チオシアン酸アンモニウム溶液中の PC 鋼材の腐食挙動*

市場 幹之**, 新留 裕也**, 中村 俊介***, 酒井 潤一†

** 東京電力株式会社 技術開発研究所

*** 早稲田大学 基幹理工学研究科 (現, 小松製作所)

† 早稲田大学 理工学術院

Corrosion Behavior of Prestressing Steel in a Solution of 20% Ammonium Thiocyanate*

Mikiyuki Ichiba**, Yuya Niidome**, Sunsuke Nakamura*** and Jun'ichi Sakai†

** R&D Center, Tokyo Electric Power Company

*** School of Science and Engineering, Waseda University (Present : Komatsu Ltd.)

† Faculty of Science and Engineering, Waseda University

キーワード プレストレスト鋼材, 腐食, チオシアン酸アンモニウム, 国際プレストレス連盟

Key words : prestressing steel, corrosion, ammonium thiocyanate, FIP

1. 緒 言

プレストレストコンクリート構造物には高強度鋼である PC 鋼材が使用される。PC 鋼材の水素脆化試験として FIP (Fédération Internationale de la Précontrainte) Report で規定され¹⁾, ISO 15630 に採用された試験法が知られている。この試験は, 50℃, 20% チオシアン酸アンモニウム水溶液中で鋼材に一定荷重を負荷し破断時間を評価するもので, FIP 試験と称されている。FIP 試験環境での鋼材の破壊形態や破断時間についての報告¹⁾はあるが, 腐食挙動については明らかでない。1400 MPa 級の PC 鋼材の FIP 試験溶液環境での腐食挙動について, 浸漬試験および腐食皮膜の分析を行った結果について報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 試 験 材

JIS G 3137 (細径異形 PC 鋼棒) D 種 1 号に相当する直径 7.1 mm の PC 鋼棒を用いた。試験材は表面に異形加工は施さず丸棒形状とした。試験材の化学組成を Table 1 に示す。組織は焼き戻しマルテンサイト, 引張り強さは 1455 N/mm²である。

2.2 浸 漬 試 験

試験材は, エメリー #400 研磨を施し外周の黒皮を除去した。試験片端面は, エポキシ樹脂で被覆し, アセトンで脱脂し試験に供した。

浸漬試験は 20% NH₄SCN 溶液, 50℃, 比液量 10 ml/cm² で実施した。試験セルには, FIP 試験同様に準密閉状態となる樹脂容器を用いた。浸漬時間は, FIP 試験の試験打ち切り時間である 200 hr を考

慮し 24, 96, 196 (あるいは 216) hr の 3 水準とした。試験前後に試験溶液の pH 測定は 25℃で行った。試験後に試験材を水洗乾燥し外観撮影を行い, JIS Z 2371 に準拠し除錆処理を施し試験前との重量差から腐食速度を算出した。

気相の機密性を保持したセルを用いて, 浸漬試験後のセルの気相を水上置換にて採取し, 水素および酸素ガスの濃度をガスクロマトグラフにより定量分析した。セル内の溶液量と気相部のヘッドスペースの容積は, FIP 試験に適用される試験セルを模擬して, 溶液量を約 100 ml, 気相部の容積を約 20 ml とした。

3. 結 果

3.1 浸 漬 試 験

試験材の除錆により求めた腐食速度および溶液 pH の経時変化を Fig. 1 に示す。腐食速度は経時に伴い小さくなる傾向を示した。浸漬試験前の溶液 pH は 4.5, 24 hr の浸漬で pH は約 6.5 まで上昇し, 鋼材の腐食が継続する 24 hr 以降も pH は 6.5 前後で保持された。試験溶液は経時的に黄色から赤褐色を呈した。

3.2 腐食生成物の分析

浸漬後の試験材表面は, 黒色の腐食生成物で覆われていた。196 hr 浸漬後の腐食生成物の断面 SEM 観察および元素分析結果を Fig. 2 に示す。腐食生成物は, 内層からは主に S, Fe が, 外層からは主に O, S, Fe が検出された。腐食生成物は厚さが 20~40 μm の皮膜状態であった。皮膜の外層には部分的にポーラスな腐食生成物が見られた。S は 24 hr 浸漬で全面に生成した厚さ 1~2 μm の腐

Table 1 Chemical composition of tested prestressing steel.

