高強度鋼平滑材の遅れ破壊過程における擬へき開割れの役割*

木村 勝彦^{*1}, 山田 邦博^{*2}Role of Quasi-Cleavage on the Delayed Fracture Process
of High-Strength Steel

Katsuhiko KIMURA and Kunihiro YAMADA

The mechanistic condition of delayed fracture was studied on the basis of fractographic analysis in the SEM photograph of the fractured surface of cathodically charged quenched/tempered SNCM 439 and 0.36%C plain carbon steels. A typical feature of the fracture process of both materials can be characterized as the quasi-cleavage facet in the vicinity of the crack origin followed by the intergranular facet and dimple pattern resulting in a brittle fracture. The fracture condition of this brittle fracture can be characterized on the basis of two parameters, the nominal applied stress and the depth of the crack origin. Discussion has been made on the estimation of the threshold stress of the delayed fracture test from the application of the above brittle fracture condition.

Key Words: Hydrogen Embrittlement, Fracture Criterion, Fractography, Fracture Mechanics, Brittle Fracture, Material Testing

1. 緒 言

鉄鋼材料は、その強度レベルが上昇するにつれ、環境中の水素に極めて敏感な破壊挙動を示すようになる^{(1)~(5)}。このような水素脆化あるいは遅れ破壊現象におけるき裂進展過程の評価は、破壊力学的パラメータを用いたき裂進展速度、およびその下限界値に関するものが多くを占め^{(6)~(9)}、き裂生成および初期段階進展挙動が直接破壊の引き金となるような微小き裂挙動に関しては、依然として未知のままとなっている。

水口ら⁽¹⁰⁾は、切欠材と平滑材における初期段階破壊過程が大きく異なることを示し、破面観察から見出された平滑材破面上の非金属介在物を起点とする特異な放射状、および通常の擬へき開割れ破面が、破壊を直接引き起こす限界き裂と推論されること、またそれを基に、遅れ破壊の力学的破壊条件が、同き裂寸法および負荷公称応力によって評価し得ることを示した。

本研究では、高強度レベルを有する中炭素低合金鋼 SNCM 439、および中炭素鋼 S 35 C 焼入れ焼戻し材

を用いて、これに添加する水素量、水素添加方法、試験片寸法を変化させて遅れ破壊試験を行い、平滑試験片に現れる特徴的なき裂生成・進展の様相の一般性を明らかにし、それらを基に、遅れ破壊過程における水素の役割について検討を加えるものとする。

2. 試験片および実験方法

供試材料は、中炭素低合金鋼 SNCM 439 および中炭素鋼 S 35 C である。これらを図 1 に示すような長さ 10 mm、直径 5 mm の平行部を有する試験片形状に加工後、油焼入れを行った。試験片寸法の影響を調べるため、SNCM 439 については一部直径 10 mm の試験部直径を持つ試験片を作成した。この試験片の平行部

図 1 試験片形状寸法

* 平成 3 年 10 月 17 日 第 69 期全国大会講演会において講演、原稿受付 平成 3 年 7 月 19 日。

^{*1} 准員、(株)日立製作所 機械研究所 (〒300 土浦市神立町 502)。

^{*2} 正員、慶應義塾大学理工学部 (〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1)。

をエメリーペーパーおよびバフ研磨によって鏡面に仕上げた後、200°C・1時間の真空焼戻しを行い、破壊試験に供した。水素を添加しない状態での両材の機械的性質は表1に示した。

水素の添加は、1 N・H₂SO₄中、陽極に白金を用いた陰極電解法により、試験部面積150 mm²に対し3種類の電流密度(100, 300, 500 A/m²)で行った。試験部以外はテープ、シール材で絶縁した。

遅れ破壊試験は、3 t クリープ試験機を用いて定荷重負荷の開始と同時に水素添加を開始し、破断に至るまで一定の条件で行った。プレチャージ材の遅れ破壊試験は、電流密度100 A/m²あるいは500 A/m²で24時間水素添加を施した後に試験を開始した。プレチャ

