

硫化水素を含む高温塩化物溶液中における 高Ni合金の耐食性

正村 克身*・石沢 嘉一*・稲積 透*
橋爪 修司*・松島 巖*²

Corrosion Resistance of High Ni Alloys in High Temperature Chloride Solutions Containing H₂S

Katsumi MASAMURA, Yoshiichi ISHIZAWA, Toru INAZUMI,
Shuji HASHIZUME and Iwao MATSUSHIMA

Synopsis :

Effects of environmental and material factors, such as temperature, partial pressures of hydrogen sulfide and carbon dioxide and alloy composition on corrosion resistance of Ni-Cr-Fe alloys in H₂S-CO₂-Cl⁻ environments simulating sour oil and gas wells are discussed. Main factor controlling the resistance to stress corrosion cracking (SCC) of high Ni alloys is Ni content as far as the results in the present work are concerned. Higher Ni content gives higher resistance to SCC. For a certain content of Ni in an alloy, there are optimum content of Cr and Mo to improve SCC resistance. When Δ is determined by the following formula :

$$\Delta = \text{Ni} - (\text{Cr} + 1.5\text{Mo} - 20)^2 / 12$$

SCC was not observed in alloys that had composition range of $\Delta > 19$ in 20% NaCl solution saturated with 1 atm. H₂S at 230°C. Higher Ni content gave higher critical temperature for the occurrence of SCC in H₂S-CO₂-Cl⁻ environment. While the presence of hydrogen sulfide in itself does not affect corrosion resistance of Ni-Cr-Fe alloys, hydrogen sulfide coexisting with chloride ions increases the detrimental effect of chloride ions for passivating metals. Cold working in Ni-Cr-Fe alloys increases the susceptibility to SCC in sour environment.

Key words : corrosion ; high Ni alloy ; oil country tubular goods ; hydrogen sulfide ; stress corrosion cracking ; cold work ; sodium chloride ; carbon dioxide.

1. 緒 言

高い分圧の硫化水素や炭酸ガスを含む高深度サワー油井は、同時に高濃度の塩化物を含む場合が多く、Cr, Ni, Mo などを含む高合金油井管にとつても厳しい腐食環境である。近年マルテンサイト系高Cr鋼、二相ステンレス鋼、高Ni オーステナイト合金が油井管用材料として開発され実用されるようになった¹⁾。マルテンサイト系高Cr鋼、二相ステンレス鋼は多量の硫化水素の存在下では硫化物応力腐食割れ (SSCC) や応力腐食割れ (SCC) を生じ原則的には使用できない^{2)~5)}。このため高深度サワー油井では高Ni合金の使用が一般的になりつつある。

これらの高Ni合金にとつても最も重要な腐食現象は

やはり応力腐食割れである。高Ni合金も硫化水素が存在する塩化物環境では応力腐食割れを生じやすいことは良く知られている^{5)~7)}。環境側因子のうち、炭酸ガス分圧は高Ni合金の耐食性にあまり大きな影響を与えないことが分かっている⁸⁾。実際の井戸環境では硫化水素分圧は0.001 atm から 100 atm 以上までの5桁ほど変化し、井戸底の温度は、100°C 前後から 300°C までの広い範囲にわたっている。このことから、井戸の腐食環境を示すパラメーターとしては硫化水素分圧と環境の温度が最も重要であると考えられる。

材料側から見ると高合金油井管の特徴は0.2% 耐力で60~100 kgf/mm² 程度の高強度を得るために10~60% の冷間加工を受けていること、他のステンレス鋼と異なり溶接などによる使用時の熱履歴を考慮する必要

昭和61年4月本会講演大会にて発表 昭和62年4月24日受付 (Received Apr. 24, 1987)

* 日本鋼管(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Center, Nippon Kokan K.K., 1-1 Minamiatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*2 日本鋼管(株)技術開発本部企画部 工博 (Planing & Coordination department, Engineering, Research & Development Division, Nippon Kokan K.K.)

がないことなどである。したがって、材料側の因子としては、合金組成および強度が重要であると考えられる。

本報告は、オートクレーブを用いて、高温高压条件を再現し、飽和溶解度に近い 20 wt% の NaCl を含む水溶液中で、浸漬試験、C-リング試験および SSRT 試験を行った。これらによつて高 Ni 合金の耐応力腐食割れ性および応力腐食割れの起点を与えると考えられる耐孔食性に対する温度と H₂S 分圧などの環境側因子及び合金成分と材料強度などの材料側因子の影響を明らかにすると共に、油井環境に使用する材料の選定に対する考え方を示すものである。

2. 実験方法

2.1 試験材

試験に用いた材料の化学成分を Table 1 に示す。Ni 17~52%, Cr 22~33%, Mo 3~7% のオーステナイト系の合金である。このうち Alloy A~E の材料は 5 t の高周波真空溶解炉で溶製し、分解圧延ののち、熱間押出し、溶体化熱処理を行いその後冷間引抜きまたは冷間のピルガー圧延によつて冷間加工を加えた継目無管である。T1~T16 の材料は耐応力腐食割れ性に与える合金元素の影響を調べるために試験溶解したもので、これらを用いて 4 点曲げおよび SSRT を行った。これらの材料はすべて 150 kg の高周波真空溶解炉で溶製後、熱間圧延機によつて 10 mm の板厚まで圧延した後に 1100°C×30 min、水冷の溶体化熱処理を行い試験に供した。

