

論 文

UDC 669.141.24 : 620.194.2 : 620.191.33 : 547.261 : 621.798.134

メタノール溶液中における低炭素鋼の応力腐食割れ*

松倉 亀雄**・佐藤 一昭**・小甲 康二**

Stress Corrosion Cracking of Low Carbon Steel in Methanol Solutions

Kameo MATSUKURA, Kazuaki SATO, and Yasuji KOKABU

Synopsis:

Steel drums made of low carbon hot rolled steel sheet (1.2 mm thick) filled with a methanol solution of vinyl resin sustained cracking at the beaded regions of drums after two months storage in the summer season when drums were stacked on their sides. The cracks first initiated at the inside surface of drums and propagated intergranularly toward the thickness direction. A constant strain test and constant strain rate test were carried out in methanol solutions of vinyl resin to clarify the causes of drum fracture.

It was found that methanol and its derivatives together with the concentration of tensile stress at beads caused stress corrosion cracking of low carbon steel.

The effect of impurities, formic acid, water, and formaldehyde in methanol on the stress corrosion susceptibility of low carbon steel sheet was investigated by the constant strain rate test. Bent specimens of low carbon steel showed high susceptibility to stress corrosion in methanol containing 0.01–0.02 wt% formic acid and 0.05–0.2 wt% water. In this case, over 1.0 wt% water inhibited the stress corrosion whereas 0.05–0.2 wt% water worked as an accelerator; formaldehyde worked as an inhibitor in methanol.

Effects of cathodic or anodic polarization and the test temperature on the time to failure were investigated, and it was confirmed that the cracking was active path corrosion and not hydrogen embrittlement.

1. 緒 言

JIS Z 1601 鋼製ドラム缶1種(容量 200 l)は通常板厚 1.2~1.6 mm の低炭素熱間圧延鋼板(JIS G 3131)または冷間圧延鋼板(JIS G 3141)を素材として製造され液体用容器として広く使用されている。ある化学工場でビニル系樹脂メタノール溶液をドラム缶に充填し、屋外に3段俵積みして保管していたが、そのうちの数本に輪帯部(ドラム缶胴部に圧出した部分で通常2本)に割れが発生し内容物が流出した。当初この割れの発生原因は内容物が腐食性のない物質であることから、ドラム缶製造法または素材である鋼板材質にあるのではないかと考えられたが、割れの発生したドラム缶の鋼板材質について調査した結果、これらに問題のないことがわかった。

一方、割れ部の顕微鏡組織観察や破断面のレプリカ電顕観察結果からは破壊は結晶粒界をつたわつて、ドラム缶の内面(溶液側)から外面に向つて進んでいることがわかった。また割れ発生が内容物の充填後約2カ月で発生し始めたこと、屋外に俵積みされていたため夏期の直

射日光を受けてドラム缶表面温度が約 50°C と高かつたこと、最も大きな荷重を受ける3段俵積みの最下段のドラム缶に集中して割れが発生したことなどを考慮すると、この割れ発生原因は応力腐食割れと推定せざるを得なかつた。しかし有機物溶液によつて低炭素鋼が応力腐食割れ(SCC, Stress Corrosion Cracking)をおこすという報告はないようである。たとえば最近 C. S. CARTER¹⁾は低合金鋼の SCC について約 300 件の文献のレビューを行なつていいるが、メタノール、ブチルアルコール、アセトンなどにより超高張力鋼(AISI 4340 鋼, 降伏強度 150~180 kg/mm²)に SCC が生じた例があるが有機物溶液による低強度の高張力鋼の SCC はまだ試験もされていないとしている。

それではまずビニル系樹脂メタノール溶液を入れた多数のドラム缶の割れ発生状況およびドラム缶輪帯部にかかる応力の大きさを調査し、次いでこの有機物溶液が低炭素熱延鋼板に SCC を発生させることを実験室的に確認し、同時に有機物溶液中の何が本質的に SCC に関与しているか、割れ機構はどうかなどについて調査を行なつ

* 昭和49年4月, 11月本会講演大会にて発表 昭和50年5月21日受付 (Received May 21, 1975)

** 新日本製鉄(株)堺製鉄所 (Sakai Works, Nippon Steel Corp., 1 Chikko-Yawata Sakai Osaka 590)

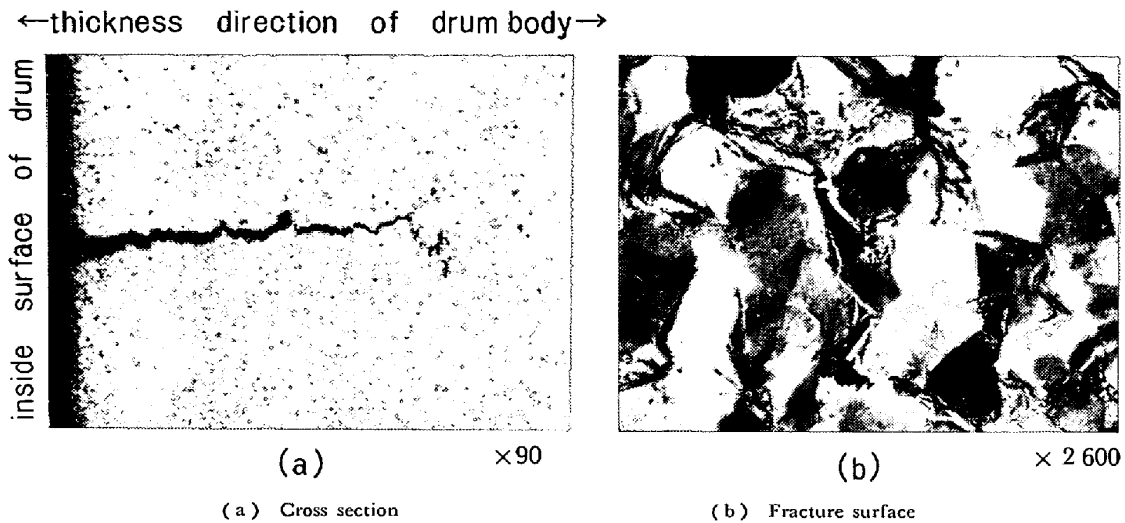


Photo. 1. Cracking along the ferrite grain boundaries observed inside of steel drums filled with methanol solution of vinyl resin for two months.

