

1420MPa級高強度鋼の 遅れ破壊特性に及ぼすNi, Siの影響

白神 哲夫*・石川 信行*・石黒 守幸^{2*}
山下 英治^{*3}・溝口 茂^{*3}

Effects of Ni and Si on Delayed Fracture
Properties of High Strength Steels with 1420 MPa Grade

Tetsuo SHIRAGA, Nobuyuki ISHIKAWA, Moriyuki ISHIGURO, Eiji YAMASHITA and Shigeru MIZOGUCHI

Synopsis : Effects of Ni and Si on delayed fracture properties of high strength steels with 1420MPa grade were investigated. 0.25% to 3.5% of Ni or 0.25% to 1.7% of Si was added respectively to 0.3%C-boron-containing steel. Delayed fracture test and measurement of diffusible hydrogen were carried out using bar steels for prestressed concrete with a diameter of 7.1 mm. As each addition of Ni or Si was increased, diffusible hydrogen decreased and delayed fracture properties improved in condition as heat treated. Diffusible hydrogen in Ni-containing steels increased after polishing the surface in comparison with as heat treated and no diffusible hydrogen in Si-containing steels was varied. In Ni-containing steels, Ni concentrating and Ni-sulphide forming at the surface retarded the absorption of hydrogen and delayed fracture properties were improved, while in Si-containing steels, variation of microstructure decreased trapping sites of hydrogen and consequently the absorption of hydrogen was prevented and delayed fracture properties improved.

Key words : high strength steel ; bar steels for prestressed concrete use ; delayed fracture ; hydrogen analysis ; trapping site of hydrogen ; nickel ; silicon ; surface analysis.

1. 緒言

引張強さが1200MPaを超える高強度鋼が遅れ破壊を生じることがよく知られている¹⁾。このため、高強度鋼の一つである高力ボルトの場合、上限強度はF10T(引張強さ980~1180MPa)にJIS規格(JIS B1186)で設定されている。しかしながら、近年自動車の軽量化や建築物の大型化に伴い、遅れ破壊を生じない高強度鋼が要望されている。また、プレストレストコンクリート用PC鋼棒では、比較的マイルドな環境用として1420MPa級が既に実用化されている(JIS G3137)が、耐遅れ破壊特性に優れたPC鋼棒の要望も根強い。

高強度鋼の遅れ破壊特性向上に関し、合金元素の影響など材料面からの検討が多くなされている²⁾。その多くは破面が粒界破壊を呈していることから、粒界強化を主眼とした成分検討がなされてきた³⁾。また、最近では粒内析出物⁴⁾や介在物⁵⁾を鋼中に侵入した水素のトラップサイトとして検討している例もある。

本研究ではこれまでとは視点を変え、水素の侵入抑制からNi添加に着目し、高強度鋼の遅れ破壊特性の向上を検討

した。すなわち、Ni添加鋼では鋼が酸化するときNiが表面に濃化すること⁶⁾、また、Ni中では水素の拡散係数が小さいこと⁷⁾を活用した。このため、遅れ破壊特性の評価も従来の切削加工した試験片ではなく、表面濃化の考え方を活かすため、実製品である熱処理ままの熱処理スケールの付着したPC鋼棒を用いて行った。Niと同様に表面に濃化するSiについても併せて検討を行い、Niとの比較を通し、遅れ破壊特性に及ぼす表面の影響及び内部の組織因子の影響について検討した。

2. 実験方法

2・1 供試材

供試材の化学成分をTable 1に示す。ベース鋼は1420MPa級PC鋼棒用鋼(0.3%C-0.25%Si-0.8%Mn-Ti-B添加鋼)であり、これにNiは0.25%から3.5%まで添加、Siは1.7%まで添加した。いずれも150kg真空溶解炉にて溶製し、直径8mmの線材に圧延した。これを直径7.1mmに異形伸線し、高周波加熱により焼入れ焼戻しを行い、1420MPa級の強度

平成8年3月4日受付 平成8年5月13日受理 (Received on Mar. 4, 1996; Accepted on May 13, 1996)

* NKK総合材料技術研究所 (Materials and Processing Research Center, NKK Corp., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

* 2 NKK本社 (Head Office, NKK Corp.)

