

高強度鋼の遅れ破壊における変動応力の効果

井筒 香*・高井 健一*2・南雲 道彦*3

Effect of Cyclic Stressing on Delayed Fracture of High Strength Steel

Kaori IZUTSU, Kenichi TAKAI and Michihiko NAGUMO

Synopsis : The delayed fracture characteristics of a PC bar steel have been examined under the FIP test. Earlier fracture occurs by applying cyclic stress compared with the constant stress even when the maximum stress is the same. The peak temperature of desorption of hydrogen at thermal desorption analysis is about 473K. Both the amount of diffusible hydrogen and desorption rate at room temperature of specimens just after the FIP test are irrelevant to the stress mode. After annealing the specimens at 473K for 30min after the test and reimmersing in the FIP solution, the total amount of diffusible hydrogen decreases to about 2/3. The effect of cyclic stressing appears as the increase in the reduction of hydrogen released up to 473K. It is discussed that the effect of cyclic stressing on the delayed fracture characteristics is through a dynamical interaction of hydrogen with defects produced by plastic deformation.

Key words : delayed fracture ; hydrogen embrittlement ; PC bar steel ; high strength steel ; hydrogen thermal analysis ; hydrogen diffusion ; cyclic stressing.

1. 緒言

鋼の遅れ破壊現象で解明されなければならない問題の一つは、破壊までの時間遅れの原因である。遅れ破壊は通常腐食環境で起きることから、破断時間は鋼中に侵入する水素量とき裂進展速度で決まるとするのが一般的である^{1,2)}。そしてき裂進展には負荷応力に見合った水素量の限界値があることが提案されている³⁾。しかし、実際の高力ボルトなどでは錆がもっとも進行した部位から破壊するとは限らない。また、長時間後の破壊でも破壊起点は試料表面付近にあることが多く⁴⁾、水素の侵入過程のみが破断時間を決定しているとは考え難い。

鋼中の水素は室温での固溶度が著しく小さく、大部分は種々の欠陥にトラップされた状態にある。遅れ破壊に関与する水素がどのような状態にあるのかは、遅れ破壊の機構に関するもっとも本質的な問題であり、近年鋼中の水素の存在状態が昇温放出特性から調べられている⁵⁻⁸⁾。鈴木らは焼戻し温度を変えた高強度鋼で、420K付近で放出される水素量が遅れ破壊特性と関連があり、その水素は室温放置で放出される拡散性の水素であることを報告している⁷⁾。拡散性水素は弱くトラップされた水素であるが、拡散性の水素そのものが遅れ破壊に作用するのであれば、自然環境で使用される際に水素の侵入とともに放出もあるから、試料内部に拡散性の水素が多量に蓄積されて割れ発生に至るとい

うのは自明のことではない。

一方、鋼の疲労において、腐食環境が著しい影響を与えることは腐食疲労としてよく知られている。腐食の立場からは試料表面の保護被膜が繰り返し破壊されるためとされる。中佐らは高強度鋼の遅れ破壊試験で、負荷応力を変動させると下限界応力が著しく低下することを見出している^{9,10)}。高力ボルトの使用状態でも、負荷荷重や温度の変動などによる応力変動は常に予想されることである。しかし、中佐らの研究では応力変動の効果として、一定応力の場合と、それに変動応力を重畳させた場合とを比較しており、変動応力によって最大応力も増加している。そこで、変動応力によって拡散性水素が増加しているか、また変動応力の効果が最大応力を一定にした場合にも起きるかを検討することとした。

著者らは、先にSiおよびCaを添加したPC鋼棒について同様の検討を行ったが¹¹⁾、試料が一貫していなかったために今回改めて実験を行い、さらに水素の状態も詳細に検討した。

2. 実験方法

供試材はプレストレスト(PC)鋼棒用の商用鋼で、その化学成分をTable 1に示した。直径5 mmまたは7 mmに伸線し、高周波焼入れ・焼戻しにより引張り強さ(σ_B)1474MPaとした。Table 2に熱処理条件を示す。遅れ破壊試験はFédér-

平成8年12月2日受付 平成9年4月11日受理 (Received on Dec. 2, 1996; Accepted on Apr. 11, 1997)

* 早稲田大学大学院生 (現: NTT技術開発支援センター) (Graduate Student, Waseda University, now Development Support Center, NTT)

* 2 NTT技術協力センター (Technical Assistance & Support Center, NTT)

* 3 早稲田大学理工学部 (School of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Okubo Shinjuku-ku Tokyo 169)

Table 1. Chemical composition(mass%) of the steel.

