

特集：鋼の腐食

炭素鋼、低合金鋼の溶接に起因して生じる腐食事例

HSS Co-labo  
橋 爪 修 司

1. 炭素鋼、低合金鋼の腐食の特徴

炭素鋼、低合金鋼はステンレス鋼などの耐食鋼に比べ、構造材料として安価なことから多くのプラント等で使用されている。炭素鋼、低合金鋼とステンレス鋼の代表格である SUS304 鋼などの代表的腐食速度の比較を図 1<sup>1)</sup> に示す。多くの環境では炭素鋼、低合金鋼は概ね 0.01-0.1 mm/year の腐食速度を示す。SUS304 鋼では不動態が機能した場合は炭素鋼、低合金鋼に比べ 1 桁以上小さな腐食速度が期待されるが、孔食、SCC (応力腐食割れ) 等の局部腐食が発生すると、大きな腐食速度となる。

このように炭素鋼、低合金鋼の場合、全面腐食は生じるが、ステンレス鋼のような局部腐食が発生しにくいと考えられ、設計者によって計算しやすい材料として扱われる。

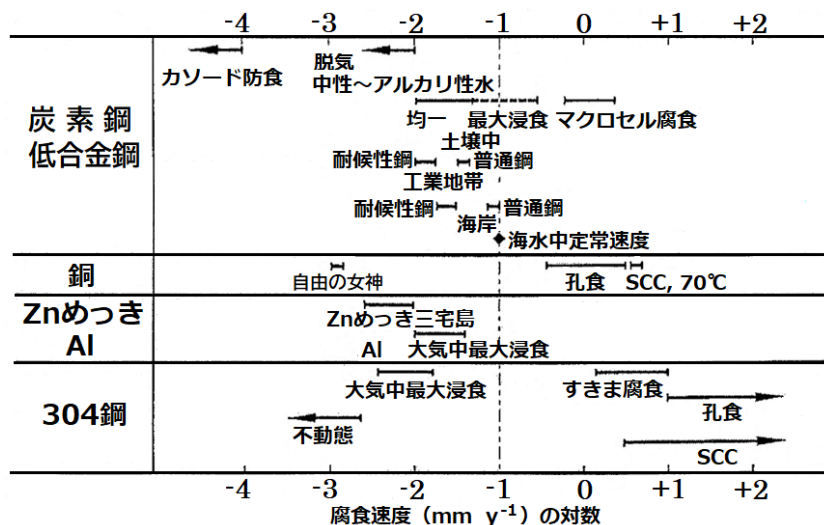


図 1 代表的腐食速度<sup>1)</sup>  
mm y<sup>-1</sup>:mm/year  
304 鋼 : SUS304 鋼

2. 炭素鋼、低合金鋼の局部腐食<sup>2)</sup>

炭素鋼、低合金鋼の局部腐食に関しては系統的な検討が少なく、注意が必要である。発生頻度の高いタイプの局部腐食として、給水、給湯配管のさびこぶ下の孔食、炭酸を含む凝縮水による局部腐食、貴な腐食生成物のガルバニックな作用による腐食 (高い電位の腐食生成物を起因とした電位差腐食)、電縫鋼管の溝状腐食、土壌埋設鋼管の孔食、コンクリート内の配管の腐食、防露材を巻いた配管の腐食が挙げられる。また、国内ではほとんど確認されないが、石油や天然ガスを掘削する際に随伴する

CO<sub>2</sub>により、炭素鋼が 100℃近傍で局部腐食を発生する。腐食生成物の不均一な生成によるもので、メサ台地（周囲が急峻に低くなっている平坦な表面をもつ台地のこと、米国メサ市周辺の地形であり、市名の由来である。）と類似した形態なので、この現象をメサコロージョンと呼ぶ場合がある。腐食した鋼の外観、断面とメサ台地外観を図 2 に示す<sup>3)</sup>。

