

## 13Cr 鋼熱影響部の微細組織と

### EAC ( Environmental Assisted Cracking ) 破壊経路の解明

研究代表者 岡山理科大学工学部 教授 新倉正和  
岡山理科大学工学部 教授 助台榮一

#### 緒 言

油田・天然ガス開発用鋼管分野における 13Cr 鋼の重要性は非常に高まっており、特に油井管分野では既に多くの実績を有している。厳しい腐食環境で十分な耐食性を有し、高価な二相ステンレス鋼や、インヒビター添加が必要な炭素鋼に対して、ライフサイクルコストの観点で高い経済性が評価されている<sup>1)</sup>。一方、極低 C 系 13Cr 鋼の Super-Martensitic Stainless Steel は、各種溶接法の適用が可能であることから、フローライン等のラインパイプへの適用が試みられたが、使用上の問題が明らかになってきており<sup>2)</sup>、その適用拡大が頓挫しているのが現状である。溶接熱影響部において、条件によっては高腐食環境下で割れ Environmental Assisted Cracking (以下、EAC と略記する) が発生するためである。このため、発生限界環境条件(温度、CO<sub>2</sub>濃度、H<sub>2</sub>S 濃度、溶接熱影響部の硬さ等)の明確化、および EAC 発生メカニズムの明確化が緊急の課題になっており、基本的な検討として、溶接熱影響部の微細組織と EAC 破壊経路の関係を明確にすることは非常に重要である。

熱処理により製造された極低 C 系 13Cr 鋼母材は、焼戻しマルテンサイトのマトリックスに、Cr 系炭化物と条件によっては最大 10 数%の析出 が分散した組織を呈していることが明らかになっているが、溶接熱影響部の下部構造を含めた微細組織についての情報は乏しいのが現状である。特に、Ni 等の 相安定化元素の添加によって ループが拡大した合金系においても、1300 以上の高温では 相が生成すると考えられるが、この高温 相が冷却に伴ってどう変化するかは明らかになっていない。また、 相の生成に伴って Cr、Mo、Ni 等の合金元素の分配が生じることから、EAC にも大きな影響を与えられられるものの、そのようなことについても殆ど知られていないのが実情である。

本研究では、0.01C-13Cr-3Ni 鋼について、溶接熱影響部をシミュレートした再現熱サイクル試験により、高温の 変態挙動および高温 相の冷却過程における変態挙動を明確にするとともに、透過電子顕微鏡および X 線解析装置により変態組織を詳細に解析する。また、高腐食環境下での EAC 破壊経路と微細組織との関係を解明する。

#### 実 験 方 法

本研究に用いた鋼は、実機溶製の 0.01C-13Cr-3Ni 鋼 (lean alloy) である。変態温度測定および溶接熱影響部の再現熱サイクル・シミュレーションは、Formaster,を用いて行った。再現熱

サイクルのピーク温度については、Table 1 に示すように、変態温度領域で変化させた。再現熱サイクル材の微視組織の透過電子顕微鏡観察は、400KV HV (JEOL 製) および EDX 元素分析装置を備えた 200KV HV (JEOL 製) を用いて行なった。

SCC 試験による EAC 破壊経路の解明を試みた。SCC 試験に供した試験片は、グリーンブル・熱サイクル再現装置を用いて準備し、試験片中央部についてピーク温度 1315 の再現熱サイクルを付与した後、ピーク温度 650 への第二パスを加えた。SCC 試験は、Uベンド法 (JIS G0576 相当) により実施した。試験環境としては、pH を 2.5 に調整し、1 bar の CO<sub>2</sub> で飽和させた 5% NaCl 溶液であり、試験温度は 70 とした。Uベンド試験片は、上記溶液に完全に浸漬させて行い、試験時間 100 hr 後に取り出して観察に供した。

Table 1 Welding simulation condition (Formaster and Gleeble)

	heating rate		cooling rate
Transformation temperature measurement (Formaster)	1 /s	peak temperature: 1450	0.5 ~ 100 /s
Microstructural analysis of high temperature phase (Formaster)	10 /s	peak temperature: 1250 ~ 1400	10 /s
SCC test (Gleeble)	10 /s	(1 <sup>st</sup> cycle) peak temperature: 1315 peak temperature: 1315 (2 <sup>nd</sup> cycle) peak temperature: 650	10 /s

