

論 文

UDC 620.194.2 : 539.56 : 669.788 : 620.193 : 546.221 : 669.14-462

湿潤硫化水素環境下における長期実管曝露による 鋼管の水素誘起われ*

池田 昭夫**・寺崎富久長**・小若 正倫****

Hydrogen Induced Cracking of Steel Pipes due to Long Duration Exposure in Wet Hydrogen Sulfide Environment

Akio IKEDA, Fukunaga TERASAKI, and Masamichi KOWAKA

Synopsis:

In order to investigate the hydrogen induced cracking (HIC) susceptibility of pipe sample in sour gas service, the container type specimen was used, of which body was made from the pipe tested. Three kinds of commercial large size line pipes of API 5LX-60 and X-65 grades were examined for this study. After the half of the volume was filled with test solutions, pure H₂S gas or mixture of N₂ and H₂S was bubbled. The test solutions were synthetic sea water, pure water and synthetic sea water mixed with crude oil. After controlling the concentration of H₂S, the containers were kept for about one year as they were. In order to know the development of cracking during the test, ultrasonic testing was used.

As the results of this investigation, it was clarified that the development of HIC was due to the environment, steels, mill scale and so on. It was also obtained that HIC susceptibility of steels evaluated by the standard HIC test method which was recently developed by Kowaka et al¹⁶⁾, correlated with that evaluated by this long duration exposure test, although the investigation of environmental factors was important for the prevention of HIC.

1. 結 言

湿潤硫化水素 (H₂S) 環境下における鋼材の水素誘起われ現象 (hydrogen induced cracking 略して HIC) は、サワーオイル、サワーガス用ラインパイプや原油の貯蔵タンク、脱硫装置などで生ずる問題であり^{1)~10)}、近年、装置の大型化に伴い、重要な環境脆化現象となってきた^{11)~14)}。著者らは、鋼材の HIC 感受性を評価するのに適した簡便な試験法を開発し¹⁵⁾¹⁶⁾、鋼材の水素誘起われ現象における問題点、および防止法について報告した¹⁷⁾。また、現在広く用いられている各種の実用鋼の HIC 感受性を比較検討し、製造条件なども含めた鋼種によつて HIC 感受性が異なること、特に、大型鋼塊から製造された圧延鋼材の HIC 感受性は、鋼塊の位置によつて異なること¹⁸⁾ などについて報告した。

本報は、実用大径鋼管に、H₂S および試験浴を封入

し、1年間屋外において静置試験を行つた結果について報告する。試験の目的は、実際に使用される条件に、より近づけた試験法により、HIC におよぼす H₂S 濃度や浴組成などの環境条件の影響をみることを始めとし、ミルスケールの HIC 防止効果、気相と液相の差、溶接部の挙動、長期間の静置によるわれの伝播の挙動、内面よりの水素侵入のみで HIC が発生するかどうか、HIC 感受性に関し、加速試験法¹⁵⁾¹⁶⁾との対応をみることなど、実用的な見地から HIC の挙動をみることにある。

2. 実 験 法

2.1 供試材

供試材は3種類の商用ラインパイプ材である。供試材の化学成分、機械的性質を Table 1 に示す。供試材の大部分は、鋼塊の高さ方向の上部又は中央部位置に相当する。Table 2 における A₃ 材は鋼塊底部に相当し、

* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 11 月 30 日受付 (Received Nov. 30, 1977)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasuodori Amagasaki 660)

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd.)

**** 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd.)

Table 1. Materials used.

Mark	Grade	Size $\phi \times t \times l$	Longitudinal welding	Loca- tion	Chemical composition (wt%)									
					C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Nb	V	Sol. Al
A	X-60	30'' \times 0.750'' \times 800 mm	SAW	Mother metal	0.12	0.32	1.35	0.023	0.009	0.02	0.03	0.020	—	0.034
				Weld metal	0.09	0.37	1.43	0.021	0.009	0.04	0.03	0.010	—	—
B	X-65	34'' \times 0.327'' \times 900 mm	SAW	Mother metal	0.13	0.29	1.34	0.016	0.007	0.13	0.31	0.040	—	0.032
				Weld metal	0.09	0.36	1.52	0.016	0.010	0.14	0.19	0.020	—	—
C	X-60	20'' \times 0.250'' \times 1000 mm	ERW	Mother metal	0.18	0.03	1.06	0.027	0.012	—	—	0.040	0.02	0.045

Mark	Grade	Size $\phi \times t \times l$	Longitudinal welding	Tensile test*			Charpy impact test**		Maximum hard- ness of weld (H _v 10 kg)		HIC Suscepti- bility (%)	
				Y.S. (kg/ mm ²)	T.S. (kg/ mm ²)	El. (%)	vT _E (C°)	vE-20 (kg·m/ cm ²)	Weld metal HAZ		Edge	Center
A	X-60	30'' \times 0.750'' \times 800 mm	SAW***	42.5	55.6	42.0	-42	4.8	219	212	0	51.0
B	X-65	34'' \times 0.327'' \times 900 mm	SAW	46.3	58.1	31.7	-30	6.5	235	235	67.0	107.0
C	X-60	20'' \times 0.250'' \times 1000 mm	ERW****	43.0	60.1	26.3	-64	3.1	205	197	15.0	62.0

* API Specimen (38.1 mm \times 50 mm G. L., as wall thickness)

** 2 mmV-notch (Steels A & B: Full size, Steel C: Half size)

*** SAW: Submerged Arc Welding

**** ERW: Electric Resistant Welding

Table 2. Experimental conditions of solutions and materials tested.

