

# 冷間伸線型および熱処理型PC鋼材の 遅れ破壊過程における水素吸蔵特性の比較

高井 健一\*・関 純一\*・本間 芳和\*<sup>2</sup>

Hydrogen Occlusion Behavior during Delayed Fracture in Cold Drawn Steel Wire and Heat Treated Steel Bar for Prestressed Concrete

Kenichi TAKAI, Jun'ichi SEKI and Yoshikazu HOMMA

**Synopsis :** Stress-relieved steel wire for prestressed concrete (PC Wire), which is produced with cold drawing, has a higher resistance to delayed fracture than steel bar for prestressed concrete (PC Bar), which is produced with heat treatment. However, the hydrogen occlusion behavior of PC Wire has not been investigated yet. To clarify this behavior, fracture surfaces were examined, the hydrogen occlusion content was measured by using hydrogen thermal analysis, and hydrogen trapping sites were observed by using secondary ion mass spectrometry. It is found that PC Wire occludes hydrogen released at 470 K which affects delayed fracture and at 620 K which does not affect delayed fracture. This shows that PC Wire decreases the ratio of hydrogen content at 470 K which affects delayed fracture. PC Wire has a higher critical hydrogen content at which delayed fracture occurs than PC Bar. Since PC Wire traps hydrogen along the direction of cold drawing, it does not create linear crack at delayed fracture. The hydrogen behavior of PC Wire thus increases the resistance of PC Wire to delayed fracture.

**Key words :** hydrogen ; deuterium ; delayed fracture ; high carbon steel ; medium carbon steel ; high strength steel ; cold drawn steel wire ; heat treated steel bar ; prestressed concrete ; secondary ion mass spectrometry.

## 1. 緒言

従来、高強度鋼の遅れ破壊特性に関して、ピアノ線のよ  
うな強加工パーライト組織は焼戻しマルテンサイト組織に  
比べその感受性が小さいといわれている<sup>1)2)</sup>。プレストレス  
トコンクリートに用いられているPC鋼材についても、焼入  
れ・焼戻し処理による熱処理型の強化を利用した中炭素鋼  
のPC鋼棒に比べ、冷間伸線加工による強化を利用した高炭  
素鋼のPC鋼線は遅れ破壊を起こしにくいと報告されている<sup>3)</sup>。  
実際の通信用コンクリートポールにおいても、PC鋼線の遅  
れ破壊発生はみられない。その理由として、強加工により  
繊維組織が発達して破断方向のき裂進展の抵抗になること、  
および強加工により導入された高密度転位が水素の有効な  
トラップサイトになることがあげられている<sup>4)</sup>。

上記理由により、PC鋼線は遅れ破壊を起こしにくいとい  
われているため、逆にそのメカニズムについてPC鋼棒のよ  
うに詳細な検討はなされていない。特に、PC鋼線の遅れ破  
壊に及ぼす水素に注目して検討した報告は見当たらない。  
遅れ破壊を起こしにくいといわれているPC鋼線の遅れ破壊  
に及ぼす水素の挙動を明らかにすることにより、今後の鋼  
材開発に向け新しい知見が得られるものと期待される。

本論文では、PC鋼線の遅れ破壊に及ぼす水素の挙動に注  
目し、PC鋼棒と比較しながら水素吸蔵過程、水素トラップ  
サイトについて調査したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2・1 供試材

供試材は、プレストレストコンクリートに用いるPC鋼線  
(JIS G 3536)およびPC鋼棒(JIS G 3109)とした。各供試材  
の化学成分をTable 1に示す。PC鋼線の主な製造条件は、  
まず加熱温度1213K、鉛浴温度813Kでパテニング処理  
を施した。次に、減面率75%まで伸線加工を行い直径5 mm  
の丸棒とした。最後に、処理温度613Kでブルーイングを行  
った。得られた金属組織は強加工されたパーライトであっ  
た。Fig. 1に、透過型電子顕微鏡によるPC鋼線の組織観察  
結果を示す。Fig. 1 (a)の明視野像からセメントイト(矢印)

Table 1. Chemical composition of steels (mass%).

