

論 文

UDC 669.14.018.842-462.2 : 620.193.27 : 620.193.4 : 620.192.43 : 546.711'211

低合金鋼電縫鋼管の海水中における耐溝食性について*

加藤 忠一**・乙黒 靖男***・門 智****

Grooving Corrosion Resistance of ERW Low Alloy Steel Pipes in Sea Water

Chuichi KATO, Yasuo OTOGURO, and Satoshi KADO

Synopsis:

The grooving corrosion resistance of the ERW Cu-Sb, Cu-Ti, and Cu-Ti-Cr low alloy steel pipes were investigated. Corrosion tests carried out in artificial seawater showed that these pipes had grooving corrosion resistances four to seven times higher than that of a plain carbon steel pipe. Difference in the degree of polarization between the weld and the base metal, as determined by polarization curves in 3% NaCl solution, was large in the carbon steel pipe, the weld being less polarized and small in low alloy steel pipes. A microscopic observation of the non-metallic inclusions revealed that there was a smaller quantity of MnS inclusions, initiation sites of the grooving corrosion, in the welds of these low alloy steel pipes than in the welds of carbon steel pipe. It was considered that the good grooving corrosion resistances of the low alloy steel pipes were due to the decrease of MnS inclusions in the welds, the elimination of S^{2-} ion by the addition of copper, and the increase of the corrosion resistance of the base metal by the addition of chromium.

1. 結 言

普通配管用炭素鋼電縫鋼管を海水を通水する配管として使用すると、電縫部に溝状の腐食（溝食）を生ずることがある。溝食は電縫部のみが選択的に腐食する一種の局部腐食であり、腐食速度が大きいので管の耐用年数を著しく縮め、装置の安全上および経済上重要な問題である。

著者らは先に溝食生成のおもな原因は電縫部に存在する MnS 系介在物が溶接の際の急熱急冷の熱履歴によって局部腐食を非常に生じやすくしているためであり、Cu, Sb, Ti, Cr などの合金元素添加が耐溝食性に効果があるので、耐溝食性電縫鋼管の開発の可能性のあることを報告した^{1)~3)}。

ここでは、鋼へ Cu-Sb, Cu-Ti および Cu-Ti-Cr を複合添加した三種の耐溝食性電縫鋼管と称する低合金鋼電縫鋼管の耐溝食性について、腐食試験を行なつてより詳細に検討し、さらに電縫部の介在物観察および電気化学的測定を行ない、耐溝食性機構を明らかにすることを試みた。

2. 実 験

2.1 供試材

供試鋼管の鋼管規格と化学成分を Table 1 に示した。同表において、供試材 A は比較材として用いた普通炭素鋼電縫鋼管で低硫鋼である。B は Cu-Sb 系、C は Cu-Ti 系、D は Cu-Ti-Cr 系の低合金鋼電縫鋼管であり、いずれも耐溝食性電縫鋼管である。4 種とも 5 t 電気炉での溶製鋼を用いて通常の方法で電縫鋼管に造管したものである。

これらの電縫鋼管から各試験に必要な形状の試験片を機械加工で製作して使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 腐食試験

空気飽和の人工海水を用いて、回転浸漬試験機と流水腐食試験機とによつて溝食深さにおよぼす試験期間、試験温度の影響および流速の影響を検討した。

試験期間の影響は 40°C の人工海水を用いて 8 ヶ月間まで検討し、温度の影響は流速 0.5 m/sec において室温から 70°C まで調べた。流速の影響は 40°C の人工海水

* 昭和 48 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 3 月 18 日受付 (Received March 18, 1976)

** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

*** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

**** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 理博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

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

Specimen	Standard	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	Sb	Cr
A ERW carbon steel pipe	SGP65A	0.11	0.01	0.50	0.010	0.006	—	—	—	—
B ERW Cu-Sb low alloy steel pipe	〃	0.09	0.20	0.35	0.010	0.018	0.32	—	0.11	—
C ERW Cu-Ti low alloy steel pipe	〃	0.12	0.16	0.51	0.008	0.006	0.14	0.030	—	—
D ERW Cu-Ti-Cr low alloy steel pipe	SGP250A	0.06	0.27	0.63	0.008	0.004	0.16	0.040	—	1.02

を 1~5m/sec まで変化させて行なった。いずれの場合も、電縫部の溝食深さは各試験後に断面検鏡によつて求めた。

2.2.2 電縫部と母材部との間の自然電極電位差およびアノード分極曲線の測定

微小部電位測定法¹⁾で電縫部と母材部との間の電位差を測定した。測定液には室温の 3% NaCl を用いて、電縫部と母材部との自然電極電位をそれぞれ測定し、その差を求めて電縫部と母材部との間の自然電極電位差とした。

アノード分極曲線は、空気開放下の室温の 3% NaCl 中で測定した。電縫部は研磨脱脂された衝合部を中心とした幅 2×長 20 mm を試験面とした。母材部は幅 5×8 mm を試験面とした。測定は電位を 30mV ずつ変えて設定し、設定後 30 sec 後の電流値を読みとる方法で行なった。

2.2.3 非金属介在物の観察

光学顕微鏡、電子顕微鏡および X 線マイクロアナライザーで非金属介在物を観察した。溝食の生成に関しては電縫部で溶接線上に連なつて分布している MnS が問題となるので、電縫部の外表面を観察面として樹脂に埋込み、研磨後観察に供した。

電子顕微鏡による観察に際しては、供試材を MnS を残すエッチングを行なつて抽出レプリカを作成して観察した。また観察の途中で超微細介在物が見いだされたので、日立製作所製 HU-12A 型電子顕微鏡に装着した NDS X 線分光器を用いてこれを解析した。

2.2.4 溝食起点の観察

非金属介在物観察に供した試料を用い、40°C、人工海水中で所定時間浸漬後、水洗、乾燥し、溝食の起点の発生および進行状況を走査型電子顕微鏡で観察した。

3. 実験結果

3.1 腐食試験結果

試験後の試験片表面は海水中で生成する特有の比較的軟かい赤錆が厚く付着していた。これを硫酸酸洗してはく離し、電縫部の溝食の程度を表面および断面観察した。

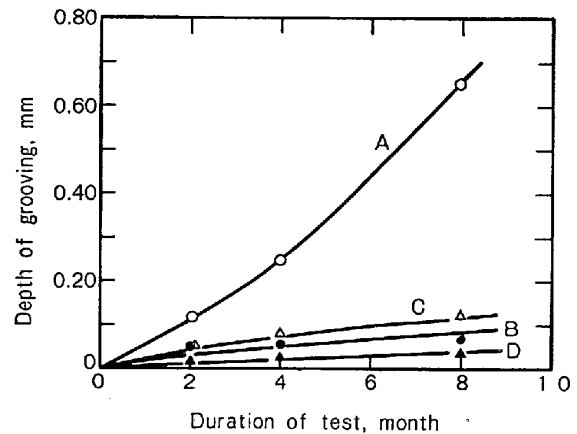


Fig. 1. Result of corrosion test in air saturated artificial sea water at 40°C for 8 months.

