

# 軟鋼および合金鋼の溶接部におよぼす 高温腐食ガスの影響

大阪大学工学部 岡 本 郁 男

## 1. 緒 言

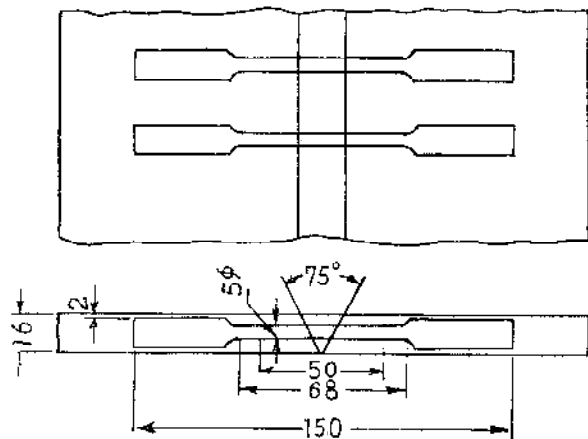
各種鋼溶接継手部の耐食性に関し、腐食性水溶液中における腐食現象ならびにその機構については、すでに有用な研究結果の発表がみられるが、高温腐食ガス雰囲気を対象とした場合の実験報告は比較的少ない。<sup>1)2)</sup> 本報告は腐食性ガスとしてアンモニアガスおよび硫化水素ガスを用いた場合、軟鋼、Cr-Mo 鋼および 19Cr-12Ni-2Mo 鋼の各溶接継手部の腐食がいかなる機構によつて進行し、またぜい化現象をとまなうものかを、主として機械的、冶金学的性質の面から検討を加えたものである。

## 2. 供試材料および実験装置

第1表は供試材料の化学組成を、第1図は腐食用溶接継手試片の形状寸法を示したもので、軟鋼溶接試片にはイルメナイト型、高セルローズ型および低水素型の三種類の溶接棒を使用し、Cr-Mo 鋼溶接片には高張力鋼用低水素型溶接棒 (D 5516-B<sub>2</sub> 型) を、19Cr-12Ni-2Mo 鋼

溶接試片には低炭素 19Cr-12Ni-2Mo 溶接棒 (E-316 L 型) を使用した。またいずれの試片も溶接のままの状態での腐食試験に用いた。

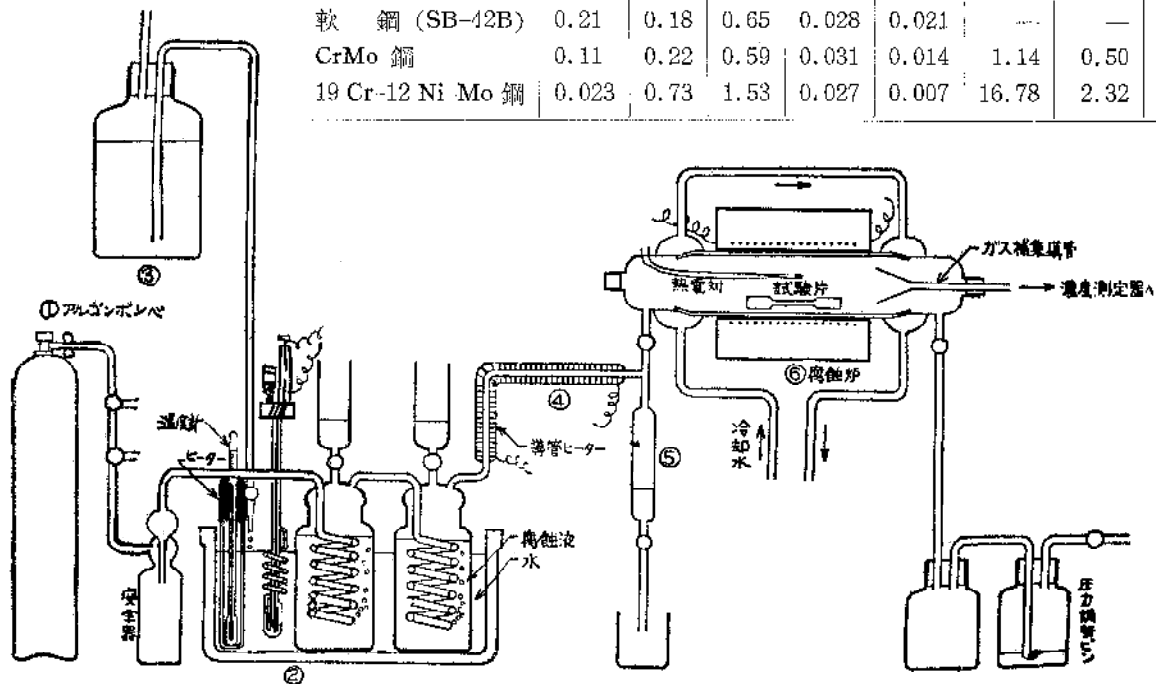
第2図は実験装置 (湿アンモニアガス用) の概略を示したものである。アンモニアガスの発生方法はガス発生



