

## 論 文

UDC 669.14.018.295 : 620.193.2

## 高張力鋼の大気腐食におよぼす合金元素の影響\*

諸石大司\*\*・佐武二郎\*\*

## The Effect of Alloying Elements on Atmospheric Corrosion of High Tensile Strength Steels

Taishi MOROISHI and Jiro SATAKE

## Synopsis:

High tensile strength steels used for the outdoor constructions are required to possess a good atmospheric corrosion resistance. The specimens of high tensile strength steels containing various amounts of C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo, Ti, Nb, Zr, B, and Cu were exposed to the atmosphere at Amagasaki and Kitakyushu up to five years. The effects of the alloying elements on the atmospheric corrosion resistance of the steels were analysed by means of the multiple regression analysis.

Corrosion rates of the steels are expressed by the equation,

$$W = kt / (n + t)$$

where  $w$ : corrosion loss ( $\mu$ ),  $t$ : exposure time (year) and  $k$ ,  $n$ : constants.  $k$  and  $n$  are given by the following equations.

At Amagasaki,

$$k(\mu) = 182.2 - 54.7\text{Si} - 41.6\text{Cr} - 11.1\text{Ni} - 87.0\text{Mo} - 39.8\text{Cu} - 52.2\text{Nb}$$

$$n(\text{year}) = 2.46 - 0.98\text{Cr} - 1.20\text{Mo}$$

At Kitakyushu,

$$k(\mu) = 247.9 - 106.6\text{Si} - 28.4\text{Cr} - 27.5\text{Ni} - 65.4\text{Mo} - 41.2\text{Cu} - 7071\text{B}$$

$$n(\text{year}) = 2.90 - 1.24\text{Si} - 0.32\text{Cr} - 0.74\text{Mo} - 42.50\text{P} - 77.64\text{B}$$

where Si, Cr etc. indicate the contents of the alloying elements in wt %. The effects of the alloying elements on the pitting depth were also analysed; Si, Ni, and Cu reduced the depth of pits.

(Received Feb. 17, 1972)

## 1. 結 言

種々の鋼構造物が大型化するにつれて構成材料の軽量化がはかられるところから高張力鋼の需要も次第に増大してくる。鋼構造物に高張力鋼を使用することにより、同じ荷重に対して普通鋼より肉厚を小さくして軽量化が果たせるが、鋼構造物が風雨にさらされて使用される場合には、耐候性をそなえていないと腐食度を小さくすることができず目的にそわないことになる。鋼構造物は通常塗覆装によつて防食されているとはいえ、構造材料自身の耐候性は防食効果に影響し、また塗覆装の補修費を低減させる上にも必要な性能と考えられる。

鋼の大気腐食に及ぼす合金元素の影響に関する研究は古くから行なわれており、長期間にわたる系統的な暴露試験もいくつか行なわれている<sup>1)~8)</sup>。これらの試験の結果 Si, Mn, P, Cu, Cr, Ni については、その耐候性

に及ぼす効果が論じられている。これらの中で一致して耐候性に有効であると判断されているのは Cu と P であるが、一般の高張力鋼にただちに、これらの合金元素を利用することはできない。ことに P は焼戻脆性を助長するため、ある板厚以上の溶接構造材料としては使われないう傾向にある。一方、高張力鋼には機械的性質を向上させるために種々の炭化物形成元素が合金されるが、これらの合金元素の耐候性に及ぼす影響についてはあまり調査されていない。

本報では 55 キロ級以上の高張力鋼を得ることを目標にして C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo, V, Ti, Nb, Zr, B, Cu を配合した 32 種の鋼材を用いて大気暴露試験を行なつて、これらの鋼の大気腐食速度を求め、鋼組成との関係を調べた結果を報告する。

\* 昭和 47 年 2 月 17 日 受付

\*\* 住友金属工業(株)中央技術研究所

## 2. 実験方法

## 2.1 供試材

試験に用いた 32 種の高張力鋼および比較鋼としての普通鋼 (SS 41 リムド鋼) の化学組成を Table 1 に示す。供試鋼は主成分から Mn 系, Mo 系, Cr-Cu 系, Cr-Cu-Mo 系, Ni-Mo 系, Ni-Cr-Mo 系などに分けられるが, それらに少量の V, Nb, Ti, Zr, B を単独あ

るいはは複合で合金したものである。合金元素について多元配置や直交配列による配合をおこなおうとすると, 元素数が多いため多数の鋼種を試験せねばならないので, 実用的な合金成分系を高張力鋼の市販品あるいは実験鋼種から選んだ。したがって各供試鋼種の耐候性の比較はできるが, 合金元素の耐候性に及ぼす効果を直接比較して求めることはむずかしい。そのため大気腐食速度を合金成分に関して多重回帰分析することによつて, 合

Table 1. Chemical composition of test materials (wt %).

