

## 論 文

低強度鋼の水素脆性き裂成長におよぼす  
組織の影響日野谷重晴\*・大森 靖也\*<sup>2</sup>・寺崎富久長\*<sup>2</sup>Effects of Microstructure on Crack Growth due to Hydrogen  
Embrittlement in Mild Steels

Shigeharu HINOTANI, Yasuya OHMORI, and Fukunaga TERASAKI

## Synopsis :

Since the crack growth due to hydrogen embrittlement in mild steels is accompanied with a considerable plastic deformation, the application of the linear elastic fracture mechanics to this problem is not suitable. Therefore J-integral/crack extension R-curve was applied, in order to examine the effects of microstructure on crack growth due to hydrogen embrittlement in mild steels.

The results obtained are as follows;

- (1) With increasing hydrogen content, critical J-integral ( $J_{cr}$ ) for the initiation of crack due to hydrogen embrittlement decreases slightly, but the marked decrease of the slope of R-curve was recognized.
- (2) In ferritic-pearlitic steels, the crack extended parallel to the rolling plane is much larger than that normal to it, but such a difference is quite small in tempered bainitic steels.
- (3) These results can be explained in terms of the banded structure comprising ferrite and pearlite layers. It was confirmed that both the effects of elongated MnS and texture on a crack growth are quite small.

## 1. 結 言

鉄鋼材料の水素脆化現象と強度、組織などの冶金学的因子との関連は、特に高張力鋼において、線型弾性破壊力学で評価されることが多く<sup>1)~5)</sup>、水素脆性き裂発生の限界応力拡大係数 ( $K_{IH}$ ,  $K_{ISCC}$ ) と強度および水素量の関係が解析されている<sup>7)~9)</sup>。しかし低強度鋼においては、鋭い切り欠きを有する場合でも、き裂の発生、伝播に大きな塑性変形をともなうことから線型弾性破壊力学の適用は困難で、多くは平滑引張における延性の減少として水素脆化の感受性が評価されている。この方法は簡便ではあるが、き裂の発生、成長の力学値を評価することができない。また水素脆性から急速不安定性破壊やディンプルをともなう延性破壊などの他の破壊モードへ遷移する場合に水素による延性の減少のみを分離するのは困難である。実用的な低強度鋼では、切り欠きから水素脆性破壊が発生する力学値が問題となることはまれであるが、水素誘起割れのように介在物を切り欠きとして発生する割れもある。また材料の水素脆化感受性を評価す

る上で、水素脆性き裂の成長挙動と材料特性の関係を明らかにすることは重要な問題である。水素脆性き裂は低温脆性破壊と異なり塑性変形をとめないながら成長するという観点から、材料の破壊抵抗の評価に用いられている Rカーブ法を用いて、切り欠きからの水素脆性き裂成長と材料の強度や組織との関連を検討した。

## 2. 実 験 方 法

実験に用いた鋼の成分を Table 1 に示す。A 鋼は 0.04% C の通常圧延材、B, C 鋼は 0.1% C の制御圧延材である。これら圧延ままの組織の他に、B, C 鋼については 1000°C で 1 h のオーステナイト化ののち水焼入れ、500°C で 1 h 焼もどし処理し、また B 鋼については、920°C 1 h のオーステナイト化ののち炉冷の焼なま

Table 1. Chemical compositions of steels (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Nb	Ti	sol Al
A	0.04	0.42	1.55	0.003	0.005	-	-	-
B	0.10	0.14	1.33	0.018	0.004	0.04	0.02	0.037
C	0.08	0.08	0.91	0.021	0.005	0.03	-	0.042

昭和 58 年 6 月 6 日受付 (Received June 6, 1983)

\* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

\*<sup>2</sup> 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

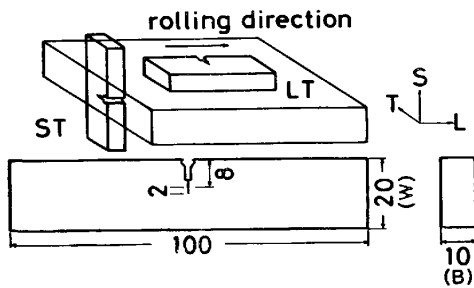


Fig. 1. Dimensions and orientations of COD specimens.

