

高強度鋼の遅れ破壊特性に及ぼす Si, Caの複合添加の影響

高井 健一*・関 純一*・崎田 栄一*・高山 康一*

Effect of Si and Ca Addition on Delayed Fracture of High-strength Steels

Kenichi TAKAI, Jun-ichi SEKI, Eiichi SAKITA and Kouichi TAKAYAMA

Synopsis: Effects of Si and Ca addition on delayed fracture of medium carbon steels with 1400N/mm² strength were investigated. Silicon and calcium were added at concentrations of 0~2.0% and 30~70ppm, respectively. The delayed fracture characteristics were evaluated by FIP (Fédération Internationale de la Précontrainte) test which is a constant tensile load test in 20% NH₄SCN solution at 323 K. In order to make clear the effect of adding Ca and Si, the fracture surfaces were examined, and the hydrogen evolution behavior, the diffusion coefficient of hydrogen, and the hydrogen content were measured. It was found that 0.5%Si steels have no effect on the time to fracture regardless of Ca content, while 1.5%Si-30ppm Ca steel has the longest time to fracture. Fractography showed that adding Ca to 0.5%Si steels did not change the intergranular fracture area fraction. However, adding Ca to 1.5%Si steels changed the fracture from intergranular fracture to microvoid coalescence fracture. As for hydrogen behavior after three months from FIP test, 0.5%Si steel released hydrogen at the peak of 500 K, while for the 1.5%Si-30ppm Ca steel the peak was at 700 K. It was suggested that hydrogen released at around 500 K was crucial for delayed fracture characteristics.

Key words: carbon steel; diffusion; fractography; hydrogen; delayed fracture; grain boundary; silicon; calcium.

1. 緒言

高強度鋼は強度が増すほど遅れ破壊感受性が高くなり¹⁾²⁾, 0.05ppmの水素量でも遅れ破壊を起こすこと³⁾が知られている。屋外通信設備においてはコンクリートポールに高強度のPC鋼棒が使用されており, 遅れ破壊特性に優れしかも低コストの低合金系高強度鋼の開発が必要とされている。

従来, 鋼におけるCa処理の効果は多数報告されており, 例えば製鋼におけるCaの作用は脱酸, 脱硫, 非金属介在物の形と分布の制御及び結晶粒度の調整, 脱ガスとされている⁴⁾。また, 高強度鋼へのCa添加については, 介在物の形態制御による破壊じん性の改善が報告されている⁵⁾。また耐水素誘起割れ性に最適な [Ca%]/[S%] の領域も調べられている⁶⁾。しかしながらこれまでに, 高強度鋼の遅れ破壊をCaの添加により改善した報告は見当たらない。

一方, 高強度鋼のSi添加の影響については, 遅れ破壊特性に効果がある⁷⁾⁸⁾, あるいは効果がない⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾とされており, 議論の分かれるところである。また, 著者らは鑄鉄の接種効果においてSiの効果はCaによって促進されることを明らかにしている¹²⁾。

そこで, Si, Caの単独添加でなくSi, Caの複合添加に着目し, 旧オーステナイト粒界の結合力強化と鋼中の水素の

挙動のコントロールを図ることにより, 高強度鋼の遅れ破壊特性を改善できるのではないかと考えるに至った。

このような観点から, 本論文では, 遅れ破壊特性に優れた高強度鋼の開発を目標にSi, Caを複合添加した鋼を作製して, それらの遅れ破壊特性を明らかにし, あわせて, 得られた遅れ破壊特性の向上のメカニズムについて破壊形態と鋼中の水素の挙動の両面から調べた結果を述べる。さらに, 遅れ破壊のメカニズムを探るうえで, 鋼中の水素の拡散過程における水素のトラップ状態を明らかにすることは, 貴重な情報となり得ると考えられる。したがって, 水素の挙動について, 鋼中の水素拡散係数及び水素の存在状態の両面から検討した結果を述べる。

2. 実験方法

2・1 供試材の作製

供試材は現行のPC鋼棒を参考として, 0.3%C-0.8%Mn-0.01%P-0.003%S (以下%はmass%とする) を基本成分とし, これにSi及びCaを添加した。Si量は0%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%の5レベルとし, そのうち0.5%Si, 1.5%Si鋼についてはCaを0 ppm, 30ppm, 70ppmの3レベルとした。各供試材 (A~I) の化学成分をTable 1に示す。

Table 1. Chemical composition of steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ca	O
A	0.30	0.03	0.77	0.011	0.004	—	0.0036
B	0.31	0.48	0.79	0.011	0.004	—	0.0018
C	0.28	0.47	0.78	0.011	0.003	0.0028	0.0026
D	0.30	0.43	0.75	0.010	0.003	0.0068	0.0026
E	0.31	0.96	0.77	0.011	0.002	—	0.0014
F	0.32	1.48	0.81	0.007	0.003	—	0.0008
G	0.28	1.44	0.82	0.008	0.003	0.0025	0.0023
H	0.29	1.37	0.80	0.008	0.003	0.0071	0.0019
I	0.31	1.94	0.81	0.009	0.003	—	0.0016

Table 2. Heat treatment temperature and tensile strength of steels.

