

Zn-Ni 合金めっき皮膜の割れ強度

羽 木 秀 樹*

Strength of Zinc-Nickel Alloy Electroplating Films

Hideki HAGI

According to our previous works on the corrosion behavior of zinc-nickel alloy electroplated steel sheets in aqueous solutions, corrosion induces the formation of grooves reaching to the underlying steel. The corrosion grooves, which are estimated to be caused by stress-corrosion cracking, may be deteriorate the corrosion resistance.

In the present work, to improve the corrosion resistance by suppression of the formation of corrosion grooves, strength of Zn-Ni alloy electroplating films has been studied. Zn-Ni alloy films were electroplated on mild steel substrates. Acoustic emission for cracking of the films was detected during tensile tests of the specimens. The strength of the Zn-Ni alloy films was varied in a complicated manner with electroplating conditions such as plating time and current density.

1. 緒 言

亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板は自動車用防錆鋼板として実用化されているが、長時間の使用に関してはその耐食性で十分でない場合も多い。そのために、より高耐食性の亜鉛合金めっき鋼板の開発が望まれている。亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板の腐食に関する我々の研究⁽¹⁾⁽²⁾によれば、腐食に伴ってめっき皮膜に溝（割れ）が発生することが知られ、めっき皮膜の引張強度などの機械的性質によって腐食挙動が変化するものと推測される。

また亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板は、その使用用途からプレス加工されることが多く、加工に伴うめっき皮膜の割れと下地鋼板からの剥離が問題となる。このような皮膜の機械的性質は耐食性の点からも注目すべきことであるが、従来の報告では明らかとなっていない。

一方、A E（アコースティック・エミッション）法では、材料内部の塑性変形やクラックの発生を連続的かつ非破壊的に検出できる可能性があり、めっき皮膜に割れが発生したり、下地と剥離したりする応力、いわゆる割れ強度を高精度に検出できる可能性を有する。A E法はこのような特徴を持つが、めっき皮膜の割れ強度の測定に応用した研究はない。

そこで本研究では、めっき試料の引張試験の際のA E測定に基づいて、亜鉛-ニッケル合金めっき皮膜の機械的性質とくに皮膜の割れ強度を測定することを試み、それによって各種の電解条件で作製しためっき皮膜の割れ強度を評価した。

*機械工学科

2. 実験方法

2. 1 亜鉛-ニッケル合金めっき試料の作製

市販の厚さ0.5 mmの軟鋼(SS400)を下地材料として、亜鉛-ニッケル合金めっき処理を施した。下地の形状は、25 mm x 5 mmの平行部を持つ通常の引張試験片の形状とした。

めっき処理は、電解脱脂-水洗-酸洗-水洗-めっき-水洗-乾燥の順序で行った。電解脱脂の条件は、浴組成：74 kg/m³ NaOH水溶液，浴温：353 K，電流密度：1 kA/m²，電解時間：60 s，対極：白金とした。酸洗の条件は、浴組成：70 kg/m³ H₂SO₄水溶液，浴温：室温，時間：5 sとした。亜鉛-ニッケル合金めっき浴には、大気開放静止状態のpH3.0の硫酸浴⁽³⁾(0.5 kmol/m³ ZnSO₄·7H₂O + 0.5 kmol/m³ NiSO₄·6H₂O + 0.2 kmol/m³ CH₃COONa·3H₂O)を用いた。また、浴温：313 K，対極：白金とした。めっき皮膜の構造，合金組成などを大きく変化させるために、直流電解とパルス電解の2種類の電解方法を用いるとともに、めっき電流密度（パルス電解の場合には、いわゆるon-timeとoff-timeを考慮した平均電流密度）を0.2~5.0 kA/m²と変化させた。めっき電気量は300 kC/m²を標準とした。

2. 2 めっき皮膜の分析

EPMAを用いて、めっき皮膜表面のZnとNiの濃度を測定した。また、めっき処理に伴う試料重量増を測定し、測定されたZnとNiの濃度を考慮して、めっき処理の際の電流効率を算出した。

