亜鉛めっきした高張力鋼の水素脆化挙動及びシリカ共析の影響

平松 実*, 助台栄一**, 川崎仁士*, 中山 豊***

Hydrogen Embrittlement Behavior of Zinc Electroplated High Strength Steel and the Effects of Silica Codeposition

Minoru HIRAMATSU*, Eiichi SUKEDAI**, Hitoshi KAWASAKI* and Yutaka NAKAYAMA***

The hydrogen embrittlement of 145 kgf/mm²-class high strength steel was evaluated, with the concomitant measurement of hydrogen absorbed during pretreatment and zinc plating of the steel using zincate bath with or without suspended silica particles. It was found that almost all of the absorbed hydrogen was located in the plated zinc layer and at the zinc/steel boundary layer of a thickness of less than 100 μm . During a series of tensile tests conducted using a notched tensile test piece at strain rates of from 4.2×10^{-5} to $4.2 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$, a clear relationship was established between hydrogen content and tensile strength. Thus it was concluded that the tensile test can be used as a quick method of evaluating hydrogen embrittlement. When 0.018 μm silica particles were codeposited with zinc in an amount of only 0.2 wt %, the notch-tensile strength as well as elongation were much greater than with plain zinc coated steel. This effect may be ascribed to the dispersed particles lowering the diffusion barrier height for hydrogen diffusion.

Key Words : Hydrogen Embrittlement, High Strength Steel, Electroplated Zinc-Silica Composite

1. 緒 言

高張力鋼ボルトやバネ材等に亜鉛めっきを施すと、めっき前処理及びめっき中に吸収された原子状水素により、母材が水素脆化を起こすことはよく知られている¹⁾。特に、強度の高い鋼ほど水素脆化に敏感であるといわれている²⁾。これは、六方稠密構造を有する亜鉛めっき層が水素をほとんど透過させない性質を有するため³⁾、亜鉛めっき層によって鋼中に閉じ込められた吸蔵水素原子が、引張応力環境下で母材の応力集中個所に集まり内部応力を高めるために、転位の移動を促進させる。その結果、応力集中個所で塑性変形が局所的に生じ、破壊を生ぜしめると考えられている⁴⁾。これらの対策として、一般的にはめっき直後に200℃前後の温度で数時間のベーキング処理を行い、鋼中の水素を外部へ放出させることにより、水素脆化の防止を図っているが、亜鉛めっき皮膜の難水素透過性のため、ある時間経過後に突然に遅れ破壊を生じることが経験されている。また、低水素脆化のめ

っきとしては、カドミウム、カドミウム-チタン合金めっき、亜鉛-ニッケル合金めっき等がよく知られているが、低水素脆性に優れている理由として、めっき皮膜のポーラス性及び水素透過性が大きな要因と考えられている^{5),6)}。

これらのことは、亜鉛めっき皮膜中への微粒子共析により、亜鉛めっき皮膜の難水素透過性にもとづく水素拡散障壁を小さくできれば、母材からの水素放出が容易になり、水素脆化が低減されることを示唆している。著者らは、これまでに亜鉛めっきの耐食性及び高分子皮膜との接着性を改善するため、シリカ粒子を共析させた亜鉛-シリカ複合めっきについて検討してきたが^{7),8)}、共析したシリカ粒子が水素放出に有効に作用すれば、水素脆化の低減が期待できる。

一方、めっきした高張力鋼の水素脆性の評価方法としては、曲げ試験、最大引張強さの75%の静荷重を負荷するノッチ引張試験、ストレスリングテストなどが報告されているが⁹⁾、水素吸蔵量と関連づけて検討した報告は少ない。

本研究では、こうした観点から、まず、めっき試料中の水素吸蔵量及び引張試験の試験片形状と歪速度について検討した。次に、各種の亜鉛めっきの中でも水素脆化度が高いと考えられているジンケート浴からの亜鉛めっきについて⁹⁾、陰極電解脱脂、酸洗及び亜鉛めっきが高張力鋼の水素脆化に及ぼす影響を検討するとともに、ジンケート亜鉛/シリカ懸濁浴からのシリカ共析による水

