講 義

高張力鋼の硫化物腐食割レに関する研究の展望*

西村修明** 栗栖慎悟** 太谷雅博**

A Review of Studies on the Sulfide Corrosion Cracking*

By Shūmei Nishimura**, Shingo Kurisu** and Masahiro Ōtani**

1. ま え が き

高温において鋼が硫化物によって腐食されることはよく知られた事実であるが、ここでは常温で硫化水素および水を含む腐食雰囲気における負荷状態の低合金高張力鋼のゼイ性割レを取扱う。この硫化物による腐食割レは1950年ごろカナダにおいて酸性油井の9% Ni 鋼管が使用開始後数日で割レ発生にいたった事故に端を発し、種々調査の結果特に応力腐食割レおよび水素ゼイ性と区別し難いために硫化物腐食割レ(sulfide corrosion cracking¹⁾)と呼称されたものである。

わが国においても近年の石油化学工業のいちじるしい発展と、それに伴う溶接用高張力鋼の開発が液化ガス容器、タンカーなどへの応用を促進せしめ、硫化水素による破壊事故が一つの重要な問題としてクローズアップされるにいたり、この種割レに関する研究が行なわれつつある。硫化物腐食割レについては、原油を処理する凝縮装置・油井のパイピング、ケーシング、バルブ、プレート、ボルトなどに発生した数多くの報告²⁻⁸⁾があり、いずれも機械的強サの大きい低合金鋼にのみ認められる現象である。以下、高張力鋼の硫化物腐食割レに関する現在までの研究結果について記述する。

2. 硫化物腐食割レの諸例

2-1 9% Ni 油井用鋼管の割レ^{2,9)}

カナダの Pinche Creek Field で使用された9% Ni 鋼管は10.2% H₂S, 6.3% CO₂を含む油井中で使用後6日にして12,200~12,750 ftの所に割レを生じ、同組成の人工腐食液中での実験室的調査の結果、同種の割レが再現され硫化物による腐食割レであることを明らかにし

た。

2-2 API Grade N-80 の割レ^{1,10-12)}

高合金、高張力材である9% Ni あるいは9% Cr 鋼よりも割レに対する抵抗性のあるAPI grade N-80, J-55 に関してはFraser, Baldy, McGlassonなどの研究がある。たとえば、Baldy はマルテンサイト量と割レ感受性の関係を求め、マルテンサイト30~35%までは割レを発生しないが、マルテンサイトの増加とともに割レ感受性は大きくなることを示している。

2-3 高張力ボルト材の割レ

原油を取扱う機械装置たとえば熱交換器、ポンプなどの締付ボルトの破壊¹³⁾はよく経験されているものである。Warren⁷⁾はAISI 4140のボルト材のH₂S-H₂O中における破壊を材質、硬度、負荷応力、ソ性予ヒズミなどの因子を考慮して調査し、さらに破壊の予防手段についても検討している。著者らも熱交用締付ボルト材であるSCM3, 17-4 PH, 13 Cr, 16 CrについてSc値¹⁴⁾(破壊の確率が1/2の場合の臨界ヒズミ)の測定ならびにメッキ防食法について検討している。

2-4 溶接構造用高張力鋼およびその溶接部の割レ

国外における溶接構造用高張力鋼の割レに関する文献は見当たらないようである。国内では最近神奈川県におけるLPGホルダの使用中的割レ発生を聞いているが、現在調査中で詳細はわからない。LPG中の硫化水素による硫化物腐食割レが一因とも考えられるが、これについては通産省、LPG協会などで検討が始められている。

いっぽう、著者^{15,16)}らは溶接構造用高張力鋼母材の高降伏点、高引張強サ、溶接熱影響部の硬化および残留応力下における時効現象、さらに溶着金属における高温予ヒズミと時効は機械的強サの増大を伴い、したがって硫化物腐食割レが機械的強サと割レ感受性との間に密接な関係を有することに着目し、各種高張力鋼母材および溶着金属について割レ感受性を求めると共に、約1000 ppm

* 原稿受付 昭和38年1月7日

** 正員 新三菱重工三原製作所研究課 Member, Shin Mitsubishi Heavy-Industries, Limited, Mihara Engineering Works, Research Section

の H_2S を含む市販プロパン中においても溶接部に一週間亀裂の入るのを確認し、これの予防法についても調査した。

3. 応力腐食割れおよび水素

ゼイ性との関連

前述のごとく、硫化物腐食割れは電気化学的機構を含む応力腐食割れか、水素ゼイ性を含む割れかを判然と区別することが困難なために生じた名称である。

硫化物腐食割れを水素ゼイ性であると考えた主因は低温、溶液が酸性であることが共に割れを促進し、さらに割れ感受性が材料の機械的性質と密接な関係を有していることである。これに対して Fraser¹⁾ らは小さい亀裂は応力腐食によって発生し、つづいて亀裂の先端に水素が蓄積し、応力が付加されて亀裂が伝播するという両者の組合せ機構を提案し、いっぽう Vollmer²⁾ もこの割れ現象には応力が不可欠の因子であることから硫化物応力割れ (sulfide stress cracking) と称することを提唱し、1) 破壊するまでの時間の比較的短いものは水素吸収にもとづく割れ、2) 破壊迄の時間の比較的長いものは真の応力腐食割れ、3) その途中の時間で割れるものは両者が混在しているとし、硫化物中での破壊は単純な機構ではないと説明している。しかし、今日では一般に腐食によって発生した水素による水素ゼイ性^{7,17)} と考えられているが、水素の発生する環境で負荷状態にある鋼が破壊する現象を応力腐食割れか水素ゼイ性による割れかを区別するのは困難であって、従来、研究者は両者の区別を現象的に次のようにしている。

