

技術資料

UDC 669.14 : 669.15-194.2 : 620.194.2 : 539.56 : 669.788

炭素鋼, 低合金鋼の応力腐食割れ*

松島 巖**

Stress Corrosion Cracking of Carbon and Low-Alloy Steels

Iwao MATSUSHIMA

1. 総論

1.1 応力腐食割れと水素脆性割れ

広義の応力腐食割れには水素脆性割れを含むこともあるが、本稿ではこれらを区別して次のように定義する。

応力腐食割れ：応力下にある鋼が特定の腐食環境中で金属内のあるミクロな経路に限定された腐食を生じる結果割れにいたる現象。

水素脆性割れ：応力下にある鋼に腐食反応の結果生じた水素が吸蔵され、水素脆化を生じる結果割れにいたる現象。

これらの差異を図示すれば図1¹⁾のようになる。2つの割れを区別する方法として、割れ環境内で応力を付加した試験片にアノードまたはカソード分極を与え、割れにいたる時間がどう変るかを調べる方法がある。実験結果は図2²⁾のいずれかとなる。自然の状態での割れにい

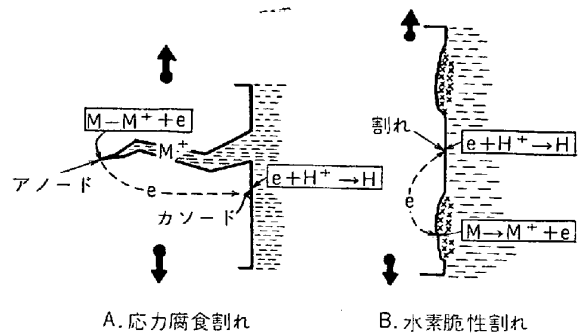


図1 応力腐食割れおよび水素脆性割れの原理を示す模式図¹⁾

たる時間が左下りの曲線上にあれば (A, F, G) 水素脆性割れ、右下りの曲線上にあれば (B, C, D) 応力腐食割れと判断する。カソード分極は水素の発生を助けることにより水素脆性割れを、アノード分極は鋼の溶解を助ける

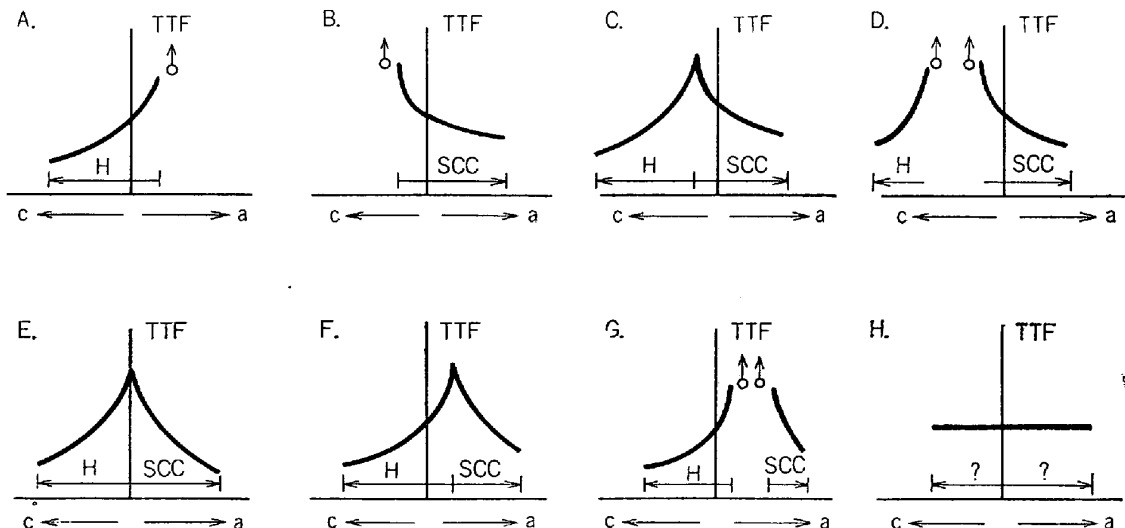


図2 割れ発生時間に対するアノード、カソード分極の影響を示す模式図²⁾

TTFは割れに至る時間、a、cはそれぞれアノード分極およびカソード分極。横軸の中央は自然腐食状態に相当する。SCCは応力腐食割れ、Hは水素脆性割れを指す。

* 昭和48年5月、6月西山記念技術講座にて発表
昭和48年8月13日受付(依頼技術資料)

** 日本鋼管(株)技術研究所

表 1 炭素鋼，低合金鋼に应力腐食割れ，水素脆性割れを生じる環境と割れ原因物質

環境	割れ原因物質	苛性	硝酸塩	HCN	CO-CO ₂ -H ₂ O	CO ₃ ²⁻ -HCO ₃ ⁻	CO ₂ -HCN-H ₂ S-NH ₃	H ₂ S	液体アンモニア	その他
		アルカリ								
タンク	石油類							○		
	液体アンモニア								○	
パイプライン		○?				○?		○		
化学工場		○	○		○			○		
ボイラ		○								○?
石炭ガス				○			○			
高圧ポンプ				○	○					
橋梁ケーブル			○							

ことにより应力腐食割れをそれぞれ促進すると考えられるからである。

应力腐食割れおよび水素脆性割れが生じる環境の主なものをまとめると表 1 のようになる。

1.2 应力腐食割れにおける諸因子の作用

应力腐食割れがきわめて局所的に生じる腐食であるとするモデルは、一般的に認められている。割れの進行速度についての測定結果は種々あるが、HUMPHRIES ら³⁾によると、硝酸塩溶液中で 10^{-3} mm/sec、アルカリ中で 10^{-5} mm/sec 程度となっており、これらは $10^2 \sim 10^4$ mm/y の腐食度に相当する。鋼の平均腐食度は水中や海中で 0.1 mm/y、酸中ではげしく溶解しているときでもたとえば 50 mm/y 程度であるから、割れの進行にかかわる溶解がいかににげしいかがわかる。

应力腐食割れは、应力、特定環境物質、割れの径路をつくる金属内部の事情の 3 つの同時作用によつて生じるが、上記のようなにげしい溶解が局部に集中して生じ、しかもこれが持続し、連続した径路に従つて進行するのはいかなる作用によるのかを説明することこそ、割れの機構の解明にほかならない。

炭素鋼，低合金鋼の应力腐食割れには粒界割れと粒内割れがあるが前者の方が一般的であり、研究のほとんどは粒界割れに関するものである。次に腐食が粒界だけに集中しうる事情を考える。

1.2.1 炭化物の析出

应力腐食割れが純鉄では生じないことはよく知られている。C や N が加わると割れ感受性を生じ、硝酸塩による割れの場合、0.015~0.02% C で割れない⁴⁾、0.01% C で割れる⁵⁾、0.004% C で割れる⁶⁾ などの報告がある。

C が有害である理由として、粒界に炭化物が析出するからであるという考えがある。C を含んでいても熱処理状態によつては割れない。たとえば 0.18% C 鋼は製造のままでは硝酸塩溶液中で割れないが、700°C で長時間

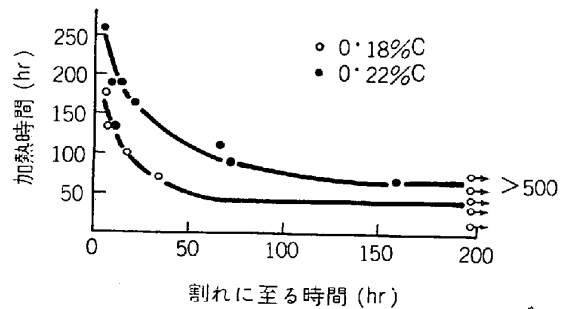


図 3 0.18% および 0.22% C 鋼の应力腐食割れに対する 700°C 長時間加熱の影響⁴⁾

加熱すると感受性を生じる (図 3)⁴⁾。これは加熱によつてパーライトが球状化し、一部が粒界に入るからであると説明できる。同様に、99.99% 鉄に 0.14% C を浸炭させ高温で均一化熱処理を施した場合割れ感受性はないが、700°C で 2 hr 熱処理すると割れ感受性を生じたという報告がある⁴⁾。

N の影響については窒化物に関し、C と同様の議論がある。

1.2.2 炭化物の電気化学的作用

Fe₃C がフェライトに対してカソード的働きをすることはよく知られている⁴⁾。Fe₃C が析出した粒界を持つ鋼を NH₄NO₃ 溶液に入れると、炭化物自体は侵食されずその周辺部が侵食されることが観察される。したがつて Fe₃C に沿つた粒界が選択的に腐食し割れとなると考えられるが、このような鋼をアノード分極すると、Fe₃C のカソードとしての作用を必要としないにもかかわらず粒界に沿つてより容易に割れるため、粒界には固有の感受性があると考えざるを得ない。また、Fe₃C がカソードとして働くというだけでは、割れが特定イオンの存在下でのみ生じる理由を説明しえない。

1.2.3 粒界の原子状炭素および窒素

UHLIG ら⁷⁾は軟鋼 (0.06% C) が 925°C から焼入れた

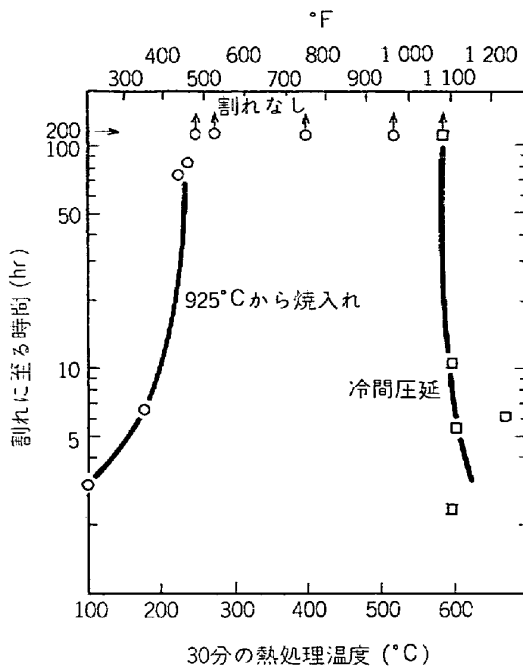


図4 焼入れまたは冷間圧延した軟鋼の硝酸塩応力腐食割れに対する熱処理の影響⁷⁾ (その1)

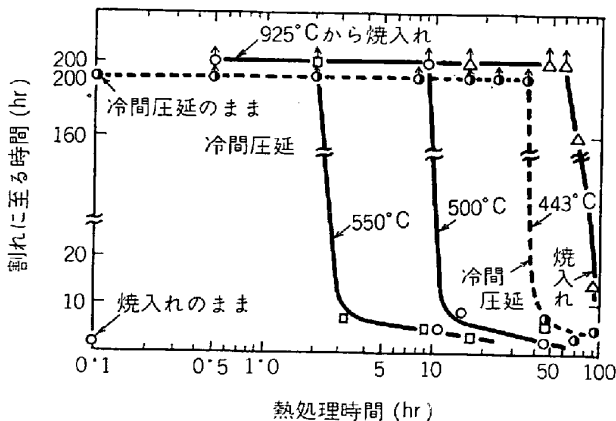


図5 焼入れまたは冷間圧延した軟鋼の硝酸塩応力腐食割れに対する熱処理の影響⁷⁾ (その2)

