

---

HT590 級鋼の耐溶融亜鉛めっき割れ性におよぼす合金元素の影響

Effects of Alloying Elements on Liquid Zinc Embrittlement of HT590MPa Class Steel Plate

小関 智也(Tomoya Koseki) 天野 虔一(Keniti Amano)

---

要旨：

H A Z の耐溶融亜鉛めっき割れ性に優れた HT590MPa 級鋼の開発を目的に、割れ感受性に及ぼす合金元素の影響を研究した。(1) 合金元素量で重回帰した式 ( $R\sigma$ ) により、H A Z のめっき割れ感受性が評価できた。(2)  $R\sigma \geq 40\%$  を満足する鋼成分で、実用上の割れは回避できることが拘束継手浸漬試験結果で明らかになった。(3) 低成分化、P、S、Ti および Zr 添加が耐割れ性を向上させた。(4) H A Z 硬さの上昇に伴い耐割れ性は低下した。(5) Zr 添加による耐めっき割れ性の向上は、焼入性抑制による粒界の不鮮明化、粒界近傍に析出する炭化物の微細化およびクラック発生の表面エネルギーの上昇に起因する。

---

Synopsis：

In the hot dip zinc galvanizing process of a high strength steel plate, a crack occurs at the weld heat affected zone due to liquid metal embrittlement (LME). The crack is induced by both a thermal stress during the dip process and steel chemistry. The larger the structure is, such as the power transmission tower, the larger the thermal stress becomes. Hence, it is important to investigate the effect of alloying element on LME of the steel plate. This paper describes (1) the effect of the alloying element of LME of the heat affected zone, (2) the mechanism of cracking caused by LME, and (3) improvement of resistance to LME by Zr addition. Crack susceptibility  $R\sigma$  ( $f_t=400$ ) is expressed as a function of chemical composition of the steel plate. If the value of  $R\sigma$  ( $f_t=400$ ) is larger than 40%, no LME crack occurs. It is confirmed that Zr suppresses the hardenability, decreases the formation of coarse precipitates at grain boundaries, and increases the binding energy of the grain boundary.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

# HT590 級鋼の耐溶融亜鉛めっき割れ性におよぼす合金元素の影響\*

川崎製鉄技報  
25 (1993) 1, 20-26

## Effects of Alloying Elements on Liquid Zinc Embrittlement of HT590 MPa Class Steel Plate



小関 智也  
Tomoya Koseki  
鉄鋼研究所 鋼材研究  
部厚板・条鋼研究室主  
任研究員(課長補)



天野 虔一  
Keniti Amano  
鉄鋼研究所 鋼材研究  
部厚板・条鋼研究室長  
(部長補)・工博

### 1 緒 言

溶融亜鉛めっき処理のなされる送電鉄塔用鋼などには、強度、靱性、溶接性、座屈強度や疲労強度に加え耐溶融亜鉛めっき割れ性に優れることが要求される。本用途の鋼の場合の溶融亜鉛めっき割れは、溶融亜鉛浴に浸漬した鋼材の溶接熱影響部 (HAZ) に発生する微細な粒界割れであり、液体金属脆化の一つで、割れは鋼材の高張力化に伴い顕著になる特徴がある。

高効率送電に使用される送電鉄塔は、高層大型構造物になるため、経済的な鉄塔建設に当たっては、鋼材の高張力化・薄肉化で鉄塔の軽量化をはかる必要があり、また、保守点検や万一の事故の重大さを考えた場合、鋼材はよりいっそう優れた耐溶融亜鉛めっき割れ性を具備することが重要になり、鋭意研究が進められている<sup>1)</sup>。

HAZ の溶融亜鉛めっき割れの要因としては、(1)引張応力の付加、(2)旧オーステナイト粒界の存在、(3)粒界の脆化、(4)基地の硬化などが考えられている。引張応力は、溶接の残留応力、亜鉛浴浸漬時に発生する熱応力であり<sup>2)</sup>、溶接施工管理やめっき処理条件の工夫でその改善がなされているものの、溶融亜鉛めっき割れ性に対する合金元素の影響については十分な知見が得られていない。

以上から、本稿では、耐溶融亜鉛めっき割れ性に優れた HT590MPa 級鋼の開発を目的に、HAZ のめっき割れ感受性に及ぼす合金元素の影響および溶融亜鉛めっき割れ機構を調査・考察したので以下に報告する。

### 要旨

HAZ の耐溶融亜鉛めっき割れ性に優れた HT590 MPa 級鋼の開発を目的に、割れ感受性に及ぼす合金元素の影響を研究した。(1)合金元素量で重回帰した式 ( $R_c$ ) により、HAZ のめっき割れ感受性が評価できた。(2)  $R_c \geq 40\%$  を満足する鋼成分で、実用上の割れは回避できることが拘束継手浸漬試験結果で明らかになった。(3)低成分化、P, S, Ti および Zr 添加が耐割れ性を向上させた。(4)HAZ 硬さの上昇に伴い耐割れ性は低下した。(5) Zr 添加による耐めっき割れ性の向上は、焼入性抑制による粒界の不鮮明化、粒界近傍に析出する炭化物の微細化およびクラック発生の表面エネルギーの上昇に起因する。

### Synopsis:

In the hot dip zinc galvanizing process of a high strength steel plate, a crack occurs at the weld heat affected zone due to liquid metal embrittlement (LME). The crack is induced by both a thermal stress during the dip process and steel chemistry. The larger the structure is, such as the power transmission tower, the larger the thermal stress becomes. Hence, it is important to investigate the effect of alloying element on LME of the steel plate. This paper describes (1) the effect of the alloying element on LME of the heat affected zone, (2) the mechanism of cracking caused by LME, and (3) improvement of resistance to LME by Zr addition. Crack susceptibility  $R_c$  ( $ft=400$ ) is expressed as a function of chemical composition of the steel plate. If the value of  $R_c$  ( $ft=400$ ) is larger than 40%, no LME crack occurs. It is confirmed that Zr suppresses the hardenability, decreases the formation of coarse precipitates at grain boundaries, and increases the binding energy of the grain boundary.

