最近のフラクトグラフィとその応用

2. 環境破壊 (I)[†]

—応力腐食割れ, 水素ぜい化割れ—

内田 仁* 日野谷 重晴**

Current Fractographic Research and Its Application

II : Environmental Fracture (I)

—Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement—

by

Hitoshi UCHIDA* and Shigeharu HINOTANI**

Key words : Stress corrosion cracking, Hydrogen embrittlement, Fractography, Crack orientation, Image processing

1 はじめに

金属材料の環境破壊現象は広範、多岐にわたり、とりわけ化学プラントで経験されるステンレス鋼の応力腐食割れは代表的な局部腐食損傷事例と言える。¹⁾これは金属材料が特殊なアニオンを含む腐食環境下で引張応力を受けて破壊する現象であり、電気化学的には金属内に吸蔵された水素による破壊、すなわち水素ぜい化割れと区別される。応力腐食割れに関する研究は大半が環境、材料あるいは応力因子に注目したものであり、この内、フラクトグラフィ的検討²⁾については機構解明上不可欠な割れの発生箇所、破面性状やその面方位などを対象に行われている。^{3)~14)}一方、水素ぜい化については使用実績の高い鉄鋼材料を始め、Ni 基合金やチタン、バナジウム等の金属で認められる。鉄鋼材料の水素ぜい化¹⁵⁾は、鍛鋼品の白点、毛割れ、焼入れ材料の置き割れ、溶接部の低温割れ、高張力ボルトの遅れ破壊、原油・天然ガスのパイプラインの水素誘起割れ、電気メッキのメッキ膨れや母材のぜい化など製品の種類や破壊現象の違いにより呼称も様々である。ただ、水素の侵入源が溶鋼であったり、腐食であったり、電気化学的なものであったりと異なるが、侵入した水素により鋼がぜい化することで共通した現象である。したがって、水素ぜい化の破面は材料の種類、応力状態や環境(水素量)に注目して研究が行われ、^{13)~21)}フラクトグラフィはぜい化機構を理解する上で有力な手法となっている。

2 応力腐食割れ

2.1 割れ発生箇所

一般に、腐食環境中におけるオーステナイト系ステンレス鋼は塑性変形によりすべりステップを形成して不働

態皮膜が破壊され、それに続く活性溶解が応力腐食割れ発生の初期段階であると見なされる。^{1), 3)}この条件として微細すべりよりも粗大すべりによる新生面の露出が必要であり、これには積層欠陥エネルギーなどの転位の拘束性に対して重要な役割を演ずる各種添加元素の寄与が大きい。矩形断面の単結晶試験片を用いれば容易に割れ発生箇所を特定でき、沸騰 MgCl_2 溶液中における SUS304 鋼について図 1 に示す。³⁾主すべり面の $(1\bar{1}1)$ 面に沿ったすべりステップの箇所には明瞭な腐食溝が観察できる。腐食溝底部には、これとほぼ垂直と平行な位置にそれぞれ割れが発生しているが、これらは巨視的な伝ぱを促した同図中の (101) 面方位の割れと必ずしも一致しない。一方、 NaNO_2 溶液中における純銅では変色皮膜の形成と共に主すべりトレース上に生成したピット、さらにこれを起点として $\{110\}$ 面方位の微細割れが発生する。⁴⁾い

図1 SUS301 鋼単結晶の応力腐食割れ発生。³⁾X, Y 軸はそれぞれ試験片正面、側面の垂直方向、Z 軸は引張軸方位

[†] 原稿受理 平成9年11月10日 Received Nov. 10, 1997

* 正会員 姫路工業大学工学部機械工学科 〒671-2201 姫路市書写, Dept. of Mech. Eng., Himeji Inst. of Tech., Shosha, Himeji, 671-2201

** 正会員 住友金属工業(株)総合技術研究所 〒660-0891 尼崎市扶桑町, Corporate Research and Development Lab., Sumitomo Metal Indus. LTD, Fuso-cho, Amagasaki, 660-0891

図2 SUS301 鋼加工材の応力腐食割れ破面 (20% 引き張り)

