

## 耐 候 性 鋼 に 生 じ た 錆 層 の 構 造\*

705.99

小若 正倫\*\*・佐武 二郎\*\*\*・諸石 大司\*\*\*・藤野 允克\*\*

Structure of Rust Layer Formed on Atmospheric  
Corrosion Resistant Steels

Masamichi KOWAKA, Jiro SATAKE, Taishi MOROISHI, and Nobukatsu FUJINO

## Synopsis:

The distribution of elements in rust layer formed on low alloy steels after various periods of exposures in industrial and rural atmospheres was investigated by means of microscopic examination and electron probe microanalysis. The rust layer in large pits contains Cu, P, and Cr in a localized state. Cr and P concentrate around such defects in the rust as voids and cracks. The local concentration of Cu seems to diminish as the exposure period becomes longer. The rust layer on the flat surface surrounding large pits and also the surface layer above large pits have shown no evidence of localized concentration of Cu and P and are characterized by the fact that little Cr content is found in the rust. Si, main constituent of dusts, has been found in these parts of the rust, but none in the pits. It is supposed that Cr, P, and Cu produced by corrosion reaction presumably form far less soluble compounds than ferrous ion and are likely to precipitate in the pits while ferrous ion diffuses out from the pits and precipitates on outer surface.

(Received Mar. 20, 1970)

## 1. 結 言

耐候性鋼は Cu, Cr あるいは P を基本成分として含む低合金鋼であるが、これらの合金元素は錆中に存在して鋼の耐候性に寄与しているものと考えられている。これらの合金元素は錆全体の分析の結果からは鋼中の含有率よりも錆中に濃化しているとはいえないが<sup>1)2)</sup>、エレクトロンプローブマイクロアナライザー (EPMA) 分析によると局部濃縮がみとめられている<sup>3)4)</sup>。鋼の耐候性を向上せしめる合金元素が錆中のある種の鉄酸化物の生成に影響をおよぼし、それが錆の保護をもたらすのであるといわれているが<sup>4)5)6)</sup>、合金元素の局部濃縮については検討されていない。局部濃縮が錆の保護性に何らかの関係をもつことも考えられるので、局部濃縮がどのような部分にあり、暴露期間や暴露場所によってどのように変化するかを観察し、局部濃縮現象を把握することによって耐候性鋼の錆層の保護性の原因を考察することをこころみた。

## 2. 実 験 方 法

## 2.1 供試材

Table 1 に供試材の化学組成を示す。Cu, P, Cr を含有する耐候性鋼および炭素鋼であるが、これらを尾崎 (臨海工業地帯で大気汚染大) および長野 (内陸の田園都市で大気汚染小) の 2 カ所において大気暴露をおこな

つた。暴露期間は 7 年までの種々の期間である。暴露試験片は厚さ 3×幅 60×長さ 100 mm の鋼片で、表面をグラインダー研磨してミルスケールを除去し、暴露試験に供した。

## 2.2 実験方法

暴露試験を終了した試験片は除錆して腐食量や錆付着量の測定および鋼面の腐食状態の観察をおこなつたり、錆を剝離して化学分析あるいは X 線回折をおこなつたほか、錆層断面の顕微鏡試料を作製し、光学顕微鏡、EPMA、走査型電子顕微鏡による観察もおこなつた。錆層の顕微鏡試料は錆の付着した暴露試験片を真空中で粘度の低い未重合ジアリル樹脂につけ、樹脂を錆層内に滲透させたのち、100°C で加熱硬化させ、切断して、再び断面から同じ操作で樹脂を滲透させて錆層をかためた。樹脂に埋めた試料を乾式でゆつくり研磨し、さらに油に分散させた研磨剤を用いて仕上げた。

## 3. 実験結果および考察

研磨した耐候性鋼 A と炭素鋼を尾崎に大気暴露してその腐食状況の経時変化を調べると大体次のような経過をたどる。暴露初期の発錆状態は気象条件によってかなり異なるが、一例をあげると 10 日程度経過した時点では

\* 昭和44年3月本会講演大会にて発表

昭和45年3月20日受付

\*\* 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博

\*\*\* 住友金属工業(株)中央技術研究所

Table 1. Chemical composition of steels (wt%).

Steels	Elements	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Ti
Low alloy steel A		0.08	0.65	0.76	0.069	0.019	0.41	0.21	0.40	0.06
Low alloy steel B		0.10	0.21	0.58	0.087	0.020	0.45	0.35	0.75	—
Carbon steel		0.08	0.01	0.36	0.007	0.019	0.06	0.04	0.01	—

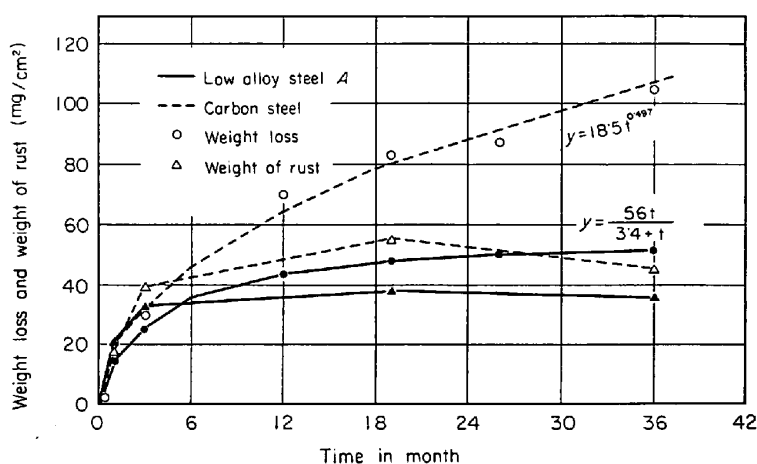


Fig. 1. Weight loss and weight of rust layer of low alloy steel and carbon steel vs time of atmospheric exposure.

