**連載
講義****溶接部の腐食 (I)****腐食反応の特性と溶接部***

松 島

巖**

Corrosion of Welded Joints (I)**Fundamental Aspects of Corrosion at Welds***

by Iwao Matsushima**

キーワード：溶接部，腐食，炭素鋼，ステンレス鋼，マイクロ腐食電池，マクロ腐食電池，耐食性

1. ま え が き

金属の耐食性には，化学組成，金属組織（熱履歴），表面性状などの因子が関与するが，多くの場合，これに加えて金属の巨視的および微視的不均一性が悪影響を与える。溶接は金属を利用するうえで有用かつ不可欠のものであるが，腐食の立場からすると，基本的に異なる二つのマイナスの影響を与える。

一つは，溶接部という，それ自体耐食性が劣る部分を導入することである。すなわち，母材との相互作用を切離して考えて，上記の因子や微視的不均一性を生じやすい溶接部は，母材に比べ耐食性が劣りやすい。もう一つは，一つの金属系内に，溶接金属部，ボンド部，熱影響部，母材部が共存するという巨視的不均一性をもたらすことで，耐食性上不利である。かりに前者を固有の耐食性の問題，後者を巨視的不均一性の問題と呼ぶ***。

これら二つはしばしば同時に作用するが，与えられた金属－環境の組合せに対して，いずれか一方が

決定的な影響をもつことが多い。

この連載講義は，溶接を専門とする技術者に，腐食についてのある程度の基本的事項を含めて，溶接部の腐食とその対策を説明することを目的としている。溶接される金属はさまざまであり，金属ごとに生じうる腐食の形態や影響因子が異なるが，筆者の専門の範囲や紙面の都合を考慮して，ここでは炭素鋼とステンレス鋼の湿食（水分が関与する腐食）に話を限ることにしたい。

炭素鋼およびステンレス鋼の溶接部に生じる代表的な腐食を，表1に示した。この表はいわばまとめの表であって，ここに示された内容を順次述べることになる。表には前述の固有の耐食性の問題と巨視的不均一性の問題のいずれが主であるかを示してある。ステンレス鋼では主として前者，炭素鋼ではほとんどが後者の問題である。

本講義は4回に分けて連載されるが，主な内容は次のとおりである。

- ・腐食反応の特性と溶接部
- ・炭素鋼の溶接部の腐食と対策
- ・ステンレス鋼の溶接部の腐食と対策
- ・溶接部の応力腐食割れとその対策

*原稿受付 平成3年10月3日

** NKK 中央研究所 Advanced Technology Research Center, NKK Corp.

***一般に使われている用語ではない。

表1 炭素鋼およびステンレス鋼の溶接部の腐食とその原因

侵食の種類	金 属	環 境	侵 食 の 形 態	侵 食 の 原 因	選択的侵食の原因	
					固有の耐食性	巨視的不均一性
腐食	炭素鋼、 低合金鋼	海水など	溶接金属の腐食	溶接金属が卑*		◎
			熱影響部の腐食	溶接金属が貴*		◎
			ボンド部の腐食	硫化物の生成		◎
			電縫部みぞ状腐食 (電縫鋼管)	硫化物の影響		◎
	ステンレス鋼	海水など	溶接金属の孔食	溶接金属成分不足，ミクロ偏析	◎	○
			熱影響部の粒界腐食	熱影響による鋭敏化	◎	○
			ボンド部の腐食	析出物の影響	◎	○
			溶接による酸化物スケール生成部の孔食	スケールの存在とスケール下素地のクロム低下	◎	○
腐食割れ	共通	応力腐食割れ環境	応力腐食割れ	溶接残留応力，組織変化，硬さ上昇など	◎	○
	オーステナイト系ステンレス鋼	ポリチオン酸、高温水(BWR)	粒界型応力腐食割れ	熱影響による鋭敏化+溶接残留応力	◎	○

◎ 主要原因， ○ 補助的に作用しう原因

* 貴，卑とは他の部分に対し，それぞれ⊕極，⊖極となりやすい性質をいう。

2. 腐食反応の特性と溶接部

溶接部の腐食特性を理解するには、腐食そのものの基本的知識が不可欠である。詳細な個々の知識もさることながら、全体を見通せる概念をもち、その中で溶接部の種々の腐食を位置づけることが重要で、それによって表1に示したそれぞれの現象を一つの土俵で見ることが可能となる。本節ではこれに必要な知識を10項目に要約した*。説明の都合上まず炭素鋼について述べ、そのバリエーションとしてステンレス鋼を扱う。

1. 炭素鋼

① 腐食の基本物質とpH

水分の存在を前提とすると、ほとんどの場合、腐食を生じる基本物質は酸が水中で解離して生じる水素イオン(H⁺)か、空気中から水に溶けた酸素(O₂、溶存酸素と呼ぶ)である。炭素鋼の場合、pHが約4