2.2 浸漬試験

応力を負荷していない時の耐食性を確認するために Alloy C と Alloy E の浸漬試験を行った。試験片は 30

mm×50 mm×4 mm の大きさで、表面を湿式の 400 番まで研磨した。使用したオートクレーブは Ti を内張りした 4 l の SUS 316 製のものである。試薬特級の NaCl を蒸留水に溶かして 20 wt% としたものを約 3 l オートクレーブに入れ、試験片を入れたのちに蓋を閉め、窒素で 1 h 以上脱気したのちに炭酸ガス-硫化水素の混合ガスを所定の圧力でオートクレーブ中に導入し、24 h 静置してから試験温度まで昇温した。硫化水素分圧の調整は炭酸ガスと硫化水素の混合比を変えた混合ガスを用意し室温で全圧が 20 atm になるようにして行った。腐食度は重量減少から求め、局部腐食の発生を肉眼および顕微鏡による表面観察により確認した。試験時間は 720 h、試験温度は 200~300°C である。

2.3 C-リング試験および 4 点曲げ試験

各種材料の硫化水素-炭酸ガス-塩化物環境における耐応力腐食割れ性を確認するために Fig. 1-a) に示す C-リング試験片を各種の冷間加工を加えた実管より切り出してオートクレーブ中に浸漬した。用いたオートクレーブ、溶液の準備および混合ガスの導入方法は浸漬試験と同じである。負荷応力はそれぞれの材料の室温での 0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$) とした。0.2% オフセットによる塑性変形の補正を行った(1)式により変形量を決定した。試験時間は 720 h である。

$$\delta = \pi \cdot r (r - t / 2) (\sigma_{0.2} / E + 0.002) / t \dots \dots (1)$$

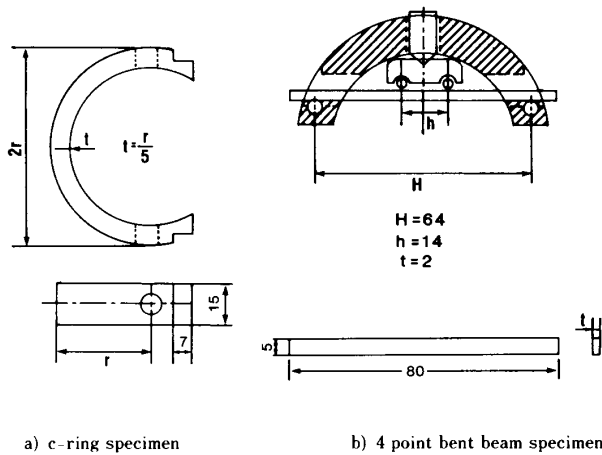
ここで δ は C-リング試験片の外半径の変形量、 r は C-リング試験片の外径、 $\sigma_{0.2}$ は 0.2% 耐力、 t は試験片の肉厚、 E は材料のヤング率である。

4 点曲げ試験では Fig. 1-b) に示す試験片を実管の肉厚中央部から試験片の長手方向が実管の長手方向となるように採取し、図中に示す治具により(2)式で計算した

Table 1. Chemistry of alloys tested (%).

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	Others
A	0.01	0.26	0.39	0.005	0.001	21.7	24.8	2.91	—	—	N=0.14
B	0.02	0.31	0.44	0.011	0.001	22.0	31.5	4.67	—	—	—
C	0.01	0.37	0.21	0.011	0.001	21.8	42.1	2.88	1.67	0.77	—
D	0.01	0.21	0.50	0.002	0.001	21.4	41.6	6.08	1.59	0.87	—
E	0.01	0.27	0.67	0.003	0.002	24.6	51.4	7.02	0.95	1.18	—
T1	0.002	0.29	0.41	0.001	0.001	22.4	16.9	3.25	—	—	—
T2	0.002	0.28	0.41	0.001	0.001	22.1	17.2	3.16	—	—	—
T3	0.003	0.33	0.41	0.003	0.001	22.4	22.0	3.09	—	—	—
T4	0.003	0.34	0.41	0.002	0.001	22.4	22.0	3.13	—	—	—
T5	0.003	0.33	0.42	0.003	0.001	22.5	26.5	3.11	—	—	—
T6	0.003	0.32	0.42	0.001	0.001	27.4	26.6	3.14	—	—	—
T7	0.003	0.29	0.41	0.001	0.001	22.4	30.9	4.50	—	—	—
T8	0.003	0.32	0.42	0.001	0.001	22.6	31.0	5.94	—	—	—
T9	0.005	0.22	0.42	0.001	0.001	27.3	30.9	3.09	—	—	—
T10	0.006	0.30	0.42	0.001	0.001	27.5	30.7	4.46	—	—	—
T11	0.004	0.36	0.43	0.002	0.001	27.5	30.7	5.86	—	—	—
T12	0.023	0.30	0.42	0.002	0.001	33.0	30.7	4.47	—	—	—
T13	0.003	0.32	0.70	0.002	0.001	21.9	40.0	3.05	1.41	1.51	—
T14	0.003	0.32	0.71	0.001	0.001	22.2	41.2	3.25	tr	0.83	—
T15	0.003	0.33	0.70	0.001	0.001	22.0	40.7	3.24	1.14	0.80	—
T16	0.005	0.31	0.69	0.002	0.001	21.4	39.7	3.12	3.82	0.76	—

A~E: Used for oil country tubular goods T1~T16: Test alloys



a) c-ring specimen b) 4 point bent beam specimen
Fig. 1. Shape of specimen for SCC test.