しを施して試験片を採取し、組織の影響を調査した。

Rカーブは Fig. 1 に示す BS 5762 に基づく COD 試験片を用いて測定した。試験片は長さ方向が圧延方向と平行となる LT 試験片と、B, C 鋼については同種材料を電子ビーム溶接によってつぎたし、切り欠きが圧延面内になるように機械加工し、これを ST 試験片とした。機械加工による切り欠き長さは 8 mm で、さらに 2 mm の疲労き裂を導入した。水素は 1 規定の硫酸溶液に 1.4 g/l のチオ尿素を添加した溶液を用いて、10 A/m<sup>2</sup> の電流密度で電解チャージするのを基本としたが、一部水素量の影響をみるため 1 規定の硫酸溶液と 1 規定のホウ酸に 2.5 g/l の塩化カリウムを添加した電解液を用いた。試験片に 5 h、水素を予備チャージしたのち、同一条件で水素をチャージしながら 3 点曲げを行つた。予備チャージは供試材の水素拡散係数と試験片の板厚とを考慮すると、1 h で十分であるが、余裕をみて 5 h とした。3 点曲げはインストロン型引張試験機に BS 5762 の規定にしたがった治具を装着し、一定のクロスヘッド・スピードで負荷することにより行つた。一試験条件で数本の試験片を用い、所定の荷重まで水素脆性き裂を進展させたのち除荷し、試験片を液体窒素で冷却して残存部を低温脆性破壊させた。この破面上で、試験片の厚さ方向に 9 等分した各位置でき裂長さを走査電子顕微鏡で測定し、この平均値を水素脆性き裂長さとした。J 積分値は G. A. CLARKE らの式<sup>10)</sup>  $J = 2A/B(W-a)$  を用いて計算し、これに対応する水素脆性き裂長さにより Rカーブを求めた。ここで A は荷重-COD 曲線によって描かれる面積であり、B, W, a はそれぞれ試験片の板厚、幅とき裂長さである。

### 3. 実験結果

#### 3.1 実験方法の検討

水素を固溶した材料の Rカーブの測定条件を決定するため、A 鋼を用いて実験した。Photo. 1 に疲労き裂から進展した水素脆性き裂と液体窒素で冷却後破断させたへき開破壊への破壊モードの変化の一例を示す。このよ

#### crack growth

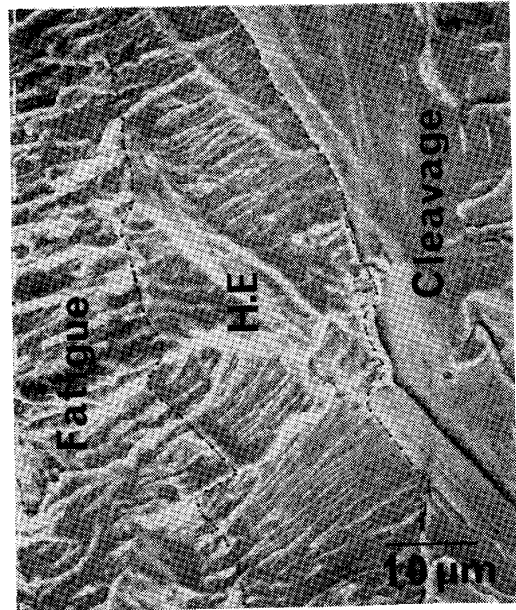


Photo. 1. Crack growth due to hydrogen embrittlement from a fatigue pre-crack.

うに破面観察から水素脆性き裂が容易に識別でき、その進展量が定量的に測定できることがわかる。Fig. 2 に前述のような写真から測定した水素脆性き裂の進展量と J 積分値の関係におよぼす水素添加法（水素量）の影響を示す。ここでクロスヘッド・スピードは 1.67 μm/s と一定にした。また電解液による水素添加量の差異は片面 Ni めつきによる電気化学的透過法<sup>11)</sup>によって測定し、その結果は Table 2 に示すとおりである。水素脆性が発生し得る限界の J 積分値 ( $J_{cr}$ ) は Rカーブとき裂の鈍化曲線を  $J = 2\sigma_F \Delta a$  と直線近似したものとの交点とした。ここで  $\sigma_F = \frac{1}{2}(\sigma_y + \sigma_s)$  であり、 $\sigma_y$  は降伏強度、 $\sigma_s$  は引張強度、また  $\Delta a$  は予き裂からのき裂成長による増分である。Fig. 2 の結果は  $J_{cr}$  が水素量により大きな変化を示さず、水素量が減少するにしたがいわずかに上昇するが、Rカーブの傾きは水素量によって顕著な変化を示し、水素量が減少するほど傾きは大きくなった。

次にクロスヘッド・スピードの影響を検討した。この場合、水素添加の条件は電解液を 1 規定硫酸溶液 + 1.4 g/l チオ尿素、電流密度 10 A/m<sup>2</sup> と一定にし、5 h の予備チャージののち実験を行つた。結果を Fig. 3 に示す。クロスヘッド・スピード 1.67 μm/s から 16.7 μm/s の範囲で Rカーブに大きな変化はみられず、1.67 μm/s で十分遅い試験条件になっていることがわかる。したがって以下の実験ではクロスヘッド・スピードを 1.67 μm/s

