

# 実用炭素鋼板材の環境中における強度低下について

瀧本昭夫\*・田中裕志\*\*・数佐信博\*\*\*・福原弘之\*\*\*\*・佐々木東洋士\*\*\*\*\*

## Deterioration in the Mechanical Strength of Commercial Carbon Steels Exposed in Various Environments

Akio TAKIMOTO, Hiroshi TANAKA, Nobuhiro KAZUSA,  
Hiroyuki FUKUHARA and Toyoshi SASAKI

### Abstract

It is the purpose of this study to investigate losses in the tensile strength ratio, the true fracture strain ratio and the absorbed energy ratio to fracture of three different commercial carbon steels exposed in various environments of the air, the sea, the river and the soil. The results are given as parabolic functions of elapsed time in each environment. The concentration of the SO<sub>2</sub> content in the air was sensitive to the absorbed energy ratio of the SS-41 steel plate of one millimeter thickness in bright finished condition.

Scale products yielded on three different steel specimens exposed in the air were examined by the X-ray diffraction method. Majority of them were determined to be the iron hydroxide FeO(OH) and no traces of iron oxides such as FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, iron sulfates such as FeSO<sub>4</sub> and iron chlorides such as FeCl<sub>2</sub> were confirmed.

### 1. 緒 言

鉄鋼材料は機械材料の中でも主たる位置を占め、古くから広汎に使用されてきた。鉄の使用量は、一国の文明を表わす尺度としてまで見られるほどのものであり、文明の発達と共にその応用分野のみならず、種類の多様性は膨大なものとなっている。しかしながら、実用面で最も頻繁に用いられるのは、機械的性質もさることながら、その加工性や経済性も当然重要視され、その代表的なものとして、一般構造用圧延鋼や機械構造用炭素鋼があげられる。これらの材料は適度の強度をもち、加工性や経済性にも優れているので、屋内外の機械部分や構造物に広く使用されている。一方、鉄は腐食減損を生じる点でも、その代表的な材料としてあげられ、鉄鋼製品の製造工程中におけるその酸化損失だけでも相当な割合になると言われている。二次製

品を用いての機械加工物、船舶、自動車、建築、橋梁などから最近の海洋構造物に至るまで、種々のものを考えても、それらの必要な耐食処理は施されているものの、完全な処理方法はなく、常温又はその近傍でも腐食や酸化といった問題は避けることができない。

腐食に関しては古くから多くの研究がなされ、界面反応に支配される直線酸化法則や拡散速度に支配される放物線酸化法則などに関する問題や走査電子顕微鏡および EPMA を駆使した腐食生成物の生成機構の解明など目覚ましい研究結果が報告されている。更に最近では、環境問題も加わって、鉄鋼材料に関するその様な問題の研究も精力的に発表されている。例えば、低炭素鋼および低合金鋼を用いた海岸近傍での大気腐食による腐食層の浸入深さと暴露時間の関係<sup>1)</sup>、低合金鋼の大気腐食生成物の EPMA による分析<sup>2)</sup>、海水および真水中に浸漬した鉄鋼材料の腐食層の浸入深さと時間の関係曲線<sup>3)</sup> および軟鋼や高張力鋼などを用いた大気汚染腐食に関する報告<sup>4)</sup> など多くのものがあるが、それらの殆どは、腐食深さや酸化層に関するものであり、機械的強度の低下に関するものは殆どない。

この報告では、市販の SS-41 薄板材のみがきおよび黒皮付鋼板および S55C の黒皮付薄板材を用い、山

\* 生産機械工学科

\*\* 大学院 工学研究科生産機械工学専攻

\*\*\* 生産機械工学科 (現、宇部サイコン株式会社)

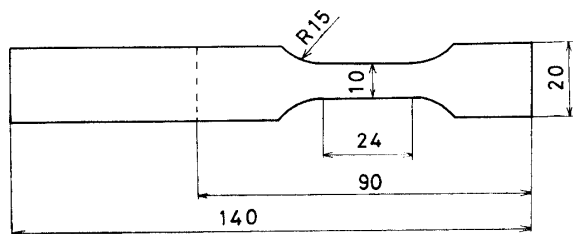
\*\*\*\* 生産機械工学科 (現、松下電器産業株式会社)

\*\*\*\*\* 生産機械工学科研究生 (現、生産機械工学科)

口県内の海岸近傍での大気暴露による機械的強度低下と時間の関係を得ることを主目的として行なった研究結果をまとめた。尚、並行して行なっている自然海水中、河川水中および土中埋設などによる環境強度低下の結果も参考までに示し、検討を加えた。

## 2. 実験方法

供試材は、一般構造用圧延鋼 SS-41 のみがき 1 mm 厚板材、SS-41 の黒皮付 1.6 mm および 2.3 mm 厚板材、機械構造用炭素鋼 S 55 C 黒皮付 1.6 mm および 2.3 mm 厚板材を使用した。これらの材料は、加工性、経済性および入手の容易さなどの実用性に優れている為を選んだ。環境中での腐食生成物層の研究には、しばしば 100 mm × 100 mm 前後の試片が用いられているのであるが<sup>4)~6)</sup>、この研究では、大気中暴露による腐食生成物の試験のみならず、回収後に何ら加工を加えることなく機械的強度の試験にも供する為、JIS 7 号引張試験片に類似する試片として、片側をチャック保持部以外に 50 mm 余分に長く加工したものを製作し、その 50 mm 長さの部分は、試片回収後、切り落とし、他の種々の実験に使用した。試片各寸法は Fig. 1 に示した。大気中暴露試験は、1978 年 6 月末日に第 1 回目の設置をし、1979 年 7 月上旬に第 2 回目の設置をした。設置場所は、山口県内の 2 市、11 カ所の建造物の屋上を選び、場所選定には、山口県「環境白書」、昭和 51<sup>7)</sup>、52<sup>8)</sup> および 53 年度版<sup>9)</sup> の大気中の硫黄酸化物濃度を一応の目安とした。第 1 回目の設置は、1 場所につき、SS-41 のみがき 1 mm 厚試片、SS-41 および S 55 C の黒皮付 2.3 mm 厚試片、各 15 枚計 45 枚を試片の短い方のチャック部を上にして、上、中および下の 3 段の棚に吊した。尚、上端部は少々自由度を許して取り付け、下端部は風圧などによる変形から解放する為に自由端とした。設置する前には、機械加工



t = 1.0 (SS41)

t = 1.6 (SS41) (S55C)

t = 2.3 (SS41) (S55C)

Fig. 1 Test specimen used for exposing in various environments and for successive testing in tension.