Environment		Materials		
Solution	H ₂ S concentra- tion	A	B	C
Synthetic sea water	> 3 000ppm	A2	B1	C1
	1 000	A5	—	—
	100	A1	B2	C2
Pure water	> 3 000ppm	A3*	B3	C3
Synthetic sea** water+crude oil	> 3 000ppm	A4	B4	C4
Amount of solution (l)		180	250	90
Specific volume of solution to surface area of materials (cc/cm ²)		18.8	21.7	12.5

* Ingot location: Bottom

** Crude oil: Arabian special (S: 2%)

HIC 感受性は比較的低い¹⁸⁾。供試材 C の電気抵抗溶接 (ERW) 部は高周波加熱により焼準された。供試材の組織はフェライト・パーライトであるが、鋼種 A と B には、ミクロ偏析部にマルテンサイトまたはベイナイトなどの低温変態組織が生成している。鋼種 C では、そのよ

うな低温変態組織は、ほとんど認められなかった。

2.2 実験法

Fig. 1 に実験方法を示す。試験槽に容量の約半分の試験液を入れる。バルブ V₁ と V₂ とを通して N₂ を 24h 通気した後、高純度 H₂S または混合ガス (H₂S+N₂) を流す。所定の H₂S 濃度に達した後、V₁, V₂ を閉じ、1 年間屋外に静置する。Fig. 2 に示すように、供試材 A, B の場合には各 2 ケ所、供試材 C では 1 ケ所、縦溶接線の反対側の面の、いわゆる HIC 感受性の高い位置¹⁸⁾の内面をグラインダーで軽く研磨し、ミルスケール (mill

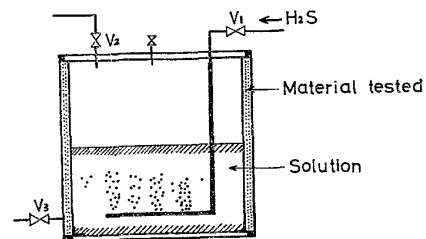


Fig. 1. Schematic diagram of long duration exposure test using line pipes of large size by wet hydrogen sulfide (H₂S) environment.

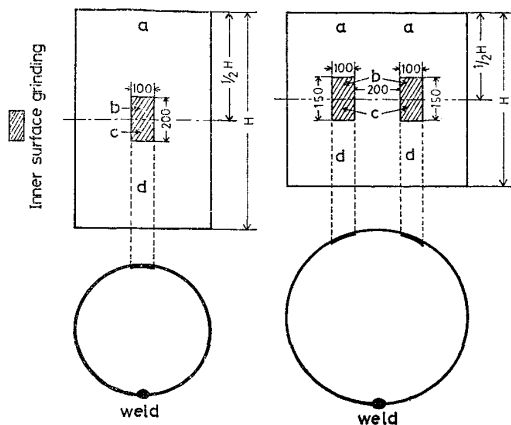


Fig. 2. UST checked position of HIC susceptibility during exposure test. A part of mill scale of inner surface of materials tested is removed with the grinder. The HIC susceptibilities of such portions as (a) gas phase with mill scale, (b) gas phase without mill scale, (c) solution phase without mill scale and (d) solution phase with mill scale are estimated by means of ultrasonic testing on the outer surface.

scale)を取り除く。用いた試験液は Table 2 に示すような 5 種類である。人工海水と原油の量は等量になるようにした。この場合、原油を先行して入れ、次いで人工海水を入れたために、液中の鋼管壁面は、原油で被覆されたと同様の状態になっている。この系の液相は、上から原油層、人工海水層、底に原油の水和物が沈殿層を形成している。水和物は、すでに 2 週間経過の時点で生成している。また、グラインダー研摩部の上半分は気相、下半分は原油層にある。比液量は、試験鋼管の径で決まり ($d/4cc/cm^2$, d : パイプ直径), $12.5 \sim 21.7cc/cm^2$ である。試験液の pH, H_2S 濃度を、試験の開始, 3 ヶ月経過後および試験終了時に測定した。ヨウ素滴定法¹⁹⁾によつて H_2S 濃度を測定した。

2.3 HIC の評価法

HIC の発生, 伝播の挙動をみるために、最終的には、試験材全面の超音波探傷を試み、HIC の有無を判定した。中間的には、Fig. 2 に示すように、供試材の代表的な位置に検査箇所を設け、超音波探傷法によつて、われ率を評価し、時間的な変化を観察した。検査箇所では、それぞれ 18 点の超音波探傷を行い、各点での最大の欠陥の大きさを、検出波高が 60% になるようなエコー高さ (dB) で表示し、その総和をとつて評価した。超音波探傷法による断面われ長さ率¹⁶⁾とは、よい対応を示す。用いた超音波探傷機は、Kraut-Kramer 社製ポータブル探傷機、UM-2 型である。また、探触子は 2 分割接触

型探触子、MSEB 6, MSEB 4 を用いた。前者は、薄肉材 B, C の測定に用い、後者は厚肉材 A の HIC 感受性測定に用いた。なお、探触子の接触面が曲率をもつており (大径管の外面)、かつ、腐食生成物による凹凸があるため、接触潤滑材としては、重合度 5000 程度のポリブテンを用い、粘度はアセトンで希釈して調整した。

経時変化の検査箇所におけるわれ率は、試験開始後 4 日, 2 週間, 1 ヶ月, 3 ヶ月および 13 ヶ月 (終了時点) 経過後にそれぞれ測定した。

試験終了後、超音波探傷により、全面のわれ判定を行つた後、供試材を切断し、調査した。

3. 実験結果

3.1 環境条件

3.1.1 試験浴の pH と H_2S 濃度

Fig. 3 に試験期間中の浴の pH, H_2S 濃度の変化を示す。 H_2S 濃度は、最初の 3 ヶ月の変化が大きく、その後、時間の経過とともに、徐々に減少する。約 1 年経過で、初期濃度の半分に達する。一方、pH は H_2S 濃度、浴組成などによつて異なり、設定 H_2S 濃度が 1200 ppm 以下では、最初の 3 ヶ月で 5.5~5.7 から、7.5~8.5 に変化するのに対し、人工海水の H_2S 飽和条件では変化なく、純水の H_2S 飽和条件でも 4.5 から 5.2 程度に

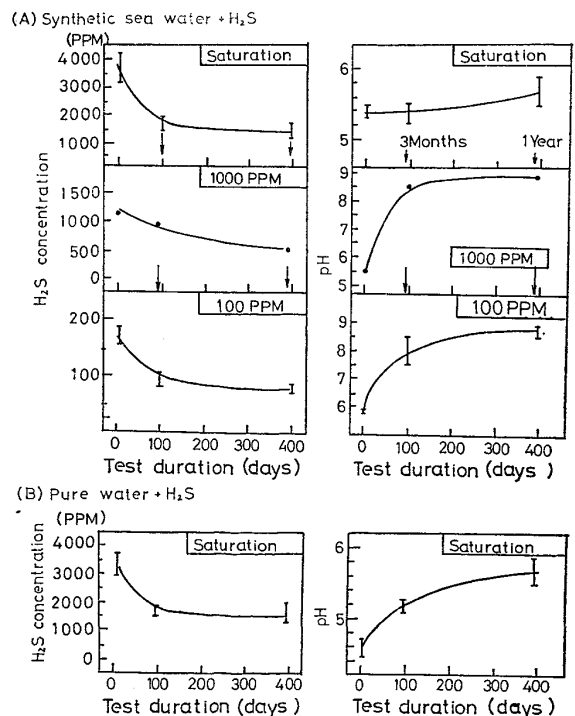


Fig. 3. Change in pH value and H_2S concentration of solutions during exposure test. They are measured at the beginning, three months passed and the end of exposure test.

