

高張力鋼の硫化物腐食割れ*

堀 川 一 男**

Sulphide Corrosion Cracking of High Strength Steel

Kazuo HORIKAWA

1. 緒 言

昭和42年4月初旬、第7回世界石油会議がメキシコシティーにおいて開催されたが、海外からの参会者 6000 人という大規模な会議で、討議された内容は地質、掘井、採油、貯蔵、精製、石油化学、装置、材料、品質管理、自動制御、未利用資源、燃焼、潤滑、輸送、生産物利用など広範にわたり、発表された review paper 16篇、個人の研究発表 64 篇、パネル討論 42 会場を数えた。筆者は Shell Development の A. WACHTER を座長とする第 27 パネル討論会「腐食の問題と防止ならびに理論」にパネリストとして出席したので、現在世界の石油工業で腐食に関して一体何が大きな問題になっているかを知る機会を得た。

第 27 パネル討論会で発表された論文は表 1 に示すとおりであつて、低合金鋼から析出硬化型ステンレス鋼におよぶ高張力鋼についての高圧高温水素、塩化物、硫化物などの腐食が採り上げられているが、中心議題は低合金高張力鋼の硫化物腐食割れにあつた。そこで本資料では世界石油会議第 27 パネル討論会で発表された論文の

内容を中心とし、これに著名な内外の研究報告を補足して、主として石油工業で問題となつている低合金高張力鋼の硫化物腐食割れに関する情報を取りまとめてご参考と供することにした。

2. 高張力鋼の硫化物腐食割れによる事故例

1940年の終わり頃カナダのアルバータの Pincher creek field の酸性ガス油 (sour gas condensate) の油井で低合金鋼製のチュービング、ケーシング、ワイヤーラインその他が破損して大きな問題となつた。その後米国のアーカンサス、ワイオミング、ミシシッピー、テキサス、フランスの Lacq などでも酸性ガス油の油田や酸性油 (sour oil) の油田で、同様な事故が生じ、この種の油田開発は一時恐慌をきたした。これらの事故の原因が硫化物腐食割れ (sulphide corrosion cracking), 硫化物応力割れあるいは水素脆性割れと呼ばれているものである¹⁾。次に著名な事故例を紹介する。

2.1 Jumping pound

No 7 油井で作業開始 2 週間後にチュービングを引き上げたところ、約 436m 下のジョイント部の 1foot 下の

表 1 第27パネル討論会「腐食の問題、防止および理論」で発表された論文の題目
(昭和 42 年 4 月 8 日)

著 者 (○印報告者)	題 目
○M. G. FONTANA and R. W. STAEBLE (Ohio State University)	Fundamentals of corrosion of high strength steels
○P. G. BASTIEN (Société des Forges et Ateliers du Creusot)	Le role de l'hydrogene dans la corrosion sous tension
○W. K. BOYD and A. R. ELSEA (Battelle Memorial Inst.)	Role of hydrogen in steels under cathodic protection
○E. H. PHELPS (U. S. Steel)	Stress-corrosion behaviour of high-yield-strength steels
木原(東大), 渡辺(阪大), ○堀川(鋼管) および稲垣(金材技研)	硫化水素による高張力鋼の硫化物腐食割れに関する研究
○F. A. PRANGE (Phillips Petroleum Co.)	Corrosion problem with high strength steels in oil and gas production
E. B. BACKENSTO and ○R. W. MANUEL (Mobil Oil Corp.)	Corrosion problems with high strength steels in refining

* 昭和42年10月20日受付 (依頼技術資料) ** 日本鋼管(株)技術研究所 工博

箇所では切損していた。破損材は API N-80 低合金高張力鋼で、製造工程上の欠陥は認められず、管にかかった負荷も降伏点以下で機械的に酷使されたような傾向はみられなかった。油田水 (well fluid) には H_2S を含み、管軸に直角に破損し、その破面は脆性破面を呈していた⁴⁾。

2.2 Pincher creek

酸性ガス油井のため相当な腐食が予想されたので 9% Ni 鋼を油井管として用いたが、試験操業に入つてわずか 6 日間で水止めセメントを詰めるために油井を鎮静(kill)させている間にチュービングジョイントのアップセッター部部の 8 inch 位上方で割れ、ついでこの管を引き上げる際に約 3700m の所で割れた。その破面はいずれも脆性破面と剪断破面が共存し、表面はとくに腐食を受けた形跡はなかった。破損したのは 2 $\frac{7}{8}$ inch チュービングで、発生ガスには 10.2% の H_2S と 6.3% の CO_2 (いずれも容量%) を含み、油田水中には H_2S と重炭酸塩がかなり含まれていた。また管の強度は引張り強さ 84.3~92.8 kg/mm²、降伏点 71.1~84.3 kg/mm² であった⁵⁾。

2.3 Lacq

1951年に発見されたフランスの酸性ガス田で、深さは 3500~4330m、坑口圧 (well head) 53 kg/cm²、坑底温度 138°C、発生ガスはメタンが主成分で、 H_2S 15% と CO_2 6% を含んでいる。破損はドリルパイプに始まり引き続いてケーシング、ケーシングジョイントにおよんだ。いずれもとくにひどい腐食は見られず、また破損部付近には毛割れ状の疵が見られた⁶⁾。

以上のように硫化物腐食割れはいずれも圧力の高い油井に発生し、含油層は石灰岩のところが多く、油井深度約 3000m、坑底 (bottom hole) 温度 80~150°C、油田水中の H_2S 1.5% 以上、 CO_2 1~10% の条件にある酸性ガス油田または酸性油田の油井に起こっている。鋼材としては降伏点 56 kg/mm² 以上の高張力鋼 (Ni 鋼, Cr 鋼, API N-80, AISI 4340鋼) に発生し⁷⁾、いずれも降伏点以下の負荷で破壊しているが、破面からみると腐食割れが起点となり、応力集中により破断したと推定される。割れの方向はパイプの長手方向と直角方向とがあるが、起点となる腐食割れは N-80 チュービングの場合しばしば外面の矯正圧延疵が原因となつていいるが、ねじ込み方式の接続では締めすぎによる冷間加工が、また溶接接続では熱影響部の硬化が問題になる。石油工業では取り扱い上これらの弱点を発生しないように注意し、製鋼業では切り欠き抵抗を高めた鋼材を製造したので割れは減少した。ケーシングは直接油田中の液体には接触しないはずであるが、実際には往々ケーシングとチュービングの間隙に濡れを生じて割れを発生することがある。しかしケーシングにかかる外的荷重は圧縮応力なので破壊の例は比較的少ない。

一方石油精製でも高張力鋼が腐食性物質に接触すると硫化物腐食割れを生じている。割れの原因となる H_2S は主として原油中の硫黄化合物が原油の蒸留、分解、水素添加などの工程で分解生成されたものである。

また大形の貯蔵タンクは、高張力鋼を炭素鋼と組み合わせて使用することにより鋼材のコストが 30% 節約でき、建造と据えつけ量も低減しうる⁸⁾ので Kuwait の 605,000 バレルの原油貯蔵タンクには降伏点 70.3 kg/mm² 以上の調質鋼が採用された。しかしわが国では 9 年ほど前に、高張力鋼板で製作された LPG 貯蔵用の球形タンクの溶接部からプロパンが漏洩するという事故に遭遇した。その当時は直接的な原因を明らかにすることができないままに貯蔵タンクの容量は年ごとに大きくなり、それに使用される鋼板の強度はしだいに高くなつていった (60~80 kg/mm²)。その結果として昭和 37 年 2 月、川崎市で 1200m³ の圧力球形ガスタンクが LPG を液状およびガス状で噴出した⁹⁾。

この球形タンクは top, uppering, centering, lowering, bottom の 5 帯に分かれているが、割れは uppering と centering との横継ぎ手に多く発生した。使用された鋼板は板厚 25 mm の 80 キロ高張力鋼で、溶接後の X 線検査では欠陥は発見されていなかった。ついで昭和 37 年 8 月に同じく川崎市において並列した 2 基の 500m³ の圧力型球形タンクが相次いで LPG を液状およびガス状で噴出した。貫通割れはすべてビード横割れであつたが X 線で調べたところ表 2 に示すように内面には未貫通の縦割れと横割れが多数検出された。貫通割れは 2 基とも uppering と centering との横継ぎ手に最も多く発生していた。この 2 基の使用鋼板は板厚 27 mm の 70 kg 高張力鋼で、使用直後の非破壊検査には合格していた。いずれのタンクも検査後 30 日あるいは 80 日という短時日に事故が起こっているわけで、溶接施工不良が原因とは考えられず、ここに至つて昭和 37 年 3 月溶接協会の化学機械溶接委員会の中に硫化物腐食割れについて研究するための特別分科会が設置され、さらに科学技術庁が後援する硫化物腐食委員会 (S.C.委員会) も発足し、種々の研究が活発に行なわれた。現在までにわが国で硫化物腐食割れが原因で起こつたと推定される球形タンクの事故は 5 回だけであるが、これらの事故に共通した事項は次のとおりである。

表 2 非破壊検査で発見された割れの種類と数

非破壊検査方法	例 1	例 2
レッド・チェック	3	3
X 線	71	78
	49	14
	22	64
マグナフラックス	4	3

i) 大部分の場合、割れは水平溶接線上に起こる。

ii) これらの割れは横割れと縦割れである(表3参照)

iii) 事故はいずれの場合も使用開始後早期に発生しており、事故を起こしたタンクは高張力鋼製であつた。

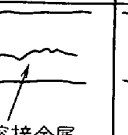
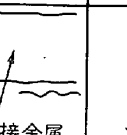
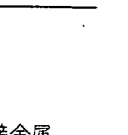
iv) 肉眼で見ることでできる割れの数は7~10個にすぎないが、小さい割れは表2に示すように非破壊検査で多数発見された。

v) すべての割れはタンクの内側から発していた。

vi) これらの事故は、冬期だけでなく夏期にも発生した。

vii) いずれも設計上材料の安全率を十分とり、鋼板には化学成分、顕微鏡組織、強度、および偏析など事故の原因と思われるような欠陥は存在していなかった。米国でも多量の H_2S を含有する粗製ガソリン用の貯蔵タンクに ASTM A517 (80キロ高張力鋼)を使用して割れを発生した例がある。

表 3 割 れ の 分 類

割れの種類	横 割 れ (熱影響部と溶接金属を含む)	横 割 れ (溶接金属だけ)	縦 割 れ (溶接金属だけ)	縦 割 れ (熱影響部だけ)	アーキ・ストライク割れ
説 明	 溶接金属	 溶接金属	 溶接金属	 溶接金属	 アーキ・ストライク
備 考	割れの大部分はこれに属す	数例あり	2つの例にすぎず	1つの例にすぎず	数例あり

3. 硫化物腐食割れに影響する因子

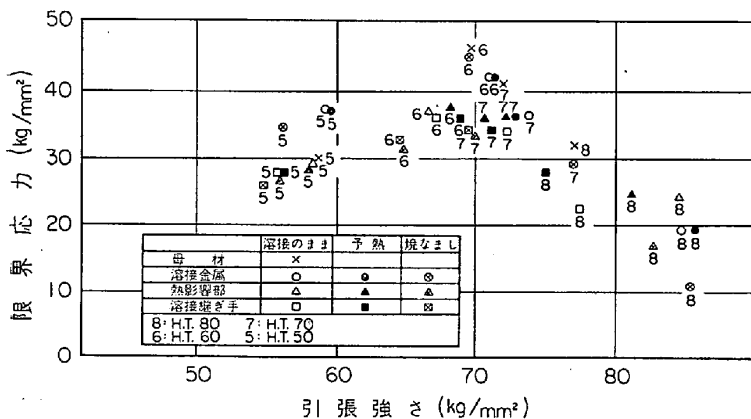


図 1 引張り強さと限界応力値の関係 (潜弧溶接)

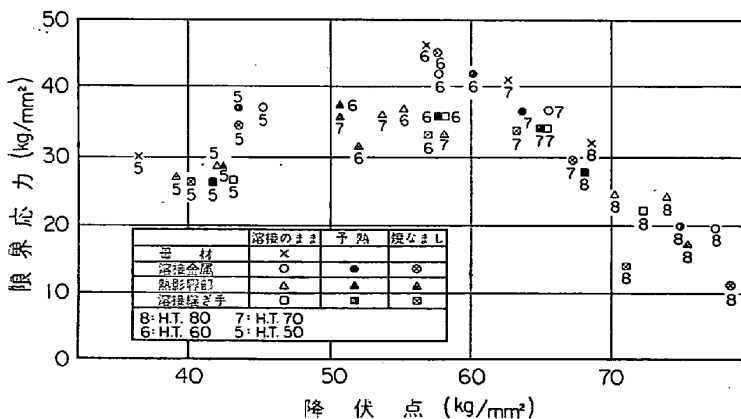


図 2 降伏点と限界応力値との関係 (潜弧溶接)

3.1 高張力鋼の強度水準

過去における事故の経験から、使用された鋼材の強度が上昇するにつれてチュービングやケーシングの割れ感受性が大きくなることはよく知られていた¹⁰⁾¹¹⁾。

わが国で市販されている 50(H.T.50), 60(H.T.60), 70(H.T.70) および 80(H.T.80) キロ高張力鋼の母材と溶接部について H_2S を飽和させた $35^\circ C$ の 0.5 % 酢酸水溶液中で定引張り荷重をかけて破壊までの時間を測定したところ限界応力 (破壊時間が 3×10^4 min に相当する付加応力) と試験片の引張り強さおよび降伏点の間に図 1 および 2 に示すような関係が認められた⁹⁾。すなわち限界応力の値は、HT60 が最高で HT80 が最も低く、引張り強さの高い鋼ほど応力腐食に対して敏感であることがわかった。この傾向は石油精製装置に試験片を装入して行なつたプラント実験でもはつきり現われており¹²⁾¹³⁾、西村も 60 キロ高張力鋼では溶接熱影響部のように急熱急冷しない限り降伏点以下の応力で割れを発生することはないが、80 キロ高張力鋼では母材でも割れを発生する可能性があるとして述べている。同様な実験を各種の鋼材について行なつた結果、いわゆる高張力鋼の範囲では降伏点あるいは引張り強さの高い鋼材ほど母材の強度に対する限界応力の割合が小さいことがわかった¹⁴⁾。

HUDGINS¹⁵⁾ らも H_2S の腐食環境では K モネルは例外だが 70 kg/mm^2 以上の降伏点をもつた材料は、降伏点以上の荷重を加えた場合に完全に硫化物応力腐食割れに耐えるものはなかったと述べている。PHELPS¹⁶⁾ は表 4 に示す低合金高張力鋼について実験室の試験と油田に暴露した試験を実施した。

表 4 試験に供された低合金鋼の化学成分と機械的性質

A S T M規格	商 品 名	C	Si	Mn	P	B	Cu
A 242	USS Cor-ten	≤ 0.12	$0.25 \sim 0.75$	$0.20 \sim 0.50$	$0.07 \sim 0.15$		$0.25 \sim 0.55$
A 441	USS Tri-ten	< 0.22	< 0.30	< 1.25	< 0.04		≤ 0.20
A 537 Grade A	USS Char-pac(N)	< 0.20	$0.45 \sim 0.50$	$0.70 \sim 1.35$			(0.25)
A 537 Grade B	USS Char-pac(Q.T.)	"	"	"			
A 517 Grade F	USS T-1 (Q.T.)	$0.10 \sim 0.20$	$0.15 \sim 0.35$	$0.60 \sim 1.00$	≤ 0.04	$0.002 \sim 0.006$	$0.15 \sim 0.50$
A 517 Grade B	USS T-1 type A	$0.12 \sim 0.21$	$0.20 \sim 1.35$	$0.70 \sim 1.00$	≤ 0.04	$0.0005 \sim 0.005$	—
302 A	(Q.T.)	< 0.20	$0.15 \sim 1.30$	$0.95 \sim 1.30$		Ti $0.01 \sim 0.03$	
302 B		< 0.20	$0.15 \sim 1.30$	$1.15 \sim 1.50$			