C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	N	O
0.316	1.64	0.75	0.009	0.004	0.001	0.023	0.0020	0.0026

Table 2. Heat treatment conditions of the steel for diameters of 5mm and 7mm.

Diameter (mm)	Quenching temp. (K)	Tempering temp. (K)
5	1293	803
7	1298	743

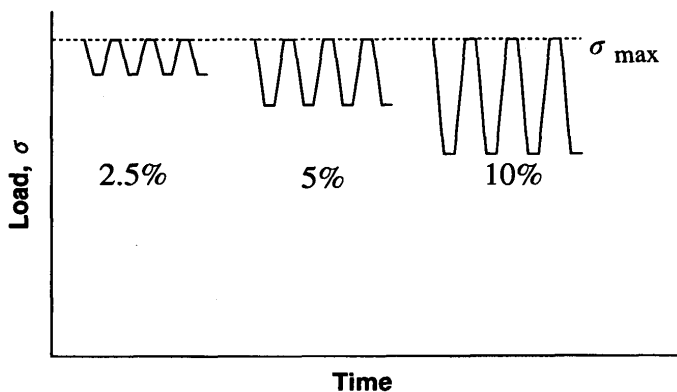


Fig. 1. Schematic illustration of the cyclic loading patterns.

ation Internationale de la Précontrainte(FIP)標準試験法を基本とした。すなわち、323Kに保持した20%チオシアン酸アンモニウム水溶液に試験片を浸漬させながら荷重を負荷し、その荷重を変動させて破断時間を測定した。荷重変動は空気シリンダーで錘を周期的に上下させることによって与えた。荷重変動はFig. 1に示すような台形波形で振幅は最大荷重の2.5, 5, 10%とし、繰り返し周期は5 cpmと10 cpmで行った。今回の実験では荷重変動で振幅を変える場合には最大荷重は一定になるようにしたことが特徴である。荷重変動の効果を最大荷重の変化と区別するために今回の方法を用いた。

遅れ破壊は鋼中の水素が原因で、鋼中の水素はいろいろな状態にあるからこれらを区別せねばならない。とくに、水素の拡散速度が大きいために、遅れ破壊試験後水素分析までに試験片から放出されてしまう水素量にも注意が必要である。水素分析は日鉄テクノロジー(株)に依頼して行ったが、以下のような注意をはらった。

水素の室温放出挙動を求めるために、遅れ破壊試験後の試験片を直ちにドライアイス中で保管し、測定直前に取り出してエタノール中で室温に戻し、表面に付着したエタノールを拭き取って水素捕集容器に入れ、所定時間経過後の放出水素量をガスクロマトグラフにより分析した。ドライアイスから取り出し、水素捕集容器に入れるまでの時間は

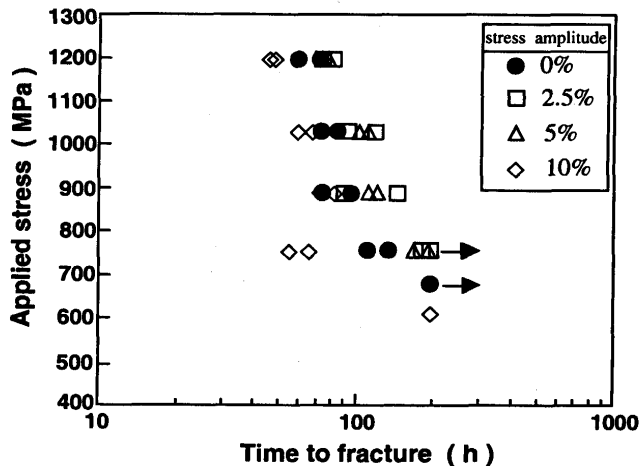


Fig. 2. Delayed fracture diagram for 5mmφ specimens.

