

川崎製鉄技報

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol.2 (1970) No.2

RIVER TEN の耐候性試験 (第 1 報)

Atmospheric Corrosion Resistance of RIVER TEN Steels (1st Report)

久野 忠一(Tadakazu Kyuno) 中井 揚一(Yoichi Nakai) 今津 司(Tsukasa Imazu)
嶋中 浩(Hiroshi Shimanaka)

要旨：

耐候性鋼 RIVER TEN を中心にした耐候性試験を工業地帯、田園地帯および海岸地帯において実施し、1 年および 2 年後の結果を得た。裸鋼材、スクラッチ入り塗装鋼材ならびに溶接鋼材のいずれにおいても RIVER TEN の耐候性が優れていることが認められた。酸化促進皮膜法ウエザーコートはまだその効果が現われなかったが、プレパレン S 処理法の効果は工業地帯および田園地帯で顕著であった。また鋼材の耐候性に対する添加元素、暴露開始時期ならびに暴露方向の影響を調べた。同時に偏光顕微鏡、X 線回折、赤外吸収スペクトル、X 線マイクロアナライザーなどによりさびを調べ、耐候性鋼のち密なさびの形成機構を考えた。

Synopsis：

To evaluate the weather resistant properties of RIVER TEN steels, tests were conducted by exposing the RIVER TEN steels to the atmosphere in the industrial, rural and seaside zones respectively, and the results for 1-year and 2-year exposures were obtained. The tests proved the excellent resistance of RIVER TEN steels against atmospheric corrosion whether they were bare steels, painted and scratched steels, or welded steels, irrespective of the places of their exposure. The effect of the oxide film stabilizing treatment commonly known by the name of "Weather Coat" did not come out clearly as far as the 1-year exposure test was concerned, but the "Prepalen" treatment applied to the steels in addition to "Weather Cost" proved of remarkable benefit in the industrial and rural zones. Researches were also made on how the atmospheric corrosion resistance of steels was affected according to the change in the alloying elements, the season of start of exposure, and the exposure direction. Besides, rusts were examined by means of polarized microscope, X-ray diffraction infra-red spectroscopy and X-ray microanalyzer, and the mechanism of formation of tight rust layers of RIVER TEN steels was discussed.

本文は次のページから閲覧できます。

RIVER TEN の耐候性試験(第1報)

Atmospheric Corrosion Resistance of RIVER TEN Steels (1st Report)

久野 忠 一*

Tadakazu Kyuno

中井 揚 一**

Yoichi Nakai

今津 司**

Tsukasa Imazu

嶋 中 浩***

Hiroshi Shimanaka

Synopsis :

To evaluate the weather resistant properties of RIVER TEN steels, tests were conducted by exposing the RIVER TEN steels to the atmosphere in the industrial, rural and seaside zones respectively, and the results for 1-year and 2-year exposures were obtained.

The tests proved the excellent resistance of RIVER TEN steels against atmospheric corrosion whether they were bare steels, painted and scratched steels, or welded steels, irrespective of the places of their exposure.

The effect of the oxide film stabilizing treatment commonly known by the name of "Weather Coat" did not come out clearly as far as the 1-year exposure test was concerned, but the "Prepalen" treatment applied to the steels in addition to "Weather Coat" proved of remarkable benefit in the industrial and rural zones.

Researches were also made on how the atmospheric corrosion resistance of steels was affected according to the change in the alloying elements, the season of start of exposure, and the exposure direction.

Besides, rusts were examined by means of polarized microscope, X-ray diffraction, infra-red spectroscopy and X-ray microanalyzer, and the mechanism of formation of tight rust layers of RIVER TEN steels was discussed.

1. まえがき

鋼の耐候性におよぼす合金元素の効果については1910~1920年代の含Cu鋼の大気暴露試験を初めとして、多くの試験がなされており¹⁾、現在ではP, Cu, Cr, Niなどを添加した鋼材がその優れた

耐候性により種々な用途に広く用いられている。

当社では昭和38年から耐候性鋼に関する大気暴露試験を行ない、その一例として表1, 2に示すような結果を得ているが、さらに当社の耐候性鋼 RIVER TEN についてその腐食状況を把握し、耐候性におよぼす合金添加元素および環境因子の影響をみるために、工業地帯として大気汚染の激

* 技術研究所表面処理研究室主任研究員

** 技術研究所表面処理研究室

*** 技術研究所表面処理研究室室長

しい三重県四日市市、田園地帯として大気汚染の少ない三重県上野市、海岸地帯として太平洋に面した本州最南端の和歌山県潮ノ岬を選び、系統的な長期にわたる大気暴露試験を昭和42年7月から実施した。

また耐候性鋼を橋梁に使用した場合の腐食状況を調査するため、RIVER TEN で作られた紀南国

道の江須之川橋近傍において暴露試験を昭和43年7月から実施した。

試験は昭和52年までの10年間にわたる計画であるが、現在までに2年目までの結果が得られているのでその結果を報告する。

なお現在までに当社が大気暴露試験を実施している場所を図1に示した。

表 1 神戸、千葉における耐候性鋼および高張力鋼の大気暴露試験結果

鋼 種	試験場所 (年)	1 年										化 学 成 分 (%)																		
		腐食量		比		腐食量		比		腐食量		比		腐食量		比		腐食量		比		腐食量		比		腐食量		比		
		mg/cm ²	比	mg/cm ²	比	mg/cm ²	比	mg/cm ²	比	mg/cm ²	比	mg/cm ²	比	mg/cm ²	比	mg/cm ²	比	mg/cm ²	比	mg/cm ²	比	mg/cm ²	比	mg/cm ²	比	mg/cm ²	比	mg/cm ²	比	
SS 41				51.0	100			65.7	100			82.3	100	93.5	2.38	100														
RIVER ACE K O	38.11			30.9	61			36.0	55			39.9	48	42.8	1.07	45														
RIVER TEN 50M				28.5	56			33.9	52			38.2	47	41.0	1.02	44														
SS 41				53.6	100			57.6	100			68.5	100	74.0	1.88	100														
RIVER ACE K O				35.3	66			39.2	68			47.4	61	42.1	1.07	57														
RIVER TEN 50M	39.2			33.6	63			34.8	61			38.5	56	40.1	1.02	54														
RIVER TEN 50M				30.3	57			36.1	63			37.8	55	40.4	1.03	54														
SS 41				40.6	100			53.2	100			69.5	100	80.1	100	90.7	2.29	100												
RIVER TEN 50H	38.5			29.4	73			34.2	64			38.2	55	39.8	50	42.4	1.08	47												
RIVER TEN R				34.8	86			35.5	67			39.6	57	40.3	50	40.8	1.02	45												
SS 41 *				108.9	116							262.1	115																	
SS 41				94.2	100							228.2	100																	
S M 50H				84.5	90							218.0	96																	
S P H R K				71.6	76							160.2	70																	
RIVER ACE 60				59.4	63							159.8	70																	
RIVER ACE K O				37.6	40							98.0	43																	
RIVER TEN 41	40.11			66.2	70							146.5	64																	
RIVER TEN 50H *				56.4	60							125.5	54																	
RIVER TEN 50H				55.8	59							124.7	54																	
RIVER TEN 50M *				50.0	53							109.6	48																	
RIVER TEN 50M				51.1	54							112.6	49																	
RIVER TEN 58				50.8	54							118.7	52																	

(注1) 試験場所 神戸市川崎製鉄所(工業地帯)

千葉市川崎製鉄所(工業地帯)

(注2) 試験片保持方法 南向、水平向、30度(神戸)、90度(千葉)

(注3) *熱間圧延材

表 2 平塚、清水、千葉、東京、久慈における耐候性鋼および高張力鋼の大気暴露試験結果

鋼 種	平 塚						清 水						千 葉											
	1 年		2 年		3 年		1 年		2 年		3 年		1 年		2 年		3 年							
	腐食量 mg/cm ²	比	腐食量 mg/cm ²	比	腐食量 mg/cm ²	比	腐食量 mg/cm ²	比	腐食量 mg/cm ²	比	腐食量 mg/cm ²	比	腐食量 mg/cm ²	比	腐食量 mg/cm ²	比	腐食量 mg/cm ²	比						
S S 41	37	100	63	100	94	100	38	100	66	100	90	100	91	100	186	100	256	100						
S M 50B	36	97	67	106	90	96	33	87	64	97	90	100	79	87	154	85	214	83						
H T P 60W	23	62	46	73	81	86	23	61	40	61	60	67	54	59	108	58	150	59						
RIVER ACE 60	21	57	53	84	81	86	22	58	50	76	73	81	54	59	126	68	175	68						
RIVER ACE K O	15	41	38	60	56	59	10	26	36	55	51	57	33	36	70	38	90	35						
RIVER TEN 41	27	73	56	89	81	86	27	71	43	65	64	71	63	69	128	69	175	68						
RIVER TEN 50M	23	62	53	84	68	73	26	68	46	70	60	67	54	59	114	61	141	55						
RIVER TEN 50B	23	62	58	92	81	86	25	66	47	71	68	76	53	58	103	55	154	60						
RIVER TEN 58	26	70	49	78	64	68	20	53	36	55	51	57	45	49	95	51	128	50						
鋼 種	東 京						久 慈						化 学 成 分 (%)											
	1 年		2 年		3 年		1 年		2 年		3 年													
	腐食量 mg/cm ²	比	腐食量 mg/cm ²	比	腐食量 mg/cm ²	比	腐食量 mg/cm ²	比	腐食量 mg/cm ²	比	腐食量 mg/cm ²	比	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Nb	Al	V	
S S 41	89	100	139	100	188	100	21	100	46	100	51	100	16	84	59	0.09	0.026	0.07	0.01	0.01				
S M 50B	79	89	151	109	239	127	24	114	49	107	56	110	15	49	1.20	0.015	0.019	0.08	0.02	0.02				
H T P 60W	51	57	103	74	120	64	8	38	27	59	34	67	18	70	1.47	0.020	0.015	0.06	0.30	23	0.09	0.058	0.025	
RIVER ACE 60	42	47	104	75	137	73	11	52	27	59	38	75	11	37	1.01	0.015	0.011	0.03	0.20	0.03		0.009	0.041	
RIVER ACE K O	23	26	59	42	85	45	5	24	19	41	26	51	11	23	17	0.012	0.012	0.28	0.80	50		0.022	0.043	
RIVER TEN 41	46	52	87	63	124	66	13	62	32	70	43	84	10	18	35	0.024	0.010	0.27	19	31	0.010	0.004		
RIVER TEN 50M	44	49	113	81	111	59	13	62	31	67	43	84	07	25	37	0.066	0.029	0.42	33	32	0.025	0.007		
RIVER TEN 50B	47	53	91	65	137	71	9	43	32	70	34	67	13	47	47	0.017	0.009	0.32	32	48	0.033	0.015		
RIVER TEN 58	31	35	71	51	111	59	11	55	25	54	30	59	13	50	56	0.022	0.010	0.33	33	49	0.034	0.030		

(注 1) 試験場所 田園地帯：平塚市関西・メイン・瀬平塚工場
 海岸地帯：清水市東京商船大学臨海試験場
 工業地帯：千葉市川崎製鉄㈱千葉製鉄所

準工業地帯：東京都関西・メイン・瀬東京工場
 降雪海岸地帯：久慈市川崎製鉄㈱久慈工場

(注 2) 試験片保持方法 南向き、水平面と90度

(注 3) 試験期間 昭和40年11月～43年11月



図 1 大気暴露試験場所

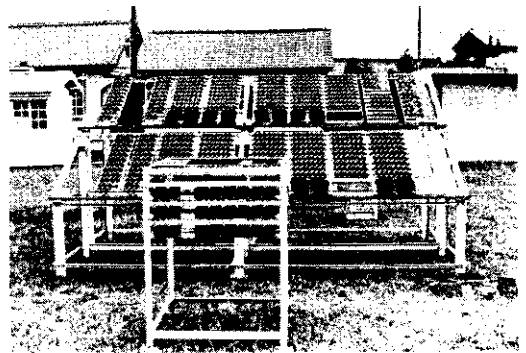


写真 1 試験状況 (上野測候所)

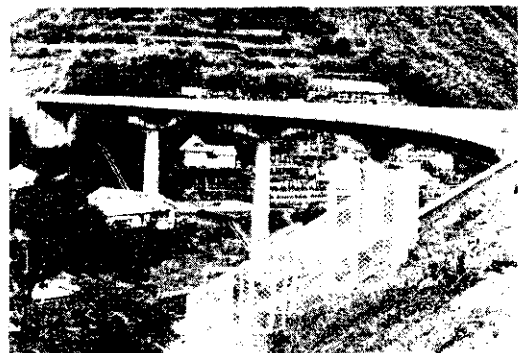


写真 2 試験状況 (江須之川橋)

2. 試験条件

2-1 試験場所

三重県四日市市日永終末処理場(工業地帯), 三重県上野市上野測候所(田園地帯), 和歌山県西牟婁郡本町潮ノ岬灯台および周参見町江須之川橋(海岸地帯)の4個所で暴露試験を行なった。

2.2 試験片

2.2.1 一般市販鋼材(裸鋼材)

試験片の一覧表は表3のとおりである。

当社の耐候性鋼 RIVER TEN シリーズのうち、代表的な6種、RIVER TEN R(2鋼種)、

表3 大気暴露試験片一覧表

種 別	鋼 材	製 造 所	表面状態	形 状 (mm)	試 験 場	試験開始 時期(年)	試 験 期 間	暴 露 方 向	備 考		
一般市販鋼材	SS 41 SM 50B RIVER ACE K-O RIVER TEN R(A) RIVER TEN R(B) RIVER TEN 41 RIVER TEN 41B RIVER TEN 50B RIVER TEN 50M(低P) RIVER TEN 50M(高P) RIVER TEN 58	熱間圧延材	裸 鋼 材 (ハニヤ仕上)	6×50×100	四日市 上 野 湖ノ畔	42.7	1年	南面(30°)			
	2年										
	江崎川				43.7	1年					
研 究 材	A B C D E F G H I	熱間圧延材	裸 鋼 材 (ハニヤ仕上)	13×50×100	四日市 上 野 湖ノ畔	42.7	0.5年	南面(30°)			
	1年										
	1.5年										
	2年										
建築用裸材	SS 41 RIVER TEN 50M	熱間圧延材 熱間圧延材 冷間圧延材 冷間圧延材	裸 鋼 材 (ハニヤ仕上)	1.6×50×100 2.3×50×100 1.6×50×100	四日市 上 野 湖ノ畔	43.7	0.5年 1年 1.5年	南面(30°)			
酸化促進皮膜 処理材	RIVER TEN 50M	熱間圧延材 冷間圧延材 冷間圧延材	酸化促進皮膜処理	2.3×50×100 1.6×50×100	四日市 上 野 湖ノ畔	43.7	0.5年 1年 1.5年	南面(30°)	酸化促進皮膜法3種		
暴露方向性 調査材	RIVER TEN 50M	熱間圧延材 冷間圧延材 熱間圧延材	裸 鋼 材 (ハニヤ仕上) 酸化促進皮膜処理	2.3×100×100 1.6×100×100 2.3×100×100	上 野	43.7	1年	★南面(90°) ★西面(90°) ★北面(90°) ★水 平	酸化促進皮膜法3種		
一般圧延材	SS 41 SM 50B RIVER TEN 50B RIVER TEN 50M	熱間圧延材	準 長	6×200×300	四日市 湖ノ畔	43.7	1年	南面(30°)	圧延法3種 スクラッチありおよび スクラッチなし		
特殊圧延材	S P C 1 RIVER TEN 50M SS 41	冷間圧延材	準 長	1.6×200×300	四日市 上 野 湖ノ畔	43.7	1年	南面(30°)	圧延法3種 スクラッチなし		
溶 接 材	RIVER TEN 50B	KS-66 KS-73Cu KS-76Cu KB-50Cu	裸 鋼 材 (ハニヤ仕上)	6×50×100	四日市	42.7	1年	南面(30°)			
		a									
		b									
		d									
	RIVER TEN 58	KS-86Cu KB-60Cu			湖ノ畔		2年				
		c e									

