表面改質手法に基づくアルミニウム合金の水素脆化感受性の改善
— 軽金属奨学会令和元年度統合的先端研究の成果 —[†]堀川 敬太郎^{1*}・日野 実²・福室 直樹³Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 71, No. 10 (2021), 456-465
© 2021 The Japan Institute of Light MetalsImprovement of resistance for hydrogen embrittlement sensitivity
in aluminum alloys by means of surface modification[†]Keitaro HORIKAWA^{1*}, Makoto HINO² and Naoki FUKUMURO³**Keywords:** *electroless plating; hydrogen embrittlement; mechanical properties; hydrogen absorption; surface modification*

1. はじめに

近い将来の脱炭素社会の実現を見据えて、水素を2次エネルギーとして活用する動きが活発化していることから、水素の貯蔵・運搬・利用の各工程において構造金属材料と水素との接触の機会が今後増えと予想される¹⁾。一方で、水素環境で優れた機械的特性を発揮する軽量金属材料の開発も急務の課題となっている。代表的な軽量金属材料であるアルミニウム合金の表面には安定な不動態酸化膜が存在するため、環境からの水素侵入が効果的に抑制されており、鉄鋼材料等と比べて環境由来の水素脆性に対して高い耐性をもつ構造金属材料として位置づけられている。

しかしながら、アルミニウム合金においても合金表面を不動態皮膜のない状態にすると、大気雰囲気中に含まれる極微量の水蒸気成分とアルミニウム新生面とが化学反応し、アルミニウム表面で水素が発生することが報告されている^{2),3)}。7000系の高強度アルミニウム合金の大気環境で生じる環境水素脆化は、大気中に含まれる水蒸気と塑性変形で露出したアルミニウム新生面との間の化学反応で生じた極微量の水素原子の一部が材料中に侵入して生じる現象であることが、湿潤大気環境における低ひずみ速度引張試験法 (Slow Strain Rate Testing, SSRT) により明らかにされている⁴⁾⁻⁷⁾。

アルミニウム合金の環境水素に由来する脆化を抑制するためには、表面改質により合金新生面と水分との反応を遮断することが鍵になると考えられる。またその表面改質を行った

際に合金中に吸収される内在水素の影響を評価することも同時に重要である。公益財団法人軽金属奨学会の研究助成事業である今回の統合的先端研究では、表面改質法や水素の評価に関する研究実績のある大阪大学 (グループA)、広島工業大学 (グループB)、兵庫県立大学 (グループC) の3つの研究グループが結束し、水素脆性の抑制に対して効果的なアルミニウム合金の表面処理のあり方を得られた結果をもとに統合的に議論した。

本稿において、グループAではまず基礎的な立場からアルミニウム表面からの水素侵入に対する不動態酸化膜の役割を調査した。また新たに動的定量水素計測システムを考案し、不動態酸化膜が不安定化した際に生じる7075アルミニウム合金の環境脆性の発生機構を評価した。その後、不動態酸化膜を異種元素に置換する無電解Ni-Pめっきによる表面改質手法を用いて、6061アルミニウム合金の水素脆性に及ぼす影響を調査した。グループBでは、内在水素に由来して発生する2017および7075アルミニウム合金の水素脆性の抑制につながる無電解Ni-Pめっきを用いた表面改質について、回転曲げ疲労試験の結果を中心に得られた結果を紹介する。グループCでは、無電解Ni-Pめっき膜のP含有率による微細構造の違いが7075合金中への水素の侵入に及ぼす影響、および7075合金中に侵入した水素の存在状態について、透過電子顕微鏡 (TEM)、グロー放電発光分光分析 (GDOES)、および昇温脱離スペクトル (TDS) を活用して解析した結果を紹介する。

¹ 大阪大学大学院基礎工学研究科 機能創成専攻 (〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3) Department of Mechanical Science and Bioengineering, Graduate School of Engineering Science, Osaka University (1-3, Machikaneyama, Toyonaka, Osaka, 560-8531)

² 広島工業大学大学院 工学系研究科 機械システム工学専攻 (広島市) Department of Mechanical System, Graduate School of Engineering, Hiroshima Institute of Technology (Hiroshima-shi, Hiroshima)