た.

2. ドラム缶の割れ状況

2.1 調査方法

問題のビニル系樹脂メタノール溶液は一度に約 30 t が製造され、熱延鋼板を素材としたドラム缶約 180 本に入れられ屋外に 3 段俵積み保管されていたが、約 2 カ月後にこのうちの数本が割れ液もれをおこしているのが発見された。これらのドラム缶のうち使用後の空になったもの 95 本を 2 つに切断し内側から目視およびカラーチェックにより詳細に割れ状況を調査した。ドラム缶の一部については 3 段俵積み時の位置を記録していたので積み位置と割れ発生の関係も調査した。これらのドラム缶に溶液が充填されていた期間は夏期を含む約 4 カ月間である。

2.2 調査結果

調査したドラム缶のうち内側に割れの認められたものは 36 本 (発生率 38%) であった。割れは全部ドラム缶輪帯部頂点に円周方向にそって発生している。Photo. 1 は割れ部の板厚断面顕微鏡組織および破断面のレプリカ電顕観察結果を示す。割れは結晶粒界を通りドラム缶の内面から外面に向かって進んでいる。割れ位置は Fig. 1 に示す輪帯部の 4 カ所で、横置きされたドラム缶が地面と接する点から上方に 40°~70° 離れた位置に割れの中心がある。横置きされたドラム缶にはこの位置に円周方向と直角方向 (ドラム缶軸方向) の最大の引張応力がかかると考えられる。割れる位置は Fig. 1 に示すように 4 カ所であるが、実際には 2 カ所に割れの発生している場合が最も多く、3~4 カ所が同時に割れているものも

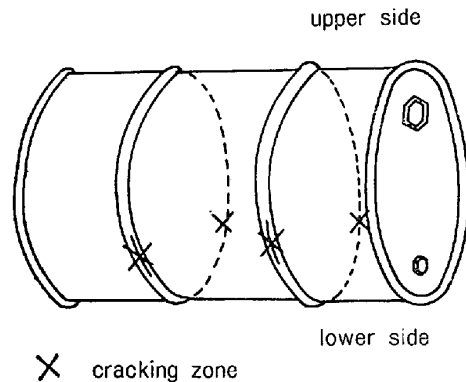


Fig. 1. Cracking zones in steel drums.

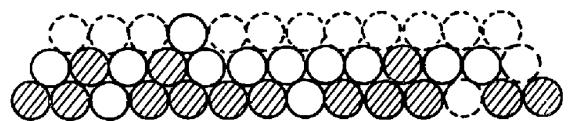
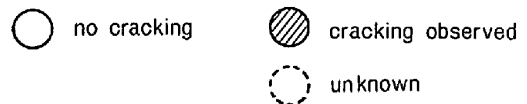


Fig. 2. Relationship between loaded position and cracking susceptibility of steel drums filled with methanol solution of vinyl resin for four months.

ある。割れの長さは 30~280 mm であるが 150 mm 前後が最も多い。これらの割れの大部分はドラム缶外側まで貫通しているが、内容物の粘度が大きいため実際に液もれをおこしているのはごく一部であった。

Fig. 2 は俵積み位置別の割れ発生状況を示すが、3 段俵積み最下段の割れ発生率が最大でこの位置ではほとんどの缶に割れが認められる。中段の割れ発生率は最下段

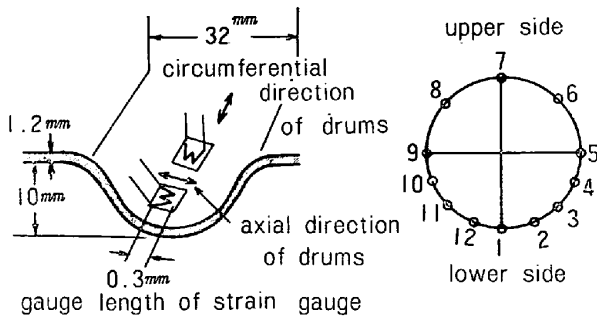


Fig. 3. Location of strain gauges.

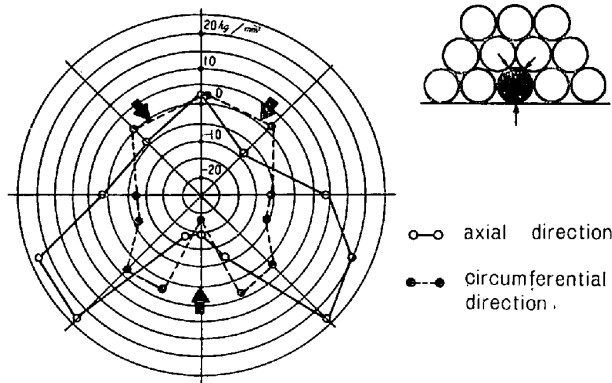


Fig. 4. Stress distribution which works on the beaded parts of steel drums when loaded three tiers.

より小さい。上段のものはほとんどがすでに出荷されていたので、調査できたのは一本だけであるが、出荷時および出荷先で問題が起きていないのでほとんど割れていないと考えられる。この積み位置と割れ発生率の関係はドラム缶輪帯部にかかる応力が下段のものほど大きいであろうことから理解される。

2.3 ドラム缶輪帯部にかかる応力の測定

以上のことを確かめるために俵積みされたドラム缶の輪帯部内側にかかる応力を実測した。

応力測定は輪帯部内側にひずみゲージ（ゲージ長 0.3 mm）を張つたドラム缶に水を出し入れして行なつた（Fig. 3）。

Fig. 4 は 3 段俵積み最下段のドラム缶輪帯部内側の応力状態を示す。この場合ドラム缶の接地点から約 45° 離れた位置にドラム缶軸方向に最大 23 kg/mm^2 の引張応力がかかる。この位置は前述の多くのドラム缶について調べた割れ位置と一致している。上段（最大 4 kg/mm^2 ）、中段（最大 14 kg/mm^2 ）では最下段よりも輪帯部にかかる応力は小さい。また最下段でも輪帯部円周方向にかかる引張応力は最大 4 kg/mm^2 と小さい。以上のようにドラム缶を 3 段俵積みすると、最大の引張応力がかかる最下段のドラム缶輪帯部に割れが集中して発生するこ

