

高力ボルトの大気曝露における水素吸蔵挙動と耐遅れ破壊性評価

大村 朋彦*・櫛田 隆弘*・中里 福和*²・渡部 了*²・小山田 巖*³

Hydrogen Absorption into High Strength Bolts under Atmospheric Exposure and Delayed Fracture Susceptibility Evaluation
Tomohiko OMURA, Takahiro KUSHIDA, Fukukazu NAKASATO, Satoru WATANABE and Iwao OYAMADA

Synopsis : Hydrogen absorption into high strength steel bolts and its effects on delayed fracture susceptibility have been investigated, by means of thermal hydrogen analysis on exposed bolts and hydrogen permeation tests under atmospheric exposure. Thermal hydrogen analysis on small parts of exposed bolts showed hydrogen localization near the surface of the bolts. Hydrogen permeation tests under atmospheric exposure showed intermittent hydrogen entry, and maximum instantaneous hydrogen content was bigger than the measured value by the thermal hydrogen analysis. Delayed fracture susceptibility of high strength bolts with tensile strength of 1521 N/mm² depended upon the safety index defined as the ratio of the threshold hydrogen permeation coefficient (JL_{th}) and the maximum hydrogen permeation coefficient under atmospheric exposure (JL_{em}). The results suggest that hydrogen at the surface of the bolts plays an important role on delayed fracture.

Key words : hydrogen absorption; high strength steel bolt; delayed fracture; hydrogen permeation.

1. 緒言

引張強さ 1225 N/mm² 以上の高強度鋼からなるボルトが大気環境中で遅れ破壊を起こすことは広く知られている¹⁾。遅れ破壊は鋼中に侵入した微量の水素により引き起こされると考えられており、この観点から、鋼中への水素侵入に着目した遅れ破壊の評価方法が提案されてきた^{2,3)}。櫛田らは、隙間部や孔食底の pH が 3.5 程度まで低下し得ることを考慮し、陰極チャージにより酸溶液中の水素侵入を再現した定荷重試験・低ひずみ速度引張試験を提案した²⁾。また、山崎らは、材料が遅れ破壊を起こさない最大水素濃度（限界水素濃度 H_c ）を陰極チャージ試験により求め、乾湿繰り返し試験による鋼材中への吸蔵水素濃度 H_e と比較し、 H_c と H_e の大小関係で大気環境中の実ボルトの遅れ破壊の傾向を説明できることを示した。この二つの方法の違いは、前者が水素透過係数（環境の過酷度）を指標値としたのに対して、後者は鋼中の吸蔵水素濃度を指標値とした点にある。また、耐遅れ破壊性の改善方法としては V 添加の効果が挙げられており^{2,4)}、その機構として焼戻温度を高めることによる内部歪みの低減や炭化物の球状化^{2,4)}、微細析出した V 系の炭化物が水素をトラップし無害化する効果³⁾が推定されている。

上記の評価法は、酸環境や乾湿繰り返し試験といった、過酷な条件で材料を評価する促進試験法と位置づけられ

る。これに対して、実際の使用環境である大気環境における鋼材中への水素吸蔵を考慮して、遅れ破壊の挙動を解析する考え方も提案された⁵⁾。近年の水素分析技術の向上⁶⁾とも相まって、大気環境における鋼中への吸蔵水素濃度の微量分析が行われるようになった⁷⁻¹²⁾。垂鉛めっきしたボルトで 20 年間の曝露における吸蔵水素濃度の変化⁷⁾や、試験片を使用した曝露試験により確認された吸蔵水素濃度の地域依存性^{8,9)}、海浜地域に於けるボルトの曝露試験によりボルトの部位別の吸蔵水素濃度¹⁰⁾等が報告されている。ボルトの限界水素濃度が十分に高い場合には遅れ破壊が起こらないことが確認されている⁵⁾が、吸蔵水素濃度が限界水素濃度よりも低い場合にも遅れ破壊が起こり得ることが指摘されており^{11,12)}、大気環境における水素吸蔵と遅れ破壊の相関についてさらに詳細な解析が必要と考えられる。

そこで本研究では、大気環境における鋼材中への水素吸蔵挙動を、実ボルトの曝露試験および大気曝露水素透過モニタリング法の二種類の方法で詳細に調査した。同時に実ボルトの遅れ破壊の発生傾向を観測し、ボルト中の水素の局在性に留意して結果を解析した。供試ボルトには通常のボルト用ポロン鋼と V を含有した耐遅れ破壊鋼^{2,4)}を用いて、材料因子の影響についても検討した。

平成 16 年 11 月 9 日受付 平成 17 年 2 月 21 日受理 (Received on Nov. 9, 2004; Accepted on Feb. 21, 2005)

* 住友金属工業 (株) 総合技術研究所 (Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660-0891)

* 2 (株) 住友金属小倉 (Sumitomo Metals Kokura, Ltd.)

* 3 住金精圧品工業 (株) (Sumikin Precision Forge, Inc.)

