

© 1983 ISIJ

ラインパイプ用鋼の応力腐食割れ感受性に 及ぼす環境因子の影響

論文

笠原 晃 明*・佐藤 泰 作*

Environmental Factors that Influence the Susceptibility of Line Pipe Steels to External Stress Corrosion Cracking

Komei KASAHARA and Taisaku SATO

Synopsis :

Stress corrosion cracking (SCC) susceptibility of X60 line pipe steel was evaluated by means of the slow strain rate technique (SSRT) as well as the static load technique (SLT) in four environments, i.e., NaOH, Na₂CO₃-NaHCO₃, Ca(NO₃)₂ and SO₂, that were found potentially to cause SCC by the potentiodynamic polarization screening tests on 25 chemical species present in the soil. The results obtained are summarized as follows :

- 1) SCC in NaOH could be produced at temperatures above 40°C, at stresses above 30 kg/mm² and at potentials between -880 and -1 230 mV vs. Cu-CuSO₄.
- 2) SCC in Na₂CO₃-NaHCO₃ could be produced above 15°C, above 42 kg/mm² and between -650 and -875 mV.
- 3) SCC in Ca(NO₃)₂ could be produced above 30°C, above 5 kg/mm² and between +1 120 and -480 mV.
- 4) The minimum concentration required to produce SCC was 5% for NaOH and 0.5 N for Na₂CO₃-NaHCO₃.
- 5) A saturated SO₂ solution was found to promote transgranular stress corrosion cracking in X60 line pipe steel at ambient temperature.
- 6) The SCC potential region indicated by SSRT in terms of reduction in area was in good agreement with that by SLT in terms of time to failure.

1. 緒 言

環境脆化割れ (Environment Sensitive Cracking) と全く無縁な金属構造物はまず無いのではないかとされている昨今であるが、地下埋設パイプラインもその例外ではありえず、水素応力割れ (Hydrogen-stress Cracking) が 1955 年、応力腐食割れ (以下、SCC) が 1965 年、共に米国のパイプラインで初めて経験され¹⁾²⁾、最近では、腐食疲労の事例も報告されている²⁾。従来、地下埋設パイプラインでは、雨水等の滲透のために、その外表面ないしは周囲に特定の化学種が滞留、蓄積するとは考えにくく、また、陰極防食も施されているので、SCC をこらむことは無いであろうと一般に信じられていた。そのため、SCC に帰属される最初の事例が公にされ、その原因が、陰極防食に伴って副成する苛性アルカリと地中の CO₂ との反応で生成した Na₂CO₃/NaHCO₃ によるものであると結論された時は驚きであった。この類の SCC は、その後 1973 年までの 9 年間

に米国で 28 件の発生を見ており、また他の国でも何件か経験されているが、米国で発生した 28 件の事例を見ると、1965~1969 年の 5 年間に発生したものが 20 件、1970~1973 年の 4 年間で 8 件であり、1974 年以降はまだ発生が伝えられていないことから²⁾、その発生が減少の傾向にあることは間違いない。しかし、地下埋設パイプラインの SCC は、潜伏期間が長いゆえに、近年の防食塗覆装の性能の向上が新たな発生を遅らせている可能性が強いこともあつて、今後しばらくはその動向を見極める必要があるため、欧米では今でも地下埋設パイプラインの問題点の一つとして位置づけられ、米国ガス協会 (AGA)、英国ガス局 (BGC)、ルアガス社 (西独) 等の手によつて大掛かりな研究が展開されている。その結果、今ではその全貌がかなり明らかにされ、具体的防止法も検討され始めるまでに至っているが、SCC が本来特定の環境中の特定電位領域に限定される現象であるにもかかわらず、電位や環境の生成条件と関連づけて研究されている例は少ない。また、我が国で使用されている

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 9 月 21 日受付 (Received Sep. 21, 1982)

* 東京ガス(株)技術研究所 (Research & Development Institute, Tokyo Gas Co. Ltd., 1-16-25 Shibaura, Minato-ku 105)

パイプ材質は、API 5LX-X60, X65 等の Nb 鋼系であるのに対して、欧米で研究されているものは、普通炭素鋼系の X52 が主であり、使用条件にも、欧米は許容応力を公称降伏応力の 72% とし、最高許容温度を 40°C としているのに対して、我が国ではそれぞれ 40%, 30°C としているというような差があり、また埋設土壌環境も欧米とは異なっているため、その研究結果を直接適用できない可能性も考えられる。そこで本研究では、地下埋設パイプラインの SCC に及ぼす環境因子の影響、陰極防食条件の影響、材料因子の影響を総合的、定量的に評価しなおすことにより、防止のための日常の維持管理の具体的指標を得ることを目指した。本報ではその中から、地下埋設パイプラインの SCC に及ぼす環境因子の影響について述べる。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、内径 600mm, 肉厚 13.5mm の API Spec. 5LX-X60CR (制御圧延) ラインパイプ用鋼管で、その化学成分は Table 1 に示すとおりである。

2.2 で述べる分極測定用試験片としては、管軸方向から直径 10mm, 長さ 15mm の円筒形試験片を切り出し、その一端にねじを切つてリード線とテフロン製支持棒を取り付け、エポキシ樹脂で遮蔽した。他の面は 4/0 エメリー紙による表面仕上げ、ならびに、アセトンによる脱脂を施した。

