鋼の水素吸収、脆化および破壊 (その 1)*

A. E. Schuetz** & W. D. Robertson***

ま え が き

本報告は NACE, T-1 G 委員会後援のもとに INCO その他 20 社の基金により Yale 大学で著者らによって行なわれた実験成績の概要を述べたものである。この試験の目的は H_2S による鋼の応力腐食亀裂の基本的な金属学的諸因子を探究し腐食亀裂現象の機構を明らかにして、将来他の人々が本問題の実際の解決を図るための研究基礎となすにある。本文の記述、意見、結論等は著者等自身のものであって必ずしも NACE あるいは T-1 G 委員会のものではない。本文の研究結果を H_2S を含む腐食性液中の実際の諸問題に適用する場合には十分留意を要する。

序 文

H_2S を含む腐食性液中で鋼が瞬間的破壊を生ずことはしばしば経験されている¹⁻⁴⁾。この問題の重要性は、その発生数にはなく、その発生による経済的および技術的損害の額にある。高圧井戸ケーシングや管のただ 1 個所の故障によって廃井となることもある。不測の材料の事故によって、米国やカナダにおける油田の発展が著しく阻害されている。この問題の重要性は早くから認識され関係会社や NACE の TP-1 G 委員会で大規模の実験室試験および現地試験が施行された。これらの試験の概要は 1952 年⁵⁾ に発表された。この討論会で提議された問題の複雑性および各種の破壊機構はなお広範な試験を要することを明らかにしている。有効な防禦方法を講ずるには破壊機構を十分に理解しなくてはならないし、試験方法を企画する上からも破壊機構に対する詳細な知識が必要である。ゆえに TP-1 G 委員会は H_2S 中における鋼破壊機構を研究する目的で Yale 大学金属学部で研究を開始するように取計った。この報告は 1951~1955 年の間 Yale 大学で行なわれた実験結果および結論について述べたものである。この研究が行なわれる以前から応力腐食亀裂の原因について多数の仮説が発表されている。試験を適切に実施するためまずこれらの仮説について考察を加えて見よう。

1. 考察を加えた仮説

“硫化物腐食亀裂”なる言葉は腐食の根本原因の不確実さを反映している。破壊が腐食性液から吸収された水素によるものかあるいは金属の腐食とこれに基づいた応

力腐食亀裂によるものかについての意見が一致していないためにこの言葉が選ばれたのである。この両者の影響をはっきり区別することは困難である。しかし防止対策を決める上には決定的な結論を出す必要がある。防止方法はこれらの二つの場合に全く異なるからである。ゆえにこの試験の目的の一つは破壊の主因が水素の影響か応力腐食亀裂かを判別するにある。破壊は多く合金鋼に起るので、種々の仮説は破壊の原因は金属学的組織にあるものとして立てられた。すなわち (1) マルテンサイト鋼目が破壊の起点となる。(2) 負荷応力のため残留オーステナイトの変態を生ずることが破壊の原因である等である。第一の提案は詳細な顕微鏡写真による観察と、焼純しないマルテンサイトを除去するように熱処理を行なえば破壊を生じ難くなる明らかな事実に基づいている。残留オーステナイトの変態による機構は、オーステナイトの 1 atm における水素溶解度は同温度におけるフェライトより大であるから、オーステナイトがフェライトに変態したとき高圧水素を発生し亀裂を生じさせるとしている。両者ともいくぶん理論および実験に基づいた提案であるが、いずれも必要にして十分な条件であるか否かは今後の実験をまたなければならない。

2. 限界機械的性質

破損が機械的性質に左右されることはしばしば観察されている。ロックウェル C 20 以下の硬度で破壊が起ることはほとんどない。ごく最近ではこの硬度限度は C 25 に上げられている。この結論は定変形試験結果から導かれたもので、これらは機械的性質と試験片形状によって影響を受ける。一般に用いられる薄いビーム状の試験片では、中心線では応力が 0 となるから弛緩現象によって内部応力の減少が起る。ゆえに低張力鋼の屈曲試験で破壊が起らなかったとしても、定抗張力を全断面に受けるような試験で破壊が起らないとは言えない。合金鋼の亀裂敏感性について結論を出せるような資料は少ない。定変形試験状態では諸性質と応力の関係を明らかにすることができないのも資料の乏しい一因であるが、とにかく系統的な合金成分に関する研究はまだ行なわれていない。石油産業に用いられている市販材料について広範な試験が施行された結果、オーステナイト鋼やニッケル基合金は亀裂には免疫性であることが証明され、また高 Ni 鋼は亀裂敏感度が非常に高いし、一般に広く用いられている低合金管用材料も応力と化学的環境によっては多少なれ少なかれ腐食亀裂に敏感であることが証明されている。他の僅少成分についてはあるものは若干有利なものもあるが余り明かでない。前述の討論会の研究成果に

