

論 文

UDC 669.14-122.2-415 : 620.194.2 : 669.141.24.019.42 : 547.262

メタノール溶液中の応力腐食割れにおよぼす
低炭素鋼板冶金的因子の影響*

松 倉 亀 雄**・佐 藤 一 昭**

Effect of Metallurgical Factors of Low Carbon Steel Sheets on
Stress Corrosion Cracking in Methanol Solution

Kameo MATSUKURA and Kazuaki SATO

Synopsis:

Studies were carried out on the effects of chemical composition, manufacturing condition and heat-treatment of low carbon rimmed hot rolled steel sheets on susceptibility to stress corrosion cracking in 60°C reagent methanol containing 0.01 wt% formic acid and 0.1 wt% water by using a constant strain rate test. Similar studies were done for various cold rolled steel sheets and pure iron sheets.

Carbon content (0.001-0.12 wt%) did not affect the susceptibility. Chromium additions (0.04 wt% and over) increased the resistance to cracking, whereas temper rolling and lower coiling temperature of hot rolled sheets decreased the resistance. Also the higher cooling rate of steel sheet cooled from austenite region and low temperature heat treatments (100-300°C×5 h) decreased the resistance.

The effect of strain rate on the SCC susceptibility of a bent or straight form specimen in the methanol solution was investigated. It was found that the both specimens showed SCC at the strain rate $\dot{\epsilon}=10^{-4}-10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ and the cracking depth observed in the bent specimen (max 0.28 mm) was greater than that in the straight specimen (max 0.05 mm).

The same SCC as that in the methanol solution was observed in reagent ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), methyl cellosolve ($\text{H}_3\text{COC}_2\text{H}_4\text{OH}$), and ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) containing formic or acetic acid and water.

1. 緒 言

不純物として微量のギ酸 (HCOOH , 0.005~0.02 wt%) と水 (0.05~0.2wt%) を含むメタノール中で軟鋼に応力腐食割れ (以下 SCC と略記) が発生することを前報¹⁾で報告した。これはビニル系樹脂メタノール溶液を充填した低炭素鋼板製のドラム缶 (内面は亜鉛あるいは鉄ボンデ処理) 輪帯部が割れ、液もれが発生したことが発端となつて解明された。このドラム缶に発生する SCC を防止する方法としては、ドラム缶内面の塗装を完全に行つて、溶液と鋼の接触をたつ、温度上昇を防ぐ、輪帯部にかかる引張応力 (3段積みの場合、最大 24kg/mm²) を小さくするために依積みをやめ縦置きするなどの方法があるが、一方ドラム缶の素材である低炭素鋼板の SCC 感受性を含有成分、製造方法などを変えることにより弱くすることも考えられる。事実ドラム缶の割れ発生率が缶素材の製造ロットが異なると違うことを経験してい

る。それでまず各種の熱延鋼板、冷延鋼板、純鉄板のメタノール溶液中での SCC 感受性を調べ、次に熱延鋼板製造条件 (熱間圧延後のストリップ捲取温度、スキンパス圧下率、後熱処理条件) の SCC 感受性におよぼす影響を調査した。

次にビニル系樹脂メタノール溶液中での軟鋼の SCC が W 型試験片 (定応力試験) と曲げ試験片 (定ひずみ速度試験) では実験室的に再現されたが、普通使われている U 型試験片や真直ぐなままの試験片 (以下真直試験片と呼ぶ) では SCC が再現されなかつたことも報告した。硝酸塩水溶液や苛性アルカリ水溶液中での軟鋼の SCC 試験では真直ぐなままの試験片を使った定荷重試験や定ひずみ速度試験で SCC が発生しており、あらかじめ曲げ加工した試験片²⁾を使用することはまれである。そこでメタノール溶液中での軟鋼の SCC 発生に試験片の曲げ加工がどんな意味を持つのか解析した。

ついでこのドラム缶割れと類似の状況下で、メチルセ

* 昭和 49 年 11 月, 50 年 10 月本会講演大会にて発表
昭和 51 年 5 月 24 日受付 (Received May 24, 1976)

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

ロソルブ(エチレングリコール・モノメチルエーテル)を充填した低炭素鋼板製ドラム缶にも割れの発生することを経験している。メタノール以外の有機溶媒でも同様の SCC が起こることが想定されるのでメチルセロソルブ, エタノール, エチレングリコールについて SCC 試験を行ない, その SCC 性の有無を確かめた。

2. 実験方法

SCC 試験方法は前報¹⁾で報告した定ひずみ速度試験法を選んだ。短ざく型試験片を一定温度に保つたメタノール溶液中に浸漬し, インストロン型試験機により 0.05 mm/min の一定速度で引張り, 破断に要する時間を求め, この時間を SCC 感受性を表わす尺度とした。

試験溶液のメタノールには軟鋼に SCC を起こさせるのに必要なギ酸を 0.005~0.03 wt% および SCC 促進剤として働く水を 0.1 wt% 添加した。水は多量になると抑制剤となる。試験温度はメタノール溶液では 60±0.1°C である。pH メーターで測定した試薬特級メタノールの pH は 6.2, 水 0.1%, ギ酸 0.01% を添加したメタノール溶液の pH は 3.3 であつた。

試験片は熱間または冷間圧延鋼板(コイルに捲取り後レベラーを通した平板)から圧延方向と平行(L)またはこれと直角(C)に 12 mmw×500 mm に切り出し, これに 10 mmw×400 mm (長平行部試験片と呼ぶ) または 10 mmw×60 mm (短平行部試験片と呼ぶ) の平行部を切削加工によりつけた(Fig. 1)。真直試験片ではギ酸添加量の小さい範囲では, メタノール溶液中で SCC を発生しなかつたので, 試験片にはあらかじめ曲げ試験機を用いて高さ 10 mm の曲げ加工を加えた。試験材と

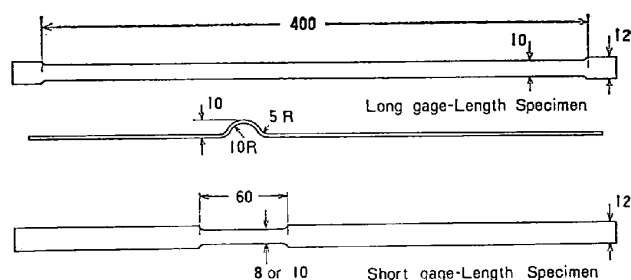


Fig. 1. Specimen used for constant strain rate test.