³ 兵庫県立大学大学院工学研究科 化学工学専攻 (姫路市) Department of Chemical Engineering and Materials Science, Graduate School of Engineering, University of Hyogo (Himeji-shi, Hyogo)

* 責任著者 E-mail : horikawa@me.es.osaka-u.ac.jp

受付日 : 2021年6月21日 受理日 : 2021年8月19日

2. 表面改質による水素侵入，環境水素脆性の評価（グループA）

2.1 純アルミニウムの中表面摩擦による水素侵入⁸⁾

アルミニウム表面を水中で連続的に摩擦させる反応容器と発生水素の検出システムの模式図⁸⁾を図1に示す。ガラス容器（内径φ84 mm，深さ90 mm）の内側底部に#2000の耐水研磨紙（SiC）を接着し，その容器に蒸留水を100 ml注入した。均質な摩擦を行うために，板状試験片（厚さ1 mm）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，試験片が攪拌子の底面になるように配置した。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（φ6 mm）を設けた。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20 ml/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タスターラーを用いて攪拌子を定速度（60～240 rpm）で1 h回転させた。

攪拌子の回転速度を変えて1 h水中摩擦を行った99%純度アルミニウム試験片のガスクロマトグラフによる昇温脱離分析（TDA）の結果（昇温速度：600°C/h）を図2に示す。摩擦

図1 水中摩擦による水素発生・吸蔵システム

図2 水中摩擦を行ったアルミニウムの昇温脱離分析

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大きく増加しており，不動態酸化膜が除去されたアルミニウム表面からは水分との反応により多量の水素が発生し，一部はアルミニウム中に吸蔵される。水中摩擦を行った試料においては，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認められる。

回転速度240 rpmで1 h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図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（1）のアレニウスプロットにより求めた第1ピークと第2ピークからの水素脱離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。

図4に示すように水中摩擦を行ってから2日後の引張試験において，強度への影響は見られないものの，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^{14), 15)}と同様に破断時に

図3 アルミニウムの昇温脱離分析に及ぼす昇温速度の影響（水中摩擦：240 rpm-1 h）

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図5で示した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^{16), 17)}され、破断ひずみの低下を生じたと推定される。

2.2 表面の環境水素脆性に関与する発生水素の動的定量計測システムの開発¹⁸⁾

開発した動的水素定量システムの模式図¹⁸⁾を図6に示す。板状の試験片を密閉できる円柱型容器(φ35 mm, 高さ135 mm)には、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(30 mm×40 mm)を設けてある。円柱容器はガスの導入と排出ができる2つのポート(φ6 mm)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されている。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1 mL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

図4 水中摩擦で水素を吸蔵したアルミニウムの引張特性(超高真空中, クロスヘッド速度: 2 mm/min)

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2 min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, 円柱容器ののぞき窓を介して, デジタルカメラを用いたインターバル撮影(30 s/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(Digital Image Correlation, DIC)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ることができる。

常圧環境で実施した7075合金のSSRT引張試験時の水素放出挙動¹⁸⁾(Wet & Dry)を図7に示す。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¹⁵⁾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¹⁵⁾には観察されていない傾向である。変形中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

図6 大気圧環境における動的な水素検出システム

図5 図4に対応する破面

図7 7075-T6アルミニウム合金の低ひずみ速度試験中の水素放出, (a)-(c) : 乾燥 Ar, (d)-(f) 湿潤大気 + Ar

図8 図7の試験片に対応する表面の軸ひずみ分布, (a)-(d) : 乾燥 Ar, (e)-(h) : 湿潤大気 + Ar

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直接示している。図8に示すDICで求められた表面ひずみとの対比¹⁸⁾から、塑性変形後期にみられるひずみの集中がWet材では試験片の側面に局在して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、表層の粒界割れを含む破断面に存在していた水素が放出されたことを表している。