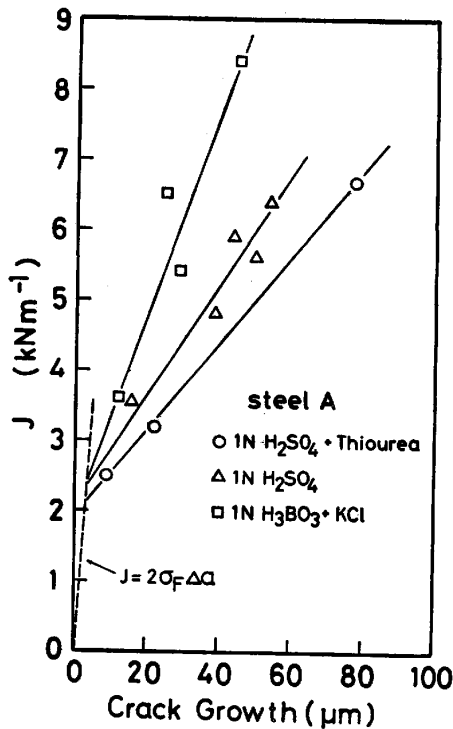


Fig. 2. Influence of hydrogen content on the R-curve of steel A.

Table 2. Hydrogen contents ( $C_0$ ) measured by electro-chemical permeation technique in three charging conditions.

Electrolytic solution	Current density	$C_0$ ( $H^+$ mol/cm <sup>3</sup> )
1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1.4 g/l H <sub>2</sub> NCSNH <sub>2</sub>	10 A/m <sup>2</sup>	$4.1 \times 10^{-6}$
1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	"	$1.2 \times 10^{-6}$
1N H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 2.5 g/l KCl	"	$8.9 \times 10^{-8}$

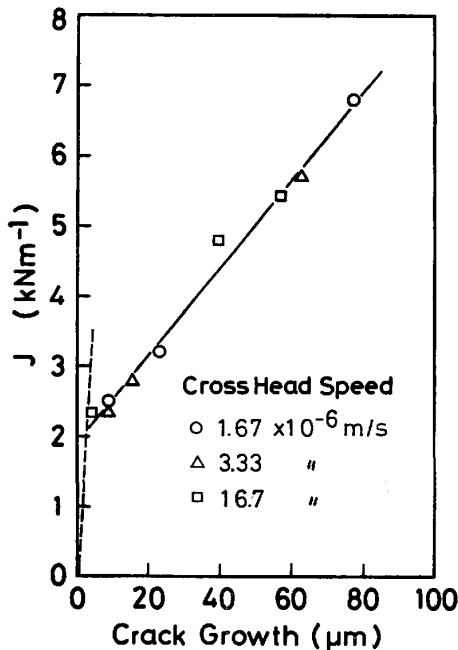


Fig. 3. Influence of crosshead speed on the R-curve of steel A.

と固定した。

### 3.2 水素脆性き裂の成長におよぼす組織の影響

#### 3.2.1 組織と機械的性質

供試材の顕微鏡組織の一例として Photo. 2 に B 鋼の圧延まま (a), 焼なまし (b) と焼入焼もどし (c) の組織を示す。B 鋼, C 鋼の圧延ままの組織は Photo. 2 に示すような微細なフェライト・パーライト組織となっており, 圧延面に平行に交互に並んだ層状組織となつている。また焼なましにより結晶粒は大きくなるが, 層状のフェライト・パーライト組織は保存されている。焼入焼もどし後の組織はフェライト・ベーナイトが焼もどされた組織で, パーライトは存在しない。

制御圧延した B 鋼や C 鋼の {100} 極点図は Fig. 4 に示すように板面に {100} 面が集積した典型的な圧延集合組織がみられるが, 焼なましや焼入焼もどし処理により集合組織は消滅した。

これら供試材の機械的性質を Table 3 に示す。0.04 %C の A 鋼圧延材の強度が最も低く, ついで B 鋼焼なまし材の強度が低くなつている。B 鋼および C 鋼の制御圧延材を焼入焼もどし処理することにより耐力は若干低下した。

#### 3.2.2 Rカーブ

上記の供試材に対する Rカーブを水素添加条件 (1 規定硫酸溶液 + 1.4 g/l チオ尿素, 10 A/m<sup>2</sup>), クロスヘッドスピード (1.67 μm/s) で測定した。Fig. 5 に圧延材の結果を示す。B, C 鋼については LT 方向のみならずき裂が圧延面と平行に成長する ST 方向についての結果も合わせて示した。き裂の伝播開始を表す  $J_{cr}$  は低炭素鋼である A 鋼で最も大きく, B 鋼, C 鋼については LT, ST とその値にほとんど差はなかつた。Rカーブの傾きは LT 試験片ではほとんど差がないが, A 鋼