日本電子(株)製JPS-9000MCを利用し、アルゴンイオンによる皮膜表面のスパッタリングとXPS分析を繰り返して行い、ZnとNi濃度の深さ方向分布を調べた。XPS分析の際には、Zn2p3/2, Ni2p3/2, 01s, Fe2p3/2の各ピークに注目した。ピークの積分強度からの元素濃度の算出には、装置に付属の相対感度係数の理論計算値を用いた。

めっき皮膜のX線回折を行い、電析物の結晶構造を調べた。

2. 3 割れ強度の測定方法

めっき試料の引張試験を行い、皮膜に割れが発生する引張応力を皮膜の割れ強度として、その値を測定、評価した。割れ強度は、引張試験後のめっき試料表面を走査電子顕微鏡(SEM)で観察して、クラック発生の有無を調べる方法と、引張試験途中でのAE発生を検出する方法の2種類の方法で調べた。

引張試験における変形速度（引張速度）は $3.3 \times 10^{-5} \sim 2.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，試験温度は室温とした。

2. 4 AEの測定条件

めっき試料の引張変形に伴うめっき皮膜の破壊現象をAEで検出するために、AEセンサーを引張試験片に接着して、引張変形しながらAEの検出を行った。AEセンサーには、NF回路設計ブロック社製の広帯域タイプのマイクロセンサーを用いた。このセンサーは検出感度は小さいが、発生したAEの周波数にかかわらずほぼ同じ感度を持つという特徴を有する。このセンサーで検

出した信号をプリアンプで増幅し、A E信号弁別器によって信号の増幅と弁別を行った。このように処理した信号をパソコンに取り込むことによって、A E信号の記録と解析を行った。パソコンへのA E信号の取り込み周期は10 sとした。

3. 実験結果および考察

3. 1 電析物の結晶構造とめっき皮膜の合金組成

めっき試料のX線回折を行った。電析物は、電解方法とめっき電流密度によらず、ほぼ γ 相（すなわち $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ）单相であった。また、酸化物、水酸化物の存在は認められなかった。

めっき皮膜表面のEPMA分析を行った。図1はその一例であり、 1 kA/m^2 で直流電解で作成しためっき試料表面のSEM像と、ZnとNiの特性X線像である。電解方法とめっき電流密度に依存せず、めっき皮膜表面のSEM像には凹凸が認められ、多くの電析物粒子が混在した。また、このようなめっき皮膜表面におけるZnとNiの特性X線像にはSEM像の凹凸に対応する像は認められず、ZnとNiの面分布はほぼ均一であることがわかった。

めっき皮膜表面のXPS分析の結果（その一例を図2に示

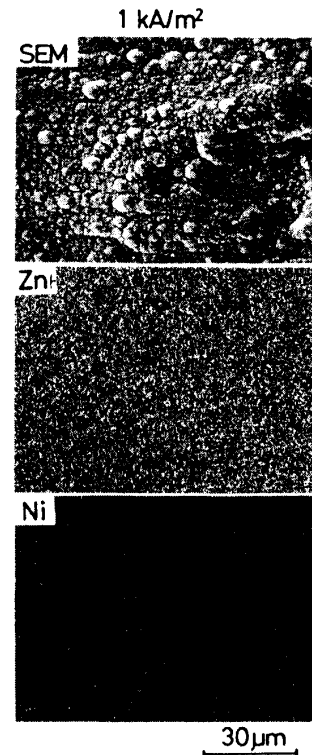
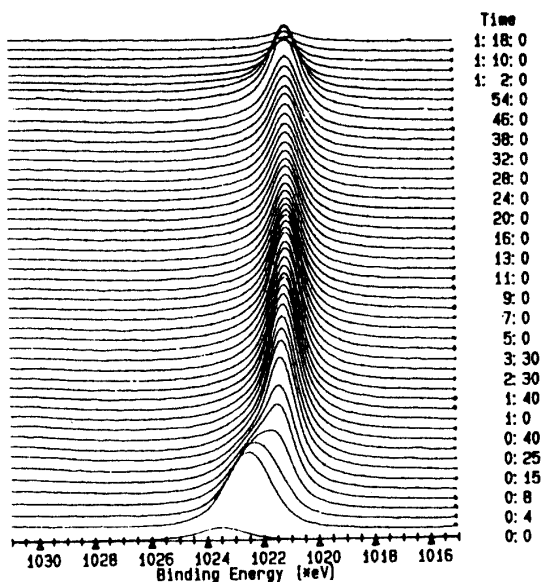


