

高張力ボルト中への侵入水素定量方法の開発

論文

早川泰弘*・小野昭紘*²・鈴木信一*³・宇野暢芳*⁴

Development of Determination Method for Permeating Hydrogen Gas into High-strength Bolts

Yasuhiro HAYAKAWA, Akihiro ONO, Nobukazu SUZUKI and Nobuyoshi UNO

Synopsis:

It is well known that the delayed fracture of high-strength bolts is caused by trace amount of hydrogen absorbed in the operating environment of bolts. In order to establish the method for determination of this hydrogen, the hollow bolt collecting the permeating hydrogen gas has been developed. The detection system of hydrogen gas has been also developed by using SnO_2 semiconductor gas sensor. The lower limit of determination for hydrogen is 1 vol ppm in this system. The developed hollow bolts were dipped in HCl solution, or were exposed in the environment of high temperature and high humidity. The hydrogen content was found to change with the condition of the environment. The hydrogen content was increased with the stress loaded on the bolts. The developed system can be used for the determination of hydrogen absorbed into the bolts in the practical environment.

Key words: permeating hydrogen gas into bolts; high-strength bolts; delayed fracture; determination of hydrogen; semiconductor gas sensor.

1. 緒 言

建築構造物の高層化、大型化が進むにつれ、鋼材の高強度化とともに高強度高力ボルトの開発が必要となっている。現在一般の建築構造物に使用されているボルトの引張強さは 1080 N/mm^2 以下であるが、これは引張強さ 1180 N/mm^2 以上のボルトで遅れ破壊が顕著になるからである^{1)~5)}。遅れ破壊とは、鋼材に静的な荷重を負荷してから、ある時間経過した後、突然脆性的に破壊する現象をいう。高力ボルトの遅れ破壊は、ボルト中に侵入した水素、特に常温でも容易に鋼中を移動できる拡散性水素によって引き起こされるとされている⁶⁾⁷⁾。すなわち、使用環境下でボルトが腐食する際に、腐食反応に伴う水素がボルト中へ侵入し、その水素が時間経過とともにボルトの応力集中部に集まり、その部分の粒界に集積してき裂を発生させる。これが成長して破断に至る現象である。

ボルト中への水素の侵入は、その製造工程から実際の

使用環境に至るまであらゆる状況を想定することができ。一般に、製造時の水素侵入を管理することは比較的容易である。しかし、使用環境下における水素侵入量はボルトの腐食度合いによって変化し、しかもその量が微量で応力集中部に極在化しているために定量的な評価は困難であった。これまでに、実際のボルトを対象に侵入水素量を測定した例として大坪ら⁸⁾による研究があるが、使用環境中での使用に応用することは困難である。

そこで、使用環境下においてボルト中に侵入する水素を定量的に評価する方法を確立することを目的に、ボルト内部に空洞を設けた水素捕集用ボルトを考案し、環境からボルト中へ侵入する水素の捕集を試みた。さらに、空洞内に捕集された水素を定量するために、水素を高感度に検出できる半導体ガスセンサー⁹⁾を検出器として用いた分析システムを開発した。

本報では、これらの研究開発内容を報告するとともに、水素捕集用ボルトを用いて塩酸浸漬処理あるいは高温高湿処理による促進試験を行い、空洞内に捕集した水素を

平成2年9月本会講演大会にて発表 平成3年3月11日受付 (Received Mar. 11, 1991)

* 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)先端技術研究所 理博 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*⁴ 新日本製鉄(株)建材開発技術部 (Construction & Architectural Materials Development & Engineering Service Div., Nippon Steel Corp.)

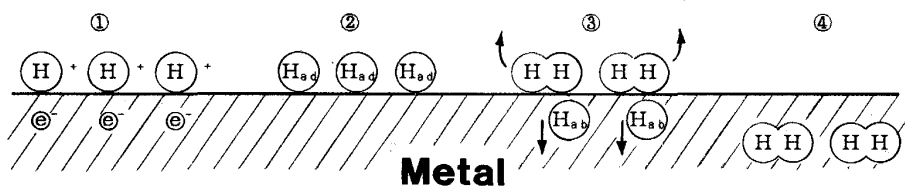


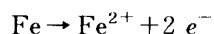
Fig. 1. Schematic diagram of the mechanism for permeating hydrogen gas into metal.