とがわかつた。一般に SCC は金属材料に応力と腐食が同時に働くときにおこる現象であり、他の条件が同じであれば応力が大きいほど SCC が強くおこることが知られている。したがって最大の応力のかかっている位置にドラム缶の割れが発生したことからこの割れ発生原因が SCC であると考えることができる。

ドラム缶を縦に積んだ場合にドラム缶内側にかかる応力を同様の方法で実測したが、この場合は 3 段積みの最下段でも引張応力は最大 $2 \sim 3 \text{ kg/mm}^2$ であるので SCC は発生しないと考えられる。

3. 応力腐食割れ再現実験

3.1 実験方法

3.1.1 定応力型試験

長さ 200 mm、幅 10 mm の短冊型試験片を U 字型または W 字型に曲げ、両端を絶縁体で電気的に絶縁したボルト、ナットで固定し試験片中央部表面に一定の応力がかかるようにする（Fig. 5）。この試験片をビニル系樹脂メタノール溶液とともにガラスビン中に密閉し、恒温槽中で 60°C の一定温度に保つ（Fig. 5）。試験片形状は通常試験されている U 字型とドラム缶輪帯部内側に相当する応力状態（曲げによる圧縮加工ののち引張応力を加える）を再現すると考えられる W 字型の 2 種類である。

3.1.2 定ひずみ速度試験

長さ 400 mm、幅 10 mm の端面を機械加工仕上げした短冊型の試験片（Fig. 6）を一定温度に保持した試験溶液中に浸漬し、一定の小さなひずみ速度で引張る（以下定ひずみ速度試験という）。試験容器（硬質ガラス製）の概念図を Fig. 7 に示す。試験片にはドラム缶輪帯部内側に相当する応力状態を再現するために曲げ試験機で 10 mm 高さの曲げ加工を行なつた。試験温度はビニル系樹脂メタノール溶液の沸点が 67°C であるので 65°C とした。定ひずみ速度試験では通常 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$

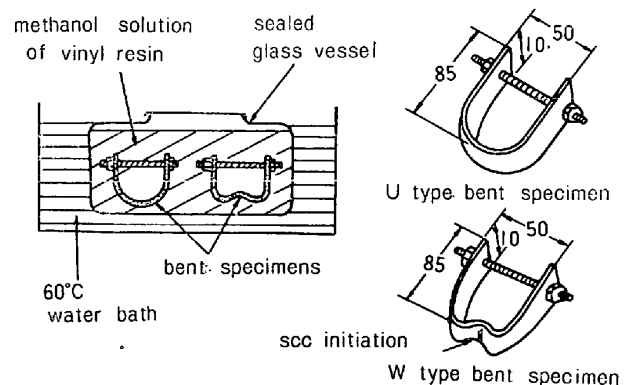


Fig. 5. Schematic diagrams of constant strain test.

Table 1. Chemical composition (wt%) and mechanical properties of sample.

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	sol Al	insol Al
0.11	0.01	0.48	0.015	0.016	0.01	0.02	0.01	0.004	0.002
As	Sn	N	O	H	Y P		T S		E l
0.005	0.005	0.0012	0.021	0.0002	26 kg/mm ²		39 kg/mm ²		40%

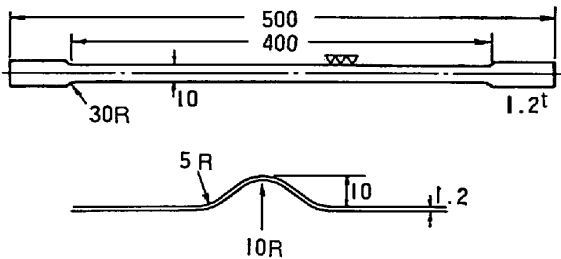


Fig. 6. Specimen used for constant strain rate test.

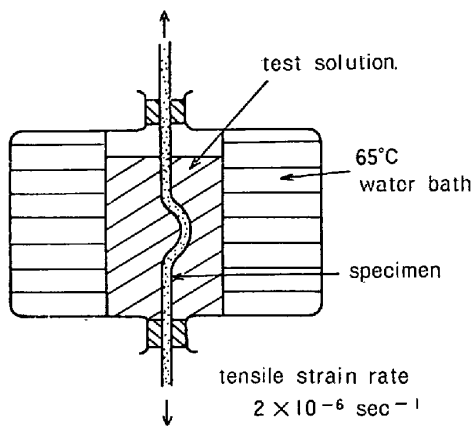


Fig. 7. Schematic diagram of the vessel used for constant strain rate test.

のひずみ速度が選ばれる²⁾。ここでは上記試験片をインストロン型引張試験機で 0.05 mm/min で引張った。この時の曲げ部内側の試験片表面のひずみ速度は曲げ戻されている間は一定でなく変化するが平均値としては $\dot{\epsilon} = 2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ であり、試験片が伸びて真直ぐになつてからは $\dot{\epsilon} = 2 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ である。

3.1.3 試験材

通常の製造工程で製造された板厚 1.2 mm 低炭素リムド熱延鋼板を塩酸酸洗後中和し表面スケールを除去したものを試験材として使用した。チェック分析値、機械的性質を Table 1 に示す。

3.2 実験結果

3.2.1 定応力型試験

U字型 (7 個), W字型 (6 個) の試験片 (曲げ方向は圧延方向と直角方向, C曲げ) を約 10 l のビニル系樹

脂メタノール溶液中 (60°C) に浸漬した。

W字型試験片 6 個のうち 3 個に数日後, Fig. 5 に示す位置に目視で判別できる割れが発生した。62 日後これらの試験片を取り出した時は割れが板の厚み方向に貫通して進行しており, 試験片は 3 つに分離していた。割れ部の板厚断面顕微鏡組織はドラム缶の割れ (Photo. 1) と同様な粒界割れを示している。これより, このビニル系樹脂メタノール溶液は低炭素熱延鋼板に応力腐食割れをおこす物質であることがわかつた。一方, 7 個の U字型試験片には 62 日後にも 1 個も割れの発生が認められなかつた。W字型試験片の割れ発生個所である中央凹部表面は曲げ曲げ戻し変形を受けて U字型試験片の曲げ表面部よりも大きな引張りひずみと応力が局部に集中する。このために W字型試験片はこの場合の SCC をより敏感に再現した³⁾ のではないかとも考えられるがその割れ機構についてはさらに詳細な検討が必要である。