以下ではH⁺が、5～9の範囲ではO₂が腐食反応を生じる基本物質である。

② 腐食反応

H⁺とO₂は鋼表面でそれぞれ次のように反応する。

これらの反応に見合って鉄が溶出(腐食)する。

「見合って」とは、反応(1)又は(2)で消費される電子と反応(3)で生成する電子が量的に等しいことを指す。

③ 溶存酸素の拡散律速(中性の水の場合)

水が1気圧の大気のもとにあるとき、溶存酸素の飽和濃度は、常温で8～10ppmと低い。この溶存酸素が水中にある鋼の表面へと拡散し、そこで反応(2)を生じるが、濃度が低いので供給量は少なく、表面に到達しただけ直ちに消費される。これに見合って反応(3)の腐食が起こるがこの反応の速さが限界に達するには十分余裕があり、どれだけ起こるかは反

*この要約と同じ趣旨でより詳しいものとして、文献1), 2)がある。

表 2 炭素鋼の腐食を促進するマクロ腐食電池 (中性の水、海水、土壌などの場合)

種 類	例	原 理 図	実 際 例 の 図
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
環境側因子 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
作用因子 pH 差 大部分がアルカリ性, 一部分で中性	土壌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

応 (2) の速さしだいである。つまり, 溶存酸素の拡散による供給が, 腐食の速さを決めている。

このことは重要な意味をもっている。すなわち, 鋼の化学組成や組織が多少異なり, 腐食反応性が少々ちがっていても, 腐食の速さは変わらないということである*。したがって溶接した鋼板の溶接金属, 熱影響部, 母材を切り離し, 同じ水の中に浸し

て置くときの腐食の速さは, 原則的に同一である。

④ 反応が生じる場所 (マイクロ腐食電池)

化学組成や金属組織が均一な鋼片を水中 (pH 5 ~ 9) に浸すとき, その表面に存在する微視的な不均一性 (結晶格子の乱れ, キンク, ステップ, 不純物原子など) のため, 無数の⊕極と⊖極からなる電池ができる。前述の反応 (2) は⊕極で, 反応 (3) は⊖極で進行する。

⊖極となった鉄原子は溶出するから, ⊖極の位置は変動し, 全表面が均一に腐食して行く。このよう

*かなりの合金元素を含む低合金鋼やステンレス鋼にはあてはまらない。

な電池をマイクロ腐食電池（マイクロセル）と呼ぶ。

⑤ マクロ腐食電池

表2の中の図のaおよびbのように、水中で炭素鋼とステンレス鋼が金属同士でつながっていると、炭素鋼を⊖極、ステンレス鋼を⊕極とする巨視的な電池が形成される。ステンレス鋼で反応(2)が起こり、これに見合う反応(3)は炭素鋼表面で起こる。このような電池をマクロ腐食電池（マクロセル）と呼ぶ。

炭素鋼が単独で存在したとき、その表面に到達する溶存酸素が起こす反応(2)に見合って、炭素鋼自身が腐食していた。ステンレス鋼がつながることによって、ステンレス鋼表面に到達する溶存酸素がステンレス鋼表面で反応(2)を起こし、これに対応する腐食〔反応(3)〕が炭素鋼表面で起こる。この分だけ、炭素鋼の腐食は単独の時より加速される。炭素鋼とステンレス鋼の面積が等しく、どちらの表面でも反応(2)が同様に起こるとすると、炭素鋼の腐食は単独の時の2倍となる。同様に、ステンレス鋼の面積を2、3倍にすると炭素鋼の腐食は3、4倍となる。このような関係はどこかで頭打ちになるが、ステンレス鋼／炭素鋼の面積比が大きくなることは、炭素鋼の腐食の増大につながる。

溶接継手部をもつ炭素鋼板でもこれに似たことが起こる。溶接金属が⊖極、母材が⊕極というマクロ腐食電池ができると、溶接金属はそれ自体の表面で生じる反応(2)に加えて、母材表面で起こる反応(2)に対応して溶解〔反応(3)〕するので、激しい腐食を生じる。この場合の電池は炭素鋼／ステンレス鋼の場合ほど強力ではないので、母材で生じる反応(2)のすべてに対応する腐食を溶接金属が引受けるわけではないが、母材／溶接金属の面積比は大きいので、腐食促進の程度は大きい。③で述べたように、溶接金属と母材を切り離して水中に浸したときの腐食は同じであるから、これらが一体となったときの溶接金属のはげしい腐食は固有の耐食性の問題ではなく、巨視的不均一性の問題である。表2の図のcに電縫溶接部の場合を例示した。

