

高強度鋼の遅れ破壊を科学する昇温水素分析技術

Study on Delayed Fracture of High Strength Steels by Thermal Hydrogen Analysis Technique

櫛田隆弘/Takahiro Kushida・総合技術研究所 化学研究部 主任研究員 工博

松本 斉/Hitoshi Matsumoto・小倉製鉄所 条鋼技術部 開発室

中里福和/Fukukazu Nakasato・小倉製鉄所 専門部長 工博

要 約

水素脆化は室温拡散性水素によって引き起こされる。その拡散性水素は、鉄鋼中で転位等の格子欠陥に、弱くトラップされた水素である。質量分析計を用いると昇温分析によって、0.01ppm以下までの極微量の拡散性水素も検出できる。トラップエネルギーによって離脱する温度が異なるので、昇温水素分析法はトラップ状態を調べる有効な手法である。この昇温分析法によって、遅れ破壊の研究は一段と進歩した。本誌では以下の例を挙げて、昇温分析法とその研究成果を解説する。

- 1) 極微量の拡散性水素の検出(遅れ破壊かどうかの判断)
- 2) 拡散性水素から非拡散性水素への移行(電気めっきとその後のベイキング)
- 3) 非拡散性水素から拡散性水素への移行(熱処理、圧延、鍛造等)

Synopsis

Hydrogen embrittlement is caused by diffusible hydrogen at ambient temperature. The diffusible hydrogen is trapped at defects in lattice such as dislocation. The detectable limit of diffusible hydrogen can be improved up to less than 0.01 mass ppm by the usage of mass spectroscopy as a detector in thermal analysis. The thermal analysis technique is effective to investigate hydrogen trapping in steel, because degassing temperatures depend upon the trapping energy. The study on delayed fracture has been made remarkable progress by the application of this thermal analysis. This paper shows the advantages of thermal analysis and their following application examples:

- 1) Detection of a very small amount of diffusible hydrogen
(Judgment on whether delayed fracture or not)
- 2) Change from diffusible hydrogen to undiffusible one
(Electroplating and the subsequent baking)
- 3) Change from undiffusible hydrogen to diffusible one
(Heat treatment, rolling, forging and so on)

1. はじめに

近年、省資源、軽量、低コスト、長寿命等の観点から、機械構造物や土木建築用の鉄鋼材料の高強度化が再び検討されている¹⁾。高強度化を達成する上で障害となるのは遅れ破壊である。遅れ破壊とは、静的応力下にある材料が、ある時間経過後、突然、脆性的に破壊する現象を指す。水素による材質劣化の一形態と見なされ、一般に、高強度鋼になればなるほど遅れ破壊を発生しやすくなる。その昔のF13T級土木建築用高力ボルトの遅れ破壊が代表的なものである²⁾。

先の高力ボルトの遅れ破壊を引き起こす水素は、大気中の腐食によって鋼中に侵入してくるものであるが、遅れ破

壊を生じさせる水素には、この大気腐食によって侵入した水素以外、酸洗あるいは電気めっき時に侵入する水素、溶鋼から残留している水素、浸炭、窒化あるいは溶接時に侵入する水素と枚挙にいとまがない。

遅れ破壊は、一口に、水素によって引き起こされるというが、振り返って考えてみると、「鋼中の水素の存在状態はどうなっているのか」、「測定された水素は遅れ破壊と本当に関係があるのか」、「なぜ、微量の水素で割れるのか」等、本質的な疑問はつきない。最近、鋼中の水素の存在状態と脆化の相関について、研究は新しい展開を見せている³⁾。これは水素の状態分析法が急速に進歩してきたためであり、その代表的な分析法が、本誌で紹介する「昇温分析法」である。

