鉄鋼材料の高強度化と防食技術

中山 武典*

* 株式会社神戸製鋼所材料研究所

Corrosion Protection Technology for Improvement of Strength on Steels

Takenori Nakayama*

* Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.

The recent trends on corrosion protection technology for improvement of strength on steels, especially in automotive application, are reviewed. The decrease of susceptibility to environmental cracking, such as, delayed fracture, and corrosion fatigue is the key point for the improvement of strength for quench and temper type high strength steels for high tensile bolts, suspension springs, door beams, etc. Delayed fracture of high tensile bolt steels is minimized by change of lubricant, improvement of Zn electroplating condition, materials improvement such as precipitation of hydrogen trapping site, etc. Corrosion improvement is also very effective for decrease of delayed fracture of door beam steel. Corrosion fatigue life improvement of high strength spring steel is achieved by improving resistance to pitting corrosion and hydrogen embrittlement. Its pitting corrosion is minimized by rust control, and the hydrogen embrittlement by the introduction of a hydrogen trapping sites in the matrix. Corrosion protection of steel sheet for automotive body, tire steel cord, etc. are also reviewed.

Key words: corrosion protection, corrosion fatigue, delayed fracture, perforation corrosion, high strength steel, improvement of strength, automobile, bolt steel, spring steel, tire steel cord, door beam steel

1. はじめに

近年、高層建築、長大橋などの大型構造物から、情報機器、鉄道車両、船舶、自動車などにいたる各種分野で軽量化が要求されている。そのための有効手段の一つとして、機器・構造物を構成する材料の高強度化が指向されている。中でも、構造材料を代表する鉄鋼材料に対する軽量化（高強度化）の期待は大きい^{1)~3)}。しかしながら、以下に述べるように、鉄鋼材料を高強度化するためには、環境強度特性（腐食疲労、遅れ破壊）の改善やよりいっそうの耐食性確保などの防食技術が必要となる。このため、近年、高強度鋼の防食技術に関する研究開発が活発に行われている。本稿では、高強度鋼実現のカギとなっている防食技術の最近の研究動向について自動車材分野の環境強度特性などを中心に紹介する。

2. 鉄鋼材料の高強度化の状況と防食技術の必要性

鉄鋼製品の高強度化の状況とそれに必要な防食技術例を図1に示す。各製品ともに、構造物や機器の軽量化に向けての高強度化が進められているが、特に、遅れ破壊や腐食疲労などの環境強度特性改善の課題が目立っている。孔あき腐食や全面腐食の改善などの要求も示されている。

図2に、機械構造用低合金鋼を代表する4340鋼（Ni-Cr-Mo鋼）の遅れ破壊強度⁴⁾と乗用車懸架ばね用として汎用されているSUP7鋼の腐食疲労強度⁵⁾の各々の引張強度依存性評価例を示す。前者では、引張強さが1200 MPaを越えると遅れ破壊感受性が著しく高まることがわかる。遅れ破壊は、微量の鋼中拡散性水素によるものと考えられており、特にボルト用鋼などの焼入れ焼戻しした高強度鋼に共通して見られる時間依存型の不安定破壊現象である。また、後者では、引張強さを1700 MPaから1900 MPaに増加させると、腐食疲労

* 〒651-2271 神戸市西区高塚台 1-5-5 (1-5-5, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, 651-2271 Japan)

鉄鋼製品例	引張強さ (MPa)					解決課題
	0	1000	2000	3000	4000	
原油タンカー 構造部材 (厚板)	-----▶					腐食疲労
自動車足廻り 部材 (薄板)	-----▶					孔あき腐食
高強度ボルト (線材)		-----▶				遅れ破壊
ドアビーム (薄板)		-----▶				遅れ破壊
長大橋ワイヤ (線材)			-----▶			防食全般
懸架ばね (線材)			-----▶			腐食疲労
タイヤスチール コード (線材)				-----▶		腐食疲労/ 全面腐食
高強度化手段	フェライト 組織制御 組織制御 (マルテンサイト、オーステナイト) フェライト + (マルテンサイト、 固溶強化 フェライト/パーライト) + 加工硬化					

