海洋環境下における高張力鋼
応力腐食割れ挙動の SSRT 法による評価*斎藤 幹男^{*1}, 庄子 哲雄^{*2}, 高橋 秀明^{*2}
三浦 健蔵^{*3}, 熊田 誠^{*4}Evaluation of SCC Susceptibility of HT80 in Synthetic
Sea Water by Means of SSRTMikio SAITO, Tetsuo SHOJI, Hideaki TAKAHASHI,
Kenzou MIURA, and Makoto KUMADA

Slow strain rate tests (SSRT) have been carried out on high strength steel HT80 in air and the synthetic sea water at the free corrosion potential E_{corr} , and cathodic protection potential. Specimens tested were subjected to fractographic examination to examine SCC crack on a fracture surface. The objectives of this study were to investigate the suitable cathodic protection condition and its dependence upon the flow condition of sea water. Furthermore, emphasis was placed on finding the most suitable evaluation parameters for SCC susceptibility from SSRT characteristics, considering the effect of size. From this study, fracture mechanisms seems to be changed with shifting potential to the cathodic direction, and maximum crack length was increased at more basic potentials. It was found that the most suitable parameters to evaluate SCC susceptibility are reduction in area R_a and the maximum crack length Δa .

Key Words: Fracture, High Strength Steel, Slow Strain Test, Stress Corrosion Cracking, Sea Water, Cathodic Protection, Size Effect, Fractography, Reduction Area, Crack

1. 緒 言

海洋構造物の大形化に伴い、構造物の軽量化および経済性向上のため高張力鋼を用いる傾向にある。これら構造物部材の海洋環境下における応力腐食割れ（以下 SCC と略す）感受性評価は構造物設計、保守上非常に重大な問題となっている^{(1)~(5)}。

本論文では、海水環境下における高張力鋼の低ひずみ速度試験（以下 SSRT と略す）特性について検討した結果について述べる。すなわち 80 kg/mm² 級高張力鋼を用いて海水中腐食電位およびカソード防食条件下で SSRT を実施し、特に割れ感受性評価における試験片効果について詳細な検討を加え、SCC 感受性評価最適評価パラメータについて検討した。

2. 実験方法

2-1 供試材ならびに試験片形状 供試材は 80 kg 級高張力鋼（以下 HT 80 と略す）である。図 1 に用

いられた平滑丸棒引張試験片を示す。SCC 感受性に及ぼす環境効果を調べる試験においては試験部直径 3 mm, ゲージ長 33 mm を有する試験片が用いられた。さらに、SSRT 特性に及ぼす寸法効果を調べる実験には表 1 に示す種々の試験部寸法を有する試験片を用いた。すなわち、試験部のゲージ長と直径の比が一定 ($L/d=11$) で直径 1, 2, 3, 6 mm の 4 種類の試験片および直径が 6 mm と一定で、 L/d が 2.75 から 11 まで変化した試験片、さらに試験部の直径のみの寸法効果を調べる試験にはゲージ長が 33 mm で直径 1, 2, 3, 6 mm の 4 種類の試験片を使用した。直径が 1 mm のものについては放電加工により直径 1.5 mm に成型し、その後 500 μ m 程度研磨し、表面加工層を除いて実験に供した。試験片採取方向は T 方向であり、負荷方向は圧延方向と垂直である。また一部 HT 80 の溶接

図 1 SSRT 試験片形状

* 昭和 62 年 11 月 19 日 第 949 回講演会において講演、原稿受付 昭和 62 年 3 月 24 日。

^{*1} 学生員、東北大学大学院。(〒980 仙台市荒巻字青葉)。

^{*2} 正員、東北大学工学部。

^{*3} 正員、三井造船(株) (〒706 玉野市玉原 3-16-1)。

^{*4} 三井造船(株)

