

## 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鋼の応力腐食割れ機構

中井 揚一\*・上杉 康治\*・倉橋 速生\*

## Stress Corrosion Cracking of Steel in Liquid Ammonia

Youchi NAKAI, Yasuji UESUGI, and Hayao KURAHASHI

## Synopsis :

The mechanism of stress corrosion cracking (SCC) of low alloy steel in liquid ammonia has been investigated by measuring potentiostatic polarization curve, potential- or current-time curve under a constant tensile load and electro-chemical hydrogen permeation.

The results obtained are as follows;

- 1) In liquid ammonia containing strong electrolyte, such as  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , anodic polarization curve of steel shows active, passive and trans-passive states as in aqueous solutions. The passive state is eliminated by the addition of  $\text{CO}_2$ .
- 2) By the existence of  $\text{CO}_2$  in liquid ammonia the corrosion rate of steel increases, and a corrosion product film is formed on the surface of steel. The film formation is considerably accelerated by the addition of  $\text{O}_2$ .
- 3) A potential rise or current decay in the constant load test under anodic polarization is observed before the failure of specimen, this indicating the growth of the corrosion product film on the surface of steel.
- 4) The addition of water or the decrease of temperature inhibits the formation of corrosion product film and the cracking of specimen.
- 5) Under anodic polarization, no hydrogen permeation is observed but cracking is stimulated.

These results indicate that SCC of steel in liquid ammonia is due to an active path corrosion mechanism.

## 1. 緒 言

液体アンモニア (液安) 中における応力腐食割れ (SCC) の研究は, 1950 年代に米国で農業用液安貯蔵タンクに漏れや割れが発見されたことに端を発している<sup>1)</sup>。それ以来, 液安 SCC に関する研究が数多くなされ, 液安 SCC の発生には汚染物質 (主として空気) が必要であり, 純粋な液安中では起こらないことが明らかになった<sup>2)</sup>。また液安への水添加が SCC の防止に有効であることも明らかになった<sup>3)</sup>。しかしながら液安 SCC の機構に関しては活性化径路割れ (APC) 説<sup>4)</sup>と水素脆性 (HE) 説<sup>5)</sup>があり, また APC 説においても汚染物質の作用については研究者によつて意見が異なるのが現状である。この原因としては液安が毒性で高圧を要する媒体であるため, 実験操作が困難であること, 液安中に溶け込む汚染物質の量がきわめて少量のため, 分析が困難

であることなどがあげられる。

著者らは先に  $\text{CO}_2$  飽和液安に酸素を添加した系で試験片をアノード分極すれば, 実際のタンクで発生する SCC と同様の割れをきわめて短期間で再現できることを報告した<sup>6)</sup>。したがつて, この系における鋼材の電気化学的挙動を測定することによつて, 液安 SCC の機構解明の手掛りが得られると考えられる。そこで腐食媒体としての液安の性質を分極曲線により検討するとともに, 酸素, 窒素および水の電気化学的挙動におよぼす影響を調査し, 液安 SCC の機構について考察を行つた。なお水素透過の実験も行つて水素脆性の可能性を検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 供試材

供試材の化学成分を Table 1 に示す。純鉄は実験室

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)

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

steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	V	Al
pure iron	0.003	—	0.003	0.002	0.008	—	—	—	—	—	—
HT80	0.11	0.27	0.78	0.014	0.006	0.98	0.46	0.25	0.44	0.031	0.056
S S 41	0.19	0.01	0.46	0.020	0.025	—	—	—	—	—	—

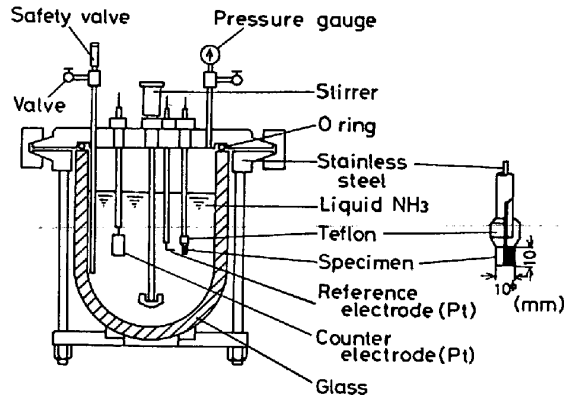


Fig. 1. Autoclave and specimen used for the measuring of polarization curve in liquid NH<sub>3</sub>.

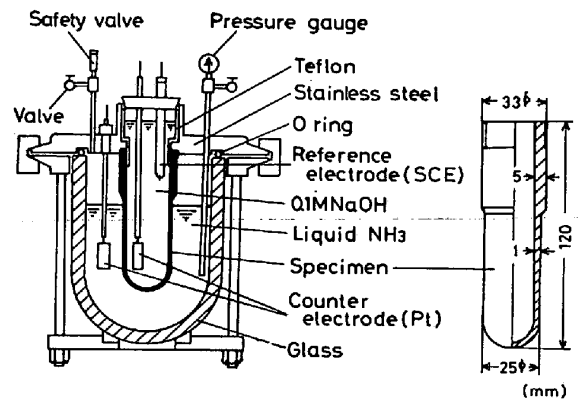


Fig. 2. Autoclave and specimen used for the measuring of hydrogen permeation through the steel specimen in liquid NH<sub>3</sub>.

