

III. 塩水噴霧による鋼の耐食性におよぼす各種元素の影響

(1) 供試料

低 C, Mn 系構造用鋼板材 (0.18% C, 0.19% Si, 0.96% Mn) をベースとして, これに C, Si, Mn, P, Ni, Cr, Cu, Mo, Zr, Ti, As, Sn など各種の元素をそれぞれ種々の量単独添加せしめた. なお試験片の寸法および加工は前項の試験の場合と同様である. また試験はすべて焼準状態のものについて行なった.

(2) 試験条件

塩水噴霧の試験条件は前項の検討結果より, 食塩水の濃度を 2%, 塩水の pH を 6.5~7.2, 試験温度 35°C, 噴霧圧力 0.85 kg/cm², 試験片傾斜角度は水平面から 60°, 試験時間は 240h とした.

(3) 試験結果

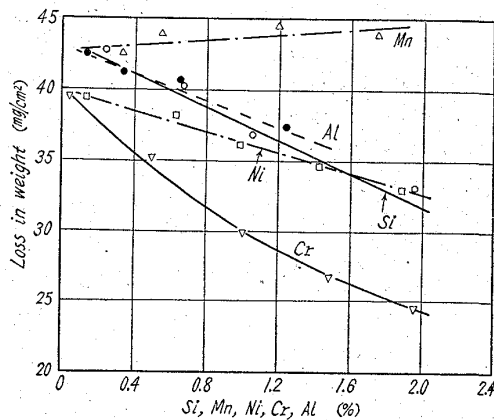


Fig. 3. Effect of Si, Mn, Ni, Cr and Al on corrosion resistance of steel by salt-spray test.

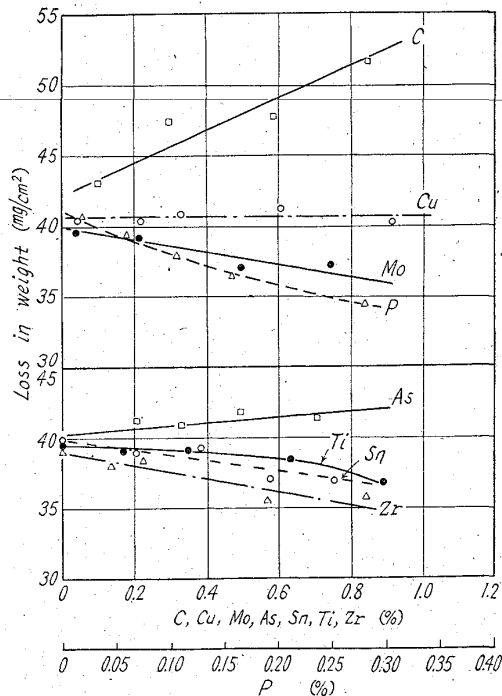


Fig. 4. Effect of C, Cu, Mo, As, Sn, Ti, Zr and P on corrosion resistance of steel by salt-spray test.

Fig. 3 に Si, Mn, Ni, Cr, Al をそれぞれ最高約 2% まで種々の量添加した場合, Fig. 4 に C, Cu, Mo, Ti, Zr, As, Sn をそれぞれ約 0.8% まで, P を約 0.3% まで添加した場合の耐食性におよぼす影響を示す. これらの図から明らかなように, 耐食性を増さしめるのに最も有効な元素は Cr であり, 次いで Si, Al, Ni, Mo, P などが効果的である. また, Zr, Sn などの添加も耐食性をやや増す傾向を示しているが, その効果は小さい. なお Cu および Ti についてはその影響は認められない. 一方, C はその含有量を増すに伴って耐食性をいちじるしく悪くする. また As, Mn の添加もその腐食量をやや増し耐食性を阻害しているが, その程度は僅少である.

IV. 結 言

塩水噴霧による鋼の腐食試験は新しい試験分野である. 著者らは, 塩水噴霧試験器を用いて鋼の腐食試験を行なうにあたり, まずその試験条件について検討を加え, それに基づいて鋼の耐食性におよぼす各種元素の影響を調べた. なお上に述べた各種元素の影響は, その腐食性環境を異にするため大気曝露試験の結果とは必ずしも一致しない.

