

耐海水低合金鋼溶接部の腐食・防食

Corrosion and its Protection of Welded Joint of Seawater Resistant Low Alloy Steel

幸 英昭 / Hideaki Miyuki • 総合技術研究所 鋼管・鋼材研究部 防食技術グループ長 主任研究員

勝本憲夫 / Norio Katsumoto • 住金溶接工業株 技術部 次長

原 修一 / Syuichi Hara • 鋼板事業部 厚板技術部 参事

要 約

防食上の観点から信頼性向上、メンテナンス軽減を目的に、河口堰水門用に耐海水低合金鋼が使われてきつつある。当社の耐海水低合金鋼 CR4B に関し、その溶接部の耐食性と防食対策について検討した。共金系溶接材料を用いた場合、溶接部が母材よりも優先的にアタックされるが、溶接金属部の Cu+Ni 量を母材よりも 0.10~0.15% 高めることで防止可能であることが判明した。SMAW, FCAW および SAW 用にそれぞれ適正溶接材料を開発した。これらの溶接材料を用いれば、溶接性は通常の SMA490 と同一レベルにある。これらの技術はすでに長良川河口堰の水門に適用されている。

Synopsis

Seawater-corrosion resistant low alloy steel has been used as a water gate material for river-mouth dams. This material is selected from the standpoint of protection. Corrosion behavior of the welded joints of seawater resistant steel CR4B and corrosion countermeasures were investigated. Preferential corrosion of welded parts was found to be avoidable with the use of a welding material whose Cu plus Ni content in the welded metal was 0.10~0.15% more than the base metal. On the basis of these results, appropriate welding materials were developed, and CR4B steel was applied to the water gate of the dam at the mouth of River Nagara.

1. 緒 言

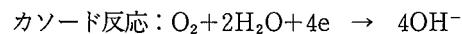
耐海水低合金鋼の開発の歴史は古く、すでに Hudson らが 40 年以上も以前に耐海水性に及ぼす成分元素の影響を検討した¹⁾。その後 U.S. Steelにおいて Cu, Ni, P を添加したマリーナ鋼が開発された。一方、日本国内においては約 20~25 年前に活発に耐海水鋼開発のための研究がなされた²⁾。成分的にはマリーナ鋼を除けば、その後開発された耐海水鋼は各社いずれも約 1% の Cr および 0.3% の Cu 添加を必須とし、その他に P, Mo, Ni, Al 等の合金元素を添加しているのが特徴である。しかしながら、これらの耐海水鋼は開発されたものの使用実績には見るべきものが長らくなかった。しかし、最近になって、防食上の観点から信頼性向上・メンテナンス軽減を目的に河口堰水門において、耐海水鋼を使おうとの気運が高まりつつある。そのため、今回、溶接部の耐選択腐食性の改善の観点から検討した。

本報告においてはまず最初に鋼材の海水腐食について解説し、耐海水低合金鋼 CR4B の溶接部の防食対策について述べる。

2. 海水による鋼材の腐食と耐海水鋼

2-1 鋼材の海水腐食

海水は pH がほぼ 8.1~8.2 で、溶存酸素濃度 (DO) は約 6 ppm、また塩素イオン (Cl⁻) 濃度は 18600 ppm と高く、腐食性の環境といえる。鋼材の腐食反応は次に示すアノード反応 (酸化反応、鉄の溶解反応) とカソード反応 (酸素の還元反応) とか等量で進行し、前者は速い反応であるのに対し、後者は酸素の鋼表面への拡散速度で律速される遅い反応である。



従って、腐食反応は後者のカソード反応である酸素の還元反応により律速されるわけであり、通常の場合鋼の腐食は酸素の拡散支配となる。海水中の鋼材表面で生成するさび層は酸素の不十分な内層に生成しやすいマグネタイト (Fe_3O_4 、黒さび) と酸素が十分に供給される外層に生成するオキシ水酸化鉄 ($\alpha, \beta, \gamma\text{-FeOOH}$ 、赤さび) とからなる。耐海水低合金鋼はこれらのさび層中の酸素の拡散を抑

