

論 文

UDC 669.14.018.292 : 620.194.2 : 546.171.1 : 541.138

液体アンモニア中における応力腐食割れ促進試験法の開発

中井 揚一*・上杉 康治*・倉橋 速生*

Development of Laboratory Test Method for Stress Corrosion Cracking of Steels in Liquid Ammonia

Youichi NAKAI, Yasuji UESUGI, and Hayao KURAHASHI

Synopsis :

To develop a laboratory test method for accelerating stress corrosion cracking (SCC) of steels in liquid ammonia, effects of ammonia contaminants, such as O_2 , N_2 , CO_2 , etc., and electro-chemical polarization on the time to failure of specimen under a constant tensile load have been studied.

SCC is strongly accelerated by an anodic polarization of steel in liquid ammonia which is saturated with CO_2 and contaminated with O_2 above 0.5 atm partial pressure. By this test method, previous research findings on the inhibition of SCC by the addition of water and the decrease of temperature are confirmed. The susceptibility for SCC of various commercial steels examined by this method for 7 days is correlated very well with the result of one year immersion test in ammonia storage tank. Cracks of specimens are quite similar in appearance and this suggests the same SCC mechanism prevails in both cases.

1. 緒 言

近年、化学工業用の原料となる液体アンモニア（液安）を貯蔵するタンクのうち、主として 60 kgf/mm² 級調質高張力鋼（HT 60）製タンクに微細な割れが多発しており、応力腐食割れ（Stress Corrosion Cracking, SCC）現象の一つとして注目されるとともに、保安上大きな問題となつている。今のところ液安の漏洩事故に至つた例はみられないが、大型化するタンクの検査、補修には多大の費用を要するため、経済性の面からもこの問題が重視され、関連法規の改訂を伴う設備の保守管理の強化傾向とともに、その防止対策がますます強く望まれている。

液安中における SCC の機構解明および耐液安用鋼の開発には、実環境での割れを実験室的に容易に再現できる促進試験が不可欠であり、従来から各種の試験法が用いられてきた。たとえば、DEEGAN ら¹⁾は低歪み速度試験法により 24 h 以内で SCC を発生させ得ると報告しており、今川²⁾は CO_2 を飽和させた液安中に、焼入れたままの WOL 型試験片をステンレス鋼に接触させた状態で浸漬する方法で各種商用鋼の SCC 感受性を調べている。また岡田ら³⁾は CO_2 を飽和させた液安中で、

4 点曲げ試験片をアノード分極する方法やアード分極後さらにカソード分極する方法で促進試験を行い、SCC 感受性は材料強度に依存するという結果を得ている。しかしながら、これらの報告では実環境で発生する SCC との対応が明らかではない。

本研究では液安中に含まれる O_2 や N_2 などの不純物と電氣的加速を組み合わせることにより、短時間で SCC を再現できる促進試験法について検討し、液安貯蔵タンクの割れやタンク内浸漬試験で発生した割れと比較した。この場合、液安自身の電気伝導度がきわめて小さいため、電解質の添加が必要であるが、液安中に含まれる不純物のうち CO_2 ⁴⁾ がその作用をするので、 CO_2 飽和の液安を基本腐食系とした。

2. 実験方法

2.1 実験装置

電氣的加速条件および環境因子の影響を調べるために用いた定荷重引張型試験機および試験槽を Fig. 1 に示す。試験機の最大負荷重は 600 kg であり、試験片つかみ部には試験槽の内圧 (25°C で約 10 atm) によつて試験片に付加される引張力を相殺するための圧力平衡機構を備えている。また試験槽の外部に円筒形容器を取り付

昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 11 月 20 日受付 (Received Nov. 20, 1980)

* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

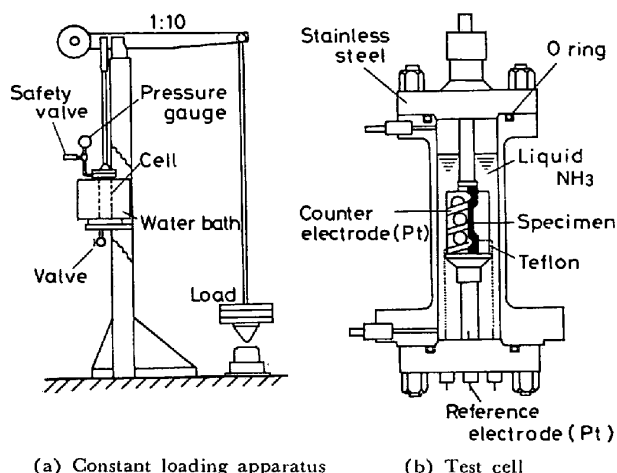


Fig. 1. Apparatus for SCC test in liquid ammonia.