* 3 高周波熱錬(株) (Neturen Co.,Ltd.)

Table 1. Chemical compositions of steels used.

No	C	Si	Mn	P	S	Ni	Ti	B	sol.Al
N1	0.30	0.27	0.78	0.010	0.010	—	0.02	0.0012	0.020
N2	0.32	0.30	0.83	0.006	0.008	0.26	0.02	0.0015	0.015
N3	0.32	0.30	0.82	0.006	0.009	0.52	0.02	0.0018	0.017
N4	0.32	0.30	0.81	0.006	0.009	0.77	0.02	0.0017	0.016
N5	0.32	0.28	0.88	0.006	0.010	3.62	0.02	0.0019	0.019
S1	0.32	0.52	0.75	0.009	0.007	—	0.02	0.0026	0.021
S2	0.32	0.72	0.74	0.007	0.006	—	0.03	0.0013	0.019
S3	0.31	1.05	0.77	0.006	0.010	—	0.02	0.0015	0.019
S4	0.29	1.72	0.75	0.007	0.003	—	0.02	0.0016	0.018

Table 2. Heat treatment condition and mechanical properties.

No	Quenching Temp K	Tempering Temp K	Proof Strength MPa	Tensile Strength MPa
N1	1193	653	1428	1466
N2	〃	〃	1390	1466
N3	〃	〃	1373	1450
N4	〃	〃	1390	1468
N5	〃	613	1331	1458
S1	〃	693	1430	1474
S2	1253	723	1423	1481
S3	1293	723	1386	1470
S4	1323	783	1429	1476

にした。熱処理条件及び強度をTable 2に示す。

2・2 遅れ破壊試験

遅れ破壊試験は国際プレストレストコンクリート連盟(FIP; Fédération Internationale de la Précontrainte)で採用されているPC鋼材の遅れ破壊試験方法⁸⁾を用いて行った。熱処理済みの供試材を323Kの20% NH₄SCN水溶液(pHは4程度)に浸漬し、引張強さの80%の応力を付加し、破断時間を求めた。腐食の進行を考慮し、100時間で終了とした。また、一部で破断の下限界応力を求めるため、それ以下の応力でも試験を行った。

2・3 水素分析試験

鋼中に侵入した水素はAr中での昇温式分析法⁹⁾にて測定した。遅れ破壊試験と同一の環境に5時間浸漬した100mmの長さの供試材を室温から873Kまでを100K/hの昇温速度で加熱し、水素放出曲線を求めた。全侵入水素のうち、573K以下の放出水素を遅れ破壊特性に影響を及ぼす拡散性水素とした⁹⁾。

3. 実験結果

3・1 遅れ破壊特性及び水素挙動に及ぼすNiの影響

熱処理のままの供試材(大気中熱処理のため、スケールが付着しており、以後、熱処理まま材はスケール付きを意味する。)に引張強さの80%の応力を付加して遅れ破壊試験を行ったときの破断時間に及ぼすNiの影響をFig. 1に実線で示す。Niの増加に伴い、破断時間は急激に増加し、0.77%以上では100時間で破断しなくなる。従って、付加応力を変化して100時間での下限界応力を求めるとFig. 2のようになり、

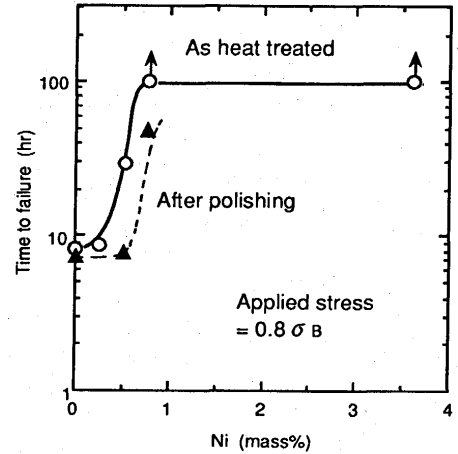


Fig. 1. Effect of Ni on time to failure in FIP test.

