

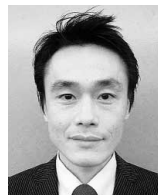
(技術資料)

SSRT法による高強度鋼の遅れ破壊評価

Delayed Fracture Evaluation of High Strength Steels by SSRT Testing



漆原 亘*1
Wataru URUSHIHARA



高知琢哉*1
Takuya KOUCHI

The demand for improving the delayed fracture resistance in high strength steels, especially for automobile applications, has increased dramatically. By use of the SSRT (Slow Strain Rate Technique) test, the susceptibility to delayed fracture can be rapidly and quantitatively evaluated. Therefore, with SSRT tests, the relationship between the critical hydrogen concentration for fracture and applied stress can be analyzed. Furthermore, by combining atmospheric corrosion test with SSRT test, the effects of such surface corrosion, as the formation of pits, can be evaluated on the delayed fracture susceptibility. This test provides an optimum evaluation method used under a normal atmospheric environment for such high strength steels as bolts and springs.

まえがき＝近年、高層建築や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様々な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、構造物や機器の主構成材料である鉄鋼の高強度化が指向されている^{1)~3)}。とくに自動車用途のボルトや懸架ばねなどの鉄鋼材料に対しては、燃費低減に向けた高強度化ニーズが高い。しかしながら、それら鉄鋼材料は、高強度化に伴って遅れ破壊（水素脆化）感受性が増大するため、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^{4)~6)}。

遅れ破壊は、鋼材の腐食反応によって発生し、吸蔵される極微量の拡散性水素が原因であると考えられており、使用環境中では腐食を伴いながら長時間かけて破壊にいたる⁷⁾。したがって、短時間で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う必要がある。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ると、応力あるいは環境のいずれかを加速して（＝厳しくして）試験を行う必要がある。

前報⁸⁾において、遅れ破壊試験法として、応力加速型のSSRT (Slow Strain Rate Technique) 法を取上げ、同法を用いることによって、大量の水素を吸蔵させる強酸のような加速環境のみならず、使用環境に近い弱酸性～中性環境や大気腐食環境でも遅れ破壊感受性を高感度に評価することが可能であることを紹介した。

本稿では引き続きSSRT法を取上げ、同法を用いた遅れ破壊評価として有効な遅れ破壊が生じる水素量（限界拡散性水素量）の評価法、および大気腐食環境試験とSSRT法を組合わせた評価法を、それらの評価例とともに紹介する。

1. SSRT法を用いた遅れ破壊評価

1.1 SSRT法

陰極チャージしながら実施するSSRT法の模式図を図1に示す。模式図に示したように、SSRT法は動的ひずみにより徐々に（例えば $10^{-7} \sim 10^{-5}/s$ で）応力を負荷する応力加速型の試験である。この試験では、試験片を微量の拡散性水素によって脆化させ、強制的に破断させる。このため、試験環境によらず迅速な評価が原理的に可能である。図2に示すように、大気中での試験片の最大引張応力を σ_0 、破断時の伸びを E_0 、水素を吸蔵した試験片の最大引張応力を σ_1 、破断時の伸びを E_1 とし、 σ_1 や E_1 、 $100 \times (1 - \sigma_1 / \sigma_0)$ および $100 \times (1 - E_1 / E_0)$ による遅れ破壊感受性指標にて評価を行う。

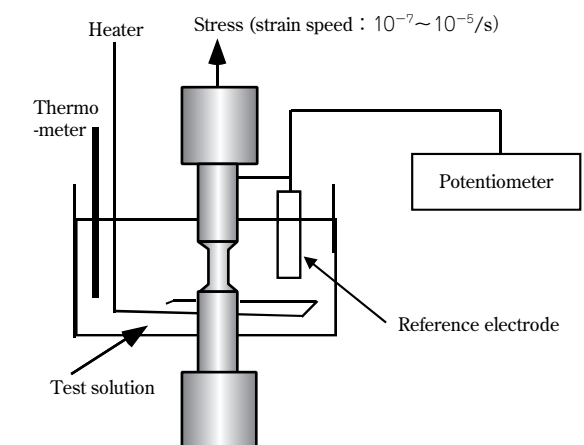


図1 陰極チャージしながらのSSRT法模式図
Fig. 1 Scheme of SSRT test with electrolytic charging in solution

