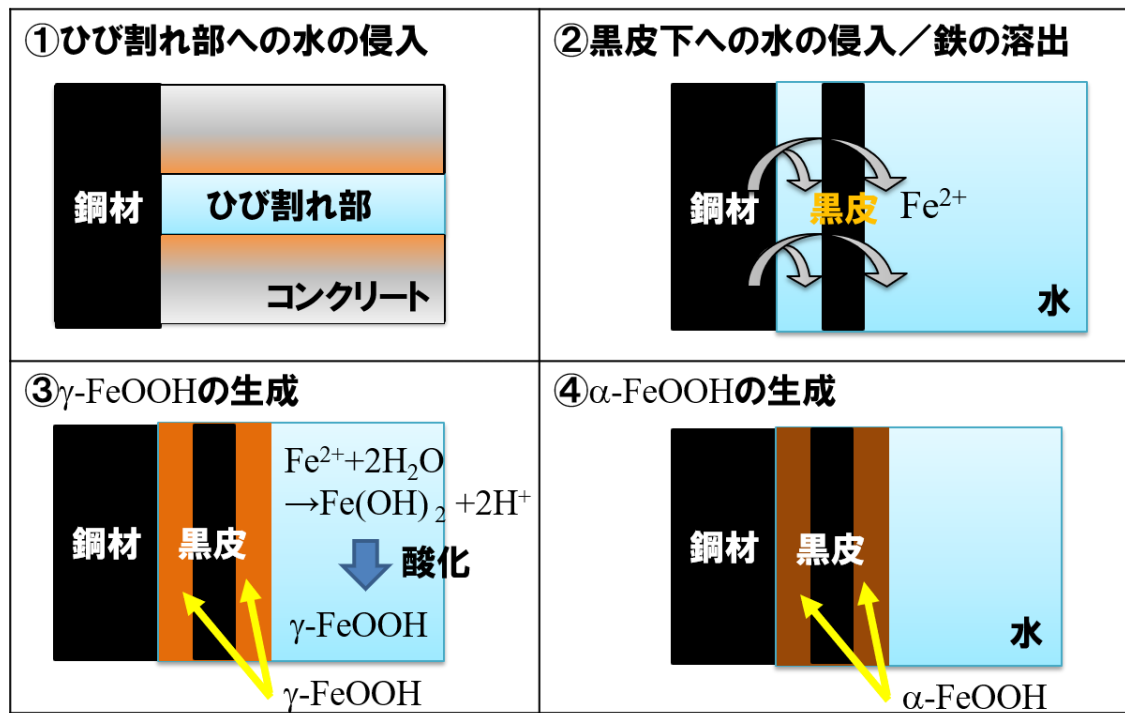


図 2-15. 鋼材の腐食プロセスの模式図

2.5. 結言

コンクリートのひび割れ部におけるコンクリートの中性化および鋼材の腐食挙動を明らかにするため、長期間使用された実暴露 CP から取り出したコンクリートの中性化および鋼材の腐食状態を調査した。以下に得られた結果をまとめる。

- (1) コンクリートのひび割れ部の断面にフェノールフタレインを噴霧したところ、コンクリートは呈色せず、ひび割れ部においてコンクリートの中性化が進行していた。
- (2) 中性化により劣化したコンクリートに接触していた鋼材は腐食しており、さらに保護作用のある黒皮下においても腐食していた。

2.6. 参考文献

- [1] 鳥取誠一, 宮川豊章: 土木学会論文集, **767** (2004) 35-46.
- [2] 根岸香織, 東康弘, 澤田孝, 岸本一蔵: プレストレストコンクリート工学会 第23回シンポジウム論文集, (2014) 445-450.
- [3] 上田洋, 工藤輝大, 佐々木孝彦: 土木学会第58回年次学術講演会, **V-034**.
- [4] 半田隆夫, 齋藤博之, 東康弘, 中村真理子, 藤本憲宏: 信学技報, **109** (2009) 7-10.
- [5] コンクリート委員会 コンクリート標準示方書改定小委員会: コンクリート標準示方書[維持管理編], 土木学会, (2013) 150-156.
- [6] 鉄筋コンクリート造配筋指針: 日本建築学会 (2010.11).
- [7] JIS A 5373: 2010 プレキャストプレストレストコンクリート製品.
- [8] JIS A 1152: 2010 コンクリートの中酸化深さの測定方法.
- [9] 三沢俊平, 末高洽, 下平三郎: 材料, **19** (1970) 537-541.
- [10] 三沢俊平, 橋本功二, 下平三郎: 防食技術, **33** (1974) 17-27.
- [11] 三沢俊平: 防食技術, **37** (1988) 501-506.
- [12] 三沢俊平: 材料と環境, **50** (2001) 538-545.
- [13] 片脇清: 日本コンクリート工学協会 コンクリート構造物のひび割れに関するシンポジウム発表報文集, (1997) 133-136.
- [14] 松田芳範, 上田洋, 石田哲也, 岸利治: コンクリート工学年次論文報告集, **32** (2010) 629-634.
- [15] B. Huet, V. L'hostis, G. Santarini, D. Feron and H. Idrissi: Corros. Sci., **49** (2007) 1918-1932.
- [16] M. Moreno, W. Morris, M. G. Alvarez and G. S. Duffo: Corros. Sci., **46** (2004) 2681-2699.
- [17] 中島章典, 倉持弥奈, 出川佑莉, 磯光夫: 土木学会構造工学論文集, **58A** (2012) 889-896.
- [18] P. Ghods, O. B. Isgor, G. A. McRae, J. Li and G. P. Gu: Corrosion, **53** (2011) 946-954.
- [19] 高谷哲, 奥野翔矢, 本田正和, 川上圭司, 左藤眞市, 羽村陽平, 山本貴士, 宮川豊章: 材料, **66** (2017) 545-552.

- [20] 高谷哲, 中村士郎, 山本貴士, 宮川豊章: 土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造), **69** (2013) 154-165.
- [21] 高谷哲, 西澤彩, 中村士郎, 山本貴士, 宮川豊章: 土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造), **71** (2015) 235-247.

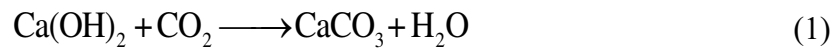
第 3 章

コンクリート模擬環境における 高強度鋼材への水素吸収

3. コンクリート模擬環境における高強度鋼材への水素吸収

3.1. 緒言

コンクリート環境における鋼材の主な腐食因子は中性化と塩害である。中性化はセメントの主成分である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が式(1)に示す大気中の CO_2 との化学反応により CaCO_3 になり、pH が低下する現象である。pH の高い健全なコンクリート中では鋼材表面に不働態が形成され、腐食が抑制されているが、中性化により劣化したコンクリートでは不働態が維持できなくなり、鋼材が腐食する。



一方、塩害はコンクリートが中性化しなくても、塩化物イオンがコンクリート中に侵入し、不働態を破壊することで、鋼材を腐食させる現象である。コンクリートのひび割れには腐食因子である CO_2 だけでなく、塩化物イオンも侵入する可能性がある。根岸らは、コンクリート製電柱内の鋼材の腐食に及ぼす塩化物イオンの影響について検討した結果を報告している[1]。表 3-1 は海岸からの距離が異なる場所に暴露されたコンクリート製電柱やコンクリート試験片中に取り込まれた塩化物イオン濃度（NaCl 換算）である。内陸部に暴露されていたコンクリート製電柱のコンクリート中における塩化物イオン濃度は新品の試験片と同等であった。一方、海岸から 50 m に暴露されていたコンクリート製電柱では、塩化物イオン濃度は高かったが、そのコンクリート製電柱のコンクリートは化学浸食されており、コンクリート表面は塩化物イオンが侵入しやすい状態にあったと考察している。つまり、この報告からコンクリート自体が健全なコンクリート製電柱の場合、コンクリート中に塩化物イオンは侵入しないといえる。また、コンクリート製電柱の折損事例は塩害地域以外でも起こっていることを鑑みても、コンクリート製電柱内の鋼材の腐食原因として、必ずしも塩害であるとはいえず、鋼材の腐食因子は中性化であるといえる。

中性化により劣化したコンクリート環境では、鉄の腐食反応は、鉄のアノード溶解反応と、溶存酸素の還元反応である。しかし、カソード反応の一部として水素発生反応が生じているかどうかについてはほとんど検討がなされていない[2]。その理由は、中性環境では水素イオン濃度がかなり低く、その還元反応速度も遅いため、腐食反応への寄与がほとんどないと考えられているからである。しかしながら、水素発生反応は、腐食電位に依存し、その pH における水素発生電位より卑であれば、式(2)と式(3)に示されるカソード反応で水素発生反応は熱力学的に起こりうるため、その結果吸着水素原子が形成されることになる。このとき、吸着水素原子は、式(4)に示した金属中に吸収される[3, 4]。



その水素原子の吸収は、原らの研究によるとアルカリ溶液中では水素原子が鋼材に吸収されることはないと言われている。このことは、鋼材の水素脆化は健全なコンクリートのようなアルカリ環境では起こりえないことを意味している[5]。一方、いくつかの報告では、水素脆化が関係していると思われるコンクリート構造物中における鋼材の破断がアルカリ環境で起こっている[6, 7]。それゆえ、中性化により劣化したコンクリートでは鋼材が水素脆化しうる。特に、図 3-1 に示すようにコンクリートの中性化の進行にともない、水素発生反応が生起し、発生した水素原子の一部が鋼材に吸収されている可能性がある。しかしながら、コンクリート環境である pH 8.3～12.4 の試験溶液中における鋼材への水素吸収機構と水素量は報告されておらず、十分な検討が必要である。そこで本研究では、水素発生、吸収反応が生じる環境条件を明らかにするため、中性化により劣化したコンクリートを模擬し

た試験溶液中における鋼材の腐食反応と水素吸収量を調査した。加えて、コンクリート環境において鋼材に水素脆化による材料劣化が生じる可能性について考察した。

3.2. 実験条件

3.2.1. 試験片

本研究で用いた材料は、引張強さ 1450 MPa の直径 9 mm の高強度鋼材である。鋼材の化学組成は、表 3-2 に示したとおりである。鋼材表面は、熱処理工程において形成される黒皮を取り除くため機械研磨をした。鋼材表面は JIS#800 番の SiC 紙で研磨した。最後に鋼材をアセトン中で超音波洗浄し、電気化学および腐食試験のための試験片として用いた。

3.2.2. 試験溶液

実験に用いた試験溶液は、表 3-3 に示したとおりである。これらの試験溶液は特級試薬（関東化学）と脱イオン水で調整した。試験溶液の pH は、健全から中性化により劣化したコンクリート中の中性化の程度に応じて pH を想定し、8.3～12.4 に調整した。pH 12.4 の 50 mol/m³ NaOH の試験溶液は健全なコンクリートを模擬している。ほかの試験溶液は中性化により劣化したコンクリートを模擬しており、全炭素イオン濃度を 50 mol/m³ に維持するように、Na₂CO₃ と NaHCO₃ を加え、pH を調整している。すべての試験溶液は支持電解質として 1 kmol/m³ Na₂SO₄ を含んでいる。

表 3-1. 暴露された電柱と試験片の塩化物イオン濃度

試験片	塩化物イオン濃度(NaCl 換算)
新品試験片	0.013 % (0.31 kg/m ³)
海岸から 15 km に暴露された電柱	0.007 % (0.17 kg/m ³)
海岸から 4.4 km に暴露された電柱	0.007 % (0.17 kg/m ³)
海岸から 50 m に暴露された試験片 #化学侵食の形跡あり	0.73 % (18 kg/m ³)

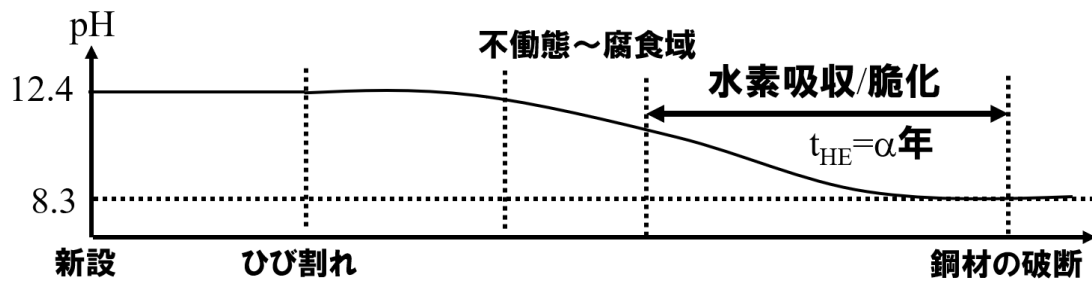


図 3-1. pH に対する鋼材腐食と水素吸収の関係

表 3-2. 試験片の化学組成 (mass%)

C	Si	Mn	S	P	Fe
0.34	0.27	0.78	0.006	0.017	Balance

表 3-3. 試験溶液の種類とその pH 値

No.	Test solution	pH
1	50 mol/m ³ NaOH + 1 kmol/m ³ Na ₂ SO ₄	12.4
2	50 mol/m ³ Na ₂ CO ₃ + 1 kmol/m ³ Na ₂ SO ₄	11.1
3	25 mol/m ³ NaHCO ₃ + 25 mol/m ³ Na ₂ CO ₃ + 1 kmol/m ³ Na ₂ SO ₄	9.8
4	45 mol/m ³ NaHCO ₃ + 5 mol/m ³ Na ₂ CO ₃ + 1 kmol/m ³ Na ₂ SO ₄	9.3
5	50 mol/m ³ NaHCO ₃ + 1 kmol/m ³ Na ₂ SO ₄	8.3

3.2.3. 試験方法

3.2.3.1. 浸漬試験と電気化学測定

浸漬試験と電気化学測定は、3 電極式のセルを用い、北斗電工製ポテンショ／ガルバナスタット HZ-5000 に接続して行った。試験ごとに試験片を作用極として用意した。また、銀－塩化銀電極 (SSE)、白金電極をそれぞれ参照極、対極として用いた。

浸漬試験では、試験片の腐食電位を試験溶液中で測定した。分極曲線の測定では、試験片を走査速度 0.5 mV/s で腐食電位からアノード、またはカソード方向に分極した。これらの測定は約 25 °C の室温で行った。

3.2.3.2. 表面分析

浸漬試験後の鋼材表面の SEM 観察には JEOL 製 JSM-6010LA を用いた。浸漬試験中に鋼材上に形成した腐食生成物はリガク製 MiniFlex600 (線源：CuK α , 40 kV, 15 mA) により測定し、同定した。

3.2.3.3. 昇温脱離水素分析

試験溶液に 72 h 浸漬した鋼材の水素脱離速度を ESCO 製四重極型質量分析計付き昇温脱離ガス分析装置 TDA1200 で測定した。試験片は、直径 9 mm、厚さ 3 mm のディスク状とした。昇温脱離水素分析では、室温における試験片からの水素の脱離を最小限にするため、浸漬試験後 30 min 以内に行った。浸漬試験後、試験片は 10⁻⁷Pa 台の真空度になるまで真空チャンバーに設置し、その後 200 °C/h の一定速度で 500 °C まで加熱した。浸漬していない試験片の昇温脱離水素スペクトラムも参照データとして取得した。

3.3. 結果

3.3.1. 鋼材の腐食挙動が及ぼす pH の影響

図 3-2 に各 pH における試験溶液に 24 h 浸漬している間の試験片の腐食電位の変化を示す。各試験溶液中では腐食電位は試験後すぐに卑な方向に急激に低下し、い

ずれもほとんど一定値に達した。また、pH が低いほど、腐食電位はより卑になった。

図 3-3 に pH に対する 24 h 浸漬後の腐食電位のプロットを示す。pH 9.8 よりも高い pH 領域では、腐食電位が pH の増加とともに増加した。一方、pH 9.8 よりも低い pH 領域では、腐食電位は卑な方向に 200 mV 以上変化した。腐食電位は pH 9.3 以下の pH 領域では pH の値に関わらず、ほとんど変化しなかった。

図 3-4 に 24 h 浸漬後の鋼材表面の SEM 像を示す。pH 11.1 以上の pH に曝された鋼材表面は光沢が保たれており、pH 11.1 ではいくつかの鉄の腐食生成物が鋼材表面に観察された。一方、pH 9.8 以下の試験溶液に浸漬した鋼材表面は明らかに鉄の腐食生成物で覆われていた。さらに図 3-5 に示すように、XRD より pH 9.8 以下の試験溶液に浸漬した後の鋼材上には、 α -FeOOH や Fe_2O_3 が検出された。それらの結果は、pH 12.4 の試験溶液中では鋼材表面が不動態状態にあり、一方 pH 9.8 以下の試験溶液に浸漬した後は不動態状態を保つことができないことを示している。

