

技術ガイド

# めっき製品と水素ぜい性

平成7年9月

東京都立工業技術センター

## めっき製品と水素ぜい性

## はじめに

品物の多くはその形が出来上がっただけで製品になることは少なく、その品物の用途に応じて表面処理が行われる。表面処理のなかでも「めっき」は装飾、防食をはじめとして、耐摩耗性や低接触抵抗性、はんだめれ性の付与など、機械や電気・電子分野など様々な産業分野で広く利用され、私たちの生活に欠かせない技術となっている。にもかかわらず一般にめっきに対する認識が浸透していない。これは、めっきが水溶液中で固体と液体との界面で行われる電気化学的作用により、めっき液中に溶けている金属イオンを金属に変える冶金技術であるが故に、機械加工など目に見える加工技術と異なり、そのメカニズムが理解し難く魔法の様な技術と見られているためと思える。このめっき加工においては水溶液の電気分解であるが故に、発生する水素の問題が様々な面に係わってくる。材料が水素を吸蔵し脆くなる「水素ぜい性」の問題もその一つである。この元素のなかで一番小さい水素が関与する現象であるため更に複雑で理解しがたい点が多くある。

例えば、めっき加工されたもので、ねじ止めをしておいたところねじの頭が破断して飛んでいた。取り付けた板ばねが根元から折れた。品物を落としたら割れた。板材を曲げたらもろい感じで折れたなど、これらの現象がめっき加工を施した品物で起これば、めっき加工時に品物に侵入した水素による水素ぜい性が原因ではないかとの相談をよく受ける。確かに、めっき製品の破壊やめっき前と後とで材料特性が変化する現象などに、水素が関与していることが多いようである。しかし、これらの現象が起こるか否か、また、極度に起きやすいか、稀にしか起きないのかなど、水素が関与した現象には、水素の吸蔵量や品物の材質、形状、機械及び熱履歴、表面処理工程、使用状況や環境等あげればきりがないほどの要因が関係してくる。従って、現実には破壊が起こった場合、一面的な検査や調査などで原因を単純に決めつけられるものではなく、原因の究明については、いろいろな要因が絡み、また、複数の技術分野に跨がることでもあり難しい問題である。

このめっきによる水素ぜい性の問題は、古くは高強度鋼を用いた航空機のめっき部品に破壊事故が多く起こったことから注目されはじめたと言われている。しかし、すでに自動車その他でも軽量小型化の目的で高強度鋼の使用や薄板化、技術革新の伸展により特殊鋼や新素材の使用、コスト面から材料を変更するなど、あらためて水素ぜい性の問題が注目され、その対策が望まれ、更に、最近では、ISO やPL法の制定により品質管理や製品の安全性の確保の上からも重要視されている。

航空機工業での水素ぜい性対策は、特殊なめっき法を用いて、且つ、高価な試験機や試験片により管理するものであり、一般の表面処理工場ではこれらの方法を採用するには難しく、管理するまでには至らなかった。また、めっき加工と水素ぜい性について詳しい技術情報が不足し、その対策に苦慮している状況であった。

この不明瞭な水素ぜい性の問題について、著者は、高田幸路氏によって開発された簡易迅速に水素ぜい性の程度を測定できる水素ぜい性試験機を用いて、めっき加工と水素ぜい性について検討を行ってきた。ここで得られた結果をもとに、他の報告や解説等を参考にして水素ぜい性の現象についての考え方をもとに、実際の破壊事例の相談の内容も含めて解説する。なお、水素ぜい性を理解する上で必要なめっき技術の基本的な考え方についても水素ぜい性からめて解説を加えた。

参考になれば幸いである。

## 目 次

はじめに	
1. 水素ぜい性について	1
1.1 水素ぜい性	1
1.2 鋼中への水素の侵入	1
1.3 吸蔵された水素の状態	2
1.4 水素ぜい性による破壊現象	2
2. 表面処理と水素ぜい性	4
2.1 表面処理の分類	4
2.2 湿式めっき法の本質	4
3. 水素ぜい性試験機（デルタゲージ）	6
4. めっき工程の水素ぜい性	8
4.1 前処理	9
4.1.1 酸洗い	9
4.1.2 インヒビターの効果	11
4.1.3 電解脱錆	12
4.1.4 電解脱脂	12
4.1.5 めっき前の脱水素処理	13
4.2 めっき	14
4.2.1 亜鉛めっき	14
4.2.2 銅めっき	16
4.2.3 ニッケルめっき	16
4.2.4 無電解ニッケルめっき	17
4.2.5 クロムめっき	17
4.2.6 カドミウムめっき	18
4.2.7 メカニカルめっき	18
4.3 はく離	19
4.4 素材の水素ぜい性感受性	20
4.4.1 素材の硬さと水素ぜい性感受性	20
4.4.2 素材の切欠きと水素ぜい性感受性	20
4.4.3 使用時の温度の影響	21
4.5 ベーキング処理	22
4.5.1 めっき工程とベーキング処理の効果	22
4.5.2 めっき皮膜の性質とベーキング処理の効果	23
4.5.3 めっき厚さとベーキング処理の効果	24
4.5.4 ベーキング温度とベーキング処理の効果	24
4.5.5 鋼の硬さとベーキング処理の効果	24
4.5.6 めっき後のベーキング処理までの放置時間の影響	24
4.5.7 ベーキング処理に関する規格	25
4.5.8 ベーキング処理のまとめ	26
4.6 現場のめっき工程の水素ぜい化率の調査	26
5. 水素ぜい性の試験・評価法	27
5.1 表面処理加工での水素ぜい性の試験法	27
5.2 後ぜい性の試験法	28
5.3 その他の割れ試験法	28
5.4 遅れ破壊試験による水素ぜい性の評価法	28
5.5 タッピングねじを用いた水素ぜい性の評価例	29
6. めっき製品の破壊原因の解析法	31
7. 破壊事例	33
8. めっき製品の水素ぜい性対策	39
9. おわりに	40
<参考文献>	
<参考資料>	

# 1. 水素ぜい性について

## 1.1 水素ぜい性

「水素ぜい性(hydrogen embrittlement)」とは、「前処理及びめっき操作の過程で、被めっき物が水素を吸蔵してもろくなる現象」(JIS H 0400 電気めっき用語)とされている。また、鉄鋼用語(JIS G 0201)では、「水素脆化」として「鋼中に吸収された水素によって鋼材に生じる延性又は靱性が低下する現象。この現象は、酸洗、電気めっきなどの場合に生じることが多い。また、引張応力が存在すると割れに至ることが多い」とされている。いずれにしろ、広義には、材料が水素によって脆くなる現象をいう。

この水素ぜい性は、かなり古くから知られており、特に高炭素鋼のばね材料などに電気めっきをする際にしばしば問題になっていた。しかし、水素ぜい性が重要な技術課題として注目される様になったのは、航空宇宙工業において高強度鋼が広く使用され、高強度鋼を用いた航空機のめっき部品に破壊事故が多く起こった1950年代の末期からと言われている。

## 1.2 鋼中への水素の侵入

水素原子はすべての原子のなかで最も小さく(1.06 Å)、一方、金属の格子間隔は2~3 Å程度であることから、たやすく金属に侵入することが可能である。例えば、棟上げ状態の家(結晶格子)に人(水素)が自由に出入りすることができることのようなものであろう。

そこで、鋼へ水素が侵入する経路として、一般的には、(1)表面処理の工程と、(2)大気中で腐食などに伴って侵入する2つのケースがよく知られている。

### (1)表面処理工程での水素侵入

表面処理工程では、表面の錆や酸化物を除去する酸処理(酸洗い)で、鋼と酸が反応して水素イオンの放電が起こり水素原子が発生する。この時、水素原子の大部分は2個結合して水素分子となって気泡として大気中に散逸するが、一部の水素原子は鋼中へ侵入する(図1)。めっきの場合にも、めっき時に水素発生を伴えば一部は鋼中へ侵入する。その他に素地とめっき界面のめっき皮膜側に水素が蓄積し、条件によってはこの水素も鋼中へ侵入するともいわれている(図2)。

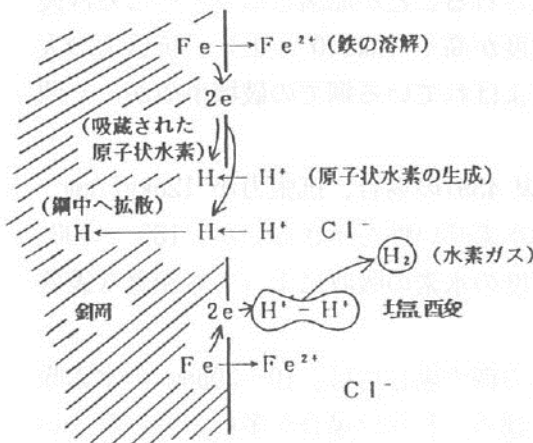


図1 酸洗いでの水素の侵入機構

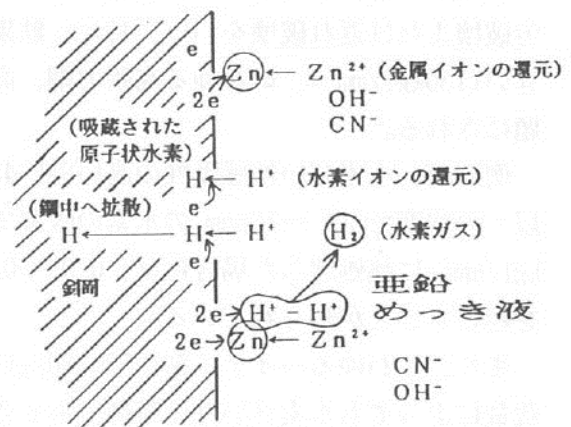


図2 めっきでの水素の侵入機構

## (2) 大気中での水素侵入

大気中での水素侵入は、鋼それ自身または表面処理された鋼が実使用下で腐食される時など、鋼と水との反応によって生じた水素原子が鋼中へ侵入する（図3）。この場合には、後ぜい性又は環境水素ぜい性といい、自動車に使用した高強度ボルトが腐食して水素ぜい性による後ぜい性破壊を引き起こし、リコールを実施した例もある。

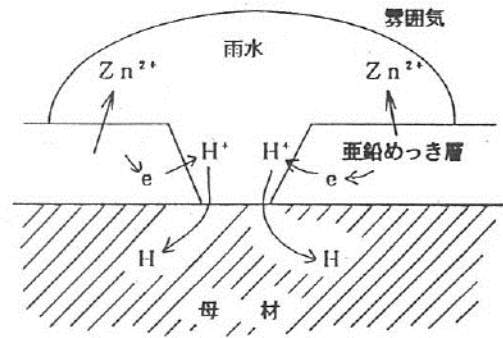


図3 亜鉛めっきと雨水の局部電池作用による水素の侵入機構

## 1.3 吸蔵された水素の状態

吸蔵された水素は鋼の格子間隙や転位、粒界、介在物などの様々な位置に存在する（図4）。

水素による割れに關与する水素は格子間隙に存在する水素は極微量なため割れへの關与は無視できる。割れに關与する水素は欠陥にある水素といわれている。

高強度鋼の水素ぜい化割れは粒界で生じる。粒界に水素が多く集まり、粒界における金属原子間の結びつきを弱くするためと考えられている。

低強度鋼では、負荷された応力により転位が介在物などの所に集まるとともに、水素もまたその個所に引き寄せられ破壊に至ると考えられている<sup>9)</sup>。

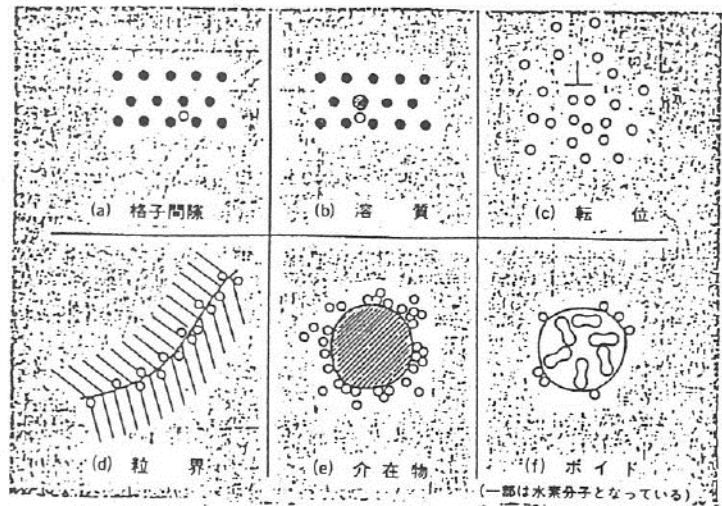


図4 鉄に吸蔵された水素と欠陥<sup>9)</sup>

## 1.4 水素ぜい性による破壊現象

水素ぜい性による破壊は、金属に水素原子が吸収されることが原因となって起こる静疲労破壊または遅れ破壊をいい、特に、鉄鋼材料で硬度が高く（HRC40以上）、抗張力の大きい（130kgf/mm<sup>2</sup>）、いわゆる高張力鋼、高強度鋼とよばれている鋼での破壊事故がよく問題にされる。

例えば、水素ぜい性感受性の高いSAE 4340鋼(SNCM 439)の場合、抗張力が126kgf/mm<sup>2</sup>以下の強度では1～10ppmの水素の吸蔵では著しい水素ぜい性を示さないが、180～196kgf/mm<sup>2</sup>に熱処理した場合には、0.03～0.05ppm程度の水素の吸収によっても顕著な破壊を起こすことが知られている。

また、いわゆるハイテン鋼（50～80kgf/mm<sup>2</sup>）程度の鋼の場合には、10～30ppmの水素吸蔵量によっても水素ぜい性の特徴である遅れ破壊が認められない場合が多いと言われている。

以下、水素ぜい性破壊の特徴として言われていることを列記する。

- (1)引張応力の掛かった箇所では破壊が起こり、圧縮応力の箇所では起こらない。  
 ……吸蔵された水素は引張応力の掛かった箇所へ拡散移動し集積する。例として、ボルトを締め付けた時の応力集中部は図5のようなになる。
- (2)破壊は、切欠き（ノッチ）のある箇所に応力が集中しているような場合に最も起こりやすい。  
 ……切欠きは、製品の形として元からあるものの他に、孔食などによって生じたり、また、潜在していたりして破壊の起きやすさに大きな影響を及ぼす。
- (3)水素ぜい性に関与する水素は、鋼中を移動することのできる拡散性の水素原子で、且つ、欠陥部に集積する水素である。  
 ……鋼中の全体の水素吸蔵量と水素ぜい性破壊の危険度は必ずしも一致しない。
- (4)鉄鋼材料の水素ぜい性感受性は、主として材料強度に依存し、合金元素にはあまり左右されない。
- (5)割れの形態は、粒界または粒内割れである。  
 ……吸蔵された水素が結晶粒界に集まり、粒界における金属原子間の結びつきを弱くするため。破壊が起こった破断面を電子顕微鏡で観察することが行われている。
- (6)水素ぜい性の遅れ破壊は、衝撃のような歪み速度の速い場合には現れ難い。  
 ……航空機のライディング・ギアは、着陸時の衝撃で折れることはなく、静止や走行中に破壊が起こることが多い。この場合、水素ぜい性の遅れ破壊であることが多い。
- (7)鉄鋼材料の組織が熱力学的に安定しているほど水素ぜい性に対して鈍感である。  
 ……パーライト、ソルバイトはぜい化し難いが、マルテンサイトはぜい化し易い。
- (8)水素ぜい性の破壊現象は温度の影響を受ける。  
 ……約-110～+120℃の範囲でぜい性が現れやすい。これより低温では、鋼中の水素の拡散が非常に遅くなり、塑性変形に伴う転位の移動に追従しなくなるため、また、恒温では、逆に水素の拡散が活発になり、欠陥内に捕捉された水素が容易に散逸するために現れにくい。
- (9)破壊が起きるには水素が拡散し集積するまでの時間を要する。  
 ……遅れ破壊になる理由である。

これらのことから、めっき製品の破壊が起こるか否かは、素材の材質や形状、機械や熱加工履歴、吸蔵水素量や負荷応力に掛かり方など多くの要因が関与するため、破壊が起こった場合の真の原因を究明するのは容易でなく、水素ぜい性の問題は複雑である。

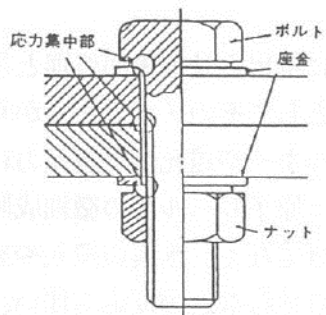


図5 ボルトの応力集中部<sup>10)</sup>

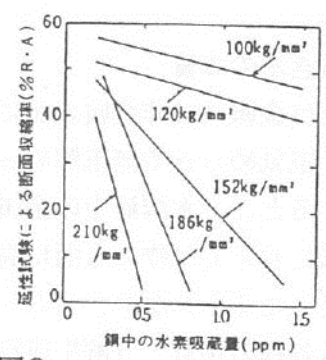


図6 水素ぜい性における鋼の鋼の抗張力(kg/mm<sup>2</sup>)と水素吸蔵量(ppm)との関係

## 2. 表面処理と水素ぜい性

表面処理でなぜ水素ぜい性が問題になるのか。水素ぜい性の問題は表面処理技術についての認識を深め理解することが重要である。

### 2.1 表面処理の分類

表面処理には、めっき、化成処理、塗装、アルマイト、溶射、表面硬化、コーティング、ライニングなどがあり、めっきと呼ばれているものの中には、電気めっき、無電解めっき、溶融めっき、気相めっき、衝撃めっきなどの種類があり、それぞれの方法の原理や特徴を活かし、目的に見合った方法が選択され利用されている。いろいろな分類の方法があるが一般的な表面処理の分類例を示す。



湿式法は水溶液を扱う表面処理法であるため、素材表面で水素の生成が起これば水素ぜい性の危険があるといえる。

一方、乾式法は表面処理法自体では水溶液を扱わないため水素ぜい性の現象は生じないが、脱脂、脱錆といった前処理で酸類等の水溶液を使用した場合には同様に水素ぜい性の危険があると考えられる。

### 2.2 湿式めっき法の本質

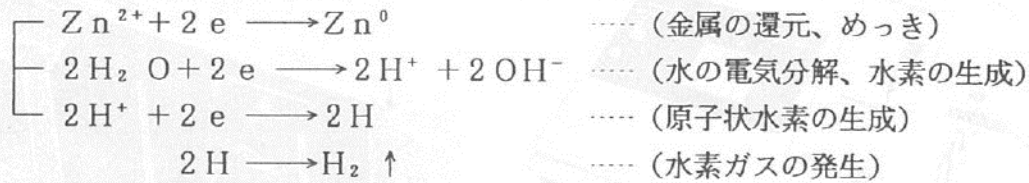
めっき法とは金属又は非金属表面に金属を電気化学的に析出させる表面処理と言われているが、電気めっきや無電解めっきは湿式めっき法としてそのメカニズムからミクロ的な見方をすると、「水溶液中の金属イオンを電気エネルギーや還元剤の還元力によって一つ一つ金属に変えて、物の表面に高速で積み重ねていく原子レベルでの微細成膜加工技術である」といえる。しかし、一方で金属のみの還元だけでなく、水素の還元やめっき液中に存在する各種の物質、分解生成物などを皮膜中に取り込むなどの反応も伴い、これがピンホールやピットなどの欠陥の発生や水素ぜい性の問題につながったり、また逆に、単



一金属では成しえない新しい機能を持った皮膜が生み出されたりもする。

この様な観点から湿式めっき法は、①省資源、省エネルギーで品物の表面にめっき金属の特性や各種機能の付与が可能で、且つ、②量産性や生産コストなどの経済性に優れていることを最大の特長にして、さらに、③機能性合金薄膜の作成ができる、④非電導性物質の表面導体化及び金属被覆ができる、⑤特殊で複雑な形状の物への金属被覆ができる、⑥物の表面の状態を精密に再現できる、⑦微細加工が可能であるなど多くの特長から、従来からの装飾や防食を目的としたものから機能的用途への需要が進展し目的や用途も様変わりしてきている。

