チオシアン酸アンモニウム水溶液中における PC 鋼棒の水素吸蔵挙動*

土信田知樹**, 高井 健一***, 市場 幹之†

** 上智大学大学院 理工学研究科

*** 上智大学 理工学部 機能創造理工学科

† 東京電力株式会社 技術開発研究所

Hydrogen Absorption Behavior of Steel Bar for Prestressed Concrete in a Solution of Ammonium Thiocyanate

Tomoki Doshida**, Kenichi Takai*** and Mikiyuki Ichiba†

** Graduate School of Science and Technology, Sophia University

*** Department of Engineering and Applied Science, Faculty of Science and Technology, Sophia University

† R & D Center, Tokyo Electric Power Company

A solution of ammonium thiocyanate is used in the FIP (Fédération Internationale de la Précontrainte) test as a hydrogen charging method. Though this method is comparatively simple, fracture time in the FIP test and hydrogen content often differ among various testing institutes. However, the detailed hydrogen absorption behavior in the solution is still not clear. In this context, the effects of existing states of hydrogen, oxide film on the specimen surface, specific solution volume to specimen surface area, immersion time and solution temperature on the hydrogen absorption behavior of a steel bar for reinforcing prestressed concrete were investigated by immersing it in the solution. The amount of absorbed hydrogen increased with immersion time, reached its maximum, and then decreased with increasing immersion time. A main factor of the decrease in the amount of absorbed hydrogen was corrosion products, including Fe, O and S, formed on the specimen surface, since the amount of absorbed hydrogen increased again as a result of merely polishing the surface. This indicates that corrosion products formed on immersing specimens in a solution of ammonium thiocyanate strongly affect hydrogen absorption behavior. Whereas, variation of the solution, such as increase in pH, during immersion also affects slightly hydrogen absorption behavior.

Key words : hydrogen, steel bar for prestressed concrete, ammonium thiocyanate, corrosion, Fédération Internationale de la Précontrainte, existing state of hydrogen, thermal desorption analysis, corrosion product

1. 緒 言

PC (Prestressed Concrete) 鋼材の水素脆化特性を評価する一つの方法として、国際プレストレストコンクリート連盟 (FIP: Fédération Internationale de la Précontrainte) で国際的に規格化された試験 (以下、FIP 試験と略す) がある^{1), 2)}。この FIP 試験とは、チオシアン酸アンモニウム水溶液中で PC 鋼材に水素を吸蔵させながら一定荷重を負荷し、破断までの時間を測定する試験である。試験環境がチオシアン酸アンモニウム水溶液であるため、コンクリート構造物の環境を模擬しておらず、寿命を見積もることはできないが、水素脆化が PC 鋼材の遅れ破壊の寿命を決めている主因子であるため、鋼材間の相対的評価がある程度可能³⁾⁻⁸⁾であり、かつ容易な試験のため品質管理などに活用されている。その他、チオシアン酸アンモニウム水溶液浸漬は各種水素脆化の実験で必須となる水素添加方法の一つとして用いられている⁹⁾⁻¹⁷⁾。

しかし、FIP 試験方法は比較的簡便であるにも関わらず、試験機関によって破断時間にばらつきが生じること

があり、その原因究明と再現性の向上が望まれている。基本的には、応力と水素によって PC 鋼材を破壊させる試験であり、応力に関しては定荷重試験機にて一定の重りをつるすことで負荷するため、応力の変動は考えにくい。一方、水素に関しては、チオシアン酸アンモニウム水溶液中における浸漬条件によって、PC 鋼材の腐食挙動が変化し、水素吸蔵挙動も変化して、その結果、破断時間が変化する可能性が考えられる¹⁸⁾。しかし、FIP 試験を規定した際のテクニカルレポート¹⁾では、チオシアン酸アンモニウム水溶液の浸漬条件と破断時間の関係について検討されたが、腐食挙動、水素吸蔵挙動についての詳細な検討はなされていない。そこで最近、チオシアン酸アンモニウム水溶液中での PC 鋼材の腐食挙動について詳細な検討がなされてきている¹⁹⁾。この腐食挙動に対応する水素吸蔵挙動を明らかにできれば、チオシアン酸アンモニウム水溶液浸漬から破断に至るまでの現象を把握することが可能となる。これらの知見を基に、水素量を精度よく制御できれば、FIP 試験結果の再現性向上、さらには水素脆化研究の基盤技術として重要な再現性のよい水素添加方法確立への展開が期待される。

以上の観点から本研究では、チオシアン酸アンモニウム水溶液中における PC 鋼棒²⁰⁾の水素吸蔵挙動について検討した。具体的には、他の水素添加方法との水素存在状態の比較、PC 鋼棒の水素吸蔵挙動に及ぼす表面酸化皮膜、比液量、浸漬時間、溶液温度の影響について検討した。さらには、チオシアン酸アンモニウム水溶液浸漬に

* 材料と環境 2010 (東京, 2010) にて発表

, * 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1 (7-1, Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 102-8554 Japan)

