

2. 実験方法

2.1 供試材

表1に供試材の化学成分を示す。フェライト系ステンレス鋼は、耐候性に及ぼすCr量、Mo量の影響をみるため、

表1 供試材の化学成分 (mass%)

Table 1 Chemical composition of stainless steels

系	鋼種	C	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Al	Cu	N
フェライト系	SUS430	0.06	16.4	—	—	—	—	—	—	0.01
	NSS436	0.01	18.2	—	1.1	0.2	—	—	—	0.01
	NSS444N	0.01	18.5	—	2.1	—	0.3	—	—	0.01
	NSS445M2	0.01	22.8	—	1.1	0.2	0.3	0.1	—	0.01
	NSS447M1	0.01	28.9	—	1.9	0.2	0.2	0.2	—	0.01
オーステナイト系	SUS304	0.05	18.3	8.6	—	—	—	—	—	0.03
	SUS316	0.04	16.7	10.1	2.0	—	—	—	—	0.02
	NSSURC	0.02	24.9	24.8	5.0	—	—	—	0.5	0.13
二相系	NSS329M2	0.01	24.7	6.5	2.9	—	—	—	0.5	0.14

Cr：16～30%，Mo：0～2%範囲の鋼種を用いた。16%CrのSUS430のほか、18%CrベースにMoならびにTiまたはNbを添加した自動車排ガス処理機器用途のNSS436、温水機器缶体用途のNSS444N、また、Cr量を増加し、MoならびにNb、Ti、Alを複合添加した屋根外装材用途のNSS445M2、NSS447M1を試験に供した。オーステナイト系および二相系ステンレス鋼は、Cr量、Mo量に加えて、Ni量の影響をみるため、Cr：17～25%，Mo：0～5%，Ni：6～25%範囲の鋼種を用いた。汎用耐食鋼のSUS304、SUS316のほか、高合金鋼のNSSURC、二相系ステンレス鋼のNSS329M2を用いた。またNSSURCおよびNSS329M2については、上記元素のほかに、N量の増加による耐食性の向上も図っている。

供試材の表面仕上げは、2D、2B、2DR、HLおよびNo.9とした。

2.2 大気暴露試験

表2に大気暴露試験の試験条件、表3に大気暴露試験地の環境、図1に大気暴露試験場所を示す。暴露試験はJIS Z 2381に準じ平板試験片を用いた。試験片は100mm^l×100mm^w×0.4～1.2mm^tとし、水平より5°傾斜させ試験に供した。これは建築物において鋼板表面に付着した海塩粒子が雨水により洗い流される屋根面をシミュレートした評価法である。暴露試験地は、年間平均Cl⁻量の最も多い地域から順に、沖縄の海岸地域、尼崎の工業地帯、新潟の市街地区および桐生の山間地区とした。

表2 大気暴露の試験条件

Table 2 Experimental conditions of atmospheric exposure test

試験	暴露試験 (平板試験片)
鋼種	SUS430, NSS436, NSS444N, NSS445M2, NSS447M1, SUS304, SUS316, NSSURC, NSS329M2
表面仕上	2D, 2B, 2DR, HL, No.9
寸法	100mm×100mm
角度	5°
暴露地	沖縄, 新潟, 桐生, 尼崎
暴露期間	0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 15年

表3 大気暴露試験地の環境

Table 3 Environments of atmospheric exposure test sites

暴露地	所在地	環境	海岸からの距離	海岸の方向	年間平均Cl ⁻ 量 [※] mg/(m ² ·d)
①沖縄	沖縄県中頭郡中城村久場	海岸	約30m	南東	35
②新潟	新潟県新潟市卸新町	市街	約3km	北西	3
③桐生	群馬県桐生市相生町	山間	約90km	南東	1.5
④尼崎	兵庫県尼崎市鶴町	工業	約400m	南	12

※ ドライゲージ法 (JIS Z 2382)



図1 大気暴露試験場所

Fig. 1 Locations of atmospheric exposure test sites.

