

金属表面処理における新生産システムの開発に関する研究

化学食品部 工業化学研究室
秀島康文

一般に電気メッキにおいては、被メッキ材をカソード極として規定の設定電位を印加し、目的とする金属イオンを電気化学的な反応により原子状金属に還元することにより被メッキ材表面に金属のメッキ皮膜を析出させている。このために被メッキ材の表面では、金属イオンの還元析出反応と同時に、メッキ浴中の水素イオンのカソード反応による水素原子の生成、並びに水素分子の生成反応が起こる。この結果、これらの水素の一部が被メッキ材の金属中へ吸蔵され、メッキ製品に水素脆性が発現することになる。このため金属表面処理業界では、これらの水素の吸蔵が製造上の大きな問題となっている。そこで本研究では抜本的な対策として、電気メッキ工程における水素の吸蔵を抑制するために酸性亜鉛メッキ浴及びアルカリ亜鉛メッキ浴を用いた場合の水素の吸蔵量、並びに電析したメッキ皮膜の構造解析を行いながら電気メッキ工程での水素の吸蔵を抑制するメッキ法の研究を行った。この結果、硫酸亜鉛メッキ浴を用いた場合には水素の吸蔵量は少なく、アルカリメッキ浴であるジンケート浴は吸蔵水素の量が多いことが確認された。

1. はじめに

金属メッキ処理は、一般に金属素材の防食性能を高めることを目的として行われており、メッキされる金属の犠牲電極としての働きにより、非常に鋸びやすく防食性能に乏しい鉄等の金属の腐食を抑制し、防食性能を向上させることが出来る。これらの防食性能の向上を目的としたメッキの中で、亜鉛メッキは広く工業製品に利用されているメッキ法である。

その他、防食を目的としたメッキとしては銅、ニッケル、クロムメッキ等の種々のメッキが必要に応じて行われているが、亜鉛メッキは、これらのメッキの中で最も市場性があり、生産量も最大のメッキである。

これらのメッキの中で、製品の水素脆性が最も大きな問題となっているメッキは亜鉛メッキである。この理由は、大きな機械的強度を必要とする橋梁材料、ボルト、あるいはナット等の材料が、特に水素を吸蔵しやすいことと、これらの殆どの製品は、製造コストを削減するために安価な亜鉛メッキが施されていることである。このため、これらの大きな強度を有する製品の亜鉛メッキの製造工程では、水素脆性の防止のためにベーリング処理による吸蔵水素の除去対策が講じられている。また、亜鉛メッキでは、メッキ皮膜の防食性能をさらに高めるために、一般にメッキ皮膜にクロメート処理が施されている。ところが、このクロメート皮膜が耐熱性に乏しいため、

ベーリング処理温度を200 °C以上に上げられないという制約があり、一般的には約195 °Cでベーリング処理が行われている。このため、現在の製造工程では吸蔵した水素の除去に4~8時間の処理時間を必要としている状況である。従って、製造コストの削減、及び生産効率の改善を大きな目標とするメッキ業界では、水素の吸蔵を抑制防止するメッキ法の確立が最大の課題となっている。そこで、本研究では各種亜鉛メッキ浴を用い、それぞれのメッキ反応過程での水素の吸蔵量を測定しながら、金属中への水素の吸蔵の少ないメッキ法の研究を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に使用した試料の化学組成を表1に示す。

表1 高張力鋼の化学成分組成 (×100Wt%)

成 分	炭素	マンガン	リン	イオウ	ニッケル	クロム
含有量	50	73	1.9	1.2	1	13

この試料の鋼種は、炭素鋼のみがき特殊帶鋼 (S50C)

で、これを870 °Cで10分間加熱後焼き入れし、さらに400°Cで90分間焼き戻しを行った。この時の試料のロックウェル硬度はHRC44から46であった。

2.2 水素の測定

水素の測定は、電気化学的測定方法により測定した。¹¹この測定方法は、金属試料の片側にニッケルメッキを行い1Nの水酸化ナトリウムによりニッケルを不動態化させることにより腐食電流を0.1μA以下にし、試料の反対側から侵入する水素を電気化学的にイオン化させ微量の水素の透過量を測定する方法である。このとき水素の吸蔵量はFickの第2法則の拡散方程式の解をフーリエ変換により求め、この解に測定で得られた透過電流値、測定に用いた試料の厚み、及び拡散係数を代入することにより算出した。