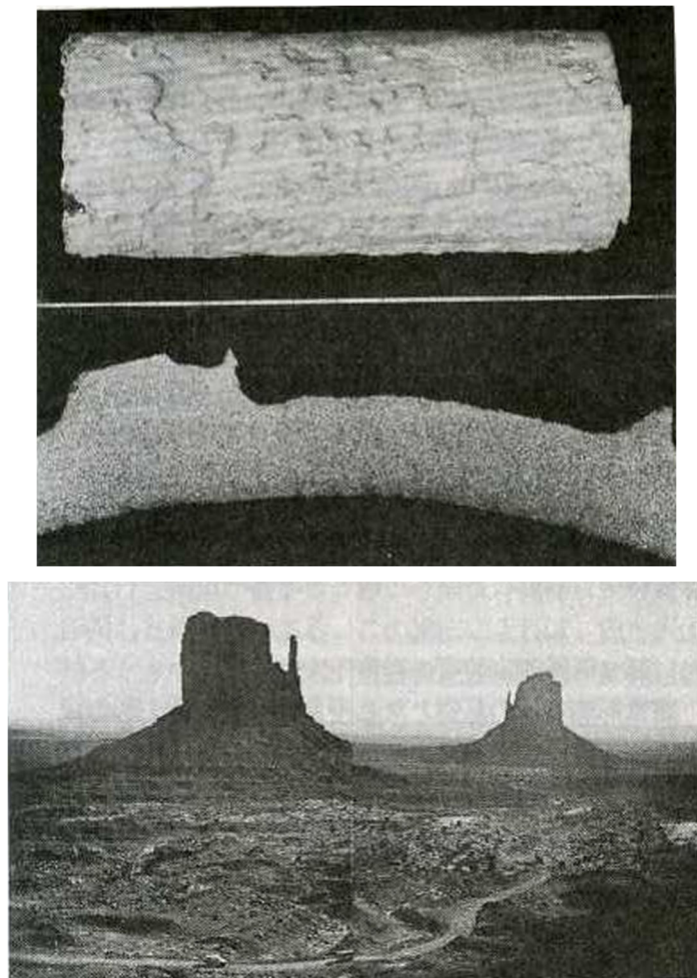


図 2 CO<sub>2</sub>により局部腐食を発生した鋼の外観、断面（上）とメサ台地外観（下）

炭素鋼、低合金鋼の局部腐食は種々の要因が存在する。これはステンレス鋼の局部腐食のように、塩化物イオン等の特定物質の存在下で不働態皮膜の局所的な破壊によるというほぼ単一の機構によるものとは異なる。上記に挙げた頻度の高いタイプの局部腐食の中で、炭酸を含む凝縮水による局部腐食は、蒸気還り管や蒸気配管で CO<sub>2</sub> を含む蒸気から凝縮水が生じた場合に生じ、初期凝縮に伴う水滴付着部の孔食、水平配管 6 時位置（最下部）の凝縮水が溜まる部分に局所的な減肉が生じるものである。したがって、局所的に腐食性の凝縮水が接する結果、局部腐食が生じる。これ以外の局部腐食は基本的に鋼表面の局所的な電位差が原因と考えられている。これらは、金属側と環境側の因子に分けられ<sup>4)</sup>、異種金属接触、金属組織不均一、腐食生成物の存在、溶接部の存在やコンクリート中の鉄筋との接触等が起因となりうる。松島によるまとめを表 1<sup>4)</sup> に示す。なお、異種金属接触腐食は電位の高いカソード部と電位の低いアノード部が接触することによってアノード部の腐食が促進される現象で、ガルバニック腐食とも言われている。電位差が大きいほど、カソード面積がアノード面積に比べ大きいほど、溶液の電気抵抗が小さいほど、異種金属接触腐食の程度は大きくなる。