### 2 実験方法

#### 2.1 HAZ のめっき割れ感受性評価試験

Table 1 に示す化学組成範囲の小型鋼塊を溶製し、熱間圧延後、放冷あるいは加速冷却を行い、各圧延鋼板の TS が 590MPa 以上になるよう調整した。その後、Fig. 1 に示す切欠丸棒引張試験を実施して HAZ の溶融亜鉛めっき割れ感受性におよぼす各種合金元素の影響を調査した。鋼板から、Fig. 1(a) に示す丸棒試験片を採取し、溶接熱サイクル再現装置により丸棒の長さ中央部に熱影響部組織を再現した後、Fig. 1(b) に示すように応力集中係数  $K_t=3.3$  になる円周切欠き加工を行った試験片を準備した。付与した熱サイクル

\* 平成 4 年 11 月 10 日原稿受付

Table 1 Chemical compositions of steel studied

|       |  | (mass%) |      |      |       |       |       |       |      |      |      |       |       |        |        |
|-------|--|---------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|--------|--------|
|       |  | C       | Si   | Mn   | P     | S     | Nb    | V     | Cu   | Ni   | Cr   | Mo    | Ti    | Zr     | B      |
| Range |  | 0.02    | 0.03 | 1.00 | 0.013 | 0.002 | tr.   | tr.   | tr.  | tr.  | tr.  | tr.   | tr.   | tr.    | tr.    |
|       |  | 1.35    | 0.40 | 1.90 | 0.030 | 0.020 | 0.041 | 0.073 | 0.50 | 1.00 | 0.30 | 0.20  | 0.020 | 0.030  | 0.0020 |
| Base  |  | 0.07    | 0.25 | 1.60 | 0.016 | 0.002 | 0.035 | 0.045 | —    | —    | —    | —     | —     | —      | —      |
| 2     |  | 0.02    | 0.25 | 1.60 | 0.016 | 0.002 | 0.035 | 0.045 | —    | —    | —    | —     | —     | —      | —      |
| 4     |  | 0.07    | 0.03 | 1.60 | 0.016 | 0.002 | 0.035 | 0.045 | —    | —    | —    | —     | —     | —      | —      |
| 9     |  | 0.07    | 0.25 | 1.60 | 0.016 | 0.002 | 0.035 | 0.045 | —    | —    | 0.20 | —     | —     | —      | —      |
| 12    |  | 0.07    | 0.25 | 1.60 | 0.016 | 0.002 | 0.035 | 0.045 | 0.20 | —    | —    | —     | —     | —      | —      |
| 13    |  | 0.07    | 0.25 | 1.60 | 0.017 | 0.003 | 0.028 | 0.045 | 0.50 | —    | —    | —     | —     | —      | —      |
| 17    |  | 0.07    | 0.25 | 1.00 | 0.017 | 0.003 | 0.028 | 0.045 | —    | —    | —    | —     | —     | —      | —      |
| 19    |  | 0.07    | 0.25 | 1.60 | 0.017 | 0.003 | —     | 0.045 | —    | —    | —    | 0.019 | —     | 0.0010 | —      |
| 23    |  | 0.07    | 0.25 | 1.61 | 0.016 | 0.002 | 0.035 | 0.045 | —    | —    | —    | —     | 0.010 | —      | —      |
| 24    |  | 0.07    | 0.25 | 1.60 | 0.017 | 0.003 | 0.028 | 0.045 | —    | —    | —    | —     | 0.020 | —      | —      |
| A     |  | 0.08    | 0.20 | 1.73 | 0.019 | 0.003 | 0.041 | 0.049 | —    | —    | —    | 0.010 | —     | —      | —      |
| B     |  | 0.07    | 0.28 | 1.61 | 0.019 | 0.003 | 0.033 | 0.060 | —    | —    | —    | —     | —     | —      | —      |
| C     |  | 0.07    | 0.31 | 1.64 | 0.020 | 0.002 | 0.038 | 0.073 | 0.17 | 0.18 | —    | —     | —     | —      | —      |
| E     |  | 0.04    | 0.26 | 1.62 | 0.013 | 0.004 | 0.039 | 0.051 | —    | —    | —    | 0.018 | —     | 0.0012 | —      |
| H     |  | 0.07    | 0.23 | 1.25 | 0.019 | 0.002 | 0.041 | 0.050 | 0.15 | 0.16 | —    | 0.019 | —     | —      | —      |
| S     |  | 0.08    | 0.30 | 1.60 | 0.017 | 0.003 | 0.028 | 0.045 | —    | —    | —    | —     | —     | —      | —      |

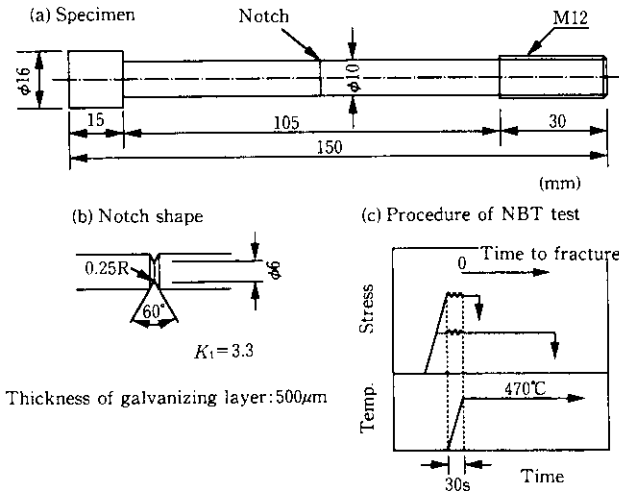


Fig. 1 Experimental procedure of notched bar tensile test (NBT test)