2. 実験

供試材には、V添加合金鋼（JIS G-4107に記載の高温用合金鋼ボルト材SNB）のボルトと低炭素ボロン鋼のボルトを用いた。これらの化学成分（製品分析値）をTable 1に示す。V添加合金鋼を鋼A、ボロン鋼を鋼Bと呼ぶ。鋼Aは引張強さを1322~1521 N/mm²、鋼Bは引張強さを1106~1408 N/mm²に焼入れ焼戻しにより調質した。

これらのボルトからFig. 1に示す切欠付丸棒引張試験片²⁾を採取し、陰極チャージ定荷重試験により耐遅れ破壊性を評価した。3%食塩水中で応力を負荷しつつ、銀塩化銀参照電極に対して-0.8Vから-1.5Vの範囲の定電位で200時間保持し、破断の有無を確認した。負荷応力は切欠引張強さの50%とした²⁾。この負荷応力は、本供試材では平滑丸棒引張試験片で求めた引張強さの0.9倍に相当した。試験後、試験片中の吸蔵水素濃度を昇温脱離法（昇温速度10K/min）により測定し、破断しなかった条件のうち最も高い水素濃度を限界水素濃度C_{lim}とした。さらに、後述の水素透過試験により陰極チャージ条件と水素透過係数の相関を求めることにより、破断しなかった条件のうち最も過酷な陰極チャージ条件を限界水素透過係数に置き換えて比較した。

また、材料の耐遅れ破壊性に及ぼす冶金因子を検討するために、抽出レプリカ法による電子顕微鏡観察を行い、供試材中の炭化物の析出形態を調査した。

さらに、大気環境における遅れ破壊の発生傾向および水素吸蔵挙動を観測するため、引張強さが1485 N/mm²および1521 N/mm²の鋼A、引張強さが1106 N/mm²の鋼Bからなるボルトを85%の降伏応力で締結し、各938本を沖縄県名護市の曝露試験場（飛来塩分量0.2~0.3 mdd、北側を海岸に面する）において2002年3月から曝露試験を行った。曝露したボルトは定期的に回収し、ボルト中の吸蔵水素濃度を測定した。測定の際にはボルト中の水素の局在性に留

意し、Fig. 2に示すようにボルトの首下(A)、不完全ねじ部(B)、遊びねじ部(C)およびナットとの噛合部谷底(D)を253Kに冷却しつつ切断し、輪切り状態でボルトの中心部まで含めた試験片と、ボルトの中心部をくり抜き表層2mmを残した試験片の二種類を準備した。切断後、表面のスケールを除去し、昇温脱離法（昇温速度10K/min）により吸蔵水素濃度を測定した。

また、ボルトと同素材の鋼塊に熱間圧延を施し、曝露したボルトと同条件で焼入れ焼戻しした板材を供試材に用いて、厚さ0.5mm、径70mmの円板試験片を加工し水素透過試験を行った。まず、通常のダブルセル型の水素透過試験^{13,14)}により、陰極チャージ条件と水素透過係数の相関を鋼Aおよび鋼Bについてそれぞれ調査し、検量線を作成した。円板試験片の両面を600番エメリー紙で研磨した後、片面にNiめっきを施し、Niめっき面を1Nの水酸化ナトリウムを満たしたセル側に、反対面の試験面を3%食塩水を満たしたセル側に接続した。試験面は銀塩化銀参照電極に対して-0.8Vから-1.5Vの種々の定電位に保持、Niめっき面は銀塩化銀参照電極に対して0Vに保持した。試験面からNiめっき面に透過してくる水素原子を水素イオンに酸化する電流値を測定し、その測定値を試験面の断面積で除して水素透過電流*J*を求めた。水素透過電流*J*に試験片の厚さ*L*を乗じて水素透過係数*JL*を算出し、この値を水素侵入速度、すなわち環境の過酷度の指標とした。水素透過係数*JL*は、下式(1)を用いて鋼材の表面水素濃度C_sに換算される^{13,14)}。

$$C_s \text{ (ppm)} = JL \text{ (A/cm)} / D \text{ (cm}^2\text{/s)} \times 1.318 \dots \dots \dots (1)$$

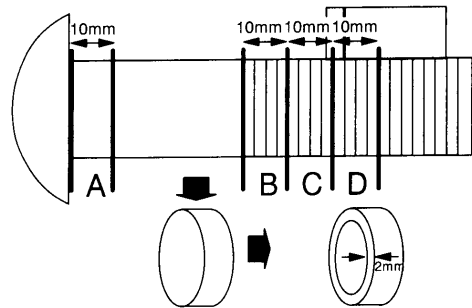


Fig. 2. Machined specimen identification for thermal hydrogen analysis.

Table 1. Chemical compositions of steels used (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	B
A	0.38	0.19	0.44	0.007	0.005	1.11	0.63	0.25	-
B	0.20	0.14	0.83	0.010	0.010	0.26	-	-	0.0019

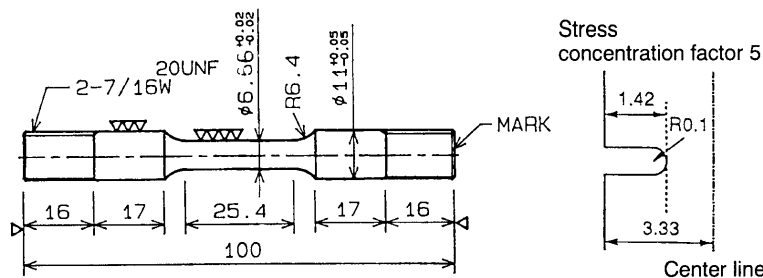


Fig. 1. Notched specimen for cathodic charging delayed fracture tests.

