CO-CO₂-H₂O 系の応力腐食割れ

小 若 正 倫*

1. 応力腐食割れ事例と対策

炭素鋼及び低合金鋼は、特定の混合ガス環境にて水分が共存する場合に応力腐食割れを生じる。とくに、ここに述べる CO, CO₂ 混合ガス中においては粒内割れを生ずる点で珍しい現象である。

表 1¹⁾ にこれらに関連した応力腐食割れ事例とその防止対策を示す。混合ガスによる炭素鋼の割れは、1942年ドイツにおいてガス灯に用いられる石炭ガス貯蔵容器に粒内割れが発生した報告が最初である。Buchholtz and Pusch ら²⁾は調査の結果、石炭ガス中に含まれるシアンがその原因ではないかと考え、シアン環境にて再現試験を行い、炭素鋼に粒内割れが発生することを示した。したがって、炭素鋼の粒内応力腐食割れはシアンが主原因であると結論した。

1962年オランダに都市ガス用配管や、ガス貯蔵容器(直径 3 m) が爆発する事故が発生し、その原因が究明された^{3)~5)}。それによると、割れは凝縮水が残存していた容器の底部に発生し、完全に乾燥していた都市ガスや天然ガス貯蔵容器には割れが見られなかったことから、水分と共存する炭酸、酸素、硫化水素、シアン、NO₂ などが原因ではないかと考えられた。しかし分析の結果シ

アンはほとんど検出されなかったもので、主原因はあまり判然としないまま防止対策としては、ガスを乾燥すること、及び内部検査を定期的実施するよう提案された。

1966年わが国において化学工業プラントの炭素鋼製配管系のフランジ継手、ノズル、熱交換器などの溶接部に割れを生じ、内部の気体が噴出した(図 1)^{6),7)}。本プラントは操業開始後 1 年経過した時点で最初の事故が発生した。はじめ、その原因は溶接割れではないかと考えられ、溶接部を更に肉盛補修して再使用された。ところがその後数日を出ずして各所から更に漏洩を生じたため本格的な調査が行われた。割れの特徴は (1) 常温~60°C の温度範囲に割れが多発している。(2) 溶接部を中心に発生している。(3) 割れ形態は、粒内を貫通する割れで(図 2)、先端は細かく分岐している。(4) 生成スケールはマグネタイトと黒色の炭酸鉄 (FeCO₃) よりなる、などであった。小若及び永田らはその原因究明のために、

図 1 炭素鋼製フランジ溶接部の割れ状況⁷⁾

表 1 応力腐食割れ事例と防止対策¹⁾

発生時期	1942	1962	1966	1970	1970	1972
国名	ドイツ	オランダ	日本	イギリス	日本	アメリカ
状況	ガス灯に用いられる石炭ガス貯蔵容器の破壊	都市ガス配管及び球形タンク(直径 3 m)の破壊	化学プラントの炭素鋼配管及び熱交換器の溶接部に割れ発生	都市ガス貯蔵容器(炭素鋼製)に割れ発生	Mn鋼製軽量混合ガス容器(CO-CO ₂ -N ₂)の破壊	ガス油田における J-55, N-80鋼管に割れ発生
原因	シアン	炭酸, 酸素, 硫化水素, 水分	CO-CO ₂ -H ₂ O 環境における炭素鋼の粒内応力腐食割れ	CO, O ₂ , H ₂ O	CO-CO ₂ -H ₂ O 環境における応力腐食割れ	CO-CO ₂ -H ₂ O 環境における応力腐食割れ
対策		1. ガスの乾燥 2. 定期検査	1. 溶接部は応力除去焼鈍 2. 熱交換器は SUS 304 ステンレス鋼使用	1. 容器内面を高級ポリマーにて塗装	1. 露点が -57°C 以下になるように水分の制限	1. インヒビター使用
文献	2)	3), 4), 5)	6), 7)	8), 9)	7), 10)	11)

* 〒573 枚方市出口 1-5-1 上村工業株式会社中央研究所

図 2 炭素鋼配管の $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 環境における粒内応力腐食割れ⁷⁾

図 3 $\text{CO-CO}_2\text{-N}_2$ 混合ガス容器の横断面⁷⁾

百数十種の組合わせの混合ガスを作り、系統的に応力腐食割れ試験を行った。その結果、 CO 、 CO_2 、 H_2O が共存する環境にて炭素鋼に粒内応力腐食割れが発生することを初めて見出した。そして割れに及ぼす環境因子、材料因子の影響を明らかにするとともに、陽極溶解型の応力腐食割れであることを報告した。防止対策としては、溶接部は応力除去焼なましを行い、熱交換器は材質を SUS 304 型ステンレス鋼に変更するなどの対策がとられた。

1970年にはイギリスにて炭素鋼製都市ガス貯蔵容器(直径 2.75~4 m、長さ 7~8 m、圧力 7.5~42 気圧)に粒内割れが発生したことが報告された^{8),9)}。Brown, Harrison and Wilkins らは各種条件で再現試験を行い、この割れは CO ガスによる応力腐食割れで、 O_2 が共存すれば割れが促進され、また CO の分圧、応力などによっても割れが加速されることを報告した。そして電気化学的測定を併用し、割れ機構として水素脆性割れよりもむしろ陽極溶解型の応力腐食割れであることを示した。防止対策としては内面を高級ポリマーにて被覆することが提案された。

