溶接の腐食に及ぼす影響

橋 本 哲之祐*

* 千代田化工建設株式会社 分析・材料技術センター

Effect of Welding on Corrosion of Chemical Plants

Tetsunosuke Hashimoto*

*Chiyoda Corporation

Various corrosion phenomena at weldments in chemical plants are surveyed. Because of some peculiar properties of weldments to base metal some forms of corrosion easily occur in weldments. 1) Residual stress by welding will lead to stress corrosion cracking. 2) Degradation of microstructure and segregation of chemical compositions at weld metals and heat affected zones will result in localized corrosion such as pitting corrosion or crevice corrosion. 3) Ununiform surface condition, existing of oxide layer and residual of slag by welding will accelerate corrosion of weldments. Thermal cycles by welding cause sensitization of stainless steel and lead to intergranular corrosion and intergranular stress corrosion cracking. Counter-measures against stress corrosion cracking and localized corrosion are given.

Key words: weldment, residual stress, hardness, stress corrosion cracking, sensitization, pitting corrosion

1. 溶接部の特徴

化学装置はそれを構成する金属材料とその溶接継手の集合体であるといわれており、その構成材料の接合方法として機器、装置の信頼性、あるいは製作コストの点から溶接加工法が広く取り入れられている。溶接部の諸性能の重要性は化学工業以外の工業分野においても変わりはないが、化学装置の特徴として腐食の問題が特に重要であることから、化学装置を中心に溶接が腐食に及ぼす影響を以下に概観する。

一般に金属構造物に対しては強度設計上から基本的性能としてまず第一に機械的強度が要求されるが、化学装置においては同時に使用環境に応じた耐食性能が重視される。また化学プロセスの高度化に伴って装置の信頼性に対する要求も厳しくなっており、母材自体の性能と共に溶接部に対しても同等の性能、信頼性が要求される。

溶接部は溶接金属 (Weld Metal) と熱影響部 (Heat Affected Zone) からなり、隣接する母材原質部と比べると、1) 溶接金属では組成、組織が違うこと、2) 熱影響

部では組織が違うこと、3) 溶接時の局部加熱のため溶接部には残留応力が生ずること、4) 外見上も溶接部表面には凹凸が多く、酸化スケール、残留スラグなどの付着物を有すること、5) 溶接欠陥の存在、などの特徴がある。これらの諸点はいずれも溶接部の耐食性を損なう不利な条件である。溶接金属は溶加材の有無にかかわらず溶接中に溶融した金属が急速に冷却された铸造組織である。通常、母材とは組成及び組織が違うため、その腐食挙動は母材部とは異なる。比較的均一な組織の母材部に対して、凝固過程で生成する樹枝状組織での合金成分の偏析、析出相などがあって局部電池を形成しやすく、析出相の選択的腐食などにより腐食速度の大きい傾向を持つ。

熱影響部は一般には主として母材原質部の内で金属組織や機械的性質が変化した部分である。例えば、オーステナイト系ステンレス鋼は 550~850°C に加熱されるとクロム炭化物 (Cr_{23}C_6) が結晶粒界に析出し、図 1 に示すように結晶粒界近傍の地の Cr 量が平均組成より大幅に低下した、いわゆるクロム欠乏域が生成する。このように耐食性を維持するのに必要なクロム成分が低下する

* 〒221 横浜市神奈川区守屋町 3-13 (3-13, Moriyacho, Kanagawa-ku, Yokohama, 221 Japan)

図 1 ステンレス鋼結晶粒界のクロム欠乏域の形成

とステンレス鋼としての耐食性を失うことになる。この現象は鋭敏化と呼ばれる。

2. 溶接部の腐食

材料の種類によって異なるものの、一般に溶接時に熱サイクルを受けるために非溶接部に比べて溶接部の耐食特性は低下する傾向にある。溶接部にかかわる腐食を表 1 に示す。これらの腐食形態は溶接部に限定されるものではないが、とりわけ溶接部が深くかかわる腐食問題として、1) 粒界腐食、2) 応力腐食割れ、3) 孔食、隙間腐食が挙げられる。

