

高強度鋼の耐遅れ破壊特性の定量的評価方法

山崎 真吾*・高橋 稔彦*

Evaluation Method of Delayed Fracture Property of High Strength Steels
Shingo YAMASAKI and Toshihiko TAKAHASHI

Synopsis : To evaluate delayed fracture properties of martensitic bolt steels containing Cr, Mo, and V, the relationship between critical content for delayed fracture $[H_c]$ and environmentally absorbed content $[H_e]$ in diffusible hydrogen have been investigated. The critical value $[H_c]$ and the environmental value $[H_e]$ were determined by accelerated delayed fracture tests under constant applied load using specimens with uniformly distributed hydrogen and by cyclic corrosion tests in 5% NaCl aqueous solution as an environmental condition, respectively. The diffusible hydrogen was detected by hydrogen thermal desorption analysis after respective tests.

On the other hand, the delayed fracture resistance was defined as fracture ratio $[F]$ of bolts exposed in the seaside testing site.

Based on the result that $([H_c] - [H_e]) / [H_c]$ increases monotonically with a decrease in fracture ratio $[F]$, it is proposed that the parameter $([H_c] - [H_e]) / [H_c]$ would be a quantitative indication showing delayed fracture susceptibility of high strength steels in service environment.

Key words : high strength steel; delayed fracture; hydrogen embrittlement; hydrogen thermal desorption analysis; diffusible hydrogen; service environment; exposure test.

1. 緒言

遅れ破壊は鋼中の水素に起因する破壊である。これは材料の遅れ破壊特性が、遅れ破壊が発生しない水素量の許容限と使用中に侵入する水素量の上限で決まることを意味している。ここで注意すべき点は、鋼材への水素の侵入特性には環境が大きく影響するということである。鋼種によって水素侵入特性の順位が、実際の使用環境と試験環境で逆転するようなことが起これば、試験環境で評価した遅れ破壊特性は使用環境での遅れ破壊特性に対応しないことになる。pH 2 の塩酸溶液中で曲げ試験を行う JIS 原案法¹⁾では、この問題が懸念され、結局 JIS 法としては認められなかつた。この他にもロダンアンモニウム溶液を用いる FIP 法²⁾等があるが、いずれも上に述べた問題点を避けられることを保証されていない。

遅れ破壊は鋼中の水素に起因することは周知の事実である。従って、ある鋼材はいくら以上の水素を吸収すると遅れ破壊を起こすのか、その水素量レベルは負荷応力とともにいかに変化するのか、一方使用環境からはいくらの水素が侵入するかなど、水素量を基準として評価することができれば、実環境における種々の鋼材の遅れ破壊特性を相対的に評価することが可能である。また、実際の使用に当たつて遅れ破壊が発生しないことを保証できる可能性もある。

この観点に基づき、鈴木ら³⁾は遅れ破壊特性の評価法として限界拡散性水素量という指標を提案した。これは遅れ破壊特性を水素量を基準にして評価する画期的な試みであるが、試験片の水素量および水素濃度分布を一定に保てないという問題点を持っている。

筆者らはこの問題を解決するため、遅れ破壊試験中の水素量を一定に保つとともに、試験開始時の試験片内部の水素濃度分布を均一にし、限界拡散性水素量を正確に測定する方法を確立したので報告する。さらに実環境での水素侵入特性も考慮した定量的遅れ破壊特性評価法を提案する。最後に、この評価法が実環境での遅れ破壊特性を定量的に記述できる可能性を持つことを述べる。

2. 実験

2・1 供試鋼組成および機械的性質

Table 1 に供試鋼の化学組成と機械的性質を示す。A 鋼、B 鋼は B 添加鋼、C 鋼は Mo、Cr 添加鋼、D 鋼、E 鋼、F 鋼は Mo、Cr、V 添加鋼である。これらの鋼材を 2 t 真空溶解炉で溶解し、圧延にて $\phi 22$ mm の棒鋼を製造した。この棒鋼を用いて冷間圧造、転造により M 22 × 90 mm のボルトを成形した後、920°C の油焼入れ、430~550°C の焼もどし直後に水冷するという工程で所定の引張強さに調整した。このボルト

平成 8 年 11 月 25 日受付 平成 9 年 3 月 7 日受理 (Received on Nov. 25, 1996; Accepted on Mar. 7, 1997)
* 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293)

Table 1. Chemical composition(mass%) and tensile strength of steels.

