文 献

- 1) 18 th Biennial Report: *Chem. Eng.*, 15, No. 12, 137 (1958)
- 2) J. A. Vaccari: *Materials Design Eng.*, 83, No. 5, 78 (1966)
- 3) G. W. Cunningham: *Corrosion*, 12, 389 t (1956)
- 4) 中沢, 栄, 原田: 火力発電, 14, No. 6, 34 (1963)
- 5) W. D. Nils, H. R. Sanders: *Trans. ASME*, 84, Series A, 178 (1962) p. 178~186
- 6) L. A. Exley, A. E. Tamburrino, A. J. O'neal: *Power*, 110, No. 4, 69 (1966)
- 7) L. K. Pendie, R. D. Wilson: *J. Inst. Fuel.*, 29, No. 9, 372 (1956)
- 8) P. Muller: *Chem. Ing. Techn.*, 31, Nr. 1, 345 (1959)
- 9) A. P. I. Co.: Recommendation paper
- 10) G. Whittingham: *Trans. Faraday Soc.*, 44, 141 (1948)
- 11) W. F. Harlow: *P. I. M. E.*, 180, 359 (1949)
- 12) H. Karlsson: Bureau of Mines Report of Investigation (1953)
- 13) G. G. Thurlow, M. S. Graduate: *P. I. M. E.*, 180, No. 20, 571 (1954)
- 14) 有田, 尾形, 松田: 火力発電, 17, No. 4, 9 (1966)
- 15) 中沢: 火力発電, 17, No. 7, 22 (1965)
- 16) W. Nelson, C. Cain: *Trans. ASME*, 82, Series A, 194 (1960)
- 17) W. Nelson, C. Cain: *Trans. ASME*, 83, Series A, 468 (1961)
- 18) C. L. Mount, G. C. Wiedersun: *Trans. ASME*, 87, Series A, 250 (1965)
- 19) W. Nelson: *J. Inst. of Fuel.*, 38, No. 291, 179 (1965)
- 20) K. Wickert: *BWK*, 18, Nr. 2, 67 (1964)
- 21) A. D. Foster: *Trans. ASME*, 81, Series A, 234 (1959)
- 22) F. Umland: *Werks. Korrr.*, 18, Nr. 10, 871 (1965) p. 871~875
- 23) G. J. Ryan, N. E. Ryan: *Australasian Corr. Eng.*, 9, No. 2, 27 (1965)
- 24) 尾間, 菅野: 防食技術, 14, No. 1, 16 (1965)
- 25) W. Grim: *Combustion*, 34, No. 9, 38 (1963)

高張力鋼の硫化物腐食割れについて*

渡 辺 正 紀**・向 井 喜 彦**

緒 言

近時、高張力鋼の目ざましい進出により、石油精製装置関係にも盛んに使用されるようになって、LPG 用球型タンクが硫化物腐食割れを起こすという事故¹⁾があいつぎこの問題に対する関心が高くなった。

本稿は特に問題の多い高張力鋼溶接部の硫化物腐食割れに対する諸特性について、主として筆者らが行った試験結果を中心にまとめたものであり、更に最近筆者らが稼動中の石油精製装置内に試験片をそう入して行なったプラントテスト²⁾の結果をも含めたものである。

1. 硫化物腐食割れ試験方法

本稿で述べる実験室加速試験は次に述べる方法によった。

すなわち、図1に示すような機構の引張り定荷重方式の試験機によって硫化物腐食割れ試験を行なった。試験機の外観を図2に示す。

腐食液は別に設けた腐食液調整槽で、0.5% 酢酸水溶液に 35°C で H₂S を飽和させたものである。この腐食液を調整槽から取り出して硫化物腐食割れ試験機の腐食槽に注入し24時間ごとに新しい液と取りかえた。

図1 硫化物腐食割れ試験機の機構図

図2 硫化物腐食割れ試験機の外観

* 昭和41年12月16日受理

** Masaki Watanabe and Yoshihiko Mukai

大阪大学工学部 溶接工学教室

試験は試験機の荷重を別に用意した荷重検定器で検定して後、試験片を取りつけ腐食液を注入すると同時に荷重をかけた。

荷重の付加時より試験片が破断するまでの時間をタイマーにより測定して破断時間とした。

図3 溶接継手よりの試験片の採取要領

図4 高張力鋼手溶接継手の応力-破断時間図(溶接のまま)