RIVER TEN 41, RIVER TEN 41B, RIVER TEN 50B, RIVER TEN 50M (2 鋼種), RIVER TEN 58 と比較材として高張力鋼 RIVER ACE K-O, 普通鋼 SS41, SM50B の合計11鋼種を選び試験した。一般市販鋼材の化学成分を表4に示す。

2・2・2 研究材 (裸鋼材)

耐候性に有効な元素である P, Cu, Cr, Ni を単独あるいは複合添加した9鋼種の研究材により耐候性に対するそれらの元素の効果を調べた。この研究材のみ暴露試験の開始時期を夏期(7月)と冬期(1月)の2期とした。研究材の化学成分を表4に示す。

2・2・3 建築用裸材 (裸鋼材)

最近建築物の外装として耐候性鋼の無塗装使用が話題となっているが、その場合のさびの発生状

況をみるため、RIVER TEN 50M の熱間圧延材, 冷間圧延材, エンボス加工材と比較材として SS41の合計4鋼種を選び試験した。建築用裸材の化学成分を表4に示す。

2・2・4 酸化促進皮膜処理材

耐候性鋼を無塗装使用する場合の酸化促進法として開発された日本パーカライジング㈱の酸化促進皮膜法3種を RIVER TEN 50M の熱間圧延材, 冷間圧延材, エンボス加工材の3鋼種について行ない, それらの酸化促進皮膜処理材の表面状況の変化を調べた。行なった酸化促進皮膜法はウェザーコート処理2種(パーカーWT1000およびパーカーGX)とウェザーコート(WT1000) + プレバレンS処理1種の合計3種であり, 日本パーカライジング㈱で施工した。酸化促進皮膜処理材の化学成分は建築用裸材と同様である。

表4 試験片の化学成分(%)

種 類	鋼 種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Nb	
一般市販鋼材	SS 41	.13	.38	1.09	.016	.020	.06	.02	.02		V .040
	SM 50B	.15	.48	1.02	.013	.019	.06	.02	.02		
	RIVER ACE K O	.12	.21	.85	.010	.008	.23	.69	.46	--	
	RIVER TEN R(A)	.10	.42	.44	.132	.019	.43	.24	.79	--	
	RIVER TEN R(B)	.10	.46	.44	.110	.020	.42	.21	.78	--	
	RIVER TEN 41	.21	.05	.78	.032	.020	.34	.02	.03	--	
	RIVER TEN 41B	.11	.35	.64	.012	.019	.36	.23	.21	--	
	RIVER TEN 50B	.13	.38	.98	.018	.014	.28	.30	.54	--	
	RIVER TEN 50M (低P)	.11	.46	.65	.052	.007	.34	.31	.58	.008	
	RIVER TEN 50M (高P)	.11	.48	.57	.111	.013	.53	.44	.79	.043	
	RIVER TEN 58	.14	.39	.75	.017	.015	.34	.24	.51	.015	
研 究 材	A	.09	.41	.56	.121	.014	.05	.04	.04		Mo .05 V .032
	B	.10	.35	.54	.004	.014	.45	--	--		
	C	.10	.51	.60	.004	.013	.05	.66	--		
	D	.10	.42	.59	.003	.014	.05	--	1.14	--	
	E	.10	.44	.59	.116	.014	.45	--	.07	--	
	F	.10	.42	.59	.005	.014	.46	--	1.36		
	G	.11	.42	.56	.123	.014	.46	--	1.16		
	H	.10	.64	.60	.116	.014	.45	.43	1.16	.05	
	I	.14	.21	.64	.003	.013	.05	--	--		
建 築 用 裸 材	SS 41	.18	.05	.47	.017	.023	.08	.03	.03	--	Mo .05 V .032
酸化促進皮膜処理材	RIVER TEN 50M *	.08	.35	.40	.090	.008	.32	.32	.59	.040	
暴露方向性調査材	RIVER TEN 50M **	.09	.40	.34	.087	.008	.30	.32	.57	.040	
一般市販鋼材	SS 41	.13	.38	1.09	.016	.020	.06	.02	.02	--	Mo .05 V .032
	SM 50B	.15	.48	1.02	.013	.019	.06	.02	.02	--	
	RIVER TEN 50B	.13	.38	.98	.018	.014	.28	.30	.54	--	
	RIVER TEN 50M	.09	.32	.65	.085	.004	.34	.30	.54	.011	
特殊圧延材	SPC 1	.04	.05	.30	.005	.020	.04	.01	.01	--	Mo .05 V .032
	RIVER TEN 50M	.09	.40	.34	.087	.008	.30	.32	.57	.040	
溶 接 材	SS 41	.13	.38	1.09	.016	.020	.06	.02	.02	--	Mo .05 V .032
	RIVER TEN 50B	.13	.38	.98	.018	.014	.28	.30	.54	--	
	RIVER TEN 58	.14	.39	.75	.017	.015	.34	.24	.51	.015	

* 熱間圧延材

** 冷間圧延材, エンボス加工材

2.2.5 暴露方向性調査材

RIVER TEN 50M 熱間圧延材、冷間圧延材の裸鋼材と RIVER TEN 50M 熱間圧延材に前述の3種の酸化促進皮膜法を行なったものとの合計5種類の試験片を東向き、西向き、南向き、北向き各90° および水平方向に保持して、暴露の方向による腐食状況の変化を調べた。暴露方向性調査材の化学成分は建築用裸材と同様である。

2.2.6 塗装材

建設省道路公同規格、国鉄規格および簡易仕様の3種の塗装を RIVER TEN 50B, RIVER TEN 50M および 比較材 SS41, SM 50 B の合計4鋼種に施工して試験した。(一般塗装材)

また特殊塗装として最近開発されたグラファイト・ペイント、カンベ・フェロドールと比較のための道路公同規格の3種の塗装を RIVER TEN 50M と比較材 SPC 1 の2鋼種に施工して試験した。(特殊塗装材)

塗装材の化学成分を表4に示す。一般塗装材の

表5 一般塗装材の塗装仕様

塗装仕様	塗料	膜厚(μ)
道路公同規格	S/Pメタラクト H-15	15
	クロムサビナイト No50	70
	SD マリンペイント H中産	30
	SD マリンペイント H上産N-6	30
国鉄規格	S/Pメタラクト H-15	15
	鉛丹サビナイト No50	35
	SD 鉛丹サビナイト	35
	SD マリンペイント H中産	30
簡易仕様	SD マリンペイント H上産N-6	30
	SD シンクフライマ ZE100	25
	ラバマリン HB中産(BLS グライン HB)	50
	ラバマリン HB上産N-6	30

表6 特殊塗装材の塗装仕様

塗装仕様	塗料	塗布回数
グラファイト・ペイント	シンクフライマ ZE100	1
	ミリオン No1A レーシング・グライム	2
	グラファイト・ペイント AC	2
カンベ・フェロドール	カンベ・フェロドール ZE1527 グライン	2
	カンベ・フェロドール F33 シルバーグレイ	1
	カンベ・フェロドール F29 スチールグレイ	1
道路公同規格	メタラクト H-15	1
	クロムサビナイト No50	2
	SD マリンペイント 中産	1
	SD マリンペイント 上産	1

塗装仕様は表5、特殊塗装材の塗装仕様は表6のとおりであり、1枚の試験片を各々3種の塗装仕様で表面の片ずつを塗りわけた。なお塗装は関西ペイント㈱で施工した。

2.2.7 溶接材(裸鋼材)

耐候性鋼の溶接部の腐食状況を調べるため、母材として RIVER TEN 50B, RIVER TEN 58 と比較材 SS41 を選び、溶接棒として当社の耐候性鋼用被覆アーク溶接棒 KS-73Cu, KS-76Cu, KS-86Cu, 軟鋼用被覆アーク溶接棒 KS-6, 他社製耐候性鋼用被覆アーク溶接棒 a, b, c の合計7種、自動溶接用フラックスとして当社の耐候性鋼用焼成型フラックス KB-50Cu, KB-60Cu, 他社製耐候性鋼用焼成型フラックス d, e (ワイヤーは KW-43 を使用) の合計4種を選び、それらを用いて11種の溶接棒およびフラックスを変えた溶接材をつくり試験した。溶接材の母材の化学成分は表4、溶接棒およびフラックスの化学成分は表7のとおりであり、図2に示すような方法で試験片を採取した。

表7 溶接棒およびフラックスの化学成分(%)

溶接材	系 統	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
KS-73Cu	lime-titania	.09	.10	.72	.018	.013	.30	.32	.29	—
KS-76Cu	low hydrogen	.059	.26	.45	.016	.011	.34	.40	.30	—
KS-86Cu	low hydrogen	.079	.34	.64	.019	.010	.35	.51	.19	—
KB-50Cu	Mn-Si-Cu-Cr	.06	.25	.53	.017	.019	.28	—	.30	.15
KB-60Cu	Mn-Si-Cu-Cr	.06	.20	.49	.015	.018	.27	—	.50	.25
KS-6	illuminite	.080	.068	.43	.018	.017	.06	.02	.01	—
a	lime-titania	.05	.19	.44	.019	.013	.19	.28	—	—
b	low hydrogen	.07	.62	.59	.012	.010	.28	.56	—	—
c	low hydrogen	.06	.40	1.16	.014	.006	.34	.84	—	.21
d	—	.053	.24	1.08	.011	.010	.09	.29	.30	—
e	—	.061	.24	1.26	.012	.014	.27	.12	.17	.35

(注) a, b, c 他社製耐候性鋼用溶接棒
d, e 他社製耐候性鋼用フラックス

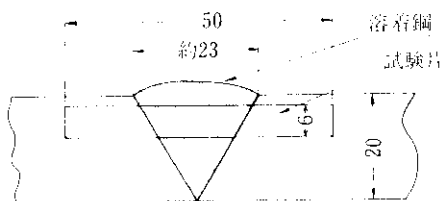


図2 溶接材採取方法

2.3 試験片取付方法

一般の試験片は南向きで水平に対して 30° の角度に固定し、暴露方向性調査材は東向き、西向き、南向き、北向きの各方向で水平に対して 90° の角度および水平方向に固定した。

2.4 試験期間

一般市販鋼材（四日市，上野，潮ノ岬），溶接材
昭和42年7月～44年7月 2年間

一般市販鋼材（江須之川），暴露方向性調査材，
塗装材

昭和43年7月～44年7月 1年間

研究材

昭和42年7月～44年7月 2年間

昭和43年1月～45年1月 2年間

建築用裸材，酸化促進皮膜処理材

昭和43年7月～45年1月 1.5年間

2.5 試験環境

試験を行なった四日市，上野および潮ノ岬において測定した昭和42年7月から44年7月までの気象条件， SO_2 濃度および海塩粒子量は表8のとおりである。

3. 試験結果

3.1 一般市販鋼材

3.1.1 表面状況

一般市販鋼材の表面状況は試験場所，化学成分

表8 試験場所の気象条件， SO_2 ，海塩粒子量

測定項目	四日市	潮ノ岬	上野
平均気温 $^\circ\text{C}$	15.0	17.1	13.2
平均湿度 $\%$	71	72	77
平均風速 m/s	3.2	4.5	1.9
平均降雨量 mm/month	163.0	260.0	137.8
平均日照時間 hr/month	170.0	190.3	143.8
SO_2 mg/dm ² day	1.00	0.11	0.49
海塩粒子 mg/dm ² day	—	0.0673	0.0154

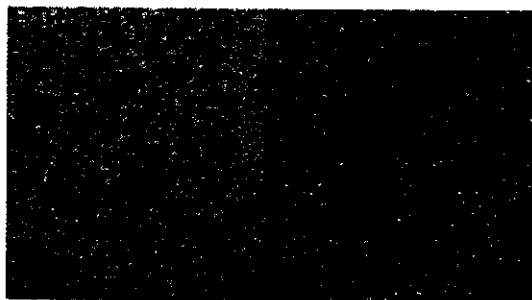
〔注1〕 SO_2 の測定法：四日市 PbO_2 法
潮ノ岬、上野 アルカリろ紙法

〔注2〕海塩粒子の測定法：クロラニル第三水銀法

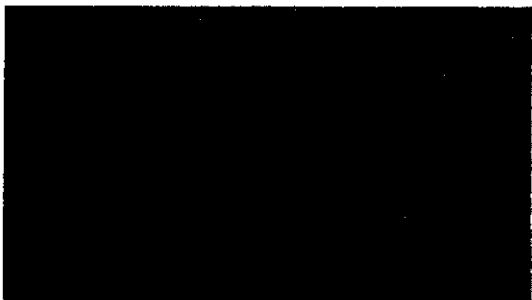
によりかなり変化しているが、暴露1年目と2年目とはあまり差が見られない。

四日市，上野および潮ノ岬における RIVER TEN 50M と SS41 の表面状況は写真3に示すとおりであり，いずれの試験場所においても SS41 は赤味をおびたさびとなり，RIVER TEN 50M は黒味をおびたさびとなっている。

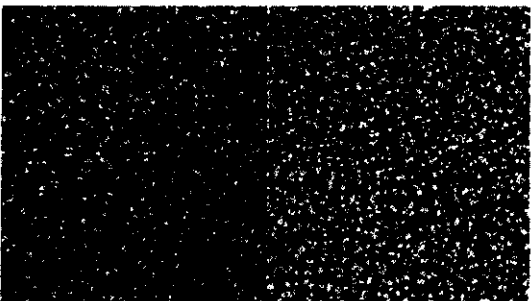
また除錆後の表面状況は写真4に示すとおりであり，RIVER TEN 50M より SS41 は表面があられていることが観察された。



