

新日本製鉄㈱ 八幡技術研究部 ○十河泰雄

基礎研究所 村田朋美, 佐藤栄次

1. 緒言

硝安製造プラントや高温ガス発生炉などのように硝酸塩環境下にさらされる鋼構造物において応力腐食割れ(以下SCCと略す)が観察されることは衆知の通りである。一般に応力腐食割れには次の三つの要因が関与し,これらの組合せ条件のうち一定以上のものが満たされると割れが発生すると考えられる。したがって割れ防止対策としてはそれぞれの面から各種の手法が考えられている。例えば応力除去

- (1) 応力因子……引張応力が十分に大きく,局部的に塑性変形を誘起。
- (2) 環境因子……特殊なイオン種の存在と保護皮膜の生成および破壊。
- (3) 材料因子……潜在的な活性径路の存在。

焼鈍による局部応力の軽減や材料表面における環境しゃ断などが非常に有効であると云われている。

著者らは,材料自体の耐SCC性を高めることにより割れ防止をはかることを検討した。まづ基礎的検討として硝酸塩SCCの実態調査を行ない,続いてSCCにおよぼすCr量の影響や高純度化の効果求めた。そしてこれらの検討結果をもとに低合金系の耐SCC鋼の開発に成功した。

本報は その開発経過を述べ,高純度鋼化による鋼材特性の改善例に供するものである。

2. 硝酸塩SCCの現象解析

鋼の硝酸塩SCCは活性化径路溶解型の粒界割れであり,その機構は図1の如く考えられる。そこで材料の耐SCC性を考える場合,①表面皮膜の耐食性,②粒界の溶出速度,③再不動態化の速度という三者の関連が重要である。このうち①と②は鋼中のCr濃度によって左右され,③は粒界の偏析や析出物の生成状態によって大きく影響を受ける。

R.N.ParkinsはSCCについて炭化物の電気化学的作用を考え,粒界のセメントイト(Fe₃C)がフェライトに対してカソード的働きをし,それによってアノードの溶解が起こるという機構を提示している⁽¹⁾

しかしながら 著者らがSMA-50鋼(0.5%Cr鋼)について観察した結果では,写真1に示すように,フェライトとパーライトの粒界のうち母相のフェライト方位の異なる粒界で溶出が起こっていることが明らかとなった⁽²⁾。つまりアノード溶解は必ずしもセメントイトと接するフェライトで優先的に生じるのではない。そこで硝酸塩SCCの場合にはフェライトの大傾角粒界で

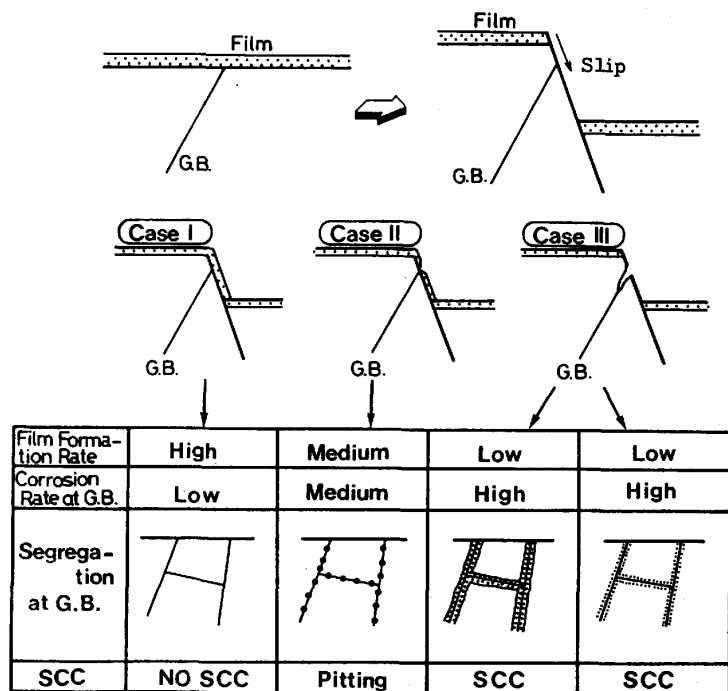


Fig. 1 Schematic illustration—relation between segregation at grain boundary and susceptibility to SCC