2.1 粒界腐食

オーステナイト系ステンレス鋼の熱影響部のうち溶接熱で鋭敏化温度範囲に加熱された部分は、前述のようにクロム欠乏域を生じ使用環境によっては帯状に腐食される。これはウェルドディケイ (weld decay) と呼ばれる。このため粒界腐食を起こしやすい環境では鋭敏化し難い極低炭素の Type 304 L, Type 316 L あるいは Ti, Nb を添加した安定化型の Type 321, Type 347 等の鋼種が使用される。しかしながら、ウェルドディケイ防止用の

安定化型ステンレス鋼でも 1300°C に加熱された部分では炭素を固定した Ti, Nb 炭化物がオーステナイト地中に再び溶け込み、その後鋭敏化温度に加熱されると Cr 炭化物として析出するため溶接金属との境界に近接して溝状に腐食される、いわゆるナイフラインアタック (knife line attack) を起こす。これは多層盛溶接や応力除去熱処理などの際、鋭敏化温度に加熱されるために生ずる。ナイフラインアタックの防止には溶接後約 900°C に加熱する安定化処理が有効である。

ウェルドディケイ自体は目新しいものではなく古くから知られた現象で、極低炭素型ステンレス鋼の普及によってあらかじめ設計時に必要に応じて対策を講ずるようになり、現在では粒界腐食が直接損傷の原因になることは少ない。むしろ溶接部の鋭敏化と以下に述べる溶接残留応力の重量による粒界型応力腐食割れが問題となっている。

ステンレス鋼の鋭敏化の程度を調べる方法として EPR 法 (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Method) がある。これは JIS G 0580「ステンレス鋼の電気化学的再活性化率の測定方法」により実験的に行われるが、ステンレス鋼製装置の鋭敏化程度を現場的、非破壊的に測定するのに準用されている。

2.2 応力腐食割れ

腐食現象の内でも応力腐食割れによる損傷はその発生、進展についての予測が困難なこと、かつ一旦発生すると直接、装置の破損、漏洩事故につながりやすいことから現場的には現在もなお腐食損傷の内で大きなウェイトを占めている。応力腐食割れを起こす主な腐食媒を表 2 に示す。

この応力腐食割れの主要因の一つである応力の発生源を表 3¹⁾ に示すが、溶接による溶接残留応力が高い比率

表 1 溶接部にかかわる腐食

溶接部々位	母材原質部との相違	関与する腐食	材料種類
溶接金属	組成、組織の変化 溶け込み不良などの溶接欠陥	局部腐食 すきま腐食、 応力腐食割れ	炭素鋼、ステンレス鋼、 非鉄金属 金属一般
熱影響部	組織の変化 (硬化組織、鋭敏化) 溶接残留応力	応力腐食割れ、 粒界腐食、 応力腐食割れ	炭素鋼、合金鋼、 ステンレス鋼 金属一般
溶接部表面	表面形状、スラッグ、酸化物の付着	すきま腐食	ステンレス鋼
異材溶接の溶接金属	成分、成分偏析	ガルバニ腐食	非鉄金属、 炭素鋼、 ステンレス鋼

表 2 応力腐食割れを生ずる主な環境と材料

環 境	使用分野、機器	材 料
酸性ソーダ	ボイラ、貯そう、中和工程	炭素鋼、合金鋼
硫化物	石油精製	炭素鋼、合金鋼
液体アンモニア	貯 所 う	炭 素 鋼
CO-CO ₂	ガス精製	炭 素 鋼
エタノールアミン	ガス精製	炭 素 鋼
硝酸塩	熱風炉	炭 素 鋼
メタノール	貯そう、配管	炭素鋼、チタン
高温高圧水	容 器	ステンレス鋼
塩化物	多数分野の装置内、外	ステンレス鋼
ポリチオン酸	石油精製	ステンレス鋼
アンモニア	熱交換器	銅 合 金

表 3 応力腐食割れ事故の応力発生要因
(許諾をえて掲載)

応 力 因 子	件数	割合%
溶接による残留応力	17	57
加工による残留応力	6	20
使用による応力(内圧 等)	3	10
熱応力, 拘束応力	4	13
合 計	30	100

