液体アンモニア中における高張力鋼の腐食割れ防止法

今 川 博 之*

Hiroshi Imagawa : Preventive Methods for Corrosion Cracking of High Strength Steel in Liquid Ammonia. Some Preventive methods for corrosion cracking were studied for 80 kg/mm² high strength steel (HT 80) in an accelerated corrosion cracking environment (liquid ammonia saturated with NH₄CO₂NH₂) at 30°C and in field liquid ammonia by means of a constant load or strain method using quenched specimens. The results obtained are as follows :

(1) In the accelerated environment, corrosion cracking of HT 80 is prevented when the specimen is in contact with Mg or Zn, but accelerated when it is in contact with Al. However, it is difficult to prevent the corrosion cracking of WOL-type specimens in liquid ammonia in a field pipe line, even if they are in contact with Mg or Zn. In this case Mg and Zn are covered with corrosion products.

(2) Corrosion cracking of HT 80 is prevented by the addition of more than 0.01 wt% refrigerator oil or more than 0.0005 wt% rape seed oil to the accelerated environment.

(3) Corrosion cracking of HT 80 is prevented by keeping the temperature of the accelerated environment below 10°C. Anodic polarization curves of HT 80 in the above-mentioned environment show that the passive current density decreases and the width of passive region increases as the temperature drops. These experimental results suggest that the field liquid ammonia tanks should be kept at low temperatures. The number of corrosion cracks in the tanks is certainly decreased markedly by keeping the storage temperature at 5°C.

(4) Recently corrosion cracking of many ammonia storage tanks has been found out in Japan. This phenomenon seems to come from the decrease of the amount of machine oil entrained by the ammonia. The decrease of the oil amount is due to the change of compressor's types employed in ammonia manufacturing plants.

(Received February 19, 1976)

I. 緒 言

液体アンモニア(以下液体NH₃)による高張力鋼の腐食割れ防止には、Loginow ら⁽¹⁾やDeegan ら⁽²⁾が提案している0.2 wt%の水添加法がある。しかしこれは、その防止効果に疑問があり⁽³⁾、液体NH₃の品質低下も危ぐされるために、他の防止法の開発が強く望まれている。

著者はすでに電気化学的測定ならびに引張り型応力腐食割れ試験によって、液体NH₃環境下での高張力鋼の腐食割れ促進試験条件を報告した⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

本報では割れ防止法として、犠牲陽極法、油添加法、温度低下法などを選び、それぞれの腐食割れ抑制作用を上記の腐食割れ促進試験環境と、現場の液体NH₃中で検討して、実用可能な防止法を見出したので報告する。

II. 実験方法

1. 実験室テスト

(1) 試験溶液

前報⁽⁵⁾による腐食割れ促進試験環境〔液体NH₃+5 wt%

NH₄CO₂NH₂(約1 wt%で飽和)で、液体NH₃封入前に高純度N₂で9 kg/cm²加圧置換を3回行ったもの〕を用いた。基準の液体NH₃の組成は、NH₃ 99.9 wt%, H₂O 0.05 wt%, 油分 3 wt ppm である。

(2) 試験片

前報⁽⁵⁾に同じ80 kg/mm²級の高張力鋼(HT 80)を用い、電位および分極測定には10φ×30 mmの丸棒とし、腐食割れ試験片は割れ感受性を高めるため、930°Cのソルトバスから水冷後、表面を400番のエメリー紙で研磨して試験に供した。

(3) 電位および分極測定

前報⁽⁵⁾に同じく電気的絶縁を施した压力容器を用い、白金を基準電極にして測定し、陽分極は20 mV/minの走査電位法を採用して自動記録した。

(4) 腐食割れ試験

犠牲陽極の影響—電気的絶縁を必要とするので、試験が容易な定ひずみ法を採用した。試験片の穴を利用して10×20×2 t mmの犠牲陽極(Al-5% Mg, 99.9% Mg, 99.9%

* 東レ株式会社工務部(Engineering Department, Toray Industries Ltd., Nagoya)

