

論 文

UDC 669.14-462 : 620.194.2

陰極防食下におけるラインパイプ用鋼の挙動

笠原 晃明*・磯 脇 剛*

Behavior of Line Pipe Steels under Cathodic Protection

Komei KASAHARA and Tsuyoshi ISOWAKI

Synopsis :

Hydrogen stress cracking (HSC) susceptibility of various line pipe steels was evaluated by means of a slow strain rate technique (SSRT) as well as a conventional static load technique (SLT). Effects of strain rate, temperature, pH, applied potential, applied cathodic current density and hardness on the HSC susceptibility were made clear. The results obtained are summarized as follows :

- (1) The results obtained by SSRT were quite analogous to, but more quantitative than those obtained by SLT. SSRT was proved to be quite a pertinent technique to evaluate the HSC susceptibility of line pipe steels being classified into go or no-go categories.
- (2) The HSC susceptibility depended on the strain rate with highest in the strain rate region of 10^{-6} and 10^{-7} sec $^{-1}$ and decrease in the higher strain rate region.
- (3) The HSC susceptibility depended on the applied potential increasing with cathodic polarization.
- (4) The HSC susceptibility increased markedly with increasing current density of up to 2 mA/cm 2 , but was almost constant and highest in the region over 2 mA/cm 2 .
- (5) The HSC susceptibility was not affected by pH in the pH range between 4 and 12, while increased markedly with decreasing pH values of less than 4.
- (6) Hardness was a vital factor influencing the HSC susceptibility of line pipe steels. The critical value, below which the steel would be free from HSC, for each line pipe steel was Hv=260 for API Spec 5LX-X65CR and QT, 265 for X60CR, 220 for X42 and 240 for JIS STPY-41.

1. 結 言

鋼の高張力化にともない、陰極防食された溶接鋼構造物の水素脆性の問題が、改めて注目されるようになって来たが¹⁾、地下埋設パイプラインにおいては、1955年に最初の事例が明るみに出て以来、現在までの25年間に、米国で24件のこの種の事例が経験されており²⁾、現在でも、地下埋設パイプラインの1つの問題点としての位置付けがなされている。

ラインパイプ用鋼の環境脆化として近年最も注目を浴びている、サワーガス・ラインパイプの水素誘起割れ、あるいは、硫化物応力腐食割れが、湿潤硫化水素環境から供給される原子状水素によつて引き起こされる水素脆性であるのに対し、陰極防食による水素脆性は、鋼表面への陰極防食電流の流入により進行するカソード反応の結果副成する原子状水素の吸蔵によりもたらされる点が異なっており、割れの発生に、持続引張応力の寄与が

不可欠であることから、この問題を早くから扱っている米国瓦斯協会 (AGA, American Gas Association) では、この現象を特に、水素応力割れ (Hydrogen Stress Cracking, 以下 HSC と呼ぶ) と呼んで他の水素脆性と区別し、既に 20 年以上にわたつて種々の検討を行つている。

HSC の発生には、

- (1) 持続的引張応力の存在
- (2) 陰極防食による原子状水素の供給
- (3) 一定のレベル以上の材料強度 (硬さ)

の3つの条件が不可欠であり³⁾、このうちどの1つが欠如しても HSC は発生しなくなるため、HSC 防止策としては、おのずとこれらの条件を排除する手法的が絞られて来る。しかるに、陰極防食されている地下埋設パイプラインの場合には、上記3条件のうち(1)と(2)は、程度に差はあれ必然的に満たされてしまう性質のものであるため、残された防止策としては、材料特性にかか

昭和 54 年 4 月本会講演大会にて一部発表 昭和 55 年 3 月 25 日受付 (Received Mar. 25, 1980)

* 東京ガス(株)技術研究所 (Research and Development Institute, Tokyo Gas Company Ltd., 1-16-25 Shibaura Minato-ku 105)

Table 1. Chemical compositions of line pipe steels tested.

Spec.	Grade	Chemical composition (%)					Hardness Hv (as-received)
		C	Si	Mn	P	S	
API 5LX	X65CR	0.17	0.38	1.32	0.014	0.009	180
API 5LX	X65QT	0.11	0.29	1.37	0.015	0.003	185
API 5LX	X60CR	0.14	0.36	1.19	0.028	0.014	176
API 5LX	X42	0.27	0.40	1.22	0.025	0.015	143
JIS	STPX-41	0.19	0.31	0.76	0.023	0.019	152

わるものが主体となつて来る。AGA は、自身がスポンサーとなつて行つた一連の試験の結果に基づいて、1969年頃から、鋼種に関係なく硬さを BHN 360 以下とするか、あるいは、最高引張強度を 175 ksi (123 kg/mm²) に抑えることを勧告しているが⁹⁾、この限界値は、かなり妥当なレベルに設定されているようで、現に、この勧告が十分浸透したとみなされる 1975 年以降は、HSC は経験されていない。しかし、AGA の評価では、種々の陰極防食条件、環境条件、応力条件等の影響度の定量的評価が行われておらず、硬さの許容限界値設定に対する冶金学的根拠も明確でないため⁴⁾⁵⁾、実務を担当する側にとって、信頼性の点で問題がないとは言えない。そこで本研究では、HSC におよぼす種々の因子の影響度を、総合的、定量的に評価することにより、ラインパイプ用鋼に要求される耐 HSC 限界条件を明確化することを目指した。なお、本研究の初期段階で行つた、種々の HSC 感受性評価試験法の比較試験の結果、低定歪速度法 (Slow Strain Rate Technique, 以下 SSRT) で得られる値が、従来、水素脆性感受性評価法として最も一般的に採用されている、静的荷重法 (Static Load Technique, 以下 SLT) で得られる値よりも、定量性、迅速性、再現性、簡便さ等の点で優つていることが明らかとなつたため、本研究では、専ら SSRT により評価を行うこととした。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、API Spec 5LX-X65CR (制御圧延材)、X65QT (焼入れ焼もどし材)、X60CR、X42 および JIS STPY41 の 5 種類のラインパイプ用鋼管で、その化学成分は Table 1 に示すとおりである。試験片としては、各鋼管の管軸方向から、平行部直径 4 mm、摺り部直径 10 mm、全長 140 mm の丸棒型試験片を採取して機械加工の後、950°C 1 時間保持 (真空中) から水焼入れしたものを、種々の温度で焼もどして所期の硬さに調製し使用した。試験に先立つて、試験片の平行部以