Steel	Quenching temp./K	Tempering temp./K	Tensile strength N/mm ²
A	1163	553	1392
B	1163	613	1358
C	1163	593	1401
D	1163	563	1442
E	1213	633	1421
F	1238	653	1401
G	1238	633	1411
H	1238	643	1372
I	1263	653	1397

供試材は50kg真空溶解炉で各20kg溶解し、Caの添加には、FeとCaの混合物をプレスしたFerro-Calciumを用い、必要量を破碎して投入した。得られた鋼塊を1473Kで熱間鍛造し、表面の酸化物を除去した後、線引加工し直径5mm、長さ600mmの所定の寸法に仕上げた。

これらの供試材について、引張強さ1400N/mm²を目標に、焼入焼戻し処理を施した。このときの熱処理条件及び引張強さをTable 2に示した。供試材の金属組織は、いずれも焼戻しマルテンサイトであった。

2・2 遅れ破壊促進試験

遅れ破壊特性は、FIP法¹³⁾¹⁴⁾により評価した。FIP法はPC鋼材の遅れ破壊試験方法としてFIP (Fédération Internationale de la Précontrainte : 国際プレストレストコンクリート連盟)で標準化されたもので、323Kに保持した20% NH₄SCN (チオシアン酸アンモニウム) 水溶液中でサンプルに定引張荷重を荷重し、破断までの時間を調べる試験である。今回の試験では引張強さ (σ_B) の0.6倍及び0.7倍の応力が供試材に加わるように定荷重を加え、破断しないときは200時間で試験を打ち切った。試験本数は各条件につき5本とした。

2・3 水素の存在状態の解析

水素の存在状態を解析するため、真空中加熱ガス抽出-質量分析法により水素放出曲線を作成した。加熱は100K/hの定速昇温とし、温度範囲は室温~1073Kとした。測定までの水素の拡散放出を防ぐため、遅れ破壊促進試験で破断した直後のサンプルを切り出し、ドライアイス槽内に保存した。

2・4 水素拡散係数及び水素含有量の測定

水素拡散係数及び水素含有量は、電気化学的透過法¹⁵⁾¹⁶⁾により測定した。試験条件は次の通りである。陰極の水素供給側は0.05kmol/m³H₂SO₄溶液、陽極の水素検出側は1 kmol/m³NaOH溶液、液温度は298Kとした。陰極電流密度は120A/m²とし、陽極面における水素原子のイオン化設定電位は+150mV vs. SCEとした。

試料は直径5mmの丸棒から切り出した70×5×1mmの平板である。これを機械研磨後約30μm電解研磨して、試料表面の塑性変形層を除去したのち、片面に約0.05μm厚のニッケルめっきを施して測定試料とした。各供試材をそれぞれ3試料測定した。

実測した水素透過曲線を理論解析による曲線と照合することにより拡散係数Dを求め、また一定となった水素の定常透過電流より陰極表面直下の水素含有量C₀を算出した¹⁵⁾¹⁶⁾。

3. 実験結果および考察

3・1 遅れ破壊特性に及ぼすSi, Ca添加の影響

FIP試験での破断時間に及ぼすSi単独添加の影響をFig. 1に示す。Si量の増加にともない破断時間は増加し、0.6 σ_B 負荷のとき2.0%Si鋼では200時間を経過しても破断は生じない。この結果は従来の報告のうちSi量とともに破断時間が増加するという舛形ら⁷⁾の実験結果と一致している。

次に、FIP試験での破断時間に及ぼすSi, Ca複合添加の影響をFig. 2 (0.6 σ_B 負荷)とFig. 3 (0.7 σ_B 負荷)に示す。まず、0.6 σ_B 負荷のとき、Fig. 2に示すように0.5%Si鋼に対してはCaを添加しても破断時間はほとんど変わらない。しかし、1.5%Si鋼に対してはCaを30ppm添加すると破断時間は

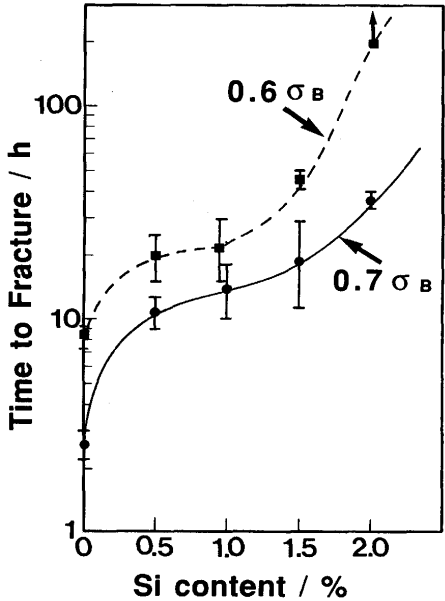


Fig.1. Effect of Si addition on delayed fracture susceptibility in FIP test. Applied loads are 0.6 and 0.7 σ_B .

