

# 討37 焼もどしマルテンサイト鋼の水素による粒界破壊機構

鉄道技術研究所

松山晋作

## 1 緒言

高力ボルトのような低合金焼もどしマルテンサイト鋼の湿潤大気環境下における遅延破壊感受性は、引張強さが1.2 GPaを越えると急増する。この限界強度は旧と粒界が水素によって割れるかどうかによって決められる。旧と粒界はPなどの不純物の偏析によって凝集力が低下し粒界割れ(IGF)を生じやすくなることは焼もどし脆性として知られている。市販鋼の場合、凝固時に棒状晶向にはとくにMnの偏析を生じ、このマイクロ偏析部ではPの粒界偏析も初晶部より顕著になると思われる。そのために水素による遅延破壊の第1段階はマイクロ偏析部でのIGFの発生である。第2の段階はマイクロ偏析部に生じたIGFが偏析部外へ拡大する過程である。この場合にはFig. 1に示すように強度の低下(焼もどし温度の上昇)と共にIGFから擬延性割れ(QCF)、マイクロボイド結合型破壊(MVC)へと変化する。き裂の発生から伝播の全過程を破壊力学的に扱うことはできなりので、ここでは塑性仕事を共通物理的因子として用い、遅延破壊感受性の強度依存性を検討した。

## 2 き裂進行に伴う塑性仕事

マルテンサイト鋼が水素によって100% IGFを生ずるときの最小  $K_{ISCC}$  は Fig. 1 に示すように約  $10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  であり、これをき裂不安定化条件に含まれる表面エネルギー一項とに換算すると約  $500 \text{ J/m}^2$  となる。鉄の真表面エネルギーは  $2 \text{ J/m}^2$  程度にすぎなりのから、 $\gamma$  は塑性仕事  $\delta_p$  と考えてよい。ここではまず簡単なモデルで  $\delta_p$  を評価しておく。

き裂先端を中心に半径  $R$  の塑性域を考へ、き裂に垂直な応力  $\sigma_y$  によって仕事が行なわれるとする。き裂面に平行にき裂進行方向に沿った  $x$  軸上の  $\sigma_y$  の分布は、

$$\left. \begin{aligned} 0 \leq x \leq l_0, \quad \sigma_y &= \sigma_c \\ l_0 \leq x \leq R, \quad \sigma_y &= \sigma_{rs} + \bar{\sigma} E_y^m \end{aligned} \right\} (1)$$

また塑性歪  $E_y$  の分布はき裂先端からの距離  $x$  に対して

$$\left. \begin{aligned} 0 \leq x \leq l_0, \quad E_y &= E_c \\ l_0 \leq x \leq R, \quad E_y &= A/x \end{aligned} \right\} (2)$$

とする。ここで  $\sigma_c$  は破壊応力と凝集力  $\sigma_b$  に対して、

$\sigma_c = \alpha \sigma_b$  ( $\alpha < 1$ ) であり、水素や不純物によって低下するが、降伏限度  $\sigma_{rs}$  には依存しなりのとする。

$\bar{\sigma}$ ,  $A$  は定数、 $m$  は歪硬化指数で、いずれも  $\sigma_{rs}$  によらなりのとする。

$x$  軸上の単位面積当りの塑性仕事  $w$  は、 $\sigma_y$  と  $x$  方向変位  $u_y$  の積であるから、

$$w = \int_0^R \sigma_y u_y dx = 2 \sigma_y \int_0^{\sqrt{R^2-x^2}} E_y dy = 2A [\sigma_{rs} + \bar{\sigma} (A/x)^m] \ln \frac{R + \sqrt{R^2-x^2}}{x} \quad \dots (3)$$

全塑性仕事を  $W$  とすると、き裂が  $da$  だけ伸びたときの塑性仕事増分  $\delta_p$  は  $dW/da$  である。塑性仕事はき裂進行と共に累積されていくが、 $x \leq l_0$  では飽和して  $dW/da = 0$  となる。