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

よる水素添加法の特徴である浸漬時間とともに水素量が増加する要因についても考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には JIS G 3137 D 種 1 号に相当する直径 7.1 mm の PC 鋼棒を用いた。金属組織は高周波焼入れ焼戻しマルテンサイト、引張強さは 1420 MPa であった。この供試材を長さ 30 mm に切断し、試験片とした。

2.2 水素存在状態に及ぼす水素添加方法の影響

FIP で規定されたチオシアン酸アンモニウム水溶液を用いた浸漬法¹⁾、および比較のため、一般に使用されている水素添加方法である希釈硫酸水溶液を用いた定電流陰極電解法²⁾の 2 種類を用い、水素添加方法による鋼中の水素存在状態の差異について検討した。

水素添加前に、試験片表面をエメリー紙で機械研磨し、酸化皮膜の除去（脱スケール）および表面状態を均一にした。水素添加は、50℃、20 mass%チオシアン酸アンモニウム水溶液での浸漬法（FIP 規定の条件）、および pH 2.0、電流密度 30 A/m²、50℃の希釈硫酸水溶液を用いた定電流陰極電解法とした。水素添加 48 h 後、試験片を溶液から取り出し、腐食生成物を拭き取ることで機械的に除去し、アセトン洗浄を施して、ただちに水素分析を行った。水素分析には昇温脱離分析法（Thermal Desorption Analysis：以下、TDA）を用い、Ar 中に 50 vol ppm 水素を含んだ標準ガスでキャリブレーションしたガスクロマトグラフを検出系とし、室温から 300℃まで 100℃ h⁻¹ で昇温し、5 min に 1 回の間隔で放出される水素をサンプリングした。

2.3 水素量に及ぼす表面酸化皮膜の影響

PC 鋼棒の表面は製造段階で形成された酸化皮膜（スケール）で覆われており、この酸化皮膜が水素量に及ぼす影響について検討した。一方は酸化皮膜をそのまま残した試験片、他方はエメリー紙で金属光沢が得られるまで研

磨し脱スケールした試験片を準備した。50℃、20 mass%チオシアン酸アンモニウム水溶液（比液量 20 ml/cm²）へ 0～200 h 浸漬し、試験片を溶液から取り出し、腐食生成物を拭き取ることで機械的に除去し、アセトン洗浄を施して、ただちに TDA を用いて水素量を測定した。なお、最大浸漬時間を 200 h とした理由は、FIP 試験で規定されている最大試験時間と合わせたためである。

2.4 水素量、pH に及ぼす浸漬時間、比液量の影響

PC 鋼棒の水素量に及ぼす浸漬時間および比液量の影響について検討した。浸漬前に、試験片表面をエメリー紙で機械研磨し、脱スケールおよび表面状態を均一にした。比液量を 5, 10, 20, 40 ml/cm² と変化させた 50℃、20 mass%チオシアン酸アンモニウム水溶液へ 0～200 h 浸漬し、試験片を溶液から取り出し、腐食生成物を拭き取ることで機械的に除去し、アセトン洗浄を施して、ただちに TDA を用いて水素量を測定した。なお、比液量は（溶液量/試験片の表面積）とした。

2.5 水素量に及ぼす溶液温度の影響

FIP 試験で規定された溶液温度は 50℃であるが、30℃および 70℃と変化させることで、PC 鋼棒の水素量に及ぼす溶液温度の影響について検討した。浸漬前に、試験片をエメリー紙で機械研磨し、脱スケールおよび表面状態を均一にした。30, 50, 70℃の 20 mass%チオシアン酸アンモニウム水溶液（比液量 20 ml/cm²）中へ 0～200 h 浸漬し、試験片を溶液から取り出し、腐食生成物を拭き取ることで機械的に除去し、アセトン洗浄を施して、ただちに TDA を用いて水素量を測定した。

3. 実験結果

3.1 水素存在状態に及ぼす水素添加方法の違いの影響

Fig. 1 は、PC 鋼棒（脱スケール後）に 2 種類の方法で水素添加後、TDA により得られた水素放出温度プロファイルを示したものである。Fig. 1(a) に 50℃、20 mass%チオシアン酸アンモニウム水溶液へ 48 h 浸漬した結果、

Fig. 1 TDA profiles of steel bar for prestressed concrete (descaled) after hydrogen charging for 48 h at 50℃ ; (a) immersion in a 20 mass% NH₄SCN solution with a specific solution volume to specimen surface area of 20 ml/cm² and (b) cathodic electrolysis hydrogen charging at a current density of 30 A/m² in an aqueous solution of H₂SO₄ at pH 2.0. The specific solution volume to specimen surface area is defined as the ratio of solution volume to specimen surface area.