* 岡山県工業技術センター (〒701-01 岡山県岡山市今保661-2)

Industrial Technology Center of Okayama Prefecture (661-2, Imabo, Okayama-shi, Okayama 701-01)

** 岡山理科大学工学部 (〒700 岡山県岡山市理大町1-1) Fac. of Eng., Okayama Univ. of Science (1-1, Ridai-cho, Okayama-shi, Okayama 700)

*** 大阪府立大学工学部 (〒591 大阪府堺市百舌鳥梅町4-804) College of Eng., Univ. of Osaka Prefecture (4-804, Mozu-umemachi, Sakai-shi, Osaka 591)

Table 1 Chemical composition of steel sample (wt %).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.89	0.33	0.47	0.020	0.018	0.01	0.03	0.15

Fig. 1 Shape of tensile test piece.

素脆化の低減効果を調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には、最大引張強さ 145 kgf/mm² 及び破断ひずみ 19% の炭素工具鋼 (SK 5) を用いた。その化学組成を表 1 に示す。引張試験片は、図 1 に示すように板状試験片の中央部両端に深さ 1.5 mm の V ノッチ (ノッチ角 60 度、切欠底の半径 0.2 mm) を付けたもの (以下、ノッチ試験片と称する) 及び平行部にノッチを付けてないもの (以下、平滑試験片と称する) の二種類の形状のものを用いた。水素分析用試料には、50×30×1.5 mm の形状のものを用いた。これらの試験片を #400 番までのエメリー研磨及び 200℃ で 6 時間の真空焼鈍を行った後、以下のめっき実験に供した。

2.2 めっき前処理条件及びめっき試料の作製

めっき前処理は鋼中への水素吸収量を変化させるため、前処理 I (陰極電解脱脂 2 A/dm² × 6 秒 : 酸洗 HCl 濃度 1.2 N × 3 秒), 前処理 II (同左 60 秒 : 30 秒), 前処理 III (同左 600 秒 : 300 秒) の三通りに前処理時間を変えた。電解脱脂浴組成は、水酸化ナトリウム 30 g/L, 炭酸ナトリウム 20 g/L, オルソケイ酸ナトリウム 30 g/L, 界面活性剤 (日鉱メタルプレーティング特製, ポリチオン) 1 mL/L から成る。亜鉛めっきはジンケート浴 {NaOH 110 g/L, ZnO 10 g/L, 光沢剤 (日本ディブソール特製, NZ-60) 6 mL/L} 及び硫酸浴 (ZnSO₄·7 H₂O 288 g/L, H₃BO₃ 25 g/L, NH₄Cl 27 g/L) から、2 A/dm² の直流定電流で、平均めっき厚が 9 μm になるようにめっきを行った。分散粒子としては、公称粒径 0.018 μm (多木製肥特製, ビタシール #1500) のシリカ粒子を用いた。亜鉛-シリカ複合めっきは、ジンケート浴中にこれらのシリカ粒子 50 g/L を懸濁かくはんさせためっき浴から、亜鉛めっきと同じめっき条件で作製した。めっき後、試料を 1% 硝酸溶液中で 5 秒間、浸せき処理した。めっき後のベーキングは、熱風乾燥器中において 200℃ で 6 時間行った。

2.3 水素脆性の評価

引張試験はサーボバルサ (新潟津製作所製, EHF-EA 5) を用いて、室温で行った。歪速度は $4.2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ の間で変化させた。なお、ノッチ試験片の歪速度は、ノッチ底半径が 0.2 mm であるので、平行部の長さを 0.3 mm に見積り、決定した。一部の試験ではノッチ試験片に、最大引張強さ ($\sigma_{U.T.S.}$) の 75% の静荷重を負荷し、破断までの時間を測定した。

水素分析には、LECO 社製 RH-1 E 型水素分析器を用いた。引張試験後の破面観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 めっき前処理及び亜鉛めっきによる水素吸蔵