- 1) 陰極防食法が有効か
- 2) 水素吸収促進剤が効果的に破壊を左右するか
- 3) ジン性の回復が可能か
- 4) 腐食面の被覆が有効か

1 項の陰極防食法の適用に対しては破壊が水素ゼイ性によるものであれば、割れ感受性はますます助長されるであろうし、応力腐食割れによるものであれば、破壊は防止される。篠田、稲垣¹⁸⁾ は 5Cr-Mo 鋼の硫化物腐食割れにおいてデングリッチペイントで陰極防食を施行した場合、被覆したところには割れの発生をみないが、被覆していないところには割れが発生し陰極防食が効果的でないことを報告している。また Fraser¹⁹⁾ らは陰極防食によって割れを防止した実験例もあると報告している。

2 項の水素吸収促進剤の効果については、破壊が促進されれば水素ゼイ性であると考えられる。鋼中へ水素が吸収されるためには第 5 属および第 6 属の水素化物生成元素の存在が必要である。水素の拡散率に対するこれら添加物の影響は Baukloh と Zimmermann²⁰⁾ により研

図—1 10% 硫酸で 0.6 A の電解した場合 10 mg の種々の物質を電解液へ添加した時の拡散水素と全発生水素との関係²⁰⁾

究されており、その結果は図—1のごとくである。電解による水素吸収に対してはこれらの毒物が使用されているが、硫化水素水溶液に対して添加された実験は見当らない。しかしこの場合には硫化水素が水素吸収の促進剤となっている。Waren および Durkin²¹⁾ は AISI 4140, 12% Cr 鋼の酸洗において水素吸収の促進剤として硫化物スケールおよび SeO_2 を添加した場合の破壊が材料の硬度、負荷応力に支配され、しかもこれが硫化物腐食割れとまったく類似の傾向を持つことを示している。

3 項の硫化物腐食割れとジン性の回復については Schuetz ら¹⁷⁾ が水素ゼイ性に対比して詳細な研究を行な

図—2 H_2S によるアームコ鉄および軟鋼のジン性変化¹⁷⁾

図—3 アームコ鉄の 100°C 保持によるジン性回復状況¹⁷⁾

っている。彼らはジンの回復度は水素ゼイ性と腐食割れを区別する有効な方法と考えている。なぜなら腐食割れで破壊された組織は回復することはないからである。図-2はアームコ鉄および軟鋼を硫化水素水溶液中に浸漬したのち、破壊するまでの屈曲回数によってジン性低下を表わしたものであり、図-3はアームコ鉄の 100°C 保持によるジン性回復状況を示したものである。以上の結果から硫化水素水溶液中で吸収された水素の挙動を知ることができるが、さらにこの現象を研究するため硫化水素水溶液に浸漬したアームコ鉄の応力-ヒズミ曲線と、 CS_2 を含んだ硫酸液中で陰極通電した場合の応力-ヒズミ曲線とを比較している。結果を図-4、図-5に示す。これらの実験より硫化水素水溶液に浸漬した影

図-4 H_2S 浸漬と 2 mA/cm^2 陰極通電の焼鈍アームコ鉄の降伏点におよぼす影響¹⁷⁾

響は一般に水素吸収による影響と一致し、ゼイ化現象の概要をつぎのように説明している。

1. ジン性の時間による減少は水素の拡散過程と一致する。
2. ジン性は時間の経過と共に回復する。一定時間内の回復程度は硫化水素水溶液浸漬時間に影響される。
3. 硫化水素水溶液に浸漬する場合も、硫酸中で陰極通電する場合も浸漬時間とともにしだいに降伏点を低下させる。
4. 硫化水素水溶液浸漬後空气中で計った応力-ヒズミ曲線は硫化水素水溶液中で計ったものとは鋼から大気圧のもとで水素が逃出す割合に応じて変化する。

