

討11 鋼の遅れ破壊の研究に関する基礎工学的展望

大阪大学 基礎工学部

藤田英一

§ 1. はじめに

鉄鋼の遅れ破壊は製品製造後の保存中の場合や自然条件下での使用中の場合などを問わず水素に起因するものと言ってよい。その水素の働きは要約すれば、「材料中の水素が、ある場所に、ある状態に、集合して、外部応力に対する弱点を作り出し、そのために割れが発生・伝播する。」と云う事になる。水素による鋼の遅れ破壊の現象が未だに十分解明されていないと言うのは、現象の生じる条件が多岐多様にわたるからでもあろうが、結局はある場所のある状態と云うものがつきとめられていないからだと云ってよいであろう。此の講演はその点に関する研究の経過と見通しを基礎的な立場から綜括して説く事を与えられた任務としている。

そこで、以上の方向に沿って、今迄に知られている実験的・経験的事実の整理と解析、最近の新しい実験的事実の解説と最初に述べ、次にそれらに基づいて今までに提出された理論的考察・計算を示し、最後に考え得る一つの方向なり解釈なりを打ち出そうと試みることにしよう。

これはまた、鉄鋼協会、金属学会、および学振によって組織された「鉄鋼基礎共同研究会」中の「遅れ破壊部会」が挙げつゝある成果の最初の中間報告にもなり得る様に考慮するつもりである。

§ 2. 実験的・経験的事実の要約

現在までに知られている遅れ破壊に関する実験的・経験的事実をできるだけ簡略にまとめてみると、以下の様になるであろう。

- 1) 遅れ破壊の生じるためには、材料中の水素の拡散集合が必要である。それが故に、時間を要する過程であり、破壊に至るまでの時間のすべて、即ち、割れの発生までの潜伏時間とか、割れの伝播における滞留時間とかは、水素の移動・拡散に必要な時間が代表していると云ってもよい。
- 2) 同じ理由によって、遅れ破壊は静的な荷重、あるいは非常に低い歪み速度（荷重速度）で現れるのが特徴である。この場合の荷重は必ずしも必要ではなく、置き割れの場合の様に、内部応力が作用している事もある。低い変形速度は、例えば靱性脆性の場合の衝撃的変形に対して現れるものとは反対の性格である。
- 3) 水素の拡散と云う基本過程から導かれるもう一つの特徴は、現れる温度範囲であり、室温より遙かに低い -150°C あたりでは遅れ破壊は水素の拡散が抑制されるために起らず、一方、 200°C 以上では急速な拡散によって水素は材料外に出てしまい、遅れ破壊は再び現れない。
- 4) 水素は非金属介在物や空洞などの先在する欠陥に集合し易く、そこが遅れ破壊の割れの発生点や伝播経路になると考えられる。従って材料の状態によって、粒内割れも、粒間割れもある。水素が鉄の水素化物をつくることは確認されていない。従って集合した水素は水素化物とは異なる弱点をつくるものと考えられる。
- 5) いくつかの新しい実験や理論があり、それによると、介在物などのないきれいな材料中にも水素は集合をつくり、割れを作り出すことがある。また別の実験では空洞などが水素によってそのまま弱点となるのではなく、その尖端のまわりの母体格子が高い濃度の水素によって弱体化すると考えてよい様な結果も得られている。
- 6) 所謂、健全な組織でもそのあり方によって遅れ破壊（および水素脆化）に対する感受性が大きく

作用される。例えば、炭素量、合金成分とその量、熱処理状態などによって変化した組織は遅れ破壊に関していろいろの挙動を示す。しかし、それらの組織と水素との相互作用はよく判っていない。一般に炭素量の多い高張力鋼になればなる程、水素に対する感受性が高くなるのは、析出状態の差によるもの、内部応力の差によるもの判別し難いのはその一例である。

§3. ニ三の新しい実験事実

遅れ破壊の最も基本的な過程である水素の拡散についての過去のデータは甚だしく分散している。Fig.1はOnishi等が最近の鉄中の水素の拡散係数の測定値を集めたもので、高温側では、拡散の活性化エネルギーが2~3 kcal/molで格子間水素の飛躍に相当しているが、低温側ではそれが6.5~10 kcal/molと大きく、しかも分散している。これは水素が不純物や欠陥に捕獲されつゝ移動する事を現わす。実際に常温付近で水素透過や遅れ破壊の活性化エネルギーを測定すると後者のグループに属する値が得られる。実際の材料はその様に難多なものを含んでいるものである。