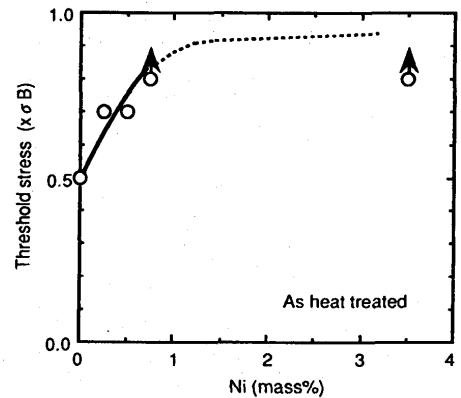


Fig. 2. Effect of Ni on threshold stress in FIP test.

Niは限界応力も向上させる。

一方、表面を研磨して、熱処理スケールを除去した供試材(以後、これを表面研磨材と言う。)で同様の試験を行うとFig. 1の破線のように破断時間は熱処理まま材に比べて減少するが、Niの効果は同様に認められる。しかし、Ni無添加鋼では熱処理まま材と同一の破断時間を示す。このような遅れ破壊特性の差は侵入水素の差と関係していることが考えられる。

そこで、熱処理まま材及び表面研磨材を用いて、昇温式分析法による拡散性水素の測定を行った。結果をFig. 3に示す。なお、未浸漬材では拡散性水素は検出されなかった。熱処理まま材ではNiの増加に伴って、拡散性水素量が急激に減少しているが、表面研磨材では拡散性水素量が熱処理まま材に比べて増加している。ただ、研磨後もNiの増加に伴う拡散性水素量の減少傾向は認められた。

3・2 遅れ破壊特性及び水素挙動に及ぼすSiの影響

Si添加鋼の熱処理まま材及び表面研磨材の遅れ破壊特性と拡散性水素に及ぼすSiの影響をFig. 4に示す。熱処理まま材の破断時間はSiの増加に伴い、増加している。表面研磨後

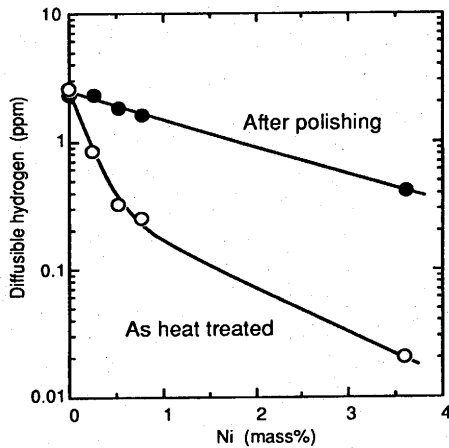


Fig. 3. Effect of Ni on diffusible hydrogen.

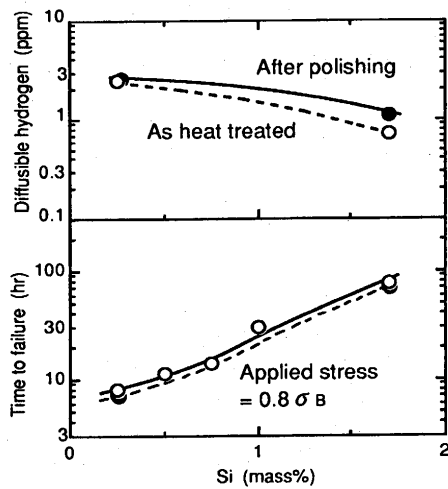


Fig. 4. Effect of Si on time to failure in FIP test and diffusible hydrogen.