	No	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Nb	Zr	B	Cu	P	S	Al
Carbon steel	0	0.10	<0.01	0.30	0.02	0.01	—	—	—	—	—	—	0.05	0.012	0.021	—
Mn-Nb	1	0.17	0.08	1.27	0.04	0.05	—	—	—	0.06	—	—	0.11	0.014	0.016	0.022
	2	0.17	0.07	1.35	0.04	0.05	—	—	—	0.06	—	—	0.11	0.014	0.017	0.022
	3	0.17	0.04	2.04	0.04	0.05	—	—	—	0.04	—	—	0.11	0.011	0.018	0.022
	4	0.18	0.04	1.93	0.04	0.05	—	—	—	0.08	—	—	0.11	0.011	0.017	0.022
Mo-B	K	0.10	0.32	1.14	0.04	0.05	0.42	—	0.04	—	—	0.0018	0.11	0.009	0.016	0.027
	N	0.10	0.27	1.19	0.04	0.05	0.40	—	0.05	—	0.02	0.0036	0.11	0.010	0.017	0.043
Mo-Nb-B	L	0.10	0.30	1.21	0.04	0.05	0.41	—	0.04	0.05	—	0.0020	0.11	0.010	0.013	0.029
	M	0.09	0.20	1.10	0.04	0.05	0.40	—	0.04	0.05	—	0.0024	0.11	0.009	0.017	0.013
	P	0.11	0.29	1.16	0.04	0.05	0.40	—	0.04	0.05	—	0.0032	0.11	0.009	0.017	0.028
	Q	0.10	0.29	1.18	0.04	0.05	0.39	—	0.04	0.31	—	0.0028	0.11	0.010	0.015	0.030
Mo-V-B	W	0.10	0.28	0.89	0.04	0.05	0.42	0.10	0.04	—	—	0.0033	0.11	0.009	0.015	0.032
Mo-Cu-V-B	38	0.13	0.34	0.96	0.05	0.06	0.13	0.20	—	—	0.03	0.0019	0.94	0.012	0.020	0.015
Cr-Mn	G	0.10	0.28	1.80	1.41	0.06	—	—	—	—	—	—	0.11	0.012	0.015	0.015
Cr-Cu-Nb	V	0.09	0.24	0.91	0.50	0.05	—	—	0.04	0.55	—	0.0037	0.49	0.012	0.017	0.026
Cr-Cu-Ti	59	0.15	0.28	0.35	1.50	0.04	—	—	0.16	—	—	—	1.02	0.018	0.029	0.020
Cr-Mo-Cu-Ti	71	0.22	0.25	1.05	0.52	0.05	0.30	—	0.16	—	—	0.0034	1.04	0.013	0.022	0.024
Cr-Mo-Cu-Nb	T	0.08	0.24	0.91	0.51	0.05	0.27	—	0.05	0.30	—	0.0037	0.52	0.009	0.017	0.029
Cr-Mo-Cu-V	15	0.19	0.24	0.54	0.59	0.06	0.38	0.07	0.05	—	0.03	0.0025	1.04	0.018	0.029	0.008
	21	0.19	0.33	0.70	1.02	0.06	0.21	0.06	0.07	—	0.06	0.0034	1.04	0.019	0.033	0.019
Ni-Nb	U	0.10	0.31	0.77	0.04	2.75	—	—	0.04	0.51	—	0.0017	0.10	0.013	0.016	0.032
Ni-Mo	R	0.10	0.26	0.80	0.04	2.77	0.35	—	0.04	—	—	0.0018	0.10	0.012	0.015	0.018
	87	0.12	0.26	1.55	0.03	3.05	0.22	0.04	0.06	—	0.02	—	0.11	0.013	0.022	0.028
	89	0.13	0.23	0.54	0.03	3.05	0.60	0.05	0.06	—	0.03	—	0.11	0.013	0.022	0.021
Ni-Cr-Mo-Cu	S	0.09	0.28	0.87	0.54	2.81	0.36	—	0.04	—	—	0.0022	0.51	0.012	0.015	0.013
Ni-Cr-Mo-Si	E	0.09	0.56	1.27	0.65	0.50	0.42	—	—	—	—	—	0.11	0.012	0.014	0.032
	F	0.09	1.06	0.91	0.64	0.50	0.40	—	—	—	—	—	0.11	0.009	0.015	0.018
Ni-Cr-Mo	B	0.10	0.27	1.32	0.92	1.50	0.22	—	—	—	—	—	0.11	0.013	0.015	0.038
	D	0.08	0.24	0.73	0.61	2.54	0.42	—	—	—	—	—	0.10	0.018	0.018	0.011
Ni-Cr-Mo-V	A	0.09	0.26	1.21	0.94	0.49	0.22	0.10	—	—	—	—	0.11	0.012	0.015	0.002
	C	0.07	0.23	1.12	0.91	0.50	0.43	0.10	—	—	—	—	0.12	0.017	0.014	0.011
	8	0.14	0.20	0.99	0.53	1.49	0.46	0.34	0.08	—	—	0.0033	0.12	0.016	0.020	0.028
	90	0.13	0.38	0.94	1.16	3.02	0.40	0.09	0.06	—	0.03	—	0.08	0.019	0.023	0.020

—: not added.

Table 2. Contents of corrosive agents in the atmospheres at the two test sites.