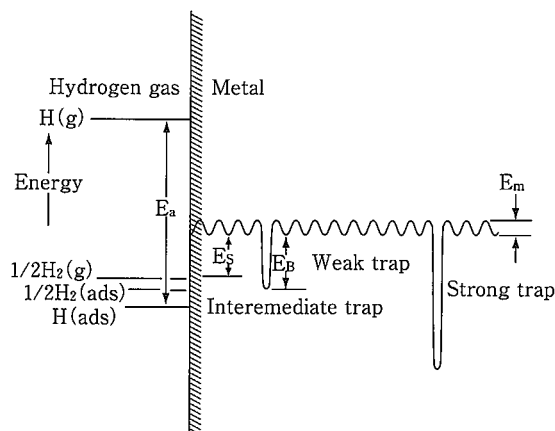
鉄鋼材料の高強度化の流れは必然的なものであるが、今後は高度成長期とは異なり、経済性と両立が大きな社会的課題となる。これまでは、遅れ破壊の懸念のある高強度鋼は、製鋼、熱処理、加工、めっき等、どの工程を取っても十分すぎる配慮がなされてきたが、今後は、過不足のない工程を目指す必要がある。そのためには、メーカーおよびユーザーのいずれも、鋼中の水素の存在状態とその分析方法に対する理解を深め、個々の事例において遅れ破壊の防止にブレークスルーできるようにしなければならない。本誌では、昇温分析法と、それによって明らかになりつつある鋼中における水素の挙動を、いくつかの例を基に解説する。

2. 鋼中における水素の状態と昇温水素分析法の原理

通常の状態では、鉄に水素が固溶するときは吸熱が起る。すなわち、エネルギーが高くなるわけで、水素は入り難い。したがって、鉄では温度が低いほど固溶度は減少し、その値は外部の水素分圧に平方根に比例する Sievert の法則に従う。室温で0.1MPa(1気圧)の水素ガスと平衡する固溶量は0.001mass ppm(以下単に ppm と表記する)以下である。ところが、遅れ破壊が起こる環境で実測される水素は0.1ppm 程度であり⁴⁾、固溶水素とするには大きな値である。このことから、測定された水素は、固溶状態でなく、鋼中の何らかのサイトに捕捉(トラップ)されているとされる。この水素のトラップサイトは、転位、原子空孔、結晶粒界、析出物界面、不純物原子、マイクロボイド等、多くの種類がある⁵⁾。

第1図に、トラップの強さを模式的に示す。水素のトラップというのは、穴の深さをイメージしてもらえばよい。一般に、浅い穴に弱くトラップされた水素は、室温で鋼中を拡散し得る室温拡散性水素であり、深い穴に落ち込んで強くトラップされた水素は、非拡散性水素と区別される。Gibala らによれば、60kJ/mol より低いトラップエネルギーを有するサイトにトラップされた水素は拡散性となる⁶⁾。トラップされている水素は熱エネルギーを与えることによって、そのトラップサイトから離脱する。結合エネルギーの大きさによって離脱する温度が異なるから、水素を含んだ試料を昇温していけば、それぞれのトラップ状態によって異なる温度で放出されることになる。大まかに、200~400℃までの低温で放出される水素が拡散性水素、400~600℃以上の高温で放出される水素が非拡散性水素となる⁷⁾。これが昇温分析法の原理である。

以下に、当社における昇温分析装置と手順を具体的に述べる。装置は、日本真空理工社製の透明石英チャンバーと赤外線加熱炉(プログラム温度コントローラー付き)に、日本真空社製の Massmate200 という四重極質量分析計を組



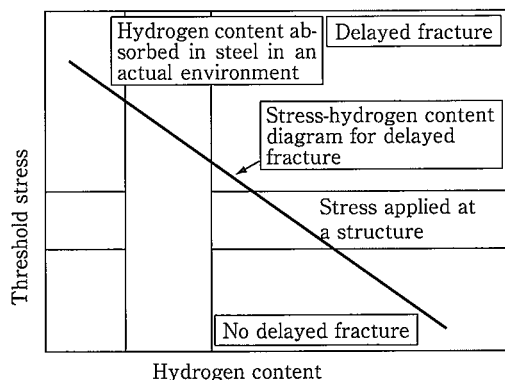
第1図 水素ガス中におかれたフェライト鉄中の水素のトラップ
Fig.1 Trapping of hydrogen in ferritic steel exposed to hydrogen gas