*1 技術開発本部 材料研究所

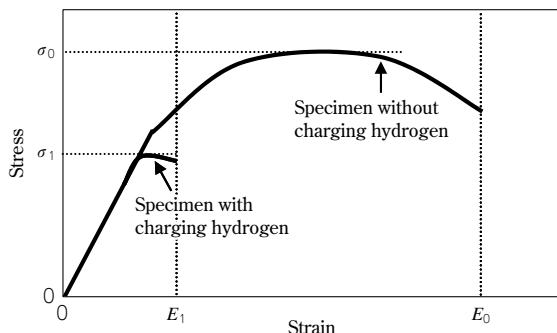


図2 SSRT法での評価法
Fig. 2 Evaluation method of SSRT test

1.2 SSRT法の利点

定ひずみ法、定荷重法によって、使用環境に近い環境や吸蔵水素量で試験を行う場合は長期試験が必要であり、優劣が評価できないこともある。したがって定ひずみ法、定荷重法では、強酸などの環境加速下で試験を行わざるを得ないが、表面近傍の吸蔵水素量が多く、腐食挙動も使用環境とは異なる。例えば、使用環境が大気腐食環境であるボルトや懸架ばねでは、実使用後に鋼材表面にさびや腐食ピットが形成しており、遅れ破壊特性への影響が大きいといわれている^{9), 10)}が、強酸では減肉が多く、さびや腐食ピットが形成しにくいいため、正確な遅れ破壊評価とならない場合がある。

これに対してSSRT法では、試験環境によらず短時間で遅れ破壊感受性を測定できるため、試験環境や吸蔵水素量を使用環境に合わせて測定することが可能である。また、破断の際の拡散性水素量を測定することにより、遅れ破壊が発生する限界拡散性水素量と遅れ破壊感受性指標との相関を容易に把握することができる。近年評価例^{11), 12)}があるCSRT (Conventional Strain Rate Test) 法も同様に迅速評価が可能であるが、SSRT法の方がひずみ速度が遅いため、応力ひずみ場への水素の濃化を助長でき、より低い吸蔵水素量での高感度な評価が可能である。

1.3 SSRT法での水素吸蔵法

使用環境での遅れ破壊特性を評価するには、使用環境での吸蔵水素レベルや腐食表面形態を把握し、SSRT法での試験片の吸蔵水素量や腐食模擬環境に反映させるとよい。吸蔵水素レベルを実機に合わせて試験を行う場合は、使用環境において吸蔵する拡散性水素量をTDA (hydrogen Thermal Desorption Analysis) などの測定によって把握し、同じレベルの拡散性水素量となる条件での陰極チャージによって試験片に水素を吸蔵させてSSRT法を行えばよい。一方、吸蔵水素レベルに加えて腐食表面形態も実機に合わせ、腐食の影響も含めた実態に近い評価とする場合は、実機の腐食を模擬した環境下で腐食させてSSRT法を行えばよい。

1.4 限界拡散性水素量の評価

鋼材自体の遅れ破壊特性を評価する手法として、遅れ破壊を生じる最少の拡散性水素量(=限界拡散性水素量)と、使用環境において吸蔵する拡散性水素量とを比較することが試みられている^{13), 14)}。SSRT法で実施する場

合、吸蔵水素量が既知の条件で陰極チャージした後、水素逃散防止めっきを施して水素量を一定に保持した状態で試験を行うか、水素吸蔵しながら試験を行い、破断直後に試験片の吸蔵水素量を測定すればよい。破断時の拡散性水素量が、その破断応力・伸び量での限界拡散性水素量となる。

