鉄鋼材料における水素脆化

白 神 哲 夫*

* JFE 条鋼株式会社

Hydrogen Embrittlement of Steel

Tetsuo Shiraga*

* JFE Bars & Shapes Corporation

Hydrogen embrittlement of steels and retarding hydrogen absorption from the view point of improvement in steels were reviewed. Ni concentrating at the surface after heat treatment retarded the absorption of hydrogen and delayed fracture properties were improved. High alloy steels such as maraging type steel were fractured in the delayed fracture accelerated test for bolts while they showed extremely low hydrogen embrittlement in the raw materials test. It was revealed that hydrogen absorption due to galvanic corrosion was increased in the bolt test and the much addition of Ni prevented hydrogen embrittlement.

Key words : hydrogen embrittlement, delayed fracture, high strength steel, bar steel for prestressed concrete use, Ni concentrating, retardation of hydrogen absorption, bolt, galvanic corrosion, hydrogen

1. はじめに

鉄鋼材料中に水素が侵入して脆化する水素脆化のメカニズムや基礎研究などは本特集号においても他の著者によって報告されている。本報告ではステンレス鋼および高合金鋼などを除いた鉄鋼材料に限定し、水素脆化現象の現状と抑制例を述べる。都合上、ボルトや PC 鋼材といった高強度鋼の水素脆化（いわゆる遅れ破壊）を中心とさせていただく。そして、最後に今後の動向についてまとめる。

2. 鉄鋼材料の水素脆化の現状

2.1 水素脆化の分類

水素脆化とは鋼中に侵入した水素によって、鋼の延性が低下する現象である。鋼材から製造された部材が応力負荷された状態で、腐食やその他要因によって、水素が侵入すると、ある期間後、突然破壊を生じる。

水素脆化は鋼中への水素の侵入の仕方、侵入量（脆化水素量）などで区分される。水素脆化における鋼材強度と環境の厳しさとの相関を図 1 に示す¹⁾が、低強度でも多量に水素が侵入すると破壊を生じるし、高強度鋼では極微量の水素が侵入しても破壊を生じる。

2.2 部品・部材製造時に侵入する水素による脆化

2.2.1 焼割れ・置き割れ

鋼を焼入れしたときにマルテンサイト変態を生じ、膨張するため、その応力により割れを発生する焼割れ、また、焼入れ後、焼戻しをすぐに行わないで、放置していると割れることもある置き割れがある。このような割れは鋼を製造する段階で侵入している水素によるとも言われている。最近、焼入れした材料の水素分析を行うと表

1 に示すように水や油のような焼入れ媒体との反応で生じる水素が侵入する可能性も示唆され²⁾、今後の詳細な検討が必要である。

2.2.2 めっき割れ

一部のボルトでは防錆のために電気亜鉛めっきが施される。前処理の酸洗と亜鉛めっき時に水素が侵入するため、水素脆化が問題となる。水素は鋼中のみならず、め

図 1 水素脆化における強度と環境の厳しさの関係

表 1 ボルト熱処理時の侵入水素

鋼種	強度区分	形状	熱処理条件	拡散性水素量 (mass ppm)
SCM435	10.9	六角 M20*50	860℃油冷	0.910
			860℃油冷, 520℃焼戻し (水冷)	0.159
	12.9	六角穴 M16*50	860℃油冷	0.599
			860℃油冷, 490℃焼戻し (水冷)	0.092
ボロン鋼	10.9	六角 M16*45	860℃油冷	0.872
			860℃水冷	0.352

* 〒983-0001 仙台市宮城野区港 1-6-1 (1-6-1, Minato, Miyagino-ku, Sendai, 983-0001 Japan)

つき層中に多量に含有される。ベーキング処理により、水素を放出することで、水素脆化が抑制される^{3), 4)}。

2.2.3 溶接割れ

溶接後 200℃ 以下に冷えてから割れが発生することがある。溶接アーク下で溶接被覆剤や大気中の水分が解離して生じる水素が鋼中に侵入した結果である。予熱や後熱処理によって、割れを防止することが行われている。JIS Z3118 においてもガスクロマトグラフによる拡散性水素測定が規定されている。

2.3 使用時に環境から侵入する水素による脆化

2.3.1 ラインパイプ・油井管

ラインパイプや油井管での水素脆化は本特集号で別報告があるので、割愛する。

2.3.2 高力ボルト

1000 MPa を超えるような高強度鋼の水素脆化を遅れ破壊と呼んでいる。従来はボルトでの破壊が主体であったため、また、締め付け後、数年以上経過して破壊することもあり、ボルトの水素脆化＝遅れ破壊のように捉えられている。1950 年代には Cd めっきの高強度ボルトで破壊例があるが、国内では 1300 MPa 級の橋梁用高力ボルトでの破壊が大きな起点となっている。すなわち、図 2 に示すようにボルトの規格の高強度化が行われてきたが、1300 MPa 級で遅れ破壊を生じると、1100 MPa 級に下げられ、さらに 1100 MPa 級でも一部で遅れ破壊を生じることがあり、1000 MPa 級まで下げられた⁵⁾。

