

## S-00 応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking (SCC))

### L-16 変色皮膜破壊 (TR : Tarnish Rupture)

#### 1. 概要

応力腐食われは、応力と腐食性環境の存在および材質因子の三因子の重畳によって生じる現象であり、メカニズムに分類すると、次の3種類に分類できる。

- ① 活性経路腐食機構による割れ進展 (APC : ,Active Pass Corrosion)
- ② 変色皮膜破壊による割れ進展 (TR : Tarnish Rupture)
- ③ 水素脆化による割れ進展 (HE : Hydrogen Embrittlement)

#### 2. 損傷を受ける材料

ステンレス鋼、炭素鋼、低合金鋼、高 Ni 合金、Cu 合金、Al 合金、Ti 合金  
ジルコニウム

#### 3. 損傷機構

##### 3.1 活性経路腐食機構による割れ<sup>1)</sup>

薄い不動態皮膜 (~nm) をもつ金属 (ステンレス鋼、Al 合金、Ti 合金、炭素鋼、低合金鋼) において生じる割れ形態である。発生と進展過程を模式的に図 1 に示す<sup>1)</sup>。孔食、すきま腐食を基点として生ずるのが通常であり、ステンレス鋼の中性塩化物水溶液環境での SCC がその代表例である。食孔あるいはすきま腐食内では、液性変化により、再不動態化できないアノード条件が維持されつつ、不動態化している外表面のカソード反応がこれを支える。引張り応力下では、局部腐食の活性面の先端から応力腐食割れが生起し、応力腐食割れとして進展する。

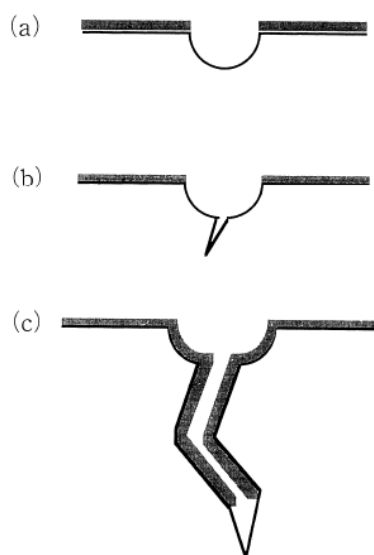


図 1. 活性経路腐食機構による  
応力腐食き裂の進展<sup>1)</sup>

APC 機構による応力腐食き裂発生限界応力は概して低い。SUS 304 の中性塩化物水溶液環境での SCC の場合、き裂発生限界応力は数十 Mp 程度であって、材料の耐力 (~210Mp) に比して低い。溶接部の残留応力は、多くの場合、き裂発生限界応力を超えており、応力腐食割れ事例の大半は溶接残留応力を応力源とするものである。

##### 3.2 変色皮膜破壊 (TR : Tarnish Rupture)

厚い不動態皮膜 (~ $\mu\text{m}$ ) をもつ金属 (Cu 合金、高温のステンレス鋼、炭素鋼、低合金鋼) において生じる割れ形態である。模式図を図 2<sup>2)</sup> に示す。Cu 合金 (黄銅) のアンモニア水溶液における SCC を最も合理的に説明するこ

とができる。tarnish と呼ばれる脆い表面皮膜が形成されると、tarnish の生成と破壊の繰り返しの結果、割れが進展していく。

図2の(a)は皮膜の形成、(b)は皮膜の割れの発生。割れは黄銅素地へ伝播しないが、塑性変形によって開口する(c)。このために黄銅の新生面が溶液に露出するので、tarnish は再び形成される(d)。これがある厚さに達すると、割れが再び発生する(e)。これを繰り返すことによって、割れは不連続に進行する(f)、(g)。