Zn)を取り付けた後、試験片のV溝にクサビを打ち込み破断荷重の90%に相当する変位を与えて、一定期間浸せき後、割れの有無を観察した。

温度低下の影響—上記促進試験環境下で、温度40°Cから-10°Cの間で定荷重法で試験を行った。方法は前報⁽⁵⁾に同じく、304ステンレス鋼製容器を用いて外部からおもりを介して、破断荷重の90%に相当する荷重を付与して、破断までの時間を測定した。

油添加の影響—上記の促進試験環境に、鉱物油としてJIS冷凍機油300番(日石アトモス66)、植物油としてなたね油、合成油としてシリコン油(東レシリコンSH200)をそれぞれ添加して、上記の定荷重法で試験を行った。

2. 現場テスト

犠牲陽極による鋼の腐食割れ抑制作用をみるため、焼入れたHT80鋼のWOL型試験片(Fig.1)に疲労割れ(約2mm)を入れて、 $K=250\text{ kg/mm}^{3/2}$ にセットし、上下のボルト側2面に $20\times 20\times 5\text{ mm}$ の犠牲陽極板を鉄線で縛りつけ、各試験片を絶縁して、液体 NH_3 受入れ配管内にそう入し、一定期間後に割れの伝ば状況を観察した。なおKの算出法は前報⁽⁴⁾に同じである。

Fig.1 Shape of WOL type specimen and its load-displacement curve.

III. 実験結果

1. 犠牲陽極の影響

(1) 腐食電位

30°Cの液体 NH_3 のみの環境下での各種材料の腐食電位変化をFig.2に示す。いずれも前処理として5minの陰極処理(-3V vs Pt)を行った直後の経時変化を記録したものである。SUS304は陰極処理直後からPtに近い電位を示すのに対して、HT80鋼は時間の経過とともに徐々にPtの電位に近づく。一方Al, Mg, Znは逆に時間の経過とともに卑の電位に移行し、2hr後には-1.0~-1.4V(vs Pt)を示している。これより液体 NH_3 中でHT80鋼

Fig.2 Corrosion potentials of various metals in liquid NH_3 at 30°C.

と犠牲陽極との電位差は1.0V(Al, Zn)~1.4V(Mg)である。

次に炭酸イオンを含む30°Cの腐食割れ促進試験環境下で、同様に測定した各種材料の腐食電位変化をFig.3に示す。SUS304は不働態電位を、HT80, Al, Mg, Znは活性電位を示し、HT80, Al, Mgの腐食電位は時間の経過とともに液体 NH_3 のみの環境とは逆に貴の方向に移行している。この環境下でHT80鋼と犠牲陽極との電位差は0.3V(Al)~0.7V(Zn)である。

Fig.3 Corrosion potentials of various metals in liquid NH_3 saturated with $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ at 30°C.

(2) 腐食割れ試験

液体 NH_3 のみの環境で、腐食および腐食割れ試験を行った結果をTable 1に示す。この系でAl, Mg, Znは単独浸せきに比べて腐食が大きく、犠牲陽極として十分作用している。一方腐食割れ促進試験の環境下で行った同様の結果をTable 2に示す。この環境でSUS304やAlと接触したHT80鋼は割れを発生し、腐食試験の結果からもAlはHT80鋼の腐食を抑制していない。一方Mg-Znは犠牲陽極となってHT80鋼の腐食と腐食割れを抑制している。

つぎに現地の液体 NH_3 配管内に20week浸せきした、HT80焼入れWOL型試験片の割れ進展状況をPhoto.1に示す。腐食割れは疲労割れ先端部と120°の応力集中部

Table 1 Results of corrosion rate and cracking tests by constant strain method of quenched HT 80 coupled with other metals in liquid NH_3 at 30°C .

Coupled materials	Corrosion rate (mm/year)		Crack length (mm)
	Couple	Single	
HT 80 Al	0.000 0.261	0.002 0.021	no
HT 80 Mg	0.000 0.477	0.002 0.000	no
HT 80 Zn	0.000 0.080	0.002 0.022	no
HT 80 SUS 304	0.002 0.000	0.002 0.000	no

Area ratio ; HT 80 : coupled metal = 10 : 1.

Test duration ; 28 days.

Table 2 Results of corrosion rate and cracking tests by constant strain method of quenched HT 80 coupled with other metals in liquid NH_3 saturated with $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ at 30°C .