* 訳者：福谷英二 中川防蝕工業(株)

** Bridgeport Brass Co.

*** Hammond Metallurgical Laboratory, Yale Univ.
(原文) Hydrogen Absorption, Embrittlement and Fracture of Steel. Corrosion, Vol. 13, No. 7, 437 t~458 t (1957) July

よれば亀裂を促進する主因は H_2S であることに疑念はない。Bastien と Amiot⁴⁾ は水の無いときあるいはベンゼンのようにイオン化しない液中では脆性は起らないことを示している。Fraser と Tresedar⁵⁾ は水溶液に酢酸を添加するときあるいは温度を $25^\circ C$ から $0^\circ C$ に下げるときは亀裂敏感性を増すことを述べている。

3. 未決定の基本的事項

この試験を始めたとき“硫化物腐食亀裂”は応力腐食亀裂であるか水素脆性であるかの基本的決定はなされていなかった。 H_2S 中で破壊を生じ易い合金はほとんど全部が十分な応力を加えるかあるいは冷間加工した状態の下で陰極通電によって水素を供給すれば瞬間的に破壊することが実験で示されている。最大応力部をビニル塗装して腐食液につけたビーム状試験片⁶⁾では塗装してない低応力部で破壊が生じた。この実験は水素濃度は均一であると仮定して腐食過程が破壊の原因であると解釈された。ある試験では苛性ソーダ液中で陰極的に水素を発生させても破壊を生じなかったが、このことは水素だけでは硫化物環境中で瞬間的破壊を引起すに十分でないと解釈されている。

4. 腐食亀裂の観察

腐食亀裂の存在は従来観察されている。特に亀裂は局部腐食による食孔に端を発していることがしばしば観察されている。しかし Fraser と Tresedar によって硫化物環境における破壊は一つの大きな亀裂であるが、同じ金属の青化塩液中における亀裂は沢山の小亀裂であることも観測されている。ゆえに硫化物環境中における亀裂はある程度一般の腐食亀裂とは区別できるように思われる。

研究計画

H_2S 亀裂に及ぼす種々の要因を分離してその影響程度を知るため最も簡単な合金を試験に用いることとした。使用した合金は Ni 0~30% の合金鋼および炭素量を種々に変えた炭素鋼である。Ni 合金鋼では2成分だ

けで鉄の三相を全部得られる。

第1図は最近の Fe-Ni 平衡図⁷⁾を示したものである。同図中 M_s はマルテンサイト変態の起る温度で、 M_f は冷却の際マルテンサイト変態の終る温度である。この変

態点は Kaufman と Cohen⁸⁾ の研究によって得られたものである。10% Ni 鋼を γ - α/γ 変態点から徐冷すれば体心立方のフェライトを生ずる。同じ温度から急冷すれば同じ組成のマルテンサイトができる。30% Ni 鋼は常温で面心立方のオーステナイトになるが、液体空気で $-190^\circ C$ に冷却すればオーステナイトの 95% はマルテンサイトに変る。どちらの合金もこのようにマルテンサイトをまじえた三相が全部常温で得られる。ゆえにこの系統の合金は各種の組織および組成と破壊の関係を調査するのに好都合である。 H_2S の脆性を起す媒体としての程度を知るため、 H_2S 中における脆化度と硫酸液中で陰極通電した場合の脆化度とを比較した。脆化度の調査は次の3性質について行なった。(1) 屈曲試験で靱性の変化を計測する。(2) 鉄の降伏点に及ぼす水素の影響(3) 靱性の時間による回復。靱性の回復度は特に水素脆性と腐食亀裂を区別する方法として役立つと考えられている。腐食亀裂で破壊された組織は回復することはないからである。事実これは両者を区別する数少ない方法の中の一つである。

1. 多数の破壊試験の必要

組織および組成の諸因子の重要度を決定するには多数の試験が必要である。実験項目を細分すれば次のようになる。

第1部 脆性および亀裂現象

(1) H_2S 脆性と陰極通電脆性との比較

(2) 定変形試験での合金組成、熱処理、粘性変形および化学的環境等の瞬間的破壊に及ぼす影響

第2部 Fe-Ni 合金の水素吸収

(1) Fe-Ni 合金の H_2S 液中における水素吸収量と時間、合金組成、組織との関係

(2) 硫酸液中での陰極通電による水素吸収量と合金組成、組織および水素発生過程に対する化学的諸因子の関係

第3部 Fe-Ni 合金のマルテンサイト、オーステナイト、フェライト各組織中の水素浸透率

第4部 Fe-Ni 合金の破壊時間

(1) Fe-Ni 合金の静的破壊時間と負荷応力、組織および水素濃度の関係

(2) 破壊過程に関する一般的結論

実験方法

ここでは全般の実験に共通な実験方法についてのみ記述し、個々の場合に適用される特殊の方法についてはそのつど述べることにする。

1. 材料

2種類の材料を用いた。これら材料の組成を第1表に示す。A, AA, K, L の4合金は炭素含有量と各種の熱処理による組織の影響を調査するためのもので、B,

第1図 Fe-Ni 状態図 (Owen と Liu¹¹⁾ ただし低温部 Kaufman と Cohen⁸⁾)

