

# 高強度鋼の遅れ破壊評価方法と遅れ破壊克服技術

樽井 敏三\*・山崎 真吾\*

Evaluation Method of Delayed Fracture Property and Overcoming Techniques of Delayed Fracture of High Strength Steels

Toshimi TARUI and Shingo YAMASAKI

**Synopsis :** The evaluation methods of the delayed fracture properties of high strength steels and the methods which improve the delayed fracture resistance of steels have been reviewed. The evaluation method which is crucial for the development of steels with high strength has yet to be authorized. However, a new evaluating method which adopts the critical hydrogen concentration for fracture and the hydrogen concentration which is absorbed from the environment as parameters has been proposed. It was verified that evaluation using this method showed good agreement with exposure tests of bolts in the service environment, and this method is being applied not only to delayed fracture but to other hydrogen embrittlement problems.

To improve the delayed fracture properties of steels, the hydrogen trapping phenomenon in alloy carbides such as VC, Mo<sub>2</sub>C and TiC, and the TMCP process have been researched extensively. By using these methods, the development of high strength steels with excellent hydrogen embrittlement resistance has progressed.

**Key words :** delayed fracture; hydrogen embrittlement; high strength steel; hydrogen analysis; testing method.

## 1. はじめに

F11T超の高力ボルトにおいて問題となったように、鉄鋼材料の高強度化を阻害している要因の一つは、遅れ破壊である。遅れ破壊は、腐食やめっき等によって外部から鋼材中に侵入した極微量の水素に起因して発生し、強度が高くなるほど遅れ破壊感受性は増加する。最近、高強度鋼の遅れ破壊の克服に向けて、鋼材開発が活発化している。遅れ破壊は、施工・組立てから破壊発生まで長いもので10年以上に及ぶ場合があるため、鋼材開発を行うに当たっては、促進試験で遅れ破壊特性を評価している。ここで問題となるのは、実環境での遅れ破壊特性を保証できる評価方法がいまだに標準化されていない点にあり、それゆえ、各機関がそれぞれ独自の評価方法を用いている場合が多いことにある。同一の鋼材でも評価方法によって遅れ破壊特性が異なる場合が多々あるため、標準的評価方法が存在しないということは、高強度鋼の実用化を妨げているばかりではなく、遅れ破壊特性に及ぼすメタラジック的要因の理解や遅れ破壊の理論的解明を妨げている側面もある。

本稿では、主として鋼材の製造メーカーの立場から従来の遅れ破壊評価方法とその問題点、最近の評価方法の考え方とその応用例、さらに耐遅れ破壊特性の向上技術に関する研究動向について述べる。なお、水素脆化機構や研究動向に関するレビューや解説は、多くの文献<sup>1-16)</sup>があるので参照されたい。

## 2. 従来の遅れ破壊評価方法とその問題点

従来の遅れ破壊の促進評価方法<sup>6,12)</sup>は、大きく分けると、1)定荷重試験による遅れ破壊限界応力あるいは破断時間を求める方法、2) SSRT 試験法 (Slow Strain Rate Technique: 低ひずみ速度試験法) による破断応力や伸び等の延性パラメータを求める方法、3) 予亀裂試験片を用いて破壊力学パラメータを求める方法、がある。負荷応力モードとして引張、曲げ、試験片形状として切欠き、平滑、さらに水素チャージ条件として種々の試験溶液、陰極チャージ条件等を考慮すれば、その組み合わせは非常に多岐にわたり、現在でも多種多様な評価方法が使われている。以下に、比較的多く用いられている JIS 原案法と FIP 試験の例を通して、その問題点について述べる。

JIS 原案法<sup>6)</sup>は、引張強さが約 1000 MPa 以上の高力ボルトの遅れ破壊試験方法として、1981 年に建材試験センターから提案された方法である。この方法は、ボルトあるいはその素材から採取したシャルピー試験片タイプの切欠き試験片を、25°C の pH 2 の塩酸緩衝溶液中で、片持ち曲げで荷重を負荷して破壊応力と破壊時間の関係を測定するものである。評価指標としては、金属材料の疲れ試験方法と同様に、得られた応力-破断時間曲線において、指定された試験時間に対応する応力 (時間強さ)、あるいは応力-破断時間曲線が水平となる場合は水平線の表す応力 (遅れ破壊限度) を取る。また、FIP 試験<sup>17)</sup>は PC 鋼材の応力腐食

割れ特性を評価するために、国際プレストレストコンクリート連盟 (Fédération Internationale de la Précontrainte) が、1970～1975年にかけて世界各国の研究機関の試験方法を検討し、それを基に1978年に再現性・簡易性の観点から遅れ破壊特性の標準試験方法として採用した評価方法である。この試験方法は、切欠きなしの製品ままの丸棒を50°Cの20% NH<sub>4</sub>SCN溶液中に浸漬し、引張強さの80%の定引張荷重を負荷して、破断までの時間を評価する方法である。

これらの評価方法の問題は、促進試験の結果と実環境中の遅れ破壊特性の対応が裏付けられていない点にある。これに対して、松山<sup>6)</sup>は、鉄道橋に用いられたボルトの遅れ破壊発生状況およびボルト暴露試験の結果とJIS原案法の試験結果から、ボルトの硬さ範囲がHRC35～40の場合、遅れ破壊限度比が0.6以上であれば安全という判定基準を示した。その後、山崎ら<sup>18)</sup>は、鋼種と強度を変化させた高力ボルトの暴露試験とJIS原案法による評価を行った結果、両者で評価結果が一致せず、JIS原案法では鋼種間の相対的評価さえ信頼性に欠けると報告している。従来の評価方法において暴露試験と結果が一致しない最大の要因は、酸溶液中における鋼材への水素侵入特性が実環境とは異なるためと考えられている。Fig. 1<sup>19)</sup>に化学成分と強度が異なる4鋼種を用いて、各種環境における侵入水素量を測定した例を示す。環境や鋼種によって侵入水素量が大幅に変化し、また鋼種間の侵入水素量は環境条件によって逆転する場合があることを示している。従来の評価方法による破断応力や破断時間は、鋼材自体の遅れ破壊特性と水素侵入特性の両者によって影響される。酸溶液中での水素侵入特性が実環境と同じであれば、実環境の遅れ破壊特性を評価することが可能であるが、実際はかなり異なるため、実環境での遅れ破壊特性を保証できない、あるいは評価方法が異なると鋼種間の相対的順位が逆転するという課題があった。また、酸溶液中に浸漬した状態での破断時間や破断応力では、侵入水素特性と鋼材自体の遅れ破壊特性のいずれの影響が大きいかを判別することができず、鋼材開発を進める上でもデメリットとなっていた。

