

水素吸蔵を施したメッキ処理鋼の疲労特性に関する研究

第 2 報 亜鉛メッキを施した炭素鋼

片岡 隆 岩永 弘之

Investigation of the Fatigue Properties of Plating Carbon Steel which Absorbed Hydrogen

No.2. Zinc-plated Carbon Steel

Takashi KATAOKA, Hiroyuki IWANAGA

概 要

本報は炭素鋼材料に水素吸蔵を施すことにより、その疲労特性に変化が表われるとの報告から、炭素鋼材料にメッキ処理を施した試験片について疲労特性の変化を調べ、水素脆化に対するメッキ処理の効果について、さらに微小亀裂の進展過程の変化、水素浸入の過程を観察し考察したものである。

メッキ処理を施すことにより疲労特性の上に影響が僅かながら表われメッキ処理の効果は大きいものと考えられる。

1. 緒 言

金属材料に腐食作用と繰返し応力とが同時に作用すると各々が単独に作用する場合よりはるかに大きい破壊作用を金属に及ぼす。

腐食環境と切り離せない破壊作用に水素脆性破壊と呼ばれるものがある⁽¹⁾。これは腐食により発生する水素を初めとして、様々な径路から浸入してくる水素が、金属の機械的性質を脆くしたり、破壊しやすくするもので、近年広く利用されつつある高抗張力鋼において少量の水素吸収によって著しい脆性を引き起すことから頓みに注目され始めて来たものである。さらに水素脆性における水素発生が腐食によるものである場合は広義の応力腐食割れに属するようになるし、また水素脆性と腐食疲労⁽²⁾⁽³⁾⁽⁵⁾破壊とが密接な関係があるとの報告も出されている。しかしながら、こと水素脆性に関しては未だ解明されていない点が多く、これまでの研究報告の殆んどが水素脆性の現象追求に止り、深く解析されていない。それも水素の金属内部への浸入過程、金属内部での拡散径路や脆化に対する水素の役割などが明らかでないからで、これらが早急に解明される必要がある。また疲労試験などのように応力付加速度の速い状態において水素脆性なる現象が起り得るか否かはまだ明らかにされていない。そこで 2, 3 年前から 0.45% C 炭素鋼を用いて水素脆性と疲労との関係について取り組んで来た。

これまでの研究結果によれば

- (1) 鋼の疲労耐久限度は水素吸蔵時間の長短によって影響され、水素吸蔵時間が増加するに従って低下する。

- (2) 時間強度は疲労耐久限度よりも水素吸蔵時間の影響が大きくなって低下し、この傾向は繰返し応力が大きい時一層大である。
- (3) 水素吸蔵を施した試験片を水中煮沸して水素を追い出すことによって、水素吸蔵時間の長短にかかわらず、時間強度は徐々に素材に対する値に近づき回復していることが認められた。さらに水素吸蔵時間の長い方が時間強度は少し低い値を取る。
- (4) 疲労耐久限度は水素吸蔵時間が長くなるに従って減少する傾向にあり、煮沸して水素を追い出すことにより疲労耐久限度は素材における値に近づき、やはり煮沸することによって脆化の回復が認められた。
- (5) 素材に吸蔵された水素の疲労強度におよぼす影響は 1 時間ほど煮沸することにより殆んど除去され、影響は少くなるように思われる。
- (6) 水素吸蔵時間の長いものほど破断面近傍に存在する微小亀裂は結晶粒内破壊を起し、吸蔵された水素の影響が明瞭に現われて来る。
- (7) 一定時間の水素吸蔵を施した後、煮沸時間の長いものほど表面近傍における微小亀裂の進展は結晶粒界破壊を起すようになり、水素の影響は減じるが、なお内部に行くに従って水素の影響が残っている。これによって水素の浸透性はかなり大きいものと思われる。

以上のような結果が出ており、明らかに疲労試験においても水素脆性の影響が現われていることが認められた。

そこで本研究の目的として、さらに一歩進んで炭素鋼

にメッキ処理を施すことにより水素脆性を防ぎ得るのではないか、また吸蔵された水素が真に材料の寿命の上に影響をおよぼすならば、その水素の金属内部への浸入過程もメッキ層を施すことにより判明するのではないかとの見地から実験を進めた。

試験片として0.45% C炭素鋼にメッキ処理を施したものをを用い、10%希硫酸水溶液中において電気分解を行い、イオン状の水素を強性吸蔵させた後、疲労試験機によりS-N曲線を求め、素材と水素吸蔵後の試験片について比較しメッキによる効果を調べ、さらに微小亀裂進展の過程についても検討を加えた。

2. 供試材および実験方法

実験に供した材料は0.45% C炭素鋼で化学組成と機械的性質はそれぞれTable1とTable2に示す。

Table. 1 Chemical composition of testing material

Material	C	Si	Mn	R	S
S45C	0.40	0.15	0.40	0.035	0.04
	0.50	0.35	0.85		

Table. 2 Mechanical Properties

Material	Tensile Strength	Yield Strength	Elongation
S45C	58Kg/mm ²	35Kg/mm ²	20%

疲労試験片は幅60mm、板厚 3.2mmの機械構造用炭素鋼(S45C)をFig.1に示す形状寸法に機械加工し、さらに試験片表面を研磨し、厚さを 2.8mmに仕上げた。さらに表面にメッキ処理を施すことにより最終的には板厚が3.0mmになるようにした。