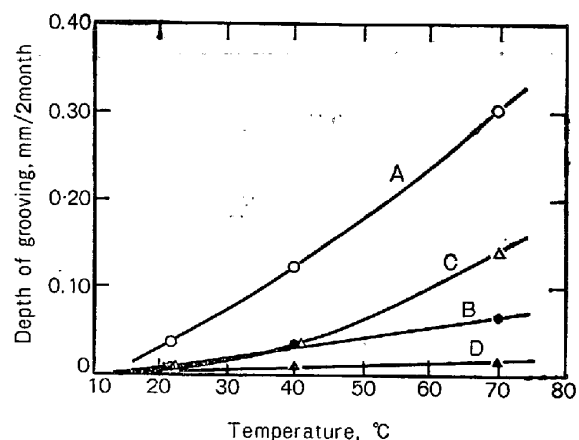


Fig. 2. Relation between temperature and the depth of grooving of ERW test pipes after corrosion test in artificial sea water at 0.5 m/sec for 2 months.

Fig. 1 に溝食深さの試験時間による変化を示した。試験時間とともにほぼ直線的に溝食は深くなつていつており、低合金鋼電縫鋼管は普通電縫鋼管に比べ 5 倍以上すぐれた耐溝食性を示した。

Fig. 2 に流速 0.5 m/sec で求めた温度の影響の結果を示した。普通電縫鋼管および低合金鋼電縫鋼管ともに温度の上昇にほぼ正比例して溝食深さが増した。しかし、Cu-Ti-Cr 系低合金鋼電縫鋼管の溝食深さの増加程度はわずかであつた。

Fig. 3 には温度 40°C において、静止状態、0.5、1.0、

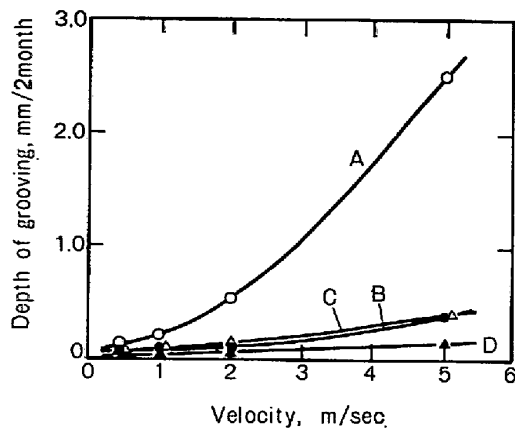


Fig. 3. Relation between the velocity of artificial sea water and the depth of grooving of ERW test pipes after corrosion test in it at 40°C for 2 months.

2.0, 5.0m/sec の各流速で求めた溝食深さを示した。流速の影響はとくに普通電縫鋼管において顕著であり、流速が増すにしたがって溝食深さも急激に増大する。低合金鋼電縫鋼管でも 5 m/sec はかなりの溝食量になるが、普通電縫鋼管との耐溝食性の差はむしろ大きくなる傾向にある。

3.2 電縫部と母材部との間の自然電極電位差およびアノード分極曲線

電縫部と母材部との間の自然電極電位差測定の結果、普通電縫鋼管は 70mV の電位差が存在し電縫部が卑であった。これに対し低合金鋼電縫鋼管はいずれも数 mV 程度でありほとんど電位差が存在しなかつた。

3% NaCl 中におけるアノード分極曲線は Fig. 4 に示した。図で明らかのごとく、A の普通電縫鋼管では電縫部の電流密度は全電位にわたり母材部よりも高電流密度である。すなわち、母材部に比べて電縫部のほうが分極の度合が小さく、電縫部と母材部とのアノード分極の度合に大きな差がある。これは若干の母材部を含んだみかけの電縫部についての値であるから、真の電縫部あたりとすればこれよりさらに分極の度合は小さくなつていふと考えられる。これに対し、B の Cu-Sb 系電縫鋼管では、電縫部のほうが母材部より分極の度合はわずかに小さく、C の Cu-Ti 系電縫鋼管では貴電位側で電縫部と母材部とが逆転し、母材部のほうが高電流密度となり、D の Cu-Ti-Cr 系電縫鋼管では最初から若干ながら母材部のほうが分極の度合が小さい挙動を示している。しかしながらこれは測定のバラツキなどを考慮に入れると、B, C, D, の各試料については電縫部と母材部とのアノード分極の度合の差はあまりなく、普通電縫鋼管にみられるような電縫部が母材部に比べて分極の度合が大幅に

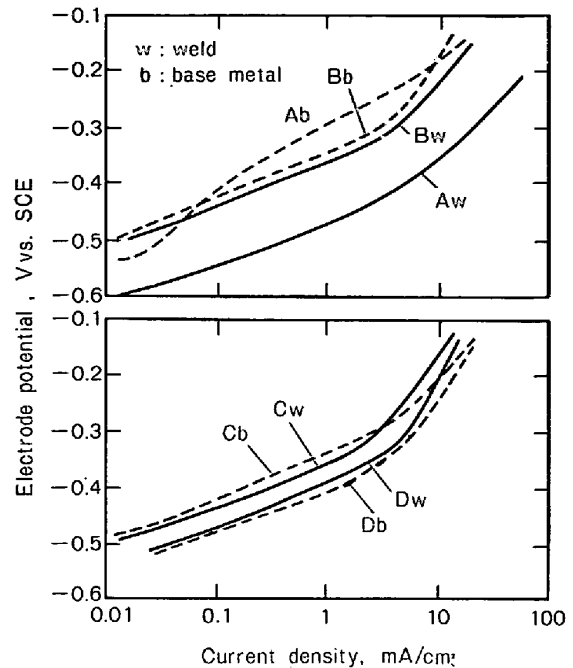


Fig. 4. Anodic polarization curves of the weld and base metal of ERW test pipes in 3% NaCl solution at room temperature.