は、1400°Cに急速加熱後、溶接入熱量1.7kJ/mmを想定し、800~500°Cを8~10秒で冷却したものである。その後、切欠き部に電気亜鉛めっきを施した後、Fig. 1(c)に示すように、470°Cで種々の応力に引張保持し、破断時間を求めた。また、比較のため、470°Cで電気亜鉛めっきのない再現HAZ切欠丸棒試験片を引張り、高温での破断強度を求めた。

2.2 実継手での亜鉛めっき割れ試験

上記で求まるHAZのめっき割れ感受性と実継手での割れの相関を調べるため、拘束継手浸漬試験を行った。試験体は、Fig. 2に示すように片側研削した鋼板を十字に組立て、研削面同士の隅肉ビード、黒皮面同士の隅肉ビードになるように試験ビードを置き、その後、拘束ビードを各20ビード交互において拘束継手試験体を製作した。本試験体を溶融亜鉛浴に10min間浸漬し、亜鉛めっき除

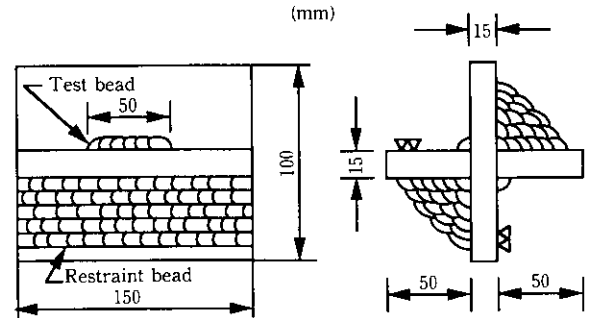


Fig. 2 Details of restraint weldment test specimen for dipping test in molten zinc

去後、カラーチェックで割れの有無、割れ率を測定した。本試験は、ほぼ降伏強度に近い残留応力を試験ビードに負荷する厳しい割れ試験である。HAZの割れ長さ率 (Ratio of crack length) は、以下の式で定義した。

$$\text{割れ長さ率} = \frac{\text{総割れ長さ}}{\text{総試験ビード周長}} \times 100 (\%) \dots\dots\dots (1)$$

2.3 ミクロ組織観察

上記の各試験片を用い、HAZを対象に、光学顕微鏡によるミクロ組織観察、ピッカース硬さ測定、電子顕微鏡による破面のSEM観察、抽出レプリカ法での析出物観察を行った。

3 実験結果

3.1 HAZのめっき割れ感受性評価試験

切欠丸棒引張試験で求めた静的負荷応力と破断時間の関係の一例をFig. 3に示す。高い応力で保持した場合、短時間で破断した。また、鋼種によって、負荷応力-破断時間曲線に大きな差が認めら

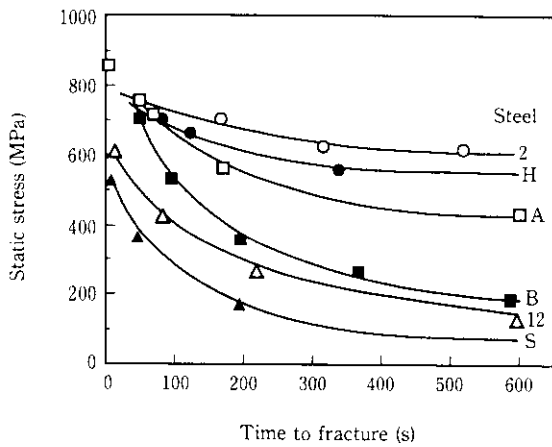


Fig. 3 Relation between time to fracture and applied static stress of various steels obtained by NBT test

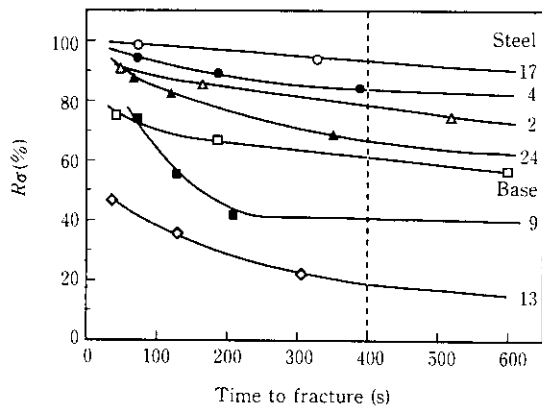


Fig. 4 Relation between the embrittlement parameter ( $R_{\sigma}$ ) and time to fracture of various steels obtained by NBT test

れる。縦軸の負荷応力値を亜鉛めっきなし切欠引張試験片の 470°C における高温強度で除した値 ( $R_{\sigma}$ ) で整理した結果を Fig. 4 に示す。 $R_{\sigma}$  は、高温強度の何割の応力で試験片が保持されていたかを示すものであり、Fig. 4 は、亜鉛による破断強度の時間依存性を表すことになる。

$$R_{\sigma} = \frac{\text{亜鉛付切欠引張試験片の引張負荷応力 (470°C)}}{\text{亜鉛なし切欠引張試験片の破断強度 (470°C)}} \times 100(\%) \dots\dots\dots (2)$$

$R_{\sigma}$  と破断時間 (ft) の関係を示した Fig. 4 の曲線が、上位にある鋼ほど割れ感受性は低い。ここで、実際の亜鉛めっき処理時間が 5 分程度であること、および破断時間が約 400 秒以降の  $R_{\sigma}$ -ft 曲線は時間に依存しないことから、破断時間が 400 秒の時の  $R_{\sigma}$  値を  $R_{\sigma(ft=400)}$  とよび、その鋼材の「亜鉛めっき割れ指数」と定義した。 $R_{\sigma(ft=400)}$  値の大小で鋼種間の割れ感受性の比較が可能になり、 $R_{\sigma(ft=400)}$  値が大きいほど割れ感受性は低い。