図-5 H_2S 浸漬または陰極通電後 70 日空中放置の焼鈍アームコ鉄の降伏点におよぼす影響¹⁷⁾

以上の事項よりゼイ化は水素の吸収によるもので腐食による機械的性質の変化によるものでないことは明らかであるとしている。

4 項の腐食面の被覆に対しては著者らによる実験がある。すなわち、高張力鋼溶接部の表面残留応力の軽減と、Sc 値大なる軟鋼による肉盛りの部の下熱影響部に発生した亀裂は腐食によって発生した水素が肉盛り部を拡散し硬化部割れを発生したもので、水素ゼイ性によるものであることの一つの証拠と考えている。亀裂の状況を図-6に示した。これに対して Fraser らは曲げ試験片の張力側の一部分をビニルで塗装したところ破壊は塗装しない部分に生じた。張力側全面を塗装したところ破壊は生じなかった。張力側に塗装しない間隙を残したところ破壊は直ちにその部で起り、水素は破壊の主要原因でないと結論した。Schuetz らはこの試験の再実験、再検討の目的で 10% Ni マルテンサイト鋼と 0.37% C マルテンサイト鋼の曲げ試験片を用い、一組の試験片は張力側を全部塗装し、他はビームの中央と支点との中間に間隙を残して張力側を塗装した。10% Ni マルテンサイト鋼はどちらの場合も破壊しなかったが、炭素マルテンサイト鋼は全面塗装したものは数時間以内に、間隙のあるものはより短い時間で破壊し、かつ、破壊部は間隙部分でなく応力の高い部分であった。彼らはこの実験結果に対して、水素が試験片の片側から発生するときは非塗装側から塗装側に向かって水素濃度勾配ができて、破壊感

図-6 軟鋼肉盛下の亀裂

受性が高いときは塗装された張力側の水素濃度が破壊に十分なほど高く、感受性が低いことは必要は水素濃度に達してはいないことを意味するものとした。片側を塗装した試験片の濃度勾配が直線的であれば、平均水素濃度は両側が非塗装試験片のものの半分であると考えられるから、この仮定を実証するため硫化水素水溶液に浸漬した試験片の平均水素濃度を測定し、それぞれ 1.8 ml/100 g, 3.5 ml/100 g であることを確認し、水素が破壊の主原因であるとしている。Fraser らは塗装した面も水素で飽和されていて、非塗装部分と同様にもろいと考えたのに対して、Schuetz らは水素の濃度勾配を考えた点で両者の結論はまったく異なっている。

4. 硫化物腐食割れに影響を与える諸因子

硫化物腐食割れに影響を与える要因として考えられるものは応力、腐食環境を支配する物理化学的因子、および鋼材の冶金学的因子である。これらが相乗的に作用しあ

図一七 飽和水素濃度におけるフェライトおよびマルテンサイト鋼 (10% Ni-Fe) のおくれ破壊 (定荷重法)¹⁷⁾

図一八 10% Ni-Fe フェライト鋼の最小破壊応力と水素濃度の関係¹⁷⁾

図一九 定荷重応力腐蝕試験 (6% NaCl 0.5% CH₃COOH. H₂S₂²⁻)²²⁾

って影響をおよぼしている。以下、水素ゼイ性と対比しながら割れ寿命におよぼす因子について考えてみる。

4-1 応力と寿命

一般に硫化物腐食割れによる破壊は与えられた引張応力の大きさに関係し、軽合金の塩化物割れ、鋼のアルカリゼイ性割れなどと同様応力のしきい値が観測されている。また、割れ寿命の対数と応力の大きさはほぼ直線関係にあることが認められる。たとえば、10% Ni 鋼の陰極電解による水素ゼイ性の割れ発生時間と応力の関係は図一七のごとくであり、図一八はしきい値 (Threshold value, 割れが発生しないための限界値) と吸収水素量の液に関係があることを示したものである。硫化水素水溶液中における寿命と応力の関係の一例は図一九²²⁾に示されるごとくである。応力は一般に割れ発生核の生成にあづかりヒズミエネルギーの供給源となるため、特に冷間加工、溶接による残留応力の存在には注意が必要である。

4-2 割れ寿命と腐食環境を支配する物理化学的因子

a) 温度

オーステナイト系ステンレス鋼などにみられる応力腐食割れは腐食環境や材料の組成など他の条件に変化のなにかぎり、高温ほど割れやすい。これに対して水素ゼイ性の場合には同一材料の同一水素量においては低温ほどゼイ化を示す。たとえば図一十²³⁾のごとくである。いっぽう、図一十一²⁴⁾に示すように拡散水素量は温度と共に上昇するから、同一水素付与条件では温度の高いほど吸収水素量は多くなるであろう。

硫化水素水溶液においては Warren らが AISI 4140 ポ

図一10 熱処理せる 3Cr-Mo 鋼の水素
ゼイ性に対する温度の影響²³⁾

図一11 酸洗の場合拡散水素量と温度と
の関係²⁴⁾ (硫酸: 濃度 387 g/l,
塩酸: 濃度 287 g/l)

図一12 割れ感受性に与える温度の影響²⁵⁾
各温度において曲線の左傾側では
破壊せず右傾側では破壊する。

ルト材について、250 psi 加圧雰囲気中で一年間室温、40°C、120°C の 3 条件における割れ感受性を求め、図一12 のような結果を得ている。すなわち、低温ほど割れやすいことを示している。Fraser らも硫化物腐食割れは温度上昇につれて減少することを認めており、硫化水素水溶液中で他の条件を同一にした場合、0°C で破壊する 5% Ni 鋼は 20~25°C では破壊しないと報告している。低温ほど割れやすい理由としては図一13に示すように硫化水素の飽和濃度が低温になるにしたがって大きく

