

論 文 18Ni マルエージ鋼の水素割れに及ぼす時効前 冷間加工の効果

住友 芳夫*・古林 英一*²・中村 森彦*²

Effects of Cold Working Prior to Aging on Hydrogen-induced Cracking of 18Ni Maraging Steel

Yoshio SUMTOMO, Ei-ichi FURUBAYASHI, and Morihiko NAKAMURA

Synopsis:

Sustained load tensile testing has been made while under cathodic charging with hydrogen using notched sheet specimens of an 18% Ni maraging steel. Two kinds of specimens as to the way of processing prior to aging have been prepared; R-specimens which were cold rolled after solution treatment, and S-specimens undeformed after solution treatment. Aged S-specimens have shown characteristic delayed failure, accompanied with subcritical intergranular fracture surfaces. No fracture has been observed below a stress called the lower critical stress, at which the local concentration stress at notch roots is found to be identical to the yield stress of the specimens.

Cold rolling prior to aging has resulted in great suppression of hydrogen induced intergranular cracking, and the fracture lives are increased even by 70 times with rolling reductions up to 30%. The effect, however, is being saturated in the heavier reduction of 80%, where the delaminations along rolling planes have been observed. From fractographic evidence, apparent Kc has been found to decrease greatly in S-specimens during the testing, but not remarkably in R-specimens.

No delayed failure has been observed in 80%-rolled R-specimens when the age-hardening is confined within the strength level of conventionally treated (i.e. non-deformed and peak-aged) S-specimens.

1. 緒 言

鋼の強度レベルが高まるほど、環境から侵入する水素が破壊を支配するようになる¹⁾。このいわゆる水素環境脆性をいかに防止するかは、水素が多少とも関係する環境で使用される高強度鋼を考える上での重大な関門である。用いる材料の組成や組織によつて水素割れに対する感受性が変化する²⁾⁴⁾から、材料設計の技法によつて目的を達成する道は閉されていないが、その指針は現在あまり明らかではない。

最近、制御圧延技術と関連して塑性加工を応用した強化と組織調整^{3)~6)}が関心を集めている。この加工強化法はもともと強度上昇とともに延性が低下するといわれ、最近まで関心が低かつたが、水素が関係する場合の強靱化法として、その有効性がしだいに認識され始めている。例えば冷間圧延した鉄合金⁷⁾、予歪みを加えた高力ボルト⁸⁾、圧延したNi マルエージ鋼⁹⁾¹⁰⁾¹⁷⁾、伸線加工したパーライト¹¹⁾および焼もどしマルテンサイト¹²⁾などのデ

ータがある。そしておそらくピアノ線の高強度の秘密¹³⁾もその加工組織の耐環境性にあると考えてよからう。

本研究では超強力鋼中でも加工が容易で、加工以外の強化手段(時効)も備えている18%Ni マルエージ鋼を用い、マルテンサイトの冷間圧延(マルフォーム)および時効の各条件によつて水素による遅れ破壊挙動がどのように変化するかを調査した。本研究に先立ち、著者らは加工組織に注目した実験を行つて来た¹⁴⁾¹⁵⁾が、時効性の16%Ni4%Si鋼ではマルフォーム後の時効によつて強靱性が高められることを示している¹⁶⁾。本研究では、加工を受けたマルテンサイトは水素割れ感受性が低く、高い強度に至るまで遅れ破壊を抑制できるなどの知見が得られたので、その実験データを中心に記述することとする。

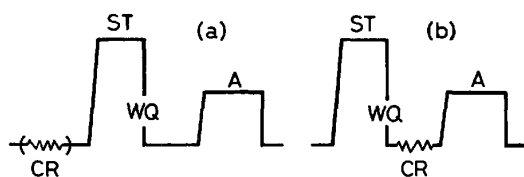
Table 1. Chemical Composition. (wt%)

Ni	Co	Mo	Al	C	N	S	B	Fe
17.78	8.67	4.99	0.14	0.002	0.004	0.005	0.0001	Bal.

昭和 57 年 7 月 6 日 受付 (Received July 6, 1982)

* 金属材料技術研究所 (現:住友金属工業(株)工博 (National Research Institute for Metals, Now Sumitomo Metal Industries, Ltd.))

*² 金属材料技術研究所筑波支所 工博 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Sakuramura Niihari-gun 305)



ST : solution treatment, WQ : water quenching, A : aging, and CR : cold rolling.

Fig. 1. Processing patterns for the S-specimen (a) and R-specimen (b).

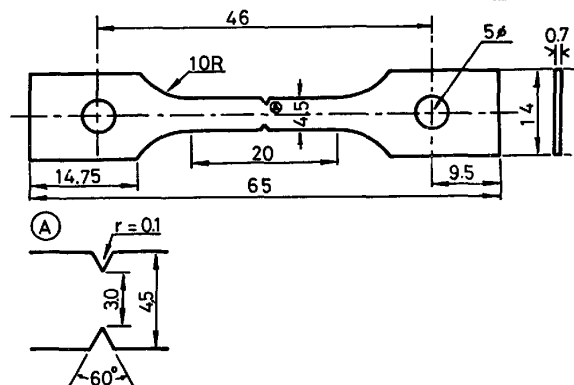


Fig. 2. Geometry of notch tensile specimen. (mm)