小さいという現象がないことを示しているとみたほうがよい。

3.3 非金属介在物観察結果

光学顕微鏡による非金属介在物観察結果をまとめて Photo. 1 に示した。いずれも Beraha 液によるエッチングによつて硫化物は白色化している。この結果およびX線マイクロアナライザーによる分析結果によれば、普通電縫鋼管 A では低硫鋼であるので硫化物が比較的少ないが、溶接線上に並んだ単独の MnS あるいは酸化物の付着した複合 MnS が存在している。これに対し、B, C, D の低合金鋼電縫鋼管試料においてはこれらの MnS 系介在物は非常に少ない。

試料 B には極めて量的に少ないが、やや小さな形状の MnS や酸化物-MnS がみられ、C には写真で白色の角状介在物がみられるが、これは主として TiN (一部 TiC を固溶) であり、これに Photo. 2 にみられるように中央部に TiO₂ が、端部に MnS (一部 TiS を固溶) が付着しているのがみられた。D 試料の場合も C の場合と全く同様であつた。

Photo. 3 および 4 にはそれぞれ A~D 試料の電縫部の電子顕微鏡による観察結果と電子回折結果とを示した。普通電縫鋼管 A には、紡錘型あるいは塊状の介在物がみられた。この介在物は Photo. 3(a) に示した回折像を解析したところ αMnS であることが確認された。したがつて、光学顕微鏡で観察される比較的大きな MnS の他

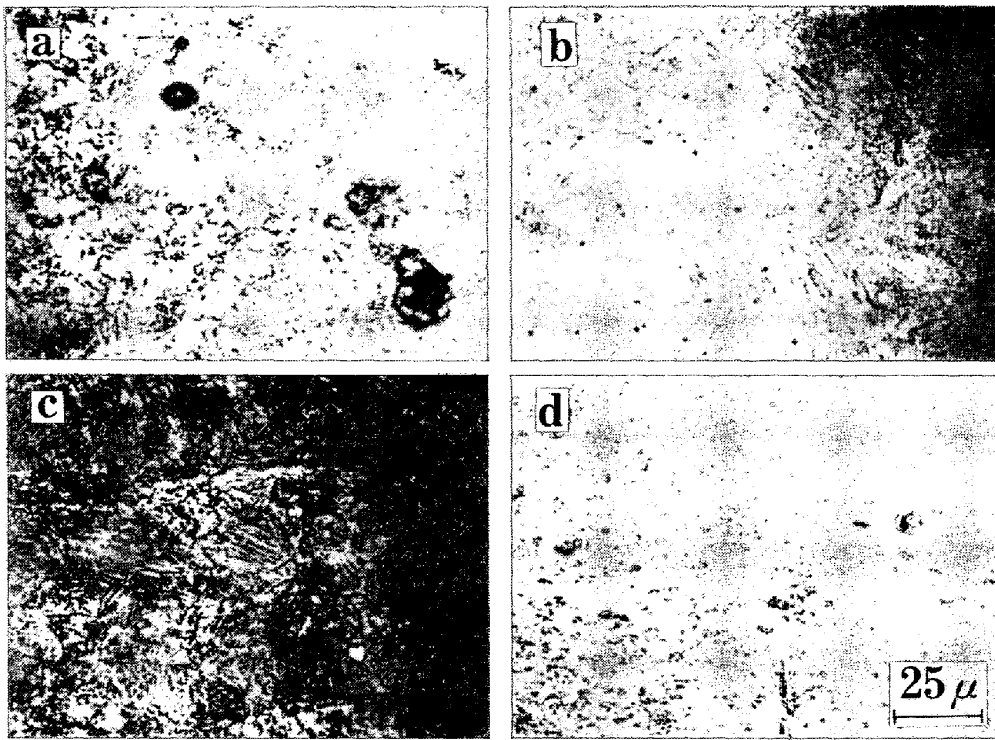


Photo. 1. Optical micrographs of inclusions in the weld of ERW test pipes. Sulfide inclusions were whitened with Beraha's etchant. a) Specimen A, b) specimen B, c) specimen C, and d) specimen D.