状態では割れ感受性を示し、250~550°C で短時間加熱すると割れ抵抗性ができるが、時間を t (hr) で表わしたとき $\log t = \frac{7800}{T(^{\circ}\text{K})} - 9.13$ 以上の時間加熱すると再び感受性が現われる(図4, 5)ことから、次のように述べている。925°C のような高温で加熱すると Fe_3C や Fe_4N は溶解しこれを焼入れると粒界にはCやNが原子状で存在する。したがって割れに関与するのは Fe_3C や Fe_4N ではなく、CやNである。これを熱処理すると Fe_3C や Fe_4N が粒界に析出をはじめるのでCやNが消費され、割れ抵抗性ができる。長時間、とくに高温で熱処理すると Fe_3C や Fe_4N はゆつくりとフェライト中に再溶解し、CやNが粒界に拡散して再び割れ感受性を生

じる。

1.2.4 粒界の炭素や窒素の電気化学的作用

粒界に偏析したCやNが局部カソードとして働きうることは電子顕微鏡観察で間接的に認められている⁸⁾。しかし UHLIG ら⁷⁾は、単なる電気化学的機構では環境物質が特定であることが説明できないが、割れの先端への特定物質 (NO_3^- , OH^-) の吸着が割れの原因であると考えると環境特異性が理解できると主張している。この場合のCやNの役割りは、割れの先端に起きる塑性変形によつて生じる格子欠陥をその場所に固定し、特定イオンの吸着が継続して起きるようにすることにある。吸着によつて金属の表面エネルギーが低下し、応力下で割れが容易に進行すると考えている。

この説は今のところ直接的な方法で立証されていない。またこの機構では割れは時間に対し不連続に進行すると考えるほうが自然であるのに対し、多くの研究者は割れが連続的に起きることを観察している。

1.2.5 粒界の乱れ

結晶粒界では結晶格子が乱れており、2つの結晶粒は転位の配列によつて結合されている。この部分では当然エネルギーが高いから直観的には化学的に活性である。もし炭化物が粒界に存在すれば、冷却時の収縮率のちがいにより応力を生じる。析出物周辺のフェライトの配列の乱れは高いエネルギー状態を生じ、応力腐食割れにかかわる集中的腐食の原因になるという提案がある⁹⁾。

この提案は20年前に行なわれたが今日でもこれを支持する証拠はなく、提案者自身も今では電気化学的作用の方がより重要であるとの考えに変つている⁹⁾。

1.2.6 皮膜の局所的破壊

腐食環境に置かれた炭素鋼の表面にはある程度の保護性を持つ皮膜が生成するが、これが局所的に破壊されるとその部分に腐食が集中する。Logan は皮膜のある部分とない部分の電位差を求めため引張試験片に切欠きをつけ、先端以外をシールして割れ環境に入れ、引張応力を付加することによつて切欠き先端の皮膜を破壊したとき電位がどの程度卑になるかを調べた¹⁰⁾。15% NH_4NO_3 中での炭素鋼の値は 0.160V であつた。LOGAN はこの結果にもとづいて皮膜破壊説を提唱した。

PARKINS¹¹⁾は硝酸塩溶液中での皮膜の挙動を観察して、酸化皮膜は結晶粒表面にはできるが粒界にはできず、侵食によつて溝状になるのを認めたが、これは皮膜がないから腐食するのではなく、腐食が進むから皮膜ができないのであるとして、粒界が固有の活性を持つことを重視している。かれはさらに苛性アルカリ溶液中では割れは Fe_3O_4 が存在し Fe_2O_3 が存在しないときに生じるのに対し、硝酸塩溶液中では $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ が生成しているときに生じることから、酸化物の種類は割れ発生に対し大きな意味を持たないと考えている⁹⁾。しかし酸化物は割れの進行を阻止するという意味を持つており、割れ

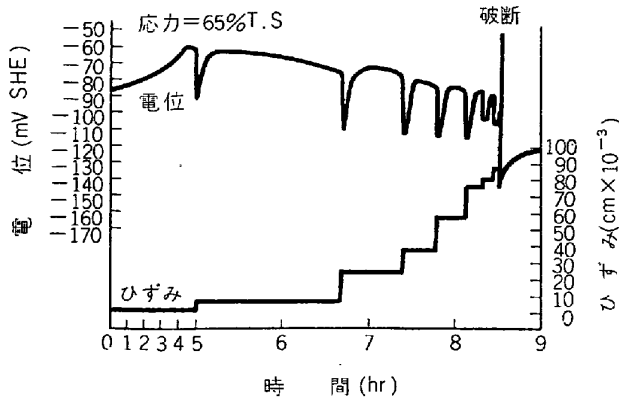


図9 沸騰 55% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中で軟鋼の応力腐食割れ試験を行なったときの電位と歪みの時間的变化¹²⁾

が進行するには腐食生成物が溶解性であることが必要であるとしている⁹⁾。アルカリ溶液中では HFeO_2^- ができ、硝酸塩溶液中では割れ内の pH の低下のために Fe^{2+} 、 Fe^{3+} となるなどどちらも溶解性である。

皮膜のある部分と無い部分の間の電位差が割れの原動力となるという考えには否定的な研究者が多いが、大部分の表面に保護皮膜があり一部では無いという状態が割れ進行に必要であることは一般に認められている。事実、応力腐食割れを生じた鋼は、過度の腐食を受けていないことが多い。ENGELL らは割れが生じる際の電位の値から、鋼が不動態であることが応力腐食割れ発生のための前提であると考えている¹²⁾。

1.2.7 応力の作用

応力は割れを開いた状態に保ち、腐食生成物と腐食性物質が交換するのを助けることによつて割れの進行を確保するが、その他に局部的に保護皮膜を破壊する¹⁰⁾、機械的に割れを進行させる¹²⁾などの作用をもつとの主張がある。

ENGELL ら¹²⁾は沸騰 55% 硝酸カルシウム中で試験するときの電位と試験片の伸びの時間的変化を求め(図6)、電位の jump と伸びが同時に現われることから、割れは電気化学的作用と機械的破壊の交番で生じると考えた。しかし PARKINS ら¹³⁾は電位の jump が無応力下でも現われること、上記試験温度では応力歪み曲線が鋸刀状になることから図6のような現象は応力腐食割れと直接関係していないと反論しており、電位の jump は表面酸化物の溶解によるとしている。

応力の作用が単に割れ内外の物質移動を助けるにとどまらないことは、鋼材によつて割れ限界応力が異なること、応力水準によつて割れを停止させる防食電流が異なること、外力がなくても冷間加工があれば割れることなどから想像される。しかし炭素鋼や低合金鋼の場合、応力の作用の本質はステンレス鋼の場合ほど明らかになつていない。

応力によつて割れの先端に塑性変形を生じそのエネルギーによつてその部分に限定された溶解が進むという考えは PARKINS⁴⁾、HOAR と HINES¹⁴⁾によつて主張されているが UHLIG はこれに反対である¹⁵⁾。すなわち焼なまし材と冷間加工材のエネルギー差 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nFE$ において、 $\Delta H = 5 \text{ cal/g}$ 、 $\Delta S \sim 0 \text{ e.u.}$ とすると $E = 4.184 \times 5 \times 55.85 / 2 \times 96500 = 0.006 \text{ V}$ にすぎず、腐食の促進を説明するにはあまりにも小さい。かれによると塑性変形によつてすべりが生じる結果格子欠陥が増えて室温でも C、N などの拡散が活発となり、これらの原子の濃度差を生じることが腐食促進の原因である。その証拠に純度の高い鉄では応力によつて腐食の促進は起こらない。

この機構はステンレス鋼では種々検討されているが、炭素鋼における寄与は不明である。

1.3 応力腐食割れの機構

割れの機構については種々の提案があるが、それらの多くはごく一部の現象にのみ着目し、他の現象を考え合せていない。これらの中で比較的総合的な立場から論理を展開しているものをつぎに挙げる。

1.3.1 PARKINS の説⁴⁾⁹⁾¹¹⁾¹³⁾

軟鋼が硝酸塩溶液に触れると、元来活性な粒界は応力の有無にかかわらず侵食を受ける。無応力下では腐食生成物の蓄積により侵食は次第に低下するが、応力下では割れの先端が開き、液の侵入を確保する。ここで生成する物質は溶解性であつて、液の交換が続くかぎり割れの進行を阻止しない。割れがある程度深くなると割れ先端での応力が十分高くなつて降伏が起こり、割れは大きく開いて肉眼で見えるようになる。液の交換はますます容易になり、割れ進行速度も大きくなる。粒界の固有の活性は Fe_3C 、 Fe_4N (または C、N) の周囲のフェライトに対する電気化学的作用による。

1.3.2 UHLIG の説⁷⁾¹⁵⁾

割れ感受性に対する C 量、熱処理の影響を総合的に判断すると、粒界の原子状 C、N の存在が問題である。割れを生じるイオンが OH^- 、 NO_3^- など特定であることから粒界における電気化学的作用は重要ではなく、これらのイオンが割れの先端に吸着して、割れに要するエネルギーを低下させることが割れの進行を説明する。これらの吸着は粒界の格子欠陥で生じやすいが、C や N は割れ先端の塑性変形によつて生じる格子欠陥を割れの先端に固定することによつて、割れの進行を確保する。

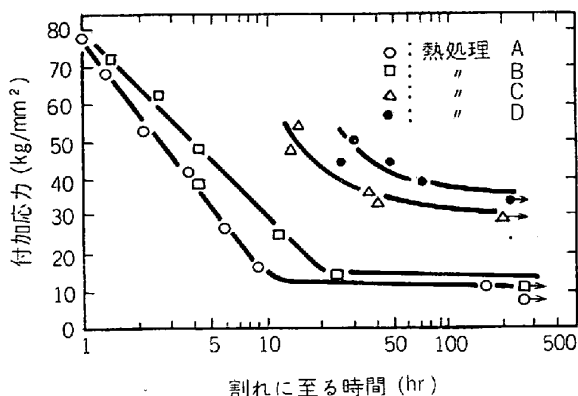
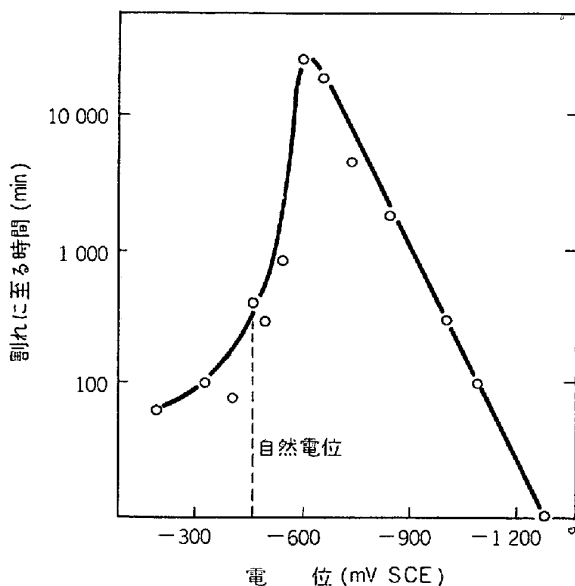
1.4 水素脆性割れ

