

II. 研究の成果

II-1 アルミニウム表面からの水素侵入挙動

大阪大学 堀川敬太郎

1. はじめに

アルミニウムは構造金属材料の中でも水素封止能が高い材料として位置付けられている。アルミニウムが高い水素封止能を有する理由として、アルミニウム表面に存在する不動態皮膜の生成によって外部からの水素侵入が効果的に遮蔽されていることが挙げられる。しかしながら、粉末のアルミニウムを水中で攪拌すると、アルミニウムと水分とが反応し、多量に水素を発生することが広く知られている¹⁾。このようなアルミニウムと水分との反応を考慮すると、アルミニウムの表面に存在する不動態皮膜を除去しながらアルミニウムと水とを連続的に接触させると、水素が発生し、発生した水素の一部を材料中に取り込むことが可能になると推定される。しかしながら、アルミニウム中への水素導入法という観点でそのようなアプローチを調査した例は皆無である。そこで本研究では、板状の純アルミニウムの表面を水中で連続的に摩擦を与える方法（以下、水中摩擦,FW）によって発生する水素量を計測するとともに、水中摩擦でアルミニウム中に吸蔵された水素の存在状態を昇温脱離水素分析法（TDA）で評価を行った。また水中摩擦法で水素を吸蔵したアルミニウムや Al-Mg-Si 合金の引張特性についても評価を行った⁴⁾。

2. 実験方法

純度 99%のアルミニウム板材（純 Al）および不純物 Fe を 0.1%~0.7%の範囲で調整した 6061 アルミニウム合金（厚さ 1mm）から試験片を作製した。純 Al 試験片は大気炉を用いて 520°C-1h の焼鈍、6061 アルミニウム合金は 530°C-0.5h の溶体化処理後、ピーク時効 160°C-18h を行った。電子天秤を用いて、熱処理後の試験片の重さを測定し、マイクロメータで板厚を計測した。その後、2 枚の試験片を三角柱形状のテフロン製の攪拌子の表面に市販の瞬間接着剤を用いて接着後、乾燥させた。水中摩擦の反応容器の模式図を Fig. 1 に示す。ガラス容器（内径 $\phi 84$ mm, 深さ 90 mm）の内側底部に#2000 の耐水研磨紙（SiC）を接着し、その容器に蒸留水（あるいは重水）を 100ml 注入した。さらに試験片が 2 枚貼付された三角柱攪拌子を水中の耐水研磨紙の上に設置した。この際、試験片が攪拌子の底面になるようにした。ガラス容器の上部はテフロン製の蓋で封止できるようにしてあり、その蓋にガス導入口とガス排出口となるステンレス製の管（ $\phi 6$ mm）を設けた。テフロン蓋の中心部には pH 測定子を設置し、水中摩擦時の水の pH の計測を行った。試験片を貼付した攪拌子を水中の研磨紙の上に置き、上部のテフロン蓋で容器を閉じた後に、高純度アルゴンガス(5N)を流速 20ml/min で流すことでガラス容器内部の空気成分をアルゴンに置換した。容器内部が完全にアルゴン置換されたのを確認してから、速度制御が可能なマグネットスターラーを用いて攪拌子を定速度（60~240rpm）で 1h 回転させた。攪拌子の回転とともに発生する水素を半導体水素センサーガスクロマトグラフ（NISSHA-FIS, SGHA-P2, 検出感度 5ppb）

で検出した。試験片中の水素量を確認するために、水中摩擦後、2枚の試験片はアセトン中の超音波洗浄（5min）で攪拌子から取り外し、冷風乾燥させた後、1つの試験片中央部から5×10mmの短冊状に切出し昇温水素脱離分析用の試験片とした。水中摩擦を行った試験片に対して、質量分析計付き超高真空材料試験装置を用いて引張試験（初期ひずみ速度 $\dot{\epsilon}=3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ）を行い、変形・破壊時の水素放出挙動を調査した。破断組織を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。

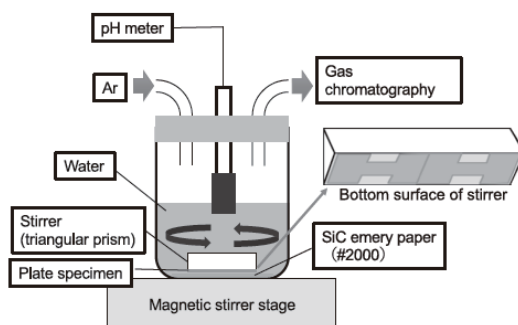


Fig. 1 Schematic view of the friction in water (FW) process.

3. 実験結果および考察

3.1 純アルミニウム (2N)

攪拌子の回転速度を60~240rpmでアルミニウム表面に対して水中摩擦を行った際の水素発生時間変化をFig. 2に示す。攪拌子の回転速度が120rpm以上では回転開始直後から水素発生が生じ、30min以後では水素発生量が900 vol. ppmを超える一定量で推移した。水中摩擦時の水のpHはいずれも7~7.5も範囲内に収まっており、アルミニウムの腐食反応は生じない状況にあると考えられる。

攪拌子の回転速度を変えて水中摩擦を1h行った試験片のTDAの結果（昇温速度：600°C/h）をFig. 3に示す。摩擦なしの試料と比べると、水中摩擦によりいずれの回転速度の場合においても昇温時の放出水素量が増加している。水中摩擦を行った試料においては、攪拌子の回転速度の上昇により、水素放出量が増加する傾向が認められるとともに、600°C以下の範囲では明瞭に2つの温度域（100-150°C:第1ピーク、400-450°C:第2ピーク）で水素放出ピークが生じた。回転速度240rpmで1h水中摩擦を行った試料について、昇温速度を変化させて、TDAの水素放出ピークの変化を調査した結果をFig.3に示す。昇温速度を大きくすることにより、2つの水素放出のピーク温度が高温側にシフトする。熱脱離律速過程を仮定してトラップサイトからの水素脱離エネルギー⁹⁾は式(1)を用いて表される。

$$\frac{d \ln(\beta / T_c^2)}{d(1/T_c)} = -\frac{E_d}{R} \quad (1)$$

ここで、 β は昇温速度(K/s)、 T_c は水素放出ピーク温度(K)、 R はガス定数(8.31 J/(mol·K))、 E_d は水素脱離エネルギー(J/mol)を表す。式(2)から求めた第1ピークと第2ピークからの水素脱離エ

エネルギーの値はそれぞれ 28.4 kJ/mol, 54.1 kJ/mol と求められる。これまでに報告されている水素脱離エネルギーの値¹⁰⁻¹³⁾と比べると、本実験で得られた第 2 ピークは転位からの脱離エネルギーの値と同程度となった。一方、低温側の第 1 ピークの値については先行研究で報告されているとの値と完全な一致は見られなかった。しかしながら、本実験で用いた試料が焼鈍された多結晶アルミニウムであり、転位よりも弱い水素トラップ作用ということを考慮すると、第 1 ピークは水中摩擦面で再生された薄い不動態酸化膜にトラップされた水素の脱離現象を表していると推定される。

水中摩擦を行った試料の超高真空中での引張試験結果を Fig. 4 に示す。水中摩擦を行った試料では、摩擦なしの試料と比べて、最大荷重点以後の局部変形能が低下した。その局部変形能の低下の度合いは、水中摩擦の際の攪拌子の回転速度の増加 (=水素チャージ量の増加) に伴い、大きくなる傾向がみられた。破断伸びの差が顕著にみられた試料 (水中摩擦 240rpm, 水中摩擦なし) における引張試験後の破面を比較すると、水中摩擦によって板厚方向の変形量が小さくなっており、破面の単位面積あたりのディンプル数が多く観察された。

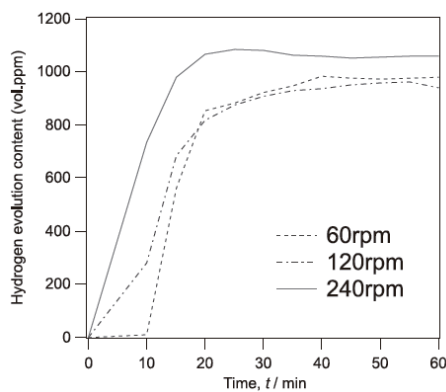


Fig.2 Hydrogen generation during the FW process (Al).