制することで耐食性を改善するものと現在考えられている。

2-2 炭素鋼の腐食に及ぼす環境因子の影響

第1表に示すように温度の上昇、溶存酸素濃度(DO)および流速の増大あるいは乾湿繰り返しにより鋼の腐食速度は加速される。

第1表 鋼材の海水腐食に及ぼす環境因子とその影響

Table 1 Effect of environmental variables on seawater corrosion of steels

Factor	Effect on corrosion
Temperature	Increasing corrosion rate with increasing temperature (Maximum corrosion rate at 80°C*)
Wet and dry	Acceleration of corrosion rate by increasing O ₂ supply
DO	Increasing corrosion rate with an increase in DO
Velocity	Increasing corrosion rate with increasing seawater velocity
Cl ⁻ content	Maximum corrosion rate at Cl ⁻ concentration of seawater
pH	Ineffective
Adhesion of micro-organism	Possible crevice corrosion

* Under air open condition

2-3 海洋構造物の部位別の腐食度

鋼材の海水環境における腐食速度は海水中、干満部、飛沫部、海洋大気の各部ごとに異なる。これは先に述べたように、部位ごとに酸素の補給のされ方、乾湿繰り返し条件が異なるためである。さらに注意しなければならないことは、長尺試験片と短尺のものとでは干満帶での腐食度が短尺試験片の方が著しく大なることである。これは長尺の場合マクロセルが形成され干満部は逆にカソードとなり防食されるためである。第2表³⁾に概略の腐食度をまとめた。

第2表 普通鋼海洋構造物の部位別腐食(長尺物)

Table 2 Corrosion behavior of each section of steel structures in marine environment

Portion	Corrosion rate(mm/y)
Sea atmosphere	0.1~0.2
Splash zone	0.2~0.4
Tidal zone	0.08
Seawater	0.05~0.10
Bottom sludges	0.02

2-4 耐海水性に及ぼす各種合金元素の影響

第3表^{3),4)}に示すように、鋼の耐海水性はCu、Cr、P等の合金元素の添加によってかなり改善される。しかし、腐食環境の厳しい飛沫部においては、次節で紹介する耐海水鋼を使用しても、普通鋼と比較して約2倍の耐食性を有するにすぎず腐食度は0.1mm/y以上となる。

2-5 当社の耐海水鋼 CR4B

当社ではすでに耐海水低合金鋼として、耐海水性改善に有効な元素であるCr、Cu、あるいはMoを添加した耐海水低合金鋼CR4Bを開発している。第4表にその化学成分を示す。CR4B鋼の海水暴露試験結果を第5表に示すように、CR4B鋼は普通炭素鋼の約2倍の耐食性を有している。CR4B鋼は構造用として開発されたものであり、水門用としての適用も可能であると判断し、CR4B鋼を選定した。ただし、Moを微量添加すると飛沫部での耐食性もかなり改善されること⁵⁾から、Moを0.2%添加することとした。

第3表 鋼の耐海水性に及ぼす合金元素の影響

Table 3 Effect of alloying elements on seawater corrosion resistance of steels

Portion	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	Si	P	C	S	W	Ti	Mn
Sea atmosphere	◎	○	○	◎	○	○	○					○
Splash zone	○	○	(×)	◎		○	○			○	○	○
Tidal zone						○						○
Seawater			◎	◎	○	○	○	×	×			○
Flowing seawater			○		○	○	○					○

{ ◎ : Very effective
○ : A little effective
× : Detrimental

第4表 耐海水低合金鋼CR4Bの化学組成
Table 4 Chemical composition of seawater-resistant steel CR4B

Steel		Element (%)									
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb+V
CR4B	Range	≤0.15	≤0.55	≤1.50	≤0.030	≤0.035	≥0.20	—	0.80 ~1.50	—	≤0.15
	Example	0.07	0.39	0.98	0.008	0.001	0.26	0.12	1.05	(0.2)	—

