水素添加された高強度鋼の破壊を導く擬へき開き裂の形成について†

小柳 貢士* 鈴木 哲也** 山田 邦博***

Development of Quasi-Cleavage Crack Leading to Fracture
of Hydrogen Charged High Strength Steel

by

Mitsushi OYANAGI*, Tetsuya SUZUKI** and Kunihiro YAMADA***

Nature of the critical crack, which triggers hydrogen assisted fracture of the high strength bolt steel ASTM A490 has been studied with an emphasis on the metallurgical observation of the subsurface quasi-cleavage crack. The macroscopic fracture facet, appeared on the SEM photograph of the fractured surface, is formed by coalescence of a number of neighbouring cracks, which have different initiation sites. Detailed examination with TEM and optical microscope revealed that the initiation and early stage of propagation prefer transgranular mode. The preferential crack path in this type of high-strength steel traces mostly along the lath or packet boundary of the prior austenite grains.

Key words : Delayed fracture, Hydrogen embrittlement, Quasi-cleavage crack, Intergranular crack, Fractography, Prior austenite grain, Tempered martensite.

1 緒 言

構造物・強度部材の予期せぬ破壊を防止する為、材料の高強度化・強じん化を通じて種々の破壊防止策が講じられている。一方、これらの強度向上、破壊防止の試みにも拘わらず、鉄鋼材料では強度レベルの上昇につれて、鋼中に侵入した水素に起因する、遅れ破壊と呼ばれるきわめてぜい性的な破壊現象が度々現れる。^{1)~6)}遅れ破壊におけるき裂の形成過程については、内部き裂の直接把握が困難であることから、これまで、主として走査型電子顕微鏡 (SEM) 等を用いた、いわゆるフラクトグラフィを有効な解析手段としてきた。遅れ破壊現象の解明を目指す従来の研究では、実際の構造物に用いられるボルトのネジ底形状を模し、また加速試験的な意味あいから、切欠き等の応力集中部を有する試験片が多く用いられてきた。その結果、遅れ破壊の主たる破壊過程は粒界割れ (IG き裂) の形成によって特徴づけられる事となった。^{7)~9)}一方、巨視的な応力集中部を持たない平滑試験片を用いて同様の定荷重負荷試験を行った場合にも切欠き材と同様顕著な遅れ破壊現象が現れる。^{10)~20)}しかしながら破面から推定される平滑材のき裂進展の特徴は、これまでの切欠き材の場合とは明瞭に異なり、Fig. 1 に示すように、遅れ破壊の最初期段階において、従来の切欠き材には全く認められない比較的大きな擬へき開き裂 (QC き裂) 破面領域が材料内部に形成されるところにある。この QC き裂は、その後の安定成長過程を経て限界寸法 L_{QC} に達した後に、IG き裂への遷移と同時に不安定成長を開始し、さらにディンプル (MVC) 型き裂への遷移の

後、最終破壊に至ることが明らかとなっている。^{12)~15)}そこで本研究では、遅れ破壊を導く引き金ともいえるこの初生 QC き裂の生成・進展挙動の基礎的な知見を得、次いでそれらの力学的・金属組織学的検討から、遅れ破壊をもたらす力学的要因の一つを明らかにすることを目的とした。

2 供試材および実験方法

供試材には高張力ボルト鋼 ASTM A490 を用い、これを平行部長さ 10mm、同直径 5mm の試験部を持つ、丸棒平滑材に加工した後、油焼入れ (1150℃ 20min 保持→870℃ 10min 保持後急冷)、焼もどし処理 (200℃ 1hr, 400℃ 1hr) を施した。これらの試験片をそれぞれ 200℃ 焼もどし材および 400℃ 焼もどし材と称し、それらの機械的性質を Table I に示した。定量金属学の手法を用いて得られた組織の旧オーステナイト粒径の平均値は 105μm である。遅れ破壊試験は 3ton クリープ試験機を利用した定荷重負荷の下で行い、その際の水素添加は負荷開始と同時に、0.5mol/l (1 規定) 硫酸中、電流密度を 1000A/m² とした陰極電解法により行い、負荷の間一定の添加条件を保った。

Table I. Mechanical Properties of heat-treated ASTM A490.