四日市（ $\times \frac{1}{2}$ ）



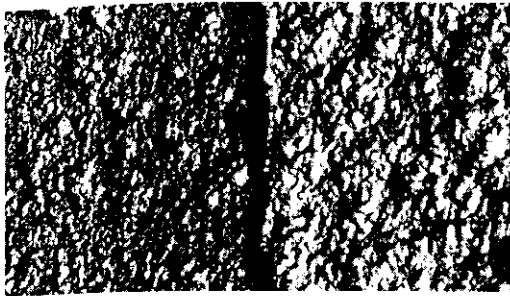
上野（ $\times \frac{1}{2}$ ）



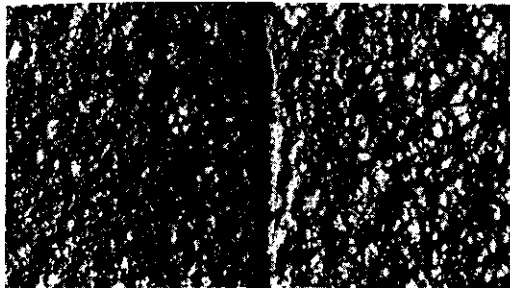
潮ノ岬（ $\times \frac{1}{2}$ ）

RIVER TEN 50M SS41

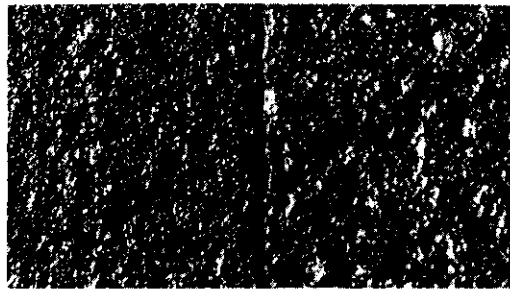
写真3 RIVER TEN 50M と SS41 の表面状況
（2年間暴露）



四日市 (×4)



上野 (×4)



潮ノ岬 (×4)

RIVER TEN 50M SS41

写真4 RIVER TEN 50MとSS41のさび除去後の表面状況 (2年間暴露)

(1) 四日市 (2年間暴露)

普通鋼ではさびが粗く、赤味をおびた色調で密着性が非常に悪い。とくに裏面での腐食が激しく、薄板状の密着性の悪い浮きびを形成している。耐候性鋼では普通鋼に比べてさびが細かく、黒味をおびた色調であり、そのうちでも RIVER TEN 50M, RIVER TEN R と高張力鋼 RIVER ACE K-O のさびがよく、最も黒味がかかった色調で密着性も優れている。

(2) 上野 (2年間暴露)

普通鋼, 耐候性鋼, 高張力鋼ともにサビは四日市, 潮ノ岬のときに比べて非常に細かい。しかし普通鋼のさびは耐候性鋼のそれより粗く、色調は赤味をおび、密着性も悪い。RIVER TEN 50M, RIVER TEN R のさびが比較的よい。

(3) 潮ノ岬 (2年間暴露)

普通鋼, 耐候性鋼, 高張力鋼ともにさびはかなり粗く、鋼種によるさびのちがいはあまり見られない。表面の凹凸は四日市のときより小さく、所々に白い斑点状のさびができ、さびはねばっこい。一般にさびは赤味をおびた色調で、普通鋼では黄褐色に近く、RIVER TEN 41 では多少赤味が多い。RIVER TEN 50M, RIVER TEN 58 RIVER ACE K-O のさびがよい。

(4) 江須之川 (1年間暴露)

潮ノ岬での表面状況とほとんど同様の傾向である。

以上の結果をまとめて表9に示す。

表9 四日市, 上野, 潮ノ岬, 江須之川における一般市販鋼材のさびの状況 (2年間暴露)

鋼 種	四 日 市	上 野	潮 ノ 岬	江 須 之 川
	さびの色調 粗さ 密着性	さびの色調 粗さ 密着性	さびの色調 粗さ 密着性	さびの色調 粗さ 密着性
SS 41	赤 褐 色	赤 色	暗黄褐色	黄 褐 色
SM 50B	"	"	"	"
RIVER ACE K-O	暗黒褐色	灰 褐 色	暗赤褐色	赤 褐 色
RIVER TEN R(A)	"	"	"	"
RIVER TEN R(B)	"	"	"	"
RIVER TEN 41	赤 褐 色	赤 色	赤 褐 色	黄 褐 色
RIVER TEN 41B	"	"	"	"
RIVER TEN 50B	暗黒褐色	暗 褐 色	"	暗黄褐色
RIVER TEN 50M (高P)	暗黒褐色	灰 褐 色	暗赤褐色	赤 褐 色
RIVER TEN 50M (低P)	"	"	"	"
RIVER TEN 58	"	"	"	"

(注1) 評価 (肉眼判定) 粗さ: 〇 (細) ~ × (粗) 密着性: 密 (密着性) ~ 疎 (密着性)
(注2) 江須之川は1年間暴露

3.1.2 腐食量

一般市販鋼材の腐食量を図3, 4, 5, 6 に示す。
なおさびは80~100°Cの10%クエン酸アンモニウム溶液で除去した。

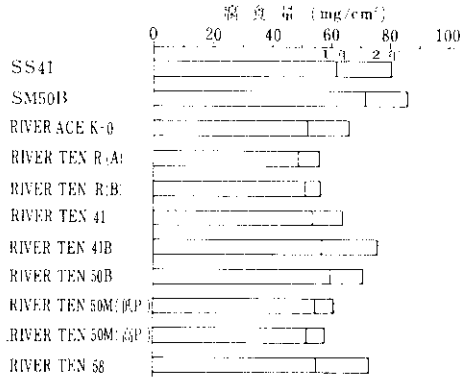


図3 四日市における一般市販鋼材の大気暴露試験結果 (1, 2年間)

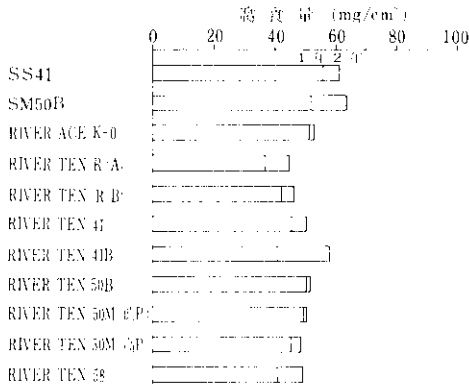


図4 上野における一般市販鋼材の大気暴露試験結果 (1, 2年間)

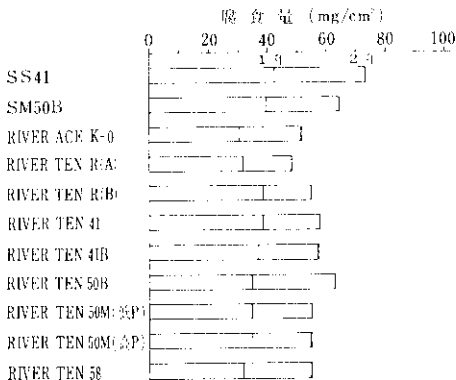


図5 潮ノ岬における一般市販鋼材の大気暴露試験結果 (1, 2年間)

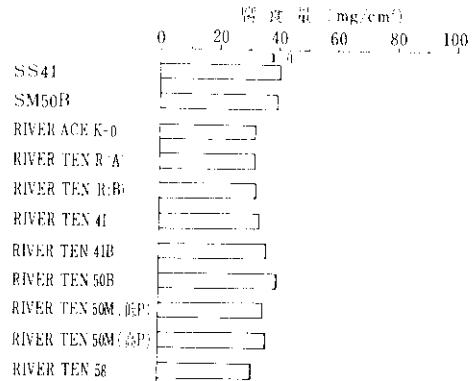


図6 江須之川における一般市販鋼材の大気暴露試験結果 (1年間)

3.2 研究材

3.2.1 表面状況

(1) 42年7月暴露開始研究材 (以下夏期暴露開始材と呼ぶ)

暴露開始後1~2ヶ月間は赤さびの発生, 流出が各鋼種について認められるが, 3ヶ月程度でさびの安定化が始まり, 色調の相違がはっきりしてくる。1年以上の暴露ではさびの状態にあまり変化が認められず, 安定なさびが形成されるとその後の変化は緩慢であることを示した。

各鋼種とも四日市での腐食が最も激しく, 表面状況が悪い。次いで上野, 潮ノ岬の順で表面状況はよくなる。各試験場所においてSS41相当のI試片が最も悪く, RIVER TEN 50M 相当のH試片が最も良好である。Cr 添加のD試片, Cu, Cr 添加のF試片のさびは赤味をおびておりI試片に次いで悪い。P, Cu 添加のE試片, P, Cu, Cr 添加のG試片の表面状況はかなりよく, また, P, Cu, Ni 単独添加のA, B, Cの各試片はD試片よりもよく, とくにNi添加のC試片はさびの色調がよい。

各鋼種の表面状況を表10に示す。

(2) 43年1月暴露開始研究材 (以下冬期暴露開始材と呼ぶ)

暴露6ヶ月ではどの試験場所でも赤さびの流出が認められ, 色調は赤味がかっており, さびはまだ安定化していない。さびが安定化するの四日

表 10 四日市, 上野, 潮ノ岬における研究材のさびの状況 (2 年間露景)

鋼種	添加元素	42 年 7 月 開始				43 年 1 月 開始			
		四 日 市		上 野		潮 ノ 岬		四 日 市	
		さびの 色 調	さびの 粗 密 着 性	さびの 色 調	さびの 粗 密 着 性	さびの 色 調	さびの 粗 密 着 性	さびの 色 調	さびの 粗 密 着 性
A	P	暗赤褐色	△	黄褐色	△	赤色	△	暗赤褐色	△
B	Cu	黒褐色	△	暗黄褐色	△	暗赤褐色	△	"	△
C	Ni	"	△	"	△	"	△	"	△
D	Cr	赤褐色	△	黄褐色	△	赤褐色	△	黒褐色	△
E	P, Cu	黒褐色	△	暗黄褐色	△	暗赤褐色	△	"	△
F	Cu, Cr	暗赤褐色	△	暗緑褐色	△	赤褐色	△	暗黒褐色	△
G	P, Cu, Cr	黒褐色	△	黄褐色	△	暗赤褐色	△	"	△
H	P, Cu, Ni, Cr, Nb	"	△	"	△	暗赤褐色	△	暗紫黒褐色	△
I	—	赤褐色	△	黄褐色	△	赤色	△	暗黄褐色	△

注: 評価(肉眼判定) △: 粗密
密 → 粗 (さびの粗密)
優 → 劣 (さびの密着性)

市, 上野, 潮ノ岬とも 1.5 年程度であり, 夏期暴露開始材の 1 年程度に比べてかなり安定化が遅れている。

四日市の試片は暴露初期では夏期暴露開始材よりも赤味がかった色調でその後次第に黒味をましてきた。この四日市ではとくに裏面での腐食が激しく板状に剥離するようなさびの発生が著しい。上野での試片は暴露初期では夏期暴露開始材より赤味が多いさびとなり, 潮ノ岬では夏期暴露開始材のような白い斑点状のさびが少ないが, いずれも暴露期間が長くなるとともに夏期暴露開始材のときの表面状況と同様になる。表面状況は四日市, 上野, 潮ノ岬の順で向上し, P, Cu, Cr 添加の G 試片と RIVER TEN 50M 相当の H 試片の表面状況が良好である。

各鋼種の表面状況を表 10 に示す。

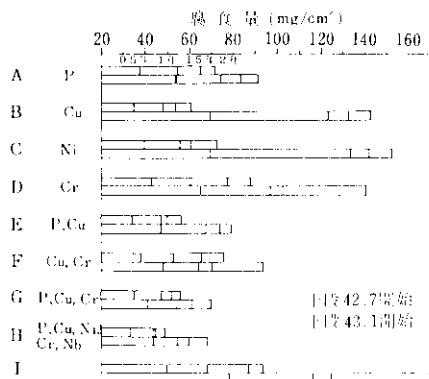


図 7 四日市における研究材の大気暴露試験結果 (0.5, 1, 1.5, 2 年間)

3.2.2 腐食量

研究材の腐食量を図 7, 8, 9 に示す。

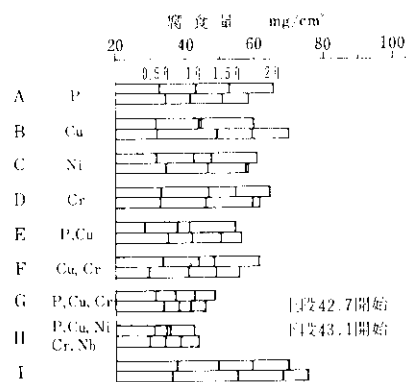


図 8 上野における研究材の大気暴露試験結果 (0.5, 1, 1.5, 2 年間)

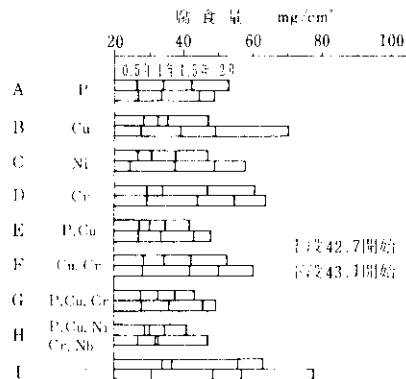


図 9 潮ノ岬における研究材の大気暴露試験結果 (0.5, 1, 1.5, 2 年間)

3.3 建築用裸材

建築用裸材の表面状況を表11に示す。上野での表面状況が最もよく、次いで四日市、潮ノ岬の順

表 11 四日市、上野、潮ノ岬における建築用裸材のさびの状況

試験場所	試験期間	SS41				RIVER TEN 50M			
		さびの色調	さびの粗密	さびの密着性	さびの状況	さびの色調	さびの粗密	さびの密着性	さびの状況
四日市	0.5年	赤色	△	△	茶褐色	△	△	△	茶褐色
	1年	赤褐色	×	×	黒褐色	△	△	△	茶褐色
	1.5年	△	△	△	茶褐色	△	△	△	茶褐色
上野	0.5年	赤色	△	△	茶褐色	△	△	△	茶褐色
	1年	△	△	△	緑褐色	△	△	△	茶褐色
	1.5年	△	△	△	茶褐色	△	△	△	茶褐色
潮ノ岬	0.5年	黄褐色	×	×	茶褐色に白点	△	△	△	茶褐色
	1年	△	×	×	黒褐色に白点	△	△	△	茶褐色
	1.5年	△	×	×	茶褐色	△	△	△	茶褐色

(注) 評価 (肉眼判定) △△△△△
密→粗 (さびの粗密)
優→劣 (さびの密着性)

であり、潮ノ岬では0.5、1、1.5年ともに赤さびの発生が著しい。

3.4 酸化促進皮膜処理材

酸化促進皮膜処理材の表面状況を表12、写真5に示す。表面状況は裸鋼材と同様に上野、四日市、潮ノ岬の順であり、プレバレンS処理材は上野では暴露前とほとんど変わらない色調であるのに対して潮ノ岬では灰色に変わっている。またウエザーコート処理材 (WT1000およびGX) は上野では比較的密着性のよいさび、四日市では粒子の粗いさび、潮ノ岬ではねばっこい赤味をおびたさびを形成している。