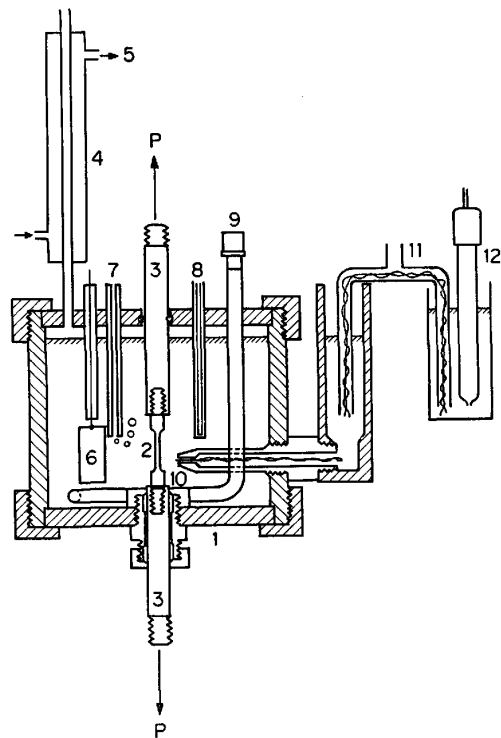
一方、2.3 で述べる SCC 試験用試験片としては、管軸方向から、平行部直径 3mm, つかみ部直径 6mm, 標点間距離 16mm, 全長 62mm の丸棒平滑試験片を採取して機械加工仕上げの後、必要に応じて熱処理を施すことにより SCC 感受性を調節し、試験に供した。なお試験に先立って、試験片の平行部以外の部分をテフロン製熱収縮チューブとテフロン製テープを用いて電氣的に遮蔽し、平行部については、4/0 エメリー紙による表面仕上げ、ならびに、アセトンによる脱脂を行つた。

2.2 分極測定による SCC 環境スクリーニング試験

SCC 環境スクリーニング試験は、自動電位掃引型ポテンショスタットを用いて、1000mV/min, および、16.7mV/min の掃引速度でそれぞれ分極曲線をとる、

Table 1. Chemical composition of line pipe steel tested.

Spec.	Grade	Chemical composition (%)				
		C	Si	Mn	P	S
API 5LX	X60 controlled rolled	0.14	0.36	1.19	0.028	0.014



1: Teflon cell, 2: test piece, 3: Instron-type tensile machine, 4: condenser, 5: cooling water, 6: Pt auxiliary electrode, 7: N₂ gas, 8: thermocouple, 9: heater, 10: Luggin probe, 11: salt bridge, 12: reference electrode.
Fig. 1. Schematic of the SCC test cell.

両者の比較から active-passive transition 電位にずれが現れたものを SCC の可能性を有する環境とする手法³⁾で行つた。測定は、Fig. 1 のような全テフロン樹脂製セルに各種溶液を入れ、投げ込みヒータとサーミスタを用いて液温を ±2°C に維持して行つた。なお、溶液からの脱酸素、溶液の攪拌を目的として、純度 99.99% の窒素ガスを、およそ 100 ml/min で吸き込んだ。照合電極としては、飽和甘汞電極 (SCE) あるいは Hg-HgO 電極を用い、セル本体とは塩橋を介して連絡した。測定された電位は後に Cu-CuSO₄ 電極基準に換算した。

2.3 SCC 感受性評価試験

SCC 試験は、歪み速度を 10⁻³~10⁻⁷ s⁻¹ に可変のインストロン型引張試験機による低歪み速度法 (Slow Strain Rate Technique, 以下 SSRT), ならびに、レバー比 10:1 のレバー式 SCC 試験機による静荷重法 (Static Load Technique, 以下 SLT) により行つた。試験は SSRT, SLT 共に Fig. 1 のセルを用い、試験目的に応じて適宜、ガルバノスタットにより定電流下に、あるいは、ポテンショスタットにより定電位下に制御して行つた。SSRT による SCC 感受性の指標としては、SCC 環境中の SSRT 試験で得られる絞り (R. A. solution) と、同条件のシリコンオイル中での絞り (R.

A_{oil}) との比 (絞り比) を用いることにした。一方, SLT による SCC 感受性の指標としては, 破断時間を用いることにした。⁴⁾

3. 試験結果および考察

3.1 SCC 環境のスクリーニング

SCC を引き起こしうる環境の種類はしだいに増えつつある。古くから知られている炭素鋼の SCC 環境としては, OH⁻, CO₃²⁻/HCO₃⁻, NO₃⁻ 等が代表的であるが⁴⁾, 最近になつて, Na₃PO₄⁵⁾, CH₃COONH₄⁶⁾, Ca(OH)₂⁷⁾ 等もリストに加えられ, まだ他にも可能性があると考えられている。そこで本研究ではまず, ごく一般的な土壌や, 産業廃棄物, 農業用肥料, 薬剤等を含む土壌から検出されたことのある 25 の化学種について, 電位掃引法によるスクリーニング試験を行つた。試験温度は常温~100°C までとした。その結果, 試験した 25 の化学種, 蓚酸, 蓚酸アンモニウム, 蓚酸カリウム, 蟻酸, 蟻酸ナトリウム, 硫酸ナトリウム, 硫酸アンモニウム, チオ硫酸ナトリウム, 酢酸アンモニウム, 塩化第 1 鉄, 硫酸第 1 鉄, 燐酸 2 水素ナトリウム, アルミン酸ナ

Table 2. List of chemicals that survived potentiodynamic polarization screening tests by providing sweep rate dependent potential shifts of active-passive transition.

