

(解説)

## SSRTによる高強度鋼の遅れ破壊評価

## Evaluation of High Strength Steels Delayed Fractures with SSRT



漆原 亘\*  
Wataru Wurushihara



湯瀬文雄\*  
Fumio Yuse



中山武典\*(工博)  
Dr. Takenori Nakayama



並村裕一\*\*  
Yuichi Namimura



茨木信彦\*\*  
Nobuhiko Ibaraki

Recently, the demand for improved delayed fracture resistance in high strength steels, especially for automobile applications, has increased dramatically. However, most conventional delayed fracture resistance evaluations are not based on the actual environment those materials will be used. The SSRT (Slow Strain Rate Technique) test, however, incorporates the effects of various environmental conditions on delayed fracture susceptibility, which can be evaluated rapidly and quantitatively. Therefore, SSRT has proven to be a highly valuable evaluation method for estimating delayed fracture resistance, in connection with diffusible hydrogen in steel, in various environments.

まえがき = 近年、高層建築、長大橋などの大型構造物から、情報機器、鉄道車両、船舶、自動車などにいたる各種分野で軽量化が要求されている。そのための有効手段の一つとして、機器・構造物の主構成材料である鉄鋼の高強度化が指向されている<sup>1)~3)</sup>。特に、燃費低減のために自動車用途などでは、ボルトや懸架ばねなど鉄鋼材料の高強度化のニーズが高い。しかしながら、それら鉄鋼材料は強度が高められると、遅れ破壊(水素脆化)感受性が增大するため、遅れ破壊を克服するための研究開発が多数行われている<sup>4)~6)</sup>。

遅れ破壊は、実使用時の腐食反応により発生・吸蔵する極微量の拡散性水素によるものと考えられている<sup>7)</sup>。しかしながら、遅れ破壊を実験室的に評価する際には、(1)定歪み法あるいは定荷重法により応力負荷し、(2)陰極チャージや酸浸漬により水素を多量添加することが多いが、(2)は実機環境と異なる加速条件であり、(1)で実機マイルド環境の耐遅れ破壊性を評価するには長時間を要する(場合によっては遅れ破壊を生じない)などの問題がある。一方、SSRT (Slow Strain Rate Technique) 法では、低歪み速度による応力負荷により強制破断させ

るため、原理的に試験環境によらず遅れ破壊感受性を高感度に迅速評価することが可能である。

そこで本稿では、SSRT 法の特徴とその手順を紹介する。そして著者らが、SSRT 法を用いて遅れ破壊感受性を鋼中拡散性水素量などと関連づけて評価した結果を数例紹介する。

## 1. 遅れ破壊評価法の種類と特徴

前述したように、実機での遅れ破壊現象は、実使用時の腐食反応により発生・吸蔵する極微量の拡散性水素によるものであり、長時間かけて遅れ破壊に至る。よって、実験室的に遅れ破壊感受性を評価するためには、何らかの加速試験を行わざるを得ない。遅れ破壊が材料、応力、環境の三要素に起因することを考慮すれば、材料を加速試験により評価するには、応力・環境のいずれかを加速して(=厳しくして)試験をする必要があることがわかる。

実験室的な遅れ破壊評価法は、その応力負荷方法により、表1に示すように定歪み法、定荷重法、低歪み速度法(SSRT)の3つに大別できる。この内、前二者につい

表1 実験室的な遅れ破壊評価法

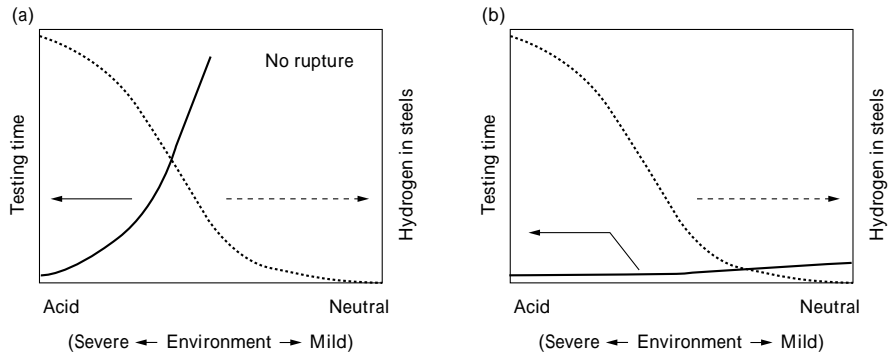
Table 1 Laboratory tests of delayed fracture