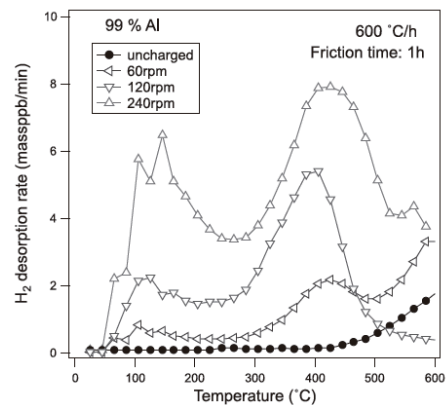


Fig.3 TDA results after the FW process (Al).

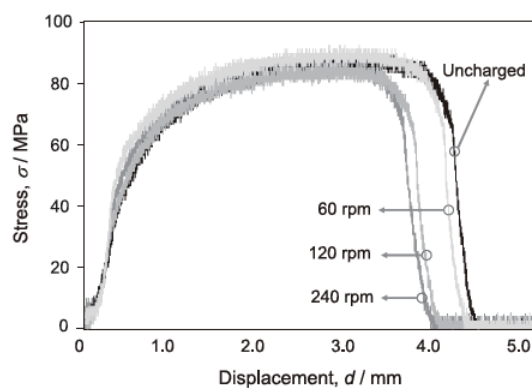


Fig.4 Stress-displacement curves of aluminum without and with FW process for 1 h tested under UHV. (Crosshead speed: 2 mm/min)

3.2 6061-T6 アルミニウム合金

昇温水素脱離分析により 3 種の試料の水素放出量を測定した結果、水中摩擦材の方が摩擦なしよりも内在水素量が顕著に多くなった。よって、重水中での連続的な表面摩擦により合金中に水素が導入されていることが確認できる。Fig.5 に示すように水素摩擦を行ってから 2 日後の引張試験では、強度への影響はみられないものの、延性の低下が認められた。超高真空引張試験時の質量分析により変形中の水素挙動を調査した結果、先行研究と同様に破断時に水素放出のピークが観察された。この水素放出ピークの大きさは水中摩擦を行った試料のほうが大きくなっている。このことは、水中摩擦後の室温保持の間に表面に再生した不動態酸化膜が吸蔵水素の脱離を抑制して内部に残留していることを表している。破断時の水素放出の結果と破面の情報と対比させることで、水中摩擦を行った試料のディンプルに多くの水素が捕捉されていることがわかる。したがって、水中摩擦による水素導入により粒内性のディンプルの生成や成長が促進され、破断ひずみの低下を生じたと推定される。

Fig. 6 に重水中で摩擦を行った 0.7 %Fe の超高真空中での引張試験結果及び水素放出挙動（質量数 2~4）の結果を示す。質量数 3 の検出結果は、重水素と軽水素が結合した分子であり、質量数 4 の検出結果は、重水素分子の検出結果である。各水素放出挙動において、試料の塑性変形開始時及び破断時に試料からの放出が生じる。したがって、水中摩擦ででチャージした重水素が変形で表面から放出されることが判った。

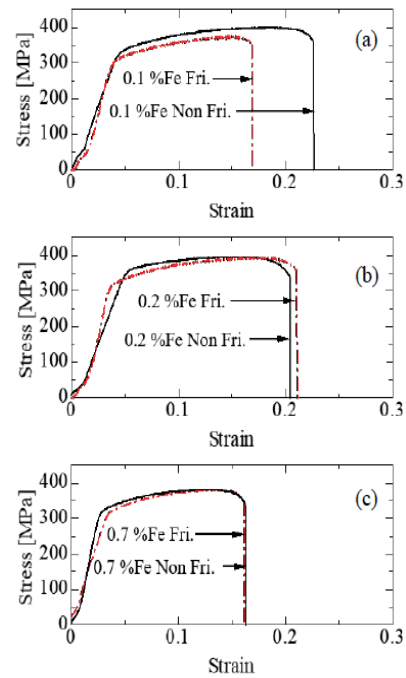


Fig. 5 Stress-strain curves of 6061-T6 aluminum alloys, (a) 0.1 %Fe, (b) 0.2 %Fe, and (c) 0.7%Fe, tested at RT under air of 0.1 MPa.

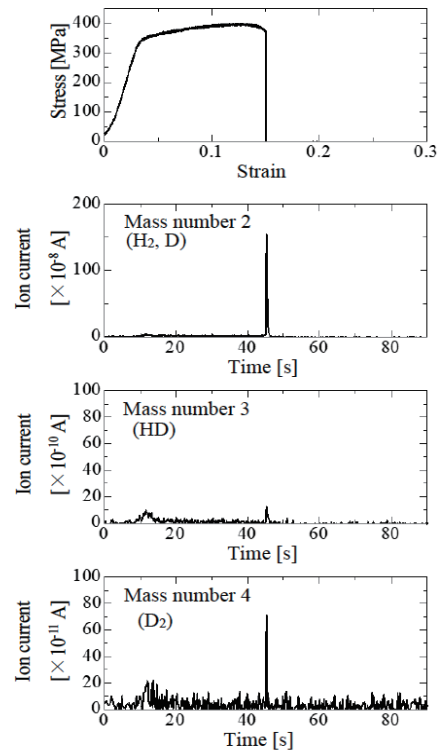


Fig. 6 Stress-strain curves and hydrogen evolution behavior in 0.7 %Fe.

4. まとめ

(1)アルミニウムの表面を水中で連続的に摩擦することで多量の水素が発生し、その一部はアルミニウム内部へ侵入する。(2)水中摩擦によって導入された水素は転位や表面酸化膜等に捕捉されていると考えられる。(3)水中摩擦による水素吸蔵により引張試験時の局部変形能が低下する。(4) 重水中で 6061-T6 合金表面を摩擦することで、合金内部に重水素を導入することができた。また、その導入した重水素は、合金の塑性変形開始時及び破断時に試料から放出される。(5) 重水中で摩擦を行うことにより重水素を 6061-T6 合金に多量導入すると、Fe 含有量の少ない試料 (0.1 % Fe) では延性低下が生じる。

参考文献

- 1) 渡辺正夫ら：日本 AEM 学会誌, **13**(2005), 30-34.
- 2) K. Horikawa, T. Matsubara and H. Kobayashi: Mater. Sci. Eng.A, **768** (2019), 133189.
- 3) K. Horikawa and H. Kobayashi, JOVE, e60711 (2020).
- 4) 堀川敬太郎, 小林秀敏：日本金属学会誌, **84**(2020), 68-73.

II-2 環境水素脆性をモニタリングできる動的計測法の開発

大阪大学 堀川敬太郎

1. はじめに

アルミニウム合金の環境水素脆性は、大気環境に含まれる僅かな水蒸気成分と合金表面との化学反応によって生じた原子水素の合金への吸蔵作用によって生じることが知られている^{1,2)}。アルミニウム合金の水素脆化感受性は高強度合金ほど顕著であり、Al-Zn-Mg系合金のT6処理材では環境水素の取り込みによって、表層に粒界破壊を含む脆性領域を生じる傾向が高まる。したがって、環境大気から取り込まれた水素原子は、その後の応力ひずみ状態によって、粒界に集積して粒界脆化を助長していることから格子脆化説が関与していると推定されている。また、金属材料の水素脆化感受性は、ひずみ速度や影響を受けることが知られており、一般にひずみ速度が小さい（おおむね 10^{-6}s^{-1} オーダ以下）場合に顕在化する。金属材料の水素脆化感受性がひずみ速度による影響を受ける要因として、材料表面で発生した水素の吸蔵量がひずみ速度が小さい場合に材料内部により多く拡散する可能性や、転位と水素の動的な相互作用がひずみ速度の小さい場合に強くなる、などが考えられるが、その主要な原因については特定されていない。環境水素による脆化現象の素過程を明らかにするためには、実際に水素の吸蔵が生じやすい環境に置かれたアルミニウム合金を用いて材料試験を行うとともに、脆性破壊が生じる際の組織と水素放出現象を直接捉えることが有用であると考えられる。そこで、本研究では、湿潤大気環境においても水素検出が可能であり、水素検出感度自体も高い、半導体水素ガスセンサーを活用し、環境水素脆性を生じる常圧高湿環境において、変形や破壊を連続的にモニタリングしながら合金からの水素放出量を定量できる新たな計測システムを考案したので、過去に報告^{1,2)}した超高真空環境での結果との比較を交えて、その内容を紹介する。

