

## 論 文

UDC 669.14.018.812 : 669.15'779-194 : 620.193.2

## 鋼の大気腐食におよぼす暴露角度と方向の影響\*

諸 石 大 司\*\*・佐 武 二 郎\*\*

## The Influence of the Inclination and Direction of Specimen Surface on Atmospheric Corrosion of Steels

Taishi MOROISHI and Jiro SATAKE

## Synopsis:

The corrosion rate of a steel and the morphology of the rust formed are influenced by the inclination and direction of the steel surface exposed to the atmosphere. Sheets of a carbon steel and a low alloy steel one side of the surfaces of which was coated by resin paint were positioned at the inclinations of 0, 30, 60 and 90 degrees to the horizon, facing skywards and groundwards. Atmospheric exposure test has been carried for two years. Corrosion rate of steels, sulfate content of rust, and retained water content of rust layer after rain fall have been studied.

The results are as follows;

(1) Corrosion rates of the groundward surfaces were greater than those of the skyward surfaces and decreased with steepening the inclination of the surfaces. Corrosion rates of the skyward surfaces positioned horizontally and vertically were greater than those of the surfaces inclined at the intermediate angles.

(2) The sulfate content of rust varied with the inclinations of the surfaces on which the rust was formed. This fact seems to relate to the amount of rain running along the surface of the specimens.

(3) The sulfate content of the rust could explain the dependency of corrosion rates of the groundward surfaces on the inclinations of the surfaces. As to the corrosion behavior of the skyward surfaces, however, the water retaining property of the rust layer after rain fall, which shows the same dependency on the exposure inclinations as the corrosion rates, must be taken into consideration.

(Received Feb. 17, 1972)

## 1. 緒 言

鋼の耐候性を評価するために大気暴露試験がおこなわれるが、この際供試鋼片をいかなる方向に向け、どんな角度に保持するかによつて腐食挙動に相違があらわれる。TAYLORSON<sup>1)</sup>は水平に対して30°傾斜した場合よりも垂直に暴露した方が腐食速度が速いと報告しており、LARRABEE<sup>2)</sup>は半田園地帯および工業地帯で水平より30°傾斜で暴露した鋼片の空に向かった面(以後対空面とよぶ)と地面に向かった面(対地面)の腐食の比は約32対62であつたと述べている。SCHWARZ<sup>3)</sup>によると45°傾斜させたときの対空面と対地面の腐食速度はそれぞれ250 g/m<sup>2</sup>·year および45 g/m<sup>2</sup>·yearである。わが国では尾間ら<sup>4)</sup>によつて水平、30°、60°および垂直の4位置について普通鋼板の腐食量が比較されている。その結果、30°と60°では対空面の腐食量に差がほとんどな

く、最大の腐食量は水平と垂直であり、対空面より対地面の腐食量は一般に大きいことなど結論されている。暴露角度、ことに垂直以外の暴露角度における表裏の腐食速度の差は雨水による腐食生成物の洗浄効果の差を原因とする説明が多い。すなわち裏面はSheltering effectによつて腐食生成物が長時間保持され、またいつたん濡れると乾燥がおそいため腐食反応が表面よりも長く持続されると思われる。この説明は対空面についての暴露角度による腐食速度の相違を説明するには十分でない。暴露方向と暴露角度は大気暴露試験の試験条件としても重要であるが、鋼構造物の無塗装使用のための設計上も重要である。鋼構造物の無塗装使用は耐候性鋼の耐候性を活用することによつて達成されるものであるから、耐候性鋼の大気腐食挙動に及ぼす暴露方向および暴露角度の影

\* 昭和47年2月17日受付

\*\* 住友金属工業(株)中央技術研究所

響を知る必要があるが、これに関する報告はない。本報は耐候性低合金鋼の大気腐食に及ぼす暴露方向および暴露角度の影響を普通鋼と比較しながら調査した結果および暴露角度によつて、腐食速度が異なる原因について得られた知見を報告する。