材についても実験を行った。

2.2 試験条件 腐食環境は, ASTM-D 1141 に従い人工海水を用いた。本実験に使用した海水循環および負荷装置の概略を図2に示す。海水はタンク内で25°C一定に保たれ, 窒素で十分脱気された後ポンプでテフロン製セルに送られ試験部を通過した後, 流量計を経てタンクに戻る。テフロン製セルの詳細を図3に示す。応力腐食割れ挙動に及ぼす海水流動の影響を調べる目的で実験は流動下流速1 m/sと静止下で実施された。試験部の電気化学的電位測定および制御には, 照会電極(銀-塩化銀電極), 白金対極を設定し, ポテンシostatを用いた。白金対極および照会電極の位置を図3中に示す。負荷はインストロン形引張試験機を用い, ひずみ速度 $4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ で試験片が破断するまで実験を行った。実験後, 最大引張強さ, 真破断応力, 断面収縮率, 破断伸びを測定し, さらに破面および破断面近くの試験片表面についてSEM観察を行った。破面上に割れが確認された場合, 試験片外表面から半径方向に測った最大き裂長さを Δa として測定した。なお, 本論文中的電位はすべて銀-塩化銀電極基準で表す。

表 1 試験片寸法

d (mm)	1	2	3	4	6
L/d					
2.75	-	-	-	-	16.5mm
3.67	-	-	-	-	22.0mm
5.50	-	-	-	-	33.0mm
7.50	-	-	-	-	45.0mm
8.25	-	-	-	33.0mm	-
11.0	11.0mm	22.0mm	33.0mm	44.0mm	66.0mm
16.5	-	33.0mm	-	-	-
33.0	33.0mm	-	-	-	-

図 2 実験ループ

3. 環境助長割れ感受性の評価

3.1 割れ感受性の電位依存性 人工海水中, カソード防食条件下 ($-0.8, -0.9, -1.1, -1.2 \text{ V}$) で SSRT を実施した結果について述べる。図4に実験中の各電位に対する平均的な電流値を示す。電位が卑になるほどカソード電流値は単調に増加しており, 水素発生量が増加していることを示している。次に, 腐食電位およびカソード防食電位下における SSRT 試験結果をいくつかのパラメータによって表示した結果を示す。最大引張強さ σ_B , 真破断応力 σ_f と電位の関係を図5に, 断面収縮率 R_a と電位の関係を図6に, 最大き裂長さ Δa と電位の関係を図7に示す。 $\sigma_{\max}$ は各電位において変化が見られず環境に依存していない。しかし σ_f , R_a および Δa は電位が卑になるにつれ顕著な差異が見られる。とくに -0.8 V から -0.9 V , お

図 3 試験容器

図 4 試験電位に対するカソード電流の関係

よび -1.1 V から -1.2 V の電位領域において σ_f , R_a は減少しており, 図7の Δa の変化とよく対応している。比較的カソード防食条件の厳しくない -0.8 V においては Δa は微視割れ程度であるが, σ_f および R_a にも変化が認められている。またここでHT 80溶接部の割れ感受性についても同様の検討を行った。実験に供した試験片は母材のものと同形で, 圧延方向に溶接(溶接法はSAWで, 溶接条件は9層9パス, 入熱40 KJ/cmである)された部材から, 試験部に溶接金属, HAZ, 母材が入るように採取した。なお, HT 80溶接部の試験片は, そのままではHAZ部で破断しないため, ゲージ部をエッチングし, HAZ部の位置を確認した後エメリー紙による研磨(10%程度の断面積縮小)で破断を誘起し, HAZと母材の境界部分およびHAZと溶着金属の境界を評価対象とした。結果は図7に示すように溶接部の Δa の値は母材の値より低く, 割れ感受性が小さいことを示唆している。また母材および溶接材について -0.8 V での割れは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細な割れであり, 他の結果を参照すれば, こ

