

II-6 低ひずみ速度三点曲げ試験による水素脆性の評価とめっきに基づく内在性水素による水素脆性

広島工業大学 日野 実

1. はじめに

水素脆化とは、金属材料中に水素が吸収されることによって材料の強度や破壊特性が劣化し、割れ発生や早期の破断に至る現象をいう。水素脆化の要因として、水素原子が集まり、分子状水素になり、内部圧力が高まることで割れが生じる内圧理論¹⁾、原子の並びが不均一な部分(転位)に集まった水素原子が金属同士の結合を妨げて強度を低下させるという格子脆化理論²⁾、水素がき裂先端の塑性すべりを容易にする水素助長局所塑性変形理論³⁾、水素が塑性変形における原子空孔の生成とその凝集を助長し、延性的な破壊の進行を容易にするという水素助長ひずみ誘起空孔理論⁴⁾など、複数のモデルが提唱されており、未だ不明な点も多い。

鉄鋼材料に対する水素脆性感受性は、一般に強度の上昇とともに高まり、特に1500MPaを超える高強度鋼では、ppb オーダーの僅かな水素によって割れが生じ重大な事故へと繋がる⁵⁾。特に自動車などの輸送機器分野では低炭素社会の実現に向け、車体の軽量化が必須の課題となっており、それに伴い材料の高強度化が進んでおり、水素脆化の危険性が増しているため、材料中の水素には十分注意する必要がある。通常、水素は、腐食、溶接、酸洗浄、めっきなどによって金属材料に吸収される。特に腐食しやすい鉄鋼材料は、長期信頼性の観点より、犠牲防食能を有する亜鉛系めっきが行われるため⁶⁾、酸洗などの前処理や亜鉛系めっきの際に生じる水素が材料中に吸蔵され、水素脆化を誘引する。一般的に水素脆性の評価には、定ひずみ法や定荷重法あるいは低ひずみ速度引張試験(SSRT)が行われているが、いずれの方法も試験片の加工や長時間を要するなどの問題点があり、簡便な評価法が望まれている。これまでに高強度鋼の水素脆性に及ぼす亜鉛めっきの影響を検討し、水素脆性は引張試験における低ひずみ速度およびノッチ付与による応力集中によって高まることが明らかになっている⁷⁾。ひずみ速度の設定は装置に依存しており、容易に設定できるが、引張試験片へのノッチ付与は煩雑である。三点曲げ試験では、負荷部で最も曲げ応力が最大となる。そこで、本研究では、水素脆性の評価を目的とし、ノッチ付与した引張試験に替わる簡便な方法として、低ひずみ速度三点曲げ試験による水素脆性の評価を行い、その有用性を検討するとともに、高強度鋼およびアルミニウム合金の水素脆性に及ぼす各種めっきの影響を調査した。

2. 実験方法

基材には、硬さが640HVになるよう調質したSK85鋼板およびアルミニウム合金を使用した。曲げ試験に供する試験片について、SK85鋼板は精密切断機により水冷しながら短冊状(70mm×4mm×0.5mm)に、アルミニウム合金は放電加工によって短冊状(40mm×4mm×2mm)に切断し

た。三点曲げ試験には、マイクロオートグラフ (MST-I typeHS/HR) を使用した。支持間の距離を 27mm とし、その中央部に荷重を負荷させ、破断に至るまでの荷重と変位を測定した。変位速度は、0.0012 から 5mm/min まで変化させた。破断荷重を基に曲げ応力 $\sigma = M/Z$ (M : 曲げモーメント, Z : 断面係数) を求め、破断応力とした。

SK85 鋼板について、未処理および 10vol% 塩酸溶液に 10 分間浸漬した基材について、三点曲げ試験を行った。本実験では、水素脆性の影響をより明らかにさせる目的とし、塩酸浸漬の条件を一般的な亜鉛めっきでの前処理よりも厳しい条件に設定した。さらに亜鉛めっき、Zn-Ni 合金めっきおよび無電解 Ni-P めっきを施した試験片も併せて評価した。アルミニウム合金については、未処理および無電解 Ni-P めっきを施した試験片を評価した。

3. 結果および考察

3.1 SK85 鋼板の低ひずむ速度三点曲げ試験

Fig. 1 には、SK85 鋼板における未処理材に対する変位速度 0.01mm/min での三点曲げ試験の様子を示す。基材が大きikutawんでおり、さらにたわみが増すと破断に至る。未処理および 10vol% 塩酸溶液浸漬後の基材について、変位速度 0.01mm/min での三点曲げ試験によって得られた荷重-変位曲線を Fig. 2 に示す。両者ともに荷重が増すにつれ、変位も増大し、荷重と変位は、概ね比例関係を保ちながら破断に至った。しかし、未処理材では破断に至る前に僅かではあるが傾きが緩やかになる領域が認められる。実験に供した SK85 の硬さから換算した引張強度は 2300MPa 程度であり、極めて高強度であるため、塑性変形領域がほとんど現れなかったものと思われる。

次に、破断に至る両者の荷重と変位量を比較すると、10vol% 塩酸溶液に浸漬することによって破断時の荷重および変位はともに半分近くまで減少し、脆化していることがわかる。Fig. 2 に示した三点曲げ試験によって破断した試験片の破面をそれぞれ SEM 観察した結果、10vol% 塩酸溶液に浸漬した後、変位速度 0.01mm/min で曲げ試験を行った試験片では水素脆化割れの特徴である粒界破面が観察された。一方、未処理の試験片では、破面の大部分で擬へき開破面が観察されたが、一部に延性破壊の特徴であるディンプル破面も認められた。これらの結果より、三点曲げ試験による水素脆化の評価は有効であるといえる。

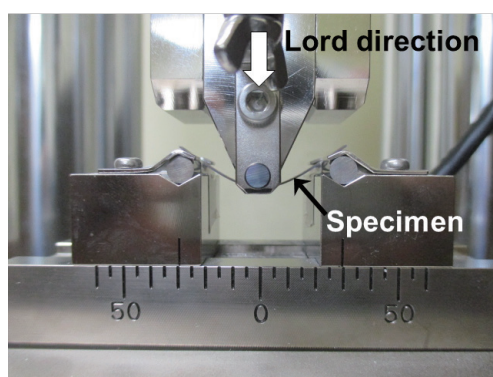


Fig. 1 SK85 鋼板での三点曲げ試験の様子

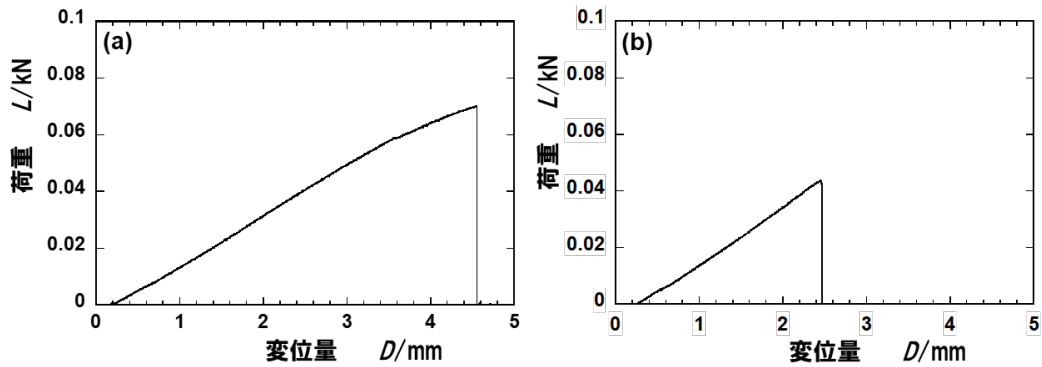


Fig.2 SK85 鋼板の三点曲げ試験による変位－荷重線図

(a) 未処理材 (b) 10vol%塩酸溶液 10 分浸漬

3.2 SK85 鋼板の水素脆性に及ぼす各種めっきの影響

未処理材, 亜鉛めっきおよび Zn-Ni 合金めっきをそれぞれ $10\ \mu\text{m}$ 施した試験片に対し, 三点曲げ試験を行い, 荷重－変位曲線に基づく各変位速度における破断に至る応力および変位量を Fig. 3 に示す。未処理材について, 変位量は 4.4 から 5.6mm の範囲でばらついており, このようなばらつきが生じる要因は, 表面の酸化皮膜に起因するものと推測される。一方, 破断応力は 2.8 から 3.1GPa の範囲内であり, 変位量と比較し, ばらつきが小さく, そのため水素脆性の評価には破断応力を用いた。亜鉛めっきについて, 未処理材と比較し, 破断応力は全ての変位速度で下回っており, このことは, 亜鉛めっきが水素脆化を促進させることを示している。また, 変位速度と破断応力の関係について, 変位速度が小さくなるほど破断応力が低下する変位速度依存性が認められた。一方, Zn-Ni 合金めっきについて, 未処理材と比較し, 破断応力は全ての変位速度において下回っており, このことは, Zn-Ni 合金めっきも亜鉛めっきと同様, 水素脆化を促進させることを示唆している。しかし, 最も遅い変位速度において, 亜鉛めっきには現れない破断応力の上昇が確認され, この結果は, Zn-Ni 合金めっき膜が水素透過性を有することを示唆している。

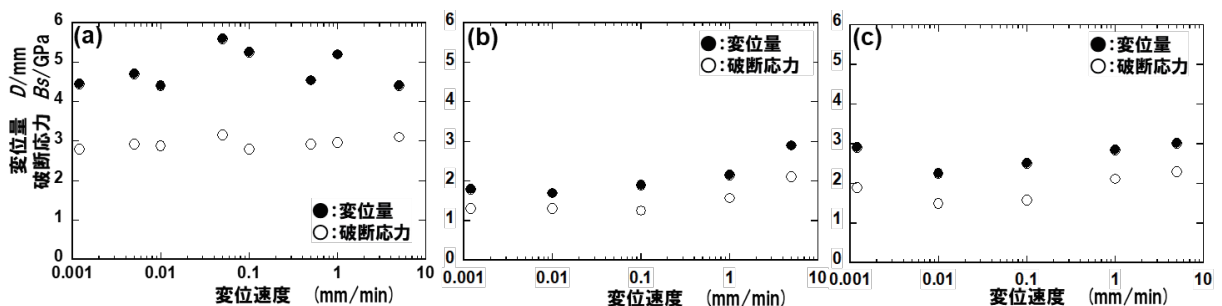


Fig.3 三点曲げ試験による各めっき材の変位量－荷重線図

(a) 未処理材 (b) 亜鉛めっき (c) Zn-Ni 合金めっき

Fig. 4 には、無電解 Ni-P めっき（中リンタイプ）を $5\mu\text{m}$ 施した試験片に対し、三点曲げ試験を行い、荷重-変位曲線に基づく各変位速度における破断応力を示す。変位速度が遅くなるにつれ、破断応力が低下し、脆化が促進されており、これらの結果は、無電解 Ni-P めっきが水素脆性を誘引することを示している。なお、変位速度が $0.01\text{mm}/\text{min}$ よりも遅くなると破断応力が僅かに増加しているが、これは Zn-Ni 合金めっき⁸⁾と同様、試験の最中に水素脆性を誘引する拡散性水素がめっき皮膜を透過し、基材から放出されたためと思われる。このように亜鉛めっき、Zn-Ni 合金めっきおよび無電解 Ni-P めっきいずれも高強度鋼に対して水素脆化を誘引することがわかる。