表面は茶褐色の細かい粉状の錆で全面が均一におおわれている。鋼面には細かい孔食がみられるが、腐食量は小さくまだ研磨痕が残っているのがみとめられる程度である。1カ月たつと鋼面の食孔は大きくなり、研磨痕もわからなくなる。細かい食孔が密集している中にやや大きな食孔が点在している。3カ月後の錆表面はかなり凹凸が生じており、全体として茶褐色を呈しているが、黒色の粒状錆が生成している。鋼面には直径0.2 mm前後の食孔が点在しその他の部分は細かい食孔でおおわれたままである。耐候性鋼のほうが大きい食孔の密度が粗である。この時期以前には表面状態や Fig. 1 に示す腐食量は両鋼種ともほとんど差がないが、この後に次第に差を生じてくる。1年以降になると炭素鋼の鋼面の大きな食孔はほとんど連続するまで成長しているのに対し、耐候性鋼には小さいまま残っている食孔を含むが比較的平坦な面をもつ部分が大きい食孔の回りをかこんでいる。19カ月後の炭素鋼の錆は赤みがかつた茶褐色を呈するが、一部黒褐色の錆も含む。一方、耐候性鋼の表面の半分は黒褐色に変わっている。2年以降の錆の時間的な変化はほとんどみられないが、全体として黒褐色の錆でおおわれ、小さいくぼみが点々と分布し、その周囲は比較的凹凸のゆるやかな部分からなっている。炭素鋼のほうがくぼみの数が多く、その中に赤褐色の錆が存在しているた

め表面が赤みがかつてみえる。耐候性鋼はくぼみの数もその中に赤褐色の錆を含むくぼみの数も少ないので全体として黒褐色ないしは黒紫色を呈する。

Fig. 2 に除錆後の鋼面の凹凸を低倍率の粗さ計で測定した結果を示す。腐食の大きい1年までの期間の孔食の成長は急速であるが、それ以降はゆるやかとなる。ことに耐候性鋼は1年から2年にかけては食孔が広く深くなっているが2年以後は変化がみとめにくい。炭素鋼は依然として広く深く成長している。

錆の付着量は Fig. 1 にみられるごとく、初めの3カ月までは急速に増加し、それ以後の変化は小さい。残存錆中の Fe 量を分析して求め、腐食量と比較してみると、両鋼種とも初期には腐食された Fe の 60% 以上が付着錆となつて残るが、3カ月以降 19 カ月までの期間をみると、その間に腐食した Fe の 10 数%しか残存しておらず、大部分は剝離したか流失してしまつていたことがわかつた。

Photo. 1 に 19 カ月大気暴露した耐候性鋼と炭素鋼の錆層を含む断面の顕微鏡写真を示す。孔食の発達の相違がわかる。また、錆層はかなりの割れや空洞などを含むことがみとめられる。耐候性鋼の錆の断面について EPMA を用いて元素の分布を調べた。Photo. 2 にそのエレクトロンビームスキニング (EBS) 像を示すが、

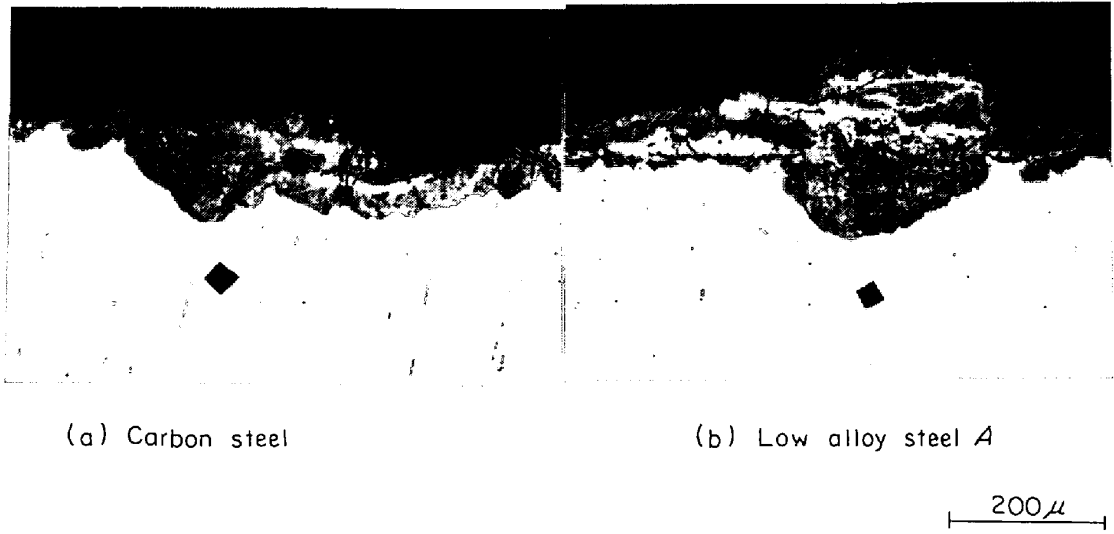


Photo. 1. Microstructure of the rust layers formed by 19 months' atmospheric exposure.

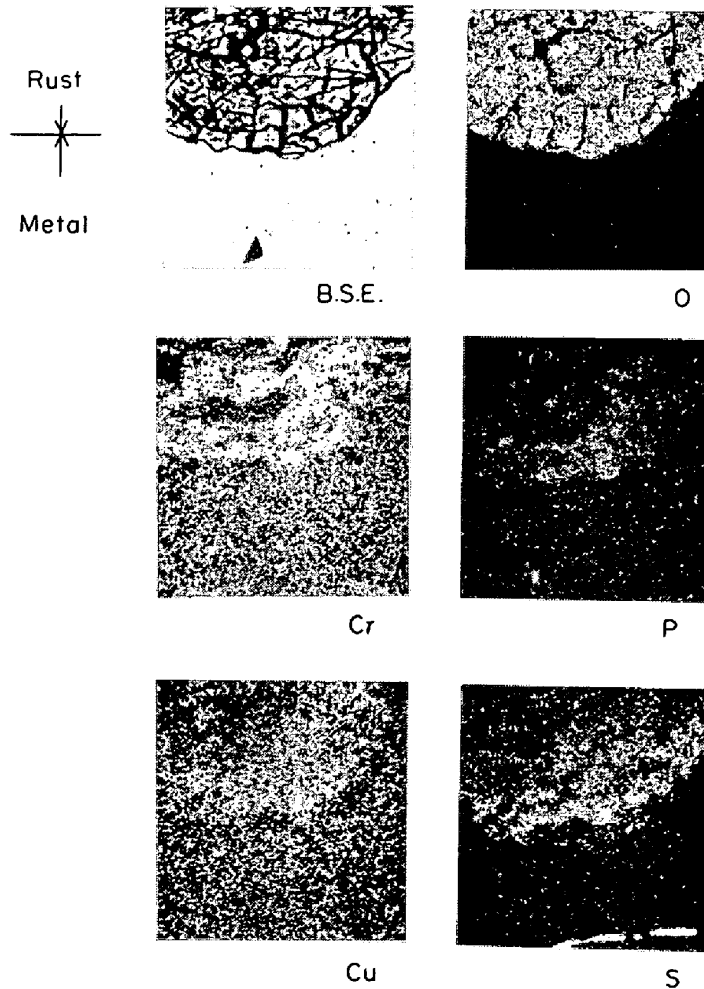


Photo. 2. EBS images of EPMA showing localized distribution of Cr, P, Cu, and S in the rust layer of alloy steel A.