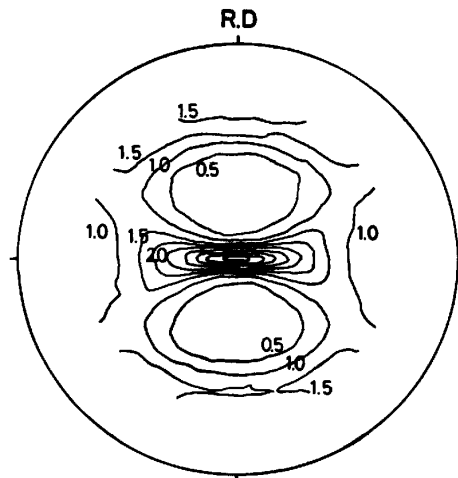


Fig. 4. Central part of the (100) pole figure for steel B in as-rolled condition.

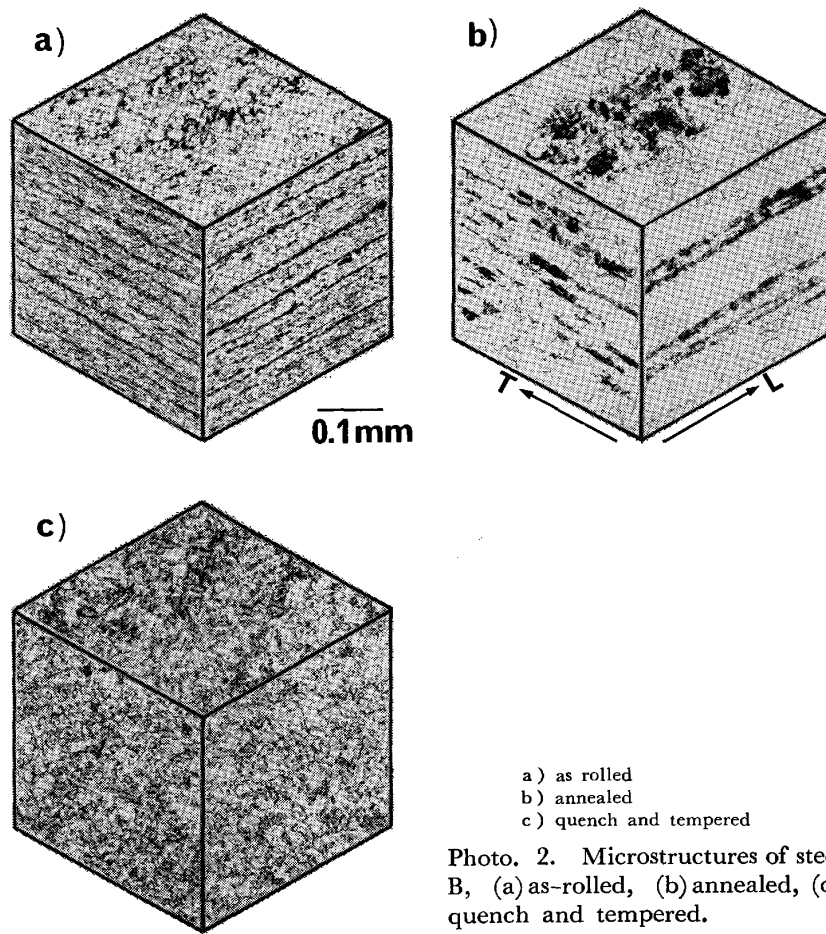


Photo. 2. Microstructures of steel B, (a) as-rolled, (b) annealed, (c) quench and tempered.

Table 3. Mechanical properties of steels in various conditions.

	As-rolled			Annealed			Quench and tempered		
	YP (MNm <sup>-2</sup> )	TS (MNm <sup>-2</sup> )	El. (%)	YP (MNm <sup>-2</sup> )	TS (MNm <sup>-2</sup> )	El. (%)	YP (MNm <sup>-2</sup> )	TS (MNm <sup>-2</sup> )	El. (%)
A	262	465	36	—	—	—	—	—	—
B	491	524	26	281	416	26	419	544	27
C	443	490	28	—	—	—	408	499	27

の傾きが若干大きいようであった。ただB鋼、C鋼については試験片の採取方向によつてRカーブの傾きに差が生じ、ST試験片の傾きがLT試験片より小さく、き裂が圧延面と平行に成長する方がこれに垂直に成長するより容易であるという結果を得た。このRカーブの傾きのき裂の成長方向による差は Fig. 6 に示すB鋼焼なまし材においても同様に認められた。しかし焼入焼もどしを施すと、Fig. 7 のように LT, ST によるRカーブの傾きの差がなくなり、その傾きも圧延材の LT 試験の傾きに近くなつた。