3.3.2. 鋼材の腐食反応に及ぼす pH の影響

腐食挙動をさらに調べるため、試験片のアノード、カソード分極測定を各 pH の試験溶液中で行った。図 3-6 に各 pH の試験溶液中における鋼材のアノード分極曲線を示す。アノード分極曲線は pH の増加にともない、アノード方向にシフトした。さらに、アノード電流密度は pH 9.3 と 9.8 の間で急激に減少した。pH 12.4 の試験溶液中では、不動態化挙動が腐食電位周辺でも明らかに確認された。各 pH におけるそれらのアノード分極挙動は図 3-4, 3-5 で示した表面観察や XRD による測定結果とよく一致した。

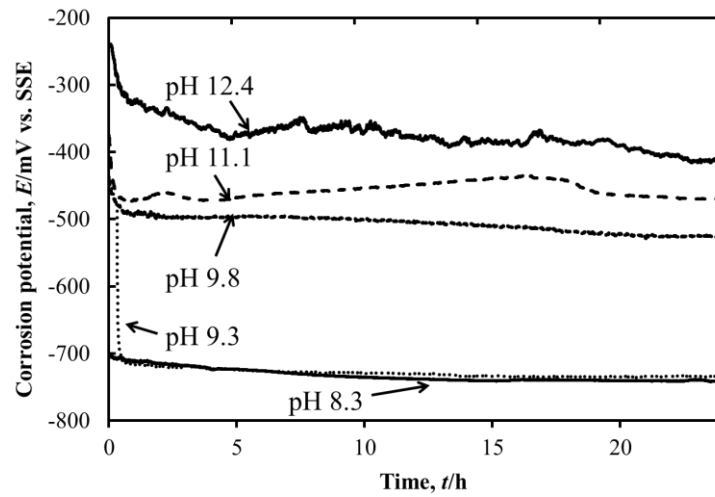


図 3-2. 各 pH の試験溶液に 24 h 浸漬したときの鋼材の腐食電位

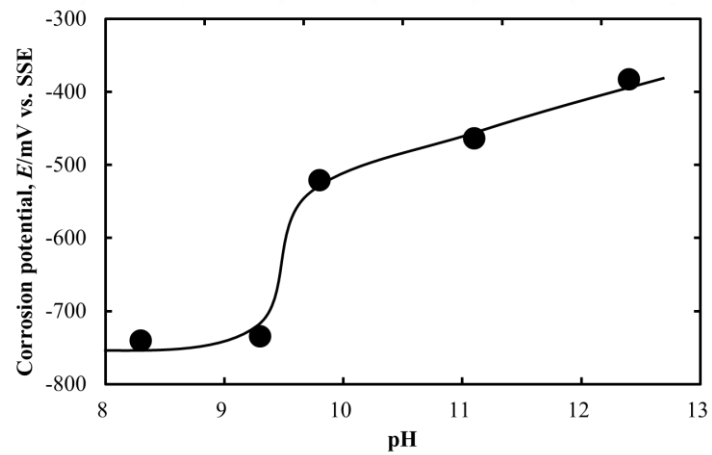


図 3-3. 各 pH の試験溶液に 24 h 浸漬した後の鋼材の腐食電位

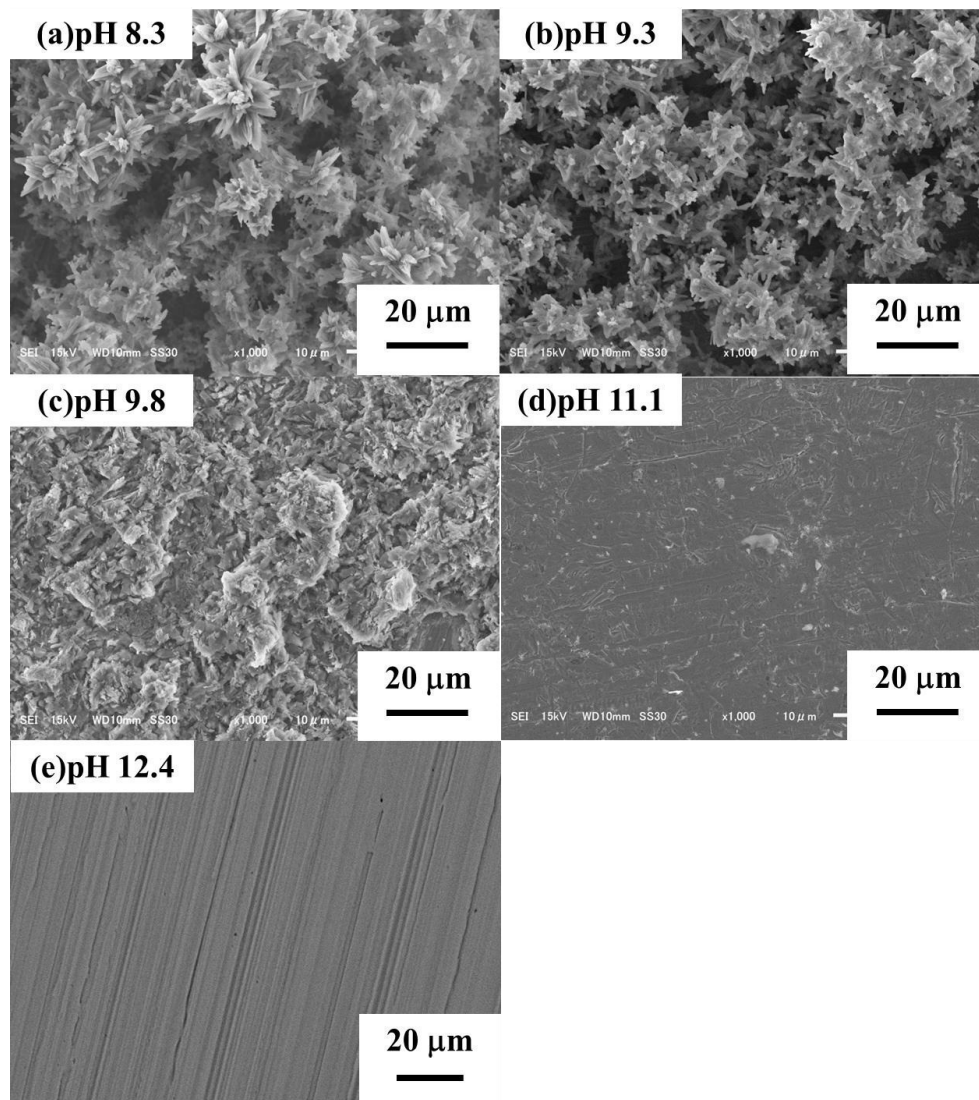


図 3-4. 各 pH の試験溶液に 24 h 浸漬した後の鋼材表面の SEM 像
pH の値 : (a) 8.3, (b) 9.3, (c) 9.8, (d) 11.1, (e) 12.4

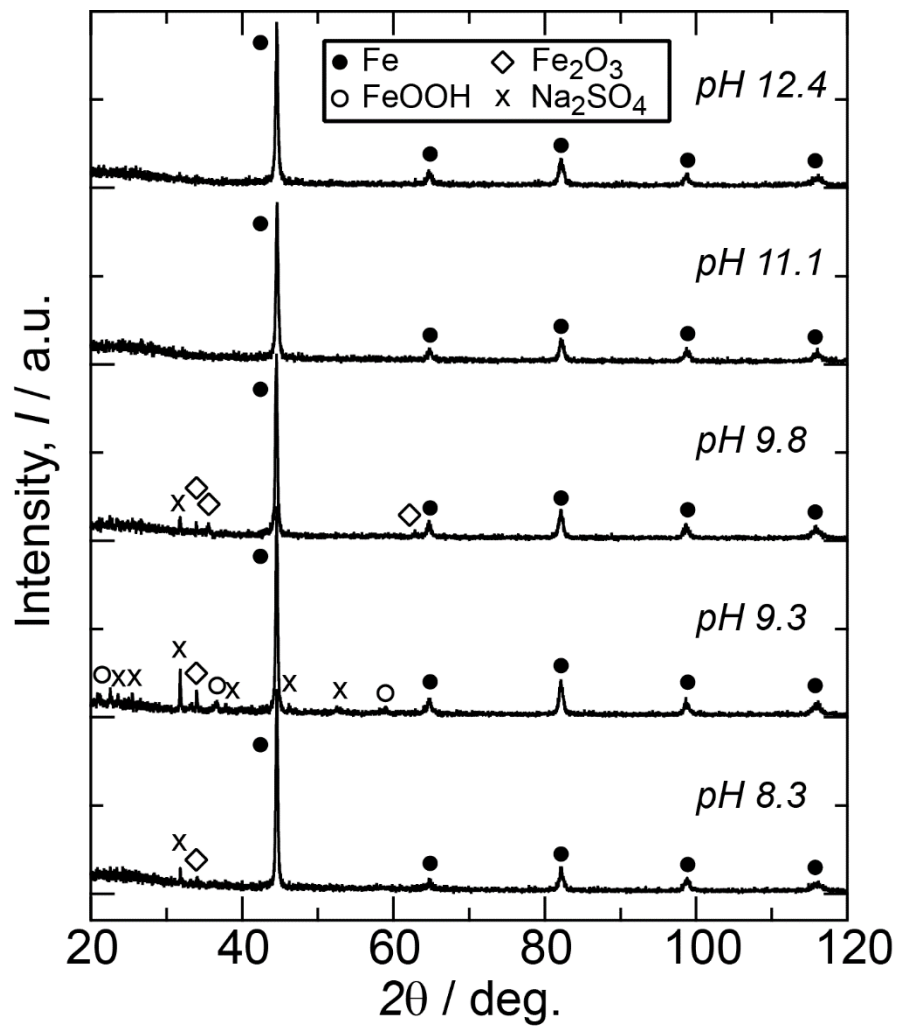


図 3-5. 各 pH の試験溶液に 24 h 浸漬した後の鋼材表面の XRD パターン

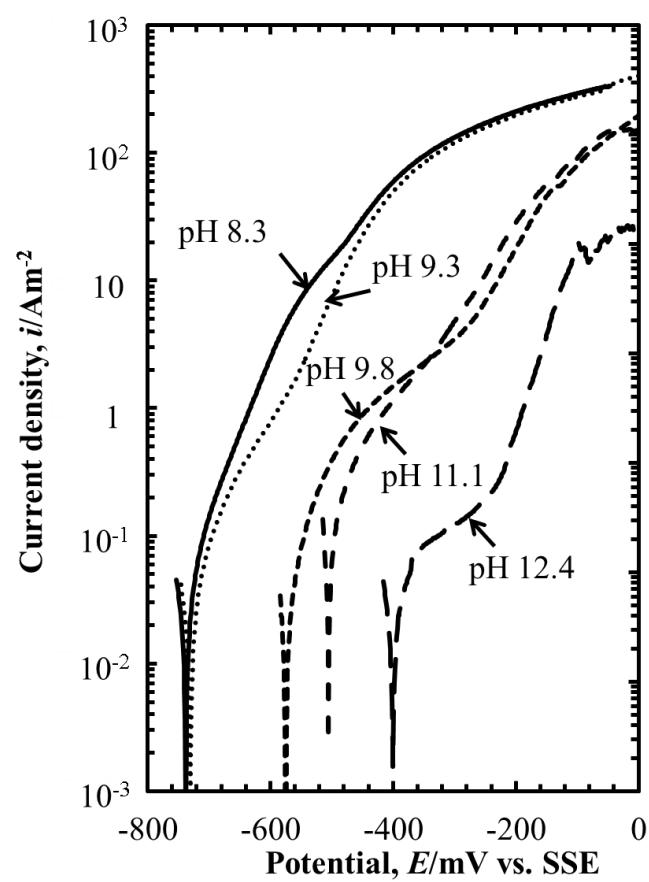


図 3-6. 各 pH の試験溶液中で測定した鋼材のアノード分極曲線

図 3-7 に各 pH の試験溶液中における鋼材のカソード分極曲線を示す。pH 9.8 以上の場合、溶存酸素の還元による拡散限界電流が観察された。さらにカソード分極すると、電流は水素発生反応により増加した。一方、pH 9.3 以下の場合、酸素の還元の拡散限界電流は明確に見ることはできなかった。それらの異なる pH の値におけるカソード分極の違いは腐食電位周辺のアノード分極挙動の違いによるものである。図 3-4 の pH 8.3 と 9.3 の試験溶液中における鋼材のアノード電流密度のタールフェルプロットを確認すると、腐食電位から直線的に増加した。それゆえ、腐食電位が試験溶液の pH の低下にともない、卑な電位にシフトしたといえる。そして、拡散限界電流領域は腐食電位付近における高いアノード電流に隠れているものと考えられる。

分極曲線の結果から、各試験溶液中における鋼材の腐食速度の逆数に比例する分極抵抗を腐食電位近傍の電流—電位曲線から計算した。図 3-8 より、pH 11.1 以下において、分極抵抗は pH とともにわずかに増加し、pH 12.4 で劇的に増加した。これらの結果から、pH 12.4 では鋼材表面が不働態化しており、それ以下の pH では、表面が活性状態にあることが分かる。また、これらの結果は、表面観察の結果や図 3-6、3-7 で示した電気化学挙動とも一致している。

3.3.3. 鋼材への水素吸収に及ぼす pH の影響

図 3-9 は pH 8.3 の試験溶液中に、ある一定期間浸漬した後に測定した鋼材の昇温脱離水素スペクトル（以下 TDA スペクトル）である。Blank とラベルした TDA スペクトルは浸漬試験をせずに取得したものである。図 3-9 に示したように、すべての TDA スペクトルは、水素脱離速度のピークがほとんど同じ温度で観察されている。これは吸収された水素原子のトラップ状態が浸漬時間に限らずほとんど同じであることを示している。室温で試験片から脱離する水素は拡散性水素とよばれる、比較的弱くトラップされているものであると考えられる[8]。

また、水素脱離速度のピーク高さは浸漬時間とともに徐々に増加した。すなわち、水素吸収量は鋼材の腐食の進行にともない増加することを示している。TDA スペクトルの結果から、pH 8.3 の試験溶液中では、水素原子は、鋼材の腐食反応によって侵入することを示している。

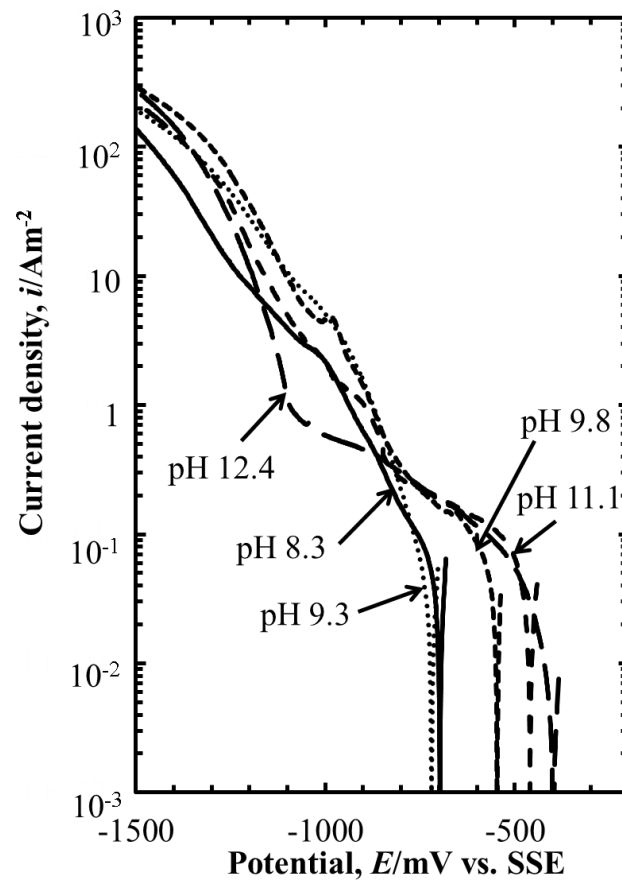


図 3-7. 各 pH の試験溶液中で測定した鋼材のカソード分極曲線

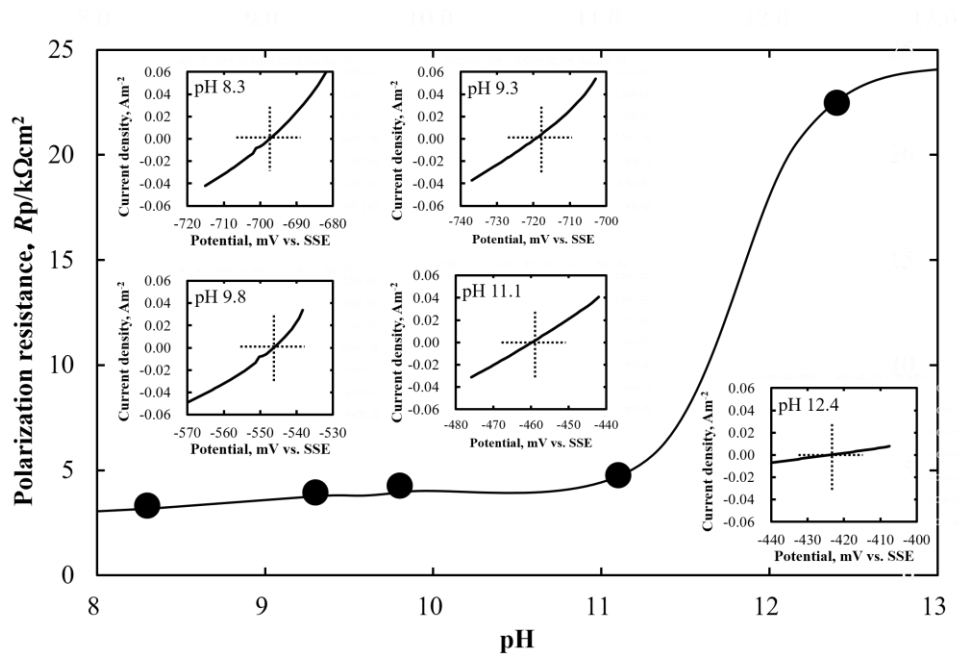


図 3-8. 各 pH の試験溶液中における鋼材の分極抵抗

吸収された水素量は、水素脱離速度を 30～200℃の範囲で積分することにより求めることができる。このとき、図 3-9 に Blank とラベルされたスペクトルで示した浸漬試験していない鋼材から検出された水素吸収量をバックグラウンド値として考慮した。このような浸漬していない鋼材に吸収された水素量は、水中での切断加工や研磨のような試験片準備の間の鋼材腐食により生じ、吸収されたものであるといえる。実際、試験片準備後、1 週間大気環境に放置されていた鋼材からは水素が検出されなかったことから確認される。それゆえ、“Blank”試験片の TDA スペクトルから計算される水素吸収量を浸漬試験後の水素吸収量から差し引いて図示した。