成分の影響の一例として、Base 鋼組成に対して C, Mn, B および Zr の各元素を単独に変化した時の  $R_{\sigma(ft=400)}$  と添加量の関係を Fig. 5 に示す。低 C 化や低 Mn 化、Zr の添加が HAZ の耐溶融亜鉛めっき割れ性を向上させ、B 添加は耐めっき割れ性を劣化させる。

再現 HAZ のビッカース硬さと鋼材の  $R_{\sigma(ft=400)}$  値の関係を Fig. 6 に示す。ビッカース硬さが上昇するほど、 $R_{\sigma(ft=400)}$  値は低下し、割れ感受性は高まる傾向にある。しかし、同一硬さでも  $R_{\sigma(ft=400)}$  値が大きくばらついており、溶融亜鉛めっき割れ感受性が硬さのみに依存したものでないことがわかる。

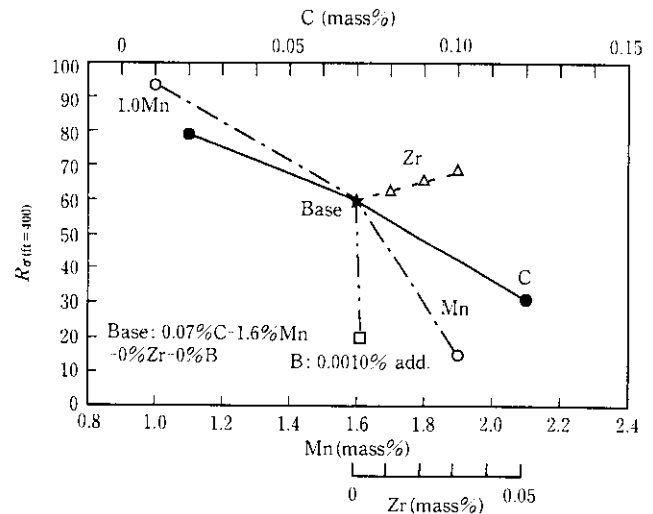


Fig. 5 Effects of C, Mn, Zr and B on the embrittlement parameter ( $R_{\sigma(ft=400)}$ )

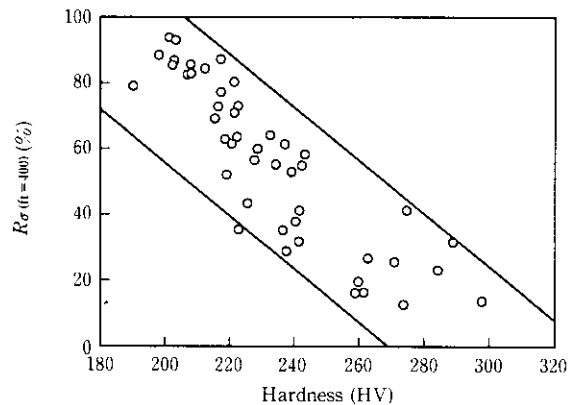


Fig. 6 Relation between Vickers hardness, HV(98N), and the  $R_{\sigma(ft=400)}$  values of synthetic heat affected zone

### 3.2 拘束継手浸漬試験の結果

拘束継手試験体に発生した割れ観察例を Photo 1 に示す。試験ビードのトウ部から発生した HAZ 割れであり、亀裂部には、Photo 2 に示すように亜鉛の存在が EPMA 分析で確認された。

拘束継手浸漬試験後の HAZ 最高硬さと (1) 式で定義する割れ長さ率の関係を Fig. 7 に示す。最高硬さは、圧子荷重を 49N としたビッカース試験機で測定した。本実験条件範囲では、HAZ のビッカース硬さが約 255 以下で割れは発生していなかった。

試験体の鋼板を用いて測定した  $R_{\sigma(ft=400)}$  値と拘束継手浸漬試験による割れ発生の有無の関係を Fig. 8 に示す。実測の  $R_{\sigma(ft=400)}$  値が 40% 以上あれば、拘束継手試験体に割れは発生しないことがわかる。

以上から、切欠付丸棒試験で求まる鋼材の  $R_{\sigma(ft=400)}$  が、

$$R_{\sigma(ft=400)} \geq 40\%$$

を満足すれば、HAZ の溶融亜鉛めっき割れは回避できることが明らかである。なお、 $R_{\sigma(ft=400)}$  と化学成分量の関係を重回帰分析すると、

$$R_{\sigma(ft=400)} = 244 - 265C - 120Si - 82Mn + 530P + 802S - 145Nb - 329V - 49Al - 85Cu - 17Ni - 81Cr - 73Mo + 167Ti + 415Zr - 199072B \quad (\text{mass}\%) \dots\dots\dots (3)$$

が得られ、本式の重相関係数 ( $r$ ) は  $r^2=0.80$  であった。

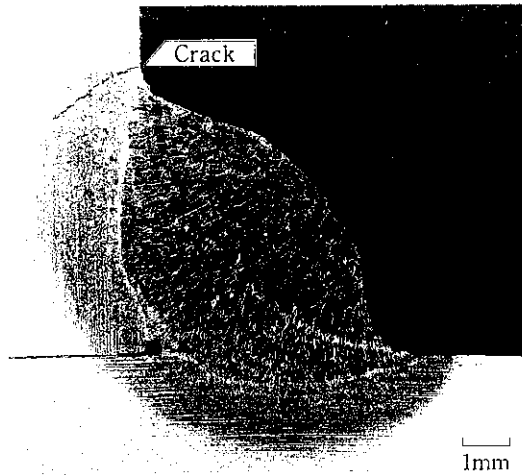
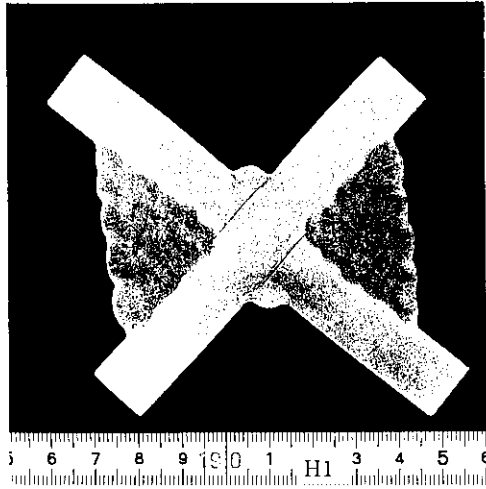