620,192,46:546,221:620,193,27

669,15,26,28-194

(177) 硫化水素飽和酢酸酸性食塩水溶液中における 5Cr-Mo 鋼の硫化物腐食割れについて

八幡鋼管研究部

工博 篠田 暉・○稲垣 博巳

Sulphide Corrosion Cracking of 5% Cr-Mo Steel in Sodium Chloride Solution Saturated with Hydrogen Sulphide and Containing Acetic Acid. 1530~1532

Dr. Noboru SHINODA and Hiromi INAGAKI,

I. 緒 言

硫化水素による鋼の破損事故は石油精製工業などにおいてしばしば認められるところである. この機構に関しては明らかでなく, 腐食過程において生ずる水素の吸収にともなう脆化に関係するとか, あるいは応力腐食割れによるもので水素は局部的に応力を付加し亀裂伝播速度を加速するに過ぎないなど多くの見解が発表されており, そのため硫化物腐食割れという語を用い一般の応力腐食割れと区別されている. 硫化物腐食割れが最初に問題になったのは硫化物を多量に含む油井に用いられた 9% Ni 鋼管の事故であり, その後多くの低合金鋼について実例が紹介されまた研究もされている. しかし焼戻条件と割れの性質との関係について系統的に調べたものは意外に少なく LILLYS らが 12% Cr 系の鋼について報告している程度である. それでこれらの関係を検討すべく現在多くの鋼種について試験しているが, 今回は 5 Cr-Mo 鋼について熱処理条件と亀裂感受性との関係や硫化物腐食割れの進行にともなう脆化現象などを調べた結果を報告する.

Table 1. Chemical compositions of specimens. (%)

Specimen No.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
1	0.10	0.27	0.52	0.011	0.009	4.97	0.11	0.57	0.15
2	0.07	0.22	0.51	0.031	0.006	4.79	0.14	0.45	0.15
3	0.11	0.25	0.38	0.015	0.016	5.02	0.22	0.52	0.13

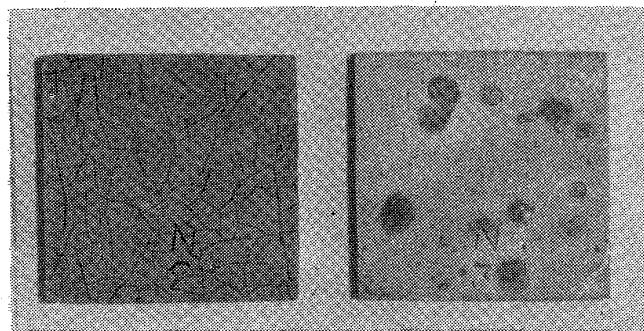


Photo. 1. Appearance of cracked specimens when exposed to sulphide corrosion cracking conditions: (a) 1000°C×10mn air-cooled (b) 650°C×1h tempered after austenitizing.

II. 供 試 材

供試材の化学組成を Table 1 に示す。寸法 85mm φ×1m の管材を 10×120×x mm³ に熱間で鍛伸した後、所定の試験片を削り出した。なお機械加工を容易にするため軟化の目的で鍛造後 800°C で 30mn 保持した後炉冷した。

