高張力鋼の水素ぜい化割れ挙動と破面形態の解析[†]

米 沢 俊 一* 山 川 宏 二** 吉 沢 四 郎***

Cracking Behavior of High Strength Steel due to Hydrogen Embrittlement and Analysis of its Fracture Morphology

by

Shunichi YONEZAWA

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Koji YAMAKAWA

(Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

and Shiro YOSHIKAWA

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

The characteristics of fractured surface of SCM 435 steel due to hydrogen embrittlement were studied as a function of hydrogen content, stress intensity factor and crack propagation rate, and the following results were obtained.

(1) The fractured surfaces of steels having 115, 150 and 170 kg/mm² tensile strength revealed almost intergranular, while that of 100 kg/mm² steel showed quasicleavage.

(2) The grain size of intergranular facet was almost equal to that of prior-austenite. No segregation of Cr, Mo, S or P was recognized at the grain boundary from the observation by an X-ray microanalyzer.

(3) The surface fractured near K_{ISCC} was intergranular. However, its percentage decreased with increasing K value and the surface became quasicleavage at K value more than 80 MNm^{-3/2}.

(4) With increasing hydrogen content, both the crack propagation rate and the percentage of intergranular facet increased.

(5) The intergranular fracture was thought to occur at some portion of crack front at first during the crack propagation stage and the remained part of crack front was fractured in quasicleavage.

(6) The percentage of intergranular facet was thought to be determined by the hydrogen content at grain boundary.

(Received Oct. 13, 1982)

キー・ワード：水素ぜい化割れ，水素含有量，破面形態，旧オーステナイト粒界，高張力鋼

1 緒 言

水素ぜい化による割れ破面形態は，応力，環境および材料によって異なった破面を呈することが知られて^{1,2)}いる。前報で，破壊力学を用いて SCM 435 鋼の水素含有量との関係を報告した。本研究では，SEM による破面観察によって水素ぜい化割れ破面を分類し，粒界破面率に及ぼす応力拡大係数，き裂進展速度および水素含有量の影響を調べた。また，粒界割れと金属組織との関係を調べると共に，X線マイクロアナライザにより粒界への不純物元素の分析を行った。さらに，

これらの知見により，破面形態ならびに粒界破面率と水素の挙動との関係を検討した。以下，その結果について報告する。

2 実 験

2・1 供試材と前処理

供試材として，ロット1，ロット2，ロット3の3種類の SCM 435 鋼を用いた。ロット1は，住友金属工業(株)より入手し，850℃，1hr でオーステナイト化し，その後油冷した。さらに 100, 115, 150, 170 kg/mm² の引張強さにするために，焼もどし温度をそれぞれ600℃，550℃，400℃，250℃と変化させて熱処理を施し，空冷した。ロット2およびロット3は市販の SCM 435 鋼を入手し，上記と同じ熱処理を施した。ロット1，ロット2，ロット3のそれぞれの化学組成

† 原稿受理 昭和57年10月13日

* 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

** 正 会 員 大阪府立大学工学部 堺市百舌鳥梅町

*** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

Fig. 1. Fractograph showing intergranular, quasicleavage and dimple.

および機械的性質はほとんど同じであった。³⁾ 一方、試験片に WOL 試験片を用い、水素ぜい化割れ速度を測定した後、⁴⁾ 供試材を電解液から取出し、割れていない残りの部分を空中または液体窒素中で機械的に破断した。つぎに縦横 10 mm に切り取り、十分に水洗した後、メタノール中で超音波洗浄を施し乾燥した。そして走査型電子顕微鏡 (日本電子(株)製, JSM-25S 型) を用いて破面写真をとった。まず、破面形態を分類し、さらに粒界破面率を求め、 K 値、き裂進展速度および水素含有量との関係を求めた。さらに水素の挙動と破面形態および粒界破面率との関係を検討した。粒界破面率の算出方法として、破面写真を縦11等分、横9等分し、その 99(11×9) 個の格子点が粒界か粒内かを判別した。そして式(1)より、粒界破面率 $IG(\%)$ を求めた。

$$IG(\%) = (n/N) \times 100 \quad (1)$$

ただし、 n ; 粒界破面上に位置する格子点数
 N ; 全格子点数 (=99)