2. 実験方法

実験室真空高周波溶解により得た 17 kg インゴットを 1200°C より鍛造後熱延し、約 5 mm 厚さの板とした。分析値を Table 1 に示す。熱延板表面を研削した後、時効前に行う処理の違いによつて二種類の試料を用意した。一つは時効前に 820°C で 1 h の固溶化処理を行い、水焼入れした通常の試料で、以下では S (Solution-treated) 試料と呼ぶ。他の一つは R (Rolled) 試料で、これは上記固溶化処理後、熱延方向に平行に最大 80% の冷間圧延を行い、最後に時効した試料である。最終板厚は約 0.7 mm 一定とするよう、始めの板厚を調整した。Fig. 1 は S 試料と R 試料の処理を比較した図である。

引張試験片は平滑および両側切り欠き付の二種で、Fig. 2 に後者の形状寸法を示すが、V ノッチの有無を除けば両試験片は同一である。引張軸は冷延（熱延）方向に平行であり、機械加工は S 試料は固溶化前、R 試料は時効前（いずれも冷延状態）で行った。時効前に残留オーステナイトは検出されず、完全なラスマルテンサイトである。

時効処理は真空中 400°C, 480°C, 520°C のいずれかでを行ったが、ビッカース硬度の測定により最高硬度の得られる時効条件（以下、ピークエージと呼ぶ）でほとんどの試験を行ったので、いわゆる低温時効や高温時効反

応¹⁸⁾の識別を意図したわけではない。熱処理など表面酸化膜は水素の侵入を妨げるので、試料表面の状態を一定とするため、遅れ破壊試験直前に 400 番エメリー研磨を行った。

遅れ破壊試験は、クリーブ型定荷重試験機を用い、陰極電解法により水素をチャージしながら切り欠き引張試験を行い、破断時間の測定と破面の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。応力付加と同時に水素チャージを開始した。電解液は 2% (0.2 N) H₂SO₄ 水溶液であるが、比較のため 0.4% (0.1 N) NaOH 水溶液も用いた。電解液は恒温槽で 25 ± 1°C に保たれ、ポンプで試料のまわりを循環させた。陽極は白金コイルを用い、定電流電源により 0.1 ± 0.002 mA/mm² を保持した。また大気中 (25°C) の 0.2% 耐力 $\sigma_{0.2}$ 、引張強さ σ_{TS} 、切り欠き引張強さ σ_{NTS} を 10 t のインストロン型試験機を用いて 1 mm/min の定速引張試験により測定した。

3. 実験結果

3.1 大気中の引張特性

Table 2 に大気中の定速引張試験の結果を示す。S および R の両試料ともピークエージの温度が低いほど強度が高い。同一時効温度では S より R の方が高強度であるが、その差は圧延のみによる強度の増加 (RO と SO の差) と同程度であり、加工と時効の強化作用が加算的¹⁹⁾である。

3.2 水素チャージによる遅れ破壊時間

電解水素チャージ中の定荷重切り欠き引張による遅れ破壊特性を Fig. 3~5 に示す。S 400, S 480, S 520 の各 S 試料では、曲線の右下に応力一定のテラスが見られ、その応力（下限界応力、 σ_{LCS} と呼ぶ）以下では破壊せず、それ以上の応力では破壊までの時間が応力に依存するいわゆる遅れ破壊挙動を示す。R 試料の σ_{LCS} の値は 2000 min[†] 程度までの試験では明らかでないが、 σ_{NTS} の 70~87% 程度の高応力に応力一定のテラスが認められる。この応力（上限界応力、 σ_{UCS} と呼ぶ）の存在は S 試料では認められない。 σ_{NTS} の 50~60% の負荷応力での破断時間 (t) を比較すると、S 試料に比べて R 試料では 2 桁近くも長く、本実験の方法[†] で下限界応力に相当する応力テラスに到達しない場合が多かった。そこで便宜上 2000 min に相当する破壊応力値を σ_{LCS} の代りに用い、これを $\sigma(2000)$ と記す。Table 3 にこれらの特性値を掲げる。また試料の遅れ破壊の寿命の目安として、 σ_{NTS} の 0.6 倍の応力に相当する破壊時間

† t が 2000 min を超えると、試験中に試料の腐食による減厚が現無できなくなるほか、切り欠き底以外の平滑部で破断するなどの現象が見られることもあった。

Table 2. Strength Properties of Smooth or Notched Specimens in Air.

Specimen Index	Reduction of rolling prior to aging	Aging condition		0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$ (kgf/mm ²)	Tensile strength σ_{TS} (kgf/mm ²)	Total elongation (%)	Notch tensile strength σ_{NTS} (kgf/mm ²)	Notch strength ratio σ_{NTS}/σ_{TS}
		Aging state	Temp.-Time					
S 0	0%	—	—	—	—	—	110	—
S 400	0%	Peak	400°C-100h	168	174	5.2	198	1.14
S 480	0%	Peak	480°C-8h	148	156	5.6	175	1.12
S 520	0%	Peak	520°C-1.8h	136	145	7.6	170	1.17
R 0	80%	—	—	115	121	5.2	136	1.13
R 400	80%	Peak	400°C-100h	197	200	2.4	221	1.11
R 480	80%	Peak	480°C-3h	170	171	2.6	197	1.15
R 520	80%	Peak	520°C-1h	163	167	5.7	187	1.12
R 400-2	80%	Under	400°C-2h	161	163	2.6	175	1.07
R 520-50	80%	Over	520°C-50h	137	152	11.6	168	1.10
10R 480	10%	Peak	480°C-7h	—	—	—	177	—
30R 480	30%	Peak	480°C-5.5h	—	—	—	182	—