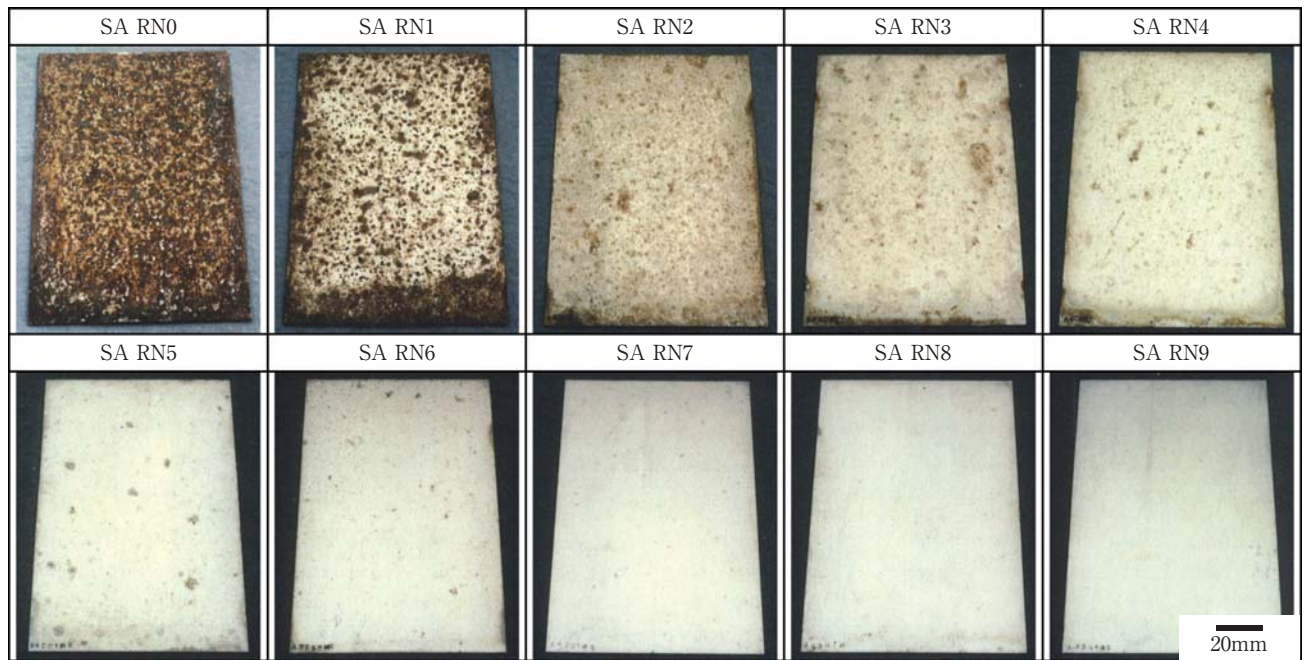


図2 ステンレス鋼の表面さび発生程度評価のための標準写真

Fig. 2 Standard photo in order to evaluate the rust area on the surface of stainless steel.

2.3 発錆状態の評価

発錆状態は、ステンレス協会の規格であるSA RN (レイトニングナンバー) で評価した。図2にステンレス鋼の表面さび発生程度評価のための標準写真を示す⁷⁾。標準写真と暴露試験後サンプルの発錆状態を照合し、SA RN0～SA RN9の10段階に評点づけた。SA RNは大きくなるほど耐候性に優れることを意味する。試験サンプルを固定しているベークライトワッシャー接触部、これによる近傍の隙間腐食、試験サンプル端面を起因とする発錆および外部からの汚染による発錆を除外した部分を評価対象とした。発錆状態の評価サンプルは、15年間の暴露サンプルを用いた。

2.4 侵食深さの測定

試験サンプルを水洗後、60℃に加温した30%硝酸溶液に1時間程度浸漬してさびや汚れを除去し、ルーペにて深い孔食を10個以上選択して顕微鏡による焦点深度法にて侵食深さを測定した¹⁾。本手法は、顕微鏡の焦点を孔食の上部と底部に合わせ、その焦点距離により深さを測定する方法であり、測定可能深さは1μm以上、測定精度は±5μmである。侵食深さの評価サンプルは、10年間の暴露サンプルを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 耐候性に及ぼす暴露環境の影響

高耐候性フェライト系ステンレス鋼として開発されたNSS445M2を用い、様々な暴露環境による耐候性を調査した。図3に大気暴露試験15年後の発錆状態に及ぼす暴露

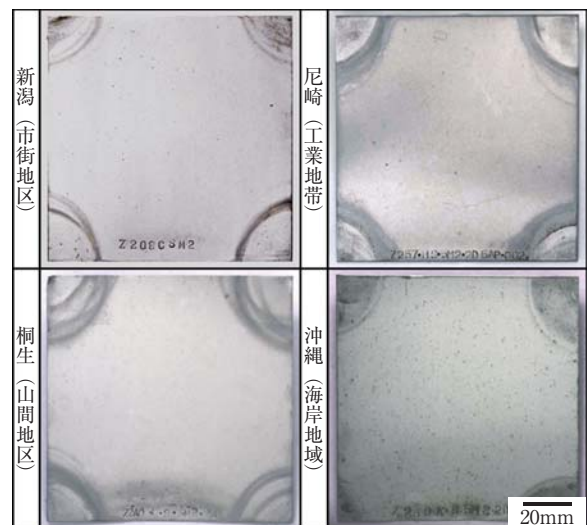


図3 NSS445M2(2D)の大気暴露試験15年後の発錆状態に及ぼす暴露環境の影響

Fig. 3 Influence of exposure environment on rust appearance of NSS445M2 (2D) after 15 year's atmospheric exposure test.