## 実験結果

### (1) 変態挙動

Fig.1 に、加熱過程における膨張収縮曲線を示す。Ac<sub>1</sub> および Ac<sub>3</sub> 変態とともに、変態に対応する Ac<sub>4</sub> および Ac<sub>5</sub> 変態も明確に認められる。加熱過程における変態温度を、Table 2 に示す。含有 Ni 量および Mo 量の高い high alloy 系 13Cr 鋼に比較して、供試鋼の Ac<sub>4</sub> と Ac<sub>5</sub> は約 30 低い。

冷却過程におけるマルテンサイト変態温度は、0.5 /s から 100 /s までの冷却速度の範囲、および 1250 から 1400 までのピーク温度範囲において変化しない。M<sub>s</sub> 変態温度および M<sub>f</sub> 変態温度を Table 3 に示すが、high alloy 系 13Cr 鋼に比較して約 100 高い。Ar<sub>4</sub> 変態温度は、変態による熱収縮量が小さいので特定が難しかったが、冷却速度が 0.5 /s から 60 /s の範囲で、1150 から 1200 の範囲にあると推定された。

Table 2 Transformation temperatures on heating

Steel	Ac <sub>1</sub>	Ac <sub>3</sub>	Ac <sub>4</sub>	Ac <sub>5</sub>
0.01C-13Cr-3Ni	665	775	1290	1335

Table 3 Transformation temperatures on cooling

Steel	M <sub>s</sub>	M <sub>f</sub>
0.01C-13Cr-3Ni	410	225

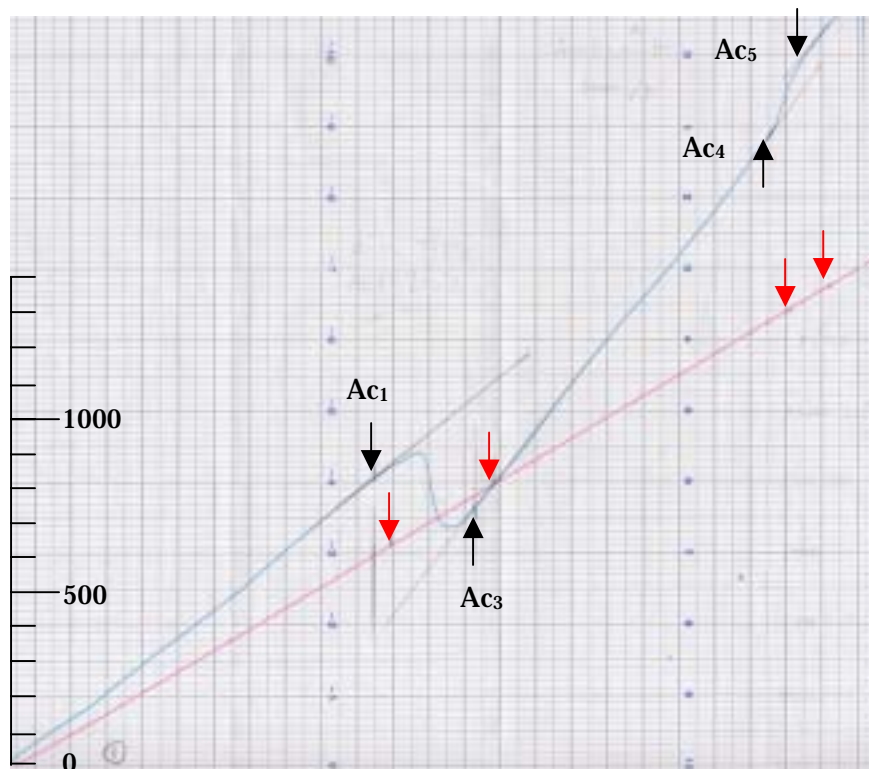


Fig.1 Example of dilatation curve during transformation on heating with a rate of 1 /s up to 1400 .