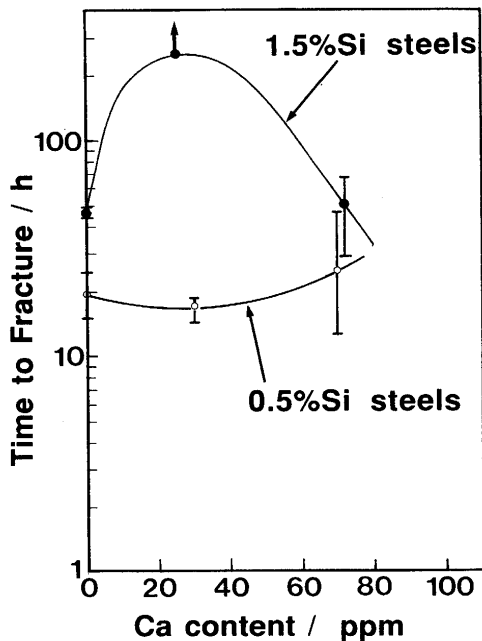


Fig.2. Effect of Ca addition on 0.5% and 1.5% Si steels on delayed fracture susceptibility in FIP test. Applied load is $0.6\sigma_B$.

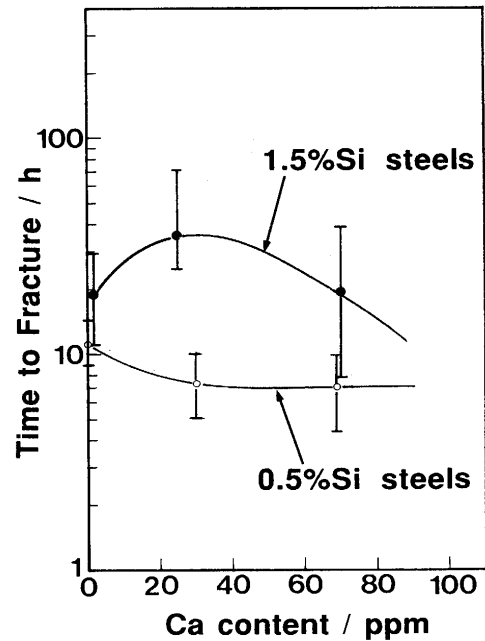


Fig.3. Effect of Ca addition on 0.5% and 1.5% Si steels on delayed fracture susceptibility in FIP test. Applied load is $0.7\sigma_B$.

急増し、200時間経過しても破断を生じない。さらにCaを加えるとCaを添加しない鋼と同等まで破断時間は低下し、過剰なCa添加は遅れ破壊特性に有害であることを示唆している。Fig. 3をFig. 2と比較すると明らかなように、負荷応力を $0.6\sigma_B$ から $0.7\sigma_B$ まで上げても、Ca添加に関し同様な傾向が認められる。

3・2 破壊形態に及ぼすSi, Ca添加の影響

前節において、Si量によりCaの添加効果に差が認められたため、まず破壊形態から検討した。

破面観察は、FIP試験において $0.7\sigma_B$ の応力を加えて破断

させた各々の供試材サンプルについて25kV走査型電子顕微鏡で行った。Fig. 4にSi単独添加鋼の破面を示す。Siを含まない鋼(A鋼)と0.5%Si鋼(B鋼)においては破断の起点部とサンプル中心部の両者とも旧オーステナイト粒界割れ(IG)が観察される。1.5%Si鋼(F鋼)においては起点部で完全な粒界割れであるが中心部では擬へき開割れ(QC)が観察される。2.0%Si鋼(I鋼)になると起点部でも擬へき開割れがみられ、中心部ではほとんど擬へき開割れとなっている。以上の破面観察の結果から、Si量を増していくと破面形態が完全な粒界割れから擬へき開割れに移行すること

