

## 溶融亜鉛めっき品の水素脆化・液体金属脆化の研究

坂村 喬史, 中嶋 快雄, 飯野 潔, 宮腰 康樹,  
齋藤 隆之, 板橋 孝至, 米田 鈴枝\*

### Research on Hydrogen Embrittlement and Liquid Metal Embrittlement of Hot-dip Galvanized Products

Takashi SAKAMURA, Yoshio NAKAJIMA, Kiyoshi IINO,  
Yasuki MIYAKOSHI, Takayuki SAITOU, Koji ITABASHI, Suzue YONEDA\*

#### 抄 録

溶融亜鉛めっき品はその製造工程から水素脆化及び液体金属脆化を起こしやすく、この2つの現象はともに鋼の粒界破壊を生じることが多いため判別が困難である。本研究では水素脆化及び液体金属脆化を破面観察から判別する可能性について検討を行った。その結果、軟鋼の水素脆化では、脆化の度合いが小さいとき粒界近傍での塑性変形を伴う破壊の可能性が示唆された。一方、脆化の度合いが大きいときはへき開を呈することが分かった。溶融亜鉛めっき及びはんだめっきを施した純鉄線による液体金属脆化試験では、破面観察から典型的な粒界破壊が観察され、液体金属成分が検出された。これらの結果より、2つの脆化を破面観察から判別できる知見を得た。

キーワード：溶融亜鉛めっき、水素脆化、液体金属脆化

#### Abstract

Hot-dip galvanized products are easy of hydrogen embrittlement and liquid metal embrittlement due to the manufacturing process. It is difficult to distinguish both phenomena, to be accompanied by grain boundary fracture of steel. In this study, a fracture surface observation was investigated a possibility of discriminating hydrogen embrittlement and liquid metal embrittlement. As a result, it was suggested that hydrogen embrittlement on mild steel may be resulted in fracture accompanied by plastic deformation near the grain boundaries when the degree of embrittlement is small. On the other hand, it was found that cleavage was exhibited when the degree of embrittlement was large. In the liquid metal embrittlement test using hot-dip galvanized and solder-plated pure iron wire, typical grain boundary fracture was observed from a fracture surface observation, and a liquid metal component was detected. From these results, the fracture surface observation was obtained the knowledge that the two embrittlements can be discriminated.

KEY-WORDS : Hot-dip Galvanized Products, Hydrogen Embrittlement, Liquid Metal Embrittlement

#### 1. はじめに

亜鉛めっきとは鉄鋼材料の表面に亜鉛の皮膜を形成する表面処理のことで、亜鉛の犠牲的防食により鋼材の腐食を抑制するものである。亜鉛めっきの手法としては溶融金属めっきと電気めっきがあり、溶融亜鉛めっきは電気亜鉛めっきと比べ皮膜が厚いことが特徴である。このため、高い耐食性による鋼構造物の長寿命化を目的とする場合には、主に溶融亜鉛

めっきが用いられている。

溶融亜鉛めっき品は前処理である酸洗いにより水素脆化を、溶融亜鉛めっき処理により液体金属脆化を起こす危険性があり、この2つの現象による鋼の強度低下が問題となっている。しかし、実際の製品では、製造工程の最後に行われる製品検査、又は使用中に破損が生じたときに脆化が判明するため、どちらかの脆化に起因する破損であるか判別できなければ対応策を検討できない。これらの脆化による破面はともに粒界

事業名：経常研究

課題名：溶融亜鉛めっき品の環境脆化に関する研究

\* 北海道大学大学院工学研究院 Hokkaido University Graduate School Faculty Engineering

破壊となる場合が多く、破面観察から両者の判別は困難である。

そこで本研究では、熔融亜鉛めっきの母材として一般に用いられている軟鋼の水素脆化、および熔融亜鉛めっきの液体金属脆化の基礎的な知見を得るため、強度試験及び破面観察を行い、両者の判別の可能性を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 水素脆化の実験方法