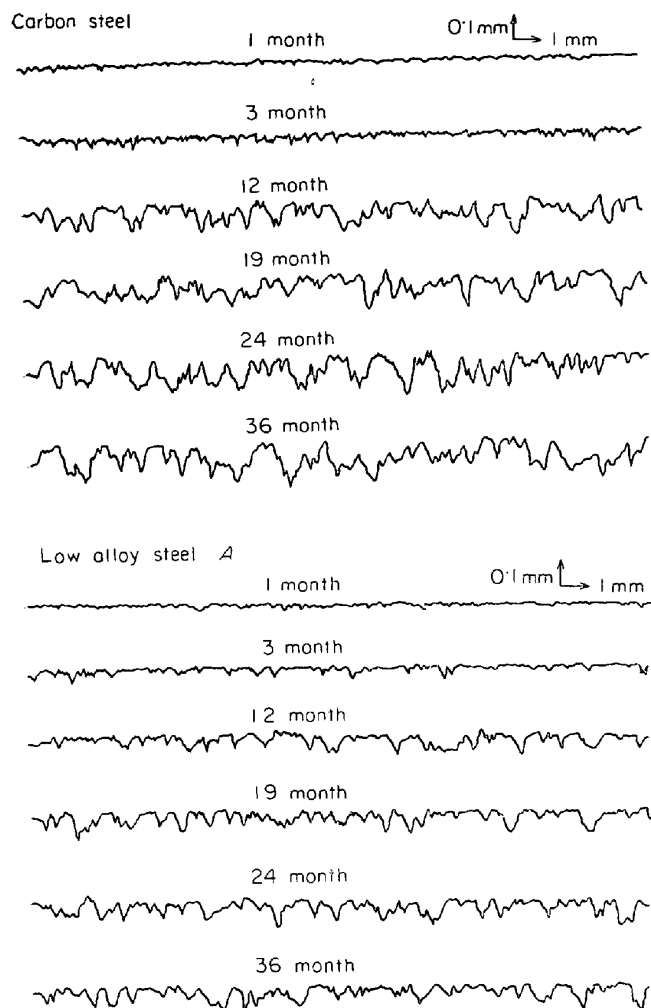


Fig. 2. Surface profiles of derusted steels.

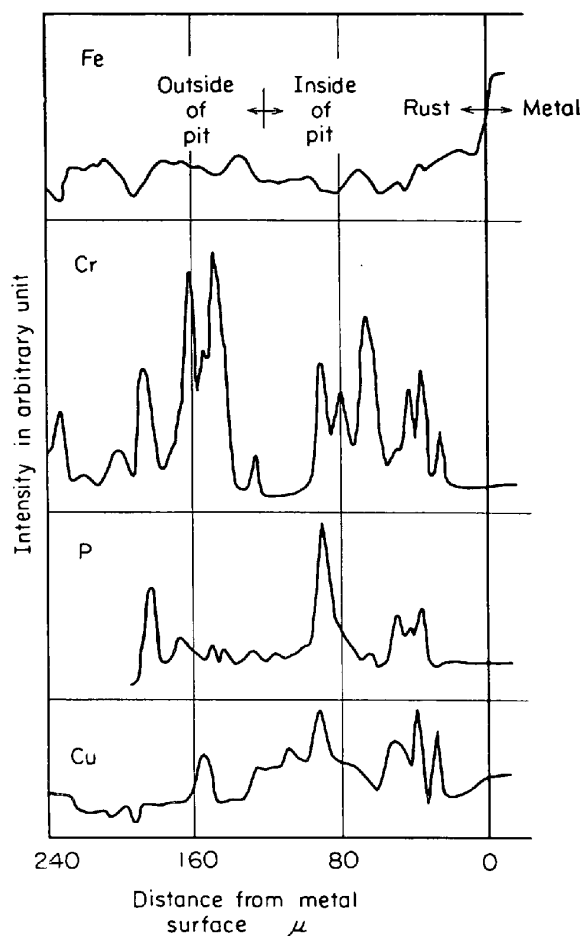


Fig. 3. Distribution of alloying elements in the rust layer of low alloy steel A.

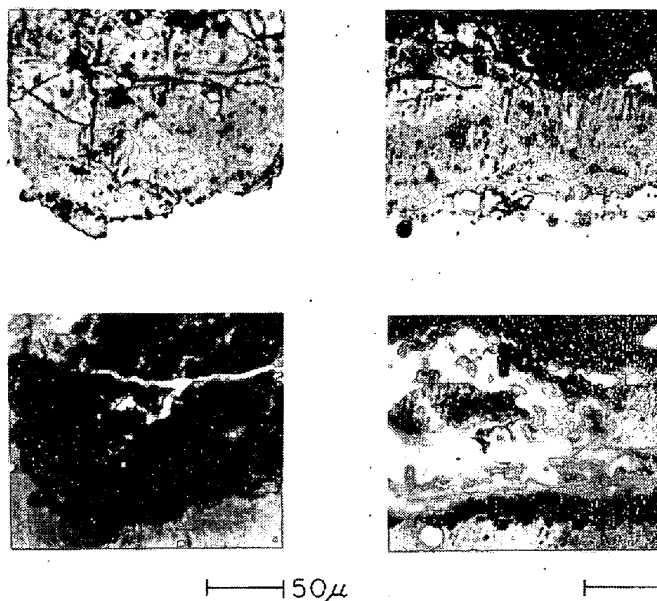


Photo 3. Microstructures of the rust layers formed on low alloy steel A by three years' atmospheric exposure in industrial area, upper left: rust in a large pit, upper right: rust on a part of less pitted surface surrounding large pits, lower two: reflected polarized light images of the same area as upper two.

