

# 鉄鋼の応力腐食割れにおよぼす Al 被覆の影響 (2)

＝高張力鋼，高クロム鋼の硫化物割れ＝

佐藤元太郎\*

(昭和43年6月29日受理)

## 1. 緒 言

さきに報告した18-8鋼の塩化物割れは Al 被覆によってほぼ完全に防止できるという結果を得たが，その後ひきつづき構造用高張力鋼の SCM21種鋼，および高クロム鋼の SUS24B鋼の応力腐食割れ防止に対する Al 被覆の影響について二，三の実験を行い検討を加えたので報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1 供試材および試験片の作製

第1表 供試材の化学成分および機械的性質

SCM21鋼 (JIS G 4105)

化 学 成 分 (%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
0.16	0.26	0.74	0.019	0.010	0.11	0.04	1.05	0.24

機 械 的 性 質						熱 処 理		
降伏点 kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ kg/mm <sup>2</sup>	伸 び %	絞 り %	シャルピ ー衝撃値 kgm/cm <sup>2</sup>	カタサ HB	焼 入		焼もどし
						一 次	二 次	
70	92	23	50	11	268	857°C O.Q	825°C O.Q	175°C A.C

SuS24B鋼 (JIS G 4303)

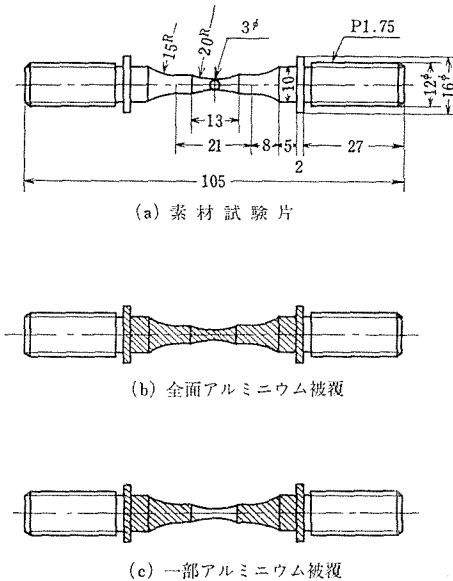
化 学 成 分 (%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
0.08	0.35	0.44	0.027	0.019	0.11	0.21	17.63	—

機 械 的 性 質						熱 処 理	
耐 力 kg/mm <sup>2</sup>	引張強さ kg/mm <sup>2</sup>	伸 び %	絞 り %	シャルピ ー衝撃値 kgm/cm <sup>2</sup>	カタサ HB	焼 準 処 理	
						脆 化 処 理	
38	55	28	58	—	156	800°C—30 A.C min	475°C—100h F.C

\* 機械工学教室，助手



第1図 試験片の形状寸法

供試材としてS CM21種鋼，およびSU S 24B鋼を用いた．その化学組成，機械的性質および熱処理条件を第1表に示す．S CM21鋼の熱処理条件はこの鋼種が実用される場合のものを採用した．SU S 24B鋼では800°C—30min 保持後空冷の焼準処理とさらに焼準処理をほどこしたものの一部を475°C—100h 保持後炉冷の脆化処理をほどこした．この鋼種は475°C付近の温度に長時間加熱保持すると著しく材料が脆化するという性質があるので，この475°C脆性が硫化物割れにいかん影響を与えるかを検討するためにこの処理をほどこした．以後前者を焼準材，後者を脆化材とよぶ．