図一13 硫化水素の水に対する溶解度⁴²⁾

図一14 低濃度硫化水素 (H_2O-H_2S)
による応力腐食¹²⁾

図一15 割れ発生時期¹⁶⁾³⁵⁾

なり、水素吸収量も多くなるためとも考えられる。

b) 硫化水素の濃度

硫化水素の濃度が高いほど同一応力では一般に割れやすくなることは当然であるが、濃度の下限は不明瞭である。たとえば API grade N-80 材について、種々のヒズミを与えた場合の割れ寿命と濃度の関係は図一14のごとくであり、これより硫化水素濃度が 15 ppm 程度でも 250 時間くらいで割れ、3000 ppm では 7~8 時間もすれば割れることがわかる。この割れ発生までの時間と割れ率の関係は図一15に示すように、大体 3 週間割れるべきものは割れをしようと考えてよい。

(c) その他の腐食環境

腐食環境が水分を含まない非電解質では割れは発生しないと考えられている。著者らのプロパン中における割

レ再現試験は試験片表面を水でぬらす程度とした。また、腐食環境中に CO_2 , NaCl などを含むときはこれらが存在しない場合よりも割れやすく、酸素、窒素、炭素などはほとんど影響しないとされている。いっぽう、腐食環境中の液化炭化水素、特に極性化合物を含む場合は割れを抑制するように働くことが報告されている。前述したごとく著者らの市販プロパン中における割れ試験は 80 kg/mm^2 高張力鋼溶接部について、硫化水素濃度 1000 ppm 前後で13日後に割れ発生をみている。この他、硫化水素を含む腐食環境を種々変えた場合の割れ感受性に対する影響を求めた一例がある。表-1 に示すように

表-1 Sc 値に対する液組成の影響¹⁴⁾

合 金	液 組 成	雰囲気	PH	試験片 の 数	Sc 値
9 Ni	Dist. H_2O	H_2S	4.02	12	2.9
	0.01% HAC	H_2S	3.64	8	1.6
	0.1% HAC	H_2S	3.16	12	1.2
	0.5% HAC	H_2S	2.93	31	0.7
	Dist. H_2O	$\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$	3.63	8	1.3
	0.0037% HCl	H_2S	2.93	8	1.3
5 Ni	0.1% HAC	H_2S	3.16	12	2.1
	0.5% HAC	H_2S	2.93	24	1.1
N-80	0.1% HAC	H_2S	3.16	12	3.6
	0.5% HAC	H_2S	2.93	42	2.8

醋酸の濃度に比例して Sc 値が小になる。すなわち割れやすくなり、水は酢酸よりも割れにくい CO_2 が入ると割れやすくなること、および HCl によっても割れやすくなることなど pH による影響が大きいようである。

4-3 割れ寿命と材料の冶金学的因子

硫化物腐食割れに関する数多くの研究結果より、組成、ソ性加工、時効のいかにかわらず、割れ感受性は腐食雰囲気さらされる前の鋼材のカサ、弾性限、引張強さ、伸びなどの機械的性質に大きく支配され、一

図-17 Sc 値と引張り強さ¹⁶⁾ 図-18 Sc 値と伸び¹⁶⁾ 図-19 Sc 値と降伏点¹⁶⁾ 図-20 Sc 値とカタサ¹⁶⁾

図-20 合金鋼の Sc 値¹⁴⁾¹⁶⁾

般にカタサ Hv 240, 弾性限 65 kg/mm² 以上になるとその材料の降伏点以下の応力で割レにいたることが知られている。60 kg/mm², および 80 kg/mm² 高張力鋼について調査した一例を図-16, 17, 18, 19に示す。ここで Sc 値とは前述したごとく破壊の確率が $\frac{1}{2}$ の場合の臨界ヒズミである。

a) 化学的成分

同一機械的性質で化学的成分の差が割レ感受性に影響を与えるかどうかを検討する必要がある。Fraser らは種類の鋼種について機械的性質, 化学的成分の Sc 値に

対する影響を求めているが, この結果に著者らが 60 kg/mm², 80 kg/mm² 高張力鋼について求めた結果を総括して示せば図-20 のようになり, Ni 鋼の割レ感受性の大きいことが判然とする。表-2²⁵⁾は N-80 材および合金鋼について求められた Sc 値と成分との相関係数である。一般に材料によって相関の程度は異なるが, 硫化物腐食割レにおいては C, P, S は感受性を低下し, Mn, Ni は増大する。特に合金鋼では Ni は悪い影響を与え, Mo, Cr も良好ではない。いっぽう, 水素吸収に対する合金元素の影響に関しては多くの研究²⁶⁾があるが, Ni, Mn はいくぶんその溶解度を増し, Cr, W, Mo, Co などは多少その溶解度を減じ, 不純物としての C, O₂, S, Si, Ti, V は水素と化合して水素化物をつくるゆえ, 溶解度を変化させる原因となりうる。割レ感受性と対比して興味がある。

b) 機械的性質

機械的性質は腐食環境におかれることにより変化するが, 腐食前の機械的性質が割レ感受性をまず左右する。水素ゼイ性においては延性材料ほどゼイ性が著しく, 焼入によって先天的に硬化, ゼイ化せしめたものは水素による付加的ゼイ化はないと云われている。これに対して硫化水素水溶液中で水素を吸収せしめた場合は材料の強サの大きいものほどゼイ化の程度は著しい。たとえば, 前記の図-20 および 5 Cr-Mo 鋼について調査された図-21 のようである。以上の相異が材料の差によるものか, 水素の吸収法が陰極電解法と浸漬法の差によるものか, 腐食環境の差によるものかは不明であるが, 陰極電解法と浸漬法では水素吸収に差があることは図-22よ