Corrosive agents	SO <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> mg/day·100cm <sup>2</sup> PbO <sub>2</sub> )		Sea salt (mg NaCl/day·m <sup>2</sup> )	
	Amagasaki	Kitakyushu	Amagasaki	Kitakyushu
Aug. 1964~Jul. 1965	1.86	2.13	1.86	2.65
Aug. 1965~Jul. 1966	1.88	2.00	1.26	3.16
Aug. 1966~Jul. 1967	1.83	2.27	0.98	4.28

合金元素の大気腐食速度に及ぼす効果を推定した。多重回帰分析の際は不純物元素としての P, S も含めて計算した\*。

供試鋼は高周波炉を用い大気中で溶製した鋼塊を熱間圧延により 5~6 mm 厚の鋼板に圧延した後、鋼種に応じて 850°C から 960°C の間で焼ならしをほどこした。大気暴露試験片は厚さ 2.5 mm, 幅 60 mm, 長さ 100 mm に切り出し、表面を #240 研磨紙によつて研磨仕上げをおこなった後、溶剤脱脂したものである。

2.2 実験方法

大気暴露試験は昭和38年より工業地帯である尼崎市および北九州市においておこなった。両地点の腐食性を示すために過酸化鉛法<sup>9)</sup>による大気中の亜硫酸ガス (SO<sub>2</sub>) 量およびガーゼ法<sup>10)</sup>による大気中の海塩粒子量を昭和40年8月から昭和43年7月までの3年間について Table 2 に示す。

暴露試験片は水平面より 30° 傾斜させて架台にとりつけ、対空面が南へ向くように架台を設置した。大気暴露試験開始後1年、3年、5年経過したとき、試験片を取りはずした。取りはずした試験片を 10% クエン酸アンモニウム+0.3%インヒビター溶液中に常温で 15~18 hr 浸漬した後、ブラッシングしつつ水洗することによつて除錆し、腐食減量を求めた。腐食減量は密度を 7.85 g/cm<sup>2</sup> として平均腐食深さ (μ) に換算した。除錆した鋼面には多数の食孔がみられるが、この食孔の深さを触針付きのダイヤルゲージによつて測定した。測定の方法は初めに食孔の周囲の面に触針をあてこれを基準面として、この面から食孔の底までの距離を深さとした。測定箇所は試験片の長い辺に平行な中央線上で、試験片の中心および両端から 20 mm の付近の最も深い食孔3ヶである。各試験片の対空面および対地面についてそれぞれ3点の深さを平均した。

3. 実験結果および考察

尼崎市および北九州市における各供試鋼の1年、3年

\* 供試鋼の組成をみると、S量とC, P, Cu, Ti, Zr量の間、およびP量とCr量の間には正の相関がみられ、S量とMn量の間には負の相関があるので、分析結果を論ずる場合、擬相に注意する必要がある。

および5年間の大気暴露による腐食量を Table 3 に示す。これらの値から腐食量の経時変化を表わす式をつくり、その式から長期間後の腐食量を推定して各鋼種の耐候性を比較した。腐食量の時間的変化をあらわす実験式にはいろいろの型式のものが提唱されているが<sup>11)~13)</sup>、次の分数式が耐候性のよい低合金鋼の腐食量の経時変化にかなりよく近似したので、計算もしやすいこの式を採用した。

$$W = kt / (n + t) \dots\dots\dots (1)$$

ここで W: 腐食量 (μ), t: 大気暴露期間 (年), k および n: 鋼組成および腐食環境によつてきまる常数である。この型式の分数式は BUTLER, et al.<sup>14)</sup> によつても流動水中での鋼の腐食量を表わすのに使われている。

(1)式は変形すると、

$$t = k(t/W) - n \dots\dots\dots (2)$$

となり、k および n は (2) 式の勾配および切片として求められる。1年、3年および5年の腐食量を用いて、各供試鋼につき、それぞれの k および n を最小2乗法で求めた結果を Table 3 に示した。Fig. 1 は供試鋼の中でも腐食の小さい S 鋼と腐食のもつとも大きい普通鋼とその中間くらいの腐食量の K 鋼について腐食量の時間変化を示

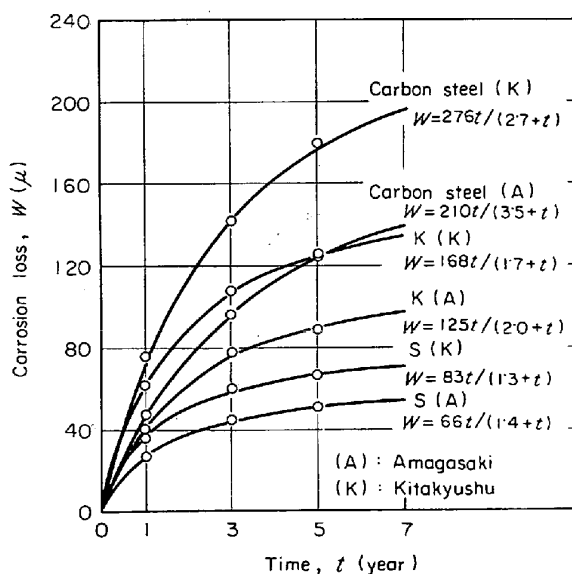


Fig. 1. Some examples of corrosion loss vs. time curves.

Table 3. Observed corrosion losses of the steels and constants of the corrosion rate equation\*.