第1図 試片形状および寸法

第1表 供試材料の化学組成 (%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
軟 鋼 (SB-42B)	0.21	0.18	0.65	0.028	0.021	—	—	—
CrMo 鋼	0.11	0.22	0.59	0.031	0.014	1.14	0.50	—
19Cr-12Ni-Mo 鋼	0.023	0.73	1.53	0.027	0.007	16.78	2.32	15.17



第2図 高温腐食実験装置の概略図 (湿アンモニアガス用)

① アルゴンポンベ ② 腐食ガス発生器 ③ 水量調節ピン ④ 導管 ⑤ ドレイン抜き ⑥ 電気炉

器(図中②符号)中に設けたガラスビン中に所定濃度のアンモニア水を入れ、水槽の温度を50°Cに保持することにより蒸発させた。炉中へのガス導入にはアルゴンを使用している。

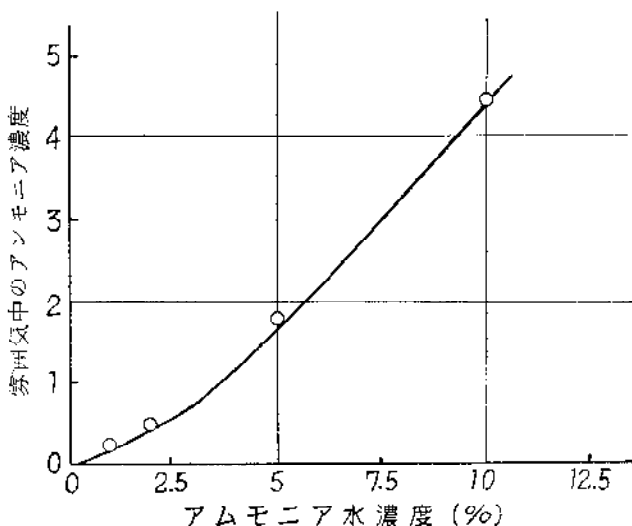
硫化水素ガスを腐食雰囲気とする場合も、ほぼこの装置と同様にしガス発生方法として通常のキップの装置を用いることとした。

いずれの実験の場合も炉内に試片を設置後、約30分間アルゴンのみを通じて内部の空気を置換した後、所定濃度のガスを流通(アンモニアガスの場合200~300 cc/min, 硫化水素ガスの場合70~90 cc/min)せしめ所定時間、所定温度に加熱後炉中冷却を行い取り出し後、機械的試験ならびに冶金学的観察を行った。

### 3. 湿アンモニアガス雰囲気を用いた場合の実験結果ならびに考察

#### 1) 炉中アンモニア濃度の測定

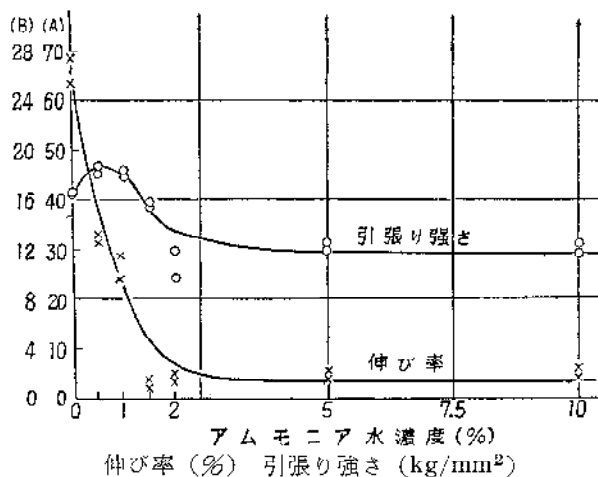
炉内で高温加熱された試片と接触しているアンモニアガス濃度は、ガス発生のために使用したアンモニア水の濃度と若干相違していると考えられるので、排気ガスを採取し0.1Nの塩酸100ccを用い中和法により測定を行った。第3図はその結果を示したもので、雰囲気中のアンモニア濃度はアンモニア水濃度変化に対してほぼ直線の関係で増加することが明らかとなった。