Chemicals	Concentration (N)	Temperature (°C)	Potential SCC range (mV vs. Cu-CuSO ₄)
K ₂ C ₂ O ₄ H ₂ O	3	30	+255~-275
(HN ₄) ₂ C ₂ O ₄ H ₂ O	3	70	-120~-550
HCOONa	3	70	+625~-365
NH ₄ CH ₃ COO	3	70	-425~-545
NaH ₂ PO ₄ 2H ₂ O	3	70	-150~-580
Ca(NO ₃) ₂	10	90	+1120~-480
NaOH	5	90	-880~-1230
Na ₂ CO ₃ -NaHCO ₃	1/1	90	-650~-875
SO ₂	saturated	20	
Ca(OH) ₂	saturated	90	+700~+600

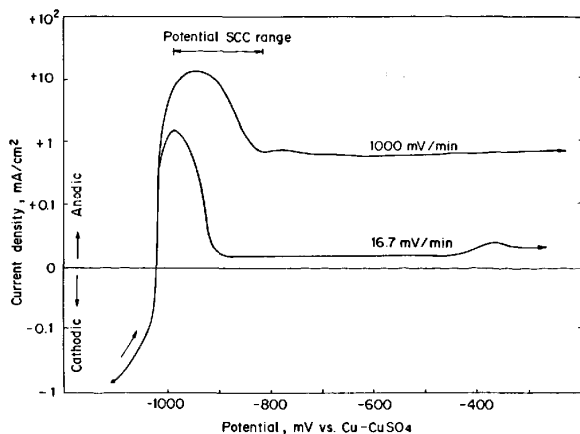


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves for X60 showing the potential range over which SCC occurs at 90°C in 1N Na₂CO₃+1N NaHCO₃.

トリウム, 尿素, 沃化カリウム, 水酸化ナトリウム, 水酸化カルシウム, 炭酸塩/重炭酸塩, 硝酸カルシウム, 硝酸アンモニウム, 硫酸カルシウム, 炭酸カルシウム, 亜硫酸, クロム 鉍滓抽出液のうち, Table 2 に示した 10 種の環境が電位掃引速度依存性のある active-passive transition を示した。その中から代表的なものを Fig. 2 に示す。SUTCLIFFE ら³⁾ は, このような電位掃引速度依存性のある分極挙動が現れた場合, 高速掃引分極曲線上の active-passive transition 電位領域であつて, かつ低速掃引分極曲線の電流密度との隔たりが大きい電位領域では, 割れ先端の新生面では溶解が進行できるが, 側壁では溶解が抑制されているという, SCC の伝播過程に対応する溶解挙動が可能のため, これを SCC の可能性を有する電位領域とみなしてよいとしている。しかし, このような電位掃引速度依存性のある分極挙動は, SCC の必要条件ではあつても十分条件では必ずしもありえないため, 最終的には通常の SCC 試験で割れの発生を確認する必要がある。そこで本研究では, 950°C, 2h 保持から水焼入れして SCC 感受性を高めた試験片を用いて, SLT 試験, SSRT 試験を行い, その確認を行つた。

試験電位は, Table 2 に示した SCC の可能性のある電位領域のほぼ中央の値とした。その結果, OH⁻, CO₃²⁻/HCO₃⁻, NO₃⁻, SO₂ の 4 環境で顕著な SCC が認められたが, 他の 6 環境中では割れの発生は認められなかつた。Photo. 1 は, 本報で初めて明らかにされた SO₂ による SCC の模様を示したものである。これら 4 種の化学種のうち, NaOH と Na₂CO₃/NaHCO₃ は, ラインパイプに陰極防食を施すことにより生成する可能性があり, また, NO₃⁻ は肥料中に含まれる成分であるため, 検討に値するが, SO₂ は, 土壌に含まれる成分としては稀有な方であるため, 以下では, NaOH (以下 OH 系), Na₂CO₃/NaHCO₃ (以下 CO₃ 系), および, Ca(NO₃)₂ (以下 NO₃ 系) の 3 環境について詳しく検討すること

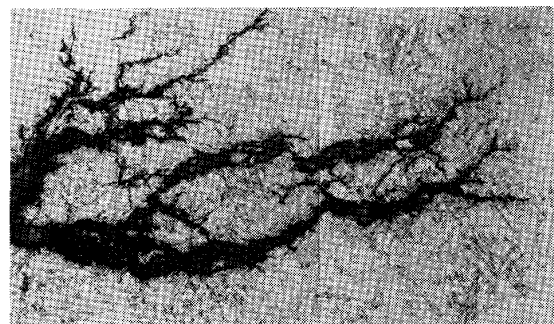


Photo. 1. Transgranular stress corrosion cracking observed on a X60 quench and tempered line pipe steel of Hv 330 tested by SLT in a SO₂ solution (saturated, 20°C) (x200x2/3).

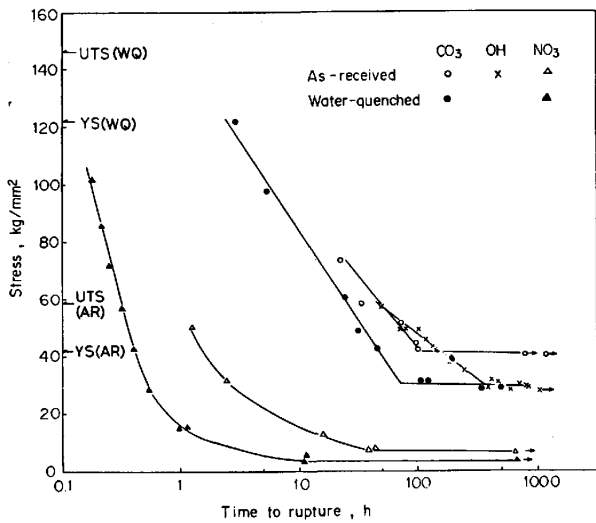


Fig. 3. Stress-log endurance curves for X60 line pipe steel at 90°C in 1N Na₂CO₃-1N NaHCO₃ (-725mV vs. Cu-CuSO₄), 35% NaOH (-1 075 mV), and 5N Ca(NO₃)₂ (-275mV).