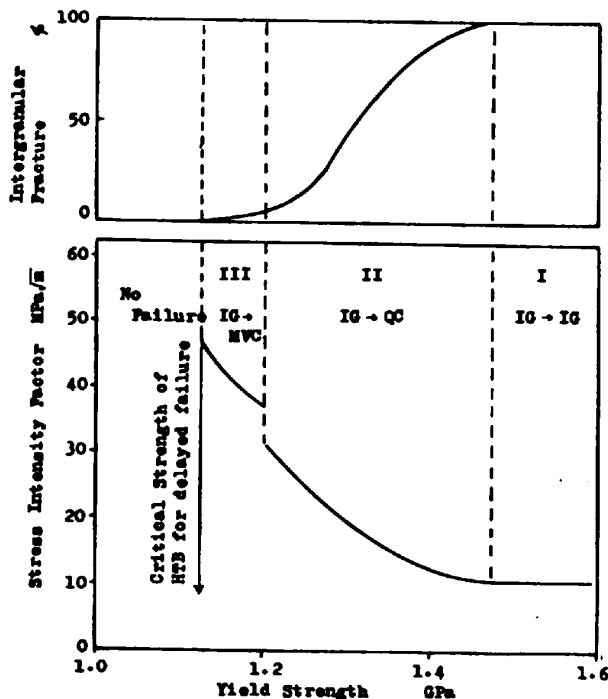


Fig. 1 Three types of fracture process for martensitic steel in atmospheric environment depending on the strength.

したがって, 
$$\gamma_p = \frac{dW}{da} = \int_{r_0}^R \frac{\partial w}{\partial a} dx = - \int_{r_0}^R \frac{\partial w}{\partial z} dx = w(r_0) - w(R) \quad \text{----- (4)}$$

Rice<sup>2)</sup>によれば, 塑性域内の $\sigma_y$ は $\lambda = 2\delta_c$  ( $\delta_c$ はき裂開口量)で最大になる。またFriedel<sup>3)</sup>の転位き裂モデルによれば,  $\delta_c = \sigma_{ys} R / G$  ( $G$ は剛性率)であるから,

$$r_0 = 2\delta_c = 2\sigma_{ys} R / G \quad \text{----- (5)}$$

とす。また $R$ として平面歪条件での塑性域寸法を用いければ,

$$R = \frac{1}{6\pi} \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad \text{----- (6)}$$

ここで $K_{Ic}$ は切欠による巨視的な応力場ではなく, 切欠先端に生ずる微小き裂による応力拡大係数である。(1)(2)式より  $A = r_0 \left( \frac{\sigma_c - \sigma_{ys}}{\sigma} \right)^{1/n}$  であるから, (5)(6)式を用いれば(4)式は次のようになる。

$$\gamma_p = \frac{2\sigma_c K_{Ic}^2}{3\pi G \sigma_{ys}} \left( \frac{\sigma_c - \sigma_{ys}}{\sigma} \right)^{1/n} \ln \frac{G}{\sigma_{ys}} \quad \text{----- (7)}$$

### 3 粒界き裂の発生条件

粒界割れを生ずる条件は, 1)転位が粒界に堆積して応力集中を生ずること, 2)応力集中は隣接粒の転位増殖によって緩和されぬことである。そのためには降伏点の高い炭化物が障害物として粒界に存在することが必要である。<sup>5,6)</sup> さらに3)炭化物の破壊強度よりも粒界凝集力が小さくなくてはならぬ。これらの条件が満たされたときの粒界破壊モデルをFig. 2のように考える。すなわち, 粒界は引張応力 $\sigma_y$ に垂直で, これらに対し45°傾いたすべり面上でせん断応力によって $n$ 個の転位が炭化物界面上に堆積する。このような転位列の先端から粒界に沿ってまたけ離れた位置での局部垂直応力は, Stroh<sup>7)</sup>の式を用いれば,  $(L/\lambda)^{1/2} (\tau - \tau_f)$ , ただし $L$ は転位すべり距離,  $\tau_f$ はすべり力, となるから, 粒界凝集力を $\sigma_b$ とすれば, 粒界割れの必要条件は,

$$\sigma_y + \left( \frac{L}{\lambda} \right)^{1/2} (\tau_{ys} - \tau_f) \geq \sigma_b \quad \text{----- (8)}$$

