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)

potential was prevented by addition of 1.0 wt% water, but it was liable to occur when the contents of air and water were low. And the test results of SCC of specimens showing a passive potential were lacking in reproducibility.

(5) The amount of water necessary to prevent SCC in a liquid ammonia tank seems to vary with CO_2 and O_2 contents in the liquid ammonia and its temperature.

(Received June 15, 1976)

I. 緒 言

高張力鋼の液体アンモニア(以下液体 NH_3)による応力腐食割れ(SCC)の防止法として, Loginow ら⁽¹⁾は液体 NH_3 に水 0.2 wt% 以上の添加を推奨し, また Deegan ら⁽²⁾は 0.08 wt% 以上の水添加が有効であると報告している. 岡田ら⁽³⁾は液体 NH_3 - CO_2 系で試験を行ない, 割れ防止には 0.2~0.5 wt% の水添加が有効であり, 降伏点の高い材料ほど多量の水添加が必要であると報じている. 一方 Radd ら⁽⁴⁾はこの水添加法について, O_2 が無い場合には, 水分はむしろ割れを助長し, 割れの防止には水分と同時に O_2 が必要であると推論している.

著者⁽⁵⁾は水(イオン交換水)を 0.2 wt% 添加した液体

NH_3 を, 60 kg/mm² 級高張力鋼(HT 60)製の 1000 M³ 大気温貯蔵タンクに入れ, 確認試験を行った結果, 試験後の磁粉探傷検査で, タンク内に多数の割れを認め, また同時に浸せきした 80 kg/mm² 級高張力鋼(HT 80)の溶接 WOL 型試験片にも割れを検出した(Photo. 1). このときのタンク気相部の O_2 濃度は 0.038~0.050 vol% であった. またデンマークでも水分 0.2 wt% を含んだ液体 NH_3 を貯蔵したタンクに割れが発生している⁽⁶⁾. これらの現象からみて, 液体 NH_3 による鋼の SCC を水添加法で防止する場合には, 水分量, O_2 濃度や貯蔵温度によって防止効果が異なることが予想される. また Phelps⁽⁷⁾は, 液体 NH_3 中での鋼の腐食割れが N_2 と O_2 の共存下で発生しやすいとして, N_2 の必要性を強調している. これから液体 NH_3 中での鋼の腐食割れは不活性ガスと微量の O_2 の共存下で発生するのではないかと予想される.

本報では, すでに報告した⁽⁸⁾⁽⁹⁾液体 NH_3 腐食割れ促進試験環境下で, 高張力鋼の SCC におよぼす N_2 , Ar, NH_3 ガスの影響について, 次いで SCC の防止に有効と考えられている水分と空気中の酸素の影響について, 電気化学的にその挙動を調べるとともに, 応力腐食割れ試験を行い, 水分による割れ抑制の可能性と, その機構, および空気中の酸素や温度の影響について検討を加えた.

II. 実験方法

1. 分極測定

試験液は腐食割れ促進試験環境⁽⁸⁾である液体 NH_3 -飽和(0.9 wt%) $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ (5 wt% 添加)系(30°C)を選び, 基準の液体 NH_3 の組成は NH_3 99.9 wt%, H_2O 0.05 wt%, 油分 3 ppm のものを用い, $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ は一級試薬を, 水は蒸留水をそれぞれ用いた.

分極測定用試験電極としては前報⁽⁸⁾⁽⁹⁾の 80 kg/mm² 高張力鋼を用い, 受入れのまま(焼入・焼もどし)の状態で試験に供した. 試験電極の形状ならびに測定容器は前報に同じである. 陽分極は白金を照合電極にして, 活性化処理(-3 V, 1.3 mA/cm² で 10 min)後, 20 mV/min の走査電位法で測定した.