環境の影響を示す。NSS445M2は、新潟、尼崎および桐生において、優れた耐候性を示した。また海岸地域の沖縄では、若干の発錆が認められるものの軽微であった。

図4に発錆状態をSA RNで評価した結果を示す。NSS445M2は、新潟、桐生および尼崎ではSA RN8となり、沖縄ではSA RN6であった。

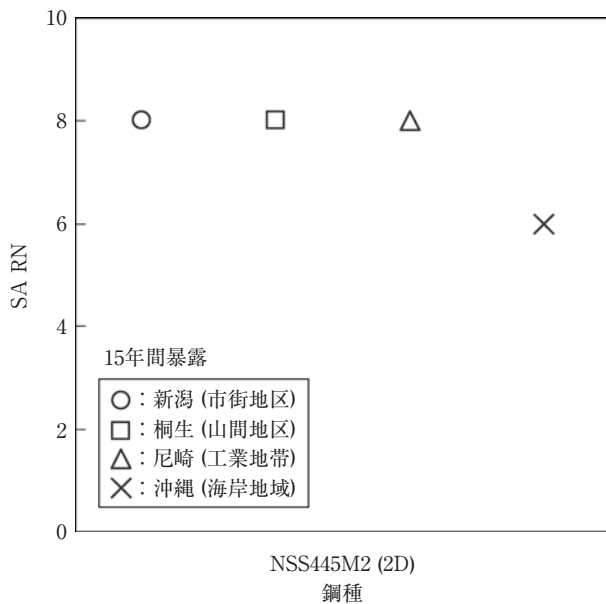


図4 NSS445M2(2D)の大气暴露試験15年後のSA RNと暴露環境の関係

Fig. 4 Influence of exposure environment on SA RN of NSS445M2 (2D) after 15 year's atmospheric exposure test.

表3に示すように、年間平均 Cl^- 量は沖縄、尼崎、新潟、桐生の順に前者ほど多い。NSS445M2は、新潟、桐生および尼崎において優れた耐候性を示し、海岸地域の沖縄において軽微な発錆が生じている。 Cl^- が耐候性に影響を与えていることがわかる。ただし、NSS445M2レベルの鋼種であれば、このような海岸環境においても、SA RNは高い値を示しており、15年経過後も良好な耐候性を保つことがわかる。

3.2 沖縄における耐候性に及ぼす表面仕上げの影響

最も発錆程度の強い海岸地域の沖縄について、NSS445M2およびNSS447M1の耐候性に及ぼす表面仕上げの影響を調査した。図5に沖縄における大气暴露試験15年後の発錆状態に及ぼす表面仕上げの影響を示す。NSS445M2は、いずれの表面仕上げ材も若干の発錆が認められるものの軽微であった。またNSS447M1は、

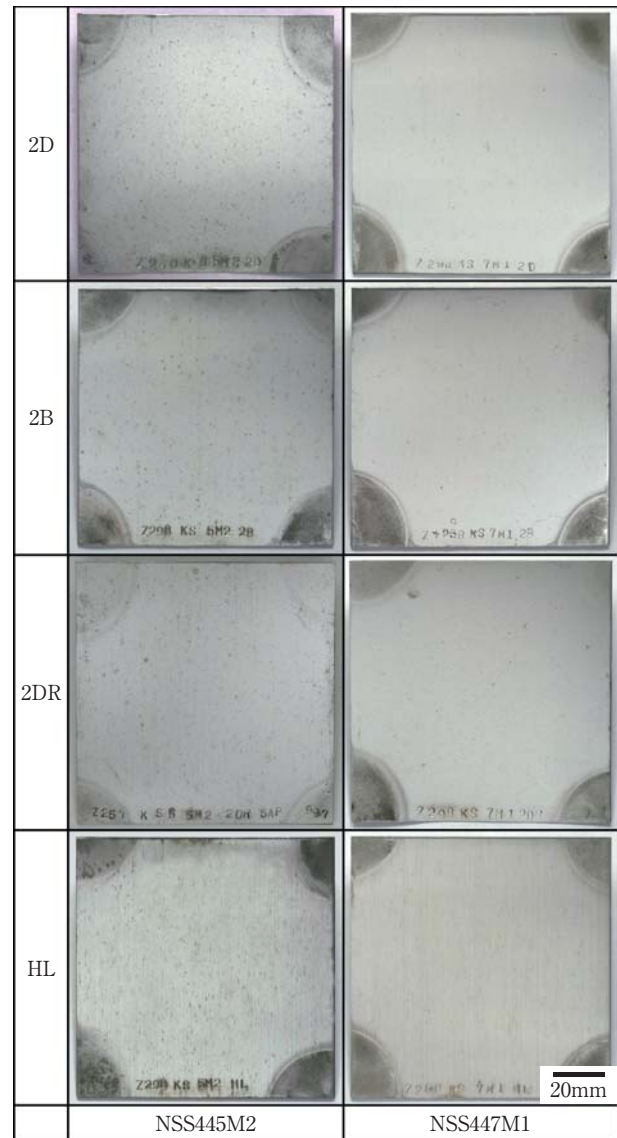


図5 沖縄における大气暴露試験15年後の発錆状態に及ぼす表面仕上げの影響

Fig. 5 Influence of surface finishing on rust appearance after 15 year's atmospheric exposure test in Okinawa.