以上の熱処理をほどこしたものから試験片を作製した．第1図(a)に試験片の寸法形状を示す．なお機械加工時に発生した加工硬化層は電解研磨により直径で約200μ程

度削除した．

### 2-2 アルミ被覆法

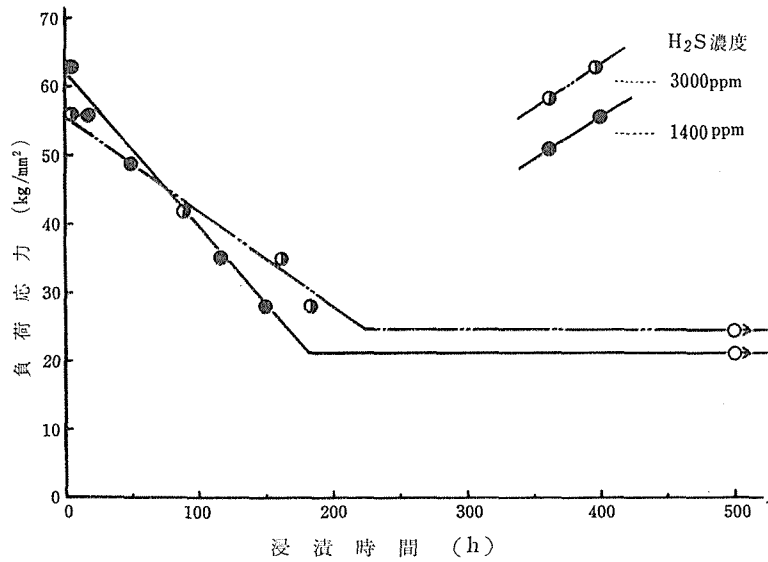
Al 被覆は高温浸漬法によって行い，被覆条件は18—8鋼の場合と同様に723°C—1minで行った．この場合の被覆層の厚さはAl層20—30μ，Al-Fe合金層50μであった．また被覆材には第1図(b)に示した全面Al被覆材と一部Al被覆材，同図(c)を用意し，いずれもハッチングをほどこした部分をもってAl被覆部分とした．

### 2-3 応力腐食試験

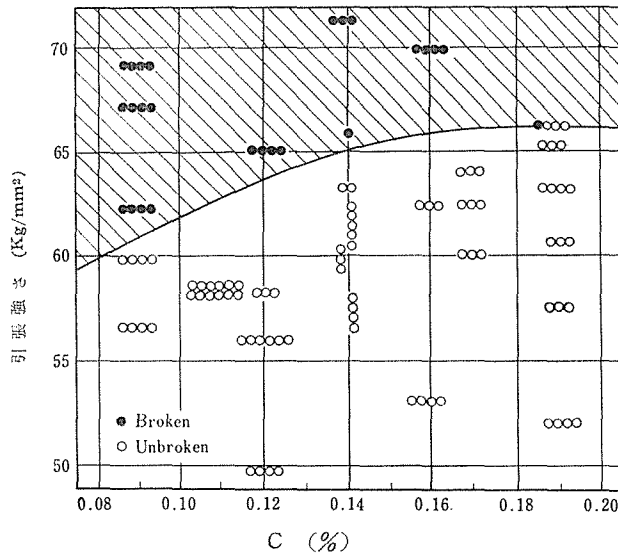
応力腐食試験装置は前報で述べたものと同様の単純引張型のものを使用した．腐食液としてはこの種の実験に多用されている0.5%酢酸水溶液にH<sub>2</sub>Sガスを吸収せしめたものを室温で使用し，48時間ごとに新しいものととりかえた．又溶液中のH<sub>2</sub>S濃度はヨウ素溶液による酸化滴定法により定量した．

## 3. 実験結果および考察

まず素材の応力腐食試験結果から述べる．第2図はH<sub>2</sub>S濃度3000ppm，および1400ppmの溶液中で行ったS CM21鋼の応力腐食試験結果である．これによると高応力側ではH<sub>2</sub>S濃度，3000ppm溶液中でより早く破断しているのに対して，低応力側では3000ppm溶液中の方が破断時間が長くなり見かけの限界応力値も3000ppm溶液中における場合の方が高くなっている．この結果は濃度が高くなる方がより早く破断するという石塚らの報告と相違している．いずれにしても本実験結果ではS CM21鋼の場合，1400ppmで21kg/mm<sup>2</sup>，3000ppmで25kg/mm<sup>2</sup>の見かけの限界応力値を得た．