Steel	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Al	B	Temper (°C)	TS (MPa)
A	0.21	0.14	0.76	0.64	-	-	0.074	0.0010	440	1078
B	0.21	0.14	0.76	0.64	-	-	0.074	0.0010	350	1303
C	0.35	0.05	0.25	1.20	0.80	-	-	-	430	1568
D	0.30	0.98	0.51	1.99	0.39	0.35	-	-	510	1537
E	0.30	0.98	0.51	1.99	0.39	0.35	-	-	430	1627
F	0.41	0.07	0.51	1.20	0.58	0.35	-	-	590	1450

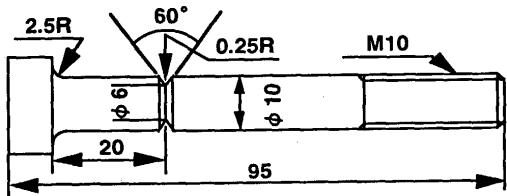


Fig. 1. Shape of test specimen.

からFig. 1に示す形状の切り欠き試験片を作製し、遅れ破壊試験に供した。ノッチ形状はボルトのねじ部を想定して、応力集中係数を3.5とした。またJIS原案法用の試験片も作製した。

2・2 実験方法

2.2.1 暴露試験

A, B, C, D, E, F鋼の各鋼種60本ずつのボルトを降伏点締めにて締結して暴露試験を行った。ボルトの防錆処理は施さず、熱処理肌のままで使用した。暴露場所は沖縄本島南部の海浜地区で、A～E鋼は1993年7月から12ヶ月間、F鋼は1995年7月から12ヶ月間暴露試験を行い、遅れ破壊の発生状況を調査した。

2.2.2 限界拡散性水素量の同定

以下の方法で水素をチャージし遅れ破壊試験を行った。
(1)水素チャージ：陰極水素チャージを、3 mass%食塩水に1Lあたり触媒としてロダンアンモニウムを3g添加した溶液中で、0.05～1.00mA/cm²の電流密度で6～24h行った。

(2)Cdめっき：水素チャージ後、試験片からの水素の放出を抑制するためにCdめっきを施した。Cd中の水素の拡散係数は 1×10^{-10} cm²/sのオーダーであり⁴⁾、水素の拡散に対して有効な障壁になる。めっき時の水素侵入が懸念されるが、電流効率が100%である、ほうふっか浴⁵⁾を用いることで水素侵入を防止した。

(3)水素濃度分布の均一化：試験片内部の水素濃度分布は拡散によって均一化される。Fig. 1の試験片に陰極水素チャージを6h行った後に、Cdめっきを施して水素を閉じこめた状態で24h室温(20°C)で放置したという想定で、水素濃度分布の計算を行った。計算の前提条件として室温での鋼中水素の拡散係数Dを 9×10^{-7} cm²/s⁶⁾、チャージ直後の試験片表面の水素濃度 C_0 を1とした。結果をFig. 2に示

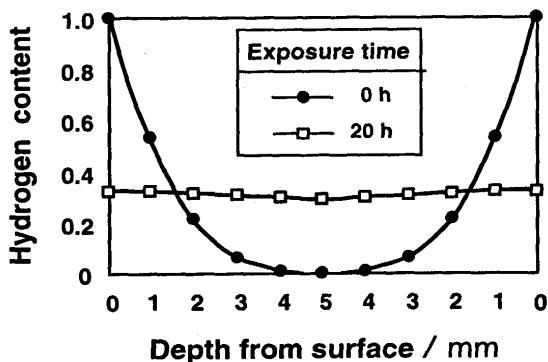


Fig. 2. Dependence of hydrogen concentration profile in the test specimen on atmospheric exposure time after charging hydrogen.

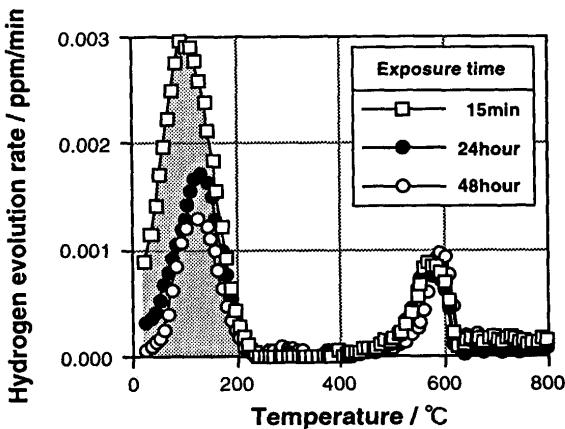


Fig. 3. Dependence of rate curves for hydrogen evolution on atmospheric exposure time after charging hydrogen for steel A.