および Fig. 1(b) に 50°C 、 pH 2.0 希硫酸水溶液中、電流密度 30 A/m^2 で 48 h 陰極電解法で水素チャージした結果を示す。Fig. 1(a) と (b) の水素放出温度プロファイルと比較すると、PC 鋼棒中に吸蔵された水素はどちらも室温から放出を開始し約 200°C で放出を終了する。また、水素放出ピーク温度も約 120°C と一致する。この存在状態の水素は室温に保持すると徐々に鋼材中から拡散放出するため、どちらも拡散性水素である^{22), 23)}。

以上より、溶液中で鋼材を腐食させアノード反応に伴うカソード反応により水素を吸蔵させるチオシアン酸アンモニウム水溶液浸漬法、および鋼材をカソード、白金をアノードとすることで、鋼材を腐食させずに水素を吸蔵させる定電流陰極電解法の 2 つの方法による鋼材表面での水素の侵入機構は異なるが、これら 2 つの水素放出温度プロファイルはほぼ相似形であることから、鋼材中へ水素が侵入すれば水素存在状態はほぼ同一であることがわかる。

3.2 水素量に及ぼす表面酸化皮膜の影響

Fig. 2 は、Fig. 1(a) と同様の 50°C 、 $20\text{ mass\%}$ チオシアン酸アンモニウム水溶液へ 0~200 h 浸漬し、PC 鋼棒中の水素量に及ぼす表面酸化皮膜の影響を示したものである。24 h 浸漬までは脱スケールした試験片の水素量が若干多いが、その後大きな差はない。

以上より、チオシアン酸アンモニウム水溶液への浸漬初期段階では、PC 鋼棒表面に元々形成されている酸化皮膜による水素吸蔵抑制効果が若干認められるが、浸漬 24 h 以降では酸化皮膜による水素吸蔵の抑制効果は認められない。

Fig. 2 Effects of oxide film on steel bar for prestressed concrete on hydrogen content after immersion for 0-200 h in a $20\text{ mass\%}$ NH_4SCN solution at a specific solution volume to specimen surface area of 20 ml/cm^2 at 50°C ; with oxide film (●) and without oxide film (○).

Fig. 3 Effects of immersion time and specific solution volume on (a) hydrogen content of steel bar for prestressed concrete (descaled) and (b) pH of a $20\text{ mass\%}$ NH_4SCN solution. Hydrogen contents obtained by TDA after immersion for 0-200 h in a $20\text{ mass\%}$ NH_4SCN solution at 50°C at specific solution volume to specimen surface area of 5 ml/cm^2 (●), 10 ml/cm^2 (■), 20 ml/cm^2 (▲) and 40 ml/cm^2 (◆), respectively.

3.3 水素量、pH に及ぼす浸漬時間、比液量の影響

Fig. 3(a) は、比液量を $5, 10, 20, 40\text{ ml/cm}^2$ と変化させた 50°C 、 $20\text{ mass\%}$ チオシアン酸アンモニウム水溶液へ PC 鋼棒 (脱スケール後) を 0~200 h 浸漬し、TDA を用いて測定した水素量に及ぼす浸漬時間および比液量の影響を示したものである。Fig. 3(b) は、溶液の pH に及ぼす浸漬時間および比液量の影響を示したものである。Fig. 3(a) より、浸漬時間の増加とともに水素量は増加し、24~48 h でピークに達し、その後緩やかに減少する。次に、比液量に関しては、比液量 5 ml/cm^2 の場合のみ最大到達水素量が約 2.7 mass ppm と低く、浸漬時間 200 h までの水素量も他の比液量に比べ低い。一方、比液量 $10, 20, 40\text{ ml/cm}^2$ においては、最大到達水素量が約 3.1 mass ppm であり、顕著な水素量の差は認められない。また、Fig. 3(b) で示した各時間浸漬後の溶液の pH 変化に関しては、実験開始前の溶液は pH 4.4 であり、PC 鋼棒を 24 h 浸漬後には pH 6 近くまで急激に増加し、その後は pH 6 前後で安定する。

以上のことから、チオシアン酸アンモニウム水溶液中での浸漬時間とともに水素量は増加し、最大水素量に到達後に減少する傾向はいずれの比液量でも共通している。また、比液量を 5 ml/cm^2 まで少なくすると、最大到達水素量およびその後の水素量も少ない。溶液の pH に関しては、浸漬時間とともに増加し、その後 pH 6 前後で一定となる。この pH が一定となった後も水素量が減少し続ける結果は、水素量減少が水溶液の pH 以外の因子の影響を大きく受けていることを示唆している。

3.4 水素量に及ぼす溶液温度の影響

Fig. 4 に PC 鋼棒 (脱スケール後) をチオシアン酸アンモニウム水溶液へ各時間浸漬し、TDA により得られた水素放出温度プロファイルを示す。Fig. 4(a), (b), (c) は、比液量を 20 ml/cm^2 と一定にして、溶液温度をそれぞれ $30, 50, 70^{\circ}\text{C}$ の $20\text{ mass\%}$ チオシアン酸アンモニウム水溶液へ 0~200 h 浸漬した結果である。溶液温度によらず、最大水素量に到達するまでは、PC 鋼棒中の水素は室温から放出を開始し約 200°C で放出を終了する単一のピー

Fig. 4 TDA profiles of steel bar for prestressed concrete (descaled) after immersion for 0-200 h in a 20 mass% NH_4SCN solution at a specific solution volume to specimen surface area of 20 ml/cm² at (a) 30°C, (b) 50°C and (c) 70°C, respectively.