図 3-10 は pH 8.3 の試験溶液に浸漬した時間に対して鋼材に吸収された水素量を示している。水素量は浸漬時間とともに急激に増加し、24 h 以内に飽和した。

図 3-11 は各 pH の試験溶液に 24 h 浸漬した鋼材の TDA スペクトルを示している。鋼材からの水素の脱離はすべての pH の場合でも検出されたが、pH 9.8 と 11.1 では TDA スペクトル中のピークは小さく、“Blank”試験片の TDA スペクトル中のピークとほとんど変わらなかった。これは pH 9.8 と 11.1 の浸漬試験では水素が吸収されず、pH が 9.3 以下の浸漬試験では水素が吸収されることを示唆している。

図 3-12 は試験溶液の pH に対して 24 h 浸漬試験後に鋼材に吸収された水素量を示している。水素量は前に示した同じ過程を用い計算している。pH 9.8 以上の試験溶液に浸漬した鋼材の水素量は“Blank”の場合と同じであった。つまり、9.8 以上の pH の試験溶液に浸漬している間は鋼材にほとんど水素が吸収されていない。pH 9.3 以下に pH が低下するのにもともない水素吸収量は増加していることから、pH 9.3 以下では鋼材への水素吸収が顕著になることがわかった。

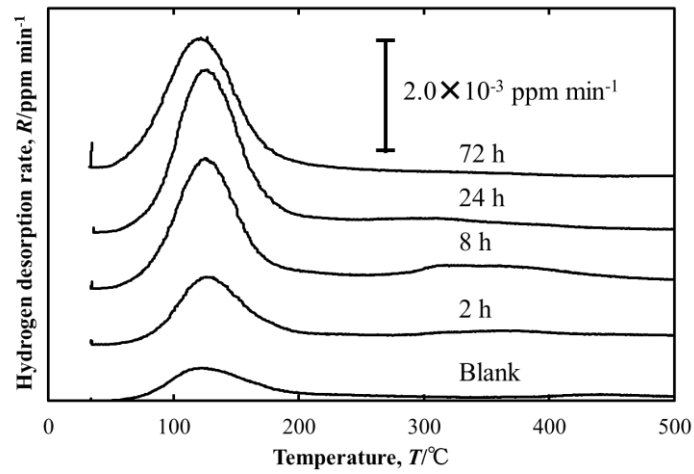


図 3-9. pH 8.3 の試験溶液に異なる時間浸漬した鋼材の TDA スペクトル

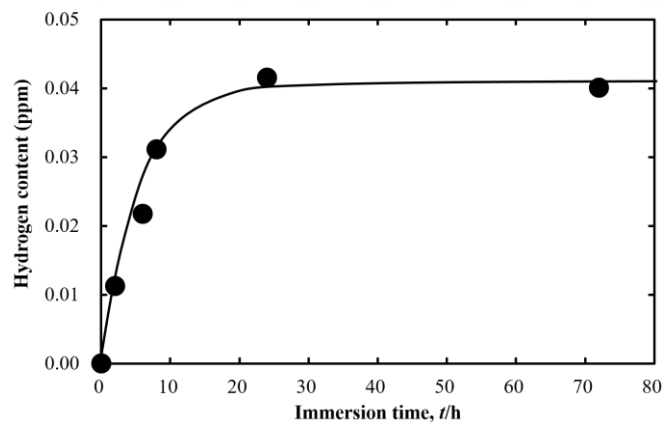


図 3-10. pH 8.3 の試験溶液に浸漬した鋼材の時間に対する水素量変化

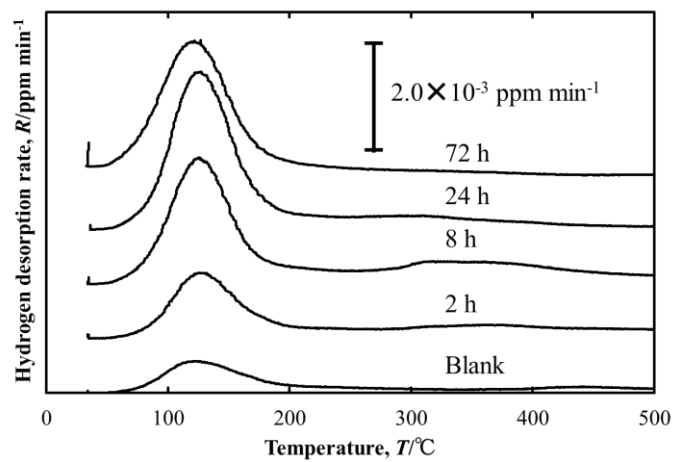


図 3-11. 各 pH の試験溶液に 24 h 浸漬した鋼材の TDA スペクトル

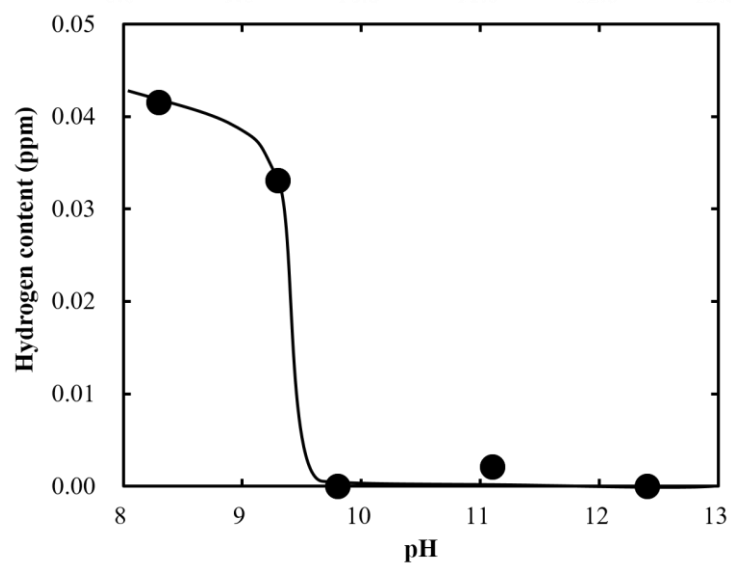
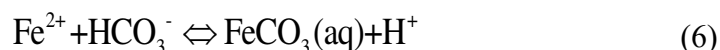
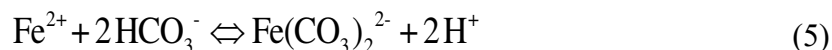


図 3-12. 各 pH の試験溶液に浸漬した鋼材の pH に対する水素量変化

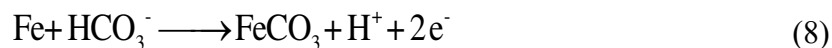
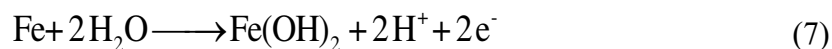
3.4. 考察

3.4.1. 中性溶液中における鋼材の腐食

鋼材の腐食電位は pH 9.8 と 9.3 の間で劇的に低下した (図 3-3). 加えて, 腐食形態の観察結果から, pH 9.8 以下の試験溶液中では鋼材表面に明らかに鉄の腐食生成物が堆積していた. これらの結果は鋼材表面において生じる腐食反応が中性の pH 付近で劇的に変化することを示している. Davies らは炭酸イオンの緩衝溶液において pH 10 では式(5)に示す $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ が安定状態であるが, pH がさらに低下すると, HCO_3^- 濃度が高ければ, 式(6)に示す平衡反応が右に移動し, FeCO_3 の溶解が進行することを報告している[9].

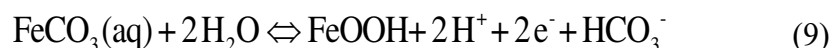


同様に, Moreno らは, 炭素鋼は以下の反応を通じて H_2CO_3 水溶液中でアノード分極の間に, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ や FeCO_3 の擬不働態を形成すること, 擬不働態は鋼材腐食を防ぐ役割を果たさないことを報告している[10-12].



本研究では, 十分な不働態化が pH 12.4 の試験溶液に浸漬した鋼材で観察された. 一方で, 表面の一部に光沢が保たれているものの, わずかな腐食生成物が pH 11.1 の試験溶液に浸漬した鋼材では観察された (図 3-4). 加えて, XRD では, pH 9.8 以

下の試験溶液に浸漬した鋼材において α -FeOOH と Fe_2O_3 が確認された (図 3-5). それゆえ, 不働態皮膜は pH 11.1 で破壊され, 擬不働態になるといえる. さらに, pH の低下にともない, 式(6)に示した FeCO_3 の溶解が進行[1]し, 式(9)に示すように試験溶液中に溶出した FeCO_3 が安定な α -FeOOH に変化し, 鋼材表面に堆積したと考えられる.



以上の考察から, pH 9.3 と 9.8 の間で擬不働態から活性状態への表面状態の遷移が起こっていると考えられる.

3.4.2. 中性溶液中における鋼材への水素吸収

中性化により劣化したコンクリートのような中性環境において, 鉄のアノード溶解に対して, カソード反応として溶存酸素が還元されることが知られている [1]が, Proverbio らは, pH 8.3 の試験溶液中で, -730 mV vs. SCE より低い電位において鋼材表面で水素発生反応が生じると報告している[12]. 水素イオンが還元されると, 鋼材表面において吸着水素原子が形成され, さらに吸着水素原子の一部は鋼材に吸収されると考えられる. 各 pH の試験溶液中における鋼材の水素量と鋼材の腐食電位の関係を図 3-13 に示す. 水素吸収量は腐食電位が-700 mV vs. SSE 以下のとき, 劇的に増加した. この結果は吸着した水素原子は水の還元反応により pH 8.3 と 9.3 の試験溶液中において生じることを示唆している. 図 3-8 の pH 9.8 以下の試験溶液中における分極抵抗のわずかな減少は水素イオンが同時に還元されたことを示している. この結果は同様に図 3-6, 3-7 に示した分極挙動にも一致する. それゆえ, 腐食電位の低下により水素が鋼材に吸収されるといえる.

各試験溶液中において浸漬中に水素発生反応が生じるかどうかについて熱力学的に検討した. 図 3-14 は, 各 pH の試験溶液に 24 h 浸漬した後に測定した腐食電位を, 25°C の CO_3^{2-} を含む水中における鉄の電位-pH 図上にプロットしたものである. この図では, 溶解イオンの総モル量を鉄は 1×10^{-6} mol/kg, 炭酸イオン種は 50

mmol/kg としている。pH 9.3 の試験溶液中における腐食電位は水素発生線の近くにあり、さらに pH 8.3 の腐食電位は水素発生線よりも卑な電位にある。これらの結果は pH 9.3 以下では、腐食電位が低下し、鋼材上で水素が発生するとの結果をおおよそ支持するものである。

3.4.3. 劣化したコンクリート中における鋼材への水素吸収と水素脆化

中性化により劣化したコンクリートを模擬した中性とアルカリ性環境における鋼材への水素吸収プロセスは以下のようにまとめることができる。大気腐食環境に曝された健全なコンクリートの初期状態では鋼材はアルカリ性環境にある。それらの状態下では鋼材は不働態の状態にあり、水素発生線より高い腐食電位を維持している。その結果水素は鋼材に吸収されない。しかしながら、コンクリートは経年で中性化するにともない、コンクリートの pH が低下すると、鋼材の表面状態が不働態から擬不働態もしくは活性状態に変化する。この遷移により鋼材腐食が促進し、腐食電位がより卑にシフトする。しかしながら、擬不働態の形成により高い腐食電位が維持されるため、水素が鋼材にほとんど吸収されない。さらにコンクリートが中性化すると、アノード反応が加速し、その結果として腐食電位が著しく低下し、水素が鋼材に吸収される。

松山がまとめたように、高強度鋼材の水素脆化の感受性は主に鋼材強度に関係がある[13]。本研究で使用した引張強さ 1450 MPa の高強度鋼材を図 3-15 に示した水素脆化の感受性と鋼材の強度の関係にプロットすると、pH 10 以下で鋼材に吸収された拡散性水素の濃度は本研究で使用した鋼材を水素脆化させるポテンシャルを持っていることが分かる。したがって、中性化により劣化したコンクリートでは鋼材が水素脆化しうると考えられる。なお、鋼材が実際に破断するには鋼材中の空孔や転位のような欠陥が徐々に蓄積され[14, 15]、徐々に鋼材が脆化すると考えられる。この水素脆化プロセスは次章にて議論する。