Coupled materials	Corrosion rate (mm/year)		Crack length (mm)
	Couple	Single	
HT 80 Al	0.030 0.102	0.034 0.030	1.8
HT 80 Mg	0.000 1.176	0.034 0.070	no
HT 80 Zn	0.001 0.265	0.034 0.133	no
HT 80 SUS 304	0.028 0.003	0.034 0.000	2.1

Area ratio ; HT 80 : coupled metal = 10 : 1.

Test duration ; 28 days.

に発生している。割れ進展長さと犠牲陽極の腐食度を **Table 3** に示す。割れ進展長さは単独浸せきに比べて、SUS 304 や Al と接触した場合には大きく、Mg や Zn と接触した場合には小さい傾向がみられ、上記の促進試験環境下での結果とよく似ている。浸せき後の犠牲陽極の表面はいずれも黒い腐食生成物や赤茶色の鉄さびで覆われ、犠牲陽極の腐食度は実験室の場合 (Table 1) と比べて、Al、Mg の場合、約 1/30 に低下している。

Table 3 Effects of cathodic protection by sacrificial anodes on the corrosion cracking of quenched HT 80 WOL type specimens in a field liquid NH_3 pipe line.

Coupled materials	Corrosion rate (mm/year)	Average of crack-growth length (mm)
HT 80 single	—	1.20
HT 80-Al	Al : 0.009	1.25
HT 80-Mg	Mg : 0.017	0.55
HT 80-Zn	Zn : 0.079	0.80
HT 80-SUS 304	—	1.25

Test duration ; 20 weeks.

Initial stress intensity ; $K=250 \text{ kg/cm}^{3/2}$.

2. 温度低下による腐食割れ抑制作用

促進試験の環境下で、HT 80 鋼の腐食割れと温度の関係を定荷重法で調べた結果を **Fig. 4** に示す。15~ 30°C の間では 100 hr 以内に破断し、温度が高くなるほど短時間で破断する。一方 40°C あるいは 10°C 以下では 500 hr を経過しても破断しない。

この促進試験環境の温度を変えて、HT 80 鋼の陽分極を測定した結果を **Fig. 5** に示す。腐食電位は温度が低下しても殆んど変化しないが、活性領域の山は温度の低下とともに低くなり、ピークを示す電位は卑側に移行し、不動態保持電流値も温度の低下とともに減少してくる。また割れを発生しない 40°C および 10°C 以下と、割れを発生する $20\sim 30^\circ\text{C}$ での走査電位法による陽分極曲線の形態には若干

Photo.1 Surface appearance of corrosion cracking in HT 80 WOL type specimens coupled with sacrificial anodes, dipped in a field liquid NH_3 pipe line for 20 weeks.

(a) not coupled, (b) coupled with Al, (c) coupled with Mg, (d) coupled with Zn, (e) coupled with 304 stainless steel. Arrows show crack propagation length.

Fig. 4 Effect of temperature on corrosion cracking time of quenched HT 80 in liquid NH_3 saturated with $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ by a constant load method.

Fig. 5 Effect of temperature on potentiodynamic polarization behavior of HT 80 in liquid NH_3 saturated with $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ at 30°C .

相違がみられる。すなわち 40°C の場合は活性の山から不働態への移行が滑らかであるのに対して、 $20\sim 30^\circ\text{C}$ では約 0.15 V 付近に屈曲点が存在する。一方 10°C 以下の場合には $-0.2\sim 0\text{ V}$ の間で極端な電流値の低下がみられる。分極測定後の試験電極の表面は、 20°C 以上の場合は青黒い皮膜で覆われているが、 10°C 以下の場合には黄色を帯びた薄い膜がわずかにみられる。

上記の促進試験環境と NH_4Cl 添加の環境とを対比させて、温度変化に伴う表面皮膜の安定性を調べるため、HT 80 材を Pt の電位に保持して、 10°C/hr の速度で昇温したときの温度と電流の関係を図 6 に示す。促進試験環境 ($\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ 添加) 下では割れを発生する $15\sim 30^\circ\text{C}$ の間で電流の振動現象がみられ、表面皮膜の局所的な破壊が推察される。一方腐食割れを発生しない液体 $\text{NH}_3+0.1\text{ wt}\%$

Fig. 6 Relation between temperature and current density necessary to keep HT 80 potential at Pt potential in liquid NH_3 containing $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_3$ or NH_4Cl .