Specimen	UTS (MPa)	Fracture stress (MPa)	0.2% Proof stress (MPa)	Reduction in Area (%)	Micro-Vickers hardness (P=100g)
200℃ Temp.	1710	1320	1280	46	525
400℃ Temp.	1352	883	1133	56	447

† 原稿受理 平成 13 年 6 月 27 日 Received June 27, 2001
* 慶應義塾大学大学院 (現在 日産自動車㈱) 〒223-8522 横浜市港北区日吉, Graduate Student, Keio Univ., Kouhoku-ku, Yokohama, 223-8522
** 慶應義塾大学理工学部機械工学専攻 〒223-8522 横浜市港北区日吉, Dept. of Mech. Eng., Keio Univ., Kouhoku-ku, Yokohama, 223-8522
*** 正 会 員 慶應義塾大学理工学部機械工学専攻 〒223-8522 横浜市港北区日吉, Dept. of Mech. Eng., Keio Univ., Kouhoku-ku, Yokohama, 223-8522

著者らのこれまでの研究^{10)~20)}によれば, 平滑材を用いた定荷重負荷の下での遅れ破壊試験の場合, Fig. 1に示したQCき裂は安定き裂として, IGき裂は不安定き裂としてそれぞれ進展することが明らかにされているから, 遅れ破壊寿命曲線の下限界値近傍の応力レベルで十分な負荷時間経過後に遅れ破壊試験を中断すれば, QCき裂が材料内部に存在する状態にある試験片を得ることが期待される。

Fig. 2は, これまでに得られているASTM A490の遅れ破壊寿命曲線である。ここでは水素添加条件が $500\text{A}/\text{m}^2$ であり, 本実験の $1000\text{A}/\text{m}^2$ と異なるものの, いずれの添加条件でも下限界応力値はほぼ同等であるこ

Fig. 1. Characteristic feature of the fracture surface of unnotched specimen under delayed fracture.

Fig. 2. Delayed fracture test of heat-treated ASTM A490.^{12), 19)}

とが確かめられているから,^{12), 19)} この結果から推定される下限界応力値 ($\sigma = 100\text{MPa}$) の80%の負荷 (80MPa) の下で定荷重負荷試験に供した。

この試験片の平行部を縦割りにし, 直径を含む縦断面が現れるように樹脂埋めし, エメリーおよびバフ研磨を施し, 同面上に認められるき裂の生成箇所および進展経路の特徴を光学顕微鏡, 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて調べた。なお, き裂近傍の組織はピクリン酸飽和水溶液と界面活性剤との混合液に塩化第二鉄水溶液ならびに濃塩酸を添加した腐食液²¹⁾により処理し, それによって旧オーステナイト粒界および粒内組織を現出させた。また, き裂近傍の薄片試料を作製し透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察に供した。これによって, これまでSEMによる破面解析から得ることの出来なかったき裂の進展経路と材料内部組織との関わりを知ることが可能となった。

3 結果および考察

3.1 SEMによる破面解析

200℃焼もどし材を $\sigma = 80\text{MPa}$ のもとで $t = 48\text{hr}$ 負荷後, 負荷を中断し試験片内部にQCき裂の存在が期待される試験片を準備した。次に, この試験片を200℃1hrの真空脱水素処理後,⁶⁾ ひずみ速度約 $1 \times 10^{-4}/\text{s}$ で引張破断させた。得られた破面には, 遅れ破壊過程で形成された内部QC破面部分が, 水素除去後の引張破断時に形成されたディンプル破面領域に囲まれて存在していることが認められると同時にこのQC破面の形態は, これまで著者らが報告してきた平滑材の遅れ破壊破面に観察されたQC破面形態^{10)~20)}と全く同一であることを確認する事が出来た。