試験片に水素を吸蔵させる方法としては、Fig. 2に示す装置により陰極に試験片を、陽極に炭素板電極を用い、これを10%希硫酸の電解液中に浸漬し、0.1A/cm²の直流電流を流す方法を用いた。

鋼に対する水素吸蔵量は電解時間の増加とともに増加し、約4時間で飽和状態に達すると思われる、電解液常温のもとで電解時間は4時間とした。

疲労試験は東京試験機製の繰返し振り曲げ疲労試験機を用いた。そして疲労耐久限度はS-N曲線において、一直線となる応力値をもって疲労耐久限度の値とし、また時間強度は回転数²10⁴回の所における応力の値を時間強度の値とした。

疲労試験は全て室温の状態で行った。

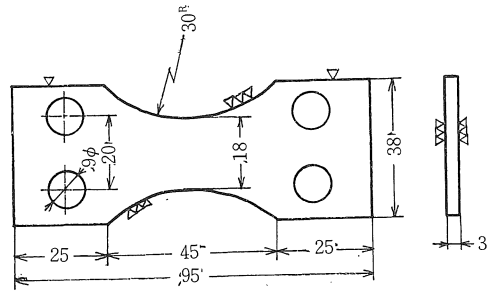


Fig. 1 Dimension of Fatigue specimen.

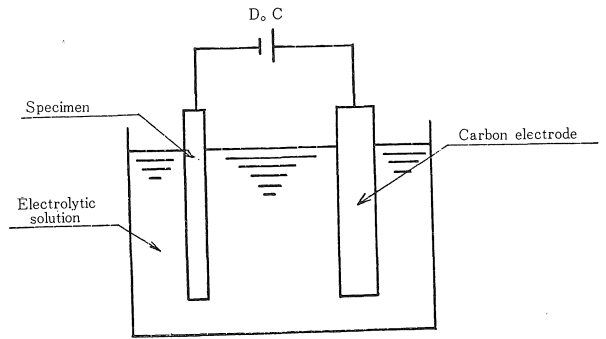


Fig. 2 Cathode electroanalysis apparatus.

3. 実験結果および考察

3-1 水素吸蔵による疲労特性の変化。

鋼に対する水素吸蔵量は電解時間の増加と共に増加し、約4時間で飽和状態に達するものと思われる。

第一報によるとFig. 3に示すように疲労試験においても水素吸蔵を施すことにより鋼の疲労特性の上にも変化が現われることが判明している。そこでメッキ処理を施した試験片に水素吸蔵をさせ疲労試験を行った結果のS-N曲線を Fig.4に、メッキ処理のままの試験片によるS-N曲線をFig.5に示す。

さらに炭素鋼を試験片とした時のS-N曲線炭素鋼に4時間の水素吸蔵を施した試験片のS-N曲線、またメッキ処理のみ施した試験片のS-N曲線、メッキ処理を施した後、4時間の水素吸蔵を行った試験片によるS-N曲線を比較し、まとめて図示するとFig.6のようになる。

Fig.4およびFig.5を比較してみると、S-N曲線から判明する疲労耐久限度はメッキ処理鋼では約 13.5Kg/mm²、メッキ処理鋼に4時間の水素吸蔵を施したものにおいては約13.0Kg/mm²とわずかではあるが低下している。

次に回転数が 10⁴回の時点における時間強度については、メッキ処理鋼では約29.0Kg/mm²、メッキ処理鋼に4時間の水素吸蔵を施した試験片においては約 29.0Kg/mm²となって変わらず、疲労特性に大きな差異を認めることは出来なかった。しかしプロットされている実験値について

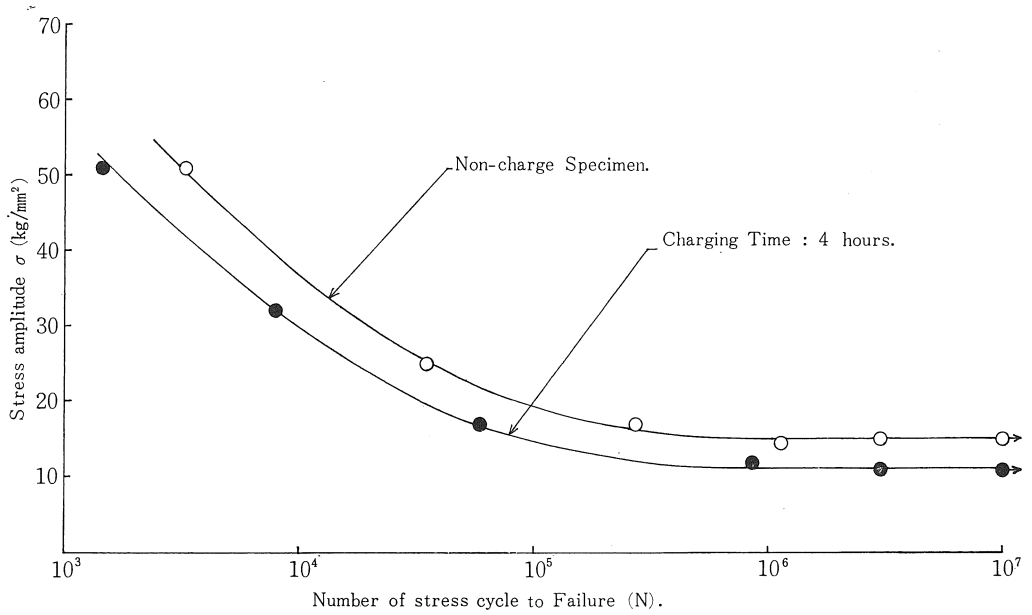


Fig. 3 S-N curve of hydrogen charged specimen.

