水素脆化割れ過程中的の擬へき開および粒界割れの役割*

石 川 学^{*1}, 山 田 邦 博^{*2}Role of Quasi-Cleavage/Intergranular Fracture
on the Hydrogen Embrittled Cracking Process

Manabu ISHIKAWA and Kunihiro YAMADA

A study has been made on the evaluation of the mechanistic condition for the critical behavior of Quasi-Cleavage (QC) and Intergranular (IG) cracks in the hydrogen charged quenched and tempered ASTM A-490 steel. SEM fractographic examination revealed that the QC facet can be regarded as the critical length of the Griffith Crack independent of the variety of hydrogen charging condition; i. e., the transitional behaviour of QC to IG can be formulated as the following equation. $\sigma \cdot d_{\max}^{0.51} = 6.2$ (σ : stress [MPa], $d_{\max}$: QC fracture length [m]) Transition of fracture mode from IG crack to MVC could be dependent on the amount of hydrogen. This transitional behaviour of the crack from IG to MVC was also discussed with the measurements of the distance from the surface to the crack front of both QC and IG facets on the fractured surface.

Key Words: Hydrogen Embrittlement, Brittle Fracture, Fractography, Fracture Mode, Quasi-Cleavage Facet

1. 緒 言

鉄鋼材料は強度レベルが上昇するにつれて、外部環境中あるいは材料内部の水素との相互作用によって、“遅れ破壊”と呼ばれる脆性的な破壊が、極めて低い応力レベルで生じることが知られている^{(1)~(3)}。このような破壊を防止するために、材料の強靱化を目的とする観点から微視組織制御の研究が多くなされているが⁽⁴⁾、低応力下での脆化機構に関する力学的取扱いには依然として不明な点が少なくない。すなわち、材料内に侵入した水素の拡散挙動の把握が困難であること、さらには、破壊が見かけ上急速に進展するため、き裂生成および初期段階の破壊過程に関して得られる情報が、他の破壊現象に比べ著しく少ないことなどが、この問題に対する力学的評価を困難にしている要因の一つと思われる。

近年、破壊面の三次元形状から破壊プロセスの再構築を試みた Frasta 法等⁽⁵⁾にみられるように、破面は破壊過程を知るための重要な情報源であるとして再認

識されている。水素に関連した破壊現象の解析においても、水口らは破面解析から鋼平滑材の遅れ破壊過程における初期段階、特にき裂生成・進展過程の特徴は、放射状の擬へき開割れ破面の存在にあること、また、破面内に観察される起点介在物の表面から深さ方向の距離、破面形態およびそれら破面形態の遷移等の確認から、遅れ破壊は鋼中の十分な水素拡散の後、上述の擬へき開割れ部分を限界き裂面として脆性的に生ずることを示し、その際の最終破断は、単純なグリフィス流の力学的破壊条件によって評価し得ることを見出した⁽⁶⁾。しかしながら、擬へき開割れ破壊が重要な役割を演ずる平滑材の遅れ破壊と、従来報告されてきた切欠材を用いた特徴的遅れ破壊過程⁽⁷⁾との間には多くの疑問点が存在する。

そこで本研究では、焼入れ焼戻した高力ボルト鋼 ASTM A-490 を用いて、遅れ破壊を生ぜしめる水素添加時の電流密度を広範囲に変化させ、平滑材の遅れ破壊破面に現れる擬へき開割れおよび粒界割れが果たす役割を明確にするとともに、従来多くの研究により、その重要性が指摘されている粒界割れ、ディンプル等の破面形態との関連について検討を加えることとした。