み合わせたものである。石英チャンバーに試料をセットし、ほぼ 10^{-5} Torr 以下の真空中に引いた後、室温から1000℃まで、一定の昇温速度(当社の標準条件は10℃/min)で加熱して放出される水素ガスの四重極質量分析管内におけるイオン化電流が測定データである。そのイオン化電流を、放出速度が検定されている標準リークを用いて検量して、水素放出速度に換算すると、横軸を温度とする水素放出曲線が得られる。一定の昇温速度で昇温すると横軸は時間に等しく、測定される水素ガス放出速度は、 $PV=nRT$ のガス方程式の PV に相当するので、放出曲線の各ピーク部分を積分すると放出量が得られ、試験片重量で除すと濃度となる。0.01ppm の測定精度は充分にある。先に述べたように、昇温分析装置を用いた遅れ破壊・水素脆化の研究が盛んであるが、各機関でそれぞれ装置・方法に個性がある。日本鉄鋼協会「高強度鋼の遅れ破壊研究会」の活動の一つとして、それぞれの昇温水素分析法を比較したが、いずれも精度良く測定されていることが確認されている⁸⁾。当社は、H10年3月現在、総合技術研究所の化学研究部と小倉製鉄所に、細部は多少異なるが、上記の昇温分析装置をそれぞれ一台ずつ保有している。

3. 水素脆化発生の考え方

水素脆化は、鋼中水素濃度(C_0 : Hydrogen content absorbed in steel)が割れ臨界水素濃度(C_{th} : Threshold hydrogen content for cracking)を超えたときに、発生すると考えられている⁹⁾。水素脆化を引き起こす水素と言えば、鋼中を室温で拡散し得る「拡散性水素」のことであり、室温非拡散性水素は、水素脆化に無関係であると考えられている^{3), 7)}。したがって、水素脆化の発生を考える上で問題となる「水素濃度」は「拡散性水素濃度」である。割れ臨界水素濃度は、材料固有の値ではあるが、付加応力に依存するので、ある拡散性水素濃度で水素脆化を発生する応力を限界応力と定義すれば、拡散性水素濃度が高くなるほど、限界

応力は低下することが示されている¹⁰⁾。なぜ、「拡散性水素が脆化に寄与するか」、「本当に拡散性水素だけが寄与するのか」という疑問は依然として残るが¹¹⁾、実用的には、第2図に模式的に示すように、鋼の遅れ破壊の応力-水素線図、および実環境における鋼中水素濃度(C_0)と応力が明らかにしなければならない。遅れ破壊の応力-水素線図においては、拡散性水素濃度で整理できることは確かであり、その拡散性水素を分別定量できる手法として昇温分析法の有用性を解説する。



第2図 遅れ破壊(水素脆化)に対する信頼性評価
Fig.2 Assessment of delayed fracture in terms of hydrogen content and applied stress

4. 昇温水素分析法の他の水素分析法に対する特徴

鋼中水素濃度の定量法は、昇温法以外にもいくつかある。その概要を第1表にまとめる。溶融法、置換法あるいは昇温法のように鋼中の水素をガスとして放出させてその量を測定する方法と、水素雰囲気側にさらされた面から侵入した水素が試験片内を拡散して反対面に放出される時の水素透過速度を求めて透過法の二つに分けられる。後者の方法では、遷移過程から見かけの拡散係数を求めて、拡散方程式に従って水素濃度を計算する。いずれも一長一短があり、試験目的、測定対象物、試験環境等を考慮して使い分けられる。

溶融法は、その名のとおり、鋼片を溶融させて水素を放出させるもので、拡散性と非拡散性を合わせた全水素濃度

第1表 代表的な水素濃度定量法
Table 1 Typical measurement technique of hydrogen content

分析法	測定対象	特徴
溶融法	全水素	簡便。小片で分析可。形態別分析は不可。
置換法	拡散性水素	簡便。精度は多少劣る。
昇温法	全水素	拡散性および非拡散性水素の形態分析可。
水素透過法	拡散性水素	水素透過速度の経時変化が測定可。水素脆化試験との組み合わせが可能。

