硬質クロムめっきの水素ぜい性の研究

沢田 徳重^{*1}, 森 正造^{*2},
伊藤 裕巳^{*3}, 高田 幸路^{**}

Study on Hydrogen Embrittlement of Hard Chromium Plated High Strength Steel

Tokushige SAWADA,^{*1} Shozo MORI,^{*2}
Hiromi ITO,^{*3} Koji TAKADA^{**}

1. 緒 言

航空宇宙工業において高張力鋼部品に耐摩耗性を与える目的で硬質クロムめっきが行われている。硬質クロムめっきは高張力鋼に厳しい水素ぜい性を起こさせるが、ベーキング処理により比較的容易に水素ぜい性除去が行われることが知られている。水素ぜい性の管理は米国連邦規格QQC-320Bや、航空機製造会社の規格によって行われているが、これらはノッチ引張試験片によるストレスプチャーテストが行われている。これは試験片のUTSの75%の静荷重をかけ200時間で破断しなければ水素ぜい性がないと判断するものであるが、水素ぜい性の程度を定量的に評価することは困難であった。本研究においては低速押曲げ破壊法により、硬質クロムめっきの水素ぜい性の程度を数値化して評価することにより、高張力鋼への硬質クロムめっき作業上

表1 試験片 (SK-5) の強度レベル

K s i	K g f / m m ²	M P a	H R C
260 - 280	182.8 - 196.8	1793 - 1930	50 - 52
220 - 240	154.7 - 168.7	1517 - 1655	46 - 49
200 - 220	140.6 - 154.7	1379 - 1517	43 - 46
160 - 180	112.5 - 126.5	1103 - 1241	36 - 40

有益な知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2. 1 低速押曲げ破壊法による水素ぜい性の測定

水素ぜい性の測定には、写真1に示す水素ぜい性試験機(デルタゲージ)を用いた。本法は、平板の試験片を自動開閉するバイスの間にはさみ低速で押曲げて破壊させる。いま、無ぜい性の試験片が破断した時の押曲げ距離(mm)を X_0 とし、同一の試験片で水素ぜい性を起した試験片が破断した時の押曲げ距離(mm)を X とすると次式で用いてぜい化率を数値化するものである。

$$\text{ぜい化率}(\%) = 100 - (X/X_0) \times 100$$

押曲げ速度は16mm/分一定とし、同一条件で試験を5回行って、測定結果を平均値で表わした。実験に用いた試験片は、100×9×0.8mmのSK-5鋼帯を熱処理を行って所定の強度レベルとしたものを用いた。実験に使用した試験片の強度レベルを表1に示した。航空宇宙工業においては、我が国でも高張力鋼の強度の表示にはKsi(Kilo pound per square inch)を使用するので、本稿でもこれを使用することにする。本実験に使用したクロムめっき浴とめっき条件を表2に示した。めっきの手順は、試験片を溶剤脱脂、陽極電解脱脂後、3N HClに5秒間浸せきして表面のテンパーカラーを除去して直ちにめっきを行った。ベーキングは、190±5℃または135±5℃に正確に管理された電気炉で行った。遅

写真1 低速押曲げ破壊試験機デルタゲージ

* 帝国クロム(株) (〒456 愛知県名古屋市熱田区沢上2-8)
Teikoku chrome Co.Ltd.

(8, Sawagami 2-chome, Atuta-ku, Nagoya-shi,
Aichi 456)

** 高田研究所 (〒453 愛知県名古屋市中村区則武2-26
-15)

Takada Laboratories, Inc.

(26-15, Noritake 2-chome, Nakamura-ku
Nagoya-shi, Aichi 453)

表2 めっき浴組成及びめっき条件

めっき浴組成		めっき条件	
サージェント浴		浴温	52±2℃
CrO ₃	250 g / L	電流密度	40 A / d m ²
H ₂ SO ₄	2.5 g / L		
ケイフッ化浴		浴温	52±2℃
CrO ₃	250 g / L	電流密度	40 A / d m ²
H ₂ SO ₄	2.5 g / L		
K ₂ SiF ₆	5 g / L

写真2 ノッチ引張試験片 SAE4340鋼
ボーイングタイプ 260-280Ksi(上)
ロッキードタイプ 180-200Ksi(下)

れ破壊テストは処理した試験片を、無ぜい性試験片の破断距離Xの80%まで押曲げたまま200時間放置して遅れ破壊の有無を観察した。

2. 2 ストレスラプチャーテスト

写真2に示す2種類のノッチ引張試験片を使用した。強度レベル180-200Ksiのロッキードタイプの試験片と強度レベル260-280Ksiのボーイングタイプの試験片で材質はSAE4340鋼である。試験はUTS（Ultimate Tensile Strength）の75%の静荷重で放置して破断の有無を調べる。

3. 実験結果及び考察

3. 1 高張力鋼の強度レベルと水素ぜい性感受性

高張力鋼は強度レベルが高いほど水素ぜい性に対する感受性が高いと云われている。また強度レベルが220Ksiを越えると、水素ぜい性感受性が飛躍的に高まると言われており、連邦規格QQC-320Bでは181Ksi-220Ksiではベーキング時間は8時間であるが、221Ksi以上では最小12時間と定められている。図1に各強度レベルの試験片に硬質クロムめっきを行った場合のめっき膜厚（めっき時間）とぜい化率との関係を示した。220Ksi以上の試験片が厳しいぜい化を示した。260-280Ksiの強度レベルの試験片に50-100μmのクロムめっきをつけ

めっき膜厚	5	10	30	50	100μm
めっき時間	15	30	90	150	300min.