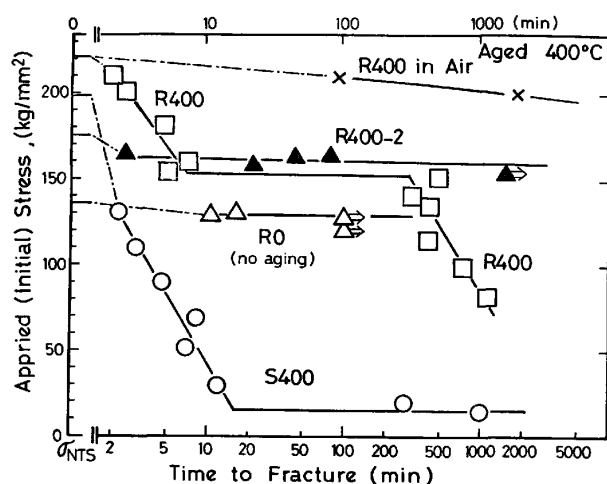


Fig. 3. Relation between applied initial stress and time to fracture in sustained load test during hydrogen charging. Aging temperature: 400°C.

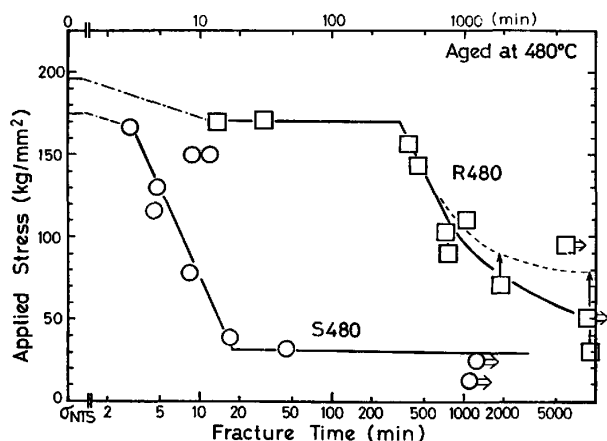


Fig. 4. Relation between applied initial stress and time to fracture in sustained load test during hydrogen charging. Aging temperature: 480°C. Dotted line in the right shows a result of compensation of specimen thickness reduction due to corrosion.

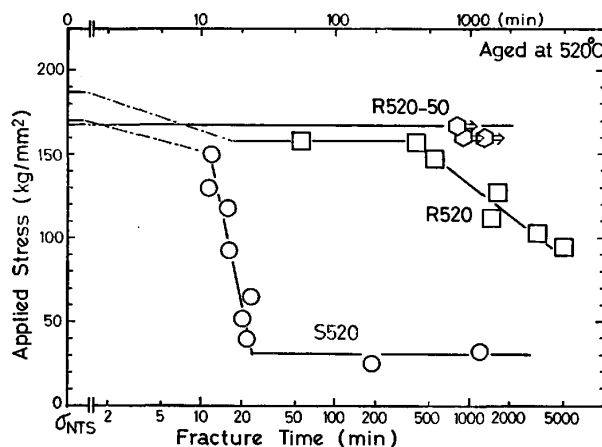


Fig. 5. Relation between applied initial stress and time to fracture in sustained load test during hydrogen charging. Aging temperature: 520°C.

t ($0.6\sigma_{NTS}$) を用い、これを単に「(遅れ) 破壊寿命」と呼ぶこととする。

なお、遅れ破壊は大気中ではみられない。水素割れの最も生じやすかつた R 400 試料について示した Fig. 3 の×印からこのことがわかる。

電解液中での試験中に生ずる腐食による板厚減少については、試料が陰極であるための防食効果があり、電位を加えない場合に比べて腐食速度が H_2SO_4 水溶液では 20 分の 1 に低下していることがわかつた。それでも長時間まで破断しなかつた試料の減厚効果は大きいのでそれを補正した結果が Fig. 4 の右寄りの点線である。80 kgf/mm² 付近に σ_{LCS} があることを示す曲線となつた。

3.3 電解液の影響

電解液が NaOH 水溶液の場合、測定中に腐食による減厚は検出されず、 H_2SO_4 水溶液に比べ少くとも 30 分の 1 以下の腐食速度であつた。また同一電流密度で試料の破断時間 t を測定すると、 H_2SO_4 水溶液に比べ S 480

Table 3. Characteristic Strength Values in Sustained Load Tensile Testing While Under Cathodic Hydrogen Charging.

Specimen	Upper critical stress, σ_{UCS} (kgf/mm ²)		Lower critical stress, σ_{LCS} or σ (kgf/mm ²)			Time to fracture at stress $0.6\sigma_{NTS}$, t ($0.6\sigma_{NTS}$)(minute)
	σ_{UCS}	$\sigma_{UCS}/\sigma_{0.2}$	σ_{LCS}	$\sigma(2000)^*$	Fraction to $\sigma_{0.2}$	
S 400	—	—	15	—	0.09	2.6
S 480	—	—	28	—	0.19	6.8
S 520	—	—	30	—	0.22	15
R 0	—	—	—	129	1.12	$\geq 100^{**}$
R 400	154	0.78	—	82>	0.42>	420 ^{**}
R 480	171	1.01	80#	(77)	0.47#(0.45)	650
R 520	157	0.96	—	112	0.69	2100
R 400-2	—	—	—	160	0.99	$\geq 1500^{**}$
R 520-50	—	—	—	168	1.23	$\geq 1300^{**}$
10R 480	>160	—	—	44	—	170
30R 480	>163	—	—	100>, >76	—	500

*: Stress level of fracture at life of 2000 min.