図1 鉄鋼製品の高強度化と防食技術(課題)の代表例

寿命が 1/2 レベルにまで低下することがわかる。この場合、高強度化による軽量化をはかるため、ばねの線径は細くなっており、負荷荷重(最大せん断応力 τ_{max})が 1000 MPa から 1200 MPa にまで増大していることも腐食疲労強度低下の一因と考えられている。

以上のように、鉄鋼材料の高強度化に際しては、一般に、遅れ破壊や腐食疲労などの環境強度特性の改善をはかることが重要である。また、高強度化によって薄肉化にすると許容肉厚(腐食しろ)も薄くなるので、従来以上の耐食性確保も必要となってくる。また、薄肉化相応分の負荷荷重増大にも注意する必要がある。ここで、鉄鋼材料の高強度化を実現するための新たな防食技術が求められる。

3. 鉄鋼材料の高強度化実現のための防食技術の検討状況

3.1 高強度ボルト鋼

先に述べたように、1200 MPa 以上の強度をもつボルトは遅れ破壊感受性が高く、使用が限られている。しかし、自動車用途などでは、ボルトの高強度化によりボルト自体の軽量化に加えて、ボルト取り付け部品の軽量化がはかれることからそのニーズは高く、遅れ破壊を克服するための研究開発が行われている。

図3に、高強度ボルト用鋼の遅れ破壊要因をまとめる。すなわち、遅れ破壊の直接原因は、酸洗いや電気めっきなどの製造工程あるいは使用中の腐食反応などにより侵入した微量の拡散性水素に起因するものと考えられ

図2 4340 鋼の遅れ破壊と SUP 7 の腐食疲労強度の引張強さ依存性

ている。図3に示したように、ボルト成形時に潤滑剤として汎用されているりん酸亜鉛皮膜が遅れ破壊に有害であることが指摘されているが、これは潤滑皮膜中に含まれる“りん”が、焼き入れ加熱時に表面から拡散浸透し(“浸りん”といわれる)、水素浸入を著しく促進するためと考えられている^{6),7)}。図4に、高強度ボルト用鋼

高強度ボルト用鋼の遅れ破壊要因

- ①製造工程（酸洗，電気めっきなど）での水素侵入
- ②実機使用時の腐食反応による水素侵入
（酸性雨，海塩粒子により促進）
- ③潤滑皮膜（りん酸亜鉛処理）による水素侵入促進
（触媒毒作用）
- ④形状的及び腐食ピット形成による応力集中

図3 高強度ボルトの遅れ破壊要因

(SCM440)断面の典型的な浸りん写真を示す。図5に、SCM440の遅れ破壊に及ぼす浸りんの影響についてのラボ試験結果の一例を示す⁶⁾。浸りんにより同鋼の遅れ破壊感受性が著しく高まることがわかる。以上のことから、最近、JIS(B1051)で1300 MPa級以上のボルトに対して浸りん規制が設けられている。浸りん対策として、ボルトの焼き入れ過熱前のりん酸亜鉛皮膜除去（酸洗い，アルカリ脱脂法）やりんを含まない潤滑皮膜剤の使用（石灰，しゅう酸塩皮膜），新鋼材の開発（合金元素調整による水素トラップに有効な微細炭化物の析出，結晶粒の微細化，不純物元素の低減などが開発指針）などが行われている⁷⁾。図4に，浸りんフリー処理（しゅう酸塩皮膜処理）鋼の断面写真例を示す。また，図5に，高強度ボルト用新鋼材（図中A鋼）の遅れ破壊特性評価例を示す。本鋼は，Ni，Moによる耐食性向上，粒界偏析元素であるP低減による粒界強化，Tiによる水素トラップ炭化物形成などより耐遅れ破壊性を高めたものである。