水素脆化試験には図1(a)に示す平行部がφ6×L40mmの丸棒サイズの引張試験片を用い、実験手順は①引張試験による予歪みの導入、②水素添加処理、③水素脆化引張試験の順で行った。用いた試験片の材質はS15Cである。亜鉛めっき品は道内ではSS400などの普通鋼で製造されることが多い。しかし、SS400では炭素含有量などの規定がないため結果がばらつく恐れがあることから、SS400相当品としてS15Cを本実験では用いた。使用したS15Cの組織観察SEM像を図1(b)に示す。粒径が10~20μm程度のフェライト・パーライト組織である。引張試験は引張速度0.25mm/min、オートグラフ(島津製作所、AG-100kNXplus)を用いて室温にて行った。水素脆化試験において低速の引張速度ほど脆化は起こりやすいことが知られているが、試験に時間を要するとその間に試験片に添加した水素が放出されてしまう恐れがある。そこで、1mm/min以下の引張速度で予備試験を行い、脆化が十分に確認できる速度として0.25mm/minを選定した。

①引張試験は初めに水素添加のための予歪みの導入から行った。鉄鋼材料中の水素は、粒界や転位などの格子欠陥に偏析するように固溶する。そのために、焼きなまし材のような格子欠陥が少ない材料は、水素の固溶度が少なく水素脆化を起こし難い。このため、引張歪みを導入することで固溶度を増加させた。試験片の最大応力のおよそ80%に相当する370MPaまで引っ張り、引張りを中断し治具から取り外してから水素添加処理を行った。

②水素添加処理は、水溶液の電気分解を利用した陰極電解水素チャージ法を用いた。これは試験片を陰極として対極にカーボン電極を用い、水溶液の電気分解を行うことで試験片表面に水素を発生させ、水素雰囲気曝露させることで水素を吸蔵させる方法である。

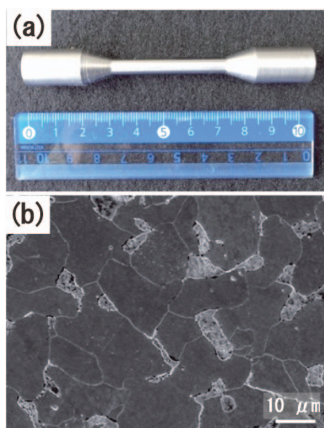


図1 (a)引張試験片の外観写真、(b)S15Cの組織観察SEM像(ナイタールエッチング)

電気分解には、ガルバノスタット(北斗電工、HA-5000)を用いた。電解液には0.05kmol/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に対して0.5wt%の割合でNH<sub>4</sub>SCNを添加した水溶液を用い、電流密度50A/m<sup>2</sup>、処理時間1,4,6,24hと変えることで水素添加量の異なる試験片を製作した。

③水素脆化引張試験は、水素添加処理の5min後に行った。試験片破面観察は、FE-SEM(JEOL, JSM-7001F)を用いた。

### 2.2 液体金属脆化の実験方法

液体金属脆化は、めっきを施したφ1.6mmの純鉄線を用いた高温引張試験により発現させた。JIS G3129などに記載されているように熔融亜鉛めっき割れ感受性は鉄鋼材料の合金元素の影響を受けることが知られているため<sup>1)</sup>、本研究では合金元素の影響が少ない純鉄を用いた。

試験片はφ1.6mm純鉄線(室温における最大荷重739N)を用い、#1000SiC研磨紙で磨いた後、めっきを溶湯温度600℃、浸漬時間10minの条件で施した。水素脆化の可能性を排除するため、酸洗いやフラックス処理は行わず研磨後熔融亜鉛めっきを行っている。次に、高温引張試験は図2に示す釣り鐘式の引張試験方法を行い、釣りに錘を一個ずつ増加させ、試験片が破断するまで段階的に荷重を加えた。試験温度500±50℃とし、熱電対で試験片温度を測定しながらガスバーナーで加熱した。負荷荷重98Nの錘を温度が安定する3分前後ごとに増加させた。また、比較のため同条件で錫-鉛合金(はんだ)めっきを施した試験片についても同様の試験を行った。試験片の破面観察及び成分分析は水素脆化同様にFE-SEMを用い、さらにEDSを用いた破面上の成分分析も行った。