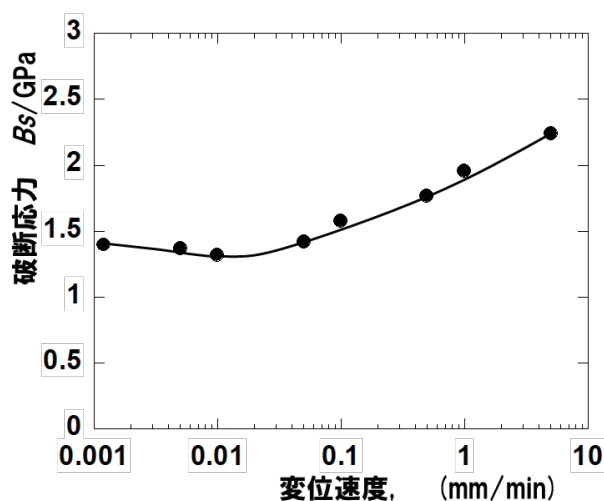


Fig. 4 三点曲げ試験による無電解 Ni-P めっき材の変位速度と破断応力の関係

3.3 アルミニウム合金の水素脆性に及ぼす無電解 Ni-P めっきの影響

前節において、高強度鋼では、電解めっきのみならず無電解めっきにおいても水素脆化を誘引することが明らかになり、それらの評価として低ひずみ速度三点曲げ試験が有用であることを示した。一方、アルミニウム合金へのめっきによる水素脆化を検討した事例は殆ど見あたらない。これまで 7000 系合金を除き、他のアルミニウム合金は、湿潤環境下での SSRT 試験において水素脆化感受性が低いとの報告がなされている⁹⁾。

そこで、2017 合金、5052 合金、6061 合金および 7075 合金の高力アルミニウム合金に対して、高強度鋼に対して水素脆化を誘引する無電解 Ni-P めっき（中リンタイプ）を行い、低ひずみ速度三点曲げ試験によって水素脆性の評価を行った。いずれの合金もめっきの有無による破断応力に明瞭な差異は認められなかった。そのため試験片により応力が集中するよう負荷部に R 加工を施し、低ひずみ速度三点曲げ試験を行った。Fig. 5 には無電解 Ni-P めっきを施した 2017 合金の低ひずみ速度三点曲げ試験の様子を示す。また、試験によって得られた 2017 合金および 5052 合金のめっきの有無における破断応力と変位速度の関係を Fig. 6 に示す。破断荷重は、各合金ともにめっきの有無ならびに変位速度によって差異はなく、アルミニウム合金では、めっきに基づ

く内在性水素による水素脆化の評価は困難であることがわかった。なお、湿潤環境下での SSRT 試験において、7075 合金ではめっきによって水素脆化感受性が増大することが報告されている。しかし、これはめっきによる内在性水素が水素脆化を誘引するのではなく、SSRT 試験においてひずみ量が増大し、弾性領域から塑性領域になる際にアルミニウム合金よりも延性が劣る Ni-P めっき皮膜に割れや剥離が生じ、めっきが施されていない場合と同様、環境由来の水素によって引き起こされている。



Fig. 5 無電解Ni-Pめっきを施した2017合金での三点曲げ試験の様子

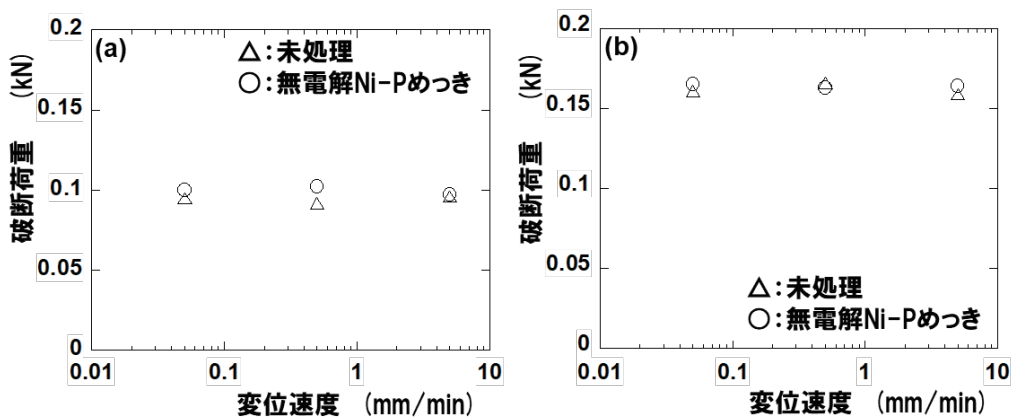


Fig. 6 三点曲げ試験による変位速度と破断荷重の関係

(a) 5052 合金 (b) 2017 合金

4. まとめ

アルミニウム合金の水素脆性の評価法として、低ひずみ速度三点曲げ試験の可能性を検討した。その結果、高強度鋼では低ひずみ速度三点曲げ試験によって水素脆性の評価が可能であり、無電解Ni-Pめっきは水素脆性を誘引する。一方、水素脆性を引き起こす無電解Ni-Pめっきをアルミニウム合金に施した場合、めっきの有無による曲げ応力の差異は認められず、水素脆性の評価は困難であった。今後、アルミニウム合金に対してめっきによって取り込まれる内在性水素による水素脆化を評価できる新たな方法を検討する。

参考文献

- 1) C. A. Zapffe and C. E. Sims: Trans. AIME, **145** (1941) 225-261.
- 2) R. P. Frohberg, W. J. Barnet and A. R. Troiano: Trans. ASM, **47** (1995) 892-925.
- 3) T. Tabata and H. K. Birnbaum: Scr. Metall., **18** (1984) 231-236.
- 4) M. Nagumo: Mater. Sci. Tech., **20** (2004) 940-950.
- 5) H. Okada: Proc. Int. Conf. SCC & HE of Iron Base Alloys, (NACE, 1977) pp. 124-128.
- 6) M. Hiramatsu, M. Hino and T. Omi: Corrosion Engineering, **45** (1996) 47-61.
- 7) 平松 実, 助台栄一, 川崎仁士, 中山 豊: 金属表面技術, **39** (1988) 404-409.
- 8) 日野 実, 浅下秀昭, 安井治之, 鷹合滋樹, 平松 実, 金谷輝人: 日本金属学会誌, **80** (2016) 731-735.
- 9) 一谷幸司, 小山克己: Furukawa-Sky Review, No. 5 (2009), 20-28.

II-7 内在性水素によるアルミニウム合金の水素脆性とその評価

広島工業大学 日野 実

1. はじめに

自動車をはじめとする輸送機器産業では、CO₂の排出量削減・低燃費化への対策として、部材の軽量化が求められており、軽量材料であるアルミニウム合金の適用が拡大している。その際、アルミニウム合金に対して装飾性、耐食性、耐摩耗性などの表面機能付与を目的とした陽極酸化処理やめっきが適用されているが、特にめっきは様々な機能付与が可能なため、その適用は多岐にわたっている。しかし、アルミニウムは強固な不動態皮膜に覆われるため、難めっき素材として、直接、電解めっきを行うとめっき皮膜の剥離が生じることから、現在、ダブルジンケート処理という亜鉛置換処理を2回繰り返す特別な前処理が行われている¹⁾。また、ダブルジンケート処理後、無電解Ni-Pめっきが適用されるケースが多く、その後、電解めっきが行われている。

一方、Al-Si など一部のアルミニウム合金への無電解Ni-Pめっきが疲労強度を低下させることを報告したが、その要因がめっきによって素材に吸蔵される内在性水素に起因すると推測した²⁾。しかし、7000系アルミニウム合金以外の合金系の水素脆化感受性は低いことが報告されている³⁾。その際、評価法として湿潤環境下での低ひずみ速度引張試験(SSRT)が適用されている。前節において、高力アルミニウム合金に無電解Ni-Pめっきを施し、大気下で低ひずみ速度三点曲げ試験を行った結果、湿潤環境下でのSSRT試験において高い水素脆化感受性を示す7000系合金を含む全ての合金について、めっきによる内在性水素が破断荷重を低下させることはなく、水素脆性が生じないことを報告した。高強度鋼では、無電解Ni-Pめっきによって水素脆化が生じることから⁴⁾、無電解Ni-Pめっきが基材に水素をチャージすることは明らかである。

そこで、本研究では、湿潤環境下でのSSRT試験において水素脆化感受性の低い2000系アルミニウム合金について、無電解Ni-Pめっきによって水素をチャージし、内在性水素による水素脆性を疲労試験によって評価し、その有用性を検討した。

2. 実験方法

実験には、Table 1に化学組成を示した2017-T4アルミニウム合金(10mmφ棒材、以下2017合金と記す)を使用した。2017合金の引張特性をTable 2に示す。棒材からFig. 1に示した形状に旋盤加工し、疲労試験に供した。各試料に対してリン濃度を変化させた3種類の無電解Ni-Pめっき(以下、Ni-Pめっきと記す)および無電解Ni-P-PTFE複合めっきを施した。めっき浴およびめっき条件をTable 3に示す。得られためっき皮膜の表面および断面観察を行うとともに、表面処理前後の試料について、既報⁵⁾に示した回転曲げ疲労試験を行い、S-N曲線を求めた。また、水素の影響を明らかにするため、昇温脱離水素分析ならびにGD-OES分析を行った。

Table 1 2017 合金の化学組成 (重量%)

元素	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Zr+Ti	Ti	その他	Al
A2017	0.54	0.18	3.78	0.62	0.61	0.03	0.02	0.05	0.05	0.05	残