| Steel   | C    | Si   | Mn   | P     | S     | Al    |
|---------|------|------|------|-------|-------|-------|
| PC Wire | 0.84 | 0.25 | 0.75 | 0.007 | 0.005 | 0.049 |
| PC Bar  | 0.32 | 1.64 | 0.75 | 0.009 | 0.004 | 0.023 |

平成7年6月1日受付 平成7年7月24日受理 (Received on June 1, 1995; Accepted on July 24, 1995)

\* NTT 技術協力センター (Technical Assistance & Support Center, NTT, 3-9-11 Midori-cho Musashino 180)

\* 2 NTT 境界領域研究所 (Interdisciplinary Research Laboratories, NTT)

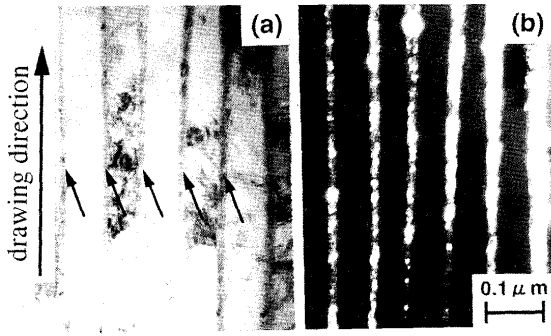


Fig. 1. Transmission electron micrographs of PC Wire, (a) Bright field image, (b) Dark field image.

Table 2. Mechanical properties of steels.

| Steel   | Tensile strength $\sigma_B$ (MPa) | Elongation (%) |
|---------|-----------------------------------|----------------|
| PC Wire | 1904                              | 7.0            |
| PC Bar  | 1474                              | 12.2           |

間隔は約 $0.06\mu\text{m}$ で、伸線方向に一様に伸ばされている。しかし、Fig. 1 (b)の暗視野像から、セメントライトは連続体でなく部分的に切断されていることがわかる。

一方、比較材として用いたPC鋼棒の主な製造条件は、直径5mmに伸線後、焼入れ温度1293K、焼戻し温度759Kで高周波焼入れ・焼戻しを施した。得られた金属組織は焼戻しマルテンサイトであった。各供試材の機械的性質をTable 2に示す。

2・2 耐遅れ破壊特性の評価試験

耐遅れ破壊特性は、FIP試験<sup>9)</sup>により評価した。FIP試験方法については前報<sup>6)</sup>を参照されたい。本試験では引張強さ( $\sigma_B$ )の0.45倍、0.5倍、0.6倍、0.7倍、0.8倍の応力がサンプルに加わるように定荷重を加えた。

2・3 真空加熱法による水素分析

両供試材の遅れ破壊に至るまでの水素吸蔵過程を比較するため、真空加熱法を用いてFIP試験中およびサンプル破断時の水素分析を行った。試験方法については、前報<sup>6)</sup>を参照されたい。

2・4 SIMSによる水素分析

本研究において、深さ方向分析および二次イオン像分析には、Cameca IMS 4f型の二次イオン質量分析計(SIMS)を用いた。分析条件については、前報<sup>7)</sup>を参照されたい。

SIMS分析用のサンプルは、前節で示したFIP試験により応力を負荷しながら水素を吸蔵させたものである。本研究では、水素と化学的性質がほとんど同じである同位体の重水素をトレーサーとして用いるため、重水( $\text{D}_2\text{O}$ )100mlを20% $\text{NH}_4\text{SCN}$ 水溶液800mlに混合し、重水素も吸蔵させた。サンプルには引張強さの0.5倍の応力が加わるように定荷重を加え、48時間後に取り出し、湿式研磨、エッチング後ただちにSIMS分析に供した。