して使用した熱延, 冷延鋼板の板厚は 1.2 mm または 2.0 mm ですべて通常の方法の現場製造材である。熱延鋼板は 15% HCl (70°C) で酸洗脱スケール後中和乾燥して使用した。なお酸洗後, 試料表面を化学研磨液(過酸化水素 100cc, フッ化水素水 15cc) 中で平滑に仕上げた試験片についても SCC 感受性を調べたが, 酸洗板との差は認められなかつた。

純鉄板は電解鉄を真空溶解, 鑄造, 熱間圧延(6 mm 厚)後, 冷間圧延(1.2 mm 厚)し, 700°C×5 h 真空焼鈍して実験室的に作成した。これらの供試材のチェック分析値, 機械的性質を Table 1 に示す。

3. 結果と考察

3.1 鋼板材質の SCC 感受性におよぼす影響

3.1.1 熱延鋼板の SCC 感受性

ほぼ同じ条件で製造されている低炭素リムド熱延鋼板の間に SCC 感受性の差があるかどうか, あるとすればどのような試験条件でその差が出るかを調べる目的で現場製造の 1.2 mm 厚熱延鋼板の中からランダムに選んだ 4 種類の試験材 A, B, C, D の SCC 感受性を比較し

Table 1. Chemical composition and mechanical properties of sheets used.

	T S kg/mm ²	steel No.	chemical composition (wt %)											mechanical properties(L)				
			C	Si	Mn	P	S	N	O	Sol Al	Cr	V	Nb	Y _P kg/cm ²	T _S kg/cm ²	E _l %	HrB	
hot rolled sheet (Cr add.)	30 class	A	0.06	0.01	0.35	0.014	0.016	0.002	0.043	0.004	0.01				24.0	34.5	43	50
		B	6	1	33	22	25	1	34	3	1			23.4	34.9	40	50	
		C	8	1	36	26	32	1	37	3	1			24.7	36.7	45	55	
		D	11	1	48	15	16	1	21	4	1			27.4	40.2	39	60	
		E	5	1	35	14	15	1	35	1	0.036				24.6	32.4	46	49
		F	6	1	37	16	18	1	25	2	0.104				25.6	35.8	42	50
cold rolled sheet	30 class	G	5	1	24	15	19	2	41	2	0.03	Tr	Tr	23.9	33.2	46	48	
		H	5	1	33	12	18	7	46	36	1	Tr	Tr	15.9	31.7	47	38	
	50 class	I	9	1.36	1.55	22	5	5	26	25	0.19	0.011	Tr	40.6	58.5	29	79	
		J	12	1.37	1.53	12	5	6	31	13	1	Tr	0.032	39.6	59.9	29	78	
pure iron sheet	20 class	K	11	0.29	1.28	11	5	8	30	28	1	0.051	30	42.0	53.6	28	78	
		L	0.001	0.001	Tr	3	5	2	8	7	Tr	Tr	Tr	12.3	23.4	56		
		M	2	1	Tr	4	7	1	5	7	Tr	Tr	Tr	15.9	25.9	59	14	
hot rolled sheet	30 class	N	4	1	Tr	3	5	1	17	7	Tr	Tr	Tr	13.6	23.3		20	
		O	0.04	0.01	30	17	18	1	30	1	1			23.2	34.6	45	51	
		P	5	1	34	8	8	1	10	2	1			24.2	34.8	40	52	

Other tramp elements of pure iron sheet: Ni 0.011, As 0.007, Sn 0.005, Cu Mo Tr.

Sheet thickness: 1.2mm (A-N, P), 2.0mm(O)

Grain size (ASTM No.): 8.5~9.5(A-F, O, P), 7~8(G, H), 10~11.5(I-K), 5~6(L-N)

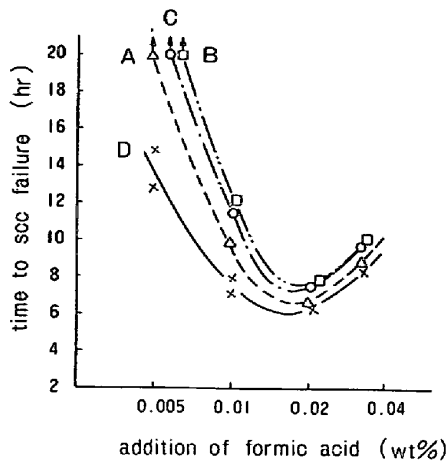


Fig. 2. SCC susceptibility of hot rolled sheets A, B, C, D. (long gage-length specimen, formic acid and 0.1% water added to reagent methanol, test temp. 60°C)

た. Fig. 2はギ酸添加量 0.005~0.03 wt% のメタノール溶液中での長平行部試験片の試験結果を示す. ギ酸添加量 0.005% の最も弱い SCC 条件で, Dは 12.8, 14.6 h 後試験片曲げ部内側に発生する SCC が起点となつて破断するのに対し, A, B, Cは 20h 後も曲げ部内側に SCC は発生するが弱く破断はしない. ギ酸添加量 0.01% の比較的強い SCC 条件では, Dはおよそ 8h の短時間で破断するのに対し, B, Cは 11~12h で, Aはこれらの中間の時間でそれぞれ破断する. ギ酸添加量 0.02% ではさらに破断時間が短くなり, A, B, C, D間の破断時間の差は小さくなるが, その破断時間の順位, B~C>A>Dは変わらない.

以上のように SCC 感受性はDが最も強く, B, Cは弱く, Aはこれらの中間である. この場合の各試験材間の SCC 感受性の差を出すための試験条件としてはギ酸添加量 0.01% が適当であろう.

試験材 A, B, C, D の SCC 感受性の順位とチェック分析値や機械試験値との間には相関は認められなかつた. なお試験材の SCC 感受性を破断時間で表しているが, これに試験材の延性や靱性が影響を与えることが考えられる. しかし A, B, C, D の全伸び (延性) と破断時間の間には相関は認められず, 破断時間は延性の影響をほとんど受けていない. したがって破断時間は一義的には SCC 感受性を表すと考えた. この SCC 感受性の差は後述するように熱間圧延後の冷却速度, 捲取温度などの熱処理条件や, スキンパス, レベリングなどの加工条件が異なるためと考えられる.

次に短平行部試験片でも Fig. 2 と同様の試験を行った. 長平行部試験片に比べて破断時間は全体的に短くなるが, 試験片間の SCC 感受性の順位はほぼ一致した.

