



# 亜鉛メッキ高張力鋼の拡散性水素挙動と遅れ破壊

鈴木 信一\*・石井 伸幸\*<sup>2</sup>・宮川 敏夫\*<sup>3</sup>

Diffusible Hydrogen Behavior and Delayed Fracture of Zinc-electrogalvanized High Strength Steel  
Nobukazu SUZUKI, Nobuyuki ISHII and Toshio MIYAGAWA

**Synopsis :** Diffusible hydrogen behavior in zinc electrogalvanized high strength steel has been investigated by use of a newly developed hydrogen content determining method for better understanding of delayed fracture of electrogalvanized high strength steel.

For as-electrogalvanized high strength steel, there are two peaks on the hydrogen evolution rate curve at 200°C and 350°C from room temperature to 600°C. After electrogalvanizing and baking at 200°C for 4 hours, 200°C peak becomes very low but 350°C peak shows still the same as before. Hydrogen at 200°C peak is diffusible and relates to delayed fracture of high strength steel. Hydrogen at 350°C peak is undiffusible and does not relate to delayed fracture. Hydrogen diffusion remarkably falls down by electrogalvanized zinc layer. In as-electrogalvanized high strength steel with 8μ zinc layer, diffusible hydrogen content is about 0.23ppm and decreases to 0.03ppm after baking at 200°C for 4 hours.

In as-electrogalvanized and carburized high strength bolt with 8μ zinc layer, there are two peaks on the evolution rate curve at 150°C and 327°C. The former is diffusible hydrogen and its content is 0.69ppm. This diffusible hydrogen decreases to 0.10 ppm after baking at 190°C for 5 hours. It is investigated to show the diagram of relationships about baking time-diameter of bolt-change of initial hydrogen content.

Diffusion coefficient of carburized high strength M8 bolt with 8μ zinc layer at 190°C is about  $2.36 \times 10^{-4} \sim 5.91 \times 10^{-4}$  mm<sup>2</sup>/sec.

**Key words :** delayed fracture ; diffusible hydrogen ; high strength steel ; electrogalvanizing ; baking.

## 1. 緒言

鋼の強度が高くなると、水素に対する感受性が大きくなり水素脆性が発生しやすくなることは良く知られている現象である。一方、高張力鋼の典型的な用途であるハイテンボルトは、防錆を目的として亜鉛メッキ処理されて使用されることが多い。この亜鉛メッキ処理時には水素が材料中に吸収され水素脆性が問題となる。従って水素脆性による破壊の危険が存在する場合には、メッキ後に脱水素処理としてベーリング処理を行ない、吸収された水素を除去することが一般的に行なわれている<sup>1-4)</sup>。

しかしながら、このベーリング処理条件は経験的に指定され実施される例が多く、また、ベーリング処理を行なっても破壊事故が発生したという事例もあるようである。すなわち、ベーリング処理は経験則のみで処理条件を規定するのではなく、メッキ工程での水素吸収状況やベーリング処理による脱水素工程での水素挙動を把握するとともに、材料の水素脆性に対する感受性も考慮してベーリング処理

条件を検討することが重要かつ合理的であることは明白である。

高張力鋼の水素脆性と水素との関係を検討するに際しては、拡散性水素の挙動を把握することが重要であるが、亜鉛メッキボルトにおいて、メッキ処理およびベーリング処理工程での拡散性水素の直接測定による水素挙動に関する研究は見当たらない。

筆者らは新しく開発した水素分析装置を用いて、高張力鋼の拡散性水素の挙動を把握するとともに、遅れ破壊との関係を検討してきた<sup>5,6)</sup>。

本研究は、亜鉛メッキした防食ボルトに関する脱水素処理の指針を得るために、上記水素分析装置を用いて、亜鉛メッキボルトのメッキ処理からベーリング処理工程にいたる水素挙動を明らかにするとともに、水素と遅れ破壊特性との関係からベーリング処理条件を検討することを目的とする。

\* 平成7年8月24日受付 平成7年11月29日受理 (Received on Aug. 24, 1995; Accepted on Nov. 29, 1995)

\* パーカーS・N工業(株) (元新日本製鐵(株)) (Parker S・N Kogyo Corp., formerly Nippon Steel Corp.)

\* 2 新日本製鐵(株)棒線営業部 (現:(財)産業創造研究所) (Bar & Wire Rod Sales Division, Nippon Steel Corp., now Institute of Research and Innovation, 1-6-8 Yushima Bunkyo-ku Tokyo 113)

\* 3 日鉄ボルテン(株) (Nippon Steel Bolten Co., Ltd.)

