低分圧CO, CO₂ ガスと接触する水溶液環境中での炭素鋼
及び低合金鋼の応力腐食割れに関する研究

中 川 精 和*, 川 本 輝 明*

* 石川島播磨重工業株式会社技術研究所

Stress Corrosion Cracking of Mild and Low Alloy Steels in
Water Contact with Low Pressure CO and CO₂ Gases

Kiyokazu Nakagawa* and Teruaki Kawamoto*

*Ishikawajima Harima Heavy Industries Co., Ltd.

Stress corrosion cracking behavior of carbon steel and low alloy steels in the water that was saturated with CO and CO₂ under the total gas pressure lower than 1 kg/cm² has been studied. All tests were conducted at room temperature.

Followings were clarified:

- 1) On mild steel no SCC susceptibility were observed, though the transgranular stress corrosion cracking occurred on quenched and tempered high strength steels.
- 2) The addition of O₂ in CO, CO₂ mixture increased the SCC susceptibility and originated TGSCC even on mild steel.
- 3) It was confirmed that the SCC in this environment was able to be explained by anodic dissolution mechanism, and that CO adsorption film in weak acids such as carbonic and formic acid caused stress corrosion cracking.

1. 結 言

CO 及び CO₂ ガスが溶解している水溶液環境中での応力腐食割れ (SCC) 現象は、わが国では化学工場での有機薬品製造装置において炭素鋼配管の溶接部における割れが初めての事例研究とみられ¹⁾、その後 CO-CO₂ 混合ガスボンベでの事故を契機としてかなりの研究がなされてきた^{2), 3)}。しかしながら従来の研究においては、CO, CO₂ の分圧が比較的高い場合が多く⁴⁾、都市ガスプラントや、ある種の化学プラントのように CO, CO₂ 分圧が低い (例えば $P_{CO} + P_{CO_2} < 1 \text{ kg/cm}^2$) 環境下での SCC 発生の可能性についてはほとんど検討されていない。そこで本研究においては、低圧 CO, CO₂ ガスと接触している水溶液中における炭素鋼及び低合金鋼について、U ベンド型試験片を用いて SCC 発生の有無の確認を行うとともに O₂ ガスを含む 3 種類のガス組成比の割れに及ぼす影響について検討を行った。

2. 供試材及び実験方法

2.1 供 試 材

供試材としては市販の SM 41, HT 60 及び HT 80 を用いた。これらの化学組成を Table 1 に示す。試験はすべて受入れ材のままで行った。

2.2 U ベンド SCC 試験

供試材より長さ 75 mm × 幅 15 mm × 厚さ 2 mm の短冊型試験片を切り出し、表面を #100 エメリ紙により湿式研磨後曲げ試験機により U 字型 (7.5 mm^B) に成形し、更にテフロン製ワッシャーにより絶縁された SUS 304 製ボルト・ナットで平行部が 15 mm になるまで締め付けて応力を付加した。これら試験片を Fig. 1 に示すガラスセル内に設置し、所定の時間試験液中に浸漬した。試験液は脱イオン水を N₂ ガスで予備脱気し、更に真空ポンプで真空脱気を行った後、所定の分圧まで CO, CO₂, O₂ ガスをそれぞれ注入し飽和溶解させて調整した。なお装置の都合上ガス漏れを防止するため、混合ガスの全圧は最高 0.9 kg/cm² とし、浸漬試験期間は

* 〒135 東京都江東区豊洲 3 丁目 1-15 (3-1-15, Toyosu, Koto-ku, Tokyo, 135 Japan)

Table 1 Chemical composition of steel used (wt%).

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Al	Cu
SM 41 B	0.14	0.24	1.15	0.022	0.012	0.07	0.04	—	—	0.020	—
HT 60	0.13	0.30	1.28	0.022	0.005	0.02	0.03	—	—	0.020	—
HT 80	0.12	0.25	0.85	0.011	0.006	0.82	0.49	0.42	0.04	0.040	0.25'

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

最長1ヶ月とした。また一部の試験は定電位保持条件でUベンド試験を行ったが、この場合は試験液に0.01 M Na_2SO_4 を添加して7日間試験した。試験はすべて室温で行い、割れ発生の有無はUベンド試験片の中央部断面の顕微鏡観察により判定した。

