低ひずみ速度引張試験による低合金鋼の 硫化物応力腐食割れ感受性の評価

金子 輝雄* 池田 昭夫**

Evaluation of Sulfide Stress Cracking Susceptibility of Low Alloyed Steel by Slow Strain Rate Tensile Test

by

Teruo KANEKO* and Akio IKEDA**

An application of slow strain rate tensile (SSRT) test to evaluation of sulfide stress cracking (SSC) susceptibility of low alloyed steel was investigated. A ductility loss parameter of $I_L = (L_0 - L) / L_0 \times 100\%$ was used, where L_0 is the elongation to failure in air and L is that in H_2S containing media.

The dependence of I_L on strain rate in the range of 10^{-4} to $10^{-7}s^{-1}$ was influenced by test temperature. I_L increased with decreasing strain rate below $50^\circ C$, while the maximum embrittlement was attained at $10^{-5}s^{-1}$ when the test was performed at $80^\circ C$. This phenomenon might suggest the importance of an interaction between dislocation and hydrogen.

The ductility loss I_L showed a significant correlation with strength level and microstructure. I_L increased with increasing strength level, and the limiting strength, above which extremely poor ductility was obtained, became higher as the homogeneity of microstructure was improved. These behaviors were in good agreement with the results of conventional uniaxial tensile type SSC tests.

Key words: Test method, Sulfide stress cracking, Environmental degradation, Low alloyed steel

1 緒 言

硫化物応力腐食割れ (Sulfide Stress Cracking, SSC) は、湿潤な硫化水素を含むいわゆるサワー環境下で鋼材に応力が作用して生じるぜい化現象で、材料強度依存性が強く高強度鋼の適用に大きな制約を与えている。低合金鋼の SSC は Ni 含有鋼のような特殊な例を除くと、本質的には水素ぜい性に起因すると考えられている^{1)~3)}。

耐 SSC 性の評価には、応力の種類や付加方法あるいは試験片形状の異なる各種の試験法が用いられており、破断応力や破断時間などが指標として用いられている^{4)~7)}。一般に SSC 試験では試験片を厳しい腐食環境下に長時間浸漬するため、試験中に腐食減肉による真応力の増加や孔食発生による応力集中の変化を生じる。さらに応力集中源の生成は単に力学的な応力状態の変化にとどまらず、内部での環境変化、例えば金属イオンの加水分解に伴う pH の低下などを生じることも考えられる。応力条件の比較的単純な単軸引張型 SSC 試験においても、破断応力の評価に対して腐食挙動が影響を与え、応力付加法による差異をもたらす原因となる⁸⁾。従来の評価法で環境ぜい化に及ぼす材料因子や

環境条件の影響を取り出して論じようとする、腐食に伴う要因を分離する必要がある単独ではない。

近年、環境ぜい化感受性の迅速試験法として注目されている低ひずみ速度引張 (Slow Strain Rate Tensile, SSRT) 法は、腐食要因の影響を受けにくい材料自体の感受性を評価するのに有利と考えられる。しかし SSRT 法の試験法としての位置付けや限界は必ずしも明確ではない。本報では、均一組織を有する低合金鋼の耐 SSC 性評価への適用を試みた結果を報告する。

2 実験方法

2.1 供試鋼

供試鋼は AISI4130 系の Cr-Mo 鋼で、Table I にその化学組成を示す。素材は外径 139.7 mm、肉厚 28.5 mm の油井用鋼管より採取した。

Table I. Chemical compositions of the steel used.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	sol. Al
0.29	0.31	0.46	0.009	0.003	1.00	0.46	0.032	0.050

本報では、耐 SSC 性を支配する材料因子として重要なミクロ組織の影響を評価するため、Fig. 1 に示す

原稿受理 昭和62年4月3日 Received Apr. 3, 1987

* 正 会 員 住友金属工業(株)総合技術研究所 尼崎市西長州本通, Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Nishinagasu-hondori, Amagasaki

** 住友金属工業(株)大阪本社 大阪市東区北浜, Osaka Head Office, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Higashi-Ku, Kitahama, Osaka

Fig. 1. Microstructures of test materials.