2.3 亜鉛メッキにおける水素の吸蔵量の測定

実験では、硫酸亜鉛を主成分とする硫酸亜鉛浴、塩化亜鉛を主成分とする塩化亜鉛浴、及びアルカリ性浴のジンケート浴の3種の亜鉛メッキ浴を用いた。

それぞれのメッキ浴を用いて亜鉛メッキを行なながら、同時に電気化学的水素の測定法を用いて水素の吸蔵量の測定を行った。

また、これらの電析により生成した亜鉛メッキ皮膜の表面状態の違いを電子顕微鏡で観察した。

3. 結果および考察

3.1 水素の測定

一般には、金属材料中には水素が含有されているが、この水素は電気化学的手法によって測定した場合に電流として検出することの出来ない非拡散性の水素であると言われている。すなわち、材料に応力が加わった場合でも、この水素は材料中で応力集中部へ移動することはなく固定されており、水素脆性の原因となることはない。このことはデルタゲージ試験機による破断割れ試験の実験結果から、非拡散性水素が0.2から2.3 ppm含有されていても、この濃度範囲に対して脆化は見られないことが確認されたことからも明らかとなった。

これに対して金属中を自由に移動できる水素、すなわち拡散性水素はその含有量に比例して金属の脆性を引き起こすことが実験の結果から明らかにされた。特に、引張り試験の結果から伸びと破断試料の断面積の変化と水素含有量との関係が強い相関を示すことから水素脆性を定量的に評価できることが確認された。この時の拡散性水素の含有量と破断時の

破断面積比の関係を図1に示す。

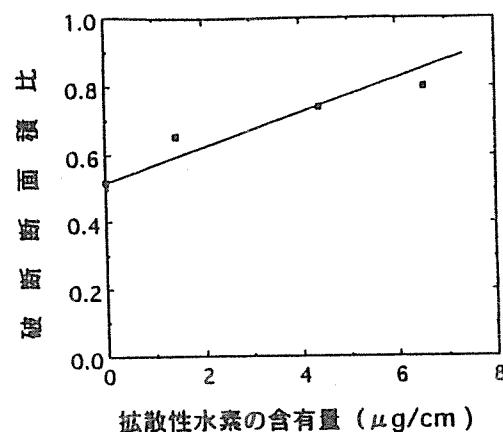


図1 拡散性水素の含有量と破断面積比の関係

この図1における断面積比は、試験片の破断試験前の断面積と拡散性水素を吸蔵させて破断試験を行った時の破断箇所の断面積との比を表している。

これらの実験結果から水素脆性の影響の評価については非拡散性の水素と金属格子内を移動する拡散性水素とを分離して考え、拡散性の水素の含有量のみによって水素脆性を正しく評価することが重要となることが示唆される。

また、電気メッキではメッキされる試料を陰極として電圧を印加し、この電位勾配の結果としてカソード電流が生じるが、一般的には目的とする金属イオンのカソード反応による金属原子の生成と同時に溶液中の水素イオンの還元反応も起こる。そこでカソード電流値の変化に対して金属材料中へ侵入する拡散性水素の変化量を求めるために試料の反対側へ拡散してくる水素が試料表面でイオン化することにより検出されるアノード電流、すなわち水素の透過電流を測定した。ここでは、純粋にカソード電流による水素の侵入量を求めるために電解溶液は3%塩化ナトリウム溶液を使用した。この測定結果を図2に示す。

この測定結果から、カソード電流値が4mA/cm²以上の領域では水素の透過電流は約5μA/cm²の一定値になることが確認された。これはカソード電流の増加に対して水素イオンの還元反応による水素原子の生成量は当然直線的に増加していると考えられるが、透過電流が一定値を示す原因是水素原子が結合して水素分子を生成し、その多くが水素ガスとして溶液から系外へ拡散すること、並びに水素原子あるいは水素分子が金属表面へ吸着される反応に律速さ