### 3. 遅れ破壊評価方法の最近の動向

#### 3.1 水素量を基準とした遅れ破壊評価方法

遅れ破壊機構はいまだに明確でないものの、鋼材中へ水素が侵入・集積し、ある水素量に達すると亀裂が発生し伝播するプロセスで起きると考えられている。この観点に基づいて、鈴木ら<sup>20)</sup>は水素量を基準とした遅れ破壊評価方法を提案し、さらに山崎ら<sup>18)</sup>が改良を加えた方法が注目されている。この考え方の基本は、

- ①鋼材が遅れ破壊を起こさない上限の拡散性水素量 (限界拡散性水素量[Hc])

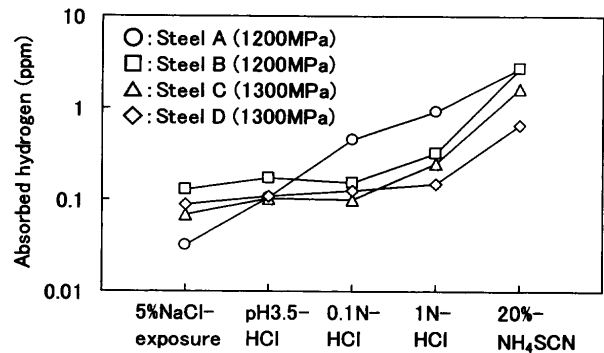


Fig. 1. Effect of environmental conditions on absorbed diffusible hydrogen.<sup>19)</sup>

#### ②環境から鋼材中に侵入する拡散性水素量 (侵入水素量 [He])

の両者を測定し、[Hc]が[He]よりも大きな鋼材であれば、遅れ破壊が起きないと判定するものである。遅れ破壊は水素によって起きるため、水素量を基準とした評価方法は、極めて合理的な考え方である。また、櫛田ら<sup>21)</sup>は電気化学的水素透過法を用いることによって、遅れ破壊試験時の水素侵入量をコントロールし、実環境を想定した水素チャージ条件下における遅れ破壊限界応力、あるいは実使用を想定した応力における限界拡散性水素量を同定する手法を提案している。いずれの手法においても、環境からの侵入水素量と破壊の限界水素量の対比により、遅れ破壊特性を評価する点がポイントである。さらにIkedaら<sup>22)</sup>は、湿潤硫化水素環境で使用されるラインパイプのHIC (Hydrogen Induced Cracking, 水素誘起割れ)の発生において、上記と同様な考え方を既に提案・実証している。

HIC, SSC (Sulfide Stress Cracking, 硫化物応力割れ)や溶接部の低温割れも遅れ破壊と同様に水素によって起きる破壊現象であるが、前者が1～10 mass ppmオーダーの水素で発生するのに対して、高強度鋼の遅れ破壊では0.1 mass ppmオーダーの極微量水素で起きることが特徴である。遅れ破壊に対しても、水素量を基準とした評価方法を可能にした背景は、0.01 ppmの精度で水素を測定できるガスクロマトグラフや4重極型質量分析装置が開発された貢献が大きい<sup>20,23)</sup>。Fig. 2<sup>24)</sup>に共析組成のパークライト鋼を伸線加工した高炭素鋼線に水素チャージを行い、その後、ガスクロマトグラフを用いた昇温水素分析法で測定した際の水素放出曲線の例を示す。約100°Cで放出される第1ピークの水素と300°C前後で放出される第2ピークの水素が存在していることがわかる<sup>25)</sup>。この内、第1ピークの水素は水素チャージ後に室温で放置すると、その量が低下することから、拡散性水素と呼ばれている。遅れ破壊は常温で起きる事実から理解されるように、拡散性水素が遅れ破壊を引き起こす水素と考えられている<sup>20)</sup>。また、 $\alpha$ 鉄の室温における平衡水素濃度は、0.1 MPaの水素中で0.001 mass ppmと見積もられている<sup>26)</sup>。従って、鋼材に侵入した拡散性水素の

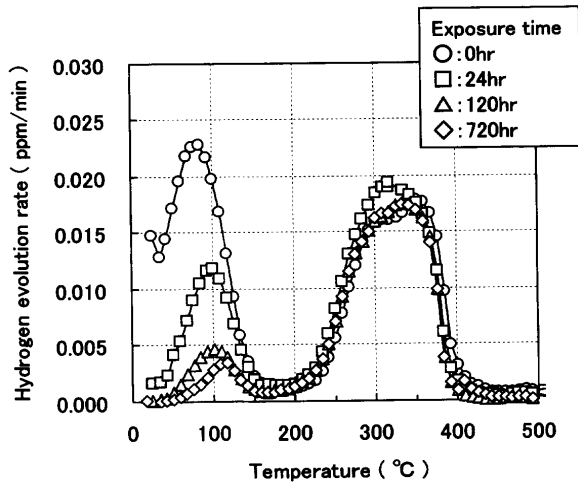


Fig. 2. Hydrogen evolution rate curves of high carbon steel wire.<sup>24)</sup>

大半は、転位、粒界、空孔の格子欠陥や析出物、介在物にトラップされていると考えられている。一方、第2ピークの水素は、Fig. 2に示したように室温放置でその量がほとんど低下しない事実から、非拡散性水素と呼ばれている。非拡散性水素は遅れ破壊に対して影響しないことが確認されている<sup>20,27)</sup>。なお、300°C前後の第2ピークの水素は、通常の焼戻しマルテンサイト鋼では現れず、高炭素鋼線<sup>25)</sup>やMs点の低いマルテンサイト鋼<sup>24)</sup>で確認されている。この水素は、フェライト/セメンタイト界面<sup>28)</sup>、転位芯<sup>24)</sup>にトラップされていると提案されているが、明確になっていない。