定量した結果を報告する。

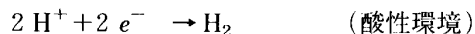
2. ボルト中への水素の侵入機構

一般に、ボルト中への水素の侵入は次の腐食反応に起因して生じると考えられている⁵⁾。

[アノード反応]



[カソード反応]



(中性またはアルカリ性環境)

水素侵入の機構を模式的に Fig. 1 に示す。すなわち、①ボルト金属表面におけるカソード反応によって、環境中の H_2O あるいは酸などが分解し、 H^{+} イオンが金属表面に吸着する。②この H^{+} イオンが、アノード反応によって生成した金属中の自由電子 (e^{-}) と結合して水素原子 (H_{ad}) を形成する。③金属表面に吸着した水素原子は、2 原子が結合して水素ガス (H_2) を発生する過程と、1 原子状態で金属中へ侵入する過程とをとる。④金属中へ侵入した水素原子 (H_{ab}) は結晶格子中を自由に拡散し、欠陥あるいは空洞などのトラップサイトが存在した場合、その場で捕捉され、他の水素原子と再結合して水素分子 (H_2) を形成する。

この水素分子は容易には解離せず時間経過に伴って集積する。ボルト中における、この水素集積量を定量的に評価するために、以下に示す水素捕集用ボルトを開発した。

3. 分析システム

3.1 水素捕集用ボルト

ボルト中への水素侵入量は使用環境の温度や湿度、あるいは負荷応力などによって大きく変化する。一般に、ボルト中へ侵入する水素量は微量であり、しかも侵入後はトラップサイトに極大化しているため、その量を定量的に把握することは実用ボルトにおいては難しい。

そこで、使用環境下におけるボルト中への水素の侵入度合いを測定する手段として、Fig. 2 に示したような

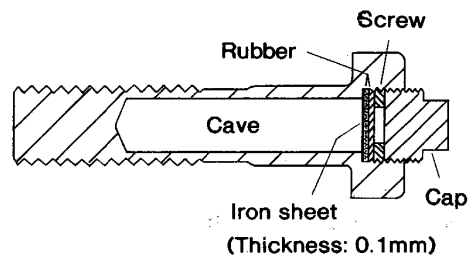


Fig. 2. Schematic diagram of the bolt for collecting of permeating hydrogen gas.

内部に空洞を設けた水素捕集用ボルトを製作し、この空洞内に捕集された水素 (H_2) を測定する方法を考案した。これは、ボルト内部に故意に巨大な欠陥部分 (空洞) を設け、使用環境から侵入した水素を捕集し、これを測定することで、鋼種あるいは環境条件の違いによる水素侵入量の相違を定量的に把握するために開発したものである。この水素捕集用ボルトを実用ボルトと同時に建築構造物に設置することで、使用環境における実用ボルト中への水素の侵入度合いを評価できると考えた。

ボルト (胴部寸法: $22\text{mm}\phi \times 85\text{mm}$) 内に直径 $16\text{mm}\phi$ 、深さ 65mm の空洞 (内容積 13.07cm^3) を設け、その上端に 0.1mm 厚鉄板をレーザービーム溶接 (溶接部幅 0.8mm) して空洞部を気密にした。ボルト壁を侵入して空洞内に捕集された水素は、キャリアガスによって検出器に搬送され、定量される。空洞内にキャリアガスを送り込むガス配管挿入時の気密性を保持するために、鉄板上部に弾力性のあるゴム板 2 枚 (各 2mm 厚) を設置した。さらに、このゴム板を内ネジで固定し、ゴム板の保護およびボルト上部からの水素侵入を防止するために鉄製キャップを設置した。また、キャップのネジ部からの水分の侵入を防ぐために、キャップ全体にゴム質の被膜を施した。