ずれにせよ、粒内割れの発生は転位の堆積に基づく活性箇所でのアノード溶解機構に関連づけることが多いが、試験条件によっては粒界、孔食からの割れ発生や隙間効果を考慮した検討が必要である。¹⁾

2・2 破面性状とその面方位解析

オーステナイト系ステンレス鋼は沸騰 MgCl_2 溶液中において容易に応力腐食割れを生じ、扇状模様あるいはリバー状模様と呼ばれる粒内破面を呈する。^{2), 5)} 図2は準安定 SUS301 鋼加工材の粒内破面であり、マルテンサイト組織に依存した板状とラス状模様の破面形態が観察できる。割れの経路は鋼種、環境や応力の変化、熱処理などの影響を受け、粒内、粒界、あるいは粒内/粒界混合型にもなる。¹⁾ 特に鋭敏化熱処理を施すと粒界ファセット面が極めて滑らかで、殆どすべての痕跡を残さない粒界破面が現れる。Zr 合金の一種であるジルカローイ-2 は、 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ 溶液中において粒界割れから遷移して現れる、図3のような擬へき開状破面 (C 部) が観察できる。⁶⁾ この破面には稠密六方晶金属特有のフルーティングと呼ばれる溝状破面 (F 部) が混在し、これは凸面と凸面、凹面と凹面がそれぞれマッチングし、ティアリッジの低エネルギー延性破面である (図4)。このような破面解析を基に、上述の破面形成過程には粒界腐食反応時に吸蔵された水素が関与しているものと言え、割れは単独の機構で伝ばするのではなく、粒界のアノード溶解と水素ぜい性破壊が混在することもある。

粒内破面の方位依存性については、これまでに種々の解析法により検討されてきた。エッチピット法^{3), 7)~9)}は多結晶に対する適用例が多く、破面上に形成させた方位

図3 シルカローイ-2 の応力腐食割れ破面 (矢印はき裂進展方向)⁶⁾

性ピットの形状やそのステレオ観察等により割れ面方位を決定する手法である (後述の2・3節参照)。前述の単結晶試験片を用いれば、巨視的な割れの相対的な位置・角度関係 (すなわち2面解析法)^{3), 10), 11)}により容易に割れ面方位を解析できる。また、破面上には結晶学的なステップを伴うことが多い。このようなステップ構成面の方位決定には、SEM 鏡筒内のゴニオメータに保持した試験片を3次元的に観察し、ステレオ投影図と対比させて同定するステレオ解析法¹⁰⁾が有効である。図5は

図4 ジルカローイ-2の溝状破面。(a, b)と(c, d)はステレオ写真。(a, c)と(b, d)はマッチング写真

図5 ステップ構成面の方位決定。¹⁰⁾ (a, b)はZ軸に平行に、(c, d)はそれぞれX, Y軸を中心に傾斜して観察

SUS310S 鋼単結晶について $(00\bar{1})$ 破面上のステップ構成面である a 面と b 面の方位を解析した結果であり, それぞれ $(0\bar{1}0)$ 面と $(\bar{1}00)$ 面でステップが構成されていることがわかる.¹⁰⁾ 多結晶金属など微小領域 ($10\sim 50\mu\text{m}$) における割れ面方位を調べるためには, ECP (Electron Channeling Pattern) 法^{8), 11)} の適用が可能である. 図 6 は SUS316 鋼の場合であり, (a) の破面上には上下に連なった円弧状の粒界 (G. B.) が観察され, この破面中央部の ECP 像は (b) のようにほぼ $\{210\}$ 面方位を示していることがわかる.¹¹⁾ なお, 応力腐食割れ破面に塑性ひずみや腐食生成物等があると像が不鮮明になるため, ひずみ除去焼なましを施すことが推奨されている. その他, 薄膜試料を用いた電子顕微鏡法⁷⁾ や写真測量法 (Photogrammetry)^{8), 12)} などの解析法もあるが, 各種手法の特徴を比較すると表 I のようにまとめられる. エッチピット法^{3), 7)~9)} や 2 面解析法^{3), 10), 11)} による破面解析法などは比較的簡便であるため適用例も多く, 巨視的な割れ面方位の解析に対しては優れた手法であると言える. 一方, 薄膜試料を用いた電子顕微鏡法⁷⁾ ECP 法^{6), 11)} や写真測量法^{8), 12)} などの手法はいずれもファセット・サイズが小さな破面やステップ等の微小領域の方位解析が可能であり, 微視的な破面解析法であると言える. いずれにせよ, 粒内破面方位の決定については, その信頼性向上を図るためにも各種解析手法の特徴を勘案して併用することが重要であろう.^{3), 8), 11)}

