

# 鉄鋼材料の遅れ破壊と拡散性水素との関係

## Delayed Fracture and Culprit Hydrogen in Steel

松本 斉/Hitoshi Matsumoto・小倉製鉄所 開発室

中里福和/Fukukazu Nakasato・小倉製鉄所 専門部長 工博

櫛田隆弘/Takahiro Kushida・総合技術研究所 鋼管・鋼材研究部 主任研究員

### 要 約

ミクロ組織の異なる2鋼種(焼戻マルテンサイト組織, パーライト強加工組織)について昇温法による水素分析と SSRT 法による遅れ破壊評価を行い, 鋼材の遅れ破壊感受性には, 全水素量ではなく, 200°C以下で放出される拡散性水素量が大きく関与していることを示した。拡散性水素量と全水素量は, 0.01ppm の精度を有する昇温式質量分析器を用いて測定した。

また, 使用環境より侵入する水素量, 電気メッキ時に侵入する水素量を測定し, 電気メッキ後にはより多くの拡散性水素量が吸蔵されていることを確認した。特定部品の遅れ破壊を保証するには, 拡散性水素-強度-応力-臨界線図を個別に求め, それを製造工程, もしくは使用環境から侵入する拡散性水素量と比較することが重要である。

### Synopsis

This article emphasizes the importance of measuring the diffusible hydrogen, not the total hydrogen, in steel to understand delayed fracture susceptibility. The above two hydrogen categories can be classified using a recently-developed thermal analysis technique whose detectable limit is as low as 0.01ppm.

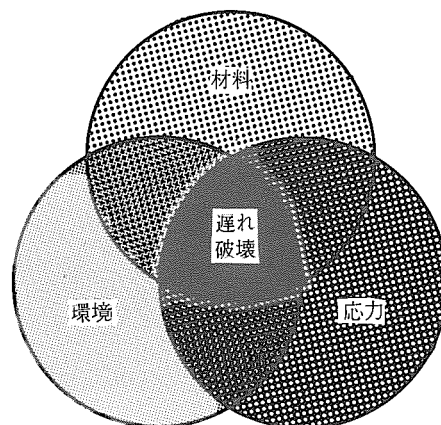
The paper also discusses the ingress of hydrogen into steel from outer environments and from electroplating. The authors point out that, to minimize delayed fracture, elaborate work is a must aiming at establishing the critical fail-or-safe correlation diagram in terms of diffusible hydrogen content, hardness (or strength), and applied stress for any specific structural component that has a chance of delayed fracture.

## 1. はじめに

高力ボルトに代表される鋼製ファスナー類を使用するとき, 留意すべき項目のひとつに, 遅れ破壊と呼ばれる現象がある。遅れ破壊とは, 静的応力下の材料(例えば締結状態でのボルト, ナットなど)が, ある時間経過後, 突然, 脆性的に破壊する現象であり, 環境(とくに水素)-応力-材料の三要素の相互作用による環境(水素)脆化の一形態である(第1図)。したがって, 遅れ破壊に対する安全性保証をおこなうためには, これらの三要素を考慮する必要があるが, とくに最近になって鋼中水素の定量化が活発に議論されるようになった。遅れ破壊に関与する水素は微量であるため, 従来の水素分析では定量化することは困難であった。しかし, 水素分析機器の発達とともに, 近年では0.01ppmの精度で水素の定量化が可能となってきた<sup>1),2)</sup>。