1.5 大気腐食環境試験とSSRT法を組合わせた評価

前述のように、腐食の影響も含めた実態に近い遅れ破壊感受性評価を行う場合は、実機の腐食を模擬した環境下で腐食させてSSRT法による評価を行えばよい。すなわち、ボルトやばねなどのように大気環境で用いられる鋼材の遅れ破壊の評価としては、SST (Salt Spray Test), あるいはSST/乾燥/湿潤を繰り返すCCT (Cyclic Corrosion Test)により、大気腐食表面形態を模擬する腐食環境にて評価する必要がある。腐食試験後あるいは腐食試験を進めながらSSRT法による評価を行うことにより、鋼材表面のさびや腐食ピットの形成などの腐食表面形態を反映した遅れ破壊感受性評価が可能である。

2. SSRT法による遅れ破壊評価例

2.1 限界拡散性水素量の評価例

数種類の条件での陰極チャージによって強制的に拡散性水素を侵入させながらSSRT法による評価を行い、破断時の水素量(限界拡散性水素量)と遅れ破壊感受性との相関を把握した例を示す。

ここでは、表1に示す化学成分の鋼材A, Bを用いて応力集中係数が約5となるノッチを設けたφ8mmの試験片(図3)を作製し、引張強さを約1,400MPaに調整した引張試験を行った。まずは、試験片の水素量を広範囲で制御しつつ、十分に侵入拡散させるために表2に示すa, b, cの3条件にて96h陰極チャージ処理を行った。そ

表1 試験材の化学成分
Table 1 Chemical compositions of tested steels (mass%)

Steels	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Ti
A	0.42	0.06	0.53	0.007	0.004	0.54	1.00	0.97	0.070	0.050
B	0.41	0.20	0.72	0.013	0.010	—	1.01	0.18	—	—

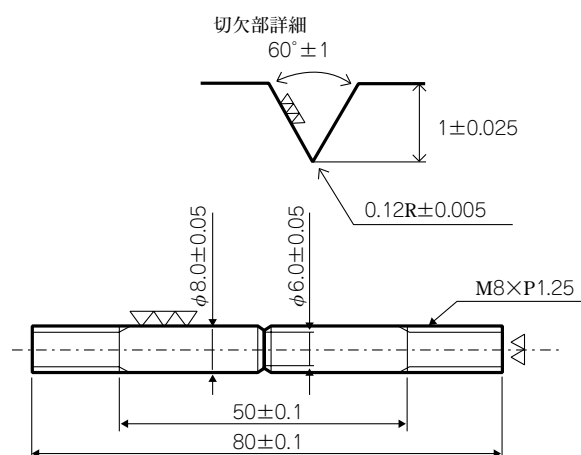


図3 SSRT法でのノッチ付きの引張試験片模式図
Fig. 3 Scheme of sample with notch for SSRT test

表2 陰極チャージ条件
Table 2 Conditions of electrolytic charging

	Test solution	Current density (A/m ²)
a	0.5mol/L H ₂ SO ₄ + 0.01mol/L KSCN	10
b	0.5mol/L NaCl+0.01mol/L KSCN	10
c	0.5mol/L NaCl+0.01mol/L KSCN	1

の後、同条件にて陰極チャージ処理を行いながら SSRT 法により評価した。破断後すぐに、液体窒素に浸漬しながら破面から 2mm 位置で切断・研磨し、拡散性水素量を TDA を用いて測定した。なお一般的な方法¹⁵⁾に従い、室温より 350℃ の範囲で検出される水素放出曲線の第一ピークの水素放出(図4)を拡散性水素と定義した。すなわち、V 炭化物、Ti 炭化物によりトラップした水素の大部分は第一ピークに含まれるため、拡散性水素として評価している。