す。24hの室温放置で水素濃度分布はほぼ均一になる。

(4)遅れ破壊試験：定荷重試験を行い破断時間を測定した。定荷重試験の負荷応力は平滑材の引張強さの0.9倍(今回の供試鋼ではほぼ降伏応力に等しい)とした。試験時間は、これまでの試験実績からサンプルが破断する場合は99%以上が50h以内に破断し、100h以上の試験時間で破断した例はないため、上限を100hとした。

(5)拡散性水素量の測定：拡散性水素濃度は四重極質量分析装置(日電アネルバ製GC7500改)を使用し、昇温分析を行った。真空中で試験片を一定の昇温速度で加熱し、温度に対する水素放出速度曲線を得る。Fig. 3にA鋼から切り出したFig. 1の形状の試験片に、0.1mA/cm²の電流密度で6hの陰極水素チャージを施した後、室温大気中で所定の時間放置してから100°C/hの昇温速度で水素分析を行った場合の水素放出プロファイルを示す。100°C近傍のハッチをかけた放出ピークは水素チャージ前には存在せず、水素チャージによって侵入した水素である。このピークは、水素チャージ終了から水素分析までの放置時間が長くなるに従って小さくなることから、室温で拡散によって鋼材中を移動できる拡散性水素のピークであることがわかる。この

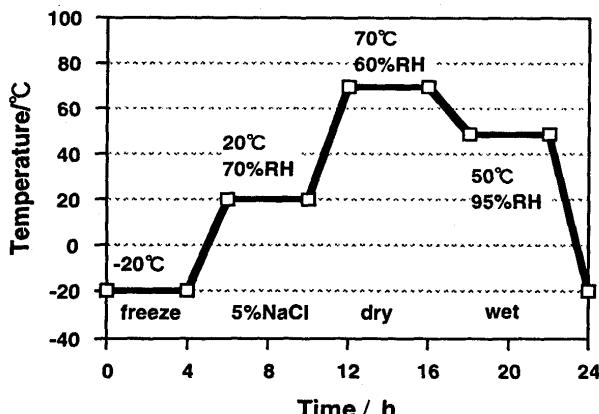


Fig. 4. Cycle pattern of corrosion test.

ピークの面積積分値を拡散性水素量とする。

(6)限界拡散性水素量の同定：遅れ破壊試験で破断しない水素量の上限値を限界拡散性水素量 [H_c] と定義する。

2.2.3 環境からの侵入水素量測定

腐食によって鋼材中に侵入する水素量を求めるには、実環境で暴露した材料の水素分析を行うのが望ましいが、暴露場所が沖縄であるためサンプル採取が困難である。そこでCCT(Cyclic Corrosion Test)による腐食促進試験を行った。暴露試験サイトが沖縄海浜地帯であるため、海塩粒子の影響を考慮して5 mass%食塩水噴霧を行うCCTを30日行い、鋼材中に侵入する拡散性水素量 [H_e] を昇温分析によって測定した。Fig. 4に腐食試験のサイクルパターンを示す。なお、腐食試験は無負荷の状態で行い、水素分析のためのサンプリングは最も腐食が進行すると考えられる塩水噴霧後に行った。昇温分析に際しては腐食生成物をサンドブラストで除去し、水素量を昇温分析法で測定した。これに加え使用環境とCCTとの比較用に、1993年7月から700日間沖縄で暴露したA鋼およびD鋼のボルトを回収して、水素放出防止のためドライアイスにて冷凍して搬送し、同様に水素分析を行った。

2.2.4 JIS原案法による評価

比較のためA, B, C, D, E鋼についてJIS原案法による評価を行った。すなわちpH 2の塩酸溶液中で試験片の一方を固定した状態で曲げ試験を行い、試験時間10000min内に破断する曲げ応力の下限値 $\sigma_{10000\text{min}}$ を求め、大気中の破断応力 σ_0 との応力比 $\sigma_{10000\text{min}}/\sigma_0$ で評価した。