** : No delayed failure was observed up to the times indicated.

: Estimated value by compensation of specimen thickness reduction due to corrosion.

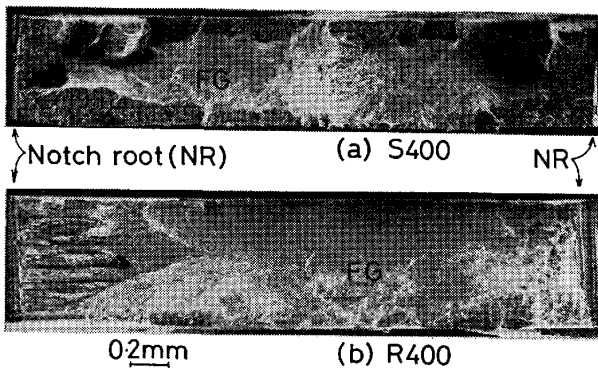


Photo. 1. Typical scanning electron micrographs of the whole fracture surfaces; (a) specimen S400 (at stress level $0.78\sigma_{NTS}$), and (b) specimen R400 (at stress level $0.92\sigma_{NTS}$). FG means fracture surfaces due to fast crack growth after the unstable condition has attained.

試料で 40 倍, R 480 試料では 70 倍となり, 非常に破断しにくい。これは水素の侵入と腐食とが関係していることを思わせる。事実, 電解液が酸性から中性に近づけると 4340 鋼の SCC 寿命が伸びるという報告²⁰⁾や, 表面反応が抑えられると水素の侵入が妨げられるというデータ²¹⁾も存在していて興味深い。

3.4 破面形態

SEM による破面観察は, 各試料別に長時間側 (σ_{LCS} の直上の応力) と短時間側 (σ_{UCS} または $\sigma_{0.2}$ より少し低い応力) について重点的に行った。Photo. 1 に両側切り欠き間におたる破面全体の典型的な SEM 写真を示す。(a) は S 400 試料で, 切り欠き底 (NR) 付近および試料表面にかたよつた部分の破面性状が暗く, 白い試料中央部 (FG で示す) と異なっている。(b) は R 400 試料で, 左側切り欠き底より試料中心部に向かつて三角

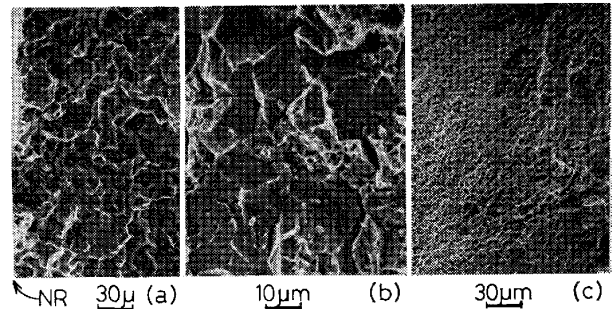


Photo. 2. Scanning electron fractographs of specimen S480; (a) intergranular (IG) fracture near the notch root (NR), (c) dimple fracture due to micro-void coalescence in the middle (FG in Photo. 1(a)) of fracture surface, and (b) quasi-cleavage fracture mixed with IG and dimple patterns in a transient area between (a) and (c).

形の鋭く張り出した部分があり, またそれ以外の部分 (FG) とから成る。とくに後者は巨視的には引張軸 (紙面に垂直) と約 45 度の傾きを持つせん断破面である。三角部分の破面は引張軸にほぼ垂直であるが, そこには圧延試料面 (水平方向) に平行な縦割れ, すなわちセパレーション²²⁾が認められる。以上述べた破面の概観的特徴は, ピークエージ材では時効温度によらず観察されたが, 負荷応力に依存し, 応力が低い (すなわち t が長い) ほど切り欠き底に近い破面性状 (三角形) の領域が広がり, この部分が水素による遅れ割れ (後述の SCG 破面) によることを示唆している。なお, 本実験で遅れき裂の発生が荷重を加えた時からどの位経過してから生じたかは測定していない。

Photo. 2 は S 480 の破面の拡大写真である。切り欠き底付近には前 γ 粒界割れ (a), 内部 (Photo. 1(a))

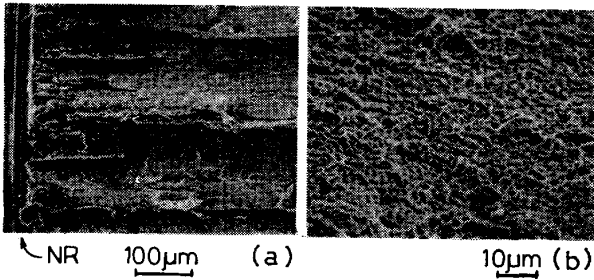


Photo. 3. Scanning electron fractographs of specimen R520. (a) deep separation (or delaminations) are seen near NR and (b) dimple pattern is observed in the middle area of fracture surfaces (corresponding to FG in Photo. 1 (b)).