次に、限界拡散性水素量と侵入水素量を測定する方法について述べる。現状では、任意の水素量をチャージした後に負荷を行う方法<sup>18,20)</sup>と、水素チャージと負荷を同時に行う方法<sup>21)</sup>に大別されるが、紙面の都合上、前者の方法に絞って説明する。まず、切欠きを有する試験片に陰極水素チャージ等で任意の拡散性水素量を侵入させた後、試験片からの水素放出を防止するためにCd等のめっき処理を施し、さらに試験片内部の水素濃度の均一化のために室温で24時間放置する。その後、大気中で定荷重の遅れ破壊試験を行い、破断時間を測定する。遅れ破壊試験後に、めっきを除去し、昇温式水素分析法により試験片中の拡散性水素量を測定する。Fig. 3<sup>18)</sup>に拡散性水素量と破断時間の関係を示す。拡散性水素量の低下に伴って、遅れ破断時間は長くなり、ある水素量以下では破断しない限界の水素量が存在することがわかる。ここで、遅れ破壊が発生しない拡散性水素量の上限値を限界拡散性水素量[Hc]と定義する<sup>20)</sup>。同一の鋼種であれば、[Hc]は鋼材強度が増加するほど低下し<sup>20)</sup>、また、Fig. 4<sup>29)</sup>に示すように負荷応力が増加するほど、切欠き部の応力集中係数(Kt)が増加するほど、[Hc]が低下することが確認されており、従来の遅れ破壊に関する事実と良く一致している。従って、一定の応力状態では、

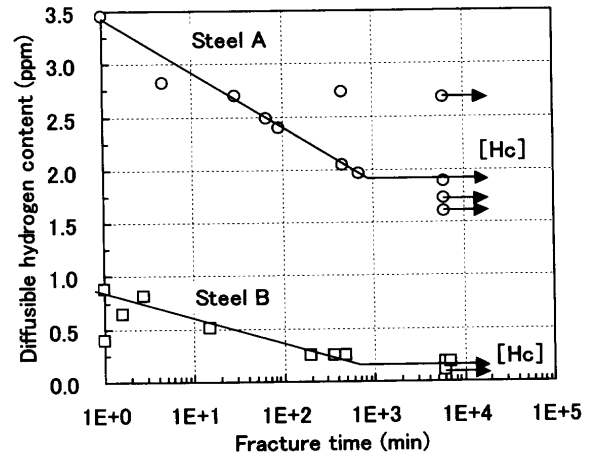


Fig. 3. Relationship between diffusible hydrogen concentration and time to fracture on delayed fracture test.<sup>18)</sup>

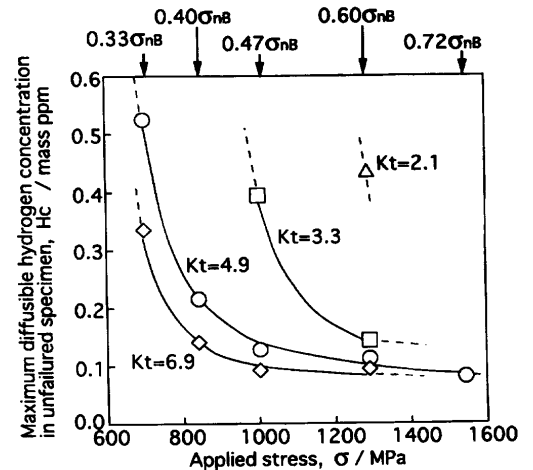


Fig. 4. Effect of stress concentration factor and applied stress on critical hydrogen content.<sup>29)</sup>

[Hc]は鋼材の化学成分、熱処理条件、強度等によって変化する鋼材固有の特性値であり、[Hc]が高い鋼材ほど耐遅れ破壊特性が優れていると考えられている。なお、[Hc]の測定は、必ずしも上記の方法だけではなく、従来から行われている腐食溶液中での遅れ破壊試験後に水素分析を行って求めることも可能である。限界拡散性水素量による評価例は近年増加し、共通の指標で鋼材の耐遅れ破壊特性を議論する土壌ができてきた。

一方、環境から鋼材中に侵入する拡散性水素量[He]は、暴露試験やサイクル腐食試験による促進試験を行い、昇温水素分析法で求めることができる。1800 MPa級鋼線を用いて、3%食塩水を1回/日散布する大気腐食試験および水道水によるサイクル腐食試験における侵入水素量と腐食期間の関係をFig. 5<sup>30)</sup>に示す。侵入水素量は、腐食環境によって異なるとともに、それぞれの腐食環境に応じて許容できる水素量が存在することがわかる。環境が一定であれば、侵入水素量は転位などの格子欠陥密度に依存すると考えられているが、自然環境やサイクル腐食試験における