A S T M規格	商 品 名	Ni	Cr	Mo	V	降伏点	引張り強さ
A 242	USS Cor-ten	≤ 0.65	$0.30 \sim 1.25$	—	—	≥ 35	> 49
A 441	USS Tri-ten				> 0.02	≥ 35	> 49
A 537 Grade A	USS Char-pac(N)	(0.12)	(0.12)	(0.04)		≥ 35	49~60
A 537 Grade B	USS Char-pac(Q.T.)					≥ 42	56~70
A 517 Grade F	USS T-1 (Q. T.)	$0.70 \sim 1.00$	$0.40 \sim 0.80$	$0.40 \sim 0.60$	$0.03 \sim 0.10$	≥ 70	> 81
A 517 Grade B	USS T-1 type A(Q.T.)	—	$0.40 \sim 0.65$	$0.15 \sim 0.25$	$0.03 \sim 0.08$	≥ 70	81~95
302 A				$0.45 \sim 0.60$		≥ 31.5	52.5~66.5
302 B				"		≥ 35	56~70

表 5 硫化物応力腐食割れを発生しない最高硬さ(強度)

研究者(代表)	発 表 文 献 (年度)	硫化物応力腐食割れを発生しない最高硬さ(強度)
L. W. VOLLMER	Corrosion(1952)	Rc 24~26
F. A. PRANGE	" (1952)	Rc 20
C. N. BOWERS	" (1952)	Rc 22~24
C. N. BOWERS	" (1955)	Rc 30 (降伏点 67000 psi)
F. K. BLOOM	" (1955)	Rc 21~24
L. W. VOLLMER	" (1958)	Rc 20 (降伏点 90000 psi)
D. WARREN	" (1958)	Rc 27
P. BASTIEN	Rev. Metall. (1958)	(降伏点 62kg/mm ² 引張り強さ 72kg/mm ²)
R. L. MCGLOSSON	Corrosion(1959)	Rc 22
F. K. NAUMANN	Arch. Eisenhüttenw. (1959)	$\sigma \times Hv = 21000$ kg/mm ² σ : 付加応力 Hv: 硬さ
L. W. VOLLMER	Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. (1960)	Rc 20
R. L. MCGLOSSON	Corrosion(1960)	Rc 20
H. SUSS	" (1961)	Rc 27
西 村 修 明	新三菱技報 (1962)	母材・溶接熱影響部 T.S 60kg/mm ² 溶着金属部 T.S 70kg/mm ²
T-1 B 委員会	Material protection (1963)	Rc 22

K. LORENZ	Erdöl u. Kohle; Erdgas. Petrochemie (1964)	$\sigma \times T.S = 5000$ (kg/mm ²) ² σ : 付加応力 T.S: 引張り強さ
K. H. LIEBCHEN	Material Protection (1965)	Rc 22 降伏点 90000 psi)
C. M. HUDGINS	Corrosion(1966)	Rc 16

その結果によると ASTM A517F(80キロ高張力鋼)は H₂S 飽和蒸留水中で応力腐食割れを起こしやすく、破壊までの時間は硬度水準と付加応力の両者が影響し、また溶接は著しく耐応力腐食性を害することがわかった。

以上のように、一般に鋼の降伏点と引張り強さが高いほど(したがって伸びと絞りが高いほど)高張力鋼の硫化物腐食割れに対する感受性は大きくなるといえる。(しかし厳密には化学組成と熱処理方法が似たような鋼材の間だけにいえることである。)

次に硬度であるが、硬度も割れ感受性の重要な因子とされている²⁾³⁾⁵⁾¹⁷⁾¹⁸⁾。そして与えられた条件において、その硬さ以下では割れの発生しない限界の硬さが存在するようである¹⁵⁾。過去の文献から硫化物応力腐食割れを発生しない限界最高硬さを縮めると表 5 のとおりである¹⁹⁾。PRANGE⁴⁾は N-80, 3.5%Ni 鋼, 5% Ni 鋼, 9% Ni 鋼, 9%Cr 鋼, 12%Cr 鋼, AISI 4140, 軟鋼板などに降伏点以下の応力をかけ、5% H₂SO₄ 水溶液に腐食促進剤として 20mg/l の亜硫酸を加えた 38°C の液中に試料を浸漬し 2A/inch² の陰極電流を流したが、この実験で HRc 20 以上の鋼は破損しやすいことを認めた。SNAPE²⁰⁾も N-80 を熱処理で HRc 35 と 42 にした場合につき 500cc の 4% H₂SO₄ 水溶液に亜硫酸飽和 2 硫化炭素 5 滴を加えた液中で電流を流し 90ksi の応力を付加して試験し、pH の低いほど、硬度の高いほど破壊ま

での時間は短いこと、また同じ破壊時間で比較すると硬度の高いほうが低電流密度で割れることを認めている。

以上のように、厳密な意味での正確な関係ではないが、硫化物腐食割れ感受性に影響する最も大きい因子は鋼材の強度水準であることは確実である。

3.2 付加応力

35°C の H_2S 飽和 0.5% 酢酸水溶液中で市販の低合金高張力鋼に種々の応力を加えて破壊までの時間を測定すると図3ののとおりであつて、付加応力の大きいほど早期に破壊し、応力が小さいと長時間経過しても破壊しない。後述するように高張力鋼の硫化物腐食割れの機構は一種の「水素による遅れ破壊」であるから、水素による遅れ破壊と付加応力の関係についても述べることにする。BASTIENら²¹⁾は電解で水素を鋼線にチャージしつつ引張り応力を加えたところ、破断時間は応力が低いほど長くなり、ある応力以下では破断しなくなることを認めた。また JOHNSONら²²⁾は SAE 4340 鋼について付加応力の大きいほど破断時間の短縮することを示している。今縦軸に付加応力、横軸に破壊時間をとると、水素による遅れ破壊の曲線は疲労曲線によく似ているので“static fatigue curves”とも称され、疲労強度に相当する応力は“static endurance limit”と呼ばれている。しかし fatigue というのは繰返し荷重に対して用いられる言葉なので、混乱を避ける意味で“delayed failure

curves”と“lower critical stress”という言葉を用いたほうが適当のように思われる。この“lower critical stress”はそれ以上では水素による破壊は避けられず、それ以下では破壊を生じない限界の応力なので“threshold stress”とも呼ばれている。

一般に水素による遅れ破壊に対しては、付加応力の影響は鋼の強度水準に比較すれば小さいのが普通である。

lower critical stress 以上の応力が付加されるとただちに材料は水素による永久破壊を開始し、その破壊の進む程度が時間と応力の大きさによつて決まるわけで、結局付加応力の大きさは割れの生長挙動に影響することになる。SNAPE²⁰⁾によると H_2S 飽和 3.5% NaCl-0.5% 酢酸の水溶液 (pH 3.9) 中で N-80 について実験したところ付加応力が大きいほど水素の吸収量が多かつたが、このことは塑性加工の効果²³⁾とよく合っている。Battelle Memorial Inst.の研究者達は、振り荷重 (torsion loading) を定応力で付加した場合の破壊時間におよぼす影響について研究したが、結果は単軸引張りの場合とほとんど変わらない値が得られた。鋼の組織のある局部に3軸応力の作用している状態が最も破壊しやすいといわれているが、水素による遅れ破壊の場合は他の脆性破壊の場合と異なつて歪速度が増加すると緩和される。なお Hv 240 以上 (弾性限 65 kg/mm² 以上) では降伏点以下の応力付加で割れるが、応力が負の場合は割れない。

3.3 化学成分

高張力鋼の硫化物腐食割れや水素による遅れ破壊などの割れに対する合金組成の影響については系統的な研究は行なわれていない。その理由は組織、熱処理、強度水準などによつてその結果が変動するからである。しかし強度水準と熱処理の等しい高張力鋼でも化学成分の選択によつて割れ特性の異なる²⁴⁾こともまちがいない。次に化学成分の影響について述べる。

Cであるが、Mn, Mo, Ni は好ましくないがCは良い²⁵⁾とする説と逆に Mo はよいがCは悪い²⁶⁾とする説もあり一定しないが(表6参照)、強度水準を厳密に揃えて比較するとCは応力腐食にも²⁷⁾水素脆性にも²⁰⁾²⁸⁾よくないと述べられている。

Battelle Memorial Inst. で SAE 4320, 4340 および

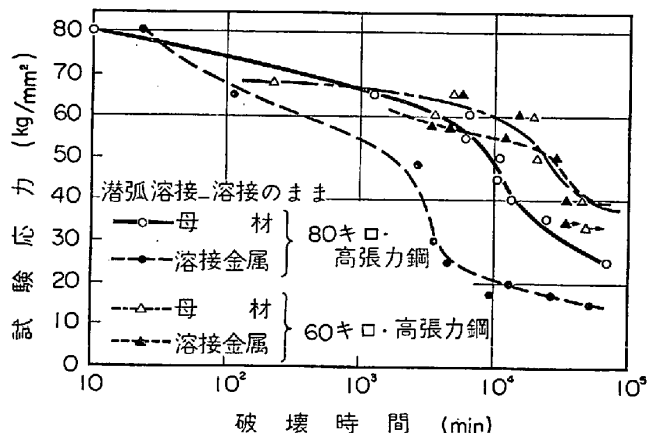


図3 試験応力と破断時間の関係 (例)

表6 N-80 グレード油井管の硫化物応力腐食割れにおよぼす合金元素の影響

会 社 名	研究者(代表)	C	Mn	Cu	Mo	Cr	Ni	Ti	V	Al	B	Zr
Gulf	VOLLMER	×	×		○		×	○				
Shell	BOWER	○	×		×		×					
Continental	FRASER	○	×		×	○	×					
National Tube	McGLASSON	○	×		×		×					
American Mannex	BALDY	×	×		×				○			
Pompey	LIEBCHEN	○	×		×		×		○		○	
フランス中央金属研究所	HERZOG	×	×	×	○	○	×		○	○	○	
日本鋼管	BASTIEN	○	×	×	○	○	×	○	○	○	○	×

○: 応力腐食割れを生じがたい ×: 応力腐食割れを生じやすい

0.95% C 鋼について 4% H_2SO_4 水溶液に P+CS₂ を添加した液中で 8~10 mA/inch² の陰極電流を流し付加応力を変えて破壊時間を比較したところ、鋼の強度水準を同じにした場合には差が認められなかった。

同様に SAE 86B35 と SAE 4340 を試料として B 添加の影響をみたが差がなかった。H₂S 飽和 0.5% 酢酸水溶液中で応力を付加した実験でも B は害はないがそれほど有効でもないとされている¹⁴⁾。

Si について、Klier²⁹⁾は中間焼戻し温度では低 Si より高 Si の方が水素の遅れ破壊に対して抵抗性のあることを発見している。ドイツでは P S コンクリート向けの耐応力腐食用高張力鋼に Si-Cr 系の鋼が開発されている。

Mn は N-80 に 1.65% 以上含まれていると割れが多いといわれており、有害だとする点で一致している³⁰⁾。

Ni に関して最近 Inco. の SNAPE²⁰⁾が 120,000~220,000 psi の強度水準で比較した場合、鋼の強度と熱処理を同じにして比べれば Ni は影響しないと述べているが、その他の研究者は有害だとする点で一致している^{14)30)~35)}。図 4³²⁾は Ni が含有されるほど割れの生ずる限界応力値の低下することを示しており、低水素系 50 キロ高張力鋼用破覆アーク溶接棒に Ni を 0.58~3.02% の範囲で 4 段階に変化させた実験³²⁾でも Ni の増すほど限界応力が低下した。80 キロ高張力鋼で Ni を含有しない鋼種は Ni を含有するものより硫化物腐食割れ破断時間が著しく延長される³³⁾³⁴⁾。鋼中に Ni が存在すると H₂S 含有溶液に浸漬中に残留水素量が増加して割れ発生原因の 1 つになると考えられる³⁶⁾。

Cr については焼入れ性を増すから有害だとする説³¹⁾、有効だが限度があるという説³⁰⁾、あるいは Cr はあまり関係ないという実験結果³²⁾がある。しかし Cr は耐食性を付与する元素であるから、N-80 に対しては有効だとする意見で一致している(表 6 参照)

Mo も割れやすくする³⁰⁾割れにくくする²⁶⁾、あまり影響しない¹⁴⁾との諸説があつてはつきりしていない。

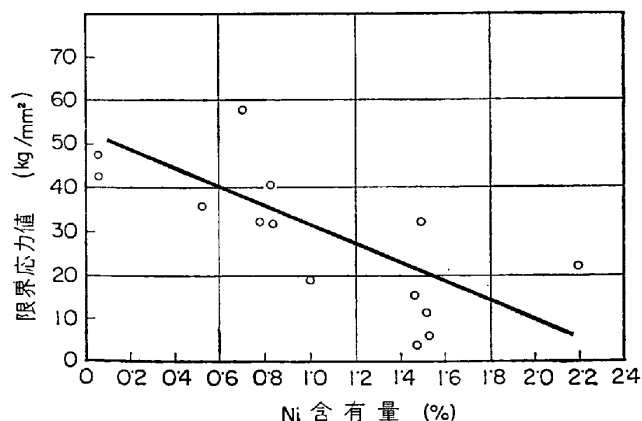


図 4 応力腐食割れ発生限界応力値に及ぼす Ni 成分の効果

表 7 試験板(12.7 mm厚)の化学組成と機械的性質

鋼 種	C	Cr	Mo	Sol. Al	0.2% オフセット 耐力 (kg/mm ²)	引張り強さ (kg/mm ²)
HCHA	0.16	2.21	0.15	1.10	65.9	76.3
HCLA	0.15	2.27	0.16	0.01	69.3	78.8
LCHA	0.13	1.26	0.14	1.32	60.2	73.7
LCLA	0.12	1.29	0.17	0.03	60.3	69.0

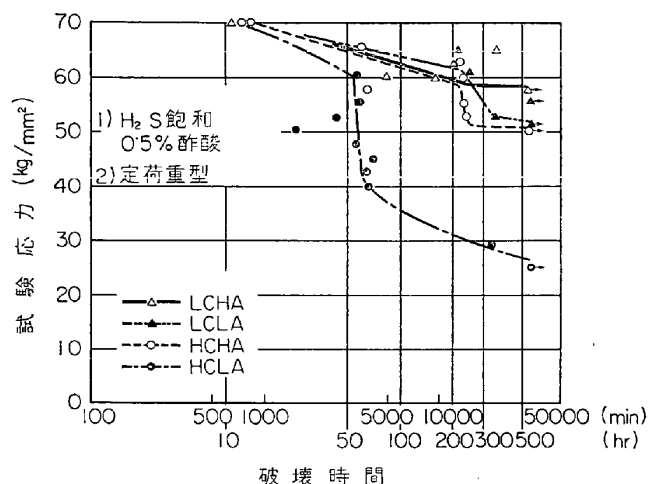


図 5 硫化物応力腐食割れに及ぼす Cr と Al の影響

Al に関して表 7 の成分の鋼について図 5 の結果が得られており¹⁴⁾、渡辺³²⁾らも Al の有効なことを示している。

Ti, V も若干有効なようである¹⁴⁾。

P と **S** はノッチ付き引張り試験で試験した場合、水素による遅れ破壊時間を若干短くするようで(Battelle Memorial Inst.), S は例外なく悪いといわれている³⁷⁾。