の破断時間は熱処理まま材とほとんど差がなく、Ni添加鋼とは異なっていた。

一方、拡散性水素量はSiの増加に伴わずかに減少し、研磨後も拡散性水素量はほとんど変化せず、遅れ破壊特性に対応した結果が得られた。

4. 考察

4・1 遅れ破壊特性に及ぼす表面の影響

従来、遅れ破壊試験はほとんどの場合、熱処理後切削加工を行った試験片を用いているため、試験片表面の遅れ破壊特性に及ぼす影響については脱炭やメッキを除いて検討された例は少ない。ここでは上記の結果を受けてNi添加鋼及びSi添加鋼の遅れ破壊特性を表面の影響と内部の組織因子の影響とに分けて考察した。

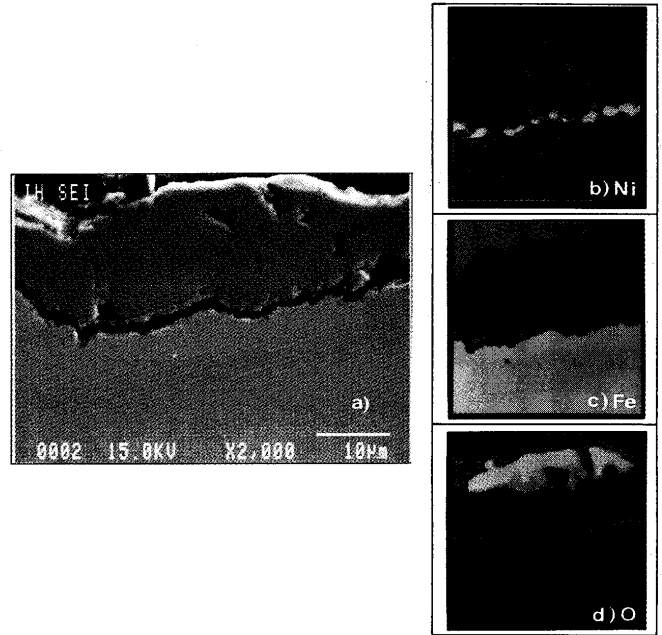


Fig. 5. Distributions of Fe, Ni and O observed by XMA on the cross section of 0.77% Ni-bearing steel (N4).

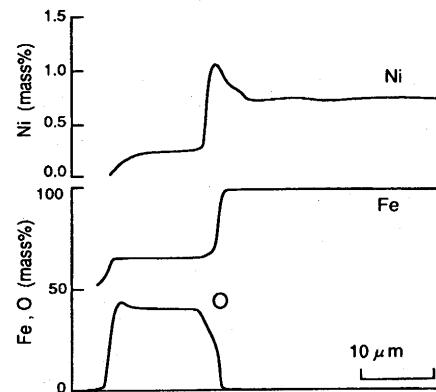


Fig. 6. Concentration profiles of Ni, Fe and O of 0.77% Ni-bearing steel (N4: As heat treated).

4・1・1 Ni添加鋼の表面の影響

(1) Ni濃化層

Fig. 1及び、Fig. 3のことから、Ni添加鋼では熱処理肌で表面に水素の侵入を抑制するものが存在し、遅れ破壊特性の向上することがわかった。

表面付近をXMAにより調べ、Fig. 5に示す。濃度の濃い順に白、赤、黄、緑、青となり、酸化層とNiの濃化層(bの白色部)が認められた。Fig. 6には線分析の結果を示す。Ni添加鋼で表面研磨すると、酸化層とNiの濃化層の両者が除去されることは確認済みであるので、水素侵入抑制に効果のあるのはどちらかを特定する必要がある。ここで、Ni無添加鋼(ベース鋼N1)は酸化層のみを有し、Ni濃化層が存在しないが、Fig. 3からも明らかなように研磨前後で拡散性水

素量に変化がないので、酸化層は水素侵入に影響を及ぼしていないことがわかる。このことから、Ni添加鋼の熱処理肌において水素侵入に影響を及ぼすのはNi濃化層であると言える。

Ni濃化層はNi含有鋼が酸化するとき、Feのみが選択酸化し、Niが残存するため生じるもので、真空中で加熱しても生じないことは確認している。本研究では、圧延まま材のスケールを機械的に(ベンディングにより)剥離していることから、圧延まま材のスケール直下のNi濃化層が残存している。また、高周波加熱による熱処理は大気中で行われている。この両者のため、熱処理まま材ではNi濃化層が存在する。