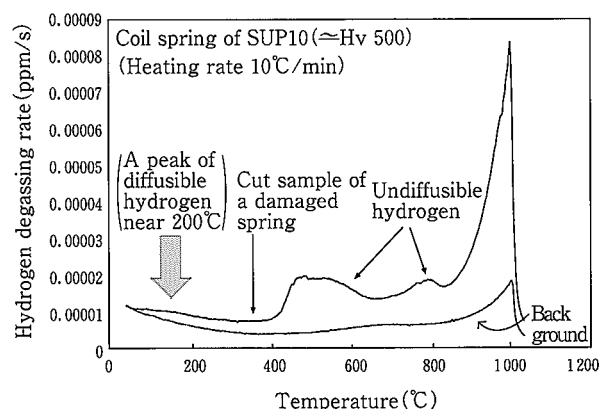
が測定される。置換法では、45℃のグリセリンに鋼片を浸漬して水素ガスを放出させてガス体積を測定する方法が一般的であり、拡散性水素を測定することを目的としている。昇温法は、グリセリン置換法に対して、短時間で拡散性水素が測定できるようにしたものということもできる。水素透過法も拡散性水素を分析する方法である。

水素脆化の研究には、これらの水素分析法を組み合わせた手法がしばしば用いられる。当社では、それぞれの分析法を用いた水素脆化の研究でも十分な知見があるが^{9), 12), 13)}、それらと比較して、昇温分析法は、極微量の拡散性水素の検出と、拡散性水素から非拡散性水素への移行およびその逆の活性化の知見が得られることであると特徴付けられる。以下にその例を説明する。

5. 昇温水素分析法による研究例

5-1 拡散性水素の検出 (遅れ破壊かどうかの判断)

水素脆化が起こる水素濃度は、ppmの桁の極微量であり、特に、遅れ破壊は0.1ppmの桁でも生じるので、その定量化には困難である。0.1ppmというのは、ガス体積に換算すると、100gのFe当たり約0.1cm³である。環境にさらされた試材の遅れ破壊は表面から発生するが、遅れ破壊を生じるような高強度鋼は水素の拡散が遅く¹⁴⁾、そもそも鋼材内部まで水素濃度は均一になっていない。また、ボルトの頭あるいは首下のような破片では、重量もたかがしれている。しかも、脆化に寄与する水素は「室温拡散性水素」であり、遅れ破壊を生じた後、分析されるまでに逃散してその濃度は低下していると考えの方が自然である。これらを勘案すると、グリセリン法では測定は不可能との結論になる。溶融法では、非拡散性水素を含めた全水素を分析してしまうことになるので、適当ではない。したがって、昇温分析法が最適ということになる。第3図に、一例として、遅れ破壊を生じたコイルバネの昇温水素分析



第3図 遅れ破壊した SUP10製コイルバネの昇温水素分析結果
Fig.3 An example of thermal analysis of spring damaged by delayed fracture

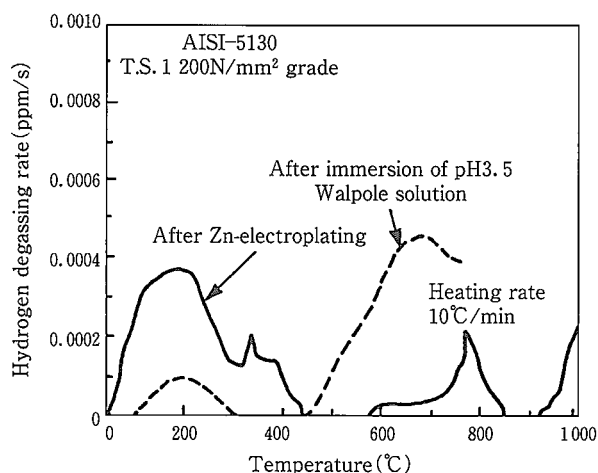
結果を示す。破断した後に取り外されてそのまま室温で何日も放置されていたが、それでも拡散性水素が検出され、破面に孔食を起点とした明瞭な粒界破壊が認められたことから、このコイルバネの折損は遅れ破壊によるものと結論された。

5-2 拡散性→非拡散性水素の移行例 (電気めっきとベイキング)