いずれの表面仕上げ材も発錆が少なく優れた耐候性を示した。

図6に各表面仕上げ材の発錆状態をSA RNで評価した結果を示す。NSS445M2、NSS447M1ともに発錆程度に及ぼす表面仕上げの影響は認められず、NSS445M2はいずれもSA RN6、NSS447M1はいずれもSA RN8であった。

一般にステンレス鋼は表面が平滑になるほど耐候性は向上する傾向にある³⁾。これは加工による不動態皮膜の厚みや濃度の不均一化または凹凸に付着した塩化物イオンが耐候性に影響を与えている。ただ、NSS445M2や

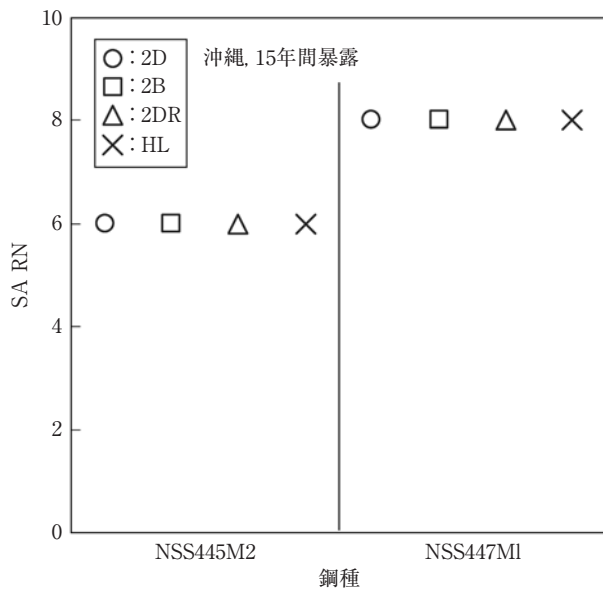


図6 沖縄における大気暴露試験15年後のSA RNと表面仕上げの関係

Fig. 6 Relation between SA RN and surface finishing after 15 year's atmospheric exposure test in Okinawa.

NSS447M1レベルの鋼種であれば、いずれの表面仕上げ材もSA RNは同程度を示し、良好な耐候性を保つことができる。

3.3 沖縄における各種ステンレス鋼の耐候性

図7に各種フェライト系ステンレス鋼2D仕上げ材の沖縄における大気暴露試験15年後の発錆状態を示す。SUS430およびNSS436はサンプル表面の全面にわたって発錆が認められた。特にSUS430についてはステンレス光沢が認められないほど発錆が強く、赤さびによるさびこぶが多く発生していた。NSS444NおよびNSS445M2には発錆が若干認められ、その発錆程度はNSS445M2の方が軽微であった。NSS447M1は、しみや赤さびがほとんど発生しておらず、試験に供したフェライト系ステンレス鋼の中で最も優れた耐候性を示した。

図8に発錆状態をSA RNにより評価した結果を示す。発錆の強いSUS430やNSS436はSA RN2以下であった。NSS444NはSA RN5となり、NSS445M2やNSS447M1はSA RN6以上であった。

フェライト系ステンレス鋼では、海岸近傍の屋根外装材を主用途に開発されたNSS445M2およびNSS447M1が他に比較して優れる耐候性を示した。

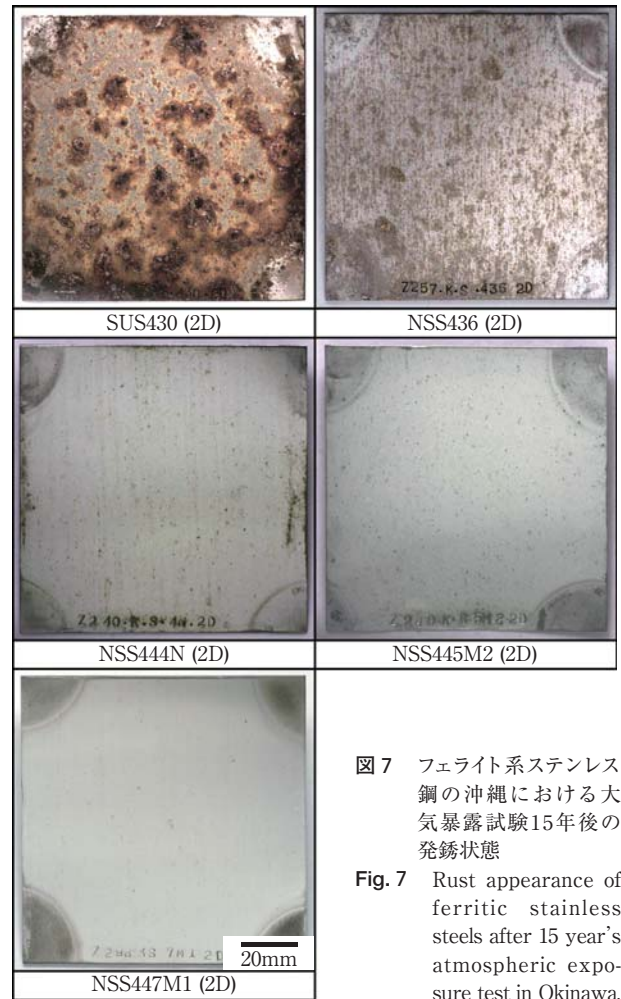


図7 フェライト系ステンレス鋼の沖縄における大気暴露試験15年後の発錆状態

Fig. 7 Rust appearance of ferritic stainless steels after 15 year's atmospheric exposure test in Okinawa.