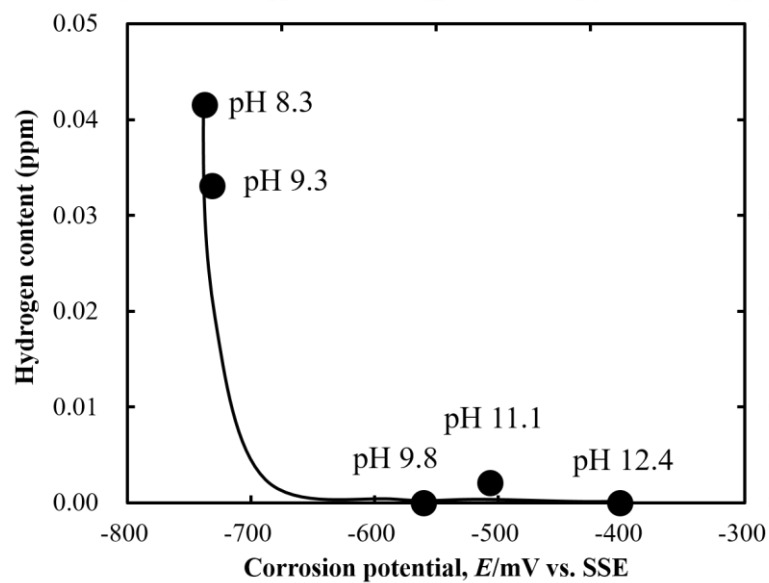


図 3-13. 各 pH の試験溶液に 24 h 浸漬した鋼材の水素吸収量と腐食電位との関係

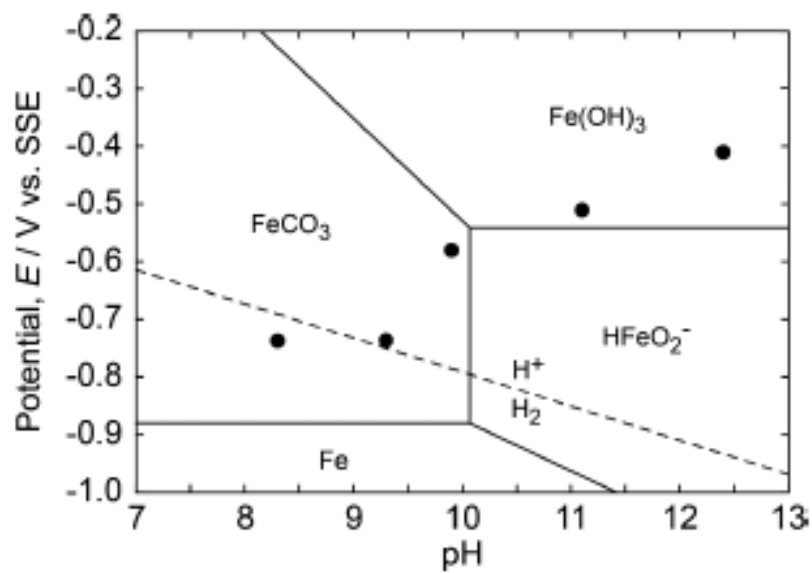


図 3-14. 炭酸イオンを含む水中における Fe の電位－pH 図と本研究で測定した鋼材の腐食電位との関係

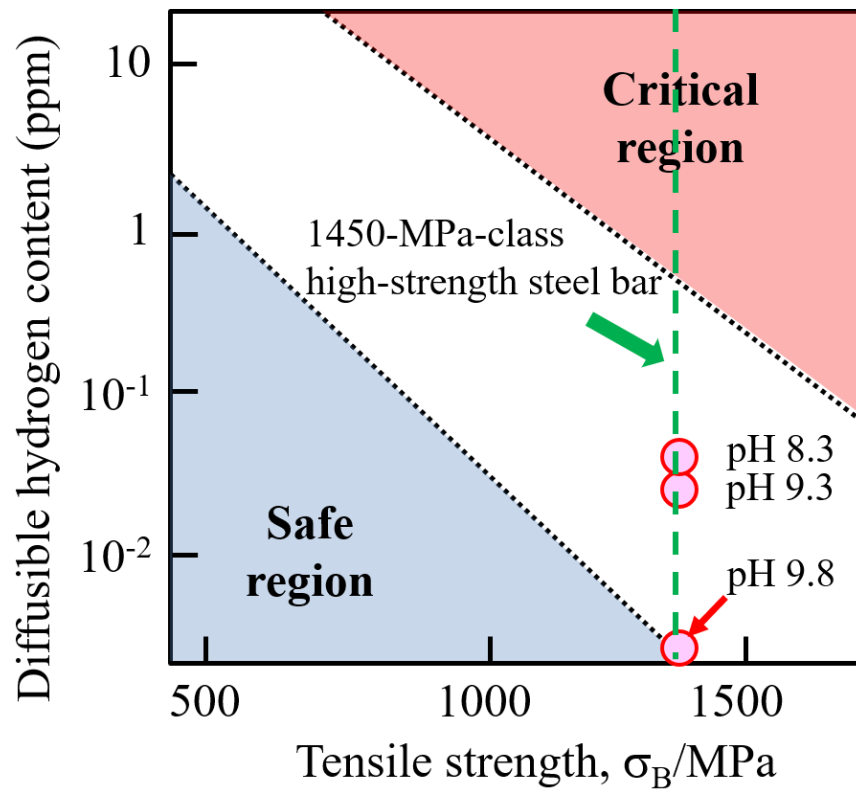


図 3-15. 1450 MPa 級の高強度鋼材が水素脆化する水素量

3.5. 結言

コンクリートの中性化の進行を模擬し、各 pH の試験溶液中における鋼材の腐食挙動と水素吸収挙動を電気化学測定と昇温脱離水素分析を用い、解析した。その知見を以下に示す。

- (1) pH が低下すると、鋼材の表面状態が不動態から擬不動態もしくは活性状態に変化する。
- (2) pH 9.3 以下の試験溶液中では、腐食電位の低下とともに、鋼材への水素吸収が促進される。
- (3) pH の低下によって、鋼材に水素脆化による材料劣化が生じる可能性が示唆された。

3.6. 参考文献

- [1] 根岸香織, 東康弘, 澤田孝, 岸本一蔵: プレストレストコンクリート工学会 第23回シンポジウム論文集, (2014) 445-450.
- [2] B. Huet, V. L'Hostis, F. Miserque, and H. Idrissi: *Electrochim. Acta.*, **51** (2005) 172-180.
- [3] M. Perrin, L. Gaillet, C. Tessier and H. Idrissi: *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1915-1926.
- [4] L. Vehovar, V. Kuhar and A. Vehovar: *Engineering Failure Analysis*, **5** (1998) 21-27.
- [5] T. Hara and T. Tarui: *Zairyo-to-Kankyo*, **59** (2010) 173-178.
- [6] J. Toribio and E. Ovejero: *Engineering Failure Analysis*, **12** (2005) 654-661.
- [7] J. Sanchez, S. F. Lee, M.A. Martin-Rengel, J. Fulla, C. Andrade and J. Ruiz-Hervias: *Engineering Failure Analysis*, **59** (2016) 457-477.
- [8] L. Cheng, M. Enomoto D. Hirakami, and T. Tarui: *ISIJ Inter.*, **53** (2013) 131-138.
- [9] D. H. Davies and G. T. Burstein: *Corrosion*, **36** (1980) 416-422.
- [10] X. Mao, X. Li, R. and W. Revie: *Corrosion*, **50** (1994) 651-657.
- [11] M. Moreno, W. Morris, M. G. Alvarez, and G. S. Duffo: *Corros. Sci.*, **46** (2004) 2681-2699.
- [12] E. Proverbio and P. Longo: *Corros. Sci.*, **45** (2003) 2017-2030.
- [13] S. Matsuyama: *Okurehakai*, (Nikkan Kogyo Shinbun, Japan, 1989), pp. 68-74.
- [14] T. Doshida and K. Takai: *Acta Materialia*, **79** (2014) 93-107.
- [15] M. Wang, E. Akiyama and K. Tsuzaki: *Corros. Sci.*, **48** (2006) 2189-2202.

第 4 章

高強度鋼材の限界水素量の評価

4. 高強度鋼材の限界水素量の評価

4.1. 緒言

第3章において、コンクリート製電柱に用いられる引張強度 1450 MPa の高強度鋼材は中性溶液中において水素を吸収することが確認された。よって、その高強度鋼材については、中性化により劣化したコンクリート環境において水素脆化による材料劣化を検討する必要性が示唆される。しかし、具体的にいつ水素脆化による破断が生じるかについては、従来研究を含め評価する手法はいまだ確立されていない。

しかし、図4-1に示すように、コンクリートのひび割れから鋼材が腐食するまでの期間 4～5 年に基づく現在の点検周期 3 年以内に対して、本研究により水素が鋼材に吸収されてから鋼材が破断するまでの水素脆化寿命 α 年を具体的に求めることができれば、4～5+ α 年に基づき点検周期を設定し、点検周期を延伸することができる。これによって、点検周期の最適化につながる。

水素脆化寿命の評価において、鋼材が水素脆化する水素量の閾値である限界水素量[1,2]に着目した。限界水素量は元々実環境における水素吸収量と比較し、その大小関係から破断を予測したり[3]、鋼種ごとに限界水素量を比較することで水素脆化しにくい鋼材を選定したりするために用いられていた指標である[4]が、本研究では、この指標を寿命予測に適用できると考えた。図4-2は、水素脆化寿命 α 年の考え方を示したものである。 α 年は使用環境における鋼材の水素吸収速度で限界水素量に達するまでに要する時間として求めることができる。

コンクリート製電柱内の鋼材の限界水素量を評価するにあたり限界水素量の物理的な意味について説明する。限界水素量の物理的な意味は水素脆化機構によりその解釈は異なるため、ここでは図4-3に示す水素助長塑性誘起空孔説 [5,6] に基づき説明する。この説では、水素原子は空孔クラスターを安定化する役割を担う。応力が負荷された鋼材の水素濃度が増加すると、粒界近傍において塑性変形による原子空孔の生成、クラスター化も促進されるため、鋼材は粒界に沿って割れが進みやすくなると考えられる[7]。この解釈をふまえると、まず水素脆化は塑性変形をともなう破壊現象であることから、限界水素量は応力条件に依存すると考えられる。こ

のため、コンクリート製電柱内の鋼材の水素脆化寿命を推定するのであれば、例えばコンクリート製電柱の鋼材に実際に負荷されている応力条件における限界水素量を評価すればよいと考えられる。また、限界水素量は水素が鋼材に吸収された後の水素脆化挙動を反映する材料の特性値であることから、水素が鋼材に吸収されるプロセスには依存しないといえる。これらの知見をふまえると、コンクリート製電柱の鋼材の限界水素量を評価するための実験として、コンクリート製電柱の JIS 規格[8]に記載のある材料強度 σ_B に対して 0.7 倍の応力条件を設定し、鋼材が破断するまでに鋼材に吸収された水素量を評価すれば、水素脆化寿命を推定するために必要な限界水素量を評価できると考えられる。

本研究では、限界水素量が存在することを実験的に確認するとともに、本研究で使用了高強度鋼材の限界水素量を評価する。限界水素量の評価は鋼材の水素量を変えた条件で定荷重試験を行うのが一般的であるが、水素量を変えるために水素チャージ条件をいくつか決定しておく必要がある。そこで、より簡便に限界水素量を評価するため、予め決定した水素チャージ条件における水素透過電流を電気化学的水素透過試験により評価しておき、水素脆化割れ試験における破断時間の範囲で積分することにより求める方法を提案する。この方法を適用することで、1つの水素チャージ条件で限界水素量を評価することができる。

4.2. 実験条件

4.2.1. 試験片

本研究で用いた材料は、1420 MPa 級の高強度鋼材（直径 9 mm）である。鋼材の化学組成は表 4-1 に示したとおりである。水素脆化割れ試験では、製造プロセスで生成される黒皮がある状態のものを用いた。電気化学的水素透過試験では厚さ 1 mm の鋼板を試験片とした。試験片表面は JIS#800 番の SiC 紙で仕上げ、アセトン中で超音波洗浄した。

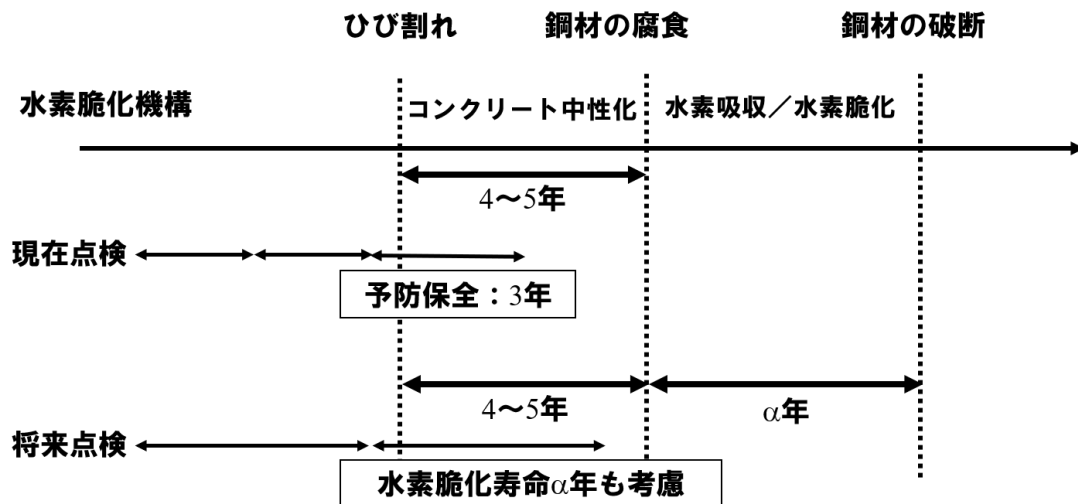


図 4-1. 点検周期の考え方

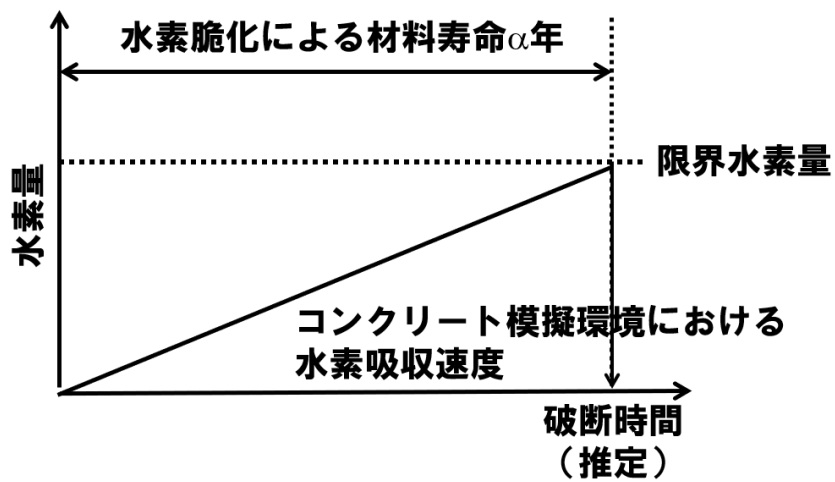


図 4-2. 水素脆化寿命の考え方

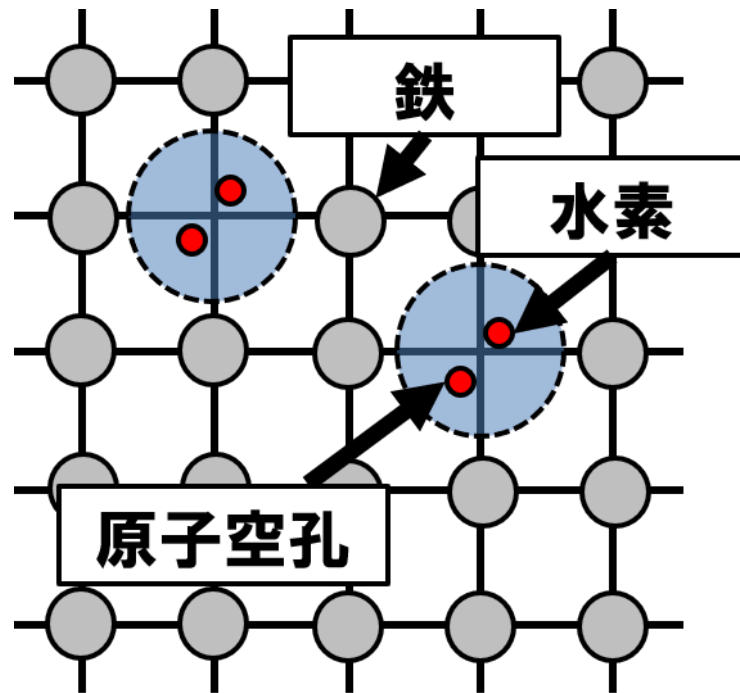


図 4-3. 水素助長塑性誘起空孔説の概念図

表 4-1. 試験片の化学組成 (mass%)

C	Si	Mn	S	P	Fe
0.34	0.27	0.78	0.006	0.017	Balance

4.2.2. 電解水素チャージ

電解水素チャージは、1wt% NH_4SCN を含む 1 kmol/dm^3 NaHCO_3 試験溶液中において、 -1000 mV vs. SSE の電位を印加することにより実施した。 NH_4SCN は鋼材表面における吸着水素原子の再結合を抑制し、水素侵入反応を促進する目的で添加した。この試験溶液は特級試薬（関東化学）と脱イオン水で調整した。電位制御は、3電極式のセルを用い、北斗電工製ポテンショ／ガルバナスタット HZ-5000 に接続して行った。試験ごとに試験片を作用極として用意した。また、銀－塩化銀電極（SSE）、白金電極をそれぞれ参照極、対極として用いた。これらの測定は約 $25\text{ }^\circ\text{C}$ の室温で行った。

4.2.3. 引張試験

機械的特性評価試験は、長さ 430 mm （チャック間距離 330 mm ）の試験片を用いて、引張速度 0.27 mm min^{-1} （ひずみ速度 $1.4 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ ）で実施した。電解水素チャージしない試験片については、大気中で引張試験を行い、一方、電解水素チャージする試験片は試験溶液に浸漬し、電解水素チャージしながら引張試験を行った。また、電解水素チャージする試験片の引張試験においては、最大引張応力に到達後そのひずみ量で保持し、その後引張応力が1%低下したときに除荷し、試験片表面のき裂の発生状況を観察した。