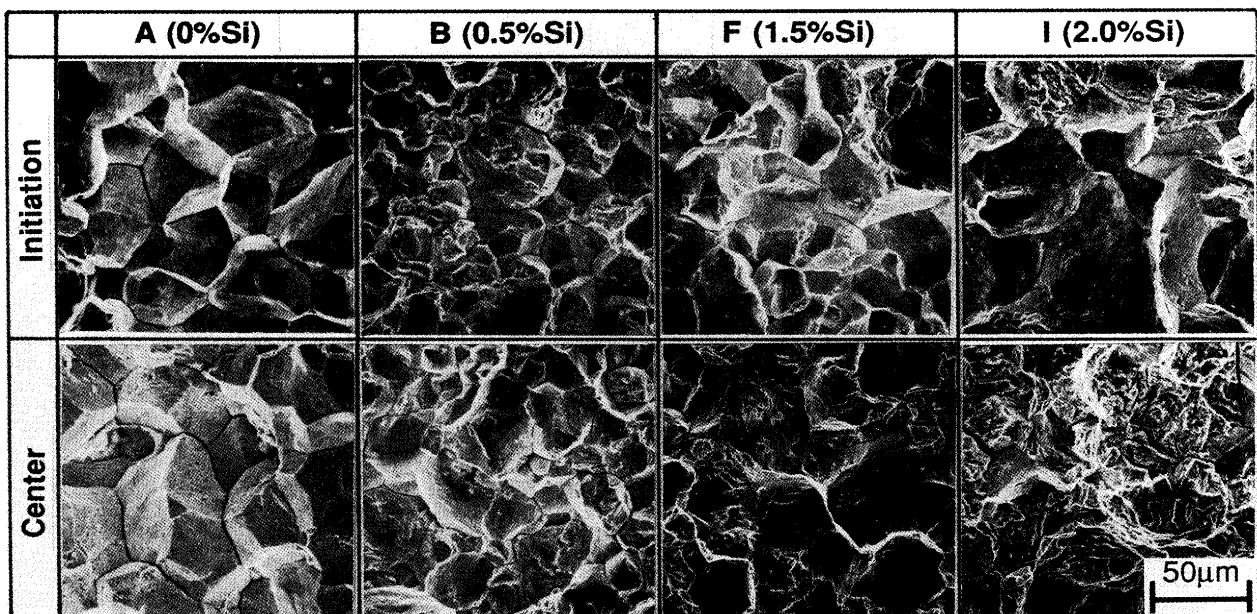


Fig.4. Scanning electron micrographs of fracture surface of specimens added various Si content.

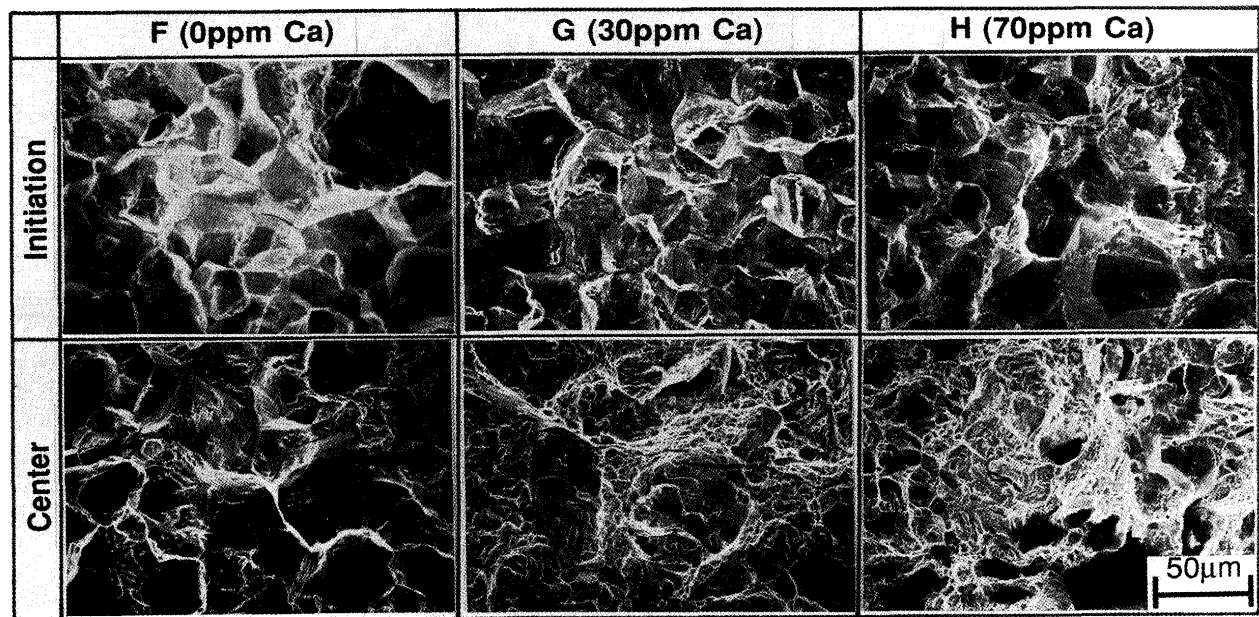


Fig.5. Scanning electron micrographs of fracture surface of 1.5% Si steels added various Ca content.