け、恒温水を循環させて試験槽を一定温度に保持した。試験槽は SUS 316 製、容積 0.6 l であり、下部には本体とテフロンで絶縁された3本の白金端子を有している。この槽に用いたOリングには、一般に使用されているネオプレンなどのゴムは劣化するので、特殊配合のシリコーンゴムを使用した。また試験片はテフロンおよびシリコーンゴムを用いて試験槽本体と完全に絶縁し、テフロンで被覆したステンレス線で下部端子に接続した。

商用鋼の耐液安 SCC 性を調べるため、母材の試験には4点曲げ試験片を、溶接部の試験には2円孔拘束試験片を用い、それぞれ5 l ガラス製オートクレーブおよび20 l ステンレス製オートクレーブ内で促進試験を行った。

いずれの試験も電流（電位）規制は、対極および照合電極としてそれぞれ白金板および白金線を用い、定電流（定電位）電解装置にて行った。

2.2 試験液の調整

本実験では純度 99.96% 以上の市販液安を蒸留精製して使用した。この操作により油などの浮遊不純物を除去するとともに、市販液安ボンベロット間の純度変動を軽減した。

試験槽および試料装着治具は各試験ごとに希硝酸で酸洗したのち、アセトンで洗浄し、熱風で乾燥した。つぎに、アンモニアガスで5回の加圧と放圧を繰り返して試験槽内の空気を置換したのち、ガス排気法で液安を試験槽に充てんした。

液安への CO₂ の添加は、あらかじめ飽和量以上のカルバミン酸アンモニウムを試験槽内に前置きし、液安を充てんする方法で行った。したがって、CO₂ を含む系における CO₂ 濃度はすべて飽和であり、その量は 0.6 % 以下であった。硝酸アンモニウム (NH₄NO₃) および水の添加も同様に、所定量だけこれらを前置きする方法によった。つぎに O₂, N₂, 空気, メタン (CH₄) の液安への添加は、液安を試験槽に充てんしたのち、これらのガスを所定分圧だけ加圧する方法で行った。なお試薬は特級を、ガス類は高純度 (99.99% 以上) のものを、水は蒸留水を使用した。

2.3 供試材

供試材の化学成分を Table 1 に示す。これらはいずれも商用鋼であり、AおよびBは 80 kgf/mm² 級調質高張力鋼 (HT 80), CおよびDは 60 kgf/mm² 級調質高張力鋼 (HT 60), Eは非調質低温用圧力容器鋼 (SLA 33 A) である。これらの機械的性質を Table 2 に示す。硬度は素材板厚断面の表層部の値である。

液安 SCC 試験に用いた引張りおよび4点曲げ試験片は素材の表面層（表面 1 mm は切削除去）より採取し、2円孔拘束試験片は素材全厚を使用した。各試験片の形状、寸法を Fig. 2 に示す。試験片は加工後エメリー紙 #320 で研磨し、アセトンで脱脂して実験に供した。SCC 試験後の試料はすべてワイヤーブラシで脱錆し磁粉探傷を行った。これにより肉眼や拡大鏡では識別困難な微細割れを検出することができた。

3. 実験結果

3.1 分極の効果

実験はA鋼を用いて行った。CO₂ 飽和液安中 (NH₃+

Table 1. Chemical composition of steels. (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Al	B
A	0.11	0.27	0.78	0.014	0.006	0.98	0.46	0.44	0.031	0.25	0.056	0.0018
B	0.14	0.25	0.87	0.010	0.004	—	0.59	0.44	0.027	0.24	0.053	0.0005
C	0.13	0.33	1.32	0.013	0.005	0.50	—	0.13	0.042	—	0.029	—
D	0.13	0.35	1.35	0.022	0.004	—	—	—	0.036	—	0.030	—
E	0.08	0.23	1.47	0.015	0.005	0.29	0.10	—	0.020	—	0.032	—

Table 2. Mechanical properties of steels.

Steel	Y. S. (kgf/mm ²)	T. S. (kgf/mm ²)	Hardness (Hv)
A	83.0	88.0	278
B	73.6	81.0	242
C	57.0	65.0	235
D	62.0	66.0	210
E	34.2	46.8	132