封入操作は, まず試験容器にすべての電極を取りつけた後, 秤量した $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ を入れ, 別に秤量した水を入れたポリエチレン容器を装入して, $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ との直接接触を避ける状態にする. 次いで, この試験容器を封入系に連結して, 空気除去のため高純度 N_2 , Ar もしくは NH_3 ガスで 9 kg/cm² 加圧置換を行った後, 連結管から液体 NH_3 を導入し, NH_3 - $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ - H_2O 系の試験液を調製

Photo.1 Cracked WOL type specimen in a field tank stored liquid NH_3 with 0.25 wt% H_2O . Material is 80 kg/mm² high strength steel. Test period is 4 months. Set $K=200$ kg/mm^{3/2}.

(a) Shape of specimen, (b) After mechanical failure, (c) Detail of the SCC surface.

する。空気濃度の調節はガス置換の回数を変えて行い、 9 kg/cm^2 の加圧と放圧を3回行えば、液体 NH_3 封入前の容器内の空気は計算値で $0.1 \text{ vol}\%$ となる。なおガス 1 kg/cm^2 加圧置換を1回行った場合が空気 $50 \text{ vol}\%$ に相当する。これら液体 NH_3 封入前の容器内(封入時に液体 NH_3 が接触するガス中)の空気濃度を実験時の値として表示した。

2. 応力腐食割れ試験

試験片は前報⁽⁸⁾⁽⁹⁾に同じく、HT 80 材からVノッチの板を切り出し、 930°C から水冷後実験に供した。試験はすでに報告した定ひずみ法⁽⁹⁾を採用し、破断荷重の90%に相当する変位を与えて、試験後割れの有無を観察した。容器への液体 NH_3 の封入方法や実験方法は上記に同じである。

III. 実験結果

1. 陽分極

(1) 空気と不活性ガスの影響

液体 NH_3 封入前の試験容器内の空気除去を、 N_2 ガスの代りに Ar もしくは NH_3 ガスで行い、液体 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ 系で HT 80 の陽分極を測定した。その結果を Fig. 1, 2 に示す。前報の N_2 ガス置換の場合には (Fig. 3), 空気が $10 \text{ vol}\%$ に増大すると、分極曲線の形が大きく変化したのに対して、Fig. 1 の Ar ガス置換の場合には空気混入による分極曲線の変化は少ない。また Fig. 2 の NH_3 ガス置換の場合には、 $50 \text{ vol}\%$ の空気混入で、不動態域の安

Fig. 1 Effect of air on the anodic polarization behavior of HT 80 in liquid $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ at 30°C . The air in the test vessel was replaced with Ar gas before filling it with liquid ammonia. The air percentages were calculated from the mixing gas before filling the vessel with liquid ammonia.

定化現象がみられる。両者に共通した現象として、活性の山が少量の空気混入 ($10 \text{ vol}\%$) で高くなり、多量の混入で低くなっている。Fig. 2 の場合の HT 80 の腐食速度は、空気 $0.1 \text{ vol}\%$ のときが 0.028 mm/year , $50 \text{ vol}\%$ のときが 0.018 mm/year , $100 \text{ vol}\%$ のときが 0.003 mm/year である。腐食速度の大小の傾向は Fig. 2 の分極曲線の不動態化電流値の大小のそれと一致している。

(2) 水分の影響

N_2 ガスで置換した空気 $0.1 \text{ vol}\%$ の液体 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ 系に水を加えて、HT 80 の陽分極を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。自然電極電位 (E_{corr}) や不動態化電

Fig. 2 Effect of air on the anodic polarization behavior of HT 80 in liquid $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ at 30°C . The air in the test vessel was replaced with NH_3 gas.

Fig. 3 Effect of air on the anodic polarization behavior of HT 80 in liquid $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ at 30°C . The air in the test vessel was replaced with N_2 gas⁽⁸⁾.

Fig. 4 Effect of H_2O on the anodic polarization behavior of HT 80 in liquid $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{-NH}_2\text{-0.1 vol\% air}$ at 30°C . The air in the test vessel was replaced with N_2 gas.

