

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 23 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21246107

研究課題名（和文） Al 合金系めっきで表面処理した高張力鋼の水素脆化とその抑制

研究課題名（英文） Hydrogen Embrittlement of High Strength Steels Coated by Aluminum Alloy

研究代表者

水流 徹（TSURU TOORU）

東京工業大学・大学院理工学研究科・卓越教授

研究者番号：20092562

研究成果の概要（和文）：Zn 系めっきにより表面処理した高張力鋼板が犠牲防食作用によって大気腐食環境で水素脆化するのに対して，Al 系合金めっき高張力鋼板では水素脆化感受性が大幅に低下した。その理由として，犠牲防食状態での電位が Zn 系では $-1.0V$ であるのに対して，Al 合金系では約 $-0.7V$ で鋼材上での水素発生反応を大幅に抑制するためであることが分かった。また，鋼材への水素の侵入量は鋼材の金属組織に依存し，鋼材中での水素の拡散係数が小さいマルテンサイトの場合には乾湿腐食サイクルの繰返し数の増加で侵入量が増加する。

研究成果の概要（英文）：Susceptibility of hydrogen embrittlement of high strength steel in atmospheric corrosion condition is enhanced by zinc coating and its sacrificial protection action. On the other hand, it for aluminum alloy coated steel is substantially suppressed. It was explained that the sacrificial potential for aluminum coated steel ranged around $-0.7V$ and hydrogen evolution reaction was inhibited in this potential compared with that for zinc coated was $-1.0V$. Amount of hydrogen absorbed into steel depended upon the microstructure of the steel. It increased with number of wet/dry corrosion cycles when the diffusion constant of hydrogen in the steel was very small, such as martensitic steel.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	17,800,000	5,340,000	23,140,000
2010 年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2011 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
総計	30,800,000	9,240,000	40,040,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：腐食防食

1. 研究開始当初の背景

(1) 省資源，省エネルギーのために，自動車等の輸送機器や大型構造物への高張力鋼の使用が大幅に増加しつつある。その防食対策として，Zn 系めっきによる表面処理が県とされ一部実施されている。

(2) Zn 系めっきでは，Zn の強力な犠牲防食作用によって，下地鋼板に水素が侵入すること

を著者らは指摘し，実験結果を報告してきた。

(3) Zn 系めっきよりも穏やかな犠牲防食特性である Al 合金系めっきを著者らは提案し，水素脆化が軽減できる可能性を指摘してきた。

2. 研究の目的

(1) Zn 系めっきにより表面処理を行った高張

力鋼板が大気腐食環境で犠牲防食作用によって水素脆化を起こすか否かを確認する。

(2) Al 合金系めっきの高張力鋼板について、同様の環境で水素脆化が起こるか否かを確認する。

(3) 大気腐食および犠牲防食状態における鋼材への水素侵入挙動を電気化学的水素透過法によって定量的に確認するとともに、昇温脱離分析 (TDA) 法によって、鋼材への吸収水素量を定量する。

(4) 鋼材への水素侵入機構を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 引張試験片形状に成形した高張力鋼に、Zn を電気めっきまたは真空蒸着法により、Al 合金については真空蒸着法によりめっきし、めっき層に傷を付け大気腐食環境で犠牲防食状態にして低ひずみ速度引張 (SSRT) 試験を行い、応力-ひずみ曲線、破断伸びの変化および破面の SEM 観察から水素脆化感受性を調べる。

(2) Zn または Al 合金めっきした鋼板の片面のめっき層に傷を付け、裏側の面に Pd めっきをして 0.2M NaOH 溶液と接し定電位アノード分極を行う。傷のあるめっき面に NaCl 溶液の液滴を滴下し、温湿度サイクルにより乾湿繰返し腐食試験を行う。乾湿サイクルに伴い鋼材に侵入・透過する水素を裏面のアノード電流の増減として測定する(電気化学的水素透過法, Devanathan 法)。

(3) 乾湿繰返し腐食試験を行う鋼板について、約 1cm×1cm の小試験片を切り出し、TDA 装置によって 100°C/h の昇温速度で試料から放出される水素を定量する。

