

日本鋼管 技研

関 信博 小寺俊英
谷村昌幸

1. はじめに

硫化水素溶液中では低合金鋼への水素脆化が激しく起り、ブリストー⁽¹⁾、ステップ割れ⁽¹⁾、硫化物腐食割れ⁽²⁾の名称の水素脆化割れが生ずることが知られている。近年、ラインパイプ鋼のような低強度鋼では外部応力なしの条件で発生するステップ割れについて多く研究されてきた⁽³⁾⁽⁴⁾。しかし、このような鋼が上記の環境で破断応力の低下をきたすことは経験するところであり、かかる現象をも含めて低強度鋼の水素脆化割れ機構を考へる必要がある。観察に多少の相違があるが、これまでのステップ割れ形態におよぼす外部応力の影響に関する研究⁽⁵⁾⁽⁶⁾により割れ成長過程とは局所的な塑性変形が割れ進展挙動に大きな役割を担うことがわかっている。これは低強度鋼における重要な特徴の一つと考えられるが、金属組織がこの過程ごとのように割れ形成に関与するかについては余り検討されていない。本報では、主にフェライト・パーライト組織と焼戻しマルテンサイト・ベイナイト組織の割れ成長形態を引張り負荷応力を変えて調べ、降伏応力 35~54 kg/mm²の比較的低強度鋼の水素脆化割れ過程について考察した。

2. 実験方法

2.1 供試鋼

表1に示す化学組成を有する150kg高周波真空溶解機を用いた。0.001% S-Ca鋼は硫化物系介在物が割れに関与する頻度を低め金属組織の影響を占めるだけ抽出しやすくする目的で用いた。0.003% S鋼はこれと比較の意味で試験に供した。いずれも、1150℃で1時間加熱後、900℃以下の圧下量を70%、圧延上温度を760℃とし、板厚12mmまで制御圧延を施した。その後、一部を900℃で30分間加熱後水焼入れし、続いて650℃、1時間の焼戻し処理を施した。あるいは、900℃、30分間加熱の焼入れを行った。これらの鋼は圧延まま材および焼入れ焼戻し材で50kg/mm²、焼入れ材で35kg/mm²クラスの降伏強度を有する。

表1 供試鋼の化学組成

									wt%
C	Si	Mn	P	S	Nb	V	Ca	sol.Al	
0.11	0.25	1.27	0.009	0.001	0.032	0.066	0.0023	0.030	
0.10	0.24	1.18	0.005	0.003	0.030	0.064	-	0.029	

2.2 硫化水素溶液を用いた水素応力割れ試験

圧延方向と直交する方向から採取した図1に示す試験片を用いた。連続バアリングで硫化水素を飽和せしめた0.5%酢酸+5%食塩水溶液中において定荷重方式で引張り応力を与えた。試験溶液の比液量は30ml/cm²とし、温度を25±2℃に維持した。試験後の溶液のpHは3.0~3.8の範囲にあった。一定の負荷応力レベルで個々に試験時間を変えた試験を行い、次に負荷応力レベルを変えた同様の試験を繰り返した。最長試験時間を500時間とした。所定の時間経過後試験片を試験機より取りはずし、図2に示す試料断面の割れ状況を観察した。破断した試験片については破面観察と断面の観察を行った。