従って、圧延時の温度を上げると酸化が促進し、Ni濃化層が強くなることが予想される。Table 3に圧延の加熱温度を変えて製造したときの遅れ破壊試験の結果を示す。両条件の線材を今までと同じ方法にて熱処理し、そのまま試験を行ったものである。加熱温度の高いものの方が拡散性水素量が少なく、遅れ破壊特性の良好なことがわかり、濃化層の影響が間接的ではあるが、確認できた。

Ni濃化層の作用として①水素侵入の遅延の効果②溜めの効果が考えられる。中沢らはNiめっきで被覆したマルエージ鋼の遅れ破壊特性を調べ、被覆層は鋼中への水素侵入の遅延の効果だけでなく、被覆層による水素の溜めの効果を持つことを述べている¹⁰⁾。しかしながら、そこでは水素の分析は行われておらず、モデル計算による推定結果である。本研究では、a)熱処理まま—浸漬—測定、b)熱処理まま—研磨—浸漬—測定の2工程によりNi濃化層の有無による水素の侵入の差異を検討したが、a')として熱処理まま—浸漬—研磨—測定を行うことにより、Ni濃化層における水素の溜めの有無が分かるはずである。この工程をとっても同様の拡散性水素が検出され、溜めの効果はほとんどなく、Ni濃化層よりも鋼内部に水素が侵入していると言える。さらに、浸漬時間とともに拡散性水素量は増加し、一定値となる。遅れ破壊試験の破断時間はこの一定値となる時間よりも長いため、試料内部の水素の濃度勾配の問題はないことを付記しておく。以上のことから、Ni濃化層は水素侵入の抑制効果のみを考えていいと思われる。Ni濃化層は水素の侵入を抑制し、拡散性水素量を減少させ、遅れ破壊特性を

Table 3. Effect of heating temperature on diffusible hydrogen and time to failure in FIP test of as heat treated 0.52%Ni-bearing steel (N3).

	Heating Temperature	
	1323K	1393K
Diffusible hydrogen (ppm)	0.712	0.322
Time to failure (h)	19.4	30.1

向上させる。しかしながら、Ni濃化層を除去して試験してもNiの効果が認められるのは内部の組織因子の影響が考えられるが、後述するようにその影響は小さく、さらに、別の因子も考える必要がある。

(2) Ni皮膜

熱処理まま材及び、研磨材の遅れ破壊試験後の表層部をXMAで調べると、Fig 7のようにNi及びSの濃化がみられることから、Ni硫化物の皮膜が生成し、水素の侵入を抑制していることも想定される。ただ、非常に薄い皮膜と考えられ、X線回折で表面から分析してもNi硫化物の確認はできなかった。Ni硫化物の一つであるNi₃S₂が水素過電圧を小さくし、水素吸収を抑制することが、山川らによって報告されており¹¹⁾、Ni添加鋼においてNi硫化物を生じたことが考えられる。従って、Niの場合は、濃化層の影響とさらに、試験中に生じたNi硫化物の影響のため、水素の侵入が抑制され、結果として、遅れ破壊特性を向上させたと推定される。ただし、ラインパイプ等で硫化水素環境下においてはCuSの皮膜が生成し、水素の侵入を抑制することが知られているように、Sは環境から来るものと考えられ、Sを含まない環境で調べる必要もある。この点は今後の課題としていきたい。

4.1.2 Si添加鋼の表面の影響

Si添加鋼ではFig. 4に示したように表面研磨の影響はほとんどなかった。しかし、SiはNiと同様にスケール直下に濃化することが知られているため、熱処理ままの供試材N1(0.27%Si)の表層部をXMAにて調べた。Fig. 8に示すようにSiの濃化が確認できた。このようにNiと異なり、Si濃化層の影響は認められないが、Si濃化層はスケール側にあり、酸化物であるファヤライト(2FeO·SiO₂)となっていて、地鉄側にはないため¹²⁾と考えられる。そこで、Siの場合、内部のマイクロ組織的な因子が水素の侵入さらには遅れ破壊特性に影響

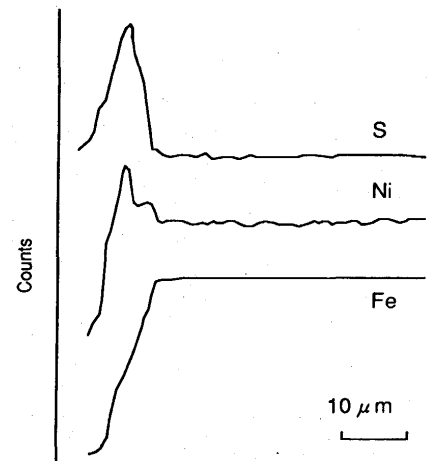


Fig. 7. Concentration profiles of S, Ni and Fe of 0.77% Ni-bearing steel after polishing and FIP test.