第5表 耐海水鋼CR4Bの耐海水性（暴露試験結果）

Table 5 Seawater corrosion resistance of CR4B (Exposure test results to marine environments)

Test place	Test duration	Steel	Corrosion rate (mm/y)		
			Splash zone	Tidal zone	Seawater
North-Wakayama port	1 year	SS400	—	0.2	0.2
		CR4B	—	0.1	0.1
On the deck of a carrier ship of 50,000 ton	1 year	SS400	0.32	—	—
		CR4B	0.16	—	—
		CR4B-0.5Mo	0.12	—	—
Mouth of River Kino	3 years	SS400	0.40	0.1	0.25
		CR4B	0.21	<0.01	0.12

3. 耐海水低合金鋼 CR4B の溶接部の耐食性と防食対策

耐海水 CR4B 鋼板の溶接部の耐食性確保を目的に、各種溶接材料を用いて溶接した溶接部の腐食挙動を調査し、適正溶接材料の成分系を選定することとした。普通鋼の溶接部においては、共金系の溶接材料を用いると溶接金属部の選択腐食感受性が高まることが知られている。その対策として、Cu および Ni を含有した溶接材料が有効とされている³⁾。また、氷海域で使用される船体外殻においても、溶接部の HAZ あるいは溶接金属部の選択腐食防止を目的に母材より溶接部の Cu, Ni 量を高くすることが推奨されている^{6)~8)}。

以上のことから、今回 CR4B 鋼においても溶接金属部の Cu, Ni 量を変化させてその耐食性への影響について検討することとした。

3-1 実験方法

3-1-1 供試材と溶接条件

第6表に示す化学組成の CR4B 鋼板37mm^t材を鹿島製鉄所厚板工場にて試作し、試験に供した。また、第7表に示す溶接条件で、SMAW(Sealed Metal Arc Welding. 被覆アーク溶接), SAW (Submerged Arc Welding. サブマージドアーク溶接), FCAW (Flux Cored Arc Welding. CO₂コアードワイヤ溶接) の3種の溶接を行い、溶接部の耐食性評価用試験片を切り出した。また、第8表に試験材溶接金属部の化学成分を示す。これらの溶接試験片を用いて次節に示す腐食試験を行い、適正な溶接金属 Cu, Ni 量を決定した。さらに、溶接入熱を 7 万 J/cm まで高めた試験材を用いて、溶接部の耐食性に及ぼす溶接入熱の影響を調査した。

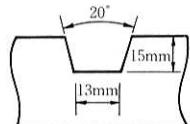
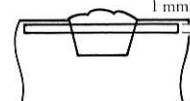
なお、溶接部のミクロ組織の代表例を第1図に示す。

第6表 供試鋼板 (CR4B-490B, 37mm^t) の化学成分 (mass %)

Table 6 Chemical composition of CR4B steel used

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
0.07	0.39	0.98	0.008	0.001	0.26	0.12	1.05	0.23