図5 高張力鋼手溶接継手の応力-破断時間図(焼鈍材)

2. 各種高張力鋼溶接継手の限界応力値

各種現用高張力鋼および9% Ni鋼の溶接継手より図3²⁾に示す要領で丸棒平滑継手引張り試験片を採取し、硫化物腐食割れ試験を行ない応力-破断時間曲線を求めた。

その結果を図4, 5, 6²⁾, 7²⁾に示す。

図4は普通80キロ高張力鋼および耐硫化物腐食割れ高張力鋼として筆者の一人(渡辺)が提唱したNi free-1%Cr 80キロ高張力鋼の手溶接継手の溶接のままの結果である。また図5はこれらを応力焼鈍(600°C, 30分, 空冷)した場合の結果である。

両図を見ると、応力の比較的高い所ではそれぞれの継手でかなり寿命が異なるようである。しかし、限界値付近の応力になるといずれも差が比較的小なくなっているようである。

図6はNi free-1%Cr 80キロ高張力鋼の潜弧溶接継手の溶接のままの結果であるが、破断位置がすべて熱影響部であったためか、心線が変わってもほとんど差異がない。

図7²⁾は9% Ni鋼の溶接継手の溶接のままの結果であるが、この場合は溶接棒の種類により硫化物腐食割れ感受性がかかなり異なることがよくうかがえる。すなわち、溶接棒としては10% Ni棒(共金)を用いた場合が最もよく、16% Cr-39% Ni棒を用いた場合にこれに次

図6 Ni free-1%Cr 80キロ高張力鋼潜弧溶接継手の応力-破断時間図(溶接のまま)

図7 9% Ni鋼手溶接継手の応力-破断時間図(溶接のまま)

ぎ、24% Cr-21% Ni 棒を用いた場合が最も悪い。

9% Ni 鋼の場合の共金以外の溶着金属の場合には、腐食液中で母材との間にかんりの電位差を生ずるものと考えられ、この電位差により電気化学的に腐食が促進される効果があり、その結果割れやすくなったものと考えられる。

図 8⁴⁾には、これらの溶接材およびその他の各種現用高張力鋼の溶接継手の限界応力値を示した。なお、本稿で述べる限界応力値とは硫化物腐食割れ試験の応力-破断時間曲線が 3×10^4 分 (約 20 日) を通る点の応力値のことである。

図 8 で高張力鋼の級が高くなるほど、鋼材自身の限界応力値は低下する。溶接継手についても同様の傾向が認められ、しかも、どの級の高張力鋼でも溶接継手の限界応力値が母材のそれよりかなり低い値を示している。

Ni free-1% Cr 80 キロ高張力鋼でも溶接継手になるとその限界応力値は普通の 80 キロ高張力鋼の母材のそれと同程度か、それ以下に低下していることがわかる。Ni free-1% Cr 80 キロ高張力鋼の潜弧溶接継手の限界応力値は手溶接の場合よりかなり高い値を示しているが、しかし Ni free-1% Cr 80 キロ高張力鋼母材にくらべるとやはり低い値を示している。ここで注目すべきことは Ni free-1% Cr 80 キロ高張力鋼を神戸製鋼所製の耐硫化物腐食割れ用溶接棒 609 で手溶接したものの限界応力値が比較的高い値を示していることである。これを焼鈍したものはさらによくなっている。

9% Ni 鋼手溶接継手の場合、溶接棒が共金である場合にくらべ、異種金属の場合にはその限界応力値がかなり低い値を示している。この原因として異種溶着金属 (母材に対し陰極的に働く) が電気化学的に陰極として働き腐食を促進させたことも一因と考えられる。

図 8 で各鋼種の溶接継手を応力焼鈍した場合の組織的な面からの限界応力の変化を見るとほとんどの鋼種で焼鈍により限界応力値はやや低下している。ただ 9% Ni 鋼を 24 Cr-19 Ni で溶接したものは 600°C の焼鈍で限界応

