

## 討17 湿潤硫化水素環境下におけるラインパイプの水素誘起われ発生機構について

住友金属工業(株) 中央技術研究所

寺崎富久長, ○池田昭夫, 金子輝雄

### I 緒言

近年, サワーガスやサワー原油の輸送や精製など, 湿潤硫化水素を含んだ環境下で使用されるラインパイプや石油精製装置用鋼材で, 水素誘起われ (Hydrogen Induced Cracking, 略してHIC) によるわれが, 大きな問題となっている。湿潤硫化水素による鋼材のHICは, 腐食によって発生した水素が, 多量に鋼中に侵入することによって発生する現象である。HICの発生は, 材料強度によらず, ラインパイプのような低強度鋼から, 例えばV150級の高強度油井用鋼管にいたるまで観察される現象である。HICの第2の特徴は, 外部応力が作用しない状態でも, われが発生することである。材料の強度, 介在物の分布や位置など, 条件によっては鋼材表面にふくれを伴うこともあり, 古くは, ブリスター (Blistering) の名前で知られているが, ふくれを生じなくても, 一群の微小われが階段状につながり, 肉厚方向の貫通われを生ずることも珍らしくない。近年はHICとして述べられることが多くなった。また, 水素ふくれの概念では, 欠陥部に溜った分子状水素による圧力による機械的な破壊の概念が強く, 水素によるマトリックスの脆化があまり考慮されていなかった。著者らは, 特に実用鋼について, 水素脆性破面の解析を含め, HIC現象の解析, われの再現, HIC感受性に与える各種要因, 環境因子の評価などの検討を行ってきた。本稿では, これ等の検討結果を基に, HICの発生, 伝播, 階段状われの生成機構について報告する。

### II ラインパイプ用鋼のHIC, SSCCのわれ形態

HICは, 形態的に2種類のものが観察される。一つは, 写真1に示されるような階段状われであり他の一つは, 写真2に示されるような, 直線状のわれである。われ部の破面解析の結果, われは, MnS系介在物やマンガンシリケート介在物のような伸延状介在物を起点とすることが多い。アルミナ系介在物など伸延しないものでも, 密集部はわれの起点となる。これ等の介在物を起点とし, マトリックス中を割れは伝播する。破面解析の結果, これ等マトリックス伝播部のわれは水素脆性われであることが結論される。この破面形態は, 電解水素チャージ下の応力付加試験で得られる破面やSSCC破面でも全く同様である。低強度鋼の水素脆性破面の特徴は, 写真3に示されるように, 高倍率で亀裂伝播方向に垂直に, ストライエーション状模様などが認められる点にある。調質高強度鋼材については, 引張強度が75 kg/mm<sup>2</sup>を越えると, 割れは前オーステナイト粒界に沿って伝播する場合も多くなる。また, 低強度であっても, ホットコイル材では, 写真4に示すように, フェライト粒界われも観察されており, このような場合には, 水素脆性特有のわれは認められない。応力負荷下のSSCCに関しては, ラインパイプ鋼のような比較的強度の場合, 写真5に示すような, 不連続に発生した平行亀裂が, 応力軸に直角方向に発生した亀裂により伝播する形態を示している。これ等のわれ破面の解析の結果は, 写真6に示すように, 応力のない場合と同じわれ形態を示して居り, 割れが水素脆性によって生じていることを示している。

### III HICの発生, 伝播

HICの発生, 伝播の駆動力は, 鋼中に侵入した水素が鋼中に存在する非金属介在物など自由表面に相当する部分で, 原子状水素から分子状水素に転換し, 形成された空洞内の圧力と考えられる。この分子状水素の圧力は, Sievertの法則が成立するものとすれば,  $C = k\sqrt{P}$  ( $k$ :  $\sqrt{P}$  に対する比例定数,  $C$ : 溶解水素濃度,  $P$ : 空洞内の圧力) の関係がある。試験片が腐食環境に浸漬された時, HICの発