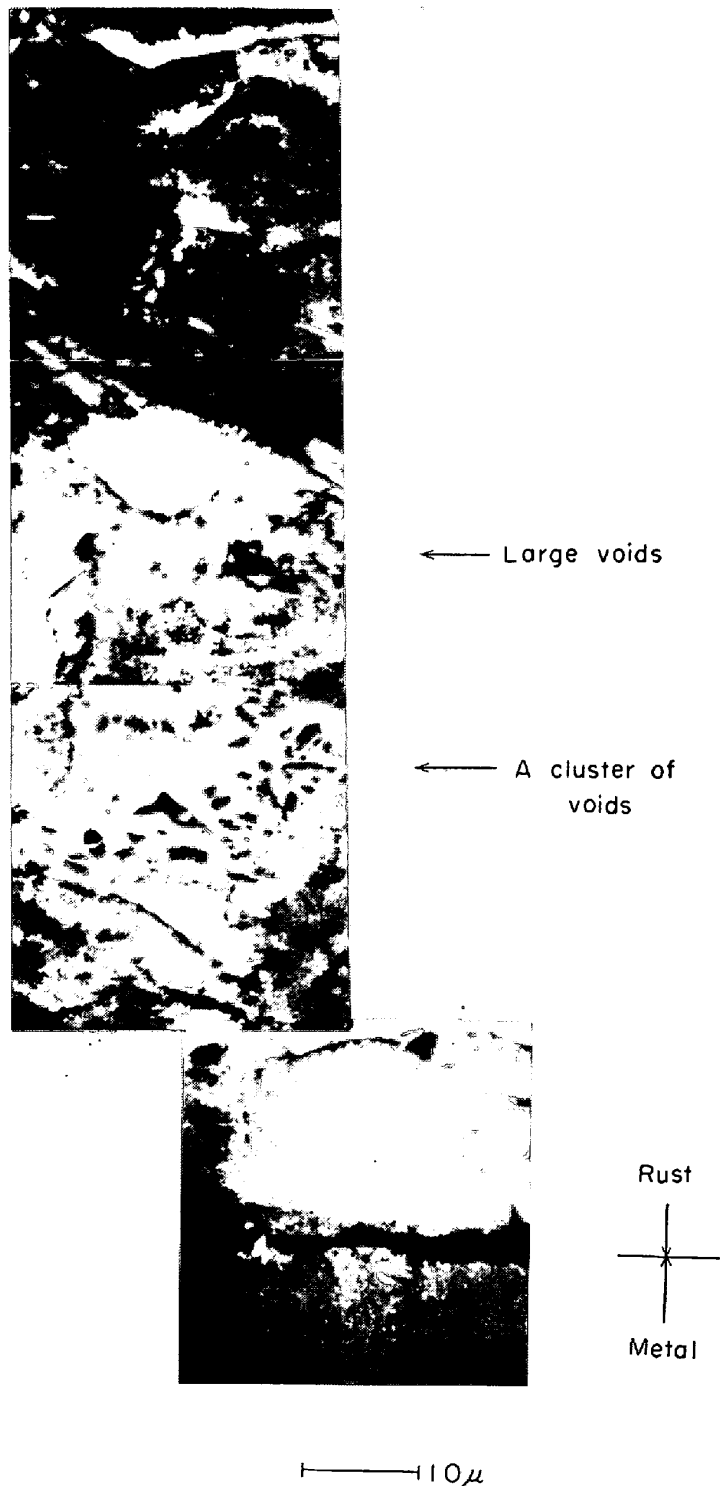


Photo. 4. Scanning electron microphotograph of the rust in a large pit showing various defects such as voids and cracks. The same area as one in the Photo. 3 left.

Cr, P, Cu および S の局部濃縮がみとめられる. Fig. 3 に示す線分析の結果とあわせてみると Cr, P および Cu 濃度は錆-鋼界面では低くまた食孔の周囲の平坦部の金属面と同じ高さ(錆-金属界面から約 120 μ)でも低くなり, その中間の食孔内に局部濃縮がある. この食孔の中央部付近には空洞のあつまつた部分があるが Cr および P はこれを囲んでほぼ両者同じ位置は濃縮している. Cu の濃化部は Cr のそれと一致する場合もあるが必ずしも合致していない.

合金元素の局部濃縮が孔食部に生じていることがわかったが, 孔食部の周囲の平坦部ではどうかを調べる必要がある. 3年間尾崎において大気暴露した耐候性鋼 A に生じた錆の断面の顕微鏡写真を Photo. 3 に示す. 錆は割れや空洞を含むが, Photo. 4 に食孔内の空洞部を走査型電子顕微鏡によって拡大した. 孔食部における元素の局部濃縮をみると Photo. 5 に示すように

S: 錆は鋼中よりはるかに多量の S を含むが, ことに

濃縮している部分が点在している.

Cu: 錆全体に分布し, 暴露期間の短い錆に比べると濃縮現象はまれになつており, ところどころに点状の濃縮部がみられるにすぎない. この濃化部は S の局部濃縮と一致している.

Cr: 局部濃縮は明らかで, 錆層中の空洞のあつまつたところの周辺にみられる.

P: Cr と同様に空洞の集まつた部分の周辺にわずかながら局部濃縮している.

Ni: 局部濃縮なし.

Mn: 局部濃縮なし.

Si: 食孔の内にはないが他の試料からみて表層には存在するであろう.

平坦部については Photo. 6 に示すように

S: 鋼中より多量に含まれているが, 錆-大気界面近くに濃化している.

Cu: 局部濃縮なし.