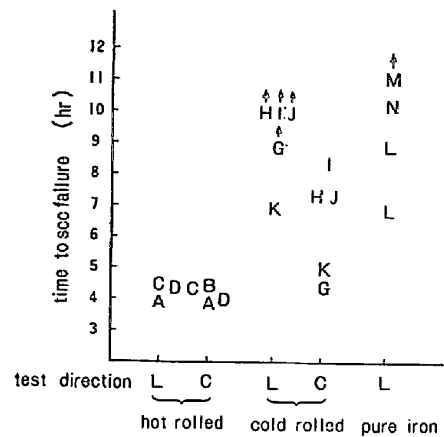


Fig. 3. SCC susceptibility of hot rolled sheets, cold rolled sheets, and pure iron sheets. (short gage-length specimen)

長平行部試験片は SCC 感受性の差が小さい材料間の比較を行うのに適している. これに対し短平行部試験片は SCC 感受性の差の大きい材料間の比較をより短い試験時間で行うのに適していると考えられる.

3-1-2 冷延鋼板, 純鉄板の SCC 感受性

冷延鋼板も熱延鋼板と同様にドラム缶の素材として使われる. Fig. 3は冷延鋼板と純鉄板の SCC 感受性を熱延鋼板のそれと比較したものである. 試験は短平行部試験片を使い, ギ酸 0.01%, 水 0.1% を添加した 60°C メタノール中で行った. 熱延鋼板 A, C, Dは L 方向, C 方向試験片ともに 4~5 h で破断し, この試験条件では前に述べたように材料間および L, C 方向間の差は明瞭にでない.

冷延鋼板の L 方向試験片はこの試験条件では K (TS 53.6 kg/mm²) が約 7 h で破断する以外はいずれも曲げ部に SCC が発生するが弱く, これが起点となつては破断しない. C 方向試験片は L 方向よりも SCC 感受性が強く, いずれも曲げ部 SCC が起点となつて L 方向よりも短い時間 (5~9 h) で破断する. これらのうち G (TS 33.2 kg/mm²), K (TS 53.6 kg/mm²) は熱延鋼板と同程度の SCC 感受性を示し, H, I, J よりも SCC 感受性が強いが, その成分, 引張強さなどの相関性は認められない.

冷延焼鈍した純鉄板 L, N の L 方向試験片も曲げ部 SCC が起点となつて約 8 h および 11 h で破断し, 冷延鋼板 L 方向試験片と同程度の SCC 感受性を示す. 純鉄板 M は曲げ部 SCC は発生するが, これが起点となつて破断することはなく, 他の純鉄板 L, N よりも SCC 感受性は弱い.

硝酸塩水溶液中での軟鋼の SCC 感受性におよぼす成分の影響について多くの報告があるが, C の影響が最も

大きく、低炭素鋼板のC含有量範囲である0.05~0.1%で最も感受性が強くなると報告されている。たとえば、PARKINS³⁾は0.07~0.22%C鋼でC量が多いほど感受性が弱くなること、0.07%C鋼を湿水素中で0.02%まで脱炭すると感受性がなくなることを報告している。UHLIG⁴⁾らは0.06, 0.11%C鋼が短時間でSCCを発生させるのに対し、0.001%C鋼では長時間後もSCCが発生しないことを示し、またFLIS⁵⁾は0.009%C鋼は最強の感受性を示すのに対し、これを脱炭した0.001%以下、および0.10%C鋼では感受性が弱くなることを示している。このように硝酸塩水溶液の場合はC含有量の影響が大きいが、メタノール溶液の場合は純鉄板の例にみるように0.001%C含有量でも通常の低炭素冷延鋼板と同程度の感受性を示しており、この範囲のC含有量ではSCC感受性は変化しない。

3.1.3 Cr含有量の影響

炭窒化物形成元素の一つであるCrは硝酸塩水溶液中での軟鋼のSCC感受性を弱める効果⁶⁾⁷⁾のあることが知られている。Fig. 4はA~Fの熱延鋼板の0.01~0.1%のCr含有量とSCC破断時間(長平行部試験片)の関係を示すが、Cr含有量が多いほど破断時間は長くなっている。すなわち低炭素鋼板のCr含有量が0.04%以上であればメタノール溶液中でのSCC感受性は弱くなる。

3.1.4 スキンパス圧下率の影響

圧延や引張りによる加工がSCC感受性に影響を与えることが軟鋼⁸⁾⁴⁾、ステンレス鋼⁹⁾⁹⁾、黄銅¹⁰⁾などで知られている。Fig. 5は鋼板A, Dに実験室圧延機で最大5%までのスキンパス圧下を加えたときのSCC感受性におよぼすスキンパス圧下率の影響を示す(短平行部試験片)。スキンパス圧下の影響はギ酸添加量が0.005%の場合には大きく、スキンパス圧下率が大きくなるにしたがって破断時間は短くなる。ギ酸添加量が0.025%の場

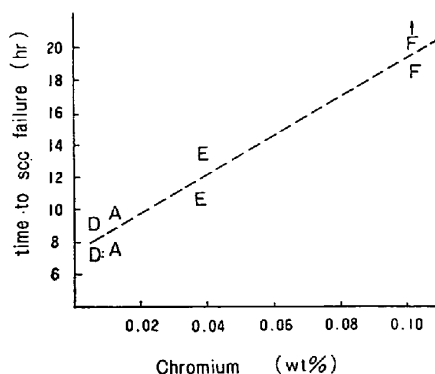


Fig. 4. Effect of Cr content on the time to SCC failure. (long gage-length specimen)

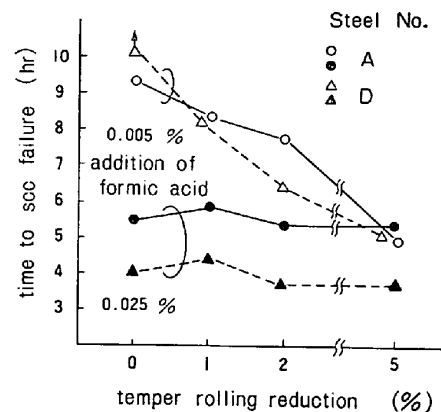


Fig. 5. Effect of temper rolling reduction on the time to SCC failure. (short gage-length specimen)

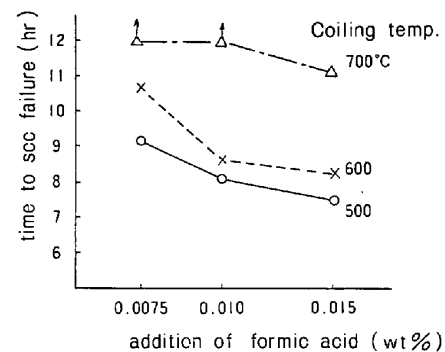


Fig. 6. Effect of hot strip coiling temperature (°C) on the time to SCC failure. (steel No. O short gage-length specimen)