第1表 合金組成

記号	Ni	C	Mn	Si	S	P	Ti
A	—	0.023	0.09	0.014	0.033	0.013	—
AA	—	0.04	0.09	0.10	0.029	0.015	—
K	—	0.25	0.22	0.17	—	—	—
L	—	0.27	0.20	0.17	—	—	—
B	4.89	0.04	0.15	0.03	—	0.007	—
E	10.30	0.08	0.07	0.11	0.01	0.004	—
G	30.70	0.06	0.13	0.05	0.005	0.002	—
N	10.16	0.05	0.24	0.14	—	—	0.44

組成は重量%

E, G の3合金は Ni 含量と各種の結晶学的構造の影響を調査するために用いられた。N 合金は Ti の影響を調査するため、Ti により僅少の炭素、酸素、窒素を除去する目的で用いられた。定応力破壊試験に用いられたもの以外の全材料は厚さ 0.0625 in の冷間圧延板である。

A 材は市販の低炭素磁性鋼でアームコ鉄に相当するので本報告ではアームコ鉄と呼ぶ。他の材料は全部 INCO 社で準備され、アームコ鉄と電解 Ni から作製したものである。

2. 熱処理

特記する場合のほか全合金は垂直型石英管炉に 700°C に熱した Ti の上を通して清浄にしたアルゴンを満した中で熱処理された。要求される組織に応じて炉中冷却によりあるいは水中またはブライン中の急冷により大気温度まで冷した。Massachusetts 工業大学の B. L. Averbach 教授にたのんで 10%, 30%Ni 鋼の X 線解析をしてもらった。これによって 10% Ni 鋼は 1,000°C から水中に急冷するときは ±0.1% の完全マルテンサイトになり、30% Ni 鋼は 1,000°C から常温に徐冷するとき ±0.3% の完全オーステナイトになることがわかった。

10% Ni 鋼は炉中で徐冷すればフェライトが得られ、30% Ni 鋼では -190°C の液体空气中で変態を生じさせれば 5~10% の残留オーステナイトを含むマルテンサイトが得られる⁸⁾。

3. 実験方法

実験は 4 l 入りの容器に常温の飽和 H₂S 液を入れこれに試験片を浸漬して行なった。液中の酸素は窒素によって駆逐した。H₂S は蒸留水中に連続的に注入して飽和させ過剰分は苛性ソーダに吸収させた。試験片は布入石炭酸樹脂製の取付具によって容器中に支持した。石炭酸樹脂は最初少し膨脹するが非常に安定で便利である。同じ装置で定変形破壊試験を行なった。石炭酸樹脂製取付具は 4 点荷重によって屈曲応力を調整し得るように設計されている。長さ 5 in の試験片の彎曲度の均一な中央部 3/5 の部分で、3 点ゲージで計った彎曲度によって見かけの応力は求められる。3 点ゲージの 1 尖端には 1/1,000 in 目盛のダイヤルゲージが取付られている。この計測装置は第2図に示す。陰極通電は 1 l ビーカーで

行なった。電源は二次電池で、電極は白金電極である。大低 4% 硫酸が電解液として使用されたが特別試験では 10% 苛性ソーダ液が使用された。水は蒸留水を使用した。電流密度は特記する場合のほか 2 mA/in² (3.1 A/m²) とした。この値は H₂S の効果と陰極通電の効果を比較した結果選定されたものである。

第2図 4点荷重定変形試験装置

第1部 脆性および破壊現象

1. 屈曲試験による靱性

H₂S の靱性に及ぼす影響、特に永久腐食傷害の程度を調査するため、焼鈍したアームコ鉄 A と冷間圧延した軟鋼を、H₂S 液中に 0~140 hr 浸漬した。1/16 in の試験片を 1/2 in 径のマンドリルを介して繰返し曲げ試験を行なうのが最も敏感な試験方法であることがわかっていった。破壊するまでの繰返し曲げ回数で靱性を計測することとした。この試験方法は驚くほど再現性が良く誤差

第3図 H₂S によるアームコ鉄および軟鋼の靱性変化

は一般に 5% 以内であった。第3図にその成績を示す。図に見るように靱性は急激に低下して一定値に達する。曲線の形状は水素拡散の特性によって予想されたものと良く一致している。すなわち水素浸透率は時間の平方根に比例するが、靱性が水素濃度に反比例するならば、水素が飽和状態になるまでは靱性は浸漬時間に反比例するはずである。