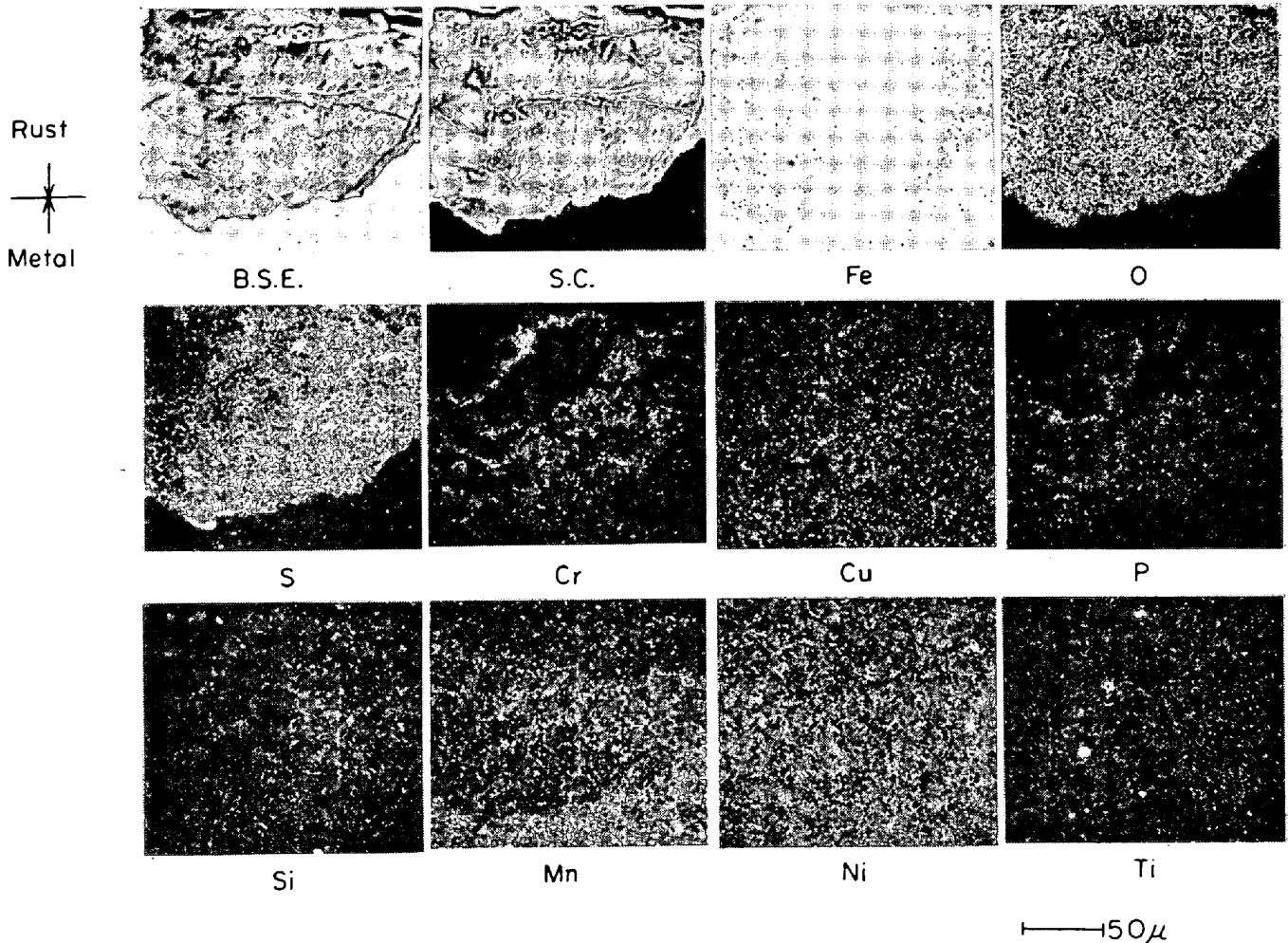


Photo. 5. EBS of EPMA of the rust in a large pit formed on low alloy steel A by three years' atmospheric exposure in industrial area. (See Photo. 3 left)

Cr: 錆中にほとんど含まれていない。  
 P: 局部濃縮なし。  
 Ni: 局部濃縮なし。  
 Mn: 局部濃縮なし。  
 Si: 錆中に点在し、錆-大気界面に多い。錆-鋼界面には Si を含まない層がある。Si の濃度が高い部分には O も共存しているので、これらは Si-O 系の塵埃の降り積もつたものが錆中にとりかこまれたものであると思われる。

炭素鋼についてみると、Si は孔食部では表層にのみあり、平坦部では錆層内にもみられるが、Si を含まないかなり厚い層が錆-鋼界面にみとめられる。

長野に3年間暴露した耐候性鋼Aの孔食は尼崎より小さく、錆層もうすいが (Photo. 7), 合金元素の分布状態は尼崎に暴露したものと同一である。(Photo. 8, 9) Cr, P および Cu は錆が地金に食い込んでいる食孔内には局部濃縮しているが、それより上をおおっている錆

層にはほとんど含まれていない。平坦部にも小さい食孔があるがその中には Cr, S などが局部濃縮しているのは大きい食孔と同じである。

7年間尼崎に大気暴露されていた耐候性鋼Bの錆についてみると Photo. 10 に示すごとく。

S: 表層にやや多量含まれているが、錆全体に分散していてとくに顕著な局部濃縮はない。  
 Cu: 局部濃縮がほとんどない。  
 Cr: 食孔内に層状の局部濃縮があり、その上部の錆層にはほとんど存在しない。平坦部の錆中にも含まれていない。  
 P: 孔食部にいくらか局部濃縮している。  
 Ni: 局部濃縮なし。  
 Si: 表層にのみ含まれている。