	Constant strain test	Constant load test	SSRT
Changes of stress & strain			
Parameters for evaluation	Strain to rupture Time to rupture	Load to rupture Time to rupture	Maximum stress Ruptured strain, etc.
Note			Rapid, Sensitive

\*技術開発本部・材料研究所 \*\*鉄鋼部門・神戸製鉄所・条鋼技術部

図1 (a) 定歪・定荷重法, (b) SSRT 法での試験環境が試験時間に及ぼす影響

Fig. 1 Effect of environment on testing time by (a) constant strain or constant load test, (b) SSRT



ては簡便であることから広く実施されているが、後述するように評価に長時間を要し、環境によっては破断に至らず評価できない場合がある。また、評価パラメータの破断時間はばらつきが大きいとともに、荷重条件を変えて試験する必要があるため、試験片が多数必要である。

図1に、定歪み・定荷重法とSSRT法を試験環境と試験時間で整理したものを示す。定歪み・定荷重法の場合、実機環境に近い弱酸性～中性環境では、鋼中の侵入水素量が少ないため、破断に至るまでに長時間を要し、場合によっては破断に至らず評価できない。そのため、これらの方式の試験は環境加速型の試験として、実機環境と異なる強酸環境で評価せざるを得ない。強酸環境では激しい腐食により、鋼が溶出しながら大量の水素が関与する試験となるため、微量腐食、微量水素の影響や表面形状の差異を評価することは困難である。

SSRT法の模式図・写真をそれぞれ図2・写真1に示す。

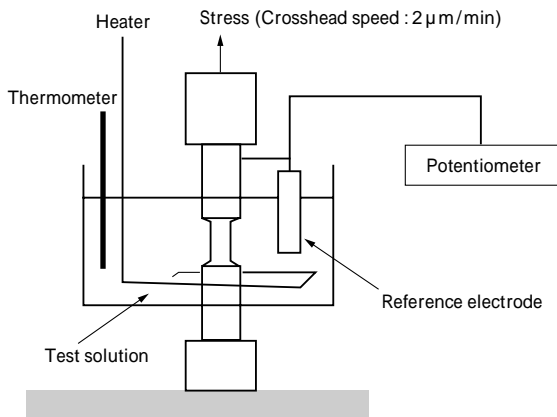


図2 SSRT試験模式図  
Fig. 2 Scheme of SSRT test



写真1 SSRT試験写真  
Photo 1 Photograph of SSRT test

す。模式図に示したように、SSRT法は動的歪みにより徐々に（例えばクロスヘッド速度  $2 \times 10^{-3} \text{ mm/min}$  で）応力を負荷する方式で、応力増加型の試験である。この試験では、微量拡散性水素により脆化させ強制的に破断させるため、いずれの環境でも迅速に評価が可能である。しかも、図3に示すように大気中での試験片の伸びを  $E_0$ 、脆化した試験片の歪み（伸び）を  $E_1$  として、遅れ破壊（DF）感受性を  $100 \times (1 - E_1/E_0)$  で表示できるため、高感度に評価が可能である。

## 2. SSRTによる遅れ破壊試験法

### 2.1 遅れ破壊試験片の調整手順の種類

SSRTを用いて遅れ破壊試験を行う場合の試験片調整手順を表2に示す。以下に記すように対象部品の用途や試験目的によって、適正な環境を選択して水素を吸蔵させたあと、または吸蔵させながら試験することが重要である。