2. 実験方法

7075 アルミニウム合金（Al-5.7%Zn-2.6%Mg-1.6%Cu）圧延板材（板厚 1mm）を試験材料とした。板材から引張試験片（平行部長さ 10mm、幅 5mm、板厚 1.0mm）を作製した。試験片を溶体化処理（493°C-20min）後、水焼入れを行った。溶体化処理後、120°C-24hの人工時効処理（T6）を行った。試験片を密閉できる円柱型容器（φ35mm、高さ 135mm）を作製し、外部から試験片の表面観察ができるようにアクリル製の覗き窓（30mm×40mm）を設けた。円柱容器はガスの導入と排出ができる2つのポート（φ6mm）を設けており、材料試験機のチャック部にOリングを介して接続できるようにした。試験片をその円柱容器に取り付けた後、容器内部に蒸留水 1cc を注入し、相対湿度が90%以上になるまで高純度 Ar ガス（5N）を導入しながら保持するとともに、容器内部に含まれる大気由来の水素成分を除去した（Wet）。Ar ガスを一定速度で流しながら、半導体水素センサーを検出素子としたガスクロマトグラフ（SGC）を用いて容器内部に存在

する水素を 2min 間隔で定量した（水素感度：5ppb）。引張試験は常圧の高湿度環境（RH90% 超），初期ひずみ速度は $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ （SSRT）で行った。また，比較のために円柱形容器の内部に水を注入せず，乾燥 Ar 中で同様の SSRT を行った（Dry）。試験中の表面組織の変化については，円柱容器の覗き窓を介して，デジタルカメラを用いたインターバル撮影（30sec/frame）によって連続的に取得した。材料表面の連続的な組織変化の画像を元に，デジタル画像関連システム（DIC, VIC-2D）を用いて，表面の局所的なひずみ分布の情報との対比を行った。変形や破断時に放出される水素量を積算することで，試料から放出される水素量を求めた³⁾。また，著者らが過去に報告した超高真空中での質量分析装置を用いた引張試験時の水素放出挙動に関する実験結果^{1,2)}との比較を行い，水素脆性破壊に伴う水素挙動を考察した。

3. 実験結果および考察

常圧環境で実施した SSRT 引張試験時の水素放出挙動(Fig.1(Wet),(Dry))を示す。いずれも弾性変形段階では，試験片からの水素放出は生じていない。一方，Wet 材では合金からの水素放出は塑性変形の開始時期にピークとして観察される。この傾向は，過去に超高真空中で試験した際に見られる塑性変形開始時の水素放出挙動²⁾と同様である。また塑性変形の開始以降では，均一変形量の増加に伴い水素放出が連続的に増加している。この結果は，過去に超高真空中で試験した場合²⁾には観察されていない傾向である。その水素放出量が増加した理由としては，水分を含む環境での SSRT において合金表面の不動態酸化膜が破れ，新生面と水分が反応して，水素を発生しながら塑性変形が進行していることを示している。一方，最大応力を超えて局部変形に移行する段階から水素放出速度の低下がみられる。その際，Wet 材のみひずみの局在化が試験片の側面に分布することが特徴である。また破断時に水素放出ピークが検出された。これは Fig.2 に示すように，表層に粒界割れを含む破断面に存在していた水素の放出を表しており，これらは過去に報告した超高真空材料試験¹⁾での結果と同様である。

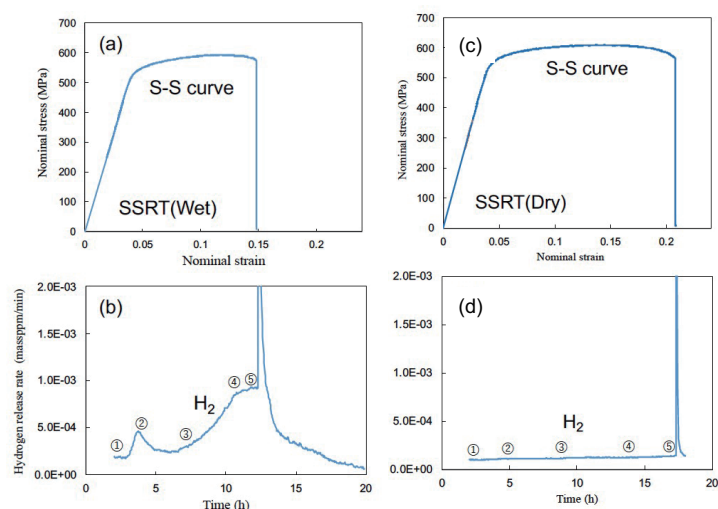


Fig.1 SSRT and hydrogen emissions of the 7075-T6 alloy (Wet) (a, b) of the 7075-T6 alloy (Dry) (c, d) .

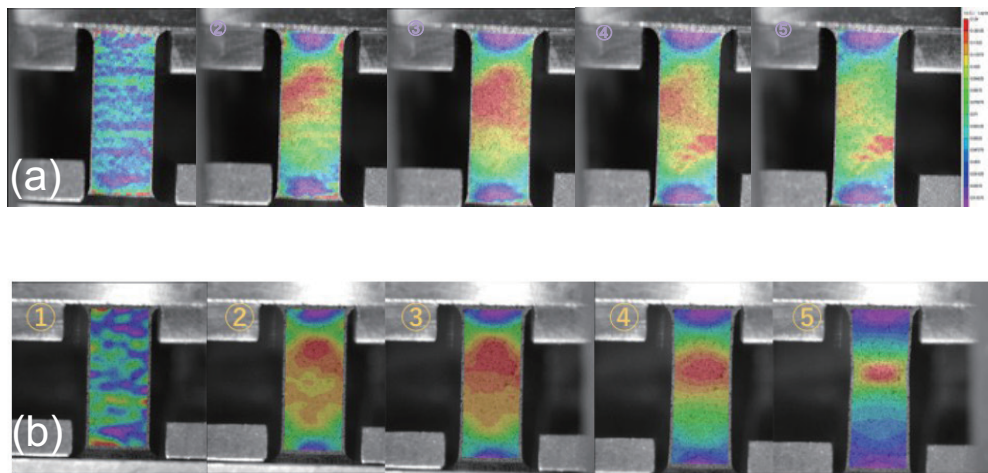


Fig.2 Axial strain distribution of the 7075-T6 alloy (a, Wet) of the 7075-T6 alloy (b, Dry) corresponding to Fig.1.

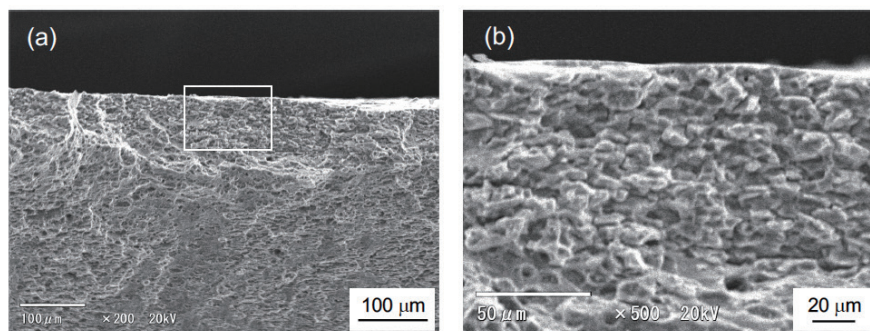


Fig.3 Fracture surfaces of the 7075-T6 alloy (Wet) corresponding to Fig.1(a), magnified (b).

4. まとめ

大気圧高湿環境で環境水素脆性を動的にモニタリングするシステムを新たに構築した。湿潤大気環境で生じる水素脆性は、塑性変形の段階で材料表面において水素を発生しながら、表面近傍の粒界に破壊起点を生じさせていることが明らかになった。

参考文献

- (1) 堀川敬太郎, 外菌俊輔, 小林秀敏: 軽金属, 66(2016)77.
- (2) 山田浩之, 堀川敬太郎, 小林秀敏: 軽金属, 61(2011)297.
- (3) 水素検出装置, 特願 2019-178534.