## 2. 実験方法

### 2・1 亜鉛メッキ高張力鋼に関する実験

供試材はTable 1に示す材料を用いて、直径22mmおよび長さ90mmの試験片とした後、880°C水焼入れ後400°Cにて焼戻し処理を行ない引張強さ117kgf/mm<sup>2</sup>とした。

次に、Fig. 1に示すように、メッキ厚8μの電気亜鉛メッキ処理およびベーキング処理を行ない、各工程での供試材中の水素を測定した。また、旋盤にてメッキ層を除去後の試験片についても水素を測定した。水素測定法は前報<sup>5,6)</sup>と同様にArガスをキャリアーガスとする加熱抽出法であり、600°Cまでの加熱温度と水素放出速度との関係曲線を求めた。この曲線を積分することにより放出水素量を求めることができる。また、メッキ厚を8μおよび15μと変えて、メッキ厚の影響について調べるとともに、メッキされた供試材を長期間大気中に放置し、供試材中の水素量の経時変化を検討した。

### 2・2 亜鉛メッキ高強度炭化ボルトに関する実験

Table 2に示す化学成分の材料を用いて、Fig. 2に示す工程により製造した長さ8mmのM8ボルトを供試材とした。この際、焼戻し温度を変えることによりボルト硬さを変化さ

せ、また、メッキ後のベーキング処理条件を変化させてその影響を検討した。これらのボルトについて2・1に述べた方法により水素放出曲線を測定するとともに、ボルト50本を1セットとして締付を行わない室温に4日間放置し遅れ破壊による破断の有無を調査した。

## 3. 実験結果と考察

### 3・1 亜鉛メッキ高張力鋼の水素挙動

電気亜鉛メッキままの供試材の水素放出曲線、メッキ層を除去した場合の水素放出曲線およびメッキ後200°Cで4時間ベーキング処理した場合の水素放出曲線をFig. 3に示す。亜鉛メッキままの供試材は約200°Cおよび350°C近傍に水素放出ピークが存在する。これを200°Cで4時間ベーキング処理すると、200°Cピークは極めて小さくなるが、350°Cピークは殆んど変化しない。前者すなわち200°Cピークに存在する水素はいわゆる拡散性水素であり、電気亜鉛メッキままの供試材には0.23ppmという多量の拡散性水素が含まれる。これを200°Cで4時間ベーキング処理すると、拡散性水素は極めて少くなり0.03ppmまで低下する。一方、メッキ層を除去した場合、350°Cピークに相当する水素は殆んどなくなり、この水素の大部分がメッキ層に存在していたことがわかる。また、この水素はベーキング処理しても殆んど変化しないので、常温では殆んど動くことがない水素すなわち非拡散性水素であると考えられる。

次に電気亜鉛メッキボルトが実際に使用されることが多い環境である大気中における水素の経時変化を調べた。メッキままあるいはベーキング処理した供試材を、大気中に5ヶ月間放置した後の水素放出曲線をFig. 4に示す。

この結果をFig. 3と比較してみると、メッキままの供試材

Table 1. Chemical composition of high strength steel used (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	B
0.19	0.17	0.81	0.020	0.005	0.71	0.058	0.0026

Table 2. Chemical composition of high strength carburized steel used for bolt (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	Al	B
0.22	0.25	1.43	0.021	0.009	0.05	0.014	0.029	0.0028

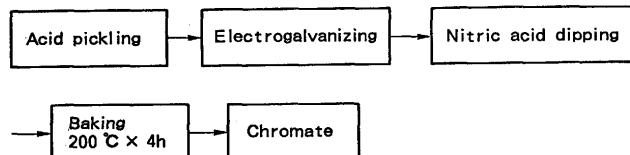


Fig. 1. Process of electrogalvanizing and baking.

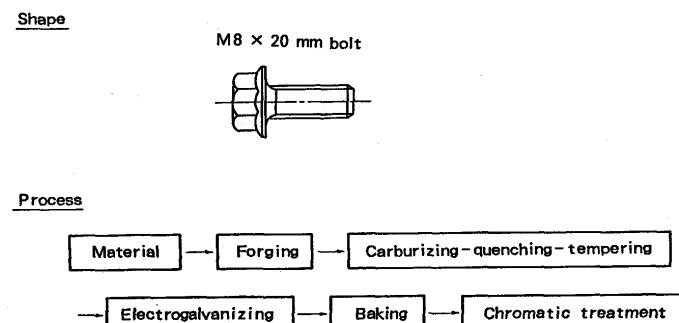


Fig. 2. Shape and manufacturing process of the bolt.