実験結果は常にほぼこの関係を保っている。後に実験する水素分析から曲線の性質をより詳細に説明し得てであろう。実験された材料および状態の下では、いかなる場合にも粒界腐食や組織の時間による腐食破壊の形跡は認められなかった。靱性変化が組織破壊よりも水素に関係があることの他の証拠は、H₂S 液に浸漬後の時間経過による靱性の回復である。アームコ鉄を 1, 4, 24 hr H₂S 液に浸漬したものを常温空中に 70 day まで放置した場合と、同じように H₂S 液に浸漬した後沸騰蒸留水

第4図 アームコ鉄の空中における靱性回復状況

第5図 アームコ鉄の 100°C 保持による靱性回復状況

のは 50~60 day で回復する。24 hr 浸漬したものでは 70 day 経過後も完全には回復しない。100°C における靱性の回復は同様の形態だが若干早い。しかし 100°C で処理することは鋼自身の靱性がその処理によって変わるので問題はやや複雑になる。100°C に 24 hr 放置すれば鋼の靱性は 26 から 30 になる。ゆえに H₂S 液中に 4 hr 浸漬したものは 100°C に 24 hr 放置しても靱性が完全に回復していないことになる。

なお放置時間による靱性の回復を調査するため、H₂S 液中に 1, 4, 24 hr 浸漬した試験片を沸騰蒸留水中に 1, 3, 24 hr 放置し、その後 25°C 空气中に 20 day, 70 day 放置して靱性試験をした成績を第6図に示す。

第6図 アームコ鉄の空中における靱性回復状況

第7図 アームコ鉄靱性回復に及ぼす 100°C 保持時間の影響 (70 day 空中放置前の)

中に 1, 3, 24 hr 浸漬した場合の靱性試験を行なった。その成績を第4, 5図に示す。常温における靱性の回復は明らかに H₂S 液浸漬時間と放置時間に影響される。H₂S 液に 1 hr 浸漬したものは 20 day で完全に靱性が回復し、4 hr 浸漬したもの

前項で述べた試験によって H₂S 液中で吸収された水素の影響がわかる。この現象を更に研究するため H₂S 液に浸漬したアームコ鉄 A の応力—歪曲線と、これを CS₂ を含んだ硫酸液中で 2 mA/in² の電流を陰極通電した場合の応力—歪曲線とを比較した。2 種の試験片を用いた。すなわち (1) 1/2×1/16×5 in の条を圧延方向に直角に切出したもの、(2) ASTM 標準引張り強さ試験片を圧延方向に平行に切出したものである。引張り強さ試験は歪の増加率を 0.05 in/min として行なった。試験は室温で次の二

第8図 H₂S 浸漬と 2 mA/in² 陰極通電の焼鈍アームコ鉄の降伏点に及ぼす影響

る。降伏点の応力、伸びの漸次低下する状況は鋼板を“調質圧延”する場合のように粘性変形を増すときの状況と良く似ている。降伏点低下に対する水素の役割を調べるため、H₂S 液や陰極通電液に浸漬後 70 day 室温に放置して回復させた試験片で同様の試験を行なった。その成績を第9図に示す。

第9図 H₂S 浸漬または陰極通電後 70 day 空中放置の焼鈍アームコ鉄降伏点に及ぼす影響

で試験するまでの経過時間の影響を調べるため、H₂S 液中に 1, 24 hr 浸漬し、浸漬したまま引張り強さ試験をしたものと、液から取出後数分空中に放置して試験した結果を第10図に示した。この試験では圧延方向に平行な試験片を用いたが降伏点が顕著に現われる。液外で試験

2. 降伏点現象

第10図 H₂S 液中および液外試験時の焼鈍アームコ鉄の応力-歪曲線

はこれがなく粘性歪は若干不連続となる。圧延方向に平行な試験片の破断応力の変化は圧延方向に直角な試験片による場合のものより小さい。この実験の本来の目的に関しては H₂S 液に浸漬した場合も陰極通電の場合も成績は類似の性質をもっている。現象そのものは水素が鉄の機械的性質を変える機構に関して非常に興味深い。この研究終了後 1952 年に Cracknell と Petch¹¹⁾ が硫酸中で各種の鋼を陰極通電した同様の試験報告をした。H. C. Rogers¹⁶⁾ も同様の実験を行ないさらに降伏点抑圧に及ぼす温度の影響についても実験を行なった。降伏点の根本原因は今でも知られていてそれは転位の固着である¹²⁾。常温では炭素や窒素の転位の束縛力が強くて応力が弾性上限になるまでは転位の移動を阻止するに十分な力をもっている。その後は転位が溶解原子の雰囲気から引離され下降伏点応力で塑性変形が進行する。Rogers¹³⁾ は水素も同様に降伏点に影響するが -120°C 以上の温度ではその影響が現われないことを明らかにした。ゆえに水素の転位との結合力は炭素より大分弱く、大体その大きさは水素と炭素とが弾性限との関係を失なう絶対温度の比すなわち 150:700¹⁴⁾ となる。なお第 9 図に示された降伏点の回復の速さは炭素が塑性変形の後で拡散によって転位にもどってくる速度より何桁か遅い速度である¹⁵⁾。それに対して水素の拡散率は炭素のそれより数倍早い。ゆえに水素の降伏点に及ぼす影響は、水素による炭素原子転位からの変位にのみ帰することはできないように思われる。可能性のある説明は鉄中の隙間あるいは抗張試験中に生じた隙間に分子状となって入った水素によって起るかもしれない不均質な応力によるものとなすべきであろう。このような局部応力は局部降伏を生じ、その結果として単一の応力のとき見られる明瞭な降伏点を消滅させてしまうのであろう。観察された降伏点現象と脆化および破壊との詳細な関係はまだ良くわからない。しかしこの実験は水素による機械的影響を研究する新しい方法を与え、もっと詳細のことがわかってくれば機械的性質に及ぼす悪影響を減ずる方法を見出せる