## 2. 実験方法

供試材には普通鋼と耐候性低合金鋼を用いた。それらの化学組成を Table 1 に示す。試験片は熱延鋼板より厚さ 3 mm, 幅 60 mm, 長さ 100 mm の大きさに切り出し、グラインダーによる表面研磨仕上げをおこなつた。アセトンによる脱脂洗浄後、重量を測定し、ついで試験片の 1 面を残してすべての面をクロム酸亜鉛顔料を含むフタル酸樹脂塗料によつて 3 回重ね塗りをほどこして防錆した。

この暴露試験のために Fig. 1 に示すように試験片を水平に対して 0, 30, 60, 90° の傾斜で保持できるような架台を製作した。その架台に塗覆されていない試験面が空または地面に向くように暴露試験片を取りつけた。2 台の架台に対空試験面と対地試験面とがそれぞれ 4 つの暴露角度に取りつけられている。この架台を 1 台ずつそれぞれの対空試験面が南および東に向くように大気暴露試験場に設置した。したがつて対地試験面は北および西に向いている。垂直に暴露した試験面は対空と対地の比較ではなく東西南北の 4 方向へ暴露した場合の比較となる。暴露試験は尼崎市(工業地帯)において昭和 43 年 5 月より開始し、6 カ月、9 カ月および 2 カ年間おこなつた。別に 6 カ月後の 11 月より 3.5 カ月間暴露試験をおこない 9 カ月間暴露のものと比較した。

暴露試験終了後の試験片は発錆状況の観察、重量測定の後、除錆して錆付着量と腐食減量を求めた。除錆は常温の 10% クエン酸アンモニウム + 0.3% インヒビター溶液に 15~18 hr 浸漬後、ブラッシングしつつ水洗することによりおこなつた。この処理による鋼の腐食は約 0.1 mg/cm<sup>2</sup> であり、無視できるほど小さい。また別の試験片を沸騰水中に 3 hr 浸漬してとけやすい硫酸イオンを抽出後、60°C の 5% 塩酸中に 10 min 浸漬して錆を地金から除き、得られた液中の硫酸イオンを沸騰水で抽出した硫酸イオンとあわせて定量した。暴露角度の異なる

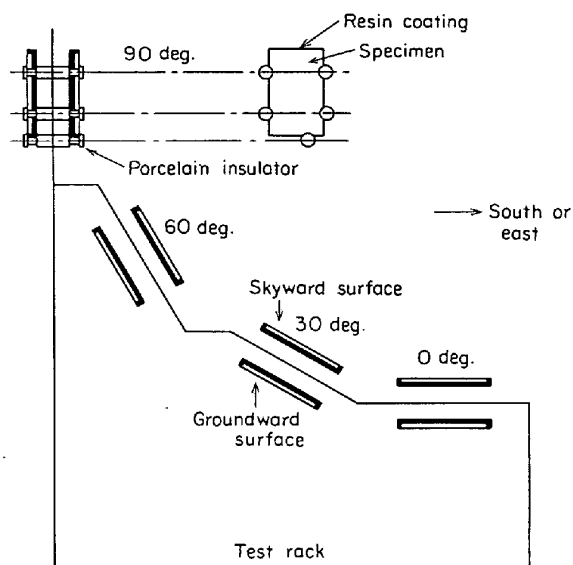


Fig. 1. Configuration of the specimens.

た試験片を通じて両者はほぼ比例しており、両者の暴露角度による変化の傾向はほぼ同じであつたので、両者の合計を全硫酸塩量として、この値をもちいて論じることにした。また、全硫酸塩量を錆の量で割つて硫酸塩含有率とした。

一方別の試験片について、11 カ月暴露後の、ある降雨の停止直後から一定時間ごとに重量を測定し、水分が蒸発していく速さを求めた。

## 3. 実験結果および考察

6 カ月、9 カ月および 2 カ年の大気暴露試験による腐食減量を Fig. 2, 3, 4 に示す。2 カ年の腐食量と 9 カ月の腐食量の差から大気暴露後期 15 カ月間の腐食減量を求めて Fig. 5 に示した。暴露方向や暴露角度による腐食の相違は 6 カ月後でもすでにあらわれているが、この腐食傾向は 2 カ年後も変わっていない。対空面の腐食傾向をみると、耐候性低合金鋼も普通鋼もともに水平および垂直におくより、それらの中間の暴露角度の方が腐食は多少すくない。対空面の暴露方向には東向きと南向きとがあるが、普通鋼は始めて 6 カ月で南向きの方が東向きより腐食されている。2 年後においても水平暴露を除き南向きの腐食が大きい。これは暴露の後期 15 カ月間の腐食が垂直暴露を除きほとんど等しいところから、