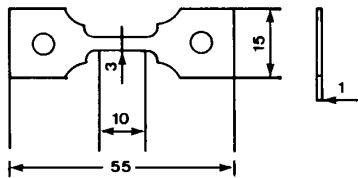


Fig. 2. Shape of SSRT specimen.

変形を与え、0.2% 耐力の負荷応力を加えた。

$$\delta = (3H^2 - 4A^2)(\sigma_{0.2}/E + 0.002)/12t \dots (2)$$

ここで δ は変位量、 H は両端支点間の距離、 h は中間支点間の距離、 t は試験片の厚さ、 $A = (H - h)/2$ である。

この場合も C-リング試験と同様に 0.2% オフセットの補正を加えた。本研究では E の値として 20000 kgf/mm² をすべての材料に対して用いた。

2.4 低歪み速度試験 (SSRT)

応力腐食割れの感受性に与える硫化水素の影響を調べるためにこの SSRT による試験を行った。この試験に用いた材料は Alloy B ($\sigma_{0.2}$: 86.3 kgf/mm², 56.3% 冷間加工), Alloy C ($\sigma_{0.2}$: 94.9 kgf/mm², 65.4% 冷間加工) および試験溶解材 T10 ($\sigma_{0.2}$: 35.8 kgf/mm², 溶体化熱処理のまま) の 3 種類である。Fig. 2 に示す試験片を用いた。クロスヘッド速度は 0.5~1 $\mu\text{m}/\text{min}$ とした。これは歪み速度に換算すると $0.83 \sim 1.67 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ である。用いた試験機はインコネル 600 を内張りした 1.5l の SUS 316 製のオートクレーブを備えた SSRT 用の試験機である。硫化水素分圧は 0.1 から 6 atm までとし、分圧の制御は混合ガスによった。応力腐食割れに対する感受性の評価は腐食環境中における破断時間を同じ温度の純水中における破断時間 (TTF) で割った破断時間の比で行った。溶液の調整および試験ガスの導入は浸漬試験と同じである。

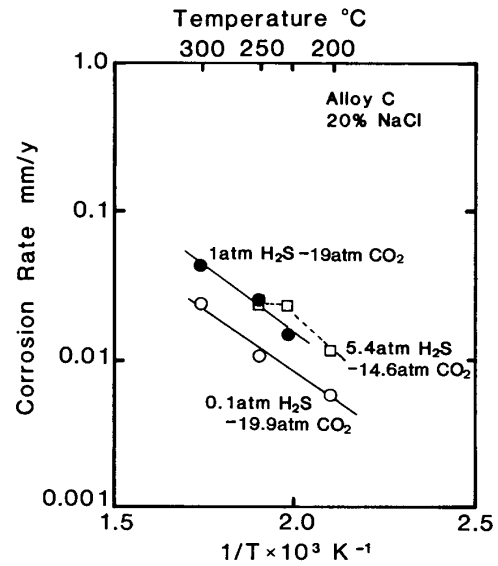


Fig. 3. Effect of temperature and partial pressure of hydrogen sulfide on corrosion rate of Alloy C in 20% NaCl solution at high temperatures.

3. 結 果

3.1 浸漬試験結果

Fig. 3 に Alloy C の腐食度に与える試験温度と硫化水素分圧の影響を示す。いずれの硫化水素分圧の条件でも試験温度が高くなるにしたがい腐食度が増加している。また、硫化水素分圧の高い条件ほど腐食度が大きい。硫化水素分圧が 1 atm 以上で試験温度が 250°C 以上の場合には孔食の発生が認められた。腐食度は 0.1 mm/y 以下とその絶対値は実用上問題になるほど大きくはないが、孔食の発生は応力腐食割れの起点を与え材料の耐食性にとって大きな問題である。Alloy E についても同じ実験を行ったが、いずれの条件においても腐食度は 0.01 mm/y 以下と小さく、孔食の発生も認められなかった。

3.2 C-リング試験および 4 点曲げ試験

Table 2 に硫化水素分圧 1 atm における、Alloy B を含む各種材料の割れ発生に与える試験温度と $\sigma_{0.2}$ の影響を示す。 $\sigma_{0.2}$ が 50 kgf/mm² 以下の材料は溶体化熱処理を行ったもので、Alloy A では 230°C まで Alloy B, C では 250°C まで割れを生じていない。冷間加工を受けた材料は割れを生じやすく、Ni 含有量の大きい材料ほど割れを発生する下限の温度が高くなるのが分かる。25%Ni を含む Alloy A では 170°C までは冷間加工を加えた材料にも割れは生じないが、200°C 以上では冷間加工を加えたものに割れの発生が認められる。Alloy B, C では、それぞれ 230, 270°C 以上で割れの発生が認

Table 2. Results of C-ring test in 20% NaCl solution saturated with 1 atm. Hydrogen sulfide at high temperatures.