水素が鋼中に入るといわれる水素脆化が生じる。本稿ではこの現象の本質については割愛し、環境面、材料面に重点を置きたい。

腐食による水素の侵入は、カソード反応による水素発生過程が原因となる。水素の侵入は触媒毒存在下における酸による侵食の際に当然多いが、中性塩溶液や大気中

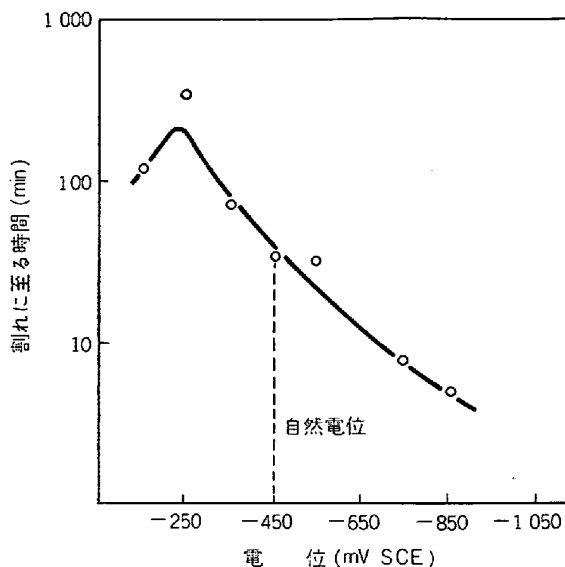
表 2 各種環境中での水素吸収量¹⁶⁾

環 境	暴露時間 (hr)	水素吸収量 (ml/100g)	
		SCM3	Si-Mn-Cr 鋼
大 気 中	—	0.24	0.22
pH5-HCl 溶液	50	0.28	0.18
3% NaCl 溶液	100	0.66	1.03
0.1N-HCl 溶液	50	2.87	2.20
0.5% 酢酸 + H ₂ S 飽和	50	7.06	9.35

図 7 H₂S 溶液中における割れに対する熱処理の影響¹⁷⁾図 8 3%NaCl 中における En 26 鋼の割れに対する電位の影響¹⁸⁾

でもある程度起きる。表 2¹⁶⁾に水素吸収量の測定例を示した。

鋼の水素脆性割れ感受性は水素の吸蔵量と水素に対する脆化感受性の両面からきまり、鋼種、熱処理に依存するが、鋼の強度または硬さが最も明解な指標となる。熱処理によって強度を変えた同一組成の鋼 (0.13C-0.29Mn-0.25Si-2.97Ni-1.60Cr-0.51Mo-0.001V) の割れ感受性を図 7 に比較した¹⁷⁾。

図 9 0.1N HCl 中における En 26 鋼の割れに対する電位の影響¹⁸⁾

一般に比較的強度の低い鋼は割れ感受性が小さく、強度の上昇とともに水素吸収の多い湿性 H₂S 環境での割れが問題となるが、非常に高張力の鋼では海水や大気など、水素吸収の少ない環境においても割れが生じる。高張力の鋼の割れには明らかに水素によるとされるものと、応力腐食割れであるか水素脆性割れであるかが議論の対象となるものがある。応力腐食割れであるとする論拠は図 8¹⁸⁾に示したように中性環境では割れ感受性-分極曲線のアノード感受性の枝上に自然電位が位置することである。しかし同じ鋼でも 0.1N HCl 中ではカソード感受性の枝上にある(図 9)¹⁸⁾。

TRUMAN ら¹⁹⁾によれば中性環境においても割れ内部では液がよどんでいるため腐食反応によつて酸性となり、水素脆性割れになりうるという。また BROWN ら²⁰⁾は実際に割れ内の液の pH を測定して酸性であることを立証している。

PHELPS ら²¹⁾は硫化水素割れが起きるのは降伏強さ 80 000 psi (56 kg/mm²) 以上、大気、塩水、湿性ガスなどによつて割れるのは降伏強さ 200 000 psi (140 kg/mm²) 以上としている(120 kg/mm² 以上とする研究者も多い)。したがつて本稿ではもつぱら硫化水素割れを扱う。

図 7 に示した 4 つの強度に熱処理した鋼の無応力下での水素吸収量の時間的変化を図 10 に示した¹⁷⁾。吸収量は最初は時間の平方根に比例して増え、この量は強度によつてあまり変わらない。しかしある時間ののち飽和量に達し、その量は強度に依存する。他方これらの鋼を隔膜として一方の面で腐食によつて生じた水素の他の面への透過量を調べると、強度によつて変わらない。

この事実は、鋼中の格子間に溶解する水素の量は鋼の強度によらず一定であるが、鋼中の特定の場所にトラッ

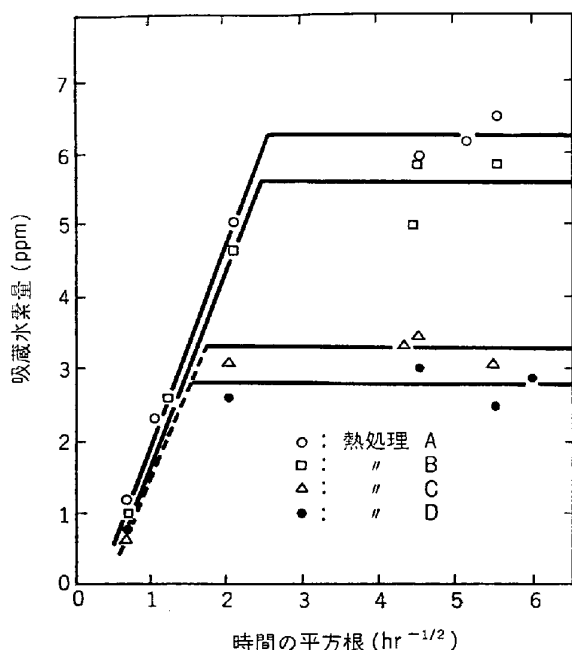


図 10 硫化物溶液浸漬時の水素吸蔵量¹⁷⁾

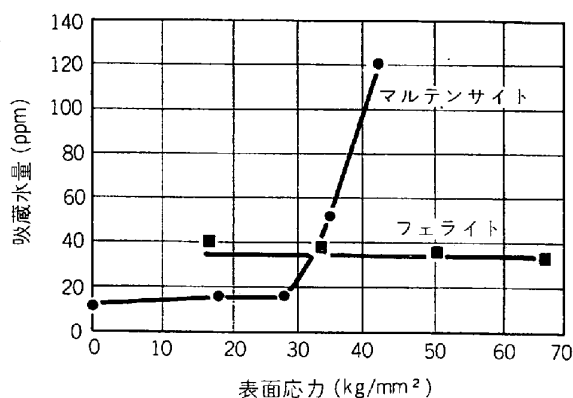


図 11 マルテンサイトおよびフェライト組織の 4340 鋼の水素吸蔵量と応力の関係²³⁾

プされる水素の量は強度に依存することを示している。トラップとして考えられるものは、鋼中の界面（例：炭化物界面）、自由表面（例：ポイド）、格子欠陥などがあり、これらは鋼の強度によって変わりうる。

トラップの存在についての別の証拠として、常温付近における水素の見かけ上の拡散定数が高温における値からの外挿値よりも小さいという事実がある。下川がまとめた結果では²²⁾、活性化エネルギーは常温では 6 500~9 500 cal/mol であるのに対し高温では 3 000 cal/mol 程度である、すなわち前者ではトラップされた水素が周囲の格子内水素と局部的平衡を保ちながら徐々に放出される過程が拡散を律速していると解釈できる。

応力は応力腐食割れの場合と同様、液の交換の促進、力学的影響などを持つほか、水素の吸収に影響する。PHALEN ら²³⁾は焼入れた 4340 鋼を種々の温度で焼もど

し、三点支持の応力下で水素チャージして水素吸収量を調べた。図 11 に 1 300° F (704°C) で焼もどしたフェライト鋼と 400° F (204°C) で焼もどしたマルテンサイト鋼の水素吸収に対する応力の影響を示している。このデータによると応力が 50 ksi (35 kg/mm²) 以下のときはフェライト鋼の方がむしろ多くの水素を吸収する、しかし応力がこの値を越えるとフェライト鋼の吸収量はほとんど変わらないのに対し、マルテンサイト鋼では急増する。また、マルテンサイト鋼に場所によつて異なる応力を与えると応力の高い部分の吸収が大きいが、無応力で水素を吸蔵させたのち不均一な応力を与えると、応力の高い部分に水素が集まる。

このように、腐食によつて生じた水素の吸収は応力によつて促進され、その程度は鋼によつて異なる。これを律するものは鋼中のトラップである。トラップに吸蔵された水素が水素脆化をもたらす機構には ZAPFFE の面圧説、PETCH の水素吸着説、KAZINCZY のエネルギー解放説、TROIANO の三軸応力説などがあるが、本稿ではあつかわない。

2. 各 論

2.1 硝酸塩

硝酸塩応力腐食割れは 1920 年頃、硝酸塩製造装置の蒸発器の割れ原因として認識され、実験室的再現の容易さも手伝つて、軟鋼の応力腐食割れ研究の主流となつている。金属側因子の影響をまとめると、

- a) 高純度の鉄は感受性を示さない。
- b) C の増加によつて感受性を生じるが、一定量（たとえば 0.2%）以上になると再び抵抗性を示す。(図 12)⁴⁾。
- c) N も感受性を与える。
- d) Al⁶⁾²⁴⁾ などの添加が有効であるとの結果がある。
- e) オーステナイト化後の冷却速度が大きいと感受性が大きい。
- f) 感受性のある焼入材を焼もどすと抵抗性が生じる。

ただし、600~750°C 付近の焼もどしが有効とする結果と²⁵⁾。250~650°C では 1/2 時間は有効であるが、長

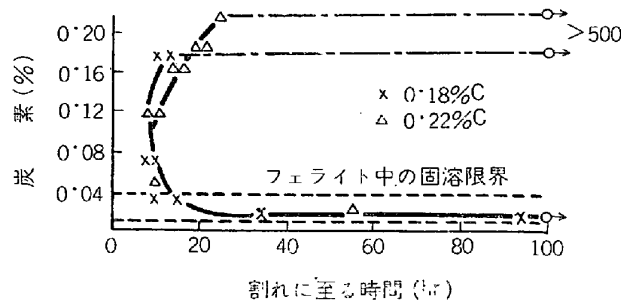


図 12 沸騰硝酸カルシウム-アンモニウム溶液中での軟鋼の応力腐食割れに対する炭素量の影響⁴⁾

表 3 種々の硝酸塩溶液中での割れ限界応力
(kg/mm²)¹¹⁾

硝酸塩	溶 液 濃 度			
	8N	4N	2.5N	1N
NH ₄ NO ₃	1.6	2.4	5.5	9.4
Ca(NO ₃) ₂	3.9	5.5	9.4	18.1
LiNO ₃	3.9	6.3	15.0(2N)	18.1
KNO ₃	4.7	7.1	11.0	18.9
NaNO ₃	6.3	15.0	17.3	20.4

時間では感受性が戻る(図4, 5前出)とする結果⁷⁾がある。

これらの結果はすべて, 前節で述べた粒界の感受性に対するC, Nの存在形態または分布の影響として理解できる。

実用鋼は一般に0.05%以上のCを含み感受性の大きなC領域に入ること, 多くの金属学的制御が完全に感受性を除かないことから, 実用的な耐食の処置は限られる。HERZOGは2~4%Cr, 0.8%Alの割れにくい鋼を開発し²⁶⁾, UHLIGは900~950°Cから徐冷するか, この温度から焼入れたのち250°Cで0.5hrまたはこれ以上の温度で短時間焼もどすことを提唱している²⁷⁾。