図 2 平板溶接部での溶接線方向の残留応力の分布

を占めている。

2.2.1 溶接残留応力

溶接継手部とその近傍では溶接時の局部的急熱急冷による凝固収縮及び周囲の構造材による拘束が原因となって冷却後に溶接残留応力が生ずる。平板の突合せ溶接継手による溶接残留応力分布の概略を図 2 に示す。溶接残留応力の分布は溶接入熱、継手形状等の溶接条件、被溶接物の形状、拘束条件などによって異なるため一概にはいえないが溶接方向に高い引張応力が生ずる。通常、溶接のままであれば溶接部近傍にはその材料の降伏応力に相当する程度の引張応力が残留しており、この溶接残留応力は応力腐食割れ損傷を促進する重要な因子の一つとなっている。

応力腐食割れが溶接部で特に発生しやすい傾向があるのはこのような溶接残留応力が存在している ことのほか、溶接部の形状による応力集中効果、熱影響部の硬化および熱影響部の鋭敏化の影響を受けるからである。このほか溶け込み不完全等の溶接不良があると構造的隙間が形成され、隙間腐食が起って応力腐食割れに進展することもある²⁾。

2.2.2 溶接施工時の引張残留応力低減策

配管の溶接において流体と接する管の内面の溶接残留応力を圧縮状態にして応力腐食割れを起り難くすることを目的とした溶接施工法の工夫が行われている。水冷溶接法は初層または 2 層を従来どおり自然冷却し、後続パスの溶接中管内面を水冷することで外面の熱膨張によ

図 3 管内面水冷溶接による円周方向残留応力
(許諾をえて掲載)

って溶接終了後には図 3⁸⁾ に示すよう管内面に圧縮応力を残す方法である。

高周波加熱応力腐食割れ改善法^{8),4)}は溶接施工後に管内を水冷しながら管外面を高周波誘導加熱することで管内外の温度差による熱応力により冷却後に管内面の溶接残留応力を軽減あるいは圧縮側に変えようとする方法である。このように内外表面温度差による熱応力を利用した溶接残留応力の制御は既設の設備の補修時にも適用される。なお、これらの方法は保温材下のステンレス鋼で問題となる外面の応力腐食割れに対しては逆効果となることがあるので注意を要する。

2.2.3 硬化組織の影響

湿潤な H₂S 環境下では高強度鋼の H₂S 応力腐食割れがしばしば問題となるが特に溶接部では図 4⁹⁾ に示すように母材に比べ割れ感受性が高く、低応力、低 H₂S 濃度でも割れを生ずる。これは高強度鋼の溶接構造物の特徴として溶接熱サイクルによって形成される溶接部の硬化組織と溶接残留応力によるものである。図 5⁹⁾ は H₂S 応

図 4 実地試験による 50～80 kgf/mm² 級高張力鋼の H₂S 応力腐食割れ
注(1) σ: 割れ発生応力, σ_y: 降伏点または 0.2% 耐力 (許諾をえて掲載)

図 5 H_2S 応力腐食割れ発生の硬さと H_2S 濃度の関係 (許諾をえて掲載)

力腐食割れ発生と溶接熱影響部の硬さと H_2S 濃度との関係を示す。硬さが大きいほど応力腐食割れを発生しやすく、このため割れ防止策としても硬さ制限が有効とされ、NACE では限界硬さ $H_{RC} 22$ を推奨している⁷⁾。ラインパイプの溶接金属の硬さと割れの関係の例を図 6⁸⁾ に示す。熱影響部と同じく硬さが大きいと割れ感受性が高い。石油精製の炭素鋼製機器でも H_2S だけでなく低 pH や他の腐食性物質が共存する厳しい腐食性環境のため、 H_2S 応力腐食割れを起こすことがある。サブマージドアーク溶接法では溶接材料によっては Mn, Si 量の多い高硬度の溶接金属となり割れ感受性を高めることがあるため、API では溶接金属中の Mn 量を 1.6% 以下、Si 量を 1% 以下とし溶接後熱処理を行わない場合は、さらに Cr, Ni, Mo 量を抑制するなど化学成分を制限するとともに炭素鋼溶接部の硬さを、環境の割れ感