表 1 局所的な電位差が原因と考えられる局部腐食の主な金属側と環境側の因子<sup>4)</sup>

	種 類	例	原 理 図	実 際 例 の 図
金属側の因子の作用	異種金属接触 より貴な金属との接触, 接合	炭素鋼—ステンレス鋼 炭素鋼—銅 炭素鋼—低合金鋼  いずれも炭素鋼が⊖極, 他方が⊕極	a 	b 
	組織不均一 一部分での異なった金属組織	溶接金属(⊖) —母材(⊕) 熱影響部(⊖) —溶接金属(⊕) 電縫部(⊖) —母材(⊕)		c 
	表面性状不均一 一部分での異なった表面性状	ミルスケールのついた鋼材において, ミルスケールの割れ目, 脱離部で鋼が露出しているとき, 鋼露出部(⊖)—ミルスケール部(⊕)		d 
環境側の因子の作用	通気差 一部分での溶存酸素供給不良	さびこぶ下(⊖) —周辺部(⊕)  溶存酸素供給不良部分が⊖極となる	e 	f 
	pH 差 大部分がアルカリ性, 一部分で中性	土壤埋設鋼管がコンクリート中の鉄筋に接触しているとき, 埋設管(⊖)—鉄筋(⊕)  中性部分が⊖極となる	g 	h 

### 3. 溶接に起因して生じる腐食と応力腐食割れ

溶接に起因して生じる腐食と応力腐食割れの代表的な事例を以下に示す。

#### 3.1 電縫鋼管の溝状腐食<sup>5), 6)</sup>

図 3 に、電縫鋼管の溝状腐食の外観と断面写真<sup>5)</sup>を示す。電縫鋼管は帯鋼コイルを電気抵抗溶接でシーム溶接した小中径サイズの鋼管で、シーム溶接のないシームレス鋼管に比べ生産性が高く安価である。用途としては各種配管用、水道用、一般構造用、機械構造用などである。図 3 の左側には鋼管を半割にした鋼管内面の外観写真が示され、上側に示した半割材に腐食した電縫部が確認できる。下側に示した半割材の母材部には局部腐食が認められない。なお、これらはスケール除去後の写

真と考えられる。図 3 の右側には円周方向-肉厚方向のエッチング後の断面写真が示され、電縫溶接部のみの溝状の腐食が確認できる。

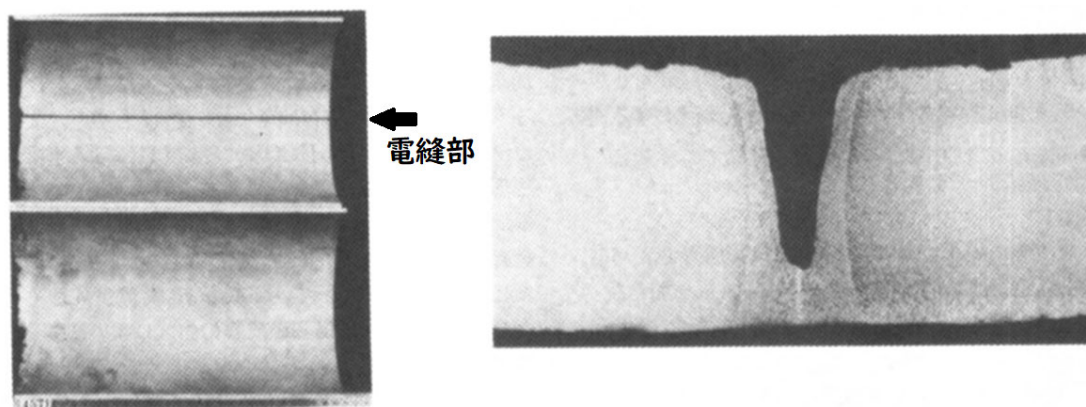


図 3 電縫鋼管の溝状腐食の外観と断面写真<sup>4)</sup>

急熱急冷により生成した電縫溶接部の MnS により、母材に比較して卑な（低い）電位となることが原因と考えられ、S 低減、Cu 等の元素の添加による化学成分の調整や熱処理により MnS を不活性にする対策が取られている<sup>5),6)</sup>。近年は溝状腐食の対策を施した電縫鋼管が市販されており、このような事例を見るのがほとんどなくなったと考えられる。なお、コイル全体を加熱圧接して製造する鍛接鋼管には溝状腐食感受性はほとんどない<sup>6)</sup>。

