

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-187441

(P2017-187441A)

(43) 公開日 平成29年10月12日(2017.10.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO1N 17/00 (2006.01)	GO1N 17/00	2G050
GO1N 33/20 (2006.01)	GO1N 33/20 N	2G055
GO1N 3/08 (2006.01)	GO1N 3/08	2G061

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2016-77971 (P2016-77971)
 (22) 出願日 平成28年4月8日 (2016.4.8)

(71) 出願人 000001258
 J F E スチール株式会社
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
 (74) 代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74) 代理人 100165696
 弁理士 川原 敬祐
 (74) 代理人 100195785
 弁理士 市枝 信之
 (72) 発明者 岡野 拓史
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内
 (72) 発明者 ▲高▼木 周作
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内

最終頁に続く

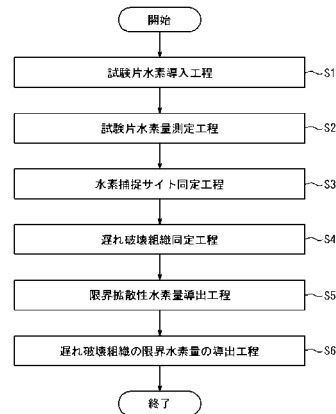
(54) 【発明の名称】 金属材料の遅れ破壊評価法

(57) 【要約】

【課題】異なる成形様式でも限界拡散性水素量を定義できる簡便な試験方法を提供する。

【解決手段】遅れ破壊を発生させるために試験片としての金属材料に水素を導入する試験片水素導入工程、前記試験片中の水素量を測定する試験片水素量測定工程、前記試験片に複数存在する水素捕捉サイトを同定する水素捕捉サイト同定工程、前記試験片中の各水素捕捉サイトと遅れ破壊の対応関係に基づいて遅れ破壊に影響する組織を同定する遅れ破壊組織同定工程、前記試験片中に水素が存在する状態または前記試験片に水素を添加しながら、該試験片に一定荷重を荷し、試験期間中に予め定めた限界時間まで破断が発生しなかった試験片の拡散性水素量を限界拡散性水素量として測定する限界拡散性水素量導出工程、および前記限界拡散性水素量のうち、遅れ破壊に影響する組織に捕捉された水素量のみを導出する遅れ破壊組織の限界水素量導出工程、を含む、金属材料の遅れ破壊評価法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

遅れ破壊を発生させるために試験片としての金属材料に水素を導入する試験片水素導入工程、

前記試験片中の水素量を測定する試験片水素量測定工程、

前記試験片に複数存在する水素捕捉サイトを同定する水素捕捉サイト同定工程、

前記試験片中の各水素捕捉サイトと遅れ破壊の対応関係に基づいて遅れ破壊に影響する組織を同定する遅れ破壊組織同定工程、

前記試験片中に水素が存在する状態または前記試験片に水素を添加しながら、該試験片に一定荷重を負荷し、試験期間中に予め定めた限界時間まで破断が発生しなかった試験片の拡散性水素量を限界拡散性水素量として測定する限界拡散性水素量導出工程、および

前記限界拡散性水素量のうち、遅れ破壊に影響する組織に捕捉された水素量のみを導出する遅れ破壊組織の限界水素量導出工程、

を含む、金属材料の遅れ破壊評価法。

【請求項 2】

前記水素量に関する情報から、遅れ破壊に関与する組織に由来した水素の情報を分離して、特に転位に捕捉された水素量により遅れ破壊特性を評価する、請求項 1 に記載の金属材料の遅れ破壊評価法。

【請求項 3】

前記試験片の厚さが 0 . 1 mm 以上 5 . 0 mm 以下である、請求項 1 または 2 に記載の金属材料の遅れ破壊評価法。

【請求項 4】

前記限界拡散性水素量導出工程において、拡散性水素量の測定を昇温脱離分析法によって行う、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の金属材料の遅れ破壊評価法。

【請求項 5】

前記昇温脱離分析法において、昇温範囲： - 5 0 以上 3 0 0 以下の水素量を分析する、請求項 4 に記載の金属材料の遅れ破壊評価法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、金属材料の遅れ破壊評価法に関し、特に、異なる成形様式でも限界拡散性水素量を定義できる簡便な金属材料の遅れ破壊評価法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

自動車における軽量化と衝突安全性の向上の両立を目的として、自動車部品の高強度化が進められている。しかし、鋼板が高強度化されると、材料中に水素が侵入した場合に伸びなどの機械的性質が劣化する「水素脆化」と呼ばれる現象が発生する。これは高強度鋼部品が静的な負荷応力を受けた状態で、ある時間を経過したとき、外見上はほとんど塑性変形を伴うことなく、突然脆性的に破壊する現象として古くから知られており、遅れ破壊とも呼ばれる。

【0003】

遅れ破壊感受性は材料の強度が高いほど高まり、引張強度 1000 MPa 以上の超高強度鋼では、水素侵入量が少ない大気腐食環境中でも脆化が生じる可能性がある。そのため、超高強度鋼を実使用するためには、鋼の遅れ破壊評価を正確に把握・理解する必要がある。