表1 機械的性質

	UTS (MPa)	Fracture stress (MPa)	0.2% Proof stress (MPa)	Reduction in area (%)
SNCM439	1970	1490	1500	45.4
S35C	1950	1600	1630	38.4

図2 破面率測定領域($a=1$ mm, $b=0.5$ mm, ただし d の大きさによって多少調整した)

図3 3種類の陰極チャージ条件のもとで得られたSNCM439平滑材の遅れ破壊試験結果

ージ材の引張試験は、100 A/m²で24時間水素添加を施した後に、MTS 880試験機を用いて行った。

破面観察はSEMにより行い、破壊の起点となった介在物の試験片表面からの深さ寸法および破面率の測定は破面SEM写真上で行った。破面率は、図2に示すような破壊の起点部周辺の面積0.3~0.5 mm²の範囲内において擬へき開割れ破面の占める割合を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 遅れ破壊試験結果 試験部直径5 mmのSNCM439平滑材を用いて、3種類の電流密度(100, 300, 500 A/m²)で水素の連続添加のもとで行った遅れ破壊試験の結果を図3に示す。同図から、電流密度が100 A/m²から300 A/m²・500 A/m²へと増加するにつれて寿命が短くなること、および寿命曲線が水平に近づく3000分経過後も破断しなかった応力の最大値から推定される下限界応力が低下することなどが認められる。すなわち、電流密度が100 A/m²の場合、この下限界応力値はおおよそ230 MPaであったのが、300 A/m²と500 A/m²の場合はいずれも130 MPaとなった。このように電流密度100 A/m²と300 A/m²・500 A/m²とでは、水素が遅れ破壊に及ぼす効果の程度が異なっており、本実験の場合、電流密度が300 A/m²以上では、陰極チャージによる水素の影響は頭打ちとなることを示唆しているようにも見える。

この遅れ破壊過程におけるき裂の生成・進展はまず内部を起点とするから、その進行過程の把握が困難であるため、破断後の試験片破面上の観察から検討した。一例として、図4に電流密度500 A/m²、負荷応力140 MPaのもとで730分経過後に破断した試験片破

図4 SNCM439平滑材の遅れ破壊破面上に認められる初期段階き裂成長部分のSEM写真(500 A/m², $\sigma=140$ MPa, $t=730$ min)

面の、初期段階き裂進展部分の SEM 写真を示す。これは前報⁽¹⁰⁾で報告した場合と同様、き裂が材料内部の非金属介在物を起点とし、まず放射状擬へき開割れ破面を形成し、その後、擬へき開割れ破面から粒界割れ破面形成へと進行していく様子を示している。破面はその後ディンプル破面となってほぼ全断面を覆った。このような破面形態は、いずれの電流密度においても全く同様であった。図5は今回の平滑材に現れる遅れ破壊特有の脆性破面形態を模式的に示したものである。

この遅れ破壊過程の最終段階に現れる脆性破壊挙動を力学的に評価する一つの試みとして、破壊の起点となった介在物の試験片表面からの深さを限界き裂寸法とみなし、遅れ破壊の最終破壊条件が、起点介在物深さ d と負荷公称応力 σ という力学的パラメータのみによって、次式のように表されることが報告されている⁽¹⁰⁾。

$$\sigma \cdot d^{0.44} = 5.4 \quad \dots\dots\dots (1)$$

σ : 負荷公称応力 [MPa], d : 起点部深さ [m]