試験片はφ1.6mm純鉄線(室温における最大荷重739N)を用い、#1000SiC研磨紙で磨いた後、めっきを溶湯温度600℃、浸漬時間10minの条件で施した。水素脆化の可能性を排除するため、酸洗いやフラックス処理は行わず研磨後熔融亜鉛めっきを行っている。次に、高温引張試験は図2に示す釣り鐘式の引張試験方法を行い、釣りに錘を一個ずつ増加させ、試験片が破断するまで段階的に荷重を加えた。試験温度500±50℃とし、熱電対で試験片温度を測定しながらガスバーナーで加熱した。負荷荷重98Nの錘を温度が安定する3分前後ごとに増加させた。また、比較のため同条件で錫-鉛合金(はんだ)めっきを施した試験片についても同様の試験を行った。試験片の破面観察及び成分分析は水素脆化同様にFE-SEMを用い、さらにEDSを用いた破面上の成分分析も行った。

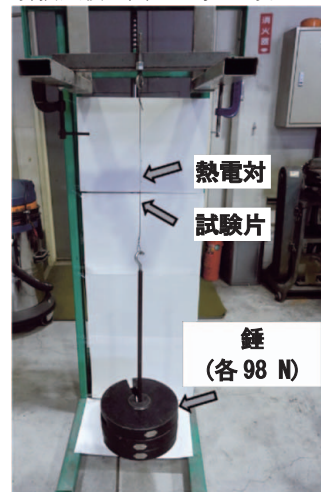


図2 荷重段階式高温引張試験機の外観写真

試験片の破面観察及び成分分析は水素脆化同様にFE-SEMを用い、さらにEDSを用いた破面上の成分分析も行った。

## 3. 実験結果・考察

### 3.1 水素脆化の実験結果・考察

図3に、各水素添加量の試験片を用いた引張試験の応力-歪み線図を示す。予歪みを370MPaまで導入したことで、全ての試験片において降伏点とその近傍となる線図となっている。図より水素脆化試験片からは弾性変形及び降伏応力には変化が見られない。しかし、破断歪み及び最大応力には影響が生じ、水素添加量が増加するにしたがい、延性と強度が低下する傾向が観察される。未処理の試験片と24h水素添加処

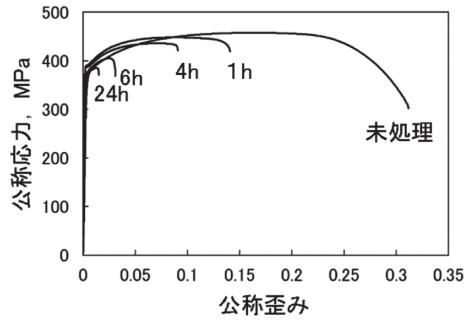


図3 各処理時間における引張試験の応力-歪み線図

理試験片を比較すると歪みは1/10程度まで減少する。図4(a)に破断後の試験片の外観写真, 図4(b)に水素添加処理時間-真破断応力のグラフを示す。図4(a)の外観写真より, 図3の応力-歪み線図, および図4(b)の真破断応力に対応するように試験片が脆化を示すにすぎない破断部のくびれが目視確認できなくなり, 真破断応力は未処理の1036MPaから24hの375Paまで低下している。また, 1h試験片の時点で破断部は延性破壊を示すカップアンドコーンの形状を取っておらず, 不規則な凹凸が目視で確認できる破面形状を呈していた。これを例えば低温脆性の応力-歪み線図と比較すると, 低温脆性の場合, 破断歪みは低下し, 弾性率, 最大応力及び破断応力は延性変形よりも増大し, 硬く・脆くなる<sup>2)</sup>。そして, 破面は平坦な形状のへき開破面を呈す。しかし, 本研究結果の水素脆化の場合, 室温での試験のため弾性率は変化がなく, 歪み及び破断応力は未処理試験片より低下して, 脆く・弱くなった。また, 破面は不規則な凹凸が目視で確認できる形状であった。ここで, 図3中の水素脆化のときの応