するときは降伏点は余り変わらないが液中で試験するときは降伏点歪は完全に現われなくなる。24 hr 浸漬のとき液外試験では小さな降伏点歪があるが液中試験で

ようになるかも知れない。

3. 脆化現象の総括

アームコ鉄に関する限り応力腐食亀裂の現象は見られなかった。H₂S 液に浸漬の影響は一般に水素吸収による影響と一致を示した。脆化現象の概要は次の通りである。

- (1) 靱性の時間による減少は水素の拡散過程と一致する。
- (2) 靱性は時間の経過と共に回復する。一定時間内の回復程度は H₂S 液浸漬時間に影響される。
- (3) H₂S 液に浸漬する場合も硫酸中で陰極通電する場合も浸漬時間と共に次第に降伏点を低下させる。
- (4) H₂S 液浸漬後空気中で計った応力-歪曲線は、H₂S 液中で計ったものとは鋼から大気圧のもとで水素が逃出す割合に応じて変化する。

4. H₂S 液中における瞬間的破壊

定変形状態での破壊現象の研究は特定因子の詳細な研究を行なう前の予備試験である。2~6 個の 5×1/2×1/16 in の条試験片を用い引張応力は 140,000 psi とした。もっときびしい条件で試験を行なうため、U 字形試験片を 1/2 in 径のマンドリルを介して開口端を閉じることによって追加応力をかけ破壊するまでの時間を調査した。試験の初期に破壊の起るものは大抵 1 日以内に起り、起らないものは数百時間経過しても起らないことがわかったので、1 週間経っても破壊しないものはそれで試験を打切った。

(1) 焼入温度

Ni 鋼の焼入時間、温度の予備調査を行なった。10% Ni 鋼 E の試験片は 1 hr 熱処理し焼入れしてマルテンサイトとした。H₂S 液中における定変形試験の成績を第 2 表に示す。表で見るように焼入温度は破壊作用にほと

第2表 H₂S 液中の破壊時間
10% Ni マルテンサイト鋼

焼入温度 (°C)	硬 度 R _C	破 壊 時 間 (hr)	
		ビーム	U 屈曲
700	34	2~4	4~7
850	35	3~5	4~7
1,000	28	4~11	2
1,100	27	2	2
1,200	24	7~20	—

んど影響を与えない。ゆえに焼入れは温度 1,000°C、時間 1 hr と決めた。

5. 組織、組成と破壊敏感度の関係

H₂S による破壊状況を第 1 表に記載した全材料の組織および組成について調査し第 3 表に示した。この資料は機械的性質、組織、破壊敏感度の間に面白い関係があることを示している。

(1) 機械的性質

30% Ni オーステナイト鋼 G と 10% Ni フェライト鋼 E はどの定変形試験でも破壊しなかった。しかしこ

第3表 H₂S 中の亀裂に及ぼす組織と組成の影響

材 質 %	記 号	組 織	熱 処 理	硬 度 Rc	破 壊 時 間 (時)	
					ビーム	U 屈曲
5 Ni	B	マルテンサイト	1,000°C から急冷	27	5~16	4~16
10 Ni	E	"	"	28	4~11	2
10 Ni	E	"	" (-190°C まで)	27	5~14	5~14
10 Ni	E	"	1,000°C から急冷, 250°C で 2hr 焼戻し	28	10~20	6~20
			440°C "	21	4~8	8~10
			1,000°C から急冷, フェライトの場合は 550°C	11	破壊せず	破壊せず
10 Ni	E	フエライト	冷間加工 50%	32	13~45	10~20
10 Ni	E	"	1,000°C から急冷	10	破壊せず	破壊せず
10 Ni	E	"	冷間加工 66%	24	破壊せず	9~12
10 Ni-Ti	N	マルテンサイト	1,000°C から急冷	25	3	3
10 Ni-Ti	N	フエライト	1,000°C から急冷	23	40	6~27
30 Ni	G	オーステナイト	1,000°C から急冷	R _B 58	破壊せず	破壊せず
30 Ni	G	マルテン	" (-190°C まで)	28	破壊せず	破壊せず
0.25 C	K	"	920°C 塩水急冷	45	0.5	(21 day)
0.37 C	L	"	890°C "	55	0.1	—

