

## 遅れ破壊特性評価方法と耐遅れ破壊高強度鋼の開発

Evaluation Method for Delayed Fracture Susceptibility of Steels  
and High Tensile Strength Steel with High Delayed Fracture Resistance山 崎 真 吾<sup>\*<sup>(1)</sup></sup>  
Shingo YAMASAKI久 保 田 学<sup>\*<sup>(2)</sup></sup>  
Manabu KUBOTA樽 井 敏 三<sup>\*<sup>(1)</sup></sup>  
Toshimi TARUI

## 抄 録

耐遅れ破壊特性の評価方法として、鋼材の遅れ破壊が発生する限界拡散性水素濃度と、使用環境における侵入水素濃度を測定することによって、実環境における遅れ破壊特性を予測し得る技術を確立した。この評価法を基に、1 300MPa級ボルトは水素トラップサイトの利用による拡散性水素の無害化、及び1 500MPa級PC鋼棒は加工熱処理による旧オーステナイト粒界性状の改善を進めた結果、いずれの開発鋼材も高い限界拡散性水素濃度を有していることが分かった。実環境においても優れた耐遅れ破壊特性を発揮すると考えられる。

## Abstract

This study clarified that by measuring the critical diffusible hydrogen content for delayed fracture and environmentally absorbed content, it is possible to evaluate delayed fracture susceptibility of steels in service environment. By utilizing this method, high strength steels have been developed. These were investigated with the intention of making diffusible hydrogen harmless by hydrogen trapping site, and of improving grain boundary property by TMCP. The former aimed 1 300MPa grade bolts, and the latter aimed 1 500MPa grade pre-stressed concrete bar. They are considered to perform high delayed fracture resistance in service environment.

## 1. 緒 言

遅れ破壊とは、ボルトやPC鋼棒などが荷重が付加されてからある時間経過後に突然破壊を生じる現象であり、腐食やめっき等によって鋼材中に侵入した水素に起因して生じる。鋼材の高強度化に伴って遅れ破壊感受性が高くなるため、高強度化の最大の阻害要因となっている。例えば、ボルトではJISでF13Tが制定されていたが、遅れ破壊のために現状ではF10Tクラスしか認められていない。

これに対し近年、環境対策のための軽量化、あるいは部品・工程削減による低コスト化を目的として、部材の高強度化が再び求められている。しかし、従来提案されている多くの遅れ破壊評価方法では、実環境とかけ離れた条件下で試験が行われているため、実環境の性能を予測できず、鋼材間の相対評価さえままならないのが実態であった。従って、耐遅れ破壊鋼材開発においては、まず“実環境における耐遅れ破壊特性の評価方法”を確立し、これに基づいて“耐遅れ破壊鋼材”の開発を行う必要がある。

本報告では、まず遅れ破壊の原因となる水素濃度を指標とした耐遅れ破壊特性評価方法の開発について述べる。一方、耐遅れ破壊鋼材開発においては、遅れ破壊のプロセス、即ち、水素の侵入—水素の旧 $\gamma$ 粒界への濃縮—旧 $\gamma$ 粒界割れに対応して、(1)水素侵入の抑制、(2)侵入水素の無害化、(3)粒界性状の改善という概念が合理的

なアプローチと考えられる。この考えに基づき、水素トラップサイトによる侵入水素の無害化技術を適用した1 300MPa級ボルトの開発、及び加工熱処理によって旧 $\gamma$ 粒界性状を改善した高強度PC鋼棒の開発について述べる。

## 2. 拡散性水素濃度による耐遅れ破壊特性の評価方法

## 2.1 耐遅れ破壊特性評価の基本的考え方

従来の評価方法では、特定の酸水溶液中での破断時間あるいは破断応力比などで評価している。ここでの最大の問題は、酸中での鋼材への水素侵入特性が、実環境の水素侵入特性と全く異なる点にある<sup>1)</sup>。遅れ破壊は、水素が環境から鋼材へ侵入し、ある水素濃度になった時に発生する。従って、実環境から鋼材へ侵入する水素濃度 $[H_E]$ と鋼材が遅れ破壊を起こさない水素濃度の上限値 $[H_C]$ が分かれば、遅れ破壊を起こすかどうかを判定できる。即ち、 $[H_C] > [H_E]$ であれば遅れ破壊は起きないことになる。そこで、 $[H_C]$ と $[H_E]$ を評価するための具体化技術と上記の考え方の妥当性について検討した。

