中分類６　応力腐食割れ（Stress Corrosion Cracking (SCC)）

概要

腐食は、材料が環境中に溶出する現象である。通常の腐食は、全面的あるいは局所的に材料が溶出して肉厚が減少するが、一定の応力下で、非常に狭い領域でき裂状に腐食が進行する現象を応力腐食割れと呼ぶ。環境、材質、応力の３条件が揃った条件で発生する。

対策

一定期間使用後、上記の検査、評価を実施し、破損の防止を行うことが必要。

中分類	損傷形態	対処方法		
	（モード）	検査	評価	対策
応力腐食割れ	き裂	目視、PT、UT、MT	材質と環境の組み合わせから発生感受性を評価、き裂発生可能性部位におけるき裂の有無、深さ、長さ計測	判断基準を設けて、き裂の除去、補修、部品の交換、材質変更

１．説明

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[1)]

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[1)]。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。

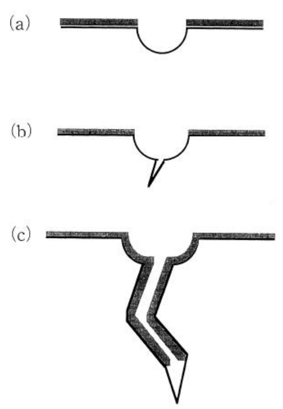

図１． 活性経路腐食機構による応力腐食き裂の進展[1)]

APC 機構による応力腐食き裂発生限界応力は概して低い。SUS３０４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（～μm）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[2)]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出来る。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。

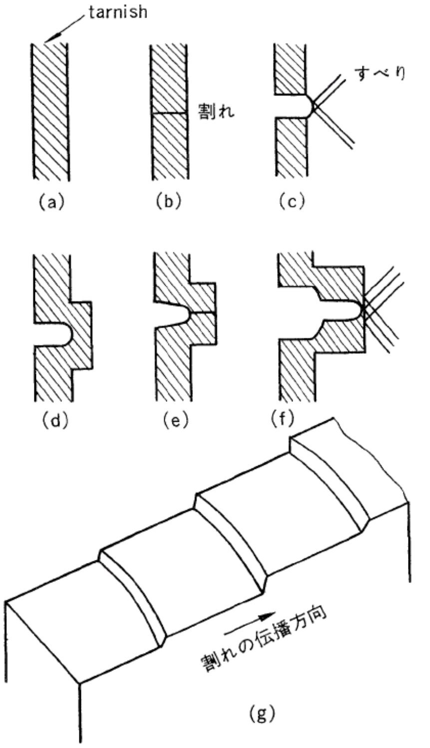

図２．変色皮膜破壊よる応力腐食き裂の進展[2)]

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。

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、強度や靭性が劣化して、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→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。

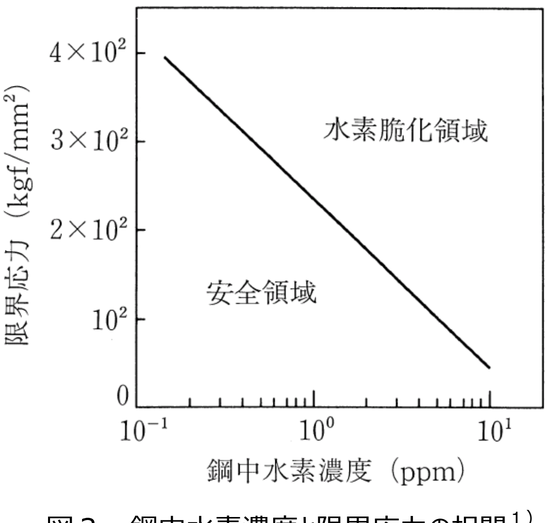

図３．鋼中水素濃度と限界応力の相関[1)]

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_2S）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（$H_2S_xO_6$、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_2-H_2O 環境の粒内型応力腐食割れ

③ Cu 合金

・アンモニア、硫化物、ＮＯx 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_2S 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[3)]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[3)]で、28%塩酸+有機物を扱う設備で、不純物として F-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．小分類