Photo 1 Fracture appearance of specimen after restraint weldment test in molten zinc

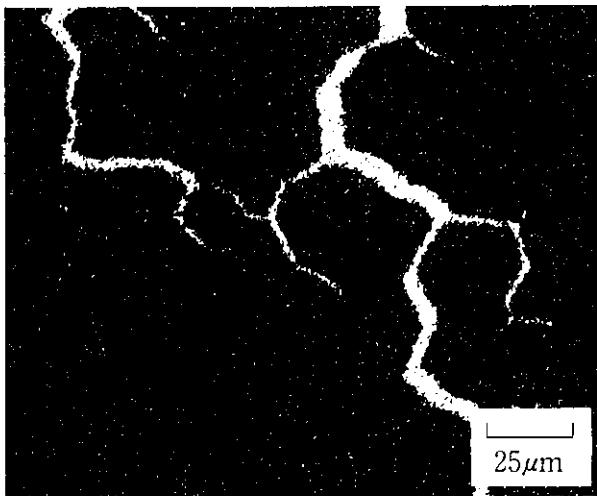


Photo 2 Zinc image by EPMA of typical crack occurred by dipping in molten zinc (steel 19)

#### 4 考 察

HT590MPa 級鋼の HAZ 溶融亜鉛めっき割れは、低成分化、硬さの低下および合金元素の調整で回避できることが明らかになった

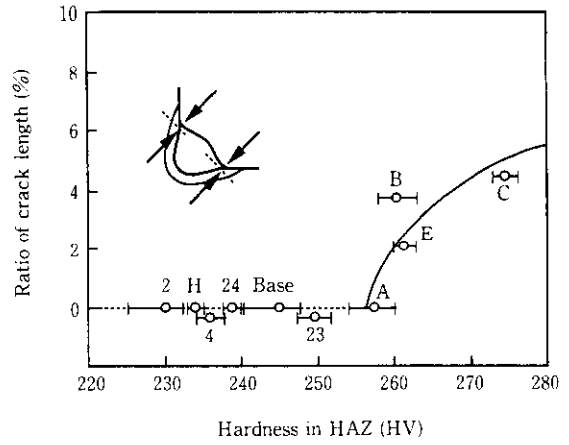


Fig. 7 Relation between the hardness in HAZ and the ratio of crack length defined by formula (1) after the restraint weldment test in Zn bath (Character: steel designation)

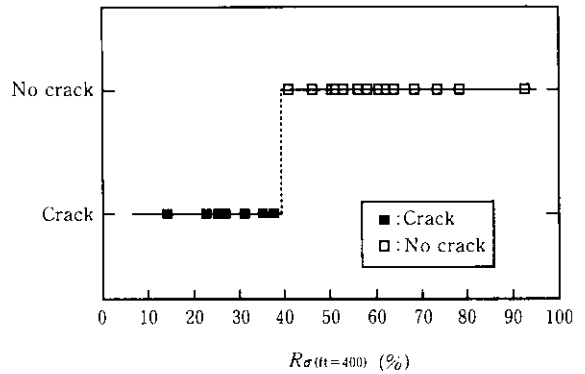


Fig. 8 Relation between the results of restraint weldment tests and the  $R_{\sigma}(t=400)$  values obtained by NBT test

が、以下に溶融亜鉛めっき割れ機構および添加合金元素の影響について考察した。

#### 4.1 溶融亜鉛めっき割れ機構の考察

亜鉛付切欠丸棒試験片を無負荷状態で 470°C に加熱し、亜鉛を溶融した場合には、Photo 3 に示すように単に Zn 合金相が表面に形成されるだけであるが、応力を負荷した状態で亜鉛を溶融させるとき割れが観察されるようになる。き裂は応力方向と垂直方向のみならず、平行方向には進展し、そのき裂経路は旧  $\gamma$  粒界であり、き裂内部には亜鉛が存在している。また、旧  $\gamma$  粒 1 個が単独にマトリックスから剝離している場合もあり、塑性変形で開口したき裂にあとで亜鉛が浸入してできた割れではない。すなわち、亜鉛の浸入とき裂の進展が同時に進行している割れである。

この亜鉛による液体金属脆化は、熱的な拡散機構が律速しているのではなく、化学的な吸着（濡れ）が主機構である<sup>9)</sup>と考えられている。脆化が浴温度によって著しく影響を受けないことや破断時間が数分間の短時間であることから、破壊過程は熱的活性過程（拡散）ではなく、濡れであるとする考えである。

濡れ性に関して、Eboroll & Gregory<sup>9)</sup>、Mclean<sup>9)</sup> および中島<sup>9)</sup> は Fig. 9 に示すように固液界面の表面張力と粒界の界面張力で決まる濡れ角度 ( $\theta$ ) の概念で液体金属割れの解釈を行っている。ここで、表面張力および界面張力は、同じ単位を使えば表面自由エネルギーと数値が一致することから<sup>1)</sup>、濡れ性を自由エネルギーで検討することが可能である。すなわち、粒界エネルギー ( $\gamma_b$ ) と固液相