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

Steels	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
Low alloy steel	0.07	0.52	0.79	0.091	0.014	0.40	0.31	0.40
Carbon steel	0.13	0.01	0.40	0.015	0.016	0.06	0.03	0.02

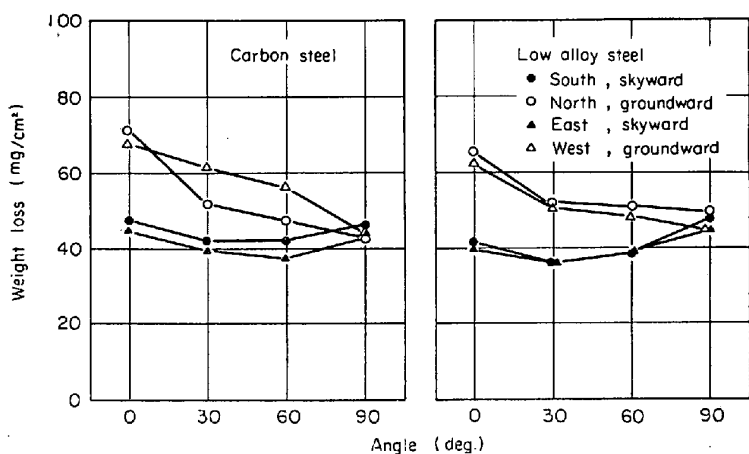


Fig. 2. Weight loss of the specimens after 6 months exposure at various inclinations and directions.

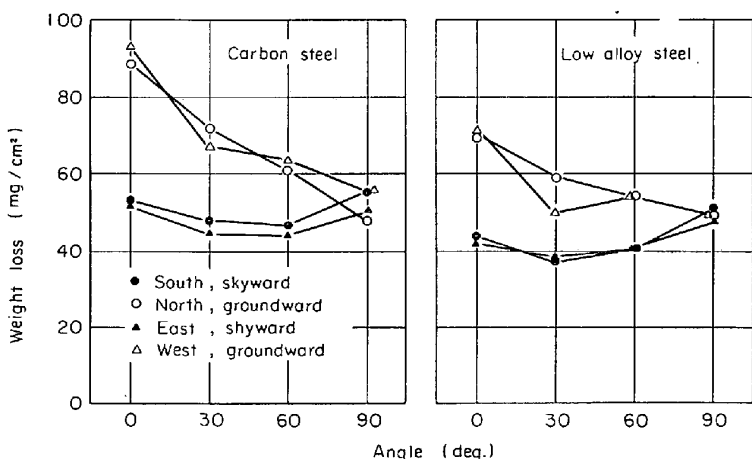


Fig. 3. Weight loss of the specimens after 9 months exposure at various inclinations and directions.

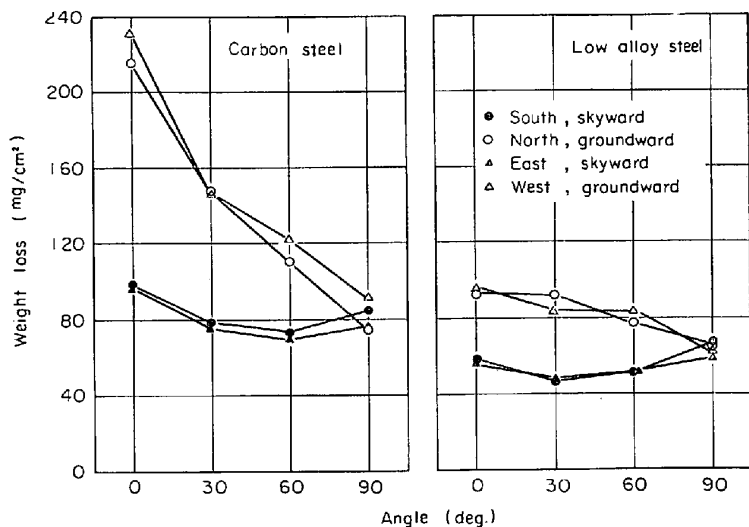


Fig. 4. Weight loss of the specimens after 2 years exposure at various inclinations and directions.