図 2 に、ジンケートめっき浴から亜鉛めっきした試料及びめっき後ベーキング処理した試料中の水素含有量を示す。図 2 の斜線部は、亜鉛めっき層を含む約 0.1 mm の表面層を機械的に削除した、母材内部の水素含有量を示す。前処理及び亜鉛めっきを施していない母材中の約 0.6 ppm の水素は、製造工程中に吸収されたものと考えられるが、本実験に使用した供試材は 200℃ で 6 時間の真空焼鈍を施しているため、これらの母材中の水素は、安定な状態で存在している水素と考えられる。ジンケート浴からの亜鉛めっき試料中には、前処理 I の試料では 11.5 ppm, II の試料では 14.2 ppm, III の試料では 16.9 ppm と、めっき前処理時間が長くなるほど、めっき試

Fig. 2 Hydrogen in zinc plated steel as a total as well as hydrogen in the interior of the steel.

- (a) Basis steel
- (b) Plated from zincate bath (pretreatment I),
- (c) Baked (b)
- (d) Plated from zincate bath (pretreatment II),
- (e) Baked (d)
- (f) Plated from zincate bath (pretreatment III),
- (g) Baked (f)
- (h) Plated from zinc sulfate bath (pretreatment II),
- (i) Baked (h)

料中に含まれる水素含有量は増加傾向を示した。これらのめっき試料に200℃で6時間のベーキングを行うと、前処理Ⅰの試料では1.2 ppm、Ⅱの試料では3.1 ppm、Ⅲの試料では5.9 ppmの水素放出が認められ、めっき前処理時間が長いものほど放出水素量も多くなり、ほぼ直線的に増加した。しかし、いずれのめっき試料中にも、約11 ppm程度の残留水素が認められる。山川らは高張力鋼の水素脆化に関与する水素は、鉄鋼中を動きえない固定化された水素ではなく、移動しやすい拡散性水素であると指摘しているが¹⁰⁾、本実験の200℃程度のベーキングにより放出される水素は、この拡散性の水素と考えられる。また、ベーキング処理後のめっき試料に含まれている水素は、固定化された水素と考えられる。

一方、めっき層を含む約0.1 mmの表面層を機械的に削除した母材内部の水素含有量は、いずれのめっき試料についても、めっき層を含む試料表面に比較して、約1/10程度であった。このことは、めっき前処理及びめっき中に吸収された水素は、母材内部よりも亜鉛めっき層及び亜鉛めっき層と母材との界面付近に多く吸蔵されていることを示唆している。

ところで、硫酸浴からの亜鉛めっき試料中の水素含有量は1.1 ppm、ベーキングによる放出水素量は0.2 ppmであった。これは、ジンケート浴からの亜鉛めっきに比較して、前者は約1/10、後者は1/10以下の値であった。同じ亜鉛めっきでも、めっき浴の種類が異なると高張力鋼の水素脆化度はかなり異なっており、ジンケート浴、シアン浴、酸性浴の順に水素脆化の度合は低くなると報告されているが⁹⁾、こうしためっき浴の違いによる水素

脆化度の相違は、めっき層及びめっき層と母材界面付近に吸蔵されている拡散性水素量とよく対応していることがわかる。

3.2 引張試験による水素脆性の評価

図3は、母材及びジンケート浴から亜鉛めっきした、水素含有量の異なる平滑試験片の引張強さと破断ひずみに及ぼす歪速度の影響を示す。母材及びめっき試料の引張強さは、水素含有量の多少にかかわらず、歪速度の影響を受けず約145 kgf/mm²一定であった。一方、破断ひずみについては、歪速度が $5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ の時、いずれの試料ともに大きな差異は認められないが、歪速度が小さくなるにつれ、試料中の水素含有量が多い試料ほど破断ひずみは減少傾向を示し、その減少量は歪速度が小さいほど顕著に表れた。このことから、平滑状試験片を用いた引張試験法では、歪速度が $5 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ 程度に小さい場合、破断ひずみから水素脆化は検出可能であるが、歪速度が $5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 程度に大きくなると、引張強さ及び破断ひずみから水素脆化の度合は評価できないと考えられる。

