

# 大気腐食環境下における遅れ破壊評価方法「HeTsACE<sup>®</sup>」

## Evaluation Method for Hydrogen Embrittlement under Atmospheric Corrosion Environment, HeTsACE<sup>TM</sup>

### 1. はじめに

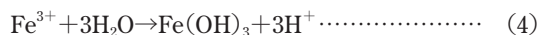
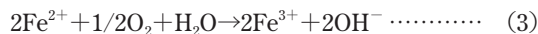
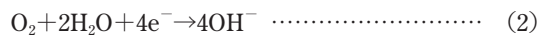
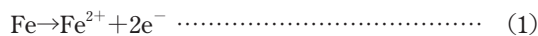
自動車分野では安全性向上，車体軽量化の観点から高強度鋼板の適用が拡大しているが，適用における課題の一つとして遅れ破壊があげられる。遅れ破壊の発生因子は材料・応力・水素量であることが知られているが，自動車走行環境での侵入水素量が分からなかった。そこで JFE スチールでは水素侵入量モニタリング技術<sup>1)</sup>を開発し，実環境の侵入水素量を定量化した。

本稿では前記水素侵入量モニタリング技術で得た水素量に基づき，実験室において実環境での遅れ破壊発生状況を再現できる評価方法，HeTsACE<sup>®</sup>(Hydrogen embrittlement Test to simulate Actual Corrosion Environment)を開発した結果を紹介する。

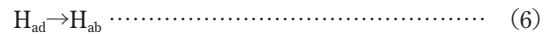
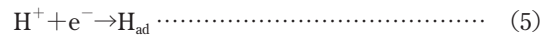
### 2. 遅れ破壊評価手法のコンセプト

#### 2.1 大気腐食環境における鋼材への水素侵入機構

自動車用部材は一般的に塗装が施されているが，チップングや経時的な劣化によって鋼板が腐食環境に露出する部位が生じる。鋼板の露出部に腐食因子である水分と塩化物が付着することで腐食反応が進行するが，これらの反応素過程は以下のとおりである。



式 (1) で示される鉄の溶解反応によって生じた鉄イオンは，式 (3) に示される酸化反応を経たのちに，式 (4) で示される加水分解反応によって錆を形成する過程において水素イオンを生じる。この水素イオンは，式 (5) で示されるカソード反応によって水素原子を生じ鋼板表面に吸着し，その一部が鋼板内部に侵入することとなる。



ここで  $\text{H}_{\text{ad}}$  は鋼板表面に吸着した水素原子， $\text{H}_{\text{ab}}$  は鋼板内部に侵入した水素原子である。水素イオンを生じる式 (4) の加水分解反応は，塩化物イオン濃度が増加すると，クロロ錯体として存在する  $\text{Fe}^{3+}$  による加水分解反応が加速<sup>2)</sup>する。実際の腐食環境における塩化物イオン濃度の増加は，大気の相対湿度が付着塩の潮解湿度付近になる場合に薄い水膜が形成することで起こる。以上のことから，大気腐食環境における水素侵入は鋼板の腐食を生じさせる水分とその反応速度を変化させる温度および水素発生に寄与する加水分解反応を加速させる塩付着量ならびに塩化物イオン濃度を変化させる相対湿度が影響するといえる。

#### 2.2 遅れ破壊評価試験条件

2.1 節に示した水素侵入機構に基づき，試験環境の水素侵入因子を制御することで使用環境を再現する遅れ破壊評価方法，HeTsACEを開発した。図 1 はその試験サイクルである。本試験サイクルは鋼板の腐食を促す高湿工程と水膜が消失する乾燥工程を設けており，乾湿の遷移過程での薄い水膜形成による加水分解反応を生じさせるために，湿度の移行工程を適切に設けているという特徴を有している。また温度は試験期間内で一定とし，塩付着は，週 2 回の頻度で水洗後に一定量を付与する工程を設けることで，水素侵入機構に則した遅れ破壊環境となることを知見した。

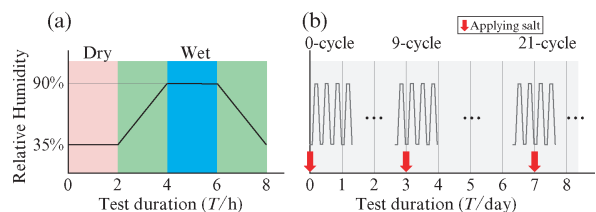


図 1 HeTsACE<sup>®</sup>の試験サイクル (a) 1 サイクル (b) 1 週間  
Fig. 1 Test cycle of HeTsACE<sup>TM</sup> (a) 1 cycle (b) 1 week

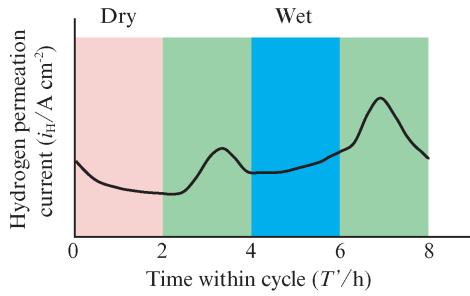


図2 HeTsACE®1 サイクル内での水素透過電流の経時変化

Fig. 2 Changes in hydrogen permeation current within a cycle of HeTsACE™

### 3. HeTsACE®による水素侵入挙動

#### 3.1 温度および塩付着量の影響

HeTsACEにおける水素侵入挙動を調査するために、1470 MPa 級に調整したマルテンサイト鋼を用い、前出の水素侵入量モニタリング技術<sup>1)</sup>により水素透過電流変化を調査した。図2は温度30℃、塩付着量3 g/m<sup>2</sup>条件下での1サイクル内の水素透過電流の経時変化の一例である。図2のとおり、湿度が変化しているタイミングで電流値のピークが出現している。このことは、2.1節に記載したとおり、薄い水膜形成時に塩化物濃度が高くなり加水分解反応が加速したことで、多くの水素イオンが発生した結果、鋼板への侵入水素量が増加したと考えられる。