溶解の 30 kg 鋼塊を熱間圧延したものであり、HT80 および SS41 は商用鋼である。なお HT80 の降伏強さは 83.0 kgf/mm<sup>2</sup>、引張強さは 88.0 kgf/mm<sup>2</sup> である。試料はいずれも試験片加工後、エメリー紙 320 # まで研磨、アセトン脱脂、熱風乾燥をして実験に供した。

## 2.2 実験装置

### 2.2.1 分極測定

Fig. 1 に分極挙動の測定に用いたガラス製オートクレープおよび試験片形状を示す。このオートクレープは結晶性耐圧ガラス製で、容量は 0.5 l、最高使用圧力は 15 atm である。外枠および蓋は SUS304、316 で製作し、パッキングにはテフロンおよびシリコンゴムを使用した。このオートクレープをアクリル板製の透視窓を有するステンレス製水槽に浸漬し、この中に恒温水を循環させて安全性を確保するとともに試験温度を一定に保持した。

電気化学測定系として、対極用の白金板、照合電極用の白金線、Stern-Makrides 方式の試料電極を図のようにオートクレープ上部から挿入した。分極挙動の測定には定電位電解装置を用い、Step 法で自然電極電位からカソードあるいはアノード側に分極した。各電位における保持時間は 10 min 以上とし、Step 間隔は 50~200 mV とした。

### 2.2.2 SCC 試験時の電気化学的挙動の測定

飽和の CO<sub>2</sub> を含む液安に O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、空気をそれぞれ単独で添加した系および O<sub>2</sub> と水を添加した系において、アノード分極（定電流または定電位）下で引張型

SCC 試験を行い、電位または電流の経時変化におよぼすこれら汚染物質の影響を調べた。また液安の温度の影響を調べるため同様の実験も行った。これらの実験には前報<sup>5)</sup>で述べた引張型 SCC 試験機と試験片を用いた。

電気化学測定系には、分極測定と同様、対極として白金板、照合電極として白金線を用い、電流または電位規制には定電流または定電位電解装置を用いた。

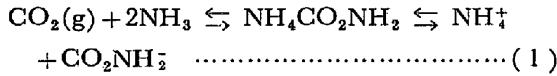
### 2.2.3 水素透過実験

液安中における鋼中への水素侵入の可能性を調べるため電気化学的手法を用いて水素透過実験を行った。実験に用いたオートクレープおよび試験片形状を Fig. 2 に示す。オートクレープは試験片装着部を除き分極測定に用いたものと同じである。試験片は図の形状のものを板厚 35 mm の素材から機械加工にて作製した。試験片内面には、液安と接する外面から拡散到達した水素のイオン化を安定させ、その効率を向上させる目的で Ni めつきを施した。試験片はその内部に 0.1M-NaOH 水溶液を満たし試験に供した。電気化学的水素透過実験の詳細はすでに報告<sup>6)</sup>したので省略する。本実験の特徴は試験中の試料表面状態を常時観察できること、そして試料にすぎ間腐食の起こる余地がないことである。

## 2.3 試験液の調整

実験に用いた液安はすべてドライアイスアルコール液を用いて冷却蒸留精製した。CO<sub>2</sub> の溶解はオートクレープ内に固溶量以上のカルバミン酸アンモニウム (NH<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) を前置し液安を注入することによって行つ

た. したがって本実験の CO<sub>2</sub> を含む系では CO<sub>2</sub> は飽和に達し, かつ次式の平衡が成立していると考えてよい.



硝酸アンモニウム (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), 塩化アンモニウム (NH<sub>4</sub>Cl) および水の添加もこれと同様に, 所定量だけ前置する方法で行った. また難溶性ガス成分 (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, 空気) の添加は所定分圧だけ加圧, 圧入する方法によった.

3. 実験結果および考察

3.1 強電解質を含む液安中での分極挙動

液安中で解離し, その電気伝導度を著しく高める物質としては NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> や NH<sub>4</sub>Cl などがあげられる. これらの強電解質を含む液安中で純鉄の分極挙動を調べ, 腐食媒体としての液安の作用を水のそれと比較した.

Fig. 3 に NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(5 wt%) 系および NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>Cl(5 wt%) 系における純鉄の分極曲線を示す. 次節の Fig. 5 に示すように NH<sub>3</sub> 系における腐食電位 (E<sub>corr</sub>) は -0.2~0.5 V vs Pt (以下単に V と記す) の範囲にある. またアノード, カソードいずれに分極しても電流密度は小さく, 限界電流密度は 0.4 A/m<sup>2</sup> 程度にすぎない. これは純液安の電気伝導度がきわめて小さいためであり, したがって純液安中では鋼材はほとんど腐食されないと考えてよい. これが純液安中で SCC が起こらない主たる原因であろう.