位(E_p)はほとんど変化しないが、水分量の増大とともに不働態化電流密度(I_c)は大きくなり、 $-0.1 \sim +0.1$ V 付近の不働態保持電流密度(I_p)は小さくなる傾向を示す。水分を 0.4 wt% 以上添加すると、浸せきのままの鋼は不働態電位($E_{\text{corr}} = -0.1$ V)を示し、この状態から陽分極すると安定な不働態化挙動がみられるが、活性化処理後、陽分極を測定すると活性-不働態の挙動を示す。次に 1.2 V まで分極した後、数 min 放置すると、水分 0.5 wt% の E_{corr} は -0.7 V を示すが、水分 1.0 wt% の E_{corr} は -0.1 V と不働態電位を示した。

N_2 ガスにかえて NH_3 ガスで置換した同一系(空気 0.1 vol%, 液体 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{-NH}_2\text{-H}_2\text{O}$)で水分量を変えて、HT 80 の陽分極を測定した。その結果を Fig. 5 に示す。水分の増大に伴い I_c は大きくなり、 I_p は小さくなることは N_2 置換の系に同じであるが、水を 1.0 wt% 添加しても、浸せきのままで不働態化現象を示さない点と、 I_p がやや大きい点が N_2 置換の系と異なっている。また両者に共通した現象として、水分を 1.0 wt% 添加した場合、0.4 V 付近にみられる 2 次活性の山が低くなっていることがわかる。一方、分極後の HT 80 電極の表面には、水分が多いほど青黒い皮膜がより厚く付着し、Fig. 4 で活性状態を示さない場合には黄色を帯びた青黒い皮膜がごく薄く付着していた。

(3) 水分を 0.5 wt% 添加した場合の空気の影響

液体 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{-NH}_2$ 系に水を 0.5 wt% 添加し、空気の混入量を変えて、HT 80 の陽分極を測定した。その結果を Fig. 6, 7 に示す。Fig. 6 の N_2 ガス置換の場合には、鋼はいずれも浸せきのままで -0.1 V の不働態電位を

Fig. 5 Effect of H_2O on the anodic polarization behavior of HT 80 in liquid $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{-NH}_2\text{-0.1 vol\% air}$ at 30°C . The air in the test vessel was replaced with NH_3 gas.

Fig. 6 Effect of air on the anodic polarization behavior of HT 80 in liquid $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{-NH}_2\text{-0.5 wt\% H}_2\text{O}$ at 30°C . The air in the test vessel was replaced with N_2 gas.

示す。そこで活性化処理後、分極を測定すると空気量の増大とともに 1 次活性および 2 次活性の山が低くなり、ピークを示す電位はそれぞれ卑側に移行する。Fig. 7 の NH_3 ガス置換の場合にも、水と空気を共存させると(空気 1 vol% 以上)、浸せきのままで不働態電位を示し、活性化処理後の分極挙動も N_2 ガス置換の系と同じ傾向を示す。なお分極測定後の HT 80 電極の表面皮膜はいずれの場合にも、空気が多くなるほど青黒色から黄色を帯びた色への変化がより著しい。

(4) 水分を添加した場合の温度の影響

N_2 で置換した空気 0.1 vol% - 液体 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{-NH}_2\text{-}$

Fig. 7 Effect of air on the anodic polarization behavior of HT 80 in liquid $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2\text{-}0.5\text{ wt}\% \text{H}_2\text{O}$ at 30°C . The air in the test vessel was replaced with NH_3 gas.

Fig. 8 Effects of H_2O and temperature on anodic polarization behavior of HT 80 in liquid $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2\text{-}0.1\text{ vol}\% \text{air}$. The air in the test vessel was replaced with N_2 gas.

0.5 wt% H_2O 系で, HT 80 の陽分極を 30°C と 10°C で測定した。その結果を Fig. 8 に水を添加しない場合と対比して示す。活性の山は水の添加で高くなるが, 温度の低下により低くなる。また不動態領域は温度低下により安定となり, 水を添加するとさらに安定化し, 明らかに相乗的效果がみられる。また 2 次活性の山は 10°C , 0.5 wt% H_2O の添加のとき, 30°C , 1.0 wt% H_2O の添加 (Fig. 4) と同様に消失してくる。

2. 自然電極電位

水分と空気を同時に添加した液体 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ 系 (30°C) で, HT 80 は浸せきのままの状態の不動態電位を