【0004】

鋼のような BCC 金属は水素の固溶度が小さく、鋼中に侵入したほとんどの水素が転位、原子空孔、析出物、結晶粒界などに捕捉されている。しかし、材料中の水素全てが脆化に影響するのではなく、水素脆化の原因は室温で鋼材中を拡散できる「拡散性水素」であると一般的に解釈されている。例えば、析出物などに強く捕捉された水素は、室温では拡

10

20

30

40

50

散しない「非拡散性水素」であるため、脆化に影響しないとされている。

【0005】

そこで、前記拡散性水素の量に基づいて、鋼材の遅れ破壊を評価する方法が提案されている。鋼材が遅れ破壊を起こさない上限の拡散性水素量：[Hc]（限界拡散性水素量）と、環境から鋼材中に侵入する侵入水素量：[He]の両者を測定し、[Hc]が[He]よりも大きな鋼材であれば、遅れ破壊が起きないと判定する。すなわち、限界拡散性水素量が高い材料ほど遅れ破壊特性が優れていることを意味する。ここで、「限界拡散性水素量」とは、材料中に水素が存在する状態または水素を添加しながら一定荷重を試験片に負荷し、前記試験片のうち、予め定めた限界時間まで破断が発生しなかった試験片の拡散性水素量である。

10

【0006】

限界拡散性水素量は、材料の組織や組成によって異なり、さらに同じ材料でも変形により導入されるひずみによって大きく異なる。自動車用鋼板の分野では、成形の程度により導入されるひずみ量が異なるため、ひずみ量が決めれば限界拡散性水素量が決定できるなど、ひずみ量と限界拡散性水素量との対応が求められている。

【0007】

限界拡散性水素量の測定方法としては、特許文献1に記載されているU曲げボルト締め試験や、特許文献2に記載されている一定荷重引張りによる方法などがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0008】

【特許文献1】特開2005-134152号公報

【特許文献2】特開2009-069008号公報

【特許文献3】特開2011-033600号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】S. Takagi, Y. Toji, M. Yoshino, K.Hasegawa, N.Wada, K.Takai, and Y.Hagihara, Steely Hydrogen Conference Proceedings, 2014, 13-20.

【非特許文献2】高井健一、材料と環境、2011年、Vol. 60、p. 230~235.

30

【非特許文献3】萩原行人ら、鉄と鋼、2011年、Vol. 97、No. 3、p. 143~151.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかし、限界拡散性水素量は、同一の組織・ひずみ量・荷重であっても試験方法によって測定される値が異なるため、一義的に決定できないという問題があった。そのため、現状では各部材に適した試験方法で限界拡散性水素量を求め、部材毎に限界拡散性水素量を定義する必要がある。例えば、自動車用鋼板では曲げ、絞り、などそれぞれの試験方法で限界拡散性水素量を求める必要がある。

40

【0011】

さらに、試験方法の中には特別な形成技術を要するカップ絞り試験法や、特許文献3に示す、部材が実環境上で受ける応力を応力解析により推定し、ひずみ量を定量化し、それに相当するひずみを試験片に加えた曲げ試験を行なう方法もあるため、一つの試験に多大な労力と時間が必要である。そのため、異なる成形様式でも限界拡散性水素量を定義できる簡便な試験方法が求められている。

【0012】

本発明は、上記実状に鑑みてなされたものであり、鋼材を始めとする各種金属材料において、異なる成形様式でも限界拡散性水素量を定義できる簡便な試験方法を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】**【0013】**

本発明者は、検討の結果、異なる成形様式でも、金属材料の水素脆化に影響する組織に捕捉された水素量は、応力とひずみが同一であれば一義的に決定できることを見出した。

【0014】

本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、その要旨構成は次のとおりである。

1. 遅れ破壊を発生させるために試験片としての金属材料に水素を導入する試験片水素導入工程、

前記試験片中の水素量を測定する試験片水素量測定工程、

前記試験片に複数存在する水素捕捉サイトを同定する水素捕捉サイト同定工程、

前記試験片中の各水素捕捉サイトと遅れ破壊の対応関係に基づいて遅れ破壊に影響する組織を同定する遅れ破壊組織同定工程、

前記試験片中に水素が存在する状態または前記試験片に水素を添加しながら、該試験片に一定荷重を負荷し、試験期間中に予め定めた限界時間まで破断が発生しなかった試験片の拡散性水素量を限界拡散性水素量として測定する限界拡散性水素量導出工程、および

前記限界拡散性水素量のうち、遅れ破壊に影響する組織に捕捉された水素量のみを導出する遅れ破壊組織の限界水素量導出工程、

を含む、金属材料の遅れ破壊評価法。

【0015】

2. 前記水素量に関する情報から、遅れ破壊に関与する組織に由来した水素の情報を分離して、特に転位に捕捉された水素量により遅れ破壊特性を評価する、前記1に記載の金属材料の遅れ破壊評価法。

