

# 論文 ステンレス鋼材の腐食発生限界塩化物イオン濃度に関する実験的検討

佃 有射<sup>\*1</sup>・加藤 碩<sup>\*2</sup>・丸屋 剛<sup>\*3</sup>・山路 徹<sup>\*4</sup>

**要旨** : ステンレス鋼 SUS304, SUS316 および SUS410L の塩素が関係する腐食発生に関する試験を行った。ステンレス鋼は pH が高くなるほど、耐食性が向上することが確認された。また、ステンレス鋼種では SUS410L < SUS304 < SUS316 の順に耐食性が向上した。コンクリート中の細孔溶液を模擬した溶液中での試験結果から、腐食発生限界塩化物イオン濃度は SUS316 で 18.2~21.5kg/m<sup>3</sup> と推定された。また、耐食性の比較的小さい SUS410L でも、コンクリート中での腐食発生限界塩化物イオン濃度は 20kg/m<sup>3</sup> 以上であることが確認され、上記 3 種類のステンレス鋼が高い耐食性を有することが確認できた。

**キーワード** : ステンレス鉄筋, 腐食発生限界塩化物イオン濃度, 素材試験, 腐食促進試験

## 1. はじめに

ステンレス鋼は、クロムを 10.5%以上含有した合金鋼で、クロム酸化物による不動態皮膜を鋼材表面に形成することで、高い防食性を発揮する。ステンレス鉄筋は、海外において既往から研究がなされ<sup>1),2),3)</sup>、規格が整備され厳しい腐食性環境下での適用が進められている<sup>4),5)</sup>。現在、香港で施工されているストンカッターズ橋は、その中央径間が 1,000m を超える世界最長級の斜長橋である。この斜長橋の主塔は高さ 295m で、耐久性向上を目的にステンレス鉄筋が使用されている<sup>6)</sup>。

わが国においても、研究が最近行われてきており<sup>7),8),9)</sup>、コンクリート中での腐食発生限界塩化物イオン濃度（以降、限界塩化物イオン濃度と呼ぶ）が一般的な鋼種である SUS304 で 17.7kg/m<sup>3</sup> 以上、耐食性を向上させた SUS316 で 22.9kg/m<sup>3</sup> 以上<sup>10)</sup>、SUS410 で 16.5kg<sup>3</sup> 以上との報告がされている<sup>11)</sup>。さらに、実用化へ向けてステンレス鉄筋の JIS 規格作成の作業が進められている。

ステンレス鉄筋は、特に厳しい腐食性環境下で供される鉄筋コンクリート構造物の耐久性向上が主な使用目的である。そのため、限界塩化物イオン濃度の評価が重要な研究課題となる。このような背景を踏まえて、著者らはコンクリート中でのステンレス鉄筋の限界塩化物イオン濃度、重ね継手部の隙間腐食および異種金属接触腐食等について実験的検討を行い、その優れた耐食性を確認してきた。

本論文は、ステンレス鋼素材のコンクリート中の細孔溶液を模擬した溶液中での耐食性試験、その結果からコンクリート中の限界塩化物イオン濃度の推定、さらに SUS410L のコンクリート中の限界塩化物イオン濃度に

ついて報告するものである。

## 2. 素材試験

ここでは、コンクリート中の細孔溶液を模擬した溶液中で各鋼材の限界塩化物イオン濃度の検討を行ったものを「素材試験」と呼ぶ。また、ここでの「塩分」は、溶液中の塩化物イオン濃度(% by mass of solution)を示す。

### 2.1 試験内容

#### (1) 試験片

試験は、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304, SUS316 およびフェライト系ステンレス鋼 SUS410L の 3 種類のステンレス鉄筋と、比較として普通鉄筋 SD295A を使用して各鋼材につき 3 体ずつ試験を実施した。ステンレス鉄筋の鋼種の概要を下記に示す。

SUS304: ステンレス鋼として最も広く使用されるベース鋼種

SUS316: モリブデン添加により SUS304 よりさらに耐食性を向上させた鋼種

SUS410L: 合金量を抑えたクロム系鋼種

図-1 は、試験片の寸法を示したものである。試験片は、D25 鉄筋より幅 15mm×高さ 25mm×厚さ 5mm で試験面が鉄筋の表層側となるように採取した。試験面は、#800 まで湿式研磨した後、不動態化処理を行い、11mm×21mm を試験面として残して絶縁塗装を行った。次いで、10mm×20mm を#600 にて乾式研磨した後、水洗して試験に供した。