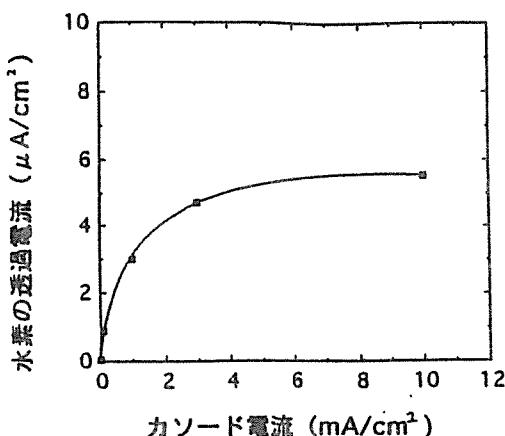


図2 カソード電流と水素の透過電流の関係

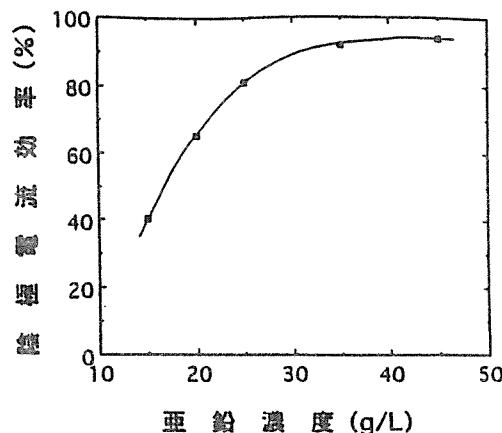


図3 亜鉛濃度と陰極電流密度の関係

れることによると考察される。

また、水素の透過電流はカソード電流値が小さい領域で大きく変化することが明らかになった。これは、水素イオンの還元反応によって生成した水素原子あるいは水素分子が、反応律速されることなく金属表面に吸着するために直線的に水素の透過電流を増加させるものと考えられる。このことからメッキ工程においては、水素の還元反応に直接関与するカソード電流が極少ない場合でも、その電流量の小さな変化により金属中の水素の吸蔵量を大きく左右すると考えられる。

3.2 亜鉛メッキにおける水素の吸蔵量の測定

亜鉛メッキ浴は硫酸亜鉛 350g/L, 硫酸アンモニウム 30 g/L の浴組成の硫酸亜鉛浴と塩化亜鉛40 g/L, 塩化アンモニウム 160 g/L の浴組成の塩化亜鉛浴、及び亜鉛 15 g/L, 水酸化ナトリウム 130g/L のジンケート浴の3種類を基本浴として用いた。

メッキ工程において発生する水素の量を抑制するためには水素イオンの還元反応、すなわち水素イオンのカソード反応に関与する電流を小さくすることが必要である。そこで塩化亜鉛浴における金属亜鉛の濃度を変化させたときのメッキに占める電流の割合、すなわち陰極電流効率の変化量の測定を行った。この時の測定結果を図3に示す。

この測定結果から明らかなようにメッキ浴中の亜鉛イオン濃度が 15 g/L から 30 g/L に増加することにより亜鉛イオンのカソード反応に使用される電流の割合が大きくなることがわかる。すなわちメッキ反応において陰極電流効率は急激に大きくなる。このことから酸性亜鉛メッキ浴は亜鉛濃度を30g/L 以上の浴組成とし、以後の実験を行った。これに対

してアルカリ性亜鉛メッキ浴のジンケート浴では水酸化ナトリウムに亜鉛を溶解し $Zn_2(OH)_4^{2-}$ の錯イオンを形成させるために亜鉛濃度が大きくできない。このために陰極電流効率が小さく余分の電流が水素のカソード反応を引き起こすことになり、結果としてメッキ工程における水素の吸蔵が大きくなると考えられる。ジンケート浴を用いてメッキを行った場合の透過電流の測定結果を図4に示す。

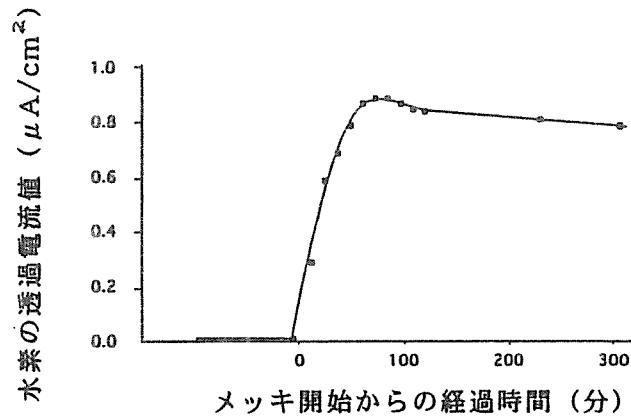


図4 ジンケート亜鉛メッキにおける水素の透過電流量の経時変化

この測定結果から、アルカリジンケート浴のメッキにおける水素の透過電流は約 $0.9 \mu A/cm^2$ の大きさであることが分かった。この値とこの試料の拡散係数 3.55×10^{-7} , フラデー定数 96500, メッキ面積 $2.0 cm^2$, 並びに試験片の厚み $0.094 cm$ を用いて水素の吸蔵量を求める $2.5 \mu g/cm^3$ の量となる。この時の水素の含有量の場合には、図1の実験結果