3.2.2 定ひずみ速度試験

Fig. 7 の試験容器にビニル系樹脂メタノール溶液を約 250cc を入れ温度 65°C, 引張速度 0.05 mm/min で試験片 (長手方向は圧延方向) を引張った。この時の引張時間-応力関係を Fig. 8 に示す。引張り始めでは曲げ加工部分が伸長されるので応力の上昇速度は小さいが, その後大きくなり約 3 hr で降伏点に相当する点に達する。その後降伏伸びを示した後, 加工硬化により徐々に応力が上昇し, 約 13hr 後に試験片は破断した。この時の破断応力は約 35 kg/mm² で, 試験片の引張強さよりも小さく, 平均伸び量も約 8% と小さい。破断した

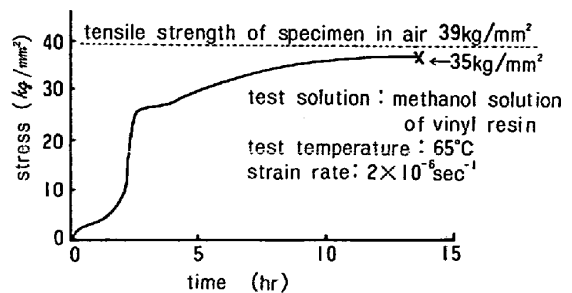


Fig. 8. Tension time-stress curve in constant strain rate test.

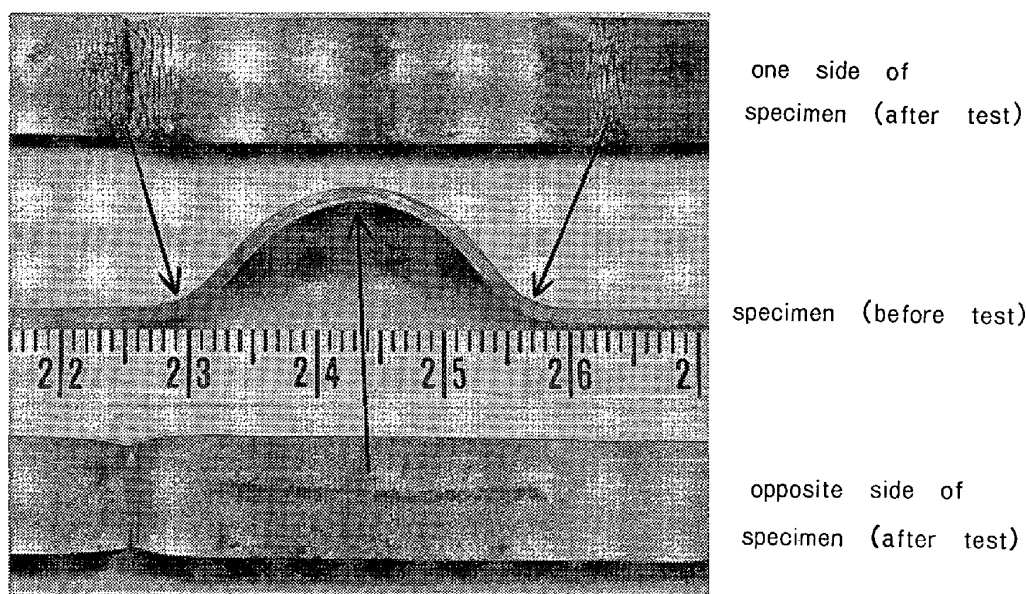


Photo. 2. Stress corrosion cracking occurred in the constant strain rate test.

試験片の表裏面を Photo. 2 に示す。試験片表裏3カ所の曲げ加工部内側に相当する位置に試験片の長手方向と直角に細かい割れが認められ破断はこの割れが起点となつて発生している。割れ部の板厚断面顕微鏡組織および割れ破断面の電顕観察から割れはドラム缶および定応力型試験の割れと同様に結晶粒界割れを示している。したがつて定応力型試験と同様に定ひずみ速度試験でもビニル系樹脂メタノール溶液は低炭素リムド熱延鋼板にSCCを発生させる物質であることが判明した。

一方曲げ加工しない真直なままの試験片を同様な方法でビニル系樹脂メタノール溶液の中で引張つた場合は、試験片は約 25hr 後に通常の延性破断を示し割れの発生は認められない。W字型試験片の場合と同様に引張試験片の曲げ部内側すなわち曲げ曲げ戻し変形を受ける部分にだけ SCC が発生していることからこの SCC に対しては単純な引張応力だけでは割れが発生せず、一度圧縮したものに逆方向の引張応力をかけることが SCC を発生させる必要条件とも考えられるが、この点についてはさらに検討が必要であろう。

4. 応力腐食割れをおこす物質の同定

低炭素熱延鋼板に SCC をおこすことが実証されたビニル系樹脂メタノール溶液の成分分析を行なつた。本有機物溶液はビニル系樹脂 (45 wt%) とメタノール (55 wt%) の混合物で不純物量はきわめて少ない (ビニル系樹脂とメタノールを真空蒸留にて分離後、それぞれを赤外線吸収スペクトル、多重反射スペクトルで定性)。揮発分であるメタノール中の不純物としてエタノール0.22

% (メタノール中 wt% 以下同じ) と軽質物 (ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, ギ(蟻)酸, アセトン, その他) 0.15% が認められた (ガスクロマトグラフ)。また塩化物, 硫化物は認められなかつた。水分量は0.12% (カールフィッシャー法)であった。