### 3.3 き裂伝播経路の観察

B鋼制御圧延材のST試験片の水素脆性き裂の成長をその断面で光学顕微鏡にて観察し、Photo. 3 に示す。き裂が層状のパーライトとフェライトの界面に沿うような部分が観察されるが、光学顕微鏡観察では、その詳細

は不明瞭である。一方、LT試験片ではき裂が層状パーライトを横切つて成長するため、Photo. 4 に示すようなパーライトが露呈した部分が破面に観察された。ST試験片において、き裂がパーライトの中およびフェライトとの界面を伝播しやすければ、層状のパーライトに対応して破面上に多くのパーライトが観察されるはずである。しかしその破面には Photo. 5 に示すようにパーライトが露呈した部分はほとんどみられない。そこで破面を2% ナイタル液で軽く腐食させ、同一視野を観察し、腐食前の破面と比較した。その結果、Photo. 5(B) のように軽い腐食によりパーライトが破面に露呈し、破面下部に層状パーライトが隠れていたことが明らかとなつた。このように制御圧延材および焼なまし材のST試験片では水素脆性き裂がフェライト/パーライト界面近傍におけるフェライト中を成長しやすいことがわかつ

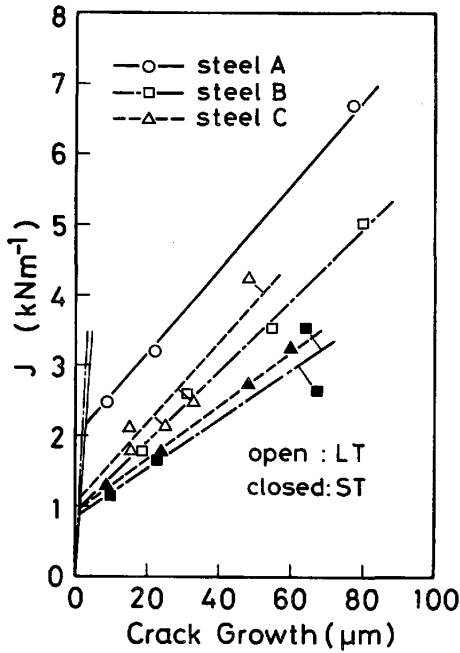


Fig. 5. R-curves for as-rolled specimens.

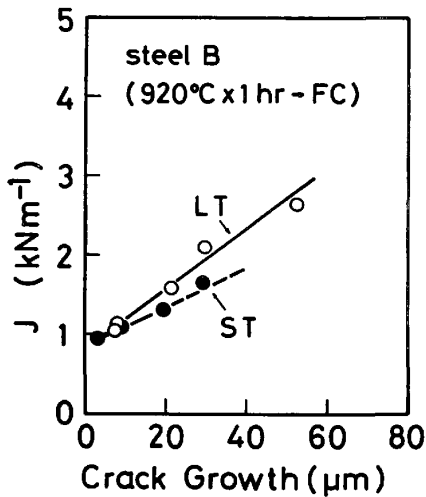


Fig. 6. R-curves for LT- and ST-specimens of steel B in annealed condition.

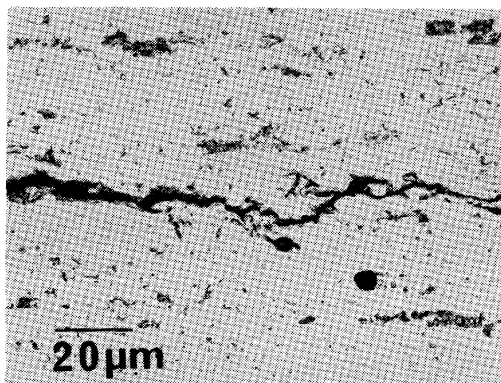


Photo. 3. Microscopic view of crack growth due to hydrogen embrittlement in ST-specimen of steel B in as-rolled condition.

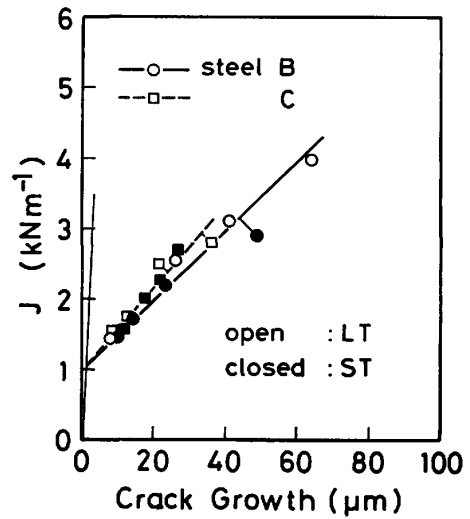


Fig. 7. R-curves for LT- and ST-specimens of steel B and C in quench and tempered condition.