(4) 弱酸性の水溶液 (pH 緩衝溶液) 中で、カソード分極によって水素発生反応を行い、(2) で述べた電気化学的水素透過法により侵入・透過する水素量とカソード分極曲線から求まる水素発生量、過電圧との関係を求め、水素侵入機構について検討する。

4. 研究成果

(1) 3.5Mn-0.1C 鋼を熱処理してフルマルテンサイト組織にした試料は、引張強さが約 1100MPa 級の高張力鋼となった。空気中での引張試験では破断伸びは 8.4%であった(図 1)。一方、この試料に真空蒸着法によって Zn めっきをし、めっき面に傷を付け 0.3mL の 0.5M NaCl 溶液の液滴をのせ、一定湿度で SSRT 試験を行うと、図 1 に示すように破断伸びが 7.3%に減少し、水素による脆化が起こることが確認された。破面の SEM 観察か

らも、めっき面の傷部付近には脆性破壊を示す擬へき開面が見られた。

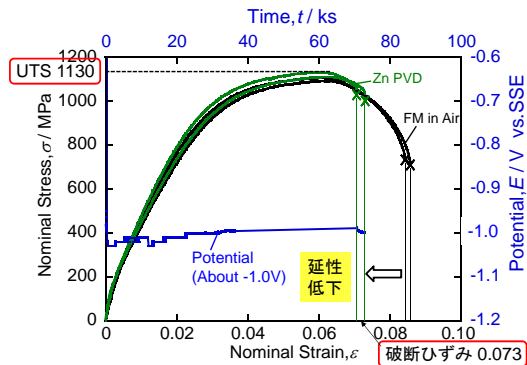


図1 大気腐食環境でのSSRT試験による応力-ひずみ曲線

一方、Al-Mg-Si 合金を真空蒸着法によりめっきした試料では、破断伸びは 8.0%であった。最大引張強さ (UTS) から破断までの伸びを比較すると、Zn めっき鋼板では空気中の場合の 40%~50%に減少するのに対して、Al 合金系めっきでは 74%~85%となり水素脆化感受性が緩和されることが示された。また、Al 合金めっき鋼板の破断面にはめっきの傷部のごく一部に擬へき開破面が見られた。

これらの結果は、犠牲防食状態での電位が、Zn めっき鋼板では-1.0V で安定しているのに対して、Al 合金めっきでは約-0.7V 前後の高い電位を示すことから、傷の下の鋼板での水素発生量が大幅に減少するためであるといえる。

(2) めっき層の傷部に 0.5M NaCl の液滴をのせると下地鋼板が犠牲防食され、下地鋼板中に水素が侵入する。Zn めっき鋼板では侵入する水素量は乾湿の繰返し数よらずほぼ一定であった。これは、犠牲防食状態での電位が乾湿サイクルの繰返し数にかかわらずほぼ-1.0V と安定しているためである。一方、Al 合金めっきで鋼板では、乾湿サイクルの繰返し数の増加によって水素侵入量は減少する。図 2 に示されるように、1 回目のサイク

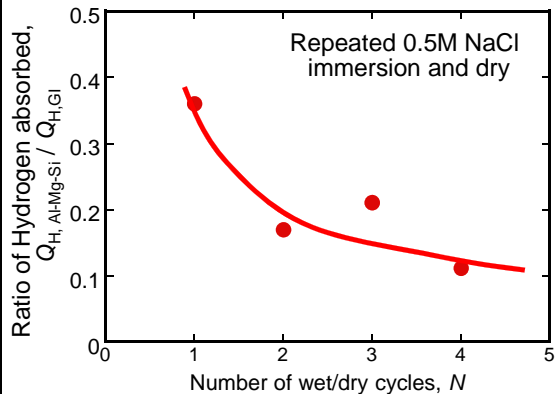


図 2 各乾湿サイクルにおいて鋼板に侵入した水素量の比較
縦軸はZnめっき鋼板の侵入水素量に対するAl合金めっき鋼板の侵入水素量の割合

ルでは Zn めっきの 35%程度の水素侵入量であるが、乾湿の繰返し数が増えるに従って減少し 4 回目には Zn の場合の 1/10 程度にまで減少する。

このように初期に水素侵入量が多いのは、Al-Mg-Si 合金の Mg が初期に優先的に溶解するため腐食電位が低くなり、水素侵入量が多くなるが、乾湿を繰り返すことによって Mg の優先溶解が急速に減少し、約 -0.7V の安定した電位を示し続けるようになるためである。