にした。

Fig. 3 は、定電位制御 SLT により求められた応力-破断時間の関係である。図のように、いずれの環境も下限界応力が存在することを示す応力-破断時間線図を示した。なお、CO₃ 系の受け入れまま材については、引張強さの 90% (降伏応力の 140%) 相当の応力の下で 500 h 経過後も割れの発生が認められなかつたため、応力集中係数 3.0 の 60° V 型環状切り欠きつき試験片を用いて求めたものである。OH 系や CO₃ 系のようなアルカリ性環境中における炭素鋼の SCC には、降伏応力程度の応力が必要とされているが⁹⁾、X60 の受け入れまま材の場合、下限界応力は CO₃ 系では 42 kg/mm² と 100%YS 相当、OH 系では、30 kg/mm² というように 72%YS 相当になつている。一方、焼入れ材の SCC 感受性は、受け入れまま材に比べかなり高いようで、CO₃ 系を例にとると、SCC 発生下限界応力は、受け入れまま材のそれよりも低い 30 kg/mm² (25%YS) となつている。

3.2 SLT と SSRT の比較

Fig. 4 は、OH 系 SCC の電位依存性を、SLT と SSRT で比較試験した結果を示したもので、SLT の結果は破断時間、SSRT の結果は絞り比で表してある。両者はほぼ同じ電位領域で SCC 感受性の高まりを示しており、両手法の対応は非常に良いと言ふことができるが、工学的に要請される SCC 発生あるいは抑止のための限界条件を特定するための試験手法という観点からすると若干差がある。すなわち、SLT は、SCC 感受性が高いうちは感受性の差がそのまま破断時間の差となつて

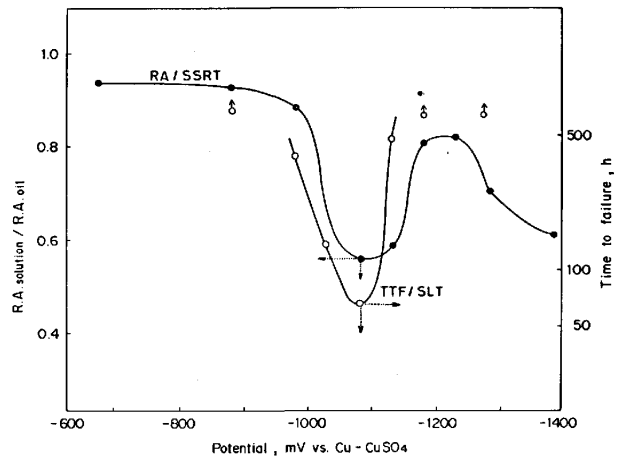


Fig. 4. Comparison of the SCC test results for X60 obtained by SSRT with those by SLT in 35% NaOH at 90°C. SSRT at 10⁻⁶s⁻¹ and SLT at 31kg/mm².

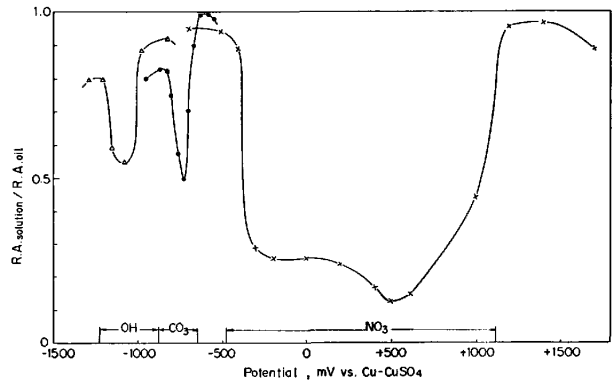


Fig. 5. Potential range for SCC of X60 line pipe steel in various environments determined by SSRT tests at 90°C.

現れて来るため極めて直截的な SCC 感受性の指標を与えるが、感受性が低くなると、破断時間が急に長くなるため、限界条件を厳密に決めることがむずかしいだけでなく、いたずらに長い試験時間を要す。これに対して、SSRT による SCC 感受性の指標である絞り比は、短時間で求まる割には SCC 感受性の変化に対する応答が敏感で、SLT の結果との対応からも明らかなように、SCC 感受性の定量的表現の点でも優れており、その上更に、マイクロ組織観察による微小き裂の有無の確認を併用すると、限界条件を正確に、しかも容易に特定することができる。このようなことから、以下では、もっぱら SSRT により SCC 感受性を論ずることにした。

3.3 電位の影響

Fig. 5 は、SCC 感受性に及ぼす電位の影響を示したものである。図から、各環境の SCC 電位領域は、90°C OH (35%NaOH) :
-880~-1 230 mV vs. Cu-CuSO₄