による油などの汚れを洗剤で除去し、質量測定および諸寸法測定を行なった。試片の回収は、設置後、約 1 カ月毎に、1 場所各材料毎に各 1 枚計 33 枚回収し、試験に供した。第 2 回目の設置は、1 場所につき、SS-41 のみがき 1 mm 厚試片、SS-41 および S 55 C の黒皮付 1.6 mm 厚試片、各 20 枚計 60 枚を第 1 回目同様に吊し、回収方法も同用に行なった。尚、第 2 回目には黒皮付材料として 1.6 mm 厚材を使用した。肉厚に対する相対腐食速度を少しでも早く知る為、少々薄いものを使用した。

回収した試片は、室温の乾燥シリカゲル中に約 60 時間保持後、自動化学天秤で質量増加を測定し、単位面積当りの質量増加を求めた。尚、吸収水分の乾燥には予備試験にて、100°C 炉中加熱および 80°C 炉中加熱による乾燥を試みたが、前述の処理の方が安定した測定値を示すことがわかったので、以後全てその様にした。腐食生成物は、雨水に可溶性のもの<sup>5)</sup> と不溶性のものがあり、その上に、粘着性のものとそうでなく脱落しやすいものもあるので、質量増加は単調に増加していくとは考え難いので、増加および減少の過程が繰り返された時点で測定を中止した。腐食生成物の観察は光学顕微鏡および走査電子顕微鏡で行ない、経過時間と共にその変化の様子を調べてみた。

50 mm 長さのチャック端部を切断した残りの JIS 7 号引張試験片に類似した部分は、チャック部の腐食生成物を充分取り去った後、ゲージ部に腐食生成物の付着したままで引張試験に供した。引張試験は島津オートグラフ (5 トン容量) を用い、チャック保持とし、ひずみ速度  $3.47 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  にて室温で行なった。尚、この際ゲージ部の腐食生成物が引張試験の進行と共に脱落するので、飛散しない様に注意深く収集し X 線による腐食物の同定に供した。腐食生成物は主として、酸化物、塩化物および硫酸塩などが考えられるので、これらの腐食生成物の有無を X 線ディフラクトメーターで調べた。収集した腐食生成物はメノウ製乳鉢で粉末とし X 線回折図形を得た。X 線回折条件は管電圧および管電流を各々 30 KV および 10 mA とし、 $\text{Cu K}\alpha$  線 ( $\lambda = 1.78892 \text{ \AA}$ ) を用い Fe フィルターを使用して background intensity を調整した。得られた回折図形を ASTM 回折データカードと比較して、腐食生成物の同定を行なった。

腐食生成物は、前述の通り雨水に可溶性のものや脱落しやすいものもある為、腐食生成物層の表面からの浸入深さを測定する事は、その基準線の決定を考えると困難である。従って、この報告では肉厚の減少を次の様に測定した。薄板材である為と暴露期間が割合短

い為に肉厚減少の測定が困難であるので、小試片をプラスチック片に埋め込み、まず平面を出して板厚を測定(0°に相当)し、それから板厚方向に10°, 20°および30°と傾斜させて注意深く研磨後、各傾斜面で測定し、これらの測定値を用いて算出した。

第2回目に設置する時に、海水中、河川水中および土中埋設による影響をも調べ、比較検討する為に全く同一の試片を各環境中に設置した。海水中試片は、潮の干満の差により、乾湿の繰り返しをされる場所を選び、大気中と同様な吊り下げ方式で行なった。尚、この場合、試片の下端も少々自由度を許し、各材料11枚計33枚固定した。河川水中は河底から約10cm位上に、流れ方向に試片の長さ方向を平行にし、且つ、試片の平面を垂直に設置する試料台を用いて、各試片の自由度を少々許して、各材料8枚計24枚保持した。土中埋設試片は引張試片のゲージ部の中間部までを土中に埋設し、その境界面での腐食による強度低下を調べた。尚、土質は一応、山砂、赤土および畑土の3種類を選んで実験したが、ここでは山砂の結果のみを参考までに報告する。

### 3. 実験結果および考察

この研究報告は機械的強度の低下度合に及ぼす諸因子、即ち、環境中での暴露日数の影響、設定場所による差異の有無については大気中のSO<sub>2</sub>濃度他の影響の

有無、環境の違いによるその低下度の差および材質による感受性などを、主として機械工学的な見地より追求したものである。化学的な見地よりの結果は最小限にして以下に報告する。

JIS 7号類似試片を用いた引張試験結果より、各回収試片の引張強度  $\sigma_u$  (MN/m<sup>2</sup>)、真破断ひずみ  $\epsilon_f$  および破壊に要した吸収エネルギー  $E_{ab}$  (MNm/m<sup>3</sup>) を求めた。暴露日数が零、即ち、As-received材のこれらの値は、3本又はそれ以上の試片を用いて求めたものを平均して、各々、 $\sigma_u(T=0)$ 、 $\epsilon_f(T=0)$  および  $E_{ab}(T=0)$  の値として使用した。各場所における特定日数経過した試片については、同一条件では、1本の試片の結果を各々、 $\sigma_u(T\neq 0)$ 、 $\epsilon_f(T\neq 0)$  および  $E_{ab}(T\neq 0)$  として用いた。尚、当然、重複試験は望ましいのであるが、材質因子×期間因子×設置場所を考慮するだけでも相当数の試片数になり、更にそれらを2~3重試験で重複する事は、建造物屋上のスペース、設置枠組や屋外での安全性など多重の困難を経験する。従って、この研究の様に、同収間隔の割合短い場合は、単一試片でもある程度の信頼性のある傾向が得られることを予測して行なった。

Fig. 2には、2市11カ所の中で割合大気中のSO<sub>2</sub>濃度の高い(0.75~0.45 mg/day/100 cm<sup>2</sup>)と報告されている2カ所についての破壊強度比  $\sigma_u(T\neq 0)/\sigma_u(T=0)$  および真破断ひずみ比  $\epsilon_f(T\neq 0)/\epsilon_f(T=0)$  と暴露日数の関係を示した。白丸で示す値は1978年6月末日より