【0016】

3. 前記試験片の厚さが0.1mm以上5.0mm以下である、前記1または2に記載の金属材料の遅れ破壊評価法。

【0017】

4. 前記限界拡散性水素量導出工程において、拡散性水素量の測定を昇温脱離分析法によって行う、前記1～3のいずれか一項に記載の金属材料の遅れ破壊評価法。

【0018】

5. 前記昇温脱離分析法において、昇温範囲：-50 以上300 以下の水素量を分析する、前記4に記載の金属材料の遅れ破壊評価法。

【発明の効果】**【0019】**

本発明によれば、異なる成形様式で応力とひずみが同一であれば限界拡散性水素量を一義的に決定できるため、種々の試験方法を用いる必要がなく、試験が簡便になる。特に、自動車鋼板のような多様な変形様式が存在する部材においては、試験簡便化の効果は大きく、耐水素脆化鋼材の開発が促進されるなど産業上の貢献が極めて顕著である。

【図面の簡単な説明】**【0020】**

【図1】本発明の一実施形態における鋼材の遅れ破壊評価法のフロー図である。

【図2】様々な試験片を昇温脱離分析法によって分析した際に得られる水素脱離曲線を示す模式図である。

【図3】遅れ破壊試験の結果と水素量の関係を示すグラフの一例である。

【図4】水素捕捉サイト同定工程において水素捕捉サイトを同定する手順の一例を示す模式図である。

【図5】遅れ破壊組織同定工程における、未破断材と破断材の各水素脱離ピークに対応する水素量を示す図である。

【図6】実施例における限界転位水素量と、比較例における限界拡散性水素量の、ひずみとの関係を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明を実施する方法について具体的に説明する。

本発明の一実施形態における金属材料の遅れ破壊評価法は、図1に示すように、以下の6つの工程を含む。

- ・ステップS1：試験片水素導入工程
- ・ステップS2：試験片水素量測定工程
- ・ステップS3：水素捕捉サイト同定工程
- ・ステップS4：遅れ破壊組織同定工程
- ・ステップS5：限界拡散性水素量導出工程
- ・ステップS6：遅れ破壊組織の限界水素量導出工程

10

【0022】

[試験片]

本発明の遅れ破壊評価法においては、特に限定されることなく、任意の金属材料を試験片として用いることができる。なお、以下の説明では、鋼材を試験片として用いた場合を例として記載しているが、前記金属材料としては、鋼材に限られることなく、Ti、Al、Mgあるいはそれらの金属間化合物など、任意の金属を用いることができる。

【0023】

前記試験片は、耐遅れ破壊性を評価するための見本・基準となるデータを得るためのものであるため、多様な条件で成形加工して作成することが好ましい。さらに前記試験片としては、水素捕捉サイトとして機能し得る構造、例えば、転位、結晶粒界、原子空孔、析出物、炭化物、異相界面などを、少なくとも1種導入した鋼材を用いることが好ましい。例えば、転位を導入した試験片を作成するには、圧延の圧下率を増減させる方法などがある。

20

【0024】

前記試験片の形状および寸法は、特に限定されず、使用する分析法や分析装置に応じて適宜調整すれば良い。なお、試験片の厚さが5.0mmを超えると、水素捕捉サイト同定工程（ステップS3）において水素捕捉サイトの同定が困難になる場合があるため、試験片の厚さは5.0mm以下とすることが好ましい。また、試験片厚さが0.1mm未満であると、遅れ破壊組織同定工程（ステップS4）および限界拡散性水素量導出工程（ステップS5）において、一定荷重負荷試験を行うことが困難になる場合があるため、試験片の厚さは0.1mm以上とすることが好ましい。よって、試験片厚さは0.1mm以上5.0mm以下が好ましい。さらに、試験片が十分に薄い場合、試験片からの水素の放出は、捕捉サイトから脱離した水素が速やかに試験片外へ脱離する「脱離律速過程」となり、水素脱離ピーク温度に対する拡散の影響を除外することができる。このような観点からは、試験片の厚さを0.3mm以下とすることがより好ましい。

30

【0025】

[ステップS1：試験片水素導入工程]

試験片水素導入工程においては、試験片の水素補足サイトに水素を十分に補足させるために試験片としての鋼材に水素を導入する。この際、前記試験片としては、上述したように様々な成形加工が施された複数の試験片を用いることが好ましい。導入された水素は、試験片中に存在する水素捕捉サイトに捕捉される。

40

【0026】

水素の導入には、鋼材に水素を導入できる方法であれば、任意の方法を用いることができる。好適に用いることができる水素導入方法としては、試験片を塩酸等の酸溶液に浸漬する酸浸漬法、電解液中で試験片を陰極、白金等を陽極とし、陰極と陽極の間に電流を流すことにより溶液を電気分解し、その際に発生した水素を鋼材中に導入する陰極チャージ法、中性塩化物水溶液の散布と温度、湿度を制御した環境で乾湿を繰り返すことによって鋼材に腐食を発生させ、腐食反応に起因して発生する水素を鋼材中に導入する複合サイクル法、試験片を実際の大気環境下に設置し、自然環境下で生じる腐食反応に起因して発生