図5は、各陰極チャージ条件(表2)での両鋼材の破断強度を示す。いずれの陰極チャージ条件においても、A 鋼の方が B 鋼よりも破断強度が高い。A 鋼では、水素トラップサイトとなる炭化物を形成する V と Ti を複合添加していることから水素拡散を抑制し、遅れ破壊しにくいと考えられる。

図6は、限界拡散性水素量に相当する破断時の拡散性水素量と、遅れ破壊感受性指標の一つである応力比 $100 \times (1 - \sigma_1 / \sigma_0)$ との相関を示したものである。A 鋼は炭化物によりトラップする水素が多いため、同一の陰極チャージ条件では、B 鋼よりも多量の拡散性水素を吸蔵する。同量の限界拡散性水素にて比較すると、遅れ破壊感受性は A 鋼の方が B 鋼よりも格段に低いことがわかる。また、同じ遅れ破壊感受性で比較すると、限界拡散性水素量は A 鋼の方が B 鋼よりも高いことがわかる。

こうした評価により、所定の応力比、使用応力での限界拡散性水素量を調査することが可能である。また別途、使用環境にて同じ負荷応力で吸蔵する最大の拡散性水素量を比較することにより、鋼自体の遅れ破壊特性を検討することが可能である。

2.2 大気腐食環境試験と SSRT 法を組合わせた評価例

大気環境で用いる鋼材の遅れ破壊感受性を評価するためには、大気腐食を模擬する必要がある。そうした評価例として本節では、SST 後に SSRT を実施した例、および CCT 後に SSRT を実施した例を概説する。

それぞれの例では、さびや腐食ピットの形成など腐食表面形態への影響が大きいと考えられる旧 γ 粒径や耐食性元素である Cr 量を評価する。また、大気腐食を模擬した結果と、陰極チャージや酸浸漬により SSRT 法を行った結果を比較することにより、遅れ破壊に及ぼす大気腐食表面形態の影響を示す。

2.2.1 SST 後に SSRT 法を実施した評価例

0.4C-1.0Si-1.0Mn-1.0Cr をベースとし、旧 γ 粒径を 4.3, 6.0, 15.3, 31.9 μm とした 4 鋼材を対象に、引張強さを約 1,500MPa に調整した引張試験を行った。試験片は、ノッチ無しの平行部 $\phi 4\text{mm}$ とした(図7)。