3. 試験結果

3.1 水素放出曲線

D鋼に0.5mA/cm²の電流密度で6h水素チャージを行い、Cdめっきを施し、室温で所定の時間放置した後、Cdめっきを電気化学的に除去してから昇温分析を行った。結果をFig. 5に示す。水素チャージ後0.3hの時点では100°Cのピークと、200°C近傍に小さな第2ピークが現れる。時間経

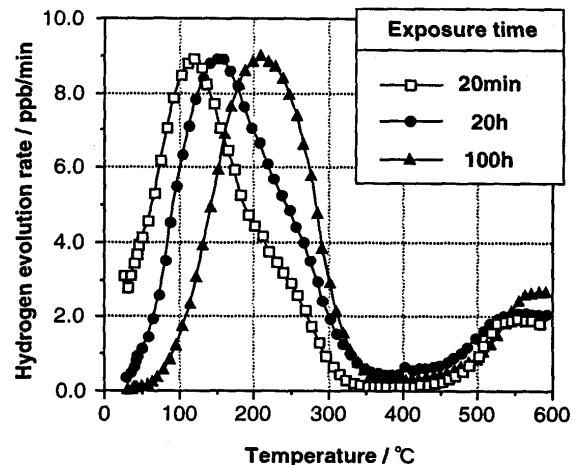


Fig. 5. Dependence of rate curves for hydrogen evolution on atmospheric exposure time after charging hydrogen and Cd plating for steel D.

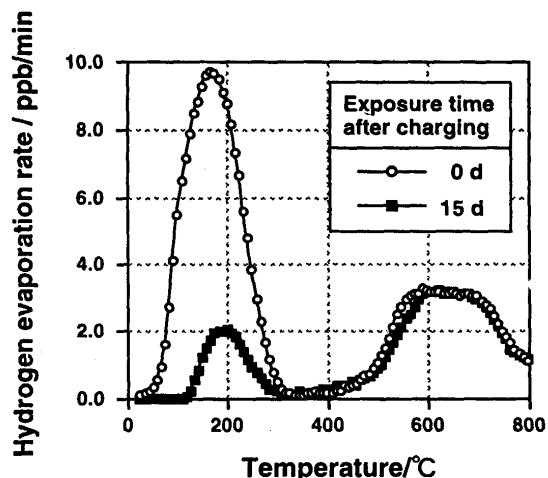


Fig. 6. Dependence of rate curves for hydrogen evolution on atmospheric exposure time after charging hydrogen for steel D.

過とともに100°Cのピークは200°Cのピークにシフトしている。同様の第2ピークはE鋼、F鋼でも認められるが、Fig. 3に示されるようにA鋼、B鋼、C鋼では存在しないため、V添加鋼に特有の水素トラップサイトと考えられる。Fig. 5は水素がトラップエネルギーの小さいサイトから大きいサイトにトラップされていく過程を示している。200°Cのピークが拡散性であるかどうかを調べるために以下の実験を行った。D鋼を用いてφ10×100mmの丸棒を機械加工で作製し、0.1mA/cm²の電流密度で24h水素チャージを行った。水素チャージ後Cdめっきを施して室温で5日間保持後にめっきを除去し、湿式切断機で二等分した。1本は直ちに昇温水素分析を行い、残りの1本は15日経過後に昇温水素分析を行い、チャージ後の経過時間による残存水素量の推移を分析した。各々の水素放出曲線をFig. 6に示す。15日間の室温放置で200°Cのピークはかなり小さくなっている。室温で拡散し、放出されたことを示している。従って

D鋼, E鋼, F鋼に関しては100°Cと200°Cのピークを併せた量を拡散性水素とした。

3・2 Cdめっきの効果

A鋼から切り出した2本の試験片に $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で6hの陰極水素チャージを行い、一方にはCdめっきを施し、他方は水素チャージまで、室温における水素放出速度の時間経過による推移を測定した。結果をFig. 7に