れらの割れはすべて最大荷重以降に初生したものであることがわかる。本実験で図8⁽⁶⁾はき裂の初生と伝ばを分類したもので, TYPE Aはゲージ部全体にき裂長さの長いものが分布しており, 低応力で初生, 伝ばする。TYPE BはTYPE Aと同様にき裂は初生するが, 高応力状態で伝ばする。TYPE Cは高応力状態でき裂が初生, 伝ばし, き裂はネッキング部分に集中している。割れはネッキングを生じた部分のみに存在し平行部分には全くなく, いわゆる図8に示すTYPE C形の特性を示すものであり, 実使用荷重条件下における割れ感受性の評価においてはこれらの点に留意することが必要である。図4~7に示してあるようにSSRT特性によるSCC感受性評価においては海水流動の影響がとくに認められないが, ただ -1.2 V において特異な差異が認められている。すなわち母材の -1.2 V 流動下で, Δa が著しく小さくなっているが, これは水素割れの起点が試験片の内部にも存在し小さな割れが多数発生しているためであり割れ感受性が低下しているものではない。このような割れは -1.1 V においても一部観察された。

3.2 割れ破面観察 SSRT後試験片の表面および破面をSEMを用いて観察した。25°C人工海水中腐食電位(E_{CORR})およびカソード防食条件下の場合, HT 80の試験片表面には主き裂近傍に微視き裂の発生が観察された図9(a)。大気中における破面は典型的なカップアンドコーン形破面様相を示すが, カソード防食条件下の場合, き裂は試験片表面から発生, 伝ばしており, その破面様相は大気中と著しく異なっている。25°Cの人工海水中腐食電位(E_{CORR})の場合, 試験片表面および破面には腐食生成物が付着し, また破面の一部に脆性的な破面が観察される。一方カソード防

図5 試験電位に対する引張強さおよび真破断応力の関係

図6 試験電位に対する絞りの関係

図7 試験電位に対する最大割れ長さ Δa の関係

食下 (-0.9 V) の場合, 図 9 (b) のような明りょうな擬へき開破面領域が観察された。さらに電位 -1.1 , -1.2 V において主き裂の中心部に図 9 (c) に示す孤立した擬へき開破面が観察され, 割れの中心部に, 図 9 (d) に示す MnS 介在物が認められた。このような MnS を中心とした擬へき開割れはほかにも多数観察された。また, 電位 -1.1 , -1.2 V において一部図 9

(e) に示す粒界割れが観察された。試験片表面から進入した水素は, 最大荷重以降ネッキング部分, すなわち三軸応力が高い部分の, しかも格子欠陥の多い粒界や MnS のまわりに集まり, 割れに関与したものと考えられる。破面観察から得られる最大擬へき開き裂長さ Δa は環境割れ感受性を直接的に表すパラメータとして有効である。また各試験片ゲージ長にわたるき裂長さの分布は, き裂初生時期, 伝ば速度などを知るうえで重要な評価パラメータである。

 (a) -0.9 V

 (b) -0.9 V

図 8 き裂長さの分布および予想されるき裂成長曲線

 (c) -1.1 V

 (d) -1.1 V

 (e) -1.2 V

図 9 HT 80 カソード防食電位下で得られた表面および破面の SEM 観察結果

(a) ゲージ長一定条件下における直後と破断伸びの関係

 (b) $G.L./直径=11$ の条件における直径と破断伸びの関係

図 10

4. 低ひずみ速度試験による環境助長割れ感受性評価に及ぼす試験片寸法効果

4.1 最適評価パラメータ 3章においてSSRT特性を表す各種のパラメータについての環境依存性について検討してきたが、ここでは、寸法効果を含めて各種パラメータを検討し、SSRT試験においてSCC特性を示す最適評価パラメータについて検討した結果について述べる。ゲージ長一定、直径を変化させた場合の破断伸び ϵ_t と試験片直径の関係を図10(a)に、試験部形状の相似な試験片を用いた、破断伸び ϵ_t と試験片直径の関係を図10(b)に示す。これらの図より、破断伸びには一部環境の影響も認められるが、ゲージ長一定で試験片直径が異なるものは、著しい寸法効果が認められる。一方相似な試験片のほうが寸法効果が少ない。また、変位速度一定の条件から、破断伸びと破断時間の対応は一致しており、 ϵ_t と同様の結果が得られた。最大応力 σ_{max} と直径の相関を図11(a)に、破断応力 σ_f と直径の相関を図11(b)に示す。 σ_{max} は形状効果および環境の影響を受けず、ほぼ一定値を示して