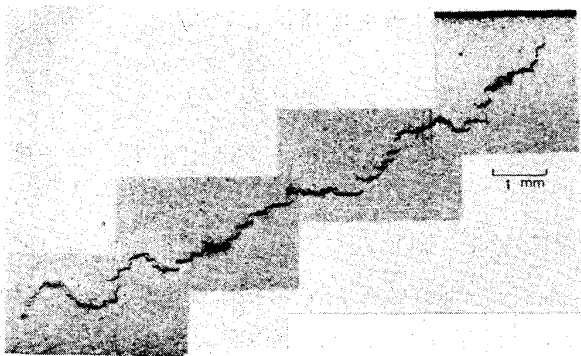


写真1. 階段状HIC

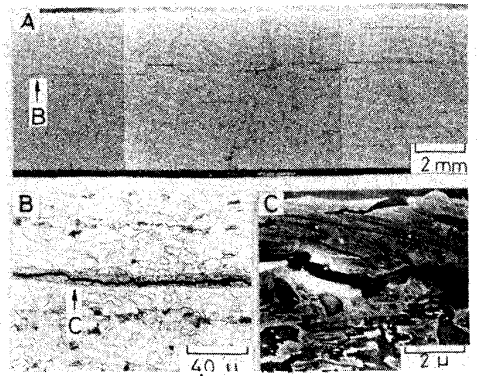


写真2. as rolled鋼板に観察される直線状HIC, (A)低倍率, (B)異常組織にそった光学顕微鏡, (C)異常組織のSEM写真



写真3. X-42級ラインパイプ鋼の水素脆性破面

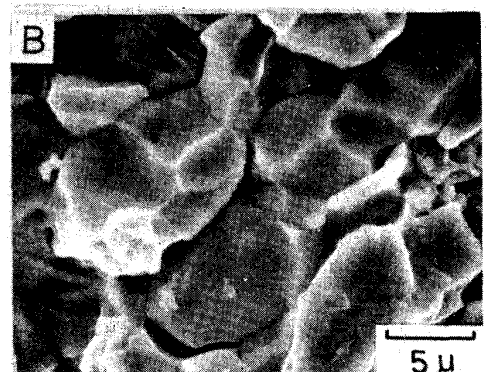


写真4. X-52級ラインパイプ鋼に認められるフェライト粒界われ

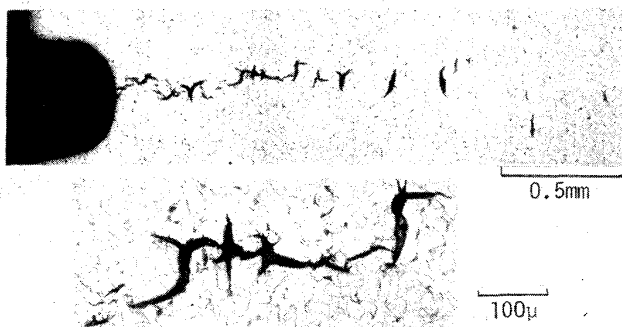


写真5. X-42級ラインパイプ鋼のSSCC

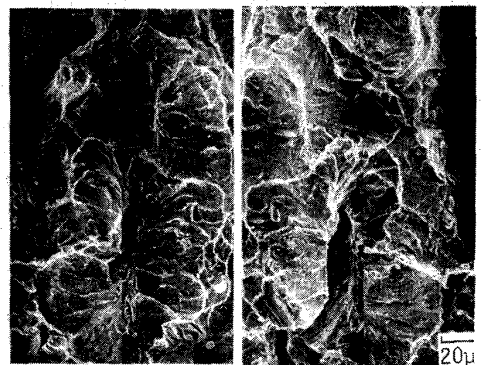


写真6. X-42級ラインパイプ鋼のSSCC破面

生, 非発生は, われ発生のための最小の侵入水素濃度 ( $C_{th}$ ) と固容水素濃度 ( $C$ ) の大小で定まることになる。  $C$  は, 環境条件や材料に依存する量である。また, 初期には, 腐食環境に曝された時間にも大きく依存する量である。腐食反応の定常状態に話を限定し, その時の固容水素濃度を  $C_0$  とする。この時,  $C_0 \geq C_{th}$  の場合にわれが発生し,  $C_0 < C_{th}$  の場合には, われが発生しないと考えられる。このようなHICの要因の分離は,  $C_0$ ,  $C_{th}$  が独立に測定し得る量であり, 別個に論じ得る利点を有している。 $C_0$  については, 透過量による方法,  $C_{th}$  については, 陰極チャージ法による水素含有量とHIC発生