#### (2) 試験液

表-1 は、試験に使用した試験液の明細を示したものである。中性化による pH の低下を考慮した pH 9.1~9.7,

\*1 日本コンクリート技術(株) 技術部 工修 (正会員)

\*2 ステンレス協会 常務理事

\*3 大成建設(株) 技術センター土木技術研究所土木構工法研究室主席研究員 工博 (正会員)

\*4 独立行政法人港湾空港技術研究所 材料研究室 主任研究官 工修 (正会員)

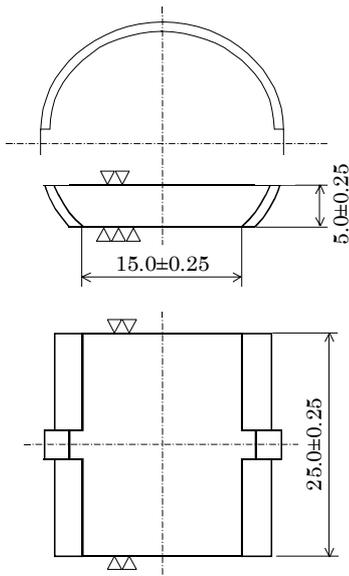


図-1 試験体の寸法

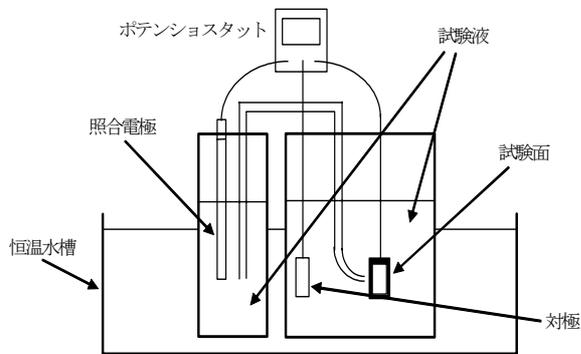


図-2 試験装置の概要

コンクリート中の pH11.9~12.6, さらに高アルカリの水溶液 pH 13.2~13.4 の 3 水準に調整した試験液とした。これらの試験液を使用してステンレス鋼素材の耐食性試験を実施した。

### (3) 試験方法

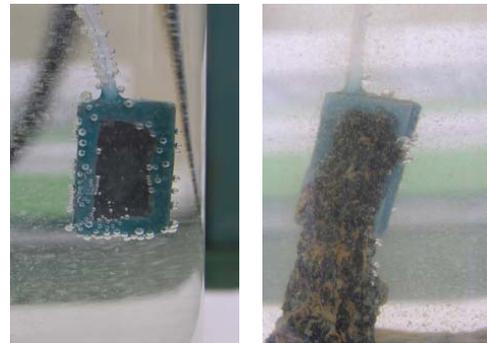
図-2 は、試験装置の概要を示したものである。試験は、ポテンシオスタットにより試験面を+200mV (vs 飽和カロメル電極) の定電位に保持し、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$  を超えた時点で腐食発生と判定した。試験時間は 2880 分、試験温度は  $40^\circ\text{C}$  とし、試験液の脱気はなしとした。塩分濃度は、原則として 0.5% 刻み、pH11.9~12.6 での SU410L および普通鉄筋では 0.005% 刻みにて変化させて試験を行い、腐食発生と判定された最小の塩分濃度を、腐食発生限界塩分濃度 (以降、限界塩分濃度と呼ぶ) と規定した。

### 2.2. 実験結果および考察

図-3 は、pH11.9~12.6 での試験片外観を示したものである。SUS304 は塩分濃度 4.0% で、SUS316 は塩分濃度 8.5% で、また SUS410L は塩分濃度 0.5% で腐食を生じた。

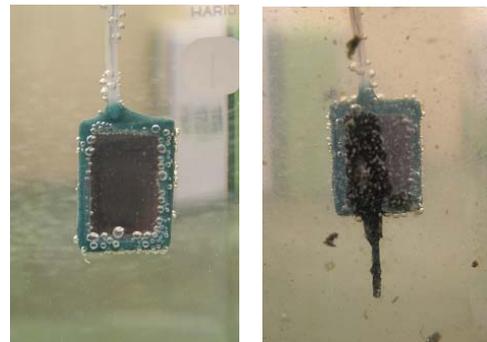
表-1 試験液の明細

組成	実測 pH
0.015M $\text{NaHCO}_3$ +0.005M $\text{Na}_2\text{CO}_3$	9.1~9.7
飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	11.9~12.6
0.9M NaOH	13.2~13.4