一方, 同様の手法によって得られた400℃焼もどし材破面の安定き裂成長部分は, 200℃焼もどし材の場合と異なり, QC単独破面ではなくIGとQCの混在破面である事ことがSEM写真から確認できた。これらの事実は, 初生き裂の選択的生成・進展経路が焼もどし温度の上昇によって変化することを示している。これまで著者らは, 平滑材の遅れ破壊破面上に現れるIGき裂, QCき裂破面部分がSEM写真上で極めて特徴的な形態として明瞭に認識される事から, き裂進展経路が粒界を辿るものか粒内を進展するかの区別を比較的低倍率のSEM写真上で行ってきた。^{10)~20)} これにより遅れ破壊現象の力学的側面をSEM写真による破面解析から得られるき裂生成・進展挙動の特徴によって, 比較的単純に説明することが出来た。しかしながら, き裂進展経路選択性的変化と焼もどしに伴う析出等によって生ずる局所的且つ金属組織的な様相の変化との関係をSEM写真による破面形態の特徴のみから記述する事は困難である。そこで以下に改めて, SEM観察時と同じ材料, 同じ負荷履歴を与えた試験片を準備して, 試験片縦断面に現れるき裂の金属組織学的観察を行う事とした。

3.2 初期き裂のき裂進展経路特性

前節と全く同一の材料, 負荷履歴 ($\sigma = 80\text{MPa}$, $t = 48\text{hr}$) を持つ, 200℃焼もどし材を準備し, 同材の直径を含む任意の縦断面部に観察されるき裂の一例をFig. 3

Fig. 3. Typical example of a stable crack observed in subsurface at the cross section including the diameter of the specimen.

の光学顕微鏡写真に示す。

まず、この初生き裂は、大きな塑性変形を伴わずぜい性的に進展し、さらに、単一き裂の進展ではなく、複数の箇所生成したき裂が連結して形成されていることが分かる。その進展経路は、これまでSEM写真による破面の形態から判断した結果とは異なり、粒界をも含む粒内と粒界の混合型経路であることが縦断面観察から新たに分かった。この縦断面上に観察される連結していない、夫々のき裂の軸直角方向投影長さの頻度分布図を Fig. 4 に示す。これらのき裂長さの総和は $15,097\mu\text{m}$ であり、それらの {粒界進展長さ: 粒内進展長さ} の割合を調べたところ、およそ {30%: 70%} であった。すなわち、これまで行ってきた安定き裂成長部分の破面解析の場合、SEM写真上には明瞭なIGき裂破面が認められなかったが、改めてその縦断面の微視組織を現出した上で、き裂進展経路の特徴を調べた結果、き裂進展経路は、粒内を進展する部分が多いものの、粒内だけではなく、粒界に沿って進展する部分のあることが分かった。今回の縦断面観察によれば、非金属介在物、粒界三重点などを起点として全く別々に形成された初生き裂は、それぞれ数十 μm オーダーの複数の微小き裂へと進展の後、先の Fig. 3 にも示した様に、これらの微小き裂同志が相互に連結して、結果としてSEM破面写真上に観察されると

Fig. 4. A histogram of the crack length observed on the cross section (200°C tempered, $\sigma = 80\text{MPa}$, $t = 48\text{hr}$).

ころの数百 μm オーダーの寸法をもつ安定成長き裂、すなわち“QC破面”を形成するに至ることが明らかとなった。巨視的QC破面の最大深さ寸法 $L_{QC}(m)$ が、グリフィス流のぜい性破壊条件式における限界き裂寸法に相当し、破断応力 σ_f (MPa) との関係式、

$$\sigma_f \cdot L_{QC}^n = C \quad (n = 0.44 \sim 0.52, C = 4.7 \sim 6.2)$$

を満たした時点で不安定破壊が開始することは既に報告した。^{12), 13)}

このQCき裂を旧オーステナイト粒内の微視組織との関係から調べてみると、Fig. 5に示すように、粒内き裂進展経路の大部分はマルテンサイトラスに沿っている。従って、旧オーステナイト境界近傍のラスの形状が複雑に入り組んでいる箇所においては、き裂の形状も単純な直線状とはならず、局所的なラス、パケット境界に沿う複雑な形状を呈するようになる。すなわち、粒内において安定成長する初期き裂挙動は、ラス組織の存在とその形態に大きく依存することが明らかとなった。