が認められる。

1.5%Si鋼に対してCaを添加した鋼の破面をFig. 5に示す。Fig. 5の1.5%Si-30ppmCa鋼 (G鋼) では中心部においてディンプル(MVC)が観察される。Caを70ppmまで増すと(H鋼), 中心部にディンプルが見られるが介在物も多量に観察される。0.5%Si鋼に対してCaを添加した鋼の破面は省略するが, Fig. 5との最大の差異は1.5%Si-30ppmCa鋼 (G鋼) に比べSi量の少ない0.5%Si-30ppmCa鋼 (C鋼) では, 粗大な介在物が多量に観察される点である。そこで, 0.5%Si-30ppmCa鋼 (C鋼) の中心部の破面をFig. 6に示す。

以上の破面観察の結果からCa添加により破面形態が粒界割れからディンプルに移行することが認められる。

Fig. 7はSiを添加していくときの粒界割れ及び擬へき開割れ破面率の変化を示したものである。なお残りはディンプル破面である。Si量が増加するにしたがい粒界割れの破面率が減少し, 擬へき開割れの破面率が増加している。木村ら¹⁷⁾は, 水素添加した鋼の場合, 粒内破壊強度に比べ粒界破壊強度が非常に低いと報告しており, 本研究においても粒界割れから粒内割れに移行していることから, Si添加が粒界破壊強度を増加させて遅れ破壊特性が向上したと考えられる。

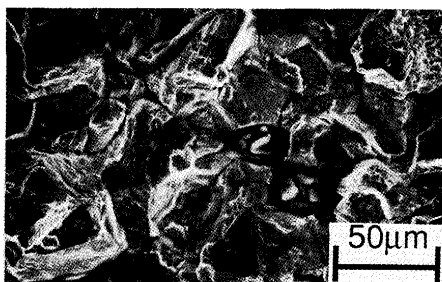


Fig.6. Scanning electron micrographs of fracture surface of 0.5%Si-30ppmCa steel (steel C).

Fig. 8にCa添加による破面率の変化を示す。0.5%Si鋼ではCa添加しても粒界割れの破面率は変わらず, 1.5%Si鋼ではCa添加により粒界割れの破面率は減少している。Si, Ca添加による粒界の結合力強化メカニズムとして, Caの介在物形態制御作用による片状MnSから球状CaSへの変化が考えられる。富田⁵⁾がCa添加による破壊じん性の改善理由として以下のように報告している。Caを添加しない鋼では, 熱間鍛造温度である高温オーステナイト(γ)領域においてMnSが固溶し粒界偏析し, 熱処理による再 γ 化後もMnSは粒界に存在する。しかし, Caを添加した鋼では高温で安定な球状のCaSが析出するためMnSが生じにくく, き裂拡大の際粒界破壊が生じずに延性モードの破壊が生じるためと報告している。すなわち, Si, Caの複合添加による遅れ破壊特性の向上も, 破壊形態の面から考察すると, 上述の理由により粒界の結合力が強化され粒界割れから粒内割れに移行し

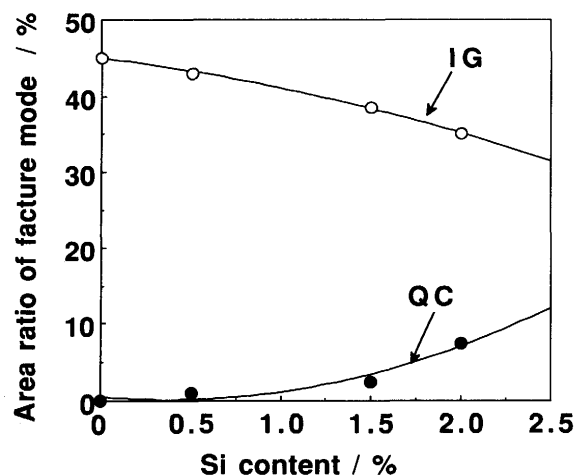


Fig.7. Relationship between area ratio of fracture mode in FIP test and Si content.

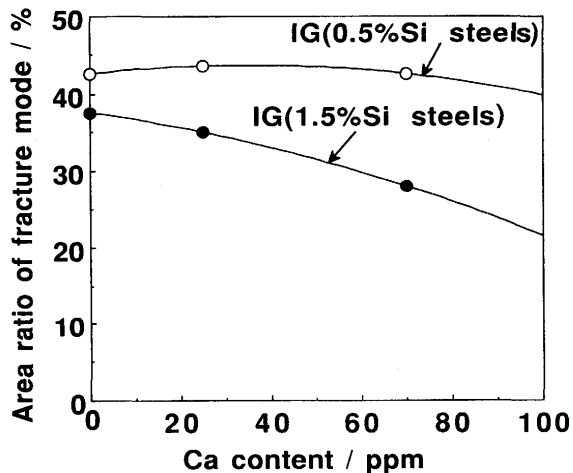


Fig.8. Relationship between area ratio of fracture mode and Ca content on 0.5% and 1.5% Si steels in FIP test.