Steel No	Amagasaki					Kitakyushu				
	Corrosion loss ( $\mu$ )			$k$	$n$	Corrosion loss ( $\mu$ )			$k$	$n$
	1 year	3 year	5 year			1 year	3 year	5 year		
0	47	96	124	209.8	3.50	75	141	180	276.0	2.74
1	47	90	107	157.0	2.30	70	123	154	219.0	2.20
2	46	90	105	154.0	2.28	68	126	157	233.0	2.46
3	50	102	119	180.4	2.50	75	141	168	243.3	2.22
4	51	99	118	175.4	2.40	74	132	167	242.3	2.34
K	41	78	89	125.2	1.98	62	108	125	167.5	1.68
N	41	75	90	128.3	2.14	62	108	124	165.2	1.64
L	43	78	92	128.6	1.98	63	114	129	174.3	1.70
M	42	81	92	130.2	2.00	61	111	128	176.2	1.84
P	41	72	87	120.8	1.98	62	102	120	156.5	1.56
Q	42	78	92	130.9	2.08	61	105	129	178.3	1.98
W	39	72	84	117.9	1.98	59	99	118	157.1	1.70
38	36	60	77	106.2	2.06	51	93	102	135.1	1.54
G	40	66	75	96.0	1.38	67	114	126	161.2	1.34
V	38	69	73	93.8	1.32	61	105	117	151.5	1.44
59	33	54	60	75.4	1.26	51	90	102	135.7	1.62
71	33	57	61	77.0	1.22	51	87	100	131.5	1.56
T	34	57	64	82.1	1.38	54	90	108	142.7	1.68
15	31	51	55	68.0	1.12	50	84	90	111.9	1.16
21	33	57	(55)	(64.5)	(0.74)	52	87	(86)	(101.2)	(0.78)
U	32	57	70	99.4	2.14	42	72	83	109.7	1.60
R	29	54	64	91.6	2.14	38	63	73	94.8	1.50
87	32	57	72	104.2	2.32	40	72	84	115.8	1.88
89	28	51	59	81.5	1.86	37	63	69	87.8	1.30
S	27	45	51	65.6	1.40	36	60	66	83.2	1.26
E	32	54	57	70.4	1.10	52	84	91	111.7	1.10
F	28	45	47	56.3	0.92	44	66	70	82.0	0.82
B	33	57	61	77.0	1.22	55	90	101	127.6	1.30
D	29	48	54	68.8	1.34	42	66	74	91.4	1.18
A	35	57	63	78.7	1.22	60	99	115	149.1	1.50
C	34	60	63	79.3	1.20	58	96	109	139.6	1.40
8	32	51	57	70.8	1.20	48	78	85	105.1	1.14
90	29	51	57	75.0	1.52	40	69	74	93.4	1.24

\*  $W = kt/(n+t)$  where  $W$ : corrosion loss ( $\mu$ ),  $t$ : time of atmospheric exposure (year),  $k$  &  $n$ : constants

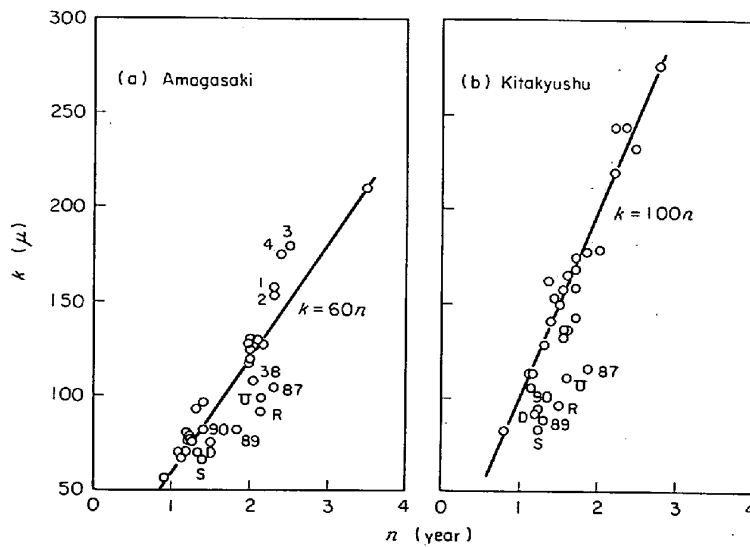


Fig. 2. Correlation between  $k$  and  $n$  which are the constants appeared in the corrosion loss-time equation (1).