表-2 Sc 値と冶金的性質の相関¹⁴⁾

	相 関 係 数					
	37 Mo-ベアリング N-89 鋼	47 Mo-ベアリング N-89 鋼	68未調質 J-55 N-80 鋼	79 API Grade-J-55, N-80 P-110 鋼	86低合金鋼	104合金鋼
C	+ .145	+ .217	- .049	+ .027	+ .136	+ .552
Mn	- .614	- .571	- .437	- .476	- .236	+ .250
P	- .164	- .022	- .123	- .084	+ .266	- .303
S	+ .036	+ .055	- .061	- .002	+ .189	+ .266
Si	+ .065	+ .082	+ .111	- .008	- .179	- .329
Mo	- .789	- .655	- .391	- .240	- .407	- .268
Cr	- .234	- .208	- .273	- .283	- .531	- .339
Ni	- .244	- .159	- .336	- .272	- .432	- .509
Cu	- .188	- .072	- .070	- .079	- .094	+ .076
降 伏 点	- .703	- .638	- .642	- .629	- .669	- .652
引 張 リ 強 サ	- .573	- .559	- .551	- .649	- .684	- .609
伸 び	+ .754	+ .727	+ .603	+ .624	+ .587	+ .314
絞 り	+ .465	+ .522	+ .110	- .125	+ .272	- .092
カ タ サ	- .655	- .617	- .612	- .639	- .664	- .618
圧 延 後 焼 準				- .061	- .145	+ .305
冷 間 , 熱 間 加 工				- .084	- .002	+ .089
焼 入 , 焼 モ ド シ				+ .124	- .076	- .152

注 (+) は正の相関, (-) は負の相関を示す。

図-21 Sc HAc 0.5%, NaCl 6%, H₂S 飽和-水素添加による機械的性質の変化¹⁸⁾

図-22 (a) 陰極電解による水素量

り明白である。また、材料の加工履歴や化学成分が異なれば水素吸収量のみが割れを左右する因子とはならない。

c) 腐食中の機械的性質の変化

前項は腐食前の材料の割れやすさを示したものであるが、さらに水素吸収によるゼイ化をも示すようになる。たとえば、軟鋼に陰極電解によって水素を添加した場合、引張強さは低下しないが、伸び、絞り、焼鈍材のように先天的に硬化、ゼイ化しているものはゼイ化が少ない。これに対して硫化水素溶液中の 5 Cr-Mo 鋼では焼入したものは引張強さも伸びも減少し、焼鈍材では引張強さは変わらないが、伸び、絞り、絞りが少し減少する。

d) 熱処理と組織

材料を熱処理すれば組織変化とともに機械的性質にも変化のあるのが普通である。機械的性質と割れ感受性との関係は前項までに述べたとおりである。機械的性質、熱処理、あるいは組織はたがいに重複しあって影響をおよ

図-22 (b) H₂S 水溶液による水素量¹⁷⁾

ぼしているものであるから、単純に個々の因子すなわち組織、熱処理のみの影響を独立に論ずることはむずかしいが、材料の引張り性質を上昇するような熱処理、組織は割れ感受性を増加する。Hobson ら²⁷⁾は 3 Cr-Mo 鋼 (0.26% C) について水素の侵入により引張試験法による絞りの減少が強さ水準の高くなるにつれて急激に低下

図-23 3 Cr-Mo 鋼の水素ゼイ性に対するカタサの影響²⁷⁾

図-24 割れ感受性と熱処理条件の関係¹⁸⁾

図-25 調質高張力 A.B.E. 鋼の水素量¹⁶⁾

することを示している。結果は図-23のようである。図-24は 5Cr-Mo 鋼を 1000°C にてオーステナイト化処理後空冷し、その後 300~850°C で焼きもどした試料のカタサ、腐食量、割れ感受性の関係を求めたものである。図-25は 60, 80 kg/mm² 高張力鋼について吸水素量、熱処理、Sc 値の関係を調査した一例であり、

図-26 80 キロ高張力鋼の割れ感受性に対する熱処理の影響⁴¹⁾

表-3 40°C 250 psi の H₂S-H₂O 系にさらした Type 4i40 ボルトのクラック感受性に及ぼす塑性予歪の影響 応力>100,000 psi⁷⁾

予負荷応力度	生じた予歪量 (in/in)	与 応 力 範 囲			
		35000~70000 p.s.i.		100000 p.s.i. 降伏強度	
		テストした ボルト数	損 傷 率	テストした ボルト数	損 傷 率
なし	0	60	8%	28	21%
抗張力以下	0.010~0.030	4	0	4	50
抗張力又はその近辺	0.050~0.070	6	33	11	64
抗張力以上	0.070~0.130	7	14	11	100