一方, NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 系における E<sub>corr</sub> は -0.90

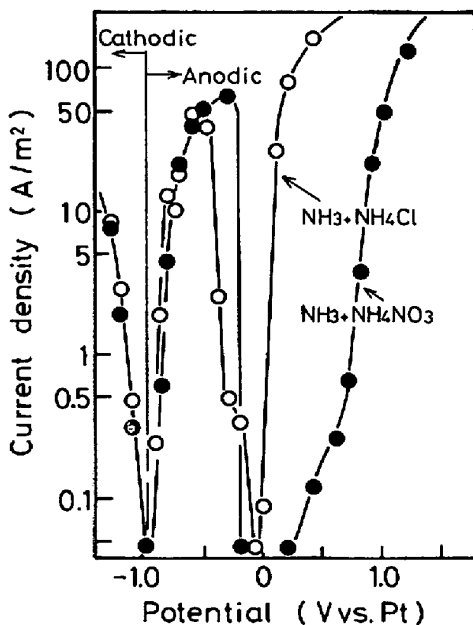
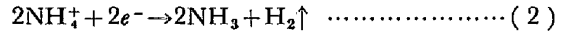
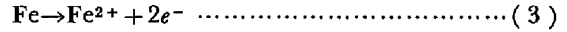


Fig. 3. Polarization curves of pure iron in liquid NH<sub>3</sub> with 5 wt% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> or 5 wt% NH<sub>4</sub>Cl.

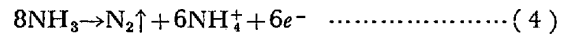
V であり, NH<sub>3</sub> 系に比し著しく卑になる. E<sub>corr</sub> よりカソード側に分極すると電流は著しく増加し, 試料表面よりガスの発生が起こる. これは(2)式の反応で発生する水素である.



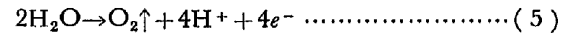
つぎに E<sub>corr</sub> よりアノード側に分極すると, まず(3)



式に示す鉄の溶解が起こり, 電位とともにアノード電流は急激に増加する. しかしこの溶解反応も -0.20~0.50 V の電位域では著しく抑制され, 電流はほとんど流れなくなる. これは試料が不動態化されたことを示しており, 試料表面は金属光沢を保持している. 電位が 0.50 V 以上になるとアノード電流は電位とともに急激に増加し, 試料表面から(4)式で示す窒素ガスが発生しはじめる.



以上のように, NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 系においてはカソード分極下で㊸水素発生, アノード分極下で㊹活性溶解, ㊺不動態化, ㊻窒素発生を示し, 水溶液系, たとえば 5 N-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 水溶液中における純鉄の分極挙動<sup>7)</sup>と きわめて類似している. ただし水溶液系では㊻の窒素発生に代わって, (5)式の反応により酸素が発生する.



以上の結果より, 腐食媒体としての液安は水と同じ働きをすると考えられる.

NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>Cl 系においても前記の㊸~㊻の反応が起こるが, 不動態領域から窒素発生域に移る過程で NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 系と異なる挙動を示す. すなわち, NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>Cl 系の不動態電位域は -0.10~0V とせましく, 0V 以上では電位とともにアノード電流が著しく増加する. このとき試料表面では孔食がまず発生し, 続いて全面溶解, 黒色皮膜の形成が起こる. 電位が 1.0V 以上になると窒素ガスの発生も起こる. この Cl<sup>-</sup> イオンによる不動態皮膜の破壊と孔食発生は今川<sup>8)</sup>の実験でも認められている. このように液安中に Cl<sup>-</sup> イオンが存在すると不動態皮膜が局部的に破壊され孔食を生ずるが, これと同様の現象は Cl<sup>-</sup> を含む水溶液中でもよく知られている. したがって液安中で生成する不動態皮膜も水溶液中のそれと同様の性質を有していると考えられる.

つぎに, NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 系に CO<sub>2</sub> を飽和まで添加した場合の純鉄のアノード分極曲線を Fig. 4 に示す. 本系では NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 系と異なり, 明りような不動態化挙動は認められず, CO<sub>2</sub> は不動態皮膜の形成を阻止することを示している. これは(1)式の解離によつて生ずるカルバミン酸イオン (CO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup>) が不動態皮膜の

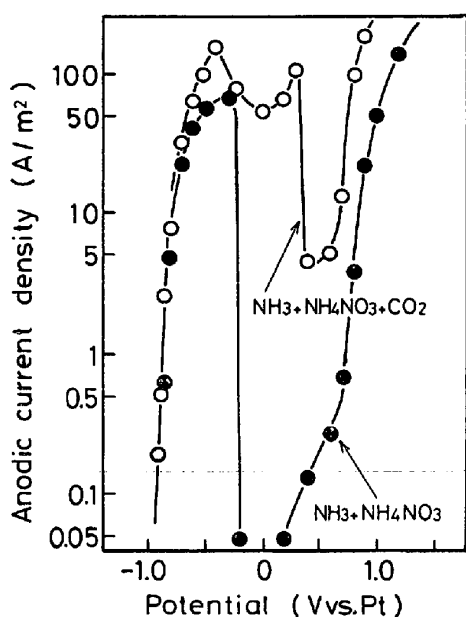


Fig. 4. Anodic polarization curve of pure iron in  $\text{CO}_2$  saturated liquid  $\text{NH}_3+\text{NH}_4\text{NO}_3$  compared to that in liquid  $\text{NH}_3+\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