これらの物質のうちのどれが本質的に SCC に関与しているのかを調査した。

4.1 ギ酸を添加したビニル系樹脂メタノール溶液中の SCC

多くの製造ロット番号のビニル系樹脂メタノール溶液の SCC を調べるうちにある特定の製造ロット番号のものは同じ定ひずみ速度試験でほとんど SCC を生じないことが認められた。また同じ試験溶液で連続して数回定ひずみ速度試験を行なうと、1回目は SCC が強く生じるのに対して2回目からはだいに弱くなることが認められた。これらの事実からビニル系樹脂メタノール溶液中の微量不純物が SCC に関与していることが推定された。ギ酸は不純物中唯一の強酸性物質である。谷村ら⁴⁾は0.1% ギ酸水溶液中で高張力鋼が水素脆性割れを起こすことを報告している。それで弱い SCC しか生じない製造ロット番号のビニル系樹脂にギ酸を添加したもので定ひずみ速度試験 (試験温度 65°C) を行なつた (Fig. 9)。

ギ酸を添加しない場合は引張時間 25hr 後も弱いSCCしか認められない。0.012%, 0.025% (ビニル系樹脂メタノール溶液中のメタノールに対する wt% 以下同じ) のギ酸を添加すると約 9 hr 後に試験片は曲げ部内側に発生する SCC が起点となつて破断する。この結果から

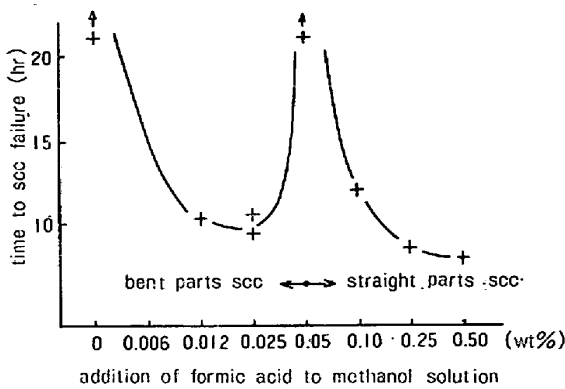


Fig. 9. Effect of addition of formic acid on the time to SCC failure of low carbon steel specimens in methanol solution of vinyl resin which show little susceptibility without the addition of formic acid.

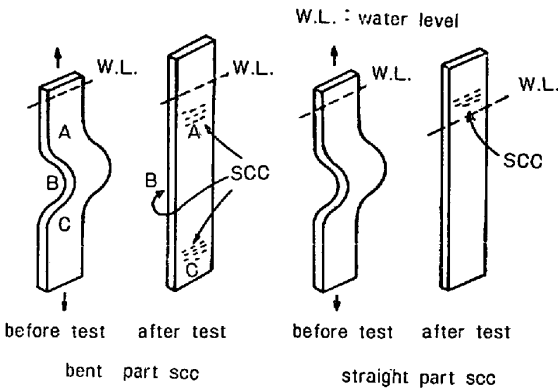


Fig. 10. Schematic diagram of locations where SCC occurs.

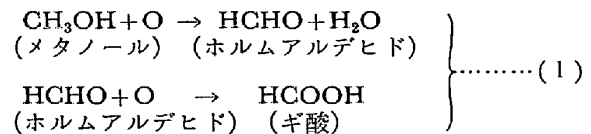
ビニル系樹脂メタノール溶液中の微量な不純物であるギ酸が SCC に対し重要な役割りを果たしていると考えられる。ビニル系樹脂メタノール溶液へのギ酸添加量を 0.05% にすると鋼の SCC 感受性は著しく低下し、同時に溶液中に淡黄色の生成物が生ずる。ギ酸濃度が増加し試験片全面の腐食が始まるために SCC が生じなくなると思われる。さらにギ酸添加量を増して 0.1~0.5% にすると再び SCC により試験片は約 7 hr の短い時間で破断するが、この場合は SCC の発生する位置は試験片の曲げ部内側でなく、試験溶液面上の加工していない平らな部分である (Fig. 10)。このときの破断面はギ酸添加量の少ない場合と同じ結晶粒界割れである。もちろんこの条件では曲げ加工を与えない平らな試験片でも SCC が発生する。

以上のようにギ酸添加量の多少により試験片の SCC の発生する位置が異なってくる。以後本論文においてはギ酸添加量が 0.01%~0.02% の少ない範囲で試験片の曲げ部内側に発生する割れを曲げ部 SCC、0.1~0.5%

の多い範囲で試験溶液面直上の平らな部分に発生する割れを平面部 SCC と呼ぶことにする。曲げ部割れは試験溶液内で発生し、曲げ部内側すなわち試験片の片面のみに発生するのに対し、平面部割れは試験溶液外で発生し試験片の両面に発生する。平面部割れは常に試験溶液面より上で発生するが、その試験片上での位置は引張り開始当初は試験液中にある。引張りにより液面上に出た後にギ酸を添加したメタノール蒸気的环境下で割れが進行すると考えられるが、詳細については検討を要する。

このように実験的には 2 種類の割れが観察されるが、ドラム缶に発生した割れはビニル系樹脂メタノール溶液中のギ酸量や割れ部の応力状態から考えて曲げ部応力腐食割れである。

以上のようにビニル系樹脂メタノール溶液中の不純物であるギ酸が SCC に関与していることが判明したが、このギ酸は (1) 式に示すようにメタノールの酸化により生成することが知られており、ビニル系樹脂メタノール溶液中に不可避免的に含まれていた、またはビニル系樹脂メタノール溶液の製造、保管中に酸化生成したものと考えられる。



4.2 ギ酸を添加したメタノール溶液中の SCC

鋼に SCC をおこす物質としては硝酸塩、苛性アルカリ、硫化物などが知られているが、これらの物質による SCC はいずれも水溶液中で発生している。これは腐食の電気化学的機構または局部電池モデルとして解釈されているように、水を媒体として金属の腐食が進むためである。一方高村⁹⁾は NaCl, HCl, I₂ などを含むメタノール中で Ti および Ti 合金に SCC が発生した事例をまとめている。それでビニル系樹脂メタノール溶液中で発生する SCC では水にあたる溶媒としてメタノールが想定される。まったく純粋なメタノールと鋼の間に水の場合と同様な電気化学的な腐食機構が形成されるとは考えられないが (1) 式および Table 2 に示すように試薬特級メタノール中にも不純物として水が必然的に存在するので、この水と鋼との間に腐食反応のおこることが予想される。それでギ酸を添加したメタノール中での低炭素熱延鋼板の SCC を調査した。なお、メタノール中の溶存酸素は分析していない。

Fig. 11 にギ酸を添加した試薬特級メタノール中で定ひずみ速度試験を行なった結果を示す。試験温度は 60 °C、引張速度は 0.05 mm/min である。ギ酸を添加し

Table 2. An example of assay report of reagent methanol.