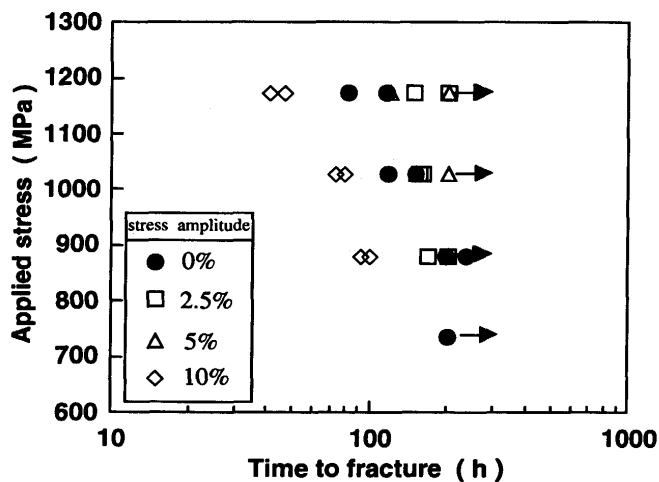


Fig. 3. Delayed fracture diagram for 7mmφ specimens.

3分以内であった。

また、水素の状態分析として四重極質量分析計による真空中加熱放出法を用い、室温から1073Kまでの水素放出曲線を作成した。遅れ破壊試験直後の試験片を約5 cmの長さで切断し、アセトンで拭いてからドライアイス中で保存した。分析直前に試料を取り出し、水中で室温に戻した後表面の酸化膜等を鏡および研磨紙で軽く研磨して除去し、アセトン中で超音波洗浄後冷風乾燥して測定試料とした。ドライアイスから取り出し、測定までに要する時間は質量分析計の排気時間を含めて約15分、最大20分程度であった。さらに、1073Kまで真空中加熱放出させた試料中の残存水素量をLECO社製水素測定装置を用いて溶融法で分析した。この際に、るつぼの大きさの制約のために試料を2 g程度の長さで切断して測定した。

3. 実験結果

Fig. 2 および Fig. 3 に、それぞれ直径 5 mm および 7 mm

の試料の遅れ破壊線図を示した。応力変動振幅は2.5%から10%に変え、比較のために一定応力試験の結果も黒丸で示してある。応力を変動させた場合は、平均応力は定応力の場合よりも低いことに注意が必要である。変動の繰り返し周波数は10cpmである。図にみられるように、0~5%の応力振幅では定応力試験結果とほとんど変わらず、むしろ破断時間が長くなる場合もあるが、10%の振幅では応力変動による破断時間の減少が顕著に認められる。これは5mmおよび7mm径の試料で同様であった。

次に、応力変動の与え方を変えるために、繰り返し周波数を変化させて破断時間を調べた。Fig. 4は応力振幅を10%のときに、繰り返し周波数が5cpmと10cpmの場合の遅れ破壊線図である。繰り返し周波数を高めることにより破断時間の減少が顕著になる効果が7mm径の試料で明らかに認められ、5mm径の試料でも0.5 σ_B のときに認められた。

遅れ破壊した試料の破面は、破壊起点が試料表面近傍にあり、擬へき開(Quasi-cleavage, QC)破面で伝播し、ディンプル破面に移って最後にシアリップで破断する。擬へき開破面には旧オーステナイト粒界(Intergranular, IG)割れが二次割裂的に混在している。0.8 σ_B の定応力で破断した5mm径の試料で、起点部のIG割れが混在したQC破面の例をFig. 5に示した。応力を変動させた場合にも破面形態は基本的には同様であるが、破断時間が減少した際の破面形態の特徴を調べた。Fig. 6は破断時間が異なる5mm径の材料に

おいて、水素脆性破面の特徴であるQCとIGの混在破面が全体の破面に占める比率を示したものである。図中の白丸は遅れ破壊に結果が表れた応力変動振幅10%の場合である。この図から、変動応力の影響としては、同一破断時間においてもIGとQCで特徴づけられる水素脆性破面の比率が大きくなっていることが認められる。

そこで次に遅れ破壊試験と鋼中水素の状態との関係を調べた。まず、FIP試験において水素が吸収される様子を調べた結果がFig. 7である。Fig. 7aは5mm径の材料を0.5 σ_B の定応力で、Fig. 7bはそれに10%の応力変動を与えて1~40h浸漬させた試料の真空中加熱放出曲線である。いずれも約450Kに単一ピークを持ち、放出量は浸漬時間とともに増加する。Fig. 8はピークの面積から求めた放出水素量の浸漬時間依存性を示したもので、定応力と変動応力とではほとんど差はない。すなわち、応力変動によって遅れ破壊は促進されているが、それは350~600Kの加熱で放出される水素量や吸収