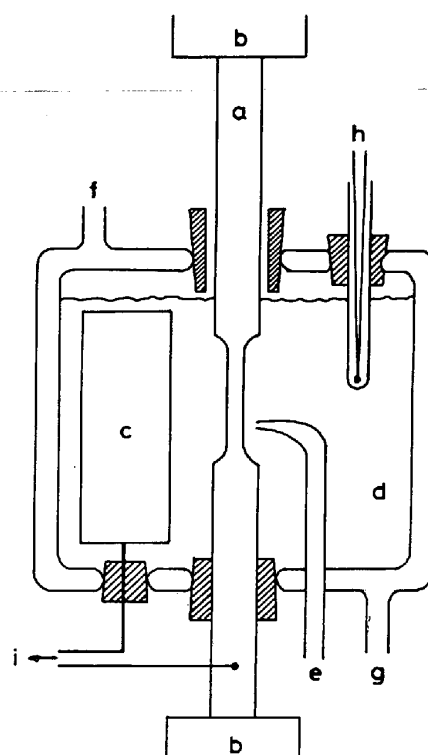


Fig. 1. Schematic of the test apparatus. a : test piece, b : Instron-type tensile test machine, c : Pt auxiliary electrode, d : buffer solution, e : N₂ gas, f, g : circulating water inlet and outlet, h : thermocouple, i : to a galvanostat.

外の部分については、テフロン熱収縮チューブとエポキシ樹脂を用いて電氣的に遮蔽し、平行部については、4/0 エメリー紙による表面仕上げ、ならびに、アセトンによる脱脂を行つた。

2.2 試験機

SSRT 試験は、歪速度を $10^{-3} \sim 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ に可変の、インストロン型万能材料試験機で、また、SLT 試験は、レバー比 10 : 1 のレバー型応力腐食割れ試験機を用いて、応力範囲 20 ~ 120% YS (降伏応力) で行つた。

2.3 試験条件

試験は、SSRT, SLT 共、Fig. 1 のようなガラス製

Table 2. Buffer solutions

Solution	pH
0.1N H ₂ SO ₄	1.0
0.3N H ₂ SO ₄ +0.2N CH ₃ COONa	1.8
0.16N C ₆ H ₈ O ₇ +0.08N Na ₂ HPO ₄	3.0
0.061N C ₆ H ₈ O ₇ +0.077N Na ₂ HPO ₄	4.0
0.06N CH ₃ COOH+0.14N CH ₃ COONa	5.0
0.081N Na ₂ HPO ₄ +0.026N KH ₂ PO ₄	7.0
0.24N Na ₂ CO ₃ +0.08N NaHCO ₃	10.0
0.1N Na ₂ HPO ₄ +0.043N NaOH	12.0

セルに cathodic poison (触媒毒) として 50 mg/l の As₂O₃ を添加した pH 1~pH 12 の緩衝溶液 (Table 2 参照) を入れ, 白金板を陽極とする陰極電解法により水素吸蔵させる方法で行った. 陰極電解チャージには, 試験の目的に応じて適宜ガルバナスタットあるいはポテンシオスタットを使用し, 応力付加に先立つて, 無負荷の下で 24 時間の予チャージを行なった. また, 溶液中からの脱酸素, 溶液の攪拌を目的として, 純度 99.99% の乾燥窒素ガスを, およそ 100 ml/min で吹き込んだ. 溶液の温度は, 恒温水循環装置を通した水をセルのジャケットに供給することにより, ±2°C に維持した. 硬さは, ビッカース硬さ試験機を使用し, 試験荷重 20 または 30 kg で測定した.

3. 実験結果

3.1 SSRT と SLT の比較

Fig. 2 は, HSC 感受性の硬さ依存性を, SSRT と SLT で比較試験した結果を示したもので, HSC 感受性は, SSRT の場合断面収縮率 (以下 ROA), SLT の場合限界応力 (500 h) で表してある. 供試材は, X 65CR, 環境は pH 3 緩衝液 + 50mg/l As₂O₃, 歪速度は 10⁻⁶s⁻¹ である. SSRT の場合, 空気中では硬さが増すにつれて 75% から 60% へとゆるやかな減少を見せていただけの ROA が, 陰極電解チャージを施すと, 全硬さ域で ROA が 10% 以下に減少するだけでなく, Hv 260 付近に感受性の急変する点が見られている. 一方, SLT で得られた結果を見ると, Hv 260 以下では, 最高引張応力の硬さ依存性にほぼ追従した変化を見せていた限界応力が, Hv 260 を境にしだいに減少しはじめ, Hv 400 では, 最高引張応力のおよそ 1/5 というような, 受け入れまま材 (Hv 180) の降伏応力以下の低い応力の下で破断が起こっている. この 2 つの試験方法によつて得られた結果の比較から, SSRT により得られる ROA ~ 硬さの関係に現れる ROA の変異点よりも下の硬さ域では, 実用上 HSC は起こらないとみなして差し支えないと考えられる. また, この結果は, "SSRT は,

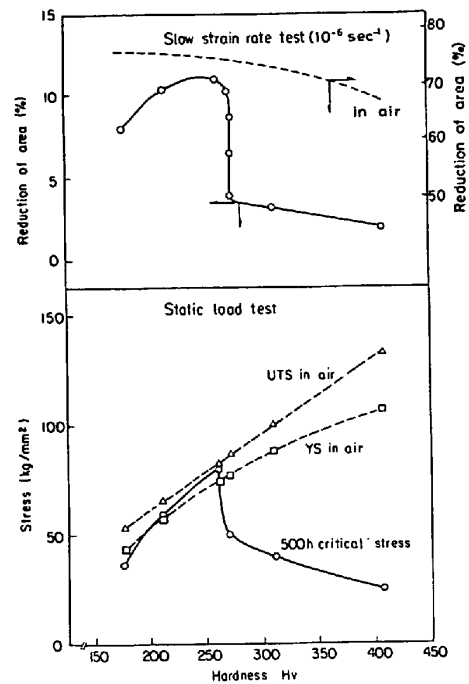


Fig. 2. Comparison of the results obtained by SSRT with those by SLT. Solid lines stand for results obtained by cathodical charge at 20 mA/cm², pH 3 and 50 mg/l As₂O₃ as cathodic poison.