3種類の組織を有する材料を準備した。いずれも完全に焼入れたマルテンサイト組織から出発して、焼もどし後の再結晶フェライト粒径と炭化物分布状態を変化させたものである。Fig. 1の炭化物分布は電顕抽出レプリカ法で、再結晶フェライト粒度は電顕直接法で観察した。ミクロ組織はⅠ→Ⅱ→Ⅲの順に、より均一かつ微細な炭化物分布とより細粒の再結晶フェライト粒を示している。なお最終強度レベルは焼もどし温度で調整した。

2・2 SSRT 試験法

試験は、Fig. 2に示す平行部 6.35 mm 径 × 24.5 mm 長の平滑丸棒型試験片を用い、島津製作所製オートグラフ (DSC-500 型) で行った。

Fig. 2. Dimensions of test specimen.

試験溶液は、大気圧下で硫化水素を飽和させた 5% NaCl-0.5% CH₃COOH 水溶液で、NACE TM-01-77 の標準試験法に準拠したものである。25°C における硫化水素濃度は約 3000 ppm、pH は試験初期で約 3.0 である。試験片内の水素濃度が平衡に達した後に試験を行うため、応力無付加の状態 で 24 時間の予備浸漬

を実施した。ひずみ速度は $10^{-4} \sim 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 、試験温度は 25 ~ 80°C の範囲で検討したが、ミクロ組織の影響を評価する場合は標準条件としてひずみ速度 10^{-6} s^{-1} 、試験温度 25°C を選んだ。

評価は Fig. 3 に示すように、大気中での伸び L_0 に対する環境中での伸び L の低下の度合 $I_L = (L_0 - L) / L_0$ を指標とした。すなわち I_L 値が大きいほど、環境中での材料のぜい化度が高いことを示す。なお伸びの替りに断面の絞りを用いても同様の結果が得られた。

Fig. 3. Parameter of the ductility loss estimated by SSRT test.

3 実験結果と考察

3・1 試験条件の影響

本節では、Fig. 1 に示したⅠ型組織を有する材料を用いて、SSRT 法におけるひずみ速度と試験温度の影響を調査した結果について述べる。

ぜい化度 I_L に及ぼすひずみ速度の影響は、Fig. 4 に示すように 25°C ではひずみ速度が小さいほど I_L は高くなる傾向にある。ただし 10^{-6} s^{-1} 以下では変化は小さく、ほぼ常温での水素拡散速度に近いオーダーのひずみ速度で安定したぜい化度が得られるようである。本供試鋼程度の強度レベルの鋼に対しては、室温付近での評価は 10^{-6} s^{-1} 程度のひずみ速度を用いるのが合理的である。

Fig. 4. Influence of strain rate on ductility loss I_L (yield strength of test material is 728 MPa).

試験温度の影響は、Fig. 5 に示すように高温ほどぜい化度は低下する。この結果は大気圧下の実験で得られたもので、温度により硫化水素濃度も変化することを考慮する必要があるが、SSC の温度依存性に関する従来の知見と矛盾しておらず、おおむね温度の影響を表していると考えられる。Fig. 5 でぜい化度と硫化水素濃度の温度依存性に若干差がある点もこれを支持する。

Fig. 5. Influence of test temperature on ductility loss I_L (yield strength of test material is 912 MPa).

ところでぜい化度のひずみ速度依存性は、Fig. 6 に示すように温度によって変化する。すなわち 50°C 以下の試験温度では Fig. 4 と全く同じ傾向でひずみ速度が小さいほどぜい化度は高くなるのに対して、80°C では 10^{-5} s^{-1} のひずみ速度でぜい化度が極大を示す。

Fig. 6. Relation between the test temperature and the dependence of I_L on strain rate (yield strength of test material is 912 MPa).