クであることから、この溶液温度範囲で水素添加しても鋼中の水素存在状態に顕著な変化はないことがわかる。これら水素放出温度プロファイルの面積から水素量を算出し、水素量と溶液温度、浸漬時間の関係に整理し直したものを Fig. 5 に示す。いずれの溶液温度においても水素量は浸漬時間とともに増加し、最大水素量到達後、減少する傾向は共通する。しかし、溶液温度によって

- (A) 水素吸蔵速度
- (B) 最大到達水素量
- (C) 水素減少速度

が大きく異なる。

(A)の水素吸蔵速度に関しては、溶液温度 70°C の場合に浸漬時間に対する水素量の増加割合が最も大きく、次いで 50°C、30°C の順である。すなわち、溶液温度が高いほど水素吸蔵速度は大きい。(B)の最大到達水素量に関しては、70°C の場合が 3.6 mass ppm と最も多く、次いで 50°C の 3.3 mass ppm、30°C の 3.1 mass ppm の順である。すなわち、溶液温度が高いほど最大到達水素量も多い。(C)の水素減少速度に関しては、70°C の場合に短時間に著しく水素量が減少し、100 h 後には浸漬しているにも関わらずほぼ 0 mass ppm となる。また、50°C と 30°C に

Fig. 5 Effects of immersion time and solution temperature at 30°C (●), 50°C (■) and 70°C (▲) on hydrogen content of steel bar for prestressed concrete (descaled) in a 20 mass% NH_4SCN solution at a specific solution volume to specimen surface area of 20 ml/cm².

おいてはほぼ同じ速度で徐々に減少する。

Fig. 5 の実験において、チオシアン酸アンモニウム水溶液から PC 鋼棒を各時間で取り出す直前の溶液の概観写真を Fig. 6 に示す。浸漬開始時 0 h のチオシアン酸アンモニウム水溶液は無色透明であるが、溶液温度が高いほど、短時間で水溶液の色が茶褐色へ変化する。また、Fig. 5 の実験において各時間で取り出した直後の PC 鋼棒の概観写真を Fig. 7 に示す。浸漬開始前 0 h では脱スケールしたことにより、PC 鋼棒の表面は金属光沢を帯びている。一方、24 h 浸漬後においては、30°C および 50°C 溶液では、まだ一部分に金属光沢が残っているが、70°C 溶液においては 24 h 浸漬で既に光沢はなく、全面にわたって黒色の皮膜に覆われている。200 h 浸漬後においては、30、50、70°C のいずれの溶液温度においても、全面にわたって黒色の皮膜に覆われている。すなわち、70°C と溶液温度が高いと、短時間で黒色の腐食生成物が形成する。

Fig. 6 Photographs of 20 mass% NH_4SCN solutions after immersion for 0-200 h in a 20 mass% NH_4SCN solution at a specific solution volume to specimen surface area of 20 ml/cm² at 30°C, 50°C and 70°C, respectively.

Fig. 7 Photographs of the surfaces on the steel bars for prestressed concrete in a 20 mass% NH_4SCN solution at a specific solution volume to specimen surface area of 20 ml/cm^2 under various immersion times and solution temperatures.

4. 考 察

4.1 チオシアン酸アンモニウム水溶液浸漬中における水素量減少の要因

チオシアン酸アンモニウム水溶液に浸漬した際の水素吸蔵挙動の特徴の一つとして、最大水素量に到達後、水素量の減少傾向が Fig. 2, 3, 5 で共通して認められた。特にその減少傾向が顕著に表れたのが、Fig. 5 の 70°C 溶液浸漬においてであった。一方、陰極電解水素チャージにおいては、水素チャージ時間とともに水素量は増加し、試験片表面から中心まで水素濃度が平衡に達すると、一般に水素量は一定となる^{21), 24)}。そこで、水素量減少のいくつかの要因として、浸漬時間の増加とともに、①Fig. 3(b)で示した pH の増加、②Fig. 6 で示した溶液の茶褐色化から Fe^{2+} 溶出に伴う溶存酸素の減少、③次節で示す Fig. 13 のように腐食生成物中に S 濃化層を形成することで溶液中の SCN^- が分解・減少し触媒毒の作用の低下、などのチオシアン酸アンモニウム水溶液の経時変化による水素吸蔵能の低下が考えられる。一方、溶液以外の要因として、浸漬時間の増加とともに Fig. 7 で示した試験片表面の腐食生成物形成、すなわち腐食生成物がバリアとなることで水素吸蔵能の低下が考えられる。