図1 各強度レベルにおけるめっき膜厚とぜい化率の関係（サージェント浴）

ると、98%程度のぜい化率を示す。これは亜鉛めっき等¹⁾と比較して、著しく高いぜい化率である。

3. 2 ベーキング処理による水素ぜい性除去効果

硬質クロムめっきの水素ぜい性除去のためのベーキング処理は、連邦規格QQC-320B²⁾では、191±14℃（375±25°F）の温度で160-180Ksiのものは3時間、181-220Ksiのものは8時間、221Ksi以上のものは12時間の最低時間のベーキングが要求されている。また、ボーイング規格BAC-5709³⁾では同様の温度で、180-220Ksiでは3時間、220Ksi以上では12時間以上と定められ、またロッキード規格LCP-73-1008⁴⁾では180-220Ksiで3時間、220Ksiでは最低16時間のベーキングを要求している。本研究ではベーキングによって実際にどの様にぜい化率が低下して行くかを調べるために、低速押曲

図2 めっき膜厚10μmにおけるベーキング時間とぜい化率の関係（サージェント浴）

図3 めっき膜厚50 μm におけるベーキング時間とぜい化率の関係 (サージェント浴)

図4 めっき膜厚100 μm におけるベーキング時間とぜい化率の関係 (サージェント浴)

げ破壊法により検討した。めっき膜厚10 μm , 50 μm , 100 μm の硬質クロムめっきの $190 \pm 5^\circ\text{C}$ ベーキングによる、ぜい化率の低下の状態を図2, 3, 4に示した。220Ksi以下のものは1時間のベーキングで、220Ksiのものも最高6時間のベーキングでぜい化率は最低となり、以後長時間のベーキングでも値は変わらないことが分かった。また、めっき膜厚が10 μm のものが、50 μm , 100 μm のものより水素除去に時間がかかることが分かった。

これは膜厚の薄いものほどクラックが少ないためと考えられる。硬質クロムめっきの場合ベーキングによりぜい化率が低下するが、0とはならず8~15%で一定となり、これ以上ベーキングを続けてもぜい化率は変わらない。この残存ぜい化率が残存水素に起因するか否かを調べるために、遅れ破壊試験を行った。12時間ベーキングを行った試験片を、無ぜい化のときの破断距離 (X_0)の

図5 ベーキング効果におけるサージェント浴とケイフッ化浴の比較 (めっき厚10 μm)

80%まで押曲げて200時間放置して遅れ破壊を調べた。もし残留水素が存在すれば、応力集中部へ水素原子が拡散、集中することにより遅れ破壊が起るはずであるが破壊せず、この残存ぜい化率は水素に起因しないことが分かった。このぜい化率は厚いクロムのめっき層が、押曲げによりクラックを生じ、このクラックが素地金属に伝播して起こるものと考えられる。このぜい化率は素地の強度レベルが低いほど顕著であった。

3. 3 サージェント浴とケイフッ化浴の比較

サージェント浴とケイフッ化浴からめっきされた試験片の水素ぜい性とベーキングによるぜい性除去効果の比較を図5に示した。ケイフッ化浴の方が水素除去効果がよいのは、サージェント浴によるめっきに比較して、クラック数が多いためと考えられる。

3. 4 片面めっきのベーキング効果

硬質クロムめっきは、シリンダーの外表面または内面のみにめっきすることが多い。それで片面めっきのベーキング効果を調べた。この結果を図6に示した。片面めっきの場合はめっきのない面から水素が放出されるので、速やかに水素除去が行われることが分かる。

3. 5 低温ベーキングの効果

ボーインク規格BAC-5709によれば、浸炭鋼に対しては、 $135 \pm 14^\circ\text{C}$ ($275 \pm 25^\circ\text{C}$)の温度で5~8時間の低温ベーキングを要求している。またロックード規格LCP73-1008では同様の温度で24時間のベーキングを要求している。 $135 \pm 5^\circ\text{C}$ におけるベーキング効果を図7に示した。 190°C のベーキングよりも長時間が必要であることが分かる。

3. 6 長時間放置による水素放出

硬質クロムめっきを常温で長時間放置することにより

図6 片面めっきのベーキング効果
(サージェント浴100 μ m)