Photo. 4. Pearlite cracking revealed on the fracture surface due to hydrogen embrittlement of LT-specimen of steel B in as-rolled condition.

た. また ST 試験片の破面には MnS 系の介在物はほとんど観察されなかつたが, まれに Photo. 6 に示すような介在物を核とする水素脆性き裂の発生が観察された.

#### 4. 考 察

##### 4.1 R カーブにおよぼす水素量の影響

Fig. 2 に示すように R カーブは水素量によつて変化し, 水素量が減少すると  $J_{cr}$  はわずかに増加し, 傾きが大きくなる傾向を示した. 水素脆性き裂成長について, 特に純鉄や低強度鋼では顕著な塑性変形をとめない, き

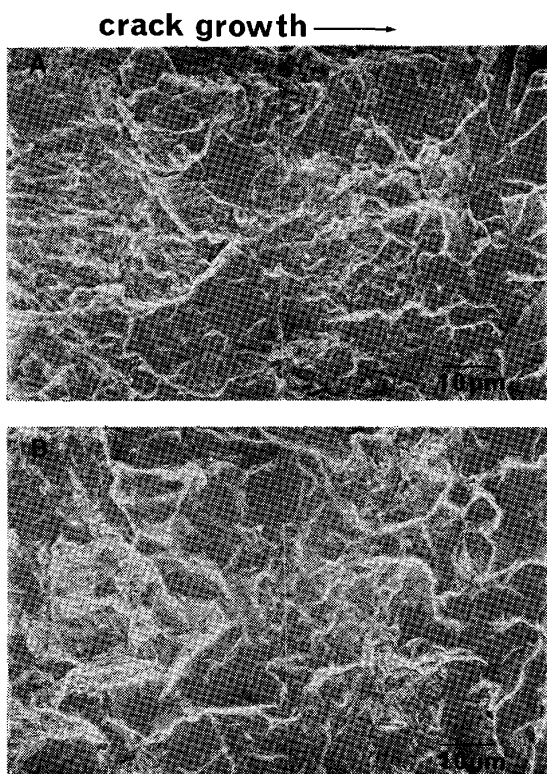


Photo. 5. Fractographs of ST-specimen of steel B in as-rolled condition, (A) without etching and (B) with etching in 2% nital solution.

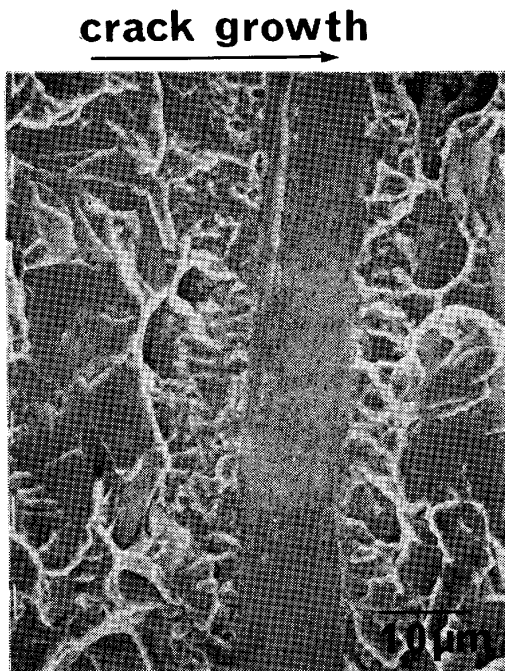


Photo. 6. Crack initiation at a MnS inclusion due to hydrogen embrittlement in ST-specimen of steel B in as-rolled condition.

裂の成長が延性破壊のような微小空洞の連結によつて生じるものであれば<sup>12)</sup>, 水素チャージした鋼のRカーブを通常の安定性き裂の成長モデルによつて記述できる可能

性を有している. 今, き裂先端の x 方向の歪み分布(ε)を(1)式で仮定する<sup>13)</sup>.

$$\epsilon = \epsilon_y \left[ \frac{w}{x} \right]^{1/(1+n)} \dots \dots \dots (1)$$

ここで ε<sub>y</sub>: 弾性歪み, n: 加工硬化係数, ω: 塑性変形領域の大きさである. き裂の成長 (Δa) が Fig. 8 に示す模式図のようにき裂先端の歪みが材料の破壊歪み(ε<sub>B</sub>)を越える領域に生じるものとする, Δa は(2)式のように表される.

$$\Delta a = w \left[ \frac{\epsilon_y}{\epsilon_B} \right]^{(1+n)} \dots \dots \dots (2)$$