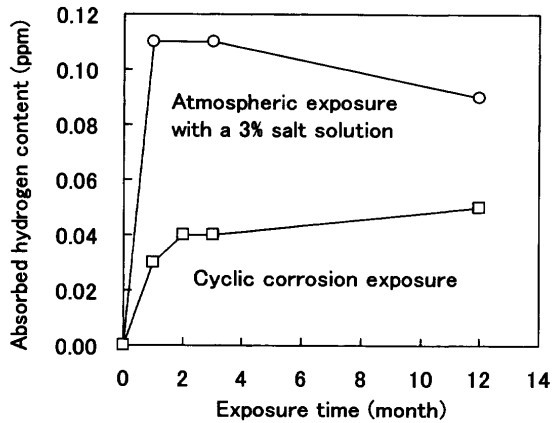


Fig. 5. Relationship between absorbed diffusible hydrogen concentration from environments into high carbon steel wire and exposure time.<sup>30)</sup>

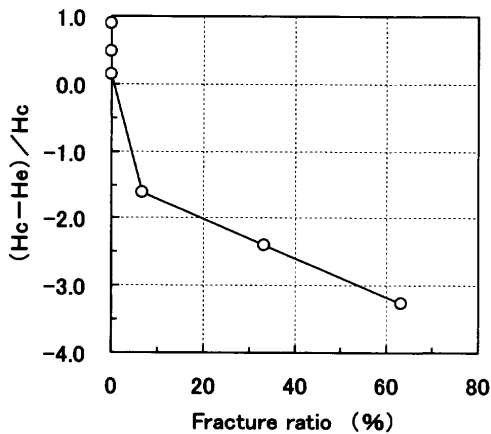


Fig. 6. Relationship between delayed fracture ratio by exposure test and  $(Hc-He)/Hc$  by accelerated delayed fracture test.<sup>18)</sup>

1200~1500 MPaの強度範囲の焼戻しマルテンサイト鋼への侵入水素量は、0.1 ppm前後の報告例が多い<sup>31-34)</sup>。遅れ破壊が発生しやすい1500 MPa級鋼の[Hc]が0.1 ppmオーダーであることを考えると、妥当な値になっている。また、日本鉄鋼協会の遅れ破壊研究会(1993~1997)<sup>13)</sup>、構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究(1998~)<sup>34)</sup>において、日本各地で暴露試験を行い、[He]の調査が行われており、実環境での[He]のデータが蓄積されつつある。さらに、物質・材料研究機構の超鉄鋼材料研究プロジェクト<sup>35)</sup>においても、各種高強度鋼材の暴露試験が予定されている。

Fig. 6<sup>18)</sup>に化学成分と熱処理条件によって引張強さを1078~1627 MPaに変化させた6種類のボルトについて、暴露試験の破断率と水素量を基準とした評価試験の対応結果を示す。[Hc]が[He]よりも大きいボルト、すなわち、 $[Hc]-[He]$ が正であるボルトは、暴露試験においても遅れ破壊が発生せず、負の値が大きいボルトほど暴露試験での破断率が増加することがわかる。従って、水素量を基準とした評価方法で、実環境での遅れ破壊特性を評価できると

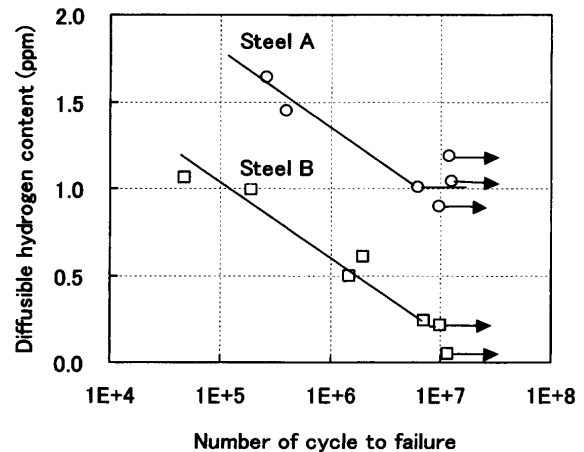


Fig. 7. Effect of diffusible hydrogen concentration on fatigue life in high strength steels.<sup>38)</sup>

考えられている<sup>18)</sup>。

### 3.2 他の水素脆化現象への応用例

ばね鋼、軸受け鋼等の高強度鋼では、介在物を起点とした内部疲労破壊が発生しやすく、高強度化しても疲労強度がそれに応じて増加しない問題がある。最近、村上ら<sup>36)</sup>は、内部疲労破壊は水素脆化現象に起因して発生することを提案している。また、転動疲労において、WEC (White Etching Constituent)と呼ばれている白色組織が形成され、それを起点として剥離する現象が起きることは良く知られている。WECも潤滑油から鋼材中に侵入した水素に起因して発生する水素脆化現象であることが明確になりつつある<sup>37)</sup>。このような水素脆化現象に対しても、水素量を基準とした評価方法が適用されている。

平滑試験片に水素チャージ後Cdめっきを施し、通常の疲労限度の90%の一定応力で回転曲げ疲労試験を行い、拡散性水素量と疲労寿命の関係について解析した小畑ら<sup>38)</sup>の結果をFig. 7に示す。拡散性水素量が増加すると内部疲労破壊が発生する寿命が低下するが、遅れ破壊の[Hc]と同様に、ある限界の拡散水素量以下では内部疲労破壊が発生しなくなる拡散性水素量が存在することがわかる。また、疲労の[Hc]は、鋼材強度や鋼種によって変化する固有値であることを示している。水素チャージを行った転動疲労においても、鋼中水素濃度がある臨界値を超えると、組織変化の形態が変化することが確認されている<sup>37)</sup>。このように、水素量を基準とした評価方法は、遅れ破壊にとどまらず、多くの水素脆化現象に対して適用できると考えられ、鋼材開発を進める上での重要な指標にすることができると考えられる。

### 3.3 水素量を基準とした評価方法の課題

水素の状態分析技術が確立されていないため、上述した[Hc]や[He]は、あくまでバルク平均の水素濃度である。これに対して、実際の遅れ破壊機構は明確になっていないが、応力集中部の静水圧応力最大点に応力誘起拡散で水素が集