2.3 電気化学測定

SCC 試験のほかにもアノード分極曲線及び自然電位の測定を行った。アノード分極曲線はすべて大気圧平衡状態の CO , CO_2 混合ガスを飽和させた水溶液中で測定した。すなわち、 CO , CO_2 混合ガスを十分に置換、飽和させるため試験開始前約1時間バブリングを行い、測定中は気相中のみガスを注入した。また試験片は#600 エメリ紙により湿式研磨後すぐに電解セル中に浸漬し、電位が一定になった後、 -0.9 V vs. SCE で10分間カソード分極を行い、その後 20 mV/min の掃引速度でアノード側に分極した。なおアノード分極曲線測定の際にも、0.01 M Na_2SO_4 を添加したが、自然電位の測定においては Na_2SO_4 は添加しなかった。

3. 実験結果

3.1 SCC 試験結果

3.1.1 浸漬試験

SM 41 B, HT 60 及び HT 80 の3鋼種について CO , CO_2 , O_2 のガス組成比を変えた環境中にUベンド型試験片を1ヶ月間浸漬して SCC 試験を行った。Fig. 2,

Fig. 2 Effect of the ratio of gas mixture on the maximum crack depth of SM 41 B in CO - CO_2 - H_2O environment at 25°C for 30 day. Fig. 3 Effect of the ratio of gas mixture on the maximum crack depth of HT 60 in CO - CO_2 - H_2O environment at 25°C for 30 day.

3, 4 は全ガス圧 ($P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{O}_2}$) を一定の 0.9 kg/cm^2 にして各分圧を変化させた場合の3鋼種の試験結果を示し、Fig. 5, 6 は3種類のガスのうち CO または CO_2 のいずれか一方だけを変化させた時の SCC 感受性の変化を示す。

3鋼種とも CO , CO_2 , O_2 ガスの広い混合割合の範囲で SCC 感受性を示し、一部の環境条件を除いて材料強度と割れ感受性との相関は認められなかった。すなわち、 O_2 ガスが共存しない場合、SM 41 B はいずれのガ

Fig. 4 Effect of the ratio of gas mixture on the maximum crack depth of HT 80 in CO - CO_2 - H_2O environment at 25°C for 30 day.

Fig. 5 Effect of partial pressure of CO_2 on the maximum crack depth of SM 41 B, HT 60, and HT 80 under constant partial pressure of CO and O_2 .

Fig. 6 Effect of partial pressure of CO on the maximum crack depth of SM 41 B, HT 60, and HT 80 under constant partial pressure of CO_2 and O_2 .

ス組成でも割れは発生しなかったが、HT 60 及び HT 80 には割れが認められ、SCC 感受性は材料強度が高いものほど高くなる傾向がみられた。また CO 、 CO_2 のいずれが増加しても最大割れ深さは増大した。これらの割れは高圧の CO 、 CO_2 混合ガス水溶液条件下での SCC と同様の貫粒型の割れであり、多数の分枝が認められた。なお、 P_{CO_2} が高くなると割れ側面が溶解し空洞がみられるようになる。その一例を Fig. 7 に示す。

CO 、 CO_2 混合ガス中に O_2 ガスが微量混在すると割れ感受性は大幅に増大し、 $(P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{O}_2})$ が 0.9 kg/cm^2 で一定条件のもとでは $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ が $1/1$ でしかも P_{O_2} が 0.1 kg/cm^2 のとき割れ感受性は最大となる。こ

Fig. 7. Transgranular stress corrosion on cracking of HT 80 in CO - CO_2 gas mixture at 25°C for 30 day.

- (a) $0.8 \text{ kg/cm}^2 \text{ CO}$ and $0.1 \text{ kg/cm}^2 \text{ CO}_2$
- (b) $0.45 \text{ kg/cm}^2 \text{ CO}$ and $0.45 \text{ kg/cm}^2 \text{ CO}_2$
- (c) $0.1 \text{ kg/cm}^2 \text{ CO}$ and $0.8 \text{ kg/cm}^2 \text{ CO}_2$

Fig. 8 Transgranular stress corrosion cracking of SM 41 B in $\text{CO-CO}_2\text{-O}_2$ gas mixture at 25°C for 20 day. ($0.3 \text{ kg/cm}^2 \text{ CO}$, $0.3 \text{ kg/cm}^2 \text{ CO}_2$, $0.1 \text{ kg/cm}^2 \text{ O}_2$.)

Fig. 9 Transgranular stress corrosion cracking of SM 41 B and HT 60 in $\text{CO-CO}_2\text{-O}_2$ gas mixture. ($0.1 \text{ kg/cm}^2 \text{ CO}$, $0.4 \text{ kg/cm}^2 \text{ CO}_2$, and $0.4 \text{ kg/cm}^2 \text{ O}_2$.)