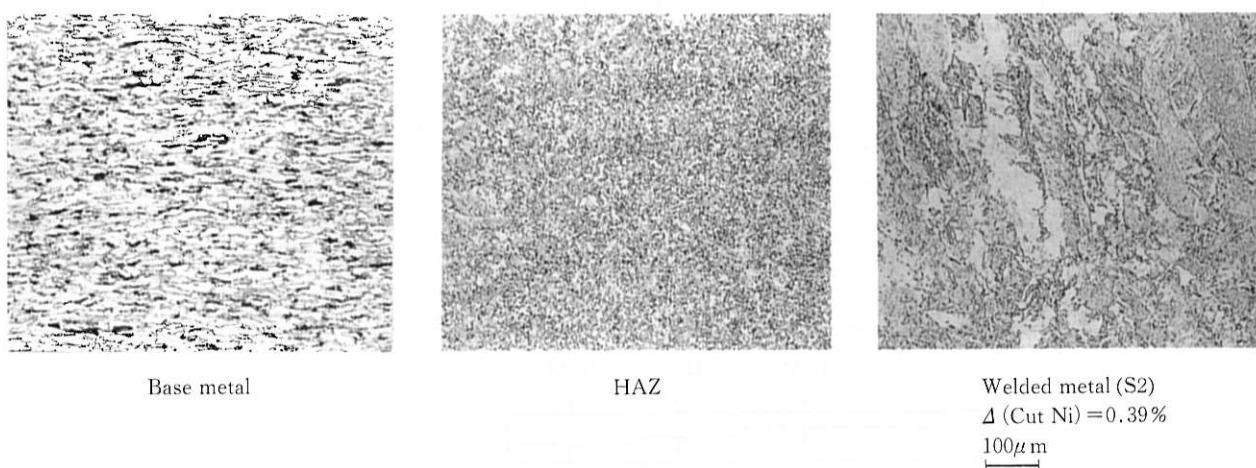
第7表 溶接条件
Table 7 Welding conditions

Welding method	Welding material	Welding conditions				Remarks
		Current(A)	Voltage(V)	Speed(cm/min)	Heat input(J/cm)	
SMAW	1 2 #L-52SA	170	26	15	17 700	Groove configuration 
SAW	#W-CR4B × CR43* CR44 CR45 #100	550	31	40	25 600	Adoption of specimen 
FCAW	4C-1 4C-2 #AS-CR4	250	29	24	18 000	

* : Flux

第8表 供試溶接材および溶接金属部の化学成分
Table 8 Welding materials and chemical composition of welded metal

Welding method	Mark	Welding material	Elements (mass %)										Difference between W. M. and B. M.		
			C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Cu+Ni	Cr	Mo	
SMAW	A1	1	0.08	0.31	0.66	0.012	0.004	0.47	0.42	1.19	0.29	0.89	+0.51	+0.14	+0.06
	A2	2	0.08	0.32	0.67	0.012	0.004	0.30	0.20	1.21	0.25	0.50	+0.12	+0.16	+0.02
	A3	#L52SA	0.08	0.32	0.73	0.010	0.004	0.26	0.03	1.24	0.02	0.29	-0.09	+0.19	-0.21
SAW	S1	#W-CR4B × CR43	0.05	0.23	0.60	0.008	0.004	0.39	0.05	1.03	0.16	0.44	+0.06	-0.02	-0.07
	S2	#W-CR4B × CR44	0.05	0.22	0.59	0.008	0.004	0.45	0.32	1.08	0.22	0.77	+0.39	+0.03	-0.01
	S3	#W-CR4B × CR45	0.05	0.22	0.60	0.006	0.004	0.39	0.11	1.08	0.22	0.50	+0.12	+0.03	-0.01
	S4	#W-CR4B × #100	0.04	0.46	1.36	0.013	0.010	0.38	0.06	0.86	0.17	0.44	+0.06	-0.19	-0.06
FCAW	C1	4C-1	0.03	0.34	0.89	0.019	0.005	0.46	0.35	1.08	0.24	0.81	+0.43	+0.03	+0.01
	C2	4C-2	0.03	0.32	0.85	0.018	0.005	0.27	0.15	1.07	0.23	0.42	+0.04	+0.02	0.00
	C3	#AS-CR4	0.03	0.20	0.71	0.016	0.009	0.36	0.03	0.88	0.03	0.39	+0.01	-0.17	-0.20
Base metal		CR4B-490	0.07	0.39	0.98	0.008	0.001	0.26	0.12	1.05	0.23	0.38	—	—	—



第1図 CR4B 鋼溶接部のミクロ組織
Fig.1 Microstructure of welded CR4B steel

3-1-2 耐食性評価

第9表に示す条件で溶接部の腐食挙動を評価した。定電位アノード分極試験は電気化学的な促進試験であり⁹⁾、流動腐食試験は流動を与えて腐食を加速させるものである。また、腐食電位を母材、HAZおよび溶接金属の各部で測定することで、ガルバニック腐食の可能性を探った。さらに、各部のアノード分極曲線を測定しそれぞれの電位での溶解電流を比較した。