合は腐食環境の影響が大きく、スキンパス圧下の影響は明らかではない。一方最大5%までの引張り予ひずみのSCC感受性におよぼす影響を調べたが、破断時間は引張り予ひずみ量により変わらない。引張り変形によるひずみは引張長手方向断面で均一に分布するのに対し、スキンパス圧下によるひずみは板表面部に不均一に分布¹¹⁾する。後で述べるように、試験片の曲げ部内側表面部のひずみ速度の大小がSCCの発生に大きな影響をおよぼすが、スキンパス圧下により板表面にこのような不均一なひずみ部分があると、引張りにともなう曲げ戻し変形中に加工硬化の小さい未変形部に変形が集中し、その部分のひずみ速度が最もSCCの発生に適した値となり、その結果SCCが発生しやすくなるのではないかと考えられる。

3.1.5 捲取温度の影響

Fig. 6は熱間圧延仕上温度が同じで捲取温度が500°C, 600°C, 700°Cの同一成分の低炭素リムド熱延鋼板(試験材O, 捲取冷却後スキンパス圧下1%)のSCC破断時間を比較したものである。ギ酸添加量0.0075%では

捲取温度 700°C は曲げ部 SCC は発生するが弱くこれが原因で破断はしない。これに対し 600°C は約 11 h で、500°C は約 9 h で破断する。ギ酸添加量 0.01%, 0.015% のより強い SCC 試験条件でも同様に捲取温度の高いものほど破断時間は長い。すなわち捲取温度が高い方が SCC 感受性は弱くなる。

Photo. 1 は炭化物形態を示し、捲取温度 700°C ではセメントイト、600°C と 500°C ではパーライト、である。低炭素熱延鋼板の炭化物形態¹²⁾、アルミキルド熱延鋼板の窒化アルミニウム¹³⁾の析出は 500~700°C の捲取温度により変化する。軟鋼で SCC を起こしやすい環境である硝酸塩水溶液中で純鉄は SCC を生じないことから、軟鋼中の C や N がその感受性に関与することが知られている。同時に熱処理条件によっても感受性が変化することから、C や N の含有量だけでなく、破壊の起る結晶粒界での C や N の存在状態が感受性に影響をおよぼすと考えられている⁴⁾。熱延鋼板の捲取温度により SCC 感受性が変化したのは捲取温度により C や N の状態が変化したためと考えられる。

3.1.6 後熱処理の影響

水焼入れされた低炭素鋼の硝酸塩水溶液中での SCC

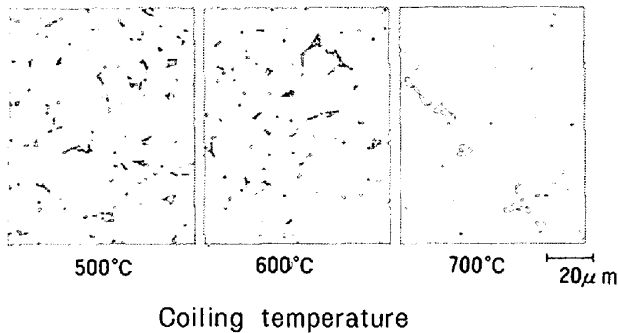


Photo. 1. Influence of hot strip coiling temperature on carbide type and distribution. (steel No. O)

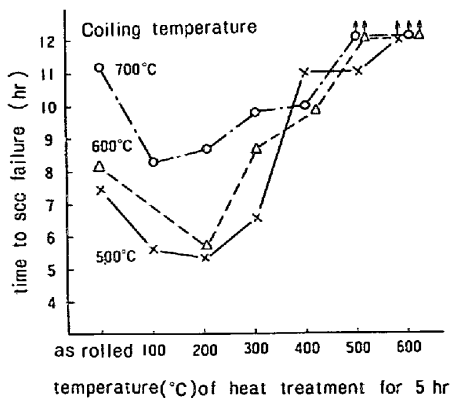


Fig. 7. Effect of heat treatment of hot rolled steel sheet on the time to SCC failure. (steel No. O, short gage-length specimen)

感受性はその後の熱処理により変化する⁹⁾¹⁰⁾¹⁴⁾。Fig. 7 は捲取温度 500°C, 600°C, 700°C の試験材 O に加えた、100~600°C×5 h の真空中熱処理温度と SCC 破断時間 (短平行部試験片) の関係を示す。

捲取温度 500°C に 100°C, 200°C×5 h の熱処理を加えると、SCC 破断時間は原板よりも短くなる。400°C 以上の熱処理では破断時間は長くなる。捲取温度 600°C および 700°C も同様の傾向を示す。

軟鋼の熱処理にともなう SCC 感受性の変化を炭化物形態の変化と結びつけて考えている報告が多いが、試験溶液の種類、試験条件により結論がそれぞれ異なっている。たとえば PARKINS⁹⁾は硝酸塩水溶液中での軟鋼の SCC 感受性は熱処理により粒界へ粒状炭化物が析出すると強くなることを報告している。一方小若ら¹⁵⁾は苛性ソーダ水溶液中では、粒界へ微細な炭化物が分散する ($\gamma + \alpha$) 領域での加熱が軟鋼の SCC 感受性を弱くすると述べている。Photo. 2 は 500°C 捲取材の 500°C および 600°C×5 h の熱処理後の炭化物形態変化を示す。炭化物形態は 500°C×5 h 以下の熱処理では原板と同じパーライト組織であるが、600°C×5 h の熱処理でパーライトの一部が塊状セメントイトになる。一方 SCC 感受性は熱処理温度により Fig. 7 に示すように 100~300°C で強く、500°C 以上で弱くなっており、炭化物形態の変化とは対応しない。電子顕微鏡による高倍率 (~×10 000) での観察によっても上記熱処理による炭化物形態の変化は 600°C×5 h 以外では認められなかった。またこれらの熱処理にともなう内部摩擦により測定した (G+N) 固溶量、機械的性質 (YP, TS, El, HRB) の変化と SCC 感受性の変化との間に対応関係は認められなかった。捲取温度、後熱処理による SCC 感受性の変化は本実験条件では炭化物形態の変化と結びつくものではなく、100~300°C の比較的低い温度で大きな変化を示すことから結晶粒界でのよりミクロな C や N の存在状態の変化、たとえば原子状 C, N⁴⁾ と関連づけて考えら

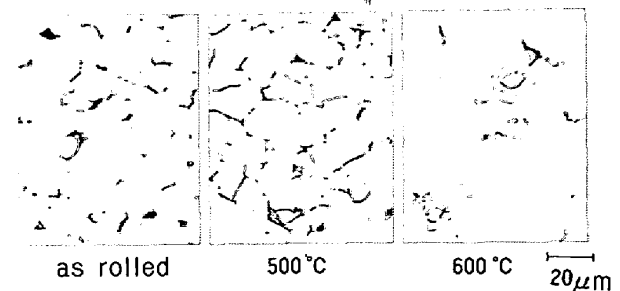


Photo. 2. Influence of heat treatment temperature for 5h on carbide type and distribution of as rolled specimen. (steel No. O coiling temp. 500°C)