電気めっきの基本は水溶液中の金属イオンを電気エネルギーによって金属に変えることで、陰極面でのめっき反応でよく用いられる化学式を亜鉛めっきの例で示すと、



であり、金属イオンの還元と水の電気分解による水素の還元が起き得る。これらの反応の状況はめっき条件によって異なってくる。

ここで、めっきに投与した電気エネルギーの金属イオンの還元効率を陰極電流効率といい、投与した電気エネルギーが金属イオンの還元のために費やされれば水素の生成はなく、電流効率は100%となり、素材中へ水素が侵入することはないことになる。この電流効率は主にめっき液組成や電流密度によって支配される。一般的な傾向として、弱酸性の単塩浴でのめっきでは電流効率が高く水素の発生は少ない。アルカリ性の錯塩浴では電流効率が低く水素の発生が多く電流効率が低い傾向がある。また、電流密度が高いほど水素が発生し易くなる傾向がある。

更に、めっき時の水素発生を支配する因子として、水素イオンが金属上で放電して水素ガスとなって出始める電位までの電位差＝水素過電圧がある。この水素過電圧は主に金属の種類や表面の粗さや汚れなどの素地の状態によって異なり、一般に融点の低い金属で大きく、表面が粗いほど小さくなる傾向がある。従って、金、銀など貴金属めっきでは水素が発生し易く、亜鉛やわずめっきでは水素が発生し難い。例えば、鉄に亜鉛めっきする時に、めっき初期に鉄の水素過電圧が小さいため水素発生が起き易く、一旦亜鉛で被覆されると水素過電圧が大きくなるため水素発生が少なくなる現象が見られる。

ここで、生成した水素は原子状水素として素材中へ水素が侵入するのであって、水素ガスとしては素材中へ侵入できないとされている。従って、生成した水素が全てガス化して散逸すればめっき時の水素ぜい性は無いことになる。ガス化するか否かはめっき液の構成、素材やめっき金属の性質や触媒活性などに依存するものと考えられる。

ここで述べたことは飽くまでも一般的な傾向であって、実際のめっきでは様々な要因が陰極表面で絡み合って水素の問題は複雑である。めっき加工は主に前処理とめっき時に発生する水素が問題となる。特に、前処理での水素吸蔵が問題であるが、また、対策もたてやすい。従って、水素ぜい化が起こるか否か、その程度はなど、実際にめっき加工を行って後述する水素ぜい性試験機で確かめることが必要である。

### 3. 水素ぜい性試験（デルタゲージ）

今までに開発され使用されている水素ぜい性の試験・評価法は後述するが、本書をまとめるにあたって多くの知見を得た水素ぜい性試験（デルタゲージ）についてここに解説する（図7）。

水素ぜい性試験（デルタゲージ）は高田研究所の高田幸路氏によって開発された押曲げ破壊方式による水素ぜい性試験機で、水素ぜい性感受性の高い平板の鋼帯を、バイスによって低速度で押曲げてゆき破壊させ、鋼の柔軟性の低下率を測定することにより水素ぜい性の程度を評価する方法である<sup>1)</sup>。

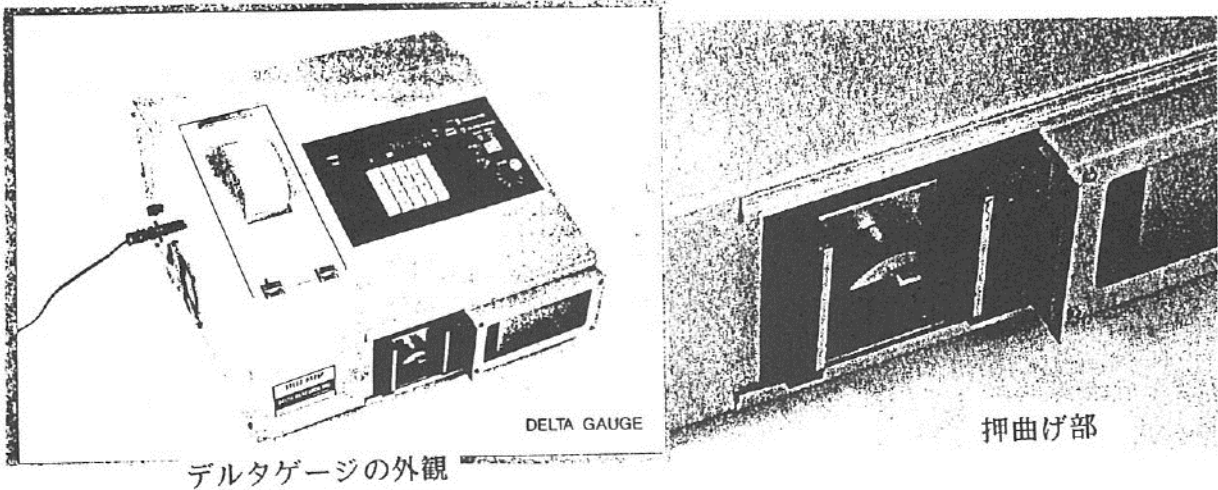


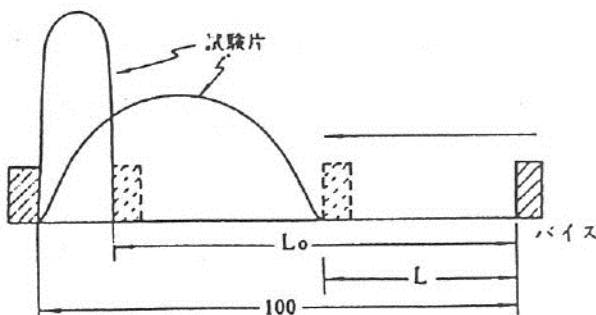
図7 水素ぜい性試験機(デルタゲージ)

方法は、平板の試験片をバイスの間に挟み込み、バイスを一定の速度でゆっくり送り、試験片を押曲げてゆく。もし、水素が吸蔵されていれば低速度で押曲げている際に、吸蔵されている水素は引張応力の掛かった部分へ拡散移動し集積していくため、水素吸蔵のない試験片に比べ脆くなり折れやすくなる。

同一の試験片を用いて、無処理のものと酸洗いやめっきを行ったものと試験を行い、破壊するまでのバイスの走行距離比から次式を用いて水素ぜい化率として水素ぜい性の程度を数値化して評価するものである（図8）。

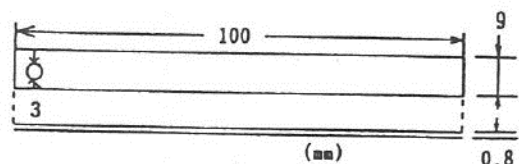
$$\text{水素ぜい化率 (\%)} = 100 - (L/L_0) \times 100$$

図9 実験に供した試験片



L<sub>0</sub> : 無処理の試験片が破断するまでのバイスの走行距離  
L : 処理した試験片が破断するまでのバイスの走行距離

図8 押曲げ部の略図



形状	100×9×0.8mm
材質	SK5 (C:0.85%)
焼入れ	850℃
焼もどし	450℃
硬さ	HRC52 (49, 45)

例えば、無処理の試験片が破断したバイスの走行距離が86.0mmで、同様の試験片に亜鉛めっきした試験片が破断したバイスの走行距離が46.0mmであった場合、その水素ぜい化率は  $100 - (46.0 / 86.0) \times 100$  で47%となり、ぜい化が大きいことを表す。

デルタゲージには、SK5鋼帯を熱処理によりHRC 52, 49, 45に調製し、鋼の水素ぜい性感受性をかえた試験片がある(図9)。

試験後の試験片の状態で水素ぜい化率が低い場合には、破断した付近が曲がって破断していることがわかる。水素ぜい化率が高い場合には、破断した面が脆く断ち切られていることがわかる(図10)。

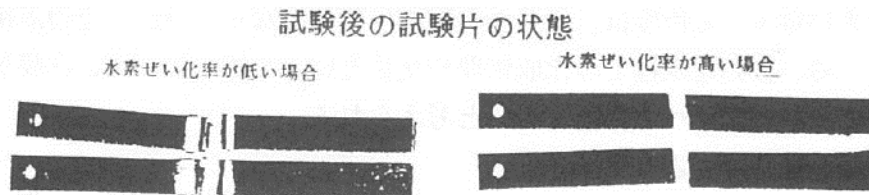
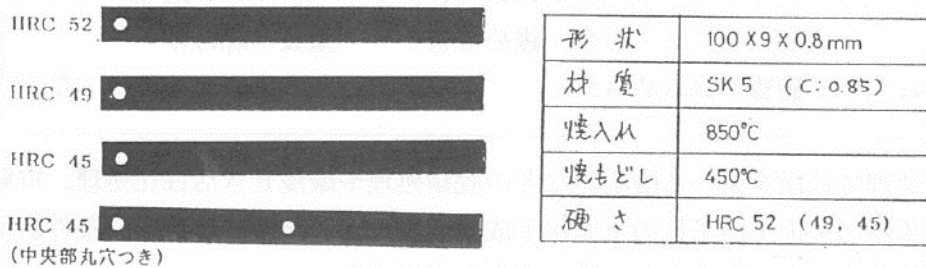


図10 水素ぜい性試験機(デルタゲージ)用試験片

デルタゲージは簡易・迅速に測定できるうえ、水素ぜい性破壊の特徴を試験方法に旨く適用されている。即ち、ゆっくり押曲げることで応力集中部へ水素を移動させる。従来からの曲げ試験法は破壊した際の曲げ角度とか歪み応力などを測定したのに比べ、単にバイスの走行距離を数値として扱った。感受性を高めるノッチをあえて試験片につけず、ノッチの機械加工による試験片の感受性のばらつきを排除し、且つ、低コスト化を図ったこと。同一条件を繰り返し行い本質的にばらつき易い水素ぜい性の現象を統計処理し評価できるなど水素ぜい性破壊の特徴を試験方法に旨く適用されている。このように、測定方法が簡単で、迅速に測定でき、且つ、ぜい化の程度を数値で表すことができるため、現場での水素ぜい性管理に最も有効で、且つ、インヒビターの開発など様々な用途に利用できる。

試験を行う場合には、水素ぜい性の現象には様々な要因が絡んでくるため、試験片としては、管理しようとする製品と同じ素材や熱処理などの加工を行ったものを用い、製品と同時にめっき加工を行って試験をすることが望ましいが、水素ぜい性感受性の高い鋼を用いて管理するのも一つの方法である。

以下、ここで示したSK5鋼帯の試験片を主に用いて各種の試験を行った結果をもとに解説する<sup>2-8)</sup>。

#### 4. めっき工程の水素ぜい性

めっき加工する場合の工程は、まず、素材の油や錆などの汚れを除去する前処理と各種のめっき処理、それとクロメート処理などの化成処理や塗装、乾燥といった後処理工程に区分される。

前処理	めっき処理	後処理
浸せき脱脂	亜鉛めっき	クロメート処理
酸洗い	銅-ニッケル-クロムめっき	変色防止処理 乾燥
電解脱脂	ニッケル — クロムめっき	ベーキング処理
酸浸せき	金、銀めっき	塗装-焼付け
研磨 など	硬質クロムめっき など	など

このうち、前処理では酸を用いる酸洗いなどの脱錆処理や酸浸せき活性化処理、電解による脱脂など、素材の表面で原子状の水素が生成するプロセスが多く、且つ、条件次第では大量の水素が侵入するケースもあり、特に注意が必要である。

めっき時の水素が侵入する程度は、めっき金属の種類で異なり、更に、その浴組成によっても異なってくる。後処理工程での化成処理や塗装といった加工はめっき皮膜が水素侵入の障壁となって、特に素材への影響はないと考えられる。

図11は、亜鉛めっき工場によく見受けられるめっき工程のフローシートであるが、ここで、酸を用いる酸洗いなどの脱錆処理や酸浸せき活性化処理、めっきのはく離処理、また、陰極電解による脱脂やめっきなど、鋼の表面で原子状水素が生成するプロセスでは、鋼が水素を吸蔵し、その結果、水素ぜい性を引き起こしやすくなる訳である。従って、水素ぜい性による破壊を引き起こしやすい品物に対しては、工程の省略や改善、工夫を行って極力素材へ水素が侵入するのを防ぎ、且つ、めっき後にベーキングによって脱水素を行い、破壊の防止を図ることになる。

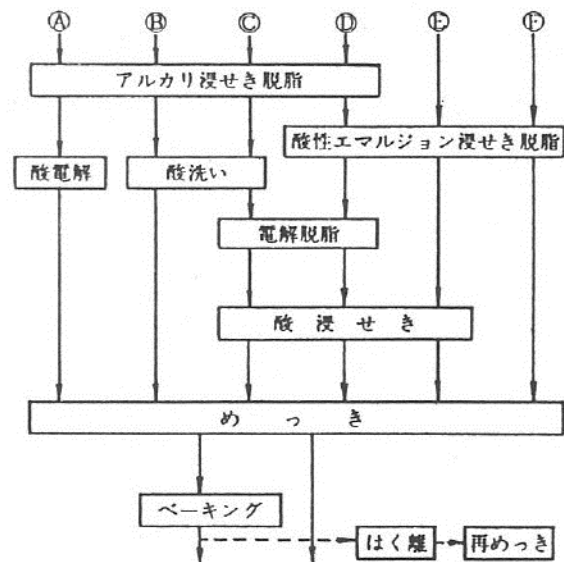


図11 めっき工程例

しかし、めっき製品が水素ぜい性破壊を起こすか否かはめっき工程での鋼の水素吸蔵量と素材の水素ぜい性に対する感受性によって大きく左右されるもので、このため、同じめっき工程で加工を行った場合でも、時として破壊が起こったとの事例も多くある。一方、めっき工程の作業条件は、加工する素材の表面状態や形状によって選択され、また、作業性やコスト面から水素ぜい性のみの観点からの工程を組むことも難しいこともある。従って、めっき工程での水素ぜい性の防止や低減化するための管理は、個々の処理工程での水素ぜい性の程度をチェックし、次に、めっ

き工程全体でどの程度になるのかを把握した上で、水素ぜい性の危険度に応じた処理工程を選択し、且つ、低コストで確立してこそ十分といえる。

以下、個々の処理について水素ぜい性試験機（デルタゲージ）を用いて得られた知見<sup>2-8)</sup>をもとに、他の文献等を参考に解説する。

#### 4.1 前処理

##### 4.1.1 酸洗い

酸洗いは素材の表面にできた錆やスケールの除去工程であり、一般に塩酸や硫酸などがよく用いられることから水素ぜい性の起きやすい処理工程である。従って、水素ぜい性破壊の危険が極度に高く、安全性が最重要である素材に対しては、ショットブラストやホーニングなどの機械的処理が指定される場合もある。

それではどの程度の水素ぜい性が起きるのか、酸洗いや酸浸せきなどの前処理で用いられる各処理での水素ぜい化率を調べた結果を図12に示した。また、図13は塩酸について詳しく調べた結果を示した。

##### (1) 塩酸

まず、鉄鋼材料の酸処理に最もよく使用されている塩酸について、10%塩酸で酸洗いをを行った場合、数分間の浸せきで水素ぜい化率は70%台の値となる。ここで、水素ぜい化率の値が70%前後またはそれ以上の値であるということは、処理工程中に鋼が水素を多く吸蔵しぜい化したことを示すもので、高張力鋼がたやすく水素ぜい性破壊を起こす危険があることを意味している。

ここで、塩酸濃度によって数分間の浸せきで水素ぜい化率がそれぞれ一定の飽和値を示

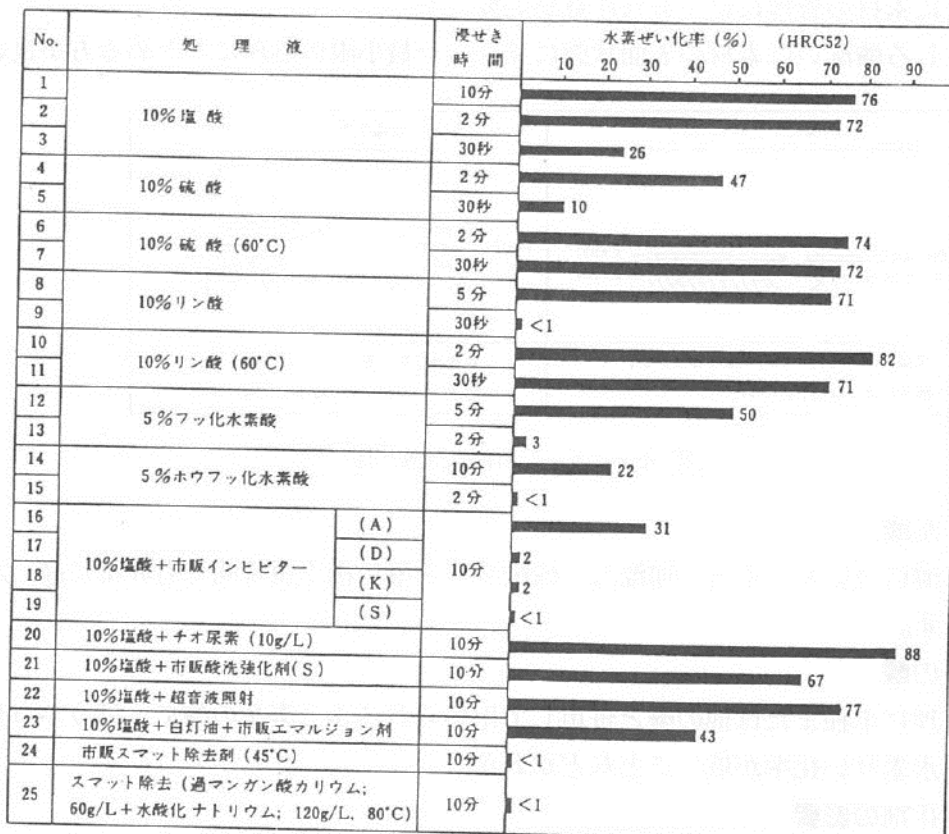


図12 各種処理液の水素ぜい化率

示す傾向が見られる。これは、用いた水素ぜい性試験機の水素ぜい化率は主に鋼表面の水素濃度に支配される。従って、塩酸の濃度によって鋼表面の水素濃度と水素を鋼中へ押し込むドライビングホースが決まり、これにより水素ぜい化率がそれぞれ一定の飽和値を示すものと考えられる。

このような条件で酸洗いを行った後に亜鉛めっきを施すと、めっき後にベーキングを行っても鋼の強度が高い場合には水素ぜい性が除去できなくなるため（後述）、前処理で水素を多量に吸蔵させることは避けなければならない。

しかし、酸洗いの条件は素材の表面状態やめっき設備などでそれぞれ異なり、例えば、酸洗いが自動鍍金装置に組み込まれていれば、引掛けやバレルの上下動や移行時に、素材が酸と触れている時間を極端に短縮することが難しく、また、素材によっては酸濃度をむしろ濃くしなければならないこともある。このような場合には後述するインヒビターを使用するか、酸洗い後に脱水素処理をするなどの対策がとられる。

また、スケールには2種類あり（図14）、高温型のスケールは酸に溶解易く比較的除去し易いが、低温型のスケールいわゆる赤さびの除去は酸洗い条件が厳しくなり、かつ錆を除去した箇所にくぼみは破壊の際の起点となり、より破壊の危険が増す結果となるため、発注者と共に素材の管理には十分な注意が必要である。

いずれにしても酸洗いは素材の表面状態に見合った最小限の処理にとどめる方が良い。

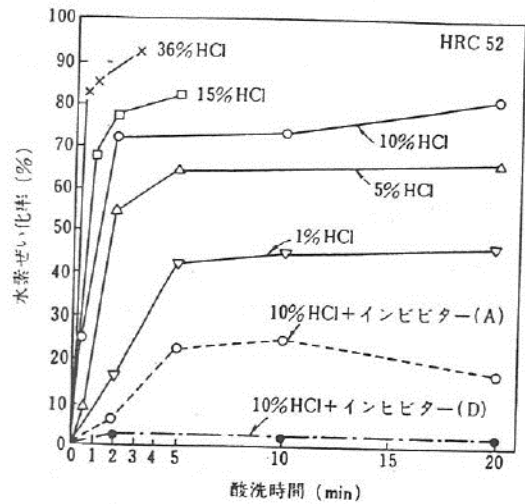


図13 酸洗条件と水素ぜい化率

低温型スケール	高温型スケール
<ul style="list-style-type: none"> <li>・常温で水と酸素の作用で生じる赤さび。</li> <li>・酸洗いで、除去しにくい。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・熱処理で生じるクラックの多い皮膜。</li> <li>・酸洗いで、たやすく除去できる。</li> </ul>