50

する水素を鋼材中に導入する大気暴露法等が挙げられる。ただし、複合サイクル法と大気暴露法は、水素の導入に要する時間が長期間にわたるとともに、腐食反応によって鋼材中に侵入する水素量が0.1~0.9質量ppm程度と微量であるため、形成される水素捕捉サイトに十分に水素が満たされない場合がある。したがって、試験時間の短縮および鋼材中の水素量制御の観点からは、試験片に対する水素の導入方法として酸浸漬法または陰極チャージ法を用いることが好ましい。

【0027】

試験片中の水素は拡散によって試験片外へ脱離する可能性があるため、水素導入後は迅速に液体窒素中などの極低温中に試験片を保管し、鋼材からの水素脱離を抑制することが好ましい。

10

【0028】

[ステップS2：試験片水素量測定工程]

試験片水素量測定工程では、上記試験片水素導入工程において水素が導入された試験片中の水素量を測定する。水素量の測定には、鋼材中の水素を測定できる方法であれば、任意の方法を用いることができる。好適に使用できる水素量測定方法としては、例えば、試験片の温度を上昇させて鋼材中の水素を脱離させる昇温脱離分析法(TDA)や、試験片を透過してくる水素量から鋼材中の水素濃度を求める電気化学的水素透過法などが挙げられる。中でも、試験片の事前準備が容易であり、非特許文献2に示されているように、水素脱離ピークと水素捕捉サイトを関連づけることができる昇温脱離分析法を用いることが好ましい。

20

【0029】

試験片中に導入した水素が逃散することを防止するために、試験片水素量測定工程は、試験片水素導入工程終了後、速やかに実施することが好ましい。上述したように液体窒素中に試験片を浸漬した場合は、液体窒素から取り出した後、速やかに試験片水素量測定工程を実施することが好ましい。

【0030】

試験片中の水素量の測定に昇温脱離分析法を用いる場合、試験片から放出される水素を定量する方法としては、例えば、ガスクロマトグラフィを用いることができる。定量にガスクロマトグラフィを用いた昇温脱離分析法の装置としては、例えば、昇温式水素分析装置 ガスクロマトグラフィタイプ (JTF-20A) が挙げられる。

30

【0031】

昇温脱離分析法を用いる場合の測定条件としては、昇温速度を25 / h以上400 / h以下とすることが好ましい。これは、昇温速度が25 / h未満であると、拡散性水素の測定に非常に時間がかかって効率が悪化し、昇温速度が400 / hを超えると、水素脱離ピークを分離できない場合があるからである。なお、測定効率の観点からは、昇温速度を50 / h以上200 / h以下とすることがより好ましい。また、拡散性水素の定量は、室温~300 までの温度範囲で試験片から放出される水素の全量(積分値)を対象とするとするのが好ましい。なお、拡散性水素の一部は室温以下から脱離するものもあるため、-50 ~ 300 までの温度範囲で放出される水素の全量(積分値)とすることがより好ましい。

40

【0032】

[ステップS3：水素捕捉サイト同定工程]

水素捕捉サイト同定工程では、試験片に複数存在する水素捕捉サイトを同定する。本工程における水素捕捉サイトの同定方法を、図2の例を参照しながら説明する。

【0033】

図2は、様々な試験片を昇温脱離分析法によって分析した際に得られる水素脱離曲線を示す模式図である。図2中、左側に示した3つのピークは、圧下率が異なる圧延によってひずみを付与した3つの試験片における水素脱離ピークを示しており、圧下率の増大とともにピークが大きくなっている。圧延によって増大する主な欠陥は転位であるため、この水素脱離ピークは転位に捕捉された水素に起因すると同定される。また、図2中、右側に

50

示した3つのピークは、結晶粒径が異なる3つの試験片における水素脱離ピークを示しており、結晶粒径が細くなるほどピークが大きくなっている。結晶粒微細化によって増大する捕捉サイトは粒界であると推察されるため、この水素脱離ピークは粒界に捕捉された水素に起因すると同定される。

【0034】

このように、昇温脱離分析法によって得られる、水素捕捉サイトに対応した水素脱離ピーク温度と温度幅のデータは、遅れ破壊を評価するための見本・基準となるデータとなる。その後の解析を容易にするためには水素脱離ピークを正規分布（ガウス関数）でフィッティングすることが好ましい。

【0035】

また、昇温脱離分析法によって得られる水素脱離速度と温度のグラフでは、図2のように異なる温度域に複数の水素脱離ピークが観察される場合がある。水素脱離ピークの脱離温度は各欠陥と水素との結合エネルギーに依存するため、水素脱離ピークが複数存在する場合は、複数の水素捕捉サイトが存在することになる。

【0036】

[[水素脱離曲線のフィッティング]]

