Cr-Mo 鋼の硫化水素による応力腐食に関する研究 (第3報)*

植田 勇** 川村 正晃**

Some Studies on the Sulphide Corrosion Cracking of Chromium-Molybdenum Steel (Report 3)*

by Isamu Ueda** and Masaaki Kawamura**

Abstract

In this report, we intend to describe the specific corrosive media and heat treatment in which sulphide corrosion is most likely to occur on 5% Cr-1/2% Mo alloy steel.

The conclusions from our research are as follows;

1. The embrittlement due to sulphide corrosion is proportional to the volume of hydrogen absorbed from corrosive media.
2. Absorbed hydrogen and weight loss by corrosive media can be decreased fairly by addition of the TEPP
3. The embrittlement due to immersion in corrosive media shows apparent change in reduction of ductility, but in this case the tensile strength does not drop.

The embrittlement can be undone by aging.

1. 緒 言

2¼% Cr-1.0% Mo 鋼の硫化水素腐食に関して報告した第1~2報¹⁾に続いて今回は 5% Cr-½% Mo 鋼について腐食環境を変えた場合および熱処理を施した場合の硫化水素腐食に与える影響を報告する。

2. 実験内容

実験装置は第1報 Fig. 1 の装置をそのまま用いた。

Fig. 1 Dimensions of T.S (mm)

実験に供した腐食液は 35°C で H₂S を飽和させたものである。

Fig. 1 にしめす試片のうち熱処理を施すものを除くほかはすべて 680°C で焼なましてのち研磨仕上げし表面状態を揃えるよう努めた。

熱処理試片には受入れ材に後述の熱処理を施しこれも同じでいどに研磨仕上げを行なった。なお使用鋼材の化学組成は Table 1 に掲げた。

Table 1 Chemical Composition (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.09	0.25	0.53	0.012	0.009	4.95	0.53

3. 硫化水素腐食におよぼす加速腐食液の影響

水溶液中の H₂S は鋼を直接腐食するに止まらず、発生期水素の鋼中への拡散のおきることも必至である。

とくにこの場合、反応生成物中に水素過電圧を高める要因が存在するため異常に水素吸収が促進される。したがって現在では硫化物腐食割れというもこれはひきょう上述のような現象に基づく水素ぜい性だという説に定着しているようだが、純然たる水素ぜい性なりと断言するまにに解明を要する問題点²⁾がまだ残されているのである。

* 原稿受付 昭和42年7月29日

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

硫化物腐食割れ実験においては純水に H_2S を溶解させて、これを腐食液に供すればよい理ではあるが、実際には Sc 値が低く長時間かけないと測定が困難だという不便もあって、つかうことはすくない。

そこで実験室的には CH_3COOH のような弱酸だけでなく HCl , H_2SO_4 を添加した加速腐食液を使用して時間の節約をはかることが多い。

しかしこれらの加速腐食液では上述の純水に H_2S を溶解させた液と比較して鋼に対する影響は当然異なる。

この加速腐食液の影響を具体的に把握したいという目的で実験を進めた。

Fig. 2 は CH_3COOH 濃度の吸収水素量に与える影響を求めた結果であり、Fig. 3 は8時間浸漬の場合で濃度

Fig. 2 Relation between absorbed H_2 and immersion time at various concentration of CH_3COOH .

Fig. 3 Effect of CH_3COOH concentration on absorbed H_2 and wt. loss by corrosion.

と腐食減量の関係をしめす。

この両測定結果から CH_3COOH のような弱酸でもその影響がかなり顕著にあらわれ、濃度に比例して吸収水素量、腐食減量ともに高まる傾向が明らかになる。

同様な測定を HCl にも行なった。そこで Fig. 4 は Fig. 2 とまた Fig. 5 は Fig. 3 と対比して両者のちがいをはっきりさせた。

Fig. 4 Relation between absorbed H_2 and immersion time at various concentration of HCl .