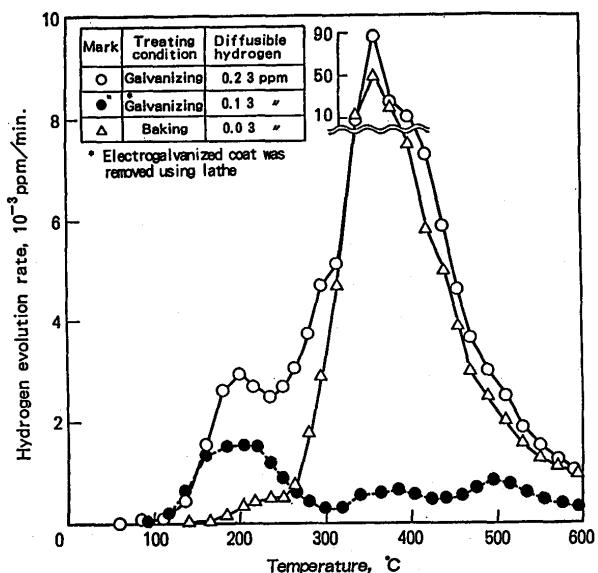


Fig. 3. Influence of process of electrogalvanizing on rate curves for hydrogen evolution.

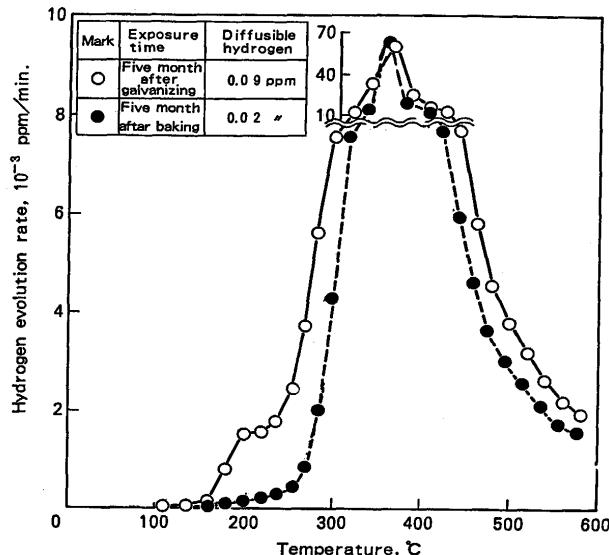


Fig. 4. Influence of atmospheric exposure time after electrogalvanizing on rate curves for hydrogen evolution.

は5ヶ月間の大気中放置により、拡散性水素が漸減する傾向はあるが、それでも依然として0.09ppmの拡散性水素が残存している。一方、ベーキング処理したものは5ヶ月間(3600時間)の大気中放置後も拡散性水素は0.02ppmであり、放置前後において拡散性水素の変化は殆んどないことがわかる。

一方、亜鉛メッキしないで、20%塩酸に20分浸漬後の拡散性水素は0.22ppmであるが、これを大気中に92時間放置すると0.03ppmとなる。このように高張力鋼中の拡散性水素はメッキしていない場合、比較的早く大気中へ放出されるのに対して、メッキ処理した場合は、初期状態に比べればある程度拡散性水素は減少するものの、かなり長期にわたって鋼中に残留する。亜鉛メッキ処理すなわち亜鉛皮膜により、鋼中の拡散性水素の大気中への放出が抑制されることが明らかである。

ここで、亜鉛メッキ高張力鋼の大気中放置あるいは200°Cベーキング処理時の拡散性水素の挙動について検討する。拡散係数 $D_1$ を有する厚さ $\ell_1$ 材と拡散係数 $D_2$ を有する厚さ $\ell_2$ 材の複層材のみかけの拡散係数Dは、(1)式で与えられる<sup>7)</sup>。

$$\frac{\ell}{D} = \frac{\ell_1}{D_1} + \frac{\ell_2}{D_2} \quad (1)$$

ここで、 $\ell_1 + \ell_2 = \ell$

本実験の場合、 $\ell_1 = \ell_{Fe}$ ,  $\ell_2 = \ell_{Zn}$ ,  $\ell = \ell_{Fe} + \ell_{Zn}$ ,  $D_1 = D_{Fe}$ ,  $D_2 = D_{Zn}$ および $D = D_{Fe+Zn}$ とすると、(1)式は(2)式で表される。

$$\frac{\ell_{Fe} + \ell_{Zn}}{D_{Fe+Zn}} = \frac{\ell_{Fe}}{D_{Fe}} + \frac{\ell_{Zn}}{D_{Zn}} \quad (2)$$