そこで、以下で示す (i) の溶液側か (ii) の試験片表面側かどちらが主要因であるかについて考察する。

(i) 腐食に伴う pH の上昇などのチオシアン酸アンモニウム水溶液の経時変化

(ii) 腐食生成物形成

Fig. 8 に浸漬時間の増加に伴い水素量が減少した要因を考察するための実験手順を示す。各試験条件に (1) ~ (10) の番号を付与した。まず、 $30, 50, 70^\circ\text{C}$ の 20 mass% チオシアン酸アンモニウム水溶液 (比液量 20 ml/cm^2) 中で 200 h 予備浸漬し、水素量が減少し続けている段階の溶液と試験片をそれぞれ準備した。その後、新しい溶液への交換の有無、および 200 h 予備浸漬で形成した腐食生成物の除去の有無を組み合わせ、再度、 $30, 50, 70^\circ\text{C}$ の 20 mass% チオシアン酸アンモニウム水溶液 (比液量 20 ml/cm^2) 中へ 24 h および 48 h 浸漬し、TDA を用いて水素量を測定した。(1), (2) は基準となる 200 h 予備浸漬後の水素量を測定したものである。(3), (4) は 200 h 予備浸漬で形成した腐食生成物を残したまま、溶液交換のみを行い 24, 48 h 再浸漬後の

水素量を測定したものである。(5), (6) は溶液交換し、かつ表面研磨を行い 200 h 予備浸漬で形成した腐食生成物を除去して 24, 48 h 再浸漬後の水素量を測定したものである。(7), (8) は溶液交換および表面研磨を行わずそのまま継続して 24, 48 h 再浸漬後の水素量を測定したものである。(9), (10) は溶液交換せずに表面研磨のみを行い 24, 48 h 再浸漬後の水素量を測定したものである。

Table 1 に (1) ~ (10) の実験条件と得られた水素量を示す。また、この水素量に及ぼす溶液交換と表面研磨の影響を浸漬時間で整理したものを Fig. 9 ~ 11 に示す。

Fig. 9(a) は、溶液温度 30°C の 20 mass% チオシアン酸アンモニウム水溶液 (比液量 20 ml/cm^2) 中で 200 h 予備浸漬過程での水素量、およびその後に溶液交換の有無、表面研磨の有無を組み合わせた 4 条件で、それぞれ 24, 48 h 再浸漬を継続した際の水素量を示したものである。また、Fig. 9(b) に、溶液交換と表面研磨を組み合わせることによる水素量変化の拡大図 (Fig. 9(a) の点線部分の拡大図) を示す。なお、図中の (1) ~ (10) の各プロットは Fig. 8 および Table 1 の実験条件 (1) ~ (10) に対応している。200 h 予備浸漬終了時の水素量 (1), (2) と比較して、浸漬後に形成した黒色の腐食生成物を除去し再浸漬した

Fig. 8 Procedures for clarify the factor of the decrease in hydrogen content with increase in immersion time.

Table 1 Experimental conditions and hydrogen contents of steel bar for prestressed concrete (descaled) re-immersed for 24 or 48 h with the combination of solution exchanging and surface polishing after pre-immersion. The pre-immersion was conducted for 200 h in a 20 mass% NH_4SCN solution with a specific solution volume to specimen surface area of 20 ml/cm^2 at 30°C , 50°C and 70°C , respectively.

Condition No.	Solution exchanging	Surface polishing	Re-immersion	Hydrogen contents (mass ppm)		
				30°C	50°C	70°C
(1)	-	-	-	2.13	2.14	0.01
(2)	-	-	-	2.08	2.08	0.02
(3)	Yes	No	24 h	2.07	2.07	0.08
(4)	Yes	No	48 h	2.02	1.83	0.02
(5)	Yes	Yes	24 h	2.94	2.93	2.49
(6)	Yes	Yes	48 h	2.88	2.49	0.52
(7)	No	No	24 h	1.97	1.98	0.04
(8)	No	No	48 h	1.86	1.81	0.02
(9)	No	Yes	24 h	2.80	2.56	2.45
(10)	No	Yes	48 h	2.77	2.46	0.69

Fig. 9 Effects of solution exchanging and surface polishing on hydrogen content of steel bar for prestressed concrete after immersion in a 20 mass% NH_4SCN solution at 30°C ; (a) overall figure and (b) magnified figure. The (■), (▲), (●) and (◆) symbols denote the effects of only solution exchanging, both solution exchanging and surface polishing, non-treatment and only surface polishing, respectively.

Fig. 10 Effects of solution exchanging and surface polishing on hydrogen content of steel bar for prestressed concrete after immersion in a 20 mass% NH_4SCN solution at 50°C ; (a) overall figure and (b) magnified figure. The (■), (▲), (●) and (◆) symbols denote the effects of only solution exchanging, both solution exchanging and surface polishing, non-treatment and only surface polishing, respectively.