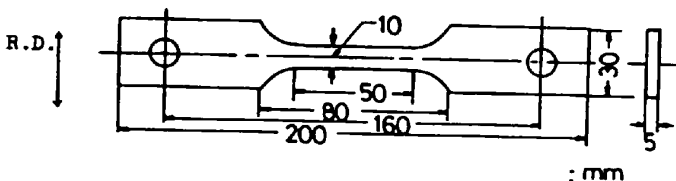


図1 試験片形状と寸法

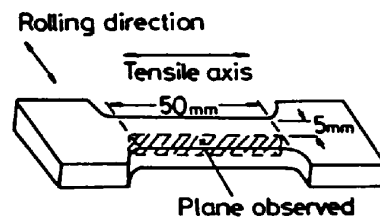


図2 割れ観察面

2.3 割れ成長状況と割れ長さの評価法

0.003% S鋼の圧延まま枝の試料断面観察によれば、図3に模式的に示すように、板面に平行(a方向)な短い割れが引張り応力軸と直交する方向に重なり形成され、破断試料および負荷応力の高い試料では、このような平行な短い割れの板厚方向(t方向)における間隔が小さくなり、互いに連結するが、割れ間位置でt方向に伸びた割れを生ずることになった。

そこで、それぞれの方向への割れ成長状況を検討するために、図3に示すような測定基準を設けて、0.1mm以上の寸法の割れをそれぞれの方向へ成長する総割れ長を倍率5倍で求めた。

3. 結果と考察

3.1 破面形態

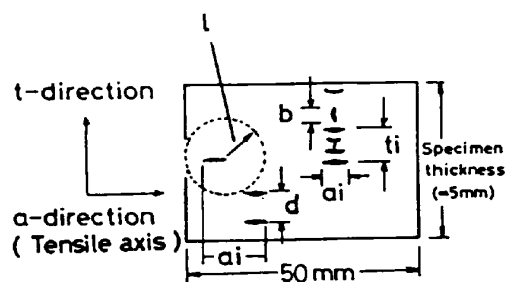
0.003% S鋼の圧延まま枝と焼入れ焼戻し枝の破面をそれぞれ写真1と写真2に示す。圧延まま枝では大小の板面平行亀裂(亀裂P)と引張り軸にほぼ垂直で部分的に亀裂Pをつなぐ破面(破面域H)およびディンプル領域(破面域D)により構成されている。一方、焼入れ焼戻し枝においては、破面と垂直な小さい亀裂(亀裂P)とこれらを核として放射状に伝播したと思われる引張り軸にほぼ垂直な楕円形の領域(破面域R)およびディンプル領域より成る。0.001% S鋼では圧延まま枝および焼入れ焼戻し枝ともに亀裂PおよびP'の個数は減少しディンプル領域が増すが、基本的には上述の破面形態を呈した。また、焼ならし枝では破面域Hが形成されやすい傾向が認められるものの

全体的には圧延まま枝と同様の形態を示した。すなわち、写真1に示した破面形態はフェライト・パーライト組織に共通するものと考えられる。0.001% S鋼の無負荷で96時間浸漬後のグリセリン置換法による木素量測定では、圧延まま枝で放出木素量が1.6cc/100g Feであり、焼入れ焼戻し枝では1.2cc/100g Feであり、負荷試験中の鋼中木素量が両者で異なっていると予想される。しかし、0.003% Sの圧延まま枝では吸蔵木素量の低いpH≒5.2の硫化水素溶液中でも写真1と類似の破面を呈すことより、写真1と写真2の破面形態の相違は鋼中木素量の差によるものではなく、本質的にフェライト・パーライト組織と焼入れ焼戻し組織の差に基づくものであると考えうる。

次に、以上のような破面などの負荷応力レベルで、どの時間的段階より生ずるかについて検討した。

3.2 割れ成長形態

0.001% S鋼の圧延まま枝について負荷応力と時間の組合せ条件における



Total Crack Length
 $= \sum a_i$, when $l \leq 0.5 \text{ mm}$
 Total Crack Thickness
 $= \sum t_i$
 when $d \leq 0.5$, $t_i = d_i + b_i$
 when $d > 0.5$, $t_i = b_i$