前述のように、水素脱離曲線に現れる水素脱離ピークの温度は、水素捕捉サイトによって異なるため、水素脱離ピークから水素捕捉サイトの同定が可能である。しかし、水素脱離ピークは一定の温度の幅を有するため、各々の水素脱離ピークの温度帯が近い場合、水素脱離曲線がそれぞれの水素脱離ピークの重ね合わせとして測定される場合がある。その場合は、非特許文献3に示すように既に得られた水素脱離ピークと水素捕捉サイトが対応付けられた正規分布の重ね合わせとして水素脱離曲線をフィッティングすることが好ましい。水素脱離曲線がそれぞれの水素脱離ピークの重ね合わせとして測定された場合においても、正規分布としてフィッティングすることによって各水素脱離ピークの水素量を数値的に算出可能である。

【0037】

水素脱離曲線をいくつかの正規分布の水素脱離ピークとしてフィッティングする際には、例えば、Microsoft（登録商標）社のExcel（登録商標）等の表計算ソフトウェア上で、任意の温度とピーク温度およびピーク幅を決定し、実際の水素脱離曲線と一致するようにフィッティングすることができる。また、自動でフィッティングを行うことができるソフトウェアを用いてもよい。なお、正規分布としてフィッティングする場合は、必ずしも完全に一致させる必要はなく、評価結果に悪影響を及ぼさない程度の差異は許容される。

【0038】

上記方法を用いれば、転位、結晶粒界、原子空孔、析出物、炭化物、異相界面などの鋼材中の各種の水素捕捉サイトを同定することが可能であり、各水素捕捉サイトに起因する水素脱離ピークの水素量を独立して測定・算出可能である。

【0039】

昇温脱離分析法における水素脱離ピーク温度と温度幅は、測定する時の昇温速度および試験片の板厚、表面被覆、めっき等の表面状態に依存する。そのため既知の水素脱離ピーク温度と温度幅のデータを用いて水素捕捉サイトの同定を行う場合は、昇温速度および試験片の板厚、表面被覆、めっき等の表面状態が同一の鋼材を使用することが好ましい。

【0040】

[ステップS4：遅れ破壊組織同定工程]

遅れ破壊組織同定工程では、試験片中の各水素捕捉サイトと遅れ破壊の対応関係に基づいて遅れ破壊に影響する組織（以下、「遅れ破壊組織」ともいう）を同定する。例えば、遅れ破壊試験（材料中に水素が存在する状態または水素を添加しながら、一定荷重を試験片に負荷し、前記試験片のうち、予め定めた限界時間までの破断の有無を確認する試験）において、破断した試験片と未破断の試験片の水素量を測定する。両試験片の水素量を前述のような方法を用いて水素捕捉サイトの組織毎に分離し、比較をすることで遅れ破壊組織を推測することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

図 3 を参照しながら試験片中の遅れ破壊組織を同定する方法を説明する。図 3 は、遅れ破壊試験において破断した試験片と未破断の試験片の水素量を測定し、水素捕捉サイトの組織毎に分離し、各捕捉サイトに捕捉された水素量を比較したグラフである。なお、この試験片の主な捕捉サイトは転位とマルテンサイト組織界面の二つであり、両試験片のひずみ量と荷重の負荷応力は同じであり、導入された水素量のみが異なる。未破断材と破断材の水素量を比較すると、未破断材はマルテンサイト組織界面にのみ水素が捕捉されていることがわかる。一方で、破断材は転位にも水素が捕捉されている。すなわち、転位に水素が捕捉されることで材料が脆化しやすくなると考えられ、本試験片の遅れ破壊に影響する組織は転位であると推定できる。

10

【 0 0 4 2 】

上記の例では、転位が脆化に影響する捕捉サイトであるが、他の試験片の場合は他の組織が脆化に影響する組織である場合もある。また、脆化に影響する組織が複数の場合もあるが、前述の方法を用いて、水素捕捉サイトの水素量と、遅れ破壊発生の有無を対応付けることで、その他の脆化に影響する組織を推定することが可能である。このように、これまでは水素量の大小のみで遅れ破壊の有無が評価されていたが、本発明の方法を用いることで脆化に影響する組織のみの水素量に基づいて遅れ破壊を評価できる。

【 0 0 4 3 】

なお、同じ種類の材料からなる複数の試料片について評価を行う場合、同種の材料では遅れ破壊組織も同じであるため、一度遅れ破壊組織を同定した後は、ステップ S 1 ~ S 4 を省略し、ステップ S 5 以降のみを実施することも可能である。

20

【 0 0 4 4 】

[ステップ S 5 : 限界拡散性水素量導出工程]

限界拡散性水素量導出工程では、試験片中に水素が存在する状態または前記試験片に水素を添加しながら、該試験片に一定荷重を負荷し、試験期間中に予め定めた限界時間まで破断が発生しなかった試験片の拡散性水素量を限界拡散性水素量として測定する。本工程によって、ある負荷応力での鋼の破断に至る限界拡散性水素量を求めることができる。

【 0 0 4 5 】

限界拡散性水素量の測定は、例えば、特許文献 1 および特許文献 2 に記載されているような、U 曲げボルト締め試験や、単軸引張などの一定荷重引張りによる方法で行うことができる。鋼材中の水素量の測定は、試験片の温度を上昇させて鋼材中の水素を脱離させる昇温脱離分析法や、試験片を透過してくる水素から鋼材中の水素濃度を測定する電気化学的水素透過法などがあるが、試験片の事前準備が容易であり、水素脱離ピークと水素捕捉サイトの対応が可能である昇温脱離分析法が好ましい。昇温脱離分析法の好適な態様は、試験片水素量測定工程の説明で述べたものと同様である。