## 2.2 実験方法

表1に供試鋼ボルトの化学組成と焼入れ・焼戻し後の強度(TS)を示す。これらの供試鋼が遅れ破壊を起こさない水素濃度の上限値である限界拡散性水素濃度(以下 $[H_C]$ )と、腐食によって環境から侵

\*<sup>(1)</sup> 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 主任研究員  
千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎0439-80-2225

\*<sup>(2)</sup> 室蘭技術研究部 研究員

表1 供試鋼の化学成分(重量%)と機械的性質

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	1 078
B	0.21	0.14	0.76	0.64	—	—	0.074	0.0010	350	1 303
C	0.35	0.05	0.25	1.20	0.80	—	—	—	430	1 568
D	0.30	0.98	0.51	1.99	Addition		—	—	510	1 537
E	0.30	0.98	0.51	1.99	Addition		—	—	430	1 627
F	0.41	0.07	0.51	1.20	Addition		—	—	590	1 450

入する水素濃度(以下 $[H_E]$ )を評価した。更に、実験室での試験結果との対応を調査するために、沖縄の海浜地区でボルトの暴露試験を行った。

### 2.3 実験結果

供試鋼の $[H_C]$ を同定するため、ボルトから環状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。この試験片に陰極水素チャージを行った後、試験片からの水素放出防止のためにCdめっきを施した。その後、試験片内部の水素濃度の均一化のために室温で24h放置した後、定荷重引張試験を行い破断時間を測定した。負荷応力は平滑材の引張強さの0.9倍とした。

遅れ破壊試験後、Cdめっきを除去し、四重極質量分析装置で昇温分析を行った。SCM440の焼戻しマルテンサイト鋼の分析結果例を図1に示す。100°C近傍のハッチをかけた放出ピークは水素チャージによって侵入した水素である。このピークは、室温で拡散

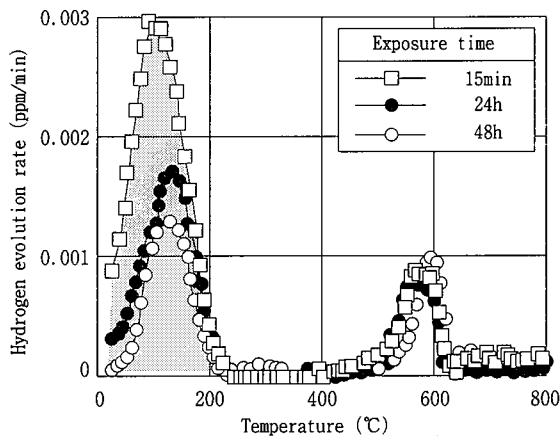


図1 水素チャージ材の昇温分析による水素放出曲線に及ぼす水素チャージ後の室温大気中における放置時間の影響

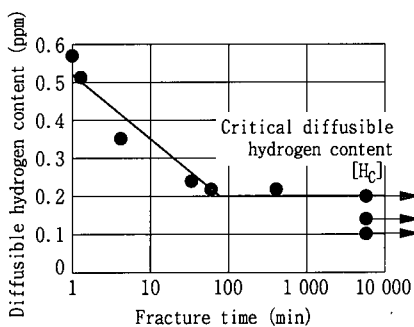


図2 限界拡散性水素濃度測定例(SCM435, 1450MPa)