### 3.2 溶接材料を用いた溶接部の選択腐食<sup>5-7)</sup>

図 4 に、溶接金属の選択腐食<sup>5)</sup>を示す。図 4 は氷海で 11 年操業したトロール船外板（板厚約 12mm の炭素鋼）に手溶接（被覆アーク溶接）した溶接部に生じた選択腐食である。基本的に溶接材料には共金系が使用される。詳しい原因は明らかでないが、溶接金属は母材に対して卑な（低い）電位をとる傾向がある<sup>6)</sup>。その電位差から溶接金属がアノード、母材がカソードとして働き、局部腐食が生じる。主な対策は溶接材料の成分系の調整（電位を貴化（高く）する Cu, Ni 添加、卑化（低く）する Si 制限等）により電位差を小さくした腐食の回避である<sup>5),6)</sup>。

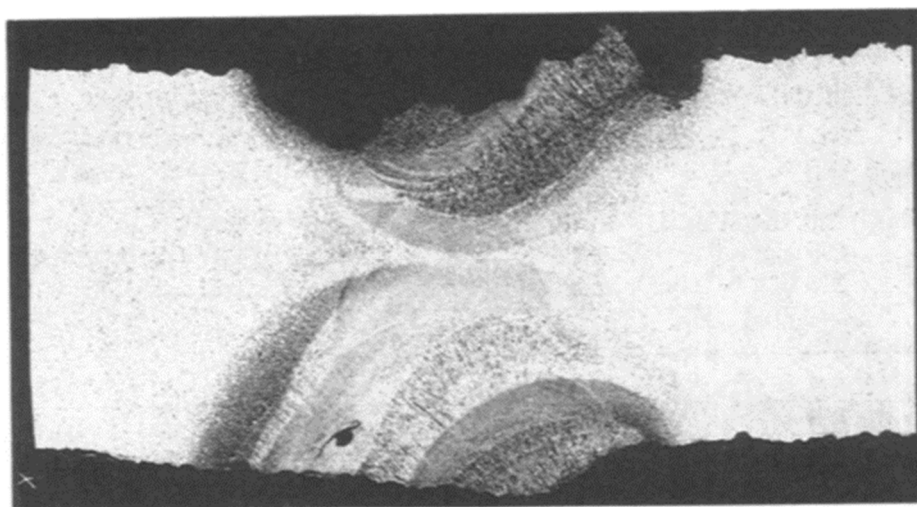


図 4 溶接金属の選択腐食<sup>4)</sup>

溶接金属の選択腐食が回避できても、溶接熱影響部やボンド部の選択腐食が生じる場合がある。溶接熱影響部の選択腐食には、溶接熱影響部も溶接金属及び母材部との電位差が極力小さくなる設計が必要となる。そのため、母材の化学成分の調整や入熱量の下限設定による組織制御が必要になる。ボンド部の選択腐食は、粒界硫化物フィルム生成による電位低下が原因とされ、その対策には S 低減に加え、硫化物の融点を高くする Ce 添加が提案されている<sup>5),6)</sup>。

環境は異なるが、同様な例として、チョーク弁下流での溶接金属の優先的腐食事例を図 5 に示す<sup>7)</sup>。天然ガスを産出する抗井の下流にある可変チョーク弁すぐ下流側の配管で溶接金属のみが優先的に減肉し貫通した事例である。CO<sub>2</sub> 環境下の腐食であるが、溶接金属が母材に対して卑な（低い）電位となったためと考えられ、溶接材料の選定が問題と推定した。