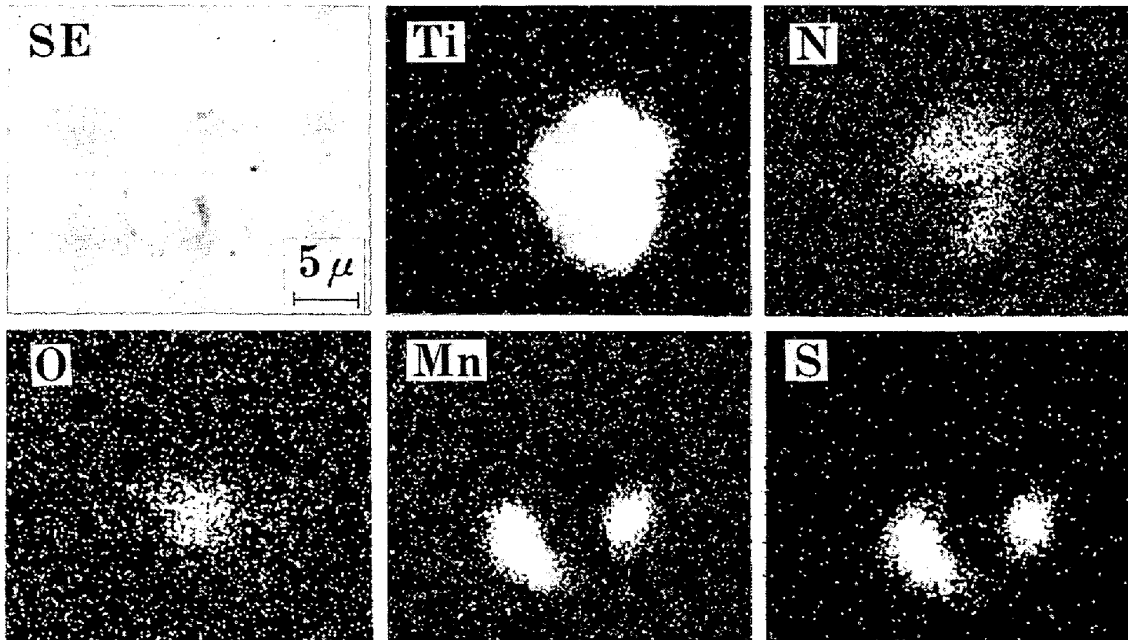


Photo. 2. Electron microprobe photographs of the complex inclusion, TiN-MnS, in the weld of ERW Cu-Ti low alloy steel pipe (C).

に電子顕微鏡によつて観察可能な小さな形状の MnS も普通電縫鋼管には数多く存在していることがわかる。

これに対して B, C, D 試料には MnS と思われる介在物は非常に少なく、代わりに B では Photo. 3(b)に示したごとく、電縫部、母材部をとわず直径約 0.04μ の

丸い形状の超微細介在物が一面に存在している。これは非常に小さいので一個の粒子からの回折像を得ることができず、一群の粒子からのヒリア型電子回折を行なつた(同写真上部)。

C の Cu-Ti 系電縫鋼管には比較的大きな TiN が主

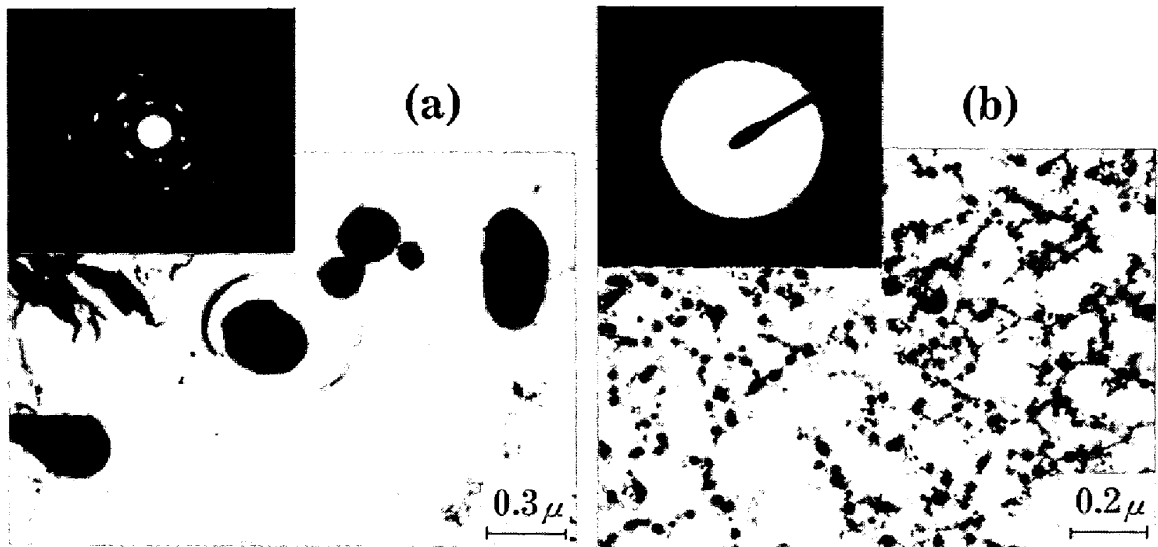


Photo. 3. Electron micrographs and electron diffraction patterns of the inclusions in the welds of ERW carbon steel pipe, (a), and ERW Cu-Sb low alloy steel pipe, (b).

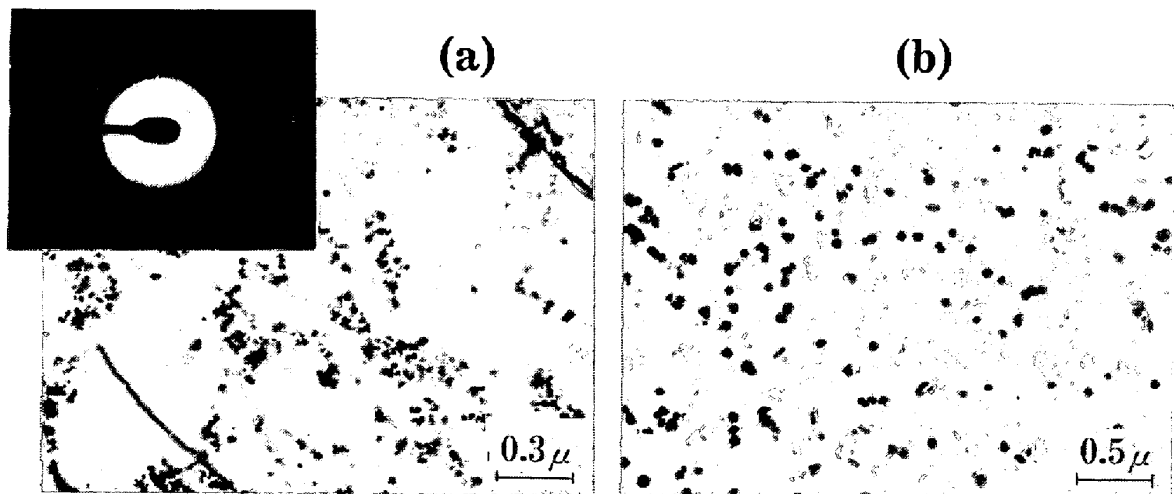


Photo. 4. Electron micrographs and electron diffraction pattern of the inclusions in the welds of ERW Cu-Ti low alloy steel pipe, (a), and ERW Cu-Ti-Cr low alloy steel pipe, (b).