変化するに過ぎない。湿潤 H₂S 環境下では、HIC および硫化物われの発生、水素の吸収などは、pH 6 以上では低下することがよく知られており¹⁾¹⁶⁾²⁰⁾²¹⁾、このような観点からすれば、H₂S 濃度の設定 1200ppm 以下では、3ヶ月以上経過した場合、液相に関しては、試験継続の意味が比較的小さいと考えられる。一方、飽和条件の場合には、1年経過後でも、HIC の伝播の点では、試験を続ける意味がある。

3.1.2 試験温度

曝露場所における最低気温は -7°C、最高気温は 45°C を示している。表面温度計による測定の結果、これは、試験材気相部の温度に近いものを示している。液相部の温度変化はこれよりも変動が少いと考えられる。また、日中と夜間の温度変化も気相部で激しく液相部では少いと考えられる。

3.2 経時変化検査箇所における超音波探傷結果

HIC の発生、伝播の挙動をみるために、超音波探傷法により、検査箇所におけるわれ長さ率の時間的変化を検討した。H₂S 濃度 100 ppm と人工海水+原油+H₂S 条件とに関しては、A, B, C 3鋼種ともに、チェック箇所には、われの発生がなかつた。その他の環境条件に関しては、それぞれの条件ごとに、以下に論ずる。なお、1年1ヶ月経過後の最終測定で、外面の腐食によりチェック箇所の消えた部分に関しては、測定は行わなかつた。

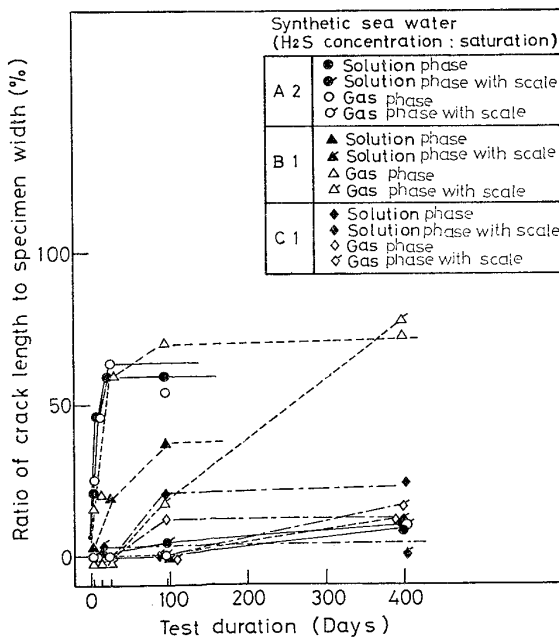


Fig. 4. Development of HIC at checked location during exposure test (I) (Synthetic sea water, H₂S concentration > 3000 ppm)

3.2.1 人工海水+H₂S 飽和

Fig. 4 に人工海水+H₂S 飽和条件に関するわれ長さ率の時間変化を示す。ミルスケールの脱落のありなしで、われ長さ率の変化の挙動は異なる。また、鋼種 A, B と C とで経時変化の挙動は異なる。

A, B 材については、ミルスケールはく離部は、液相部、気相部共に開始より、1~3ヶ月の間、われ率は試験時間とともに増加する。また、早いものでは1ヶ月、遅いもので3ヶ月より、われ率の増加は止まる傾向にある。ミルスケールのある場合には、特に B 材気相部で3ヶ月以降のわれ率の増加が大きい。A 材に関しても、微増ではあるが、われ率は3ヶ月以降も増大の傾向を示す。

C 材については一般にわれ感受性が低く、ミルスケールの有無にかかわらず A, B 材に比べわれ率は低く、われ発生は3ヶ月経過後目立つようになる。

3.2.2 人工海水+H₂S 1000 ppm

Fig. 5 にわれ率の経時変化を示す。供試材 A についてだけしか試験していないが、液相部よりも気相部でわれ感受性が高い。これは、Fig. 3 で示されるように、この

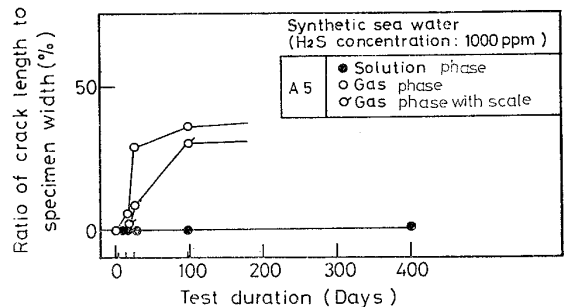


Fig. 5. Development of HIC at checked location during exposure test (II) (Synthetic sea water, H₂S concentration = 1000ppm)

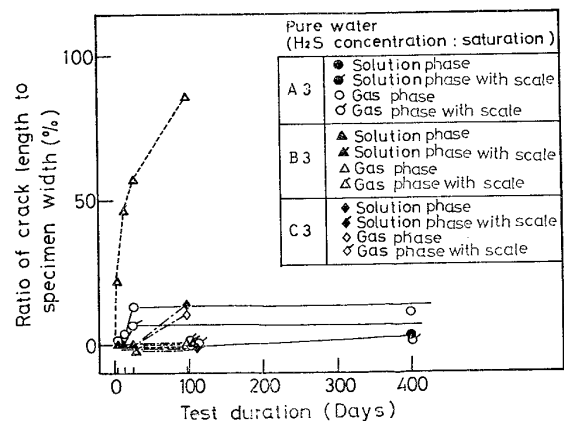


Fig. 6. Development of HIC at checked location during exposure test (III) (Pure water, H₂S concentration > 3000 ppm)

条件では、最初の3ヶ月で浴 pH の急激な上昇が生じ、そのため HIC 発生が低下したものと考えられる¹⁶⁾。

気相部におけるミルスケールの存在は、H₂S 飽和条件の場合と同様、われの発生が遅れる傾向にある。3ヶ月経過後には、ミルスケールのある場合もない場合もわれ率はほぼ等しくなった。

3.2.3 純水+H₂S 飽和

われ率の経時変化を Fig. 6 に示す。A材は、比較的低い Bottom 材であるが、1ヶ月以降のわれ率の増大はない。B材に関しては、われは気相部で激しく、3ヶ月まではわれ長さ率の増加傾向が認められる。液相部のミルスケールはく離部でわれ発生が認められなかったが、これは、切断調査の結果、チェック箇所がミルスケール脱落部より少しずれていたことによる。

