論 説

UDC669.14.018.298:621.882.6:539.42

高強度ボルト用鋼の遅れ破壊特性
に及ぼすS量の影響

磯川憲二*, 並木邦夫*

Effect of Sulphur Contents on Delayed Failure Susceptibility of High Strength Steels for Bolts

Kenji Isokawa and Kunio Namiki

Synopsis

A study has been made on the effect of sulphur contents on the tempering behavior and delayed failure susceptibility of high strength steels for bolts at a strength level of 130kgf/mm².

By means of bending type test, it is confirmed that delayed failure resistance improves with decreasing sulphur content.

Fracture modes of delayed failure specimens of 0.015 % and 0.024 % sulphur steels exhibit intergranular fracture, and sulphur segregation to fracture surface is detected by Auger electron spectroscopy, while 0.003 % sulphur steel shows transgranular fracture. On the other hand, Charpy impact fracture modes are all transgranular ones regardless sulphur contents. Therefore, it is concluded that the intergranular fracture in delayed failure is induced by both sulphur segregation to prior austenite grain boundaries and hydrogen degradation.

Further study indicates that increased resistance to delayed failure of low sulphur steel is mainly caused by prolonging the incubation period to slow crack initiation.

1. 結 言

近年、機械構造部品や自動車の軽量化、あるいは省資源といったニーズのため部品そのものが小型化する傾向にある。このため構造材料の高強度化が図られるよう勢にあり、ボルト用鋼もその例外ではない。一方、鉄鋼材料は引張強度が120kgf/mm²を越えると著しく遅れ破壊感受性が

増すことが知られており¹⁾、高強度ボルト用鋼の開発に当っては耐遅れ破壊性の改善が最大の課題である。遅れ破壊とは水素脆性のひとつであり、静的応力下で保持された時、突然脆性的に破壊を起こす現象である。静的応力下で生ずるため疲労破壊とは異なり、常温で脆性的に破壊するという意味でクリープとも異なる特異な現象である。例えば過去に橋梁ボルトで頻発した例²⁾や、最近では自動車ボルトにおける遅れ破壊の例³⁾が報告されている。ところが構造部品の設計上、引張強度120kgf/mm²以上のボルトを使用せざるを得ない

昭和58年2月25日 受付

*大同特殊鋼㈱中央研究所

場合もあり、より高品質なボルト用鋼が望まれているのが現状である。

遅れ破壊現象については古くより多くの研究が行われているが⁹⁾、最近では前述の状況にあって特に高強度鋼における問題として取りあげられている^{5),6)}。遅れ破壊の原因については、一般にマルテンサイト組織では遅れ破壊クラックが粒界に沿って進行するため、300~400℃の焼もどしで粒界に析出したセメンタイトによる粒界脆化と考えられてきた^{7),8)}。これに対し、最近の表面分析技術の進歩によって粒界の性状が詳しく調べられるようになり、高強度鋼の水素脆性と不純物の粒界偏析との相関について言及されるようになった^{9)~12)}。その結果、P、N、Sn、Sb等の不純物元素が旧オーステナイト粒界に偏析し、水素脆性を助長していることが明らかとなった。この中では特にPが有害とされ、オーステナイト化中に粒界に偏析することが指摘されている¹⁰⁾。これに対し遅れ破壊特性および水素脆性に及ぼすSの影響について言及した例は少ないように思われる。そこで本研究では中炭素-Mn-Cr-B鋼を用い、130 kgf/mm²級に調質した時の諸性質を調べ、特に遅れ破壊特性に及ぼすS量の影響について検討を加えた。

2. 実験方法

供試材の化学成分をTable 1に示す。0.28%C-0.9%Mn-1%Cr-B鋼であり、S量を0.003、0.015、0.024%の3水準とした。なお本実験ではSのみの影響を調べるためP量は0.003%とした。

これらはいずれも実験室的に30kg真空誘導炉で溶製したものであり、得られた鋼塊を熱間鍛造によって直径20mmの丸棒とした。これに900℃で焼ならしを施した後、試験片の中心まで完全マルテンサイトが得られるよう試験片の荒加工を行ってから焼入れ・焼もどしを行った。焼入れは