したものであるが、測定点をつなぐ曲線は(1)式にしたがつてひいたものである。実測の腐食量と(1)式による

計算腐食量とは、Fig. 1にその代表例を示すとおり5年間まではよく一致している。実測値と計算値間の差の標

準偏差は尼崎が  $\pm 1.3 \mu$ 、北九州が  $\pm 1.4 \mu$  である。

(1)式を微分して得た腐食速度  $dW/dt$  は暴露期間  $t$  が大きくなると、(3)式にしたがい0に近づき、腐食量は極限值  $k$  に近づく。すなわち、 $k$  は長期間暴露の腐食量と考えられる。

$$dW/dt = (k/n) / \{1 + (1/n)t\}^2 \dots\dots\dots (3)$$

Fig. 2 に  $k$  と  $n$  との相関を示すが、両暴露地ともに少数の例外を除いて、 $k$  と  $n$  とには比例関係がみとめられる。すなわちどの鋼種についても初期腐食速度  $(dW/dt)_{t=0} = k/n$  はほぼ同じであり、その値は暴露地によつて異なる。この値はおおよそ  $60 \sim 100 \mu/\text{year}$  である。暴露期間は腐食が進行していない期間も含んでいるので真の腐食時間ではなく、 $k/n$  の値は暴露期間をもとにしたみかけの初期腐食速度と称すべき値である。同一暴露地内ではどの鋼種についても真の初期腐食速度とみかけの初期腐食速度とは同じ比率となつていであろうから、真の初期腐食速度も同一暴露地内ではほとんど同じであると考えられる。低合金鋼の錆層の保護性が未発達な段階では、その腐食速度は主として鋼面上に生じた水膜中の酸素の拡散速度で律速されるであろうから、合金組成によつてほとんど変わらないと考えられるので、 $k/n$  がおおよそ一定の値を示すことは合理的と思われる。少数の例外は Ni を 2.5% 以上含有する一群の Ni 鋼である。暴露地の腐食性は北九州市の方が激しいとみられるが、Table 2 に示した大気中の  $\text{SO}_2$  量および海塩粒子量の相違と符合している。腐食速度  $dW/dt$  は同一暴露地内では、 $n$  の値によつて異なることが(3)式で示されているが、 $n$  の小さい鋼の腐食速度は  $n$  の大きいものに比べて、ある一定の暴露期間について小さく、より短い暴露期間で腐食量が極限值  $k$  に近づく。また  $k$  自身も  $n$  が小さいほど小さくなるので、 $1/n$  は発生する錆層の保護性を示す指標であると考えられる。

長期間大気暴露された場合の腐食量  $k$  および錆層の保護性の発達程度に関係する  $n$  は供試鋼種によつて異なつている。これらの値は Table 3 にみるとおり、普通鋼

および合金元素量の少ない Mn-Nb 鋼では大きく、合金元素量の多い Ni-Cr-Mo 鋼では、それらの数分の1小さい。この傾向をより定量的に表わすために、 $k$  および  $n$  を C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo, V, Ti, Nb, Zr, B, Cu, P, S, Al の 15 元素について多重回帰分析した。この多重回帰分析に当たつてはどの元素についても直線回帰を仮定し、合金元素間の交互作用もないものとした。 $k$  あるいは  $n$  にもつとも相関の強い合金元素をはじめにえらび、この合金元素についての1次の回帰式をつくり、そのF比を求めて、その式の有意性を1%の危険率の有意水準で検定した。これが有意であると、その合金元素の効果を差し引いた後の値に、もつとも強い相関を有する合金元素をえらび、さきの合金元素とあわせて1次の回帰式をつくり、F検定を行なつた。この方式によつて順次合金元素数を増した回帰式をつくり、1%の危険率で有意と検定できなくなるまで合金元素数を増した結果、Table 4 に示した回帰式が得られた。各合金元素の回帰係数に、その元素の含有率を乗じた値の合計と常数項との和によつて、 $k$  および  $n$  の計算値が得られる。尼崎市における  $k$  値は Cr, Mo, Ni, Cu, Si, Nb の順に回帰式にあらわれた6元素による回帰式で与えられる。いずれの合金元素の回帰係数も負であり、これらの合金元素は長期間の腐食量を減ずる効果があることを示している。同一含有量で比較した合金元素の効果は Mo がもつとも大きく、Ni は小さい。第7番目の合金元素は S であり、その回帰係数は正であつた。S が腐食に悪影響を及ぼすことは考えられるが、7元の回帰式のF比は小さく、回帰式の精度の指標である寄与率も6元の回帰式に比べてほとんど向上しないので、Sまでは考慮しなくてよいと判定した。北九州市における  $k$  の回帰式には Ni, Si, Cu, Mo, Cr, B の順に6元素があらわれる。Ni, Si, Cu, Mo, Cr は尼崎市の場合と共通であるが、効果の程度は異なつている。第7番目の元素は Ti であり、正の回帰係数を有するが、尼崎市の場合と同様7元の回帰式のF比は小さく、寄与率もほとんど変化し

Table 4. Calculated regression coefficients of  $k$  ( $\mu/\%$ ) and  $n$  ( $\text{year}/\%$ ) for 1% of alloy elements.