C材は、われ感受性が比較的低いが、3ヶ月経過後ミルスケール脱落部に HIC の発生が認められる。

以上のような、検査箇所のおれ率の時間的変化は次のようにまとめられる。

(1) H₂S 飽和濃度の場合には、われの増加は3ヶ月経過後続く傾向にある。液相に関して言えば、浴性状の経時変化より推定された結果と一致する。

(2) H₂S 濃度が 1000 ppm の場合、気相部では、3ヶ月以降もわれ拡大の傾向が認められる。

(3) 供試材 A, B のミルスケールはく離部におけるように、われ感受性の高い場合には、われ率は短期間に安定化する傾向がみられるが、これは小部分をチェック箇所として定め、その部分のわれ率の測定に限定しているため、主として小部分のわれが飽和に達していることによると考えられる。

(4) ミルスケールの付着部あるいは供試材 C のように、比較的低い材料では、上記(3)と対称的に、環境条件が多量の水素の侵入を生じさせる条件を保っている間は、われ率は微増し続ける。特に、ミルスケールは、われ発生を遅らせる傾向があるため、ミルスケール付着部のわれ挙動を議論するためには、3ヶ月以上の試験時間を必要とする。

(5) 供試材 A と C との比較で認められるように、標準試験で定められたわれ率と、このような試験でのわれ傾向とで逆転する可能性がある。これに関しては、われ起点部における水素濃度が関係しているものと考えられる。

3.3 全面超音波探傷結果

全面超音波探傷結果の代表例を Phot. 1, 2 に示す。写真中“×”印は、われを検出した場所である。供試材 B は、すべてのわれが、ほぼ肉厚中央部で生じている。供

試材 A に関して、われは中央部に近い位置に多いが、必ずしも中央部のみでない。結果は Fig. 7 のようにまとめられる。すなわち、

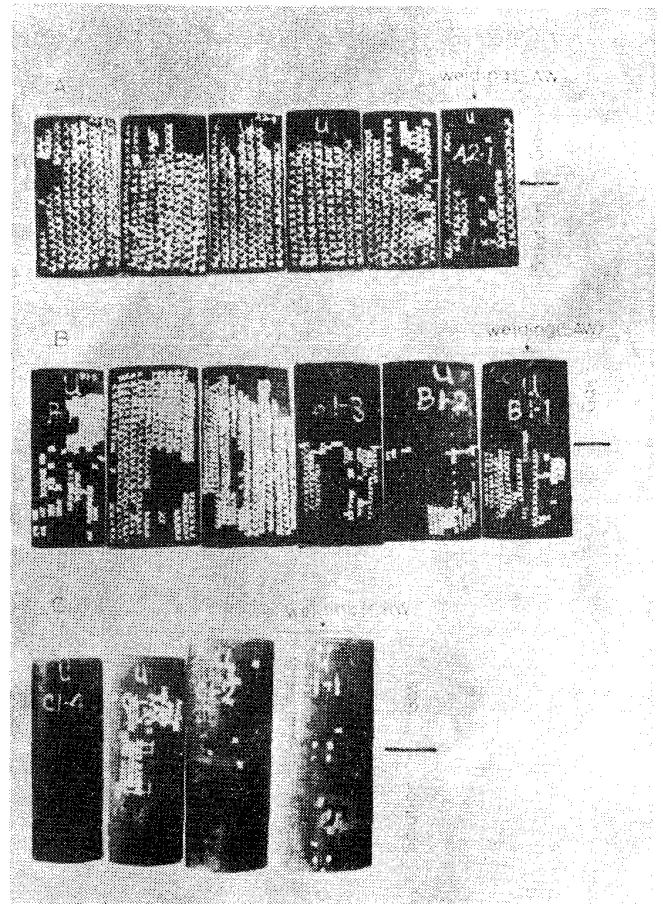


Photo. 1. Ultra sonic test (UST) results of HIC after exposure test of commercial large size line pipes under wet H₂S environment I (Synthetic sea water, H₂S concentration >3 000 ppm). The white cross mark “X” indicates HIC defect detected by UST. Pipes are cut with gas arc along the longitudinal axis. “Gas” and “solution” mean the gas phase and the liquid phase, respectively.

Solution	H ₂ S concentration	Gas phase			Solution phase			Severity of environment	Note
		A	B	C	A	B	C		
Synthetic sea water	>3 000 ppm	xx	xx	xx	xx	xx	xx		
	1 000 ppm	xx	—	—	xx	—	—	▨	
	100 ppm	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙		
Pure water	>3 000 ppm	xx	xx	xx	○*	x	x		*Ingot bottom
Synthetic sea water + Crude oil	>3 000 ppm	xx	○	⊙	△	○	○	▨	
Mark of evaluation		⊙: Non cracking			○: Cracking less than 5 points				
		△: Small cracking			x: Cracking at the scale ground location				
		xx: Cracking							

Severity of environment : mild —————> severe
 □ ▨ ▩ ▪

Fig. 7. Result of one year exposure test of large size line pipes under wet H₂S environment.

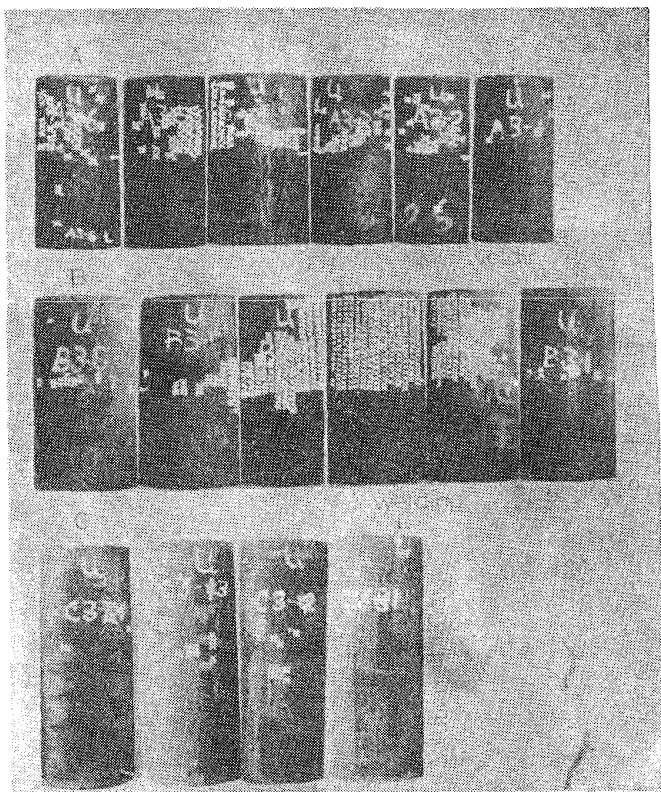


Photo. 2. UST results of HIC after exposure test of commercial large size line pipes under wet H₂S environment II (pure water H₂S concentration >3 000ppm).