ここで,  $\tau_{ys}$ はせん断降伏応力で, き裂発生領域である切欠先端の弾塑性境界では $\tau = \tau_{ys}$ である。

他方粒界割れの十分条件としての不安定拡大は, Bilby<sup>8)</sup>の一般化した転位き裂拡大条件を用いれば,

$$\gamma_p \leq 0.8mb (\sigma_y + P_{H_2}) \quad \text{----- (9)}$$

ただし,  $P_{H_2}$ はき裂内に生ずる水素圧力,  $b$ はバーガスベクトルである。

堆積転位数 $n$ は次式で与えられる。<sup>9)</sup> ( $\nu$ はポアソン比)

$$n = \frac{2(1-\nu)(\tau_{ys} - \tau_f)L}{Gb} \quad \text{----- (10)}$$

Fig. 2 Crack initiation model.

高力ボルトのような先端の鋭くない切欠下の弾塑性境界では $\sigma_y = 2.5\sigma_{ys}$ 程度であるから,  $\sigma_{ys} = 2\tau_{ys}$ ,  $\sigma_f = 2\tau_f$  とおいて(9)式を書き直すと,

$$\gamma_p \leq \frac{0.8(1-\nu)}{G} (\sigma_{ys} - \sigma_f)(2.5\sigma_{ys} + P_{H_2})L \quad \text{----- (11)}$$

となり, 右辺も強度依存性をもつ。

(7)式で示される $\gamma_p$ と(11)式の右辺をそれぞれ $\sigma_{ys}$ について示すとFig. 3のようになる。ここで, (6)式

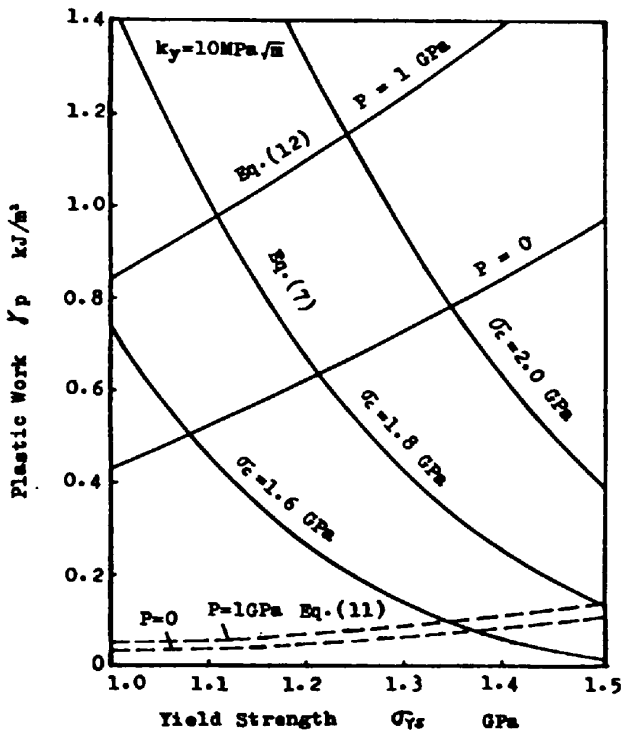


Fig. 3 Correlation between crack instability and yield strength for intergranular cracking.

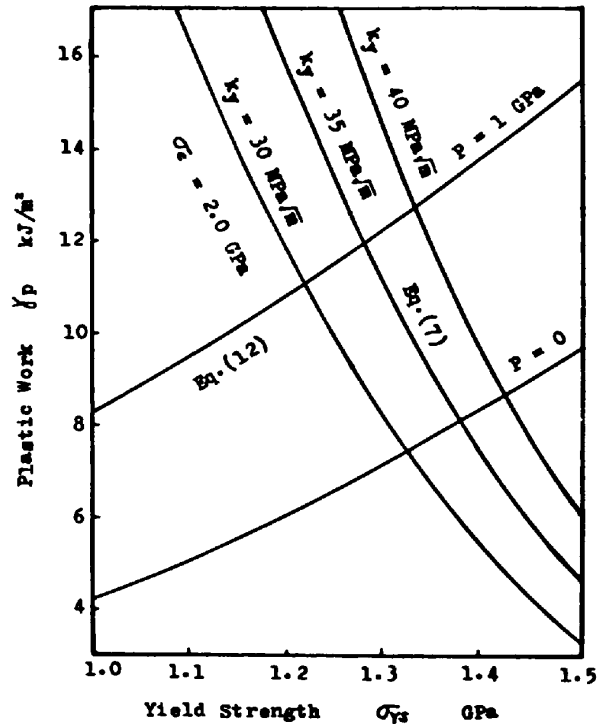


Fig. 4 Correlation between crack instability and yield strength when fracture mode changes from IGF to QCF or MVC.