第3図 アンモニア水濃度と雰囲気中のアンモニア濃度の関係

#### 2) 機械的および冶金学的性質

第4図は軟鋼溶接試片(イルメナイト型溶接棒使用)を種々の濃度の湿アンモニアガス中で650°C, 100時間加熱腐食した際、アンモニア濃度と機械的性質の関係を示したもので、図より引張り強さは1.0%濃度アンモニア水付近までは上昇の傾向にあるが、それ以後は漸次減少し腐食前のその値の約25%の減少であることがわかつ

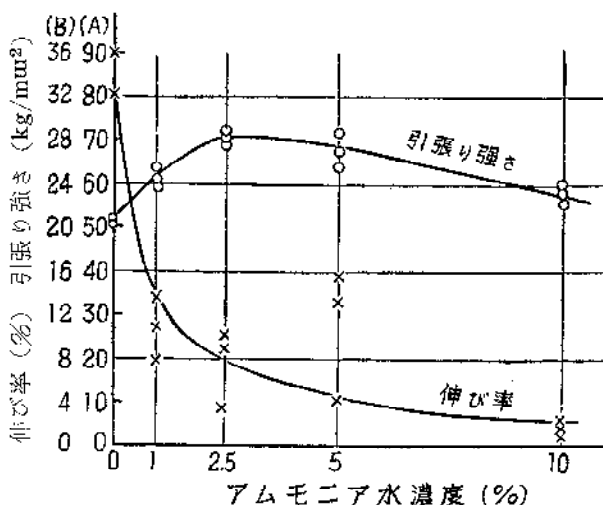


第4図 機械的性質におよぼすアンモニア濃度の影響(軟鋼イルメナイト型溶接試片を650°C, 100時間加熱腐食した場合)

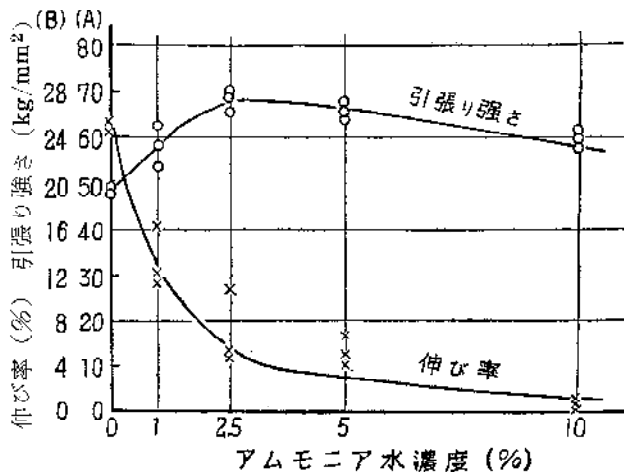
た。一方伸び率はアンモニア濃度の増加とともに急激に低下し1.5%濃度アンモニア水付近で、ほとんど伸びをとまわずに破断し腐食作用の著しいことが認められた。

なお他の種類の溶接棒を使用した試片においてもほぼ同様の傾向を示し、棒種による差異は認められなかつた。

第5図(a)および(b)はCr-Mo鋼母材および溶接試片を前図の場合と同様条件にて腐食した際の機械的性質の変化を示したもので、図より軟鋼試片の場合とはほぼ同じ傾向にあることがわかる。ただ2.5~5%濃度アンモニア水付近においてぜい化現象の示される点が異なっている。またこの両図より母材試片と溶接試片の間に機械的性質に関してほとんど差のないことが推察された。