図14 スケールの種類と酸洗い性

## (2)硫酸、りん酸

その他の酸についてみると、加温した硫酸やりん酸は極く短時間でも非常に高い水素ぜい化率を示す。

## (3)ふっ素系の酸

活性化処理に単独または他の酸と併用して用いられるふっ素系の酸で、ほうふっ化水素酸は比較的水素ぜい化率が低いことなどがわかる。

## (4)酸洗い強化剤の影響

その他、錆やスケールの除去を促進させる目的で使用されている市販の酸洗い強化剤を

塩酸に添加した場合には、ほぼ、塩酸がぜい化を支配するものと考えられ、特に水素ぜい性を増加させるようなことはなかった。

(5)酸性エマルジョン脱脂

脱脂・脱錆処理として酸性エマルジョンを用いる工場も多く見受けられるが、塩酸を主とした構成であるため、同様に水素ぜい性が起こる。

(6)スマット除去剤

スマット除去剤としてアルカリ性過マンガン酸カリウム系の処理液があるが、水素発生を伴わないため水素ぜい性の心配はないと考えられる。

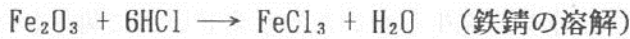
(7)超音波併用の効果

酸洗い時に超音波を併用すると水素ぜい性が低減するとの報告がある。考え方としては、超音波によって鋼表面に発生した水素を直ちにガス化し、鋼表面から水素を離脱させようとするものと考えられるが、その効果は認められなかった。

4.1.2 インヒビターの効果

酸洗いの際に酸食防止の目的でインヒビターが用いられるが、水素ぜい性防止の効果もある。また、水素ぜい性防止を目的とした水素ぜい性抑制剤の市販品も多い。

ここで、鉄錆が酸に溶解する際には水素は発生しない。鉄が酸に溶解すると水素が発生する。インヒビターは酸洗い時に、鉄表面あるいは鉄錆が酸に溶解除去された後の鉄の表面に選択的に吸着し、鉄の溶解を抑制して水素の発生を起こらなくする(図15)。



市販の有機系インヒビターの水素ぜい性抑制効果をいくつか調べたところ、いずれも抑制効果が認められた(図12, 13)。但し、抑制効果に差もみられるため、効果を確認しておく必要がある。

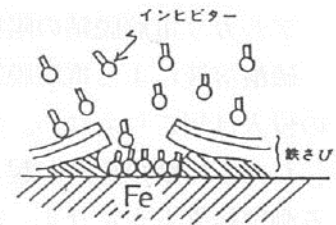


図15 インヒビターの作用機構

また、インヒビターは逆に水素吸蔵量を増加させたとの報告もあるので使用にあたっては注意が必要である。チオ尿素は古くから酸食防止剤として知られているが、水素ぜい性の抑制効果はなく、むしろ高める傾向がある。

水素ぜい性抑制効果の強いインヒビターを使用しても、次のような場合には抑制効果がなくなる場合があるので注意が必要である(図16, 表1)。

これは、引掛けの枝骨やバレルの電極が亜鉛めっきされたままの状態での品物を引掛

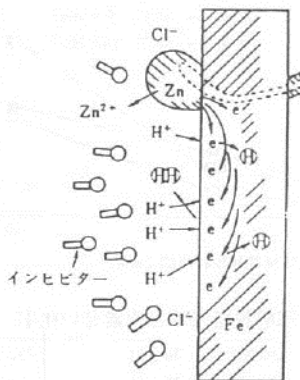


図16 亜鉛めっき枝骨使用時の水素侵入機構

表1 引掛け及びバレルの接点部分に亜鉛めっきがされたままに酸洗いを行った場合のインヒビターの水素ぜい性抑制効果

使用した引掛け及びバレルの状態	10%塩酸+インヒビターに10分浸せきでの水素ぜい化率 (HRC 52)	
	市販インヒビター(A)	市販インヒビター(B)
静 銅 枝 骨 接 点	2.1%	1.0%
止 亜鉛めっきつき枝骨接点	67.7%	1.7%
回 銅 電 極	2.7%	-
転 亜鉛めっきつき電極	41.2%	-

けに取り付け、また、バレルに投入し、酸洗い処理した場合で、水素ぜい性の抑制効果がなくなる場合がある。恐らくは、枝骨やバレルの電極に析出した亜鉛めっきが鉄素材より優先的に酸に溶解するため、亜鉛と鉄とで電池を形成し、鉄へ電子が供給される。その結果、鉄表面にインヒビターが吸着されず、水素イオンの放電が促進され水素原子として鋼中に侵入してしまうためインヒビターが無効となってしまうものと考えられる。

このような状態が起きているか否かは、酸洗い時に鋼表面からの水素ガスの発生状況である程度の判断ができる。

また、インヒビターを使用しない場合でも、鋼が卑な金属と接触すると同様に電池が形成され、鋼への水素侵入が起きることが確かめられている。

従って、引掛けの枝骨やバレルの電極にめっきされた亜鉛は、その都度、酸洗い工程前で除去しておくのがよい。

また、インヒビターが鋼表面に吸着することで、めっきの密着性を阻害する場合もあるので注意をする必要がある。従って、酸洗い処理で水素ぜい性を抑制し、且つ、次の水洗工程や電解脱脂工程で容易に除去できるインヒビターが望ましい。

#### 4.1.3 電解脱錆

酸やアルカリの溶液中で電解して脱錆する方法もよく行われている。いずれの浴も陰極電解処理では水素発生を伴うため当然のことに水素ぜい性が起きる。では、陽極電解はどうか、調べた結果を表2に示した。

アルカリ電解脱錆の陽極電解処理では水素は発生しないため水素ぜい性に関与しない。

硫酸溶液による電解脱錆は、陽極電解が行われている際には水素が発生しないため水素の侵入は起こりえない。しかし、電解前後や電解の中断など通電されない状況があれば、ただちに鋼の溶解が起こり、このため水素の侵入が起こり得る。水素ぜい性試験機による測定結果も安定せず、水素ぜい性の危険が高い処理といえる。

#### 4.1.4 電解脱脂

電解脱脂は、仕上げ脱脂として電解により発生するガスの物理的な作用とアルカリによるケン化作用により、浸せき脱脂では取り除けないバフかすや残留油分の除去、脱錆、脱スマットの目的で行われる。品物を陽極にする場合と陰極にする場合があり、陽極電解脱

表2 陽極電解脱錆の水素ぜい化率

組成と条件	水素ぜい化率
アルカリ電解脱錆	2%
NaOH : 100 g/L	
NaCN : 50 g/L	
EDTA-4Na : 30 g/L	
60°C, 15 A/dm <sup>2</sup> , 10分	
酸電解脱錆	14~41%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 100 g/L	
30°C, 10 A/dm <sup>2</sup> , 3~10分	

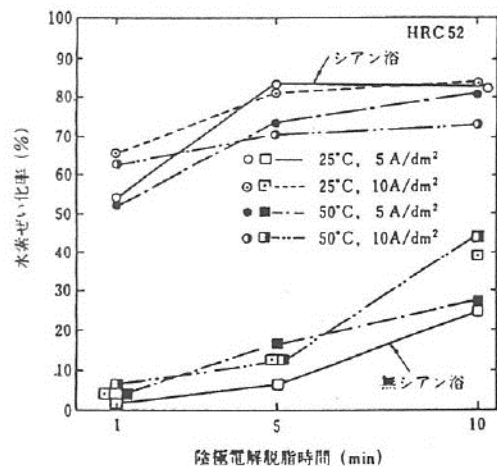


図17 陰極電解脱脂条件と水素ぜい化率

電解脱脂	無シアン	NaOH : 30 g/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : 30 g/L	25, 50°C 1~10分
	シアン	NaOH : 30 g/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : 30 g/L NaCN : 10 g/L	5, 10 A/dm <sup>2</sup> ステンレス 陽極



脂では品物表面で酸素が発生するため問題はないが、陰極電解脱脂では多量の水素発生を伴うため水素ぜい性が起きやすいと考えられる。

図17は、測定結果の一例であるが、脱脂液中のシアンの有無でぜい化率は大きく異なり、電解脱脂液にシアンを含む場合では、短時間の電解でも水素ぜい化率が大きくなるが、シアンを含まない場合には多量の水素ガス発生を伴うものの意外とぜい化が少ない。小谷ら<sup>9)</sup>も、水素吸蔵量の測定結果から同様の傾向を報告している。この理由として、シアンを含まない場合には水素がガス化する率が多く、一方、シアンを含む場合では、シアンイオンが鋼の表面に吸着し、発生した水素原子と結合し、水素ガスとなるのを妨害するためと考えられている。

#### 4.1.5 めっき前の脱水素処理

酸洗いなどの前処理で鋼中に侵入した水素は、直後であれば鋼の表面に止まっている確率が高くめっき前であれば水素の放出を妨害する皮膜がないために、自然でも徐々に拡散し放出もする(図19)。その結果、鋼のぜい化が消失する。水素の拡散移動は温度が高い程早まる。従って、めっき工程にあてはめると酸洗い後の加温したアルカリ洗浄工程が脱水素処理として利用できる。

図18は、酸洗いに後にアルカリ洗浄を行って脱水素処理の効果を示したものであるが、アルカリ浸せき時間とともに水素ぜい化率が低下して、吸蔵された水素が除去されていくことがわかる。除去効率は洗浄液の温度が高い程良い。

陽極電解を併用した場合に、恐らくは鋼の表面近傍にある水素を酸素により中和的作用で除去効率が促進されるとの考えであろうが、特に陽極電解の効果は認められなかった。

しかし、スマット除去も兼ねて、酸洗いに後に陽極電解洗浄工程を組み込むことは効果的と考えられる。

但し、現場にて実製品に応用する場合の処理時間や温度等の条件は、酸洗い時の鋼の水素吸蔵量や鋼の肉厚などによって選択されるべきものである。

酸洗いに一旦短時間ベーキングを行う方法も同様に吸蔵水素の放出効果がある(図19)。但し、この場合、鋼表面に酸化物が形成されるため、再度、酸による活性化処理が必要となるのが難点である。

後述するが、亜鉛めっき皮膜があると、ベーキングを行っても亜鉛めっき皮膜が水素放出の障壁となって吸蔵水素の放出が鈍くなる傾向があるので注意が必要である。

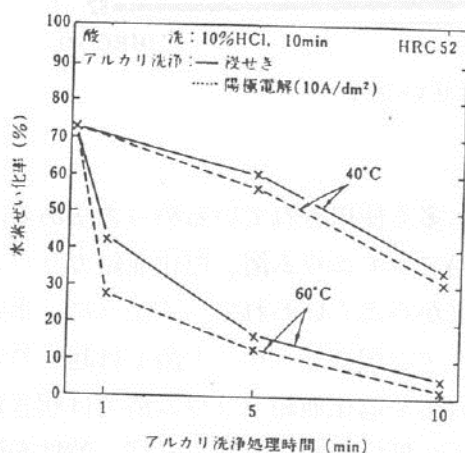


図18 酸洗後のアルカリ洗浄処理条件と水素ぜい化率の関係

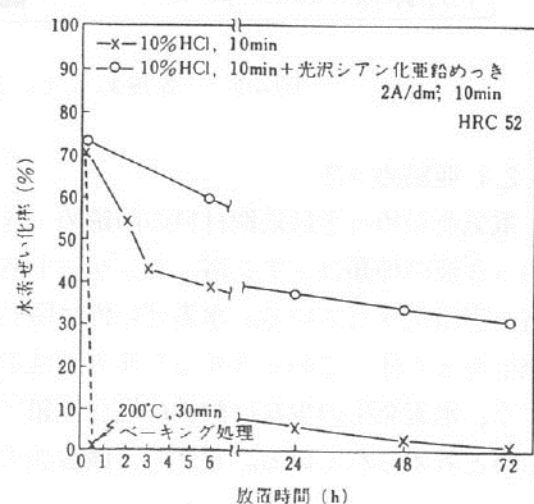


図19 放置時間と水素ぜい化率の関係

## 4.2 めっき

めっき液は、緻密な皮膜が広い電流密度の範囲にわたって高速で得られるように、それぞれの金属に見合った浴の構成がなされており、構成成分の役割が決められている。従って、めっきの電析反応自体も異なり、水素の発生状況も異なってくる。

図20に各種のめっき処理での水素せい化率の測定例を示した。

アルカリ性のめっき液で水素せい化が起こり易く、酸性のめっき液では起こり難い傾向がみられる。これは、主に、アルカリ性のめっき液でシアン化合物が多く使用されるが、シアンイオンが金属イオンと適度に安定な錯塩を形成し、めっき金属の析出が抑制された形で金属イオンの還元が行われるため、界面に多く存在する水分子の電気分解を伴い、水素の放電が起こり水素原子が生成することになるためである。

一方、酸性のめっき液の多くは、液中の金属イオンが水和イオンなどと結合力の弱い錯塩の形態をとるため、電気エネルギーはほぼ金属イオンの還元に使われ、水の電気分解が起こり難いためであろうと考えられる。但し、めっき条件、例えば、電流密度、光沢剤の有無・濃度、素地の状態など、これらの因子はめっき界面でのめっき析出反応に関与するため、条件によっては水素の発生状況が変わり、酸性のめっきでも水素せい性の危険があることも十分考えられる。

以下、めっき種類別に水素せい性の傾向を解説する。

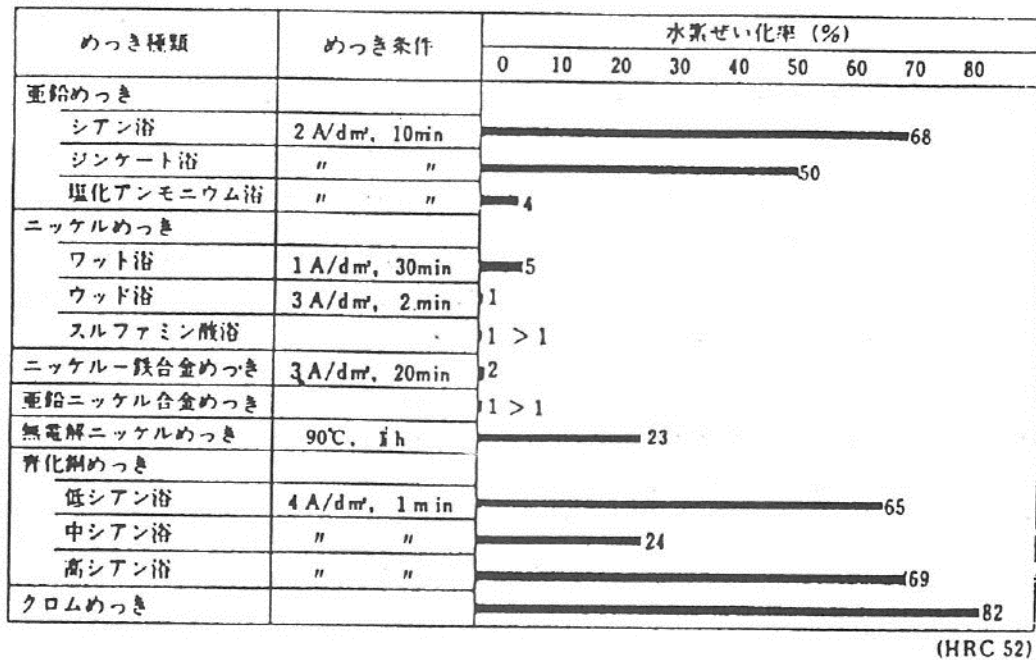


図20 各種めっきにおける水素せい化率

### 4.2.1 亜鉛めっき

電気亜鉛めっきは鉄鋼材料の防錆めっきとして最も多く使用されているめっき法である。めっき液の種類はシアン浴、ジンケート浴、塩化亜鉛アンモニウム浴、塩化亜鉛カリウム浴が実用化されている。水素せい性に関しては、従来からよくいわれているように、水素発生を多く伴ってめっきするアルカリ性の浴であるシアン浴やジンケート浴では起こりやすく、水素発生が少ない酸性の塩化亜鉛アンモニウム浴や塩化亜鉛カリウム浴では起きにくいと考えられている。しかし、鋼表面の水素過電圧が低いためにアルカリ性、酸性を問

わずにめっき初期には水素が発生する。では、どのような傾向となるのか以下に述べる。

図21にめっき種類別の水素ぜい化率を示す。

表3にめっき組成と条件を示す。

シアン浴やジンケート浴のアルカリ性の浴では水素ぜい化率が高く、水素ぜい性が起きやすい。アルカリ性の浴ではめっき初期から水素ぜい化率が急激に上昇し、鋼中へ水素の侵入が盛んに行われる。亜鉛めっき厚さとして2~3 μm ほどめっきされると、水素ぜい化率はほぼ一定となり飽和し、亜鉛めっき皮膜が障壁となって、また、表面の水素過電圧が高くなって鋼中への水素侵入が行われなくなる。従って、めっき時の鋼への水素侵入量はめっき皮膜の表面被覆速度にも大きく影響を与える。

めっき時の水素発生量は電流密度にも影響される。図22は、通電量を一定にして陰極電流密度の影響を調べた結果で、電流密度が高くなるにしたがって水素ガスの発生量も多くなるが、逆に水素ぜい化率は低下する傾向を示す。これは、電流密度が高くなることで、表面被覆速度が早まる結果、水素過電圧と亜鉛めっき皮膜が障壁となって鋼への水素侵入が妨害されるためと考えられる。

めっき初期におこる水素の侵入量は、表面の水素過電圧が関係するため、素地や前処理での表面調整も関係してくる。例えば、脱脂不良やインヒビター、光沢剤など有機物質の吸着などいずれも水素の発生量は多くなると考えられる。

一方、酸性の塩化亜鉛アンモニウム浴では水素ぜい化率が低く、水素ぜい性が起き難い傾向が現れている。但し、酸性亜鉛めっき浴では使用する光沢剤によって電析反応が影響されるため、水素ぜい化率に違いが認められ、酸性浴であっても水素ぜい性の管理は必要である。

表4に、静止と回転めっきでの水素ぜい化率の比較を示した。回転めっきでは静止めっきに比べ電流密度が低く、また、品物同志の接触によって通電され、初期にめっきが付き

表3 浴組成及び処理条件

工 程	浴 組 成	処理条件
酸洗	HCl : 1~36% 10% HCl + インヒビター (A) (D)	25℃ 1~20分
めっき	シアン浴 ZnO : 30g/l NaCN : 43g/l NaOH : 55g/l 光沢剤 : 有, 無	25℃ 1~20分 2 A/dm <sup>2</sup> 静止
	ジンケート浴 ZnO : 12g/l NaOH : 140g/l 光沢剤 : 適量	
塩化アンモニウム浴 ZnCl <sub>2</sub> : 30g/l NH <sub>4</sub> Cl : 200g/l 光沢剤 : 適量		

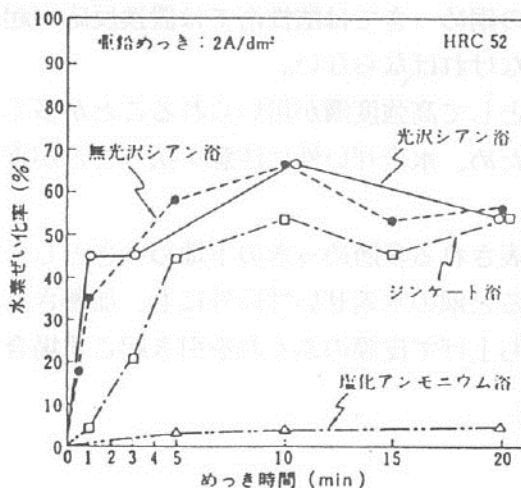


図21 めっき時における水素ぜい化率

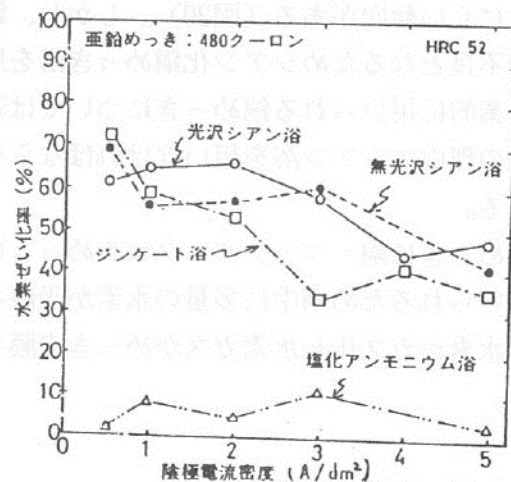


図22 陰極電流密度と水素ぜい化率

表4 引掛けとバレルめっきの水素ぜい化率の比較 (塩化亜鉛アンモニウムめっき浴)