3. 実験結果および考察

3・1 耐遅れ破壊特性

PC鋼線(PC Wire)およびPC鋼棒(PC Bar)のFIP試験における負荷応力比(負荷応力/引張強さ)と破断時間の関係をFig. 2に示す。PC鋼線とPC鋼棒では引張強さが違うので一概には比較できないが、遅れ破壊限度比はPC鋼線の方が高く、破断時間はPC鋼棒の方が長いことがわかる。近年、PC鋼棒の耐遅れ破壊特性も向上しPC鋼線に近い特性を有していることがわかる。本研究に用いたPC鋼棒は、Si含有量を高く、しかも高周波熱処理を施すことにより、それぞれ耐遅れ破壊特性を向上させていることが報告されている<sup>8)-10)</sup>。一方、PC鋼線の引張強さはPC鋼棒に比べ高いので、縦軸を負荷応力比でなく実際の負荷応力で比較するとFig. 3に示すようになる。遅れ破壊限度応力で比較しても、PC鋼線はPC鋼棒に比べ高く耐遅れ破壊特性に優れることがわかる。

次に、FIP試験で破断したサンプルの破面をSEMにより

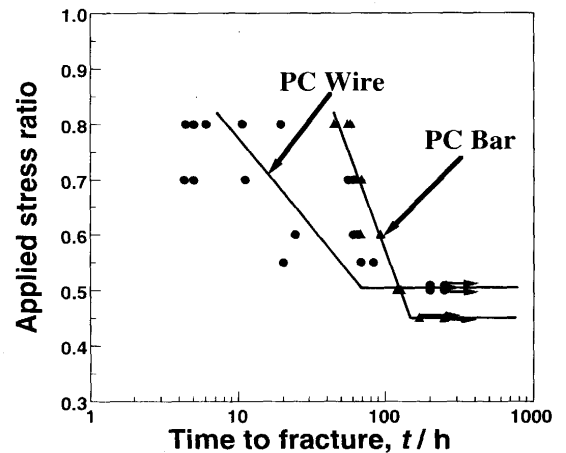


Fig. 2. Relationship between applied stress ratio and time to fracture of PC Wire and PC Bar in FIP test.

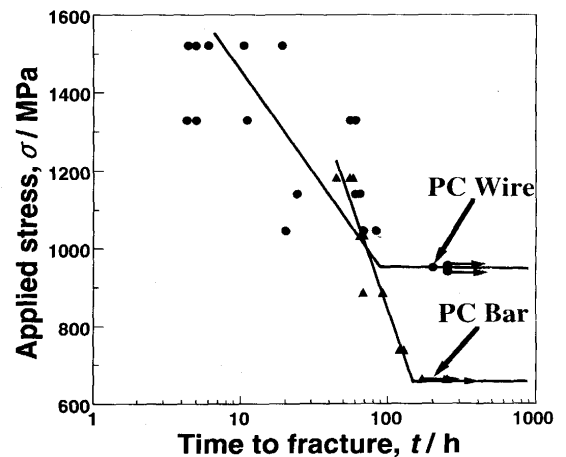


Fig. 3. Relationship between applied stress and time to fracture of PC Wire and PC Bar in FIP test.

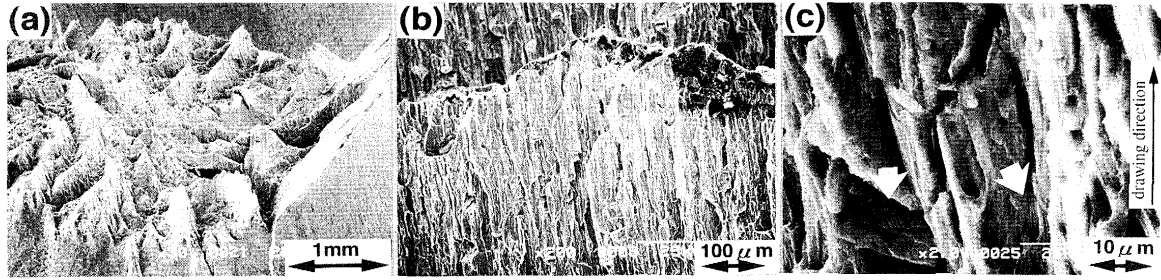


Fig. 4. Scanning electron micrographs showing fracture surface of PC Wire in FIP test observed at different magnifications.

