

ベーキング処理による鋼中の水素放出挙動

Hydrogen Evolution Behavior in Steel by Baking Treatment

今岡 睦明

Mutsuharu Imaoka

機械素材研究所 無機材料科

鉄鋼材料では水素が侵入して脆化する水素脆化という現象が起こる。水素侵入は表面処理によっても起こるため、脆化が懸念される場合は水素放出のためにベーキング処理を行う。水素チャージした試料にベーキング処理を行ったところ、水素放出速度はアレニウス式に従ってベーキング温度に依存し、水素含有率はベーキング処理時間に対して対数的に減少した。

1. はじめに

水素脆化は金属材料で問題となる現象であり、その多くは外部から材料中に侵入する水素により引き起こされる¹⁾。よって、環境から侵入する水素量を正確に把握することが水素脆化の解析や評価には重要となる。めっきにおいて、水素脆化が懸念されるのは前処理としての酸洗、めっきの場面とされている²⁾。めっきによる水素脆化の防止対策としては、一般的にめっき後に 200°C前後の温度で数時間のベーキング処理を行い、金属中の水素を外部に放出させている³⁾⁵⁾。しかしながら、ベーキング処理による材料中の水素の放出挙動に関するデータは少なく、めっき事業者が行うベーキング処理が必要十分な条件かどうか確認せずに実施しているケースが少なくない。そこで、本検討では鉄鋼材料に侵入する水素量の定量と、ベーキング処理条件による水素の放出挙動を測定した。

2. 実験方法

めっき処理を想定した材料中に侵入する水素量の測定を試みた。素材は冷間圧延鋼(SPCC)とし、厚さ 0.3mm の市販材を供試した。前処理として水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液によるアルカリ電解脱脂、塩酸(HCl)浸せきによる酸洗、めっき処理については

水素吸蔵を懸念されることの多い電気亜鉛めっきを行った。また、ベーキング処理による影響検討では、鉄鋼素材として SPCC のほかにステンレス鋼 (SUS304)、冷間圧延高張力鋼(SPF980)を供した。素材への水素吸蔵方法は、20°Cまたは 50°Cのチオシアン酸アンモニウム(NH₄SCN)20w/w%水溶液に 16 時間浸せきした。材料中の水素含有率測定は酸素窒素水素分析装置 (LECO ジャパン製 ONH836) を使用し、各種処理後ただちに行った。

3. 実験結果と考察

3.1 酸浸せきや表面処理による水素侵入

供試材である SPCC 材について浸せき及び電解処理を行った。めっき前処理として行うアルカリ電解脱脂は 50°Cの水酸化ナトリウム 25w/w%水溶液に 5A/dm²の陰極電解を 5 分間行った。塩酸浸せきは、①20°Cの 9%塩酸水溶液に 60 分間浸せき、②20°Cの 3%塩酸水溶液に 24 時間浸せきを行った。電気亜鉛めっきは 25°Cのシアン浴に 5A/dm²の陰極電解を 10 分間行った。シアン浴組成は、シアン化亜鉛 (Zn(CN)₂) 30g/L + シアン化ナトリウム(NaCN) 20g/L + 水酸化ナトリウム 80g/L とした。表 1 に各処理毎の水素含有率を示す。また、図 1 に塩酸浸せき①の場合の浸せき時間と水素含有率の変化を示す。

表 1 水素含有率に及ぼす各種処理の影響

	液		処理時間 [電流密度]	水素含有率 (ppm)
	濃度	温度		
未処理				1.3
アルカリ電解脱脂	NaOH aq.(25w/w%)	50°C	5min [5A/dm ²]	0.7
塩酸浸せき①	9%HCl aq.	20°C	1~60min	2.0~5.6
塩酸浸せき②	3%HCl aq.	20°C	24hr	6.0
亜鉛めっき	(シアン浴)	25°C	10min [5A/dm ²]	9.3
薬品浸せき①	NaCl aq.(3w/w%)	20°C	24hr	3.2
薬品浸せき②	NH ₄ SCN aq.(20w/w%)	50°C	16hr	9.8