図5 平滑材の遅れ破壊に特有の破面形態の模式図

図6 SNCM 439 材の遅れ破壊時の負荷公称応力と起点部深さの関係

式(1)は電流密度が 100 A/m² なる特定の条件のもとで行われた結果に対して提案された条件式であり、一般には次式で示されるものであろう。

$$\sigma \cdot d^n = C \quad \dots\dots\dots (2)$$

n, C : 定数

そこで、本実験における新たな結果を含めて同様の手法によって整理した結果を図6に示す。同図は、破壊条件が電流密度によらず一定とみなし得る結果を示しているものと言えるから、この全プロットを最小二乗法によって整理し式(2)の定数を定めると、 $n=0.42$, $C=7.3$ となった。図6に示すこれらの結果から、遅れ破壊の最終破壊条件が電流密度によらず上述のGriffith 流の脆性破壊条件を満足することが示された。

しかしながら、この力学的破壊条件は、遅れ破壊のもう一つの大きな特徴である時間依存形の破壊挙動を説明するものではない。

遅れ破壊現象は水素の拡散挙動と密接に関連している⁽¹⁰⁾から、本実験の遅れ破壊寿命は、水素が起点介在物位置まで内部へ拡散する過程と、その後のき裂生成・進展の過程に費やされる時間の和とみなせよう。したがって、遅れ破壊試験開始前にあらかじめ水素を十分に添加しておいた場合には、遅れ破壊過程における水素の拡散過程が省略されようから、寿命はき裂生成・進展の過程のみに対応することになり、結果として遅れ破壊寿命は先の結果に比べて著しく短くなることが予測される。このことを確かめるために、あらかじめ水素を十分に添加した試験片(プレチャージ材)を用いて遅れ破壊試験を行うこととした。水素添加条件は、無負荷のもとで電流密度 100 A/m² および 500 A/

図7 プレチャージ材と通常の遅れ破壊試験結果との比較(SNCM 439 材)

m²、添加時間は図3の結果を考慮して1440分(24時間)とし、その後水素添加を継続しながら遅れ破壊試験を行った。得られた結果を図3の結果に重ねて示したのが図7である。同図から、すべての試験片が応力負荷を開始してから数十分以内に破断し、先の遅れ破壊試験結果と比較して著しく寿命が短くなっていることがわかる。この結果と、図3に示したように電流密度によって寿命が変化することと併せて考えると、遅れ破壊の寿命は鋼中の水素の拡散過程に要する時間によって大きく影響を受けることが理解されよう。一方、この場合の負荷応力と起点部深さの関係は図8に示すように、図6同様の結果が得られた。

3・2 S 35 C 平滑材の結果 SNCM 439 材について述べてきたような現象が、他の構造材料にも一般的に生じ得るものか、あるいはSNCM 439 材だけに特徴的に生じたものなのかを調べるため、供試材に構造用炭素鋼 S 35 C を選び、前同様の遅れ破壊試験を行った結果を以下に述べよう。

試験部直径 5 mm の試験片を用い、電流密度 100 A/m² のもとで遅れ破壊試験を行った結果、S 35 C 平

図 8 プレチャージ材の遅れ破壊における負荷応力と起点部深さの関係(SNCM 439 材)

図 9 S 35 C 平滑材の破面 SEM 写真
($\sigma = 400$ MPa, $t = 175$ min)

滑材においても SNCM 439 平滑材と同様、図9に示すように試験片内部の介在物からき裂が生じ、放射状に進展する擬へき開割れ破面が観察された。したがって、このような破面形態は鋼種によらず遅れ破壊過程のき裂進展特有のものと言えよう。

さらに、負荷応力と起点部深さの関係は図10に示すようであり、S 35 C 材の場合にも破壊条件はGriffith流に整理できることが確認された。

3・3 破壊力学的評価 これまでは破壊条件をごく単純に考えるため、その評価には単に起点介在物深さと負荷公称応力を用いてきたが、破面形態のうち、放射状の擬へき開割れの部分をある種の限界き裂とみなすことができれば、線形破壊力学の手法を用いて破断限界の K_{IC} 値を評価することも可能であろう。そこで、放射状擬へき開割れ部分を丸棒試験片内に埋まった円形欠陥とみなし、その最深部までの寸法を限界き