観察した。PC鋼線の破面観察結果をFig. 4に示す。なお、PC鋼棒の破面観察結果は、従来から報告されている<sup>11)</sup>典型的な旧オーステナイト粒界割れ、および擬へき開割れであるので省略する。PC鋼線ではFig. 4 (a)より、クラックはいたるところで伸線方向(セメントタイトの配列方向)に向きを変えており、セメントタイト板がクラックの進展を阻止したことがわかる。Fig. 4 (b)に、セメントタイトの配列方向に沿ったクラックの進展部を示す。Fig. 4 (c)にクラック進展部の拡大写真を示す。矢印で示したように、水素を導入せずに引張破断させた破面ではみられない水素による脆化域が観察される。PC鋼線を複合材としてとらえ強度を考えると<sup>12)</sup>、炭素が0.84mass%含有することから引張強さ約7000MPaのセメントタイトが体積率で約15%を占め、残りのフェライトが体積率で85%占めることから計算すると、フェライトの引張強さは約1040MPaとなる。以上のことから、水素の導入による遅れ破壊時のクラックの進展は引張強さ約7000MPaのセメントタイトで阻止され、一方、引張強さ約1040MPaのフェライトは水素により脆化し、フェライトまたはフェライト/セメントタイト界面に沿ってクラックが進展したと推察される。この結果は、従来から報告されていたPC鋼線の遅れ破壊特性に優れる理由の一つである、強加工により繊維組織が発達して破断方向のき裂進展の抵抗になることを支持する結果である。

### 3・2 水素吸蔵過程

PC鋼線が遅れ破壊特性に優れるもう一つの理由として、強加工により導入された高密度転位が水素の有効なトラップサイトになることが報告されている<sup>4)</sup>。しかしながら、この水素の挙動について詳細な検討は行われていない。そこで、PC鋼線の遅れ破壊に至る水素吸蔵過程を明らかにするためFIP試験(負荷応力:  $0.5\sigma_B$ )により水素を吸蔵させ、真空加熱法により吸蔵水素量を測定し、PC鋼棒の結果と比較しながら検討した。

Fig. 5, 6は、それぞれPC鋼線およびPC鋼棒の水素放出プロファイルを変えて示したものである。これらの図から、PC鋼線は低温側の470K付近で放出される第1ピークの水素と、高温側の620K付近で放出される第2ピークの水素に分けて吸蔵していることが判明した。これに対し、PC鋼棒ではほぼ470K付近で放出される第1ピーク

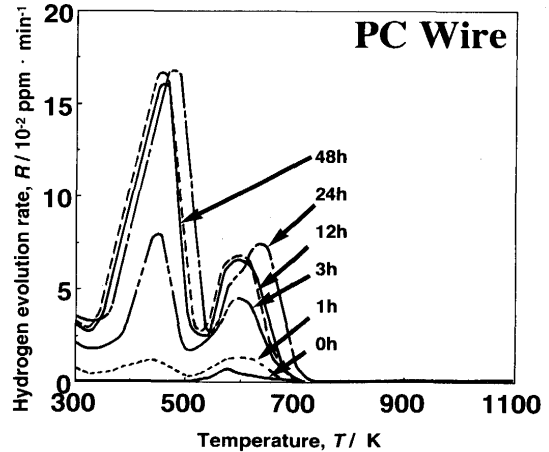


Fig. 5. Hydrogen release curves during continuous heating of PC Wire measured at various time of FIP test.

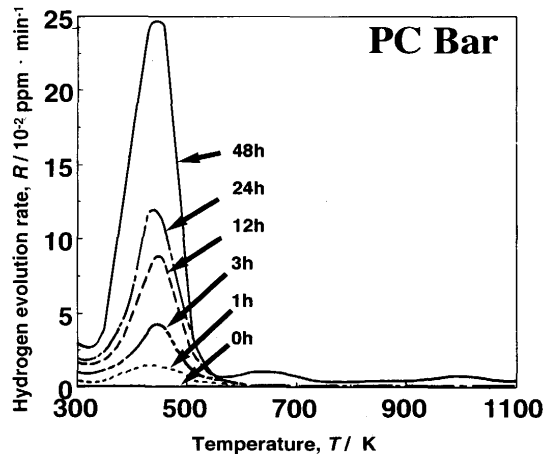


Fig. 6. Hydrogen release curves during continuous heating of PC Bar measured at various time of FIP test.