硝酸塩の割れを生ぜしめる能力は陽イオンの種類によつて異なり, NH₄NO₃>Ca(NO₃)₂>LiNO₃>KNO₃>NaNO₃となつている(表3)¹¹⁾。これは溶液の酸性の順であつて, NaNO₃のような比較的弱い能力の液でも硝酸や塩酸の添加によつて能力を増す。アルカリの添加は能力を弱める。

KMnO₄, MnSO₄, NaNO₃, K₂Cr₂O₇などの酸化剤は一般に割れを促進し, Na₂CO₃, H₃PO₄, Na₂HPO₄, CO(NH₂)₂など生成鉄イオンを不溶化しやすい添加物は割れを抑制する。

硝酸塩が関与する環境は比較的少なく, 硝酸塩系の肥料プラントを除けば問題となる環境は少ない。なおNH₄NO₃の貯蔵にはステンレス鋼やアルミニウムが用いられる²⁸⁾。

しかしいくつかの割れの事例が報告されている。デュポン社のSavannah River Plantで炭素鋼(A-285GrB)製の放射性廃棄物タンクのいくつかが6~36カ月で割れて漏洩した²⁹⁾。タンクは現地溶接施工で応力除去焼なましされておらず, 割れは溶接部近傍で内側から生じ, 粒界割れであつた。中には約30%のNaNO₃を含む水溶液が入つており, 硝酸塩による応力腐食割れと結論された。

油田のケーシングとチューブの間には耐圧上の理由で液体を入れるが, これに約10%のNaNO₃を用いたところ, J-55チューブの数カ所のカップリング部分で粒界を通る応力腐食割れが生じたという例がある³⁰⁾。

上記の2例では明らかに濃厚な硝酸塩が存在しており, 応力次第では割れるのは当然であるが, とくに硝酸塩が存在するとは考えられない環境で割れが生じた例がある。

1940年, Ohio州PortsmouthのOhio河にかかるGeneral U. S. Grant橋のケーブルが主としてanchor shoeの部分で割れを生じた。このケーブルは154kg/mm²の強度の4.1mmの鋼線からできており, 使用開始後12年経過していた。現地から採取した鋼線に実験室で応力を与え, 室温の0.01N, NaNO₃およびNH₄NO₃に浸漬したところ, 3.5~9.5カ月で14個の試料のうち11個に, 実際と同様の粒界割れを生じた。この結果, 割れは雨水や地表水中に微量含まれる硝酸塩がケーブルに付着し, 蒸発をくりかえすうちに濃縮した結果生じたものと結論された³¹⁾。

以上のような特殊な場合を除くと, 硝酸塩による応力腐食割れは日常頻繁に生じてはいない。

2.2 苛性アルカリ

苛性アルカリによる応力腐食割れは長い間, リベットを打つた蒸気ボイラの“苛性脆化”事故として蒸気機関車などに生じていた。割れが生じたのはリベット穴まわりの, 応力が加わる上アルカリが濃縮しやすい部分であつた。

苛性アルカリによる割れを実験室的に再現しようとしても苛性アルカリ単味では比較的生じにくく, 酸化剤の共存によつて促進される場合が多い。しかし添加剤の効果についての主張はまちまちであり, 信頼できる実験室的試験法は存在しない。このため苛性アルカリによる割れは実用的には硝酸塩より重要であるにもかかわらず, 研究は少ない。基礎研究の分野では研究は硝酸塩割れに集中し, 割れの機構は本質的にこれで代用できると考える傾向がある。

促進作用を持つとして意見が一致しているのはPbOである^{32)~34)}。Na₂SiO₃は促進剤となるとする説とこれを否定する説³⁵⁾がある。KMnO₄, NaNO₃, Na₂CrO₄などの酸化剤の作用も場合により異なる。割れを生じるのはある電位範囲においてであり³⁴⁾, 添加剤が割れを促進するか抑制するかはこれらの添加によつて電位がどこへ来るかによつて異なりうる。したがつて温度, アルカリ濃度によつて同一添加物の作用が異なる。ボイラ水にNaNO₃, Na₂SO₄を割れ防止剤として加えること背景は, 割れない電位域に保つことにあるように思われる。

Na₂SO₄/NaOHの比を2.5以上に保つという割れ防止法³⁷⁾はNaHCO₃濃度の高い水をボイラに用いる地方で硫酸を加えたことに端を発しており今でも一部に用いられているが, この方法の一般的な効果については疑問視するむきも多い(NaHCO₃濃度が高い場合は硫酸によつてこれを分解することにより, ボイラ中でNaHCO₃が加水分解してNaOHを生成することを防止できる)

38). NaNO_3 が実験室的に苛性アルカリによる割れを促進するという結果がある一方、実際のボイラでは抑制剤として用いられているのは興味深い。

溶接ボイラが用いられるとともにボイラ水の処理法も改良された結果、ボイラの応力腐食割れは減少した。またボイラチューブの応力腐食割れはまれである。

近代的な火力発電所のボイラでは苛性ソーダのかわりにりん酸ソーダを用いりん酸を過剰にして、いわゆる抑制アルカリ法を用いるため、アルカリ濃縮の可能性は小さい。ボイラチューブではアルカリが濃縮すると応力腐食割れよりもアルカリ腐食が起きるが、この種の腐食は年とともに減少している。しかし低圧ボイラでは現在でも苛性ソーダで pH を 10~11 に調節することが多く、ときには応力腐食割れが生じる。

1 例によると³⁹⁾、カナダの船のメインボイラの水管が粒界割れにより破損した。このボイラは 28 kg/cm^2 のもので給水はアルカリ処理していた。この原因として局部過熱によるアルカリの濃縮が挙げられている。

Suss⁴⁰⁾は LiOH 添加 260°C のボイラの 304 ステンレス鋼ボイラ管に挿入した炭素鋼が、最初 1.25 mm あつた隙間が狭くなつて LiOH が濃縮し、応力腐食割れを生じたと報告している。

筆者が船用ボイラの水管で経験した例では割れは粒内と粒界の混合型で、局部的に外力が加わつたと考えられる部分で孔食を起点として発生していた。ボイラ管はときに疲れや腐食疲れによつて割れるが、この場合は粒内割れとなる。

化学工業で苛性アルカリを扱う装置にも割れは生じる。苛性ソーダの製造においては鉄による製品の汚れを避けて軟鋼をあまり用いないが、苛性ソーダを原料とする化学装置のドラム、塔、蒸気管、熱交換器、配管や、貯蔵タンクでは炭素鋼が用いられ、しばしば割れが発生する。

NACE の TP-5C 委員会が化学会社にアンケートを送つて調べた結果を苛性ソーダの濃度と温度で整理したものが図 13 である⁴¹⁾。 140°F (60°C) が割れ発生の境界温度となつてはいるが、タンク施工業者はしばしばこの温度を溶接後の応力除去焼なましを要する下限としている。ある溶接タンクは応力を除去して $15\sim 150^\circ\text{C}$ の 50% NaOH に用いていたが 10 年後に割れを生じ、溶接肉盛をして再使用したところ 1 週間で割れ、再び肉盛して 650°C で焼なましした結果その後は割れなかつた。

約 50°C の 50% NaOH タンクは 3 年でサポート部で割れ、サポートの数を増して応力集中を避けることにより解決した。別のタンクはコイルを用いて底部を加熱していたが、この部分で割れるためコイルを遠ざけることにより割れを防止できた。稀釈時の発熱が割れの原因と考え、冷却管を入れて成功した例もある。これらの例が示すように、応力の低下、応力除去焼なまし、使用温

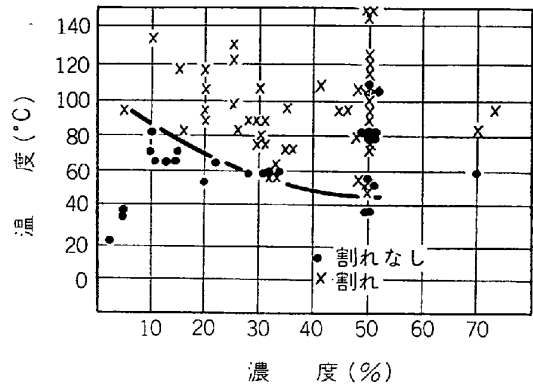


図 13 応力腐食割れ発生に対する温度と NaOH 濃度の影響⁴¹⁾

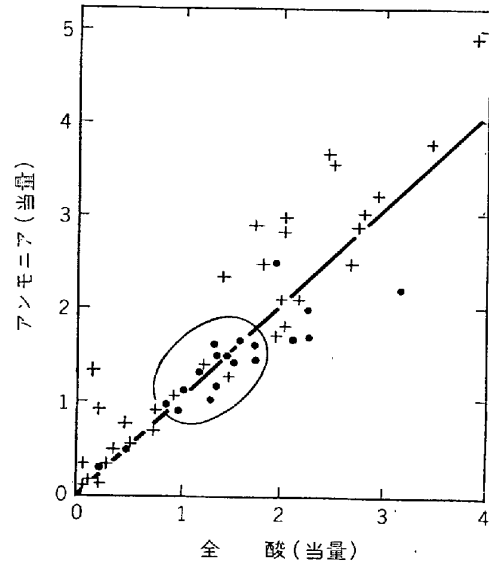


図 14 ガスプラントにおける割れ発生に対するガス液組成の影響⁴⁴⁾
 ・割れ, +割れなし

度の低下は、割れ防止上有効である。

同様な応力腐食割れは、天然ガスや石油ガスの脱硫プロセスにおいて、 H_2S 、 CO_2 を吸収したモノエタノールアミン⁴²⁾やジエタノールアミン⁴³⁾によつても生じる。Phillips 石油の経験によると⁴²⁾、15~20%のモノエタノールアミンを用いるプラントの吸収塔、再生塔、熱交換器、配管などで粒界割れが生じた。この対策として溶接部の焼なましが有効であると報告している。

2.3 ガス液⁴⁴⁾

石炭ガスプラントで粗製ガスに触れる軟鋼に割れが生じる現象は、1940年頃から英国でしばしば経験された。石炭ガスはコークス炉から出てクーラを通過して冷却され、タール除去、アンモニア除去などのプロセスを経て精製されるが、割れは温度の低下によつて凝縮するガス液に触れる部分で生じ、とくに溶接部の感受性が大きい。割れは粒界を通り、比較的分岐が多い。

ガス液中には NH_3 、 H_2S 、 HCN 、 CO_2 などが溶解し

ており、pH は 9.3 程度である。英国溶接研究協会の割れの有無に関する調査を PARKINS が NH₃ と全酸 (CO₂ + H₂S + HCN) を軸としてまとめ、図 14 を得ている。割れを生じる液体はある組成範囲にあり、NH₃/全酸の比が 1 よりやや小さいとき問題である。多くのプラントでは主としてアンモニア吸収塔以前に割れが生じたが、ときにはこれ以降の装置にも発見された。

PARKINS らは 0.06% C の軟鋼を用い、割れの再現試験を行なった。これによると H₂S + NH₃ や NH₃ + HCN 溶液中では割れず、H₂S - NH₃ - HCN, CO₂ - NH₃ - HCN, H₂S - CO₂ - NH₃ - HCN 溶液中で再現された。いずれの割れにも NH₃ と HCN が関与しているのでこの 2 成分が最も重要であるが、この 2 つだけでは割れないので CO₂ や H₂S も何らかの役割を持っている。

