

討21 高強度鋼の硫化物応力割れ抵抗性におよぼす金属学的要因

新日本製鐵(株) 八幡技術研究部 朝日 均, 十河泰雄
 鋼管研究センター 東山博吉

1. 緒 言

湿潤 H₂S 環境で鋼, 特に高強度鋼が降伏強度以下の応力で割れる現象は硫化物応力割れ (SSC) として知られており, 高強度の油井用鋼管等で重要な問題である¹⁾。ここ 30 年来主として石油会社によって材料選択を主眼とした SSC の研究が行われてきた。その結果低合金鋼の SSC は水素脆性と考えられ²⁾, 組織的には焼もどしマルテンサイト, 化学成分としては AISI 41×× タイプの鋼が優れた SSC 抵抗性を持つこと³⁾などが明らかにされた。しかしながら SSC 抵抗性を支配する金属学的要因を詳細に検討した研究はない。Waid 等⁴⁾や Tanimura 等⁵⁾は比較的系統的に合金元素や不純物元素の影響を検討しているが, そのメカニズムに係わるような詳細な議論はされていない。そこで SSC 抵抗性を支配する金属学的要因を統一的に理解できるようにするために, 降伏強度 70~80 kg/mm² の低合金焼もどしマルテンサイト鋼において代表的な粒界脆化元素である P の影響を Mn, Mo との相互作用も含めて検討した。

2. 実験方法

〈供試鋼〉 真空溶解炉で製造した鋼塊を半切後熱間圧延により鋼板とした。930℃×15 min 加熱後焼入れして 90%以上のマルテンサイト組織にしたものを, 焼もどして YS; 70~84 kg/mm²にした。化学成分は Table 1 に示すように基本成分は同じであり, Mo と P を変

Table.1 Chemical compositions [wt%] * [ppm]

	C	Si	Mn	P*	S*	Cr	Mo	Nb	Al	Ti	B*	N*
Mo-P	0.20	0.05	0.5	30 120	10	0.5	0 ~ 0.5	0.03	0.03	0.010	10	30
Mn-P	0.20	0.05	0.5 ~ 1.5	3 ~ 330	10	0.4	0.2	0.03	0.03	0.010	10	30

化させた系と Mn と P を変化させた系がある。

〈SSC 試験〉 重錘式の定荷重 SSC 試験を行い, 500 hr での SSC Threshold Stress (σ_{th}) を求めた。pH 3.2 の NACE 溶液 (0.5% CH₃COOH + 5% NaCl 水溶液, 1 atm H₂S 飽和) を循環させ, 25℃で試験を行った。

〈破面観察〉 SSRT 試験 ($\dot{\epsilon} \sim 2 \times 10^{-6} s^{-1}$) を NACE 溶液中で行い破断後その SSC 破面を観察した。約 15 hr NACE 溶液に浸漬後引張りを行った。試験中はほぼ pH 3.1 であった。

3. 実験結果

3.1 Mo と P の影響 Mo を添加すると高温での焼もどし軟化抵抗が著しく増す (Fig. 1)。同一強度の組織は高 Mo 材の方が炭化物の球状化が, 若干進んでいるものの, ほぼ同じような焼もどしマルテンサイト組織である。Fig. 2 に定荷重 SSC 試験の荷重・破断時間曲線の一例を示し, このようにして得られた σ_{th} を YS との関係にして Fig. 3 に示す。 σ_{th} は全般に強度が増すと共に低下しているが, Mo 0%, P 120 ppm を除くと YS ~ 76 kg/mm² 以下では σ_{th} ~ 50 kg/mm² とほぼ一定であり, Mo や P の影響も現われていない。Fig. 3 から同一強度での σ_{th} と Mo の関係に整理したものが Fig. 4 である。