### (2) 再現熱サイクル組織の光学顕微鏡観察

Photo 1 に、再現熱サイクル材の光学顕微鏡組織に及ぼす、ピーク温度の影響を示す。ピーク温度が 1250 °C では通常のフレッシュマルテンサイト組織を呈しているが、Ac<sub>4</sub> 変態温度直上の 1300 °C より高い場合、矢印で示すように旧 粒界上に特徴的な細帯状の相が認められるようになる。これは、Ac<sub>4</sub> 変態温度以上で生成する高温 相に起因して生じたものと考えられる。

このような細帯状の相は、含有 Ni 量および Mo 量の高い high alloy 系 13Cr 鋼においても観察され、Ac<sub>4</sub> 変態温度の 1320 °C 以上で認められた。

### (3) 再現熱サイクル組織の透過電子顕微鏡観察

光学顕微鏡観察で認められた、旧 粒界上の細帯状の相について透過電子顕微鏡により詳細観察を行った。ピーク温度 1315 °C の場合の観察結果を Photo 2 に示すが、幅 100nm、長さ 5~10 μm の細長い相が明瞭に認められ、周囲のマトリックスと比較して転位密度が低いことがわかる。細帯状の相についての電子回折解析の一例を、Photo 3 に示す。細帯状の相は、周囲のマトリックスとの方位差が小さい、bcc 結晶構造を有することがわかる。細帯状相の内外について EDX

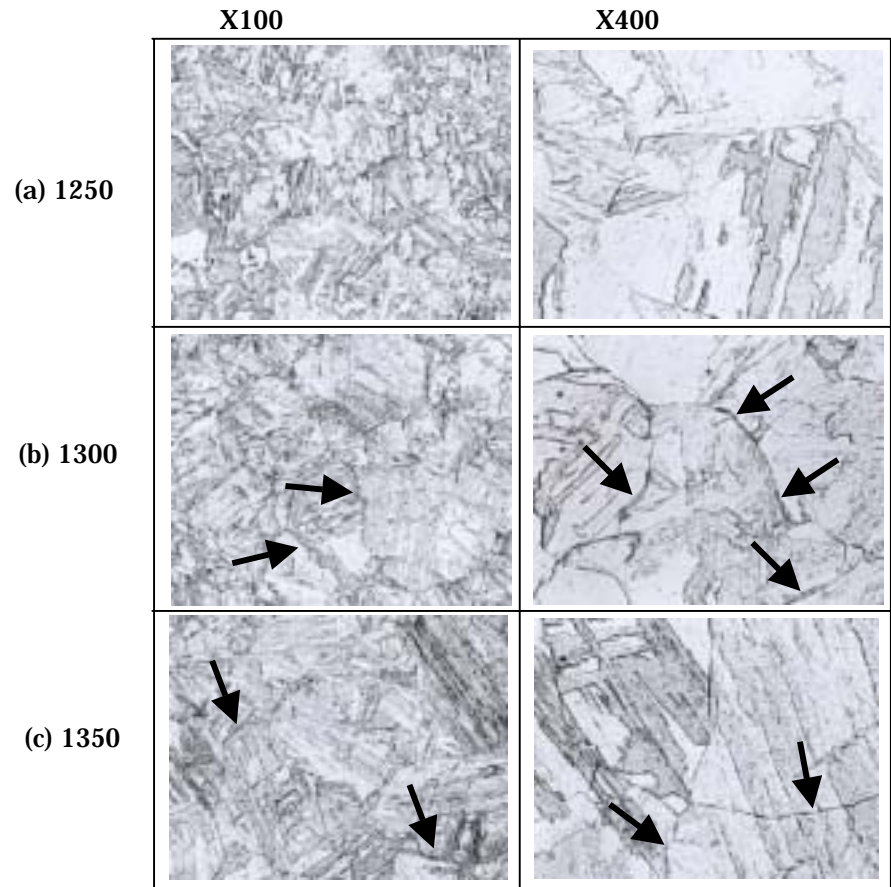


Photo.1 Effect of peak temperature on microstructure. (Optical micrograph)

分析を行なった結果を、Table 4 の(a)に示す。細帯状部分は、周囲のマトリックスに対して、Cr量が約40%高くなり、一方Ni量は約60%低下している。このようなことから、上記の細帯状の相は、Ac<sub>4</sub>温度以上で生成する高温相が残留したものと推察される。周囲マトリックスは、ピーク温度1315に加熱した際、 $\gamma$ 相に変態を生じてない部分であり、最終的に $\gamma$ 相からマルテンサイト変態を起こしたものであるが、この残留 $\gamma$ 相は、冷却過程で $\gamma$ 相からマルテンサイト変態をいっさい起こさずに、高温で生成していた $\gamma$ 相がそのまま残留したものと考えられる。

