
電縫鋼管と鍛接鋼管の溝食について—諸因子の影響，機構および対策—

Effects of Various Factors, Mechanisms and Preventive Methods of Grooving Corrosion of ERW and CBW Carbon Steel Pipes

栗栖 孝雄(Takao Kurusu) 久野 忠一(Tadakazu Kyuno) 原田 俊一(Shun-ichi Harada) 土居 武雄(Takeo Doi)

要旨：

溝食に関する標記の調査研究を行った。電縫鋼管の溝食は衝合部に集積した MnS 系非金属介在物近傍を起点として深い V 字形に成長する。Zn メッキや溶接ビード残しは成長を遅らせるものの発生防止効果は期待できない。その成長過程では pH, 流速, 温度, 溶存酸素, Cl⁻などの環境因子の影響を著しくうける。一方鍛接鋼管の溝食は電縫鋼管のものより小さく材料側および環境因子の影響もほとんどうけていない。電縫鋼管の溝食は、フラッシュバット溶接した試験片の実験室的促進試験で再現でき、この手法により低 S 化, Cu, Ni, REM 添加, 熱処理およびそれらの適切な組合せが優れた耐溝食性を与えることがわかった。この結論を踏まえて製造した現工程の耐溝食性電縫鋼管は、給排水および冷却水配管で優れた性能を示している。

Synopsis：

The effects of heat treatments and alloying elements on grooving corrosion resistance have been studied using commercial ERW pipe and simulated ERW specimens prepared by upset, flush-butt or electron beam welding, and putting them to microscopic observations, electrochemical and corrosion tests. Grooving corrosion initiates at MnS inclusions in the weld and grows into a deep V-shape in ERW pipe. The growth is influenced by pH, dissolved O₂ and Cl⁻, flow velocity and temperature of the solution. Zinc coating and the unremoved weld bead delay, but do not prevent, perforation. On the other hand, grooving corrosion in CBW pipe grows only into a small, shallow U-shape, and scarcely depends on material and environmental factors. A good simulation of grooving corrosion at the weld of ERW pipe can be obtained by using flush-butt welded specimens to conclude that reduced sulfur content, added Ni, Cu and /or REM, and heat treatments, when performed either singly or in proper combination, give excellent grooving corrosion resistance to ERW pipes. On the basis of these results, grooving corrosion resistant ERW pipes have been manufactured, with good test results obtained in mechanical and corrosion resistant properties.

本文は次のページから閲覧できます。

電縫鋼管と鍛接鋼管の溝食について —諸因子の影響, 機構および対策—

Effects of Various Factors, Mechanisms and Preventive Methods
of Grooving Corrosion of ERW and CBW Carbon Steel Pipes

栗 栖 孝 雄*
Takao Kurisu

久 野 忠 一**
Tadakazu Kyuno

原 田 俊 一***
Shun-ichi Harada

土 居 武 雄****
Takeo Doi

Synopsis:

The effects of heat treatments and alloying elements on grooving corrosion resistance have been studied using commercial ERW pipe and simulated ERW specimens prepared by upset, flush-butt or electron beam welding, and putting them to microscopic observations, electrochemical and corrosion tests. Grooving corrosion initiates at MnS inclusions in the weld and grows into a deep V-shape in ERW pipe. The growth is influenced by pH, dissolved O_2 and Cl^- , flow velocity and temperature of the solution. Zinc coating and the unremoved weld bead delay, but do not prevent, perforation. On the other hand, grooving corrosion in CBW pipe grows only into a small, shallow U-shape, and scarcely depends on material and environmental factors. A good simulation of grooving corrosion at the weld of ERW pipe can be obtained by using flush-butt welded specimens to conclude that reduced sulfur content, added Ni, Cu and/or REM, and heat treatments, when performed either singly or in proper combination, give excellent grooving corrosion resistance to ERW pipes. On the basis of these results, grooving corrosion resistant ERW pipes have been manufactured, with good test results obtained in mechanical and corrosion resistant properties.

1. はじめに

炭素鋼鋼管は安価で加工、溶接が容易であることから、船舶、工業設備等の一般配管系統に多量に用いられているが、腐食による漏洩、さびによる水質劣化、流量および熱伝達率の低下などの直接、間接の損傷事故が発生している^{1,2)}。

なかでも電縫鋼管では電縫部に溝状の選択腐食(溝食)が起こり、早いものでは使用後3箇月から2年程度で穿孔することが報告されている³⁻⁵⁾。当社で集めた電縫鋼管の溝食事例をTable 1に示す。

溝食は海水、工業用水、水道水などを流す冷却水、給排水、熱交換器等の配管系統で多数発生しており、特殊な例としては冷凍機配管あるいは都市ガス配管などにおいても発生している。このように電縫鋼管の溝食は広範な使用環境で起こるにもかかわらず、配管施工に当って指針となるような調査研究は少ない^{2,6,7)}。

そこで、この研究では配管用電縫鋼管、鍛接鋼管および継目無鋼管(SGP, STPG 38)の腐食とくに電縫鋼管の溝食におよぼす材料側および環境側因子の影響を腐食試験により調査し、配管系の防食設計上の参考となるデータを得ることを第一

* 技術研究所表面処理研究室主任研究員・理博
*** 技術研究所表面処理研究室室長
〔昭和54年4月12日原稿受付〕

** 技術研究所表面処理研究室主任研究員
**** 技術本部鋼材技術部大阪鋼材技術室室長(副部長待遇)

Table 1 Cases of grooving corrosion of ERW carbon steel pipes (1970~1976)

Environments	Number of failures	Time to failure	Systems
Sea water	14	120 days ~ 2 years and 60 days	Cold-water cooling system Water supply system Heat exchanger Ships
Industrial water	10	180 days ~ 5 years	Cold water cooling system Drain pipe Various tubes in iron and chemical industries
Tap water	10	6~7 years	Domestic water supply system Water supply system
Brine	3	180 days 5 years	Refrigerating system (CaCl ₂)
Under ground water	2	240 days 6 years	Tube keeping warmth
Soil	2		Light oil carrying or domestic water supply system (outer surface of pipe)
Acid	1		Pickling
Ammonia	1	180 days	Refrigerating system
Dew water	1	4~5 years	Gas tube
Oil	1	1 year and 90 days	Oil carrying pipeline

の目的とした。

また溝食の機構については種々の方法により検

討されている^{4,8,9)}が、統一された見解に至っていないので、ミクロ観察等によって明らかにすることを第二の目的とした。

さらに溝食を実験室的に再現させる方法を検討し、耐溝食性におよぼす合金元素、熱処理などの影響を調査して、その結果にもとづいて耐溝食性電縫鋼管を開発することを第三の目的とした。

2. 試験方法

2.1 供試材

供試材は配管用炭素鋼管と種々の合金元素を添加した研究材を用いた。配管用炭素鋼管として用いた電縫鋼管、鍛接鋼管および継目無鋼管の規格、寸法および化学成分を Table 2 に示す。研究材のうち、大部分は 50kg 高周波炉で溶製したのち、熱間圧延および表面切削により厚さ 3mm の鋼板とし、一部は通常の製作工程により規格 SGP または STPG 38、寸法 65、100、150、200A の電縫鋼管とした。

2.2 腐食試験

2.2.1 回転浸漬腐食試験

試験液、温度、流速、溶存酸素濃度などの試験条件の調整が可能な回転浸漬腐食試験装置に試験片をその溶接線と流速方向が一致するように取付け、3 または 6 箇月間の腐食試験を行った。試験片の寸法は鋼管では各管径×50mm、鋼板では厚

Table 2 Chemical composition of ERW, CBW and Seamless carbon steel pipes

Pipe	JIS	Size	Chemical composition (%)				
			C	Si	Mn	P	S
ERW C steel pipe	SGP	65A	0.06		0.28	0.008	0.010
		100A	0.10	0.10	0.20	0.016	0.014
CBW C steel pipe	SGP	65A	0.06		0.30	0.008	0.008
		100A	0.07	—	0.35	0.016	0.012
Seamless C steel pipe	STPG 38	65A	0.17	0.28	0.48	0.016	0.010
		100A	0.16	0.30	0.47	0.018	0.012

