

discussion で C. M. SCHILLMOLLER が「低温高圧または高温常圧の場合には実装置からみると水素の影響は少ないが 500°F 以上でかつ H₂ 分圧 200 psi 以上ではかなり影響があり金属表面では水素が FeS スケールを非常に多孔質化し侵食度を高めると述べている。

また W. BAUKLOH らの報告 [Korrosion u. Metallschutz, 16 No 4, 116 (1940)] では 1 気圧下 (H₂S Vol. 2%) 1112°F で H₂S-S₂ 系のほうが H₂S-N₂ 系に比べ炭素鋼で約 2 倍の侵食度を示している。このことは単独 H₂S 系に比べ H₂S-H₂ 系の方ではむしろ中 Cr 鋼の方が炭素鋼より侵食度が高いとする報文 (A. S. Couper. Proc. API. 41, 86(1961)) もあることから考えればスケールの脱着に差があるものと推定される。

最近 S. ZELOUF らはガススケール—金属面間の反応を研究し水素が FeS スケール中に侵入型プロトンとして入りこんで metal cation vacancy を増すこと、その侵入速度は H₂ 分圧と拋物線則の関係にあることから金属の侵食が高圧水素により加速されると発表している。(Preprint No 12-69, 34th Midyear meeting of API, 1969) 私共はこれらを支持するものである。

なお雰囲気中の酸素共存の問題は、通常プロセス内には酸素はほとんど存在しないので考えたことはない。

2. 講演概要で述べた「600~650°C」は 1¹/₄Cr-0.5Mo 鋼の場合であり 2¹/₄Cr-1Mo 鋼では 675~700°C 程度である。高温度熱処理の欠点は概要にも述べたが、今後 NT 処理や QT 処理による強度上昇材を使用する場合には当然焼戻し温度以下という制限が付加されることになる。

一方、低温処理で問題があるのは溶接部の軟化不十分による湿硫化水素による腐食割れ感受性の増大であるので、これら両面から考えると前述の温度範囲程度が妥当と考えている。なお ASME Code では最低温度が規定されており実際はどの程度で行なわれているかは調査していないが、米国の某製油所の水素化分解装置反応塔に 2¹/₄Cr-1Mo 鋼の QT 材 (σ_Y 105 000 psi) を用いて運転開始直後に湿硫化水素割れを起こした例がある。(この場合の焼戻し温度あるいは溶接後熱処理温度は 600°C 以下と推定)。ASTM にも QT 材の規格があることからほかにも実用例があるものと推定されるが、この事故例から焼戻し温度を 650°C 以上まであげた鋼材を使用するように変更されたかもしれない。いずれにせよ現行わが国の法規で溶接後熱処理温度を規定した通産省令電気工作物の溶接に関する技術基準では 1¹/₄Cr-0.5Mo 鋼で 680°C 以上、2¹/₄Cr-1Mo 鋼で 700°C 以上とあるので 50°C 程度下げべきものと考えている。

【質問】 東燃石油化学 竹中

加熱炉に用いる HK40 の遠心鑄造管は内面切削仕上げすべきか、また柱状晶と粒状晶の比についてはどう考えるか。

【回答】

当社では reformer tube 用では内面切削仕上げを行なつた。欧州では切削仕上げが多く、米国は鑄放しが多いと聞いている。確かに切削仕上げは不経済と思われ勝ちであるが、ナフサ分解炉などでは鑄放しの方が滲炭が激しいので切削仕上げが多いとのことである。一般に内側

欠陥部を内在したまま高温高圧で使用することには不安が残るし、不要な余肉(不健全部は必要肉厚外とするので)によりよい熱応力を大きくまた金属面温度を上昇することにもなる。低融点不純物の挙動も考慮すべきなので私は少なくとも内面のみでも切削仕上げを行なつたほうがよいと思う。

柱状晶のほうがクリープラプチャー強さが粒状晶より大きいともいわれているが、同等であるとの説もあり決定的なものはない。全厚柱状晶の場合欠陥が中央部にも存在することがあるのでむしろ粉状晶を内側に出して欠陥をここに集結させるという考えに立つて、全厚柱状晶よりも粉状晶を 5~20% 程度出してその一部を切削するほうがよいと考える。