850℃で30min保持後油冷とし、焼もどしは各温度で1hr保持後空冷としたものである。その後試験片の仕上げ加工を行って実験に供した。

遅れ破壊試験片および試験方法をFig. 1に示す。本研究では曲げ試験法を用い試験環境は0.1NのHClとした。すなわち、切欠部径φ4、つかみ部径φ6の試験片をホルダーで支持し、0.1NのHClを滴下しながらモーメントアームに重錘をかけて曲げ応力を負荷する促進試験法である。応力を種々変化させて公称曲げ応力と破断までの時間の関係を求め、遅れ破壊曲線を作成して耐遅れ破壊性を評価した。

シャルピー衝撃試験はJIS 3号試験片により、30kgf・mシャルピー衝撃試験機を用いて実験を行った。引張試験はJIS 4号試験片（平行部径φ6）を用いアムスラー万能試験機にて行った。

また、遅れ破壊破面は走査型電子顕微鏡で詳細を観察するとともにオージェ電子分光分析を行って不純物の偏析状況を確認した。さらにミクロ組織は光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いて観察した。

Fig. 1. Specimen geometry and testing device of delayed failure test.

Table 1. Chemical composition of test steels. (wt %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	Cr	Sol.Al	N	B
0.28	0.24	0.86	0.003	0.003	0.01	0.01	0.99	0.035	0.007	0.0023
0.28	0.30	0.85	0.003	0.015	0.02	<0.01	1.02	0.033	0.006	0.0030
0.27	0.24	0.85	0.003	0.024	<0.01	<0.01	0.99	0.033	0.007	0.0027

3. 実験結果

3.1 清浄度, 結晶粒度, ミクロ組織

Table 2 に清浄度および結晶粒度の測定結果を示す。S 量の高いほど A 系介在物が増加し最大介在物の長さも長くなる。オーステナイト結晶粒度には 3 鋼種の差は認められず粒度番号は 7.7~7.8 であった。

Photo. 1 に光学顕微鏡組織, Photo. 2 に薄膜による電子顕微鏡組織を示す。いずれも 0.003% S 鋼であり 850℃ で焼入れ, 400℃ で焼もどしを行ったものである。ラスマルテンサイトからなる焼もどしマルテンサイト組織を示す。電子顕微鏡によって詳細を観察した結果, 旧オーステナイト粒界には炭化物が認められ, さらにラス内およびラス境界にも析出した炭化物が観察された。

3.2 引張性質, シャルビー衝撃特性

まず, 0.28%C-0.9%Mn-1%Cr-B 鋼の基礎性能を把握するため引張性質とシャルビー衝撃値に及ぼす焼もどし温度の影響を調べた。これらの関係

Photo. 1. Microstructure of 0.003% S steel tempered at 400°C.

を Fig. 2, 3 に示す。焼もどし温度の上昇に伴って引張強度は漸次低下するが, 0.2%耐力は 250℃ でわずかなピークを示し, 300℃ を越えると次第に低

Photo. 2. Transmission electron micrograph of 0.003% S steel tempered at 400°C.

Fig. 2. Relation between tensile properties and tempering temperature.

Table 2. Non-metallic inclusion and austenite grain size of test steels.

Sulphur content (%)	Non-metallic inclusion(%)				Maximum inclusion length(μm)	Austenite grain size number
	A	B	C	Total		
0.003	0.01	0	0.03	0.04	30	7.8
0.015	0.06	0	0.04	0.10	120	7.7
0.024	0.08	0	0.04	0.12	100	7.8

下する。引張強度と0.2%耐力におけるS量の影響は何ら認められない。また伸びにおいても同様である。これに対し、絞り値にはS量の影響が現われ、0.003% S鋼は0.015および0.024% S鋼に比べ10%程度高い値を示す。

Fig. 3. Relation between Charpy impact value and tempering temperature.