さらに試料の位置を変えて 4~5 枚の写真を取り、その平均値を粒界破面率とした。

2.2 エッチング

粒界破面の結晶粒径と旧オーステナイト粒径を比較するために、供試材をエッチングして旧オーステナイト粒界を現出させた。エッチング方法については牧らの方法⁵⁾によった。また、旧オーステナイト粒径は、Heyn の線分法⁶⁾により求めた。試料の位置を変えて 10~15 枚の写真を取り、その平均値を供試材の旧オーステナイト粒径とした。

2.3 X線マイクロアナライザ

水素ぜい化による割れ破面は、3.1 節で示すように主に粒界割れである。その原因として粒界に不純物元素が偏析していることが考えられる。そこで、波長分散型 X 線分光器 ((株) 島津製作所製, ASM-SX 型) を用いて Cr, Mn, Mo, S, P について線分析および面分析を行った。さらに、粒界破面について、エネ

ルギ分散型 X 線 ED アナライザ ((株) 堀場製作所製, EMAX-8700 型) を用い、同様の成分分析を行った。

3 結 果

3.1 破面形態の分類

破面写真より、破面形態を分類し、Table I にまとめた。表に示すように、割れ破面は粒界破面 (IG) と粒内破面とに分けられ、後者は擬へき開破面とディンプル破面 (D) とに分かれる。さらに、擬へき開破面はステージ II, III でそれぞれ QC_{II}, QC_{III} に分かれる。Fig. 1 に IG, QC_{II}, QC_{III}, D の代表的な破面写真を示す。図は供試材 1-170-10^{*1} について、水素ぜい化による破断後、残部を空中で機械的に破断した破面である。

Table I. Classification of the fracture morphology.

	Fracture morphology	Stage II	Stage III
Intergranular	Intergranular	IG	—
Transgranular	Quasicleavage	QC _{II}	QC _{III}
	Dimple	—	D

IG; Intergranular
 QC; Quasicleavage
 D; Dimple

Fig. 2. Fractograph showing quasicleavage.

*1 番号の左端はロット番号、中央は引張強さ (kg/mm²)、右端は旧オーステナイト粒径 (μm) を表す。

図の下に割れ条件を示す。まず図の粒界破面 (IG) は、引張強さが 115 kg/mm^2 以上の供試材の水素ぜい化による割れで、大部分を占める。そして残りは擬へき開破面 (QC_{II}) である。一方、ステージⅢの機械的破断の破面の大部分はディンプル破断 (D) で残りは擬へき開破面 (QC_{III}) であった。QC_{II} と QC_{III} とのちがいは、前者が塑性変形した跡と思われる引裂き稜が観察されるのに対して、後者はそのような引裂き稜はほとんどなく、さらにそのファセットは貝がら状でかつ平坦であった。つぎに、引張強さが 100 kg/mm^2 の供試材の場合は、Fig. 2 に示すように大部分 QC_{II} であった。Fig. 1 の QC_{II} と Fig. 2 の QC_{II} を比較した結果、形態が類似しており他の供試材についても同じことがいえるので、同じ分類とした。日野谷らは、4340 鋼 (引張強さ; $165, 120, 90 \text{ kg/mm}^2$)、4130 鋼 ($140, 130, 110 \text{ kg/mm}^2$)、高マンガン鋼 (引張強さ;

