

(解説)

## 複合サイクル試験による高強度鋼板の遅れ破壊評価

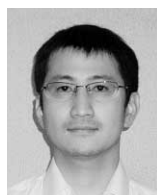
### Evaluation of Delayed Fracture of High Strength Steel Sheets for Cyclic Corrosion Test



衣笠潤一郎\*1  
Junichiro KINUGASA



湯瀬文雄\*2(工博)  
Dr. Fumio YUSE



経澤道高\*3  
Michitaka TSUNEZAWA



向井陽一\*4  
Youichi MUKAI

Delayed fracture in steel is considered to be affected by the amount of hydrogen and stress conditions. This study aims to verify the applicability of cyclic corrosion test (CCT), an accelerated test for cyclic corrosion, to an accelerated testing for delayed fracture. Considerations were made on iron dissolution, the mechanism of hydrogen generation under conditions of atmospheric corrosion, hydrolysis reaction, the surface morphology of corrosion and on the influence of stress state.

まえがき＝近年、自動車には衝突安全性向上に加えて低燃費化によるCO<sub>2</sub>排出量削減が求められている。これらの要求を同時に解決する手法の一つとして高強度薄鋼板の適用が急速に進んでおり、とくにバンパやドアインパクトビームなどの補強部材を対象に適用され始めている。

そうしたなか、引張強さが1,180MPaを超える鋼材では、実使用環境において鋼中に侵入する水素が原因と考えられる「遅れ破壊（水素脆性）<sup>1)</sup>」の発生が懸念されている。実際の使用条件で鋼材に遅れ破壊が発生するか否かを判断するには暴露試験を行う必要があり、その評価に年単位の時間を要してしまう。そのため、鋼材開発や部品実用化にあたっては短時間で遅れ破壊特性を評価する必要があり、これまで塩酸浸漬法などの種々の加速試験<sup>2)~4)</sup>が提案されている。

しかしながらこれらの方法では、実際の使用条件で進行する腐食と異なり、鋼材とさびの界面が凹凸形状にならず滑らかな形状を維持しながら鋼材が溶解する。このため、凹凸形状に起因する応力集中の影響まで考慮した遅れ破壊評価方法となっていないと考えられる。

そこで本稿では、鋼材の大気腐食を加速模擬評価する複合サイクル試験（Cyclic Corrosion Test, 以下CCTという）を用いることにより、水素発生反応だけでなく鋼材表面とさび界面の凹凸形状の効果まで含めた遅れ破壊評価方法の可能性について検討した。

#### 1. 遅れ破壊加速試験環境にCCTを適用する考え方

自動車の使用環境である大気腐食環境では、気温や湿度の変化、降雨などに応じて鋼材は乾湿の繰返しを受ける。このような環境下での鋼材の腐食はEvansモデル<sup>5)</sup>により進行すると考えられている。まず、鋼材表面に水

滴が付着してさびが形成された箇所では、湿潤時には鉄のアノード溶解とさびの還元反応が起き、乾燥時にはさびの酸化反応が起きる。これらの反応が繰返されることによってさびの形成箇所が拡大し、やがてさび同士がつながって全面腐食となる。さびが早期に形成された箇所では腐食が鋼材の内部方向にも進行するため、さびが厚くなってさびの厚さに分布が生じる。さらに、さびの厚さ分布によってさびと鋼材の界面に到達する酸素量に違いが生じ、鋼材表面で局所的に酸素濃淡電池が形成される。さびが厚い凹状の鋼材表面ではアノード、さびが薄い凸状の鋼材表面ではカソードとなり、アノード反応で溶解した鉄イオンが凹部で加水分解を起こすことによって鉄水酸化物や水素イオンが蓄積していく(Fe<sup>2+</sup>+2H<sub>2</sub>O→Fe(OH)<sub>2</sub>+2H<sup>+</sup>)。これらの陽イオンに対して電気的な中性を保つため、付着した水滴中の陰イオンの塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)が凹部に拡散し、さらに鉄イオンが加水分解を起こすことで錯体形成や水素イオンが発生する(2Fe<sup>2+</sup>+3H<sub>2</sub>O+Cl<sup>-</sup>→Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl+3H<sup>+</sup>)。これらの反応で発生した水素イオンにより凹部ではpHが低下<sup>6)</sup>して鉄の溶解がさらに進み、ピット状となる。一方、この水素イオンが電子を受取って原子化(H<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>→H<sub>ad</sub>)し、鋼中に侵入する。

