

D-12 鋭敏化、鋭敏化割れ

1. 概要

オーステナイト系ステンレス鋼が 550～850℃の範囲に曝されたときに、粒界にクロム炭化物が析出し、粒界近傍にクロム欠乏層ができ耐食性が低下する。これを鋭敏化と呼ぶ。鋭敏化されたステンレス鋼は粒界に沿って応力腐食割れ（粒界型応力腐食割れ）を生じることがある。この割れを「鋭敏化割れ」と呼ぶこともある。

2. 損傷を受ける材料

ステンレス鋼（炭素濃度を低い鋼、あるいは Nb、Ti 等で炭素を安定化した非鋭敏化鋼を除く）

3. 損傷機構と防止方法

ステンレス鋼の鋭敏化現象に関しては、「L-11 粒界腐食」で詳しく説明してある。ステンレス鋼が鋭敏化すると粒界腐食感受性や粒界型の応力腐食割れ感受性を示すようになる。鋭敏化に起因する粒界型の応力腐食割れは、鋭敏化割れとも呼ばれる。ステンレス鋼の鋭敏化割れ事例としては、「S-23 粒界型応力腐食割れ (IGSCC)」「S-05(2) 外面応力腐食割れ (2) ASCC」「S-22 高温水割れ」「S-12 ポリチオン酸 SCC」でそれぞれ説明してある。本解説では、「L-11」で説明した内容を記述するとともに、鋭敏化割れ事例の概要を説明する。

ステンレス鋼は耐食性が優れていることから、各種環境条件で使用されているが、特定の腐食環境において粒界腐食感受性や粒界型応力腐食割れを示すようになる。その原因は、ステンレス鋼が特定の温度域の熱履歴を受けると、結晶粒界に Cr (クロム) 炭化物が析出するため、粒界近傍の Cr 濃度が減少し、粒界近傍の耐食性が劣化するためである。この現象を鋭敏化と呼んでいる。粒界近傍におけるクロム炭化物の析出とクロム欠乏の概念を図 1 に示す。

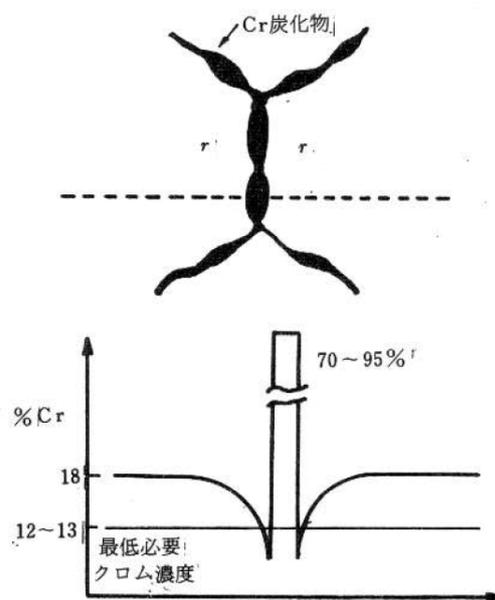


図 1. 結晶粒界におけるクロム炭化物の析出と粒界近傍におけるクロム欠乏の概念図

3. 1 オーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化現象について

18Cr-8Ni (SUS304) で代表されるオーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化は、500～850°C間の温度領域に加熱されると場合に生じ、実際には次の3つの場合が多い。

- (1) 溶接の際、溶接金属の両側の母材 (通常 10 mm 前後以下の幅) は、500～850°C 間に数秒から数分にわたって加熱され、粒界にクロム炭化物が析出される。
- (2) 応力焼鈍を目的に、500～850°C 間で加熱され、粒界にクロム炭化物が析出される。
- (3) 固溶化温度に加熱後、500～850°C 間を徐冷された場合で、厚肉製品において良く生じる。

ステンレス鋼中への炭素の溶解度は 1000°C 以上では充分高いが、常温では著しく低い (0.01% 以下)。したがって、高温 (1000°C 以上) から急冷されると、炭素は過飽和状態で固溶体になっている。しかし、徐冷されると Cr 濃度が高い炭化物 (Cr_2C) を形成して結晶粒界に析出するため、粒界近傍のクロム濃度は低下する。