かれらが得た割れを生じる液組成の範囲を図 15 に示す。全面腐食領域と皮膜生成領域の間に割れ領域がありこれは図 14 の割れ領域と一致している。

わが国の場合、ガス液と類似した環境中で時々生じる割れがこの種の割れではないかと議論される場合もあるが、はつきりと結論づけられたものは少ない。また筆者らが調べたコークスプラントではまったく問題となっていないが、一部には割れを生じた例も伝えられている。

割れの機構として水素脆性割れも提唱されたが、割れの形態(粒界割れ、分岐大)、進行速度(遅い)感受性のある鋼の強度(軟鋼で発生)から見て応力腐食割れである。また材料別の割れ感受性は硝酸塩による割れと類似していると報告されている⁴⁴⁾。

2.4 液体アンモニア

米国では以前はアンモニアを水に溶かして肥料として散布していたが、1950年頃から液体アンモニアを直接散布すようになり、貯蔵タンク (23~114m³)、横型の運搬用タンク (1.9~3.8m³)、散布用小型タンク (250~950 l) が用いられたが、数年以内に割れが頻発するようになった。

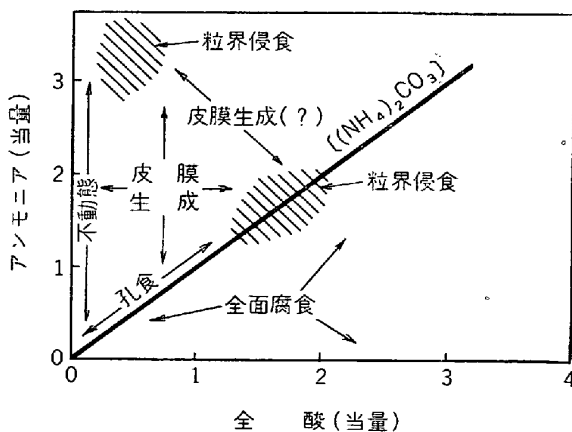


図 15 合成試験液中での腐食の形態に対する液組成の影響⁴⁴⁾

表 4 アンモニアタンクの割れ状況⁴⁵⁾

区 分	数	(%)	備 考
発生場所			
不明	3	5.2	
ヘッド	47	81.0	
シエル	6	10.3	
両方	2	3.5	
成形方法			
冷間成形	37	63.8	多分ほとんどが冷間
不明	21	36.2	
溶接部との距離			溶接部から50~75 mm
近傍	22	37.9	
横断	8	13.8	
遠方	5	8.6	
広範囲	2	3.5	
不明	21	36.2	
外 観			
周方向の割れ	24	41.4	
裂開	18	31.0	
小さなひび割れ	8	13.8	
ピンホール	4	6.9	
爆発	2	3.5	
不明	2	3.4	
発生年限			多くは水圧試験時
未使用	8	13.8	
2年以内	7	12.1	
2~5年	13	22.4	
5年以上	30	51.7	
原 因			
応力腐食割れ	36	62.1	
過大応力	12	20.7	
施工不良	8	13.8	
脆 性	2	3.5	

た。実情調査の結果、タンクのおよそ3%に平均3年間で割れが生じることがわかった⁴⁵⁾。

割れは主として冷間加工した鏡板と胴の溶接部の近傍に見られ、液体部にも気相部にも発生した。これらのタンクは製作後応力除去焼なましを行なっていない。タンク材質は ASTM A212B, A285, ASME case 1056, T-1 鋼などであった。当時の調査結果を表 4 に示す。

わが国では農業形式が異なるため農業用アンモニアによるこの種の事故は経験されなかった。近年になって高張力鋼を用いた液体アンモニア貯蔵用のタンクに割れが発見され注目されているが、割れ件数や状況はほとんど公表されていない。

液体アンモニアによる応力腐食割れは主として粒界を通るが必ずしもそうとは限らない。LOGINOW⁴⁶⁾によると割れの経路は鋼種や組織によって異なり、表 5 のような結果となった。割れは高張力の鋼ほど生じやすく、表 6 のように高張力の T-1 鋼ではきわめて高い割合で割れが生じている。他の応力腐食割れと同じように、同一鋼種では付加応力が高いほど割れやすい。冷間加工、溶接は割れ感受性を高め、冷間加工 + 溶接 + 応力付加が最

表 5 割れの形態⁴⁶⁾

鋼種	母材	溶接熱影響部	分岐
T-1 ASME case 1056 ASTM A 202	I T(主として)	I T(主として)	大小大

I : 粒界割れ, T : 粒内割れ

表 6 アンモニアタンク内でのプラントテスト結果における強度の影響⁴⁶⁾

鋼種	引張強さ (kg/mm ²)	降伏強さ (kg/mm ²)	われ発生率 (%)
T-1	88	81	74*
ASTM A202	65	40	27
ASTE case 1056	55	34	30
ASTM A212	58	36	0

* 実タンクでは T-1 は必ず応力除去焼なましを行っており割れは経験されていない。

表 7 液体アンモニアによる割れに対する不純物の影響⁴⁶⁾

空気 (7 kg/cm ²)	CO ₂ (1.4~70 kg/cm ²)	H ₂ O (0.1%)	割れ発生の有無
×	×	○	N F
×	○	×	N F
○	×	×	N F
○	×	○	N F
○	○	×	F
○	○	○	N F

F : 割れ発生, N F : 割れなし

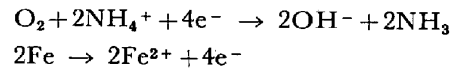
悪の条件である⁴⁶⁾。

割れが生じるのはアンモニア中に何らかの不純物が存在する場合と考えられている。アンモニア中の不純物は空気, 水, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻, CN⁻, コンプレッサー油, メルカプタン, シアン酸イオンなどである。これらのうち割れに最も関係が深いのは空気, CO₂, 水であつて, 表7のように, 空気および CO₂ があり, 水がないときのみ割れが生じるとされているが, 決定的な結論ではない。

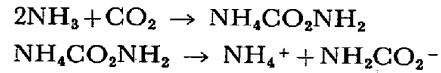
農業用アンモニアの貯蔵タンクには冷却し常圧に近いものと冷却せず圧力の高いものがあるが, プラントテストの結果では前者の方が割れを生じにくかつた。これは冷却方式のタンクでは蒸発アンモニアをコンプレッサーで液化して戻す設備が付属しており, この操作で空気が除かれるためと考えられるが, 割れがまったく生じないわけではなく, テストに用いられたタンクの数が少ないので根拠が弱い。

割れの対策としては, a) 冷間加工後の応力除去焼なまし, b) 空気混入の防止, c) 品質に影響がない限り 0.2% 以上の水を加える。d) なるべく高張力鋼を避ける。e) 溶接管理を強化するなどが挙げられている⁴⁶⁾。

LOGINOW⁴⁶⁾ はアンモニア中で起きる腐食反応として



CO₂ が存在すると



と考え, CO₂ は NH₄⁺ を増すことによつて腐食反応を促進するとしている。また水がインヒビターとなるのは表面に皮膜を生成させるためと述べている。

米国の運輸省では焼入れ焼もどし鋼で作られた運搬用タンクを対象として 0.2% 以上の水を添加することを義務づけたが, 割れはなおも生じている。この原因が水の割れ防止効果が不十分なためか水の添加が不確実なためかはよく判つておらず, NACEに委員会が作られ種々の調査や研究提案が行なわれている。

2.5 炭素鋼の粒内応力腐食割れ

炭素鋼, 低合金鋼の応力腐食割れは粒界割れとなるのが普通であるが, いくつかの場合は粒内割れとなることが知られている。これらの割れの機構はほとんど知られていない。

炭素鋼の粒内応力腐食割れは, ガス燈に用いる石炭ガスを貯蔵するボンベに発見されたのが最初である⁴⁷⁾。当時のガスは精製度がよくなく, かなりの量の凝縮水をボンベ内に生成した。BUCHHOLTZ⁴⁷⁾ は不純物として含まれている HCN がこの原因であると考え, 実験室的再現を試みた。実験は数 g/l の HCN を含む水溶液に応力を付加した試験片を浸漬して行ない, 実際の割れと同様の割れを再現した。割れは付加応力が高いほど, また強度の高い鋼ほど容易に起こり, 同じ鋼でも高強度に熱処理したものほど大きな感受性を示した。

オートクレーブ中に石炭ガスと水素を入れ, 130~150 気圧に加圧しても割れやすさは変らなかつた。CO₂ や O₂ には割れ促進作用が認められた。また 200 気圧のガス燈用ガスを入れたボンベに試験片を挿入することによつて割れが再現された。

これらの結果から, 割れは HCN によると結論された⁴⁷⁾。しかし H₂S, CO, CO₂ など割れ原因として疑わしい成分が共存しており, はたして HCN のみが原因かどうか判らない。

約 10 年ほど前から改質ガスや石炭ガスの配管やタンクで粒内応力腐食割れが発生している⁴⁸⁾⁴⁹⁾。この割れはガス成分を溶解している凝縮水に触れる部分で生じ, CO₂-CO-H₂ 環境 (7 kg/cm² P_{CO}=0.28~1.05 kg/cm²) と平衡にある 20°C の水中で実験室的に再現された⁵⁰⁾。

小若⁵¹⁾が化学工場などで生じるこの種の割れについてまとめた特徴は, 割れは溶接部など応力の高い部分に生じ, 割れの幅は狭く, 分岐している。全面腐食は軽微であり, マグネタイトおよび炭酸鉄を主体とする黒色の

スケールが存在し、孔食を伴う場合もある。温度は室温から 100°C 前後の範囲にある。かれらは U ベンドした試験片を用い詳細な研究を実験室的に行なつた⁵¹⁾。割れは上記の例よりも CO 分圧の高い P_{CO} 12.5 kg/cm², P_{CO_2} 2.5 kg/cm², および水の存在下で軟鋼 (0.11% C, 0.20% C), 12%Mn-0.09%V 鋼, 3.5%Ni 鋼などに生じ, SUS 304 には生じなかつた。CO₂ だけでは割れない。アノード電流を与えると割れ, カソード電流を与えると割れないことから, 水素脆化ではなく応力腐食割れであると結論している。

筆者らがコークス炉ガス系統で経験した粒内割れの例では割れは溶接熱影響部, 母材のいずれにも無数に生じ, ほとんど孔食の底部から発生していた。凝縮液は pH 8 程度とアルカリ性を示していた。

昭和 45 年 5 月, 貯蔵中の CO-CO₂-N₂ 混合ガスボンベが自然に破裂した事故は大きな関心呼び, 高压ガス保安協会は通産省公害保安局の依頼により詳細な調査を開始した。このガスボンベは焼入れ焼もどし型 Mn 鋼で CO 26%, CO₂ 14%, N₂ 60% を含み, 事故が生じるまでに約 6 か月保存されていた。割れは隣接した数本のボンベにも発見され, 黒色のスケールを生じ粒内割れであつた⁵²⁾。