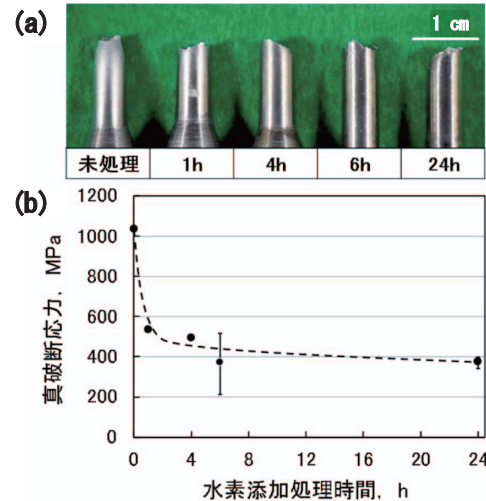


図4 (a) 破断後の試験片の外観写真  
(b) 水素添加処理時間 - 真破断応力のグラフ

力-歪み線図に着目すると, 低温脆性のような線形的な線図と異なり, 最大応力の後に強度低下し破断する延性材料と同様の傾向を示しており, この実験結果から水素脆化した領域の一部は塑性変形を伴う破壊である可能性が示唆される。

図5(a)に水素未添加試験片の破断面全体を観察したSEM像を示す。図5(a)の破面からもカップアンドコーン形状が確認でき, 破面の中心部を拡大すると図5(b)に示すとおりディンプル破面も合わせて確認されることから典型的な延性破壊と言える。一方で, 図5(c)に示す24h水素添加処理を施した試験片の破断面全体像は, 水素未添加のときとは異なる形状を有しており, 不規則な凹凸と平坦な箇所が混