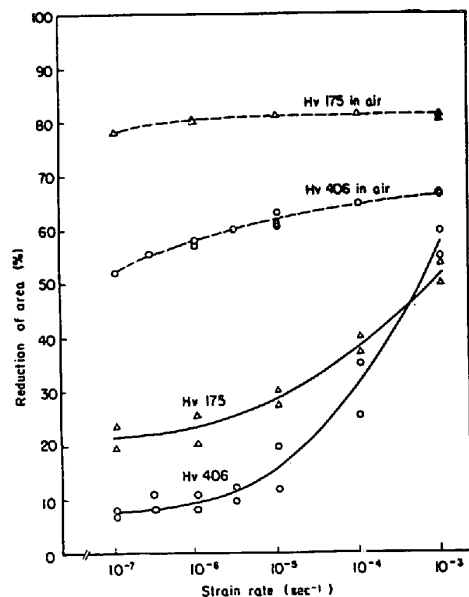


Fig. 3. Effect of strain rate on the HSC susceptibility of X65CR as-received and as-quenched materials at 10 mA/cm².

ある材料の HSC 感受性あるいは SCC 感受性を, go or no-go category の観点から評価するには, 簡便性, 迅速性, 定量性の点で, 非常に優れた手法である”とする, SSRT に対する従来の評価⁶⁾⁷⁾ を再確認させるに足るものであると考えられる.

3.2 歪速度の影響

Fig. 3 は、歪み速度を 10^{-3} ~ 10^{-7} s $^{-1}$ の範囲で変化させ、HSC 感受性(ROA) にどのような影響が現れて来るかを見た結果で、供試材は X65 CR である。空気中ではほとんど歪速度依存性を示さないものが、陰極電解チャージの下では顕著な依存性を示すようになり、歪み速度が小さくなる程 HSC 感受性が増して脆性破壊的となり、 10^{-6} s $^{-1}$ 以下では、ほぼ一定の、最大の感受性を示すのに対して、歪速度が大きくなると、しだいに空気中の破壊挙動に近くなつて延性破壊的となる。歪み速度の影響の仕方は、材料の硬さにより若干異なり、Hv 406 というような硬質材では、 10^{-3} s $^{-1}$ 以下で脆化を示し始めるのに対し、Hv 175 というような軟質材では、 10^{-2} s $^{-1}$ から脆化が認められるようになっていく。また、 10^{-6} s $^{-1}$ の下では、ROA~Hv の関係は、Fig. 2 のように、鋭いかぎ形のカーブを描いたが、歪速度が大きくなるに従つてなだらかなカーブを描くようになり、許容限界硬さが不明瞭になるのが認められた。そのため、以下の SSRT による HSC 感受性評価試験では、主として 10^{-6} s $^{-1}$ の歪み速度を採用することにした。

3.3 触媒毒の影響

Fig. 4 は、触媒毒の濃度が HSC 感受性(ROA) に及ぼす影響を見た結果で、供試材は、X65 CR を Hv 406 に調製したもの、環境は pH 3 の緩衝溶液である。触媒毒を添加しない場合には 20% あつた ROA が、触媒毒の添加量を増すに従つて減少し、10 mg/l 以上で

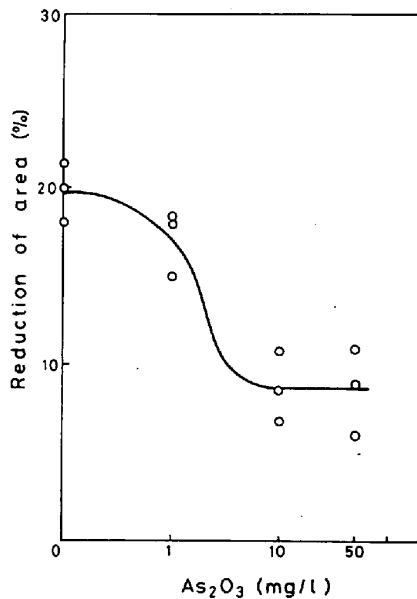


Fig. 4. Effect of concentration of poison on the HSC susceptibility of X65CR as-quenched material at pH 3, 20 mA/cm 2 and 10^{-6} s $^{-1}$.

は、10% 以下の最低値を示した。そのため、以降の試験では、50 mg/l の As $_2$ O $_3$ を添加することにした。

また、Fig. 5 は、触媒毒の有無が、HSC 感受性の硬さ依存性に及ぼす影響を見たものである。触媒毒を全く含まない場合の ROA は、50 mg/l の As $_2$ O $_3$ を触媒毒として添加した場合にくらべ 7~17% 総体的に大きな値を示しているが、ROA が急変する硬さ、すなわち対 HSC 限界硬さは不変である。この結果は、pH 3 の環境中のものであるが、他の pH の下でも、これと全く同

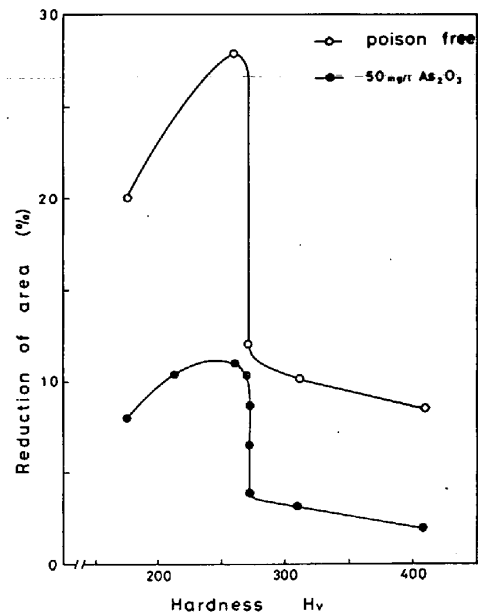


Fig. 5. Effect of hardness on the HSC susceptibility of X65CR in the solutions with and without poison at pH 3, 20 mA/cm 2 and 10^{-6} s $^{-1}$.