その間、日本鉄鋼協会などを中心に遅れ破壊の研究会が設置され、産学官での対応が推進された。第一次として 1980 年ごろまでの活動があったが、ボルトの強度を下げることで遅れ破壊の心配はなくなったとのことから、材料開発も含めて、表面的には活動が沈静化した。しかし、地球環境対応などから、自動車の軽量化が強く要望され、ボルトの高強度化も改めて要望が強くなり、1990 年代以降の第二次の活動が始まった。

この時期に二つのナショプロ（超鉄鋼⁶⁾、スーパーメタル⁷⁾）が同時平行で行われたこともあり、国内での遅れ破壊の研究が大きく前進した。超鉄鋼では当初超微細鋼から始まり、遅れ破壊に関する組織制御の考え方を作り出し、実用化までには至っていないが、2000 MPa 級の高力ボルトまで成分系を開発した。

実用化されたもので見ると、自動車用ボルトでは遅れ破壊を生じにくいと言われている高炭素鋼線を用いた

図2 ボルト強度規格の変遷

図3 強度遅れ破壊特性の関係

16T (1600 MPa 級) がエンジン回りのコンロッドボルトとして開発されている⁸⁾。一方、橋梁用は JIS が 10T (1000 MPa 級) のままのため、規格改正がないと使用されない状況である。しかし、建築用場合は個別の認定取得により可能とのことから、成分系の開発とともにボルトねじ谷形状の改善も含めて、1500 MPa 級が達成されている⁹⁾。

強度の影響は図 3 が良く知られている¹⁰⁾ が、1200 MPa を超えると遅れ破壊特性が劣化すること、1400～1500 MPa 以上では鋼種により遅れ破壊特性に大きな差があることが特徴である。これを裏返すとボルトの強度が 1500 MPa を超えるものでも成分設計が可能であることを示唆するものでもある。

2.3.3 PC (プレストレストコンクリート) 鋼材

PC 鋼材は鉄筋棒鋼とは異なり、強度が一般的には 1000 MPa 以上で、規格によっては 1400 MPa 以上となっている。環境がコンクリート中では pH 12 となり、比較的マイルドであることから遅れ破壊は生じにくいはずであるが、使用上や施工上の不備などにより、コンクリート中に塩分を含んだり、pH の低い水が常に供給されるようになった場合、遅れ破壊が発生する可能性がある¹¹⁾。

Si, Ca の複合添加の効果¹²⁾ や加工熱処理を活用して、水素脆化特性を向上させた例もある¹³⁾。

3. 水素脆化抑制

3.1 水素脆化抑制の考え方

高強度化のニーズが高い中で、鋼材の側から水素脆化抑制を検討する必要もある。水素脆化は ① 水素侵入、② 水素拡散、③ 亀裂発生、④ 亀裂伝播の過程をとる。今までは②～④の過程への対策をとることが主であった。

粒内析出物^{14), 15)} を利用して鋼中に侵入した水素の拡散を抑制することや、遅れ破壊破面が粒界破壊を呈してい

ることから、粒界強化を主眼とした成分設計が行われている^{16), 17)}。

①の水素侵入に対する抑制もめっきをするなどで、腐食を抑制して対応をとることは行われていたが、鋼材として水素侵入抑制を考えることはあまりなかった。ここではその観点で行われた例を示す。

3.2 水素侵入抑制による水素脆化抑制の試み

3.2.1 表面への Ni 濃化による水素脆化特性の向上¹⁸⁾

(1) 考え方

水素侵入は鋼表面からであり、表面状態が遅れ破壊特性に影響を及ぼすのは明らかである。めっき、ショットピーニング、脱炭、浸炭などが検討されている^{19)~22)}。しかし、表面の酸化などによって、スケール直下に元素が濃化することは良く知られている²³⁾が、遅れ破壊特性へ及ぼす影響については全く検討されていない。

そこで、スケール直下に濃化することの知られている Ni²³⁾ について遅れ破壊特性への影響を調べた。遅れ破壊特性の評価も従来の切削加工した試験片ではなく、表面濃化の考え方を生かすため、実製品である熱処理ままの熱処理スケールの付着した PC 鋼棒を用いて行った。