き裂先端の塑性変形領域の大きさを  $w = (1/6\pi) (K_I / \sigma_y)^2$  と近似し, 弾性歪みを  $\epsilon_y / \sigma_y / E$  とすれば, (2)式を(3)式のように書き変えることができる.

$$\Delta a = \frac{1}{6\pi} \left( \frac{K_I}{\sigma_y} \right) \left[ \frac{\sigma_y}{E \cdot \epsilon_B} \right]^{(1+n)} \dots \dots \dots (3)$$

(3)式はき裂成長と応力拡大係数 (K<sub>I</sub>) の関係を示すものである. 小規模降伏条件下では  $K_I = \sqrt{J \cdot E / (1-\nu^2)}$  であり, これを用いればRカーブの傾きを(4)式のように導くことができる.

$$J / \Delta a = 6\pi (1-\nu^2) E^n \sigma_y^{(1-n)} \epsilon_B^{(1+n)} \dots \dots \dots (4)$$

ここで E はヤング率, ν はポアソン比である. 上記で J と K を小規模降伏条件を満足するとして変換した. 本実験範囲内で塑性変形領域は平面歪み条件で計算すれば 2 mm 以下であり, 本試験片の小規模降伏条件内にある. したがつて(4)式は本実験における J 積分値とき裂成長 (Δa) から得られる R カーブの傾きを定性的に表すものと思われる. (4)式はRカーブの傾きが材料の降伏強度 (σ<sub>y</sub>), 破壊歪み (ε<sub>B</sub>), 加工硬化係数 (n) に依存することを示している. 水素チャージによつて材料の降伏強度の変化が小さいこと<sup>14)</sup>, また高純度鉄を除いて通常の鋼では常温での水素による加工硬化率の上昇が認められることから<sup>15)~17)</sup>, R カーブの傾きの減少は主

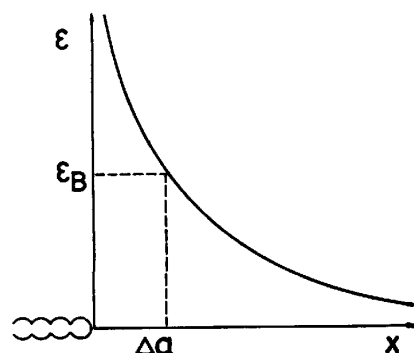


Fig. 8. Schematic representation of a crack growth controlled by plastic strain distribution at the crack tip.

に水素による破壊歪み ( $\epsilon_B$ ) の減少に起因するものと推定される。一方、組織の影響が少ないとすれば、焼なまし材の  $J/4a$  が圧延材に比較して小さくなることも焼なましによる強度低下が(4)式における  $J/4a$  に対する強度効果を通じて影響を与えたものと考えることができる。

#### 4.2 R カーブにおよぼす組織の影響

前節の(4)式はRカーブの傾きが材料の降伏強度の上昇により大きくなることを示している。しかし Fig. 5 に示した実験結果はRカーブの傾きが強度の異なる供試材でほとんど変化しないか、強度の上昇により若干低下する傾向を示している。これは傾きに対する強度の寄与と同程度に水素による破壊歪み ( $\epsilon_B$ ) の減少の寄与が大きいと考えれば説明できる。B 鋼, C 鋼圧延材では Fig. 5 に示すように試験片の採取方向によつて Rカーブの傾きに差が生じ、き裂が圧延面と平行に成長する ST 試験片の傾きが LT 試験片のそれに比較して小さくなった。この傾きの差の原因の一つとして圧延面に平行に伸びた MnS 介在物が考えられるが、焼入焼もどし材にこの傾きの差がみられないことから介在物によるき裂成長の促進効果は小さいと考えてよいであろう。ただ本供試材の S 量が低いことが介在物の効果を小さくしているものと考えられる。また制御圧延材には圧延面に {100} 集合組織が発達している。水素脆性割れが低温脆性破壊にみられるへき開破壊のように {100} 結晶面で生じるものであれば、フェライト単相組織におけるき裂の成長は集合組織の影響を受ける可能性がある。しかし Fig. 6 のように B 鋼の焼なまし材にも LT, ST 試験片による Rカーブの傾きに差が生じている。この結果はパーライト/フェライト界面におけるき裂の伝播がフェライト粒内の伝播に優先しており、それがき裂の成長を律速していることを示している (Photo. 5)。事実これら制御圧延材およびその焼なまし材の組織は Photo. 2 に示すように共通してフェライトとパーライトが圧延面に平行に並んだ層状の組織となつている。井上らはフェライトとパーライトの混合組織に塑性変形が加わつたとき、パーライトにも変形が生じるものの転位密度の増大はパーライト近傍のフェライト中に集中することを観察した<sup>16)</sup>。また有持らは硬い母材と軟らかい溶接部の層構造の切り欠き先端における塑性変形の分布を有限要素法で解析し、塑性変形が層界面の軟らかい母材部に集中することを示している<sup>19)</sup>。したがつてフェライト・パーライトの層状組織に平行にき裂が成長する場合、界面近傍の比較的軟らかいフェライト中に歪みが集中してこの部分での水素脆化を容易にし、これが B 鋼, C 鋼圧延材