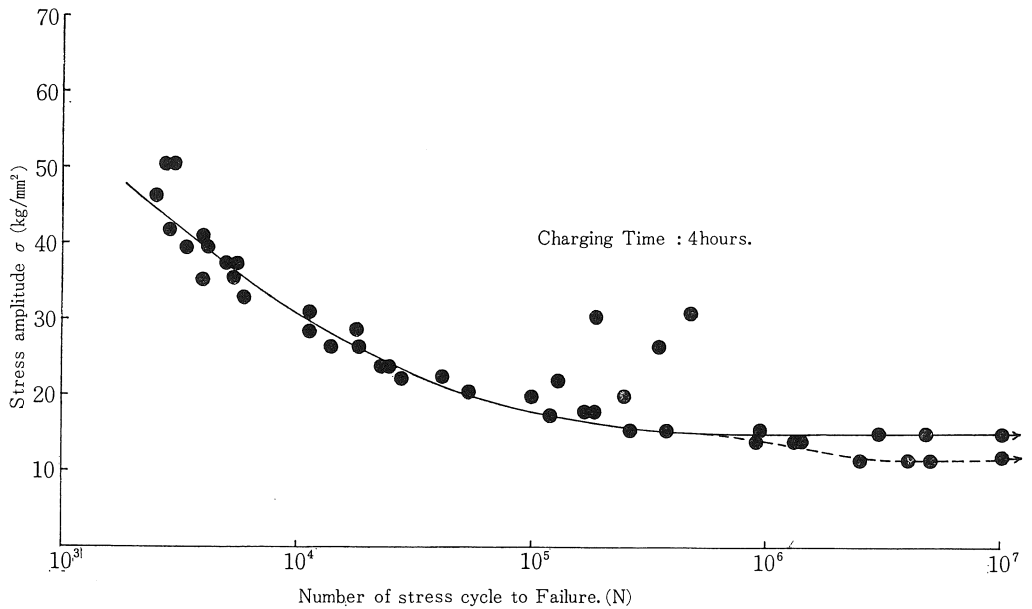


Fig. 4 S-N curve of hydrogen charged plating specimen.

考察してみると、Fig.4において 10^5 回付近から大きなバラツキが見られ、4時間の水素吸蔵によりメッキ層を通して鋼材内部に浸入した水素が、鋼材の機械的性質の上に微妙に作用しているのではないかとと思われる。

また 10^6 回を過ぎた付近から実験値が一定して来てS-N曲線が平行になり、疲労耐久限度を判明するのである

が同様にバラツキがあり今までの実験値においては認められない、低い値を取る時がある、そこで仮にこの値にかなりの信頼性があるとするならば、S-N曲線は 10^6 回を少し過ぎたあたりで2段のステップ状に変化するのではないかとと思われる。

以上の結果よりメッキ層を通して吸蔵される水素の量

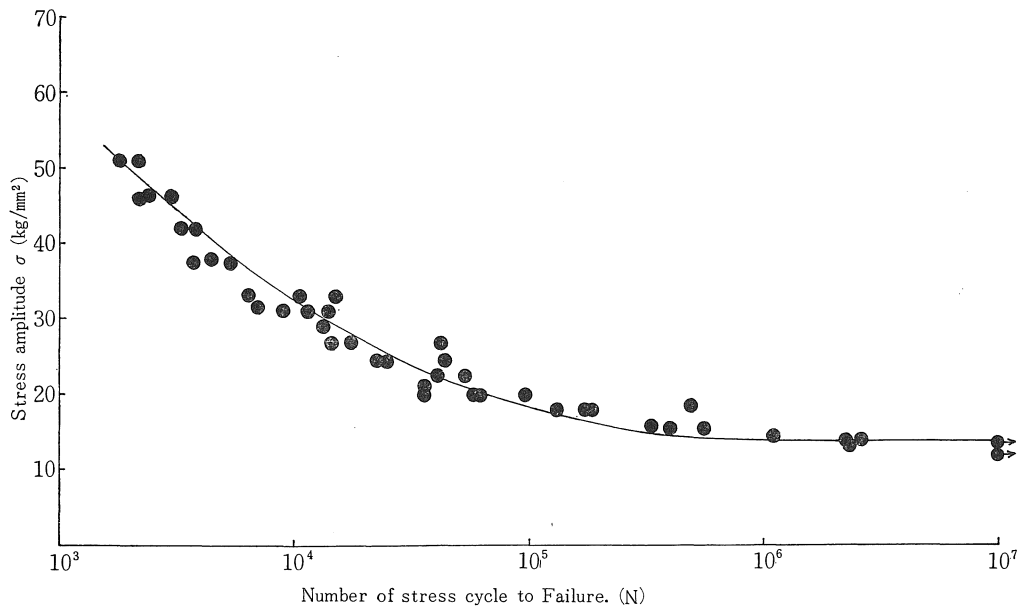


Fig. 5 S-N curve of hydrogen charged plating specimen.