4.2.4. 水素脆化割れ試験

水素脆化割れ試験装置の模式図を図 4-4 に示す。東伸工業製定荷重試験機を用いた。試験片の長さは 430 mm （チャック間距離 330 mm ）であった。この試験片を試験装置に設置して、重錘による一定荷重（ $0.70, 0.85, 0.88, 0.90\sigma_B$ ）を負荷した。電解水素チャージは試験片に取り付けた電気化学セルに、電解水素チャージと同じ試験溶液を入れ、一定荷重を負荷してから 1 h 後に開始した。最大試験時間は 100 h とした。

4.2.5. 電気化学的水素透過試験

電気化学的水素透過試験に用いる電気化学セルを図 4-5 に示す．試験片は 2 つのセルに挟まれている．左側のセル（水素侵入側）では，水もしくは水素イオンが鋼材表面上で還元され，水素原子が吸着する．吸着した水素原子のほとんどは鋼材表面で再結合して水素分子になるが，一部の水素原子は鋼材に侵入し，拡散する．右側のセル(水素透過側)では，鋼材中を拡散してきた水素原子が設定した電位で酸化され，水素イオンになる．このとき流れる酸化電流は鋼材に侵入した水素量に相当するため，水素吸収速度を水素透過電流として検出することができる．

以下，電気化学的水素透過試験の実験条件を示す．まず，水素侵入側のセルでは水素チャージ条件で水素を侵入させた．一方，水素透過側のセルには 100 mol/dm^3 NaOH 試験溶液を入れ， $+100 \text{ mV vs. SSE}$ の電位を印加した．このとき，鋼材中を透過した水素原子の酸化電流を測定した．水素透過電流は数 μA オーダーであるから，鋼材の不働態保持電流を最小化するために，予め水素透過側の試料表面に 50 nm の Ni めっきを施した[9]．実験は不働態保持電流が $0.1 \mu\text{A/cm}^2$ 以下になった後，水素侵入側の操作を行った．

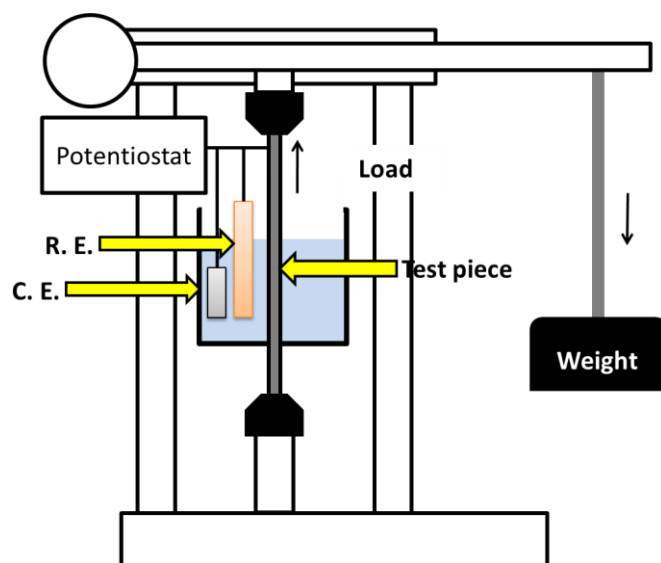


図 4-4. 水素脆化割れ試験装置

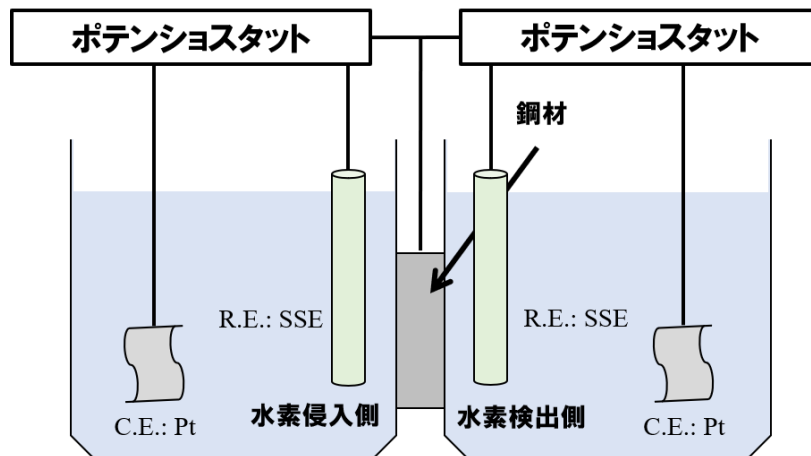


図 4-5. 電気化学的水素透過試験セル

4.3. 結果

4.3.1. 鋼材の力学特性

図 4-6 に電解水素チャージしながら引張試験を行ったときの試験片（以下，水素チャージ試験片）の応力ひずみ線図を示す．水素チャージ試験片では，大気中で引張試験した試験片で見られる断面収縮にともなう応力低下は見られず，塑性変形領域において破断した．

図 4-7 に水素チャージ試験片，図 4-8 に水素チャージしていない試験片の軸方向の外観写真を示す．水素チャージ試験片は水素チャージしていない延性材料特有の局所的なくびれは生じておらず，平行部全体が均一に伸びて破断していた．また，破断部近傍の試験片表面では無数のき裂も確認した．一方，試験片の表面近傍には平滑な領域があり，表面に沿った方向に広がっていた．

図 4-9 に水素チャージ試験片の破断面の SEM 画像を示す．表面に沿って平滑な面が広がっており，内部方向では表面から 600 μm 付近を境界に破面形態が異なっていた．図 4-10 に表面から 1 mm 付近の拡大 SEM 画像を示す．画像ではディンプルが確認でき，金属組織が伸びた痕跡は浅く，やや脆性的であった．一方，表面近傍の拡大 SEM 画像では，金属組織の粒界に沿って破壊が進行する粒界破面が観察された．

4.3.2. 水素チャージ試験片に生じたき裂

引張試験途中の水素チャージ試験片表面には，応力方向に対して垂直に肉眼で観察可能なき裂が発生していた．そこでそのき裂を詳細に確認するため，応力-ひずみ線図における最大引張応力から応力値が 1%低下したところで試験を停止し，試験片のき裂を観察した．図 4-11 に試験片表面に生じたき裂を示す．試験片の表面には，無数のき裂が引張方向に対して垂直方向に生じていたが，そのき裂は試験片を一周することはなかった．このき裂の深さを知るため，軸方向に試験片を切断し，断面を観察した．図 4-12 に示したき裂は表面から 500～600 μm の深さまで進展しており，試験片が粒界破壊していた位置と一致していた．さらにき裂の先端部から発生する微小なき裂を観察することもできた．

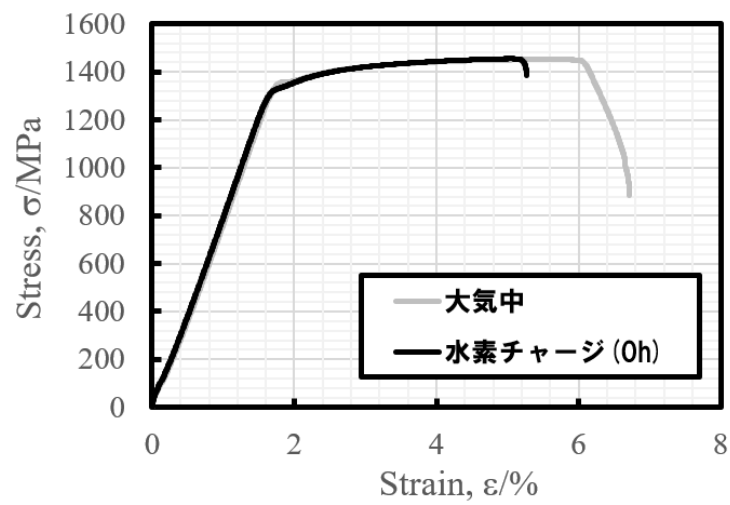


図 4-6. 水素チャージ試験片の応力ひずみ線図



図 4-7. 水素チャージ試験片の外観 (左図：軸方向，右図：断面)



図 4-8. 水素チャージしていない試験片*の外観 (左図：軸方向，右図：断面)

*本研究の試験片とは異なる汎用的な鋼種

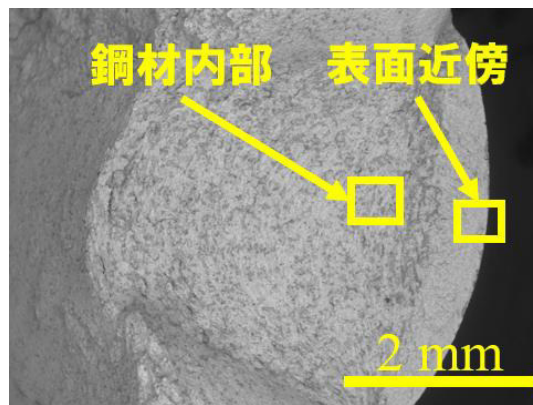


図 4-9. 水素チャージ試験片の引張試験後の破断面（全体）

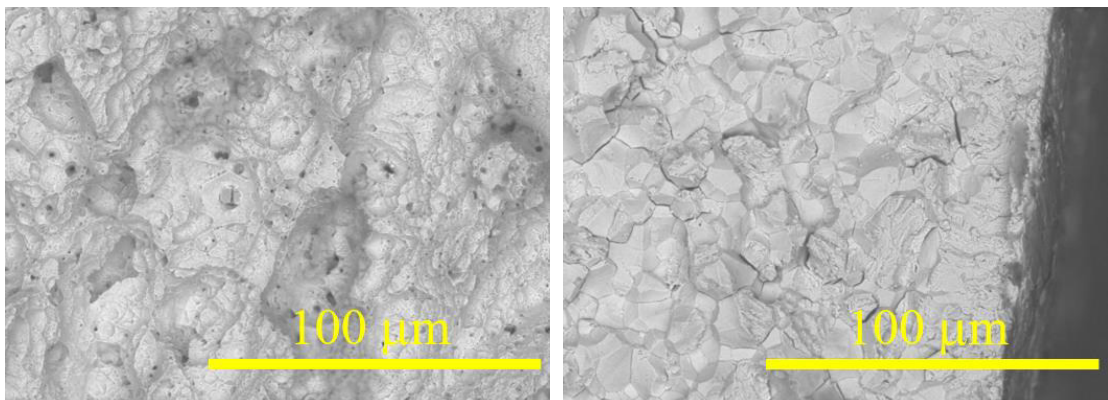


図 4-10. 水素チャージ試験片の引張試験後の破断面
（左図：鋼材内部，右図：表面近傍）

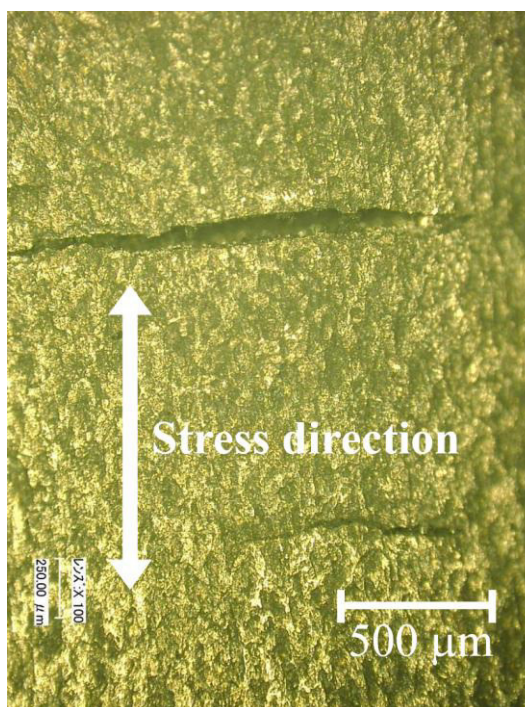


図 4-11. 水素チャージ試験片の引張試験で鋼材表面に生じたき裂

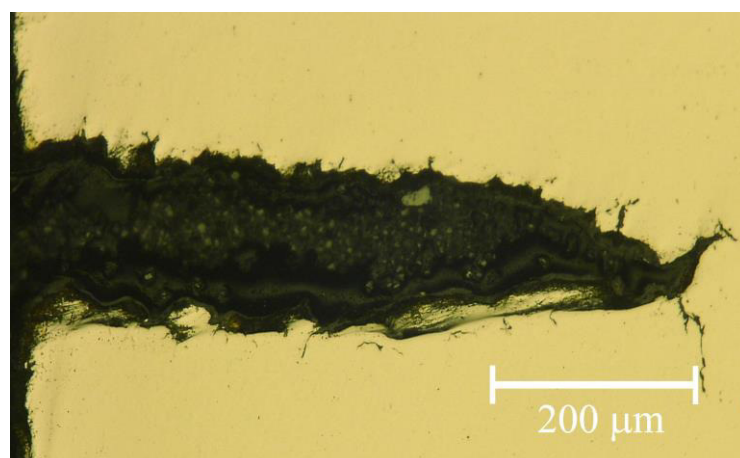


図.4-12. 水素チャージ試験片の引張試験で鋼材内部に進展したき裂

4.3.3. 鋼材の水素脆化特性

表 4-2 に水素脆化割れ試験の結果を示す. $0.90\sigma_B$ では 3 回の試験すべてで試験片は破断し, 試験片によって破断時間に最大 2 倍の差があった. $0.88\sigma_B$ では破断した場合としない場合とがあった. $0.88\sigma_B$ 未満の負荷応力では, 100 h では破断しなかった.

図 4-13 に鋼材の破面の観察結果を示す. 定荷重試験で破断した試験片は内部から放射状に平滑な面が広がっていた. 起点部周辺においては擬へき開破面が観察され, 非金属性介在物からの破壊の進行が示唆された.

4.3.4. 鋼材の電気化学特性

図 4-14 に負荷応力 $0.90\sigma_B$ の水素脆化割れ試験中の電流変化を示す. 電流変化が途切れたところは試験片が破断した時間に対応している. 電流は試験開始直後に増加した. その後電流値は急激に低下し, 10 h 以降はその変化は小さくなっていった. 電流値が大きい試験片では破断時間が短く, 電流値が小さい試験片では破断時間が長くなる傾向が得られた.

図 4-15 に水素脆化割れ試験中の鋼材表面の化学組成変化を示す. 試験片は水素チャージ時間を変え, 試験片の軸方向に沿って断面を出し, 試験片表層部を SEM 観察および EPMA による元素分析を行った. SEM 観察では表層部のコントラストの違いから黒皮が 10 μm 形成されており, 時間とともにその黒皮は消失していることが確認できる. 元素分析と SEM 像の結果を比較すると, 表層部の残存部は Fe が検出され, O は検出感度以下になっている. これらのことから, 表層部の黒皮は試験開始 6 h 後にはほぼ還元され, 金属状態の Fe になっているといえる. 図 4-7 で示した水素脆化割れ試験中の電流変化と対応させると, 試験開始直後から溶存酸素の還元反応, および水素発生反応は起こっているものの, 10 h までの電流値の大半は試験片表層部の黒皮の還元反応であると考えられる.