30

【 0 0 4 6 】

[ステップ S 6 : 遅れ破壊組織の限界水素量導出工程]

遅れ破壊組織の限界水素量導出工程では、限界拡散性水素量導出工程（ステップ S 5）において得られた限界拡散性水素量から、遅れ破壊組織同定工程（ステップ S 4）によって同定された遅れ破壊組織に捕捉された水素量のみを抽出する。本工程によって、遅れ破壊に影響する組織の限界水素量が求められる。すなわち、ある応力下で材料の遅れ破壊組織にどの程度水素が侵入した場合に遅れ破壊が引き起こされるかが求められる。なお、試験片中の脆化に影響する組織が複数ある場合は、その水素量の総量を限界水素量とすることが好ましい。

40

【 0 0 4 7 】

遅れ破壊組織に捕捉された水素量のみを抽出する方法は、特に限定されず、任意の方法とすることができる。例えば、限界拡散性水素量導出工程（ステップ S 5）において、拡散性水素量の測定を昇温脱離分析法によって行った場合は、昇温脱離分析法によって得られる水素脱離曲線（水素脱離速度 - 温度）を用いて行うことができる。具体的には、限界拡散性水素量導出工程（ステップ S 5）において得られた水素脱離曲線に対して、前述の

50

「水素脱離曲線のフィッティング」を適用し、捕捉サイト毎の水素脱離ピークに分離する。その後、遅れ破壊組織同定工程（ステップS4）で決定された遅れ破壊組織に捕捉された組織の水素量を算出する。この値が本試験片における限界水素量であり、この値を用いて他のひずみ量や他の鋼種と比較することが本発明の特徴である。

【0048】

さらに本発明者は種々の検討を行った結果、異なる成形様式でも、鋼材の水素脆化に影響する組織にだけ捕捉された水素量は、応力とひずみが同一であれば、遅れ破壊を引き起こす限界水素量が同値であることを見出した。すなわち、応力とひずみが同一であれば異なる成形様式でも同一の限界水素量を定義できるため、課題である種々の方法で限界拡散性水素量を求め、材料毎に定義する必要がなく、試験が簡便になることが特徴である。

10

【0049】

応力とひずみが同一であれば、異なる成形様式でも同一の限界水素量を決定できるため、限界拡散性水素量導出工程（ステップS5）では、ひずみ量の算出や試験片の加工が簡便である単軸引張による限界水素量の測定を行うことが好ましい。しかし、本発明は単軸引張試験法での限界水素量算出に限ったものではなく、U曲げやボルト締め試験など、材料中に水素が存在する状態または水素を添加しながら、一定荷重を試験片に負荷し、予め定めた限界時間まで破断が発生しなかった試験片の水素量から限界水素量を算出できる方法であれば、如何なる方法も利用することができる。

【実施例】

【0050】

次に、実施例に基づいて、さらに具体的に説明する。本実施例では、試験片として、TS：1180MPa級フェライト-マルテンサイト鋼（DP鋼）を、参考試験片としてフェライト鋼（IF鋼）を、それぞれ用いた。前記試験片および参考試験片の厚さは0.3mmとした。これらの試験片にひずみを真ひずみで0~0.5付与した。

20

【0051】

試験片水素導入工程（ステップS1）における水素導入は、陰極チャージ法により行った。前記陰極チャージは、3質量% NaCl + 3質量% NH₄SCN溶液中、電流密度：30A/m²で24時間電解することにより行い、これにより、上記試験片に水素を導入した。試験片中の水素は拡散によって試験片外へ脱離する可能性があるため、水素導入後は迅速に液体窒素の極低温中に試験片を保管した。

30

【0052】

試験片水素量測定工程（ステップS2）では、昇温脱離分析法を用いた。昇温脱離分析には、低温型昇温式水素分析装置を用いた。昇温脱離分析は200/hの昇温速度で-50から300までの温度範囲で行った。その際は、試験片中に導入した水素が逃散することを防止するために、液体窒素中に凍結したサンプルを速やかに低温型昇温式水素分析装置で測定した。

【0053】

限界拡散性水素量導出工程（ステップS5）における限界拡散性水素量の導出は、単軸引張試験法とカップ絞り試験法の二種の試験法で行った。単軸引張試験片のひずみは圧延で付与し、カップ絞り試験は絞りによりひずみを付与した。カップ絞りのひずみ量は有限要素法により算出した。単軸引張試験法とカップ絞り試験法の破壊起点応力が900MPaとなるように設定し、単軸引張試験では荷重を2.6kNとした。