### 2.2 陰極チャージ

鋼組織や微細析出物の水素トラップ作用を調査目的とする場合や、所定量の拡散性水素を侵入させて、水素量と遅れ破壊感受性との相関にて評価する場合などは、表2～のように、陰極チャージにより強制的に拡散性水素を侵入させたあと、またはチャージしながらSSRT試験を行うのが簡便である<sup>9)~11)</sup>。この手法では試験片内で大きな水素濃度分布が生じるため、それが試験結果を阻害する場合には、低電流密度にて行うか、または水素逃散防止めっきを施したあと、放置して水素を拡散させて濃度を均一化する必要がある。

水素逃散防止めっきとしては従来Cdめっきが施されることが多いが、Cdは有毒物質であり、取扱い上問題があるため、著者らは、Cdと同様にめっきプロセスでの水

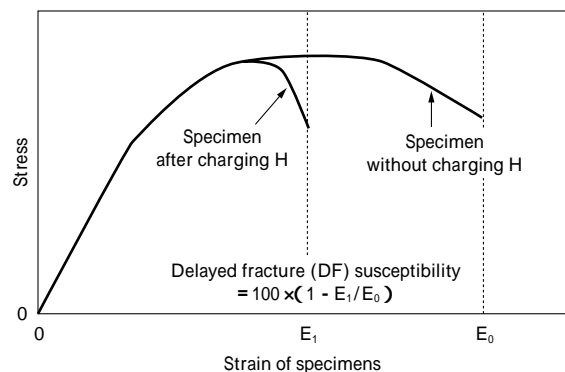


図3 SSRT試験での評価法  
Fig. 3 Evaluation method of SSRT test

表2 水素チャージから SSRT 試験までの手順  
Table 2 Flows from hydrogen charging to SSRT test

No	Type of SSRT test	Scheme of SSRT	Note	Literature
	SSRT with electrolytic charging in solution		-	-
	Electrolytic charging SSRT in air		Hydrogen is escaped from steel during SSRT.	9, 10, 11
	Electrolytic charging Plating Exposure SSRT in air		Behavior of diffusive hydrogen trapped is evaluated. Hydrogen is uniformly concentrated.	9, 10, 11
	Electrolytic charging Plating Exposure Heat treatment SSRT in air		Effect of heat on behavior of diffusive hydrogen trapped is evaluated.	9, 10, 11
	SSRT with immersion in acid		-	12
	SSRT with polarization in solution		-	13
	Immersion in acid SSRT in air		-	14
	CCT (SST, Dry, Wet) SSRT in air		Resistance to corrosion, entrance of hydrogen and pitting by corrosion can be reflected.	15

素発生が少なく、めっき皮膜中での水素拡散係数が小さく、しかもCdとは違い安全かつ取扱いが容易なZnめっきを採用している<sup>8)</sup>。

### 2.3 酸浸漬, CCT

実環境での遅れ破壊感受性を評価する場合には、表2 ~ のように実環境の溶液 pH や湿潤、温度を模擬した酸浸漬や CCT により、実環境と同じ水素量・水素の存在状態として SSRT 試験を行うことが望ましい<sup>12)~15)</sup>。酸浸漬の場合は、酸環境下にて水素を侵入させながらの SSRT も可能である。

## 3. SSRT による遅れ破壊試験結果

### 3.1 陰極チャージ後の SSRT 試験例 (表2, の例)

陰極チャージにより強制的に拡散性水素を侵入させたあと SSRT 試験を行い、微細析出物の水素トラップ挙動を明確化してその作用を調査した例を示す。

ここでは、試験片に 1 300MPa 級の SCM440 を用い、V や Ti 添加によって形成される V や Ti 微細炭素化物の拡散性水素トラップ作用に及ぼす時間放置や熱負荷の影響を評価した。陰極チャージは、0.5mol/l-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01mol/l-KSCN 混合液中にて電流密度 100A/m<sup>2</sup> により水素を大量に試験片中に侵入させ、水素逃散防止亜鉛めっきを施したあと、SSRT 試験を行った。その後、常温にて 100h 放置することによって時間放置の影響を、さらにその後、自動車のエンジンルーム内での熱負荷を想定して 200 大気中にて 30 分放置することによって熱負荷の影響を評価した。