本稿では, 高精度の水素分析装置を用いた当社での水素

分析例(昇温式水素分析)を中心に, 遅れ破壊とそれに関与する水素との関係について論ずる。

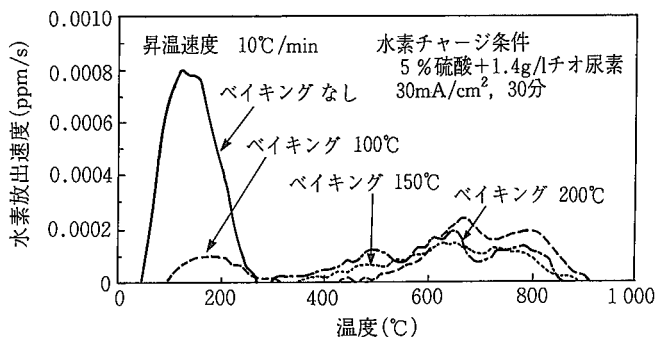


第1図 遅れ破壊概念図

Fig.1 Factors affecting delayed fracture susceptibility

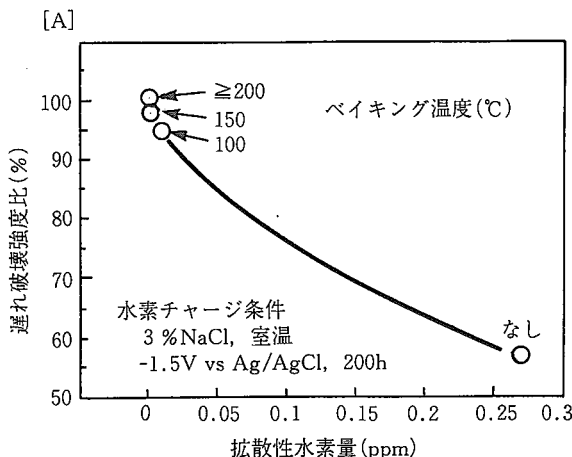
## 2. 遅れ破壊に関与する水素

従来、鋼中の水素量測定は、不活性ガス中において試験片を溶解し、そのときに放出される全水素をガスクロマトグラフィーによって検出する方法が多用されてきた。しかし、最近では、水素分析精度が向上し、熱分析法を利用した水素量の測定が可能になっている。この分析法は、一定の昇温速度で試験片を徐々に加熱し、放出される水素を各温度ごとに分析する方法である（当社では四重極質量分析計：日本真空技術㈱製 Massmate200：を使用）。この方法では、水素放出のピーク温度から、鋼中水素のトラッピングエネルギーを算出し、トラップサイトの推定が可能である。JIS-SCM440（引張り強さ1200N/mm<sup>2</sup>級、焼入焼戻し組織）の水素チャージ後、およびそれに続くベイキング後の昇温式水素分析結果を第2図に示す<sup>3)</sup>。放出される水素はその温度域から、200℃までに放出される水素（弱くトラップされた水素）と、200℃以上で放出される水素（強くトラップされた水素）に分離することができる。200℃までに放出される水素はベイキング温度の上昇とともに減少し、一方200℃以上で放出される水素は逆に増加していることがわかる。第3図は、それぞれの水素吸蔵状態で行った低



第2図 ベイキング温度による水素放出曲線の変化 (JIS-SCM440)

Fig.2 Change of hydrogen evolution profile with baking temperature (JIS-SCM440)



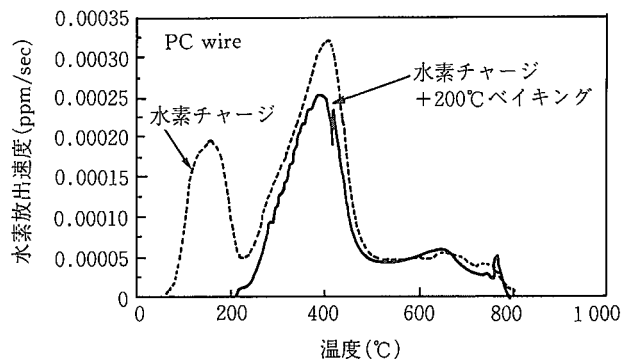
第3図 拡散性水素量および全水素濃度と遅れ破壊強度比 (SSRT 試験) の関係 (JIS-SCM440)

Fig.3 Relationship between hydrogen content (diffusible hydrogen [A] and total hydrogen [B]) and delayed fracture strength ratio (SSRT test), JIS-SCM440)

歪速度引張試験 (Slow strain rate tensile-test : SSRT 試験) である。遅れ破壊強度比 (水素吸蔵状態での破断荷重/水素チャージなしでの大気中破断荷重) は、全水素量 (各温度域で放出される水素の総和) よりも、200℃以下で放出される水素量 (拡散性水素量) との相関が強い。

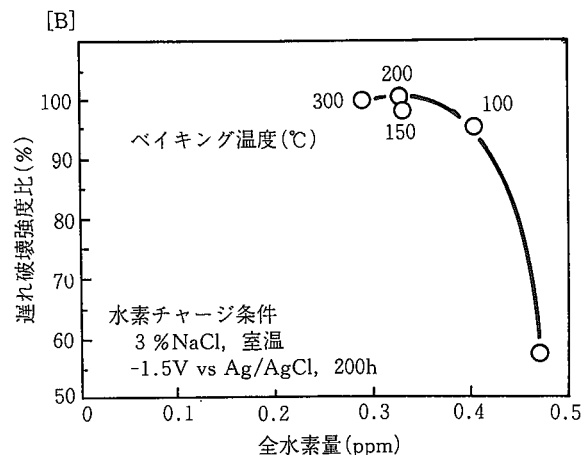
また、PC 鋼線 (引張り強さ1800N/mm<sup>2</sup>級、パーライト強加工組織) の昇温式水素分析結果、および遅れ破壊試験結果を、それぞれ第4図、第5図に示す<sup>4)</sup>。前述の JIS-SCM440 とは、強度レベルやマイクロ組織が異なっているため、水素放出曲線のピーク位置や形状が異なっている。しかし、ここでも SCM440 の場合と同様に、遅れ破壊強度比は200℃以下で放出される水素量に依存している。