および B 鋼焼なまし材にみられる LT 方向と ST 方向による Rカーブの差の主要原因になつていると考えてよいであろう。このフェライトとパーライトの界面近傍での歪み集中が Fig. 5 における 0.04% C の A 鋼と 0.1% C の B 鋼, C 鋼の  $J_{cr}$  の差にも現れているものと思われる。一方、焼入焼もどし材では組織に異方性がなくなり、試験片採取方向による Rカーブの傾きの差がなくなるとともに、パーライトのような歪みの局部集中をひき起こす異種組織がなくなるためき裂の成長が抑制されるものと考えられる。

## 5. 結 言

水素をチャージした低強度鋼の Rカーブの測定条件を検討し、本試験法による材料の水素脆性におよぼす組織の影響を調査して次の結果を得た。

1) 水素量によつて Rカーブは変化し、水素量が低下すると  $J_{cr}$  は若干上昇し、傾きは増加する傾向を示した。特に傾きの変化は顕著であり、これがき裂成長の抵抗を表すことから、材料の水素脆性感受性を評価する因子として使えることがわかつた。

2) 制御圧延材およびその焼なまし材では Rカーブの傾きにき裂の伝播方向による差が生じ、き裂が圧延面と平行に伝播する方がき裂の成長が容易となつて傾きが小さくなった。これはフェライトとパーライトの層状組織が主原因であつて、介在物や集合組織の効果は小さいことが確認された。

3) 焼入焼もどし処理により組織の異方性がなくなり、き裂の伝播方向による Rカーブの傾きの差がなくなつた。また圧延材では Rカーブの傾き、 $J_{cr}$  から炭素量の低いもの程、水素脆化感受性が小さくなることがわかつた。

終わりに本研究の発表を許可された中央技術研究所所長西岡邦夫博士に感謝いたします。また本実験の遂行にあつては上野谷繁雄氏に御協力を得たことを書き添え謝意にかえます。

## 文 献

- 1) J. F. LESSAR and W. W. GERBERICH: Metall. Trans., 7A (1976), p. 953
- 2) R. B. HEADY: Corrosion, 33 (1977), p. 98
- 3) S. K. BANERJI, C. J. McMAHON, Jr., and H. C. FENG: Metall. Trans., 9A (1978), p. 237
- 4) 中里福和, 寺崎富久長: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 856
- 5) 日野谷重晴, 寺崎富久長, 高橋啓三: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 899
- 6) W. W. GERBERICH and Y. T. CHEN: Metall. Trans., 6A (1975), p. 271
- 7) H. P. Van LEEUWEN: Corrosion, 29 (1973),



- p. 197
- 8) R. A. ORIANI and P. H. JOSEPHIC: *Acta Metall.*, 25 (1977), p. 979
  - 9) K. AKHURST: *Proc. 5th Intern. Conf. on Fracture*, Cannes, France (1981), p. 1899
  - 10) G. A. CLARKE, W. R. ANDREWS, J. A. BERGLEY, J. K. DONALD, G. T. EMBLEY, J. D. LANDES, D. E. McCABE, and J. H. UNDERWOOD: *J. Testing and Evaluation* (1979), p. 49
  - 11) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 山川宏二: *防食技術*, 24 (1975), p. 511
  - 12) 南雲道彦, 宮本勝良: *日本金属学会誌*, 45 (1981), p. 1309
  - 13) J. C. NEWMAN, Jr.: *Engineering Fracture Mechanics* 1 (1968), p. 137
  - 14) R. A. ORIANI and P. H. JOSEPHIC: *Metall. Trans.*, 11A (1980), p. 1809
  - 15) H. MATSUI, H. KIMURA, and S. MORIYA: *Mater. Sci. Eng.*, 40 (1979), p. 207
  - 16) 浅野滋, 小栗和幸: *日本金属学会誌*, 44 (1980), p. 1104
  - 17) 南雲道彦: *鉄と鋼*, 66 (1980), p. 1696
  - 18) 井上毅, 木下修司: *鉄と鋼*, 62 (1976), p. 875
  - 19) 有持和茂, 大森靖也, 川口喜昭: *住友金属*, 34 (1982), p. 214