

S-11 CO-CO₂-H₂O SCC

1. 概要

CO-CO₂-H₂O 環境における炭素鋼の応力腐食割れは、化学プラント配管系の溶接部、都市ガス容器などで報告されている。CO₂ ガスを溶存する水環境で炭素鋼は湿性炭酸ガス腐食と呼ばれる速度の大きい腐食を受ける。CO ガスが共存すると、金属表面への CO の吸着により腐食反応が抑制される。このような条件で応力腐食割れが生起する。割れ形態は粒内応力腐食割れであって、アノード溶解型の機構によるものと考えられる。合金元素としての Cr が割れ感受性抑制に効果があり、5~9%Cr-Mo 鋼以上の材料は実用上割れに免疫と考えてよい。また、焼入れ焼き戻し材に比べて焼きならし材の割れ感受性は小さい。

2. 損傷を受ける材料

炭素鋼 低合金鋼

3. 損傷機構、損傷事例

1942年に石炭ガス貯蔵容器での発生が最初の事例として報告されている。その後、CO-CO₂ 混合ガス容器や都市ガス容器、あるいは CO-CO₂ ガスにさらされる化学プラントの配管系の炭素鋼製フランジ、ノズルなどの溶接部で、割れを生じた。これらの割れは、必ず水分の存在する環境で発生し、完全に乾燥したガス中では生じない。割れ事例の特徴は

- ① 常温~60°Cの温度範囲に割れが多発していた。
- ② 溶接部を中心に応力の高い場所に発生していた。
- ③ 割れの形態は粒内割れであった。
- ④ 生成スケールは Fe₃O₄ と FeCO₃ よりなっていた。
- ⑤ 割れの発生した容器には、水分の存在が発見された。
- ⑥ いずれも、CO-CO₂-H₂O 共存環境で発生する割れである。

図1に割れに及ぼす CO、CO₂ 分圧の影響を示す。CO、CO₂ 共存域にて感受性が大きい。CO₂ 単独の場合は割れを生じないが、CO 単独の場合は割れを生じることがある。CO 単独の場合にも割れを生じる理由は、CO 中の微量の CO₂ の影響、あるいは、CO の一部が酸化し CO₂ に変化するためである。

割れは 100°C以上の温度では生じない。100°C以上では金属表面への CO の吸着作用が弱くなり、全面腐食が進行するためと考えられている。

| | | |
|--------|----|------|
| | 割れ | 割れなし |
| 気相部 | ● | ○ |
| 液相部 | ▼ | ▽ |
| Brownら | × | |
| 谷村 | ▲ | △ |

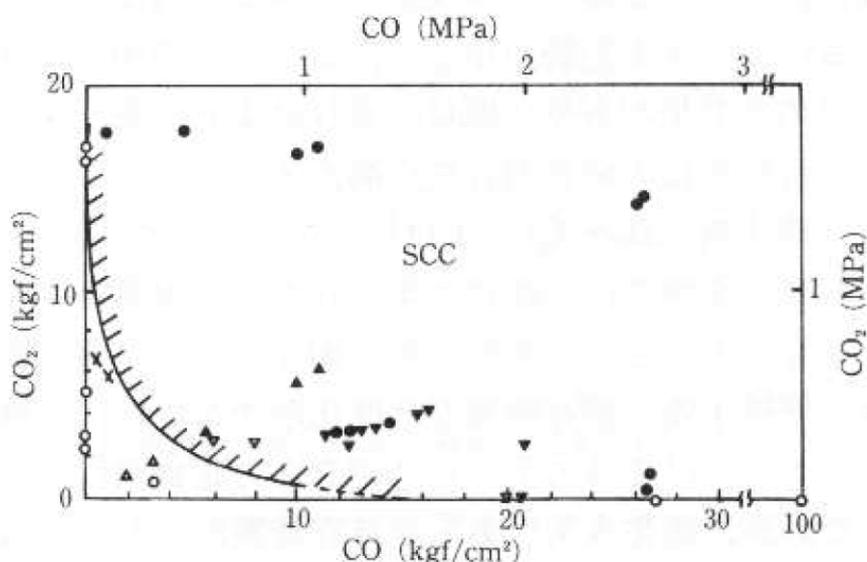


図1. 炭素鋼、低合金鋼の応力腐食割れに及ぼす CO、CO₂ 分圧の影響¹⁾
 温度 18~70°C、試験時間：168~1000 h

表1は各種商用鋼の割れ感受性であり、Cr含有量に依存し

(5~9) Cr-Mo 鋼以上の材料は割れ抵抗性が大きく、焼入れ焼き戻し材に比較して焼きならし材の割れ感受性は低い。また、表面状態としてスケールが付着した状態が最も割れやすい。

割れはアノード分極により促進されカソード分極で抑制されることから、割れはアノード溶解型の応力腐食割れであることが分かる。水に CO₂ が溶解すると炭酸が生成され、pH が低下し、炭素鋼は湿性炭酸ガス腐食とよばれる全面腐食となる。一方、CO ガスが共存すると、金

表1. 各鋼種の、CO-CO₂-H₂O 環境中の応力腐食割れ感受性¹⁾

| 試験条件 | CO(%) | 64.9 | 79.9 |
|------|--------------------------|------|------|
| | CO ₂ (%) | 35.1 | 20.1 |
| | 空気(kgf/cm ²) | — | 1 |
| | 全圧(kgf/cm ²) | 41 | 21 |
| | | 気相 | 液相 |
| 試験結果 | 軟鋼 | C | C |
| | 2¼ Cr-1 Mo | C | C |
| | 5 Cr-½ Mo | N | C |
| | 9 Cr-1 Mo | N | N |
| | 13 Cr | N | N |
| | 17 Cr | N | N |
| | 25 Cr | N | N |
| | 18 Cr-10 Ni | N | N |

C：割れ，N：割れない。

属表面への CO 吸着により腐食反応が抑制される。割れは応力により生じた新生面のスベリステップでの局所的溶解により進展する。

4. 対策

残留応力除去焼鈍が対策として有効である。応力の残留が避けられない場合は、9Cr 鋼や SUS304 ステンレス鋼の使用が有効な対策となる。

CO-CO₂ 混合ガス容器の場合は、容器内面に水分が凝結することが割れ発生の原因となるため、充てんガスの露点を下げると同時に水分の調整が行われる場合がある。ことにより割れを防止できる。

表面樹脂コーティング 腐食抑制剤の実施されている。

5. 参考文献

1) 防技術便覧 p 97 ~99 : 腐食防食協会編集、日刊工業新聞社発行 (昭和 61 年 11 月)