

九州大学[院]

○長田淳治

九州大学

村上敬宜

1 緒 言

低合金マルテンサイト鋼などの各種高強度鋼は水素等の環境因子に敏感であり、静荷重下で遅れ破壊を生じやすいことも知られている¹⁾。しかし、実際の構造物では繰返し荷重下で使われる場合が少なくない。水素エンジンや燃料電池車等の実用化のためには、疲労強度に及ぼす水素の影響を明確にし、強度上の信頼性を検討する必要がある。本研究では高強度鋼のCr-Mo鋼浸炭窒化・焼入れ焼戻し材について水素チャージを施した試験片の引張圧縮疲労試験を行い、疲労寿命、疲労強度、破面形態等を調べることで、疲労破壊に及ぼす水素の影響を明らかにする。さらに破壊に関与していると考えられる水素の挙動を調べるために二次イオン質量分析法(SIMS) および昇温脱離法(TDS)を用いて破壊起点となった非金属介在物周辺の水素の挙動を明らかにする。

2 供試材および実験方法

2.1 供試材と試験片 供試材はクロムモリブデン鋼 SCM435 の浸炭窒化・焼入れ焼戻し材(以下 SCM435)である。Table I に供試材の化学成分を示す。製鋼プロセスの違いにより成分が多少異なるため SCM435(A), SCM435(B) で示している。表面処理方法は浸炭窒化後、焼入れ、焼戻し処理である。試験部の表面硬化層を残すために電解研磨等は行ななかった。Fig. 1 に引張圧縮疲労試験片形状を示す。

2.2 実験方法 実験方法は応力比 $R = -1$ 、繰返し速度 50~300Hz の引張圧縮疲労試験である。水素チャージは 50°C に保持した 20mass% NH_4SCN 水溶液に試験片を 24 時間浸漬して行った²⁾。試験環境は室温大気中であるため、試験片を取り出してから疲労試験を開始するまでの時間によって試験片に含まれる水素量は減少することになる。そこで試験片を取り出してから試験を開始するまでの時間を一定(1h~1.5h)に保つことにより、試験開始時の試験片に含まれる水素含有量を一定に保つようにした。また水素含有量と疲労強度の関係を調べるために水素チャージ終了から疲労試験開始まで一定時間(100h, 4300h) 放置した材料についても同様に疲労試験を行った。試験片の取付けにあたっては、試験片ごとにつかみ部付近の円周を 4 等分する位置にひずみゲージを貼り、荷重を負荷した際に試験部に曲げがかけられないように注意深く調整した。

3. 実験結果および考察

3.1 水素含有量 50°C に保持した 20mass% NH_4SCN 水溶液に 24 時間浸漬した後の水素含有量を測定した。試料は未チャージ材の試験片から測定用に切出したものを用いた。水素量の測定には金属中の水素を不活性ガス気流中で熱分解し、ガスクロマトグラフと熱伝導検出器により測定する水素分析装置を用いた。Fig. 2 にその結果を示す。水素チャージ終了後の経過時間が長くなるにつれて、鋼中の水素含有量が少なくなっており、未チャージの水素含有量に近づいている。またそれぞれの試験片の水素含有量はチャージ終了後から疲労試験開始までの経過時間と Fig. 2 の関係から 1.5h (H:10ppm), 100h (H:0.8ppm), 4300h (H:0.3ppm)、未チャージ (H:0.3ppm) と推定できる。

3.2 引張圧縮疲労試験結果 水素チャージの有無に関わらず、すべての試験片が内部の介在物を起点として破断した。破断面に典型的なフィッシュ・アイが観察され、その中心には介在物が存在した。介在物は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{CaO})_x$ タイプの複合酸

Table I Chemical composition of SCM435

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	*O
A	0.36	0.19	0.77	0.014	0.006	0.08	1.00	0.15	0.13	8
B	0.36	0.28	0.76	0.024	0.014	0.02	1.00	0.17	0.01	11

(wt %)*(ppm)

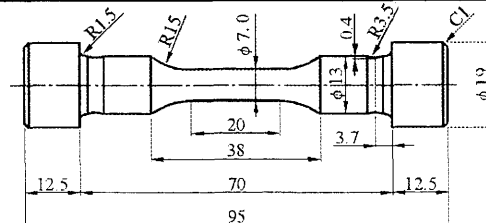


Fig. 1 Tension-compression fatigue specimen, mm.