表 4-2. 水素脆化割れ試験の結果

Stress	Fracture time (T_f)		
	$0.90\sigma_B$	$0.88\sigma_B$	$0.85\sigma_B$ 以下
First	37.2 h	71.7 h	100 h～
Second	32.4 h	100 h～	100 h～
Third	68.7 h	100 h～	100 h～

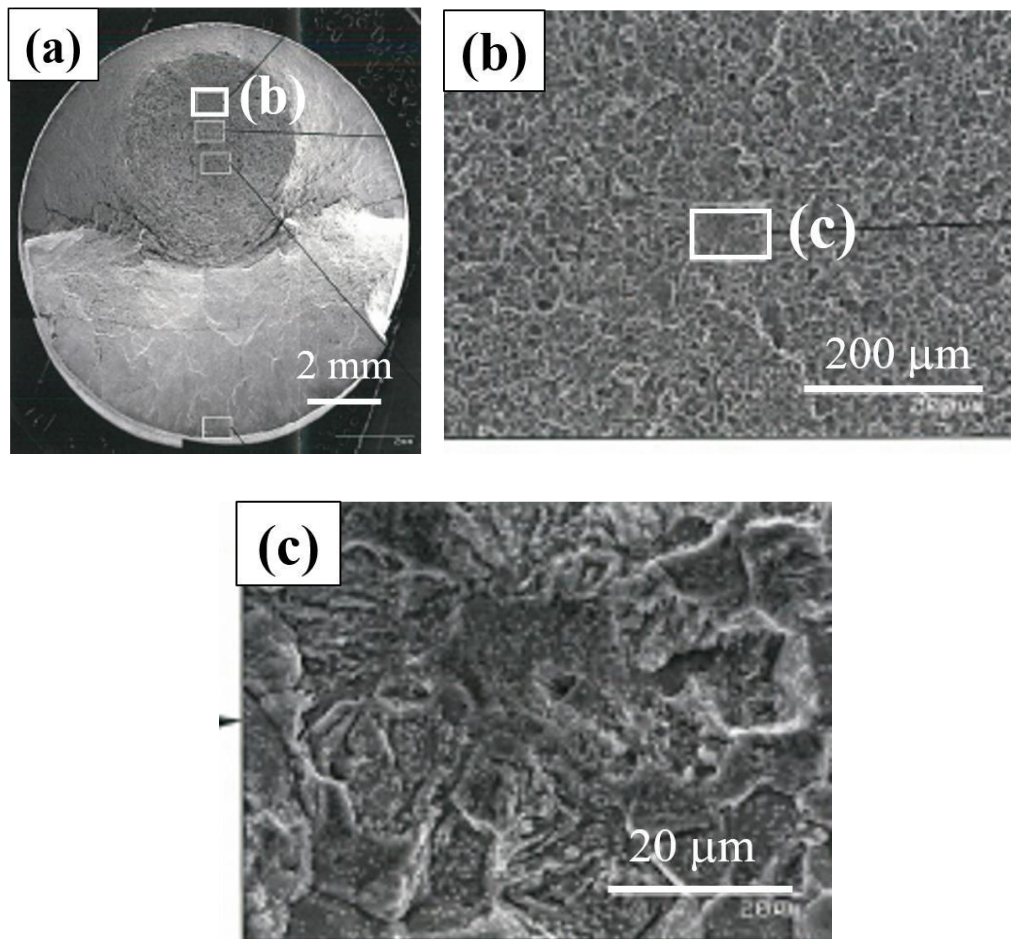


図 4-13. 水素脆化割れ試験で破断した鋼材の破面観察

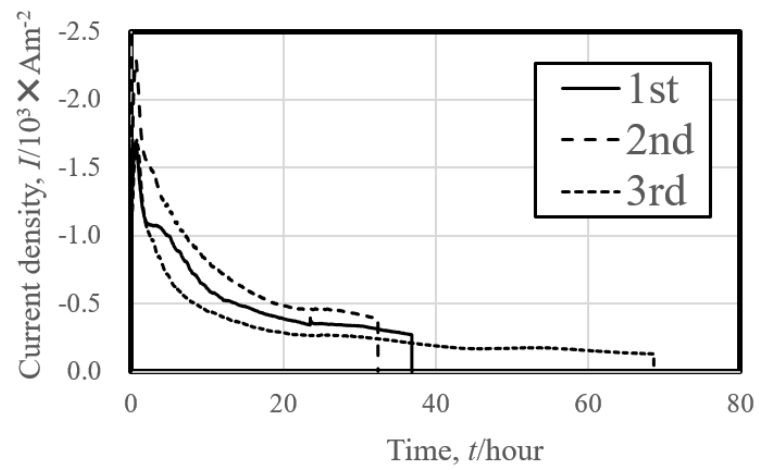


図 4-14. 水素脆化割れ試験中の電流変化

	SEM images	Iron images	Oxygen images
0 h			
2 h			
6 h			

図 4-15. 水素脆化割れ試験中の鋼材表面の化学組成変化

4.3.5. 水素吸収挙動

図 4-16 に水素透過電流の経時変化を示す。試験開始直後から水素透過電流が検出され、水素の吸収を確認した。数時間後の挙動を見ると開始直後に増加した後、徐々に低下した。

4.4. 考察

4.4.1. 水素濃度の違いが及ぼす破壊モードへの影響

電解水素チャージしながら引張試験を行い、水素濃度分布がある状態で鋼材を破断させた。水素チャージ試験片の破断ひずみは低下し、破断後の試験片にはマクロなくびれは見られなかった。また、水素チャージ試験片の破断面は鋼材内部では健全な鋼材特有の延性破面（ディンプル破面）が、表面近傍では水素脆化特有の脆性破面（粒界破面）が観察された。それらの結果は引張試験中に鋼材表面から水素が吸収され、水素濃度分布がある状態で鋼材が破断したため、水素濃度の低い鋼材内部では水素の影響を受けずに延性的に破壊、水素濃度の高い表面近傍では水素の影響を受けて脆性的に破壊したことを示している。つまり、ある水素濃度以上の領域でのみ水素脆化が進行していることから、この結果から水素脆化が進行する限界水素量が存在することが示唆された。

4.4.2. 水素チャージ試験片の水素脆化の進行

鋼材の水素濃度が限界水素量に達していない場合、鋼材が破壊し始め、その部分において応力が集中しても、き裂先端が塑性変形するため、き裂はそれ以上進展しないと考えられる。一方、鋼材の水素濃度が限界水素量以上ある場合、き裂先端において水素が凝集され[10-12]、水素と転位の相互作用[13]や原子空孔の生成[5]などが局所的に生じ、破壊応力以下で破壊すると考えられる。これらの報告をもとに、図 4-17 の模式図を用い、水素チャージ試験片の破壊プロセスを説明する。まず、水素濃度が高い領域においてき裂が発生・進展することから、表面近傍においてき裂が発生したと考えられる。特にき裂が発生した直後はき裂周辺の水素濃度が高く、速やかにき裂周辺部で水素が凝集するため、表面に沿ってき裂が進展したと推察さ

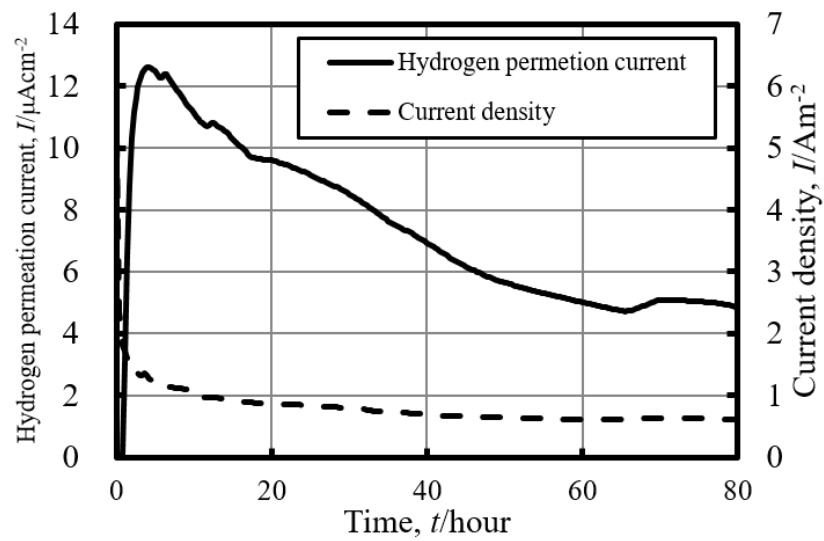


図 4-16. 水素透過電流の経時変化

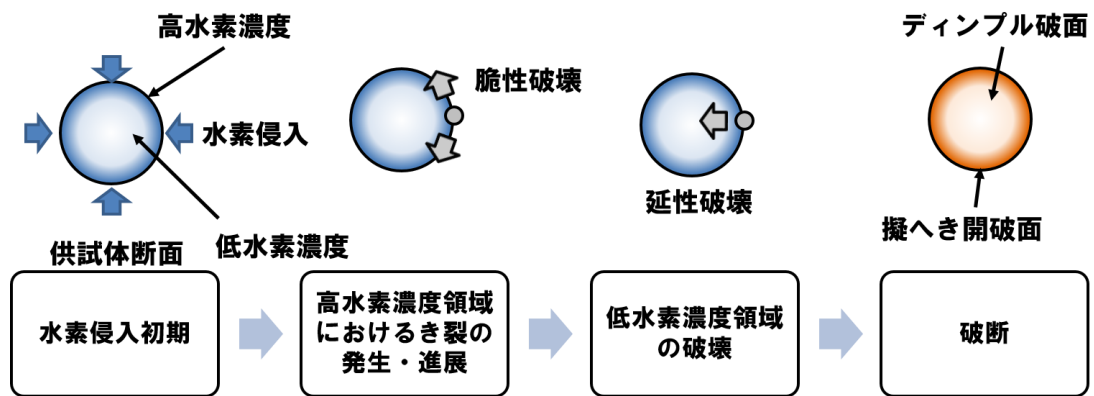


図 4-17. 水素チャージ試験片の破壊プロセスの模式図

れる．き裂が進展すると，徐々に開口部が大きくなるため，表面近傍のき裂が鈍化し，水素が凝集しなくなると考えられる．その結果，き裂の進展は表面近傍だけでなく，内部にも進展するようになると推察される．しかしながら，引張試験を開始してから破断するまで 1 h を要することから，鋼材内部の水素濃度は限界水素量を超えていないため，き裂はそれ以上進まなかったと推察される．実際，き裂の進展は 500～600 μm までしか進行しておらず，鋼材内部では水素が関与していない延性的な破断面が観察されている．

4.4.3. 水素量の影響

従来の水素脆化割れ試験の報告において，水素量が多いほど負荷応力が低くても破断すること[14]，水素チャージ条件が同じであれば負荷応力が低いほど破断時間が短くなること[15]がそれぞれ確認されている．これらの結果から水素チャージ条件が同じであれば，水素量が多いほど破断時間が短くなることは当然といえる．本研究における水素脆化割れ試験でも， $0.90\sigma_B$ の応力条件では，試験時間 100 h 内に破断し，さらに電流値が大きいほど破断時間は短かった（図 4-14）．試験片による個体差も否定できないが，鋼材に侵入した水素量は電気化学反応量，すなわち試験中に流れた総電荷量と相関があると考えられる．図 4-18 に試験時間に対する水素脆化割れ試験中に流れた累積電荷量を示す．この総電荷量には黒皮と溶存酸素の還元反応による電荷量も含まれているが，黒皮の還元が完了する試験開始 6 h 後までの総電荷量に差がないため，水素発生反応以外の還元電流を差し引くことなく，電流値の変化から累積電荷量に換算した．その結果， $0.90\sigma_B$ の条件では破断するまでに流れた総電荷量は $8\sim 9\times 10^7 \text{ Cm}^2$ の範囲に収まった．この条件では試験片間で破断時間が 2 倍以上の差があったが，総電荷量で比較すると同程度であった．これは応力条件が同じであれば，表面のカソード反応量で鋼材が破断することを示しており，これはすなわち鋼材表面での水素発生量も同じになることを示唆している．一方， $0.88\sigma_B$ の条件ではほぼ同じ累積電荷量の変化を示したにもかかわらず，破断したものと，その後試験を続けても 100 h 以内には破断しないものがあつた．鋼材内の非金属性介在物の存在や格子欠陥における水素の占有状態の違いが水素脆化の進行速度に影響することから，試験時間内に破断しなかった理由は試験片の個体差

であり、試験を続けていけばいずれは破断すると考えられる。ただし、水素脆化に寄与する格子欠陥を水素が占有した状態になっていれば、ある時間以上水素チャージし続けてもそれにともなう水素脆化の進行が加速されないため、例えば試験時間を 200 h 以上にしたところで破断するとは限らないと考えられる。

4.4.4. 限界水素量の評価

限界水素量は、電気化学的水素透過試験により評価した水素透過電流に対して、水素脆化割れ試験の破断時間の範囲で積分することにより算出した。限界水素量はいずれも安全側で評価されるべきであることから、各応力条件の最小破断時間を用い、式(1)で計算した。ここで、 T_f は破断時間、 $I_{\text{per}}(t)$ は水素脆化割れ試験に用いた水素チャージ条件における水素透過電流である。

$$\int_0^{T_f} I_{\text{per}}(t) dt \quad (1)$$

$0.90\sigma_B$ の限界水素量は $1.1 \times 10^4 \text{ Cm}^{-2}$ 、 $0.88\sigma_B$ では $2.0 \times 10^4 \text{ Cm}^{-2}$ となった。

4.4.5. JIS 規格応力における限界水素量の評価

実環境で許容される範囲で使用されるコンクリート製電柱鋼材の限界水素量を推定するには JIS 規格応力上限である $0.70\sigma_B$ での破断時間が必要となるが、その応力条件では試験時間内に破断しなかった。そこで、 0.90 、 $0.88\sigma_B$ の限界水素量を用い、JIS 規格応力における限界水素量を推定した。応力に対する限界水素量の関係については、明らかになっていないが、応力が大きいほど水素脆化しやすくなる [15]ことから単純な線形関係とした。図 4-19 に各応力条件に対する限界水素量のプロットを示す。この図によると、 $0.70\sigma_B$ の限界水素量は $10.1 \times 10^4 \text{ Cm}^{-2}$ となった。

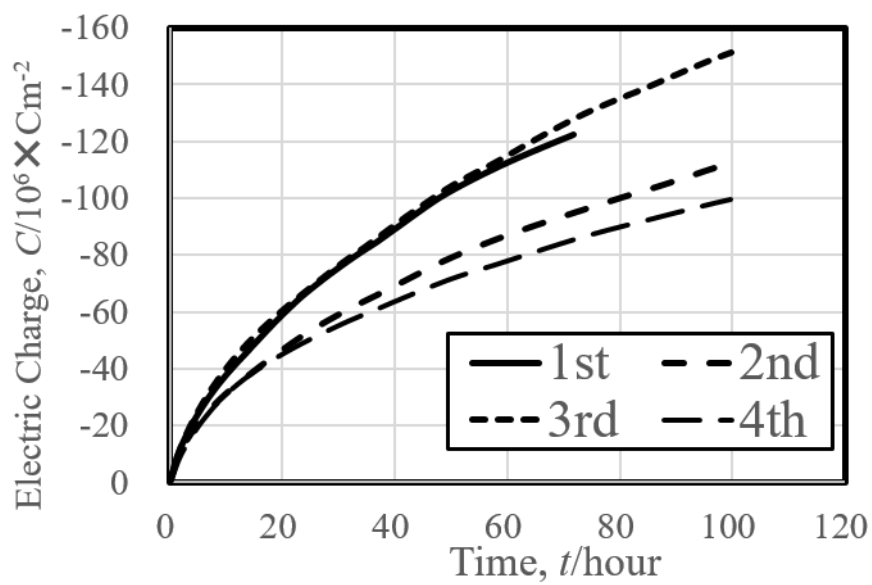
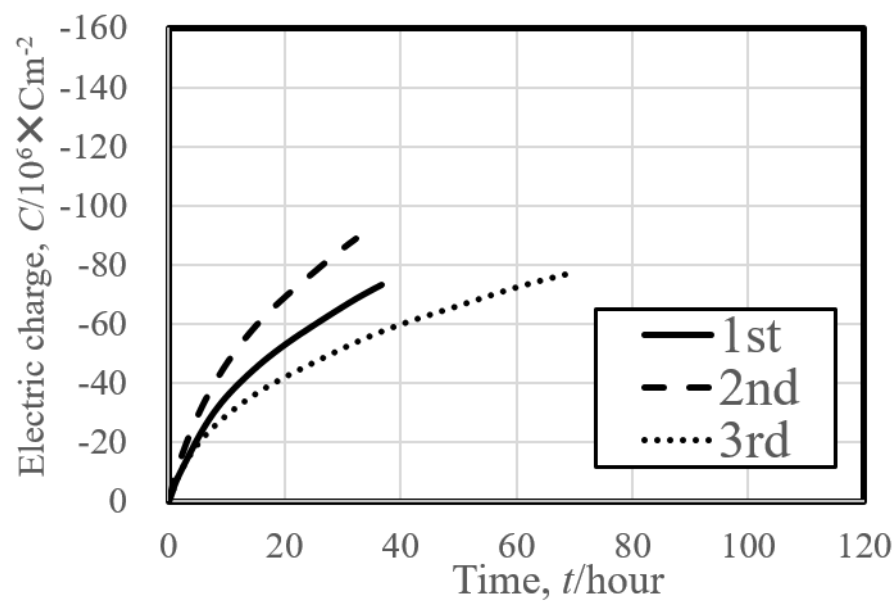


図 4-18. 水素脆化割れ試験中の累積電荷量
(上図 : $0.90\sigma_B$, 下図 : $0.88\sigma_B$)