さ3×幅50×長さ100(mm)である。

2・2・2 実管腐食試験

SGP, 80A×300mmの配管用電縫鋼管、鍛接鋼管および継目無鋼管の短管を溶接したものを製鉄所の3箇所の冷却水配管にフランジ取付し、1および2年間の通水腐食試験を行った。

2・2・3 溝食深さ測定方法

母材部の平均腐食深さおよび最大孔食深さをダイヤルゲージにより求め、溝食深さはラバーペース印象剤により溝食部のレプリカをとり、10箇所測定し、平均値および最大値 (Fig. 1 参照) を求めた。

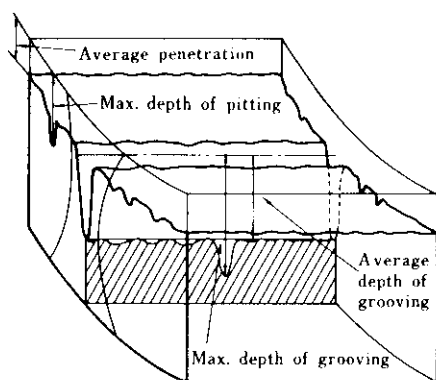


Fig. 1 Profile of pitting and grooving corrosion

2・3 電気化学的測定

2・3・1 母材部と銜合部との自然電極電位差

試験片の表面をエメリー研磨 (#1200) したのち、母材部あるいは銜合部 (電縫部、鍛接部) のみに 0.01N KCl 溶液の液滴を接触させ、毛細管を通して電位を測定し¹⁰⁾、母材部と銜合部との電位差を求めた。

2・3・2 母材部および銜合部の分極挙動

母材部試験片および銜合部を含む試験片 (15×15mm) を樹脂に埋込み、エメリー研磨 (#1200) した。これらの試験片を暴気人工海水中に30日間浸漬したのち、自然電極電位から3V/minの電位走

査速度で陽分極あるいは陰分極して、分極挙動を求めた。

2・3・3 孔食電流

試験鋼管の銜合部近傍から採取した試験片 (10×10mm) を樹脂に埋込み、エメリー研磨 (#1200) して5% H₂SO₄ 溶液中で0.8V (S. C. E.) に30min保持した後、Cl⁻源としてNaClを200ppm添加し、不動態皮膜の破壊にともなうアノード電流の増加を測定し、銜合部の孔食発生傾向を求めた¹¹⁾。

2・4 ミクロ観察

母材部および銜合部の組織、メタルフロー、非金属介在物を光学顕微鏡、あるいは電子顕微鏡で観察し、また非金属介在物についてはX線マイクロアナライザー (島津製作所, EMX SM, 分解能100Å) で同定し、QUANTMET 720 (Cambridge Instruments 社製) で清浄度をあらかじめ測定した。この試験片を静止暴気人工海水中に浸漬し、溝食の起点および進行状況を光学顕微鏡で逐次観察した。

3. 溝食におよぼす諸因子の影響調査結果

3・1 材料側因子の影響

3・1・1 製管法

電縫鋼管および鍛接鋼管の典型的な溝食をPhoto.1に示す。電縫鋼管の溝食が深いV字形の断面形状であるのに対し、鍛接鋼管の溝食は電縫鋼管よりずっと軽微であり、幅が広くて浅い断面形状である。継目無鋼管は上記2鋼管のような銜合部を持たないので溝食は起こらない。電縫鋼管および鍛接鋼管の溝食深さはFig. 2に示すように時間とともに直線的に増大し、溝食速度は一定とみなされる。今回の回転浸漬腐食試験における溝食速度は電縫鋼管で0.6~20mm/year, 鍛接鋼管で0.2~0.6mm/yearである。また、実管腐食試験における溝食速度は電縫鋼管で0.3~1.7mm/year, 鍛接鋼管で0.1~0.9mm/yearである。溝食速度と平均浸食度との比を α と定義すると電縫鋼管では今回の試験では $\alpha=3\sim7$ となり、加藤ら¹²⁾の結果とはほぼ一致し、鍛接鋼管では $\alpha=1\sim3$ である。一方、

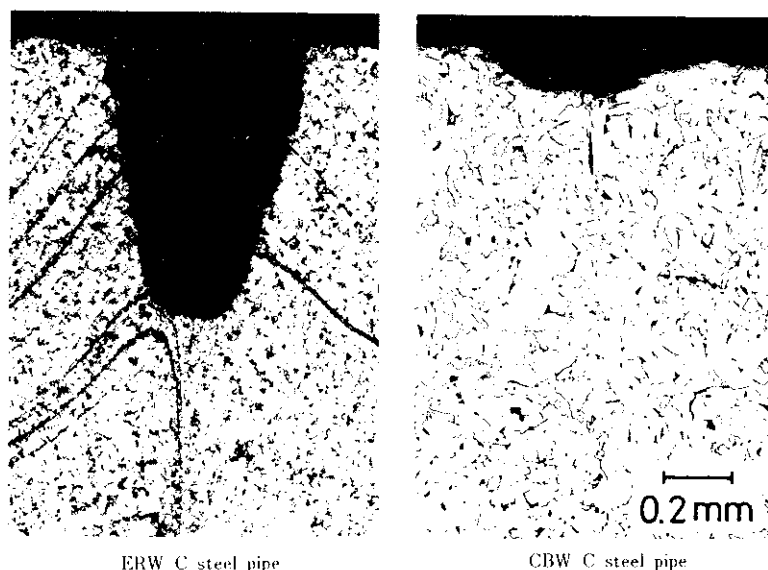


Photo. 1 Grooving corrosion in tap water (50°C, 25m/min, 240 days)

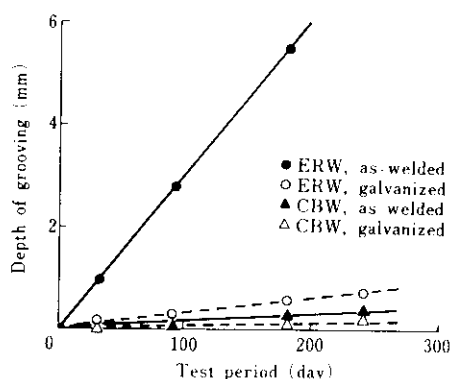


Fig. 2 Relation between test period and grooving depth of ERW and CBW C steel pipes after corrosion test in artificial sea water (50°C, 50m/min, 15ppm O_2 , 90 days)

溝食事例における α の最大値は約40 (Table 1 参照), 約80 (正村ら¹³⁾), 5.3~9 (諸石ら⁵⁾) であり, 使用環境で大きく異なっている。

また実管腐食試験では Table 3 に示すように, 電縫鋼管の溝食速度は母材部の孔食速度, 裏波溶接部の選択腐食速度よりも大きい。鍛接鋼管の溝食速度は孔食速度, 裏波溶接部の選択腐食速度とはほぼ同じかまたは小さい。

3・1・2 管 径

回転浸漬腐食試験における電縫鋼管および鍛接鋼管の溝食速度によらず管径の影響は小さい (Fig. 3 参照)。ただし管径により造管条件が異なる場合には溝食速度も影響される可能性がある。

3・1・3 表面処理

黒皮 (造管のまま), 酸洗 (H_2SO_4) あるいは溶融 Zn メッキ, 磷酸塩処理などの表面処理をした電縫鋼管の腐食試験結果 (Fig. 4 参照) によると, 溝食

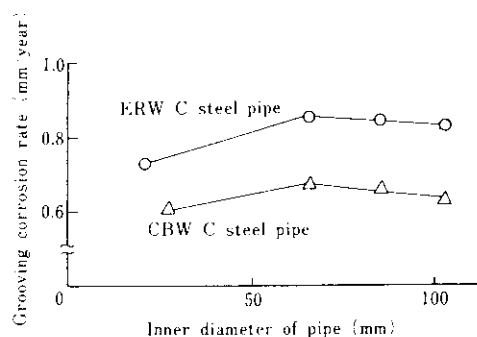


Fig. 3 Effect of pipe size on grooving corrosion rate of ERW and CBW C steel pipes in artificial sea water (50°C, 25m/min, 15ppm O_2 , 90 days)

Table 3 Results of circulatory corrosion tests in water cooling systems

(a) Sea water cooling system of air compressor (room temp., 48m/min)

