二相ステンレス鋼の水素ぜい化割れに及ぼす鋭敏化熱処理の影響

黒 瀬 啓 介^{*} 長 秀 雄^{**} 小 川 武 史^{***} 竹 本 幹 男^{****}

Effect of Sensitization Treatment on Hydrogen Embrittlement Cracking of Duplex Stainless Steel

by

Keisuke Kurose*, Hideo Cho**, Takeshi Ogawa*** and Mikio Takemoto****

This study aims to evaluate characteristics of hydrogen embrittlement cracking (HEC) of sensitized duplex stainless steel with simulated heat-affected zone (HAZ). The HEC of the steels, aged for 20hr at 650°C, 750°C and 800°C, were studied using a testing machine which can control the stress intensity factor, *K*, for the precracked compact type (CT) specimens subjected to hydrogen charging. Fracture mechanisms were studied by acoustic emission (AE) method in conjunction with metallographic observation. Fracture toughness, *K*_c, for the steel aged at 650°C was higher than those of others. The steel aged at 650°C, with hardened ferrite phase, suffered hydrogen-induced brittle cracks in front of main crack, while austenite phase exhibited ductile fracture. For the steels aged at 750°C and 800°C, both the ferrite and sigma phase suffered hydrogen-induced microcracks.

Key words : Duplex stainless steel, Heat-affected zone, Hydrogen embrittlement cracking, Ferrite phase, Sigma phase, Acoustic emission

1 緒 言

二相ステンレス鋼はオーステナイト (γ) 相の高じん性 とフェライト (α) 相の耐応力腐食割れ性を併せ持ってい る.また,高強度を有することから,海洋構造物や石油 化学プラント等で広く利用されている. 溶接性が良好で あるので,配管等で多く溶接施工されている.しかし,本 鋼が溶接時に600℃~1000℃の加熱を受けた溶接熱影響 部 (HAZ, Heat-Affected Zone) では, α相の 475℃ぜい化, αマトリクス中の炭化物析出,シグマ(σ)相析出といった 組織的な劣化を生じる.¹⁾σ相はCr, Fe, Mo を主成分と する硬くもろい金属間化合物である.健全な二相ステン レス鋼の水素ぜい化割れ (HEC, Hydrogen Embrittlement Cracking) 感受性は低いが、HAZ において、水素に起因 した割れが多く報告されている. そのため、二相ステン レス鋼 HAZ の組織・力学特性と水素ぜい化との関連性 に関する研究は盛んで,水素が引張強度や破断ひずみ, 破断時間に及ぼす影響を調査した研究等が多く報告され ている 2)~4)

近年,コストと安全を両立する損傷許容設計の普及に より,き裂進展特性の評価が求められている.しかし, 二相ステンレス鋼 HAZ の組織・力学特性と HEC との関 連性に関して破壊力学的評価⁵⁾を行った研究は少ない. HAZ の組織・力学特性を考慮した二相ステンレス鋼の HEC 特性を求めることは実用上有益である. そこで本研究では、二相ステンレス鋼について鋭敏化 熱処理を施した.応力拡大係数 K 制御試験機を用いて水 素チャージ条件下のき裂進展試験を行い、HEC 特性を評 価することを目的とした.また、アコースティック・エ ミッション (AE) 法と、種々の観察結果を併せて破壊機 構を検討した.

2 材料および実験方法

2.1 鋭敏化熱処理

本研究で使用した二相ステンレス鋼は JIS SUS329J1 のロール圧延材である.その化学組成 (mass%) は C:0.021, Si:0.43, Mn:0.85, P:0.024, S:0.001, Cr:25.27, Ni: 7.31, Mo:3.05, Cu:0.52, W:0.32, N:0.15 である.

