

L-11 粒界腐食

1. 概要

結晶粒内は腐食しないのにも関わらず、粒界やその付近が選択的に溶解する現象を粒界腐食と呼んでいる。粒界腐食が生じると、表面から結晶粒が順次脱落する場合が生じる。結晶内の組成と、結晶粒界あるいは粒界近傍の組成が異なり、粒界近傍の耐食性が低下する場合に生じる。ステンレス鋼においてしばしば経験する現象である。アルミニウム合金でも生じる。

2. 損傷を受ける材料

ステンレス鋼 アルミニウム合金 Cu-Al 合金 (高温水、蒸気中)

3. ステンレス損傷機構、事例、対策¹⁾

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を示す。たとえば、硝酸、硫酸、りん酸中において、粒界腐食を生じる。その原因は、ステンレス鋼が特定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。

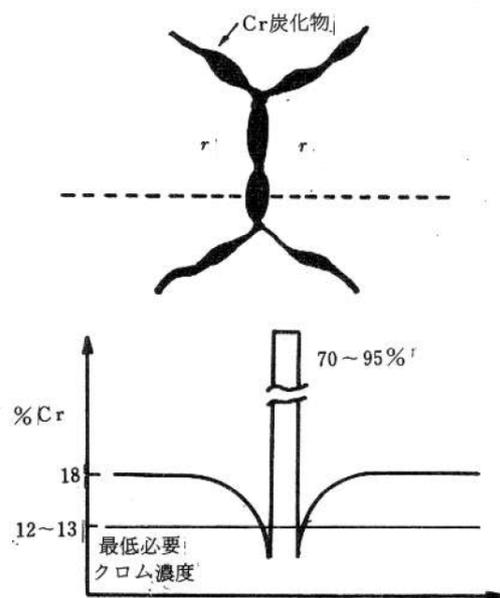


図 1. 結晶粒界におけるクロム炭化物の析出と粒界近傍におけるクロム欠乏の概念図

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℃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℃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℃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 (CrFe) $_{23}\text{C}_6$ 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 $\text{Cr-C-Cr}_{23}\text{C}_6$ 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℃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。

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℃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℃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

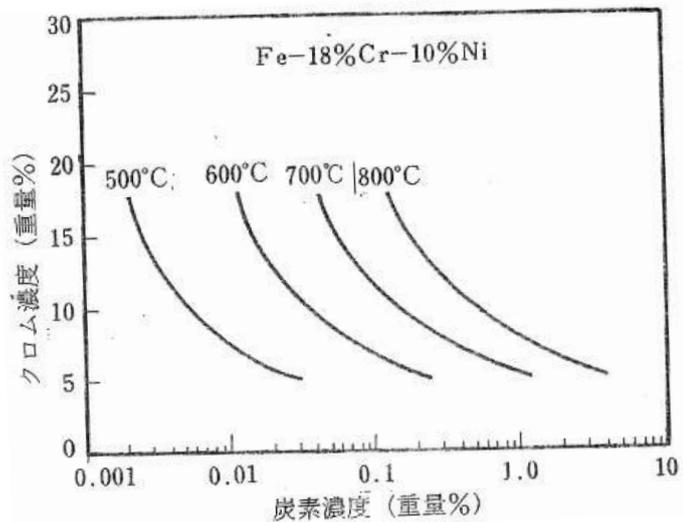


図 2. 各鋭敏化温度域での $\text{Cr-C-Cr}_{23}\text{C}_6$ の平衡関係

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。

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。溶接したのものも、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。

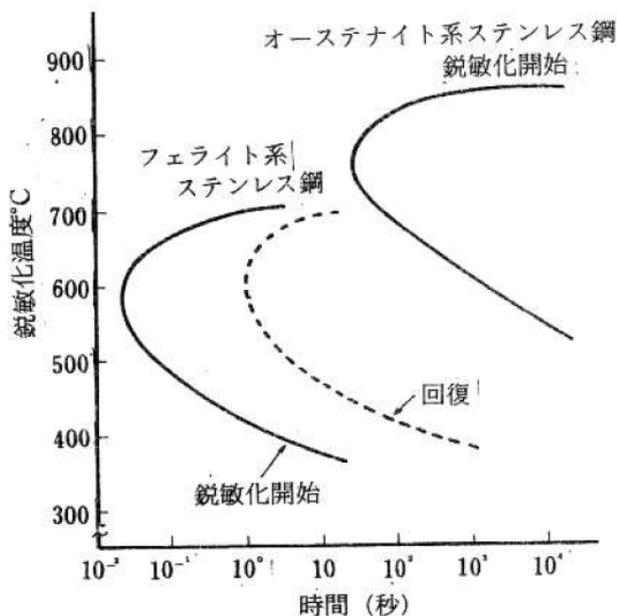


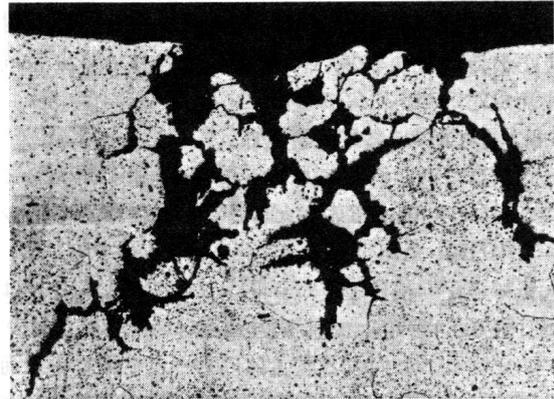
図 3. オーステナイト系ステンレス鋼とフェライト系ステンレス鋼の鋭敏化挙動の相違（概念図）

4. アルミニウム合金の損傷機構、事例、対策²⁾

アルミニウム合金においては、結晶粒の中心部と境界とで、成分が異なる場合がある。多くの場合、結晶粒の境界物質は粒内より活性であり、このような場合に腐食性のある溶液にさらされると、粒界が選択的に侵食される。

Al-Cu系、Al-Mg (Mg: 5%以上)、Al-Zn-Mg系、などの合金で生じることが知られている。Al-Mg-Si系合金にも見られることがある。図4は、海水淡水化試験装置の伝熱管に生じたAl-Mg-Si系合金の粒界腐食事例である。

粒界腐食がおこるとき腐食されやすい部分は、粒界析出物である場合と、粒界に隣接する析出物のない層 (PFZ) である場合の二つがある。前者に属するのは Al-Mg系、Al-Zn-Mg系、Al-Mg-Si系で、腐食されやすい相はそれぞれ Al_3Mg_2 、 $AlZn_2$ 、 Mg_2Si であり、後者に属するのは Al-Cu系である。



前者の場合は、析出物が粒界に連続して存在するときに粒界腐食がおこりやすいので、粒界析出物が不連続になるように熱処理をすれば粒界腐食は防止できる。

図4. アルミニウムの粒界腐食事例²⁾

たとえば、Al-Mg系合金の冷間加工材では200℃以上の温度で安定化すると、 Al_3Mg_2 の析出は不連続となり、粒界腐食性は生じない。

5. 参考文献

1) 梅村文夫：配管技術、25巻 8号 p98～ (1983)

2) アルミニウムハンドブック第5版 (社) 軽金属協会 (1994)