

遅れ破壊について*

山 本 俊 二**

Delayed Fracture

Shunji YAMAMOTO

1. 緒 言

遅れ破壊 (delayed fracture, delayed failure, static fatigue) ということばは、米国で航空機部品のうち、きわめて高い強度の材料がある負荷応力のもとで、ある期間の後に突然破壊をおこした現象に対して名づけたと記憶している。この現象は、応力と破壊までの時間によって整理すると、疲れ破壊における応力振幅と破断までのサイクル数との関係線図、いわゆる S-N 曲線ときわめて類似した線図が得られるので、静疲れということばであらわしている人もある¹⁾²⁾。

これらの事故のうち、とくに Cd めつきを行なつた超高張力鋼の航空機部品は、めつきによる水素吸収がその大きな要因と考えられ、多くの研究が超高張力鋼に水素を吸収させた場合の脆性問題として行なわれたが、水素吸収度の増加にしたがつて静疲れ的挙動が顕著にあらわれること、脱水素処理によつて遅れ破壊が防止できることなどから、Cd めつきを行なつた超高張力鋼の遅れ破壊は水素脆性による現象ということが出来る³⁾。

ところが、このような超高張力鋼は電気めつきを行なわないときでも、そのさらされる環境、とくに圧力容器の水圧試験時の水によつて遅れ破壊を生じることから、環境の影響がきわめて強く、この場合は水素脆性のほかに応力腐食および液体の吸着による材料の表面エネルギーの低下が影響していると考えられる⁴⁾。

最近わが国においては、引張強さが 130 kg/mm^2 以上の高張力鋼を使用した高張力ボルトでこの種の事故があり、にわかにこの現象に対する関心が高まり、日本鋼構造協会・技術委員会では遅れ破壊の共同実験結果から高張力ボルトの品質を見ていこうとしている。

遅れ破壊ということばは、以上述べてきたように、きわめて強度の高い鋼がごく普通の環境にさらされながら受けている応力によつて破壊した現象から生まれたのであるが、腐食度の高い場合の応力腐食割れとか水素吸収によつておこる水素脆化も、現象としては遅れ破壊の範ちゅうにはいる。したがって、大きな意味では高張力鋼板の硫化物腐食割れ、溶解時に吸蔵された水素が鋼塊凝固時に析出して割れを生ずる白点現象、あるいは溶接後ある時間後に発生する溶接割れやその他化学工業でおこる各種材料の応力腐食割れも遅れ破壊ということができ

る。

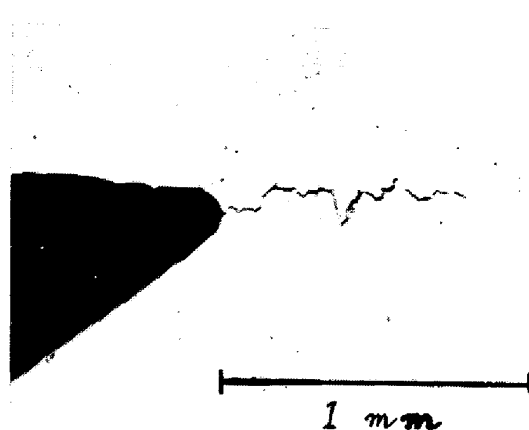
本稿では、超高張力鋼におこる遅れ破壊現象を中心として、他の材料の遅れ破壊現象を参考にしつつその展望を試みようとするものである。

2. 遅れ破壊現象の特性

2.1 遅れ破壊亀裂の発生と伝播

遅れ破壊の亀裂は構造的な応力集中部、切欠試験片では切欠底より発生して徐々に進行する。写真1は、超高張力鋼を水中で負荷したとき生じた亀裂の初期段階、写真2および3は、それが内部に進行している状態を示した例である。亀裂は写真2のように、もとのオーステナイト粒界を通ることが多いが、写真3のように粒内を通る場合もあり一概にどちらともいえない³⁰⁾。

一般に水素脆性による割れは、マルテンサイト組織ではもとのオーステナイト粒界にそい、焼なまししたフェライト組織では、ときには粒界割れとなり、ときには粒内割れをおこすといわれているが、応力腐食割れといわれている現象では、環境や合金のわずかの相違で粒内割れや粒界割れを示し、その理由がはつきりしていない³¹⁻³⁵⁾。



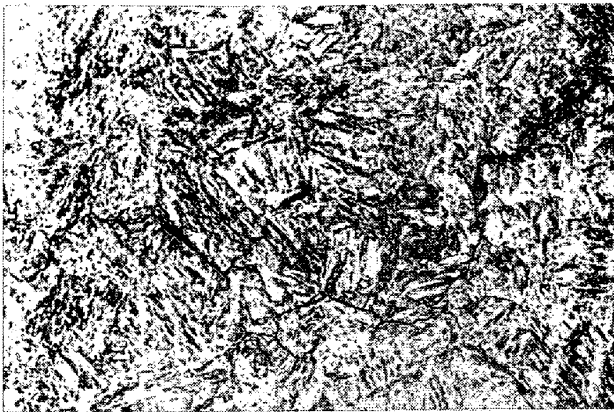
試験材: C=0.22%, Si=0.51%, Mn=1.15%, Cr=2.19%,
引張強さ=151kg/mm², 伸び=15%, 絞り=59%
切欠強さ=235kg/mm²

試験条件: 水中負荷, 負荷応力=140kg/mm²

写真1 低合金超高張力鋼の遅れ破壊亀裂の初期段階³⁰⁾

* 昭和43年9月28日受付 (依頼展望)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博



試験材, 試験条件: 写真1 説明と同じ.

写真2 低合金超高張力鋼の遅れ破壊亀裂の内部進行状況 $\times 400(9/10)^{30)}$

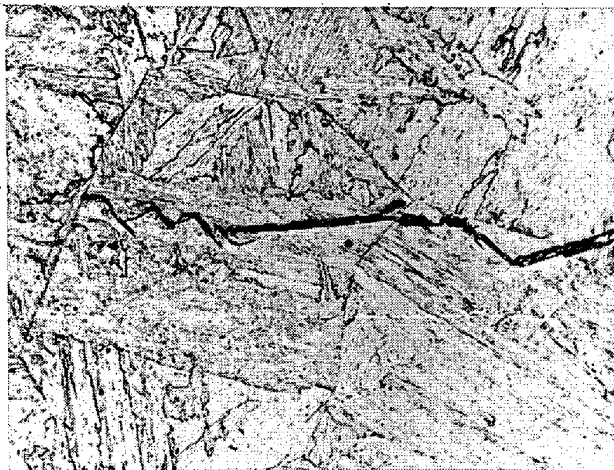
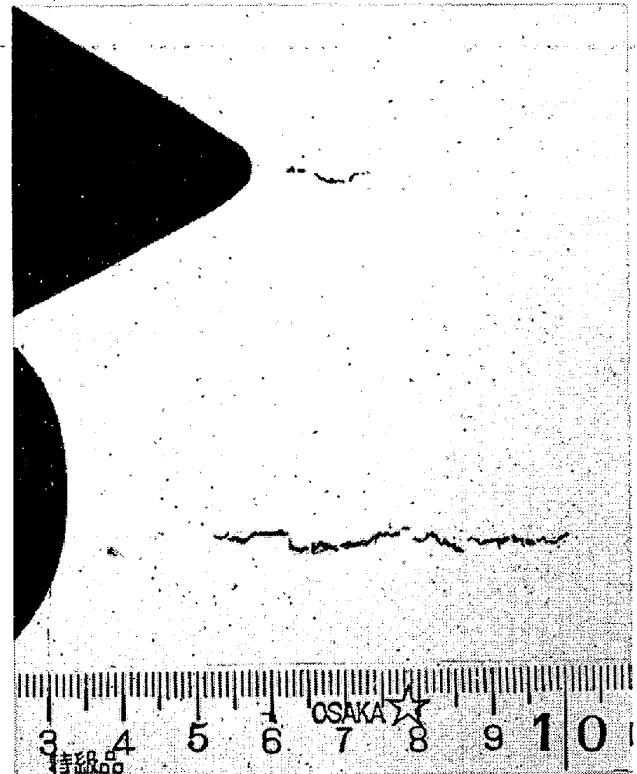


写真3 18 Ni 系マルエージング鋼の遅れ破壊亀裂内部進行状況. $\times 500(7/10)^{30)}$

超高張力鋼の遅れ破壊亀裂の初期段階の状況はすでに写真1に示したが, 割れの発生点が鋼の表面か若干内部であるかについてははつきりしない. 水素を吸収させた低合金超高張力鋼 (AISI 4340) の TROIANO の実験¹⁶⁾では, 切欠底の若干内部から亀裂が発生している. これを写真4に示す. TROIANO は水素脆化の機構として, 切欠付試験片に引張応力が作用すると, 切欠底部の塑性領域とその外側の弾性領域の境界にあたる三軸応力状態の最高部分に拡散性水素が集まり, その水素が臨界水素濃度以上になって亀裂を発生するので, 水素吸収にもとづく亀裂の発生は切欠底の若干内部にあると述べている.