ここで、 $\ell_{Fe} = 11\text{mm}$ ,  $\ell_{Zn} = 8\mu$ であり、高張力鋼の常温

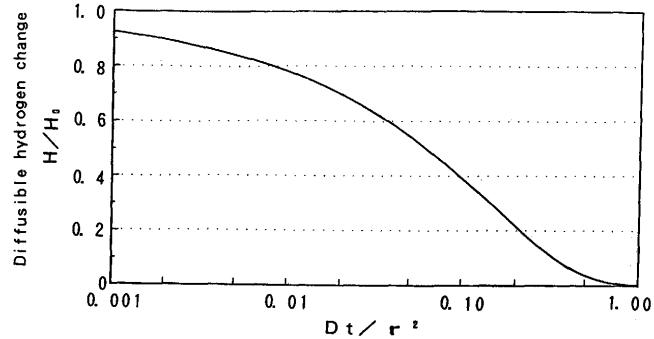


Fig. 5. Change of diffusible hydrogen  $H/H_0$  after baking time  $t$  in the infinite cylinder of radius  $r$  with initial hydrogen content  $H_0$  and diffusion coefficient  $D$ .

での $D_{Fe}$ は前報<sup>6)</sup>で求めた $6.3 \times 10^{-5}\text{mm}^2/\text{sec}$ を用いると、(2)式は(3)式のようになる。

$$\frac{11.008}{D_{Fe+Zn}} = \frac{11}{6.3 \times 10^{-5}} + \frac{0.008}{D_{Zn}} \quad (3)$$

次に、大気中に5ヶ月放置した時の前述の亜鉛メッキ高張力鋼の拡散性水素の実験結果を用いて、 $D_{Fe+Zn}$ を求める。まず、無限円柱における物質拡散の方程式を基礎に<sup>8)</sup>、水素濃度と経過時間の関係を求めると次式で与えられる。

$$\frac{H}{H_0} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2} \exp(-\beta_n^2 Dt/r^2) \quad (4)$$

ここで、 $H$ : 水素濃度  $H_0$ : 初期水素濃度

$D$ : 拡散係数  $r$ : 試片半径  $t$ : 経過時間

$\beta_n$ : 0次のベッセル関数のn次項

(4)式から、 $H/H_0$ と $Dt/r^2$ の関係を求め図示するとFig. 5のようになる。ここで、実験結果より $H/H_0 = 0.09/0.23 = 0.39$ であるから、Fig. 5から $Dt/r^2 = 0.10$ となり、 $D_{Fe+Zn}$ は(5)式で与えられる。

$$\frac{D_{Fe+Zn} \times t}{r^2} = 0.10 \quad (5)$$

ここで、 $t = 150\text{days} = 3600\text{hours} = 1296 \times 10^4\text{sec}$ ,  $r = 11\text{mm}$ であるから、(5)式より $D_{Fe+Zn} = 9.3 \times 10^{-7}\text{mm}^2/\text{sec}$ が得られる。この値と(3)式より、常温での $D_{Zn}$ は $D_{Zn} = 6.9 \times 10^{-10}\text{mm}^2/\text{sec}$ となる。

次に、高張力鋼および亜鉛中における拡散係数の温度依存性を求める。拡散係数Dの温度依存性は、一般に、アレニウスの式に従い(6)式で与えられる。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (6)$$

