各種超高抗張力鋼の水素脆化感受性について

岩田 祐治* 浅山 行昭* 坂本 昭*

Yuji Iwata, Yukiteru Asayama and Akira Sakamoto : Susceptibility for Hydrogen Embrittlement of Several Ultra-High Strength Steels. The embrittlement of ultra-high strength steels due to the action of hydrogen introduced by Cd-electroplating has been studied in stress rupture (sustained load) and tensile tests for notched specimens.

4340 steel, SNCM 9, 300 M steel, H-11 Mod. steel and 18% Ni maraging steel, heat-treated to the 200 kg/mm² tensile strength level, and 5.5 W-2.5 Cr steel and SKS 4, heat-treated to the 170 kg/mm² tensile strength level, were examined.

The results of the present work are:

(1) Susceptibility of hydrogen embrittlement estimated by reduction of area and notch tensile strength were as follows:

SNCM 9 $\approx$ 4340 $\geq$ H-11 Mod. $>$ SKS 4 $>$ 300 M $>$ 18% Ni maraging steel $>$ 5.5 W-2.5 Cr.

(2) Susceptibility of hydrogen embrittlement estimated by delayed failure properties were as follows:

4340 $\approx$ SNCM 9 $>$ 300 M $>$ H-11 Mod. $\approx$ SKS 4 $>$ 18% Ni maraging steel $\geq$ 5.5 W-2.5 Cr.

(3) 5.5 W-2.5 Cr steel and 18% Ni maraging steel were noticeably less susceptible to embrittlement by hydrogen than the others.

(4) Of the hydrogen embrittled plain tensile specimens, 5.5 W-2.5 Cr steel showed cup and cone type fractures similar to the unplated specimen, but others showed brittle fractures whose failure was initiated just below the surface of specimens.

Failure-initiated regions of SNCM 9, 4340 steel, 300 M steel and SKS 4 show the coexistence of intergranular and transgranular crackings with respect to pre-austenite grain boundaries in away similar to the hydrogen-induced delayed failure, but the intergranular cracking was predominant.

(Received August 9, 1966)

I. 緒 言

電気メッキによる水素脆化は、引張強さ 140 kg/mm² 以上の高抗張力鋼の使用頻度の高い航空機工業においては重要な問題点の一つである。高抗張力鋼の水素脆化による遅れ破壊の防止には基本的につぎの三つの方法が採られる。すなわち、(1) 鋼中への水素吸蔵の少ないメッキプロセスの適用、(2) メッキ後ベーキング処理による脱水素および(3) 水素脆化感受性の小さい鋼の適用、である。現状では引張強さ 200 kg/mm² 程度の超高抗張力鋼の水素脆化を解決するためには、この三つの対策をすべて考慮することが必要である。本報は(3)に力点をおいて、各種超高抗張力鋼の水素脆化感受性を比較検討したものである。

II. 試料および実験方法

供試材料としては、200 kg/mm² 級の超高抗張力鋼として 4340 鋼 (SNCM 8 相当)、SNCM 9, 300 鋼, H-11 Mod. 鋼 (5 Cr MoV Aircraft Steel と称される、SKD 6, SKD 61 類似) および近時開発され優れた強靱性に注目され航空機およびロケットの構造部材に適用が拡大しつつある 18% Ni マルエージング鋼の 5 鋼種と、170 kg/mm² 級として 5.5 W-2.5 Cr 鋼および SKS 4 の 2 鋼種を採り上げた。5.5 W-2.5 Cr 鋼および SKS 4 は工具鋼として供給されているものであるが、構造用としての利用が可能であるといった意味で