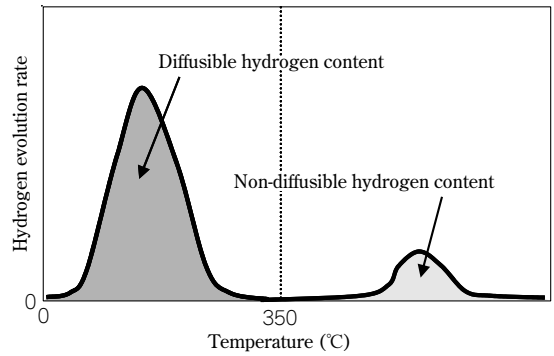


図4 拡散性水素量の評価法

Fig. 4 Evaluation method of diffusible hydrogen content

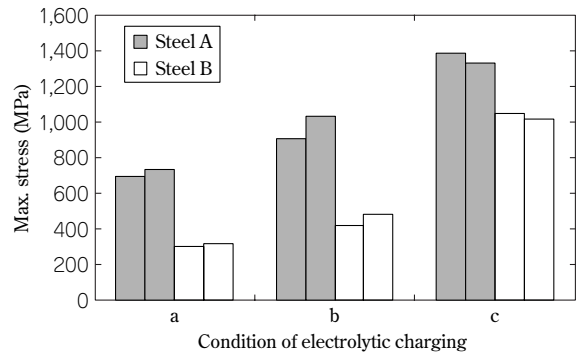


図5 陰極チャージ SSRT での試験結果

Fig. 5 Max stress by SSRT test with electrolytic charging

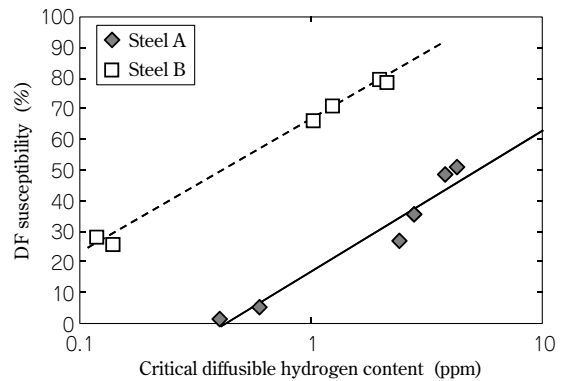


図6 遅れ破壊感受性と限界拡散性水素量との相関

Fig. 6 Relationship between critical diffusible hydrogen contents and delayed fracture (DF) susceptibility

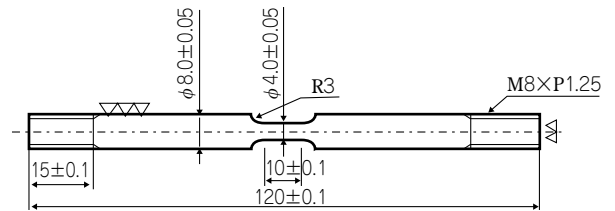


図7 SSRT 法でのノッチ無し引張試験片形状

Fig. 7 Schematic view of test piece without notch for SSRT

SSRT 法としては、腐食挙動が大きく異なる 3 種類の試験条件を選択した。試験①は腐食を伴わない条件とし、表2条件 b の陰極チャージの下で SSRT を行った。試験②は水溶液腐食(酸腐食)を伴う条件とし、pH3 の塩酸に浸漬しての SSRT 法評価を行った。また試験③では、大気腐食を伴う条件として 5%NaCl を用いた SST を 2 週間実施した後、SSRT を行った。それぞれの試験の結果

得られた伸び量の比から遅れ破壊感受性を評価するとともに、破断後のサンプルの拡散性水素量を TDA にて測定した。

図 8 は、各試験法での遅れ破壊感受性を示したものである。①陰極チャージと②塩酸浸漬では、旧 γ 粒径が遅れ破壊感受性に及ぼす影響が小さく、明確な優劣が認められなかった。一方③ SST では、旧 γ 粒径が小さいほど遅れ破壊感受性が低くなる傾向にあった。このように、遅れ破壊感受性は試験環境に大きく依存する。

図 9 に試験②、③での腐食減量、また図 10 に試験①、②、③における吸蔵拡散性水素量を示す。SST を実施した試験③にて旧 γ 粒径が $4.3 \mu\text{m}$ の場合のみ腐食減量がわずかに少ないことが認められたものの、いずれの試験でも旧 γ 粒径と腐食減量との間に、明確な相関が認められなかった。また、いずれの試験法でも旧 γ 粒径は拡散性水素量に影響しなかった。すなわち、これらの鋼材は、腐食量や拡散性水素量の差異が明確でなく、2.1 で述べた限界拡散性水素量と使用環境において吸蔵する水素量の比較では、4 鋼材の優劣を判断することは難しいと考えられる。

試験②および③を実施後の断面の光学顕微鏡写真をそれぞれ図 11、図 12 に示す。酸浸漬した試験②では、旧 γ 粒径が $4.3 \mu\text{m}$ あるいは $15.3 \mu\text{m}$ のいずれも全面腐食の形態を示し、大きな腐食ピットは認められない。一

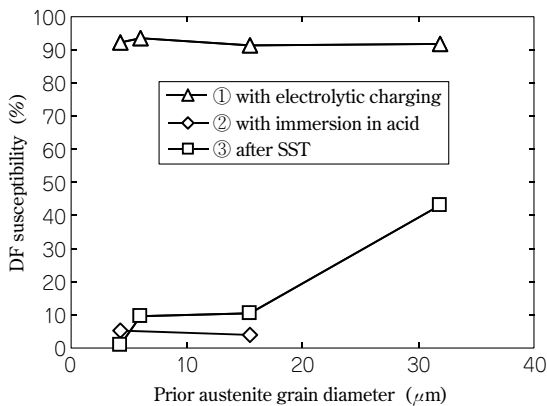


図 8 旧 γ 粒径と遅れ破壊感受性との相関

Fig. 8 Relationship between prior austenite grain size and delayed fracture (DF) susceptibility