Element	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	B
Mass%	0.31	1.03	0.73	0.017	0.007	0.01	0.02	0.0022

* 材料と環境 2010 (2010 年, 東京) で発表

** 〒230-8510 横浜市鶴見区江ヶ崎町 4-1 (4-1 Egasakicho, Tsurumi-ku, Yokohama, 230-8510 Japan)

† 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 (3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555 Japan)

Fig. 1 Weight loss of specimens and pH of test solutions during immersion tests in 20% NH_4SCN at 50°C .

Fig. 2 Cross-sectional SEI and X-ray mappings of Fe, S and O of surface scale after 196 hr immersion.

食皮膜にもみられた。

腐食皮膜のX線回折からFeS(立方晶)とSが同定された。

3.3 気相部の分析

気相部のガス量の変化をFig. 3に示す。酸素は浸漬開始から減少し試験期間内で完全に消費された。水素は浸漬開始から継続的に発生し、水素発生速度は96 hr以降で低下傾向が認められ、腐食速度の傾向と一致した。

4. 考 察

本試験環境は、24 hr以降、溶存酸素を含むpH 6.4の

Fig. 3 Variations in H_2 and O_2 compositions in headspace of immersion cells (100 ml of 20% NH_4SCN , 20 ml of air at 50°C).

中性溶液環境となっている。腐食反応としては、少なくとも(1)式の鉄溶出反応と(2)式の溶存酸素の還元反応が生じているものと考えられる。

また、併行して水素発生反応も確認されているが、この反応は単純なプロトンの還元反応ではない。この点について考察する。

腐食生成物からFeSが検出され、試験期間中 NH_4^+ が関与する緩衝作用が保持されていることから²⁾、水素発生反応は NH_4^+ 、 S^{2-} の生成を伴う SCN^- の分解を伴うものと推定される。

次に水素発生と鉄溶出の反応比を考える。気相ガスの変化から求めた鉄の溶出量と重量変化から求めた鉄の溶出量の関係をFig. 4に示す。気相ガスの変化から求めた鉄溶出量は、鉄とガスの反応モル比を変えて検討を行った。(2)式の反応では、酸素消費0.5 molに対して鉄1 molが溶出する。(2)式と同時に生じる水素発生反応として、水素発生1 molに対して鉄1 molが溶出する反応を仮定すると、Fig. 4の $\text{Fe}:\text{H}_2=1:1$ & $\text{Fe}:\text{O}_2=1:0.5$ のプロットで示されるように重量変化とガス量変化から求めた腐食減量には良い相関が得られる。

このようなカソード反応として(3)式、全体の反応として(4)式が考えられる。

(4)式の反応の自由エネルギー変化は $\Delta G^\circ = -184.2 \text{ kJ}$ であり、 $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ の $\Delta G^\circ = -78.9$ より100 kJ以上小さい。(4)式の反応が本環境の優勢な水素発生反応であると推定できる。

5. 結 言

チオシアン酸アンモニウム溶液中のPC鋼材の浸漬試

Fig. 4 Comparison between weight loss measured by descaling method and calculated weight loss based on H_2 and O_2 contents on proportions of reactions in 20% NH_4SCN solution at 50°C .

験を行い、腐食生成物の解析、重量変化測定に基づく腐食速度測定ならびにガス量の変化を計測し、以下の知見を得た。

1) 本試験環境では、浸漬初期から酸素消費と水素発生を伴うカソード反応が確認された。

2) 気相のガス量変化から計算した腐食量は、鉄溶出 1 mol に対して水素発生 1 mol, あるいは酸素消費 0.5 mol の反応が共存したと仮定すると重量変化測定に基づく腐食速度測定と良い相関が得られた。

3) 水素発生反応の主体を、 SCN^- の分解反応を伴う

カソード反応と推定した。

参 考 文 献

- 1) FIP ; Technical Report, "Report on Prestressing Steel : 5. Stress corrosion cracking resistance test for prestressing tendons", (1980).
- 2) M. Ichiba, Y. Niidome, S. Nakamura and J. Sakai, Proc. 55th Jpn. Conf. Materials and Environments, p. 387, JSCE (2009).

(Manuscript received June 15, 2010;
in final form July 12, 2010)