これらの鋼の機械的性質は低く屈曲試験片に貯えられた弾性エネルギーは比較的小さい。機械的性質の影響を調べるため 10% Ni フェライト鋼を冷間圧延して断面を 60% 絞って厚さ 1/16 in の試験片を作った。硬度はロックウェル C 24 となった。この状態で試験片は U 屈曲試験で破壊した。しかし冷間加工した 10% Ni マルテンサイト鋼は破壊敏感度をいくぶん低下するように見えた。マルテンサイトを焼鈍すれば予期の通り機械的強度を減じ十分に焼鈍すれば破壊を生じなくなる。すべての組織を同じ硬度にすることは不可能であるから同じ機械的性質の下で直接比較を行なうことはできない。しかし冷間加工したフェライトが破壊することはフェライトが破壊に免疫性でないことを示している。10% Ni 鋼に 0.44% の Ti を添加すればフェライトの機械的強度を定変形試験で破壊を生ずる程度まで上げることができ、第3表に示すように破壊が起る。これらのことはフェライトもマルテンサイトも比較し得る状態の下では破壊を生ずることを示している。安定な水素化物を生ずるような因子を添加する場合は水素吸収による破壊は複雑な様相を呈する。

(2) 残留オーステナイト

10% Ni マルテンサイト鋼の X 線解析の結果 ±0.1% の精度で残留オーステナイトが存在しないことが証明されている。このマルテンサイトはすべての状態で破壊するから、残留オーステナイトのマルテンサイトへの変態が破壊の要件ではない。30% Ni オーステナイト鋼は破壊しないが、このことはオーステナイトの変態が破壊を生ずる問題については決定的事項ではない。しかし他に根拠がある。30% Ni 鋼を -190°C でマルテンサイトに変態させても、いかなる場合にも破壊を生じなかった。この組織は 5~10% の残留オーステナイトを含んでいる。ゆえに残留オーステナイトあるいはそのマルテンサイトへの変態が H₂S 破壊に関係があるとは考えられない。

(3) 組成

5~10% Ni マルテンサイト鋼では Ni 含量は破壊敏

感度に影響を与えない。しかし 30% Ni マルテンサイト鋼は機械的性質は破壊を生じそうな範囲にあるが破壊を生じない。後に行なった水素濃度の試験結果は 30% Ni 鋼が H₂S で破壊しないのは、腐食率が低くて水素含有濃度が低いことが破壊抵抗の強い原因であることを示している。酸素、炭素、窒素の影響を種々の方法で調査した。10% Ni 鋼 E を湿った水素中で弾性限が現われない程度まで、また一緒に入れたアームコ鉄の炭素含有量が 0.002% になるまで脱炭した。その上水素を除くため真空中で除冷し、アルゴン中で再加熱して後急冷しマルテンサイトにした。脱炭したものもしないものもほとんど差がなくいずれも 2.5 hr で破壊した。0.44% の Ti を含む合金 N は安定な Ti の炭化物、酸化物、窒化物を作るので、有効に炭素、酸素、窒素を除去するものと期待されている。しかし第3表に示すようにマルテンサイト組織のものもフェライト組織のものも H₂S 液中で破壊した。残留 Ti そのものは破壊の因子ではないので、不純物は破壊の主原因でないことが結論される。

(4) 破壊前の誘導期間

水素が瞬間的破壊の因子であることを証明するため、水素飽和と不飽和の 10% Ni マルテンサイト鋼の破壊時間の比較を行なった。1組の6個の試験片は応力を加えないで H₂S 液中に 24 hr 浸漬した。後に述べる水素分析によって試験片中の水素は 24 hr で飽和することが判明していた。浸漬後液中で試験したところ平均 1.9 hr で破壊した。あらかじめ H₂S 液に浸漬しない試験片の破壊所要時間は平均 4.8 hr であった。この実験の応力腐食亀裂については、応力をかけないで浸漬している間に生じた侵食によって短時間で破壊を生ずるのだと解釈したいところである。しかしもっと長い間 H₂S 液に浸漬しても侵食の形跡は認められなかった。逆に水素の飽和程度に関連する破壊の遅延は水素に関連した破壊の特性であることが後述の実験で明らかにされる。