Table 2 2017 合金の引張特性

	0.2%耐力 (MPa)	引張強度 (MPa)	伸び (%)
2017合金	405	491	17.2

Table 3 めっき浴およびめっき条件

低リンタイプ	中リンタイプ	高リンタイプ	高リンタイプ+PTFE
pH:6.4 浴温:85℃ めっき時間:2.4ks リン量:1.6mass%	pH:4.6 浴温:88℃ めっき時間:1.8ks リン量:8.5mass%	pH:4.9 浴温:90℃ めっき時間:2.1ks リン量:11.0mass%	pH:4.9 浴温:90℃ めっき時間:3.7ks リン量:11.0mass% PTFE量:25vol.%

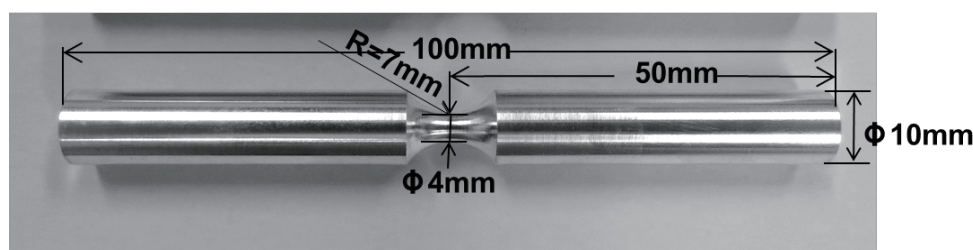


Fig.1 疲労試験片外観

3. 結果および考察

Fig. 2 には、ダブルジンケート処理および各種無電解 Ni-P めっきの R 部表面の SEM 像を示す。無電解 Ni-P めっきの前処理として行ったダブルジンケート処理では、置換析出した亜鉛が薄く均一な皮膜を形成している¹⁾。無電解 Ni-P めっきについて、リン含有量が異なる低リンタイプおよび高リンタイプのいずれも平滑な皮膜が形成しており、無電解 Ni-P めっき特有のうねりも観察され、皮膜中のリン含有量の違いによる表面形態への影響は軽微であった。なお、皮膜の硬さは、それぞれ低リンタイプが 670HV、高リンタイプが 550HV であり、低リンタイプの方が硬質膜となっている。Fig. 3 には、未処理およびダブルジンケート処理を行った試料の回転曲げ疲労試験から得られた S-N 曲線を示す。低応力域では、回転数が 10^7 回に達しても破断に至らなかったため、その時点で試験を終了し、その時の強度を用いて評価した。未処理材の疲労強度は 175MPa であった。2017 合金の引張強さは 491MPa であり、疲労強度は引張強さの 35.6%であっ

た。ダブルジンケート処理材の疲労強度は、未処理材のそれとほぼ同じ値であり、ダブルジンケート処理による疲労強度への影響は軽微であった。

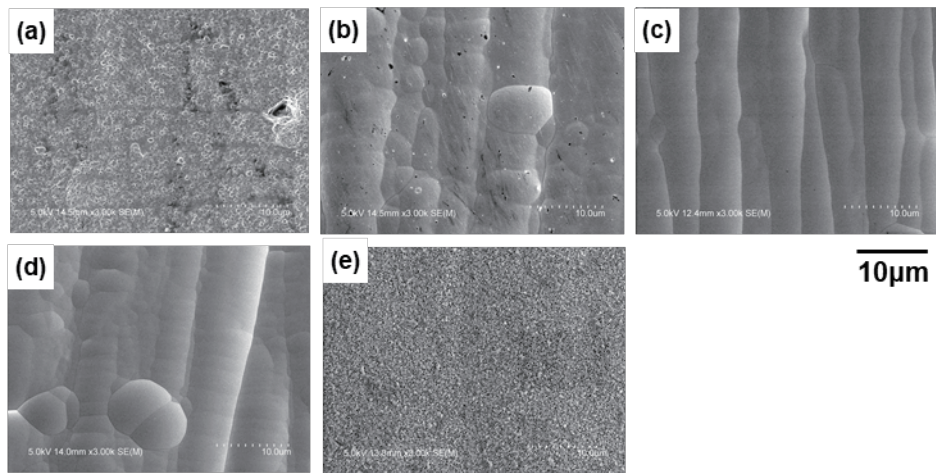


Fig. 2 ダブルジンケート処理および各種Ni-Pめっき皮膜のSEM像
 (a)ダブルジンケート処理 (b)低リンタイプ (c)中リンタイプ
 (d)高リンタイプ (e)高リンタイプ+PTFE

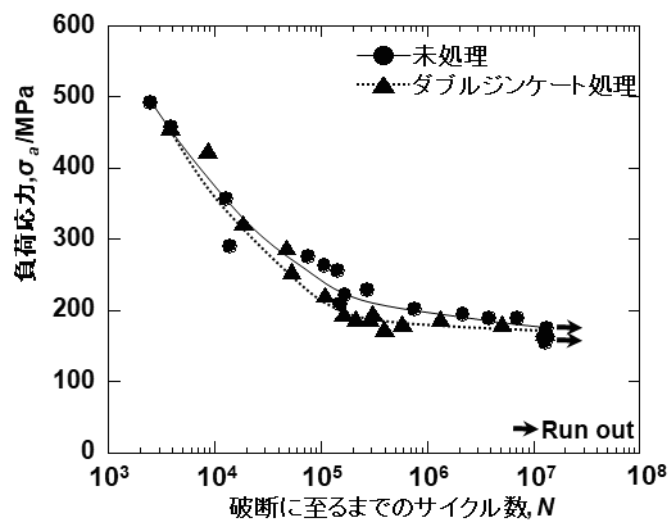


Fig. 3 未処理およびダブルジンケート処理材のS-N曲線

Fig. 4 には、2017 合金の未処理および各種めっき後の回転曲げ疲労試験結果から得られた S-N 曲線を示す。2017 合金の疲労強度に対する各 Ni-P めっきの効果は、めっきのリン濃度によって大きく異なった。Ni-P めっき膜の硬さは、リン濃度によって異なるが、いずれも 550HV を超える硬質膜で、靱性も有している。回転曲げ疲労試験では、外周部が最大応力となり、通常、外

周の起点から亀裂が進展し、破断に至る。そのため、表面に硬質膜を施し、亀裂の発生を抑制することで疲労強度の向上が図られている。低リンタイプの Ni-P めっき材の疲労強度は 220MPa であり、未処理材のそれよりも 50MPa 向上し、疲労強度に対してめっき膜の効果が確認できる。

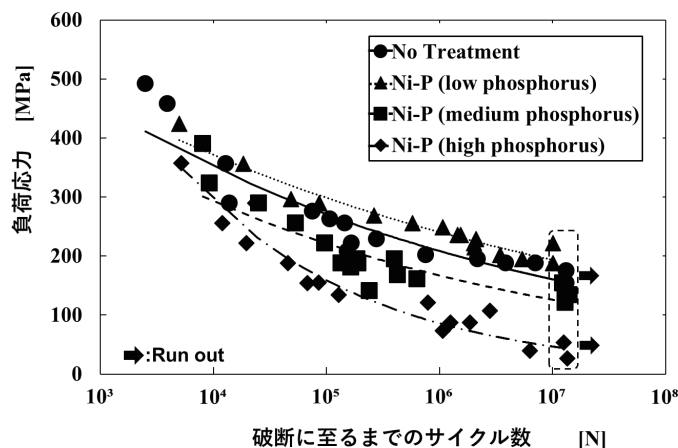


Fig. 4 未処理および各種 Ni-P めっき材の S-N 曲線

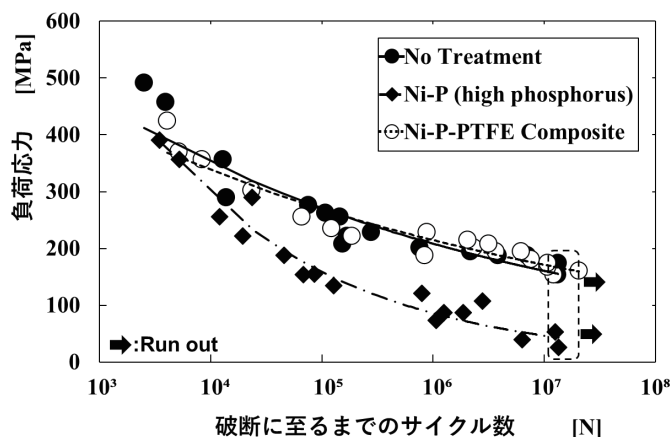


Fig. 5 未処理および高リンタイプ Ni-P めっきおよび PTFE 複合めっき材の S-N 曲線

一方、中リンタイプの Ni-P めっき材の疲労強度は、未処理材のそれよりも 30MPa 低下し、さらに高リンタイプ材のそれは 70MPa と、100MPa も低下した。両者のめっき皮膜はともに基材の 2017 合金よりも硬質で、靱性も有していることから、低リンタイプめっき材と同様、疲労強度の向上を予想した。しかし、硬質なめっきを施したにもかかわらず疲労強度が低下した要因として、めっきの際に基材に吸蔵された水素の影響が推測される²⁾。

Fig. 5 には、高リンタイプの Ni-P めっきおよびその皮膜中に PTFE 微粒子を複合化させためっきを施した試験片の S-N 曲線を示す。疲労強度は、PTFE 微粒子の複合化により、未処理材のそれと同じ

値まで向上した。樹脂である PTFE は、Ni-P めっき膜よりも遙かに軟質で、めっき皮膜中に PTFE 微粒子を複合化させた場合、めっき皮膜の硬さは複合化しない皮膜よりも 1/2 程度軟化する。そのため、PTFE 微粒子の複合化は、疲労強度に悪影響を及ぼすことが予想されるが、逆の結果であった。この要因として、Ni-P-PTFE 複合めっき皮膜では、皮膜中に分散共析した PTFE 微粒子が基材中に吸蔵された水素の放出パスとなり、水素の影響が抑制されたものと思われる。