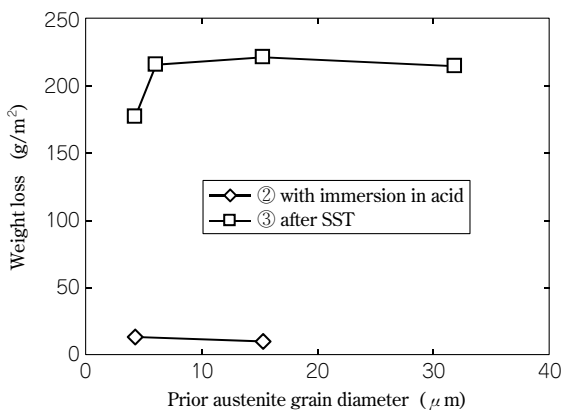


図 9 旧 γ 粒径と腐食減量との相関

Fig. 9 Relationship between prior austenite grain size and weight loss

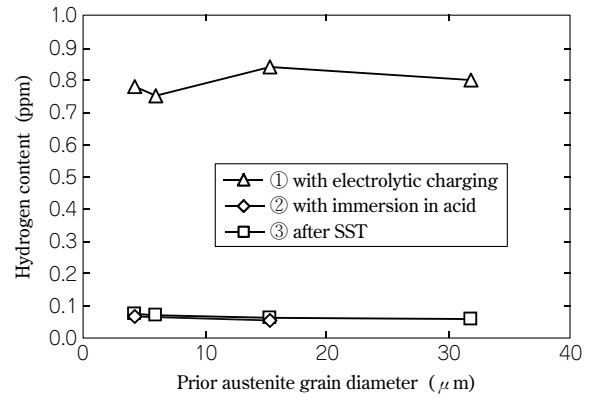


図 10 旧 γ 粒径と吸蔵水素量との相関

Fig. 10 Relationship between prior austenite grain size and hydrogen contents

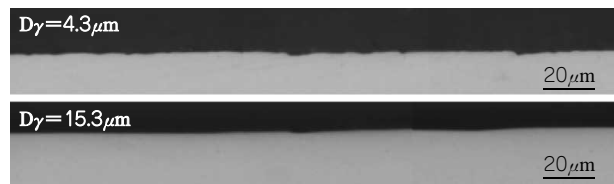


図 11 酸浸漬での SSRT 後の断面の光顕写真

Fig. 11 Optical micrograph of cross-section after SSRT with immersion in acid

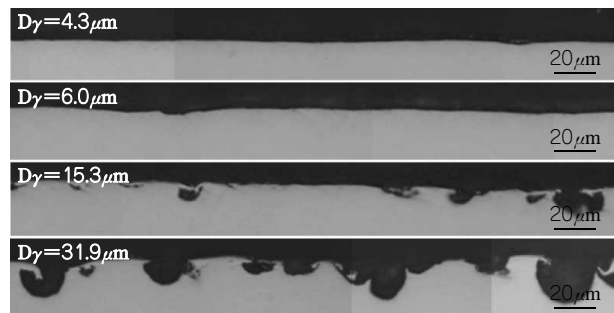


図 12 SST での SSRT 後の断面の光顕写真

Fig. 12 Optical micrograph of cross-section after SSRT with SST

方、SST を実施した試験③では、旧 γ 粒径が大きいほど粗大な腐食ピットが観察された。これは、旧 γ 粒径が局所アノード化して優先的に腐食が進行したと推察される。すなわち、図 8 の遅れ破壊感受性の差異は、腐食ピット形成のしやすさに依存したと考えられ、大気腐食環境下では旧 γ 粒径が小さい鋼材の方が遅れ破壊しにくいといえる。このように、ボルトや懸架ばねのような大気環境で用いる鋼材を評価するには、試験①や②よりも大気腐食の影響も含めた実態に近い評価である試験③が望ましい。

