論文および報告

Cr-Mo 鋼の硫化水素による応力腐食
に関する研究 (第 1 報)*

植田 勇** 川村 正晃**

Some Studies on the Sulphide Corrosion Cracking
of Chromium-Molybdenum Steels (Report 1)*

By Isamu Ueda** Masaaki Kawamura**

Abstract

Recently, the problem in sulphide corrosion cracking of the LP gas plants has been studied vigorously in laboratories.

But, the object of this study is related to high strength steels because these are used for constructing the LP gas plants.

It is a familiar fact that Chromium-Molybdenum low alloy steels are superior in sulphide corrosion cracking to other high strength steels.

But, generally it is recognized that Chromium-Molybdenum steels are poor in weldability.

Authors have commenced this study to clear this sulphide corrosion cracking of $2\frac{1}{4}\%$ Cr-1% Mo weldmetal.

The conclusions of this report are as follows.

1. The embrittlement of this Chromium-Molybdenum steel in the solution of 0.5% acetic acid saturated by hydrogen sulphide is regarded as the hydrogen-embrittlement.
2. We can recover the majority percentage of this embrittlement by artificial aging in a short period of time.

緒 論

ここ数年来, LPG プラントの硫化物腐食割れに関連して, 各方面で硫化物腐食割れの究明に乗り出してきた¹⁾. しかしその研究対象は LPG プラントに使用している材料の関係もあって, 主として高張力鋼に限られてきた.

一般に Cr-Mo を含む低合金鋼は硫化物腐食割れに対して強いといわれながらも, その溶接性が幾分劣²⁾るので積極的に使用されていないようである.

Cr-Mo 鋼は Ni を含む高張力鋼以上に硫化物腐食割れに対して安心して使える適材と考えられながらも, 今までにこの種腐食雰囲気中での挙動に関しては, ほとんど

解明が進められていない.

そこでわれわれはこの問題を取り上げて今後種々の観点から解明していきたい所存である. 本報告はその一部として, $2\frac{1}{4}\%$ Cr-1.0% Mo 鋼の浸漬によるぜい化に関して実験を行なったので, ここに要点を報告する.

1. 浸漬によるぜい化と時効
による回復

硫化水素を含む水溶液中に鋼を浸漬すると, ぜい化することはよく知られている. これは水溶液中に含まれる硫化水素と鋼の反応によって発生する水素が鋼中に拡散することが因となって, いわゆる水素ぜい性を引き起こす³⁾と考えられているが, 浸漬時間を長くした場合, そのぜい化現象がいかように変化するかを調べた.

1. 1 腐食装置および試片

腐食装置を Fig. 1 に示す. 腐食試験槽に真空用デン

* 原稿受付 昭和40年5月15日 (溶接学会昭和40年度春季全国大会にて発表)

** 正 員 大阪府立大学工業短期大学部 Member, Technical Junior College University of Osaka Prefecture

Fig. 1 Mechanism of corrosion equipment

ケターを用い, 35°C の恒温水槽内に定置させた。

キップの装置で発生させた硫化水素を水洗し, これを 0.5% 酢酸水溶液の入っている腐食試験槽内へ導入, 飽和させた。なお余分な硫化水素は 10% 苛性ソーダ液で中和させた (35°C 水に対する H_2S の飽和濃度 2648 ppm⁴⁾)。

4 l の腐食液中で試片が互にコンタクトしないよう注意を払い, 一回に 15 本まで浸漬した。したがってつねに 15 cc/cm² 以上の液量がつかわれたことになる。

この腐食液を 100 時間ごとに更新した。

試片は溶着金属から採取した。その化学組成を Table 1 に, 試片の採取方法およびサイズを Fig. 2 a に示す。表面をよく研磨仕上げて試片とした。

Table 1 Chemical composition (wt%)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo
0.06	0.73	0.48	0.017	0.008	2.32	1.07

1. 2 実験結果

1. 2. 1 浸漬によるぜい化

試片を必要な時間, 腐食液に浸漬したのち, 腐食試験

槽から引き上げ, 2 分以内に 10 mm/min の低速度で引張試験を行なった。

その結果を示す Fig. 3 をみると浸漬時間が 6 時間に達するまでは, ほぼ浸漬時間の平方根に比例して伸び, 絞りが増加する。しかしてこの時間を超すと, 伸び, 絞りに変化なくほぼ一定になりかつ最小値を示す。しかし 100 時間以上浸漬し続けると, かえって徐々に回復する。

1. 2. 2 温湯中での時効による回復

上述の腐食液に 100 時間浸漬したのち, 50°C の温湯中に放置した試片の機械的性質を示す Fig. 4 をみると時効の影響を知ることができる。なお Fig. 5 は 24 時間浸漬したのち 35°C の温湯中に放置した場合の結果であって, 両者を対照してつぎのように結論できる。