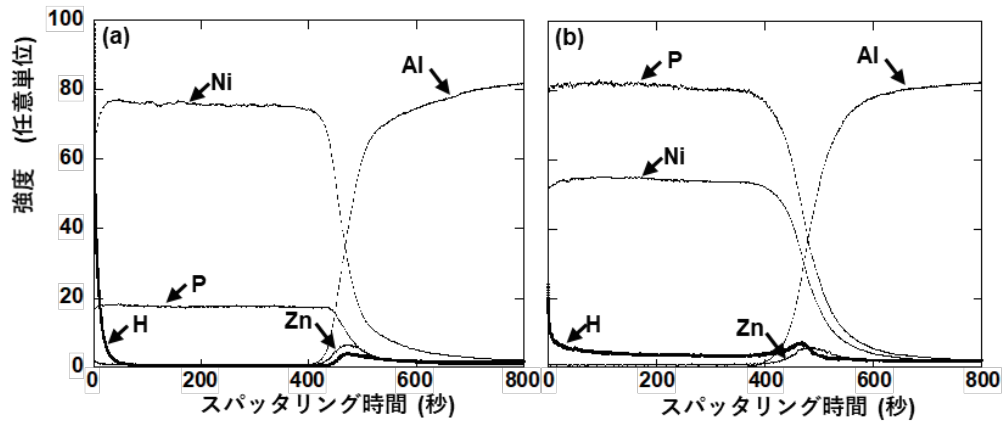


Fig. 6 GD-OES 分析による表面からの深さ方向分析結果
(a)Ni-P めっき (低リンタイプ) (b)Ni-P めっき (高リンタイプ)

前節において、高リンタイプの無電解 Ni-P めっきが 2017 合金の疲労強度を大幅に低下させることを示した。その要因がめっきによって基材に取り込まれる内在性水素に起因することを明らかにするため、GD-OES 分析および昇温脱離水素分析を行った。低リンタイプめっき材および高リンタイプめっき材の GD-OES による深さ方向分析結果を Fig. 6 に示す。高リンタイプめっき材では、水素が皮膜および素材中に存在し、皮膜と素材の界面で水素が増加している。他方、低リンタイプめっき材の水素は、表面を除き、高リンタイプめっき材のそれよりも減少しており、特に皮膜中の水素は大幅に減少している。これらの結果は、皮膜および素材に存在するの水素が疲労強度の低下と関連していることを示唆している。

Fig. 7 には、未処理材、ダブルジンケート処理材、低リンタイプめっき材および高リンタイプめっき材についての昇温脱離水素分析結果を示す。未処理の 2017 合金では、480°C まで水素放出はほとんど認められなかった。なお、480°C からのピークは、合金内部のマイクロポアなどに強くトラップされた拡散性の弱い分子状水素の脱離に対応するものと考えられる^{6,7)}。また、ダブルジンケート処理材では、350°C 付近で僅かな水素放出ピークが認められた。

一方、未処理材およびダブルジンケート処理材の水素放出が僅かであるのに対し、Ni-P めっき材では、リン含有量にかかわらず水素放出が大幅に増加しており、この結果は、Ni-P めっきによって水素が吸蔵されたことを示している。水素放出ピークについて、低リンタイプめっき材および高リンタイプめっき材ともに 140°C 付近にピークが認められる。なお、140°C 付近に現れ

るピークはアルミニウムの格子間にトラップされた水素であることが示されている⁶⁾。両者のピークを比較すると、高リソタイプめっき材のピーク幅は、低リソタイプめっき材のそれよりも大幅に広がっていることから、高リソタイプめっき材では、140℃付近のピークとは別のピークが重なっていることが推測される。Ni-Pめっき皮膜からの水素放出ピークは80℃付近に現れることが示されており⁸⁾、1つはこのピークと推測される。Fig. 6に示したGD-OES分析において、高リソタイプめっき材の皮膜に多くの水素が存在する結果とも一致している。次に別のピークとして190~240℃にはアルミニウムにおける空孔-水素クラスターに基づく放出ピークが現れることから¹⁶⁾、高リソタイプめっき材では、140℃付近のピークの他にもこれら2つのピークの存在が示唆される。低リソタイプめっき材には現れない空孔-水素クラスターの存在を示す水素放出ピークが疲労強度の低下に深く関与していることが考えられる。

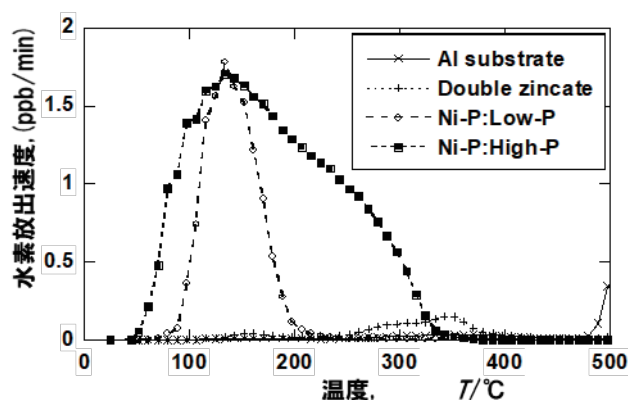


Fig. 7 昇温脱離水素分析結果

最近、水素脆性の要因の一つに以下に示す水素空孔クラスター説が提唱されている⁹⁻¹¹⁾。水素雰囲気中では水素をトラップした空孔が多量に生成され、この空孔-水素クラスターが金属中を動き回り、ボイドを形成し、水素脆性も延性破壊と同様にボイドが起点となって破断に至る。疲労試験では、ボイド等の微細な欠陥が応力集中源となり、疲労強度を低下させる。高リソタイプめっき材での疲労強度の大幅な低下は、めっきによって素材に取り込まれた水素あるいはめっき皮膜から素材に拡散した水素が空孔にトラップされ、水素空孔クラスター説に基づくボイド形成によって引き起こされたと推測される。高リソタイプめっき材の破断に至るまでのサイクル数が最も多い試験片における破断面の起点近傍のSEM像をFig. 8に示す。皮膜直下の起点部に矢印で示した数百nmのボイドが観察された。しかし、低リソタイプめっき材で同様の観察を行ったが、高リソタイプめっき材で観察されたボイドは認められず、前述のボイド形成を支持する結果が得られた。

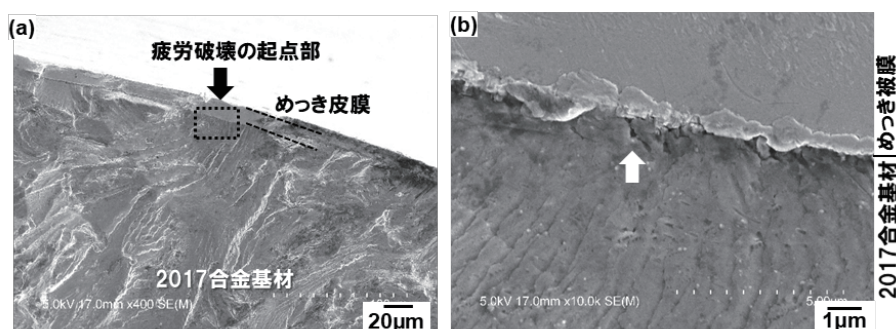


Fig.8 高リンタイプめっき材での破断面のSEM像

(a) 起点部近傍 (b) 起点部拡大

4. まとめ

これまでアルミニウム合金の水素脆性の評価法として、湿潤環境下の SSRT 試験が適用され、7000 系合金では高い水素脆化感受性を示すものの、その他の合金系での水素脆化感受性は低いことが示されている。一方、2017 合金に対して高リンタイプの無電解 Ni-P めっきを行った後、回転曲げ疲労試験を適用することで、めっきに基づく内在性水素によって疲労強度が大幅に低下した。SSRT 試験では、水素脆化の評価がアルミニウム合金の耐力を上回り、塑性域に達するため、延性に富んだアルミニウム合金に対して、それよりも延性が劣る無電解 Ni-P めっきを施した場合、弾性域で皮膜に割れや剥離が生じる。そのためめっきを施しても未処理と同じような結果になる。しかし、疲労試験では、引張強度の 1/2 以下の弾性域で破断するため、破断直前まで皮膜が試験片を覆っており、めっきによる内在性水素がそのまま疲労特性に反映され、疲労強度を低下させる。ここで紹介した 2000 系合金以外にも 5000 系合金、6000 系合金、および 7000 系の高力アルミニウム合金も同様の結果が得られており、アルミニウム合金中の内在性水素による水素脆化を評価する手法として、高リンタイプの無電解 Ni-P めっき材を用いた疲労試験による特性評価が有効な方法であることを明らかにした。

参考文献

- 1) M. Hino, K. Murakami, M. Hiramatsu, K. Chen, A. Saijo and T. Kanadani : Mater. Trans., **46** (2005), 2169-2175.
- 2) 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.
- 3) 一谷幸司小山克己 : Furukawa-Sky Review, No.5 (2009), 20-28.
- 4) M. Hino, Y. Doi, R. Kuwano, Y. Oda and K. Horikawa : Materials Transactions, **62**, (2021) 75-81.
- 5) Y. Hashimoto, M. Hino, Y. Mitooka, K. Murakami and T. Kanadani : Materials Transactions, **57**, (2016). 183-187.

- 6) 堀川敬太郎, 小椋 智, 宮川 唯, 遠藤 剛, 高橋 誠, 小林秀敏 : 軽金属, **66** (2016), 90-95.
- 7) 鹿川隆廣, 伊藤吾朗 : 軽金属, **60** (2010), 433-437.
- 8) T. Takemoto, N. Fukumuro, S. Yae and H. Matsuda : ECS Trans., **33** (21) (2011), 11-15.
- 9) 深井 有 : まてりあ, **50** (2011) 465-472.
- 10) 深井 有 : まてりあ, **50** (2011) 521-528.
- 11) 深井 有 : まてりあ, **51** (2012) 8-16.