さらに高張力鋼(HT-80)の圧延鋼板をFig.2の様にな種類の方向と位置で切り出して、Onishi等¹⁾は水素吸収量を調べた。図に明らかな様に圧延面に沿って内部から切り出したX-Y(interior)板が、吸収量が最も大きい。これは、圧延によって変形し、再分布した欠陥、恐らく硬くない非金属介在物の場所に水素が集積するのであろうと予測させる。そして

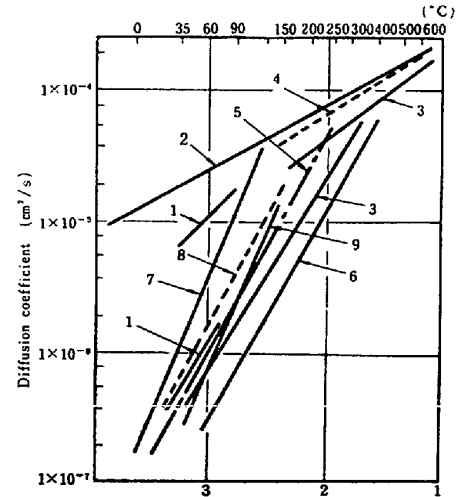


Fig.1 (1000/K)

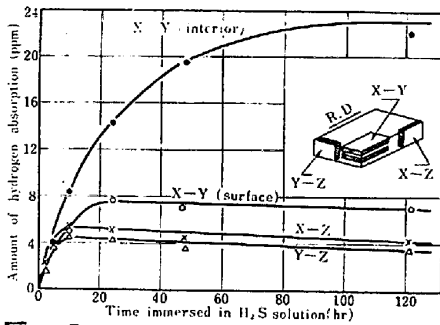


Fig.2

実際に気泡試験をやってみると、水素は非金属介在物、或いはその周辺に集っている事が見事に実証された。

脆化率を調べてみても、またその回復速度を測っても、或いは上に述べた拡散係数をこの板について改めて測っても、何れも、X-Y面に拡がった欠陥、即ち非金属介在物の分布に支配された方向性(異方性)が明瞭に現れた。また破面の上に見られる所謂 fish eye とよばれる劈開領域の数や分布も上の4方向の板の性質と深い相関性をもつ事が明らかとなった。これらは、実用材料においては、遅れ破壊の弱兵が非金属介在物である

と判定するのに十分な根拠を与えたものである。水素拡散の活性化エネルギーを約7 kcal/molとすると、水素の飛躍速度 $v = v_0 \exp(-E/RT)$, たゞし $v_0 \approx 10^{13}/\text{sec}$, $R = 2 \text{ cal/mol.deg}$, から -150°C では遅れ破壊が現れない事が、水素が動けないと云う事でよく理解される。

さてそれでは実用材の遅れ破壊の原因はすべて明白になったのかと云うと、そうはならない。水素は非金属介在物の何処に、どの様な形で集まるのか、例えば、母体との境界に隙間があって、水素はガスとなり内圧によって割れを生じるのか、或いは非金属介在物を還元して、鉄でない水素化物を作り、格子の膨脹によって母格子を割るのか、等々である。最も単純な、最もあり得る場合として、格子整合のない球状の介在物があり、母格子との隙間に水素ガスを溜めるとしよう。母材の耐力を 100 Kg/mm^2 とすると、球状空洞の応力集中係数は約2であるから、これから割れを生じるためには 50 Kg/mm^2 の外応力を必要とする。これに相当するガス圧の程度は5000気圧ほどであるから、水素の集積は容易なことではない。また、空洞から転位輪の打ち出しが行われると、即ち、まわりで塑性変形が許されると、

水素のいる容積が広がり、ガス圧は緩和される。従って通常の非金属介在物から遅れ割れが発生することはそれ程、容易な事ではない。Fig. 3には転位輪の打ち出しを模式的に示した。

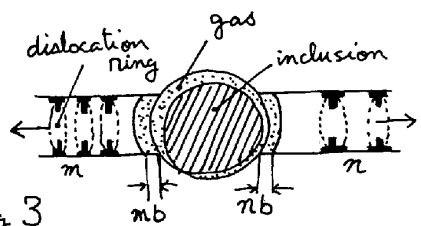


Fig. 3

水素が何処に集まるかについてのもう一つの可成り明瞭な実験事実が鋼の焼戻しの際に得られる。例として、Fujita等¹⁾によるMn-Cr鋼の焼戻し温度による機械的性質諸量の変化を測