すなわち, 浸漬時間とは無関係に, ぜい化は温湯中の時効によって回復する。このとき時効温度が高いと回復速度もそれとともなって大になる。しかし高温の 50°C の時効結果をみても, 100 時間程度ではまだ時間が不足するのか, 延性はもとの試片まで回復しない。

2. 浸漬による水素吸収と時効による放出

浸漬による鋼のぜい化, 時効による延性の回復などは主に鋼中に拡散した水素の影響と推考しうるので, 浸漬した場合の吸収水素量および時効を行なったときの残留水素量を拡散性水素について測定した。

2. 1 試片および腐食装置

腐食装置および腐食液は前掲と変りはない。試片も同一材質のものから仕上げその寸法を Fig. 2 b に示す。

Electrode (mm)	4 ^p
Current (A)	150
Number of pass	5
Heat treatment	
Pre heat	200°C
Annealing	690°C 1h

(a) Cutting from welded joint (b) Welding condition (Manual welding) (c) Dimension of test piece

Fig. 2 Cutting from welded joint and dimension of test pieces (mm)

Fig. 3 Effect of immersion time on mechanical properties

Fig. 4 Recovery of the mechanical properties by aging (in water at 50°C)

Fig. 5 Recovery of reduction area by aging (in water at 35°C)

Fig. 6 Mechanism of extracting hydrogen

Fig. 7 Volume of absorbed H_2 by aging

Fig. 8 Reduction of diffusible H_2 by aging (in water at 35°C)

拡散性水素量の測定にはグリセリン捕集器(グリセリン 45°C)を用い、試片を2分以内にこれに押入した。

2.2 実験結果

2.2.1 浸漬した場合の拡散性水素量

腐食液中に必要な時間浸漬した試片から硫化鉄をとり

去り、アルコールで完全に清浄にして、水素捕集器へ素早く移した。しかして48時間放置した。

Fig. 7はこの試験結果を示す。

浸漬時間の平方根に比例して吸収水素量が増すと以前に報告⁵⁾されている事実と全く一致した結果がえられた。6時間を超えると吸収水素量にほとんど変わらな

Fig. 9 Relation between absorbed H_2 and reduction of area

つこれ以上吸収されない最大値に達する。しかし100時間以上になるとかえって徐々に減少する。

2.2.2 温湯中での時効による拡散性水素の放出

Fig. 8 は24時間腐食液中に浸漬した試片を $35^\circ C$ の温湯で時効させた場合の拡散性水素の放出量を示す。

24時間時効を行なうと残留水素はほとんど存在しない状態に達する。この結果は $35^\circ C$ で時効を行なったときの絞りの回復状況によく一致している。

3. 考 察

浸漬の初期にあつては浸漬時間の平方根に比例して、吸収水素量は増し、伸び、絞りなどは減少する。したがってこの期間は吸収水素量と伸びまたは絞りは直線関係になる。この現象は Cr-M. 鋼の水素添加に基づくぜい化現象⁹⁾と同傾向を呈する。

6時間ないし100時間程度までの浸漬ではこれらの値にはほとんど変化がおきない。吸収水素量は最大値、伸びおよび絞りは最小値を維持したままである。

しかし、100時間を過ぎると時間の延長につれて吸収水素量は徐々に減ずる。むしろ伸びおよび絞りも少しずつ回復してくる。

上述のように浸漬によるぜい化と吸収水素量は緊密な関係を保持する。

24時間浸漬したのち、 $35^\circ C$ の温湯中で時効させた場合も時効による拡散性水素の減少は明らかに絞りの回復となってあらわれている。

ひとり引張強さのみは浸漬時間に長短を与えても、また時効をしても、しなくても、ほぼ母試片と同じ値であつて変らない。

さらに100時間浸漬した試片でも、 $50^\circ C$ で時効させると割合短時間でもって延性はよく回復し母材と同じ位

の値になる。

この場合の延性の回復も主として拡散性水素の放出に因するものと考えてよい。

100時間と24時間浸漬での比較において時効による回復速度の差の生じたのは時効温度による。つまり高温時効のときは水素の拡散速度が大になる事実に関係があると考えるのが妥当である。

結局この種腐食液中における鋼のぜい化現象は主として拡散性水素が原因し、ぜい化の度合は浸漬時間には無関係で、吸収水素量によって決まるものと考えられる。

したがってこの場合、腐食作用は単に水素供給源となるに止まり、ぜい化現象には直接何ら関与しない。また浸漬後の断面積から算出したかぎりにおいては引張強さも影響をうけない。

浸漬時間を延長した場合、鋼中の拡散性水素量が減ずる傾向を示すのは、鋼の内部的因子よりはむしろ腐食生成物が腐食速度に影響を与える、つまり鋼の表面での水素分圧を変えるからだと考えられる。

硫化水素雰囲気中で生成される硫化鉄スケールには、よく知られている FeS のほかに Fe_7S_8 , Fe_9S_8 , FeS_2 等の化学式で示される化合物が存在し、それぞれのスケールでカバーされた状態での腐食速度はそのスケール中の硫化水素の拡散速度が律速段階であるため⁷⁾、スケールとしてどの化学式に相当するものができるかによって反応速度が変り、ひいては発生水素量にも影響するから当然吸収水素量もちがってくる⁸⁾。