NH_4Cl の系では各温度ではば一定した電流値を示している。

3. 油添加の影響

30°C の促進試験環境に冷凍機油、なたね油、シリコン油などを添加した系での、HT 80 材の定荷重による腐食割れ試験の結果を Fig. 7~9 に示す。冷凍機油は $0.001\text{ wt}\%$ の添加で抑制作用を現わし、 $0.01\text{ wt}\%$ 以上の添加で優れた腐食割れ抑制効果を示す (Fig. 7)。また、なたね油はわずか $0.0005\text{ wt}\%$ の添加で優れた抑制効果を示し、いずれの油も過剰添加による抑制効果の減退はみられない (Fig. 8)。一方シリコン油は $0.001\sim 0.005\text{ wt}\%$ 添加すると優れた抑制効果を示すが、 $0.01\text{ wt}\%$ 以上添加すると逆に抑制効果がみられなくなり、試験前に 10 min 容器を振って油を攪拌しても完全な腐食割れ抑制効果を期待でき

Fig. 7 Effect of refrigerator oil on corrosion cracking of quenched HT 80 in liquid NH_3 saturated with $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ at 30°C by a constant load method.

Fig.8 Effect of rape seed oil on corrosion cracking of quenched HT 80 in liquid NH_3 saturated with $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ at 30°C by a constant load method.

Fig.9 Effect of silicon oil on corrosion cracking of quenched HT 80 in liquid NH_3 saturated with $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ at 30°C by a constant load method.

ない(Fig.9). この場合シリコン油は試験片の表面で球状になっているのが確認された。

つぎに促進試験環境に 0.01 wt% の冷凍機油を添加した系での HT 80 鋼の陽分極曲線を Fig.10 に示す。油の添加による分極曲線の変化は殆んどみられない。この促進試験環境に冷凍機油を 0.1 wt% 添加したときの HT 80 鋼の腐食度は 0.009 mm/year であり、油を添加しない場合の 0.024 mm/year に比し低い値を示している。

IV. 考 察

液体 NH_3 による高張力鋼の腐食割れの防止法を探索するに当たり、この腐食割れは主としてアノード溶解型の応力腐食割れであると予想されることより⁽²⁾⁽⁵⁾、犠牲陽極の影響を、ついで低温貯蔵タンクは腐食割れを発生していないことより⁽¹⁾⁽⁶⁾、温度の影響を、さらにタンクの定期検査時にタンク内面に油が多く付着しているものは腐食割れが少ない傾向から⁽⁴⁾、油添加による影響を検討した。以下それぞれの影響について考察する。

Fig.10 Effect of refrigerator oil on potentiodynamic polarization behavior of HT 80 in liquid NH_3 saturated with $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ at 30°C .

1. 犠牲陽極の影響

実験室的には、液体 HN_3 を封入した容器内での高張力鋼の腐食は貴な金属に接触していると促進され、卑な金属 (Mg, Zn) に接触していると抑制される。しかし現場試験における液体 NH_3 中の高張力鋼は犠牲陽極による防食効果が少ないためか、腐食割れを犠牲陽極で防止することが困難であった。これは長期浸せぎで、犠牲陽極の活性面が腐食生成物や鉄さびで覆われるために、必要な防食電流が発生しなかったのも一因と考えられる。

Al は一般に鉄より電位的に卑であるが、現場の液体 NH_3 中では 304 ステンレス鋼と同じように鋼の腐食割れを促進する。実験室の液体 NH_3 のみの環境では、Al の腐食電位は時間とともに卑側に移行し(Fig.2)、Al に接触した鋼は防食される (Table 1) のに対して、炭酸イオンを含む液体 NH_3 中では、Al の腐食電位は逆に貴側に移行し(Fig.3)、Al に接触した鋼は防食されない (Table 2)。また、この場合 Al の表面は Photo.2 のように孔食を受けて

Photo.2 Surface of sacrificial anodes coupled with HT 80 in liquid NH_3 saturated with $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ at 30°C , dipped for 28 days.