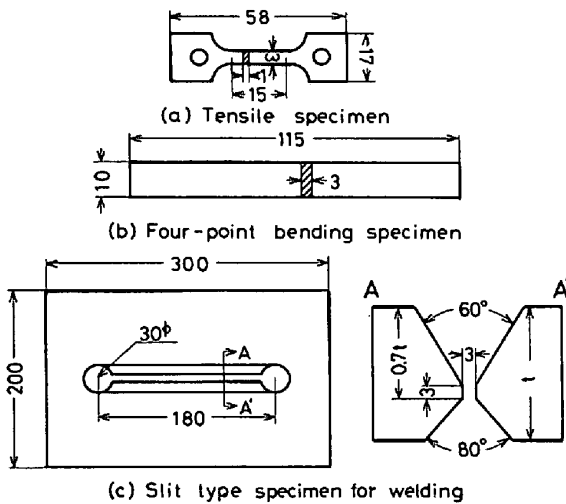


Fig. 2. Specimens for SCC test in liquid ammonia. (Dimension : mm)

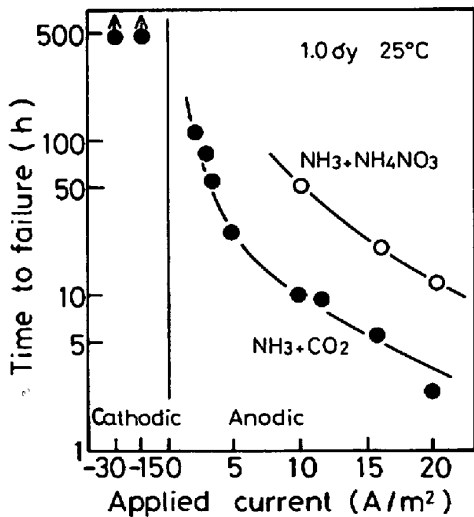
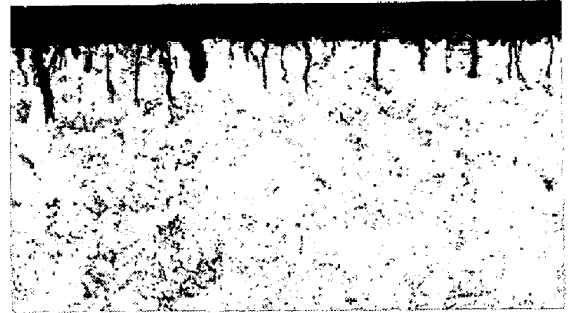


Fig. 3. Effect of applied current on fracture time of steel A in NH₃+CO₂.

CO₂系)で降伏点(σ_y)に等しい引張応力を負荷した SCC 試験における破断時間と付加電流の関係を Fig. 3 に示す。CO₂のみを含む液安中でもアノードに分極すると SCC が発生し、破断時間はアノード電流の増加とともに短くなる。一方、カソード分極下では試料表面で



10 mm



0.05 mm

Photo. 1. Stress corrosion cracks formed on steel A tested in NH₃+CO₂ with constant anodic current of 3A/m².

水素発生がみられるが、500 hでも SCC は発生しなかつた。アノード分極下で破断した試験片の磁粉探傷の結果、破断部以外にも応力に対して直角な微細割れが多数認められた。この割れの分布状況と断面の顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。割れの伝播経路は粒界、粒内に関係なく直線的である。

Fig. 3 には CO₂ を含まず NH₄NO₃ を 5 wt% 含む液安中 (NH₃+NH₄NO₃ 系) での実験結果も示した。NH₄NO₃ は液安に溶解し、その電気伝導度を著しく増大させるが⁶⁾、この系においてもアノード電流の増加とともに破断時間は短くなる。しかし、破断した試験片には NH₃+CO₂ 系でみられたような微細割れがまったく認められなかつたことから、全面溶解によつて断面積が減少し、機械的に破断したものである。NH₃+CO₂ 系での破断時間にも全面溶解の影響が含まれるが、NH₃+NH₄NO₃ 系の破断時間と比較すれば、それを支配している要因が SCC であることは明らかである。

3.2 液安中の不純物および温度の効果

NH₃+CO₂ 系に O₂, N₂, 空気をそれぞれ単独に添加した溶液および O₂ と CH₄ を添加した溶液中で、降伏応力に等しい引張応力を負荷し、アノード分極したときの破断時間を A 鋼で求めた。また水添加および液安温度の効果についても調査した。

Fig. 4 に分圧 1 atm の O₂ または N₂ を添加した系における破断時間とアノード電流の関係を示す。NH₃+CO₂ 系でも SCC は発生するが、さらに O₂ を添加すると SCC は著しく促進され、破断時間は 1 桁短くな

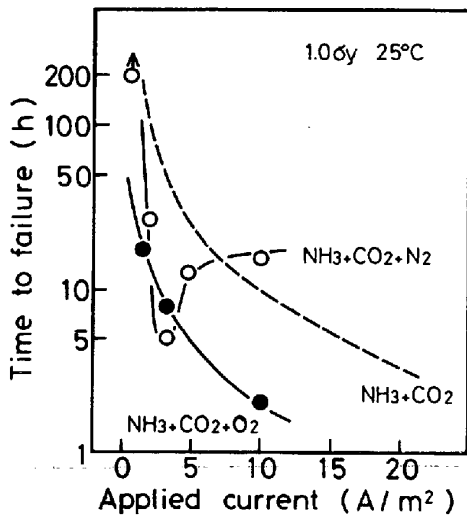


Fig. 4. Effect of applied current on fracture time of steel A in $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$ and $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{N}_2$.