示した (Fig. 4, 6)。この不動態電位領域を空気と水分の関係でまとめると Fig. 9, 10 のようになる。いずれも 30°C に達して 10 min 経過後の自然電極電位が, Fig. 4, 6 から $-0.07 \sim -0.19\text{ V (vs Pt)}$ のときを不動態, $-0.65 \sim -0.75\text{ V (vs Pt)}$ のときを活性と判定した。Fig. 9, 10 の, N_2 もしくは NH_3 ガス置換のいずれの系も, 水分 0.3 wt% 添加までは類似した傾向を示している。さらに水分を 0.4 wt% 以上添加すると, 不動態を示すに必要な空気量は, N_2 ガス置換の系と NH_3 ガス置換の系 (Fig. 9 と 10) とでは大きく異なる。しかし, いずれの場合にも, 水分を多く (1.0 wt%) 添加しても, 少量の空気がなければ不動態を示さない。

N_2 ガスで置換した空気 0.1 vol% の液体 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2\text{-}0.5\text{ wt}\% \text{H}_2\text{O}$ 系における HT 80 の自然電極電位の経時変化と, 腐食速度を Fig. 11 に示す。浸せきのままで不動態電位を示したものは 150 hr 後でも不動態電位を保

Fig. 9 Active and passive regions for HT 80 as dipped in liquid $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2\text{-H}_2\text{O-air}$ at 30°C . The air in the test vessel was replaced with N_2 gas, and the air percentage was calculated from the mixing gas before filling the vessel with liquid ammonia.

Fig. 10 Active and passive regions for HT 80 as dipped in liquid $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2\text{-H}_2\text{O-air}$ at 30°C . The air in the test vessel was replaced with NH_3 gas.

Fig.11 Potential-time curves of HT 80 in liquid $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2\text{-0.5 wt\% H}_2\text{O-0.1 vol\% air}$ at 30°C . The air in the test vessel was replaced with N_2 gas.

持して、腐食もほとんど受けず (0.0004 mm/year)、安定した状態を示している。一方活性化したものは依然として活性のままで、軽度の腐食を受けている (0.022 mm/year)。したがって腐食速度からみても、この系における鋼の表面皮膜の安定・不安定が、水分と空気の混入量によって決まるように思われる。

3. 応力腐食割れ試験

陽分極曲線が高い活性の山と不安定不動態を示す条件下、すなわち系内の空気を除去するために、 N_2 、 Ar もしくは NH_3 ガスで 9 kg/cm^2 加圧置換を 3 回行った (空気 $0.1 \text{ vol\%}$) 液体 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ 系で、応力腐食割れ試験を行った (21 day) 結果、いずれの試験片も同程度の割れを発生した。

系内の空気を N_2 ガスもしくは NH_3 ガスで置換した液体 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ 系の空気量と水分量を変えて、HT 80 鋼の応力腐食割れ試験を行った。その結果を Fig. 12 (N_2 置換)、13 (NH_3 置換) に示す。水を添加しない場合は、

Fig.12 Effects of H_2O and air on SCC of HT 80 in liquid $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ at 30°C . The air in the test vessel was replaced with N_2 gas, and the air percentage was calculated from the mixing gas before filling the vessel with liquid ammonia. Two specimens were tested for 21 days in each condition.

Fig.13 Effects of H_2O and air on SCC of HT 80 in liquid $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ at 30°C . The air in the test vessel was replaced with NH_3 gas, and other conditions are the same as in Fig.11.

両者とも空気が一定量以下の場合には、SCC を発生する。一方水を添加した場合にも、両者は比較的良好な傾向を示している。すなわち、Fig. 9, 10 で活性状態を示す領域では、空気と水分が少ないほど SCC を発生しやすく、この活性領域で水を $1.0 \text{ wt\%}$ 添加すると SCC を発生しなくなる。一方不動態領域では、SCC を発生したり、しなかったり、ばらつきがみられ、水を $1.0 \text{ wt\%}$ 添加しても SCC を発生する場合がある。試験片の表面は、活性領域の場合にはいずれも青黒い皮膜で覆われているが、不動態領域の場合には皮膜の生成が認められなかった。

