

論文 海洋環境下におけるステンレス鉄筋の耐食性に関する検討

山路 徹*1・水間誠治*2・平崎敏史*3・濱田秀則*4

要旨：海洋環境下に位置する港湾コンクリート構造物への適用を目標とし、3種類のステンレス鉄筋の耐食性に関して、コンクリート模擬溶液浸漬試験および海洋環境暴露試験による検討を行った。その結果、ステンレス鉄筋における腐食発生限界塩化物イオン濃度は普通鉄筋と比べて極めて大きく、15kg/m³程度以上であると推測された。一方、ひび割れ近傍では、ひび割れ幅や海水供給状況等の条件によっては、腐食が生じやすくなることが示唆された。
キーワード：海洋環境，ステンレス鉄筋，塩化物イオン濃度，鉄筋腐食，ひび割れ

1. はじめに

港湾コンクリート構造物は海水の供給を多く受けるため、供用期間内に鉄筋位置の塩化物イオン(Cl⁻)濃度が10kg/m³程度に達することがしばしば起こる。このような特に厳しい塩害環境においては、鉄筋としてステンレス鋼のような耐食性に優れるものを用いた方が得策であると考えられる。この場合、ステンレス鉄筋の腐食発生限界Cl⁻濃度を把握することが重要である。

ステンレス鉄筋の腐食発生限界Cl⁻濃度に関する研究は、海外においては比較的研究事例¹⁾²⁾も多い。Pedferriらは模擬溶液を用いて電気化学的手法に基づく評価を行っており、SUS304で4%(vsセメント質量:セメント量を300kg/m³とすると12kg/m³に換算)程度と報告している²⁾。一方、国内では研究事例は少ない。その中で、太らは練混ぜ時にCl⁻を混入させた試験体においてSUS304で24kg/m³程度でも腐食が見られなかったと報告している³⁾。これらの研究の多くは、練混ぜ時に多量のCl⁻を混入させた場合や、模擬溶液やコンクリート試験体を用いて電気化学的手法により評価した場合のものであり、実際の環境に対応する、Cl⁻を外部から侵入させた場合についての検討は少ない。

また、鉄筋の耐食性が向上すれば、設計時に

許容し得るひび割れ幅が大きくなると考えられる。しかしながら、ステンレス鋼の腐食はすきまのある箇所では生じやすく、かつ局所的に進行することがある。そのため、ひび割れ近傍における腐食性状を把握しておく必要がある。

そこで本研究では、模擬溶液を用いた浸漬試験およびコンクリート試験体を用いた海洋環境暴露試験により、ステンレス鉄筋における腐食発生限界Cl⁻濃度の検討を行った。また、ひび割れ近傍における腐食性状について検討も行った。

2. 使用したステンレス鉄筋の諸特性

2.1 組成

ステンレス鋼は耐食性を向上させる目的で約11%以上のCrを含有する鋼と定義されている。本試験に用いたステンレス鋼の組成を表-1に示す。Crの他、Ni、Mo量が増えると耐食性は増加する。

2.2 力学性状

力学的特性を表-2に示す。ステンレス鋼は

表-1 ステンレス鋼の組成 (主要な元素のみ)

金属名称	ステンレス鋼種類	成分(重量%)		
		Ni	Cr	Mo
SUS304	オーステナイト系	8.1	18.7	-
SUS316		10.1	16.8	2.0
SUS430	フェライト系	-	16.3	-

*1 独立行政法人港湾空港技術研究所 地盤・構造部 主任研究官 工修 (正会員)

*2 大同特殊鋼(株)川崎工場

*3 東京電力(株)技術開発研究所 工博 (元港湾空港技術研究所特別研究員)

*4 独立行政法人港湾空港技術研究所 材料研究室長 工博 (正会員)

表-2 力学的特性

鋼種	引張強度 (N/mm ²)	降伏強度 (N/mm ²)	伸び (%)	弾性係数 (kN/mm ²)	熱膨張係数 (×10 ⁻⁶)
炭素鋼 (SD295)	568	386	24.3	204	11.0
SUS304	672	364*	42.7	162	16.4
SUS316	627	331*	43.8	187	-
SUS430	468	244*	30.3	169	10.4

*0.2%ひずみ時

降伏点が不明確で伸びが大きいという特徴を有している。

3. 模擬溶液浸漬試験

3.1 概要

アルカリ環境下および中性環境下における腐食性状を把握するため、コンクリート細孔溶液の模擬溶液中においてアノード分極試験および自然電位変化の測定を行った。

3.2 試験概要

(1) 試料

試験に用いた鋼種は表-1に示した SUS304, 316 および 430 の3種類である。試料形状は 2×2×0.2mm であり、試験前に試料表面を脱脂・洗浄したのみで研磨は実施していない。