40

【0054】

限界拡散性水素量導出工程（ステップS5）における水素導入条件は、陰極水素チャージ法の場合は3質量% NaCl + 3g/L NH₄SCN溶液中で1~10A/m²とし、塩酸浸漬ではpH1~4の溶液中で水素を導入した。まず本荷重で遅れ破壊が発生する程度に水素を導入し、この条件から徐々に水素導入条件を減少させ、100時間以上でも破壊が発生しない条件で導入された試験片の水素量を昇温脱離分析法によって測定し、破壊限界の水素量を有する試験片からの水素脱離曲線を得た。

【0055】

50

前記昇温脱離分析には、低温型昇温式水素分析装置を用いた。昇温脱離分析は200 / hの昇温速度で-50 から300 までの温度範囲で行った。

【0056】

次に、破壊限界の水素量を有する試験片からの水素脱離曲線を、Microsoft（登録商標）社のExcel（登録商標）等の表計算ソフトウェア上で、いくつかの正規分布でフィッティングし、その中で遅れ破壊に影響する組織からの水素量のみを抽出した。最後に、得られた遅れ破壊に影響する組織からの水素量とひずみ量の関係を、単軸引張試験法とカップ絞り試験法の二種で比較した。なお、本発明はこれに限るものでなく、その他の鋼材および水素添加方法においても評価可能な遅れ破壊評価法である。

【0057】

図4に、水素捕捉サイト同定工程（ステップS3）において水素捕捉サイトを同定した手順を示す。図4（a）は、フェライト鋼（IF）における水素脱離曲線である。フェライト鋼では、圧延によりPeak Aが急激に上昇することから、Peak Aは「転位」の水素脱離ピークであると同定した。また、水素量は少ないものの、第2のピーク（Peak B）が存在し、Peak Bの大きさは圧延により増大した。このPeak Bは低温で焼き戻す（200）ことで消滅することから、熱的に不安定な欠陥とされる「空孔クラスター」と同定した。このように熱処理等によって水素捕捉サイトを増減させることによって、水素捕捉サイトを同定することも可能である。

【0058】

次いで、図4（b）に示すように、同定された水素脱離ピークのそれぞれをガウス関数でフィッティングすることにより、水素脱離曲線を二つの水素脱離ピークに分離した。

【0059】

次に、IF鋼の測定によって得られたこれらの情報を基にDP鋼における水素脱離曲線を解析する。図4（c）はDP鋼における水素脱離曲線であり、IF鋼の測定によって得られた二つの水素脱離ピークでフィッティングすると図4（d）のようになる。この時、IF鋼とDP鋼では組織が異なるため、IF鋼の水素脱離ピークだけではDP鋼のピークを再現できないが、図4（e）に示すように、その差分がDP鋼特有の水素捕捉サイトに起因する水素脱離ピークとなる。このIF鋼には存在しない捕捉サイトは、フェライト-マルテンサイト鋼の二相組織で顕著であることから、「マルテンサイト組織とフェライト組織の界面」と同定される（以下、マルテンサイト組織界面と記す）。このようにひずみを付与した1180MPa級フェライト-マルテンサイト鋼には、少なくとも転位、マルテンサイト組織界面、空孔クラスターが水素捕捉サイトとして存在した。

【0060】

次に、遅れ破壊組織同定工程（ステップS4）について説明する。上記のDP鋼に対して、3質量%NaCl + 3g/L NH₄SCN溶液中において電流密度0.5 ~ 5 A / m²で水素を発生させ、1125kNを付与する定荷重試験を行った。その結果、電流密度0.5 A / m²では破断しなかったが、5 A / m²では破断した。図5に、前述と同様の条件で昇温脱離分析を行ってこれら試験片の水素量を測定し、各水素脱離ピークに対応する水素量を算出した結果を示す。未破断材と破断材の水素量を比較すると、未破断材はマルテンサイト組織界面にのみ水素が捕捉されていることがわかる。一方で、破断材は転位に多くの水素が捕捉されている。すなわち、転位に水素が捕捉されることで材料が脆化しやすくなると考えられ、試験片の遅れ破壊に影響する組織は転位であると推定できる。この結果に基づき、転位に捕捉された水素量を抽出した。以下、この値を「限界転位水素量」と呼ぶ。

【0061】

比較のために、上記実施例と同様の試験片について、従来の方法で限界拡散性水素量を測定した（比較例）。図6に、上記実施例における限界転位水素量と、比較例における限界拡散性水素量の、ひずみとの関係を示す。

【0062】

図6から分かるように、比較例においては、カップ絞り法と単軸引張では付与したひず

10

20

30

40

50

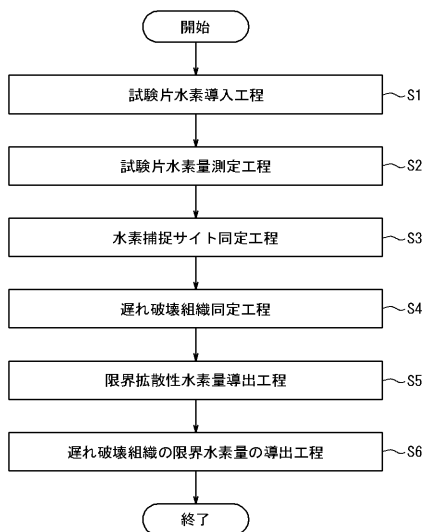
みは同値であっても、限界拡散性水素量は異なる。一方、上述のようにして本発明の方法で求めた「限界転位水素量」は、ひずみによらず約0.5質量ppmであった。すなわち、この実施例において試験片として用いた鋼材は、転位に捕捉された水素量が0.5質量ppm以下の場合には破断しないことになる。さらに、実施例においては、カップ絞り法における限界転位水素量と単軸引張試験法における限界転位水素量は一致するため、どちらか一方の荷重負荷方法でも同一に評価可能である。なお、一般的にはカップ絞り法は特別な装置が必要なため、単軸引張試験法で評価することが簡便であり、好ましい。

