

アルミニウム合金の光輝性と機械的性質に及ぼす
無電解 Ni-P めっきの影響に関する研究

2015

岡山理科大学大学院
工学研究科
システム科学専攻

永田教人

目 次

第 1 章 序 論	1
1-1 本 研 究 の 背 景	1
1-2 表 面 改 質 を 目 的 と す る 研 究 開 発 の 課 題	2
1-3 本 研 究 の 目 的	3
1-4 本 論 文 の 構 成	3
参 考 文 献	6
図 表	7
第 2 章 アルミニウム鑄造合金への光輝性付与に 及ぼす各種表面処理の影響	13
2-1 緒 言	13
2-2 実 験 方 法	14
2-2-1 試 料 調 整 と 表 面 処 理 条 件	14
2-2-2 評 価 方 法	14
2-3 実 験 結 果 お よ び 考 察	14
2-3-1 バ フ 研 磨 に よ る 光 輝 性	14

2-3-2 光輝性に及ぼす化学研磨および電解研磨の影響	16
2-3-3 光輝性に及ぼす陽極酸化処理の影響	17
2-4 結言	18
参考文献	19
図表	20

第3章 アルミニウム casting 合金への光輝性付与に 及ぼす無電解 Ni-P めっきの影響

3-1 輸送機器向け casting 用 Al-Mg-Zn 系合金の亜鉛置換 皮膜形成と無電解 Ni-P めっき皮膜の密着性	36
3-1-1 緒言	36
3-1-2 実験方法	37
3-1-2-1 試料作製条件および熱処理条件	38
3-1-2-2 前処理および亜鉛置換処理	38
3-1-3 結果および考察	39
3-1-3-1 めっき皮膜の密着性	39
3-1-3-2 表面・断面観察結果	40
3-1-4 結言	41
参考文献	42
図表	43

3-2 Al-Mg-Zn 合金および AC4CH 合金鋳物への無電解 Ni-P めっきに対する金属組織の影響	50
3-2-1 緒言	50
3-2-2 実験方法	51
3-2-3 結果および考察	51
3-2-3-1 めっき前処理による表面形態変化	51
3-2-3-2 亜鉛置換処理における亜鉛の析出状 態	52
3-2-3-3 無電解 Ni-P めっきと光輝性	53
3-2-4 結言	54
参考文献	56
図表	57
3-3 アルミニウム合金への亜鉛置換・無電解 Ni-P めっ きに対する合金元素と水素ガス発生の影響	70
3-3-1 緒言	70
3-3-2 実験方法	70
3-3-2-1 試料作製および熱処理条件	70
3-3-2-2 前処理および亜鉛置換処理	71
3-3-3 結果および考察	71

3-3-3-1 表面・断面観察結果	72
3-3-3-2 めっき皮膜の密着性と水素ガスの影響	72
3-3-4 結言	74
参考文献	75
図表	76

第4章 Al-Si合金の機械的性質に及ぼす無電解

Ni-P めっきの影響	80
4-1 Al-1.2%Si合金の機械的性質に及ぼす無電解 Ni-P めっきの影響	80
4-1-1 緒言	80
4-1-2 実験方法	81
4-1-2-1 試料作製および熱処理・めっき処理 条件	81
4-1-2-2 実験方法	81
4-1-3 結果および考察	82
4-1-3-1 熱処理後の表面組織	82
4-1-3-2 硬さおよび引張り特性	82
4-1-3-3 疲労強度	83
4-1-4 結言	85
参考文献	86

図 表	87
4-2 無電解 Ni-P めっきを施した Al-1.2% Si 合金の疲労強度に及ぼす表面組織と水素の影響	95
4-2-1 緒言	95
4-2-2 実験方法	95
4-2-2-1 試料作製、熱処理・めっき処理条件と測定方法	95
4-2-3 結果および考察	97
4-2-4 結言	99
参考文献	101
図 表	103
第 5 章 無電解 Ni-P めっき処理した Al-Ge および Al-Cu 合金の疲労強度に及ぼす表面組織と水素の影響	111
5-1 Al-4% Ge 合金の機械的性質に及ぼす無電解 Ni-P めっきの影響	111
5-1-1 緒言	111
5-1-2 実験方法	111
5-1-2-1 試料作製、熱処理・めっき処理条件と	

測定方法	111
5-1-3 結果および考察	113
5-1-3-1 熱処理後の表面組織	113
5-1-3-2 硬さおよび引張り特性	114
5-1-3-3 疲労強度	115
5-1-3-4 水素放出量	115
5-1-4 結言	116
参考文献	118
図表	120
5-2 無電解 Ni-P めっきを施した Al-2%Cu および Al-2%Zn 合金の疲労強度に及ぼす表面組織と水 素の影響	129
5-2-1 緒言	129
5-2-2 実験方法	129
5-2-3 結果および考察	130
5-2-3-1 熱処理後の表面組織	130
5-2-3-2 疲労強度	131
5-2-3-3 水素放出量	131
5-2-4 結言	132
参考文献	133
図表	135

第 6 章 総括	143
6-1 本論文の総括	143
6-2 実用化への取組み	145
参考文献	147
謝辞	148

第1章 序論

1-1. 本研究の背景

アルミニウムは、原子番号 13、原子量 26.9、密度 2.78g/cm^3 、融点 660°C 、沸点 2519°C で、銀白色を示し、良好な熱伝導性・電気伝導性を持ち、加工性に優れ、実用金属としては軽量であるため、鉄鋼材料に次いで使用されている。熱力学的に酸化されやすい金属であるが、空気中では表面に生成する緻密な酸化膜により内部が保護されるため、耐食性にも優れている¹⁾。また、銅、マンガン、マグネシウムあるいはケイ素などと合金化することによって、物理的性質を向上できるため、様々な産業分野で用いられている。

アルミニウムは、これまで基幹素材として利用されてきた鉄鋼材料よりも軽量化が期待出来ることから、各産業においてその使用が拡大している。一方、他の金属材料と比較し、一般的に広く知られている問題点および課題としては、以下の現象が挙げられる。