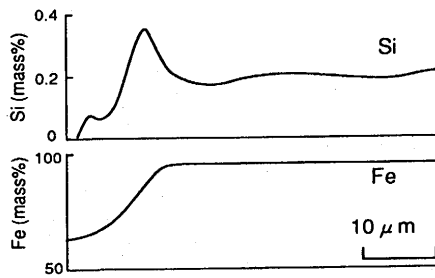


Fig. 8. Concentration profiles of Si and Fe of base steel (N1).

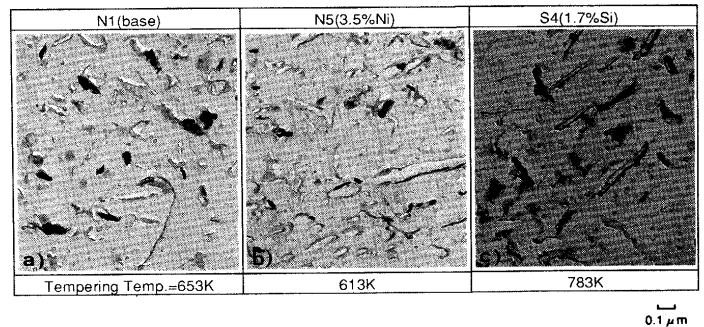


Fig. 9. Transmission electron micrographs of carbide by extraction replica.

を及ぼしていると考えられる。

4・2 遅れ破壊特性に及ぼす組織因子の影響

以上のようにSiについては濃化層の影響は認められないものの、添加量の増加に伴い、拡散性水素量は減少し、遅れ破壊特性は向上する。また、先に述べたようにNiについても濃化層を除去した場合でもSiと同様の効果が認められる。従って、以下では、3.5%Ni添加鋼(N5)と1.7%Si添加鋼(S4)の水素のトラップサイトを組織面から検討し、水素挙動及び遅れ破壊特性への影響を考察した。

鋼中の水素のトラップサイトとしては、介在物、析出物(炭化物)、粒界、転位等があり、これらにより水素挙動が影響される¹³⁾。両鋼についてこれらの組織因子の比較を行った。なお、介在物については両鋼で本質的な差はないと考え、検討は行わなかった。

Fig. 9は抽出レプリカ法による炭化物のTEM写真である。炭化物の大きさは、3.5Ni鋼ではベース鋼よりわずかに小さくなっているが、1.7Si鋼では炭化物が粗大化している。これは、図中にも示したように1.7Si鋼の焼戻し温度がベース鋼に比べ130Kも高いためである。炭化物が凝集、粗大化し、炭化物界面の面積は減少するため、炭化物のみに着目すると、トラップされる水素量も低下する傾向にあると言える。高井ら¹⁴⁾は電気化学的透過法で測定した水素含有量はSiの増加に伴い増加し、これは ϵ 炭化物の増加による水素のトラップサイトの増加が原因としている。しかし、本研究と同一の昇温式分析法で行うと、同一時間浸漬後では本研究と同様の結果になることも示しており、Siの増加により水素の拡散係数が低下し、同一時間内で比較すると、吸蔵水素量が減少するため¹⁴⁾であろう。Siは ϵ 炭化物のセメントタイトへの変態を遅らせることが知られている¹⁵⁾。そのため、同一焼戻し温度で見ると高Si鋼の炭化物は小さいが、同一強度で比較した例はほとんどなく、同一強度で見ると炭化物のサイズには焼戻し温度の上昇量が大きく効き、Si添加鋼といえども炭化物の粗大化したものと考えられる。

Table 4は γ 粒度及び格子歪みの測定結果である。1.7Si鋼は焼入れ温度が高いため、結晶粒径が大きくなっているが、3.5Ni鋼はベース鋼と同じである。単位体積当たりの粒界面積は粒径に反比例する¹⁶⁾ため、Chooらによる¹⁷⁾結晶粒径と

Table 4. Austenite grain size and micro strain.