環境が大気および水の場合の超高張力鋼の研究においては, YEN および PENDLEBERRY¹⁷⁾は亀裂の徐々に進行した部分の電子顕微鏡的観察から写真5に示すように, 大気中の場合は延性破面を示し, 水中の場合は応力の高い場合は脆性破面の中に延性破面が多く存在し, 応力の低い場合は延性破面の含まれる割合が少なくなることとも観察している. また STEIGERWALD⁴⁾は, 300M の 1025° F および 600° F 焼もどし材および H-11 材を用いた場合, 水中負荷によっても徐々に進行した亀裂面に

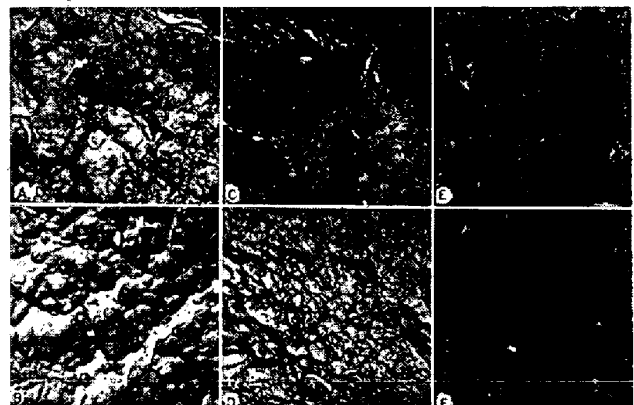


試験材: AISI 4340

試験片: 切欠底半径 写真上 0.001 in.

写真下 0.010 in.

写真4 水素吸収材の遅れ破壊亀裂発生状況 $\times 100(4/5)^{16)}$



A: 延性破面 (空气中試験)

B: " (")

C: 脆性破面 (水中試験)

D: 延性破面 (")

E: 脆性破面 (")

F: 若干延性破面を含む脆性破面 (水中試験)

写真5 超高張力鋼 (AISI 14340) の遅れ破壊亀裂面 (徐々に進行した部分) の電子顕微鏡組織 ($\times 6700$)¹⁷⁾

dimpling であつたと報告している.

2.2 温度の影響

図1に水中における水温と遅れ破壊強さの関係例を示す³⁰⁾. この図から, 遅れ破壊は常温付近では温度が上昇するほどおこりやすく, 低温脆性が低温ほどおこりやすいのに対象的である. これは遅れ破壊現象では, 表面に

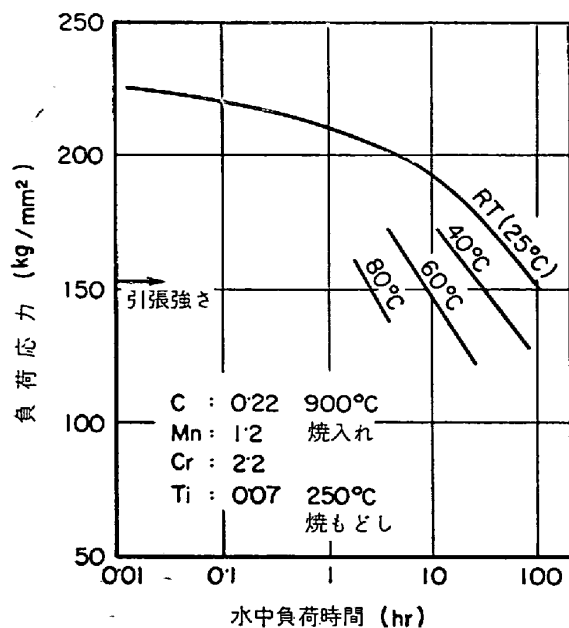


図1 水中遅れ破壊強さにおよぼす温度の影響³⁰⁾.

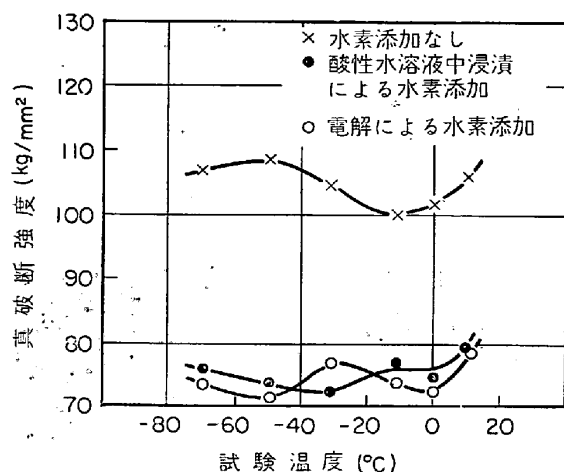


図2 水素脆化に対する温度の影響¹⁸⁾.

おけるなんらかの化学反応が律速段階になっていることを推定させる。すなわち、低温脆性では転位の運動のむずかしさが主因であるのに比し、遅れ破壊では高強度化にともなう転位の動きにくさのほかに、材料とふい気との相互作用が大きな影響をもつといえる³⁰⁾。

水素脆化は普通 -100°C から $+100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲であらわれ、その最大脆化効果は室温または室温よりやや低い温度で認められている。図2にその一例を示す¹⁸⁾。温度が低すぎると水素の拡散が不十分となり、温度が高すぎると水素が放出されることにより、その適当な中間温度で最も脆化するといわれている^{18)~20)}。

図1の結果から活性化エネルギーを計算すると、 $12000 \sim 14000 \text{ cal/mol}$ が得られ、GIBALA²¹⁾が $4 \sim 80^{\circ}\text{K}$ で内部摩擦試験から求めた水素の拡散エネルギー 2000 cal/mol および水素と転位の結合エネルギー 6400 cal/mol と異なっていた。TROIANO²²⁾は水素脆化試験による遅れ

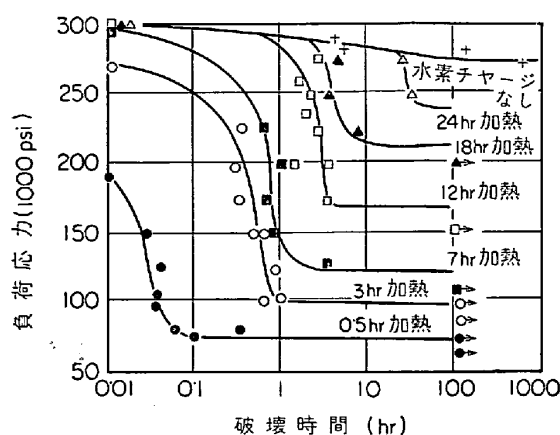
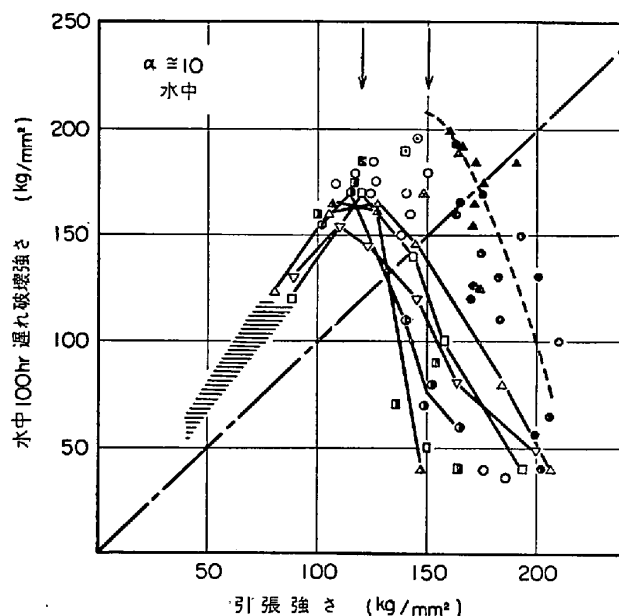