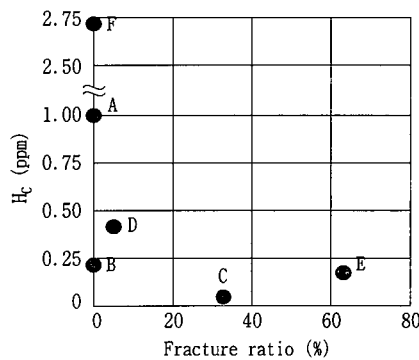


図3 暴露試験による遅れ破壊発生確率と限界拡散性水素濃度( $H_C$ )との関係

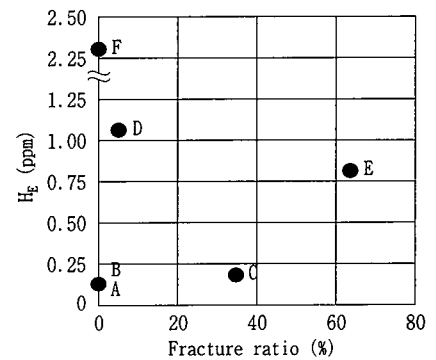


図4 暴露試験による遅れ破壊発生確率と繰返し腐食試験による侵入水素濃度( $H_E$ )との関係

によって鋼材中を移動できる拡散性水素のピークであり、このピークの面積積分値を拡散性水素濃度とする。なお、試験の詳細に関しては文献<sup>2)</sup>を参照されたい。

以上の結果を基に、遅れ破壊試験で破断しない水素濃度の上限値を $[H_C]$ と定義した(図2参照)。各鋼種の $[H_C]$ と暴露試験結果を図3に示す。 $[H_C]$ は成分や硬さによって決まる材料固有の値として求めることができる。ただし $[H_C]$ と暴露試験結果は必ずしも一致していない。

なお、亀裂発生・伝播に要する水素濃度についても別途解析を行っており<sup>3)</sup>、 $[H_C]$ は遅れ破壊の支配的過程である亀裂の発生に要する平均水素濃度に等しいことを確認している。

一方、環境から侵入する水素は非常に微量であるため、これまで実測された例はほとんど無かった。本研究で、高感度の質量分析装置を用いることによって、その測定に成功した。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%食塩水噴霧を行う乾湿繰り返し試験(CCT)を30日行い、鋼材に腐食によって侵入する拡散性水素濃度 $[H_E]$ を昇温分析によって測定した。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終了後に行った。

$[H_E]$ と暴露試験結果を図4に示す。 $[H_E]$ は材料によって大きく異なることが分かる。また、図3と比較すれば、遅れ破壊が発生したC、D、E鋼はいずれも $[H_E]$ が $[H_C]$ よりも多いことが分かる。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、 $[H_E]$ に代表される使用環境における水素侵入特性とを総合的に評価する必要があることを示している。

### 2.4 実環境における遅れ破壊特性評価方法の提案

実環境における遅れ破壊特性を評価する指標として、 $[H_C]$ に対する $[H_E]$ が占める割合を記述できるパラメータとして、次式を考える。

$$\frac{[H_C] - [H_E]}{[H_C]} \dots \dots \dots (1)$$

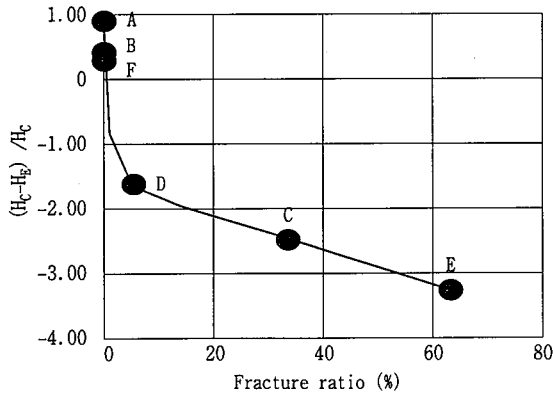


図5 暴露試験による遅れ破壊発生確率とパラメータ  $(H_c - H_e) / H_c$  との関係

この値が小さいほど、耐遅れ破壊特性が劣化するはずである。また遅れ破壊試験条件やCCTが使用条件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と予想される。

(1)式のパラメータと暴露試験結果の関係を図5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。水素の侵入特性に関してはいまだ不明な点が多く、この手法は一つの試みではあるが、鋼材の限界拡散性水素濃度及び侵入水素濃度を基準とした評価は現在主流となりつつあり<sup>4,5)</sup>、遅れ破壊特性の判定は可能と考えられる。