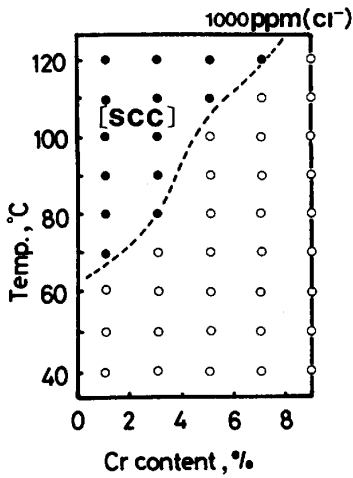


Fig. 3 SCC zone in terms of test temperature and Cr content

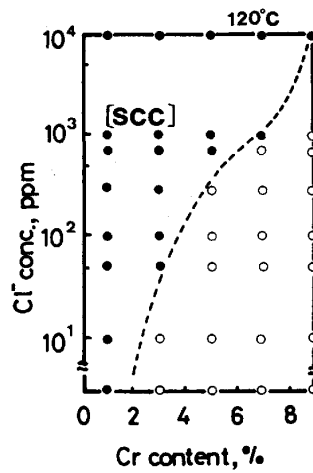


Fig. 4 SCC zone in terms of chloride concentration and Cr content

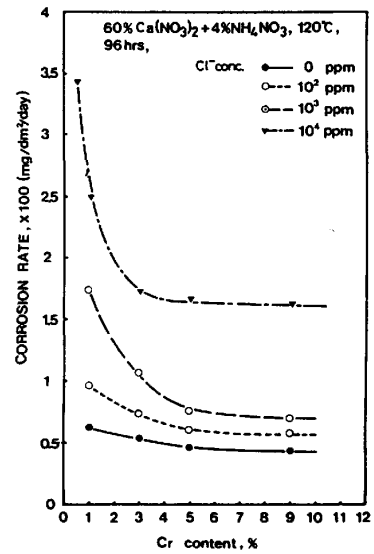


Fig. 5 Effect of Cr content and Cl^- conc. on corrosion rate

4. 高純度鋼化による低 Cr 鋼の SCC 性の改善

Cr を大量に添加すれば SCC 性は十分となるが、工業用鋼として考える場合 Cr は出来るだけ少ない方が望ましい。特に大型構造物に加工する場合にはガス切断性を通常鋼レベルに確保することが必須となる。そのためには Cr 量は 4% 以下であることが必要である。

そこで 3~4% Cr 鋼について SCC 性の改善策、すなわち HAZ 部結晶粒界における Cr 欠乏層の軽減方法を考えることにした。Cr 欠乏層生成の主因はクロム炭窒化物の形成であると思われるので、その軽減対策には鋼を高純化して C と N を低下させることと C と N を固定化するための Nb などのような炭窒化物形成元素の添加とが考えられる。また粒界の溶出を促進すると考えられる P 量を下げることにも有効と考えられた。

図 6 に 3~4% Cr 鋼における (C+N) 量および Nb 添加が HAZ 部の SCC 性におよぼす影響を、図 7 に P 量の影響をそれぞれ示す (溶接継手の四点曲げ試験)。図から分かるように、 $(C+N) \leq 0.04\%$ と $P \leq 0.015\%$ の高純度化および $2 \times (C+N)$ 以上の Nb 添加が SCC 性改善に顕著な効果がある。これらの処理によっていづれも粒界の耐食性に必要とされる Cr 量が 3~4% Cr 鋼で確保されたものと推定される。