図 6 ラインパイプの溶接金属の硬さと H_2S 応力腐食割れ (5% NaCl+0.5% 酢酸水溶液) (許諾をえて掲載)

受性を考慮して $H_B 200$ 以下または $H_B 225$ 以下のいずれかを使い分けするように推奨している⁹⁾。

溶接入熱が大きいと冷却速度が遅い。冷却速度が遅いと硬化組織であるマルテンサイトが生じ難く、図 7¹⁰⁾ に示す通り硬さは小となる。限界硬さ以内に制限するためには割れ感受性の低い材料、溶接材料の選定、高目の溶接入熱などの硬化し難い溶接施工法で溶接することが重要である。

2.2.4 応力腐食割れ防止

割れ防止対策としては実用上、可能な限り応力除去熱処理が行われる。溶接残留応力の除去を目的とした溶接後熱処理は JIS Z 3701「炉内応力除去方法」、JIS Z 3702「溶接部の局部的加熱応力除去法」により炉内あるいは局部加熱にて行われるが、いずれの場合も所定の温度に均一に加熱し、その後均一に冷却することが肝要である。溶接後熱処理条件は材質によって異なり低炭素鋼では $600 \sim 650^\circ C$ で板厚 25 mm 当り 1 時間保持、 $2\frac{1}{4} Cr-$

図 7 高張力鋼の硬さ、組織の面積割合と冷却時間との関係 (M: マルテンサイト, Zw: バイナイト, F: フェライト, P: パーライト) (許諾をえて掲載)

図 8 Type 304 ステンレス鋼の突合せ溶接の溶接線方向の残留応力に及ぼす熱処理の影響 (許諾をえて掲載)

1 Mo 鋼では 700~750°C で板厚 25 mm 当り 1 時間保持とされているが、オーステナイト系ステンレス鋼の場合は図 8⁽¹⁾に示す通りこの程度の温度条件では溶接残留応力の除去効果は十分でなく 850°C 以上の温度にまで加熱してやる必要がある。

2.2.5 鋭敏化と応力腐食割れ

一方、オーステナイト系ステンレス鋼は 550~850°C の温度範囲に加熱されると応力除去効果が不十分だけでなく前に述べた通り鋭敏化する。鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼はポリチオン酸、高温高圧水等の特定環境では粒界型応力腐食割れ感受性が高いことが知られており粒界型応力腐食割れに対して悪影響を及ぼすことになる。オーステナイト系ステンレス鋼と炭素鋼とのクラッド鋼など異材溶接継手に対して溶接後熱処理をする場合、炭素鋼の高温加熱による材質劣化を避けるため炭素鋼側の 600~650°C の低い熱処理条件を適用することになるが、このようにステンレス鋼側に応力除去効果が十分期待できない場合、かつステンレス鋼の粒界型応力腐食割れが問題となる使用条件の場合には安定化鋼種の採用、運転上の対策等の総合的検討を要する。

なお、溶接時の熱サイクルを対象として考えた場合には、図 9⁽²⁾に示すように C 量が 0.02% 以下で粒界応力腐食割れは抑制できる。

2.3 孔食、隙間腐食

2.3.1 溶接部表面及び形状の影響

溶接部は母材原質部に比べ凹凸が多く、ビード表面も酸化スケールで覆われている。除去不十分のスラグや、手入れ残りのアンダーカット、溶け込み不足、不整合溶接部、溶接金属割れ、ブローホールなどの溶接欠陥部はこれをもとに隙間腐食を生じたり応力腐食割れや腐食疲労の起点となりやすく外的腐食条件として極めて不利な

図 9 304 鋼の粒界応力腐食割れ深さに及ぼす C 量の影響 (許諾をえて掲載)

図 10 溶接部の溶接スケールによる耐孔食性の劣化 (許諾をえて掲載)

