二相ステンレス鋼の水素ぜい化型応力腐食割れの 破面解析とその機構に関する検討†

村 田 雅 人* 王 静 波** 向 井 喜 彦*

Fractographic Study on the Mechanism for Hydrogen Embrittlement Type Stress Corrosion Cracking in Duplex Stainless Steels

by

Masato MURATA*, Jing-bo WANG** and Yoshihiko MUKAI*

The mechanism for hydrogen embrittlement type stress corrosion cracking (HESCC) in a duplex stainless steel and its welded joints was studied by facet pit method. From the fractographic observation on the fracture surfaces of base and weld metals, it was found that the ferritic phase fractured in quasi-cleavage mode and the austenitic phase in ductile mode. The weld metal was more susceptible to HESCC than base metal. From the morphologies of facet pits formed in the ferritic phase on the fracture surface, it was clarified that the fracture planes in the ferritic phase were mainly along $\{100\}$ plane in the lower stress intensity region but became $\{110\}$ or $\{112\}$ plane in the higher one. Consequently, the mechanisms for HESCC in duplex stainless steel contain lattice decohesion at lower stress intensity and slip-off at high stress intensity.

Key words: Duplex stainless steels, HESCC, Facet pits, Mechanism, Lattice decohesion, Slip-off

1 緒 言

二相ステンレス鋼はフェライト系ならびにオーステナイト系ステンレス鋼の欠点を補って高い耐力や耐食性や耐応力腐食割れ性などの特性を有するため、その使用範囲が広がりつつあり、近年、特に油井環境中で使用することも検討されている^{1,2)}。従来、この材料の耐食性や環境強度特性等については多くの研究が行われ、また、酸性環境中における水素侵入による水素ぜい化型応力腐食割れ (Hydrogen embrittlement type stress corrosion cracking: HESCC) を起こす可能性についても報告されている³⁾。したがって、二相ステンレス鋼の HESCC を防止するためには HESCC 特性を把握することに加え、とくに HESCC 機構を解明することが重要であるが、その HESCC 機構にはいまだに不明な点が多い。従来より、フェライト相における水素ぜい化割れ機構に関する研究としては、純鉄あるいは鉄単結晶の水素ぜい化割れの発生、Fe-3% Si などの多結晶体の結晶粒界を伝ばするき裂の伝ば、更に、水素誘起変態に関する研究などが多数に行われ、き裂は $\{100\}$ 面^{4,5)}あるいは $\{110\}$ 面と $\{112\}$ 面⁶⁾などの低指数面に発生するが、その有機的な関連が明らかにされていないため、定説がないのが現状である。さらに、

二相ステンレス鋼とその溶接継手部における HESCC 機構に関する研究はほとんど行われておらず、実用上重大な支障をきたしている。近年、特に二相ステンレス鋼ならびにその溶接継手部は酸性環境中で使用される可能性があり、HESCC を予測・防止するために、HESCC 機構を解明することは非常に重要であると言える。

そこで、本研究では二相ステンレス鋼の HESCC 機構について破面解析的な立場から検討を試みた。

2 供試材料ならびに実験方法

本研究に用いた供試材料は受け入れ状態の二相ステンレス鋼、SUS 329J1 ならびに主にニッケル量を調整することによりフェライト量を変化した試験溶解圧延材である。それらの化学組成ならびにフェライト相量を Table I に示す。フェライト量は各材料の化学組成を変化することにより 0%~100% に調整した。Fig. 1 に本研究に用いた試験片形状とその寸法を示す。各材料における HESCC 感受性を検討するために定荷重引張試験法ならびに切欠き曲げ試験法を用いて 1N H₂SO₄+10 mg/l NaAsO₂ (あるいは As₂O₃) 中で -1.5 V vs. SCE の付加電位で実験を行い、破断寿命ならびにき裂伝ば速度を測定した。試験後、各試験

† 原稿受理 平成 2 年 8 月 29 日 Received Aug. 29, 1990

* 正 会 員 大阪大学工学部 吹田市山田丘, Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadaoka, Suita

** 大阪大学大学院 吹田市山田丘, Graduate Student, Osaka University, Yamadaoka, Suita

Table I. Chemical compositions and ferrite contents of materials used.