図3 割れ長さ測定法

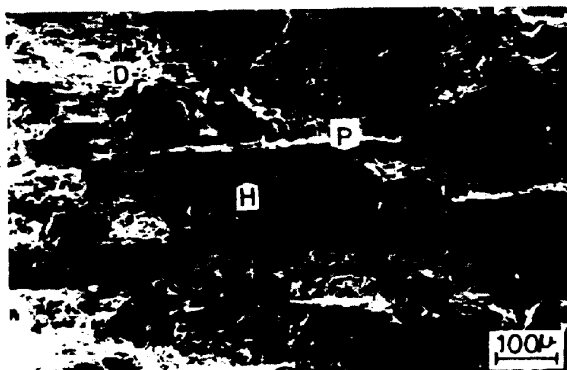


写真1 圧延まま枝の破面 (0.003% S)

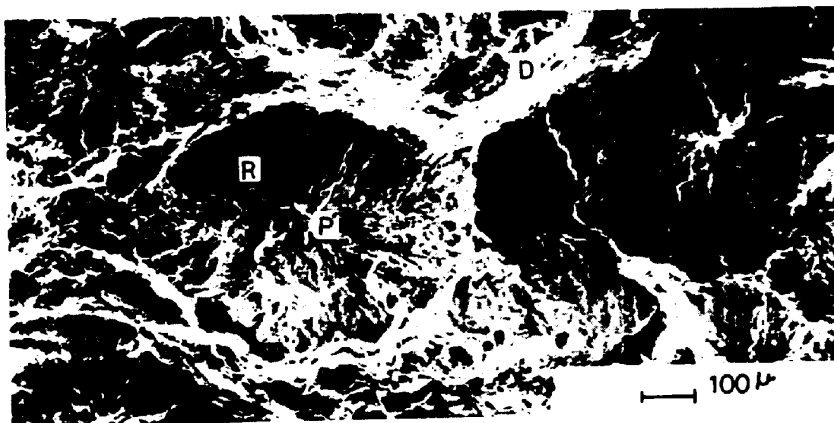


写真2 焼入れ焼戻し枝の破面 (0.003% S)

割れ成長状況を調べた。これを図4に示す。A方向の割れは外部応力により発生が助長されるが、試料の破断を生ずる負荷応力以上で始めてT方向への割れの成長が起こった。図5は圧延まま材と焼入れ焼戻し材のそれぞれの500時間試験による破断限界負荷応力条件でのA方向とT方向の総割れ長さの時間変化を見たものである。圧延まま材では、T方向の割れの成長はA方向の割れの発達に後続して生じ、破断直前でT方向への割れ成長が急速に増大することがわかる。写真は負荷応力が降伏点の0.7の条件で200時間経最後の試料(0.001% S, 圧延まま材)の割れ状況を示す。板面に平行な初期亀裂(Parallel Crack)内の木素ガス圧力による圧縮応力成分と外部引張り応力との重畳により惹起される剪断応力により生じたと考えられるエリが初期亀裂先端よりほぼ45°方向に形成され、この変形帯にそった位置でパーライトを割れの中心とする2次亀裂(Vertical Crack)が引張り軸と直交して発生している。破断段階では、初期亀裂が直接連結した形態も多数観察されるので、写真3に示す割れ状況のみがこの段階の全ての形態をあらわすものではないが、高い引張り荷重を受けたフェライト・パーライト組織ではしばしば観察される割れであり、この割れが写真1で見られた破面域Hの一部を構成している可能性が高い。一方、図5に示されるように焼入れ焼戻し材では、破断直前でA方向の割れが若干観察されるのみであり、写真2で見られたような橋形形の破面Rは試料の破断に近い段階で生ずるものと見られる。