II-8 耐水素脆性を向上させる表面処理

広島工業大学 日野 実

1. はじめに

自動車などの輸送機器分野では、CO₂ 排出量削減・低燃費化への対策として、各種部材に対する軽量化が強く求められている。この差し迫った問題に対応するため、軽量材料であるアルミニウム合金の適用が拡大している。特に超々ジュラルミンの名で知られる 7075 アルミニウム合金は、600MPa を超える引張強度を有することから、軽量化効果は極めて大きい。しかし、疲労特性が劣るため、現状、引張疲労負荷が作用する部位への適用は行われておらず¹⁾、疲労特性を向上させることによって適用範囲の拡大が期待できる。

一方、前節において高リンタイプの無電解 Ni-P めっきが 2017-T4 アルミニウム合金の疲労強度を低下させ、その要因がめっきの際にアルミニウム基材に吸蔵される内在性水素に起因することを示した。7075 アルミニウム合金は、湿潤環境下での SSRT 試験においても高い水素脆化感受性を示すため²⁾、めっきに基づく内在性水素が水素脆化を誘引し、疲労強度の低下が懸念される。そこで、本研究では、7075 アルミニウム合金に対して各種無電解 Ni-P めっきを行い、めっきの際に素材に取り込まれる内在性水素が疲労特性に及ぼす影響を明らかにするとともに表面処理による疲労特性の向上を目指す。

2. 実験方法

実験には、Table 1 に化学組成を示す市販の 7075-T6511 アルミニウム合金（10mm φ 棒材，以下、7075 合金と記す）を使用した。前節に示した形状に機械加工を行った後、試験に供した。機械加工後の試験片に対して前節に示す条件に従い、4 種類の無電解 Ni-P めっきを平均膜厚が 10 μm となるよう行った。なお、各種無電解 Ni-P は市販のめっき液（低リンタイプ：KHN-HK，中リンタイプ：KTB-HK，高リンタイプ：FUL-HK，Ni-P-PTFE：FUL-HKPTFE25vol%，上村工業（株）製）を用い、めっき皮膜の密着性を向上させるため、前処理にはダブルジンケート処理を適用した³⁾。得られためっき皮膜の硬さをマイクロビッカース硬さ計によって求めた。めっき前後の試料について、R 部における表面および断面観察を行うとともに、既報⁴⁾に示した回転曲げ疲労試験（回転数 3150rpm（52.5 Hz））を行い、S-N 曲線を求めた。さらに疲労試験後の破断面を SEM 観察した。

Table 1 7075 合金の化学組成（重量%）

元素	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Zr+Ti	Ti	その他	Al
7075-T6511	0.07	0.17	1.8	0.04	2.6	0.21	5.9	0.01	0.01	0.15	残

3. 結果および考察

Fig. 1 には、各種無電解 Ni-P めっき後の R 部表面の SEM 像を示す。めっき皮膜中のリン含有量が異なる低リンタイプ、中リンタイプおよび高リンタイプいずれも平滑な皮膜が形成されており、無電解 Ni-P めっき特有のうねりも観察され、皮膜中のリン含有量の違いによる表面形態への影響は軽微であった。一方、高リンタイプのめっき浴中に PTFE 微粒子を混濁して得られる高リンタイプ+PTFE 複合めっき（以下、Ni-P-PTFE と記す）は、表面に PTFE 微粒子が分散共析しており、PTFE 微粒子を複合化していないめっき皮膜とは大きく異なった。Ni-P-PTFE めっきの断面観察結果を Fig. 2 に示すが、皮膜中にも PTFE 微粒子が均一に分散している。

Table 2 には、各種無電解 Ni-P めっき皮膜の硬さを示す。なお、硬さ測定は皮膜の断面方向より求めている。低リンタイプの硬さは 670HV であり、実験に供しためっき皮膜の中で最も硬く、中リンタイプおよび高リンタイプのそれはそれぞれ 555HV および 550HV で、両者の硬さに大きな差異はない。一方、Ni-P-PTFE のそれは 250HV と全てのめっき皮膜の中で最も軟質であった。これは Fig. 2 に示すように皮膜中に柔らかい PTFE 微粒子が分散共析していることに基づいている。

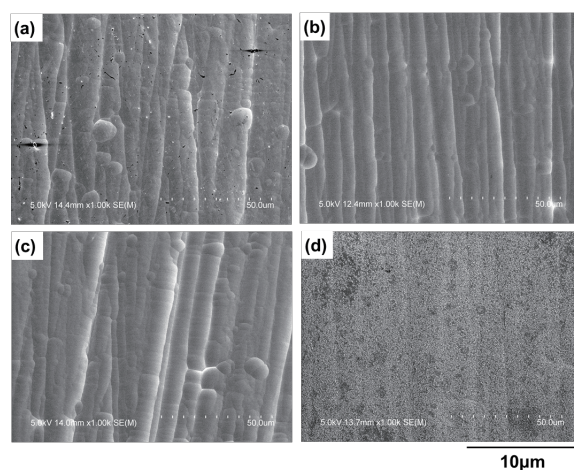


Fig. 1 各種 Ni-P めっき皮膜の SEM 像

(a)低リンタイプ (b)中リンタイプ (c)高リンタイプ (d)高リンタイプ+PTFE

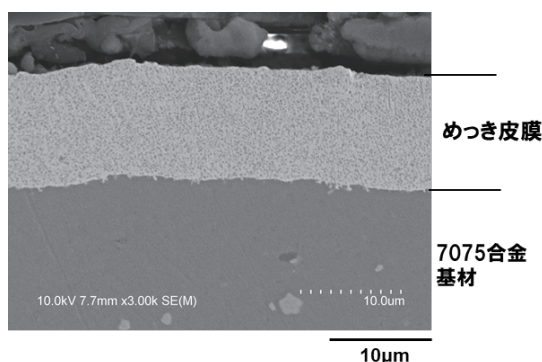


Fig. 2 高リンタイプ+PTFE めっき皮膜の断面 SEM 像

Table 2 各めっき皮膜の硬さ

めっきの種類	硬さ (HV)
無電解Ni-Pめっき (低リンタイプ)	670
無電解Ni-Pめっき (中リンタイプ)	555
無電解Ni-Pめっき (高リンタイプ)	550
無電解Ni-Pめっき (高リンタイプ) +PTFE	250

Table 3 7075-T6511 合金の引張特性

	0.2%耐力 (MPa)	引張強度 (MPa)	伸び (%)
7075合金	564	620	12.2

Fig. 3 には、未処理材ならびに Ni-P-PTFE を除いた各種めっき材の回転曲げ疲労試験から得られた S-N 曲線を示す。低応力域では、回転数が 10^7 回に達しても破断に至らなかったため、その時点で試験を終了し、その時の強度を用いて評価した。未処理材の疲労強度は 230MPa であった。7075 合金の引張特性を Table 3 に示すが、引張強さは 620MPa であり、高強度を有しているが、疲労強度は引張強さの 37.1% であった。

各種 Ni-P めっきを施した 7075 合金材の疲労強度は、めっき皮膜中のリン含有量によって大きく異なった。Ni-P めっき膜の硬さは、リン含有量によって異なるが、いずれも 550HV を超える硬質膜で、靱性も有している。回転曲げ疲労試験では、外周が最大応力となり、通常、外周部の起点から亀裂が進展し、破断に至る。そのため、表面に硬質膜を施し、亀裂の発生を抑制することで疲労強度の向上が図られている⁵⁾。低リンタイプの Ni-P めっき材の疲労強度は 270MPa であり、未処理材のそれよりも 40MPa 程度向上した。このように低リンタイプのめっき膜は疲労強度の向上に対して効果的であった。一方、中リンタイプの Ni-P めっき材の疲労強度は、190MPa であり、未処理材のそれよりも 40MPa 程度低下し、中リンタイプの Ni-P めっき膜が疲労強度に悪影響を及ぼすことがわかった。さらに高リンタイプの Ni-P めっき材の疲労強度は 40MPa であり、未処理材と比較し、大幅に低下し、これらの結果は、前節の 2017 合金のそれと同じ傾向であった。中リンタイプおよび高リンタイプのめっき皮膜はともに基材の 7075 合金よりも硬質であり、通常であれば低リンタイプ材と同様、疲労強度の向上が見込まれる⁵⁾。しかし、硬質なめっきを施したにもかかわらず疲労強度が低下した要因として、めっきの際に基材に吸蔵される水素が関わっていることが推測される⁶⁾。これまでに基材を高強度鋼とし、本実験で用いたリン含有量の異なる無電解 Ni-P めっきによる水素脆化の影響を三点曲げ SSRT 試験により調べた

結果，低リンタイプの水素脆化度は中リンタイプおよび高リンタイプのそれよりも低いことが判明しており⁷⁾，本実験での疲労試験結果と一致している。

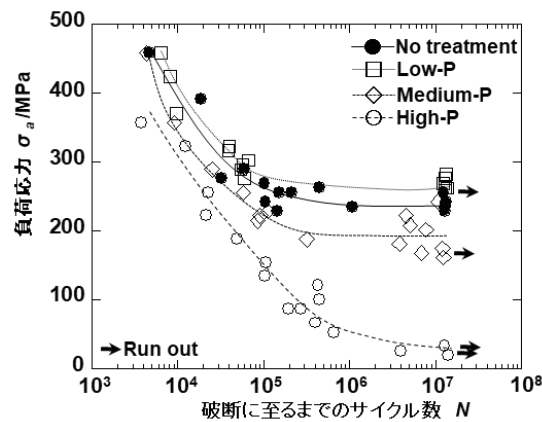


Fig. 3 疲労試験による未処理および各種Ni-Pめっき材のS-N曲線

Fig. 4には，未処理材，高リンタイプのNi-Pめっき材およびその皮膜中にPTFE微粒子を複合化したNi-P-PTFE材のS-N曲線を示す。Ni-P-PTFE材の疲労強度は160MPaであり，PTFE微粒子の複合化により，高リンタイプのNi-Pめっき材のそれと比較し，120MPaも向上した。PTFEは樹脂材料であり，Ni-Pめっき膜よりも遙かに軟質であるため，めっき皮膜中にPTFE微粒子を複合化させた場合，Table 2に示すようにめっき皮膜の硬さは複合化しない皮膜よりも1/2以下に軟化する。そのため，PTFE微粒子の複合化は疲労強度に対して悪影響を及ぼすことが予想されたが，逆の結果であった。この要因を考察すると，高強度鋼に対する亜鉛めっきは水素脆化を誘引することは広く知られているが，一方，亜鉛めっき膜中にシリカ微粒子を複合化させることによってシリカ微粒子が水素の放出パスとして作用し，水素脆化を抑制することが明らかになっている⁸⁾。Ni-P-PTFE複合めっきも同様に複合化させたPTFE微粒子が水素の放出パスとなることで水素による疲労強度の低下を抑制しているものと推測される。