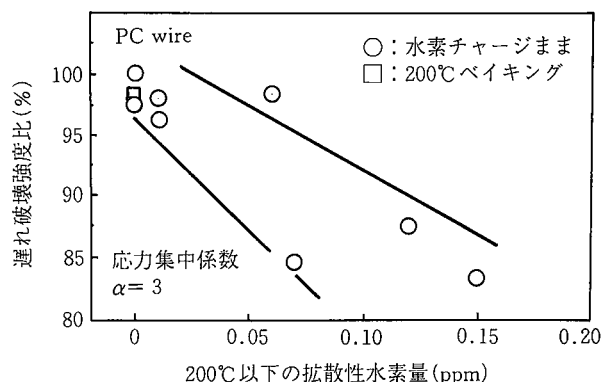
これらの結果は、従来から言われているように、200℃以下で放出される水素、すなわち室温で拡散することのできる水素 (拡散性水素) が遅れ破壊に関与している<sup>1)</sup>ことを示唆する。言い換えれば、200℃以上で放出される水素は、遅れ破壊に関与していないことを示唆している。したがって、遅れ破壊に対する安全性保証のためには、溶解法による全水素濃度分析では不十分であり、200℃以下で放出される拡散性水素の定量化が不可欠であることを示している。



第4図 ベイキング温度による水素放出曲線の変化 (PC wire)

Fig.4 Change of hydrogen evolution profile with baking at 200°C (PC wire)





第5図 遅れ破壊強度比に及ぼす200℃以下の拡散性水素量の影響 (PC wire)

Fig.5 Variation of delayed fracture strength ratio with increasing diffusible hydrogen content evolved at and below 200°C (PC wire)

### 3. 水素の供給源および遅れ破壊を考慮した水素除去プロセス

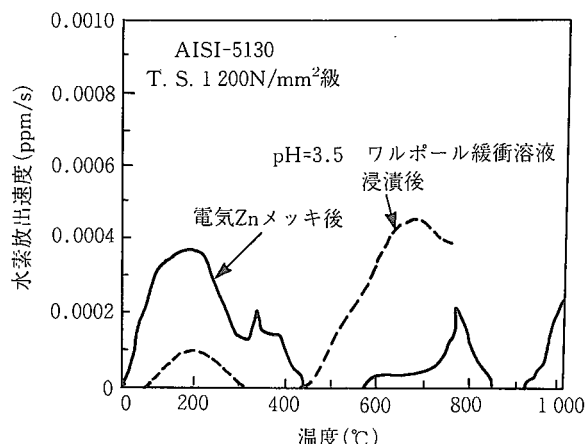
上述のごとく、遅れ破壊には200℃以下で放出される拡散性水素が深く関与しているが、この水素の供給源としては、次の2種類がある。

- (1)使用中に外部環境から侵入する水素
- (2)使用前にあらかじめ材料内に内在する水素 (部品などの製造プロセスの途中で吸蔵される水素を含む)

(1)では、主として実環境中での腐食反応によって発生する水素が問題となる。このとき、耐遅れ破壊性を保証するためには、まず実環境から侵入する水素の定量化が不可欠である。実環境から侵入する水素量は、使用環境、材料の耐食性 (主として化学成分)、ミクロ組織などによって影響され、また、長期間にわたる実環境での暴露試験が必要なことから、現段階では系統的なデータは揃っていない。

しかし、一般的には、低合金鋼の隙間腐食部は、そのpHが3.5まで低下することが知られており<sup>5)</sup>、この条件が実環境の最苛酷環境と考えられている<sup>6)</sup>。この条件下での水素侵入量の定量は可能であり、1300N/mm<sup>2</sup>級ボルト用鋼の耐遅れ破壊性評価がなされている。(本特集号、製品紹介「高強度ボルト用鋼」参照)

(2)の代表例としては、Zn, Ni, Cdなどの電気メッキプロセスによって吸蔵される水素が挙げられる。電気メッキは、通常、前処理としての酸洗、電解脱脂、および電気メッキの工程からなるが、これらのいずれの工程においても水素が侵入する可能性があり、各工程で侵入した水素は鋼中に累積する。第6図に AISI-5130鋼 (引張り強さ1200N/mm<sup>2</sup>級焼入焼戻し鋼) の電気Znメッキ材、およびpH=3.5ワルポール緩衝溶液浸漬 (200hr) 後の水素放出曲線を示す。(電気Znメッキ品についてはZn中に水素が多量に含まれていることが知られていることから<sup>7)</sup>、Zn膜を除去後分析を実施した)。第6図から明らかなごとく、電気