II-3 Ni-P めっき Al-Mg-Si 合金の環境水素脆化感受性

大阪大学 堀川敬太郎

1. はじめに

6061-T6 アルミニウム合金は, Al-Zn-Mg 系の 7075-T6 合金と比べて水素環境で優れた水素脆化抵抗を示す。したがって 6061-T6 合金は 70MPa 高压水素貯蔵タンクのライナー材への利用も認められている数少ない構造金属材料の 1 つとしても知られている^{1,2)}。他方, Si 過剰型で Fe の含有量が 0.1 mass % と少ない粗粒 6061-T6 合金の場合では, 合金表面から水の分解反応を利用して水素を多量に導入¹⁾すると, 水素脆化が促進されることが示されている。6061-T6 合金の環境水素脆化の抑制には, アルミニウム合金の表面改質が有効であると考えられる。今回, 表面改質手法として, 高耐食性, 耐薬品性, 耐摩耗性⁴⁾ および疲労強度の改善に寄与する^{5,6)}ことから, 近年急速に需要が拡大している無電解 Ni-P めっきに注目した。無電解 Ni-P めっきでは, 環境由来の水素侵入を抑制できる効果が期待される反面, めっき処理工程時にめっき浴中で水素ガスの発生を伴うことが報告⁶⁾されているため, プロセスにおいて合金内に多量の水素が導入され, 特性に影響を与える可能性もある。したがって, 無電解 Ni-P めっきが 6061-T6 合金の環境水素脆性に与える影響およびその過程で合金内に導入された水素の影響については不明となっている。そこで本稿では, 6061 合金の中では水素脆化感受性が比較的高いと考えられる, Si 過剰型, かつ Fe の含有量の低い組成の合金に対して, 無電解 Ni-P めっきで表面改質を行うことで, その過程で導入された水素が脆化感受性に対してどのような影響を及ぼすのかに注目し評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試験材料

Si 過剰型で Fe の含有量が 0.08 mass % である 6061-T6 合金の圧延材を供試材として用いた。試験片形状について, 引張試験では引張方向が圧延方向になるような平行部長さ 10 mm, 幅 5 mm, 厚さ 1 mm の試験片を, 昇温水素脱離分析(TDA)では板状試験片 (4 mm × 8 mm × 1 mm) を用いた。熱処理としては溶体化処理 (530 °C - 20 min), 水冷後, 人工時効 160 °C - 18 h(T6 処理)を行い, 比較の為の基準試料としてこの試料を用いた。また, この試料に対して無電解 Ni-P めっきを施すための前処理のみを行った試料も用意した。なお, 前処理まで完了した試料に対して無電解 Ni-P めっきを施した試料を主要な対象とした。

2.2 表面処理

試験片表面に付着した油分の除去を行うために, 四ホウ酸二ナトリウム・十水和物を含む溶液を用いたクリーニング, 合金表面に形成されている酸化被膜の除去を行うための, 水酸化ナトリウムを含む溶液を用いたエッチング, エッチング時に生じたスマットを除去するために硝酸を

含む溶液を用いた酸洗, 表面に酸化膜の形成をさせず, めっきとの密着性を上げるために, 酸化亜鉛と水酸化ナトリウムを含む溶液を用いたジンケート処理(亜鉛置換)をそれぞれ行った。酸洗, ジンケート処理はそれぞれ2回ずつ行い, これを前処理とした(ダブルジンケート処理)。

前処理後の無電解 Ni-P めっきとしては, 皮膜のリンの含有量が 1~2 mass%の低リンタイプを用い, 85°Cのめっき浴に 1.5 時間浸漬させることで膜厚さ 6~7 μm の Ni-P めっき膜を作製した。また, めっき直後から室温大気中で異なる時間保持した試験片も用意した。これらの試料に対して, TDA, X 線回折(XRD), 引張試験を行った。TDA については半導体水素センサーを検出素子とするガスクロマトグラフ (SGHA-P2, NISSHA-FIS) を用い, 試料を一定流速(20 ml/min)のアルゴン雰囲気中で昇温しながら 2min 間隔で計測した。昇温速度は 200 °C/h とし, 室温 25°Cから 625°Cまでの範囲で行った。引張試験については, 大気圧室温環境下において相対湿度 90%湿潤環境(RH90%)で, ひずみ速度 $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (CSRT), $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (SSRT)の2種類で行った。なお, めっき試験片に対する組織観察を光学顕微鏡 (OM), 走査電子顕微鏡 (SEM), 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 無電解 Ni-P めっき直後の材料特性

無電解 Ni-P めっきを行った直後の試料に対して TDA を行った結果を Fig. 1(a)に, その RH90%での引張試験の結果を Fig. 1(b)に示す。Fig.1(a)より, 無電解 Ni-P めっきを施すことで 100°C付近にめっき皮膜に取り込まれた水素ピークであると考えられる。また, 200°Cから 600°Cの温度範囲では, めっきを施さない試料では水素放出がみられたのに対し, めっきを施した試料では殆ど水素放出がみられなかった。200°Cから 600°C近くまで水素放出が殆どみられなかったのは, 合金内部からの水素放出をめっき膜が遮蔽していることが要因と推定される。

Fig.1(b)より, 無電解 Ni-P めっき直後では, ひずみ速度に関係なく延性の低下がみられた。ひずみ速度の影響については, 低ひずみ速度の方が大気由来

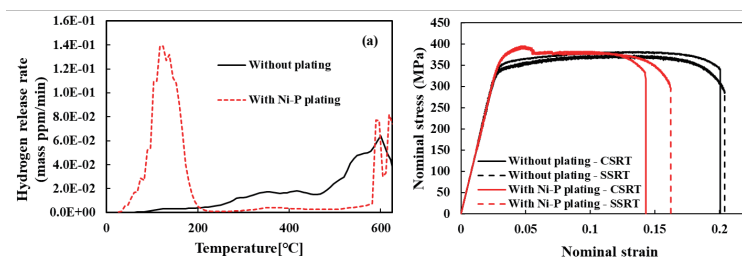
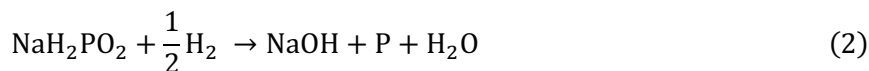
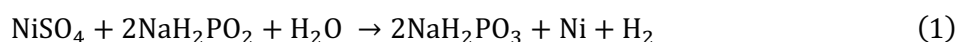


Fig. 1 Effects of Ni-P plating on thermal hydrogen desorption analysis (a), or stress-strain curves (RH90) (b).

の水素を多く吸蔵することで水素脆化に強く影響することが報告されている。しかしながら, 今回得られた結果では, 延性低下に対するひずみ速度の影響が小さいことから, 環境由来の水素導入が原因ではなく, めっき過程で合金内に導入された多量水素によって水素脆化が誘引されていると考えられる。また, 無電解 Ni-P めっきを行った試料では, 塑性変形初期において応力の上昇と降下がみられた。応力上昇については, めっき膜自体がその荷重を保持しているためであり,

応力低下についてはめっき膜の部分的な剥離に対応している。なお、めっき過程で導入された水素については、以下の反応 (1) (2)により生じた水素が考えられる。



3.2 無電解 Ni-P めっき後の時間経過による水素脆化特性

前節で示したように無電解 Ni-P めっき直後では、水素脆性を誘引することが判明した。これについては、過去に無電解 Ni-P めっきを施した高強度鋼で行われた3点曲げ試験においても、めっき直後で水素脆化が起こることが報告⁶⁾されている。また、基材に取り込まれた水素が時間経過とともにめっき皮膜を通して放出し、その脆化の具合が減少することも報告¹⁸⁾されている。そこで、同様にめっき後からの時間の影響についても調査を行った。はじめに、無電解 Ni-P めっきを施した試料に対してめっき後から室温大気中で時間を置き TDA を行った結果を Fig. 2 (a) に示す。

25°C~225°Cまでの水素放出総量を Fig. 2 (b)に示す。Fig. 2(a)より、めっき後から時間を置くことで 100°C付近の水素放出ピークの最大値がめっき直後では 0.14 mass ppm/min であるのに対し、約 30 日間の時間経過とともに 0.03 mass ppm/min まで減少していることがわかる。また、めっき直後では、水素放出速度が室温 (30°C) から増加し始め、120°Cで最大の放出量に達している。一方、めっき後 30 日以降では、100°C付近から水素放出速度が増加し、145°Cで最大となっている。このように、時間経過とともにピークの山が高温側に移動している様子が観察された。このことから、めっき皮膜そのものに取り込まれている水素でおもに格子間に存在するトラップ力の弱い拡散性水素から離脱していると考えられる。また、Fig. 2 (b)より、めっき直後では、その総量が 3 mass ppm とめっき皮膜中の水素量が多いが、時間経過とともに減少し、約30日経過以降では、その総量が 0.5 mass ppm と一定値をとっていることがわかる。したがって、この時点で水素の被膜からの離脱がほぼ終了したと考えられる。

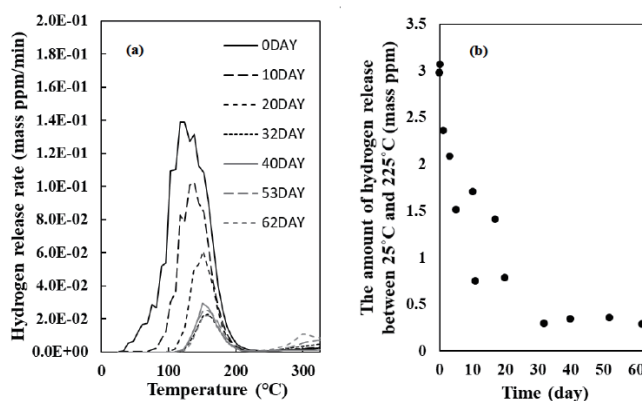


Fig. 2 Thermal hydrogen desorption analysis at different times after Ni-P plating. (a) Hydrogen release peaks, (b) Total amount of hydrogen released.