の時の割れは Fig. 8 のごとくピットを起点として発生しているものが多かった。 O_2 が更に多くなると割れ感受性は低下し全面腐食がみられるようになる。すなわち、 P_{O_2} が 0.4 kg/cm^2 以上では HT 80 においては割れはみられなくなり、SM 41 B, HT 60 においても割れの発生は認められるものの、Fig. 9 に示すように網目状の特異な割れ形態となった。つぎに P_{CO} 0.3 kg/cm^2 ,

Fig. 10 Effect of the partial pressure of O_2 on the maximum crack depth and weight loss vs. time curves of HT 60 in $\text{CO-CO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ environment.

Fig. 11 Effect of the potential on the maximum crack depth of HT 60 in $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 25°C for 1 week.

P_{CO_2} 0.3 kg/cm^2 の一定分圧下で P_{O_2} を $0.1 \sim 0.3 \text{ kg/cm}^2$ まで変化させた時の HT 60 の最大割れ深さ及び腐食量の経時変化を Fig. 10 に示す。いずれの環境中とも最大割れ深さは、当初はほぼ時間とともに直線的に増大するが、時間の経過とともに割れの進展速度は若干低下する傾向にある。いずれの条件下でも割れの発生は試験開始後 5 日目ですでに認められることから長期間浸漬の試験においては、試験期間の大部分が割れ伝播過程であるといえる。本実験データから見かけの SCC 伝播速度を求めると $1.2 \sim 1.5 \times 10^{-7} \text{ mm/sec}$ であった。なお、割れに付随して発生する腐食減量は P_{O_2} が増大する程多くなり、時間とともに加速される傾向がみられた。

3.1.2 定電位 SCC 試験

$P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ が 1/1 の混合ガス飽和水溶液中で HT 60

を7日間定電位保持しながら SCC 試験したあとの最大割れ深さと電位との関係を Fig. 11 に示す。自然浸漬状態 ($E_c = -0.64$ V vs. SCE) 及び自然電位よりカソード側の -0.7 V 及び -0.8 V vs. SCE に保持したものにおいては割れの発生は認められなかった。しかしながら自然電位よりアノード側の -0.6 V vs. SCE に保持したものには割れの発生が認められ、 -0.56 V vs. SCE 近傍に保持した時割れ深さが最大となった。しかし -0.53 V vs. SCE に保持したものには、割れ発生は認められなくなり、試験後の試験片表面は全面腐食の状況を呈していた。なお自然浸漬条件で割れが発生しなかったのは本試験では Na_2SO_4 を添加したため SO_4^{2-} が割れ発生に対して抑制効果を持つためと考えられる。

以上定電位保持Uベンド試験結果から、この系における割れはアノード溶解型の SCC であることが確認された。なお SM 41 B, HT 80 においても同様の結果となった。

3.2 電気化学測定

P_{CO} , P_{CO_2} を変化させた環境中での HT 60 のアノード分極曲線の測定結果を Fig. 12 に示す。CO が共存すると自然電位は CO_2 単独の場合より 100 mV 程度貴側にシフトし、かつアノード電流も減少する。すなわち CO がアノード抑制型のインヒビターとして作用することがわかる。しかしながら電位が $-0.55 \sim -0.50$ V vs. SCE 以上になると急激な電流の立ち上がりが見られ、この電位域より貴側では腐食抑制作用がなくなることがわかる。また全圧が 1 kg/cm^2 の条件下でガス組成比を変化させた場合、 $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ が 1/1 の時アノード分極曲線には最も明確な Plateau が観察されるが、 $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ が 5:1 では自然電位が若干貴側にシフトし、かつアノード電流値も減少した。一方 $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ が 1/5 の条件下ではアノード分極曲線の立ち上がりが若干急であった。次に Fig. 13 に P_{CO} 及び P_{CO_2} がそれぞれ 0.3 kg/cm^2 と一定分圧のもとで P_{O_2} を $0 \sim 0.3 \text{ kg/cm}^2$ まで変化させたときの HT 60 の自然電位の経時変化を示す。 O_2 を含まない環境中では自然電位は -0.64 V vs. SCE でほぼ一定となる。 P_{O_2} を 0.1 kg/cm^2 加えると自然電位は -0.59 V vs. SCE と O_2 なしよりも 50 mV 程度貴側にシフトする。しかしながら P_{O_2} が 0.2 kg/cm^2 になると自然電位は $P_{\text{O}_2} 0.1 \text{ kg/cm}^2$ の場合よりむしろ低電位になり、更に 0.3 kg/cm^2 に増えるとその傾向は一層著しく、 O_2 がいない場合より電位は卑側になった。

4. 考 察

今回の試験の結果、水と接触する CO, CO_2 , O_2 の混合ガスの全圧が 1 kg/cm^2 以下の低圧であっても、そ

Fig. 12 Polarization curves for HT 60 in water saturated with mixture of CO and CO_2 .