図 5 チョーク弁下流での溶接金属の優先的腐食事例<sup>7)</sup>

このように、溶接材料により溶接部が形成される場合は、不均一な金属組織を起因とする電位差をいかに小さくするかがポイントになると考える。

### 3.3 硫化物応力腐食割れ<sup>8-13)</sup>

図 6 に、高強度鋼溶接部の硫化物応力腐食割れ<sup>8)</sup>を示す。硫化物応力腐食割れは H<sub>2</sub>S を含む水溶液中に鋼を浸漬した場合に、その腐食反応により水素が鋼材中に侵入し、割れを発生させるものである。腐食が生じなければ水素は侵入せず割れは発生しない。したがって、腐食反応が重要であるので、腐食事例のひとつとして取り上げた。図 6 は溶接部の断面ミクロであり、左側から溶接金属、ボンド部、溶接熱影響部が存在し、割れは溶接熱影響部のボンド部に比較的近い部分で発生している。高強度鋼の場合、溶接によりオーステナイト化した温度に達したのちに冷却された焼き入れままのマルテンサイト組織は硬さが高くなり、硫化物応力腐食割れ感受性が高くなる。ボンド部に近い溶接熱影響部は焼き入れまま、もしくは後の溶接パスによる軽度な焼き戻しを受けるとしても、硬さが高くなりやすい部分であり、割れが発生しやすい。さらに、ラインパイプ用鋼材の溶接部の硫化物応力腐食割れ性を組織との関連で検討が行われ、硬さの管理の重要性を指摘している<sup>9)</sup>。また、C-Mn 鋼溶接部の硫化物応力腐食割れ性に与える要因の検討が行われ、硬さが最も重要な要因と結論つけられている<sup>10)</sup>。