(2) 試験方法

試験に用いた模擬溶液の組成と測定項目をまとめたものを表-3に示す。所定の濃度に調整した NaCl および Ca(OH)₂ の混合溶液に吸水性高分子を添加し、ゲル状にしたものを模擬溶液とし、この模擬溶液に試料を挿入して試験を実施した⁴⁾。なお、模擬溶液の塩化物イオン(Cl)濃度は 1.9, 5.0, 8.3, 12.7% (質量比) の4水準である。また、Ca(OH)₂ を無添加の場合 (pH=7.2) はひび割れ箇所近傍を、Ca(OH)₂ を添加した場合 (pH=12.5) は健全なコンクリート中を想定したものである。

表-3 模擬溶液組成および測定項目

		Cl濃度(上段:%, 下段:kg/m ³ *)			
		1.9	5.0	8.3	12.7
pH	7.2	○	○	◎	◎
	12.5	○	○	◎	◎

○:アノード分極, ◎:アノード分極+自然電位変化

*:表-4の配合とした場合。

アノード分極試験では、照合電極に飽和 KCl-Ag/AgCl 電極 (以下, SSE), 対極にチタンを用い、20mV/min.の走査速度でアノード方向へ分極し、0.1mA/cm²の電流が流れた電位を測定した。この電位は、鋼材の耐食性の指標となる孔食発生電位として定義されるものである。一般的に孔食発生電位が貴であるほど耐食性は高く、自然電位がこの電位より貴になった時、ステンレス鋼は孔食発生(腐食)する。

3.3 試験結果

(1) アノード分極特性および孔食発生電位

図-1に Cl 濃度 12.7%, pH=12.5 の時のアノード分極曲線を示す。各鋼種の差が明確であり、SUS430, SUS 304, SUS316 の順に孔食発生電位が貴であることが分かる。アノード分極曲線から得られる孔食発生電位と Cl 濃度の関係を図-2に示す。Cl 濃度が高いほど孔食発生電位は卑になっており、また、Ca(OH)₂ を添

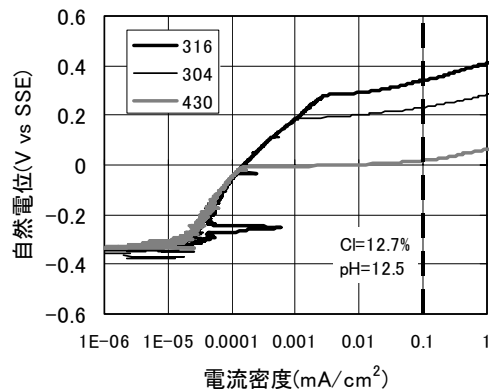


図-1 アノード分極曲線

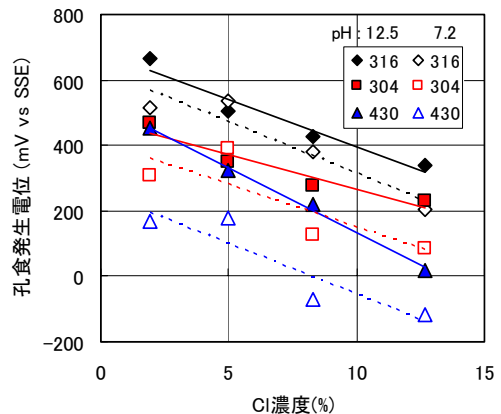


図-2 Cl 濃度と孔食発生電位の関係

加した場合(pH=12.5)の方が貴になっている。

(2) 自然電位変化と腐食の関係

図-3に模擬溶液中における各ステンレス鋼の自然電位の経時変化を示す。浸漬後の自然電位が孔食発生電位付近もしくはそれより貴な電位を示した場合にのみ腐食が生じた。SUS316は、全ての試験において腐食は観察されず、SUS304はCl濃度12.7%（表-4の配合として20kg/m³と換算）、pH=7.2の場合にのみ腐食が観察された。SUS430については、pH=12.5の模擬溶液中では腐食が観察されなかったが、pH=7.2の場合ではCl濃度8.3%（表-4の配合として13kg/m³）および12.7%のいずれの場合にも腐食が観察された。

