

# 原理原則に迫る現象解析- 1 : 水素脆化評価法と耐遅れ破壊特性向上技術

## Approaches for Fundamental Principles 1:

### Evaluation Method of Hydrogen Embrittlement and Improvement Techniques of Delayed Fracture

樽 井 敏 三\*  
Toshimi TARUI

久保田 学  
Manabu KUBOTA

#### 1. はじめに

自動車分野での部品の軽量化や高機能化に代表されるように、鉄鋼材料の高強度化のニーズは従来にも増して強まっている。鉄鋼材料の高強度化を阻害している要因の一つは、水素脆化である。水素脆化は鋼材の腐食、等によって環境から鋼中に侵入した極微量の水素に起因して発生し、鋼材強度や応力が高くなるほど水素脆化感受性は増加する<sup>1)</sup>。高強度鋼の水素脆化の克服に向けて、鋼材の組織制御の観点から種々のアプローチがなされている。また、実環境における鋼材の水素脆化特性を推定、保証できる評価方法が未だに確立されていないことから、水素脆化評価技術の標準化に向けた取組みも活発に行われている。本稿では、高強度ボルトを例に取り、水素脆化(以下、遅れ破壊)評価技術および耐遅れ破壊特性の向上技術の進展について述べる。

#### 2. 遅れ破壊評価技術

従来の遅れ破壊評価方法として、1) 定荷重試験による遅れ破壊限界応力あるいは破断時間を求める方法、2) SSRT 試験法 (Slow Strain Rate Technique: 低ひずみ速度試験法) による破断応力や伸び等の延性パラメータを求める方法、3) 予亀裂試験片を用いて破壊力学パラメータを求める方法、がある<sup>2)</sup>。また、負荷応力モード、試験片形状、水素チャージ条件が種々あるため、現在でも多種多様な評価方法が使われている。これらの評価方法の問題は、促進試験の結果と実環境中の遅れ破壊特性の対応が裏付けられていない点にある。従来の評価方法において暴露試験と結果が一致しない最大の要因は、酸溶液中における鋼材への水素侵入特性が実環境とは全く異なるためと考えられている。

遅れ破壊機構は未だに明確でないものの、鋼材中へ水素が侵入、集積し、ある水素量に達すると亀裂が発生し伝播

するプロセスで起きると考えられている。この観点に基づいて、鈴木ら<sup>3)</sup>は水素量を基準とした遅れ破壊評価方法を提案し、さらに山崎ら<sup>4)</sup>が改良を加えた方法が注目されている。この考え方の基本は、①鋼材が遅れ破壊を起こさない上限の拡散性水素量(限界拡散性水素量[Hc])、②環境から鋼材中に侵入する拡散性水素量(侵入水素量[He])の両者を測定し、[Hc]が[He]よりも大きな鋼材であれば、遅れ破壊が起きないと判定するものである。遅れ破壊は拡散性水素によって起きるため、水素量を基準とした評価方法は、極めて合理的な考え方である。水素量基準の遅れ破壊評価法は、ボルトの暴露試験結果と対応することが明らかにされており、この評価方法で実環境での鋼材の遅れ破壊特性を予測できると考えられている<sup>4)</sup>。

遅れ破壊に対して、水素量を基準とした評価方法を可能にした背景は、0.01ppmの精度で鋼中の極微量水素を測定できるガスクロマトグラフや四重極型質量分析装置が開発され、水素チャージ方法や水素分析方法のノウハウが確立された貢献が大きい。また、これらの水素分析装置を用いた水素昇温離脱分析によって、鋼中の拡散性水素量と非拡散性水素量の分離や鋼中の水素存在状態を推定することが可能となった。

炭素鋼、合金鋼の焼戻しマルテンサイト組織およびパーライト鋼を伸線加工した高炭素鋼線に水素チャージを行い、水素昇温離脱法で測定した際の水素放出曲線を図1に示す。鋼材の強化方法、即ち、格子欠陥の種類、密度によって、水素の放出ピーク温度が異なることがわかる。 $\alpha$ 鉄の室温における平衡水素濃度は、0.1MPaの水素中で0.001mass ppmと見積もられている。従って、鋼材に侵入した水素の大半は、転位、粒界、空孔、析出物、等にトラップされていると考えられている。図1から各種の格子欠陥にトラップされた水素が拡散性、非拡散性であることがわかるばかりでなく、水素脆化に及ぼすトラップ水素の影響も明確にすることが可能となり、鋼材開発や水素脆化に対