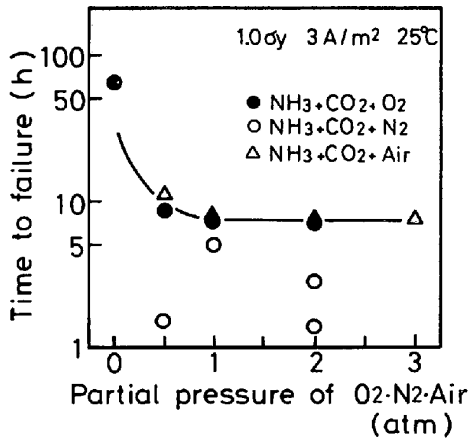


Fig. 5. Effect of the partial pressure of O_2 , N_2 and air on fracture time of steel A in NH_3+CO_2 with constant anodic current applied.

る。また破断時間はアノード電流の増加とともに短くなる。一方、 N_2 を添加した場合には電流密度が $1\sim 3\text{ A/m}^2$ の範囲で電流の増加とともに SCC は著しく促進され、 3 A/m^2 では O_2 より N_2 の効果が大きくなる。しかし電流密度が 3 A/m^2 を越えると N_2 の SCC 促進効果は小さくなり、 10 A/m^2 ではむしろ抑制効果を示し破断時間は NH_3+CO_2 系のそれより長くなる。Fig. 5 に一定のアノード電流 (3 A/m^2) 下での破断時間におよぼす O_2 , N_2 および空気分圧の影響を示す。 O_2 は 0.5 atm の分圧で破断時間を著しく短縮するが、さらに分圧を増しても破断時間に変化はみられない。 N_2 は 0.5 atm 以上の分圧で O_2 以上に破断時間を短くするが、この場合、破断時間と N_2 分圧との間に一定の傾向は認められない。一方、空気分圧の効果は O_2 のそれと完全に一致し、 O_2 と N_2 が共存すると N_2 の効果が消滅することを示している。

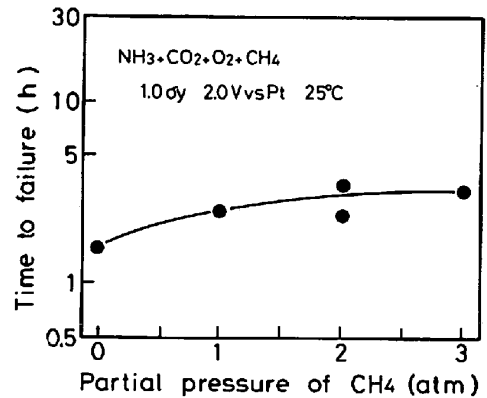


Fig. 6. Effect of the partial pressure of CH_4 on fracture time of steel A in $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$ with constant potential applied.

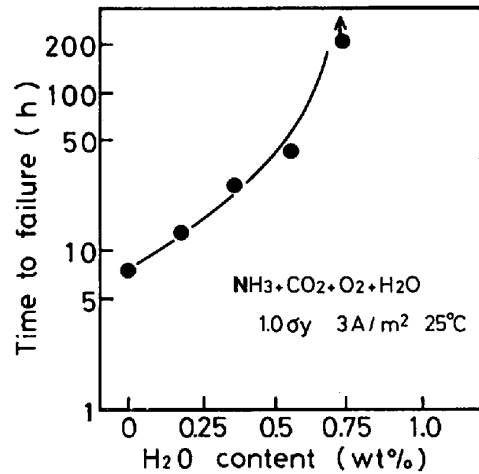


Fig. 7. Effect of the addition of water on fracture time of steel A in $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$ with constant current applied.

