

(論文)

電気亜鉛めっきボルト用鋼の遅れ破壊と拡散性水素の関係

湯瀬文雄*・中山武典(工博)*・並村裕一**・長谷川豊文**

*技術開発本部・材料研究所 **鉄鋼カンパニー・神戸製鉄所・条鋼技術部

Relationships between Delayed Fracture and Diffusible Hydrogen of Electrogalvanized Bolt Steel

Fumio Yuse・Dr. Takenori Nakayama・Yuichi Namimura・Toyofumi Hasegawa

The absorption behavior of diffusible hydrogen in bolt steel during the electrogalvanizing process was studied in connection to delayed fracture susceptibility. It was found that decreasing diffusible hydrogen content in steel effectively prevented delayed fractures by controlling the current density and cathodic current efficiency in the electrogalvanizing process. Baking was also effective for steel hydrogen desorption such that delayed fracture susceptibility was reduced.

まえがき = 高張力鋼の主用途であるハイテンボルトなどでは防錆のために電気亜鉛めっきが施されるが、酸洗や電気亜鉛めっき工程時に発生・吸蔵する拡散性水素による遅れ破壊がしばしば問題となる。遅れ破壊は静的応力下の材料が、ある時間経過後に脆性的に破壊する現象である。遅れ破壊の機構や因子については数多く研究されており、高強度ほど遅れ破壊が生じやすくなること¹⁾や鋼中の水素が影響を及ぼすこと²⁾がよく知られている。

電気亜鉛めっき工程では、先に述べたように前処理の酸洗と亜鉛めっき時に水素が吸蔵される可能性が考えられているが、侵入した水素による遅れ破壊防止のため、一般にめっき後に水素を放出除去する目的で脱水素熱処理(ベーキング)がおこなわれる。たとえば、JIS H8611(電気亜鉛めっき)には190~230の範囲で適正な温度を選択するよう指示されている。しかし、ベーキング条件は経験的に実施されることが多く、ベーキングが不十分である場合は、残留した水素により遅れ破壊を生じる危険性があることが示唆されている³⁾。

近年、鋼材の遅れ破壊に及ぼす水素の影響に関する研究が活発におこなわれているが⁴⁾、亜鉛めっき工程時の影響については研究例が少なく、拡散性水素量との関連はほとんど検討されていない。また、ベーキングの効果についても不明な点が多い。

そこで、本稿では、電気亜鉛めっきボルト用鋼の遅れ破壊防止に資することを目的に、めっき工程やベーキング工程での拡散性水素の吸蔵、放出挙動の検討をおこなうとともに、遅れ破壊感受性に及ぼす拡散性水素の影響

について調べた。

1. 実験方法

1.1 供試材

供試材には焼入れ焼戻し処理をした SCM435 (Steel. 1) と高強度鋼板 (Steel. 2) をもちいた。供試材の化学成分組成と引張強さを第1表に示す。電気亜鉛めっきは第2表に示す硫酸酸性浴で、めっき条件を変化させながらおこなった。亜鉛めっき厚さは5 μ mとし、一部の試料についてはめっき後に150~250で8時間のベーキングを施した。また、めっき時の陰極電流効率を変化させる目的で亜鉛-鉄族金属合金めっきもおこなった。

1.2 水素分析方法

1.2.1 熱分析(連続昇温・放出ガス分析)

水素量の測定には日立東京エレクトロン(株)製超高感度ガス分析装置 UG-240APN に、試料の昇温機構として真空理工(株)製 E410-7101 型赤外線イメージ炉を組付けた大気圧イオン化質量分析計 (Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer : 以下 APIMS と略す) をもちいた⁵⁾。第1図に装置の模式図を示す。測定にはキャリアガスとして流量800ml/minのArガスを使用し、昇温速度12 /minで試料からの水素放出速度の温度依存性を測定した。測定温度範囲は亜鉛蒸発による装置の汚染を防ぐために20~350とした。