このような仕組で腐食が進行することにより、鋼材表面での凹凸形成による応力集中と水素侵入が起こり、ある臨界値を越えると遅れ破壊が発生すると考えられる。日本各地での炭素鋼の腐食速度は100~300g/m<sup>2</sup>・年(0.01~0.04mm/年)<sup>7)</sup>と報告されていることから、大気腐食環境では鋼材表面での凹凸形成や水素の侵入が起こるまでには数箇月から年単位の時間を要すると推察される。したがって、鋼材表面での凹凸形成や水素侵入が生じるまでの腐食反応を加速することができれば、短時間に実際の使用条件で生じる表面凹凸や水素侵入の影響を

\*1 技術開発本部 材料研究所 \*2 技術開発本部 開発企画部 \*3 鉄鋼事業部門 技術開発センター 薄板開発部 (現 鉄鋼事業部門 薄板商品技術部)  
\*4 鉄鋼事業部門 技術開発センター 薄板開発部 (現 鉄鋼事業部門 技術総括部)

含めた鋼材の遅れ破壊特性の評価が可能になると考える。そこでここでは、大気腐食の模擬加速が期待できる CCT の適用を検討した。

## 2. 実験方法

供試材には、高強度鋼板の代表的な組織形態であるフェライト—マルテンサイト混合組織<sup>8)</sup>を有する 1,470MPa 級、および 1,180MPa 級冷延鋼板を用いた。それぞれの鋼板の化学成分を表 1 に示す。

高強度薄鋼板は種々の形状にプレス加工されて使用されるため、曲げ加工や残留応力を考慮できる曲げ半径 5~20mm の U 曲げ試験片<sup>4)</sup>を用いた。U 曲げ試験片にはさらに曲げ応力を付加した。付加応力は便宜上、曲げ頭頂部の外側に貼付けたひずみゲージにより測定したひずみ量を用い、(ヤング率)×(ひずみ量)から計算した 500~2,500MPa の範囲に調整した。

遅れ破壊試験環境として、大気暴露は財団法人日本ウエザリングテストセンター銚子暴露試験場にて 24 箇月間実施した。CCT では、自動車用鋼板の耐食性を調査する複合サイクル試験として提案されている JASO—CCT (Japanese Automobile Standards Organization Cyclic Corrosion Test)<sup>9)</sup>を 28 日間実施した。また、加速試験法として適用されている酸浸漬法<sup>4)</sup>との比較を行うため、5%塩酸水溶液での評価も行った。各試験環境における試験片の割れ発生の有無は目視観察により行った。

鋼材の腐食量は各試験環境で所定の試験期間腐食させた後、鋼材に生成した腐食生成物を除去し、試験前後の重量変化から求めた。

鋼中水素量の測定は、大気圧イオン化質量分析計 (Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer: API-MS)<sup>10)</sup>を用いて行い、昇温速度を 12°C/min として室温から 600°C まで昇温させながら放出される水素量を測定した。なお、室温から 300°C までに放出される水素量の積算値を遅れ破壊に影響を与えられ「拡散性水素量」と定義した。水素量の測定は、U 曲げ試験片の曲げ頭頂部から約 10×10mm の試験片を切り出し、試験片表面に付着したさびはショットブラストにて除去した後にいった。

U 曲げ試験片に割れが発生する水素量については、酸溶液中での電解陰極チャージにより鋼中に水素を導入し、割れが発生した時点での水素量として評価した。その結果、曲げ半径 15mm、付加応力 1,000MPa の 1,470MPa 級鋼板では 0.45ppm、曲げ半径 5mm、付加応力 2,000MPa の同鋼板では 0.22ppm であった。1,180MPa 級鋼板についてはそれぞれ 1.65ppm、1.23ppm であった。

表 1 供試材の化学成分  
Table 1 Chemical compositions of sample steels (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ti	Other
1,470MPa	0.22	0.40	1.90	0.01	0.001	0.05	Cu, Ni
1,180MPa	0.11	0.70	1.90	0.01	0.001	0.05	—

## 3. 結果と考察

### 3.1 各試験環境における鋼材の腐食量

大気暴露および CCT 環境における試験時間と鋼材の腐食量の関係を示す (図 1)。いずれの鋼板においても、CCT の腐食量は大気暴露より多く、例えば試験時間 100 時間で大気暴露 17,000 時間 (24 箇月) と同等の腐食量を示している。このことから、CCT を適用することにより大気暴露で生じる腐食を大幅に加速できることがわかる。