の関係より測定した。pHなど、環境の苛酷度を示す要因を考慮し、概念的にこの関係を図1に示す。著者らは、階段状われの成因を明らかにするために、水素分子の内圧による応力場を有限要素法により弾塑性解析したが、図2、3に示すように、二つの平行なわれが近ずくとわれの干渉が顕著になり、比較的低い内圧で塑性変形を生ずること、

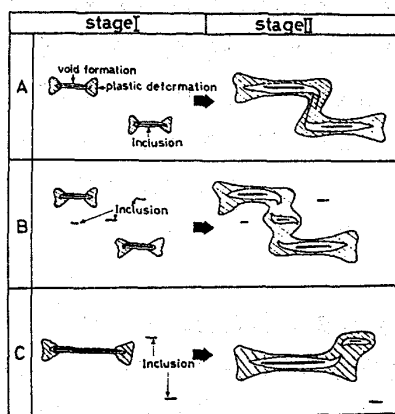


図4. 階段状われの生成、伝播モデル

また、二つの平行なわれが離れている時は単一割れと考慮得るが、近ずくと相互干渉のため主軸応力に直角な方向は亀裂面から階段状に結合する方向へ曲る。長期実管曝露試験の結果などから、短時間では単一亀裂と判断され得る可能性のあるわれの場合でも、亀裂先端近傍の塑性変形などにより、割れ発生が誘起され階段状われを形成することが考えられる。同様な解析は、自由表面近傍のプリスターについても行われた。これによれば、プリスターの頂点の自由表面側からSSCCが発生し、また、プリスターの割れの両端から自由表面にむけて階段状のわれの生じることが示されている。このような割れは、大型試験片による長期間試験や実管曝露試験により実証されている。以上の割れの発生と伝播に関しては、時間的な脆化域の形成の概念を入れ、模式的に図4に示される。

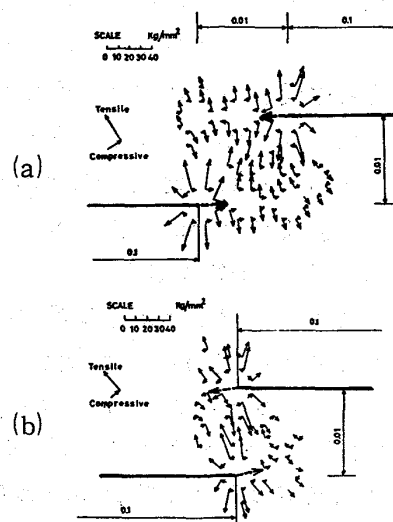


図3. 二つの微小亀裂先端の降伏開始時点の主応力の分布と方向 内圧(a) 8449.8 N/cm<sup>2</sup> (b) 5772.8 N/cm<sup>2</sup>

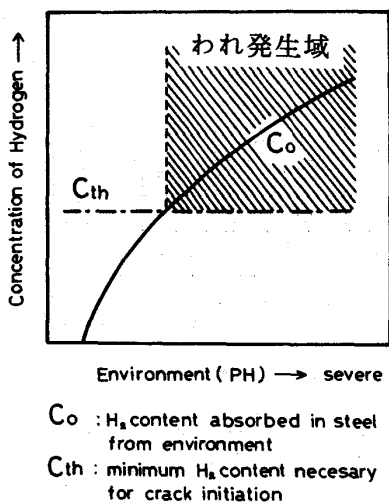


図1. H I C発生、非発生におよぼすCo, Cthの関係

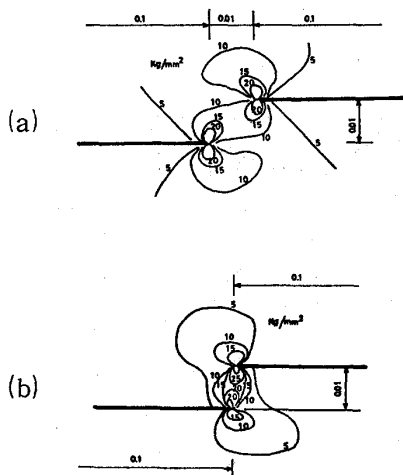


図2. 二つの微小亀裂先端の降伏開始時点最大剪断応力分布 (内圧(a) 8449.8 N/cm<sup>2</sup>, (b) 5772.8 N/cm<sup>2</sup>)