Test sites		Con- stant	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	P	B	Nb	Vari- ance	Contri- bution	F-ratio
Amagasaki	$k$	182.2	-54.7	-41.6	-11.1	-87.0	-39.8			-52.2	173.6	88.1	8.23
	$n$	2.46		-0.98		-1.20					0.0276	67.5	14.00
Kitakyushu	$k$	247.9	-106.6	-28.4	-27.5	-65.4	-41.2			-7071	166.6	93.5	11.90
	$n$	2.90	-1.24	-0.32		-0.74		-42.50	-77.64		0.0101	79.8	8.99
Range of alloy content (%)			0 1.06	0.02 1.50	0.01 3.05	0 0.60	0.05 1.04	0.009 0.019	0 0.0037	0 0.55			

$$k \text{ or } n = \text{const.} + \sum \text{regr. coef.} \cdot \text{alloy content } (\%) \quad F_{1,26}(0.01) = 7.72 \quad F_{1,27}(0.01) = 7.68 \quad F_{1,30}(0.01) = 7.56.$$

ないので回帰式から除いている。尼崎市の  $n$  値をみると Cr について Mo が回帰式に負の回帰係数をもつて入ってくる。第 3 番目に B, 第 4 番目には Si がいずれも負の係数をもつて入ってくる。4 元の回帰式の F 比は 5% 危険率では有意であると判定できるし、北九州市の  $n$  値の回帰式からみて、それらの効果が考えられないことはないが、1% 危険率の有意水準に達していないので回帰式には入れなかつた。北九州市の  $n$  値には Si, P, B, Mo, Cr の順に回帰式にあらわれる。第 6 番目には Ni が負の係数をもつてあらわれるが、危険率 1% の有意水準では 6 元の回帰式を採用することはできない。Fig. 2 に示されているように、 $k$  と  $n$  とはほぼ比例関係にあるので、同じ元素が  $k$  と  $n$  の回帰式にみられることが多い。これらの回帰式を用いて各供試鋼の合金組成から  $k$  および  $n$  を計算して求めた計算値と、Table 3 の  $k$ ,  $n$

値を比較すると Fig. 3, 4 および 5 に示すとおりで、両者は比較的よく一致している。

Si, Mo, Cr, Ni, Cu の 5 元素が、尼崎と北九州の両地点において共通して鋼の耐候性を向上させることは、それらの効果が普遍的であることを示していると思われる。HUDSON, et al.<sup>1)</sup> によれば、Mo は単独に鋼に添加された場合でも Cr 鋼に添加された場合でも耐候性を向上させる働きがあるとされている。しかし COPSON<sup>2)</sup> によると、とくに有用ではないといわれている。本研究では、Mo は尼崎、北九州両地点とも  $k$  および  $n$  値に大きい影響を与え、耐候性の向上に有効である。Si は北九州の  $k$  および  $n$  値と尼崎の  $k$  値に大きく影響し、耐候性に有効に働いている。Si は HUDSON, et al.<sup>1)</sup> や HORTON<sup>5)</sup> によると有効であるが、COPSON はあまり効果がないと報告しており、LARRABEE, et al.<sup>4)</sup> の暴露試験の結果で

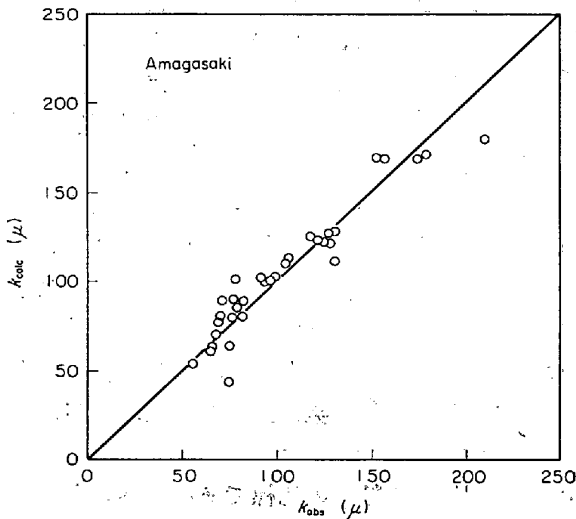


Fig. 3. Correlation between observed and calculated values of  $k$ . the latter is calculated by the regression equation for  $k$  at Amagasaki shown in Table 4.

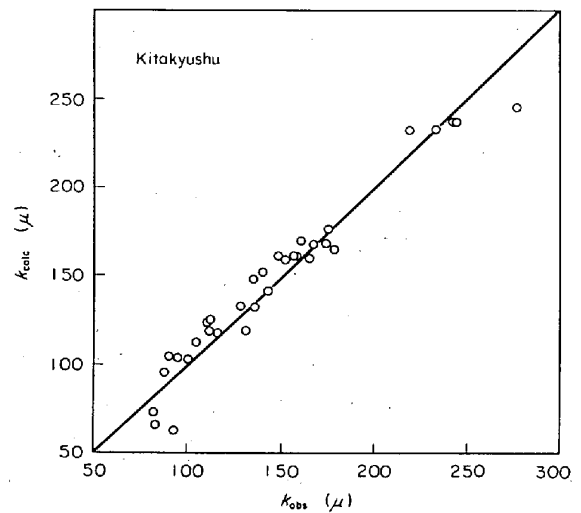


Fig. 4. Correlation between observed and calculated values of  $k$ . the latter is calculated by the regression equation for  $k$  at Kitakyushu shown in Table 4.