以上の観察結果を総合すると Cr, P および Cu の局部濃縮は食孔内に限られているようで、食孔外の平坦部および食孔の上をおおう錆層にはそれらの含有量は少な

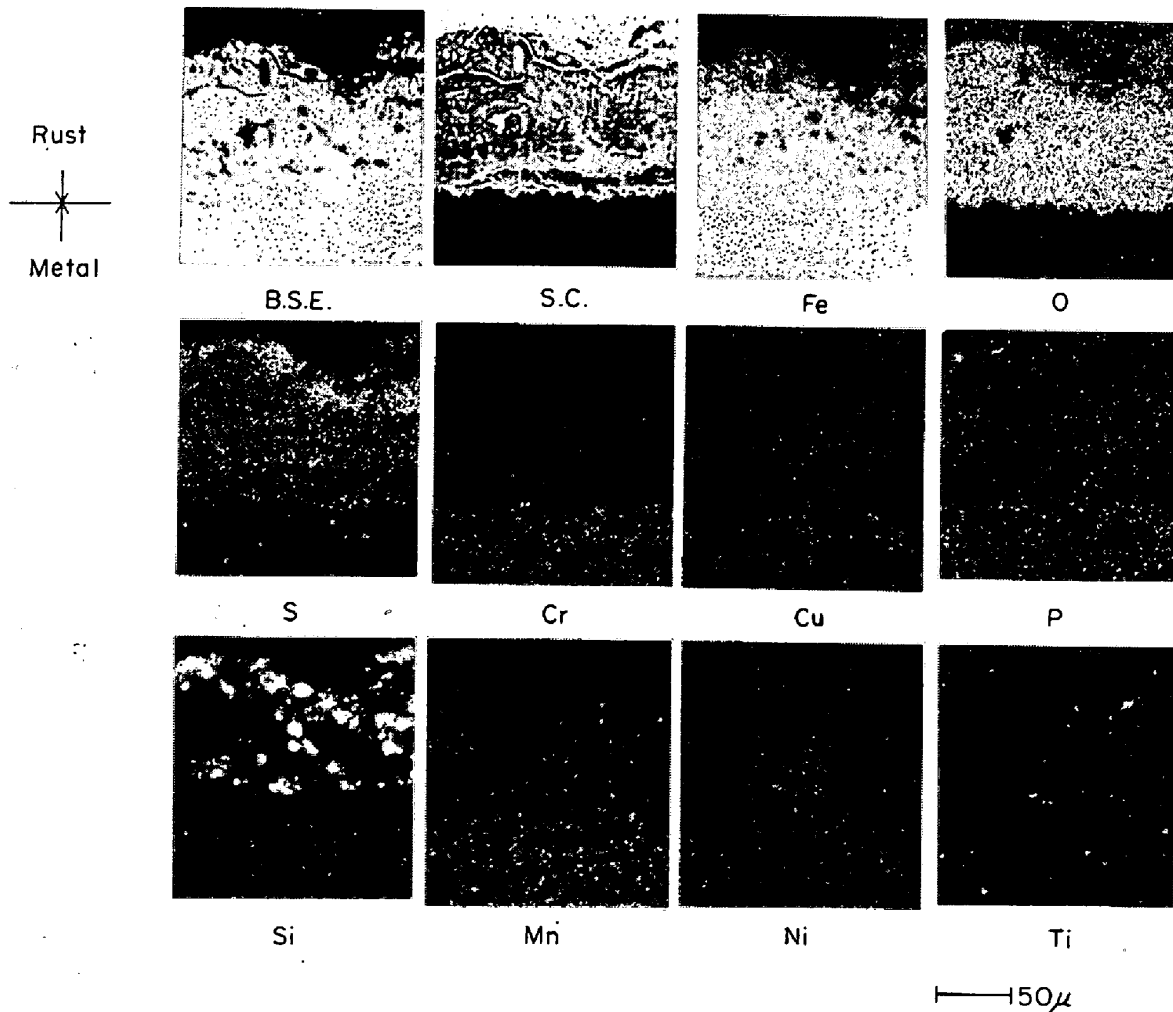


Photo. 6. EBS images of EPMA of the rust on a part of less pitted surface of low alloy steel A formed by three years' atmospheric exposure in industrial area. (See Photo. 3 right)

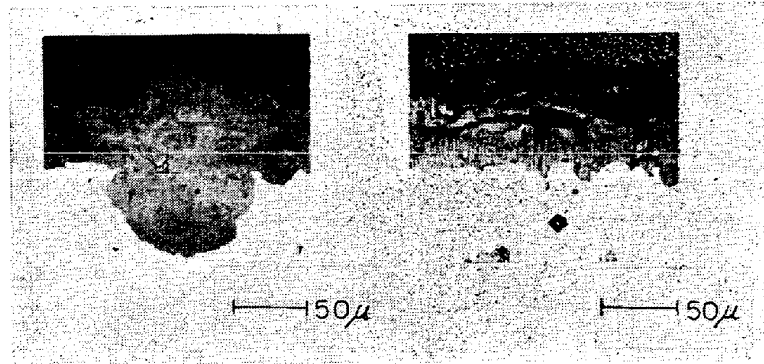


Photo. 7. Microstructure of the rust layers formed on low alloy steel *A* by three years' atmospheric exposure in rural area, left: rust in a pit. right: rust on less pitted surface.

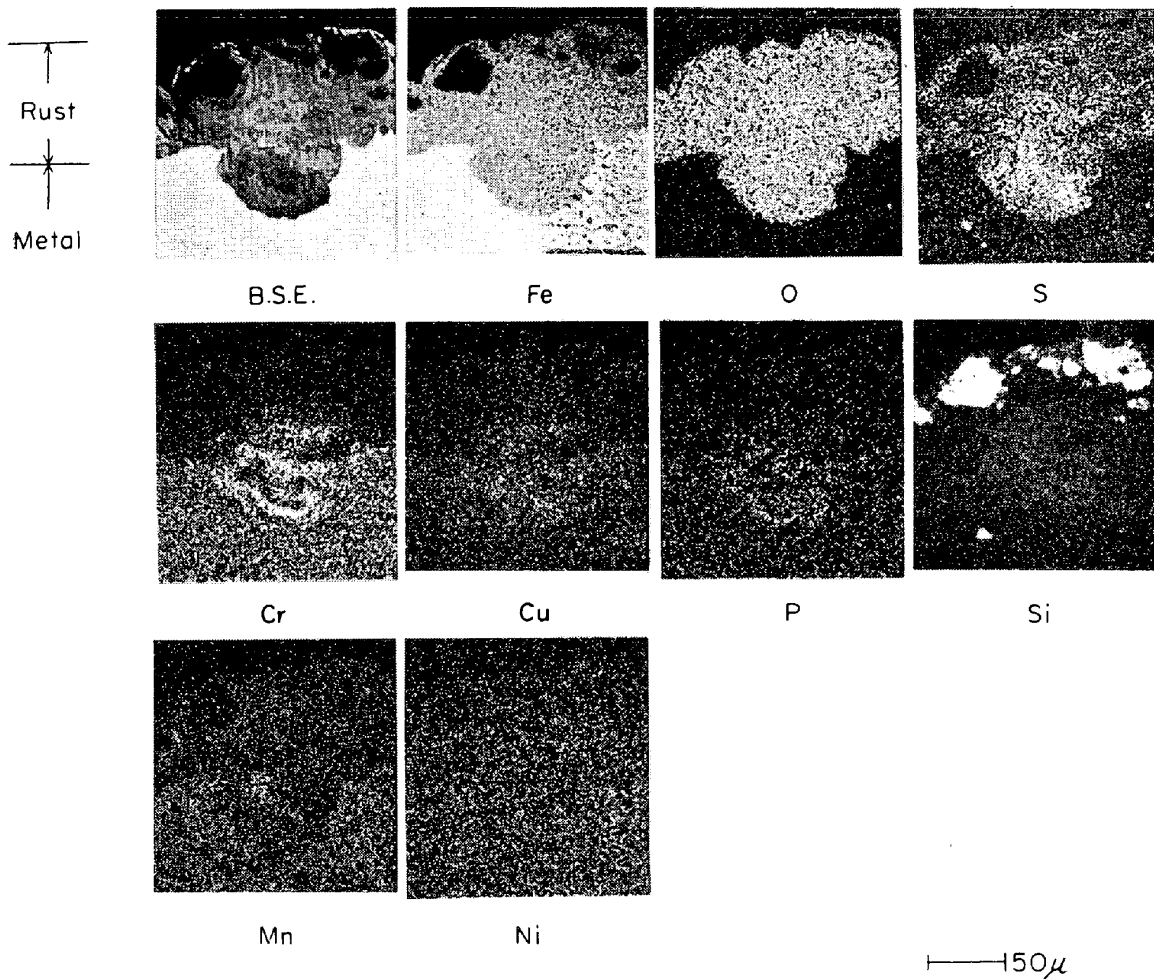


Photo. 8. EBS images of EPMA of the rust in a pit of low alloy steel *A* formed by three years' atmospheric exposure in rural area (See Photo. 7 left).