	Grain boundary		Dislocation
	Grain size(μ m)(Quenching temp.)		Micro strain
N1(base)	6.5	{1193K}	0.45
N5(3.5%Ni)	6.5	{1193K}	0.46(+2%)
S4(1.7%Si)	10.0	{1329K}	0.36(-20%)

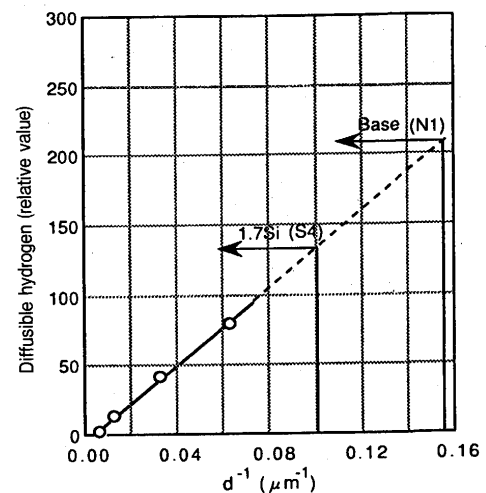


Fig. 10. Effect of grain size on diffusible hydrogen by W.Y.Choo et al.

拡散性水素の関係を再整理し、Fig.10に示した。粒径が大きいほど粒界面積が少なくなり、トラップサイトが減少するため、拡散性水素が減少するといえる。図中に、本研究の結晶粒径を入れて拡散性水素(相対値)を推定すると、ベース鋼(N1)=280、1.7Si鋼(S4)=160でSi添加鋼は約60%となる。実際の測定値はベース鋼=3ppm、1.7Si鋼=1.2ppmでSi添加鋼が約40%であり、この場合は他の組織因子も含んだトータルなトラップサイトとの関連で考える必要があり、粒径の影響のみではないが粒径の影響が非常に大きいことを示している。しかし、Chooらのデータは純鉄でフェライト粒径であることを考慮すると必ずしも本研究のデータに当てはめることもできない。ただ、粒径が大きいほど拡散

Table 5. Summary of trapping site.

	Precipitates	Grain boundary	Dislocation
Ni(base)	---	---	---
N5(3.5%Ni)	the same as base	the same as base	the same as base
S4(1.7%Si)	less than base	less than base	less than base

Table 6. Summary of delayed fracture.

	Surface	Microstructure
Ni	○	--
Si	--	○

○: effective

性水素が減少する傾向はあると言える。

また、格子歪はX線回折により積分幅を測定し、Hallの方法¹⁸⁾により求めた。格子歪は転位だけではなく、他の格子欠陥も含めた形で捉えているため個々の欠陥の区分はできないものの、いずれの格子欠陥も水素のトラップサイトとなるため水素のトラップサイトの評価の一つとして用いた。3.5Ni鋼はベースと同程度であるが、1.7Si鋼は格子歪が小さいことから、水素のトラップサイトが少ないと考えられる。坂本らは同様の方法でPC鋼棒の格子歪を測定し、同一焼戻し温度では高Si鋼の格子歪が大きいことを示している¹⁹⁾。しかしながら、本研究で用いている1420MPa級鋼の硬さがHV450程度であり、坂本らの図からこの硬さ(即ち、同一強度)での格子歪を読みとると高Si鋼の方が低いことが分かり、本研究の結果と一致する。

以上をまとめると、Table 5 のようになる。Si添加鋼はベース鋼に比べ、トラップサイトが少ないが、Ni添加鋼はベース鋼とほとんど同じである。

これらのことから、遅れ破壊特性に及ぼすNiとSiの影響をまとめるとTable 6 のようになる。Si添加鋼は内部の組織因子の変化により、水素侵入を抑制し、遅れ破壊特性を向上させているが、Ni添加鋼は組織因子以外の表面の効果により、水素の侵入が抑制され、遅れ破壊特性が向上していると考えられる。