ラス間に残存するフィルム状のオーステナイト、またそれが焼もどし処理によりラス間に析出した微小炭化物の存在²³⁾等が密接に関係するものと推測される。

3・3 水素の凝集と負荷の有無によるき裂進展経路選択性の変化

同一の供試材 (200°C焼もどし材) を、同一の負荷条件 (80MPa) の下で、負荷中断までの経過時間のみをそれぞれ 12hr, 24hr および 48hr とした試験片を各一本ず

Fig. 5. An micrograph of the crack propagating along the lath in the prior austenite grain (200°C tempered, $\sigma = 80\text{MPa}$, $t = 48\text{hr}$).

つ選り出し、前同様の直径を含む縦断面のき裂観察を行った。各縦断面上に観察されたき裂長さの頻度分布のうち 12hr 経過試験片に対する結果を Fig. 6 に示した。48hr 経過試験片に対する結果はすでに示した Fig. 4 である。これらのき裂寸法の頻度分布から得られた最も長い主き裂は、それぞれ $414\mu\text{m}$, $732\mu\text{m}$, $1,205\mu\text{m}$ であり、12hr, 24hr, 48hr と負荷時間の増加と共に、増加傾向を示した。すなわち、この結果は、降伏強度 $\sigma = 1280\text{MPa}$ の 7% 以下の応力レベルの下でも、き裂が依然として成長し続けていることを示している。この縦断面上に現れた全き裂長さの総和を対象に「粒内進展長さ：粒界進展長さ」の割合を、上述の 3 種類の試験片について調べた結果を Fig. 7 に示す。同図から負荷経過時間の増加とともに、き裂の粒内進展部長さの割合が減少し、粒界進展部長さの割合が増加していることがわかる。上述の安定き裂は粒界・粒内を区別することなく、主として粒内において形成され、時間の経過とともに複数のき裂の連結を伴って成長して、ある程度の長さまで達すると、粒界進展を効果的に促進するなんらかの要因が現れてくることが示唆される。その要因として「き裂先端

の応力集中の効果により促進される凝集水素の存在」が挙げられる。

材料中に十分な水素が存在する場合には、初生き裂は平滑材試験片で且つ、外力の負荷がない条件下であっても侵入した水素の働きのみによって形成され、主に組織の圧延方向に沿って選択的に進展することが報告されている¹⁴⁾では材料内に十分な水素が存在する場合に、負荷の存在が IG き裂の形成を促進させる働きを明確に持つか否かを調べてみることにした。この目的のために準備した、 200°C 焼もどし材に、まず外力負荷を与えない状態で、電流密度 $1000\text{A}/\text{m}^2$, 48hr 水素添加のみを施した後、前同様の手法による縦断面観察を行った。この断面には無負荷にも拘わらず多くのき裂が観察され、それらの長さの総和は $6,590\mu\text{m}$ に達した。それらのき裂について「粒内進展長さ：粒界進展長さ」の割合を調べてみると、Fig. 8 に示すように「90%：10%」であった。つまり、無負荷の下で水素の侵入のみによって形成する初期き裂の選択的進展経路は大部分が粒内であることが分かった。一方、水素添加開始と同時に、負荷 (80MPa) を与えた場合には「粒内進展長さ：粒界進展長さ」の割合はおよそ「70%：30%」と変化し、無負荷の場合に比べ粒内き裂の割合が減少する傾向を示した。

この結果は、IG き裂の形成には、ある程度の長さまで達した初期き裂と、外部からの応力負荷によるき裂先端の応力集中、およびそれらにより誘起される水素凝集が必要であることを示唆するものと言えよう。

3・4 焼もどしに伴うき裂進展経路選択性の変化

遅れ破壊過程のき裂形成箇所の組織選択性には、負荷の有無に加えて微視的不均質性が強く関与している。焼もどしに伴う炭化物の析出は、き裂進展経路の選択性に関わる大きな微視組織的要因であると考えられる。焼入れによって組織中に過飽和に固溶された炭素原子は、 200°C 程度の焼もどしによる析出によって、薄い板状の ϵ

Fig. 6. A histogram of the stable cracks observed on the cross section (200°C tempered, $\sigma = 80\text{MPa}$, $t = 12\text{hr}$).