鋼中の拡散性水素を測定するために、一部の試料は亜鉛めっき皮膜を除去して APIMS 測定をおこなった。その場合、研磨などの機械加工や酸溶液中での溶解などに

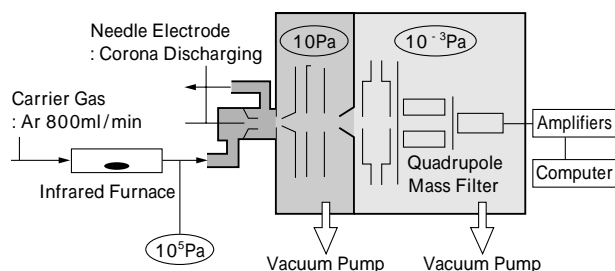
第1表 供試材の化学成分組成と引張強度

Steels	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	T σ (N/mm ²)	Note
1	0.35	0.18	0.74	0.005	0.004	1.07	0.24	1 200	SCM435
2	0.14	0.41	1.90	0.007	0.001	—	—	1 410	

第2表 めっき条件

Plating Species	ZnSO ₄ mol/l	M*SO ₄ mol/l	pH	Current Density A/dm ²	Temperature
Zn	1.0	—	1~3	1~10	25~60
Zn-M	0.5	0.5	1~5	1~100	25~60

M : Iron-group Metal (Fe, Ni)



第1図 大気圧イオン化質量分析計 (APIMS) の模式図

Fig. 1 Schematic drawing of atmospheric pressure ionization mass spectrometer (APIMS)

比較して水素発生や熱発生をミニマイズできると考えられる 3.0mol/l NaOH 溶液中でのアノード電解法 (0.3 ~ 10 A/dm²) をもちいて、亜鉛めっき皮膜を除去した。

1.2.2 電気化学的水素透過試験

電気亜鉛めっき工程中の鋼材への水素吸蔵挙動を検討するために、厚さ 0.5mm の高強度鋼板 (Steel. 2) の試料をもちいて、電気化学的水素透過試験をおこなった。試料の片側で電気亜鉛めっきをおこない、試料の反対側表面に濃度拡散する水素を NaOH 溶液中にて定電位陽極電解することにより、水素の透過流束を計測した。水素透過側の試料表面には、鋼素地の不動態保持電流を最小化する目的で 0.1 μm 厚さの Ni めっきを施した。これらの試験方法は水素の拡散係数を求める一般的な方法に準じたものである⁶⁾。

1.2.3 2次イオン質量分析

SCM435 (Steel. 1) について、5 μm 厚さの亜鉛めっきを施した後、2次イオン質量分析計 (SIMS) によりめっき表面から深さ方向に水素分析をおこなった。装置および測定条件は以下のとおりである。

装置 : CAMECA ims5f 2次イオン質量分析装置

一次イオン条件 : Cs + 14.5keV 35nA

照射範囲 : 190 × 190 μm

分析領域 : 33 μm

二次イオン極性 : 負

スパッタ速度 : Fe 換算で約 0.65nm/s

1.3 遅れ破壊感受性評価

亜鉛めっきまま、あるいはめっき後に 190 °C で 4 時間のベーキングを施した SCM435 (Steel. 1) をもちいて、低速押曲げ試験機⁷⁾による遅れ破壊感受性評価をおこなった。本稿では遅れ破壊感受性を式 (1) で評価した。すなわち、無処理の試験片が破壊したときの伸びを E_{l_0} とし、脆性を起こした試験片が破壊したときの伸びを E_{l_1} とすると、遅れ破壊感受性は次式で表される。