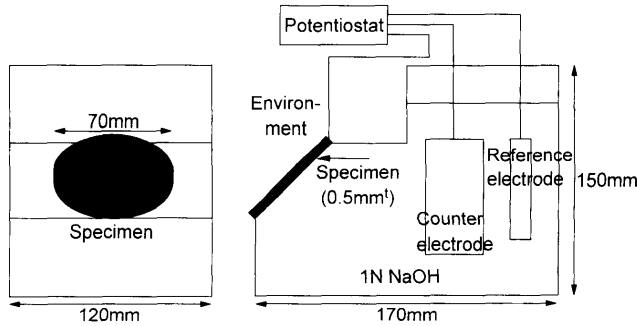


Fig. 3. Hydrogen permeation test under atmospheric exposure.

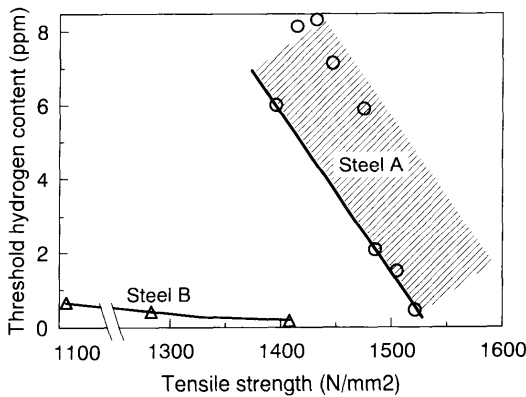


Fig. 4. Threshold hydrogen content as a function of tensile strength.

ここで、 D は鋼材の水素拡散係数を示す。

また、鋼Aに関しては、Fig. 3に示すように、片面を外部環境に曝露する試験装置を用いて、大気曝露における水素透過試験を行った。この方法を用いることにより、所定期間曝露した鋼材を回収して水素分析を行うよりも、鋼材表面近傍の水素侵入挙動を経時的にモニタリングすることができる。厚さ0.5mm、径70mmの円板試験片を600番エメリー紙で研磨後、片面にNiめっきを施し、めっき面側のセルに1N NaOHを満たした。めっき面は参照電極である銀塩化銀電極に対して0Vに保持し、試験片を透過してくる水素原子を水素イオンに酸化する電流値を水素透過電流として計測し、上述のように水素透過係数を算出した。曝露はボルトと同様に沖縄県名護市の曝露場にて、測定を開始する季節を変えて行った。試験片は水平面に対して45度の角度に設置し、曝露面は西向き、試験装置は地表から約1mの位置に置いた。測定は開始から3ヶ月間、連続して水素透過電流をモニタリングした。

3. 結果

3.1 限界水素濃度

Fig. 4に、供試材の限界水素濃度を陰極チャージ試験により求めた結果を示す。鋼Aおよび鋼Bとも高強度となるにつれ限界水素濃度は低下し、高強度鋼ほど微量の水素で

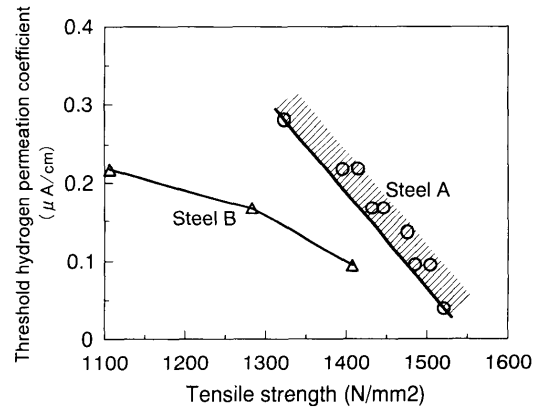


Fig. 5. Threshold hydrogen permeation coefficient.

遅れ破壊を起こしやすくなることが示唆される。また、鋼Bに比べると鋼Aの方が大きい限界水素濃度を示した。

Fig. 5に、供試材の限界水素透過係数を示す。この値は前章で述べたように、定荷重試験で破断の起こらなかった最も過酷な陰極チャージ条件を、水素透過試験で求めた水素透過係数に置き換えた値である。今回の実験ではFig. 4に示す限界水素濃度を求めた条件が、それぞれFig. 5の限界水素透過係数を求めた条件に対応した。鋼Aおよび鋼BともFig. 4の限界水素濃度と同様に、高強度となるにつれ限界水素透過係数は低下した。すなわち、高強度鋼ほど水素侵入の緩やかな条件でも遅れ破壊を起こしやすくなることが示唆される。ただし、鋼Aと鋼Bの差は、Fig. 4の限界水素濃度における差ほどは大きくはなかった。