Item	Spec	Assay report $n = 5$
Specific gravity	<0.799	0.796
Boiling range %	>95	98~99
Water	<0.2	0.012~0.025
Non volatile %	<0.001	0.0001~0.0002
Free acid (CH ₃ COOH) %	<0.003	0.0014~0.0022
Acetone and aldehyde (CH ₃ COCH ₃) %	<0.003	0.0005~0.001
Assay %	>99.5	99.9

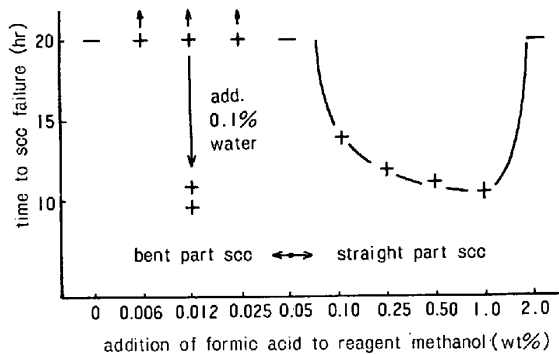


Fig. 11. Effect of addition of formic acid on the time to SCC failure of low carbon steel specimens in reagent methanol at 60°C.

ない試薬特級メタノール中では SCC の発生は認められない。0.006~0.025% ギ酸を添加すると 20 hr 引張り後試験片の曲げ部内側には目視で判別できる程度の曲げ部 SCC の発生が認められるが、この SCC が起点となつて試験片が破断するほど強いものではない。0.05% では割れ発生は認められない。0.1%~1.0% では試験液面上で発生する平面部 SCC が起点となつて 12~14hr で試験片は破断する。さらにギ酸添加量を 2.0% 以上にするこの平面部 SCC も発生しなくなる。このメタノールへのギ酸添加量に応じた SCC 発生の状況は前節で述べたビニル系樹脂メタノール溶液の場合と同じである。したがってビニル系樹脂メタノール溶液中の溶媒メタノールと不純物のギ酸が本質的に SCC に関与していると結論づけることができる。

Fig. 11 に示すようにギ酸 0.006~0.025% を添加した試薬特級メタノールは弱い曲げ部 SCC しか生じない。メタノール中の水が腐食に関与すると考えられるが、ビニル系樹脂メタノール溶液中の水分量は 0.12% (溶媒メタノールに対する wt%) であるのに対し試薬特

級メタノール中の水分量は約 0.02% と非常に少ない (Table 2)。それで試薬特級メタノールにギ酸 0.012% とともに水を 0.1% 加えて試験を行なつた。その結果、Fig. 11 に示すように水の添加により曲げ部 SCC が起点となつて約 10hr で試験片は破断する。すなわちこの曲げ部 SCC に対しては水が大きな影響をおよぼしている。

ギ酸添加量 0.05% では試験片全面または溶液中に淡黄色の細かい物質が生成するのが認められたが、この条件ではビニル系樹脂メタノール溶液の時と同様に全面腐食が進むために曲げ部 SCC が発生しなくなると考えられる。この淡黄色生成物をろ紙でメタノールと分離後、真空乾燥すると可燃性の針状結晶が得られる。Fe, C の定量分析、燃焼生成物の X 線回折などの結果から、この生成物はギ酸鉄 (HCOO)₂Fe と推定された (Fig. 12)。

4.3 水の影響

前節で述べたように水はメタノール+ギ酸の応力腐食

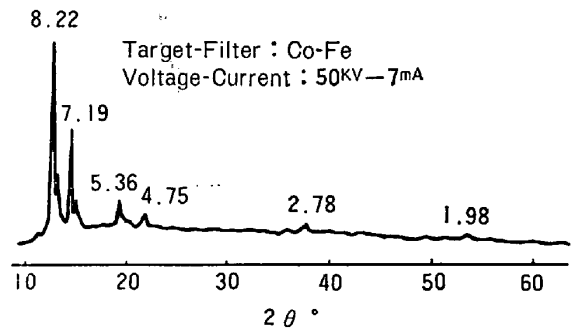


Fig. 12. X-ray diffraction pattern of the residue separated from methanol which used for constant strain rate test.

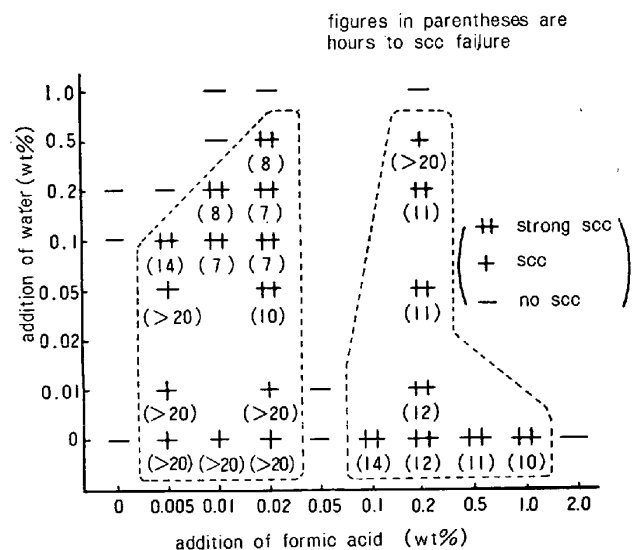


Fig. 13. Effect of addition of water and formic acid on the susceptibility of low carbon steel in reagent methanol which contains 0.002 wt% free acid.