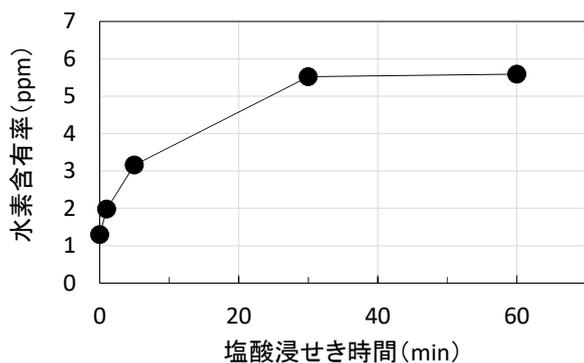


図 1 水素含有率に及ぼす塩酸浸せき時間の影響

未処理試料の水素含有率は 1.3ppm であったのに対し、アルカリ電解脱脂後は 0.7ppm、塩酸浸せき後は 2.0~5.6ppm となった。アルカリ電解脱脂では水素侵入はほとんど見られなかったが、塩酸浸せきはごく短時間でも水素含有率が増加した。アルカリ電解脱脂 (5 分間) 及び塩酸浸せき① (1 分間) 後に亜鉛めっきシアン浴で 10 分間の陰極電解を行ったものは 9.3ppm となり、めっき処理によってさらに水素含有率が増加した。

比較のために 50°C で塩化ナトリウム (NaCl) 3w/w% 水溶液に 24 時間浸せき、50°C で 20w/w% チオシアン酸アンモニウム水溶液に 16 時間浸せきした試料の水素含有率を測定した。チオシアン酸アンモニウム水溶液中に鋼材を浸せきすると、腐食反応により鋼材に水素を吸蔵することができることから、高張力鋼であるプレストレストコンクリート用鋼材 (PC 鋼材) の水素脆化特性の評価としてチオシアン酸アンモニウム水溶液に浸せきする方法が活用されている^{6),7)}。チオシアン酸アンモニウムに浸せきした試料の水素含有率は 9.3ppm であり、亜鉛めっき処理品と同程度の水素含有率となった。

3.2 ベーキング処理温度の影響

3.2.1 拡散性水素の把握

試料に侵入した水素は、一般に拡散性水素と非拡散性水素に分けられ、水素脆化の原因となるのは拡散性水素とされる^{8),9)}。これを見極めるために、厚さ 0.3mm の SPCC 材を 20°C の 20w/w% チオシアン酸アンモニウム水溶液に 16 時間浸せきし、水素を意図的に侵入させた試料を作製した (以下、水素を意図的に侵入することを「水素チャージ」と呼ぶ)。試料の水素含有率は水素チャージ前が 1.0 ppm、水素チャージ後が 5.5 ppm であった。この試料を 100°C 以上の所定温度に設定した電気炉に入れ (ベーキング処理)、2 時間後に取り出して水素含有率を測定した (図 2)。

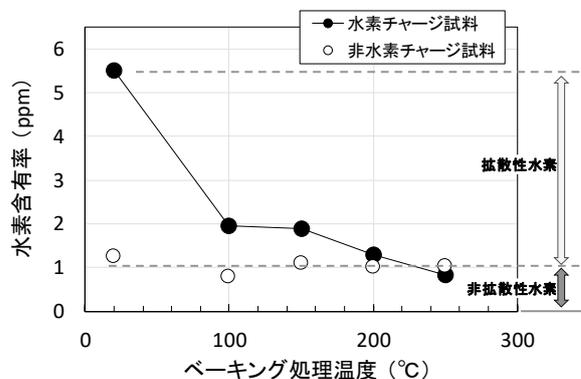


図 2 水素含有率に及ぼすベーキング (2hr) 処理温度の影響

室温に 2 時間放置した試料は水素量に変化が見られず、水素チャージしなかった「非チャージ」試料もベーキング処理温度に関わらず水素含有率に差異は見られなかった。一方、水素チャージ試料は、ベーキング処理によって水素含有率が低下し、ベーキング処理温度 250°C で水素チャージ前の水準に戻った。この挙動から、非チャージ試料で定量される水素は「非拡散性水素」、水素チャージにより侵入した水素は「拡散性水素」と呼ばれるものに相当すると考えられる。