この試験条件では、Fig. 7 に示すように応力-ひずみ曲線上で顕著なセレーションが認められる点が特徴的である。このようなセレーションの出現は、特定の試験条件下で転位の平均運動速度と水素の拡散速度がマッチングした結果と考えられる。本供試鋼よりも低強度の軟鋼では室温付近で同様のひずみ速度依存性を

Fig. 7. Typical stress-strain curves after SSRT test at 80°C (test material is same as in Fig. 6).

示すという報告もあり¹²⁾、SSC の機構を考える上で興味深い現象である。

3・2 材料評価への適用

Fig. 1 に示した 3 種類の材料について、SSRT 法による評価の有用性を検討した。試験条件としては前節の結果をふまえて、ひずみ速度 10^{-6} s^{-1} 、試験温度 25°C を選んだ。

ぜい化度 I_L に及ぼすマイクロ組織と材料強度の影響を Fig. 8 に示す。材料強度依存性に関しては、いずれの組織の材料とも似た傾向を示し、高強度ほどぜい化

Fig. 8. Influence of microstructure and strength level on ductility loss I_L .

度は高くなり、ある強度レベルを越えるとはほぼ完全にぜい化する。この傾向は低合金鋼の SSC 挙動についての従来知見と良く一致している。さらに重要な点は、SSRT 法によるぜい化度の評価はマイクロ組織の差を明確に表していることである。すなわち微細なマイクロ組織を有する材料ほど、同一の強度レベルで比較した場合低いぜい化度を示し、またはほぼ完全なぜい化を示すようになる限界強度レベルは高強度側に移行する。このように SSRT 法による評価はマイクロ組織の変化を敏感に反映しており、材料因子に関して有用な知見

が得られる。

Fig. 9 は、同じ材料を定荷重式の単軸引張型 SSC 試験法で評価した結果を示す。この試験法は、硫化水素環境中で平滑丸棒試験片に一定の応力を付加して、720 時間後割れを発生しない限界応力を求めるものである。Fig. 9 から、微細な組織の材料ほど、同一強度レベルで高い限界応力が得られ、また限界応力が極大値を示す強度も高強度側に移行することがわかる。これらの傾向は SSRT 法の結果と良く対応しており、逆に言えば SSRT 法の迅速評価法としての有効性を裏付けるものである。

Fig. 9. Test results of uniaxial tensile load type SSC test.

つぎにマイクロ組織微細化の効果と SSRT 法によるぜい化度評価の関係について若干の考察を加える。Fig. 10 は、焼もどし後の再結晶フェライト粒径と塑性変形域における Luders 伸び（降伏点伸び）の関係を示す。Luders 伸びが結晶¹³⁾粒径に依存することは軟鋼では古くから知られているが、本供試鋼でも再結晶フェライト粒径が細かいほど Luders 伸びが増大するという良い相関が得られた。Luders 伸びと SSRT 法ぜい化度評価との関係は Fig. 11 の模式図に示すようになる。後述するように SSRT 法における破断応力は降伏強度レベルでほぼ一義的に決まる。したがって Luders 伸びが大きいほど破断までの塑性ひずみは大きくなる。これがぜい化度に及ぼすマイクロ組織の影響を説明する一つの合理的解釈と考えられる。もちろん、本質的な解釈には転位と水素の相互作用に対する検討が必要で、今後の課題である。

Fig. 12 は、SSRT 法における降伏応力から破断応力までの応力増加 $\Delta\sigma$ と降伏強度の関係を示したものである。 $\Delta\sigma$ は降伏強度レベルでほぼ一義的に決まり、マイクロ組織による差は認められない。この事実は SSC を生じるのにある限界的なひずみ量が存在することを示唆している。この限界ひずみ量を強度レベル

Fig. 10. Relation between Luders elongation and mean recrystallized grain size.

Fig. 11. Effect of Luders elongation on fracture strain after SSRT test.