以上の結果から、実験条件の多少の変動による影響が少なく、短時間で液安 SCC を発生させる促進条件としては、 NH_3+CO_2 系に O_2 を添加し、試験片をアノードに分極する方法がもつとも望ましいことがわかった。

つぎに $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$ 系に CH_4 を添加し、定アノード電位 (2 V vs Pt) 条件下で破断時間を求めた結果を Fig. 6 に示す。 CH_4 の添加によつて破断時間はわずかに長くなり CH_4 の弱い液安 SCC 抑制効果を示すが、分圧を増してもその効果は変わらないことを確かめた。

また $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$ 系、定アノード電流 (3 A/m^2) 条件下で破断時間におよぼす水添加の影響を Fig. 7 に示す。添加量の増加とともに破断時間は長くなり、無添加の場合の破断時間が 7 h であるのに対し、 0.75% 添加すると 200 h でも SCC は発生しなかつた。Fig. 8 には温度の影響を示す。温度の低下も破断時間を延長し、とくに 10°C 以下になるとその効果は顕著である。したがつて、鋼製タンクの液安 SCC 防止に関する限り液安

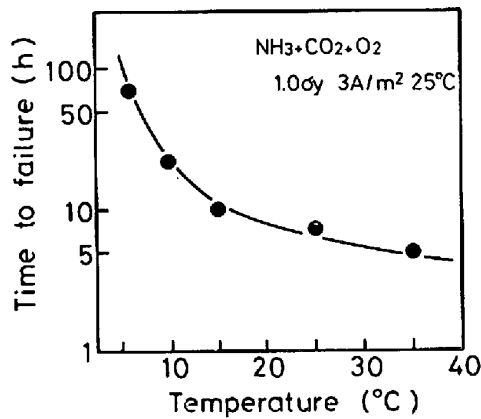


Fig. 8. Effect of temperature on fracture time of steel A in $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$ with constant current applied.

Table 3. Results of 7 day four-point bending SCC test of commercial steels in $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$ solution under constant applied anodic potential (2.0V vs Pt).

Steel	applied stress ($\times \sigma_y$)				
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
A	●	×	×	×	×
B	○	●	●	×	×
C	○	○	●	●	●
D	○	○	○	○	●
E	○	○	○	○	○

key: × macro-and microcracking ● microcracking ○ no cracking

への水添加や貯蔵温度の低下が有効であることが明らかである。

3.3 商用鋼の液安 SCC 感受性

Table 1 に示した 5 鋼種の液安 SCC 感受性を調べるため、5 l のガラス製オートクレーブ中で 4 点曲げ促進試験を行った。これまでの実験結果に基づき、溶液として 25°C の $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$ 系を選び、電気的加速には一度に多数の試験片が処理できるアノード定電位法 (2V vs Pt) を適用し、試験期間は予備試験の結果から 7 日とした。結果を Table 3 に示す。試験片表面は短時間で黄褐色の錆で覆われるため外部からの目視では割れ発生時点を確認できなかった。A 鋼 (HT 80) の負荷応力レベル 0.4~1.0 σ_y , B 鋼 (HT 80) の 0.8~1.0 σ_y の試験片が破断したが、C, D 鋼 (HT 60) および E 鋼 (SLA 33 A) はすべての応力レベルで破断しなかった。また磁粉探傷の結果、A 鋼の負荷応力レベル 0.2~1.0 σ_y , B 鋼の 0.4~1.0 σ_y , C 鋼の 0.6~1.0 σ_y , D 鋼の 1.0 σ_y の試験片には破断の有無にかかわらず微細な割れが検出されたが、E 鋼にはこの微細割れも見えなかった。これらの事実は、強度または硬度が液安 SCC を支配する重要な因子であり、それが高いほど液安 SCC 感受性が高くなることを示している。この結果は岡田ら³⁾の結果と一致する。

A 鋼および C 鋼に発生した微細割れの断面を Photo. 2 に示す。A 鋼の割れは粒界、粒内に関係なく直線的に伝播しているが、C 鋼では主として粒界を伝播しており、いずれも先端で枝分かれがみられる。

