低合金鋼の水素誘起き裂進展加速とき裂の開口状態について*

近 藤 良 之^{*1}, 久保田 祐信^{*2}, 溝部 浩志郎^{*3}Study on Crack Opening Displacement and
Hydrogen Enhanced Crack Propagation of Low Alloy SteelYoshiyuki KONDO^{*4}, Masanobu KUBOTA and Koshiro MIZOBE^{*4} Department of Mechanical Engineering, Kyushu University,
744 Moto-oka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka, 819-0395 Japan

Crack propagation rate of SCM440H low alloy steel under long term varying load is enhanced by absorbed hydrogen. Substantial acceleration of crack propagation rate up to 100 times was observed. Macroscopic approach to examine the role of hydrogen on the acceleration was investigated by changing loading condition and charging condition. (1) The predominant fracture mode of hydrogen charged material showing acceleration was quasi cleavage. The application of stress prior to hydrogen charge prevented the quasi cleavage cracking in the following hydrogen-charged condition. This suggests that hydrogen restrained blunting of crack tip, which resulted in relatively higher stress state in hydrogen charged material. The higher stress state caused quasi cleavage and acceleration of crack propagation. (2) The crack opening displacement (COD) was measured on hydrogen charged material and uncharged material. COD was smaller in hydrogen charged material. The stress for the onset of non-linear deformation in stress-COD relation was higher in hydrogen charged material. These examinations suggested that the mechanistic role of hydrogen is to prevent the blunting of crack tip and bring about higher stress field near the crack tip.

Key Words: Fatigue, Crack Propagation, Hydrogen, Hydrogen Embrittlement, Time-Dependent Crack Growth, Low Alloy Steel

1. 結 言

比較的低濃度の水素により高強度鋼が静応力下で遅れ破壊する原因について、水素脆化の名称のもとに多くの研究がなされてきている。金属学的メカニズムとしては内圧理論、表面エネルギー低下論、格子脆化論、水素誘起局所塑性説など種々の提案があり、これらをまとめた著書も刊行されているが⁽¹⁾、いまだ統一した結論が得られているとは言い難い。

著者らも繰返し変動応力下のき裂進展に対する水素の影響について検討を行っている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。前報⁽²⁾では低合金鋼 SCM440H について、長周期変動応力下で、条件に依存して決まる応力拡大係数 K 値を境に水素がない場合と比較して 100 倍を超えるき裂進展の加速が生じることを示した。この場合の破面形態は擬へき開が主要モードであった。またこの現象に及ぼす応力比、応力繰返し周期、応力保持時間、材料の強度レベル等の影響について報告した。

水素に誘起されるき裂進展の加速は、材料、負荷レ

ベルや負荷速度などの因子によってさまざまな状況が現れるので、単一のメカニズムで説明しきれないものと考えられる。それらのうち、水素が材料の変形挙動に及ぼす効果についての機構として、水素の存在によりき裂先端の塑性域が拡大するとする水素助長割れ説⁽⁵⁾や、水素が転位の運動を助長とする水素誘起局所塑性説⁽⁶⁾などが報告されている。しかしこれらの微視的機構がマクロなき裂進展挙動を説明しうるかどうかは定かではない。水素により転位が移動しやすくなるとするメカニズムでは、すべりの容易化によりき裂の塑性鈍化が促進されることが推察されるが、き裂先端のすべりの容易化と低合金鋼の擬へき開割れによる加速とは相容れぬものがあると思われる。

そこで本研究では、通常使用される強度レベルの低合金鋼で、長周期変動応力下のき裂進展速度が加速する現象において、水素の存在によってき裂の開口量がどのような影響を受けるのかについて調べた。研究方法として、微視的観察も別の研究で実施しているが、一連の研究のうち本報では力学的側面から巨視的因子を実測して検討することとした。すなわち、き裂に作用する力学的条件と環境の境界条件を変動させてその応答を調べることにより、水素誘起き裂進展において、