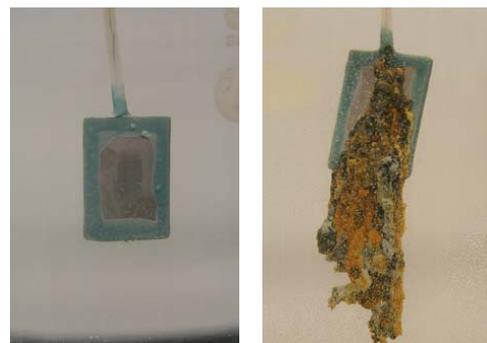
塩分濃度 : 3.0%      塩分濃度 : 4.0%

(a) SUS304



塩分濃度 : 8.0%      塩分濃度 : 8.5%

(b) SUS316



塩分濃度 : 0.0%      塩分濃度 : 0.5%

(c) SUS410L

図-3 試験後の試験体外観 (pH11.9~12.6)

図-4 は、限界塩分濃度と pH の関係を示したものである。全ての試験片において、SUS410L, SUS304, SUS316 の順で限界塩分濃度が高くなっている。特に、オーステナイト系ステンレス鋼が耐食性に優れ、SUS316 は大きな塩分濃度となっている。また、pH が 12.6 を超えると耐食性がさらに大きくなる特徴が認められる。

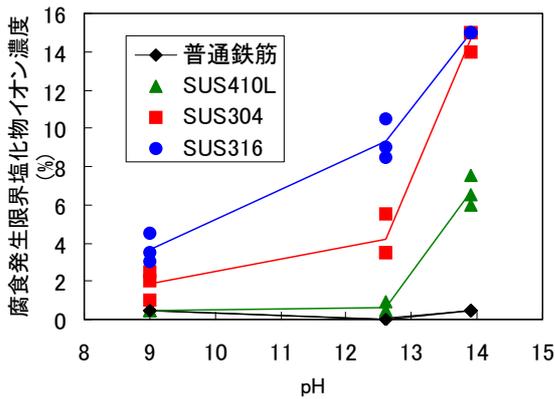


図-4 素材試験結果

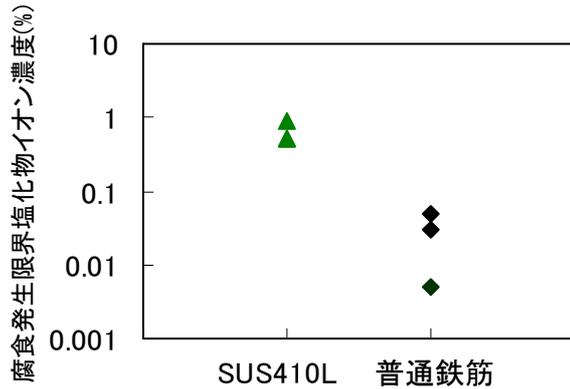


図-5 素材試験結果 (pH11.9~12.6)

図-5 は、図-4 の内、コンクリート中を模擬した pH11.9~12.6 の水溶液中での SUS410L と普通鉄筋の試験結果を示したものである。その結果を見ると、限界塩分濃度は、SUS410L で 0.5~0.9%、普通鉄筋で 0.005~0.05%であった。SUS410L の耐食性はオーステナイト系ステンレス鋼に比べて耐食性が劣るが、限界塩分濃度は普通鉄筋に比べると 10 倍程度以上を有している。

表-2 は、コンクリート中を模擬した pH11.9~12.6 の飽和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中での各鋼材の限界塩分濃度を示したものである。SUS304 で 3.5~5.5%、SUS316 で 8.5~10.5%、SUS410L で 0.5~0.9%、普通鉄筋で 0.005~0.05%であった。ただし、本試験は、試験面を+200mV (vs 海水銀塩化銀電極) の定電位に保持して実施しているため、電位をかけていない場合に比べて小さい塩分濃度で腐食が発生した可能性が高い。