3-2 結果および考察

3-2-1 溶接部の耐食性に及ぼす溶接金属部のCu, Ni量の影響

腐食試験結果は HAZ および溶接金属部の母材との浸食深さの比で整理して耐選択腐食性を示すこととした。その結果を第10表に示すと共に第2図にまとめた。溶接金属部の Cu+Ni 量が 0.4% 以下および 0.8% 以上で溶接金属部の耐選択腐食性が少し劣化する傾向にあるといえる。

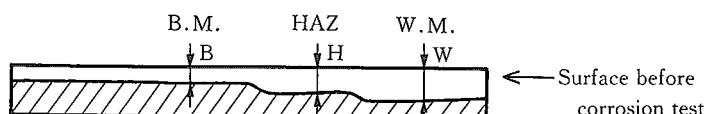
次に腐食電位の測定結果を第3図に示す。HAZ、溶接金属とも母材の腐食電位のバラツキの範囲にあるが、S4 の溶接金属のみやや電位が低くなっている。S4 の溶接部は先ほ

第9表 腐食試験条件
Table 9 Corrosion test conditions

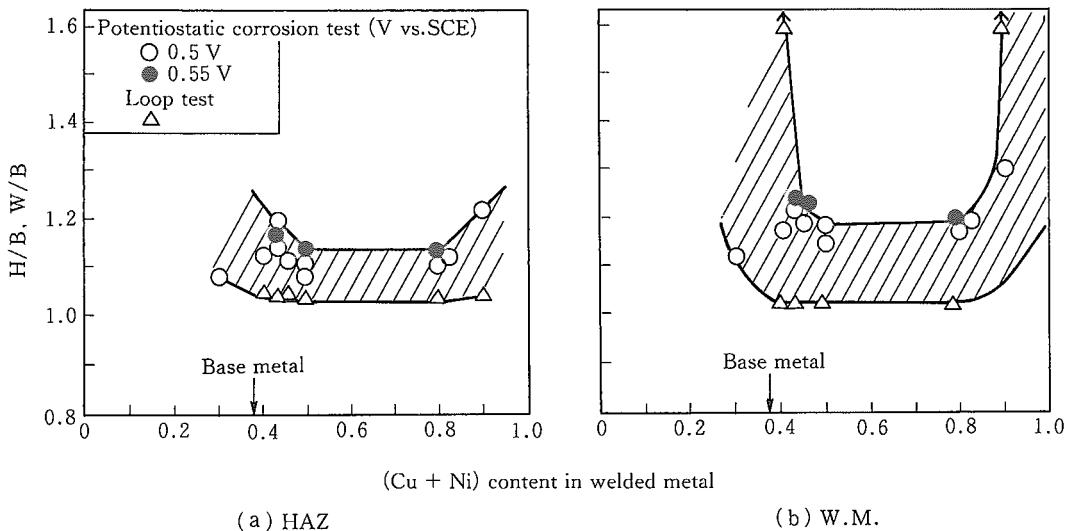
No.	Test	Conditions					
		Synthetic seawater (ASTM D1141 52), 30°C					
1	Accelerated potentiostatic corrosion test	Anodically polarized { at -0.50V vs. SCE for 24h. at -0.55V vs. SCE for 96h.					
2	Loop test	Synthetic seawater (ASTM D1141 52), 30°C 2m/s, 2weeks.					
3	Measurement of corrosion potential	Synthetic seawater (ASTM D1141 52), 30°C, Measured portion ① Base metal, ② HAZ, ③ Welded metal Corrosion potential values after one-week immersion					
4	Measurement of anodic polarization curves	Deaerated synthetic seawater, 30°C Potentiodynamically at the sweep rate of 50mV/min.					