シャルピー衝撃値は、0.003% S鋼が他の2鋼に比べ25~30%高い値を示すが、焼もどし温度に対しては同様の挙動を示し、300~350°Cで谷を示した後、強度の低下に伴って逐時上昇する。焼もどし温度300°Cと400°Cにおけるシャルピー衝撃破面をPhoto. 3に示す。いずれも擬劈開破壊が主体で一部延性破壊の混在する破面であるが、400°Cでは延性破面の割合が増加している。Fig. 3に認められた衝撃値の谷は、いわゆる低温焼もどし脆性と呼ばれるものであって、その原因は主に旧オーステナイト粒界への炭化物の析出および不純物元素の粒界偏析によるとされている。しかし本実験の場合、Photo. 3に示すようにいずれも粒内破壊であること、さらにこの脆化は高純度鋼である0.003% S鋼でも認められることから、上記理由によるものとは考えにくい。むしろ Materkowski¹³⁾の指摘するラス間に析出したセメントait (Inter lath cementite) による焼もどしマルテンサイト脆性と考えられる。0.003% S鋼の350°C焼もどしにおけるラス間炭化物の観察結果をPhoto. 4に示す。また0.003% S鋼と0.015、0.024% S鋼の衝

Photo. 3. Scanning electron fractographs of Charpy impact specimens in tempered conditions.

(a) Bright field image

(b) Dark field image taken with cementite diffracted beam

Photo. 4. Transmission electron micrographs of 0.003% S steel tempered at 350°C

撃値の差は、いずれも粒内破壊であることを考慮すれば清浄度の差によるものと考えられる。

3.3 遅れ破壊特性

遅れ破壊試験の結果を Fig. 4 に示す。静曲げ強度に 3 鋼種の差は認められず 400 kgf/mm² であった。下臨界応力および時間強度とも 0.003% S 鋼が最も高く、0.015, 0.024% S 鋼の差は僅少である。特に 3 hr より長時間側、すなわち曲げ応力が 300 kgf/mm² 以下の場合に極めて顕著な差が認められた。

4. 結果の検討

これらの実験結果をもとに、遅れ破壊特性に及ぼす S の影響について検討を加えた。

まず遅れ破壊破面について詳細な観察を行った。0.024% S 鋼に 200 kgf/mm² の応力を負荷し、2.8 hr で破断した試験片の走査型電子顕微鏡組織を Photo. 5 に示す。破面は 2 つの領域、すなわちノッチよりクラックが徐々に進行した部分（以下スロークラックと呼ぶ）と最終的に急速破断した部分に大別される。ここでスロークラック部は旧

Fig. 4. Effect of sulphur contents on the delayed failure properties of 0.28C-0.9Mn-1Cr-B steel.

オーステナイト粒界に沿った粒界破壊を呈している。また急速破断部は粒内破壊であり主に延性破面から成っている。0.015% S 鋼も同様の破面形態であった。これに対し 0.003% S 鋼の破面を Photo. 6 に示す。応力は 200 kgf/mm²、破断までの時間は 39 hr である。他の 2 鋼種と異なりノッチ直下のスロークラック部には粒界破壊は認められず粒内破壊であった。またこの粒内破壊は通常観察さ

Photo. 5. Microfractographs of delayed failure of 0.024% S steel.
Nominal bending stress: 200kgf/mm²
Time to fracture: 2.8hr

Photo. 6. Microfractographs of delayed failure of 0.003% S steel.
Nominal bending stress: 200kgf/mm²
Time to fracture: 39hr

れる擬剪開破壊とは様相を異にしている。最近、遅れ破壊に認められるこうした粒内割れの方位解析が行われ、これはフェライト {100} 面に近い方位であると報告されている¹⁴⁾。すなわち、面に沿った塑性変形を伴う割れと考えられる。

以上のように環境、応力が同じであっても S 量によって破壊形態が異なり、破断までの時間も著しく異なることが明らかとなった。Banerji⁹⁾らも高純度 (0.003% S-0.003% P) Ni-Cr-Mo 鋼では粒界破壊は生じず、Kth の値も通常 4340 鋼に比べ 5 倍となることを報告している。すなわち、本実験の場合、0.015 および 0.024% S 鋼では S の粒界偏析によって粒界が脆化し粒界破壊が生じたと考えるのが妥当であろう。ただしシャルピー衝撃破面