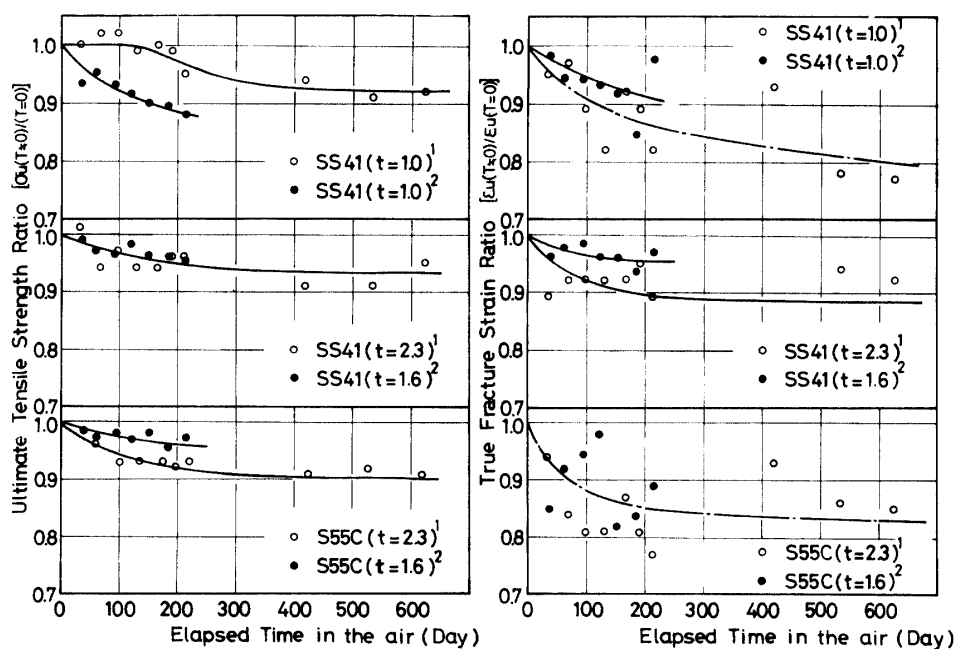


Fig. 2 Ultimate tensile strength ratio and true fracture strain ratio as a function of exposed time in the air at two locations having a relatively higher level of the SO<sub>2</sub> concentration in the air in Yamaguchi Prefecture (Note 1: started in July, 1978, note 2: started in July, 1979).

始めたものであり、黒丸で示す値は1979年7月上旬より始めたものである。 $\sigma_u(T \neq 0) / \sigma_u(T=0)$ の値は、SS-41のみがき1mm厚材では年度の違いによる差をはっきり示し、同じ材料の同形の試片を設置したにもかかわらず、1979年の方が強度低下の度合が大きく、こ

の傾向は他の全ての場所でも同様であり、予測した通り、みがき鋼板は、1mm厚という薄板の効果も手伝って、年による差を素直に表わしていると思える。因に、1979年の方が設置した両市とも初期3カ月は特に多い降雨量の値を示した。反面、SS-41 および S

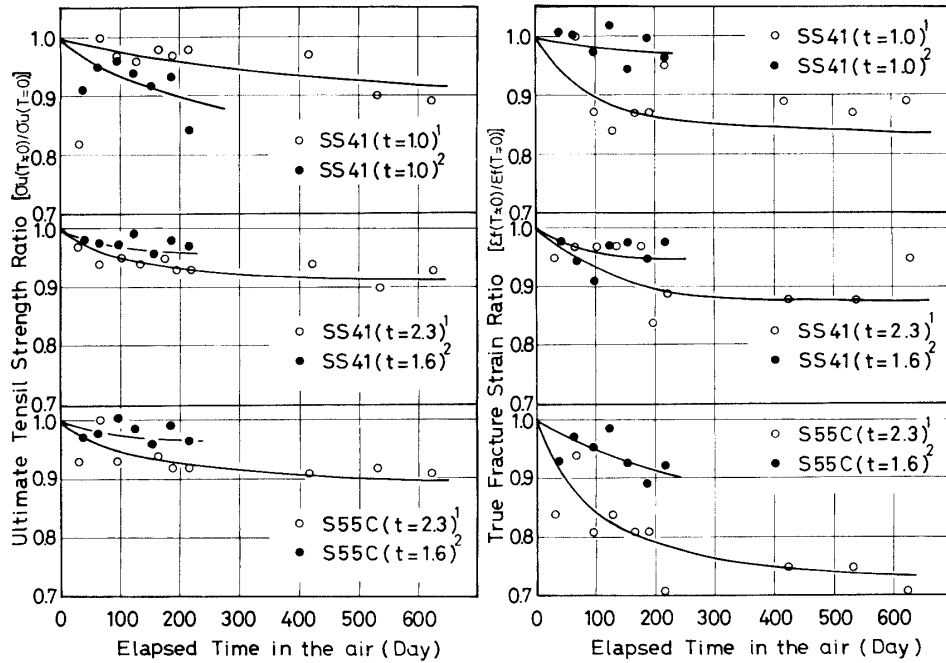


Fig. 3 Ultimate tensile strength ratio and true fracture strain ratio as a function of exposed time in the air at two locations having a relatively intermediate level of the SO<sub>2</sub> concentration in the air in Yamaguchi Prefecture (Note 1: started in July, 1978, note 2: started in July, 1979).

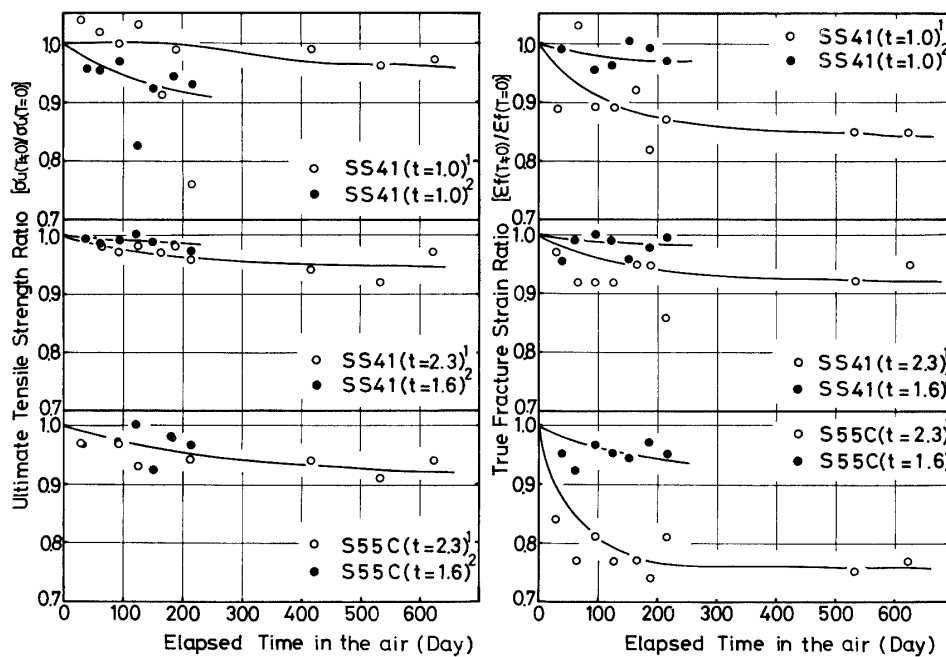


Fig. 4 Ultimate tensile strength ratio and true fracture strain ratio as a function of exposed time in the air at a location having a relatively lower level of the SO<sub>2</sub> concentration in the air in Yamaguchi Prefecture (Note 1: started in July, 1978, note 2: started in July, 1979).