水素放出速度について、ベーキング処理温度の逆数でプロットした (図 3)。プロットは直線性を有し、放出速度はアレニウス式に従って、温度に依存する傾向が見られた。

なお、250°C 処理では、表面酸化による影響と思われる変色や酸素含有率の増加が顕著となった。250°C

のベーキング処理は温度が高過ぎると考えられ、以後は 250°C未満の範囲で検討を行った。

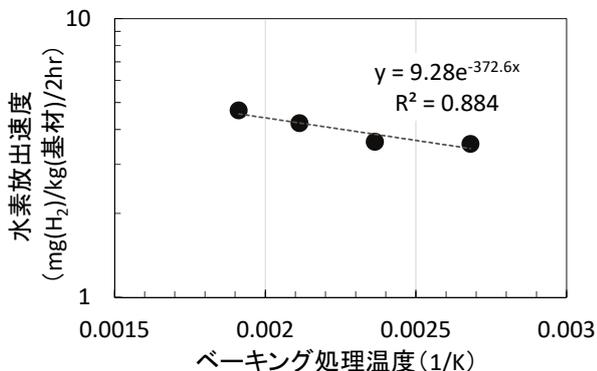


図3 水素放出速度とベーキング処理温度の関係

3.2.2 鋼種によるちがい

水素チャージした試料について、ベーキング処理温度 100°Cまたは 200°Cとした場合の水素含有率の経時変化を評価する。供試試料は軟鋼(SPCC)、高張力鋼(SPFC980)、ステンレス鋼(SUS304)とした。試料厚さは軟鋼とステンレス鋼は 0.3mm、高張力鋼は 1.0mm である。水素チャージ条件は 50°Cのチオシアン酸アンモニウム 20w/w%水溶液に 16 時間浸せきした。このときの水素含有率を図 4 に示す。

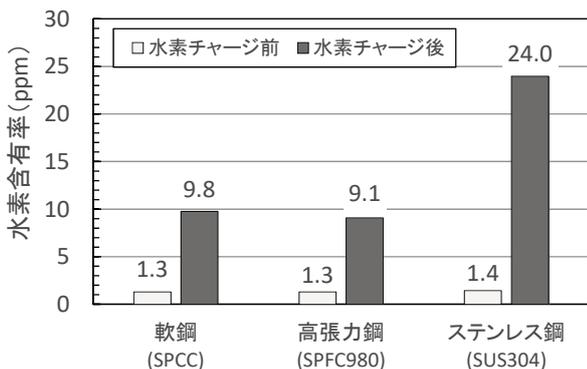


図4 水素チャージ前後の水素含有率

水素チャージ前の水素量は約 1ppm であったが、水素チャージによって軟鋼や高張力鋼は 9~10ppm、ステンレスは 24ppm の水素量となった。

これら試料について、ベーキング処理温度 100°C 及び 200°C の場合の水素含有率の経時変化 (1~24 時間) を示した (図 5)。高張力鋼は、ベーキング処理温度 200°C のとき、処理時間 4 時間まで水素含有率