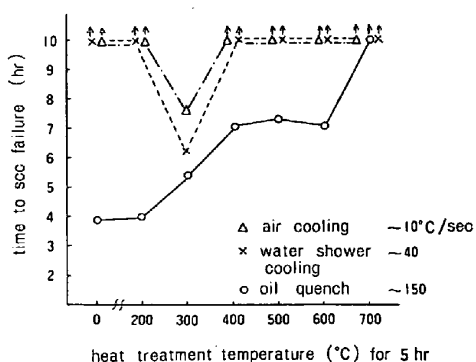


Fig. 8. Effect of cooling rate and heat treatment temperature for 5h on the time to SCC failure. (steel No. P, short gage-length specimen)

れるべきであろう。

3.1.7 オーステナイト(γ)域からの冷却速度の影響

硝酸塩中での軟鋼の SCC 感受性は γ 域からの冷却速度の影響を受ける⁴⁾⁷⁾¹⁴⁾。1.2 mm 厚低炭素熱延鋼板(試験材 P)を 950°C × 15 min Ar 雰囲気中で加熱後、熱間圧延時の仕上圧延～捲取機間のストリップの冷却速度(～30°C/sec)を想定して油焼入れ、水シャワー冷却、空冷(950～500°C間の平均冷却速度はそれぞれ～150, ～40, ～10°C/sec)を行った。次いで 200～700°C × 5h の真空中熱処理を行い、冷却速度と熱処理の SCC 感受性におよぼす影響を調べた。Fig. 8 に試験結果を示す。

冷却ままの試験材では、冷却速度の一番大きい油焼入れ材は約 4 h で SCC 破断し、強い感受性を示す。これに対し冷却速度のより小さいシャワー水冷材、空冷材は SCC は発生するが弱くこれが原因で破断することはない。またシャワー水冷材と空冷材に発生する SCC を観察比較すると、シャワー水冷材は SCC は目視で判別できるほど大きいのに対し、空冷材では低倍率の顕微鏡で判別できる程度の小さい割れしか認められない。以上から SCC 感受性は油焼入れ材が最も強く、シャワー水冷材、空冷材の順に弱くなる。すなわち γ 域からの冷却速度は大きいほど SCC 感受性は強くなる。したがって前に述べた捲取温度が低いと SCC 感受性が強くなる理由の一つは仕上圧延～捲取間のストリップ冷却速度が捲取温度が低いとより大きくなるためと理解される。

油焼入れ後 200～700°C × 5h の熱処理により破断時間は単調に増加し、700°C では SCC が起点となつては破断しなくなる。

3.2 曲げ試験片の割れ発生機構

3.2.1 割れ進行状況

曲げ試験片を使つて定ひずみ速度試験を行うと、適当な条件下で試験片の曲げ内側に発生する SCC が起点と

なつて 5～20 h 後に試験片は破断する。この定ひずみ速度試験を途中で停止してそのときの試験片の割れ進行状況を調べた。Fig. 9 は定ひずみ速度試験の時間-荷重関係を示す。試験材は O(捲取温度 500°C)を使用した。試験条件は短平行部試験片、ギ酸 0.01%、水 0.1% を添加したメタノール溶液(60°C)である。

Photo. 3 は曲げ試験片各引張り時の変形の様子を示すが、試験片は引張りにともなつて、まず中央の B 部(10R)が主として伸び、約 2 h でこの部分がだいたい真直になる。この間の荷重の上昇はゆるやかである。次に A、C 部(5R)が同時に伸び、約 2 h でこの部分が大体真直くなる。この間の荷重は急激に上昇し、試験片全体がほぼ真直になる約 4 h 後に降伏点を通過、5.5 h 後に試験片は破断した。Photo. 4 は引張り 2.5 h 後の A 部の SCC 発生状況を示す。

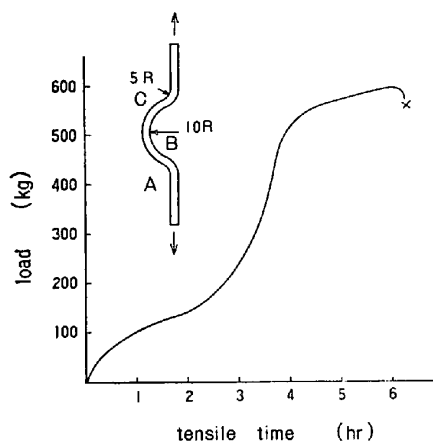


Fig. 9. Relation between tensile time and load of bent short gage-length specimen. (crosshead speed 0.05 mm/min)

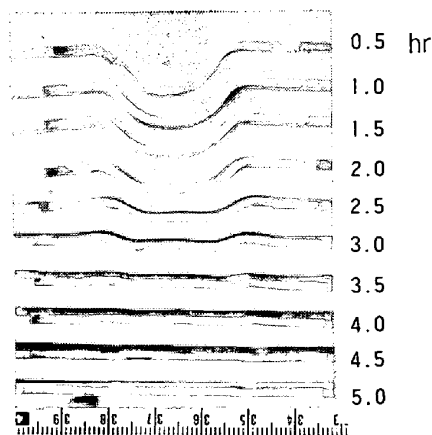


Photo. 3. Relation between tensile time (h) and shape of bent specimen. (crosshead speed 0.05 mm/min)



Photo. 4. Stress corrosion cracking observed on bent specimen after constant strain rate test. (2.5h)

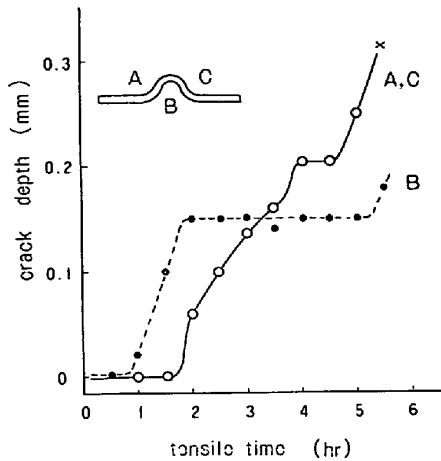


Fig. 10. Effect of tensile time on crack depth. (steel No. O, short gage-length specimen)