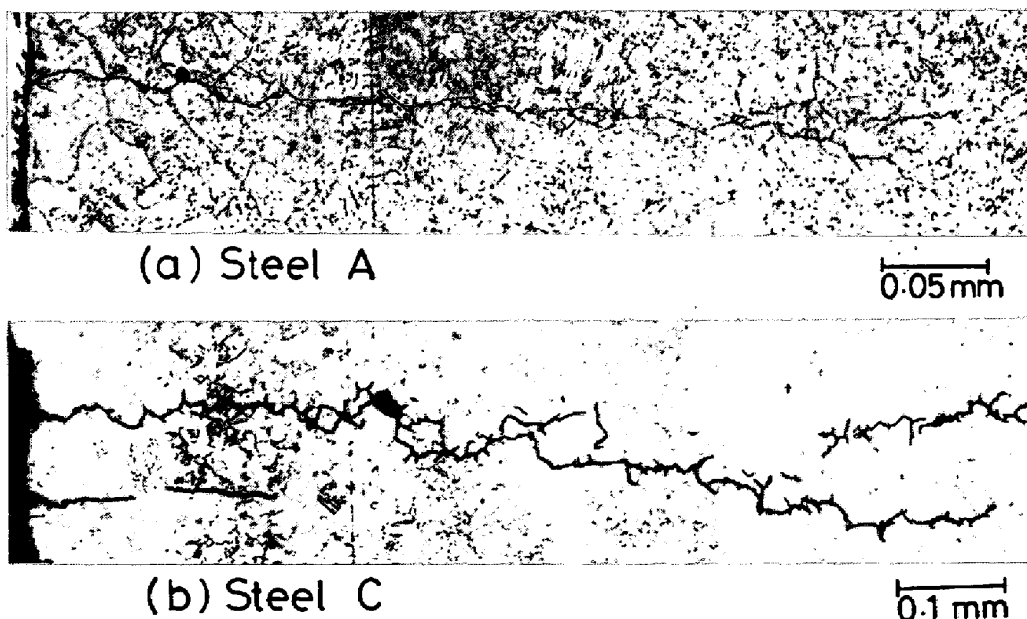


Photo. 2. Photomicrographs of stress corrosion cracks formed on the four-point bending specimens of steels A and C in $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$ as shown in Table 3.

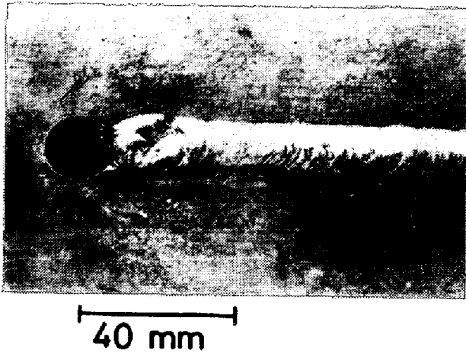


Photo. 3. Macro photograph of the welded specimen of steel A tested in $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ with constant anodic current applied.

3.4 溶接部の液安 SCC 感受性

溶接部の液安 SCC 感受性を調べるため、前記 5 鋼種の 2 円孔拘束試験片 (Fig. 2) に入熱 1.1 kJ/cm で溶接を行い、20 l ステンレス製オートクレーブ内で促進試験を行った。実験条件は $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ 系、アノード電流 10 A/m²、試験期間 1 ヶ月である。この結果、A 鋼を除いて割れはまったく認められなかった。A 鋼の割れ発生状況を Photo. 3 に示す。溶着金属や熱影響部に割れはみられず、熱影響部に接した母材側で溶接線に直角な割れが多数みられた。このような割れの分布は川本ら⁶⁾が同様の試験片 (HT 80) を球型タンク内に 1 年間暴露して得た結果と一致している。

4. 考 察

SCC の促進試験を実施する場合、第一に問題となるのは実環境での事例との対応性、相関性である。とくに単なる浸漬による試験ではなく、本実験のように電気的処理を加える場合にはこのことが大きな問題となる。本報告では液安中での高張力鋼の SCC 特性を定荷重引張型試験機を用いて検討した結果、 $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ 系で試験片をアノードに分極することにより、短時間で SCC を発生させ得ることを明らかにした。そこで、まずこの促進法で得られる割れと実環境で発生する割れとの比較

検討が必要である。

1964 年より使用していた容積 300 m³ の HT 60 製 (板厚 23 mm) 液安用球型タンクを 11 年目に開放検査したところ多数の割れが発見された。割れは液相部に集中しており、とくに液安と接する時間の長い下部ほど発生は激しく、その発生位置は主として溶接部および治具溶接跡周辺、脚柱溶接部の裏側 (タンク内面側) であつた。本タンクは割れのグラインダー除去、溶接肉盛補修、補修部の局部応力除去焼鈍 (570°C×2 h) を実施したのち再使用されたが、1 年後の開放検査で再び多数の割れが発見された。この割れ発生状況を Photo. 4 に、割れの断面を Photo. 5 に示す。割れは溶着金属や熱影響部には発生せず、溶接部からやや離れた母材側に発生している。2 円孔拘束試験片を用いた促進試験でも、残留応力分布が実用タンクと異なるため割れの分布はやや異なるが、このような特徴は再現できた (Photo. 3)。また本タンク材の化学成分は本実験の C 鋼の組成に近いが、その割れの伝播径路は主として粒界であり、C 鋼の 4 点曲げ促進試験でも同様の結果が得られた (Photo.