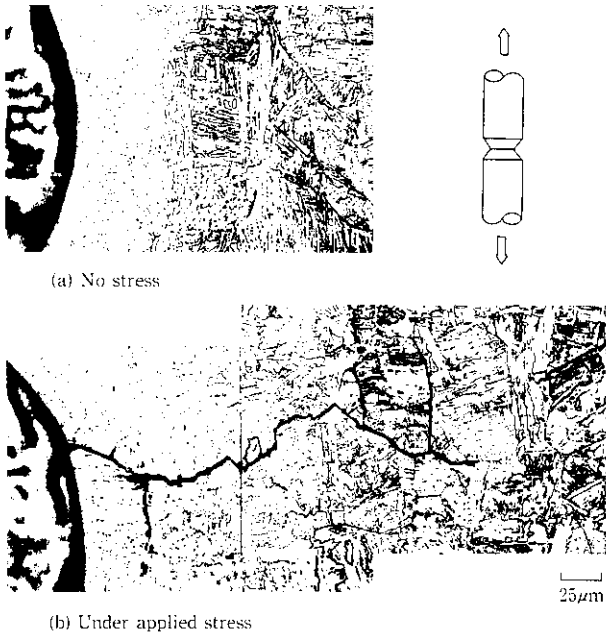
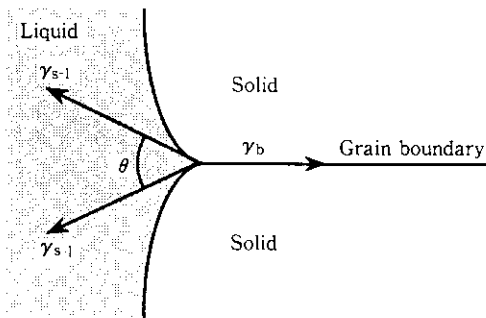


Photo 3 Fracture appearance of notched bar tensile test specimen



$\gamma_{s-l}$ : Surface tension of solid-liquid interface  
 $\gamma_b$ : Interfacial tension of grain boundary  
 $\theta$ : Dihedral angle

Fig. 9 Illustration indicating a dihedral angle calculated by using both  $\gamma_{s-l}$  and  $\gamma_b$

の界面エネルギー ( $\gamma_{s-l}$ ) の間に

$$\gamma_b = 2\gamma_{s-l} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \dots\dots\dots (4)$$

が成立しており、 $\gamma_b < 2\gamma_{s-l}$  の時には、 $\theta > 0^\circ$  のある角度でエネルギー的に釣り合うためき裂は進行しないが、 $\gamma_b \geq 2\gamma_{s-l}$  の時には、液体金属は粒界をどこまでも侵入するという考えである。同時に、Stoloff & Jonston<sup>9)</sup> の説明するように、液体金属がき裂先端に吸着しただけで固体原子間の化学結合力が低下し、微小応力で容易にき裂が進展するという機構の働く可能性もあるし、加えて、粒界上のレジがパイプの役目をし粒界破壊を助長することも考えられる<sup>9,10)</sup>。

亜鉛の表面エネルギーは、Gilman<sup>11)</sup> の測定によれば、 $105 \sim 185 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ 、また、Fe 粒界の表面エネルギーは、Vlack<sup>12)</sup> によって  $\alpha$  界面では  $760 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$  であることが報告されている。これらの数値を (4) 式に代入すると、

$$\cos(\theta/2) = \gamma_b / 2\gamma_{s-l} = \frac{760 \times 10^{-3}}{2 \times 185 \times 10^{-3}} \text{ to } \frac{760 \times 10^{-3}}{2 \times 105 \times 10^{-3}} \\ = 2.1 \text{ to } 3.6$$

になり、液体金属は粒界をどこまでも侵入しうる条件になっている。すなわち、濡れ性が鋼種間のめっき割れ性を左右しているとは考えにくい。

濡れ性が一定で、めっき割れ性を变化させる要因としては、付加応力に対する粒界の抵抗性、すなわち、粒界自体の破壊応力の大小が考えられる。き裂の初期成長に関する Griffith 理論によれば、

$$\sigma = (2E\gamma/\pi C)^{1/2} \dots\dots\dots (5)$$

- C: 潜在き裂長さの 1/2
- $\sigma$ : 破壊応力
- E: ヤング率
- $\gamma$ : 単位面積の表面エネルギー

である。すなわち、破壊応力 ( $\sigma$ ) は、クラック表面エネルギーの上昇、つまり、粒界結合力が大きいほど高くなる。

多結晶体についての Cottrell<sup>13)</sup> や Tetelman<sup>14)</sup> の考察によれば、破壊応力 ( $\sigma$ ) と粒径 ( $d$ ) の間には、

$$\sigma = (4G\gamma/K_y)d^{-1/2} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $G$ : せん断弾性係数

$K_y$ : 定数 = 応力集中係数

の式が成立し、細粒組織鋼ほど破壊応力 ( $\sigma$ ) が大きくなる。一般に、細粒組織鋼材ほど液体金属割れが生じにくいといわれており<sup>15)</sup>、細粒化に伴う破壊応力の増加が耐液体金属割れ性を向上したと考えれば定性的に説明が可能である。

すなわち、鋼材と液体金属の接触で、鋼材表面近傍の粒界結合力が低下し、Griffith 式での破壊応力より小さな応力で破壊する現象が液体金属割れである。さらに、Zn の侵入・拡散は、原子配列の乱れた粒界で主に起こると考えられ、上述の機構と重畳しあって、粒界破壊が引き起こされる。なお、粒界侵入・拡散の過程で脆い金属間化合物が生成し、初期クラックの発生を伴い、割れが助長されることも考えられるが本実験からは明確ではない。

以上の考察から、熔融亜鉛割れの抑制には、クラック発生に関する表面エネルギーの上昇 (粒界結合力の増大)、あるいは、旧  $\gamma$  粒界の原子整合性を高めたり、他の元素で粒界を充填し、物理的に亜鉛の粒界侵入を防ぐという手段が有効であることが示唆される。