く、また局部濃縮もないといつてよい。Fig. 3 の濃度曲線からみると食孔の上部の錆層にも局部濃縮がみられるが、平坦部の鋼面と同じ高さの食孔上部の錆層にはこれらの合金元素の濃度が低く、局部濃縮はない。その上の表層近くにたまたまあつた局部濃縮 (Fig. 3) は二次的に生じたものであろう。食孔外の錆層には Si が含ま

れているから、この錆層は食孔内に腐食によって溶出してきた Fe イオンが拡散して食孔外へ逃散し、そこで降塵をつつみながら沈析したものと思われる。錆の付着量からみると大気暴露の初期には急速にある量が堆積し、その後は腐食した Fe イオンの大部分が沈着せずに流失している。したがって溶出した金属イオンが食孔内に析



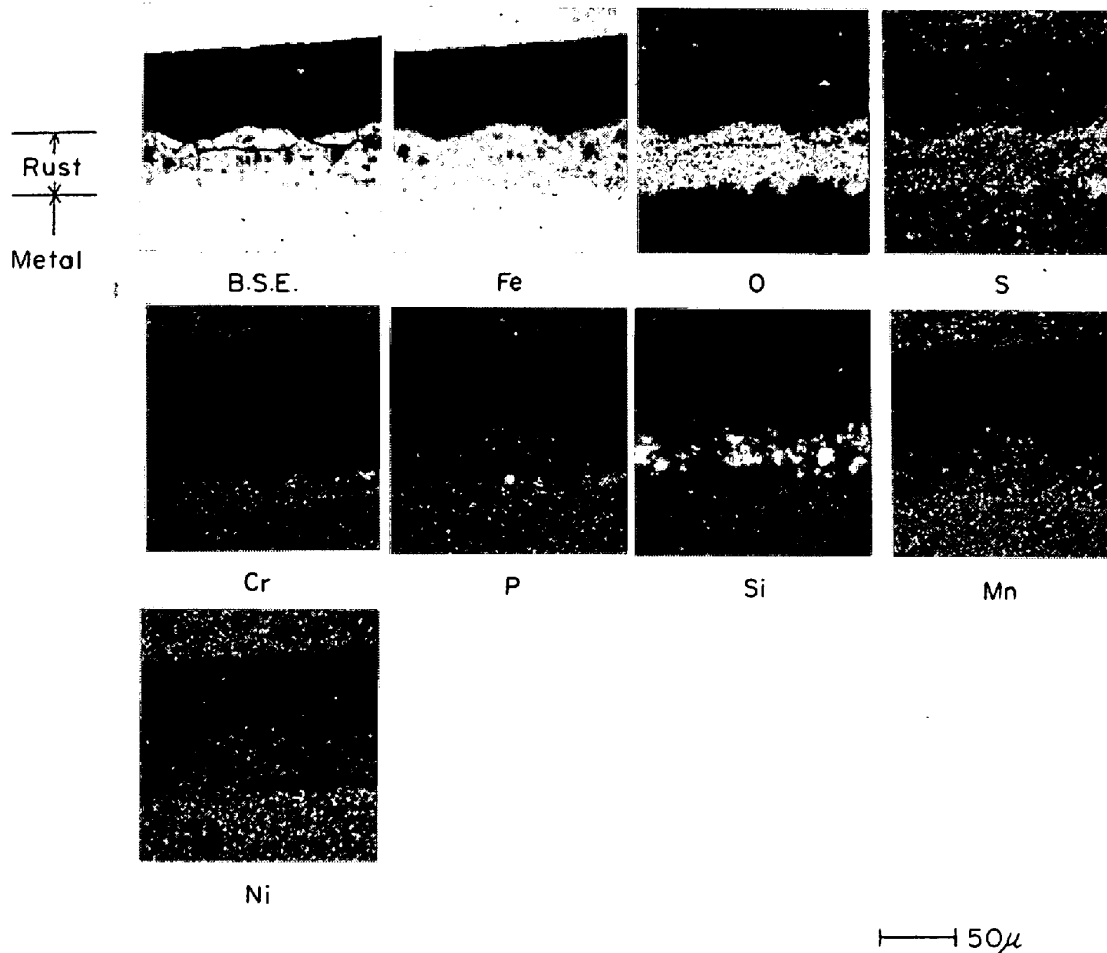


Photo. 9. EBS images of EPMA of the rust on less pitted surface of low alloy steel A formed by three years' atmospheric exposure in rural area (See Photo. 7 right)

出する量はわずかであろう。しかし溶解度積の小さい Cr や Cu の水酸化物などは食孔内の割れ目や空洞の周囲の部分に沈析する可能性は大きい。Cu(OH)<sub>2</sub>, Cr(OH)<sub>2</sub> あるいは CrPO<sub>4</sub>, FePO<sub>4</sub> などの溶解度積は常温で Fe(OH)<sub>2</sub> の溶解度積の 1000 分の 1 以下である。これらの物質の沈析は水分を含んでいる割れ目や空洞やその周囲の錆中で生じるのであるから、これらの沈析により水分を含んでいた空間が少しずつ埋められていくと考えられる。合金元素を含まない鋼の場合は欠陥部の補修がおこりにくいため腐食速度の低下が耐候性鋼よりおそいのであろうと思われる。

#### 4. 結 言

耐候性鋼に生じた錆層内における耐候性を向上させる合金元素の分布を調べた結果、次のごとき結論をえた。

1) 鋼の大気腐食によって鋼面には孔食が生ずるが、耐候性鋼の食孔は大きく成長せず、食孔の周囲には細かい食孔を含むが平坦な面をもつ部分が残っていて、食孔内と平坦部では錆層中の合金元素の分布が異なる。

2) 食孔内には Cr, P および Cu の局部濃縮がみられ、Cr と P はよく似た位置に濃縮しており、食孔内の錆中の空洞などの欠陥の多い部分の周囲にとくに濃縮している。Cu は S とよく似た位置に濃化しているが、長期暴露後の錆には局部濃縮が少なくなる傾向にある。