図1 電流密度 1 kA/m^2 の直流電解で作製したZn-Ni合金めっき試料表面のSEM像と、Zn、Niの特性X線像

(a) Zn2p_{3/2}



(b) Ni2p_{3/2}

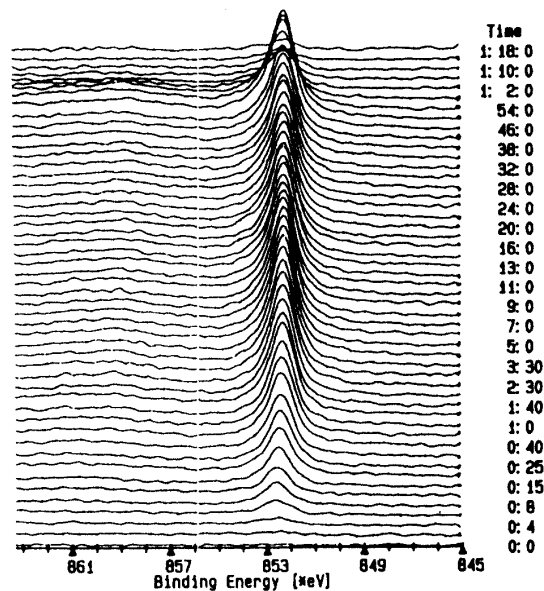


図2 アルゴンイオンによるスパッタリング時間を変化させて測定されたZn-Ni合金めっき試料表面のXPS分析結果の一例 ((a)Zn2p_{3/2}, (b)Ni2p_{3/2})

す)によれば、極表面を除けばZnとNiは金属状態で存在するとともに、それらの深さ方向の濃度分布はほぼ均一であった。

このようなEMP A分析とXPS分析の結果は、比較的分析領域の狭いEPMA分析でもめっき皮膜中のZnとNiの濃度を決定できることを示唆する。そこで本研究では、EPMAによってめっき皮膜の合金組成を測定した。図3に示すように、めっき電流密度が小さな場合にはめっき皮膜中のNi濃度は約15 mass%であり、めっき電流密度の増加とともにNi濃度はほぼ17 mass%にまで増加する。また、小さなめっき電流密度における電解析出の電流効率はほぼ100 %であるが、電流密度の増加とともに電流効率は小さくなる。

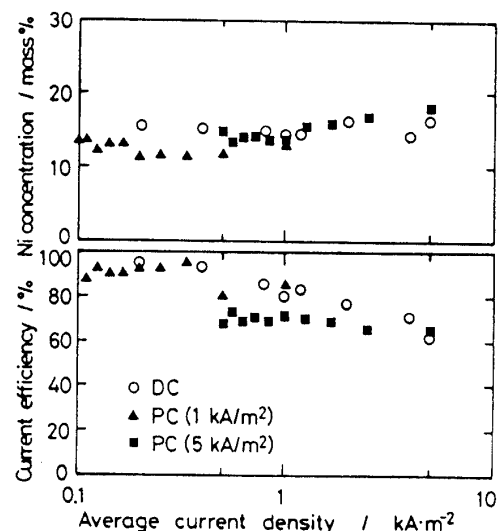


図3 直流電解法(DC)と、通電時の電流密度を1 kA/m^2 または5 kA/m^2 としたパルス電解法(PC)とで作製されたZn-Ni合金めっき皮膜中のNi濃度と電流効率の電流密度(平均電流密度)依存性