図 2 は、鋭敏化温度域での $\text{Cr-C-Cr}_2\text{C}$ の平衡関係である。急冷した材料でも鋭敏化温度域に保持されると、過飽和の炭素は同様にクロム炭化物として結晶粒界に析出する。図 1 に示したように、結晶粒界に炭化物が析出すると、粒界近傍の Cr 濃度は低下し、粒界にそって耐食性の劣る層 b 形成される。Cr 炭化物が析出しても、合金中の Cr の拡散速度が十分速ければ Cr 欠乏部への Cr の補給が行われ濃度勾配を生じないが、500～850°C 間の鋭敏化温度域でのクロムの拡散速度は遅いため、図 1 に示すような Cr 欠乏域を生じる。

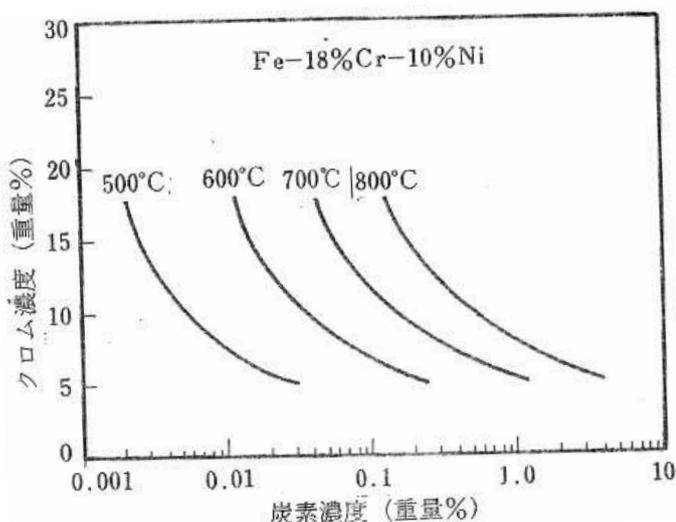


図 2. 各鋭敏化温度域での $\text{Cr-C-Cr}_2\text{C}$ の平衡関係

3. 2 フェライト系ステンレス鋼の鋭敏化現象について

フェライト系ステンレス鋼の場合、900°C 以上の高温から急冷すると鋭敏化され、鋭敏化の程度は冷却開始温度が高いほど著しい。また、800°C 前後の焼鈍により鋭敏化は消失する。フェライト系の鋭敏化もオーステナイト系と同様、粒

界に Cr 炭化物が析出することによる（合金中の窒素濃度が高い場合は Cr 窒化物も析出する）。オーステナイト系と同じ理由でありながら、両鋼種の鋭敏化挙動が異なる理由は、フェライト系は、炭素および窒素の固溶度が、オーステナイト系よりきわめて小さく、これら両元素と Cr の拡散速度がオーステナイト鋼中におけるよりもはるかに速いためである。

すなわち、フェライト鋼は、Cr 炭化物の析出も、Cr 欠乏の回復も速く、オーステナイト鋼が鋭敏化する高温からの徐冷あるいは 500～850℃への加熱保持では、炭化物の析出、およびその近傍の Cr 欠乏域への Cr の補給（回復）も完了してしまい非感受性となる。

オーステナイト系とフェライト系の TTS 線図（温度・時間・鋭敏化度曲線）の相違を図 3 に示す。フェライト系の鋭敏化開始および終了（回復）時間は、オーステナイト系の鋭敏化開始温度より著しく短時間側にある。