Fig. 5 Effect of HCl concentration on absorbed H_2 and wt. loss by corrosion.

結局、酸の強弱に関係なく濃度を高めるにともなって腐食減量、吸収水素量ともに増す傾向があらわれる。ただし強酸のほうが吸収水素量の飽和値に達する時間を相当短縮し腐食減量も多い。

Fig. 6 は H_2SO_4 , 5% 濃度での吸収水素量と浸漬時間

Fig. 6 Relation between absorbed H_2 and immersion time (5% H_2SO_4)

Fig. 7 Effect of acid on absorbed H_2 and wt. loss by corrosion.

との関係をしめし、同一濃度で HCl と比較した場合、吸収水素の飽和値が高い。Fig. 2~6 の測定結果を Fig. 7 にまとめた。これは 5% 濃度のときであって CH_3COOH , HCl, H_2SO_4 の順に吸収水素量、腐食減量ともに高まる。

この原因は鋼に対する腐食作用の強弱にあると考えられる。

しかし pH を一定にして比較すると Table 2 のように弱酸のほうがむしろ吸収水素量、腐食減量ともに増すという結果がでてくる。

弱酸は電離度きわめて小なるに反し、強酸の場合は、100% ちかく電離するというちがいがある。したがって弱酸では腐食反応の進行にともなう H^+ の消費分は容易に未解離の酸から補給されるが、強酸では最初にほとん

Table 2 Comparison of absorbed H_2 and wt. loss at const. pH

H_2 and wt. loss acid	Absorbed H_2 (cc/100g)	wt. loss by corrosion (mg/cm ²)
HCl	2.6	0.74
CH_3COOH	4.5	1.91

ど解離しているため後から解離する酸が残されていないという解離状態の相違が上述の結果に反映すると推察できる。

Fig. 8 は純水および 0.5% CH_3COOH に NaCl 5% ずつ添加した場合の浸漬時間と吸収水素量の関係をしめしている。

Fig. 9 は同じ腐食液に試片を 24 時間浸漬した場合の吸収水素量および腐食減量をしめす。

Fig. 8 Absorbed H_2 by NaCl.

Fig. 9 Effect of NaCl on absorbed H_2 and wt. loss by corrosion.

純水に H_2S だけを溶解させた場合は吸収水素量は少ないが、さらに NaCl 5% を添加すると倍増する。なお

10%についても測定したがこの量的影響はでない。いっぽう腐食減量は NaCl の添加による影響がほとんどみられなかった。

以上の結果は硫化物腐食割れの割れ感受性が添加酸の濃度の増大とともに増すこと、NaCl などの添加によっても促進されること、さらに pH がひとしいと弱酸のほうが割れやすいことなどの事実³⁾とよく合致しており、ひじょうに興味を感じるとともに硫化物腐食割れと水素とは密接な関係があるものと考えられる。

つぎに硫化水素腐食におよぼすインヒビターの影響について言及したい。

Table 3 は油田での塩化物の腐食防止やボイラーのインヒビターとして有効な TEPP を 0.5% CH_3COOH 水

Table 3 Effect of TEPP on wt. loss by corrosion

Immersion time	5 days	10 days	15 days
Corrosive solution			
0.5% HAc+H ₂ S+TEPP	0.79	0.84	0.91
H ₂ S	1.87	2.88	4.25
0.5% HAc+H ₂ S	10.70	36.47	61.02

TEPP 0.01% wt. loss (mg/cm²)

溶液に 0.01% 添加しこれに室温で H_2S を飽和させた場合の浸漬時間と腐食減量の関係をしめす。この場合吸収水素量は微量で測定にいたらなかった。TEPP 添加による腐食減量の激減は陽極部および陰極部で吸着層が生成して鉄が直接腐食液に接触できないためと考えられる。そのため腐食減量がきわめて少なく発生水素量も微量になり鋼表面における水素分圧の低下が原因して吸収水素量もふえないのだと思われる。