第6図 電気亜鉛メッキ後およびワルポール緩衝溶液浸漬 (pH=3.5, 200hr) 後の昇温式水素分析結果

Fig.6 Comparison of hydrogen evolution profile after Zn electro-plating and after immersion in Walpole solution (pH=3.5, 200hr)

Znメッキ材は、pH=3.5ワルポール緩衝溶液浸漬 (実環境シミュレーション) 材よりも、多量の拡散性水素を含み、電気Znメッキ材は、実環境の暴露材よりもより低い応力で遅れ破壊が発生する可能性を示している。一般には、このように電気メッキ処理した鋼製部品、とくに電気メッキネジ部品で、引張り強さ1000N/mm<sup>2</sup>、硬さ320Hvを超える焼入焼戻し品については、JIS B 1044 (1993)に準拠した水素脆性除去処理 (ベイキング) がなされる。例えば、「強度区分10.9のボルトおよびネジ部品については、メッキ後遅くとも4時間以内に、物温180~230℃で4時間以上ベイキングする」ことが義務付けられている。さらに、「ある種の鋼は水素脆性の影響を受けやすいので、ベイキングの条件を実験的に決めるのがよい」旨の付記がある。

さらに、引張り強さ1000N/mm<sup>2</sup>、硬さ320Hv未満のネジ部品においては、ベイキング条件の具体的記述は見当たらないが、酸洗、脱脂、電気メッキ条件や鋼のミクロ組織 (焼入焼戻し組織、冷間加工組織など) によっても吸蔵される水素量が異なり、また部品に作用する応力条件も千差万別であるから、実験的に拡散性水素を定量化し、想定負荷応力下で遅れ破壊に対する安全基準を確立することが重要である。

水素による鋼の脆化有無を決める臨界強度 (硬さ) については、経験的に硬さ35HRC<sup>8)</sup> (引張り強さ1080N/mm<sup>2</sup>、Hv345相当) と、硬さ32HRC<sup>9)</sup> (引張り強さ1000N/mm<sup>2</sup>、Hv318相当) ともいわれており、定説はない。Altmayerは「水素がチャージされるような状況では、水素脆化の下限臨界強度はない」とも<sup>8)</sup>述べており、また最新のMcCartyらによる論文では、Crysler社 Process Standard 9500の内容が一部紹介されている。例えば「硬さ31HRC-36HRCの電気メッキ部品は、メッキ後1hr以内に200℃±15℃で4hr以上のベイキングを実施し、各ロットの脆化テストも実施すること」という記述がある。<sup>10)</sup>

以上のように、「電気メッキ部品においては、拡散性水素が吸蔵され、応力負荷状態での使用中に、遅れ破壊する可能性が潜在的にある」という認識のもと、拡散性水素を定量化し、ケースバイケースで、ベイキングの必要性、および適性ベイキング条件を決めることが、今後也不可欠である。

#### 4. まとめ

最近の機器分析技術の進歩により、水素の形態別の分析が可能となり、前述の例に示されるように、遅れ破壊は200℃以下で放出される拡散性水素が影響するということを確認した。

特定部品に関する耐遅れ破壊性保証については、拡散性水素量—強度(硬さ)—負荷応力の臨界線図を個別に求め、部品製造プロセスの管理に反映させていくことが、今後必要である。



松本 斉 / Hitoshi Matsumoto

小倉製鉄所 開発室

(問合せ先: 093-561-8093)

#### 参考文献

- 1) 鈴木信一, 石井信幸, 宮川敏夫, 原田宏明: 鉄と鋼, 79 (1993), p.227
- 2) 高井健一, 関純一, 山内五郎: 鉄と鋼, 80 (1994), p.243
- 3) 榑田隆弘, 倉富直行, 工藤超夫, 松本斉, 中里福和: 腐食防食'95講演集, B-104
- 4) 榑田隆弘, 倉富直行, 工藤超夫: 腐食防食'96講演集, D-303
- 5) 岡田秀弥: 第20回腐食防食討論会講演要旨集, (1973), p. 305
- 6) 榑田隆弘, 松本斉, 倉富直行, 津村輝隆, 工藤超夫, 中里福和: 鉄と鋼, 83 (1996), p.297
- 7) 鈴木信一, 石井信幸, 宮川敏夫: 鉄と鋼, 82(1996), p.170
- 8) F. Altmayer: Plating and Surface Finishing, (1991), p.35
- 9) J. Greenslade: Wire Industry, 57 (1990), p.284
- 10) Eric D. McCarty, Dale Wetzal, and Brendas, Klobardanz: SAE Technical Paper Series. 960312 (1996), p.117