55C の黒皮付試片は、年度による明確な差を示さず、むしろ、材質および回収日時などによるばらつきを有していると考えられる。しかし、全体としては、暴露日数と共に強度低下の傾向を明確に表わしている。同図右側の真破断ひずみ比の値は、荷重-伸び線図の末尾部分のあらわれ方も少々影響するので、2本の曲線の定量的な大小比較はともかくとして、 $\epsilon_f(T \rightarrow 0)/\epsilon_f(T=0)$  の暴露日数による低下曲線は  $\sigma_u(T \rightarrow 0)/\sigma_u(T=0)$  のそれより顕著であり、強度低下よりも破壊ひずみの減少にその影響のあらわれやすい事を示している。次に2市11カ所の大気中の  $SO_2$  含有量が中位の2カ所 ( $0.30 \sim 0.15 \text{ mg/day/100 cm}^2$ ) について、同様な結果を報告したのが Fig. 3 である。 $\sigma_u(T \rightarrow 0)/\sigma_u(T=0)$  および  $\epsilon_f(T \rightarrow 0)/\epsilon_f(T=0)$  共暴露日数と共に減少し、後者の方が前者より大きな影響を受けている事は前と同様である。Fig. 4 は、2市11カ所で  $SO_2$  濃度が最も少ない所 ( $0.20 \sim 0.10 \text{ mg/day/100 cm}^2$ ) の1例であるが、殆ど同様の結果を示している。尚、これら3図からわかる事は、 $SO_2$  濃度  $0.75 \sim 0.10$  の差は  $\sigma_u(T \rightarrow 0)/\sigma_u(T=0)$  および  $\epsilon_f(T \rightarrow 0)/\epsilon_f(T=0)$  と暴露日数の関係には殆ど影響を示していない。この理由は、ここでは割合高い  $SO_2$  濃度と表現した値は、大気汚染腐食の研究結果<sup>4)</sup> などの最も低い  $SO_2$  濃度域の値に相当しており、相当長期間暴露しないと影響が出ないものと考えられる為である。

破壊に要したエネルギー比と暴露日数の関係を調べた1例を、前述の  $SO_2$  濃度の割合高い場所について、Fig. 5 に示す。図からわかる通り、破壊エネルギー比の減少でわずか100日余りの暴露から、すでに材質による差が顕著に表われて S55C 黒皮付材が最も敏感で、次に、SS-41 のみがき材が脆くなり、SS-41 の黒皮付材が三者のうちでは最も鈍感さを示している。高強度材程 toughness の低下がはげしく、200日位でその値が0.8以下になっている。又、同一材質では黒皮付材の方がみがき板材より脆化の進行が少なく、予測した傾向を示している。尚、同図下には1978年(白丸)および1979年(黒丸)の初期200日の同一場所における腐食増量の結果を示している。前に述べた如く、1979年の方が降雨量も多く、SS-41 材については腐食増量も多い。2市で  $SO_2$  濃度の中位の場所についての同様な結果を示したのが Fig. 6 である。Fig. 7 には、2市で最も  $SO_2$  濃度の低い場所での同様な結果を示している。これら Figs. 5, 6 および 7 の3図も Figs. 2, 3 および 4 の3図同様、場所による違いは明らかでないが、前者の3図の関係は材質による差異が顕著にあらわれている。2市11カ所の破壊エネルギー比と場所と

の関係を示したのが Fig. 8 である。同図には各々、90日、180日および630日の大気中暴露の結果を表示した。11カ所 A から K まで、 $SO_2$  濃度の高い順に並べたものでそれらの値は約0.75から0.1までと報告<sup>7)~9)</sup> されている。従って、短期間で大気汚染腐食に至る程のものではなく、事実、これまで報告した結果 (Figs. 2~7) でも、殆ど差異はみられなかった。しかしこの段階に至って、SS-41 のみがき1mm厚板材の630日

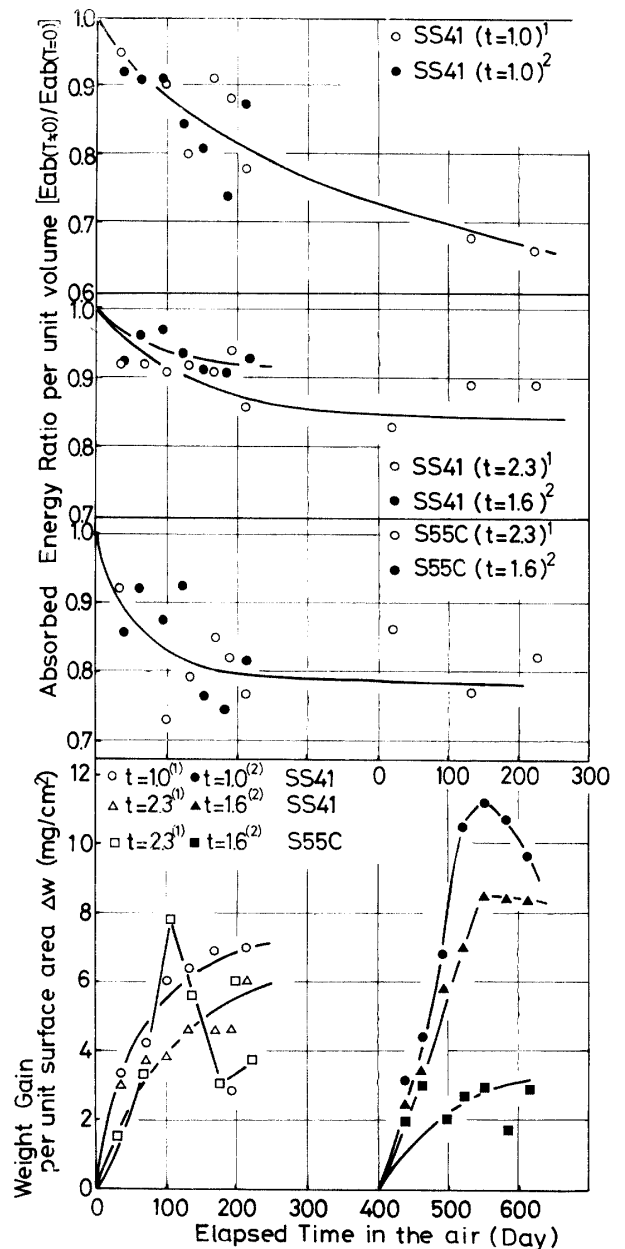


Fig. 5 Absorbed energy ratio and weight gain as a function of elapsed time in the air at two locations having a relatively higher level of the  $SO_2$  concentration in the air in Yamaguchi Prefecture (Note 1: started in July, 1978, note 2: started in July, 1979).