2.3 無電解Ni-Pめっき6061合金T6材の引張特性に及ぼす水素の影響¹⁹⁾

6000系合金の中では比較的水素脆化感受性の高い過剰Si型の6061-T6合金²⁰⁾(0.1%Fe)表面に無電解Ni-Pめっき(低リンタイプ, 1~2 mass%)を被覆し、水素脆化感受性を評価した。まず図9(a)より、Ni-Pめっきによって内部に取り込まれた水素の放出が200~500°Cの範囲で抑制されていることが読み取れる。また、図9(b)より、無電解Ni-Pめっき直後では、ひずみ速度の違い(CSRT & SSRT)によらず延性の低

下が生じる。この場合、試験環境由来の水素が原因ではなく、めっき過程で合金内に導入された多量水素によって、内在水素脆化が誘引されている。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見られる。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。

図10より、無電解Ni-Pめっきではめっき後の時間経過により水素脆化感受性指数 $I(\delta)$ が変化する。 $I(\delta)$ は次式(2)で表される。

$$I(\delta) = \frac{\delta_N - \delta_x}{\delta_N} \quad (2)$$

ここで $I(\delta)$ は、めっきを施さない試料の破断ひずみ δ_N に対する、めっき材の破断試料の破断ひずみ δ_x の減少割合から求められる。 $I(\delta)$ はめっき直後では高く、その後10日~30日

図9 6061-T6アルミニウム合金に対するNi-Pめっきの影響(めっき直後: 0 day), (a) 昇温脱離分析, (b) 引張特性 (CSRT : $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, SSRT : $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)

図10 Ni-Pめっき 6061-T6アルミニウム合金の水素脆化感受性の経時変化 (CSRT : $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, SSRT : $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)

図11 Ni-Pめっき 6061-T6アルミニウム合金からの水素脱離, (a) 水素脱離ピーク, (b) 水素量

経過することで感受性指数が変動し、50日以降経過すると、水素感受性指数は最終的にはほぼゼロとなる。図11に示すようにめっき後50日経過すると、めっき皮膜中の水素量が減少し一定 (0.3 ppm) となる。このことから、めっき皮膜を含め合金内に導入された水素が内在水素脆化を誘引するレベル以下に減少し、材料表面の水素侵入に由来する環境水素脆性が生じなくなったと考えられる。以上の結果より、Ni-Pめっきによる表面改質では、塑性変形を与えるとNi-Pめっき膜の剥離現象がみられる。したがってNi-Pめっきを環境水素脆化の抑制に繋げるには、めっき後の水素脱離を十分行った上で、弾性変形の応力範囲での利用が必要となる。

3. 内在水素脆化の評価法の検討および耐水素脆性を向上させる表面処理 (グループB)

3.1 回転曲げ疲労試験による2017アルミニウム合金の内在水素脆化の評価

湿潤環境下でのSSRT試験において水素脆化感受性の低い2017合金について、リン含有量の異なる無電解Ni-Pめっきを施し、大気環境下にて回転曲げ疲労試験を行い、疲労強度から水素脆化を評価する新たな手法を検討した。回転曲げ疲労試験は、既報²¹⁾に示した形状に機械加工を行った後、リン含有量の異なる低リソタイプおよび高リソタイプの2種類の無電解Ni-Pめっき²²⁾を平均膜厚が10 μm となるよう行った。各めっき皮膜の表面SEM像を図12に示すが、低リソタイプおよび高リソタイプいずれも平滑な皮膜が形成されており、無

図12 無電解Ni-Pめっき膜の表面SEM像 (2017合金), (a) 低リソタイプ, (b) 高リソタイプ

電解Ni-Pめっき膜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認められない。なお、マイクロビッカース硬さ計 (荷重: 0.245 N) による皮膜の硬さは、それぞれ低リソタイプが670 HV, 高リソタイプが550 HVであり、低リソタイプの方が硬質膜となっている。

次に、各試料に対して既報²¹⁾に示した条件に従い、回転曲げ疲労試験を行い、得られたS-N曲線を図13に示す。なお、めっき皮膜の密着性向上の観点から、前処理としてダブルジネート処理を行ったが²³⁾、ダブルジネート処理による疲労強度への影響は認められなかった。低リソタイプのNi-Pめっき材の疲労強度は205 MPaであり、未処理材のそれよりも40 MPa程度向上し、疲労強度に対してめっき膜の効果が認められた。一方、高リソタイプのNi-Pめっき材の疲労強度は40 MPaであり、未処理材よりも大幅に低下した。高リソタイプのめっき皮膜は硬質であり、低リソタイプ材と同様、疲