硫化物スケールの厚さも、むしろ腐食速度に影響する。

前述したように浸漬後の断面積から引張強さを算出すれば、浸漬しても引張強さは減少しないと考えてよい。しかしこの場合の腐食はかなりひどく、たとえば1,000時間浸漬すると約3.17% (重量) も腐食により減量する。因みに原直径 4 mm であれば 0.7 mm も腐食されるのである。

故に原直径から算出するとこの場合、引張強さが31.1%程度減少することになる。

かように腐食減量がひどいから、長時間腐食をうける状態にある場合は実際問題としてこれは決して無視できない。

4. 結 言

1. 硫化水素飽和0.5%酢酸水溶液における Cr-M. 鋼のぜい化は水素ぜい性であつて、浸漬時間の長短とは直接関係しないで、ただ鋼中に吸収された水素量によっておきる。

2. この場合の腐食作用は単に水素供給源となるに過ぎず、腐食が直接ぜい化に影響を与えたりまた引張強さ

を低下させたりすることにはならない。

しかしこの種加速腐食液を用いると腐食速度は相当大になるから、長時間の浸漬では腐食を無視することができない。

3. 浸漬時間が100時間以上になると吸収水素量が徐々に減じ、それに伴ってぜい化現象も少しずつ消失する。

4. 一般の水素ぜい性と同様、硫化水素によるぜい化現象も、浸漬時間の影響をうけず、また比較的短時間の時効によって回復させることができる。

参 考 文 献

- 1) 高張力鋼の硫化物腐食割れに関する研究, 日本溶接協会, 昭和38年

LP ガス貯蔵タンク保安対策研究報告書, 日本 LP ガスプラント協会, 昭和39年

- 2) 渡辺: 高張力鋼の硫化物腐食割れに関する研究, 日本溶接協会, 昭和38年, p. 1
- 3) P.G. Bastien: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, International publishers, 1959 p. 311
- 4) 日本化学会, 化学便覧, 丸善, 昭和33年, p. 572
- 5) A.E. Schuetz and W.D. Robertson: "Hydrogen Absorption, Embrittlement and Fracture of Steel", Corrosion Vol. 13 (1957) No. 7, 438 t~458 t
- 6) P.D. Blake and W.I. Pumphrey: "Effects of Hydrogen in Wrought Steel and in Ferrous Weld Metal", British W.J., Vol. 6 (1959) No. 5, 211~224
- 7) F.H. Meyre, O.L. Riggs, et al: "Corrosion Products of Mild Steel in Hydrogen Sulphide Environments", Corrosion, Vol. 14 (1958), No. 2, 109 t~115 t
- 8) 西村修明ほか: "溶接構造用高張力鋼およびその溶接部の硫化物腐食割れ (水素ぜい性との関係)", 新三菱重工技報, Vol. 5 (1963) No. 2, 37 p~56 p

代表団長 渡辺 正紀

〃 幹事 飯田 国広

1966年 I.I.W. 年次大会日本代表団各委員会特別出席者

委員会 理事 会	No.	資 格	氏 名	勤 務 先		1	E	西 尾 安 弘	三 菱 広 島
			渡 辺 正 紀	阪 大	XI	2	E	三 原 誠	I H I
						3	O	馬 田 豊	富 士 鉄
						4	O	吉 益 亨	三 菱 神 戸
II	1	D	叶 野 元 巳	神 鋼		1	D	松 岡 孝 光	日 本 鋼 管
	2	E	村 井 一 夫	八 幡 棒		2	E	尾 上 久 浩	三 菱 横 浜
						3	E	黒 川 常 夫	三 菱 長 崎
III	1	E	臼 杵 匡 勝	三 菱 名 自 電		4	E	村 井 一 夫	八 幡 棒
	2	O	水 谷 勝	大	XII	5	E	馬 田 豊	富 士 鉄
						6	E	吉 益 亨	三 菱 神 戸
						7	E	内 田 彰	鉄 研
IX	1	D	渡 辺 正 紀	阪 大		1	D	飯 田 国 広	船 研
	2	E	岩 永 寛 一	住 金		2	E	川 崎 正 彦	東 北 大
	3	E	長 島 晋 一	八 幡 鉄	XIII	3	E	佐 藤 正 彦	海 事 協 会
	4	O	西 尾 安 弘	三 菱 広 島					
X	1	D	渡 辺 正 紀	阪 大		1		加 藤 勉	東 大
	2	E	飯 田 国 広	船 研	XV				
	3	E	岩 永 寛 一	住 金					
	4	E	尾 上 久 浩	三 菱 横 浜					
	5	E	長 島 晋 一	八 幡 鉄					

D=Delegate

D=Expert

O=Obsener