材料の耐遅れ破壊性に及ぼす冶金因子を検討するために、供試材中の炭化物の析出形態を抽出レプリカ法による電子顕微鏡観察により観察した結果をFig. 6およびFig. 7に示す。Fig. 6(a)に鋼A（焼戻温度580°C、引張強さ1485 N/mm²）の炭化物形態を示す。C含有量が高いことから多くの炭化物が観察されるが、炭化物は球状化し、旧オーステナイト粒界や粒内を問わず均一に分散していることが観察された。Fig. 6(b)の鋼B（焼戻温度420°C、引張強さ1106 N/mm²）は炭化物は扁平状であり、旧オーステナイト粒界やマルテンサイトのラス界面に選択的に析出していた。また、鋼AではFig. 7に示すように、VおよびMoを含有する微細な炭化物が観察された。

3.2 大気環境に於ける水素吸蔵挙動

Fig. 8に、大気曝露中にボルトに吸蔵された水素濃度を、昇温脱離法により測定した測定曲線の典型例を示す。曝露開始後135日後に回収したボルトであり、切断部位はFig. 2に示す部位C、切断後ボルトの中心部をくり抜いて分析を行った結果である。100~300°Cの間に拡散性水素の放出、400°C以上の高温に非拡散性水素の放出が認められた。また、引張強さ1485 N/mm²の鋼Aは、引張強さ1521 N/mm²の鋼Aおよび引張強さ1106 N/mm²の鋼Bよりも、拡散性水素のピークが高温側にあった。

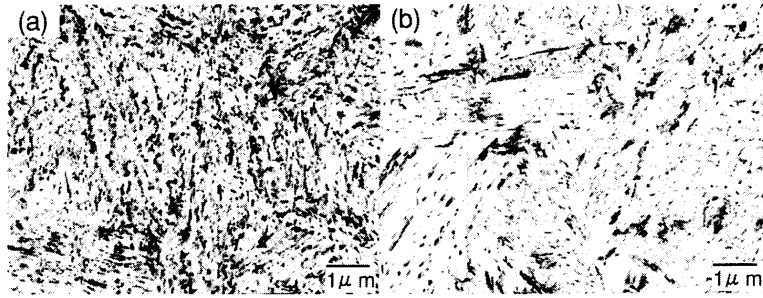


Fig. 6. Carbide distribution (a) vanadium containing steel A (tempering temperature 580°C), (b) vanadium free steel B (tempering temperature 420°C).

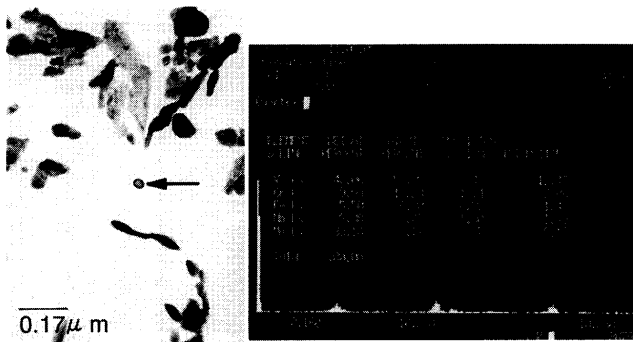


Fig. 7. Fine vanadium carbide.

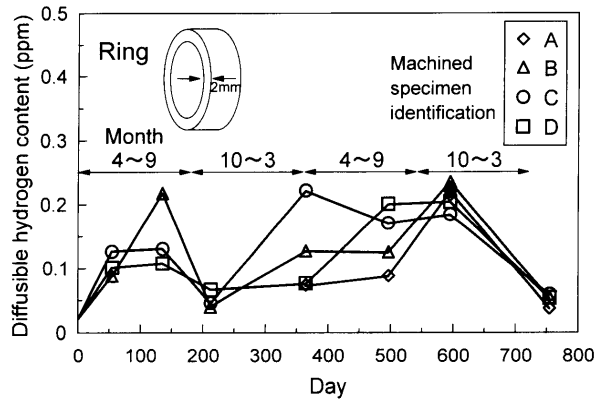


Fig. 10. Absorbed hydrogen content (Steel A, TS1485 N/mm², ring).

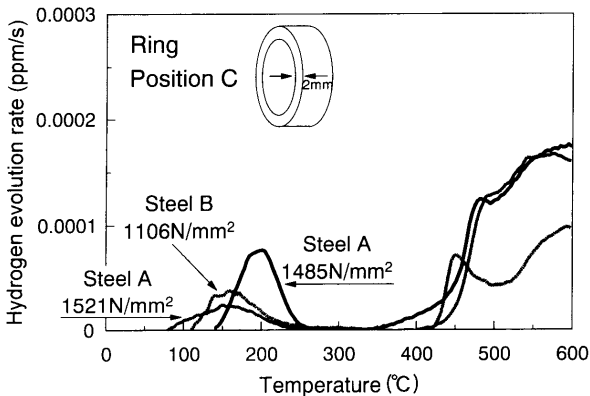


Fig. 8. An example of thermal hydrogen analysis profile of exposed bolts.