Fig. 11 Effects of solution exchanging and surface polishing on hydrogen content of steel bar for prestressed concrete after immersion in a 20 mass% NH_4SCN solution at 70°C ; (a) overall figure and (b) magnified figure. The (■), (▲), (●) and (◆) symbols denote the effects of only solution exchanging, both solution exchanging and surface polishing, non-treatment and only surface polishing, respectively.

浸漬で試験片表面に形成した黒色の腐食生成物を除去することで、再度水素量が大きく増加し始めることから、浸漬時間とともに水素量が減少する主要因は(ii)の腐食生成物であることがわかる。しかし、腐食生成物を除去し、かつ新しい溶液へ交換した条件(5)、(6)では、腐食生成物除去のみの条件(9)、(10)より水素量が若干増加する。同様に、腐食生成物を除去せずに新しい溶液へ交換した条件(3)、(4)でも、溶液交換および表面研磨を行わず 24、48 h 再浸漬した(7)、(8)より水素量が若干増加する。これらの結果から、浸漬時間とともに水素量が減少する要因として、(i)の腐食に伴う pH の上昇などのチオシアン酸アンモニウム水溶液の経時変化もわずかであるが水素量に影響を及ぼすことがわかる。

Fig. 10 に溶液温度 50°C 、Fig. 11 に溶液温度 70°C の結果を示す。Fig. 9 の 30°C と Fig. 10 の 50°C の結果はほぼ同様の傾向を示す。一方、Fig. 11 の 70°C の結果においては、200 h 予備浸漬することで約 0 mass ppm まで減少した水素量が、(9)では表面研磨するだけで再浸漬 24 h 後の水素量が 2.45 mass ppm まで大幅に増加する。ただし、Fig. 5 で示したように 70°C の場合は 6 h 浸漬で既に最大水素量 3.60 mass ppm となり、それ以降、水素量が減少する。よって、再浸漬 24 h 後では既に減少過程のため最大水素量 3.60 mass ppm までには戻らない。また、(3)、(4)は溶液交換しても水素量は約 0 mass ppm のままである。すなわち、 70°C のチオシアン酸アンモニウム水溶液浸漬で表面に形成した黒色の腐食生成物を除去することで、水素量が急激に増加し始めることから、浸漬時間とともに水素量が減少する主要因は(ii)の腐食生成物であることがわかる。一方、新しい溶液へ交換しても腐食生成物を除去しないと水素量が増加しない理由は、 70°C 浸漬で形成する腐食生成物は、かなり緻密で厚いことが予想され、この腐食生成物によって溶液と PC 鋼棒表面が遮断されて、腐食反応が進行しないためと推察される。

以上の結果から、いずれの溶液温度においても浸漬時間とともに水素吸蔵が抑制される要因は、主に試験片表面に形成した腐食生成物である。ただし、腐食に伴う pH の上昇などのチオシアン酸アンモニウム水溶液の経時変化もわずかであるが水素吸蔵抑制に影響を及ぼす。

条件(5)、(6)、(9)、(10)では水素量が再度大きく増加する。すなわち、 30°C のチオシアン酸アンモニウム水溶液

4.2 チオシアン酸アンモニウム水溶液で形成される腐食生成物

前節において、浸漬後に形成した黒色の腐食生成物が水素吸蔵挙動に大きく影響を及ぼすことが判明した。そこで、この腐食生成物の厚さおよび成分を調べるために、30, 50, 70℃の20 mass%チオシアン酸アンモニウム水溶液（比液量 20 ml/cm²）中で6, 48, 120 h 浸漬した試験片を準備した。Fig. 12 にこれら丸棒試験片を長手方向に切断し、走査電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した結果を示す。溶液温度が高いほど、かつ浸漬時間が長いほど、腐食生成物は厚い。溶液温度 70℃, 120 h 浸漬においては、腐食生成物の厚さは約 20 μm に達する。この腐食生成物が水素吸蔵の抑制に大きな影響を及ぼすと推察される。

Fig. 13 に 30℃, 50℃, 70℃, 120 h 浸漬で形成した腐食生成物の SEM 写真と電子プローブ微小部分分析（EPMA）による元素分析結果を示す。腐食生成物の部分では S の強度が高く、その他に Fe, O も含まれる。これらの結果は本報告と同成分の鋼材で検討を行った既報¹⁹⁾の皮膜分析の結果と一致している。FIP テクニカルレポート¹⁾でも溶液や皮膜分析で、硫化物や酸化物の検出が報告されているが、検出元素が異なることから使用した鋼材成分などに違いがあったものと考えられる。