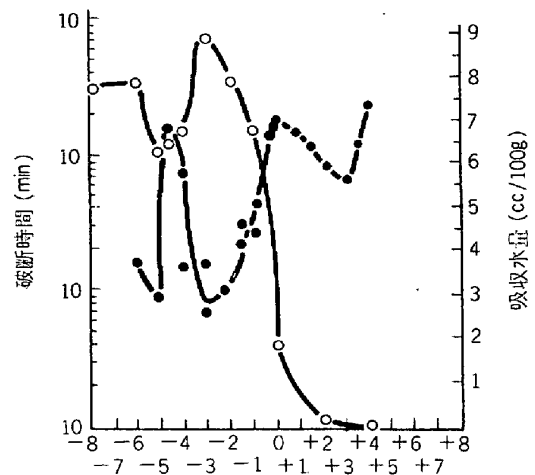
委員会の中間報告⁵³⁾によると, 再現試験において焼入れ焼もどしまたは焼ならし Mn 鋼, 焼入れ焼もどし Cr-Mo 鋼 (0.96Cr, 0.17Mo) は, CO₂ を 14~18 kg/cm² に保ち CO が 1~26 kg/cm² のとき, N₂ の有無にかかわらず水さえ存在すればすべて割れた。CO だけでは水分があつても割れなかつた。当面の対策として充填圧力を 100 kg/cm² 以下にすること, 湿分を 45ppm (露点 -53°C) 以下とすることが挙げられている。

これらの事例と類似したものに, 熱炭酸カリ水溶液を用いるガス精製装置の割れがある⁵⁴⁾。この装置は水素を主体とし CO₂, CO などを含む分解ガスから CO₂ を除くためのもので, 炭酸カリ (K₂O として約 200 g/l), As (III) (As₂O₃ として約 145 g/l), As (V) (As₂O₅ として 0~5 g/l) からなる吸収液 (pH 9~10) を用い, ガスとの向流により CO₂ を吸収するものである。割れは主として炭素鋼またはボイラ用鋼で作られた再生塔 (塔底 110°C) に生じ粒内割れであつた。

以上のように粒内応力腐食割れはいくつかあるが, 割れを生じる物質の定義が不明確であり, 機構面での説明はほとんど行なわれていない。

2.6 硫化物

1950 年の始め, カナダ, アルバータのガス油田で 9%Ni 鋼の油井管 (引張強さ 84.3~92.8 kg/cm², 降伏点 71.1~84.3 kg/mm²) が試験操業中に破損したのが硫化物割れの最初の例のように思われる⁵⁵⁾。それまでの油田は "Sweet" と呼ばれる H₂S を含まないもので, アルバータが H₂S を含む大規模な "Sour" 油田の最初であ



←試験片陰極 電流密度 (mA/cm²) 試験片陽極→
●: 破断時間—外電流, 応力 70 kg/mm²
溶液 0.5% HAC, H₂S 飽和
○: 水素吸収量—外電流

図 16 破断時間および吸収水素量に及ぼす電流の効果⁵⁷⁾

る。その後米国のアーカンサス, ワイオミング, ミシシッピ, テキサス, フランスのラックなどの油田でも同様な割れを生じ, 大きな問題として盛んな研究の対象となつて来た。

この種の割れが水素脆化によることは, 割れが H₂S などの触媒毒を含む溶液中で水素チャージすることによって再現されること⁵⁶⁾から一般に認められている。渡辺⁵⁷⁾は 80 キロハイテンの H₂S 飽和 0.5% 酢酸水溶液中での割れ時間および水素吸収量に対する分極の影響を調べ, カソード電流によつて水素の吸蔵量が増し, 割れ時間も短くなることを確かめている (図 16)。

硫化物割れの研究の特徴は, これが比較的短期間に集中的に行なわれ, その現実的目標が明確であつたため, 組織的, 効果的に進められ, しかも割れ発生に関し定量的な判定基準を打出すことを目標に行なわれ, 成功していることである。

硫化物割れに関する因子として, a) 鋼の強度またはかたさ, b) ミクロ組織, c) 化学成分, d) H₂S 濃度, e) pH, f) 応力の大きさなどがある。これらのうち, a)-c) は独立には変化しえず相互に関連しているが, 材料側因子として最大のものは a) である。

多くの研究者は現用鋼を実験室や現場で試験し, "go or no-go" の判定基準として強度またはかたさを採用している。表 8 は過去の結果を堀川がまとめたものである⁵⁸⁾。ほぼ HrC 20 が割れない限界のようである。

NACEでは委員会報告を出し⁵⁹⁾その中で次のように勧告している。

a) 焼入れた鋼や焼ならした合金鋼は最低 621°C で焼もどし, HrC ≤ 22, Y. S ≤ 63 kg/cm² にするべきである。

表 8 硫化物応力腐食割れを発生しない最高かたさ (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かたさ (強度)
L. W. Vollmer	Corrosion (1952)	HRC 24~26
F. A. Prange	" (1952)	HRC 20
C. N. Bowers	" (1952)	HRC 22~24
C. N. Bowers	" (1955)	HRC 30 (降伏点 47 kg/mm ²)
F. K. Bloon	" (1955)	HRC 21~24
L. W. Vollmer	" (1958)	HRC 20 (降伏点 63 kg/mm ²)
D. Warren	" (1958)	HRC 27
P. Bastien	Rev. Metall. (1968)	降伏点 62 kg/mm ² 引張り強さ 72 kg/mm ²
R. L. McGLASSON	Corrosion (1959)	HRC 22
F. K. Naumann	Arch. Eisenhüttenw. (1959)	$\sigma \times Hv = 21\,000$ kg/mm ² σ : 付加応力 Hv : かたさ
L. W. Vollmer	Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. (1960)	HRC 20
R. L. McGlasson	Corrosion (1960)	HRC 20
H. Suss	" (1961)	HRC 27
西村修明	新三菱技報 (1962)	母材・溶接熱影響部 T. S 60 kg/mm ² , 溶着金属部 T. S 70kg/mm ²
T-1B 委員会	Materials Protection (1963)	HRC 22
K. Lorenz	Erdöl u. Kohle; Erdgas. Petrochemie (1964)	$\sigma \times T. S = 5\,000$ (kg/mm ²) σ : 付加応力 T. S: 引張り強さ
K. H. Liebchen	Materials Protection (1965)	HRC 22, 降伏点 63 kg/mm ²
C.M. Hudgins	Corrosion (1966)	HRC 16

b) 溶接した鋼は最低 621°C で後熱処理し, HRC ≤ 22 にするべきである.

c) 冷間加工した鋼は最低 621°C で加熱して, HRC ≤ 22 にするべきである.

この基準は 80 キロハイテン (引張強さ ≥ 80, 降伏点 ≥ 70 kg/mm²) は危険であり, API 5A N-80 (引張強さ ≥ 70.3, 降伏点 56.7~77.3 kg/mm²) が境界付近にあることを示している.

化学成分は強度やかたさあるいはミクロ組織に影響し, また熱処理によつて作用が異なるのでその作用については一概にいけないが, 強度や熱処理の等しい鋼においてもある程度の影響をもっている. N-80 グレードの油井管に対する合金元素の影響について堀川がまとめた結果を表 9 に示す⁵⁸⁾.

これらのうちで最も注目すべきは Ni の作用である. Ni が有害であることは一般に認められており, HRC ≤ 22 であつても 1% 以上の Ni を含むべきではないとされている⁶⁰⁾. TRESEDER らが求めた図 17 はその根拠となつている⁶¹⁾.

SNAPPE⁶²⁾ は種々の熱処理を施した多くの鋼の組織と割れ抵抗性の関係を調べた結果, 高温で焼もどしたマルテンサイトなどフェライト中に比較的微細な球状炭化物を均一に分散した組織が最も大きな割れ抵抗を持ち, 焼もどしを受けていないマルテンサイトを含む組織が最も割れやすく, 徐冷, 焼ならし, 恒温変態などにより生成する粗い粒状および層状炭化物を含む組織がこの中間に入ると結論した. かれは Ni が有害とされる理由として, Ni を含有するときは A₁ 変態点が低下するために焼もどしの際これを超えやすく, 焼もどされないマルテンサイトが生成しやすいとしている. Mn も同様な作用を持つが HRC ≤ 22 の C-Mn 鋼に割れは生じていない⁶⁰⁾.

同じ材料の割れ発生傾向は H₂S 濃度が高いほど大きい. データの 1 例を図 18 に示す⁶³⁾. もちろん材料や応力によつて数字は異なるが気体中濃度で 0.2 psi (約 0.014 気圧), 水中濃度で 30~50 ppm 以下では割れ傾向は非常に低下する. 実用的基準として安全な H₂S 濃度の上限をきめることはむずかしいが, 割れ感受性のある鋼を実用設計基準いつぱいの応力下で用いるときの限界は TRESEDER によれば気中分圧 0.001 気圧 (水中約 3 ppm) である. かれらはかれらの実験室的試験法で求められる材料の割れ感受性の指標 Sc 値を現場での割れ発生傾向と比較し, Sc ≥ 10 が割れないための条件としてい

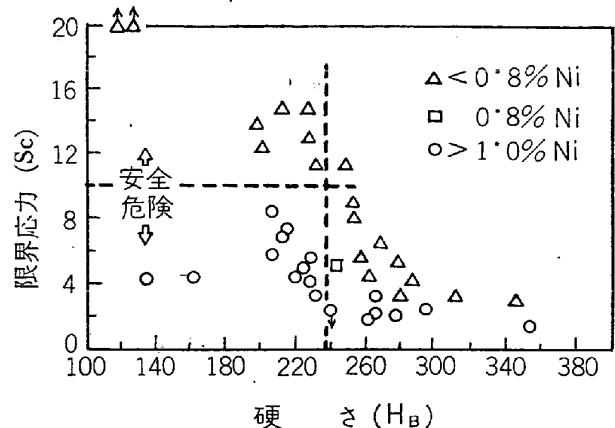


図 17 H₂S 割れ感受性に対する Ni 含有量の影響⁶¹⁾ Sc は TRESEDER らの試験法における割れ感受性の指標

表 9 API 5A 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たい ×：応力腐食割れを生じやすい

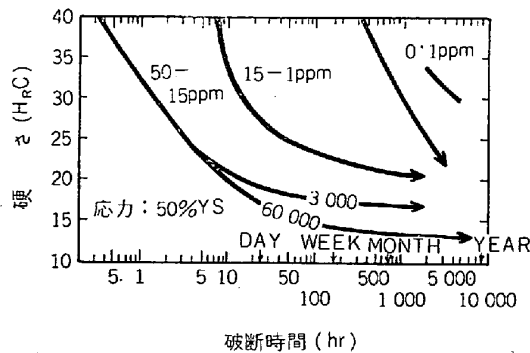


図 18 種々の濃度の H₂S を含む 5% NaCl 中における割れ時間と硬度の関係⁶³⁾

るが、上記は割れ感受性のある 9% Ni 鋼や APIGrP-110 の Sc が 10 になるように H₂S 濃度の限界をきめたものである。

日本溶接協会化学機械溶接研究委員会は石油学会の協力のもとに、昭和 38 年から約 1 年間石油精製装置や LPG タンク内でプラントテストを行ない、図 19⁶⁴⁾ のような結果を得た。図 19 ではほぼ安全な H₂S の限界は水中約 100 ppm となつている。この試験は平滑に仕上げられた試験片を用いたため、とくに溶接材で実用条件よりマイルドであつたが、だいたいの目安として貴重なデータとなつている。