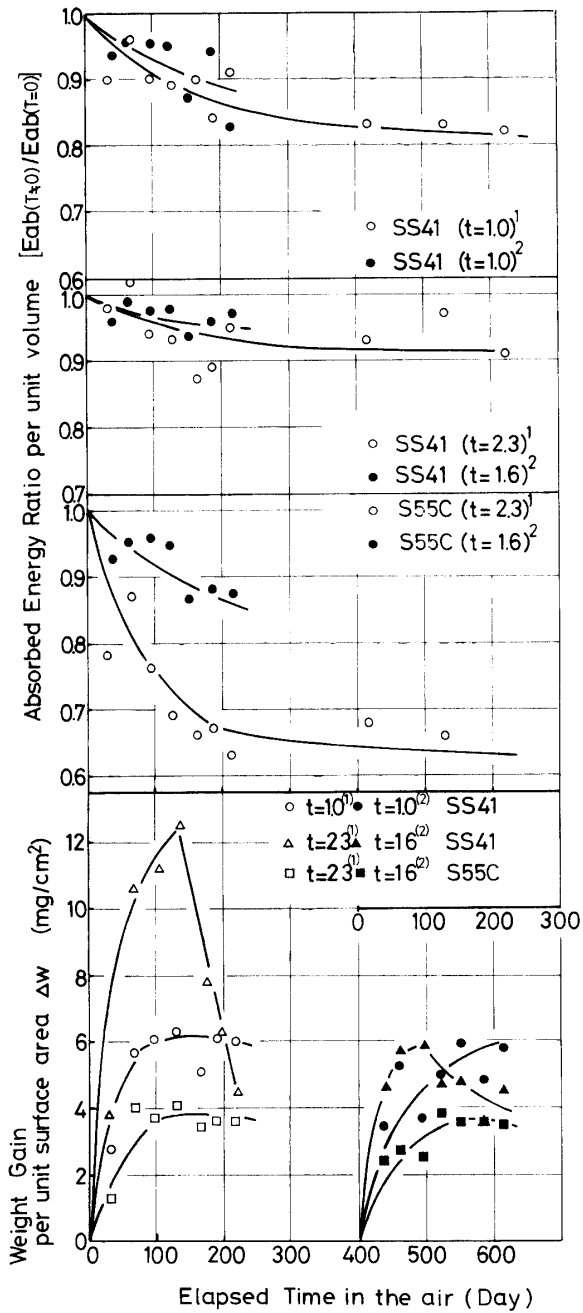


Fig. 6 Absorbed energy ratio and weight gain as a function of elapsed time in the air at two locations having a relatively intermediate level of the  $\text{SO}_2$  concentration in the air in Yamaguchi Prefecture (Note 1: started in July, 1978, note 2: started in July, 1979).

の結果では、右上りの傾向が明白に現われており、その他の折線も当然ばらつきを示しながらもやや右上りの傾向を示し、やはり  $\text{SO}_2$  濃度の影響が出ているものと考えられる。

Figs. 5, 6 および 7 の各下部に示した如く腐食増量は場所および材料の違いにより、100~200日位の暴露

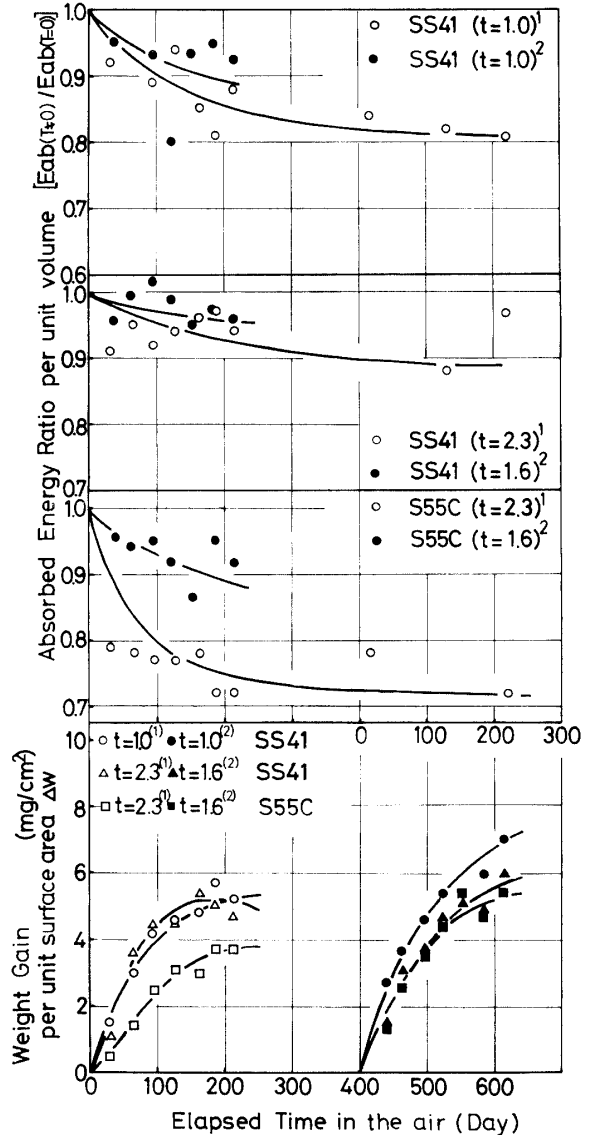


Fig. 7 Absorbed energy ratio and weight gain as a function of elapsed time in the air at a location having a relatively lower level of the  $\text{SO}_2$  concentration in Yamaguchi Prefecture (Note 1: started in July, 1978, note 2: started in July, 1979).

で最大値を示し、後一時減少し始め再び上昇する。この傾向は腐食生成物の水溶性、粘着性および多孔性などによるものであるが、この実験の場合、更に風による試片の振動や隣接試片間の端面接触なども考えられ、より一層脱落を促進したものと思われる。そこで、腐食増量と脱落減少の相加効果がどの様にあらわれるものか、小試片(約 20 mm 幅×50 mm 長さ)を用いて、工学部屋上 (Fig. 8 の H 位置) で詳しく調べてみたものが Fig. 9 に示す結果である。SS-41 のみがき 1 mm 厚板材はより早く最大値に達し、増加率も 0.059  $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{day}$  と一番高く、次いで SS-41 の黒皮付試

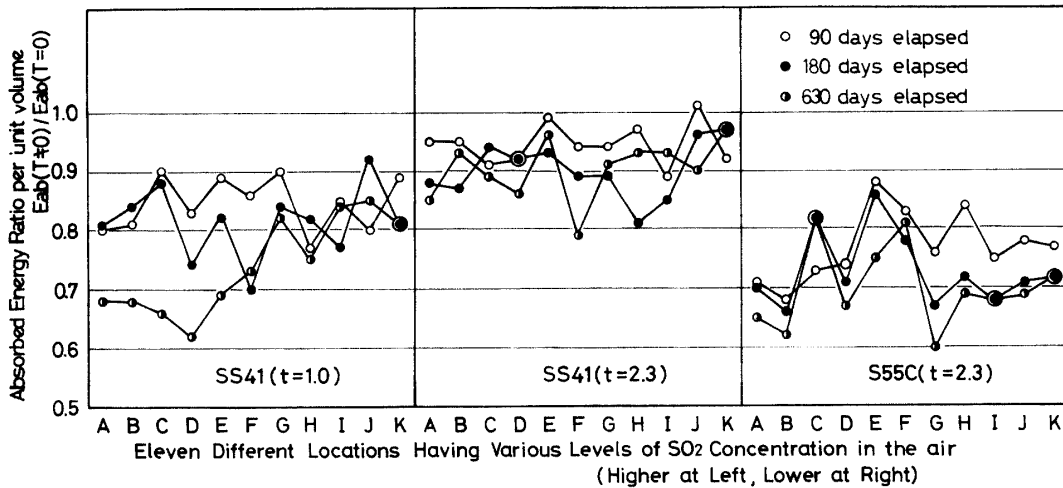


Fig. 8 Comparison of the energy absorbed to fracture in tension after ninety (90), one hundred and eighty (180) and six hundred and thirty (630) days elapsed in the air at eleven different locations having each different level of the SO<sub>2</sub> concentration in the air in Yamaguchi Prefecture.