図-27 硫化水素水溶液による水素吸収量とソ性変形量¹⁷⁾ 図-28 加工度と水素吸収量 (160°C×16 H)²⁸⁾

図-26⁴¹⁾は 80 kg/mm² 高張力鋼の加熱後の冷却速度、応力除去焼鈍の影響を調査した結果であり、応力除去焼鈍により割れ感受性は大きくなる。

e) 腐食減量

腐食は水素の発生と、例外はあるがノッチの生成に関係している。特に割れ感受性との関係はないようである。

f) ソ性加工

ソ性加工を与えられた材料は電解あるいは硫化水素水溶液浸漬法の差にかかわらず、割れ感受性は大きくなる。図-27, 28²⁸⁾に示すようにソ性加工とともに水素吸収量は増加する傾向があり、水素吸収量の大きなるほど同一機械的性質ではゼイ化は著しいと考えられる。表-3は

AISI 4140 の硫化水素水溶液中における割れ感受性とソ性加工の関係を示したもので、降伏点近くの応力を与えると予ヒズミ量に比例して割れ感受性は増大している。

g) 組織と破壊の通路

多くの研究者たちは硫化水素水溶液中での割れは一般の応力腐食割れと異なって亀裂形状は大で巾も広く、また、樹枝状の分岐は少なく、かつ、先端の丸い割れが認められると報告している。したがって割れの通路を顕微鏡で確認することは比較的困難である。一般に水素ゼイ性割れは主として粒内割れであるが、粒界割れの場合もあると称されている。硫化物腐食割れにおいてもマルテンサイト鋼ではもとのオーステナイト粒界を通った粒界割れが多いが、粒内割れという報告もある。特にもとのオーステナイト粒界へもろいクロム炭化物の析出するような熱処理を行なうと、最も水素ゼイ性を感じやすくなり粒界割れをおこすようである²⁹⁾。しかしこの現象は長時間加熱によって粒内割れに移行するとも云われている。また、フェライト鋼では粒内、粒界いずれも判然としない。高張力鋼溶接部の溶着金属では粒内割れであり、図-29に示すように初析フェライトをさせている傾向がみられる。

図-29 60 kg/mm² 高張力鋼溶着金属部の割れ¹⁶⁾

5. 硫化物腐食割れと水素ゼイ性のまとめ

以上、電解による水素ゼイ性と硫化水素水溶液浸漬による硫化物腐食割れに対する研究結果を対比して検討したが、これらの結果を総括すれば次のようになると考えてよいだろう。

- 1) 硫化水素水溶液に鋼を浸漬した後、これを引き上げれば時間の経過とともに機械的性質は回復する。したがって、浸漬によるゼイ化は水素吸収にもとずく水素ゼイ性によるもので腐食によるものではない。
- 2) マルテンサイト、残留オーステナイトが割れの必要条件でないように、鋼の特別の組成が破壊に関係があったり、破壊通路に特に関係のあるものではない。ただし、陰極通電のごとく水素吸収量の多い場合の破壊

は水素濃度および勾配を考えねばならない。

- 3) 材料の組成、組織および機械的性質が同一の場合水素濃度が割れの原因となるが、同一材料でも加工履歴の異なる場合には水素吸収量のみが割れ感受性を左右しない。また、一定水素濃度の場合割れにいたらない応力の限界値が認められる。これらは水素ゼイ性においても同様である。
- 4) 両者とも微量の酸素、炭素、窒素などの含有物は割れとは特に関係がない。また、ソ性加工は一般に吸収水素量を増加する。

6. 硫化物腐食割れの防止方法

6-1 応力または残留応力の軽減

硫化物腐食割れ感受性が応力の増加とともに大きくなることは前述のとおりである。したがって、設計上応力の軽減を計ることは論をまたないが、使用材の Sc 値から強さを定めることも一法であろう。また、溶接構造物のごとく残留応力が問題となるものにあっては材料の強さ低下やゼイ化をまねかない程度の応力除去焼鈍の施行、あるいは著者らによる実験のごとく降伏点が低く、かつ、Sc 値の大きい軟鋼の肉盛り、あるいは、水素透過度が軟鋼に比してはるかに少なくゼイ化し難い 18-8 系オーステナイトステンレス鋼³⁰⁾の肉盛りなどが考えられる。

6-2 金属または非金属材料による被覆

メッキ、ライニング、メタリコンまたは塗装のごとく保護金属被膜あるいは非金属被膜の適用が考えられる。Warren らは 6 種の金属被覆につき実験し、これらの適用が寿命を 2~3 倍またはそれ以上伸ばす効果があるが、完全に信頼すべきものではなく、比較的厚いニッケルメッキ (0.005") が良好であると報告している。表-4 はこの研究結果を示したものである。著者らも SCM 3