予備的な検討の結果,本鋼に対する鋭敏化熱処理条件 は、650℃、750℃および800℃で20hrの保持・炉冷とし た(以下、*℃材と略記する).熱処理条件は組織観察 および硬さ試験によって検討した.Fig.1に600℃材, 650℃材および700℃材,Fig.2に700℃材,750℃材お よび800℃材の組織観察結果を示す.600℃材,650℃材 および700℃材にはしゅう酸電解エッチングを施し、Cr 欠乏層を黒く着色させた.700℃材,750℃材および 800℃材にはKOH電解エッチングを施し、 σ 相を茶色に 着色させた(Fig.2中に σ と示す部分).Fig.3に硬さ試 験結果を示す.硬さ試験は、マクロ領域にビッカース硬 度計(AKASHI 製、F = 294N)を、各相のミクロ領域に

† 原稿受理 平成 20 年 3 月 3 日 Received Mar. 3, 2008 © 2008 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 青山学院大学大学院理工学研究科理工学専攻機械創造コース 〒229-8558 相模原市淵野辺, Graduate Student, Aoyama Gakuin Univ., Fuchinobe, Sagamihara, 229-8558

^{**} 青山学院大学理工学部 〒229-8558 相模原市淵野辺, Dept. of Mech. Eng., Aoyama Gakuin Univ., Fuchinobe, Sagamihara, 229-8558

^{***} 正 会 員 青山学院大学理工学部 〒229-8558 相模原市淵野辺, Dept. of Mech. Eng., Aoyama Gakuin Univ., Fuchinobe, Sagamihara, 229-8558 *** 正 会 員 カンメタエンジニアリング(株) 〒584-0022 富田林市中野町東, Adviser, Knmeta Eng. Co., Ltd., Nakano-cho-higashi, Tondabayashi, 584-0022

ナノスコピック表面検査装置(島津製作所製 SPH, F = 2mN)を用いた.バラつきを考慮し、マクロ領域、γ相、 α相(納入材および 650℃材)は5回の測定を行って、 ビッカース硬さ HVの平均値を算出した.750℃材および 800℃材の α相と σ相は区別が難しかったため、αマト リクス中をランダムに 10 回試験し、HVの平均値を算出 した.

Fig. 1より,600℃材では Cr 欠乏層は見られないが, 650℃材および 700℃材では α マトリクス中に Cr 欠乏層 が生成している. Fig. 3 から 475℃~ 700℃でのマクロ



Fig. 1 Optical micrographs of the microstructure etched by oxalic acid for the steels aged at 600°C (a), 650°C (b), 700°C (c).

Fig. 2 Optical micrographs of the microstructure etched by KOH for the steels aged at 700°C (a), 750°C (b) and 800°C (c).



Fig. 3 Variation of Vickers hardness with aging temperature.

HV は熱処理温度によって変わらず, Cr 欠乏層はマクロ 的な *HV* に影響しないことがわかる. Fig. 2 より, 700 °C 材には σ 相は析出していないが, 750 °C 材では α マトリ クス中に σ 相が析出しており, 800 °C 材では α マトリ ス全面に σ 相が析出している. Fig. 2 と Fig. 3 に示すよう に, σ 相析出とマクロ *HV* の増加はよく対応しており, σ 相の析出は著しく *HV*を増加させることがわかる. Fig. 3 より, 650 °C 材の α 相のミクロ *HV* は増加しているが, こ れは 475 °C ぜい化によるものと考えられる. γ 相のミクロ *HV* は,納入材と 650 °C 材であまり変化がなく, 750 °C 材 および 800 °C 材で減少していた.

Table 1 に, 引張試験より求めた, 納入材, 650℃材, 750℃材および 800℃材の機械的性質を示す. 引張試験片 は, JIS 規格に準じた 13B 号試験片とし, 引張方向を板 幅方向 (T) として試験した.

2・2 水素ぜい化割れ試験片

試験片は Fig. 4 に示すような幅 50.8mm,厚さ 10mm のコンパクト・タイプ (CT) 試験片である.試験片は,負 荷方向が T 方向,き裂進展方向が圧延 (L) 方向の T-L 方 位で採取した. 鋭敏化熱処理後,放電ワイヤーカッター によって幅 1mm のノッチを導入し,試験片全面をエメ リーペーパー (#180 ~ 2000) で研磨し,表面はバフ研磨 で鏡面仕上げした.応力比 R = 0.1,応力拡大係数範囲 $\Delta K = 13$ MPa \sqrt{m} ,繰返し速度 f = 20Hz の条件でノッチ 先端から 1.3mm 以上の疲労予き裂を導入した.