いる。ゲージ長一定、直径を変化させた場合の R_a と直径の相関を図12に、試験部形状の相似な場合の R_a と直径の相関を図13に示す。これらの図より、 R_a は寸法効果の影響はほとんど認められず、環境の影響のみが認められる。上記の各種パラメータに対する割れ検出感度、試験片寸法の影響および、SCCとの対応をまとめて表2に示す。 Δa は、SCCと最もよく対応している。割れ検出度に適していると思われるパラメータとして、 Δa および R_a が挙げられる。ただし相対的

表2 評価パラメータの比較検討

	Sensitivity of Crack detection	Effect of Specimen size	Qualitative Evaluation of SCC
Tensile Strength MPa	No	Yes	Bad
True Fracture Stress MPa	Medium	Yes	Bad
Fracture Elongation %	Low	Yes	Bad
Reduction in Area %	High	Slightly	Bad
Rupture Time hr	Low	Yes	Bad
Crack Length (Fracture Surface) mm	High	No	Good
Crack Length (Metallographic) mm	High	No	Good

(a) 試験片直径に対する引張強さの対応

(b) 試験片直径に対する真破断応力の対応

図 11

図 12 ゲージ長一定条件下における直径と絞りの関係

図 13 G.L./直径=11 の条件における直径と絞りの関係

図 14 最大荷重以降の真ひずみの時間的变化

評価としては真破断応力、破断伸びさらに破断時間も有効であろう。

4.2 負荷に伴うひずみ速度変化の寸法依存性

一般に行われている丸棒平滑試験片の SSRT は一定の変位速度で負荷しており一様な変形が保たれている間は、ひずみ速度を規定することが可能であるが、最大荷重以後、ネッキング部分の真のひずみ速度は大きく変化する。しかしながら、この試験片形状に依存した真のひずみ速度の変化を環境割れ感受性の観点より検討を加えた例はない。ここでは、大気中において、試験部形状、直径：ゲージ長=1：11 の相似な、直径 1, 2, 6 mm の 3 種類の試験片を用い、ひずみ速度 $4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ で負荷し、最大荷重後ネッキング部分の直径の変化から真ひずみおよび真ひずみ速度を求め、それらの時間変化の寸法依存性について調べた。真ひずみの時間変化を図 14 に、真ひずみ速度の時間変化を図 15 に示す。真ひずみは、1, 2, 6 mm の順に大きく変化しており、直径の小さい試験片ほど真ひずみは増加している。真ひずみ速度については、直径の小さい試験片ほど最大荷重を境にして急激に変化している。また、真ひずみ速度の変化量については、直径にかかわらず最大荷重時から破断時までの間に、約 100 倍速くなることはとくに留意しなければならない。しかし、図 14 より破断に至るまでの真ひずみ速度の時間的な変化は、試験部直径の太い試験片ほど増加がゆるやかになる傾向があり、割れ感受性が高くなる傾向があると考えられる。ただし本条件下のように水素割れが卓越する条件下では、試験片中への水素の拡散が重要となり、必ずしもひずみ速度の観点からだけでは解釈がつかない。

5. 結 言

人工海水中およびカソード防食条件下 (-0.8 V) に

図 15 最大荷重以降の真ひずみ速度の時間的变化

おける、SSRT 特性による割れ感受性評価に及ぼす試験片寸法効果などについて考察し、以下の知見を得た。

(1) 25°C 人工海水中 (E_{CORR}) および、カソード防食条件下 (-0.8 V) で、HT 80 鋼の試験片表面に微視き裂が観察された。HT 80 においてカソード防食電位が卑になるほど ($-0.8 \sim -1.2 \text{ V}$) 最大き裂長さは大きくなり、また割れの形態についても、ネッキング部分の微視割れの状態から ($-0.8 \sim -0.9 \text{ V}$)、擬へき開破面を呈した $500 \mu\text{m}$ までの割れ ($-0.9 \sim -1.1 \text{ V}$)、さらには粒界破面を呈した $500 \mu\text{m}$ の割れおよび破面中心部の MnS を中心とした擬へき開破面 ($-1.1 \sim -1.2 \text{ V}$) へと変化する。また、カソード防食電位 (-0.8 V) において微視き裂が認められたが、割れは最大荷重以降に発生、伝ばしているものであり、極めて大きな割れ下限界値を有しているものと考えられる。したがって実構造物の割れ感受性評価においては SSRT 法の力学条件の過酷さを考察することが必要であろう。