力値がきわめて高くなっていることは興味深い。9% Ni 鋼の conventional Ac_1 変態点は 640°C 付近で (true Ac_1 は約 580°C) あるので 600°C の焼鈍温度が Ac_1 にきわめて近かったことによるもので、この点については後述する。

ここで試験後の試験片の破断位置をみると表 1²⁾ および表 2³⁾ のようである。表 1 は 80 キロ高張力鋼の場合の破断位置であるが、この表をみると手溶接試験片ではなたいにおいて溶接ボンド部付近で破断しているものが多い。一方潜弧溶接試験片ではほとんどのものが熱影響部の母材よりで破断していた。

すなわち、80 キロ高張力鋼の場合、手溶接継手ではボンド部付近が最も弱く、潜弧溶接継手では熱影響部の母材よりが最も弱い。しかも図 8 で明らかなように、潜弧溶接継手の限界応力値より手溶接継手の限界応力値の方がはるかに低い。以上のことから手溶接継手のボンド部はきわめて劣化していると考えられる。

表 2 は 9% Ni 鋼手溶接継手の破断位置を示したものであるが、10% Ni 棒 (共金) で溶接したものでは溶着金属部で破断したものがきわめて多い。しかし、一方 24 Cr-21 Ni 棒で溶接したものでは付加応力が 40 kg/mm² 以上の場合には、すべて溶接ボンド部で破断しており、それ以下の応力ではほとんどすべて熱影響部のなかほどで破断している。さらに 16 Cr-39 Ni 棒で溶接したものでは付加応力が 25 kg/mm² 以上の場合には、すべて溶接ボンド部で破断しており、それ以下の応力値の場合には熱影響部のなかほどで破断している。

このように 9% Ni 鋼を異種の溶接棒で溶接した溶接継手においては付加応力値によって破断位置が明瞭に変化するというきわめて興味深い結果が得られた。

この現象を説明するために次のような実験を行なった。すなわち、9% Ni 鋼を 1,250°C および 850°C の 2 温度でそれぞれ 1 時間加熱し、水冷したものの応力-破断時間図をもとめた。その結果は図 9³⁾ に示すように、両曲線が 35 kg/mm² の点で交差している。

図 8 各種高張力鋼の硫化物腐食割れ限界応力値 (引張り定荷重試験, 0.5% 酢酸 + H₂S (35°C 飽和) + 水)

図 9 9% Ni 鋼の応力-破断時間図の焼入れ温度による変化

(9% Ni 鋼母材を各温度に 1 時間加熱水冷、引張り定荷重試験, 0.5% 酢酸 + H₂S (35°C 飽和) + 水)

表 1 普通 80 キロ高張力鋼および Ni free-1% Cr 80 キロ高張力鋼溶接継手の破断位置

溶 接 法	手 溶 接												溶 弧 溶 接		
焼 鈍	焼 鈍 な し						600°C 30 分 空 冷						焼 鈍 な し		
鋼材	普通 80 キロ高張力鋼			Ni free-1% Cr 80 キロ高張力鋼			普通 80 キロ高張力鋼			Ni free-1% Cr 80 キロ高張力鋼			Ni free-1% Cr 80 キロ高張力鋼		
溶 接 棒	L-80	L-80-C	神 609	L-80	L-80-C	神 609	L-80	L-80-C	神 609	L-80	L-80-C	神 609	Y-CM	H-6 M	H-8 M
付加応力 (kg/mm ²)															
80	B	A	D	D	B	D	H	B	B	B	B	H	A	A	M
75															
72.5				B	B			B		B					
70	B	B, B	H			D	H		B	B	B	B	H	A	H
65	B			D	B					B					
60			B			B			B			B			
57.5		B					B			D					
55			B		B	B			B		B	D			
52.5										B					
50	B	D	B	D	D	B	B	B	B	D	B	H	H	A, H	H
45			H		B, B	H			H		D	B			
42.5										D					
40	D, D	B	M	D		B	H	B	B	B		B	H	B	H
37.5						B					B	B		H	H
35	D		B		B, D	B	B	B	B						
32.5			B			D			H		D	B			
30	D	B	H		B	B	B	B	B			B	H	H	B, H
27.5			B			H			H				H	H	H
25	B, D		B	B			H	B	H	B	B		H	H	H
22.5			B	D, D					M	B			H	H	H
20	A	B	B	D	D		B	B, B	B	B	D, D		H	H	
17.5			B		B		B	D	B	B	D				
15	B	D	B		D		B	B, B	B		B				
12.5	D	D					B	H			D				
10											B				