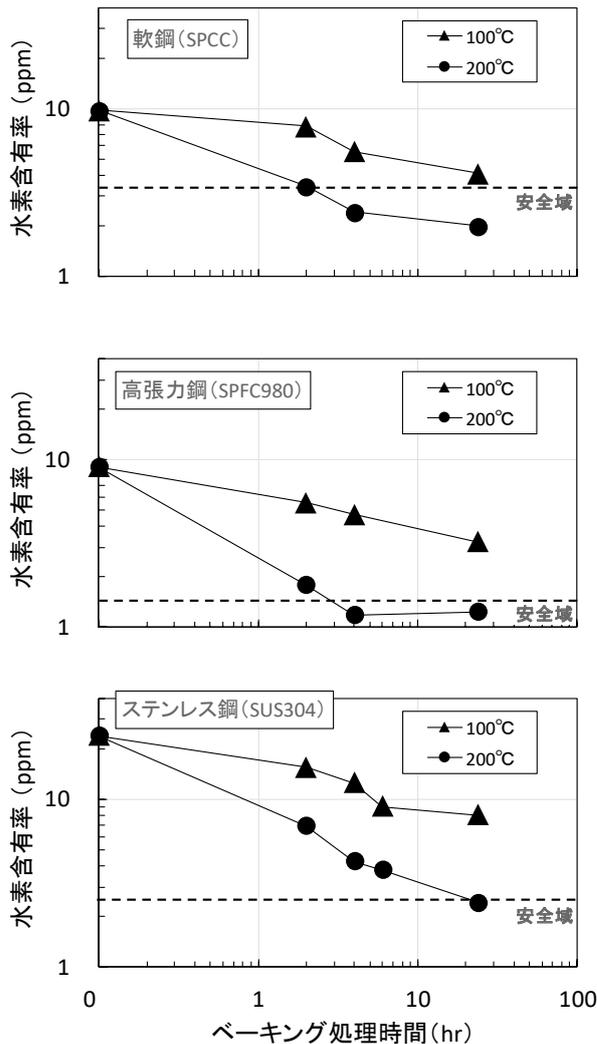


図5 水素含有率に及ぼすベーキング処理時間の影響

の低下傾向が見られたが、その後は低下しなくなった。軟鋼及びステンレス鋼はベーキング処理温度が 200°C でも 24 時間以内では低下傾向が継続した。なお、水素含有率の変化は、横軸を対数とすると直線的に減少している傾向が見られた。

ここで、水素脆化と水素含有率について考察すると、鋼材強度と使用環境による遅れ破壊危険性の関係について文献 10) において図示されていることから、これを参考に今回の試料の安全域を見積もると、軟鋼 (引張強度 約 400MPa) は拡散性水素含有率が約 2ppm 以下、高張力鋼 (約 1000MPa) は約 0.05ppm 以下、ステンレス鋼 (約 600MPa) は約 1ppm 以下となる。この「拡散性水素含有率」と「水素チャージ前の水素含有率」の和の範囲内を「安全域」として図 5 に示した。ベーキング処理温度 200°C の場合、

軟鋼は2時間、高張力鋼は4時間、ステンレス鋼は24時間で安全域に到達したことになり、100°Cの場合はいずれの鋼種も24時間以内では到達しなかったと推定できた。

4. おわりに

実験から得られた結果を整理すると以下のとおりであった。

- ・鉄鋼は、酸洗や電気亜鉛めっきによって水素侵入が起こることを確認した。
- ・ベーキング処理による鋼中の水素放出速度は、処理温度に依存する傾向が見られた。
- ・水素チャージした鋼中の水素含有率は、ベーキング処理時間に対して対数的に減少する傾向が見られた。
- ・鋼の強度と拡散性水素量から水素脆化に対する安全域を見積もったところ、ベーキング処理温度200°Cでは2~24時間の処理時間で安全域に到達する一方、100°Cでは24時間以内に到達しないことが推定できた。

謝 辞

本研究は、公益財団法人 JKA から競輪等の収益の一部である自転車等機械工業振興事業の補助を受けた設備を利用して行いました。

文 献

- 1) 南雲道彦；水素脆性の基礎—水素の振るまいと脆化機構—, 内田老鶴圃, (2008). など成書多数
- 2) 東京都立工業技術センター；技術ガイドめっき製品と水素ぜい性, (1995).
- 3) JISB1044 (2001).
- 4) 鈴木信一、石井信幸、宮川敏夫；亜鉛メッキ高張力鋼の拡散性水素挙動と遅れ破壊, 鉄と鋼, 82(2), pp.170-175(1996).
- 5) 石川雄一；超高真空材料とガス放出速度—ステンレス鋼を中心として—, 真空, 49(6), pp.335-338(2006).
- 6) 藤本憲宏、東康弘、齋藤博之、澤田孝；チオシ

アン酸アンモニウム水溶液で腐食された鋼材への水素侵入, 材料と環境, 60(11), pp.476-478(2011).

- 7) 土信田知樹、高井健一、市場幹之；チオシアン酸アンモニウム水溶液中における PC 鋼棒の水素吸蔵挙動, 材料と環境, 61(6), pp.249-256(2012).
- 8) 鈴木信一、石井信幸、土田豊；高張力鋼の拡散性水素の挙動に及ぼす塑性歪の影響, 鉄と鋼, 80(11), pp.855-859(1994).
- 9) 山崎真吾、高橋稔彦；高強度鋼の耐遅れ破壊特性の定量的評価方法, 鉄と鋼, 83(7), pp.454-459(1997).
- 10) 白神哲夫；鉄鋼材料における水素脆化, 材料と環境, 60(5), pp.236-240(2011).