Chemical compositions of materials used

Materials	Chemical compositions/wt %								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N
SUS329J1	0.016	0.51	0.32	24.72	4.25	1.83	0.032	0.007	—
SUS329J2L	0.020	0.47	1.62	22.61	6.06	3.00	0.027	—	0.108
DS-1R	0.014	0.45	1.22	27.95	3.90	2.60	0.01	0.0009	0.0045
DS-1	0.014	0.50	1.24	27.74	3.92	2.60	0.01	0.0012	0.0028
DS-2	0.016	0.39	1.23	28.06	9.55	2.62	0.01	0.0012	0.0027
DS-3	0.020	0.55	1.30	28.67	13.28	2.60	0.01	0.0012	0.0022
DS-4	0.016	0.50	1.31	27.82	17.31	2.56	0.01	0.0014	0.0026
DS-5	0.015	0.47	1.46	19.18	9.59	1.61	0.01	0.0011	0.0025
DS-6	0.014	0.48	1.43	23.79	9.42	1.62	0.01	0.0012	0.0049
DS-7	0.014	0.49	1.43	28.44	9.46	1.61	0.01	0.0012	0.0026
DS-8	0.015	0.53	1.46	24.10	6.20	1.62	0.01	0.0011	0.0020
DS-9	0.029	0.41	1.85	19.99	10.85	1.28	0.009	0.0011	0.0032

Ferrite contents of materials used

Materials	DS-1R	DS-1	DS-8	DS-2	DS-7	DS-4	DS-6	DS-9	SUS329J1
α %	100	100	89.7	66.7	61.4	52.9	40.0	12.0	50.0

a) Tensile specimens

b) Cantilever beam bending specimen

Unit : mm

Fig. 1. Dimensions of specimens.

片の破面を 1 % (CH₃)₂NCI + 10 % CH₃COCH₂COCH₃ + CH₃OH の溶液中で 2.0 V vs. SCE, 40 s の条件¹²⁾でエッチングし、破面上に形成したファセット・ピットの形態より割れの結晶方位依存性ならびにき裂伝ば方向を明らかにした。また、同溶液中（室温）におけるフェライト単相材ならびに二相ステンレス鋼の陽極分曲線を Fig. 2 に示す。更に、b. c. c. 結晶構造を持つフェライト相中に生じたファセット・ピットの形状、き裂伝ばを生じた結晶面の面指数ならびにき裂伝ば方

Fig. 2. Polarization curves.

Fig. 3. Typical facet pit shapes.

向との関係の一例を Fig. 3 に示す。¹³⁾

3 実験結果ならびに考察

3・1 二相ステンレス鋼の HESCC の破面形態ならびにその影響因子

二相ステンレス鋼の HESCC 特性を解明するため、まず従来より言われている HESCC に対して敏感なフェライト単相材の割れ特性を検討した。Fig. 4 にフェライト単相材の平滑引張試験の試験片表面から試験片中心部へ伝ばする割れの破面の一例を示す。破面はリバー・パターンなどの特徴を持つ平坦なへき型割れあるいはき裂伝ば方向に沿ってステップ状を呈する破面から構成される。そのステップ状破面について

Fig. 4. Morphology of fracture surface in single ferritic phase material ($\sigma=533$ MPa).

詳細に観察すると、ステップ上にもリバー・パターンがあることが認められた。また、Fig. 5 にリバー・パターンを持つへき開域における破面上に破面形成時に生じたと思われるすべり模様が見られ、へき開割れに類似した破面も必ずしもぜい性破壊のような不安定破壊ではなく、十分に塑性変形を伴い進行する安定き裂成長であることを示している。更に、ステレオマッチング観察により片方の試験片にのみすべり模様が観察されたことからき裂伝ば後の負荷過程に破面に生じた可能性が強いと考えられる。

つぎに、オーステナイト量の影響について検討を行った。Fig. 6 にフェライト量の異なる材料の HESCC 破面を示す。このように、フェライト相で

a) Ferrite : 100 %

b) Ferrite : 89.7 %

c) Ferrite : 66.7 %

d) Ferrite : 60.0 %

Fig. 5. Morphology of fracture surface in single ferritic phase material ($\sigma=564$ MPa).

e) Ferrite : 50 %

10μm

Fig. 6. Morphologies of fracture surfaces in duplex stainless steels with different ferrite contents.