* 原稿受付 2009 年 9 月 4 日。

^{*1} 正員、フェロー、九州大学大学院工学研究院、(独)産業技術総合研究所(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)。^{*2} 正員、九州大学大学院工学研究院、(独)産業技術総合研究所。^{*3} 九州大学工学部(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)。

E-mail: ykondo@mech.kyushu-u.ac.jp

水素がき裂の開口に対してどのような影響を与えるのかについて検討した。

水素脆化のように解明が困難な事象に対しては、多方面からのアプローチを行うことが必要であり、本報では微視的メカニズムの解明ではなく、き裂進展に直結するき裂の力学的挙動の検討を通じて、き裂進展速度を低減するための方策について知見を得るために行った検討結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材および試験片 供試材として低合金鋼 SCM440H を使用した。表 1 に供試材の化学成分を示す。材料の熱処理は、焼入れ温度を 1143K とし、焼戻し温度を日本工業規格 (JIS) に推奨された範囲 (803~903K) 内で、加速現象の現れやすい材料として下限温度である 803K を選定した。表 2 に供試材の機械的性質とビッカース硬さを示す。

試験片形状を図 1 に示す。試験片は機械加工により深さ 2mm、角度 60 度、先端半径 0.005mm の切欠きを付した切欠き試験片である。この試験片に対してまず最大応力が試験時の 50% 以下の繰返し応力によって切欠き底から深さ 0.15mm の 2 次元疲労予き裂を導入したき裂試験片を作製した。硬さの変化を避けるために予き裂導入後の熱処理は行っていない。

2.2 試験装置 長周期のプログラム負荷試験を行うために、図 2 に示す面内曲げ試験機を試作した。試験片に連結したレバーの先端にコンピュータ制御されたステッピングモータを用いて上下動変位を与え、試験片に繰返し均一曲げモーメントを与えてき裂進展

Table 1 Chemical composition of SCM440H (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.42	0.22	0.80	0.017	0.02	0.03	1.04	0.16	0.02

Table 2 Mechanical properties of SCM440H

Tempering Temp. (K)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_B (MPa)	δ (%)	ϕ (%)	HV1
803	1046	1151	17	63	368

Fig.1 Test specimen (dimensions are in mm)

Fig.2 Test machine

Fig.3 Apparatus for continuous cathodic charge

試験を行うものである。試験片に負荷されるモーメントは、試験片の公称断面部分の弾性ひずみをひずみゲージにより測定することによって求めた。き裂長さ計測は背面ひずみゲージによる除荷弾性コンプライアンス法⁽⁷⁾によって行った。

2.3 連続水素チャージ法 低合金鋼では材料中の水素の拡散速度が大きいため⁽⁸⁾、水素侵入した材料を室温大気中に放置すると、短時間のうちに大半の水素が放散して水素濃度が低下してしまう。長時間にわたって水素存在下で試験を行うためには、予め水素チャージした試験片を用いて大気中で試験する方法では不適切である。本研究では前報⁽²⁾で考案した、き裂を電解質溶液に接触させないようにしつつ、かつ連続的に陰分極により水素チャージする方法を用いた。

連続水素チャージ法を図 3 に示す。き裂部分をポリプロピレン製容器で囲い、試験片との隙間をゴム系接着剤でシールしてき裂を電解質溶液から隔離して大気中に置く。下部に希硫酸溶液を入れた別のポリプロピレン製容器を装着する。この容器内で白金板を陽極、試験片を陰極として疲労試験中にも連続的に陰分極を行い、水素供給源とする。水素は試験片中を濃度拡散

してき裂部に到達する。ここで、陰分極箇所とき裂間の距離を 7mm とした。なお、疲労試験前にも予め 173ks(48h)水素チャージした後、連続チャージ下のき裂進展試験に移行した。本報では水素濃度測定は行っていないが、同一方法で試験した前報⁽²⁾の測定結果によると、き裂部分で拡散性水素濃度は約 0.2mass ppm 程度になっていると推定される。

2.4 応力波形 図 4 に示す三角波応力波を用いた。応力比 $R=0$ で、応力周期 t は、未チャージ材の場合は 60s、水素チャージ条件の場合は前報⁽²⁾の結果を参考に、加速が生じる条件として 1800s (30min)とした。