* 平成4年10月1日 第70期全国大会講演会において講演、原稿受付 平成4年10月23日。

*1 学生員、慶應義塾大学大学院 (〒223 横浜市港北区日吉3-14-1)。

*2 正員、慶應義塾大学理工学部。

2. 実験方法

供試材料は高力ボルト鋼 ASTM A-490 であり、これを図 1 に示すような形状寸法に加工した後、オーステナイト化処理温度：1200°C、2 分保持から油焼入れを行った。試験片は、その平行部をエメリーペーパーおよびバフ研磨により鏡面仕上げとした後、200°C・1 時間の真空焼なましを施し、遅れ破壊試験に供した。通常の環境下における機械的性質を表 1 に示す。

遅れ破壊試験は 3t クリープ試験機を用い、定荷重負荷のもとで行った。陰極電解法による水素添加は陽極に白金線を用い試験片平行部約 150 mm² に対し 1N-H₂SO₄ 中、10~10³ A/m² までの範囲で 4 種の電流密度のもとで行い試験部以外は、テープ、シール材で絶縁した。

破面観察は SEM により行い、擬へき開割れ破面および破面遷移の観察は 150 倍、300 倍に引き伸ばした SEM 写真上で行った。詳細はそれぞれ後述する。

3. 結果および考察

3.1 遅れ破壊試験結果 遅れ破壊試験を行う水素環境を種々に変えるため、電流密度を 10 A/m²、100 A/m²、500 A/m²、1000 A/m²、と 4 種類に変化させ、荷重負荷と同時に水素添加を開始し、負荷応力と破断寿命との関係を調べた。得られた結果を図 2 に示す。ここでは、寿命曲線が 10³ 分を過ぎるあたりから水平に近づくことから、遅れ破壊試験を 10⁴ 分で打ち切り、下限界応力値を推定することとした。同図より、各電流密度に対応して得られる下限界応力値は各々 580、290、250、180 MPa であることがわかった。これらの値と電流密度との関係を図 3 に示した。電流密度

表 1 機械的性質

	U.T.S. (MPa)	Fracture stress (MPa)	0.2% Proof stress (MPa)	Reduction in area (%)
ASTM-A490	1700	1230	1380	59.8

図 1 試験片形状

が高く、したがってより過酷な水素環境下ほど、下限界応力値は低下することが認められる。電流密度と鋼中に添加される水素量の定量的な関係は現在明らかではないが、本実験の範囲では、電流密度の増加とともに、鋼は水素によるなんらかの損傷を大きく受け、そのことに起因して下限界応力値の低下がもたらされたものと推測される。この損傷は材料内部の水素に起因するき裂の生成、進展に関わるなんらかの破壊過程であると推定されるが、現象が試験片内部の局所領域で生じていることから、その把握は極めて困難な状況にある。そこで、本研究では、き裂が進展した後の破面の解析を行うことから、水素に起因する遅れ破壊過程を支配する要因を推測することとした。

3.2 破面観察 遅れ破壊過程を検討するための SEM による破面解析の結果、今回用いたボルト材においても前報同様、き裂生成・進展領域を示す破面上に、放射状擬へき開割れ破面部分の存在が認められた。しかしながら、この擬へき開割れ破面は一定形状ではないこと、またこの破面上の中心部に非金属介在物が観察されない場合のあること、さらには放射状擬へき開割れ破面部前方に存在すべき、通常の擬へき開

図 2 平滑材の遅れ破壊試験結果

図 3 電流密度と下限界応力値の関係

割れがほとんど認められない場合のあることなど、前報⁽⁶⁾⁽⁸⁾といくつかの相違点が確かめられた。すなわち、観察された放射状擬へき開割れ、および擬へき開割れ破面は、電流密度の大小によらず、図4(a)、(b)の模式図に示したように分類される。高応力下で形成されたそれらの形状は、図4(a)のようであり、表面から擬へき開割れまでの長さを a とすると(i) $a=0$ 、(ii) $a>0$ の2種が存在し、いずれも放射状擬へき開割れ破面のみを有し、従来報告されてきた通常の擬へき開割れ破面は観察されなかった。また、(ii)の形状では、試験片表面と放射状擬へき開破面との間に粒界割れが見られる、特異な破面形態も認められた。

