

S-18 硝酸塩 SCC

1. 概要

硝酸塩環境における炭素鋼、低合金鋼の粒界型応力腐食割れである。 NO_3^- の濃度が高いほど割れやすく、温度も高いほうが割れやすいが室温でも割れる。炭素鋼、低合金鋼は硝酸塩水溶液環境では通常不動態であるが、結晶粒界は偏析した C 原子などに起因して活性が高いため、無負荷状態では粒界感受性を示し、応力が負荷されると粒界応力腐食割れ感受性を示す。

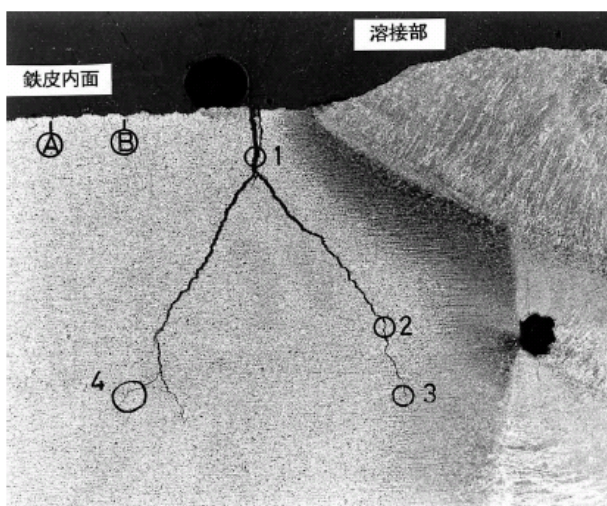
2. 損傷を受ける材料

炭素鋼 低合金鋼

3. 損傷機構、損傷事例

炭素鋼の硝酸塩環境中での応力腐食割れは、硝酸アンモニウム等の硝酸塩製造プラントや、高強度ケーブル、油井管、放射性廃棄物貯蔵容器、製鉄プラントの熱風炉鉄皮等で報告されている。割れは溶接部とその近傍など残留応力が存在する個所で発生する。

写真 1 は、熱風炉鉄皮の割れの事例で、鉄皮内面の溶接部近傍の母材部で割れが発生し、外部に向



かって進展している。この場合の鉄皮内面には高濃度の NO_3^- が検出されている。鉄皮内面側は 1350°C 以上の高温になる。そのため、空气中

写真 1. 製鉄プラント熱風炉鉄皮の割れの事例¹⁾

反応) し、 NO 生成量 (主に Thermal NO_x) が増加する。生成した NO は $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ (発熱反応) によって NO_2 に酸化される。 NO_2 への反応速度は温度の低下とともに増加する。したがって、耐火レンガと鉄皮間の空隙部に滞留した NO は鉄皮外面の大気側の温度低下によって NO_2 に変換され、かつ露点以下となる鉄皮内面に高濃度の NO_3^- イオンを含む凝縮液を生成する。硝酸塩による応力腐食環境となる。

硝酸塩応力腐食割れは粒界型の割れであり、硝酸塩溶液中では、硝酸の濃度が高いほど割れ感受性は高い。常温でも割れ、温度が高いほど割れ感受性は高くなる。pH は高いほど割れ感受性は高くなるが、pH が 10～14 で割れ感受性は低下する。

硝酸塩中では、炭素鋼は、通常不動態であるが、結晶粒界に偏析した C や N、不純物元素の S や P など起因して活性が高いため、無負荷状態では粒界感受性を示し、応力が負荷されると粒界応力腐食割れ感受性を示す。割れの機構としては、活性経路による腐食が考え

られている。したがって、炭素鋼の硝酸塩中での割れ感受性は、鋼中の炭素量や熱処理の影響を受ける。図 1 は、硝酸アン

モニウム溶液中における応力腐食割れ限界応力の炭素含有量依存性と熱処理の影響を示す。焼き戻し材は、炭素量が多いほど割れ感受性は低くなる。焼き戻しにより炭化物が形成され、粒界への炭素の偏析が軽減されるため、割れ感受性は低下する。一方、急冷材の場合は、高炭素側で割れ感受性が高くなる。炭素量とともに粒界への炭素の偏析が高まるためと考えられる。