たためと推察される。

3・3 水素の存在形態に及ぼすSi, Ca添加の影響

粒界の結合力が遅れ破壊特性を左右する一要因であることが前節において認められた。一方, Griffithの破壊条件式で示されるように破壊の外力と水素圧力は相補的な関係があるので, 次に水素の挙動の方面からも検討することとした。

市販PC鋼棒と同様な組成の0.5%Si鋼(B鋼)及び遅れ破壊特性が飛躍的に向上した1.5%Si-30ppmCa鋼(G鋼)の水素放出曲線をそれぞれFig. 9, Fig.10に示す。FIP試験で破断した直後のサンプルの水素放出曲線では, どちらの鋼でも500K付近をピークとし370~620Kの温度範囲に広がる山があり, この温度範囲で放出される水素が遅れ破壊に悪影響を及ぼす水素と考えられる。Suzukiら¹⁸⁾は, 引張強さ1147 N/mm²のボルトの水素放出曲線を解析し, 420K付近のピークは室温において動ける水素であって遅れ破壊に悪影響を及ぼし, 600K付近のピークは, 室温において動けないトラップされた水素であり, 遅れ破壊に影響を及ぼさないと述べている。またLeeら¹⁹⁾の純鉄についての結果によれば, 385 K付近のピークは粒界から放出される水素, 488K付近のピークは転位から放出される水素, 578K付近のピークはマイクロボイドから放出される水素であると報告している。同様に草開ら²⁰⁾は484~531Kのピークは転位もしくは原子空孔から放出される水素, 597~650Kのピークは析出物から放出された水素であると報告している。これらの報告から判断するとFIP試験で破断した直後のサンプルから370~620Kで放出された水素は, 粒界, 転位, 原子空孔等から放出された水素と考えられる。

Fig. 9にみるように0.5%Si鋼(B鋼)をFIP試験で破断させたサンプルを大気中で3カ月放置すると, 水素放出曲線の500K付近のピークの水素は全体的に減少しているものの依然この温度域に残留している。しかしFig.10に示すよう

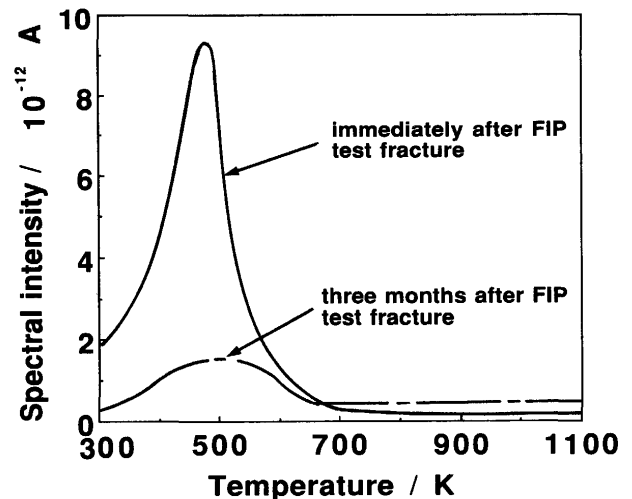


Fig.9. Hydrogen release curves during continuous heating of steel B measured immediately and three months after FIP test fracture.

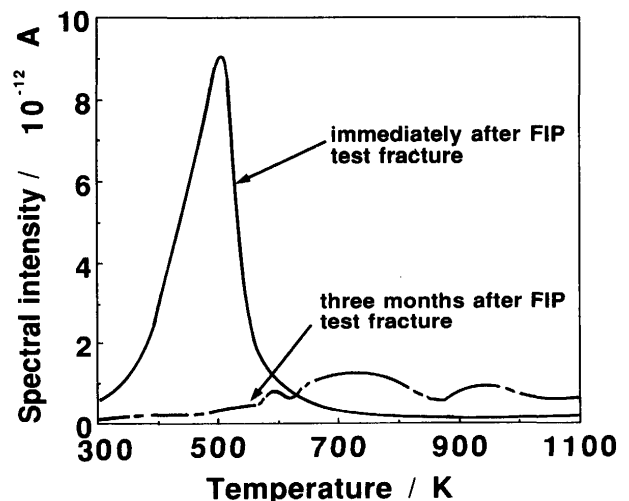


Fig.10. Hydrogen release curves during continuous heating of steel G measured immediately and three months after FIP test fracture.