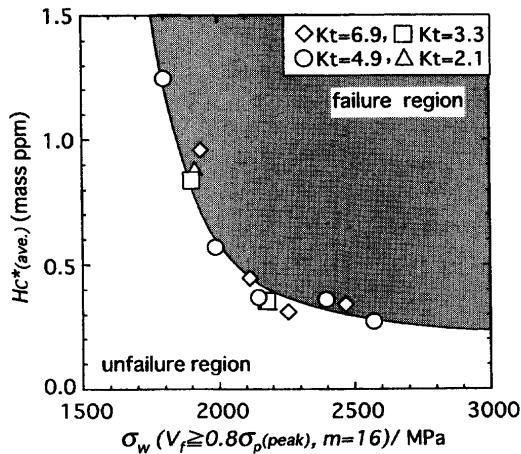


Fig. 8. Relationship between average value of diffusible hydrogen content in fracture process zone ( $Hc^*(ave.)$ ) and Weibull stress ( $\sigma_w$ ).<sup>42)</sup>

積し割れが発生すると考えられている<sup>39)</sup>。山崎ら<sup>40)</sup>はAE原波形解析を用いて粒界割れの遅れ破壊プロセスを解析した結果、初期亀裂の発生に必要な水素量は亀裂伝播に必要な水素量よりも高く、初期亀裂の発生が遅れ破壊の支配的過程であること、限界拡散性水素量[Hc]は初期亀裂が発生する水素量の下限值であることを報告している。また、野末<sup>41)</sup>は、切欠き先端での最大応力と集積拡散性水素量を計算によって求め、試験片形状、負荷応力が異なる場合でも、最大応力と集積拡散性水素量で遅れ破壊特性を一義的に評価できる可能性を示した。この結果に基づいて、高木ら<sup>29)</sup>は最大応力と集積拡散性水素量に関して詳細に検討した結果、切欠き部での最大応力よりも応力分布を考慮した力学的パラメータの重要性を指摘し、Fig. 8<sup>42)</sup>に示すように集積拡散性水素量の平均値( $Hc^*(ave.)$ )とWeibull応力( $\sigma_w$ )の評価パラメータで応力集中係数、負荷応力に依存しない統一的な遅れ破壊評価が可能であることを提案している。現段階では局所的な水素を分析することができないため、計算による集積拡散性水素量を検証することができない点が課題であり、また、水素の集積は応力誘起拡散としているが、これに対して疑問の声があがっている<sup>12)</sup>。遅れ破壊の評価方法は、遅れ破壊機構に基づくことが基本となる。拡散性水素が遅れ破壊の決定的な因子でないとの考え方<sup>16,43)</sup>もあり、遅れ破壊機構の解明と合わせた議論が、今後必要である。

[He]あるいは集積拡散性水素量と[Hc]による水素量を基準とした評価において、実用上問題になるのは、化学成分や熱処理条件、環境の変動による水素量のばらつきや安全率の概念である。中里ら<sup>44)</sup>は、遅れ破壊安全係数= $[Hc]/[He]$ を提案しているが、この具体的な数値についてはいまだに議論されていなく、今後の課題の一つである。また、水素量を基準とした評価方法では、各機関で極微量水素を測定できることが必要不可欠になる。しかしながら、水素分析法の条件は統一されていないため、水素分析法の

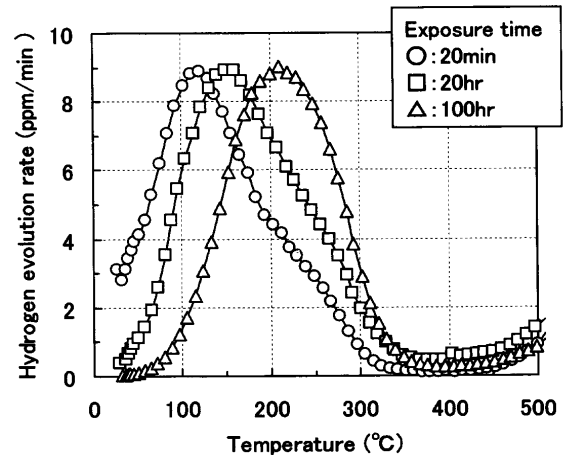


Fig. 9. Dependence of hydrogen evolution rate curves on atmospheric exposure time after charging hydrogen and Cd plating for V added steel.<sup>18)</sup>

標準化も急務となっている。

以上のように、水素量を基準とした遅れ破壊評価方法は、大枠は固まりつつあるが細部については検討すべき課題が多く残されている状況にある。物質・材料研究機構の超鉄鋼材料プロジェクトの一つに、遅れ破壊の標準化を視野に入れた研究<sup>35)</sup>が行われており、今後の研究成果に期待したい。

#### 4. 遅れ破壊の克服技術

自然環境下での遅れ破壊が問題となる鋼材は、主に強度が1200 MPa以上の焼戻しマルテンサイト鋼である。高強度鋼の遅れ破壊は、旧 $\gamma$ 粒の粒界割れが支配的であることから、P, Sの不純物元素の低減、高温焼戻しによる粒界炭化物の凝集化、旧 $\gamma$ 粒の細粒化が図られてきた<sup>12)</sup>。しかし、強度が1400 MPa超クラスの鋼材では、上記の技術だけでは耐遅れ破壊特性を保証できない。そこで、最近では、水素トラップや加工熱処理に関する研究例が多くなっている。以下に、主として上記に関する最近の遅れ破壊克服技術の研究動向について紹介する。なお、松山の解説<sup>12)</sup>や日本鉄鋼協会の「高強度鋼の遅れ破壊研究会」の報告書<sup>13)</sup>においても、耐遅れ破壊技術の研究動向が述べられているので参照されたい。