- (1) 自然に形成された酸化皮膜があり、そのままでは密着力に優れた皮膜が得られない。
- (2) そのため適当な前処理を必要とするが、酸化皮膜を除去しても次工程へ移行中にも再酸化され易い。
- (3) 多くのめっき・表面処理溶液に侵され易い。
- (4) 性質の異なる多種の合金があり、合金組成によって前処理や後処理が異なる。
- (5) 熱処理や冷間加工された合金は含有金属の偏析などにより、表面性質が異なる²⁾などが挙げられる。

(1)～(4)においては、他の論文や技術開発によってほぼ解決されているが、(4)、(5)については原理的な理解に乏しく、特に明瞭な技術的解決手法が見出されていない状況である。これらの現象の詳細については第4章以降に述べる。

近年自動車などを中心とした輸送機器産業では、 CO_2 排出量削減・低燃費化に対する対策として部品の一層の軽量化に迫られており、それに対応するため、これまで多用されてきた鉄鋼材料に代わり、軽量で加工性、耐食性に優れたアルミニウム合金の適用が拡大している³⁾。素材としてのアルミニウムには、純アルミニウム系およびそれに他の元素を添加したアルミニウム合金があり、これらは、原料と加工品に分類することができ

る。また、アルミニウムの原材料を地金と呼び、特に再生品を含まないものを新地金と呼んでいる⁴⁾。現在、日本では新地金の大部分は輸入（99%）であり、国内のアルミニウムメーカーのほとんどが材料や部品、完成品などの加工品を扱うメーカー、輸入した地金そのものとその加工品を扱うメーカー、あるいは二次地金のメーカーである⁴⁾。

軽金属には、アルミニウムの他にもマグネシウムおよびチタニウムが代表的な材料として取り扱われているが、加工性、耐食性、コストなどの生産性の利点より軽金属の中でもアルミニウムが最も広く産業に用いられている。それら二次地金の用途別需要量の推移を **Fig. 1-1⁵⁾** に示す。アルミニウム需要の6割近くが圧延であり、形状・製法としては、板、条、棒、線、管、鍛造品、鋳造品、ダイカスト等が挙げられる。輸送機器産業の主要製品である自動車用は、ダイカスト、鋳造品が約8割とされている。

Fig. 1-2⁵⁾には、自動車のルーフを鉄鋼材料からアルミニウム合金に置き換えた場合の軽量化効果を、**Fig. 1-3⁵⁾**には、自動車の燃費と車両重量の関係を示す。燃費向上に対しては車両の軽量化が極めて有効であり、**Fig. 1-4⁵⁾** に示すように鉄鋼材料からアルミニウム合金への置換によって大幅に軽量化が達成できることから、今後、アルミニウム合金の適用は、益々増加することが予想され、それに伴い、アルミニウム合金への表面処理の重要性も増すと思われる。次に表面処理の目的を **Table 1-1⁶⁾** に示す。また **Fig. 1-5⁶⁾**にはアルミニウムの表面処理をまとめて示す。概略するとめっき処理、陽極酸化処理、化成処理および塗装がある。

1-2. 表面改質を目的とする研究開発の課題

Fig1-3⁵⁾は、今後のアルミニウム産業の発展の方向性を示すものであり、革新的リサイクル技術の開発ならびに新たな需要開拓を推進することを重要な課題としている。そこで新たな用途拡大を目的とし、金属とプラスチックを接合することによってこれまでにない新たな機能を付与することが可能であり、特に大幅な軽量化が期待できるアルミニウム-エンジニアリングプラスチック間での接合技術の重要性が増大している。前述のように自動車産業では部材の軽量化が強く望まれており、その中でも自動車各機能の電子制御化の動きが急速に拡大していることから車載ECU（電子制御装置）の軽量化・高信頼性に対する要望が強く、鉄鋼からアルミニウム合金-プラスチック材料への転換が積極的に進められている。

アルミニウム合金は、比強度・耐食性に優れるとともに、熱伝導性が極めて高く、熱量の大きいECUを安定動作させるためには、アルミニウム合金の利用が不可欠である。

また、プラスチックは、軽金属材料よりもさらに比重が小さく、加工性・耐食性に優れ、特にエンジニアリングプラスチックは、従来のプラスチックよりも高強度化されているため、車両への適用が拡大している。しかしそのヤング率は、アルミニウム合金のそれに比べると、1/50～1/20 程度と非常に小さく、剛性に大きな問題がある。

このため、アルミニウム合金とプラスチックを接合することで、剛性に富んだ軽量部材の開発が可能になることから、異材接合技術^{7), 8)}の重要性が増大している。金属材料-プラスチック材料の接合では、両者の物性差が大きく、金属材料のように溶接を適用することができないため、通常、機械的締結あるいは接着剤が用いられている。

しかし、これらのプロセスについて、機械的締結の場合では、穴あけや締結等の作業面とそれに伴うコスト増などの問題点がある。特に輸送機器のような大量生産では、コスト面が適用への大きな障害となっている。接着剤の場合、機械的締結よりもコスト面では大幅に抑制でき、インライン化も可能になるが、接着剤自身が高分子材料であるため、金属材料間での溶接のような十分な信頼性が得られないという問題点がある。さらに車載用部材には、車両が使用される期間での信頼性の確保という極めて厳しい要求がある。アルミニウム合金の特徴として良好な耐食性があるが、長期間での信頼性を確保するためには、陽極酸化処理をはじめとする表面処理が必要不可欠である^{9), 10)}。