図4から、いずれの試験材も、陰極チャージ直後に比べて 100h 放置すると遅れ破壊感受性が低下していることから、水素濃度が均一化したことがわかる。さらにそ

れに加えて、V, Ti 単独あるいは V + Ti 複合添加鋼では遅れ破壊感受性の低下度合いが大きいことや、別途調査した水素放出曲線の変化などから、放置により水素がそれぞれの炭素化物に安定的にトラップされたことが伺える。

また図5からは、V 添加鋼と Ti 添加鋼・V + Ti 複合添加鋼とでは、トラップされた水素が熱負荷により異なる挙動を示すことが伺い知れる。すなわち、無添加鋼が熱負荷前後で遅れ破壊感受性がほとんど変わらないのに対して、V 添加鋼は熱負荷をかけると遅れ破壊感受性が高まった。一方、Ti 添加鋼や V + Ti 複合添加鋼は、熱負荷をかけると遅れ破壊感受性が逆に低下した。これらの挙動や水素放出曲線の変化などと合わせて鑑みると、炭素化物により水素トラップの強さが異なることが推定される。V 添加鋼の場合は、炭素化物またはその周囲の歪みにトラップされていた水素の多くが熱負荷によって開放

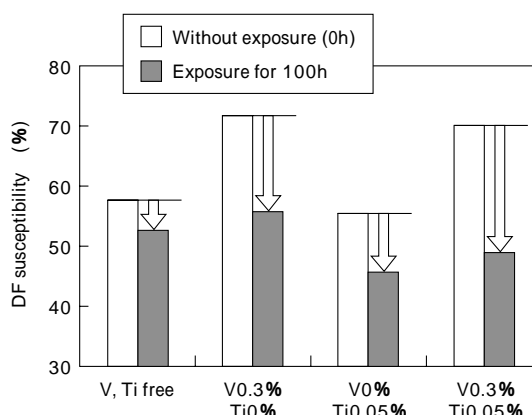


図4 V, Ti 添加鋼の遅れ破壊感受性に及ぼす時間放置の影響  
Fig. 4 Effect of exposure on DF susceptibility of V, Ti containing steel

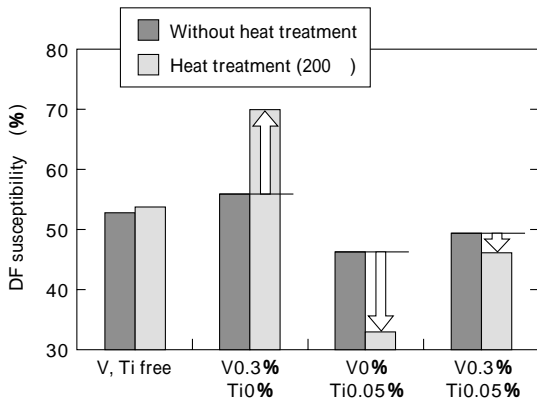


図5 V, Ti 添加鋼の遅れ破壊感受性に及ぼす熱負荷の影響  
Fig. 5 Effect of heat load on DF susceptibility of V, Ti containing steel

されて、遅れ破壊を増長するのに対し、Ti 添加鋼及び V + Ti 複合添加鋼の場合は、炭窒化物にトラップされていた水素は開放されず、逆に、歪みから開放された拡散性水素を炭窒化物が強くトラップしたため、遅れ破壊を抑制したと考えられる。

### 3.2 酸浸漬・CCT での SSRT 試験例 (表 2 ~ の例)

実環境の溶液 pH や湿潤、温度を模擬した酸浸漬や CCT により、実環境と同じ水素量・水素の存在状態として SSRT 試験を行い、実環境での遅れ破壊感受性を評価した例を数例示す。