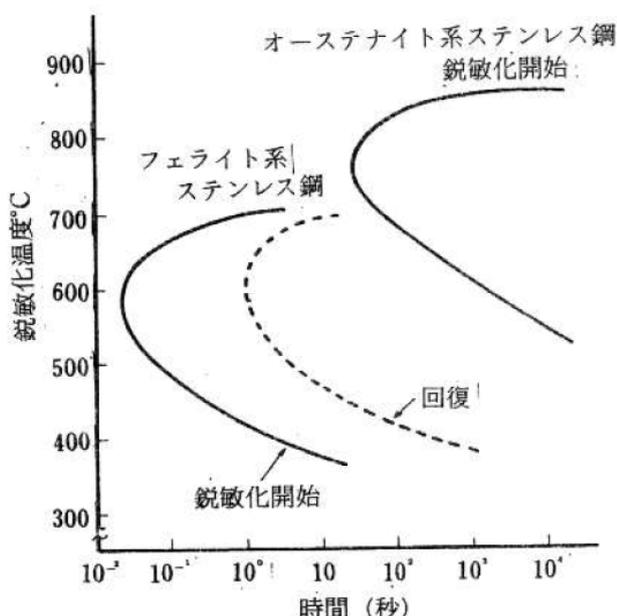


図 3. オーステナイト系ステンレス鋼とフェライト系ステンレス鋼の鋭敏化挙動の相違（概念図）

3. 3 対策と防止法

オーステナイト系ステンレス鋼の場合は鋭敏化温度域（500～850℃）を急冷した溶体化処理剤を用いる。溶接したものも、溶体化処理後用いる。

大型の溶接構造物のように、溶体化が困難な場合は、炭素濃度含有量を低くした SUS304L, 316L 等、あるいは安定化鋼（321, 347）を用いる。安定化鋼とは、炭素の 5～10 倍以上のチタンあるいはニオブを添加したステンレス鋼で、チタンやニオブはクロムより炭素と結合しやすいため、炭素の多くはこれらの元素と炭化物を作ってしまう、Cr 炭化物が粒界に析出することを防止する。

フェライト系ステンレス鋼の場合も鋭敏化の防止対策として、炭素、窒素濃度を低減するか、あるいは安定化元素としてチタン、ニオブを添加する。市販の高純度フェライト系ステンレス鋼は、炭素、および窒素を低減しかつチタン、ニオブを添加したものが多い。

ステンレス鋼の粒界腐食感受性（鋭敏化の程度）を評価する試験方法として

は、日本工業規格として JISG-0571,0572,0573,0574,0575,0580(6種類)が定められている。この中で JISG-0580(EPR 法；電気化学的再活性化法)は、現場の設備材料を非破壊的に、かつ定量的に評価できるので、現場の設備材料の健全性診断として幅広く利用されている。

4. 損傷事例

4-1 外面応力腐食割れ(S-05(2))

海岸近くに建設されたプラントのオーステナイト系ステンレス鋼製の配管、塔槽類等が、常温大気中というマイルドな環境でも、割れることがある。いずれの場合も、海塩粒子が飛来する屋外設置の設備で生じる。割れ形態は図4に示すように、粒界型であり、孔食を起点として割れが発生することが多い。

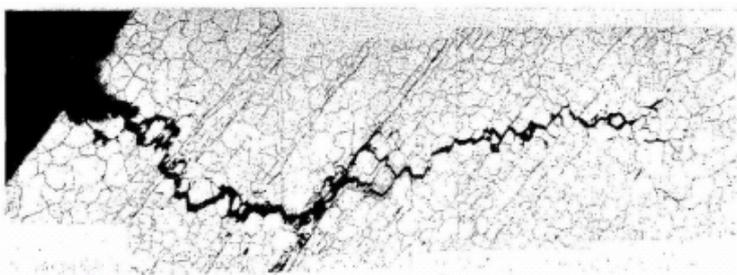


図4. 孔食を起点として発生した ASCC

割れが発生する材料は、多くの場合、いずれも鋭敏化しており、粒界腐食感受性を示す材料で生じる。鋭敏化していない材料の、実設備での割れ発生報告は極めて少ない。また、残留応力が高い個所で割れが発生する。

割れの発生機構は、ステンレス鋼の表面に海塩粒子が飛来し、堆積・蓄積することにより、最初に孔食が発生する。孔食が成長すると、孔食先端では応力拡大係数が増大し、耐食性が劣っている粒界にそって応力腐食割れが進展する。

4-2 高温水割れ(S-22)

原子力発電プラントのように、高温高圧水を取り扱うオーステナイト系ステンレス鋼配管(SUS304,SUS316)は、鋭敏化により溶存酸素を環境因子として粒界型の応力腐食割れを生じる。この現象を高温水割れと呼んでいる。