記号の説明

今このような性質をもつ二つの組織の部分試験片の平行部に共存する場合を考えると、35kg/mm²以上の応力値では、1,250°C加熱部で破断し、35kg/mm²以下の応力値では、850°C加熱部分で破断することは容易に想像される。これを溶接熱影響部に当てはめると加熱温度に関しては、1,250°Cが溶接ボンド部に近い部分にあたり、850°Cが熱影響部の中央付近にあたる。加熱時間、冷却速度が上述の熱処理の場合と溶接の場合とでは異なるので、そのまま同じ結果が溶接の場合に得られるとはいえないが、近い傾向になるものと推察される。すなわち高応力側ではボンド部で、低応力側ではボンドからはなれた熱影響部で切れる事が予測され、実験結果とよく一致する。

3. 溶接継手部各所の割れ感受性

以上述べたように、高張力鋼も 9% Ni 鋼も手溶接継手に関するかぎり溶接ボンド部付近がきわめて弱いこと

表 2 9% Ni 鋼の手溶接継手の破断位置

溶接棒値 付加応力 (kg/mm ²)	10% Ni	24 Cr-19 Ni	16 Cr-39 Ni
70	A	B	
65	D		
60	B	B	
55	D		
50	B	B	B
45	D	B	
42.5	A		B
40	D	B	B
37.5	D		
35	H	H	
32.5			
30		H	B
25		H	B
22.5		H	
20		B	B
17.5		H	
15			H
10			H
5			H

記号の説明

があきらかになったが、このことをさらに明瞭に表現するために、図10に示す切欠試験片をもちいて、9% Ni鋼の溶接熱影響部各所の硫化物腐食割れ感受性を求めた。その結果を図11に示す。図11で平均応力 60kg/mm²で試験した三つの曲線を見ると、いずれもボンド部またはその直近の熱影響部で破断時間が最も短くなっている。3者のうち10% Ni棒で溶接したものは他のものにくらべてこの破断時間の短小はきわめてすくなく、ほとんど減少していないともみられる。

また24% Cr-21% Ni棒で溶接したものについて平均応力が60kg/mm²のものと40kg/mm²のものとを比較すると、40kg/mm²のものはボンド部からはなれた熱影響部で破断時間ももっとも短くなっている。このことは、さきの9% Ni鋼の平滑継手試験片による試験でもとめた破断位置と応力との興味深い関係とよく一致している。

図11でさらに興味深いことは、ボンド部からの距離が母材側へ2.5~3.0mmの付近に破断時間が母材原質部よりかなり長くなるピークの存在することである。この位置はマクロ組織検査でみとめられる熱影響部のすぐ

a: ボンドから切欠までの距離 [mm]
切欠底半径: 0.25 mm

図10 試験片の形状 [mm] および採取要領

図11 切欠試験片による9% Ni鋼溶接継手部各所の硫化物腐食割れ感受性
(引張定荷重試験, 0.5% 酢酸+H₂S (35°C飽和)+水)

外側にあたり、溶接時に600°C程度に加熱されたものと推定される。9% Ni鋼の調質時焼きもどし温度は570°Cであり、この板を600°Cで加熱すると硫化物腐食割れ寿命がのびるが、この点については次項で詳しくのべる。