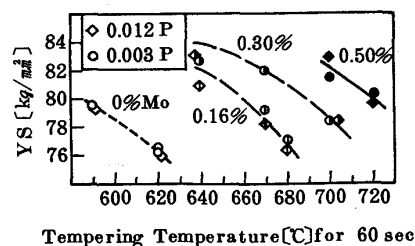


Fig. 1 Effect of Mo on strength after tempering

30 ppm P の場合 YS ~ 76 kg/mm² では σ_{th} は Mo 量により変化していない。YS ~ 79, 82 kg/mm² では Mo 量が増すに従い σ_{th} が高くなっているが, 0.5% Mo 付近で飽和する傾向にある。120 ppm P の場合, YS ~ 76 kg/mm² では Mo を添加することにより σ_{th} が 40 から 50 kg/mm² に高まるが, さらに Mo 量を増しても σ_{th} は変化していない。YS ~ 79 kg/mm² では Mo 量を増す程 σ_{th} は高くなっているが, YS ~ 82 kg/mm² では 0.5% 以下の Mo は σ_{th} をほとんど高めていない。これらの結果から SSC 抵抗性に対する Mo の影響は次のような傾向を持つと言える。SSC 抵抗性の

高い材料(たとえば低P, 低強度)程少量のMoでSSC抵抗性が改善され, Moを多く添加した時に到達できるSSC抵抗性の水準も高い。

3.2 MnとPの影響 Mnは焼もどし軟化抵抗にほとんど寄与しないためMnとPを変化させた系ではほぼ同じ焼もどし条件で等しい強度が得られる(YS~76kg/mm²の場合690~700℃×60secとなる)。またマルテンサイトを基本としているためMn量が変化しても組織の変化は観察されない。Fig.5にSSC試験の結果をまとめて示す。

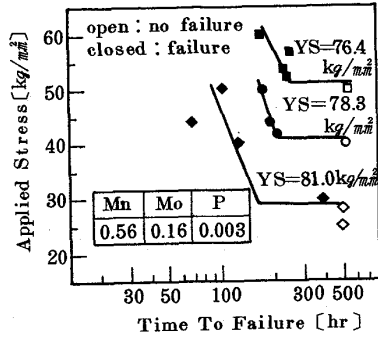


Fig. 2 Relation of applied stress and time to failure

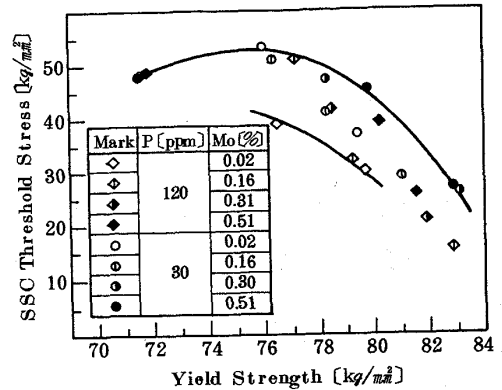


Fig. 3 Relation of SSC threshold stress and yield strength

YS~76 kg/mm²の場合0.5%Mnでは σ_{th} のP量依存性はほとんどないが, 1.0%, 1.5%MnではP量の増加と共に σ_{th} は低下している。また等しいP濃度ではMn量が少ない程 σ_{th} は高い。YS~78.5 kg/mm²になると0.5%Mnでも σ_{th} のP量依存性が現われる。

3.3 SSC破面形態と σ_{th} の関係

前項でもちいたYS~76 kg/mm²の材料の破面形態を観察した。Photo.1に代表的なSSC破面のSEM写真を示す。(A)ではラス境界で割れたと思われる細かな破面を呈しており(B)では旧オーステナイト粒界近傍で割れたと考えられる粒界割れが混在している。各試料の粒界割れ破面率の平均値と σ_{th} の関係をFig.6に示す。粒界割れ破面率の増加と共に σ_{th} は低下しており, この σ_{th} の低下は粒界割れの生成によるものと考えられる。また粒界割れが0%の時 σ_{th} ~50 kg/mm²となり本研究で使用したSSC試験法での σ_{th} の最大値が約50 kg/mm²になることと一致している。

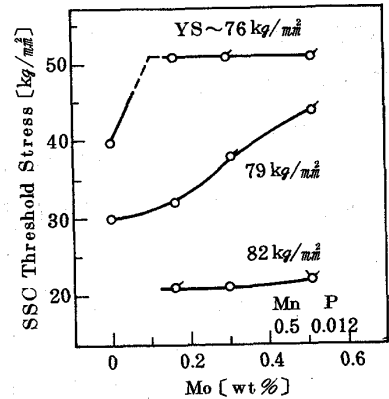
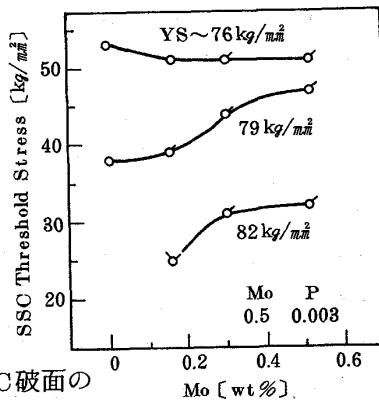