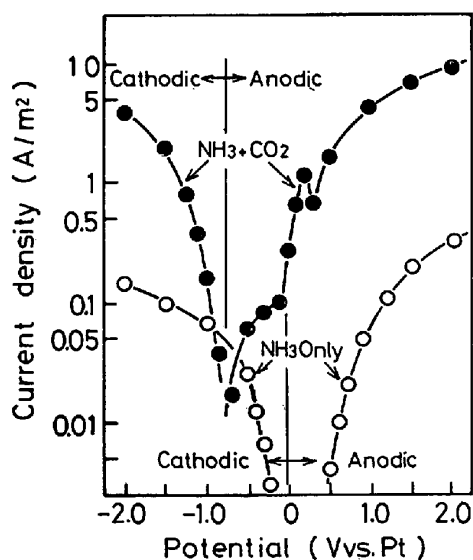


Fig. 5. Polarization curve of pure iron in liquid  $\text{NH}_3+\text{CO}_2$  compared to that in pure liquid  $\text{NH}_3$ .

生成を阻止するためと考えられる。

### 3.2 不純物を含む液安中での分極挙動

前述のように純液安系ではほとんど腐食は起こらず、また純液安中で SCC が発生したという報告もみられない。しかし、現実の液安中では腐食が進行し、SCC も発生することから、実用の液安には不純物が混入し、腐食性を高めていると考えられる。これらの不純物としては  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  などが報告されている<sup>9)</sup>。このうち  $\text{CO}_2$  は比較的少量に溶解し、(1)式のように解離して液安の腐食性を高めるため、まず  $\text{CO}_2$  飽和液安中

で純鉄の分極曲線を測定した。結果を Fig. 5 に示す。この系における  $E_{\text{corr}}$  は  $-0.7\text{V}$  であり、 $\text{NH}_3$  系のそれに比し著しく卑である。また  $\text{NH}_3$  系に比し、アノード、カソード両分極の電流密度はかなり高く、 $\text{CO}_2$  の電解質効果を示している。しかし  $\text{NH}_3+\text{NH}_4\text{NO}_3$  系と比較すると、この効果は小さく、液安中の  $\text{CO}_2$  は弱電解質であるといえる。カソード分極下では(2)式の水素発生反応が起こる。アノード分極下では挙動が複雑であるが、大別して3つの電位域に分けられる。まず  $E_{\text{corr}}\sim 0\text{V}$  の範囲では電流密度はきわめて小さく、かつ  $0\text{V}$  付近では液の攪拌により電流値が変動し拡散律速反応のような挙動を示す。つぎに  $0\sim 0.5\text{V}$  の範囲では、電位が  $0$  を越えると電流値は急激に増加を始め、 $0.15\text{V}$  で極大に達したのちわずかに減少し、 $0.25\text{V}$  で極小値を示す。これと同様の現象は今川<sup>8)</sup>の実験でも認められている。この電位域では鉄の溶解と黄赤色の皮膜が認められること、および前述の  $\text{CO}_2$  の不動態阻止効果から、この電流変化は不動態皮膜生成に対応するものではないといえる。なお、この電位域では電流値が時間とともに変動する傾向がみられた。さらに  $0.5\text{V}$  以上では電位とともにアノード電流は増加し、活性溶解と黄赤色の皮膜形成がみられる。電位が高くなると窒素の発生も同時に起こる。この電位域での特徴は一定電位で長時間、たとえば  $2.0\text{V}$  で  $2\sim 5\text{h}$  保持すると電流は減少しはじめ、最終的にはきわめて小さな値になることである。この現象は鋼表面に安定な皮膜が形成されたため起こると考えられる。電流が減少しはじめるまでの時間は保持電位が高いほど短くなる傾向がみられた。したがって、この皮膜は活性溶解に伴って形成されるものであり、 $\text{NH}_3+\text{NH}_4\text{NO}_3$  系で観察された不動態皮膜とは本質的に異なるものである。

つぎに、 $\text{NH}_3+\text{CO}_2$  系およびこの系に気相分圧で  $1\text{atm}$  の  $\text{O}_2$  または  $\text{N}_2$  を添加した系 ( $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$  系、 $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{N}_2$  系)における HT80 鋼の分極曲線を Fig. 6 に示す。 $\text{NH}_3+\text{CO}_2$  系における HT80 鋼の分極挙動は Fig. 5 に示した純鉄のそれとほぼ等しい。この系に  $\text{N}_2$  を添加しても分極曲線はまったく変化しない。ところが  $\text{O}_2$  を添加するとアノード分極挙動は著しく影響を受ける。すなわち  $E_{\text{corr}}\sim 0.5\text{V}$  の範囲でアノード反応は抑えられ、 $\text{NH}_3+\text{CO}_2$  系の  $0\sim 0.5\text{V}$  で観察されたアノード電流の極大、極小値は認められなくなる。また  $1.0\text{V}$  以上でもアノード電流は著しく抑制され、 $\text{NH}_3+\text{CO}_2$  系より1桁小さい値を示す。これは、 $\text{NH}_3+\text{CO}_2$  系において  $0.5\text{V}$  以上の電位に長時間保持した場合形成された皮膜が  $\text{O}_2$  を添加するときわめて短