ここで、 $D_0$ : 拡散定数  $Q$ : 活性化エネルギー

$R$ : ガス定数  $T$ : 絶対温度

塩酸浸漬後の加熱による水素放出曲線から、高張力鋼およ

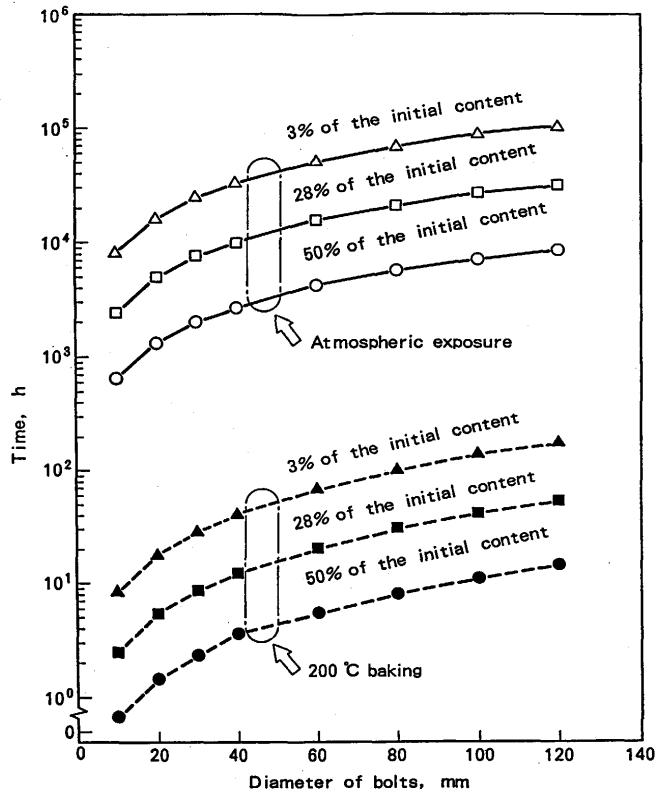


Fig. 6. Relationship between diameter of  $8\mu$  electrogalvanized bolts and atmospheric exposure or  $200^{\circ}\text{C}$  baking time.

び亜鉛中における拡散性水素の活性化エネルギーを求める  
と、それぞれ  $Q_{Fe} = 8000 \text{ cal/mol}$  および  $Q_{Zn} = 11500 \text{ cal/mol}$  が得られる。先に求めた常温におけるそれぞれの拡散係数を用いて、拡散定数  $D_0$  を求めると、それぞれ  $D_0(Fe) = 38 \text{ mm}^2/\text{sec}$  および  $D_0(Zn) = 0.14 \text{ mm}^2/\text{sec}$  となる。結局、高張力鋼および亜鉛中における拡散性水素の拡散係数  $D_{Fe}$  および  $D_{Zn}$  は、それぞれ(7)式および(8)式で与えられる。

$$D_{Fe} = 38 \exp(-8000/RT) \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

$$D_{Zn} = 0.14 \exp(-11500/RT) \dots \dots \dots \quad (8)$$

結局、(7)式、(8)式および(2)式から各温度におけるメッキ厚および試片半径毎の $D_{Fe+Zn}$ を求めることが出来る。また、Fig. 5において水素の初期濃度 $H_0$ の低減割合 $H/H_0$ から、 $Dt/r^2$ を求めることができるので、このDとして $D_{Fe+Zn}$ を用いれば、メッキした高張力鋼に関して各 $H/H_0$ 毎の経過時間 $t$ と直径 $2r$ の関係を求めることができる。このようにして大気中および200°Cベーキング処理時の拡散性水素の経時変化を直径とともに見たのがFig. 6である。

亜鉛皮膜の存在により、鋼中の拡散性水素の大気中への放出が抑制されることは前述した通りであり、この様子がFig. 6で良くわかる。例えば、大気中放置の場合直径が10mmのボルトでは初期濃度の3%程度の拡散性水素にするためには、約1年近くの時間が必要であり、直径が120mmの太径ボルトになると12年以上かかることになる。一方、200°C

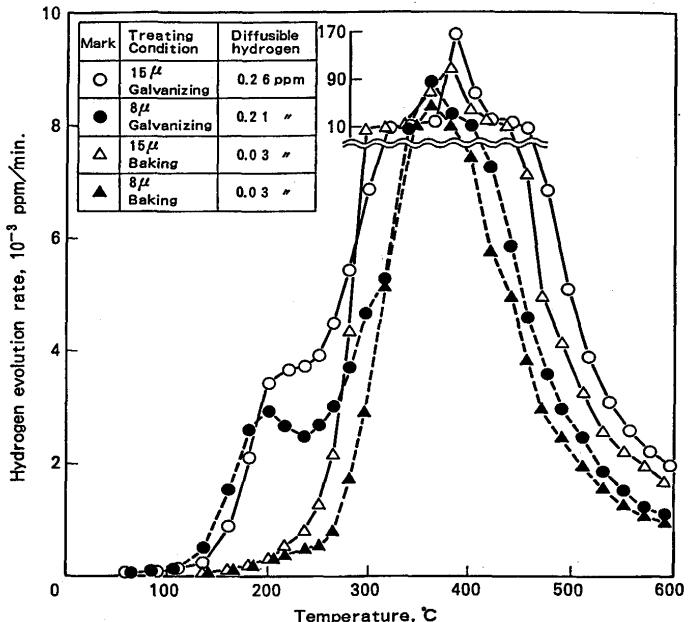


Fig. 7. Influence of thickness of electrogalvanized coat on rate curves for hydrogen evolution.