の FG に相当部分) ではディンプル破面 (c), その中間に擬へき開破面 (b) が見られた。金尾らが指摘しているように, 時効温度の低い S 400 の方が脆性的な (a) の破面が優勢²³⁾であり, そこでは (b) に相当する破面が見られない。

Photo. 3 は R 520 の破面を示し, (a) は切り欠き底付近のセパレーションの形態である。セパレーションとセパレーションにはさまれた平坦に見える部分を拡大してみると, 全般に平滑ではあるが基本的にはディンプルから成る破面である。(b) は中央部 (Photo. 1(b) の FG 部分に相当) のディンプル破面を示す。セパレーションは $150 \pm 30 \mu$ のほぼ等間隔を保つて圧延面に平行に並んでいるが, 長破断時間の試料では, 深いセパレーション以外に多数の微細なセパレーション (ミニ割れと呼ぶ) がみられ, その平均間隔は約 4μ で, これは圧延前の γ 粒を 80% 圧延した時の厚さに一致し, 前 γ 粒界割れと考えられる。ミニ割れは深いセパレーションが発達していない試料中央部にも見られる。セパレーションが {100} 面のへき開によるとする一般的な見解²²⁾は以上の事実を説明しにくい。またセパレーションがほとんど圧延面に平行でかつ等間隔に存在することも {100} 集合組織と符合しない。むしろ粒界割れの一種^{17) 24) 25)}であり, SCG 割れの進展とともに^{†2} 巨視的な応力分布によつて開口したものであろう。

セパレーションはまた圧延率が 30% 以下では発生せず, 一方圧延率 80% では時効の有無や負荷応力にかかわらず発生した。しかし 80% 圧延材でも大気中の定荷重試験では生じなかつたので, 水素によつて発生が促進されたことは確実である。

3.5 時効条件の影響

ピークエージ材が明確な遅れ破壊現象を示すのに対

†2 セパレーションは SCG きれつが生じてから発生することはあり得ないが, SCG きれつ内に限定されている事実は SCG きれつ先端部で発生し, きれつとともに成長したことを物語る。

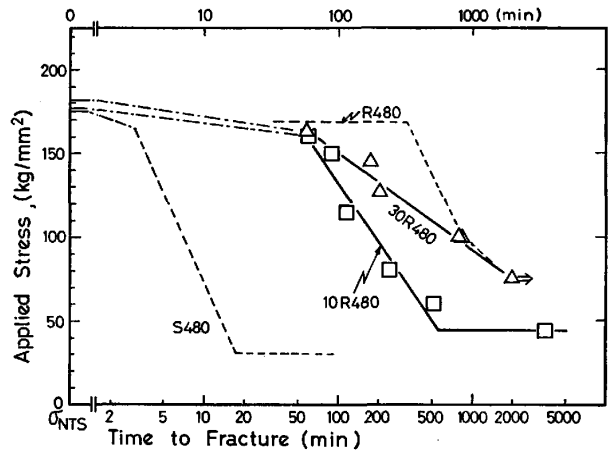


Fig. 6. Relation between applied initial stress and time to fracture in sustained load test during hydrogen charging. Effects of rolling reduction prior to aging at 480°C are shown.

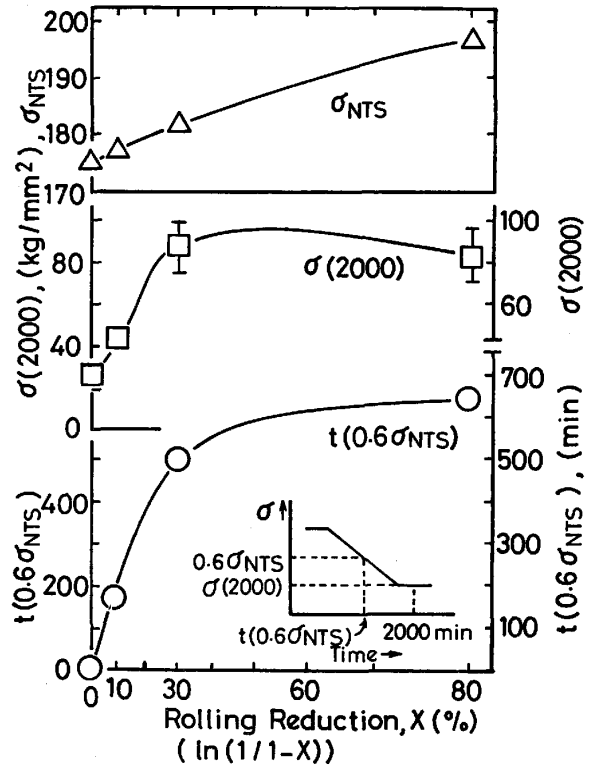


Fig. 7. Change in notch tensile strength, σ_{NTS} , delayed fracture strength at fracture life of 2000 min, $\sigma(2000)$, and average fracture life at stress of $0.6 \sigma_{NTS}$, $t(0.6 \sigma_{NTS})$ with reduction of rolling in peak-aged specimens, aging temperature being 480°C.