の水素として吸蔵していることが認められる。この2つのピークについて鈴木ら<sup>13)</sup>は、第1ピークは室温保持で拡散放出する水素、第2ピークは室温保持では拡散放出しない水素であることを確認している。

上記の水素放出ピーク温度から、トラップサイトを推定する。Leeら<sup>14)</sup>は、転位密度を変えた実験から478K付近のピークは転位にトラップされた水素であり、欠陥密度を変え

た実験から611K付近のピークはマイクロボイドにトラップされた水素であることを明らかにしている。また、 $\alpha$ 鉄の塑性変形中に転位セル壁に沿って空洞や微小き裂が生成することが観察されている<sup>15)</sup>。これらのことを踏まえ、本研究においてPC鋼線、PC鋼棒の両者で認められた第1ピークの水素は転位、PC鋼線で認められた第2ピークの水素は伸線による強加工で発生したフェライト/セメンタイト界面、およびその近傍の欠陥に付随したマイクロボイドであると推察される。

Fig. 7は、FIP試験(負荷応力:  $0.5\sigma_B$ )中の各時間で取り出したPC鋼線の水素放出プロファイルから第1ピークの水素と第2ピークの水素に分けて各水素の吸蔵過程を示したものである。FIP試験時間が増加するとともに第1ピークの水素と第2ピークの水素が同時に増加し、12時間を過ぎると吸蔵水素量は飽和する。弱くトラップされた第1ピークの水素は約68%、強くトラップされた第2ピークの水素は約32%を占める。

Fig. 8は、PC鋼棒の各水素の吸蔵過程を示したものであ

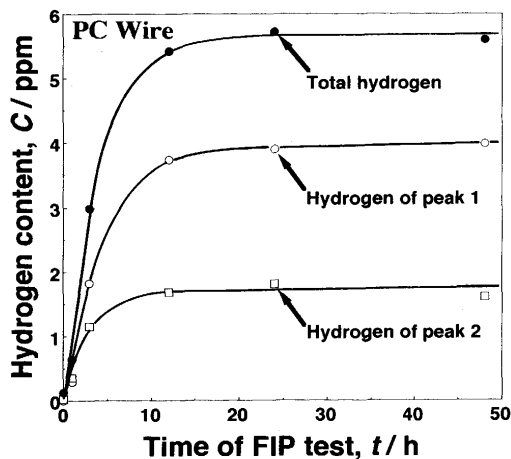


Fig. 7. Relationship between hydrogen content and time of FIP test on PC Wire.

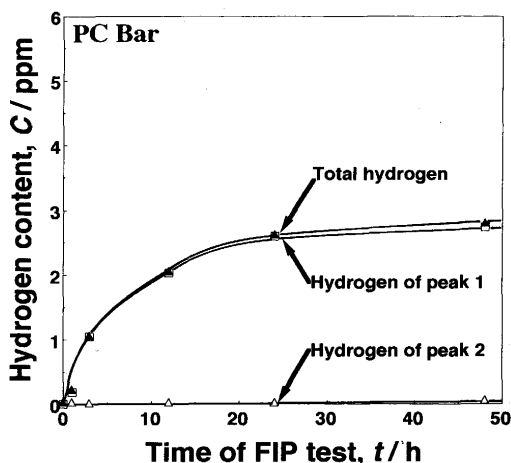


Fig. 8. Relationship between hydrogen content and time of FIP test on PC Bar.

Table 3. Hydrogen content at delayed fracture in FIP test.

| Steel   | Hydrogen content (ppm) |        |       |
|---------|------------------------|--------|-------|
|         | Peak 1                 | Peak 2 | Total |
| PC Wire | 4.06                   | 1.82   | 4.88  |
| PC Bar  | 2.41                   | 0.06   | 2.47  |

る。FIP試験時間が増加するとともに第1ピークの水素が増加し、48時間を過ぎても吸蔵水素量は増加する。弱くトラップされた第1ピークの水素は約99%、強くトラップされた第2ピークの水素は約1%を占める。Fig. 7とFig. 8を比較すると、PC鋼線中の水素は、動きやすい不安定な状態の水素と、安定な状態でトラップされた水素として存在する。一方、PC鋼棒中の水素は、動きやすい不安定な状態の水素として存在する。また、PC鋼線はPC鋼棒より水素吸蔵速度が高いこと、かつ早期に飽和水素量に達することがわかる。