Fig. 10 は引張開始後 30 min ごとに調べた A, B, C 部の割れ深さを示す。引張開始 30 min 後では割れは認められないが、1 h 後には先に伸び始める曲げ B 部に割れが出始め、2 h 後に深さ 0.15 mm になるまで割れは進行する。この間の割れ進行速度は約 0.1 mm/h である。2 h 以後は割れの進行は停止するが、この時間は Photo. 3 に示すように B 部が真直ぐになる時間と一致しており、これ以後は B 部には伸び変形が起こらないために割れの進行が停止すると考えられる。A, C 部は B 部よりも遅れ、2 h 後に割れが出始め、4 h 後に深さ 0.22 mm になるまで割れは進行する。この A, C 部の割れ開始時間、一時停止時間は B 部の場合と同様に大体 A, C 部の伸びの開始および終了時間と一致する。すなわち曲げ試験片には初めの段階では、曲げ部の曲げ戻し変形中にか

ぎつて割れが進行する。

次に破断 30 min 前の試験片全体が真直ぐになった状態になると割れのすでに発生している A, C, B 部に集中して変形が加わり、一度停止した割れが再び進行し、引張荷重の大きさが残りの板厚で支持し得る値以上になったときに試験片は延性破断する。

3-2-2 曲げ深さの影響

Fig. 10, Photo. 3 は SCC は曲げ部が曲げ戻されている間に進行することを示している。これから Fig. 1 の試験片曲げ深さ (10 mm) を大きくして曲げ部が曲げ戻される時間を長くすれば、割れ深さは大きくなることが考えられる。

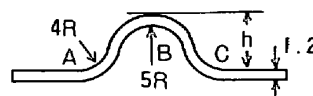
Table 2 は試験材 B (短平行部試験片) について曲げ深さを変えて試験した結果を示す。これから B 部の割れ深さは曲げ深さの大きくなるにしたがって大きくなっているが、これは曲げ深さの大きいほど曲げ部の曲げ戻される時間、すなわち割れの進行時間が長くなるためと考えられる。一方 A, C 部の割れ深さは変わらないが、これはこれらの曲げ部分の曲げ戻される時間が曲げ深さに影響されないためである。試験片の破断時間は割れ深さが一番大きい曲げ深さ 13 mm が最も長い、これは曲げ深さが大きいとそれだけこの曲げを曲げ戻すのに要する時間が長くなり、これが破断時間に加算されるためである。

3-2-3 曲率半径の影響

この SCC の発生には曲げが重要な役割りを果たしているが、試験片の曲げ内側には圧縮ひずみが生じている。この圧縮ひずみ量の SCC 割れ深さにおよぼす影響を調べる目的で、A, C 部の曲率半径を 4~10 mm に変化させた試験片 (試験材 B) の割れ深さを調べた。前節で述べたように、割れ深さは曲げ部が曲げ戻される時間に比例して大きくなるが、A, C 部の曲率半径が変わるとこの部分の伸ばされる時間の変わることが考えられる。しかし曲率半径 4~10 mm の試験片の引張時間-荷重関係を調べると、A, C 部の曲げ戻される時間はいずれも 2 h 前後でほとんど同じであり、4~10 mm の範囲ではこの時間は変わらない。Fig. 11 は A, C 部の曲率半径と引張り 4 h 後の割れ深さとの関係を示す。この引張り

Table 2. Effect of bent depth on crack depth. (steel No. B short gage-length specimen)

bent depth h (mm)	8	10	13	
time to failure (hr)	5° 30'	6° 15'	7° 33'	
crack depth (mm)	B	0.20	0.23	0.28
	A, C	0.20	0.20	0.20



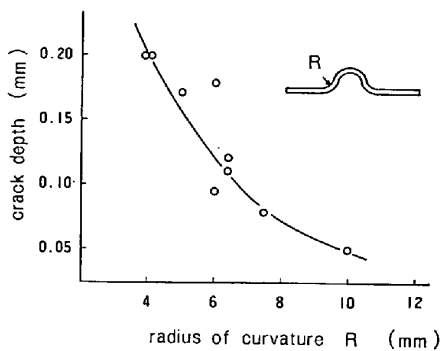


Fig. 11. Effect of radius of curvature of bent short gage-length specimen on crack depth. (steel No. B)

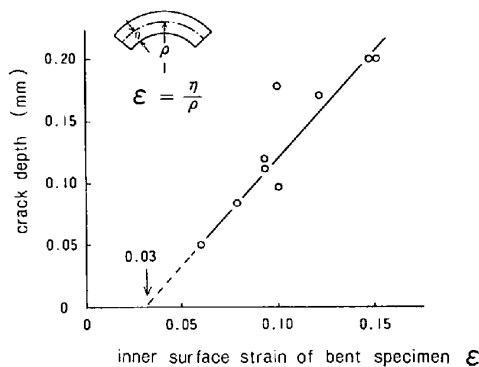


Fig. 12. Relation between inner surface strain of bent specimen and crack depth.

4 h後は Fig. 10 に示すように、試験片が真直ぐになるときで、このとき A、C 部の割れ進行は一度止まる。Fig. 11 は曲率半径が小さいほど、すなわち曲げによる試験片表面の圧縮ひずみが大きいほど割れ深さは大きくなることを示す。

変形のない中立面を板厚の中央と仮定する単純曲げ理論 ($\epsilon = \eta/\rho$: ひずみ, η : 中立面からの距離 mm, ρ : 曲率半径 mm) で計算した板表面の圧縮ひずみと割れ深さの関係を Fig. 12 に示すが、これらの間には直線関係がある。割れ深さが 0 すなわちこの試験条件で SCC が発生しなくなる時のひずみを Fig. 12 から外挿して求めると $\epsilon = 0.03$ (曲率半径 20 mm) になる。

以上のように試験片の曲げ内側の圧縮ひずみ ϵ が 0.03 ~ 0.15 の範囲で、SCC 割れ深さは ϵ に比例して大きくなるのがわかった。定ひずみ速度試験ではひずみ速度が SCC 感受性に大きな影響を与える¹⁶⁾。すなわちひずみ速度が大きすぎると腐食反応が進まないうちに試料は延性破断をおこし、一方ひずみ速度が小さすぎると塑性変形により破壊される試料表面の保護皮膜が試料表面に SCC 腐食物質が到達する前に補修されてしまう。したがってこの両方の場合には SCC は起こらず、これらの

中間のひずみ速度で初めて SCC が起こる。SCC が発生しやすいひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は PARKINS¹⁶⁾らの解説によれば沸とうアルカリ水溶液中での軟鋼の場合 $\dot{\epsilon} \sim 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ である。また川嶋¹⁷⁾らによれば、 H_2S 飽和水溶液中での軟鋼板の場合(ただし水素脆性) $\dot{\epsilon}$ は $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ で最高の割れ感受性を示す。