100 kg/mm^2) の供試材について、水素ガス雰囲気 (水素ガス圧; 200 kg/cm^2) 中で破壊試験を行い、破面を調べた結果、 110 kg/mm^2 以上では粒界破面が大部分を占めるのに対して、 100 kg/mm^2 以下では、擬へき開破面であると報告している。本研究でも同様の結果を得た。以上、本研究で観察される破面形態の特徴について述べたが、以下、 115 kg/mm^2 以上の供試材の水素ぜい化割れ破面で主要な破面である粒界破面に注目して詳しく述べる。

3・2 水素ぜい化割れ挙動と粒界破面率との関係

水素ぜい化割れ挙動と粒界破面率との関係の代表例を Fig. 3 (1-170-10), Fig. 4 (3-170-120) に示す。それぞれの図の右に、代表的な破面写真を示す。図の点線はき裂進展速度、実線は粒界破面率を表す。粒界破面率は、破面の場所により $\pm 5 \sim 8\%$ のばらつきがみられたので図に示すように幅で表した。ロット 1 の供試

Fig. 3. Relationship between crack propagation rate and percentage of intergranular, and its fractographs.

Fig. 4. Relationship between crack propagation rate and percentage of intergranular, and its fractographs.

材について Fig. 3 より K 値が小さいステージ I→II の遷移領域では粒界破面率は大きく、そして K 値が増加すると減少し、一方擬へき開破面は増加する傾向にあった。さらに K 値が増加しステージ III 付近ではディンプル破面も混在し粒界破面率は急激に減少した。供試材 1-115-10, 1-150-10 についても同様な傾向を示した。土田ら⁸⁾も、引張強さが 207 kg/mm² の SNCM8 鋼について、水中でカソードチャージしながら破壊試験を行った結果、 K 値の増加とともに粒界割れ、擬へき開、ディンプルへと変化すると報告している。これに対して、ロット 3 の供試材について、Fig. 4 より粒界破面率はステージ I, II 共に K 値によらずほぼ一定で、しかもその値はロット 1 に比べて大きい。供試材 3-170-20, 3-170-240, および 2-170-15 についても同様であった。このようにロット 1 はロット 2, 3 に比べて粒界破面率に差が認められ、これがき裂進展速度に影響しており、ロット 1 はロット 2, 3 に比べて 1 オーダ遅かった。しかし K_{ISCC} については水素含有量が同じならば、ほぼ同じ値となった。この理由については、4・2 節で述べる。

3・3 K 値と粒界破面率との関係

ステージ II での K 値と粒界破面率との関係を Fig. 5 にまとめた。図の記号は右の表に示すように供試材のちがいを表す。図より、表中の供試材 3-150-5 (1→3) は 1-150-10 を再度ロット 3 と同一の熱処理を施したものである。 K 値が減少すると粒界破面率は増加し、一方、 QC_{II} は減少する傾向にあった。さらに K 値が K_{ISCC} に近づくと、粒界破面率は 100 % に近づき、逆に K 値が 80 MNm^{-3/2} (図の一点鎖線) 以上では粒界破面はみられず、ほとんど擬へき開破面とディンプル破面であった。すなわち、引張強さが 100 kg/mm² の場合、水素含有量の多少によらず QC_{II} (▲), 115 kg/mm² の場合、水素含有量の多い場合は粒界割れて逆に 0.210 ppm と少ない場合 QC_{II} (▲) であった。また、引張強さが 150 kg/mm² 以上では水素含有量の多少によらず粒界破面であった。しかし板厚が 0.45 mm の極薄試験片では、せん断型ディンプル (▲) と

Fig. 5. Relationship between percentage of intergranular and stress intensity factor.

なった。

3・4 き裂進展速度と粒界破面率との関係

ステージ II でのき裂進展速度と粒界破面率との関係を Fig. 6 にまとめた。図の記号は Fig. 5 と同様である。図より、ロット 1 (白印) について、き裂進展速度が増加すると、粒界破面率は増加する傾向にあった。この理由の一つとして 3・5 節で述べるように水素含有量が増加したためと考えられる。また、個々の供試材に着目すると、き裂進展速度すなわち K 値が増加すると粒界破面率は減少する傾向にあった。これに対して、ロット 2 および 3 (黒印) について、粒界破面率はき裂進展速度にほとんど影響されずその破面率は大きかった。これについては 4・2 節で述べる。

Fig. 6. Relationship between crack propagation rate and percentage of intergranular.