### 3.2 各試験環境における鋼材の腐食形態

図 2 に大気暴露、CCT での供試材の U 曲げ試験片曲げ頭頂部の断面写真を示す。大気暴露は試験後 12 箇月、CCT は試験後 10 日の結果である。CCT では大気暴露よりも若干凹部の深さが浅いものの、両環境とも鋼板表面に深さ数十 μm 程度の凹部が認められた。このことから、両環境における鋼材の腐食は表面形態の面から類似しており、遅れ破壊加速試験環境として CCT を適用することにより、大気暴露における鋼材表面の凹凸形状を模擬できることがわかった。

### 3.3 各試験環境における鋼中水素量

大気暴露および CCT 環境において曲げ半径 15mm で付加応力 1,000MPa、および曲げ半径 5mm で付加応力 2,000MPa とした試験での U 曲げ試験片の水素量経時変化を図 3 に示す。大気暴露では水素量にばらつきが認められるものの、試験初期に水素量が増加し、時間の経過

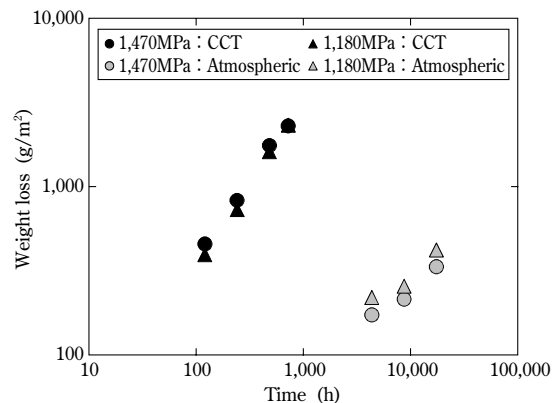


図 1 大気腐食環境と JASO-CCT での 1,470/1,180MPa 級鋼板の腐食減量

Fig. 1 Weight loss of 1,470/1,180MPa grade steel under atmospheric corrosion condition and JASO-CCT

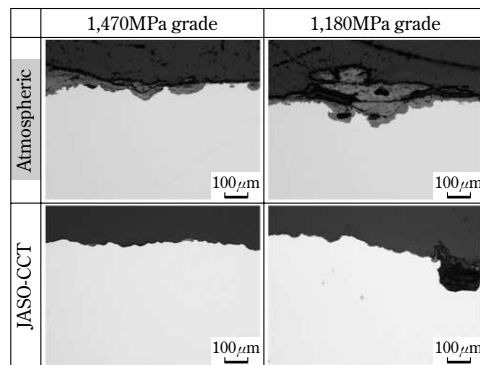


図 2 大気腐食環境と JASO-CCT での 1,470/1,180MPa 級鋼板の表面形態

Fig. 2 Surface profile of 1,470/1,180MPa grade steel under atmospheric corrosion condition and JASO-CCT

● : JASO-CCT R15-1000MPa ▲ : JASO-CCT R5-2000MPa  
 ○ : Atmospheric R15-1000MPa △ : Atmospheric R5-2000MPa

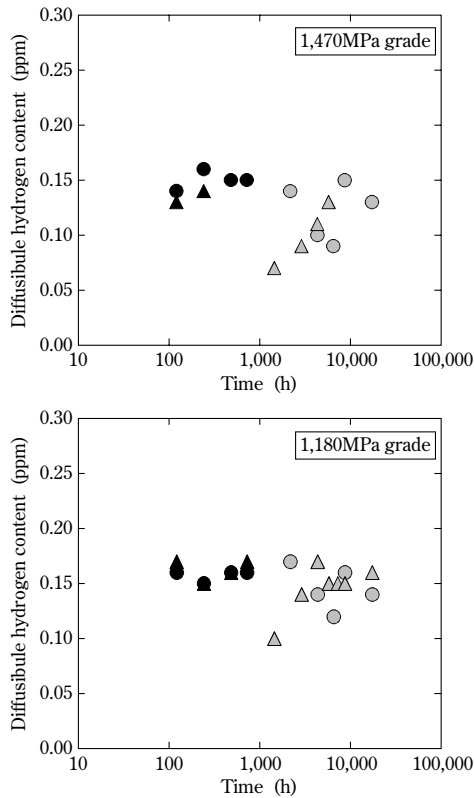


図3 大気腐食環境とJASO-CCTでの1,470/1,180MPa級鋼板U曲げ試験片中の拡散性水素量  
 Fig. 3 Diffusible hydrogen content into 1,470/1,180MPa grade U-bend portion under atmospheric corrosion condition and JASO-CCT