2・3 き裂進展試験

応力拡大係数 K 制御試験機

Fig. 5に K 制御試験機の概略図を示す.上部に取付け た油Eアクチュエータを押出し, てこを介して増幅した引 張荷重を CT 試験片に負荷する.パーソナルコンピュータ から D/A コンバータを介してコントローラに信号電圧を 送り,ストローク制御によってアクチュエータを押出す. CT 試験片に負荷される荷重および背面ひずみを,試験 片に連結されたロードセルおよびひずみゲージから A/D

Table 1 Mechanical properties.

	0.2% proof stress [MPa]	Tensile stress [MPa]	Young's modulus [GPa]	Poisson's ratio
As-received	555	808	203	0.26
Aged at 650°C	793	1014	198	0.28
Aged at 750°C	569	569	201	0.27
Aged at 800°C	607	607	218	0.27



Fig. 4 Shape of CT specimens with AE sensor location.



Fig. 5 Schematic illustration of testing machine.

コンバータを介してパーソナルコンピュータに取り込む. ロードセルの測定荷重が目標荷重と一致するようにアク チュエータのストロークを調節するというフィードバッ ク制御を行うことによって,定荷重の制御を可能とした. 試験機の制御には自作のプログラムを用いた.応力拡大 係数 K は荷重とき裂長さ a から計算した.

次に K 漸減試験法を説明する. き裂長さを測定し, その増分が 0.1mm を超えた場合, ASTM 規格 (E647-81) による式 (1)によって K を漸減させる.

$$C = \frac{1}{K} \frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}a} \qquad C \ge -0.1 \,\mathrm{mm}^{-1} \tag{1}$$

き裂長さ測定法

き裂長さは背面ひずみ除荷弾性コンプライアンス法で 測定した. Fig. 6 に示すように,除荷を所定の間隔 (1ks) で行い,背面に接着したひずみゲージによるひずみ ε_b と 荷重 P の関係からコンプライアンスλを計算し,その変 化からき裂長さ α を求めた.

水素チャージ

Fig. 7 に水素チャージ法の概略を示す.水素は陰極 チャージ法で供給した. CT 試験片を O リングを介して 25mm¢の電解用セルで挟み込み,セル内に 3.5%NaCl 水溶 液を満たし,ガルバノスタットで電流密度一定(160A/m²) に制御した.試験に先立ち 72ks 以上の予チャージを行い, 試験中も継続して水素チャージを行った.

2·4 AE モニタリング

直径 4.7mm¢の小型 AE センサ(PAC 社製 PICO)7個 を Fig. 4 に示すように試験片表面に配置する.センサ出 力をプリアンプで 40dB 増幅し,A/D コンバータでディ ジタルデータ(サンプリングインターバル 40ns.サンプ



Fig. 6 Loading pattern and compliance method.



Fig. 7 Schematic illustration of hydrogen charge system.

リングポイント 2048 点, 垂直分解能 12bit) に変換した 後, パーソナルコンピュータに取り込んだ.

本研究では,AE 音源位置標定と原波形解析を行って 破壊機構を検討した.

AE 音源位置標定は,複数のセンサの AE 到達時間を計 測し,その時間差から AE の発生位置を推定する手法⁶⁾を 用いた.

HEC がマクロなき裂進展に関与していれば、微視的な 高速破壊が発生し,それが AE を放出する.⁷⁾そこで,原 波形解析を行って、微小き裂の生成速度と体積を調べた. 原波形解析では系(媒体と計測システム)を一括した初 動波に対する応答関数を実験的に求める必要がある.本 研究では, Fig. 8に示すように, Mode-I 型破壊の模擬 に、ノッチ内に充填したシリコングリースのパルスレー ザ・ブレークダウン^{8),9)}を用いた。すなわち、パルスレー ザをオイル中に照射してプラズマ化させ、急速な衝撃力 による膨張変位を Mode-I 型とした. 仮定した原波形と 媒体の解析的応答関数の畳込み積分によって得られる理 論面外変位と、レーザ干渉計 (Fig. 8)の計測変位を一致さ せるようにしてブレークダウン原波形を求めた. ブレーク ダウンによる AE を小型 AE センサ (Fig. 8) で検出し, その検出波形をブレークダウン原波形でガウス・ザイデ ル時間領域逆畳込み積分することによって一括応答関数 を得た、この一括応答関数と、仮定したステップ状原波 形を畳込み積分し、き裂進展試験時の検出波形を一致さ せるようにして、原波形を推定した.