実験に供した。18% Ni マルエージング鋼は真空溶解材であるが、ほかはすべて大気溶解材である。Table 1 に供試材の化学成分を示す。

試験片は既報⁽¹⁾と同様に平行部 6.35 ϕ の平滑試験片 (引張試験用)、応力集中係数 K_t が 3.9 の切欠試験片 (応力破壊試験および引張試験用) を用意した。18% Ni マルエージング鋼以外は素材 (20 ϕ) を標準後試験片に加工し、熱処理を施した。18% Ni マルエージング鋼は素材 (20 ϕ) をそのまま加工し熱処理を施した。熱処理は中性塩浴により、これらの鋼種について実用されている条件で行なつたが、これを Table 2 に示す。目標引張強さは 5.5 W-2.5 Cr 鋼、SKS 4 は 160~180 kg/mm² とし、他の鋼種は 190 kg/mm² 以上とした。各鋼種とも熱処理後に組織観察および硬度分布 (マイクロビッカース、荷重 200 g) の測定を行なつたが、脱炭あるいは浸炭の徴候は認められなかつた。

試験片は熱処理後表面 (ネジ部も含む) を 500 番のエメリー紙で軽くみがいたのち、30% 塩酸に 60 sec 浸漬で活性化、10% 青化ソーダで中和し、ただちに青化カドミウムメッキを施した。浴組成およびメッキ条件を Table 3 に示す。高抗張力鋼に対しては水素発生量の少ない硝酸塩メッキ、珪弗化メッキあるいはメッキ層がポーラスでベーキング処理の効果の大きい高効率青化メッキが適用されるが⁽²⁾、本実験では水素脆化感受性を比較するという観点から脆化の激しい青化メッキを施した。前述の要領で処理した試験片

* 三菱重工業株式会社 名古屋航空機製作所 (Nagoya Aircraft Works, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Nagoya)

(1) 岩田, 浅山, 坂本: 本誌, 30 (1966), 169.

(2) 浅山, 坂本, 半石: 新三菱技報, 6 (1964), 43; 1963 年 10 月本会名古屋大会に発表。

について、既報⁽¹⁾と同様な方法で引張試験および応力破断試験を常温で行なった。

Table 4 に引張特性におよぼすメッキの影響をとりまて示す。引張強さはメッキによる水素脆化の影響を受け

Table 1 Chemical composition of steels used in this investigation. (%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	W	Co	Ti	Al
4340	0.43	0.31	0.66	0.018	0.017	1.80	0.79	0.24	—	—	—	—	—
SNCM 9	0.46	0.28	0.73	0.021	0.010	1.80	0.83	0.21	—	—	—	—	—
300 M	0.41	1.78	0.89	0.011	0.015	1.80	0.81	0.40	0.18	—	—	—	—
H-11 Mod.	0.41	0.90	0.47	0.013	0.012	—	4.98	1.41	0.53	—	—	—	—
5.5 W-2.5 Cr	0.32	0.14	0.47	0.013	0.008	—	2.30	—	trace	5.69	—	—	—
SKS 4	0.50	0.13	0.51	0.013	0.008	—	0.61	—	—	0.74	—	—	—
18% Ni maraging steel	0.02	0.10	0.04	0.009	0.008	17.64	—	4.73	—	—	9.03	0.66	0.013

Table 2 Heat treatments for steels examined.

Steel	Austenitizing	Tempering
4340	815°C×30 min	205°C×4 hr
SNCM 9	815°C×30 min	205°C×4 hr
300 M	870°C×30 min	315°C×4 hr
H-11 Mod.	1010°C×30 min	530°C×2 hr×3
5.5 W-2.5 Cr	1075°C×30 min	590°C×2 hr×3
SKS 4	820°C×30 min	320°C×4 hr
18% Ni maraging steel	820°C×1 hr	480°C×3 hr

Quench medium; 18% Ni maraging steel: Air, others: Oil.

Table 3 Composition of cyanide bath and plating conditions.