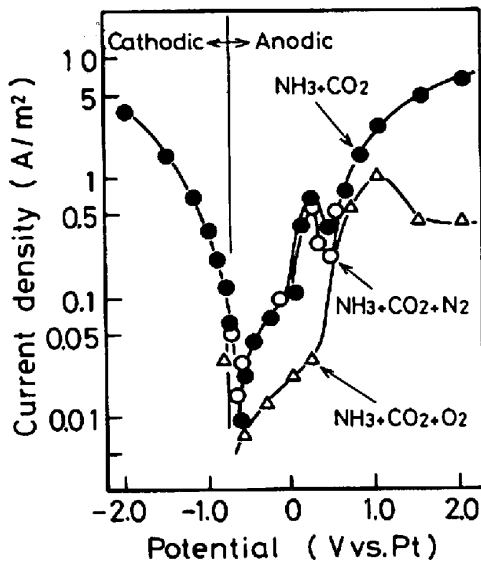


Fig. 6. Polarization curves of HT80 in liquid  $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$  or  $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{N}_2$

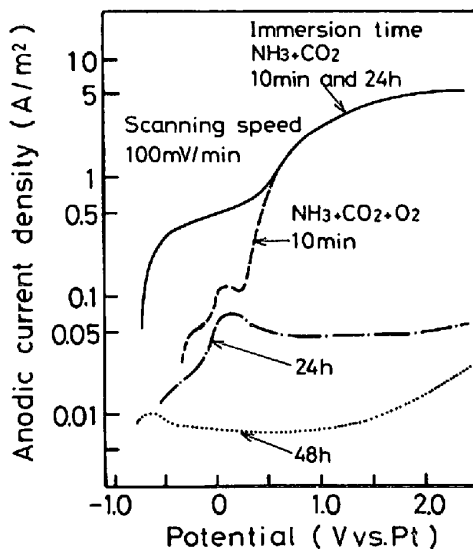


Fig. 7. Potentiodynamic anodic polarization curves of HT80 immersed in liquid  $\text{NH}_3+\text{CO}_2$  for 10 min and 24 h and  $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$  for 10 min, 24 and 48 h.

時間で生じ、本実験で用いたステップ法による分極測定に影響を与えたためと考えられる。この皮膜形成に対する  $\text{O}_2$  の効果を確認するため、 $\text{NH}_3+\text{CO}_2$  系および  $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$  系に自然浸漬し、10 mm, 24 h および 48 h 後にアノード分極曲線を測定した。分極曲線は時間因子の影響を除くため掃引法 (掃引速度 100 mV/min) で測定した。結果を Fig. 7 に示す。 $\text{NH}_3+\text{CO}_2$  系では 24 h 浸漬後でも分極曲線に変化はみられない。一方、 $\text{O}_2$  が含まれると、10 min 後ですでに  $E_{\text{corr}} \sim 0.5 \text{ V}$  におけるアノード反応が抑えられ、24 h 以上浸漬するとアノード分極側全域にわたって反応が著しく抑制され、その程度は浸漬時間が長くなるほど大きくなる。したがつ

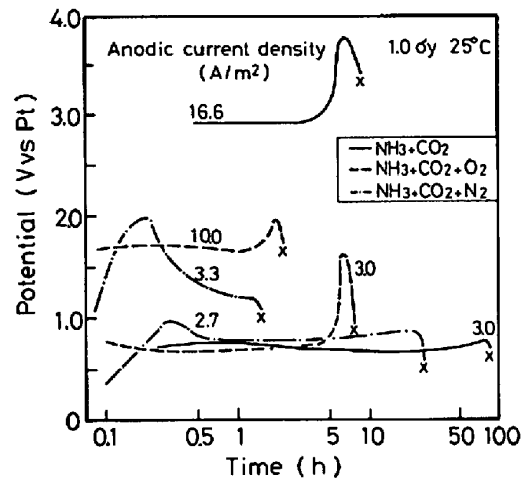


Fig. 8. Potential-time curves of HT80 under accelerated SCC test with constant anodic currents in liquid  $\text{NH}_3+\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$  and  $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{N}_2$ .

て、 $\text{O}_2$  を添加することによつて皮膜生成が著しく促進されることが明らかである。

以上のように、 $\text{NH}_3+\text{CO}_2$  系でアノード分極を行うと、不動態皮膜とは異なる皮膜が腐食に伴つて形成され、 $\text{O}_2$  はこの皮膜形成を著しく促進することがわかつた。