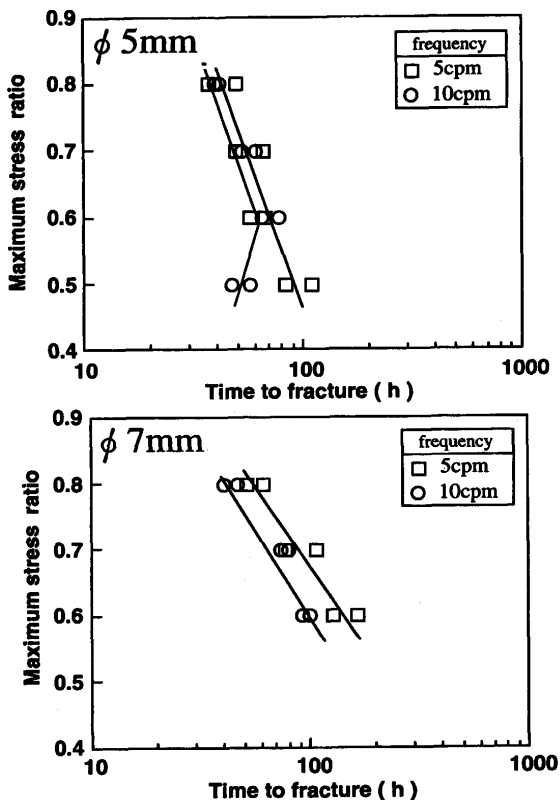


Fig. 4. Delayed fracture diagram for specimens subjected to cyclic loading at 5 or 10 cpm.

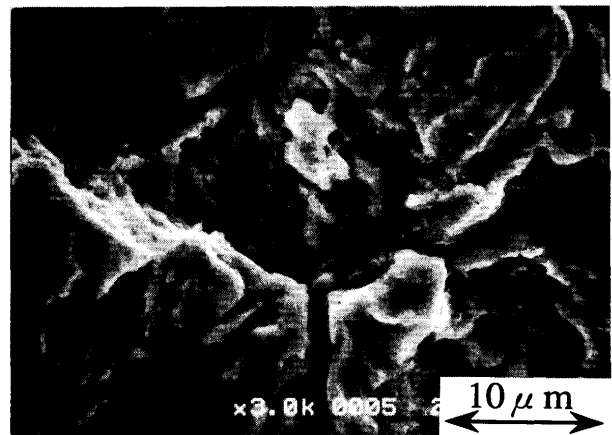


Fig. 5. Fractograph of a 5mm ϕ specimen failed at 68.3h under testing at 0.8 σ_B , showing intergranular cracking.

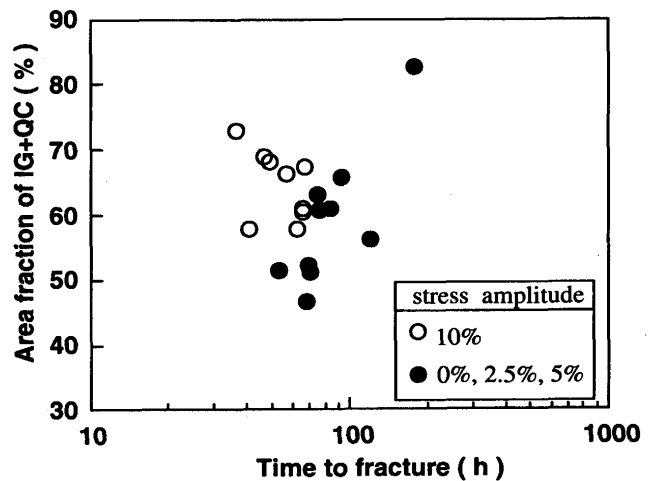


Fig. 6. Areal fraction of intergranular and quasi-cleavage fracture for 5mm ϕ specimens with/without cyclic loading.