機械構造用部品等では、通常、前処理としての酸洗、電解脱脂の後、Zn, Ni, Cd等の電気めっきが施されることが多い。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る。例えば、第4図に、引張強さ1200N/mm²級の焼入焼戻鋼であるAISI 5130鋼で、電気Znめっきしたものと、pH3.5のワルポール緩衝液に200h浸漬したものの昇温分析結果を比較する¹⁵⁾。電気Znめっき材では、Zn中に水素が多量に含まれているので、Zn皮膜を除去後分析しているが、図から明らかなごとく、それでも電気Znめっき材は、酸浸漬材よりも多量の拡散性水素を含んでいる。このpH3.5というのは大気暴露環境を想定したものであり¹³⁾、電気めっき時はそれよりも多量の水素を吸蔵するので、苛酷な環境であると言える。

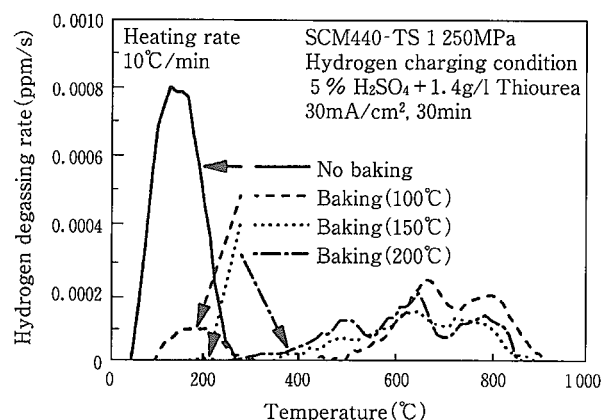
高強度鋼に電気めっきする場合、一般的に、そのめっき後にベイキングがなされる。ベイキングは「脱水素」のためと考えられている。しかしながら、Znめっき層を通しては水素は拡散し難く、ベイキング後も水素が鋼中に残存する¹⁶⁾。そのことから、ベイキングによる水素脆化感受性の消失は、脱水素だけでなく、水素脆化に寄与する拡散性水素から、無関係な非拡散性水素への移行と関連付けて考察されることもある¹⁷⁾。

第5図に筆者らの研究例を示す¹⁸⁾。電気めっきと同じ作用を有する陰極水素チャージによって水素を吸蔵させた



第4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)後の昇温水素分析結果

Fig.4 Comparison of hydrogen evolution profile after Zn electro-plating and after immersion in Walpole solution (pH=3.5, 200hr)

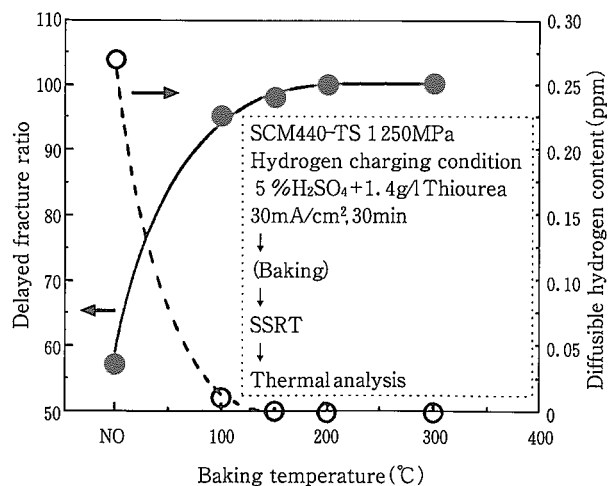


第5図 水素チャージ材およびそのベイキング材の昇温水素分析結果

Fig.5 An example of thermal analysis of hydrogen charged and subsequently baked steels

後、水素の逃散を防ぐためにNiめっきして、100, 150, 200°Cでそれぞれベイキングを実施した11T級のSCM 440鋼の昇温水素分析を実施した。第4図と同様に、水素分析直前にめっき層を研磨除去しているため、鋼からの水素放出のみが測定されている。水素チャージまでは、室温拡散性水素の放出のみが観察されるが、ベイキング温度が高くなるほど、この室温拡散性水素は少なくなり、200°Cのベイキングによって、室温拡散性水素の放出は認められなくなった。一方、ベイキングによって、水素放出は高温側に移行し、200°Cを超える高温域に新たに室温非拡散水素の放出が観察されるようになった。