3・5 水素含有量と粒界破面率との関係

水素含有量とステージ II での粒界破面率との関係を Fig. 7 にまとめた。図の記号は Fig. 5 と同様である。図より、ロット 1 について水素含有量とともに粒界破面率が增加する傾向にあった。このように、粒界破面率が水素含有量で整理できた領域については、前報で報告したように、 K_{ISCC} およびステージ II でのき裂進展速度 (da/dt)_{II} を水素含有量で整理できた領域であ

Fig. 7. Relationship between hydrogen content and percentage of intergranular.

る。これに対して、この領域からはずれる領域では K_{ISCC} および $(da/dt)_H$ を水素含有量のみで整理できなかった領域である。一方、ロット2および3(黒印)について、粒界破面率は水素含有量にほとんど影響されず、その破面率は大きくなった。これについては4・2節で述べる。

3・6 X線マイクロアナライザによる分析結果

バフ研磨した試料(1-100-10)およびその面の波長分散型X線分光器による面分析を行った結果、Cr, Mo は一様に分布しており、他の供試材についても同様であった。しかし、Fig. 8 に示すように、バフ研磨した試料表面上に粒界粒内にかかわらず介在物らしいものが散在しているが、Mn とSの面分析の結果よりこの介在物はMnSであることがわかった。ところで、機械的破面の際に生ずるディンプルのうち大きなディンプルの中に丸い介在物が存在しているが、これより

MnS であることがわかった。一方、線分析の結果も同様な結果を得た。また、旧オーステナイト粒径が大きな供試材(3-170-120, 3-170-240)の場合、Fig. 9 (3-170-240) に示すように粒界破面を拡大すると、そのファセット上にキズまたは介在物(Aの箇所)らしいものが観察される。これに対して、粒径がそれよりも小さな供試材の場合、Fig. 10 (1-170-10) に示すようにヘア・ライン模様(Aの箇所)が観察される。これらAの箇所と他の箇所Bとの化学成分の差をエネルギー分散型X線EDアナライザを用いて調べた。その結果をFig. 9 (—Aの箇所, ……Bの箇所)およびFig. 10 (—Aの箇所, ……Bの箇所)に示す。両方の分析結果は、AとBはほぼ同じであることより、両者の化学成分の差はなかった。これより、ヘア・ラインおよびキズまたは介在物らしい形態には特に不純物元素が関与していないことがわかった。しかし、粒界

Fig. 8. Face analysis with X-ray microanalyser of wavelength dispersive type.

Fig. 9. Fractograph showing intergranular and elementary analysis with X-ray microanalyser of energy dispersive type (Point A —, Point B ---).

Fig. 10. Fractograph showing intergranular and elementary analysis with X-ray microanalyser of energy dispersive type (Point A —, Point B ---).