Pipe	Average corrosion rate (mm/year)	Pitting corrosion rate (mm/year)	Grooving corrosion rate (mm/year)	Selective corrosion rate in the weld (mm/year)
ERW pipe	0.17	0.39	0.53	0.43
CBW pipe	0.13	0.20	0.26	0.30
Seamless pipe	0.11	0.29	--	0.31

(b) Sea water cooling system of blast furnace blower (room temp., 300m/min)

Pipe	Average corrosion rate (mm/year)	Pitting corrosion rate (mm/year)	Grooving corrosion rate (mm/year)	Selective corrosion rate in the weld (mm/year)
ERW pipe	0.27	0.44	0.94	0.52
CBW pipe	0.20	0.63	0.64	0.65
Seamless pipe	0.25	0.69	--	0.75

(c) Industrial water carrying system in seamless pipe mill (40°C, 66m/min)

Pipe	Average corrosion rate (mm/year)	Pitting corrosion rate (mm/year)	Grooving corrosion rate (mm/year)	Selective corrosion rate in the weld (mm/year)
ERW pipe	0.84	1.24	1.67	1.64
CBW pipe	0.82	1.12	0.91	1.60
Seamless pipe	0.47	0.89	--	1.47

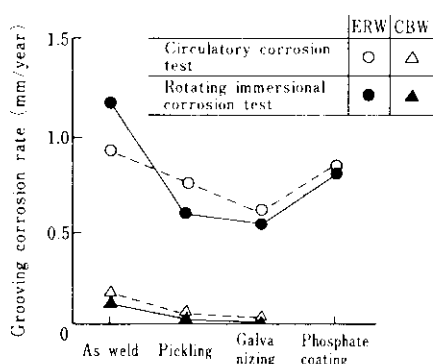


Fig. 4 Effect of surface treatments on grooving corrosion rate of ERW and CBW C steel pipes in sea water (50°C, 50m/min)

速度は Zn メッキ < 酸洗 < 磷酸塩処理 < 黒皮 の順に大きい。溝食に対して黒皮の存在は有害であり、また磷酸塩処理被膜は溝食防止の効果はほとんどなく、Zn メッキの効果も小さい。Zn のメッキ

層の腐食速度は中性水中では $100 \sim 250 \mu\text{m}/\text{year}$ である¹⁴⁾ので、熔融亜鉛メッキの防食効果は 1～2 年と推察され、溝食防止の本質的な解決にならないと考えられる。船舶の配管系に用いられた Zn メッキ電縫鋼管では 4～5 年で穿孔する例が多い²⁾。

3・1・4 銲合部の形状

小径管電縫鋼管では管内面の溶接ビードカットを行わない場合がある。溝食速度によぼす溶接ビードカットの影響を Table 4 に示す。溶接ビードカットをした電縫鋼管の溝食速度は、溶接ビードカットをしないものより黒皮材で 1.5～3 倍、Zn メッキ材で約 10 倍大きい。溶接ビードを残すことは溝食による穿孔を遅らせるが、本質的な防止策とはならない。

また銲接鋼管では、造管時圧接の際に銲接部にくい違いを生じる場合があるが、溝食速度に対す

Table 4 Effect of shape of weld seam on grooving corrosion rate of ERW and CBW C steel pipes in artificial sea water (50°C, 25m/min, 15ppm O₂)

Pipe	Shape of welding seam		Grooving corrosion rate (mm/year)
ERW pipe	With cutting	As-welded	1.25
		Galvanized	0.68
	Without cutting	As welded	0.53
		Galvanized	0.08
CBW pipe	Small step	As welded	0.20
		Galvanized	0.12
	Large step	As welded	0.10
		Galvanized	0.07

るこの鍛接部のくい違いの影響は小さい。

3・2 環境側因子の影響

3・2・1 流送水の種類

種々の流送水 (40°C, 流速 50m/min) 中の回転浸漬腐食試験結果を **Table 5** に示す。電縫鋼管の溝食は、アルカリ性水 < 含 Cl⁻ アルカリ性水, 海水 < 河川水, 水道水 < 酸性水の順に増大する。鍛接鋼管の溝食は水道水でやや大きく、流送水の種類に

Table 5 Average and maximum depths of grooving of ERW and CBW C steel pipes (65A) after corrosion test in various solutions (40°C, 50m/min, 90 days)

Test solutions	Depth of grooving (mm)			
	ERW pipe		CBW pipe	
	Av.	Max.	Av.	Max.
0.001N H ₂ SO ₄ soln.	0.51	0.55	0.05	0.06
River water	0.43	0.46	0.10	0.11
Tap water	0.40	0.45	0.02	0.04
Artificial sea water	0.24	0.29	0.04	0.05
Natural sea water	0.20	0.25	0.03	0.04
0.01N NaOH + 1000ppm Cl soln.	0.30	0.37	0.05	0.08
0.01N NaOH soln.	0.08	0.08	0.05	0.05

よる影響は小さい。諸石らの溝食事例の解析⁵⁾では、電縫鋼管の溝食速度は 地下水 < 上水 < 工業用水 < ブライン < 海水 の順に増大するが、淡水環境の結果が筆者らと異なっている。

3・2・2 pH

種々の pH の蒸気水道水中 (40°C, 50m/min) の回転浸漬腐食試験結果を **Fig. 5** に示す。電縫鋼管の溝食速度は水中の pH < 8 で大きく、pH ≈ 8 で急激に減少し、pH > 12 でさらに小さくなる。溝食速度の電縫部近傍さび面下の pH (pH_s) 依存性を **Fig. 5** の破線で示す。中性水中の pH_s はほぼ 4 となり、溝食速度は pH_s < 4 で増大、pH_s = 4 付近で減少、4 < pH_s < 12 ではほぼ一定、pH_s > 12 で非常に小さくなり、通常の炭素鋼の腐食速度の pH 依存性¹⁵⁾ と類似している。鍛接鋼管の溝食速度は pH, pH_s にほとんど影響されない。

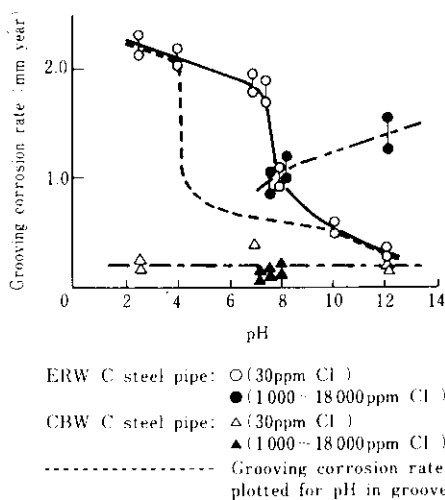


Fig. 5 Effect of pH on grooving corrosion rate in tap water (50°C, 25m/min, 15ppm O₂, 90 days)

3・2・3 塩素イオン濃度

種々の濃度の Cl⁻ を含む水道水中 (40°C, 50m/min) の回転浸漬腐食試験結果を **Fig. 5** (●印) に示す。電縫鋼管の溝食速度は通常の中性水道水と 18 000ppm Cl⁻ 添加水道水ではほとんど変わらず、アルカリ性水道水に 1000ppm Cl⁻ を添加した場合は Cl⁻ 無添加の場合より数倍増大する。また硫酸

中の不動態域 ($5\% \text{H}_2\text{SO}_4$, 0.8V vs. S.C.E.)では 200ppm Cl^- 添加により孔食電流は急激に増大し (Fig. 6 参照), 電縫部に孔食が集中し, 溝状になることが観察される。鍛接鋼管の溝食速度は Cl^- 濃度にほとんど影響されない。

3・2・4 溶存酸素

種々の溶存酸素量の人工海水中の回転浸漬腐食試験結果を Fig. 7 に示す。電縫鋼管の溝食速度は溶存酸素量に比例し, その勾配は比較的温和な条件 (40°C , 25m/min) では小さく, 可酷な条件 (50°C , 50m/min) では大きい。鍛接鋼管の溝食速度は溶存酸素量にほとんど影響されない。