片 (0.049 mg/cm<sup>2</sup>/day), S55C 黒皮付試片 (0.044 mg/cm<sup>2</sup>/day) の順になっている。増加又減少の繰り返シサイクルも、やや材質による違いを示している様に思える。この腐食増量関係と前の関係を比較してみると試片寸法による差が当然みられ、風力による振動や隣接試片の相互接触による影響のある事も裏付けている。

以上大気中暴露による鉄鋼材料の強度低下の実験結果を示してきたが、 $\sigma_u(T \neq 0) / \sigma_u(T = 0)$  の値では 0.9 近傍までの値が示されている。材料の引張強度  $\sigma_u$  は  $\sigma_u = P / w_0 t_0$  ( $P$ : 最大荷重,  $w_0$ : 元の試片幅,  $t_0$ : 元の試片厚さ) で与えられるが、暴露日数 ( $T$ ) の経過により表面および側面から腐食され、 $w_i \times t_i$  になったとすると、

$$w_i = w_0 - 2\alpha, \quad t_i = t_0 - 2\alpha$$

であらわされる。ただし、ここで、 $\alpha$  は浸食深さとする。従って、

$$\begin{aligned} w_i t_i &= (w_0 - 2\alpha)(t_0 - 2\alpha) \\ &= w_0 t_0 - 2\alpha(w_0 + t_0) + 4\alpha^2 \end{aligned}$$

従って、材質そのものには変化がないと仮定すると、環境中に暴露したものとしないものとの引張強度比  $\sigma_u(T \neq 0) / \sigma_u(T = 0)$  は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \sigma_u(T \neq 0) / \sigma_u(T = 0) &= 1 - 2\alpha(w_0^{-1} + t_0^{-1}) \\ &\quad + 4\alpha^2(w_0 t_0)^{-1} \end{aligned} \quad (1)$$

今、ここで、界面反応速度が腐食生成現象を支配していると考え、浸食深さ  $\alpha$  は直線則に従う事が知られており、次式で表わされる<sup>10)</sup>。

$$\alpha = KT$$

$\alpha$  = 浸食深さ

$T$  = 経過日数

$K$  = 定数

又、拡散速度がそれを支配していると考え、放物線則に従い、次式で与えられる<sup>10)</sup>。

$$\alpha = K\sqrt{T}$$

これら既知の関係と本実験の結果より概算した定数  $K$ ,  $2.1 \times 10^{-4}$  mm/day (SS-41 のみがき 1 mm 厚板材),  $1.4 \times 10^{-4}$  mm/day (SS-41 および S55C の黒皮付 1.6 mm 厚板材) を用い、(1) 式より求めた  $\sigma_u(T \neq 0) / \sigma_u(T = 0)$  の値を図示してみたのが Fig. 10 である。図の上方は、放物線則の関係であり、200 日経過後でもその強度低下は 0.994~0.997 の値となり、明らかに現実とかけ離れた値を示している。一方、JIS 7 号類似試片での腐食増量現象はむしろ、放物線則に近い関係を示しているので計算値と実験値のこの強度低下の差は、腐食層先端部の金属部への極端な凹凸を持つ形状によるものと思われ、Notch 効果によるその脆化因子が作用しているものではないかと考えられる。Fig. 10 の下方は直線則と仮定したものであるが、強度低下の割合が大きすぎ適切でない。Fig. 11 に大気中暴露における金属層の肉厚減少の測定結果の 1 例を示す。放物線則的な傾向のあらわれていることがわかる。

機械部品や構造物を設計する場合、用いられる使用応力 (許容応力) は安全率と引張応力により決まり、その値は、

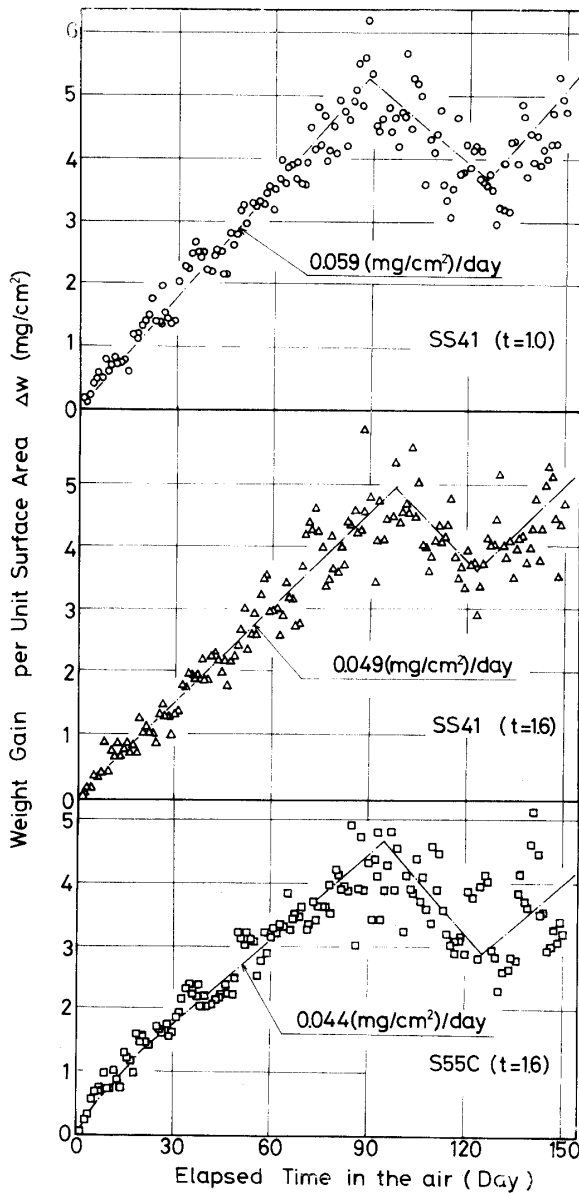


Fig. 9 Relationships between weight gain and elapsed time in the air for three different steels.