図7 低温 (135 $\pm$ 5 $^{\circ}$ C) ベーキング効果
(サージェント浴100 μ m)

水素が放出されて、ぜい化率が低下するか否かを調べるため、260-280Ksiの試験片に50 μ mのめっきを行って室温で2400時間放置してぜい化率の変化を調べた結果を表3に示した。長時間放置しても常温では、ぜい化率の低下は起こらないことが分かる。

3. 7 ベーキング前の放置時間とベーキング効果の関係
めっき後ベーキングまでの放置時間が水素除去効果に影響を与えるか否かは実作業上重要な問題である。一般に、めっき後は速やかにベーキングを行わなければならないと信じられている。連邦規格QQC-320Bではめっき後4時間以内にベーキングすることが要求されている。一方ボーイング規格BAC-5709においてはめっき後10時間以内にベーキングすればよいとされている。ロックード規格LCP73-1008及びLCP77-2035B⁹⁾にはめっき後ベーキングまでの時間の規定はない。ベーキング前の放

表3 長時間放置とぜい化率の関係

放置時間 (h)	ぜい化率 (%)
0	97.7
100	97.2
500	96.8
1000	97.5
2000	97.8
2400	97.4

めっき膜厚 50 μ m
強度レベル 260-280Ksi
室温放置 15-30 $^{\circ}$ C

表4 ベーキング前放置時間とベーキング効果

ベーキング前 放置時間 (h)	ベーキング後 ぜい化率 (%)
0	8.5
4	8.6
10	8.3
24	8.4
48	8.6
96	8.2

めっき膜厚 50 μ m
強度レベル 260-280Ksi
ベーキング 190 $\pm$ 5 $^{\circ}$ C、8h

置時間を変えて、めっき直後にベーキングしたものと比較した結果を表4に示した。めっき直後にベーキングしたものも、96時間放置後にベーキングしたものも結果は変わらなかった。めっき後の放置時間はベーキング効果に影響しないことが確かめられた。

3. 8 ストレスラプチャーテスト

航空宇宙工業で行われているSAE4340鋼製のノッチ引張り試験片によるストレスラプチャーテストを低速押曲げ試験と比較する目的で行った。

試験片として強度レベル180-200Ksiのロックードタイプ (ASTM E-8, Figure 8) と260-280Ksiのボーイングタイプのノッチ引張試験片を用い、各々100 μ mの硬質クロムめっきを行い、UTSの75%の静荷重をかけて放置して遅れ破壊を観察した。この結果を表5に示した。この結果は図4の低速押曲げ試験に対応し良好な相関を示している。

3. 9 走査型電子顕微鏡による水素ぜい性破面の観察

走査型電子顕微鏡で撮影したSAE 4340鋼の硬質クロムめっきによる水素ぜい性破面を写真3に示した。無ぜい化の破面は延性破面の特長であるディンプルパターン

表5 ストレスラプチャーテスト効果

180-200 Ksi ロッキードタイプ ノッチ引張試験片	
ベーキング時間	テスト結果
0 h	3min.で破断
1 h	200hで破断せず
3 h	200hで破断せず

260-280 Ksi ボーイングタイプ ノッチ引張試験片	
0 h	荷重中に破断
1 h	1h以内に破断
3 h	22hで破断
6 h	200hで破断せず
12 h	200hで破断せず

を示し、水素ぜい性破面は典型的な粒界割れを示している。

4. ま と め

低速押曲げ破壊試験により、水素ぜい性を数値化して評価することにより、硬質クロムめっきによる高張力鋼の水素ぜい性に関する諸問題、特にベーキング処理による水素ぜい性除去の態様が明らかになり、実際の硬質クロムめっきの工程管理上有益な知見が得られた。低速押曲げ破壊試験の結果とストレスラプチャー試験の結果の間に良好な相関が確認された。

(1986-1-27 受理)

引用文献

1) 土井 正, 斉藤いほえ, 高田幸路: 本誌, 31, 475 (1984)
2) 米国連邦規格QQC-320B Chromium Plating.
3) ボーイング規格 BAC-5709 Hard Chromium Plating.
4) ロッキード規格 LCP73-1008 Baking of Steel Parts and Metal.
5) ロッキード規格 LCP77-2035B Chromium Plating, Engineering.

写真3 硬質クロムめっきSAE4340鋼の水素ぜい性破面 (×1000) (走査型電子顕微鏡写真)

- Synopsis. -

The hydrogen embrittlement of high strength steels has been studied. The slow deflection fracture test with the flat rectangular specimens and the stress rupture test with the notched tensile specimens were carried out in order to evaluate degree of hydrogen embrittlement. Effect of baking operation for hydrogen relief was investigated with high strength steels having different strength levels. Several informations which are beneficial to practical hard chromium plating has been established. Correlation between the slow deflection fracture test and the stress rupture test was obtained. The hydrogen embrittlement fracture surfaces due to hard chromium plating were studied by scanning electron microscopy and typical intergranular cracking was observed.