ベーリング処理の場合は、大気中に比べて約3桁程度必要時間が短くなり、直径10mmの場合、約8.5時間の処理で初期濃度の3%となり、直径が120mmと大きくなっても約180時間程度で初期濃度の3%となる。初期濃度の50%にするに必要な時間を見てみると、直径10mmの場合、大気中では約27日間、また200°Cベーリングでは0.7時間程度となる。鋼の強度が大きくなれば残存する水素は少なくする必要があるが、著者らが提案した高張力鋼の遅れ破壊に関する限界拡散性水素量<sup>5)</sup>とFig. 6のような関係図から、メッキした高張力鋼の脱水素処理に関する指針を得ることが出来る。

次に亜鉛メッキ厚を  $8\mu$  および  $15\mu$  と変えて、メッキ厚の影響を見た。その水素放出曲線を Fig. 7 に示す。メッキ膜厚が  $8\mu$  および  $15\mu$  と厚くなると、拡散性水素は  $0.23\text{ppm}$  から  $0.26\text{ppm}$  へと漸増傾向にあるが、 $200^\circ\text{C}$  で 4 時間のベーキング処理により、拡散性水素は  $0.03\text{ppm}$  を示し、ベーキング処理前の約  $1/8$  程度の微量となり、しかもメッキ厚によらずほぼ一定の値を示すようになる。

### 3・2 亜鉛メッキ高強度漫炭ボルトのベーキング条件と遅れ破壊

浸炭焼入後の焼戻温度を380°Cから440°Cまで変化させた場合のボルトの表面硬さおよび内部硬さをTable 3に示す。ボルト表面は浸炭されているため内部に比べて硬さが大きくなっているが、焼戻温度が417°Cを越えると、表面硬さはHV500以下となり、また、内部硬さはHV350以下を示すようになる。Table 3に示す硬さの異なるボルトのメッキ後のベーリング処理条件と大気中における遅れ破壊の関係をTable 4に示す。遅れ破壊したボルトを×印、遅れ破壊しなかったボルトを○印で示した。

Table 4 の結果によれば、ボルトの焼戻温度が高くなり硬

Table 3. Change of hardness of carburized bolt with varied tempering temperature.

Hardness \ Tempering temp.	380°C	400°C	410°C	420°C	440°C
Surface, HV	546	517	509	482	466
Center, HV	376	364	354	346	314

Table 4. Effect of tempering temperature and baking conditions on the delayed fracture of bolts.

Baking conditions \ Tempering temp.	380°C	400°C	410°C	420°C	440°C
Not baked	×	×	×	×	○
190°C-1h	×	×	○	○	○
190°C-3h	×	○	○	○	○
190°C-5h	×	○	○	○	○

○: No Fracture, ×: Fracture

さが小さくなるにつれて、ボルトは次第に遅れ破壊しにくくなる様子が良くわかる。焼戻温度が380°Cと低くボルト硬さが大きい場合は、190°Cで5時間のベーキング処理を行なっても遅れ破壊が発生する。一方、焼戻温度が440°Cと高く硬さも小さい場合は、本実験条件下ではベーキング処理しなくとも遅れ破壊は発生しない。表面硬さがHV500以上の浸炭した電気亜鉛メッキボルトは、190°Cで少なくとも3時間以上のベーキング処理をしなければ、遅れ破壊の危険が存在することがわかる。

次に水素の加熱放出挙動に及ぼすベーキング処理時間の影響をみたのがFig. 8である。ここで400°Cで焼戻処理したボルトを供試材とした。Fig. 8に示す水素放出曲線において、浸炭した高強度ボルトの場合、加熱温度150°Cおよび327°C近傍に水素放出のピークがみられる。前者に位置する水素がいわゆる拡散性水素であり、遅れ破壊にかかわる水素と考えられる。この拡散性水素の測定結果をTable 5に示す。ベーキング処理前の電気亜鉛メッキ高強度浸炭ボルトには0.69 ppmという多量の水素が含まれるが、これを190°Cで1時間ベーキング処理すると0.22 ppm、同じく3時間処理により0.14 ppmと拡散性水素が著しく減少するが、5時間処理しても0.10 ppmの拡散性水素が存在することは注意を要する。これらの結果をベーキング時間とともに図示するとFig. 9のようになる。拡散性水素はベーキング時間の対数とともにほぼ直線的に減少し、190°Cベーキングの場合、拡散性水素を0.05 ppm以下にするためには、ベーキング処理時間は約10時間以上必要である。

Fig. 8の水素放出曲線において、327°C近傍にある水素はベーキング処理によても、あまり減少しない。400°C焼戻ボルトが190°Cでの3時間ベーキング処理により遅れ破壊しなかったことから、水素放出曲線においてみられる327°C近傍の水素は遅れ破壊にかかわることはないと考えられる。