80°C CO₃(1N Na₂CO₃-1N NaHCO₃) :
-650~-875

100°C NO₃(5N Ca(NO₃)₂) : +1 120~-480

である。このように、NO₃系のSCCは広範な電位領域にわたっているが、OH系、CO₃系SCCは、それぞれ幅350mV、225mVのごく狭い電位領域に限定される。BERRY¹⁰⁾は、X52について、CO₃系:-670~-770mV、OH系:-950~-1050mVという領域を設定しているが、これは本報の結果よりも大分狭い。また、BERRY¹⁰⁾は、絞り比のピークのカソード側で絞り比=1を得たが、本報ではかなりの脆化が見られる。これは、副成する水素の影響で、破壊機構が水素応力割れへと変化しているためと考えられ、破面にはその特徴である擬劈開的破面¹¹⁾が認められた。SCC電位領域は、後でも述べるように溶液濃度、温度により若干変化するが、歪み速度にはほとんど影響されない。しかし、焼入れ等の熱処理によつて材料のSCC感受性を高めると、SCC電位領域は、特に貴電位側で広がり、例えばOH系では、-700mVでも割れが発生するようになる。このようにSCC電位領域を問題にするのは、これと、陰極防食を施した時のラインパイプの分極電位との関係が実用上重要な意味を持つているからに他ならない。防食塗覆装を有するラインパイプの適正防食分極電位は、-1000~-1350mV、準適正防食分極電位(土壤によつては防食不足になる可能性がある電位)は-850~-1000mVであるから¹²⁾、何らかの形で陰極防食を施してしかるべき管理を行つている限り、NO₃系のSCCをこらむことはまずありえない。これに対して、OH系SCCの発生電位領域は、適正防食ないしは準適正防食電位領域内に完全に入つてしまつているため、SCCに必要な他の条件も満たされる場合には現実のものとなる可能性があり、また、CO₃系SCCの発生電位領域も、その卑側が準適正防食電位領域にかかつているため、防食塗覆装の劣化や、陰極防食装置の故障等の場合には、要注意ということになる。このようなことから、以下では主としてOH系とCO₃系SCCについて検討を加える。

Photo. 2は、CO₃系の場合の割れ形態と電位の関係である。OH系、NO₃系では、いずれの電位においても粒界割れのみ見られたのに対して、CO₃系では、-650~-875mVのSCC発生電位領域のうち、感受性の高い領域(-700~-750mV)では粒界割れ、感受性の低い領域(-650~-675mVおよび-775~-875mV)では粒内割れ、両者の遷移領域では粒内割れと粒界割れが混在というように、割れ形態に変化が見られ

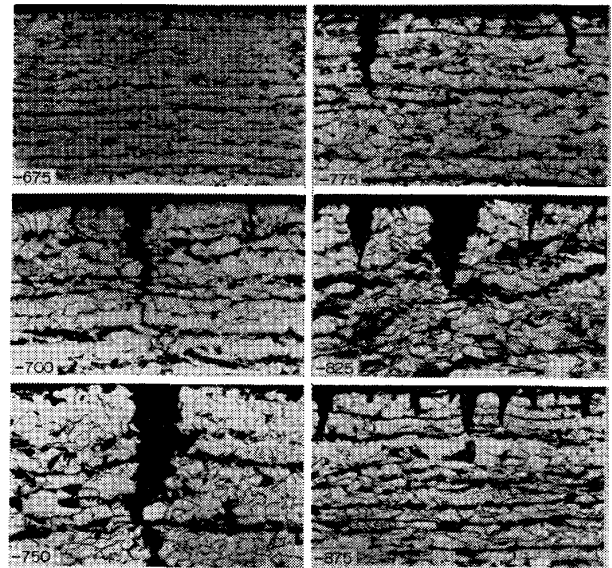


Photo. 2. Micrographs showing the influence of potential (mV vs. Cu-CuSO₄) on the propagation of stress corrosion cracks in X60 in an 1N Na₂CO₃ + 1N NaHCO₃ solution at 80°C, 10⁻⁶s⁻¹.

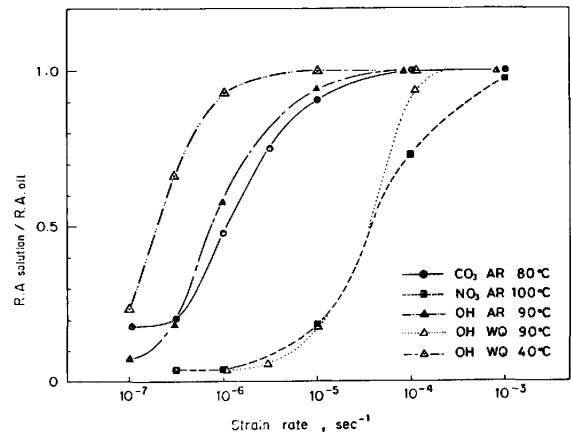


Fig. 6. Effect of strain rate on the SCC susceptibility of X60, as-received (AR) and water quenched (WQ), in 1N Na₂CO₃-1N NaHCO₃ (-720mV), 35%NaOH (-1075mV) and 5N Ca(NO₃)₂ (275mV).