および遅れ破壊の最終破断部は粒内破壊であるから、粒界脆化と水素脆化が重畳して初めて粒界破壊が生ずると考えられる。Williamson¹⁵⁾、Craig¹⁶⁾らも AISI 4130 鋼による実験の結果、水素の環境下で初めて粒界割れが起こることを指摘している。

次に S の粒界への偏析状況を確認するため、オージェ電子分光分析によって破面を分析した。前述したように粒界への不純物の偏析と水素脆化と相まって粒界破壊するため単にオージェ装置内で低温で破壊しても粒界破面は観察できない。そこで下記の手順で実験を行った。まず遅れ破壊試験の要領で 0.1N、HCl を滴下しながら曲げ応力を負荷しスロークラックを導入した。次に除荷、洗浄、

乾燥後、オージェ装置内で破断したものである。0.024% S 鋼の分析結果を Fig. 5 に示す。スロークラック部は粒界破壊を呈しており粒界には S が検出された。なお大気中、HCl 雰囲気でクラックを導入したため酸素および塩素も検出された。さらに同じ条件で 0.003% S 鋼のスロークラック部を分析した結果、これは粒内破壊であり S は検出されなかった。

次に遅れ破壊の各過程における S の影響について検討した。遅れ破壊の過程は、クラックが発生するまでの潜伏期間、クラックが徐々に進行する伝播過程、および最終破断の3段階に分けられる^{17),18)}。近年、線形破壊力学を用いてこの3段階の挙動を分離し定量的に扱う試みがなされている¹⁹⁾。すなわち遅れ破壊クラックの発生特性値を K_{ISCC} (臨界応力拡大係数)、伝播速度を da/dt 、さらに最終破断を K_{IC} で評価する方法である。また Beachem²⁰⁾ は K_{ISCC} 、 K_I および K_{IC} の大小関係によって割れの発生、伝播形態を整理している。本実験による遅れ破壊挙動は、ちょうど $K_{ISCC} < K_I < K_{IC}$ に相当し、クラック発生後、これが徐々に進行し、 K_I が次第に増加して K_{IC} となった時急速破断するものと考えられる。本実験方法では発生、伝播過程を定量的に扱うことはできないが、どの過程において S の影響が最も顕著であるか

を定性的に検討した。遅れ破壊試験片に 200kgf/mm² の応力を一定時間負荷後、除荷して強制破断した。破面観察によってスロークラックの深さを測定し、クラック深さと負荷時間の関係を求めたものである。この結果を Fig. 6 に示す。0.003% S 鋼では 30hr でもクラックが発生しないのに対し、0.015 および 0.024% S 鋼では 1~2 hr でクラックが発生し、約 3 hr ですべて最終破断に至る。0.024% S 鋼の走査型電子顕微鏡による破面観察結果と負荷時間の関係を Photo. 7 に示す。ここで

Fig. 6. Relation between loading time and slow crack length.

Fig. 5. Auger electron spectrum and scanning electron micrograph of fracture surface of 0.024% sulphur steel.

Photo. 7. Effect of loading time on slow crack propagation in 0.024% S steel.

比較のためスロークラックのおよその伝播速度を Fig. 6 より算出した。その結果, 0.015 および 0.024% S 鋼では, それぞれ 0.83×10^{-4} mm/sec, 1.11×10^{-4} mm/sec であった。また 0.003% S 鋼は 30hr 経過後, すぐにクラックが発生したとして算出すると 0.72×10^{-4} mm/sec となる。このようにクラック伝播速度にはほとんど差が認められない。これに対しクラック発生までの時間は 0.003% S 鋼と他の 2 鋼で 15~20 倍の差が認められるため S の影響は主にクラック発生までの潜伏期間にあると推察される。