3.5 暴露方向性調査材

RIVER TEN 50M の裸鋼材および酸化促進皮膜処理材を種々の方向

表 12 四日市、上野、潮ノ岬におけるRIVER TEN 50M酸化促進皮膜処理材のさびの状況

試験場所	試験 期間	ウエザーコート処理材						プレバレンS処理材
		WT1000			GX			
		さびの色調	さびの粗密	さびの密着性	さびの色調	さびの粗密	さびの密着性	
四日市	0.5年	茶褐色	△	△	古褐色	△	△	暴露前よりさびが著しく発生し、鋼材の内部にさび発生
	1年	黒褐色	△	△	黒褐色	△	△	同 上
	1.5年	"	"	△	"	"	△	同 上
上野	0.5年	黒褐色	△	△	古褐色	△	△	同 上
	1年	緑褐色	△	△	緑褐色	△	△	同 上
	1.5年	"	△	△	"	"	△	同 上
潮ノ岬	0.5年	茶褐色に 白斑点	△	△	赤紫色	△	△	鋼材の腐食が著しく、ウエザーコート処理材の内部にさび発生
	1年	黒褐色に 白斑点	△	△	赤褐色に 多少白斑点	△	△	同 上
	1.5年	"	△	△	赤褐色に 白斑点	△	△	同 上

(注) 評価 (肉眼判定) △△△△△
密→粗 (さびの粗密)
優→劣 (さびの密着性)

表 13 RIVER TEN 50M 裸鋼材および酸化促進皮膜処理材の暴露方向性調査材のさびの状況 (上野、1年間露暴)

暴露方向	裸鋼材	ウエザーコート処理機						ウエザーコートS処理材		
		W T1000			G X					
		さびの色調	さびの粗密	さびの密着性	さびの色調	さびの粗密	さびの密着性			
水平	表赤褐色	△	△	茶褐色	△	△	青褐色	△	△	やや赤味がかり、やや粗くなる
	裏赤褐色の斑	×	×	茶褐色の斑	×	×	赤褐色の斑	×	×	灰色を帯び部分的に赤褐色のさび発生
東面	表赤褐色	△	△	緑褐色	△	△	緑褐色	△	△	暴露前と変わらない
	裏赤褐色	△	△	緑褐色	△	△	緑褐色	△	△	暴露前とは多少変わる
西面	表赤褐色	△	△	緑褐色	△	△	緑褐色	△	△	やや赤味がかり、やや粗くなる
	裏赤褐色	△	△	緑褐色	△	△	緑褐色	△	△	やや赤味がかり、やや粗くなる
南面	表赤褐色	△	△	赤褐色	△	△	赤褐色	△	△	暴露前と変わらない
	裏赤褐色	△	△	赤褐色	△	△	赤褐色	△	△	暴露前と変わらない

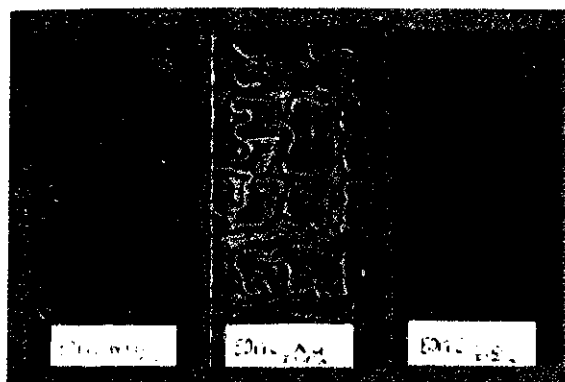
(注) 評価 (肉眼判定) △△△△△
密→粗 (さびの粗密)
優→劣 (さびの密着性)

に暴露したときの表面状況を表13、写真6に示す。南面のさびが最も密でよく、次いで東面、西面、水平 (表面)、北面、水平 (裏面) の順であり、とくに水平方向では裸鋼材、ウエザーコート (WT1000およびGX) 処理材ともにさびが粗く、赤味をおびた色調となっている。また水平方向では裏面の腐食が激しく、浮さびの発生が著しい。プレバレンS処理材はいずれの方向においてもまださびの発生は見られないが、水平、南面および北面ではやや赤味をおびた色調に変化し、つやがなくなった。

3.6 塗装材

3.6.1 一般塗装材

スクラッチを入れない試験片では図10に示すように皮膜の劣化はほとんど見られず、鋼種および塗装仕様による差もない。

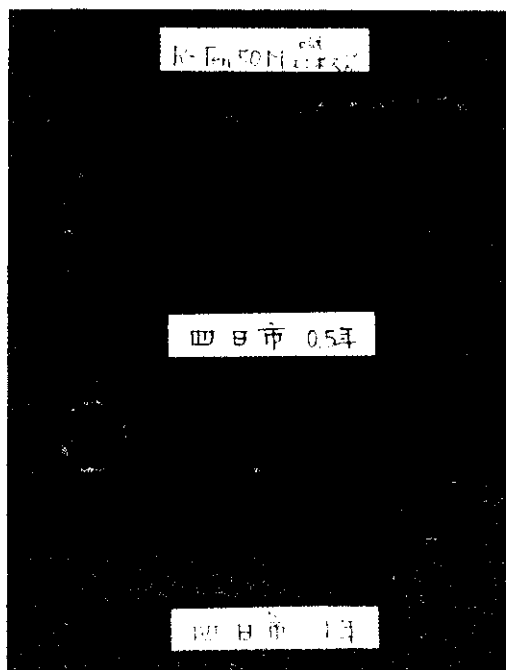


WT1000

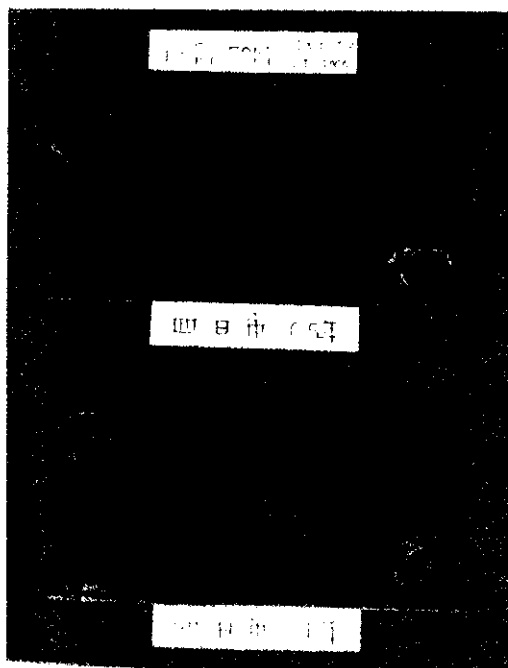
GX

プレパレンS

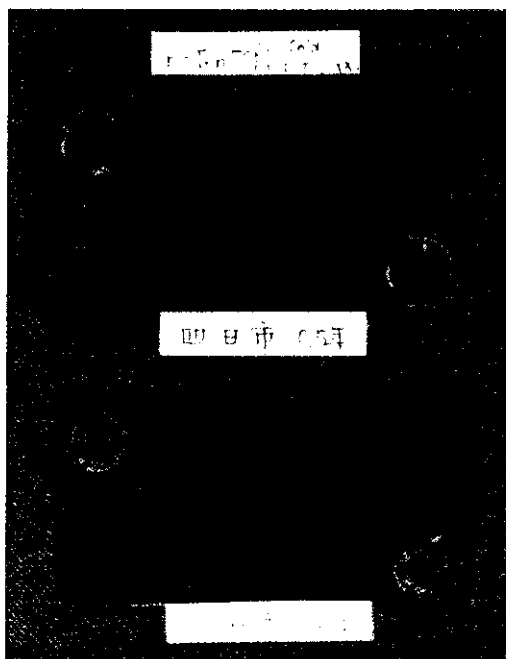
暴露前 (×25)



プレパレンS処理材 (×1/2)

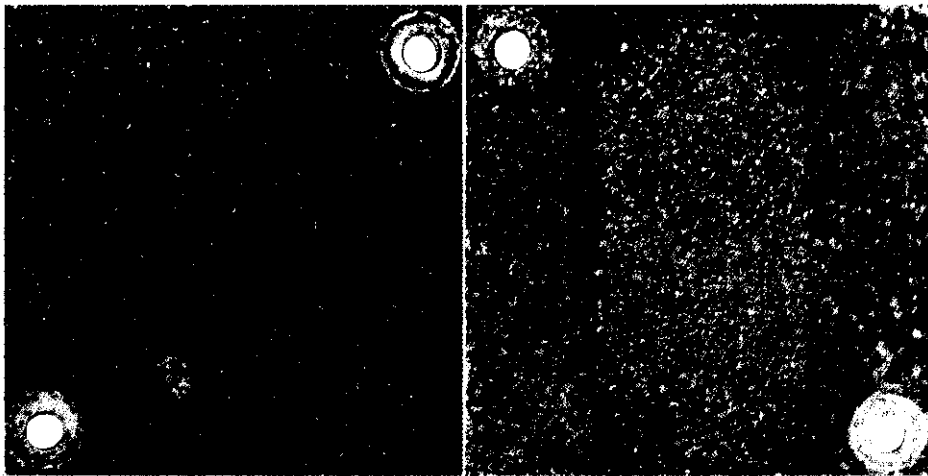


ウェザーコート処理材 (パーカーWT1000) (×1/2)



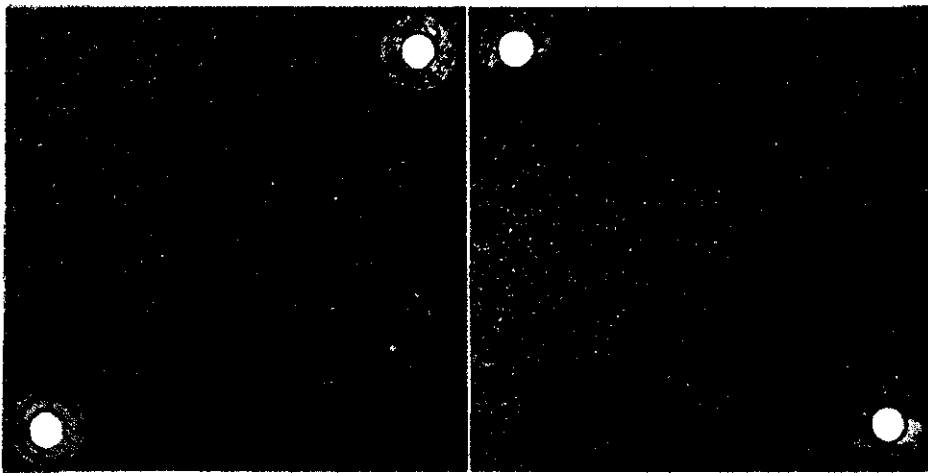
ウェザーコート処理材 (パーカーGX) (×1/2)

写真 5 RIVER TEN 50M (エンボス加工材) 酸化促進皮膜処理材の表面状況 (四日市)



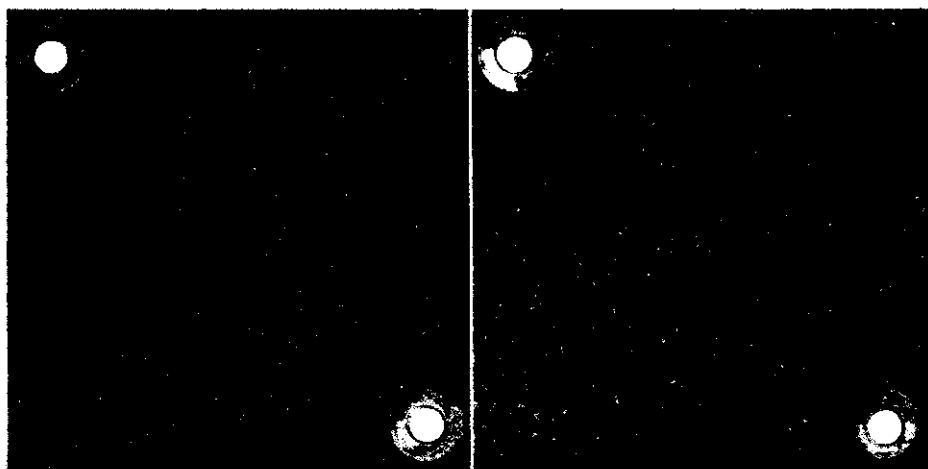
水 平 (表面)

水 平 (裏面)



東 面 (90°)

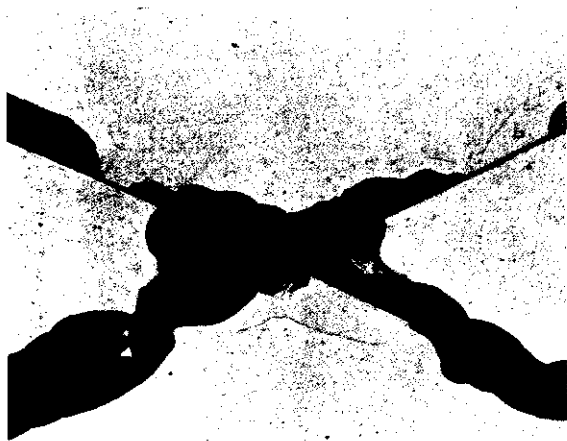
西 面 (90°)



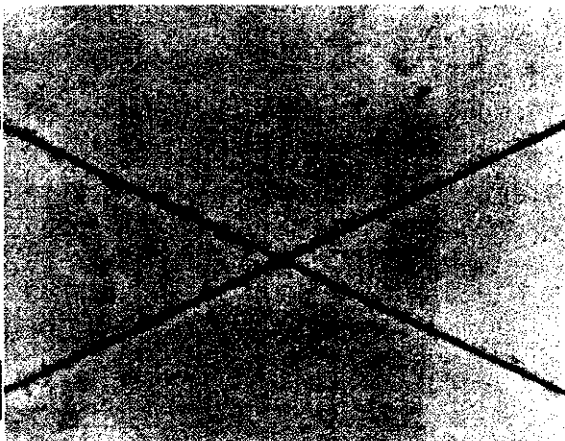
南 面 (90°)

北 面 (90°)

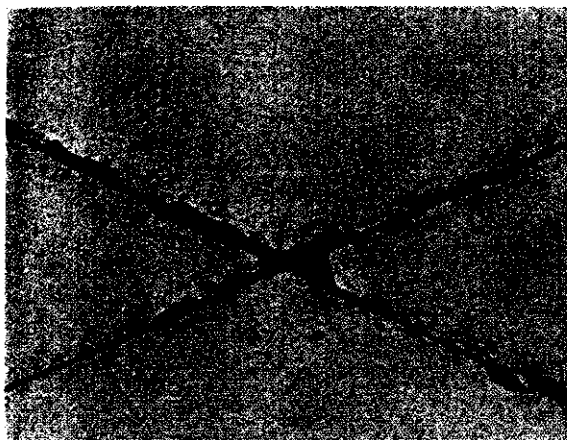
写真 6 RIVER TEN 50M 暴露方向性調査材の表面状況 (上野, 1年間暴露) ($\times 50$)



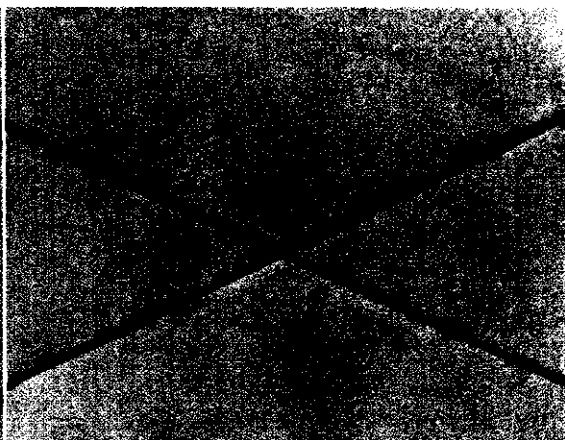
SS41 ($\times 1.5$)