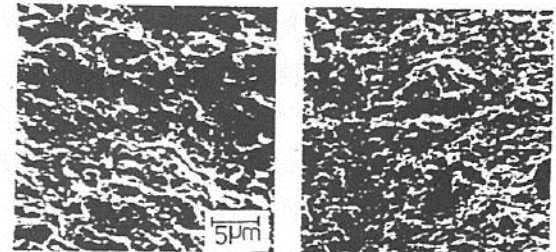
めっき方法	水素ぜい化率(%)				
	めっき時間 (分)				
	5	10	20	40	60
引掛け (2 A/dm <sup>2</sup> )	2.9	2.7	5.0	—	—
バレル (0.5 A/dm <sup>2</sup> )	2.4	4.0	10.3	1.9	0.8

まわるのに静止めめっきに比べて遅れ、めっき開始後にしばらく水素ガスが発生している状態が続くのが観察される。しかしながら、酸性亜鉛めっきにおいては静止めめっきと同様に水素ぜい化率は低い結果となった。

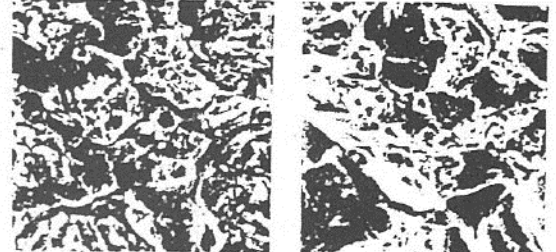
図23に、条件を変えて処理した試験片の水素ぜい性試験後の破面のSEM写真を示す。

無処理の試験片や水素ぜい性抑制効果の強いインヒビターを添加した塩酸で酸洗いをを行った水素ぜい化率の低い試験片の試験後の破面は、延性破面（ディンプル）が認められ、鋼が伸びて塑性変形し破断したことを表している。

一方、水素ぜい化率が高い試験片では、ぜい性破面に一部ディンプルが重なる破面となり、水素ぜい化により脆く破断したことが伺える。



無処理 (0%) 10% HCl + インヒビター (D), 10分 (2.0%)



ジケート浴, 2 A/dm<sup>2</sup>, 10分 (58.5%) 無光沢シアン浴, 2 A/dm<sup>2</sup>, 10分 (65.8%)

図23 破断面の走査型電子顕微鏡写真

#### 4.2.2 銅めっき

電気銅めっきは鉄鋼材料はもとより黄銅、亜鉛ダイキャスト、めっき難素材や新素材などへの下地めっきとして用いられる。浴は主に3種類あり、シアン化銅めっき浴は置換防止やつきまわり性、素地欠陥の補修や活性化めっき同時処理（ストライクめっき）の目的で使用され、硫酸銅やピロりん酸銅浴は光沢めっきとして、また、銅の電導性や柔軟性を利用する用途に広く使用されている。

水素ぜい性に関しては、従来からよくいわれているように、水素発生を多く伴ってめっきするアルカリ性の浴であるシアン浴では起こりやすく、水素発生が少ない酸性の浴では起きにくい傾向がある（図20）。しかし、鋼への銅めっきでは酸性浴では置換反応が起き密着不良となるためシアン化銅めっき浴を用いなければならない。

工業的に用いられる銅めっきについては素材として高強度鋼が用いられることが多く、上記の理由でシアン浴を用いなければならないため、水素ぜい性に注意を払うことが重要である。

銅めっきは銅-ニッケル-クロムめっきに代表される多層めっきの下地めっきとして多く用いられるため鋼中に多量の水素が吸蔵されると鋼の水素ぜい性以外にも、加熱された際に水素がガス化し水素ガスがめっき皮膜を持ち上げて皮膜のふくれを引き起こす場合もある。

#### 4.2.3 ニッケルめっき

実用化されている電気ニッケルめっきはいずれも弱～強酸性のめっき液でめっき液中の

水素イオン濃度は高く、いかにも水素ぜい性が起きやすいと思えるが、水素ぜい化率は数%以下で水素ぜい性の危険は少ないといえる(図20)。

硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ほう酸を主成分とするワット浴の陰極電流効率は通常の電流密度で100%近いといわれており、ほぼ水素発生を伴わずにめっきされることからいえる。

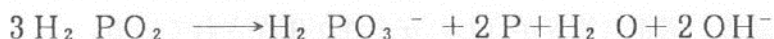
一方、塩化ニッケルと塩酸で構成される強酸性のウッド浴は、めっき難素材や新素材への活性化-めっき同時処理であるストライクニッケルめっき浴として利用されているが、素材の活性化が主目的なため、多量に水素を発生させながら強制的にめっきする方法であるが、ぜい化率が低く鋼中へ侵入する水素は極めて少ないことがわかる。これは、ニッケル金属の触媒活性的な作用により、発生した水素が即水素ガス化するためではないかと思われる。このような理由で、総じて電気ニッケルめっきでは鋼中への水素侵入は起こり難いといえる。

#### 4.2.4 無電解ニッケルめっき

無電解ニッケルめっきは均一性やつきまわり性に優れ、且つ、皮膜の機械的、化学的、電氣的、磁気特性の優れた機能が評価され、精密機械をはじめ電気・電子など工業的な用途への機能めっきとしての需要が着実に増加してきている。

無電解ニッケルめっきの水素ぜい化率は数十%と中程度の値となった(図20)。

電気ニッケルめっきでは電流効率が100%近く水素の還元反応を伴わない。また、水素の還元が行われたとしてもニッケルが活性なため触媒として水素ガス化し、また、めっきの表面被覆速度が速いなどのことから水素ぜい性は極少ない。一方、無電解ニッケルめっきでは還元剤的作用により局部電池を形成しながらニッケルの析出が行われ、同時に、還元剤の酸化により水素イオンが生成し水素ガスの発生を伴う。



従って、無電解ニッケルめっきでは水素発生を伴うこと、ニッケル-りん合金皮膜となることで皮膜自体の触媒性がやや低下し、ガス化する率が低下することなどから中程度の水素侵入は避けられないものと考えられる。但し、還元剤による電析反応であるため水素侵入のドライビングホースが弱いのか、アルカリ性の電気めっきに比べ侵入水素量は少ないと考えられる。なお、無電解ニッケルめっきは、初期の電析が素地の汚れや粗さなどの表面状態の影響を強く受けるため、素地の状態によって水素ぜい化率が異なることも予想される。

ニッケルめっき皮膜は水素透過性が良いため破壊の危険がある品物ではベーキングを行うことが望ましい。

#### 4.2.5 クロムめっき

クロムめっきは一般のめっきとは電析機構が異なり、無水クロム酸の縮合体からクロム酸クロムの皮膜を介して金属クロムが析出するといわれている。従って、電流効率が低く、水素発生を多く伴ってめっきするため水素ぜい性が非常に大きいめっき法である。

クロムめっきの水素ぜい化率は80%以上と試験片を少し押曲げた状態で破壊し破片が数個におよぶこともしばしば見受けられるほど激しい破壊の仕方をする(図20)。

また、クロムめっきでは、引掛けの接点を強く固定するため薄板ものの場合ではめっき中の水素によりめっき中に割れが入ることも考えられる。

クロムめっきでの水素ぜい化は避けられないのでめっき後のベーキングにより脱水素処理を行うことで対処する。幸いにも、クロムめっきはめっき皮膜に強い引張応力を有するため皮膜にクラックが生じる。このクラックを水素が通過して容易に水素が放出するためベーキングが有効となる。(ベーキングの項参照)

また、装飾・防食用ニッケル-クロムめっきシステムでは、下地めっきが素材への水素侵入の遮蔽となり最上層で施すクロムめっき時に発生する水素の影響はないものと思われる。なお、クロムめっきの水素ぜい性については沢田ら<sup>28)</sup>により詳しく報告されている。

#### 4.2.6 カドミウムめっき

カドミウムめっきは、鉄鋼部品の防食めっきとして優れた耐食性を有し、特に、アルカリや塩水等に対する耐薬品性に優れ、腐食生成物で問題を起こすことが少なく、また、はんだぬれ性が良いことなどから多くの用途がある、しかし、その毒性の問題から航空機部品など極一部の特殊な用途でしか使用されていない。従って、部品の安全性の問題が特に重要であるため水素ぜい性に対する管理が重要となる。カドミウムめっきには、光沢、無光沢、ポーラス、カドミウム-チタニウム合金、ニッケル-カドミウム拡散めっきが行われている。カドミウムめっきはシアン浴であるためめっき中に鋼中に水素の侵入が起こり水素ぜい性の危険がある。このため、水素ぜい性に対しては、めっき皮膜をポーラス状にしベーキングにより水素がめっき皮膜を透過し易いように工夫がされ、また、めっき時に水素侵入が起こらないようにチタニウムとの合金化をすることなどのめっき法が開発されている。航空機部品ではカドミウムめっき法、めっき工程、脱水素処理、水素ぜい性試験による評価・確認等の厳密な管理が行われ安全性が確保されている。

なお、各種のカドミウムめっきの水素ぜい性については西秋ら<sup>29)</sup>により詳しく報告されている。

#### 4.2.7 メカニカルめっき

メカニカルめっきは、めっきする品物を金属粉末、ガラスビーズ、水とともにバレルに投入し、バレルの回転によって生じるガラスビーズの衝撃力で金属粉末を品物に圧着させるめっき法で、一般には亜鉛めっきがよく行われている。電気めっきほどの厚さにめっきする場合をメカニカルプレーティング、熔融亜鉛めっきに匹敵する厚さの皮膜を形成する場合にはメカニカルガルバナイズングと呼んでいる。

このめっき法は、電気めっき法に比べて水素ぜい性の危険性が非常に低い亜鉛皮膜の形成方法であると言われており、高炭素鋼や高張力鋼に対する亜鉛めっきとして利用する際に有利とされている。

メカニカルガルバナイズングの水素ぜい性については津高ら<sup>30)</sup>によって詳しく報告されている。これによると、メカニカルガルバナイズング時の亜鉛の析出工程はpHが1.5から3の酸性の溶液中で亜鉛粉末を圧着させるために、亜鉛粉末が徐々に溶解しており、そ

の際に発生する水素が素地に吸蔵されて水素ぜい化が起こる。しかし、めっき皮膜に微細な空隙が多く存在するためにベーキングによる脱水素が容易であることから、水素ぜい性の危険のある素材のめっき法として利用できるとしている。なお、このシステムの前処理液にはインヒビターが効果的に働き、表面調整時の水素ぜい化はないと報告している。

#### 4.3 はく離

めっき製品がめっき加工に起因した水素ぜい性により破壊を起こした場合に、めっき不良により一度はく離を行った再めっき品で起こり易いといわれている。実際に、水素ぜい性に対して注意が払われている業者間では再めっき品であることの注意や対策が取られているようである。

無ぜい性であることを確認した亜鉛めっき試料を各種のはく離液ではく離処理した際の水素ぜい化率を調べた結果を表5に示した。

亜鉛めっきのはく離に溶解効率が良く、よく使用される塩酸ではく離を行った場合には再ぜい化することが分かる。同類の硫酸でも同様である。

ここで、塩酸ではく離の際に、亜鉛が塩酸に溶解している途中や、更に、一部に亜鉛が溶解し終わり鉄素地が現れた状態でも、水素ぜい化率は0%とまだ水素の侵入は起きていない。そして、亜鉛が完全に溶解する前後から水素ぜい化率は高い値を示し水素の侵入が起きることを示している(表6)。

これは、亜鉛めっき後のベーキング処理の効果が期待できない(後述)ことと同様に亜鉛めっき皮膜の水素透過率が低いため、亜鉛めっき皮膜が障壁となって鉄素地への水素侵入が妨げられるため、亜鉛が塩酸に溶解している時点では水素ぜい化が起こらない訳である。

表7は、亜鉛が完全に溶解した後も塩酸に浸せきした場合の水素ぜい化率であるが、数分後に水素ぜい化率は非常に高い値を示し鉄表面の水素が飽和していることがわかる。

従って、塩酸等の酸ではく離を行った品物は、先に前処理後の脱水素処理の項で述べたとおり、加温したアルカリ溶液中などで脱水素処理を行うことが必要である。但し、亜鉛が完全に溶解した後もそのまま塩酸に浸せきしたままでおくと、脱水素効果に大きな影響を及ぼす。

表5 はく離条件と水素ぜい化率

No	はく離条件	水素ぜい化率(%)	はく離速度( $\mu\text{m}/\text{分}$ )
1	10%塩酸	48.2	2.5~3.0
2	10%硫酸	70.3	0.3~0.4
3	10%硫酸 (50°C)	78.6	0.5~0.6
4	10%硝酸アンモニウム溶液	1.2	0.1~0.2
5	30%硝酸アンモニウム溶液	1.5	0.6~1.0
6	10%水酸化ナトリウム溶液 陽極電解 (5V, 50°C)	0	1.3~2.0
7	10%塩酸+市販インヒビター	9.8~50.4	0.3~0.8

表7は、10%塩酸はく離処理で亜鉛が完全に溶解した後も、そのまま塩酸に浸せきしておいた場合の水素ぜい化率と加温したアルカリ溶液中での脱水素処理後の水素ぜい化率を調べた結果であるが、浸せき2分間以降の水素ぜい化率に差がないにも係わらず脱水素処

表7 10%塩酸によるはく離処理後の条件と水素ぜい化率

10%塩酸はく離処理後の浸せき時間(分)	水素ぜい化率(%)		
	はく離液浸せき後	アルカリ脱脂液浸せき後	
		40°C, 5分	60°C, 5分
0	43.7	0	1.0
2	71.3	0.6	1.5
5	61.6	54.5	9.9
10	75.6	60.4	16.6

表6 10%塩酸によるはく離途中の水素ぜい化率

10%塩酸はく離液浸せき時間(秒)	水素ぜい化率(%)
10	0
20	3
30	0
40	0
50*	26 ~ 48

(HRC 52)

\* 浸せき時間が50秒前後で亜鉛が完全に溶解する。

(HRC52)

理後の水素ぜい化率は5分間浸せき以降のものは脱水素処理の効果が鈍ることがわかる。

これは、水素ぜい性試験機の水素ぜい化率は主に鋼表面の水素濃度に支配され、酸濃度によって鋼表面の水素濃度が一定時間浸せき後に平衡になり水素ぜい化率に差がでない。しかし、浸せきしたままであると鋼の溶解は更に進み、この際に発生する水素が鋼表面の水素を鋼内部へ押し込むことが繰り返される。従って、押し込まれた水素を再び鋼表面に拡散移動させ、放出させるのがしにくくなるためと考えられる。この様な観点からも、はく離は手短に行うことが肝要である。

なお、硝酸アンモニウム溶液浸せきはく離やアルカリ陽極電解はく離は塩酸に比べはく離効率が悪いが、水素ぜい性の問題のない良い方法である。

また、インヒビターを添加した酸でののはく離は、インヒビターが亜鉛めっき皮膜に吸着して亜鉛の溶解がスムーズでなく、また、ぜい化が起こるのでよくない。

#### 4.4 素材の水素ぜい性感受性

##### 4.4.1 素材の硬さと水素ぜい性感受性

素材の硬さ（引張強さに相当する）が高いほど水素ぜい性感受性が高くなるといわれている。図24は水素ぜい性試験機により HRC硬さを52, 49, 45に調製した試験片を用いて同一のめっき処理を行い硬さと水素ぜい化率との関係を調べた結果である。同一のめっき処理すなわち同じ水素吸蔵量でも硬さが高いほど水素ぜい化率が高いことを示している。

硬さが高いほど微量の水素吸蔵量であっても水素ぜい性による破壊の注意が必要である。

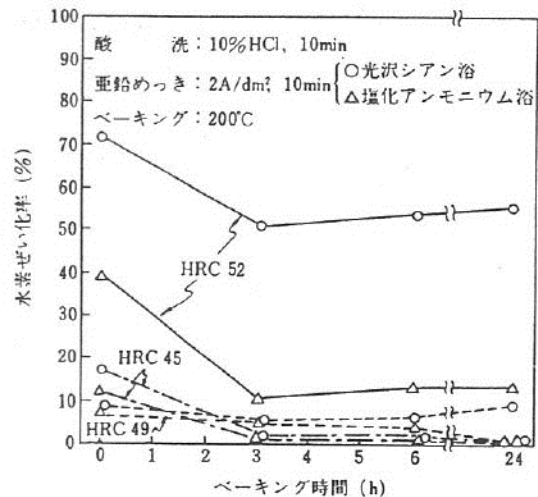


図24 試料の硬さと水素ぜい化率とベーキング処理の効果

##### 4.4.2 素材の切欠きと水素ぜい性感受性

水素ぜい性による破壊は、応力が集中する切欠き部を起点にして起こることが多く、素材の切欠きの有無が水素ぜい性感受性に大きく影響する。冷間圧造で作られたねじなどの場合、微視的な観察を行うと表面の粗れやクラックなど生じている場合もある。また、赤錆を酸洗いで除去した箇所は、錆によって食われた跡が切欠きとなる。



図25は切欠き部の応力分布図を示したもので、切欠き部に局部的に応力が過大となり、吸蔵された水素に過敏になって破壊に至る危険性が高くなる。

表8は水素ぜい性試験機の試験片の中央部に丸穴がある場合と無い通常試験片とで同一のめっき処理を行って水素ぜい化率を調べた結果である。丸穴付きの試験片のぜい化率が全てにおいて高く感受性が高くなることを示している。更に、比較的感受性が低いといわれるHRC45の場合でも水素ぜい化率高くなり、切欠きにより水素ぜい性感受性が高くなるのがわかる。

従って、水素ぜい性破壊の危険度の高い製品においては、製品の設計から機械や熱加工などの製造工程、品物の保管管理においてまで、切欠き部を避ける、また、作らない様な注意が必要である。

表8 水素ぜい化率に及ぼす試験片の切欠きの影響

No	処 理 条 件		水素ぜい化率%	
	酸洗+亜鉛めっき	ベーキング	穴なし	2mmφ穴つき
1	10% HCl + 光沢シアン浴 (10min) (2A/dm <sup>2</sup> , 10min)	---	17.1	69.7
2		200°C, 3h	0	27.7
3		200°C, 6h	3.2	19.9
4	10% HCl + 塩化アンモニウム浴 (10min) (2A/dm <sup>2</sup> , 10min)	---	12.4	58.8
5		200°C, 3h	0	12.2
6		200°C, 6h	0	6.9

※試験片HRC45  
2mmφ穴つき

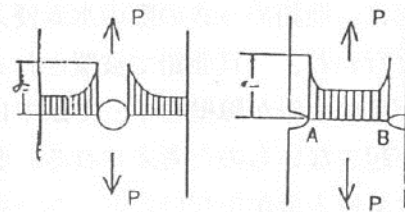
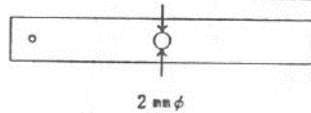


図25 切欠き部の応力分布図<sup>10)</sup>

#### 4.4.3 使用時の温度の影響

金属の他、一般に物質は温度が低くなるほど脆くなる性質があり、低温ぜい性といわれる。例えば、極端な例で液体窒素で凍結したゴムボールや生花が脆く破壊することでもわかる。

水素ぜい性による破壊も低温ほど起きやすくなり、寒冷地で使用されるめっき品は水素ぜい性対策をより十分に行う必要がある。

なお、5.5 項にタッピンねじでの事例を示してある。

#### 4.5 ベーキング処理（加熱脱水素処理）

水素ぜい性の危険がある品物では、一般にめっき後に脱水素処理としてベーキング処理が行われている。よく問題になるのはベーキング処理の条件で、何°Cで何時間行ったら水素ぜい性の危険がなくなるのか。また、めっき後に直ぐベーキング処理をしないとベーキング処理の効果が低下するのかなど、いろいろ不明解な点が多く、また、画一的にベーキング処理さえしておけば安全との誤った考え方をされている場合も多い。めっきと水素ぜい性の本質を理解されていない故のことと考える。