Fig. 13 Effect of the partial pressure of O_2 on the corrosion potential vs. time curves of SM 41 B in $\text{CO-CO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ environment.

Fig. 14 Transgranular stress corrosion cracking of HT 60 anodically polarized at $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in $0.5\% \text{CH}_3\text{COOH}$ solution saturated with CO at 25°C for 1 week.

れらが共存すれば炭素鋼及び低合金鋼は常温で SCC が発生することが確認された。また定電位保持Uベンド試験において、カソード側に保持したものに割れ発生は認められず、アノード側に保持した時のみ割れが生じたことから、この割れはアノード溶解型の応力腐食割れであると判断される。

この環境中でのアノード分極曲線の測定結果からも明らかのように CO は鉄表面に吸着することによりアノ

ード抑制型のインヒビターとなる。すなわち、この環境中での割れは CO の吸着皮膜が外的な応力により破壊され、新生面が露出し、その部分が優先溶解することにより生じるものと推定される⁴⁾。定電位保持Uベンド試験において、 -0.53 V vs. SCE に保持した時に割れは生じず、全面腐食となったが、この電位はアノード分極曲線で急激に電流の立ち上がる電位とほぼ一致しており、 CO による腐食抑制作用がなくなる電位域であることがわかる。つまり CO の吸着皮膜による腐食抑制作用がなくなればもはや割れは発生しなくなることを示している。

次に CO_2 の効果については、 CO_2 は水に溶解して炭酸を生じ腐食性を高めることが考えられる。また CO の腐食抑制作用は、中性溶液中では余りなく弱酸性中で顕著であることを考えると、 CO_2 の存在は溶液を弱酸性に維持し CO の鉄表面への吸着を助長させる効果も大きいと思われる。

CO の吸着皮膜の局所的な破壊による割れ機構を考える場合、ある程度の腐食性を持ち、かつ弱酸性雰囲気を維持できる酸であれば CO_2 でなくとも、 CO の共存下で SCC が生じる可能性は十分ある。例えば Fig. 14 に HT 60 を 0.5% 酢酸中 (pH: 2.9) で大気圧の CO をバブリングしつつ、アノード電流を $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 負荷して1週間浸漬した後発生した割れを示す。 CO 、 CO_2 混合ガス環境中で見られたものと酷似した貫粒割れが多く観察された。またこれらの割れはカソード防食すると発生しなくなり、明らかにアノード溶解型の SCC と考えられる。このように酢酸のような弱酸性が維持できる緩衝作用のある酸中においても、 CO 共存のもとでは SCC の発生が確認され、割れ機構が CO 吸着皮膜の局所的な破壊によることを示唆している。

O_2 が CO 、 CO_2 と共存する場合、その分圧が比較的低いときは著しく割れ感受性を高める。自然電位の測定結果からも明らかなように少量の O_2 は復極剤として作用し電位を貴側にシフトさせることが考えられる。このことは定電位保持Uベンド試験においてアノード側に保持した場合、割れ感受性が増大したことや、割れが少量の O_2 が存在する場合及びアノード側の電位に保持した状態のいずれもピットを起点として発生しているものが多かった事実などから、 O_2 の割れ感受性を高める働きは電位の上昇によるものであると判断される。一方多量の O_2 の存在は割れ感受性を低下させ全面腐食を著しくする。多量の O_2 が共存する場合の自然電位の測定結果によれば電位は O_2 がいない場合よりむしろ卑側にシフトしていることから、 O_2 は復極剤として作用するのではなく CO の鉄表面への吸着を阻害する働きをもち、その結果割れ感受性を低下させるものと思われる。今回行

ったような全圧が $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 程度の環境中では、 P_{O_2} としては $0.1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 程度が最も割れ感受性を増大させたが、その分圧は P_{CO} 、 P_{CO_2} が高くなれば変化することが予想される。