いる。これらの現象から、現場試験で Al が鋼に対して腐食割れの抑制効果を示さない理由として、液体 NH_3 中に炭酸イオンが存在する⁽⁴⁾ためと考えられ、間欠的に供給される液体 NH_3 中の炭酸イオンが次々に Al の表面に貴な皮膜を生成して、犠牲陽極の作用を減じたものと考えられる。

2. 温度の影響

促進試験の環境下では、 30°C 以下の場合、温度の低下とともに高張力鋼の腐食割れが抑制される。これについて $0\sim 40^\circ\text{C}$ で、走査電位法で求めた Fig.5 の陽分極曲線から、各電流値の温度依存性をみると Fig.11 のようになる。これから活性化エネルギーを求めると、不働態化限界電流 I_c から 4.6 kcal/mol 、不働態保持電流 I_p から 13.5 kcal/mol 、2 次不働態化限界電流 I_{cs} から 5.4 kcal/mol を得る。Fig.5 の陽分極曲線で、温度の低下に伴い活性の山の高さと不働態保持電流値がともに低下すること、および Fig.6 で、不働態領域に保持した電流値が温度の低下とともに低くなることから、温度の低下によって、活性および不働態領域における鋼の腐食速度は低下するものと推察され、この腐食の減少が腐食割れの抑制に一部関与しているものと考えられる。ここで腐食抑制作用が、温度低下による不純物の溶解量の減少によるものか、陰極あるいは陽極反応速度の低下によるものかは明らかでない。

一方 40°C でも腐食割れが抑制される現象がみられた。これは Fig.5 の陽分極曲線から、温度上昇により全面腐食が加速され、腐食割れ発生の原因となっている表面の不安定皮膜の生成が困難になったためではないかと推察される。

Fig.11 Relation among I_c , I_{cs} , I_p and temperature for HT 80 in liquid NH_3 saturated with $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$. I_c : critical current density for passivation, I_{cs} : critical current density for secondary passivation, I_p : passive current density.

3. 油添加の影響

促進試験の環境に油を添加すると、高張力鋼の腐食割れは抑制され、その必要量は冷凍機油で $0.01 \text{ wt}\%$ 、なたね油で $0.0005 \text{ wt}\%$ と油の種類により大きく異なる。この必要量は油の液体 NH_3 中への溶解度に関係するものと推定されるので、油の溶解度を測定した。容器内に油と液体 NH_3 を入れ恒温で 2 hr 攪拌し、 2 hr 静置分離後、上澄み液を別の容器に採取して、室温で蒸発後、容器内に残っている油をメタノールで抽出し重量法で測定した結果を Fig.12 に示す。このように溶解度は油の種類と温度によっても、また測定者によっても大きく異なる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。しかし、この結果から、腐食割れ抑制に必要な油の限界量は、 30°C の場合飽和溶解度の数%程度に相当する。したがって油は十分固溶しており、油の添加によって鋼の腐食度が $1/2.5$ に低下することや、目視によって試験後の試験片の表面に均一に油が付着していることなどから、油は金属の表面に吸着して局所的な皮膜の破壊、もしくはその後の活性化を抑制しているものと考えられる。

Fig.12 Solubilities of oils in liquid NH_3 .

シリコン油は少量の添加で鋼の腐食割れを抑制するが、多量に添加すると逆に抑制効果が減退する。これは試験後の試験片表面に油が粒状に付着していること、およびシリコン油は液体 NH_3 中への溶解度が非常に小さいことから、液体 NH_3 とシリコン油はなじみが悪く、水が油を弾くのに似た現象で、液体 NH_3 中では金属の表面を覆っていた油膜が破れて粒状になるためと考えられる。

したがって液体 NH_3 中で鋼の腐食割れを防止する油の必要条件は、液体 NH_3 に少量溶解し、しかも鋼によく吸着することであり、この条件を満たしているものの一つがなたね油である。