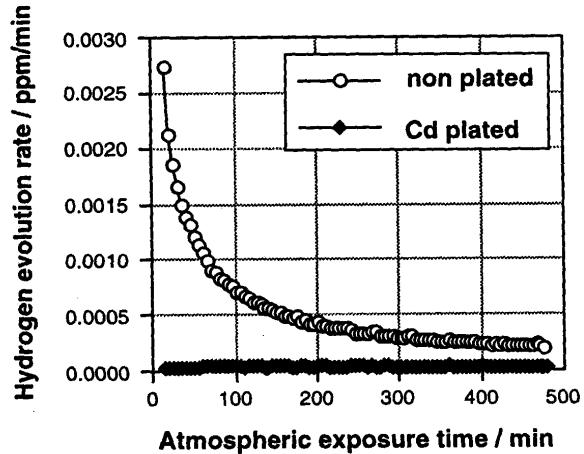


Fig. 7. Effect of Cd plating after charging hydrogen on hydrogen evolution rate at room temperature for steel A.

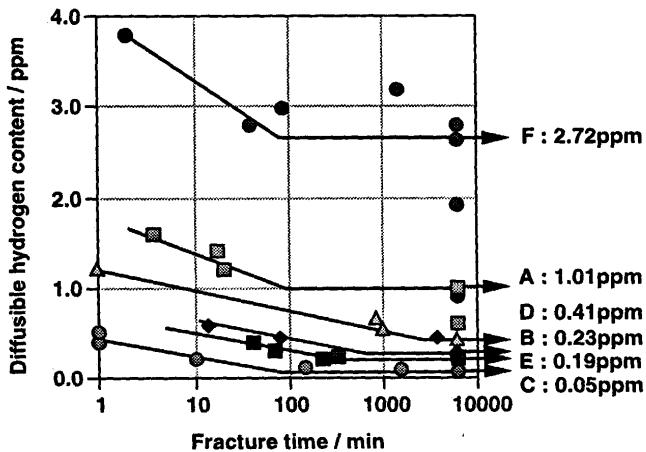


Fig. 8. Delayed fracture properties of test steels.

Table 2. Results of tests.

Steel	A	B	C	D	E	F
Fracture numbers	0	0	20	4	38	0
Fracture ratio (%)	0	0	33.3	6.7	63.3	0
[Hc](ppm)	1.00	0.23	0.05	0.41	0.19	2.70
[He](ppm)	0.10	0.12	0.17	1.07	0.81	2.31
$\sigma_{10000\text{min}} / \sigma_0$	0.53	0.41	0.25	0.32	0.26	-

[Hc] : Critical hydrogen content for delayed fracture
[He] : Absorbed hydrogen content by cyclic corrosion test

示す。水素チャージままの試験片は水素チャージ直後から多量の水素が放出されるが、Cdめっきを施した試験片は水素がほとんど放出されない。Cdめっきを施すことによって、遅れ破壊試験上限時間の100h以内であれば、Cdめっきによって拡散性水素の放出はほぼ防止できる⁵⁾。

3・3 遅れ破壊試験結果

各供試鋼の拡散性水素量と遅れ破壊試験の破断時間の関係をFig. 8に、限界拡散性水素量[Hc]をTable 2に示す。V添加鋼であるF鋼は強度が高いにもかかわらず[Hc]が2.7 ppmが多い。C鋼、E鋼の[Hc]は0.2 ppm以下と少ない。

3・4 ボルトの暴露試験結果

A, B, C, D, E鋼から製造したボルトの暴露試験結果をTable 2に示す。暴露後12カ月経過時点での破断本数、破断確率を示す。A鋼、B鋼、F鋼では遅れ破壊は発生していない。その他の鋼種では遅れ破壊が発生しており、D鋼は60本中4本破断している。C鋼は20本、E鋼は38本が遅れ破壊しており、遅れ破壊発生率が著しく高い。

3・5 環境からの侵入水素量測定結果

CCTによって鋼材中に侵入した拡散性水素量[He]の測定結果をTable 2に示す。A鋼、B鋼、C鋼は[He]は0.1 ppm程度であり、腐食によって鋼材中に侵入する水素量は0.1 ppm程度という従来の報告と一致した結果である。これに対し、V添加鋼には約1~2 ppmと著しく多い水素が侵入していた。使用環境での腐食とCCTによる侵入水素量の測定結果をTable 3に示す。V添加鋼であるD鋼は侵入水素量が0.32 ppm、Vが添加されていないA鋼は0.06 ppmであり、実環境でもV添加鋼には多量の水素が侵入することが分かる。ただし実環境による腐食の場合、環境の変化によって鋼材中の水素も増減するので、今回の値が最大値という意味ではなく、傾向を見るための参考値である。一方CCTは絶えず腐食が繰り返され、サンプリングも塩水噴霧後に行うため多量の水素が侵入する。