##### 4.1 水素トラップによる耐遅れ破壊特性の向上

Mo, Vは、焼戻し処理時に析出し二次硬化作用を有するため、鋼材の高強度化や高温焼戻しの観点から利用されてきた合金元素である。また、Mo, V, Tiの炭窒化物は、水素をトラップする性質があることは従来から知られていたが<sup>45)</sup>、特に最近、高強度鋼の耐遅れ破壊特性の観点から活発に研究されている<sup>18,21,46-53)</sup>。Fig. 9<sup>18)</sup>にV添加鋼に水素チャージを行い、Cdめっきを施した後の室温放置時間と昇温分析による水素放出曲線の関係を示す。水素チャージ直後の状態で、通常の焼戻しマルテンサイト鋼で現れる

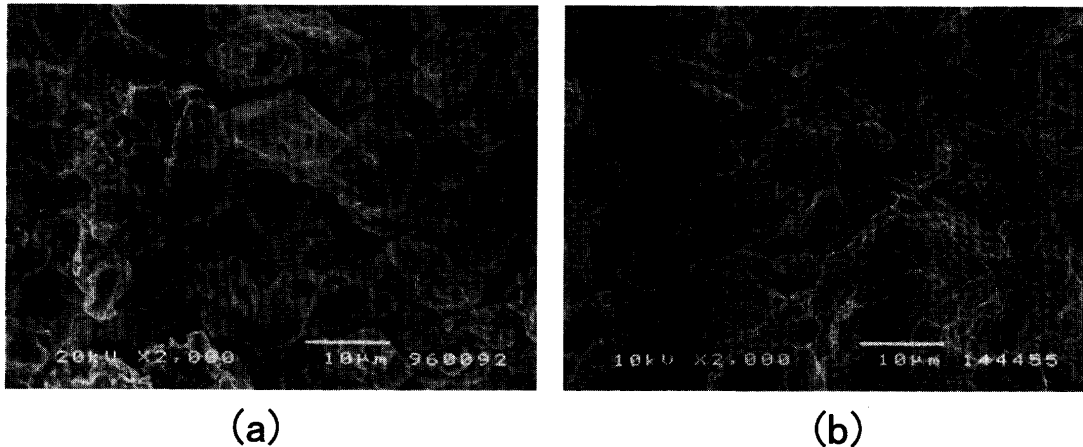


Fig. 10. Typical fracture surface of V added steel of which the peak temperature in the hydrogen evolution rate curve is (a) 100°C (the first peak), and (b) 200°C (the second peak).<sup>50)</sup>

100°C近傍の第1ピークの水素に加えて、約200°Cに第2ピークの水素が存在していることがわかる。また、室温放置時間とともに、水素の放出ピークは100°Cから200°Cにシフトしており、水素が拡散する過程において、よりトラップエネルギーの大きいサイトにトラップされることが示されている。さらに、V添加鋼では、微細なV炭窒化物が析出する600°C近傍で焼戻した場合に水素吸蔵量が増大することが明確にされている<sup>51)</sup>。このようなことから、V、Mo、Ti添加鋼で現れる第2ピークの水素は、これらの炭窒化物の整合界面付近にトラップされた水素であると考えられている。山崎ら<sup>18)</sup>は第2ピークの水素が水素チャージ後の室温放置で拡散し放出されること、櫛田ら<sup>21)</sup>は電気化学的水素透過法を用いてV添加鋼の水素拡散係数が1桁以上低下することを報告している。これらの結果から、V等の炭窒化物にトラップされた第2ピークの水素は、第1ピークの水素に比べ、水素拡散係数は低いものの、拡散性水素であると考えられる。

Fig.10<sup>50)</sup>にV添加鋼の遅れ破壊形態に及ぼす水素の存在状態の影響を示す。陰極水素チャージ直後に遅れ破壊試験を行った場合、すなわち、第1ピークの水素が主体の場合には、典型的な旧 $\gamma$ 粒界割れが起き、[Hc]も低い。これに対して、水素チャージ後に室温で96h放置し第2ピークの水素にシフトさせた後に、遅れ破壊試験を行うと擬劈開割れとなり、[Hc]が高くなる。このことから、V炭窒化物にトラップされた第2ピークの水素は、拡散性であるものの拡散係数が低いため、遅れ破壊に対して著しい影響を与えないと考えられている<sup>18,21,47)</sup>。通常、自然環境下における水素の侵入速度は、陰極水素チャージに比べ極めて遅いため、これらの炭化物を有する鋼材に侵入した水素は、そのほとんどが第2ピークの水素として存在している。この結果を基に、第2ピークの水素にシフトさせた条件で、1500 MPa級鋼のV添加鋼の[Hc]を評価すると、数ppmにも達する<sup>18,47,52)</sup>。SCM440の1500 MPa級鋼の[Hc]が0.1 ppmオー

ダーであることを考えれば、V添加鋼の耐遅れ破壊特性が優れていることが理解できよう。一方、環境からの侵入水素量[He]は水素トラップ効果のため、通常の焼戻しマルテンサイト鋼よりも多いことが確認されており<sup>18,52)</sup>、実部品に適用する場合は、環境の影響を考慮することが必要であるが、自然環境における腐食では、[He]は[Hc]以下であることが確認されている<sup>18)</sup>。

上記のような水素トラップを利用した高強度鋼は、1400 MPa級のコンロッドボルト<sup>46)</sup>、F14T高力ボルト<sup>54)</sup>などに適用されている。最近、木村ら<sup>55)</sup>は、Moによる水素トラップ効果とMo、Si、Crによる焼戻し軟化抵抗の増加を組み合わせ、1800 MPa級の[Hc]が0.4 ppmに達することを示しており、水素トラップを利用した高強度化はさらに期待される。