図13 各試料のS-N曲線 (2017合金)

強度の向上が見込まれたが、実際には大きく低下した。この要因として、めっきの際に基材に吸蔵される水素が関わっている^{24), 25)}。

アルミニウム合金のほかに基材として高強度に熱処理したSK85鋼を用い、無電解Ni-Pめっきによる水素脆化の影響を三点曲げSSRT試験で評価した結果、低リンタイプの水素脆化度は高リンタイプのそれよりも低いことが判明しており²²⁾、疲労試験の結果と一致している。

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図14に示すが、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。一方、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水素が疲労強度の低下と関連していることを示している。

図15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。なお、測定する際、試料サイズは直径5 mm、長さ20 mmであり、昇温速度は200°C/hとした。未処理の2017合金からの水素放出はほとんどなく、また、ダブルジンケート処理材では、わずかな水素放出ピークが認められた。一方、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し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が、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²⁶⁾。両者のピークを比較すると、高リンタイプめっき材のピーク幅は、低リン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、高リンタイプめっき材では、140°C付近のピークとは別のピークが重なっていることが予想される。Ni-Pめっき皮膜からの水素放出ピークは80°C付近に現れることから²⁷⁾、1つはこのピークであり、図14に示したGD-OES分析において、高リンタイプめっき材の皮膜に多くの水素が検出された結果とも一致する。さらに別のピークとして190~240°Cにはアルミニウムにおける空孔-水素クラス

図14 無電解Ni-Pめっき材 (2017合金) のGD-OES 深さ方向分析, (a) 低リンタイプ, (b) 高リンタイプ

図15 昇温脱離水素分析 (2017合金)

ターに基づく放出ピークが現れることから²⁶⁾、高リンタイプめっき材では、140°C付近のピークのほかにもこれら2つのピークの存在が示唆される。低リン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。

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²⁸⁾⁻³⁰⁾。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。高リン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き、ボイドを形成することによって引き起こされたと思われる。図16には、高リン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、低リンタイプめっき材で同様の観察を行ったが、高リン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ている。なお、ボイド形成ならびに疲労き

図16 高リソタイプNi-Pめっき2017合金の破断面起点部のSEM像（サイクル数： 3.57×10^6 ），（a）疲労破壊起点側，（b）起点部拡大

裂進展時のめっき膜の状態や表面の皮膜の割れに関して、今後、更なる検討を行う予定である。

これまでアルミニウム合金の水素脆化評価法として、比較的簡便な湿潤環境下の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合金に対して高リソタイプの無電解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、めっきに基づく水素によって疲労強度が大幅に低下することを紹介した。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、弾性域から塑性域に移行するに従い、皮膜に割れや剥離が生じる。そのためめっきを施してもSSRT試験の最中、破断に至る前にアルミニウム合金基材の表面が露出し、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、めっきによってもたらされた水素がそのまま疲労特性に反映され、疲労強度が低下する。本稿で紹介した2000系合金以外にも5000系合金、6000系合金、7000系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水素による水素脆化を評価する手法として、高リソタイプの無電解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。なお、図9に示したようにめっき直後に行うCSRTおよびSSRT試験では、めっきによって水素をチャージしても伸びは低下するが、引張強度および設計に重要な0.2%耐力は変化しない。これは水素空孔クラスター説に基づき、微細なボイドが形成された場合でも、アルミニウム合金のように延性に富んだ材料では、静的な引張試験において伸びは低下するものの引張強度は大きく変化しない。一方、疲労試験では、微細なボイドが疲労強度に多大な影響を及ぼすため、疲労強度による水素脆性の評価が可能である。今後、陰極水素チャージ法等によって多量の水素をチャージした場合についての比較も行う予定である。

3.2 7075アルミニウム合金の耐水素脆性を向上させる表面処理

前節において2017合金に対して高リソタイプの無電解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、めっきに基づく水素によって疲労強度が大幅に低下する