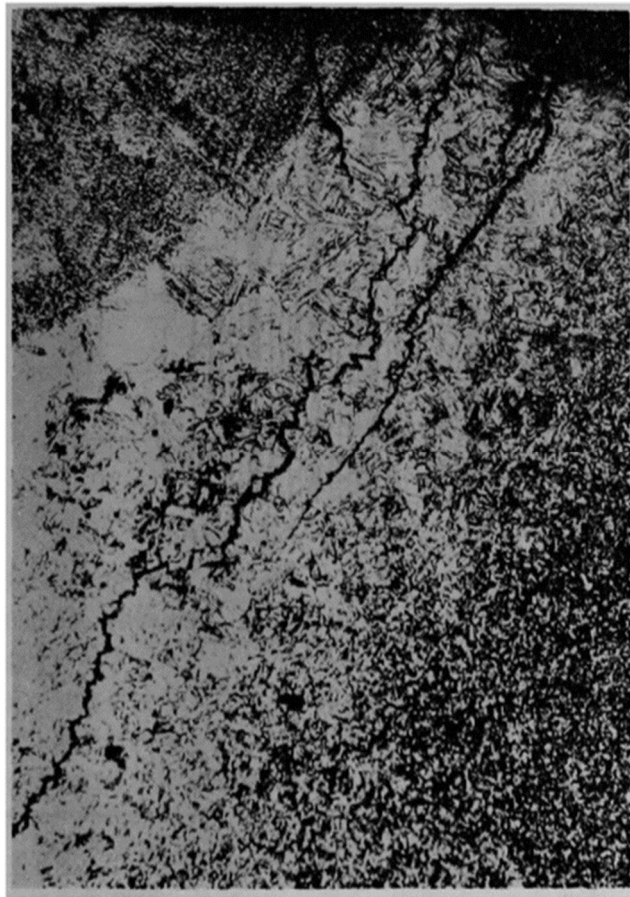


図 6 高強度鋼溶接部の硫化物応力腐食割れ<sup>8)</sup>

ISO 15156 では Part 2 として H<sub>2</sub>S を含むサワー環境での炭素鋼、低合金鋼の安全な使用に関して材料と環境の側面から要求推奨事項を整理している<sup>11)</sup>。ここでサワー環境は H<sub>2</sub>S 分圧が 0.003bar 以上の環境と定義されている。1975 年に発行された初版では溶接部に関しては対象外であったが、近年溶接部も対象に含むようになった。母材の使用環境は H<sub>2</sub>S 分圧と溶液 pH により影響の程度を 3 つの領域に分ける。最も厳しい領域に対しては材料の硬さと Ni 量の上制限 (22HRC, 1%Ni) を設け、よりマイルドな 2 領域では降伏応力と硬さの上制限を緩和している (最もマイルドな環境で 896MPa, 30HRC)。溶接部に関しては、パイプライン鋼以外で、母材のような領域分けはなく、サワー環境に接する部分の硬さ制限 (250Hv) に加え、後熱処理実施の場合の温度下限等が規定されている。パイプライン鋼の溶接部に関しては母材と同様な 3 つの領域に分け、よりマイルドな 2 領域の硬さ制限を緩和している (最もマイルドな環境で 300Hv)。

このように水素脆性的一种である硫化物応力腐食割れは材料強度との関連が強い。溶接部に関しても硬さ管理が適用されている。水素脆性は鋼中拡散性水素が多いほど感受性が増加すると考えられ、図 7<sup>12)</sup> のような鋼中拡散性水素と材料強度の関係によってまとめられる。鋼中拡散性水素が少ないほど、材料強度が低いほど、水素脆性感受性は弱くなる。高強度な鋼ほど硫化物応力腐食割れ感受性が高いのは、腐食反応により侵入した水素の拡散速度が高強度になるほど遅いからであると説明されている<sup>13)</sup>。