状況にある。特に溶接酸化スケールの影響を受けやすいステンレス鋼におけるスケール下の耐食性の低下状況を図 10⁽³⁾に示す。孔食電位は孔食発生しやすさを比べる目安となる値で正に大きいほど孔食抵抗が大きいことを示す。スケール付きの 304 L 鋼は 150 ppm Cl^- +500 ppm SO_4^{2-} 溶液中で孔食を発生し、人工海水中では 316 L 鋼でも容易に孔食を発生することを示している。溶接継手形状としても塔や槽類の内装物の取り付け部での不完全な隅肉溶接などは隙間腐食の原因となりやすい。

アンダーカット、溶け込み不足などの溶接欠陥の発生を極力少なくするような溶接施工管理や溶接設計面からの配慮が必要である。特にステンレス鋼の溶接に際してはビード表面の溶接スラグや酸化スケールをグラインダ

ーやワイヤーブラシ等の機械的方法または酸洗など化学的方法で除去することは耐食上重要である。その際グラインダー等の工具は炭素鋼用との共用は避けるべきである。この後、不働態化処理が併用されると高い防食効果が得られる。

2.3.2 溶接金属自体の腐食性

溶接金属の腐食傾向は一般に炭素鋼では母材と大きな変わりはなく、むしろステンレス鋼などの耐食材料で問題となることが多い。オーステナイト系ステンレス鋼では孔食、隙間腐食など局部腐食が問題となるが、特に溶接金属部では溶接の急速凝固時に各成分が均質化されないまま残ったマイクロ偏析あるいは析出相が腐食を受けやすい点となる。図 11¹⁴⁾ は耐孔食用として最近開発された市販の高 Mo オーステナイト系ステンレス鋼の溶接前後での塩化第二鉄溶液中での孔食発生限界温度に及ぼす溶接の影響を示したものである。溶接部は溶加材を使わず TIG 溶接で全面溶融している。高 Mo ステンレス鋼においても溶接金属の耐孔食性は大幅に低下する。このような溶接金属の耐食性低下は耐孔食性、耐隙間腐食性に大きな効果を持つ Mo, Cr の偏析によるものである。表 4¹⁵⁾ は溶接金属中の Cr, Mo の分布を示す。デンドライト中央部では周縁部に比べて Cr, Mo 量とも低下しておりこのような Cr, Mo の偏析に起因して孔食が起こる。図 12¹⁴⁾ は同様に高 Mo ステンレス鋼の隙間腐食発生温度に及ぼす溶接の影響を示したものである。隙間腐食性が厳しいため、耐孔食性の場合ほど顕著ではないがほぼ同様に溶接部の耐食性低下が認められる。

また多層盛溶接における溶接金属内の、前回溶接層の炭化物析出周囲に形成される Cr 欠乏域でも不働態皮膜

が不安定となり孔食性が発生しやすく、図 13¹⁶⁾ に示したように C 量が高い鋼の耐孔食性低下の要因となっている。Nb, または Ti で安定化したオーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属でも硝酸酸中での侵食度は母材の数倍～二十倍になるが、これは Nb, Ti の炭化物が溶接金属の粒界に沿って連続して析出するためである¹⁷⁾。

2.3.3 溶接金属の耐食性低下対策

凝固偏析あるいは析出物による溶接金属の劣化に対す

図 11 ステンレス鋼の母材と溶接金属の孔食発生限界温度 (塩化第二鉄孔食試験) (許諾をえて掲載)

図 12 オーステナイト系ステンレス鋼の隙間腐食発生温度に及ぼす溶接の影響(10% FeCl₃ 試験) (許諾をえて掲載)

表 4 含 Mo ステンレス鋼溶接金属内の Cr および Mo の分布 (許諾をえて掲載)

鋼 種	母 材		溶接金属 (溶接のまま)			
	Cr	Mo	デンドライト中央		デンドライト境界	
			Cr	Mo	Cr	Mo
316L 鋼	16.3	2.8	14.3	1.8	20.1	5.7
317L 鋼	18.4	3.2	14.2	2.0	24.0	6.6
16Cr-12Ni-5Mo-0.17N	15.9	5.0	14.7	3.1	18.0	9.8

図 13 304 鋼および 316 鋼の溶接金属内の孔食発生数に及ぼす C 量の影響 (許諾をえて掲載)