3. 2 引張変形に伴うめっき皮膜の割れ発生

種々の引張応力を付加したZn-Niめっき試料表面をSEM観察した(図4)。弾性領域の応力を付加した試料表面には、割れの発生は認められなかった。塑性変形領域まで引張変形すると、試料表面すなわちめっき皮膜に引張方向に垂直な割れが認められた。めっき皮膜の割れは、試料の降伏応力近傍の約210 MPa以上の荷重を付加した試料に認められた。

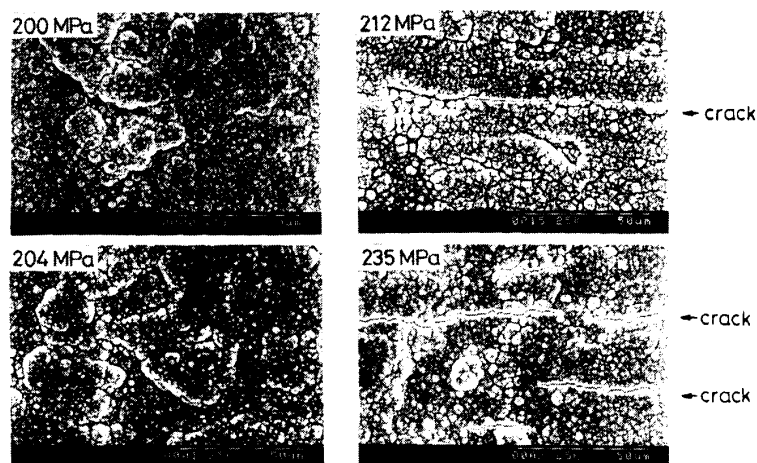


図4 種々の応力を負荷したZn-Ni合金めっき試料表面のSEM写真(210 MPa以上の応力を負荷しためっき試料表面にはクラックが認められる)

3. 3 単独Znめっき試料、Cuめっき試料、Niめっき試料の引張試験と、引張変形に伴うAEの発生

比較的延性に富むめっき処理である単独Znめっき、Cuめっき、Niめっきを行い、これらの試料を引張試験した際のAEの発生を調べた(一例として、単独Znめっき試料で測定された荷重-伸び曲線と、それと同時に測定されたAE発生頻度を図5に示す)。これらの試料の場合には、塑性変形領域まで引張変形しても、AEの発生はノイズレベル程度であり、引張変形後の試料表面には、割れの発生が認められなかった。