(1) H₂S 濃度 1 000 ppm(気相 H₂S 分圧 0.35bar) 以上では, HIC は, 内面からの水素侵入のみでも容易に発生する.

(2) 原油でコーティングされた場合には, HIC は発生しにくい傾向がある. また, 気相でも, 海水層の上に原油層が乗り, 水分の蒸発を防ぐ環境では, HIC は発生しにくい.

(3) H₂S 濃度 170 ppm 以下 (気相 H₂S 分圧約 0.06 bar) では, HIC は, ほとんど発生しない.

(4) ミルスケールの HIC 防止効果は認められる. しかし, 長期にわたる使用に関しては, 環境条件によつてその防止効果の有効性は異なる. 人工海水+H₂S の場合には, 気相, 液相共に防止効果はほとんど認められない. 純水 +H₂S の場合には, 液相では効果があるが, 気相ではない.

(5) 超音波探傷によるわれ判定結果から, われ感受性の低い鋼塊位置は, 鋼塊の幅方向位置で 1/3~1/8 W (W: 鋼塊の幅) 程度と考えてよい. これは, 標準水素誘起われ試験¹⁵⁾¹⁶⁾によつて, 各種実用鋼材の HIC 感受性を検討した結果とよく一致する.

(6) 供試材 A, B に比べ, C 材の HIC 感受性は比較的 low, ミルスケールの HIC 防止効果も高い. A 材と C 材とを比較すれば, 前節に述べた結果と同様, われ傾向は標準試験結果と逆転している.

Table 3. X-ray diffraction analysis of corrosion products.

Test	Environment		Sampling phase of corrosion products	Duration after test finishing	Identified materials ⁽¹⁾										
	Solution	Concentration of H ₂ S (ppm)			Fe ₃ O ₄	FeO	α-Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	β-Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	γ-Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	FeS (Mackinawite)	Fe ₂ S ₄	S	Unknown diffraction line		
												d(Å)	Intensity		
Long duration exposure test (pipe)	Synthetic sea water	Saturation	Gas	one month	m	None/m	w/m	None/m	w	m	w/m	w/m	—		
			Solution		s	None/m	w/m	None/m	w	—	w/m	w/m	—		
		1 000	Gas		s	—	m	ww	—	—	—	—	—	—	
			Solution		s	—	s	w	—	—	—	—	—	—	
	100	Gas	ss		None/m	s	m	w	—	m	m	—	—		
		Solution	ss		None/m	m	—	w	—	w	w	—	—		
	Synthetic sea water and crude oil	Saturation	Gas		ss	None/m	w	—	—	w/m	m	m	—	—	
			Solution		s	None/m	s	—	—	w/m	w	None/w	—	—	
			Oil		ss	None/s	ww	—	—	None/w	—	—	—	—	
	pure water	Saturation	Gas		s	None/m	m	—	None/m	None/s	None/s	m	—	—	
Solution			s	None/m	ww/m	—	None/w	None/s	m	w	—	—			
Lab. test (specimen)	Synthetic sea water	Saturation	Solution	right after	—	—	—	—	sss	—	—	—			
			Solution	right after	www	—	—	—	ss	—	—	1.93	ww		
	Synthetic sea water	Saturation	Solution	right after after one week	ww	—	—	—	sss	—	—	1.92 others(five)	ww www		
					w	—	—	—	ss	—	mw	—			

Note (1) Intensity of X-ray diffraction line
 sss : very very strong, ss : very strong, s : strong, m : medium, w : weak, ww : very weak, www : very very weak

3.4 切断調査結果

3.4.1 内面の腐食の状況と腐食生成物

内面の腐食状況の特徴は次の3点にまとめられる。

(1) 腐食生成物の密着性：気相の腐食生成物は、液相のものに比べ密着性が悪く、フレーク状にはく離しやすい。

(2) 原油—人工油水— H_2S 環境の腐食：気相の腐食生成物は黒色光輝状を呈する。原油層の腐食は、ほとんど生じていない。しかし、液相下部には油の水和物が生じており、その部分には、孔食が認められる。

(3) 腐食速度：腐食速度は全般に低く、肉厚測定の結果では、 $0.1\sim 0.3\text{mm/year}$ の範囲にある。

腐食生成物のX線回折による同定結果を、Table 3 に示す。比較のために示された、実験室的試験材と比べて、実管試験材における腐食生成物で最も大きく異なる点は、生成した硫化物として、前者には Mackinawite (FeS) が認められるのみであるのに対し、後者では Mackinawite に加え、Smythite (Fe_3S_4) も認められることである。 Fe_3S_4 は、 $70^\circ C$ 以上の高温 H_2S 環境下で生成することが知られている²⁹⁾。また、室温で生成した Kansite (Fe_7S_8) が、 $70^\circ C$ 以上で Fe_3S_4 に変化することも報告されている³⁰⁾。なお、C. MILTON によれば、Kansite は Mackinawite と同じである³¹⁾。このように、実管曝露試験材に Fe_3S_4 が同定されたのは、試験材壁面の温度上昇の可能性はあるが、液相にも認められたことは、温度上昇説のみでは説明出来ない。また、実管曝露材に Fe_3O_4 と FeO とが強く認められるのは、熱間スケールの残存を意味している。 α 、 β 、 γ - Fe_2O_3 - H_2O および S の認められるのは、試験終了後、X線回折にかかるまでの放置期間中に生成したものと考えられる。 FeS が酸化され Fe_3O_4 と S を生成することは、従来より知られているが²⁸⁾、Table 3 における実験室的に生成した腐食生成物の乾燥直後のものと、一週間経過後のものと比べて時にも明らかに示される。

3.4.2 HIC の特徴

各鋼種、各環境の超音波探傷で判定された、HIC 発生場所、HIC 発生のない場所に関して、切断調査を行った結果、材料 A、B のわれは、主として低温変態組織に沿って伝播している。また、ミルスケールなどの防止効果により、われの発生していない箇所に関して、介在物を伴った低温変態組織の発達していることがわかった。供試材 C には、低温変態組織に沿ったわれはなく、介在物偏析によるわれが主であるが、フェライト粒内われに加え、粒界われも認められる。この結果も、実用鋼の HIC について、すでに報告したように、供試材がホ

