

S-16 シアン SCC

1. 概要

シアンを含む溶液中で生じる応力腐食割れ (SCC) を通称シアン SCC と呼んでいる。例えば石炭ガス中にはシアンガスが含まれており、石炭ガス精製装置の軟鋼溶接管ではシアンに起因して SCC を発生する。腐食に対しては、シアン化水素と硫化水素の影響が大きく、ガス液中の遊離アンモニウムと全酸（炭酸＋硫化水素＋シアン化水素）の比がある特定の範囲になると割れが生じる。

2. 損傷を受ける材料

炭素鋼

3. 損傷機構、損傷事例

1950 年代前後に、石炭ガス精製装置の軟鋼溶接管のガス液に接する溶接部付近に応力腐食割れを生じ、ガスが漏洩する事故が、英国等でしばしば生じた。わが国での事例は少ない。この割れはほとんどの場合、溶接後数ヶ月から 2 年の間に起こり、割れの方法は溶接主応力に垂直なものが多く、割れに沿って粒界腐食が見られる。

石炭ガス液の組成の一例を表 1 に示す

表 1. 石炭ガス組成の一例¹⁾

成 分	遊 離 アンモニア	硫化水素	炭酸ガス	シ ア ン イ オ ン	塩素イオン	pH
含有量 (g/l)	4.00～ 80.00	0.00～ 3.00	4.00～ 130.00	0.001～ 0.40	0.003～ 0.40	約 9

割れのメカニズムに関しては、必ずしも明確にされていないが、ガス液中の遊離アンモニウムと全酸（炭酸＋硫化水素＋シアン化水素）の比がある特定の範囲になると割れが生じると考えられている。これらの成分の混合溶液中で、鉄の硫化物がシアンと溶解性錯塩を形成し、結晶粒界に局部腐食を起こして割れに至ると考えられている。

石炭ガスと同じような混合液 ($\text{NH}_3, \text{CO}_3^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{HCN}^-$) 中での応力腐食割れ再現試験の観察結果から、割れ発生メカニズムについて次のように考える者もいる。すなわち、溶液中の硫化水素、砒酸などは鉄と反応して原子状水素を発生

し、これが金属の空洞や割れ目に蓄積し分子状となり水素を発生し、破壊圧に達すると割れになる。

ガス液の成分中、炭酸およびアンモニアは液の pH を左右する。塩化物イオンは実際には少ないので、硫化水素、シアン化水素が腐食へ大きく影響していると推測されている。

乾忠らはシアン化水素と硫化水素等を単独に含む溶液および混合溶液を用い、アンモニアで pH を調整して腐食試験を行い、次のような腐食挙動と割れ再現結果を得ている¹⁾。

硫化水素水およびシアン化水素単独の場合に、酸性側においては著しい腐食が起こるが、アルカリ性側では腐食は少なく、pH10 以上になればほとんど腐食しない。硫化水素とシアン化水素の混合溶液においては、pH7～9 では、シアン化含有量が一定量以上であれば、一旦生じた硫化鉄が、シアンとの錯イオンを作って溶解する。この溶解反応は不均一になり、局部腐食を生じ、応力によって促進され、割れに達する。

図 1 は、シアン化水素単独水溶液中で、実験室的に再現された応力腐食割れ試験の結果である。

4. 対策

応力腐食割れの応力因子の除去するために、溶接鋼管を焼鈍して残留応力を除去して使用する。また、応力腐食割れの環境因子の軽減を目的に、石炭ガスの水洗温度を下げて、酸性物質をなるべく少なくし pH を高く保つこと、アンモニア含量を多くしてシアン含有量を減少させることが考えられる。

5) 参考文献

1) 乾忠考：防蝕技術 Vol.13 No7
p303～(1964)

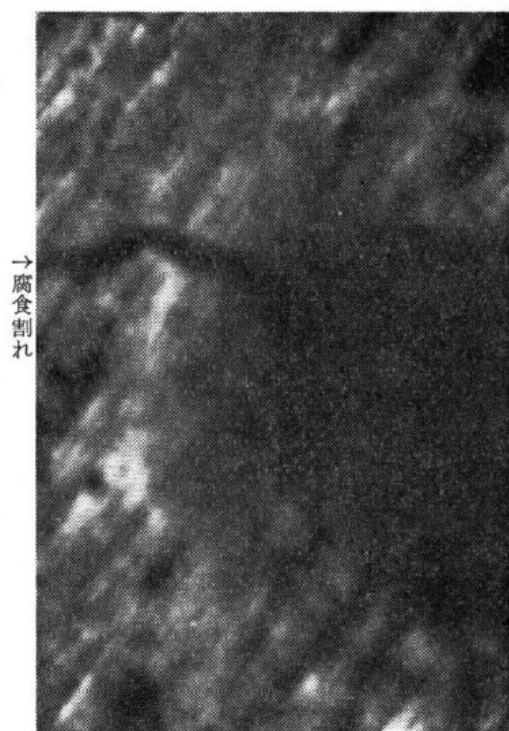


図 1. シアンを含む溶液中での応力腐食割れ¹⁾