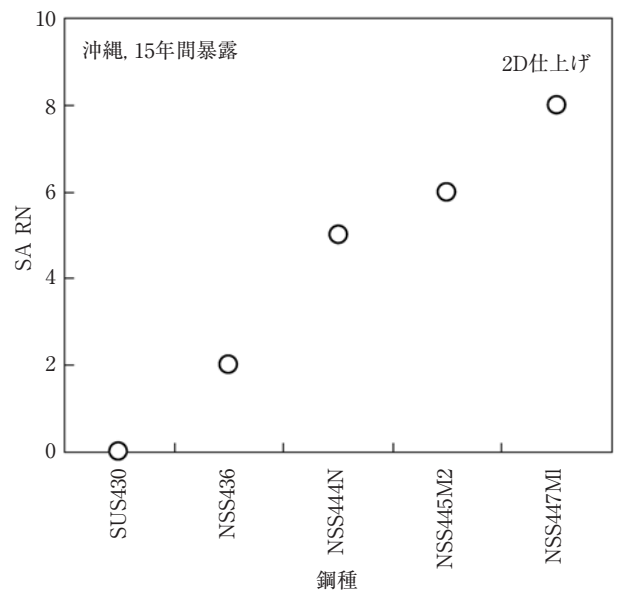


図8 フェライト系ステンレス鋼の沖縄における大気暴露試験15年後のSA RN

Fig. 8 SA RN of ferritic stainless steels after 15 year's atmospheric exposure test in Okinawa.

図9にオーステナイト系および二相系ステンレス鋼の沖縄における大気暴露試験15年後の発錆状態を示す。SUS304およびSUS316は、しみが多く生じた発錆であり著しく見栄えが低下していた。これらの鋼種はSUS430同様、ステンレス光沢が認められず、また、SUS304については赤さびが強く生じていた。一方NSSURCおよびNSS329M2は、しみや赤さびの発生がほとんど見られず優れた耐候性を示した。

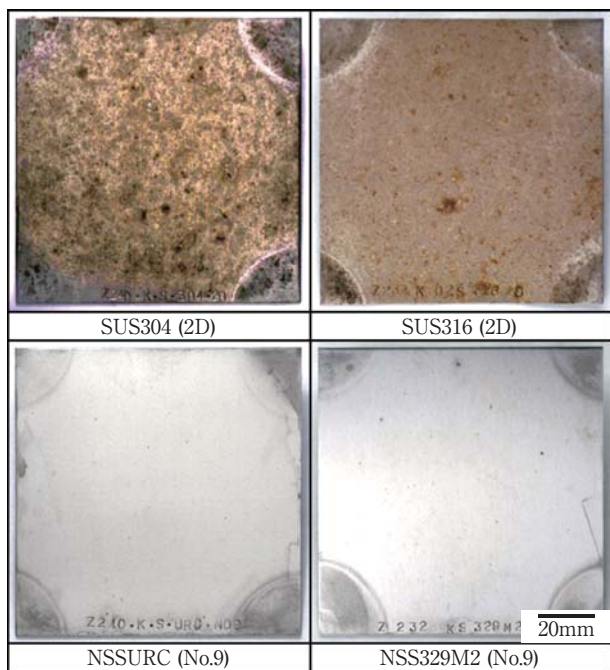


図9 オーステナイト系および二相系ステンレス鋼の沖縄における大気暴露試験15年後の発錆状態
Fig. 9 Rust appearance of austenitic and duplex stainless steels after 15 year's atmospheric exposure test in Okinawa.

図10に発錆状態をSA RNで評価した結果を示す。SUS304は、全面にわたって発錆していることからSA RN0、SUS316はSA RN1となり、NSSURCおよびNSS329M2は、ほとんど発錆が見られないSA RN8であった。