講演 石油工業の反応装置材料の問題点*

日本冶金研究 工博 横田 孝三

【質問】 日本揮発油材研 西野知良

ポリチオン酸による応力腐食割れについて。

脱硫装置の中で、オーステナイトステンレス鋼がよく割れる。これが一種の応力腐食割れであることには間違いないと思う。そして、塩化物応力腐食割れとちがつて一応防止対策ができていながら、低炭素または安定化ステンレスで防止できるといえるほどにはなっていないのではないかと思う。腐食敏感化状態、水分、応力、硫化性腐食成分の 4 因子のおおのの割合によつて、破断時間が左右されると思うが、これらの相関関係についてご意見をうかがいたい。

【回答】

市販の低炭素または安定化ステンレス鋼の JIS 規格で保証できる耐粉界腐食性は、素材が組立加工時にうけるであろう比較的短時間の熱影響を対象とするものとされている。高温の使用により長時間の鋭敏化熱処理をうけてなお粉界敏感化を生じないためには、素材の化学組成や前歴に対する一そう厳密な制約が必要と考えられる。

図 1 は Nb 安定化ステンレス鋼(記号 A)を、とくに 1 300°C という高温で溶体化処理したのち、鋭敏化温度に時効した場合、基質から新に析出する析出相を抽出レプリカおよび電解残渣としてとらえ、電子線または X 線により同定することにより得た析出開始曲線である。M₂₃C₆ 炭化物が比較的低温長時間の鋭敏化熱処理で優先的に析出する。Nb/C 比が低い記号 B の組成では、低炭素鋼であるが、図中に併記したように M₂₃C₆ の優先的析出範囲はさらに広がっている。図 2 は同じ鋼(記号 A)を 1 300°C 溶体化処理したもの、ならびに、1 300°C 溶体化処理後に図中に示した安定化熱処理したものをそれぞれを 650°C で鋭敏化熱処理し、抽出残渣の量と抽出相の X 線強度で示した相対量との変化を示したものである。前者では、時効時間と共に析出物がふえ、100~300hr の鋭敏化熱処理で一時期明りように M₂₃C₆ が検出されるが、後者は時効中に新たな析出物の増加がほとんどなく粉界感受性をもたらす M₂₃C₆ の析出はみとめられない。

* 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 756~759

	C	N	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Nb	Ta
A	0.048	0.020	0.60	1.25	11.24	18.81	0.18	0.72	0.09
B	0.028	0.023	0.43	0.87	11.41	18.63	0.18	0.10	tr

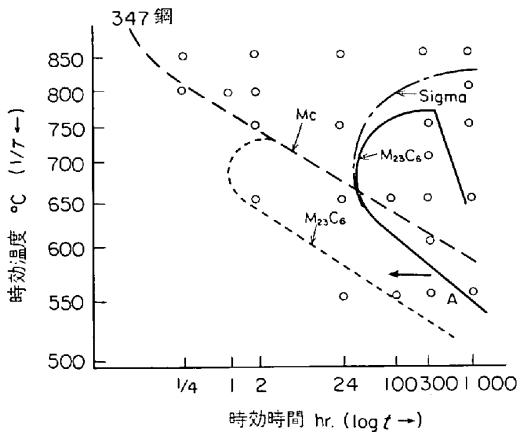


図1 347 鋼の析出相の時効温度-時間曲線

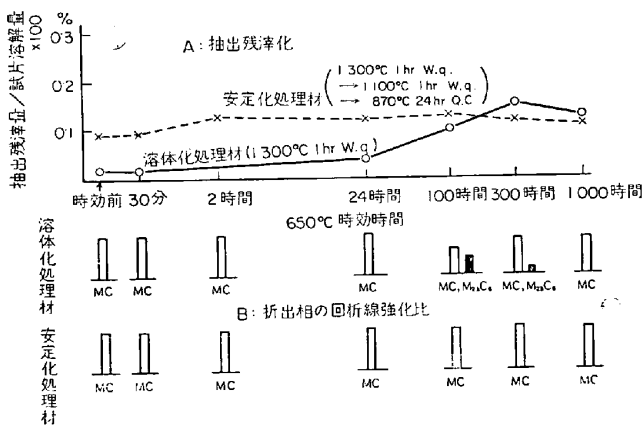


図2 347鋼(A)の時効による析出物の変化

安定化ステンレス鋼が用いられたにもかかわらず粒界型の応力腐食割れを生じた事例については、素材の組成前歴とくに HAZ 部の状態などにてらし、使用材料が当然粒界鋭敏化をうけるようなものであつたかどうか。また、使用条件下ですでに粒界感受性が生じていなかったかを検討しておくべきであろう。