$$\text{遅れ破壊感受性 \%} = 100 \times (1 - E_{l_1}/E_{l_0}) \dots\dots\dots (1)$$

2. 実験結果と考察

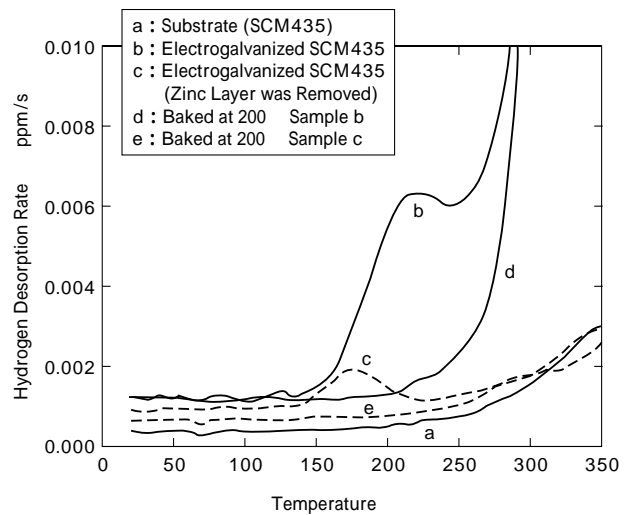
2.1 亜鉛めっき鋼材中の拡散性水素

SCM435 (Steel. 1) 基材、電気亜鉛めっき SCM435 の APIMS による水素分析結果について、昇温水素放出スペクトルを第 2 図に、放出スペクトルから算出した拡散性水素量 (本稿では便宜的に 20 ~ 250 °C までに放出された水素量の積分値を拡散性水素量として定義) を第 3 図に示す。

両図において、SCM435 の基材のみの供試材 a にくらべて、電気亜鉛めっきままの供試材 b には多量の拡散性水素が含まれていることがわかる。

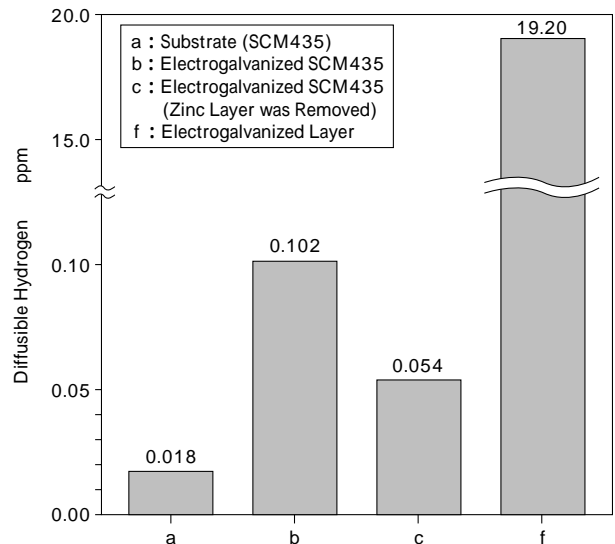
また、電気亜鉛めっきままの供試材 b と電気亜鉛めっき皮膜を除去した供試材 c を比較すると、後者の拡散性水素量は前者の半分であり、亜鉛めっき皮膜を除去することにより、拡散性水素量が大きく低減することもわかる。

これは、亜鉛めっき鋼材から放出される水素には、亜鉛めっき皮膜と鋼材のおののから放出される水素があ



第 2 図 APIMS による SCM435 基材と電気亜鉛めっき材の水素の昇温スペクトル

Fig. 2 Hydrogen desorption curves of SCM435 substrate and electrogalvanized steels by APIMS



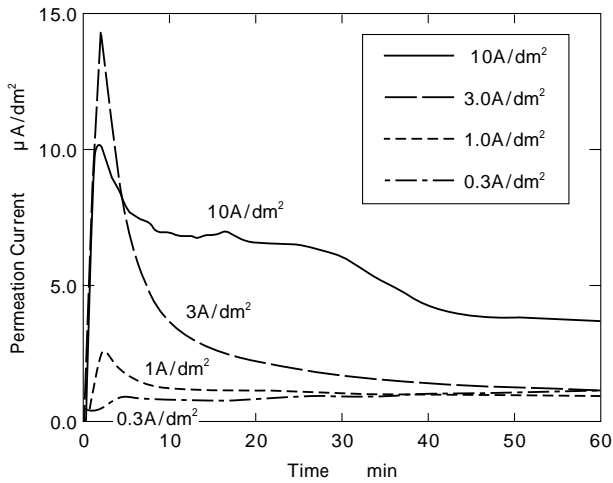
第 3 図 電気亜鉛めっき材 (SCM435) の拡散性水素量測定結果
Fig. 3 Results of measurement of diffusible hydrogen of electrogalvanized SCM435 by APIMS

り、亜鉛皮膜中にもかなりの拡散性水素が含有されていることを示唆するものと考えられる。第 3 図中には亜鉛めっき皮膜のみの供試材 f の拡散性水素量の測定結果も示したが、鋼材と比較して亜鉛めっき皮膜中には多量の水素が含まれていることがわかる。