5. 耐硝酸塩 SCC 性厚板の開発

以上の諸検討により、硝酸塩 SCC に強い鋼材の基本成分系の選択範囲が与えられた。

その中から大量生産可能な工業用材料としての厚板を考

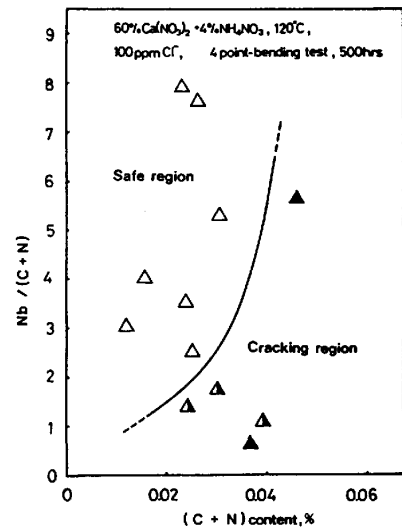


Fig. 6 Effect of stabilizing of C and N by adding Nb on SCC

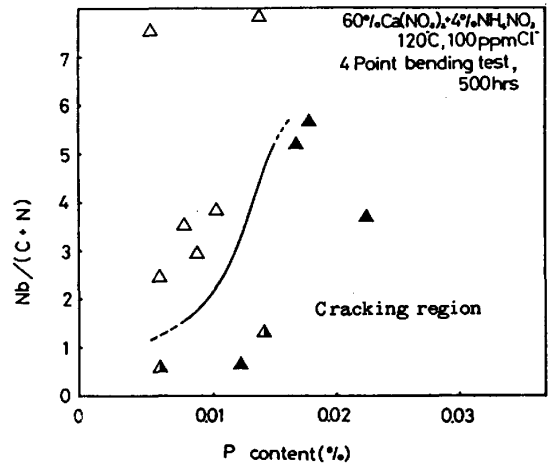
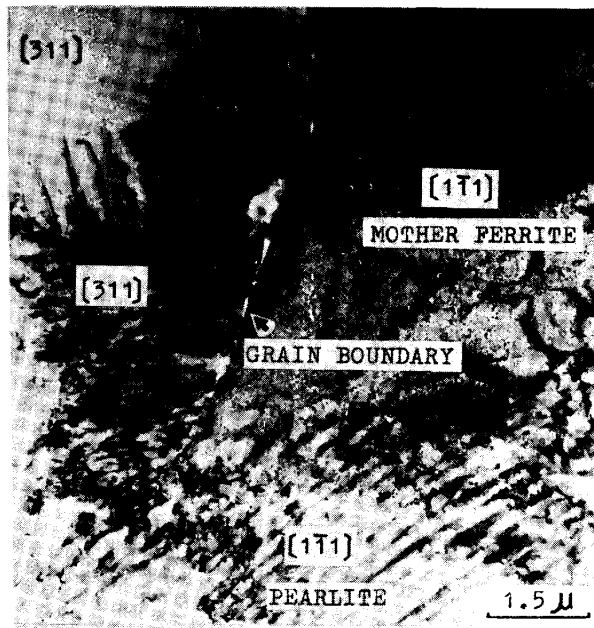
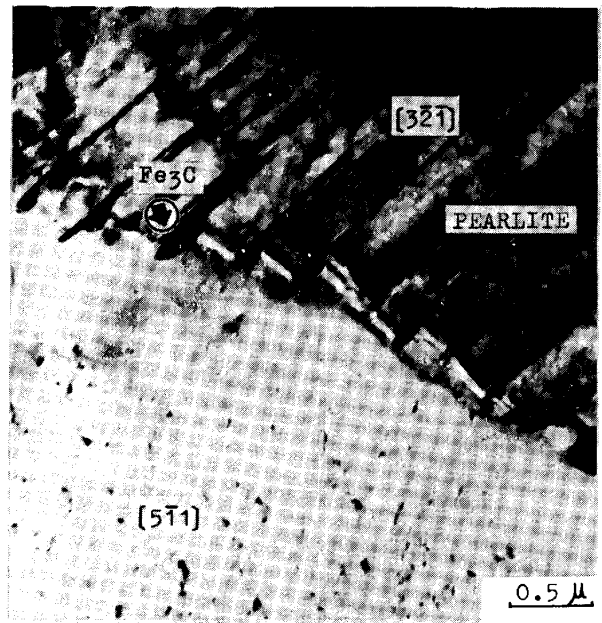


Fig. 7 SCC zone in terms of stabilizing index and P content



(a)



(b)

Photo. 1 Preferential dissolution of grain boundary (a), and high angle boundary at advancing front of pearlitic transformation (b)

の Cr 濃度に特に注目する必要があると考えられる。

3. 硝酸塩 SCC 性におよぼす各種要因の影響

Cr 量の大巾に異なる各種鋼材について U 曲げ試験法によって SCC 性を調査した結果を図 2 に示す。SCC 性は Cr の増量および (C+N) 量の減少によって改善されることが分る。つまり SCC 性は安定化皮膜の生成と粒界清浄度の向上により確保される。純鉄でも SCC が起こらないことが注目される。

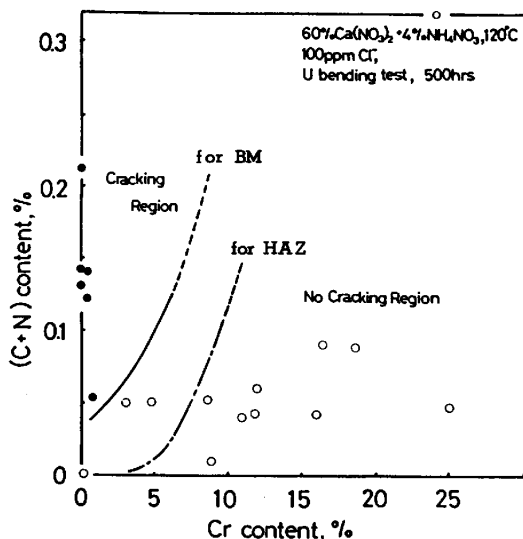


Fig. 2 SCC zone in terms of interstitial contents and Cr content

上記は母材の結果であるが、実構造物で問題となる溶接部について考えると図中の鎖線の如く非割れの限界線がかなり右へシフトする。これは溶接熱影響部 (HAZ) では溶接熱サイクルによって粒界にクロムの炭窒化物が析出し、その近傍に Cr 欠乏層が生成されるためと考えられる。