Fig. 12. Relation between strength level and the excess stress up to failure in SSRT test.

に関係する材料固有の内部ひずみと応力付加によって生じる外部ひずみに分けて考えると、高強度材ほど内部ひずみが大きく外部より付加し得る塑性ひずみが小

さくなると解釈される。これがサワー環境下で使われる鋼材に限界強度が存在することの説明として合理的であろう。低合金鋼の耐 SSC 性改善はマイクロ組織微細化を一つの指導原理として進められているが、Fig. 12 からみて降伏強度で 850 ~ 900 MPa が限界と思われる。

4 SSRT 法の適用限界

以上述べたように SSRT 法は材料の耐 SSC 性評価法としてかなり有効な手段となり得ることが分った。本節ではその適用限界について二つの例をあげて説明を行うことにする。

Fig. 13 は微量 Ni 含有鋼の耐 SSC 性を SSRT 法とシェル型の 3 点曲げ法で評価した結果を示す。¹³⁾ シェル型 3 点曲げ法は、試験片の長手方向中央部に二つの応力集中用小孔を有する特殊な試験片を用い、割れ限界応力を曲げ梁の弾性計算で求めた見かけの弾性応力で評価する方法である。なお供試鋼の基本組成は Ni 以外は Table I のものとはほぼ同じである。図よりシェル型 3 点曲げ法では限界応力に及ぼす Ni 含有量の影響が顕著であるのに対して、SSRT 法ではそのような差が認められないことがわかる。Ni 含有鋼の SSC は一般に活性経路 (APC) 型の応力腐食割れとする説が有力で、本実験の場合も Fig. 14 に示すように Ni 含有鋼ではシェル型試験片の応力集中部に鋭い孔食が観察された。このように Ni 含有鋼の耐 SSC 性は腐食による応力集中源の生成に大きく支配されるが、低合金鋼で顕著な孔食が観察されるようになるのは引張応力下で約 300 時間以降という知見も得られている。⁹⁾ SSRT 法で Ni の影響が現れなかったのはこのような理由によると考えられる。なお Ni 含有鋼の孔食生成は塑性変形を受けると著しく助長されるため、加速試験には冷間加工による塑性ひずみの導入が望ましい。いずれにしても、かなり長い潜伏期間を必要とする腐食反応が支配的な現象に対しては、SSRT 法は少なくとも通常の試験手順では正当な評価を与えないおそれが強いと言える。

つぎに溶接部を例にして、不均一部材への SSRT 法適用の問題点を説明する。¹⁵⁾ Fig. 15 は溶接部に引張荷重を付加した場合の応力-ひずみ分布を有限要素法 (FEM) で解析した結果を示す。対象はラインパイプ用鋼の潜弧溶接部を考え、硬度分布測定結果を参考にして溶接部の比例弾性限の分布をモデル化して解析した。図の応力-ひずみ分布は 6.35 mm 径の試験片に、46 kgf/mm² の平均応力を付加した場合のものである。塑性ひずみは強

Fig. 13. Effect of Ni content on SSC susceptibility of low alloyed steel.

度の低い熱影響部に集中し、応力は熱影響部の塑性変形に引張られて熱影響部と溶接金属の境界に集中する。溶接部にはこのような不均一な応力-ひずみ分布が生じる結果、SSRT 法で評価する場合複雑な現象をもたらす。Fig. 16 は溶接部の耐 SSC 性を SSRT 法により評価した結果を示す。参考のため単軸引張型 SSC 試験の結果も併記した。溶接部の耐 SSC 性は基本的には熱影響部と溶接金属の境界 (図の A 部) の割れ感受性に支配されると考えられる。何故ならこの部分のマイクロ組織は粗く硬度も高い上、Fig. 15 に示したように応力付加時にこの部分に高い応力が発生するためである。大部分の試験では実際この部位で破断が生じる。ところが A 部の割れ感受性が比較的低い場合には、熱影響部中の軟化域 (図の B 部) にひずみが集中してこの部分で破断するようになる。B 部はマイクロ組織も微細で硬度も低く本質的には割れ感受性が最も低いと考えられるにもかかわらず、部材の不均一

Fig. 14. Pitting corrosion at the stress concentrated portion of shell type specimen.