第6図に、ベイキング温度と室温拡散性水素濃度ならびに遅れ破壊強度比との相関を示す。この遅れ破壊強度比は、応力集中係数5の環状切欠を有する丸棒引張試験片に水素を吸蔵させて、平行部の歪速度にして 1×10^{-6} 1/sでの低歪速度引張試験で得られる破断強度と、水素を吸蔵



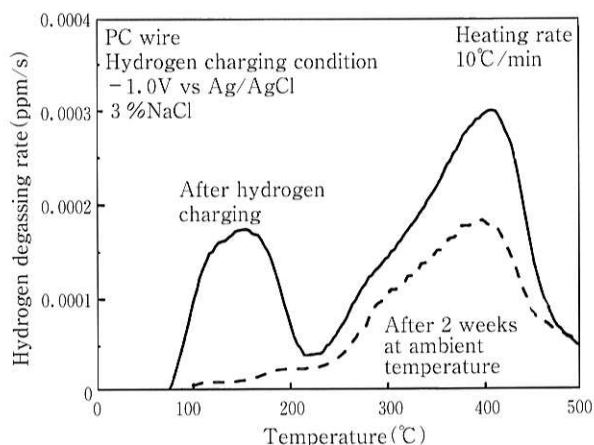
第6図 拡散性水素濃度と遅れ破壊強度比に及ぼすベイキング温度の影響

Fig.6 Effect of baking on diffusible hydrogen content and delayed fracture ratio

しない状態での大気中切欠引張強さの比と定義した。図から、ベイキング温度が高くなるほど遅れ破壊強度比が上昇すること、更には200℃のベイキングによって遅れ破壊強度比がほぼ1と回復することは、室温拡散性水素濃度の低下と対応していることがわかる。また、200℃より高温で放出される水素は、水素脆化に寄与しないことも分かる。

PC鋼線では、第7図に示すように、200℃を超える温度にもピークが観察される。この第2ピークは室温放置で減少するので、その意味では拡散性水素と言える。しかしながら、この第2ピーク水素だけでは脆化しないことが確認されている^{19), 20)}。

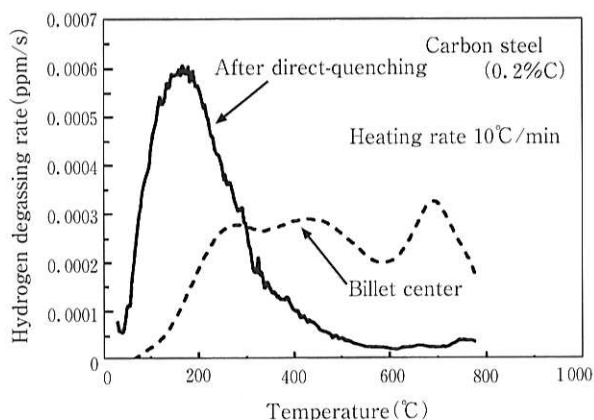
すなわち、電気めっき後のベイキングは、脱水素の効果もあるが、第5図に示したように、鋼中において水素の存在状態を変化させる効果もあると考えられる。ベイキングによって行き場を失った水素が別の欠陥に移るか、あるいは安定な欠陥を作るとも考えられるが¹¹⁾、いずれにしても、ベイキング温度と時間が遅れ破壊防止に適当であるかどうかは、拡散性水素が残存しているかどうかの観点から、昇温水素分析によって、具体的に確認することが可能である。



第7図 PC鋼線の昇温水素分析結果
Fig.7 An example of thermal analysis of PC wire

5-3 非拡散性→拡散性水素の移行例 (熱処理、圧延、鍛造等)

前節では、ベイキングによって拡散性水素が消失する例を述べたが、逆に、非拡散性水素が熱処理によって活性化することもある。第8図に、ポロシティーを内在するスラブとその圧延直後の鋼板の昇温水素分析結果を示す²¹⁾。スラブでの400~600℃における水素の放出は、ポロシティー内の水素ガスに起因するものである。また、700℃以上で放出される水素は、炭化物にトラップされていた水素であり、炭化物が固溶するオーステナイト域では、オーステナイト中に固溶すると考えられる¹⁹⁾。オーステナイト中では、水素の拡散は遅いので、加熱時間や圧延後の冷却条件によっては、再固溶した水素が逃散しないまま室温まで