に伴って一定値に収束する傾向を示した。それに対してCCTでは、120時間（5日）以降ほぼ一定の水素量を示しており、大気暴露で一定の値に収束する8,800時間（12箇月）以降の水素量とほぼ同じ値に収束した。これは、早期に定常水素量に達したためと考えられる。すなわち、3.1節で示したように、CCTでは大気暴露に比べて腐食速度が桁違いに速いうえに腐食量が時間に比例して（図1）腐食速度が一定の定常状態になっている。このため、早期に凹凸が形成されて水素が侵入できる状況になるとともに、水素の発生は定常状態になっていると考えられる。

また大気暴露とCCTでは腐食速度が大きく異なるにもかかわらず、一定値に収束後の鋼中水素量は同程度であった。これは、さびの形成に伴う鋼材表面のpH低下が影響を与えていると考えられる。すなわち、さびを形成する中性湿潤環境ではピット状凹部のpHは4程度に低下する<sup>6)</sup>ことが知られている。一方、CCTをはじめとする腐食促進試験における鋼材表面のpH低下は4程度<sup>11)、12)</sup>と報告されており、今回のCCTでもpHの低下は4程度であると考えられる。さらに、鋼中への水素侵入は水素イオン濃度で整理できる<sup>13)</sup>ことが報告されていることから、大気暴露とCCTの水素量の収束値が同程度になったと考えられる。

### 3.4 各試験環境における遅れ破壊試験結果

表2に大気暴露およびCCTでのU曲げ試験片の遅れ破壊試験結果を示す。1,180MPa級鋼板での大気暴露お

表2 大気腐食環境とJASO-CCTでの1,470/1,180MPa級鋼板U曲げ試験片の遅れ破壊評価結果

Table 2 Evaluation result of delayed fracture of 1,470/1,180MPa grade U-bend portion under atmospheric corrosion condition and JASO-CCT

		Atmospheric (month)				JASO-CCT (Day)			
		6	12	18	24	7	14	21	28
1,470MPa	R15-1000MPa	○	○	○	○	○	○	○	○
	R5-1500MPa	○	○	○	○	○	○	○	○
	R5-2000MPa	○	×	×	×	○	○	×	×
	R5-2500MPa	○	×	×	×	○	×	×	×
1,180MPa	R15-1000MPa	○	○	○	○	○	○	○	○
	R5-1500MPa	○	○	○	○	○	○	○	○
	R5-2500MPa	○	○	○	○	○	○	○	○

○ : No Fracture × : Fracture

よびCCTにおいて、いずれのU曲げ試験片にも割れは生じなかった。それに対して1,470MPa級鋼板では、大気暴露にて曲げ半径5mmで付加応力2,500MPaのU曲げ試験片が6,500時間（9箇月）で、曲げ半径5mmで付加応力2,000MPaのU曲げ試験片が6,800時間（9.5箇月）で割れが生じ、CCTではそれぞれ260時間（11日）、500時間（21日）で割れが生じた。なお、その他のU曲げ試験片では、大気暴露、CCTともに試験期間を通じて割れは発生しなかった。

CCTでのU曲げ試験片の割れ感受性は大気暴露の割れ感受性と一致を示したが、これは、図3に示したように、CCTでは大気暴露に比べて早期に大気暴露と同等の鋼中水素量に達したためと考えられる。しかし、U曲げ試験片の割れ発生水素量で比較すると、割れの生じたU曲げ試験片はいずれも割れ発生水素量よりも少ない水素量で割れが発生している。この原因として鋼材表面の凹凸形状の影響が考えられる。すなわち、U曲げ試験片の割れ発生水素量を求めた方法では鋼材表面に凹部は形成していないが、大気暴露およびCCTでは図2に示したように凹部が形成しており、この部分で応力集中が生じた結果、実験室的な手法で求めた割れ発生水素量よりも少ない水素量であるにもかかわらず割れが発生したと考えられる。