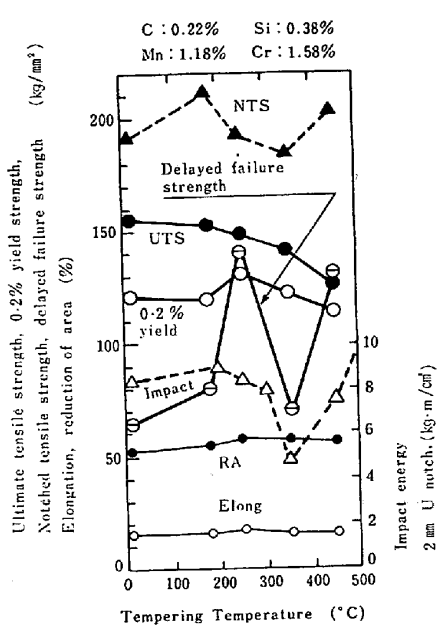


Fig. 4

った結果をFig. 4に示す。その中で遅れ破壊強度は焼戻し温度に対して特異な振舞いを示す。常温付近から250°Cのε炭化物の形成までの炭素析出前の不安定領域では遅れ破壊強度は低く、ε炭化物の安定化によって遅れ破壊強度は一旦極大を得る。次に衝撃値が極小になる350°C近傍では遅れ破壊強度もまた急落する。前者はε炭化物が水素の作用を抑止する事を示す様であるし、後者は前オーステナイト粒界に連続して析出した板状セメンタイトが主役である様に見える。しかし、水素がどの様な炭化物に作用し、破壊を起こすのか？あるいは起こさせないのか？を原理的に解こうとするのは現在極めて難しい。ε相とセメンタイト相との差異は、化学組成がFe₂CとFe₃Cで、構造や安定性が異なり、そのために水素に対する反応性が異るとか、水素をとり入れた時の体積変化が異るとの以外に、前者が母体格子とよい格子整合性(Coherency)を持ち、後者が持たないと云う事が重要である様に見える。

前オーステナイト粒界の板状セメンタイト析出相が遅れ破壊に大きく影響する事については、Fukui等¹⁾の電子顕微鏡を用いた詳細な研究もあり、恐らく確立した事実であろう。

さて、水素を鉄鋼中に添加した場合に、どのような状態を作り出すかについて、X線・電子顕微鏡を用いたKamachi²⁾の新しい研究を紹介する。電解法によって、鉄や不銹鋼に水素を添加し、電子顕微鏡で透過してみると、特に析出物や介在物の見えにくい処でも、薄い板状の集合体が見られる。それは多く周囲にからみ合った転位群を持つために、中心部の板状の構造がよく判らないが、

水素添加量が増すと、長さ(と厚み)が発達し、転位線も増すので、水素が母格子中に何らかの状態集合したものと考えてよからう。その大きさは1 micronの程度から10 micronの幅りに発達したのもあり、数多く、大きくなった段階では、X線回折によって、顕著な格子歪みが観測される。転位群を伴うのはFig. 3の転位ループの打ち出しと同じ理由で、集合体のまわりには大きな歪みがあると判定してよい。転位はそれと緩和するために発生するのであるが、集合体の発達最終には逆に割れがそこから発生する様である。Fig. 5は電子顕微鏡像の一例である。これより遙かに小さい集合体を観測することが重要と思われるが、水素が炭素や窒素の場合と同じ様な板状析出のような振舞いをするのは面白い。炭素などの最初の析出(Fe₂C)は電子状態の大きな変化がなく、個々の格子間炭素原子のまわりの歪みエネルギーの緩和のために、薄い板状の集合が生じると考えてよい。較べて、過飽和の格子間水素原子の場合も同じ事情が存在するのではないかと思われる。但しFe₂C(ε相)では、水素に対して安定化の要素があり、水素集合体の場合にはさらに水素と

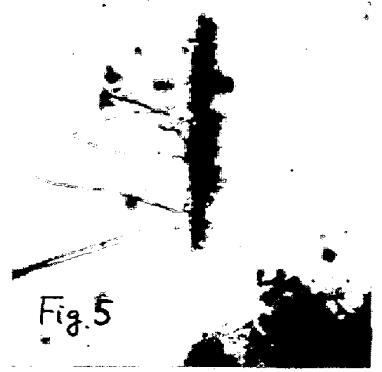


Fig. 5

集めて、弱点として発達する一方である事が異っている。この様なものが遅れ破壊とどの様に結びついているかは、さらに、強度試験と平行してゆくこと、殊に水素添加に対する可逆性の検証があって、初めてはつきりするであろう。