Composition	Current density	Temperature	Time	Thickness
CdO 33.5 g/L NaCN 77.5 NaCO 53.0 pH=12.9	2.0 A/dm ²	20°C	15 min	15 μ

ないが (ただし SNCM 9 および H-11 Mod. 鋼のメッキ材は全数ともネジ部で破断した。これは水素脆化による切欠感受性の増大によるものと考える), 絞りおよび切欠引張強さは低下する。引張試験 (絞りおよび切欠引張強さ) で評価した水素脆化感受性は大きいものから並べるとつぎのごとくなる。すなわち, SNCM 9 ≧ 4340 ≧ H-11 Mod. > SKS 4 > 300 M > 18% Ni マルエージング鋼 > 5.5 W-2.5 Cr である。一般に鋼の水素脆化感受性は強度水準の高いほど増大するので, 強度水準の異なる鋼を同一基準で一律に比較するのはこの場合妥当でないが, 170 kg/mm² 級の SKS 4 および 5.5 W-2.5 Cr 鋼をも含めて比較した。

2. 応力破断試験結果

Fig. 1, 2 に応力破断試験により得られた静疲労曲線を示す。SNCM 9, 4340 鋼はほぼ同様な遅れ破壊特性を示し, メッキにより非メッキ材の切欠引張強さの 33~14% の応

Table 4 Results of tensile tests of plain and notched specimens.

Steel	Yield strength, 0.2% off set, (kg/mm ²)	Ultimate tensile strength (kg/mm ²)	Reduction of area		Elongation (%)	Notched tensile strength		Notched strength ratio
			(%)	Plated Unplated		(kg/mm ²)	Plated Unplated	
4340 unplated plated	169 —	205 204	34 1.0	0.03	10 —	246 82	0.33	1.20 0.40
SNCM 9 unplated plated*	167 —	205 —	29 —	—	9 —	238 79	0.33	1.16 0.38
300 M unplated plated	171 —	202 199	44 6.2	0.14	10 —	267 231	0.87	1.32 1.14
H-11 Mod. unplated plated*	166 —	202 —	35 —	—	10 —	247 131	0.53	1.22 0.65
5.5 W-2.5 Cr unplated plated	143 —	163 164	51 43	0.84	17 —	240 225	0.94	1.48 1.38
SKS 4 unplated plated	157 —	174 175	33 1.1	0.03	10 —	208 160	0.77	1.20 0.91
18% Ni M.S. unplated plated	192 —	196 202	45 34	0.76	10 —	259 229	0.88	1.30 1.13

* All plain specimens broke at thread portion ; — Not measured.
These data are average values of three specimens.

III. 実験結果および検討

1. 引張試験結果

力で, 1 hr 以内に遅れ破壊を生じた。300 M 鋼はメッキによる切欠引張強さの低下は小さかったが, 静疲労限 (それ以上の応力では遅れ破壊の生ずる限界応力を静疲労限と称

すことにする)は非メッキ材の切欠引張強さの29%であり、H-11 Mod. 鋼のその34%よりも小さい。また300

おくことが必要と考えるが、本実験では水素分析は実施しなかった。Sachs らの研究⁽³⁾では、4340 鋼, Tricent (300 M 鋼), 98 B 40 鋼などの数量の超高抗張力鋼の同一メッキ条件下(本実験とはほぼ同様の青化カドミウムメッキ)における水素吸収量は鋼種による差は認められていない。

鋼の靱性の尺度として、しばしば切欠強度比(切欠引張強さと引張強さの比)が採られる。切欠強度比と水素脆化感受性の関係を Fig. 3, Fig. 4 に示す。水素脆化感受性の尺

Fig. 1 Static fatigue curves of Cd-plated notched specimens of 4340, SNCM 9, 300 M and H-11 Mod.

Fig. 2 Static fatigue curves of Cd-plated notched specimens of 5.5 W-2.5 Cr, SKS 4 and 18% Ni Maraging steel.

M 鋼には切欠引張強さと静疲労限度の間の応力での破壊までの時間遅れが大きいという特徴が認められる。

5.5 W-2.5 Cr 鋼および 18% Ni マルエージング鋼の水素脆化感受性は小さく、5.5 W-2.5 Cr 鋼の静疲労限度は非メッキ材の切欠引張強さの 86% であり、18% Ni マルエージング鋼のそれは 82% である。

静疲労限度は、定常引張荷重に耐える性能を示すものであり、静疲労限度の非メッキ材の切欠引張強さに対する比(これを静疲労限度比と称することにする)は、同一形状の試験片の場合、水素脆化感受性の適切な評価基準になると考えられる。静疲労限度比 1 は遅れ破壊現象を呈さないことを意味し、0 に近いほど脆化感受性が大きいことを示す。