(2) Ni の影響

熱処理ままの 1500 MPa 級 PC 鋼棒に引張強さの 80% の応力を負荷して、50℃・20%チオシアン酸アンモニウム溶液中での遅れ破壊試験 (FIP 試験法) を行ったときの破断時間に及ぼす Ni の影響を図 4 に実線で示す。Ni の増加に伴い、破断時間は急激に増加し、0.77 mass% 以上では 100 h で破断しなくなる。

一方、表面を研磨した表面研磨材で同様の試験を行うと破線のように破断時間は熱処理まま材に比べて減少するが、Ni の効果は同様に認められる。しかし、Ni 無添加鋼では熱処理まま材と同一の破断時間を示す。このような遅れ破壊特性の差は侵入水素の差と関係していることが考えられる。

そこで、熱処理まま材及び表面研磨材を用いて、遅れ破壊試験と同一の環境下に 5 h 浸漬した後、昇温式分析法による拡散性水素の測定を行った。結果を図 5 に示す。熱処理まま材では Ni の増加に伴って、拡散性水素が急激に減少しているが、表面研磨材では拡散性水素が熱処理まま材に比べて増加している。ただ、研磨後も Ni の増加に伴う拡散性水素の減少傾向は認められた。

(3) 遅れ破壊特性に及ぼす供試材表層状態の影響

0.77Ni 鋼の熱処理まま材を用いて、表層付近を EPMA

図 4 遅れ破壊特性に及ぼす Ni の影響

図 5 拡散性水素に及ぼす Ni の影響

図 6 PC 鋼棒表面への Ni 濃化, a) SEM 像, b) Ni, c) Fe, d) O (白色ほど濃度大)

により調べ、Ni, Fe, O の分布を図 6 (白色ほど濃度が濃いことを示す) に示す。Ni の濃化層 (b の白色部) がスケールと地鉄の境界部分に認められた。Ni 添加鋼で表面研磨するとスケールと Ni 濃化層の両者が除去されるため、水素侵入抑制に効果があるのはどちらかを特定する必要がある。ここで、Ni 無添加鋼はスケールのみを有し、Ni 濃化層が存在しないが、図 5 から明らかなように、研磨前後で拡散性水素量に変化がないので、スケールは水素侵入に影響を及ぼしていないことが分かる。このことから、Ni 添加鋼の熱処理肌において水素侵入に影響を及ぼすのは Ni 濃化層であるといえる。

3.2.2 腐食反応抑制による水素脆化特性の向上²⁴⁾

(1) 考え方

今後、1500 MPa 超級の高強度鋼材のさらなる遅れ破壊特性改善のために、その化学成分をより高合金化するケースが増えることが想起される。その場合、鋼素材そのものの遅れ破壊特性は向上することが期待されるものの、ボルト部材への適用を考えた場合、電気化学的に卑なナット、ワッシャーや鋼板との間で腐食電池作用が生ずる可能性がある。すなわち、貴なボルトへ水素が多く侵入することにより、遅れ破壊特性が劣化することが考えられる。

これまで、ボルト素材を一定としてワッシャーに異

図7 素材での遅れ破壊特性に及ぼす強度の影響

図8 ボルトでの遅れ破壊特性に及ぼす強度の影響
(○：遅れ破壊なし，●：遅れ破壊発生)

種金属を用い、腐食電池作用による遅れ破壊特性の変化を調べた例が報告されている²¹⁾。しかしながら、ボルト材質を変化させ、実用的に用いられるナット、ワッシャーや鋼板との間で生ずる腐食電池作用を調べた例は全くない。

(2) 鋼素材の遅れ破壊特性

供試鋼は SCM435 (F10T 級高力ボルト用の汎用鋼種)、A 鋼 (1300 MPa 級高力ボルト用鋼)²⁵⁾、B 鋼 (低 C マルエージ型の成分系)、C 鋼 (Ni 多量添加鋼) である。3% 食塩水中での遅れ破壊特性 (K_{ISCC}) を図 7 に示す。どの鋼種も引張強さが大きくなると遅れ破壊特性が劣化することがわかる。同一強度での比較においては SCM435、A、C、B の順に遅れ破壊特性が向上している。