Fig. 15. FEM analysis of stress-strain distributions at weld joint

Fig. 16. SSRT test results of weld joint.

性のためこの部分にぜい化を生じる。このように溶接部などの不均一部材を SSRT 法で評価しようとする、得られた結果がどれだけ現実に対応しているか十分な吟味が必要となる。

5 結 言

低合金鋼の耐 SSC 性評価への SSRT 法の適用性を検討し、以下の結論を得た。なお指標としては、大気中での伸び L_0 に対する環境中での伸び L の低下の度合 $I_L = (L_0 - L)/L_0 \times 100\%$ を用いた。

(1) ぜい化度 I_L は顕著な材料強度依存性を示し、

ある強度レベルを越えるとはほぼ完全にぜい化する。この限界強度は従来の SSC 試験で得られるものとおおむね一致する。またぜい化度はミクロ組織の変化にも敏感で、SSRT 法は低合金鋼の耐 SSC 性評価法として十分適用可能と考えられる。

(2) SSRT 法は、応力-ひずみ挙動との関連あるいはひずみ速度-温度の関係など、SSC 感受性に及ぼす材料因子や環境条件の影響を取り出して検討するのに便利で、環境ぜい化の機構を考える上でも有力な武器となり得る。

(3) ただし SSRT 法は、溶接部のように不均一な部材あるいは Ni 含有鋼など腐食による応力集中の生成が割れ感受性を支配する現象に対しては、必ずしも正当な評価を与えない場合があり注意が必要である。

(4) 試験条件に関しては、室温付近ではひずみ速度が小さいほどぜい化度は高くなるが、 10^{-6} s^{-1} 以下での変化は比較的小さいので、このオーダーで評価するのが現実的である。試験温度は高温になるとぜい化度が低くなるので、室温付近が適当である。

(昭和62年3月13日 腐食防食部門委員会第137回例会にて講演)

参 考 文 献

- 1) A. E. Scheutez and W. D. Robertson, *Corrosion*, **13**, 437 (1957).
- 2) R. S. Treseder, *International Congress of SCC and H. E. of Iron Base Alloy, A-6* (1973) Vnieux-Firming France.
- 3) W. M. Cain and A. R. Troiano, *Petroleum Engineer*, **5**, 78 (1965).
- 4) D. S. Burns, *Corrosion / 75* (1975) Toronto Canada.
- 5) J. P. Fraser, G. G. Eldrege and R. S. Treseder, 14th Annual Conference NACE (1958) San Francisco.
- 6) R. B. Heady, *Corrosion*, **3**, 98 (1977).
- 7) F. F. Lyle, E. B. Norris, *Corrosion*, **6**, 193 (1978).
- 8) T. Kaneko, H. Kajimura and A. Ikeda, *Corrosion / 83*, 161 (1983) Anaheim.
- 9) NACE Standard TM-01-77 (1977).
- 10) R. D. Kane and J. B. Greer, *J. Petroleum Technologies*, **11**, 1483 (1977).
- 11) A. Ikeda, T. Kaneko and T. Moroishi, "Critical Issues of Reducing the Corrosion of Steels", edited by H. Ieidbeiser, Jr, S. Haruyama, p. 51 (1986).
- 12) 川崎朝日, 高野道典, 橋本切二, 下平三郎, *金属学会誌*, **38**, 3, 247 (1974).
- 13) E. O. Hall, "Yield Point Phenomena in Metals and Alloys" (1970) Macmillan and Co.
- 14) 金子輝雄, 池田昭夫, *鉄と鋼*, **73**, 5, S483 (1987).
- 15) 金子輝雄, 池田昭夫, *鉄と鋼*, **71**, 5, S683 (1985).