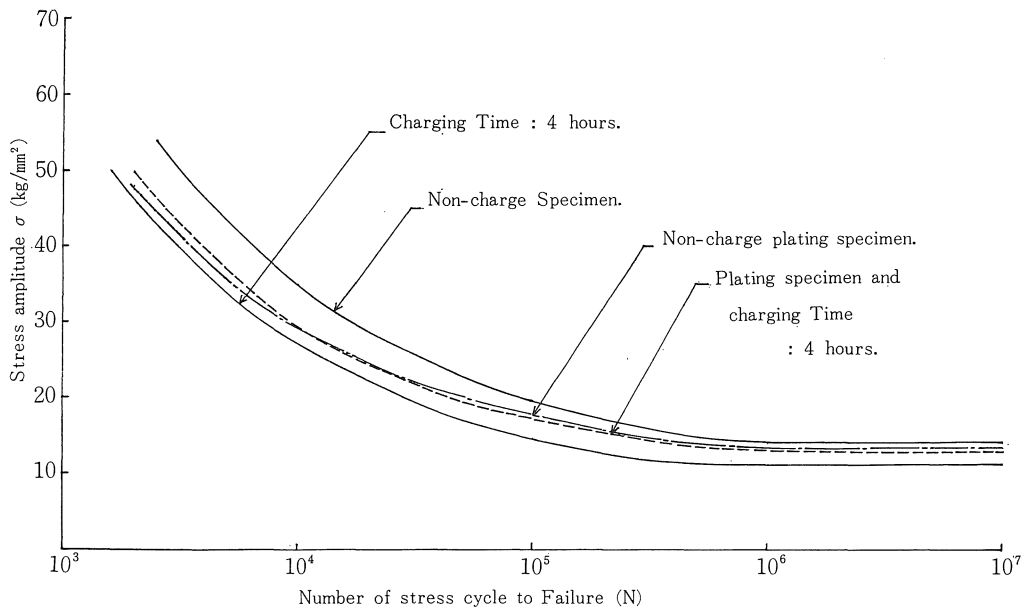


Fig. 6 Comparison with S-N curve.

は余り多くなく、メッキ処理を施すことにより水素浸入阻止の効果はかなりあると思われる。

さて次に Fig. 6の結果からメッキ処理を施した試験片とメッキ処理鋼に4時間の水素吸蔵を施した試験片による2本のS-N曲線は炭素鋼素材のS-N曲線と炭素鋼素材に4時間の水素吸蔵を施した試験片におけるS-N曲線

との間に存在し、荷重の小さな部分では前者の曲線に接近しており、荷重の大きな部分では後者の曲線に接近した位置にあることが判明した。

そこで各々のS-N曲線について疲労耐久限度、回転数が 10^4 回の時点における時間強度を数値的に比較し、考察する。

まず第一報の結果から炭素鋼素材における疲労耐久限度は約 $14\text{Kg}/\text{mm}^2$ 、時間強度は約 $35\text{Kg}/\text{mm}^2$ であり、炭素鋼素材に4時間の水素吸蔵を施した試験片では疲労耐久限度は $11\text{Kg}/\text{mm}^2$ 、時間強度は約 $28\text{Kg}/\text{mm}^2$ となっており、水素吸蔵を施すことにより、時間強度で $7\text{Kg}/\text{mm}^2$ 、疲労耐久限度で $3\text{Kg}/\text{mm}^2$ の差が生じ、機械的性質の低下となって現われ、明らかに吸蔵された水素により水素脆化が起っているのではないかと考えられる。次に炭素鋼材とメッキ処理鋼を比べると疲労耐久限度において $0.5\text{Kg}/\text{mm}^2$ の差が生じ、また時間強度に関しても $6.0\text{Kg}/\text{mm}^2$ の差を生じて低下しており、メッキ処理を施すことにより一種の脆化現象が金属内部に生じたのではないかと考えられ、その原因としてメッキ処理時における酸洗、電気分解等で発生する水素などが考えられるがはっきり断言することは出来ない、そしてこの現象は比較的大きな荷重において顕著に現われているようである。

次に炭素鋼素材とメッキ処理鋼に4時間の水素吸蔵を施したものを比較してみると疲労耐久限度において $1.0\text{Kg}/\text{mm}^2$ 、時間強度において $6.0\text{Kg}/\text{mm}^2$ の差が生じ、上述の場合と全く同じになり、この比較だけでは4時間の水素吸蔵による影響を顕著に見ることは出来ない。そこでメッキ処理を施すことによって水素の浸入を完全に阻止することが出来たと考えるのは危険であり、疲労耐久限度に見られるように多少なりとも水素が吸蔵されたと考えれば、この機械的性質の低下はメッキ処理を施す時に生ずる諸々なる要因と4時間の水素吸蔵を施すことにより生ずる要因が重って作用しているのではないかと考えるべきであろう。