ここで、第 3 図において、SCM435 の基材のみの供試材 a と電気亜鉛めっき皮膜を除去した供試材 c を比較した場合、後者のほうが鋼中拡散性水素量が多い。また、第 2 図中でも後者は 180 °C 近傍に小さな水素放出ピークが認められている。さらに、本実験ではめっき前処理として酸洗はおこなっていない。以上の事実は、電気亜鉛めっき工程時に、鋼中に拡散性水素が吸蔵されることを示唆している。

2.2 電気亜鉛めっき過程の水素吸蔵挙動

高強度鋼板 (Steel. 2) について、電気化学的水素透過試験法により、電気亜鉛めっき中の水素透過電流を計測した結果を第 4 図に示す。水素透過電流は全般にめっき電流密度が高いほど大きく、多量の水素が鋼中に吸



第4図 高強度鋼板の陰極電流密度別の水素透過電流の時間変化
Fig. 4 Effect of cathodic current on permeation current during electrogalvanizing of high strength steels

蔵されることがわかる。

また、第4図ではめっき初期に水素透過電流のピークがみられる。この水素透過電流のピークは鋼板上に形成する亜鉛めっき皮膜が水素拡散障壁として働くために現れたものと考えられるが、めっき電流密度によってめっき皮膜の形成状況が異なることを別途確認⁸⁾していることから、その障壁作用は亜鉛めっきの被覆状況や皮膜欠陥が関与すると思われる。第4図中に示すように、見掛けは鋼板が亜鉛で覆われたのちも水素透過電流はゼロにはならず、水素吸蔵は継続している。

また、亜鉛めっきは亜鉛と水素の共析反応であるため、鋼中への水素吸蔵量は陰極電流効率によっても変化すると考えられる。亜鉛合金めっきをもちいて、陰極電流効率と鋼中拡散性水素量の関係を調べた結果を第5図に示す。両者には良好な相関性があり、電流効率低下にともなって鋼中拡散性水素量が増大することがわかる。

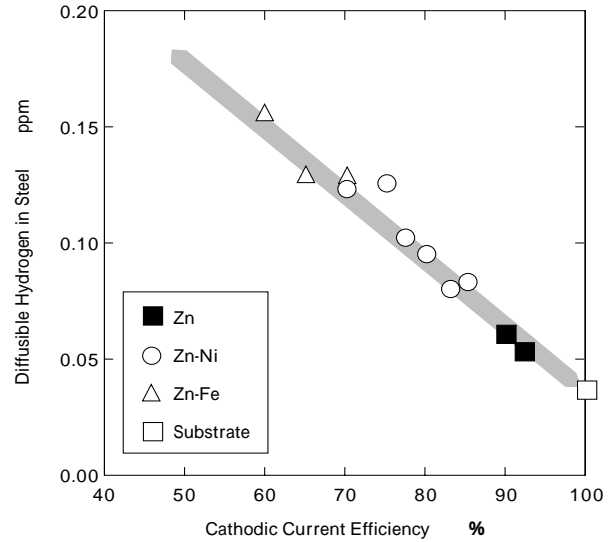
このように、電気亜鉛めっき工程時には鋼中に拡散性水素が吸蔵されることが判明したが、鋼中への拡散性水素吸蔵を抑制するためには、めっき皮膜性状との関連にて、めっき電流密度や陰極電流効率などのめっき条件を十分考慮する必要があると考えられる⁹⁾。

2.3 ベーキングによる水素の放出効果

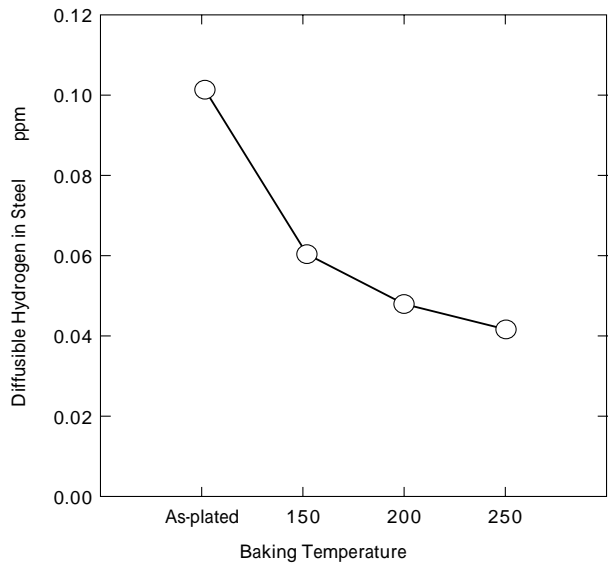
ベーキングによる水素放出効果を確認するために、ベーキングした試料のAPIMSによる水素測定結果を前記第2図中に示す。電気亜鉛めっきままの供試材bとめっき後に200℃で8時間のベーキングを施した供試材dの比較から、ベーキングにより亜鉛めっき鋼材から放出される拡散性水素が低減することがわかる。また、電気亜鉛めっき皮膜を除去した供試材cにみられた180近傍の鋼中からの水素放出ピークもベーキングにより、基材レベルにまで低減している(供試材e)ことが確認できる。