今回は、現在実用に供されているボルト (鋼種 A、引張強さ 1080N/mm^2) とともに、これとは成分の異なるボルト (鋼種 B) を溶製し、水素捕集用ボルトを製作した。実用化されているボルト鋼種 A の成分を Table 1 に示す。

Table 1. Chemical composition of test specimen (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	B
0.20	0.16	0.77	0.018	0.012	0.65	0.072	0.0022

3.2 水素定量システム

水素捕集用ボルトの空洞内の水素を定量するために開発した分析システムの概略を Fig. 3 に示す。分析に際しては、水素捕集用ボルトのキャップを取り外し、ボルト上部からゴム板および鉄板を貫通して、先端が超硬工具製針のガス配管（ステンレス鋼製、外径 5 mm ϕ ）を空洞内に差し込む。このガス配管は 2 重管構造であり、一方から Ar キャリアガスを供給し、他方から水素を回収して検出器へ搬送する。

検出器には、水素に対して非常に高感度な SnO₂ 半導体ガスセンサー（フィガロ技研(株)製 TGS 821）を用いた。これは、2 mm ϕ × 4 mm の SnO₂ 多孔質焼結体をセンサー素子とし、素子表面に吸着している酸素を還元性ガスが奪う際の、バルク全体の抵抗変化を利用してガスを検出するものである⁹⁾。このガス検出原理のために、この型のセンサーでは常に酸素の供給が必要である。今回用いたセンサーは、素子を 370°C に加熱し、表面に SiO₂ 被膜を施すことで、水素に対する選択性を高めている。本定量システムではセンサーへの酸素供給源として乾燥空気を用いた。また、センサーは周囲の温度および湿度によって感度が変わるため、50°C 定温に保持した恒温槽中に設置した。

さらに、本システムでは水素標準ガスによる検量線作成のために、2 本の計量管（0.2 ml および 0.5 ml）およびガス注入用セプタムを設けた。

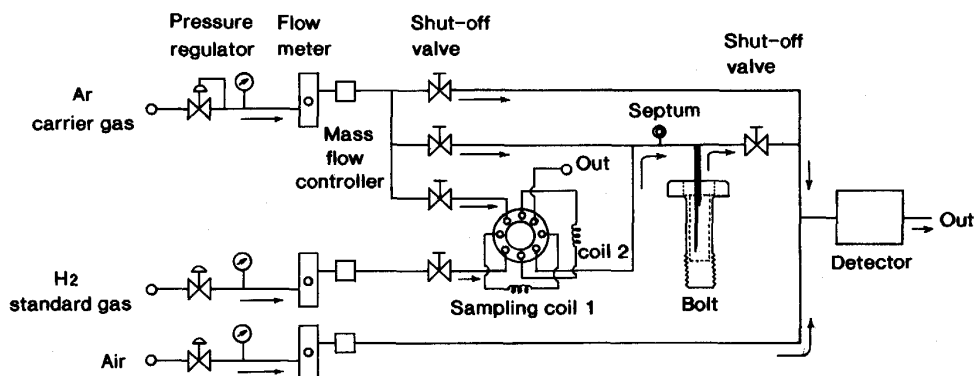


Fig. 3. Schematic diagram of the determination system for permeating hydrogen gas into a bolt.

4. 分析条件および定量下限

4.1 最適分析条件

半導体ガスセンサーのガス検出感度は供給されるガス中の酸素濃度あるいはガス流量によって変化する。そこで酸素濃度の影響を調べるために、センサーへの供給ガス流量を 1 500 ml/min で一定とし、酸素濃度のみを変化させて、センサー出力電圧の測定を行った。水素濃度 0.5% の標準ガス 0.5 ml を供給し、センサーの応答性を調べた結果を Fig. 4 に示す。ここで応答性とは、ピーク状に変化する出力信号において、その最大出力から最大値の 10% に復帰するまでの時間と定義した。Fig. 4 から明らかなように、酸素濃度の増加に従いセンサーの応答性は向上する。酸素濃度 13% 以上ではほぼ一定の応答性を示し、この濃度範囲でセンサーを安定に用いることができることがわかった。