#### 3.2.1 CCT 後の SSRT 試験の実施例

図 6 は、前述 V, Ti 単独あるいは複合添加鋼を用い、耐食性、耐水素侵入性、さらにはき裂起点となる腐食ピット形成状態などを反映し、自然状態で侵入した微量水素を用いた実環境に近い試験とするため、CCT 後に直ちに SSRT 試験を行った結果である。ここでの CCT は塩水噴霧試験 (5% NaCl) 8h、恒温恒湿試験 (35 °C, 60%) 16h を 1 サイクルとして、7, 14 サイクル行った。V, Ti 単独あるいは複合添加鋼は、無添加鋼と比較して遅れ破壊感受性が低く、V + Ti 複合添加鋼が最も耐遅れ破壊性に優れることがわかる。

なお、図 4 (陰極チャージ後 SSRT) と図 6 (CCT 後 SSRT) を比較すると、各鋼種とも図 6 の方が遅れ破壊感受性が低く、鋼種の破壊感受性序列が異なることがわかる。図 4 のように強制的に大量の水素を添加するようなシビアな環境では、V 添加鋼の吸蔵拡散性水素量が著しく高くなったため、遅れ破壊感受性が高いと考えられる。これらのことから、遅れ破壊感受性は環境に大きく依存し、実環境に近いマイルドな環境で評価すべきであることが

わかる。

#### 3.2.2 分極下での SSRT 試験の実施例

次に、定荷重試験を比較に SSRT を用いて、亜鉛めっきボルトを想定して耐遅れ破壊性を評価した例を示す。試験片に引張強度 1 180MPa に調整した A 鋼 (0.35C-1.0Cr-0.2Mo) と B 鋼 (0.25C-0.3Cr-Ti-B) を用い、SSRT 試験、定荷重試験を行っている。SSRT 試験は (1) 試験亜鉛めっきの欠陥部を模擬した人工欠陥付きの亜鉛めっきを施したあと、大気中及び 3.0% NaCl 水溶液中で実施、または (2) 裸材を 3.0% NaCl 水溶液中で亜鉛の電位域 (-980mV vs. SCE) に定電位分極しながら実施した。定荷重試験は人工欠陥付きの亜鉛めっきを施したあと、(3) 週一回 0.1% NaCl 散布の曝露条件にて実施、あるいは (4) 3.0% NaCl 水溶液中で実施した。

試験結果をまとめて表 3 に示す。前述したように定荷重法ではいずれの試験片も 1 000h でも破断せず、評価することができない。一方、SSRT では高感度に評価でき、鋼種による差も認められる。また亜鉛めっき材と亜鉛の電位域に定電位分極した裸材は、同レベルの遅れ破壊感受性を示している。図 7 に、A 鋼、B 鋼の裸材を用いた SSRT 試験における鋼中拡散性水素量と遅れ破壊感受性の関係を示す。両者は良い相関を示し、亜鉛の電位域に分極した裸材は、浸漬まま材よりも鋼中拡散性水素量が多く、遅れ破壊感受性も高いことがわかる。すなわち、亜鉛めっき材では裸材よりも実使用環境において鋼中に拡散性水素が多く吸蔵され、遅れ破壊感受性が高まることがわかる。

#### 3.2.3 腐食溶液下での SSRT 試験の実施例

最後に、SSRT 法を用いて遅れ破壊に及ぼす試験環境 (腐食液の pH 濃度) と試験片の表面性状 (表面粗度)

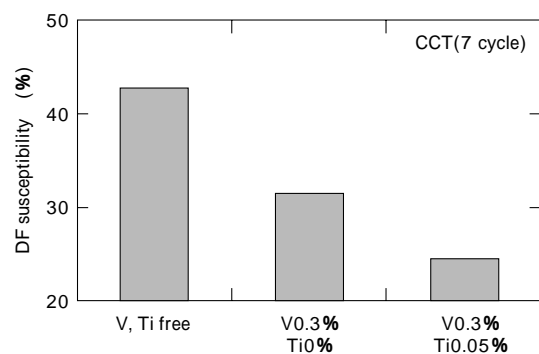


図6 鋼中の V, Ti 成分量と CCT 後の遅れ破壊感受性の関係  
Fig. 6 Relationship between V and Ti content in steel and DF susceptibility after CCT