図3 160 kg/mm^2 級超高張力鋼水素吸収材の 150°C 加熱によって生ずる各種水素濃度鋼の遅れ破壊曲線¹⁶⁾。



- SCM 22 □ Si-Mn-Cr-Mo-V 鋼 ● SUS 22
- △ 4340 ▲ Mn-Cr 鋼 □ SNCM 26
- ▽ SCM 4 ● 4130 ▲ 4320
- Mn-Cr 鋼 ▲ Ni-Cr-Co-Mo 鋼
- 18Ni マルエージング 鋼 ■ 12-5-3
- 20Ni マルエージング 鋼 ■ Ni-Cr-Ti 鋼

図4 各種高張力鋼の引張強さと遅れ破壊強さの関係³⁰⁾。

破壊の潜伏期間と試験温度の直線関係から活性化エネルギー 9120 cal/mol を求め、水素吸収材の時効による延性の回復現象から求めた水素の活性化エネルギー 9600 cal/mol とよく一致したと報告している。これらの点については種々議論のあるところであろうが、水中での遅れ破壊については、必ずしも水素の拡散のみがその律速段階でないと考えられる。

高温ほど遅れ破壊がおこりやすいということは、国内における事故が冬季より夏季に多いという経験とも一致し、注意を要する点である。また水素吸収材についての TROIANO の実験¹⁶⁾では、 100hr 以内多くは 10hr 以内で

臨界応力値に達しているが(図3), 図1のような材料を水中で試験すると少なくとも1000hr まででは臨界応力値に達しない。これは、きわめて遅れ破壊をおこしやすい材料の例であるが注意を要する点である。

2.3 強度レベルの影響

鋼材の強さは水中での遅れ破壊性に大きな影響を与える。図4は多くの低合金鋼とマルエージング鋼の引張強さと遅れ破壊性の関係を示したものである³⁰⁾。

この図から、低合金鋼では引張強さ約120 kg/mm² までではほとんど遅れ破壊をおこさないが、それ以上では程度の差はあるが遅れ破壊の感受性をもつようになることがわかる。図4の条件は応力集中係数 α が約10の切欠付試験片を用いた水中での試験であるが、応力集中が低かつたりふんい気が大気中という場合には、その極大値は高強度側に移行するであろう。図4中のマルエージング鋼は150 kg/mm² 付近に極大値があり、低合金鋼系より遅れ破壊しにくい。

切欠付試験片の切欠引張強さと水中遅れ破壊強さの関係を図5に示す³⁰⁾。一般に AISI 4340 材のごとく切欠引張強さと遅れ破壊強さは同じ傾向を示すが、0.3% C-Cr-Mo 鋼のように切欠引張強さが高いにもかかわらず、低い遅れ破壊強さを示す場合もある。

2.4 熱処理の影響

焼入れ焼もどし鋼における焼もどし温度の影響は一般に強度レベルの影響におきかえて考えられる。しかし必ずしも強度レベルのみに対応するとはいえない。たとえ

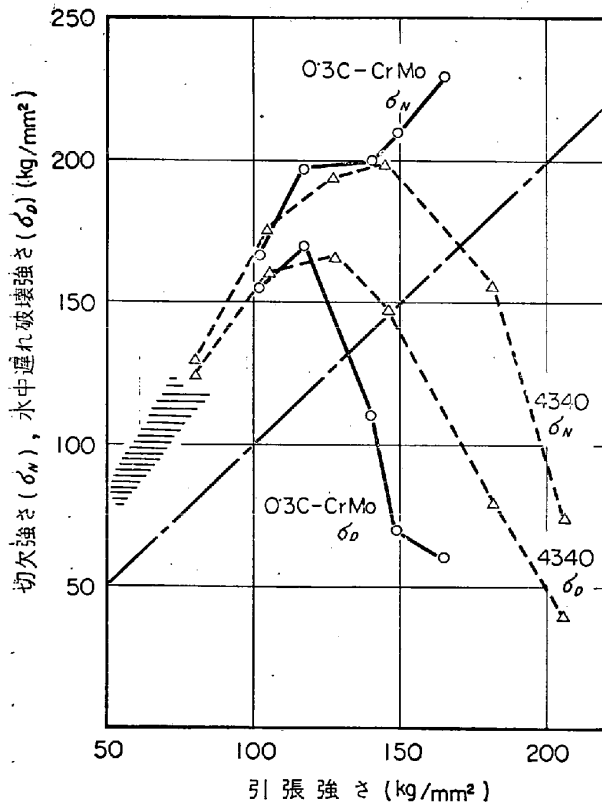
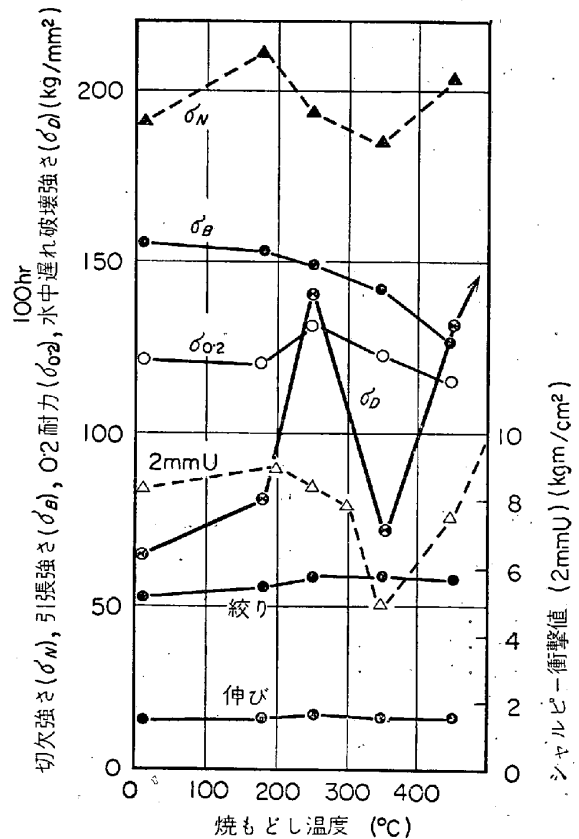


図5 切欠引張強さと水中遅れ破壊強さの関係³⁰⁾。

ば図6に示す0.2% C-Mn-Cr 鋼では、焼もどし温度が約250°Cのとき強い耐遅れ破壊強さを示し約350°Cできわめて弱く、マルテンサイトの焼もどしによる組織変化と関連してこれら強弱があらわれると推察される。またマルエージング鋼の場合、標準時効温度(480°C)より低い時効温度で処理すると低い遅れ破壊強さを示し、過時効では強い耐遅れ破壊強さを示す。このことから析出の初期段階のものは遅れ破壊強さを低下させるのではないかと考えられる。水素脆化によぼす熱処理の影響



試験材: C=0.22%, Si=0.38%, Mn=1.18%
Cr=1.58%, Cu=0.39%

図6 焼もどし温度と100hr 水中遅れ破壊強さその他の機械的性質の関係³⁰⁾。

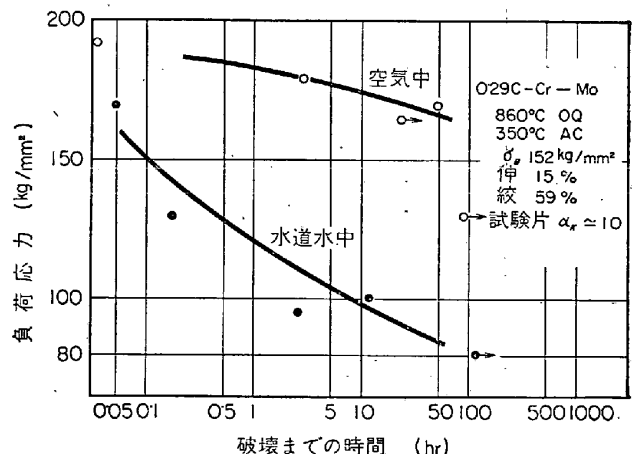


図7 空気中および水道水中遅れ破壊試験結果³⁰⁾。

もほぼ上述と同じ効果が認められている。

2.5 ふんい気の影響

STEIGERWALD⁴⁾の結果によると、表1のごとくそのふん気によつて遅れ破壊強さが変化する。図7は大気中より水中のほうが遅れ破壊をおこしやすい例である。また蒸留水より 0.3% NaCl 水溶液のほうが遅れ破壊強さが低い²⁷⁾。