ットコイル材であることによると考えられる¹⁸⁾。超音波探傷で検出された点状欠陥は、切断調査では、われはほとんど観察されなかつた。

3.4.3 巨大プリスターの発生

肉厚の比較的薄い、B、C のような鋼種では、人工海水+ H_2S 飽和、純水+ H_2S 飽和のような条件下では、photo 3、に示すように、巨大プリスターが生成する。肉厚の大なる A のような材料には、このようなプリスターの発生は認められなかつた。また、プリスターの頂点より、板表面に垂直に硫化物われ (SSCC) が発生している。したがって、直線状 HIC でも、肉厚方向の貫通われに結びつく可能性がある。このような、SSCC 型クラックについては、表面が腐食しているため、明りような解析結果は得られなかつた。このようなわれの破面に関

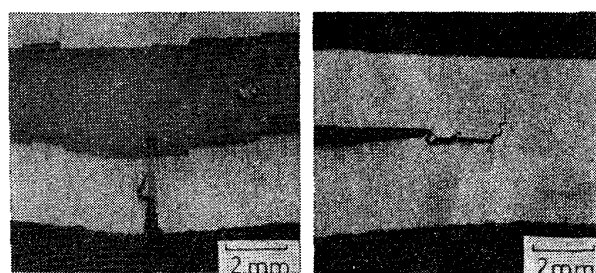
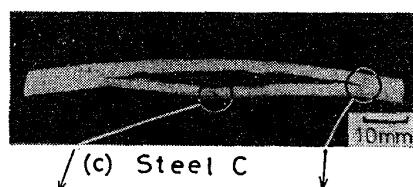
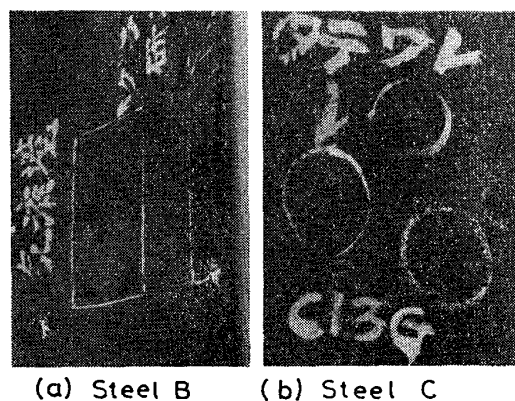


Photo. 3. Large size blister and SSCC due to internal pressure by hydrogen.

- (a) Large size blister of Steel B : pure water saturated with H_2S ,
- (b) SSCC developed on the top of large size blister of Steel C : synthetic sea water saturated with H_2S ,
- (c) Cross sectional view of [b] : SSCC at the top of blistering and HIC almost completely penetrating through thickness direction.

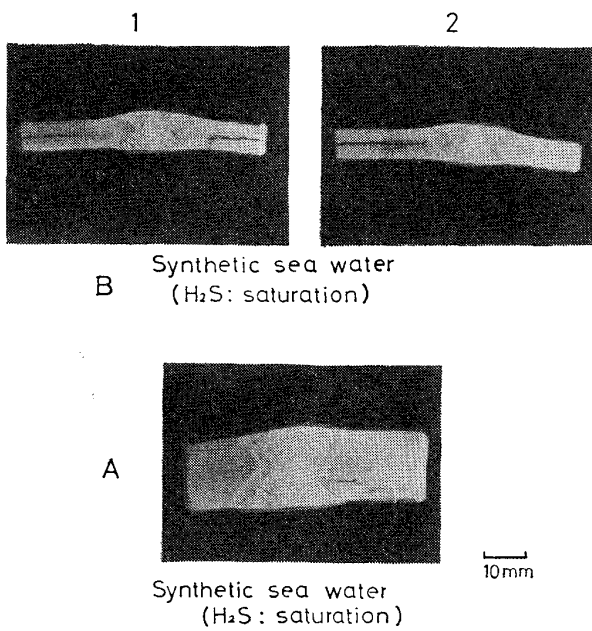


Photo. 4. Propagation of HIC near the longitudinal welded portion. B-1 is the example of crack penetrating to inner surface at the vicinity of the longitudinal welding. B-2 corresponds to the initial stage turning from the straight crack to the step-wised one.

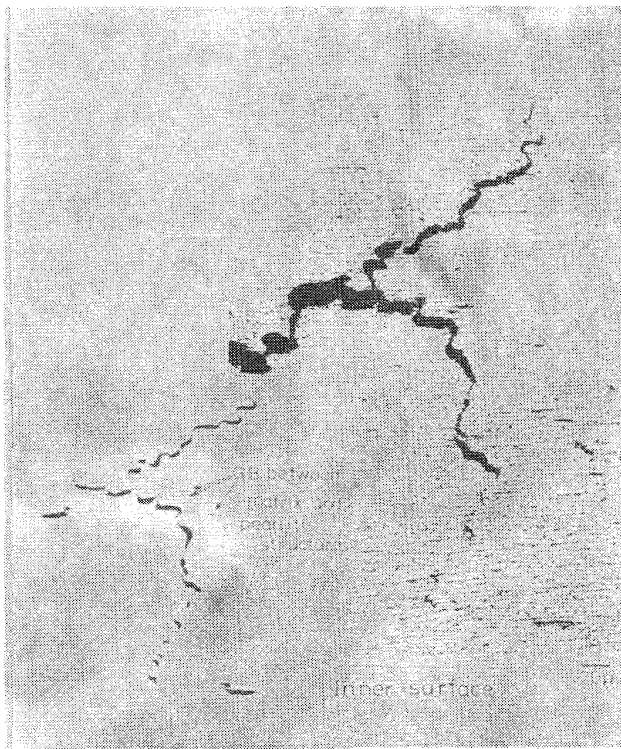


Photo. 5. Optical micrograph of the cracks near the weld portion shown in Photo. 4-B-2. (G.B. : grain boundary).