Alloy	CW (%)	YS (kgf/mm ²)	Temperature (°C)						
			170	200	230	250	270	300	
A	0	34.4	NC	NC	NC	—	—	—	
	9.5	70.0	NC	NC	C	—	—	—	
	45	97.6	NC	C	C	—	—	—	
B	0	28.4	—	NC	NC	NC	—	—	
	12.0	61.6	—	NC	NC	NC	—	—	
	21.3	86.3	—	NC	NC	NC	—	—	
	45.0	79.0	—	NC	NC	C	—	—	
	65.4	83.8	—	NC	C	C	—	—	
C	0	30.2	—	NC	NC	NC	—	—	
	22	79.1	—	NC	NC	NC	—	—	
	39.1	82.1	—	—	—	NC	C	—	
	45.7	89.1	—	—	NC	NC	—	—	
D	25.0	95.0	—	—	—	NC	NC	NC	
	35.0	102.3	—	—	—	NC	—	NC	
	54	92.0	—	—	—	NC	—	NC	
	62	95.3	—	—	—	NC	—	NC	

NC : Not cracked C : Cracked — : Not tested

Table 3. Results of C-ring test in 20% NaCl solution saturated with 10 atm. Hydrogen sulfide at high temperatures.

Alloy	CW (%)	YS (kgf/mm ²)	Temperature (°C)			
			200	250	275	300
A	9.5	67.6	C	C	—	—
	59.7	97.6	C	C	—	—
B	12.0	61.6	NC	C	—	—
	65.4	83.8	C	C	—	—
C	0	30.2	NC	NC	—	NC
	56	87.0	NC	NC	C	—
D	64	88.5	NC	C	C	—
	25	90.5	NC	NC	C	—
E	35	102.3	NC	NC	C	—
	62	95.3	NC	NC	C	—
	22	93.9	—	NC	NC	C
E	32.7	106.1	—	NC	NC	C
	42.7	93.7	—	NC	NC	C
	51.9	97.9	—	NC	NC	C
	—	—	—	—	—	—

NC : Not cracked C : Cracked — : Not tested

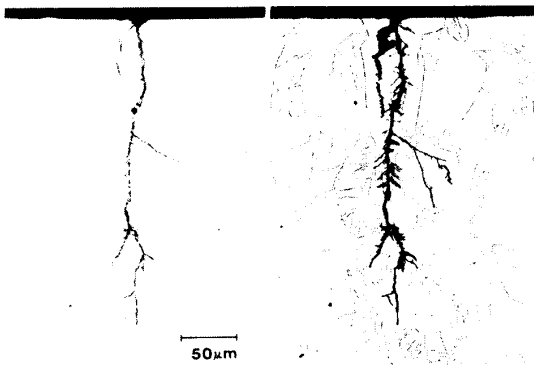


Photo. 1. Morphology of crack found in Alloy B tested in 20% NaCl solution with 1 atm. Hydrogen sulfide at 230°C for 720 h.

められた。いずれも、孔食を起点として割れを発生していた。Alloy Cと同じ42%Ni合金でMoの含有量の高いAlloy Dは、この環境では、300°Cでも割れはもとより孔食も生じない。Alloy Eも同様に300°Cまでの1 atm 硫化水素条件では割れ、孔食ともに生じないことが別にわかっている。Photo. 1に45%の冷間加工を加えたAlloy Bに発生した応力腐食割れの形態を示す。割れは粒内割れであり、孔食を起点としていた。

Table 3に硫化水素10 atmの条件における結果を示す。硫化水素1 atmの条件とほぼ同様の結果であるが、1 atm条件の場合より割れを発生する下限の温度がやや低くなっている。特にNi含有量の少ない材料に顕著である。冷間加工を加えたAlloy Cでは割れを発生する温度は250°Cであった。Alloy Dでは275°C、Alloy Eにおいても300°Cで割れの発生が認められたが、この

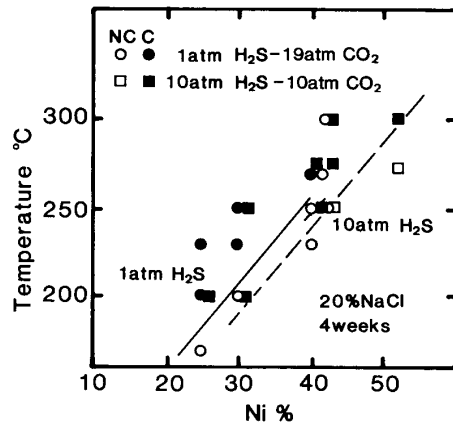


Fig. 4. Critical temperature for the occurrence of stress corrosion cracking in cold worked high alloys in 20% NaCl solution saturated with 1 and 10 atm. Hydrogen sulfide as a function of Ni content.

二つの材料では割れの起点に孔食は認められなかった。Alloy Cの溶体化熱処理材については300°Cにおいても割れ発生は認められなかった。

これらのデータにもとづいて、Alloy A~Eの最も冷間加工度の高い試験片(Alloy Cは39.1%冷間加工材)の割れを発生する下限の温度とNi含有量との関係をFig. 4に示す。Ni含有量が増加するにしたがい割れを発生する下限温度は高くなる。また、硫化水素分圧が高くなると割れを発生する下限温度が低くなる。このことから、硫化水素分圧が高くなると割れを発生しやすくなることが分かる。

230°Cにおける試験溶解材(T1~T16)の4点曲げによる耐応力腐食割れ試験結果をFig. 5に示す。割れを

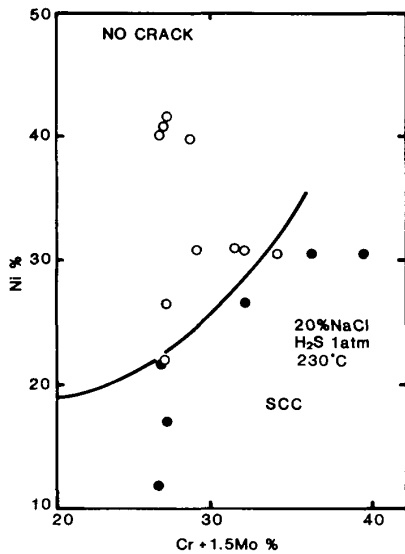


Fig. 5. Effect of alloy composition on susceptibility to stress corrosion cracking in 20% NaCl solution saturated with 1 atm. Hydrogen sulfide at 230°C (as annealed at 1100°C × 30 min and quenched).