以下、ベーキング処理の効果について見てみる。

##### 4.5.1 めっき工程とベーキング処理の効果

図26は、前処理で水素を侵入させないで亜鉛めっきのみの際に侵入した水素のベーキング処理の効果を調べた結果で、めっき時のみに侵入した水素の場合はベーキング処理の効果が認められる。

これは、亜鉛めっきの際の水素侵入はめっき初期に行われ、一旦亜鉛で被覆されると水素透過率が低い亜鉛が障壁となって鋼中には水素の侵入が起きないものと考えられる。亜鉛めっき時の水素侵入量が少ないこと、ベーキング処理によって鋼表面の水素が鋼中に拡散移動するためと考えられる。

一方、図27は、前処理の酸洗い時に多量の水素の侵入が起り、且つ、亜鉛めっき時においても水素の侵入が起こった場合で、長時間ベーキング処理を行っても素材中に吸蔵された水素が除去され難くなっていることがわかる。

よって、ベーキング処理を有効にするためには、亜鉛めっき前の工程で水素の侵入を防ぎ、また、侵入した場合にはめっき前に脱水素処理

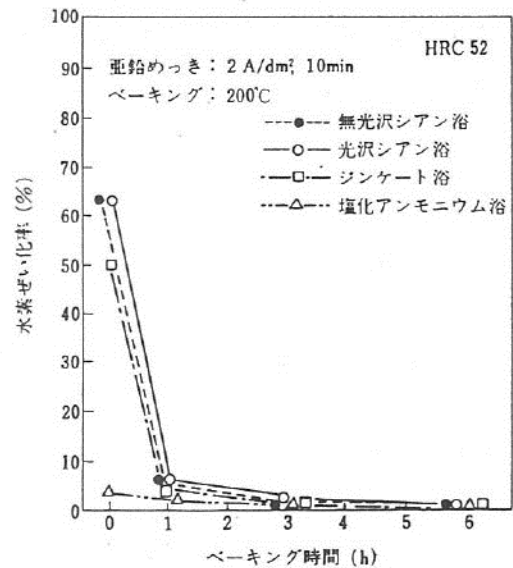


図26 めっき時における水素ぜい化率とベーキング処理の効果

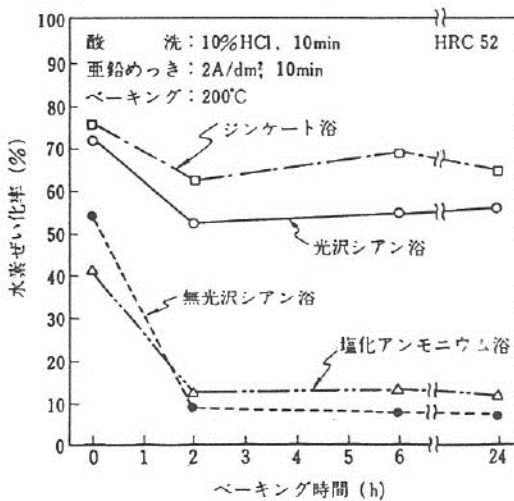


図27 酸洗とめっき時における水素ぜい化率とベーキング処理の効果

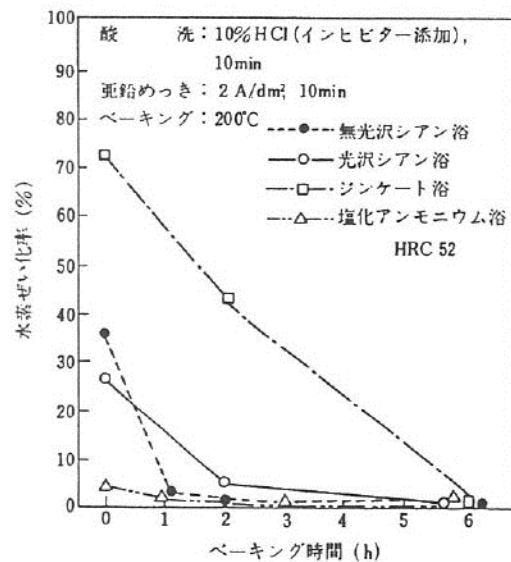


図28 酸洗（インヒビター添加）とめっき時における水素ぜい化率とベーキング処理の効果

をするなどの対策が必要である。

図28は、インヒビターを用いて酸洗を行った後、各種の亜鉛めっきを行った時の水素ぜい化率とベーキングの効果調べた結果である。図と同様に前処理で水素を侵入させないでめっき時のみの水素であればベーキングの効果が認められている。なお、インヒビターを用いた酸洗いと酸性の塩化亜鉛アンモニウムめっきとの組み合わせは、低水素ぜい性めっき工程として期待できる。

#### 4.5.2 めっき皮膜の性質とベーキング処理の効果

ベーキング処理の効果については、めっき皮膜の水素透過性が関係してくる。めっき金属の水素透過性の傾向として結晶構造の面から一般的な傾向が読み取れる。水素透過性の低い亜鉛やカドミウムは最密六方構造であり、このため水素透過性の低い亜鉛やカドミウムめっきでは脱水素処理が難しくなる。従って、航空機部品のめっきに用いられるポーラスカドミウムめっきでは、ベーキング処理により皮膜のピンホールやクラックの空隙を通して水素が透過し放出されるように工夫されためっき法が開発され実用化されている。

また、クロムめっきでは、クロムめっき特有の皮膜のクラックの空隙を通して水素が透過し放出しベーキング処理が有効である(図31, 32)

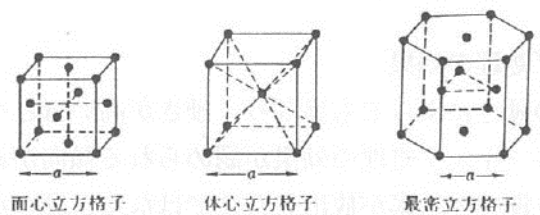


図29 主要な結晶構造

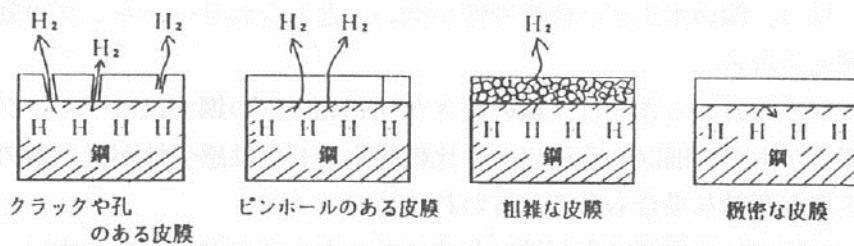


図30 めっき皮膜の物理的な水素透過性

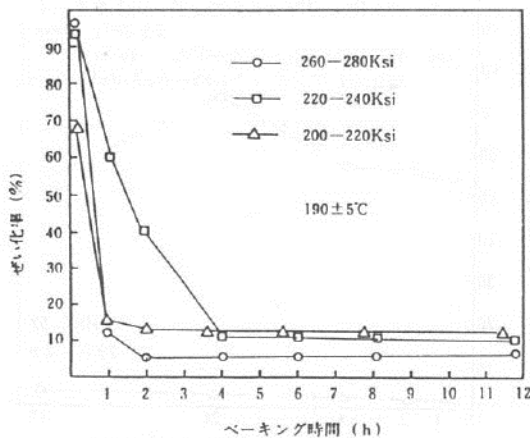


図31 めっき膜厚50 μmにおけるベーキング時間とぜい化率の関係(サージェント浴)

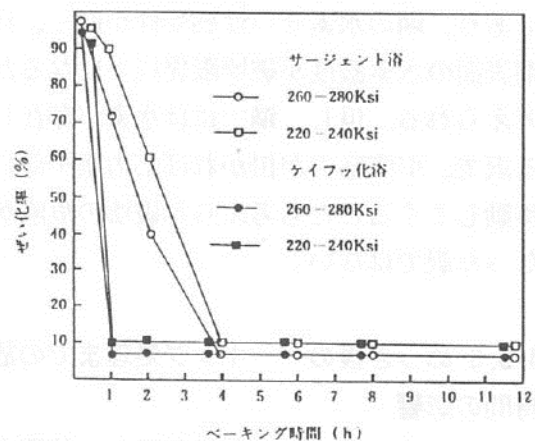


図32 ベーキング効果におけるサージェント浴とケイフツ化浴の比較(めっき厚10 μm)

サンドブラストなどで素地を粗面にすると、めっき皮膜の結晶粒界が大きくなり、粒界に沿って水素が外部へ放出しやすくなるともいわれている<sup>23)</sup>。

少なくとも緻密な光沢めっき皮膜より、粗い無光沢めっき皮膜の方が物理的に水素透過性が高くなる。

#### 4.5.3 めっき厚さとベーキング処理の効果

素材に吸蔵された水素、また、素材とめっき皮膜の界面に存在すると考えられる水素をベーキングにより除去する場合、水素がめっき皮膜を通過して放出する場合には、当然のことながらめっき厚さが厚くなれば水素は通過し難くなると考えられる。従って、めっき厚さが厚くなればよりベーキング時間を長く設定する必要があると考えられる。

#### 4.5.4 ベーキング温度とベーキング処理の効果

一般に、ベーキング温度は190 ~ 200 °Cで行われているが、加熱により硬さが低下するなどの素材によってはベーキングの温度を高く設定できない場合もある。ベーキングの温度を変えてベーキングの効果を調べた結果、ベーキング温度が低くなるとベーキングの効率が低下するためベーキング時間を長く設定する必要がある。

#### 4.5.5 鋼の硬さとベーキング処理の効果

ベーキングの効果は、鋼の硬さによっても異なり、硬さが高いほどベーキングの効果が悪く、硬さが低い場合にはベーキング処理の効果が認められる傾向がある(図24)。

これは、ベーキングにより鋼中の水素が放出したのではなく、硬さが低い場合には鉄鋼表面の水素がベーキング処理によって鋼の内部に拡散移動し、鋼表面の水素濃度が破壊限界以下になり、且つ、鋼の水素ぜい性感受性が低いことと合わせベーキングの効果が認められるものと考えられる。

光沢亜鉛やカドミウムめっきでは、鋼の硬さが HRC46以上の鋼ではベーキング処理の効果がないとの報告がある。HRC40 前後以下の比較的水素ぜい性感受性が低い鋼の場合には、ベーキング処理が有効な場合もあると言われる<sup>1)</sup>。

浸炭処理した材料では表面層のみが硬いためにベーキングの効果がやすい。

破壊に関与する水素は鋼表面に存在する水素であり、鋼の水素ぜい性感受性が低く、且つ、鋼表面の水素濃度が破壊限界以下になるためと考えられる。但し、鋼中には水素が存在している訳で、引張応力が掛かれば応力集中部に拡散移動してくることも考えられ破壊の危険がなくなった訳ではない。

#### 4.5.6 めっき後のベーキング処理までの放置時間の影響

めっき後のベーキング処理までの時間を30分あるいは4時間以内にとの取決めを業者間で仕

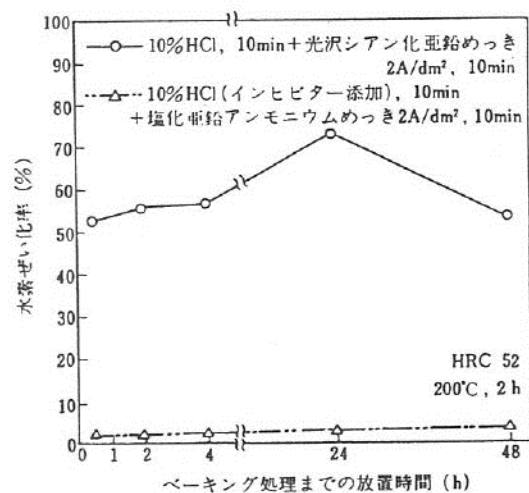


図33 めっき後、ベーキング処理までの放置時間と水素ぜい化率の関係

様にされている場合がある。しかし、作業上ベーキングを直ぐに出来ない状況も現実としてある。このような場合に、めっき後のベーキング処理までの時間はベーキングの効果に影響を及ぼすのであろうか。

図33より、特に、めっき後のベーキング処理までの時間はベーキングの効果に影響を与えない。但し、ISO 規格では素材の肉厚が厚いものについてのみベーキング処理までの時間が規定されている。このことは、素材の肉厚が厚いと、恐らくは放置している時間に素材の表面近傍に吸蔵されている水素が素材の内部へ拡散移動してしまうため放出し難くなるとの考えから規定されているものと考えられる。従って、ここで用いた試験片程度の厚さの素材では、放置時間の影響はないものとみて差し支えないものと思われる。

#### 4.5.7 ベーキング処理に関する規格

MIL, ASTM, ISOや航空機工業のめっきスペックでは古くからベーキング処理に関する事項が規定されている。近年、JIS においてもめっき前の応力除去、めっき後の水素ぜい性除去の事項が規定された。電気亜鉛めっきのISO 規格を見ると水素ぜい性除去のための熱処理条件が規定されているが、この条件からも水素ぜい性の現象は素材の材質や形状、引張強さ、めっき条件など様々な要因が関与してることが伺われる。

#### ISO 2081 金属被覆—鉄鋼素地上の電気亜鉛めっき (抜粋)

<p>5. 鋼の熱処理</p> <p>発注者より要求があった場合、水素ぜい性による破損の危険を低減させるために、ある種の鋼に対しては、下記の如き熱処理を施さなくてはならない。</p> <p>又、引張強さが1500 N/mm<sup>2</sup> (ないし相当する硬さ(1)) 以上の鋼に対しては、通常の方法によって亜鉛の電気めっきを施すべきでないとしてされている。</p> <p>1000 N/mm<sup>2</sup> 以上の引張強さの鋼は、この危険を最低に抑制するためには、熱処理を施すことが必要であるということに留意すべきである。</p> <p>5.1 めっき前の応力除去</p> <p>極度に冷間加工を受けた鉄鋼製品、焼もどし後、研削ないし、苛酷な機械加工を施した1000 N/mm<sup>2</sup> 以上の引張強さ (ないしこれに相当する硬さ(2)) を有する鋼よりなる品物に対しては一般に応力除去の熱処理が必要である。</p> <p>熱処理条件の指針……略</p> <p>5.2 めっき後の熱処理</p> <p>使用時に疲労ないし静的荷重を受ける品物及び苛酷な冷間加工により作られた品物に対しては、めっき後熱処理を施す必要がある。</p> <p>処理条件の指針……右図</p> <p>表面硬化材で作られた品物などで、この熱処理条件により害を受けるものに対しては、より低温、長時間の処理が必要である。</p>		
めっき後の鋼部品の熱処理条件の指針		
引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	品物断面の最大厚さ (mm)	190°~210°Cにおける 熱処理時間 (h)
1000~1150	12以下	2以上
	12~25	4以上
	25以上	8以上
1150~1400	12以下	4以上
	12~25	12以上
	25~40	24以上 めっき後、16時間以内に熱処理を行う
	40以上	実験により求める

(1) 45HRC, 440HV, 415HB (大略値)

(2) 30HRC, 295HV, 280HB (大略値)

- \* Q Q Z     3 2 5   亜鉛めっき……HRC45以上では375±25 F, 時間の規定なし。
- \* Q Q P     4 1 6   光沢カドミウムめっき……HRC40以上では375±25 F, 3時間
- \* Q Q N     2 9 0   ニッケルめっき……     同     上
- \* M I L, C,   23422   クロムめっき……HRC35以上では375±25 F, 3時間。
- \* ホーイング、ダグラス社……………HRC40以上で、375±25 F, (190±14°C), 4~23時間。

#### 4.5.8 ベーキング処理のまとめ

以上の様にベーキング処理の条件は一概に決められるものではなく、めっき工程で侵入した水素量は勿論のこと、どの工程で入った水素なのかや素材の水素ぜい性感受性など、ベーキング処理の効果に様々な要素が関与してくる。これらの管理を行った上で、遅れ破壊試験により、ベーキング処理の効果を確認することが望ましい。

ベーキング処理の傾向をまとめる。

- (1)めっき前処理で吸蔵された水素はベーキングによる除去効率が悪い。
- (2)めっき時に吸蔵された水素はベーキングの効果がある。
- (3)ベーキングの効果はめっき皮膜の水素透過性に左右され、結晶の粗い皮膜、ポーラスやクラックがある皮膜の方が効率がよい。
- (4)めっき厚さが厚いほどベーキングの効果がでにくい。
- (5)ベーキングの温度が低いほど除去効率が悪くなる。
- (6)水素ぜい性感受性が低い鋼ではベーキングの効果がやすい。
- (7)めっき後のベーキング処理までの放置時間の影響は素材の肉厚が関係し、薄板状のものでは影響はない。
- (8)ベーキングにより鋼内部へも水素が拡散移動する。
- (9)亜鉛めっきのベーキング処理はクロメート処理前に行う。(クロメート処理後に行うとクロメート皮膜が脱水し皮膜にクラックが生成し耐食性が劣化する。)

#### 4.6 現場のめっき工程での水素ぜい化率の調査

現場のめっき工程で、試験片を実際の品物と同時にめっき加工を行い、現場のめっき工程における水素ぜい化率を測定した結果を表9に示した。

5社ともにめっき後の水素ぜい化率は数十%の値を示し、品物によっては水素ぜい性による破壊の危険を考慮する必要がある。ここで、B社では、手動によって短時間の酸洗いの後に塩化亜鉛めっきを引掛けめっきで10分間行ったもので、水素ぜい化率は比較的低い値で、また、ベーキングによってぜい性が除去されている。これは、酸洗い時に酸との接触が短時間で前処理での水素の吸蔵量が少ないこと、また、酸性の亜鉛めっきであることによる。C、D社の場合には、めっき後の水素ぜい化率は20%台の値であり、また、ベーキングの効果が認められない。これは、自動機によるめっき工程で、酸洗いやめっきの際に鋼中への水素吸蔵が多かったためと考えられる。

現場のめっき工程での水素ぜい化率の結果からも、ベーキングの効果など前処理での水素吸蔵が大きな影響を及ぼすことがわかる。

表9 現場のめっき工程における水素ぜい化率

会社名	めっき処理工程条件		めっき	水素ぜい化率 (HRC 52)					
	酸洗、電解洗浄、活性化			10	20	30	40	50	60(%)
A	20% HCl, 3分	2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1分	ジケート亜鉛めっき 回転, 1時間	31.7					
B	18% HCl, 5秒	トップ酸, 5秒	塩化亜鉛めっき 静止, 10分	10.2 0.8(200°C, 3hrベーキング処理)					
C	27% HCl, 30秒	デスマット処理 80°C, 10分	シアン化亜鉛めっき 回転, 1時間	26.4 24.2(200°C, 3hrベーキング)					
D	酸性エマルジョン 2分	陰極電解脱脂 1分	シアン化亜鉛めっき 静止, 32分	23.5 19.7(180°C, 2hrベーキング)					
E	酸性エマルジョン 23分	陰極電解脱脂 13分	塩化亜鉛めっき 回転, 40分	19.7					

## 5. 水素ぜい性の試験・評価法

水素ぜい性の試験・評価法は、めっき厚さ試験の定量性や耐食性試験の蓄積されたデータに比べ、目に見えない水素が関与する現象だけに試験・評価法がむづかしいとされている。水素の侵入する経路や状況によって自ずから試験・評価法も異なってくる。

### 5.1 表面処理加工での水素ぜい性の試験法

#### (1) ストレス ラプチャーテスト (ノッチテンシルテスト)

米空軍及び海軍を始め、ボーイング社、ロッキード社等でも広く行われ、最も信頼性の高い方法とされている。

試験方法は引張試験機を用いて、高張力鋼のノッチ（切り欠き）付き引張試験片に極限抗張力の75%の静荷重を掛けて遅れ破壊テストを行い、200 時間以内に破壊しなければ合格とする方法である。

#### (2) ダグラス リングテスト (ストレスリングテスト)

ダグラス社の航空機部品のオーバーホールマニュアルに規定されている試験法で、高張力鋼のリングにつっかえ棒を噛まして、極限抗張力の90%の静荷重を掛けて遅れ破壊テストを行い、200 時間以内に破壊しなければ合格とする方法である。