H については論ずるまでもないが、含有量が多いほど破壊の潜伏期が短く、限界最小応力値が小さく、破断時間が短縮される。

なお油井管 API N-80 の硫化物腐食割れに影響する成分元素の影響を総括すると表 6 のとおりである。

また FRASER ら²⁵⁾は S_C 値 (4 試験方法参照) に及ぼす成分元素の影響について次式を与えている。

Mo を含む N-80 :

$$S_C = 6.31 + 6.18 \times C\% - 5.53 \times Mo\% + 0.061 \times \text{絞り}\% - 0.1349 \times HR_A$$

低合金鋼(J-55, N-80, P-110) :

$$S_C = 2.923 - 1.061 \times Mn\% - 1.222 \times Ni\% - 0.00002359 \times \text{降伏点psi} + 0.1379 \times \text{伸}\% + (\text{焼ならし } 0.837, \text{ 熱間加工のまま } 0.901, \text{ 焼入れ焼戻し } 1.204)$$

以上の鋼種に含まれない鋼 :

$$S_C = 9.38 + 3.65 \times C\% - 0.1346 \times Ni\% - 0.00001242 \times \text{降伏点psi} - 0.1095 \times HR_A$$

3.4 組織

応力腐食割れには化学成分よりも組織のほうが強く影響する³⁸⁾といわれている。BASTIEN と AMIOT は 0.9% C 鋼で層状パーライト、球状パーライトおよび焼戻しマルテンサイトについて比較し、球状の、できるだけ内部応力を除いた微細組織が水素による遅れ破壊に対して有利なことを示し、さらに Cr-Mo-V 鋼についても高温で焼戻した微細な球状炭化物組織が最も敏感でないことを示しているが³⁹⁾、C 量の異なる炭素鋼の遅れ破壊についてはソルバイト組織が一番敏感で、粗大パーライトは最も鈍感で、層状パーライトが中間であるとしている⁴⁰⁾。しかし試料間で C 含有量や強度に差があるので組織だけの影響とはいえないと思われる。マルテンサイトを十分に焼戻した組織はパーライトやベイナイトより水素脆化に対して強く⁴¹⁾、マルテンサイト組織は最も割れに敏感で、マルテンサイト組織の 161 kg/mm² 高張力鋼は大気中でも脆化が起こる⁴²⁾といわれており、API N-80 を熱処理によって組織中のマルテンサイト量を種々に変え、応力を付加してビーム割れ試験を行なったところ⁴³⁾図 6

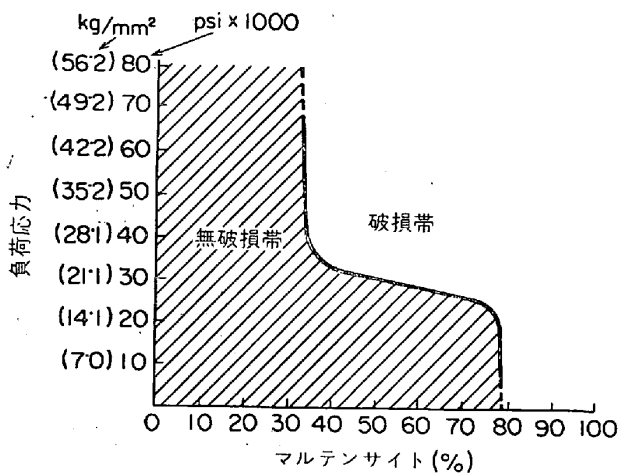


図 6 N-80 におけるマルテンサイト%と負荷応力 ($H_2S + CO_2$ 飽和溶液)

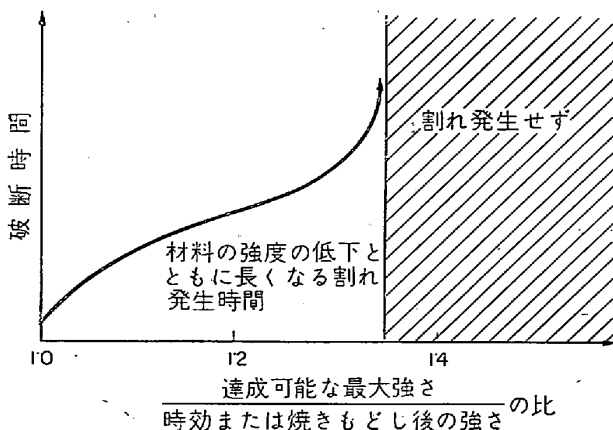


図 7 高張力鋼の環境割れに対する鋼の引張強さの影響を示す模式図

示すような結果が得られた。すなわちマルテンサイトが 35% 以下では降伏点付近の応力をかけても割れは発生せず、35~75% までは負荷応力によって割れた割れなかつたりするが、これ以上となるとわずかに反応がかかっても割れる。以上の実験で、マルテンサイトが網状に発生している場合は硫化物腐食割れに対する感受性は大きくなり、またマルテンサイトが 80% 以上になると非常に割れやすくなるといえる。Battelle Memorial Inst. の研究によるとベイナイト組織も同じ強度水準のマルテンサイト組織とほとんど同じ程度の水素遅れ破壊に対する感受性があると結論している。しかしマルテンサイトを焼戻した組織は焼準や焼準・焼戻した組織より硫化物応力腐食割れに対して抵抗性がある²⁰⁾。この場合焼入れ時には焼きを完全に入れてから焼戻したほうが、不完全な焼入れを行なったものを焼戻したものより耐割れ性がすぐれていることが APS10M4 (2%Cr-0.47%Mo-0.1%V-0.5%Al) を常温の H_2S 飽和 0.5% 酢酸水溶液中で試験した結果明らかにされている¹⁴⁾。また焼戻し温度は高い方が耐割れ性にすぐれている⁴⁴⁾。この関係を一般的に示すと図 7 のように現わすことができる。

N-80 や AISI 4140 鋼についても高温焼戻しで耐割れ性が向上すると述べられている⁴⁵⁾。Mo, V, Al, W などの添加は強度をあまり低下させずに焼戻温度が高められるので有効である。高温焼戻しといつても A_c1 点以上の焼戻しは焼入れ組織を生ずる危険があるので避けたほうが得策である。高温焼戻しは組織が球状化し内部応力が解放されるので有効なのだと思う。細粒鋼のほうが割れ抵抗性が大きいともいわれている⁴⁶⁾。なお溶接後の応力除去焼なましは、調質高張力鋼にはかえって割れ感受性を高めることもあるので注意が必要である⁹⁾⁴⁷⁾⁴⁸⁾。

3.5 環境

ほとんどすべての石油生産工程では微量の H_2S を伴うが、その量が多いと高張力鋼の応力腐食を発生させる。HERZOG ら⁴⁹⁾は実験室で CO_2 や H_2S のガス分圧を増大させたり、酸化剤の添加により鋼中への S の侵入が促進され、これが破壊の進展に大きな役割を演ずると述べている。HUDGINS ら¹⁵⁾によると CO_2 と食塩水だけの環境では HR_c 33 (降伏点約 94.9 kg/mm²) の鋼でも降伏点の荷重まで耐えるのに、1 atm の H_2S 飽和の 5% 食塩水の場合では脆性破壊を発生しない最大硬さは HR_c 20~22 (3% 程度の冷間加工を受けている場合は HR_c 16) に低下する。McGLASSON ら³⁰⁾は API の N-20 を 0.5% 酢酸水溶液中で試験し、液中の H_2S 濃度が高いほど割れやすいことを明らかにした。PHELPS¹⁶⁾もガス相における H_2S の濃度が容積でそれぞれ 0.8, 1.4, 8.6 および 14.5% を含有する West Texas の 4 カ所の油田の貯油槽で各種の鋼を試験した結果、 H_2S を 1.4% 以上含有する原油中では溶接材だけでなく母材そのものも応力腐食割れに敏感だったと述べている。一般

に H_2S の多いほど早期に割れる³⁰⁾⁵⁰⁾⁵¹⁾ことは確かである。図8⁹⁾は80キロ高張力鋼を試験材として、定荷重型の試験機を用い、常温の0.5% 酢酸水溶液にとけ込んで

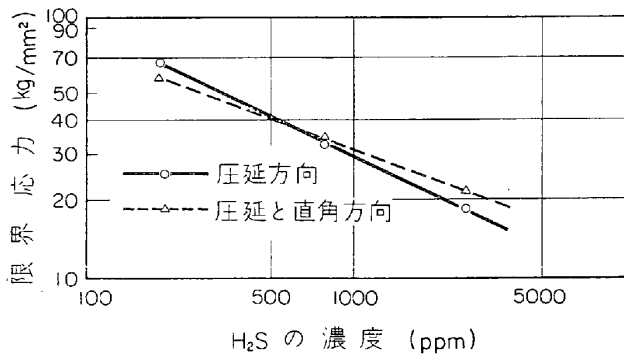


図8 0.5% 酢酸水溶液における H_2S の濃度と限界応力値の関係 (80キロ高張力鋼)

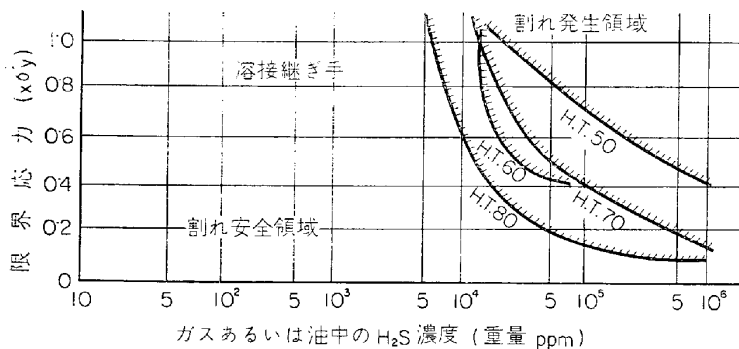


図9 ガスあるいは油中の H_2S 濃度と限界応力値の関係

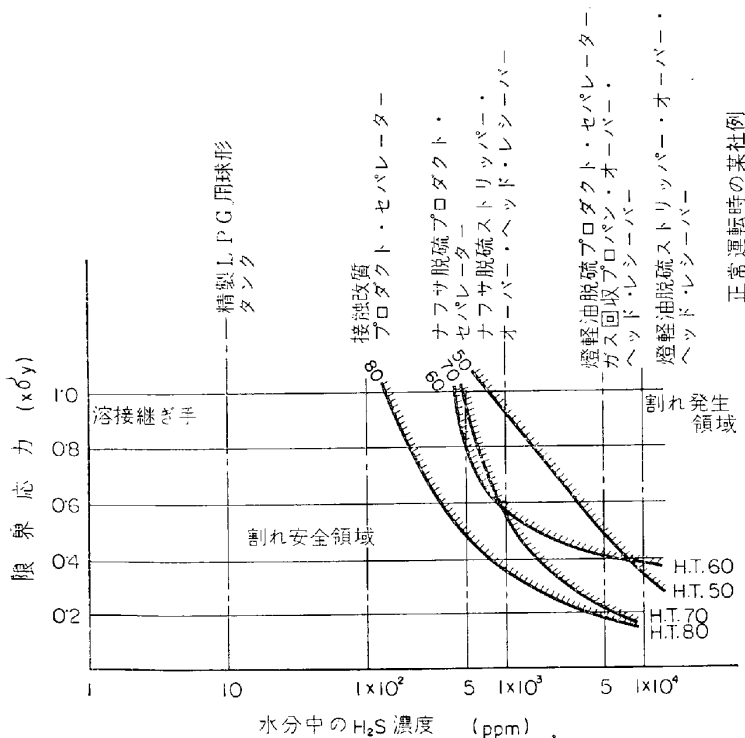


図10 水分中の H_2S 濃度と限界応力値の関係

いる H_2S の濃度と硫化物腐食割れ時間の関係について検討したもので、 H_2S の濃度の高いほど限界応力値は低くなっている。

わが国では国内の代表的な石油精製プラントに試験片を装入して、環境と割れの関係調べた結果がある¹³⁾。市販の50~80キロ高張力鋼とそれに適した溶接棒を用い、鋼板の圧延方向に対して直角にVあるいはU型の溝を切つて手溶接を施し $3 \times 10 \times 115$ mm の薄板状試験片を鋼板の圧延方向にそつて鋼板表面から1 mm離れた位置から採取した。

4点支持型曲げ冶具で応力を付加し表8に示すプラント内に約1年間装入して割れの有無を調べた。割れは水添脱硫装置のストリッパ・O.H.レシーバー(プラントNo. 1-3, 1-4)に沢山認められた。同じ水添脱硫装置でもプロダクト・セパレーター(プラントNo. 1-1, 1-5)にはほとんど存在せず、さらに接触改質装置(プラントNo. 2), 接触分解装置(プラントNo. 3-1, 3-2) LPG用球形タンク(プラントNo. 6-1~6-3)および原油タンク(プラントNo. 7)には全然割れの発生は認められなかった。割れの発生する範囲と発生しない範囲を区分した境界曲線を図9に示したが、同一の鋼種では環境中の H_2S の濃度の高いほど限界応力値が低くなっている。環境中の H_2S を、環境中に存在する水分中の H_2S 濃度に換算してみると図10のとおりであるが、参考のため各プラントの H_2S の実際の最大濃度より20~30%増しの線が入れてある。図9と比べ境界線は濃度の低い側に寄っており実験室試験の結果とかなりよく一致している。溶接構造物の溶接部には、高い場合には材料の降伏点に近い残留応力が存在すると考えられるので、図10の境界線と $1.0\sigma_y$ (σ_y は降伏点)との交点に相当する H_2S 濃度を求めると、この値は実際上臨界 H_2S 濃度と考えられるが、表9にその値を示した。LPG球形タンクに関するかぎり、いずれのプラントでも割れが全然認められなかったが、その理由はLPGが精製されていて H_2S の濃度が著しく低かつたことによるものと思われる。

石塚らも同様な石油精製プラント実験を行ない、常温の液相で活性な硫化物と水分を多く含むスタビライザー・レシーバーにだけ割れを認めている¹²⁾。

高張力鋼の硫化物腐食割れの様式が水素に影響されていることは明らかであるから、水素の吸蔵を促進する因子(S, Se, As, Sbなどの化合物のような水素発生に対する触媒毒の存在、陰極分極、酸化皮膜の除去など)は割れを促進する。逆に水素の吸蔵を妨げるような因子は抑える傾

表 8 試片を装入した石油精製プラントの状況

プラント No	プラント名	環境の状況(設計試験)					
		試片位置	温度(°C)		圧力(kg/cm ²)		H ₂ Sの濃度
			範囲	平均	範囲	平均	(vol %)
							範囲 平均
1-1	ナフサ水添脱硫 Prod. セパレーター	ガス	22-32 22-32		21.5-23.5 21.5-23.5		0.1 0.1-0.2 0.12
1-2	燈軽油水添脱硫 H. P. セパレーター	油	27 14-25	18.1	54 51-54	52.6	3.5 0.15-0.93
1-3	ナフサ水添脱硫 Strip. O.H. セパレーター	ガス	38 14-30	21.8	12 14-15	14.8	2 0.27-1.38 086
1-4	燈軽油水添脱硫 Strip. O.H. セパレーター	〃	20 35-45		46 4-46		8-33 15-64
1-5	ナフサ水添脱硫 Prod. セパレーター	〃	12-27.5	19.2	28-34.4	30.5	0.02-0.25 0.095
2	接触改質 Prod. セパレーター	〃	17 17		32 32		0.002-0.031 0.015
4	常圧蒸留 主精留塔リフラックス・ドラム	油	38 R. T.		0-0.1 0-0.1		
5	ガス回収 脱プロパン塔 O. H. レシーバー	〃	38 43-46		16 16.5-17.0		0.9-9.3
6-1	LPG用球形タンク	ガス	R. T. 7.7-30.5	18.5	8-10 4.0-11.9	9.7	0.0015-0.0025
6-2	〃	油	R. T. 0-32		8-10 7-93		0.011-0.016
6-3	〃	〃	R. T. 〃		7-12 1.0-10.5		
7	原油タンク	〃	30 30		1.8 1.8		