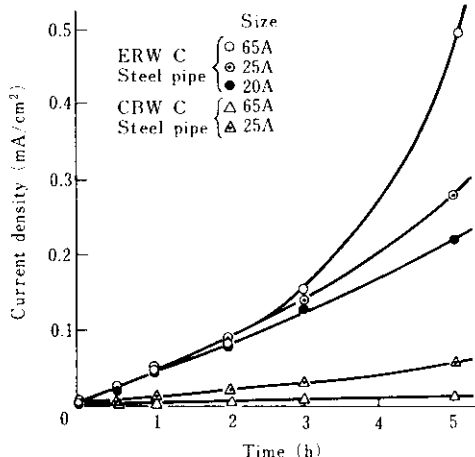


Fig. 6 Increase of current density at 0.8V (S.C.E.) after addition of 200ppm Cl^- into $5\% \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

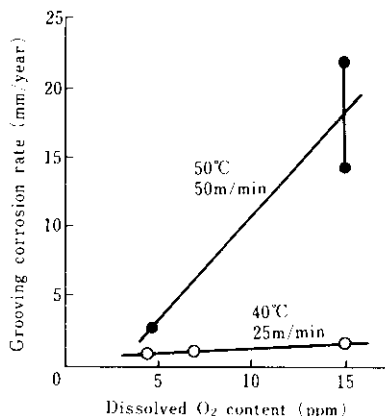


Fig. 7 Effect of dissolved O_2 content on grooving depth of ERW C steel pipe (65A) in artificial sea water (90 days)

3・2・5 温度

種々の温度の人工海水中の回転浸漬腐食試験結果を Fig. 8 に示す。電縫鋼管の溝食速度は温度に対し直線状に増し, その勾配は流速, 溶存酸素量が大きくなると著しく増大する。鍛接鋼管の溝食速度は温度の変化にほとんど影響されない。

3・2・6 流速

流速を変えた暴気人工海水中の回転浸漬腐食試験結果を Fig. 9 に示す。電縫鋼管の溝食速度は流速に対しほぼ直線状に増し, 温度, 溶存酸素量と

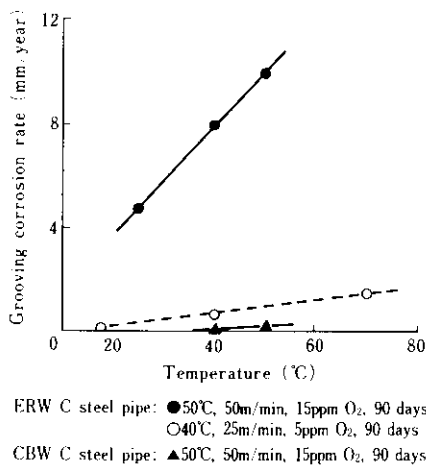


Fig. 8 Effect of temperature on grooving corrosion rate in artificial sea water

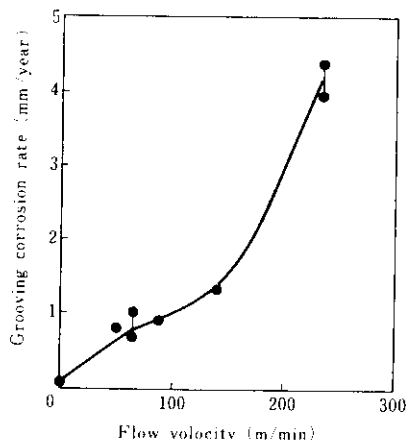


Fig. 9 Effect of flow velocity on grooving corrosion rate in natural sea water (40°C , 5ppm O_2 , 190 days)

相乗して著しく増大する。鍛接鋼管の溝食速度は流速にはほとんど影響されない。

4. 溝食の機構

4.1 電縫鋼管の溝食の機構

4.1.1 組織、メタルフローの観察および非金属介在物の同定結果

電縫鋼管は、低周波または高周波電流によって管端に発生する接触抵抗熱を利用して、瞬時に溶融圧接して製造される¹⁶⁾。この際銜合部は急熱急冷の熱履歴をうける¹⁷⁾ので不均一組織となり、それらは結晶粒の粗大なウィッドマン・ステッテン組織状の金属溶融部(1300℃以上)、微細粒の均質共析部(1200～900℃)、粒状共析部(900～700℃)からなり、母材部の均質なフェライト・パーライト組織と著しく異なる。また鋼板の圧延方向の層状組織(メタルフロー)は圧接のために銜合部で管内外面に向かって立上り、溶接ビード切削面では露出する(Photo. 1参照)。このメタルフローに沿って非金属介在物が存在し、これらはMn, Caの硫化物あるいはMn, Si, Alの酸化物の単独または複合介在物であることがEPMAによって同定された。また、QTM測定によると非金属介在物は母材部より銜合部に集中しており(Table 6参照)、光学顕微鏡の観察によると溶接線に沿って管表面および厚さ方向に鎖状に分布している。特に銜合部のMnS系非金属介在物は、管表面では粒状に、厚さ方向には伸長したA系介在物として母材部より高い濃度で存在する。また銜合部には溶接欠陥、酸化物の介在、化学成分の不均一が存在する可能性もある。銜合部の残留応力はシーム・アニールした場合ほぼ除かれる。

4.1.2 溝食の起点

室温、暴気静止人工海水中における銜合部の腐

食進行状況を光学顕微鏡で観察した結果、浸漬後約5～15minでMnS系、(Mn, Ca)S系非金属介在物の単独のもの、またはこれらと(Mn, Si, Al)O系非金属介在物との複合介在物近傍から腐食が始まり、母材部のものより数倍早く溶解し、介在物周囲にさびを沈析する(Photo. 2参照)。浮遊さびを除去すると介在物の周囲には加藤らの観察した孔食⁸⁾(40℃, 3% NaCl, 30s～4min)がみられる。この孔食は介在物の形状に沿って成長し、隣接したところでは連続化する傾向がある。一方、長野ら⁹⁾は硫化物系非金属介在物以外に金属溶融部のペーナイト組織もまた溝食(3% NaCl)の起点となっている。筆者らは詳細な観察を行った結果、(1) 硫化物系非金属介在物は、銜合部の粒状および均質共析部では比較的大きな粒径で存在し、溶融部では1μ以下の微細な粒径で分散している、(2) 均質共析部および溶融部の硫化物系非金属介在物近傍は非常に腐食活性である、(3) 焼準によって電縫部と母材部の組織を均質にしても溝食は起こる、(4) 溝食は鋼中のS%に著しく依存する、などがわかった。これらのことから溝食の原因は鋼中のSにあり、起点としては硫化物系非金属介在物近傍であり、組織などその他の銜合部の不均一性は2義的因子であるとみなされる。加藤ら⁸⁾は電縫鋼管の銜合部のMnS系非金属介在物近傍が腐食活性になる理由を次のように推論している。すなわち溶接時MnSの融点(1600～1620℃)近くまで瞬時に加熱されるので、銜合部のMnSは一部または全部が溶融し、続く急冷過程によりMnSは再凝固するか完全ではなくMnSのごく近傍にS濃化部を残し、これが溶解性に富み腐食活性になるとし、0.1% S急熱急冷材でS濃化部をEPMAにより検出している。筆者らもMnSの急熱急冷の熱履歴による腐食活性化の過程をSGP電縫鋼管用帯鋼上に調製したエレクトロンビーム溶融部において観

Table 6 JIS cleanness of ERW and CBW C steel pipes

(%)

Pipe	Matrix				Weld			
	A type	B type	C type	Total	A type	B type	C type	Total
ERW pipe	0.015	0.010	0.025	0.050	0.050	0.005	0.110	0.165
CBW pipe	0.010	0.010	0.025	0.045	0.020	0.010	0.025	0.055