オーステナイト系ステンレス鋼では、SUS304およびSUS316の汎用高耐食鋼に比べ、NSSURCやNSS329M2は著しく耐候性が優れることがわかった。

3.4 沖縄における高耐候性ステンレス鋼のSA RNと孔食深さの経時変化

高耐候性フェライト系ステンレス鋼のNSS445M2につい

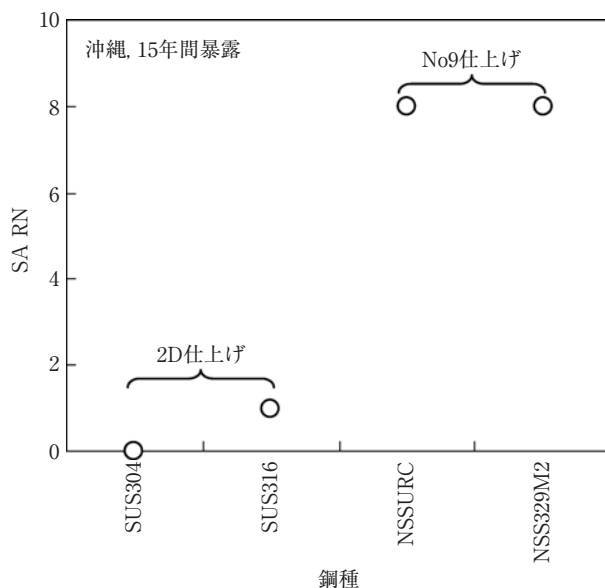


図10 オーステナイト系および二相系ステンレス鋼の沖縄における大気暴露試験15年後のSA RN

Fig.10 SA RN of austenitic and duplex stainless steels after 15 year's atmospheric exposure test in Okinawa.

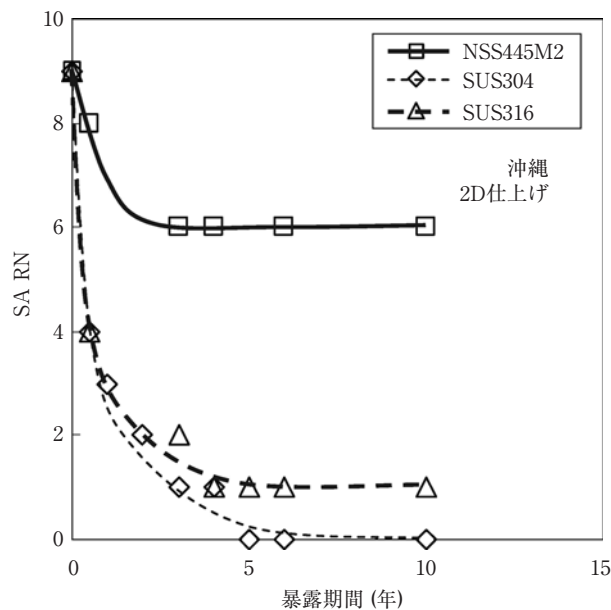


図11 沖縄におけるSA RNの経時変化
Fig.11 Change of SA RN with exposure time in Okinawa.

て、汎用耐食鋼との耐候性を比較した。図11にNSS445M2、SUS304およびSUS316の沖縄におけるSA RNの経時変化を示す。SUS304、SUS316のいずれも、1年経過後には、

SA RN2またはSA RN3となった。一方、NSS445M2のSA RNは、1年後にSA RN8となり、3年後にはSA RN6まで低下するが、その後、安定した。

表4に沖縄において10年間までの所定期間毎に測定した最大侵食深さを示す。10年経過後の侵食深さは、NSS445M2は0.050mm、SUS304は0.075mm、SUS316は0.038mmであった。

表4 沖縄における10年間までの所定期間毎に測定した最大侵食深さ
Table 4 Maximum pit depth observed during 10 year's exposure test

鋼種	仕上	暴露期間(年)			
		0.5	4	6	10
NSS445M2	2D	0.020	0.010	0.046	0.050
SUS304		0.010	0.043	0.042	0.075
SUS316		0.010	0.036	0.039	0.038

(mm)

この測定結果を基に、経時変化を整理した。図12に沖縄における最大侵食深さの経時変化を示す。NSS445M2およびSUS316の侵食深さは、5年経過あたりまで増加傾向にあるものの、その後、侵食深さは安定した。一方SUS304は、暴露期間の経過とともに増加傾向にあった。

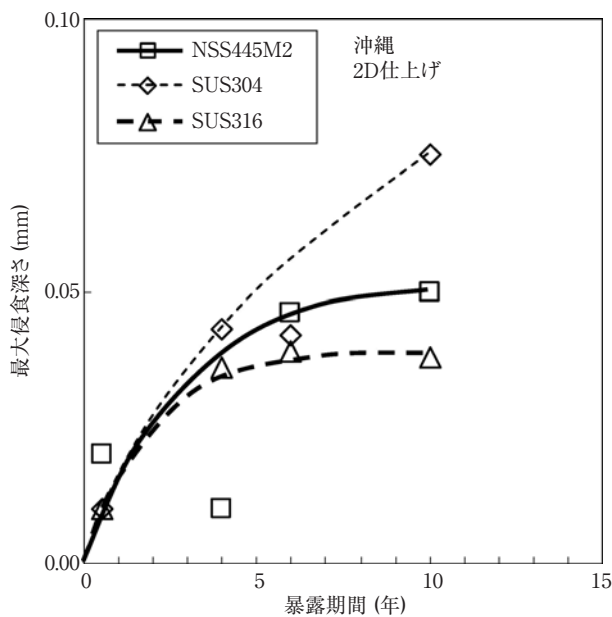


図12 沖縄における最大侵食深さの経時変化
Fig.12 Change of maximum pit depth with exposure time in Okinawa.