ことを紹介した。一方、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、めっきに基づく水素が水素脆化を誘引し、疲労強度の低下が懸念される。図17には、7075アルミニウム合金への各種無電解Ni-Pめっき材の回転曲げ疲労試験によるS-N曲線を示す。なお、試験条件は前節に示した2017合金と同様である。7075合金材の疲労強度は、2017合金と同様、めっき皮膜中のリン含有量によって大きく異なり、高リソタイプのNi-Pめっき材の疲労強度は40 MPaと、未処理材よりも大幅に低下した。なお、SEM観察より皮膜直下の起点部には2017合金と同様のボイドが認められた。高リソタイプのNi-Pめっき皮膜中にPTFE微粒子を複合化させたNi-P-PTFE材の疲労強度は160 MPaであり、PTFE微粒子の複合化により、高リソタイプのNi-Pめっき材のそれよりも120 MPa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あるため、めっき皮膜中に平均粒径約0.2 μmのPTFE微粒子をおよそ20vol.%複合化させた場合、皮膜の硬さは250 HVであり、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。これは複合化させたPTFE微粒子が水素の放出パスとなることでめっきに基づく水素による疲労強度の低下を抑制しているためである。このようにめっき皮

図17 各種無電解Ni-Pめっき7075合金試料のS-N曲線

膜から水素を放出させることができれば水素脆化を抑制することが可能であり、今後、PTFE以外のセラミックなどの硬質な無機微粒子の複合化を試みる予定である。

一方、低リンタイプのNi-Pめっき材の疲労強度は270 MPaと、未処理材のそれよりも40 MPa向上した。このように低リンタイプのめっき膜は、引張疲労特性に劣る7075合金の疲労強度³¹⁾の向上に対して効果的であった。湿潤環境下でのSSRT試験において、低リンタイプのNi-Pめっき材は変形量が増加し、塑性変形領域に達するとめっき皮膜に割れや剥離が生じるため、水素脆化を抑制することは困難である。しかし、通常、実製品において弾性域を上回る荷重が負荷されるような設計は行われないため、弾性限内であれば低リンタイプのNi-Pめっき皮膜に割れや剥離は生じない。そのため7000系合金に対して低リンタイプの無電解Ni-Pめっきを適用することによって腐食環境下でも良好な耐食性および優れた疲労特性を得ることができる。今後、低リンタイプの無電解Ni-Pめっきを含め、新たな表面処理技術が7000系合金の適用拡大に繋がることを期待する。

4. 無電解Ni-Pめっきによって7075アルミニウム合金中に侵入した水素の解析 (グループC)

4.1 無電解Ni-Pめっき膜の微細構造と水素の存在状態

前章では、無電解Ni-Pめっきによって7075アルミニウム合金中に侵入した水素が疲労強度の低下を引き起こすことと、その評価法について解説し、耐水素脆性を向上させる表面処理法を紹介した。著者等はめっき膜中の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研究しており^{32), 33)}、本章では無電解Ni-Pめっき膜のP含有率による微細構造と水素の存在状態の違いについて解説する。そして、無電解Ni-Pめっき膜の微細構造の違いが7075合金中への水素の侵入に及ぼす影響と、7075合金中に侵入した水素の存在状態について解析した結果を紹介する。

前章でも述べられている通り、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、中リンおよび高リンの3つのタイプ (正確にはこれに中低リンと中高リンを含めた5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³⁴⁾⁻³⁶⁾。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³⁴⁾⁻³⁷⁾。図18は7075合金上の無電解Ni-Pめっき膜の断面TEM像と制限視野電子回折図形 (SAED) であり³⁸⁾、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る。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る。これらのP含有率と構造が異なる2種類のNi-P膜を形成した7075合金のGDOESプロファイルを図19に示す³⁸⁾。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ることがわかる。このようなNi-P膜表面からアルミニウム合金表層までの水素のプロファイルの変化は、前章の無電解Ni-Pめっき後の2017合金の結果 (図14) と同様であった。Ni-P膜の表面では炭素 (C) の強度も高くなっていることから、めっき液の成分である錯化

図18 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), (a) 中低リンタイプ (5.7 mass%P), (b) 高リンタイプ (12.1 mass%P)