3.3 割れ成長過程の考察

フェライト・パーライト組織のVertical Crack(写真3)および焼戻しマルテンサイト・ベイナイト組織の破面域R(写真2)は外部引張り軸に垂直な面が発生し、伸展する点では、高強度鋼と同様に知られている木素割れ挙動と共通しており、この意味で木素応力割れ的な要素が強い。そこで、従来の木素応力割れの引張方向に対する発生形態的特徴に照らして、上述の観察事実を次のように考察した。初期亀裂PあるいはP'の起点は明確でないが、不可避的に残留した介在物と母相の界面と仮定する。この起点近傍に外部応力による静水圧成分が増大し、高濃度の木素雰囲気も形成されること⁽⁵⁾、また、剪断応力の発生により界面のはく離が助長されること等の要因により負荷応力の上昇にともなって初期亀裂は発生しやすくなるものと考えられる。フェライト・パーライト組織の木素応力割れ的な要素はこの段階以後で顕著になると考えられる。そこにおいて、図6-a)に示すように木素ガス圧による圧縮応力成分(σ_p)と引張り応力成分(σ_t)が組合せて大きな剪断応力が亀裂と45°方向に生ずる。この剪断応力は σ_p と σ_t がともに大きくなるほど大きく、鋼の降伏剪断応力以上になると図中に示すようなエリを生ぜしめる。エリの距離は亀裂Pが長いほど大きい。長距離のエリは複数のパーライトバンドを横切って

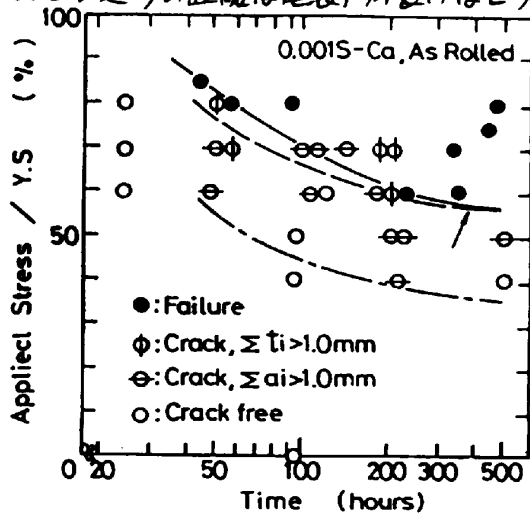


図4 割れ成長におよぼす負荷応力と試験時間の影響

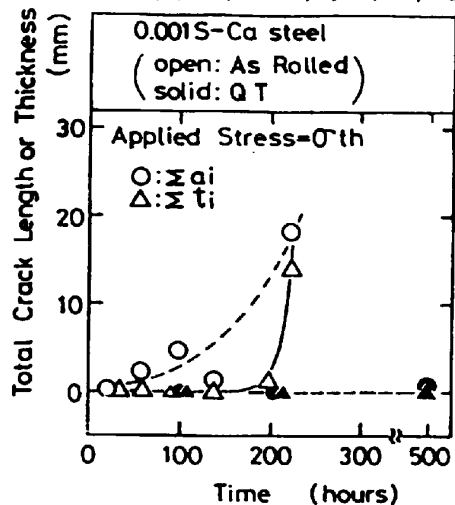


図5 総割れ長さの時間変化

生ずる。スリ面上の転位密度は亀裂Pに近いほど高いと考えらるが、転位の集積は亀裂Pとの交点以外にスリ面とパーライトバンドの交叉点でも有効に行われるから、この場所の転位密度も高いと推定できる。木素と転位の相互作用により、かかる領域には高濃度の木素雰囲気も形成されると考えられる。また、パーライトの木素応力割れ感受性はフェライトよりも元来高いと考えらるので、パーライト部では水素脆化割れ発生条件が容易に達成され、引張り軸と垂直に破面域Hの一部をなすVertical Crackが生ずる。この場合、塑性変形の容易さから、スリによる応力緩和はフェライトよりもパーライトの方が起り難いからパーライトに作用する引張り応力は見かけ上よりも大きいと考えられる。このことも割れ促進要因となる。