99.9%の純金属の厚さ 1 mm のリングを 0.21% C-Mn-Cr 鋼 (引張強さ約 150 kg/mm²) 試験片切欠部にまき、水中で遅れ破壊試験をすると、Mg, Zn, Cd などは遅れ破壊強さを低下させ、Cu, Pb, Mo, Al などは影響がなく、Sn は若干強さを高めた。これから、一般に鉄より卑なる金属リングの場合有害で、試験片切欠部に発生する水素が影響を与えているのではないかと考えられる。Alの場合はおそらく酸化膜を作りやすいのでそれほど有害ではなかつたのであろう。

気化性防錆剤 (VCI または VPI) を 0.3% 蒸留水に添加すると図8のように遅れ破壊を防止することができる²⁷⁾。これは鋼表面に気化性防錆剤が吸着して、水との接触を防げるためと考えられる。

表1 遅れ破壊におよぼすふんい気の影響⁴⁾

ふんい気	破壊時間 (min)
記録用インキ	0.5
蒸留水	6.5
アミール・アルコール	35.8
ブチール・アルコール	28.0
ブチール・アセテート	18.0
アセテート	120
潤滑油	150
ベンゼン	2247
4塩化炭素	1280 (破壊せず)
大気	6000 (破壊せず)

(註) 試験材 C=0.43, Mn=0.89, Si=1.78, Ni=1.92, Cr=0.90
Mo=0.43, V=0.13, 焼もどし温度=315°C, 引張強さ=206
kg/mm², 耐力=170kg/mm², 伸び=6%

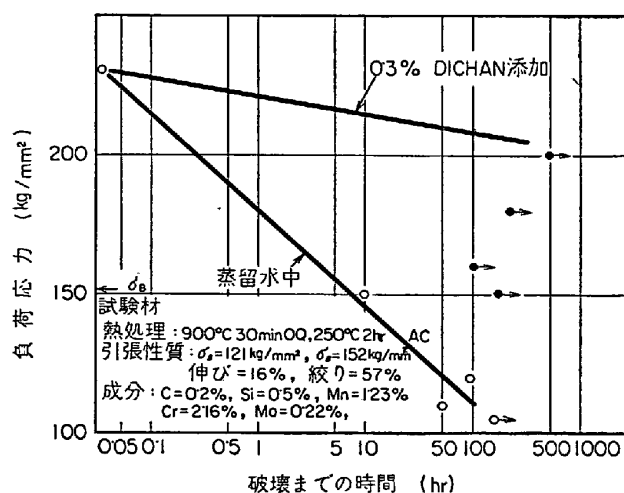


図8 気化性防錆剤添加 (0.3% DICHLAN) 水溶液中での遅れ破壊強さ³⁰⁾。

2.6 表面処理の影響

耐遅れ破壊性にもつとも大きな影響を与えるのは材料の強度レベルであり、引張強さが約 120 kg/mm² 以下では水による遅れ破壊がほとんどおこらないこと、遅れ破壊亀裂は表面より進行することなどから、材料表面がなんらかの方法で軟化していれば遅れ破壊がおこりにくくなると想像される。

SHANKら²⁸⁾のロケット・ケースの水圧試験時の事故報告によると、容器 (H-11) は全面約 0.125 mm 脱炭しており、部分的な若干の表面きずを研磨してあつた。遅れ破壊の発生はこのきず取りしたところより発生し、他の若干きず取りせずに残っていた表面きずは破壊と無関係であつた。この報告では、亀裂発生位置に脱炭層がなかつたことをかなり重視している。

ENGELLら²⁹⁾は、軟鋼の応力腐食割れにおよぼす脱炭の影響をしらべ、C 含有量が 0.015~0.02% 以下になると応力腐食割れがおこらないことを認めている。

表2は表面約 0.2 mm 水素脱炭した超高張力鋼の水中

表2 脱炭処理の遅れ破壊強さにおよぼす効果³⁰⁾

種別	熱処理	機械的性質				表面状態	かたさ分布		切欠強さ kg/mm ²	100hr 水中 遅れ破壊強さ kg/mm ²
		0.2%耐力 kg/mm ²	引張強さ kg/mm ²	伸び %	絞り %		表面* Hv	内部 Hv		
SNM 8	850°C · 30 min OQ 320°C · 2hr AC	—	182	13	46	切削	530	530	156	80
	850°C · 15 min (ソルト) OQ 320°C · 2hr AC	164	182	14	49	脱炭	400	530	205	140
SCM 4	850°C · 30 min OQ 400°C · 2 hr AC	147	164	14	48	切削	480	480	129	70
	850°C · 15 min (ソルト) OQ 400°C · 2 hr AC	151	164	15	49	脱炭	130	480	247	110
SCM24	900°C · 30 min WQ 250°C · 2 hr AC	127	151	16	60	切削	450	450	223	180
	900°C · 15 min (ソルト) WQ 250°C · 2 hr AC	130	150	17	62	脱炭	160	450	241	230

* 表面から 0.05mm の位置をマイクロ・ビッカース 200g で測定。

表3 切削肌と熱処理肌の耐遅れ破壊強さの比較³⁰⁾

鋼 種	引 張 性 質				表面状態	切欠強さ kg/mm ²	100hr 水中遅れ破壊強さ kg/mm ²
	0.2%耐力 kg/mm ²	引張強さ kg/mm ²	伸 び %	絞 り %			
SCM24	116	124	18	63	切 削 肌	210	185
	114	124	19	65	熱 処 理 肌	205	192
〃	124	137	17	68	切 削 肌	215	150
	122	138	18	63	熱 処 理 肌	217	165
〃	127	151	16	60	切 削 肌	223	180
	122	147	16	62	熱 処 理 肌	223	208
0.2C-Mn-Cr	—	154	16	58	切 削 肌	225	90
	—	154	16	58	熱 処 理 肌	235	200
〃	—	151	15	59	切 削 肌	235	80
	—	151	15	59	熱 処 理 肌	—	210
0.2C-Si-Mn-Cr	—	151	16	57	切 削 肌	214	105
	—	151	16	57	熱 処 理 肌	—	190
AISI 4320	126	148	16	62	切 削 肌	198	170
	126	148	16	62	熱 処 理 肌	194	185
SNCM26	194	138	17	63	切 削 肌	223	190
	114	138	17	63	熱 処 理 肌	—	210
SNCM 8	—	146	12	43	切 削 肌	199	147
	—	146	12	43	熱 処 理 肌	229	165

遅れ破壊試験の結果である³⁰⁾。SNCM 8, SCM 4, SCM 24 いずれの鋼種も脱炭処理で遅れ破壊性が改善されている。表3は熱処理肌(表面脱炭している)と切削肌の鋼の水中遅れ破壊試験の結果で、やはり脱炭している熱処理肌の鋼の遅れ破壊強さが強い。

2.7 応力集中および負荷方法の影響

一般に遅れ破壊はなんらかの応力集中部でおこるのが通例であり、応力集中度の大きいほうがおこりやすい。図9は応力集中係数 α をかえて調査した100hr水中遅れ破壊強さである。18Ni形300ksi級(210kg/mm²)マルエージング鋼は、 $\alpha=10$ では遅れ破壊をおこしやすいが、 $\alpha=6$ ではおこりにくい。

図10は試験片の切欠の谷径と切欠先端 R を同じくして試験片形状と負荷方法をかえた場合の遅れ破壊曲線で(C)形試験片がもつともおこりやすい。

TROIANO⁴⁸⁾、STEIGERWALD⁴⁹⁾などが用いている遅れ破壊試験片は図11のごときものである。これはあらかじめ中央の円孔部に小鋸で切欠き(saw cut)を付け、疲れ試験機によりそのsaw cut部に約1mmの疲れ亀裂を発生させたもので、遅れ破壊にきわめて敏感であると想像される。