静疲労限度比で評価した水素脆化感受性はつぎのごとくなる。すなわち、4340 (0.13) $\approx$ SNCM 9 (0.14) $>$ 300 M (0.29) $>$ H-11 Mod. (0.34) $\approx$ SKS 4 (0.36) $>$ 18 Ni マルエージング鋼 (0.83) $\geq$ 5.5 W-2.5 Cr (0.86) である。鋼種記号のつぎの括弧内の数値は静疲労限度比である。

3. 水素脆化感受性の検討

同一強度水準でも、水素脆化感受性は鋼種により相当異なる。脆化感受性の比較検討に際しては、同一メッキ条件下で鋼種により水素吸収量が異なるか否かを明らかにして

Fig. 3 Relation between notch strength ratio and notch tensile strength, plated: notch tensile strength, unplated.

度として、Fig. 3 はメッキ材の切欠引張強さと非メッキ材のその比を、Fig. 4 は静疲労

Fig. 4 Relation between notch strength ratio and static fatigue limit ratio.

限度比を採った。いずれの場合も、靱性の高い鋼は水素脆化感受性が小さいといった傾向が大略認められるが、例外もある。たとえば Fig. 3 では 4340 鋼と SKS 4 は切欠強度比は等しいが、脆化感受性には大きな差がある。Fig. 4 では 18% Ni マルエージング鋼の優れた耐水素脆化性に対し

(3) E.P.Klier, B.B.Muvdi and G.Sachs: WADC T.R. 56-395, Part 3, (1957).

て、これと同程度の切欠強度比を有する 300 M 鋼の脆化感受性は大きく、これらより切欠強度比の小さい SKS 4, H-11 Mod. 鋼よりも静疲労限度比は小さい。

また、切欠引張試験で評価した脆化感受性と応力破断試験で評価したそれは、必ずしも同じ傾向を示さないことに注目すべきである。Fig. 3 では 18% Ni マルエージング鋼と 300 M 鋼はほぼ等しい脆化感受性を示すが、Fig. 4 では前に述べたように大きな差がある。300 M 鋼のこの特性は Fig. 1 の静疲労曲線にも現われている。これは 300 M 鋼の Si 量が高いことに起因するものと考える。鋼中の水素の拡散速度は Si の存在により低下するので⁽⁴⁾、引張試験のような短時間試験では水素脆化は小さく現われ、靱性の高いこととあいまって脆化感受性は鈍い。しかし応力破断試験では Si の影響により、切欠底の応力集中域に水素が応力誘導拡散⁽⁵⁾によりクラック発生・伝播に要する臨界量まで低 Si 材よりも長時間を要することになると考えれば破断までの時間遅れは大きくなるが、静疲労限には Si の影響は現われ難くなるといえるのではなかろうか。

Photo.1 Fracture surface of Cd-plated plain specimen broken in tension. A; Region where failure was initiated close to surface of specimen. B; Flat portion. C; Shear lip region. ($\times 7 \times 2/3$) a; 4340 b; 300 M c; 5.5 W-2.5 Cr d; SKS 4 e; 18% Ni Maraging Steel

4. 水素脆化試験片の破面形態

水素脆化による遅れ破壊の破面はすでに報告⁽⁶⁾した 4340 鋼と全く同様な破面形態が観察された。ただし 18% Ni マルエージング鋼および 5.5 W-2.5 Cr 鋼は水素脆化域と最終破断域との識別はし難い。これは両鋼とも遅れ破壊応力が高いため、水素脆化亀裂域が狭いためである。以下に、水素脆化試験片の引張試験破面について観察結果を述べる。

Photo. 1 に各鋼の平滑試験片の引張破面を示す。いずれもカドミウムメッキにより、水素脆化を起させたものである。5.5 W-2.5 Cr 鋼は非メッキ材と同様な完全な cup and cone 型を呈したが、他の鋼は表面あるいは表面直下に起点を有する脆化破面である。脆化破面は三つの領域に分けることが出来る。すなわち、表面直下の破壊の発生した領域 (A 域)、破面中央部の平らな領域 (B 域) および破面周辺の剪断破壊部 (C 域) である。