安全率 (a) = 引張応力 / 使用応力 (設計応力)  

$$= \sigma_u / \sigma_w$$

となり、軟鋼の場合、*a* の大きさは静荷重で3、動荷重で5 (片振り荷重)、8 (両振り荷重) および12 (衝撃荷重) を用いるのがいいとされている<sup>11)</sup>。従って、本研究結果の様に、何らの防触処理も施されない場合か或は局所的な腐食箇所を考えると、引張応力そのものが環境劣化および脆化により、設計値の  $\sigma_u$ 、即ち、 $\sigma_u(T=0)$  が0.9ないし0.8に低下し、且つ、使用応力は不変であるとする、暴露後の安全率は、

$$\text{安全率} = \sigma_u(T=0) / \sigma_w = 0.9 \sigma_u(T=0) / \sigma_w = 0.9 a$$

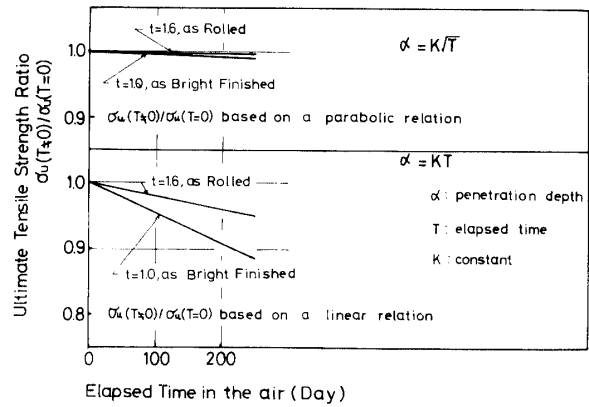


Fig. 10 Analytical relationships between ultimate tensile strength ratio and elapsed time in the air based on both a parabolic and a linear corrosion relations.

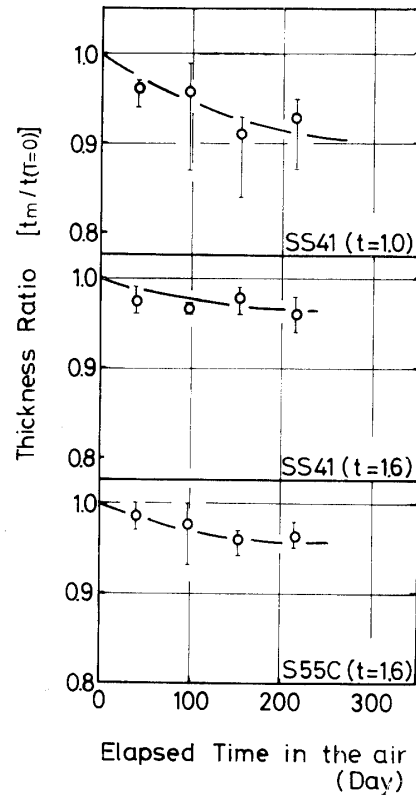


Fig. 11 Loss in thickness as a function of elapsed time in the air for three different steels.

又は、

$$\text{安全率} = \sigma_u(T=0) / \sigma_w = 0.8 \sigma_u(T=0) / \sigma_w = 0.8 a$$

となる事になる。従って、静荷重の使用例で考えると、初期に安全率 (a) を3にとっているにも暴露日数により、安全率が  $0.9 \times 3 = 2.7$  或は、 $0.8 \times 3 = 2.4$  と減少し、危険性が増してくることになる。破壊ひずみや破壊エネルギーを基準とした設計計算からすると、低下度は



各々 0.7 位から 0.6 位まで示しているの、危険性は更に増すことになる。当然、海水中、河川水中および土中埋設では、安全率の低下は各々、0.4、0.6 および 0.8 となるので、当然、大気中よりは危険性が増す。

海水中、河川水中および土中埋設では紙面の都合上、ここにはデータを示さなかったが、強度比低下の度合は材料によるものが各々、0.75~0.45、0.95~0.60 および 0.95~0.85 の値となり、破断ひずみ比の低下は各々、0.70~0.45、0.70~0.50 および 0.70~0.50 の範囲の結果を示し、当然大気中よりも大きい低下率であり、その影響の大きさは、海水中、河川水中および土中埋設の順になっている。

腐食生成物の表面写真の例を SS-41 のみがき 1 mm 厚板材についての光学顕微鏡および走査電顕写真を Photo. 1 に示す。Photo. 1 a は、10 日暴露後の 70 倍の表面写真であり、Photo. 1 b はその 2,000 倍の写真である。写真で見える限り既に腐食生成物ができて、スケールに割れが生じ、腐食生成過程の容易な一面を示

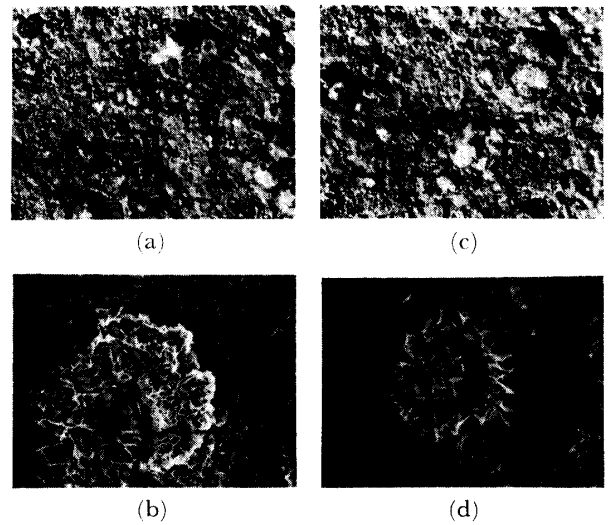
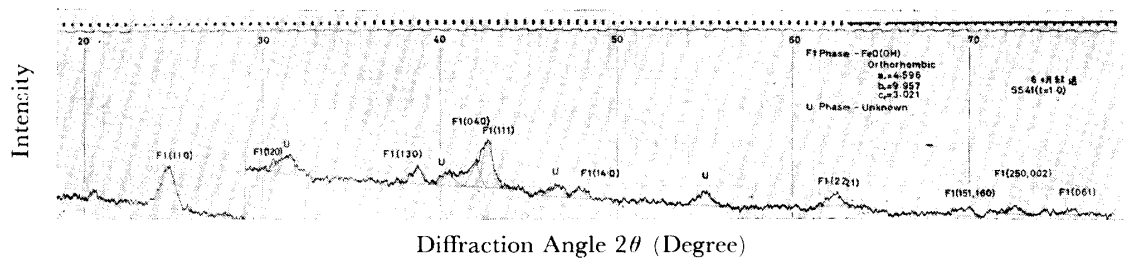
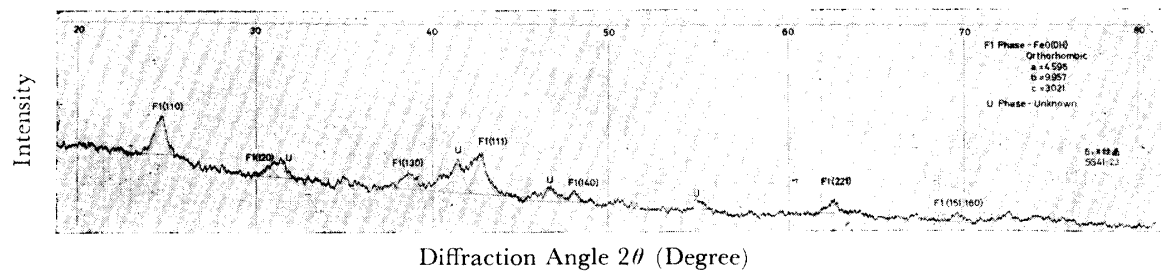