3・6 JIS原案法評価結果

A, B, C, D, E鋼のJIS原案法による評価結果をTable 2に示す。評価は大気中における破断応力と、酸浸漬による破断応力の下限値の比である。C鋼、D、E鋼は暴露試験による破断確率が各々33.3%, 6.7%, 63.3%と大きく異なるが、JIS原案法による評価では0.25, 0.32, 0.26と、評価結果に差がなく、C鋼、E鋼に至っては暴露試験の結果とJIS原案法による評価が逆転している。

Table 3. Absorbed hydrogen by exposure test and CCT(cyclic corrosion test).

	Exposure Test (2year)	CCT(1month)
Steel A	0.06 ppm	0.10 ppm
Steel D	0.32 ppm	1.07 ppm

4. 考察

4・1 暴露試験と限界拡散性水素量による評価の対応

実環境における遅れ破壊特性を評価できる促進評価方法を検討するために、ボルトの暴露試験結果と、限界拡散性水素量 [H_c]、およびCCTによる侵入水素量 [H_E] の関係を解析した。Fig. 9 に A, B, C, D, E, F 鋼の [H_c] と暴露試験結果の関係を示す。[H_c] と暴露の成績の間に対応が認められない。特に V 添加鋼である D 鋼、E 鋼は [H_c] が高いにもかかわらず、暴露試験では遅れ破壊が発生している。Fig. 10 に [H_E] と暴露試験結果の関係を示す。D 鋼、E 鋼は [H_E] が V 無添加の鋼種と比較して 1 衍近くも多い。これから、D 鋼、E 鋼は限界拡散性水素量が高いが、腐食による侵入水素量も多いため、必ずしも優れた遅れ破壊特性を示さなかつたと解釈できる。このことは遅れ破壊特性を評価する際には、[H_c] に代表される鋼材の耐水素脆化抵抗力と、使用環境における水素侵入特性とを総合的に評価して判断する必要があることを示している。

4・2 実環境における遅れ破壊特性評価方法の検討

4・1で述べたように、実環境での遅れ破壊特性を評価す

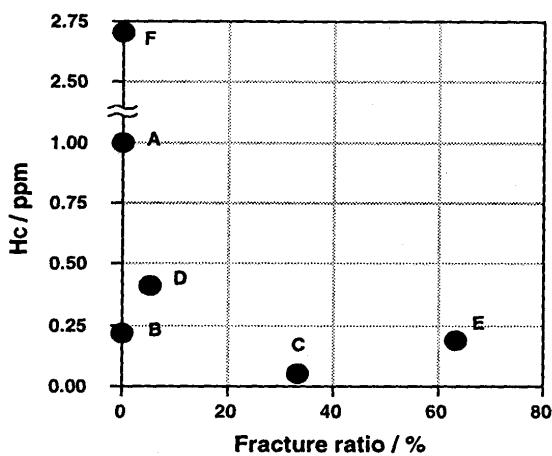


Fig. 9. Results of fracture ratio by exposure test and H_c .

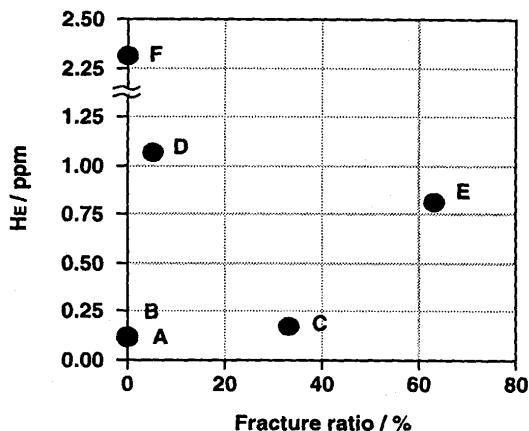


Fig. 10. Results of fracture ratio by exposure test and H_E .