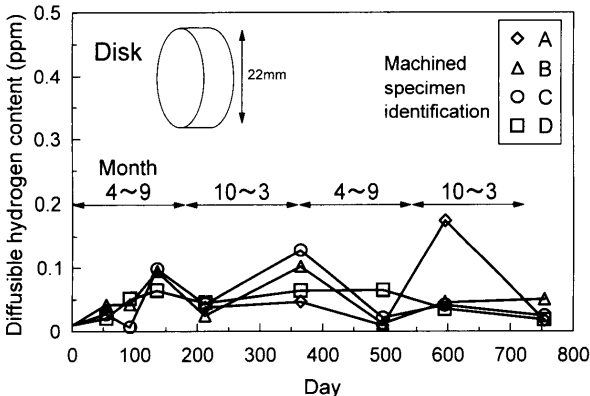


Fig. 9. Absorbed hydrogen content (Steel A, TS1485 N/mm², disk).

Fig. 9~10に、引張強さ 1485 N/mm²の鋼Aのボルトの拡散性吸蔵水素濃度の経時変化を示す。ここで拡散性水素とは、昇温脱離法により常温から 400°Cの間に放出された水素濃度とした。Fig. 9はボルトを輪切りにして測定した結果、Fig.10は表層2mmを残してボルトの中心部をくり抜いて、ボルトの表面近傍の水素濃度を測定した結果である。Fig. 9のボルト全体の分析結果よりも、Fig.10のくり抜きの方が水素濃度が高いことから、表面近傍への水素の濃化が示唆される。また、吸蔵水素濃度は4~9月の方が10月~3月よりも多い傾向にあるように見えるものの、明確な季節依存性は確認できなかった。吸蔵水素濃度は変動を示しつつも曝露開始から120日以降は定常的な状態に達しており、経時的な増加傾向はとくに確認されなかった。Fig.10に示すように、最大で0.22 ppmの吸蔵水素濃度が観測された。また、切断部位A~D間の顕著な差は今回の検討では確認されなかった。引張強さ 1521 N/mm²の鋼Aのボルト、引張強さ 1106 N/mm²の鋼Bのボルトについても同様に曝露試験による吸蔵水素濃度の測定を行ったが、Fig. 9およびFig.10と同様の傾向を示し、吸蔵水素濃度についても大きな差は認められなかったことから、結果の図示は省略した。

Fig.11に、大気曝露における水素透過試験により、引張強さ 1485 N/mm²の鋼Aへの水素侵入挙動を調査した測定例を示す。5月の測定では、水素侵入は曝露開始後数日で

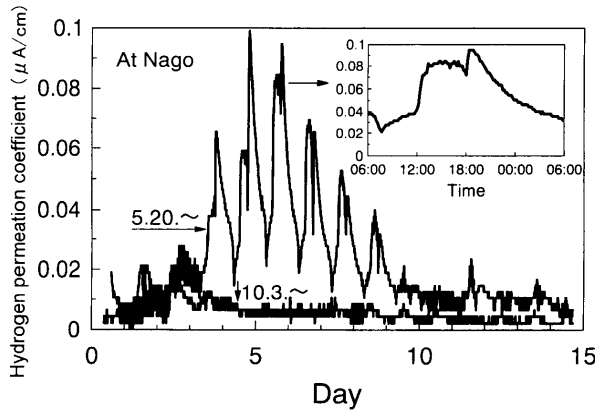


Fig. 11. Hydrogen permeation coefficient under atmospheric exposure.

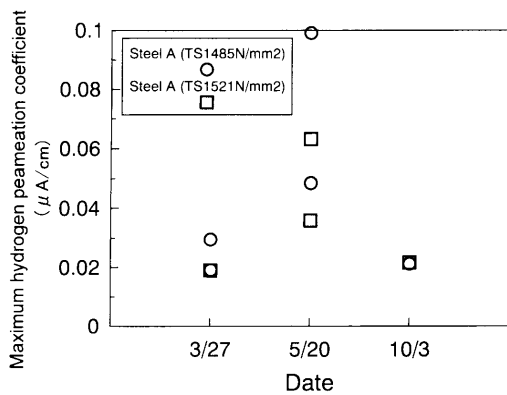


Fig. 12. Maximum hydrogen permeation coefficient under atmospheric exposure.

最大となり、その後減衰した。また、一日の内に12時から18時までの間に水素は多く侵入し、夜間には水素侵入は少ないサイクリックな挙動が観察された。10月の測定では水素侵入はほとんど観測されなかった。

Fig.12に、水素透過試験で測定された水素透過係数の最大値を、測定を開始した季節で整理して示す。5月の測定で最も大きな値が観測され、その値は0.1 μA/cm程度であり、榑田が隙間部や孔食底の水素透過係数として提示した水素透過係数の値0.1 μA/cm²¹と一致した。3月および10月の測定では水素侵入はほとんど観測されなかった。また、図示は省略するが同時に測定した温度および湿度の変化から判断すると、Fig.12の値を観測した期日はいずれも前後数日の間に降雨は起こっておらず、雨水の影響はないと推定された。今回の検討では、水素透過係数に及ぼす強度の影響は小さいことが確認された。

3.3 大気環境中の遅れ破壊挙動

Table 2およびTable 3に、曝露試験による遅れ破壊の発生数と、水素吸蔵挙動の相関を整理した。2年間の曝露試験で破断の起こったボルトは引張強さ1521 N/mm²の鋼Aのみであり、その他のボルトでは遅れ破壊は認められなかった。遅れ破壊と水素吸蔵挙動の相関は次章で考察する。

Table 2. Relationship between absorbed hydrogen content and delayed fracture tendency.