Table 4 EDX analysis for retained  $\gamma$ -phase (Photo 3 and Photo 4)

		Cr / Fe	Mo / Fe	Ni / Fe
(a)	Inside the thin layer	0.274	n.a.	0.0154
	Matrix	0.187	n.a.	0.0371
(b)	Inside the sphere	0.280	n.a.	0.0159
	Matrix	0.194	n.a.	0.0213

ピーク温度1315の再現熱サイクル材の透過電子顕微鏡観察では、同じように低転位密度を示す球状の相も観察された。その例をPhoto 4に示す。直径1 $\mu$ m程度の大きさの球状であり、

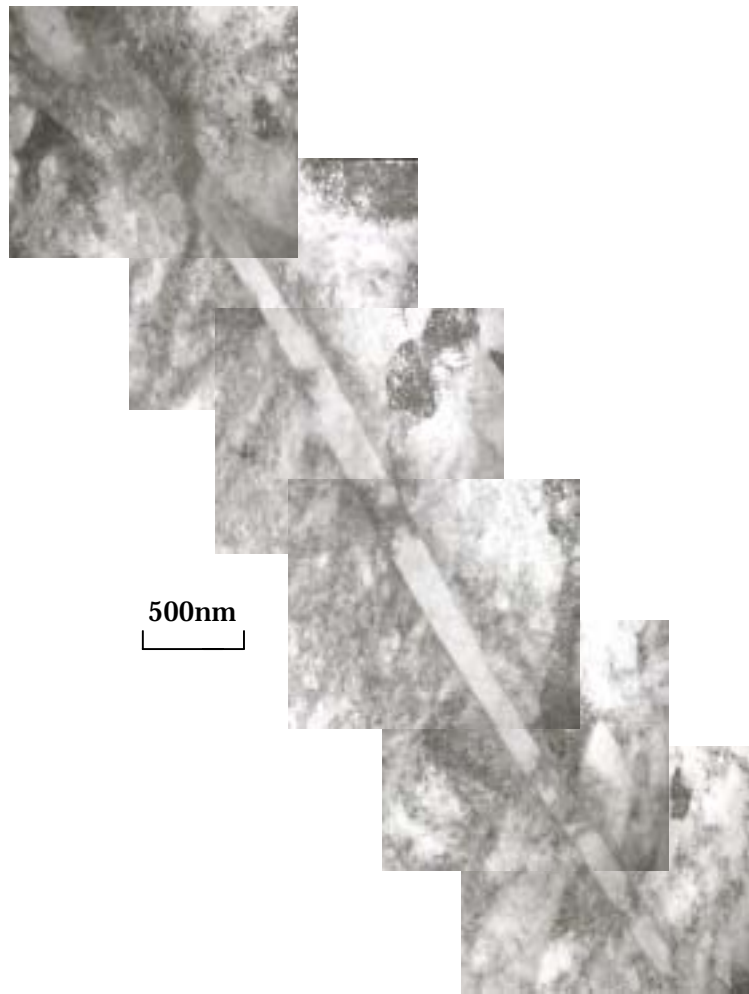
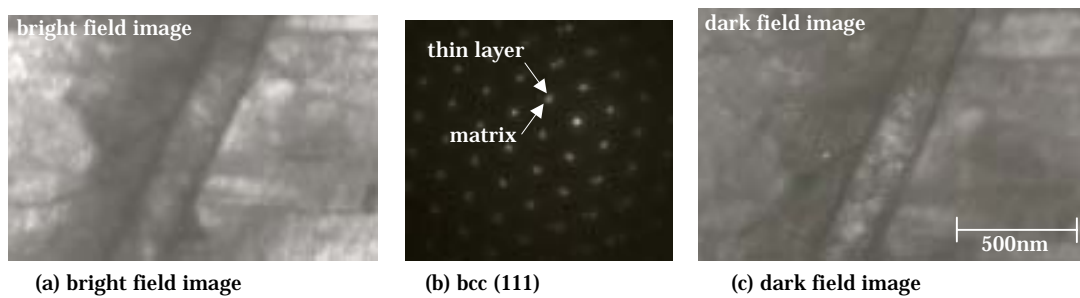


Photo 2 Retained phase in lean alloy for peak temperature of 1315 .