IV. 考 察

$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ 飽和の液体 NH_3 中で、HT 80 の陽分極挙動は空気除去に用いた不活性ガスの種類、残存空気量や水の添加量などによって変化する。したがって HT 80 の SCC 挙動も、混入空気量や水分量によって異なる。前報⁽⁸⁾⁽⁹⁾で SCC は陽分極曲線の活性の山が高く、不安定な不動態域を示して、自然腐食電位がこの不安定不動態域に保持される場合に発生しやすいことを述べた。この仮定のもとに、各条件下での SCC の挙動を陽分極の挙動と関連づけて考察したい。

1. 空気的作用

液体 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ 系に空気を混入すると、不動態化電流値 (I_c) は極端に、不動態保持電流値 (I_p) はやや小さくなり (Fig. 1, 2)、これらの電流値が小さい場合には SCC が抑制されて (Fig. 12, 13 の水添加なし)、陽分極の挙動と SCC の間に相関がみられる。しかし空気除去に用いた N_2 ガスと NH_3 ガスの間には、SCC を発生し始める限界空気量に差がみられるとともに、同一空気濃度の下で陽分極曲線にも相違がみられる (Fig. 2 と 3)。これはガス中の O_2 量の差や性状の違いによる置換時の残存空気量の相違などが考えられるが、 N_2 は 99.999% 以上のガスを使っていること、および同一操作で置換を行っているにもかかわらず、

その差が大きいことから、容器および試験片の表面吸着 O_2 に対するそれらガスの影響の差などが考えられる。

Phelps⁽⁷⁾は、空気で汚染された液体 NH_3 中での鋼の SCC は N_2 単独では発生しないが、 O_2 と N_2 の共存下で発生しやすいと報告している。著者の実験でも、水を添加しない液体 $NH_3-NH_4CO_2NH_2$ 系での SCC は空気単独に比べて空気と N_2 の共存下で発生しやすい。しかしこの系で N_2 単独の下でも SCC を発生する。この Phelps との結果の相違は N_2 の純度、液体 NH_3 の純度もしくは容器内の空気除去方法の差などによるものと考えられる。

著者の環境のように液体 NH_3 中の CO_3^{2-} 濃度が高い場合には、Ar, N_2 , NH_3 のいずれのガスで空気を除去しても、SCC を発生する事実から、鋼の SCC は空気混入量が多い場合に抑制され、微量の場合に加速されるものと考えられる。したがって、この系での鋼の SCC は共存する不活性ガスの種類にはほとんど関係なく、混入している空気中の O_2 に大きく作用されるものと推察される。液体 NH_3 のみの中での鋼の SCC についても、上記の実験結果および Phelps の N_2 と O_2 の共存下で発生しやすいことを考慮すれば、不活性ガスもしくは NH_3 ガスと O_2 の共存下で発生しやすいものと予想される。

2. 水分の作用

液体 $NH_3-NH_4CO_2NH_2$ 系に水を添加すると、水分と空気量との関係で、浸せきのままで、活性と不動態の領域にわかれる (Fig. 9, 10)。不動態領域においては、 N_2 ガスよりも NH_3 ガス置換の方が SCC を発生しやすい傾向にある (Fig. 12, 13)。活性化後測定した陽分極曲線を比較すると、Fig. 4 の N_2 ガス置換 (0.1 vol% 空気、0.5 と 1.0 wt% H_2O) の場合には不動態保持電流値が 0.005 mA/cm^2 であるのに対して、Fig. 7 の NH_3 ガス置換 (10 vol% 空気、0.5 wt% H_2O) の場合には 0.024 mA/cm^2 と、後者が大きいことから、 NH_3 ガス置換下での鋼の不動態皮膜は N_2 ガス置換下でのそれに比べて不安定と推定される。したがって浸せき初期に不動態皮膜の一部が破壊された場合、その部分に再生する皮膜は NH_3 ガス置換の場合には、不安定なため SCC を発生しやすいものと考えられる。この皮膜の安定性が異なる理由については、 N_2 ガスと NH_3 ガスの性状の差によるものと考えられるが詳細は不明である。