2・3 画像解析技術とナノメータ観察

近年, エキスパートシステム等を導入した画像処理技

図6 応力腐食割れ面の2次電子像 (a) とECP 像 (b)¹¹⁾

表 I 各種破面方位解析法とその特徴¹¹⁾

手 法	結晶粒	ファセット	方 位
エッチピット法	粗大	マクロ	面, ステップ
二面解析法	粗大	マクロ	(面)
ステレオ解析法	粗大	マクロ	ステップ
電子顕微鏡法	粗大, 微細	ミクロ	(面)
ECP法	粗大, 微細	ミクロ	面, ステップ
写真測量法	粗大, 微細	ミクロ	面, ステップ

術が発達し, エッジ・線の検出, 輝度分布の測定等による破面性状の識別, 自動判定や, 立体形状の再構築が比較的簡単に行われる. 図7は, 複数本の2次電子検出管を装着した立体SEMにより2相ステンレス鋼フェライト相の応力腐食割れ破面上に形成させた方位性ピットの形状と破面の傾斜を調べたものである.⁹⁾ 破面はほぼ水平であり, ピットの形状から $\{100\}$ 面指数を正確に決定できる. このようなコンピュータ画像処理により, 従来は経験と人手や労力が必要とされてきた破面の定量解析および統計的処理を, 迅速かつ精度良く行えるようになってきた. FRASTA (Fracture Surface Topography Analysis) 法に代表される3次元破面解析技術¹³⁾ や原子間力顕微鏡などを用いた原子レベルでのナノメータ観察¹⁴⁾ により, 今までにない新しい破面解析法をフラクトグラフィに提供すると言えよう.

3 水素ぜい化割れ

3・1 材料による水素ぜい性破面の特徴

鉄鋼材料の水素ぜい性破壊の特徴を低温ぜい性破壊と対比すると, (1) 水素ぜい化にはき裂の発生に塑性変形を伴うこと, (2) ひずみ速度が水素のき裂先端への拡散

図7 立体SEMによる $\{100\}$ 面方位の解析.⁹⁾ (a) 方位性ピットの鳥瞰図, (b) ピット断面のプロファイル

に追従できる程度に遅いときにぜい化をすること、が挙げられる。塑性変形量は水素量や材料強度によっても異なり、また見かけ上あるいはマクロ的にはほとんど塑性変形がないような場合でも、き裂先端など局所的には塑性を伴っていることが多い。このことが水素ぜい性破面を特徴づける大きな要素となっている。

鉄鋼材料の水素ぜい化感受性は高強度鋼ほど高く、微量の水素でもぜい化する。また水素濃度が高ければ軟鋼のような低強度鋼でもぜい化することが知られている(図 8)。¹⁵⁾ 図 9 は純鉄単結晶の切欠き試験片を陰極電解で水素を添加しながら引張破壊させた破面である。[100] 結晶方位に引張った場合は (a) のように比較的平坦な破面となるが、[110] 方向に引張ると (b) のような凹凸のある破面となる。¹⁶⁾ いずれも低温ぜい性に見られるへき開破面に特徴なリバー状の模様が観察されるが、へき開破

面のリバー模様が直線的であるのと異なり、湾曲し、うねりがある。水素ぜい化には塑性変形が伴うことの現れである。また、鉄単結晶に $\langle 100 \rangle$ 方向応力を加えた場合、き裂の進展が $\langle 110 \rangle$ 方向であることやき裂進展方向に垂直なストライエーション状模様が観察され、鉄のすべり変形が水素ぜい化に関与することが明らかになりつつある。¹⁷⁾