の $K_{Ic}$ にはFig.1の最小 $K_{Isc}$ 値 $10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ を用いたが、微視的な $K_{Ic}$ 値としては最大である可能性がある。<sup>10)</sup> 他のパラメータとして $m=0.5$ ,  $\bar{\sigma}=0.95 \text{ GPa}$ ,  $L=5\mu\text{m}$ ,  $\sigma_f=700 \text{ MPa}$ を用いた。

水素の影響は $\sigma_c$ の低下と $P_{H_2}$ の上昇として現れるが、図の範囲では $\sigma_c$ が水素により $1.6 \text{ GPa}$ まで低下した場合、 $\sigma_{ys} > 1.35 \text{ GPa}$ のとき $\gamma_p$ は不安定化する。またこの場合 $1 \text{ GPa}$ 程度の $P_{H_2}$ の増加は限界強度に大きな影響を及ぼさない。すなわち、き裂発生条件に対しては水素の効果は主として凝集力の低下として生ずる。

#### 4 き裂の伝播条件

き裂進行と共に $\gamma_p$ が増加し取れば(11)式が満足されるときき裂は粒界分岐点で有効応力成分が低下するまで不安定に拡大する。ところが粒界炭化物は一般に不連続で、き裂は炭化物の $\pi$ 粒界に達すると局部的に $\sigma_{ys}$ が低下するため $\gamma_p$ は増加する。McMahonら<sup>5,6)</sup>は $\delta_p$ がき裂速度に逆比例するといふ関係を導出して、き裂速度が炭化物界面で十分に高くなれば $\delta_p$ は低下するから粒界割れは持続すると考えた。岸ら<sup>11)</sup>によれば、4340鋼の水素誘起粒界割れのAE原波形解析から、大部分のAEの1事象は1粒界単位で生じ、そのときの平均き裂速度は $100 \text{ m/s}$ になるといふ。このことは(11)式を満足して一旦不安定化したき裂は、急激なき裂拡大によって $P_{H_2}$ は減少するにもかかわらず、一粒界内では停止しないうことを示唆している。

き裂が最初の粒界から次の粒界へ伝播する場合には、粒界が傾斜する代わりに $\sigma_y$ の有効成分が減少するが、ミクロ偏析帯内では粒界凝集力 $\sigma_b$ が小さいためIGFは生じやすい。ある大きさ $2a$ に達したき裂の不安定条件は、

$$\gamma_p \leq G_2 = \frac{\pi(1-\nu^2)}{E} (\sigma_y + P_{H_2})^2 a \quad \text{----- (12)}$$

ただし、 $E$ はヤング率、 $G_2$ は歪エネルギー解放率である。

(12)式の右辺を  $2a=10\mu\text{m}$ ,  $\sigma_y=2.5\sigma_s$  とし  $P=0$ ,  $r_k=1\text{GPa}$  の場合について Fig.3 に示した。この場合はき裂発生時と異なり水素の効果は  $\sigma_c$  の低下と同時に  $P_{H_2}$  の増加として大きく現われる。き裂発生時と同様に  $P=1\text{GPa}$ ,  $\sigma_c=1.6\text{GPa}$  とすると(7)式との交差はき裂発生条件と比較して低強度側にある。