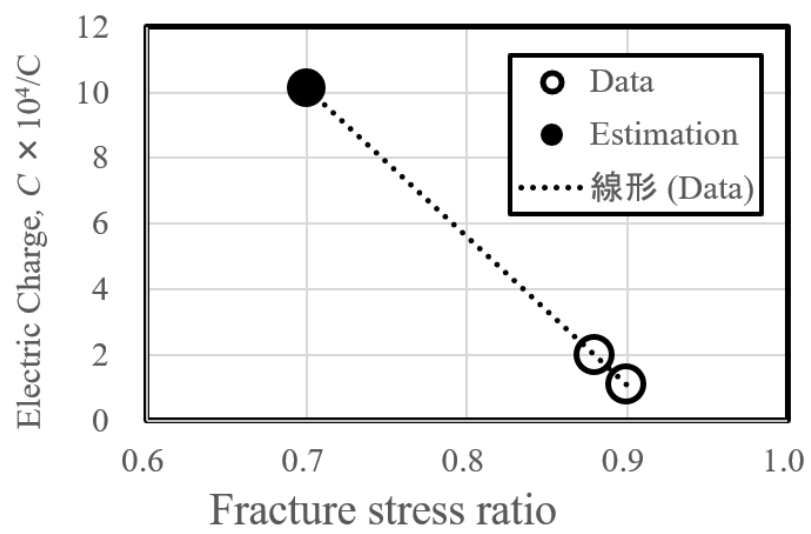


図 4-19. 負荷応力条件に対する水素脆化割れするときの水素透過電流の累積電荷量

4.5. 結言

水素チャージしながら引張試験を行い、材料内に水素濃度分布がある状態を再現し、そのときの破壊形状を観察した。また、本研究で使用した高強度鋼のコンクリート製電柱の JIS 規格応力上限値 $0.70\sigma_B$ における限界水素量を水素脆化割れ試験および電気化学的水素透過試験を行い、評価した。その知見を以下に示す。

- (1) 水素濃度の高い領域では脆性破面、低い領域では延性破面が観察されたことから、水素脆化割れが生じる限界水素量が存在することが示唆された。
- (2) 限界水素量の評価方法として、鋼材の水素透過電流を水素脆化割れ試験の破断時間の範囲で積分する方法を提案した。
- (3) 破断しない応力条件における限界水素量の推定方法も提案し、JIS 規格応力上限値である $0.70\sigma_B$ の限界水素量进行评估した。

4.6. 参考文献

- [1] H. Asahi, M. Ueno and T. Yonezawa: Corrosion, **50** (1994) 537-545.
- [2] 山崎真吾, 高橋稔彦: 鉄と鋼, **83** (1997) 454-459.
- [3] 高力ボルト遅れ破壊特性評価ハンドブック: JSSC テクニカルレポート, No. 91 (2010).
- [4] ISO16573, "Method for evaluation of hydrogen delayed fracture resistance of high strength steels", (2013).
- [5] M. Nagumo: Mater. Sci. Technol., **20** (2004) 940-950.
- [6] K.Takai, H. Shoda, H. Suzuki and M. Nagumo: Acta Mater., **56** (2008) 5158-5167.
- [7] 南雲道彦: 水素脆化の基礎, 内田老鶴圃 (2008).
- [8] JIS A 5373:2010 プレキャストプレストレストコンクリート製品.
- [9] 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 松本桂一, 山川宏二: 防食技術, **24** (1975) 511-515.
- [10] K.Takai, The Japan Society of Mechanical Engineers: **70** (2004) 1027-1035.
- [11] T. Yokobori, T. Nemoto, K. Sato, T. Yamada: The Japan Society of Mechanical Engineers, **59** (1993) 2120-2127.
- [12] A. R. Troiano, Trans. ASM, **52** (1960) 54-80.
- [13] H. K. Birnbaum and P. Sofronis: Mater. Sci. Eng., **A176** (1994) 191-202.
- [14] 高木周作, 井上忠信, 原徹, 早川正夫, 津崎兼彰, 高橋稔彦: 鉄と鋼, **86** (2000) 689-696.
- [15] 土信田知樹, 鈴木啓史, 高井健一, 大島永康, 平出哲也: 鉄と鋼, **98** (2012) 197-206.

第 5 章

コンクリート模擬環境における高強度鋼材の
水素脆化寿命評価によるコンクリート製電柱
点検周期の最適化

5. コンクリート模擬環境における高強度鋼材の水素脆化寿命評価によるコンクリート製電柱点検周期の最適化

5.1. 緒言

現在コンクリート製電柱の点検周期は3年である。この3年はコンクリートのひび割れから鋼材が腐食するまでの期間をその根拠としており[1, 2]，コンクリート製電柱の安全面を確保するには十分であるといえる。しかしながら，老朽化が懸念される設備が増加する[3]一方，維持管理する人口が減少する[4]中で，維持管理を最適化する必要があり，コンクリート製電柱の点検周期については水素発生がともなう腐食反応が生じ，鋼材が破断するまでの期間にその改善の余地があると考えられる。

本研究では，水素が鋼材に吸収され，鋼材が破断するまでの期間を水素脆化寿命として，第4章において，従来評価されてなかったコンクリート環境における鋼材の水素脆化寿命を評価する方法の提案に至った。この方法を用いることで水素脆化寿命が評価可能になり，中性化の進行期間と合わせることで従来の点検周期では考慮されていなかった水素脆化寿命を考慮し，合理的に点検周期を設定することができ，安全性を確保しつつ，維持管理の効率化を図ることができる。本章ではコンクリート環境における鋼材の水素脆化機構を改めて整理し，第4章で評価した限界水素量を用い，ケーススタディとして水素脆化寿命を評価する。

5.2. コンクリート製電柱内の鋼材の水素脆化機構

5.2.1. コンクリートの中性化

健全なコンクリートのように pH が高いとき，鋼材表面に不働態が形成される[5]ため，鋼材は腐食しない。第3章で示したとおり，水素が鋼材に吸収されるためには，鋼材が腐食する必要がある，そのプロセスはコンクリートの中性化とともに進行する。したがって，コンクリートの中性化プロセスが鋼材の水素脆化機構の第1

ステップといえる。コンクリートの中性化機構はすでに多く研究が行われている。コンクリートが中性化するプロセスは2つある。1つはコンクリートが表面から中性化するプロセス、もう1つはひび割れ部において中性化するプロセスである。図5-1に示すように、コンクリート製電柱の場合、外力によりコンクリートにひび割れが生じ、ひび割れ部のコンクリートが局所的に中性化する[6]。両者はセメントの主成分である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と大気中の CO_2 が反応し、 CaCO_3 が生成することによりコンクリートの pH が低下する[7, 8]。コンクリートは密実であるため、コンクリート表面から中性化しにくい。一方、コンクリート製電柱は一時的な外力によるひび割れに対して鋼材に予め負荷された応力により閉じることが知られているが、長年使用された後、設置環境の変化により様々な事情で定常的に外力がかかってしまった状態になることがあり、ひびが開いたままになることがある。例えば、左右のケーブルからの負荷が均等になるようにコンクリート製電柱を設置するが、ケーブルを新たに設置したり、道路を拡張したりすると、その均衡が保てないことがある。このような場合を想定すると、定期的な点検は必須であり、ひび割れしたコンクリート製電柱が確認されたときは鋼材の腐食、水素脆化による材料劣化の可能性があるため、撤去／新設する必要がある。

5.2.2. 鋼材の腐食と水素吸収

図5-2に示すように、コンクリートの中性化にともない、鋼材の表面状態は不働態から擬不働態もしくは活性状態に変化する。この遷移により腐食電位がより卑にシフトする。擬不働態が形成された状態では腐食電位は高いため、水素が鋼材にほとんど吸収されないが、コンクリートがさらに中性化すると、擬不働態の形成から鉄のアノード溶解に遷移する。このとき、アノード反応の加速により、腐食電位が著しく低下し、水素が鋼材に吸収されるようになる[9]。

上記のようにコンクリートの中性化にともない鋼材が腐食すると、最終的に鋼材に水素が吸収される。鋼材への水素吸収をモニタリングする手段として、例えば直接的に検知したり、鋼材の電位の変化をモニタリングしたりする方法が考えられる。しかしながら、数メートル～数十メートル規模の構造に対して、水素吸収はひび割れ直下のごく限られた領域で生じることから、水素が鋼材に吸収されたことを検知

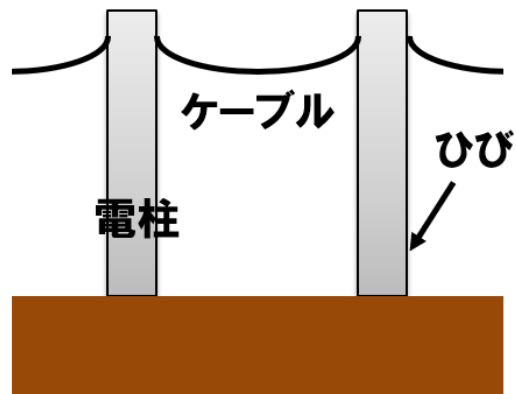
する技術を開発し、至るところにセンサを設置することは実現性を含め設備の維持管理に対する投資としては効果的とはいえない。そこで鋼材の腐食開始を基準として、コンクリートの中性化を模擬した環境におけるコンクリートのひび割れから鋼材が破断するまでの期間を推定することで、予測に基づき維持管理を最適化することが望ましいと考えられる。

5.2.3. 鋼材の水素脆化

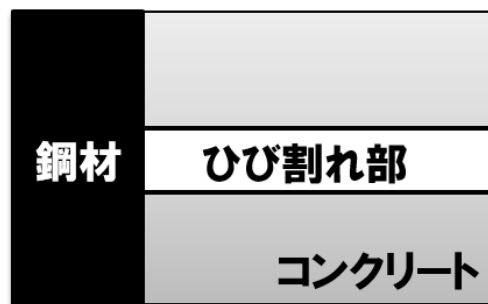
水素が鋼材に吸収された後の鋼材の水素脆化について、いまだ統一的な機構のコンセンサスは形成されていない。有力な説として「格子脆化説[10]」「水素助長局所塑性変形（HELP 説）[11]」「水素助長ひずみ誘起空孔説[12]」が挙げられる。図 5-3 にその水素脆化機構の模式図を示す。格子脆化説では格子間に固溶した水素により原子間結合力が低下することで破壊が進行する。水素助長局所塑性変形説では水素により転位の運動・発生が助長され、局所的な塑性変形が促進される。水素助長塑性誘起空孔理論では水素が塑性変形にともなう空孔の生成を安定化し凝集・クラスター化を助長し、延性的な破壊の進行を容易にする。空孔の生成は水素脆化割れ試験を実施した後の鋼材の昇温脱離水素分析によりトラップサイトの増加を示す水素吸収量の増加が観測されていることや陽電子消滅法により鋼材の破断部近傍の空孔クラスターの増加を示す平均陽電子消滅寿命の増加が認められたこと[13]などをその根拠としている。

これらの機構では破壊現象における水素の役割はそれぞれ異なる。しかしながら、水素脆化を助長する因子として、材料強度やそれを構成する成分、層などの材料因子と、負荷応力や試験温度、腐食条件などの環境因子があることから、経験の範囲であれば一応の安全基準を作成することができる。近年における水素脆化に関する従来研究では鋼材の水素濃度が水素脆化する水素量の閾値（限界水素量）を超えることで破断すると考えられている[14, 15]。この限界水素量の考え方は水素脆化機構に依存するとの報告はなく、また、水素脆化のしやすさを評価する手段として用いられることもある[16, 17]ことから現状では統一的な経験則になっている。

① 不平衡な荷重によるひび割れ



② ひび割れ部へのCO₂の侵入



③ Ca(OH)₂とCO₂の反応(中性化)

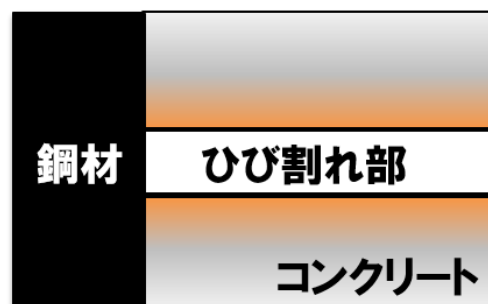


図 5-1. コンクリート製電柱の中性化の模式図

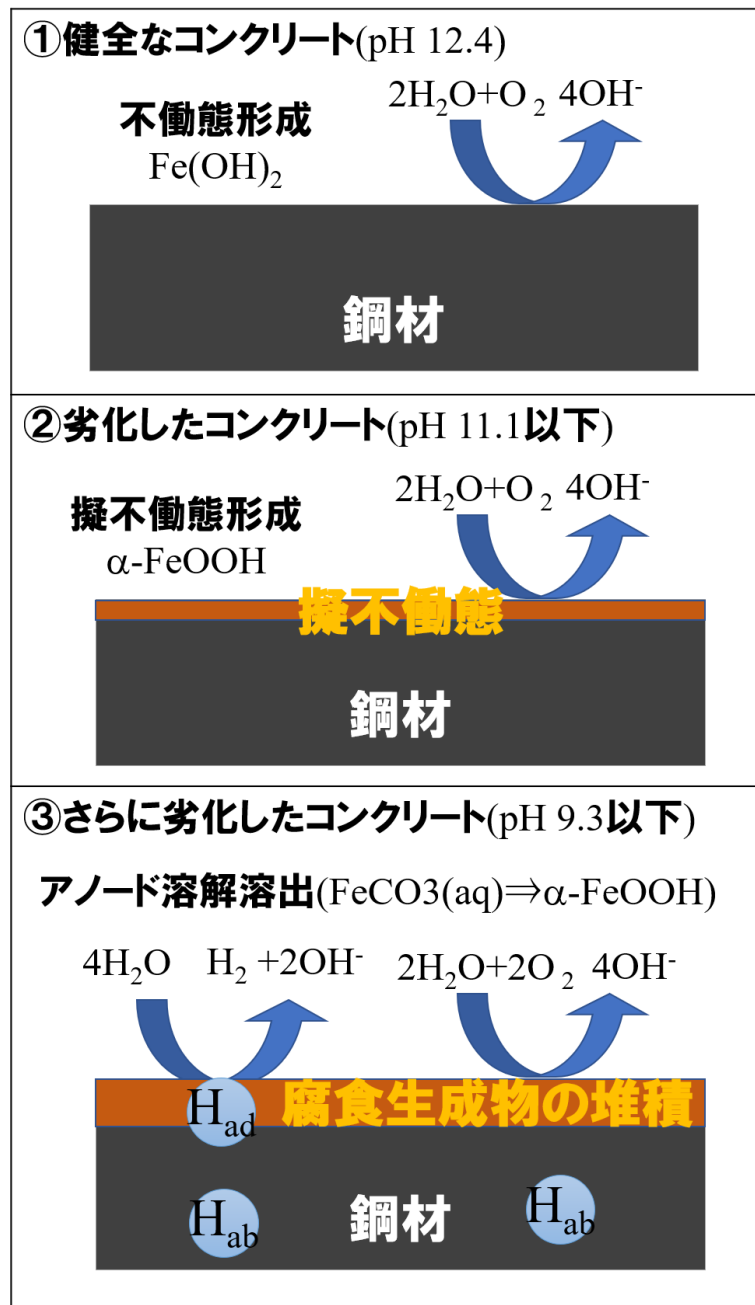


図 5-2. コンクリート劣化プロセスにおける鋼材への水素吸収機構の模式図

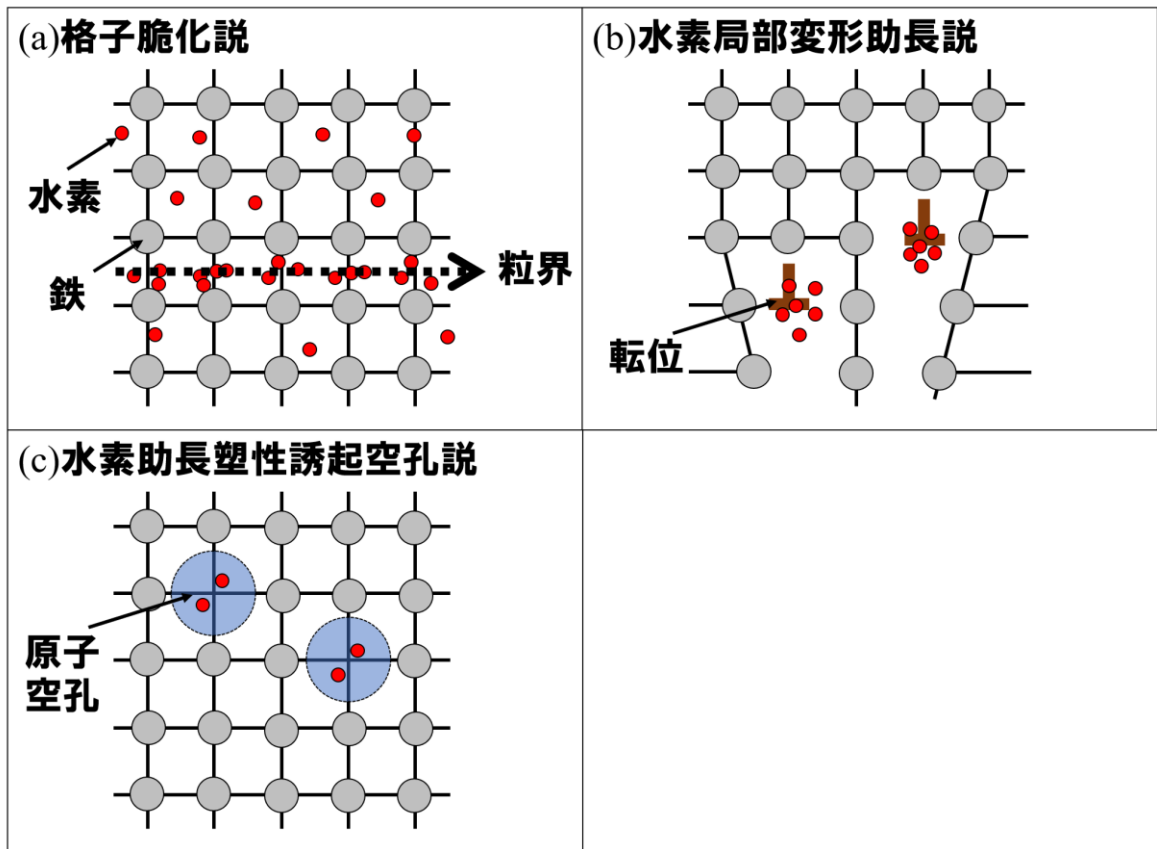


図 5-3. 水素脆化機構の模式図

(a) 格子脆化説, (b) 水素局部変形助長説, (c) 水素助長塑性誘起空孔説

5.2.4. 水素脆化寿命評価

本章では、限界水素量を用いることで、本論文の目的である水素脆化寿命を評価できると考え、第4章にて求めた高強度鋼材の限界水素量を使って、中性化により劣化したコンクリート模擬環境における水素透過電流を評価することで、水素脆化による材料寿命を評価した。