NSS445M2は10年以上海岸環境に曝しても、耐候性においてはSUS304やSUS316などオーステナイト系ステンレス鋼より優れ、孔食は0.1mm以下と予想される。屋根材として大型物件に採用されているNSS445M2の優れた耐候性が、長期暴露試験において明らかになった。

3.5 耐候性に及ぼす合金元素の影響

ステンレス鋼の耐候性に及ぼす合金元素の影響については、いくつかの報告がある^{8~10)}。いずれの報告もステンレス鋼のCr量とMo量で整理されており、一般に孔食指標のCr+3.3Mo+16Nが用いられることが多い。

図13に海岸地域の沖縄において、15年間大気暴露試験に供した平板試験片のSA RNと孔食指標の関係を示す。Cr+3.3Mo+16N \leq 23の鋼種は、SA RN2以下であり、見栄えを損なう。一方、Cr+3.3Mo+16N \geq 26では、SA RN6以上の耐候性を示す。特にCr+3.3Mo+16N \geq 34では、SA RN8以上となり発錆はほとんど認められない。また、オーステナイト系および二相系ステンレス鋼に比べフェライト系ステンレス鋼の方がSA RNは高く耐候性に優れる傾向を示している。このことから、Cr+3.3Mo+16N \geq 26であるNSS445M2は、付着した塩分が雨水により洗い流されやすい環境において、優れた耐候性を示す最もコストパフォーマンスの良い成分系であると判断される。

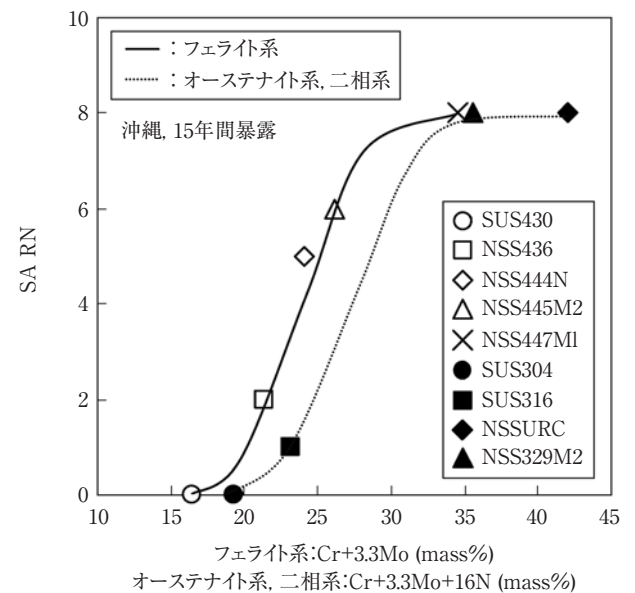


図13 各種ステンレス鋼の沖縄における15年間大気暴露試験後のSA RNと孔食指標の関係

Fig.13 Relation between SA RN and pitting index (Cr+3.3Mo+16N) after 15 year's atmospheric exposure test in Okinawa.

図14に海岸地域の沖縄において、10年間大気暴露試験に供した平板試験片の最大侵食深さと孔食指標の関係を示す。いずれの鋼種系もCr+3.3Mo+16Nの増加により侵食は浅くなっている。また同じ孔食指標における侵食深さは、フェライト系ステンレス鋼に比べオーステナイト系ステンレス鋼の方が浅い傾向を示す。

以上のように、耐候性は、フェライト系ステンレス鋼が優れる傾向を示し、侵食深さは、オーステナイト系ステンレス鋼が浅く良好な傾向を示す。

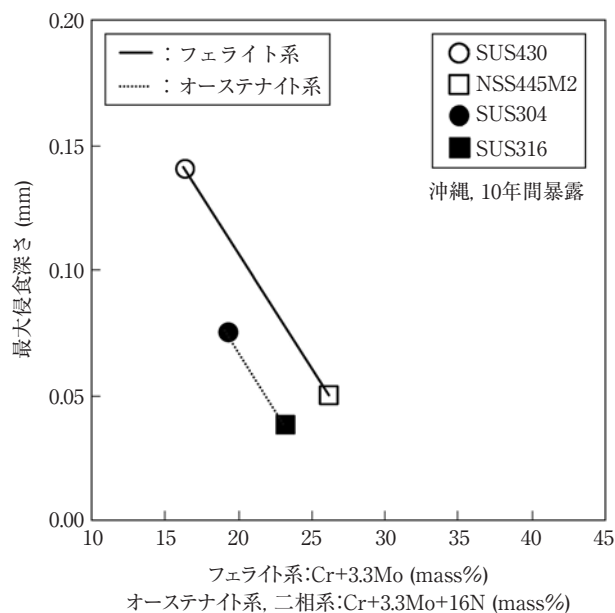


図14 各種ステンレス鋼の沖縄における10年間大気暴露試験後の最大侵食深さと孔食指標の関係

Fig.14 Relation between maximum pit depth and pitting index (Cr+3.3Mo+16N) after 10 year's atmospheric exposure test in Okinawa.