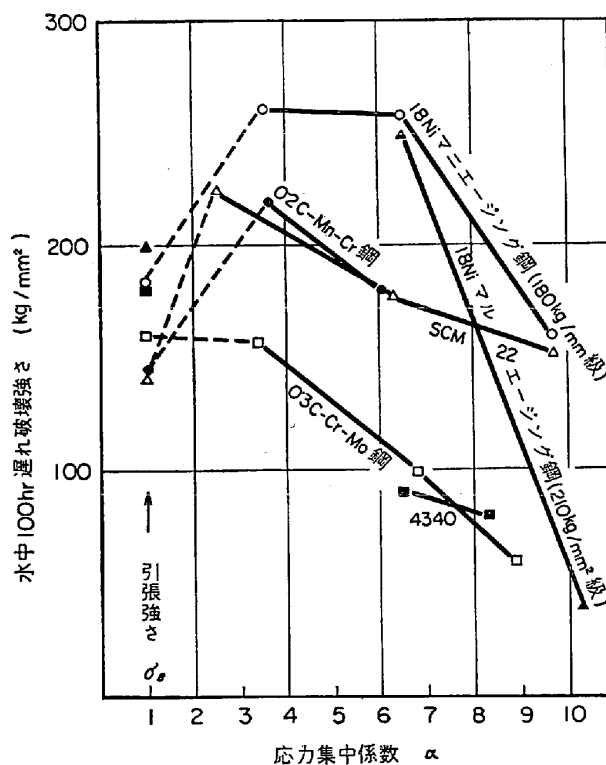
2.8 合金成分の影響

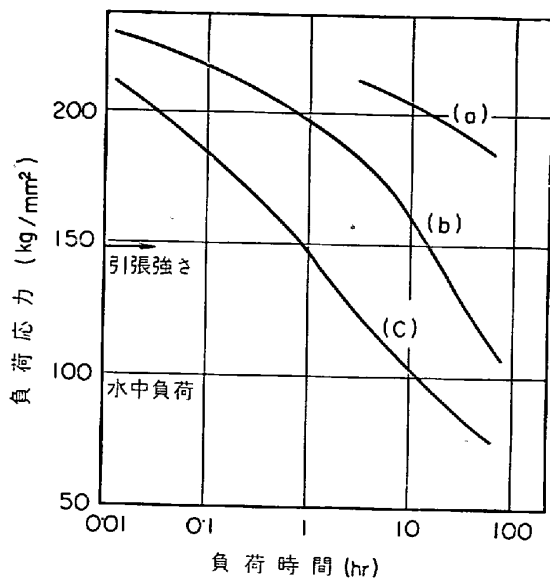
鋼材を湿水素脱炭させたり²⁹⁾³¹⁾³²⁾、表面脱炭あるいは軟化させると²⁸⁾³⁰⁾、遅れ破壊感受性が小さくなることは強度レベルの低下が遅れ破壊感受性を小さくすることとして理解できる。

水素脆化についても鋼の強度レベルが高いほど脆化しやすいことから^{33)~35)}、高炭素ほど脆化しやすいという報告がある。また内部に双晶の多い高炭素マルテンサイトのほうが、低炭素マルテンサイトより水素脆化しやすく、熱力学的に安定な組織をもつた鋼ほど延性に富み、

内部応力が少なく空隙の濃度も小さく水素が拡散しやすいから、水素のたまりを形成する確率も小さいと推察され、水素脆化をおこしにくいと考えられている^{36)~38)}。

引張強さをほぼ同じにしたときの低合金鋼の主として炭素の水中遅れ破壊性におよぼす影響を表4に示す³⁰⁾。この結果からもSCM22のごとき低炭素焼もどしマルテンサイトが高炭素焼もどしマルテンサイトより遅れ破壊感受性の小さいことが推察される。

図9 応力集中係数と水中遅れ破壊強さの関係³⁰⁾。



(a) 曲 げ

(b) 引張り
軸 径: 12.7mm
切欠底半径: 80mm
切欠先端
半径: 約0.04mm

(c) 切欠付ボルト
頭形状

図10 試験片形状、負荷方法と遅れ破壊強さの関係³⁹⁾。

鋼中へ水素が吸収されるためには、第5属および第6属の水化物の存在が必要であつて、その作用は鋼表面の活性部分をおおつて、ある種の触媒作用を行なうと考えられており、第5属では $As > Sb > PHCN > Bi$ の順に、また第6属では $Se > Te > S$ の順に水素の吸収を促進するといわれている^{38),39)}。

応力腐食割れに対する鋼中元素の影響は、種々の環境合金の種類によつて異なるので一概にいえませんが、一般的には Ni 含有量を増すと割れ抵抗を増し、C, N の含有量を下げると寿命を増すといわれている⁴⁰⁾。

引張強さ 120~150 kg/mm² の低合金焼入れ焼もどし鋼について、水中における遅れ破壊試験の結果では、Si,

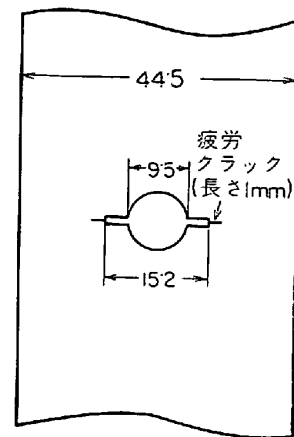


図11 疲労クラック付遅れ破壊試験片

Mn, Cu については通常含まれている範囲ではあまり影響なく、Pは遅れ破壊に対し悪影響のあることがわかつた。Sは影響が少なかつたが、若干疑問がある。Ni, Cr, Moは遅れ破壊性を改善する。もつともCrは1~2.5%程度の含有量ではそれほど影響なく、それ以上の場合には好影響がある。NはC同様悪影響があり、Nb, Vは若干改善効果があり、Pb添加は遅れ破壊性を低下させることが認められた³⁰⁾。

応力集中係数 $\alpha \approx 6$ の切欠付試験片につき、SNCM 8、ピアノ線およびマルエージング鋼の水中遅れ破壊試験を行なつた。SNCM 8は焼入れ焼もどし処理によつて強度をだすもの、ピアノ線は微細パーライトの冷間加工により強度をだすもの、マルエージング鋼は金属間化合物の析出時効により強化するものである。表5に示した結果から、引張強さ 170 kg/mm² 以上のレベルで3者を比較すると、じん性のすぐれているマルエージング鋼がもつともすぐれ、SNCM 8がもつとも劣つている。マルエージング鋼はC, Si, Mn, P, Sを非常に少なくおさえた不純物元素の少ない鋼でNi, Co成分の多い超高張力鋼であり、これらが良好な遅れ破壊性をもつ原因と考えられる。ピアノ線にZnめつきをほどこしたものは、めつきしないものに比しわずかに耐遅れ破壊性が劣つている。

3. 遅れ破壊現象についての考察

遅れ破壊現象の特性について、超高張力鋼がごく普通の環境でおこる現象を中心に、水素脆化現象および応力腐食割れ現象と対比しつつ述べてきた。これらの特性から、超高張力鋼の遅れ破壊は、その環境の影響から考えて水素脆化のみで割り切れない問題であると推察される。

両者に共通の要因としてあげられるのは、残留応力を含めた引張応力の存在が必要であること、微視的な意味も含めて表面に応力集中部の存在が必要であること、材料の強度レベル依存度が強いことなどがあげられる。

表4 0.2C鋼(SCM22)と0.4C鋼(SCM4, SNCM8)の耐遅れ破壊性の比較

鋼種	0.2% 耐力 kg/mm ²	引張強さ kg/mm ²	伸び %	絞り %	2 mm U シャルピー衝 撃値 kgm/cm ²	焼もどし 温度 °C	切欠強さ kg/mm ²	100hr水中 遅れ破壊強 さ kg/mm ²	備考
SCM22	120	140	17	60	9	280	220	170	同じ引張 強さでの 比較
SCM4	130	〃	15	50	—	490	185	125	
SNCM8	128	〃	15	48	5.3	480	200	145	
SCM22	109	120	18	62	14	450	200	180	
SCM4	111	〃	18	56	—	580	180	150	
SNCM8	110	〃	19	55	8	560	180	150	
SCM22	88	100	20	64	14.5	540	170	160	
SCM8	90	〃	22	62	—	650	160	145	
SNCM8	92	〃	22	58	12	640	160	150	
SCM22	120	144	16	60	9.5	250	220	170	同じ耐力 での比較
SCM4	〃	130	17	52	—	540	185	140	
SNCM8	〃	130	17	50	6.8	520	190	160	
SCM22	100	112	19	63	14.3	490	185	175	
SCM4	〃	110	20	60	—	620	170	150	
SNCM8	〃	108	21	57	10.3	610	170	160	
SCM22	80	91	22	64	16	575	160	150	
SCM4	〃	89	24	63	—	670	150	130	
SNCM8	〃	88	24	58	15	680	150	140	