ベーキング温度を変化させた場合の鋼中拡散性水素量を第6図に示す。ベーキング温度が高いほど、鋼中拡散性水素量が低減していることがわかる。

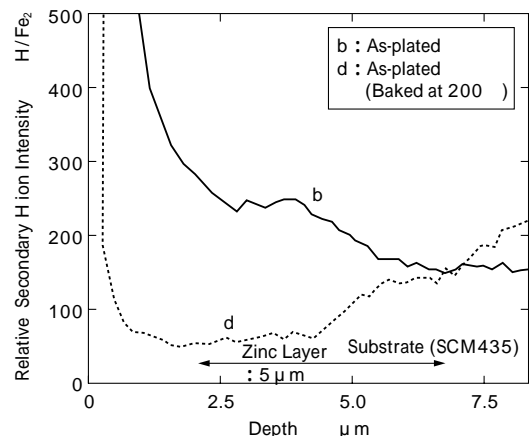
このように、ベーキングによる鋼材中の水素放出が確認できた。いっぽうで、多量の拡散性水素を含む亜鉛め



第5図 高強度鋼板の陰極電流効率と鋼中拡散性水素量の関係
Fig. 5 Relationship between the cathodic current efficiency and the content of diffusible hydrogen in high strength steel



第6図 電気亜鉛めっき材(SCM435)のベーキング温度と鋼中水素量の関係
Fig. 6 Relationship between baking temperature and the content of diffusible hydrogen in steel (zinc layer was removed)



第7図 SIMSによる電気亜鉛めっき材(SCM435)の亜鉛めっき皮膜中の深さ方向水素分析
Fig. 7 In-depth profiles on H ion (mass: 1) intensity curves of electrogalvanized SCM435 by SIMS

っき皮膜中の拡散性水素に及ぼすベーキング効果について検討するために、SIMSによる亜鉛めっき皮膜中の水素の深さ分析結果を第7図に示す。亜鉛めっきまま材

にくらべて、ベーキングした供試材の水素の鉄に対する相対イオン強度は小さく、亜鉛めっき皮膜中の水素量が大幅に低減したことがわかる。これは第2図のAPIMS分析結果とも一致しており、ベーキングは鋼中およびめっき皮膜中の水素放出に非常に有効であることを示唆している。

2.4 鋼中拡散性水素量と遅れ破壊感受性の関係

以上、電気亜鉛めっき工程時に鋼中に拡散性水素が吸蔵され、ベーキングで放出されることを確認した。また、亜鉛めっき皮膜には多量の水素を含有するため、鋼中拡散性水素の測定には適切な方法での皮膜除去が必要であると考えられた。そのことを検証するために押曲げ試験により、脆化率と拡散性水素量の関係を調べた。