以上の結果から、pH=12.5の場合はSUS316、SUS304、SUS430の腐食発生限界Cl濃度はいずれも12.7%以上であり、pH=7.2の場合にはSUS316では12.7%以上、SUS304では8.3~12.7%の範囲内、SUS430では8.3%より低濃度であると推測される。

4. 海洋環境暴露試験

4.1 概要

コンクリート外部からClが浸透する場合を想定し、自然海水の散布が1日2回（1回約3時間）繰り返される屋外環境（神奈川県横須賀市）に、鉄筋を埋設したコンクリート試験体を約3.5年暴露した。

4.2 試験概要

(1) 試験体

試験体形状を図-4に、試験体配合を表-4に示す。使用したセメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は静岡県小笠産山砂（密度2.61g/cm³、粗粒率2.65）、粗骨材は茨城県岩瀬産砕石（最大粒径20mm、密度2.64g/cm³、粗粒率6.71）、練混ぜ水は水道水である。試験体は100×100×400mmの角柱であり、φ13mmの丸鋼がかぶり20、43.5mmの2箇所埋設されている。試験体一覧を表-5に示す。暴露後約1、2および3.5年時に各1体ずつ試験に供した。なお、一部、暴露前に曲げ荷重によりひび割れを導入した。また、鉄筋位置におけるひ