表-4 金属被覆の割れ感受性に対する影響⁷⁾

腐 蝕 環 境	コーティング の 種 類	試験 ポルト 数	破壊 ポルト 数	破壊時間 (Hr)	非破壊ポルト の浸漬時間 (Hr)
H ₂ S-H ₂ O (40°C-250 p.s.i.)	コーティングなし	4	4	500	
	カドミウム	2	2	1100	
	亜鉛	2	2	1100	
	クロム	2	2	1400	
	鉛	2	2	1400	
	真鍮	2	0		8200
H ₂ S-H ₂ O (室温, 大気圧)	ニッケル	4	0		8600
	コーティングなし	5	5	250	
	亜鉛	2	2	500	
	真鍮	2	2	600	
	アルミニウム	3	2	1700	11000
	カドミウム	2	2	7600	
	鉛	2	1	8400	14000
	クロム	2	1	14000	14000

表-5 高張力ボルト材の腐食試験結果¹³⁾

負 荷 ミ ×10 ⁻³	3 CMS				17~4 PH	13 Cr	16 Cr	17~7 PH	備 考
	そのまま	Ni メッキ	Cu メッキ	Cd メッキ					
1									● : 割れ ○ : 割れ なし
2									
2.5	141 ●								
3	20 ● ●								数字は 割れ発生 迄の時間
4	66 ● ●	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	141 ● ● ●	
4.5					188 ● ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○		
5		○ ○		○ ○	15 ● ● ●	○ ○ ○	○ ○ ○	20 ● ● ●	
Sc 値	<2.5				4.57			<4	

にメッキを施こし好結果を得ている。一例を表-5に示す。また、前項においてもふれたごとく軟鋼，ステンレス，メタリコンなどの被覆はその施行法さえ誤らねば有効であるとの結果を得ている。特に Al メタリコンは割れ防止に役立つが，剥離には注意が必要である。同様に，塗料で被覆した場合接着不良をおこし塗膜のゼイ化，軟化を生ずるものもあるので適当なものを選定する必要がある。フェノール樹脂，フラン樹脂，ペンタンなどは比較的良好である。

6-3 インヒビタの使用

材料あるいは組織が異なると腐食減量と吸収水素量の関係は吸収率が異なるので，比例関係は成立たない。しかし同一材料においては腐食を少なくすれば水素吸収量は少なくなり，割れを防止できるであろう。Warrenらは Duomeen T および Tetra ethylene pentamine (TEPA) を試用し，これら2つのアミン系インヒビタは硫化水素水溶液中における一般腐食を軽減するのに効果があることを証明している。たとえば，40°C-250 psi の硫化水素水溶液に約 500 ppm のインヒビタを添加することにより短時間曝露 (100~400 Hr) の腐食速度を 9

図-30 割れ感受性に対するインヒビタの影響⁷⁾

mil/year から 1.5 mil/year に減少せしめうる。また，割れに対する影響は図-30に示すように TEPA の方が比較的有效であって，損傷率を 100から 40%に減少している。

6.4 耐硫化物腐食割れ材料

Warren らは焼鈍せる 316, K-Monel, Inconel, Inconel R は耐硫化物腐食割れ性は完全であることを示し，Seki ら³¹⁾も Monel, Ni, 302, 430 ステンレス鋼は水素を透過しないと報告している。また，Cauchois³²⁾, Herzog³³⁾ は N-80 鋼の機械的性質を持ち，しかも優れた耐硫化物腐食割れ性を有する鋼を研究し，APS 10 M 4 と名付けられた Cr-Al-Mo 鋼 (C≤0.13, Cr 2.0~2.5, Al 0.3~0.5, Mo 0.35, V 0.10, Si 0.30, Mn 0.50%) を開発している。さらに Vollmer³⁴⁾ は構造用鋼の割れは完全に防止できないが，1150°F 以上の焼モドシにより著しく軽減し得るとし，また，Fraser³⁵⁾ も N-80 鋼の割れ抵抗は 1100°F, 15 Hr の焼モドシにより改善されそれに伴う降伏点の低下もそれほどひどくないと報告している。

7. 今後検討されなければならない諸問題

高張力鋼の応用範囲は今後ますます拡大するであろうし，特に溶接構造用高張力鋼については高圧容器への応用とともに石油関係では硫化水素の存在する雰囲気で使用されることも多いと考えられる。著者らは特に 80 kg/mm² 以上の溶接構造用高張力鋼の溶接方法および製品の使用方法に関連して，水素に起因する溶接の遅れ破壊，水素ゼイ性，さらに応力腐食割れ機構について興味を持つものである。このような観点にたって現状として考えられる今後の問題を列記してみると，つぎのようである。

1. 破壊の機構
2. 耐硫化物腐食割れ高張力鋼および溶接棒の製作
3. 溶接部残留応力除去方法の検討 (特に大型構造物の場合)
4. 表面処理方法およびインヒビタ

5. Sc の決定と環境苛酷性の判定

6. 割レを考慮した設計方法

8. 結 言

終りにのぞみ、硫化物腐食割レが硫化水素による水素ゼイ性にもとづくものであることが判然としたと思う。したがって、著者らはこの現象を硫化水素腐食割レ (Hydrogen sulfide corrosion cracking) と称した方が、より妥当であるように思う。なお、本文においては硫化水素腐食割レに対する機構については詳述しなかったが、下平³⁶⁾、下川²⁶⁾、木島³⁷⁾、Petch³⁸⁾、Frohberg³⁹⁾、Heller⁴⁰⁾ などの詳細な説明があり、これらの文献を御参照願いたい。