(3) 実ボルトとしての遅れ破壊特性

図 8 は実ボルトを用いて板に締め付けて、食塩水中での乾湿繰り返しによる遅れ破壊促進試験の結果を示したものである。図中の実線は図 7 に示した各供試鋼の引張強さと K_{ISCC} との関係である。図中プロットはボルトを用いた遅れ破壊促進試験結果であり、ボルトの強度に対応する K_{ISCC} 曲線上に遅れ破壊発生の有無を示したものである。各鋼において、素材の強度が高くなり K_{ISCC} が低下するとボルトの遅れ破壊が発生する傾向が認められる。遅れ破壊が発生しない強度レベルは鋼によって異なり、C 鋼は SCM435 や A 鋼に比べてより高い強度レベルである 1500 MPa まで遅れ破壊が発生していない。B 鋼は K_{ISCC} 値が非常に高いにも関わらず、ボルトの遅れ破壊が発生している。

(4) 接触腐食による侵入水素量

卑な部材との接触による実ボルトへの侵入水素量を評

図9 食塩水中での乾湿繰り返し後の水素分析結果 (軟鋼接触なし)

図10 食塩水中での乾湿繰り返し後の水素分析結果 (軟鋼接触あり)

価するために、供試鋼に軟鋼を接触させた場合と接触させない場合での侵入水素量の比較を行った。図 9 は棒状試験片とした供試鋼そのものを浸漬した場合の水素放出曲線であり、A、B、C 鋼いずれも室温～350℃近傍で放出される拡散性水素が認められない。一方、図 10 は棒状試験片に軟鋼線を巻き付けて浸漬した場合の水素放出曲線であり、B 鋼においてのみ拡散性水素の放出が認められた。B 鋼で認められた拡散性水素は、供試鋼単体では侵入するはずではなかった水素であり、軟鋼との接触によって初めて鋼中に侵入した水素を示していると考えられる。

このことから、B 鋼が素材で遅れ破壊特性が良好でもボルトでの試験で劣化したのは接触腐食により、水素侵入が増加したためと考えられる。また、C 鋼のボルトとしての遅れ破壊特性が向上したのは Ni 多量添加による接触腐食抑制のためと考えられる。

4. 鋼材の水素脆化の今後

4.1 部材高強度化への対応

4.1.1 薄鋼板・鋼管

薄鋼板の強度はボルトなどに比べると、はるかに低強度であったが、近年、主要な用途である自動車用で、燃費改善のための軽量化を目的に高強度化が進み、シート

フレームなどを主体に 1000 MPa を超えるものも出てきた。薄鋼板の場合は、ボルトのように高応力状態での使用はないので、遅れ破壊の危険性は小さいと考えられる。しかし、薄鋼板の場合は冷間成形されて使用されるため、ボルトなど以上に冷間加工歪みの影響を考慮する必要がある²⁶⁾。

鋼管においても自動車分野で軽量化をターゲットに中実品の代替としての用途が増加しつつある。ドアインパクトビームやトーションビームなどへの適用では強度が 1500 MPa 級での検討も行われ、当然、遅れ破壊特性の考慮もなされている²⁷⁾。

しかしながら、これらはボルトに比べるとはるかに低合金成分で開発されており、応力や環境などのより厳しい条件下で使用される場合、今後の懸念事項の一つと考えられる。

4.1.2 厚板

厚板においても建設・産業機械用に 1000 MPa を超える高強度厚鋼板が開発されてきた。厚板がボルトなどの棒線製品と違うのは、鋼材メーカーで圧延で製品を作りこむことである。高強度鋼においても超鉄鋼で推奨された加工硬化オーステナイトからの直接焼入れであるオースフォームを適用し、さらにオンラインでの急速焼戻しを行い、遅れ破壊特性を改善している²⁸⁾。

4.2 疲労強度への影響

図 1 から考えても、強度が増大すると極微量の水素でも破壊を起こす可能性が出てくる。若干異なるかもしれないが、超高強度鋼の疲労特性に水素が影響することが分かりつつある²⁹⁾。高強度鋼では介在物を起点として、疲労破壊することは良く知られている。ところが疲労破面をよく観察すると、ODA (Optically Dark Area) と呼ばれる黒く見える部分が介在物の回りに存在し、これが水素による破壊であるということである。

また、実部材では自動車用軸受において、高温・高圧状態がより厳しくなっており、グリースやトラクション油中の水素が反応して、鋼中に侵入し、破壊につながることも指摘され、潤滑剤や鋼材の開発・改善が行われている^{30), 31)}。

5. ま と め

鉄鋼の水素脆化全般をまとめ、その対策として水素侵入抑制を鋼材側から検討した例を中心に報告した。いずれにしても、水素脆化抑制には新規アイデアが必要な状況にある。従来関心のなかった分野でも水素脆化の考