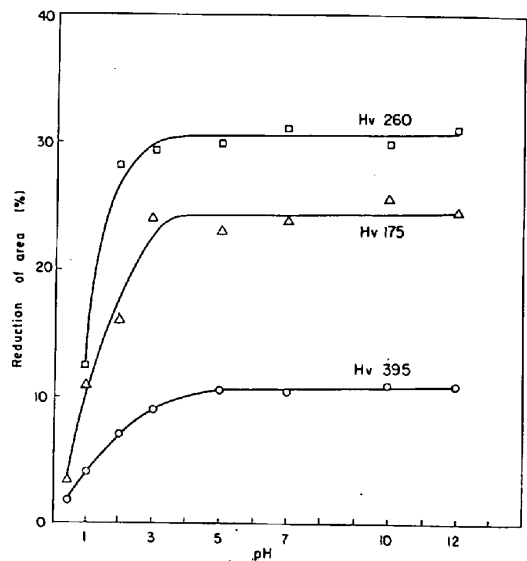


Fig. 6. Effect of pH on the HSC susceptibility of X65 CR as a function of hardness at 200 mA/cm 2 and 10^{-6} s $^{-1}$.

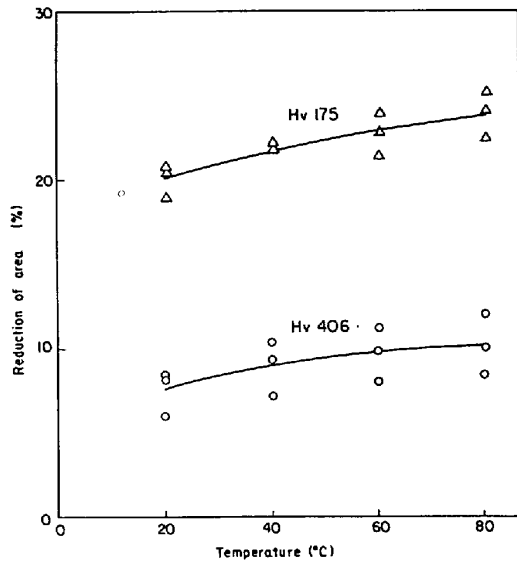


Fig. 7. Effect of temperature on the HSC susceptibility of X65CR as a function of hardness at pH 7, 200 mA/cm² and 10⁻⁶ s⁻¹.

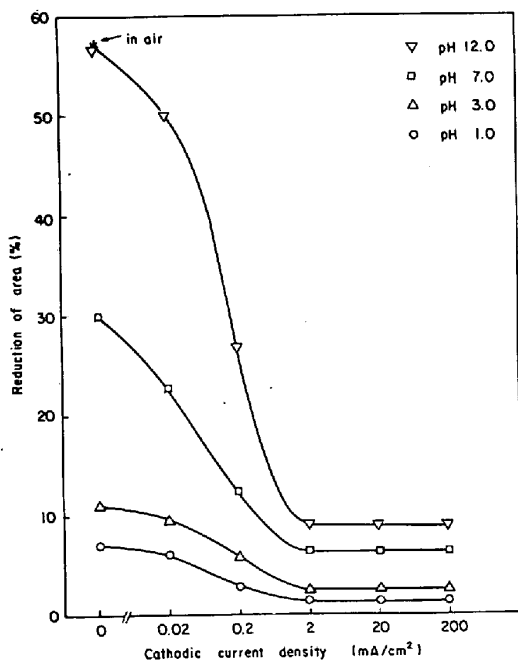


Fig. 8. Effect of cathodic current density on the HSC susceptibility of X65CR as-quenched material as a function of pH of solutions at 10⁻⁶ s⁻¹.

様の挙動が観察された。

3.4 pH の影響

Fig. 6 は、pH が ROA に及ぼす影響を、種々の硬さの下で比較した結果を示したもので、供試材は X65 CR である。ある硬さに注目すると、pH 4~12 の範囲ではほぼ一定の ROA を示すが、pH 4 以下では、pH の低下とともに ROA の減少が認められた。Hv 175 材

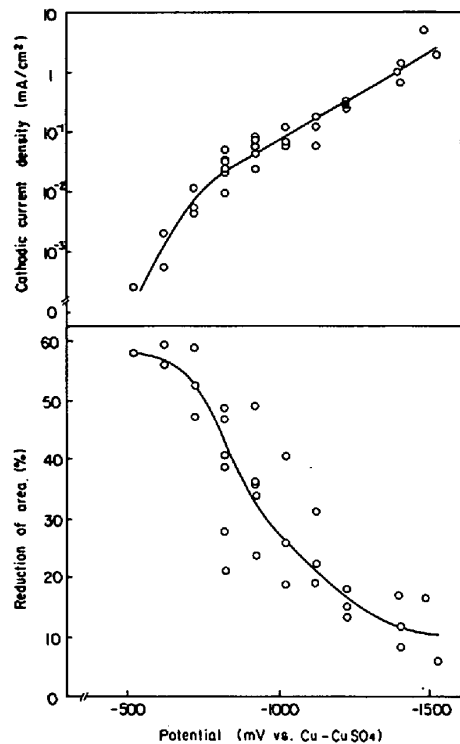


Fig. 9. Effect of polarization potential on the HSC susceptibility of X65CR as-quenched material at 10⁻⁶ s⁻¹ as well as on the current density at pH 7.

の方が Hv 260 材よりも脆化しているように見える理由については考察で触れる。

3.5 温度の影響

Fig. 7 は、ROA に及ぼす温度の影響を、硬さ Hv 175, 406 の 2 水準の X65 CR 鋼について、pH 7.0 緩衝溶液中で調べた結果を示したものである。温度が上昇するにつれてわずかながら HSC 感受性が低減しているが、これは、水素脆性試験で一般的に観察される傾向と同一である。

3.6 電流密度の影響

Fig. 8 は、陰極電解チャージ電流密度が ROA に及ぼす影響を、種々の pH の下で比較した結果を示したもので、供試材は、X65 CR を Hv 395 に調製したものである。図に見られるように、電流密度の影響は、高 pH 程顕著に現れ、ROA は電流密度が増すにつれて減少 (HSC 感受性は上昇) したが、2mA/cm² 以上ではほぼ一定の値を示した。

3.7 分極電位の影響

Fig. 9 は、分極電位 (いわゆる防食電位) と HSC 感受性の関係を見たもので、供試材は、X65 CR を硬さ Hv 406 に調製したものである。図には、分極電位と、その分極電位におけるカソード電流密度との関係も

あわせて示してある。自然分極電位の $-500\text{ mV vs. Cu-CuSO}_4$ 付近では、脆化はほとんど認められないが、これよりもカソード側に分極が増すにつれて HSC 感受