初期の腐食量の相違がそのまま残っていると考えられる。南向きの腐食量が大きいうという傾向は、この暴露地の局地性があらわれているのかもしれないが、普通鋼の腐食は暴露初期の環境条件の相違に敏感であるといえる。これに対して耐候性低合金鋼の場合は垂直暴露を除き初めの6カ月間の腐食にも、後の15カ月間の腐食にも南向きと東向きとの間に差はみられない。垂直暴露は東西南北の各方向に向けた試験であるが、方向によつて腐食量が異なっている。普通鋼の場合は西向きと南向きの腐食が大きく、時間がたつとともに方向による差異がひろがる傾向にある。一方、耐候性低合金鋼の場合は南北向きの腐食が東西向きよりわずかに大きい程度で、方向による腐食の相違は小さい。どの方向の腐食が大きいかは暴露される場所の局地性によつて異なるであろうが、少ないとはいえ暴露方向の相違によつてもたらされる環境条件の差によつて腐食程度が異なるということは、垂直へ耐候性鋼を無塗装で使用する場合は考慮に入れるべき問題であろう。南向きおよび東向きの腐食量の平均値を求め、その暴露角度ごとの経時変化をFig. 6に示した。垂直暴露のものは4方向の平均である。60°は30°に近いので省いている。腐食量の経時変化は普通鋼の対空面の場合、水平暴露は大きく、垂直と30°傾斜の場合ほとんど同じである。耐候性低合金鋼の場合は6カ月以降の腐食速度が小さく、暴露角度による差も比較的小さい。普通鋼とちがって30°度傾斜より垂直暴露の方が腐食がやや大きい。対地面の腐食は対空面に比してかなりはげしい。方向による腐食量の大小関係が対空面ほど明らかでないのは、降雨が対地面に直接あたつて試験面をぬらすのではないので、洗浄作用あるいはぬれ時間など腐食に重要な影響をおよぼす因子の効果が偶発的変動をうけやすいためであろう。対地面の腐食量は暴露角度が急になるほど小さくなる。この傾向は普通鋼に著しいが、耐候性低合金鋼の場合は普通鋼に比してかなり軽減されている。普通鋼の水平対地面の腐食は時間とともにほとんど直線的に増大しており、生成した錆の保護性が乏しいと思われるのに対して、耐候性低合金鋼の後期の

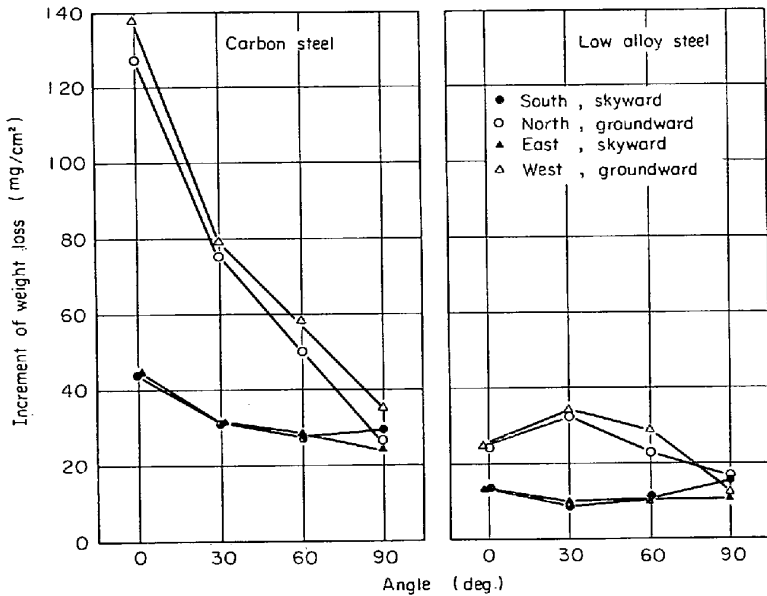


Fig. 5. The increments of weight loss in the last 15 months.