ひび割れあり (幅 100mm×高さ 100mm×長さ 350mm)  
ひび割れ幅: 2 種類 (0.0035c (0.07mm 程度) および 0.005c 以上 (0.16~0.2mm 程度))

表-2 限界塩分濃度の実験値 (pH11.9~12.6)

	限界塩分濃度(% by mass of solution)	
	最小値	最大値
SUS304	3.5	5.5
SUS316	8.5	10.5
SUS410L	0.5	0.9
普通鉄筋	0.005	0.05

### 3. コンクリート中での腐食促進試験

#### 3.1 実験概要

##### (1) 試験概要

図-6 は、実験の概略を示したものである。実験は、恒温恒湿器内に水槽を設置し、試験体底面から 5~10mm 程度を 10%NaCl 溶液に浸漬させて行った。なお、コンクリート中での Cl の浸透速度および鉄筋の腐食を促進させるため、恒温恒湿器内の温度を 40℃ と高温に設定した。

##### (2) 試験体

図-7 は、試験体の概要を示したものである。試験体は、端部のみシリコン被覆を施している。

設定した条件をまとめると次のようになる。

使用鋼材: 1 水準 (SUS410L)

鉄筋径: D13 (主鉄筋), D8 (圧縮鉄筋)

鉄筋のかぶり (c): 20mm

コンクリート: W/C=50%

試験体形状: ひび割れなし (幅 100mm×高さ 100mm×長さ 150mm)

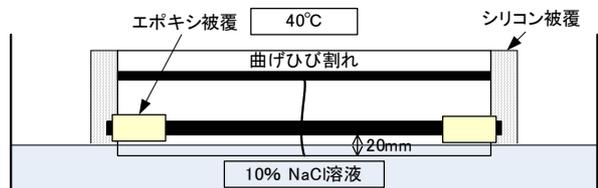


図-6 実験概略

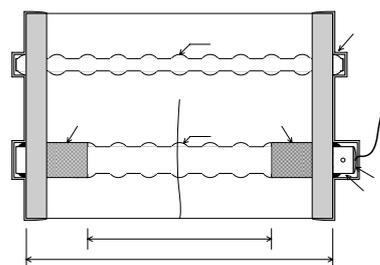
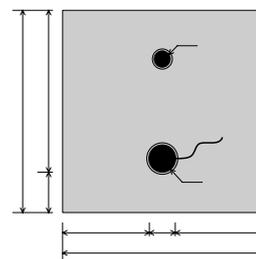


図-7 試験体概要

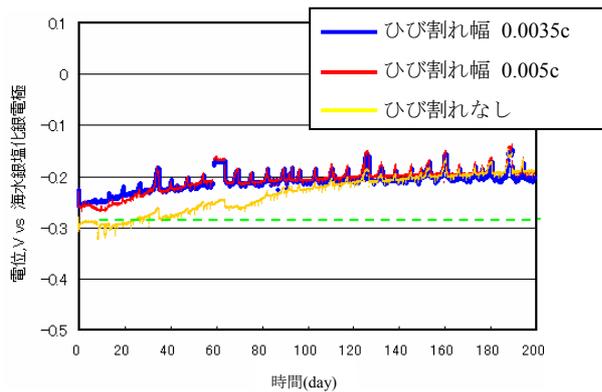


図-8 自然電位測定結果 (試験開始～200日)

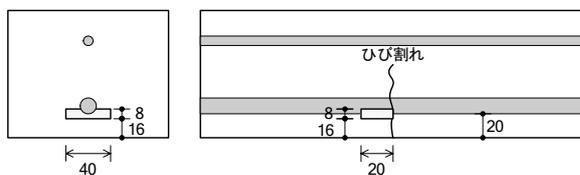


図-9 塩化物イオン濃度測定位置

### (3) 使用材料

鉄筋は、素材試験と同様のものを使用した。コンクリートは、表-3に示すもので、W/C=50%で単位セメント量を  $327\text{kg/m}^3$  のものを使用した。