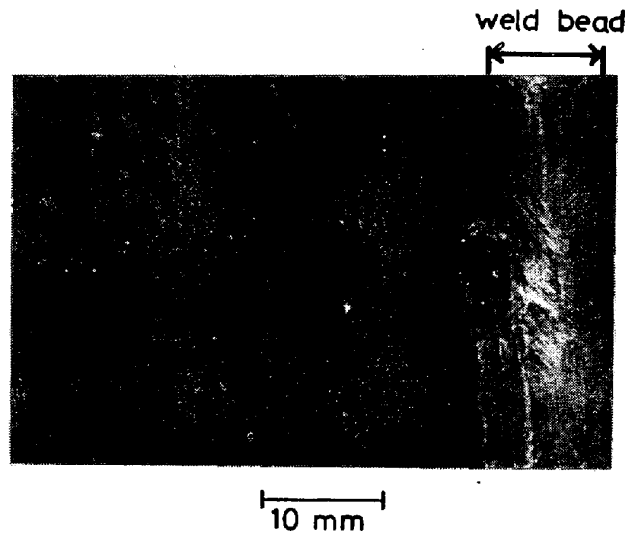


Photo. 4. Cracks formed on the inner surface of ammonia storage tank fabricated with HT 60 steels and used for 12 years.

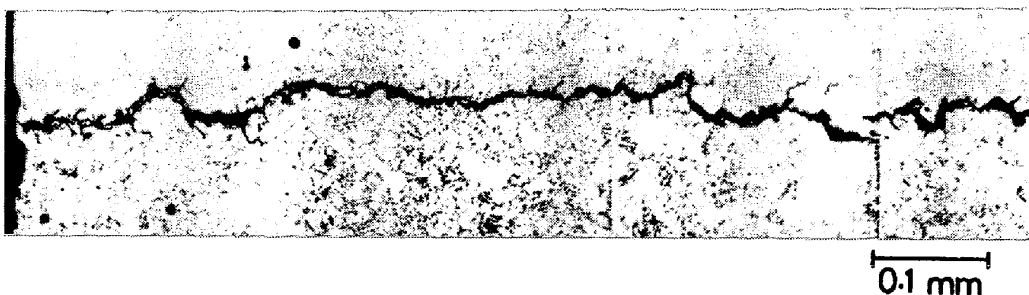


Photo. 5. Microphotograph of stress corrosion cracks formed on the inner surface of ammonia storage tank shown in Photo. 4.

2).

また本実験で使用した5鋼種の4点曲げ試験片およびU曲げ試験片(3^t×20^w×120^lmm, 曲げ半径15mm R)を前記タンク内に1年間浸漬したのち磁粉探傷を行った結果, A, B鋼の4点曲げ(応力レベル0.6~1.0

σ_y) およびU曲げ試験片とC鋼のU曲げ試験片に割れが検出され, DおよびE鋼にはまったく認められなかった. このように, 浸漬試験でも強度(硬度)の液安SCCに対する影響が明りようにみられ, 促進試験と同じ傾向を示している. ちなみに, A, B鋼の割れ発生状況を促

	stress level	Laboratory test	Field test
A	0.6 σ_y		
	0.8 σ_y		
	1.0 σ_y		
B	0.6 σ_y		
	0.8 σ_y		
	1.0 σ_y		

Photo. 6. Comparison of magnetic particle tests of steels A and B immersed in ammonia storage tank for one year and the ones tested in laboratory apparatus.

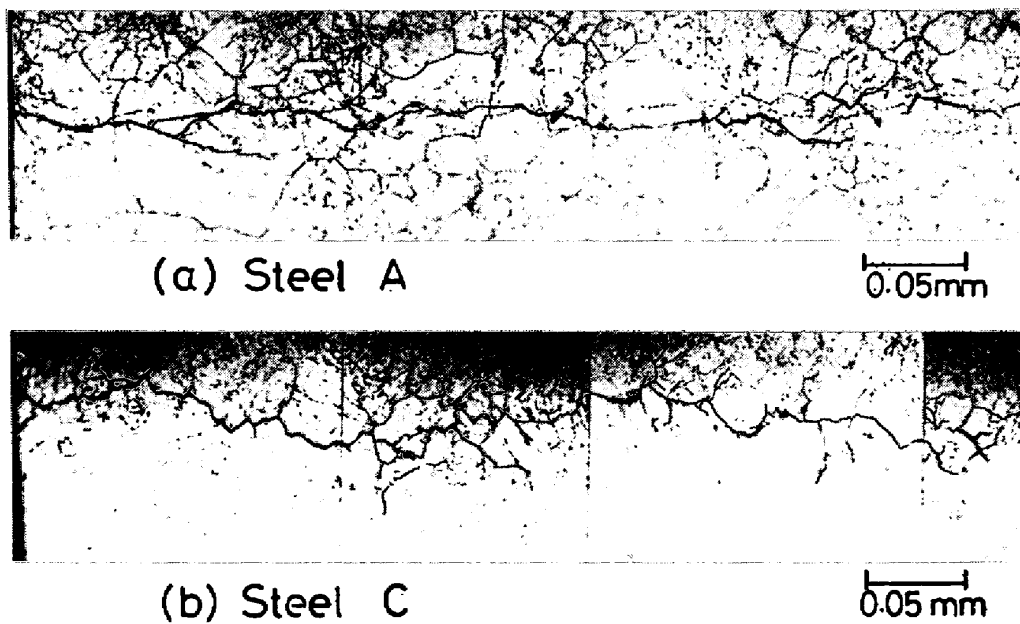


Photo. 7. Photomicrographs of stress corrosion cracks formed on steels A and C immersed in ammonia storage tank for one year.