成分である介在物が存在し、他にはやはり非常に小さな介在物が存在している。この微細介在物は Ti(N, C) と思われるものであった (Photo. 4 (a))。D 試料の場合の非金属介在物状況は C 試料の場合とほとんど同様であった (Photo. 4 (b))。

B の Cu-Sb 系電縫鋼管にみられた超微細介在物をさらに明確にするために NDS X線分光器による元素分析を行なった。その結果、普通電縫鋼管 A では紡錘型の介在物から Mn, S および Fe が検出され、電子回折結果と同様に、(Mn, Fe) S (Fe は少量) であることが確認された。これに対し、Cu-Sb 系電縫鋼管 B に存在する超微細介在物は Photo. 5 に示されるごとく、3 個の介在物を分析した結果では、Fe, Sb, Mn, Si が検出され S の存在は明確ではなかつた。したがって単純な MnS 系

介在物ではないことがわかる。また Cu-Ti-(Cr) 系電縫鋼管にみられる塊状介在物からは Ti が検出された。

B 試料中の超微細介在物の電子回折結果は Photo. 3 (b) に示したとおりであるが、NDS X線分光結果と合わせ、実測値に一致する ASTM カードを探索した結果、 $Mn(Sb_{0.5}Fe_{0.5})O_3$ という酸化物に最もよく一致した。しかしながらこれも完全な一致ではなく、ASTM カードに存在するもののなかでは最も近いということであり検討の余地はある。

3.4 溝食起点の観察

普通電縫鋼管については溝食の起点と進行が電縫部に存在する MnS を中心として展開されることを前報¹⁾において詳細に論じたが、電縫部において MnS の周囲が局部腐食し、連なった大きな局部腐食孔を生じて溝食へ

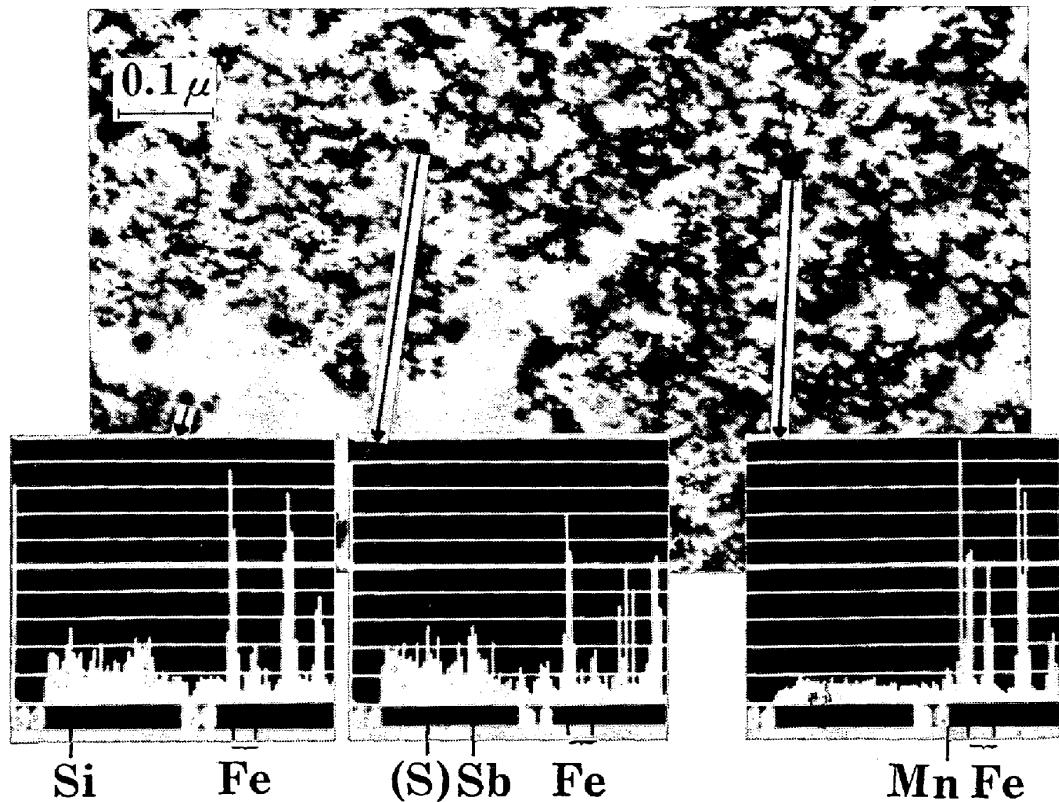


Photo. 5. Electron micrograph and the result of nuclear diodes spectroscopy of the ultra fine inclusions in the weld of ERW Cu-Sb low alloy steel pipe (B).

と進行する。Aの普通電縫鋼管は3% NaCl 中において短時間で同様な局部腐食挙動を示した。

Cu-Sb, Cu-Ti-(Cr) 系の低合金鋼電縫鋼管においては、前述のごとく MnS が少ないので、MnS を中心とする連なつた局部腐食孔は生じないと予想されたが、単発的に存在する MnS や、Cu-Ti-(Cr) 系の場合に存在している TiN-MnS 介在物がはたして局部腐食の原因にならないかどうかを検討する必要があるので初期の腐食状況を調べた。

Photo. 6 に B および D の各電縫部試料の 40°C 、3% NaCl 中に 4 min 浸漬した後の局部腐食状況を示した。(a)にみられるのは B 試料の MnS の周囲が局部腐食した様子である。Cu-Sb 系電縫鋼管でも MnS からは局部腐食が生じることを示しているが、このような大きさの MnS 系介在物は同試料には極めてまれであるので、局部腐食は単発的であり、溝食へと進行する連なつた初期の局部腐食孔は生じることがなかつた。(b)は Cu-Ti 系電縫鋼管の TiN-MnS 介在物を中心とするものであるが、MnS 系介在物の場合と異なり局部腐食が生じていない。Cu-Ti-Cr 系電縫鋼管 D 試料の場合も C 試料の場合と同様に TiN-MnS 介在物からは局部腐食が生じなかつた。