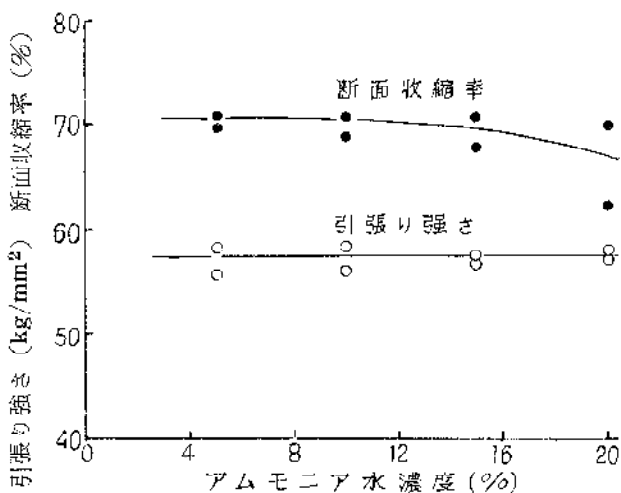


第5図(a) 機械的性質におよぼすアンモニア濃度の影響(Cr-Mo鋼母材試片を650°C, 100時間加熱腐食した場合)



第5図(b) 機械的性質におよぼすアンモニア濃度の影響 (Cr-Mo 鋼溶接試片を 650°C, 100時間 加熱腐食した場合)

第6図は 19Cr-12Ni-2Mo 鋼溶接試片を同様条件にて腐食した場合の結果を示したもので、図より上述の軟鋼、Cr-Mo 鋼試片の場合と比し強度上にアンモニアガスの腐食作用の少ないこと、また腐食機構の異なることが推察された。20%濃度アンモニア水付近においてわずかに断面収縮率が低下の傾向にあるが、冶金学的観察によれば試料表面および内部における窒化物の析出は認められず、雰囲気中に含まれるわずかの水分による表面酸化<sup>a)</sup>の影響によるものと考えられる。



第6図 機械的性質におよぼすアンモニア濃度の影響 (19Cr-12Ni-2Mo 鋼溶接試片を 650°C, 100時間 加熱腐食した場合)

前述のごとく軟鋼および Cr-Mo 鋼試片の機械的性質がアンモニア濃度の増加にともない変化することについて、冶金学的観察を行つたところいずれの場合にも試料

表層部に形成される窒化物層の厚さは第2表に示すごとく雰囲気中のアンモニア濃度に支配されていることがわかつた。

第2表 Cr-Mo 鋼母材表層部における窒化層の厚さの変化

アンモニア水濃度(%)	650°C 加熱		520°C 加熱
	脱炭窒化層 (mm)	針状窒化物層 (mm)	窒素固溶層 (mm)
1.0	0.707	—	—
2.5	1.710	—	—
5.0	2.582	0.610	0.250
10.0	3.209	1.083	0.560
20.0	—	—	0.792

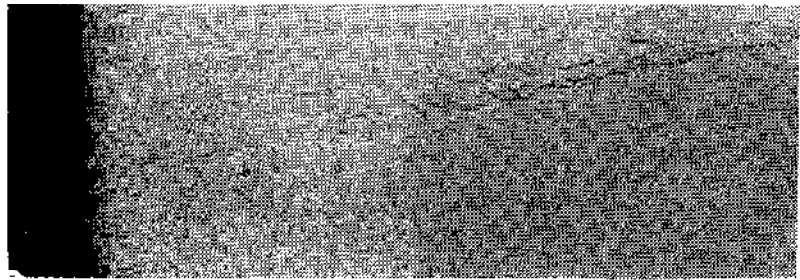
表中 650°C 加熱条件における脱炭窒化層とは、結晶粒界に析出した炭化物の加熱による試料表層部への移行のために生じた脱炭層が、窒素原子の浸入により硬化(ミクロ・ピッカース硬度 370~444)した組織を示したものである。したがつて針状窒化物の析出は、この脱炭窒化層中の表層部において5%および10%濃度アンモニア水を用いた場合のみ認められたもので、表示のごとく雰囲気中のアンモニア濃度差による影響があらわれている。520°C 加熱条件における窒素固溶層とは、脱炭層および針状窒化物の析出は認められないが、硬度試験の結果かなりの硬化(441~488 MVHN)を認めた組織を示すものでその厚さの変化はアンモニア濃度に影響されている。