しては、別にくわしく報告されているように²⁾³⁾ 低強度鋼特有のもので、われ伝播方向に垂直 (圧延面に平行)

に、微小な、平行のわれが誘起され、次いでそれらが互に干渉し応力軸に垂直方向に伝播することが明らかにされている。

3.4.4 溶接部近傍の HIC の伝播挙動

供試材 C には、溶接部近傍でわれ発生が認められなかった。供試材 A も、われ感受性の低い鋼塊位置に相当するため、溶接部近傍での HIC はほとんど認められず、わずかに、人工海水+H₂S 飽和条件に 1 箇所認められただけである。一方、供試材 B には、Photo 1, 2 に示されたように、溶接線に沿ってかなり連続的にわれの存在が認められる。Photo 4 に溶接部近傍の HIC の挙動を示す。A に関しては、独立した HIC が発生しているが、B に関しては、母材部からの直線状われが溶接部近傍で階段状われに転化し、肉厚方向に伝播する傾向を有している。Photo 5 は、Photo 4 の B-2 に認められたわれ部先端の光学顕微鏡観察であるが、われが内外面に階段状われとなつて伝播し始めていることを示している。このように、溶接部近傍におけるわれ伝播挙動は、直線状われが貫通われに結びつく過程を示しているものと考えられる。

4. 考 察

著者らの実験室的 HIC 標準試験法¹⁵⁾¹⁶⁾ に対し、本試験法の特徴は、内面よりの水素の侵入拡散による HIC を検討したものである。したがって、定常状態に達した後の内面水素濃度を C_s 、外面水素濃度を C_0 、肉厚を T とし、鋼質が均一であるとするれば、Fick の第一法測に従い、 $(C_s - C_0)/T$ なる濃度勾配を有することになる。一方、両面よりの水素侵入の場合には $C_s = C_0$ であり、肉厚方向で均一である。したがって、実用鋼におけるように、鋼材の肉厚方向で、われ感受性が異なる場合には⁹⁾、われ発生がそれぞれの位置の溶解濃度と関係があるとすれば、両試験法で、われ発生に差が生ずる可能性がある。一般的に言つて、本試験で用いられた供試材は、標準試験の結果から、われ感受性の高い材料に分類されるが、人工海水+H₂S 飽和環境下では、標準試験同様、このような片面よりの透過試験でも、容易に HIC の発生することがわかった。また、Photo 1, 2 において示されるように、供試材“C”のわれ感受性が、供試材“A”、“B”に比べ低い事が明らかにされている。これは、主として前者に低温変態組織がなく、後者に低温変態組織があることによると考えられる。また、先に述べたように、われ感受性の鋼塊位置依存性は、標準試験から得られた結果に相応する。このように、実管曝露試験で得られた結果は、標準 HIC 試験の有効性を示している。しかしな

がら一方、供試材“C”のリム部相当位置（溶接部近傍）では、標準試験で15%程度のわれ長さ率を示すにかかわらずわれはほとんど発生しない。また、人工海水+原油+H₂S条件では、低温変態組織を有する供試材“A”以外は、われは発生しない。さらに、H₂S濃度100ppmでは、いずれの材料にも、われの発生が認められない。これらの事実、鋼のわれ感受性が環境によつて異なることを示しており、使用条件に十分の考慮を払う必要があることを示している。標準HIC試験において、HICの発生と溶解水素量との関係を模式的に示すと次のようになる。

$G_s \geq C_{th} \rightarrow \text{HIC 発生}$

$G_s < C_{th} \rightarrow \text{HIC 発生せず}$

ただし、 G_s は鋼材中への水素の侵入量、 C_{th} は材料のHIC発生の臨界水素量である。 G_s は、ミルスケールの存在や合金成分としてのCuの添加¹⁾²⁷⁾などの冶金学的因子や環境因子によつて異なる。一方 C_{th} は、鋼質として低温組織を有するかどうか、伸延状介在物の存在の有無、介在物の偏析の状態など、同一鋼材においても、巾方向、肉厚の各位置によつてもそれぞれ異なるような性質のものである。

本試験によつて得られた第2の知見は、直線状われの肉厚方向への伝播に関するものである。森田らのプリスター周辺の応力解析の結果²²⁾によれば、プリスターは、階段状われとして、HICの先端部から表面に伝播するか、プリスターの頂点よりSSCC型のわれとして伝播するか、どちらか2つの型により表面にすることが示されている。この結果は、Photo. 3-Cに観察された結果とよい一致を示している。同様にPhoto. 4は、直線状HICが、プリスターを形成せずに、溶接部近傍で階段状われとして、肉厚方向に伝播し、開口した事を示している。Photo. 5は直線状HICの階段状HICへの転化した部分の拡大観察結果を示すが、炭化物とフェライトの界面付近で、微小われが誘起され、互に連結して階段状われとして伝播してゆく経過が、比較的明りように示されている。岡田らは²³⁾、HIC標準試験後の試験片の断面HIC観察から、階段状われの連結過程にふれ、われ起点部同志の連結がなされない限り、直線状HICは安全であると論じているが、本実験結果では、これらの連結は、時間の経過とともに、発展する可能性のあることを示している。

本実験によつて得られた第3の知見は、ミルスケールの効果に関するものである。ミルスケールは、一般に、われ発生の開始時点が遅らせる働きを有することが明らかとなつた。したがつて、われ感受性の高い材料では、

初期のわれ発生防止には効果を有するが、長期的な防止効果は少いと判断される。しかし、 C_{th} と G_s との関係が臨界的な条件にある場合や、淡水の液相部などに相当する被膜破壊効果の小さな環境条件によつては、ミルスケールが長期間のわれ防止に有効な場合もある。

サワーガスに比して、サワー原油の場合、比較的HICが生じにくいことは、本実験の結果および、著者らによる人工海水-原油-H₂Sのエマルジョン試験結果¹⁵⁾¹⁶⁾から推論され得る。これは油吸着による腐食抑制効果によるものと考えられる。

5. 結 言

実用ラインパイプ用大径鋼管の内部を各種条件の湿潤H₂S環境にさらし、屋外に約1年間静置試験を行つた結果、次に示す種々の知見を得た。

1) HICの発生は、鋼種と環境依存性のあることが確認された。環境側因子としては、H₂S分圧が0.06 bar以下では、HICはほとんど発生しない。また、原油で表面が被覆された場合や、水の上に原油層が存在するために、水の蒸発が押えられた場合には、HICは発生しにくい。鋼材側因子としては、偏析部がわれ感受性の高いことが確認された。特に、偏析部にマルテンサイト、ベイナイトなどが冷却過程で生成する材料では、われ感受性が高くなつており、HIC防止対策として、これらの消去が必要である。