わが国では油田が少ないため油井管の割れはこれらのメーカ以外にはあまり身近な話ではなかつたが、昭和 37 年 2 月、川崎市で 1200m³ の LPG 圧力球型タンクが割れ⁵⁷⁾、大きな関心事となつた。このタンクは 25 mm 厚さの 80 キロハイテンを使用していたが、割れは Uppering 部と Centering 部の横継ぎ手に多発した。割れは同年 8 月にも 27 mm 厚さの 70 キロハイテンのタンクの同様の個所に生じた。いずれも使用開始後きわめて短期にタンクの内面より生じ、肉眼で見える 10 程度の割れ以外に小さな割れが無数に存在した。

昭和 44 年、神奈川県は過去 10 年に発生した球型タンクの割れ調査を行なつた⁶⁵⁾。対象 LPG タンク 65 基のうち割れは 25 基 (38.5%) に発見されたがこのうち明らかに硫化物割れと考えられるものは 8 基で比較的少

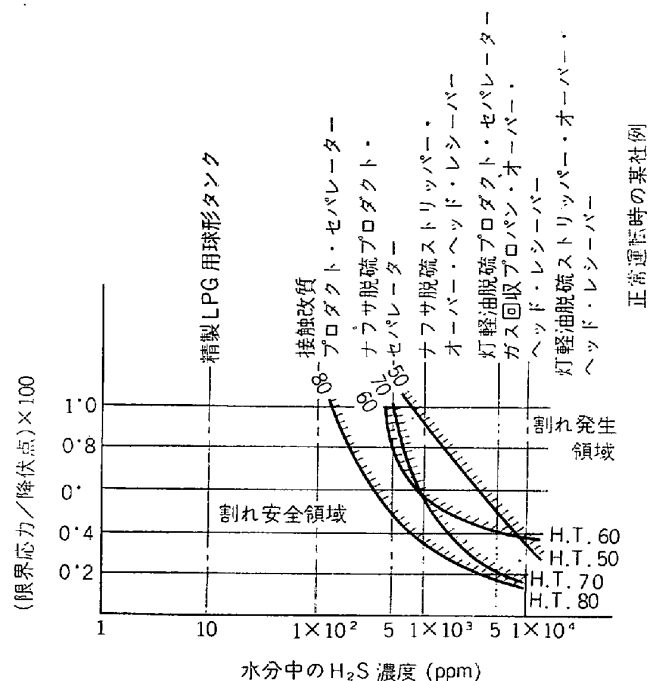


図 19 水分中の H₂S 濃度と溶接材の限界応力値の関係⁶⁴⁾

なく、むしろ溶接技術上の問題が多いとされている。硫化物割れが少ない理由として、使用鋼材がほとんど 60 キロ級以下になつていること、LPG 精製管理が行きとどいていること、設計施工上の配慮が行なわれたことなどが挙げられる。

石油精製工場には湿性 H₂S 環境が多く、ふくれの生成や一部には割れも生じているが、とくに大きな問題はないようである。

米国の油井では HRC ≤ 22 の基準にしたがい、冷間加工を避け、Ni を 1% 以下に抑えており、J-55、C-75 などが用いられている。これらのグレードの鋼にも割れが生じた例はあるが、アップセット部などで HRC > 22 となつた場合に限られている。ラインパイプは一般に API X-52 以下が多く、問題は少ない。石油精製では通常材料では一般耐食性上問題があり、しかも破損の影響が比較的小さい場合に限って HRC ≤ 22 の 12%Cr 鋼など

が用いられている。その他特殊な部分は Inconel, Monel K-500, Hastelloy B などが用いられる。

2.7 ラインパイプの応力腐食割れおよび水素脆性割れ

H_2S を含む石油類のパイプラインの内面からの割れの可能性は別として、埋設パイプラインの外表面から腐食割れが生じるとは最近まで考えられていなかった。しかし 1965 年 3 月 Tennessee Gas Transmission Co のパイプラインが Natchitoches (ルイジアナ州) で割れ、この原因が応力腐食割れとされてから、割れに対する関心が高まった。

埋設パイプラインの外表面から割れが生成する可能性として、a) 電気防食電流による水素脆性割れ、b) 防食電流により生じるアルカリによる応力腐食割れ、c) 土壌中の炭酸塩による応力腐食割れがあげられている。

水素脆性割れに対する感受性は高張力鋼に高いが谷村らは種々のラインパイプ用鋼に $H_2SO_4 + As_2O_3$ 中で種々の電流を与え、種々の電流密度に対する割れを生じる限界応力値を求めている(図20)⁶⁶⁾。問題は電気防食条件下で実際に流れる電流の密度である。埋設パイプラインのほとんどは塗覆装されており、防食電流は主として塗覆装の欠陥部から鋼管に流入するが、この電流密度を直接求めることは原理的に不可能である。

筆者らがシュミレーションモデルを用いて求めた結果では⁶⁷⁾、通常の防食条件下では $0.1 \sim 5 \text{ mA/cm}^2$ 、過防食条件下では $1 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ であつて過防食の場合は図20の危険範囲に入るが、実験結果によると電流が流入する面積が全表面に対しきわめて小さいため、割れを生じる可能性は小さい。実際に防食電流によつて水素脆性割れが生じた例は筆者は聞及んでいない。

1967 年、Transcontinental Gas Pipe Line 会社の所

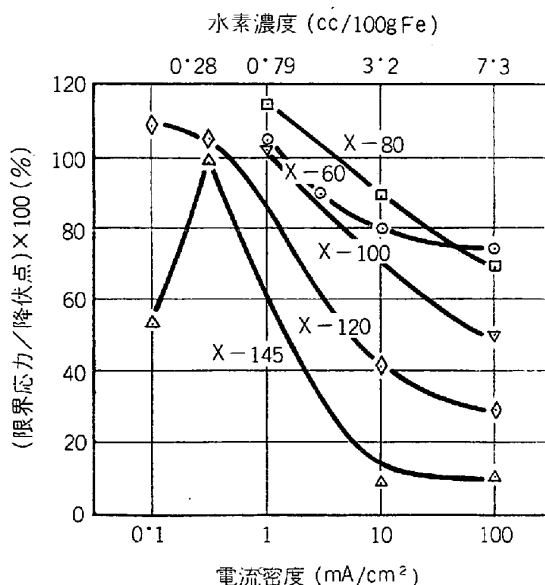


図 20 割れ限界応力に対する電流密度の影響⁶⁶⁾
X-60 などは API 規格によるラインパイプの種類

有する天然ガスパイプラインが Autauga 郡 (アラバマ州) でガス漏洩につながる割れを生じた⁶⁸⁾。このラインは 1949 年に建設された $762 \text{ mm } \phi$ の API 5LX 規格による X-52 鋼管を用いたもので、外面はコールタールエナメルガラスマット系の塗覆装を持ち、1952 年より外部電源方式で $-1.2 \text{ V}(\text{CuSO}_4)$ に防食されていた。パイプ外面は発錆程度で著しい腐食や孔食はなく、軸方向に分岐を持つ粒界割れがいくつか生じ、一部が貫通していた。 NaOH に起因すると思われる Na_2CO_3 が存在することおよび割れや酸化物の形態から、電気防食によつて蓄積したアルカリによる応力腐食割れと判定された。アルカリによるとする直接的証拠はないが、他の割れを起こす因子はなく、生成しうるアルカリ濃度や操業温度 (43°C) がアルカリ割れを生じうる範囲にあるとされた。

同様な分岐のある粒界割れはコールタール系塗覆装を施し電気防食した 17 年経過したパイプライン (Y.S 35 kg/mm^2) にも見出された⁶⁹⁾。この場合塗覆装は健全であつたがその下で発錆しており、軸方向に沿つて割れていた。また、 Fe_3O_4 の他に FeCO_3 も見出されており、一般的状況は前述の例によく似ている。

しかし同様の鋼管を無塗覆装、無防食で 17 年間使用した場合にも同じような割れが発生していることから⁶⁹⁾ この原因を防食電流によるアルカリに求める理由は見当たらない。 FeCO_3 の存在から、割れが CO_3^{--} , HCO_3^- によるとする考えもあるが⁷⁰⁾、明白な証拠はない。

わが国では本格的な高圧パイプラインの歴史は浅く、また防食設計が十分行なわれているために今のところ上記のような割れの報告はない。他方米国においても割れ発生ライン数は比較的少なく⁷³⁾、塗覆装が不完全なラインに限られているようである。

内面からの割れは流送物質如何によつて発生し、とくにパイプライン特有の問題ではない。著名な例として El Paso Natural Gas 会社で 1954 年に生じた水素にもとづく割れを例にあげておく⁷¹⁾。このラインは X-52 の溶接管で Barkerdome gathering line (ニューメキシコ州) として使用されていたが、ふくれを起点として約 1km にもおよぶ機械的破壊を生じた。原因の調査結果によるとパイプライン内に生じた凝縮水にガス中の H_2S や CO_2 が溶解し、腐食によつて生じた水素が鋼中に吸蔵されてふくれをつくつたが、ふくれ内の圧力が大きくなつてこれが破裂し、これが引金となつて機械的割れを生じたものである。

3. 割れ原因調査とその問題点

割れの原因調査が比較的容易なのは、割れを起こしうる環境物質が濃厚に存在し、割れを起こしうる濃度、温度範囲にあり、しかも割れの径路や形態が典型的にその環境での割れと一致する場合である。しかしこのような条件下で割れが生じるとははじめから予測されるので

もとより他の材料が用いられる。

多くの割れ事故は予想に反して生じる。この場合割れを起こしうる環境物質は一般にごく微量である。原因調査に当たってはまず割れの形態に着目し、過去の経験に照らして可能性のある候補を挙げる。他方環境に含まれる物質を分析や情報によつて求め、候補物質との一致が見られれば「この物質は濃度次第では割れを生じうる一方、他には割れを起こす因子はない」として、原因をその物質に求めるのが普通である。

この場合、犯人に対し確実な証拠をそろえることは困難である。すなわち、現在までに得られている応力腐食割れや水素脆性割れのデータは割れを生じうる物質を定性的にはリストアップするが、一般にはその限界濃度を示さないからである。しかも限界濃度は応力水準に関係し、温度など他の環境条件に依存し、また時間的要素を含むため、容易には決定しえない。他方、多くの場合限界濃度をバルクの濃度で規定することは無意味である。すなわち割れを起こしうる物質は長期的に伝熱面や隙間に濃縮し、この濃度を装置や操業条件から予測することはむずかしい。

ある場合には割れを起こしうる物質が何種類か共存ししかもどの一つを取つても決定的な濃度ではないことがある。CO₂, CO, H₂S, HCN, OH⁻などが微量ずつ存在する場合がその例である。

微量の候補物質を含む環境での割れを実験室的に再現することはきわめてむずかしい。すなわち濃縮を生じうる機会が少なく、時間的制約があるためである。

推論の根拠の強弱はともかくとして、その推論にもとづいた対抗処置の結果問題が解決すればその推論は一応正しかつたといえる。この答が出るのが一般に時間的に長くしかも不定であることもさることながら、この対抗処置にはプロセスの変更、手数のかかる施工法、高級な材料仕様など金がかかるため、あとになつて誤つていたのでは困る。また割れ事故に対する責任が応力腐食割れの3大因である材料、環境、応力の区分にしたがつて、材料メーカ、エンドユーザ、ファブリケータに分かれることも原因調査を複雑にしている。