以上のことから、試験片表面に形成した黒色の腐食生成物を分析した結果、溶液温度が高いほど、かつ浸漬時

間が長いほど、腐食生成物は厚く形成され、その成分は主に Fe, O, S で構成されていることが認められた。

4.3 チオシアン酸アンモニウム水溶液浸漬における水素吸蔵挙動

4.1 節および 4.2 節で得られた知見を基に、Fig. 5 の各温度における水素吸蔵挙動の差異について考察する。一般に、固体内を原子が拡散する量は Fick の第 1 法則で決まる。拡散流速 J (g/m²・s) は

$$J(\text{g/m}^2\cdot\text{s}) = -D(\text{d}C/\text{d}x) \quad (1)$$

となる。ここで、 D は見かけの拡散係数 (m²/s), $(\text{d}C/\text{d}x)$ は濃度勾配である。すなわち、単位時間当たり、単位面積当たり流れる原子の質量は、見かけの拡散係数 D と濃度勾配の積で決まる。また、この D は、以下の式で表される。

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (2)$$

ここで、 D_0 は振動数因子、 E_D は拡散の活性化エネルギー (J/mol), R は気体定数、 T は絶対温度 (K) である。まず、表面での水素フュガシティ増減に伴い試験片中心と表面での濃度勾配が変化すると J も変化する。また、式(1), (2)より、温度が変化すると D も変化する。結果として J も変化する。すなわち水素吸蔵挙動は、① 濃度勾配、および ② 見かけの水素拡散係数の積で決まる。以上の固体内の拡散現象を基に、本研究で得られた 3.4 節の(A)～(C)の現象について考察する。

(A) の水素吸蔵速度に関しては、溶液温度が高いほど水素吸蔵速度は大きかった。この浸漬初期段階ではまだ腐食生成物で覆われていないため、水素吸蔵速度は腐食反応に伴う水素発生とその後の水素拡散に起因する。すなわち、溶液温度の上昇とともに、表面水素濃度が高くなるため①の濃度勾配の増加、および式(2)より②見かけの水素拡散係数の増加、の2つの要因により、水素吸蔵速度が増加したと推察される。

(B) の最大到達水素量に関しては、溶液温度が高いほど多かった。これは、溶液温度が高いほど自然浸漬電位が卑側にシフトし腐食量が増加するため²⁵⁾、最大到達水素量も増加したと考えられる。

(C) の水素減少速度に関しては、70℃と溶液温度が高いと最大水素量到達後の水素量減少が著しかった。この第一の要因は、浸漬時間とともに Fe, O, S を主体とする腐食生成物に覆われることによって腐食速度が低下し¹⁹⁾、表面での水素発生反応が低下、すなわち試験片中心に比べ表面水素濃度が著しく低下して、①の濃度勾配が増加したためと考えられる。第二の要因として、温度上昇に伴い②の見かけの水素拡散係数が増加したことが考えられる。以上の2つの要因により、70℃においては試験片内部から表面への水素の拡散流速 J が大きくなったため、水素減少速度が著しかったと考えられる。

同様に、Fig. 9～11 で示したチオシアン酸アンモニウム水溶液浸漬によって形成した腐食生成物を除去してから再浸漬すると水素量が再び増加した。この理由は、PC 鋼棒表面が再び活性となり

Fig. 12 Scanning electron micrographs of the corrosion product formed by immersion in a 20 mass% NH_4SCN solution for 6, 48 and 120 h at 30℃, 50℃ and 70℃, respectively.

Fig. 13 Scanning electron micrographs and EPMA elemental mappings of Fe, O and S of the corrosion product formed by immersion in a 20 mass% NH_4SCN solution for 120 h at 30℃, 50℃ and 70℃.

腐食速度が増加し、鋼材表面の水素のフュガシティが増加したため、②の濃度勾配も増加し、再び水素量が増加したと推察される。

本研究では、チオシアン酸アンモニウム水溶液浸漬における基礎的な水素吸蔵挙動を明らかにした。今後、得られた結果を基に、水素脆化研究の基盤技術として重要な再現性のよい水素添加方法の確立へ展開する計画である。

5. 結 言

チオシアン酸アンモニウム水溶液浸漬における PC 鋼棒への水素吸蔵挙動に関する基礎検討を行い、以下の知見が得られた。

(1) チオシアン酸アンモニウム水溶液浸漬法と定電流陰極電解法の異なる水素添加方法を用いて PC 鋼棒中へ水素を吸蔵し水素存在状態を比較した結果、水素放出温度プロファイルはほぼ相似形である。すなわち、鋼材表面での水素侵入機構は異なるが、鋼材中へ水素侵入後の水素の存在状態はほぼ同一である。

(2) チオシアン酸アンモニウム水溶液への浸漬初期段階では、PC 鋼棒表面に元々形成されている酸化皮膜による水素吸蔵抑制効果が若干認められるが、浸漬 24 h 以降では水素吸蔵の抑制効果は認められない。

(3) チオシアン酸アンモニウム水溶液中での浸漬時間とともに水素量は増加し、最大水素量到達後に減少する傾向はいずれの比液量でも共通している。また、比液量を 5 ml/cm² まで少なくすると、最大到達水素量およびその後の水素量も少ない。

(4) PC 鋼棒の水素量に及ぼす温度の影響に関しては、30, 50, 70℃とチオシアン酸アンモニウム水溶液の温度が高くなるほど最大水素量に達するまでの浸漬時間が短く、かつ最大到達水素量が多い。また、いずれの溶液温度においても共通して最大水素量到達後、水素量は減少する。70℃と溶液温度が高いと、最大水素量到達後の水素減少速度も大きい。