無電解 Ni-P めっきを施した試料に対して異なるひずみ速度で引張試験を行い、得られた破断ひずみから式(7)を用い水素脆化感受性指数を算出した結果を Fig. 9 に示す。

$$I(\delta) = \frac{\delta_N - \delta_x}{\delta_N} \quad (7)$$

ここで、 $I(\delta)$ はめっきを施さない試料を基準とした水素脆化感受性指数であり、 δ_x はめっき材の破断試料の突き合わせで求めた破断ひずみである。めっきを施さない試料のひずみ δ_N については、基準となるため3回引張試験を行い、各試験それぞれの破断ひずみを計測し、その平均値を δ_N の代表値とした。求められためっきを施さない試料のひずみは、それぞれCSRTで $\delta_N=0.172$ 、SSRTで $\delta_N=0.185$ である。 $I(\delta)$ は、正の値に大きくなるほど脆化傾向であることを示す。

Fig. 3より、めっき後からの時間経過により水素脆化感受性が変化することがわかった。指数の挙動については、ひずみ速度に関係なく同様の挙動がみられた。めっき直後では、高い脆化傾向があり、その後10日程度かけ、脆化の回復傾向がみられた。しかしながら、30日経過すると再び脆化傾向がみられ、さらに50日以降では、水素感受性指数がおおよそゼロとなった。めっき直後の、高い脆化感受性指数については、めっき過程に取り込まれた水素が大きく起

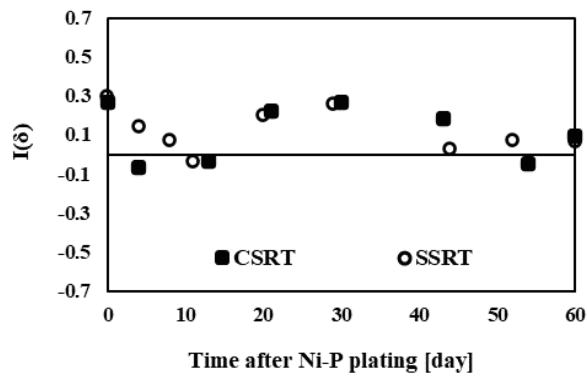


Fig. 3 Hydrogen embrittlement sensitivity index as a function of time after Ni-P plating.

因していると考えられる。また、50日以降の脆化感受性指数がゼロとなる部分については、Fig. 2 (b)に示すように50日以降でめっき皮膜中の水素量が下がり一定値になっていることから、めっき皮膜を含め合金内に導入された水素が時間経過とともに放出され、水素脆化を誘引する段階以下になり、保持状態で水素の移動のない定常状態になったことによると考えられる。

めっき直後、約10日後、30日後、50日後のCSRT引張試験後の破面のSEM像をFig.4に示す。めっき直後の破壊形態について、Fig.4(a)よりめっき膜近傍の部位Aは、粒界割れが顕著(粒界割れ割合：36%)であるのに対して、合金内部の部位Bでは、粒界割れの割合が減少し(粒界割れ割合：3%)、代わりにディンプルがみられる。

めっきから10日経過後の試験片の破壊形態をFig.4(b)に30日後の破面をFig.4(c)に示す。30日後の破壊形態では合金内部の部位Bで粒界割れによる脆性破壊の様子が多く観察された(粒界割れ割合：22%)。さらにFig.4(d)に示す50日後の破面では、Fig.4(c)に示した30日後の破壊形態と比べ、部位A,Bともにディンプルの割合が多く、延性的な破壊形態が観察された(部位Aの粒界割れ割合1.4%、部位Bの粒界割れ割合1.8%)。先に示したTDAの結果(Fig.2)から、合金

内部に導入されていた水素の一部が、めっき膜を透過して試料外部に離脱したことが原因と考えられる。

本研究を通して、無電解 Ni-P めっきが水素脆化を誘引し、めっき後 50 日と長期間に渡りその水素脆化感受性に影響を与えることがわかった。アルミニウム中の水素の拡散係数 D は室温 (20°C) で $2.3 \times 10^{-11} (\text{m}^2/\text{s})$ と報告⁷⁾されており、今回用いた試験片の厚さ $L=1\text{mm}$ に相当する拡散時間 t を $L = \sqrt{Dt}$ (t :時間(s)) として概算すると約 12h となる。この時間は、めっき後の水素脆化感受性に影響を与える時間 (50 日) とは必ずしも一致しない。一方、Ni 中の水素の拡散については、拡散係数 D は室温で $4.5 \times 10^{-14} (\text{m}^2/\text{s})$ であり²⁰⁾、アルミニウム中の水素の拡散より遅い。したがって、今回示された 50 日という長期間で無電解 Ni-P めっき材の水素脆化感受性が変動する現象については、めっき膜と合金の界面による合金内部からの水素離脱の遮蔽効果が強く関与しているものと考えられる。

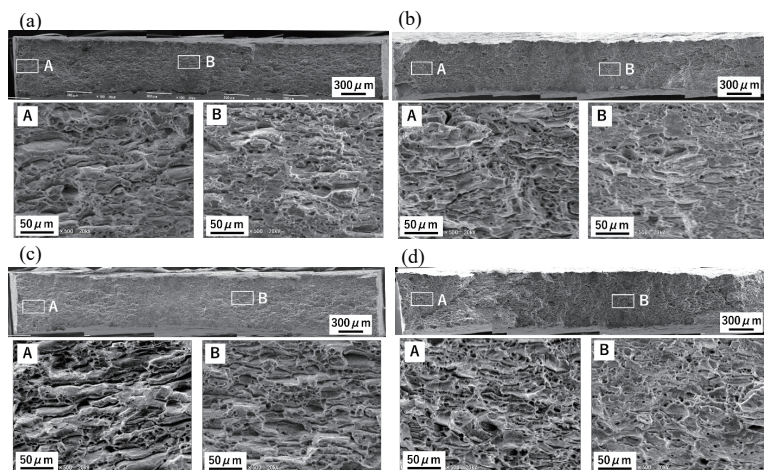


Fig. 4 SEM images of fracture surface after the tensile test (CSRT) as a function of holding time. (a) Immediately after plating, (b) 10 days after plating, (c) 30 day after plating, (d) 50 day after plating.

4. まとめ

- (1) 無電解 Ni-P めっきの過程で合金内に水素が多量に導入され、特にめっき直後では水素脆化を誘引する。
- (2) めっきを施してからの時間経過とともに、水素脆化感受性は変化し、約 50 日経過後に無電解 Ni-P めっきを施していない場合と同等の脆化感受性の低い水準に戻る。

参考文献

- 1) K. Horikawa, T. Matsubara and H. Kobayashi : Mater. Sci & Eng. A, 764 (2019) 138119.
- 2) 圧縮水素自動車燃料容器の技術基準 : JARI S001,(2004).
- 3) 堀川敬太郎 : 軽金属, 60(2010), 542-547.
- 4) 黒坂成吾, 佐藤誠 : 表面技術, 65(2014), 118-122.
- 5) 泉久司, 砂田久吉, 近藤幸夫, 山崎徹 : 日本金属学会誌, 44(1980), 829-835.
- 6) 永田教人, 金谷輝人, 中川恵友, 福原実, 堀川敬太郎, 村上浩二, 日野実 : 日本金属学会誌, 79 (2015), 151-155.
- 7) H.メーラー, 藤川辰一郎, 固体中の拡散, 丸善出版株式会社, 2012.