1-3. 本研究の目的

1-1 および1-2 で述べたように、自動車等の軽量化をはかる上での課題を克服するためには、めっき処理等の表面処理技術を用いることによるアルミニウム合金材料への機能向上創製技術⁷⁾に着目した研究が必須と考えられる。そこで本研究は、軽量化に最も重要な材料の一つであるアルミニウム合金の疲労強度、耐摩耗性、耐食性ならびに装飾性を高めるなどの複合的な要求を満たす最適な表面処理技術の確立¹¹⁾を目的とした。また、そのためには基板表面の微細組織の解析が不可欠である¹²⁾と考え、めっき処理等で得られる皮膜構造の基礎的知見¹³⁾、ならびに熱処理後のめっき処理¹⁴⁾や陽極酸化処理¹⁵⁾が、アルミニウム合金の光輝性¹⁶⁾や機械的性質等^{16), 17), 18), 19)}におよぼす影響について明らかにしている。

1-4. 本論文の構成

本論文は、アルミニウム合金にめっき処理や陽極酸化処理が施された試料表面の表面

特性、防食性・耐摩耗性・意匠性等や機械的特性、ならびにめっき処理時に発生する水素が疲労強度⁹⁾におよぼす影響に関する研究をまとめたもので6章からなっている。

第1章では、自動車産業を中心とする輸送機器において、地球環境改善に向けたCO₂排出量削減が重要な課題であることから、鉄鋼材料からアルミニウム合金への軽量化による燃費向上とアルミニウム合金の用途別需要と軽量化効果について述べた。次に本研究の目的については、アルミニウム合金の微細組織の構造変化が、めっき処理および陽極酸化処理技術により、耐摩耗性と耐食性ならびに装飾性を高めるなどの複合的な要求を満たす最適な表面処理技術の確立について概説している。さらに、第2章以降で実施した研究内容を研究別に示し、本研究の内容を明らかにした。

第2章は、アルミニウム鋳造合金AC4CH-T6材への光輝性付与におよぼす陽極酸化処理の影響について述べた後、この合金に対する表面処理条件や熱処理条件ならびに添加元素の影響について検討した結果を述べた。更に、光沢度計（株）村上色彩技術研究所製、デジタル光沢計（GM-3D）により、光沢度を求め、光輝性に及ぼす各種表面処理の影響を検討した結果、この合金の光輝性に対して添加元素が重要な影響をおよぼすことを明らかにした。

第3章では、新たに開発したアルミニウム鋳造合金（Al-Mg-Zn系）へのめっき処理による皮膜の密着性および光輝性について、この合金への熱処理、電解研磨処理および下地亜鉛置換処理の影響を検討した結果、この合金に対するめっき皮膜の密着性は、時効処理で生じる微細なT相（Al₂Mg₃Zn₃）が下地亜鉛置換処理によって脱落し、表面に微細な凹部が形成され、そのアンカー効果によって向上することを示した。また、Siを含むアルミニウム鋳造合金へのめっき処理による光輝性の低下は、機械研磨で生じる共晶Si相のうねりおよび化学的に安定なSi相の凸形成が主因であることを示した。なお、このうねりによる光の散乱防止には、基板表面の硬度均一化が有効であることを述べ、その原因を明らかにした。さらに、アルミニウム鋳造合金へのめっき処理による光輝性の低下因子を、電界放射型電子プローブマイクロアナライザー（FE-EPMA）、透過電子顕微鏡（TEM）、光学干渉式表面形状観察装置、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）による観察結果を基に考察した結果を述べた。

第4章では、アルミニウム鋳造合金（Al-Si系）の機械的性質に及ぼす無電解Ni-Pめっ

き処理の影響について考察するために、炉冷処理と時効処理を施した両熱処理材について硬さならびに引張り特性を求めるとともに、繰返し引張り疲労試験による疲労強度の調査も行った。更に、炉冷処理材においてめっき処理後に疲労強度が低下するのは、亜鉛置換処理およびめっき処理時に発生する水素ガスの一部が炉冷材中に入り込み、特に高サイクル負荷中に試料表面の μm サイズ析出物とめっき皮膜の界面付近に集積し、微視き裂発生に著しい影響を及ぼすことを明らかにした。

第5章では、析出挙動が第4章のアルミニウム鑄造合金(Al-Si系)に類似し、 μm サイズ析出物が生成されるアルミニウム鑄造合金(Al-Ge系)について、熱処理後のめっき処理による機械的性質の変化ならびに昇温時の水素放出量を測定した。また、水素吸蔵量の評価は、ガスクロマトグラフィー型の昇温水素脱離分析装置を使用し、無電解 Ni-P めっきの有無による試料表面に吸蔵された水素の放出挙動を検討した。また、この水素が疲労試験時に炉冷処理材の表面付近に存在する粗大な Ge 析出物と母相ならびに約 $30\mu\text{m}$ 厚さの緻密な非晶質 Ni-P めっき皮膜界面に集まり、微視き裂の発生を促すことにより破断を促進すると考察した。更に、これらの合金系とは異なる析出挙動ならびに結晶構造を有する粗大な μm サイズ析出物が生成される Al-Cu 合金についても同様な調査を行った結果、上述の解釈の一般性が成立することを明らかにした。