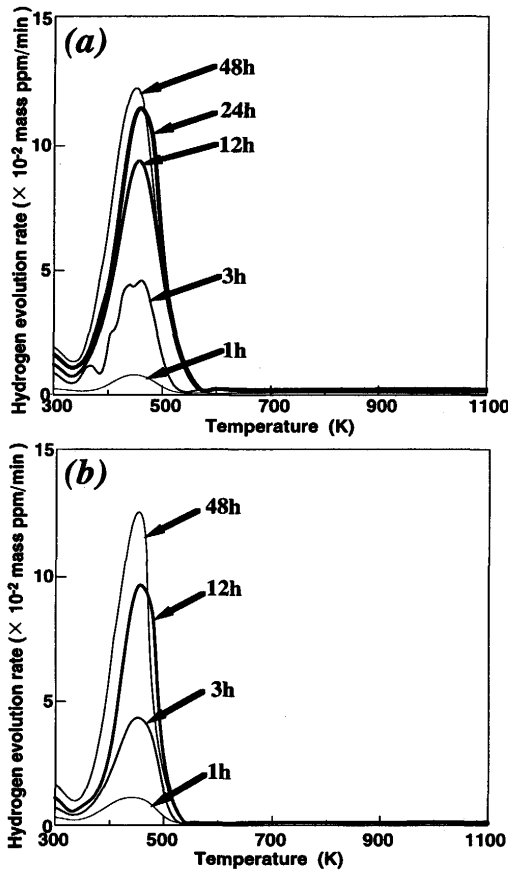


Fig. 7. Hydrogen evolution curves during heating for specimens subjected to the FIP test for various periods (a) under a constant stress of $0.5\sigma_B$, (b) added with cyclic stressing of 10% in amplitude.

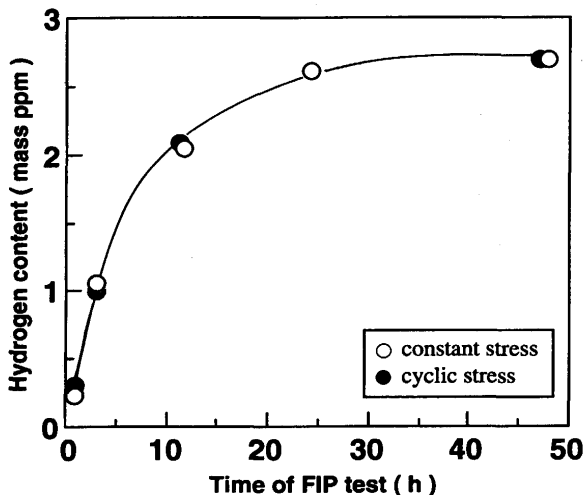


Fig. 8. Hydrogen evolved at the temperature range of the first peak in Fig.7 for specimens tested with/without cyclic loading.

速度が増加しているためではない。

しかし、真空中加熱放出法では、測定に入る前に試料から水素が一部放出されてしまう可能性がある。そこで、 $0.5\sigma_B$ の定応力とそれに10%の応力変動を与え、24hのFIP試験

Table 3. Absorbed hydrogen in specimens subjected to the FIP test for 24h under a stress of $0.5\sigma_B$ with/without stress cycling. The amounts of hydrogen diffused out during keeping at room temperature, during successive heating up to 1273K and the residual one measured on melting are separately listed. A specimen dipped in the FIP solution without loading, 24N, is also included.

Stress condition	Specimens	Evolved hydrogen at R.T. (mass ppm)	Evolved hydrogen up to 1073K (mass ppm)	Hydrogen by melting analysis (mass ppm)	Total hydrogen (mass ppm)
constant stress	24B-48h	3.131	0.719	0.30	4.15
	24B-12h	1.779	1.969	0.30	4.05
	24B-3h	0.473	3.246	0.40	4.12
	24B-0h	-	4.044	0.30	4.34
	24B-Z	-	-	3.40	3.40
cyclic stress	24H-48h	5.069	0.378	0.44	5.89
	24H-12h	3.315	1.664	0.24	5.22
	24H-3h	1.268	3.414	0.25	4.93
	24H-0h	-	4.224	0.26	4.48
	24H-Z	-	-	4.25	4.25
no stress	24N-0h	-	3.737	0.26	4.00