母格子の中に水素が集って、自ら弱点形成されてゆくと言う意味で、上の実験事実は §2 の 5) で云う母格子弱点説に近いものである。後者については旧く有名な Troiano 等³⁾ の実験とその解説がある。

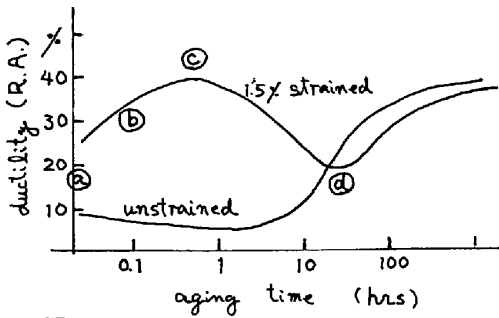


Fig. 6

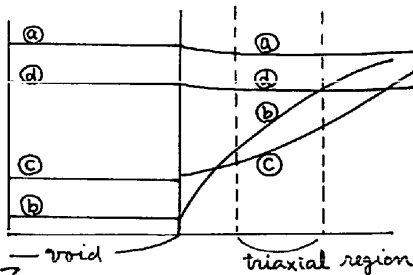


Fig. 7

彼等は水素添加した鋼板を液体窒素温度で数%引張加工した後（この温度では水素が動かず、特に脆化が現れない）、温度を上げて、それによる脆化の度合いを調べた。Fig. 6 は時間に対して、遅い引張試験による断面収縮率をとったもので、常温での時効時間の初期には延性がむしろ回復し、Cの処で、極大を示し、次に、時間と共に脆化し、さらに長時間では再び延性が回復する。C以後の挙動は水素の集合が速んで、遅れ破壊の効果が現れてきたことと（Dまで）、更に長時間では、水素が材料外に抜けて完全な回復を見ることで（D以後）説明できるが、最初の回復の説明は難かしい。彼等は先在する（或いは低温加工で生じた）亀裂の尖端の三軸応力部における水素濃度が、時間の経過と共に、Fig. 7 の様に変化するとして、最初の回復と説明した。即ち、加工によって空洞内水素圧が下がるとBの様な流れ込みがあり、以後、尖端部での水素濃度がC、Dの様な変化をすると考えた。これが尖端部母格子中の水素濃度が遅れ破壊を支配する

と主張する根拠である。しかし、この初期の回復については全く別の説明が可能である。例えば、水素添加後の加工で、先在亀裂、あるいはFig. 5のような集合体はその周辺に転位と新しく増殖させたりまた遠くから動いてきた新しい転位と連結するであろう。これらの転位はまだ水素を集めて雰囲気として置いていない新鮮なものであるから、常温時効を開始するや否や、空洞の水素を多量に吸い込んで、（その過程は空洞内H₂gの→内壁T吸着原子→σ吸着原子→転位に沿う拡散固溶原子の変化を経る）空洞（集合体）の弱点を減少させる（Fig. 6のA→B→C）。しかし母格子中の水素はやがては転位に拡散してくるので、転位に沿う拡散は逆流となり、空洞（集合体）は水素を集めてまた弱点となる（C→D）。以上の説明によれば、三軸応力部の水素濃度が現象を支配するとは云えなくなる。

§ 4. 理論の方向（理論について詳述する予定であったが、紙面不足となったので断念した。）

§ 2 や § 3 にも部分的に説明してある様に、遅れ破壊に関する理論上の考え方は、①先在空洞内のかす圧説、②同様に空洞内壁吸着による表面エネルギー低下説、③空洞尖端の三軸応力部弱点説が中心であったが、応力負荷中の塑性変形による空洞（Mott-Stroh crack）を考えたり、転位による水素の輸送や伝播する亀裂の尖端の水素反応による開口機構を考えたりしたものもある。基礎工学的立場から見ると、Omishi 等²⁾の様に素過程の熱力学的定数を明確に求めた実験が必要であると、Kamachi¹⁾の様な微視的な観察が必要でもある。一方、理論では、ガス分子 ↔ 吸着原子 ↔ 侵入固溶原子 ↔ 集合体の転換を矛盾なく把握し、定量的にも妥当な結果を与えるものを創り出すなければならぬ。

- 1) 「鋼の強靱性」国際シンポジウム, 1971, 10月, 京都, 報告集
- 2) 蒲池一義, 私信 (鉄鋼基礎共同研究会にて発表)
- 3) J.G. Morlet, H.H. Johnson & A.R. Troiano; J. Iron & Steel Inst, 1958, 37.