2.2.2 CCT 後に SSRT 法を実施した評価例

0.45C-0.05Si-0.5Mn-0.3Ni-1.0Mo をベースとし、Cr 量を 0.3, 1.0, 2.0% とした 3 鋼材を対象に 2.2.1 と同様の引張試験を行った。得られた伸び量の比から遅れ破壊感受性を評価した。

図 13 は、腐食を伴わない陰極チャージ処理、および大気腐食である CCT により水素を導入した試験結果である。陰極チャージ処理は、表 2 の条件 a によって 0.5ppm の拡散性水素を吸蔵させた。さらに、亜鉛による水素逃

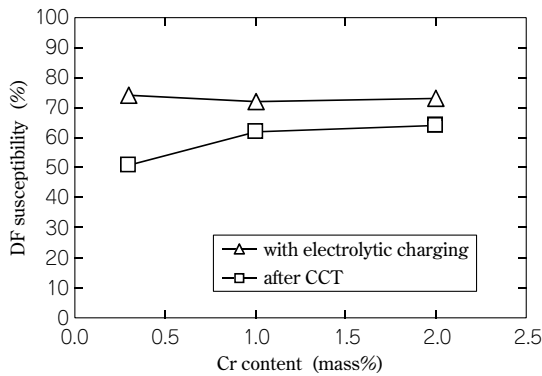


図13 Cr量と遅れ破壊感受性との相関

Fig.13 Relationship between Cr contents and delayed fracture (DF) susceptibility

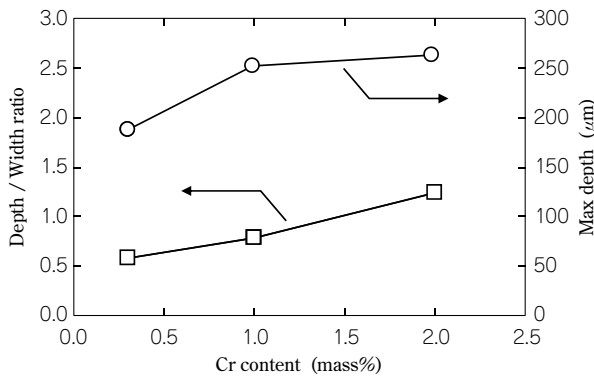


図14 Cr量と腐食ピット深さとの相関

Fig.14 Relationship between Cr contents and depth of corrosion pits

散防止めっきを施し、常温保持により水素均一化を図った後、SSRT法によって遅れ破壊感受性を評価した。陰極充電ではCr量により遅れ破壊感受性に差異はなく、吸蔵する拡散性水素量も同じであることから、2.2.1と同じく、限界拡散性水素量の優劣は生じないと考えられる。

一方CCTは、SST(5%NaCl)8h、恒温恒湿試験(35℃、60%)16hを1サイクルとして28サイクル行い、その後SSRT法にて遅れ破壊感受性を評価した。陰極充電と異なり、Cr量が高い方が遅れ破壊感受性が高い。試験後の各鋼材の断面の観察から求めた腐食ピットの最大深さと、深さ/幅比が大きい腐食ピット5個の深さ/幅平均値を図14に示す。Cr成分は腐食ピット先端にてpHが低下することが知られており¹⁶⁾、この試験でもCr量が高いほど腐食ピットが深さ方向に成長することが認められた。すなわち、2.2.1と同じく、Crのような腐食挙動への影響が大きい成分の影響評価では、使用環境に近い環境で評価することが有効である。大気環境で使用されるボルトやばねの場合は、腐食ピットの成長抑制が遅れ破壊感受性低減に有効であり、Cr含有量を低減させることによって、それら製品の遅れ破壊を抑制できると考えられる。