図 14 304 ステンレス鋼溶接部の耐孔食性に及ぼすシールドガスの影響 (50g/l FeCl₃+1/20 NH₄Cl, 50°C 試験) (許諾をえて掲載)

る耐食性改善には熱処理による均質化が有効であり、析出物を地の中に溶け込ませるべく 1100°C 前後に加熱する溶接後の溶体化処理により母材と同程度に改善できる。製作上の理由等により溶体化処理が困難な場合には母材より Cr, Mo 量の高い溶接材料を使用する必要がある。先に述べた硝酸中での安定化ステンレス鋼の溶接金属の腐食の場合も溶体化熱処理によって母材と同程度に改善される。また炭化物の析出に対しては C 量を 0.02% 以下とする材料の低炭素化が有効である。

なおオーステナイト系ステンレス鋼の溶接時にシールドガスとして CO₂ を使うと溶接金属の C 量を増加する

ことになる。このような C 量の増加は多層盛溶接や溶接後熱処理を行うような場合鋭敏化図-14¹³⁾ のように耐食性低下の一因となるので避けた方がよい。

2.4 電縫鋼管の溝状腐食

海水あるいは廃水などの配管に使用されている電縫鋼管の電縫部が選択的に溝状に腐食することがある。これは電縫鋼管の製造時に電縫部の加熱温度が高く、加熱幅が狭いことに起因している。鋼中 S 分が溶接の熱サイクルによって濃度の高い MnS 系介在物となって析出しその周辺が腐食しやすいため腐食の起点となり、その後 pH の低下、その他の腐食促進作用により深い溝状腐食に成長する。対策として、鋼中 S 量を低減するとともに微量合金元素を添加した耐溝状腐食鋼が開発、実用されており、溝状腐食感受性の小さい鍛接鋼管とともに用途に応じて使い分けられている。

3. む す び

溶接構造物においては溶接部に対しても母材部と同等の性能を有することが求められる。しかしながら、以上に述べた通り化学装置では溶接部が母材に比べて腐食による損傷をこうむりやすく、耐食特性の面で適切な溶接材料選定、溶接施工上の配慮が欠かせない。

(1988 年 6 月 18 日受理)

文 献

- 1) 石丸 裕, 武川哲也:「残留応力とその対策調査研究分科会報告書」p. 263, 日本機械学会 (1983).
- 2) 筒井光範, 山田隆志: 防食技術, **35** [9] 521 (1986).
- 3) 三木 実, 浜田邦雄, 佐藤久雄, 佐々木良一, 北村一郎: 日立評論, **60** [2] 13 (1978).
- 4) 石川島播磨技報, **18** [1] 29 (1978).
- 5) 日本溶接協会: 高張力鋼の硫化水素応力腐食割れに関する研究, (1965).
- 6) 谷村昌幸: 日本高圧力技術協会「压力容器とその配管の応力腐食割れ」, 135 (1979).
- 7) NACE: Mater. Protect., **2** [3] 93 (1963).
- 8) T. Tanaka, Y. Ito, M. Nakanishi, T. Kaneko, Y. Komizo: The Sumitomo Search, No. 23, 27 (1980).
- 9) API Recommended Practice 942, 2nd Edit. (1982).
- 10) 溶接学会編溶接便覧, 改訂 3 版, 890 (1977).
- 11) 遅沢浩一郎: 溶接技術, **20** [11] 43 (1972).
- 12) 明石正恒, 服部和治: 防食技術, **30** [10] 559 (1981).
- 13) 諸石大司, 三浦 実, 幸 英昭, 高祖正志: 腐食防食協会第 28 回腐食討論会, p. 11 (1981).
- 14) A. Garner: Mater. Perform., **21** [8] 9 (1982).
- 15) A. Garner: Corrosion, **35** [3] 108 (1979).
- 16) 西本和俊, 中尾嘉郎: 腐食防食協会第 67 回腐食防食シンポジウム, 1 (1986).
- 17) 伊藤伍郎: コロナ社, 改訂腐食科学と防食技術, 333 (1979).
- 18) 小川忠雄, 井上史朗, 永野恭一: 溶接学会第 87 回溶接冶金研究委員会資料 (1982).