第2図 SCM 21鋼の破断試験結果



第3図 硫化物割れにおよぼす引張強さの影響

一方SUS24B鋼の応力腐食試験はH<sub>2</sub>S濃度を1400ppm~10000ppmまで変化させて、いづれも耐力付近の負荷応力下で、500時間試験したが破断した試料はなかった。

この破断しない理由としては次のことが考えられる。硫化物割れは材料の機械的性質、とくに引張強さ、および硬度値と密接な関係にある。たとえば引張強さおよび硬度値がある値以下ではほとんど硫化物割れはおきないとされている。このことに関してはであるこ

第2表 SUS 24 B鋼の Pit の発生状況

H <sub>2</sub> S 濃度 (PPm)	焼 準 材			脆 化 材		
	応力(kg/mm <sup>2</sup> ) 時 間 (h)	15.2	30.4	応力(kg/mm <sup>2</sup> ) 時 間 (h)	15.2	30.4
1400	150	○	○	150	○	○
	300	○	○	300	○	●
	500	○	○	500	○	●
4000	150	○	○	150	○	●
	300	○	●	300	●	●
	500	○	●	500	●	●
10000	150	○	○	150	○	○
	300	○	○	300	○	●
	500	○	○	500	○	●

○: No Pit    ●: Small Pit    ●: Large Pit

とがわかる。

このことから機械的性質にすぐれた材料ほど実は H<sub>2</sub>S を含む腐食環境中では硫化物割れの危険性をより多くはらんでいるということが出来る。

しかしながら SUS 24 B 鋼の場合試験中にエッチピットの発生はいちぢるしく通常の使用にはたえられないと思われるのでこの場合ピットの生成状況という点からデータをまとめた。その結果を第2表に示す。

試験は焼準材、および脆化材を用い H<sub>2</sub>S 濃度1400, 4000, 10000ppm, 負荷応力を 15.2 kg/mm<sup>2</sup> (降伏応力の40%), および 30.4kg/mm<sup>2</sup> (降伏応力の80%) で試験時間500 h まで行ったが焼準材では応力 30.4kg/mm<sup>2</sup> で 4000ppm の場合, 300 h, および 500 h で小さなピットが発生したにすぎなかった。一方脆化材では応力が 30.4kg/mm<sup>2</sup> の場合試験時間が 300 h 以上になると, いづれの濃度でも小さなピットが発生し, とくに4000ppm では大きなピットが発生した。したがってピット発生に負荷応力が関与していること, および発生のための H<sub>2</sub>S 濃度に最適濃度域が存在することなどの結果が得られた。一般的にはピット発生に応力は無関係であるとされているが本実験では応力の影響はあきらかである。これはピット発生が金属表面の酸化皮膜 (不働態化皮膜) の破壊された部分, すなわち金属表面の露出部分からはじまるという点を考えれば当然のことである。

写真1に比較のため SCM21 鋼および SUS 24 B 鋼に発生したピットを示す。破断した SCM21 鋼試験片からは底がすどくとがったピットが, また試験中に破断にいたらなかった SUS 24 B 鋼の試験片からは底が丸いピットが認められた。このことは応力腐食割れにピットが重要な役割を果たすという従来の見解の一つの証明であるといえる。

つぎに Al 被覆材の応力腐食試験結果について述べる。SCM21 鋼の場合素材の応力腐

Rhodin は第3図に示すような実験結果を報告している。これによると硫化物割れと炭素量との関係は比較的少ないのに対して引張強さとの関係は密接であることがわかる。

Rhodin の求めた図から考察すると SCM21 鋼の機械的性質は引張強さが 92kg/mm<sup>2</sup>, C%0.16 であることから割れは容易に発生するはずである。一方 SUS 24 B 鋼の機械的性質は, 引張強さが 55 kg/mm<sup>2</sup>, C%が 0.08 であるため割れ発生は困難