性が高くなり、 $-1400\text{ mV vs. Cu-CuSO}_4$ よりも卑な電位領域では、ほぼ一定の、最高の感受性を示した。なお、 $-800\sim-1000\text{ mV vs. Cu-CuSO}_4$ の範囲では、他の領域にくらべ ROA のばらつきが目立つが、これは、防食電流密度が、試験片表面全体を完全に分極できる程には十分でないために、不安定な、マイクロなカソードとアノードとが共存し、その比率が微妙に変化していることによつていられる⁸⁾。

3.8 各種ラインパイプ用鋼の HSC 感受性

Fig. 10 は、各種ラインパイプ用鋼について、HSC 感受性の硬さ依存性を調べてみた結果で、試験環境は pH 7.0 である。いずれの鋼種にも、ROA の変異点が現れているが、X65 CR の HSC 感受性は、Hv 260~265 の、わずか 5 の幅の中で急激に上昇しており、X65 QT をはじめとする他のラインパイプ用鋼が比較的緩慢な変化を示したのと対照的である。また、受入れまま材のうち、X42 と STRY-41 は例外なく、X65 と X60 とは時により、小さな ROA (高 HSC 感受性) を示したが、この理由については考察で触れる。

4. 考 察

4.1 HSC 試験としての SSRT の評価

4.1.1 応力付加条件 (歪み速度) の影響

3.2で、SSRT により求まる HSC 感受性は、歪み速

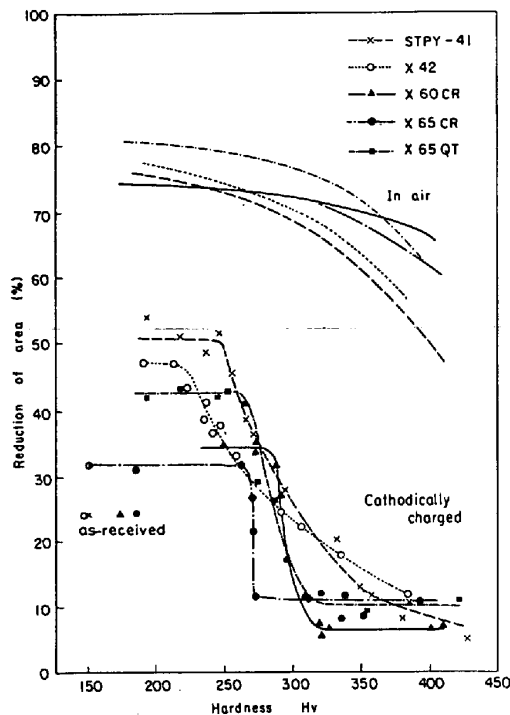


Fig. 10. Effect of hardness on the HSC susceptibility of various line pipe steels at pH 7, 200 mA/cm^2 and 10^{-6} s^{-1} .

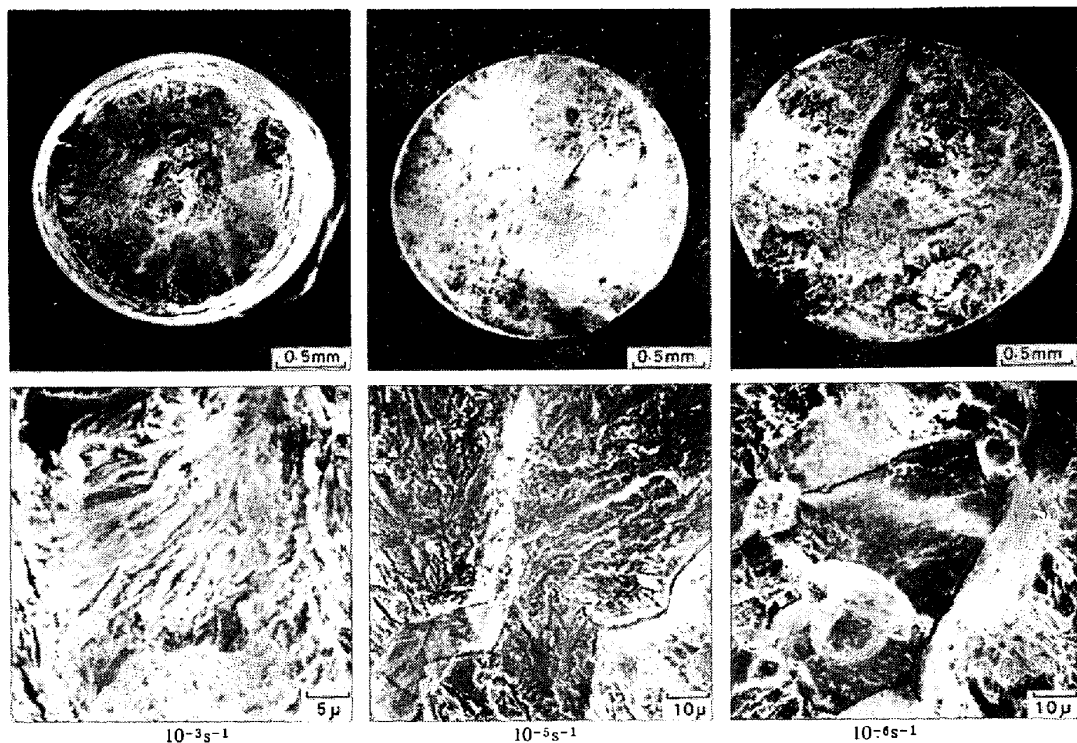


Photo. 1. Effect of strain rate on fractograph of HSC-tested X65CR as-quenched material, at pH 3 and 20 mA/cm^2 .