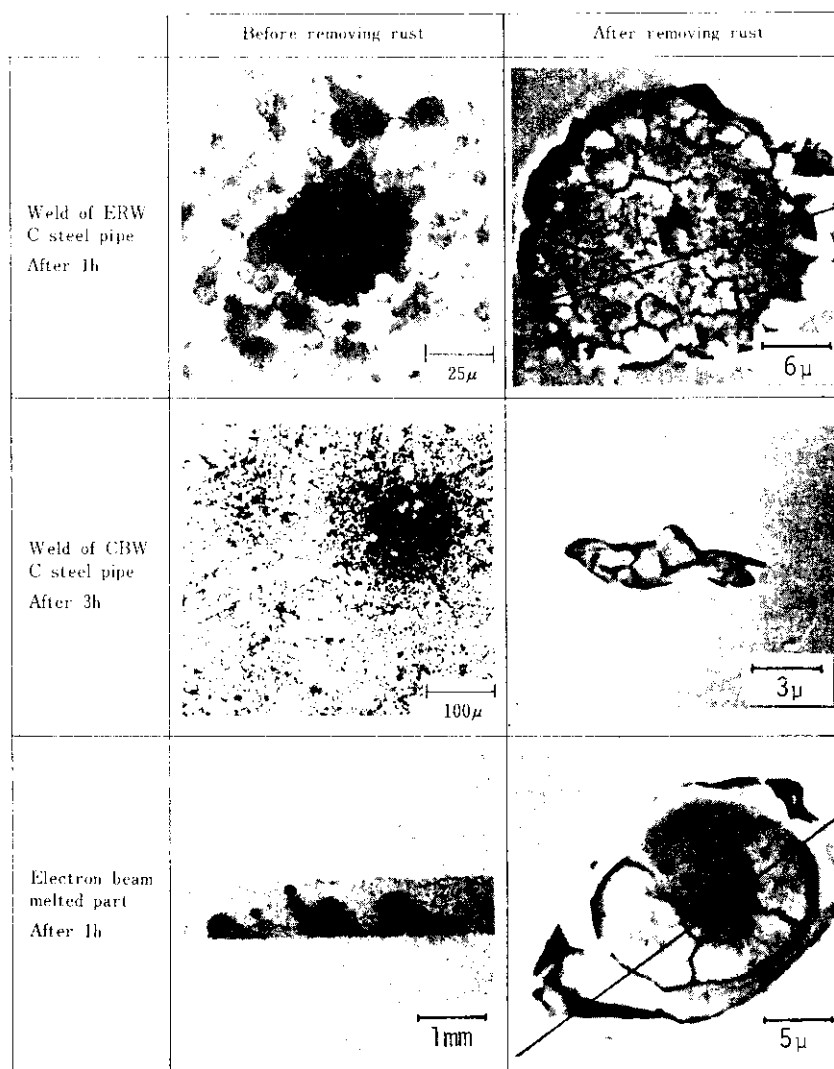


Photo. 2 Localized corrosion around MnS -(Mn, Al) O inclusion in artificial sea water at room temperature

察し、加藤らの推論が妥当であることを認めた (Photo. 2 参照)。

4・1・3 溝食の成長過程

衝合部では腐食活性な MnS 系非金属介在物が溶接線沿いおよび厚さ方向に集積しているので、腐食の起点はある程度の広がりと深さをもった食孔に成長し、連続化して溝食へと進行すると思われる。この過程では、食孔内の pH 低下、 MnS の溶解による S^{2-} の生成、酸素濃淡電池形成、 Cl^- 等の電解質の濃縮等が起こり孔食を促進する^{8, 18)} と

ともに、衝合部と母材部間の材質的および環境的不均一によるマクロセルを形成し、衝合部が小面積のアノード、母材部が大面積のカソードとなって加速的に溝食が進展すると考えられる¹⁹⁾。特に使用頻度の高い海水、水道水、工業用水などの中性水環境では溝食速度はさび面下の pH (pH_s) に顕著に依存する。その依存性は炭素鋼の腐食速度の pH 依存性¹⁵⁾ と類似しており、溝食速度もまた水素発生反応 ($pH_s < 4$)、酸素還元反応 ($4 < pH_s < 12$)、不動態被膜形式反応 ($pH_s > 12$) 等の諸反応によって律速される傾向がある。中性水環境では溝食速

度に対する酸素濃淡電池の寄与が大きく、温度、流速、溶存酸素量およびそれらの相乗効果により著しく増大する。Cl⁻ はアルカリ性水 (pH > 12) または酸性水 (5% H₂SO₄, 0.8V vs. S.C.E.) のような不動態被膜形成環境では銑合部の不動態被膜を局部的に破壊し深い溝食を生じさせる因子である。その他 Ca²⁺、NH₄⁺、SO₄²⁻、CO₃²⁻ などの化学成分、比抵抗、全酸度、Langelier 指数などもまた溝食速度に影響をおよぼす因子と考えられ、これらの効果を調べることは今後溝食対策をたてるうえに重要である。

4・2 鍛接鋼管の溝食の機構

鍛接鋼管の溝食の起点もまた電縫鋼管と同様に銑合部の硫化物系非金属介在物近傍であり、この介在物近傍の溶解した鉄はさびを形成し、介在物周辺に沈析し、銑合部をおおう (Photo. 2 参照)。鍛接鋼管の溝食の起点は少なく、成長速度も小さく、電縫鋼管より耐溝食性に優れている¹⁹⁾。この鍛接鋼管の耐溝食性は電縫鋼管に比べ、

- (1) 圧接時の溶接ビードのアップセットは小さいので、メタルフローの管内外面への立上りは少なく、したがって MnS 系非金属介在物の管表面への露出も少ない (Table 6 参照)。
 - (2) 加熱圧接時の熱履歴は緩慢であり、MnS 系非金属介在物近傍の S 濃化部は減少し腐食不活性となる。
 - (3) 銑合部の組織は母材部と同じフェライト・パーライト組織であり、その他の材質的不均一性が小さい。
- などの理由によるものと考えられる。

5. 耐溝食性電縫鋼管の開発

5・1 溝食の実験室的再現方法

電縫鋼管の溝食は、材料側からみると銑合部における MnS 系非金属介在物の集積、急熱急冷の熱履歴および不均一組織などに帰因する。このような銑合部の状態を実験室的に再現するために、フラッシュバット溶接法、アップセット溶接法、エレクトロンビーム溶接法を用いて電氣的溶接を行い、厚さ 3×幅 30×長さ 100 (mm) の腐食試験片

(溶接線は幅方向で、長さのところで) を調整した。これら試験片を用いて、電縫鋼管の溝食状況が再現されるかどうか回転浸漬腐食試験で調べた。その結果を Photo. 3 に示す。上記 3 種類の溶接法のうちフラッシュバット溶接試験片では溶接部のメタルフロー、したがって非金属介在物の集積、急熱急冷の熱履歴 (熱影響部の幅が狭い)、不均一組織の状態なども電縫鋼管のものと比較的良好に似ており、溶接部の腐食形態は鋭い V 字形をして、電縫鋼管の溝食をよく再現している。これに対しアップセット溶接試験片では、溶接部におけるメタルフローの鋭い立上りおよび幅の狭い熱影響部を確認する溶接条件の設定が難しく、底が丸く浅い溝食状況を呈し、フラッシュバット溶接試験片よりも電縫鋼管の溝食状況の再現性はよくない。またエレクトロンビーム溶接試験片では熱影響部は幅狭く、電縫鋼管における急熱急冷の熱履歴は達成されるが、溶接部におけるメタルフローの立上りがないために溝食発生位置は必ずしも溶接部中心に現われない。溶接部と母材部間の自然電極電位差より求めた溝食発生傾向はフラッシュバットおよ

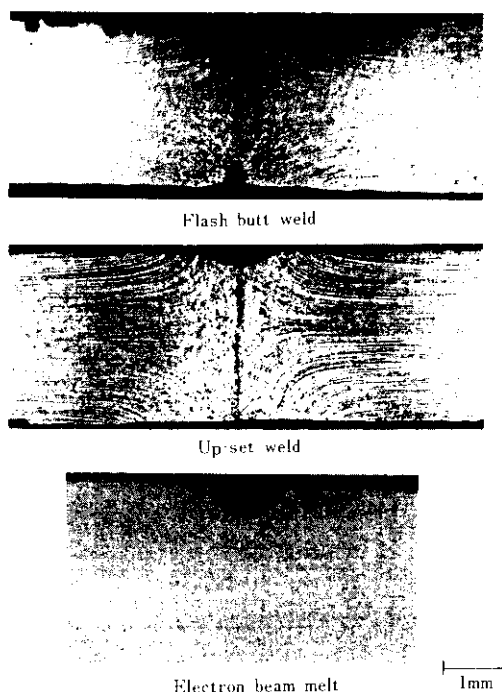


Photo. 3 Grooving corrosion of the weld and melted part (artificial sea water, 50°C, 50m/min, 15ppm O₂, 90 days)