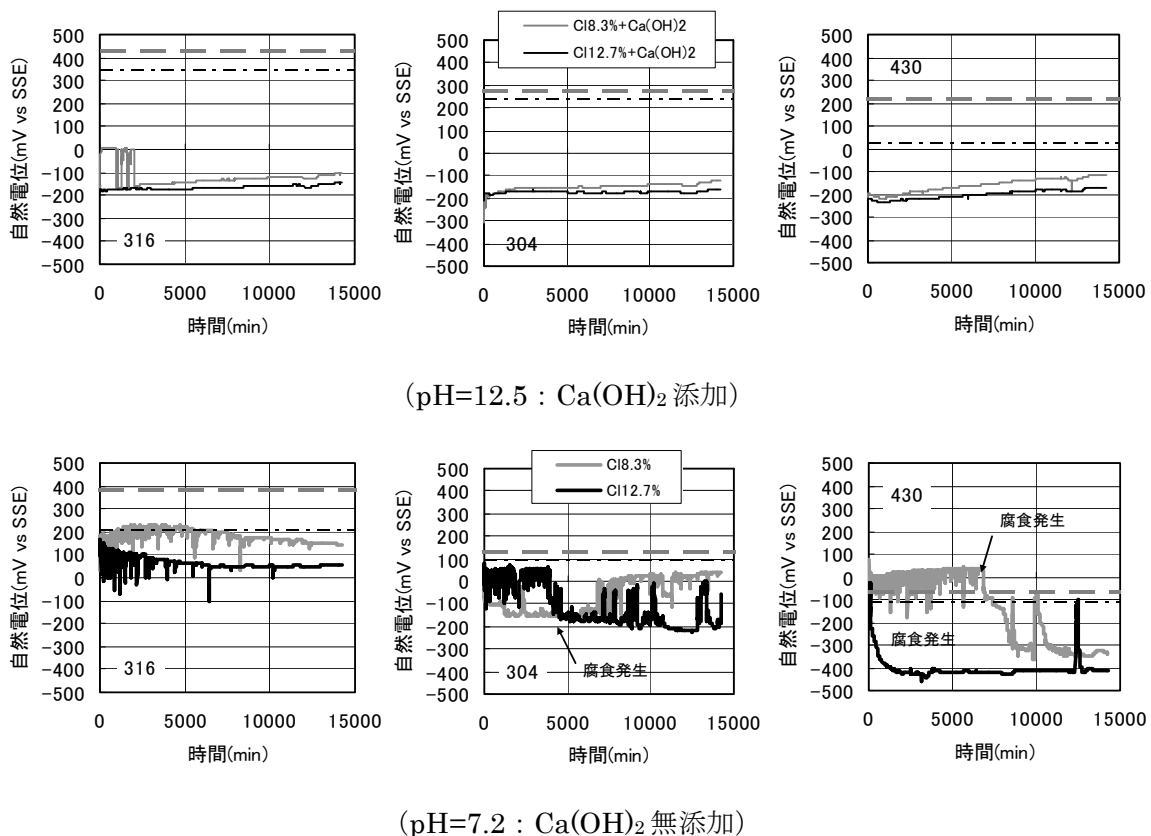


図-3 各ステンレス鋼の自然電位変化（実線：自然電位，破線：孔食発生電位）

ひび割れ幅を表-5中に示した。これは暴露前にコンクリート表面で測定したものである。

(2) 試験内容

試験体暴露後、自然電位、コンクリート中のCl濃度および鉄筋腐食面積率を測定した。自然電位は、試験体を20℃の自然海水に1日程度浸漬させた後、照合電極として飽和KCl-Ag/AgCl電極（以下、SSE）を用いて測定を行った。Cl濃度の測定は、電位差滴定法（JIS A 1154に準拠）およびEPMAにより行った。測定箇所を図-4に示す。測定を実施したのは1-Cおよび3-Cのみである。なお、EPMA分析は加速電圧

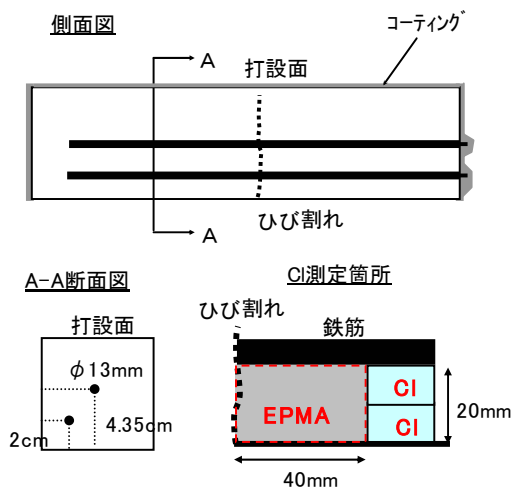


図-4 試験体形状

表-4 配合

W/C	s/a	単位量(kg/m ³)			
		W	C	S	G
0.6	0.48	158	263	894	980

表-5 試験体一覧

名称	鉄筋種類	ひび割れ	かぶり(cm)	ひび割れ幅(mm)
0-C	普通鉄筋	有	2	0.25
			4.35	0.15
0-N	普通鉄筋	無	2	-
			4.35	-
1-C	SUS304	有	2	0.75
			4.35	0.75
1-N	SUS304	無	2	-
			4.35	-
2-C	SUS316	有	2	0.35
			4.35	0.20
2-N	SUS316	無	2	-
			4.35	-
3-C	SUS430	有	2	0.65
			4.35	0.55
3-N	SUS430	無	2	-
			4.35	-

15kV, 試料電流 50nA, プローブ径 50μm として行った。また、Cl 以外に CaO についても EPMA 分析を行った。鉄筋腐食面積率の測定は、腐食部分を透明フィルムに写し取ることにより行った。

4.3 試験結果

(1) 自然電位変化

図-5にひび割れありの試験体における自然電位変化を示す。普通鉄筋は暴露半年後で既に大きく低下しているが、各 SUS 鉄筋においては大きな変化は見られない。

(2) 腐食面積率

図-6に腐食面積率を示す。全ての普通鉄筋および1-C (SUS304) のひび割れ部でのみ腐食が観察された。しかしながら、現時点ではごく表面のみが腐食した程度であり、孔食の進行は認められなかった。SUS316, 430 においては、N, C いずれも腐食が観察されなかった。

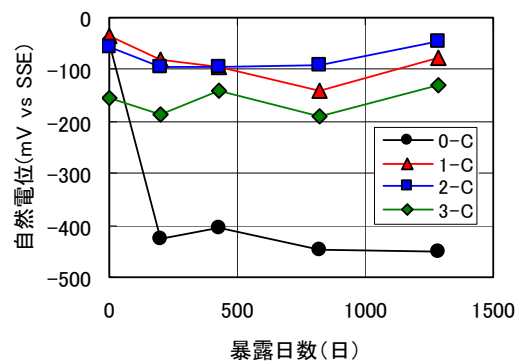


図-5 自然電位変化

(ひび割れあり, かぶり 4.35cm)