(5) 塗装試験片

Fraser と Tresedar⁵⁾ は水素脆性と応力腐食亀裂機構を区別するため面白い試験を行なった。屈曲試験片の

張力側の一部分をビニルで塗装したところ破壊は塗装しない部分に生じた。張力側全面を塗装したところ破壊は生じなかった。張力側に塗装しない隙間を残したところ破壊は直ちにその部で起った。この実験から水素は破壊の主原因ではないと結論された。彼らは塗装した面も水素を飽和して裸部分と同様に脆いのだと考えた。彼らの試験は破壊機構究明上きわめて重要であるから再実験、再考察を加えることとした。用いられた試験片は10% Ni マルテンサイト鋼と 0.37% C マルテンサイト鋼である。塗料はエポキシ、パラフィンおよびゴム基塗料を用いた。一組の試験片は張力側を全部塗装し、他の一組はビームの中央と支点との中間を約半分の隙間を残して張力側を塗装した。10% Ni マルテンサイト鋼はどちらの場合も破壊しなかった。炭素マルテンサイト鋼の場合全面塗装したものは数時間以内に、隙間のあるものはより短い時間で破壊した。しかし破壊部は隙間部分でなく応力の高い部分であった。この実験の意味は明瞭である。水素が試験片の片側から発生するときは非塗装側から塗装面に向っての水素濃度傾度ができる。破壊敏感度が高いときは塗装された張力側の水素濃度が破壊に十分なほど高いのである。破壊敏感度が低いことは必要な水素濃度に達していないことを意味する。一侧を塗装した試験片の水素濃度の傾度は直線的で、 H_2S 液に 50 hr 浸漬した 10% Ni マルテンサイト鋼の 4 個の試験片の平均水素濃度は 1.8 ml/100 g であった。両側に H_2S 液に暴露した同じ組成の試験片の水素含有量は平均 3.5 ml/100 g であった。これらの実験は水素が H_2S 亀裂の主因であることを証明するものである。

(6) 陰極通電下の破壊

前項の実験の結果腐食の非常に少ない状態で水素の影響を調査する必要があることが明らかとなった。このため 4% 硫酸中と 10% 苛性ソーダ中で CS_2 のあるときとないときについて陰極通電試験を行なった。応力は前と

同じように屈曲によって加えられた。第 4 表にその成績および飽和状態における水素濃度を示した。U 屈曲試験では塑性変形を生じているので水素含有量は相当増加している。これらの条件で瞬間破壊試験を行なった他の人々の結果は一般に再現性も悪く成績もまちまちである。しかし一般的傾向ははっきりしている。10% Ni マルテンサイト鋼は硫酸中の U 屈曲試験で例外なく迅速に破壊している。 CS_2 は破壊の必要条件ではない。苛性ソーダ中においてはこの材料は破壊しなかった。表に明らかにこの液中における吸収水素は CS_2 を含んだ硫酸中のものより少なく、 CS_2 を含まない硫酸中のものよりやや少ない。

30% Ni マルテンサイト鋼は H_2S 液中では破壊しなかったが陰極通電では例外なく破壊した。後の試験で明らかに、この状態における水素飽和量はアームコ鉄の場合と同様最も多いものの一つで H_2S による場合の約 50 倍である。破壊は水素によるもので腐食反応によるものでないことを決定的に示すために、苛性ソーダ中で炭素マルテンサイト鋼に陰極通電しないで屈曲試験を行なったが全然破壊を生じなかった。しかしこれに陰極通電すればほとんど即座に破壊した。

(7) 破壊の組織の通路

Fraser と Tresedar は H_2S 液中における破壊は単一の大きな亀裂で、一般の応力腐食亀裂の場合のような沢山に分れた小亀裂の性格のものでないことを述べている。このことは本実験でも確認され、顕微鏡検査をして

第 11 図 10% Ni マルテンサイト線の 2 mA/in² 通電による破壊状況 4% 硫酸、毒物添加。15000 psi 15 min で破壊。応力方向水平、200×

ような付属的小亀裂を見出せる場合は少ない。10% Ni マルテンサイト鋼の陰極通電による亀裂と H_2S 液中における亀裂状況をそれぞれ第 11, 12 図に示す。破壊路はオーステナイト結晶粒界の跡に沿って起っている。30% Ni マルテンサイト鋼亀裂の顕微鏡写真を第 13 図に示す。