(5) チオシアン酸アンモニウム水溶液中において、浸漬時間とともに水素吸蔵が抑制される要因は、試験片表面に形成した主として Fe, O, S からなる腐食生成物である。この腐食生成物は、溶液温度が高いほど、かつ浸漬時間が長いほど、厚く形成する。ただし、pH の上昇などの溶液の経時変化もわずかであるが水素吸蔵に影響を及ぼす。

謝 辞

高周波熱錬株式会社より試験材料を提供いただき、深くお礼申し上げます。また、(社)腐食防食協会「FIP 試験分科会」の委員の皆様には、得られた結果について有益なご助言をいただき謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) Fédération Internationale de la Précontrainte, Report on Prestressing Steel 5, Sep., 1 (1980).
- 2) T. Maekawa, Proc. 170th Symposium, p.10, JSCE (2010).
- 3) K. Suehiro, E. Yamashita, S. Mizoguchi, M. Tanimura and T. Shimada, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **32**, 222 (2001).
- 4) M. Nagumo, M. Nakamura and K. Takai, *Metall. Mater. Trans. A*, **32A**, 339 (2001).
- 5) K. Takai, J. Seki and Y. Homma, *Tetsu-to-Hagane*, **81**, 1025 (1995).
- 6) K. Takai, J. Seki, E. Sakita and K. Takayama, *Tetsu-to-Hagane*, **79**, 685 (1993).
- 7) J. Toribio, *Materials & Design*, **18**, 81 (1997).
- 8) M. Elices, J. Ruiz, and J. M. Atienza, *Materials and Structures*, **37**, 305 (2004).
- 9) Y. Yamaoka, H. Tsubono and M. Kurauchi, *PCI Journal*, July-August, 146 (1988).
- 10) M. Nagumo, K. Takai and N. Okuda, *J. Alloy. and Compd.*, **293-295**, 310 (1999).
- 11) K. Takai, G. Yamauchi, M. Nakamura and M. Nagumo, *J. Jpn. Inst. Met.*, **62**, 267 (1998).
- 12) K. Takai, *Zairyo-to-Kankyo*, **60**, 230 (2011).
- 13) K. Takai, Y. Chiba, K. Noguchi and A. Nozue, *Metall. Mater. Trans. A*, **33A**, 2659 (2002).
- 14) K. Takai, *Zairyo-to-Kankyo*, **49**, 271 (2000).
- 15) R. M. Schroeder and I. L. Muller, *Corros. Sci.*, **45**, 1969 (2003).
- 16) Y. Murakami and S. Matsuoka, *Eng. Fract. Mech.*, **77**, 1926 (2010).
- 17) H. Uyama, H. Yamada, H. Hidaka and N. Mitamura, *Tribology Online*, **6**, 123 (2011).
- 18) Y. Niidome, M. Ichiba, N. Taneichi and K. Takai, Proc. 56th Japan Conf. Materials and Environments, p.393, JSCE (2009).
- 19) M. Ichiba, Y. Niidome, S. Nakamura and J. Sakai, *Zairyo-to-Kankyo*, **59**, 332 (2010).
- 20) T. Okamura and S. Mizoguchi, Proc. 170th Symposium, p.24, JSCE (2010).
- 21) K. Takai, K. Murakami, N. Yabe, H. Suzuki and Y. Hagihara, *J. Jpn. Inst. Met.*, **72**, 448 (2008).
- 22) K. Takai, Trans. *Jap. Soc. Mech. Eng. A*, **70**, 1027 (2004).
- 23) K. Takai and R. Watanuki, *ISIJ Int.*, **43**, 520 (2003).
- 24) Y. Hagihara, T. Shobu, N. Hisamori, H. Suzuki, K. Takai and K. Hirai, *Tetsu-to-Hagane*, **97**, 143 (2011).
- 25) K. Abe, M. Ichiba and J. Sakai, Proceedings of JSCE Materials and Environments 2011, p.175, JSCE (2011).

(Manuscript received September 16, 2011;
in final form January 11, 2012)

要 旨

チオシアン酸アンモニウム水溶液浸漬による PC 鋼棒の水素吸蔵挙動を明らかにするため、水素存在状態、酸化皮膜、比液量、浸漬時間、溶液温度の影響について検討した。本溶液の特徴は、浸漬時間とともに水素量が増加し、ピークに達した後、一定で保持されずに減少する。この水素量減少の主要因は、PC 鋼棒表面に形成される腐食生成物である。また、腐食に伴う pH の上昇などの溶液の経時変化もわずかであるが水素量減少に影響を及ぼす。

キーワード 水素, PC 鋼棒, チオシアン酸アンモニウム, 腐食, 国際プレストレストコンクリート連盟, 水素存在状態, 昇温脱離分析, 腐食生成物