オーステナイト系ステンレス鋼は、Niを含有しているため耐酸性が良く、孔食部などの水素イオンが濃縮する酸性環境での腐食の進行が抑制されると考えられる。ただし、Niには腐食の発生に対してあまり抑制効果がないため、オーステナイト系ステンレス鋼は径が広く浅い孔食や小さな孔食が集まった形態となる⁸⁾。そのため、しみを多く発生し、耐候性が低くなると考えられる。一方、フェライト系ステンレス鋼の孔食は、径が狭く深い形態となる⁸⁾。そのためCr、Mo添加量の少ない鋼種は、深い孔食が多数、発生し、赤さびが目立つが、Cr、Mo添加量を増加させた鋼種は、孔食がほとんど起こらなくなり、優れた耐候性を示すと考えられる。

ステンレス鋼の耐候性や侵食深さの鋼種系による違い

の原因は未だ明確にはなっておらず、実暴露における孔食の発生と進行について、今後、詳細に検討していきたい。

孔食指標のCr+3.3Mo+16Nで整理すると、SA RNや侵食深さと良い相関があり、耐候性向上に対しては、CrおよびMoの増加が有効である。沖縄などの海岸地域において発錆を長期にわたり抑制するためには、Cr+3.3Mo+16N \geq 26の鋼種を選定することが好ましい。特にCr+3.3Mo+16N \geq 34の鋼種であれば、発錆はほとんど無く初期の状態に近い表面外観を保持することも可能である。ただし、これらは海塩粒子量の増減や塩化物イオンの堆積有無などにより腐食の発生程度に差が生じるため、使用環境に適した鋼種選定が重要となる。

4. 結 言

ステンレス鋼の耐候性を把握するため、高耐候性フェライト系ステンレス鋼を含む各種ステンレス鋼の平板による暴露試験を15年間実施した。以下に得られた結果を示す。

- 1) 海岸環境の沖縄での暴露試験において、汎用耐食鋼のSUS304、SUS316は赤さびを生じたが、高Cr、Mo添加鋼である、NSS445M2 (22Cr-1Mo)、NSS447M1 (30Cr-2Mo)、NSSURC (25Cr-25Ni-5Mo-0.13N)、NSS329M2 (25Cr-6.5Ni-3Mo-0.14N) はほとんど赤さびは発生しなかった。
- 2) 沖縄における耐候性を孔食指標 (Cr+3.3Mo+16N) との関係で整理した場合、耐候性は孔食指標の増加とともに向上し、NSS445M2の孔食指標である26以上で、赤さびをほとんど生じなくなるレベルとなった。
- 3) 沖縄においてNSS445M2は、2D、2B、2DRおよびHLのいずれの表面仕上げも優れた耐候性を示した。また、NSS445M2の2D仕上げで暴露環境の影響を比較した場合、海岸環境の沖縄に比べて、市街地区の新潟、工業地帯の尼崎および山間地区の桐生では、さらに発錆は軽微であった。
- 4) NSS445M2の沖縄における孔食の最大侵食深さは、6年経過以降、0.05mmからほとんど変化しておらず、10年以上経過後も0.1mm以下と予想された。
- 5) 以上のように屋根材として各種物件に採用されているNSS445M2の優れた耐候性が15年間の長期暴露試験において明らかになった。

参考文献

- 1) 吉井紹泰, 西川光昭, 林公爾: 日新製鋼技報, 59 (1988), 54.
- 2) 中田潮雄, 稲垣博巳, 林義信, 若曾根肇, 橋本潔, 福本光男, 細羽満夫, 柿島孝夫: 第35回腐食防食討論会講演集, (1988), 183.
- 3) ステンレス協会市場開発技術企画専門委員会建材分科会: ステンレス建材の上手な使い方, ステンレス協会, 東京, (1994)
- 4) 白山和, 宇都宮武志, 名越敏郎: 日新製鋼技報, 75 (1997), 46.
- 5) 宇都宮武志, 杉本育弘, 足立敏郎, 植松美博: 日新製鋼技報, 70 (1994), 45.
- 6) 白山和, 宇都宮武志, 名越敏郎: 日新製鋼技報, 81 (2001), 42.
- 7) ステンレス協会技術委員会腐食専門委員会: ステンレス鋼の表面さび発生程度評価のための標準写真研究報告, (1995)
- 8) 矢沢好弘, 宇城工, 佐藤進: ステンレス鋼の耐候性研究会報告書, 社団法人 日本鉄鋼協会, 東京, (1995), 113.
- 9) 佐藤栄次, 武藤泉: 第2回 技術セミナー資料, 社団法人 腐食防食協会, 東京, (1993), 35.
- 10) 工藤幹夫, 樽谷芳男: 第62回腐食防食シンポジウム, (1985), 50.