それではクラック発生までの潜伏期間における S の効果はどのようなものであろうか。まず水素

は鉄との化合物を形成しないから原子あるいは分子状態で存在する。その存在位置は結晶粒界, 介在物と基地との境界あるいはマイクロクラックなどの結晶の不連続部であろう。環境中の水素が侵入, 拡散してこれらの欠陥に捕捉され, 臨界水素量に達するまでの時間がすなわち潜伏期間である。S 量の増加によって MnS が増加したり, S が粒界に偏析して粒界の強度が低下していれば, 当然のことながら臨界水素量も低下し, 従って高純度鋼に比べ高 S 鋼の潜伏期間は短くなることが予測される。なお一度クラックが発生すると, 本実験法ではスロークラックの伝播経路が粒界あるいは粒内であっても伝播速度に大差は認められな

かった。

さらに急速破断の時期においてはS量の影響が認められた。すなわち最終破断時のスロークラック深さを比較すると、0.003%S鋼は約2mmであって0.015および0.024%S鋼の2倍の深さであった。これは靱延性の差に起因するものと考えられ、S量の低減によって非金属介在物が減少し、靱延性が向上したため最終破断時期が遅滞したと考えられる。

5. 結 言

0.28%C-0.9%Mn-1%Cr-B鋼の焼もどし挙動および130kgf/mm²に調質した時の遅れ破壊特性に及ぼすS量の影響について検討し、下記の結果を得た。

- (1) 引張強度においてはS量の影響は認められない。シャルピー衝撃値、絞り値はS量の低減によって向上する。
- (2) 下臨界応力、時間強度などの遅れ破壊特性は、S量の低減によって著しく向上する。
- (3) 0.015および0.024%S鋼の遅れ破壊クラックは粒界破面を呈し、オージェ分析の結果、粒界にSの偏析が認められた。一方、0.003%S鋼は粒内破壊であった。
- (4) またシャルピー衝撃破面はS量によらずすべて擬劈開破面と延性破面の混在する粒内破壊であった。従って0.015および0.024%S鋼はSの偏析による粒界脆化と水素脆化が重畳して粒界破壊が生じたと考えられる。
- (5) さらに遅れ破壊の素過程におけるSの影響を検討した結果、S量低減の効果は主にクラック発生までの潜伏期間を延長せしめることにあると判明した。

(文 献)

- 1) 福井：鉄と鋼，55 (1969)，151
- 2) 日本鋼構造協会，ボルト強度班：JSSC，6 (1970) No. 52，5
- 3) T.J. Hughel：SAE Technical Paper，820122 (1982)
- 4) たとえばA.R. Troiano：Trans. ASM，52 (1960)，54
- 5) 中里：日本金属学会報，21 (1982)，441
- 6) 伊藤：鉄と鋼，68 (1982)，911
- 7) 中里，寺崎：鉄と鋼，61 (1975)，841
- 8) 福井：鉄と鋼，55 (1969)，151
- 9) S.K. Banerji，C.J. McMahon Jr.，H.C. Feng：Met. Trans.，9A (1978)，237
- 10) C.L. Briant，H.C. Feng，S.K. Banerji：Met. Trans.，10A (1979)，123
- 11) C.L. Briant，H.C. Feng，S.K. Banerji：Met. Trans.，10A (1979)，1729
- 12) C.L. Briant，H.C. Feng，C.J. McMahon, Jr.：Met. Trans.，9A (1978)，625
- 13) J.P. Materkowski，G. Krauss：Met. Trans.，10A (1979)，1643
- 14) 寺崎，中里：日本鉄鋼協会，遅れ破壊部会報告書，(1975)，165
- 15) D.L. Williamson，R.G. Schupmann，J.P. Materkowski and G. Krauss：Met. Trans.，10A (1979)，379
- 16) B. Craig，G. Krauss：Met. Trans.，11A (1980)，1799
- 17) H.H. Johnson，J.G. Morlet and A.R. Troiano：Trans. TMS-AIME，212 (1958)，528
- 18) C.F. Barth，E.A. Steigerwald：Met. Trans.，1 (1970)，3451
- 19) たとえばC.S. Carter：Met. Trans.，2 (1971)，1621
- 20) C.D. Beachem：Met. Trans.，3 (1972)，437