III. 実験方法ならびに結果

(1) 焼戻温度の影響

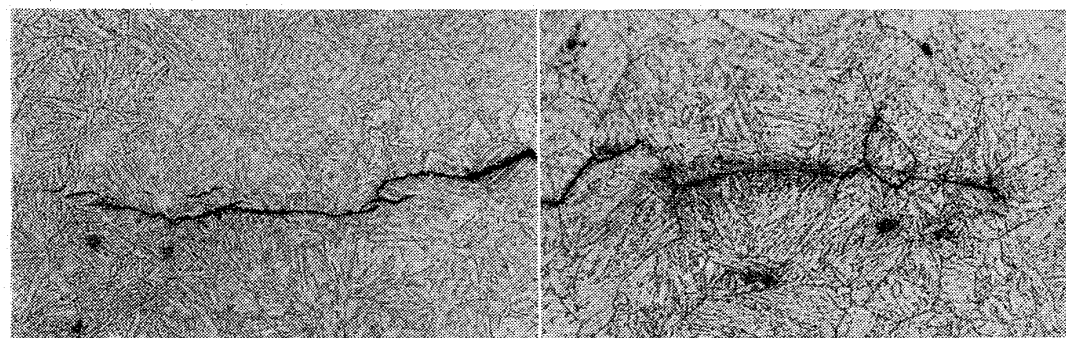
3×30×30mm³ の寸法の試料を削り出し 1000°C で 10mn 間オーステナイト化処理後空冷または油冷し焼入応力を与えた。しかる後 300~850°C の温度範囲で 20mn~4h 熱処理し、エメリー紙 #05 で研磨した後試験に供した。試験は FRASER ら²⁾が硫化水素飽和溶液に酢酸および食塩を添加すると亀裂発生を促すと報告しているので、HAc 0.5%, NaCl 6% 組成の硫化水素飽和酢酸酸性食塩水溶液を用いて常温で行なった。容器は 1 l フラスコ (比液量 30ml/cm²) を用い、硫化水素を絶えず吹き込みつつ行なった、24h 毎に表面の腐食生成物を除去しかつ試験液を更新した。

試験結果の一例として試料 1 のオーステナイト化処理後空冷したものについて示すと、各温度で熱処理した試料とも 72h 以内に亀裂を発生したが 800°C より炉冷したもののみ多数の水素膨れを生じ割れ発生までには到らなかった。しかしさらに試験を続行したところこの膨れより亀裂を生じた。亀裂の形状はおよそ 2 種類に大別され焼入試料および低温で焼戻したものは Photo. 1(a) に示すごとくネットワーク状の割れを呈しているが、比較的高温で焼戻したものは (b) に示すごとく円弧状の亀裂で水素膨れが成長したもののように思われる。なお Photo. 1 の試料は上記溶液中で約 1 カ月間浸漬したものである。亀裂の型と硬度とは間接的に関係があるように思われ H_RB 111 以上のものはすべてネットワーク状の割れであつた。また割れの伝播径路は Photo. 2 に示すごとく一般に粒内割れであるが、550~650°C で焼戻したものは former austenite の結晶粒界に沿つて割れている (550°C で焼戻したものは部分的に粒内割れを伴う)。したがつて亀裂伝播径路と粒界炭化物析出とはなにか関係があるように思われる。Table 2 は熱処理条件と割れの型式・伝播径路との関係をまとめたものである。以上はオーステナイト化後空冷したものの結果であるが、油冷したものもほぼ類似の傾向を示した。

つぎに上と同様な熱処理をほどした試料 (寸法 3×12×88mm³) について 3 点支持式定歪法により曲げ応力 (約 29 kg/mm²) を付加し試験したがオーステナイト化処理のままのものおよび低温で焼戻したものはいずれも 48h 以内に割れを生じたが、高温で焼戻したものは表面に水素膨れや円弧状の亀裂を発生することがあつても 250h を経過するも破断しなかつた。なおこれらの割れはオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れの場合と趣きを異にしミクロ的にも樹枝状分岐をほとんど生じていない。

(2) オーステナイト化処理温度の影響

オーステナイト化温度の影響をみるため 950~1250°C の範囲の各温度で熱処理後空冷し上と同様試験したが、



(a) 1000°C×10mn air-cooled (transgranular path) (b) 650°C×1h tempered after austenitizing (intergranular path) Photo. 2. Path of crack (3% Nital etch) ×500 (2/3)

Table 2. Effect of heat treatment on sulphide corrosion cracking behavior.
(Austenitized at 1000°C, air-cooled and reheated at each temperature)