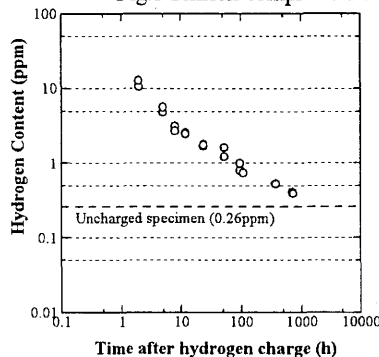


Fig. 2 Variation of hydrogen content after hydrogen charge. (SCM435(B))

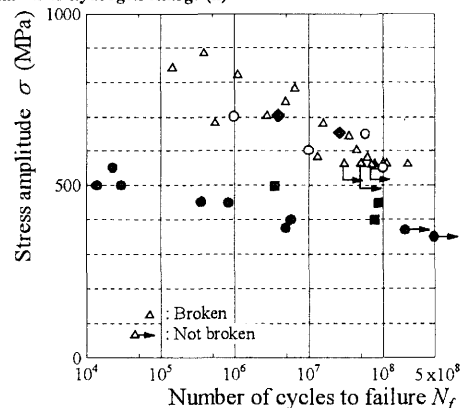


Fig. 3 Effect of hydrogen content on S-N diagram.

化物である。Fig. 3 に S-N 線図を示す。未チャージ材を Δ , $\circ$ 印、水素チャージ材を $\bullet$ (H:10ppm), $\blacksquare$ (H:0.8ppm), $\blacklozenge$ (H:0.3ppm) 印でプロットしている。ここで括弧内の水素含有量は疲労試験開始時の水素量を示している。水素チャージ材 $\bullet$ (H:10ppm), $\blacksquare$ (H:0.8ppm) の疲労寿命、疲労強度は未チャージ材 Δ , $\circ$ 印と比較して大きく低下している。しかし水素チャージ材 $\blacklozenge$ (H:0.3ppm) は疲労寿命、疲労強度とも未チャージ材に近づいている。この結果から疲労強度、寿命は水素含有量 10ppm と 0.8ppm では差は少ないが 0.8ppm と 0.3ppm では大きく異なることがわかる。

3.3 水素の昇温脱離プロファイル Fig.4 に TDS を用いて測定した水素の昇温脱離プロファイルを示す。加熱は $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の定速昇温とした。検出部は四重極質量分析計を用いた。図に示すように 150°C 付近と 300°C 付近に2つの水素放出ピークが存在する。低温側のピークを第1ピーク、高温側のピークを第2ピークとする。水素チャージ終了後から時間が経過した試験片では第1ピークの水素は減少し、4300h 経過後では第1ピークは消失し、未チャージ材とほぼ同じになっている。しかし第2ピークの水素量は水素チャージの有無にかかわらず、ほとんど変化していないことがわかる。ここで注目すべきことは水素チャージ終了からの経過時間が1.5hと100hの試験片には第1ピークの水素は存在するが、4300hのものとは未チャージ材には第1ピークの水素が存在しないことである。第2ピークの水素は介在物などにトラップされている水素から放出されるものであることが高井ら²⁾によって明らかにされている。したがって、未チャージ材の疲労強度に比べて相対的に疲労強度の低下に関与している水素は材料に含まれる全ての水素ではなく、第1ピークの拡散性水素であることがわかる。また●(H:10ppm)と■(H:0.8ppm)では疲労強度、疲労寿命の差が少なく、■(H:0.8ppm)と◆(H:0.3ppm)では大きく異なることから、1ppm以下の拡散性水素でも疲労強度を大幅に低下させることがわかる。

3.4 二次イオン像分析による破壊起点となった介在物周辺の水素の放出過程の可視化 Fig.5 に水素チャージ材の疲労試験後の1h、24hのSIMSによる破壊起点となった介在物周辺の二次イオン像の分析結果を示す。図横に水素のイオンカウント数の絶対値を示している。Fig.5(a)から水素チャージ直後は介在物周辺よりもその他のマトリックス部分の水素濃度が高いことがわかる。しかしFig.5(b)からSIMS試験室内で24h保持するに伴い、マトリックス部分の水素濃度は介在物周辺の水素濃度より低くなる。そこで介在物周辺とその他のマトリックス部分との2つに大別して水素の放出過程を考察する。Table II は Fig.5 の1hと24hにおける水素イオンカウント数を数値化したものである。この結果から、介在物周辺の水素濃度は時間の経過によらずほぼ一定であるが、その他のマトリックス部分の水素濃度は時間の経過に伴い放出されていることがわかる。すなわち介在物周辺にトラップされた水素は非拡散性の水素であり、マトリックス部分にトラップされた水素は拡散性の水素である。したがって、水素チャージ材の疲労強度が未チャージ材に比べて低下するのは介在物がトラップしている水素の影響ではなく、マトリックス部分にトラップされている水素の影響によるものである。