### 3.2 試験結果

図-8は、浸漬開始から200日までのステンレス鉄筋 SUS410L の自然電位測定結果を示したものである。図中に示した点線は、ASTM C 876 の腐食判断基準<sup>12)</sup>で「90%以上の確率で腐食あり」と評価される電位値  $-0.35\text{V}$  (vs 海水銀塩化銀電極) を、海水銀塩化銀電極における値 ( $-0.286\text{V}$ ) に換算したものである。測定値は、試験開始から80日程度まで値が貴の方向に変化し、 $-0.2\text{V}$ 程度で安定する。今回実験を実施した全ての試験体の自然電位は、試験開始から80日程度から試験を終了した18.5ヶ月までの間、 $-0.2\text{V}$ で安定していた。この $-0.2\text{V}$ はASTMの普通鉄筋における基準値 $-0.286\text{V}$ より貴となっており、コンクリート中のステンレス鉄筋は腐食を生じていないと推定される。また、試験終了後コンクリート中の鉄筋を取り出して目視観察を行ったが、鋼材腐食は確認されなかった。

図-9は、塩化物イオン濃度の測定位置を示したもので、表-4は、既報<sup>10)</sup>であるステンレス鋼 SUS304, SUS316 の鉄筋位置での塩化物イオン濃度および今回実験を行った SUS410L の鉄筋位置での塩化物イオン濃度を浸漬 3.0, 5.5, 7.5, 12.0, 18.5ヶ月に分けて示したものである。SUS304とSUS316のコンクリート中の限界塩化物イオン濃度は、それぞれ  $17.7\text{kg/m}^3$  以上、 $22.9\text{kg/m}^3$  以上と確認されている<sup>10)</sup>。SUS410Lのひび割れを有する試験体

は、浸漬3ヶ月で  $10.7\text{kg/m}^3$  と、大きな塩化物イオン濃度となっている。また、浸漬18.5ヶ月で  $19.7\sim 23.7\text{kg/m}^3$  の結果を得ている。このように、SUS410Lでもコンクリート中での限界塩化物イオン濃度は  $20\text{kg/m}^3$  以上となる。

ステンレス鉄筋は、クロム含有量が多いほど耐食性が増す。SUS304およびSUS316は、SUS410に比べてクロム含有量が多く、より高い耐食性を有している。また、素材試験からも同様の結果が得られている。これらのことより、SUS304およびSUS316の限界塩化物イオン濃度は、SUS410の値よりもさらに大きな値であると考えられる。

表-3 コンクリートの配合

スラブ 厚 (cm)	空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 ( $\text{kg/m}^3$ )				混和剤 ( $\text{kg/m}^3$ )
				W	C	S	G	
10.5	4.8	50	43.5	162	327	780	1053	3.564

表-4 鉄筋位置での全塩化物イオン濃度 ( $\text{kg/m}^3$ )

鋼種	最大ひび 割れ幅	浸漬期間(月)				
		3.0	5.5	7.5	12.0	18.5
SUS304	0	—	—	—	14.0	14.8 13.7
	0.10	—	13.4	—	13.4	17.7
	0.18	—	12.3	—	15.4	17.2
SUS316	0	—	—	—	9.6	13.2 14.9
	0.08	—	15.7	—	16.5	21.0
	0.18	—	20.2	—	16.4	22.9
SUS410L	0	7.8	—	14.2	—	19.7
	0.08	10.7	—	16.5	—	23.7
	0.18	10.7	—	15.0	—	19.9

## 4. 素材試験からの限界塩化物イオン濃度の推定

### 4.1 推定の方法

素材試験の結果から自由塩化物イオン濃度を、また自由塩化物イオン濃度から固定化塩化物イオン濃度をそれぞれ算定することで、コンクリート中における鋼材の限界塩化物イオン濃度を下記のように推定した。算定は、表-5に示した  $\text{pH}11.9\sim 12.6$  の素材試験結果より行った。なお、コンクリートは、表-2に示したコンクリート中における腐食特性試験で用いた配合のものを使用する。

#### 1) 細孔溶液量の算定

コンクリート中の体積あたりの細孔溶液量  $p$  (% by volume) は、水量  $W$  ( $\text{kg/m}^3$ )、セメント量  $C$  ( $\text{kg/m}^3$ ) および水和率  $h$  (%) から式(1)で算定される。

$$p = \frac{W - C \times h / 100}{1000} \times 100 \quad (1)$$

ここで、セメントの水和率は20%とした。

これより、コンクリート中の体積あたりの細孔溶液量  $p$  は、9.66%と算定された。

## 2) 自由塩化物イオン濃度の算定

表-5 は、コンクリート中の自由塩化物イオン濃度の算定値  $C_v(\text{kg/m}^3)$  を示したものである。換算は、体積あたりの細孔溶液量  $p(\text{vol.}\%)$  および素材試験で得られた溶液中の限界塩分濃度  $a(\% \text{ by mass of solution})$  から式(2)より行われる。