図19 無電解Ni-Pめっき膜/7075合金のGDOESプロファイル, (a) 中低リン膜/7075合金, (b) 高リン膜/7075合金

図20 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

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³⁹⁾。また、Ni-P膜と7075合金の界面付近については、微結晶またはアモルファスのNi-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ボイドにトラップされた水素が検出されたと考えられる⁴⁰⁾。めっき後の7075合金内部の水素の発光強度はめっき前のそれ(図19(b) H/7075($\times 30$))よりも高くなっていたことから、無電解Ni-Pめっきの過程で7075合金中に水素が侵入したことが示唆された。

4.2 7075 アルミニウム合金中に侵入した水素の存在状態

無電解Ni-Pめっきによって7075アルミニウム合金中に侵入した水素の存在状態について、TDS測定を行って解析した。図20(a)は無電解Ni-Pめっき前後の7075合金の水素熱脱離スペクトルである³⁸⁾。縦軸 $(-dn/dT)$ は、真空中で一定の昇温速度 $(100^\circ\text{C h}^{-1})$ で加熱することによって試料表面から脱離した単位面積当たりの水素の量 n を温度 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合金では 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見られ、 400°C よりも高温側に現れる脱離ピークの数と強度は未処理の7075合金の測定毎に異なった。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、マイクロボ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^{11), 12)}。無電解Ni-Pめっき後の7075合金では、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(図20(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、 $230\sim 520^\circ\text{C}$ 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^{27), 28), 41)}。一方、高P膜では 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^{27), 33)}、室温で放置すると徐々に強度が低下して消失する。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弱くトラップされていると考えられる⁴²⁾。これらの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、スペクトルの強度は広い温度範囲で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合金の方が多かった。これについては高P膜には室温で拡散しやすい水素が多く存在するためと考えている。7075合金中に侵入した水素の存在状態は前章のA2017合金とほぼ同じであり、 130°C 付近の顕著なピークは格子間にトラップされた水素、 $200\sim 240^\circ\text{C}$ 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^{26), 43)}。そして $240\sim 350^\circ\text{C}$ は粒界にトラップされた水素、 $400\sim 520^\circ\text{C}$ 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^{26), 40)}。

以上の結果から、無電解めっきによってNi-P膜のP含有率と構造に関わらず、析出したNi-P膜を通して7075合金中に侵入した水素は様々なトラップサイトに存在することが明らかにされた。アルミニウム合金上に電解めっきを行う場合には、無電解Ni-Pめっき膜を下地層として用いることがあるため、多量の水素発生を伴う電解クロムめっきを行う時にはNi-P膜を通してアルミニウム合金中に多量の水素が侵入することが危惧される。無電解めっきおよび電解めっきの析出過程で水素発生を抑制することは困難であるため、無電解Ni-Pめっき後にベーキングによる水素除去を行い、その上に水素透過性の低い銅めっき層を形成してから各種の電解めっきを行うことがアルミニウム合金中への水素侵入を防ぐ一つの方法として考えられる。

5. おわりに

アルミニウム合金の表面処理は耐食性向上や意匠性の観点から様々な形で実用化されている。しかしながら、耐水素脆性の改善という視点に立ってアルミニウム合金の表面処理を考察した報告は少ない。本稿では、アルミニウム合金の水素

脆化の抑制につながる可能性のある表面処理の事例を紹介した。今回行った範囲ではNi-Pめっき中心に調査することで、ある表面処理条件のもとで水素脆化感受性を低減させることが示された。今後他の表面改質技法も活用したアルミニウム合金の表面組織制御による特性改善が期待される。