### 3. 高強度ボルト用鋼

自動車の燃費向上ならびに高性能化の観点より、ボルト自体の軽量化、及び被締結部品の小型・軽量化を図ることのできる高強度ボルトの開発は極めて重要な課題である。また、土木・建築用ボルトについても、ボルトの本数を削減することができるため、施工の省力化に効果大きい。本章では、以上のような背景から開発された新日本製鐵の高強度ボルト用鋼(12~14Tクラス)について述べる。

#### 3.1 開発鋼の特徴

調質鋼の遅れ破壊では、多くの場合旧 $\gamma$ 粒界破壊を生じるため、耐遅れ破壊特性の向上には旧 $\gamma$ 粒界を強化することが課題となる。粒界強化の手法として、従来より、(1)P, S等の粒界偏析元素の低減<sup>6)</sup>、(2)Nb, Ti, V等の添加によって細粒化し、粒界偏析元素を低減<sup>7)</sup>、(3)高温焼戻しによる旧 $\gamma$ 粒界のフィルム状セメント析出の防止<sup>8)</sup>、等が報告されている。

一方、粒内に水素のトラップサイトを分散させ、侵入水素をトラップさせることによって粒界水素濃度が低減でき、粒界破壊が防止されることが提案されている。このような水素トラップサイトとして、焼戻し時に析出するV炭窒化物が有効である<sup>9)</sup>。

上記の粒界強化技術及び水素トラップ技術を考慮した高強度ボルト用鋼の成分を表2に示す。Vは水素トラップサイト生成元素であるとともに、結晶粒の微細化、焼戻し二次硬化による焼戻し温度の高温化にも有効であるため、本開発では基軸に利用している。開発鋼は、Mo, Vの炭窒化物の析出による二次硬化により、同一の焼

戻し温度においてSCM440よりも高い引張強さが得られ、13Tクラス(引張強さ1 300~1 500MPa)の強度を得るのに600℃超の高温焼戻しが可能である。また、開発鋼の旧 $\gamma$ 粒はVの添加によって顕著に細粒化し、現用鋼の旧 $\gamma$ 粒径が通常20~30 $\mu$ m程度であるのに対し、開発鋼は10 $\mu$ m以下になる。なお、ボルトの製造性の観点から、Mo, Vの添加によって冷間鍛造性が低下することを考慮し、Si量の低減によって冷間鍛造性を向上させている。開発鋼の球状化焼鈍後の冷間鍛造性はSCM440と同等程度であり、冷間鍛造コストを上昇させずにボルトを製造することが可能である。

#### 3.2 開発鋼の遅れ破壊特性

13Tクラスに調質した開発鋼の遅れ破壊試験結果を図6に示す。試験方法は、限界拡散性水素濃度法<sup>2)</sup>を用いた。電解水素チャージで試験片に水素を吸蔵させ、大気中で引張強さの90%の一定応力を負荷した。水素チャージ時間を変化させることにより、試験片中の水素量を変化させ、限界拡散性水素濃度 $[H_c]$ を求めた。開発鋼はSCM440に比べて $[H_c]$ が非常に大きく、優れた遅れ破壊特性を示すことが分かる。即ち、開発鋼は水素を多量に吸蔵させても遅れ破壊が生じにくい特性を持つ。

また、外部から継続的に水素が侵入する環境での遅れ破壊特性を確認するため、水素チャージを行いながら応力を負荷する方法で遅れ破壊試験を行った。本方法でも開発鋼はSCM440よりも優れた遅れ破壊特性を示すことを確認している。

遅れ破壊試験後の破面を写真1に示す。SCM440(a)が明瞭な粒界破面を呈しているのに比べ、開発鋼(b)は粒内破壊である擬へき開破壊であり、粒界破壊が抑制されていることが分かる。

以上述べたように、開発鋼は上記いずれの方法で遅れ破壊試験を行っても現用鋼のSCM440よりも優れた特性を示すことが分かる。なお、実ボルトの暴露試験も行っているが、開発鋼は暴露開始から2年半を経過しても破断を生じないことを確認している。