Fig. 8 Experimental setup for determining the source wave of artificial Mode-I crack.

3 実験結果および考察

3·1 き裂進展特性

Fig. 9に HEC 伝播速度と *K* 値の関係を示す.比較の ため,大気中の結果も示した.

納入材および,大気中で試験した全ての材料は,Kが 75MPa \sqrt{m} でき裂の進展は認められなかった.一方, 水素チャージ条件下では,鋭敏化材はき裂が進展した.

それぞれの鋭敏化材の K漸増試験と K漸減試験の結 果を比較すると、同一Kにおける da/dt はよく一致して いる.これより、da/dt は Kの関数で一義的に表される こと、すなわち本実験条件において、破壊力学的評価が 可能であることがわかった.

なお、下限界応力拡大係数 K_{IHEC} は、da/dt が 10^{-9} m/s 以下で、そのうち最も低いデータの K 値とした。 K_{IHEC} は、650℃材で 39.5MPa \sqrt{m} 、750℃材で 37.9MPa \sqrt{m} 、800℃材で 36.9MPa \sqrt{m} となり、比較的近い値であった。

急速破壊に移行する上限界応力拡大係数 K_c は、650 \mathbb{C} 材で 66.9MPa \sqrt{m} と高く、750 \mathbb{C} 材で 53.4MPa \sqrt{m} 、 800 \mathbb{C} 材で 51.0MPa \sqrt{m} と低くなった。それに関連して 650 \mathbb{C} 材の HEC 特性は、52 ~ 66MPa \sqrt{m} で da/dt のプ ラトー領域を呈した。 σ 相の存在は K_c を著しく低下させ ることがわかった。

3.2 巨視的試験片観察結果

Fig. 10 に *K* 漸増試験後の試験片表面写真を示す. 全 ての鋭敏化試験片において,き裂は負荷方向に対してほ ぼ垂直に進展して破断していた. 750℃材 (b) および 800℃材 (c) のき裂は,650℃材 (a) と比べてさらに直行 していた.

Fig. 11 に K漸増試験後の試験片の巨視的破面写真を 示す. 650℃材 (a) の破面は,肉眼で観察できるほどの 大規模な凹凸が見られた. 750℃材 (b) および 800℃材 (c) の破面様相は似ており,全域で平坦であった. σ 相 の存在は破壊機構を大きく変化させている.

3・3 断面き裂経路観察結果

試験後のき裂を厚さ中央断面で観察した結果を Fig. 12 に示す. 650℃材は, K漸増試験(K勾配 C = 0.5mm⁻¹)



Fig. 9 Characteristics of hydrogen embrittlement cracking.





Fig. 10 Macroscopic observation of specimen surface after *K* increasing tests of the specimens aged at 650° C (a), 750° C (b) and 800° C (c).





Fig. 11 Macroscopic fracture surface after *K* increasing tests of the specimens aged at 650° C (a), 750° C (b) and 800° C (c).

を行って,急速破壊が生じる前に試験を終了させた試験 片を,750℃材および800℃材はK漸減試験を行って, き裂が停留した試験片を観察した.なお,以下に示す観 察結果はK漸減またはK漸増に関わらず同様であった.

650℃材では,写真 (a)-Iから主き裂より離れた場所 にα相の微視き裂が数多く存在する.γ相の微視き裂は確 認されず,そのためき裂全体が複雑な形状となっている.