A 域の電子顕微鏡写真の一例を **Photo. 2** に示す。Farrell and Quarrel⁽⁶⁾ および Barnard⁽⁷⁾ は水素脆化破面の A 域ない

Photo.2 Electron-fractograph of A-region, Photo.2. ($\times 3000 \times 1/2$) a; 4340 b; 300 M c; SKS 4 d; 18 Ni Maraging Steel

し B 域に劈開破壊域の存在を認めているが、4340 鋼、300 M 鋼および SKS 4 は遅れ破壊破面の水素脆化亀裂域⁽¹⁾と同様に前オーステナイト粒界破壊が支配的である (ネジ部で破断した SNCM 9 も同様)。4340 鋼にも 300 M 鋼、SKS 4 と同様な粒界破壊と dimpled rupture の混在したものも観察された。18 Ni マルエージング鋼は dimpled rupture 的な傾向が強いが、Photo. 3 に示す B 域の状況とは明らかに異なる。

(4) Geller and Sun. (1950), (M. Smialowski; "Hydrogen in Steel", Pergamon, 1962).

(5) E. A. Stergerwald, F. W. Schaller and A. R. Troiano: Trans. Met. Soc. AIME, **215** (1959), 1048.

(6) K. Farrell and A. G. Quarrell: JISI, **202** (1964), 1002.

(7) L. Barnard: JISI, **203** (1965), 1035.

Photo. 3 は B 域の電子顕微鏡写真の一例である。いずれも dimpled rupture であるが、18Ni マルエージング鋼以

Photo. 3 Electron-fractograph of B-region, Photo. 2.
($\times 3000 \times 1/2$)
a; 4340 b; 300 M c; SKS 4 d; 18% Ni
Maraging Steel

外は dimple の形状、大きさが不均一である。

メッキを施しても典型的な cup and cone 型の破面を呈し、絞りの低下の小さかった 5.5 W-2.5 Cr 鋼の破面は典型的な dimpled rupture であり、破面上には水素脆化の影響は全く現われていない。

IV. 結 言

7 種の超高抗張力鋼 (200 kg/mm² 級として 4340 鋼, SNCM 9, 300 M 鋼, H-11 Mod. 鋼および 18% Ni マルエージング鋼, 170 kg/mm² 級として 5.5 W-2.5 Cr 鋼および SKS 4) について、青化カドミウムメッキを施した試験片の引張試験および応力破断試験を行ない、水素脆化感受性を比較検討した。得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 絞り、切欠引張強さの低下度合で評価した水素脆化感受性は、

SNCM 9 $\cong$ 4340 $\geq$ H-11 Mod. $>$ SKS 4 $>$ 300 M $>$ 18% Ni マルエージング鋼 $>$ 5.5 W-2.5 Cr

である。

(2) 遅れ破壊特性で評価した水素脆化感受性は

4340 $\cong$ SNCM 9 $>$ 300 M $>$ H-11 Mod. $\cong$ SKS 4 $>$ 18% Ni マルエージング鋼 $\geq$ 5.5 W-2.5 Cr

である。

(3) 5.5 W-2.5 Cr 鋼および 18% Ni マルエージング鋼の水素脆化感受性はほかの鋼に比べて極めて小さい。300 M 鋼は (1) ではかなりの耐水素脆化性を示すが、これは Si 量が高いために水素の拡散速度が低く、短時間試験では脆化が起り難くなるものと考えられる。

(4) メッキ材の引張破面は、5.5 W-2.5 Cr 鋼は非メッキ材と同様な cup and cone 型であり、水素脆化の影響は現われていないが、ほかの鋼はいずれも表面ないし表面直下から破壊が発生した脆化破面を呈した。脆化破面の破壊の起点域は 4340 鋼, 300 M 鋼, SKS 4 では遅れ破壊の水素脆化亀裂域と同様に前オーステナイト粒界破壊が支配的であった。