Heat treatment	Type of failure*	Path of crack	Hardness (HrB)
As austenitized ^d	A	Transgranular	110
850°C × 20 mn AC	A	//	111
800°C × 30 mn AC	B	//	94
750°C × 30 mn AC	B	//	94
700°C × 1 h AC	B	//	98
650°C × 1 h AC	B	Intergranular	99
600°C × 1 h AC	B	//	103
550°C × 2 h AC	A, B	//**	112
500°C × 2 h AC	A	Transgranular	112
400°C × 4 h AC	A	//	112
300°C × 4 h AC	A	//	112
800°C × 30 mn FC	B	//	82

* A: Network crack as shown in Photo. 1 (a)

B: Circular crack as shown in Photo. 1 (b)

** Partly transgranular.

Table 3. Variation of mechanical properties with time of exposure to H₂S-0.5%
HAc-6% NaCl soln. (Specimen No. 2)

Time of exposure (h)	1000°C × 10 mn AC			1000°C × 10 mn AC + 800°C × 30 mn FC		
	T. S. (kg/mm ²)	Elong. (%)	Red. of area (%)	T. S. (kg/mm ²)	Elong. (%)	Red. of area (%)
0	117	16.0	39.8	57.9	31.4	61.5
2	103	3.6	5.0	—	—	—
4	98.1	2.0	3.5	—	—	—
16	82.2	2.0	3.0	58.0	29.7	49.1
24	73.2	3.8	1.4	57.9	28.5	47.5
48	75.2	2.0	0.8	59.2	27.6	51.0

割れの性質におよぼす影響は特に認められなかつた。

(3) 焼戻時間の影響

オーステナイト化処理 (1000°C × 10 mn AC) 後 550, 600, 650°C の各温度で 20 mn ~ 16 h 焼戻した試料について上と同様試験した。この温度範囲で焼戻した試料の割れ伝播径路は former austenite の粒界に沿っているが焼戻時間が長くなると粒内割れとなる。例えば 650°C で焼戻した場合焼戻時間が 8 h 以上になると粒内割れとなる。

(4) 硫化物腐食割れの進行に伴う靱性の変化

抗張試験片を 1~48 h 試験液中に浸漬した後、抗張試験を行ない硫化物腐食割れの進行に伴う脆化をみた。抗張試験片は断面積 10 × 6 mm²、平行部長さ 40 mm のものを使用した。鋼中の水素は時間の経過とともに減少するので、抗張試験は腐食液より取り出した後直ちに行なつた。結果は Table 3 に示すごとく、オーステナイト化処理のままのものは 2 h 浸漬の程度で靱性を失っているが、800°C より炉冷したものは 48 h 経過するもわずかに伸び・絞りが増加するのみで抗張力は変わらず破断面も靱性を呈している。650°C で 4 h 焼戻した試料もほぼ類似の傾向を示した。つぎにオーステナイト化処理のままのものについて腐食液中で 4 h 浸漬し脆化した後空気

中および沸騰水中に放置した場合の靱性の回復状況を調べたが、空気中においては 72 h 経過するとかなり靱性を回復した。また沸騰水中で 100°C に保持した場合約 2 h にしてかなりの靱性を回復した。抗張試験とあわせて衝撃試験も行なつたが類似の傾向を示した。

(5) ジンクリッチ・ペイントによる陰極防食試験

オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れの場合陰極防食はかなり効果があるとされているが、5 Cr-Mo 鋼について試料の上半分をジンクリッチ・ペイントで被覆し陰極防食を試みたが亀裂を防ぐことはできなかつた。しかし被覆されている部分は割れを発生しておらず、非被覆部で発生し伝播している割れも被覆部と非被覆部の境界で停止している。

(6) そのほか冷間引抜鋼管についての試験結果、酢酸の代りに他の無機酸・有機酸を添加したときの腐食性などについて報告する。

文 献

- 1) P. LILLYS and A. NEHREBERG: Trans. Amer. Soc. Metals, 48 (1956) p. 327~355.
- 2) J. P. FRASER and R. S. TRESSEDER: Corrosion, 8 (1952) 10, p. 342~350.