第6章は、本研究で得た成果と諸結果を、本論文の総括を示して結論とした。

参考文献

- 1) M.Hino, N.Nagata, K.Murakami, Y.Mitooka and T.Kanadani: Altopia 45 (2015) 5-10.
- 2) Development and new applications development, national plating number line Federation of alloy plating of plating technology to new materials (1985), pp58-73, Shinohara length.
- 3) H.Horikawa: JILM 58 (2008) 259.
- 4) K. Hosokawa, M.Matsunaga, Metal Surface Technology, 34(1983) 98-103.
- 5) The Japan Aluminum Association: aluminum social contribution and ecology, metal industry guidance site metal Wonder Avenue (online),
<<http://www.metal-wonder-avenue.jp/>>, (see 2015-04-12).
- 6) D.Altenphol: (1971) aluminum metal processing science Introduction, P174, light metal Society
- 7) Aluminum Handbook: light metal Society(1990).
- 8) C.Kittel: Intorodaction to Solid State Physics ,6 ed John Weley Sons (1986).
- 9) M.Schlesinger and M.Paunovic: Modan Electroplating 5 ed.,John Wiley Sons(2010).
- 10) M.Hino, Electroplating Study Group, modern plating textbooks, Nikkan Kogyo Shinbun (2011) 163-169
- 11) C.H.Kissin: (1963) Finishing of Aluminum.
- 12) Walton, C. J., and W King: (1965) ASTM Special Publication No. 175.
- 13) S.Wrmick,R.Pinner and P.G.Sheasby: (1987) The surface treatment and finishing of aluminum and it alloys.
- 14) Plating and Surface Finishing: No3 (1981) 51-54.
- 15) Aluminum surface technology: Handbook of Light Metal Publication (1994).
- 16) Fujio Namiya: Chemical polishing and electrolytic polishing Maki bookstore (1997).
- 17) Plate and conditions of JIS H 4000: Aluminum and Aluminum (1997).
- 18) JIS H 5202 aluminum alloy casting: (1992).
- 19) JIS H 5302 aluminum alloy die-casting: (1985).

図・表

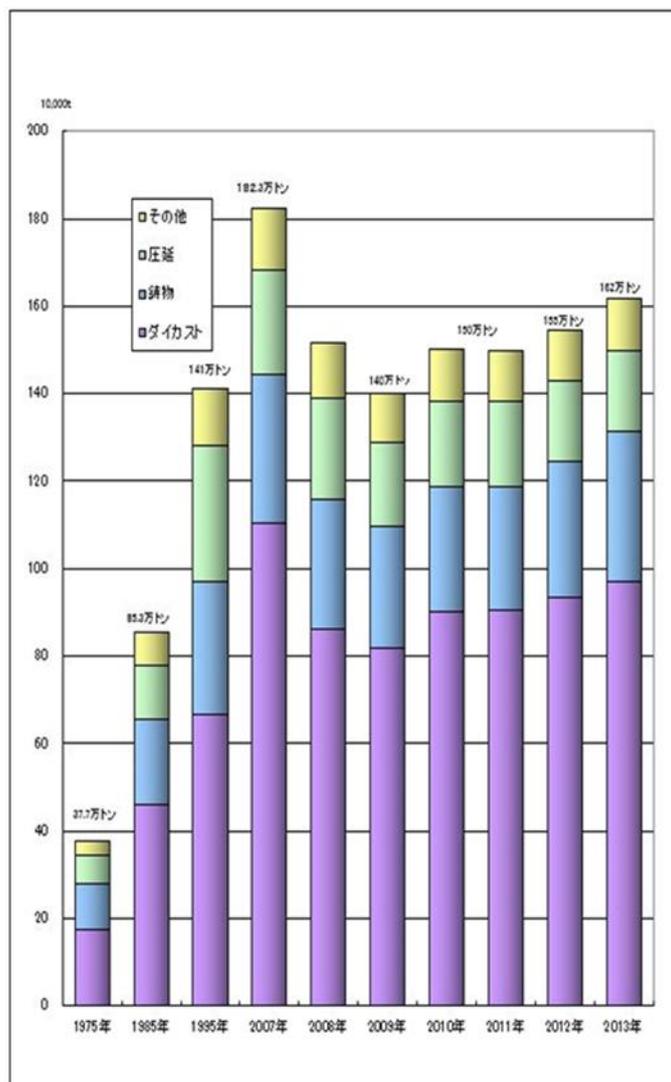
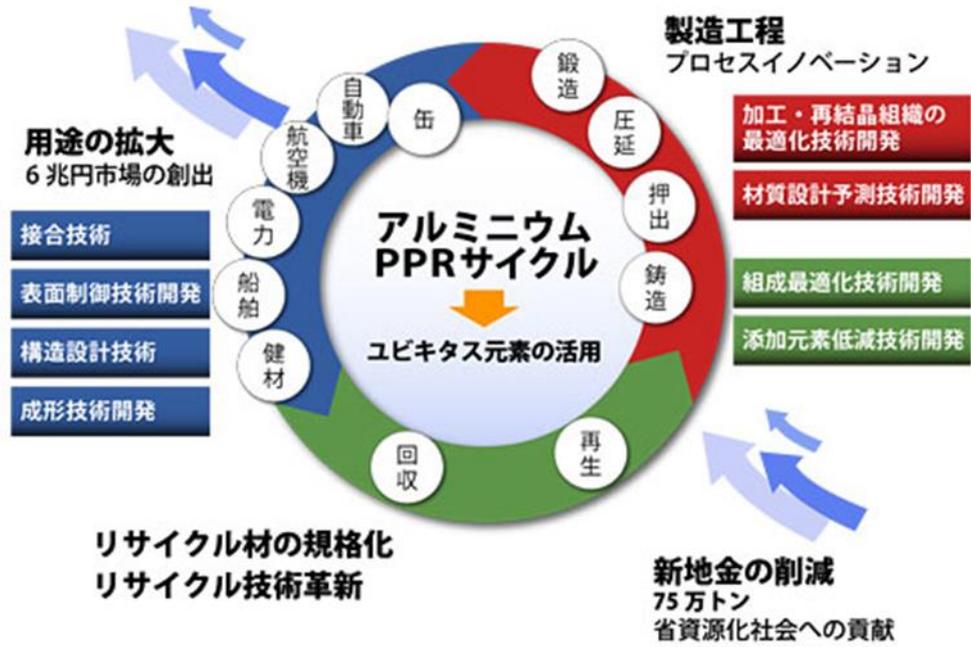


Fig.1-1 Transition of aluminum secondary alloy ingots and secondary bullion applications by demand.



Fig.1-2 The CO₂ emission reduction effect of aluminium application.

アルミニウムの完全ライフサイクル化(循環型社会への貢献)



PPR サイクル：Product Process Recycle サイクルの略

Fig.1-3 Ecology building models of aluminum industries.