表 3 定荷重法及び SSRT 法での遅れ破壊評価結果

Table 3 Results of evaluation of delayed fracture by constant load test or SSRT

Test	Specimen	Steel A	Steel B	Evaluation
Constant load test (exposure)	Zn plated	No failure (> 10 000h)	No failure (> 10 000h)	No
Constant load test (immersed)	Zn plated	No failure (> 1 000h)	No failure (> 1 000h)	No
SSRT (immersed)	Zn plated	41.1*	25.8*	Yes
SSRT (polarized**)	No plated	48.8*	31.6*	Yes
SSRT (immersed)	No plated	35.0*	14.9*	-

\*:  $100 \times (1 - E_1/E_0)$  \*\* : polarized at -980mV (vs. SCE)

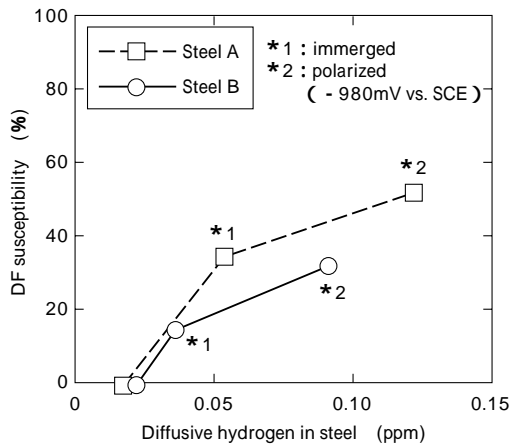


図7 遅れ破壊感受性と拡散性水素量との相関  
Fig. 7 Relationship between content of diffusive hydrogen in steel and DF susceptibility

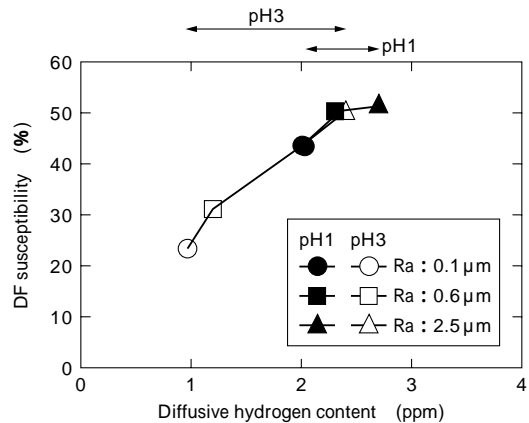


図9 遅れ破壊感受性と鋼中拡散性水素との相関  
Fig. 9 Correlation between DF susceptibility and diffusive hydrogen in steel with different surface roughness

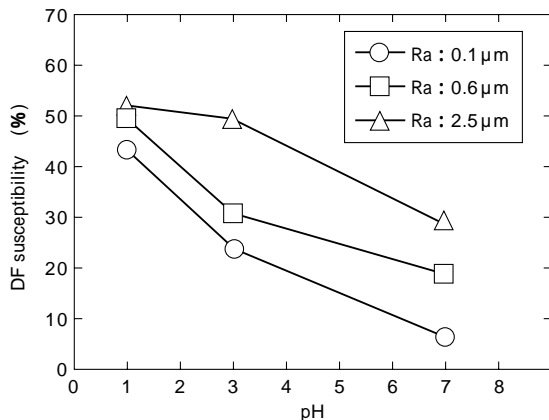


図8 遅れ破壊感受性に及ぼす試験溶液 pH の影響  
Fig. 8 pH dependency of delayed fracture (DF) susceptibility of steel with different surface roughness