したがって、粒界自体が脆化していたり、粒界より粒内の硬さが高く、粒界に応力集中しやすい状態にある鋼材では、熔融亜鉛割れがより発生しやすいことになる。

#### 4.2 添加合金元素の影響

前述の重回帰式 (3) 式によれば、耐熔融亜鉛めっき割れ感受性の向上には、低成分化、P や S の添加、および Zr と Ti の添加が有効であり、B は悪影響をおよぼす。前節の割れ機構考察から、成分増量は、HAZ の粒内を硬化させ、また、焼入性を向上させて旧  $\gamma$  粒界を凍結させるため好ましくなく、B 添加も後者の点で悪影響を及ぼすこと、P と S は、粒界に偏析して存在するため、Zn の拡散を物理的に抑制したこと、および Ti 添加で細粒化したことが考えられる。Zr 添加による耐熔融亜鉛めっき割れ性の向上は本研究の特徴的な結果であり、以下に考察を行なう。

Zr 添加鋼と無添加鋼の再現 HAZ ミクロ組織および切欠付き丸棒引張試験後の破断試料の断面ミクロ組織を Photo 4 に示す。Zr 添加鋼は、ベース鋼に比べて塊状ベイナイトが多く、硬さはわずかに低下し、粒界の不鮮明な組織である。また、Zr 添加鋼と同一の

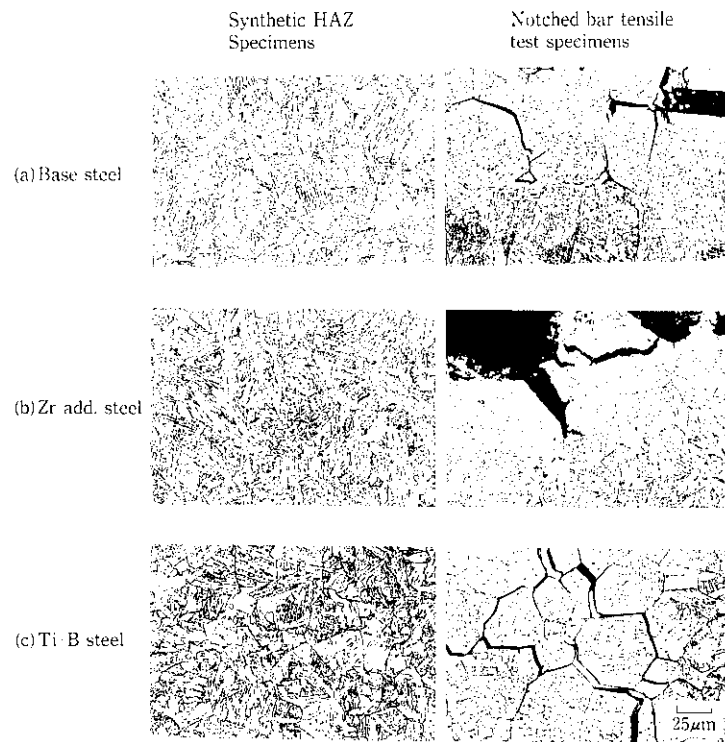


Photo 4 Optical micrographs of synthetic HAZ specimens and specimens after notched bar tensile test

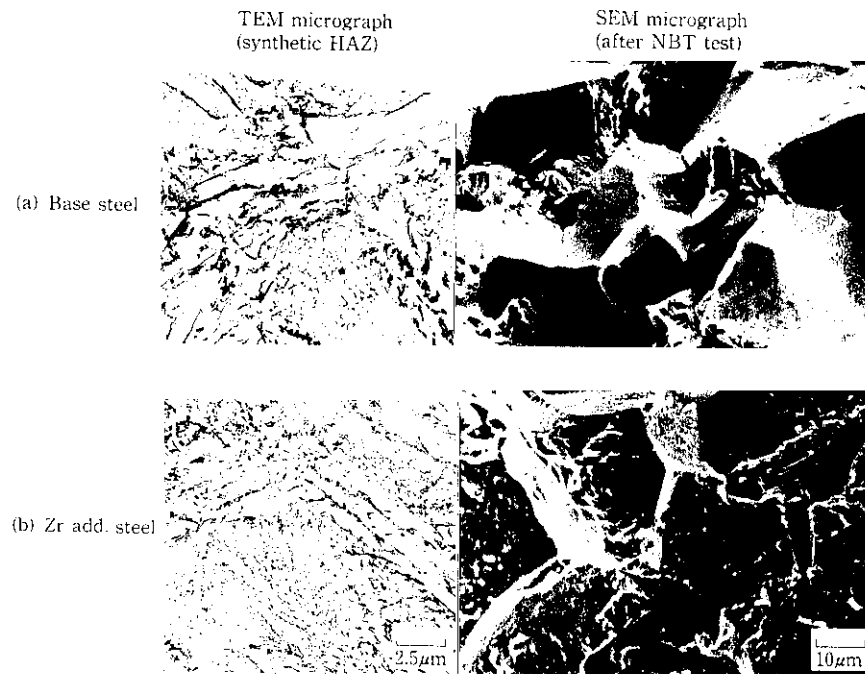


Photo 5 Effect of Zr addition on the TEM micrographs of synthetic HAZ treated by extraction replica method and the SEM micrographs of fractured NBT test specimens

硬さを有する Ti-B 添加鋼と比べた場合、Ti-B 添加鋼は旧  $\gamma$  粒界が凍結した焼入組織であった。切欠付き丸棒引張試験後の破断試料の破壊面は、Ti-B 鋼とベース鋼では明瞭な粒界破壊を示すのに対し、Zr 添加鋼では塑性変形を伴った割れ形態を呈した。

Zr 添加および無添加鋼の HAZ での抽出レプリカ電顕観察結果と切欠付き丸棒引張試験後の破面 SEM 観察結果を **Photo 5** に示す。Zr 添加で、粒界近傍の析出炭化物が均一・微細になり、また、粒界破面上に微細な凹凸が見られ、破壊抵抗がベース鋼より高くなっ