また、水素捕集用ボルト空洞部から水素を搬送するための最適なキャリアガス流量の検討を行った。乾燥空気

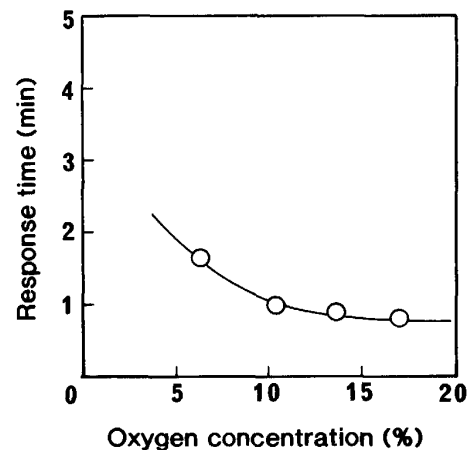


Fig. 4. Effect of oxygen concentration on response of the sensor.

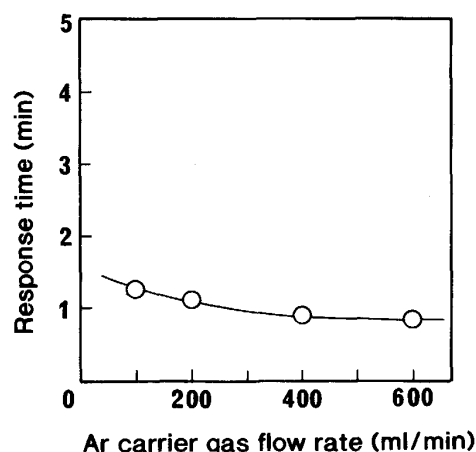


Fig. 5. Effect of Ar carrier gas flow rate on the response of the sensor.

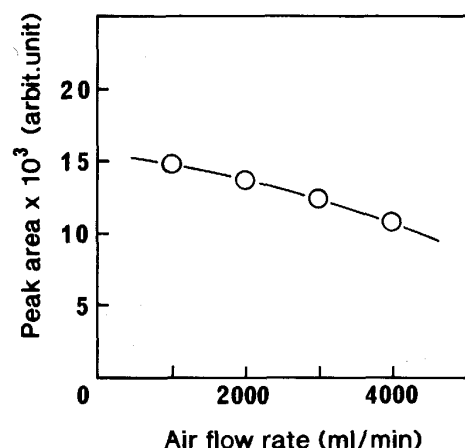


Fig. 6. Effect of air flow rate on hydrogen determination.

の流量を 1 l/min に固定し、酸素濃度が 13% 以上となる流量範囲 (100 ml/min~600 ml/min) でキャリアガス流量を変化させ、センサーの応答性を調べた。水素濃度 0.5% の標準ガス 0.5 ml を水素捕集用ボルト空洞部に注入し、測定を行った結果を Fig. 5 に示す。キャリアガス流量の増加とともに応答性は向上し、400 ml/min 以上の流量ではほぼ一定値を示した。

さらに、センサーへの酸素供給源としての乾燥空気流量の影響を検討した。Ar キャリアガス流量 600 ml/min の条件で乾燥空気流量を 1 000~4 000 ml/min (供給ガス中酸素濃度 13~18%) に変化させ、一定量の水素の検出を行った。センサー出力のピーク面積値を求めた結果を Fig. 6 に示す。一定量の水素を供給しているにもかかわらず、流量の増加に従ってピーク面積が低下した。これは、370°C に加熱されているセンサー素子の温度が流量の増加に従って低下し、そのためにセンサーの感度

Table 2. Analytical precision of proposed method.