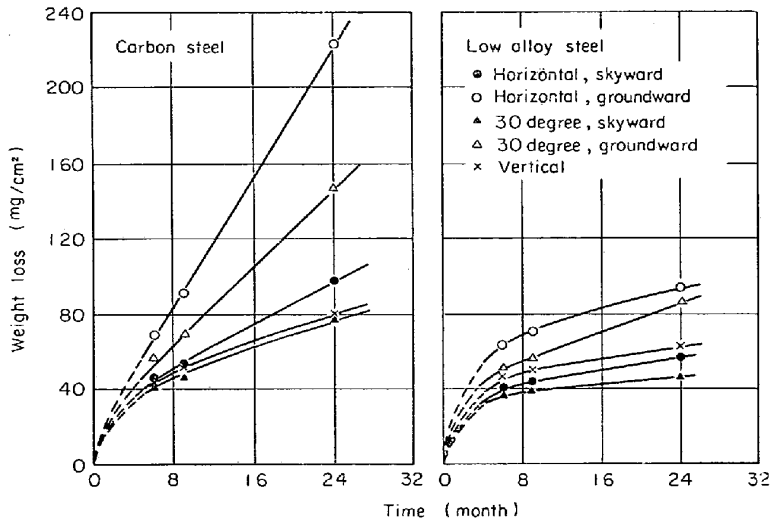


Fig. 6. Change of weight losses of steels at various inclinations with exposure time.

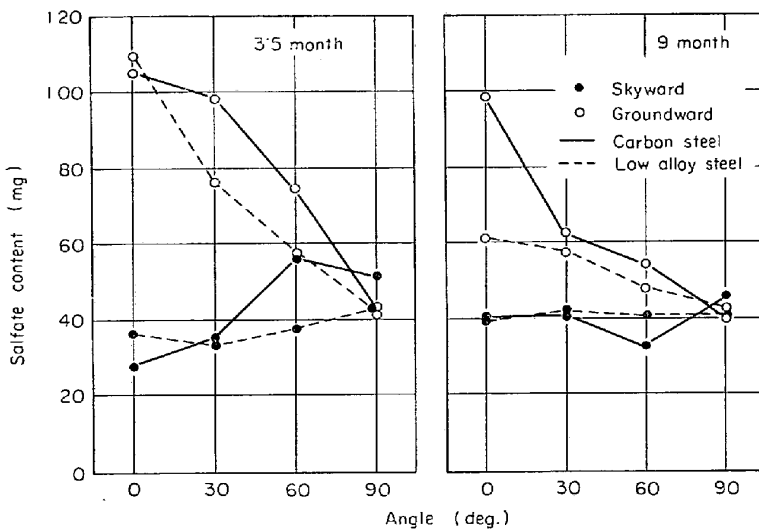


Fig. 7. Sulfate content of rust on the specimens after 3.5 and 9 months exposure at various inclinations and directions.

腐食速度は小さく、暴露角度による相違も小さい。

鋼構造物では垂直面や水平面が多いと思われる。耐候性鋼は普通鋼に比して、はるかに暴露角度の影響をうけにくい、対空面では水平より 30° 傾斜した方の腐食は少ないので、水平面をさけて傾斜面にすることがのぞましいことになる。垂直面は初期の腐食量が大きいので水平対空面よりさらに腐食は大きい。この場合も少し傾斜のある方がのぞましいと思われる。Sheltered corrosion に対して耐候性鋼は普通鋼より耐食性がすぐれている。しかし、対地面と対空面を比べると水平あるいは 30° 傾斜の場合かなり腐食速度が異なる。したがってこのような場合は鋼面が十分降雨でぬれるようにするか、または全くぬれないようにしなければならない。同一大気暴露試験場内で大型の百葉箱内に普通鋼と耐候性低合金鋼を垂直暴露方式で昭和 43 年 2 月より 1 年間暴露して、雨水によるぬれない場合の大気腐食を調べてみた。試験片表面は両鋼種とも全く同じで薄茶色の細かい粉状錆でおおわれていたが、その錆層はごく薄い。除錆して腐食減量を求めたところ、普通鋼が 14.5 mg/cm<sup>2</sup>、耐候性低合金鋼が 15.2 mg/cm<sup>2</sup>であった。同時期に百葉箱外に 30° 傾斜で暴露した普通鋼の腐食量は 46.3~51.2 mg/cm<sup>2</sup>であった。鋼面がある程度雨水によつてぬれることが腐食を大きくしているといえる。