以上の考え方にしたがえば曲げ試験片の SCC 感受性におよぼす曲率半径の影響は圧縮ひずみ ϵ のちがいに より生ずるひずみ速度のちがいとして理解される。すなわち曲げ A、C 部が曲げ戻されるのに要する時間はその曲率半径 (4~10 mm) に関係なく一定であるので、そのひずみ速度 (ひずみ/時間) は圧縮ひずみ ϵ により一義的に決まる。先に述べた $\epsilon = 0.03$ (曲率半径 20 mm) の場合、引張りによりこの圧縮ひずみが 2 h で 0 になると仮定すると、その曲げ部内側表面の平均ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は $4.2 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ でありこの値では小さすぎて SCC は発生しない。一方 $\epsilon = 0.15$ (曲率半径 4 mm) の場合の平均ひずみ速度は同様にして $2.1 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ でこの値は SCC を発生させるのに適当であると考えられる。

3.2.4 真直試験片での引張りひずみ速度の影響

前節の考え方を確認する目的で、曲げを与えない真直試験片についてひずみ速度の SCC 感受性におよぼす影響を調べた。Fig. 13 は真直長平行部試験片 (試験材 C) でひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ を $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ (引張り速度 0.05~10 mm/min) に変化させたときの破断伸び値 (標点距離 50 mm) の変化を示す。ひずみ速度の最も大きい $4 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ では破断伸び値は空気中の値と同じ 40% であり、SCC の発生は認められない。 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ の範囲では SCC は試験片の表、裏両面に発生し、ひずみ速度が小さくなるにしたがって破断伸び値は小さくなる。 $4 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ 以下では破断伸びはさらに小さくなり、最小 16% になる。この場合は SCC は試験片の一樣伸び部には認められないが、くびれ部には

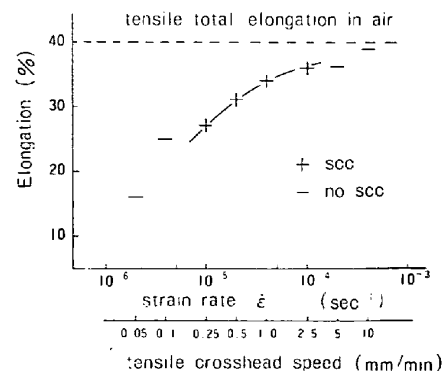


Fig. 13. Effect of strain rate $\dot{\epsilon}$ on tensile total elongation. (steel No. C, long gage-length specimen)

認められる。くびれ部に認められる SCC はくびれが始まると伸び変形はこの部分にだけ集中し試験片全体の平均ひずみ速度よりも数十倍大きな値となるために発生したものである。

以上のように曲げを与えない真直試験片でもメタノール溶液中で SCC が発生すること、ひずみ速度がこれに大きな影響を与えていることがわかった。この試験条件での SCC の発生するひずみ速度の範囲は $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ であるが、この値は前節で述べた曲げ試験片で得られた値とほぼ一致する。なお試験片材質が変わると SCC の発生する最低ひずみ速度も変わることが認められた。試験材 C では $4 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ 以下のひずみ速度では SCC が発生しなくなるが、C よりも強い SCC 感受性を示す試験材 D では $2 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ でも SCC の発生が認められた。

前報りで真直試験片(平行部長さ 400 mm, 引張り速度 0.05 mm/min)では SCC が発生しないことを述べたが、これはそのひずみ速度が $2 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ で小さすぎて不相当であつたためである。これに対し曲げ試験片では同じ試験条件で SCC が発生したのは引張りの過程で曲げ部に集中的に変形が加わつてそのひずみ速度が SCC 発生に適当な値になつたためである。

真直試験片に発生する SCC 割れ深さは最大で 0.05 mm ($\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$) で、曲げ試験片に発生する割れ深さ(最大 0.28 mm)よりも相当小さい。このことより各種の試験材、または試験環境間の SCC 感受性を相互に比較したい場合には SCC 感受性がより強くあらわれる曲げ試験片の方が真直試験片よりも適当と考えられる。

Fig. 14 は短平行部真直試験片の SCC 感受性におよぼすひずみ速度の影響を示す。この場合 $1.4 \times 10^{-5} \sim 2.8 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ のひずみ速度範囲で SCC が発生するが、この値は Fig. 13 の長平行部試験片の場合とだいたい一致する。

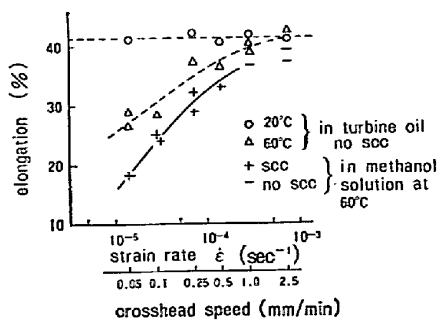


Fig. 14. Effect of strain rate $\dot{\epsilon}$ on tensile total elongation. (steel No. O, short gage-length specimen)

Fig. 14 中の△印と○印は同一試験片を 60°C と 20°C のタービン油中で引張つた時の破断伸びを示す。試験温度 20°C では破断伸びは引張速度の影響を受けず、空気中での破断伸びと同じ値を示す。これに対し 60°C ではひずみ速度の小さくなるにしたがつてタービン油中での破断伸びは小さくなり、最小のひずみ速度 $1.4 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ では 20°C での値 41% より約 14% 小さくなる。このときの試験片の破断状況は通常の延性破断であり、SCC などの割れは認められない。

以上のように試験温度 60°C 、十分小さいひずみ速度で引張試験を行うと、低炭素熱延鋼板の延性破断伸び値が相当小さくなる。

60°C メタノール溶液中での真直試験片の破断伸び値が小さいひずみ速度では小さくなるのは、SCC が発生することと同時にこの試験片自体の延性が小さくなることも影響している。

3.3 メタノール以外の有機溶媒中で発生する SCC

3.3.1 エタノール

ギ酸またはサク酸および水を添加した試薬特級エタノール中で曲げを与えた短平行部試験片(試験材 O)を使って、定ひずみ速度試験(引張速度 0.05 mm/min)を行つた。試験温度は $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ である。ギ酸 0.01~0.25%, 水 0.1% を添加したエタノール中では約 10 h の引張り後も SCC の発生は認められなかつた。サク酸 0.01%, 水 0.1% を添加したエタノール溶液中では試験片の曲げ内側に SCC が発生した。しかしこの SCC はメタノール溶液の場合に比べて非常に弱く、試験片板厚方向への割れ深さは 0.01 mm 以下である。ひずみ速度やサク酸、水の添加量などを適当に選べば、より強い SCC が発生する可能性はある。しかしエタノールの酸化によりアセトアルデヒドを経てサク酸が生成するがサク酸はギ酸よりも弱い酸なので、メタノール溶液のような強い SCC は生じないであろう。