度に依存しており、 10^{-6}s^{-1} までは、歪み速度が小さくなる程感受性が増す方向にあることを明らかにしたが、これをフラクトグラフィーの観点から見たものが Photo. 1 である。歪み速度が小さくなるに従って、マクロ破面上に見られる脆性破面部（写真の暗部）の占める割合が増すのに反比例して、延性破面部（明部）が減少しており、 10^{-6}s^{-1} では、9割以上が脆性破面で占められている。一方、ミクロ破面を見ると、いずれの場合にも、マルテンサイト・ラスに対応した凹凸を有する。HSC 特有の擬へき開破面が見られるが、歪速度が小さくなると、き裂の起点付近に、前オーステナイト粒界割れ破面も認められるようになる。このような、微細な tear ridge をわずかに伴った粒界ファセットで特徴づけられるような粒界割れ破面は、BEACHEM⁹⁾ によつて、水素脆性に特徴的な破面とされているもので、SLT の場合には、低応力拡大係数域すなわちき裂起点近傍に現れ、き裂の進展に伴って擬へき開へと転移して行くのが普通である。

このようなことから、十分小さな歪み速度の下の SSRT は、き裂の伝播形態の面から言つても、水素脆性試験法として従来最も広く採用されて来た SLT とよく対応していると言うことができるが、加えて、十分小さな歪み速度の下では、どのような条件下でも、破面の大半が一様に、その条件に固有の破面で占められるようになるため、データのばらつきが少なくなり、感受性の材質、環境条件依存性も明確に現れるようになるという効

果も見逃すことが出来ず、特に、対 HSC 許容限界硬さは、 10^{-6}s^{-1} というようなごく小さな歪み速度の下で得られる ROA~Hv の関係の中で初めて明確に現れて来る。歪み速度を小さくすると、必然的に試験に要する時間は長くなつて来るが、 10^{-6}s^{-1} というような低歪み速度の SSRT 試験でも、所要時間はたかだか 50h であり、500h 程度経たないと go or no-go の判定が出来ない SLT とくらべると、迅速性の点でも格段と優れている手法であると言うことができる。

4.1.2 メカノケミカル反応機構の寄与

3.1 あるいは 3.8で、十分遅い歪み速度下で陰極電解チャージを施しつつ SSRT 試験を行い、ROA~Hv の関係を求めると、

(1) 全硬さ域で ROA が空気中のそれよりも小さく出る

(2) 受け入れまま材の ROA が、対 HSC 許容限界硬さ材のそれよりもかなり低い、25%前後の値を示すという2つの問題点を残しつつも、ROA~Hv の関係に現れる変異点が、SLT で脆化が認められ始める硬さ域と完全に一致しているために、この変異点を対 HSC 許容限界硬さと定め、材料の硬さをそれ以下の水準に抑えれば、HSC を防止できることを述べたが、以下では、この2つの問題点について考察を加えてみる。Photo. 2 は、X-42 の受け入れまま材、許容限界硬さ材、および、HSC 感受性の高い Hv 360 材の破面形態を比較したものである。マクロ破面写真から、許容限界硬さ材が大き

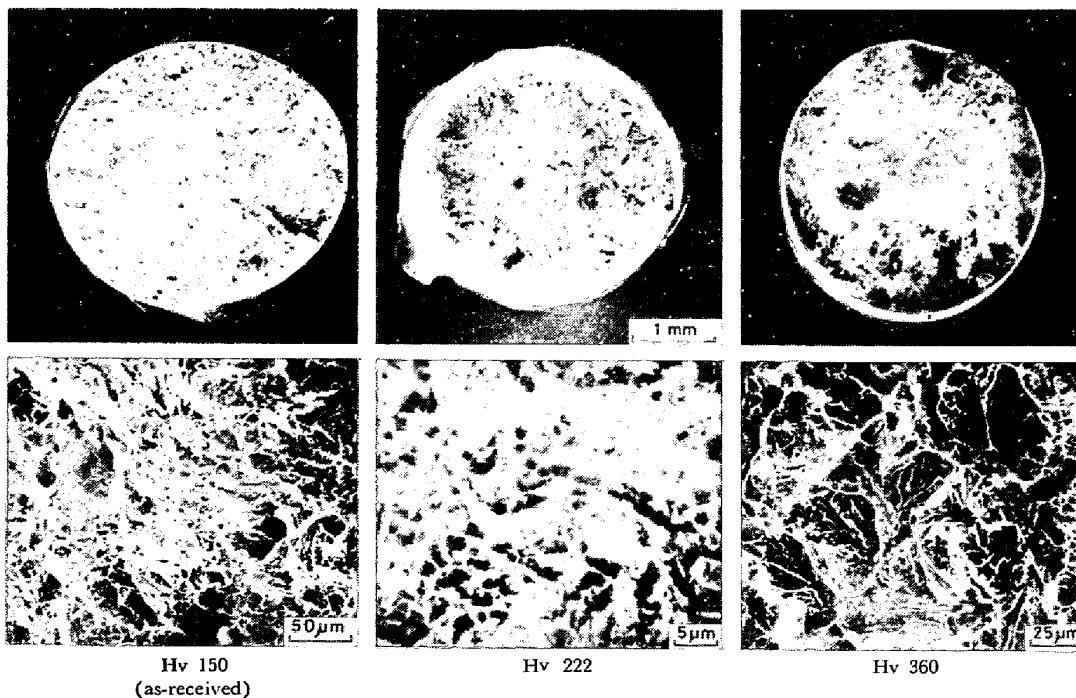


Photo. 2. Effect of hardness on fractograph of HSC-tested X42, at pH 7, 20 mA/cm² and 10⁻⁶ S⁻¹.

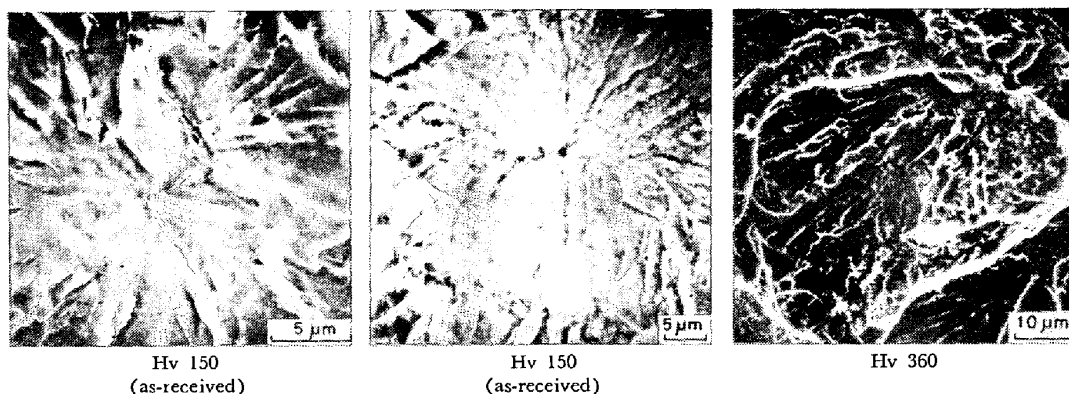


Photo. 3. Microfractographs of X42 as-received material as well as Hv 360 material HSC tested at pH 7, 20 mA/cm² and 10⁻⁶ s⁻¹.