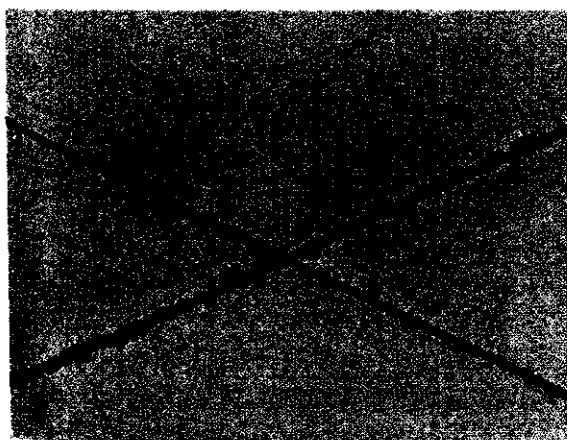
SS41 ($\times 1.5$)



SM50B ($\times 1.5$)



SM50B ($\times 1.5$)



RIVER TEN 50M ($\times 1.5$)



RIVER TEN 50M ($\times 1.5$)

写真 7 四日市における簡易仕様塗装材 (1 年間暴露)

写真 8 潮ノ坪における簡易仕様塗装材 (1 年間暴露)

しかしスクラッチを入れた試験片では鋼種および塗装仕様によって塗装の劣化は大きく影響され、鋼種としてはRIVER TEN 50M, SM 50B, SS41の順で塗膜の劣化が増大し、塗装仕様としては道路公団規格と国鉄規格とが比較的好く、簡易仕様では大きく劣化している。(図11, 写真7, 8)

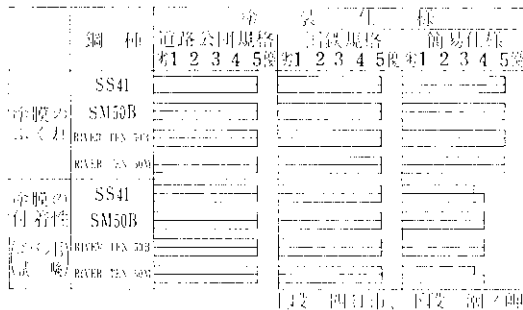


図 10 四日市、潮ノ岬におけるスクラッチマークなし一般塗装材の大気暴露試験結果(1年間暴露)

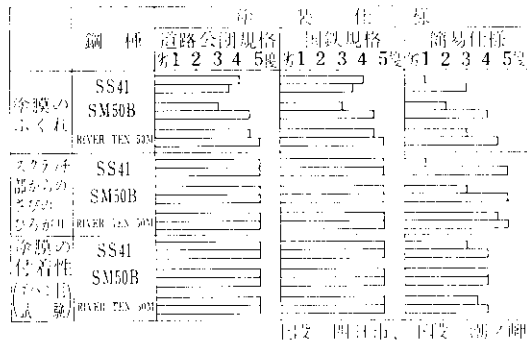


図 11 四日市、潮ノ岬におけるスクラッチマーク入り一般塗装材の大気暴露試験結果(1年間暴露)

3-6-2 特殊塗装材

スクラッチを入れない試験片についてのみ試験したが、塗膜の劣化はまったくなく、したがって鋼種および塗装仕様による差は認められない。(図12 参照)

鋼種	塗 装 仕 様														
	道路公団規格	国鉄規格	簡易仕様	道路公団規格	国鉄規格	簡易仕様	道路公団規格	国鉄規格	簡易仕様	道路公団規格	国鉄規格	簡易仕様	道路公団規格	国鉄規格	簡易仕様
塗膜のふくれ	SPC1														
塗膜の付着性	SPC1														

(注)四日市、上野、潮ノ岬とも同一の試験結果

図 12 四日市、上野、潮ノ岬における特殊塗装材の大気暴露試験結果(1年間)

3-7 溶接材

3-7-1 表面状況

各試験片ともその表面状況は一般市販鋼材のところで述べた SS41, RIVER TEN 50B および RIVER TEN 58 のそれと同様であり、潮ノ岬で RIVER TEN 50B の KB-50Cu溶接部が母材より多少赤味をおびたさびとなった以外は、溶接部と母材との間にとくに差は認められない。また表面粗さについても差はない。

3-7-2 腐食量

溶接材の腐食量を図13に示す。

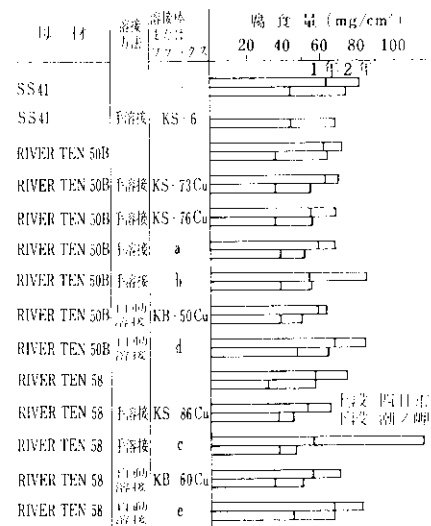


図13 四日市、潮ノ岬における溶接材の大気暴露試験結果(1, 2年間)

4. 考 察

4.1 一般市販鋼材

4.1.1 表面状況

一般に耐候性鋼上に形成されるさびはち密で密着性がよく、色調は黒味をおびた暗褐色になるといわれている²⁾が、実際には環境の汚染度、暴露期間、暴露開始時期、気象条件、添加元素などの種々の因子によって暗褐色から暗黒褐色ないし暗紫黒色まで変化する。また鋼の耐候性とさびの色調の暗さとは比例し³⁾、さびの色調の時間的变化は工業地帯では速く、田園地帯では遅くかつ明るい色調になるという報告⁴⁾もある。この試験で大気汚染の激しい四日市でのさびは全体的に黒褐色で、最も黒味をおびており、大気汚染の少ない上野では灰色がかかった黒褐色で黒味が少ない。このことから大気中の SO_2 は耐候性鋼のさびの安定化を促進して腐食を低下させるとともにさびの色調では黒味を増すことがわかる。海塩粒子の多い潮ノ岬では茶褐色のさびに白い斑点状のさびが点在する表面状況となり、さびの色調の黒味は一番少ないことから海塩粒子の存在は耐候性鋼の表面状況に悪い効果を持っているといえる。

鋼種によるさびの色調のちがいは上野ではかなりはっきりしており、耐候性のよい鋼種ほどさびの色調の黒味が増している。四日市および潮ノ岬では鋼種間のさびの色調のちがいはあまり見られず、一般に耐候性鋼の間にかぎれば化学成分による影響はごく小さいようである。

4.1.2 腐食量

耐候性鋼が大気暴露された場合、形成したさびが安定化して保護作用を完全に発揮するまでには、暴露開始から数年の年月を要し、したがって最初の 1 年程度は普通鋼と腐食量の差があまりなく、それ以後は暴露期間が長くなるにつれてその差が大きくなる⁵⁾⁶⁾。

四日市では普通鋼、耐候性鋼ともに腐食量が最も大きく、しかも暴露 1 年目から 2 年目にかけて

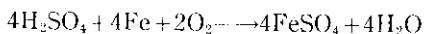
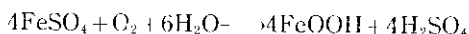
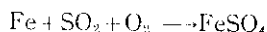
腐食がかなり進行している。耐候性鋼 8 鋼種の平均腐食量は 1 年目では SS41 の 88% であり、これが 2 年目では 80% に低下していることから普通鋼よりも耐候性鋼においてさびの安定化が進んでいることがわかる。

上野では普通鋼、耐候性鋼ともに 1 年目から 2 年目にかけて腐食はあまり進行せず他の試験環境に比べて、腐食量も少ない。耐候性鋼の平均腐食量は 1 年目で SS41 の 79% から 2 年目では 83% と逆に増している。

潮ノ岬では四日市と同様に、耐候性鋼の平均腐食量は SS41 に比べて 1 年目での 82% から 2 年目では 75% に低下しているが、1 年目から 2 年目にかけての腐食量の増加は四日市のときより大きい。潮ノ岬と上野とを比較すると 1 年目では上野、2 年目では潮ノ岬の方が腐食量が多い。

また潮ノ岬と同様な環境の江須之川では、耐候性鋼の平均腐食量は 1 年目で SS41 の 86% であり、潮ノ岬のときよりかなり比率が高い。

鋼の腐食量は大気中の SO_2 濃度に強い相関を持って増加するが^{7)~11)}、耐候性鋼ではその増加の程度が普通鋼よりはるかに小さいことが、これまでの種々の暴露試験⁹⁾¹⁰⁾ により明らかにされている。大気中の SO_2 は Schikorr¹²⁾によれば、



なる反応によりさびの表面で硫酸となって腐食を促進する。普通鋼ではこの腐食促進反応によって保護性のよいさび層を形成することがないのに対し、耐候性鋼ではこの硫酸と鋼中の P、Cu の作用によりさびの下層部にも密で X 線的に非晶質な物質をつくるため、耐候性鋼のさびは普通鋼のさびよりも安定化するものと思われる。

上野で耐候性鋼の利点があり現れない理由としては SO_2 による影響が小さいことのほかに朝夕の温度変化が大きく、結露時間が長いことも関係しているようである。

海塩粒子が鋼の腐食に対して大きな影響を持つことはよく知られているが^{9)~10)}、その作用についてはまだ明らかでない。塩素イオンによるさびの欠陥部の破壊¹³⁾、海塩粒子の潮解性による水分の

凝縮などによりさびの安定化を遅らすのではないかと推察され、潮ノ岬および江須之川ではこの海塩粒子の悪影響がはっきり出ている。

2年目の結果から鋼種別の耐候性をみると、四日市ではRIVER TEN R(A), RIVER TEN R(B), RIVER TEN 50M(高P), 上野ではRIVER TEN R(A), RIVER TEN R(B) がよい。潮ノ岬ではRIVER TEN R(A), 江須之川ではRIVER TEN 58がそれぞれよく、また四日市、上野でのRIVER TEN 41B, 江須之川でのRIVER TEN 50BはSS41とほぼ同等の耐候性しか示さなかった。全般的な耐候性の順位はRIVER TEN R(A), RIVER TEN R(B), RIVER TEN 50M(高P), RIVER ACE K-O, RIVER TEN 50M(低P), RIVER TEN 58, RIVER TEN 41, RIVER TEN 41B, RIVER TEN 50Bの順であり、P, Cu, Ni, CrをふくむRIVER TEN R, RIVER TEN 50Mの耐候性がやはり優れていた。P, CuをふくむRIVER TEN 41の耐候性はCu, Ni, CrをふくむRIVER TEN 41B, RIVER TEN 50Bよりよく、Pの添加はNi, Crの添加より耐候性向上に効果があることを示した。

4.2 研究材

4.2.1 表面状況

一般市販鋼材と同様に研究材の表面状況も環境の汚染度、暴露期間、暴露開始時期、添加元素によって変化し、一般に耐候性のよい鋼種ほど、またさびが安定化して普通鋼と耐候性鋼の腐食量の比が低下するほどさびの黒味が増し、ち密となる傾向が認められた。冬期に暴露を開始したときのさびは暴露初期の1年程度までは夏期に暴露したときより赤味をおびているが、暴露期間が長くなるにつれてその差はなくなることから、さびが安定化してしまえば暴露開始時期の影響はないといえる。

4.2.2 腐食量

(1) 夏期暴露開始材

一般にP(A試片), Cu(B試片), Ni(C試片)

の単独添加の効果が認められたが、上野でのA試片ではその効果が出ていなかった。Cr(D試片)の単独添加は耐候性をあまり向上させず、また2種以上の元素を添加した試片ではP, Cu, Ni, Cr添加のH試片の耐候性が最もよく、次いで、P, Cu, Cr添加のG試片, P, Cu添加のE試片の順であり、Cu, Cr添加のF試片はCu単独添加のB試片と上野ではほぼ同等、四日市、潮ノ岬ではそれより劣る耐候性であった。このことから単独添加のときの効果はCu, Ni, P, Crの順であり、また、P, Cuの共存が耐候性向上に非常に効果があり、Ni, Crの添加はP, Cu共存下で多少効果があることがわかる。これらの添加元素の効果はこれまでの報告¹¹⁾¹²⁾と一致しているが、試験環境によってその効果の程度は多少変動している。

図14から、耐候性鋼のさびの安定化は四日市、上野では1.5年でほぼ完成しているのに反し、潮ノ岬では2年でも完成していないことがうかがわれる。

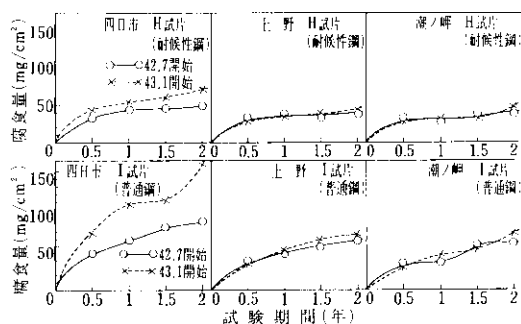


図 14 四日市、上野、潮ノ岬におけるH試片(耐候性鋼)およびI試験片(普通鋼)の腐食量

なおH試片、E試片は一般市販鋼材のRIVER TEN 50M, RIVER TEN 41よりそれぞれ腐食量が小さくなったが、これはPおよびCr添加量のちがいによるものと思われる。

(2) 冬期暴露開始材

鋼種別の耐候性の順位はH(P, Cu, Ni, Cr), G(P, Cu, Cr), E(P, Cu), A(P), F(Cu, Cr), C(Ni), D(Cr), B(Cu), I(SS41相当)の順となり、P, Cuの共存は夏期暴露開始材のときと同様に耐候性を大きく向上させていた。夏期暴露開始材ではかなりの効果を有していた

Cu の単独添加があまり効果がなく、逆に夏期暴露開始材では効果が小さいPおよびCrの単独添加が大きい効果を示した。

耐候性鋼H試片と普通鋼I試片について暴露開始時期の影響をみると、四日市では両鋼種ともに冬期暴露開始材の方が大きく、とくにI試片でその傾向が著しい。上野でのH試片の腐食量は暴露開始時期の相違によって変らないが、I試験片では冬暴露開始材の方が多大小さい。潮ノ岬では試験期間によって腐食量に対する暴露開始時期の影響が変り、0.5年、1.5年では夏期暴露開始材、1年、2年では冬期暴露開始材の方が大きい。

堀川¹⁶⁾は4月および10月から暴露を開始した場合、6ヶ月目の腐食量では差異が認められるが、1年目では腐食量に大きな差はないことを報告している。今回の試験では2年を経過したのちでも暴露開始時期によって腐食量にかなりの差が生じ、とくに大気汚染の激しい四日市においてその差が非常に大きいことは注目すべきことである。