図4は、母材及びジンケート浴から亜鉛めっきした水素含有量の異なるノッチ試験片の最大破断荷重(以下、ノッチ引張強さと称する)と破断伸びに及ぼす歪速度の影響を示す。母材では、歪速度の大小にかかわらず、ノッチ引張強さ及び破断伸びとともに、それぞれ約1600 kgf及び約0.5 mmとほぼ一定であった。しかし、ノッチ試験片を用いた場合、前処理Ⅱ及びⅢを施した亜鉛めっき試料のノッチ引張強さは、歪速度が $4.2 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ とかなり大きい時でも、水素含有量が多いほど大

Fig. 3 Effect of strain rate on the ultimate tensile strength and fracture strain of the zinc plated steel.
 △ Zinc plated steel (pretreatment II)
 □ Zinc plated steel (pretreatment III)
 ○ Uncoated steel (unnotched test piece)

Fig. 4 Effect of strain rate on the notch tensile strength and elongation of the zinc plated steel.
 △ Pretreatment II, ▲ Post-plate baking
 □ Pretreatment III, ■ Post-plate baking
 ○ Uncoated steel (notched test piece)

Fig. 5 Relation between notch tensile strength, elongation and diffusive hydrogen content in the zinc plated steel.

きな低下傾向を示し、歪速度が $4.2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ と小さくなると、この低下傾向は顕著になり、水素脆化の度合は明瞭に検出できた。一方、破断伸びについても、歪速度依存性が認められ、水素含有量が多いほど伸びは小さくなる傾向を示した。このような、伸びの歪速度依存性は、拡散性水素による高張力鋼の水素脆性の特徴として、よく知られている¹¹⁾。これらの結果から、ノッチ試験片を用いた引張試験法では、水素含有量が多いほどノッチ引張強さ及び伸びの歪速度依存性が大きいことを示すことがわかり、特に低歪速度の試験では、水素含有量の違いによる水素脆化の度合を明瞭に評価できることがわかった。図4に、前処理Ⅱ及びⅢを行い、めっき後ベーキング処理を施しためっき試料についての、同様な実験結果をあわせて示したが、これらの試料では、約 11 ppm 程度の残留水素を含むにもかかわらず、母材と全く同じ引張特性を示し、水素脆化の回復が認められた。このことは、水素脆化は、ベーキングによって放出される水素、いわゆる拡散性水素が関与していることを示唆している。

図5は、図4のノッチ引張強さ及び破断伸びを拡散性水素量で整理した結果を示す。ノッチ引張強さ及び破断伸びと拡散性水素量の間には、非常によい対応関係が認められた。これらの結果から、亜鉛めっきによる高張力鋼の水素脆化は、拡散性水素に起因していることが推察される。

図6は、母材、亜鉛めっき及び亜鉛めっき後ベーキング処理を施したノッチ試験片を歪速度 $4.2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ で引張試験を行った後の、破断面の SEM 写真を示す。母材(a)は延性破面特有のディンプル破面を示すのに対して、16.9 ppm の水素を吸蔵している亜鉛めっき試料(b)では、水素脆化特有の粒界破面を示した。一方、ベ

Fig. 6 Fractured face after tensile test.

- (a) Basis steel
(b) Zinc coated steel (pretreatment III)
(c) Baked zinc coated steel (pretreatment III)

Fig. 7 Relation between the time to fracture and diffusive hydrogen content in the zinc plated steel.

ーキング処理を施した試料(c)では、ディンプル破面と擬へきかい破面の混在した破面が観察され、水素脆化の回復が認められる。これらの現象は、従来から亜鉛めっきの水素脆化の防止にベーキング処理が有効であるとされていることとよく一致している。