次に図4(b)に概略図を示すように中応力あるいは低応力負荷下(およそ800 MPa以下)では、放射状擬へき開割れ破面と擬へき開割れ破面との明確な境界が認められない破面も現れた。これら種々の形状を示す放射状擬へき開割れ破面の評価法として、表面に接する擬へき開割れ長さを $2c$ 、擬へき開割れの深さを b とし、そのアスペクト比： $b/2c$ 値を用いて分類してみると、負荷荷重の減少に伴い形成される破面形状は徐々に半径方向に細長くなり、 $b/2c$ 値は高くなることがわかった。上述の特徴的破面写真の一例を図5に示す。このような破面観察の結果、擬へき開破面がいずれの場合においても、き裂生成とそれに続く初期段

階き裂の進展破面であること、また、この破面部分が拡大し十分な寸法に達した後、粒界割れ破面、ディンプル破面へと破面形態が遷移し、その後の最終破断に至ることから、巨視的にはこの擬へき開割れ破面が果たす役割は、今回の ASTM A-490 ボルト材においても、前報の場合と全く同様、最終破断に対して極めて重要なものと言えよう。

3・3 力学的脆性破壊条件 試験片破面部に観察される特異な放射状擬へき開割れ破面部分が、遅れ破

図4 擬へき開割れ破面形状の模式図

(a) 500 A/m², 1100 MPa

(b) 500 A/m², 300 MPa

(c) 500 A/m², 270 MPa

図5 特徴的擬へき開割れ破面の SEM 写真
(破線は擬へき開と粒界の境界を示す)

壊過程の最終脆性破壊を引き起こす限界き裂面に相当するものとし、き裂長さ： d と負荷公称応力： σ をパラメータとして示した次式によって、脆性破壊条件が示されることが報告されている⁽⁶⁾⁽⁸⁾。

$$\sigma \cdot d^n = C \quad \dots\dots\dots (1)$$

n, C : 定数

σ : 応力 [MPa], d : 限界き裂長さ [m]

上述した前報では、この限界き裂長さ： d として最も単純な寸法、すなわち表面から放射状擬へき開破面起点部に存在する非金属介在物までの深さを便宜的に用いた。今回の ASTM A-490 材の遅れ破壊試験結果によると、(i)擬へき開割れ破面上に破壊の起点としての非金属介在物が必ずしも存在しないこと、(ii)巨視的な観察(300倍程度)により得られる破面様相の解析によって破壊の進行方向を知り得ることなどから、擬へき開割れ破面が粒界割れ破面に遷移進展する際の境界、すなわち、擬へき開割れ破面の最深部までの寸法： $d_{\max}$ が得られることから、これを用いて式(1)によって描いた破壊条件が図6である。また、同図中には本実験結果を最小二乗法によって整理して得られた曲線が示されている。ここで、式(1)の指数： n の値が0.5の場合が、グリフィスの脆性破壊条件そのものであることを考えると、図6より導かれた値： $n=0.51$ が示す意味あいは、遅れ破壊過程の最終脆性破壊現象が、擬へき開割れ破面部分を限界き裂寸法として生じる、まさに脆性破壊現象そのものを意味するものと言えよう。さらに図6は、この破壊現象が電流密度の大小に依存しないことも示している。要するに電流密度の大小は、寿命の長短、下限界応力値の高低を左右するものの、最終破壊条件であるグリフィス条件に

影響を及ぼさないことがわかった。すなわち、電流密度量に対応する水素の侵入速度、侵入量の大小は、水素に誘起される破壊の進行過程を変えることはあっても、破壊の力学的条件そのものを変えるものではないと言える。