表 9 付加応力が $1.0\sigma_y$ の場合の水分中の
H₂S の限界濃度(溶接継手)

鋼の級	H. T. 50	H. T. 60	H. T. 70	H. T. 80
水分中における H ₂ S の限界濃度 (ppm)	750	410	490	140

向がある。As, Se, Te, Sb, S など第5族, 第6族の水素化合物生成元素が鋼中への水素の吸収を促進させる⁵²⁾といわれているが, このうち Sb だけは水素の吸収量は多くするが破断は促進しない点も確かめられている⁵³⁾。酢酸加速試験で CO₂, NaCl などは割れを促進し液化炭化水素, 特に極性化合物を含む場合は割れを抑制するとされている。酢酸の濃度が大きくなると割れやすくなる。また水に CO₂ が入ると割れやすくなり, HCl によつても割れやすくなることから考えて pH による影響は大きい⁵³⁾。図 11⁴²⁾は AISI H-11 鋼 (C 0.35%, Mo 1.50%, Cr 5.00%, V 0.40%) の「進行のおそい割れ」に対する腐食環境の影響をまとめたもので, 1 atm の純水素にさらしたときの割れの速度が最大であることを示している。加湿 Ar 中では速度はいくらかおそく, 水中でもおそくなっている。同様な実験によつて, 水素にわずかに 0.6% 加えた酸素が割れの進行を完全に停止させることもわかった⁴²⁾。また相対湿度が高いほどおそい割れの

生長速度は大になる⁵⁴⁾。

硫化物腐食割れに及ぼす温度の影響については, 120°C までの範囲では低いほど割れやすい⁵⁰⁾⁵¹⁾⁵⁵⁾⁵⁶⁾というのが通説であるが 90°C 以下では温度が高くなるほど破

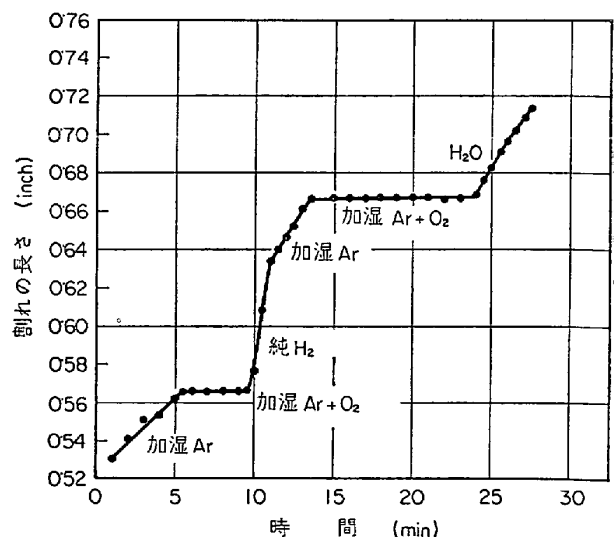


図 11 H-11 鋼 [降伏強度 230,000psi (160 kg/mm²)] の割れの長さとの関係に対する, 種々の形の水および酸素添加の影響
最初の stress intensity $K_{Ii} = 18 \text{ Kpsi} \sqrt{\text{inch}}$ (65 kg/mm^{3/2})

H ₂ S の 濃 度							
(wt %)		H ₂ S の分圧 (kg/cm ²)		水分の H ₂ S 濃度 (ppm)		水分 (vol%)	
範 囲	平 均	最 高	平 均	最 高	平 均		
0.5-1.0	0.75	0.045	0.023	147	75	0.5-0.8	
0.1-0.6	0.37	0.50	0.34	2270	1400	Tr	
10 0.41-2.06	1.29	0.207	0.13	755	475	0.001	
2.25-9.6	28.6	3.6	1.00	9500	2300		
0.11-1.42	0.53	0.086	0.03	290	100	0.006	
0.016 0.010-0.13	0.059	0.01	0.005	42	21	0.01	
0.005-0.022 0.002-0.003				60	40	0.02-0.04 5.6 wt%	
0.2-1.1 0.2-3.75	1.87	1.5	0.75	3200	1000	0.04 wt% 0.04-0.07 wt%	
<50ppm 11-18	14	0.0003	0.0002	0.9	0.8	Tr	
30-55ppm 50-60	53	0.0018	0.0007	5	3	Tr	
30-55ppm 50-60				5.5	4	Tr	
Totals 1.85-2.38	1.8 2.08					0.01	

断時間が短くなるとの実験結果⁵⁷⁾⁵⁸⁾もある。温度が高くなるにつれて H₂S の濃度が減り、鋼の表面への拡散しう水素の吸着は減るが腐食反応速度が増大するのでこのような現象を示すのかもしれない。

水分を全く含まない非電解質の中では割れは生じないが、若干の水分を含む市販液化プロパンに 1000ppm 飽和量の H₂S を添加すると 80 キロ高張力鋼の拘束溶接部に数日～13 日間で割れが認められた⁵⁹⁾⁶⁰⁾。

3.6 溶接

硫化物腐食割れはしばしば溶接の熱影響部、とりわけボンド部に起こっている⁹⁾¹²⁾。この事実は、溶接の際に熱によつてもたらされる組織変化が硫化物腐食割れに対する感受性に大きな影響を与えていることを意味している⁶¹⁾。

80 キロ高張力鋼に、溶接に近似した熱サイクルを与えて溶接熱影響部と等しい組織とし、定引張り歪型の装置で応力を付加して H₂S を飽和させた 0.5% 酢酸水溶液中で試験した結果は図 12 のとおりであった⁹⁾。すなわち、i) 540°C における冷却速度をゆるやかにすると割れ発生時間が延長する。ii) 応力除去焼なましは、引張り強さと硬度を低くするが

割れ発生時間を短縮する。iii) 溶着金属は母材と熱影響部の中間の性質を示す。

多層パス溶接の場合、前のパスはあとのパスによつて熱サイクルを受ける。このような焼戻し効果が割れ感受性におよぼす影響を調べるために、80 キロ高張力鋼をあらかじめ 1200°C から急冷したのち種々の温度で焼戻して、硫化物腐食割れに対する感受性について試験した⁹⁾。

その結果、破断時間は約 200°C までは焼戻し温度が

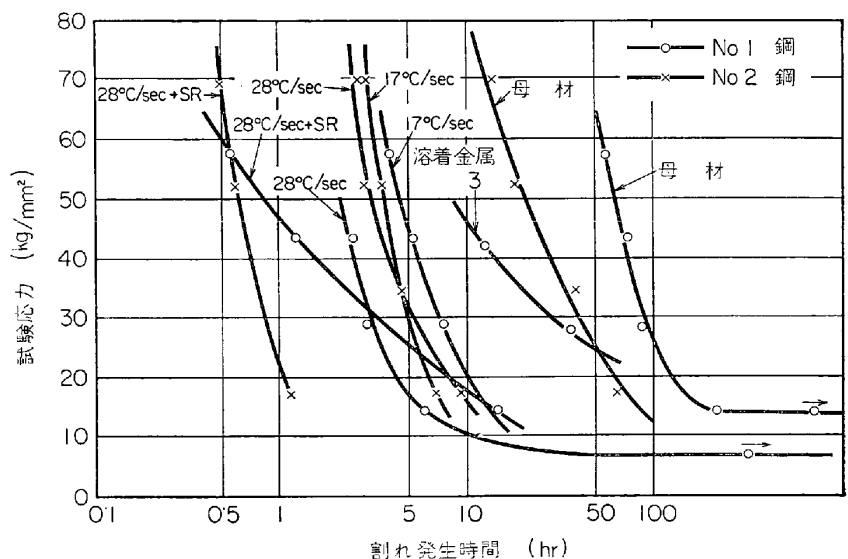


図12 試験応力と割れ発生時間の関係(溶接熱サイクル試験片による)

高くなるほど長くなるが、 200°C 以上では 550°C まで次第に短縮し、さらに温度を高くすると破断時間が突然長くなり、その鋼の A_{c1} 点でピークに達する。それ以上温度を高めると再び減少する。問題は 550°C という温度で破断時間が短縮することである。したがって多層溶接の場合には現在置いているパスの熱サイクルばかりでなく、次のパスの熱サイクルを重視しなければならない。また、鋼材を耐割れ性にするためにはできるだけ A_{c1} 点近くで焼戻すことが望ましい。

実際の球形タンクなど大型構造物では溶接後の熱処理は施していない。したがって溶接による組織変化と残留歪が残っている。このような状況に合わせるため稲垣らは⁹⁾ 80キロ高張力鋼について図13に示すような拘束板に溶接し、 H_2S 飽和 0.5% 酢酸中に3週間浸漬して割れの分布を観察した。

割れは第3パスと熱影響部の間のボンド付近で発生し、ボンドの近くの起点からビードの方向に沿って溶接

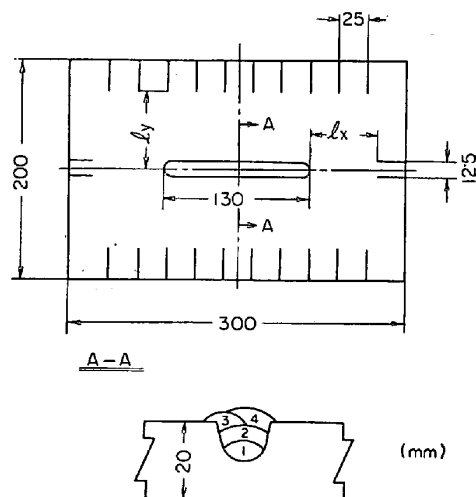


図13 拘束溶接板の形状、寸法

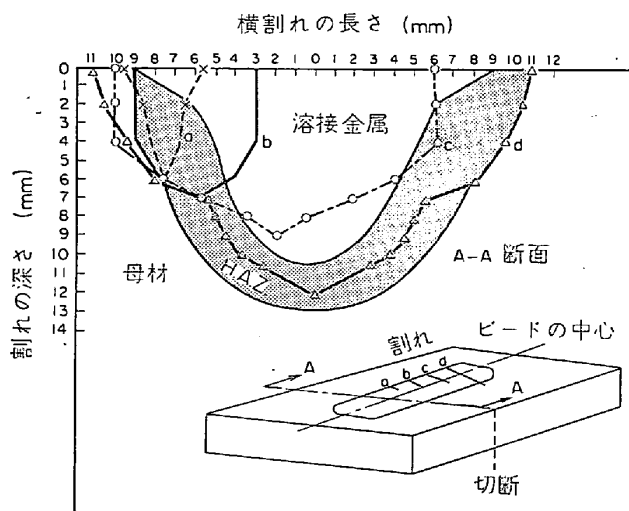


図14 割れの形状、寸法

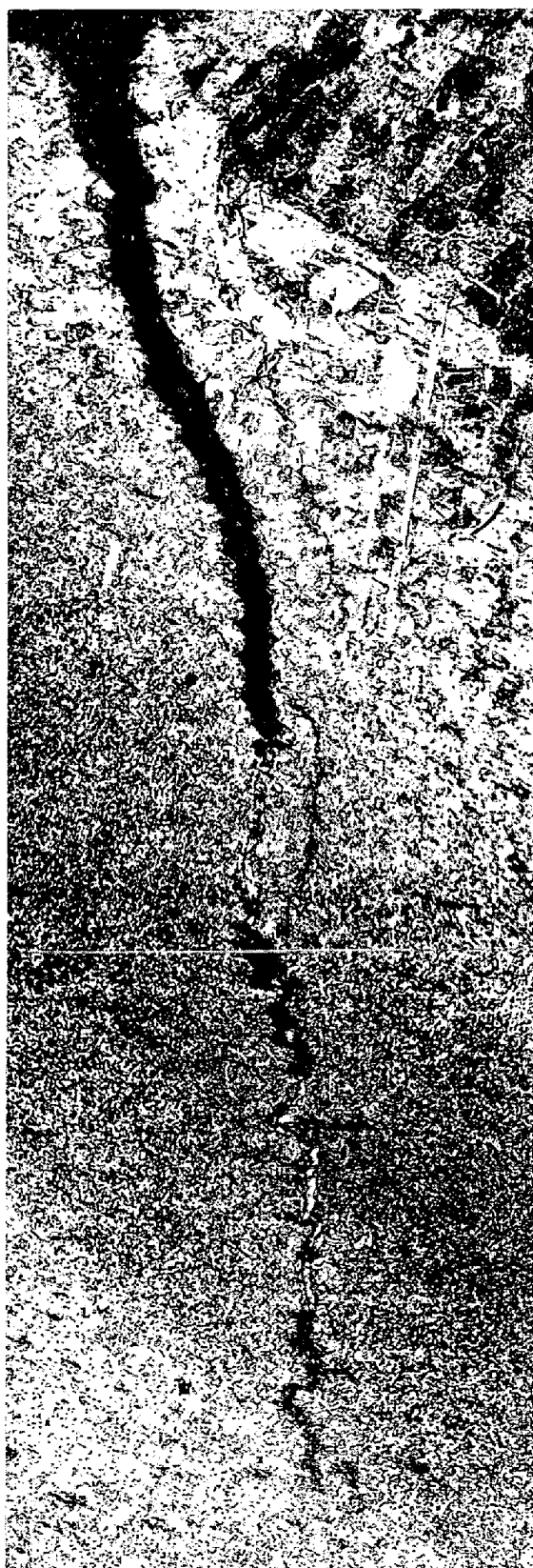


写真1 60キロ高張力鋼の溶接部のトウ割れ
(溶接のまま、表面処理なし)

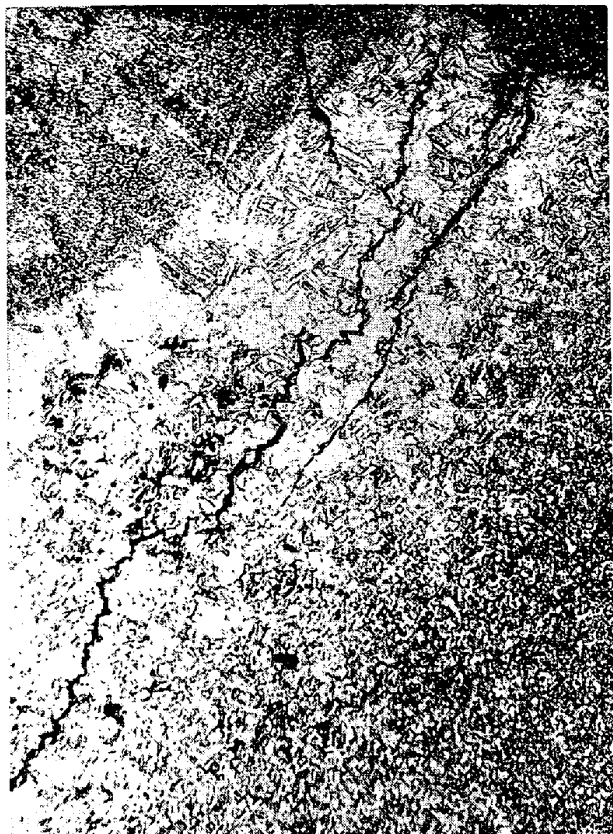


写真2 80キロ高張力鋼のトウ割れ
(溶接のまま, 表面処理なし)

金属と熱影響部の方向に伝播した。溶接金属の方向に伝播した割れは、第3パスと第4パスの境界で止まり、第4パスの中まで伝播した割れはごくわずかであった。熱影響部の中へ伝播した横割れは、幅方向も板厚方向も熱影響部と母材の境界で停止し、母材の中までは伝播しなかった。このような横割れについて a) 第3パスだけに