Fig.4 Triangular stress pattern

3. 長周期変動応力下のき裂進展試験結果

3.1 き裂進展特性 まず K 値振幅も環境条件も変動させない条件でき裂進展特性を取得したものを図 5 に示す。白丸印が未チャージ材の結果、黒丸印が水素チャージ材の結果である。水素チャージ材では未チャージ材に比べ 100 倍を超える加速が見られ、応力拡大係数の最大値 K_{max} がある値以上ではき裂進展速度が一定となるプラトー状のき裂進展特性が見られた。プラトー状のき裂進展特性が現れる原因については詳細を次報で報告するが、単位時間当たりのき裂進展速

Fig.5 Crack propagation behavior under constant loading condition

度が飽和することによるものであり、この場合は水素の拡散律速が原因と推定される。

つぎに、この結果に対してき裂進展速度を式(1)に示す平面ひずみき裂先端開口変位 $\Delta CTOD$ で除して無次元表示したものを図 6 に示す。

$$\Delta CTOD = 4(\Delta K)^2 / \{\pi \sigma_{0.2} E / (1 - \nu^2)\} \quad (1)$$

ここで、 ΔK は応力拡大係数範囲、 E はヤング率、 ν はポアソン比で 0.3 とし、 $\sigma_{0.2}$ は 0.2%耐力である。

未チャージ材の場合はこの比が 0.1 以下であるのに対し、水素チャージ材では最大 10 程度になっている。

Fig.6 Crack propagation rate normalized by crack tip opening displacement $\Delta CTOD$ (b) Hydrogen charged material ($da/dN=1 \times 10^{-1}$ mm/cycle)

Fig.7 Fracture surface

これは水素チャージ材の加速状態では、1 サイクル中にき裂先端開口変位の 10 倍もの量のき裂成長が生じることを意味しているが、この成長量はき裂先端の鈍化・再鋭化プロセス、すなわちすべり変形に基づく機構では説明が困難と考えられる。

図 7 に同一 K_{max} 値における破面の比較を示す。図(a)の未チャージ材では延性のストライエーション状の模様が形成されているが、図(b)の水素チャージ材では粒界が混在した擬へき開主体の破面となっている。

3.2 応力および水素チャージ条件の変動試験

3.2.1 二段切替試験条件 応力繰返しと水素チャージがき裂進展加速にどのように影響するかを調べ

るために、図 8 に示す 3 種類の二段切替試験を実施した。条件を切替える前を一段目、切替え後を二段目と呼ぶ。図 8(a) に示すパターン A は、全試験期間にわたって水素チャージを行いながら、一段目は低い K 値でき裂を進展させ、途中で二段目の高い K 値に切替えるものである。図 8(b) に示すパターン B は、 K 値履歴はパターン A と同じであるが、一段目は未チャージ状態でき裂進展させ、二段目の負荷の前に 180ks (50h) の水素チャージを実施したあと負荷を開始し、その後も水素チャージを続けるものである。パターン A と B は、二段目において擬へき開による加速が実現されるためには、一段目において擬へき開のき裂経路が予め準備されている必要があるのか否かを調べる目的で実施した。

図 8(c) のパターン C は、一段目と二段目の K 値はプラト一域の高い値で同一に設定し、一段目は未チャージ状態でき裂進展させ、二段目負荷の前に 180ks (50h) の水素チャージを実施したあと負荷を開始し、その後も水素チャージを続けるものである。パターン C は未チャージ状態で高い K 値が負荷してき裂先端に塑性鈍化を起こさせた場合、その後の水素チャージ下のき裂進展がどのような影響を受けるかを調べる目的で実施した。

3.2.2 二段切替試験結果 パターン A：水素チャージしながら低い K 値からプラト一域の高い K 値に上昇させた場合には、図 9(a) に示すように切替え後の 1 サイクル目からプラト一部のき裂進展速度が達成された。なお図中破線の丸印で囲ったデータは一段目の状態であり、破線の矢印は二段目に切替えた後の推移を示している。以下の図も同様である。破面は図 9(b) に示すように、一段目、二段目ともに擬へき開破面であった。