Fig. 4 Effect of Mo content on SSC threshold stress [σ ; interpolated, σ ; extrapolated]

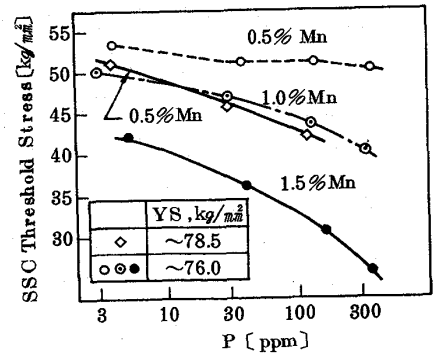


Fig. 5 Effect of Mn and P content on SSC threshold stress

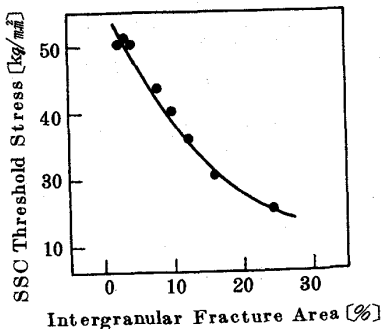


Fig. 6 Relation of intergranular fracture area and SSC threshold stress

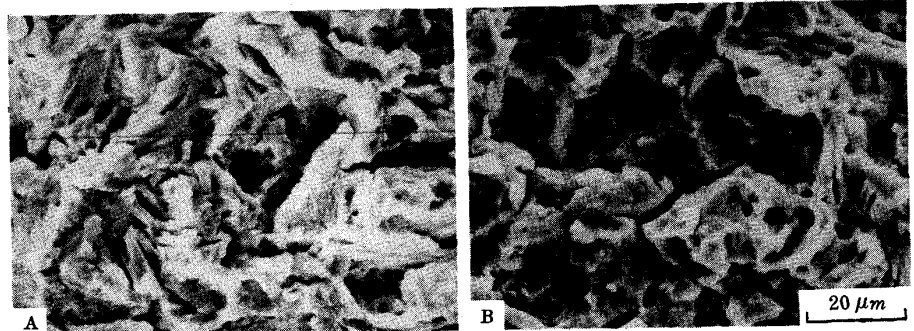


Photo.1 SSC fracture surface (A) Mn 0.5% P 40 ppm (B) Mn 1.5% P 360 ppm

4. 考 察

4.1 SSC抵抗性におよぼす粒界強度の影響

SSC抵抗性に及ぼすP, Mo, Mnの影響を検討した結果, それらの影響の現われ方が強度や基本化学成分などの条件により異なることが明らかとなった。これらの現象は以下に述べるモデルにより説明できる。Fig. 6で示すように σ_{th} の低下は粒界割れの発生によるもので, 100%粒内割れの場合の σ_{th} は約50 kg/mm²となる。 σ_{th} と粒界破面率の関係および100%粒内割れの場合の σ_{th} は強度水準や粒内強度により変化すると考えられる。しかしながらYS~76 kg/mm²近傍で σ_{th} ~50 kg/mm²の場合, 粒内破面率(TGFA)は100%であり, 強度の上昇による σ_{th} の低下は粒界破面の増加によるものと考えられることができるであろう。このように考えるとYSとTGFAの関係はFig. 7に示すようになる。すなわちある強度(これをSSC臨界強度ということにする)以下ではTGFAは100%で, SSC臨界強度以上ではYSの高まりと共にTGFAは減少していく。またSSC臨界強度は粒界強度により変化すると考えられる。実験結果をあてはめてみると(A)の0.5%Mn, 30 ppm P材の場合, YS~76 kg/mm²ではいずれのMo量でもSSC臨界強度は高強度側にあるため σ_{th} に対するMoの影響は現われない。一方YS~79, 82 kg/mm²はSSC臨界強度以上であるのでMo量の影響がある。(B)の0.5%Mn, 120 ppm P材の場合, 0% MoのSSC臨界強度は76 kg/mm²以下で, 0.16%以上のMoのSSC臨界強度は76 kg/mm²以上である。同様に(C)の0.5%Mn, 0.2% Moの場合もYS~76 kg/mm²は全てのP量でSSC臨界強度以下であり, YS~78.5 kg/mm²は4 ppm P材のSSC臨界強度より高くなっている。またFig. 5の1.0, 1.5%Mnの場合も同様に説明できる。すなわちP, Mo, Mn等の元素は粒界強度を変え, SSC臨界強度を変化させるがSSC抵抗性を観測している材料強度より低いとSSC抵抗性は変化しない。当然SSC臨界強度以上ではSSC抵抗性は粒界強度を変える因子の影響を受ける。