燃費改善技術は、細かい地道な技術の積み重ね。
 モード燃費だけでなく、実用の燃費を良くするためにも努力している。

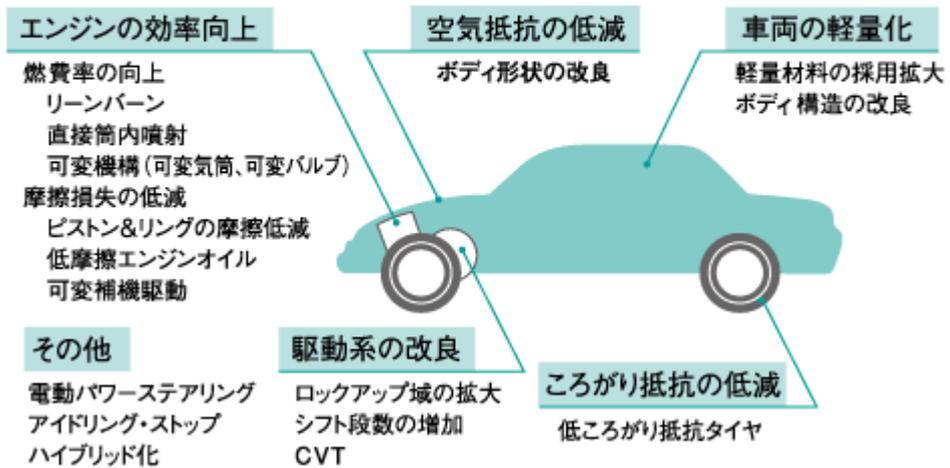


Fig.1-4 The main improvement of fuel efficiency technology

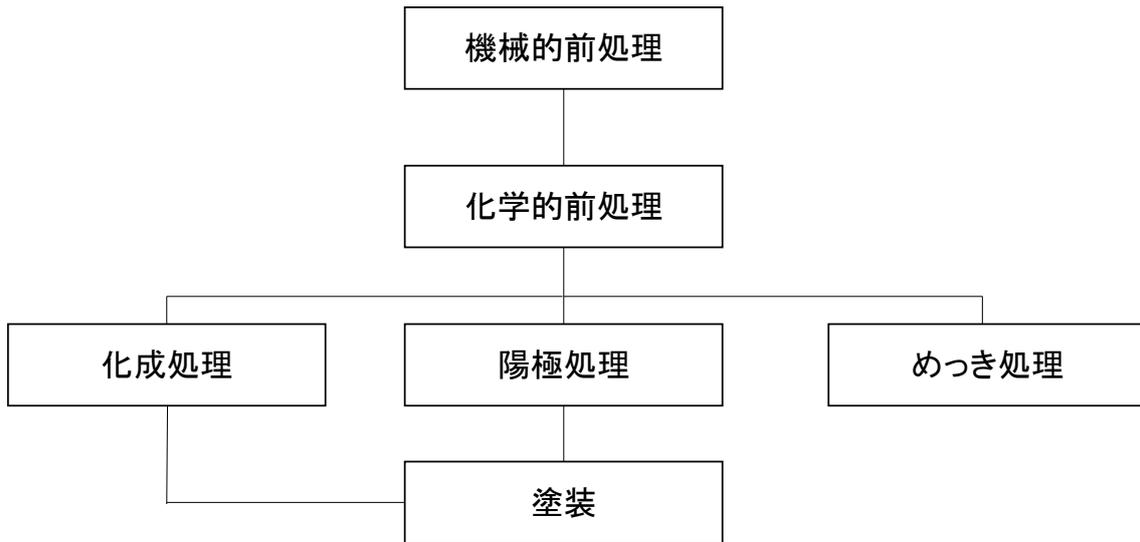


Fig.1-5 Surface treatment types of aluminum.

Table 1-1 The purpose of the aluminum alloy surface treatment.

処理	付与される機能
脱脂	油分や汚染層の除去
機械研磨	傷除去、つや消し
化学研磨	光沢性
電解研磨	光沢性(光輝性)、平滑性
陽極酸化処理	耐食性、機能性(耐摩耗性・放熱性)、装飾性(カラー化等)
めっき処理	耐食性、装飾性、機能性(耐摩耗性・潤滑性・離型性・導電性・熱吸収性・反射性等)
化成処理	耐食性、密着性等
塗装	耐食性、耐摩耗性等

第2章 アルミニウム鋳造合金への光輝性付与に及ぼす 各種表面処理の影響

2-1. 緒言

自動車産業では、低炭素社会の実現に向けたCO₂排出量の削減に対応するため、車体の軽量化が最重要課題のひとつとなっている。そのため、これまで多用されてきた鉄鋼材料から軽量化が期待できるアルミニウム材料への転換が進んでおり、自動車産業でのアルミニウム材料へのニーズは、年々高まっている¹⁾。特に自動車用ホイールについて、スチール材からアルミニウム材への代替が著しい²⁾。

アルミホイールは加工性に優れていることから、自動車のエクステリアを際立たせるために効果的で、特に装飾めっきによる鏡のような光輝性に優れたホイールへのニーズが高い。しかし、アルミニウム合金は化学的に活性で、強固な酸化皮膜で覆われるため、直接めっきを行った場合、密着性を確保することが難しい。通常、アルミニウムへのめっきでは、密着性の確保を目的とし、同じ亜鉛置換処理を2回繰り返す亜鉛置換処理という特殊な前処理が行われている³⁾。しかし、亜鉛置換処理を行っても膨れやブツ、変色、密着不良などのめっき不良が発生する場合がある。特に鋳造材では、鑄巣やピンホールなどの鋳造に起因する欠陥が材料表面に存在するため、めっき不良が生じやすく、生産上、大きな問題となっている。そのため、めっきフリーでめっき品と同等の光輝性が得られる新たな技術開発が望まれている。

これまで鋳造用アルミホイールの素材には、強度および鋳造性に優れたAC4CH-T6材 (Al-Si-Mg系)⁴⁾が多用されている。しかし、この材料では、めっきやドライコーティング等の表面被覆以外のプロセスによる光輝性付与は極めて困難である。