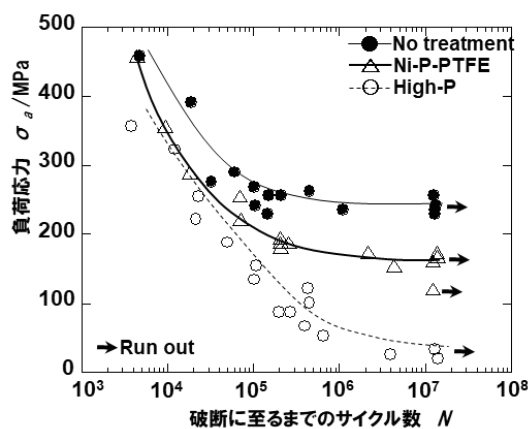


Fig. 4 疲労試験による各試料のS-N曲線

高リンタイプの Ni-P めっきが疲労強度を大幅に低下させることが判明したが、その要因を明らかにするため、疲労試験後の破断面の SEM 観察を行った。Fig. 5 には、高リンタイプの Ni-P めっき材およびその皮膜中に PTFE 微粒子を複合化させた Ni-P-PTFE 材の破断に至るまでのサイクル数が最も多い試験片について、破断面の起点側および起点付近の SEM 像を示す。高リンタイプの破面では、破線で囲んだ起点部でのめっき皮膜直下に数百 nm のポイドが観察される。一方、皮膜中に PTFE 微粒子を複合化させた Ni-P-PTFE 材の破面では、起点部でのめっき皮膜直下では高リンタイプで認められたポイドは観察されなかった。高リンタイプの Ni-P めっき材の疲労強度が 40MPa と大幅に低下したが、ポイド形成による応力集中によって疲労強度が 200MPa 以上も低下したことが推測される。なお、ポイド形成に関する考察は前節の 2017 合金と同様である。

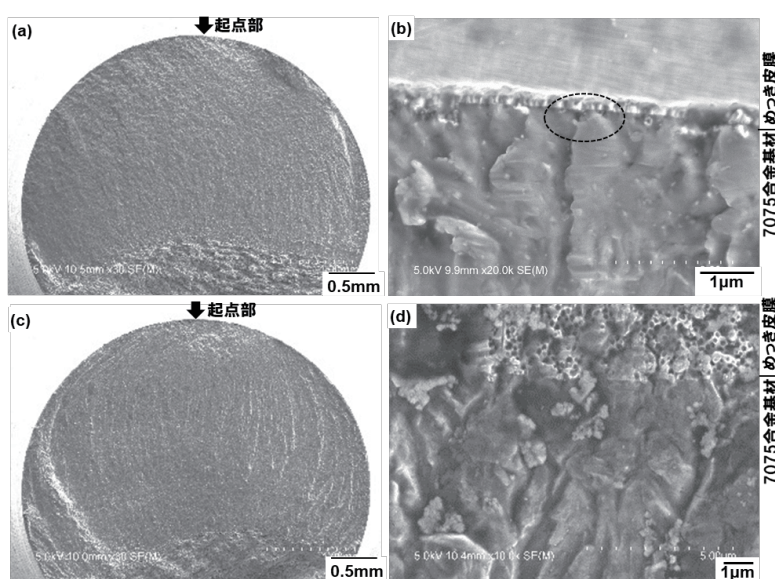


Fig. 5 高リンタイプめっき材および高リンタイプ+PTFE めっき材の破断面の SEM 像

- (a) 高リンタイプめっき材起点部近傍 (b) 高リンタイプめっき材起点部拡大
(c) 高リンタイプ+PTFE めっき材起点部近傍 (d) 高リンタイプ+PTFE めっき材起点部拡大

4. まとめ

7075 アルミニウム合金について、疲労特性に及ぼす各種無電解 Ni-P めっきの影響を検討した結果、めっき皮膜中のリン含有量によって疲労強度は大きく異なることが明らかになった。低リンタイプの Ni-P めっき材の疲労強度は、未処理材のそれより 40MPa 程度向上し、A7075 合金の疲労強度向上に有益な手法であることが判明した。一方、高リンタイプの Ni-P めっき材の疲労強度は、未処理材のそれよりも大幅に低下し、中リンタイプの Ni-P めっき材も未処理材と比較し、40MPa 程度低下した。この要因として、めっきの際に吸蔵された水素が水素空孔クラスター

説に基づきボイドを形成し、ボイドを起点とした応力集中によって疲労強度が低下したものと推測した。なお、高リンタイプのNi-PめっきにPTFE微粒子を複合化させた皮膜では、皮膜中のPTFE微粒子が水素の放出パスとなることでボイドの形成が抑制され、PTFE微粒子を複合化しないめっき材よりも疲労強度が大幅に向上した。そのためPTFE以外のセラミックなどの硬質な無機微粒子の複合化によって水素脆化を抑制し、疲労特性の向上が期待できる。

参考文献

- 1) 山田隆一, 伊藤吾郎, 車田 亮, 中井 学: 日本金属学会誌, **80** (2016).
- 2) 一谷幸司, 小山克己: Furukawa-Sky Review, No. 5 (2009), 20-28.
- 3) M. Hino, K. Murakami, M. Hiramatsu, K. Chen, A. Saijo and T. Kanadani: Mater. Trans., **46** (2005), 2169-2175.
- 4) Y. Hashimoto, M. Hino, Y. Mitooka, K. Murakami and T. Kanadani: Materials Transactions, **57**, (2016). 183-187.
- 5) E. S. Puchi Cabrera, C. Villalobos Gutierrez, I. Irausquin, J. La Barbera Sosa and G. Mesmacque: Int. J. Fatigue, **28** (2006) 1854-1866.
- 6) 永田教人, 金谷輝人, 平岡隼人, 福原 実, 村上浩二, 日野 実: 日本金属学会誌, **77** (2013), 575-579.
- 7) M. Hino, Y. Doi, R. Kuwano, Y. Oda and K. Horikawa: Mater. Trans., **62** (2021), 75-81.
- 8) 平松 実, 助台栄一, 川崎仁士, 中山 豊: 金属表面技術, **39** (1988), 404-409.

II-9 無電解 Ni-P めっきによってアルミニウム合金中に侵入した水素の解析

兵庫県立大学 福室直樹

1. はじめに

電気化学的な金属膜形成法であるめっきは一般に水溶液中で行われ、得られるめっき膜に水素が共析することがある。これは、めっきの副反応である水素イオンや水のカソード還元による水素原子の生成が原因である。生成した水素原子の多くは水素分子となって気泡として溶液側に移動し、めっき膜に侵入する水素原子の量はわずかである。このわずかな量の水素が、めっき膜にボイド、膨れやクラックを発生させたり、素地側に移動して金属材料、特に鉄鋼材料の水素脆化を引き起こしたりするなどの大きな影響を及ぼすことが知られている¹⁾⁻⁵⁾。著者等はめっき膜中に共析した水素の存在状態とそれが膜の構造と物性に与える影響について昇温脱離スペクトル(TDS)、X線回折(XRD)および透過電子顕微鏡(TEM)を用いて長年研究しており、これまでにLSIの微細配線形成に用いられる電解銅めっき膜で見られる室温粒成長が空孔-水素クラスターとして存在する水素の脱離とともに進行することなどを明らかにしてきた^{6), 7)}。

アルミニウム合金の中で最高クラスの強度を持つ超々ジュラルミン(7075合金)は機械部品や構造材料に用いられているが、耐食性が低いため陽極酸化やめっき等の表面処理が行われている。アルミニウム合金上へのめっきとしては無電解Ni-P合金めっきが多く行われているが、めっきの際にアルミニウム合金中に侵入した水素によって疲労強度が低下することが報告されている⁸⁾。無電解Ni-Pめっき膜はP含有率によって構造と物性が異なり、低リン(4 mass%P以下)、中リン(8~9 mass%P)および高リン(12 mass%P以上)の三つのタイプ(正確にはこれに中低リン(6~8 mass%P)と中高リン(10~11 mass%P)を含めた五つのタイプに分類されている)に大別され、それぞれの用途で使い分けられている⁹⁾⁻¹¹⁾。電解でも無電解でもNi-Pめっき膜はP含有率の増加とともに結晶粒が小さくなり、中リン(8~9 mass%P)から微結晶とアモルファスが混在し、高リン(12 mass%P以上)ではアモルファスになることが知られている⁹⁾⁻¹²⁾。

そこで本研究では、無電解Ni-P合金めっきによる7075合金中への水素侵入に及ぼすP含有率の影響を調べるとともに、7075合金中に侵入した水素の存在状態を解析した。

2. 実験方法

7075-T6の試験片(5×20×1 mm)を市販の薬液を用いて洗浄し、表面酸化膜をエッチングにより除去した後、ダブルジンケート処理によって亜鉛微粒子を置換析出させた。その上に市販のめっき液を使用して、P含有率の異なる無電解Ni-P合金めっき膜を形成した。Ni-P膜の一部を硝酸に溶解し、ICP発光分光分析(日立ハイテクサイエンス, PS7800)によってP含有量を定量した。Ni-P膜/7075合金界面の構造をTEM(JEOL, JEM-2100)により加速電圧200 kVで観察した。

TEM 観察用の試料はウルトラマイクロトーム (Leica, Ultracut-UCT) によりダイヤモンドナイフで試料断面の超薄切片 (厚さ 20~50 nm) を切削して作製した。グロー放電発光分光分析 (GDOES, Horiba JY-5000RF) により Ni-P 膜表面から 7075 合金表層部までの深さ方向の元素分析を行って、水素の分布状態を調べた。四重極型質量分析計 (Q-Mass, キヤノンアネルバ M-210QA-TDM) を検出器とする TDS により、 10^{-5} Pa 台の真空中で昇温速度を 100 K h^{-1} として室温から 527°C の範囲でめっき前後の 7075 合金の水素熱脱離スペクトルを測定し、水素の存在状態を解析した。

3. 結果および考察

ICP 発光分光分析による無電解 Ni-P めっき膜中の P 含有率分析の結果から、低リンタイプのめっき浴からは Ni-5.7 mass%P の中低リンタイプの膜が得られ、高リンタイプのめっき浴からは 12.1 mass%P の高リンタイプの膜が得られたことがわかった。Fig. 1 に無電解 Ni-P めっき後の 7075 合金の断面 TEM 像と制限視野電子回折図形 (SAED) を示す¹³⁾。中低リンタイプ (5.7 mass%P) の Ni-P 膜 (以下, 中低 P 膜) は数十 nm の結晶粒からなる微細粒組織であった。一方, 高リンタイプ (12.1 mass%P) の膜 (以下, 高 P 膜) は SAED がハローパターンを示し, 結晶粒のコントラストが見られないアモルファスであった。