ところで、水素脆性の評価方法としては、これまでに米国のボーイング社の最大引張強さの75%の静荷重を負荷した時の破断までの時間から水素脆性を評価する方法が最も信頼性の高い方法と考えられている⁹⁾。そこで、本研究で行った引張試験法の妥当性を評価するため、前処理Ⅰ、Ⅱ及びⅢを施したジンケート浴からの亜鉛めっき試料について、ボーイング社の方法により比較実験を行った。図7は、前処理条件を変えてジンケート浴から亜鉛めっきを施したノッチ試験片に、母材の最大引張強さ $\sigma_{U.T.S}$ の75%の静荷重を負荷した時の、破断までの時間と亜鉛めっき試料中に吸蔵されている拡散性水素量の関係を示す。破断までの時間と拡散性水素量とはよい直線関係にあることがわかる。図5に示した引張試験法より求めたノッチ引張強さ及び伸びと拡散性水素量の結果とよく一致している。このことから、ノッチ試験片を用いる低歪速度引張試験法は $0.75 \sigma_{U.T.S}$ 法と同様に水素脆性の評価法として信頼性の高いことが裏づけられた。なお、 $0.75 \sigma_{U.T.S}$ 法の難点は評価試験時間が長いことであるが、低歪引張試験法でかなり迅速に評価できることがわかった。

Fig. 8 Scanning electron micrograph of an electroplated zinc-silica composite coating.

3.3 シリカ共析による亜鉛めっきの水素脆化の低減

図8は、公称粒子径 $0.018\text{ }\mu\text{m}$ のシリカ粒子を 50 g/L 添加したジンケート亜鉛めっき浴から、めっきした亜鉛-シリカ複合めっき表面のSEM写真を示す。公称粒子径 $0.018\text{ }\mu\text{m}$ のシリカ粒子は約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 径程度に凝集して共析されているが、凝集したシリカのクラスターはかなり均一に分散している。これらの亜鉛めっき皮膜中のシリカ共析量は、重量分析の結果、 $0.2\text{ wt}\%$ であった。

図9は、亜鉛- $0.2\text{ wt}\%$ シリカ複合めっきを施したノッチ試験片を、めっき後3時間及び17日間経過後、歪速度 $4.2 \times 10^{-5}\text{ sec}^{-1}$ で引張試験を行った結果を示す。比較のために、母材、亜鉛めっき及び亜鉛めっき後ベーキング処理した試料についても示す。めっき前処理はいずれの試料とも、水素吸蔵量の多い前処理Ⅲの条件で行った。めっき後3時間経過した亜鉛-シリカ複合めっき試料では、亜鉛めっき試料に比較して、ノッチ引張強さ及び破断伸びともに増加し、水素脆化の低減効果が認められる。さらに、室温で17日間放置後の亜鉛-シリカ複合めっき試料では、さらに、ノッチ引張強さ及び破断伸びともに増加した。このことは、共析したシリカ粒子が、めっき皮膜及びめっき皮膜と母材との界面付近に吸蔵された拡散性水素の放出に有効に作用しているためと考えられる。このことから、水素脆化の低減方法として、めっき皮膜中への微粒子共析は、亜鉛めっきによる水素脆化の低減に有効に作用することがわかった。しかし、これらのシリカ粒子の共析効果は、亜鉛めっき試料のベーキング処理の効果に比較すると、水素脆化の低減効果はまだあまり大きくない。この対策として、亜鉛めっき皮膜の難水素透過性にもとづく水素拡散障壁を小さくするには、亜鉛めっき皮膜中へのシリカの共析量を多くすることが考えられる。今後、亜鉛めっきの低水素脆化に及ぼす微粒子共析量の影響について、検討する予定である。

Fig. 9 Effect of the silica codeposition on the notch tensile strength and elongation of the zinc plated steel.

- △ Zinc coated steel (pretreatment III)
- ▲ Baked zinc coated steel
- Zinc-silica composite coated steel (pretreatment III)
- Stored at room temperature for 17 days after plating zinc-silica composite
- Uncoated steel (notched test piece)

4. 結 言

本研究では、亜鉛めっきによる高張力鋼の水素脆化の低減を目的として、まずめっき前処理及び亜鉛めっきによる水素吸蔵量と引張試験による水素脆性の評価方法について検討した。次に、水素脆化度の高いジンケート亜鉛めっき浴について、めっき前処理及び亜鉛めっきが高張力鋼の水素脆化に及ぼす影響を検討するとともに、亜鉛めっき中へのシリカ共析による水素脆化低減効果を調べた。その結果、次のことがわかった。