小分類には以下がある。

小分類	**概要**

硫化物応力腐食割れ(SSC)	湿潤硫化水素環境で用いられる炭素鋼や低合金鋼に生ずる割れで、硫化水素応力腐食割れ（SSC: sulfide-stress cracking）とは異なって，圧延方向に延びたき裂を特徴とする．すなわち，HIC の割れの形態は基本的には，鋼の圧延方向に平行な割れ，これらの平行き裂が互いに干渉して連結した階段状の割れ，および表面近傍の割れによるふくれの３種類である．これらはその形態から，ステップ割れ，ブリスターとも呼ばれる．割れ近傍には大きな塑性変形が誘起されていて，主に擬へき開破面を呈する．作用応力や残留応力とは基本的に無関係に発生する．ラインパイプや油井管のような鋼管，あるいは圧力容器や石油精製機器に用いられる鋼板で事例が多い．湿潤硫化水素環境でラインパイプ鋼等に発生する HIC は，油井管，LPG タンク等に発生する SSC，あるいは自然環境で高力ボルトに発生する遅れ破壊（DF: delayed failure）に比して，低強度の，軟鋼に属する，材料に発生することを特徴とする．いわゆる，“SOHIC (stress-oriented HIC”は，微細な介在物を起点として外部からの負荷応力の存在下で成長するHICの一形態である。
H2S 中水素誘起割れ	湿潤 H2S 環境における硫化物応力腐食割れです。SSC は溶接熱影響部の硬化部に生じます。PWHT は残留応力や硬さを低下させ、SSC 感受性を下げます。硬さは、また、予熱によっても下げることができます。
水素誘起割れ(HIC)、水素助長割れ	湿潤硫化水素環境で用いられる炭素鋼や低合金鋼に生ずる割れで、硫化水素応力腐食割れ（SSC: sulfide-stress cracking）とは異なって，圧延方向に延びたき裂を特徴とする．すなわち，HIC の割れの形態は基本的には，鋼の圧延方向に平行な割れ，これらの平行き裂が互いに干渉して連結した階段状の割れ，および表面近傍の割れによるふくれの３種類である．これらはその形態から，ステップ割れ，ブリスターとも呼ばれる．割れ近傍には大きな塑性変形が誘起されていて，主に擬へき開破面を呈する．作用応力や残留応力とは基本的に無関係に発生する．ラインパイプや油井管のような鋼管，あるいは圧力容器や石油精製機器に用いられる鋼板で事例が多い．湿潤硫化水素環境でラインパイプ鋼等に発生する HIC は，油井管，LPG タンク等に発生する SSC，あるいは自然環境で高力ボルトに発生する遅れ破壊（DF: delayed failure）に比して，低強度の，軟鋼に属する，材料に発生することを特徴とする．いわゆ

	る，“SOHIC (stress-oriented HIC”は，微細な介在物を起点として外部からの負荷応力の存在下で成長するHICの一形態である。
応力方向性水素誘起割れ（SOHIC）	HIC に似ているが、より致命的な割れで、割れが表面に集中する。その結果、高い残留応力や応力負荷により割れが表面から垂直に伸びる。この割れは HIC ダメージを起点とし、通常、溶接熱影響部に隣接する母材における割れや硫化物応力割れによる欠陥となる。
アルカリ割れ	苛性アルカリ脆化は表面亀裂からの応力腐食割れ形態で配管や機器が苛性アルカリ環境に曝された部位で起こり、溶接後熱処理をしていない溶接部近傍で著しい。
苛性ソーダ割れ	苛性アルカリ脆化は表面亀裂からの応力腐食割れ形態で配管や機器が苛性アルカリ環境に曝された部位で起こり、溶接後熱処理をしていない溶接部近傍で著しい。
アミン割れ	アミン割れは、気体・液状の炭化水素からH2SやCO2を除去するために用いられるアルカノールアミン溶液中における引張応力下の腐食による割れと考えられる。アミン割れはアルカリ応力腐食割れを生じる。溶接後熱処理されていない炭素鋼溶接部に接する部分や冷間加工部で生じることが多い。
カーボネート割れ	カーボネート割れは炭酸塩環境における引張応力と腐食作用の混在する溶接部に面する亀裂や表面割れである。アルカリ応力腐食割れ（ASCC）形態である。
炭酸 SCC	カーボネート割れは炭酸塩環境における引張応力と腐食作用の混在する溶接部に面する亀裂や表面割れである。アルカリ応力腐食割れ（ASCC）形態である。