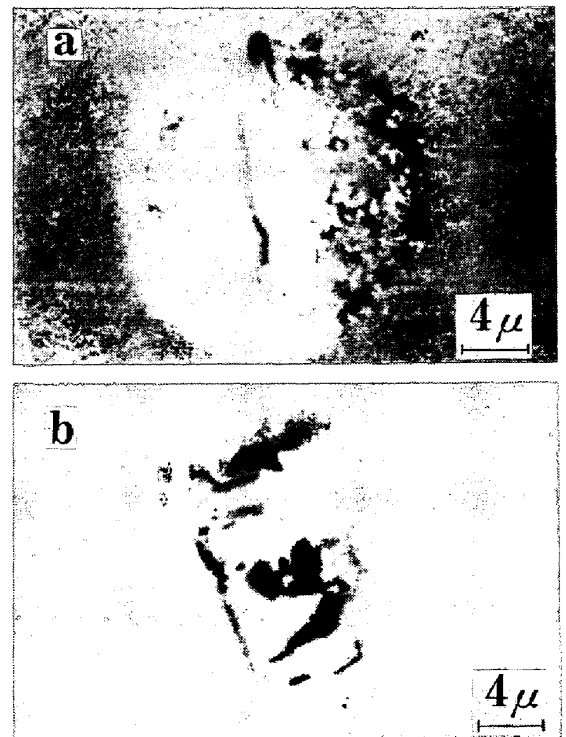


Photo. 6. Scanning electron micrographs of the localized corrosion around the inclusion in the weld of ERW Cu-Sb, (a), and Cu-Ti-Cr, (b), low alloy steel pipes after immersion in 3% NaCl solution at 40°C for 4 min.

4. 考 察

Cu-Sb, Cu-Ti および Cu-Ti-Cr 系の低合金鋼電縫鋼管の耐溝食性が前述の実験結果で明らかとなつた。すなわち、三成分系の低合金鋼電縫鋼管は、電気化学的測定および腐食試験においていずれもすぐれた耐溝食性を示した。普通電縫鋼管に対する耐溝食性向上の比率は、腐食環境によつて違つてくるので一概にいえないが、本実験結果の範囲では 4~7 倍程度低合金鋼電縫鋼管のほうがすぐれているといえ、さらに Cu-Ti-Cr 系では腐食試験結果の確認によれば、母材部の耐食性自体も 1.5 倍程度あり、場合によつては溝食は全く生じないと考えられる。

海水中での腐食はよく知られているように温度、流速、溶存酸素、pH、海水組成、海中生物らの諸因子に影響される⁴⁾⁶⁾。このうち溶存酸素は汚染状態により変化するが清浄海水を用いることの多い海水配管ではそれほど変化は大きくなく影響は小さい。pH に関しては、清浄海水の pH は 8.1~8.3 であり、時には汚染のため 7.0 程度まで低下することもあるが、自然水中での鋼の腐食は pH 4~9.5 の範囲でほぼ一定である⁶⁾ので海水配管の場合とはくに注意する必要がない。

したがつて電縫鋼管の耐溝食性に大きく影響すると思われる腐食要因は温度と流速である。3% NaCl 中での温度と腐食速度との関係は、従来の研究によれば 80°C 以下までは温度の上昇とともにほぼ直線的に腐食速度が増大するといわれている⁷⁾が、本実験結果による溝食速度もほぼ同様な結果を示した。鋼の耐食性におよぼす流速の影響は、2m/sec までは流速増大とともにほぼ正比例して腐食速度が増大する⁸⁾⁹⁾が、2m/sec 以上では腐食速度の増大がゆるやかになることが知られている⁹⁾。本実験結果における普通電縫鋼管の溝食の場合にはこれとは逆に 2m/sec 以上でも流速増大とともに急激に溝食深さが増した。これに対し低合金鋼電縫鋼管の溝食速度の増大はゆるやかである。したがつて、普通電縫鋼管の場合の流速増大による溝食の急激な増加は、流速が増したことにより鋼表面への酸素の到達量が増すためという理由の他に、ある深さに溝食が達するとその部分では流れに乱れが生じて腐食が促進されるなどの他の影響もあるかと思われる。

以上のように電縫鋼管の溝食は、温度の上昇、流速の増大とともに通常の鋼の全面腐食の場合と同様に増大し、低合金鋼電縫鋼管はこの場合においても普通電縫鋼管との耐溝食性の差を維持し続ける。しかし 60°C 以上の高温あるいは 2m/sec 以上の高流速においては腐食速

度の絶対値が大きくなるので、長期間使用する場合は実用的見地からは塗装、電気防食などの防食法との併用で用いることが必要であると思われる。

次にこれら低合金鋼電縫鋼管の耐溝食性機構に関しては、まず介在物観察の結果から低合金鋼電縫鋼管の電縫部には MnS 系介在物が非常に少なかった。

Cu-Sb 系電縫鋼管では MnS 系介在物が少なく、超微細介在物 $Mn(Sb_{0.5}Fe_{0.5})O_3$ が多量に存在している。一般に MnS は溶鋼中では存在せず凝固過程において生成してくるが、その生成には酸素量が影響するといわれ、 $O(\%)/S(\%)$ が大きい場合は主として FeO-MnO 固溶体が、またこの比が小さい場合はおもに MnS が初晶として析出し、中間の段階では複合介在物が析出する¹⁰⁾。また鋼中に MnO が多いと本来 Mn と S の析出平衡関係に寄与する固溶 Mn が少なくなるため、これがオーステナイト領域での S の固溶限を増大せしめる¹¹⁾¹²⁾。

一方、添加元素 Sb そのものは生成自由エネルギーからも鋼中で硫化物を生成することはないと思われるので、Cu-Sb 系電縫鋼管において MnS 系介在物が少ないことは、超微細介在物のためであると考えられる。この介在物中に硫化物が固溶していることも十分考えられ、またこの介在物周囲の S 固溶度が増大し MnS を析出しなかつたためとも考えられる。超微細介在物は Sb 添加によつて酸化物-硫化物生成機構が変化して生じたものと考えられるが、その析出には Sb とともに Cu の添加が不可欠であつて、Cu と Sb が複合添加されることによつて鋼中に微細介在物が生成し MnS 系介在物が減少する。このようすは Photo. 7 に示した。Photo. 7 は 0.05% C-0.01% Si-0.5% Mn-0.019% S 鋼をベースに Cu, Sb を単独あるいは複合添加した場合の介在物の状況である。Cu-Sb 複合添加によつてベース材に存在する MnS 系介在物が減少し、微細介在物が多数析出しているのが明らかに示されている。しかしながらこの超微細介在物の生成機構および MnS 減少機構は、この超微細介在物があまりに微少であるのでいまひとつ明確に分析できずこれ以上のところは不明である。