以上、簡単ではあるが最近の高張力鋼の硫化水素腐食割レに関する研究の概要を述べた。特にこの方面を専門としない著者らが浅学の身もかえりみず、かつ、とぼしい知識でもって展望としたことを御詫びするとともに今後いっそうの御指導、御助言をたまわらんと願うしだいである。

文 献

- 1) J.P. Fraser, R.S. Treseder Corrosion Vol. 8, No. 10 (1952)
- 2) L.W. Vollmer, Corrosion, Vol. 8 (1952), No. 10, 326~332.
- 3) M.H. Bartz, C.E. Rawlins, Corrosion, Vol. 4 (1948), No. 5, 187~206.
- 4) R.J. Hafsten, Proceedings American Petroleum Institute, 30 M (III) Refining, (1950) 81~87.
- 5) W.P. Rees, Institute of Metals, London, (1948), 333~335.
- 6) R.C. Gifpins, W.P. Rees, Metal Treatment.
- 7) Donald Warren, G.W. Beckman, Corrosion, Vol. 13 (1957), No. 10, 631 t~646 t.
- 8) F.A. Prange, Corrosion, Vol. 15 (1959), No. 2, 49~54.
- 9) R.S. Treseder, Corrosion, Vol. 10 (1954) 413~419.
- 10) M.F. Baldy, R.C. Bowden, Corrosion, Vol. 11 (1955) 417 t~422 t
- 11) M.F. Baldy, Corrosion, Vol. 17 (1961) 509 t~513 t.
- 12) R.L. McGlasson, W.D. Greathouse, Corrosion, Vol. 15 (1959) No. 8, 437 t~442 t
- 13) 栗栖, 太谷, 三原製作所研究報告, 第219号
- 14) J.P. Fraser, G.G. Eldegde and R.S. Treseder, Corrosion, Vol. 14 (1958) 517 t~530 t.
- 15) 西村, 福原, 栗栖, 太谷, 溶接学会誌, Vol. 31 (1962) No. 3
- 16) 西村, 福原, 太谷, 新三菱技報, Vol. 4 (1962) No. 3, 3~26,
- 17) A.E. Schuetz, W.D. Robertson, Corrosion, Vol. 13, (1957 No. 7, 437 t~458 t.
- 18) 篠田, 稲垣, 鉄と鋼, Vol. 48, (1962) No. 11, 354~356.
- 19) J.P. Fraser, R.S. Treseder, Tr. ASME, Vol. 77 (1955) No. 6.
- 20) W. Baukloh, G. Zimmermann, Arch. Eisenhützw., 9 (1935/36) 459.
- 21) A.E. Durkin, Iron Age Vol. 174 (1953) No. 24, 154~156,
- 22) 鬼村, 水瀬, 岡本, 新三菱重工神戸造船所研究報告 第252号.
- 23) J.D. Hobson, J. Hewitt J. Iron and Steel Inst., Vol. 173 (1953) 131~140.
- 24) P. Bardenheuer, G. Thanheiser, Mitt. K-W-1, Eisenf. 10 (1928), 323.
- 25) J.P. Fraser, G.G. Eldredge, Corrosion, Vol. 14 (1958) 524 t~530 t
- 26) 下川, 鋼に及ぼす水素の影響 (1956), 3.
- 27) J.D. Hobson, C. Sykes. J. Iron and Steel Inst. Vol. 169 (1951) 109~220.
- 28) R.M. Hudson, K.J. Riedy, G.L. Stragand, Corrosion, Vol. 17 (1961) No. 7, 86~88.
- 29) P. Lillys, A.E. Nehrenberg, Trans. ASM. Vol. 48 (1956) 327.
- 30) 大西, 菊田, 溶接学会誌, Vol. 30 (1961) No. 3, 174.
- 31) T. Seki, A. Wachter, W. Bonner, H.D. Burnham, Corrosion, Vol. 9, (1953) No. 5, 163~172.
- 32) L. Cauchois, J. Didier, E. Herzog, Corrosion, Vol. 13 (1957) 263 t~269 t
- 33) E. Herzog, I.E.C. Sep, (1961) 56~59.
- 34) L.W. Vollmer, Corrosion, Vol. 14 (1958) 324 t~328 t
- 35) J.P. Fraser, G.G. Eldredge, Corrosion, 14 (1958) 517 t~523 t
- 36) 下平, 応力腐食割レ, (1961) 12.
- 37) 木島, 硫安技術, Vol. 14 (1961) No. 2~4.
- 38) N.J. Petch, Fracture of Metals. Progress in Metal Physics Vol. 5.
- 39) R.P. Frohberg et al. Trans. ASM, Vol. 47, (1955), 892.
- 40) W.R. Heller, Stress Corrosion Cracking and Embrittlement, 163.
- 41) 富士製鉄中央研究所, 第19回化学機械溶接研究委員会資料.
- 42) 日本化学会, 化学便覧, 572.