存在する短い割れ, b) 第3パスと第4パスの境界までしか到達しなかつた割れ, c) 第4パスまで到達した割れ, d) 溶接金属の上をすべてのパスまで貫通した割れに分類して割れの長さと板厚方向に伝播した割れの深さと形状を測定した。その結果は図14に示したとおりで割れの深さも横割れの場合と同じように母材と熱影響部の間で止まり、母材の中までは伝播していない。写真1と2は割れが母材に達していないことを示している。

わが国で市販されている50~80キロ高張力鋼の母材と手および潜弧溶接の溶接部について、定引張り荷重型の試験装置で 35°C の H_2S 飽和 0.5% 酢酸中で、溶接のまま, 150°C に予熱, 580°C で 3 hr 焼なまし後炉冷の条件で試験した⁹⁾。その結果は図15, 16のとおりで i) 焼なましはむしろかんばしくない効果をもっていること, ii) 150°C の予熱は有効でないこと, iii) 手より潜弧溶接のほうが割れに対して有害なことなどが認められた。しかし U.S. スチール¹⁶⁾では ASTM A537A と B について H_2S 飽和水中で音叉フォーク型試験片を用い表10のような結果を得た。表からわかるように、破壊したものは溶接後の熱処理を施さなかつた溶接部をもつ試験片だけに限られているの溶接部付近の硬度は図17のとおりであるが、溶接ままの H_{max} は $HR_c 30$ 以上で硫化物腐食割れに敏感な範囲に入っている。しかし溶接後熱処理を施したものは硬度がかなり低下して割れなくなつた。

A537A についてもほぼ同様であつた。

変形が許される破壊においては、局部的な強さの低下部分は他の部分に拘束されて変形しえないので、かならずしも全体としての強さが低下するとは限らない。しかし硫化物腐食割れは一種の脆性破壊で、変形のないままに割れが進行するので、溶接熱影響部の割れ感受性低下

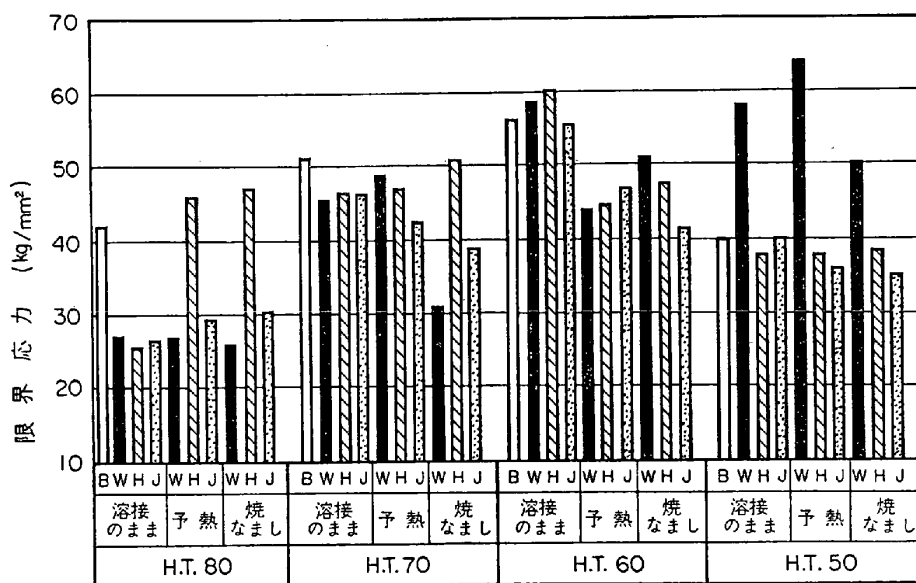


図15 手溶接した各種高張力鋼の限界応力値
(B : 母材, W : 溶接金属, H : 熱影響部, J : 溶接継ぎ手)

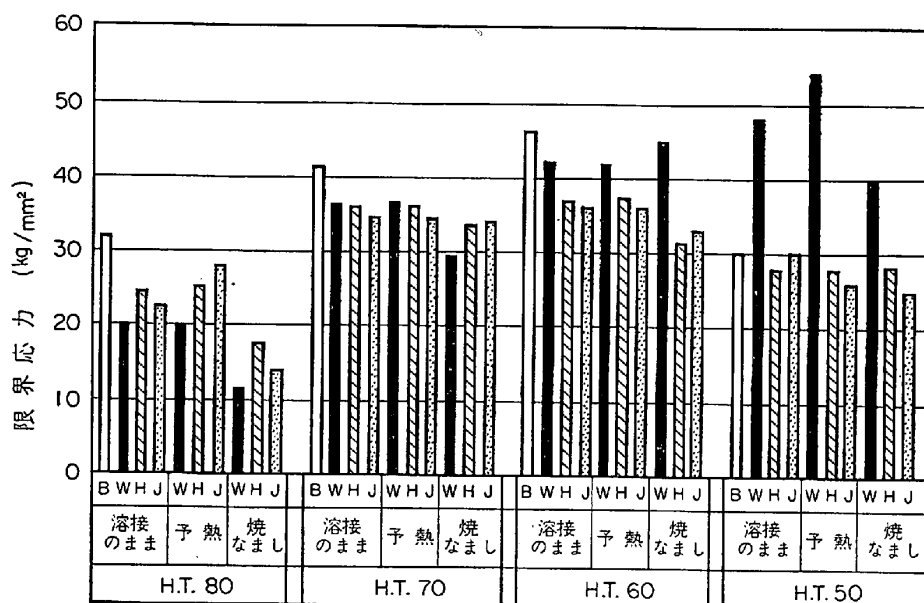


図16 潜弧溶接した各種高張力鋼の限界応力値
(B: 母材, W: 溶接金属, H: 熱影響部, J: 溶接継ぎ手)

表 10 硫化水素で飽和した蒸留水中における ASTM A537 の応力腐食の挙動

熱 処 理**	試 験 片 の 状 態*	破壊までの平均時間(hr)
焼入れ, 焼もどし	応 力 負 荷 の み	N F 3000
焼 準	応 力 負 荷 の み	N F 3000
焼入れ, 焼もどし	冷 間 加 工 と 応 力 負 荷	N F 3000
焼 準	冷 間 加 工 と 応 力 負 荷	N F 3000
焼入れ, 焼もどし	溶 接 と 応 力 負 荷	250
焼 準	溶 接 と 応 力 負 荷	250(2spec.) NF3000(1spec.)
焼入れ, 焼もどし	冷 間 加 工, 溶 接 と 応 力 負 荷	250
焼 準	冷 間 加 工, 溶 接 と 応 力 負 荷	450(2spec.) NF3000(1spec.)
焼入れ, 焼もどし	冷間加工, 溶接, 溶接後熱処理および応力負荷	N F 3000
焼 準	冷間加工, 溶接, 溶接後熱処理および応力負荷	N F 3000

* 音叉フォーク型試験片は次のように処理した。

応力負荷のみ音叉の歯を完全に閉じ, 降伏点以上の応力を加える。

冷間加工と応力負荷一音叉の歯を開いたまま冷間加工したのちに応力を負荷する。

溶接と応力負荷一音叉の歯の一方に E8016C1 棒でビードを置き, 歯を閉じて応力を負荷する。

冷間加工, 溶接および応力負荷一応力を負荷する前に試験片に冷間加工を加え, 溶接する。

冷間加工, 溶接, 溶接後熱処理および応力負荷一試験片を冷間加工, 溶接, 溶接後 1175°F (635°C) で 30 min 間熱処理し, 空冷してから応力を負荷する。

** 供試鋼の機械的性質は次のようである。

熱 処 理	降 伏 点	引 張 り 強 さ	伸び% (1inch径)
焼入れ, 焼もどし (1200°F (649°C))	77.5ksi (54kg/mm²)	97.4ksi (68kg/mm²)	27.0%
焼 準	59.9ksi (42.5kg/mm²)	88.6ksi (67kg/mm²)	32.5%

部の強さを, 継手引張りの場合と同一視することができないのでやつかいである。

3.7 冷間加工, 試片形状, その他

3.7.1 冷間加工

冷間の塑性加工は H₂S 水溶液中に浸漬した場合も陰極電解した場合も割れ感受性を増すことが知られている¹⁷⁾⁵⁵⁾⁶²⁾。市販の 80 キロ高張力鋼に引張予歪を与え, H₂S 飽和 0.5% 酢酸水溶液中で, 定荷重試験機によつ

て試験した結果によれば, 破断時間は絞り率が 0~10% の範囲では予歪の程度を増すほど減少するが, 10%を超すとかえつて破断時間は延長することが認められた。冷間加工を与えると鋼中に侵入する水素は増加するが, 冷間加工度が一定のときは加工前に水素が含まれていた場合のほうが脆化がはなはだしい。しかし冷間加工度が 2~3% 以下であれば水素による遅れ破壊の挙動にそれほど大きな影響はないともいわれている。

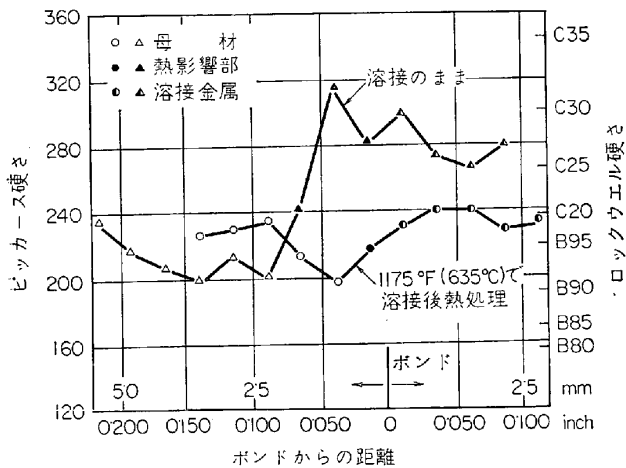


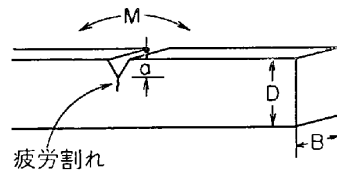
図17 ASTM A537B の溶接部の硬度分布

3.7.2 試験材の寸法

Battelle Memorial Inst. の ELSEA らは水素による遅れ破壊について研究し、付加応力の高い側では破壊は試験片の寸法が減少するほど急速に発生するが、付加応力の低い側では試験片寸法と破壊時間の間に明りような関係が認められないと述べている。

3.7.3 試験材のノッチ

水素による遅れ破壊については付加応力が一定の場合応力に直角方向の切欠角度が鋭く、実際にこの点に働く応力が大きく、その3軸性が多いほど破壊までの時間は減少し、また破壊を起こす最小応力は減少する。同じような材料と試験片を用いて、水素をチャージした直後に Cd メッキを施した後 300°F に 0.5hr 加熱して水素を均一に分布させた状態で、試験片のノッチの鋭さの影響について検討した結果、ノッチ半径の小さいほど割れを発生する最小応力は低かった⁶³⁾。応力腐食割れでは潜在割れ長さと加えた応力との間に相互依存性が存在しているが、この stress intensity factor の原則は PARIS と Sih⁶⁴⁾ によって簡潔に要約され、考察されている。図 18 はこれを示したものである。stress intensity factor の意義は、割れの先端における応力度を統一して示すこと

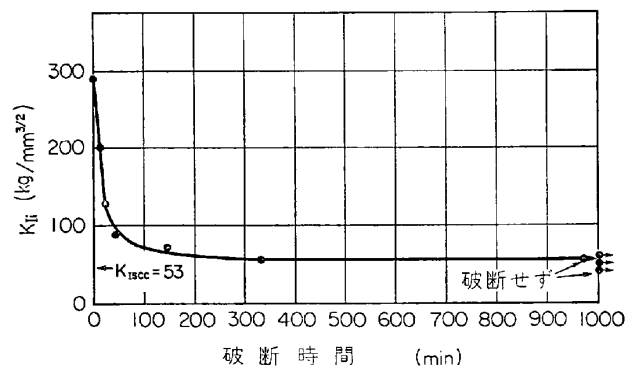


$$K_I = \frac{4.12 \sqrt{\frac{1}{a^3} - \frac{1}{D^3}}}{8D^{3/2}}$$

$$\alpha \equiv 1 - \frac{a}{D}$$

片持ちばり型試験片

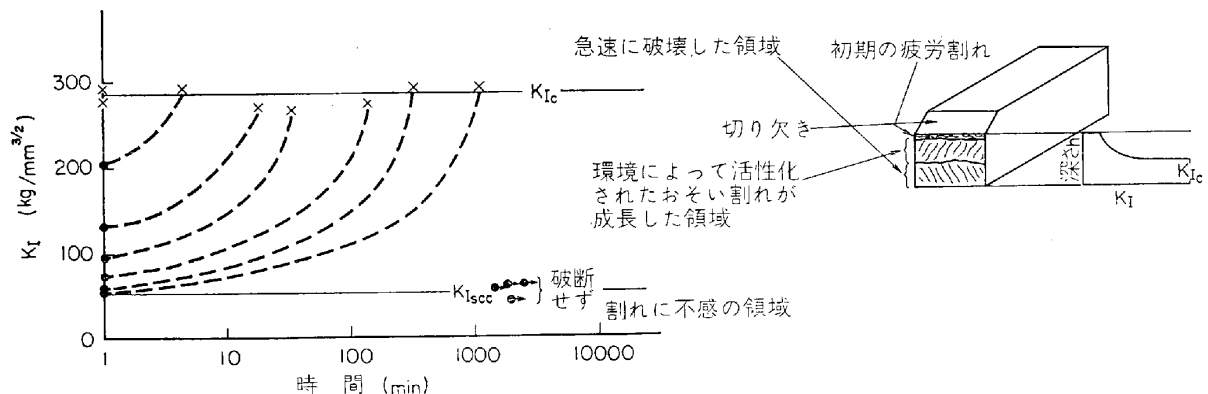
図18 図切り欠きを有する片持ちばり型試験片の幾何学的形状と、stress intensity factor を算出する式

図19 AISI 4340 鋼の破断時間に対する最初の stress intensity の影響
鋼の降伏応力 = 210,000psi (約150 kg/mm²)

のできる点にある。

応力がある臨界値以上に大きくなると割れは音速のオーダーの非常に速い速度で進行する。このような stress intensity factor を K_{IC} と名づける。また環境によっては K_{IC} 以下の K_I で 1inch/min のオーダーの速度で割れが開始する。

K_{IC} 以下で K_I を次第に小さくするとついには割れは進行しなくなる。割れの進行しなくなる K_I の限界値を K_{Isc} と呼んでいる。AISI 4340 鋼について BROWN ら⁶⁵⁾ は図 19 を示している最初の K_I の値 K_{Ii} と破断

図20 図10と同一の実験において応力腐食割れが始まるための K_I と、割れが急速に進行するための K_{IC} の値を示す図。右の図は、おそい割れの進行と速い破断とが起こった片持ちばり試験片の破断面を示す。

時間の関係で K_{II} が $53 \text{ kg/mm}^{3/2}$ 以下では割れは生じていない。同様に図 20 は K_I のいかにかわらず急速な割れは K_{Ic} の値に達するまでは始まらないことを示している。

3.7.4 鋼板の方向性

石塚ら⁶⁰⁾は硫化物腐食割れ感受性は鋼板の方向で異なり、圧延面と平行な面は板厚面より割れ感受性が強く、さらに平行面では表層部より中心部のほうが感受性の強いことを明らかにした。この場合、割れの形態が鋼板の各面で異なり、圧延面と平行な面ではブリストアを起点として発達した割れであるが、板厚面ではブリストアは形成せず、腐食孔や縞模様が起点となつて発達した形を呈していた。ブリストアの形成が鋼中非金属介在物と密接な関係にあることが推察される。