3) 平坦部および食孔上部の錆層には合金元素の局部濃縮はなく、Cr などはむしろほとんど含まれていない。合金元素の局部濃縮は食孔内にかぎられているようである。

4) 塵埃の分布状態からみて、平坦部および食孔の上部錆層は食孔内から溶出拡散してきた Fe イオンが塵埃をつつんで沈析したものであると思われる。

5) 食孔内の合金元素の局部濃縮は腐食によって溶出したイオンのうち溶解度積が Fe(OH)<sub>2</sub> より小さい Cr, P, Cu などの化合物が食孔内に沈析し、Fe イオンのみが食孔外へ拡散していつたために生じたものであろうと思われる。沈析する場合は食孔内の割れ目や空洞などの欠陥部に沈着するであろうから、欠陥部は補修され、これが耐候性鋼の錆層に保護性が生ずる原因であろうと考

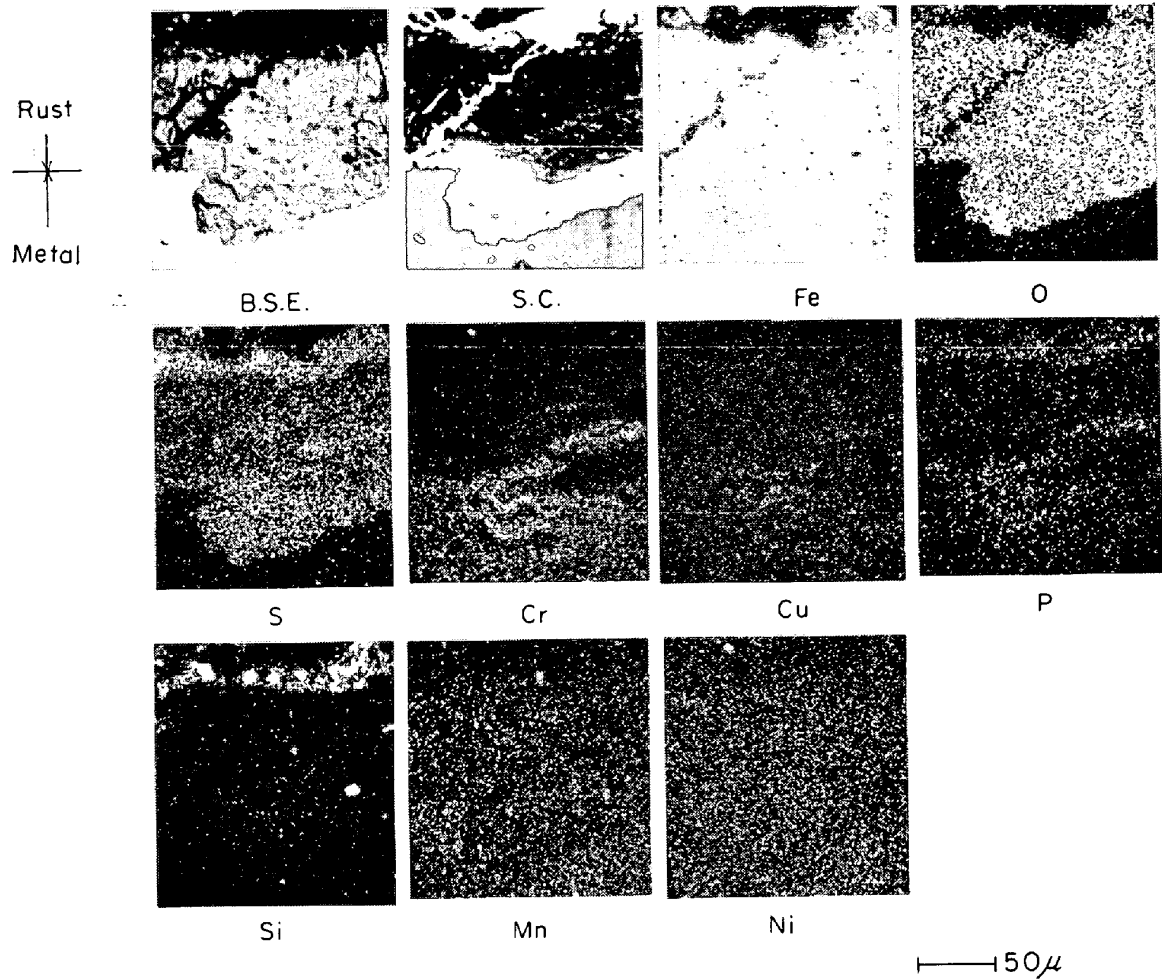


Photo. 10. EBS images of EPMA the rust formed on low alloy steel B by seven years' atmospheric exposure in industrial area.

える。

文 献

- 1) J. B. HORTON: Pittsburgh Regional Tech, Meeting AISI, Nov. 11 (1965)
- 2) 松島, 上野: 鉄と鋼, 54 (1968), S 257
- 3) 山口: 日本金属学会講演 概要 (第 63 回仙台), (1968), p. 290
- 4) 岡田, 細井, 湯川, 内藤: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 355
- 5) 増子, 久松: 防食技術, 17 (1968), p. 539
- 6) 下平, 未高, 三沢: 日本金属学会講演 概要 (第65 回東京), (1969), p. 121

討 論

【質問】 玉田明宏 (日本鋼管技研)

耐候性鋼の場合クラックが合金元素によつてうめられるならば, 長年月後サビ中に合金元素の濃縮した箇所が多くあつてもよいのではないか。

【回答】

Cr の濃縮ほどの食孔にもみられる。大きい食孔には層状に何か所か濃化しているところのみられる。

【質問】 鋼管技研 松島 徹

ワレ目, ポアなどのまわりに濃縮していることは, もとは大きかつたのが合金元素の補修作用で小さくなつた結果と考えるのか。いまアクティブに働いているワレ目 (合金元素の濃縮していない) は見つかったか。

【回答】

長期暴露後の錆にみられる濃縮部の大きさの割れや空洞がはじめからあつたのではないが, 割れ目や空洞の周囲の水が透水しやすい多孔性の錆の中に Cr などが沈折して, その多孔性をうめていつていると思われる。また濃縮が生じていないような割れも存在する。

【質問】 新日鉄中研 轟 理市

腐食の大きい部分と小さい部分とで合金元素の濃縮度に差があるが, もし Cr などが割れ目を防ぐ役割をするならば濃縮の大きい部分の腐食が小さくなるわけであるが, 以後その腐食の大きい部分は小さくなるのか。濃縮度は変化するとみてよいのか。

【回答】

濃縮のおこつている食孔の腐食は小さくなつていくと思う。濃縮度の変化については Cu のみ時間がたつと濃縮がみられなくなる。