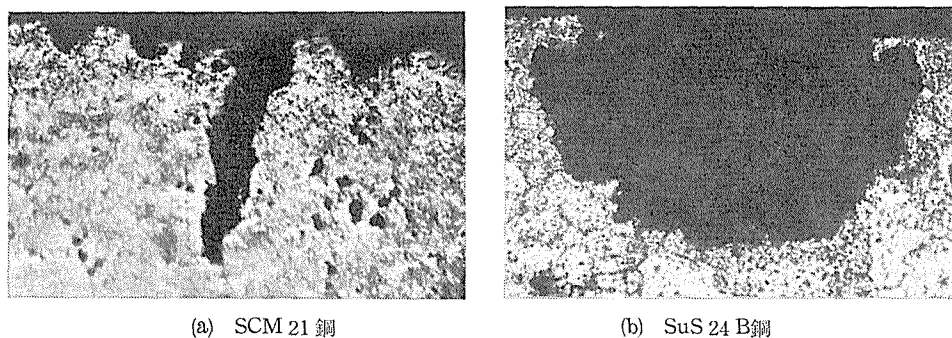
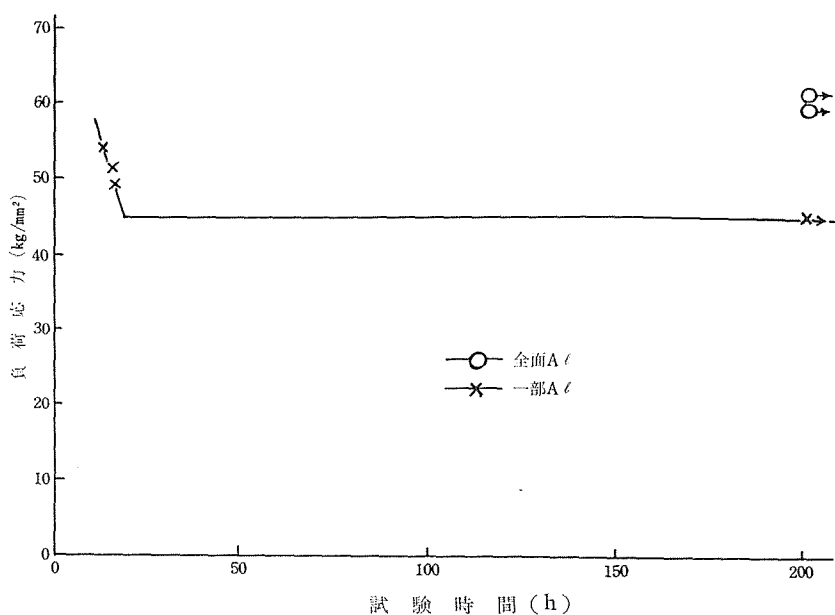


写真1 ピットの形状の顕微鏡写真



第4図 SCM 21鋼 Al被覆材の応力腐食試験

食試験結果から  $H_2S$  濃度は 1400ppm のとき腐食能は最大であったので S CM21 鋼の Al 被覆材の応力腐食試験はすべて 1400ppm で行った。その結果を第4図に示す。これより明らかのように全面 Al 被覆材では負荷応力を降伏点の 110%程度まで負荷し、200 h まで試験したが試料は破断に至らなかった。また試験後の顕微鏡観察の結果ピットおよびブリストの発生も認められなかった。一方一部 Al 被覆材は降伏応力の約90%応力下ではほとんどの試料が20 h 前後で破断した。素材はこの程度の応力では 5 h ぐらいで破断したのでおよそ4倍の破断寿命を得たことになる。また同材は降伏応力の80%では試験時間 200 h にても破断しなかった。しかしながら試料の顕微鏡観察の結果ピットおよびブリストの発生が認められた。したがってこの程度の応力が Al 被覆材の見かけの限界応力値とみられ、素