なお軟鋼試片においては Cr-Mo 鋼の場合とほぼ同様に脱炭窒化層および針状窒化物層の出現がみられたが、520°C 加熱条件の高濃度(15%~20%濃度アンモニア水)ガス雰囲気中で腐食した試料表層部には針状窒化物の析出が認められた(Cr-Mo 鋼の場合には上表のごとく認められなかつた)。

溶着金属表層部におけるこれらの異常組織の出現ならびにその厚さは母材部表層部において認めたとく明瞭に観察できなかつたが、硬度試験の結果は、その析出範囲はわずかに母材部に比し少ない傾向にあることが認められた。

以上の実験結果からアンモニアガスによる浸食の機構を考察すれば、加熱試片に接触したアンモニアは解離によつて発生機の窒素および水素を発生し、鋼面に活性化吸着を行い拡散溶解し飽和量に達した表層部において、それぞれの窒化物を形成し次第にこの部分は耐食性を減じる<sup>4)</sup>とともに窒化物層は内部に向つて浸入して行くものと推察される。なお水準の脱炭作用については、溶接融合部線上にそつた粒界腐食割れの発生が示すごとく(写真1参照)炭化物の析出しやすい粒界においていわ

ゆるメタン反応が起つたものと推察され、しかもこの脱炭作用により生じた空隙を通じてアンモニアガスが浸入し、割れの近傍において窒化作用が促進されるためその部分における針状窒化物の析出が多く観察された。



← 腐食割れ

#### 4. 硫化水素ガス雰囲気を用いた場合の実験結果ならびに考察

写真1 軟鋼溶接試片（低水素型棒使用）融合部表層にあらわれたアンモニアガスによる腐食割れ（650°C, 100時間加熱腐食）×120

##### (1) 腐食量とガス濃度の関係

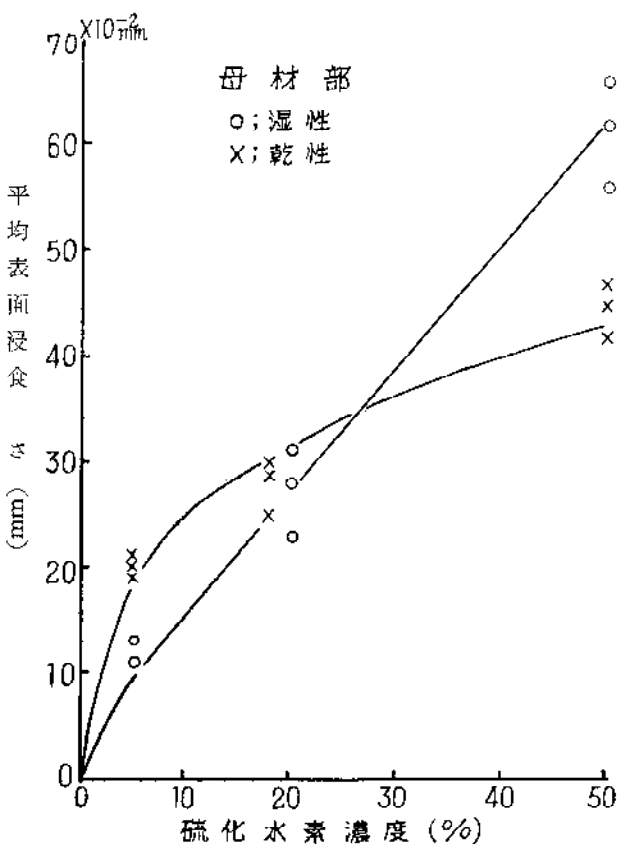
第7図(a)および(b)はCr-Mo鋼溶接試片について650°C, 100時間加熱における湿および乾硫化水素ガス濃度と腐食量の関係を示したものである。図より溶着部と母材部の耐食性にはほとんど差のないことがわかった。また湿ガスと乾ガスの腐食量におよぼす差異はガス濃度差によつて相反することがわかった。この原因については雰囲気中のわずかの水分の存在のため、低濃度ガス中では試料表面に酸化被膜を形成し、したがつて硫化水素ガスと鋼面の直接反応はいくぶん妨げられる結果となり、高濃度ガス中では生成した硫化層は水分の存在のため多孔性<sup>1)</sup>となり腐食層の内部にまで直接ガスが浸