な ROA を示していることが一目瞭然であるが、そのマイクロ破面写真を見ると、ディンプル破面と擬へき開破面が重畳したような破面を呈しており、ROA が空気中のそれよりも小さくなっていることと対応している。一方、受け入れまま材と Hv 360 材のマクロ破面写真では、ROA が小さく、脆化していることが明らかであるが、両者の様相は異なっており、後者が典型的な脆性破面であるのに対し、前者は、延性的要素を備えた脆性破面である。これはマイクロ破面でも言えることで、Hv 360 材が、HSC 特有の擬へき開破面であるのに対し、受け入れまま材は、ところどころに大きな円形のファセットを有する延性的要素をも備えた脆性破面である。Photo. 3は、このような両者の差異をより明確にするために示したもので、Hv 360 材では、マルテンサイト・ラスに対応した凹凸と、river pattern, tear ridge 等を伴う典型的な擬へき開破面が見られるのに対し、受け入れまま材は、粒界の炭化物、非金属介在物あるいはパーライトを起点として、円形あるいは扇形にき裂が伝播したことを示す破面を呈しており、river pattern の他に、これと直交する striation 状の模様も認められる。この striation 状の模様は、すべり線であるという考え方もあるが¹⁰⁾、インコイ 800 の 5% NaOH 中における SSRT-SCC 試験で同じような模様を観察した Indig は、crystal facet 上を進展するき裂が間歇的にアレストされるたびに記された痕跡であつて、メカノケミカル反応機構に従った脆化に特徴的な破面であるとしている¹¹⁾。

このような破面形態の特徴に加えて、

(1) 許容限界硬さ以上の硬さ領域では、弾性限界内でもき裂が入り始めるのに対し、許容限界硬さ以下の硬さ域では、塑性域に入つて初めてき裂が入り始める

(2) 受け入れまま材では、降伏応力のやや手前でき裂が入り始めるケース、HIC 的に、ブリストーを形成しつつき裂が入るケース、Photo. 4 のように、band struc-

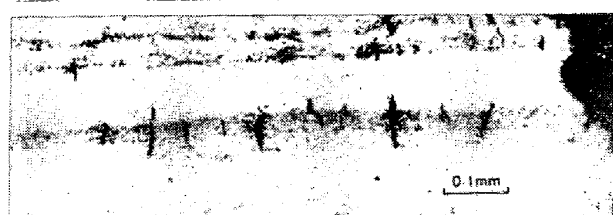


Photo. 4. Rows of microcracks on and along the band structure of HSC-tested X65CR as-received material at pH 7, 200 mA/cm² and 10⁻⁶ s⁻¹.

ture に沿つて、組織依存性を示した入り方をするケース等があるが、高硬さ域における脆化とは様相が異なる

(3) 触媒毒が存在する場合と存在しない場合の ROA~Hv を比較すると、後者は、前者を低感受性方向に平行移動したものとなつている。

等の点を考えあわせると、ROA~Hv の関係に現れる変異点、すなわち、対 HSC 許容限界硬さ以上の硬さ域における脆化は、いわゆる水素脆性によるものであつて、降伏応力の 1/2~1/4 というような低応力下で起こるものであるために、実用上問題となる性質のものであるのに対し、変異点以下の硬さ域で起こる脆化は、塑性変形の寄与が大きい、いわゆるメカノケミカルな反応機構で説明される性質の脆化であつて、降伏応力の 40~72% 相当の最高使用応力で設計使用されているパイプラインでは、考慮の対象から除外してよい性質のものであるとみなされる。

このようなことから、SSRT で得られる ROA~Hv の関係の変異点以下の硬さの下では、実用上 HSC は起こらないと結論してよいと考えられ、ある材料の HSC 感受性を go or no-go 判定するには、SSRT は、簡便性、迅速性、定量性等の点で非常に優れた実験手法であるといふことができる。

4.2 HSC の防止

4.2.1 各種ラインパイプ用鋼の対 HSC 許容限界硬さ

Table 3. Maximum allowable hardness for HSC of various line pipe steels.

Spec.	Grade	Max. allowable hardness for HSC (Hv)
API 5LX	X65CR	260
API 5LX	X65QT	260
API 5LX	X60CR	265
API 5LX	X42	220
JIS	STPY-41	240

Fig. 10 から各種ラインパイプ用鋼の対 HSC 許容限界硬さを求めると、Table 3 のようになる。ラインパイプ用鋼でこのような硬さとなる可能性のある場所は、ハード・スポットおよび溶接部であるから、それらの硬さをこの値以下に抑えれば、HSC は防止されるはずである。

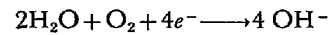
今回求められた各鋼種の許容限界硬さは、Hv 220～265 の間にあるが、これらは、AGA が勧告している BHN 360 (Hv 380) よりはるかに低く、むしろ NACE が硫化物応力腐食割れに対する許容限界硬さとして規定している $H_{RC} 22$ (Hv 247)¹²⁾ に匹敵している。これは、今回の試験条件が、硫化物応力腐食割れ感受性の評価条件にきわめて近く、陰極防食された土壤中埋設ラインパイプがおかれている環境にくらべると、厳しい側に評価されていることによつていふと考えられるが、実環境下では、種々の因子の相乗効果が現れて来る可能性が強いこと、いずれの鋼種も、Hv 330 前後の硬さ領域において、溶接の分野で歪脆化割れと呼ばれているものと全く同じような金属組織依存性を有する、著しい前オーステナイト粒界割れ感受性を示したことから、この 2 点を考えると、今回得られた値を許容限界値として採用する方が、より安全側の指標を与えることになろう。なお、AGA, NACE いずれの指針でも、鋼種の別なく、画一的に限界硬さが規定されていたものが、本報の結果では、鋼種ごとに若干違つて出て来ている点は、実用上注目し値する。

4.2.2 土壤中 HSC と実験室的 HSC

今回の SSRT による HSC 感受性の評価は、環境脆化試験の常套手段である、より苛酷な条件下で行われたものであるため、そこで現われる感受性は、地下埋設ラインパイプが土壌と接し、陰極防食されている状況の下で現れて来る感受性とは異なつていふ可能性があるため、その影響を考察してみる。

まず、土壌中で陰極防食されている塗覆装ラインパイプに対して、HSC が起こる大前提である水素がどの程度供給されるかという点であるが、埋設ラインパイプの陰極防食は、off-potential (分極電位) を $-1.0V$ vs.