いずれのガス置換の場合も、水 1.0 wt% の添加で、空気が少ない場合、すなわち自然浸せき状態で活性を示す場合には SCC を発生しない。Fig. 4, 5 で、水添加によって不動態化電流値 (I_c) が大きく、不動態保持電流値 (I_p) が小さくなること、および Fig. 6, 7 で、空気の減少によって I_c と I_p が大きくなることなどから、水分が多くて空気が少ない場合には、 I_c が極端に大きく、 I_p は中程度と推定される。したがってこの場合は I_c が極端に大きいため、試験片は活性電位を維持し、全面腐食が優先して、SCC を発生しなくなったのではないかと推察される。

液体 $NH_3-NH_4CO_2NH_2-0.5 \text{ wt} \% H_2O$ 系に空気を混入した条件下で、自然浸せき状態の鋼は不動態電位を示すが、活性化処理によって活性電位を保持する (Fig. 11)。また活性化後 1.0 V まで陽分極後放置すると活性電位に戻る。したがって浸せき状態の不動態は液中に存在する O_2 と H_2O に関係する腐食反応によるものではなく、鋼表面の初期皮膜もしくは吸着 O_2 を介して H_2O または OH^- が CO_3^{2-} に先立って吸着して、不動態と同じ挙動を示しているのではないかと考えられる。一方活性化処理によって鋼の表面皮膜を破壊すると、 CO_3^{2-} が活性面に優先的に吸着して活性を維持しているのではないかと考えられる。

水添加による不動態化現象は、液体 $NH_3-0.01 \text{ wt} \% NH_4Cl-0.5 \text{ wt} \% H_2O$ 系でも同じように確認された。したがって水添加による作用は塩素イオンの存在下でも、炭酸イオンの存在下と同じような挙動を示すものと予想される。

3. 水添加による液体アンモニアタンクの割れ防止

Deegan⁽²⁾や Kim ら⁽¹⁰⁾は液体 NH_3 に水を 0.2 wt% 添加して鋼の SCC を防止した例を報告している。また岡田ら⁽³⁾も液体 NH_3-CO_2 系の電解法による促進試験で、SCC 防止に必要な水分量は 0.2~0.5 wt% で、高強度材ほど多くの水分を必要とすることを報告している。著者の液体 $NH_3-NH_4CO_2NH_2$ 系では水分 0.4 wt% 以上で SCC の抑制傾向が認められたが、十分な防止効果は空気の少ない場合で、水分 1.0 wt% のときに初めて確認できた (Fig. 12, 13)。さらに大気温貯蔵の液体アンモニアタンクで、0.2 wt% の水添加による試験を行ったが、割れ防止効果がみられなかったこと (Photo. 1) などから、条件によっては、水の添加は SCC の抑制方法として十分なものとは考えられない。これは鋼の表面を局部的に侵す CO_3^{2-} や Cl^- の量、表面皮膜を安定化させる O_2 や水分の量、および使用温度などの他に、材料側の特性も関係しているためと考えられる。

市販の液体 NH_3 中で、鋼は浸せきのままの状態の不動態電位を示すことから、液体 NH_3 中の $H_2O-O_2-CO_3^{2-}$ の比率によって、活性と不動態の領域に分けられるものと予想される。すなわち不動態域での O_2 と H_2O の同時添加は表面皮膜を安定化させるが、活性域での少量の O_2 や H_2O の添加は表面皮膜を安定化させるまでに至らず、SCC の防止効果がみられない場合も予想される。Deegan ら⁽²⁾が用いた SCC の環境は 2 倍の空気量で汚染した液体 NH_3 であるため、多くの O_2 を溶解しており、液体 NH_3 中の O_2 は実測で数 ppm あり、20°C の飽和量は 100 ppm 前後で、その差は大きい。Deegan らはこの空気で汚染した液体 NH_3 中で、水分 0.08 wt% から腐食割れの抑制効果が現われると報じていることから、水添加による SCC の防止には液体 NH_3 中の O_2 が大きく関与しているものと推察される。以上のことより、液体アンモニアタンクの SCC を水添加によって防止するには、液体 NH_3 中の水分の他に O_2 濃度や温度を規制すべきものと推察される。