透し硫化作用を促進するものと推察される。

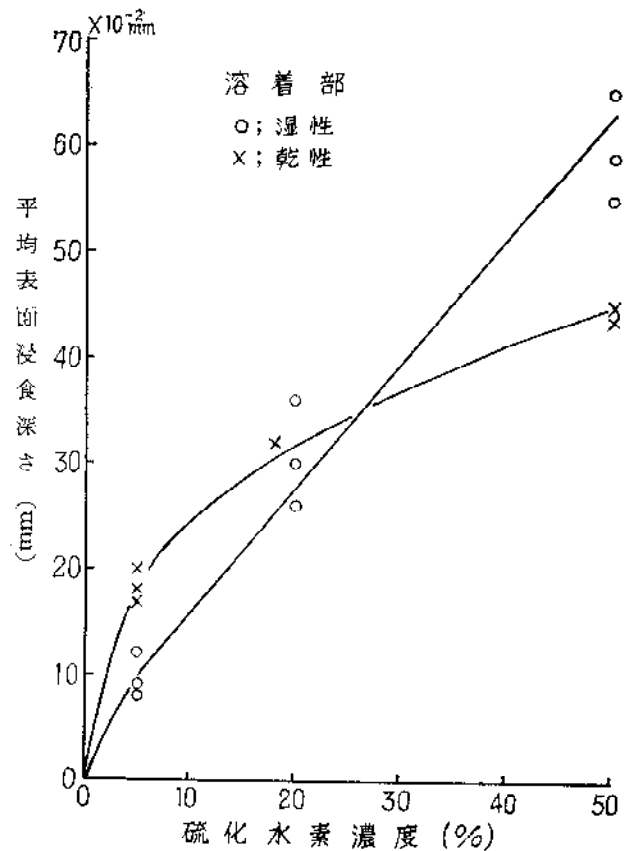
第8図は19Cr-12Ni-2Mo鋼溶接試片について同様腐食条件（湿ガス中）の結果を示したものである。図よりCr-Mo鋼に比し高濃度の硫化水素ガスに対して耐食性が良好であり、また溶着部も母材部と大差のないことが認められた。

##### (2) 機械的性質

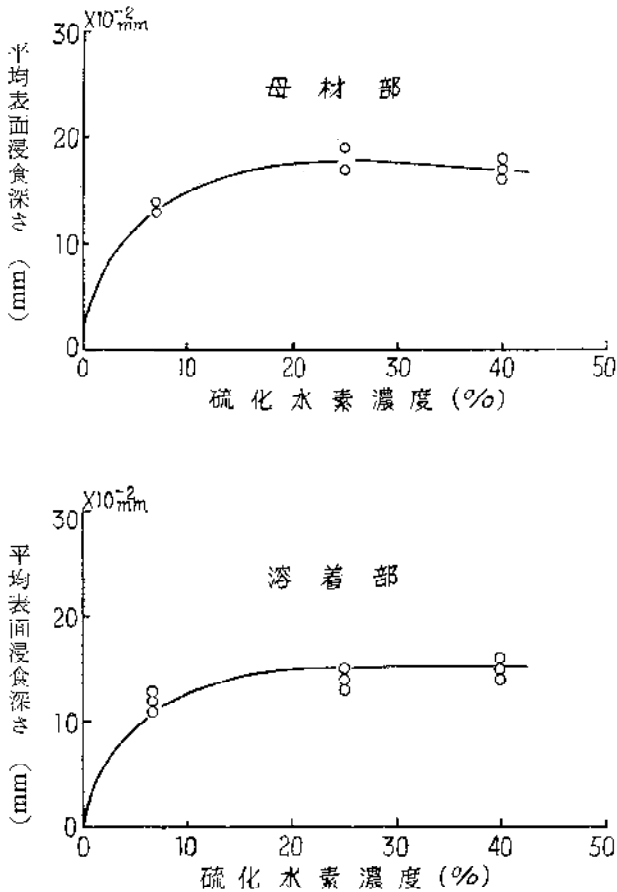
第9図(a)および(b)は650°C, 100時間加熱腐食後のCr-Mo鋼溶接試片について湿および乾硫化水素ガス濃度と機械的諸性質の関係を示したものである。図中(A)符号は腐食後の試片直径から求めた引張り強さであり、(B)符号は腐食前の試片直径から求めた引張り