5. 結言

高強度鋼の遅れ破壊特性の向上を目指し、水素侵入抑制という点からの検討を行うため、Ni及びSiの影響を調べた。結果は以下のようにまとめられる。

(1) 熱処理まま材ではNiとSiはいずれも添加量の増加に伴い、拡散性水素を減少させ、遅れ破壊特性を向上させる。

(2) 表面を研磨することにより、Ni添加鋼では熱処理まま材よりも拡散性水素が増加するが、Si添加鋼では変化しない。しかし、いずれも表面研磨後でも添加量の増加に伴い、拡散性水素は減少する。

(3) Niは熱処理まま材では表面濃化し、水素侵入を抑制するが、さらに遅れ破壊試験中にもNi硫化物が生成し、これも水素侵入を抑制し、遅れ破壊特性を向上させる。Siも表面濃化するが、表面濃化は水素侵入や遅れ破壊特性への影響を及ぼさない。

(4) Ni添加鋼とSi添加鋼の内部の特性を調べるため、水素のトラップサイトの検討を行った結果、Ni添加鋼ではベース鋼に比べ、ほとんど差がない。一方、Si添加鋼では炭化物、オーステナイト粒界、格子歪(転位量に相当)等いずれもトラップサイトがベース鋼に比べ少ないため、侵入水素が低減し、遅れ破壊特性が向上した。

(5) 以上のように、Ni, Siはいずれも表面に濃化し、遅れ破壊特性を向上させるが、そのメカニズムは異なる。Niは表面濃化及び、Ni硫化物が水素侵入を抑制し、遅れ破壊特性を向上させる。一方、Siは内部の組織変化によるトラップサイトの減少により、水素侵入を抑制し、遅れ破壊特性を向上させる。

文 献

- 1) 松山晋作: 遅れ破壊, 日刊工業新聞社, (1989), 17.
- 2) G.Sandoz: Metall.Trans., 2 (1971), 1055.
- 3) 松山晋作: 鉄と鋼, 80 (1994), 679.
- 4) 松本 齊, 中里福和, 倉富直行, 榊田隆弘, 津村輝隆: 材料とプロセス, 7 (1994), 1602.
- 5) 高井健一, 関 純一, 崎田栄一, 高山康一: 鉄と鋼, 79 (1993), 685.
- 6) 金属材料の高温酸化と高温腐食, 腐食防食協会編, 丸善, (1982), 59.
- 7) 山川宏二: 防食技術, 24 (1975), 511.
- 8) Fédération Internationale de la Précontrainte: Report on Prestressing Steel, 5 (1980), 1.
- 9) N.Suzuki, T.Miyagawa, S.Gotoh and T.Takahashi: Wire Journal International, (1986)11, 36.
- 10) 中沢典三, 河部義邦: 日本金属学会誌, 50 (1986), 384.
- 11) 山川宏二, 椿野晴繁, 秋吉浩一, 井上博之, 吉本勝利: 金属表面技術, 38 (1987), 324.
- 12) 福塚淑郎, 中村峻之, 川上平次郎: 日本金属学会会報, 19 (1980), 231.
- 13) J.P.Hirth: Metall.Trans., 11A (1980), 861.
- 14) 高井健一, 関 純一, 山内五郎, 三谷 進: 材料試験技術, 39 (1994), 75.
- 15) C.J.Altstetter, M.Cohen and B.L.Averbach: Trans.Amer.Soc. Metals, 55 (1962), 287.
- 16) 梅本 実, 田村今男: 熱処理, 24 (1984), 334.
- 17) W.Y.Choo and JAI Young Lee: Metall.Trans.A, 13A (1982), 135.
- 18) 仁田 勇: X線結晶学(下), 丸善, (1961), 618.
- 19) 坂本芳一, 高尾慶蔵, 山口洋二: 防食技術, 29 (1980), 330.