し, 時効していない RO と, 時効による硬化が不十分な不完全時効材 R 400-2 と, 過時効材 R 520-50 では $\sigma(2000)$ が $\sigma_{0.2}$ にほぼ等しく, 遅れ破壊を示さなかつた。水素割れに必要な水素の拡散はピークエージ状態の方が起こりにくい²⁶⁾が, 試料の内部応力は時効による硬

化が少ない方が低いので、この方の効果が優先しているであろう。

3.6 時効前圧延率の影響

時効温度 480°C のピークエージ状態の遅れ破壊時間 t に及ぼす時効前圧延率の効果を Fig. 6 に示す。圧延率の増加とともに、曲線は長時間側にシフトしているが、30% 圧延材では高応力側では 10% 圧延材に近く、低応力側では 80% 圧延材に近い。Fig. 7 は圧延率に対する測定した特性値の変化を示す。破断寿命 $t(0.6\sigma_{NTS})$ や $\sigma(2000)$ はセパレーションのない圧延率 30% 以下で大幅に増加し、その後の圧延での変化が少ない。

4. 考 察

4.1 遅れ破壊破面

前述のように、S 試料の破面は切り欠き底に接して前 γ 粒界割れがあり、次いで（一部試料で擬へき開割れを経て）ディンプル割れに移行し、粒界からディンプルへの移行が比較的明瞭に識別できるという一般的特徴がピーク時効温度によらず見られた。これは破面形態が応力拡大係数 K の大きさに依存するという BEACHEM²⁷⁾ や寺崎ら²⁸⁾の説明と定性的に一致している。遅れ破壊は定荷重試験中に切り欠き底で発生したきれつが、水素の拡散とともにゆるやかに成長するが、やがて自発的に進展しうる限界の長さ、すなわち限界の $K(K_C)$ に達し、急に破断に至る現象である。この限界以前の成長 (Subcritical Growth) を SCG、それ以後を FG (Fast Growth) と呼ぶことにする。Photo. 1 の FG は後者に相当する破面部分であり、ここではきれつの進展に水素の拡散が追いつかず、延性的に破壊が進む結果、ディンプル破面となる。これに対し前 γ 粒界割れが SCG に相当すること、また同様に R 試料の切り欠き底に接した三角形の部分 (Photo. 1(b)) も SCG によることはほとんど確実である。その一つの証拠は、負荷応力が低いほど粒界破面や三角破面の面積率が增加することである。定量解析の結果は Fig. 8 で後述する。

4.2 時効前圧延の現象論的解析

S 試料と R 試料の比較により、時効前圧延の効果として次のことが明らかとなった。すなわち、

- 1) $\sigma_{0.2}$, σ_{TS} , σ_{NTS} など、大気中強度が増加した。
- 2) $t(0.6\sigma_{NTS})$ すなわち遅れ破断寿命が約 100 倍以上に増加し、上限界応力が現れた。
- 3) 下限界応力または $\sigma(2000)$ が数倍に増加した。
- 4) 粒界破面が消失し、SCG 破面が表面に沿って伸びた形から、中心に長く伸びた形に変わった。

とくに注目すべき点は、圧延によつて強化されたにも

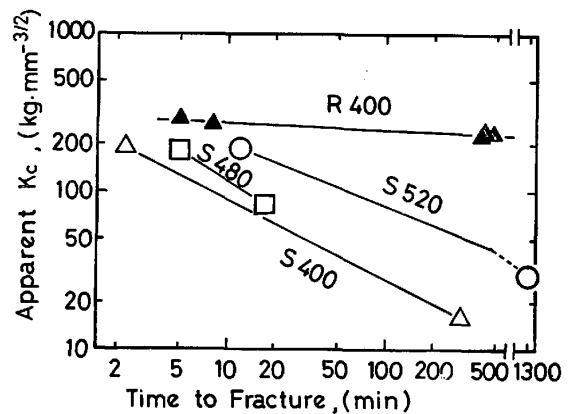


Fig. 8. Effects of the charging time (i. e. time to fracture) on apparent K_C estimated from fractography in sustained load testing.

かわらず、水素割れに対する感受性が低下したこと（上記 2）と 3））である。このような時効前圧延の効果は従来の報告¹⁰⁾¹⁷⁾⁴¹⁾と定性的に一致している。4)の特徴は Photo. 1 に示されているが、破断までの時間が短い S 試料では、割れを起こすに必要な限界水素量が何らかの理由で少ないため、表面から水素が十分に内部に侵入する前に破断する。しかし R 試料では長時間応力に耐えている間に水素が十分行きわたり、三軸性の応力場の強い試料中心部に SCG きれつが進むためであろう。このような S と R の水素割れに対する感受性の差の原因は次節で述べることにする。

前述のように SCG きれつの面積が実験的に求められるので、きれつの複雑な形状を面積の同一な長方形に単純化するという大胆な仮定を置けば、 K_C の値を推定することができる。Fig. 8 はその結果で、こうして求めた見掛けの K_C は、R 試料ではほぼ一定であるが、S 試料では破断までの時間が長いほど、水素の侵入とともに低下することを示している。

次に σ_{LCS} などの物理的意味を若干考察する。長円形の切り欠きを仮定し、NEUBER²⁹⁾に従い切り欠き底の応力集中係数を求めると 5.0 となる。S 試料で測定された σ_{LCS} が $\sigma_{0.2}$ の 9~22% の値であるが、これは、応力集中係数の逆数に非常に近い。すなわち切り欠き底での応力が $\sigma_{0.2}$ に達した点が σ_{LCS} に相当し、遅れ破壊の出発点となる粒界割れは、局部的塑性変形によつて引き起こされることを意味している。この場合、局部変形が粒界割れを生じさせる機構として、転位の堆積による粒界のはく離だけでなく、すべりによる原子的清浄表面ができて水素の侵入が促進される効果も考えられる。一方、R 試料の場合にはこのような関係は存在しない。 σ_{UCS} は $\sigma_{0.2}$ に近い大きさであることから、全面降伏が σ_{UCS} に相当していると考えられる。局部的な変形では