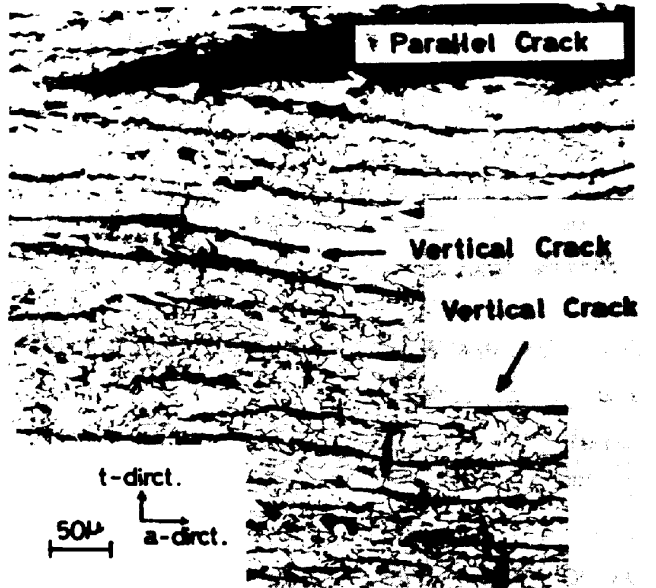
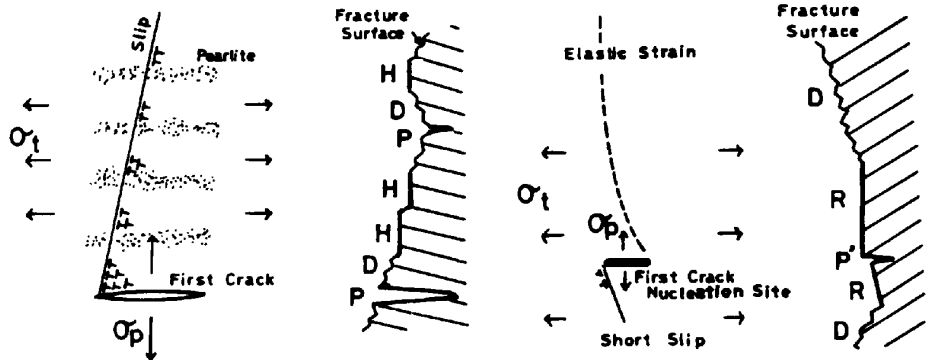


写真3 破断直前におけるフェライト・パーライト鋼の割れ (0.0018, 圧延まま)

一方、焼戻しマルテンサイト・ベイナイト組織においては、亀裂Pの成長は破断直前でもゆすかである。この場合、異相による転位運動の障害はないが、スリは長距離にはなし得ない。従って、塑性緩和しにくい割合にだけ木素と静水圧応力の弾性的相互作用の寄与は大きいと考えられる。いずれにせよ亀裂Pの先在的起点を頂点とした木素濃度分布が形成される可能性が高く、Pを中心とした破面Rが生ずるものと考えられる(図6-b)。

4. まとめ

フェライト・パーライト組織と焼戻しマルテンサイト・ベイナイト組織に外部応力が作用する木素割れ成長過程の観察により、かかる比較的強度組織においても高引張り応力下あるいは破断段階では高強度鋼と典型的に見られる木素応力割れ要素の残り割れ形態へ転換すること、この部分ではこれらの金属組織に起因する木素脆化割れ破面が形成されることわかった。



a) フェライト・パーライト組織 b) 焼戻しマルテンサイト・ベイナイト組織
図6 割れ成長段階の応力状態と形成される破面の模式図

5. 参考文献

- 1) 米国防衛技術協会(NACE)規格 MR-01-75 (1978年改訂版)。
- 2) A.E. Schuetz, W.D. Robertson: Corrosion, 13(1957), 7, 437L。
- 3) 小若, 寺崎, 永田, 池田: 腐食防食協会第1回講演大会予稿集, (1974), A305。
- 4) 稲垣: 配管技術, 14(1977), 7, 79-84。
- 5) 飯野: 鉄と鋼, 64(1978), 10, 1578-1585。
- 6) M. Iino: Metallurgical Transaction A, (1978), Nov. 1581-1590。