### 3.3 SCC 促進試験下での電気化学的挙動の経時変化

#### 3.3.1 定電流試験

$\text{NH}_3+\text{CO}_2$  系およびこの系に気相分圧で 1 atm の  $\text{O}_2$  または  $\text{N}_2$  を添加した系での定電流試験下における電位の経時変化を Fig. 8 に示す。 $\text{NH}_3+\text{CO}_2$  系において電流密度が高い場合 (16.6 A/m<sup>2</sup>)、試験開始後 3~4 h までの電位はほぼ一定 (約 2.9 V) であるが、その後電位は急上昇し、試験片が破断する直前から電位は急激に低下する。これは、電位の上昇が始まる時点で皮膜の形成が始まり、皮膜の局部破壊により局部溶解が始まると電位が低下し試験片の破断に至ることを示している。電流密度が小さい場合 (3 A/m<sup>2</sup>) には、電位の上昇がきわめてゆるやかなため、皮膜形成の開始時点は明らかでなく、最高到達電位も低い。これは電流密度が小さいため皮膜が試料表面を覆いつくすのに長時間を要するとともに、その過程で割れの核が発生し、そこでの局部溶解が起こるためであろう。 $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$  系でもまったく同様の電位変化を示すが、 $\text{O}_2$  の効果により皮膜が短時間で形成されるため、破断時間は著しく短縮されている。

一方、 $\text{N}_2$  は定電流試験下の電位変化に特異な影響を与える。電流密度が 3.3 A/m<sup>2</sup> の場合、試験開始直後に電位が 2.0 V 以上まで急上昇し、その後ただちに降下を

はじめ、試験片はきわめて短時間で破断した。電流密度が  $2.7\text{A/m}^2$  の場合にも初期の電位上昇はみられるが、電位は徐々に低下し、以後は  $\text{NH}_3+\text{CO}_2$  系の場合と同じ経過をたどつて破断した。Fig. 9 に示すように  $\text{NH}_3+\text{CO}_2$  系に空気を添加した場合にも、初期の電位の異常上昇が認められるが、電位は徐々に低下し、 $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$  系と同じく皮膜の形成を伴つて破断し、破断時間も  $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$  系でのそれにほぼ等しい。  $\text{N}_2$  を含む系において、試験開始直後に認められるこの電位の異常上昇は  $\text{N}_2$  分子の吸着によるアノード反応抑制効果が原因と考えられる。電流密度が  $3.3\text{A/m}^2$  の場合のように、この吸着だけでも SCC は起こり得るが、電流密度が小さい場合、または  $\text{O}_2$  が共存する場合には  $\text{N}_2$  の吸着だけでは SCC は起こり得ず、活性溶解、皮膜の形成を経て破断に至る。

### 3.3.2 定電位試験

$\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$  系の定電位試験における電流密度の経時変化におよぼす負荷応力の影響を Fig. 10 に示す。定電位試験下の電流変化は定電流試験下の電位変化と同様の傾向を示している。すなわち、初期には全面溶解が

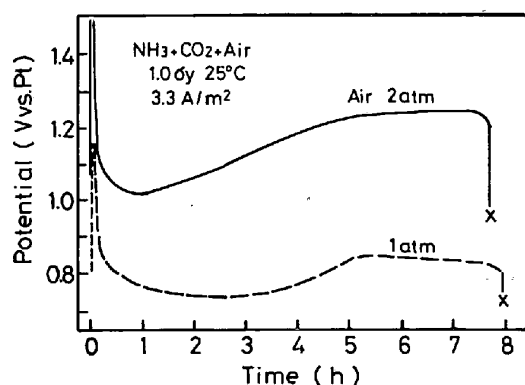


Fig. 9. Potential-time curves of HT80 under accelerated SCC test with constant anodic current in liquid  $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{air}$ .

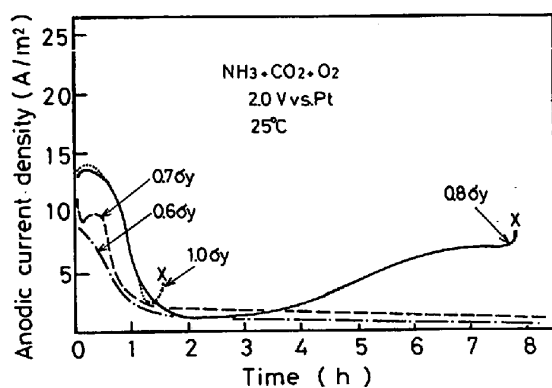


Fig. 10. Current-time curves of HT80 under accelerated SCC test with constant anodic potential in liquid  $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$ .

起こるため電流密度は高いが、1h 前後できわめて小さくなり、皮膜の形成を示している。負荷応力が  $1.0\sigma_y$  ( $\sigma_y$ : 降伏応力) の場合にはこの過程で破断した。一方、負荷応力が  $0.8\sigma_y$  以下では、電流密度がきわめて小さい状態が続いたのち、徐々に増加し試験片は破断する。この変化は皮膜の形成とその局部破壊および地鉄の局部溶解に対応すると考えられる。負荷応力の効果は皮膜形成過程にみられ、負荷応力が高いほど皮膜形成が困難なため、初期アノード電流密度が高く、かつ皮膜が全面を覆うのに要する時間は長くなる。

以上の定電流および定電位促進試験における電位および電流の経時変化を模式的に Fig. 11 に示す。これは沸騰  $42\%\text{MgCl}_2$  水溶液中におけるオーステナイトステンレス鋼の促進 SCC 試験で得られた結果<sup>10)</sup>と定性的には完全に一致している。ただし液相 SCC の特徴は SCC に関与する皮膜が不働態皮膜と異なり、活性溶解に伴つて生ずるものであることである。この皮膜の組成、構造等に関しては不明である。軟鋼の硝酸塩および炭酸塩応