るためには、 $[H_c]$ と $[H_E]$ を総合的に評価する必要がある。ここで $[H_c]$ と $[H_E]$ は体積平均値であり、実際に問題となるのは初期亀裂発生部の水素濃度である。鋼材中に $[H_c]$ の水素が存在する場合、初期亀裂発生点の拡散性水素濃度を $[H_c]^*$ とすると $[H_c]^*$ が真の意味での限界拡散性水素量である。 $[H_c]^*$ と $[H_c]$ の間には次式が成立する。

K^* は試験片の形状と応力に依存する定数である。 $[H_E]$ に関するも、CCTによって試験片が全面的に長時間腐食されるため、試験片内部の水素分布が一定になると仮定すると、初期亀裂発生点の水素量 $[H_E]^*$ は次式で表せる。

遅れ破壊は $[H_E]^*$ が $[H_C]^*$ を超えたときに発生する。ここで $[H_C]^*$ に対する $[H_E]^*$ の量を次のパラメータで評価する。

$$([H_C]^* - [H_E]^*) / [H_C]^* \equiv ([H_C] - [H_E]) / [H_C] \dots\dots\dots(3)$$

つまり体積平均値の $[H_c]$ と $[H_E]$ で表せる。このパラメータが小さくなるに従い、遅れ破壊の確率が大きくなるはずである。また遅れ破壊試験の応力条件やCCTの条件が実環境を再現しているなら、この値が正であれば遅れ破壊は発生しないことになる。V添加鋼のように特異なトラップサイトが存在する場合は少し複雑で、200°Cのピークの水素は直接遅れ破壊の原因ではなく、100°Cのピークの水素が遅れ破壊の原因となるならば、ピークを分離して100°Cのピークの水素のみを測定することが望ましいが、実際には難しい。そこで次のように考える。100°Cと200°Cのピークの水素のトータルで測定した限界拡散性水素量 $[H_c]$ のうち、100°Cのピークの水素量の体積平均を $[H_{1c}]$ 、200°Cのピークを同様に $[H_{2c}]$ とすると、 $[H_{1c}]$ と $[H_{2c}]$ は共に室温で拡散しうるため次の関係にある。

K は温度に依存する平衡定数である。従って $[H_c]$ は

と表せる。初期亀裂発生位置における拡散性水素量を $[H_c]^*$ とすると、 $[H_c]^*$ は $[H_{lc}]$ と平衡状態にあり、

という関係にある。従って真の限界水素量 $[H_C]^*$ は、

と表せる。一方侵入水素量についても同様に考えられ、

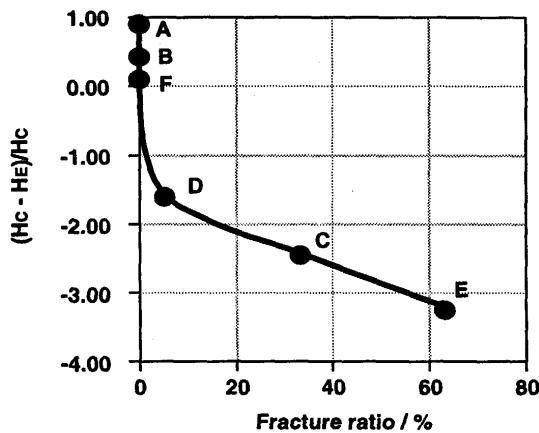


Fig. 11. Results of fracture ratio by exposure test and $(H_c - H_E)/H_c$.

と表される。(7), (8)式より

$$([H_c]^* - [H_E]^*)/[H_c]^* = ([H_c] - [H_E])/[H_c] \dots (9)$$

が成立し、100°Cと200°Cのピークのトータル量である $[H_c]$ と $[H_E]$ を用いて、(3)式と同様に評価できる。

(3)式のパラメータと暴露試験結果の関係をFig.11に示す。両者に良い相関が見られており、実環境での遅れ破壊特性をかなり正確に反映している。また今回の結果では、パラメータ値が正であるA鋼、B鋼、F鋼は遅れ破壊が発生していない。今回のCCTが沖縄の実環境を再現できているか詳細な検証が必要であり、この指標で実環境における遅れ破壊特性を定量的に判定できるとは現時点では判断できないが、可能性は高いと思われる。