以上の二つの例から、遅れ破壊感受性は、使用環境や試験環境に大きく依存し、使用環境に近い環境(大気環境で使用する場合は大気腐食模擬環境)で評価すること

により、吸蔵水素量のみならず腐食形態の影響も含めた実態に近い評価ができることがわかる。大気腐食模擬環境は、使用環境に対する腐食加速度が明確とされている環境(例えばJASO-CCT条件など)に設定することにより、より使用環境に近い遅れ破壊評価ができると考えている。

2.3 遅れ破壊評価の課題

遅れ破壊評価に対して有効な、遅れ破壊が生じる水素量(限界拡散性水素量)のSSRT法を用いた評価法、および大気腐食環境試験とSSRT法を組合わせた評価法を、それらの評価例とともに紹介した。しかしながら、前者の評価法においては、使用環境にて吸蔵する最大の拡散性水素量を精度よく推定し、限界拡散性水素量と一定の指標で比較する必要があるが、そうした手法はまだ十分に確立できていない。

さらには、いずれの評価法においても、応力集中部や腐食ピット近傍などの水素が濃化する微小領域での水素濃度や水素挙動を把握し、遅れ破壊特性と水素との相関を評価することが必要である。しかしながら、現状ではまだサンプル全体での水素濃度や水素挙動の把握にとどまっている。

以上のように、遅れ破壊評価についてはまだまだ取り組むべき課題は多い。

むすび=遅れ破壊感受性を高感度で迅速に評価することが可能なSSRT法を用いた評価として、限界拡散性水素量の評価結果と大気腐食環境試験を組合わせた評価結果を紹介した。これらの方法で示したように、遅れ破壊には水素量や腐食による表面形態の差異が大きく影響しており、使用環境での遅れ破壊特性を推定するためには、侵入水素量や腐食表面形態を再現する腐食模擬環境下で評価することが重要と考えている。

当社では、今後も水素と腐食挙動を関連づけながら遅れ破壊評価技術を高め、耐遅れ破壊性に優れた鋼材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えていきたい。

参考文献

- 1) 鈴木茂樹:日本ゴム協会誌, Vol.80, No.5 (2007), p.172.
- 2) 鮎谷清司:電気製鋼, Vol.77, No.1 (2006), p.53.
- 3) 大村朋彦:Zairyo-to-Kankyo, Vol.58, No.4 (2009), p.130.
- 4) 津崎兼彰ほか:鋼構造論文集, Vol.14, No.54 (2007), p.121.
- 5) 三澤俊平ほか:鉄と鋼, Vol.92, No.2 (2006), p.58.
- 6) 吉原直ほか:R&D 神戸製鋼技報, Vol.59, No.1 (2009), p.54.
- 7) 南雲道彦:水素脆性の基礎, 内田老鶴圃 (2008), p.219.
- 8) 漆原巨ほか:R&D 神戸製鋼技報, Vol.52, No.3 (2002), p.57.
- 9) 松山晋作:鉄と鋼, Vol.69, No.8 (1983), p.903.
- 10) 紅林豊ほか:ばね論文集, Vol.2000, No.45 (2000), p.1.
- 11) 萩原行人ほか:鉄と鋼, Vol.95, No.6 (2009), p.489.
- 12) 日本鋼構造協会編:高力ボルトの遅れ破壊特性評価ガイドブック, (2010), p.54.
- 13) 並村裕一ほか:R&D 神戸製鋼技報, Vol.54, No.3(2004), p.16.
- 14) 樽井敏三ほか:鉄と鋼, Vol.88, No.10 (2002), p.26.
- 15) 阪下真司ほか:鉄と鋼, Vol.88, No.12 (2002), p.849.
- 16) 中山武典ほか:R&D 神戸製鋼技報, Vol.51, No.1 (2001), p.29.