R 試料の水素割れはゆるやかにしか進展しないといえる。

4.3 圧延による水素割れ抑制の微視的機構

圧延 (マルフォーム) によつて水素による遅れ破壊特性が向上するのはなぜか. 考えられる理由は次のようである. すなわち,

1) 加工によつて転位密度が増加した. 転位は水素のトラップサイトとなるため, 水素の見掛けの拡散速度を低下させ^{30)~32)}, きれつ先端など応力集中部への水素の輸送を妨げる. 多数の転位の中に時効析出物に完全に固着されていない可動転位線分をもつものがあり, 応力集中部の延性を増加させる.

2) 変形帯など, 変形による不均一組織が発達した. その結果, 結晶が実質的に小さく分断され, 組織の境界面が増加するので旧粒界への不純物偏析が減少する.

3) 結晶粒が圧延によつて平盤状となり, 一種の繊維組織が発達した. その結果, セパレーションが発達した. セパレーションは破壊力学的に圧延方向の靱性を高める³⁴⁾.

以上の三つの効果はすべて, 多少とも本実験の結果に寄与していることは否定できない. 一般的には 1) は低加工度でも効果を有するが, 2), 3) になるほど高加工度での作用が大きいと考えられる. したがつて 30% の圧延ではセパレーションは存在しなかつたこと, にもかかわらず Fig. 7 のように 80% の圧延にも匹敵するような効果が認められることは, 3) の作用があまり本質的でないことを物語る. 一方変形帯が現れるのは圧延率 30% 以上である³⁵⁾³⁹⁾ が, 筆者の変形による方位局部回転の計算³³⁾ではさらに低加工度でも内部的に形成されている. しかし 10% の圧延ではその発達は不十分である. 1) については純鉄のように, もともと転位の極めて少ない材料では, わずかの塑性変形で導入された転位によつて水素の拡散速度が 1 桁程小さくなる³⁶⁾. 本実験のマルテンサイトのよう格子不変歪み (約 25% の引張変形に相当) によつて, 圧延前にすでに $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度の転位を含む³⁷⁾³⁸⁾ 場合, 10~30% の軽度の圧延での著しい効果を転位によるトラップですべて説明するのは早計なように思われる.

この場合にも一つの可能性として, 変態による転位と圧延による転位の性質に差異があることは考えられなくもない. 圧延は室温で行っているが, 変態は 300°C 付近から始まる. 温度による転位挙動の相異が考えられる. また圧延による転位の方が機械的試験で動き易いすべり系にあることも期待してよい. しかしこのような可能性は今後の検討課題として残すこととする.

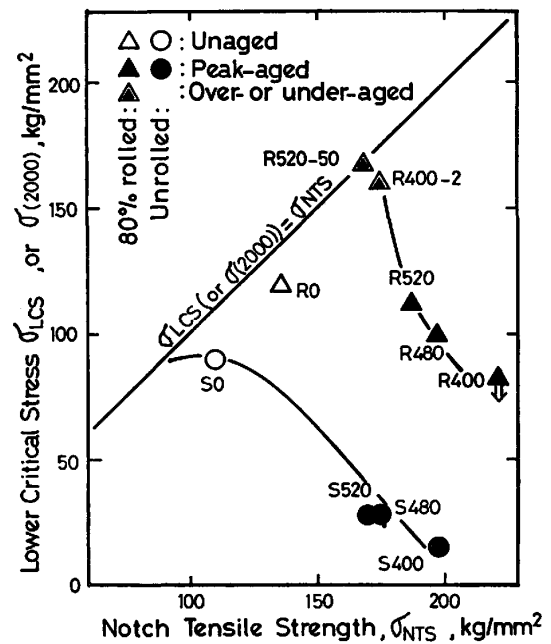


Fig. 9. The strength reversal phenomenon under hydrogen charging condition as a function of notch tensile strength in air.

5. 結 言

最後に, これまでの結果を大気中の強度を基準に整理して結びとしたい. Fig. 9 は水素による遅れ破壊特性値と σ_{NTS} の関係を示している. σ_{LCS} または $\sigma(2000)$ が σ_{NTS} に等しいのは勾配 45 度の直線上であるが, ここでは遅れ破壊しないことを意味する. ピークエージ材はいずれもこの直線から大きく下方にずれている. 遅れ破壊が生じない最大の強度は, S より明らかに R 試料が高いことがわかる. これが時効前圧延の効果の一つである.

本実験で得られた水素による遅れ破壊の生じない最大の強度 $\sigma(2000)$ は 160~168 kgf/mm² であり, それは R 400-2 と R 520-50 のように圧延で強化した後, 時効による強化を抑制した試料で得られている. 偶然であろうが大気中強度値は圧延せずにピークエージにまで時効した S 試料とはほぼ等しい. すなわち時効による強化量の約半分を加工による強化に代替させた試料の遅れ破壊強度が一番高かつた. 換言すればこの種の時効強化型の超強力鋼の水素割れを抑制する一つの方法は, 強化手段として時効だけにたよらず, 加工によるマトリックスの強靱化に重点を移し, 析出に必要な合金元素をむしろ低減するような材料設計が考えられる.