第10表 溶接部の耐選択腐食性
Table 10 Preferential attack of welded joints of CR4B steel

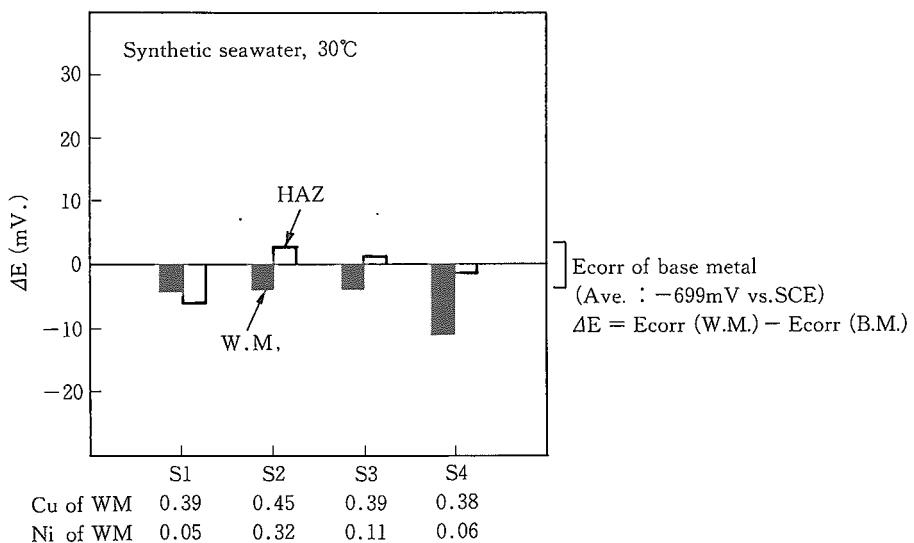
Welding method	Mark	Chemical composition at W. M.		Potentiostatic corrosion test				Loop test (2 weeks)			
		Cu	Ni	-0.5V, 24h		-0.55V, 96h					
				H/B	W/B	H/B	W/B				
SMAW	A1	0.47	0.42	1.24	1.32	—	—	1.1	1.80		
	A2	0.30	0.20	1.07	1.15	—	—	—	—		
	A3	0.26	0.03	1.07	1.13	—	—	—	—		
SAW	S1	0.39	0.05	1.21	1.28	1.16	1.28	<1.1	<1.1		
	S2	0.45	0.32	1.10	1.16	1.14	1.19	<1.1	<1.1		
	S3	0.39	0.11	1.11	1.19	1.13	1.20	<1.1	<1.1		
	S4	0.38	0.06	1.11	1.19	1.14	1.27	<1.1	<1.1		
FCAW	C1	0.46	0.35	1.12	1.19	—	—	—	—		
	C2	0.27	0.15	1.13	1.24	—	—	—	—		
	C3	0.36	0.03	1.13	1.19	—	—	<1.1	1.67		



B : Average corrosion depth H.W : Maximum corrosion depth



第2図 CR4B鋼溶接部の選択腐食性に及ぼす溶接金属部Cu, Ni量の影響
Fig.2 Effect of Cu and Ni content in welded metal on preferential attack of welded joint of CR4B steel



第3図 CR4B鋼の各部の腐食電位に及ぼす溶接金属部のCu, Ni量の影響
Fig.3 Effect of Cu and Ni content on corrosion potential of each portion of welded CR4B steel

どの第10表にも示したように、流動腐食試験においても溶接金属部の選択腐食が見られ、電位の測定結果とも良く一致している。即ち、溶接金属部の電位が卑なため、母材と溶接金属部とが一種のガルバニックを形成し、電位の卑な溶接金属部が優先的に腐食されたものと考えられる。しかし、両者の電位差は高々10数mVであり、それほど激しいガルバニック腐食はおこり得ない。例えば炭素鋼の電縫管においては母材と電縫部との電位差は20~60mV程度とされ、電縫部は母材に比較して約5~10倍腐食が加速される^{9,10)}。炭素鋼配管の共金突き合わせ溶接部においても同様の傾向にある⁹⁾。また、氷海域で使われる船体開高張力鋼においては母材と溶接金属部のCu, Niの成分差が次式を満足しない場合選択腐食がおこるとされている⁷⁾。