強度が高くなると材料組織もパーナイトや焼もどしマルテンサイト組織となり、破面の性状も組織の影響を受けて複雑になる。図 10 (a) は 1%Cr-0.5%Mo 鋼の焼入れ・焼もどし組織の水素ぜい性破面である。(b) の低温ぜい性破面と比較すると、マクロ的には非常に似通った様相を示すが、ミクロ的には、マルテンサイトラスに微細な線状の模様(リッジ)が観察される等の違いがある。この破面模様は擬へき開と呼ばれている。

さらに強度が高くなると、粒内割れから粒界割れに変化する。図 11 は 0.5%C-4%Mo 焼入れ・焼もどし鋼の水素ぜい性破面である。水素量が少ない場合は、(a) のように粒界破面上に線状のヘアーラインと呼ばれる模様が観察される。このヘアーライン模様もき裂発生における塑性変形の証と考えられる。また、粒内破面部はマルテンサイト組織特有の水素ぜい性破面となっている。一方、水素量が増加すると、破壊に至るまでの塑性変形量が減少するため粒界破面も平滑になり、特徴がなくなる。鋼は焼もどしぜい化のように P の粒界偏析によっても粒界破壊を生じるので、これを区別するのは容易でない。粒内破壊部を探し出し、水素ぜい化の特徴を見出すか、あるいは再現実験によって P などの不純物の粒界偏析による粒界破壊の可能性がないことを確認することが望ましい。

図 8 水素ぜい性における材料強度と水素量の関係¹⁵⁾

図 9 純鉄単結晶の水素ぜい性破面。引張軸は (a) [100] 方位, (b) [110] 方位

図 10 1%Cr-0.5%Mo 調質鋼の (a) 水素ぜい性破面と (b) 低温ぜい性破面

図 11 粒界型水素ぜい性破面形態に及ぼす水素量の影響。水素量は (a) 0.1ppm, (b) 3.5ppm

図 12 フェライト系ステンレス鋼 (a) と 2 相ステンレス鋼 (b) の水素ぜい性破面¹⁸⁾

ステンレス鋼については応力腐食割れが問題となるが、水素を多量に吸蔵させると水素ぜい化を生じる。図 12 (a) はフェライト系ステンレス鋼に高温で水素添加した試験片を引張破断したもので、破面形態は軟鋼のフェライト部の様相と本質的に変わらない。塑性変形により加工マルテンサイトが誘起されるオーステナイト系ステンレス鋼も多量の水素によってぜい化する。(b) は 2 相ステンレス鋼の例であるが、オーステナイト部は加工誘起マルテンサイトのラスに沿った割れが観察される。¹⁸⁾

3・2 応力状態と水素ぜい性破面

高強度鋼の水素ぜい性破面は図 13 に示すようにき裂先端の応力拡大係数によって破面形態が変化する。¹⁹⁾ 応力拡大係数が小さい領域では粒界割れであるが、応力拡大係数が大きくなると粒内破面となり、さらに大きくなるとへき開破壊あるいは延性破壊となって最終破断する。また、組織の影響も受け、同図のように焼もどしマルテンサイト鋼では応力拡大係数の広い範囲で粒界破面となるが、焼もどしペーナイトでは粒界破壊が生じ難い。この破壊モードの変化はき裂先端の塑性変形領域の大きさで説明されているが、²⁰⁾ 応力拡大係数の増加に伴いき裂進展速度が上昇し、き裂先端への水素拡散が不十分となることも原因の一つと考えられる。

繰返し荷重が加わる場合で、サイクル数が数ヘルツと低い場合は、疲労破壊に水素ぜい性が重畳し、疲労によるき裂発生や進展を水素が促進させる。この場合、水素の効果が応力の効果よりも大きいと延性ストライエーションからぜい性ストライエーションに変化する。²¹⁾

3・3 実用材料の水素ぜい性破面

硫化水素 (H_2S) を含む原油の輸送に用いるラインパ

イブ鋼では、水素誘起割れと呼ばれる水素ぜい化を示す。この割れでは図 14 に示すように圧延によって扁平に延びた MnS 介在物を起点として水素割れが進展する。これは鋼に侵入した水素が介在物とマトリックスの界面に集積し、水素ガスとなって内圧を生じ、内圧を応力として割れが進展する。したがって、この割れは外部応力がない場合でも発生する。最近では、製錬技術の向上により S を低減し、さらに Ca 添加によって介在物を球状化して、より厳しい環境においても水素誘起割れが生じない材料が開発されている。