大気中の亜硫酸ガス(SO<sub>2</sub>)は錆層中にとりこまれ、硫酸塩あるいは塩基性硫酸塩として錆中に含まれている。対地面の錆中にしばしば白色物質が付着しているのがみとめられるが、X線回折で同定すると硫酸第一鉄・4水塩(FeSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O)であることが確認された。EPMAで錆層断面をしらべるとSは錆層全体に分布しており、なかには食孔内の鋼-錆界面に濃化している場合もある<sup>5)</sup>。錆中の硫酸塩濃度は2~5%といわれているが、この濃度は大気暴露地点の大気中のSO<sub>2</sub>濃度に依存する供給量と降雨による洗い出し量によつてきまるものであろう。同一場所に暴露されていた暴露角度の異なつた試験片の錆層の硫酸塩含有量について考えると、供給量は暴露

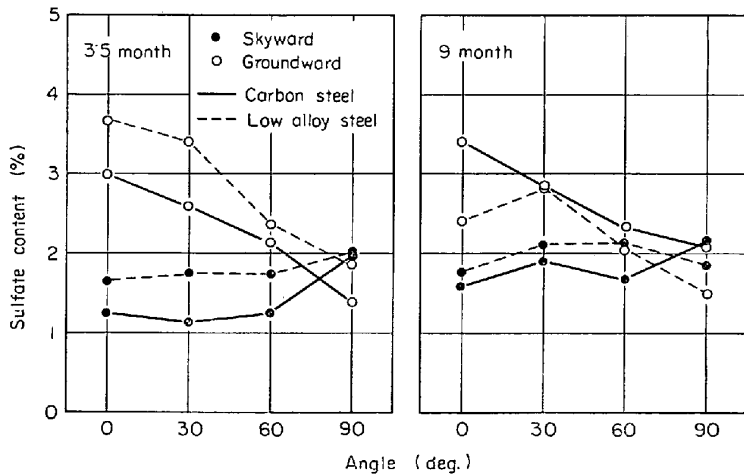


Fig. 8. Sulfate content of rust on the specimens after 3.5 and 9 months exposure at various inclinations and directions.

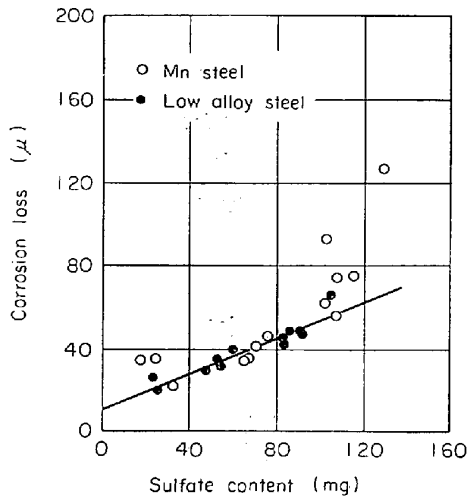


Fig. 9. Correlation between corrosion losses of alloy steels and sulfate content of the rust layers formed on them by atmospheric exposure at 13 test sites for a year.

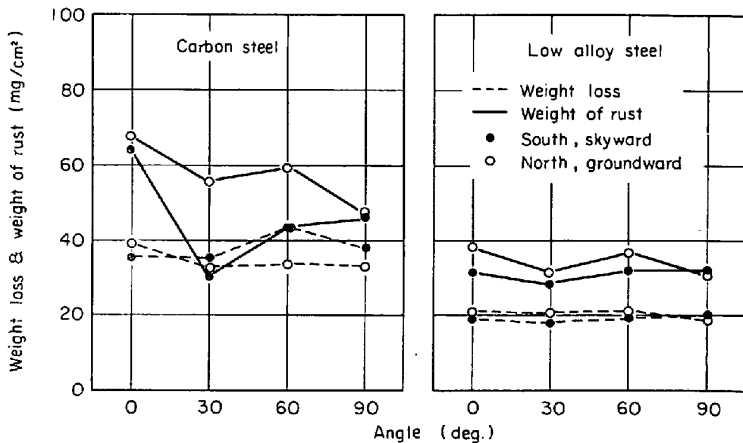


Fig. 10. Weight loss and weight of rust remained on the specimens after 3.5 months at various inclinations and directions.