\* 鉄鋼研究所 棒鋼・線材研究部長 工博 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

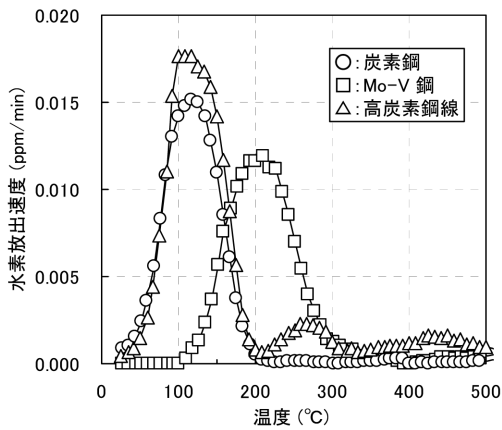


図1 水素放出曲線

する理解を深める点でも有益になっている。

### 3. 高強度ボルトの耐遅れ破壊特性向上技術

高強度ボルトの組織は焼戻しマルテンサイト組織であり、自然環境下での遅れ破壊が問題となる強度は12T(引張強さ1200~1400MPa)以上である。高強度ボルトの遅れ破壊の破壊形態は、旧 $\gamma$ 粒の粒界割れが支配的であることから、P、Sの不純物元素の低減、旧 $\gamma$ 粒の細粒化が図られてきたが、高温焼戻しによる粒界炭化物の球状化が耐遅れ破壊特性の向上に対して最も有効である<sup>5)</sup>。しかし、600°C前後の高温焼戻しを行うと[Hc]は向上するものの強度低下が著しくなるため、高強度化と耐遅れ破壊特性を両立させる組織制御技術が重要となる。更に、ボルトは冷間鍛造によって成形されるため、冷間鍛造性確保の観点から、C量の制限もある。

C量が0.4mass%で、600°C焼戻しを前提にしたボルトの強化方法は、Mo、V、Nb等の合金炭化物による析出強化の利用が現実的である。数十ナノオーダーの微細析出物の析出強化量 $\tau_p$ (Cutting機構)は、Gerold-Harberkornの(1)式が提案されている。

$$\tau_p = G \epsilon^{3/2} (f r / b)^{1/2} \quad (1)$$

ここでG：剛性率、 $\epsilon$ ：整合ひずみ、f：析出物の体積分率、r：析出物の半径、b：バーガスベクトル、である。(1)式の析出強化量は、析出物のサイズと体積分率以外に、整合ひずみの $3/2$ 乗に比例するため、整合ひずみが析出強化に大きく影響することを示している。

そこで、600°C焼戻しでのMo、V、Ti、Nbの合金炭化物および複合添加した合金炭化物と析出強化の関係について検討した結果、①いずれの合金炭化物も10nmオーダーのサイズ、②整合ひずみの大きな合金炭化物ほど析出強化量が増加、③複合添加の場合、整合ひずみを増加させる合金炭化物では析出強化量が大きくなり(例： $V_4C_3$ と(V, Mo) $_4C_3$ )、整合ひずみを低下させる元素の組合せは析出強化量が低下(例：TiCと(T,V)C)、することが明らかとなった<sup>6)</sup>。また、析出強化量の実験値は、(1)式の計算値とほぼ対応

することも明確になっている。

一方、微細で整合ひずみ場を持つ合金炭化物は水素をトラップさせる効果がある。図2<sup>7)</sup>に示すようにTakahashiらは、微細なTiCが析出している鋼材に重水素チャージを行い、3DAP(Three-dimensional Atom Probe)で水素の状態分析を行った結果、水素原子はTiC/マトリックス界面付近に存在していることを明らかにしている。また、水素原子のトラップサイトとして、整合ひずみ場、あるいはTiC中のCサイトを提案している。合金炭化物の水素トラップ量は耐遅れ破壊特性にも影響するため、各種合金炭化物の析出強化量と水素トラップ量の関係について検討した結果を図3<sup>6)</sup>に示す。図3から、①析出強化量の増加、即ち整合ひずみの増加に伴って水素トラップ量が増加、②複合添加の場合、整合ひずみを増加させる合金炭化物では水素トラップ量が大きくなり、整合ひずみを低下させる元素の組合せは水素トラップ量が低下、することがわかる。

微細な合金炭化物にトラップする水素の放出温度は、図1(Mo-V鋼)に示したように通常鋼に比べ高温側にシフトしている。これはトラップ効果によって、水素の拡散係数が低下するためである。また、拡散係数は低いものの合金炭化物にトラップされた水素は、遅れ破壊に影響する拡散性水素であることが明らかになっている。久保田ら<sup>8)</sup>、