Steel	TS (N/mm ²)	C _{th} (ppm)	C ₀ (ppm)	Safety index C _{th} /C ₀	No. of fractured bolt
A	1485	2.08	0.22	9.5	0 / 938
	1521	0.46	0.14	3.3	34 / 938
B	1106	0.64	0.16	4.0	0 / 938

Table 3. Relationship between hydrogen permeation coefficient and delayed fracture tendency.

Steel	TS (N/mm ²)	JL _{th} (μA/cm)	JL _{env} (μA/cm)	Safety index JL _{th} /JL _{env}	No. of fractured bolt
A	1485	0.10	0.10	1.0	0 / 938
	1521	0.04	0.06	0.7	34 / 938

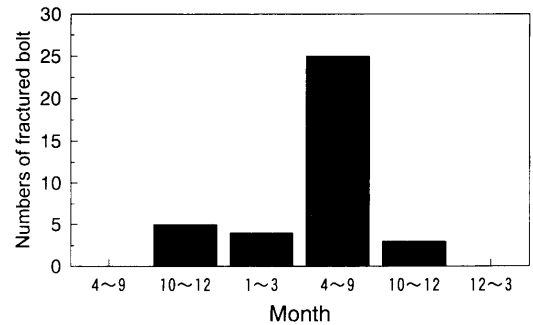


Fig. 13. Numbers of fractured bolt (Steel A, TS1521 N/mm²).

Fig.13に引張強さ1521 N/mm²の鋼Aのボルトの破断本数の季節依存性を示す。4~9月の夏期に破断本数が多く、10~3月の冬季には破断数は少なかった。ボルトの破断部位は首下およびねじ部でランダムに起こっており、破断起点にはとくに孔食等は確認されなかった。

4. 考察

4.1 限界水素濃度に影響する冶金因子

Fig. 4に示すように鋼Aと鋼Bでは限界水素濃度の差は大きい、Fig. 5のように限界水素透過係数で比較すると両鋼の差は小さかった。この理由を供試材中の炭化物の析出形態の違いに基づき考察した。

Vを含有する鋼AではFig. 7に示すように微細なV-Mo系の炭化物が多数析出していた。微細なV系炭化物は水素のトラップサイトとなると言われている¹⁵⁾。従って、Fig. 4に示す鋼Aの大きな限界水素濃度は、V系炭化物の水素トラップ効果を含む値と考えられる。Vを含有する鋼では、水素透過試験により求めた水素拡散係数Dの著しい低下が報告されている²⁾。表面水素濃度C_sと水素拡散係数Dは前述のように式(1)の関係を満たすため、Dが低下するほど表面水素濃度C_sは増加し、同じ陰極チャージ条件で評価

しても、鋼Aでは限界水素濃度が増加すると考えられる。

また、Fig. 5に示すように限界水素透過係数と比較しても、V含有鋼Aは鋼Bに比べ高い値を示し、耐遅れ破壊性に優れることが示された。この機構は、Fig. 6に示すように焼戻温度が高まることにより炭化物が球状化・均一分散し、粒界破断型の遅れ破壊が起りにくくなる効果⁷⁾が反映されていると考えられる。

すなわち、限界水素濃度は材料の耐久性を吸蔵水素濃度の観点から指標化した値であり、材質の水素トラップ能が強く反映されるため、水素トラップ能の異なる材質間の比較を行う場合には注意が必要と考えられる。一方、水素透過係数とは環境の過酷度を反映する指標値であり、限界水素透過係数とはその材質がどの程度過酷な環境まで耐久できるか、という指標値であると解釈される。

4・2 水素吸蔵挙動と遅れ破壊の相関

ボルトの遅れ破壊の発生傾向と大気環境における水素吸蔵挙動の相関を、以下のように考察した。

Table 2に、限界水素濃度 C_{th} と曝露試験による吸蔵水素濃度 C_0 の比 C_{th}/C_0 を遅れ破壊安全性指標値として、遅れ破壊の発生数との相関を整理した。遅れ破壊の発生した引張強さ 1521 N/mm² の鋼Aはこの指標値が最も低い。すなわち、環境からの吸蔵水素濃度 C_0 に対して材料の限界値 C_{th} の余裕度が低いため、遅れ破壊が発生したと説明できる。ただし、指標値が1より大きくても遅れ破壊が発生していることから、従来の報告^{11,12)}と同様に、材料の限界値 C_{th} と吸蔵水素濃度 C_0 の大小関係で直接遅れ破壊挙動を説明できない問題が残る。