Tarnish が形成される鉄系材料の応力腐食割れメカニズムにも適用される。

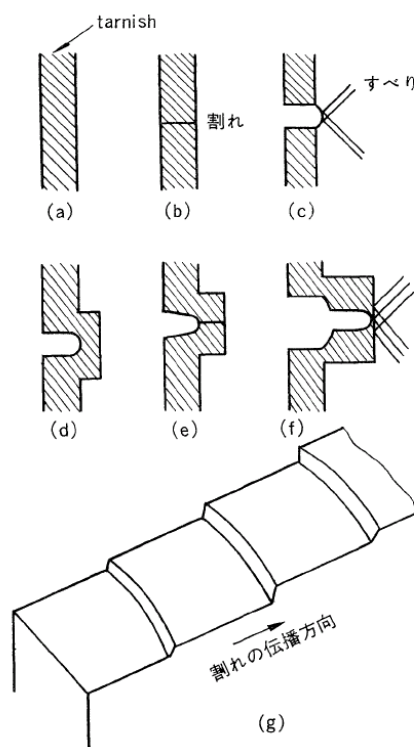


図2. 変色皮膜破壊による応力腐食割れの進展<sup>2)</sup>

### 3.3 水素脆化割れ

金属材料が金属中に吸収された水素によって、強度や靱性が劣化して、割れにいたる現象について使われている。鉄鋼材料、ステンレス鋼、チタン等で生じる。水素脆化割れは材料によって、多少メカニズムが異なる。

鉄鋼材料の水素脆化は 鋼中の水素濃度が一定の濃度（臨界水素濃度）を超えると、割れが発生する。鋼中への水素の侵入は、腐食（アノード反応）に基づくカソード反応（水素イオンの還元： $H^+ + e \rightarrow H$ ）による。すなわち、水素原子の生成→水素の鋼表面への吸着→水素の鋼中拡散の段階を踏み、鋼中に水素が蓄積する。水素脆化を生ずる臨界水素濃度は、図3に示すように付加応力の影響を受け、応力が高いと、低い水素濃度で水素脆化を生じる。

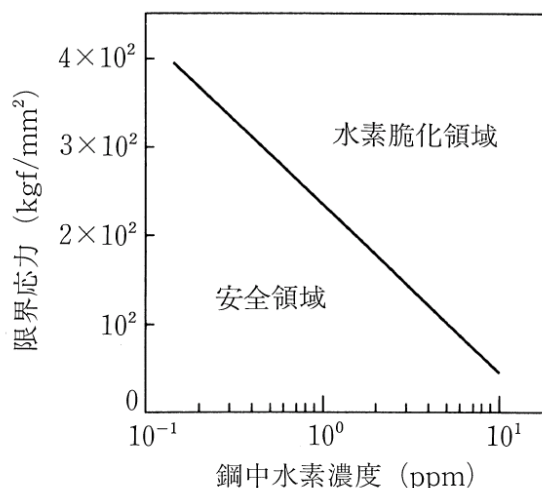


図3. 鋼中水素濃度と限界応力の相関<sup>1)</sup>

ステンレス鋼は高張力鋼などに比べて水素脆化は起きにくいですが、ステンレス鋼の中でも、フェライト系およびマルテンサイト系はオーステナイト鋼よりも感受性は高い。オーステナイト系ステンレス鋼も、鋼中に加工誘起マルテンサイトが形成されると水素脆化を生じやすくなる。ステンレス鋼が炭素鋼と接触されて使用されると、炭素鋼の腐食に起因して発生する水素がステンレス鋼中に拡散し、ステンレス鋼が水素脆化する。

チタンは耐食性が優れているので、ステンレス鋼が使用できない環境で使用される。チタンの耐食性は不動態皮膜が安定な酸化環境では極めて安定であるが、皮膜が不安定となる非酸化性環境では腐食が生じ水素が発生する場合がある。腐食により水素が生成すると、水素は金属中に吸収され、チタンと水素化物形成する。水素化物が形成されると脆性的な破壊が生じる。ジルコニウムも水素を吸収し、水素化物を形成し、水素脆化を生じる。

#### 4. 損傷事例、対策

##### 4.1 応力腐食割れ (APC、TR)

APC 機構と TR 機構による割れは、HE 機構による割れと、メカニズムも対策も大きく異なるので、ここでは HE と区別して、APC と TR による割れ事例を材料別に紹介し、対策を述べる。

##### 4.1.1 応力腐食割れ (APC、TR) の事例

###### ① ステンレス鋼の SCC

・オーステナイト系ステンレス鋼の塩化物イオンによる割れ：塩化物イオン濃度と温度と酸化剤（空気）の存在によって割れる。非鋭敏化ステンレス鋼の場合、粒内型の割れであり、温度は通常数十℃以上で発生する。ステンレス鋼が鋭敏化していると粒界型割れとなり常温でも割れを生じるので注意が必要である。