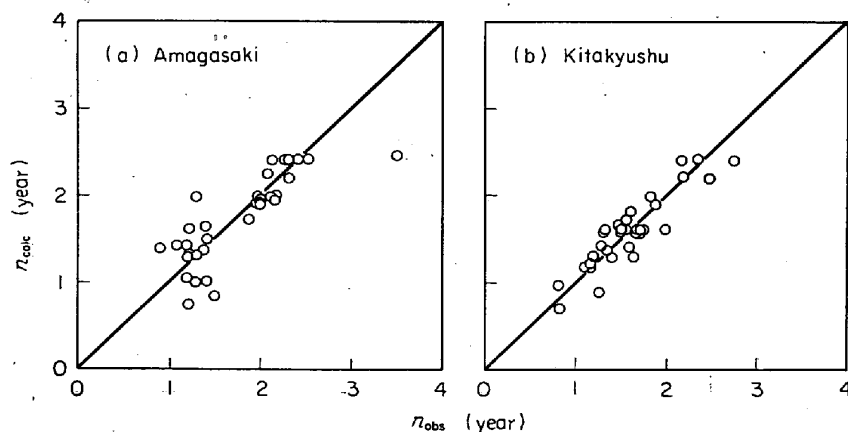


Fig. 5. Correlation between observed and calculated values of  $n$ . the latters are calculated by the regression equations for  $n$  at Amagasaki and Kitakyushu shown in Table 4.

Table 5. Depth of pits formed on the steel surfaces ( $\mu$ ).

Steel No	Amagasaki		Kitakyushu		Steel No	Amagasaki		Kitakyushu	
	S	G	S	G		S	G	S	G
0	229	367	307	412	T	172	214	—	—
1	197	367	246	443	15	138	192	234	304
2	183	292	259	372	21	180	191	239	300
3	221	268	277	382	U	152	169	182	241
4	177	311	271	346	R	129	156	151	208
K	204	253	253	409	87	151	182	156	219
N	204	268	260	356	89	120	158	147	231
L	187	284	261	303	S	118	119	193	197
M	179	232	250	330	E	163	180	229	286
P	191	260	248	336	F	120	198	200	276
Q	194	258	281	379	B	153	167	209	289
W	216	229	261	349	D	139	150	173	220
38	181	193	228	287	A	181	209	249	367
G	224	240	287	357	C	201	214	237	311
V	199	247	263	320	8	152	171	212	269
59	176	202	239	332	90	124	151	188	218
71	184	199	244	309					

Table 6. Calculated regression coefficients of the depth of pits ( $\mu/\%$ ) for 1% of alloy contents.

Test sites	Surface	Constant	Si	Ni	Cu	Variance	Contribution	F-ratio
Amagasaki	S	215.0	-62.2	-21.8	-25.4	272.1	73.2	7.92
	G	304.3	-114.8	-39.2	-75.9	936.1	73.6	14.04
Kitakyushu	S	277.9	-51.6	-31.9	-22.4	229.4	85.8	7.34
	G	391.2	-92.4	-48.5	-57.9	681.8	82.9	12.46

Depth of pit ( $\mu$ ) = const. +  $\sum$  regr. coef.  $\cdot$  alloy content (%)  $F_{1,29}(0.01) = 7.60$ ,  $F_{1,29}(0.05) = 4.18$  S : Skyward, G : Groundward

は、0.2% までは有効であるが、それ以上添加した場合も、Cu が共存した場合にも、効果は僅少である。Cu, Cr, Ni は両暴露地とも有効であるが、Cr が  $k$  および  $n$  値に影響を与えるのに対して、Cu および Ni は  $n$  値への影響がみとめられない。これらの元素はこれまでの報告例でも効果のあることに一致している。Ni は COPSON<sup>2)3)</sup> によると、%オーダーで含有される場合に有効であるとされているが、 $k$  値に対する Ni の回帰係数は他の有効元素のそれよりも一段と小さく、多量の Ni を合金しないと耐候性の大きな向上はのぞめないということと合致している。尼崎では Nb の効果がみとめられる。Nb の耐候性に及ぼす影響についての報告は少ないが、HUDSON et al.<sup>1)</sup> は Cu との共存下で無効としている。Nb の効果は北九州ではみられないので、普遍的なものではないといえよう。B の耐候性に及ぼす影響についての報告はないが、本研究では 0.5% Cu-0.5% Ni 低合金鋼に B を 0.5% 合金した鋼は、尼崎における 2 年間の大気暴露試験で、B 無添加鋼より若干耐候性が向上することがみとめられた。尼崎における  $n$  値の回帰式には、先述のごとく B がよりゆるい有意水準では含まれることを考えと尼崎においても B は大きくはないが耐候性に影響を及ぼし

ていると思われる。また北九州でも B の効果がみられる。したがって B は耐候性に有効な元素であるといえよう。ただ北九州における B の回帰係数は大きい、微量の含有量での効果を 1% まで外挿している、誤差も大きいであろう。両暴露地の  $n$  値には Cr の効果が含まれており、Cr が増すと腐食速度が短期間で小さくなる。このことは COPSON<sup>2)3)</sup> が Cr について、腐食量-時間曲線を早くねかせる効果が大きいと述べていることと一致している。Mo は Cr 以上にその効果が大きいと思われるがこれまでに報告された例はない。