この理由としては冬期に暴露を開始した場合は日射は弱く、降雨は少なく空気が乾燥するために腐食の進行が遅く、生成するさびの保護性が悪くなり、そののち春になり気温が上るとともに雨が多くなつ腐食が活発になると、さびの欠陥部はくりしてしまうことによると考えられる。大気中のSO₂は夏期に暴露を開始したときのように暴露の初期が湿潤な気候であればさびの安定化により影響を与えるが、冬期に暴露を開始したときのように暴露の初期が乾燥しているときには普通鋼、耐候性鋼のいずれにおいてもさびの保護性を悪くし、さびの安定化を遅らせるという結果が得られた。このSO₂の作用についてはっきりしたことはわからない。潮ノ岬において夏期暴露開始材と冬期暴露開始材の腐食量の大小が試験期間によって変動したことはSO₂濃度が低いことのほかに、潮ノ岬では冬でも気温が高くなりかなりの降雨量があることと関係があるようである。

4.3 建築用裸材

建築用裸材の表面状況は一般市販鋼材のところで述べたSS41とRIVER TEN 50Mのそれと同様であり、RIVER TEN 50Mの表面状況に対し

て熱間圧延材、冷間圧延材およびエンボス加工材のちがいはとくに影響を与えていない。

4.4 酸化促進皮膜処理材

耐候性鋼のさびの安定化には数年の年月を要するため、何らかの方法によって安定化を促進しようということが考えられている。今回RIVER TEN 50Mに行なった日本ペーカライジング㈱の酸化促進皮膜法ウェザーコート(WT1000およびGX)は酸化促進を与える皮膜形成液に鋼材を浸漬して皮膜をつくる方法であり、この方法で皮膜化した鋼材は暴露開始後約6~10ヶ月にわたって急速にさびながら安定してゆき、約1~1.5年で十分安定化してち密で均質な保護皮膜が得られるといわれている¹⁷⁾。

また同時に試験した意匠的酸化促進皮膜法ウェザーコート+プレバレンSはウェザーコート処理を行なったのち、表面に樹脂性の塗膜を吹付けて仕上げ処理を行なうことにより、さびの流出や飛散をなくし、同時に外観の美装化を図る方法である¹⁷⁾。

今回の試験でウェザーコート処理材(WT1000およびGX)は表11、12からわかるようにさびの色調、粗密、密着性に関して裸鋼材とはほぼ同様の試験結果であり、さびは四日市、上野では1年間でかなり安定化しているのに対し、潮ノ岬の1.5年間ではまだ安定化していない。現在までの結果ではウェザーコート処理材が裸鋼材に比べてとくによい表面状況になっているとは言えないが、四日市でのWT1000処理材のさびは裸鋼材のさびより細かった。

ウェザーコート+プレバレンS処理材は四日市、上野の1.5年間では暴露前とほとんど変わらず紺色がかったこげ茶色の表面であり、この処理法の効果が認められた。しかし海塩粒子が飛来する潮ノ岬では全面が灰色になってしまい、またエンボス加工材では凹部にさびが発生し、海岸地帯におけるこのプレバレンS処理材の使用には美観上問題がある。

なお熱間圧延材、冷間圧延材およびエンボス加工材の間では潮ノ岬でプレバレンS処理材がエンボス加工材に多少さびを発生した以外は表面状況

に差がなく、金属組織および表面形状はこの酸化促進皮膜法に対して影響がないことがわかった。

4.5 暴露方向性調査材

耐候性鋼のさびの安定化には湿潤と乾燥のくり返しによる酸化促進が必要であり、暴露の方向により日照を受ける時間が変わってくるので、当然さびの発生状況が異なってくるのが予期される。Coburn⁹⁾によれば南面および西面は太陽熱によって湿潤と乾燥のくり返し頻度が多くなるため、北面および東面より良好なさびを形成し、また西田¹⁹⁾はH形鋼の柱では東面および北面の方がさびの安定化が早く、黒いさびとなるのに反し、鋼板では南面の方が北面よりさびの安定化が早いことを報告している。一方徳永¹⁷⁾は、北面は南面よりも湿潤時間が長いため、さびの安定化が早く均質なさびが得られ、南面は表面まだらが発生しやすいと言っている。

RIVER TEN 50M を各方向に暴露したときの表面状況をみると南面でのさびの安定化が早く、良好な表面状況であり、東面および西面での安定化は南面よりも多少遅く、北面では安定化がかなり遅れ粗雑なさびとなった。また日照時間の最も長い水平方向の表面側の表面状況は北面よりはよいが、南面、東面および西面よりは劣り、完全に日光から隔絶された裏面では最も悪い。このことからCoburn のいうように湿潤と乾燥のくり返し頻度がさびの安定化を左右したように思われるが、その頻度に関しては日照時間だけでなく、湿潤と乾燥に関する雨、湿度、大気汚染物質、鋼材の熱容量などの影響もあわせて考える必要があり、さびの安定化にある頻度範囲の湿潤と乾燥のくり返しを必要とするように思われる。

垂直に暴露したときは表裏面の腐食の激しさはあまり変わらず、水平に暴露したときは表面に比して裏面の腐食が激しい。この原因は水平方向の裏面では結露、降雨などによるぬれ時間が長く、大気汚染物質の付着持続性が大きいためであろう。

表面状況に関して暴露角度の影響は小さく南面30°と90°ではほぼ同様である。

酸化促進皮膜処理材の表面状況は裸鋼材のときと同様に南面、東面、西面、水平（表面）、北面、

水平（裏面）の順であり、ウエザースコート処理材（WT1000およびGX）は東面、西面および水平（表面）で裸鋼材より多少良好な表面状況を示した。また、プレバレンS処理材は南面、北面および水平（表面）でやや青味がかってつやがなくなった程度であり、暴露方向による影響は小さい。

4.6 塗装材

塗膜にはかなりの透水性があるため塗膜下の鋼材は徐々に腐食し塗膜にふくれなどの欠陥を生ずるが、耐候性鋼のさびはち密で量が少ないので塗膜の劣化がかなり遅れることが期待される。この塗装鋼材の耐候性に関しては種々の暴露試験が行なわれており、耐候性鋼上の塗膜の耐久性が優れているという結果^{19)~21)}も得られている。一方伊丹²²⁾は鋼種（普通鋼と耐候性鋼）による塗膜の耐久性の差は認められないと報告している。

この試験では試験期間が1年間でまだ短かいためスクラッチを入れないときは一般塗装材、特殊塗装材のいずれにおいても塗膜は健全であり、したがって鋼種、塗装仕様および試験環境による塗膜の耐久性の差は見られなかった。しかしスクラッチを入れた一般塗装材では、鋼種、塗装仕様および試験環境による差が現われ、とくに腐食性の激しい四日市で簡易仕様のように塗膜の防錆性がよくない場合には普通鋼に比して耐候性鋼の優秀さが明らかに認められた。すなわち塗膜に欠陥があるかあるいは塗膜の防錆性が悪いときには下地の鋼の耐候性がその上の塗膜の耐久性にかなりの影響を与えることが明らかになった。

4.7 溶接材

耐候性鋼が優れた耐候性を示すのはその表面にち密で密着性のよい均質なさびが形成され、これが保護皮膜としての役割を果たすことによる。このさびの形成を支配するのは鋼中のP、Cu、Crなどであり、鋼材の金属組織は耐候性にはほとんど影響を与えないと考えられる。したがって母材と同様の成分となるように適切な溶接棒あるいはフラックスを選び溶接するならば、溶接部と母材部との耐候性が異なることは起きないはずである。事実、実際の暴露試験において溶接の影響が見られ

なかったという報告^{19,20)}がある

この試験においても全般に溶接材の耐候性は母材のそれよりおしろ多少よい傾向であり、溶接部がとくに腐食されるということとはなかった。しかし溶接棒bおよびフラックスdで溶接したRIVER TEN 50B 溶接材および溶接棒cで溶接したRIVER TEN 58 溶接材が四日市で、またフラックスeで溶接したRIVER TEN 58 溶接材が四日市、潮ノ岬で母材よりかなり悪い耐候性を示した。フラックスdはCu, eはNi量が低い、同じような成分のKB-50Cu, KB-60Cuを用いて溶接したときの耐候性は悪くないので、成分のためとは考えられず、またそれらの試験片においても溶接部がとくに腐食されていることはない、これらの溶接材の耐候性が悪い理由は不明である。

5. 耐候性鋼のさびについて

耐候性鋼を大気暴露したときに生成したさびがどのような機構によって鋼の保護皮膜としての効果をもつようになるかについてはまだ定説はない。この機構を解明するために耐候性鋼および普通鋼のさびの電気化学的あるいはコロイド化学的性質について数多くの試験がなされているが、筆者が耐候性鋼のさびについて観察したことは次のとおりである。

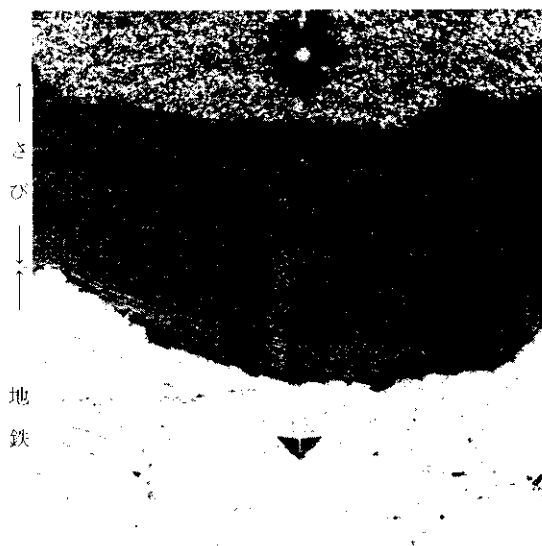
5-1 さび層の断面顕微鏡観察

耐候性鋼 (RIVER TEN 50M) および普通鋼 (SS41) を2年間大気暴露したときに形成したさびの断面を顕微鏡で観察すると写真9に示すように普通鋼のさびはクラックおよび厚みの変動が多く、耐候性鋼のさびはクラックが比較的少なく厚みもかなり均一である。このさびを偏光顕微鏡で観察すると耐候性鋼と普通鋼との間にかんりの差があらわれる。すなわち直交ニコル下では光学的異方性結晶の部分は偏光を示し赤色となるが、この層は耐候性鋼ではさびの表面近くで見られ、鋼に接したところでは見られない。偏光しない部分は黒色になるが、この非偏光層は光学的等方性であり、等軸晶系結晶かあるいは非晶質物質と思われる。 Fe_3O_4 は立方晶で光学的等方体である

が、X線回折において結晶性の Fe_3O_4 の量はごくわずかであるという結果が得られているのでこの非偏光層は非晶質物質であろう。普通鋼では偏光層が鋼との境界にも見られ、写真10に示すように偏光層と非偏光層がかなり複雑に入りまじって存在する。耐候性鋼でも暴露初期のさびでは普通鋼と同様に偏光層と非偏光層が入りまじっている



普通鋼 (SS41) (×300)



耐候性鋼 (RIVER TEN 50M) (×300)

写真9 さびの断面 (工業地帯, 2年間暴露)

が、さびが安定化するにつれて鋼とさびの境界は非偏光層でおおわれる。

岡田ら²⁴⁾はこの鋼に接した連続的な非偏光層がさびの腐食抑制作用の要因であると考え、一方森ら²⁵⁾はこの非偏光層の腐食性物質の拡散あるいは

透過に対する抵抗性は比較的小さいと考えている。非偏光層の水、酸素、電解質などの透過速度を測定することができないため、現在のところどちらとも断言できないが、非晶質物質と思われるこの非偏光層が鋼材の耐候性に対して重要な役割を果たしていることは確かであろう。

5.2 さび中の S, Cl の分析

鋼材の大気腐食に対して最も大きな影響をおよぼす環境因子は大気中の SO_2 、海塩粒子である。そこで四日市、上野および潮ノ岬において1年間大気暴露したときのさびにふくまれる S, Cl 量を分析した。その結果は表14のとおりである。

表 14 SS41および RIVER TEN 50M さびの中の S および Cl 量

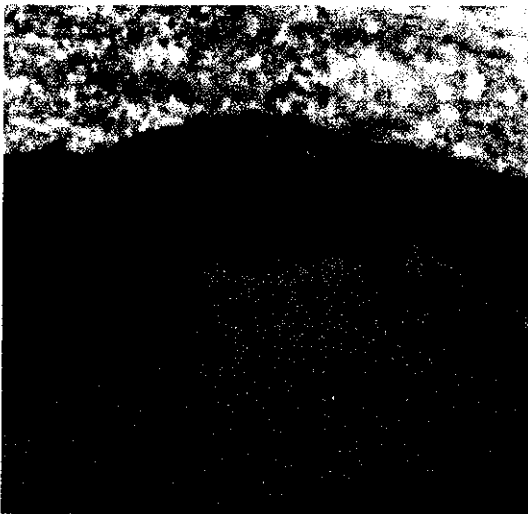
試験場所	鋼 種	さび採取位置	さび中の S 量 (%)	さび中の Cl 量 (%)	鋼 中 の S 量 (%)	大気中の SO ₂ ・Cl 量 (mg/dm ² day)	
四日市	SS 41	表面	外層	.471	<.001	.016	SO ₂ 1.00
			内層	.485	.006		
		裏面	外層	.582	.001		
			内層	.427	.001		
	RIVER TEN 50M	表面	外層	.655	.002	.007	
			内層	.585	<.001		
		裏面	外層	.683	<.001		
			内層	.570	<.001		
上 野	SS 41	表面	.291	<.001	.016	SO ₂ 0.49	
		裏面	.327	<.001			
	RIVER TEN 50M	表面	.392	<.001	.007	Cl 0.0154	
		裏面	.595	<.001			
	潮ノ岬	SS 41	表面	.795	.057	.016	SO ₂ 0.11
			裏面	.815	.043		
RIVER TEN 50M		表面	.279	.072	.007	Cl 0.0673	
		裏面	.328	.060			

(注) 断面30°傾斜、1年間暴露

表14からわかるようにさび中の S 量は鋼中の S 量よりはるかに大きく、大気中の SO_2 がさび中にとりこまれたことは明らかである。大気中の SO_2 濃度の高い四日市でのさびにふくまれる S 量がやはり最も多い。潮ノ岬での SS41 のさびは大気中の SO_2 濃度が低いにもかかわらず S 量が多く、大気中の SO_2 濃度とさび中の S 量との間に強い相関は認められなかった。さび中の S はすべて SO_4^{2-} の形で存在していると考え、四日市および上野においてはこれまでの報告²⁶⁾²⁷⁾と同様に耐候性鋼の方がさび中の SO_4^{2-} 含有率が大きく、反対に潮ノ岬では普通鋼の方が大きい。松島ら²⁶⁾は耐候



普通鋼 (SS41) (×300)
(中央黄色部はクラック)



耐候性鋼 (RIVER TEN 50M) (×300)
(工業地帯、2年間暴露)
(灰(黒)色の部分が非偏光層)
(赤色の部分が偏光層)