割れ感受性に及ぼす材料強度依存性は、 O_2 が存在しない場合に認められた。しかしながら少量の O_2 が存在する場合やアノード分極した場合には、この傾向は顕著でなかった。このことはアノード側に分極したものではピットを起点とした割れの発生が多い事実から考えると、ピット底での応力集中が割れ発生に大きく寄与しているものと思われる。Uベンド試験の場合負荷応力は高強度材ほど高いわけであり、この負荷応力の違いが、自然浸漬状態では割れ感受性の違いに大きく影響しているものと推定される。

最後に CO と CO_2 ガス組成比の影響について検討すると、この系の環境中での SCC に対しては、 CO の鉄表面への吸着量と吸着速度及び吸着皮膜破壊時の炭酸による腐食速度との相関で割れ感受性は変化することが予想される。今回の結果では、全圧 ($P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$) が $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 程度の場合 $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ が 1/1 の時割れ感受性は最大となったが、この事実はアノード分極曲線でこの環境中のものが最も明確な Plateau が認められたことと何らかの関連があるものと思われるが、詳細については現在のところ明らかでない。また割れ感受性が最大になるガス組成比も全圧が変化すれば変わることが予想される。全圧が $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以内では一定の P_{CO} 条件のもとで P_{CO_2} を増加させた場合、最大割れ深さは増大する傾向を示したが、これは CO の鉄表面への吸着が保証される限り P_{CO_2} が増大すれば活性面での炭酸による溶解速度は増加し、割れ進展速度も増大するためであると思われる。しかしながら、小若らの高圧 CO 、 CO_2 環境での実験結果によれば²⁾、 P_{CO_2} が $2.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の時では P_{CO} が $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下では割れの発生が認められておらず、今回の実験においても更に P_{CO_2} を増大させていけば腐食性が厳しくなりすぎて SCC から全面腐食に移行していくものと推定される。一方、一定 P_{CO_2} 条件下においても P_{CO} が増加するにつれて最大割れ深さは増大した。この理由としては、 P_{CO} を増大させると鉄表面への CO の吸着量が増大し、その結果電位はより貴側にシフトし活性面での溶解速度を増大させることが考えられる。しかしながらこの条件下では CO 圧を更に増大させても CO の鉄表面への吸着量が飽和してしまう結果、最大割れ深さも一定になってくるものと予想される。ただし CO_2 リッチな環境と違い割れ感受性そのものとはならないものと思われる。以上のことを考慮すると CO 、 CO_2 ガス共存環境中での割れに関しては CO リッチな環境の方が危険性は高いといえる。

5. ま と め

低圧の CO 及び CO₂ ガスと接触する常温の水溶液中での炭素鋼及び低合金鋼の応力腐食割れについて検討した結果、次の結論を得た。

1) $P_{CO} + P_{CO_2}$ が 1 kg/cm^2 以下の微量ガス圧条件下でも HT 60 及び HT 80 は粒内割れが発生することが確認された。また SM 41 B はこの条件下では割れは発生せず、割れ感受性は材料強度レベルの高いもの程大きい。

2) CO, CO₂ 混合ガス中に少量の O₂ が共存すると割れ感受性は著しく増大し、材料強度依存性は認められなくなる。しかしながら多量に O₂ が共存する場合は逆に割れ感受性は低下し全面腐食が増加する。 $(P_{CO} + P_{CO_2}) < 1 \text{ kg/cm}^2$ の条件では P_{O_2} が 0.1 kg/cm^2 程度のとき割れ感受性は最大となる。

3) 定電位保持 U ベンド試験の結果、これらの割れは

アノード溶解型の SCC であることが確認され、CO 吸着皮膜の局所的な破壊が割れ発生に大きく寄与しているものと思われる。なお酢酸酸性水溶液中でも CO ガスが存在すれば同様な割れが観察された。

4) $(P_{CO} + P_{CO_2})$ が 0.9 kg/cm^2 条件下では P_{CO}/P_{CO_2} が 1/1 のとき割れ感受性は最大となった。また両者が共存すれば P_{CO}, P_{CO_2} をそれぞれ 0.1 kg/cm^2 まで下げても割れは発生する。 (Received April 18, 1984)

文 献

- 1) 小若正倫, 永田三郎: *Corrosion*, **24**, 427 (1968).
- 2) 小若正倫, 永田三郎: *Corrosion*, **32**, 395 (1976).
- 3) 高圧ガス保安協会報: [73] 8 (1970).
- 4) A. Brown, J. T. Harrison & R. W. Wilkins: *Corr. Sci.*, **10**, 111 (1970).