4. 新しい研究傾向

4.1 判定基準となるデータ

腐食割れに関する研究やデータは多いが、これらのほとんどが機構解明のためのとくに工夫された実験か、材料開発のためのスクリーニングテストに関するものである。前節で述べたように実際環境で割れが生じるか否かの判定基準となるデータはきわめて少ない。図13や図19のようなデータが豊富になれば、割れの防止や過剰設計の回避にきわめて有効である。

このようなデータは一機関の努力で求めることはむずかしいが、最近委員会やエンジニアリング会社によつて

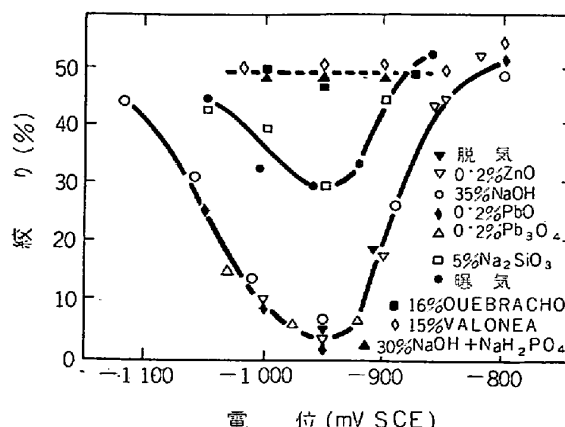


図 21 35%NaOH 中で $4.2 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ で歪みを与えたときの軟鋼の絞りに対する電位と添加物の影響³⁾

統一プラントテストや過去の事例の解析などが行なわれ報告される気運にあり、きわめて有意義なことである。あわせて流体条件や濃縮に関する化学工学的アプローチが望まれる。

4.2 新しい手法

4.2.1 割れ内部の溶液の化学

孔食や応力腐食割れなどの局部腐食においては、侵食部内部の溶液組成はバルクとかなり異なつたものとなり、割れ挙動を理解するには局部の溶液の化学は重要である。この方面での研究は孔食については多いが、応力腐食割れにおいても見られるようになった。たとえば硝酸塩割れの内部の pH が水素を発生しうるほど低いこと、3.5%NaCl 中で生じた高張力鋼割れ内の pH が 3.6~3.8 (バルクは 6~6.5) であるなどの結果が出ている²⁰⁾⁷²⁾。

4.2.2 低歪み速度引張試験

腐食割れを生じる溶液中で低歪み速度引張試験を行なうと割れ感受性のある場合絞りがきわめて小さくなる。PARKINS らは割れ環境中で試験片の電位を変え、各電位での絞りを求めることにより割れ感受性を持つ電位領域をきめている。図 21 に 1 例を示した³⁾。

この方法の特色は割れ発生を持たなくても所定の時間で結果が得られることで、苛性アルカリ、液体アンモニアなど実験室的に割れを再現しにくい環境で効果を発揮する。BOYD らは炭酸塩による割れにこの方法を用いている⁷⁴⁾。割れを生じうる新しい環境の調査に有効な方法といえる。

4.2.3 割れ発生臨界電位

UHLIG ら⁷⁵⁾は 18-8 ステンレス鋼について割れ発生臨界電位の存在を提案し、この電位より卑な電位領域では割れは発生しないとしている。MgCl₂中に添加剤として 2% CH₃COONa を加えると自然電位は臨界電位より卑となり、割れは生じない。かれらは炭素鋼の場合についての実験データを提出していないが、炭素鋼の粒界

応力腐食割れが一定電位領域内で生じることはよく知られており，同様な考えが成立つと思われる．このような概念は“go or no-go”の判定基準として実用上有効である．

文 献

- 1) B. F. BROWN: NRL Report 6041, Nov. 6, 1963, cited in E.H. Phelps: Proc. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, (1969), p. 398 [NACE]
- 2) H. J. BHATT, E. H. PHELPS: Proc. Third Int'l Congr. Metallic Corrosion, 2(1966), p. 285
- 3) M. J. HUMPHRIES, R. N. PARKINS: Proc. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, (1969), p. 384 [NACE]
- 4) R. N. PARKINS: Stress Corrosion Cracking and Embrittlement (1956), p. 140 [Wiley]
- 5) H. L. LOGAN: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, (1959), p. 295 [Interscience]
- 6) R. MUNSTER, H. GRAFEN: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 277
- 7) H. H. UHLIG, J. SAVA: Trans. ASM 56(1963), p. 361
- 8) M. HENTHORNE, R. N. PARKINS: Brit. Corros. J., 5(1967), p. 186
- 9) R. N. PARKINS: JISI., 172(1952), p. 149
- 10) H. L. LOGAN: J. Res. NBS, 48(1952), p. 99
- 11) R. N. PARKINS, R. USHER: Proc. First Int'l Congr. Metallic Corrosion, (1962), p. 289 [Butterworths]
- 12) A. BÄUMEL, H. J. ENGEL: Arch. Eisenhüttenw., 32(1961), p. 386
- 13) M. HENTHORNE, R. N. PARKINS: Corros. Sci., 6(1966), p. 357
- 14) T. P. HOAR, J. C. HINES: JISI., 182(1956), p. 124
- 15) H. H. UHLIG: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, (1959), p. 1 [Interscience]
- 16) 福井, 浅田: 鉄と鋼, 54(1968), p. 1290
- 17) C. D. KIM, A. W. LOGINOW: Corrosion, 24(1968), p. 313
- 18) P. C. HUGHES, I. R. LAMBORN, B. B. LIEBERT: JISI., 7(1965), p. 728
- 19) J. E. TRUMAN, R. PERRY, G. N. CHAPMAN: JISI., 202(1964), p. 745
- 20) J. A. SMITH, M. H. PETERSON, B. F. BROWN: J. Electrochem. Soc., 26(1970), p. 539
- 21) E. H. PHELPS: Proc. 7th World Petroleum Congress, (1967), p. 201 [Elsevier]
- 22) 下川: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1729
- 23) D. I. PHALEN, D. A. VAUGHAN: Corrosion, 24(1968), p. 243
- 24) W. RADEKER, H. GRAFEN: Stahl u. Eisen, 76(1956), p. 1616
- 25) E. HOUDREMONT, H. Bennek, H. WENTRUP: Stahl u. Eisen, 60(1940), p. 575, p. 791
- 26) E. HERZOG: Corros. Anti-Corros, 2(1954), p. 91
- 27) H. H. UHLIG: Corrosion and Corrosion Control (1963), p. 116 [Wiley]
- 28) D. M. CARR: Corrosion, 15 (1959) No 6, p. 99
- 29) M. L. HOLZWORTH, R. M. GIRDLER, L. P. COSTAS, W. C. RION: Mat. Protect., 7 (1968) No 1 p. 36
- 30) R. L. MCGLOSSON, W. D. GREATHOUSE, C. M. HUDGINS: Corrosion, 16(1960), 557t
- 31) R. E. POLLARD: Symp. on Stress Corrosion Cracking of Metals, (1945), p. 437 [ASTM]
- 32) H. R. COPSON: Welding J., 32(1953), p. 75S
- 33) A. A. BERK, W. C. SHROEDER: Metals and Alloys, 8 (1937), p. 320
- 34) M. J. HUMPHRIES, R. N. PARKINS: Corros. Sci., 7 (1967), p. 747
- 35) W. C. SHROEDER, A. A. BERK: T. AIME, 120 (1936), p. 387
- 36) C. D. WEIR: Proc. Inst. Mech. Eng., 163 (1950), p. 18
- 37) S. PARR, F. STRAUB: Proc. ASTM, 26(1926), Part I, p. 52
- 38) H. H. UHLIG: Corrosion and Corrosion Control, (1971), p. 290 [Wiley]
- 39) R. D. BARER: Corrosion, 11 (1955), p. 148t
- 40) H. SUSS: Mater. Protect., 6 (1967), No 6, p. 46
- 41) H. W. SCHMIDT, P. J. GEGNER, G. HEINEMANN, C. F. POGACAR, E. H. WYCHE: Corrosion, 7 (1951), p. 295
- 42) G. L. GARWOOD: Oil & Gas J., 27 (1953), p. 334 July
- 43) K. L. MOORE: Corrosion, 16 (1960), p. 503 t
- 44) R. N. PARKINS, R. USHER: J. Appl. Chem., 9 (1959), p. 445
- 45) T. J. DAWSON: Welding J., 35 (1956), p. 568
- 46) A. W. LOGINOW, E. H. PHELPS: Corrosion, 18 (1962), p. 299 t
- 47) H. BUCKHOLTZ, R. PUSCH: Stahl u. Eisen, 62 (1942), p. 21
- 48) P. J. RAS: Gas (Netherlands), 4 (1964) p. 81 cited in (50)
- 49) W. TAKENS: Gas (Netherlands), 8 (1964), p. 163, cited in (50)
- 50) A. BROWN, J. T. HARRISON, R. WILKINS: Corros. Sci., 10 (1970), p. 547
- 51) M. KOWAKA, S. NAGATA: Corrosion, 24(1968), p. 427
- 52) 高圧ガス保安協会報, (1970), No 73, p. 8
- 53) 高圧ガス保安協会報, (1971), No 84, p. 9
- 54) 内藤, 橋本, 木原: 石油学会誌, 14 (1971), p. 672
- 55) L. W. VOLLMER: Corrosion 8 (1952), p. 328
- 56) A. E. SCHUETZ, W. D. ROBERTSON: Corrosion, 13 (1957), p. 437 t
- 57) 渡辺: “高張力鋼の硫化物腐食割れに関する研究”

- 日本溶接協会化学機械溶接研究委員会(昭 38. 5)
- 58) 堀川: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 610
- 59) NACE Committee T-1B Report: Mater. Protect., 2 (1963), No 3, p. 89
- 60) R. N. TUTTLE: Mater. Protect., 9 (1970) No 4, p. 11
- 61) R. S. TRESEDER, T. M. SWANSON: Corrosion, 24 (1968), p. 31
- 62) E. SNAPE: Corrosion, 24 (1969), p. 261
- 63) C. M. HUDGINS, R. L. McGLASSON, P. MEHDI-ZADEH, W. M. ROSBOROUGH: Corrosion, 22 (1966), p. 238
- 64) “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)” 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 (昭 40. 11)
- 65) 柏木: 高圧ガス保安協会シンポジウム (昭44. 6)
- 66) E. SUNAMI, M. TANIMURA, G. TENMYO: Extended Abstr., 5th Int'l Congr. Metallic Corrosion, (1972) Tokyo, C-22
- 67) I. MATSUSHIMA: CORROSION/73, NACE, March, 1973: 松島, 福田: 第20回腐食防食討論会 昭和48年5月
- 68) H. E. TOWNSEND, Jr.: Mater. Protect. Perform., 11 (1972), No 10, p. 33
- 69) J. B. VRABLE: Mater. Protect. Perform., 11 (1972), No 2, p. 23
- 70) W. K. BOYD: 私信
- 71) F. PAREDES, W. W. MIZE: Oil & Gas J., 52 (1954), p. 99, Dec. 20
- 72) G. SANDOZ, C. T. FUJII, B. F. BROWN: Corros. Sci, 10 (1970), p. 839
- 73) J. P. O'DONNELL: Oil Gas J., 68(1970), p. 77 Jan. 5
- 74) J. M. SUTCLIFFE, R. R. FESSLER, W. K. BOYD, R. N. PARKINS: Corrosion, 28 (1972), p. 313
- 75) H. UHLIG, E. COOK, Jr.: J. Electrochem. Soc. 116 (1969), p. 173