すなわち、転位き裂が不安定化する強度水準であれば、 $\sigma_y$  の有効成分が多少減少してもき裂拡大は容易であると推定される。実際にはミクロ偏析帯内で  $\sigma_y$  に垂直な方位をもつ粒界に独立にき裂を発生し相互に連結する場合や、隣接粒界に次々と連続伝播する場合がある。き裂が急激拡大したために低下した  $P_{H_2}$  の再上昇と、き裂先端粒界への応力誘起拡散による水素の集中と  $\sigma_c$  の低下は、短範囲水素拡散の時間遅れを伴う。1GPa の  $P_{H_2}$  は de Kazinczy<sup>12)</sup> の平衡論から室温における鉄中の水素の固溶限に対応する (10 atm ppm)。しかしながら、 $\sigma_b$  (あるいは  $\sigma_c$ ) の水素濃度依存性は明らかでないで、この結果で水素の寄与が  $\sigma_c$  と  $P_{H_2}$  のどちらに大きいかを評価することはできない。

## 5 ミクロ偏析帯から外へのき裂拡大

偏析帯から外へ拡大する場合、低温焼もどし材では粒界炭化物の障害効果が大きく、 $\sigma_c$  への水素の寄与が持続して IGF を生ずる。焼もどし温度が上昇するにつれて粒界炭化物は凝集して障害効果を失い、隣接粒の塑性変形によって粒界自体が変形しやすくなる。そのため IGF は生じなくなり、破壊モードは QCF か MVC になる (Fig.1)。この場合は粒界のように不純物と水素が偏析した特定脆化領域がないため  $\sigma_c$  への水素の影響は小さくなり、水素の破壊への寄与は主として  $P_{H_2}$  の上昇によるようになる。

IGF  $\rightarrow$  QCF の場合はき裂先端の鈍化はどれ程大きくなるであろうから、不安定破壊条件は(12)式の適用できる。そこで  $2a$  としミクロ偏析帯の大きさを  $100\mu\text{m}$ ,  $R_k$  とし Fig.1 の IGF  $\rightarrow$  QCF の最大  $K_{ISCC}$   $30\sim 40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ,  $\sigma_c=2\text{GPa}$  とし(7)式  $\sigma_f$  との関係を示すと Fig.4 のようになる。この結果、 $P=1\text{GPa}$ ,  $K_{ISCC}=40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  での限界強度が Fig.3 に示したき裂発生条件の限界強度に近い値になる。すなわち IGF  $\rightarrow$  IGF, IGF  $\rightarrow$  QCF のような破壊モードを示す強度水準では破壊条件はき裂発生条件によって決定されるものと考えられる。

## 6 結言

簡単なモデルを用いてき裂が進展する場合の塑性仕事  $\sigma_f$  を評価し、転位き裂からミクロ偏析帯の大きさのき裂までの不安定破壊条件を検討した。その結果、偏析帯起原から IGF  $\rightarrow$  IGF, IGF  $\rightarrow$  QCF モードで破壊する強度水準ではき裂発生条件が破壊を支配すると推定された。これに対して、IGF  $\rightarrow$  MVC モードになるような低強度材ではミクロ偏析帯から外への伝播条件が破壊を支配する可能性がある。このような破壊はミクロ偏析帯程度の小さなき裂発生が延性破壊を惹き起こす小型試験片でのみ観察されるもので、この強度水準は実用上は遅延破壊を生じないものと考えられる。

参考文献 1) 松山: 鉄と鋼, 69 (1983) No1, 2) J.R. Rice: SCC and HE of Iron Base Alloys, NACE-5, (1973) Unieux-Firminy, P11, 3) J. Friedel; Fracture, (1959) J. Wiley, New York, P478, 4) 岡村: 線型破壊力学入門 (1976) 培風館, P79, 5) C.J. McMahon and V. Vitelk: Act Met, 27 (1979), P507, 6) M.L. Jaker, V. Vitelk and C.J. McMahon: Act Met, 28 (1980) P1479, 7) A.N. Stroh: Proc. Roy. Soc, A223 (1954) P404, 8) B.A. Bilby and J. Hewitt: Act Met, 10 (1962), P587, 9) 鈴木: 転位論入門, (1967) 7分本, P131, 10) J. Kameda: Met Trans: 12A (1981), P2039, 11) 岸, 大平: 鉄と鋼 68 (1982), S415, 12) <sup>F</sup> de Kazinczy: Act Met, 7 (1959), P525.