4・3 JIS原案法と暴露試験の対応

Fig.12にJIS原案法による評価結果と暴露試験結果の関係を示す。C鋼、D鋼、E鋼では暴露での破断確率が7~63%と差が大きいのに、遅れ破壊評価結果にはほとんど差が認められず、鋼種間の相対評価の手法としても信頼性に欠けることがわかる。また、この方法では実際に使用した場合の遅れ破壊発生の可能性の予測は難しい。

4・4 V添加鋼に関する考察

V添加鋼であるD鋼、E鋼、F鋼は $[H_c]$ 、 $[H_E]$ とともに他鋼種と比較して非常に大きい。これは水素のトラップサイトの存在により、侵入した水素が無害化されるためと考えられる。昇温分析で200°C近傍に現れる第2ピークがトラップされた水素である。昇温速度を変化させて昇温分析を行い、水素のトラップエネルギー E_a を次式で求めた⁷⁾。

$$E_a \phi / RT_c^2 = A \exp(-E_a / RT_c) \dots (10)$$

ϕ は昇温速度、 T_c は放出ピーク温度、 A は定数、 R は気体定数である。解析の結果、100°Cのピークの水素の E_a は 21 kJ/

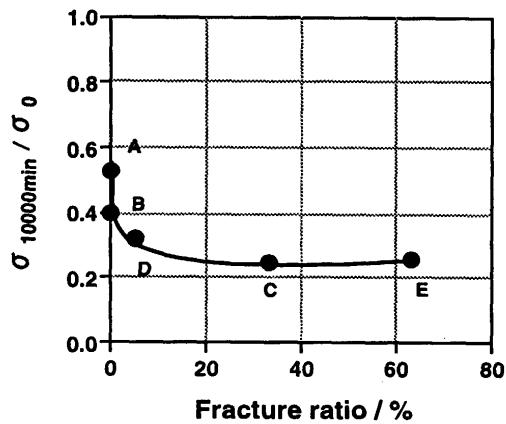


Fig. 12. Results of fracture ratio by exposure test and $\sigma_{1000\text{min}}/\sigma_0$.

molであった。これは転位および粒界によるトラップと考えられる^{8,9)}。第2ピークの水素の E_a は 36 kJ/mol であり、焼もどし過程で生成するV炭化物に起因するものと思われる¹⁰⁾。この値は介在物にトラップされた非拡散性水素の活性化エネルギー (72 kJ/mol¹¹⁾) より低い。

5. 結言

遅れ破壊特性評価方法として、水素チャージの後にCdめっきによって水素量を閉じこめ、遅れ破壊試験中の拡散性水素量を一定に保つことにより、より正確に限界拡散性水素量 $[H_c]$ を求める方法を考案した。また実ボルトの暴露試験を行い、実際の遅れ破壊特性と、鋼材の限界拡散性水素量 $[H_c]$ と腐食試験による侵入水素量 $[H_E]$ との相関を解析した。その結果、限界拡散性水素量だけで遅れ破壊特性を評価することは困難で、環境から腐食によって侵入する水素量とを総合的に評価することが必要であることが判明した。解析の結果、暴露試験結果と $([H_c] - [H_E])/[H_c]$ というパラメータによく相関が見られ、実環境下での遅れ破壊特性をかなり正確に評価できる。

文 献

- 1) 松山晋作：遅れ破壊（日刊工業新聞社），159.
- 2) Fédération Internationale de la Précontrainte: Report on Prestressing Steel, 5 (1980) Sep., 1.
- 3) 鈴木信一、石井伸幸、宮川敏夫、原田宏明：鉄と鋼, 79 (1993), 97.
- 4) M.Zamanzadeh et al: J.Electrochem. Soc., 129 (1982), 285.
- 5) 山崎真吾、高橋稔彦：材料とプロセス, 7 (1994), 1596.
- 6) 柳田隆弘：遅れ破壊解明の新展開、日本鉄鋼協会 (1997), 60.
- 7) W.Y.Choo and J.Y.Lee: J.Mater. Sci., 17 (1982), 1930.
- 8) W.Y.Choo and J.Y.Lee: J.Met.Trans. A, 14A (1983), 1299.
- 9) W.Y.Choo and J.Y.Lee: J.Met.Trans. A, 13A (1982), 135.
- 10) 松本 斎、中里福和、倉富直行、柳田隆弘、津村輝隆：材料とプロセス, 7 (1994), 1602.
- 11) J.L.Lee and J.Y.Lee: Metals Sci. Met. Sci., 17 (1983), 426.