る。2N(NH₄)₂CO₃系について同様の観察を行つたSUTCLIFFEら³⁾は、SCC電位領域のすぐ外側のカソード側電位領域で粒内割れを観察し、その深さが高々1結晶粒であつたとしているが、Photo. 2では、結晶粒数個分の粒内型副き裂がしかもSCC電位領域の中で見られている点が異なつている。一方、SCC感受性を高めた水焼入れ材は、いずれの環境中でも前オーステナイト粒界割れのみ示した。

3.4 歪み速度の影響

Fig. 6は、10⁻³~10⁻⁷s⁻¹の範囲における歪み速度とSCC感受性の関係を受け入れまま材と水焼入れ材についてみたものである。歪み速度があるレベル(上限界

歪み速度) を割ると SCC 感受性が現れ始め、歪み速度が小さくなるにつれて感受性はS字カーブを描きつつ増加(絞り比は減少)している。受け入れまま材の上限界歪み速度は、 NO_3 系では 10^{-3}s^{-1} 台、OH系、 CO_3 系では 10^{-5}s^{-1} 台となっている。Fig. 6には、OH系における水焼入れ材の SCC 感受性と歪み速度、温度の関係も示してあるが、これと受け入れまま材との比較から、水焼入れにより SCC 感受性が高まり、1桁大きな歪み速度の下でも SCC が発生すること、温度が 50°C 低下するとカーブは低歪み速度側へ2桁平行移動した形になり、低歪み速度の下でないと SCC が起こらなくなっていることが明らかである。KIM¹³⁾あるいはBUHL¹⁴⁾は、SSRTにより SCC 感受性の歪み速度依存性を評価すると、すべりステップにおける金属の溶解速度と再不働態化速度との兼合いに依存して、(1)最大感受性を示す歪み速度があつて、その前後では感受性が低いU字形カーブを示す場合、(2)歪み速度の低下と共に感受性が高まり、ある歪み速度以下では歪み速度によらず一定レベルに留まりS字形カーブを描く場合の2つがあるとしているが、今回の場合は、いずれの環境も後者に該当している。

Fig. 7は、SCC 感受性の歪み速度依存性を電位との関係で見たもので、環境はOH系である。今、温度を 90°C に固定して考えると、Fig. 6の結果からも予想されたとおり、歪み速度が遅い方が感受性が高いが、SCC 発生電位領域、最大感受性を示す電位には変化は見られない。この傾向は CO_3 系でも全く同じである。Fig. 6

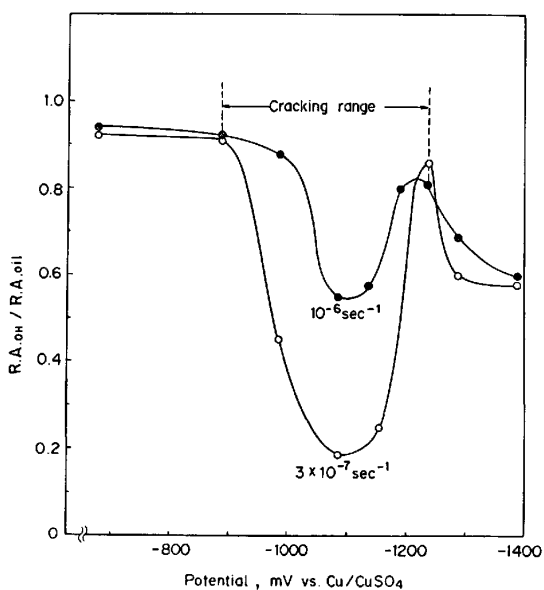


Fig. 7. Effect of strain rate on the SCC susceptibility of X60 line pipe steel in a 35%NaOH solution at 90°C as a function of strain rate.

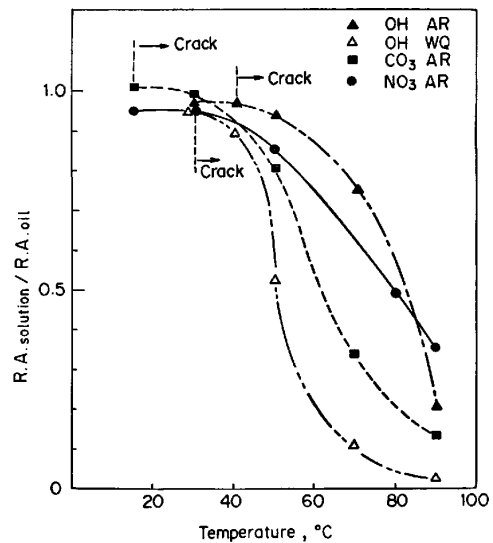


Fig. 8. Effect of temperature on the SCC susceptibility of X60 in various environments. AR and WQ stand for as-received and water-quenched materials, respectively.

の結果とあわせて考えると、歪み速度は、SCC のき裂伝播を担う割れ先端における金属の溶解反応の速度との競り合いで感受性の差をもたらすが、SCC のメカニズムそのものには影響を及ぼさないとすることができる。

3.5 温度の影響

Fig. 8は、SCC 感受性の温度依存性を、各環境の最鋭敏電位で見た結果である。いずれの環境にも実用上 SCC が発生しなくなる下限界温度が存在し、それよりも高温側では急激に感受性が増す。顕微鏡で確認した下限界温度は、OH系と NO_3 系についてはそれぞれ 40°C 、 30°C というように既存のデータ¹⁶⁾と同レベルであったが、 CO_3 系だけは 15°C というように既存のデータ¹⁾よりも 15° 低い常温以下の値を示した。なお NO_3 系の場合、定電位制御で試験すると、低温域では全面腐食が激しくて SCC 試験としての評価が困難なため、自然腐食電位で試験を行った。そのため、試験温度を低くするにつれて腐食電位は -350mV (90°C) から -625mV (30°C) へと、ほぼ温度に比例して SCC 感受性の減少する卑電位方向へと移行したが、このことは、最鋭敏電位では下限界温度が上述の 30°C を下回っている可能性も残されていることを示している。焼入れによつて材料の感受性を高めた時の影響は、下限界温度にはほとんど現れず、 CO_3 系では不変、OH系の場合でも 30°C へと 10° 低下しているだけであるが、絞り比=0.5の点は CO_3 系、OH系共に約 30°C 低温側へ押し下げられ、感受性が増している。