4. 再現熱サイクル試片による熱影響部の硫化物腐食割れ感受性の検討

手溶接継手の場合、特にボンド部が硫化物腐食割れに対して感受性が高くなることが明らかになった。

その原因としては、溶接時に高温にさらされるために成分元素の拡散や組織が粗粒化することなどが考えられる。

ここでは、成分元素の拡散の問題は一応割愛して、溶接熱サイクルによる組織変化が硫化物腐食割れ感受性におよぼす効果について検討する。

図12に示した試験片を用いて、図13中の実線で示した手溶接熱サイクルAおよびBを再現させたもの、および図14の実線で示した潜弧溶接熱サイクルBおよび

図12 再現熱サイクル用試験片の寸法 [mm]

図13 手溶接の熱サイクル

図14 潜弧溶接の熱サイクル

Dを再現させたものについて硫化物腐食割れ試験を行ない、応力-破断時間図を求めた。

手溶接熱サイクルでAサイクル(ボンド部)を採用したのは、手溶接継手試験片の硫化物腐食割れ破断位置の多くがボンド部であったので、これを再現させることをねらいとした。また手溶接のBサイクルを採用したのは、熱影響部のなかほどの部分がボンド部よりどの程度強いのかを比較検討するためである。

潜弧溶接継手の硫化物腐食割れ試験における破断位置は多くの場合、熱影響部の母材よりであったので、この位置に対応する熱サイクルとして図14のBサイクルを採用した。またDサイクルは熱影響部のすぐ外側に当たる部分で、比較検討のために採用した。

得られた応力-破断時間図を図15および図16に示す。

図15は、普通80キロ高張力鋼およびNi free-1% Cr 80キロ高張力鋼に手溶接の場合のボンド部および熱影響部中央付近の溶接熱サイクルを再現させたものである。4本の曲線のうちNi free-1% Cr 80キロ高張力鋼に熱サイクルBを与えたもの以外は、ほとんど重なった結果になっている。Ni free-1% Cr 80キロ高張力鋼に熱サイクルBを与えたものは比較的高応力では破断時間がかなり長くなっているが、しかし破断時間が 3×10^4 分になる限界応力値でくらべてみるとほとんど差がない。

図16は、Ni free-1% Cr 80キロ高張力鋼に潜弧溶接の場合の熱サイクルを与えたものであるが、サイクルBとDの間にはかなりの開きがある。

以上の応力-破断時間曲線から 3×10^4 分で規定される限界応力値を求めて図示したのが図17である。それぞれの再現熱サイクルで最高加熱温度も冷却速度も異なるが、今これを最高加熱温度についてみると一定の関係のあることがうかがえる。すなわち最高加熱温度が $1,000^\circ\text{C}$ 以上の場合には普通80キロ高張力鋼、Ni free-1% Cr 80キロ高張力鋼を問わず限界応力値はほぼ 12kg/mm^2 付近にある。ところがNi free-1% Cr 80キロ高張力鋼で最高加熱温度が 950°C の場合には限界応力値が 24kg/mm^2 付近まで上昇し、 650°C の場合には限界応力値が 41kg/mm^2 と母材の限界応力値と同じ値にまで上昇している。

以上の事からみて、 $1,000^\circ\text{C}$ 以上の加熱をうけ急冷されると普通80キロ高張力鋼もNi free-1% Cr 80キロ高張力鋼も同程度に限界応力値が低下して両者の間の差が消失する。この理由としては普通80キロ高張力鋼もNi free-1% Cr 80キロ高張力鋼もともに粗粒マルテンサイトが形成されるため、両者の硫化物腐食割れ感受性の差がなくなったものと考えられる。これが普通80キロ高張力鋼とNi free-1% Cr 80キロ高張力鋼との限界応力値に母材としては大きな差がありながら、溶接継手とし

図15 再現熱サイクルを与えた試片による硫化物腐食割れ試験結果(手溶接熱サイクルの場合)

図16 Ni free-1% Cr 80キロ高張力鋼母材に潜弧溶接熱サイクルを与えた場合の応力-破断時間図

図17 再現熱サイクル試片の限界応力値

てはどちらも同程度に劣化する事の原因である。

以上は溶接継手が劣化することを主として再現熱サイクルの最高加熱温度の観点から検討したが、次に冷却速度の影響についてみる。

図18は、 $1,350^\circ\text{C}$ から種々の冷却速度の熱サイクルをNi free-1% Cr 80キロ高張力鋼に与えたものについて硫化物腐食割れ試験を行なった結果である。図の横軸は 800°C から 500°C まで冷却するに要する時間をとっている。この冷却時間が約50秒までは冷却時間とともに破断時間が急速に長くなる。ところが50秒以上の冷却時間では破断時間はほとんど変化せず一定の値を示す。