$$\triangle E_c = 3.8 \triangle Cu + 1.1 \times \triangle Ni + 0.3 \leq \pm 1\%$$

$$\triangle Cu = Cu_{(母材)} - Cu_{(溶接金属)}$$

$$\triangle Ni = Ni_{(母材)} - Ni_{(溶接金属)}$$

$\triangle E_c \leq -1$ ではHAZが、 $\triangle E_c \geq 1$ では溶接金属部が優先的に腐食する⁷⁾。

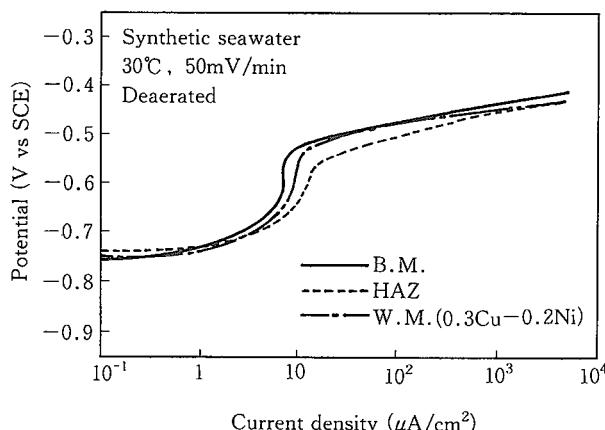
この結果はCrを含まない鋼材についてのものであるが、両者を比較すれば溶接金属部のCu, Ni量は母材よりやや高めに設定することで、共通して溶接部の選択腐食は抑制可能といえる。

次に、耐選択腐食性の良好であったSMAWのA2溶接材について各部のアノード分極曲線を測定した。その結果を第4図に示す。 $-0.5V \sim -0.7V$ vs. SCE付近では母材、HAZ、溶接金属とともにほとんど差が認められず、先ほどの

腐食試験結果と良く一致する。

以上に示した結果から、溶接部の耐選択腐食性を確保するため溶接金属部の化学組成はCrおよびMoは母材と同一でかつ、Cu, Niを母材より少し高め、即ちCu+Ni量で0.5% (Cu 0.3%, Ni 0.2%)程度を選択することとした ($\Delta(Cu+Ni)=0.10\sim0.15\%$)。

次に、溶接施工性を考慮し、上記溶接金属成分のもとで耐食性に及ぼす溶接入熱量の影響について検討した。



第4図 CR4B鋼溶接材各部のアノード分極挙動
Fig.4 Anodic polarization behavior of each portion of welded CR4B steel

3-2-2 耐選択腐食性に及ぼす溶接入熱の影響

前節と同様、入熱量50~70kJ/cmのSAW溶接材について腐食試験および各部の腐食電位の測定を行った。耐選択腐食性に及ぼす溶接入熱の影響を第11表に示す。溶接部の選択腐食は全く認められず、耐食性への溶接入熱の影響はほとんどない。

また、第12表に自然海水中での各部の腐食電位の測定結果を示す。いずれの入熱においても母材、HAZ、溶接金属間の腐食電位差は小さく、高々10mV程度である。この結果からも耐食性に及ぼす溶接入熱の影響はほとんどないといえる。

第11表 CR4B鋼溶接部*の耐選択腐食性に及ぼす溶接入熱の影響
Table 11 Effect of heat input of corrosion resistance of welded CR4B steel

Heat input (kJ/cm)	Potentiostatic corrosion test			Loop test (2 weeks)		
	-500mV×24h		-550mV×96h			
	H/B	H/B	H/B	H/B	H/B	H/B
50	1.18	1.27	0.93	1.10	≤1.1	≤1.1
60	1.10	1.15	0.97	1.02	≤1.1	≤1.1
70	1.09	1.00	1.00	1.00	≤1.1	≤1.1

* $\Delta(Cu+Ni)=0.11\% (0.31\% Cu-0.16\% Cu \text{ in W.M.})$

第12表 入熱量を変化させたCR4B溶接部各部の腐食電位 (mV vs. SCE)
Table 12 Corrosion potential of welded joint of CR4B steel with variable heat input (mV vs. SCE)