0.5% H ₂ injection (ml)	H ₂ concentration (vol ppm)	R. S. D. (%)
0.1	38.0	1.7
0.05	19.0	2.3
0.01	3.8	3.5
0.005	1.9	10.0
0.002	0.77	21.5

が低下したことが原因であると考えられる。

以上の結果から、できる限り高感度に水素を検出し、しかも水素捕集用ボルト空洞内のガスを迅速に置換できる流量として以下の条件を選定した。

キャリアガス流量 : 600 ml/min

乾燥空気流量 : 1 000 ml/min

(酸素濃度 : 13%)

4.2 分析精度および定量下限

上記の分析条件における本システムの水素定量精度を検討した。マイクロシリンジで採取した一定量の水素を水素捕集用ボルトの空洞部に注入し、測定を行った。同一量の水素を 10 回繰り返し測定したときの相対標準偏差 (R. S. D.) を Table 2 に示す。水素濃度の低下とともに、R. S. D. は増大するが、ボルト空洞内水素濃度が 10 vol ppm 以上ならば R. S. D.=3%以下の精度で分析が行えることがわかった。また、定量下限を R. S. D.=20% における濃度と考えると、本システムの定量下限は 1 vol ppm であった。

5. 実験結果および考察

5.1 塩酸浸漬処理試験

水素捕集用ボルト空洞部に捕集される水素量が環境条件を定量的に反映するかどうか評価するために、非常に激しい腐食環境である塩酸溶液による促進試験を実施した。鋼種 A のボルト胴部を 25% 塩酸溶液中に一定時間浸漬し、空洞内に捕集された水素量の測定を行った。浸漬時間を 4 段階に変化させ、各段階で 2 本ずつ実験を行った結果を Fig. 7 に示す。

浸漬を行わなかったボルトについては空洞内の水素は検出されなかった。塩酸浸漬を行ったボルトについては、浸漬時間にはほぼ比例して空洞内の水素量が増大し、80 min の浸漬時間で約 12 000 vol ppm の水素が検出された。この結果から、水素捕集用ボルトの空洞内に捕集される水素量は環境条件を定量的に反映することが明らかになった。本実験において、同一浸漬時間のボルトであっても検出された水素量が最大 50% 程度異なった原因は、ボルトの表面状態によって腐食反応の進展が異なること、あるいは塩酸溶液の攪拌が不十分であったことによ

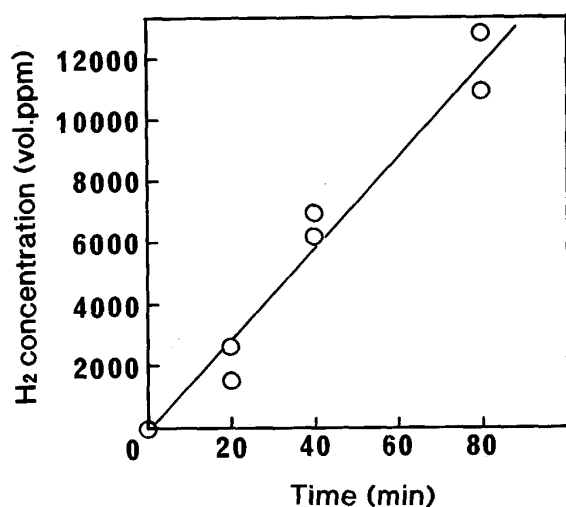


Fig. 7. Analytical results of permeating hydrogen gas into a bolt dipped in 25% HCl.

るものと考えている。

一般に、塩酸溶液への浸漬試験は鋼材の破壊評価のための促進試験としてよく用いられている方法である。しかし、鋼材の耐塩酸性に大きく依存する試験方法であり、実際の使用環境との比較も決して容易ではない。このため、さらに使用環境に近い条件での促進試験として、高温高湿処理試験を実施し、ボルト中への水素侵入量を検討した。

5.2 高温高湿処理試験

温度 60°C、湿度 90% 以上の高温高湿処理槽に鋼種 A の水素捕集用ボルトを一定期間放置し、空洞内に捕集された水素量の測定を行った。処理期間を 3 段階に変化させ、各段階で 2 本ずつ実験を行った。同様の実験を 2 回行ったときの結果を Fig. 8 に示す。