また，前述のように，ボルト防錆のために電気亜鉛めっきがしばしば施されるが，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問題になっている。湯瀬らは，めっきによる拡散性水素低減にはベーキング処理やめっき時の電流効率向上，めっき皮膜の緻密化などが水素低減に効果的なこと，さらには，亜鉛めっき中にも多量の拡散性水素が含まれることから鋼中拡散性水素分析の際には適切なめっき除去を行う必要があることなどを最近報告している（図6参照）^{8)~10)}。

鋼種：SCM440

図4 浸りん層の光学顕微鏡組織観察例

鋼種	化学成分 (mass%)									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	Ti
SCM440	.41	.20	.73	.013	.010		1.01	.18	.03	
A	.40	.06	.52	.007	.005	.30	1.00	.62	.03	.05

図5 高強度ボルト用鋼の遅れ破壊に及ぼす浸りん及び鋼種の影響

3.2 高強度懸架ばね鋼

乗用車用懸架ばねの設計最大応力は，最大せん断応力 (τ_{max}) で1980年に820 MPaから980 MPaレベル，1987年に1080 MPaレベルにまで高められ，現在では1270 MPaレベルの懸架ばねが一部実用化されている。1080 MPaから1270 MPaへの高応力化により約30%のばね重量減がなされるが，高強度化は軽量化だけでなく，居住空間の拡大にも役立っている。しかしながら，図2で示したように，高強度化するためには設計応力増大も加味した腐食疲労特性の改善が必要である。

一般に，鋼の腐食疲労強度低下については，腐食ピットが疲労の起点となってき裂発生を促進するためといわれている¹¹⁾。下津佐らも， $\tau_{max}=1270$ MPa級の高強度懸架ばね鋼の疲労強度と腐食ピットの関係を調べた結果，疲労き裂は素線表面の腐食ピットを起点として発生し，図7に示すように，腐食ピットを低減することにより，疲労特性が著しく改善されることを報告している^{5), 12)}。また，懸架ばね鋼の腐食ピットは素線表面の腐

試料	拡散性水素(ppm)
①基材 (SCM435)	0.018
②めっきまま	0.102
④ベーキング後 (200℃, 8h)	0.048
⑤めっきまま	0.054
⑥ベーキング後 (200℃, 8h)	0.029

②,④: 電気亜鉛めっき皮膜 (めっき厚: 5 μ m) を保持したSCM435鋼
⑤,⑥: 電気亜鉛めっき皮膜を除去したSCM435鋼

図6 昇温式水素分析法による電気亜鉛めっきボルト鋼材の拡散性水素評価例

図7 高強度ばね鋼の腐食ピットと疲労強度の関係

図8 高強度ばね鋼の生成さび(非晶質さび分率)と腐食ピット深さの関係

食生成物の構造・組成と関係があり、図8に示すように、生成さびの構造が非晶質であるほど腐食ピット深さが浅くなることが明らかにされており、腐食疲労改善指針に活かされている^{13), 14)}。

一方、腐食ピット先端では、溶出金属イオンの加水分解反応あるいはさび生成反応によるpH低下が考えられることから、腐食疲労強度への水素の寄与も予想される。そこで、最近、前述の生成さび非晶質化・緻密化による腐食ピット低減と鋼材自身の水素脆化感受性低減の双方の観点より腐食疲労特性を著しく高めた $\tau_{max}=1200$ MPa 級の高強度懸架ばね鋼 (Cu-Ni-Cr-Ti 鋼) が開発実用化されている。本鋼では、Cu, Ni などの添加により、生成さびを非晶質化・緻密化して腐食ピットを低減している。加えて、Ti 添加により、結晶粒を微細化して靱性向上させるとともに、微細析出物を粒内分散して鋼中拡散性水素をトラップして非拡散性とするこ