角度によつては異ならないと思われるから、硫酸塩濃度に相違があるとすれば、それは降雨による洗い出しの相違と考えてよいであろう。Fig. 7に錆中の全硫酸塩量と暴露角度の関係を示す。Fig. 8には錆の硫酸塩含有率と暴露角度の関係を示す。3.5 カ月でもすでに含有率は暴露角度に対して一定の傾向をもつた変化を示している。対空面は垂直暴露を除き暴露角度によつては変わらず、垂直暴露は他の暴露角度より硫酸塩含有率が高い。対地面の場合は暴露角度が急になるにしたがい含有率は減少している。9カ月の場合も大体3.5カ月の時点での傾向をとどめていると思われる。降雨による洗い出しは錆層が水にぬれたとき、錆層内の水に溶けた硫酸塩が表面を流れる水に拡散して出てくることによると、洗い出し量は錆と接触した水の量と接触時間によつてきまらるであろう。接触時間は降雨時間によつてきまるもので、暴露角度にはよらないと思われるが、接触した水量は暴露角度によつて異なることは容易に考えられる。対空面ではたいていの降雨時に面上を水が流れる。その水量は平均して垂直またはそれに近い面では急に少なくなると思われる。他の3つの暴露角度の面では、錆層内からの硫酸塩の拡散に比べると、どの面の水の供給量もそれが洗い出しを律速するほど少なくはないため、硫酸塩含有率に大きな差異がみとめられないのであろう。対地面の垂直以外の暴露角度の場合には、垂直面以上に水の供給は少ない。水が錆面上を全面にわたつて大量に流れるということは少なく、樹脂塗装をした対空面や端面からあふれた少量の水が対地面を流れ、場合によつては全面でなく1部分だけを流れる状態となる。暴露角度のゆるやかな方が流れる水量は少ないであろう。暴露角度のゆるい対地面には硫酸鉄の白色結晶がしみ状に晶出しているのがみられるが、これは錆面がぬれたときに溶け出したが、流れ去らないで水分が蒸発してしまつたために生じたのである。日本国内の13カ所でMn鋼および耐候性低合金鋼を1年間の大気暴露試験に供したところ、錆中の硫酸塩量は大気中のSO<sub>2</sub>量に応じて変化したが、その腐食量との関係もまたFig. 9に示すごとく、硫酸

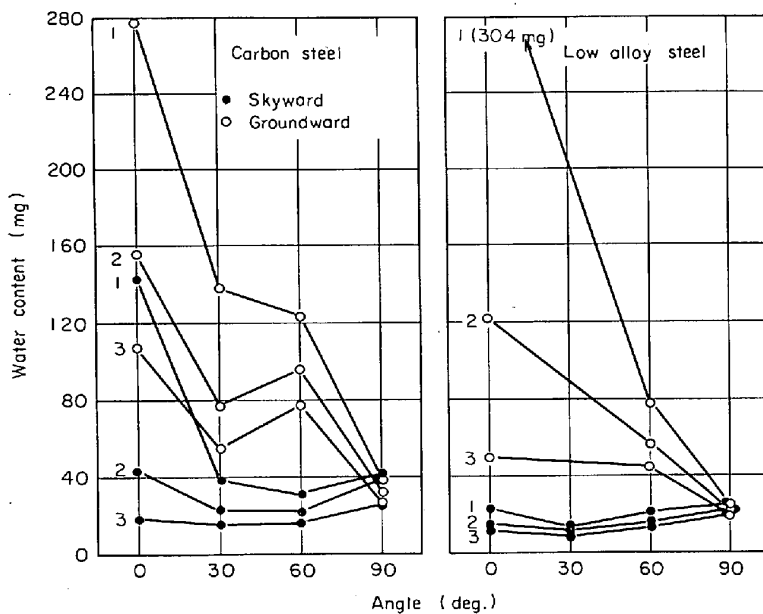


Fig. 11. Change in water content of rust on the specimens with time of drying after 11 months exposure at various inclinations and directions. (Values in the figures indicate the time of drying in hours.)