4. 硫化物腐食割れ試験方法

普通、できるだけ実際の腐食環境に近い溶液中に、応力を付加した試験片を浸漬し、割れの発生状況を調査する方法がとられている。装置は比較的簡単であり、液を選択すれば実際条件とかなり一致した結果が得られるが試験期間が相当長期にわたる可能性がある。腐食溶液としては NaCl 水溶液、 CO_2 +蒸留水、酢酸水溶液、蒸留水などに H_2S を飽和した溶液が試みられているが、わが国ではこれらの中で最も腐食性の強い 0.5% 酢酸水溶液に H_2S を飽和させたものが広く採用されている。まれにはオートクレーブのような高压容器に液体 H_2S とドライアイスおよび試料を装入して密封後昇温する方法や、常温高压で LPG と H_2S および試料を装入して試験したりすることもある。

もう 1 つの方法は、硫化物腐食割れは 1 種の水素脆性であるとの観点から行なうもので、応力を付加した試料に陰極電流を流して水素を吸収させて割れを促進する方法であり結果が早くで、硫化物応力腐食試験の成績とよく一致するが、直接現場との関係を結びつけるには他の要素も考慮しなければならない。

試験片に応力を付加する方法には大別して引張り型と曲げ型があり、定荷重式と定歪式にも分類される。引張り型は応力分布が均一で応力の付加が容易かつ正確で結果の再現性がよいが、曲げ型は治具が簡単で大量処理に適している。試験片と治具の形状は図 21 のとおりである。

4.1 U 型法および Jones 法

U 型法 (a) は細長い試料を U 字型に曲げ、端をボルトで留める方法であるが負荷が正確に測れず一部塑性変形を伴うのが難点であるが、製作が簡単で割れやすいため定性的な実験を短期間で行なうには便利である。Jones 法 (b) は図のように 2 枚の試料を丸棒をはさんでボルトで締める方法である。U. S. スチール社では音叉フォーク型 (c) で溶接部の試験を行なっている。

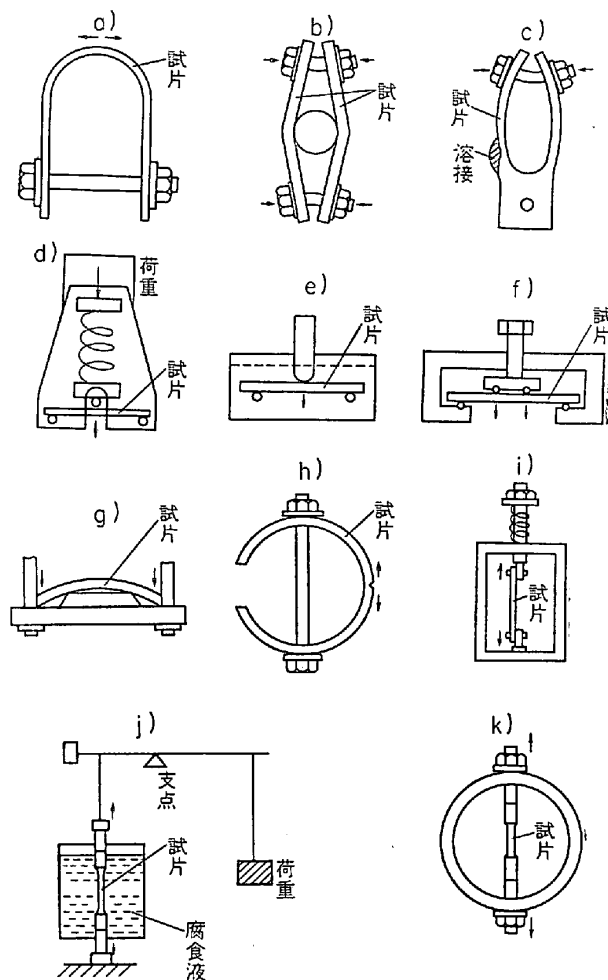


図21 硫化物腐食割れ試験装置

4.2 ビーム曲げ法

薄板状試験片をホルダーに取り付け、ねじまたはパッキングで応力を付加するようにしたもの、応力をかける場所を 1 点としたもの (d, e) と 2 点としたもの (f, g) とがある。1 点式は Shell 社で多く用いられ、2 点式は Gulf 社で採用された型式である。試料のホルダーと、ホルダーと試料間の絶縁を必要とし、割れにくい試料の場合は識別が困難であつて、定荷重型に比較すると精度が劣る¹⁴⁾。

4.3 ノッチリング試験法

C 型のリング試料 (h) の間隔をねじで調節して付加応力を変えるようにしたもの、開口部の反対側に V 型のノッチが入れてある³⁰⁾が、ノッチが試験結果の再現性をよくしていると言われており、Continental 社で用いられた。

4.4 定荷重試験機法

引張り応力を加えうる試験機 (i, j) を用いて一定の引張り応力を加えながら試験する方法で、試料を腐食液に浸漬させるための容器が取り付けられている。定量的な結果が正確に求まり、また一様な引張り応力がかかるため最も理想的な試験方法であるが、大がかりな装置を必要

とする。

4.5 リング引張り法

リングの間に試料をはさみ、ボルトで引張り応力をかける方式(k)で U.S. スチール社その他で用いている。簡便であるが定歪式なので精度はあまりよくない。

FRASER ら⁵³⁾⁶⁷⁾ は割れ感受性を定量的に表現するため限界歪 S_c 値を次のように定義している。 $S_c = (\sum \epsilon + B \sum T) / n$ n : 試験片の数, ϵ : 呼称最大引張り歪 $\times 10^3$ (試片外表部), B : 統計的常数 0.7, T : 実験結果 (割れ発生のとき-1, 割れ発生しないとき+1) ただし, 求められた S_c 値から $\pm 1.0 \times 10^{-3}$ 以上離れた歪値のものは棄却する。 H_2S 飽和 0.3% 酢酸水溶液中に 3 週間浸漬 (これで十分としている) した結果で割れの有無を判定している。この S_c 値は安全許容応力を示すものではなく, 感受性を比較する目安であつて, 大きければ感受性は低いといえる。

5. 硫化物腐食割れの発生機構

5.1 硫化物腐食割れの特徴

硫化物腐食割れは鋼を H_2S を含む雰囲気中にさらし, その鋼の破断応力以下の引張り応力をかけた場合に短時間内で割れる現象である。その特徴は次のとおりである。

- i) 予想よりはるかに低い荷重で割れ, 破断に際して延性がほとんどみられない。
 - ii) 破断までの時間は単に機械的に脆性破壊する場合にしてはおそすぎ, 腐食だけが原因としては早すぎる。(実際の装置では 1 週間～3 ヶ月の場合が多い)
 - iii) 引張り応力 (外部あるいは内部) と腐食が必ず共存している。
 - iv) 腐食環境として腐食性物質の他に水と触媒毒 (たとえば H_2S) が必要な場合が多い。
 - v) ピッチングなど応力の集中を招くような箇所が割れの発生起点となるようである。
 - vi) 鋼の強度, 組織および合金元素が感受性に影響する。
 - vii) 残留応力, 外部応力のいずれでも起こるが圧縮応力では発生しない。
 - viii) 応力が大きいほど割れの進行速度が大きい, ごく小さい荷重で割れる場合も少なくない。
- そして, 高張力鋼の硫化物腐食割れには次の場合がある⁶⁸⁾。
- i) 真の応力腐食割れ: 割れ時間が 1 ヶ月～数年と長い場合
 - ii) 水素による脆化: 割れ時間が非常に早く 1 hr から数日の場合
 - iii) 応力腐食と水素脆化の結合: 上記の中間の割れ時間。また割れを起こすには次式の条件を満たす必要がある。

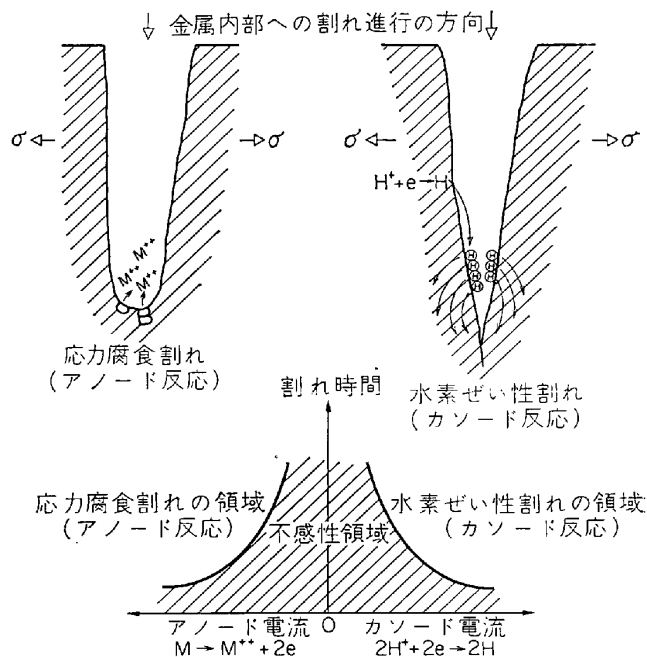


図22 アノード反応による応力腐食割れと, カソード反応感受性のある水素ぜい性割れの模式的分類

$$(\text{鋼の感受性})^n \times (\text{環境の強さ})^m \times (\text{応力の大きさ})^p \geq (\text{系で決まる定数})$$

したがって, これらの因子の 1 つが存在しなければ (零), 割れは発生しない。またどれかの因子がある程度以上大きくないと生じない

5.2 硫化物腐食割れと水素による遅れ破壊の関連

いわゆる応力腐食割れ (stress corrosion cracking) は図 22 に示したように, 割れは主として金属原子のアノード溶解によつて進行すると考えられ, 存在する応力は溶解せずに残っている金属のつながっている部分を引裂いて割れの進行を助ける。一方水素脆性割れ (水素による遅れ破壊) は, 水素の存在によつて助けられた機械的な破壊である。このような 2 つの異なつた過程, つまりアノード反応感受性とカソード反応感受性のいずれかである。それぞれアノード的またはカソード的に分極させて割れ感受性の変化をみることによつて区別できる。高張力鋼の硫化物腐食割れの場合は, 電位を卑にすることにより割れが促進され, また陰極防食法で防止できない事実から, 陰極支配型の水素脆性割れで説明することが合理的だと考えられる¹⁷⁾⁸⁹⁾⁹⁵⁾。石油精製プラントに試料を装入した実験でも, 割れを生じたスタビライザー・レーシーバー中に装入した高張力鋼試片には, 他に装入した試片より水素含有量が多かつた¹²⁾。しかし渡辺, および向井⁹⁾は H_2S 飽和 0.5% 酢酸中では図 22 で割れ時間の min が $+3.5 \text{ mA/cm}^2$ のところにあるとしており, FRASER ら⁶⁹⁾も H_2S 水中における高張力鋼の割れの原因は応力腐食によるもので, 水素は局部的に応力を発生させて割れの伝播速度を加速するにすぎないと主張している。

5.3 水素による遅れ破壊

硫化物腐食割れは、硫化物を含む腐食媒中で腐食する過程で生じた原子状水素の吸収に伴う脆化で⁴⁾、水素の含有量が問題である（高張力鋼の種類によつては 1ppm 以下でも発生することがある）。また水素の拡散に要する時間が必要であるから、他の脆性と異なり低歪速度または静的な荷重状態で起こる。JOHNSON⁷⁰⁾は水素の陰極チャージで脆化させた試片で観察した結果、割れの過程が不連続であることを発見した。その原因は、水素が現に存在する割れの先端にあるシビヤーな 3 軸応力の範囲に拡散するのを待つて割れが進行するからである。H₂S 水溶液中の腐食で生じたピットや介在物は効果的な 3 軸応力場を提供し、その結果鋼中に 3 軸応力を与えることになる。

通常水素による遅れ破壊は次の 3 段階に分けられる。

- i) 潜伏 (incubation) 期
- ii) 伝播 (slow crack growth) 期
- iii) 急速破壊期

水素は原子、イオンないしプロトンの形でなければ鋼中に拡散できない。このような条件が満たされるには次の場合が考えられる³¹⁾。

- i) 鋼に接触した分子の雰囲気、鋼の表面で活性化吸着(換言すれば化学吸着)する。H₂→2H
- ii) 鋼表面の近傍で水素化物 AmHn の分解反応が起こり、水素を放出し一部は水素原子となる。
- iii) 鋼表面で化学反応あるいは電気化学反応が起こり原子状の水素が生成する。この例は実際現場に多い。たとえば鋼の酸洗脱スケールを行なう場合また湿った空気中で鉄のさびる現象などに伴う水素が鋼中に拡散してかなりの量の水素が鋼中に含まれる。フランス西南 Lacq 地方の天然ガス採取を始めた頃起こった 1951 年の事故は 17% の H₂S を含む高温、高圧、水蒸気を多量に含むガスがチュービングを侵し、表面に水素原子を出し、これが鋼中に拡散したためであることが明らかとなつてゐる。

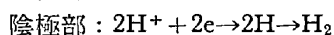
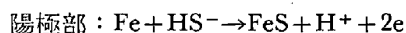
以上はいずれも鋼の表面で生成したり、あるいは吸着によつて表面に固定された水素が Fick の式にしたがつて内部に拡散したものである。水素脆性割れについてはいくつかの機構が提唱されているが、おのおのの説はそれぞれが注目している現象を説明するのに十分であるとはいふものの、水素脆性割れにかかわるすべての現象を完全に説明しうるものではない。古典的な説としては ZAPFFE の面圧説⁹³⁾(planar pressure theory)があり、拡散水素原子は格子欠陥を構成している内部の不連続面などで分子状水素になつて大きな圧力を生じ、割れを作るとしている。KAZINCZY⁷¹⁾も同じ考えであるが、塑性変形によつて水素の吸蔵が増えることを指摘し、また割れの進行に際して水素ガスの膨張のエネルギーが放出されて、破壊応力が低下すると述べた。他方、PETCH と STA-

BLES⁹⁴⁾は、割れは転位が堆積した部分に生ずるが、水素は割れの先端に吸着して表面エネルギーを下げることによつて破壊応力を下げるとした(stress sorption cracking)。

金属結晶格子内での水素の挙動については BASTIEN と Azou の説⁷²⁾⁷³⁾がある。すなわち、鋼中の水素は格子の自由エネルギーが最大の場所(空孔、転位など)に集まり、静電場が十分高ければプロトンとして存在するが、格子が著しく不規則になつていところでは原子状あるいは分子状で存在しうる。ところでプロトンと転位の結合エネルギーは小さいが、プロトンは炭素や窒素とちがつて動きやすいので、塑性変形による転位の動きに追随し、転位が堆積した部分で濃度が高くなり、冷間加工によつて生じた空孔のまわりの圧力を上げる。この結果 3 軸応力が生じて脆化を引き起こすわけである。プロトンが転位とともに動きうるためにはプロトンの拡散速度が転位の移動速度より大きいとか等しくなければならない。このことから水素による脆化が低温で消え、塑性加工速度が非常に大きい場合は起こらず、また割れの進行が不連続なことが導かれる。この事実は経験とよく一致している。脆化を起こす水素は転位を取巻く雰囲気の水素であつて、金属中の空隙に析離した分子状の水素でない理由も上の機構から説明される。