4. 結 言

TDS と SIMS により高強度鋼の水素の昇温脱離プロファイルの測定および破壊起点となった介在物周辺の水素放出過程の可視化を行った。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 水素チャージの有無に関わらず、すべての試験片が内部の介在物を起点として破断した。水素チャージ材の疲労寿命、疲労強度は未チャージ材と比較して大きく低下した。
- (2) 150°C 付近の第1ピークの水素はマトリックスにトラップされた水素であり、水素チャージをより出現する。この水素は時間の経過とともに放出される拡散性水素である。
- (3) 300°C 付近の第2ピークの水素は介在物周辺にトラップされた水素であり、水素チャージ前後でほとんど変化しない。この水素は時間が経過してもほとんど変化しない非拡散性水素である。
- (4) 未チャージ材の疲労強度は介在物寸法と介在物にトラップされた水素に影響されるが³⁾、その強度よりさらに水素

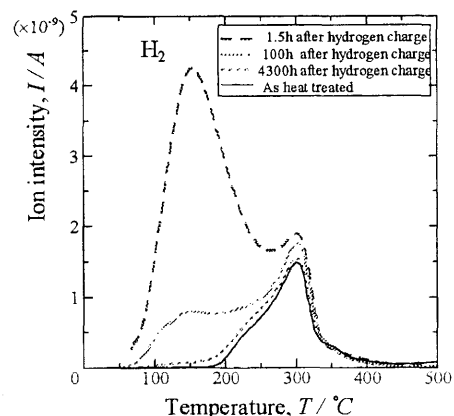


Fig. 4 Variation of hydrogen desorption profiles after hydrogen charge. (SCM435(B))

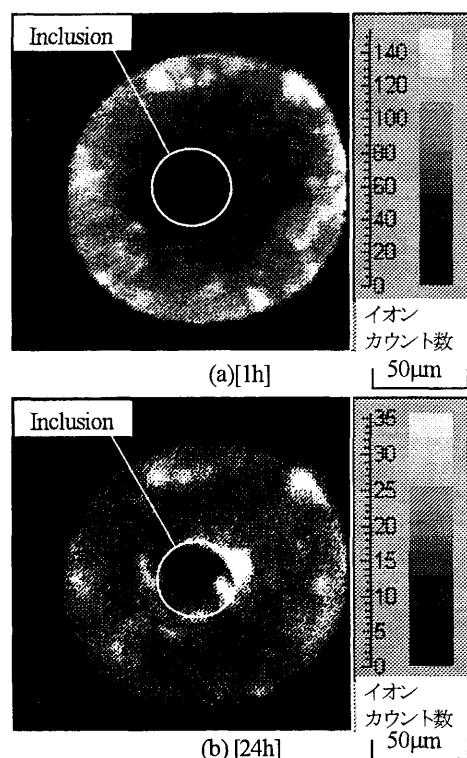


Fig.5 Secondary ion image of hydrogen in the vicinity of inclusion ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaO})_x$) at fracture origin after hydrogen charge (SCM435(B))

Table II Relationship between number of hydrogen ion counts and holding time in the SIMS chamber.

	Near the inclusion at fracture origin	Microstructure
1h	20 - 40	100 - 150
24h	15 - 35	5 - 20

チャージ材の疲労強度が低下するのは介在物がトラップしている水素の影響ではなく、マトリックス部分にトラップされている拡散性水素の影響によるものである。1ppm以下の拡散性水素でも疲労強度を大幅に低下させる。

本研究は平成15～18年度科学研究補助金「特別推進研究」課題番号14001002の交付を受けて行われたものである。

参考文献

- 1) 松山晋作, “遅れ破壊”(1989) 日刊工業新聞
- 2) 高井健一, 本間芳和, 井筒香, 南雲道彦, 日本金属学会誌, 60-12(1996), 1155-1162
- 3) 村上敏宣, 小西寛, 高井健一, 村上保夫, 鉄と鋼, 86(2000), 777.