次に、FIP試験(負荷応力:  $0.8\sigma_B$ )で破断したPC鋼線とPC鋼棒の吸蔵水素量をTable 3に示す。PC鋼線は4.88ppmと高い水素量で破断し、PC鋼棒は2.47ppmと低い水素量で破断している。第1ピークの水素吸蔵量で比較しても、PC鋼線はPC鋼棒に比べ破断に至る限界水素量が高いことがわかる。

以上の結果から、遅れ破壊特性との関係について考察する。Suzukiら<sup>16)</sup>は、420K付近で放出される水素は遅れ破壊に悪影響を与える動きやすい水素であり、600K付近の水素は影響を及ぼさない強くトラップされた水素であると述べている。Table 3からも、遅れ破壊発生時において共通して存在する水素は、第1ピークの水素であることが確認された。また、田端<sup>17)</sup>は、超高圧電子顕微鏡によるその場観察を行い、水素が転位の運動速度を上昇し増殖も活発にすること、およびクラック進展速度を著しく増大させることを観察している。本研究の場合、第1ピークの水素が転位にトラップされた水素であり、その水素が転位の動きを活発にし塑性変形を容易にして、クラック進展が促進されるとすれば、PC鋼線では第2ピークの水素として吸蔵し得るから、遅れ破壊に悪影響を与える動きやすい第1ピークの水素の割合を減らす効果が考えられる。特に、実環境では本研究のように多量の水素が連続的に導入されることは少ないので、破断に至る限界水素量が高く、しかも分散して水素を吸蔵するPC鋼線の水素吸蔵特性は耐遅れ破壊特性に有効に作用すると推察される。このことは、従来考えられていた高密度転位が水素をトラップして水素の侵入を防ぐ効果と異なる。

### 3.3 水素のトラップサイト

Fig. 9に、重水添加のFIP試験を行ったPC鋼線とPC鋼棒について、SIMS試料室(真空度:  $1 \times 10^{-7}$  Pa)での保持時間と $^2D$ -二次イオン数の関係を示す。PC鋼線は時間経過とともに $^2D$ -二次イオン数は減少するが、その後一定となり減少は

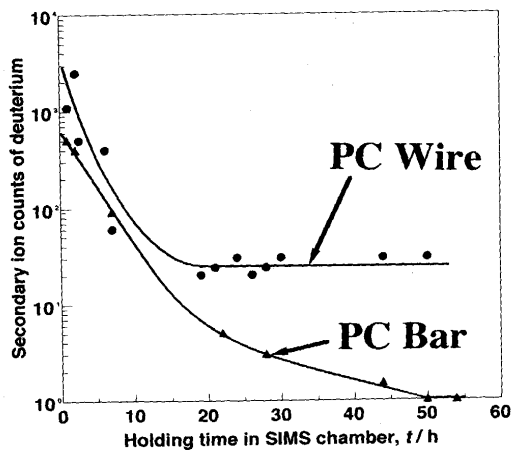


Fig. 9. Relationship between secondary ion counts of deuterium and holding time in SIMS chamber on PC Wire and PC Bar.

みられない。一方、PC鋼棒は時間の経過とともに $^2\text{D}^-$ 二次イオン数は減少し、約50時間で検出限界以下に減少する。この結果は、 $^2\text{D}^-$ 二次イオンを水素と置き換えると、前節の水素放出プロファイルの結果と対応している。すなわち、PC鋼線は第1ピークの水素と一部の第2ピークの水素を放出するが、残りの強くトラップされた第2ピークの水素を残存し一定値を示していると考えられる。一方、PC鋼棒は低温側で放出される第1ピークの水素として吸蔵しているため、時間の経過とともに第1ピークの水素は放出し、SIMSにおいて検出限界以下になると考えられる。