4. 腐食割れ抑制法と高張力鋼製タンクの割れとの関係

前報⁽⁴⁾に述べたように、わが国で液体 NH_3 タンクに高張力鋼を採用したのは 1960 年頃で、腐食割れが激しくな

ったのは、第2次大型化を完了した1970年頃からであるが、現在でも腐食割れがみられないタンクが存在して注目されている。そこで、国内の高張力鋼製液体NH₃タンクで溶接のまま使用しているものの実状を調査するとともに、実タンクに割れ防止法を適用した結果を要約すると次のようになる。

(1) 油分10~20 ppmの液体NH₃を5°C前後で貯蔵して10年以上になるが、腐食割れを発生していないタンクが数基みられる。

(2) 油分3 ppm以下の第2次大型化プラントで製造した液体NH₃を-30°C付近で貯蔵しているタンクは割れを発生していない。

(3) 油分3 ppm以下の液体NH₃を13~18°Cで貯蔵しているタンクでは、貯蔵方式によって割れ発生の程度が異なる。たとえば、13°C貯蔵で温度調節を液体NH₃の蒸発潜熱を利用して行ない、蒸発したNH₃ガスを往復動圧縮機で液化してタンクに戻している場合は、圧縮機のシリンダーのシール油が液体NH₃に混入して、使用中タンク内面に油が付着しているためか腐食割れが少ない。しかし同じ温度でも蒸発したNH₃ガスを他に使用している場合は油分の混入が少なく、腐食割れを多く発生している。

(4) 大気温貯蔵のタンクは大部分多くの腐食割れを発生して、廃棄処分にしたものもあるが、例外としてNH₃ガスを往復動圧縮機で液化した油分の多い液体NH₃を貯蔵した大気温のタンクには割れが発生していない。

(5) 油分5~10 ppmの液体NH₃を大気温で貯蔵してい

るタンクに多数の腐食割れが発生したので、NH₃の蒸発潜熱を利用してタンクの温度を5°Cに変更し、蒸発させたNH₃ガスを他工程で消費したところ、Table 4に示すように腐食割れが激減した。ここで割れが皆無にならないのは、検査時に見落した小さい割れが存在するためである⁽⁹⁾。したがって新しく発生した腐食割れはないものと考えられる。

以上の現場データを著者の研究結果、すなわち(1)液体NH₃中に油が一定量以上混入していると割れを発生しない。(2)液体NH₃中の油が少なくても、温度が10°C以下ならば割れを発生しないことと対比し、液体NH₃中の油分と貯蔵温度の関係で整理すれば、腐食割れを発生しない条件がより一層明確になろう。

また国内の液体NH₃タンクの腐食割れ増加の一要因としては、液体NH₃中で偶然腐食抑制剤の役割を果たしていた油の量がプラントの変遷(第2次大型化)により減少したために⁽⁴⁾、腐食割れを発生しやすい10°C以上で、液体NH₃を貯蔵しているタンクに割れが発生したものであって、腐食割れを加速する不純物の増大によるものではないことが、これまでの研究結果⁽⁴⁾⁽⁵⁾と合わせ考えればほぼ明らかである。

V. 結 言

焼入れHT 80 鋼を試験片として、液体NH₃および促進試験環境下(液体NH₃+NH₄CO₂NH₂飽和)で犠牲陽極、油

Table 4 Change in the extent of corrosion crack in a field liquid ammonia tank, when the storage temperature was reduced from atmospheric to 5°C.

Section	Year	1972	1973	1974	1975	1976
A		18	0	0	0	0
AB		0	13	0	0	0
B		0	0	0	0	0
BC		161	271	0	0	0
C		9009	746	483	1078	30
CD		5557	5448	654	204	30
D		1765	284	164	562	4
DE		625	245	209	160	4
E		0	0	0	0	0
Total		17117	7071	1510	2004	68
Ratio		100	41	8.8	11.7	0.4
Storage temperature	Atmosphere		5°C

Volume : 500 m³
 Thickness : 30 mm
 Material : 60 kg/mm² high strength steel.

Number : $(D_1 \times L_1) + (D_2 \times L_2) + \dots + (D_n \times L_n)$
 D : Crack depth L : Crack length

添加, 温度低下などによる HT 80 鋼の腐食割れへの影響を調べて, つぎのことを明らかにした.