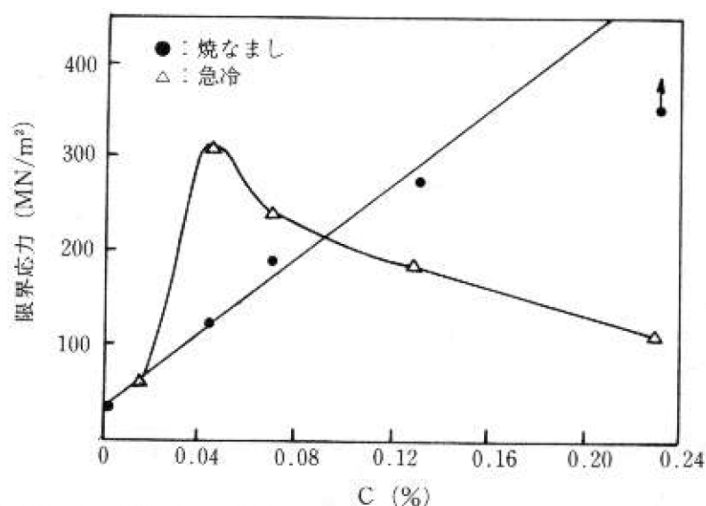


図 1．炭素鋼の沸騰 4N NH_4NO_3 溶液中における応力腐食割れ限界応力値に及ぼす C 量および熱処理の影響²⁾

4. 対策

熱処理、合金組成の添加で割れ感受性を低下させることが出来る。

図 2 は、割れ感受性に及ぼす熱処理温度の影響で、 $250^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ の焼き戻すと、粒界の C あるいは N が Fe_3C 、 FeN_4 として析出し、割れ感受性は改善される。また、 $\alpha + \gamma$ の 2 相領域に加熱すると粒界に炭化物が微細に分散する組織となり、割れの伝播を妨げる構造となり、割れ感受性を低減させることが出来る。

材料の対策としては、粒界での偏析の低減、不動態皮膜を強化、あるいは素地の耐食性を向上させることが有効となる。現在では、3%Cr-0.5%Mo-Nb 添加鋼の有効性が提案され実用に供されている。Cr の添加は、硝酸塩の酸化性環境で安定な酸化皮膜を生成、カソード反応を抑制する効果がある。さらに Mo の添加は保護性皮膜の安定性を高め、耐食性を

一層向上させる。

残留応力の低減を図ることも有効な対策となる。加工あるいは溶接後 600℃付近でのSR処理が割れ防止対策として有効である。

環境的な改善も行われている。前述の熱風炉鉄皮の場合は、硝酸塩の凝縮液が生成されないように、露点以上に保温する二重ドーム方法が施工されている。設備によっては、腐食抑制剤の添加やカソード防食が行われている。

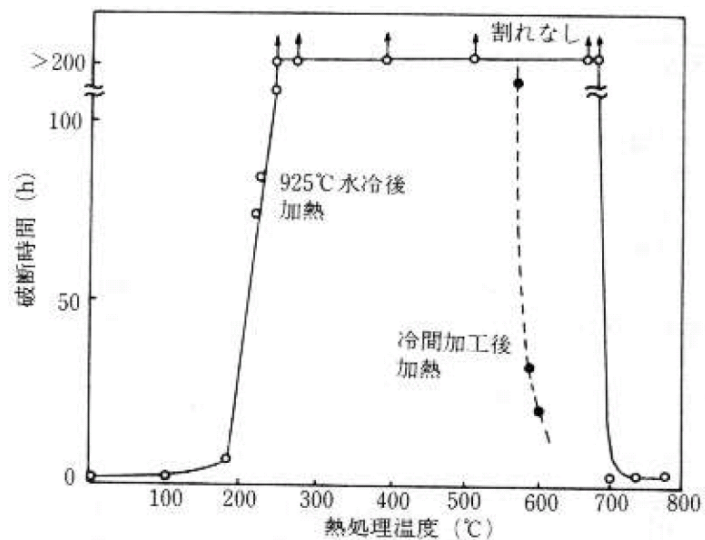


図2. 炭素鋼(0.06%C)の沸騰60%Ca(NO₃)₂+3% NH₄NO₃溶液中の応力腐食割れに及ぼす熱処理の影響²⁾

5. 参考文献

- 1) 腐食・防食ハンドブック：編集（社）腐食防食協会、発行丸善株式会社（平成12年）
- 2) 防錆・防食技術総覧、p 76：発行所（株）産業技術サービスセンター（2000）