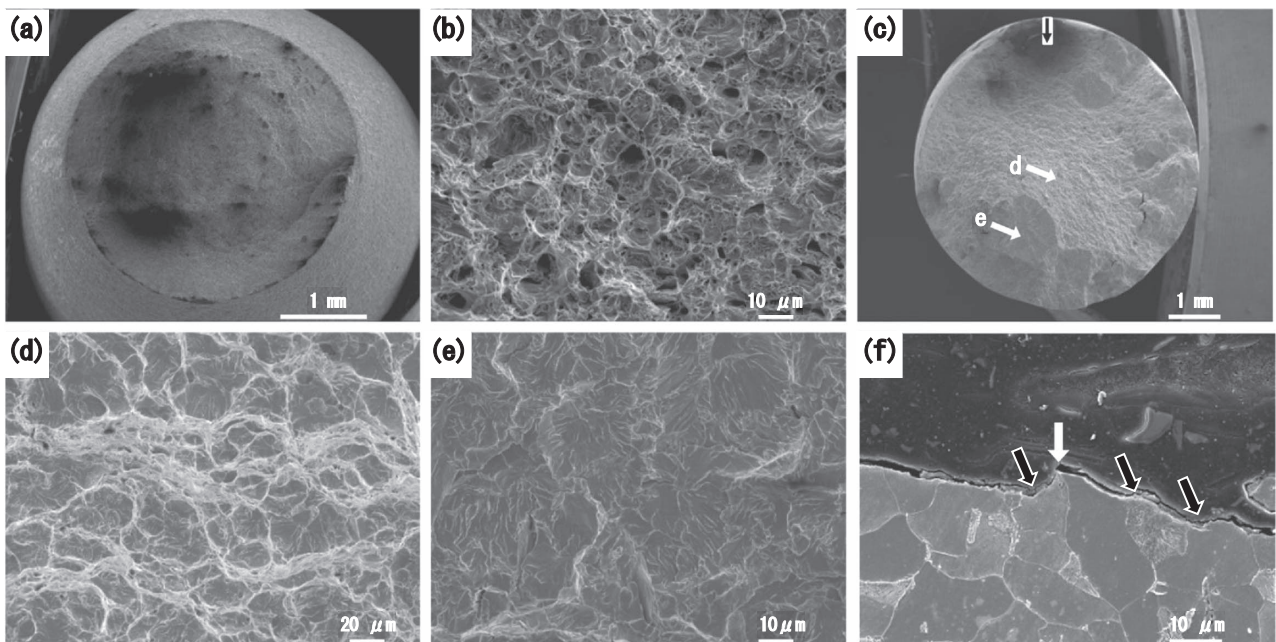


図5 水素脆化試験の各破断片SEM観察像, (a) 未添加試験片の破断面の外観, (b) 未添加試験片のディンプル破面, (c) 24h試験片の破断面の外観, (d) c中の矢印dの箇所の拡大像, (e) c中の矢印eの箇所のへき開破面部の拡大像, (f) 24h試験片の断面観察

在している。図中に白矢印d, eで示した箇所のそれぞれの拡大SEM像を図5(d), (e)に示す。図5(d)から不規則な凹凸部分は20 $\mu\text{m}$ 程度の大きさの凹凸が連続していることが観察され、図5(e)からはへき開破面が観察される。ここで、図1(b)では結晶粒径が10~20 $\mu\text{m}$ 程度であったことから、図5(d)の不規則な凹凸は粒界に沿った破面の可能性が考えられるが、破面表面の形状をよく観察すると、平坦なディンプル模様であることが確認できる。この破面を詳細に観察するため、図5(c)中の黒矢印の方向から試験片を切断し断面方向から観察を行ったSEM像を図5(f)に示す。ここでクラックの向きが変わる偏向箇所注目すると、図中に白矢印で記したとおり、1箇所のみ粒界で偏向しているが、それ以外の箇所(黒矢印)は、粒内で偏向しているのが見て取れる。今回の結果からの水素脆化したS15Cの破壊においては、塑性が低下し、粒界に沿った不規則な凹凸を伴うディンプル破面を呈することが分かった。また、図5(e)で観察されたへき開破面は低温脆性における代表的な破面であるが、水素脆化においてもへき開破面が発生することが報告されている<sup>3)</sup>。

他の水素添加試験片の破面も確認したが6h及び24hの試験片のみ、へき開破面が確認されたことから、処理時間、つまり水素添加量が増加するにつれて破面がへき開に変化することが確認され、これにより破断応力及び歪みのさらなる低下につながっていることが示唆された。

### 3.2 液体金属脆化の実験結果・考察

液体金属脆化試験(荷重段階式高温引張試験)では、溶融亜鉛めっきの有無による比較を行った。めっき未処理試験片の破断荷重は490Nに対して、亜鉛めっき試験片の破断荷重は294Nと破断荷重の低下が確認された。また、未処理試験片の破面観察を行うと、カップアンドコーン、及びディンプル破面が確認された。

図6(a)に亜鉛めっき試験片の破面全体像を示す。破面の拡大観察を行うと、一部からはディンプル破面も観察されているが、それ以外の破面も観察される。図中に白矢印b, gおよびc, hで示す部分の拡大写真をそれぞれ図6(b), (c)に示す。図6(b)では水素脆化とは異なり、典型的な粒界破