材のそれと比較して約  $25\text{kg}/\text{mm}^2$  の見かけの限界応力値の増加とみなされる。

しかしながら一部 Al 被覆材が降伏応力の 90% 以上の負荷においては硫化物割れをおこすという結果は、さきの 18-8 鋼の塩化物割れの場合とは異なっている。すなわち 18-8 鋼の場合には Al 層、あるいは Al-Fe 合金層が母材に付着しているかぎり試料は破断しないのに対して、SCM21 鋼の場合は一部に Al が付着していても負荷応力が降伏点の 90% 付近になるとごく短時間で試料は破断する。この結果についての説明としてはまず、全面 Al 被覆材の場合母材は表面より Al の酸化皮膜 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、Al 層、Al-Fe 合金層の三層により覆われとくに最外層の酸化皮膜は不働態化しているために材料の脆化をひきおこすための水素の母材への侵入を困難にしているため割れが発生しないものと考えられる。一方一部 Al 被覆材は試料の中央部が腐食液中に露出しているためこの部分より水素の侵入がおこり母材は脆化しさらに負荷応力の作用の下で破断するものと考えられる。

したがって SCM21 鋼の硫化物割れに関して Al 被覆は十分に有効とはいえない。すなわち高応力下でしかも一部母材が腐食液中に露出している場合には Al 被覆材も硫化物割れをひきおこすことがわかった。しかしながら負荷応力が降伏点の 80% 以下の場合には一部母材が露出しているといえども硫化物割れの危険性は極度に減少するものと考えられる。

SUS24B 鋼の Al 被覆材の応力腐食試験は  $\text{H}_2\text{S}$  濃度、4000ppm で 500 h 行ったが全面 Al 被覆材、一部 Al 被覆材ともエッチピットの発生は全く認められないという結果を得た。

#### 4. 結 論

以上の結果をまとめるとつぎのとおりである。

- (1) SCM21 鋼および SUS24B 鋼ともに割れあるいはピットの発生に最適の  $\text{H}_2\text{S}$  濃度が存在し、前者の場合は 1400ppm、後者の場合 4000ppm であった。
- (2) SCM21 鋼では見かけの限界応力値が存在し 1400ppm で約  $21\text{kg}/\text{mm}^2$  (降伏応力の 30% 程度) であった。
- (3) SCM21 鋼に発生したピットは底のすどくどくであったものに対して、SUS24B 鋼のピットの形状は底が丸いものであった。このことからピットの形状が割れ発生に有力な影響を与えていることが推定される。
- (4) SCM21 鋼に全面 Al 被覆をほどこすことによってその応力腐食割れは防止できたが一部 Al 被覆材は降伏応力の 90% 以上の応力下では硫化物割れをおこした。
- (5) SUS24B 鋼に Al 被覆をほどこすとエッチピットの発生は完全に防止できた。

本研究は筆者が東京都立大学機械科において行ったものであり、終始有益な御指導御助言をいただいた同科嵯峨卓郎教授ならびに戸部省吾助手に深く感謝する。さらに筆者は本報発表の機会を与えて下さった本学の加畑信一教授ならびに加藤良雄教授に謝意を表わす。

## 文 献

- (1) L. W. Vollmer, Corrosion, 8, 326 (1952).
- (2) 下平三郎, 日本金属学会誌, 8, A.191~195 (1945).
- (3) McAdam, D.J., Jr, Trans. ASME, 51, I (1929).

## Summary

**Studies for Prevention of Stress Corrosion Cracking  
of Ferric Material by Hot Dip Aluminizing.**

—For Sulfid Stress Corrosion Cracking of High-strength steel  
and High Chromium Steel—

Mototarō SATŌ

(Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering)

After the first report, author has studied the effect of Hot Dip Aluminizing on sulfid corrosion cracking of High strength steel and high chromium steel.

The results obtained were as follow :

(1) By the rupture test of the specimens, the most appropriated value of H<sub>2</sub>S concentration for initiation of crack and etch pit was obtained for each steel.

The value was about 1400 ppm in SCM21 steel, and about 4000 ppm in SUS 24B steel.

(2) Sulfid stress corrosion cracking of SCM 21 steel was prevented by aluminizing the whole surface of specimens. On the other hand, in a partial aluminized specimen crack was initiated when was given a stress which was over 90 % of the yield point.

(3) In aluminized SUS 24B steel, etch pit was not found After 500h. test in 4000 ppm.