に1.5%Si-30ppmCa鋼(G鋼)では, この温度域に水素は残留せず, 600K以上の水素としてトラップされている。以上の結果から, 0.5%Si鋼(B鋼)は500K付近のピークの水素, すなわち粒界, 転位, 原子空孔等に留まり遅れ破壊に悪影響を及ぼす水素を残留させやすいといえる。一方, 1.5%Si-30ppmCa鋼(G鋼)は悪影響を及ぼす水素を拡散放出しやすく, 600K以上の水素, すなわち析出物, 介在物等にトラップされ遅れ破壊に影響を及ぼさない水素として残留することが認められる。以上, Si, Caの複合添加による遅れ破壊特性の向上には, 500K付近をピークとして放出される水素を残留させないことが影響していると推察される。

3・4 水素拡散係数及び水素含有量に及ぼすSi, Ca添加の影響

本研究においてはサンプル強度を一定としたため, 水素

のトラップ効果として支配的な転位密度^{21)~23)}もほぼ一定と推定される。したがって、本実験による水素拡散係数や水素含有量の鋼種による差異は、介在物やマイクロボイドに影響されるものと予想される。

0.5%Si鋼及び1.5%Si鋼にCaを添加したときの水素拡散係数ならびに水素含有量の変化をそれぞれFig.11, Fig.12に示す。Fig.11にみるように0.5%Si鋼にCaを添加した場合、水素拡散係数及び水素含有量はともに減少するが、Caが過剰に添加されると水素含有量は増加する。これに対し、1.5%Si鋼にCaを添加した場合、Fig.12に示すように水素拡散係数は増加し、水素含有量は減少している。Caが過剰になると水素拡散係数は減少し、水素含有量は増加する傾向にある。特にFig.11, Fig.12の中で1.5%Si-30ppmCa鋼 (G鋼) は水素拡散係数が最大で、水素含有量が最少であることが認められる。

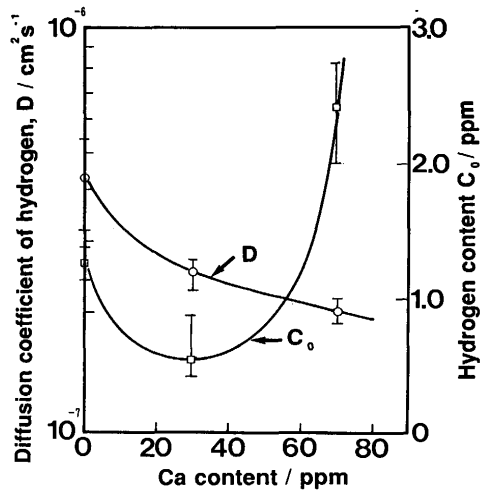


Fig.11. Effect of Ca addition on diffusion coefficient of hydrogen and hydrogen content at 298K on 0.5% Si steels.

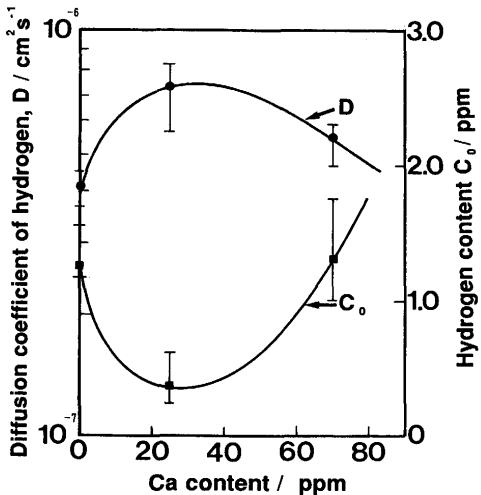


Fig.12. Effect of Ca addition on diffusion coefficient of hydrogen and hydrogen content at 298K on 1.5% Si steels.

そこで、上述の結果と前節にのべた水素放出曲線を結び付けて考察する。1.5%Si-30ppmCa鋼 (G鋼) は0.5%Si鋼 (B鋼) に比べ、室温で拡散できる水素が鋼中に侵入した場合、大気中で放置しておくで拡散放出し遅れ破壊に悪影響を及ぼす水素を残留させにくいことが認められた。これは1.5%Si-30ppmCa鋼 (G鋼) が0.5%Si鋼 (B鋼) と比較し水素拡散係数が大きく、水素含有量が少ない結果と一致する。すなわち、Si, Caの複合添加による遅れ破壊特性の向上は、水素含有量の減少が大きく影響していると考えられる。