II-4 高速変形による Al-Zn-Mg 合金の環境水素脆化感受性の改善

大阪大学 堀川敬太郎

1. はじめに

時効硬化型 Al-Zn-Mg 合金 (7000 系)は、実用アルミニウム合金の中でも最高強度を持つ合金系であり、航空機や新幹線などの材料として広く使用されている。一方、高強度を示す 7075-T6 合金は応力腐食割れや水素脆化の感受性が高い合金としても知られている¹⁻³⁾。本系合金を湿潤大気環境に暴露すると環境中の水分に由来する水素侵入によって水素脆化を示すことが多くの先行研究の結果より明らかにされている^{4,5)}。最近、7000 系合金に関して、溶体化処理後に強冷間圧延 (90%) を行ったままの状態では環境水素脆化感受性が低下することが報告されている^{6,7)}。強冷間圧延による 7000 系合金の水素脆化感受性の低減は、粒界析出の抑制によって生じると考えられている。このように溶体化処理後の冷間加工による水素脆化感受性の低減が報告されているが、冷間加工後に時効析出硬化を行った 7000 系合金の環境水素脆性に関する報告はみられない。本稿では、7000 系合金の成分の中で、従来報告⁷⁾より更に高 Zn 組成(10%)の Al-Zn-Mg 合金を用いて、溶体化処理後の状態でひずみ速度を変えて圧縮塑性変形を与えてからピーク時効処理(T8 処理相当)を行い、環境由来および内在性の水素に起因する低ひずみ速度引張特性に対する予備圧縮変形速度の影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 試料および試験片

内在水素量を変化させた 2 種類の高 Zn 組成 Al-Zn-Mg-Cu 系アルミニウム合金を試料として用いた。合金の化学組成は Table 1 に示す通りである。以下、内在水素を低く抑えた合金を 7LH, 多くした合金を 7HH と呼称する。作製された合金鋳塊は、均質化処理 (460°C-48h) を行った後、400°Cの熱間圧延で 5mm の厚板とした。均質化処理後の厚板から機械加工によって直径 15 mm, 厚さ 1.5 mm の円板試験片形状に切り出した。円板試験片を溶体化処理 (480°C-1h), 水焼入れを行った後、10 min 以内に試験片の板厚方向に圧縮ひずみを与えた。圧縮ひずみを与える際のひずみ速度を 2 水準 (高速 (10^5 s^{-1}), 低速(10^{-3} s^{-1})) で変化させた。高速変形の付与は既報⁸⁾と同じ縦型 1 段火薬銃を用いた (軸ひずみ量: 20%)。低速変形は歯車式の圧縮試験機を用いて行った (軸ひずみ量: 20%)。それぞれの速度で軸圧縮変形後、120°C-24h でピーク時効に相当する熱処理を行った (変形なし: ND, 低速変形材: LSD, 高速変形材: HSD)。なお、120°C の時効温度では予備変形の有無によらずピーク時効に到達する時間(24h)と到達最高硬さ(220Hv)がほぼ同程度となることが確認されている⁸⁾。熱処理後の円板試験片から平行部長さ 5 mm, 平行部幅 3 mm, 板厚 1mm, 肩部半径 1 mm を持つ引張試験片を打ち抜き加工により作製した。試験片に含まれる水素量を既報⁹⁾と同じ SnO₂ 半導体水素センサー (最小分解能: 5ppb) を検出素子と

したガスクロマトグラフ型の昇温水素脱離分析装置 (TDA, SGHA-T2, NISSHA-FIS 製) で計測した (100 °C/h)。また円板試験片の中心部から $\phi 3$ mm のディスクを切り出し、機械研磨によって 0.2 mm の厚さにし、電解研磨装置(JEOL JET-N)を用いて氷水中でメタノール : 硝酸 = 4 : 1 (体積比) の電解液中で電圧 18 V で電解研磨した。TEM(JEOL JEM-2100)により加速電圧 200 kV で組織を観察した。

Table 1 Chemical composition of Al-10Zn-Mg-Cu alloys (mass %)

	Zn	Mg	Cu	Cr	Fe	Si	Ti	H*	Al
7LH	9.98	2.64	1.63	0.21	0.002	<0.001	0.02	0.14	Bal.
7HH	10.2	2.51	1.60	0.21	<0.001	0.0013	0.02	0.32	Bal.

*mass ppm

2.2 水素脆化感受性の評価

相対湿度 90%以上の湿潤大気環境 (Wet) および相対湿度 10%未満の乾燥大気環境 (Dry) で SSRT (初期ひずみ速度 : $5.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) を行った。Wet 環境を作るために、試験片をアクリル容器で閉じた空間 (50ml) に配置し、その容器内に蒸留水を 2 ml 入れて 30 分程度保持することで相対湿度 90%以上の環境を作成した。Dry 環境では雰囲気中にシリカゲルを入れて調整した。引張特性の再現性を確認するために、同一の試験条件では 3 回以上の試験を実施した。破断後の破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 SSRT 特性に及ぼす高速予備変形の影響

7LH と 7HH それぞれについて Wet および Dry 環境での SSRT の結果を Fig.1 に示す。予備変形材の SSRT では、予備変形なしの場合と比べると、いずれの試料 (7LH, 7HH) でも破断ひずみの上昇がみられる。予備変形速度の影響に注目すると、低速変形 (LSD) 材よりも高速変形 (HSD) 材の方が、破断ひずみが Dry 環境で顕著に上昇する傾向がみられた。また、Dry 環境での SSRT 試験 (Fig.1(b)(d)) を 7LH と 7HH との間で比べると、7HH 材と 7LH 材の破断ひずみの差は小さい。したがって、SSRT 特性に対する内在性水素量の影響は小さいことがわかる。

Fig.2 に 7LH 材の SSRT 後の破面 (ND, LSD, HSD) を示す。予備変形を与えない場合 (ND) , 破面全体に渡って粒界破壊が支配的であり、表面近傍においても粒界破壊が観察された。これらの傾向は過去に 7075 合金の SSRT で報告²⁾されている湿潤大気環境における水素脆化と同じである。粒界への水素濃化との関係で説明される水素誘起格子脆化¹⁰⁾ (HEDE) が深く関与しているものと考えられる。一方、予備変形を与えた試料 (LSD, HSD) では、破面の表層近傍にせん断縁が観察されており、高ひずみ速度変形材の方 (HSD) がそのせん断縁の割合が大きい。予備変形

の作用によって、後述する合金中の水素の存在状態が変化して、表面の破壊形態が粒界型からせん断型に遷移したことが SSRT の破断ひずみの上昇に関与していると考えられる。

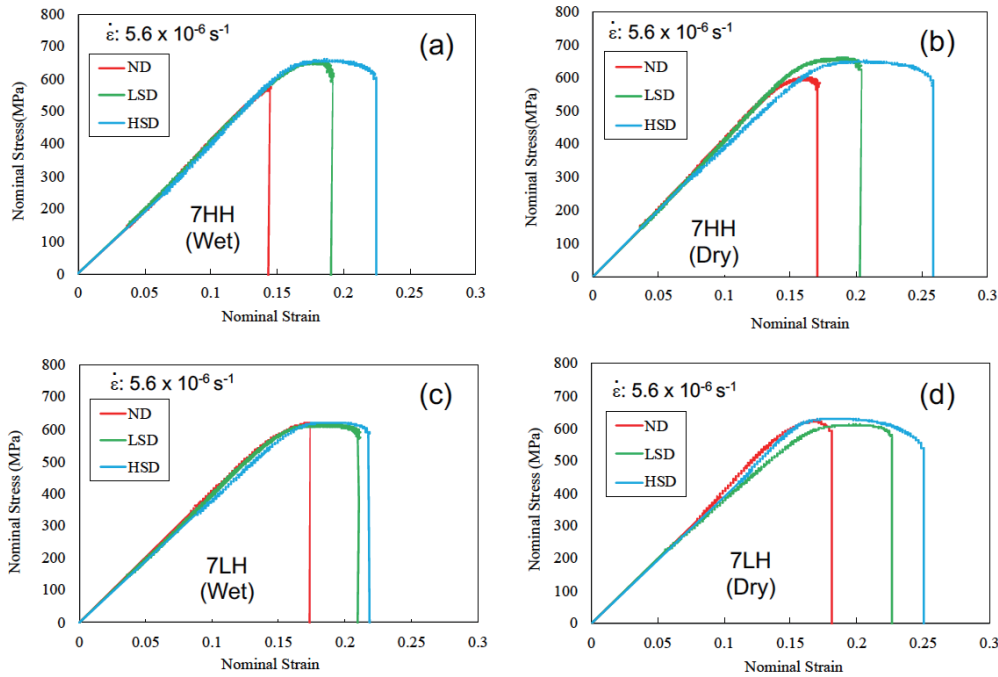


Fig.1 SSRT of Al-10Zn-Mg-Cu alloys without and with pre-deformation. (a): 7HH, Wet, (b) 7HH, Dry, (c): 7LH, Wet, (d): 7LH, Dry. ND (not deformed), LSD (low- speed deformed), HSP (high-speed deformed).