次にその他の要因として SCC 性におよぼす温度ならび環境中の塩素イオン (Cl^-) の影響を図 3 ~ 5 に示す。高温になるほどまた Cl^- 濃度が高くなるほど、SCC の発生する領域が高 Cr 側に移行することが分る。これはそれらに伴って皮膜の耐食性が劣化するためと考えられ、例えば図 5 に明らかな如く、 Cl^- イオンの存在によって Cr 鋼の腐食速度が高まることから実証される。

えてみることにする。前提条件として環境、応力が最も苛酷な条件下でも SCC 性に優れており、SM-50C と同等以上の機械的性質、加工性、溶接性を有した厚板を安定製造することを考えた。これらの観点から 3%Cr-Nb 安定化高純度鋼が最適と想定された。

表 1 に現場試作鋼の化学成分と機械的性質の例を示す。SMA-50B は比較の 0.5%Cr 鋼である。

Table 1 Chemical composition and mechanical properties of test steel

		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	N	σ_Y	σ_B	El%	vEo
3Cr STEEL	19t	0.02	0.25	0.95	0.010	0.011	3.13	0.49	0.090	0.005	47.4	57.0	20.5	20.5
	28										48.9	58.0	28.8	28.8
	40										44.2	54.8	22.8	22.8
SMA50B		0.14	0.48	1.21	0.016	0.011	0.5	-	-	-	36.0	52.0	29.0	8.0

(kg/mm²) (kg·m)

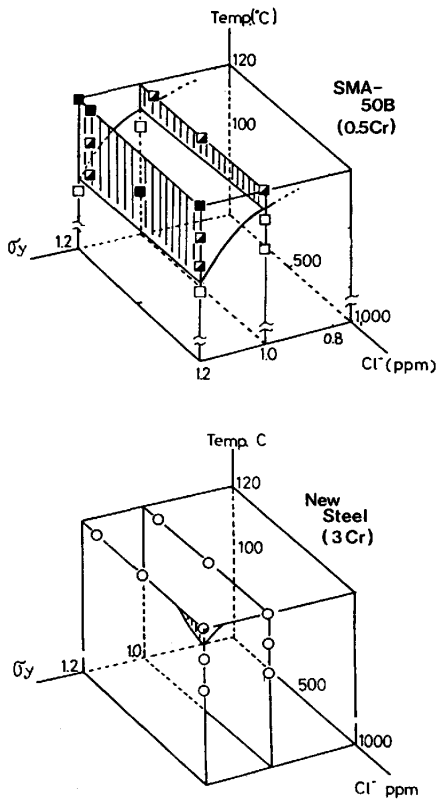


Fig 8 SCC zone in terms of stress level, temperature and chloride concentration. (Welded joint)

本鋼の現場製造上の問題は大型製鋼炉で高純度Cr鋼を如何に溶製するかという点である。最近の高純度鋼溶製技術の進歩は目覚ましいものがあるが、著者らはこれらの技術のうち次の手法を導入した。低P化に対し溶銑予備処理（ソーダ灰吹込み法）による極低Pベースメタルの使用を考え、極低C、N化にはVODを採用した。その結果、表1に示すSCC性に必要十分なレベルの高純度鋼化を安定して得ることが可能となった。

厚板での機械的性質の確保のためには焼入焼戻し処理を採用した。圧延まゝや焼ならしでは極低C鋼のためHT-50として強度、靱性が確保されない。

最後に本試作鋼について四点曲げ試験法で確認したSCC性の評価結果を図8に示す。既述の基礎検討から推察された通り、本鋼は極めて高い耐SCC性を有することが分る。

なお、加工性、溶接性、各種破壊特性についても本鋼はSM-50Cと同等以上の特性を有しており、構造用として十分な安全性を有していることも確認された。⁽³⁾

6. 結論

鋼の硝酸塩SCCについて割れ発生機構を解析するとともに、各種要因のそれへの影響を解明した。その結果にもとづいて構造用厚板としての合金設計を行ない、高純度3%Cr-Nb安定化鋼が適していることを明らかにした。そ

して現場製造条件の工夫により耐硝酸塩SCC性厚鋼板の製造体制を確立した。

参考文献

- (1) R.N.Parkins : Proc. of Conf. "Fundamental Aspects of SCC" 1969, P361, NACE
- (2) T. Murata, E. Sato : Iron and Steel Engineer Feb. 1980, P. 60
- (3) 十河他 : "耐硝酸塩腐食割れ鋼について" 日本溶接協会第127回化学機械溶接研究委員会資料 昭和58年2月22日