5.4 硫化物と水の作用

H₂S は水に溶解し、その大部分が H₂S→H⁺+HS⁻に電離し、鋼と電気化学的な腐食反応を起こし



の反応の結果、硫化物の生成と水素の発生ならびに鋼への吸収が起こるものと考えられる。高張力鋼の水素吸収反応におよぼす L P G の種類による差は特に認められない⁷⁴⁾ので、球型タンクの事故⁹⁾で水素の発生ならびに吸収に関与したものは H₂S (あるいは他の硫黄化合物)と水である。

球形タンクを建造した際の水圧試験などによつてタンクの鋼板内面が水にぬれた後、H₂S を含む L P G が注入され、鋼と水および H₂S の反応によつて鋼の表面で水素イオンが放電し、生じた水素原子が鋼の内部に吸収され、いわゆる水素によるおくれ破壊によつてタンクの高応力部に割れを生ずる可能性がある。また L P G 中に水蒸気と H₂S が存在するときには、顕著な水素吸収は起こらないが、タンクの温度変化が激しくて露点に達して水蒸気が凝縮すればやはり水素吸収量の増大をきたす公算が大となろう。

H₂S は上述のように腐食を促進するが、同時に鉄との反応で生成した硫化鉄(Fe₉S₈)スケールが水素過電圧を高める(原子状水素が分子状水素に結合するのが妨げられる)ので、水素原子の鋼中への拡散を促進させ、その結果過度に吸蔵された水素が水素脆性割れを起こすといわれている³⁰⁾⁵⁹⁾⁷⁵⁾⁷⁶⁾。

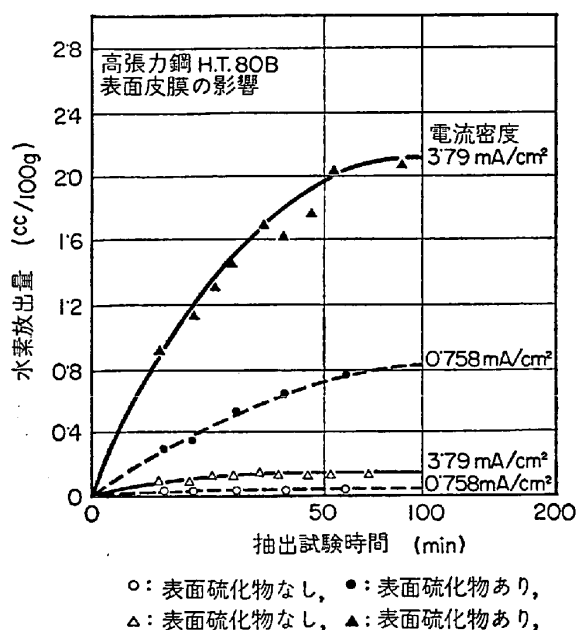


図23 陰極電解法により鋼中に吸収される水素に及ぼす表面硫化物の影響 (80キロ高張力鋼)

最近の報告によれば、 Fe_9S_8 は非常に不安定で、 70°C 以上では Fe_9S_8 として存在しえないことがわかってきた⁷⁷⁾。図 23 は表面を H_2S 水により硫化した80キロ高張力鋼とその処理をしてない80キロ高張力鋼とに同一電流密度および同一時間で陰極電解して、吸収した水素を 50°C 水銀抽出法で測定したものであるが、表面を硫化させたものがきわめて多量の水素を吸収していることがよくわかる。

HERZOG⁷⁸⁾は 4% Na_2S 中で陽極荷電流中の応力下の鋼の破断を実験し、十分な水素の拡散侵入はなくても、焼入れ鋼または不完全焼なまし鋼は破断することから、 H_2S 中の破断は単に水素原子またはプロトンによるだけでなく S による粒界侵食も破壊の原因になると主張しているが、BESNARD⁷⁹⁾も水素気流中で焼なましした電解鉄試料を電解研磨後 -15°C に保たれた放射性 Na_2S^* を含む電解液 (10N-硫酸) に入れ、試料を陰極として電解を行なつて水素を陰極装入し、S が結晶粒界および気孔部に侵入していることを明らかにしている。SCHUETZ¹⁷⁾は S イオンが水素吸収を加速する特性をもつとし、渡辺⁸⁰⁾も硫化物腐食割れは HS^- イオンの影響も考慮すべきことを主張している。

なお鋼中に存在する Ni がどのような機構で影響するかは興味があるが、湯川^{80,81)}は Ni 含有鋼が H_2S 飽和水中に浸漬したときに生じる腐食生成物は特殊な硫化物であるとの研究を発表している。

6. 硫化物腐食割れの防止対策

6.1 鋼材の選択

6.1.1 強度水準の制限

低強度鋼は過剰の応力を受けても割れを生じないので油井管その他で硫化物腐食割れ事故を防ぐ第 1 の方法は高張力鋼の使用を制限することである。LACQ のガス田のように高温高湿で高圧なガスに H_2S が含まれているような、水素が著しくチャージされるような条件では、降伏強度を $56\sim 58\text{ kg/mm}^2$ に制限するのが安全である。機械的強度が低下しても差し支えない場合にはできるだけ高い温度で再加熱や焼戻しを行ない、組織を球状化して歪を十分除いてやると割れに対する抵抗性が向上する。酸性油田における H_2S の影響については米国の NACE (National Association of Corrosion Engineers) の T1-B 委員会など¹⁰⁾⁵⁶⁾⁸²⁾⁸³⁾で、実地試験も行なつて次のように勧告している。(a)割れ感受性は降伏点と引張り強さが増すほど増大する、(b)油井管の強度で区別すると J-55 以下は割れないが N-80 以上は割れやすい、(c)焼入れあるいは焼準した合金鋼は 621°C 以上の温度で焼戻し、 $\text{HRC } 22$ 以下の硬さ (引張り強さ 80.5 kg/mm^2 以下、降伏点 63 kg/mm^2 以下) にすべきである。(d)溶接した鋼は 621°C 以上の後熱処理を行なつて $\text{HRC } 22$ 以下にする必要がある。(e)冷間加工を受けた鋼は 621°C 以上で焼戻して $\text{HRC } 22$ 以下に軟化させる必要がある。

API の J-55 級以下では問題ないが、N-80 以上の強度になると割れを発生するおそれがある。Phillips Petroleum Co. では油井管の破壊に関する長期間の研究後、チュービングの破損に対して次の係数を採用している⁸⁴⁾。

J-55 1.5, C-75 1.7, N-80 1.75, P-105 2.0, またケーシングに対しては J-55 1.2, C-75 1.25, N-80 1.28, P-110 1.4。

6.1.2 熱処理方法の改善

油井管として API J-55 は硫化物腐食割れ感受性は小さいが深井戸用としては機械的性質が不足であるから、N-80 級の成分や熱処理を改善する方向に進んでいる。従来の焼準型 N-80 ($0.40\sim 0.45\% \text{ C}$, $1.50\sim 1.75\% \text{ Mn, Mo}$) は Mn の偏析による影響を受けやすく、焼準温度より空冷した場合 Mn の偏析帯にマルテンサイトが出やすく割れに敏感である。そこで N-80 を 842°C 焼準後 $620\sim 643^\circ\text{C}$ 焼戻しすることを考え、現場でも良好な成績を収めた⁸⁵⁾。BALDY⁸⁶⁾も N-80 と C-Mn-Mo-V ($0.23\% \text{ C}$, $1.15\% \text{ Mn}$, $0.5\% \text{ Mo}$, $0.15\% \text{ V}$) 鋼について熱処理を検討した。 H_2S と CO_2 を飽和させた 0.5% 酢酸中で応力を付加して割れるまでの時間を比較し、1%冷間加工の影響もみたが、従来の焼準のままのものよりも安全負荷応力は著しく向上し、なかでも焼戻温度として 620°C が最も良好であつた。この場合、焼戻温度は高ければよいというわけではなく、また N-80 より C-Mn-Mo-V 鋼のほうが多少の冷間加工を行なつても安全負荷応力は低下しなかつた。

表 11 API C-75 の規格 (抜粋)

	C	Mn	Mo	Cr	Cr+Ni+Cu	P	S	Si	熱 処 理
1	<0.50	<1.90	0.15~0.30	—	<0.50	<0.040	<0.060	<0.35	焼準焼戻し
2	<0.40	<1.50	—	—	—	<0.040	<0.060	<0.35	焼入焼戻し
3	0.38~0.43	0.75~1.00	0.15~0.25	0.80~1.10	—	<0.040	<0.040	—	焼準焼戻し
4	0.43~0.48	0.75~1.00	0.15~0.25	0.80~1.10	—	<0.040	<0.040	—	焼準焼戻し
降 伏 点		引 張 強 さ		伸 び (50.8 mm)					
52.7~63.3 kg/mm ²		<66.8 kg/mm ²		ストリップ>16%, フルセクション>18%					

表 12 新しく開発した鋼の化学組成と機械的性質

鋼 種	厚 さ	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	Ni	V	A	Zr	B
目 標		0.12 ~0.17	0.20 ~0.40	0.50 ~0.70	<0.035	<0.035		1.10 ~1.40	0.25 ~0.30	—	—	0.30 ~0.60	0.50*	0.003*
試作鋼 V81	25 mm	0.15	0.52	0.65	0.016	0.004	0.10	1.15	0.26	—	0.03	0.56		
V83	12.7 mm	0.14	0.32	0.60	0.014	0.010	0.08	1.24	0.33	—	0.02	0.76		

鋼種	引 張 り 試 験			衝 撃 試 験		
	0.2%オフ セット耐力	引張強さ	伸 び	Tr ₁₅ *	Tr _s **	E _o ***
V81	kg/mm ² 60.5	kg/mm ² 72.9	% 28	°C -65	°C -20	kg m/cm ² 13.6
V83	63.1	74.2	29	-112	-74	18.3

* 15ft-lb 遷移温度

** 50%脆性破面遷移温度

*** 0°C における吸収エネルギー

9% Ni 鋼についても約 900°C および約 790°C で 2 重焼準して偏析をなくし、次に約 590°C で焼戻しを行なうという方法が開発された。これは実験室においては 4 年間継続して腐食試験を行なっても破損しなかつた。しかしこの熱処理は温度管理がむずかしく、また高価な鋼材なので、9%Ni 鋼は油井管として適当な鋼種とは思えない。

石油精製工場で、再生装置の熱交換器に用いた 1%Cr 1/2% Mo 鋼のチャンネルが溶接後応力除去焼なましを忘れて小さな割れを発生したことがあるが、十分応力除去焼なまししたものは割れを発生しなかつた。このように溶接した高張力鋼は硬化するとともに残留応力が存在するので熱的あるいは機械的方法による応力除去処理を施す必要がある。(ただし調質鋼では処理温度に注意を要する 3.4 参照)

6.1.3 耐硫化物腐食割れ鋼材の使用

焼準焼戻した Cr-Mn-Mo-V 鋼が酸性油田の油井管に適していることは述べたが、フランスで Lacq 油田に採用されたのはポンペイ社の Cr-Mo-Al-V 系の APS 10M4 であった⁸⁷⁾。わが国でも同じ系の油井管を製作したが、耐硫化物腐食割れ性は API C-75 よりすぐれていた¹⁴⁾。米国で硫化物腐食割れの危険がある掘井と採油に用いられるチュービング、ケーシングの材料として開発された⁴³⁾API C-75 の規格は表 11 のとおりであるが

特に焼戻温度は 621°C 以上でなければならぬことおよび焼戻し後は通常の矯正作業に付帯する以外の冷間加工を与えてはならないとしている。

わが国では Ni を除いた調質型の高張力鋼が市販されており、Ni を除くとともに Cr を増し、さらに Al を加えて積極的に耐割れ性を向上させた 70 キロ高張力鋼も開発された¹⁹⁾⁸⁸⁾。

表12はその化学成分と機械的性質を示し、図24は市販の高張力鋼と硫化物腐食特性を比較したものである⁸⁹⁾。

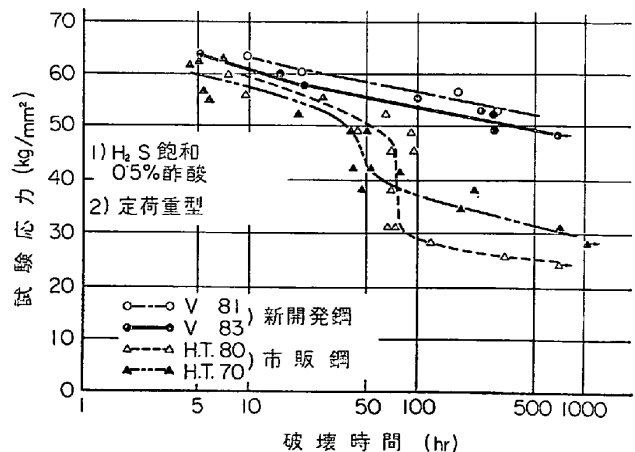


図24 新しく開発された鋼の硫化物応力腐食割れ特性

6.2 表面の処理

拘束溶接割れ試験方法 (3.6 参照) によりプラスチック被覆、メタライジング、表面肉盛り溶接、局部後熱などの影響について研究しつぎのような結果が得られた⁴⁷⁾。すなわちプラスチック被覆メタライジングおよびステンレス棒で表面肉盛り溶接した試験板はいずれも横割れを発生しなかつた (局所的な後熱を施した鋼板ではむしろ割れ比が高く、ショット・ピーニングしたものは溶接のままのものとほとんど等しい割れ比であつた)。高張力鋼のビードの上を軟鋼で肉盛り被覆した試みは、軟鋼肉盛り直下の新しくできた熱影響部に亀裂を発生し、効果がなかつた⁵⁹⁾。この亀裂はヌレを伴わないので、腐食によらず水素拡散だけで起こつたものである。したがって溶接肉盛りによつて割れを防ぐにはオーステナイト系の棒を使う必要がある。また市販80キロ高張力鋼について18-8 オーステナイト鋼と Al のメタリコン被覆の効果を、市販プロパンにわずかの水と 13,500 ppm の H_2S を含有させた雰囲気中と、 H_2S 飽和 0.5% 酢酸中とで3週間浸漬して調べたところ、吸収水素量も非常に少なく、母材溶接部とも亀裂は発生しなかつた⁷⁵⁾。Al, Ni, オーステナイト系ステンレス鋼などのコーティングやクラッドが有効なのはこれらの金属の水素の浸透性が非常に小さいことによるものであるが、面心立方構造と関係があるのかもしれない。Al のスプレー、蒸着による被覆あるいはジंकリッチペイントも高張力鋼の大気中における腐食割れに効果がある⁸⁹⁾。Cd, Zn, Cr, Pb, Ni, などのメッキも有効であり⁹⁵⁾、特に Cd の真空蒸着や電解液中の水素をできるだけ少なくするための硼弗化物浴による電解 Cd メッキとか、メッキ後 3~24hr 190°C に加熱して水素を放散させる操作などで水素を吸蔵させなくてすめば解決策の1つとなるが、これらの技術は高価な操作を必要としその応用は航空機や宇宙開発に限られている。フランスの IRSID はプレストレスド・コンクリート用鋼の遅れ破壊を Zn メッキで防止する研究を行なっているが、これなら安価であろう。

有機物塗料で溶接部を被覆して割れに対する抵抗性を高める研究も行なわれている。室温で H_2S を 0.1~0.2% 添加したプロパンの気相と液相中に80キロ高張力鋼の溶接部試料を4点支持型曲げ治具で応力を付加し、6~8 kg/cm² の圧力下で60日間の試験をした結果エポキシ・イソシアネート系塗料が割れの防止に最も有効であることがわかつた⁸³⁾。

この塗料は6カ月間の試験でも亀裂やブリストーを発生することはなかつた。エポキシ系³⁵⁾のほかポリウレタン系⁹⁰⁾の塗料も有効だと報告されている。ただし塗装が不完全で塗覆されぬ部分が残ると無効となるので注意を要する。