2) ミルスケールは、HICの発生を遅らせる作用をする。完全なHIC防止効果はないが、低温変態組織の存在の認められない材料では、われ感受性を低下させる効果を有する。純水系浴組成では、初期pHが低く、人工海水+H₂S系よりもHICに対し苛酷と考えられるが、液相におけるミルスケールのHIC防止効果が大きく、ミルスケール付着部では、われ発生率が非常に小さい。一方、人工海水系浴組成では、ミルスケールの防止効果はない。

3) HICの発生は、このような試験でも非常に早い現象であり、曝露後4日目にすでにわれを発生している。

4) 直線状われは、介在物偏析部、低温変態組織部を伝播するが、そのような直線状われを生ずる組織が消失すれば、われは階段状われに転化して伝播する傾向にある。また、薄肉材では巨大プリスターが出やすく、SSCCまたは、階段状HICにより表面に開口しやすい傾向にある。

5) 腐食生成物の解析の結果、硫化物として、Mackinawite (FeS) とともに、Smythite (Fe₃S₄)が認められた、これは、実験室的な標準試験では、Mack-

inawiteのみである点で異っており、今後の検討課題である。

6) 標準 HIC 試験は、鋼の HIC 感受性の定性的な評価法として有効である。また、サワーガスラインパイプの代表的な使用条件の一例でもある。本試験結果を解析する上でも、標準試験によつて得られた冶金的因子が重要な役割をはたしていた。しかし、実環境への適用に関しては、環境因子も重視さるべきことがわかつた。

著者らは、表面現象によつて定まる侵入水素量 (G_s) の下降と鋼材の冶金的因子によつて定まる臨界水素量 (G_{th}) の上昇という2つの観点から、HICの防止法に着目し、HICにおよぼす種々の冶金的因子の影響について検討してきた^{13) 17) 18) 22) ~ 27)}。すでに報告したものもあるが^{15) ~ 17) 32)} 残りのものについても稿を新にし、論ずる予定である。

最後に、本稿の発表を許可された、住友金属工業(株)取締役中央技術研究所長小田尚輝博士、終始御指導をいただいた前副所長三好栄次博士(現関東特殊製鋼(株)常務取締役)、第二技術開発部長田中孝秀氏を始めとする関係上司、有力な助言をいただいた東京技術部主任部員永田三郎氏、実験をすすめる上で協力いただいた草木博氏、材料の採取に協力頂いた和歌山製鉄所の関係者一同に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) T. SKEI, A. WACHTER, W. S. BONNER, and H. D. BRUNHAM: *Corrosion*, 9(1953), p. 163
- 2) I. CLASS: *Proceeding of the 2nd International Congress on Metallic Corrosion*, Houston, U. S. A (1966) p. 342
- 3) P. L. AUTONCE, G. CASARIMI, and W. DUMINI: *International Congress on Hydrogen in Metals*, (1972), p. 520
- 4) R. R. IRVING: *Iron Age*, (1974) June 24, p. 8
- 5) 石黒文生, 西村博顕: 重油脱硫装置に関する討論会 (1973), p. 25 [日本石油学会]
- 6) F. K. NAUMANN and F. SPIES: *Praktische Metallography*, 10 (1973) p. 475
- 7) 泉 浩次, 稲垣博己: 石油工業における腐食事例 (1972), p. 33 [日本石油学会]
- 8) 河合哲次: *ibid* p. 126
- 9) W. PAREDES and W. MIZE: *Oil & Gas J.*, 52(1954) Dec. p. 99
- 10) M. H. BARTS and C. E. RAWLINS: *Corrosion*, 4 (1948), p. 189
- 11) H. OKADA: *Preprint of International Conference of Strees Corrosion Cracking and Hydrogen embrittlement A-4 Vnieu Firming* (May, 1973)
- 12) 村田朋美, 湯川憲一, 田村秀夫, 佐藤栄次, 岡田秀弥: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 235
- 13) 池田昭夫, 永田三郎, 寺崎富久長, 三好栄次: *ibid* S 237
- 14) 小若正倫, 寺崎富久長, 永田三郎, 池田昭夫: 腐食防食協会第1回講演大会要旨集, May (1974), S 304
- 15) 小若正倫, 寺崎富久長, 永田三郎, 池田昭夫: 住友金属, 27 (1975) 1, p. 12
- 16) M. KOWAKA, F. TERASAKI, S. NAGATA, and A. IKEDA: *Sumitomo Search*, 14 (1975), p. 36
- 17) E. MIYOSHI, T. TANAKA, F. TERASAKI, and A. IKEDA: *Trans. ASME. ser. B* 98 (1976) 4, p. 1221
- 18) 池田昭夫, 岡本節男, 寺崎富久長, 竹山宗芳: 鉄と鋼, 63 (1976) 4, S 249
- 19) 製 国一: 鉄鋼化学分析全書 (1952) p. 162 [日刊工業新聞社]
- 20) R. S. TRESEDER: *Preprint of international conference of Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement A-6 Vnieu Firming* May (1973)
- 21) R. S. TRESEDER and T. M. SWANSON: *Corrosion*, 24 (1968) p. 33
- 22) 森田喜保, 河嶋寿一, 池田昭夫, 寺崎富久長: 鉄と鋼, 63 (1976) 4, S 251
- 23) 岡田秀弥, 湯川憲一, 村田朋美: 水素による遅れ破壊の機構(鉄鋼基礎共同研究会, 遅れ破壊部会報告書) (1975), p. 247 [日本鉄鋼協会, 他]
- 24) 池田昭夫, 岡本節男, 永田三郎, 寺崎富久長: 鉄と鋼, 62 (1975) 9, S 739
- 25) 池田昭夫, 岡本節男, 金子輝雄, 寺崎富久長: *ibid*, S 740
- 26) 池田昭夫, 小若正倫, 寺崎富久長: *ibid*, S 783
- 27) 池田昭夫, 岡本節男, 永田三郎, 寺崎富久長: *ibid*, S 237
- 28) C. G. MUNGER: *Materials Performance*, 15 (1976) 3, p. 17
- 29) S. YAMAGUCHI and T. MOORI: *Werkstoffe u. Korrosion*, (1973), p. 28
- 30) 井上勝也, 岡田秀弥, 湯川憲一: 第11回腐食防食論会 (1964), p. 47
- 31) C. MILTON: *Corrosion*, 22 (1966), p. 191
- 32) A. IKEDA, Y. MORITA, F. TERASAKI and M. TAKEYAMA: *2ud International Congress on Hydrogen in Metals 4 A 7 Paris* (June 1977)
- 33) 日野谷重晴, 池田昭夫, 寺崎富久長: 第1回フラクトグラフィーションポジウム資料 (1977) [日本機械学会]