4.2 粒界強度に及ぼすP, Mo, Mnの影響

一般にPは粒界に偏析して粒界強度を低下させる作用があると考えられているのでFig. 7(C)のようにP量が増すと粒界強度が低下し, SSC臨界強度が低下する。Moを添加するとFig. 7(A), (B)のように粒界強度が高まっているが, この理由としては次の3点が候補として考えられる。1) Moを添加すると焼もどし軟化抵抗が増すので同一強度を得るためには焼もどし温度が高くなり粒界上のPの偏析量が減少する。2) MoはPとの親和力が強いので粒界へのPの拡散が抑制され粒界上のPの偏析量が減少する。3) 組織(炭化物の形態, 分布等)が変化する。これらの中で3)の影響も当然考えられるものの, 基本的には1), 2)による粒界上のP偏析量の影響が大きいと考えられる。Inoue等の結果⁶⁾もこれを支持していると考えられる。またMnの添加量が増すと粒界強度が低下する理由としては次の2点が考えられる。1) Pの粒界偏析を助長する。2) Mn自体が粒界強度を低下させる。しかしながら現在のところいずれが有力な理由であるかは明らかでない。

4.3 水素濃度の影響

前項で述べた結果は全て等しい環境で得られたものであり, また変化した化学成分の範囲も狭いのでほぼ一定の水素濃度のもとでの割れ抵抗性についてのもと考えてよいだろう。一方侵入水素量が増すと当然のことながらSSC抵抗性(あるいは水素脆化抵抗性)は変化すると推測できる。NACE溶液環境中でもpH3.2からpH3.6にするとSSC臨界強度が4~7 kg/mm²程度高強度側に移る⁷⁾。これは侵入水素量が減少したことによるものと考えられる。もう一つ興味深い事実として, K値減少型の試験でK_{ISCC}値を測定した

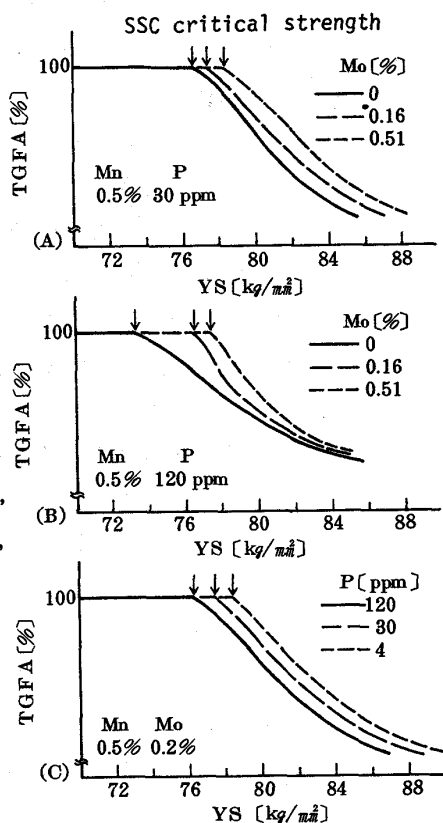


Fig. 7 Relation of yield strength and transgranular fracture area (TGFA)

場合 SSC のき裂先端の形状が変化すること⁸⁾がある。Photo 2 に示すように、SSC 抵抗性が高い場合は板厚中央部の方がき裂が進んでおり(凸型)、き裂進展を支配する主要因は3軸応力状態であることと考えられる。一方SSC抵抗性の低い場合は板厚表面近くの方がき裂が進んでおり、き裂進展を支配する主要因が水素濃度分布であることを示唆している。さらにFig.8,9に示すように破面形状が凸形から