#### (3) ローレンスゲージ及びBPPM

ローレンス氏と高田氏との共同により開発された試験法で、鉄の壁をもつ特殊な真空管をプローブとして水素原子が鉄の壁を通過して真空管内に侵入する状態を検知する方法で、めっき時の水素の侵入量とベーキング処理による放出のし易さが測定できる。

#### (4) デルタゲージ

高田研究所の高田幸路氏によって開発された押曲げ破壊方式による水素ぜい性試験機で、水素ぜい性感受性の高い平板の鋼帯を、バイスによって低速度で押曲げてゆき破壊させ、鋼の柔軟性の低下率を測定することにより水素ぜい性の程度を評価する方法である。水素ぜい性破壊の特徴を試験方法に旨く適用し、測定方法が簡単で、迅速に測定でき、且つ、ぜい化の程度を数値で表すことができるため、現場での水素ぜい性管理に最も有効で、且つ、インヒビターの開発など様々な用途に利用できる。

#### (5) 実製品での試験方法

小ねじやタッピンねじ、ばね部品などでは実製品を用いて破壊の有無の確認試験を行っている例がある。この場合は、使用時の静荷重より荷重を高め設定して保持し破壊の有無を調べる方法である。一般に、表面処理加工での水素ぜい性が関与した破壊は試験開始後数分から48時間以内で起こりやすい。但し、上記の航空機部品関係での遅れ破壊試験の確認試験では200 時間以内とされているため、この程度の時間を出来れば行うことが望ましい。なお、各種の形状の部品について引張応力の掛け方などは下記のJISなども参考となる。

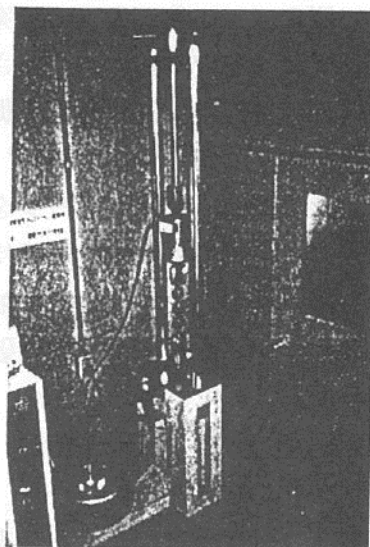


写真1 ストレス ラプチャーテスター 1)

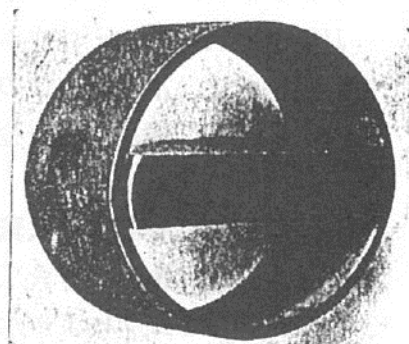


写真3 ダグラスストレスリングが水素ぜい性で破断した様子 1)

## 5.2 後ぜい性の試験法

使用環境下で徐々に水素を吸蔵し破壊に至る後ぜい性の試験法として、品物に静荷重を掛けたままで腐食環境下におき、遅れ破壊を促進させるテスト方法である。

例えば、江藤元大氏の考案による模型の観覧車の客席部分に相当する箇所静荷重を掛けて試料を取り付け、回転させ、下部にセットした腐食液の浸せきと上方での乾燥を繰り返すことにより遅れ破壊を促進させる「観覧車試験法」が知られている<sup>11)</sup>。

高田氏は、デルタゲージを応用して破壊する直前の距離まで試験片を保持し、曲げの先端部の応力集中部に食塩水を接触させて放置して、腐食反応による水素ぜい性破壊を観察する方法が提案されている。

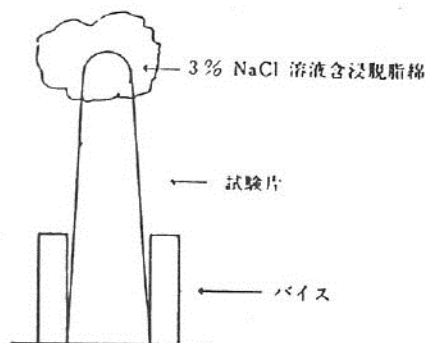


図34 腐食による後ぜい化率の測定<sup>29)</sup>

## 5.3 その他

### (1) 応力腐食割れに関する J I S

JIS G 0576 「ステンレス鋼の42%塩化マグネシウム腐食試験方法」

JIS H 8711 「アルミニウム合金材料の応力腐食割れ試験方法」

### (2) 時期割れ性、水素ぜい性の規定のある J I S

JIS H 3250 「銅及び銅合金棒」など

## 5.4 遅れ破壊試験による水素ぜい性の評価法

めっきした品物がめっき工程中で吸蔵された水素により水素ぜい性破壊を起こすか否か、また、ベーキングにより水素ぜい性が除去できたか否かなど、これらのことを最終的に確認するためには、実際の品物を用いて遅れ破壊試験を行い確認しておくことが重要である。破壊事故が起きた再の原因の究明のため、また、製品の設計や施工、使用状況など変更があった場合など必要である。しかし、遅れ破壊試験で問題がなかった場合でも完全とはいえないのが水素ぜい性現象の難しい点である。しかし、遅れ破壊試験を行い確認しておくことが重要である。

実際の品物を用いて遅れ破壊試験を行う方法は、水素ぜい性破壊現象の基本的な考え方を基に個々の状況に見合った試験法を工夫することである。即ち、水素ぜい性破壊は吸蔵水素の存在と引張応力の集中した切欠き部を起点に一気に破壊に至る。この状況を再現する方法となる。例えば、航空機工業で行われている方法を実製品に応用するのがよい。即ち、実製品の極限抗張力の切欠き部がある場合には75%、なければ90%の静荷重を掛けて遅れ破壊試験を行い、200時間以内に破壊しなければ合格とする方法である。

ここでは、水素ぜい性試験機デルタゲージを用いた方法を紹介する。

遅れ破壊試験の方法は、処理した試験片を水素ぜい性試験機のバイスの間に挟み、押曲げ法にて破壊が起こったバイスの走行距離の90あるいは95%の距離まで試験片を押曲げて、そのままの状態での破壊の有無、及び、破壊が起こるまでの時間を測定することにより行った。



表10 遅れ破壊試験結果

No	処 理 条 件	HRC	水素ぜい化率	遅れ破壊までの時間
1	ジケート亜鉛めっき (2A/dm <sup>2</sup> , 10分)	52	41.7%	34分後に破壊した
2	10%HCl(10分) ⇨ 光沢シアン化亜鉛めっき (2A/dm <sup>2</sup> , 10分)	52	69.9%	7~29分後に破壊した
3	10%HCl + インヒビタ添加 (10分) ⇨ 塩化亜鉛めっき (2A/dm <sup>2</sup> , 10分)	52	3.4%	200 時間以上破壊せず
4	同上	49	1.0%	200 時間以上破壊せず
5	同上	45	2.7%	200 時間以上破壊せず
6	10%HCl + インヒビタ添加 (10分) ⇨ 無光沢シアン化亜鉛めっき (2A/dm <sup>2</sup> , 10分) ⇨ ベーキング処理 (200℃, 2時間)	52	0.2%	200 時間以上破壊せず

表10より押曲げ破壊法によって水素ぜい化率が高い値となる処理を行った試験片では短時間で遅れ破壊が起こり、一方、水素ぜい化率が低い値となる処理を行った試験片では遅れ破壊が起こらなかった。

押曲げ破壊法と遅れ破壊試験の方法とが一致した。

### 5.5 タッピンねじを用いた遅れ破壊試験による水素ぜい性の評価

めっきした品物がめっき工程中で吸蔵された水素により水素ぜい性破壊を起こすか否か、また、ベーキングにより水素ぜい性が除去できたか否かなど、これらのことを最終的に確認するためには、実際の品物でもって遅れ破壊試験を行い確認しておくことが重要である。そこで、水素ぜい性試験機で得られた知見をもとに、試料として実用されているタッピンねじを用いてめっき処理と水素ぜい性との関係について検討した結果を紹介する。

実験に供した試料は、冷間圧造用炭素鋼線材を冷間圧造し、浸炭焼入れを行ったタッピンねじ3種で、めっき加工をする前のねじを入手したものである(表11, 12)。

めっき工程は、水素ぜい性の起きやすい工程と起きにくい工程とを想定し、表2に示す条件で、酸洗いは籠で、めっきはバレルめっき法にて行った。なお、硬さの異なるデルタゲージ試験片をタッピンねじと同時に処理を行い、めっき処理時の水素ぜい化率を測定し、ぜい性の程度を把握した。

タッピンねじの遅れ破壊試験は、水素ぜい性破壊現象の基本的な考え方を基に、タッピンねじの使用状況に見合った試験法を工夫することで、ここでは、めっきした各ねじを、ねじ径に応じた穴をあけた鉄板にスプリングワッシャーを噛ませて、ねじり強さの80%のトルクで締め付け、室内に放置し、遅れ破壊の有無を調べることにより行った。

めっき工程と各種のタッピンねじの遅れ破壊試験結果との関係、及び、水素ぜい化率をを表に示した。

処理条件NO. 1は、酸洗いを10%塩酸で20分行った後に、光沢シアン化亜鉛めっきを行った場合には2mm径のタッピンねじで、いわゆるねじの頭飛びが締め付け後、数十分から24時間以内で20本中7本破壊が起こった。

処理条件NO. 2は、処理条件NO. 1の試料を200℃で2時間ベーキングを行った場合で、遅れ破壊は起こらなくなり、ベーキングにより水素ぜい性が除去されたことを示している。

処理条件NO. 3, 4は、10%塩酸に水素ぜい性抑制効果の強いインヒビターを添加した浴で酸洗いをを行い、低水素ぜい性である塩化亜鉛めっきを行った場合で、ベーキングを行わない場合でも破壊が起こらなかった。

3mm径及び4mm径のタッピンねじにおいては、いずれのめっき工程においても破壊は起

表11 遅れ破壊試験に用いたねじの種類

品名	トラス1種4×10	バインド2種3×9	バインド3種2×6
形状			
材質	SWCH 16A	SWCH 16A	SWCH 14A
硬さ	表面硬さ Hv 550 心部硬さ Hv 329	Hv 527 Hv 377	Hv 458 Hv 322
浸炭硬化層深さ	限界点 0.15mm Hv 420	0.10mm	0.10mm

表12 タッピンねじの遅れ破壊試験結果

No	処理条件			遅れ破壊数(20水中)			HRC	水素ぜい化率(%)		
	酸洗	亜鉛めっき(回転)	ベーキング	4mmφ	3mmφ	2mmφ		No	52	49
1	10% HCl	光沢シアン浴	——	0(4)	0	7	1	75.2	23.2	10.5
2	(20min)	(0.5A/dm <sup>2</sup> , 2h)	200°C, 2h	0	0	0	2	76.9	8.3	13.9
3	10% HCl+インヒビター(O)	塩化アンモニウム浴	——	0	0	0	3	71.8	4.8	13.5
4	(20min)	(0.5A/dm <sup>2</sup> , 2h)	200°C, 2h	0	0	0	4	47.7	8.5	0

( ) 内は冷蔵庫に保管中の破壊数

きなかった。ここで、4mm 径のタッピンねじの処理条件NO.1でカッコ内の破壊数は、室温で破壊しなかった試験状態の試料を後に、冷蔵庫内に放置したところ破壊が起こった数である。水素ぜい性破壊も低温で起き易いことを示している。

以上のことから、水素ぜい性による破壊現象は、めっき工程やベーキング処理だけでなく素材の加工方法や形状及び熱処理条件など素材に関連した要因も大きな影響を与えることがわかる。

また、これらの結果から、表面が硬く、内部が軟らかい浸炭焼入れ品では、ベーキングが有効であること。処理条件NO.1,2は、故意に酸洗いの時間を長くして水素吸蔵量を多くし、破壊するように設定したもので、実際のめっき加工では行われたい処理である。このようなめっき加工を行っても破壊が起こらないねじもあり、ねじの種類によって破壊の危険性は大きく異なることがわかる。

従って、水素ぜい性による破壊事故の防止には、めっき業者のめっき工程での水素ぜい性管理はもとより、発注者においても水素ぜい性感受性を低減するような製品の設計や加工に対しても十分な対策が必要であるといえる。

なお、押曲げ破壊法によって水素ぜい化率が高い値となる処理を行った試験片では短時間で遅れ破壊が起こり、一方、水素ぜい化率が低い値となる処理を行った試験片では遅れ破壊が起こらず、押曲げ破壊法と遅れ破壊試験の結果とが一致した。

## 6. めっき製品の破壊原因の解析法

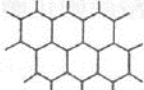
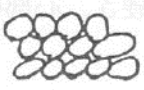
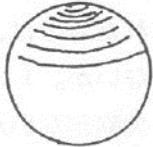
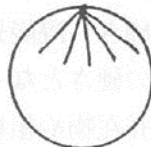
一般によく使用されている金属はその物理化学的性質から腐食や変色が起き、また、変形や摩耗、破壊もする。金属は人間と同じように生きている物質である。従って、老化や疲労、すねもかじられ突然死もする。金属の破壊は一種のこうした人間で起きる現象と同様に考えることができる。水素ぜい性破壊は頑強な肉体がストレスと煙草の吸いすぎにより一気に死に至る突然死に似た現象ともいえる。

さて、実際に使用されている品物がひとたび破壊事故を起こすと、同じ品物が他にも多く使用されているわけで同様に破壊が起きる可能性が高く、破壊事故原因を早期に究明し対策を図る必要がある。

金属の破壊は、材料の強度、使用状況、作用応力の種類、方向、大きさ、使用期間等により種々の異なった破壊形態を示す。破壊を荷重の質の相違から分類すると、①ぜい性、②延性、③疲労、④衝撃破壊に分けられる。

破壊の原因の究明にあたっては、主に、金属と機械分野の金属疲労や材料強度の面から検討されるケースが多いが、水素ぜい性の破壊は表面処理の面からの調査検討が必要になり、より複雑になる。

表13 荷重の質による破壊の分類

破壊の種類	ぜい性破壊	延性破壊	疲労破壊	衝撃破壊
荷重の質	静的荷重によって起る	静的荷重によって起る	繰返し荷重を受けて起る	負荷速度の速い荷重によって起る。
特徴	破面近傍にほとんど塑性変形を伴わないもので結晶内のすべりがさほど進まないうちに破壊する形態をいう。	破面近傍に塑性変形(伸び、くびれ、曲がり)を生じるもので、結晶内のすべりや、小さな空孔が集合して破壊する形態をいう。	クラックが徐々に進展して破壊する形態をいう。	延性破壊、ぜい性破壊の内、衝撃荷重によって破壊したものをいう。
破面	凹凸の激しいギラギラした面となる。 ミクロ的には、粒界割れや粒内割れがみられる。	引き伸ばされた感じでカップアンドコーン。 ミクロ的にはディンプル状破面となる。	比較的平坦面。 貝殻模様(ビーチマーク)が認められる。	放射状や平行のひだ模様
				

めっき製品が破壊を起こすと、まず、破壊した破面を電子顕微鏡などを用いて観察する場合が多い。これは、破壊破面が割れの発生から破断に至る経過を残しており、破壊原因を推定する上で重要な情報を提供してくれる。破面の観察手法をフラクトグラフィーといい、破面を目視または拡大鏡を用いた20倍程度の低倍率で行うマクロ観察と、電子顕微鏡などを用いて数百倍から数千倍で行うミクロ観察とがある<sup>22)</sup>。

水素ぜい性による破壊の破面はぜい性破面を呈するが、ぜい性破面だからといって破壊の原因が水素ぜい性によると断定するのは早急で、材料の強度や使用状況の調査、マクロ的な観察結果など総合的な調査や検討が必要である。

めっき製品が破壊した場合の原因の究明にあたっては、様々な事項について調査や試験を行って、総合的な評価を行うことが望ましい。

以下に、事項別に必要な調査や試験項目を列挙する。

**※素材に関する事項**

- ①めっき前の素材の状態では破壊が起こらないのか。
- ②素材にすでにクラックなどの欠陥はないか。
- ③素材の材質、機械加工法、熱処理条件、素材の硬さ、引張強度等は。

**※めっき処理に関する事項**

- ①めっき工程での水素ぜい性に対する認識は。
- ②浸せき脱脂で酸性エマルジョン脱脂など酸系の脱脂液の使用の有無は。
- ③酸洗い条件（酸の種類、濃度、処理時間、インヒビターの有無及び効果の確認）は。
- ④陰極電解脱脂の有無。やっていたらシアン浴か。
- ⑤めっき条件（めっき液の種類、酸性浴かアルカリ浴かシアン浴か、静止かバレルめっきかなど）は。
- ⑥ベーキングの有無及び条件（温度、時間、めっき後ベーキングまでの時間）は。

**※使用状況に関する事項**

- ①使用状況（応力集中と静荷重の状態。ねじ切りや締めつけ過ぎ）は。
- ②使用環境（腐食による後ぜい性や応力腐食割れの可能性）は。
- ③めっき後の経過時間は。

**※破壊事故品の調査に関する事項**

- ①破面のルーペ、実体顕微鏡、走査型電子顕微鏡等による観察（ぜい性破面か延性破面かなど。破面に錆やめっきが付着していないか。破面にめっきがついていた場合はめっき前に素材に割れが潜在していたとの考えができる。）
- ②素材の硬さ（浸炭処理されたものは、表面硬さ、心部硬さ、浸炭硬化層深さと限界点。必要以上の硬さとなっていないか。）
- ③組織（介在物や組織的な欠陥がないか。）

以上、出来るだけ多くの情報を基に、総合的に破壊の原因を評価することが必要であろう。

## 7. 破壊事例

水素ぜい性による破壊ではないかと相談を受けた事例をいくつか紹介する。

### 【事例1】「板ばねの破壊事故」

#### 1. 状況

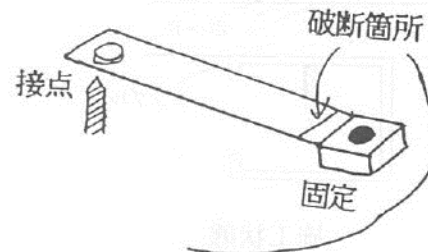
材質はSK5鋼帯、熱処理でHRC41～43に調整したもの。めっきはシアン化亜鉛めっき-光沢クロメート処理を全自動回転鍍金装置で行い、ベーキングはクロメート処理前に200℃で4時間実施している。

板ばねをアッセンブリー後、数日で破損しているものがいくつか発見された。

業者間での調査によれば、

- ①再めっき品の可能性がある。
- ②めっきがのりにくかった。
- ③めっき時間を2倍にした。
- ④めっき前の素材を錆させた。

とのことである。



#### 2. 原因の推定

SK5鋼帯のHRC41～43程度ではそれほど水素ぜい性感受性が高い方ではない。状況の調査から、再めっき品であることは亜鉛めっきのはく離の際に水素が多く吸蔵される可能性がある。めっき時間を2倍にしたことは、それだけめっき厚さが厚くなりベーキングの効果が更に低下する。めっき前の素材を錆させたことは、それだけ酸洗いの条件がきつくなり、また、錆を除去した箇所は切欠きとなって破壊の危険を高める。シアン化亜鉛めっきは水素ぜい性が起きやすいことなどから、めっき工程で多量の水素が吸蔵され易い悪条件が重なった結果、吸蔵された水素が引き起こした水素ぜい性破壊と考えられる。

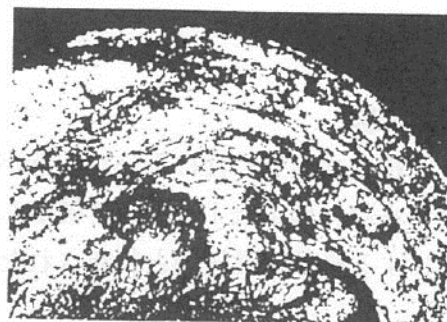
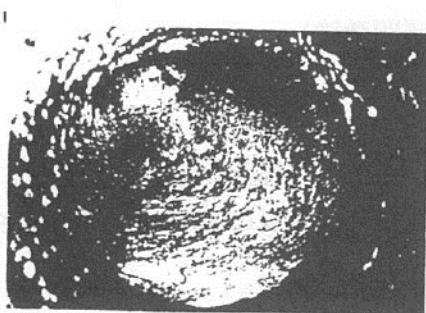
### 【事例2】「ねじの破壊事故」