生じたのは T1~T3, T6, T11 および T12 の六つの合金であった。縦軸に Ni(%), 横軸に Cr+1.5Mo(%) をとると溶体化熱処理のままの材料の割れを発生しない領域は,

$$\Delta = Ni - (Cr + 1.5Mo - 20)^2 / 12 \dots\dots (3)$$

を用いて $\Delta > 19$ の範囲で示される。ここで Δ はオーステナイト安定度⁹⁾ から Cr, Ni, Mo 以外の項と定数項を省略したものである。これは、一定量の Ni に対して Cr, Mo を加え過ぎると応力腐食割れが生じやすくなり、一定の Cr, Mo に対しては Ni 量が増えると応力腐食割れに対する感受性が低下することを示している。SAKAI らは、45% 塩化マグネシウム中の高 Ni 合金の応力腐食割れ挙動について同様の結果を得ている¹⁰⁾。22% Cr-42%Ni-3%Mo を基本組成とする合金では Cu の量を 0~3.8% の範囲で変えても、応力腐食割れに対する感受性に変化はないことが T13~T16 の結果からわかった。また、Cr, Mo 含有量の多い、T6, T8, T10~T12 の合金には σ 相の析出が認められたが、 σ 相の析出範囲と割れの発生限界とは一致していない。

3.3 SSRT

Alloy B, C および Cr の影響を調べるために Alloy B の Cr を増した Alloy T10 の 250°C における SSRT 試験の破断時間比に与える硫化水素分圧の影響を Fig. 6 に示す。42%Ni の材料 (Alloy C) は 0.6 atm の条件で応力腐食割れを生じないのに対し、32%Ni の材料

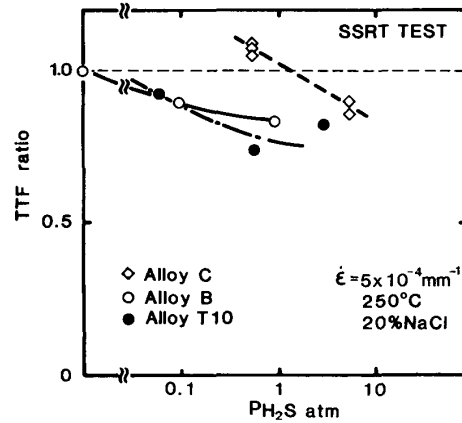


Fig. 6. Effect of partial pressure of hydrogen sulfide on susceptibility to stress corrosion cracking of Alloy B, C and T10 determined by SSRT.

(Alloy B および Alloy T10) では Cr 量によらず 0.1 atm 条件においても割れの発生が認められる。しかし、硫化水素を含まない条件では割れを生じない。このように、Ni の多い材料が耐応力腐食割れ性に優れていることは SSRT によつても確認された。また、Cr は SSRT による応力腐食割れ試験結果に影響を与えないことが分かる。SSRT によると 300°C では、0.06 atm 硫化水素条件においても Alloy C に割れの発生が認められた。これら、SSRT 試験を行つた試験片には孔食は生じていなかった。

4. 考 察

4.1 耐応力腐食割れ性に与える合金成分の影響

1 および 10 atm 硫化水素-炭酸ガス-塩化物環境における冷間加工を受けた高 Ni 合金の耐応力腐食割れ性を主に決定しているものは Ni 含有量である。Fig. 4 に示したように、ある環境で割れを発生する下限温度はほぼ Ni の含有量に比例して高くなる。また溶体化熱処理のままの材料においても、一定の Cr, Mo 量であれば、Ni 含有量の多いものほど割れにくい。SSRT によつても Ni 含有量の多い合金の方が割れにくいことが確認された。

C-リング試験結果では 270°C 以上の 1 atm 硫化水素環境では 42%Ni である Alloy C は孔食を起点として発生していた。Mo の添加量が多い Alloy D では同じ条件で孔食の発生もなく応力腐食割れの発生も認められない。150°C の 1 atm H₂S 条件の 3%NaCl 溶液中における孔食電位の測定結果によると¹²⁾、孔食電位は Cr, Mo の多い方が高くなる。また、Fig. 5 の結果によれば、一定の Ni 量であれば、Mo の高い方が割れに対する感

受性は高いはずである。これらのことから考えると、Mo 添加は耐孔食性を向上させ、割れの起点の発生を抑制して SCC を発生させなかつたものと考えられる。MURAYAMA らは、硫化水素環境中における高 Ni 合金の耐応力腐食割れ性の改善に Cr や Mo の添加が有効であると報告しているが¹¹⁾、32%Ni 合金の SSRT の結果によると Cr は耐応力腐食割れ性に影響を与えない。このことから、Cr は Mo と同様に耐孔食性を改善することにより耐応力腐食割れ性を改善するものと思われる。また、Alloy D と E は硫化水素分圧 10 atm 条件で孔食を起点としない割れを生じている。これは、Ni 量が比較的高いために十分な量の Cr, Mo を含有させることができ、孔食発生を抑制しているためと考えられる。このように、硫化水素-炭酸ガス-塩化物環境における割れは、合金の組成と環境条件によつて、孔食を起点とする場合と、しない場合がある。一定の Ni 量に対しては、Cr, Mo が少ないと孔食を生じやすく、孔食を起点とした割れを生じる。また、Cr, Mo が高過ぎても、割れを生じやすくなる。この結果、硫化水素環境に使用する材料には最適な成分範囲が存在し、硫化水素環境に使用する材料は使用温度が高くなるほど Ni, Cr, Mo 含有量を高くする必要がある。