3.2 高速予備変形による水素吸蔵特性および組織変化

TDA の結果 (ND, LSD, HSD) を Fig.3 に示す。全体的な傾向として、いずれの条件においても 200~400°C 付近の低い水素放出ピーク (ピーク L) と 400°C 以上にみられる高い水素放出ピークが観察される (ピーク H)。予備変形を与えることによって、高温ピーク H の高さは低下し、低温ピーク L の高さは逆に高くなる傾向が認められた。その低温ピーク L の高さは予備変形速度が大きい方が高くなる傾向を示した。先行文献^{11,12)}との対比から、低温のピーク L は転位や粒界、あるいは時効析出相などへの原子状水素のトラップ、高温ピーク H はマイクロポアやボイドに捕獲されている分子状水素のトラップに起因すると考えられる。つまり、予備変形的作用によってボイドが消滅し、分子状水素から原子状水素に変化し、母相に強制固溶された水素原子の多くはひずみ由来の格子欠陥に捕捉された状態にあると推測される。Fig.3(a)の TDA に対応する試料(7LH)の TEM 時効組織を Fig.4 に示す。未変形材に対して予備変形では転位密度の上昇と時効析出量の減少が確認できる。また、低速の予備変形 (LSD) では転位セル組織が発達しているのに対して、高速予備変形材(HSD)では転位セルの発達が抑制されている。これらの結果から、高速予備変

形による環境水素脆化の抑制は高速変形特有の転位下部組織への水素トラップが関係して可能性が考えられる。

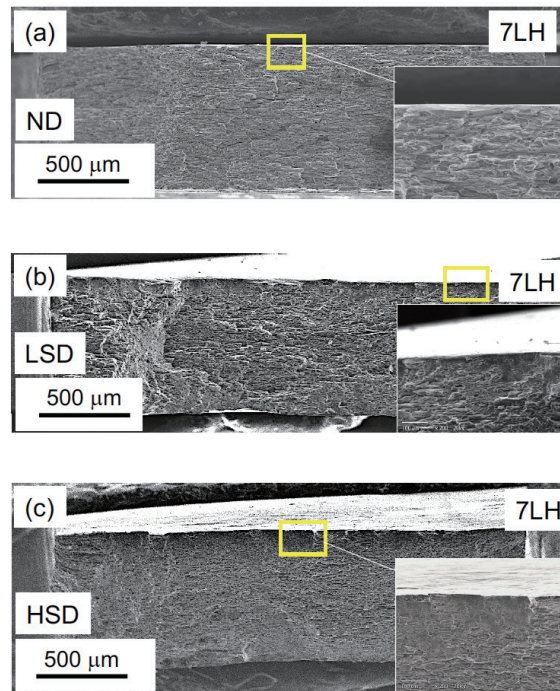


Fig.2 Fracture surfaces of Al-10Zn-Mg-Cu alloys (7LH) after SSRT in Wet condition, (a): ND (not deformed), (b): LSD (low-speed deformed), (c): HSD (high-speed deformed).

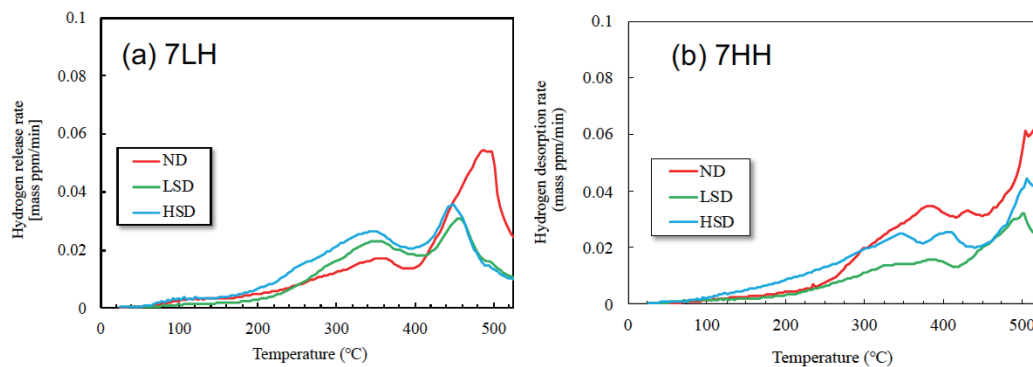


Fig.3 TDA of Al-10Zn-Mg-Cu alloys without and with pre-deformation plus peak aging at 120°C, (a): 7LH, (b): 7HH. ND (not deformed), LSD (low-speed deformed), HSD (high-speed deformed).

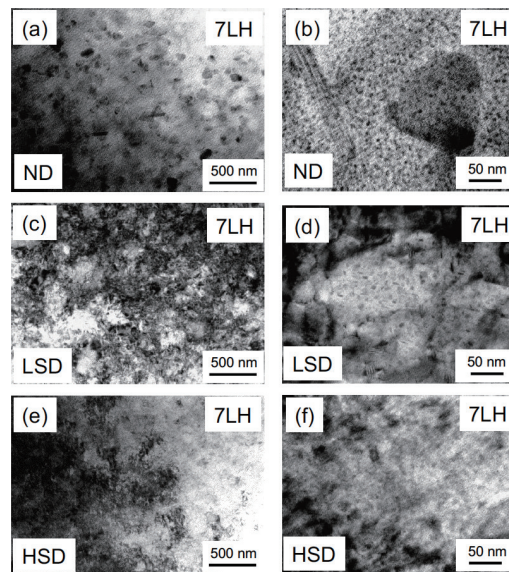


Fig.4 TEM images of Al-10Zn-Mg-Cu alloys (7LH) without and with pre-deformation plus peak aging at 120°C. (a)(b): ND (not deformed), (c) (d): LSD (low-speed deformed), (e) (f): HSD (high-speed deformed).

4. まとめ

溶体化処理後に高速で圧縮予備変形を与えるとその後のピーク時効材の SSRT で延性の上昇がみられる。高速予備変形による延性の上昇は、塑性変形による分子状水素の割合の低減と、高速変形由来の転位下部組織への水素トラップが関与している可能性が考えられる。

参考文献

- 1) 大崎 修平, 池田 淳, 木下勝之, 佐々木侑隼: 軽金属, **56**(2006), 721-727.
- 2) 堀川敬太郎: 軽金属, **60**(2010), 542-547.
- 3) H. Yamada, M. Tsurudome, N. Miura, K. Horikawa, and N. Ogasawara, Mater. Sci. Engng. A, **642**(2015), 194-203.
- 4) 堀川敬太郎, 山田浩之, 小林秀敏, 軽金属, **62** (2012) , 306-312.
- 5) K. Horikawa: Scripta Mater., **199**(2021),113853.
- 6) 中島祐樹, 倉本繁, 小林純也, 伊藤吾朗, 大石敬一郎, 青井一郎, 清水吉広, **68**(2018), 621-626.
- 7) 蓼沼宏樹, 倉本繁, 小林純也, 伊藤吾朗, 青井一郎, 清水吉広, **69**(2019), 312-314.
- 8) Go Endo, Keitaro Horikawa, Tomo Ogura, Kenichi Tanigaki, and Hidetoshi Kobayashi: Proc. of 24th International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials, (2015), 297-303.

- 9) K. Horikawa, T. Matsubara, and H. Kobayashi, *Mater. Sci. Engng. A*, **764**(2019),133189.
- 10) M. Yamaguchi, K-I, Ebihara, M. Itakura, T. Kadoyoshi, T. Suzudo, and H. Kaburaki, *Metall. Mater. Trans.*, **A42**(2011),330-339.
- 11) M. S. Bhuiyan, H. Toda, Z. Peng, S. Hang, K. Horikawa, K. Uesugi, A. Takeuchi, N. Sakaguchi, and Y. Watanabe, *Mater. Sci. Eng. A*, **655**(2016), 221-228.
- 12) H. Toda, T. Inamori, K. Horikawa, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki and M. Kobayashi: *Mater. Trans.* **54**(2013),2195-2201.