次に、Table 5あるいはFig. 9の結果から、亜鉛メッキ層

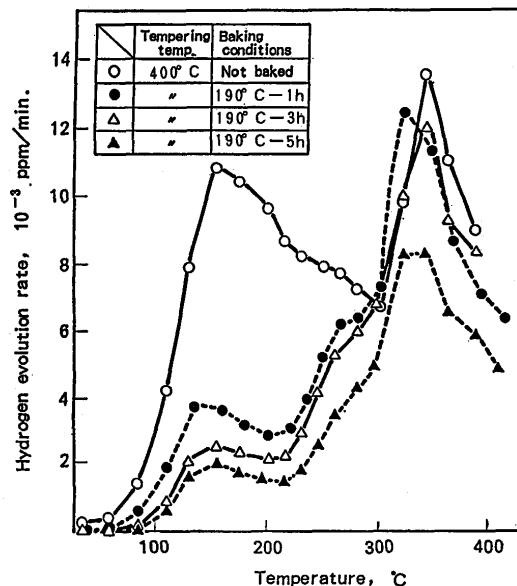


Fig. 8. Influence of baking conditions on rate curves for hydrogen evolution.

Table 5. Effect of baking conditions on residual diffusible hydrogen.

Baking conditions	Diffusible hydrogen, ppm
Not baked	0.69
190°C-1h	0.22
190°C-3h	0.14
190°C-5h	0.10

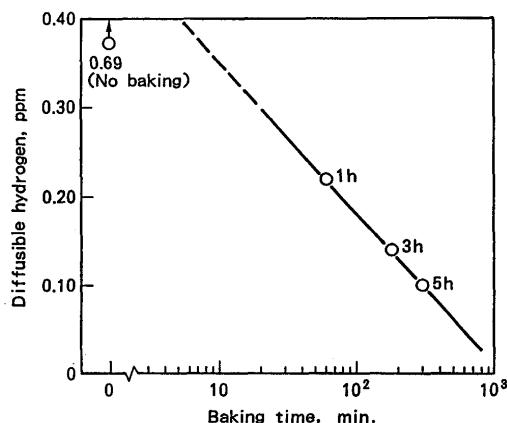


Fig. 9. Residual diffusible hydrogen after baking for various time at 190°C.

を有する高強度浸炭鋼の190°Cにおける拡散係数を求めてみる。水素濃度と経過時間の関係は(4)式またはFig. 5に示す通りである。一方、Table 5あるいはFig. 9の実験結果から、 $H/H_0$ を求めるときTable 6のようになる。この $H/H_0$ 値を用いて、Fig. 5から $Dt/r^2$ を求めるとき、同じくTable 6に示す値が得られる。すなわち、ベーキング処理時間が1時間、3時間および5時間となるにつれて、 $Dt/r^2$ の値はそれぞれ0.13、0.21および0.27となる。ここで、 $r$ は4 mm、 $t$ は各ベーキング処理時間であるから、この $r$ と $t$ を用いて $D_{Fe+Zn}$ を求める

Table 6. Effect of baking time on hydrogen content and diffusion coefficient of Zn-plated carburized bolt.

Baking time (hr)	1	3	5
Diffusible hydrogen content H (ppm)	0.22	0.14	0.10
Change of diffusible hydrogen H/H <sub>0</sub> (H <sub>0</sub> =0.69ppm)	0.32	0.20	0.15
Value of Dt/R <sup>2</sup>	0.13	0.21	0.27
Diffusion coefficient D <sub>Fe+Zn</sub> (mm <sup>2</sup> /sec)	5.91×10 <sup>-4</sup>	3.10×10 <sup>-4</sup>	2.36×10 <sup>-4</sup>

Table 6 に示す値が得られる。本計算モデルによれば、ベーキング処理時間にかかわらず、拡散係数は一定値を示すべきであるが、得られた値は  $2.36 \times 10^{-4} \sim 5.91 \times 10^{-4}$  mm<sup>2</sup>/sec と比較的狭い範囲におさまっており、実験範囲内でのバラツキであると考えられる。すなわち、8 μの電気亜鉛メッキした高強度浸炭鋼の190°Cにおける水素の拡散係数D<sub>Fe+Zn</sub>は  $D_{Fe+Zn} = 2.36 \times 10^{-4} \sim 5.91 \times 10^{-4}$  mm<sup>2</sup>/sec程度である。

#### 4. 結語

引張強さ117kgf/mm<sup>2</sup>の高張力鋼に電気亜鉛メッキ処理およびベーキング処理を行い、各処理工程での水素挙動、メッキ厚の影響および大気中放置の影響について検討した。