本研究では、AC4CH-T6材と同等の機械的性質を有し、めっきやドライコーティング以外のプロセスによって光輝性が得られる鋳造用アルミニウム合金の開発を行った^{5,6)}。AC7A材 (Al-Mg系合金) をベースに機械的性質の向上を図るため、亜鉛を添加することによって熱処理型合金となるように調整した。ここでは、この開発材の光沢度に及ぼす各種表面処理の影響についての検討結果を報告する。

一般的に、日本国内における電子部品の品質試験方法は、日本工業規格JISや国際規格ISOによって定められており、金属表面処理(めっき)の耐食性試験(Methods of corrosion resistance test for metallic coatings)はJIS H85021)に記されている。また、耐食

性試験後の評価方法としては、レーティングナンバによる等級付けが知られており、評価対象領域の腐食面積率により判断する方法である。しかし、これまで腐食面積率の算出は、目視および光学顕微鏡により判断するため、測定者の経験に頼るところが大きく（人為的誤差）、定性的であり、かつ、観察に時間を要する。したがって、前記方法に代わる定量的な腐食判定方法の確立が望まれている。本研究では、画像処理技術に着目し、機器分析等の手法も併せることにより、定量的かつ簡便な腐食判定方法の確立を目的とした。

2-2. 実験方法

2-2-1. 試料調整と表面処理条件

実験には、現状の鋳造アルミホイールに適用されている AC4CH-T6 材、開発材⁹⁾ならびに A5052 材を使用した。化学組成を **Table2-1** に示す。また、**Table2-2** に示す溶体化＋時効処理(AC4CH 材は T6 処理)を行った。各試料に対してバフ研磨、化学研磨、電解研磨をそれぞれ行った。なお、バフ研磨では、研磨条件によって仕上がり状態が大きく変化することから、本実験では、バフ研磨装置（上村工業（株）製）を用い、**Table2-3** に示した条件によって同一条件でバフ研磨を行った。また、電解研磨条件を **Table2-4** に示す。さらに耐食性および塗膜密着性の向上を目的として、電解研磨処理後の試料に対して陽極酸化処理を行った。陽極酸化処理条件を **Table2-5** に示す。

2-2-2. 評価方法

処理後の表面について、外観観察、非接触式三次元構造解析顕微鏡（Zygo New View 5000）による表面形状測定、X線マイクロアナライザーによる SEM 観察および元素マッピングを行った。また、光沢度計（（株）村上色彩技術研究所製、デジタル光沢計（GM-3D））により、光沢度を求め、光輝性に及ぼす各種表面処理の影響を調べた。

2-3. 結果および考察

2-3-1. バフ研磨による光輝性

Fig.2-1 には、同一条件でバフ研磨を行った AC4CH-T6 材および開発材の外観を示す。AC4CH-T6 材では、背景の格子が不鮮明に写し出されているのに対し、開発材では、格子が鮮明に写し出されている。各試料の光沢度は、AC4CH-T6 材が 470%であるの対

して、開発材は785%であった。このように開発材は、バフ研磨によってAC4CH-T6材よりも優れた光輝性が得られる。なお、AC4CH-T6材に装飾めっき（亜鉛置換処理／シアン化銅めっき／硫酸銅めっき／ニッケルめっき／装飾クロムめっき）を施した試料（現行のアルミホイールでのめっき仕様）のそれが750%であり、開発材はバフ研磨を施すことによって装飾クロムめっき以上の光輝性を得ることができる。

Fig.2-2には、AC4CH-T6材および開発材のマイクロ組織を示す。AC4CH-T6材は、鋳造に起因するデンドライト組織を呈しているが、開発材では明瞭なデンドライト組織は認められない。両者は同じ重力鋳造法によって作製されているが、マイクロ組織が大きく異なっており、これは各材料の化学組成に起因する。すなわちAl-Si-Mg系合金であるAC4CH材は、固相状態においてアルミニウム中にSiをほとんど固溶しない典型的な共晶合金である。一方、Al-Mg-Znを主成分とする開発材は、共晶温度でのマグネシウムおよび亜鉛の固溶量が、それぞれ添加量を上回っているため、両者のマイクロ組織は大きく異なっている。

AC4CH-T6材および開発材料について、バフ研磨後の表面二次電子像を**Fig.2-3**に示す。両者ともにバフ研磨によって生じた研磨傷が観察され、この点では差異は認められない。しかし、AC4CH-T6材では、**Fig.2-2**のマイクロ観察で確認された結晶粒界に沿った析出物の部分で研磨傷が消え、不連続となっていた。このことから、この析出物は、マトリックスよりも硬質であると推測される。

Fig.2-4には、AC4CH-T6材および開発材でのバフ研磨表面のX線マイクロアナライザによる二次電子像および元素マッピング結果を示す。AC4CH-T6材について、主成分であるアルミニウムの他に、添加元素であるSiおよびマグネシウムが不均一に分布しており、**Fig.2-2**で観察された結晶粒界に沿った析出物は共晶Siであった。また、マグネシウムは、僅かではあるが縞状に濃化しており、その部分で酸素も濃化した。マグネシウムを合金化元素とする5000番系合金やAC7A材（Al-Mg系合金）は耐食合金として適用されている。元素マッピングによるマグネシウム濃化部に対応する酸素の濃化と併せ、マグネシウムはアルミニウム合金中で酸化、すなわち不働態化を促進する働きを有することが示唆される。

一方、開発材では、マグネシウムが結晶粒界に沿って僅かに偏析し、その部分で酸素も濃化しており、AC4CH-T6材でのマグネシウムと酸素の存在状態とも一致した。また、亜鉛は均一に分布し、AC4CH-T6材で確認された共晶Siのような顕著な偏析は認められ