Fig. 7. A change of the fraction of IG crack during the stable crack growth (200°C tempered, $\sigma = 80\text{MPa}$).

Fig. 8. A comparison of the fraction of IG/QC crack between {hydrogen charged under no applied stress} and {hydrogen charged under applied stress}.

炭化物 ($\text{Fe}_2\sim_3\text{C}$) としてマルテンサイト組織中, 例えば旧オーステナイト粒界, ラス境界等に析出し, さらに $350^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ 程度に焼もどし温度をあげると, ε 炭化物がセメンタイト (Fe_3C) に移行し, 同時に粒界セメンタイトも板状に成長することが報告されている.²³⁾ このような事実に基づいて考えるならば, 200°C および 400°C 焼もどし材を準備し, それらの遅れ破壊試験結果を比較することから, 炭化物析出状態の相異が及ぼす遅れ破壊時のき裂経路選択性の変化を知る事が出来よう. そこで, 400°C 1hr の焼もどし処理を施した試験片について, $\sigma = 80\text{MPa}$ の下で定荷重負荷を加え, $t = 48\text{hr}$ 後に負荷を中断し前同様の縦断面き裂観察に供した. 縦断面に現れた初生き裂の形態は Fig. 9 に示すように, 400°C 材の場合には, き裂自体は同様な安定き裂でありながら, 200°C 材に比べ, IG き裂が支配的な傾向へと遷移していく事が分かった. すなわち, 炭化物の析出・成長が, 初生き裂の形成箇所を粒界へと変える役割を演じているものと言えよう.

3・5 200°C 焼もどし材の TEM を用いた微視的観察

前節までに述べたように, 初生き裂の進展経路選択性には, 旧オーステナイト粒内のラスの境界に析出した微小炭化物の及ぼす影響が大きいものと推測される. そこで, 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて 200°C 焼もどし材の初生き裂の進展経路と微視組織因子との間の関係を調べた. 結果を Fig. 10 に示す.

Fig. 10 では, き裂と平行にラスが存在し, これは前述の光学顕微鏡による観察と一致している. また, 同じき裂に沿って, 数百 μm オーダーの, ラス組織 (母相) とは異なる物質 (第 2 相) が確認され, これが微小炭化析出物であると推測される. さらに, Fig. 11 に示したように, き裂を挟んで方位の異なるラス群のぶつかる境界, すなわちパケット境界をき裂が進展した痕跡も認められた. さらに, 電子回折パターンを解析したところ, 図中左側の領域は $[113]$ 方向からみたラスであり, 図中右側

Fig. 9. Influence of tempering temperature on the fraction of IG crack.

Fig. 10. A TEM photograph of the crack path along the martensite lath.

Fig. 11. A TEM photograph of the crack path along the martensite packet boundary.

の領域は $[111]$ 方向からみたラスであることが分かった.

上述のように, き裂は, 粒内を進展する場合, ラスとラスの間を縫うように進展する. しかし, パケット境界がき裂の進展経路上に存在する場合には, ラス境界よりパケット境界がき裂進展経路となる事も認められた. すなわち初生き裂 (QC き裂) の進展経路は, 光学顕微鏡レベルでは旧オーステナイト粒界と粒内であるが, TEM を用いた微視的観察によると, 粒内においてもさらに微視的尺度で割れやすい箇所を選択して進展していることが明らかとなった. 従って光学顕微鏡レベルから知れるき裂進展の選択的経路が粒内であっても金属組織学的にはさらに微小な構成組織の境界を選択している事が分かった.