【0063】

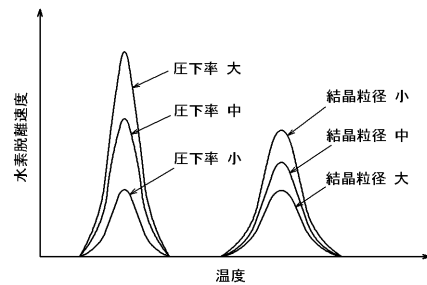
以上のように、本発明の方法では、応力とひずみが同一であれば、異なる成形様式でも同一の限界水素量を定義できる。そのため、それぞれの試験方法で限界拡散性水素量を求める必要がなく、試験が簡便化可能である。さらに、実環境で入りうる水素とひずみ量の関係が分かれば、遅れ破壊発生の有無が予測可能となり、材料設計の指針となる効果も考えられる。

10

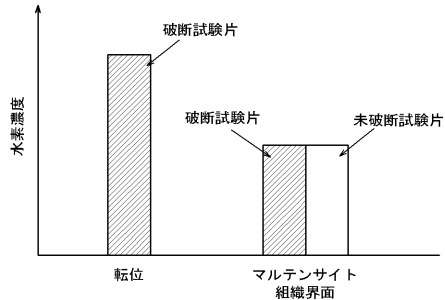
【図1】



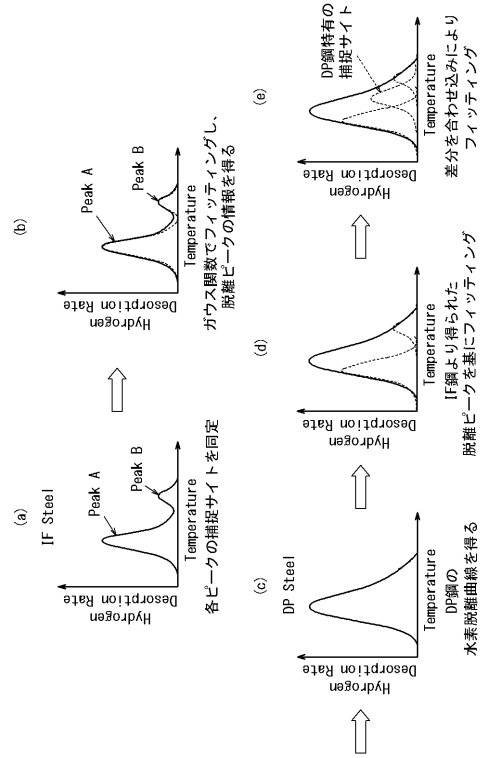
【図2】



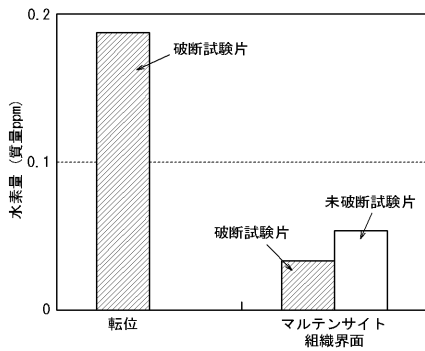
【 図 3 】



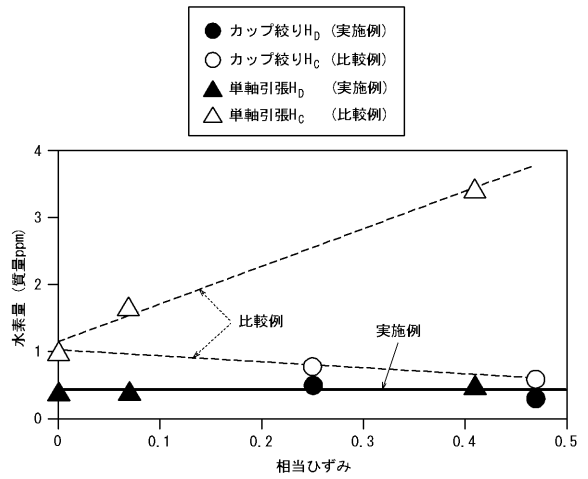
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2G050 AA01 BA04 BA11 DA02 EA01 EA04 EA06 EB10
2G055 AA01 BA11 BA14 EA10 FA01
2G061 AA01 AB01 BA05