この超微細介在物が海水中において自ら溶出したり、あるいは MnS のように周囲に局部腐食孔を生じることがないことは 40°C の人工海水中に浸漬した試料を電子顕微鏡で観察して確認した。

Cu-Ti-(Cr) 系電縫鋼管においては、TiN が生成しその周囲に MnS が存在しているものが多い。鋼中に Ti を含む場合 Ti はまず鋼中の O と反応し、次に N, S, C などと反応する¹³⁾。また鋼中での硫化物形成傾向¹⁴⁾も Mn より大きいので TiS を生成する可能性があるが、

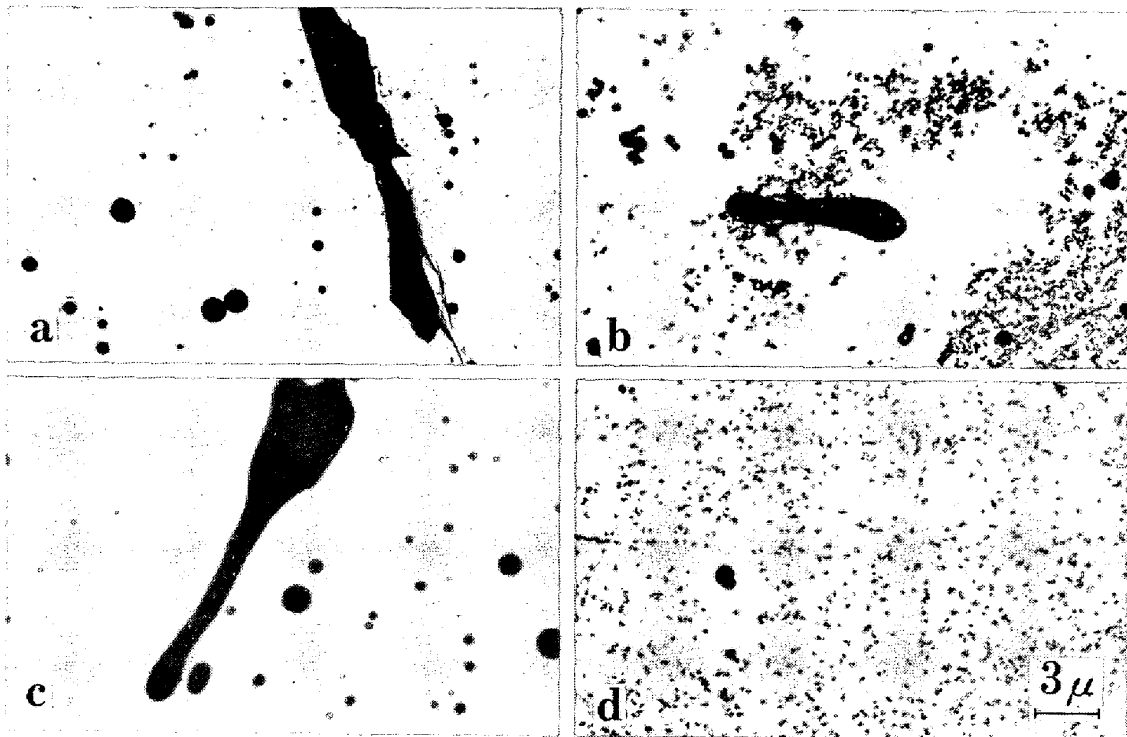


Photo. 7. Effect of the addition of Cu and Sb to 0.019%S carbon steel on the precipitation of the ultra fine inclusions. a) 0.019%S carbon steel, b) 0.029%Cu low alloy steel, c) 0.15%Sb low alloy steel, and d) 0.29%Cu-0.14%Sb low alloy steel.

Cu-Ti-(Cr) 系電縫鋼管においては光学顕微鏡で観察される TiS は見あたらなかつた。TiN は生成順序も早く、1400°C 程度まで温度が低下すると大部分析出し¹⁵⁾、大部分フェライト地中に析出する¹⁶⁾ので、凝固の際に TiN が生成し、それが核となつて MnS の生成をうながし TiN に付着して MnS を生成するものと思われる。

このように TiN に付着して MnS が生成する現象は川村ら¹⁷⁾も報告しているが、このような MnS は多少とも TiS を固溶していると考えられる。このことは X 線マイクロアナライザー分析結果において MnS が検出された部分に Ti が検出されたことから考えられ、TiN に付着した MnS は正確には TiN-(Mn, Ti)S と表わされるべきものである。またこのような Ti 添加による硫化物制御に関し最近 MEYER が詳細な研究を行なっている¹⁸⁾。彼の結果によれば、0.04% Ti の添加によつて Ti(N, C)-(Mn, Ti)S が生成し、0.08% Ti になると $Ti_4C_2S_2$ が生成する。この結果は本実験結果とよく一致している。TiN とともに生成している MnS はこのように TiS を固溶しているので実験結果にみるように海水中で局部腐食を生じない。

低合金鋼電縫鋼管の耐溝食性機構を考えるうえで、以上述べてきたような溝食の原因となる MnS 系介在物が少ないということの他に、添加元素 Cu の効果があげら

れる。電縫部のアノード分極が小さくなるのは、MnS 系介在物の周囲にアノード溶解する S 濃化部が存在するためであるが、この部分が溶解し、あるいは MnS が局部腐食孔内の pH 低下によつて溶解した際に生じる S^{2-} あるいは HS^- イオンは腐食を促進する。しかし鋼中に Cu が存在していると溶出した Cu^{2+} イオンが S^{2-} イオンをとらえ Cu_2S として固定し、 S^{2-} イオンの悪影響を消滅させると考えられる。Cu のこのような働きは、鋼の酸中での腐食挙動においてとくに調べられている¹⁹⁾が、WRANGLÉN²⁰⁾ は海水中での含銅鋼の孔食防止の効果も同様に、孔食内部の低 pH となつた溶液中で鋼中から溶出した Cu^{2+} イオンが S^{2-} イオンを捕捉するためであると報告している。本実験では直接 Cu_2S を検出していないが、電縫部の鏽中に Cu が濃縮していることを確かめており、Cu が S^{2-} イオンを捕捉していることは十分考えられる。また、Cu は硫化物中に 2~4% 含まれるという報告²¹⁾は Cu の S^{2-} イオン捕捉効果と合わせて介在物の組成変化という効果も有しているということになり興味深い。