4.2 耐応力腐食割れ性に与える冷間加工の影響

C-リング試験によると冷間加工を加えた材料は、溶体化熱処理のままの材料よりも応力腐食割れを生じやすい。これは合金成分、試験環境によらない。この研究では主に C-リング試験片を用い $\sigma_{0.2}$ に等しい負荷応力をかけている。このために、冷間加工を行つた材料の負荷応力は溶体化処理した材料よりもはるかに大きい。実用的には、公称降伏応力は使用時の設計に反映され、特に油井管の場合は $\sigma_{0.2}$ と等しい応力がかかるものとして使用されるので、冷間加工した材料でも公称の 0.2% 耐力を負荷した条件での評価が重要であり、油井管としては冷間加工を受けた材料の応力腐食割れ感受性が大きいと結論してよい。しかし、この実験からは冷間加工材が割れやすいのは負荷応力が高いために割れやすくなつていとの見方もでき、実際の応力腐食割れ発生の限界応力は溶体化処理材と変わらないのか、限界応力そのものも低下しているのかは分からない。冷間加工が高温の硫化水素環境における高合金の応力腐食割れ発生メカニズムにどのように関与しているかを明らかにすることは、今後に残された課題である。

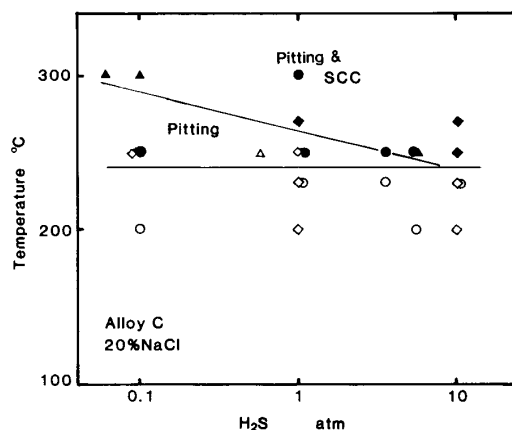
4.3 応力腐食割れ発生に与える環境因子の影響

応力腐食割れの発生にもつとも大きな影響を与える環境因子は使用温度である。Fig. 5 に示したように合金

元素の影響は割れの発生温度で整理できる。使用温度が高くなるにつれて要求される Ni, Cr, Mo の添加量は多くなる。したがつて、材料を選定する場合には、まず使用温度を確認する必要がある。このことから、材料の耐食性を、ある環境における割れの発生温度をパラメーターとして表すことができる。

硫化水素分圧を 1 atm から 10 atm に変化すると材料の使用限界温度は低下する。しかし、その変化はいずれの材料においても 10°C 程度である。VAUGHN らは硫化水素環境における応力腐食割れの発生に塩化物の存在は不可欠であると報告している⁷⁾。分極測定の結果によると塩化物の無い環境では、硫化水素はステンレス合金の不動態の安定性にあまり影響を与えない¹²⁾。Fig. 6 に示した SSRT の結果からも分かるように塩化物だけの環境に対しては十分な耐食性を有している材料にも、硫化水素が共存すると応力腐食割れが生じる。このことから考えると、硫化水素環境における高 Ni 合金の応力腐食割れの発生メカニズムは基本的には塩化物による応力腐食割れと同じと考えられ、硫化水素の存在は塩化物割れの発生を促進しているものと考えられる。

このような観点から 20%NaCl 溶液中における C-リング試験、SSRT 試験および浸漬試験の結果に基づいて作成した、Alloy C の腐食図を温度と硫化水素分圧の関数として表したものを Fig. 7 に示す。この材料では孔食の発生は硫化水素の共存下では 250°C 以上で認められる。腐食度は硫化水素分圧の増加に伴つて増えるが孔食が発生する下限の温度は硫化水素分圧の影響を受けない。250°C の温度条件では、硫化水素分圧が 1 atm よ



◇ : Not cracked by C-ring test ◆ : Cracked by C-ring test
 △ : Not cracked by SSRT ▲ : Cracked by SSRT ○ : No pitting corrosion found ● : Pitting corrosion found

Fig. 7. Corrosion map for Alloy C in 20% NaCl solution as a function of temperature and partial pressure of hydrogen sulfide.