(1) HT 80 鋼は実験室の液体 NH_3 中では Al, Mg, Zn に対して 1~1.3 V 貴な電位を示す.

(2) 現地の液体 NH_3 配管中で, Al, Mg, Zn は表面に腐食生成物や鉄さびが付着して, 犠牲陽極としては WOL 試験片の腐食割れ防止効果を示さず, Al はむしろ腐食割れを助長する.

(3) 30°C の促進試験環境下での HT 80 鋼の腐食割れは, 冷凍機油を 0.01 wt% 以上, なたね油を 0.0005 wt% 以上(溶解度の数%)添加すると抑制される. 一方溶解度の小さいシリコン油は多量の添加で腐食割れ抑制効果を失う.

(4) 腐食割れ促進試験環境下でも温度を 10°C 以下, もしくは 40°C 以上にすると HT 80 鋼の腐食割れは抑制される. 割れを発生する温度での陽分極曲線と, 発生しない温度でのそれとの間には若干の差がみられ, 不働態皮膜の安定性と腐食割れとは密接な関係がある.

(5) 促進試験環境下での試験結果からみて, 油分の存在と温度低下による腐食割れ抑制効果を国内の液体 NH_3 タンクに適用すると, 腐食割れの理由を矛盾なく説明でき, 実タンクでの温度低下による腐食割れ防止効果も顕著にみられた.

終りに, 本研究を行なうにあたり有益な助言をいただいた大阪大学溶接工学研究所長 渡辺正紀博士, 当社エンジニアリング研究所技研室長 小林啓佑博士, 開発部主任部員 中村耕治氏, また実験に協力いただいた山岡五雄氏, 広瀬重雄氏, 仁科利男氏に心から感謝の意を表したい.

文 献

- (1) A.W.Loginow and E.H.Phelps: Corrosion, **18** (1962), 299 t.
- (2) D.C.Deegan and B.E.Wilde: Corrosion, **29** (1973), 310.
- (3) F.J.Radd and D.H.Oertle: *Getter-Iron Probe Studies of Hydrogen Entry Into Iron from Liquid and Gaseous Ammonia Systems*, NACE Annual Conference, Chicago, (1971), March.
- (4) 今川博之, 中村耕治: 金属学会誌, **40**(1976), 1250.
- (5) 今川博之: 金属学会誌, **40**(1976), 1256.
- (6) I.Class und K.Gering: Werkstoff und Korrosion, **25**(1974), 314.
- (7) 松木保夫: 東北大学非水化学研究所報告, **3**(1953), 7.
- (8) Д.С.Циклис и Н.П.Гортоноба: Ж.Физ.Хим., **44**(1970), 2661.
- (9) 富士 岳, 丸山 温, 佐久間尚志: 非破壊検査, 昭和 45 年度春季大会講演概要, **19**(1970), 82.

液体アンモニア中における高張力鋼の応力腐食割れに およぼす水と空気の 影響

今 川 博 之*

Hiroshi Imagawa: Effects of Water and Air on Stress Corrosion Cracking of High Strength Steel in Liquid Ammonia. Effects of water and air on the anodic polarization and the stress corrosion cracking (SCC) of a quenched high strength steel in liquid ammonia saturated with $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ (about 0.9 wt%) were investigated by using the potentiodynamic and constant strain methods. The results obtained are as follows:

(1) In the above-mentioned environment without water, the steel showed different anodic polarizations and SCC behaviors in the same content of air, according to the kind of gases (N_2 , Ar or NH_3) with which the air in the test vessel was replaced before filling it with liquid ammonia. SCC of the steel was observed and the air inhibited corrosion and SCC in those environments.

(2) The critical current density of anodic polarization curves increased with increases in water content and temperature and decreased with an increase in air content, respectively. The passive current density decreased with water content and increased with temperature. SCC of steel tended to occur when the critical current density and the passive current density of the anodic polarization curves were high.

(3) In the liquid with more than 0.3 wt% water, the steel showed a passive potential and did not corrode in presence of air. On the other hand, the steel showed an active potential in the presence of a small amount of air.

(4) In the liquid with water (maximum 1.0 wt%), SCC of specimens showing an active

* 東レ株式会社工務部(Engineering Department, Toray Industries Ltd., Nagoya)