開発鋼のTEM観察を行った例を写真2に示す。開発鋼は焼戻し温度が高いため粒界のセメント析出が球状化している。また、マトリックスに微細なV炭化物が析出していることを確認している。

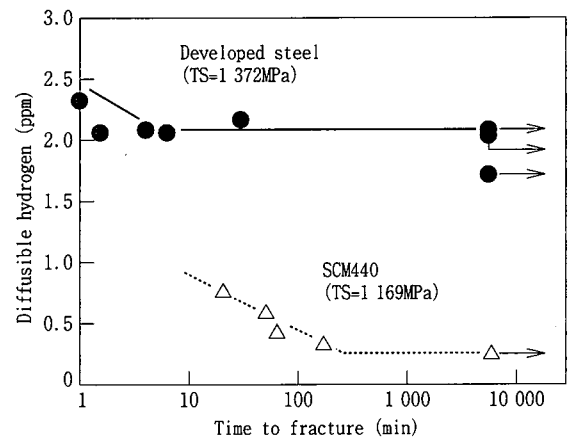
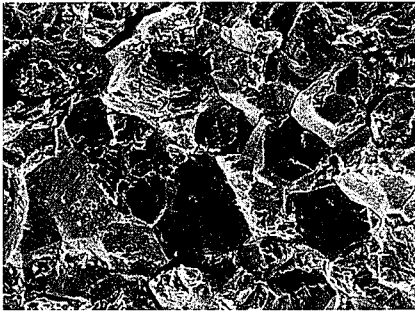


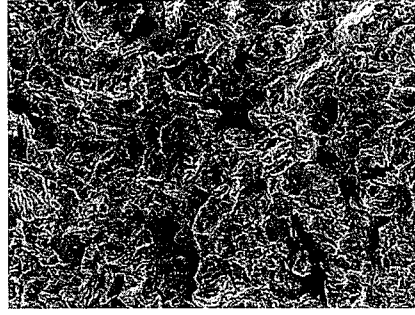
図6 限界拡散性水素量法による遅れ破壊試験結果

表2 開発鋼の化学成分例 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
Developed steel	0.40	0.05	0.50	<0.010	<0.010	1.20	Addition	
SCM440	0.40	0.20	0.80	0.015	0.015	1.10	0.20	—



(a) SCM440



(b) 開発鋼

写真1 遅れ破壊破面

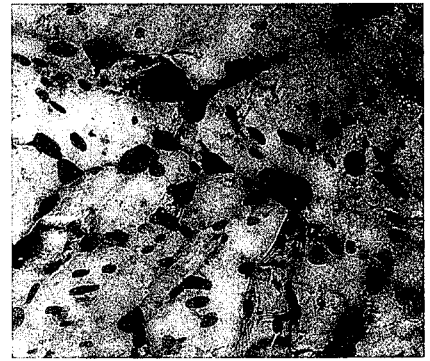
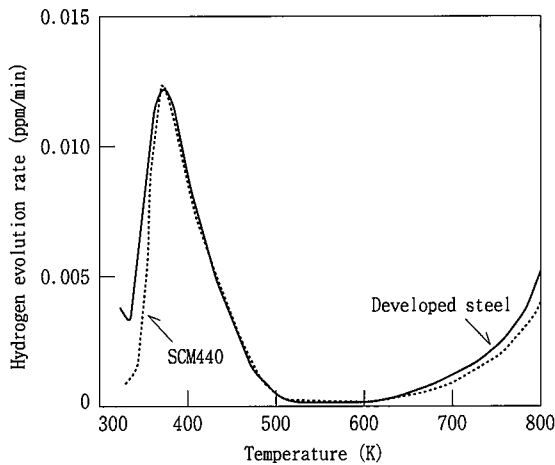
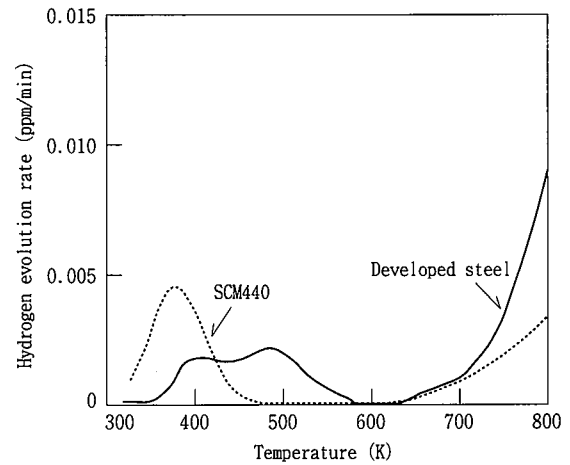