Table 3に、透過法で求めた限界水素透過係数 JL_{th} と、大気環境で観測された最大水素透過係数 JL_{env} の比を同様に安全指標値 JL_{th}/JL_{env} とし、遅れ破壊の発生傾向との相関を整理した。破断した引張強さ 1521 N/mm² の鋼Aのみがこの指標値が1を下回っている。すなわち、環境中の水素透過係数が材質の限界水素透過係数を超えることがあるため、遅れ破壊が起こったと説明できる。すなわち、鋼材中に吸蔵される水素濃度 C_0 に着目した整理では限界水素濃度 C_{th} との大小関係では遅れ破壊の傾向を説明できないが、水素透過係数に基づく整理で説明できる。従って、遅れ破壊にはFig. 11に示すような瞬間的な水素濃度、言い換えれば鋼材内部まで浸透していない表面水素濃度 C_s が影響している可能性が示唆される。また、材料面からはFig. 5に示す限界水素透過係数 JL_{th} が耐遅れ破壊性に反映されると解釈される。指標値がほぼ1に近い引張強さ 1485 N/mm² の鋼Aのボルトでは遅れ破壊は起こっていないが、限界水素透過係数 JL_{th} を本検討では遅れ破壊の起こらない最大水素透過係数として定義しているため、指標値が1以上あれば遅れ破壊が起こらない結果は妥当と考えられる。

一方、従来からV含有の効果としてV系炭化物が水素をトラップして無害化する作用が提唱されている³⁾。本検討

では、V系炭化物の水素トラップ効果はFig. 4に示す鋼Aの限界水素濃度 C_{th} の向上効果として確認されている。しかし、Table 2に示すように限界水素濃度 C_{th} と吸蔵水素濃度 C_0 の大小関係で遅れ破壊の挙動を直接説明できないことから、V系炭化物による水素トラップが耐遅れ破壊性を向上させる効果を有するかどうかは明らかでない。ただし、遅れ破壊が発生した引張強さ 1521 N/mm² の鋼Aは限界水素濃度が極めて低く、V系炭化物の水素トラップ効果が発現していないと考えられる。引張強さ 1521 N/mm² の鋼Aは焼戻温度が490°Cであり、引張強さ 1485 N/mm² の鋼Aの焼戻温度580°Cよりも極めて低い。V系炭化物による水素トラップ効果は600°C近傍の焼き戻しで最も顕著であり、500°C近傍ではほとんど効果が無いことが確認されている¹⁵⁾。引張強さ 1485 N/mm² の鋼Aに関してはFig. 8に示すように昇温水素分析による拡散性水素のピークが高温側に移行することから、トラップされた水素の有害性が低減されている可能性も考えられる。

4・3 ボルト中の水素濃度の分布

Fig. 10に示すように、長期間の曝露試験後も水素はボルトの表面近傍に濃化していた。酸浸漬や陰極チャージのように連続的に水素が鋼中に侵入する場合には鋼中の水素濃度は均一になるはずであるので、上記の水素濃度の分布はFig. 11に示す大気環境における間欠的な水素侵入が影響していると考え、以下のように考察した。

大気環境における水素侵入が、水素透過係数 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}$ で12時間起こると仮定し、水素侵入が開始されてから12時間後の鋼Aおよび鋼Bのボルト中の水素濃度の分布を計算した例をFig. 14に示す。鋼Aの水素拡散係数は $1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 、鋼Bの水素拡散係数は $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ とした²⁾。ボルトの直径は2.2 cmとし、計算方法は円筒中の溶質濃度分布の級数解¹⁶⁾に従った。

最表面の水素濃度 C_s は式(1)に従って計算される値となるため、水素透過係数 JL が同条件の場合、拡散係数 D の小さい鋼の方が表面水素濃度は高くなる。鋼AではFig. 14に示すように計算表面水素濃度は1 ppm以上であり、Table 2に示すボルト中の水素分析値よりも高い。一方、拡散係

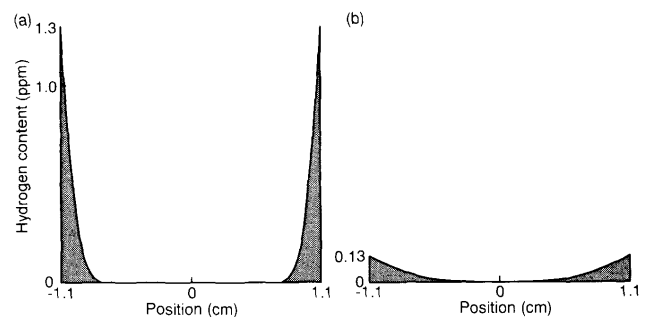


Fig. 14. Schematic illustration of hydrogen distribution (a) vanadium containing steel A, (b) vanadium free steel B.