表5 各種超高張力鋼の遅れ破壊性²⁰⁾

鋼種	熱処理	引張性質(平滑)				切欠強さ kg/mm ²	100hr 水中 遅れ破壊強 さ kg/mm ²	備考
		引張強さ kg/mm ²	破断強さ kg/mm ²	伸び %	絞り %			
ピアノ線 〃	線引後ブルーイング 〃	172 〃	232 〃	— —	42 〃	225 〃	180 210	Znめつきあり めつきなし
SNCM8	850°C・30 min OQ 480°C・2 hr AC	142	211	19	53	225	173	
〃	〃 410°C・2 hr AC	155	219	16	52	234	180	
〃	〃 320°C・2 hr AC	176	237	15	49	242	90	
18Ni マルエージング鋼 (250ksi 級)	815°C・1 hr AC 490°C・2 hr AC	184	243	12	57	291	260	引張強さ 175 kg/mm ² 級
〃 (300ksi 級)	〃	198	268	12	56	302	250	引張強さ 210 kg/mm ² 級

(註) 試験片: 外径=5 mm, 谷径=3 mm, 先端R=0.03mm, 平行部環状切欠試験片 α≒6

表6に鋼材にあらわれる遅れ破壊現象に関係あると考えられる代表的現象を列挙し、若干の説明をくわえた。この中、下3つを除いた項目については、あきらかに鋼中に吸収、拡散して存在する水素による脆化現象と考えることができる。

TROIANO²⁾は超高張力鋼に水素を電解でチャージし、Cdめつきでその逸脱を防ぎ、水素分布の均一化(150°C加熱)をおこなったものについて、遅れ破壊試験を行ないその特性として次のことをあげている。

- (1) 切欠引張強さが低下する。
- (2) 負荷後亀裂発生までである潜在期間がある。その長さは応力には依存しないが、試験温度の影響をうけ、その活性化エネルギーは約 9100 cal/mol である。
- (3) ある制限応力があり、それ以下の負荷では破壊しない。
- (4) 亀裂の発生は切欠表面よりやや内部にある。
- (5) 亀裂の進行は不連続的で、低温ほどその傾向が強い。

表 6 遅れ破壊関連現象³⁰⁾

現象名	水素の出所	応力	切欠形状	材料の強度レベル (引張強さ) kg/mm ²	備 考
白 点	溶解時	—	—	<100	似たものとして水素ふんい気中高温保持後急冷により発生する割れがある。
(低温)溶接割れ	〃	残留応力	溶込み不良 アンダーカット	50~150	予熱, 後熱で割れが防がれるのは100~250°C の保持で水素が脱出するためと考えられる。
水素チャージ遅れ破壊試験	電解チャージ	負 荷	試験片の切欠き	>50	TROIANOらが多数の試験を行なった。水素チャージ後 Cd めつきし, 空気中で静的負荷試験を行なう。
Cd めつき部品の遅れ破壊	めつき時	外力 残留応力	ねじ形状, ボルト頭形状など	>50	水素チャージ遅れ破壊試験はこれを模したものの。Cd は水素の脱出を妨げる。
酸洗脆性	酸洗時	残留応力	表面肌あれ	>50	
プリスタ	電解時 酸洗時	—	—	>50	表面直下に水素ガスとして析出し, ふくれを生じること。
酸水溶液中の遅れ破壊試験	試験中	負 荷	試験片の切欠き	>50	酸洗脆性と同じ条件であり, たぶん水素が主因と考えられる。カソード割れともいう。
18-8ステンレス鋼の応力腐食割れ	—	残留応力 負荷	特になし 腐食ピット	50~100	典型的応力腐食割れで電解質(MgCl ₂ など)水溶液中でおこる。アノード割れともいう。
水中, 空気中遅れ破壊試験	—	外 力 負 荷	試験片の切欠き	>120	
置き割れ	—	残留応力	表面肌あれ	>150	低合金鋼を焼入れのまま放置しておくとも割れるもの。空気中遅れ破壊と思われる。

(6) 脱水素により遅れ破壊はおこりにくくなり, ついにはチャージしない試験片と同様の性質を示すようになる。

水素を吸収した切欠試験片に引張応力がくわえられると, 切欠底よりやや内部の3次元最大引張応力部に水素が拡散していくのに時間が必要である。これが潜在期間であつて, その部位に存在する空隙に水素原子が集積し空隙の周囲に生ずる高い3次元応力状態とひずみによつて, その周囲に形成される強い水素濃度勾配との組合せにより, 空隙が開く。一端開口した亀裂は, さらに伝播していくために, 上述と同じ条件を満たすための水素の拡散を待つため, 次の潜在時間を必要とし, 亀裂の進行は不連続的になる。

水素脆性はひずみ速度感性をもっており, あるひずみ速度以下になると試験中に水素が放出するため脆性をうしなうようになる⁴¹⁾⁴²⁾。したがつてある下部制限応力が存在し, 静疲れということばでよく理解しうる挙動を示す。

以上は TROIANO の説を中心に水素による遅れ破壊の現象特性を説明したが, 他の研究者の異なつた考え方もある。たとえば ZAPFFE⁴³⁾, BASTIEN と AZOU⁴²⁾ および KAZINCZY⁴⁴⁾ は空隙内部の水素が破壊的であると考え, PETCH と STABLE⁴⁵⁾ は空隙あるいは裂け目に吸着した水

素が, 脆性をおこすと考えているなどであるが, ここでは省略する。

ごく普通のふんい気, たとえば水とか大気中での超高張力鋼の遅れ破壊特性として, 次の事項があげられる。

(1) 水中でのほうが大気中よりおこりやすい。

(2) 金属表面に吸着すると考えられるインヒビタの中で防止効果のあるものがある。

(3) ペイント類, 表面被覆剤, 接着剤などであきらかに水との接触を絶つものは防止効果がある。

(4) 真空脱ガスを行なつて, 鋼中に通常含まれる 0.1 ppm 程度の水素を 0.0001 ppm (Sieverts 則による推定) に下げても, 遅れ破壊性は改善されない。

(5) 水中遅れ破壊では RT~80°C 間で, 温度が高いほどおこりやすく, 活性化エネルギーは 12000~14000 cal/mol である。

(6) 耐遅れ破壊性は強度レベルにひじょうに影響される。応力集中係数 α が 10, 水中負荷の条件では, 低合金系超高張力鋼は引張強さ 120 kg/mm² 程度以上から遅れ破壊感受性もちはじめ, 150 kg/mm² 以上ではいづれの鋼種も大きな遅れ破壊感受性をもつ。

(7) 遅れ破壊亀裂の進行は不連続的・段階的でありその電子顕微鏡的破面組織は dimpling または一部に dimpling が存在し, 完全に脆性的とはいえない。

以上の特性から、水素脆性による遅れ破壊の挙動とにているところもあるが、にっていない現象も多く見いだされる点に注意したい。

まず、応力集中切欠部に水などの液体が存在すると遅れ破壊感受性を大きくしていると推測される点である。吸着脆性は、吸着による固体の表面エネルギーの低下が割れの生成を支配すると考えられるもので、銅合金に認められる水銀割れやろう付け脆性がよく知られている。

一般に金属の表面エネルギーは粒界エネルギーの約3倍である⁴⁶⁾ので、粒界分離の条件が満たされるためには金属の自由表面エネルギーがきわめて低下しなければならない。金属の表面エネルギーはガスの吸着によってもいちじるしく低下するが、それ以上に液体の存在で低下すると考えられる。Al-Zn合金の応力腐食割れが、塩水中および湿気中で割れ、またグリースを塗布しても割れを防止できなかったという報告がある⁴⁷⁾。

吸着による表面エネルギーの低下は PETCHら⁴⁵⁾の水素脆性の亀裂発生の説明にも応用されているが、外部に接触した部分で表面エネルギーの均衡を破り、裂け目を形成させるためには、ある値以上張力が必要か液体による固体の溶解が必要である³⁸⁾。

水中における超高張力鋼の遅れ破壊は、亀裂発生後段階的に徐々に進行し、ある深さに達したとき不安定破壊をおこす。図12は時間的に亀裂の生長を測定した例⁴⁸⁾で、亀裂深さにしたがう電気抵抗変化によりその生長のありさまを示している。このように段階的に徐々に進行するごく初期の亀裂面が、電子顕微鏡的観察から延性破面を含んでいるということは、亀裂の発生・伝播に応力腐食的要素を考慮する必要性のあることを示していると考えられる。