びアブセット溶接試験片では回転浸漬腐食試験結果とほぼ一致するが、エレクトロンビーム溶接試験片ではあまり一致しない。

5・2 電縫鋼管の耐溝食性におよぼす合金元素、熱処理、鋳造方法および鋼塊位置の影響

5・2・1 合金元素

合金元素により耐溝食性を向上させる方法としてSの低減、Ti, Nb, Zr, V, REM (希土類元素), Caなどの硫化物形成元素およびCu, Ni, Cr, P, As, Sb, Sn, Biなどの耐食性元素の添加を行い、MnSの無害化および銜合部の耐食性の向上をめざした。

上記合金元素を添加した50kg鋼塊を高周波炉で溶製し、熱間圧延後機械研削してフラッシュバット溶接を施し、溶接ビードを研削して腐食試験片とした。供試材の化学成分、人工海水中の回転浸漬腐食試験から得た溝食深さおよび溶接部と母材部との自然電極電位差をTable 7に示す。また溝食におよぼすSの効果をFig. 10に示す。合金元素の耐溝食性効果をまとめて、他の結果^{11,20)}と比較してTable 8に示す。

鋼中のS量を低減させると溝食は減少し、特に0.005% S以下ではその傾向は著しい。現工程で達成できる0.003~0.002% Sでも溝食は完全に消滅しないが、低硫化は有害なMnS近傍のS濃化部を減少させ、耐溝食性を向上させるのにもっとも

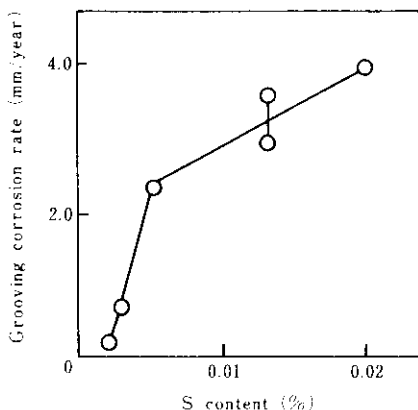


Fig. 10 Effect of S content on grooving corrosion rate in artificial sea water (50°C, 50m/min, 15ppm O₂, 90 days)

Table 8 Effects of alloying elements on grooving corrosion resistance

Effect	Present work	Kato et al. ¹⁰⁾	Nagano et al. ²⁰⁾
Very beneficial	Cu, Ni, REM, As, Sb, Sn or Bi co existing with low S	Sb, Ti, Cr or Ce co existing with Cu	Ni, Nb, Sb, Y, Cu, Al
Beneficial	Cu, Ni, Cr (>0.5%) P (0.1%)	Cu, Zr	Ti, Zr, Mo
Little beneficial	Zr, V or Nb co existing with Cr (<0.5%)	Sn, As, Nb	P, Si, V, W, Sn, N
Detrimental	S	S	C, S, Cr (0.1%)

効果がある。

Cもまた有害元素であるが、0.01%C以下では銜合部の溶融部組織がフェライト→相になり、耐溝食性が向上するとされている^{9,20)}。しかし、銜合部で強度低下を起こすので問題がある。

耐溝食性元素として、Cu, Ni, Ti, REM (Ce), Cr (0.5%以上)、Sbの影響は各研究結果^{7,8,20)}ともよく一致している。

Cu, Niは炭素鋼の食孔内のpH低下にともなってMnS、固溶Sの溶解によって生じるS²⁻を捕捉し、Cu₂S、Ni₂S₃の難溶性被膜を形成¹⁸⁾したり、地鉄表面のさび層中に濃縮し腐食を抑制する効果²¹⁾があり、耐硫酸鋼、耐候性鋼に有効であるが、電縫鋼管の溝食の発生および成長過程においても同様な効果により、耐溝食性効果を向上させるものと考えられる。ちなみに暴気静止人工海水中に30日間浸漬後測定したCu, Ni添加材の銜合部のアノード分極曲線 (Fig. 11参照) は一般工程材と比べて大幅に貴の電位側にずれ、難溶性被膜の形成等により耐食性が向上した様子がうかがえる。

REM, Tiは、製鋼または溶接時溶鋼が凝固する際、硫化物、オキシサルファイドとして優先析出²²⁾し、さらに圧延時にMnSを変形し難い介在物に形態制御する作用²³⁾がある。前者の作用はMnSおよびMnS近傍のS濃化部を減少させ溝食の起点を少なくし、後者の作用は溝食の起点が連続化し成長する過程を遅らせてそれぞれ耐溝食性に対し有効な効果があると考えられる。

またCrは溶融部で固溶量が増し¹²⁾、SbはMnS

Table 7 Effects of alloying elements on grooving corrosion resistance of flush-butt welded specimens

No.	Chemical composition* (%)								Others	Depth of grooving* (mm)	Potential difference** (mV)
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr			
1	0.11	0.11	0.35	0.035	0.013	—	—	—	—	1.0	65
2	0.12	0.10	0.45	0.020	0.021	—	—	—	—	0.7	-42
3	0.11	0.20	0.32	0.003	0.017	0.30	—	—	—	0.5	-10
4	0.12	0.19	0.34	0.003	0.016	0.48	—	—	—	0.4	-7
5	0.10	0.15	0.41	0.003	0.020	0.29	—	—	Sn 0.11	0.4	0
6	0.10	0.15	0.41	0.003	0.021	0.30	—	—	Sb 0.12	0.3	4
7	0.10	0.15	0.41	0.004	0.021	0.30	—	—	Ti 0.045	0.4	-4
8	0.11	0.22	0.43	0.003	0.016	—	0.48	—	—	0.3	-3
9	0.12	0.20	0.42	0.003	0.018	—	1.0	—	—	0.1	0
10	0.10	0.15	0.41	0.004	0.015	—	—	0.30	—	0.8	5
11	0.10	0.18	0.41	0.004	0.017	—	—	0.51	—	0.4	-15
12	0.10	0.14	0.41	0.003	0.018	—	—	1.0	—	0.2	-5
13	0.10	0.16	0.41	0.004	0.021	—	—	0.52	V 0.08	0.5	34
14	0.10	0.15	0.41	0.003	0.022	—	—	0.50	Zr 0.06	0.4	-5
15	0.10	0.18	0.41	0.003	0.021	—	—	0.52	Nb 0.05	0.4	-4
16	0.10	0.13	0.41	0.003	0.016	—	—	—	Ca 0.0032	1.1	4
17	0.10	0.15	0.41	0.004	0.014	—	—	—	Ca 0.0030 Zr 0.10	1.1	-25
18	0.08	0.20	0.43	0.016	0.005	—	—	—	—	0.6	-23
19	0.06	0.10	0.22	0.105	0.006	—	—	—	—	0.1	28
20	0.08	0.08	0.23	0.004	0.005	—	—	—	As 0.021	0.5	-2
21	0.07	0.08	0.24	0.004	0.006	—	—	—	Sb 0.018	0.4	6
22	0.08	0.09	0.25	0.004	0.008	—	—	—	Sn 0.020	0.3	15
23	0.08	0.10	0.23	0.004	0.007	—	—	—	Bi 0.011	0.2	2
24	0.08	0.20	0.42	0.016	0.004	—	—	—	REM 0.009	0.2	-10
25	0.10	0.11	0.22	0.010	0.004	0.29	—	—	—	0	-2
26	0.08	0.10	0.23	0.012	0.004	—	0.31	—	—	0.2	8
27	0.09	0.12	0.25	0.011	0.005	0.30	0.29	—	—	0.1	11
28	0.11	0.12	0.24	0.012	0.004	0.56	0.60	—	—	0	9
29	0.10	0.08	0.25	0.010	0.005	0.30	—	—	Sb 0.02	0	10
30	0.10	0.20	0.42	0.014	0.004	0.23	0.24	—	REM 0.014	0	2

* Artificial sea water, 50°C, 50mm/min, 15ppm O₂, 90 days

** Potential difference between the weld and matrix

を無害化してそれぞれ耐溝食性を向上させる¹²⁾と
言われているが詳細な機構は現在明らかにされて
いない。

その他, P, Al, Nb, Y, As, Sn, Bi などの耐溝
食性への影響は, 各研究者で異なっているが, 各元
素の添加量および S 量に応じて耐溝食性が変化す