なかった。**Fig.2-5**には、AC4CH-T6材および開発材でのバフ研磨表面の三次元表面形態測定結果を示す。AC4CH-T6材では、粒界に沿って析出した共晶Si部が盛り上がっているが、これは共晶Siがマトリックスのアルミニウム固溶体よりも硬いため、バフ研磨において軟らかいマトリックスが優先的に研磨されることに起因する。**Fig.2-3(a)**に示した二次電子像において、析出物に研磨傷が認められない結果とも一致する。なお、表面粗さRa（算術平均粗さ）は0.66 μm であり、この表面の凹凸が光輝性の低下を招いていることがわかった。

一方、開発材では、硬い共晶Siが存在しないため、平滑な表面（表面粗さRa：0.48 μm ）が得られ、優れた光輝性を示す。なお、透過電子顕微鏡観察による開発材の微細組織を**Fig.2-6**に示したが、熱処理（溶体化+時効）を行うことにより、微細なT相（ $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ ）がマトリックス中に析出していることがわかる。このように開発材は、時効硬化型合金として、T相析出による機械的性質の向上を図っている。

2-3-2. 光輝性に及ぼす化学研磨および電解研磨の影響

前項において、バフ研磨による開発材の光輝性は、鋳造用合金AC4CH-T6材のそれよりも優れていることを示した。しかし、開発材は、複雑な形状が容易に作製可能な鋳造に用いられることから、バフ研磨の適用が困難なケースも生じる。また、バフ研磨によるコスト増も懸念されるため、ここでは開発材に対する化学研磨および電解研磨を検討した。なお、鋳造材に対する比較材としてA5052シート材も併せて評価した。

Fig.2-7には、開発材およびA5052シート材に対して化学研磨を行った試料の外観を示す。開発材では、化学研磨の条件（電解液、温度、時間）を様々に変化させたが、光輝性を得ることはできなかった。しかし、A5052シート材では、比較的容易に良好な光輝性を得ることができ、これらの光輝性の違いは、両者の製造法に起因すると考えられる。すなわち化学反応に基づく化学研磨では、圧延材のように鋳造材よりも組織の不均一性が少ない材料は、均一な溶解反応によって光輝性に富んだ表面加工が可能である。ちなみにA5052合金製鍛造アルミホイールには化学研磨による光輝処理が適用されている。一方、開発材を含む鋳造材では、組織の不均一性、汚濁としての不純物の含有、ピンホールや鑄巣などの鋳造欠陥が存在するため、均一なエッチングが極めて困難である。

Fig.2-8には、開発材に対して硫酸+リン酸溶液中で電解研磨を行った試料の外観を示したが、背景の格子が鮮明に写し出されている。電解研磨では、外部電源によって陽極

電解を行っているが、溶液組成および電解条件（電圧、浴温）を最適化することで試料表面の酸化および溶解の制御が可能になる。そのためバフ研磨と同程度（光沢度：754%）の光輝性が得られる。**Fig.2-9**には、開発材に対してバフ研磨、化学研磨、電解研磨を行った試料表面の反射電子像を示す。バフ研磨後の表面（**Fig.2-9(a)**）には、汚濁である金属間化合物（ Al_3Fe ）が数多く存在し、ピンホールも多数認められる。

次に、化学研磨（**Fig.2-9(b)**）では局部的な溶解が生じており、これによって光輝性が低下する。これらの局部的な溶解は、金属間化合物（ Al_3Fe ）近傍でのアルミニウムのアノード溶解とそれに伴う金属間化合物の欠落、ならびにピンホール部での局部的な溶解によって生じる。そのため、バフ研磨表面で観察された金属間化合物は完全に消失する。

一方、電解研磨では、化学研磨で消失する金属間化合物（ Al_3Fe ）が観察され、局部的な溶解が抑制されていることがわかる。このように電解研磨では、条件を最適化することによって金属組織に起因する不均一溶解を抑制することができ、光輝性に富んだ表面加工が可能になる。

2-3-3. 光輝性に及ぼす陽極酸化処理の影響

7000 番系アルミニウム合金は、優れた機械的性質を示す一方で、耐食性は他の合金系よりも劣る⁷⁾。Al-Mg-Zn 系合金である開発材は、7000 番系合金と構成元素が類似していることから防食性を考慮した表面処理が重要である。アルミニウムへの表面処理として、一般に陽極酸化処理が広く適用されていることから、ここでは開発材への陽極酸化処理について検討した。

Fig.2-10には、開発材に対して **Fig.2-8** に示した電解研磨を施した後、標準的な手順による硫酸陽極酸化処理⁸⁾ならびに新たに開発した陽極酸化処理⁹⁾を行った試料の外観を示す。硫酸陽極酸化処理した表面では、背景の格子が不鮮明に映し出されており、光輝性は著しく低下した。なお、光沢度は 382%であった。

一方、開発陽極酸化処理では、背景の格子が鮮明に写し出され、光沢度は 701%であった。この値は現状のアルミホイールのめっき品より僅かに劣るものの、開発陽極酸化処理が、光輝性の低下を抑制し、かつ耐食性も向上させる表面処理として極めて有用であることを示している。

ところで、硫酸陽極酸化と開発陽極酸化では光輝性が大きく異なることが判明したが、その要因を調べるため、A5052 シート材に対して各陽極酸化処理を行い、陽極酸化皮膜

の断面観察を行った。

Fig.2-11 には、各陽極酸化皮膜断面の反射電子像を示す。硫酸陽極酸化では、酸化皮膜に多数の空隙が観察され、この不均一な酸化皮膜が光の乱反射を生じさせ、**Fig.2-10 (a)** のような光輝性の低下を招くと思われる。なお、この空隙は、強酸性である硫酸陽極酸化浴中では、陽極電解において、汚濁として存在する金属間化合物 (Al_3Fe) の酸化皮膜の生成が、マトリックスのアルミニウムでのそれよりも抑制される。そのため、金属間化合物が優先的に溶解すると思われる。

