

(314) 液体アンモニア中における高張力鋼の腐食割れ

新日本製鉄(株)基礎研究所

岡田秀弥 内藤浩光
堀田 渉

1. 緒言：液安タンクの割れは10数年前にアメリカで最初に報告され¹⁾、本邦においても貯蔵用タンクに割れが生ずることが本年はじめて公表されている²⁾。本報告は割れ再現試験法および割れ機構に関する実験室的検討結果である。

2. 実験方法：供試材は軟鋼および50~80kg/mm² 高張力鋼の母材、再現熱サイクル材、溶接ビード置き材である。ガラス製オートクレーブを用いて液安を充填し、その中で4点曲げ試験片(3×10×115%)を電解して加速試験とした。割れの確認は試験後検鏡によるとともに割れ断面、破面の観察も行なった。その他鋼中水素透過性についても若干検討した。

3. 実験結果：応力腐食割れ、水素脆性割れの何れにしても腐食反応が関与するため、電解によって腐食反応を促進し、各種要因(材質、応力、環境不純物)の影響を検討して、割れ感受性を一週間以内という短時間で判断することができた。(1)電解条件と割れの関係：割れ試片の全ては陽極試片である(溶解反応に起因)。陰極反応生成物のH₂の役割は、陽極電解後陰極にすると割れが加速され割れに対する材質の強度限界が低下すること、さらには陽極試片でも局部的にH₂の発生があることなどから(Fig.1)割れの伝播過程に関与している。(2)材質と割れの関係：割れは材料強度あるいは硬度に依存している(Fig.2)。陽極電解ではHT80の各種試片およびHT50~60の溶接最高硬さを示すHAZに割れを生ずるが、これに陰極電解を加えると割れ強度限界は低下する。(3)付加応力と割れの関係：材料強度が増すと割れを示す付加応力は低下する。HT80で0.2σ, HT60では0.5σの応力で割れを生じた。(4)環境不純物と割れの関係：CO₂は云われているようにカルバミン酸アンモニウムからのNH₄⁺の生成によって鋼の腐食度を増すほか、カルバミン酸アンモニウムの強腐食性で割れ発生を促進する。H₂Oは割れ発生を抑制するが、材料強度、付加応力、CO₂濃度など他の要因によってその有効限界値は変化する。本実験の範囲内では、不純物を添加しない液安(受入れまゝで純度は99.9%以上)中でも割れは生じた。(5)割れの断面および破面観察：一般的な特徴としては、割れの起点は腐食によって形成される切欠部の底が多く。割れ経路は旧γ粒界、粒内ともあるが、高硬度の個所では粒界割れである。また表面近くは粒内割れ、割れ先端部は粒界割れが多く、SCCの特徴である枝分れも認められた。Fig.3に写真を示す。以上から割れ発生は、陰極電解だけでは認められないこと(SCC)、材料強度に依存し陰極電解を加味すると割れが促進されること(水素割れ)を考慮すると、pitが起点となって応力集中部ができ、NH₄⁺濃度の増大とともに新生面における水素発生(侵入)が容易になるためと思われる。(1) T.J. Dawson: Welding J., 35 568(1956), (2) 今川博之: 第20回腐食防食討論会要旨集, P309(1973)