また、電気亜鉛メッキした高強度浸炭ボルトの遅れ破壊特性に及ぼす焼戻温度の影響およびベーキング処理温度と処理時間の影響および拡散性水素挙動について検討した。得られた結論は以下の通りである。

(1) 電気亜鉛メッキしたままの高張力鋼の加熱による水素放出曲線において、約200°Cおよび350°C近傍に水素放出ピークが存在する。また、この電気亜鉛メッキ高張力鋼を200°Cで4時間ベーキング処理すると、200°Cピークを示す水素は極めて小さくなるが、350°Cピークの水素は殆んど変化しない。前者すなわち200°Cピークの水素は遅れ破壊にかかわる拡散性水素であり、電気亜鉛メッキまでの場合、0.23ppmの水素が存在する。これを200°C×4時間ベーキング処理した場合、拡散性水素は0.03ppmと極めて少なくなる。一方、350°Cでピークを示す水素は主にメッキ層に存在し、遅れ破壊には関係のない非拡散性水素である。

(2) 電気亜鉛メッキした高張力鋼の大気中における拡散性水素の経時変化は、メッキままの場合、漸減する傾向にあるが、5ヶ月後でも0.09ppm程度残存する。また、200°Cで4時間ベーキング処理した場合は、5ヶ月放置後の拡散性水素は0.02ppmであり、5ヶ月放置前後において殆んど変化しない。

(3) 電気亜鉛メッキしない高張力鋼の塩酸浸漬後の大気中における拡散性水素の放出は、メッキ処理した場合に比

べて、比較的速く放出される。すなわち、亜鉛メッキ皮膜の存在により、鋼中の拡散性水素の大気中への放出が大きく抑制される。

(4) 電気亜鉛メッキした高張力鋼におけるベーキング処理時間—ボルト直径—拡散性水素の初期濃度の低減割合の関係図を求めた。著者らが提唱した高張力鋼の遅れ破壊における限界拡散性水素とこの関係図から、亜鉛メッキした高張力鋼のベーキング処理条件の指針を得ることが出来る。

(5) メッキ厚を8μから15μと厚くすれば含有される拡散性水素は漸増傾向にあるが、200°C×4時間のベーキング処理により0.03ppmとなり、ベーキング処理前の約1/8程度まで減少し、しかもメッキ厚によらずほぼ一定である。

(6) 電気亜鉛メッキ処理した高強度浸炭ボルトは焼戻温度が高くなるにつれて、遅れ破壊特性は良くなるが、浸炭後の焼戻温度が380°Cと低くボルト硬さが大きい場合は、190°Cで5時間のベーキング処理を行なっても遅れ破壊が発生する。表面硬さがHV500以上の浸炭した電気亜鉛メッキボルトは190°Cで少なくとも3時間以上のベーキング処理をしなければ遅れ破壊の危険が存在する。

(7) 電気亜鉛メッキ処理した高強度浸炭ボルトの加熱による水素放出曲線において、約150°Cおよび327°C近傍に水素放出のピークがある。前者が遅れ破壊にかかわる拡散性水素である。0.69ppmの拡散性水素を含むベーキング処理前のボルトを、190°Cで1時間および3時間ベーキング処理すると拡散性水素は、それぞれ0.22ppmおよび0.14ppmとなる。さらに5時間ベーキング処理しても、0.10ppmの拡散性水素が存在する。0.05ppm以下とするためには、約10時間以上のベーキング処理時間が必要である。

(8) ベーキング処理時間と拡散性水素の関係から、8μの亜鉛メッキ層を有する高強度浸炭M8ボルトの190°Cにおける水素の拡散係数D<sub>Fe+Zn</sub>は  $D_{Fe+Zn} = 2.36 \times 10^{-4} \sim 5.91 \times 10^{-4}$  mm<sup>2</sup>/sec程度である。

本研究を遂行するに当たって、高張力ボルトの提供や有益な助言等でご協力を頂きました日鉄ボルテン(株)殿他関係者の皆様に御礼申し上げます。

#### 文 献

- Boeing Document T6-2406, D6-24926
- Douglas Document TER-32790
- ISO 4042 (Threaded Components-Electroplated Coatings-1989)
- JIS H8610-1991(電気亜鉛めっき)
- 鈴木信一, 石井伸幸, 宮川敏夫, 原田宏明: 鉄と鋼, 79 (1993), 227.
- 鈴木信一, 石井伸幸, 土田豊: 鉄と鋼, 80 (1994), 855.
- J.Crank: The Mathematics of Diffusion (Second Edition), Oxford University Press, (1975) 273.
- H.S.Carslaw and J.C.Jaeger: Conduction of Heat in Solids (Second Edition), The Clarendon Press 199.