を行った試料について、常温での水素放出挙動を測定した。さらに、常温で所定時間水素を放出させた試料に残存する水素を真空中加熱放出法で測定した。さらに、1073Kまでの昇温でも残存している水素量を溶融法で測定した。これらの結果をTable 3にまとめた。表で例えば24B48Hは、FIP液に24h浸漬し、48h室温に放置した試料を意味する。24B-Z、24H-Zは試験後の全水素量を直接溶融法で分析した試料である。また24Nは比較のために無負荷でFIP液に24h浸漬した試料である。24B-Zは他の試料に比べて水素量が少ないが、溶融法では試料が小さいために分析までのハンドリング中に放出された水素が多いためと考えられる。

Table 3では、変動応力によって室温および1073Kまでの昇温時に放出される水素量が増加しているが、水素量の絶対値が他の場合と比べて異常に多いと思われる。Table 3は24Bと24Hとで異なる時期に試験および分析をした試料についての結果であるので、改めて定応力と変動応力とを負荷した試料で水素放出挙動を測定した。Fig. 9はその結果であって、それぞれ2回の試験を行い、再現性を確かめた。この結果からは、常温での水素放出挙動に変動応力の有意な効果は認められなかった。

次に、遅れ破壊挙動に対応する水素の変化を明らかにするために以下の実験を行った。著者の一人は先にフェライト・パーライト鋼で、塑性変形させた試料では拡散性水素が増加し、変形試料を500K程度の温度で回復させると、その後の水素添加でも拡散性水素は激減することを見出している¹²⁾。そこで、今回の試料でも $0.5\sigma_B$ の定応力あるいはそれに10%の変動応力でFIP試験後に473K、30minの回復処理を施し、次いでFIP試験液に48hの無負荷浸漬をして改めて水素を吸収させた試料について、1073Kまでの真空加熱水

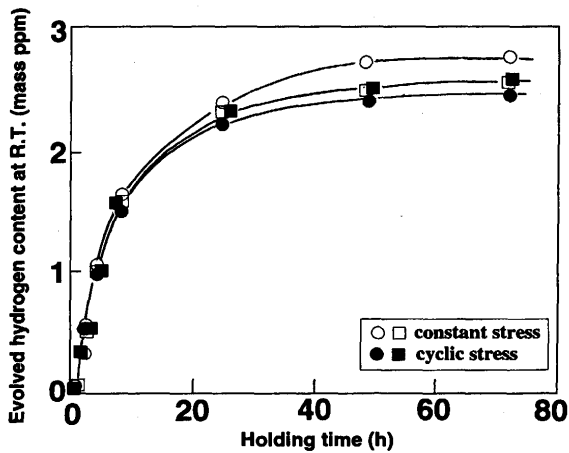


Fig. 9. Hydrogen evolution rate at room temperature from specimens subjected to the FIP test at $0.5\sigma_B$ for 24h with/without cyclic loading.

Table 4. Hydrogen evolved during heating from specimens subjected to FIP test for 48h under stress of $0.5\sigma_B$, and from specimens annealed at 474K for 30min after the test and re-immersed in the FIP solution for 48 without loading.

Stress condition	Specimens	Evolved hydrogen between R.T. and 473K (mass ppm)	$\Delta H_{R.T. \sim 473K^*}$ (mass ppm)	Evolved hydrogen between R.T. and 1073K (mass ppm)	$\Delta H_{R.T. \sim 1073K^*}$ (mass ppm)
constant stress	48B	1.863	0.642	3.105	1.208
	48B-473K	1.221		1.897	
cyclic stress	48H	2.148	0.728	3.155	1.042
	48H-473K	1.420		2.113	

* ΔH denotes the difference between as-tested and annealed specimens.

素分析を行った。Table 4はその結果である。473Kの回復処理によりその後吸収する拡散性水素量は、試験直後の値よりも約30~40%減少している。この結果は、負荷状態では無負荷状態に比べて拡散性水素の増加が著しいことを意味するが、その傾向は定応力と変動応力とでほとんど同じであった。しかし、ここで問題になるのが回復処理前後の放出水素量の差である。この値は、1073Kまでの放出水素量では定応力試料の方が約15%多いが、回復処理を行った473Kまででは逆に変動応力試料の減少分が約13%多くなっている。

4. 考察

PC鋼棒の遅れ破壊試験において負荷応力を変動させると早期に破断するという前回の結果¹¹⁾は今回の実験で確認された。我々の実験では最大応力は一定に保っており、また繰り返し周波数を大きくするとその効果が大きくなることから変動そのものに意味があることが明らかである。従来、