パターン B：一段目を未チャージで低い K 値で疲労き裂進展させたあと、負荷を停止して水素チャージを行い、二段目条件に切替えた場合の結果を図 10 に示す。図 10(a) のように切替え後の 1 サイクル目からプラト一領域の速度が達成された。破面は図 10(b) に示すように、未チャージの領域ではストライエーション状の延性破面であり、水素チャージ下で高レベル K 値に切替え後は擬へき開破面であった。以上のパターン A と B の比較から、二段目における擬へき開による加速の実現のためには、一段目で擬へき開破面が予め準備されていることは必要条件ではないことが示された。

パターン C：未チャージ状態でプラト一域の高い K 値で進展させる一段目のあと、負荷を停止して水素チャージを行い、水素チャージを続けながらき裂進展さ

Fig.8 Test conditions of two-step tests

(a) Crack propagation rate in pattern A

(b) Fracture morphology at condition change
Fig.9 Crack propagation behavior in pattern A

(a) Crack propagation rate in pattern B

(b) Fracture morphology at condition change
Fig.10 Crack propagation behavior in pattern B

せた結果を図 11 に示す。き裂進展速度は図 11(a)に示すように、水素チャージをしていても直ちにプラトー域の速度は実現せず、二段目に移行した直後は未チャージ材のき裂進展速度とほぼ同じ速度を示した後に次第に速度が上昇する遷移現象を示した。破面は一段目では図 11(b)のようにストライエーション状破面、二段目の遷移領域では図 11(c)のように粒界の混在する擬へき開破面が出現し、最終的に擬へき開主体の破面になった。

以上の 3 種類の切替試験結果を、切替時点以降の応力繰返し数に対してオーバープロットしたものを図

(a) Crack propagation rate in pattern C

(b) $da/dN=1.5 \times 10^{-3}$ mm/cycle (Point A in Fig. 11(a)) (c) $da/dN=2.5 \times 10^{-2}$ mm/cycle (Point B in Fig. 11(a))

Fig.11 Crack propagation behavior in pattern C

12(a)に、き裂進展量に対してオーバープロットしたものを図 12(b)に示す。パターン A で常時水素チャージしている場合には K 値変動を与えると直ちに加速状態が実現することを基準として考えると、一段目で水素チャージしない場合には、一段目の K 値が低いパターン B では二段目で直ちに加速状態に入るのに対して、未チャージのまま二段目と同じ高い K 値履歴を経験させたパターン C では、その後水素チャージを行っても直ちに加速開始しないという現象が見いだされた。これは未チャージ状態でき裂先端の鈍化・再鋭化のストライエーション機構によるき裂進展が挿入されることによってき裂先端の鈍化が起こり、本来の水素による加速を妨げたことを示唆している。加速の遷移はほぼ式(2)で求めた平面ひずみ一方向塑性域寸法程度の間続き、この領域を通過後加速状態に達した。

$$\omega = (K_{\max}/\sigma_{0.2})^2 / (3\pi) \quad (2)$$

(a) Relation between crack propagation rate and cycle

(b) Relation between crack propagation rate and crack length

Fig.12 Crack growth behavior after changing condition

4. き裂開口変位に及ぼす水素の影響

前章では水素チャージによりき裂進展が加速され、1 サイクル中のき裂進展量が $\Delta CTOD$ の計算値の 10 倍にも達することを示したが、加速の要因として水素により $\Delta CTOD$ が増大することによるという推論もありうる。そこで、金属に侵入した水素によってき裂開口変位がどのような影響を受けるのかを直接的に調べるために、水素チャージ材と未チャージ材のき裂試験片のき裂開口変位 COD を実測することを試みた。