750℃材 (b) および 800℃材 (c) では, 主き裂より離れ た微視き裂は確認されなかった. き裂は γ相を容易に貫 通し, そのためき裂全体が直線的な形状となっている.

3・4 破面の SEM 観察

Fig.13 に K 漸減試験後の SEM 観察結果を示す. 650℃ 材は HEC 破面領域を判別するため,疲労破断させて観 察した. 750℃材および 800℃材は加熱着色法を用いて HEC 破面を薄い茶色に色付けし, HEC 破面領域を判別 できるようにした. Aged at 650° (a) 100 µm 100 µm 100 µm Aged at 750° C (b)



Aged at 800℃



Fig. 12 Metallographic photos of specimen section at the middle of the thickness after the tests of the specimens aged at 650°C (C = 0.5mm⁻¹, (a)), 750°C (*K* decreasing, (b)) and 800°C (*K* decreasing, (c)).

650℃材の HEC 前縁形状は,写真 (a) に示すように複 雑な形状となっていた.写真 (a)–I より, α 相の広い擬 へき開破面と γ 相の引き伸ばされた延性破面が見られた. 写真 (a)–II は HEC 破面と疲労破面の境界の破面である. α 相の擬へき開破面は写真 (a)–I と同様であるが, γ 相に はストライエーションが見られ,疲労破面となっている.

750℃材および 800℃材の HEC 前縁形状は,写真 (b), (c) に示すように滑らかであった.破面の特徴は似ており, α 相および σ 相のぜい性破面が見られた.ぜい性破面は 650℃材の α 相と比較して微細であった.

3·5 AE 解析

650℃材のき裂進展試験においては, 縦波振幅の大きい AE が数多く検出された. 750℃材および 800℃材では AE の検出数が少なく, 縦波振幅も小さかった. 振幅が小さい ために検出 AE の数が少なくなったものと考えられる.

Fig. 14 に鋭敏化材の K 漸増試験におけるき裂長さと, AE 音源位置評定結果を重畳させたものを示す.なお, コンプライアンス法の結果は予き裂長さによって補正し ており,き裂前縁の平均的な値を示すものである.







Aged at 800℃



Fig. 13 Fracture surface after *K* decreasing tests of the specimens aged at 650°C (a), 750°C (b) and 800°C (c).

650℃材では, 音源が主き裂より約 3mm まで前方に分 布する傾向があった.一方,750℃材および 800 材にはそ のような傾向は見られなかった.650℃材の結果は,HEC 前縁形状が複雑であることだけでなく,水素の凝集が生 じるき裂先端前方の最大静水圧応力場の影響によるもの と考えられる.

原波形解析を行った結果,き裂生成時間 ΔT は 650 \mathbb{C} 材で 0.25 ~ 0.9 μ s, 750 \mathbb{C} 材で 0.11 ~ 1.7 μ s, 800 \mathbb{C} 材で 0.11 ~ 1.6 μ s であった. Fig. 15 に鋭敏化材のき裂生成 体積 $\Delta V \geq K$ の関係を示す. 650 \mathbb{C} 材の ΔV は一定の大き さにまとまっており, K との相関はない. 750 \mathbb{C} 材および 800 \mathbb{C} 材の ΔV は, 650 \mathbb{C} 材のものの 1/10 であった. ま た, 650 \mathbb{C} 材の ΔV は高張力鋼の HEC に匹敵する大きさ であった.¹⁰



Fig. 14 Source location of AEs and change of crack length with testing time of the specimens aged at 650° C (a), 750° C (b) and 800° C (c).



Fig. 15 Relationships between crack volume and K.

3・6 破壊機構の考察

以上の実験結果に基づく破壊機構のモデルを Fig. 16 に示す.

650℃材の破壊機構 (a) は, き裂断面観察結果 (Fig. 12 (a)), 破面観察結果 (Fig. 13 (a)–II) および音源位置標定 結果 (Fig. 14 (a)) より, 硬化した α相が主き裂より前方 に離れた位置で先行して遅れ破壊を起こし, これらの微 視き裂が合体することによって主き裂が進展するものと 考えられる. γ相は遅れて延性的に破断する.