図 10 S 35 C 材における負荷応力と起点部深さの関係

図 11 SNCM 439 材における起点部深さ寸法と K_{IH} の関係(ただし、 Δ 印は図12の結果に示した直径 10 mm 材のもの)

裂寸法 c として次式⁽¹¹⁾により K_c を求めた。

$$K = F\sigma\sqrt{\pi c} \dots\dots\dots (3)$$

F : き裂寸法によって決まる形状係数⁽¹¹⁾

c : き裂寸法 [m]

この K_c を水素吸蔵材の破壊靱性値 K_{IH} とし、SNCM 439 について起点部深さに対して整理したのが図 11 である。同図から、ある程度のばらつきはあるものの起点部深さによらず $K_{IH} = 5 \sim 8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ と認められる。この値は、同程度の強度レベルにある 4340 鋼を用いた Sandoz の結果⁽¹²⁾ とおおむね一致する。このことは、本材料の破壊条件の検討に際し、水素添加による遅れ破壊過程を大略擬へき開割れ形成とその後の脆性的き裂進展の二段階に分け、放射状擬へき開割れ破面部分の深さを限界き裂寸法とみなした遅れ破壊の進展過程の評価が適切であることを示唆している。

このように考えるならば、上述の放射状擬へき開割れ形成過程は、高強度鋼平滑材の水素脆化過程に対して極めて重要な役割を演じているものと言えよう。

3・4 下限界応力値の推定 遅れ破壊の力学的条件が前述の破壊条件式(2)によって決まる場合、材料が決まれば、起点部深さ d に対応して応力 σ が決定されることになるから、起点部深さとして取り得る最大値が得られれば、遅れ破壊試験での破断下限界応力値を推定することができよう。例えば、本研究で用いた試験片の場合、試験部直径 5 mm であるから、起点部深さとして取り得る最大の寸法は半径寸法の 2.5 mm であり、式(2)から求まる下限界応力値は約 90 MPa と推定される。図 3 に示したように現実には得られている 130 MPa なる値は、負荷時間を 3 000 分で打ち切っていること、現実の破壊原因の多様性を考えると、

さらに長時間負荷のもとでは同程度の下限界応力が得られることが推測される。

この考えに従えば、起点部深さとして取り得る最大寸法が大きい試験片の場合には、下限界応力値がさらに低下することが推測され、寸法効果に対するある種の説明となることが期待される。そこで、SNCM 439 材の試験部直径を 10 mm としほかは 5 mm の場合と同じ試験片を新たに準備し、電流密度 300 A/m² のもとで前同様の遅れ破壊試験を行った。

その結果、負荷時間 3 000～5 000 分程度では、上述の推論に基づく低い下限界応力値を確かめることはできなかったが、破断した試験片の負荷応力と起点部深さの関係を、試験部直径 5 mm の試験片の結果に重ねると図 12 の結果が得られた。同図は、試験部直径 5 mm, 10 mm の試験片とも最終破壊条件が、 $\sigma \cdot d^{0.42} = 7.3$ なる式で表されることを示しているから、同式より計算される下限界値は、今後加速試験方法を工夫することにより推定可能になるものと思われる。

3・5 破面解析 従来、水素脆化破面の特徴は、粒界に P あるいは S が偏析することにより生じた粒界割れ、および負荷応力が増加するにつれて粒界割れから擬へき開割れへと遷移することにあると言われてきた⁽⁶⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。これらは主として予き裂を有する試験片を用いて得られた結果であり、そこにはいわゆるき裂の生成過程は含まれていない。一方、本研究で用いた試験片は平滑材であり、き裂の生成・進展のいずれの過程をも含むことから、従来観察されることのなかった遅れ破壊過程のき裂生成・初期段階き裂の進展と密接に関連する特徴的な放射状擬へき開割れ破面等が観察されたものと思われる。加えて、負荷応力が低い場合には放射状および通常の擬へき開割れが広い範囲にわたって観察され、その後粒界割れが現れるという、従

図 12 試験部直径 10 mm の場合の負荷応力と起点部深さの関係(SNCM 439 材)