#### 1. 状況

亜鉛めっきされたねじを締めつけた時に破損した。めっきによる水素ぜい性が原因ではないか。

#### 2. 破面の観察と原因の推定

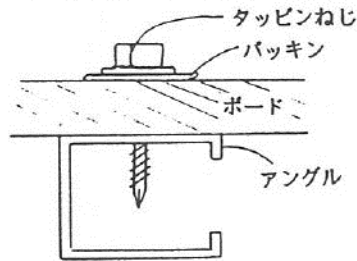
実体顕微鏡や金属顕微鏡により破面を観察した結果、ねじ切ったような組織の流れが観察された。従って、ねじの強度不足か締めつけ過ぎによる破壊と推測された。



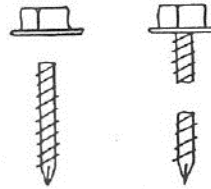
### [事例3] 「タッピンねじの破壊事故」

#### 1. 状況

- (1)屋外工事に使用したタッピンねじが、施工後1週間で破壊が多く起こった。
- (2)タッピンねじは、SWCH19K、浸炭焼き入れを行い、浸炭層の表面硬さはHv650、心部硬さはHv350～400、硬化層深さ0.13mmに調製した。
- (3)亜鉛めっき厚さは、7μm、めっき後200℃で12時間ベーキングを行い、光沢クロメート処理したもので、めっき工程の水素ぜい性には十分な注意が払われている。
- (4)施工後1週間で2回降雨があったが、破壊はこの降雨と関係がありそうだ。



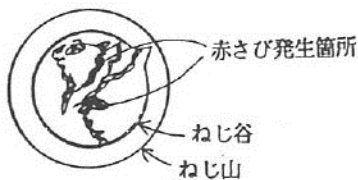
施工状態



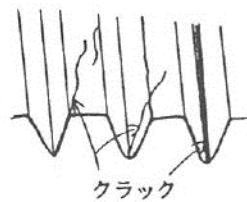
破壊の状況

#### 2. 事故品の調査

破壊したタッピンねじの破面や表面、断面の観察を、実体顕微鏡や金属顕微鏡にて行った。



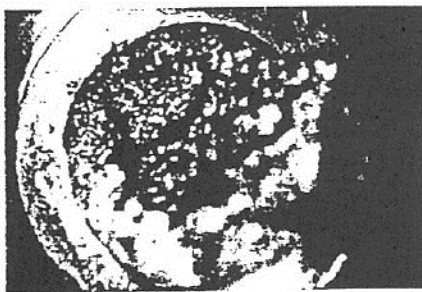
破面の観察図  
(実体顕微鏡)



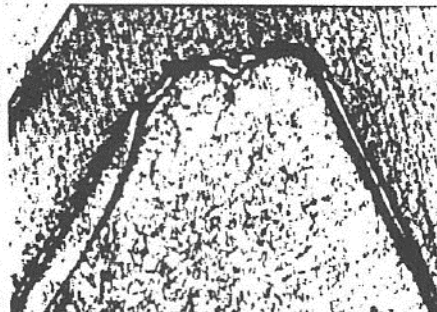
表面の観察図  
(実体顕微鏡)



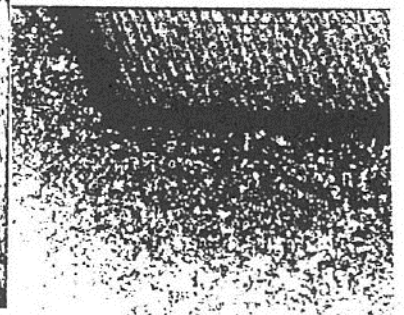
断面の観察図  
(金属顕微鏡)



破面の観察写真  
(実体顕微鏡)



断面の観察写真  
(金属顕微鏡)



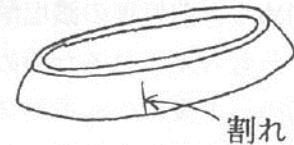
#### 3. 破壊の原因

めっき工程の水素ぜい性に十分な注意が払われていること。破面に赤さびや素材にクラックが認められ、施工後1週間程で破壊したことなどから、素材のクラックが誘発させた腐食反応による後ぜい性破壊と判断された。

## [事例4] 「ステンレス鋼の直黒クロムめっき製品の割れ発生事故」

### 1. 状況

ステンレス鋼板(SUS 430) を打ち抜き、絞りプレス加工したオートバイの速度メーター枠部品に、じか黒クロムめっき加工を行った。納品して約1週間後の組み立て時に、100個中13個に割れが入っているのが発見された。



### 2. 調査事項

#### (1)黒クロムめっき工程

脱脂 → 濃塩酸浸せき → 黒クロムめっき → ベーキング  
 (60°C, 30秒)      (40A/dm<sup>2</sup>, 4分)      (150°C, 30分)

(2)ステンレス鋼板の板厚を0.4mmから0.3mmと薄くした。

(3)めっき工場へは、ステンレス鋼板にビニールシートがついたままで持ち込まれる。従って、ビニールシートをつけたままで絞り機械加工を行い、加工後に残留応力除去の熱処理はしていない。

(4)割れが入る位置と引掛けの接点位置とに関係がありそうだ。

### 3. 水素ぜい化率の測定（水素ぜい性試験機デルタゲージによる）

水素ぜい性試験機の HRC52の試験片を同様のめっき工程で処理し水素ぜい化率を測定した結果を示す。

表 水素ぜい化率測定の結果 (HRC52試験片)

試験No.	めっき加工とベーキング処理	水素ぜい化率 (%)
1	黒クロムめっき後	86.5※
2	黒クロムめっき⇒ベーキング(150°C, 30分) 後	0
3	黒クロムめっき⇒ベーキング(100°C, 30分) 後	0
4	黒クロムめっき⇒3日間放置後	1.9

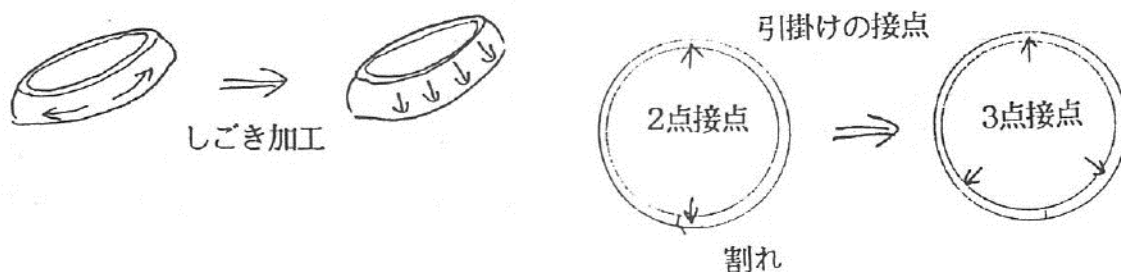
※；試験片を少し押し曲げた時点で破断する状況にある。

### 4. 原因

ビニールシートをつけたままの状態で行ってめっき工場へ搬入されたことや、黒クロムめっき加工工程で相当量の水素が吸蔵されると推測されたと考えられることから、機械加工によるステンレス素材の残留応力とめっき工程での吸蔵水素が関与した割れと判断した。

## 5. 対策

- (1)機械加工後に固溶化熱処理 1010 ～1150℃ (JIS G 4304) を行って、素材の残留応力を除去しておく。
- (2)絞った後に、更にしごき加工を行って応力を縦方向へと変える。
- (3)素材の板厚を戻す。
- (4)めっき前処理の濃塩酸浸せき処理を再検討する。いずれにしろめっき中に割れが入ることも考えられるためめっき前に脱水素処理を行う。
- (5)めっき後にベーキングを行う。
- (6)引掛けの接点を多くして引掛けの枝骨による応力を分散させる。



### 〔事例5〕「鉄上の銅－ニッケル－クロムめっき品の膨れ発生」

#### 1. 状況

オープンの部品で、鉄上に銅－ニッケル－クロムめっきを行い、240℃～280℃、1時間の耐熱試験を行うと膨れが発生する。

めっき工程は、溶剤脱脂⇒アルカリ脱脂⇒陰極電解脱脂⇒酸浸せき⇒中和⇒銅めっき⇒酸浸せき⇒ニッケルめっき⇒クロムめっきである。

めっき工場に持ち込まれる鉄鋼素材の汚れとして加工油が多く付着しているため、シアンを用いた脱脂液で浸せき脱脂、陰極電解脱脂とも十分に行っている。一方、錆はなく、従って、酸処理は極短時間で行っているとのことである。

#### 2. 調査・実験

陰極電解脱脂工程を、陽極電解脱脂法に切替えたところ、完全にふくれが止まった。

従って、陰極電解脱脂処理による水素吸蔵によるふくれと判断した。

#### 3. 原因及び対策

シアンを含有したアルカリ陰極電解脱脂は、鋼中への水素侵入が多い。陰極電解脱脂を陽極電解脱脂法に切替えたことで膨れが止まったことより、陰極電解脱脂処理時に侵入した水素による膨れと判断した。

対策として、陽極電解脱脂法か、または、シアンを使用しないアルカリ浴での陰極電解脱脂へ切り換える方法が提案できる。



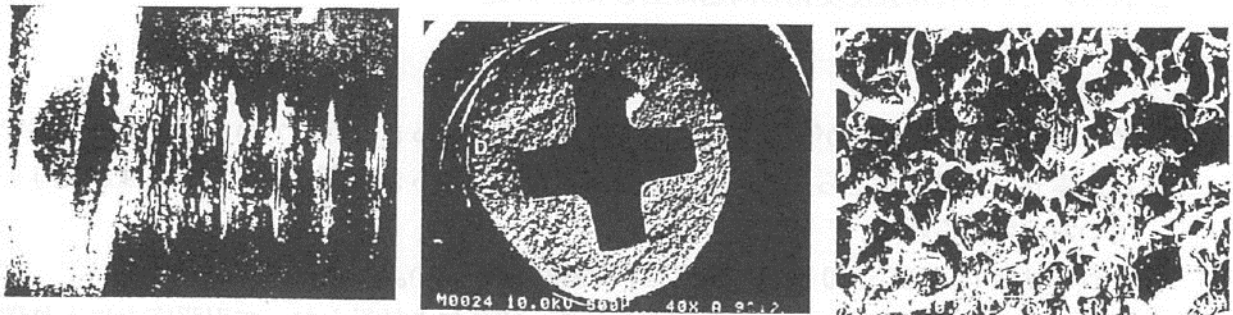
## 【事例6】「小ねじの破壊事故」

### 1. 状況

(1)浸炭焼き入れを行った小ねじの亜鉛めっき-黒クロメート処理品をねじ止めしたところ頭から折れてしまったとのこと。

### 2. 事故品の調査

すでにめっき前の素材の段階で割れが認められる。



実体顕微鏡写真

SEM写真

めっき前の素材の状態

### 3. 原因

めっき前の機械及び熱加工の段階で割れが生じたものと考えられる。

## 【事例7】「硬さの再調整による亜鉛めっきのはく離と水素ぜい性対策」

ステンレス材のボルトを熱処理し亜鉛めっきを行った。後に硬さが高すぎるのが分かり、なましを行うこととなったが亜鉛めっきのはく離と水素ぜい性対策をどの様にするかの問い合わせ。

亜鉛めっきのはく離は塩酸で行うのが一般的であるが、その際に水素ぜい性に注意する必要がある。亜鉛めっきのはく離時に亜鉛が溶解している時には素材に水素は侵入しない。亜鉛が完全に溶解した後にそのまま塩酸に浸せきしておくとも水素は侵入する。従って、亜鉛めっきのはく離は手短に行う。亜鉛が溶解し終わるのを見極めるのは、亜鉛が溶解している際は激しく水素ガスが発生する。亜鉛が溶解し鋼やステンレスの素地になると水素ガスの発生はごく少なくなるため目視でわかる。

亜鉛めっきのはく離後熱処理を行う場合、十分な水洗を行っても酸が残留し、また、素材表面が活性となっているため赤さびが発生し易い。従って、赤さびの発生を防ぐために、はく離後の脱水素処理も兼ねて加温したアルカリ溶液の浸せきした後に水洗乾燥し熱処理を行うことが肝要である。

なお、数十%の硝酸アンモニウム溶液でのはく離は水素ぜい性の心配はない。但し、はく離後のアルカリ溶液の浸せきは行った方が赤さびの発生を防ぐために良い。

## 〔事例 8〕「バーベル棒の破損」

### 1. 状況

- (1)バーベルの棒(28mmφ)の握み部分に滑り止めのためローレット加工を行い、クロムめっきを施した。強度試験を行ったところ、従来品に比べ破断し易くなった。
- (2)材料はクロムモリブデン鋼(SCM435)、熱処理によりショア硬さを65に調製、クロムめっきの厚さは約20μmである。
- (3)ボルト類の亜鉛めっきを行っているめっき専門業者に亜鉛めっきをしてもらい強度試験を行ったところ特に強度変化の問題は生じなかった。

### 2. 原因の推測

- (1)めっき前後で材料特性が変化する。ボルト類の亜鉛めっきを行っているめっき専門業者では水素ぜい性対策がとられていることから、クロムめっき工程での水素ぜい性が関与していると考えられる。
- (2)クロモリ鋼でHRC50前後は水素ぜい性感受性が高い。
- (3)ローレット加工によりみぞがVノッチとなり、切り欠き効果となって引張応力により破壊に起点になる可能性が高い。

### 3. 対策

- (1)クロムめっき工程での水素ぜい性対策  
主に、前処理で水素を侵入させない、およびベーキング処理の実施。  
クロムめっきは皮膜にクラックがあるためベーキング処理の効果が高い。
- (2)ニッケルめっきはクロムめっきに比べ水素ぜい性は起きにくいいため、ニッケル-クロムめっきの二層めっきに仕様を変更する。但し、前処理での水素ぜい性対策は同様に必要である。
- (3)滑り止めのローレット加工の際にみぞをU字に加工ができれば、V字加工に比べ破壊の危険性は少なくなる。

## 〔事例 9〕「黄銅上ニッケルめっき部品の割れ発生事故」

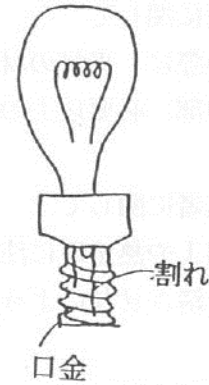
### 1. 状況

- 黄銅(65:35)にニッケルめっきを行った電球の口金が割れる事故が発生した。  
黄銅材をプレス加工した後にニッケルめっきを行い、セラミックの台座に2ヶ所でかしめ取り付けたものである。  
船便で輸出し、受入れ検査で割れが発見された。  
よって、めっき工程での水素ぜい性が原因ではないかとのことであった。

### 2. 調査

- (1)船荷する前に割れは確認されていない。

- (2)割れは縦方向に数本入っている。
- (3)5,000 個のうち数十個に割れが発生した。
- (4)割れの入った口金の表側のニッケルめっきは変色も腐食も生じていないが、裏側はほぼ全面に緑色のさびが発生していた。
- (5)国内で使用されているもので割れ、腐食の問題は生じていない。



### 3. 原因

黄銅材のプレス品のニッケルめっき加工では、一般に酸処理は短時間であり、また、ニッケルめっき中での水素侵入は少ないなど、特に、めっき工程での水素は関与していないと考えられる。一方、口金の裏側がほぼ全面に緑色のさびが発生していたこと。国内で使用されているもので割れ、腐食の問題は生じていないことなどから、船で輸送中に起こった応力腐食割れであると判断した。

なお、応力腐食割れは、黄銅やステンレス系の材料でよく知られ、アンモニアや塩素イオンの存在下で腐食と残留応力や静荷重が関与して引き起こす現象である。

### 8. めっき製品の水素ぜい性対策

めっき製品の水素ぜい性対策は、今まで述べてきたようにめっきのみの問題でなく、品物の設計から材料、加工業者、めっき業者、施工者、使用環境まで含めて総合的に取り組むことが重要となる。今まで述べてきたことから、製品の製造に係わる者が水素ぜい性破壊の危険を低減化するために行うべき事項を以下に記す。

#### ※めっき業者に関して

- (1)素材の種類、加工履歴、強度レベルなど素材の水素ぜい性感受性に係わる事項を確認しておく。
- (2)酸洗いは素材の酸化物の汚れの状態に見合った処理条件で必要以上の処理は行わない。  
(酸化物が強固でなければ薄い酸を用い短時間で処理する。酸化物が強固であれば除去できる条件で行いめっき前に脱水素処理（加温したアルカリ溶液の浸せき処理、陽極電解脱脂処理、ベーキング処理）を行うか、酸洗い液にインヒビターを使用する。または、物理的な手法で除去する。）
- (3)陰極電解脱脂はなるべく避ける。特に、シアンを含有した浴での陰極電解脱脂は行わない。
- (4)めっき初期の水素侵入にめっきの表面被覆速度が関係するため、抽象的であるが前処理はめっきが食いつき易いような表面に調製する。
- (5)水素ぜい性の少ないめっき浴を選択する。亜鉛めっきであればアルカリ性の浴より酸性の塩化亜鉛アンモニウム浴やカリウム浴。光沢めっきより無光沢めっきなど。
- (6)はく離は手短に行う。はく離した品物は、一旦ベーキング処理するか、加温したアルカリ液中で脱水素処理を行う。

#### ※発注者に関して

- (1)設計の際に、素材の材質、形状、強度などに注意する。(感受性の高い材質、極端な応力集中部、必要以上の強度レベルやめっき厚さなどを避ける。)

#### ※加工業者に関して

- (1)機械加工や熱処理に注意する。(ノッチやクラックの発生、熱処理条件の管理に注意)
- (2)素材を錆させないように管理する。

#### ※共通事項に関して

- (1)水素ぜい性に対する認識を深める。
- (2)実製品に見合った遅れ破壊試験を行って破壊の有無を確認する。
- (3)素材の水素ぜい性感受性及びめっき工程での水素吸蔵量を把握した上でベーキング処理の効果を確認し、ベーキング処理条件を選択する。

### 9. おわりに

以上、水素ぜい性試験機を用いて得られた知見を基に、他の文献等も参考にして、めっき技術の基本的な考え方を加えて、表面処理と水素ぜい性との関係や傾向を中心に述べてきた。表面処理工程における水素ぜい性の問題は、試験評価技術の進歩により次第に解明されつつあり、また、管理もなされるようになってきた。しかし、水溶液を扱う表面処理工程から水素ぜい性を完全に排除することは難しい。従って、表面処理工程における水素ぜい性の管理は、各処理工程での水素ぜい性の程度と全工程での程度を把握し、材料の水素ぜい性の危険度に応じた処理工程を選択し、且つ、低コストで実現することが要求される。しかし、水素ぜい性の問題は多分野に跨がる領域にあり、表面処理工程の管理のみで解決出来るものではない。このために、破壊事故の防止には当事者間での情報交換が重要となるが、一方で破壊事故が起きた場合に内部的に処理され一般情報として表面にでて来ない現実や、また、破壊事故を恐れるあまりに、脱水素処理であるベーキング処理を長時間行うなど画一的に決めて踏襲しているケースなども多く見受けられ、破壊事故等の問題が多く潜在しているものとも思われる。このような観点からも、めっき技術に対する認識を深めて、お互いに情報を交換し合い、協力して破壊事故の防止が図られることが望ましい。その際に本書が参考となれば幸いである。