Heat input (kJ/cm)	Base metal	HAZ	Welded metal
50	-700	-698	-712
60	—	-696	-700
70	—	-704	-701

3-2-3 溶接材料と溶接性

前節までの結果から、溶接金属部のCu, Ni量は母材よりも高め、即ちCu+Niは0.5% (0.3% Cu+0.2% Ni)とし、母材より0.10%~0.15%高めとする。また、Cr, Mo量は母材並みを確保することとした。

第13表に溶接材料を第14表に炭素当量 (Ceq.) と溶接割れ感受性指数 (Pcm) を示す。CR4Bは耐海水性の改善を目的に合金元素を添加しているため、Ceq.は炭素鋼よりやや高くなっているが、Pcmは炭素量を低くしているためむしろ低いレベルにあり、溶接割れ感受性はSM490材とはほぼ同一である。

第13表 CR4B鋼の溶接材料
Table 13 Welding material for CR4B steel

Welding method	Welding material
SMAW	#L-52SA
SAW	#W-CR4B×#100
FCAW	#AS-CR4

第14表 CR4B鋼のCeqとPcm
Table 14 Ceq and Pcm of CR4B steel

Steel	Thickness (mm)	Ceq (%)	Pcm (%)
SM490	25	0.38~0.41	0.22~0.26
	32	0.41~0.43	0.24~0.27
CR4B-490	12~37	0.49~0.57	0.20~0.24

$$C_{eq} = C + 1/24 Si + 1/6 Mn + 1/40 Ni + 1/5 Cr + 1/4 Mo + 1/14 V$$

$$P_{cm} = C + 1/30 Si + 1/20 Mn + 1/20 Cu + 1/60 Ni + 1/20 Cr + 1/15 Mo + 1/10 V + 5B$$

4. 結論

河口堰水門用に当社の耐海水性低合金鋼(CR4B)を適用すべく、溶接部の耐食性確保を目的に検討し以下の結果を得た。

(1)母材成分としては、当社の耐海水性低合金鋼にMoを添加したものとした。主要組成は

1 Cr-0.25Cu-0.12Ni-0.2Moである。

(2)溶接継手部の耐食性確保のため溶接部の Cu, Ni 量を母材より高めに設定した。溶接金属部の Cu, Ni 量は Cu+Ni=0.5% (0.3% Cu-0.2% Ni) で母材より Cu+Ni 量で 0.10~0.15% 高めとした。Cr および Mo は母材並みを確保する必要がある。そのため、専用の溶接材料を SMAW, FCAW および SAW 用に開発した。

(3) Cu+Ni 量が 0.4% 未満あるいは 0.8% 以上では HAZ もしくは溶接金属部の耐食性が母材より若干劣る。

(4) 上記溶接材料を用いれば入熱量 70kJ/cm までの溶接性は従来材の SM490 と同等である。

なお、本結果はすでに長良川河口堰水門に使用され、紀ノ川河口堰水門へ適用されつつある。



幸 英昭 / Hideaki Miyuki

総合技術研究所 鋼管・鋼材研究部

防食技術グループ長 主任研究員

(問合せ先 : 06(489)5750)

参考文献

- 1) J. C. Hudson et al : J. Iron&Steel, 180 (1955), p. 27
- 2) 門ら : 防食技術, 25 (1976), p. 173
- 3) 幸 : 材料学会腐食防食部門委員会資料, 30, No. 161 (1991), p. 16
- 4) 長野ら : 住友金属, 25 (1973), p. 22
- 5) 佐武ら : 住友金属, 21 (1969), p. 297
- 6) 熊倉ら : 日本造船学会論文集, 170 (1991), p. 769
- 7) 在田 : 日本造船学会誌, 733 (1990), p. 419
- 8) 井上 : 製鉄研究, 327 (1989)
- 9) 幸 : 材料, 38 (1990), p. 62
- 10) 松島 : 溶接学会誌, 61 (1992), p. 76