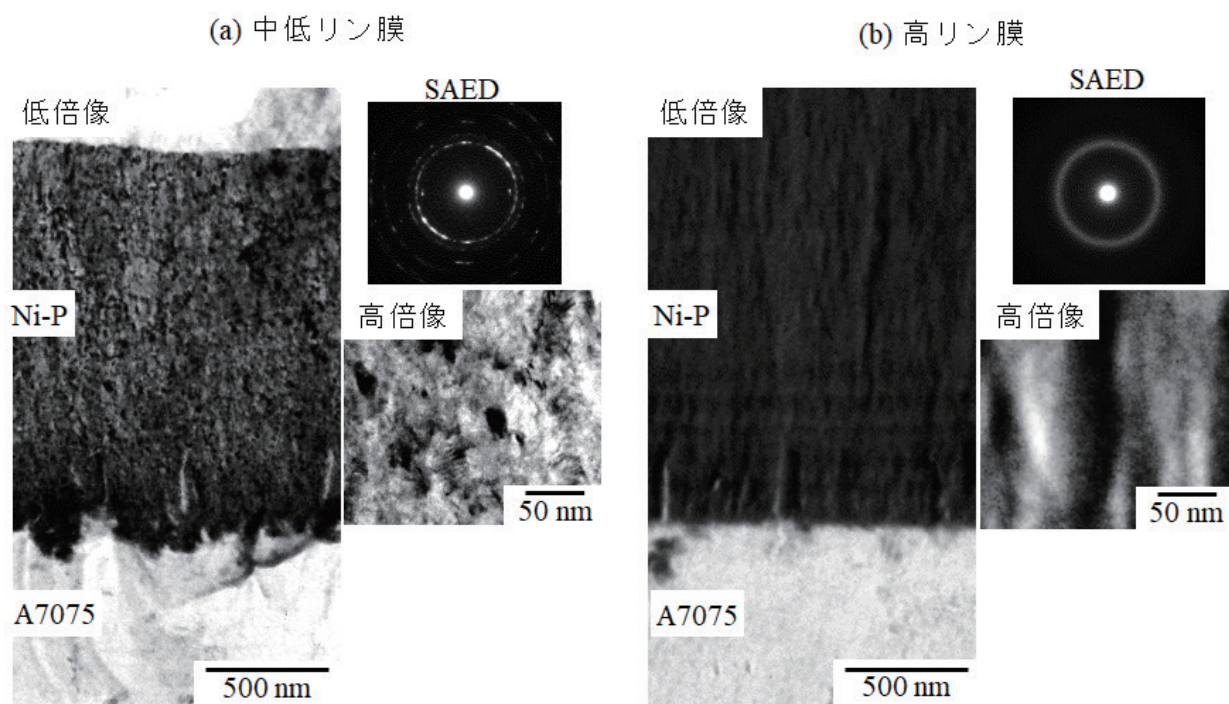


Fig. 1 無電解 Ni-P めっき後の 7075 合金の断面 TEM 像と制限視野電子回折図形 (SAED)¹³⁾

(a) 中低リンタイプ (5.7 mass%P), (b) 高リンタイプ (12.1 mass%P)

Fig. 2 に中低 P 膜および高 P 膜を形成した 7075 合金の GDOES プロファイルを示す¹³⁾。中低 P 膜と高 P 膜のいずれも水素(H)の発光強度(30 倍に拡大して表示)は、Ni-P 膜の表面付近と Ni-P 膜と 7075 合金の界面付近で高くなっており、Ni-P 膜の範囲では高 P 膜の方が高くなっていました。Ni-P 膜の表面では炭素(C)の強度が高くなっていることから、表面に残存しためっき液の成分である錯化剤や添加剤などの有機物に含まれる水素の他に、吸着水に起因する水素が検出されて水素の強度が高くなったと考えられる¹⁴⁾。また、Ni-P 膜と 7075 合金の界面付近については、微結晶の中低 P 膜およびアモルファスの高 P 膜と粗大な結晶粒の 7075 合金との格子不整合界面、およびポイドにトラップされた水素が検出されたと考えられる。めっき後の 7075 合金表面層の水素の発光強度はめっき前よりも高くなっていました。

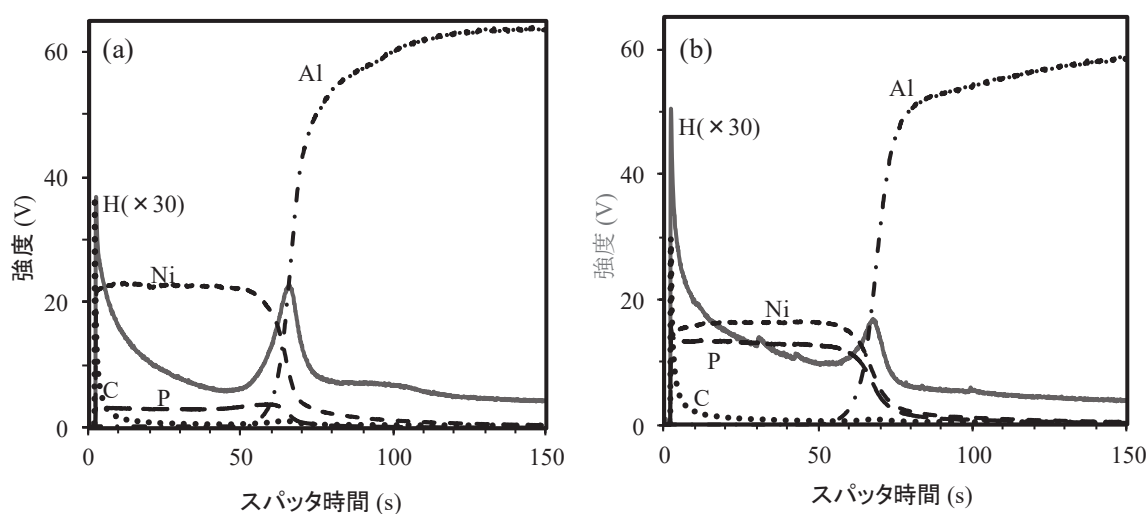


Fig. 2 無電解 Ni-P めっき膜/7075 合金の GDOES プロファイル¹³⁾

(a) 中低リン膜/7075 合金 (b) 高リン膜/7075 合金

Fig. 3 に無電解 Ni-P めっき前後の 7075 合金の水素熱脱離スペクトルを示す¹³⁾。縦軸($-dn/dT$)は、試料表面から脱離した単位面積当たりの水素の量 n を一定の速度で昇温した温度 T で微分した値、すなわち試料からの水素の脱離速度($\text{H}_2 \text{ mol cm}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)を示している。未処理の 7075 合金については 350°C 付近まで水素の脱離は観察されず、 430°C 付近に大きな脱離ピークが現れているが、試験片によって 400°C よりも高温側に現れる脱離ピークの数と強度は異なった (Fig. 3(a))。このようなアルミニウム合金の再結晶温度よりも高温で脱離する水素は、マイクロポア内に存在する分子状水素に起因すると報告されている^{15), 16)}。無電解 Ni-P めっき後の 7075 合金については、中低 P 膜と高 P 膜のいずれも 130°C 付近に顕著な脱離ピークが見られ、 $200\sim 350^\circ\text{C}$ の範囲にも水素の脱離が見られた。この水素熱脱離スペクトルには Ni-P 膜から脱離した水素も含まれるため、水素をほとんど固溶しない銅板上に形成した無電解 Ni-P めっき膜の水素熱脱離

スペクトル (Fig. 3(b)) と比較した。結晶質の中低P膜で110°C付近に見られるなだらかな脱離ピークは、高温高水素圧処理したNi試料およびNi電析膜に見られる格子間水素の脱離ピークとほぼ一致し、230~520°Cの範囲の水素脱離はNi結晶粒内の空孔-水素クラスターの分解および粒界にトラップされた水素の脱離に対応する¹⁷⁾⁻¹⁹⁾。一方、高P膜で70°C付近に脱離ピークが見られるが、この脱離ピークは電解めっきで作製したアモルファスの高P膜にも見られ^{7), 17)}、室温で放置すると徐々に強度が低下して消失する。これについては、アモルファス相中の不規則に配列したNi原子とP原子の間に水素原子が不安定な状態でトラップされていると考えられる²⁰⁾。これらの銅板上のNi-P膜に比べると、Ni-Pめっき後の7075合金に見られる脱離ピークは高温側であり、広い温度範囲でスペクトルの強度が高くなっていることから、これらの脱離スペクトルのほとんどはNi-P膜を通して7075合金中に侵入した水素の脱離に起因すると言える。脱離した水素の量は高P膜を形成した7075合金の方がわずかに多かった。これについてはアモルファスの高P膜には室温で拡散しやすい不安定な水素が多く存在するためであると考えている。7075合金中に侵入した水素について、130°C付近の顕著なピークはアルミニウム母相の格子間にトラップされた水素、200~240°Cの範囲は空孔-水素クラスターとして存在する水素の脱離に起因すると考えられる^{21), 22)}。そして240~350°Cは粒界にトラップされた水素、400~520°Cは析出物とアルミニウム母相との界面にトラップされた水素の脱離に起因すると考えられる^{21, 23)}。無電解Ni-Pめっき後に見られるアルミニウム合金の疲労強度の低下について詳細な機構は解明されていないが、めっき膜を通してアルミニウム合金中に水素が侵入することは明らかであり、アルミニウム合金中の様々なトラップサイトに存在する水素が脆化を引き起こす原因となることが示唆された。