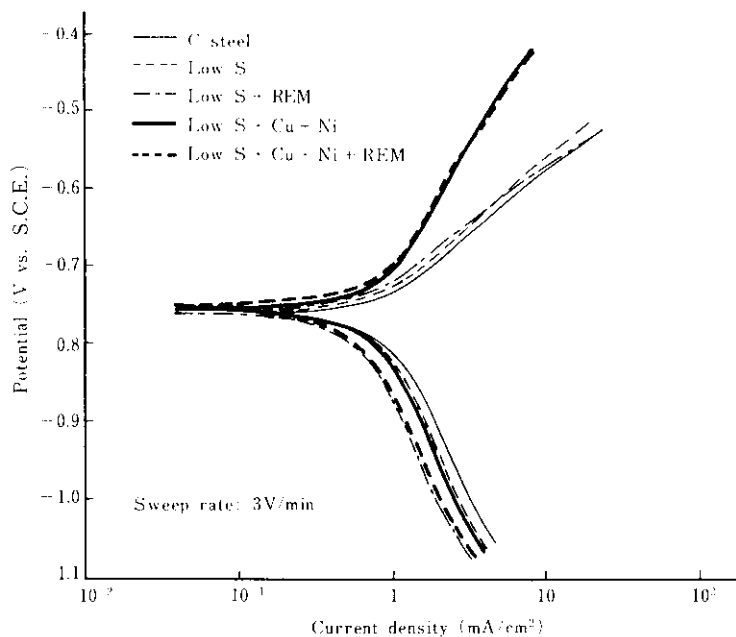


Fig. 11 Polarization curves of the welded parts 30 day of immersion in artificial sea water

るものと考えられ、地鉄への固溶あるいは MnS との関係を一明らかにする必要がある。

耐溝食性元素はいずれの元素でも単独添加では完全ではなく、低 S で添加する²³⁾ か Cu と共存¹¹⁾ させると著しく向上する。

5・2・2 熱処理条件

耐溝食性を向上させる方法として熱処理があるが、一般工程電縫鋼管では短時間のシーム・アニールや焼準では溝食を消滅させることができない^{3,9)}。本報では耐溝食性におよぼす熱処理（焼準、焼なし）の影響および合金元素と熱処理の関係を調べるため、一般工程材、低 S 材、低 $S + REM$ 材、低 $S + Cu + Ni$ 材、低 $S + Cu + Ni + REM$ 材のフラッシュバット溶接試験片および電縫鋼管についてシャッター付環状焼鈍炉を用い酸化雰囲気中で熱処理を行い空冷後、人工海水中の回転浸漬腐食試験を行った。Fig. 12 には焼準温度 $920^{\circ}C$ における一般工程材電縫鋼管の溝食深さにおよぼす加熱時間の影響を示す。溝食深さは加熱時間に対して指数函数的に減少し、10min で急激に減少、10h で消滅する。また $940^{\circ}C \times 30min$ の条件では溝食は起こらない。

Fig. 13 には加熱時間 10min における最大溝食

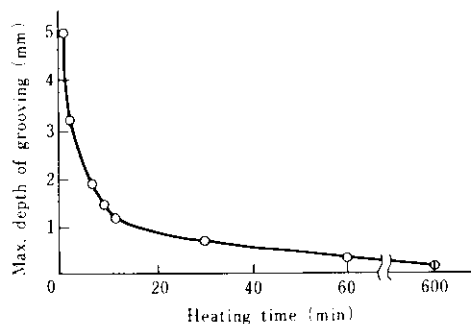


Fig. 12 Effect of heating time at $920^{\circ}C$ on max. depth of grooving corrosion (artificial sea water, $50^{\circ}C$, 50m/min, 15ppm O_2 , 90 days)

深さにおよぼす加熱温度の影響を示す。加熱温度の上昇にともない減少し、溝食の消滅する加熱温度は、一般工程材： $1000^{\circ}C$ 以上、低 S 材： $920^{\circ}C$ 以上、低 $S + REM$ 材： $850^{\circ}C$ 以上であり、低 $S + Cu + Ni$ 材、低 $S + Cu + Ni + REM$ 材では熱処理は不要である。耐溝食性を付与する熱処理条件は S の低減および耐溝食性合金元素の添加により緩和されることがわかる。

熱処理は溶接時の急熱急冷の熱履歴によって生じる S 濃化部を MnS として再析出し、減少させる効果²⁴⁾、 MnS 系 A 系化合物を球状化させる効果²⁵⁾

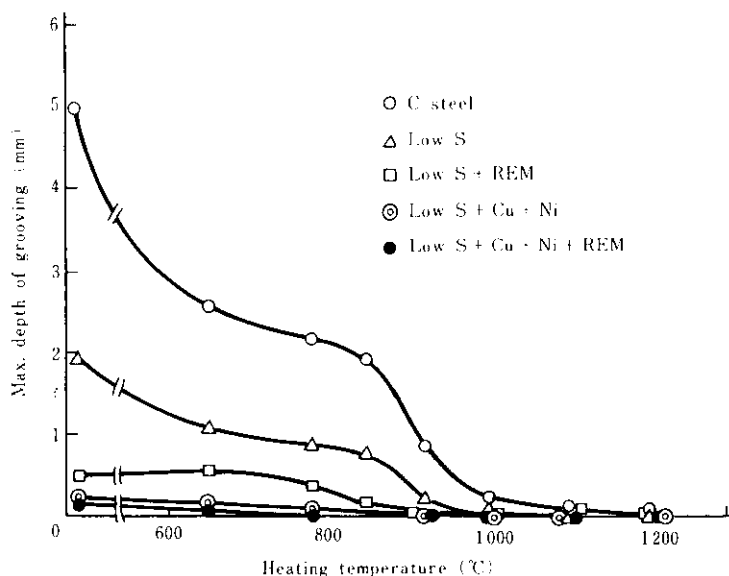


Fig. 13 Effect of heating temperature for 10 min on the max. depth of the grooving corrosion (artificial sea water 50°C, 50m/min, 15ppm O₂, 90 days)

銲合部と母材部間の組織を均一にする効果²⁰⁾などにより耐溝食性を付与すると考えられる。

5・2・3 鋳造方法および鋼塊位置

MnS系非金属介在物の偏析および形態は鋳造方法、鋼塊位置、脱酸法など、製鋼における諸因子によって影響されるので、それに応じて溝食の大きさも異なるものと考えられる。

筆者らは0.01~0.02% Sの低炭リムド鋼について造塊材と連鋳材の溝食発生傾向を比したが、顕著な違いは認められなかった²³⁾。しかし造塊材では鋼塊高さ位置(top, middle, bottom)で、連鋳材ではスラブ幅方向位置(1/4, 1/2幅)で溝食発生傾向が異なり、MnSの偏析の大きい位置で溝食は大きいことがわかった。正村ら¹³⁾は一般工程材電縫鋼管の溝食は脱酸法で若干異なり、リムド鋼<Siキルド鋼<Alキルド鋼の順で増大するとし、一方湯川ら²⁶⁾は0.01% S以上ではリムド鋼のリムーリム、キャップド鋼のリムーコア、コア コア接合材およびセミキルド鋼のいずれでも溝食の発生は大きく、0.01% S以下にすることを提言している。筆者らは0.003% Sにしても溝食を認めた²³⁾が、さらにCa, Cu, またはNiを添加した造塊材では溝食は鋼塊の位置、脱酸法によらず発生しないことを認めた。その他 MnS系非金属介在物の形態は

圧延および造管条件に依存するが、溝食対策としてはMnSが集積あるいは伸延しないような条件を選ぶ必要がある。

5・3 耐溝食性電縫鋼管の性能

5・3・1 機械的性質

上記結果にもとづき鋼種としてTable 9に示す化学成分のものをを選び100t LD炉または80t SLD炉でキルド鋼またはセミキルド鋼として溶製し熱間圧延後、知多工場においてSGPまたはSTPG38規格で、Sch.40×65, 100, 150, 200Aの寸法で電縫鋼管を製造し、シームアニールまたは焼準を施した。100A電縫鋼管の機械的性質の一部を、Table 9に示す。製造した電縫鋼管の機械的性質は規格を満足し、製鋼、熱間圧延、造管工程においても問題はなかった。