割れに大きな影響を与えることがわかったので水の影響を詳細に調べた (Fig. 13). 試薬特級メタノール (水含有量 0.02%) へのギ酸添加量が 0.02% の場合, 水を添加しないと弱い SCC しか生じない. 水含有量が試薬特級メタノールより桁小さい P. G. (Purest Grade: $H_2O \leq 0.002\%$) メタノールでもギ酸を 0.02% 添加すると同様に弱い SCC が生じる. これに対し試薬特級メタノールに水を 0.05~0.5% 添加すると, 曲げ部 SCC により短時間で破断がおり, 強い SCC を生じるようになる. さらに水添加量 1.0% 以上では SCC は認められなくなる. これと同じ傾向がギ酸添加量 0.005%, 0.01% の場合にも認められるが, SCC が生じなくなる最小の水添加量はギ酸添加量に比例して小さくなる. Ti および Ti 合金のメタノール中での SCC でも水は抑制剤として働くことが報告されている⁹⁾. この場合水は一種の anodic inhibitor として働いているものと考えられている.

以上のようにメタノールへのギ酸添加量が 0.005~0.02% の曲げ部 SCC がおこる範囲ではギ酸添加量の 5~20 倍の水を添加すると SCC はさらに生じやすくなり約 50 倍以上の水を添加すると SCC は発生しなくなる. 一方, ギ酸水溶液 (ギ酸濃度 0.02~0.5%) で同じ試験を行なったが, SCC はまったく認められない. このように, この SCC に対しては, メタノール中に適量の水が存在することが必要であることがわかったが, メタノールと水がそれぞれ本質的にどのような働きをしているのかは明らかでない.

ギ酸添加量 0.2% の平面部 SCC の発生する条件では実験した水添加量 0~0.2% の範囲で破断時間は変化しない. 水含有量の非常に少ない P.G. 試薬メタノールでも同じ平面部 SCC を示す. 逆に水添加量を多くして, 1.0% 以上にすると SCC を生じなくなる. したがって, 平面部 SCC の場合は, メタノール中への水の添加はかならずしも必要としないが, ある限度以上の水には曲げ部 SCC の場合と同様に SCC を抑制する働きがある.

4.4 ホルムアルデヒドの影響

(1)式に示すようにメタノールの酸化によりホルムアルデヒドが生成する. ホルムアルデヒドは Table 2 に示すように試薬メタノール中に不純物として微量ながら含まれているが還元力を持つ物質であり, メタノール, ギ酸の溶液中で SCC に影響をおよぼすことが考えられる. ホルムアルデヒドは, 単体として得にくい物質であるので, 代わりに試薬特級ホルマリン (ホルムアルデヒド 40%, 水 50%, メタノール 10%) を使用した. したがって前節で述べた水の影響がホルムアルデヒドの影響

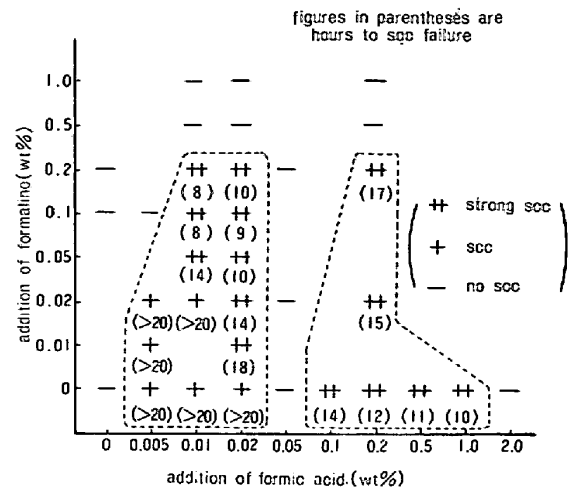


Fig. 14. Effect of addition of formaline and formic acid on the susceptibility of low carbon steel in reagent methanol which contains 0.002 wt% free acid.

と重なって出ることになる. Fig. 14 にギ酸を添加したメタノールにさらにホルマリンを添加した試験結果を示す. ギ酸添加量 0.02% の場合, ホルマリンを添加しないと弱い SCC しか生じないのに対し, ホルマリンを 0.02~0.2% 添加すると破断時間が短くなり強い SCC が発生するようになる. さらにホルマリンを 0.5% 以上添加すると割れは発生しなくなる. これを Fig. 13 の水の添加効果と比較すると, ホルマリン添加の場合は破断時間が最も短い場合で約 9 hr であるのに対し, 水添加の場合は約 7 hr であり, それぞれの SCC 促進力に差がある. また割れが発生しなくなる限界添加量はホルマリンでは 0.5% (このときの水添加量は 0.25%, ホルムアルデヒド添加量は 0.2%) で水の限界量 1.0% とは差がある. これらのことを合理的に説明するためには, ホルムアルデヒドにはこの SCC に対して抑制作用があると考えると都合がよい. すなわちギ酸を添加したメタノールにホルマリンを添加して SCC が促進されるのはホルマリン中の水の作用であり, ホルムアルデヒドは常に SCC を抑制する方向に働くと考えられることができる.

ギ酸添加量 0.2% の平面部 SCC の場合は, 水は 0.2% までは影響をおよぼさないのに対し, ホルマリンではその添加量に比例して破断時間が長くなっているが, これもホルムアルデヒドに SCC 抑制作用があるためと考えられる.

5. 応力腐食割れ機構

5.1 分極の影響

メタノール溶液中で低炭素熱延鋼板に発生する SCC が水素脆性が狭義の SCC かを区別する目的で定ひずみ

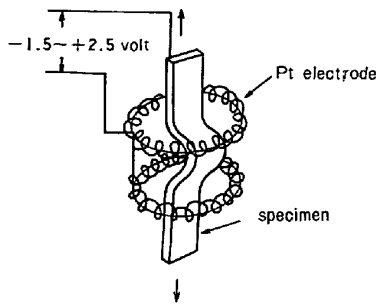


Fig. 15. Schematic diagram of polarization test.

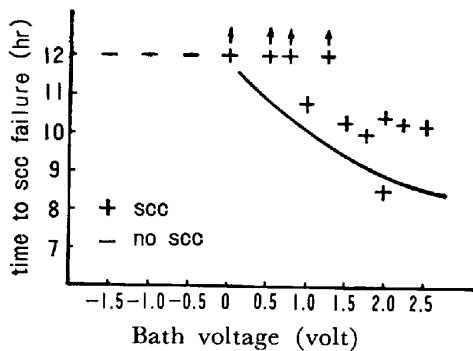


Fig. 16. Effect of applied bath voltage on stress corrosion susceptibility of low carbon steel in constant strain rate tests in reagent methanol (add. 0.005 wt% formic acid, 0.1 wt% water).