(2) 真破断応力 σ_f および断面収縮率 R_a は 25°C 人工海水中 (E_{CORR}) よりカソード防食条件下 (-0.8 V) の場合に大きく低下する。

(3) 破面上の割れ長さの測定結果より、HT 80 溶接部の割れ感受性は母材と比べ同程度かあるいは低い。

(4) 低ひずみ速度試験において、最大荷重後ネッキングによってひずみ速度は大きく変化するが、変化過程が、試験片寸法、(とくに直径) に強く依存しており、直径が大きい試験片ほど細かい試験片に比べ滑らか

に増加する。

(5) 評価パラメータの検討結果は表2に示すとおりで、最大荷重 $\sigma_{\max}$, 流動応力 $\sigma_{0.2}$, 最大荷重時の伸び ε_B は本実験で行った環境条件において全く影響を受けず, SSRT 法による割れ感受性評価パラメータに適さない。割れ検出感度のよいパラメータは R_a , Δa が上げられ, T_f , σ_f および破断伸び ε_t は相対的評価量として割れ感受性を表し得る。

本論文は鉄鋼基礎共同研究会『鉄鋼の環境強度部会』(主査 京都大学教授 駒井謙治郎)によって行われたものであり, ここに関係各位に謝意を表する。

文 献

- (1) Einar, B., *Proc. Scandinavian Corrosion Congr. 7th.*, (1975), 259-278.
- (2) 江原・山田・小沢・石黒, 三菱重工技報, 18-5 (昭56), 633-638.
- (3) Hartt, W. H., *Proc. Int. Corros. Forum*, No. 81-105 (1981), 1-13.
- (4) Schutz, W., *VDI-Berichte*, 365 (1980), 37-47.
- (5) Oberparleiter, W., *Meerestechnik*, 13-1 (1982), 3-9.
- (6) Congleton, J., Shih, H. C., Shoji, T. and Parkins, R. N., *Corrosion Sci.*, 25-8-9 (1985), 769.

討 論

〔質問〕 中佐 啓治郎 (広島大学工学部)

高張力鋼の応力腐食割れ感受性の評価に SSRT 法を適用され, ていねいな実験を行われたことに敬意を表す。

(1) 本論文では, SCC 感受性の評価に Δa を用いることが適当とされているが, 同じ材料でも実験条件のちがいによって Δa が異なったり (図7の結果など), 同じ実験条件でも材料によって, き裂の本数やき裂の分布にちがいが生じ, Δa のみによって割れ感受性が評価できない可能性もあると思われるが, その点についてはいかがお考えか。

(2) SCC 割れ感受性の評価法として, Δa を用いる場合, Δa と負荷応力を組合せるなどの破壊力学的な定量評価は可能か。

〔回答〕 (1) SCC は環境因子, 材料因子, 力学

因子が複雑にからみ合って生ずる現象であるため, 同じ材料でも環境条件が異なる場合もあり, また同じ環境でも材料が異なれば SCC 感受性, 機構も異なる。本論文で用いた Δa は環境割れ感受性を直接表現するものとして用いており, き裂の本数や分布によって実質的なひずみ速度の変化があれば Δa は, それを含んだ評価と考えられる。

(2) SSRT 法の結果をき裂の分布, 長さを考慮して破壊力学的に評価することは可能であり (付1), き裂先端のひずみ速度の観点より, その定量性も期待される。

- (付1) Congleton, J., Shouji, T. and Parkins, R. N., "The Stress Corrosion Cracking of Reactor Pressure Vessel Steel in High Temperature Water" *Corrosion Science*, 25-8/9 (1985), 633-650.