5・3・2 耐溝食性

上記の電縫鋼管の耐溝食性を種々の回転浸漬腐食試験で調べた結果を一般工程材電縫鋼管と比較してTable 10に示す。

シーム・アニールをした電縫鋼管の耐溝食性は、一般工程材<低S材<低S+REM材<低S+Cu+Ni材<低S+Cu+Ni+REM材の順に増大す

Table 9 Chemical composition and mechanical properties of ERW pipe specimens (100A)

No.	Specimen and JIS	Chemical composition (%)								Tensile test			Flattening test H ≤ 2d/3
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	REM	Y.S. (kg/mm ²)	U.T.S. (kg/mm ²)	El. (%)	
A	SGP	0.06	-	0.33	0.016	0.018	-	-	-	-	-	-	-
B	STPG 38	0.12	0.17	0.44	0.010	0.004	-	-	-	37.6	43.8	68.0	26.0
C	STPG 38	0.11	0.17	0.45	0.016	0.004	-	-	0.009	37.6	42.8	64.0	25.0
D	SGP	0.05	0.08	0.29	0.013	0.003	0.24	0.25	-	35.7	40.7	40.2	27.0
E	STPG 38	0.12	0.17	0.43	0.015	0.003	0.22	0.21	0.019	38.4	45.3	66.0	26.0

A, B: Commercial carbon steel pipe, C, D, E: low alloy steel pipe

Table 10 Depth of grooving of ERW pipe specimens (100A) after corrosion tests in various solutions

(mm)

Specimen		Heat treatment	0.001N H ₂ SO ₄ *	Tap water*	River water*	Artificial sea water*	Poluted sea water*	0.01N NaOH* + 1000ppm Cl ⁻	0.01N NaOH*	Artificial sea water**
A	C steel	Seam annealing	0.50	0.50	0.50	0.45	0.32	0.30	0.15	3.45
		940°C×20min	0.10	0.05	0.03	0.01	0.02	0.11	0	0.70
B	Low S	Seam annealing	0.15	0	0.20	0.30	0.15	0.10	0	1.30
		920°C×10min	0	0	0	0	0	0	0	0.15
C	Low S+REM	Seam annealing	0.10	0.28	0.20	0	0	0	0	1.08
		850°C×10min	0	0	0	0	0	0	0	0.85
D	Low S+Cu+Ni	Seam annealing	0	0	0	0	0	0	0	0.30
E	Low S+Cu+Ni+REM	Seam annealing	0	0	0	0	0	0	0	0.10

* 40°C, 50m/min, 5ppm O₂, 90 days** 50°C, 50m/min, 15ppm O₂, 90 days

る。低S材では溝食が発生し、低S+REM材では水道水、河川水を除いた温かな腐食環境で、低S+Cu+Ni材、低S+Cu+Ni+REM材は可酷な腐食環境でそれぞれ耐溝食性を示した。

また焼準をした電縫鋼管では一般工程材(940°C×20min)、低S材(920°C×10min)、低S+REM材(870°C×10min)がいずれの環境においても優れた耐溝食性を示した。

上記の耐溝食性電縫鋼管は日本造船研究協会の実施した腐食試験²⁾、実際の冷却水配管あるいは給排水配管に3年間使用されているが、現在まで良好な実績をあげている。

6. 結 び

近年、公害防止、省力化が叫ばれ、配管系統の

防食管理にも関心がいきとどくようになったためか、配管用電縫鋼管の溝食事例が多数報告されてきた。従来は漏洩箇所の取換え、溶接などの応急的処理でまにあわされていたが、根本的な対策を望むユーザーからの声が大きくなっている。

本報ではまず現用の配管用溶接鋼管の溝食におよぼす材料側因子と環境側因子の影響を調べた結果、電縫鋼管の溝食はZnメッキ、溶接ビードを残しても防止できず、pH、Cl⁻、溶存酸素、温度、流速などの使用環境の影響の大きいことがわかった。これに対して鍛接鋼管は顕著な耐溝食性を示したが、現在造管メーカーではSGP規格の小径管(100A以下)だけしか製造しておらず、使用に当っては限界があろう。

溝食の機構は、衝合部に集積したMnS系非金属介在物が、溶接時の急熱急冷の熱履歴によって腐

食活性になり、この介在物近傍が起点となり、孔食が成長し連続化する過程で、銜合部の材質および環境の不均一性により促進され溝食に至るものであることが確認された。

材質面から耐溝食性を改善する手段としては、有害な MnS を微細、少量にし、あるいは他の硫化物へ交換して無害化することが重要である。耐溝食性電縫鋼管として一般工程材 (940°C×20min)、低 S 材 (920°C×10min)、低 S+REM 材 (870°C×10min)、低 S+Cu+Ni 材 (シーム・アニール)、低 S

+Cu+Ni+REM 材 (シーム・アニール) 電縫鋼管が造管性、機械的性質および耐溝食性に優れ、継目無鋼管、被覆あるいはライニング鋼管よりも安価に製造できる。また環境側から耐溝食性を改善する方法としては pH、Cl、溶存酸素、温度、流速の制御、インヒビター添加などがある。配管に当っては、施工性、耐食性、加工性、溶接性、コストの面から材料選定あるいは防食方法が取られるべきであろう。

参 考 文 献

- 1) 門井守夫：防蝕技術, **21** (1972) 2, 51
- 2) 日本造船研究協会第146研究部会：諸管材料腐食に関する調査研究報告書, (1974, 1975, 1976, 1977)
- 3) 門智, 乙黒靖男, 加藤忠一, 平井陽一, 川本輝明：日本造船学会誌, **532** (1973), 534
- 4) 正村克身, 松島巖：腐食防食協会'78春期学術講演大会講演予稿集, (1978), 167
- 5) 諸石大司, 長野博夫, 幸英昭：第25回腐食防食討論会予稿集, (1978), 98
- 6) 原辰夫, 須永正人, 井汲忠司, 覚野博幸, 富岡達谷, 登坂満：川崎技報, **61** (1976) 101
- 7) 栗栖孝雄, 久野忠一, 原田俊一：腐食防食協会'78春期学術講演大会講演予稿集, (1978), 16
- 8) C.Kato, Y.Otoguro, S.Kado and Y.Hisamatsu: Corr. Sci., **18** (1978) 1, 61
- 9) 長野博夫, 幸英昭：第24回腐食防食討論会予稿集, (1977), 29
- 10) 成広清志, 寺前章, 轟理由：鉄と鋼, **55** (1969) 11, S631
- 11) 加藤忠一, 乙黒靖男, 門智：防食技術, **23** (1974) 9, 425
- 12) 加藤忠一, 乙黒靖男, 門智：鉄と鋼, **63** (1977) 1, 130
- 13) 正村克身, 松島巖：鉄と鋼, **64** (1978) 4, S297
- 14) H.H.Uhlig: Corrosion Handbook, (1948) 335, [John Wiley & Sons, New York]
- 15) W.Whitman and R.Russell: Ind. Eng. Chem., **16** (1924), 665
- 16) 日本鉄鋼協会鋼管部会編：鋼管マニュアル, (1969), 26
- 17) 原田芳：鉄と鋼, **53** (1967) 6, 641
- 18) G.Wrangler: Corr. Sci., **14** (1974), 331
- 19) 栗栖孝雄, 久野忠一, 原田俊一：鉄と鋼, **63** (1977) 11, S733
- 20) 長野博夫, 幸英昭：鉄と鋼, **64** (1978) 4, S298
- 21) 久野忠一, 中井揚一, 今津司, 嶋中浩：川崎製鉄技報, **2** (1970) 8
- 22) 小指軍夫：鉄と鋼, **61** (1975) 14, 2998
- 23) 栗栖孝雄, 久野忠一, 原田俊一, 拝田治：鉄と鋼, **64** (1978) 11, 901
- 24) 加藤忠一, 乙黒靖夫, 門智：防食技術, **25** (1976) 4, 223
- 25) 西田稔, 加藤俊之, 田中智夫：鉄と鋼, **63** (1977) 11, S707
- 26) 新日本製鉄：特開昭48-26616(1973)