溶接部にかかわる炭素鋼のマクロ腐食電池は、表2に示したように溶接金属と熱影響部など他の組合せにおいても生じるが、詳細は3節で述べる。なお

表2には、炭素鋼にしばしば生じるマクロ腐食電池を一覧してある。

⑥ 海水および塩溶液の場合

海水や中性の塩溶液(pH 5~9)でも、①~⑤で述べたことは同様にあてはまる。海水に均一な炭素鋼を浸したときの腐食の速さは、淡水の場合とほとんど変わらない。溶存酸素濃度、したがって供給量がほぼ同じだからである。一方、マクロ腐食電池が生成するときの⊖極部分への腐食の集中は、海水の場合のほうが大きい。淡水では電導性が限られるので、⊖極から遠い部分の⊕極は電池の電流が水の抵抗に妨げられる結果、あまり働かないが、海水は電導度が大きく電流をよく通すので、⊕極の有効距離は長くなり、有効な⊕極の面積が広がるからである。大きな溶接構造物が海水中にあってマクロ腐食電池を形成すると、溶接部の腐食損傷はきわめて大きくなりうる。

⑦ 水以外の中性環境の場合（土壌と大気）

土壌中の炭素鋼の腐食も水と酸素によって生じるが、水分の供給状況も関係するため、必ずしも酸素供給律速ではない。しかし水中の場合と同様、単独の鋼の組成や組織のちがいは耐食性にほとんど影響せず、マクロ腐食電池の形成、ひいては巨視的不均一性が問題となる。

大気中でも水と酸素が腐食反応の主体であるが**、環境を形成する水の層が薄いので⊕極、⊖極の間の環境の抵抗が大きく、マクロ腐食電池の作用はあまり遠くまで届かない。他方、表面に生成するさび層の保護性が耐食性を左右し、化学組成によって保護性が異なり、ある種の低合金鋼では耐食性が大きい。したがって、低合金耐候性鋼をふつうの溶接材料を用いて溶接すると、溶接金属部分の減肉が大きくなる。主として固有の耐食性の問題である。

⑧ 酸溶液中での腐食

H⁺が反応(1)を生じる環境でも、マイクロ腐食電池やマクロ腐食電池が作用する。酸による腐食は鋼の組成や組織にかなり左右され、固有の耐食性と巨視的不均一性の両方が関係するので複雑であるが、酸溶液中で炭素鋼を使用することはふつうにはないので、省略する。

II. ステンレス鋼

⑨ 不動態

*炭素鋼とステンレス鋼が接触するときマクロ腐食電池は必ずできるが、溶接金属と母材の場合は両者の組成や組織の相互の関係によって、マクロ腐食電池ができる場合もできない場合もある。

**亜硫酸ガスや海塩粒子はさびの保護性を低下させるため腐食を促進するが、腐食反応を生じるわけではない。

pH 約 2 以上の環境では、ステンレス鋼は不動態皮膜と呼ばれる酸化物系の特殊な皮膜*を自然に形成し(不動態化)、その大きな保護性のため原則的には腐食しない。水素イオンや溶存酸素による反応(1)や(2)が起ころうとしても、それに見合う反応(3)による溶解が不動態皮膜によって抑制されるので、その進行はきわめて小さい**。白金などステンレス鋼に対し⊕極となる金属の接触、部分的な組成、組織のちがい(溶接部など)によってマクロ腐食電池は生成するが、不動態皮膜が健全であるかぎり流れる電流は小さいので、腐食は問題とならない。

pH がかなり低くなると不動態皮膜は溶けて失われ、⑧で述べたのと同様、ステンレス鋼も腐食する。

⑩ 不動態皮膜の局部的破壊***

環境中にある種の陰イオン(代表的には塩素イオン)が存在すると、その濃度や温度しだいで不動態

*10 A オーダーと薄く、透明であるため目に見えない。

**炭素鋼と接触させると、反応(3)を炭素鋼が受持つので、ステンレス鋼表面でも反応(1)、(2)は進行する。

***4 節において、溶接部の腐食との関連で詳しく述べる。

皮膜は多数の小部分で破壊され、その部分是不動態が健全な部分に対して⊖極となって急速な腐食(孔食など)を生じる。また、材質によってはある温度範囲で必要時間加熱されると結晶粒界の耐食性が失われ、腐食環境中で結晶粒界の選択的な腐食を生じる。

重要なことは、これらの腐食に対する抵抗性が組成や組織に大きく依存することである。不動態皮膜が健全であれば溶接部のような巨視的不均一が存在自体は問題ないが、それぞれの部分の固有の耐食性が十分でなければならない。一旦腐食が開始すると、共存する⊕極が強力なほどこれを促進するから、巨視的不均一性も無関係ではなくなる。

文 献

- 1) 松島巖 やさしい腐食のはなし(上),(中),(下), 神奈川県高圧ガス協会会報, 1990 年, No. 144, p. 6-13; 1990 年, No. 145, p. 19-24; 1991 年, No. 146, p. 27-34.
- 2) 松島巖“錆と防食のはなし”, 日刊工業新聞社, 1987 年, p. 1-69.