り低い領域では、孔食は発生するが応力腐食割れ発生までには至らない。硫化水素分圧が 1 atm より高い領域では孔食を起点として応力腐食割れが発生する。SSRTの結果によると、300°C では 0.1 atm の硫化水素環境で Alloy C に SCC の発生が認められた。250°C では割れの発生する領域は SSRT による結果と C-リングによる結果ともに 1 atm H₂S 以上とほぼ一致している。しかし、C-リングの 1 atm 条件の割れは孔食を起点としており、割れが発生するまでに環境の局所的な変化が生じている。一方、SSRT ではこのような環境の変化は一般的に評価していないと考えられる。本研究の範囲内では C-リングの結果と SSRT の結果はほぼ一致しているが、詳細に検討すると二つの試験法が評価している現象は異なっている。

5. ま と め

1) 高 Ni 合金の高温硫化水素-炭酸ガス-塩化物環境における耐応力腐食割れ性は孔食を起点に発生する場合と、孔食を経由しない場合がある。これは合金成分と環境の組合せによつて異なる。Ni 量が低く、Cr, Mo の少ない合金では孔食を経由する割れが生じ、Ni が多く Cr, Mo の含有量が多い耐食性の良い合金では、厳しい環境で孔食を経由しない割れを生じる傾向がある。割れの発生を左右している最も大きな環境因子は使用温度と硫化水素分圧である。材料の耐応力腐食割れ性はある環境における割れの発生する下限の温度で表示できる。この限界の温度は、耐孔食性を考慮して Ni に見合った Cr, Mo の量を添加した合金であれば、ほぼ Ni の含有量に比例して高くなる。1 atm 硫化水素条件では、25%Ni では 170°C、42%Ni 合金では 250°C まで割れを生じない。一定の Ni 量に対しては耐応力腐食割れ性の良い Cr, Mo 量がある。

$$\Delta = Ni - (Cr + 1.5 Mo - 20)^2 / 12$$

と定義すると、230°C の 1 atm 硫化水素条件の 20% NaCl 溶液中で応力腐食割れは $\Delta > 19$ の範囲の組成で割れを生じなかつた。

2) 試験する材料の降伏応力に等しい応力を付加した C-リング試験では、冷間加工を受けた材料の方が、溶体化熱処理のままの材料よりも応力腐食割れを生じやすい。

Appendix A C-リング試験片の負荷応力計算式

定歪み型の、応力腐食試験を行う場合、降伏応力（この研究では、 $\sigma_{0.2}$ ）を負荷しようとする時、弾性変形の範囲内で成立する式を用いると、塑性変形を考慮していないために求められる変形量は、Fig. A-1 に示す 4 点

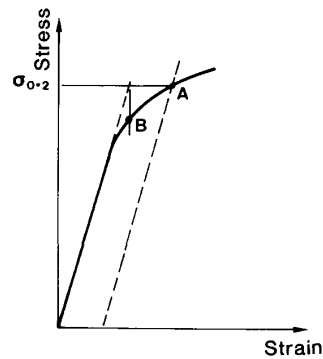


Fig. A-1 Effect of plastic deformation on loading stress of constant strain SCC test specimen.

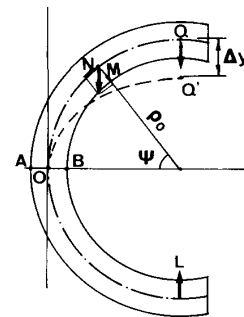


Fig. A-2 Schematic illustration for bending C-ring specimen.

で与えられるものとなる。このとき試験片に負荷される応力は B 点に示されるものとなり、目標の応力に比べるとかなり低くなる。このようなことから、力学的には厳密さを欠くが、塑性変形量を補正した式を導出して、本研究に用いた。

Fig. A-2 に示すように、C-リング試験片に荷重 L を加えたとき最大引張応力は点 A に生じる。この応力を σ_{max} 、荷重点 Q の鉛直方向の変位を $\Delta y (\equiv -\delta/2)$ とする。微小変形に対しては、曲がり梁の弾性基礎式から、A 点における最大応力は次式で与えられる。

$$\sigma_{max} = \frac{Le}{Ax(\rho_0 + e)} \dots\dots\dots (A-1)$$

$$\chi = -\frac{1}{A} \int_A \frac{\eta}{\rho_0 + \eta} dA \dots\dots\dots (A-2)$$

ここで、A: 曲がり梁の横断面積、 ρ_0 : 軸線の曲率半径、 χ : 曲がり梁の断面係数である。Fig. A-2 のように、断面 AB と軸線との交点 O を原点として直交座標軸 x, y を取ると、点 Q の鉛直変異は次式で与えられる¹³⁾。

$$\Delta y = -\frac{1}{EA} \int_0^{\pi/2} \left(N + \frac{M}{\rho_0} + \frac{M}{x\rho_0} \right) \times (\rho_0 - y) d\psi + \frac{1}{EA} \int_0^{\rho_0} \left(N + \frac{M}{\rho_0} \right) dx \dots\dots\dots (A-3)$$

ここに、 $N: P(x, y)$ に作用する軸力、 $M: P(x, y)$ に作用する曲げモーメント、 E : 縦弾性係数である。(A-3)式に $N=L \cos \phi$, $M=L \sin \phi$ を代入し、 $x=\rho_0(1-\cos \phi)$, $y=\rho_0 \sin \phi$ の座標変換を行う ($dx=\rho_0 \sin \phi d\phi$) と、

$$\Delta y = - \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{L \cdot \rho_0}{EAx} \cos^2 \phi d\phi = - \frac{\pi L \rho_0}{4EAx} \dots\dots (A-4)$$

となる。C-リング試験片のたわみ、すなわち荷重点の外径変化量を δ とすると、 $\delta=2\Delta y$ であるから、(A-1)式を用いて(A-4)式は次のように書くことができる。

$$\delta = \frac{\pi \rho_0 (\rho_0 + e)}{2E\rho_0} \sigma_{max} \dots\dots (A-5)$$