さらにメッキ処理鋼と炭素鋼に4時間の水素吸蔵を施した試験片とを比較してみると疲労耐久限度においてその差は $2.5\text{Kg}/\text{mm}^2$ 、時間強度では $1.0\text{Kg}/\text{mm}^2$ となり、メッキ処理を施した事によって水素脆性に似た影響が幾分か現われて来ており、特に大きな応力における疲労寿命を弱めていることが判明した。よってメッキ処理鋼における水素脆性を追求する時にメッキ処理を施す時点において生ずる諸々なる要因を考慮しなければならない。

最後に炭素鋼素材に4時間の水素吸蔵を施した試験片によるS-N曲線とメッキ処理鋼に4時間の水素吸蔵を施した試験片によるS-N曲線を比較してみると疲労耐久限度においてその差が $2\text{Kg}/\text{mm}^2$ 、時間強度では $1.0\text{Kg}/\text{mm}^2$ の差となり、疲労耐久限度に上述の場合と同様に微妙に変化し低下しており、メッキ処理を施したことによる影響の他に、4時間吸蔵させた水素の影響が幾らかプラスされて表われているのではないかと考えられる。

こうして比較してみる時、同じ4時間の水素吸蔵を施した試験片において時間強度はメッキ処理鋼では少なからず低下しており、疲労耐久限度においてはかなり水素

脆化を防ぐことが出来、水素吸蔵前の炭素鋼材が取る疲労耐久限度に近い値を保っていることが判った。

以上まとめてみると炭素鋼の表面にメッキ処理を施すことにより強制的に吸蔵させられる水素の影響は殆んど防ぐことが可能となり水素脆化に対する効果は非常に大であると思われるが、メッキ処理自体が炭素鋼におよぼす影響については無視出来ない要因であり、考慮に入れなければならない課題である。

3-2 微小亀裂の伝播および水素浸入の過程について

疲労試験によって破壊された試験片の破断面近傍に存在する微小亀裂の進展する過程を炭素鋼素材、炭素鋼素材に4時間の水素吸蔵を施した試験片、メッキ処理鋼、およびメッキ処理鋼に4時間の水素吸蔵を施した試験片の4種類について光学顕微鏡により観察し比較検討を行った。

各々の試験片における顕微鏡観察結果をphoto. 1(a) ~ photo.1 (e) に示す。

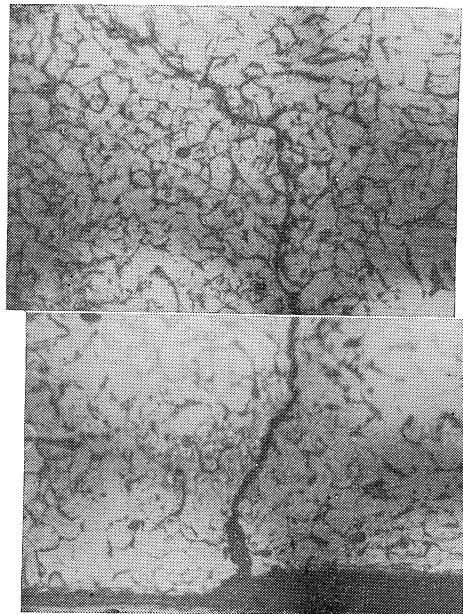


Photo. 1 (a) Comparison with crack propagation of hydrogen charged carbon steel.

Charging Time : 0 hours
 Stress amplitude : 24.21 (Kg/mm^2)
 (×640)

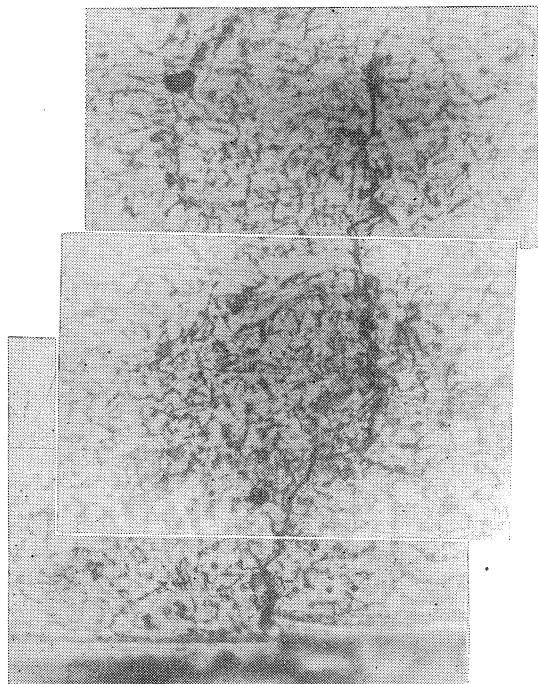


Photo. 1 (b) Comparison with crack propagation of hydrogen charged plating steel.