750℃材および 800℃材の破壊機構(b)は,断面き裂 観察結果(Fig. 12(b),(c)),破面観察結果(Fig. 13(b), (c))および音源位置標定結果(Fig. 14(b),(c))より,硬 化したα相およびσ相が主き裂先端近傍で遅れ破壊を起 こし,γ相は主き裂が進展するにつれて破壊する.

鋭敏化材の微小 HEC 体積は,650℃材で大きく,750℃ 材および 800℃材で小さい.

本研究の結果から,以上のようなき裂進展挙動が明ら かとなったが,HAZの組織・力学特性との関連性につい ては不明な点が多い.これらについては,今後の課題で ある.

4 結 言

本研究では、二相ステンレス鋼 HAZ の組織・力学特 性を 650℃、750℃および 800℃で 20hr 保持・炉冷の熱処 理でモデル化し、K 制御試験機(CT 試験片)を用いて水 素チャージ条件下のき裂進展試験を行い、HEC 特性を評 価した.また、観察および AE 解析結果より、破壊機構



Fig. 16 Schematic illustration of delayed fractures.

を検討した.得られた結果は以下のように要約される.

(1) 本試験条件において, SUS329J1のき裂進展速度 は一義的な Kの関数で表されること, すなわち, 破壊力 学的評価が可能であることが明らかとなり, その HEC 特 性が得られた. の相が析出すると, 急速破壊に移行する 上限界応力拡大係数 K_c は著しく低下した.

(2) 650℃材の破壊機構は,硬化したα相が主き裂前方の離れた位置で大きい規模の遅れ破壊を起こし,これらの微視き裂が合体することによって主き裂が進展する. γ相は遅れて延性的に破断する.

(3) 750℃材および 800℃材の破壊機構は,硬化した α相および σ相が主き裂近傍で小さい規模の遅れ破壊を 起こし,γ相は主き裂が進展するにつれて破壊する.

参考文献

- JSMS, Committee on Corrosion and Protection, "How to use duplex stainless steel", pp.16-22 (1999) The Society of Materials Science, Japan.
- I. Kuroda, K. Bunno and T. Enjo, "Effect of microstructure on hydrogen embrittlement in weld heat-affected zone of duplex stainless steel", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.40, No.453, pp.730-735 (1990).
- Y. Mukai, M. Murata and J. Wang, "A study criterion of HESCC initiation and prediction of life time in duplex stainless steel", Quarterly Journal of the JWS, Vol.9, No.3, pp.68-73 (1991).

- 4) K. Nakaide and T. Kuroda, "Interaction between Sigma Phase and Hydrogen in Duplex Stainless Steel Weld Metal", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.54, No.3, pp.239-244 (2005).
- T. Kunio, H. Nakazawa and T. Hayashi, "Experimental methodology of fracture mechanics", pp.173-190 (1984) Asakura Shoten.
- M. Otsu, "Characteristic and theory of acoustic emission", pp.51-61 (2005) Morikita Shuppan.
- 7) R. Masaki and M. Takemoto, "Fracture dynamics of delayed fracture of dual phase stainless steel plate by wave-front simulation of lamb-wave acoustic emissions", Journal of Japan Society of Corrosion Engineering, Vol.52, No.12, pp.662-668 (2003).
- 8) R. Masaki, M. Takemoto and K. Ono, "Faster sources for quantitative acoustic emission source simulation", Journal of the Japanese Society for Non-destructive Inspection, Vol.49, No.5, pp.318-324 (2000).
- 9) K. Kagayama, A. Yonezu, H. Cho, T. Ogawa and M. Takemoto, "Mechanism of environmental assisted cracking of a duplex stainless steel in 35% MgCl₂ solution", Journal of Japan Society of Corrosion Engineering, Vol.55, No.8, pp.364-370 (2006).
- 10) M. Takemoto and Y. Hayashi, "Fracture dynamics of hydrogen assisted cracking of a low alloy steel estimated by AE source characterization and moment tensor analysis", Journal of the Japanese Society for Non-destructive Inspection, Vol.43, No.10, pp.637-644 (1994).