6.3 その他の防止方法

設計の段階で高張力鋼を腐食環境から遮断 (油井管で

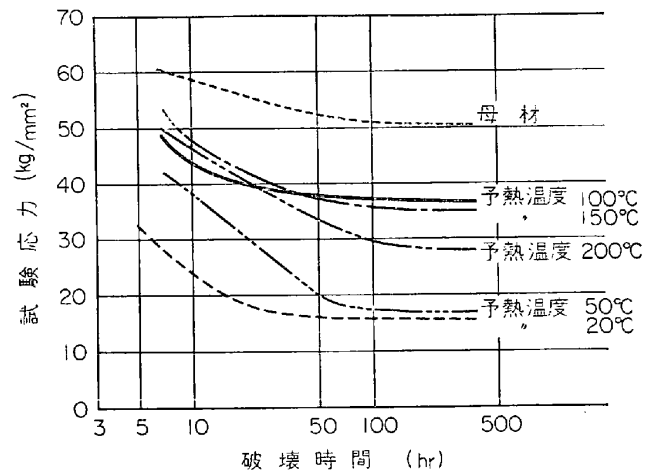


図25 新開発鋼の熱影響部 (熱サイクル再現による) の硫化物応力腐食割れ性と予熱温度の関係

は pack off してその回りに油または泥を入れ、またジョイントを変える) したり、水素の放散を計つた。負荷を軽減する (油井管では packer で管を支持する) などの配慮が望ましいが、多くの場合実施に作業日数や費用がかさむ難点がある。次に応力の集中を招く欠陥を高張力鋼から完全に除去するような全数検査が必要で、更に取り扱い上切欠を作つたり硬化させるような操作をさけるよう管理することが重要である。溶接施工方法も割れの防止には重要である。なんらかの方法によつて溶接時の冷却速度を調節するか、 A_{c1} 点付近の温度で焼戻することによつて割れが防止できる。しかし実際の作業現場に適用する点で最も容易な方法は予熱である。たとえば Cr-Mo-Al 系耐硫化物腐食割れ70キロ高張力鋼に 200°C 以下の予熱を行なつて H_2S 飽和 0.5% 酢酸中で試験した結果は図 25 のとおりで、100~150°C で予熱すると耐割れ性がかなり改善されている¹⁹⁾⁸³⁾。これは硬度の低下に関連があるものと思われる。溶接した場合、最終ビードのあと更に1~2層のテンパービードを置くと感受性が低下する。熱影響部のマルテンサイトが焼戻しマルテンサイトとなり Hv で 70~100 低下するためである。同様に溶接後ガス焰で溶接ビードに沿つて加熱すると熱影響部は焼戻しマルテンサイトとなり、テンパービードよりも軟化が広範囲にわたり有効だとされている²⁴⁾。

腐食環境を化学的に改善するインヒビターの効果は注目し得る。石油の油田の中に、自然に流体内に存在している場合と故意に添加する場合とがある。インヒビターの作用を十分に理解することは高張力鋼を上手に使用する上で有効である。石油精製装置内の H_2S をアンモニアで中和すると割れはほとんどなくなる。このアンモニアは人為的に添加する場合もあり、油中の窒化物の水素化処理で自然に存在している場合もある。多価硫化物はインヒビターとして作用するようである。チオ尿素を H_2S 飽和 0.5% 酢酸中に 1mM 添加して80キロ高張力鋼に応力を付加して浸漬したところ、吸収水素量はそ

れほど抑制されなかつたが破断時間は延長した³⁵⁾。またアミン系のインヒビターは腐食を抑制し間接的に応力腐食を防止するといわれている⁹¹⁾⁹⁵⁾⁹⁸⁾。

しかしたとえば実際の貯蔵タンク内にインヒビターを混入することは内蔵物の不純化など問題がある。

ショットピーニングは鋼の表層部に圧縮応力を与えるので有効だとされているが、前述の実験 (6・2)⁴⁷⁾では効果がみられていないので、あらかじめ実地に確認してから実施する必要がある。水素脆性割れに対して非常に敏感な高張力鋼には陰極防食を施すことはできない。低合金高張力鋼の場合は陽極防食によつて割れを防ぐことも困難である。

水素脆化した材料は負荷応力を除いて開放すると早く回復する²⁰⁾が、酸性油田における破壊の減少を計る目的で時々 shut down して水素を逃がす方法は実際的な解決方法ではない⁹²⁾。

7. 結 言

低合金高張力鋼はますます広範囲に採用されて効果をあげているが、石油工業などのように硫化物の存在するような環境ではしばしば硫化物腐食割れを起こすので注意が肝要である。発生機構についてはまだ完全に解明されてはいないが、硫化物の存在によつて促進された水素脆性割れであることは確実であるから、耐割れ性の鋼種を選び、加工、溶接、熱処理などの取り扱いに注意し、ようすれば適当な表面処理とかインヒビターで保護すれば完全に事故は防止することができる。今後この分野の研究を更に前進させ、工業の進歩発展のため低合金高張力鋼がなお一層広く利用されるようになることを願ひてやまない。

文 献

- 1) L. W. VOLLMER: Corrosion, 8 (1952), p. 236
- 2) NACE Technical Practices Committee 1-G: Corrosion 8 (1952), p. 351
- 3) NACE Technical Practices Committee 1-G: Corrosion 10 (1954), p. 413
- 4) F. A. PRANGE: Corrosion, 8 (1952), p. 355
- 5) L. W. VOLLMER: Corrosion, 8 (1952), p. 328
- 6) L. CAUCHOIS, J. DIDIER and E. HERZOG: Corrosion, 13 (1957), p. 265
- 7) F. A. PRANGE and G. G. HEBARD: Pro. Amer. Petrol. Inst., 35 (sec IV) (1955), p. 52
- 8) R. E. PETSINGER and H. W. MARSH: Oil Gas Internat., 5 (1965), p. 72
- 9) 日本溶接協会化学機械溶接研究委員会耐食分科会研究報告「高張力鋼の硫化物腐食割れに関する研究」, (昭和38年5月)
- 10) Symposium on Sulphide Stress Corrosion: Corrosion, 8 (1952), p. 325~360
- 11) R. S. LADLEY: Corrosion, 16 (1960), p. 539
- 12) 石塚, 大西, 杉浦, 西野: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 1147
- 13) 日本溶接協会化学機械溶接研究委員会高張力鋼耐食分科会『高張力鋼の硫化水素応力腐食割れに関する研究(プラントテスト完了報告書)』 (昭和40年11月)
- 14) 耳野, 久保田, 谷村, 角南: 第13回腐食防食討論会, (昭和41年11月)
- 15) C. M. HUDGINS, R. L. MCGLOSSON, P. MEHDIZADEH, and W. M. ROSBOROUGH: Corrosion, 22 (1966), p. 238
- 16) E. H. PHELPS: Stress-corrosion behaviour of high-yield-strength steels, 7th World Petroleum Congress, (1967)
- 17) A. E. SCHUETZ, W. D. ROBERTSON: Corrosion, 13 (1957), p. 437
- 18) C. N. BOWERS, W. J. MCGUIRE, A. E. WIEHE: Corrosion, 8 (1952), p. 333
- 19) 堀川, 谷村: 学振97委員会第218回月例委員会 (昭和42年5月)
- 20) E. SNAPE: Corrosion, 23 (1967), p. 154
- 21) P. G. BASTIEN and P. AMIOT: Compt. Rend. 241 (1955), p. 1760
- 22) H. H. JOHNSON, J. G. MORLET, A. R. TROIANO: Trans. AIME, 212 (1958), p. 528
- 23) R. M. HUDSON and G. L. STRAGAND: Corrosion, 16 (1960), p. 253
- 24) 酒井, 栗原: 第13回腐食防食討論会 (昭和41年11月)
- 25) J. P. FRASER and R. S. TRESEDER: Trans. AIME, 17 (1955), p. 817
- 26) E. HERZOG: Rev. Metall., 55 (1958), p. 123, p. 313
- 27) R. PERRY: J. Iron Steel Inst. Special Report, 86 (1964), p. 227
- 28) H. H. JOHNSON, R. D. JOHNSON, R. P. FROHMBERG and A. R. TROIANO: WADC TN 55-306 (1955)
- 29) E. P. Klier, B. B. MUVDI, G. SACHS: ASTM Proceedings, 58 (1958), p. 597
- 30) R. L. MCGLOSSON and W. D. GREATHOUSE: Corrosion, 15 (1959), p. 437
- 31) P. G. BASTIEN: Le Role de l'Hydrogène dans la Corrosion sous Tension, 7th World Petroleum Congress (1967)
- 32) 渡辺, 向井: 防蝕技術, 13 (1964), p. 145
- 33) 豊島: 日本金属学会会報, 5 (1966), p. 188
- 34) 佐藤, 轟, 増田, 武子: 富士製鉄技報, 13 (1964), p. 346
- 35) 武子, 轟, 増田: 富士製鉄技報, 13 (1964), p. 528
- 36) 井上, 岡田, 細井, 湯川, 土屋: 第10回腐食防食討論会 (昭和38年)
- 37) K. LORENZ and G. MEDAWAR: Erdol und Kohle, 17 (1964), p. 1015
- 38) C. N. BOWERS, W. J. MCGUIRE and A. E. WIEHE: Corrosion, 8 (1952), p. 333

- 39) P. G. BASTIEN and P. AMIOT: *Compt. Rend.*, 235 (1952), p. 1031
- 40) P. G. BASTIEN and P. AMIOT: *Compt. Rend.*, 241 (1955), p. 1760
- 41) W. M. CAIN and A. R. TROIANO: *Petroleum Engineer*, 37 (1965), p. 78
- 42) G. G. HANCOCK and H. H. JOHNSON: *Trans. AIME*, (1966) 236, p. 513
- 43) M. F. BALDY and R. C. BOWDEN, Jr.: *Corrosion*, 11 (1955), p. 417
- 44) R. A. DAVIS, G. H. DREYER and W. C. GALLAUGHER: *Corrosion*, 20 (1964), p. 93
- 45) H. M. ROLLINS: *Oil and Gas Journal*, (1966) Jan., p. 82
- 46) H. J. WIESTER, W. DAHL and H. HENGSTENBERG: *Arch. Eisenhüttenw.*, 34 (1963), p. 915
- 47) LPガス貯蔵タンク保安調査委員会 (SC 委員会) 「LPガス貯蔵タンク保安対策研究報告書」 (昭和39年1月)
- 48) 渡辺, 向井, 松山, 松田, 平井, 横江: *溶接学会誌*, 33 (1964), p. 245
- 49) E. HERZOG and L. BAECKER: *Compt. Rend.*, 251 (1960), p. 1633
- 50) 下平: *日本金属学会誌*, 24 (1960), p. A225
- 51) G. S. GARDNER: *Corrosion*, 16 (1960), p. 312
- 52) W. BAUKLOH, G. ZIMMERMANN: *Arch. Eisenhüttenw.*, 9 (1935), p. 459
- 53) J. P. FRASER, G. G. ELDREDGE and R. S. TRESEDER: *Corrosion*, 14 (1958), p. 517
- 54) H. H. JOHNSON and A. M. WILNER: *Appl. Mat. Res.*, 4 (1965), p. 34
- 55) D. WARREN, G. W. BECKMAN: *Corrosion*, 13 (1957), p. 631
- 56) F. A. PRANGE: *Corrosion*, 15 (1959), p. 49
- 57) E. A. STEIGERWALD, F. W. SCHALLER and A. R. TROIANO: *Trans. AIME*, 215 (1959), p. 1048
- 58) 佐藤, 梅園, 轟, 増田: 第10回腐食防食討論会 (昭和38年)
- 59) 西村, 福原, 大谷: *新三菱重工技報*, 4 (1962), p. 289
- 60) 西村, 福原, 栗栖, 大谷: *溶接学会誌*, 31 (1962), p. 174
- 61) T. BONISZEWSKI, F. WATKINSON, R. G. BAKER and H. F. TREMLETT: *Brit. Weld. J.*, 12 (1965), p. 14
- 62) R. M. HUDSON, K. J. RIEDY and G. L. STRANGAND: *Corrosion*, 17 (1961), p. 86
- 63) J. D. HOBSON: *J. Iron Steel Inst.*, 19 (1959), p. 342
- 64) P. C. PARIS and G. C. SIH: *ASTM-STP*, 381 (1965), p. 30
- 65) B. F. BROWN and C. D. BEACHEM: *Corrosion Sci.*, 5 (1965), p. 795
- 66) 石塚, 大西: *日本金属学会誌*, 30 (1966), p. 1140
- 67) J. P. FRASER, G. G. ELDREDGE and R. S. TRESEDER: *Corrosion*, 14 (1958), p. 524
- 68) L. W. VOLLMER: *Corrosion*, 14 (1958), p. 324
- 69) J. P. FRASER, R. S. TRESEDER: *Corrosion*, 8 (1952), p. 342
- 70) H. H. JOHNSON, J. G. MORLET and A. R. TROIANO: *Trans. AIME*, 212 (1958), p. 528
- 71) F. De KAZINCZY: *J. Iron Steel Inst.*, 177 (1954), p. 85
- 72) P. G. BASTIEN: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, International Publisher (1959), p. 311
- 73) P. G. BASTIEN and P. AZOU: *Compt. Rend.*, 232 (1951), p. 1845
- 74) 中西, 樽野: *防食技術*, 14 (1965), p. 10
- 75) 西村, 栗栖, 大谷: *新三菱重工技報*, 5 (1963), p. 137
- 76) 下平: *日本金属学会誌*, 24 (1960), p. A233
- 77) 井上, 岡田, 細井: 第11回腐食防食討論会 (昭和39年)
- 78) E. HERZOG: *3e Colloque Annuel de Metallurgie-Corrosion*, p. 217
- 79) S. BESNARD and J. TALBOT: *Compt. Rend.*, 245 (1957), p. 965, 246 (1958), p. 607
- 80) 湯川, 細井, 岡田, 井上: *防蝕技術*, 15 (1966), p. 443
- 81) 湯川, 細井, 岡田, 井上: *防蝕技術*, 16 (1967), p. 57
- 82) NACE Committee T1-B Report, *Materials Protection*, 2 (1963), p. 89
- 83) NACE Standard RP-100-64t *Selection of Materials for Sour Service*, (1964)
- 84) F. A. PRANGE: *Corrosion Problems with High Strength Steels in Oil and Gas Production*, 7th World Petroleum Congress, (1967)
- 85) W. J. MCGUIRE and L. W. VOLLMER: *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.*, 83 (1960), p. B-93
- 86) M. F. BALDY: *Corrosion*, 17 (1961), p. 509
- 87) L. CAUCHOIS, J. DIDIER and E. HERZOG: *Corrosion*, 13 (1957), p. 263
- 88) 木原, 渡辺, 堀川, 稲垣: 硫化水素による高張力鋼の硫化物腐食割れに関する研究, 第7回世界石油会議 (昭和42年)
- 89) E. H. PHELPS and A. W. LOGINOW: *Corrosion*, 16 (1960), p. 325
- 90) 石塚, 大西: *石油学会誌*, 7 (1964), p. 328
- 91) E. B. BACKENSTO: *Corrosion Problem with High Strength Steels in Refining*, 7th World Petroleum Congress (1967)
- 92) K. H. LIEBCHEN: *Materials Protection*, 4 (1965), p. 50
- 93) C. ZAPFFE: *Trans. Amer. Soc. Metals.*, 39 (1947), p. 191
- 94) N. PETCH and P. STABLES: *Nature*, 169 (1952), p. 842
- 95) W. DONALD and G. W. BECKMAN: *Corrosion*, 13 (1957), p. 631
- 96) O. L. RIGGS and F. J. RADD: *Corrosion*, 19 (1963), p. 1