数の大きい鋼Bでは計算表面水素濃度とボルト中の水素分析値とほぼ同等である。従って、拡散係数の小さい鋼では最表面の水素濃度はバルクの分析値よりも高い可能性があり、注意が必要である。

また、大気曝露における水素侵入はFig.11に示すように間欠的であり、侵入と放出のサイクルが繰り返され、その後数日で減衰する。この挙動は、環境中の温度湿度変化と、さび層が堆積し水素侵入が経時的に抑制される作用に対応していると推定される⁹⁾。水素侵入に要する時間が有限であるため、ボルト内部にまで水素は浸透せず、表面に局在化すると考えられる。また、季節変化等の環境条件の大きな変化に伴いさび層が亀裂が発生すると、その新生面で再び水素侵入が起こり¹⁷⁾、Fig. 9, 10に示す水素吸蔵の季節性が観察されると考えられる。

今まで、遅れ破壊は鋼中に吸蔵された微量の水素により引き起こされると言われつつも、大気環境における水素吸蔵と遅れ破壊の直接の相関は得られていなかった。今回の検討から、水素侵入が間欠的でありかつ微量であるため、鋼材中の局在性を考慮して吸蔵水素濃度を定量化する必要があることが示唆された。また、水素透過法で測定した吸蔵水素濃度で遅れ破壊の傾向が説明できることから、最表面の水素濃度が遅れ破壊に関与していることも示唆された。一方、ねじの部位による応力条件の違いが水素吸蔵にも影響すると考えられたが、今回の検討では顕著な傾向は観察されなかった。ただし、塑性域で締結したボルトでは応力状態と水素濃度の相関も指摘されており¹⁰⁾、応力条件と吸蔵水素の分布や遅れ破壊との相関がさらに検討される必要があると考えられる。

5. 結言

従来鋼およびV含有鋼の大気環境中における鋼材中への水素吸蔵挙動を、実ボルトの曝露試験および大気曝露水素透過モニタリング法の二種類の方法で調査し、遅れ破壊挙動との相関として以下の知見を得た。

(1) 限界水素濃度で比較するとV含有鋼は従来鋼よりも一桁大きい値を示すが、限界水素透過係数で比較すると

差が小さくなった。この理由として、限界水素濃度値にはV系炭化物の水素トラップ効果が強く反映されたと考えられた。

(2) ボルトを用いた曝露試験では吸蔵水素濃度は最大0.22 ppmであり、鋼種間の差は顕著には認められなかった。また、ボルト表層部への水素の濃化が認められた。

(3) 水素透過試験により求めた大気環境における水素透過係数は夏期に大きく、その最大値 JL_{env} は $0.1 \mu A/cm$ であった。鋼種間の差はほとんど無かった。

(4) 遅れ破壊は引張強さ $1521 N/mm^2$ の鋼Aで発生し、夏期の破断数が多かった。遅れ破壊の発生は、限界水素透過係数 JL_{th} が環境中の最大水素透過係数 JL_{env} を下回っていることで説明された。言いかえると、遅れ破壊には表面水素濃度が強く影響することが示唆された。

文 献

- 1) 松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，東京，(1989)。
- 2) T.Kushida, H.Matsumoto, N.Kuratori, T.Tsumura, F.Nakasato and T.Kudo: *Testu-to-Hagané*, **82** (1996), 297.
- 3) S.Yamasaki and T.Takahashi: *Testu-to-Hagané*, **83** (1997), 454.
- 4) H.Matsumoto, F.Nakasato and T.Kushida: *Wire J. Int.*, **32** (1999), 88.
- 5) E.Hongo, T.Yamasaki, K.Isaki, Y.Sugiyama, H.Yamasaki, F.Nakasato, H.Matsumoto and Y.Ogawa: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 602.
- 6) T.Kushida, H.Matsumoto and F.Nakasato: *Sumitomo Met.*, **50** (1998), 25.
- 7) E.Hongo, N.Sato, Y.Sugiyama, M.Nakamura, F.Nakasato and H.Matsumoto: *CAMP ISIJ*, **11** (1998), 1238.
- 8) 楠田隆弘，大村明彦：構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究—V、日本鉄鋼協会編，東京，(2003)，101。
- 9) T.Kushida: *ISIJ-Int.*, **43** (2003), 470.
- 10) S.Sakashita, E.Akiyama, K.Tsuzaki and S.Matsuyama: *Testu-to-Hagané*, **88** (2002), 849.
- 11) K.Mastukado, E.Akiyama, T.Takahashi, A.Mukai and Y.Yamauchi: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 459.
- 12) K.Mastukado, E.Akiyama, T.Takahashi, A.Mukai and Y.Yamauchi: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 460.
- 13) S.Yoshizawa, T.Tsuruta and K.Yamakawa: *Boshiku-Gizyutu*, **24** (1975), 511.
- 14) S.Yoshizawa, T.Tsuruta and K.Yamakawa: *Boshiku-Gizyutu*, **25** (1976), 77.
- 15) T.Omura, T.Kushida, K.Miyata and Y.Komizo: *Testu-to-Hagané*, **90** (2004), 106.
- 16) J.Crank: *The Mathematics of Diffusion*, Second Ed., Clarendon Press, Oxford, (1975), 74.
- 17) 山川宏二：遅れ破壊解明の新展開，日本鉄鋼協会編，東京，(1997)，77。