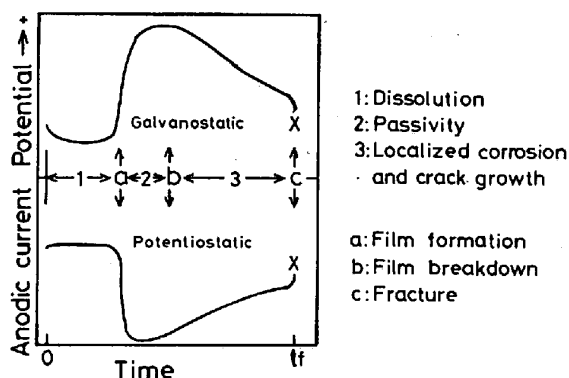


Fig. 11. Schematic potential-and current-time curves under accelerated SCC test with constant anodic polarization in liquid  $\text{NH}_3$ .

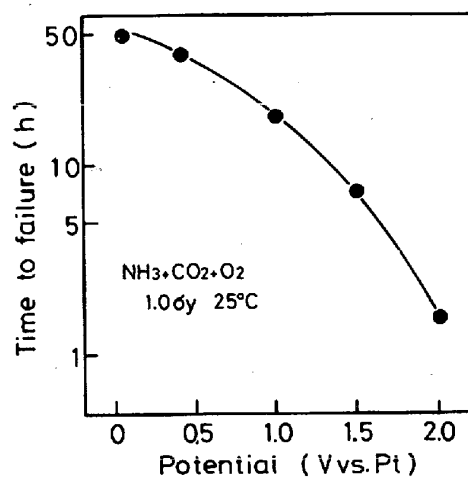


Fig. 12. Effect of anodic potential on the fracture time of HT80 in liquid  $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{O}_2$ .

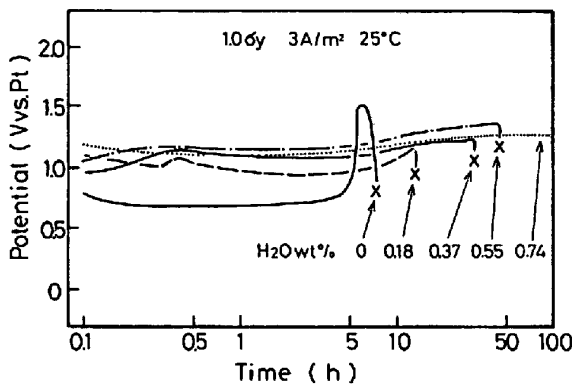


Fig. 13. Potential-time curves of HT80 under accelerated SCC test with constant anodic current in liquid  $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

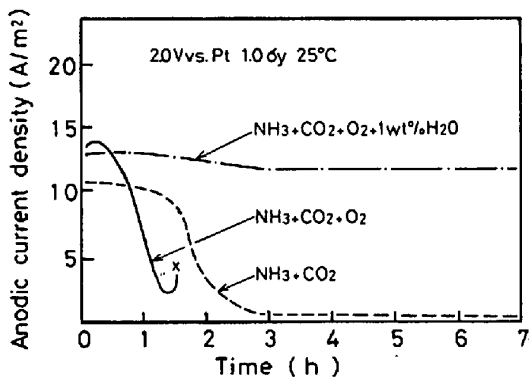


Fig. 14. Effect of  $\text{H}_2\text{O}$  addition on the current-time curve of HT80 under accelerated SCC test with constant anodic potential in liquid  $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ .

力腐食割れなどが不動態の関与する特定電位域<sup>11)</sup>で発生するのに対し、液安 SCC では Fig. 12 に示すように、電位が貴であるほど破断時間は短くなる。この事実も皮膜の特性に関係すると考えられる。

### 3.4 液安 SCC におよぼす温度および水添加の影響

液安 SCC の防止には水の少量添加や貯蔵温度の低下が有効であることが知られており、著者らも前報<sup>5)</sup>でその効果を確認した。この原因を調べるため、定電流促進試験における電位の経時変化を測定した。まず  $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$  系に水を添加した場合の電位変化を Fig. 13 に示す。水の添加量が増すとともに平衡電位は貴になり、腐食反応が抑制されることを示している。また電位の経時変化はゆるやかで皮膜の形成までに長時間を要している。したがって液安中の水分は皮膜の形成を抑制することにより SCC を防止すると考えられるが、これは Fig. 14 に示した定電位試験下における電流変化からも推測できる。

つぎに  $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$  系において液安の温度を変えた場合の電位変化を Fig. 15 に示す。温度の低下とともに皮膜形成までに長時間を要している。したがって温度

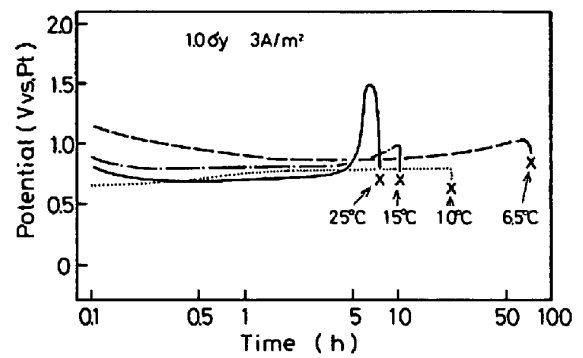


Fig. 15. Effect of temperature on the potential-time curve of HT80 under accelerated SCC test with constant anodic current in liquid  $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ .

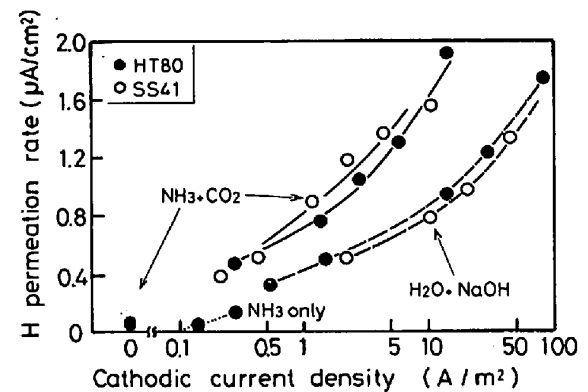


Fig. 16. Effect of cathodic potential on hydrogen permeation for HT80 and SS41 steels in liquid  $\text{NH}_3$  and in 0.1M-NaOH solution.

の低下は水の添加と同様、皮膜の形成を抑制するため SCC の防止に有効であることが判明した。

### 3.5 鋼中への水素侵入挙動

Fig. 16 に HT80 および SS41 の  $\text{NH}_3$  系および  $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$  系における水素透過量を示す。なお比較のため 0.1M-NaOH 水溶液中での結果も示した。本実験において観察される水素透過量は試験開始からの時間とともに増加し、ある時間後に定常状態に達するが、このときの水素イオン化電流を水素透過量とした。 $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$  系においては自然浸漬状態でもわずかに水素の透過が認められる。この溶液中で  $E_{\text{corr}}$  よりカソード側に分極すると水素透過量は増加し、試料表面での水素発生反応を反映している。なお HT80 と SS41 の水素透過量はほぼ等しい。またカソード分極下における溶液の水素供給能力は 0.1M-NaOH 水溶液より  $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$  系が大きく、約 2 倍である。純液安中ではカソード電流を多く流すことは不可能であるが、今回の実験の範囲では、その水素供給能力はきわめて小さい。

一方、アノード分極下では、いずれの溶液中でも水素の透過はまったく検出できなかった。

以上の実験事実と、液安 SCC はカソード分極下で起こらず、アノード分極下で著しく促進されるという前報<sup>5)</sup>の実験結果より、液安 SCC は水素脆性によるものではないと考えられる。

#### 4. 結 言

液安中での鋼の分極挙動、応力腐食割れ試験における電位または電流の経時変化および水素透過量を測定し、液安 SCC の機構について検討した結果、次のことが明らかになった。

1) 多量の電解質を含む液安中では、カソード分極下で水素発生、アノード分極下で活性溶解、不動態化、窒素発生が起こり、腐食媒体としての液安は水とほぼ同じ働きをする。この溶液に CO<sub>2</sub> を添加すると不動態現象がみられなくなる。

2) CO<sub>2</sub> は液安の電気伝導性を増し、腐食性を高めるとともに、鋼表面に腐食生成皮膜を形成させる能力を有する。

3) この腐食生成皮膜の形成は O<sub>2</sub> の添加によつてさらに促進される。

4) 応力腐食割れ試験における電気化学的挙動の経時変化を調べた結果、破断に先行して腐食生成皮膜が形成されることが示された。

5) 水の添加や温度の低下はこの腐食生成皮膜の形成を著しく抑制するため、SCC の防止に有効である。

6) アノード分極下では鋼中への水素侵入は検知できない。しかしアノード分極下で SCC は著しく促進され

る。

以上の事実は、液安 SCC が水素脆性に起因するものではなく、腐食生成皮膜の形成とその局部破壊およびそれによる地鉄の局部溶解によつて起こるものであることを示している。

#### 文 献

- 1) T. J. DAWSON: *Welding J.*, 35(1956), p. 568
- 2) D. C. DEEGAN and B. E. WILDE: *Corrosion*, 29 (1973), p. 310
- 3) D. A. JONES, C. D. KIM, and B. E. WILDE: *Corrosion*, 33 (1977), p. 50
- 4) F. J. RADD and D. H. OERTLE: Preprint NACE Annual Conference, Chicago, Illinois, (1971) Mar.
- 5) 中井揚一, 上杉康治, 倉橋速生: *鉄と鋼*, 67 (1981), p. 2226
- 6) 中井揚一, 上杉康治, 嶋中 浩: *川崎製鉄技報*, 6 (1974), p. 324
- 7) J. FLIS: *Br. Corros. J.*, 10 (1975) 2, p. 79
- 8) 今川博之: *日本金属学会誌*, 40 (1976), p. 1256
- 9) F. E. 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, Safty (1976) Feb.
- 10) R. W. STAEHLE, J. J. ROYUELA, T. L. RAREDON, E. SERRATE, C. R. MORIN, and R. V. FARRAR: *Corrosion*, 26 (1970), p. 451
- 11) B. POULSON: *Corros. Sci.*, 15 (1975), p. 469