第8図 スラブとその圧延材の昇温水素分析結果
Fig.8 An example of thermal analysis of a slab and its rolled plate

持ち越されることがある。例えば、焼入れすると、第8図に示したように、転位に弱くトラップされた室温拡散性水素の状態では置き割れと言われる遅れ破壊を生じる懸念があることは言うまでもない。このような観点から、熱処理後の製品の取扱いに注意を要する場合がある。浸炭、窒化時に固溶した水素や、溶接時に固溶した水素が、拡散性水素として残留する場合も同様である。このような例においても、熱処理後に拡散性水素が認められるかどうかを、昇温水素分析によって確認することが可能である。

6. おわりに

鉄鋼材料に限らないが、材料における水素と脆化の問題というのは、永遠の課題である。これに対して、昇温分析という水素の状態分析の手法は、課題解決の新しいブレークスルーとなる可能性を秘めている。当社では、研究所および小倉製鉄所において、いち早く昇温水素分析装置を導入して、本誌で紹介したように、遅れ破壊や水素脆化の研究に活用している。もちろん、冶金因子や破壊挙動等、総合的な研究が必要なことは言うまでもなく、それぞれに新しい評価技術を導入していきたい。



櫛田隆弘/Takahiro Kushida

総合技術研究所
化学研究部 主任研究員 工博
(問合せ先: 06(489)5729)

参考文献

- 1) 金属材料技術研究所 フロンティア構造材料研究センター：STX-21ニュース July 1. 1997
- 2) 例えば，松山晋作：遅れ破壊，(1989) [日刊工業新聞社]，に詳しい。
- 3) 高強度鋼の遅れ破壊研究会，「遅れ破壊解明の新展開」(1997)，[日本鉄鋼協会]
- 4) 岡田秀弥：第20回腐食防食討論会講演集(1973)，p.305
- 5) 例えば，金属，Vol.67(1997)，No.12，「特集・材料と水素鉄鋼材料における水素脆性」，に詳しい。
- 6) R.Gibala and D.S.DeMeglio：“Hydrogen in Metals”，[AIME]，p.113(1981)
- 7) N.Suzuki, T.Miyagawa, S.Gotoh and T.Takahashi: Wire J. Int. 19(1986), Nov., p.36
- 8) 山崎真吾，高橋稔彦：「遅れ破壊解明の新展開」(1997)，p.66，[日本鉄鋼協会]
- 9) A.Ikeda, Y.Morita, F.Terasaki and M.Takeyama :Proc. 2nd. Intern. Congr. Hydrogen in Metals, Paris 4A-7(1977)
- 10) 野末 章：「遅れ破壊解明の新展開」(1997)，p.197，[日本鉄鋼協会]
- 11) 南雲道彦：金属，67(1997)，995
- 12) 櫛田隆弘，工藤赳夫：材料と環境，40(1991)，595
- 13) 櫛田隆弘，松本斉，倉富直行，津村輝隆，中里福和，工藤赳夫：鉄と鋼，82(1996)，297
- 14) 山川宏二：LP ガスプラント，Vol.16(1979)，No.11， p.12
- 15) 松本斉，中里福和，櫛田隆弘：住友金属，48(1996)，128
- 16) 鈴木信一，石井伸幸，宮川敏夫：鉄と鋼，82(1996)，170
- 17) H.E.Townsend: Corrosion-NACE, Vol.37, No.2(1981)，115
- 18) 櫛田隆弘，倉富直行，工藤赳夫，松本斉，中里福和，：腐食防食'95講演集，B-104
- 19) 櫛田隆弘，倉富直行，工藤赳夫：腐食防食'96講演集，D-303
- 20) 高井健一，関純一，山内五郎，本間芳和：日本金属学会誌，59(1995)，590
- 21) 櫛田隆弘：熱処理，37(1997)，69