Fig. 9の結果を踏まえ、より遅れ破壊時に近い水素のトラップサイトを観察するために、サンプル取り出し後1.5時間で重水素の検出を行った。

Fig. 10は、重水添加のFIP試験を実施したPC鋼線のSIMSによる二次イオン像分析結果を示したものである。伸線方向に沿って $^{28}\text{Si}^-$ と $^{31}\text{P}^-$ の偏析が認められ、ほぼその位置に $^2\text{D}^-$ がトラップされているのが観察される。水素の分布が伸線方向に沿う理由が、セメント界面あるいは不純物偏析の伸展のいずれかはSIMSの分解能上判別できない。ところが、破面観察結果と対応させると、このような水素の分布により、いずれにせよ伸線方向を横切る直線的クラック進展は抑制されている。これも耐遅れ破壊特性に優れる原因の一つであることを示唆している。

Fig. 11は、PC鋼棒のSIMSによる二次イオン像分析結果を示したものである。介在物(矢印)の位置に $^{28}\text{Si}^-$ と $^{31}\text{P}^-$ の偏析が認められ、そこに $^2\text{D}^-$ がトラップされているのが観察される。

以上のSIMS分析結果から、PC鋼線は伸線方向に沿って水素をトラップしており、このような水素の分布は、伸線方向を横切る直線的なき裂進展を抑制する。これは、Fig. 4(a)のPC鋼線の破面観察結果とも対応しており、直線的な破壊はみられずクラックはいたるところで伸線方向に向きを変えて破壊していることからわかる。

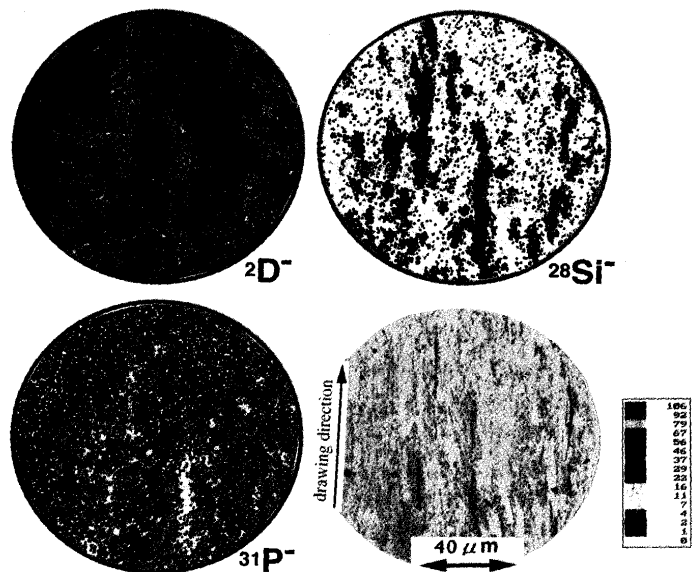


Fig. 10. Secondary ion images of  $^2\text{D}^-$ ,  $^{28}\text{Si}^-$ , and  $^{31}\text{P}^-$  on the surface of PC Wire after FIP test for 48h.

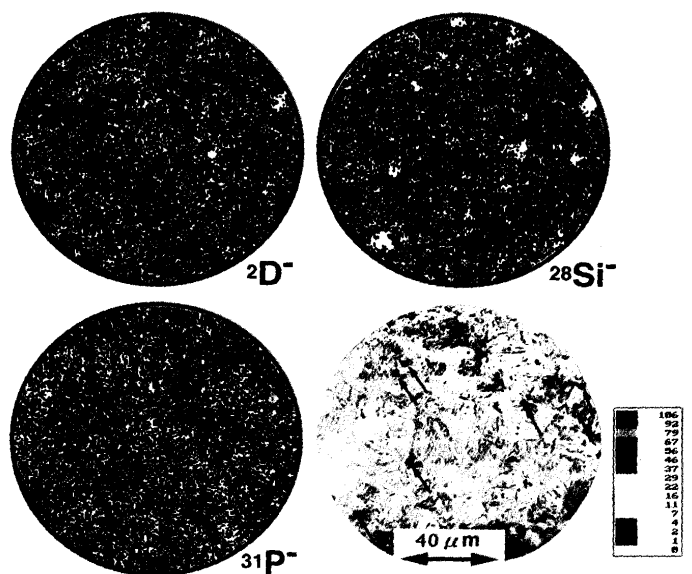


Fig. 11. Secondary ion images of  $^2\text{D}^-$ ,  $^{28}\text{Si}^-$ , and  $^{31}\text{P}^-$  on the surface of PC Bar after FIP test for 48h.