凹形へ遷移する材料強度は同一環境でのSSC臨界強度とほぼ一致している。以上の2つの結果から次の2点が推測できる。1)SSC臨界強度は水素濃度が高い程低強度側に移る。2)SSC臨界強度以上ではSSC抵抗性は水素濃度に敏感で、水素濃度が高い程SSC抵抗性は低くなり、SSC臨界強度以下ではSSC抵抗性は水素濃度に鈍感になる。これらをモデル的にFig.10に示す。

5. まとめ

SSC抵抗性におよぼす元素と強度の影響という非常にマクロ的なデータから元素や強度などが高強度鋼のSSC抵抗性を変化させる機構のモデルを提唱した。これにより合金元素の影響を系統的に考えられるようになった。また水素濃度の影響についても同様なモデルで考察を加えた。今後次のような点を明確にする必要があると考えている。1)粒界割れにおよぼす粒界析出物の影響。2)粒界偏析量と粒界強度、粒界強度と一般的なSSC抵抗性の関係。3)粒内割れ破面率100%の場合のSSC抵抗性、すなわち粒内強度の支配因子。

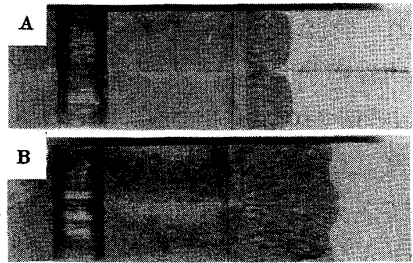


Photo. 2 Macroscopic shape of SSC (A) convex type (B) concave type

YS [kg/mm ²]	60	70	80	90	100
Type of SSC	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑
	凸凸凸	凸凸凸	凹凹凹	凹凹凹	凹

Fig. 8 Relation of yield strength and macroscopic shape of SSC

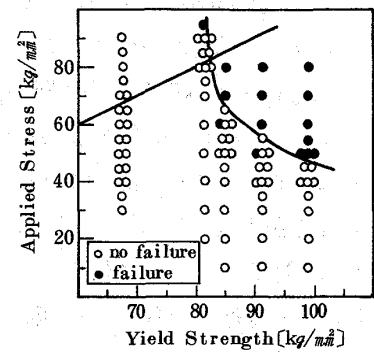


Fig. 9 Relation of yield strength and SSC resistance (4 points bend beam, NACE sol. 25°C, 30cm²/cm², 14 days)

参考文献

- 1) R.S. Treseder : Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys (1973), P147 [NACE]
- 2) B.J. Berkowitz, F.H. Heubaum : Corrosion (1984) P240
- 3) T.M. Swanson, J.P. Tralmer : Mater. Perform. (1972) P 36
- 4) G.M. Waid, R.T. Ault : Corrosion 79 (1979) P. No180
- 5) M. Tanimura, Y. Ishizawa, T. Shimada : Corrosion Prevention & Control (1984) Feb. P 5
- 6) T. Inoue, K. Yamamoto, M. Nagumo : Proceedings of the Third International Conference of Effect of Hydrogen on Behavior of Materials (1980) P777 [AIME]
- 7) 朝日 : 未報告
- 8) 朝日, 東山 : 鉄と鋼 (1985) S-1433

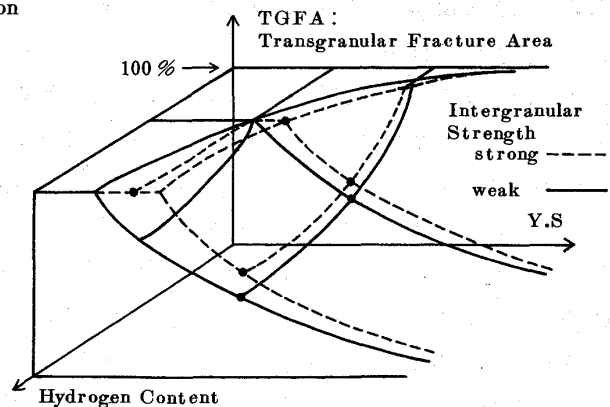


Fig. 10 Effect of yield strength and hydrogen content on transgranular fracture area (model)