はオーステナイト量の多少にかかわらず平坦な擬へき開割れを生じたが、オーステナイト相では塑性変形による著しい凹凸が認められた。このことは、き裂伝ば過程においてオーステナイト相は塑性変形によってクラックアレスターとして働き、き裂伝ば速度を低下させ、いわゆる阻止効果を有するものと言える。

3・2 二相ステンレス鋼のフェライト相の

HESCC 機構

3・2・1 フェライト相における割れの結晶方位依存性ならびにその影響因子 ファセット・ピット法を

用いて各材料の破面の結晶方位依存性ならびにき裂伝ば方向について検討を行った。Fig. 7 に異なるフェライト量を有する二相ステンレス鋼の破面上に形成したファセット・ピットの形態を示す。フェライト量の相違によってフェライト相における割れは $\{100\}$ 面、 $\{110\}$ 面あるいは $\{112\}$ 面に発生したことが明らかになった。また、破面形態から、 $\{100\}$ 面に生じた割れは比較的平坦なへき開型割れであるが、 $\{110\}$ 面あるいは $\{112\}$ 面に生じた割れは $\{100\}$ 面のものと比べて微細に凹凸が大ききことが観察された。Fig. 8 にそれらの破面上におけるファセット・ピットの分布を示す。フェライト単相材ならびに 89.7% フェライト量を有する二相ステンレス鋼の破面はすべて $\{100\}$ 面で構成されている。また、フェライト量が 66.7% になると、割れは $\{100\}$ 面の以外に $\{110\}$ 面あるいは $\{112\}$ 面にも生じることが認められた。しかし、これらの $\{110\}$ 面あるいは $\{112\}$ 面に生じた割れはすべて高い応力拡大係数領域あるいは著しく塑性変形をしたオーステナイト相近傍のフェライト相に生じた。更にフェライト量が低下すると、例えば 50% フェライト量の場合（市販の二相ステンレス鋼の SUS 329J1 と SUS 329J2L に相当）、低い応力拡大係数域においても少量の $\{100\}$ 面に沿った割れ以外に $\{110\}$ 面に沿った割れが多く見られることが明らかになった。

つぎに、二相ステンレス鋼の溶接金属部における破面上に生じたファセット・ピットの形態とその分布について検討を行った。その結果をそれぞれ Fig. 9 なら

a) Fracture on $\{100\}$ plane (Ferrite : 100 %) b) Fracture on $\{100\}$ plane (Ferrite : 89.7 %) c) Fracture on $\{110\}$ plane (Ferrite : 66.7 %) d) Fracture on $\{100\}$ plane (Ferrite : 66.7 %) e) Fracture on $\{100\}$ plane (Ferrite : 50 %) f) Fracture on $\{110\}$ plane (Ferrite : 50 %)

Fig. 7. Morphologies of facet pits formed on the fracture surfaces in the materials with different ferrite contents.

びに Fig. 10 に示す。このように、破面上に形成したファセット・ピットの形態と分布は上述した母材とはほぼ同じであり、 $\{100\}$ 面、 $\{110\}$ 面ならびに $\{112\}$ 面に生じた割れが観察された。しかし、同程度のフェライト量を有する母材と比べて、溶接金属のほうは $\{100\}$ 面での割れの領域が大きいが、溶接金属部の凝固に伴ってフェライト量が増加し、オーステナイト相が分散析出したことが原因と考えられる。