写真2 開発鋼の鋼中析出物の観察例



(a) 焼入れのまま



(b) 973Kで焼戻し

図7 開発鋼の水素放出挙動

### 3.3 開発鋼の水素放出挙動

開発鋼の水素の昇温分析を行った結果を図7に示す。焼入れのままの場合(a)では、開発鋼とSCM440はほぼ同じ水素放出プロファイルを示すのに対し、高温で焼戻しを行なった場合(b)では、開発鋼には200℃付近にピークが観察されることが分かる。これはV添加鋼に特有の現象であり、焼戻し時に析出するV炭窒化物に起因する水素のトラップサイトが生成していることを示唆している<sup>9)</sup>。焼戻し時に析出するV炭窒化物は粒界、粒内を問わず析出すると考えられることから、V炭窒化物が水素をトラップすることによって粒界の水素濃度が低下し、遅れ破壊特性が向上したと考えられる。

以上の結果より、開発鋼が優れた遅れ破壊特性を示す理由は、(1)焼戻し時に析出したV炭窒化物に起因する粒内の水素のトラップサイトの増加によって粒界の水素濃度が低減されたこと、(2)P, S量の低減、及び細粒化によって粒界が清浄化したこと、(3)高温焼戻しにより粒界のセメントイトが球状化し、粒界の結合力が向上したことが考えられ、これらの効果の重畳により粒界破壊が抑制された結果であると推定される。

## 4. 加工熱処理によるPC鋼棒の耐遅れ破壊特性の改善

ボール、パイルなどのプレストレストコンクリートに使用されているPC鋼材には、共析パーライト鋼を伸線加工によって強化したPC鋼線と、中炭素鋼の焼戻しマルテンサイト組織のPC鋼棒がある。PC鋼棒はスポット溶接ができる利点があるものの、耐遅れ破壊特性はPC鋼線に比べて劣っていると報告されている。本章で

は、1 420MPa級PC鋼棒の耐遅れ破壊特性を向上させるために、加工熱処理の観点から実験室レベルで検討した結果について述べる。

### 4.1 PC鋼棒の耐遅れ破壊特性向上の考え方

1 500MPa級高強度鋼の耐遅れ破壊特性を向上させる手段として、旧 $\gamma$ 粒界の強化などが提案されている<sup>10,11)</sup>。一般に、これらの特性を向上させるために合金元素を添加している場合が多い。一方、PC鋼線は単純な成分でありながら優れた耐遅れ破壊特性を有している。この理由の一つとして、伸線加工による繊維状組織が遅れ破壊の亀裂進展の抵抗になることが提案されている。また、通常の焼戻しマルテンサイト組織の多くの場合は粒界破壊であるのに対して、鋼線は粒内破壊(擬劈開割れ)で破断する。このことは、旧 $\gamma$ 粒界を鋼線のように伸長化することができれば、焼戻しマルテンサイト鋼においても耐遅れ破壊特性が向上することを示唆している。旧 $\gamma$ 粒界の伸長化を実現するためには、未再結晶域圧延→直接焼入れの加工熱処理プロセスが有効である<sup>12)</sup>。

### 4.2 耐遅れ破壊特性に優れた高強度PC鋼棒

0.29C-0.20Si-0.75Mn-B鋼の圧延温度と限界拡散性水素濃度 $[H_C]$ の結果を図8に示す。供試鋼は770~910℃の仕上げ圧延温度で熱間圧延した後、直ちに水冷、その後、高周波加熱による焼戻し処理で1 470MPa前後の強度に調整した。910℃は再結晶、800℃は部分再結晶、770℃は未再結晶域圧延となる。未再結晶域圧延材の $[H_C]$ は0.90ppmであり、従来の高周波焼入れ・焼戻し処理材の0.15ppmに比べ極めて高く、単純な成分系でも耐遅れ破壊特性が著