CO-CO2-H2O SCC	CO-CO2-H2O 環境における炭素鋼の応力腐食割れは、化学プラント配管系の溶接部、都市ガス容器などで報告されている。CO2 ガスを溶存する水環境で炭素鋼は湿性炭酸ガス腐食と呼ばれる速度の大きい腐食を受ける。CO ガスが共存すると、金属表面への CO の吸着により腐食反応が抑制される。このような条件で応力腐食割れが生起する。割れ形態は粒内応力腐食割れであって、アノード溶解型の機構によるものと考えられる。合金元素としての Cr が割れ感受性抑制に効果があり、5～9%Cr-Mo 鋼以上の材料は実用上割れに免疫と考えてよい。また、焼入れ焼き戻し材に比べて焼きならし材の割れ感受性は小さい。
ポリチオン酸 SCC	通常、空気と水分があるときに装置停止時・再稼動時や運転中に起こる応力腐食割れ形態。感受性のある硫化物酸の上で空気、水分、硫化物スケールが反応することにより形成する硫化物酸が原因で割れる。通常は溶接部近傍や応力の高い部位で起こる。割れは急速に数分・数時間で配管や備品の壁内に進展する。
塩化物 SCC	引張応力、温度、湿潤塩化物環境が同時に働く場合、表面の初期亀裂は 300 シリーズステンレスやニッケル基合金における環境割れの原因となる。溶存酸素の存在で、割れの傾向が高くなる。
フッ酸中水素誘起割れ	水素応力割れは高強度低合金鋼や炭素鋼の溶接部・熱影響部の高硬度領域の表面が湿潤フッ化水素酸環境に露出してしまうことで発生する環境割れである。
硝酸塩 SCC	硝酸塩環境における炭素鋼、低合金鋼の粒界型応力腐食割れである。NO3-の濃度が高いほど割れやすく、温度も高いほうが割れやすいが室温でも割れる。炭素鋼、低合金鋼は硝酸塩水溶液環境では通常不動態であるが、結晶粒界は偏析した C 原子などに起因して活性が高いため、無負荷状態では粒界感受性を示し、応力が負荷されると粒界応力腐食割れ感受性を示す。
鋭敏化割れ	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。
高温水割れ	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。また高温水中でニッケル基合金も応力腐食割れを生じることがあり、これらを高温水割れと呼んでいる。
粒界型応力腐食割れ(IGSCC)	応力腐食割れ（SCC）は、応力と腐食性環境の存在と材料因子の３因子の重畳効果よって発生する。割れ形態を大別すると、結晶粒界をき裂が進展する場合と、結晶粒内をき裂が進展する場合がある。結晶粒界を進展する場合を粒界型応力腐食割れ（IGSCC、Intergranular Stress Corrosion Cracking）と呼ぶ。
粒内型応力腐食割れ(TGSCC)	応力腐食割れ（SCC）は、応力と腐食性環境の存在と材料因子の３因子の重畳効果よって発生する。割れ形態を大別すると、結晶粒界をき裂が進展する場合と、結晶粒内をき裂が進展する場合がある。結晶粒内を進展する場合を粒内型応力腐食割れ（TGSCC Transgranular Stress Corrosion Cracking）あるいは貫粒割れと呼ぶ。
照射誘起応力腐食割れ（IASCC)	照射誘起応力腐食割れは、高温・高圧水中でステンレス鋼に観察される粒界型応力腐食割れである。特徴的なことは、粒界に沿った割れ経路が中性子照射により形成されることであり、IASCC の生ずる照射量のしきい値は 5×1024～1025n/m 程度とされている。中性子照射により粒界近傍では、Cr、Mo が欠乏する一方、Ni、Si の濃縮が起こり、割れ経路が形成されると考えられている。
粒界腐食割れ	金属の結晶粒界が選択的に腐食されて割れが引き起こされる現象で、割れが結晶粒界に沿って進展することで特徴付けられる。また、局所的ではなく、全面的に起こることも特徴である。IGA を起点に腐食割れが進行する場合があり、そのような場合は IGA/SCC 腐食と呼ばれる。
変色皮膜破壊	変色皮膜破壊は皮膜のみが機械的に割れる。すなわち金属自体は直接割れず、いったん酸化物の形を変えてから割れる応力腐食亀裂進展機構であって、変色皮膜を持つ黄銅の応力腐食割れが代表的な変色皮膜破壊である。
シアン SCC	シアンを含む溶液中で生じる応力腐食割れ（SCC）を通称シアン SCC と呼んでいる。例えば石炭ガス中にはシアンガスが含まれており、石炭ガス精製装置の軟鋼溶接管ではシアンに起因して SCC を発生する。腐食に対しては、シアン化水素と硫化水素の影響が大きく、ガス液中の遊離アンモニウムと全酸（炭酸＋硫化水素＋シアン化水素）の比がある特定の範囲になると割れが生

	じる。
アンモニア SCC	アンモニアを含む蒸気の湿性環境で銅合金に見られる応力腐食割れ。無水アンモニア中の炭素鋼は SCC 感受性がある。

６．参考文献

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、㈱ベストマテリア