この図から見て、硫化物腐食割れに対するボンド部の劣化を防ぐには、冷却速度を遅くした方が望ましいよう

図 18 硫化物腐食割れ感受性におよぼす冷却速度の影響

(80 キロ・高張力鋼
最高加熱温度: 1,350°C
引張り定荷重試験, 応力: 54.3 kg/mm²
0.5% 酢酸+H₂S (35°C 飽和)+水)

図 19 80 キロ・高張力鋼溶接板に発生した硫化物腐食割れ (縮短)

図 20 焼入れ材の焼もどし温度と破断時間との関係

(焼入れ: 1,200°C より HT 80 は水冷
9% Ni 鋼は空冷
焼もどし: 1 時間, 水冷
試験応力: 54.3 kg/mm²)

に見える。組織的には中間段階組織または準準組織になっている。

5. 多層溶接の場合の硫化物腐食割れに対する一考察

80 キロ、高張力鋼を図 19 に示すように溶接して腐食

液中に浸漬すると、溶接残留応力によって割れが発生するが、その発生部位は、図に示すように最終層である 4 パスよりも、その一つ前の 3 パス上である⁵⁾。

4 パスは自己の溶接熱サイクルのみを受けているのに対し、3 パスは自己の溶接熱サイクルを受けた後、4 パス目の溶接によって熱を受けている。その結果、組織上 4 パスより 3 パスの方がより割れやすくなったのではないかと考えられる。すなわち、多層溶接の場合には、次の層の溶接によるテンパーの効果も重要な因子として考えなければならない。

テンパーの効果を知るために、次のような基礎実験を行なった。すなわち、普通 80 キロ高張力鋼、Ni free-1% Cr 80 キロ高張力鋼および 9% Ni 鋼を 1,200°C で 1 時間加熱して前 2 者は水冷、後者は空冷をしたものを基準サンプルとして、これを各温度で 1 時間再加熱して水冷したものを一定付加応力 54.3 kg/mm² で硫化物腐食割れ試験を行なって破断時間を求めた。その結果を図 20 に示す。

図 20 で、普通 80 キロ高張力鋼および Ni free-1% Cr 80 キロ高張力鋼は、150~200°C の再加熱で破断時間はやや長くなる。これは、焼入れ時に発生した内部歪の除去によるものと考えられる。これより高い温度で再加熱すると、破断時間は次第に短くなり、500°C 付近で最も短くなる。破断時間がこのように最も短くなる度合いは、普通 80 キロ高張力鋼で、はなはだしく、焼入れのままの破断時間よりはるかに短くなる。

先の図 19 の溶接板で 3 パスから多数の割れが発生したのは 4 パスの溶接により 3 パスが 400~600°C の加熱を受け、3 パスの溶接のままの場合より、はるかに割れやすくなったものと考えられる。

このような温度範囲の再加熱により寿命がきわめて短くなるのは焼もどし脆性に起因するものと考えられる。

再加熱温度が 600°C を越えてさらに高くなると破断時間は急速に長くなり、約 700°C の点でピークがあらわれ、700°C 以上の再加熱温度では破断時間は逆に急激に短くなる。

9% Ni 鋼の場合もほぼ同じような傾向を示すが、それぞれのピークや谷のあらわれる温度がやや低温側にずれている。すなわち最初のピークが出る温度は約 50°C であり、谷のあらわれる再加熱温度は 300~350°C であり、破断時間が最も長くなる第 2 のピークのあらわれる温度は約 600°C である。

ここで注目すべきことは、第 2 のピークのあらわれる再加熱温度と Ac₁ 点との関係である。すなわち、普通 80 キロ高張力鋼の Ac₁ 点は 738°C であり Ni free-1% Cr 80 キロ高張力鋼のそれは 735°C である。ところでこれら両者の第 2 のピークのあらわれる再加熱温度は約