速度試験をアノードまたはカソード分極しながら行ない、SCCの発生状況を調べた。Fig. 15のように白金線で作った直径約30mmの環状の電極を試験片の曲げ部分（曲げ部SCCの発生箇所）の周囲にセットし試験片と電極の間に $-1.5\sim 2.5\text{V}$ の浴電圧を印加した。引張速度：0.05 mm/min，試験溶液：メタノール，ギ酸0.005%，水0.1%，試験温度：60°Cでの定ひずみ速度試験結果をFig. 16に示す。印加浴電圧0ボルトではSCCを生ずるが弱い。白金電極に対し試験片に $-0.5\sim -1.5\text{V}$ の浴電圧を印加するとSCCは生じなくなる。 $+1.0\sim +2.5\text{V}$ の浴電圧を印加すると、しだいにSCCが生じやすくなり試験片は8~11hrで破断するようになる。この時の全電流値は $-0.05\sim +0.35\text{mA}$ である。また、高張力鋼ではアノード分極時に侵入する水素で水素脆化することもあるが、このような場合にはカソード分極時には、より一層脆化するのが特徴である。以上の結果からこのSCCは水素脆性ではなく、狭義のSCCと考えられる。

ギ酸添加量が0.01%のSCCがより生じやすくなる条件で同様の試験を行なったが、分極の影響はあられずアノード分極してもカソード分極しても印加浴電圧0Vの時の破断時間と変わらない。これはメタノール溶液の

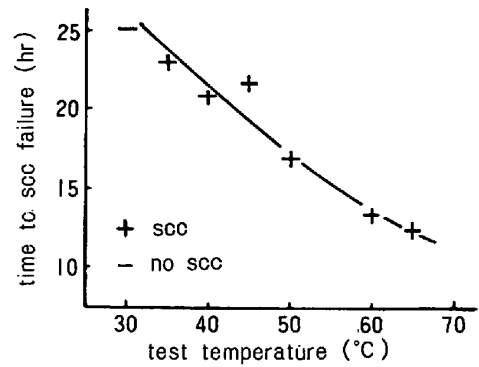


Fig. 17. Effect of test temperature on stress corrosion susceptibility of low carbon steel in constant strain rate test in methanol solution of vinyl resin.

電気伝導度が小さいためにギ酸添加量0.01%のSCCが生じやすい条件では、試験片の電流密度がそのSCCを抑制または促進しうるほどに十分大きくならないためと推定される。

5.2 試験温度の影響

試験溶液にビニル系樹脂メタノール溶液を使い、試験温度を30~65°Cに変えた場合の定ひずみ速度試験の結果をFig. 17に示す。試験温度の上昇とともに破断時間が短くなり、SCCが生じやすくなる。これから、ドラム缶が割れた要因の一つとして、夏期屋外に置かれていたために温度が約50°Cと高くなっていたことが考えられる。

川嶋ら⁷⁾は硫化水素の水溶液中での軟鋼のSCCを定速ひずみ法で調べ、試験温度が50°Cまでは温度とともに割れ感受性は増加するが、それ以上では、逆に減少することを報告している。温度による水素吸収速度の増大と水素放出速度の増大の兼ねあいで50°C付近に最大の割れ感受性があらわれると推定している。ビニル系樹脂メタノール溶液では、30~65°Cの範囲で割れ感受性は温度の上昇とともに単調に増大するが、この場合は川嶋らの結果と対比して考えると、温度の上昇とともに増大する腐食速度が割れ感受性に一番大きく寄与しており、水素は関係していないと考えられる。

以上のようにSCCがカソード分極により生じにくくなり、逆にアノード分極により生じやすくなること、および試験温度の上昇とともにSCC感受性が単調に増大することなどから、このSCCはいわゆる狭義のSCCと考えられる。

メタノール以外の有機溶媒によるSCC、鋼板材質の影響、試験片の曲げ加工度の影響などについては次報で検討報告する。

6. 結 論

ビニル系樹脂メタノール溶液を入れて夏期屋外に3段依積みされていたドラム缶の輪帯部に割れが発生したのでその発生状況、原因を調査した。その結果ドラム缶段積みによる作用応力および高温下でその素材である低炭素熱延鋼板にビニル系樹脂メタノール溶液によつてドラム缶円周方向に内面より SCC による割れが生じたことが判明した。

ビニル系樹脂メタノール溶液中のメタノールおよびその酸化生成物であるギ酸 (0.01~0.02%) により低炭素熱延鋼板に SCC が発生することを曲げを与えた試験片を使つて定ひずみ速度試験により確かめた。この場合同じ酸化によつて生成した不純物である水は適量 (0.05~0.2 wt%) であれば SCC に対する促進剤として働くが 1.0% 以上では SCC を生じさせなくなる。ホルムアルデヒドは抑制剤として働く。

定ひずみ速度試験時の分極および試験温度の SCC 破

断時間におよぼす影響から考えて、この粒界破壊は水素脆性でなく狭義の SCC である。

終りに、本研究の遂行に際して有益なご助言をいただいた東北大学、下平三郎教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) C. S. CARTER and M. V. HYATT: No. 5 National Conference on Stress Corrosion Cracking (1973)
- 2) R. N. PARKINS, F. MAZZA, J. J. ROYUELA, and J. C. SCULLY: Br. Corros. J., 7 (1972) 7, p. 154
- 3) 藤井晴一: 金属防食技術便覧(日本学術振興会編)(1972), p. 663 [日刊工業新聞社]
- 4) 谷村昌幸, 西村隆行, 中沢利雄: 日本鋼管技報 No. 63 (1974), p. 21
- 5) 高村昭: 金属学会報, 8 (1969) 10, p. 697
- 6) E. E. HANEY and W. R. WEARMOUTH: Corrosion, 25 (1965), p. 87
- 7) 川嶋朝日, 高野道典, 橋本功二, 下平三郎: 金属学会誌, 38 (1974) 3, p. 247