3.3.2 メチルセロソルブ

メチルセロソルブ(別名エチレングリコール・モノメチルエーテル, 2-メトキシエタノール)は多価アルコールの一つで、示性式 $\text{H}_3\text{COC}_2\text{H}_4\text{OH}$, 分子量 76.09, 沸点 124.4°C の常温で無色透明な液体であり、ニトロセルロース, アセチルセルロース系の溶剤などに使用される¹⁸⁾。

ギ酸またはサク酸および水を添加した試薬特級メチルセロソルブ溶液中で前節と同様の試験を $80 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で行つた。水 0.1% を添加した場合、ギ酸添加量が 0, 0.005, 0.05% では SCC 発生は認められないが、0.01, 0.02% では発生する。この SCC も試験片の曲げ内側

に発生し、粒界割れであるがその強さはメタノール溶液の場合ほど小さくなく（割れ深さ最大 0.15 mm）この SCC が起点となつて試験片が破断することはあまりない。ギ酸添加量 0.01% の場合、水添加量 0~2% の範囲で SCC の発生が認められるが、5% 以上では認められなくなる。ギ酸 0.01% を添加したメタノール溶液の場合、0.01% の水は SCC を促進し、0.5% 以上の水は SCC を抑制するがメチルセロソルブの場合も水は同様の働きをすると考えられる。

メチルセロソルブにサク酸 0.02~0.1%, 水 0.1% を添加した場合も SCC の発生が認められるが、その程度はギ酸添加の場合よりも相当弱い。

3.3.3 エチレングリコール

エチレングリコールも多価アルコールの一つで、示性式 $C_2H_4(OH)_2$ 、分子量 62.07、沸点 197.9°C の常温で無色透明なややねばい液体であり、主用途は不凍液、作動油など¹⁸⁾である。

ギ酸またはサク酸、および水を添加した溶液中で同様の試験を $80 \pm 0.1^\circ C$ で行つた。ギ酸 0.01~0.05%, 水 0.1% を添加したエチレングリコール溶液中で、試験片曲げ内側に SCC が発生した。その程度は弱く、割れ深さは最大で 0.05 mm である。水 0.1%, サク酸 0.01~0.05% を添加した場合は SCC の発生は認められなかった。

以上のように低炭素鋼板にメタノール溶液以外のエタノール、メチルセロソルブ、エチレングリコール溶液中でも SCC が発生した。これらの 4 有機溶媒以外の他の有機溶液中でも、低炭素鋼に SCC が発生することが予想される。

4. 結 論

微量のギ酸と水を添加したメタノール溶液中での SCC 感受性におよぼす軟鋼板材質の影響を定ひずみ速度試験により調査した。冷延鋼板、熱延鋼板ともにその SCC 感受性は引張り強さ (TS 23~60 kg/mm²) や C (0.001~0.12%) などの成分値では整理できない。純鉄板にも SCC が発生した。Cr 含有量が 0.04% 以上の熱延鋼板の感受性は弱い。熱延鋼板のスキンプス圧下率は低い方が、捲取温度は高い方が感受性は弱い。熱延鋼板を 100~300°C × 5 h 熱処理すると感受性は強くなり、400°C × 5 h 以上では弱くなる。オーステナイト化後の冷却速度が遅い方が感受性は弱い。

メタノール溶液中で曲げ試験片の曲げ部内側に発生する SCC の発生状況を、曲げ深さ、曲率半径を変えた試験片について調べ、SCC 発生における曲げの意味を解

析した。その結果、曲げ試験片を 0.05 mm/min で引張ると、曲げ部内側表面は SCC の発生に適当なひずみ速度で変形されるため、SCC がこの位置に発生すると考えられた。この考え方を確かめるために、曲げを与えない真直試験片を $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ で変形させたところ、試験片平行部の表裏全面に SCC が発生した。すなわちメタノール溶液中では低炭素鋼板が $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ のひずみ速度で変形されると SCC が発生する。ただし真直ぐな試験片に発生する SCC 割れ深さは曲げ試験片のそれよりも小さい。

ギ酸またはサク酸 および水を微量添加したエタノール、メチルセロソルブ、エチレングリコールにもメタノール溶液と同様の SCC が低炭素鋼板に発生する。

終わりにあたり、本研究の実験に御協力願つた堺技術研究室・小甲康二氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 松倉亀雄, 佐藤一昭, 小甲康二: 鉄と鋼, 62 (1976) 8, p. 1025
- 2) 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]
- 3) R. N. PARKINS: JISI, 172(1952) 2, p. 149
- 4) H. H. UHLIG and J. SAVA: Trans. ASM, 56 (1963), p. 361
- 5) J. FLIS: Corrosion-NACE, 29(1973) 1, p. 37
- 6) R. N. PARKINS and A. BROWN: JISI, 193 (1959) 1, p. 45
- 7) H. UHLIG, K. ELAYA PERUMAL, and M. TALERMAN: Corrosion-NACE, 30(1974), 7, p. 229
- 8) 前川立夫, 香川優, 中島宣雄: 日本金属学会誌, 27(1963) 11, p. 548
- 9) 渡辺正紀, 向井喜彦, 曾根祥光: 溶接学会誌, 36 (1967) 9, p. 1015
- 10) 堀 茂徳, 竹本 正: 日本金属学会誌, 37 (1973) 3, p. 257
- 11) R. D. BUTLER and D. V. WILSON: JISI, 201 (1963) 1, p. 16
- 12) P. N. RICHARDS and K. V. BARRATT: Trans. ASM, 58(1965), p. 601
- 13) H. F. BEEGLY: Anal. Chem., 21(1949) 12, p. 1513
- 14) R. N. PARKINS, P. W. SLATTERY, W. R. MIDDLTON, and M. J. HUMPHRIES: Brit. Corros. J., 8(1973) 5, p. 117
- 15) 小若正倫, 北村昌章: 日本金属学会誌, 39 (1975) 4, p. 381
- 16) R. N. PARKINS, F. MAZZA, J. J. ROYUELA, and J. C. SCULLY: Brit. Corros. J., 7(1972) 7, p. 154
- 17) 川嶋朝日, 高野道典, 橋本功二, 下平三郎: 日本金属学会誌, 38(1974) 3, p. 247
- 18) 溶剤ポケットブック(有機合成化学協会編) (1967) [オーム社]