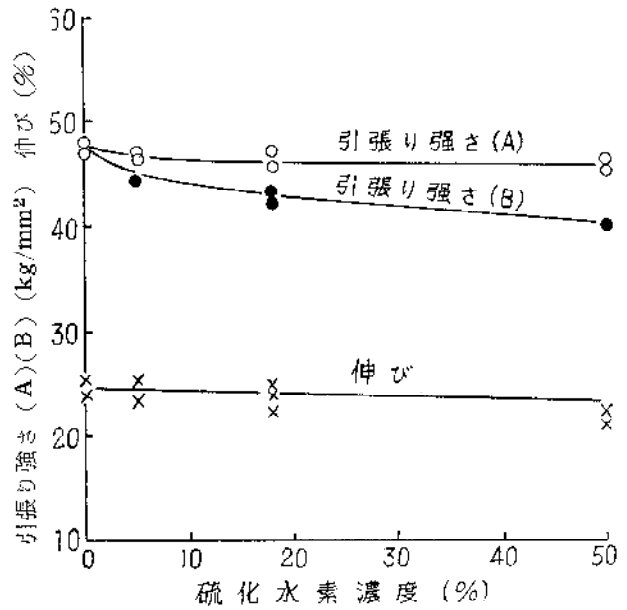
第7図(a) Cr-Mo鋼母材部の腐食量と硫化水素、ガス濃度の関係（650°C, 100時間加熱腐食）



第7図(b) Cr-Mo鋼溶着部の腐食量と硫化水素ガス濃度の関係（650°C, 100時間加熱腐食）



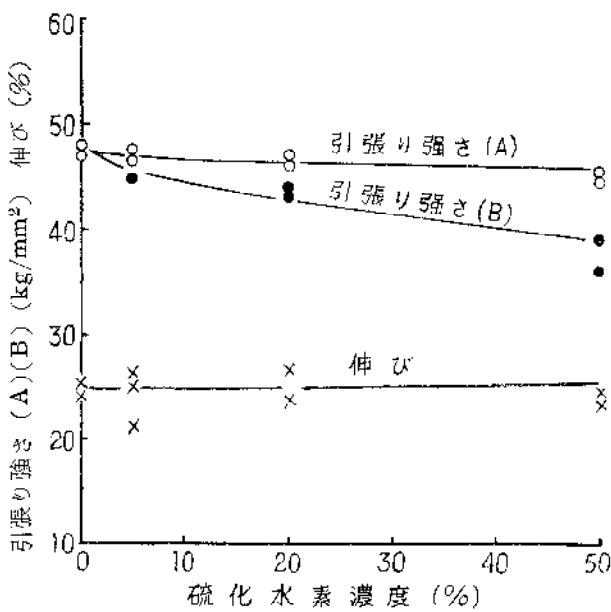
第8図 19Cr-12Ni-2Mo 鋼母材部および溶着部の腐食量と硫化水素ガス濃度の関係 (650°C, 100時間加熱腐食)



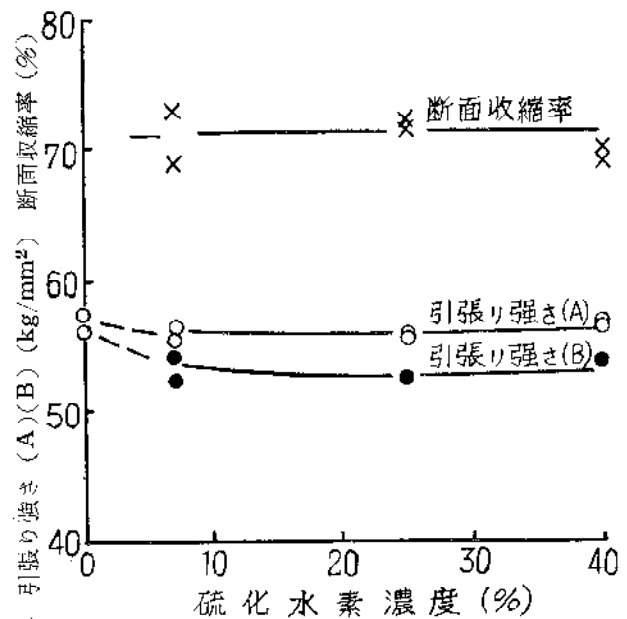
第9図(b) 機械的性質におよぼす硫化水素ガス濃度の影響 (Cr-Mo 鋼溶接試片を乾 H<sub>2</sub>S ガス中で 650°C, 100時間加熱腐食した場合)

