

	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

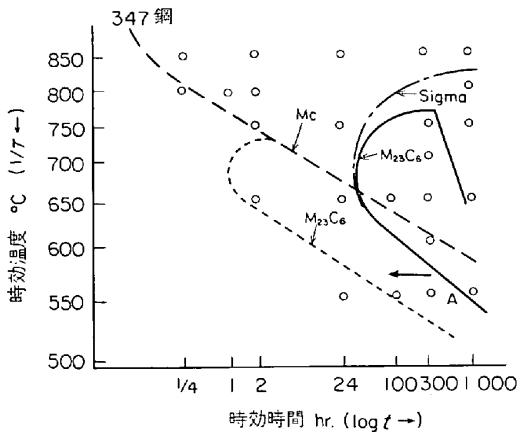


図1 347 鋼の析出相の時効温度-時間曲線

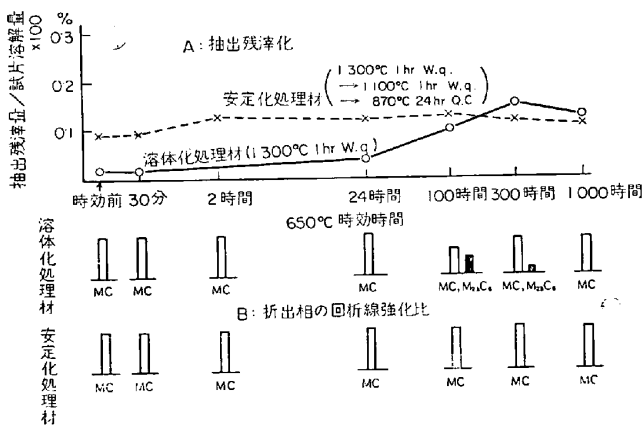


図2 347鋼(A)の時効による析出物の変化

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す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

表 1 プラント・テストの試験環境と割れ発生の有無

試験機器名	環 境	温度 (°C)	圧力 (°C)	水分 (%)	Total S (%)	割れ発生の有無
プレフラクシヨネータ	気 相	90~93	2.1~2.5	157	0.085	無 し
スタビライザ・レシーバ	液 相	35~46	8.8~9.2	0.073	0.2~0.06	割れ発生

注) 試験期間: 14 ヶ月間

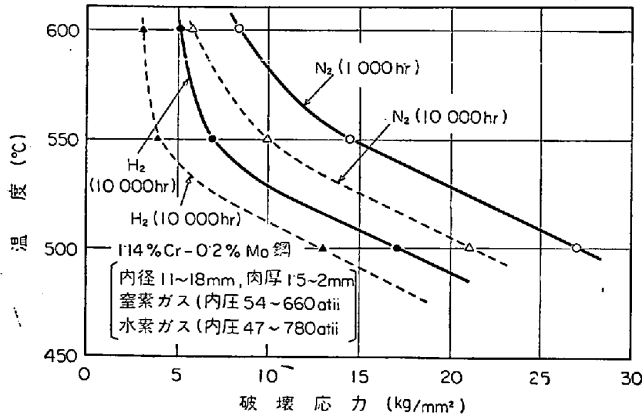


図 1 内圧円筒のクリーププラプチャーにおける温度と破壊応力との関係

界は低水素圧側および低温側に移行することは間違いない。たとえば内圧円筒に高圧の窒素ガスおよび水素ガスにより応力負荷した場合の温度と破壊応力との関係を図 1 に示す。

この場合、水素による破壊応力の低下の割合は応力、温度、水素圧および材質などにより相違するので、今後この点について詳しい試験研究を行なう必要がある。

【質問】 興亜石油 種本和男

高温水素ガスとの接触による脆化でなく、 H_2S を含む wet な雰囲気におけるごとく腐食に伴う水素浸透によつて生ずる水素ブリストアや割れについては、鋼材中の非金属介在物と結びついて発生するものが多く、当社の経験ではプラットフォームに約 10 年間使用されたキルド鋼製リアクタープロダクトセパレーター (材料は A S T M A 212 Gr-B) は問題なかつたのに対し、これより Mild な雰囲気下にあるスタビライザーレシーバ (SB 41製) は全内面に深さ 5~6 mm に及ぶ無数の割れを生じたことがあり、改質装置容器にはキルド鋼使用が適当であることを実証している。上記の使用条件は添付-2 (498 頁) のとおりである。

今までの JIS 規格 S B 材は必ずしも清浄鋼でなく、ASTM のキルド鋼を規定するか、S B 材に超音波探傷規定を設けて清浄鋼を使うのが実情であつた。この点、最近制定された圧力容器用鋼板 (JIS G 3115-1968 SPV) の清浄度および耐水素ブリストア性はいかがであろうか鋼材メーカーの意見をうかがいたい。

また本論文では水素系欠陥に結びつく非金属介在物としては硫化物のごとく粘性変形しやすいものは関係が密であり、酸化物系介在物のごとく変形し難いものは割れとの関係が密でないといわれているが、実際の S B 材、S M 材、S P V 材についてこれら非金属介在物の実態にいかなる差があるであろうか。

【回答】

1. 湿つた硫化水素雰囲気における鋼材の損傷

スタビライザ・レシーバはプロダクトセパレーターに比べて環境が mild であると述べているが、われわれが行なつた HT 50~80 についてのプラントテストの経験からみて一見 mild と思われる環境下でも割れが発生するので、必ずしもそのようには思われぬ。たとえばわれわれの行なつたプラントテストの環境条件と割れ発生の有無を表 1 に示す。

すなわち、硫化水素濃度が高くても温度が高かつたりあるいは水分の存在が少ない場合には硫化物割れやブリストアは発生しないが、逆に硫化水素濃度がそれより低い場合でも、低温 (液相) で水分が存在すれば割れまたはブリストアが発生することがあろう。

(2) 鋼の清浄度と水素ブリストアとの関係

清浄度と耐ブリストア性との関係についてはわれわれも検討したが結論は得られなかつた。清浄度とは鋼中に存在する介在物の平均値を表わしたものであり、一方ブリストアの発生はつぎに示すように主として介在物の種類、形態 (これは介在物の種類にも関連する) や分布状態と関係がある。たとえば、圧延鋼板においてはブリストアの発生に異方性がある³⁾。したがつて、単に清浄度と耐ブリストア性との関係を結びつけることは困難と思われる。しかしいずれにしても clean steel は dirty steel よりもブリストア発生に対する抵抗性が大きいと言えよう。

(3) 粘性変形介在物と水素ブリストアとの関係

水素ブリストアの発生は主として粘性変形した介在物 (硫化物系) との関係が密であるが、稀には粘性変形しない介在物、たとえば B 系のように線状に分布するもの部分にも認められることがある。

なお SB, SM, SPV 材の非金属介在物については、精錬方法 (たとえば平炉、電気炉、転炉などの溶解法によつて異なる) や圧延方法によつても異なるので、介在物の実体やブリストア発生との関係については一概にはいえない。

文 献

- 1) I. CLASS: Stahl u. Eisen, 85 (1965) 4, p. 204
- 2) 石塚, 大西, 杉浦, 西野: 日本金属学会誌, vol. 12, No 12 (1966), p. 1147
- 3) 石塚, 大西: 日本金属学会誌, vol. 30, No 12 (1966), p. 1140