$$C_v = 1000 \times \frac{a}{100 - a} \times \frac{p}{100} \quad (2)$$

## 3) 固定化塩分濃度の算定

表-6 は、固定化塩分濃度の算定値  $a_{fix}(\% \text{ by mass of binder})$  を示したものである。算定は、石田らの研究<sup>13)</sup>で得られた塩化物イオン量  $a_{mob}$  と固定化塩分濃度  $a_{fix}$  の関係を二直線に近似した式(3)より行われる。

$$\begin{aligned} a_{mob} < 0.358 \text{ のとき} \\ a_{fix} &= 4.74 \times a_{mob} \\ a_{mob} \geq 0.358 \text{ のとき} \\ a_{fix} &= 0.240 \times a_{mob} + 1.615 \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 $a_{mob} = a \times \frac{W}{C}$  (% by mass of binder)

## 4) 固定化塩化物イオン濃度の算定

表-7 は、コンクリート中の固定化塩化物イオン濃度の算定値  $C_{fix}(\text{kg/m}^3)$  を示したものである。算定は、固定化塩分濃度  $a_{fix}$  およびセメント量  $C$  から式(4)より行われる。

$$C_{fix} = C \times a_{fix} \quad (4)$$

## 5) 限界塩化物イオン濃度の算定

限界塩化物イオン濃度は、自由塩化物イオン濃度と固定化塩化物イオン濃度の和となる。そのため、コンクリート中の全塩化物イオン濃度  $Cl(\text{kg/m}^3)$  は式(5)で求められる。

$$Cl = C_v + C_{fix} \quad (5)$$

### 4.2 推定値の検討

表-8 にステンレス鋼の限界塩化物イオン濃度の推定値を示す。限界塩化物イオン濃度の推定値は、オーステナイト系ステンレス鋼の SUS304 で  $10.38 \sim 13.42 \text{ kg/m}^3$ 、SUS316 で  $18.16 \sim 21.46 \text{ kg/m}^3$  と大きな値となっている。しかし、フェライト系ステンレス鋼の SUS410L では  $4.36 \sim 6.57 \text{ kg/m}^3$  と小さい。そして、比較として行った普通鉄筋では  $0.043 \sim 0.43 \text{ kg/m}^3$  とコンクリート標準示方書<sup>14)</sup>の

腐食発生限界塩化物イオン濃度の  $1.2 \text{ kg/m}^3$  より小さい。

SUS410L は、素材試験の結果から限界塩化物イオン濃度が  $4.36 \sim 6.57 \text{ kg/m}^3$  となるが、コンクリート中の試験からは  $20 \text{ kg/m}^3$  以上の限界塩化物イオン濃度との結果が得られた。これは素材試験が鋼材の試験面に電位を与えた状態で行ったものであることから、試験結果が相対的に小さな値となったこと、コンクリート中の pH が素材試験の溶液中よりも高く、ステンレス鉄筋の耐食性が向上したこと等が考えられる。実際のコンクリート中における耐食性を考えると、ステンレス鉄筋は極めて優れた性能を有していることが明らかとなった。

表-5 自由塩化物イオン濃度の算定値

	自由塩化物イオン濃度 $C_v(\text{kg/m}^3)$	
	最小値	最大値
SUS304	3.50	5.62
SUS316	8.97	11.33
SUS410L	0.49	0.88
普通鉄筋	0.0048	0.048

表-6 固定化塩分濃度の算定値

	固定化塩分濃度 $a_{mob}(\%)$	
	最小値	最大値
SUS304	2.03	2.27
SUS316	2.62	2.86
SUS410L	1.18	1.72
普通鉄筋	0.012	0.12

表-7 固定化塩化物イオン濃度の算定値

	固定化塩化物イオン濃度 $C_{fix}(\text{kg/m}^3)$	
	最小値	最大値
SUS304	6.64	7.41
SUS316	8.58	9.36
SUS410L	3.84	5.63
普通鉄筋	0.038	0.38