3.4 水素による破面形態の遷移 人工的な応力集中部を有する試験片を用いた遅れ破壊において、水素は粒界強度を低下させる要因とみなされ、生成された水素脆性き裂は旧オーステナイト粒界に沿って伝播することが知られている⁽⁷⁾。一方、平滑材を用いた本研究における遅れ破壊破面上の粒界破面は、初期段階き裂として生じた擬へき開割れが最終破壊にいたる急速進展の開始とともに形成されるので、この破壊過程は{擬へき開き裂の生成、進展とその後に形成される粒界き裂}であるのに対し、前述のそれは、{切欠部から発生・進展した粒界き裂}となる点が異なっている。これらの事実も、水素に誘起される破壊過程が{水素と粒界強度}との関係のみならず、{水素と擬へき開き裂}の関係が重要なものであることを示している。

そこで、破面上の情報を巨視的な観点からさらに詳しく検討するために、破面様相を改めて詳細に観察したところ、電流密度、あるいは負荷応力の変化に伴い、粒界破面、次いで形成されるディンプル破面の割合が増減することが認められた。この破面部分が形成される破面上の位置および箇々の占有面積の割合を、図7に示した長方形領域の150倍に拡大したSEM写真上で調べた。すなわち、擬へき開割れおよび粒界割れがそれぞれ次の段階の破面形態へと遷移する位置を、表面からの距離(L)として測定し、各応力レベルごとに得られた同様の結果を半径長さ(R)に対する割合： L/R として表し、さらにこれらの結果を各々の電流密度ごとに示したのが図8である。同図は、電流密度の増加に伴って粒界割れ破面部分が擬へき開割れ破面と同様に減少すること、その様相は特に高応力下で顕著

図6 負荷応力と擬へき開割れ破面長さの関係

図7 破面観察領域

図 8 負荷応力、電流密度と各破面長さの関係

であることなど応力レベルおよび電流密度変化に伴って変化することなどを示している。一方、擬へき開割れ破面部分の深さ寸法は既に述べたように電流密度の大小、すなわち水素雰囲気の厳しさの程度とは関係なく、応力の変化に対してのみ変化していることがわかる。これらの結果から、応力集中部を持たない平滑材破面上の粒界割れは、水素雰囲気の影響を大きく受けながら進展し、水素の影響が小さくなった時点で、ディンプル破面へと遷移し、最終破断に至るものと推定される。また、下限界応力値直上の低応力レベルでは、粒界割れ破面は極めてわずかしき認められず、擬へき開割れ破面が支配的であることから平滑材における遅れ破壊過程の下限界応力値近傍の破壊現象は、限りなく擬へき開割れ破面生成現象に支配されているものと言えよう。

4. 結 論

(1) 平滑材における遅れ破壊の最終破壊条件は、擬へき開割れ破面長さ： $d_{\max}$ と負荷公称応力： σ を

用いて、グリフィス流の脆性破壊現象を示唆する次式で与えられることから、水素雰囲気には依存することなく、力学的因子のみによって決定される条件である。

$$\sigma \cdot d^{0.51} = 6.2$$

(2) 粒界割れ破面からディンプル破面へと遷移・進展する際の境界は、力学的臨界条件および水素拡散現象に依存する。

本研究遂行に当たり熱心に協力いただいた、当時本塾学部生、今井陽雄君に深く感謝する。

文 献

- (1) Troiano, A. R., *Trans. ASM*, **52**(1960), 54.
- (2) Hirth, J. P. and Johnson, H. H., *Corrosion*, **32**(1976), 3.
- (3) 菊田, 機誌, **82**-723(1979), 138.
- (4) 大橋, 鉄と鋼, **72**-6~8(1986), 747.
- (5) Kobayashi, T., *J. Mech. Phys. Solids*, **37**-6(1989), 759.
- (6) 水口・山田, 機論, **56**-522, A(1990), 114.
- (7) Beachem, C. D., *Metall. Trans.*, **3**(1972), 437.
- (8) 木村・山田, 機論, **58**-545, A(1992), 78.