(3) 大気腐食に伴う水素侵入量の TDS による定量では、Zn めっきおよび Al 合金に含まれる Mg の蒸気圧が高いため、めっき鋼板についての TDS 分析はできなかった。

めっきをしていない炭素鋼について、カソード分極により水素を侵入させた場合には、マルテンサイト鋼で 7~9ppm、同一材を熱処理によってパーライト化した材料では 1.5~1.2ppm であった。一方、0.5M NaCl 溶液の液滴をのせ乾湿サイクルを行うと、1 回目のサイクルで前者は 0.09ppm、後者は 0.04ppm となり、乾湿サイクルの繰返し数の増加とともに侵入水素量は減少した。乾湿サイクルと鋼材中での水素の拡散速度の関係から、湿潤状態（腐食状態）で水素が鋼材の中心部まで十分に拡散していないことが考えられたことから、乾湿サイクルを 5 回連続した後に水素侵入量を定量すると、マルテンサイト材では 0.09ppm から 0.25ppm まで増加するのに対して、パーライト材では 0.04ppm から 0.07ppm までしか増加しなかった。これは、パーライト中での水素の拡散係数が $1.6 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ であるのに対し、マルテンサイト中での拡散係数が $2 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ と 1 桁小さいためであることが示された。

(4) 同一化学組成の鋼材を熱処理によって 95%マルテンサイト組織にした鋼板（95%M 材）と焼鈍によってフェライト+パーライト組織にした鋼板（0%M 材）を、pH4 のリン酸緩衝溶液中で定電位カソード分極した場合のカソード電流と水素透過電流の電位依存性を図 3 に示した。

水素発生反応の Tafel 勾配（過電圧の電流の対数に対する依存性）は 95%M 材と 0%M 材でそれぞれ -120mV/dec、-100mV/dec であった。また、水素透過電流も電位に依存しその依存性は -350mV/dec、-240mV/dec となった。Fick の第 1 法則から水素透過電流、水素の拡散係数、鋼材の厚さから鋼材表面の吸収された水素の濃度を計算することができる。吸着水素と吸収された表面の水素との間で平衡が成立していれば、水素透過電流の電位依存性から吸着水素濃度の電位依存性および水素発生電流への依存性を計算で求

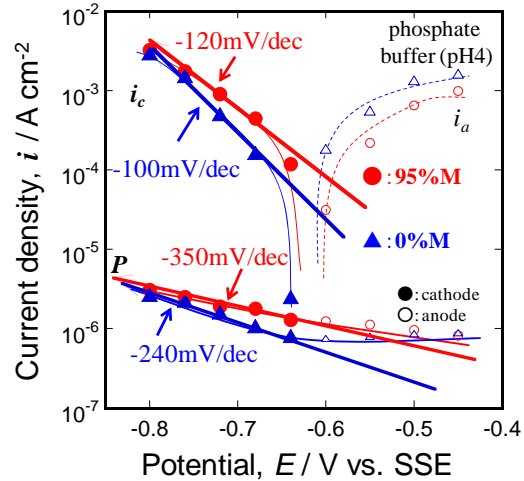
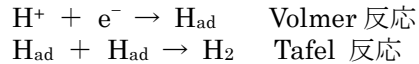


図3 同一組成の完全焼鈍材（0%M）と95%マルテンサイト鋼材（95%M）の水素発生電流 i_c と水素透過電流 P のカソード分極電位依存性

めることができる。

水素発生反応機構の理論的解析では、Tafel 勾配、吸着水素濃度の電位および電流依存性をいくつかの素反応の律速段階を仮定することによって計算することができる。これらの計算と実験結果の対応から、この溶液における鋼材表面からの水素発生反応機構は 95%M 材、0%M 材ともに Volmer 反応と Tafel 反応の混合律速であることが確認された。