表-8 限界塩化物イオン濃度の換算値

	限界塩化物イオン濃度 $(\text{kg/m}^3)$	
	最小値	最大値
SUS304	10.14	13.04
SUS316	17.55	20.69
SUS410L	4.33	6.51
普通鉄筋	0.043	0.43

## 5.まとめ

コンクリート中のステンレス鉄筋の限界塩化物イオン濃度に関して実験的検討を行った。その結果、下記に示す知見が得られた。

- (1) ステンレス鋼は SUS410L, SUS304, SUS316 の順に、また pH が高くなると限界塩化物イオン濃度が大きくなる。コンクリート中を模擬した pH11.9~12.6 の溶液中での限界塩化物イオン濃度は、普通鉄筋で 0.005~0.05%, SUS410L で 0.5~0.9%, SUS304 で 3.5~5.5%, SUS316 で 8.5~10.5%となった。
- (2) コンクリート中での腐食促進試験結果から、SUS410L は 18.5 ヶ月間塩化物イオン濃度が 10kg/m<sup>3</sup> を超える高濃度 Cl 環境条件下でも、腐食の発生が認められなかった。今回の実験からは最大値 23.7kg/m<sup>3</sup> を確認した。また、素材試験の結果から SUS304 および SUS316 の限界塩化物イオン量は、SUS410L よりも大きな値であると推定される。

**謝辞**；本研究は、経済産業省工業標準化推進調査等委託（社会基盤創成標準化調査）の一環として、「ステンレス鉄筋の JIS 化および施工指針委員会（委員長：長瀧重義愛知工業大学教授）」を設置して行ったものである。また、素材試験は、委員会活動の中で愛知製鋼（株）、新日鐵住金ステンレス（株）、大同特殊鋼（株）が行ったものである。ここに、本委員会の委員および関係者各位に厚くお礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) Bertolini ,L., Bolzoni ,F., Pastore ,T., Pedferri ,P. : Behavior of stainless steel in simulated concrete pore solution, British Corrosion Journal, Vol. 31, No. 3, pp.218-222, 1996.
- 2) Newman ,R. : Understanding the Corrosion of Stainless Steel, Corrosion, Vol. 57, No.12, 1030-1041, 2001.
- 3) Wang, S., Newman, R. : Crevice Corrosion of Type 316L Stainless Steel in Alkaline Chloride Solutions, Corrosion, pp.448-454, May, 2004.
- 4) ASTM A955/A955M-07A : Standard Specification for Deformed and Plain Stainless-Steel Bars for Concrete Reinforcement
- 5) BS 6744 : Stainless steel bars for the reinforcement of

and use in concrete – Requirements and test methods, 2001

- 6) BERGMAN, D. , IBRAHIM, H. , RADOJEVIC, D. , CUPERLOVIC, N. , THOMPSON, P. , CHEUNG, J. , and GEDGE, G. : Detailed Design of Stonecutters Bridge Towers, International Conference on Bridge Engineering - Challenge in the 21st Century, HKIE, Hong Kong SAR2006.
- 7) 河村彰男, 山路 徹, 河野広隆, 長瀧重義 : コンクリート中のステンレス鉄筋の耐腐食性能, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.1019-1024, 2006
- 8) 篠田佳男, 横田弘, 二羽淳一郎, 長瀧重義 : ステンレス鉄筋コンクリート部材の基礎的性質, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.2, pp.1687-1692, 2006
- 9) 佃有射, 横田弘, 二羽淳一郎, 長瀧重義 : 水平載荷を受けるステンレス鉄筋を用いた RC 柱部材に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.1335-1341, 2007
- 10) 篠田佳男, 山路徹, 河野広隆, 長瀧重義 : コンクリート中のステンレス鉄筋の耐食性能に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.3, pp.901-906, 2007
- 11) 田所裕, 山路徹, 河野広隆, 長瀧重義 : ステンレス (SUS410L) 鉄筋のコンクリート中における耐食性, 土木学会第 62 回年次学術講演会, V, pp.1045-1046, 2007.9
- 12) ASTM C 876 : Half cell potentials of reinforcing steel in concrete, 1977
- 13) 石田哲也, 宮原茂禎, 丸屋 剛 : ポルトランドセメントおよび混和材を使用したモルタルの塩素固定化特性, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.1, pp.14-26, 2007.1
- 14) 土木学会 : 【2002 年度制定】コンクリート標準示方書[施工編]