第 4 表 陰極通電による亀裂敏感度

材 質	電 解 質	組 織	硬 度 R _c	CS ₂ +P 毒 物	電流密度 mA/in ²	破 壊 時 間 (hr)		飽 和 水 素 cc/100g
						ビーム	U 屈曲	
10 Ni-E	4% H_2SO_4	マルテンサイト	28	あり	2	7 個の内 1 個 破 壊 せ ず	2	9
10 Ni-E	4% H_2SO_4	"	28	"	100~200	破 壊 せ ず	0.25~0.50	13
10 Ni-E	4% H_2SO_4	"	28	なし	100	—	21	3
30 Ni-G	4% H_2SO_4	オーステナイト	58 (R _G)	あり	2	—	6 day では 破 壊 せ ず	9
30 Ni-G	4% H_2SO_4	マルテンサイト	27	"	2	—	9~18	30
30 Ni-G	4% H_2SO_4	"	27	"	100	—	10~23	—
10 Ni-E	10% NaOH	マルテンサイト	30	あり	100	—	破 壊 せ ず	2.5
10 Ni-E	"	"	30	なし	100	—	破 壊 せ ず	2.5
0.37 C-L	"	"	55	"	不 通 電	破 壊 せ ず (10 min)	—	—
同 試 片	"	通 電	55	"	100	破 壊 せ ず 1 min	—	—
0.37 C-L	"	マルテンサイト	55	あり	不 通 電	破 壊 せ ず (22 min)	—	—
同 試 片	"	通 電	55	"	100	破 壊 せ ず 1 min	—	—

第12図 10% Ni+0.44% Ti マルテンサイト鋼の H_2S 液中の破壊状況, U 屈曲試験 3 hr で破壊 300×

第13図 30% Ni マルテンサイト鋼 陰極通電時の破壊状況, 電流密度 100 mA/in^2 , 4% 硫酸 + 毒物, U 屈曲 12 hr で破壊, 応力方向垂直, 200×

るような顕著な特徴は見られなかった。粒界腐食の敏感度を調べるため各種組成, 各種組織の試験片を応力をかけないで 35 day H_2S 液中に浸漬した。その後の組織の顕微鏡検査では応力腐食亀裂の敏感性を示すような組織の破壊は生じていなかった。第15図は H_2S 液中で一番破壊しやすい 10% Ni マルテンサイト鋼の断面を示したものである。試験片はあ

若干の付属的亀裂が元のオーステナイト結晶粒界に沿って生じているのが見られる。10% Ni フェライト鋼の静荷重状態における破壊路は第14図に示すようにはっきりしない。この試験片は 100 mA/in^2 で陰極通電し $45,000 \text{ psi}$ の応力で 54 hr 目に破壊したものである。詳細に調査したところ破壊はフェライト結晶粒界に生じていた。沢山の組織を調査したが破壊路の性格をはっきりさせ得

第14図 10% Ni フェライト鋼破壊状況, 100 mA/in^2 通電 $45,000 \text{ psi}$, 54 hr で破壊, 35×

第15図 10% Ni マルテンサイト鋼 H_2S 液に 35 day 浸漬後の状況 (表面に FeS あり) 80×

らかじめ少し曲げて小亀裂の発生があればはっきり出るようにしてあったが組織は損傷を受けていなかった。この検査では他の研究者が見出したような H_2S による表面孔食や孔食に端を発した亀裂を観察し得なかった。孔食があればもちろんその部から亀裂が起る可能性は高いが、本実験では亀裂の発生は必ずしも孔食を必要条件としないことを示している。

(8) 脆性と破壊現象の総括

a) H_2S 液中に鉄や合金鋼を浸漬したときに起る脆性は鉄に吸収された水素の影響である。これは H_2S 液から引上げ後, 時間の経過と共に機械的性質が回復することによって, 脆性は水素の吸収によるもので腐食による機械的性質の変化によるものでないことが明らかである。

b) 陰極通電や H_2S による水素吸収によってアームコ鉄の降伏点降下が起る。この現象も時間経過と共に消滅するので腐食によるものではない。

c) 顕微鏡検査の結果は鋼の特別の組織が破壊の原因に関係があるのでもなく破壊路に関係があるのでもないことを示している。

d) 完全なフェライトまたはマルテンサイト組織では定変形試験で破壊が起るが, 30% Ni マルテンサイト鋼で 5~10% 残留オーステナイトを含むものは H_2S 液中で破壊しない。ゆえにマルテンサイトや残留オーステナイトは破壊の原因ではない。

e) 酸およびアルカリ溶液中における陰極通電試験の結果は腐食が破壊の要件でないことを示している。30% Ni マルテンサイト鋼が水素吸収の少ない H_2S 液中では破壊せず, 水素吸収の多い陰極通電の場合破壊することは, 水素濃度が破壊の原因であることを強く示している。

f) 実験の結果各水素濃度に対して破壊を生じない応力の下限があることを示している。

g) 微量の酸素, 炭素, 窒素等の含有物は破壊とは関係がない。

h) H_2S 液に長時間浸漬して組織の破壊が生じなかったものでも破壊が起る。明瞭な腐食亀裂の見られないことは必ずしも絶対に応力腐食亀裂が亀裂の原因でないとも断定はできないが, 他の機構が亀裂の責任者であることを示しているものと考えられる。現在の資料の示す範囲では H_2S 液からの水素の吸収が亀裂の主因と思われる。

(次号に続く)