・高温高純度水中でのオーステナイト系ステンレス鋼の粒界型割れ：ステンレス鋼が鋭敏化されていると、塩化物イオンが存在しなくても、微量の酸素が溶存していると粒界割れを生じる。

・ポリチオン酸によるステンレス鋼の割れ：石油精製工場における水素化脱硫装置の反応塔、加熱炉、熱交換器等に使用されているオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304,316) に生じる。いずれも、溶接部の鋭敏化された個所で、粒界型の応力腐食割れが生じる。硫化水素 (H<sub>2</sub>S) を含む高温環境に暴露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、ポリチオン酸 (H<sub>2</sub>S<sub>x</sub>O<sub>6</sub>, x=3,4,5) を生成し、そのため応力腐食割れが生じる。

###### ② 炭素鋼、低合金鋼

- ・硝酸塩水溶液環境の粒界型応力腐食割れ
- ・炭酸塩水溶液環境の粒界型応力腐食割れ

- ・ 液体アンモニア環境の粒内型応力腐食割れ
- ・ CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 環境の粒内型応力腐食割れ

### ③ Cu 合金

- ・ アンモニア、硫化物、NO<sub>x</sub> 等を含む湿潤大気、海水、淡水溶液中

### ④ Al 合金

- ・ 塩化物を含む水溶液中

#### 4.1.2 応力腐食割れ (APC、TR) の対策

応力腐食割れは、①応力因子（加工残留応力、溶接残留応力）と②材質因子と③環境因子の3因子が重畳した場合に生じる現象である。したがって、これらの一つの因子を除けば応力腐食割れは防止できる。たとえば、焼きなましで残留応力を除去するか、あるいはショットピーニングで表面の残留応力を圧縮応力にすれば応力腐食割れは防止できる。応力腐食割れが発生する環境因子と材料因子の組合せを避けることも有効な対策となる。

ステンレス鋼のIGSCCは、鋭敏化に起因する場合が多い。鋭敏化は、溶接などの熱により、粒界にクロム炭化物が析出するために生じる。対策としては、鋭敏化しにくい低炭素ステンレス鋼(L材)や、TiやNbで炭素を安定化した安定化鋼(321,347)を使用することによって防止できる。

コーティングによる環境遮断、カソード防食、腐食抑制剤の添加も有効な対策となる。

#### 4.2 水素脆化割れ (HE)

鉄鋼材料の水素脆化事例は、湿潤 H<sub>2</sub>S 環境中でラインパイプに発生する水素誘起割れ (HIS : hydrogen induced cracking)、油井管や液体アンモニア等に発生する硫化物応力割れ (SSC : sulfide stress cracking)、自然環境で高力ボルトに発生する遅れ破壊 (DF : delayed failure) がある。

ステンレス鋼では、フェライト系およびマルテンサイト系が水素脆化しやすいが、オーステナイト系でも冷間加工で加工誘起マルテンサイトが形成される場合に水素脆化を生じる。鋼との異種金属接触腐食による、鋼側での水素発生が、ステンレス鋼の水素脆化の誘発因子となる。

チタンの水素脆化事例として、プラント損傷事例集<sup>3)</sup>では、いずれも非酸化性の環境での事例が報告されている。非酸化性の高温酸溶液のように不動態皮膜が不安定となる環境や、電気化学的にチタンより卑な金属と接触して用いられチタンがカソードとなりチタン表面で水素が発生した場合、あるいはチタン/チタンが擦れ酸化皮膜が破損する場合でチタンの電位が低下し水素が発生し水素脆化した事例等が報告されている。

ジルコニウムの水素脆化事例としては、プラント損傷事例集<sup>3)</sup>で、28%塩酸+有機物を扱う設備で、不純物として F<sup>-</sup>イオンが混入し腐食が加速され、その結果として部分的ではあるが水素脆化割が生じた事例が報告されている。

水素脆化は、腐食に起因して生じる水素の発生が原因となっているので、水

素が発生するような腐食環境での使用を避けることが重要である。過度な電気防食（カソード防食）は、水素脆化を誘発するので、注意を要する。

#### 5. 参考文献

- 1) 腐食・防食ハンドブック 腐食防食協会編集、丸善株式会社発行（平成 12 年 2 月）
- 2) 大谷南海男：防食技術、Vol.26、No.11、655～（1977）
- 3) プラント損傷事例集：監修、(社)化学工学会 SCE・Net 装置材料研究会、発行元、(株)ベストマテリア