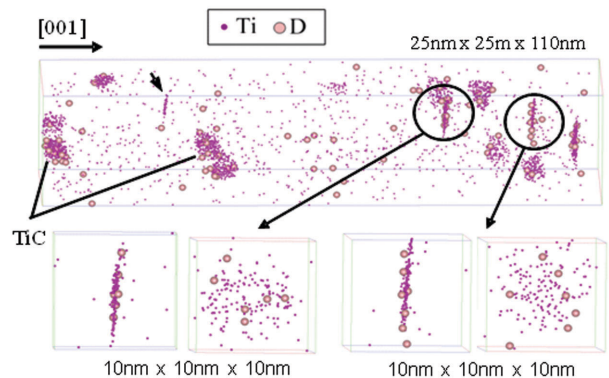


図2 重水素チャージ材の三次元元素マッピング

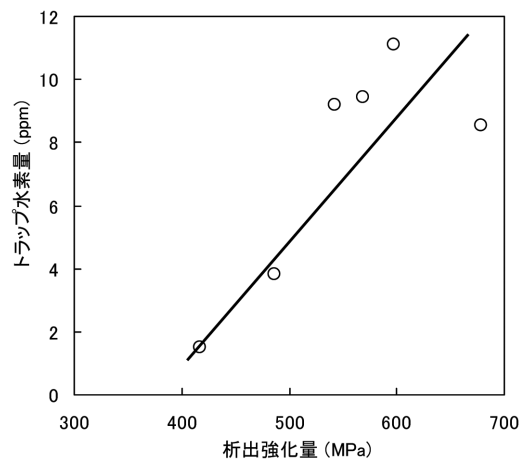


図3 合金炭化物の水素トラップ量と析出強化量の関係

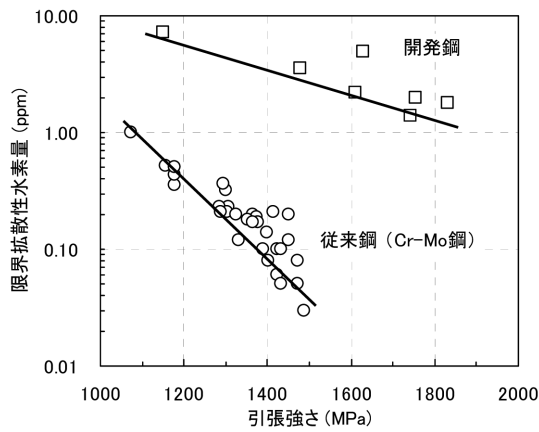


図4 開発鋼の引張強さと限界拡散性水素量の関係

山崎ら<sup>4)</sup>は、強度が同一の条件での遅れ破壊特性に及ぼす合金炭化物の水素トラップの影響に関して検討した結果、水素トラップ鋼の [Hc]、遅れ破壊強度比の耐遅れ破壊特性は通常の焼戻しマルテンサイト鋼よりも良好であり、その破壊形態は擬劈開破壊であると報告している。粒界破壊から擬劈開破壊に遷移する理由は、高温焼戻しによる粒界炭化物の球状化、即ち粒界強度の増加、および粒内の合金炭化物の水素トラップによる粒界水素量の低下、によるものと考えられている<sup>5)</sup>。

以上の検討結果に基づくとともに冷間鍛造、熱処理、等の製造性も考慮した上で、Mo、Vを複合添加した12~16Tの高強度ボルト用鋼を開発した<sup>5,8)</sup>。図4に開発鋼の強度と[Hc]の関係を示す。開発鋼は従来鋼に比べ、優れた耐遅れ破壊特性を有していることがわかる。また、沖縄で実

ボルトの暴露試験も行っているが、実環境でも優れた耐遅れ破壊特性を発揮していることを確認している<sup>8)</sup>。これらのボルト用鋼は、自動車分野、土木・建築分野のボルトで実用化されている。

#### 4. まとめ

鉄鋼材料の高強度化のニーズは従来にも増して強まっており、高強度化を推進するためには、水素脆化を克服しなければならない。また、高強度鋼で起きる内部疲労破壊や転動疲労破壊も水素脆化の一つであることが明確になりつつある。水素脆化に関する技術先進性を更に深化し、鉄鋼材料の更なる高強度化に貢献したい。

#### 参考文献

- 1) 南雲道彦:水素脆性の基礎. 初版. 東京, 内田老鶴圃, 2008, p.219
- 2) 樽井敏三, 山崎真吾:鉄と鋼. 88, 612 (2002)
- 3) 鈴木信一, 石井伸幸, 宮川敏夫, 原田宏明:鉄と鋼. 79, 227 (1993)
- 4) 山崎真吾, 高橋稔彦:鉄と鋼. 83, 454 (1997)
- 5) 久保田 学, 樽井敏三, 山崎真吾, 越智達朗:新日鉄技報. (381), 57 (2004)
- 6) 小坂 誠, 吉田 卓, 樽井敏三:CAMP-ISIJ. 17, 1371 (2004)
- 7) Takahashi, J., Kawakami, K., Kobayashi, Y., Tarui, T.:Scripta Mater. 63, 261 (2010)
- 8) 宇野鴨芳, 久保田 学, 永田匡宏, 樽井敏三, 蟹澤秀雄, 山崎真吾, 東清三郎, 宮川敏夫:新日鉄技報. (387), 85 (2007)



樽井敏三 Toshimi TARUI  
鉄鋼研究所 棒鋼・線材研究部長 工博  
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511



久保田学 Manabu KUBOTA  
室蘭技術研究部 主任研究員