#### IV 鋼材のH I Cにおよぼす冶金的因子と環境因子

##### 1. Cthに影響する因子

1.1. 鋼の均質性：H I Cには偏析が重要な影響を与える。実験室溶製の小型鋼塊材では、われ感受性は、商用鋼に比して著しく小さい。鋼塊位置の影響、鋼塊サイズが大きく影響を与え、非金属介在

物の偏析や Mn などの偏析による割れ感受性の高い組織の影響から説明される。

1.2. 非金属介在物：非金属介在物はH I Cの起点であり、最も重要な因子の一つである。鋼のH I C感受性の低減には、鋼中S量の低減や介在物の球状化が有効である。一般に、A系、B系介在物などはC系に比べH I Cに有害である。低S、球化化鋼はCthの値が高くなる。(表1)

1.3. 組織：焼入、焼戻処理鋼のCthは高くなる傾向にある。フェライト=パーライト鋼中に存在する低温変態組織はCthを低める効果を有する。

2. Coに影響する因子

通常ラインパイプ鋼を基準に各種合金元素の影響を浸漬法H I C試験による吸収水素量および、透過法によるmax表面水素濃度による検討を行った。また、同時に、試験液のpHも変動させた。CoにおよぼすCuの効果は、pH 4.5以上で効果が大きく、Coを低下させる。pHが低くなれば、CuのCo低下効果は顕著でなくなる。図5に透過法によって測定したCoにおよぼすCuの効果を示す。低pH環境下では微量な合金成分の添加の影響は顕著ではないが、実験室的な溶製鋼の範囲内で比較的效果の大きなものについてその挙動を述べる。

V 結 言

鋼材のH I C防止法は、一言で言えば、Co値を低くし、Cth値を高めることにある。実管曝露試験の結果やフィールド経験などでは、Cu添加のH I C防止効果が大きいことが示された。更に、実用鋼ではCthの上昇にS量の低減がはかられ、介在物の球状化が効果を上げている。H I CやSSCCの防止には、更にインヒビター投入、脱水など環境条件のコントロールも大切であり、環境条件の正確な把握が重要であると考えられる。

表1. 各種商用鋼の臨界水素量

造塊法	介在物球状化	異常組織 含成分鋼	鋼塊位置	臨界水素量 (NIP CC/ 100 gr)
インゴット材	無	有	コア部 リム部	0.6 ~ 1.1 1.6 ~ 1.8
		無	コア部 リム部	0.9 ~ 1.3 1.6 ~ 1.8
	有	有	コア部 ボトム部	1.6 0.8 ~ 1.1
		無	-	0.3 ~ 0.9
C C 材	無	有 無	- -	0.7 ~ 1.1

Chemical Composition of Laboratory Melted Steel

C	Si	Mn	P	S	Cu	Al
0.09	0.27	1.27	0.014	0.010	0.02	0.033
0.09	0.27	1.26	0.018	0.010	0.20	0.036
0.11	0.32	1.32	0.019	0.006	0.30	0.033
0.09	0.30	1.29	0.015	0.010	0.50	0.035

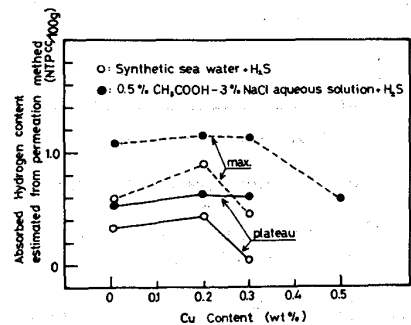


図5. 吸収水素量におよぼすCuの効果。(透過法)

(参考文献)

A. IKEDA et al: 2nd International Conference on Hydrogen in Metals (June, 1977) Paper No. 4A7; NACE Corrosion '78 (March, 1978) Paper No. 43

日野谷重晴他：材料 27(1978) 292, 81