ていることが示唆される。

なお、HAZ の抽出レプリカ電顕観察で Zr 炭窒化物などの析出物が観察されなかったので、Zr は、固溶状態で存在していると思われる。

以上から、Zr 添加効果としては、(1) 焼入性を抑制し、粒界を不鮮明にする。固溶した Zr が、(2) 炭化物の析出を微細・均一にし、粒界自体の脆化を軽減すること、(3) 粒界の結合力を上昇させることが考えられる。Zr 添加効果の概念図を **Fig. 10** に示す。な

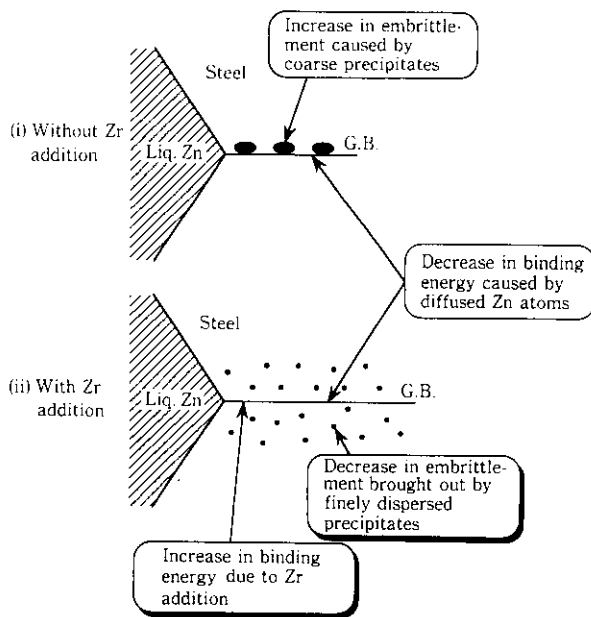


Fig. 10 Schematic illustration indicating the effect of Zr addition on improvement of resistance to liquid zinc embrittlement

お、Zr が粒界の結合力を上昇させるという考えは、太田ら<sup>16)</sup>も指摘している。

すなわち、溶融亜鉛めっき割れ機構として、まとめると以下のようになる。亜鉛の侵入サイトになる旧 $\gamma$ 粒界が存在する調質型高張力鋼や HAZ では、溶融亜鉛の接触・侵入により、鋼材表面部の粒

界結合力が弱められ、引張応力の付加で容易にき裂が発生する。さらに、粒界近傍に粗大炭化物が存在したり、粒内が硬化して粒界へ応力集中しやすい状態にある場合、亜鉛めっき割れがより発生しやすくなる。したがって、鋼材の対策としては、(1)焼入性を抑制し、 $\gamma$ 旧粒界を残存させない、(2)粒界の脆化因子を取り除く、(3)粒界の結合力を上昇させる、(4)粒内・粒界の硬度差をなくす、(5)亜鉛の粒界侵入を防ぐ、ことが挙げられる。低成分化は、(1),(2),(4)に、Bの無添加は、(1)に、PやSの添加は、(5)に、およびZr添加は(1),(2),(3)に影響してそれぞれ耐亜鉛めっき割れ性を向上させる。

## 5 結 言

耐溶融亜鉛めっき割れ性に優れた HT590 MPa 級鋼の開発を目的に、HAZ のめっき割れ感受性に及ぼす合金元素の影響を基礎的に調査した。

- (1) 溶融亜鉛によるめっき割れは、HAZ の粒界破壊であった。
- (2) HAZ の亜鉛めっき割れ感受性は、切欠付丸棒試験で求める  $R_{o(t=400)}$  値の大小で比較可能であり、値が大きいくほど割れ感受性は低く、実用上は  $R_{o(t=400)} \geq 40\%$  であればめっき割れは回避できる。
- (3) 低成分化、P や S 添加、Zr や Ti 添加が耐溶融亜鉛めっき割れ感受性を向上させる。
- (4) HAZ 硬さが高いほど耐溶融亜鉛めっき割れ性は劣化する。
- (5) Zr 添加により、焼入性抑制による粒界の不鮮明化、炭化物の微細・均一析出化、粒界結合力の向上もたらされ、耐溶融亜鉛めっき割れ性が向上した。

## 参 考 文 献

- 1) 藤本盛久, 金沢正午: *JSSC*, **21** (1985) 221, 11-45
- 2) 例えば, 菊池昌利, 家沢 徹: *材料*, **31** (1982) 342, 69-74
- 3) A. S. Tetelman and A. J. McEvily, Jr (宮本博訳): 「構造材の強度と破壊 2」, (1970), 94 [培風館]
- 4) E. Eborall and P. Gregory: *J. Inst. Metal*, **84** (1955), 88-90
- 5) D. Mclean: "Grain Boundaries in Metals", (1957), 99, [Oxford at Clarendon Press]
- 6) 中島守夫: *鉄と鋼*, **46** (1960) 9, 27-32
- 7) R. A. Swalin (上原邦雄, 笠原英志, 佐田登志夫, 篠崎 襄, 中山一雄, 花田桂一, 水野万亀雄, 吉川弘之共訳): 「固体の熱力学」, (1970), 182-189, [コロナ社]
- 8) N. S. Storoff and T. J. Jonston: *Acta Met.*, **11** (1963), 251
- 9) 市ノ瀬弘之: *軽金属*, **20** (1970), 256-265
- 10) 幸島誠一: *金属物理セミナー*, **4** (1980) 4, 155-163
- 11) J. J. Gilman: *J. Appl. Phys.*, **31** (1960), 2208
- 12) L. H. Van Vlack: *J. Metals*, **3** (1951), 25
- 13) A. H. Cottrell: *Trans. AIME*, **212** (1958), 192
- 14) A. S. Tetelman and A. J. McEvily, Jr (宮本 博訳): 「構造材の強度と破壊 1」, (1970), 265, [培風館]
- 15) 菊池昌利, 家沢 徹: *鉄と鋼*, **71** (1985) 5, 474
- 16) 太田定雄, 青田健一, 元田高司: 耐熱金属材料委員会研究報告 (日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会), **20** (1979), 262