おのおのの実験において、同一処理期間のボルトの分析値は最大 30% 程度の差が見られたが、1 回目と 2 回目の実験ではほぼ同量の水素が検出された。両実験とも処理期間の増加に従って空洞内の水素濃度は増大し、40 日間処理で約 13 000 vol ppm の水素が検出された。しかし、前節で述べた塩酸浸漬処理の場合と異なり、処理期間に比例して水素濃度が増大するのではなく、高温高湿処理日数 20 日から 40 日への移行の間に水素濃度が急増している。これは、ボルト表面に形成されていた酸化被膜などが長期間の処理によって破壊され、腐食反応が進展しやすくなったためであると考えている。塩酸浸漬処理試験においてこのような傾向が現れなかった原因は、腐食反応が短時間で激しく進行したためであると考えられる。

また、ボルト鋼種の違いによる水素侵入量の相違を検

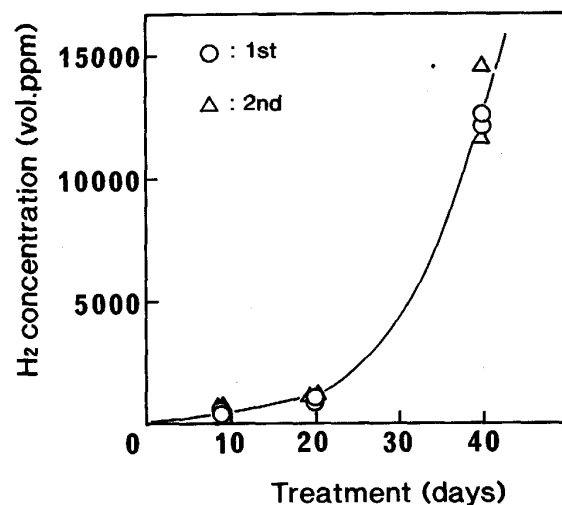


Fig. 8. Analytical results of permeating hydrogen gas into a bolt exposed in the environment of high temperature and high humidity.

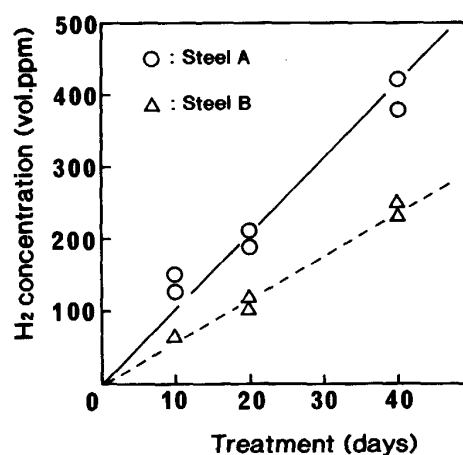


Fig. 9. Analytical results of permeating hydrogen gas into a bolt of steel A and B exposed in the environment of high temperature and high humidity.

討するために、現在実用化されている鋼種 A のボルトと新たに溶製した鋼種 B のボルトについて高温高湿処理試験を実施した。その結果を Fig. 9 に示す。本実験ではボルト表面に防錆剤を塗布したため、Fig. 8 と同じ処理期間にもかかわらず、検出された水素量は少量であった。さらに、Fig. 8 の結果とは異なり、両鋼種とも処理期間にほぼ比例して水素量が増大する結果が得られた。しかし、鋼種による水素侵入量の差は明確に現れ、鋼種 B への水素侵入量が鋼種 A の約 1/2 であった。

以上の結果より、水素捕集用ボルトを用いることで、鋼種あるいは環境条件の違いによるボルト中への水素侵入度合いを定量的に評価できることが明らかになった。

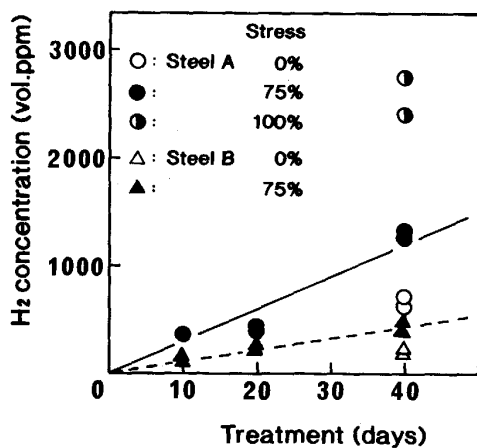


Fig. 10. Analytical results of permeating hydrogen gas into a bolt in various stress.