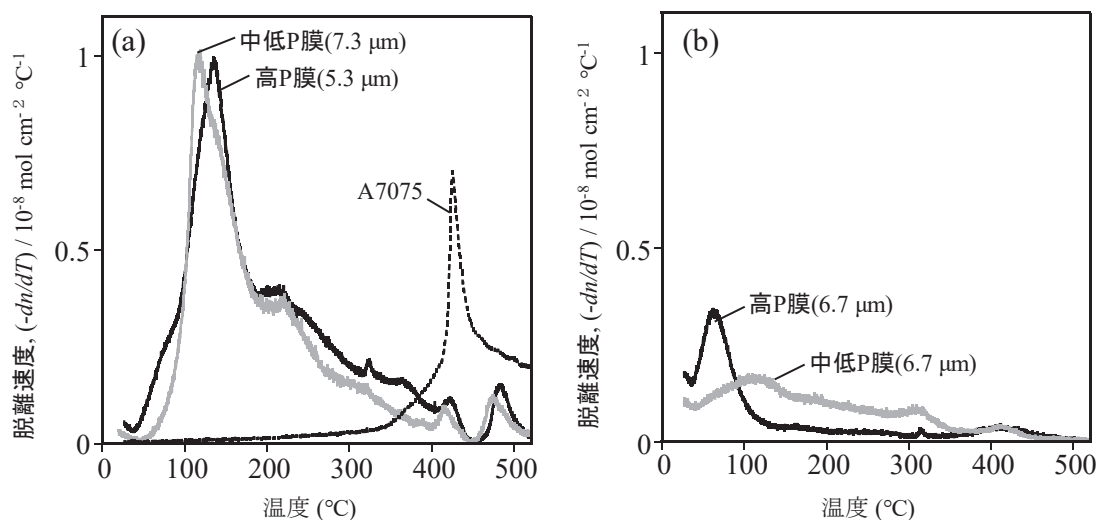


Fig. 3 無電解Ni-Pめっき後の7075合金と銅板の水素熱脱離スペクトル,
(a) Ni-P膜/7075合金, (b) Ni-P膜/銅板

4. まとめ

7075 合金上の無電解 Ni-P めっき膜の構造は P 含有率によって異なり、中低リンタイプ (5.7 mass%P) の膜は数十 nm の結晶粒からなる微細粒組織であり、高リンタイプ (12.1 mass%P) の膜はアモルファスであった。無電解 Ni-P めっき膜の析出過程で発生して膜中に共析する水素の存在状態は P 含有率による膜構造の違いによって異なり、微結晶組織の中低リンタイプの膜中では格子間、空孔および粒界に水素がトラップされていた。一方、アモルファスの高リンタイプの膜では不規則に配列した Ni 原子と P 原子の間に多量の水素が室温で拡散するような不安定な状態でトラップされていた。無電解 Ni-P めっきの析出過程では P 含有率に関係なく膜を通して 7075 合金中に水素が侵入し、Ni-P 膜と 7075 合金との界面に多量の水素がトラップされていることがわかった。7075 合金中に侵入した水素は、アルミニウム母相の格子間、空孔、粒界、および析出物とアルミニウム母相との界面にトラップされていることが示唆され、水素の多くはアルミニウム母相の格子間に存在した。無電解 Ni-P めっきの過程で水素の発生量とアルミニウム合金中への侵入量を低減することは困難であるため、アルミニウム合金中に侵入した水素の放出が可能な表面に仕上げるのが高精度表面改質による耐水素脆性の改善につながると考えられる。

参考文献

- 1) Ch. J. Raub: *Plat. Surf. Finish.*, **80** (9) (1993), 30-38. (訳 : 大森 隆 : 表面科学, **15** (1994), 630-636.)
- 2) E. Graebner, Y. Okinaka: *J. Appl. Phys.*, **60** (1986), 36-39.
- 3) X. C. Ren, Q. J. Zhou, G. B. Shan, W. Y. Chu, J. X. Li, Y. J. Su, L. J. Qiao: *Metall. Mater. Trans. A*, **39** (2008), 87-97.
- 4) 日野 実, 土居悠帆, 桑野亮一, 小田幸典, 堀川敬太郎 : 日本金属学会誌, **84** (2020), 80-86.
- 5) 日野 実, 今村勇斗, 今井田至世, 石井 颯, 浅下秀昭, 安井治之, 鷹合滋樹, 堀川敬太郎 : 表面技術, **70** (2019), 110-114.
- 6) 福室直樹, 八重真治, 松田 均, 深井 有 : 表面技術, **63** (2012), 222-226.
- 7) 福室直樹, 八重真治 : 表面技術, **71** (2020), 314-322.
- 8) 戸竜太, 桑野亮一, 日野 実, 村山敬祐, 黒坂成吾, 小田幸典, 堀川敬太郎, 金谷輝人 : 日本金属学会誌, **84** (2020) 74-79.
- 9) 電気鍍金研究会編 : 無電解めっき, 日刊工業新聞社, (2014), 23-28.
- 10) 黒坂成吾, 佐藤 誠 : 表面技術, **65** (2014), 118-122.
- 11) 岡博幸 : 表面技術, **53** (2002), 7-14.
- 12) 伊藤 清, 王 峰, 渡辺 徹 ; 日本金属学会誌, **65** (2001), 495-501.
- 13) 福室直樹, 澤田康平, 八重真治 : 投稿予定

- 14) K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood: Surf. Interface Anal., **29** (2000), 151-154.
- 15) 海老原健一, 山口正剛, 都留 智仁, 板倉 充洋 : 軽金属, **68** (2018), 596-602.
- 16) T. Izumi and I. Goroh: Mater. Trans. **52** (2011), 130-134.
- 17) T. Takemoto, N. Fukumuro, S. Yae and H. Matsuda: ECS Trans., **33** (21) (2011), 11-15.
- 18) 深井 有 : まてりあ, **50** (2011), 465-472.
- 19) Y. Fukai, M. Mizutani, S. Yokota, M. Kanazawa, Y. Miura, and T. Watanabe: J. Alloy. Comp. **356-357** (2003), 270-273.
- 20) 阿部哲郎, 荒木健, 田中一英 : 日本金属学会誌, **53** (1989), 635-642.
- 21) 堀川敬太郎, 小椋 智, 宮川 唯, 遠藤 剛, 高橋 誠, 小林秀敏 : 軽金属, **66** (2016), 90-95.
- 22) 鈴木啓史 : 軽金属, **68** (2018), 581-587.
- 23) 永野隆敏, 篠嶋 妥, 伊藤吾朗 : 軽金属, **66** (2016), 339-344.

著者	論文表題	投稿雑誌名	巻	号	頁	年
Keitaro Horikawa, Takuya matsubara, Hidetoshi Kobayashi	Hydrogen charging of Al-Mg-Si-based alloys by friction in water and its effect on tensile properties	Materials Science & Engineering A	764	9	138199	2019
堀川敬太郎 小林秀敏	純アルミニウムの水中表面摩擦による水素侵入およびその引張特性に及ぼす影響	日本金属学会誌	84	3	68-73	2020
Keitaro Horikawa, Hidetoshi Kobayashi	Hydrogen Charging of Aluminum using Friction in Water	Journal of Visualized Experiments	155	e60711	1-7	January 2020
堀川敬太郎 谷山真希 小林秀敏	高純度アルミニウム板材に生ずるブリスタの形態観察	軽金属	70	9	432-434	2020
Keitaro Horikawa, Michiko Arayama, Hidetoshi Kobayashi	Quantitative Detection of Hydrogen Gas Release during Slow Strain Rate Testing in Aluminum Alloys	Materials Science Forum	1016		568-573	2021
Keitaro Horikawa	Quantitative monitoring of the enviromental hydrogen embrittlement of Al-Zn-Mg-based aluminum alloys via dynamic hydrogen detection and digital image correlation	Scripta Materialia	199		113853	2021
鎌田英樹、谷垣健一、 日野 実、福室直樹、 堀川敬太郎	無電解Ni-Pめっき処理した6061-T6アルミニウム合金の引張特性に及ぼす水素の影響	軽金属	71	5	201-207	2021
城戸竜太、桑野亮一、 日野 実、村山敬祐、 小田幸典、堀川敬太郎 金谷輝人	A5052-H14およびA2017-T4アルミニウム合金の疲労特性に及ぼす表面処理の影響	日本金属学会誌	84	3	74-79	2020
日野 実、土井悠帆、 桑野亮一、小田幸典、 堀川敬太郎	無電解Ni-Pめっきによる高強度鋼の水素脆性に及ぼすP含有量の影響	日本金属学会誌	84	3	80-86	2020
日野 実、向井駿介、 島田丈寛、岡田孝輝、 堀川敬太郎	硫酸浴から各種亜鉛系めっきされた高強度鋼の水素脆性に及ぼすベーキングの効果	日本金属学会誌	84	3	87-91	2020

著者	論文表題	投稿雑誌名	巻	号	頁	年
Ryota Kido, Ryoichi Kuwano, Makoto Hino, Keisuke Murayama, Seigo Kurosaka, Yukinori Oda, Keitaro Horikawa and Teruto Kanadani	Effects of Surface Treatment on Fatigue Property of A5052- H14 and A2017-T4 Aluminum Alloys	The Japan Institute of Metals and Materials	62	1	69-74	2020
Makoto Hino, Yuhō Doi, Ryoichi Kuwano, Yukinori Oda and Keitaro Horikawa	Effect of Phosphorus Content on Hydrogen Embrittlement for High Strength Steel Treated with Electroless Ni-P Planting	The Japan Institute of Metals and Materials	62	1	75-81	2020
Makoto Hino, Shunsuke Mukai, Takehiro Shimada, Koki Okada and Keitaro Horikawa	Effect of Baking on Hydrogen Embrittlement for High Strength Steel Treated with Various Zinc Based Electroplating from a Sulfate Bath	The Japan Institute of Metals and Materials	61	12	2302- 2306	2020
Makoto Hino, Shunsuke Mukai, Takehiro Shimada, Koki Okada and Keitaro Horikawa	Inferences of Baking Time on Hydrogen Embrittlement for High Strength Steel Treated with Various Zinc Based Electroplating	Materials Science Forum	1016		156-161	2021
堀川敬太郎	アルミニウム表面から侵入す る水素と合金の脆化特性	表面技術	71	5	330-335	2020
堀川敬太郎	構造金属材料の表面から放出 される水素の検出法	UYEMURA TECHNICAL REPORTS	79		3 - 9	2020
日野 実、平松 実、 堀川敬太郎	Zn系めっきによる高強度鋼の 水素脆性	表面技術	71	5	323-329	2020
福室直樹、八重真治	電気化学反応によって金属中 に侵入した水素の存在状態と その影響	表面技術	71	5	314-322	2020

III. 謝辭

謝 辞

本研究は、軽金属奨学会・統合的先端研究（2019～2020年度）として公益財団法人軽金属奨学会に採択いただきました。同公益財団法人からの多大な研究助成に対して、心から御礼を申し上げます。

本研究は、大阪大学、広島工業大学、兵庫県立大学、3つの研究機関の間での共同研究として行われました。研究の遂行においては、研究期間中に新型コロナウイルス感染症による世界的なパンデミックに遭遇し、対面での共同実験や打ち合わせ機会が失われるなど、共同研究の遂行にも幾ばくかの影響がありました。その中において研究代表者の所属研究室の大学院生、学部学生であった、井藤匡志君、鋤田英樹君、菅原卓馬君、荒山倫子さんほか、多くの学生からの多くの実験協力を得ました。水素分析の改良などについては、NISSHA-FISの水落聡士様、田中克之様のご協力をいただきました。高速変形装置を使った実験に関しては、大阪大学小林秀敏名誉教授、大阪大学谷垣健一助教のご指導およびご協力をいただきました。関係いただいた皆様に対しまして、ここに記して謝意を表します。

最後に、公益財団法人軽金属奨学会の今後ますますのご発展を祈念します。

令和3年7月

研究代表者

大阪大学大学院 基礎工学研究科 堀川敬太郎
広島工業大学工学部 機械システム工学科 日野実
兵庫県立大学大学院 工学研究科 福室直樹