(a) bright field image

(b) bcc (111)

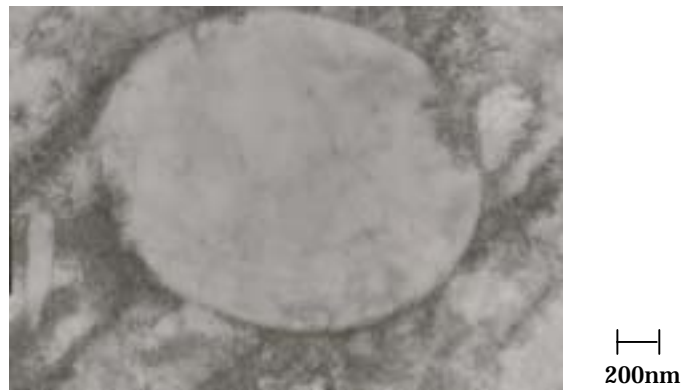
(c) dark field image

Photo 3 Electron diffraction analysis for a thin layer on prior

grain boundary.

周囲のマトリックスとは明らかに異なる方位を持った BCC 結晶構造を有する。Table 4 の(b)に、この球状組織および周囲マトリックスについて、EDX 分析を行なった結果を示す。細帯状組織と同様、球状組織においても周囲マトリックスに比較して、Cr 量が約 40%増加しており、また Ni 量が 30%低減している。

細帯状組織は旧 粒界上に生成しており、 $Ac_4$  温度以上で 粒界に沿って針状に 相が生成・成長したものと考えられるが、球状組織は粒界三重点や他の非整合核生成サイトから 相が球状に生成・成長したものと推定される。前者の場合、周囲のマトリックスとの結晶方位差が小さいが、後者の場合は非常に大きいのが特徴である。



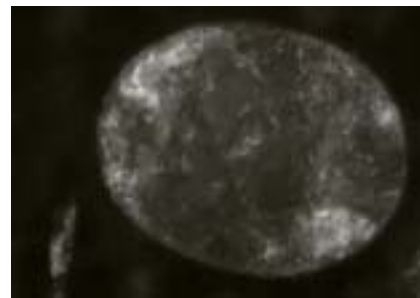
(a) bright field image



(b) Spherical  $\beta$ -phase: bcc(111)



(c) Matrix martensite : bcc(110)



(d) Dark field image of  $\beta$ -phase

Photo 4 Spherical retained  $\beta$ -phase in lean alloy for peak temperature of 1315 °C .

#### ( 4 ) SCC 試験による EAC 破壊経路の解明

SCC 試験による EAC 破壊経路の解明を試みた。これまでの報告により、粗大化した熱影響部が、二次溶接パスを再現した 650 °C 近傍への再加熱により、EAC 感受性が強くなることが知られているので、ここでは、ピーク温度 1315 °C の第一次パスの後、ピーク温度 650 °C への第二次パスを加えた再現熱サイクル材について、Uベンド SCC 試験を実施した。

SCC 試験後の試験片の概観を、Photo 5 に示すが、EAC は試験片中央部ではなく、試験片肩部に生じている。グリーンブル試験片の中央部と肩部の光学顕微鏡組織を、Photo 6 に示す。試験片中央部は、Photo 1(b)と同様に残留  $\beta$  相が混在した組織となっているが、試験片肩部は、相の生成が認められず、 $Ac_4$  温度直下の高温 から急冷されて生成したマルテンサイト組織となっている。このことから、本研究で用いた SCC 試験環境下では、残留  $\beta$  相が混在しないマルテンサイト組織で EAC 感受性が高く、残留  $\beta$  相が混在する組織では EAC 感受性が低いと言える。

Photo 7 に、SCC 試験片における EAC 発生経路断面の光学顕微鏡観察結果および走査型電子顕微鏡観察結果を示す。破壊経路先端部の EAC は、残留 相が認められない旧 粒界に沿って伝播していることがわかる。