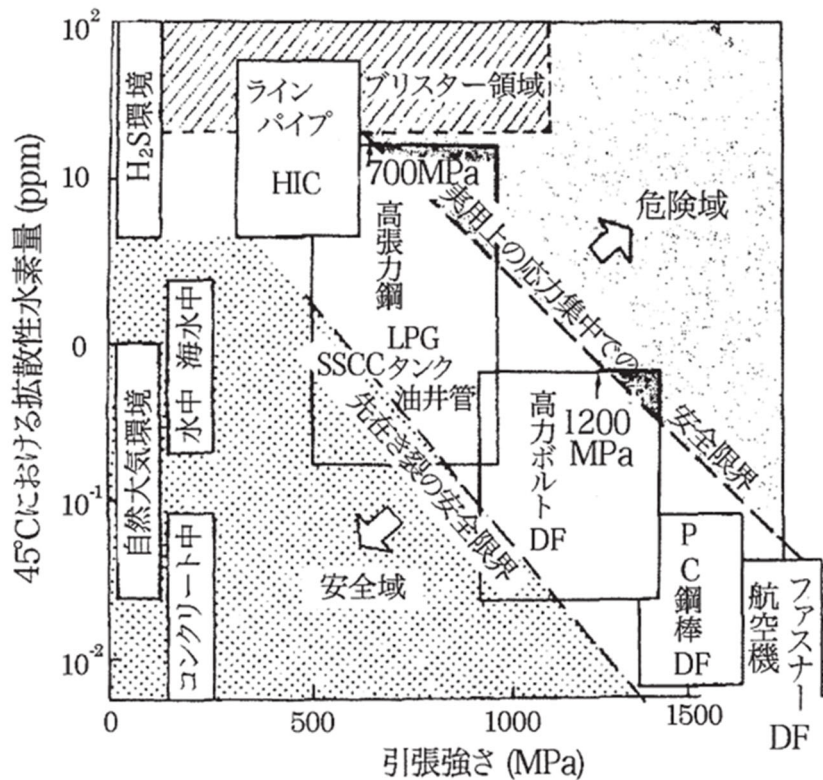


図7 鋼中拡散性水素と材料強度による水素脆性感受性の整理<sup>12)</sup>

### 3.4 異材溶接時の希釈による異相の生成

異材溶接の場合、希釈によって想定外の化学組成になる部分が生じる場合がある。一般的に母材より耐食性の優れた溶接材料が用いられ、たとえ希釈があっても化学成分的には耐食性に問題ないと考えられがちである。しかし、希釈により、母材と溶接材料の中間的な化学成分ではどのような相になるかを検討し注意が必要となる。例えば、硬さの高いマルテンサイト相の生成には水素起因の脆化割れを引き起こす可能性がある。シェフラの組織図の活用<sup>14)</sup>などで回避は可能と考える。

## 4. まとめ

本報告では、炭素鋼、低合金鋼の溶接に起因して生じる腐食事例に関して、炭素鋼、低合金鋼の腐食の特徴を認識しながら紹介した。読者の皆様のお役に立てれば幸いである。

## 参考文献

- 1) 腐食防食協会編：“材料環境学入門”、丸善、p273（1993）。
- 2) 松島 巖：炭素鋼局部腐食の事例解析, Zairyo-to-Kankyo, 48, 291-298（1999）。
- 3) (社)腐食防食協会 コロージョンセミナー企画委員会編：“コロージョン・トゥデイ —腐食科学・防食技術の現状—”、p91（1991）。
- 4) 松島 巖：溶接部の腐食（Ⅰ） 腐食反応の特性と溶接部, 溶接学会誌, 60, 627-631（1991）。
- 5) 松島 巖：溶接部の腐食（Ⅱ） 炭素鋼の溶接部の腐食と対策, 溶接学会誌, 61, 76-81（1992）。
- 6) 幸 英昭：炭素鋼・低合金鋼溶接部における腐食・防食, 溶接学会誌, 77, 641-645（2008）。

- 7) 腐食防食協会編：“金属の腐食・防食 Q&A 石油産業編”、丸善、p40（1999）。
- 8) 堀川 一男：高張力鋼の硫化物腐食割れ，鉄と鋼，54, 610-631（1968）。
- 9) Shigeru ENDO, Moriyasu NAGAE, Yasuo KOBAYASHI and Kazuyoshi UME: Sulfide Stress Corrosion Cracking in Welded Joints of Welded Line pipes, ISIJ International, Vol. 34（1994）, No. 2, pp, 217-223.
- 10) Richard J. Pargeter: Factors Affecting the Susceptibility of Carbon-Manganese Steel Welds to Cracking in Sour Environments, Environmentally Assisted Cracking: Science and Engineering, ASTM STP 1049, Philadelphia. 1990. pp. 169-239.
- 11) ISO 15156-2: Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H<sub>2</sub>S containing environments in oil and gas production - Part 2: Cracking-resistant carbon and low alloy steels, and the use of cast irons, ISO, fourth edition（2020）。
- 12) 白神哲夫：鉄鋼材料における水素脆性、材料と環境，60, 236-240（2011）。
- 13) M. J. Cancio, P. Bruzzoni, J. R. Collet Lacoste, T. Perez, “Hydrogen transport in 1Cr-0.7Mo steels charged with different hydrogen activities”, Eurocorr 2008, Edinburg UK, September 2008.
- 14) 篠崎 賢二：異材溶接における溶接材料選定及び熱管理の基本的な考え方，WE-COM マガジン，25, 1-11（2017）

<略歴>

### 橋 爪 修 司（はしづめ しゅうじ）

1981年	東京工業大学 大学院 理工学研究科 化学工学専攻 修了
1981-2003年	日本鋼管, NKK Corporation 研究員、主任研究員
1995-1998年	日本原子力研究所 出向
1997年	東京工業大学 博士(工学) 学位授与
2003-2020年	TenarisNKK Tubes 主任研究員、技術技監
2020年-現在	HSS Co-labo を設立、コンサルタントとして活動
2006-2021年	東京工業大学 非常勤講師
2015年-現在	早稲田大学 非常勤講師