II-5 Zn めっきによる Al-Zn-Mg 合金の環境水素脆化感受性の改善

大阪大学 堀川敬太郎

1. はじめに

アルミニウム合金の水素脆化感受性は高強度合金ほど顕著であり、Al-Zn-Mg 系合金の T6 処理材では環境水素の取り込みによって、表層に粒界破壊を含む脆性領域を生じる傾向が高まる。著者らは前回大会で大気環境由来の水蒸気成分が表面のアルミニウム新生面と反応することで、表面に水素を発生させながら塑性変形が生じていることを直接的な実験手法を考案して明らかにしている¹⁾。一般に金属材料の水素脆化感受性は、ひずみ速度に影響を受けることが知られており、ひずみ速度が小さい（おおむね 10^{-6}s^{-1} 以下）場合により顕在化する¹⁾。水素脆化感受性が低ひずみ速度による影響を受ける要因として、材料表面で発生した水素の内部への拡散、転位と水素の動的な相互作用、表面近傍の粒界での水素濃度の上昇などが考えられるが、支配的な要因は特定されていない。一方、この大気環境由来の水素侵入を抑制するためには、表面のアルミニウム新生面の露出を阻止できる表面処理が有効であると考えられる。そこで、本研究では、代表的な表面処理として知られる電気 Zn めっき、および陽極酸化処理を 7075-T6 アルミニウム合金表面に対して行い、環境水素脆性の抑制作用を調査した。また、合金表面の動的変形過程を水素検出と同期させて観察した。

2. 実験方法

7075 アルミニウム合金 (Al-5.7%Zn-2.6%Mg-1.6%Cu) 圧延板材 (板厚 1mm) を試験材料とした。板材から引張試験片 (平行部長さ 10mm, 幅 5mm, 板厚 1.0mm) を作製した。試験片を溶体化処理 (493°C-20min) 後、水焼入れを行った。溶体化処理後、120°C-24h の人工時効処理 (T6) を行った。T6 処理後の 7075 合金表面に対する電解 Zn めっき (Z)、および陽極酸化処理 (A) の条件は Table 1 に示す通りである。Zn めっきおよび陽極酸化処理の厚さは $8\mu\text{m}$ 程度に調整した。

Table 1 Surface treatment condition

Type	Zn-Electroplating (Z)	Anodizing (A)
Bath composition (mol/L)	ZnSO ₄ ·7H ₂ O:1.0 Na ₂ SO ₄ : 0.5	H ₂ SO ₄ : 1.0
Bath pH	2.0±0.2	< 0
Current density (kA/m ²)	0.5	-
Voltage (V)	-	12.5
Temperature (K)	293	293
Time (s)	210	30

表面処理を行った試験片に対する環境水素脆化感受性を評価するために、前報¹⁾で開発した材料評価装置を用いた。試験片を密閉円柱容器に取り付けた後、容器内部に蒸留水 1cc を注入し、相対湿度が 90%以上になるまで高純度 Ar ガス (5N) を導入した後、容器内部に含まれる大気由来の水素成分を除去した (Wet)。Ar ガスを一定速度で流しながら、半導体水素センサーを検出素子としたガスクロマトグラフ (SGC) を用いて容器内部に存在する水素を 2min 間隔で定量した (水素感度: 5ppb)。引張試験は常圧の高湿度環境 (RH80%超)、初期ひずみ速度は $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (SSRT) で行った。また、比較のために表面処理を行わず同様の SSRT を行った。試験中の表面組織の変化については、円柱容器の覗き窓を介して、デジタルカメラを用いたインターバル撮影 (30sec/frame) によって連続的に取得した。材料表面の連続的な組織変化の画像を元に、デジタル画像相関システム (DIC, VIC-2D) を用いて、表面の局所的なひずみ分布の情報との対比を行った。変形や破断時に放出される水素量を積算することで、試料から放出される水素量を求めた。

3. 実験結果および考察

陽極酸化材 (A) および Zn めっき材 (Z) の湿潤大気環境における SSRT 引張試験時の応力ひずみ関係と水素放出挙動 (Fig.1(A), Fig.1(Z)) を示す。陽極酸化材 (A) では、未処理試験片と同様に延性の低下が認められたのに対して、Zn めっき材 (Z) では延性低下は生じなかった。この結果は、電解 Zn めっきによる表面改質が環境からの水素侵入を効果的に抑制していることを示唆している。試験中の水素放出挙動については、いずれの試験片でも弾性変形段階では水素放出は生じていない。塑性変形の後期段階においては、A 材では変形量の増加に伴い水素放出が連続的に増加しており、特に破断直前での水素放出量の増加が顕著である。この結果は、前報¹⁾において環境水素脆性を示す合金で見られた傾向と同じである。水素放出量が増加した理由としては、水分を含む環境での SSRT において合金表面の不動態酸化膜が破れ、新生面と水分が反応して、水素を発生しながら塑性変形が進行していることを示している。一方、ZN 材では、最大応力を超えて局部変形に移行する段階から水素放出速度の低下がみられる。これは水素脆化を生じない乾燥大気中で実施した未処理材の SSRT でみられた傾向¹⁾と同じである。

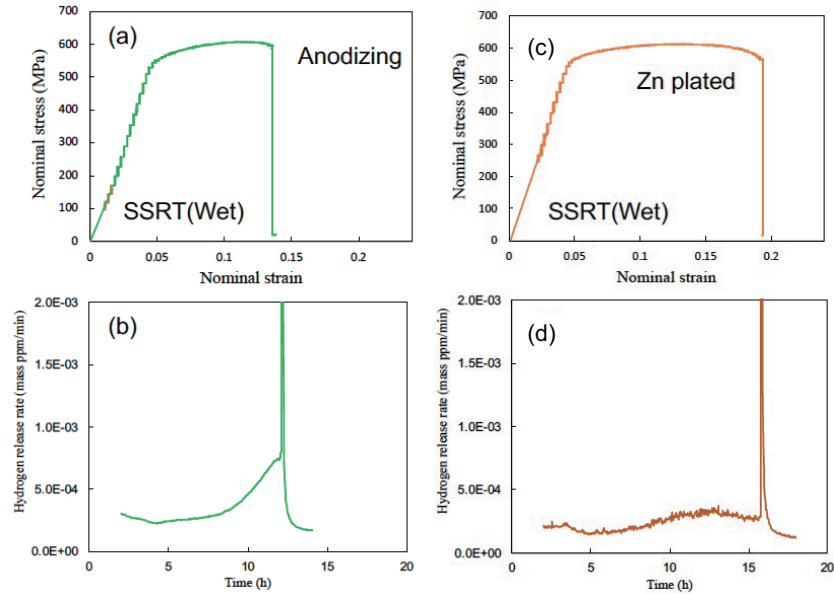


Fig.1 Result of SSRT and hydrogen release of anodized (a,b) or zinc-plated (c,d) 7075-T6 alloy (Wet).

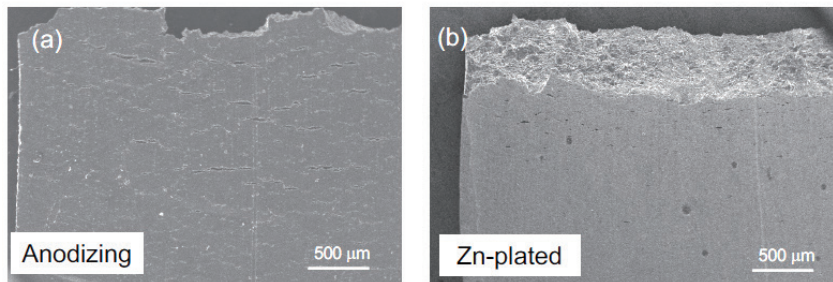


Fig.2 Morphology of deformed surfaces of 7075-T6 alloys (Wet), (a): Anodizing, (b): Zn-plated.

陽極酸化材 (A) および Zn めっき材 (Z) の湿潤大気環境における SSRT 引張試験後の表面変形組織を Fig.2 に示す。A 材では引張軸方向に垂直方向に多数の表面亀裂が生成しているのに対して、Z 材では亀裂の発生が抑制されている。すなわち、湿潤大気中での SSRT の過程において表面の Zn 層が基材の合金とともに変形することで、合金新生面の大気中露出を効果的に防止することで、水素発生を抑制していることがわかる。

4. まとめ

湿潤大気中の SSRT の結果、陽極酸化処理では延性低下が生じるのに対して、電解 Zn めっきでは表面のアルミニウム新生面の露出の低減で延性低下（環境水素脆化）が抑制される。

参考文献

- 1) 堀川敬太郎ら：第 139 回軽金属学会講演概要 (2020)93-94.