Cu-CuSO₄ よりも卑にすることで完全に達成されるようになり、その時必要とされる防食電流密度は、防食電流が実際に流入する場であるホリデイ部の実質面積で言つて、 0.01 mA/cm^2 である⁸⁾。そして、この時、ホリデイ底部のラインパイプ鋼の露出表面で進行するカソード反応は、溶存酸素の還元反応。



であつて、OH⁻ イオンが生成するため、pH はしだいに上昇し、10 程度の所に到着く⁸⁾。この溶存酸素の還元反応の場合にも少なからず水素の生成はあるが、それに消費される防食電流はごくわずかで、生成する水素量も少ない。防食を完全にするという点から言えば、防食電流密度は大きいに越したことはないが、 1 mA/cm^2 を越すようになると、溶存酸素が消費し尽くされてしまい、水の分解による水素の生成が主たるカソード反応となつてくるため、off-potential は $-1.35V$ vs. Cu-CuSO₄, pH は 13 にもなり、盛んに水素が発生するようになって来る⁸⁾。これがいわゆる過防食の状態である。過防食の状態になると、防食塗覆装の剝離⁹⁾ や水素の発生が始まること、Fig. 8 で、HSC 感受性が 2 mA/cm^2 で最高値に到達していることを考えあわせても、防食電流密度は 1 mA/cm^2 以下の水準に維持すべきであり、これを遵守していれば pH も高く、供給される水素の量も少ないので、HSC 感受性は大分緩和されることになる。

しかし、仮に大きな密度の防食電流がホリデイに流入したとしても、

(1) ホリデイの直下に HSC 感受性の高い、硬い領域が存在している確率は低い

(2) ホリデイは、通常そう大きくはないため、HSC を起こす程の広い面積にわたつて水素が吸蔵されることはない

(3) 実験室試験では、試験片は四面から水素の供給を受けているが、実際のラインパイプでは片面 (外面) だけから供給されるため、供給される水素の量は $1/2 \sim 1/3$ となり、これに対応して、限界負荷応力は 50% 程度上昇する⁵⁾

というような効果が期待されるため、HSC 感受性は、ここでもだいぶ緩和されると考えてよい。さらに、土壌中には、原子状水素が分子状水素になるのを妨げる。いわゆる触媒毒はあまり存在しておらず、嫌気性土壌中に存在する硫酸塩還元バクテリアにより生成する H₂S, FeS くらいを考慮しておけば十分であるから、HSC の対象となる土壌環境はだいぶ限定されて来る。

SCHWENK は、よく管理されて製作されたラインパイプにおける HSC は、嫌気性土壌中で FeS が生成し、

pH が4以下になるような不十分な陰極防食をしている場合にのみ問題となるとしているが¹³⁾、今回得られた結論もこれと完全に一致しており、本報で設定した許容限界硬さを遵守し、適正なレベルの陰極防食を施している限り、HSC が起こることはないであろう。

5. 結 言

種々のラインパイプ用鋼の HSC 感受性を SSRT および SLT で評価し、次の結果を得た。

(1) SSRT により得られる HSC 感受性は、SLT で得られるものとよく対応しているが、定量性の点ではより優れており、鋼が HSC をこうむるか否かを判定するには、簡便性、迅速性の点で非常に優れた実験手法である。

(2) SSRT による HSC 感受性は歪み速度に依存しており、 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{s}^{-1}$ 以下で最も高く、歪み速度が大きくなるにつれて減少する。

(3) HSC 感受性は防食電位と電流密度に依存しており、電流密度が増してカソード分極が増す程増大し、 2mA/cm^2 で最高のレベルに到達する。

(4) HSC 感受性は、pH 4~12 では pH によらずほぼ一定であるが、4以下では急激に高くなる。また、触媒毒が存在すると、その量に比例して感受性が高くなるが、触媒毒が無くても HSC は起こる。

(5) 硬さは、HSC 感受性を最も大きく支配する因子である。

(6) API Spec. 5LX-X65 CR, QT 鋼は Hv 260, X60 CR 鋼は Hv 265, X42 鋼は Hv 220, JIS STPY-41 鋼では Hv 240 というような対 HSC 許容限界硬さが存在する。鋼の硬さをこれ以下に抑え、適正なレベルの陰極防食を施している限り、HSC をこうむることはない。

終わりに、本研究の遂行にあたり、佐藤泰作、豊田繁、木村徹、足立晴彦、榎本三枝子の5名の方々も実験

を担当されたことをここに記し、感謝の意を表します。また、本論文の発表を許可された、東京ガス(株)技術研究所の片岡宏文所長に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 中野恵司, 青木孝夫, 金尾正雄: 鉄と鋼, 65 (1979) 11, p. S 918
- 2) R. R. FESSLER, T. P. GROENVELD, and A. R. ELSEA: Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, ed. by R. W. STAEHLE et al., (1977), p. 135 [NACE]
- 3) T. P. GROENVELD: 4th Symposium on Line Pipe Research, (1969), p. E1 [AGA]
- 4) C. H. SAMANS: Symposium on Nondestructive Testing, (1976), p. 175
- 5) L. J. McEOWAN and A. R. ELSEA: Corrosion, 21 (1965), p. 28
- 6) 堺 邦益, 清重正典: 日本金属学会誌, 39 (1975) 9, p. 944
- 7) C. D. KIM and B. E. WILDE: Stress Corrosion Cracking-The Slow Strain Rate Technique, ASTM STP, 665 (1979), p. 97 [ASTM]
- 8) K. KASAHARA, T. SATO, and H. ADACHI: Mat. Perform., 19 (1980) 9, p. 45
- 9) C. D. BEACHEM: Met. Trans., 3 (1972) 2, p. 437
- 10) G. HENRY and D. HORSTMANN: De Ferri Metallographia, 5 (1979), p. 227 [Verlag Stahleisen m.b. H., Düsseldorf]
- 11) M. E. INDIG: ASTM STP, 665 (1979), p. 170
- 12) NACE Committee T-1B Report: Mat. Perform., 2 (1963) 3, p. 89
- 13) W. SCHWENK: 私信
- 14) 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