酸洗いの際クサメ止めとして使用しているデンブン、ふのりなどの効果を知る目的で H_2S 飽和 0.5% CH_3COOH

水溶液中に混入してみた。その結果が Fig. 10 であって、これらは腐食減量を低下させるためには有効であるが、吸収水素量を減ずる役目を果たすことができなかった。

有機インヒビターはアルデヒド類、N 原子、S 原子、S-N 原子などをもつ化合物、コロイドなどに分類されるが水に可溶性のものはある程度イオン化し、そのイオンは極性部において正に帯電し、コロイド類も酸性水溶液中では正に帯電している。

インヒビターの作用は鉄表面への吸着で腐食を防止することにまちがいはないが、鉄表面の局部電池でその陰極部、陽極部のいずれに吸着するかについては議論がある。

従来は陰極部に吸着して水素過電圧を高め

なる反応を遅延させそれが結果的には鉄の溶解速度を遅らせることになると考えてきたが、現在ではむしろ陰極、陽極のいずれにも吸着し

すなわち鉄のイオン化反応を直接遅延させることが腐食防止に大きな役割⁴⁾をもつと考えるようになっている。

いずれの説をとるにしてもこの種インヒビターにおいては

なる反応は遅延することがあっても決して早められることはないから腐食減量がごく微量にならない限り腐食減量の低下に基づく発生水素量の減少はこれによってカバーされ吸収水素量は極端に変化しない。

4. 硫化水素ぜい性におよぼす熱処理の影響

前報に 2¼% Cr—1.0% Mo 鋼の硫化水素ぜい性におよぼす熱処理の影響を報告したが、浸漬によるぜい化は延性の低下にあらわれるのみで引張強さには全然影響を与えなかった。

しかし 5% Cr—½% Mo 鋼の場合は浸漬によるぜい化は延性の低下はむろんのこと引張強さも著しく低下させたという報告⁵⁾もあるので熱処理を施した場合の浸漬によるぜい化に関しても実験を行なった。

熱処理は 850°C 焼入れ、850°C 焼入れ、650°C 焼戻しおよび 680°C 焼なましの 3 種類とした。

Fig. 11 は上記の熱処理試片を腐食液中に浸漬して断面収縮率の変化を求めた結果であり、なお Fig. 12 は同液に 24 時間浸漬したときのぜい化と硬さ、引張強さなどの関係をしめす。

Fig. 10 Effect of inhibitor on wt. loss by corrosion.

Fig. 11 Effect of heat treatment on embrittlement by immersion.

Fig. 12 Effect of heat treatment on embrittlement index.

ただしこの場合ぜい化度をつぎのように定義する。

$$\text{ぜい化度 } I (\%) = \frac{\Sigma UC - \Sigma C}{\Sigma UC} \times 100$$

ΣUC : 浸漬前の断面収縮率

ΣC : 浸漬後の断面収縮率

Fig. 13 は24時間腐食液に浸漬後 45°C の温水中で時効させた場合の回復状態をしめす。しかしてこれらの現象は試片の水素吸収および放出によって説明できる。

浸漬によるぜい化は引張強さには全然影響しない。つまり引張強さや硬さが比較的強く浸漬によるぜい化もす

Fig. 13 Recovery of R.A. by aging (in water at 45°C)

くない焼なまし試片はむしろのこと引張強さや硬さが高く浸漬によるぜい化度もきわめて著しい焼入れ試片にあっても浸漬によって引張強さは低下しない。この点ほかの実験結果⁵⁾とかなり異なるが筆者はつぎのように考えている。