Charging Time : 0 hours
 Stress amplitude : 37.05 (Kg/mm^2)
 ($\times 640$)

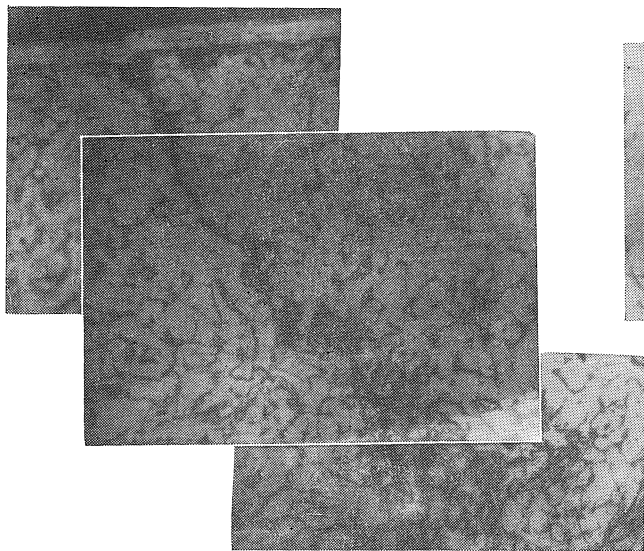


Photo. 1 (c) Comparison with crack propagation of hydrogen charged plating steel.

Charging Time : 4 hours.
 Stress amplitude : 50.20 (Kg/mm^2)
 ($\times 640$)



Photo. 1 (d) Comparison with crack propagation of hydrogen charged carbon steel.

Charging Time : 4 hours.
 Stress amplitude : 32.80 (Kg/mm^2)
 ($\times 640$)

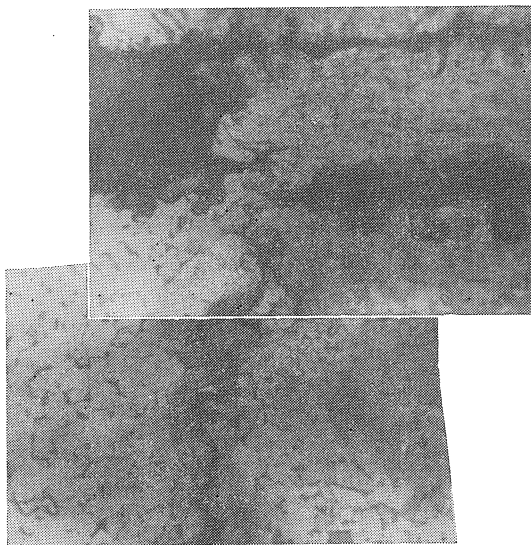


Photo.1 (e) Comparison with crack propagation of hydrogen charged carbon steel.

Charging Time : 4 hours.
 Stress amplitude : 24.16 (Kg/mm^2)
 ($\times 640$)

この結果から炭素鋼素材、メッキ処理鋼およびメッキ処理鋼に4時間の水素吸蔵を施した試験において生じた微小な割れはその殆んどが表面に垂直な方向に金属組織内に進展している、これに反して炭素鋼素材に4時間の水素吸蔵を施した試験片においては表面に平行に進展する傾向を生じ、表面に垂直に割れが進展している場合でも一貫して続いていた太い割れがなくなり、表面近くに存在する不純物介在物、組織の破壊されたような部分に割れが進展しさらにそこから極細い割れが走るようになる個所が判明した。

この原因として、4時間の水素吸蔵を施したことにより、水素が試験片表面近傍に比較的均等の深さまで浸透したためその部分が特に脆化を起し、特殊な割れの進展をしたものと思われる。また非金属介在物、炭化物等の欠陥部分に吸蔵させた水素が蓄積され、水素と化学変化を起し、塑性変形時において応力集中あるいは脆化を起し、割れの新たな発生源になり極微細な割れが走るようになったのではないかと考えられる。

次に炭素鋼素材とこれにメッキ処理を施した材料の割れの進展が似ているのは頷けるとしても、メッキ処理鋼に4時間の水素吸蔵を施した材料もこれらに似た割れの進展の仕方をしており、同様に4時間の水素吸蔵を施した炭素鋼素材の割れの進展の仕方とはかなり異なっており、メッキ層を作ることにより水素浸入阻止の効果はかなり大きく現われているように思われる。つまり表面にメッキ層を施した事により、素材におけるように水素が鋼材内部へ均等の深さで吸蔵されることが出来なくなり、水素との活性も弱められているものと想像され、多くはどこかメッキ層の欠陥部分から集中的に吸蔵された結果、そこから割れが発生し、内部へ向って進展するものと考えられる。さらに金属内部に発生した微小亀裂の長さについて調べてみると素材に比べて

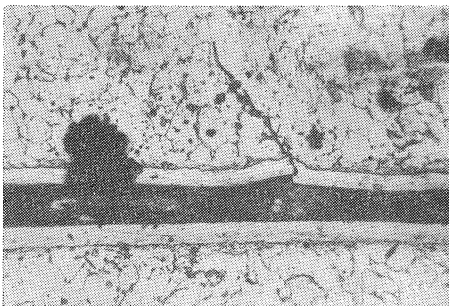


Photo.1(f) Comparison with crack propagation of hydrogen charged plating steel
Charging Time : 0 hours
Stress amplitude : 41.64 (Kg/mm²)
(×640)

4時間の水素吸蔵を施した材料の方が長い割れが多く、なかには金属内部の深い部分まで続いているものもあり。水素が割れの発生および進展を助けているものと考えられるが、水素の浸透力は深くまで浸透するほどのものと思えず、金属内部深くにおける割れに対して水素が影響をおよぼしているとは断言出来ない。そこでメッキ処理鋼とメッキ処理鋼に4時間の水素吸蔵を施した材料とについて各々の割れを比較することにより、メッキ層を通して水素が浸入してくる過程や水素脆性によると思われる亀裂の特徴および水素の浸透性がどの程度のものであるか考察してみる。