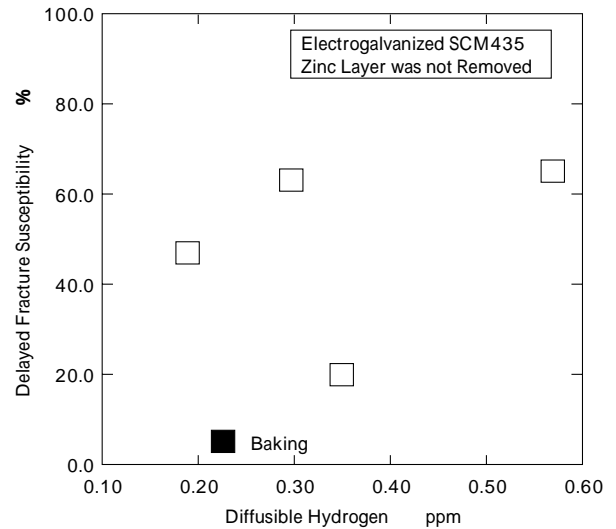
亜鉛めっきまま材(SCM435)中の見掛けの拡散性水素量と遅れ破壊感受性の関係を第8図に、めっき皮膜を除去して求めた鋼中拡散性水素量と遅れ破壊感受性の関係を第9図に示す。亜鉛めっきまま材の見掛けの拡散性水素量と遅れ破壊感受性には相関性が低いのに対し、めっき皮膜を除去した場合の真の鋼中拡散性水素量と遅れ破壊感受性には良い相関がみられる。また、鋼中拡散性水素量が増大するにつれ、遅れ破壊感受性も高くなることが明らかである。さらに、亜鉛めっき後にベーキングを施した試料においては、遅れ破壊感受性、水素量がともに最小値を示しており、ベーキングは遅れ破壊の防止に効果的であることが示唆された。

むすび=電気亜鉛めっきボルト鋼材について、めっき皮膜中と鋼中とに分離して昇温水素分析した結果、電気亜鉛めっきによってボルト鋼中に拡散性水素が吸蔵され、その鋼中水素量が多いほど、遅れ破壊感受性が高まることが明らかになった。

電気亜鉛めっき鋼材の遅れ破壊防止には、鋼中の拡散性水素量を低減することが必要であり、そのためには電流密度や陰極電流効率などを考慮して、電気亜鉛めっき工程時の吸蔵水素量を低減することと、ベーキングにより吸蔵された水素を放出することが有効であることがわかった。

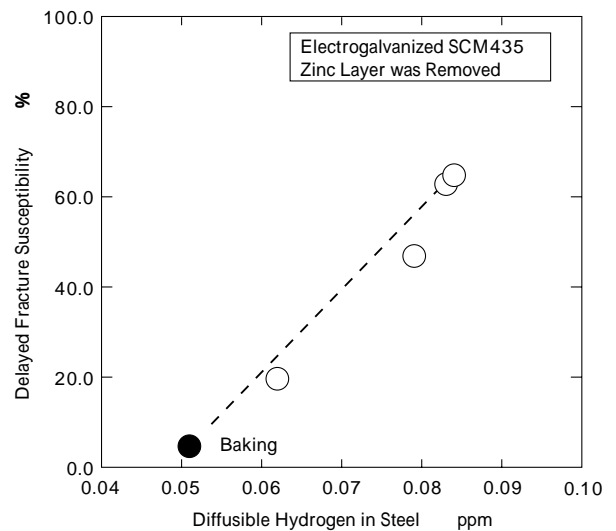
参考文献

- 1) 松山晋作: 遅れ破壊, (1989) p.68. 日刊工業新聞社.
- 2) 山本俊二ほか: R&D 神戸製鋼技報, Vol.18, No.3 (1968) p.93.
- 3) 松山晋作: 配管技術, Vol.39, No.5 (1997) p.69.
- 4) 高強度鋼の遅れ破壊研究会, 遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄



第8図 電気亜鉛めっきまま材(SCM435)でえられた見掛けの拡散性水素量と遅れ破壊感受性の関係

Fig. 8 Relationship between the content of diffusible hydrogen in electrogalvanized SCM435 and delayed fracture susceptibility



第9図 電気亜鉛めっき材(SCM435)の鋼中拡散性水素量と遅れ破壊感受性の関係

Fig. 9 Relationship between the content of diffusible hydrogen in steels and delayed fracture susceptibility

鋼協会, (1997-1).

- 5) 岩田多加志ほか: 遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄鋼協会, (1997-1) p.47.
- 6) 吉沢四郎ほか: 防食技術, Vol.24, No.7 (1975) p.511.
- 7) 高田幸路: 実務表面技術, Vol.29, No.8 (1982) p.362.
- 8) 湯瀬文雄ほか: CAMP-ISIJ, Vol.11 (1998) p.1200.
- 9) F. Yuse et al.: GALVATECH '98, Chiba, ISIJ (1998) p.553.