変動応力の効果は、試料表面の保護被膜が破壊されて、水素吸収が起きやすくなるためと考えられているが、水素分析の結果は水素総量および遅れ破壊に寄与するとされている拡散性水素量ともに有意な差はほとんどみられなかった。この結果は応力変動の効果が単純に水素吸収量によるものではないことを意味している。水素分析は水素が微量であり、また試料からの水素の離脱が早いために測定値にばらつきを免れないが、今回の実験では、水素分析の試料を採取する試験時間を、拡散性水素量がほぼ飽和する段階で一定にして、遅れ破壊に関係する水素吸収過程をできるだけ正確に比較してある。

近年、水素の昇温放出特性から、遅れ破壊に関係する水素の研究が活発になっている。PC鋼線では、室温で48h以上放置した後に残留する非拡散性水素は遅れ破壊に無関係であり¹³⁾、400~500K付近に放出ピークを持つ拡散性水素量から鋼の遅れ破壊感受性を求めようとする試みがなされている⁷⁾。しかし、今回の場合でも、また旧オーステナイト粒界に析出フェライトを析出させて遅れ破壊特性を改善した場合⁴⁾での、拡散性水素量と遅れ破壊特性を改善した場合⁴⁾でも、拡散性水素量と遅れ破壊特性との直接的な対応は認められなかった。一方、拡散性水素は試料に塑性変形を与えると増加し¹⁴⁾、今回の実験でもTable 3の24Nの試料との比較でみられるように確かめられた。このことは塑性変形によって水素の弱いトラップサイトが新たに生成されることを意味するが、昇温放出法による拡散性水素の推定では、昇温操作自体によって変形試料の回復が起きる。著者らはトリチウムを用いた実験で、フェライト鋼の変形試料を昇温回復させると、その後拡散性のトリチウムをほとんど吸蔵しなくなるを見出している^{12,15)}。この際にトリチウムを吸蔵しなくなる回復温度は拡散性水素の放出温度と一致する。鈴木らもマルテンサイト鋼で塑性歪みを与えた後、473Kで回復処理をすると、その後の水素添加した場合に拡散性水素は無歪み材とほぼ等しくなることを報告している¹⁴⁾。したがって、昇温放出される水素の一部は、昇温時にトラップサイトが消滅するために放出されるものであり、拡散性水素量はトラップサイトの量に対応する部分があることになる。

今回の試料では、473K、30minでの回復処理によってもその後の水素吸収させると相当量の拡散性水素を吸蔵するが、Table 4に示したように回復前の試料と比較すると、その量は明らかに減少していた。この減少分が、回復処理によって消滅するトラップサイト、すなわち格子欠陥の量に対応すると考えて、回復処理前後の水素量の差を比較すると、1073Kまでの放出水素量では定荷重試験試料の方がむしろ多かった。しかし、回復処理が473Kで行われたことから、473Kまでの放出水素量で比較すると、逆に変動応力試験試料における減少量が定応力試験試料よりも約13%多かった。

今回の試料では、水素の昇温放出ピーク温度は約473Kで

あり、フェライト鋼および前回の炉加熱処理をしたPC鋼棒よりも高い^{11,12)}。また、フェライト鋼と異なり、FIP試験後に473Kの回復処理を行っても、減少するものなお相当量の拡散性水素の吸蔵ができる。これは、拡散性水素に変形の効果を受けるものと、本来の金属組織に起因するものがあることを意味している。今回の試料は、高周波で短時間の熱処理を受けているために旧オーステナイト粒径がきわめて微細である。他の例^{11,12,14)}に比べて、放出ピーク温度が高温側にずれていること、また回復処理後でも吸蔵される拡散性水素が多いことは、おそらく旧オーステナイト結晶粒界や高周波短時間焼戻しによる微細析出物におけるトラップサイトが多いためであろう。