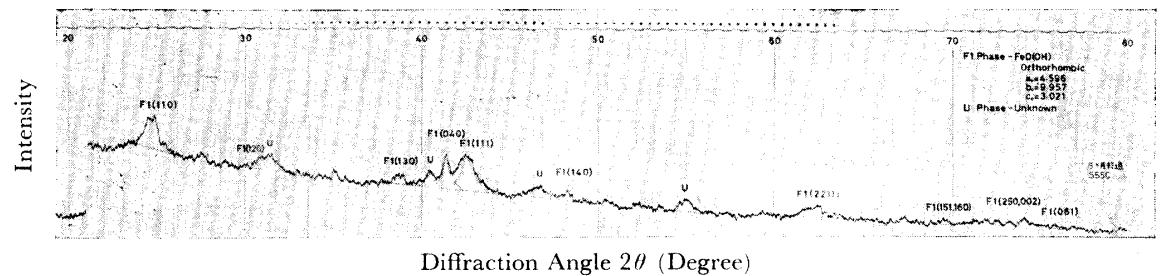
Photo. 1 (a, b, c and d) Optical and scanning electron microscopic photographs of scale products yielded on a SS-41 specimen in the air after ten (a and b) and thirteen (c and d) days exposed, respectively.



Oxide Scale Produced on a SS-41 Specimen ( $t=1.0$ ) Exposed in the Air for 180 Days



Oxide Scale Produced on a SS-41 Specimen ( $t=2.3$ ) Exposed in the Air for 180 Days



Oxide Scale Produced on a S55C Specimen ( $t=2.3$ ) Exposed in the Air for 180 Days

Photo. 2 Intensity peaks of the FeO(OH) phase and unclarified phases examined by the X-ray diffraction method for three different steels after one hundred and eighty days' expose in the air ( $t=1.0$  as bright finished, others as rolled).

している。Photo. 1c は、13日暴露後のものであり、Photo. 1d はその2,000倍のものであり、非常に奇異な花模様の如き腐食生成物がみられ、同様にスケールの割れが生じている。各材料の6カ月暴露した試片表面に生成した腐食物の粉末のX線回折の図形をPhoto. 2に1例を示す。何れの材料とも、Orthorhombic 結晶を有する FeO (OH) 相の各指数面の Intensity peak が同定されたが、他の弱いピークは ASTM 回折カードとの比較でも明確に決定するに至らなかった。Fe の通常の酸化物である FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークも何ら確認されることはなく、この事実は、K. A. Chandler<sup>12)</sup> らの結果とも殆ど一致している。鉄の硫酸塩 (FeSO<sub>4</sub> および Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) および塩化物 (FeCl<sub>2</sub> および FeCl<sub>3</sub>) も何ら確認されなかった事実は、軟鋼に生成する硫酸塩および塩化物は比較的水にとけやすく、雨水にとけて流れやすいという H. R. Copson の結果<sup>9)</sup> から理解できる。

#### 4. 結 言

一般構造用圧延鋼および機械構造用炭素鋼の JIS 7号類似試片を用い、山口県内2市11カ所、海水中、河川水中および土中埋設にて、環境中における機械的強度低下および腐食生成物 X 線回折による同定の研究結果を最高630日暴露迄まとめて、次の事が明らかとなった。

1) 大気暴露による引張強度比の低下は、0.9近傍まで減少し、その大きさは材質および雨量などにも影響され、200日位から500日位の暴露でこの値を示している。

2) 大気暴露による真破断ひずみ比の低下は、0.75近傍まで減少し、諸条件にもよるが、200日から500日の暴露でこの値に達している。

3) 大気暴露試片を破壊させる迄に吸収するエネルギー比の値の低下は0.65近傍まで減少し、諸条件にもよるが、300日の暴露でこの値に達している。

4) 環境中での機械的強度の低下は、破壊に至るまでに要する吸収エネルギーが一番顕著に表われやすく、次いで、真破断ひずみが敏感で、引張強度比はこれらの3者の中では割合、影響のあらわれ方がにぶい。

5) 大気暴露した SS 41 のみがき 1mm 厚板材試片を破壊させる迄に吸収するエネルギー比の値の2市11カ所の比較では、630日暴露結果にて、大気中の SO<sub>2</sub> 含有量の多い程、その減少比が大きい。

6) 機械的強度の低下は、浸食深さの増加による正味断面積減少以外に、浸食内部の Notch 効果などの

脆化因子も加味している。

7) 大気暴露による腐食増量は、炭素含有量の少ないものの方が大きく、黒皮付板材よりみがき板材の方が大きく、腐食増量は約90日位の暴露で最大値を示し、それ以後は30日前後のサイクルで減量および増量を繰り返しながら、腐食が進行する。又、浸食深さは、放物線的に増加していく。

8) SS-41 のみがき板材の10日および13日暴露での腐食生成物は、花模様を呈し、既にスケール割れを有している。

9) 大気中180日暴露での腐食生成物は3鋼種とも主として FeO (OH) であり、鉄の酸化物 FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はじめ硫酸塩および塩化物は殆ど認められなかった。

10) 海水中、河川水中および土中埋設の引張強度比の低下は、150日暴露で各々、0.75~0.45, 0.95~0.60および0.95~0.85の値を示し、各々の環境中で、材質の違いによる差を示している。

11) 海水中、河川水中および土中埋設の真破断ひずみ比の低下は、150日の暴露で各々、0.70~0.45, 0.70~0.50および0.70~0.50の値を示し、各々の環境中で材質による差を示している。

本研究を遂行するに当り、設置場所使用に御協力戴いた各関係者に謝意を表します。

#### 参 考 文 献

- 1) R. A. Legault and V. P. Pearson: N. A. C. E., **34**, 433 (1978)
- 2) C. Calabrese and J. R. Allen: N. A. C. E., **34**, 331 (1978)
- 3) C. R. Southwell and A. L. Alexander: N. A. C. E., conf. **24**, 685 (1968)
- 4) 福井三郎他: 三菱重工技報, **6**, 148 (1969)
- 5) P. J. Sereda: I. E. C., **52**, 157 (1960)
- 6) H. R. Copson: Proc. ASTM, **45**, 554 (1945)
- 7) 山口県: 公害白書, (昭和51年度版)
- 8) 山口県: 公害白書, (昭和52年度版)
- 9) 山口県: 公害白書, (昭和53年度版)
- 10) 岩山正孝: 金属材料の加熱と酸化, **13**, 工業技術全書 (1955) p. 16
- 11) W. C. Unwin: Proc. Inst. Civ. Eng., **155**, 175 and 179 (1904)
- 12) K. A. Chandler and J. F. Stanners: Proc. 2nd Intl. Congr. Met. Corr. (1963) p. 325

(昭和55年4月15日 受理)