と、耐水素脆化性、ひいては腐食疲労強度がよりいっそう向上したものと考えられている。図9に、拡散性水素量と水素脆化感受性の関係を示す。本鋼の耐水素脆化性向上には、拡散性水素量低減が寄与していることが示唆される⁵⁾。

3.3 ドアビーム用超ハイテン

ドアビームは、自動車のドア内部に装着され、側面衝突時に衝撃を吸収して乗員の安全性を確保する保安部品である。従来は、590～980 MPa 級の冷延鋼板が多く使用されてきたが、近年では、よりいっそうの安全性と軽量化指向より、1180～1470 MPa の超高強度薄鋼板 (超ハイテン) が用いられ始めているが、強度を大きく高めているため、耐遅れ破壊性が具備すべき重要特性である。超ハイテンの遅れ破壊の低減対策として、岩谷らは、炭素当量低減やマルテンサイト組織の分率増大などの鋼成分・組織制御が有効としている¹⁵⁾。また、岩田

図9 高強度ばね鋼の鋼中拡散性水素と水素脆化感受性

図10 高炭素鋼線材の食塩水中における腐食速度 (CR) の線径 (d) 依存性

らは、実用マイルド環境下での超ハイテンの耐遅れ破壊性を向上させるためには、素材自身の水素脆化感受性改善だけでは不十分であり、成分調整などより、鋼の耐食性（腐食速度）向上や腐食ピット低減を行うことが有効であると報告している^{(16), (17)}。

3.4 自動車足廻り部材

自動車足廻り部材を対象とした薄鋼板では、従来より、岩塩等の道路凍結防止剤が散布される塩害地域での孔あき腐食が問題となっている。合金化溶融亜鉛めっき鋼板や亜鉛系電気めっき鋼板など各種表面処理防錆鋼板が検討される一方で、鋼板自体の耐食性改善の研究開発も行われている。中山らは、生成さびとの関連で、塩化物環境での孔あき腐食に及ぼす合金元素の影響を調べた結果、耐孔あき腐食性の改善には生成さびの非晶質化と塩化物環境特有の β -FeOOH の生成抑制が重要であることをつかみ、そのためには、P, Cu の複合添加、あるいは P-Cu をベースに Si, Ti などの添加が効果的であることを報告している^{(18), (19)}。

3.5 タイヤスチールコード

スチールコードは、自動車用タイヤゴムの補強材料として用いられている高炭素鋼線材（線径：0.15～0.38 mm）であり、その実用に供されている引張強さは 2800～3600 MPa ときわめて高く、最近では、自動車軽量化の観点から、さらに 4000 MPa クラスの高強度材の開発が進められている^{(1), (2)}。耐食性確保には、タイヤゴムとの接着性が重要であり、通常、0.2 μm 厚さ程度のプラスめっきが施されているが、さらなる耐食性/接着性向上を目的に、Cu-Co めっきやプラスめっきへの Co, Ni 等の添加なども検討されている。最近、こうしためっきスチールコード製品の耐食性を迅速定量評価するための電気化学的試験方法が提案されている⁽²⁰⁾。

ところで、最近、阪下ら⁽²¹⁾は、図 10 に示すように、

スチールコード用高炭素鋼線材の腐食速度には顕著な線径依存性があり、線径を細くすると腐食速度が著しく増大することを見出している。これまでに指摘されていない知見であり、高強度化による細径化はきわめて危険であることを警告する。今後、鋼線材の防食設計に、こうした腐食速度の線径依存性を十分考慮されることを期待したい。