注目されるのは、回復処理によって消滅する拡散性水素である。回復処理が473Kで行われているので、回復処理によってトラップサイトが消滅するとすれば、473Kまでの拡散性水素と比較することが妥当である。今回の場合は金属組織に起因する拡散性水素が多いために、回復処理によって消滅する拡散性水素量の定応力と変動応力の場合の差は、もとの全拡散性水素量の数%である。測定値のばらつきを考えれば、比較には慎重であるべきである。しかし、変動応力の試料が、573Kまでの放出水素量がむしろ少ないのに、473Kまででは多くなっていることは、473Kの回復処理で減少する水素量が、試料のばらつきを考えても、応力変動によって増加することを支持するものと考えられる。回復処理による拡散水素吸蔵量の減少は、回復処理で消滅するトラップサイト量に対応すると考えれば、変動応力により塑性変形で生成し、回復処理で消滅するトラップサイト、すなわち欠陥量が増加するという結論になる。

そこで、遅れ破壊で破断時間を支配している機構は、もちろん鋼への水素の侵入があることが前提であるが、表面反応だけではなく、塑性変形によって生ずる欠陥と水素との相互作用により、水素量そのものよりも、欠陥量自体が増加する過程にあることが予想される。その際に、いろいろな原因で変動する荷重は欠陥量を増加させるものであろう。繰り返し周波数を早くすると遅れ破壊の促進が大きいことはこの考えを支持し、応力変動の効果は欠陥の動的な生成およびトラップサイトからの水素の離脱と再捕捉にあると思われるが、これについては改めて詳しい検討を行う予定である。

5. 結言

高周波で熱処理されたPC鋼棒のFIP遅れ破壊試験で、最大応力を一定にして応力を変動させても、破断時間が短縮される。繰り返し周波数を早くすると、その効果が大きくなる。水素の存在状態は室温までの放出速度では定応力試験と変動応力試験で差がなかった。また真空加熱放出特性で調べると、いわゆる拡散性水素に相当する放出ピーク温度は約473Kで、拡散性水素にもほとんど差はなかった。一方、48hのFIP試験後に473K、30minの回復処理を行い、再びFIP液に浸漬して水素を吸収させると、拡散性水素量はFIP試験後の値の約2/3に減少し、473Kまでに放出される水素の減少量は変動応力試験を行った試料が約13%多かった。応力変動の効果は、水素吸収速度にあるのではなく、塑性変形で生成される欠陥と水素との動的な相互作用によるものと考えられる。

本研究の経費の一部は文部省科学研究補助金07650773によるものであり、また日本鉄鋼協会「高強度鋼の遅れ破壊機構」共同研究会の一環として行われたものである。本研究に用いた試料は共同研究会の共通試料としてネツレン(株)から提供されたもので、ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) D.P.Williams and H.G.Nelson: Metall. Trans., **1** (1970), 63.
- 2) W.W.Gerberich, T.Livne, X.-F.Chen and M.Kaczorowski: Metall. Trans., **19A** (1988), 1319.
- 3) R.W.Pasco and P.J.Ficalora: Acta Metall., **31** (1983), 541.
- 4) 渡辺 純, 高井健一, 南雲道彦: 鉄と鋼, **82** (1996), 947.
- 5) W.Y.Choo and J.Y.Lee: Metall. Trans., **13A** (1982), 135.
- 6) 草開清志, 久保 孝, 大岡耕之, 松山政夫, 渡辺国昭: 日本金属学会誌, **51** (1987), 174.
- 7) 鈴木信一, 石井伸幸, 宮川田宏明: 鉄と鋼, **79** (1993), 227.
- 8) 高井健一, 関 純一, 山内五郎: 鉄と鋼, **80** (1994), 61.
- 9) 中佐啓治郎, 木戸光夫, 武井英雄: 日本金属学会誌, **40** (1976), 744.
- 10) 木戸光夫, 中佐啓治郎, 武井英雄: 鉄と鋼, **65** (1979), 535.
- 11) 井筒 香, 高井健一, 南雲道彦: 材料とプロセス, **7** (1994), 1622.
- 12) 太田恵子, 斎藤秀雄, 森 実, 石田洋一, 南雲道彦: 日本金属学会春季講演大会概要集, (1995), 299.
- 13) 高井健一, 本間芳和: 鉄と鋼, **81** (1995), 1025.
- 14) 鈴木信一, 石井伸幸, 土田 豊: 鉄と鋼, **80** (1994), 49.
- 15) 青木美智子, 斎藤秀雄, 森 実, 石田洋一, 南雲道彦: 日本金属学会誌, **58** (1994), 1141.