謝 辞

本研究は、公益財団法人軽金属奨学会の令和元年統合的先端研究助成のご支援により行われました。また、実験の遂行では大阪大学大学院生の鉄田 英樹君、菅原 卓馬君、井藤 匡史君にご協力いただきました。皆様に、記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 堀川敬太郎：軽金属, **60** (2010), 542-547.
- 大崎修平, 池田 淳, 木下勝之, 佐々木侑槌：軽金属, **56** (2006), 721-727.
- 中山 昇, 望月隆介, 澤本一樹：日本機械学会誌 A 編, **79** (2013), 827-837.
- H. Yamada, M. Tsurudome, N. Miura, K. Horikawa and N. Ogasawara: Mater. Sci. Engng. A, **642** (2015), 194-203.
- 堀川敬太郎, 山田浩之, 小林秀敏：軽金属, **62** (2012), 306-312.
- 堀川敬太郎, 外薗俊輔, 小林秀敏：軽金属, **66** (2016), 77-83.
- 安藤 誠, 妹尾政臣, 菅野幹宏：軽金属, **66** (2016), 77-83.
- 堀川敬太郎, 小林秀敏：日本金属学会誌, **84** (2020), 68-73.
- W. Y. Choo and J. Y. Lee: Metall. Trans. A, **13A** (1982), 135-140.
- B. C. Bunker et al., : J. Phys. Chem. B, **106** (2002), 4705-4713.
- 海老原健一, 山口正剛, 都留智仁, 板倉充洋：軽金属, **68** (2018), 596-602.
- T. Izumi and I. Goroh: Mater. Trans., **52** (2011), 130-134.
- S. W. Smith and J. R. Scully: Metall. Mater. Trans. A, **31** (2000), 179-193.
- 山田浩之, 堀川敬太郎, 松本武史, 小林秀敏, 小笠原永久：軽金属, **61** (2011), 297-302.
- 堀川敬太郎, 山田浩之, 小林秀敏：軽金属, **62** (2012), 306-312.
- H. Toda, T. Inamori, K. Horikawa, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki and M. Kobayashi: Mater. Trans., **54** (2013), 2195-2201.
- H. Yamada, N. Ogasawara, Y. Shimizu, K. Horikawa, H. Kobayashi and Xi Chen: J. Eng. Mater. Technol., **135** (2013), 021010.
- K. Horikawa: Scripta Mater., **199** (2021), 113853.
- 鉄田英樹, 堀川敬太郎, 日野 実, 福室直樹：軽金属, **71** (2021), 201-207.
- K. Horikawa, T. Matsubara and H. Kobayashi: Mater. Sci. Engng. A, **764** (2019), 133189.
- Y. Hashimoto, M. Hino, Y. Mitooka, K. Murakami and T. Kanadani: Mater. Trans., **57** (2016), 183-187.
- M. Hino, Y. Doi, R. Kuwano, Y. Oda and K. Horikawa: Mater. Trans., **62** (2021), 75-81.
- M. Hino, K. Murakami, M. Hiramatsu, K. Chen, A. Saijo and T. Kanadani: Mater. Trans., **46** (2005), 2169-2175.
- 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.
- 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.
- 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.
- T. Takemoto, N. Fukumuro, S. Yae and H. Matsuda: ECS Trans., **33** (21) (2011), 11-15.
- 深井 有：まてりあ, **50** (2011), 465-472.
- 深井 有：まてりあ, **50** (2011), 521-528.
- 深井 有：まてりあ, **51** (2012), 8-16.
- 山田隆一, 伊藤吾朗, 車田 亮, 中井 学：日本金属学会誌, **80** (2016), 745-752.
- 福室直樹, 八重真治, 松田 均, 深井 有：表面技術, **63** (2012), 222-226.
- 福室直樹, 八重真治：表面技術, **71** (2020), 314-322.
- 電気鍍金研究会編：無電解めっき, 日刊工業新聞社, (2014), 23-28.
- 黒坂成吾, 佐藤 誠：表面技術, **65** (2014), 118-122.
- 岡 博幸：表面技術, **53** (2002), 7-14.
- 伊藤 清, 王 峰, 渡辺 徹：日本金属学会誌, **65** (2001), 495-501.
- 福室直樹, 澤田康平, 八重真治：軽金属, 投稿中
- K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood: Surf. Interface Anal., **29** (2000), 151-154.
- Y. Fukai, M. Mizutani, S. Yokota, M. Kanazawa, Y. Miura and T. Watanabe: J. Alloy. Comp., **356-357** (2003), 270-273.
- 阿部哲郎, 荒木 健, 田中一英：日本金属学会誌, **53** (1989), 635-642.
- 鈴木啓史：軽金属, **68** (2018), 581-587.
- 永野隆敏, 篠嶋 妥, 伊藤吾朗：軽金属, **66** (2016), 339-344.