- (1) めっき前処理及び亜鉛めっき中に吸収されたほとんどの水素原子は、めっき層及びめっき層と母材との界面付近に吸蔵されていると考えられる。
- (2) 平滑状試験片を用いた引張試験法では、歪速度が $5 \times 10^{-6}\text{ sec}^{-1}$ 程度に小さい場合、破断ひずみから水素脆化の度合を検出可能であるが、歪速度が $5 \times 10^{-4}\text{ sec}^{-1}$ 程度に大きい場合には、その検出はできないと考えられる。
- (3) ノッチ試験片を用いた引張試験法は、歪速度が $4.2 \times 10^{-3} \sim 4.2 \times 10^{-5}\text{ sec}^{-1}$ の範囲で、ノッチ引張強さ及び伸びともに明瞭な歪速度依存性を示した。歪速度が小さい時、その傾向はさらに顕著に現れ、水素含有量の違いによる水素脆化の度合を明瞭に評価できた。この時、ノッチ引張強さ及び破断伸びと拡散性水素量の間には、非常によく対応関係が認められ、亜鉛めっきによる高張力鋼の水素脆化は、拡

散性水素に起因していると考えられる。

(4) ノッチ試験片を用いる低歪速度引張試験法は、
0.75 $\sigma_{U.T.S}$ 法と同様に水素脆性の評価法として信頼性が高いと考えられる。

(5) 亜鉛めっき皮膜中へのシリカ共析により、高張力鋼の水素脆化の低減効果が認められた。このことから、共析したシリカ粒子が、めっき皮膜及びめっき皮膜と母材との界面付近に吸蔵された拡散性水素の放出に有効に作用し、亜鉛めっき皮膜の難水素透過性にもとづく水素拡散障壁の低減化に作用することがわかった。

おわりに、本研究の遂行にあたり有益なご助言をいただいた大阪府立大学工学部山川宏二教授、小見 崇講師、大阪大学工学部故田端禎助教授、引張試験片の作製にご協力いただきました虫明産業㈱及び水島プレス工業㈱、並びに実験に協力された岡山理科大学理学部学生伊藤仁君、藤井健二郎君、山岡正久君、及び篠原生郎君に謝意を表します。

(昭和61年3月、金属表面技術協会第73回講演大会にて発表)

(1988-1-5 受理)

本論文中的非 SI 単位の SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI単位に対する換算率
電流密度	A/dm ²	100A/m ²
濃度	g/L	1kg/m ³
長さ	μ m	1×10^{-6} m
	mm	1×10^{-3} m
力	kgf	9.80665N
応力	kgf/mm ²	9.80665×10^6 N/m ²

文 献

- 1) A.W. Thompson ; *Plating and Surface Finishing*, **65**, (9), 36 (1978)
- 2) 吉沢四郎, 山川宏二 ; 防食技術, **24**, 363 (1975)
- 3) 山川宏二, 島崎公寛, 吉澤四郎 ; 金属表面技術, **32**, 417 (1981)
- 4) I.M. Robertson, T. Tabata, W. Wei, F. Heubaum, H.K. Birnbaum ; *Scripta Metallurgica*, **18**, 841 (1984)
- 5) G.F. Hsu ; *Plating and Surface Finishing*, **71**, (4), 52 (1984)
- 6) D.H. Kim, D.G. Clark ; *Plating and Surface Finishing*, **59**, 943 (1972)
- 7) 平松 実, 草野文男, 小見 崇, 川崎仁士 ; 金属表面技術, **37**, 87 (1986)
- 8) 平松 実, 川崎仁士, 小見 崇, 中山 豊 ; 金属表面技術, **38**, 12 (1987)
- 9) 高田幸路 ; 実務表面技術, **29**, 362 (1982)
- 10) 山川宏二 ; 材料, **25**, 1110 (1976)
- 11) 日本学術振興会編 ; 金属防食技術便覧, p.125 (日刊工業新聞社, 1975)