への不純物元素の偏析については、さらに検討する必要がある。現在、炭素の偏析も含めてオージェ分光分析を用いて実験中である。

4 考 察

4・1 粒界割れと金属組織との関係

Marder らによれば、一つの旧オーステナイト粒は数個のパケットによって分割され、さらに各パケットは数個のブロックに分割される。そしてブロックはラスの集団からなる。これらの金属組織のどこに粒界割れが対応しているかを調べた。まず、旧オーステナイト粒界が割れ破面の結晶粒界に対応していると思われ、各供試材について、両者の粒径分布を調べた。その結果を Fig. 11 に示す。図より、両者の粒径分布は同じであることがわかる。また他の供試材についても同様であった。これより、水素ぜい化による粒界割れは旧オーステナイト粒界で割れていることが明らかとなった。ところで、ロット2および3の粒界破面率はロット1に比べて大きく、しかもき裂進展速度は1オーダー大きくなった。この原因について、両者の金属組織、熱処理方法など種々検討した結果、詳細は略すが、ロット1はベーナイト組織、ロット2および3はマルテンサイト組織であることが判明した。一方、中里らも0.1N塩酸溶液中での0.30C鋼の定荷重型4点曲げ試験においてマルテンサイト組織の供試材（引張強さ；149 kg/mm²）がベーナイト組織の供試材（引張強さ；150 kg/mm²）に比べて1オーダー大きい結果を与えている。中里らはこの理由として、マルテンサイト組織の旧オーステナイト粒界にはフィルム状のセメンタイルが析出しているが、一方ベーナイト組織では析出していなかったことによるとしている。

Fig. 11. Distribution of grain sizes of prior-austenite (●) and of intergranular facet (○).

4・2 水素の挙動と破面形態との関係

水素ぜい化による破面は Fig. 12 に示すように、水素の存在する位置で決まると思われる。ステージⅢでディンプル破面、ステージⅡで粒界と擬へき開の混在破面、そしてステージⅠではほとんど粒界破面を呈したが、これは（上段；ステージⅢ，中段；ステージⅡ，下段；ステージⅠ）に示すように、水素がそれぞれ、粒内、粒内および粒界そして粒界に存在した状態で割れたと思われる。このような水素の存在状態のちがいが

Fig. 12. Schematic representation of transport of hydrogen and hydrogen embrittlement.

は水素の粒内から粒界への拡散によるものと思われる。ところで、引張強さが100 kg/mm²で粒内割れであるのに対して引張強さが115 kg/mm²以上で粒界割れであった。一方、前者が平面応力状態であるのに対して、後者は平面ひずみ状態であった。これより、水素の粒内から粒界への拡散はき裂先端の平面ひずみ状態が大きく寄与しているものと思われる。170 kg/mm²のような高強度鋼についても試験片の厚さを0.45 mmの極薄にし、平面応力にした場合、粒内割れを呈した。この結果は上記の論議を支持している。つぎに、粒界破面率について考察する。まず、ロット1について、水素含有量が少ない場合、Fig. 12（中段右側）に示すように、粒界での水素含有量は少なく、したがって粒界破面率は少ない。逆に水素含有量が多い場合、Fig. 12（中段左側）に示すように、粒界破面率が多い。このように Fig. 7 に示すように、水素含有量が増加すると粒界破面率は増加する。つぎにき裂進展速度が大きい場合、水素が粒界へ拡散する前に、き裂が進展していくので粒界での水素含有量が少ない。したがって、粒界破面率は少ない。逆に、き裂進展速度が小さい場合、粒界での水素含有量は多くなり、したがって粒界破面率が多い。そして、ステージⅠでは水素の粒界への拡散時間が十分長いので、水素の多少によらず、粒界での水素含有量は多く、粒界割れがほぼ100%示している。このように、Fig. 6 に示すように、き裂進展速度が増加すると粒界破面率は減少する。つぎに、割れのクライテリオンを水素含有量とK値との積と仮定するならば、粒界での水素含有量が少ない場合でもK値が大きい場合、き裂は進展する。その場合、粒界破面率は少ない。逆に粒界での水素含有量が多い場合、K値は小さくてもき裂は進展し、その場合、粒界破面率が多い。このように、Fig. 5 に示すように、K値が増加すると粒界破面率は減少する。一方、ロット2およびロット3について、粒界破面率は Fig. 7 に示す

Specimen; 3-150-20
 K ; 30 MNm^{-3/2}
 Hydrogen content; 0.583 ppm

Fig. 13. Morphology of crack (a) and etched prior-austenite grain boundary (c).