3・5 遅れ破壊特性に及ぼす支配因子

以上の結果より、Si, Caの複合添加による遅れ破壊特性の差異は、粒界の結合力と水素の挙動の両者に起因することが明らかになった。1.5%Si-30ppmCa鋼 (G鋼) で最も優れた遅れ破壊特性が得られたが、これはSi, Caの適量添加によりディンプル破面率が増加すること、及び水素含有量が減少することが重要な要因であると判断できる。一方、G鋼に比べSi量の少ない0.5%Si-30ppmCa鋼 (C鋼) についていえば、水素含有量は減少するが、ディンプル破面率が増加せず、加えて粗大な介在物が析出することが原因で、遅れ破壊特性の改善に効果がないと判断できる。

なお、水素の存在状態、水素拡散係数及び水素含有量等の水素の挙動に介在物等がどのように影響しているかは不明であり、今後の重要な検討課題として残された。

4. 結言

遅れ破壊特性の優れた高強度鋼の開発を目標に、Si, Caの複合添加で粒界の結合力強化と水素の挙動をコントロールすることを試みた。さらに、そのメカニズムについて破壊形態と水素の挙動の両面から検討し、以下の知見が得られた。

- (1) Si単独添加するとき、Si量が増加するにしたがってFIP試験破断時間は増加し、遅れ破壊特性は向上する。
- (2) 0.5%Si鋼にCaを添加してもFIP試験破断時間は変化しない。しかし、1.5%Si鋼にCaを30ppm添加した鋼では、遅れ破壊特性が飛躍的に向上し、Si, Caの複合添加効果が認められた。
- (3) Si単独添加の場合、Si量の増加にともない、FIP試験による破壊形態は粒界割れから擬へき開割れに移行する。Si, Caの複合添加の場合、Ca量の増加にともない、粒界割れからディンプル割れに移行する。
- (4) Si, Caの複合添加による遅れ破壊特性の向上が著しい1.5%Si-30ppmCa鋼においては、鋼中の水素は遅れ破壊に悪影響を及ぼす500K付近のピークとして放出される水素より、介在物等にトラップされた600K以上の遅れ破壊に影響の少ない形で安定に存在する。
- (5) 遅れ破壊特性の向上が著しい1.5%Si-30ppmCa鋼は、

今回の供試材の中で水素拡散係数が最大で、水素含有量 C_0 が最少である。

終わりに、本論文をまとめるにあたりご教示下さいました早稲田大学南雲道彦教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) T.Fujita and Y.Yamada : NACE-5, (1977), p.736
- 2) 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
- 3) C.R.Weymuller : Metal Progress, **87** (1965), p.112
- 4) 鉄鋼と合金元素 (学振, 製鋼第19委員会編), (1968), p.220 [誠文堂新光社]
- 5) 富田恵之 : 材料, **40** (1991), p.663
- 6) 拝田治, 江見俊彦, 三本木貢治, 白石利明, 藤原昭敏 : 鉄と鋼, **64** (1978), p.1538
- 7) 舛形剛, 泊里治夫, 佐藤廣士 : 腐食防食91講演集, (1991), p.81
- 8) 坂本芳一, 高尾慶蔵, 山口洋二 : 防食技術, **29** (1980), p.330
- 9) 松山晋作 : 遅れ破壊, (1989), p.87 [日刊工業新聞社]
- 10) G.J.McMahon, K.Yoshino and H.C.Feng : NACE-5, (1977), p.649
- 11) G.J.McMahon, C.L.Briant and S.K.Banerji : Fracture 1977 ICF-4, (1977), p.363
- 12) 中江秀雄, 高井健一, 岡内暁爾, 小泉 弘 : 鋳物, **63** (1991), p.692
- 13) Fédération Internationale de la Précontrainte : Report on Prestressing Steel 5, (1980) Sep., p.1
- 14) 末広邦夫, 山下英治, 溝口 茂, 谷村昌幸, 島田 透 : 材料, **32** (1982), p.222
- 15) 吉沢四郎, 山川宏二 : 防食技術, **24** (1975), p.365
- 16) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 山川宏二 : 防食技術, **24** (1975), p.511
- 17) 木村晃彦, 木村 宏 : 日本金属学会誌, **47** (1983), p.807
- 18) N.Suzuki, T.Miyagawa, S.Gotoh and T.Takahashi : Wire Journal International, (1986) Nov., p.36
- 19) W.Y.Choo and JAI Young Lee : Metall. Trans. A, **13A** (1982), p.135
- 20) 草開清志, 久保 孝, 大岡耕之, 松山政夫, 渡辺国昭 : 日本金属学会誌, **51** (1987), p.174
- 21) 中井揚一, 上杉康治, 嶋中 浩 : 川崎製鉄技報, **6** (1974), p.324
- 22) 羽木秀樹, 林 安德 : 日本金属学会誌, **51** (1987), p.24
- 23) 坂本芳一, 高尾慶蔵, 大淵一見 : 材料, **30** (1981), p.133