Fig. 9は、SCC 感受性の温度依存性を、SCC 発生電

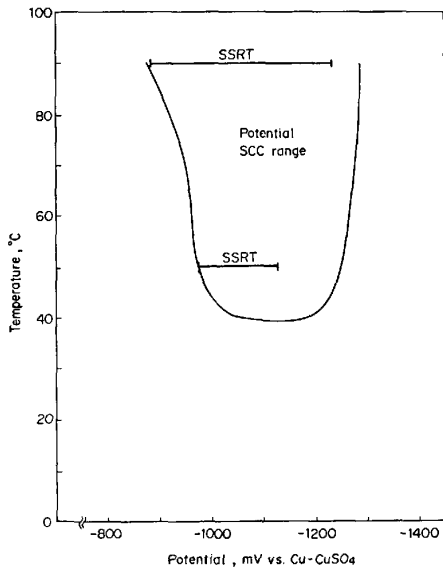


Fig. 9 (a). Potential range over which SCC of X60 in 35% NaOH occurs as determined by potentiodynamic polarization tests. Solid bars show SCC ranges confirmed by SSRT tests.

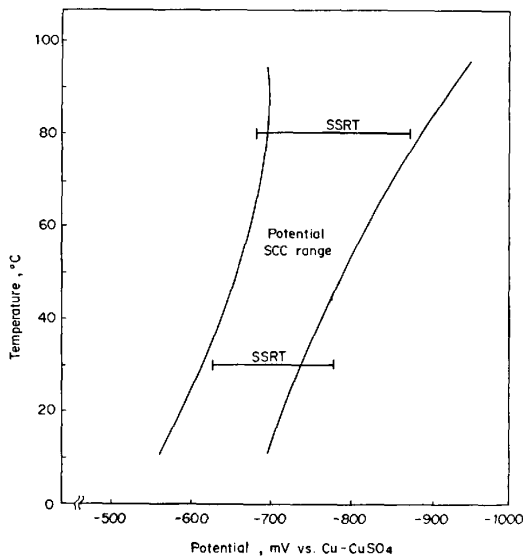


Fig. 9 (b). Potential range over which SCC of X60 occurs in 1N Na₂CO₃+1N NaHCO₃.

位領域～温度の関係で見たもので、SCC 電位領域は分極測定で設定したものである。OH 系の場合には、温度の上昇と共に SCC 電位領域は広がるが、最鋭敏電位は -1075 mV で不変である。これに対して CO₃ 系の場合には、温度の上昇につれて SCC 電位領域は、30°C: -625~-730 mV, 80°C: -680~-875 mV というように全体的に卑電位側にシフトし、かつ領域が少し広がる。しかし最鋭敏電位はこの場合も -725 mV で不変である。図には、SSRT で確認した SCC 電位領域も記入してあるが、貴電位側の境界は OH 系、CO₃ 系共分極測定でも正確に設定されているのに対して、卑電位側

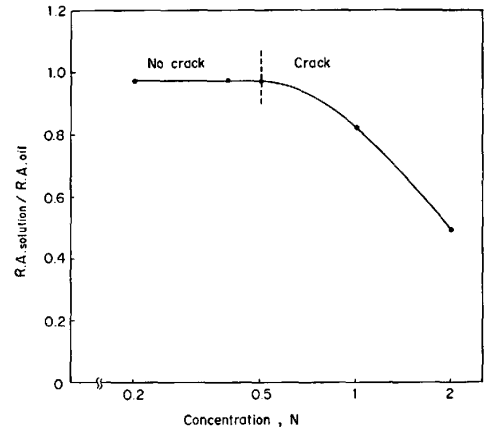


Fig. 10. Effect of concentration on the SCC susceptibility of X60 in Na₂CO₃+NaHCO₃ solutions of 1:1 normality ratio at 10⁻⁶s⁻¹, -725mV (Cu-CuSO₄), 80°C.

では、30°C の CO₃ 系の場合約 50 mV 危険側に (すなわち実際よりも狭く)、OH 系の場合 90°C で 50 mV, 50°C で約 100 mV 安全側に設定してしまっている。このように、分極測定で設定される SCC 電位領域は正確なものではありえないが、およその目安としては十分である。

3.6 濃度の影響

Fig. 10 は、CO₃ 系 SCC を引き起こす下限界濃度を求める目的で 80°C の Na₂CO₃: NaHCO₃=1:1(当量比) 溶液中で SSRT 試験を行った結果を、溶液濃度～SCC 感受性 (絞り比) の関係で表したものである。この系は緩衝作用を有するため、濃度を変えても pH は 9.3 で一定であるが、濃度の低下と共に SCC 感受性は低下し、0.25N Na₂CO₃-0.25N NaHCO₃ 溶液中では浅く微細な割れが認められるだけとなり、0.1N Na₂CO₃-0.1N NaHCO₃ 溶液中ではついに全く割れが認められなくなる。従って、SCC 発生下限界濃度は、0.25N Na₂CO₃-0.25N NaHCO₃ 程度である。

Na₂CO₃-NaHCO₃ 系のように緩衝作用を有する溶液中では、SCC 感受性は濃度の他に CO₃²⁻/HCO₃⁻ 比 (従って pH) にも依存する。Fig. 11 は、溶液の全濃度を 2 規定に保ちつつ CO₃²⁻/HCO₃⁻ 比を変化させて SS-RT 試験を行った結果である。このように、2N NaHCO₃ (pH 8.3)~0.25N NaHCO₃/1.75N Na₂CO₃ (pH 10.0) では SCC が発生したが、2N Na₂CO₃ (pH 11.3) すなわち、NaHCO₃ が共存しない状態では SCC は発生しなかつた。なお、上述の SCC 発生下限界濃度は、CO₃²⁻/HCO₃⁻ 比を変えても不変であつた。