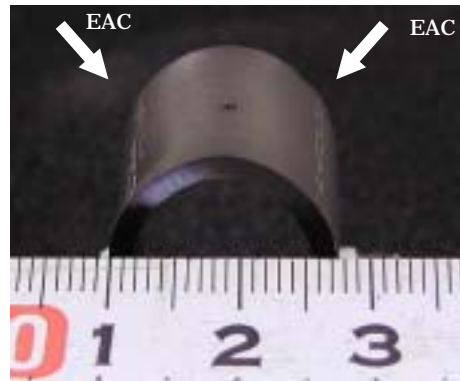
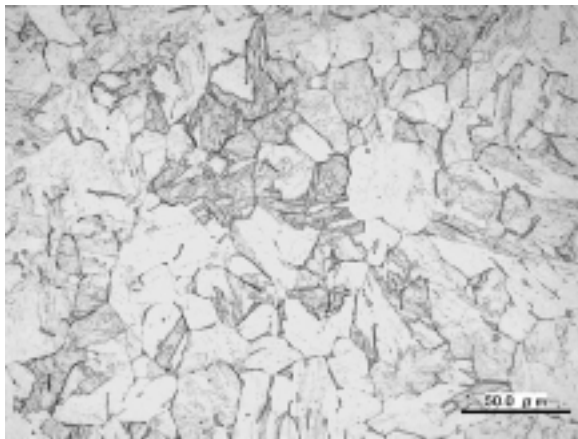
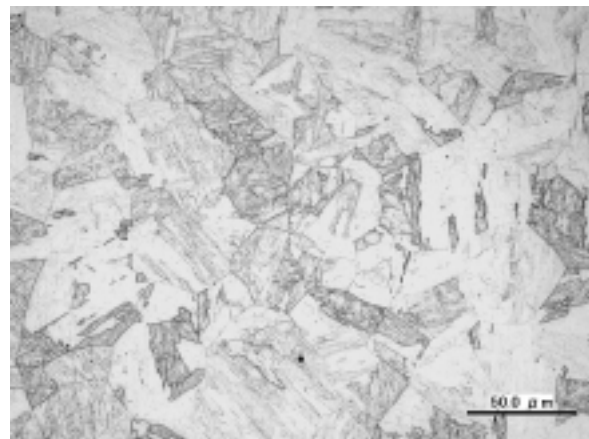


Photo 5 Appearance of a specimen after SCC test.

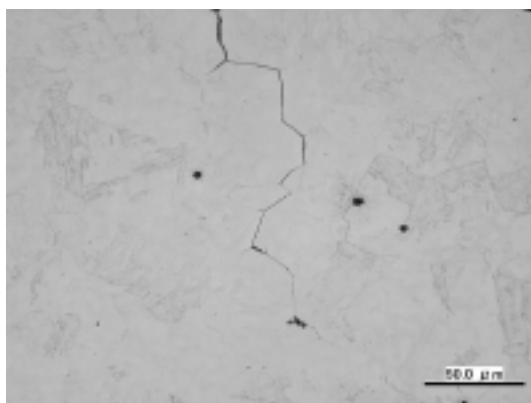


(a) central position of the specimen

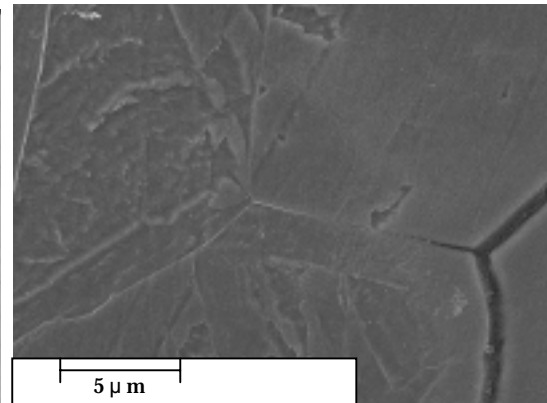


(b) position where EAC occurred.

Photo 6 Optical micrographs for the SCC test specimen.



(a) optical micrograph



(b) SEM micrograph

Photo 7 Optical and SEM micrographs for EAC propagation path.

## 考 察

極低 C 系 13Cr 鋼の溶接熱影響部の微細組織を詳細に調べた結果、最高加熱温度が  $Ac_4$  変態温度以上になると、高温で生成する 相が冷却過程で 変態を起こさず、そのまま常温まで残留することを見出した。A.Dhooge et al.<sup>3)</sup> や E.Deleu et al.<sup>4)</sup> が、13Cr 鋼の溶接熱影響部において残留 相の存在を既に報告しているが、これらは鋼材の圧延方向に平行に分布している特徴があり、鋼材のマクロ偏析に対応したものと考えられる。本研究では、マクロ偏析とは関係なく、 $Ac_4$  変態温度直上において旧 粒界や粒界三重点を核生成サイトとして 相が生成し、その後の冷却過程でそのまま残留することを明らかにした。