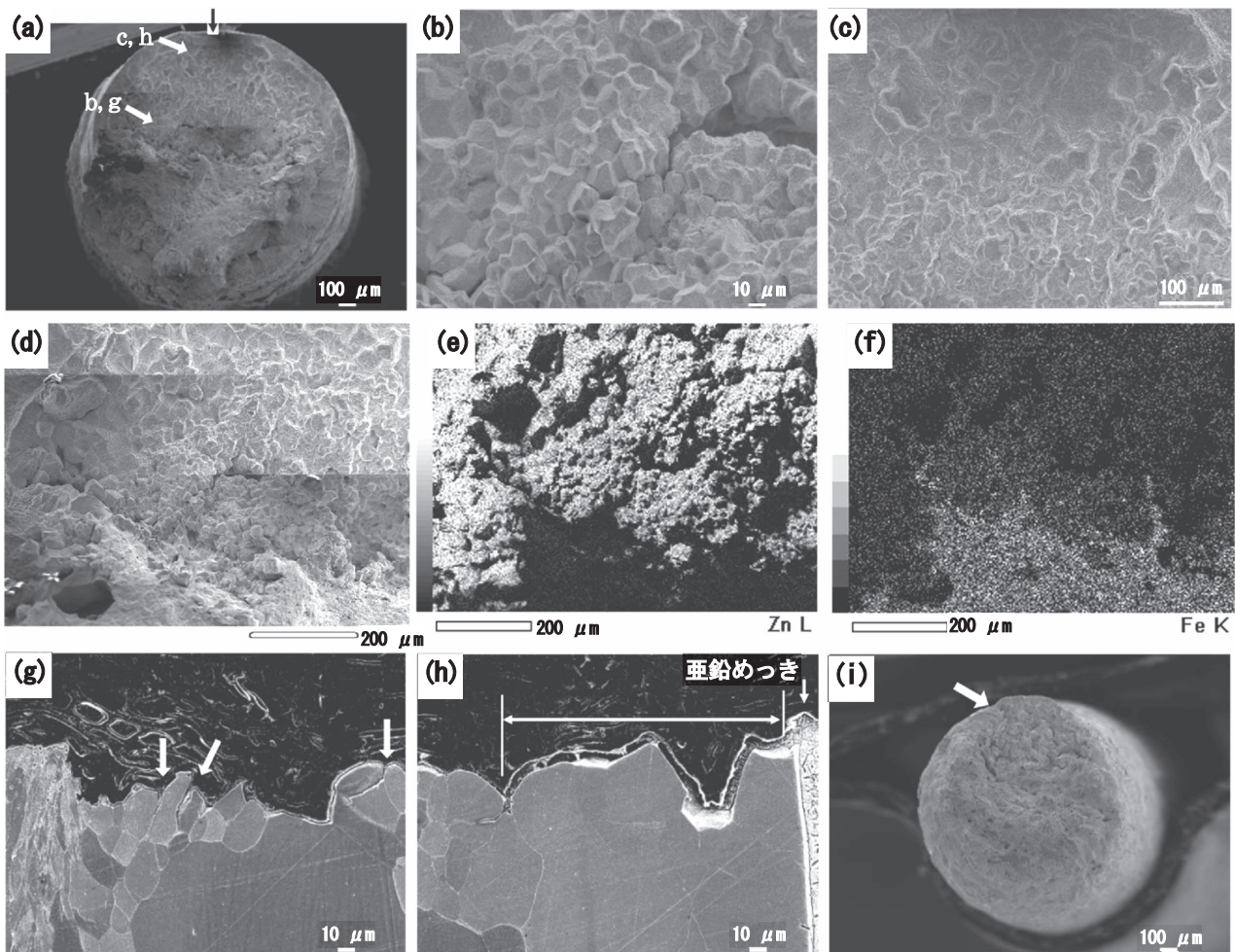


図6 液体金属脆化試験の各破断片SEM観察像、(a)亜鉛めっき試験片の破断面の外観、(b)a中矢印b箇所の拡大像、(c)a中矢印c箇所の拡大像、(d)EDS分析箇所のSEM像、(e)Znのマップング像、(f)Feのマップング像 (g)破面中心近傍の断面組織観察、(h)破面側面近傍の断面組織観察、(i)はんだめっき試験片の破断面の外観