このように、鋼材の遅れ破壊促進試験環境としてCCTを適用することにより、早期に大気暴露で鋼中に侵入する水素量および鋼材表面に形成される腐食形態に近づけることができ、大気暴露で得られた遅れ破壊感受性とほぼ一致させることができた。

### 3.5 酸浸漬法との比較

大気暴露およびCCTで得られた結果について、加速試験法として広く適用されている酸浸漬法<sup>4)</sup>との比較を行った。

酸浸漬法におけるU曲げ試験片の遅れ破壊感受性については、1,180MPa級鋼板では大気暴露、およびCCTと一致したが、1,470MPa級鋼板では大気暴露やCCTで割れが生じなかったU曲げ試験片でも割れが発生し、結果の不一致が生じた。割れの生じなかった1,180MPa級鋼

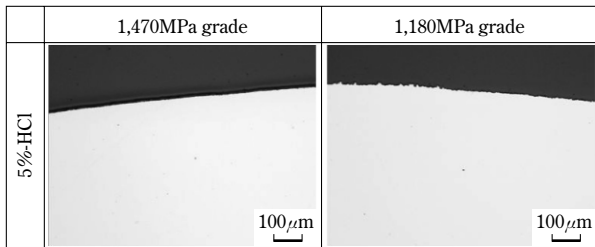


図4 5%-塩酸中での1,470/1,180MPa級鋼板の表面形態

Fig. 4 Surface profile of 1,470/1,180MPa grade potion under 5%-HCl

板のU曲げ試験片の水素量を測定したところ、試験開始から48時間で0.28~0.49ppmであり、大気暴露やCCTと比べて短時間に多量の水素が鋼中に侵入していることがわかった。このことから、1,470MPa級鋼板でも短時間に割れ発生水素量を超える水素が鋼中に侵入したため割れが発生したと考えられる。また酸浸漬での試験後の鋼板断面を観察したところ、大気暴露やCCTとは異なり凹凸は形成しておらず平滑であった(図4)。鉄の電位—pH図<sup>14)</sup>から考えても、pH1未満である今回の条件では鉄は活性溶解となるため凹凸が形成しなかったと考えられる。

以上のことから、酸浸漬法は凹凸形成による応力集中が生じない試験方法となっており、鋼中水素量の大小で遅れ破壊発生のしやすさを判定する評価方法と考えることができる。

むすび=大気暴露による遅れ破壊評価を加速する試験方法としてCCTを用いた結果、鋼中水素量を同程度の量にしつつ、侵入する時間を約20倍に加速することができた。また腐食後の鋼材表面の形態も大気暴露を模擬することができた。その結果、遅れ破壊評価時間を20倍程度加速でき、遅れ破壊感受性も大気暴露を再現できた。これらの結果から、CCTは大気暴露を加速評価するのに有効な試験方法と考えられ、遅れ破壊に対して信頼性の高い高強度鋼板の開発に寄与できると考えている。

#### 参考文献

- 1) 松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，1989.
- 2) S.Yamazaki et al.：Tetsu-to-Hagané, Vol.83 (1997), pp.454-459.
- 3) N.Suzuki et al.：Tetsu-to-Hagané, Vol.79 (1993), pp.227-232.
- 4) 岩谷二郎ほか：R&D 神戸製鋼技報, Vol.47, No.2 (1997), pp.42-45.
- 5) U. R. Evans：Corros. Sci., Vol.9 (1969), p.813.
- 6) 三沢俊平ほか：遅れ破壊解明の新展開(1997),日本鉄鋼協会, pp.82-87.
- 7) 財団法人日本ウエザリングテストセンター：大気暴露試験ハンドブック(2007)[Ⅱ]金属編, p.金-13.
- 8) 岡野洋一郎ほか：R&D 神戸製鋼技報, Vol.47, No.2 (1997), pp.38-41.
- 9) 社団法人日本自動車技術会：自動車規格 自動車用材料腐食試験法 (M609-91), (1991).
- 10) 岩田多加志：こべるにくす, Vol.12, Oct. (2003), pp.7-9.
- 11) K. Hayashi et al.：Tetsu-to-Hagané, Vol.76 (1990), pp.1309-1316.
- 12) M. Matsumoto et al.：Tetsu-to-Hagané, Vol.91 (2005), pp.700-705.
- 13) T. Omura et al.：Zairyo-to-Kankyo, Vol.54 (2005), pp.61-67.
- 14) M. Pourbaix：Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (1966), NACE, Houston.