4. おわりに

以上、自動車分野を中心に、鉄鋼材料の高強度化の背景とそのために必要な防食技術の研究開発状況の一端を紹介した。こうした取り組みより、自動車分野に対しては、地球環境保護への関心が高まる中で、総重量のおよそ 70% を占める鉄鋼材料の高強度化による軽量化が進められており、燃費向上や CO₂ ガス排出の抑制などの要求に応えつつある^{(1), (2)}。また一方で、1998 年 4 月に完成した明石海峡大橋では、1800 MPa 級の高強度亜鉛めっき鋼線（それまでは 1600 MPa 級）が世界で初めて採用され、使用ワイヤ重量がおよそ 1 万トン軽くなり、その結果、世界最長の中央径間を実現したことも記憶に新しい^{(22), (23)}。本めっき鋼線の防食技術については本誌「長大橋と耐食材料」特集号⁽²³⁾を参照されたい。このように、鉄鋼材料の高強度化の役割は大きく、それを支える防食技術のさらなる進展を期待したい。

(1999 年 5 月 6 日受理)

参考文献

- 1) 中村守文：第 141 回・第 142 回西山記念技術講座，p.183，日本鉄鋼協会（1992）。
- 2) 口石茂松：第 157 回・第 158 回西山記念技術講座，p.1，日本鉄鋼協会（1995）。
- 3) 永井親久：R&D 神戸製鋼技報，42 [1] 1（1992）。

- 4) 山本俊二, 藤田 達: R&D 神戸製鋼技報, **18** [3] 93 (1968).
- 5) 中山武典, 岩田多加志, 長尾 護, 下津佐正貴, 茨木信彦, 稲田 淳: R&D 神戸製鋼技報, **47** [2] 50 (1997).
- 6) T. Hasegawa, T. Nakahara, Y. Yamada, and M. Nakamura: Wire Journal International, **49** (August 1992).
- 7) 並村裕一: 特殊鋼, **44** [12] 34 (1995).
- 8) 湯瀬文雄, 中山武典, 並村裕一, 長谷川豊文: CAMP-ISIJ, Vol.11 (1998) -496.
- 9) 湯瀬文雄, 中山武典: CAMP-ISIJ, Vol. 11 (1998)-1200.
- 10) F. Yuse and T. Nakayama: GALVATECH '98, p.553 (1998).
- 11) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎: 「金属の腐食疲労と強度設計」, p.21, 養賢堂 (1982).
- 12) 下津佐正貴, 大西新一, 外山雅雄, 中山武典: CAMP-ISIJ, Vol. 6 (1993)-838.
- 13) 宮内重明, 中山武典, 泊里治夫, 下津佐正貴, 川口康信: CAMP-ISIJ, Vol. 7 (1994)-1802.
- 14) 下津佐正貴, 茨木信彦, 中山武典, 宮内重明: ばね技術研究会春季講演会講演集, p.33 (1996 年 6 月).
- 15) 岩谷二郎, 岡野洋一郎, 白沢秀則, 澤木慎路: R&D 神戸製鋼技報, **47** [2] 42 (1997).
- 16) 岩田多加志, 中山武典, 泊里治夫, 三村和宏, 中島悟博, 田中福輝: CAMP-ISIJ, Vol. 7(1994)-1606.
- 17) 岩田多加志, 中山武典, 山本貴之, 岩谷二郎: 第 43 回腐食防食討論会講演集, D-112, p.459 (1996).
- 18) 中山武典, 三尾谷一夫, 白沢秀則, 泊里治夫, 佐藤廣士: 鉄と鋼, **76** [8] 1333 (1990).
- 19) T. Yokoi, S. Takeuchi, H. Shirasawa, and T. Nakayama: Proceedings of the International Symposium on Plant Aging and Life, JSCE and NACE, Sapporo (May 15-18, 1995).
- 20) Yen-How Huang: Wire Journal International, **74** (February-1999).
- 21) 阪下真司, 中山武典, 茨木信彦: 材料と環境, **48**, 514-520 (1999).
- 22) 富田大造: 防錆管理, **38** [9] 324 (1994).
- 23) 岡野 哲, 富田幸男, 川西弘明: 材料と環境, **47**, 677-695 (1998).