#### 4.2 加工熱処理による耐遅れ破壊特性の向上

パーライト鋼を冷間加工で強化したPC鋼線、橋梁用亜鉛めっき鋼線等の高炭素鋼線の[Hc]は単純な成分でありながら、焼戻しマルテンサイト鋼よりも高く、優れた耐遅れ破壊特性を有していることが知られており、例えば、橋梁用鋼線の実用化レベルは、1800~2000 MPaに到達している。この理由は、高密度の転位が水素拡散係数を低下させ、亀裂先端への水素の拡散に時間を要すること、Fig. 2に示したように侵入水素が遅れ破壊に影響を及ぼさない第2ピークの水素として分散吸蔵すること以外に、伸線加工による繊維状組織の生成が亀裂進展の抵抗を抑制することが考えられている<sup>28)</sup>。このことは、焼戻しマルテンサイト鋼においても旧 $\gamma$ 粒界を伸長化させれば、耐遅れ破壊特性が向上することを示唆している。このようなことから、改良オースフォームなどの加工熱処理による耐遅れ破壊向上の研究も盛んになっている。

Fig.11<sup>56)</sup>に0.29C-0.2Si-0.75Mn-B鋼を用いて熱間圧延した後、直ちに水冷し、その後高周波加熱による焼戻し処理で1470 MPa前後の強度に調整した鋼材の圧延仕上げ温度

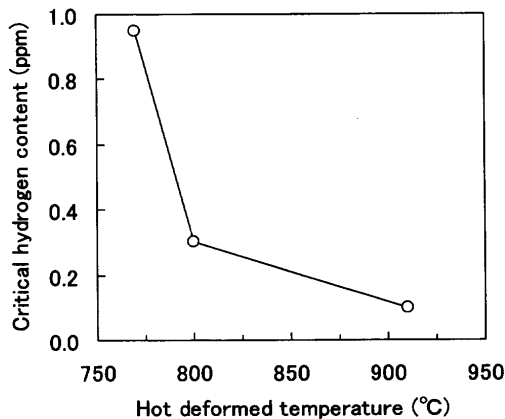


Fig. 11. Effect of hot deformed temperature on critical hydrogen concentration.<sup>56)</sup>

と[Hc]の関係を示す。ここで、圧延仕上げ温度が910°Cは再結晶、800°Cは部分再結晶、770°Cは未再結晶状態である。γ粒が伸長化した未再結晶圧延材の[Hc]は、約0.9 ppmであり、単純な成分系でも耐遅れ破壊特性が著しく向上することがわかる。また、遊佐ら<sup>57)</sup>も、SCM440鋼を用いて同様の試験を行い、[Hc]が向上することを確認している。γ粒が再結晶の状態での遅れ破壊は粒界割れであるのに対して、伸長化した鋼材では擬劈開割れが主体となることから、遅れ破壊特性に及ぼすγ粒伸長化の効果は、粒界破壊が抑制された影響が大きいと考えられている。改良オースフォームで粒界破壊が防止される理由として、粒界炭化物の減少・微細化およびブロックの微細化の影響が提案<sup>58)</sup>されている。しかし、山崎ら<sup>59)</sup>は旧γ粒界が伸長化した方向に対して、90°方向に応力が負荷される場合は、粒界割れとなり限界拡散性水素量が著しく低下することを報告している。この結果から、伸長化した結晶粒に平行に応力を負荷しても粒界には大きな応力が作用せず、組織的には遅れ破壊抵抗の強い粒内を亀裂が伝播せざるを得ないため、擬劈開割れになると考えられる。

α/γの二相域から焼入れて、焼戻しマルテンサイトとフェライトの二相組織にすると耐遅れ破壊特性が向上する<sup>6)</sup>。同様に、渡辺ら<sup>60)</sup>は、γ域からα/γ二相域に保定し、旧オーステナイト粒界に初析フェライトを析出させることによって粒界破壊が抑制され、遅れ破壊特性が改善できることを報告している。さらに、児玉ら<sup>61)</sup>は、単純成分鋼を用いて加工熱処理により、γ粒の伸長化を図るとともに、粒界フェライトを微細に析出させると、遅れ破壊形態が擬劈開割れとなり、耐遅れ破壊特性が向上することを示した。

以上のように、加工熱処理による組織制御でも粒界割れを防止し、耐遅れ破壊特性を向上できる技術が確立されてきた。また、古谷ら<sup>62)</sup>は、改良オースフォームを適用したSCM440の高強度鋼では、高サイクル疲労で現れる内部疲労破壊が抑制され、疲労特性が向上することを報告しており、内部疲労破壊の抑制の点でも加工熱処理の有効性が確

認されている。加工熱処理は、合金元素を多量に添加しなくても耐水素脆化特性を向上させることが可能なことから、今後もその重要性はますます増すものと思われる。

## 5. おわりに

部品の軽量化や建設コストの削減の観点から、鉄鋼材料の高強度化のニーズは従来にも増して強まっている。従来以上の高強度化を推進するためには、遅れ破壊を克服しなければならない。また、高強度鋼で起きる内部疲労破壊や転動疲労破壊も水素脆化の一つであることが明確になりつつあり、高強度鋼では種々の特性面で水素脆化は避けて通れない問題と理解すべきであろう。鋼材開発やその実用化に当たっては、信頼できる促進評価方法の確立が重要であることを述べたが、評価方法の標準化はその必要性が指摘されてから長い年月が経ているにもかかわらず、今もってなされていない。しかし、日本鉄鋼協会の遅れ破壊研究会、高強度化部会に始まり、最近では多くの機関が参加している構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究や物質・材料研究機構の超鉄鋼材料研究プロジェクトなどにおいて、水素脆化機構や評価方法、鋼材開発に関する研究が活発に行われている。今後の成果に期待したい。