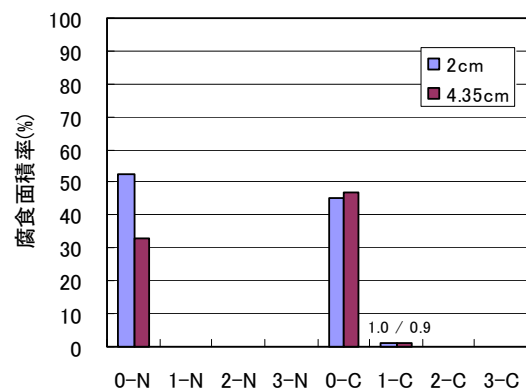


図-6 腐食面積率

(3) 鉄筋位置における塩化物イオン濃度

ひび割れ近傍の鉄筋近傍での値を把握するため、EPMAによる測定を行った。図-7はひび割れから40mm離れた箇所でのCl濃度分布である。図中の点は電位差滴定法による値(10mm範囲の平均値)であるが、概ね同様な傾向を示した。図-8は両者を比較したものである。EPMAでの測定値は10mm範囲での平均値を用いた。なお、比較するデータが少ないため、文献5)における結果(普通ポルトランドセメント・W/C=45%)も追記した。1点を除き、両者には概ね良好な比例関係が見られる。この関係を用い、EPMAでの測定値を滴定法での測定値(単位: kg/m³)に換算する。図-9は換算後のひび割れ面からのCl濃度の分布を示す。な

お、図中の点は5mm範囲での平均値である。いずれもひび割れから20-40mm程度離れた箇所では15kg/m³程度以上の高濃度となっていた。にもかかわらず、各鉄筋(SUS304, 430)において腐食は見られなかった。このことは両者の腐食発生限界Cl濃度がこの値以上であることを示唆するものである。SUS316鉄筋周辺においてCl濃度は未測定であるが、コンクリート配合は同じため、同程度以上の腐食発生限界Cl濃度であると推測される。

(4) ひび割れ近傍での腐食に関する考察

図-6よりひび割れ近傍において、SUS316, 430では腐食が見られず、SUS304のみ腐食が見られた。図-1~3よりSUS304の耐食性はSUS430よりも優れるはずであるが逆の傾向と

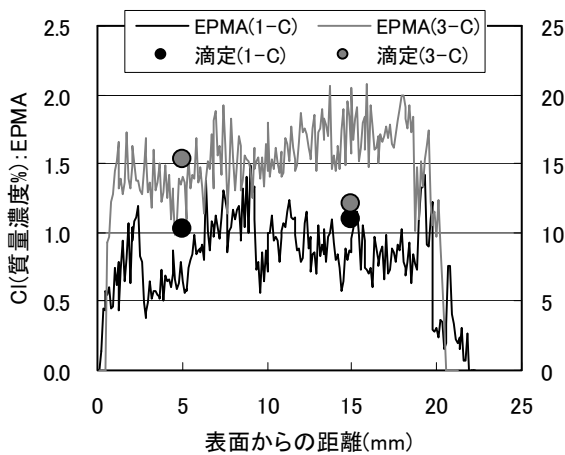


図-7 鉄筋位置近傍での全Cl濃度分布
(ひび割れから40mm離れた箇所)

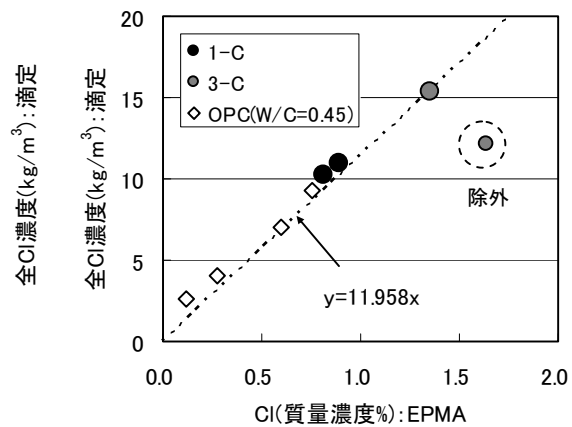


図-8 EPMA結果と滴定結果の比較

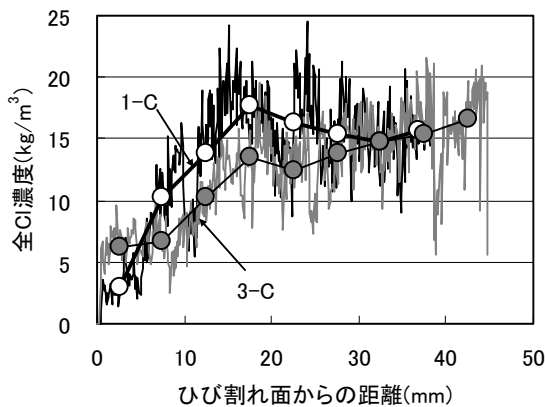


図-9 鉄筋位置近傍での全Cl濃度分布
(ひび割れ面からの分布)