4 結 論

本研究は, 高張力ボルト鋼 ASTM A490 の水素誘起型遅れ破壊過程の中で, 破壊の初期段階に材料内部において多数生成するため, 従来把握が困難であった初期き裂の生成・進展挙動について検討することにより, 以下の結論を得た.

(1) 高強度鋼の遅れ破壊過程の初期に形成される巨視的な擬へき開き裂破面は, 単独き裂の生成・進展によって形成されるのではなく, いくつかの微小き裂が個々に生成・進展した後に, 連結して形成されるものである.

(2) SEMを用いた破面形態の解析によって、従来擬へき開き裂とされてきた破面は、粒内のみではなく、部分的に旧オーステナイト粒界を選択的経路とする粒界き裂と旧オーステナイト粒内のパケット、ラス境界を辿る粒内き裂の混合型き裂破面である。

(3) き裂進展の選択的経路が粒内であっても、金属組織学的には旧オーステナイト粒よりもさらに小さい構成組織、例えばパケット、ラス等の境界を選択する。この原因は、焼もどし伴って生ずる微小炭化物の析出に関連した材料内の最弱箇所の遷移に関わるものである。

参 考 文 献

- 1) A. R. Triano, Trans. ASM, **52**, 54 (1960).
- 2) J. P. Hirth and H. H. Johnson, Corrosion, **32**, 3 (1976).
- 3) 菊田米男, 日本機械学会誌, **82**, 138 (1979).
- 4) 中里福和, 金属学会会報, **21**, 441 (1982).
- 5) 松山晋作, 遅れ破壊, p.1 (1989) 日刊工業新聞社.
- 6) 日本鉄鋼協会, 遅れ破壊解明の新展開 (1997).
- 7) W. W. Gerberich and Y. T. Chen, Metal. Trans., **6A**, 271 (1975).
- 8) M. F. Stevens and I. M. Bernstein, Metal. Trans., **20A**, 909 (1989).
- 9) 横堀寿光, 根本剛直, 佐藤浩二, 山田哲也, 日本機械学会論文集, **A-59**, 2120 (1993).
- 10) 水口俊直, 山田邦博, 國尾 武, 日本機械学会論文集, **A-56**, 114 (1990).
- 11) 木村勝彦, 山田邦博, 日本機械学会論文集, **A-58**, 78 (1991).
- 12) M. Ishikawa, Y. Nakatani and K. Yamada, "Hydrogen Transport & Cracking in Metals", The Institute of Materials, 95 (1995).
- 13) K. Tsuboi, H. Yatabe and K. Yamada, Science and Technology (The Institute of Materials), **12**, 400 (1996).
- 14) 中谷祐二郎, 山田邦博, 日本機械学会論文集, **A-63**, 1392 (1997).
- 15) H. Yatabe, K. Yamada, E. R. de los Rios and K. J. Miller, Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structure, **18**, 377 (1995).
- 16) 中谷祐二郎, 鞠 勝彦, 山田邦博, 日本機械学会論文集, **A-64**, 2561 (1998).
- 17) 中谷祐二郎, 細貝 卓, 山田邦博, 日本機械学会論文集, **A-65**, 1498 (1999).
- 18) Y. Nakatani, H. Matsuoka and K. Yamada, Fracture from Defects (Ed. M. W. Brown, E. R. de los Rios and K. J. Miller), **3**, 1121 (1998).
- 19) Y. Nakatani, T. Higashi and K. Yamada, Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structure, **22**, 393 (1999).
- 20) H. Yatabe and K. Yamada, The Proc. 13th European Conference on Fracture in CD-ROM (2000).
- 21) 榎本雅巳, 宋 森弘, 山田邦博, 清水真佐男, 國尾 武, 日本機械学会論文集, **A-40**, 407 (1974).
- 22) 牧 正志, 田村今男, 鉄と鋼, **67**, 12 (1981).
- 23) 例えば, 日本鉄鋼協会編, "鋼の熱処理", p.62 (1969) 日本鉄鋼協会.