また、き裂伝ば方向を検討した結果、き裂はすべて $\langle 110 \rangle$ 方向に伝ばしたことが明らかになった。

3・2・2 フェライト相における HESCC 機構 二相ステンレス鋼のフェライト相における HESCC は $\{100\}$ 面と $\{110\}$ 面、 $\{112\}$ 面からなることが明らかになった。前者の場合では破面が平坦で比較的低い応力拡大係数領域あるいはフェライト単相に近い材料中で観察された。 $\{100\}$ 面は b. c. c. 金属のぜい性破壊のへき開面に相当し、また、この材料は室温でぜい性破壊を生じないので、この割れは水素によるぜい性破壊の促進、すなわち、水素による格子ぜい化が原因であると考えられる。一方、後者は、高い応力拡大係数領域あるいは著しい塑性変形をしたオーステナイト相近傍に生じた。さて、従来より水素ぜい化割れにおいて $\{110\}$ 面が支配的な破面構成面であることが言われ^{14), 15)}、主に試験法の差異によるものと考えられる。すなわち、 $\{110\}$ 面割れは試験片全体に水素を添加した後、環境効果のない状態において水素ぜい化割れ試験を行った場合に多く認められている。この場合、水素添加量は比較的少なく割れを生じるまでに大きな塑性変形が介入し、水素はすべり帯によりトラップされる。例えば、鉄単結晶における水素ぜい化割れはすべり面の $\{110\}$ 面もしくは $\{112\}$ 面に生じることが報告されているが、水素が塑性変形帯に集積した転位などの微小欠陥中に集中し塑性変形帯中で割れの核を生じることによってき裂が発生すると説明されている。一方、本研究における割れは環境から水素を添加しながら生じた割れであり、特に試験片の表面水素濃度は水素を添加したバルク材のものよりはるかに高く、き裂伝ば時においてき裂先端部の限られた部分において水素量が高い。また、この領域で応力の三軸性が大きくて塑性変形は拘束されてより格子ひずみが強く生じる状態となることが考えられる。このような状態において、水素はすべり帯における転位にもトラップされるであろうが弾性的に格子ひずみを緩和させるために格子間位置にも水素は浸入し、その結合力を低下させることが考えられる。また、オーステナイト相の存在による塑性拘束のためにフェライト相中に大きなすべりを生じにくいことも $\{100\}$ 面で割れを生じやすくする一因となる。すなわち、水素活量が高くて塑性拘束を受けるよ

Fig. 8. Distributions of facet pits on the fracture surfaces in the materials with different ferrite contents.

a) Fracture on {100} plane

b) Fracture on {110} plane

c) Fracture on {112} plane

Fig. 9. Morphologies of facet pits formed on the fracture surfaces in the weld metal in duplex stainless steel.

うな状態では水素による格子の結合力の低下によって {100} 面が破壊面となるが、塑性変形が大きくて水素活量が低下し水素がほとんどすべり帯にトラップされた状態では水素がすべり帯における微小欠陥を安定化することによってき裂の核生成を生じてすべり帯に

Fig. 10. Distribution of facet pits on the fracture surface in the weld metal in duplex stainless steel.

Fig. 11. Effects of ferrite content and stress intensity factor on the fracture modes and fracture mechanism in ferritic phase.

沿って割れが進展することにより {110} 面が破壊面となると考えられる。

以上より、フェライト相の HESCC 機構は応力状態によって水素による格子ぜい化ならびに水素により促進されたすべり分離の両方が混在し得るようである。Fig. 11 にフェライト相における HESCC の破壊モード、HESCC 機構ならびにそれらの影響因子を示す。このように、割れモードはフェライト相量ならびに応力拡大係数に影響され、応力拡大係数の増加あるいはフェライト相量の低下にしたがって {100} 面から {100} 面、{110} 面と {112} 面を経て {110} 面と {112} 面のモードに変化した。また、HESCC 機構も同様に水素による格子ぜい化から水素が転位によりトラップされたすべり面上での破壊に変化する。

4 結 論

本研究では、ファセット・ピット法を用いて二相ステンレス鋼のフェライト相における HESCC 機構について破面解析的立場から検討を試みた。その結果をまとめると、次のようになる。

(1) 二相ステンレス鋼の HESCC の破面は、フェライト相では擬へき開型破壊であったが、オーステナイト相では著しい塑性変形を伴った延性破壊が認められた。オーステナイト相の存在はき裂伝ぱに対して阻止効果を有することが明らかになった。