図 13 擬へき開割れ破面率と負荷応力の関係(S 35 C 材)

来の結果⁽⁶⁾とは逆の傾向が認められている。そこで、この擬へき開割れの形成状況について調べるため、まず図2に示すような破壊の起点部周辺の面積0.3~0.5 mm²の部分を200倍に拡大したSEM写真上で、破面内に占める擬へき開割れ破面の割合を測定し検討を加えることとした。測定範囲内においては、擬へき開割れ破面以外はほとんど粒界割れ破面であった。

この擬へき開割れ破面率と負荷応力の関係は、SNCM 439もS 35 Cもほぼ同等であったので、S 35 C平滑材の遅れ破壊試験について調べた結果を図13に示した。同図は、負荷応力が低い場合、すなわち破断寿命が長く、遅れ破壊挙動の特徴が顕著になるほど、破壊起点部周辺における擬へき開割れ破面の割合が増加することを示している。このことは、従来予き裂材を用いた水素雰囲気下の遅れ破壊試験では観察することのできなかった、水素誘起き裂の生成および初期段階き裂進展過程の本質的特徴が、擬へき開破面形成と極めて密接な関係を持つことを示しているものと言える。しかしながら、現在この擬へき開破面形成に対して水素の果たす役割は明らかではない。

4. 結 論

(1) 鋼の遅れ破壊に現れるき裂生成・進展過程の特徴は、従来から知られている粒界割れ破面ではなく、き裂生成箇所近傍に現れる擬へき開割れ破面である。

(2) 遅れ破壊の最終段階に生ずる脆性破壊の条件は、破壊の起点となった介在物の表面からの深さ d を限界き裂寸法とみなし、負荷公称応力 σ を用いて次式で与えられる。

$$\sigma \cdot d^n = C \quad (n, C: \text{定数})$$

(3) 遅れ破壊時の脆性破壊条件を、破壊力学パラメータ K を用いて整理し、この時の限界値をある種の水素吸蔵材の破壊靱性値 K_{IH} とみなすと、これらはすでに報告されている同 K_{IH} 値と良い一致を示した。

(4) 遅れ破壊時の脆性破壊条件を用いて、遅れ破壊試験での破断下限界応力を推定する考え方を述べた。

本研究遂行に当たり熱心に協力いただいた、当時本塾生、朴政行君、片岡摂哉君に深く感謝します。

文 献

- (1) Troiano, A. R., *Trans. ASM*, 52(1960), 54.
- (2) McIntyre, P. (Oriani, R. A., Hirth, J. P. and Smialowski, M. 編), *Hydrogen degradation of Ferrous Alloys*, (1985), 763, Noyes Publication.
- (3) Price, C. E. and Norman, R. G., *Acta Met.*, 35(1987), 1639.
- (4) 菊田, 機誌, 82-723(1979), 138.
- (5) 中里, 金属学会会報, 21-6(1982), 441.
- (6) Beachem, C. D., *Metall. Trans.*, 3(1972), 437.
- (7) Gerberich, W. W. and Chen, Y. T., *Metall. Trans.*, A, 6(1975), 271.
- (8) Takeda, Y. and McMahon, C. J. Jr., *Metall. Trans.*, A, 12(1981), 1255.
- (9) Gao, M., Lu, M. and Wei, R. P., *Metall. Trans.*, A, 15(1984), 735.
- (10) 水口・山田・國尾, 機論, 56-522, A(1990), 114.
- (11) Murakami, Y. 編, *Stress Intensity Factors Handbook*, (1987), 654, Pergamon Press.
- (12) Sandoz, G., 文献(6)の1169ページ.
- (13) Bandyopadhyay, N., Kameda, J. and McMahon, C. J. Jr., *Metall. Trans.*, A, 14(1983), 881.
- (14) Kikuta, Y., Araki, T. and Kuroda, T., *ASTM STP*, 645(1978), 107.