から断面積比が0.6を示しており、水素脆性が起こることは明らかであり、水素吸蔵を抑制するメッキ液としては好ましくないことが分かる。次に塩化亜鉛を主成分とする酸性亜鉛メッキにおける水素の透過量を測定した結果は、図5に示すようにアルカリジンケート浴のメッキの場合とほぼ同じ傾向を示している。

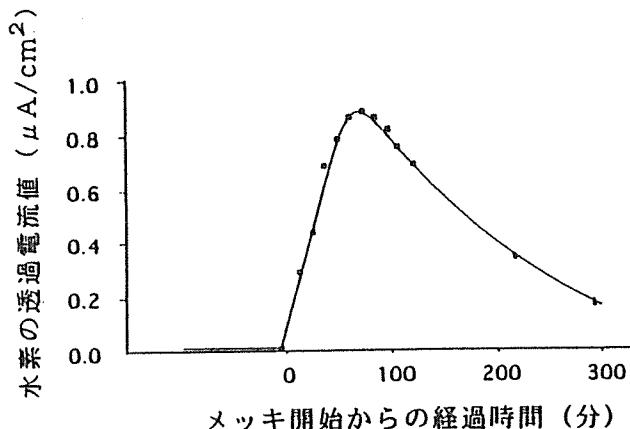


図5 塩化亜鉛メッキにおける水素の透過電流値の経時変化

この時のメッキは $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で行ったが、ここでの水素の透過電流は $0.85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。これは図2の水素のカソード電流と水素の透過電流の関係から判断すると塩化亜鉛浴における水素のカソード反応を起こす電流が $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の大きさであり、この時の水素の透過電流から逆算すると電流効率は99%以上であると判断された。このように水素イオンのカソード反応に関与する電流が僅かでもある場合には、水素による脆性を無視できない量の水素が侵入することが分かる。しかしながら、塩化亜鉛浴での水素の透過量の測定において、アルカリジンケート浴での場合と大きく異なっていることは、水素の透過量が最大値を示した後、徐々に透過量が減少してくる現象が見られることである。この現象は一般に電析した金属の亜鉛皮膜が水素の透過を抑制するためであると言われている。ところがジンケート浴では透過電流の減少は観察されず、ほぼ一定の水素の透過量が確認された。そこで電析表面のSEM観察を行ったところ図6, 7, 8に示すように塩化亜鉛浴と硫酸亜鉛浴の場合は明確な結晶粒が観察されたが、ジンケート浴では非常に平滑なメッキ皮膜を形成していることが確認された。従って、ジンケートメッキにより形成した皮膜が水素を透過させる隙間は観察されないことから、継続的に水素を透過す