われわれの実験では細径の丸棒を熱処理した関係上、焼入れによって生じた残留応力は主として直径に対し直角方向（接線方向）に作用する。したがって腐食液に浸漬中鋼へ吸収された水素による影響と焼入れによる残留応力さらに組織変化など複雑に重り合った条件下での割れは試片断面に対し垂直つまり試片の長手軸と平行に生ずる。このため腐食液に浸漬後引張り試験を行なっても、浸漬中に生じた割れは引張り試験にほとんど影響しない。したがって引張り試験中、試片は応力歪線図の最大荷重点に達するまでに破断することなく、もっとも著しくぜい化した場合においても断面収縮率はつねに12~13%以上でている。

また腐食液に浸漬後温水中で時効した場合、浸漬中に断面に対し垂直に試片の長手軸方向と平行に割れの入った焼入れ試片であっても24時間の時効によって延性がほとんど回復する事実から浸漬中の割れは引張り試験に影響しないことがわかる。

けっきよくわれわれの行なった実験では腐食液浸漬中に発生した割れが浸漬後の引張り試験に影響をおよぼさないため浸漬によって引張り強さの低下をもたらさなかったものと考察できる。

したがって割れ発生方向のいかんによって引張り強さの低下もじゅう分考えられる。しかしこのときの引張り

強さの低下は前述のように熱処理によって生じた残留応力および組織変化と腐食液浸漬中に試片が吸収した水素の影響が重り合って生じた割れに原因するものであるから、この場合においてもやはり一般にいわれるように水素は引張り強さには関係しないと考えるのが妥当なように思われる。

5. 結 言

5% Cr-1½% Mo 鋼の硫化水素腐食について実験を行ない、かつ検討した結果、つぎのような結論に達した。

1) 腐食環境を変えた場合、吸収水素量の多寡は割れ感受性によく一致するようである。

2) インヒビターとして TEPP を用いた場合、吸収水素量、腐食減量ともに激減し、その効果はきわめて大

であった。

3) 浸漬によるぜい化は延性の低下のみにあられ、引張り強さはほとんど変化しない。なおこの種ぜい化は時効によって回復可能である。

参 考 文 献

- 1) 植田, 川村: Cr-Mo 鋼の硫化水素による応力腐食に関する研究 (第1報), 溶接学会誌, Vol. 35 (1966), No. 4, 325~329
植田, 川村: Cr-Mo 鋼の硫化水素による応力腐食に関する研究 (第2報), 溶接学会誌, Vol. 35 (1966), No. 9, 843
- 2) 迎, 森部, 郡可: 高張力鋼の硫化水素割れの温度溶接学会誌, Vol. 35 (1966), No. 9, 844
- 3) T.P. Fraser, G.G. Eldegde and R.S. Treseder (溶接学会誌 Vol. 32, No. 6, 483)
- 4) 小川: 金属表面技術便覧 (日刊工業新聞社)
- 5) 篠田, 稲垣: 硫化水素飽和酢酸酸性食塩水溶液中における 5 Cr-Mo 鋼の硫化物腐食割れについて, 鉄と鋼, Vol. 48 (1962), No. 11, 1530~1532

I.I.W. ニュース

1968年 I.I.W. ロンドン大会で次のとおり委員会委員長が交替しました。

- Commission I** 委員長 Dr. G.M.A. Blanc (スイス) 死亡のため Mr. M. Evrard (フランス) が就任, 任期は5年.
- " **II** Prof. H.E. Jaeger (オランダ) の任期満了により, Mr. A. Mudde (オランダ) が就任, 任期は5年.
- " **IX** Dr. K. Rühl (ドイツ) の任期を引き継いで Mr. H. Granjon (フランス) が就任, 任期は前委員長の残り2年.
- " **X** 1966年 Dr. R. Weck の退任に伴って Prof. W. Soete が暫定的に委員長をつとめていたが, ロンドン大会で正式にわが国の木原博教授が委員長に就任, 任期は3年.
- " **XII** Mr. M. Komers (ドイツ) の任期満了により, Mr. P.L.J. Leder (英国) が就任, 任期は3年.