き裂材は以下のようにして作製した。まず図 1 に示した試験片の切欠き底に深さ 0.5mm のき裂を $K_{\max}=8\text{MPa}\sqrt{\text{mm}}$ の十分低い両振り応力で導入した後、切欠きを削除して図 13 に示すような深さ 0.5mm の片側き裂試験片を準備した。つぎにゲージ長 1mm のひずみゲージをき裂の上に直接貼付けた。ひずみ感応部の中にひずみ分布が存在するが、測定された平均ひずみにゲージ長を乗じてき裂開口変位とした。ゲージ長内には試験片に貼付いた部分とき裂開口によって変形する部分が混在しているので厳密な方法とは言えないが、き裂開口変位による寄与が圧倒的に大きいので、この方法でおおむねゲージ長 1mm でき裂開口変位が測定できる。

水素チャージ材と未チャージ材に対して公称応力 485MPa, $R=0$ で $K_{\max}=20.3\text{MPa}\sqrt{\text{mm}}$ の負荷を 2 サイクル続け、応力-き裂開口変位関係を測定した。まず、測定した公称応力と背面ひずみのヒステリシスを図 14 に示す (背面ひずみ ε_{BF} は負の値であるので、横軸は $-\varepsilon_{BF}$ で表示している)。未チャージ材と水素チャージ材で背面ひずみの挙動にはほとんど差が無く、バルクな変形特性に及ぼす水素チャージの影響は認められない。前報⁽⁹⁾で平滑の薄板試験片の応力-ひずみ挙動に及ぼす水素チャージの影響を調べた結果、バルクの挙動にはほとんど影響が現れなかったことと符合している。つぎに、公称応力とき裂開口変位のヒステリシスループを図 15 に示す。き裂開口変位幅 ΔCOD は水素チャージ材の方が若干小さい。水素は背面ひずみのようなバルクの性質には影響しないが、 COD のような局所の挙動には影響を与えることが示された。

最後に、非線形性をより詳細に検討するために、

Fig.13 Specimen for COD measurement

COD から応力に比例する弾性成分を引去って非線形成分のみを抽出した⁽⁷⁾ COD の非線形成分 $COD_{non-linear}$ と応力のヒステリシスを図 16 に示す. 図中に横矢印で示すように, 1 サイクル目に非線形変形を開始する応力は水素チャージ材の方がかなり高い. また 1 サイクル目, 2 サイクル目ともにヒステリシスループ幅は水素チャージ材の方が小さい.

以上をまとめると, 水素の存在によってき裂の塑性変形挙動は抑制されており, 水素によるき裂進展の加速はき裂開口変位が増加した結果として生じるのではないことが示された.

5. 考 察

弾性体中のき裂の先端には応力特異性が存在し, 理論的には無限大の応力が発生する. しかし降伏点を有する実在の金属においてはき裂先端周辺ですべりが発生し, 応力特異性を解消するように挙動する. すなわち, き裂先端が塑性鈍化することによって応力特異性が解消される. 金属材料の変形のしやすさを考えると, すべりは最も低い応力で作動する現象である. 十分にすべりが発生してき裂先端が鈍化できる状態であれば,

Fig.14 Stress - back face strain hysteresis curve ($\sigma \sim -\varepsilon_{BF}$)

Fig.15 Stress - COD hysteresis curve

(a) Uncharged material

(b) Hydrogen charged material

Fig.16 Subtracted stress - COD hysteresis curve

擬へき開は発生することができない. これは未チャージ材で見られるストライエーションモードに相当する. 一方, へき開割れは低温脆性において見られるように, 塑性変形が抑制される条件で発生する.

図 11 で示したように, 先に未チャージ状態で負荷を行うことによっていったんストライエーション機構が作動してしまうと, その後水素チャージを行っても直ちに擬へき開の加速状態が現れなかったことは, き裂先端の塑性鈍化が擬へき開の発生を妨げているものと推察される. また, 加速の遷移領域がき裂先端の降伏域程度の領域にほぼ一致したことから, 塑性により応力特異性の低減された領域内では擬へき開の発生が困難な状態となっていることが示唆されている.