進試験の結果と比較して Photo. 6 に示す。浸漬試験、促進試験のいずれについても、硬度の高いA鋼に割れが多い。また浸漬試験と促進試験を比較すると、後者に割れが多発しているが、このことは、本促進法（期間7日間）が実環境における1年間以上の浸漬に相当する促進性を有することを示している。事実、割れの断面観察によると、割れの最大深さは、浸漬試験では約0.6mmであるのに対し、促進試験では約0.8mmであった。また割れの伝播径路は、Photo. 7 に示すように、A鋼では粒界、粒内に関係なく直線的であり、C鋼では主として粒界である。この点に関しても促進試験の結果（Photo. 2）と完全に一致している。

以上のように、本促進法で得られた結果は、割れの伝播径路、材料強度（硬度）依存性および溶接部の割れ発生状況などの点で、実環境での SCC 事例や浸漬試験結果とよく対応している。したがって本促進法は液安割れ対策の検討、耐液安用鋼の開発および液安 SCC 機構の解明にきわめて有効と考えられる。

つぎに本実験で得られた環境因子の効果について、まず液安中の水分は SCC を抑制することが明らかになった。従来から水分の SCC 抑制効果に関しては多くの報告がなされており、たとえば DEEGAN ら¹⁾は0.08%以上、LYLE⁷⁾は0.2%以上の水添加で阻止できている。本実験では SCC 防上のためには約0.8%の水添加が必要であるが、この値は環境条件や鋼材の SCC 感受性によつて変化すると考えられる。

温度の効果に関しては、その低下とともに SCC は抑制され、とくに10°C以下でその効果は著しいが、これは今川⁸⁾の結果と一致する。一般に温度の低下とともに腐食反応速度は小さくなるが、本実験では定アノード電流下で行っているため、温度にかかわらず腐食速度は一定である。したがって、この結果は SCC に関与する腐食生成皮膜の形成が温度の低下によつて阻止されることを示していると考えられる。

LYLE⁷⁾はO₂はSCCを著しく促進し、N₂は高濃度の場合のみ促進し、低濃度ではむしろ抑制すると報告している。本実験でもO₂はSCCを著しく促進するが、N₂はアノード電流値やN₂分圧（濃度）によつてSCC

に対する効果が異なり特異な作用をすることが明らかになった。また空気の効果に関して DEEGAN ら¹⁾および LOGINOW ら⁴⁾はSCCを促進し、今川⁸⁾はSCCを抑制すると報告している。この相異はN₂の効果の特異性に起因するものと考えられる。本実験では空気の効果はO₂のそれに一致し、N₂の効果は消失するという結果が得られた。

また、液安中へのCH₄の混入はその製造法上さけられないが、LYLE⁷⁾の結果と同じくCH₄はSCCをわずかに抑制することが明らかになった。

5. 結 言

液安中での SCC 促進試験法の開発と SCC におよぼす環境因子の影響を把握することを目的として実験を行った結果、NH₃+CO₂+O₂系で試験片をアノード分極することにより、実環境で発生する SCC とよく対応する割れを短期間で再現することができた。また本促進法により得られた SCC に対する環境因子の効果は従来から報告されている結果と定性的に一致し、この点からも本法は耐液安用鋼の開発や液安 SCC 機構の研究を進める上で有効と考えられる。

文 献

- 1) D. C. DEEGAN and B. E. WILD: Corrosion, 29 (1973), p. 310
- 2) 今川博之: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 992
- 3) 岡田秀弥, 内藤浩光, 堀田 渉: 鉄と鋼, 59 (1973), 11, p. 317
- 4) A. W. LOGINOW and E. H. PHELPS: Corrosion, 18 (1962), p. 299t
- 5) 日本化学会: 化学便覧基礎編II, (1966), p. 1037 [丸善]
- 6) 川本輝明, 見城孝雄, 今坂芳晴: 石川島播磨技報, 17 (1977), p. 259
- 7) F. F. LYLE: "A study of stress corrosion phenomena resulting from transportation of anhydrous ammonia in quenched-and-tempered steel cargo tanks" prepared for Bureau of Motor Carrier Safety, Feb. (1976)
- 8) 今川博之: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 211
- 9) 今川博之: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 1250