1970 年わが国において、Mn 鋼製高強度軽量混合ガス容器(6.3 ϕ ×232 ϕ ×1370 ϕ mm)がガス充填後 6 カ月にて破壊した^{7),10)}。容器には CO 26%、 CO_2 14%、 N_2 60% が圧力 150 kgf/cm² まで充填されていた。破壊状況は図 3 に示すように半径方向に多数の割れが生じており、顕微鏡観察によると粒内割れであることが確認された(図 4)。原因究明のための調査が行われた結果、同時に混合ガスを充填されていた他の容器にも割れが発見され、一部には内部に水が溜まっているものもあった。し

図 4 $\text{CO-CO}_2\text{-N}_2$ 混合ガス容器の割れ断面の顕微鏡写真⁷⁾

たがって割れは $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 環境における応力腐食割れと推定された。そしてガスの露点を -57°C 以下にするように対策がとられるとともに、確認のために検討委員会が結成され、多くの試験が行われた。更に安全性確認のための長期実地試験も実施された¹⁰⁾。

1972 年アメリカでは油井用 J-55, N-80 などの鋼管に割れが発生したことが報告された¹¹⁾。温度 $43\sim 65^\circ\text{C}$ 、 CO 分圧 10~40 psi、 CO_2 分圧 125~250 psi でガス注入中、8 カ月程度使用した時点で粒内応力腐食割れを生じた。調査の結果、 $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 環境における応力腐食割れと判断され、防止対策としてはインヒビターが使用された。

その他 Spähn ら¹²⁾により、 CO ガスが 200 kgf/cm² 充填された軽量容器(引張強さ、138 kgf/mm²)が 2.5 年後に割れを生じ、また CO-CO_2 混合ガスが 200 kgf/cm² 充填された容器(引張強さ、125 kgf/mm²)も割れを生じたことが報告された。

2. 応力腐食割れに及ぼす要因

2.1 環境因子の影響

SCC に及ぼすガス分圧の影響を図 5 に示す。 CO 、 CO_2 共存域にて割れ感受性が高く、分圧が低くなると割れ感受性が低下する¹³⁾。 CO_2 のみにては高圧にては割れを生じないが、 CO のみ存在する場合は SCC を生ずる可能性がある。また CO 充填高圧容器が破壊したとの報告もある¹²⁾。またガス中の不純物として酸素の存在は SCC 感受性を増大する。水分の役割りから、当然露点の影響が問題となる。

割れに及ぼす温度の影響として、 $40\sim 70^\circ\text{C}$ が最も割れ感受性が高く、高温($100\sim 150^\circ\text{C}$)にては割れ感受性が低下する。陽極溶解型の SCC でありながら、高温にて割れ感受性が低下することは、 CO ガスの表面吸着が弱くなるためと考えられる。

陽分極により割れ感受性は増大し、陰分極により低下する。Brown らによると SCC 発生電位は $-475\sim$

図5 炭素鋼及び低合金鋼の応力腐食割れに及ぼすCO, CO₂分圧の影響 (試験温度 18~70°C, 試験時間 168~1,000 h)

−577 mV (SCE) で最大割れ感受性を示し、卑な電位では割れ感受性が小さくなることが報告されている。

2.2 材料因子の影響

現用鋼の割れ感受性については 9 Cr-1 Mo 鋼以上の Cr 含有鋼は割れ抵抗性が大きく、SUS 304 型ステンレス鋼は割れに対し免疫的となる。熱処理による SCC 感受性への影響としては、Mn 鋼の焼きならし、急冷・焼もどし、Cr-Mo 鋼の急冷・焼もどしの順に割れ感受性が大きくなる。

表面状態の影響としては、スケール付着のままの状態が最も割れ感受性が高く、エメリー研磨、酸洗の順に割れ感受性は低下する。

2.3 応力因子の影響

割れ発生の限界応力は CO 分圧に依存し、分圧が高いほど、限界応力値は小さくなる。降伏点より低い応力に

て割れを発生するためには 0.3 kgf/cm² 以上の CO 分圧を要する。

2.4 割れ機構

混合ガス中における鋼の応力腐食割れは、水素脆性割れよりも、むしろ陽極溶解型の SCC であることが明らかにされた。CO₂ と H₂O は炭酸の形成にあずかり、CO は鋼表面に吸着し、腐食抑制作用として働き、炭酸による鋼の腐食を阻止する。このような条件下にて、外部応力が付加されると、すべりにより、新生面が露出し SCC が発生・伝播する。

文 献

- 1) 小若正倫：金属の腐食損傷と防食技術，p. 224，アグネ社 (1983)。
- 2) H. Buchholtz and R. Pusch: *Stahl u. Eisen*, **82**, 21 (1942)。
- 3) O. Vchelen: *Het Gas*, **7**, 123 (1963)。
- 4) W. Takens: *Het Gas*, **8**, 163 (1964)。
- 5) P. T. Res: *Het Gas*, **8**, 81 (1964)。
- 6) M. Kowaka and S. Nagata: *Corrosion*, **24**, 427 (1968)。
- 7) M. Kowaka and S. Nagata: *Corrosion*, **32**, 395 (1976)。
- 8) A. Brown, J. T. Harrison and R. Wilkins: *Corros. Sci.*, **10**, 547 (1970)。
- 9) A. Brown, J. T. Harrison and R. Wilkins: Proc. Int. Conf. on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Edited by R. W. Staehle et al, NACE, Houston, Texas, p. 686 (1977)。
- 10) 伊藤伍郎：高圧ガス，**14**, 19 (1977)。
- 11) R. W. Brown, A. K. Dunlop and J. P. Tralmer: *Materials Performance*, **18**, April, 28 (1977)。
- 12) H. Spähn, G. H. Wagner and U. Steinhoff: 9) p. 80。
- 13) 中川精和，川本輝明：防食技術，**33**, 559 (1984)。