面を呈している。一方で、図6(c)では粒界破面と異なるやや滑らかな不明瞭な破面が観察される。そこで、図6(a)を拡大観察した図6(d)に対してEDS分析を行った。その結果であるマッピング像を図6(e)、(f)に示す。図6(d)のSEM像において粒界破面、及び不明瞭な破面の箇所からは図6(e)より亜鉛成分が多く検出され、ディンプル破面が確認されている箇所からは図6(f)よりFe成分が多く検出されている。そこで粒界破壊と考えられる破面及び不明瞭な破面を詳細に観察するため、図6(a)中の黒矢印の方向から切断し断面方向から観察した。図6(g)に図6(b)に相当する箇所の断面組織を示す。クラックの進展方向は粒界で偏向していることが確認できることから、図6(b)は粒界破壊であることが確認される。また、図中に白矢印で示す引張方向と平行に存在するクラックは、水素脆化破面では見られない液体金属脆化特有のものであることが報告されている<sup>4)</sup>ことから、報告されている破面と同様の破面が得られている。図6(h)に図6(c)に相当する箇所の断面方向のSEM像を示す。観察結果から粒界でクラックの偏向が見られることから、この箇所も粒界破壊であることが確認される。また、図中に矢印で囲ってある範囲の破面上部の層は、ナイトールエッチングにより溶出し隙間となっているが、EDS分析から亜鉛が主成分であることが認められた。このことから、不明瞭な破面は試験片が最終破断する前に発生した粒界破面に、溶融亜鉛が侵入することによって形成されたと考えられる。

比較のために行ったはんだめっき試験片の破面を図6(i)に示す。破面観察より図中に白矢印で示す箇所に粒界破面が確認されたが、破断荷重は490Nと未処理試験片と同強度であった。これは破面観察より粒界破壊の面積が小さいため破断荷重に有意義な差が表れなかったと考えられる。また、粒界破面部のEDS分析では、使用したはんだ成分はSn 44.3wt%、Pb 55.7wt%であるのに対して、破面では70wt%以上がPbであった。このことから、鉄-はんだにおける液体金属脆化の原因は鉛の鉄鋼材料中への侵入が脆化要因であることが示唆された。

#### 4 おわりに

水素脆化試験片の引張試験により、応力-歪み線図と水素脆化破面を確認した。応力-歪み線図からは水素添加処理時間の増加に伴い、歪みは小さくなるが塑性を伴った線図が得られ、また真破断応力の低下が確認された。破面観察から不規則な凹凸模様と平坦なディンプル破面と6h以上の水素添加処理を行った試験片からは、へき開破面が観察された。

液体金属脆化試験片の段階荷重式高温引張試験からは、亜鉛めっき試験片の破断荷重の低下及び破面観察から典型的な粒界破面が観察された。粒界破面からは亜鉛成分が検出され、断面観察からクラックが粒界上で偏向していることと、引張

方向に対して平行方向にも入ることが確認された。また、クラック形成後、亜鉛が侵入することで不明瞭な破面を形成すると考えられる。

以上の結果より、S15Cの水素脆化では、粒界破面が生じる可能性は低く、延性が低下したディンプル破面もしくはへき開破面を呈すること、純鉄の溶融金属脆化からは典型的な粒界破壊を呈することがわかった。これにより水素脆化及び液体金属脆化を判別するための知見を破面観察並びに成分分析から得た。溶融亜鉛めっき品においては、両者の複合的な破損が生じる可能性もあり、より実製品に即したデータ構築を行っていく予定である。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、北海道大学 野口徹名誉教授には多くの助言を頂きました。

本研究で使用したオートグラフは競輪の補助を受けて整備されました。

ここに記して感謝いたします。

#### 引用文献

- 1) 家澤 徹, 井上尚志, 他, 鉄と鋼, 79 (1993) p.1108-1114
- 2) 例えば, 深井 有, 田中一英, 他, (1998) 水素と金属 内田老鶴圃
- 3) 南雲道彦, 材料と環境, 56(2007) p.132-147
- 4) 小関智也, 天野虔一, 川崎製鉄技報, 25(1993) p.20-26