#### 4. 結言

遅れ破壊を起こしにくいといわれている冷間伸線型のPC鋼線の水素吸蔵特性を明らかにすることを目的に、水素の吸蔵過程、トラップサイトについて熱処理型のPC鋼棒と比較しながら検討を行った。

(1) 真空加熱法による結果から、PC鋼線およびPC鋼棒の遅れ破壊発生時において共通して存在する水素は、470K付近で放出される第1ピークの水素である。

(2) PC鋼線は、遅れ破壊に悪影響を及ぼす動きやすい470K付近で放出される第1ピークの水素に約68%、遅れ破壊に

影響のない強くトラップされた620K付近で放出される第2ピークの水素に約32%の割合で分散し吸蔵する。一方、PC鋼棒は、吸蔵水素量の約99%を動きやすい第1ピークの水素として吸蔵する。

(3) FIP試験におけるPC鋼線の破断に至る限界水素量は、PC鋼棒より高い。特に、遅れ破壊に悪影響を及ぼす第1ピークの限界水素量についても、PC鋼線はPC鋼棒に比べ高い。

(4) PC鋼線の水素吸蔵速度はPC鋼棒に比べ大きく、かつPC鋼線の吸蔵水素量はPC鋼棒に比べ早期に飽和する。

(5) SIMS分析結果から、PC鋼線は伸線方向に沿って水素をトラップしており、伸線方向を横切る直線的き裂進展は抑制をされている。これは、PC鋼線の破面観察結果とも対応しており、直線的な破壊はみられずクラックは伸線方向に向きを変えて進展する。

終わりに、本論文をまとめるにあたり、ご教示下さいました早稲田大学南雲道彦教授に深く感謝致します。また、本研究は、(社)日本鉄鋼協会、「高強度鋼の遅れ破壊研究会」において、研究用共通素材としてご提供頂いた鋼材を用いて行われたものであり、関係各位に深く感謝致します。

## 文 献

- 1) B.Marandet : NACE, **5** (1977), p.774
- 2) T.Fujita and Y.Yamada : NACE, **5** (1977), p.736
- 3) G.Rehm, U.Nurnberger and R.Frey : Proceedings of the English Congress of the FIP, Part 2, (1978), p.23
- 4) 松山晋作 : 遅れ破壊, (1989), p.79 [日刊工業新聞社]
- 5) Fédération Internationale de la Précontrainte Report on Prestressing Steel 5, (1980) Sep., p.1
- 6) 高井健一, 関 純一, 山内五郎 : 鉄と鋼, **80** (1994), p.243
- 7) 高井健一, 関 純一, 山内五郎, 本間芳和 : 日本金属学会誌, **58** (1994), p.1380
- 8) 高井健一, 関 純一, 山内五郎, 三谷 進 : 材料試験技術, **39** (1994), p.75
- 9) 川崎一博, 千葉貴世, 山崎隆雄 : 鉄と鋼, **74** (1988), p.342
- 10) 岩井保善, 有間淳一 : 材料, **32** (1983), p.1114
- 11) 高井健一, 関 純一, 崎田栄一, 高山康一 : 鉄と鋼, **79** (1993), p.685
- 12) 山岡幸男 : プレストレストコンクリート, **27** (1985), p.110
- 13) 鈴木信一, 石井伸幸, 宮川敏夫, 原田宏明 : 鉄と鋼, **79** (1993), p.227
- 14) J.L.Lee and J.Y.Lee : Met. Sci., **17** (1983), p.426
- 15) R.N.Gardner and H.G.F.Wilsdorf : Metall. Trans., **11A** (1980), p.659
- 16) N.Suzuki, T.Miyagawa, S.Gotoh and T.Takahashi : Wire Journal International, (1986) Nov., p.36
- 17) 田端禎造 : 日本金属学会会報, **24** (1985), p.485