更に、高腐食環境下での SCC 試験を実施した結果、溶接熱影響部において残留 相が混在する場合は、混在しない場合に比べて EAC に対する感受性が小さいことを見出した。この理由について、以下に考察する。残留 相は、Photo 1、Photo 2、Photo 5(a)で観察したように、旧粒界に沿って細帯状に一定頻度で存在する。また、一部には、Photo 4 に示されたように、粒界三重点にも球状に存在する。このような残留 相は、本研究で採用した SCC 試験に対して、次の相反する効果をもたらす可能性が考えられる。第一は、Cr リッチな残留 相が生成することによって、隣接する粒界部分の Cr 量を低下させ、いわゆる Cr depleted zone を形成して EAC を助長することである。その一方で、Photo 2 や Photo 4 で確認したように、高温で生成したために周囲のマルテンサイトと比較して転位密度が低く、軟質層を形成することにより局所的な応力場を緩和することが考えられる。この場合は、EAC を抑制する可能性があり、今回の結果から、後者の効果が前者の効果を上回ったものと推定される。

一方、残留 相が混在しない場合は、E.Ladanova et al.<sup>5)</sup> や Miyata et al.<sup>6)</sup> が指摘するように、旧粒界上に Cr 系炭化物が微細析出するために、その周囲に Cr depleted zone を形成するとともに、これら炭化物により局所的な硬化もおこり、EAC を助長したものと推定される。

本研究では、主として最高加熱温度が  $Ac_4$  変態温度直上で、相生成率が概略 50%以下の条件について調べたが、今後、 $Ac_5$  変態温度近傍で相生成率が高い場合および 100%以上の場合、どのような微細組織変化を生じ、EAC に対してどのような影響を与えるか、調べる必要がある。

## 結 論

0.01C-13Cr-3Ni 鋼 (lean alloy) について、溶接熱影響部をシミュレートした再現熱サイクルにより、高温の 変態挙動および高温 相の冷却過程における変態挙動を調べ、透過電子顕微鏡および X 線分析装置により残留 相を詳細に解析するとともに、高腐食環境下での EAC 破壊経路と微細組織との関係を調べた。その結果、

- (1)  $Ac_4$  変態温度は 1290 、 $Ac_5$  変態温度は 1335 であった。
- (2) 最高加熱温度が  $Ac_4$  変態温度直上の 1300 より高い場合、旧粒界上に高温で生成する 相が、冷却過程で マルテンサイト変態を起こさずに、常温まで残留した 相



が認められた。旧 粒界に沿った細帯状のものと、粒界三重点などに生成したと考えられる球状のものが観察された。

- (3) これらの残留 相では、周囲のマトリックスと比較して、転位密度が低いとともに、Cr 量が約 40%高くなり、逆に Ni 量は約 30~60%低下していた。
- (4) 本研究で用いた SCC 試験環境下では、残留 相が混在する組織において、残留 相が混在しないマルテンサイト組織より、EAC 感受性が低かった。残留 相が混在しないマルテンサイト組織では、EAC は旧 粒界に沿って伝播した。
- (5) 残留 相が混在する組織では、転位密度が低い軟質層を形成して局所的な応力場を緩和するために、EAC 感受性が低いものと考えられた。

本研究の遂行にあたり、多大な御支援をいただいた JFE 21 世紀財団に心より感謝申し上げます。また、材料提供や関連情報をいただいた(株)JFE スチールに厚くお礼申し上げます。更に、実験を実施してくれた岡山理科大学工学部機械システム工学科の卒業生である、三浦晃君と荒砂悠哉君、現四年生の仲村圭一郎君に感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) L.J.Klein, R.M.Thompson and D.E.Moore; CORROSION/90: No.61.
- 2) A.Gregori, P.Woollin, and W.van Gestel; Stainless Steel World 2003: 17.
- 3) A.Dhooge, E.Deleu, and A.Holy; Supermartensitic Stainless Steels 2002: P030
- 4) E.Deleu, A.Dhooge, and J.J.Dufrane; Supermartensitic Stainless Steels 1999: S99-27
- 5) E.Ladanova, J.K.Solberg, and T.Rogne; Euro Corrosion 2004: 433
- 6) Y.Miyata, M.Kimura, H.Nakamichi, K.Sato, N.Itakura, and K.Masamura; Euro Corrosion 2004: 195