ように、水素含有量に依存しなかった。これは、ロット2およびロット3の粒界と水素との相互作用がロット1に比べて大きいことによると思われる。このような相互作用の差は4・1節で述べたように両者の金属組織の差あるいは粒界の性質の差によるものと思われる。最後に、ステージⅡの粒界と粒内の混在破面のでき方について考察すると、Fig. 12 (中段) に示すように、1個の結晶粒子のうち水素が比較的多く集まっている粒界でまずはじめに割れ、水素が比較の少ない粒界は割れないで残っている。しかし、まわりの粒界が割れていくと耐えきれなくなり (K 値とのかねあいで決まる) ついには割れに至る。この箇所が擬へき開破面であると考えられる。Fig. 13 (a) に示すように、き裂が途中とだえている箇所をエッチングし、Fig. 13 (b) に示す。図より、とだえている箇所が粒内であることがわかる。

5 結 論

(1) 水素ぜい化による割れ破面は、引張強さが115, 150, 170 kg/mm² については粒界割れが主要な破面であるのに対して、引張強さが100 kg/mm² では粒内割れが主要な破面であった。

(2) 粒界破面率は K 値が増加すると減少し、80 MNm^{-3/2} より大きい K 値ではすべて粒内割れであった。一方、 K_{ISCC} 近くで100%に近づくことが明らかとなった。

(3) き裂進展速度が増加すると、粒界破面も増加したが、これは(4)で述べるように水素含有量が増加したためと考えられる。また、一つの供試材に着目すると、き裂進展速度が増加すると粒界破面率は減少する傾向にあった。これは(3)で述べたように K 値が増加したためと考えられる。

(4) 水素含有量が増加すると粒界破面率も増加する

ことがわかった。このように、粒界破面率を水素含有量で整理できるものについては、 K_{ISCC} および $(da/dt)_I$ を水素含有量で整理できた。

(5) 水素ぜい化による粒界割れは旧オーステナイト粒界で割れていることが明らかとなった。

(6) X線マイクロアナライザにより、供試材の主要成分のうち、炭素元素を除く成分を調べた結果、粒界にとくに偏析してなかった。

(7) 破面形態は、水素の存在する位置で決まり、粒界破面率は粒界での水素含有量で決まると推定される。ロット2および3がロット1に比べて粒界破面率が多いのは水素と粒界との相互作用が大きいからである。相互作用の差は、両者の金属組織あるいは粒界の性質のちがいによるものと考えられる。

(8) き裂進展過程においてまず粒界が先に割れて、あとで割れた箇所が擬へき開破面と思われるが、この擬へき開破面はき裂進展速度を決めてはいないと思われる。き裂開始点への水素の拡散が、き裂進展速度を決めていると考えられる。

本研究の遂行に関し、材料の提供を賜りました住友金属工業(株)中央研究所次長寺崎富久長博士に厚くお礼を申し上げます。

(昭和53年5月25日 第10回フラクトグラフィ部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) C. D. Beachem, Metallurg. Trans., **3**, 437 (1972).
- 2) 寺崎富久長, 材料, **29**, 108 (1979).
- 3) 米沢俊一, 山川宏二, 吉沢四郎, 材料, **32**, 1125(1983).
- 4) 米沢俊一, 山川宏二, 吉沢四郎, 防食技術, **31**, 526 (1982).
- 5) 牧 正志, 田村今男, 熱処理, **17**, 316 (1977).
- 6) E. Heyn, Metallographist, **6**, 37 (1903).
- 7) 日野谷重晴, 寺崎富久長, 高橋啓三, 鉄と鋼, **64**, 899 (1978).
- 8) 土田栄一郎, 松尾政弘, 小林英男, 井上信彦, 小玉正雄, 材料, **29**, 623 (1980).
- 9) J. M. Marder and A. R. Marder, Transactions of the ASM, **62**, 1 (1969).
- 10) 中里福和, 寺崎富久長, 鉄と鋼, **61**, 856 (1975).