## 文 献

- 1) J.P.Hirth: *Metall. Trans. A*, **11A** (1980), 861.
- 2) M.Nagumo: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **21** (1982), 672.
- 3) Y.Fukai: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **25** (1986), 633, 931.
- 4) M.Iino: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 601, 776.
- 5) S.P.Lynch: *Acta Metall.*, **36** (1988), 2639.
- 6) 松山晋作: 遅れ破壊, 日刊工業新聞社, 東京, (1989), 113.
- 7) N.R.Moody, S.L.Robinson and W.M.Garrison, Jr.: *Res. Mech.*, **30** (1990), 143.
- 8) A.J.McEvily: *Mater. Charact.*, **26** (1991), 253.
- 9) M.Nagumo: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 914.
- 10) F.Terasaki and N.Takano: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 922.
- 11) T.Kushida and T.Kudo: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 932.
- 12) S.Matsuyama: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 679.
- 13) 遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1997).
- 14) M.Nagumo: *Met. Technol.*, **67** (1997), 995.
- 15) 最新の水素の検出法と水素脆化防止法, 日本金属学会, 仙台, (1999).
- 16) M.Nagumo: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 590.
- 17) Fédération Internationale de la Précontrainte: *Rep. Pre-stressing Steel*, **5** (1980) Sep., 1.
- 18) S.Yamasaki and T.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 454.
- 19) 櫛田隆弘, 山崎真吾: 遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1997), 221.
- 20) N.Suzuki, N.Ishii, T.Miyagawa and H.Harada: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 227.
- 21) T.Kushida, H.Matsumoto, N.Kuratomi, T.Tsumura, F.Nakasato and T.Kudo: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 297.
- 22) A.Ikeda, Y.Morita, F.Terasaki and M.Takeyama: Proc. of 1st Int. Cong. Hydrogen in Metals, ATS, Paris, (1977), 4A-7.
- 23) T.Kushida, H.Matsumoto and F.Nakasato: *Sumitomo Met.*, **50** (1998), 25.
- 24) T.Obata, D.Hirakami, S.Yamasaki and T.Tarui: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 1384.
- 25) K.Takai, J.Seki and Y.Homma: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 1025.
- 26) 深井 有, 田中一英, 内田裕久: 水素と金属, 内田老鶴園,

- 東京, (1998), 194.
- 27) K.Takai, T.Watanuki and A.Nozue: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 641.
- 28) K.Takai: *Materia Jpn.*, **39** (2000), 239.
- 29) S.Takagi, T.Inoue, T.Hara, M.Hayakawa, K.Tsuzaki and T.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 49.
- 30) T.Tarui, N.Maruyama, T.Eguchi and S.Konno: *Structural Eng. Int.*, **12** (2002), 209.
- 31) 榑田隆弘: 遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1997), 145.
- 32) F.Nakasato, K.Izumi, H.Matsumoto, M.Hirose, K.Kobayashi and H.Shiraishi: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 545.
- 33) S.Sakashita, E.Akiyama, K.Tsuzaki and S.Matsuyama: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 643.
- 34) 榑田隆弘: 構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究—III, 日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会編, 東京, (2001), 1.
- 35) 阪下真司, 秋山英二, 松岡三郎, 津崎兼彰: 第5回超鉄鋼ワークショップ, 金属材料技術研究所, つくば, (2001), 276.
- 36) Y.Murakami, H.Konishi, K.Takai and Y.Murakami: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 777.
- 37) 木野伸郎, 尾谷敬造: 第52回日本熱処理技術協会講演大会概要集, (2001), 27.
- 38) T.Obata, S.Yamasaki, M.Oka, T.Tarui and M.Hashimura: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 1182.
- 39) A.R.Troiano: *Trans. Am. Soc. Met.*, **52** (1960), 54.
- 40) S.Yamasaki and T.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 460.
- 41) 野末章: 遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1997), 197.
- 42) S.Takagi, T.Inoue, K.Tsuzaki and F.Minami: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65** (2001), 1073.
- 43) M.Nagumo, M.Nakamura and K.Takai: *Metall. Mater. Trans. A*, **32A** (2001), 339.
- 44) E.Hongo, T.Yamasaki, K.Izawa, Y.Sugiyama, H.Yamasaki, F.Nakasato, H.Matsumoto and H.Ogawa: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 602.
- 45) 中村正久, 坂本庸晃: 水素による遅れ破壊の機構, 日本鉄鋼協会・日本金属学会・日本学術振興会編, 東京, (1975), 219.
- 46) T.Kimura and S.Nakamura: *Denki Seiko*, **65** (1994), 31.
- 47) T.Kimura: *Denki Seiko*, **73** (2002), 37.
- 48) Y.Namimura, N.Ibaraki, T.Hasegawa and Y.Oki: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **50** (2000), 41.
- 49) M.Kubota and H.Kanisawa: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 511.
- 50) S.Yamasaki, M.Kubota and T.Tarui: *Shinnittetsu Giho*, **370** (1999), 51.
- 51) T.Tsuchida, T.Hara and K.Tsuzaki: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 640.
- 52) T.Tsuchida, S.Sakashita, T.Hara and K.Tsuzaki: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 585.
- 53) T.Tsuchida, T.Hara and K.Tsuzaki: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 586.
- 54) N.Uno: *Archit. Soc.*, **937** (2000), 51.
- 55) Y.Kimura, T.Hara and K.Tsuzaki: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1307.
- 56) T.Tarui, S.Yamasaki, M.Tateyama, T.Takahashi and Y.Noguchi: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 1291.
- 57) S.Yusa, T.Hara, K.Tsuzaki, T.Takahashi, Y.Noguchi and K.Kawasaki: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 565.
- 58) M.Hayakawa, T.Hara, T.Omura, S.Yusa, S.Matsuoka, K.Tsuzaki and T.Takahashi: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 607.
- 59) S.Yamasaki and T.Tarui: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 604.
- 60) J.Watanabe, K.Takai and M.Nagumo: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 947.
- 61) J.Kodama, D.Hirakami, T.Tarui, H.Tashiro, K.Okaniwa, E.Yamashita, S.Sakata, K.Kawasaki and Y.Yamamoto: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1059.
- 62) Y.Furuya, S.Matsuoka and S.Takagi: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **68** (2002), 41.