図 15 は高張力ボルト (F11T 級) の遅れ破壊の例である。遅れ破壊は (a) に示すようにネジ底に発生したピットを起点として進展している。起点部近傍は典型的な水素ぜい化による粒界破面であり、(b) に示すように粒界破面上にヘアーラインが観察される。き裂の進展と共に粒内破壊の擬へき開破面が混じるようになり、へき開破

図 13 高張力鋼の水素ぜい性破面形態に及ぼす応力拡大係数と鋼の組織の影響¹⁹⁾

図 14 パイプライン用鋼の水素誘起割れ

図 15 高張力ボルトの遅れ破壊の破面観察

面となって最終破断に至る。

4 おわりに

本稿では、代表的な環境破壊現象である応力腐食割れと水素ぜい化割れを取り上げ、現在までに得られている知見を交えながら最近の実用材における破面解析例について述べた。当然のことながら、破断面の詳細解析を行うフラクトグラフィは破壊過程の最も如実な観察が可能である。情報処理技術の発達や真原理を用いた破面観察手段が開発され、破壊のコンピュータシミュレーションと併せて原子レベルでの破壊解析の発展が見込まれている。今後さらにこの分野での発展を期待するものである。

参 考 文 献

- 1) 小若正倫, “金属の腐食損傷と防食技術” (1983) アグネ。
- 2) 小寺澤良一監修, “金属破断面写真集” (1985) テクノアイ出版。
- 3) H. Uchida and K. Koterazawa, “Current Japanese Materials Research—Fractography”, ed. R. Koterazawa, R. Ebara and S. Nishida, vol.6, p.203 (1990) Elsevier Applied Science Publishers, London.
- 4) T. Mimaki, Y. Nakazawa, S. Hashimoto and S. Miura, Met. Trans. A, **21A**, 2355 (1990).
- 5) J. D. Harston and J. C. Scully, Corrosion, **26**, 387 (1970).
- 6) 内田 仁, 山田 学, 小寺澤啓司, 材料, **37**, 1136 (1988).
- 7) T. Nakayama and M. Takano, Corrosion, **27**, 226 (1981).
- 8) E. I. Meletis and R. F. Hochman, Corrosion Sci., **24**, 843 (1984).
- 9) 村田雅人, 向井喜彦, 王 静波, 材料, **43**, 556 (1994).
- 10) 内田 仁, 小寺澤啓司, 材料, **37**, 5 (1988).
- 11) 内田 仁, 井上尚三, 前川知裕, 小寺澤啓司, 材料, **46**, 597 (1997).
- 12) J. L. Nelson and J. A. Beavers, Met. Trans. A, **10A**, 658 (1979).
- 13) 藤原昌晴, 近藤良之, 吉本賢太郎, 日本材料学会第 9 回フラクトグラフィシンポジウム前刷集, p.99 (1996).
- 14) 駒井謙治郎, 箕島弘二, まてりあ, **34**, 1057 (1995).
- 15) 松山晋作, “遅れ破壊” (1989) 日刊工業新聞社。
- 16) S. Hinotani, Y. Ohmori and F. Terasaki, Met. Sci. and Tech., **10**, 141 (1994).
- 17) 高野則之, 寺崎富久長, 川上達也, 吉川明静, 日本材料学会第 9 回フラクトグラフィシンポジウム前刷集, p.83 (1996).
- 18) 日野谷重晴, 前原泰裕, 大森靖也, 寺崎富久長, 日本材料学会第 4 回フラクトグラフィシンポジウム前刷集, p.101 (1984).
- 19) 中里福和, 寺崎富久長, 日本鉄鋼協会基礎共同研究会遅れ破壊部会報告書, p.165 (1975).
- 20) W. W. Gerberich, Y. T. Chen and C. St. John, Met. Trans. A, **6A**, 1485 (1975).
- 21) 江原隆一郎, 山田義和, 伏見 彬, 坂井大輔, 渡辺栄一, 矢島 浩, 日本造船学会論文集, **173**, 337 (1993).