本研究を企画, 遂行する上で御指導御べんたつ賜つた金属材料技術研究所河田前所長, 荒木所長, 津谷科学研究官, 内山研究部長, および研究の進め方で御助言を仰

いだ河部博士, 有益な討論をしていただいた強力材料研究部各位ならびに住友金属工業(株)寺崎博士, 一部実験を手伝った芝浦工大学生(当時)遠藤直, 原田泰彦両氏に対し, 深く感謝の意を表す。

文 献

- 1) 大西敬三, 加賀 寿: 水素による遅れ破壊の機構(遅れ破壊部会編)(1975), p. 207[日本鉄鋼協会]
- 2) T. BONISZEWSKI, E. WATKINSON, R. G. BAKER, and H. F. TREMLETT: Brit. Weld. J. 12(1965), p. 14; T. BONISZEWSKI: Brit. Weld. J. 12(1965) p. 557; T. BONISZEWSKI and R. G. BAKER: Brit. Weld. J. 12(1965), p. 349
- 3) 田中智夫, 榎並禎一: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1775
- 4) 福田 実, 橋本 保, 国重和俊: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1832
- 5) 松原博義, 大須賀立美, 小指軍夫, 東田幸四郎: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1848
- 6) 合田 進, 渡辺国男, 橋本嘉雄: 鉄と鋼, 65(1979), p. 1400
- 7) H. UHLIG, K. E. PERUMAL, and M. TALERMAN: Corrosion NACE, 30(1974), p. 229
- 8) 南雲道彦, 門田安弘: 1) の文献中, p. 149
- 9) 添野 浩, 黒田哲郎, 土屋正利, 田口和夫: 鉄と鋼, 62(1978), p. 220; 同 p. 1249
- 10) 加藤義雄, 山田銑一, 小松 登: 鉄と鋼, 64(1978), A53
- 11) B. MARANDET: Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys (1977), p. 774 [NACE]
- 12) D. C. LANGSTAFF, G. MEYRICK, and J. P. HIRTH: Corrosion, 37(1981), p. 429
- 13) 須藤 一: 日本金属学会々報, 9(1970), p. 3
- 14) 榎本正人, 古林英一: 鉄と鋼, 63(1977), p. 469; 同 65(1978), p. 655
- 15) E. FURUBAYASHI, M. ENOMOTO, and K. TSUYA: Trans. ISIJ, 18(1978), p. 618
- 16) 古林英一, 榎本正人: 鉄と鋼, 66(1980), p. 92
- 17) 萩原益夫, 河部義邦: 鉄と鋼, 66(1980), p. 667
- 18) 鈴木朝夫: 日本金属学会々報, 11(1972), p. 649
- 19) J. A. ROBERSON and A. M. ADAIR: Trans. Metall. Soc. AIME, 245(1969), p. 1937
- 20) N. A. TINNER and C. B. GILPIN: Corrosion, p. 271
- 21) 岡田秀弥, 湯川憲一, 村田朋美: 文献 1), p. 247
- 22) 例えば, 橋本 保, 沢村武彰, 大谷泰夫: 鉄と鋼, 65(1979), p. 1425
- 23) 金尾正雄, 青木孝夫, 荒木 透: 1) の文献中, p. 231
- 24) B. L. BRAMFITT and A. R. MARDER: Metall. Trans., 8A(1977), p. 1263
- 25) 松田昭一, 川島善樹果, 関口昭一, 岡本正幸: 鉄と鋼, 68(1982), p. 435
- 26) 坂本芳一, 長谷一徳: 日本金属学会誌, 43(1979), p. 190
- 27) C. D. BEACHEM: Metall. Trans., 3(1972), p. 437
- 28) 日野谷重晴, 寺崎富久長, 高橋啓三: 鉄と鋼, 64(1953), p. 899
- 29) H. NEUBER: Kerbshannungslehre, (1958), p. 32 [Springer-Verlag]
- 30) 大西敬三: 日本金属学会々報, 8(1969), p. 576
- 31) 大谷南海男: 鉄と鋼, 60(1974), p. 304
- 32) S. ASANO, A. KITAMURA, and R. OTSUKA: Scripta Metall., 12(1978), p. 805
- 33) 古林英一: 第8回鉄鋼工学セミナーテキスト〈材料コース〉(1982), p. 59
- 34) M. IINO, H. MIMURA, and N. NOMURA; Trans. ISIJ, 18(1978), p. 33
- 35) 古林英一: 鋼の熱間加工の金属学(高温変形部会編)(1982), p. 66 [日本鉄鋼協会]
- 36) J. Y. CHOI: Metall. Trans., 1(1970), p. 911
- 37) 深町正利, 河部義邦: 私信
- 38) G. R. SPEICH: Trans. Metall. Soc. AIME, 245(1969), p. 2553
- 39) I. KOZASU, C. OUCHI, T. SAMPEI, and T. OKITA: Proc. Int. Conf. Micro-alloying 75, Washington D. C. (1976), p. 100 [Union Carbide]
- 40) T. FUJITA and Y. YAMADA: 文献11) 中, p. 736
- 41) R. B. SETTERLUND, 横田孝三: 日本金属学会会報, 8 (1969), p. 683