700°Cである。

一方 9% Ni 鋼の conventional A_{c1} 点は 640°C であり、この場合の第 2 のピークのあらわれる温度は 600°C である。すなわちこれら三つの材料の A_{c1} 点直下の温度で第 2 のピークがあらわれるということである。

図 20 の場合は焼入れ材を再加熱した場合の結果であるが、母材をそのまま加熱した場合の結果としての図 21 においてもやはり 9% Ni 鋼の場合には 600°C でまた Ni free-1% Cr 80 キロ高張力鋼の場合にはかすかではあるが 700°C 付近に破断時間が最も長くなるピークが認められる。ところで図 11 に示した溶接継手部各所の硫化物腐食割れ感受性をみるに熱影響部のすぐ外側に破断時間が最も長くなるピークがあらわれている。

このピークはちょうど図 21 のピークに対応するものと考えられる。

6. 石油精製装置でのプラントテスト結果について

一般に破壊現象は多くの場合実験室試験の結果と実際の現象とが一致しがたいものである。特に腐食をとまなう現象の場合には、そのあまりにも多い影響因子のためにますますその傾向が強い。

したがって、一方では実験室の加速試験により現象の諸特性を研究すると同時に他方では実装置内でのプラントテストにより実験室テストとの相関性を明らかにしておくことが実用上ぜひとも必要なことである。

ここではこのような意味において、筆者らが石油精製装置で行なったプラントテスト⁶⁾の結果の概要について述べる。

わが国製鋼 6 社の 50, 60, 70, 80kg/mm² 級高張力鋼(板厚 25mm)と棒メーカー 4 社のそれぞれの高張力鋼用の棒を用いて手溶接板を製作した。この溶接板の表面下 1mm 研削した所から図 22 に示す寸法の試験片を採取した。母材試験片も同じ要領で採取した。

試験片への応力付加は 4 点支持型の曲げ治具(SUS 27 製)によった。

そう入プラントは石油精製の主要な装置の中で硫化物腐食割れと関係の深い環境のものを中心に選んだ。試験片をそう入したプラント名、プラントのふん囲気、その他の条件をまとめて表 3 に示す。

試験片のそう入期間は約 1 年間で、試験片のそう入ならびに開放取り出しはいずれも各現業所の定期開放検査時に行なった。

プラントテストで得られた応力と割れとの関係を一括して表 4 に示す。

母材については灯軽油水添脱硫装置ストリッパ O.

図 21 加熱温度と破断時間との関係
(各温度に 1 時間加熱、
引張り定荷重試験、付加応力: 54.3 kg/mm²
0.5% 酢酸 + H₂S (35°C 飽和) + 水)

図 22 試験片の形状 [mm]

図 23 溶接材の割れ部断面
(H. T. 80, 応力 0.8 σ_y)

H. レシーバー (プラント番号 1~4) ならびに常圧蒸留装置主精留塔リフラックスドラム (プラント番号 4) のみに割れが発生した。

一方、溶接材では割れは母材に比べてかなりはげしく起こった。特に水添脱硫装置のストリッパ O. H. レシーバー (プラント番号 1~3, 1~4) についての結果は注目される。

また割れのほとんどのものは図 23 にその一例を示すように溶接熱影響部の最高硬度部に現われたが、このことは実験室試験の結果とよく一致するといえよう。

表 4 中、常圧蒸留装置 (プラント番号 4) については、HT 70 母材にほとんど全数微小割れが出ているが、HT 70 溶接材では全く割れが出ていない。これは一見常識に反するように思われる。これらの試験片の状態は図 24 に示すように、他のプラントでの割れとはやや変わった状態を示している。このプラントにそう入した試験片は