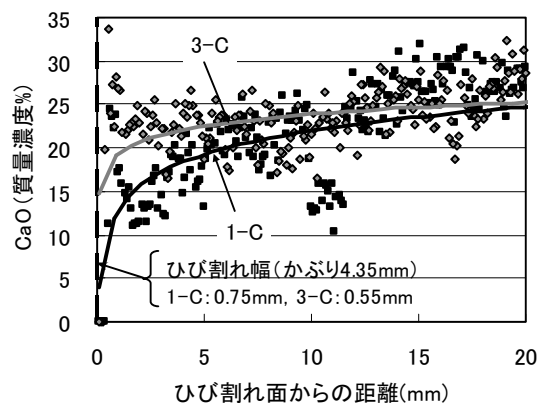


図-10 鉄筋位置近傍でのCaO分布
(ひび割れ面からの分布)

なった。以下、この原因について考察する。

図-2より SUS 304 は中性環境下 (pH=7.2) で Cl=8.3% (表-4の配合で 13kg/m³) の高濃度下でも腐食は見られなかったが、腐食が観察された試験体 1-C のひび割れ近傍では 2kg/m³ 程度と低濃度であった。この結果より、今回 SUS 304 で腐食が発生した要因は、ひび割れ部鉄筋周囲のコンクリート細孔溶液中における pH 低下や Cl 濃度増加が主要因ではなく、ひび割れ部の鉄筋周囲の外部環境 (海水供給状況、接触液の Cl 濃度等) の影響が卓越していると推測される。なお、この外部環境には、ひび割れ幅・形状が大きく影響を及ぼすと考えられる。

図-10 に EPMA より測定した鉄筋位置近傍での CaO 量分布を示す。ひび割れ近傍において、3-C よりも 1-C で減少量が多い傾向にある。これは海水との接触により Ca(OH)₂ 等が溶出したためと推測される。図-9 でひび割れ周辺の Cl 量が減少したのもこのためと考えられる。CaO 減少量の違いはひび割れ幅が異なり、ひび割れ近傍への海水供給量が異なったためと推測される。今回 1-C のみで腐食が生じた原因の 1 つとして、ひび割れ幅が大きく鉄筋表面へ直接供給される海水量が多かったことが考えられる。

また、ステンレス鋼表面にすきまが形成されると、腐食が開始する Cl 濃度は低下し、耐食性が SUS 304 相当の場合、自然海水程度の Cl 濃度においても腐食が生じる (「すきま腐食」と呼ばれる)⁶⁾。1-C においては鉄筋表面への海水供給量が多いことで、3-C と比べてこのすきま腐食が生じやすかった可能性も考えられる。

これらの結果は、耐食性が SUS304 程度のステンレス鉄筋においては、ひび割れを完全に許容することはできないことを示唆している。どの程度のひび割れまで許容し得るのかは、今後検討する必要がある。

5. まとめ

海洋環境下におけるコンクリート中のステンレス鉄筋 SUS 304, 316, 430 の耐食性につい

て検討を行い、得られた知見を以下に示す。

- (1) ひび割れが無い箇所において、SUS 304, 316, 430 の腐食発生限界 Cl 濃度は 15kg/m³ 程度以上であった。この値は、既往の研究における、練混ぜ時に Cl を混入させた場合と類似する結果であり、電気化学的手法により評価した場合より大きめの値であった。
- (2) ひび割れ幅が比較的大きかった SUS304 の場合の、ひび割れ部のみに腐食が確認された。このことは、耐食性が SUS304 程度のステンレス鉄筋において、ひび割れを完全には許容できないことを示唆するものである。どの程度のひび割れまで許容し得るのかは今後検討する必要がある。

参考文献

- 1) The concrete society: Guidance on the use of stainless steel reinforcement, Technical report No.51
- 2) Pedferri.P, et. al : Behavior of stainless steel in concrete, Repair and rehabilitation of reinforced concrete structures: The state of art, American Society of Civil Engineers, 1998
- 3) 太星鎬, 野口貴文, 兼松学, 宇城工: 塩化物イオンを含んだコンクリート中の各種 Cr 鋼防食鉄筋の腐食抵抗性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.803-808, 2003
- 4) 望月紀保: コンクリート中の鉄筋の腐食・防食評価技術に関する研究, 秋田大学博士論文, 1998
- 5) T.U.Mohammed, et. al: Chloride Diffusion, Microstructure, and Mineralogy of Concrete after 15 Years of Exposure in Tidal Environment, ACI Material Journal, Vol.99, No.3, 2002
- 6) ステンレス協会: ステンレス鋼便覧, pp.256-261