図5は200～300℃の高温水中での応力腐食割れ(SCC)に及ぼす溶存酸素と塩化物イオンの関係であり、3つの領域に分けられる。

溶存酸素と塩化物イオンの濃度が一定の値を超えると粒界割れ（図中記号：IG）とともに粒内割れ（図中記号：TG）を生じる。一方、鋭敏化材の場合は、一定の溶存酸素濃度（約 0.2ppm）以上では、塩化物イオンが存在していない高純度水中で粒界型応力腐食割れ（IGSCC）を生じる。溶存酸素濃度が一定の濃度以下で、塩化物イオンが低い場合は、粒界、粒内割れのいずれも生じない。塩化物イオンが存在していない高純度水中での応力腐食割れを高温水割れと呼んでいる。

1970 年代半ばから後半にかけて国内外の沸騰水型（BWR）原子力発電プラントのステンレス鋼溶接熱影響部に粒界型応力腐食割れを生じ大きな社会問題となった。当時は、高純度水中でステンレス鋼が応力腐食割れを生じるとは考えてなかった。その後国内外で、原因究明が行われ、今日では対策が確立している。

オーステナイト系ステンレス鋼の SCC を生じる材料因子は鋭敏化現象であるので、対策として、鋭敏化しにくい低炭素ステンレス鋼（例えば、SUS304L,SUS316L,SUS316NG）や Ti、Nb の添加により C を安定化した安定化ステンレス鋼（例えば SUS321,SUS347）の適用が最も効果的な対策となる。環境因子としては、溶存酸素が応力腐食割れの原因であるので、溶存酸素を下げるのが有効であり、水中への水素注入が行われている。引張り応力が割れの応力因子であるので、溶接部の残留応力を低減する方法も有効である。残留応力を低減する手法としては、管内面を冷却しながら溶接を行う水冷溶接法、溶接後配管内部を冷却しながら管外面高周波過熱し、温度差の熱応力により管内面に圧縮応力を発生させる高周波誘導加熱処理法等が実用化されている。

4-3 ポリチオン酸 SCC(S-12)

石油精製工業における水素化脱硫装置の反応塔、加熱炉、熱交換器等におい

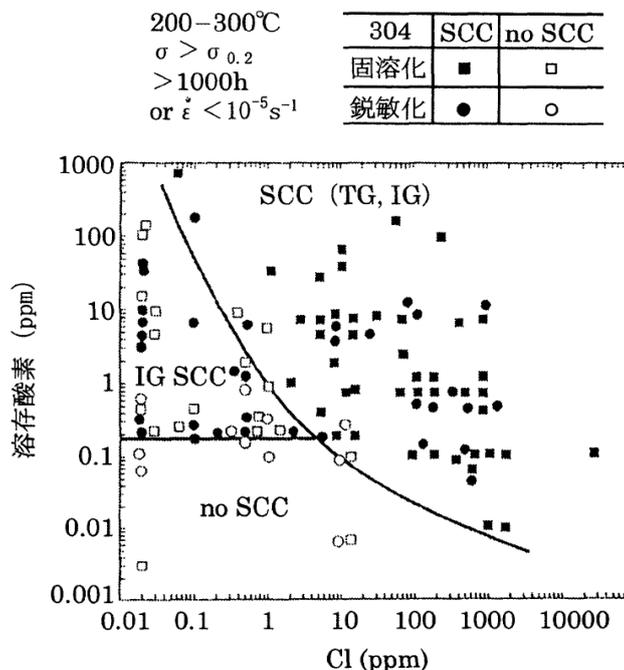


図5. SUS304 ステンレス鋼の高温水による応力腐食割れに及ぼす溶存酸素と塩化物イオンの関係¹⁾

て、オーステナイト系ステンレス鋼（SUS304、316）の溶接熱影響部で粒界型の応力腐食割れが生じた。これは、硫化水素（ H_2S ）を含む高温環境に曝されたステンレス鋼表面に生成した硫化鉄（ FeS ）が装置の運転停止時に水分および空気に触れることにより生成するポリチオン酸（ $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6, x=3,4,5$ ）による粒界型の応力腐食割れである。材料面からの対策として、安定化鋼種としての SUS312 あるいは SUS347 鋼の採用がなされている。さらに、環境面からの対策として、装置運転停止時の機器開放直前におけるアルカリ注入による中和洗浄が適用されている。

5. 参考文献

- 1) 高松洋：材料と環境、Vol.48、No.12、p763～(1999)
- 2) 梅村文夫：配管技術、25 巻 8 号 p98～ (1983)
- 3) 梅村文夫、他：防食技術、第 36 巻、9 号、571～577 (1987)