写真10 偏光顕微鏡によるさびの断面写真

性鋼のさびにおいて SO_4^{2-} 含有率が大きいのはさびの剝離、破壊が小さいからであり、耐候性鋼の優れた耐候性にはさび中にとりこむ SO_4^{2-} の絶対量が少ないことが大きな寄与をしていると考えている。潮ノ岬においては耐候性鋼のさび中の SO_4^{2-} 含有率が低いので当然 SO_4^{2-} の絶対量も小さい。さびの剝離、破壊の程度を定量的に求めることは難しいので、ここでその程度は腐食量に比例すると仮定すると四日市では耐候性鋼の方がさび中にとりこむ SO_4^{2-} の絶対量が多少少なく、この考えに反する結果となった。

さびの外層で SO_4^{2-} 含有率が大きいのは大気中の SO_2 がさび中にとりこまれたためであり、また表面と裏面との間に有意差はないようである。

海塩粒子の影響は四日市および上野ではほとんど見られず、さび中の Cl 量は零に等しい。しかし潮ノ岬のさびにはかなりの Cl が存在しており、その値は Chandler ら²⁹⁾の測定値 (0.02%) の 2～3 倍程度である。前述のように潮ノ岬ではさびの安定化が遅れ、表面状況も悪いがその原因は海塩粒子であることがこの分析結果からもうかがわれる。

5.3 X線回折によるさびの分析

表15に示すような試験片を四日市、上野、潮ノ岬において大気暴露し、形成したさびについてX線回折による定量分析を行なった。さびのX線回折チャートには $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4 による回折ピークしか見られず、他の化合物の存在は認められなかったので、この3種の化合物の標準物質を混合した試料について、 $\alpha\text{-FeOOH}$ は (110) (140)、 $\gamma\text{-FeOOH}$ は (020) (120) (200)、 Fe_3O_4 は (333) の回折ピークの積分強度から各物質の検量線を求めた。この検量線を用いてさびを分析した結果を表16に示す。

表16から Cu, P, Cr, Ni の単独添加の影響をみると Cu, P はさび中の $\gamma\text{-FeOOH}$ の生成を助長し、 Fe_3O_4 の生成あるいはその結晶化を抑える効果を有していると考えられる。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の酸化過程において PO_4^{3-} の存在は Fe_3O_4 の生成を抑え、 FeOOH の結晶化をさまたげ²⁹⁾³⁰⁾、あるいは

表 15 X線回折によるさび分析用試験片の化学成分 (%)

鋼 種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Nb
SS 41	.14	.21	.64	.003	.013	.05	—	—	—
RIVER TEN 50M	.10	.64	.60	.116	.014	.45	.43	1.16	.05
Cu 鋼	.001	<.01	<.01	.003	.003	5.30	—	—	—
P 鋼	.009	.64	.10	2.93	.006	—	—	—	—
Cr 鋼	.002	.01	<.01	.003	.007	—	—	5.63	—
Ni 鋼	.002	.02	<.01	.003	.003	—	9.65	—	—

表16 X線回折によるさびの分析結果

試験場所	鋼 種	試験期間 年	さびの採取位置	さびの組成 (%)			
				$\alpha\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-FeOOH}$	Fe_3O_4	非晶質
四日市	SS 41	1	表面外層	30	25	3	42
			“ 内 “	16	23	4	57
			裏面外 “	25	46	2	27
			“ 内 “	19	17	3	61
	RIVER TEN 50M	1	表面外層	46	14	4	36
			“ 内 “	43	15	2	40
			裏面外層	17	15	2	66
			“ 内 “	16	21	2	51
上 野	SS 41	1	表面外層	17	15	2	66
			“ 内 “	16	21	2	51
			裏面外 “	17	15	2	66
			“ 内 “	16	20	2	62
	RIVER TEN 50M	1	表面外層	36	16	3	45
			“ 内 “	52	13	3	32
			裏面外層	25	25	4	46
			“ 内 “	17	31	5	47
潮ノ岬	SS 41	1	表面外層	44	15	4	37
			“ 内 “	45	17	2	36
			裏面外層	13	16	2	69
			“ 内 “	15	18	0	67
	RIVER TEN 50M	1	表面外層	45	16	1	38
			“ 内 “	45	15	2	38
			裏面外層	17	25	3	55
			“ 内 “	14	24	3	59
四日市	SS 41	1	表面外層	29	18	3	50
			“ 内 “	29	16	4	51
			裏面外層	15	18	1	66
			“ 内 “	14	20	0	66
	RIVER TEN 50M	1	表面外層	21	16	4	59
			“ 内 “	34	15	2	49
	Cu 鋼	1	表面外層	28	35	5	32
			“ 内 “	27	37	7	29
上 野	P “	1	表面外層	18	36	3	43
			“ 内 “	18	33	4	45
			裏面外 “	29	38	16	17
			“ 内 “	22	39	14	25
	Cr “	1	表面外層	37	7	14	43
			“ 内 “	36	5	24	35
			裏面外 “	33	40	1	26
			“ 内 “	25	39	2	34
潮ノ岬	Cu “	1	表面外層	14	48	0	38
			“ 内 “	21	38	3	38
			裏面外層	23	5	11	61
			“ 内 “	28	4	22	46
	P “	1	表面外層	21	54	5	20
			“ 内 “	11	57	3	30
			裏面外層	11	42	8	39
			“ 内 “	20	21	19	40

(注1) $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4 以外の成分はすべて

X線の非晶質物質と考えた

(注2) 暴露方法：南面30°傾斜

X線の非晶質な δ -FeOOH を生成させる³¹⁾という報告から、鋼中のPは大気中の H_2O と O_2 の作用により PO_4^{3-} となり、この PO_4^{3-} が Fe_3O_4 の生成を抑えるのではないと思われるが、非晶質物質は比較的少なく、これらの報告だけでは説明できない。

Cu含有鋼(以下簡単にCu鋼, P鋼, Cr鋼, Ni鋼と呼ぶ)のさびにおいてもX線の非晶質物質は少なく Cu^{2+} は PO_4^{3-} と同様にX線の非晶質な δ -FeOOH を生成させるという報告³¹⁾と一致しない。

Cr鋼のさびはCu鋼, P鋼のさびと α -FeOOH, γ -FeOOH の量にはとくに差がないが、四日市では Fe_3O_4 が多く、したがって非晶質物質が少なくなっている。

Ni鋼のさびはCu鋼, P鋼, Cr鋼のさびとはかなり異なり、 γ -FeOOH が非常に少なく、 Fe_3O_4 が多い。すなわちNiは γ -FeOOH の生成を抑え、 Fe_3O_4 の生成あるいはその結晶化を促進する効果を有していると考えられる。

普通鋼(SS41)と耐候性鋼(RIVER TEN 50M)のさびではCu, Pなどの単独添加のときより Fe_3O_4 が少なく、非晶質物質はかなり多い。普通鋼は耐候性鋼より多少 Fe_3O_4 が多く、このことは岡田ら²⁴⁾、三吉ら³²⁾、太刀川ら³³⁾の測定結果と一致している。非晶質物質は暴露の初期では普通鋼より耐候性鋼の方が多いが、暴露期間が長くなりさびが安定化するとその差はほとんどなくなる。このことからこの非晶質物質がさびの保護性に寄与するとしてもその効果は非晶質物質の量ではなくその存在の状態と関係しているように思われる。

この非晶質物質の量は約30~50%でKeller³⁴⁾の測定結果とほぼ一致し、また試験環境では潮ノ岬が多い。

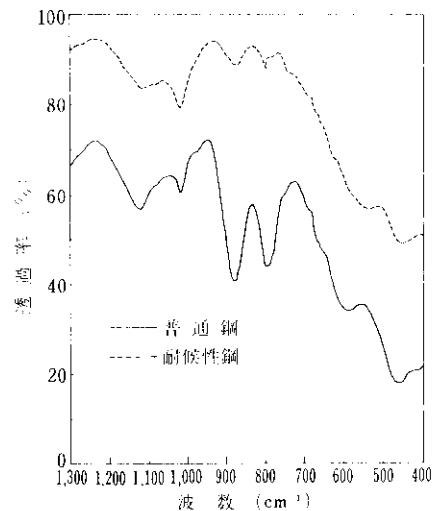
α -FeOOH は暴露期間の増加とともにその量を増し、 γ -FeOOH は普通鋼では減少しているが耐候性鋼では変らない。

四日市の普通鋼において外層さびは内層さびより、 α -FeOOH, γ -FeOOH が多く、非晶質物質が少ない傾向が明らかに認められ、とくに裏面でのさびはいわゆる板状あるいは粟粒状の浮さびで、これには多量の γ -FeOOH がふくまれており非晶質物質は非常に少ない。耐候性鋼では外層さびと

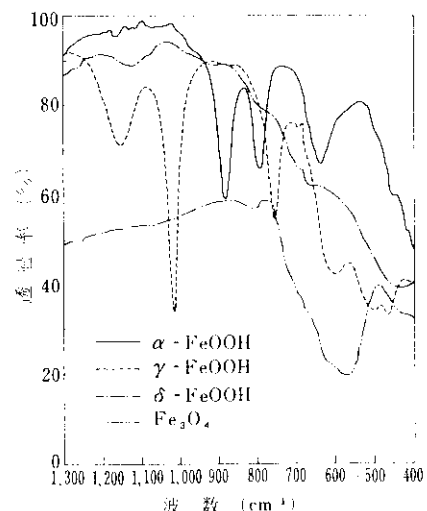
内層さびとであまり差が見られず、四日市の裏面の外層さびにもかなりの非晶質物質がふくまれている。

5.4 赤外吸収スペクトルによるさびの分析

JASCO IR-G 型および DS403G 型回折格子赤外分光光度計を用いて普通鋼(SS41)と耐候性鋼(RIVER TEN 50M) (化学成分を表17に示す)のさびの赤外吸収スペクトルを測定し、さび成分の定量分析を行なった。さびの赤外吸収ス



普通鋼および耐候性鋼のさび



オキシ水酸化鉄、酸化鉄

図 15 普通鋼、耐候性鋼のさびおよびオキシ水酸化鉄、酸化鉄の赤外吸収スペクトル (KBr錠剤法)

クトルから α -FeOOH, γ -FeOOH, δ -FeOOH の3種類のオキシ水酸化鉄と Fe_3O_4 の存在が認められ、他の化合物の存在は認められなかったので α -FeOOH は 890cm^{-1} 吸収帯, γ -FeOOH は 1020cm^{-1} 吸収帯, δ -FeOOH は 450cm^{-1} 吸収帯,

表17 赤外分光分析によるさび分析用試験片の化学成分 (%)

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Nb
SS 41(A)	.14	.21	.64	.003	.013	.055	-	-	-
SS 41(B)	.18	.03	.59	.034	.024	.007	.03	.03	-
SS 41(C)	.08	.19	.48	.004	-	.015	.02	.01	-
RIVER TEN 50M(A)	.10	.64	.60	.116	.014	.45	.43	1.16	.05
RIVER TEN 50M(B)	.10	.66	.58	.132	.016	.40	.41	1.23	.052
RIVER TEN 50M(C)	.11	.91	.50	.130	-	.41	.37	.86	-

表18 赤外分光分析によるさびの分析結果

試験場所	鋼種	試験期間(年)	さびの採取位置	さびの組成 (%)			
				α -FeOOH	γ -FeOOH	δ -FeOOH	Fe_3O_4
四日市	SS 41(A)	1	表面外層	18	13	61	8
			“内”	14	16	62	7
		2	“外”	14	10	61	15
	RIVER TEN 50M(A)	1	“内”	14	12	60	14
			“外”	13	12	75	0
		2	“内”	10	12	78	0
上野	SS 41(A)	1	“外”	15	14	57	14
			“内”	11	17	61	11
		2	“外”	15	13	57	15
	RIVER TEN 50M(A)	1	“内”	14	13	60	13
			“外”	12	16	61	11
		2	“内”	14	21	54	11
潮ノ岬	SS 41(A)	1	“外”	11	12	62	15
			“内”	13	16	64	7
		2	“外”	11	12	61	15
	RIVER TEN 50M(A)	1	“内”	12	12	61	15
			“外”	13	14	61	12
		2	“内”	9	9	82	0
神戸	SS 41(B)	3.5	表面外層	8	8	49	33
			裏面	28	7	48	16
	RIVER TEN 50M(B)	3.5	表面外層	5	10	48	37
			裏面	18	6	47	25
山台	SS 41(C)	0.75	表面外層	10	22	47	21
			“内”	5	27	52	16
	RIVER TEN 50M(C)	0.75	“外”	6	22	58	14
			“内”	6	20	76	14

Fe_3O_4 は 580cm^{-1} 吸収帯の吸収強度からそれぞれの量を検量線を用いて求めた。この場合 450cm^{-1} および 580cm^{-1} 吸収帯は δ -FeOOH あるいは Fe_3O_4 のみによる吸収帯ではなく、他の成分もこの吸収帯に吸収を有しているため、各成分の吸収強度の和がそれらの吸収帯での吸収強度になるとした。

(図15参照)

得られた結果を表18に示す。この結果からいづれの場合においても δ -FeOOH が非常に多く、 α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 は少ないことがわかる。この分析結果は前述のX線回折によるさびの分析結果と大きく違っている。KBr錠剤法で酸化鉄やオキシ水酸化鉄の赤外吸収スペクトルを測定する場合、試料の粒度³⁵⁾および結晶性³⁶⁾が吸光度に大きな影響を与えるため半定量的な取扱いは可能であるが、定量的な取扱いは難しくその例は少ない³⁷⁾。神森ら³⁸⁾は赤外吸収スペクトルによってさびを分析し、 α -FeOOH と γ -FeOOH の含有量の和が高々30%位にしかならないことを報告しており、今回の分析においても同様の傾向を示している。この分析では試料の粒度は260メッシュ以下とし、粉碎、混合時間を一定にしたので吸光度に関して粒度の影響は比較的小さく、検量線用標準物質とさびの結晶性の違いが大きく影響したものと考えられる。

この半定量的な結果をもとにすれば、 δ -FeOOH の量は普通鋼より耐候性鋼の方が多少多く、とくに耐候性鋼の利点が発揮される四日市においてその傾向が著しい。全般に普通鋼ではさびの外層部と内層部とで δ -FeOOH 量に差は認められない。四日市、上野での耐候性鋼のさびは普通鋼と同様に外層部と内層部とで δ -FeOOH 量に差がなく、潮ノ岬では内層部の方がかなり多い。 δ -FeOOH 量に関して暴露期間の影響は小さく、1年目と2年目とであまり変わっていない。また表裏面の影響も小さい。

Fe_3O_4 量は耐候性鋼より普通鋼の方が多い傾向であり、耐候性鋼ではその存在が認められない場合もある。さびの電解還元では Fe_3O_4 の還元に相当する電位停滞が認められ、しかも耐候性鋼のさびの方が普通鋼より停滞時間が長いことが報告³⁴⁾されているが、この結果はそれらの報告と一致し