次に、侵入水素量におよぼす温度および塩付着量の影響を調査する目的で、温度3条件、塩付着量3条件とし試験期間4週間内での侵入水素量の最大値を計測した。ここで侵入水素量は水素透過電流から Fick の拡散方程式に基づいた式 (7) により算出した。

$$C_{ab} = \frac{J_{max} \cdot L}{D \cdot F \cdot d} \dots\dots\dots (7)$$

ここで C<sub>ab</sub> は侵入水素量 (ppm), J<sub>max</sub> は期間中の水素透過電流の最大値, D は水素拡散係数, F はファラデー定数, d は鋼板の密度である。図3は温度30℃、塩付着量10 g/m<sup>2</sup>

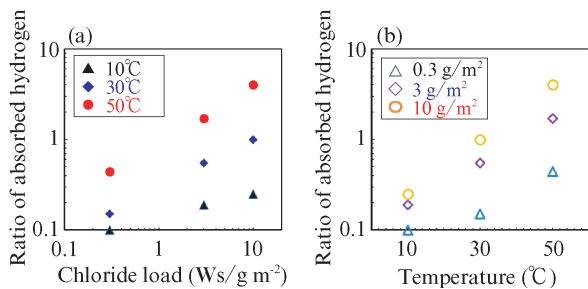


図3 侵入水素量におよぼす環境因子の影響 (a) 塩付着量 (b) 温度

Fig. 3 Influence of environmental factors on amount of absorbed hydrogen (a) Chloride load (b) temperature

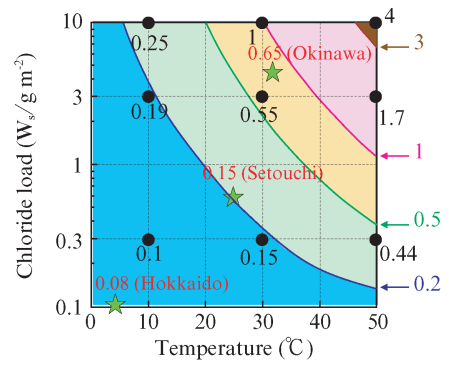


図4 侵入水素量におよぼす環境因子の影響

Fig. 4 Influence of environmental factors on amount of absorbed hydrogen

の条件で得られた水素量を基準とした場合の侵入水素量の比率として整理した。図3のとおり、2.1節の水素侵入機構で述べたように塩付着量および温度が増加するに従い、侵入水素量が増加した。以上の結果から、HeTsACEで試験することで大気腐食の水素侵入機構に則した水素侵入挙動を再現できることが示された。

#### 3.2 実暴露試験との比較

実環境として気候の特徴が異なる北海道(石狩市)、瀬戸内地方(岡山県笠岡市)、沖縄県(うるま市)にそれぞれ水素モニタリングシステムを雨がかららない場所に設置した。試験期間は1年間であり、定期的に鋼板を回収して鋼板表面の塩分付着量を計測した。その期間内に得られた最大の水素量を算出し最大値を得たタイミングの温度と塩付着量を得ることができた。このようにして得た実暴露試験の侵入水素量と、HeTsACEで得られた侵入水素量と比較する。図4は図3の結果に基づき、大気腐食環境における侵入水素量におよぼす環境因子の影響を示した図である。図中●に付記した数字がHeTsACEで得た侵入水素量比である。この結果から温度および塩付着量の水素濃度等高線が作図できる。ここに実暴露試験で得た侵入水素量比を★で記載しているが、実暴露試験で得られる侵入水素量はHeTsACEで得られる結果と良い一致を示していることがわかる。

以上の結果から、遅れ破壊評価のために開発したHeTsACEは、水素侵入機構に則した水素侵入挙動を示し、実環境の温度・塩付着量に応じた侵入水素量を精度よく再現できることを実証した。すなわち、HeTsACEを用いることで、実環境の遅れ破壊特性を実験室内で再現できるといえる。

### 4. おわりに

ここで紹介した遅れ破壊評価方法は腐食環境の水素侵入因子を実験室的に再現することを特徴としているため、冷延

鋼板だけでなく、Znめっき鋼板や他の金属種においても同様の評価が可能である。遅れ破壊特性を適正に評価することで自動車部材への超ハイテン材の適用が拡大し、車体の軽量化・安全性の向上に寄与できることを期待する。

#### 参考文献

- 1) 大塚真司, 水野大輔, 松崎晃. 自動車走行環境における水素侵入量モニタリング技術の開発. JFE 技報, 2018, no. 41, p. 62-67.

- 2) 大村朋彦, 櫛田隆弘, 工藤起夫, 中里福和, 渡部了. 鋼中への水素侵入に影響する環境因子. 材料と環境, 2005, Vol. 54, no. 2, p. 61-67.

#### 〈問い合わせ先〉

JFE テクノリサーチ

マテリアル評価・解析 Division 腐食評価・解析センター

TEL: 044-322-6206 FAX: 044-322-6528