<参考文献>

- 1) 高田 幸路：水素せい性の測定法，実務表面技術，Vol.29, No. 8, 362 (1982)
- 2) 土井 正，他：押曲げ破壊法による亜鉛めっき工程の水素せい性の測定，実務表面技術 Vol. 30, No. 10, 475 (1984)
- 3) 土井 正，他：押曲げ破断法による亜鉛めっき工程の水素せい性の測定，東京都立工業技術センター研究報告，第13号, 140 (1984)
- 4) 土井 正，他：亜鉛めっき工程の水素せい性とベーキング処理の効果，東京都立工業技術センター研究報告，第14号, 143 (1985)
- 5) 土井 正，他：水素せい性によるタッピンねじの遅れ破壊，東京都立工業技術センター研究報告，第14号, 190 (1985)
- 6) 土井 正，他：亜鉛めっきのはく離作業における水素せい性対策，東京都立工業技術センター研究報告，第15号, 143 (1986)
- 7) 土井 正：めっき前処理工程の水素せい性対策，実務表面技術，Vol. 33, No8 , 304 (1986)
- 8) 土井 正：めっき工程の水素せい性対策，金属表面技術協会めっき技術部会2月例会テキスト(1987)
- 9) 山川 宏二：鉄鋼材料の水素吸蔵と水素せい性，実務表面技術，Vol. 30, No. 6, 241 (1983)
- 10) 江藤 元大：高力ボルトの遅れ破壊(1)~(6)，締結と接合，No. 18 ~23
- 11) 江藤 元大：遅れ破壊試験法，日本ねじ研究会誌, 14 卷9号, 247 (1983)
- 12) 大西 敬三：高張力鋼の水素脆化，金属，46, 4, 15 (1976)
- 13) 吉沢 四郎：鉄鋼材料の表面と水素せい性，金属表面技術，32, 1, 2 (1981)
- 14) 吉沢 四郎：鉄鋼材料の水素せい性と表面処理，金属表面技術，29, 11, 566 (1978)
- 15) 影山 明彦，他：電気亜鉛めっき鋼板素地中の水素量の測定法，金属表面技術，33, 3, 104 (1982)
- 16) 小谷 勇，他：亜鉛めっき工程における水素の吸蔵，愛知県工業技術センター研究報告，Vol. 17, 39 (1982)
- 17) 小谷 勇，他：ローレンスゲージによる水素吸蔵量の測定，愛知県工業技術センター研究報告，Vol. 8, 39 (1972)
- 18) 小谷 勇，他：水素の侵入及び放出に及ぼすめっき条件の影響，愛知県工業技術センター研究報告，Vol. 9, 43 (1973)
- 19) 小岩井 一清：亜鉛めっきにおけるベーキングの効果について，長野精密工業試験場事業概要 (1977)
- 20) 三井 勇夫：亜鉛めっき高炭素鋼の水素せい性，長野工業技術開発センター事業報告 (1978)
- 21) 岩田 祐治，他：各種超高抗張力鋼の水素脆化感受性について，日本金属学会誌, 31, 73 (1967)
- 22) 小寺沢良一：フラクトグラフィとその応用，日刊工業新聞社 (1981)
- 23) 川島 一郎：ばね鋼の水素脆化と靱性の変化，実務表面技術，No. 12, 609 (1980)
- 24) 川島 一郎：鋼の水素せい性とその破壊の防止，実務表面技術，No. 1, 22 (1978)
- 25) 吉見 晃武：亜鉛メッキによるパネ材の水素せい性とその回復，実務表面技術，Vol. 10, 19 (1971)
- 26) 間宮富士雄：防錆管理, 9, 26 (1984)
- 27) 間宮富士雄：防錆管理, 4, 17 (1976)
- 28) 沢田 徳重，他：硬質クロムめっきの水素せい性の研究，実務表面技術，Vol. 33, No. 4, 151 (1986)
- 29) 西秋 明，他：各種カドミウムめっきの水素せい性の研究，実務表面技術，Vol. 33, No9 , 376 (1986)
- 30) 津高 文幸，他：メカニカルガルバナイズングにおける水素せい性とその測定法，実務表面技術，Vol. 34, No4, 134 (1987)
- 31) 福島 清，他：めっきにおける水素せい性の研究-熱処理条件と水素せい化について千葉県機械金属試験場研究報告，Vol. 17, 35, (1987)，Vol. 18, 45, (1988)
- 32) 土井 正：表面処理工程における水素せい性の評価法，材料試験技術，Vol. 35, No. 2 (1990)
- 33) 高田 幸路：カドミウム-チタニウム合金メッキと水素脆性，(1982)

〈資料 1〉 炭素鋼と特殊鋼<sup>16)</sup>

区 分	JIS 記号 (×は番号)	成 分 ・ 性 質	降 伏 点 単位は kgf/mm <sup>2</sup> (N/mm <sup>2</sup> )	引 張 力 強 さ	備 考	
炭 素 鋼						
構 造 用	一般構造用 SS 34 SS 41 SS 50 SS 55	C% ~0.30	21(206)以上 25(245)以上 29(284)以上 41(402)以上	34~44 (333~431) 41~52 (402~510) 50~62 (490~608) 55以上(539)	低炭素鋼	
	機械構造用 S××C S××CK	C% 0.08~0.61 0.07~0.23	21(206)以上 25(245)以上	32(314)以上 40(392)以上		はだ焼用
冷間圧延鋼板・鋼帯		SPCC SPCD SPCE	C% 0.12以下 0.10以下 0.08以下	表面仕上げは、ブライト仕上げと ダブル仕上げに区分される。	28(275)以上 28(275)以上 28(275)以上	一般用 しぼり用 深しぼり用
特 殊 鋼						
構 造 用	Mn 鋼 Cr-Mn 鋼 Cr 鋼 Cr-Mo 鋼 Ni-Cr 鋼 Ni-Cr-Mo 鋼	SMn SMnC SCr SCM SNC SNcM	Mn 1.15~1.70% Mn 1.15~1.70%, Cr 0.35~0.70% Mn 0.55~0.90%, Cr 0.85~1.25% Mn 0.55~0.90%, Mo 0.15~0.45%, Cr 0.85~1.25% Mn 0.30~0.70%, Cr 0.20~1.05%, Ni 1.95~3.50% Mn 0.40~0.95%, Cr 0.35~0.65%, Ni 0.35~2.0%, Mo 0.15~0.3%	55(539)以上 80(785)以上 65(637)以上 70(686)以上 60(588)以上 70(686)以上	70(686)以上 85(834)以上 80(785)以上 85(834)以上 75(736)以上 85(834)以上	デー鋼     高張力鋼 (H鋼という)
	超強初鋼		Ni-Cr-Mo系+Si, Mn, V, B	200以上		宇宙機器用
	瓜 船 鋼		鋼と鋳鉄のそれぞれの長所をもつ。			
	高温用ボルト	SNB 5 SNB 7 SNB 16	5% Cr 鋼 Cr-Mo 鋼 Cr-Mo-V 鋼	56(549)以上 53(520)以上 60(588)以上	70(686)以上 70(686)以上 70(686)以上	
	特殊用ボルト	SNB21-x SNB22-x SNB23-x SNB24-x	Cr-Mo-V 鋼 Cr-Mo 鋼 Ni-Cr-Mo 鋼 Ni-Cr-Mo 鋼	70(686)以上 70(686)以上 70(686)以上 70(686)以上	81(794)以上 81(794)以上 81(794)以上 81(794)以上	
	SACM645	Al-Cr-Mo 鋼			表面空化用	
ステンレス鋼		SUS SUS SUS SUS SUS	オーステナイト系 (Cr-Ni), 非磁性 オーステナイト・フェライト系 (Cr-Mn) フェライト系 (Cr 14~18%) マルテンサイト系 (Cr) 析出硬化系 (Cr-Ni)		代表は18-8  刃物用, 代表は13Cr	
工 具 鋼	炭素工具鋼 高速度工具鋼 合金工具鋼	SK SKH SKS SKD SKT	C% 0.6~1.50 W系とMo系			ハイス 切削工具, 耐衝撃工具 冷間・熱間金型 熱間金型
	中空鋼	SKC	Ni, Cr, Mo, かつさ HB229~375			さく岩用ロケットなど
	ばね鋼	SUP	Si, Mn, Cr, V, B			
	快削鋼	SUM	Sを含む 最近, Pb, Te, B などを添加した快削鋼もでている。			
	軸受鋼	SUJ	1.5% Cr 鋼 13Cr ステンレスも軸受として使われる。			

〈資料 2〉 よく用いられている機械構造用鋼の焼もどし温度と機械的性質

焼もどし温度が低いほど硬さ、引張強さ及び降伏点が上昇し、逆に伸び、絞り及び衝撃値は低下し、靱性が劣る傾向となり、すべての鋼種において同じ傾向になっている。

鋼の水素せい性感受性は、この焼もどし温度が大きく関係してくるのである。

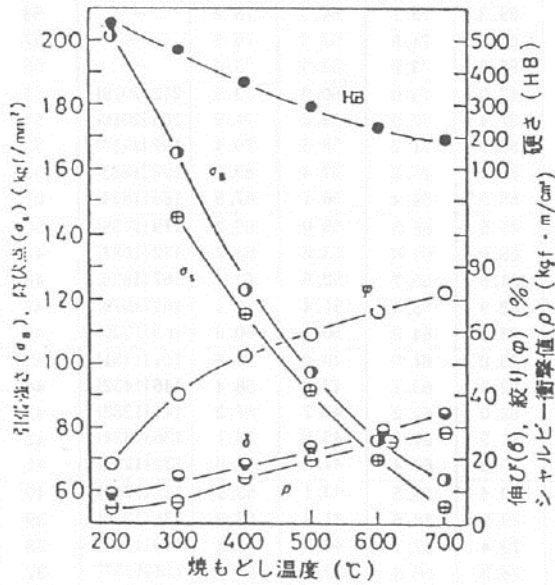


図 4-2 S45C の焼もどし性能曲線

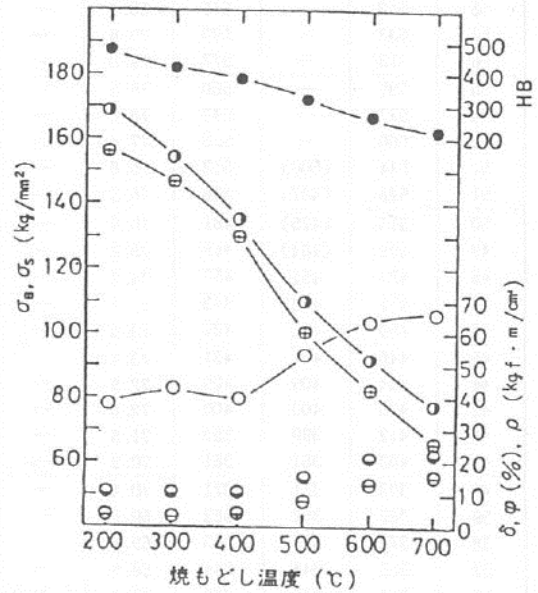


図 4-4 SNC631 の焼もどし性能曲線

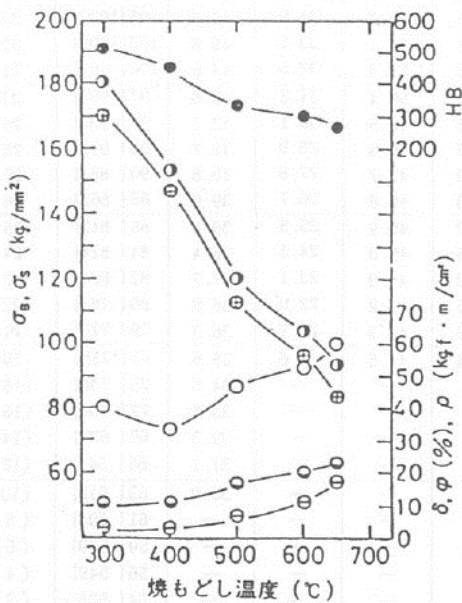


図 4-3 SCM435 の焼もどし性能曲線

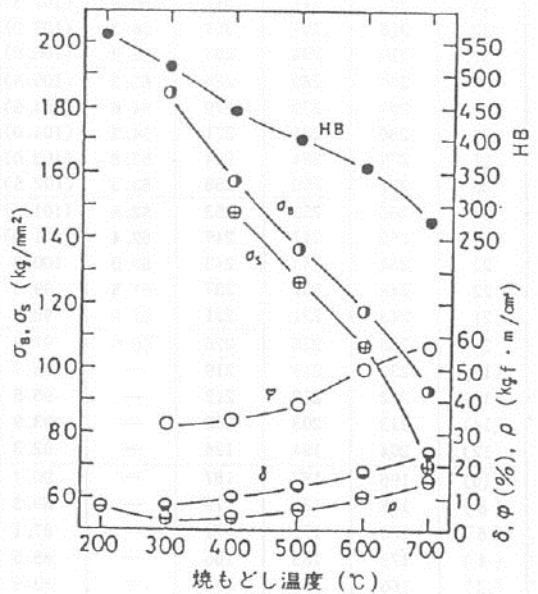


図 4-5 SNCM439 の焼もどし性能曲線

〈資料 3〉 硬 さ 換 算 表 (鉄鋼材)

ロウエルク C	ピッカース	ブリネル硬さ HB 10/3.000		ロックウエル			ロックウエル スーパー フィッシュヤル			シ反ヨ換ア硬さ	引張強さ kgf/mm <sup>2</sup> (N/mm <sup>2</sup> ) 近似値	ロウエルク C
		標準球	マンガスチンカーバイト球	A	B 1/16"ボール	D	15-N	30-N	45-N			
							15 kgf	30 kgf	45 kgf			
68	940	—	—	85.6	—	76.9	93.2	84.4	75.4	—	—	68
67	900	—	—	85.0	—	76.1	92.9	83.6	74.2	95.2	—	67
66	865	—	—	84.5	—	75.4	92.5	82.8	73.3	93.1	—	66
65	832	—	(739)	83.9	—	74.5	92.2	81.9	72.0	91.0	—	65
64	800	—	(722)	83.4	—	73.8	91.8	81.1	71.0	88.9	—	64
63	772	—	(705)	82.8	—	73.0	91.4	80.1	69.9	87.0	—	63
62	746	—	(688)	82.3	—	72.2	91.1	79.3	68.8	85.2	—	62
61	720	—	(670)	81.8	—	71.5	90.7	78.4	67.7	83.3	—	61
60	697	—	(654)	81.2	—	70.7	90.2	77.5	66.6	81.6	—	60
59	674	—	(634)	80.7	—	69.9	89.8	76.6	65.5	79.9	—	59
58	653	—	615	80.1	—	69.2	89.3	75.7	64.3	78.2	—	58
57	633	—	595	79.6	—	68.5	88.9	74.8	63.2	76.6	—	57
56	613	—	577	79.0	—	67.7	88.3	73.9	62.0	75.0	—	56
55	595	—	560	78.5	—	66.9	87.9	73.0	60.9	73.5	212 (2079)	55
54	577	—	543	78.0	—	66.1	87.4	72.0	59.8	71.9	205 (2010)	54
53	560	—	525	77.4	—	65.4	86.9	71.2	58.6	70.4	199 (1952)	53
52	544	(500)	512	76.8	—	64.6	86.4	70.2	57.4	69.0	192 (1883)	52
51	528	(487)	496	76.3	—	63.8	85.9	69.4	56.1	67.6	186 (1824)	51
50	513	(475)	481	75.9	—	63.1	85.5	68.5	55.0	66.2	179 (1755)	50
49	498	(464)	469	75.2	—	62.1	85.0	67.6	53.8	64.7	172 (1687)	49
48	484	451	455	74.7	—	61.4	84.5	66.7	52.5	63.4	167 (1638)	48
47	471	442	443	74.1	—	60.8	83.9	65.8	51.4	62.1	161 (1579)	47
46	458	432	432	73.6	—	60.0	83.5	64.8	50.3	60.8	156 (1530)	46
45	446	421	421	73.1	—	59.2	83.0	64.0	49.0	59.6	151 (1481)	45
44	434	409	409	72.5	—	58.5	82.5	63.1	47.8	58.4	146 (1432)	44
43	423	400	400	72.0	—	57.7	82.0	62.2	46.7	57.2	141 (1383)	43
42	412	390	390	71.5	—	56.9	81.5	61.3	45.5	56.1	136 (1334)	42
41	402	381	381	70.9	—	56.2	80.9	60.4	44.3	55.0	132 (1294)	41
40	392	371	371	70.4	—	55.4	80.4	59.5	43.1	53.9	127 (1245)	40
39	382	362	362	69.9	—	54.6	79.9	58.6	41.9	52.9	124 (1216)	39
38	372	353	353	69.4	—	53.8	79.4	57.7	40.8	51.8	120 (1177)	38
37	363	344	344	68.9	—	53.1	78.8	56.8	39.6	50.7	118 (1157)	37
36	354	336	336	68.4	(109.0)	52.3	78.3	55.9	38.4	49.7	114 (1118)	36
35	345	327	327	67.9	(108.5)	51.5	77.7	55.0	37.2	48.7	110 (1079)	35
34	336	319	319	67.4	(108.0)	50.8	77.2	54.2	36.1	47.7	108 (1059)	34
33	327	311	311	66.8	(107.5)	50.0	76.6	53.3	34.9	46.6	105 (1030)	33
32	318	301	301	66.3	(107.0)	49.2	76.1	52.1	33.7	45.6	102 (1000)	32
31	310	294	294	65.8	(106.0)	48.4	75.6	51.3	32.5	44.6	100 ( 981)	31
30	302	286	286	65.3	(105.5)	47.7	75.0	50.4	31.3	43.6	97 ( 951)	30
29	294	279	279	64.6	(104.5)	47.0	74.5	49.5	30.1	42.7	95 ( 932)	29
28	286	271	271	64.3	(104.0)	46.1	73.9	48.6	28.9	41.7	93 ( 912)	28
27	279	264	264	63.8	(103.0)	45.2	73.3	47.7	27.8	40.8	90 ( 883)	27
26	272	258	258	63.3	(102.5)	44.6	72.8	46.8	26.7	39.9	88 ( 863)	26
25	266	253	253	62.8	(101.5)	43.8	72.2	45.9	25.5	39.2	86 ( 843)	25
24	260	247	247	62.4	(101.0)	43.1	71.6	45.0	24.3	38.4	84 ( 824)	24
23	254	243	243	62.0	100.0	42.1	71.0	44.0	23.1	37.7	82 ( 804)	23
22	248	237	237	61.5	99.0	41.6	70.5	43.2	22.0	36.9	80 ( 785)	22
21	243	231	231	61.0	98.5	40.9	69.9	42.3	20.7	36.3	79 ( 775)	21
20	238	226	226	60.5	97.8	40.1	69.4	41.5	19.6	35.6	77 ( 755)	20
(18)	230	219	219	—	96.7	—	—	—	—	34.6	75 ( 736)	(18)
(16)	222	212	212	—	95.5	—	—	—	—	33.5	72 ( 706)	(16)
(14)	213	203	203	—	93.9	—	—	—	—	32.3	69 ( 677)	(14)
(12)	204	194	194	—	92.3	—	—	—	—	31.1	66 ( 647)	(12)
(10)	196	187	187	—	90.7	—	—	—	—	30.0	63 ( 618)	(10)
(8)	188	179	179	—	89.5	—	—	—	—	—	61 ( 598)	(8)
(6)	180	171	171	—	87.1	—	—	—	—	—	59 ( 579)	(6)
(4)	173	165	165	—	85.5	—	—	—	—	—	56 ( 549)	(4)
(2)	166	158	158	—	83.5	—	—	—	—	—	54 ( 530)	(2)
(0)	160	152	152	—	81.7	—	—	—	—	—	53 ( 520)	(0)

- (1) 本表は ASTM-E-140 に基いて編成したものである。表中 ( ) 内数字は、あまり用いられない範囲のものである。
- (2) ショア硬さは JIS による。
- (3) 引張強さ近似値は JIS Z8413 及び Z8438 換算表から求めた。
- (4) ……しかしながら関係表はあくまで近似的なものであって、簡便に概略の値を推定するのにとどめるべきであって、換算した値で製品の可否を判定するは禁物である、すなわち、そのような大事な値は、その種の硬さ試験機でざぱりその値を測定しなければならぬ。(吉沢武男編・硬さ試験法とその応用・養華房 P291)



平成 7 年 度

登 録 第 39 号

技 術 ガ イ ド

めっき製品と水素ぜい性

平 成 7 年 9 月

**編集発行** 東京都立工業技術センター  
〒115 東京都北区西が丘三丁目13番10号  
電話 03 (3909) 2 1 5 1

**印刷所** 三和プリント有限公司  
〒175 東京都板橋区徳丸三丁目32番27号  
電話 03 (3936) 8 3 7 6

本書の無断転載を禁じます。