更に C-リング試験片の変形前の外半径 $r=(\rho_0+e)$ 、肉厚 $t=2e$ を用いると、

$$\delta = \pi \cdot r (r - t/2) (\sigma_{0.2} / E) / t \dots\dots (A-6)$$

である。

(A-6)式は弾性変形の範囲内で C-リング試験片のたわみと応力の関係を与えるが、 σ_{max} が試料の弾性限をわずかに超える応力に達するまで変形を加えたとしても、塑性変形を起こすのは Fig. A-2 の A 点近傍の狭い領域に限られるので、試験片全体はまだ弾性的挙動を示すと考えて、本研究では、局部的塑性変形を伴うような耐力までの応力負荷にも(A-6)式を拡張して、(A-6)式の歪み $\epsilon=\sigma_{max}/E$ の代わりに、目標とする 0.2% 耐力 $\sigma_{0.2}$ に対応する歪み $\epsilon_{0.2}=\sigma_{0.2}/E+0.002$ をもちい、次式によるたわみを用いた。

$$\delta = \pi \cdot r (r - t/2) (\sigma_{0.2} / E + 0.002) / t \dots\dots (A-7)$$

Appendix B 4点曲げ試験片の負荷応力計算式

Fig. A-3 に示すように 4 点曲げ試験片に荷重 L を加えたとき最大引張応力 σ_{max} は中間支点間に均一に生じ、その値は、次式で与えられる¹⁴⁾。

$$\sigma_{max} = \frac{t \cdot A \cdot L}{2I} \dots\dots (A-8)$$

ここで、 L : 荷重点における荷重、 σ_{max} : 最大応力、 I : 試験片の断面 2 次モーメント、 t : 試験片の肉厚である。

このような条件におけるたわみ曲線は次式で与えられる¹⁵⁾。

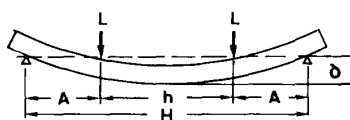


Fig. A-3 Schematic illustration for bending 4 point bent beam specimen.

$$\nu = \frac{L}{6EI} \left\{ x(H^2 - x^2) - \frac{1}{H} [(H - A)^3 + A^3] x + H(x - A)(x - A)^3 + H(x - A + h) \times (H - A - h)^3 \right\} \dots\dots (A-9)$$

$$H(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x \leq 0 \end{cases}$$

ここで、 H : 両端支点間の距離、 x は左側の支点からの距離、 $A=(H-h)/2$ である。試験片中央の変位量 δ は (A-8)式と $x=H/2$ を (A-9)式に代入することにより次式で与えられる。

$$\delta = (3H^2 - 4A^2)(\sigma_{0.2} / E) / 12t \dots\dots (A-10)$$

ここで、 $\sigma_{0.2}$ 相当の応力を負荷する場合の塑性変形による変形量の補正を、C-リング試験と同様に(A-10)式の $\epsilon=\sigma_{max}/E$ のかわりに目標とする負荷応力に対応する歪みの値、 $\epsilon_{0.2}=\sigma_{0.2}/E+0.002$ を用いて、次式によりたわみ量を決定した。

$$\delta = (3H^2 - 4A^2)(\sigma_{0.2} / E + 0.002) / 12t \dots\dots (A-11)$$

文 献

- 1) Y. ISHIZAWA, T. SHIMADA and M. TANIMURA: Nippon Kokan Technicak Report, Overseas, No. 39 (1983), p. 62
- 2) Y. ISHIZAWA, T. SHIMADA and M. TANIMURA: Paper of International Corrosion Forum Corrosion/82, Paper No. 124 (1984) [NACE]
- 3) J. SAKAI, I. MATSUSHIMA, Y. KAMEMURA, M. TANIMURA and T. OSUKA: Duplex Stainless Steel, Conference Proceedings (1981), p. 211 [ASM]
- 4) Y. ISHIZAWA, T. SHIMADA and M. TANIMURA: Paper of International Corrosion Forum Corrosion/83, Paper No. 167 (1983) [NACE]
- 5) A. I. ASPHAHANI: Corrosion, **37** (1981), p. 327
- 6) J. KOLTS and A. I. ASPHAHANI: Paper of International Corrosion Forum Corrosion/81, Paper No. 99 (1981) [NACE]
- 7) G. A. VAUNGH and H. CHAUNG: Paper of International Corrosion Forum Corrosion/81, Paper No. 182 (1982) [NACE]
- 8) K. MASAMURA, S. HASHIZUME, K. NUNOMURA, J. SAKAI and I. MATSUSHIMA: Paper of International Corrosion Forum Corrosion/83, Paper No. 55 (1983) [NACE]
- 9) A. J. GRIFFITH and J. C. WRIGHT: J. Iron Steel Inst., **117** (1969), p. 52
- 10) J. SAKAI, M. HONDA, K. MASAMURA, I. MATSUSHIMA, Y. ISHIZAWA and T. ONO: Corrosion, **41** (1985), p. 80
- 11) J. MURAYAMA and H. MIYUKI: TMS-paper Selection, **A84-45** (1984)
- 12) 正村克身, 橋爪修司, 松島 巖: 防食技術, **34** (1985), p. 107
- 13) 齊藤 渥, 平井憲雄: 詳説材料力学演習 (下) (1972), p. 398 [共立出版]
- 14) 中沢 一, 小泉 堯: 固体の力学 (1970), p. 93 [養賢堂]
- 15) 同上, p. 147