強さである。図よりいずれの場合もガス濃度の増加に対して機械的諸性質の変化が少ないこと、また前項にて示した腐食量の差異が影響しないことを認めた。

なお (B) 曲線に示されるごとく腐食層の生成厚さによる引張り強さの低下は50%濃度において腐食前の値の約20%の低下であることが明らかとなつたが、第5図



第9図(a) 機械的性質におよぼす硫化水素ガス濃度の影響 (Cr-Mo 鋼溶接試片を湿 H<sub>2</sub>S ガス中で 650°C, 100時間加熱腐食した場合)



第10図 機械的性質におよぼす硫化水素ガス濃度の影響 (19Cr-12Ni-2Mo 鋼溶接試片を 650°C, 100時間加熱腐食した場合)

(a) および (b) に示した湿アンモニアガス中の Cr-Mo 鋼腐食の場合と比しその趣きを異にし腐食性ガスの浸食機構が明らかに相違あるものと推察された。

第10図は同様腐食条件(湿ガス中)における 19Cr-12Ni-2Mo 鋼溶接試片の機械的性質とガス濃度の関係を示したものである。Cr-Mo 鋼の場合と比し(A)および(B)曲線ともに濃度の増加に対して変化が少ないことは、第8図に示した腐食量とガス濃度の関係からも推察し得るところである。

このように機械試験結果にみるごとく硫化水素ガス雰囲気中においては、試料表面に硫化層(Cr-Mo 鋼の場合は4層、19Cr-12Ni-2Mo 鋼の場合は2層からなる)が形成され、硫化層を通してのガスおよび金属イオンの単一拡散<sup>5)</sup>によつて腐食が進行するため、ガス濃度および腐食時間の増加にともない浸食量は増える傾向にあるが、試料表層部における純化学的反應による腐食過程をとるため、鋼内部への腐食の進行は冶金学的観察においても認められず、また腐食によるぜい化現象も認めなかつた。

## 5. 結 言

高温腐食性ガスとして湿アンモニアガスおよび湿、乾硫化水素ガスを用い 650°C, 100 時間加熱条件において軟鋼および合金鋼の溶接部の腐食ぜい化現象を、主として機械的、冶金学的に検討を行つた結果次の事項が明らかとなつた。

1) アンモニアガス雰囲気中で加熱した軟鋼, Cr-Mo 鋼溶接試片では、アンモニア濃度の増加にともない腐食ぜい化の現象を認めた。冶金学的観察よりこれらは主として試料表層部に生成する脱炭窒化層(窒素固溶層)ならびに内部に析出する針状窒化物の存在のため、表層部より順次耐食性を減じまた硬化の現象をともなう結果となり、したがつて機械的性質の劣下が促進されるものと推察された。

2) 硫化水素ガス雰囲気中で加熱したいずれの試片においても、腐食ぜい化の現象は全くみられなかつた。特に 19Cr-12Ni-2Mo 鋼はアンモニアおよび硫化水素ガス中での高温腐食に際して機械的ならびに冶金学的性質にほとんど変化のないことが認められた。

3) 溶着部の耐食性については、いずれのガスを用いた場合でも母材部の腐食量と比較して大差のないことが認められた。したがつて電気化学的腐食過程をとる湿腐食の場合とは明らかに腐食機構の異なることが推察される。

## 参考文献

- 1) 森岡 “鉄鋼の高温ガスによる浸食” (1950)
- 2) H.L. Solberg, G.A. Hawkins, Trans of A.S.M.E. 64 (1942) 303
- 3) 中山 金属学会誌 20 (1956) 289
- 4) H.K. Ihrig Ind. Eng. Chem., 41 (1949) 2516
- 5) 村上, 長崎金属学会誌 3 (1939) 131, 4 (1940) 201