え方が必要になってくることは既に述べた通りであるが、逆に考えると、多様な考え方の研究者が参画することになるため、更なる発展が期待されると考える。

参 考 文 献

- 1) S. Matsuyama, "Okure-Hakai", Nikkan-Kogyo-Shinbun-sya, p.70 (1989).
- 2) K. Kikuchi, K. Tomita and T. Shiraga, Proc. 66th, Jpn. Soc. Heat Treat., p.37 (2008).
- 3) N. Suzuki, N. Ishii and T. Miyagawa, *Tetsu-to-Hagane*, **82**, 72 (1996).
- 4) H. Yuse, T. Nakayama, Y. Namimura and T. Hasegawa, *Kobe Steel Rep.*, **50**, 65 (2000).
- 5) S. Matsuyama, "Okure-Hakai", Nikkan-Kogyo-Shinbun-sya, p.25 (1989).
- 6) Proc. of "Cyoutekko Work Shop", (1998).
- 7) T. Hosoda and T. Kawamura, *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **4**, 748 (1999).
- 8) Y. Namimura, M. Fujita, N. Ibaraki and Y. Oki, *Kobe Steel Rep.*, **54**, 16 (2004).
- 9) N. Uno, M. Kubota, M. Nagata, T. Tarui, H. Kanisawa, S. Yamasaki, K. Azuma and T. Miyagawa, *Nippon Steel Tech. Rep.*, [387] 85 (2007).
- 10) S. Yamamoto and T. Fujita, *Kobe Steel Rep.*, **18**, 1 (1968).
- 11) T. Shiraga and S. Mizoguchi, *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **13**, 611 (2008).
- 12) K. Takai, J. Seki, E. Sakita and K. Takayama, *Tetsu-to-Hagane*, **79**, 685 (1993).
- 13) T. Tarui, D. Hirakami, S. Yamasaki, N. Maruyama and M. Kubota, *CAMP-ISIJ*, **15**, 1045 (2002).
- 14) H. Matsumoto, F. Nakasato, N. Kuratomi, T. Kushida and T. Tsumura, *CAMP-ISIJ*, **7**, 1602 (1994).
- 15) S. Yamasaki and T. Takahashi, *Tetsu-To-Hagane*, **83**, 454 (1997).
- 16) S. Serikawa and M. Ochiai, *Tetsu-To-Hagane*, **73**, S1429 (1987).
- 17) T. Tsumura and Y. Ohtani, *Sumitomo Met.*, **40**, 42 (1990).
- 18) T. Shiraga, N. Ishikawa, M. Ishiguro, E. Yamashita and S. Mizoguchi, *Tetsu-To-Hagane*, **82**, 777 (1996).
- 19) *JSSC*, **6**, 4 (1970).
- 20) Y. Watanabe, N. Hasegawa and M. Inoue, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **41**, 933 (1992).
- 21) S. Yamamoto and T. Fujita, *Kobe Steel Rep.*, **18**, 93 (1968).
- 22) Y. Iwata, Y. Asayama and A. Sakamoto, *J. Jpn. Inst. Met.*, **30**, 169 (1966).
- 23) High Temperature Oxidation and Hot Corrosion of Metals (Jpn.), JSCE, p.59 (1982).
- 24) T. Shiraga, T. Yokota and N. Ishikawa, *Tetsu-To-Hagane*, **87**, 152 (2001).
- 25) T. Shiraga and N. Ishikawa, *CAMP-ISIJ*, **5**, 1982 (1992).
- 26) Y. Tohji, K. Hasegawa, K. Kawamura, H. Kawabe and H. Shigemoto, *Materia Jpn.*, **48**, 129 (2009).
- 27) S. Toyoda, Y. Kawabata and K. Suzuki, *JFE Tech. Rep.*, [9] 30 (2005).
- 28) A. Nagao, T. Ito and T. Obinata, *JFE Tech. Rep.*, [18] 29 (2007).
- 29) Y. Murakami, *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **15**, 321 (2010).
- 30) M. Iketani, *NSK Technical Journal*, **677**, 25 (2004).
- 31) N. Kino and K. Otani, *CAMP-ISIJ*, **15**, 1016 (2002).

(2010 年 12 月 3 日受理)

要 旨

鉄鋼材料の水素脆化全般をまとめ、その対策として、水素侵入抑制を鋼材側から検討した例を述べた。スケール直下の Ni 濃化層を活用することにより、水素侵入を抑制し、水素脆化を抑制できた。また、高合金化すると、素材としての水素脆化特性は良好となっても、ボルトなど実部品を用いた水素脆化特性は必ずしも良好とはならない。これは接触腐食による水素侵入が増大するため、Ni 多量添加によって抑制可能である。

キーワード 水素脆化, 遅れ破壊, 高強度鋼, PC 鋼棒, Ni 濃化, 水素侵入抑制, ボルト, 接触腐食, 水素