塩量が 40~100mg の範囲では比例している。9カ月の対地面の腐食量は大体錆中の硫酸塩量と比例しているので、対地面の腐食量の暴露角度による変化は錆中の硫酸塩量の相違にもとづくとしてよいが、対空面の腐食量の暴露角度による変化と錆中の硫酸塩量とは結びつきにくい。また Fig. 10 に示すごとく、3・5カ月の腐食量は対地面でも硫酸塩量または含有率とは対応しない。11カ月暴露した試験片の重量を降雨直後から 1 hr ごとに測定し、重量測定後試験片は再び暴露架台にとりつけ、自然乾燥の状態を維持した。試験片の重量は時間とともに減少するが、これは水分の蒸発量の時間変化を示している。この様子は Fig. 11 に示すとおりで、対地面が対空面より水分の保持量が多く、また保持時間も長いことがわかる。腐食のはげしさがこの水分保持と関係することは、Fig. 3, 4 と比較すれば容易に推測できる。対空面では、水平の場合の水分保持がよいことは合理的であるが、垂直暴露の方が 30° や 60° よりも水分をいくらか保持しやすいという結果が得られた。この水分保持の暴露角度による変化の傾向と、腐食量の傾向とはよく似ており、対空面の腐食量の暴露角度による変化は水分保持能力の相違によるものであると考えられる。水分の保持は錆層によつてなされるものであるが、垂直暴露の錆は対地面の錆に似てやや粗粒状であり、暴露角度のゆるい対空面の錆とはやや異なる形態をなしているところに、水分の保

持量が多くなる原因があるのであろう。

#### 4. 結 言

普通鋼および耐候性低合金鋼を暴露角度と方向を変えて 2 年間の大気暴露試験に供し、暴露角度と方向の腐食におよぼす影響を調べた。錆層中の硫酸塩量および錆層の降雨後の水分保持特性を測定した結果から、暴露角度の影響をもたらず原因を考察した。その結果、

(1) 両鋼種とも対地面の腐食は対空面より大きく、暴露角度が急になるほど腐食は少ない。対空面については、水平および垂直位置より、その中間の暴露角度の方が腐食は小さい。

(2) 普通鋼の腐食に及ぼす暴露角度の影響は大きく、暴露角度による腐食の差は大体時間とともに大きくなる傾向にある。耐候性低合金鋼は暴露角度や方向の影響を普通鋼に比較してうけにくく、腐食量の暴露角度による相違は時間とともにあまり大きくならな

い。しかし差がないわけではないので、耐候性鋼の無塗装使用を構造物に応用する場合、細かい設計上の配慮を要する。

(3) 暴露角度によつて錆中の硫酸塩含有率が異なるが、これは試験面を流れる雨水の量の多少に対応していると思われる。対空面には十分な雨水が流れるが、暴露角度が垂直に近くなるとその量は急に減少するようである。この点で垂直暴露面は対地面の延長のように考えられる。

(4) 錆中の硫酸塩量は対地面の暴露角度による腐食量の変化とよく対応しているが、腐食量の変化に対してもつとも影響の大きい因子は、降雨後の錆層の水分保持量および時間であろう。この水分保持特性は対空面の腐食量の暴露角度による相違ともよく対応している。

#### 文 献

- 1) E. S. TAYLORSON: JISI, 143 (1941), p. 287
- 2) C. P. LARRABEE: Trans. Electrochem. Soc., 85 (1944), p. 297
- 3) H. SCHWARZ: Werks. u. Korr., 16 (1965), p. 93
- 4) 尾間, 菅野, 平井: 防食技術, 15 (1966), p. 200
- 5) T. MOROISHI, J. SATAKE, N. FUJINO, and M. KOWAKA: Trans. ISI, 11 (1971), p. 390