V. 結 言

腐食割れ促進環境下(液体 NH_3 -飽和 $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$, 30 °C)で、高張力鋼の陽分極挙動と応力腐食割れ(SCC)特性におよぼす、空気と水の影響を調べ、次のことが明らかとなった。

(1) 水を添加しない系では、空気除去を N_2 , Ar もしくは NH_3 ガスで行った場合、同一空気濃度の下でも、陽分極や SCC の挙動が異なる。いずれのガス置換の系でも、鋼は SCC を発生するが、空気の混入によって、活性の山は低くなり、不働態は安定化されて SCC と腐食が抑制される。

(2) 水と空気を添加した系では、陽分極曲線の活性の山は水の添加量とともに高くなり、空気量の増加および温度の低下とともに低くなる。一方不働態保持電流値は空気や水の添加量の増大および温度の低下とともに減少する。

(3) 水 0.3 wt% 以上添加の系で、浸せきしたままの鋼は、空気が多い場合には不働態電位を示して腐食され難くなるが、空気が少ない場合には活性電位を示して腐食されやすい。

(4) 水を添加した(最高 1.0 wt%)系で、浸せき状態で活性電位を示す場合の試験片は、水 1.0 wt% の添加で SCC を発生しないが、水分や空気量が少ないほど SCC を発生しやすくなる。一方不働態電位を示す場合には SCC の結果がばらつく。

(5) 液体 NH_3 タンクの SCC を水添加にて防止するには、液中の CO_3^{2-} , O_2 の量および温度によって、その必要限界量が大きく変化するものと予想される。したがって水のみを一律に 0.2 wt% 以上と限定するのは問題である。

終りに、本研究を行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 中村耕治氏に感謝する。また実験遂行に協力いただいた山岡五雄氏に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) 岡田秀弥, 内藤浩光, 堀田 渉: 日本鉄鋼協会第 86 回講演要旨集, (1973), 317.
- (4) F.J.Radd and D.H.Oertle : NACE Annual Conference, 1917, March.
- (5) 今川博之: 第 20 回腐食防食討論会講演要旨集, (1973), 309.
- (6) J.Hutchings, G.Sanderson and D.G.S.Davies : Ammonia Plant Safety Related Facilities, **14** (1972), 102.
- (7) E.H.Phelps: Ammonia Plant Safety Related Facilities, **16** (1974), 32.
- (8) 今川博之: 金属学会誌, **40** (1976), 1256.
- (9) 今川博之: 金属学会誌, **41** (1977), 211.
- (10) C.D.Kim, B.E.Wilde and E.H.Phelps : Corrosion, **31** (1975), 255.

イオン窒化処理した鋼のころがり摩耗特性*

宇 野 兵 衛** 岡 本 康 治**
松 田 昭 三** 喜 多 清**

Hyo Ono, Koji Okamoto, Shozo Matsuda and Kiyoshi Kita : Rolling Wear Properties of Ion Nitrided Steels. Wear properties of ion nitrided low alloyed steels (SCM3 and SACM1) and a mild steel (S15C) were studied in comparison with the cases of conventional gas nitriding and tufftriding processes.

Rolling wear tests were done under dry and wet conditions with 9% slip ratio, using a Nishihara type rolling wear testing machine. The contact stresses were 60 or 50 kg/mm².

The results obtained were as follows.

(1) In the case of low alloyed steels, the difference in wear properties tested under dry condition was hardly recognized.

(2) Under wet condition, the ion nitriding was superior in both initial wear loss and wear ratio to the other processes.

(3) As for the ion nitriding, there was little difference in wear properties with regard to the nitriding conditions.

(4) The wear properties with nitriding condition were considered to be caused by the

** 川崎重工業株式会社技術研究所 (Technical Institute, Kawasaki Heavy Industries Ltd., Akashi)

* 1975 年 10 月金属学会札幌大会および 1976 年 4 月東京大会に発表