また 5 年間暴露した供試鋼の対地面と対空面の食孔の深さを Table 5 に示す。北九州での食孔深さは尼崎の場合より大きい。対地面の食孔は対空面より深い。これらの 4 種の食孔深さの間には強い相関があり、食孔深さには鋼組成の方が環境条件より大きい影響をもっていると思われる。食孔深さの合金成分への多重回帰分析をおこなった結果を Table 6 に示す。両暴露地の対空面および対地面の食孔深さには、いずれも Ni, Si, Cu の 3 合金元素が影響を及ぼし、これらの合金量が多いほど食孔深さは浅くなることわかる。北九州の対空面の回帰式の F 比は危険率 1% の有意水準にわずかにみえない

が、他の回帰式と比較して有意と判定した。Ni については COPSON<sup>2)3)</sup> によつて、食孔深さを浅くする効果が見とめられているが Ni の効果よりも Si や Cu の効果の方が大きいという結果を得た。

#### 4. 結 言

種々の高張力鋼 32 種を尼崎市および北九州市において 5 カ年間の大気暴露試験に供し、1 年、3 年および 5 カ年の大気腐食量を得た。大気腐食量と暴露期間の関係式を想定し、これに測定値を入れて式の常数を決定した。この常数は鋼の耐侯性をあらわす特性値であるから、この値を供試鋼の合金成分である C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo, V, Ti, Nb, Zr, B, Cu, P, S, Al について多重回帰分析した。また 5 年間の大気暴露で生じた食孔の深さについても同じく合金成分への多重回帰分析をおこなつた。その結果、

(1) 供試鋼の腐食量  $W$  と暴露期間  $t$  との関係は、

$$W = kt / (n + t)$$

なる分数式によつて、よくあらわされる。常数  $k$  は長期間の大気腐食量をあらわし、 $n$  は鋼の大気腐食に対する抵抗性の発達をあらわし、 $n$  が小さいほど腐食量-時間曲線は早くねてくる。

(2)  $k$  および  $n$  の合金成分への回帰式は、

暴露地：尼崎市 (工業地帯)

$$k = 182.2 - 54.7 \text{ Si} - 41.6 \text{ Cr} - 11.1 \text{ Ni} - 87.0 \text{ Mo} \\ - 39.8 \text{ Cu} - 52.2 \text{ Nb}$$

$$n = 2.46 - 0.98 \text{ Cr} - 1.20 \text{ Mo}$$

暴露地：北九州市 (臨海工業地帯)

$$k = 247.9 - 106.6 \text{ Si} - 28.4 \text{ Cr} - 27.5 \text{ Ni} \\ - 65.4 \text{ Mo} - 41.2 \text{ Cu} - 7071 \text{ B}$$

$$n = 2.90 - 1.24 \text{ Si} - 0.32 \text{ Cr} - 0.74 \text{ Mo} \\ - 42.50 \text{ P} - 77.64 \text{ B}$$

ただし、 $k$  : ( $\mu$ ),  $n$  : (year), Si, Cr... : 各合金

成分の含有量 (%)

(4) 食孔深さの合金成分への回帰式は、

暴露地：尼崎市

$$d_S = 215.0 - 62.2 \text{ Si} - 21.8 \text{ Ni} - 25.4 \text{ Cu}$$

$$d_G = 304.3 - 114.8 \text{ Si} - 39.2 \text{ Ni} - 75.9 \text{ Cu}$$

暴露地：北九州

$$d_S = 277.9 - 51.6 \text{ Si} - 31.9 \text{ Ni} - 22.4 \text{ Cu}$$

$$d_G = 391.2 - 92.4 \text{ Si} - 48.5 \text{ Ni} - 57.9 \text{ Cu}$$

ただし、 $d_S$  : 対空面の食孔深さ ( $\mu$ ),  $d_G$  : 対地面の食孔深さ ( $\mu$ ), Si, Ni, Cu : 各合金成分の含有量 (%)。

#### 文 献

- 1) J. C. HUDSON and J. F. STANNERS: JISI, 180 (1955), p. 271
- 2) H. R. COPSON: Proc. ASTM, 60 (1960), p. 650
- 3) H. R. COPSON: Proc. ASTM, 52 (1952), p. 1005
- 4) C. P. LARRABEE and S. K. COBURN: 1st International Congr. on Metallic Corrosion. (London, Apr. 1961) Butterworths London, (1962), p. 276
- 5) J. B. HORTON: Pittsburgh Regional Technical Meeting of AISI, Nov. 11 (1965)
- 6) E. BRAUNS and U. KALLA: Stahl u. Eisen, 85 (1965), p. 406
- 7) E. BRAUNS and W. SCHWENK: Stahl u. Eisen, 87 (1967), p. 713
- 8) 堀川, 久保田, 小滝: 鉄と鋼, 54(1959), p. 1092
- 9) 英国理工学研究所編, 寺部訳: 大気汚染測定法 (1958) 技報堂
- 10) 大道: 産業環境工学, 38 (1965), p. 1
- 11) 日本建築学会建築設計計画規準委員会編, 建物の耐久設計, 1 (S34), p. 40
- 12) W. SCHWENK and H. TERNES: Stahl u. Eisen, 88 (1968), p. 318
- 13) 堀川, 滝田, 石津, 金指: 防食技術, 16 (1967) 4, p. 9
- 14) G. BÜTLER and H. C. K. ISON: J. Appl. Chem., 10 (1960), p. 80