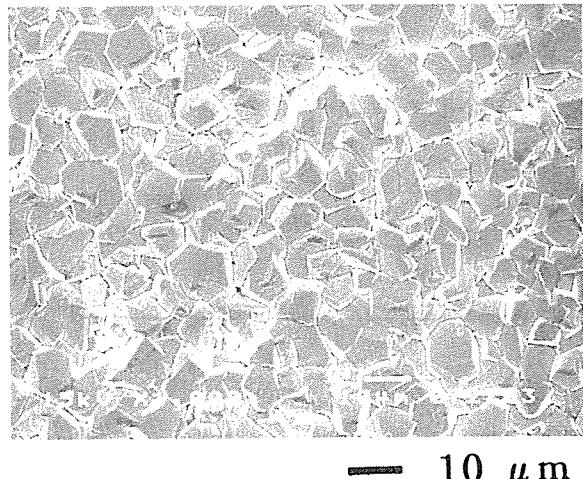


図6 塩化亜鉛メッキ皮膜のSEM像

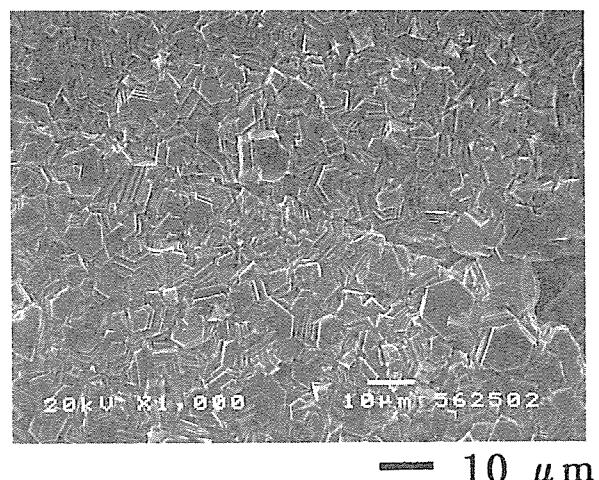


図7 硫酸亜鉛メッキ皮膜のSEM像

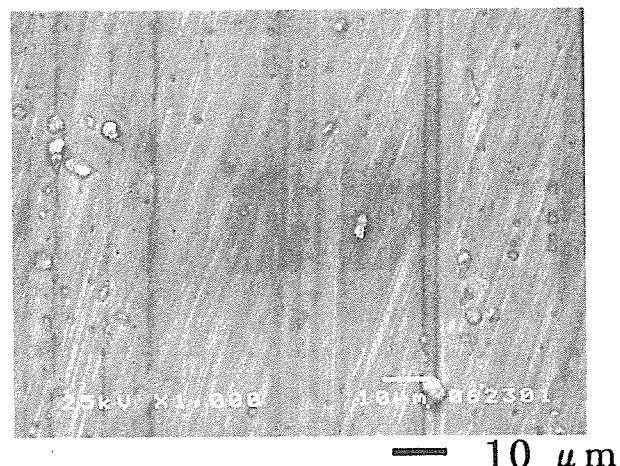


図8 ジンケートメッキ皮膜のSEM像

る理由が説明できない。これは、今後表面電位や電析反応などの解析から詳細に検討する必要があると思われる。また、硫酸亜鉛350 g/L と硫酸アンモニウム 30 g/L からなる浴を用いた場合のメッキにおいては、水素の吸蔵量は0.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であった。そこで、これらの実験結果から硫酸亜鉛を主成分とするメッキ浴について浴組成の検討を行った。この結果、硫酸亜鉛 350g/L, NaCl 10g/L, 安息香酸ナトリウム 2 g/L, ベンザルアルデヒド 0.4 ml/L, サッカリン 2.0 g/Lの浴組成で水素の吸蔵を0.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ に抑制することができた。これらの成分の中でサッカリンは皮膜の光沢を改善し、アルデヒドはメッキ反応における亜鉛の電析をコントロールし光沢メッキ皮膜を形成することが確認された。しかしながら、この浴では、メッキ皮膜に斑点が生成した。これはベンザルアルデヒドの溶解性が悪く、液中に分散した未溶解のアルデヒドがメッキ表面に吸着され電析反応を阻害したものと思われる。次に、塩化亜鉛を用いた浴について種々浴組成を検討した結果、塩化亜鉛 30g/L, ポリエチレングリコールモノノリルフェニルエーテル2g/L, ポリオキシエチレンオクタデシルアミン 2g/L, ベンズアルデヒド 0.4 ml/Lの浴組成が水素の吸蔵を0.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ に抑制することが明らかになった。

4. おわりに

金属中の水素が水素脆性に与える影響やカソード電流による水素の吸蔵量の変化、あるいは亜鉛メッキにおける電析反応の過程での水素の透過量の実験より以下の結果が得られた。

- 1) 金属材料の水素脆性は拡散性水素の含有量のみによって定量的に相関付けることができる。
- 2) 水素イオンのカソード反応に関与する電流が 0.1 mA/cm²と小さい場合でも、金属中へ 1.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ の水素を侵入させる。
- 3) ジンケート浴ではメッキ時間に関係なく継続的に一定の水素の透過が観察された。
- 4) 硫酸亜鉛 350g/L, NaCl 10 g/L, 安息香酸ナトリウム 2 g/L, ベンザルアルデヒド0.4ml/L, サッカリン 2.0 g/L の浴組成の硫酸亜鉛メッキ浴が、水素の吸蔵を抑制することが見いだされた。
- 5) 塩化亜鉛 30g/L, ポリエチレングリコールモノノリルフェニルエーテル 2g/L, ポリオキシエチレンオクタデシルアミン 2g/L, ベンズアルデヒド 0.4ml/L の浴組成の塩化亜鉛浴が、水素の吸蔵を抑制することが見いだされた。

参考文献

- 1) 吉沢四郎, 山川宏二: 防食技術24, 365, (1975)