5.3. 実験条件

5.3.1. 試験片

本研究で用いた材料は 1420 MPa 級の高強度鋼材（直径 9 mm）である。鋼材の化学組成は表 5-1 に示したとおりである。電気化学的水素透過試験では厚さ 1 mm の鋼板を試験片とした。鋼材表面は JIS#800 番の SiC 紙で仕上げ、アセトン中で超音波洗浄した。

5.3.2. 浸漬試験

浸漬試験では支持電解質として $1 \text{ kmol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ を含む $50 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaHCO}_3$ の試験溶液（pH 8.3）を調整し、コンクリートが完全に中性化した状態を想定した。試験溶液は特級試薬（関東化学）と脱イオン水で調整した。

5.3.3. 電気化学的水素透過試験

電気化学的水素透過試験の実験条件を示す。まず、水素侵入側のセルでは浸漬試験で示した試験条件で水素を侵入させた。一方、水素透過側のセルでは $100 \text{ mol/m}^3 \text{ NaOH}$ 試験溶液を入れ、+100 mV vs. SSE の電位を印加し、鋼材中を透過した水素原子が酸化し、水素透過電流として測定した。水素透過電流は数 μA オーダーであるから、鋼材の不動態保持電流を最小化するために、予め水素透過側の試料表面に 50 nm の Ni めっきを施した[18]。実験は不動態保持電流が $0.1 \mu\text{A/cm}^2$ 以下になった後、水素侵入側の操作を行った。

5.4. 結果

5.4.1. コンクリート模擬環境における鋼材への水素吸収挙動

図 5-4 にコンクリート模擬環境における鋼材への水素透過電流の経時変化を示す．開始直後から自然電位が -700 mV vs. SSE 以下になり，水素透過電流が検出され，試験開始直後から水素が鋼材に吸収されることを確認した．試験開始 72 h 後の水素透過電流は開始直後の電流値と同じであったことから，鋼材表面が腐食しても水素は一定量吸収され続けると考えられる．

5.5. 考察

5.5.1. 水素脆化寿命評価

コンクリート模擬環境における水素透過電流は終始一定であったことから，限界水素量を水素透過電流で除することで水素脆化寿命を算出することができる． $0.70\sigma_B$ の限界水素量 $10.1 \times 10^4\text{ Cm}^{-2}$ ，コンクリート模擬環境における水素透過電流 $0.4\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ を用い，水素脆化寿命を約 300 日と推定した．

従来のコンクリート製電柱の点検では，水素が鋼材に吸収され，鋼材が破断するまでの期間を考慮せず，コンクリートの中性化の期間から点検周期を 3 年と設定している．本研究によりその考慮されていなかった期間を評価可能になり，上記のとおり約 300 日と推定することができた．値としては 1 年にも満たないが，この算出方法をもとに，例えば鋼材の腐食しない時期としてひび割れ内の乾燥，湿潤期間を評価することでより精度よく水素脆化寿命を見積もることで水素脆化寿命が長く見積もられる可能性は十分にありえる．今後は本手法を実鉄筋に適用し，水素脆化寿命も考慮することで点検周期を延伸することができれば，コンクリート製電柱の維持管理を効率的かつ省力的にすることができると考えられる．

表 5-1. 鋼材の化学組成 (mass%)

C	Si	Mn	S	P	Fe
0.34	0.27	0.78	0.006	0.017	Balance

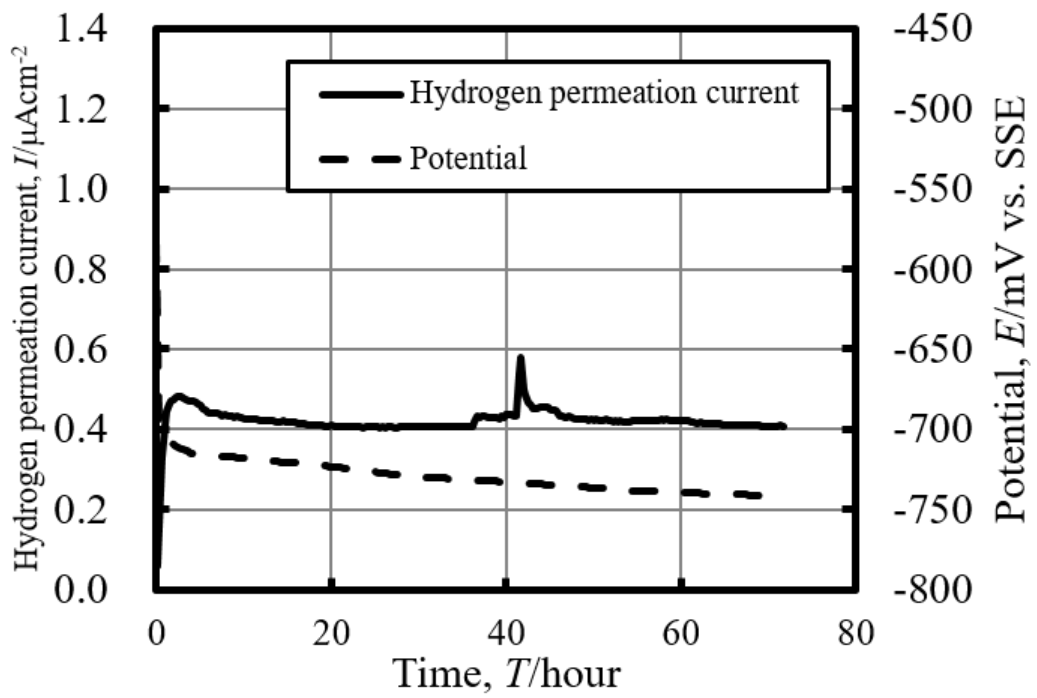


図 5-4. 水素透過電流の経時変化

5.6. 結言

第 2, 3 章で得られた知見から, コンクリート製電柱内の鋼材の水素脆化機構を整理した. また, 新たに提案した水素脆化寿命の推定方法を用い, ケーススタディとして水素脆化寿命を評価できた. その知見を以下に示す.

- (1) 高強度鋼の限界水素量を使って, 中性化により劣化したコンクリート模擬環境における鋼材の水素透過電流から水素脆化による材料寿命を評価した.
- (2) 現在のコンクリート製電柱の点検周期を延伸できることを示し, 維持管理を効率的かつ省力的にする方策を提案した.

5.7. 参考文献

- [1] NTT 東日本 HP: <http://www.ntt-west.co.jp/info/support/pole/>.
- [2] 東京電力 HP: <http://www.tepco.co.jp/cc/press/06120801-j.html>.
- [3] みずほリポート（みずほ総合研究所）：
<http://www.mizuho-ri.co.jp/publication/research/pdf/report/report13-1115.pdf>.
- [4] 平成 21 年度 国土交通白書: <http://www.mlit.go.jp/hakusyo/mlit/h21/hakusho/h22/>.
- [5] P. Dangla and W. Dridi: Corros. Sci.: **51** (2009) 1747–1756.
- [6] 藤本憲宏, 東康弘, 澤田孝: 材料と環境, **64** (2015) 231-234.
- [7] M.A. Climent and C. Gutiérrez: Surf. Sci., **330** (1995) 651-656.
- [8] B. Huet, V. L’Hostis, F. Miserque, and H. Idrissi: Electrochim. Acta., **51** (2005) 172-180.
- [9] N. Fujimoto, T. Sawada, E. Tada, A. Nishikata: Mater. Trans., **58** (2017) 211-217.
- [10] R. A. Oriani and P. H. Josephic: Acta Metall., **22** (1974) 1065-1074.
- [11] H. K. Birnbaum and P. Sofronis: Mater. Sci. Eng., **A176** (1994) 191-202.
- [12] M. Nagumo: Mater. Sci. Technol., **20** (2004) 940-950.
- [13] T. Doshida, H. Suzuki, K. Takai, N. Oshima and T. Hirade: ISIJ Inter., **52** (2012) 198-207.
- [14] H. Asahi, M. Ueno and T. Yonezawa: Corrosion, **50** (1994) 537-545.
- [15] 山崎真吾, 高橋稔彦: 鉄と鋼, **83** (1997) 454-459.
- [16] 高力ボルト遅れ破壊特性評価ハンドブック: JSSC テクニカルレポート, No. 91 (2010).
- [17] ISO16573“Method for evaluation of hydrogen delayed fracture resistance of high strength steels”, (2013).
- [18] 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 松本桂一, 山川宏二: 防食技術, **24** (1975) 511-515.

第 6 章

総括

6. 総括

電気通信設備におけるコンクリート製電柱は 700 万本もあるため、その維持管理の効率化が求められている。コンクリート製電柱に用いられる高強度鋼材が長年使用後に突如として破断することがあり、その原因として水素脆化が考えられている。コンクリート製電柱を合理的に維持管理するには、コンクリート環境における高強度鋼材の水素脆化寿命の評価が必須である。本論文では、コンクリート模擬環境における腐食反応にともなう高強度鋼材への水素吸収挙動と鋼材の水素脆化特性を明らかにするとともに水素脆化寿命を評価する方法を示し、コンクリート製電柱の維持管理を効率的かつ省力的にする方策を提案した。

第 1 章「緒論」では、コンクリート製電柱内の鋼材の劣化モードである水素脆化は、その劣化兆候が明確でなく、またその機構も解明されていないため、コンクリート製電柱は極めて安全に維持管理せざるをえない状況にあることを説明した。さらに、コンクリート製電柱の点検周期は、コンクリートのひび割れから鋼材が腐食するまでの期間をもとに算出されており、鋼材に水素が吸収され、鋼材が破断するまでの期間が考慮されていないことを述べ、水素が発生する腐食反応が生じた後の水素脆化による材料寿命を評価できれば、コンクリート製電柱の点検周期を延伸することができ、維持管理を効率的かつ省力的にできることを考察した。本研究の目的として、コンクリート製電柱の点検周期を合理的に設定することを取り上げ、その目的を達成するための構成を示した。

第 2 章「実暴露されたコンクリート製電柱内における高強度鋼材の腐食状況調査」では、実暴露コンクリート製電柱のコンクリートの中性化および高強度鋼材の腐食状況を調査した。コンクリートの中性化および高強度鋼材の腐食に関する従来 of 知見を実暴露コンクリート製電柱で検証し、ひび割れ部のみで高強度鋼材が腐食することを示した。

第 3 章「コンクリート模擬環境における高強度鋼材への水素吸収」では、種々の水素イオン濃度（pH）の試験溶液中における高強度鋼材の腐食挙動および水素吸収

挙動を検討し、コンクリート環境における水素脆化機構を調査した。その結果、環境の pH が低下すると、高強度鋼材の表面状態が不働態から擬不働態もしくは活性状態に変化することを示した。また、pH 9.3 以下の試験溶液中では、腐食電位の卑方向への変化とともに、高強度鋼材への水素吸収が促進されることを明らかにするとともに、pH の低下によって高強度鋼材に水素脆化による材料劣化が生じる可能性について考察した。

第 4 章「高強度鋼材の限界水素量の評価」では、高強度鋼材の水素脆化寿命を評価するパラメータとして限界水素量に着目した検討を行った。そのため、高強度鋼材に電解水素チャージしながら引張試験を行い、材料内に水素濃度分布がある状態を再現し、そのときの破壊形状を観察した。その結果、破断面に、水素脆化を示す破面と延性破壊を示す破面が観察されたことから、水素脆化割れが生じる限界水素量が存在することを明らかにした。さらに、限界水素量の評価として、鋼材の水素吸収量を評価するために電気化学的水素透過試験を実施し、そのときの水素透過電流を、水素脆化割れ試験における破断時間の範囲で積分することにより求める方法を提案した。この方法をもとに、本研究で使用した高強度鋼材について、日本工業規格 (JIS) で定められるコンクリート製電柱の鋼材に負荷される応力上限値である破断応力の 0.7 倍における応力条件で限界水素量を評価した。

第 5 章「コンクリート模擬環境における高強度鋼材の水素脆化寿命評価によるコンクリート製電柱点検周期の最適化」では、第 2, 3 章で得られた知見から、コンクリート製電柱内の高強度鋼材の水素脆化機構を整理した。さらに、第 4 章で求めた高強度鋼材の限界水素量を使って、中性化したコンクリート模擬環境として pH 8.3 における鋼材の水素透過電流値から水素脆化による材料寿命を評価することで、その寿命を約 300 日と推定した。以上の結果から、鋼材に水素が吸収され、鋼材が水素脆化により破断するまでの期間を考慮することができるようになり、現在のコンクリート製電柱の点検周期を延伸できることを示し、維持管理を効率的かつ省力的にする方策を提案した。

第 6 章「総括」では、本論文で得られた知見を総括し本論文の成果について述べた。

謝辞

学位論文研究の遂行および取りまとめに際し、多くの方々よりご指導、ご協力を賜りました。ここに御礼申し上げます。

指導教員の准教授 多田英司様には、研究の進め方から論文の執筆まで丁寧なご指導を頂きました。また、博士課程に関してご自身のご経験に基づきご教授頂いたことは未熟な私を常に成長に導いてくださいました。御礼申し上げます。

教授 西方篤様には、研究報告における議論を通じてご指導を頂くと共に、私の学位論文研究に関して気にかけてくださっていたこと、御礼申し上げます。

教授 山中一郎様、准教授 河村憲一様、准教授 林幸様には、本学位論文を審査して頂き、様々な観点からご質問、ご意見を頂きました。御礼申し上げます。

助教 大井梓様には腐食生成物の X 線回折分析にご協力頂き、そのほか様々な場面でフォローして頂きました。感謝いたします。

西方・多田研究室の皆様には、研究報告における議論のほか、研究室での日常生活についてお世話になりました。感謝いたします。

本研究は、日本電信電話株式会社・環境エネルギー研究所、および先端集積デバイス研究所において行われたものである。本研究の機会を与えて下さるとともに、研究の推進と論文執筆に際して貴重なご教示とご便宜を頂きました半田隆夫様（現 NTT アドバンステクノロジー（株））、澤田孝様には心から感謝いたします。齋藤博之様（現東京電機大学）には本研究の開始当初から研究業務全般に関してご指導頂きました。東康弘様には材料分析に関するご指導を頂きました。渡辺正満様には現場と研究の両面からご助言を頂きました。会社業務と学業の両立が困難になりそうなとき、どんな私も鼓舞し続けてくださったこと感謝しております。また、現職場である日本電信電話株式会社・アクセスサービスシステム研究所 田中実様、後藤和

彦様，永井友康様には前職場の業務に関する博士課程修学にご理解頂き，業務上ご支援を頂きました．感謝申し上げます．

最後に，家事や育児に忙しい中，本学位論文執筆のための時間と活力を与え，私を支えてくれた妻に最大限の感謝の意を表します．