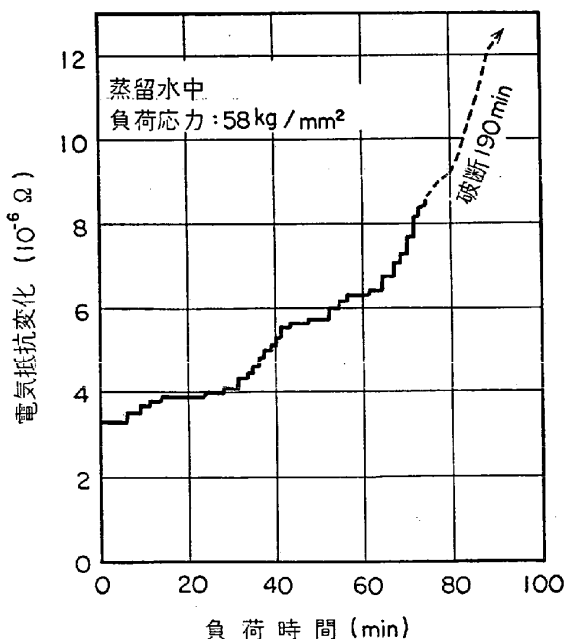


図12 遅れ破壊亀裂の時間的進行状況⁴⁸⁾。

応力腐食割れは、腐食環境下における一種の脆性破壊であるが、その特徴として次のことが考えられている³⁸⁾。

(1) 応力腐食割れの割れ進行速度は、たとえばオーステナイト系ステンレス鋼の場合 $0.5 \sim 4 \text{ mm/sec}^{49)}$, $0.2 \sim 0.067 \text{ mm/hr}^{50)}$, $0.3 \sim 0.3 \text{ mm/sec}^{51)}$, $10 \text{ mm/hr}^{52)}$, 軟鋼の場合 $0.2 \text{ mm/hr}^{29)}$ の程度で、ふつうの脆性破壊 (たとえば $50 \sim 120 \text{ m/sec}^{53)}$ にくらべるとはるかに小さいが、一般の電気化学的過程から予想される腐食速度より非常にはよい。

(2) 温度が高いほど割れが発生しやすい。

(3) 純粋の金属は応力腐食割れをおこさないが、それらの合金になると発生する。

(4) 応力腐食割れにみちびく化学的条件は、きわめて特殊のものであり、またそれぞれの合金系に特有のものである。

(5) 割れの通路に対し選択的である。

HUGHESら⁵⁴⁾⁵⁵⁾は、 0.1 N HCl 中と $3\% \text{ NaCl}$ 水溶液中で、ポテンショスタットを用い試験片を自然電位から陰分極あるいは陽分極させた状態で遅れ破壊試験を行なった。これを図13および図14に示す。これによると 0.1 N HCl 中では陰分極させると、すなわち水素陽イオンを試験片に発生させるように電流をながすと、寿命が短くなり、自然電位 (電流が零) の状態ですでに水素脆化割れ (カソード割れ) 傾向が支配的であつたと解釈される。 3% 食塩水の場合は逆に陽分極させると寿命が短くなり、自然電位の状態では亀裂先端部の選択的溶解による応力腐食割れ⁵⁶⁾ (アノード割れ) 傾向が支配的であつたと解釈できる。

超高張力鋼の水中での遅れ破壊は、純水の場合電気伝導度がひくく試験がしにくいので、 0.3% および 3% 食塩水中で試験をしてみると、図15および図16のごとくなる³⁰⁾。これらはいずれも自然電位の状態でアノード割れを示している。

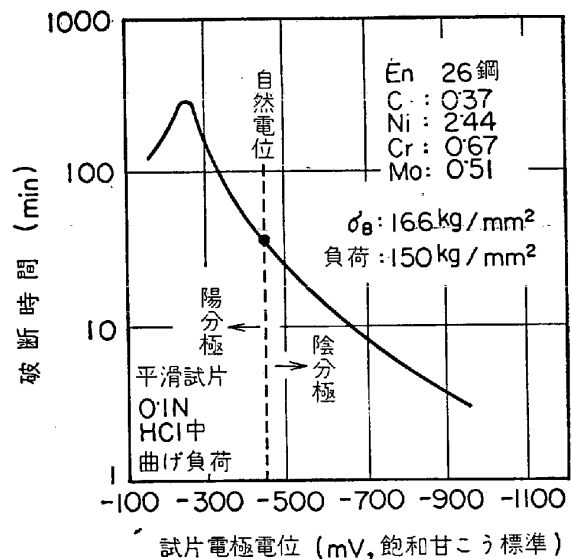
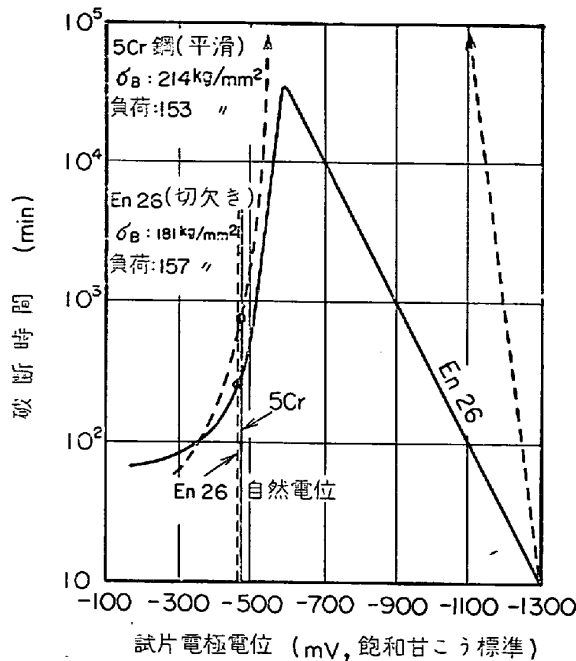
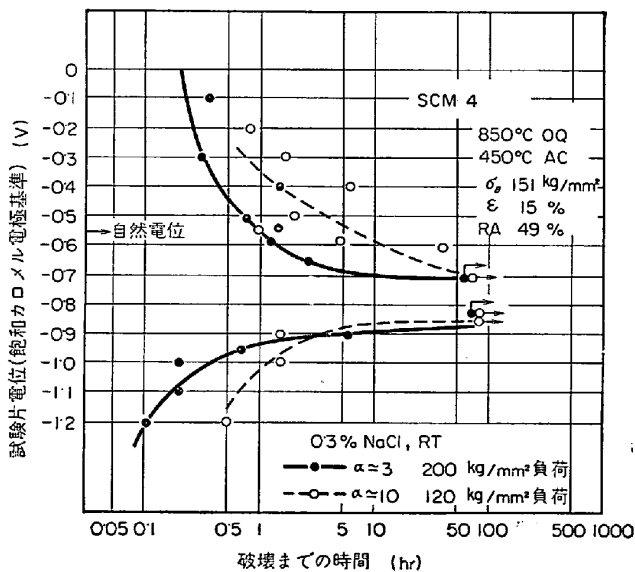
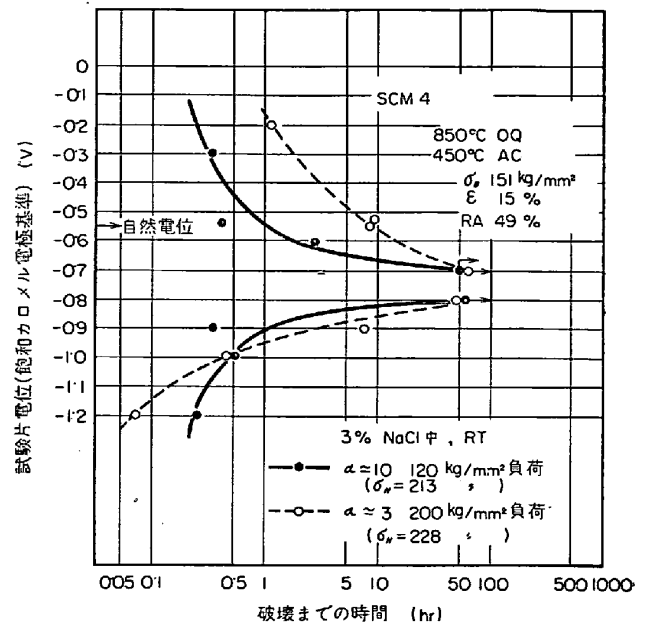


図13 0.1 N HCl 中分極下遅れ破壊試験結果⁵⁴⁾。

図14 3% NaCl 中分極下遅れ破壊試験結果⁵⁴⁾⁵⁵⁾.図15 0.3% NaCl 中, 分極下遅れ破壊試験³⁰⁾.