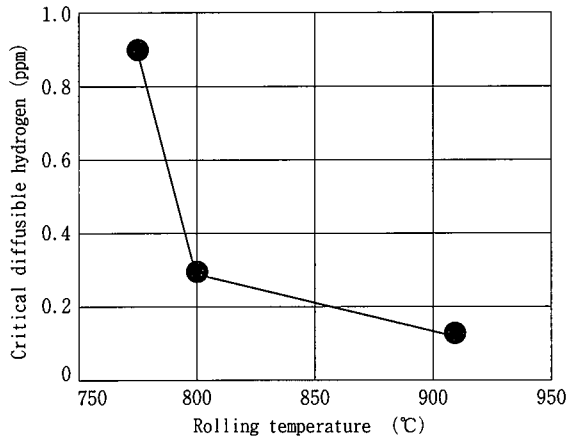


図8 圧延温度が限界拡散性水素濃度に及ぼす影響

しく向上した。

再結晶域圧延及び高周波焼入れ・焼戻し材の遅れ破壊は典型的な粒界破壊であるが、部分再結晶域圧延材では粒界割れと擬劈開割れの混合、未再結晶域圧延材では擬劈開割れが主体となる。未再結晶域圧延により $[H_C]$ が著しく高くなる理由は、粒界破壊が抑制され、擬劈開破壊に変化した寄与が大きいと考えられる。

一方、腐食を促進させるための5%食塩水を噴霧する乾湿繰り返し腐食試験で鋼材中に侵入する拡散性水素濃度 $[H_E]$ は、圧延条件によらず0.1ppm前後であり、未再結晶域圧延材の $[H_C]$ である0.9ppmより大幅に少ない。従って、未再結晶域圧延—直接焼入れ—高周波焼戻しプロセスによって製造される鋼材は、実環境中でも優れた耐遅れ破壊特性を有すると考えられる。

#### 4.3 未再結晶域圧延材の耐遅れ破壊特性向上要因

再結晶域圧延あるいは焼入れ焼戻し材における粒界破壊の場合、遅れ破壊の初期亀裂が旧 $\gamma$ 粒界に発生すると容易に粒界に沿って亀裂が伝播し、直径50 $\mu$ m前後の初期亀裂の発生特性が遅れ破壊の支配的過程であると考えられている<sup>3)</sup>。また、粒界破壊を起こす場合の $[H_C]$ は、初期亀裂の発生に要する水素濃度であることが提案されている<sup>3)</sup>。

一方、 $\gamma$ 粒が伸長化した未再結晶域圧延材でも、発生起点は旧 $\gamma$ 粒界であると推定される。しかし伸長した結晶粒に平行に応力を付加しても粒界には大きな応力が作用せず、組織的には遅れ破壊の抵抗力が大きい粒内を亀裂が伝播せざるを得ないため擬劈開割れが発生する。この結果 $[H_C]$ が高くなると考えられる。また、未再結晶域圧延材の旧 $\gamma$ 粒は直線的ではなく、ぎざぎざした凹凸状になっている箇所が多く、粒界のミクロ的な幾何学的形状効果も粒界割れの抑制に寄与していると考えられる。即ち、上記プロセスによる高強度鋼では、初期亀裂発生に要する水素量と伝播に必要な水素量が共に高まると推定される。

粒界破壊が起きる鋼材では、焼戻し温度が高くなるほど $[H_C]$ が向上することが知られている。そこで、強度を1470MPa前後に調整した未再結晶域圧延材の $[H_C]$ に及ぼす焼戻し条件の影響について解析した結果を図9に示す。0.29C-0.20Si-0.75Mn-B鋼では、焼戻し処理条件によって $[H_C]$ が大きく変化し、焼戻し温度が最も高い高周波焼戻し材での $[H_C]$ が高いことがわかる。遅れ破壊形態は、いずれの焼戻し条件でも擬劈開割れが主体の破面である。この結果から、擬劈開割れが主体の遅れ破壊であっても、耐遅れ破壊特性の焼戻し温度依存性があることが明らかであり、粒界偏析、粒界