18-8 鋼のポリチオン酸による応力腐食割れ試験結果では、硫酸-硫酸銅溶液による試験で粒界腐食が検知される鋭敏化熱処理範囲のうち、比較的著しい粒界腐食を生ずる低温長時間の熱影響範囲にさらされた場合のみ粒界型の応力腐食割れが発生すると報告されている。また、多くの事例では割れ起点の表面近傍に粒界腐食の形跡がみとめられることから考えると、ポリチオン酸応力腐食割れと称されるものの多くは、硫酸-硫酸銅試験で検知されるような粒界鋭敏化をさけることにより防ぎうるもので、これとはまた別に、事例中には塩化物による貫粒型の応力腐食割れがあるように想像される。というのは、硫化物を含む微酸性の塩化物溶液中で応力腐食割

れが発生することは従来もみとめられているからである。

しかしながら、実装置内の腐食条件は完全に解明できない複雑なものであるだけに、この種応力腐食割れ現象はさらに究明さるべきいくつかの問題を含んでいる。前述の大岡・竹村らの報告のなかに、塩化物を含まない筈の稀硫酸-硫化水素溶液中で 18-8 鋼に貫粒型の応力腐食割れを発生した実験例がある。また、粒界型の応力腐食割れにしても、一般的に粒界腐食と直接関係づけるとはいいい切れぬ面もある。無応力下では粒界腐食を生じない系で応力が粒界を活性化することも考えうるし、さらに、腐食媒質が硫化物や硫化水素であることから、鋭敏化した粒界が水素脆化をうける疑いもある。筆者の経験では、ハステロイ B が熱処理条件によつては、応力下で電解的に水素チャージすることにより粒界割れを発生することがみとめられている。

ご質問は本応力腐食割れ現象の本質をただすものであり、この現象に関与する諸因子の影響度が明示できる段階には至つてないと思われるので、問題をあげて回答に替えさせていただいた。いわゆるポリチオン酸応力腐食割れという個々の現象についての注意深い実体調査と、さらに徹底した再現試験とがこれらの疑問に答えるものと考えられる。

講演 鋼材の水素損傷について*

日鋼室蘭 石塚 寛

【質問】 日本揮発油 西野知良

1. 鋼材の水素損傷について綜括した観点から実状を簡潔につまとめられたことに敬意を表する。

水素損傷を防止し、材料選択のためによく使われている Nelson 曲線は永年の経験の裏づけから作られたものである。Nelson 曲線を検討してみると、寿命にして約 10 万時間を想定しているようである。Nelson 氏自身も実用的な観点から改訂の必要性をうたっているようですが、理論的、または実用上、ことに応力の因子を加えた場合将来どのような改訂の可能性があるか、ご意見を伺いたい。

【回答】

1. 溶接材の耐水素限界温度

Nelson curve には炭素鋼についてのみ溶接材の供用限界条件が示されているが、この限界温度は水素分圧約 30 kg/cm² 付近で非溶接材の場合と一致している。しかしわれわれのこれまでの研究結果からみて、実際の溶接部の耐水素限界温度的非溶接材よりも低くなるものと推察される。

(2) 耐水素限界におよぼす応力の影響

応力の因子を考慮した場合に、Nelson curve がどのように改訂されるかということについては、まだデータが少なく推測することは困難であるが、(イ) 高圧水素中では大気中に比べてクリープラプチャー強さが低下すること、(ロ) 応力負荷により水素侵食が促進されることなどから、応力負荷状態では Nelson curve 上での耐水素限

* 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 760~763