応力腐食割れの発生と成長過程の説明に対しては、木島³⁸⁾は次のように述べている。純金属は応力腐食をおこさないから、金属表面と交わる転位が腐食して空洞転位を生じたり、空洞トンネルの林を形成しただけでは割れの核は発生しない。溶質原子の偏析と相まって適切な電解質と相接し、はじめて超ミクロ的優先反応性が確立される。局所的な選択腐食が進んだある時期において、食孔底部のすべりが強い拘束を受けるようになる。その1つは引張応力下で腐食している食孔の先端が活性状態で溶解していることであり、もう1つは先端以外の側面が皮膜でおおわれていることである。活性な面からは転位が容易に離脱し、皮膜面では転位源が界面で固着される。しかも食孔という切欠に働いている引張応力は、変

図16 3% NaCl 中, 分極下遅れ破壊試験³⁰⁾.

形抵抗の分布に対応してこれと直角方向に水圧張力を生じ、活性な底部の変形を拘束し、推積した転位が延性亀裂を発生する。これが応力腐食割れの核であり、安定な微細亀裂である。次にこの安定な微細亀裂は不安定な微細亀裂へと成長し、伝播に対する Griffith の規準を満たすようになる。成長した不安定亀裂は脆性亀裂に必要な応力と亀裂長さおよび表面エネルギーによつて脆性亀裂として伝播すると考えられる。

4. 結 言

超高張力鋼がごく普通環境のもとで突然おこつた遅れ破壊現象は、水素吸収によつておこる水素脆化のみでは説明しがたい面がでてきており、徒来化学工業関係者が重要視している応力腐食割れとか吸着脆化面からの追求も必要であると考えられ、これらを総合して遅れ破壊現象の展望を行なつてみた。

遅れ破壊現象の原因究明はさらに今後の研究に待つ点が多いが、その現象からみて材料、化学、物性など多くの研究分野にまたがる問題であり、異なつた専門家の総合力を必要とすると同時に多角的視野からこの問題をとらえていく必要を痛感される。

なにぶん浅学のため十分な説明がなしえなかつたことをおわびすると同時に、この拙文が少しでも読者のお役にたつことを希望して筆をおく次第である。

文 献

- 1) A. R. TROIANO: Metal Prog., 75 (1960) 2, p. 112
- 2) W. J. BARNETT and A. R. TROIANO: J. Iron Steel Inst., 185 (1957), p. 486
- 3) W. Beck and E. J. JANKOWSKY: Metal Prog., 78 (1963) 8, p. 92
- 4) E. A. STEIGERWALD: Proc. ASTM., 60 (1960), p. 750

- 5) H. R. COPSON: *Welding J.*, 32 (1953), p. 75
- 6) H. MORRIS: *Trans. AIME*, 89 (1930), p. 256
- 7) E. C. W. PERRYMAN: *J. Inst. Metals*, 78 (1951), p. 621
- 8) L. GRAF: "Stress Corrosion Cracking and Embrittlement," John Wiley (1956), p. 480
- 9) L. GRAF: *ibid.*, 8 (1957), p. 329
- 10) D. K. PRIEST, E. H. BECK and M. G. FONTANA: *Trans. Amer. Soc. Metals*, 47 (1955), p. 473
- 11) G. GIEBEL: *Z. Aluminium*, 24 (1942), p. 129
- 12) J. F. KLEMENT, R. E. MARSCH and P. A. TULLY: *Corrosion*, 15 (1959), p. 295
- 13) J. N. WANKLYN and D. JONES: *Chem. and Ind.*, 7 (1958), p. 888
- 14) C. EDELEANU: *ibid.*, 10 (1958), p. 1360
- 15) P. P. SNOWDEN: *ibid.*, 12 (1958), p. 1692
- 16) A. R. TROIANO: *Trans. Amer. Soc. Metals*, 52 (1960), p. 54
- 17) C. S. YEN and S. L. PENDLEBERRY: *Trans. Amer. Soc. Metals*, 55 (1962), p. 214
- 18) P. G. BASTIEN: *Welding J.*, 39 (1960) 9, p. 546
- 19) J. T. BROWN and W. M. BALDWIN: *J. Met.*, 6 (1954), p. 298
- 20) J. D. HOBSON and J. HEWITT: *J. Iron Steel Inst.*, 173 (1953), p. 130
- 21) R. GIBALA: *Trans. AIME*, 239 (1967), p. 1574
- 22) E. R. STEIGERWALD, F. W. SCHALLER and A. R. TROIANO: *Trans. Met. Soc. AIME*, 215 (1959), p. 1048
- 23) J. G. MORLET, H. H. JOHNSON and A. R. TROIANO: *J. Iron Steel Inst.*, 5 (1958), p. 37
- 24) P. G. BASTIEN: *Welding J.*, 31 (1952) 6, p. 283
- 25) P. LILLYS and A. E. NEHRENBURG: *Trans. Amer. Soc. Metals*, 48 (1956), p. 327
- 26) F. K. NAUMANN and W. CARIUS: *Arch. Eisenhüttenw.*, 30 (1959), S 233
- 27) 山本俊二: *材料*, 17 (1958) 180, p. 832
- 28) M. E. SHANK et al.: *Metal Prog.*, 74 (1959) 12, p. 84
- 29) H. J. ENGELL and A. BÄUML: "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture," Interscience Publishers, (1959), p. 341
- 30) 山本俊二, 藤田達: *R&D 神戸製鋼技報*, 18 (1968) 3, p. 93
- 31) J. T. WABER and H. J. McDonald: "Stress Corrosion Cracking of Mild Steel, Corrosion Publishing Co., (1947), p. 94
- 32) R. PARKINGS: *J. Iron Steel Inst.*, 172 (1952), p. 149
- 33) G. W. AUSTEN: *J. Inst. Metals*, 58 (1936), p. 173
- 34) F. K. NAUMANN and W. CARIUS: *Arch. Eisenhüttenw.*, 30 (1959), S 233
- 35) F. K. NAUMANN and W. CARIUS: *ibid.*, 30 (1959), p. 361
- 36) F. WATKINSON, R. G. BAKER and H. F. TREMLET: *Brit Weld. J.*, 9 (1963), p. 54
- 37) J. T. BERRY and R. C. ALLAN: *Welding J.*, 39 (1960) 3, p. 105
- 38) 木島茂: *防食技術*, 12(1963)8, p. 357; 12(1963)9, p. 405; 12(1963)10, p. 453; 12(1963)11, p. 459
- 39) W. BAUKLOH and G. ZIMMERMANN: *Arch. Eisenhüttenw.*, 9 (1935/36), S 459
- 40) H. UHLIG, A. WHITE and J. LINCOLN: *Acta Met.*, 5 (1957), p. 473
- 41) P. BASTIEN and P. AZOU: *Rev. Metall.*, 54 (1957), p. 94
- 42) P. BASTIEN and P. AZOU: *Compt. Rend.*, 232 (1951), p. 69
- 43) C. ZAFFE: *Trans. Amer. Soc. Metals*, 39 (1947), p. 991
- 44) F. de KAZINCZY: *J. Iron Steel Inst.*, 177 (1954), p. 85
- 45) N. J. PETCH and P. STABLE: *Nature*, 169 (1952), p. 842
- 46) E. R. FUNK and H. UDIN: *Welding J.*, 31 (1952), p. 247
- 47) J. HÉRENGUAL: *Rev. Metall.*, 44 (1947), p. 77
- 48) G. L. HANNA, A. R. TROIANO and E. A. STEIGERWALD: *Trans. Amer. Soc. Metals*, 57 (1964), p. 568
- 49) W. W. KIRK, F. H. BECK and M. G. FONTANA: "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture," Interscience Publishers, (1959), p. 227
- 50) R. W. STAEHLE, F. H. BECK and M. G. FONTANA: *Corrosion*, 15 (1959), p. 373
- 51) T. P. HOAR and J. G. HINES: *J. Iron Steel Inst.*, 182 (1956), p. 124
- 52) C. EDELEANU: *ibid.*, 173 (1953), p. 140
- 53) H. E. KENNEDY: *Welding J.*, 24 (1945), p. 398
- 54) P. C. HUGHES, I. R. LAMBORN and B. B. LIBERT: *J. Iron Steel Inst.*, 85 (1965) 7, p. 728
- 55) P. C. HUGHES: *J. Iron Steel Inst.*, 86 (1966) 4, p. 385
- 56) T. P. HOAR: *Corrosion*, 19 (1963) 10, p. 331