5.3 応力試験

負荷応力による水素侵入量の相違を検討するために、鋼種 A および B の水素捕集用ボルトについて、一定の軸力を負荷して高温高湿処理試験を実施した。軸力として最大引張強さの 0, 75, および 100% の応力を負荷したときの水素侵入量を測定した結果を Fig. 10 に示す。負荷応力 0 のときの水素侵入量は鋼種 A および B ともに 40 日間処理で Fig. 9 とほぼ同じ結果が得られた。また、両鋼種とも 75% 負荷応力のときの水素侵入量は処理期間の増加に従って増大し、40 日間処理での水素侵入量は負荷応力 0 のときの約 2 倍であった。さらに、鋼種 A のみ実験を行った 100% 負荷応力のときの水素侵入量は、75% 負荷応力のときの約 2 倍であった。鋼種による侵入量の差については Fig. 9 の結果と同様、鋼種 B への水素侵入量が鋼種 A の約 1/2 であるという結果が得られた。

以上の結果より、ボルト中への水素の侵入は応力を負荷することによって促進され、しかも負荷応力が大きいほど水素侵入が生じやすくなることが明らかになった。

6. 結 言

遅れ破壊の原因と考えられている環境からボルト中へ

侵入する水素を定量的に評価することを目的に、内部に空洞を設けた水素捕集用ボルトを考案した。さらに、空洞内に捕集した水素を高感度に検出することを目的に、半導体ガスセンサーを検出器として用いた水素定量システムを製作した。定量システムの最適条件を検討した後、水素捕集用ボルトを用いて塩酸浸漬処理および高温高湿処理試験を実施し、空洞内水素の定量を行った結果、以下の点が明らかになった。

(1) 本定量システムの定量下限は 1 vol ppm であり、環境からボルト中へ侵入する微量の水素を検出することが可能である。

(2) 水素捕集用ボルトを用いることで、環境条件あるいは鋼種の違いによるボルト中への水素侵入度合いを定量的に評価することができる。

(3) 負荷応力によってボルト中への水素侵入量は異なり、75% 負荷応力のときの侵入量は応力 0 のときの約 2 倍、100% 負荷応力のときは約 4 倍の水素量であった。

(4) 水素捕集用ボルトを実用ボルトと同時に建築構造物に設置することにより、使用環境における実用ボルト中への水素の侵入度合いを評価することができる。

文 献

- 1) M. E. SHANK, C. E. SPAETH, V. W. COOKE and J. E. COYNE: Metal Progress (1959) Dec., p. 84
- 2) G. L. HANNA, A. R. TROIANO and E. A. STEIGERWALD: Trans. Am. Soc. Met., **57** (1964), p. 658
- 3) P. C. HUGHES, I. R. LAMBORN and B. B. LIEBERT: J. Iron Steel Inst., **203** (1965), p. 728
- 4) 福井影一, 浅田千秋: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 1290
- 5) 松山普作: 遅れ破壊 (1989) [日刊工業新聞社]
- 6) 山川宏二, 南野康幸, 松本桂一, 米沢俊一, 吉沢四郎: 材料, **29** (1980), p. 1101
- 7) N. SUZUKI, T. MIYAGAWA, S. GOTOH and T. TAKAHASHI: Wire Journal International, **11** (1986), p. 36
- 8) 大坪孝至, 後藤俊助, 天野 実: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 127
- 9) 清山哲郎: 化学センサ (1982), p. 13 [講談社サイエンティフィック]