さらに、水素透過電流と水素発生電流の比は、発生した水素が鋼材へ侵入する電流効率を表している。これを求めると、図 4 に示されるよう過電圧の減少とともに水素侵入の電流効率は増加し、その電位依存性は 95%M 材では 200mV/dec、0%M 材では 170 mV/dec となった。これは、水素発生反応が大きいほど水素侵入の電流効率が低下することを示しており、pH4 の溶液では -0.8V で水素発生

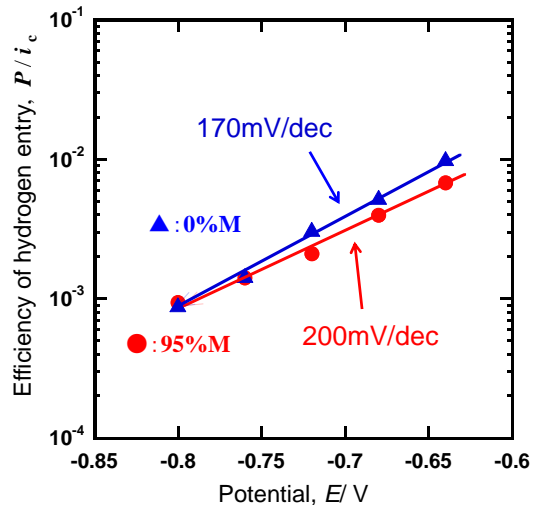


図 4 鋼材への水素侵入効率の電位依存性

電流の約 0.1%, -0.65V で約 1%の電流効率となる。

一方、吸着された表面の水素と吸着水素の平衡を仮定し、水素発生反応機構が Volmer 反応と Tafel 反応の混合律速である場合には、水素侵入の電流効率は Tafel 勾配と異符号で 2 倍の値を持つことが理論的に導かれた。実験結果は、その勾配は異符号で 2 倍よりもやや小さい値であったことから、これらの理論解析が妥当であることが確認された。

これらの実験結果で、鋼材内部の水素拡散速度は 0%M 材が 95%M 材の 10 倍で、表面の水素濃度が 95%M 材のよりかなり小さいにもかかわらず、水素発生反応機構や水素の鋼材への侵入の電流効率などは鋼材の金属組織の影響をほとんど受けないことが示された。

(5) まとめ

- Zn めっきされた高張力鋼では、犠牲防食作用があると鋼材中に水素が侵入し、SSRT 試験での破断伸びが減少し、水素脆化する。
- Al 合金系めっきの高張力鋼では、犠牲防食に伴う水素脆化感受性は大幅に緩和される。
- これらの違いは、犠牲防食状態での電位の違いにより説明された。
- 大気腐食の条件で犠牲防食状態にある Al 合金めっき鋼板に侵入する水素量は、Zn めっき鋼板の 1/10 以下に減少する。
- カソード分極あるいは腐食によって鋼材に侵入する水素量は、鋼材の金属組織に依存し、マルテンサイト材はパーライト材の数倍の水素を吸収する。
- pH4 のリン酸緩衝溶液中での鋼材表面での水素発生反応機構は、Volmer 反応と Tafel 反応の混合律速である。
- 鋼材への水素侵入の電流効率は電位に依存し、カソード過電圧の減少とともに電流効率が增加する。これらの依存性は理論的解析結果と定量的に一致した。
- 鋼材表面での水素発生反応機構および水素侵入の電流効率は鋼材のマイクロ組織には依存しない。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 4 件)

① 水流 徹, 鋼材への水素侵入機構 — 大気腐食を中心に —, 日本鉄鋼協会第 163 回講演大会シンポジウム, (大阪, 2012.3.30),

② Y.Kyo, K.Chihara, E.Tada, A.Nishikata and T.Tsuru, Hydrogen Embrittlement

Behavior of Al-Mg-Si Coated Steel, Proc. Marine Corrosion and Control, (Tokyo, 2012.3.2)

③ 水流 徹, 水素侵入の電気化学と水素脆化, 日本材料学会腐食防食専門委員会, (大阪, 2011.5.24)

④ 矢沢 真, 西方 篤, 水流 徹, 弱酸性水溶液における鋼の水素発生反応機構および水素侵入効率, 第 57 回材料と環境討論会 (沖縄, 2010.10.22)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水流 徹 (TSURU TOORU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・卓越教授

研究者番号 : 20092562