ない。

δ -FeOOH は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が急速に酸化されたときに生成する物質で粒子が非常に細かく、一般にX線回折では回折ピークが現われない³¹⁾。さびを偏光顕微鏡で観察したときにみられる非偏光層が岡田ら²⁴⁾のいうような非晶質スピネル型酸化鉄(Fe_3O_4)なのか、それともこのX線的に非晶質な δ -FeOOHなのかについての決定的な証拠は得られなかったが、赤外吸収スペクトルによるさびの分析結果をもとにして考えれば、非偏光層は δ -FeOOHであり、この δ -FeOOH層がさびの腐食抑制作用の要因をなしているという推論が成立つ。

5.5 X線マイクロアナライザーによるさびの分析

さび中のCu, P, Cr, Ni, Sの分布を調べるために工業地帯に4年間暴露した耐候性鋼(RIVER TEN 50M)および1年間暴露したCu鋼, P鋼, Cr鋼, Ni鋼(表15参照)のさびについてX線マイクロアナライザーによる線分析, 面分析を行った。図16からわかるように耐候性鋼のさびでは

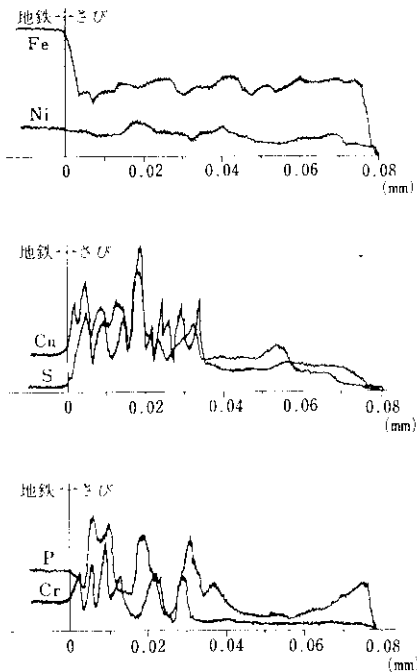


図16 耐候性鋼(RIVER TEN 50M)のさび層のX線マイクロアナライザー線分析(工業地帯, 4年間暴露)

Cu, P, Crは層状に濃縮し、しかもその濃縮の位置は鋼との界面の非偏光層の部分であり、さびの外層側の偏光層では濃縮はほとんど見られない。Niはほとんど濃縮せず鋼中の含有量より低い値を示している。多くの線分析を行なった結果、CuとS, CrとPの濃縮ピークの位置がかなり一致する傾向が見られ、Copson²⁷⁾のいうようなCuの硫酸塩やCuの硫化物あるいはCrのリン酸塩などが形成されている可能性が考えられる。このCrとPの濃縮ピークの一致については山口³⁹⁾も観察している。これらの傾向は暴露期間の短いさびでは明確でない。

Cu鋼, P鋼, Cr鋼, Ni鋼のさびでは暴露期間が1年と短いにもかかわらず、図17に示したようにいずれも明確に濃縮層が見られる。Cu鋼, P鋼,

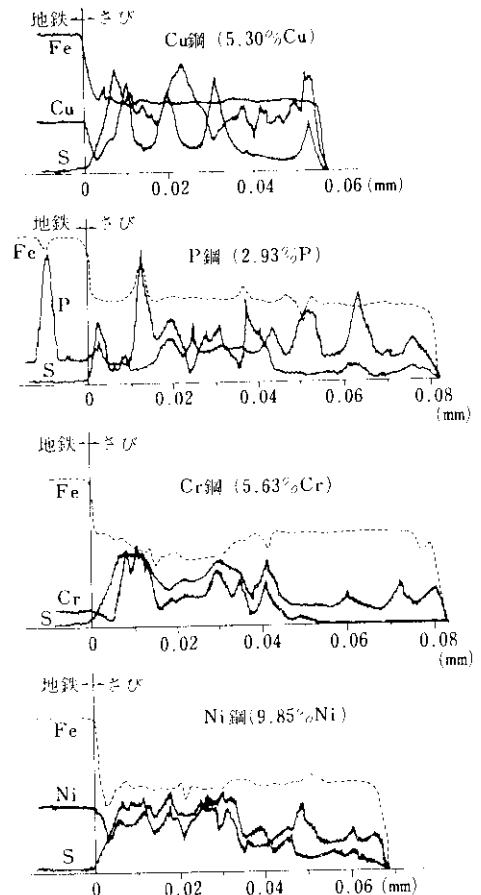


図17 Cu鋼, P鋼, Cr鋼およびNi鋼のさび層のX線マイクロアナライザー線分析(工業地帯, 1年間暴露)

Cr鋼のさびでは鋼との界面の非偏光層にそれぞれCu, P, Crの濃縮層が現われ、Cr鋼のさびではSの濃縮層はCrの濃縮層の位置とはほぼ一致し、P鋼ではさび層全体にSは存在している。Ni鋼のさびでは非偏光層にNiが濃縮しているが、その濃縮量は鋼中の含有量と同程度である。

5.6 まとめ

以上の結果、とくに赤外吸収スペクトル分析で多量の δ -FeOOHの存在が認められたことをもとに考えると耐候性鋼の緻密なさびの形成機構は次のようなものであらうと推察される。

最初鋼表面に生成した $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は酸化されてオキシ水酸化鉄および酸化鉄(さび)となる。この酸化過程はPH、酸化速度、温度、共存イオンなどによる影響をうけ、たとえば中性以下のPHでは γ -FeOOH、中性以上では α -FeOOHあるいは Fe_3O_4 ができ、酸化速度が早ければ δ -FeOOHとなる³¹⁾⁴⁰⁾。耐候性鋼を大気中に暴露した場合、乾湿がくり返されることにより腐食は促進され、多量の Fe^{2+} イオンを生じた同時にCu, Pが鋼とさびとの界面に濃縮する。このCu, Pは Cu^{2+} , PO_4^{3-} の形となり、 Fe^{2+} イオンの空気酸化のときに酸化促進の触媒³¹⁾として働き、X線的に非晶質な δ -FeOOHの微細なさび層を鋼とさびとの界面につくる。この非晶質のさび層が均一に鋼とさびとの界面に形成されるとそれ以後の大気からの水、酸素の拡散および Fe^{2+} イオンの外部への拡散を困難にして腐食の進行を抑制する。

普通鋼の場合にはCu, Pの酸化促進作用がないためX線的に非晶質な δ -FeOOHができて鋼とさびの界面に均一に存在することにはならないため腐食の進行は抑制されない。つねに湿っている環境では酸素の供給が不十分であるため酸化反応は十分促進されず、耐候性鋼といえどもよい耐候性をあらわしがたい。また汚染大気中では SO_2 により腐食が促進されるので耐候性鋼の利点が発揮されやすい。

6. 結論

耐候性鋼 RIVER TEN を主体とする種々の鋼

材について工業地帯(四日市)、田園地帯(上野)および海岸地帯(潮ノ岬、江須之川)において1年間ないし2年間の大気暴露試験を行ない次の結果を得た。

(1)一般市販鋼材の表面状況は試験環境および鋼材の化学成分により変化した。四日市および上野では耐候性鋼の表面状況は普通鋼より良好であったが、潮ノ岬および江須之川では鋼種による差はあまり見られなかった。

(2)一般市販鋼材の腐食量は四日市が最も大きく、次いで潮ノ岬と江須之川はほぼ等しく、上野では最も小さかった。耐候性鋼の平均腐食量は暴露1年間ではSS41の88%(四日市)、79%(上野)、82%(潮ノ岬)、86%(江須之川)であり、2年間では80%(四日市)、83%(上野)、75%(潮ノ岬)となり、耐候性鋼のさびの安定化は四日市および潮ノ岬において顕著であった。鋼種としては RIVER TEN R, RIVER TEN 50M(高P)が全般に優秀な耐候性を示した。

(3)P, Cu, Cr, Niを単独あるいは複合添加した研究材では暴露開始時期の相違により腐食量が変わり、とくに四日市では全鋼種とも冬期暴露開始材の腐食量が夏期暴露開始材のそれよりかなり多かった。耐候性に対する添加元素の影響はこれまでの報告とはほぼ一致したが、試験環境および暴露開始時期によりその影響は多少変動した。

(4)垂直に暴露したときの耐候性鋼の表面状況は南面が最も良好であり、次いで東面、西面、水平(表面側)、北面、水平(裏面側)の順であった。

(5)酸化促進皮膜法ウエザーコートを行なった耐候性鋼の表面状況は暴露1年間では裸鋼材と変わらなかった。意匠的酸化促進皮膜法ウエザーコート+プレバレンは四日市および上野ではその効果が顕著であったが、潮ノ岬では全面が灰色に変色した。

(6)一般塗装材と特殊塗装材のいずれにおいてもスクラッチがない場合には暴露1年間で塗膜は健全であった。スクラッチを入れた一般塗装材では四日市および潮ノ岬で簡易仕様塗装のように塗装の防錆性がよくない場合に耐候性鋼上の塗膜の欠陥は普通鋼のときより少なかった。

(7)溶接材の耐候性は母材のそれと同じであり、

溶接部がとくに腐食されることはなかった。

また普通鋼と耐候性鋼のさびについて次のことがわかった。

(1)耐候性鋼のさびでは偏光層はさびの表面近くで見られ、鋼との界面では見られない。普通鋼のさびでは偏光層と非偏光層とが入りまじって存在し、偏光層は鋼との界面でも見られる。

(2)さび中のS含有率は鋼中のS含有率よりはるかに大きく、四日市および上野では耐候性鋼、潮ノ岬では普通鋼のさびの方がS含有率が大きい。Clイオンは四日市および上野のさびでは認められないが、潮ノ岬のさびにはかなり存在している。

(3)X線回折によるさびの分析では α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 の存在が認められた。それらの量およびX線の非晶質物質の量は鋼の化学成分、暴露期間などにより変動した。

(4)赤外吸収スペクトルによるさびの分析では普通鋼、耐候性鋼とも δ -FeOOH が非常に多く α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 は少なかった。 δ -FeOOH の量は普通鋼より耐候性鋼の方が多く、四日市ではその傾向が著しい。

(5)X線マイクロアナライザーによると耐候性鋼のさびではCu, P, Crは鋼との界面の非偏光層中に層状で濃縮しており、CuとS, CrとPの濃縮の位置がかなり一致する傾向が見られた。

(6)赤外吸収スペクトル分析の結果をもとにすれば耐候性鋼のち密なさびの形成機構は、さび中の Cu^{2+} , PO_4^{3-} の酸化促進作用によりさびと鋼との界面にX線的に非晶質な δ -FeOOH の微細なさび層ができ、この非晶質層がそれ以後の腐食の進行を抑制することではないかと考えられる。

終りに、この大気暴露試験の実施に当り多大のご援助を賜りました海上保安庁第5管区海上保安本部、四日市市役所衛生部公害対策課、気象庁東京管区気象台上野測候所および近畿地方建設局紀南国道工事事務所の方々、ならびに酸化促進皮膜処理をお願いした日本パーカライジング株式会社、塗装をお願いした関西ペイント株式会社の方々に厚くお礼申しあげます。

また当社神戸建材部佐野忠行副部長、梅田孝治課長および鋼材技術部高野哲郎課長の御協力に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) たとえばC. P. Larrabee and S. K. Coburn: 1st International Congress on Metallic Corrosion, (1962) 276 [Butterworths, London]
- 2) JSSC, 2 (1966) 7, 9
- 3) F. L. LaQue: Proc. Amer. Soc. Test. Mat., 51 (1951), 495
- 4) S. K. Coburn: Metal Progress, 88 (1965) 2, 135
- 5) 松島, 上野, 玉田, 久保田: 日本鋼管技報, (1969) 46, 249
- 6) R. J. Schmitt and W. P. Gallagher: Mater. Prot., 8 (1969) 12, 70
- 7) 尾間, 菅野, 平井: 防蝕技術, 14 (1965) 1, 16
- 8) 小若, 野路, 佐武, 諸石, 中島: 住友金属, 20 (1968) 2, 157
- 9) 尾間, 菅野, 植木, 平井: 防蝕技術, 13 (1964) 1, 15
- 10) 堀川, 滝口, 石津, 金指: 防蝕技術, 16 (1967) 4, 153
- 11) P. J. Sereda: Ind. Eng. Chem., 52 (1960) 2, 157
- 12) G. Schikorr: Werkstoffe u. Korrosion, 15 (1964) 6, 457
- 13) T. Valand: Corr. Sci., 9 (1969) 8, 577
- 14) C. P. Larrabee: Corrosion, 9 (1953) 8, 259
- 15) J. C. Hudson and J. F. Stanners: J. Iron Steel Inst., 180 (1955) 3, 271
- 16) 堀川, 滝口, 大久保, 石津, 金指: 防蝕技術, 13 (1964) 12, 525
- 17) 徳永: 金属, 39 (1969) 18別冊, 31
- 18) 西田, 田中, 田中, 小若, 佐武, 諸石: 住友金属, 21 (1969) 1, 125
- 19) F. L. LaQue and J. A. Boylan: Corrosion, 9 (1953) 7, 237
- 20) H. R. Copson and C. P. Larrabee: Amer. Soc. Test. Mat. Bulletin, (1959) 12, 68

- 21) Metal Progress, **96** (1965) 8, 141
- 22) 伊丹, 牧島, 高瀬, 瓜谷: 防蝕技術, **18** (1969) 2, 59
- 23) 酒井, 池田, 千葉: 富士製鉄技報, **12** (1963) 2, 143, **13** (1964) 1, 134
- 24) 岡田, 細井, 湯川, 内藤: 鉄と鋼, **55** (1969) 5, 355
- 25) 轟, 門: 日本金属学会誌, **33** (1969) 7, 806
- 26) 松島, 上野: 防蝕技術, **18** (1969) 2, 65
- 27) H. R. Copson: Proc. Amer. Soc. Test. Mat., **45** (1945), 554
- 28) K. A. Chandler and J. F. Stanners: 2nd International Congress on Metallic Corrosion, (1963) 325 [NACE, Houston]
- 29) A. Krause and A. Borkowska: Monatshefte f. Chem., **94** (1963) 2, 460
- 30) F. Scheffer, E. Welte and F. Ludwig: Chemie d. Erde, **19** (1957), 51
- 31) 三沢, 山本, 末高, 下平: 日本金属学会誌, **33** (1969) 12, 1424
- 32) 三吉, 門, 寺前: 日本金属学会春期大会講演概要, (1967), 97
- 33) 太刀川, 佐々木, 上田: 日本金属学会春期大会講演概要, (1968), 100
- 34) P. Keller: Werkstoffe u. Korrosion, **18** (1967) 10, 865
- 35) 佐藤, 黒沢, 神森: Bull. Chem. Soc. Japan, **42** (1969) 12, 3593
- 36) 佐藤, 須藤, 黒沢, 神森: 日本金属学会誌, **33** (1969) 12, 1371
- 37) 神森, 佐藤, 黒沢: 工業化学雑誌, **72** (1969) 6, 1258
- 38) 神森, 佐藤, 須藤: 日本化学会第22年会講演予稿集 II, (1969), 1012
- 39) 山口: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1968) 290
- 40) 三沢, 久野, 末高, 下平: 日本金属学会誌, **33** (1969) 10, 1149