また, 4 章のき裂開口変位測定で示したように水素チャージ材の方がき裂開口変位の塑性成分が小さく, また非線形変形開始応力が高くなる傾向が示された. このことから, 帰納的結論として, 水素がない場合と比較すると水素チャージ材では塑性変形が抑えられ, 特異応力分布により近い状態が実現されているものと

考えられる。しかし、このような水素の存在によりき裂先端の塑性鈍化が抑制されるという巨視的な力学パラメータの挙動と、水素脆化に関する微視的機構との関係については十分明らかではないので、今後の検討課題としたい。

水素によってき裂進展の加速が生じることを完全に防止することは困難と思われるが、実機の運用上擬へき開による著しい加速は防止せねばならない。き裂先端の塑性鈍化が生じることは擬へき開き裂進展の防止につながり、低降伏点材料の採用は従来からの対策であるが、対策の方向性は合致している。

6. 結 言

低合金鋼 SCM440H において長周期変動応力下で水素によってき裂進展が擬へき開によって加速する現象に対して、力学的条件と環境条件を変動させてその応答を調べる方法により、き裂進展加速が生じる状態でのき裂の開口状態について検討を行った。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 焼戻し温度が 803K の材料では、水素によりき裂進展が加速し、加速倍率は 100 倍以上に達した。加速領域の破面は粒界が混在した擬へき開が主体の破面であった。1 サイクルのき裂進展量はき裂先端開口変位の 10 倍に達したことから、き裂先端の鈍化・再鋭化機構では説明できないものと考えられる。
- (2) 応力および環境変動試験の結果として、水素がない状態で先に高い繰返し応力を負荷してストライエーション機構を作動させると、その後に水素チャージを行っても直ちに加速状態には入らず、進展開始初期は加速が抑制される遷移挙動を示した。
- (3) 水素チャージによりき裂開口変位の塑性成分は小さくなるとともに、非線形変形開始応力は上昇した。
- (4) 以上の検討から、水素の存在がき裂の塑性鈍化を妨げ、き裂の特異応力場により近い状態を実現していることが示唆される。

参考文献

- (1) Nagumo, M., *Fundamentals of Hydrogen Embrittlement*, Uchida-roukakuho, (2008).
- (2) Kondo, Y., Kubota, M. and Shimada, K., *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, Vol.75, No.754 (2009), pp. 752-760.
- (3) Yanagihara, K., Oyanagi, S., Kubota, M., Sakae, C. and Kondo, Y., Effects of Crack Size, Stress Ratio and Hydrogen on the Near Threshold Fatigue Crack Propagation of High Strength Steel, *Journal of Materials Science, Japan*, Vol.54 (2005), pp. 1237-1243.
- (4) Kondo, Y., Kubota, M., Shishime, K. and Yamaguchi, J., Effect of Absorbed Hydrogen on the Near Threshold Fatigue Crack Growth Behavior of Short Crack, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, Vol.74, No.746 (2008), pp. 1366-1372.
- (5) Beachem, C.D., A New Model for Hydrogen-assisted Cracking (Hydrogen Embrittlement"), *Metallurgical Transactions*, Vol.3 (1972), pp.437-451.
- (6) Tabata, T., and Birnbaum, H.K., Direct observations of the Effect of Hydrogen on the Behavior of Dislocation in Iron, *Scripta Metallurgica*, Vol.18 (1984), pp.231-236.
- (7) Kikukawa, M., Jono, M., Tanaka, K. and Takatani, M., Measurement of Fatigue Crack Propagation and Crack Closure at Low Stress Intensity Level by Unloading Elastic Compliance Method, *Journal of Materials Science, Japan*, Vol.25 (1976), pp. 899-903.
- (8) Fukai, Y., Tanaka, K. and Uchida, H., *Suiso to kinzoku*, Uchida-roukakuho, (2002).
- (9) Kondo, Y., Sudo, T., Kano, D. and Kubota, M., Effects of Absorbed Hydrogen on Stress-Strain Behavior of Materials used in Hydrogen Environment, *Proceedings ATEM'07*, Fukuoka, (2007), CD-ROM, OS04-2-6.