一方、OH 系の場合、濃度の低下と共に SCC 発生電位領域は狭まり、下限界温度が上昇するため (35% : 40°

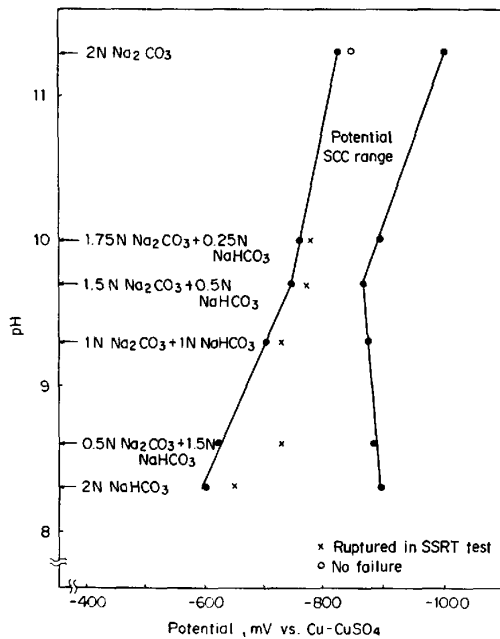


Fig. 11. Effect of pH on the potential range over which SCC of X60 occurs in various concentrations of $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ solution.

C→5% : 70°C) SCC は起こりにくくなり, 5% 以下では活性アノード溶解ピークが認められなくなる。従つて, OH 系の下限界濃度は 5% とみなされるが, これは, BERK ら¹⁵⁾ が軟鋼について経験的に設定した限界濃度に等しい。

4. 結 言

地下埋設ラインパイプの外表面からの SCC を防止するための日常の維持管理の具体的指標を得ることを目的として, X60 に関して電位掃引分極測定, 静荷重 SCC 試験, 低定歪み速度 SCC 試験を実施し, 以下の結果を得た。

(1) 土壌中から検出されたことのある 25 の化学種のうち, 既知の OH^- , $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, NO_3^- の他に, 新たに SO_2 が粒内型 SCC を引き起こすことが明らかになった。

(2) NaOH , Na_2CO_3 - NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中における X60 の SCC は, 特定の電位, 歪み速度, 温度, 濃度領域に限定されるが, これらは互いに複雑に影響しあっているため, 工学的にとりうる具体的防止策としては, 以下の(3)~(5)に示すような最悪のケースを少なくとも 1 つ以上排除することが必要と考えられる。

(3) NaOH 中の X60 の SCC は, 濃度 5% 以上,

温度 40°C 以上, 応力 30 kg/mm² 以上, 電位 -880~-1230 mV vs. Cu-CuSO₄ に限定される。

(4) Na_2CO_3 - NaHCO_3 系の SCC は, 0.5 N 以上, 15°C 以上, 42 kg/mm² 以上, -650~-875 mV に限定される。

(5) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中の SCC は, 30°C 以上, 5 kg/mm² 以上, +1120~-480 mV に限定される。

(6) 温度が低下すると, SCC の発生は, より低歪み速度, 狭い電位領域, 高濃度の下に限定される。

(7) SSRT は, SCC の限界発生条件の設定には, 迅速性, 簡便性, 従来の SLT との整合性等からみて適している。

文 献

- 1) R.R. FESSLER, T.P. GROENVELD, and A.R. ELSEA: Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, ed. by R.W. STAEHLE et al. (1977), p. 135 [NACE]
- 2) R.L. WENK: 5th Symposium on Line Pipe Research (1974), p. T1 [AGA]
- 3) J.M. SUTCLIFFE, R.R. FESSLER, W.K. BOYD, and R.N. PARKINS: Corrosion, 28 (1972), p. 313
- 4) 第 3 版, 鉄鋼便覧 I 基礎 (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 578 [丸善]
- 5) R.N. PARKINS, N.J. HOLROYD, and R.R. FESSLER: Corrosion, 34 (1978) 8, p. 253
- 6) J.G. PARKER and W.G. PEARCE: 同上, 30 (1974) 1, p. 18
- 7) J. EICKEMEYER: Corros. Sci., 18(1978), p. 397
- 8) K. BOHNENKAMP: Proc. of Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. by R.W. STAEHLE et al. (1969), p. 374 [NACE]
- 9) 正村克身, 松島 蔵: 鉄と鋼, 65 (1979) 4, S406
- 10) W.E. BERRY: 5th Symposium on Line Pipe Research (1974), p. V1 [AGA]
- 11) 笠原晃明, 磯脇 剛: 鉄と鋼, 67 (1981) 2, p. 372
- 12) K. KASAHARA and H. ADACHI: Proc. 8th International Congress on Metallic Corrosion, 11 (1981), p. 1838 [DECHEMA]
- 13) C.D. KIM and B.E. WILDE: ASTM STP 665, ed. by G.M. UGIANSKY (1979), p. 97 [ASTM]
- 14) H. BUHL; 同上, p. 333
- 15) A.A. BERK and W.F. WALDECK: Chem. Eng., 65 (1950) 6, p. 235
- 16) R.N. PARKINS: Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, ed. by R.W. STAEHLE et al. (1977), p. 601 [NACE]