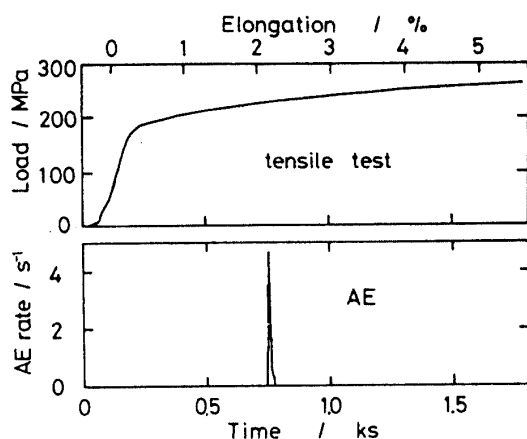


図5 単独Znめっき試料を引張試験した際の荷重-伸び曲線と、それと同時に測定されたAEの発生頻度

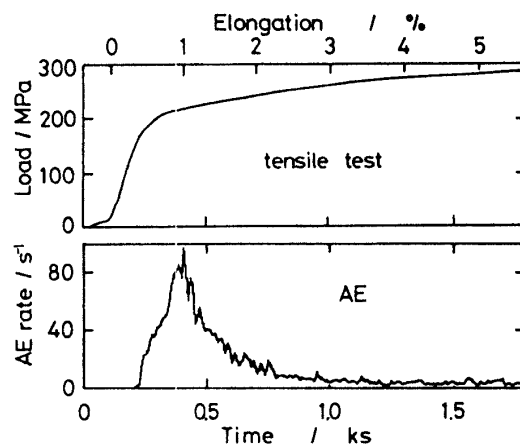


図6 Zn-Ni合金めっき試料を引張試験した際の荷重-伸び曲線と、それと同時に測定されたAEの発生頻度

これらの実験結果は、引張変形によってめっき皮膜に割れの発生が起こらなければ、AEも発生しないことを暗示する。

3. 4 Zn-Ni合金めっき試料の引張変形に伴うAEの発生

Zn-Ni合金めっき試料を引張変形した場合は、AEが検出された。一例として、通電時のめっき電流密度： 5 kA/m^2 、on-time：10 ms、off-time：10 ms、通電量： 300 kC/m^2 の条件でパルスめっきしたZn-Ni合金めっき試料での、荷重-伸び曲線と、それと同時に測定されたAEの発生頻度の時間変化を図6に示す。降伏点近傍の応力を付加すると、AEの発生が起こることがわかる。

AE発生直後とAE累積数が大きくなった後のZn-Ni合金めっき試料表面を、SEM観察した。AEの発生が少ない場合にはめっき皮膜の割れは認められなかったが、AE累積数が大きくなった皮膜には常に引張方向に垂直な割れが認められた。

これらの実験結果は、AEによってめっき皮膜の割れの発生を検出できることと、引張試験後の表面観察よりも、AEの検出の方が割れ発生を高精度に検出できることを示唆する。

3. 5 めっき条件による割れ強度の変化

引張変形によってAEの発生する応力を割れ強度と定義して、めっき条件（めっき時間、めっき電流密度、電解方法）による割れ強度の変化を調べた。

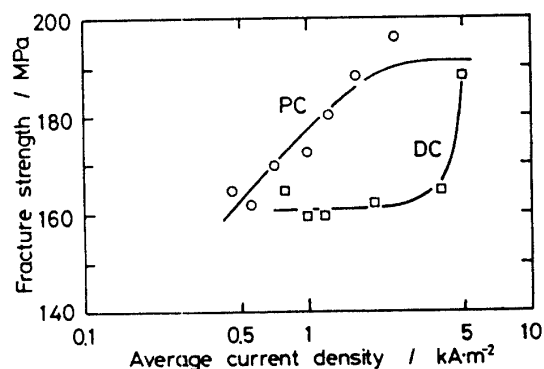


図7 直流電解法（DC）とパルス電解法（PC）で作製したZn-Ni合金めっき皮膜における割れ強度の電流密度（平均電流密度）依存性

めっき電流密度と電解方法によらず、めっき時間の増加すなわち皮膜厚の増加に伴って割れ強度は上昇した。

割れ強度のめっき電流密度依存性を図7に示す。直流電解の場合には、めっき電流密度が5 kA/m²以下での割れ強度はほぼ一定であるが、それ以上になると急増する。一方、パルス電解の場合には、めっき電流密度（平均電流密度）の増加に伴って割れ強度は単調に上昇する。このような電解方法とめっき電流密度による割れ強度の複雑な変化は、めっき皮膜の構造の相違に起因するものと推測されるが詳細は不明であり、今後の研究を期待する。

4. 結 論

腐食溝の発生の抑制によるZn-Ni合金めっき鋼板の耐食性の向上を目的として、種々の電解条件で作製しためっき皮膜の割れ強度をA E法に基づいて測定、評価し、次の結果を得た：

- (1) めっき試料の降伏点近傍の引張応力を付加するとめっき皮膜に割れが発生した。
- (2) 応力付加に伴う割れの発生をA Eによって検出できる。
- (3) 応力付加後の試料表面のS E M観察よりも、引張変形途中でのA E測定の方が高精度に割れ発生を検出できる。
- (4) めっき皮膜の割れ強度は、めっき時間、めっき電流密度、電解方法によって複雑に変化した。

参 考 文 献

- (1) 羽木秀樹，井口孝介，林 安徳，東 敬：鉄と鋼，43(1987)，1730.
- (2) 羽木秀樹，永田辰夫，林 安徳：表面技術，40(1989)，1126.
- (3) 福島久哲，秋山徹也，李 在夏，山口雅彦，東 敬，金属表面技術，33(1982)，574.

(平成7年12月4日受理)