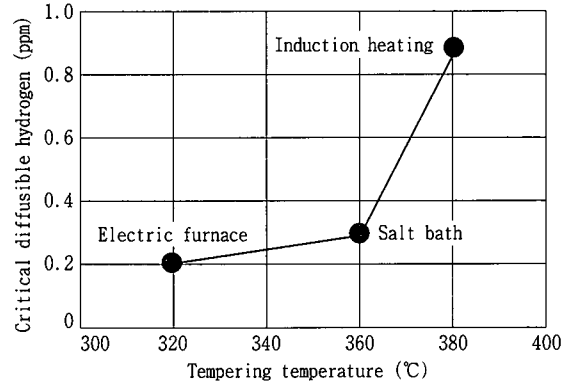


図9 擬劈開割れが発生する材料の焼戻し温度と限界拡散性水素濃度の関係

炭化物形状の他に粒内炭化物形状も影響することを示唆している。

熱間圧延後の直接水冷材の硬度は、再結晶、未再結晶域圧延に拘わらず、仕上げ温度が低下するほど増加しており、加工硬化した $\gamma$ 中の転位がマルテンサイトへ受け継がれることを示している。この結果、低温圧延材ほど焼戻し軟化抵抗が強く、高温焼戻しが可能となる。未再結晶域圧延—直接焼入れ—高周波焼戻しプロセスでは、前述した旧 $\gamma$ 粒界の幾何学的な形状要因の他に、高温焼戻しができる効果も $[H_C]$ を高める作用をしていると考えられる。

## 5. 結言

水素濃度を指標とした遅れ破壊特性評価を試みた。遅れ破壊の限界拡散性水素濃度 $[H_C]$ 、及び腐食による侵入水素濃度 $[H_E]$ は、鋼材によって異なり、 $[H_C]$ を $[H_E]$ より大きくすることができれば、実環境において遅れ破壊を起こさない可能性が大きいことを明らかにした。

また、 $[H_C]$ を向上させる手法として、V炭化物を利用した水素トラップサイトの利用及び加工熱処理による旧 $\gamma$ 粒性状の改善は、非常に有効であることを明らかにした。ともに遅れ破壊試験において旧 $\gamma$ 粒界破壊が抑制され、 $[H_C]$ が1ppm近傍、あるいはそれ以上と非常に高く、優れた耐遅れ破壊特性が期待できる。

本研究を遂行するにあたり、西日本工業大学 平井敬二教授、日鉄ボルトの御協力によるところが大きい。感謝の念を表したい。

#### 参考文献

- 1) 山崎真吾, 樽井敏三, 高橋稔彦, 児玉順一: CAMPS-ISIJ, 9, 1492(1996)
- 2) 山崎真吾, 高橋稔彦, 石川房男: 鉄と鋼, 83(7), 452(1997)
- 3) 山崎真吾, 高橋稔彦: 鉄と鋼, 83(7), 460(1997)
- 4) 榑田隆弘, 倉富直行, 工藤超夫, 松本 齊, 中里福和: CAMPS-ISIJ, 7, 1598 (1994)
- 5) 並村裕一, 長谷川豊分, 隠岐保博: CAMPS-ISIJ, 9, 1494(1996)
- 6) 南雲道彦: 粒界の偏析と鋼の諸性質, 日本鉄鋼協会編, 1979, p.284
- 7) 石田清仁: 鉄鋼の高強度化の最前線, 日本金属学会編, 1995, p.88
- 8) 福井彰一: 鉄と鋼, 55, 151(1969)
- 9) 久保田学, 蟹澤秀雄: CAMP-ISIJ, 9, 511(1996)
- 10) 遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄鋼協会, 1997, p.105-137
- 11) 鉄鋼の高強度化と信頼性向上, 日本鉄鋼協会, 1997, p.187-207
- 12) 樽井敏三, 山崎真吾, 館山道明, 高橋稔彦: CAMP-ISIJ, 10, 1290(1997)