まずメッキ層近傍に注目すると、その顕微鏡観察結果はメッキ処理鋼においてはphoto.1 (f) のようであり、メッキ処理鋼に4時間の水素吸蔵を施した材料においてはphoto.1 (g) のようである。

この観察結果からメッキ処理鋼では割れがメッキ層から鋼材内部へ一連になって粒内あるいは粒界割れを起し

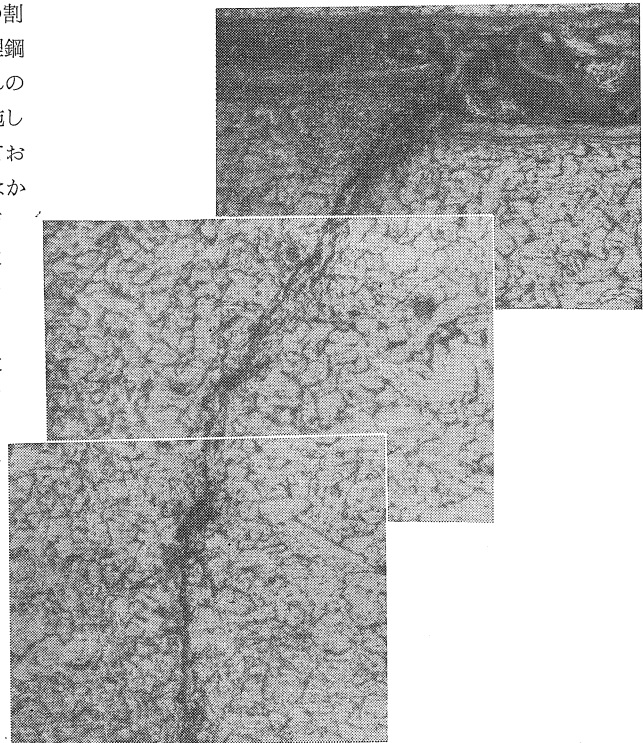


Photo. 1 (g) Comparison with crack propagation of hydrogen charged plating steel
Charging Time : 4 hours
Stress amplitude : 50.28 (Kg/mm²)
(×640)

ながら続いており、メッキ層と材料内部との境界部分の組織に殆んど異常はないようであるが、水素吸蔵を4時間施した材料においてはメッキ層との境界部の組織が割れを中心にして或る領域をもって黒く広がっているようである、また割れの出発点近傍においてははっきりした割れを呈していない。これは4時間の水素吸蔵を施したことによって水素がメッキ層を過通し、この部分に集中的に吸蔵された結果、周囲の鋼材組織が脆化を起し、割れの発生を促したものである。次に比較的長い割れについて組織内部における割れの進展状態を比較してみる。顕微鏡観察結果はメッキ処理鋼においては photo.1 (h) のようであり、メッキ処理鋼に4時間の水素吸蔵を施した材料においては photo.1 (i) のようである。

この観察結果から同じ材料に入った割れであっても粒内割れも粒界割れも含まれており水素脆化による割れを一概に特徴づけることが出来ないが、両者の間には微妙なる変化がある。それは photo.1 (i) において、表面層近くと中間部分に特に組織の破壊を起したような箇所があり、割れの太さも大きくなり、さらに割れが走っているまわりの組織にも脆化を起しながら進展しておるようである、水素の金属内部への浸透性は大きいようであるが、数値的にはっきりさせることは出来なかった。

以上の結果からまとめて考察すると、水素はメッキ層の欠陥部分や何らかの原因で弱化された部分から集中的に浸透し、境界付近の金属組織内に吸蔵される結果、脆

化率が高くなり、非金属介在物や転位の等内部欠陥部分に水素が蓄積され水素割れを形成する、そしてさらに多量の水素を吸蔵させることによって水素脆化はこれらの非金属介在物および転位等の内部欠陥と水素割れを中心として拡大されるものと思われる。また境界部から組織内部へと浸透していった水素は非金属介在物や炭化物等と化学変化を起し、新たなクラックを形成したり、転位群等の欠陥部分に捕捉されたり、さらに塑性変形形においては転位の増殖ならびに堆積が進み、その時に捕捉されていた水素原子も転位とともに移動し集積するのではないかと思われる。

そしてさらに周辺の基地中からも水素原子が浸透し、水素脆化による微小亀裂を生じ、割れの発生、進展を助けるものと思われる。

水素の浸透性に関してはメッキ層および金属組織の状態によりその差が大きく、一概に規定出来ないようであるが、水素が金属内部まで浸透すれば割れもそれに比例して太く長くなる傾向にあり、さらに割れが進展するまわりの金属組織にも微妙なる脆化現象を起しているよ