Cr 添加鋼管においては、MnS 量、Cu 効果の他に Cr の耐食性向上効果がある。Cr が 1% 添加された Cu-Ti-Cr 系鋼管は海水中での母材部自体の耐食性が 1.5 倍以上向上する。さらに BRIGGS ら²²⁾によれば、1% Cr 含有鋼の溶接部を含む試験片を 3% NaCl 中で腐食試験した

場合、溶接部の両側、熱影響部に相当する部分が母材部に対してカソード的に働き、母材部に比べて腐食が非常に少ないということを見出した。これはオーステナイト化温度からの冷却速度が速いとフェライト中に Cr が多量に残留するために熱影響部の耐食性が增大するのが原因であると考えられている。この事実は電縫部にもあてはまると考えられる。試みに X線マイクロアナライザーで D 試料の電縫部と母材部とのフェライト中の Cr 量を測定したところ、母材部 0.93% に対し電縫部 1.01% とわずかではあるが電縫部のフェライト中の方が固溶 Cr 量が多かった。これは電縫部は急冷であるのでカーバイドを生成するのが困難であるためと思われ、固溶 Cr 量の差によりわずかではあるが電縫部は母材部に対してカソード的に働き、MnS 系介在物による悪影響を弱める方向に働くと考えられる。

したがって、低合金鋼電縫鋼管の耐溝食性機構をまとめると次のようになる。すなわち、溝食の起点となる MnS 系介在物が少なくなること、他の合金元素を固溶した MnS 系介在物への変換によつて局部腐食の原因となる S 濃化部の形成がないこと、鋼中の Cu が溶出し S²⁻ イオンを捕捉しアノード復極を抑えること、および Cr 添加による地鉄の耐食性向上が効果的に働いているためと考えられる。しかしながら、MnS 系介在物と添加元素との関係にはまだ不明な点もあり、分析手法の発達とともにさらに検討すべき余地がある。

5. ま と め

Cu-Sb, Cu-Ti および Cu-Ti-Cr 系低合金鋼電縫鋼管の耐溝食性および耐溝食性機構について検討した。

その結果は次のようにまとめられる。

① 低合金鋼電縫鋼管は温度 70°C、流速 5m/sec までの条件においては普通電縫鋼管に比べて 4~7 倍の耐溝食性がある。

② Cu-Sb 系電縫鋼管電縫部には MnS 系介在物が少なく、超微細介在物 $Mn(Sb_{0.5}Fe_{0.5})O_3$ が多量に存在している。この介在物は Cu と Sb が複合添加された場合に形成し、S を固溶している可能性もあり、MnS 生成に抑制的に働いている。

③ Cu-Ti-(Cr) 系電縫鋼管電縫部にも単独の MnS は少なく、TiN-MnS (一部 TiS を固溶) が存在し、微細介在物 Ti(N, C) が多量に存在する。

④ Cu-Sb 系電縫鋼管の超微細介在物、Cu-Ti-(Cr) 系電縫鋼管の TiN-MnS および微細介在物はいずれも局部腐食の起点とはならない。

⑤ 添加元素 Cu は溶出して S²⁻ イオンを Cu₂S として捕捉し S²⁻ イオンの悪影響を除去する。添加元素 Cr は地鉄の耐食性を向上し、MnS 系介在物の局部腐食作用の影響を小さくする。

⑥ したがって、低合金鋼電縫鋼管の耐溝食性は、溝食の起点となる MnS 系介在物が少なくなること、Cu が S²⁻ イオンを捕捉しその悪影響を除去することおよび Cr 添加による地鉄の耐食性向上が効果的に働いているためと考えられる。

終りに臨み、本研究に関し、種々のご指導をいただいた東京大学工学部、久松敬弘教授に対し心からの謝意を表します。

文 献

- 1) 加藤, 乙黒, 門: 防食技術, 23(1974), p. 385
- 2) 加藤, 乙黒, 門: 防食技術, 23(1974), p. 425
- 3) 加藤, 乙黒, 門: 防食技術, 25(1976), p. 223
- 4) 紺野: 川崎製鉄技報, 1(1969), p. 105
- 5) 岡田: 表面, 8(1970), p. 607
- 6) H. H. UHLIG: Corrosion Handbook, (1948), p. 125 [John Wiley & Sons Inc.]
- 7) A. HATCHE: Rev. Mét., 1(1956), p. 76
- 8) 小若, 長野: 防食技術, 20(1971), p. 213
- 9) H. R. COPSON: Indust. Eng. Chem., 44(1952), p. 1745
- 10) 成田: 日本金属学会会報, 1(1961), p. 195
- 11) D. A. WITNER and R. M. WILLISON: Met. Trans., 2(1951), p. 591
- 12) 島田, 前田, 永川: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2639
- 13) 学振製鋼 19 委員会: 鉄鋼と合金元素(下), (1966), p. 422 [誠文堂新光社]
- 14) 金子, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 27(1963), p. 299
- 15) 沢村, 盛: 鉄と鋼, 43(1957), p. 31
- 16) 長谷部: 鉄と鋼, 47(1961), p. 512
- 17) 川村, 渡辺, 内田: 鉄と鋼, 57(1971), p. 94
- 18) L. MEYER: Processing and Properties of Low Carbon Steel, (1973), p. 297 [AIME]
- 19) H. J. CLEARY and N. D. Green: Corros. Sci., 7(1967), p. 827
- 20) G. WRANGLER: Corros. Sci., 9(1969), p. 585
- 21) P. H. SALMON COX and J. A. CHARLES: JISI, 203(1965), p. 493
- 22) D. C. BRIGGS, J. U. McEWAN, and H. H. YATES: Corrosion, 16(1960), p. 205 t