(2) 二相ステンレス鋼のフェライト中における HESCC は、応力拡大係数の低い領域あるいはフェライト相量の少ない場合では主に $\{100\}$ 面に沿ったが、応力拡大係数の高い領域あるいはオーステナイト相近傍では $\{100\}$ 面以外に $\{110\}$ 面あるいは $\{112\}$ 面に生じたものも認められた。また、母材と比べて溶接金属の方は $\{100\}$ 面での割れの領域が広いことが明らかになった。

(3) 二相ステンレス鋼のフェライト相中における HESCC は応力拡大係数ならびにフェライト相量に影響され、 $\{100\}$ 面における破壊は水素誘起格子ぜい化により生じたことが考えられる。

(平成2年6月21日 第7回フラクトグラフィシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 小若正倫, 日本金属学会会報, **17**, 657 (1978).
- 2) 向井喜彦, 村田雅人, 溶接学会論文集, **4**, 406 (1986).
- 3) 工藤赴夫, 寺崎富久長, 日本金属学会会報, **26**, 247

- (1987).
- 4) G. Herbsleb and R. K. Poepperling, *Corrosion*, **36**, 611 (1980).
- 5) 玉置克臣, 他 2 名, 日本鉄鋼協会第109回講演大会講演概要集 (II), **71**, No. 5, S689 (1985).
- 6) 高橋平七郎, 竹山太郎, 原 敬道, 日本金属学会誌, **43**, 492 (1979).
- 7) M. Gell and E. Smith, *Acta Metallurgica*, **15**, 253 (1967).
- 8) S. Tahtinen, P. Nenonen and H. Hanninen, *Scripta Metallurgica*, **21**, 315 (1987).
- 9) S. P. Lynch, *Scripta Metallurgica*, **20**, 1067 (1986).
- 10) A. S. Tetelman and W. D. Robertson, *Acta Metallurgica*, **11**, 415 (1963).
- 11) I. M. Bernstein, *Metallurgical Transactions A*, **1**, 3143 (1970).
- 12) 早川 浩, 今村 淳, 日本金属学会会報, **18**, 282 (1979).
- 13) 昆 謙造, 佐藤昭規, M. B. Ives, 辻川茂男, 久松敬弘, 防食技術, **36**, 795 (1987).
- 14) 南雲道彦, 宮本勝良, 日本金属学会誌, **45**, 1309 (1981).
- 15) 井上明久, 細谷佳弘, 増本 健, 鉄と鋼, **65**, 525 (1979).

書 評

"An Elementary Guide to Reliability" 4th Edition

G. W. A. Dummer and R. C. Winton (編)

(1990年, Pergamon Press 発行, 22.8×14.3 cm, 59ページ, \$ 27.00 (ハードカバー))

電子機器や機械構造物の信頼性解析に関する書物が、国内外で多数出版されている。これらの書物は通常、信頼性の基礎理論や信頼性解析法を体系的にまとめた基礎編と、具体的ないくつかの解析例や解析技術を紹介した応用編に大別される。これに対して、本書はそのいずれにも属さない形式の信頼性手引書となっている。ここでは章構成として、信頼性の重要性、信頼性の定義、簡単な統計学、信頼性評価法、使用条件、環境の効果、機械構造物の信頼性、組立・操作性、保守・管理、信頼性のコスト評価等が設けられ、広範な学門分野で取扱われている“信頼性”の意味合いのバリエーションを整理するとともに、大胆すぎるほど、平易な言葉を用いて“信頼性”なる概念の重要性とその広い適用性が解説されている。

なお、本書の特筆されるべき特徴は、信頼性に関する書でありながら、数式がほとんど用いられず、挿絵を効果的に使って読者に信頼性の具体的なイメージを与えることのみを意図した編集がなされている点である。1968年に初版が刊行されて以来、4回の改訂がなされており、上に述べた本書の特色が長年にわたり多数の読者を得ている所以と思われる。本書は、“信頼性”に関する入門書というよりは、信頼性工学の分野の専門家が、初心にかえって、その概念構成を改めて再吟味する上で、その真価が期待されよう。

(立命館大学理工学部 酒井 達雄)