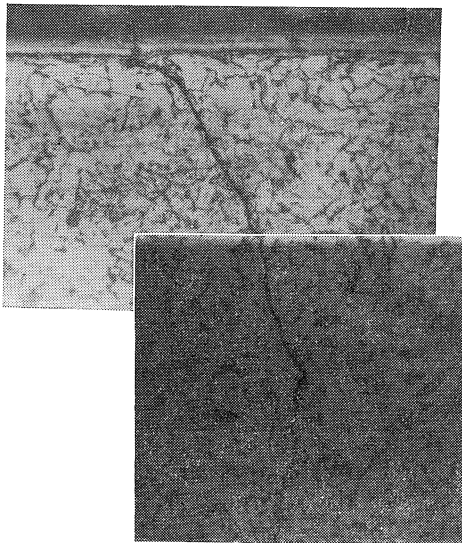


Photo. 1 (h) Comparison with crack propagation of hydrogen charged plating steel
Charging Time : 4 hours
Stress amplitude : 22.07 (Kg/mm²)
(×640)

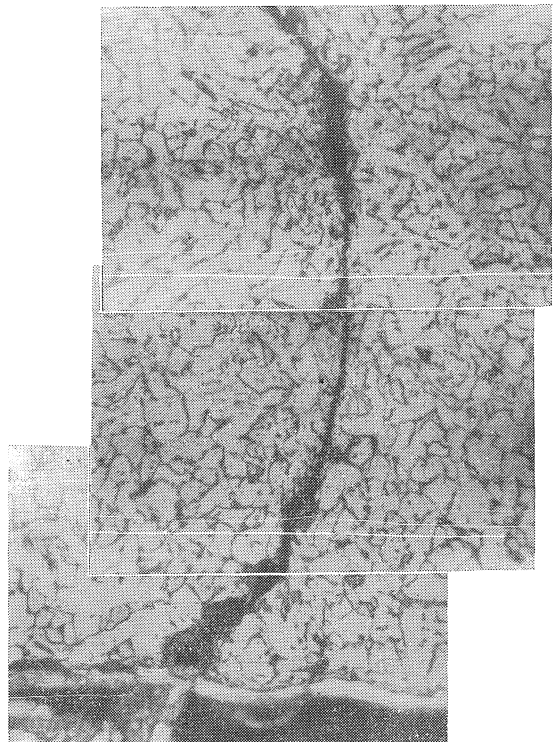


Photo. 1 (i) Comparison with crack propagation of hydrogen charged plating steel
Charging Time : 0 hours
Stress amplitude : 37.22 (Kg/mm²)
(×640)

うで水素の金属への浸透力はかなり大きいものと考える。

4. 総括

この研究は水素鋼材料に水素吸蔵を施すことによって、疲労試験における時間強度、疲労耐久限度に変化が表われたとの第一報をもとにして、炭素鋼材料にメッキ処理を施した試験片において疲労特性の変化を調べ、水素脆性に対するメッキ処理の効果について検討し、さらに水素吸蔵を施すことによる微小亀裂の進展過程の変化について、また水素浸入の過程について顕微鏡観察し、考察したものである。

実験に供した材料は0.45%の炭素鋼板にメッキ処理を施したもので、水素を吸蔵させる方法として10%希硫酸水溶液中で0.1A/mm²の直流電流を流す電解法を用いた。電解時間は4時間とした。

この研究結果をまとめると次の通りである。

- (1) 鋼の疲労耐久限度はメッキ処理を施すことにより影響を受け僅かながら低下する。そしてメッキ処理鋼に4時間の水素吸蔵を施すとさらに少し低下するが全体としてメッキ処理の効果は大きく、炭素鋼素材に4時間の水素吸蔵を施した場合ほどの低下はみられない。
- (2) 時間強度は炭素鋼にメッキ処理を施すことにより大きく低下し、炭素鋼素材に4時間の水素吸蔵を施した場合に近い値を取るが、この傾向は繰り返し応力が小さくなるにしたがって低下し、炭素鋼素材における値に近づいて行くようである。またメッキ処理鋼に4時間の水素吸蔵を施した場合は、殆んどその値に変化がなく水素の影響を見ることは出来ない。
- (3) 割れの伝播に関しては炭素鋼素材に4時間の水素吸蔵を施した材料においては表面に沿って横に走る割れが多く見られるが、メッキ処理を施すことにより見ら

れなくなる。

- (4) 割れの長さにおいては、炭素鋼素材およびメッキ処理鋼に比べて、これらに4時間の水素吸蔵を施した試験片の方が長い割れが多い、よって水素が割れの発生ならびに進展を助けているものと思われる。特にメッキ処理鋼においてはメッキ時に浸透すると思われる水素と吸蔵される水素とのプラスされたものが影響を与えているものと考えられる。
- (5) メッキ処理鋼とメッキ処理鋼に4時間の水素吸蔵を施した材料の割れについて比較すると後者においてはメッキ層破断部付近の組織がある領域をもって脆化を受けているものと思う。これにより水素がメッキ層の欠陥部分や何らかの原因で弱化された部分から浸入してこの部分に集中的に吸蔵された事により割れが発生し進展していくものと思われる。
- (6) メッキ層を施した炭素鋼における水素の浸透性に関しては、メッキ層および金属組織の状態により大きな差が表われ、水素吸蔵時間や電気分解時の電流の強さ等では規定できないものがある。

5. 参考文献

- (1) 呂戊辰著：金属の化学
- (2) 伊藤伍郎著：腐食化学と防食技術
P251~コロナ社
- (3) 大西敬三：金属学会誌34(1970)
P 215
- (4) 片岡 隆, 岩永弘之：
愛知工大研報 7,72
(1970)
- (5) 日本金属学会編：
金属の強度と破壊