の影響を評価した例を以下に示す。

試験片として、引張強度 1 400MPa 級で表面粗度 (Ra) を 0.1、0.6、2.5 μm に調整した Cr-Mo 鋼 (0.35C-1.0Cr-1.0Mo) を用い、HCl、NaOH により pH を 1~7 に調整した 5% NaCl 水溶液中において、SSRT 試験を行った場合の各試験結果を図 8 に示す。いずれの試験片も pH 低下に伴って遅れ破壊感受性が增大するが、表面粗度が小さい方が耐遅れ破壊性に優れることがわかる。また表面性状の影響は、加速条件である強酸性 (pH1) では小さく、実機マイルド条件である弱酸性 (pH3) ~ 中性 (pH7) において差異が大きいことが明らかである。

また、pH1 と pH3 での各供試材の遅れ破壊感受性について、拡散性水素量で整理した結果を図 9 に示す。なお一般的な方法<sup>8)</sup>に従い、水素放出曲線の第一ピークの放出水素 (室温より 350 の範囲で検出された水素) を拡散性水素と定義した。表面粗度が大きいほど拡散性水素量が多く、拡散性水素量の増加に伴って遅れ破壊感受性が增大することがわかる。この場合、腐食速度とも相関し、腐食速度が大きいほど拡散性水素量が増大し、遅れ

破壊感受性が增大することがわかった。したがって、表面粗度が大きいと表面積の増加や凹凸部での腐食反応が促進されて、陰極反応による水素吸蔵が増大し、耐遅れ破壊性が低下したと考えられるが、こうした差異はマイルド条件にて、より顕著に現れることがわかる。

むすび = 遅れ破壊感受性を高感度に迅速評価が可能な SSRT 法を用いた評価結果を紹介した。これらの方法を用いれば、弱酸性 ~ 中性環境、または実環境を模擬した環境などでの微量腐食 (微量水素) や表面性状の差異が及ぼす影響も評価可能であり、また迅速評価が可能のため、微細炭窒化物の拡散性水素のトラップ作用に及ぼす時間放置や熱負荷の影響も評価可能である。当社では、今後も本手法を用いて、耐遅れ破壊性に優れた鋼種を開発することによって、自動車用途などでの鉄鋼材料の高強度化の要望に応じていきたいと考えている。

#### 参考文献

- 1) 中村守文: 第 141 回・第 142 回西山記念技術講座 (1992) p.183, 日本鉄鋼協会.
- 2) 石茂松: 第 157 回西山記念技術講座 (1995) p.1, 日本鉄鋼協会.
- 3) 永井親久: R&D 神戸製鋼技報, Vol.42, No.1 (1992) p.1.
- 4) 山崎真吾ほか: 鉄と鋼, Vol.83, No.7 (1997) p.42.
- 5) 中山武典ほか: まてりあ, Vol.41, No.3 (2002) p.230.
- 6) 並村裕一ほか: R&D 神戸製鋼技報, Vol.50, No.1 (2000) p.41.
- 7) 中山武典: JIM SEMINAR, (1999) p.107, 日本金属学会.
- 8) 漆原 亘ら: CAMP-ISIJ, Vol.13, No.6 (2000) p.1376.
- 9) 漆原 亘ら: CAMP-ISIJ, Vol.13, No.6 (2000) p.1378.
- 10) 漆原 亘ら: CAMP-ISIJ, Vol.14, No.3 (2001) p.647.
- 11) 漆原 亘ら: CAMP-ISIJ, Vol.14, No.6 (2001) p.1308.
- 12) 漆原 亘ら: CAMP-ISIJ, Vol.13, No.6 (2000) p.1374.
- 13) 湯瀬文雄ら: CAMP-ISIJ, Vol.13, No.6 (2000) p.1375.
- 14) 高井健一ら: CAMP-ISIJ, Vol.14, No.3 (2001) p.644.
- 15) 漆原 亘ら: CAMP-ISIJ, Vol.15, No.6 (2002) 出版予定.