表 3 挿入プラントおよびその要因条件

プラント No.	挿入装置機器	プラント雰囲気 (計画時 (実施時))										() は設計値, [] は概略値, その他は実績, □ は報告値, — は値なし									
		環境	温度 (°C)	平均	圧力 (kg/cm ²)	平均	H ₂ S		濃度 wt %	度	H ₂ S 分圧 (kg/cm ²)		水中の H ₂ S 濃度		水分 vol %						
							vol %	平均			最大	平均	最大	平均		最大					
1-1	ナフサ水素脱炭 Prod. セパレーター	気相	[22~32]		[21.5~23.5]		[0.1]		—								—				
			[22~32]		[21.5~23.5]		0.1~0.2	0.12	0.5~1.0	0.75	0.045	0.023	147	75		0.5~0.8					
1-2	灯油水素脱炭 H.P. セパレーター	液相	(27)		(54)		(3.5)	液相	—	油中	—	—	—	—	—	Tr					
			14~25	18.1	51~54	52.6	推 0.15~0.93	気相	0.1~0.6	0.37	推 0.50	0.34	推 2,270	1,400		3.3~5.6 注入					
1-3	ナフサ水素脱炭 Strip. O.H. レジューバー	気相	(38)		(12)		(2)		平均 10		—	—	—	—	—	—					
			14~30	21.8	14~15	14.8	0.27~1.38	0.86	0.41~2.06	1.29	0.207	0.13	755	475		0.001					
1-4	灯油水素脱炭 Strip. O.H. レジューバー	気相	[20]		[4.6]		(8~33)		—	—	—	—	—	—	—	—					
			[35~45]		[4~4.6]		15~64	19.1	22.5~96	28.6	3.6	1.0	9,500	2,300		微量					
1-5	ナフサ水素脱炭 Prod. セパレーター	気相	—		—		—		—	—	—	—	—	—	—	—					
			12~27.5	19.2	28~34.4	30.5	0.02~0.25	0.095	0.11~1.42	0.53	0.086	0.03	290	100		0.006					
2	接触成質 Prod. セパ レーター	気相	[17]		[32]		—		[0.016]		—	—	—	—	—	—					
			[17]		[32]		0.002~0.031	0.015	0.01~0.13	0.059	0.01	0.005	42	21		0.01					
4	常圧蒸留 主精留塔リフラクタス ドラム	液相	(38)		(0~0.1)		—		0.005~0.022		—	—	—	—		0.02~0.04 油中					
			常温		0~0.1		—		0.002~0.003	油中	—	—	ドレン中 60	40		5~6 wt ドレン					
5	ガス回収 脱プロパン塔 O.H. レ ジューバー	液相	[38]		[16]		—		0.2~1.1	油中	—	—	—	—		[0.04 wt %]					
			[43~46]		[16.5~17.0]		推 0.6~9.3	気相	0.2~3.75	1.87	推 1.5	0.75	推 3,200	1,000		0.04~0.07 wt					
6-1	LPG 用球形タンク	気相	常温		[8~10]		—		50 以下 ppm		—	—	—	—	—	—					
			7.7~33.5	18.5	4.0~11.9	9.7	0.0015~0.0025		11~18	14	0.0003	0.0002	0.9	0.8		Tr					
6-2	"	液相	常温		(8~10)		—		(30~55) ppm		—	—	—	—	—	—					
			[0~32]		[7~9.3]		推 0.011~0.016	気相	50~60	53	推 0.0018	0.0007	推 5	3		Tr					
6-3	"	液相	常温		[7~12]		—		(39~55) ppm		—	—	—	—	—	Tr					
			"		10~10.5		—		(50~60)		—	—	推 5.5	4		Tr					
7	原油タンク	液相	30		1.8		—		全 S 1.8		—	—	—	—	—	—					
			30		1.8		—		1.85~2.38	2.08	—	—	—	—		0.01					

注: プラント雰囲気中「推」とあるのは液相中濃度より Raoult's Law により気相中濃度を求め、これによって Henry's Law で気相と平衡した水相中 H₂S 濃度を推算したものの。

表4 試驗結果一覽

X _σ		X _σ											
母	1.0

各欄とも上からH.T. 80, H.T. 70, H.T. 60, H.T. 50の順

○ 割れの発生しなかったもの

● 大きな割れの発生したもの

● 微小割れの発生したもの

一 は溶着金属割れ（他は熱影響部割れ）

図 24 常圧蒸留装置で見られた微小割れ
(H. T. 70, 応力 $1.0\sigma_y$)