一方、開発陽極酸化では、酸化皮膜中に金属間化合物 (Al_3Fe) が残存している。開発浴は pH を調整することで溶解反応を抑制させているため、金属間化合物が皮膜中に残存し、結果として光輝性を有する酸化皮膜が形成される。

2-4. 結言

AC4CH-T6 材およびそれと同等の強度を有した開発材料について、光輝性に及ぼす各種表面処理の影響を検討し、以下の結論を得た。

- (1) AC4CH-T6 材は、バフ研磨による光輝性表面を得ることが困難であった。これは、バフ研磨における硬い共晶 Si とマトリックス間で生じる表面凹凸に起因する。一方、開発材では Si を含まないため、バフ研磨によって優れた光輝性が得られ、光沢度は AC4CH-T6 材に装飾めっきを施したそれよりも高い値を示した。
- (2) 開発材への化学研磨では、金属間化合物 (Al_3Fe) やピンホール部での局所的な溶解反応が生じるため、光輝性が著しく低下した。一方、電解研磨では、電解条件の最適化により、金属組織に起因する不均一溶解を抑制することができ、光輝性に富んだ表面を得ることができた。
- (3) 硫酸陽極酸化では金属間化合物 (Al_3Fe) が優先的に溶解するため、不均一な酸化皮膜が形成され、その結果、光輝性が低下した。一方、開発陽極酸化では金属間化合物 (Al_3Fe) が溶解せず、均一な酸化皮膜が形成される。その結果、光輝性を有し、かつ耐食性も兼備した表面処理技術を確立することができた。

参考文献

- 1) H. Horikawa : JILM 58 (2008) 259.
- 2) The Japan Aluminum Association-wheel Committee : Aluminum Wheels Statistics No.24 (2010) 20.
- 3) M. Hino, K. Murakami and T.Kanadani : Science and Industry 85(2011)1-12.
- 4) Y. Kitaoka : JILM 61 (2011) 485.
- 5) S. Kawai, H. Kanetuki, M. Hino and K. Murakami : Japanese Patent Application (2010). . No.2010-56677.
- 6) S. Kawai and H. Kanetuki : Arutopia 41 (2011) 8.
- 7) (Company) Light Metals. (1991). organization and the nature of the aluminum. 311.
- 8) (Company) surface technology Kyokai : Surface Technology Handbook, Nikkan Kogyo Shimbun (1998) 519.

図・表

Table 2-1 Chemical composition of specimens (mass%).

Alloy	Si	Mg	Zn	Fe	Cu	Ni	Ti	Pb	Sb	Mn	Cr	B	Be	Al
AC4CH	6.77	0.35	0.01	0.11	-	0.01	0.12	0.01	0.14	-	-	-	-	bal.
Developed alloy	0.08	4.73	3.03	0.18	0.06	-	0.10	-	-	-	-	0.05	0.002	bal.
A5052	0.10	2.39	0.01	0.27	0.02	-	0.02	-	-	0.04	0.19	-	-	bal.

Table 2-2 Heat treatment conditions for AC4CH casting and developed alloy casting.

Alloy	Solution heat treatment temperature (K)	Solution heat treatment time (ks)	Aging temperature (K)	Aging time (ks)
AC4CH	808	10.8	433	14.4
Developed alloy	703	21.6	433	28.8

Table 2-3 Buffing conditions.

Compound type	U lime white (Alumina)
Compound addition quantity	3g
Buff type	Cotton bias
Rotational frequency	1800 rpm
Buffing time (s)	16

Table 2-4 Electropolishing conditions.

Composition of electrolytic solution	Mixed acid (Sulfuric acid+Phosphoric acid):8mol/L
pH	0
Voltage	20
Temperature (K)	338
Treatment time (s)	60

Table 2-5 Anodizing conditions.

Anodizing type	Sulphuric acid solution	Developed solution
Composition of electrolytic solution	Sulfuric acid :1.8 mol/L Dissolution aluminum:5g/L	Phosphate+ additive
pH	1	12
Voltage	8	8
Temperature (K)	295	295
Treatment time (s)	180	180

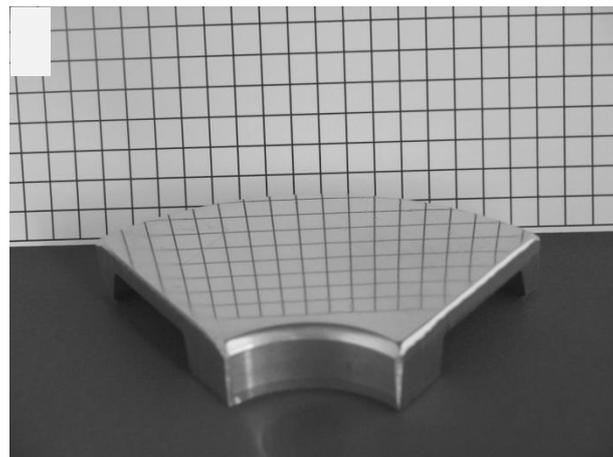
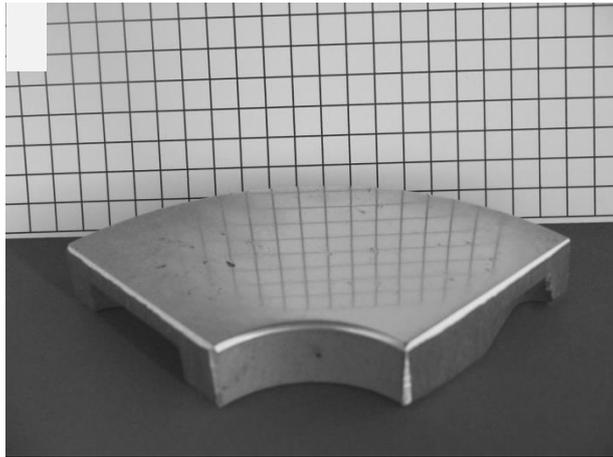


Fig. 2-1 Appearance of the various specimens after the buffing.
(a) AC4CH-T6 casting (b) Developed casting

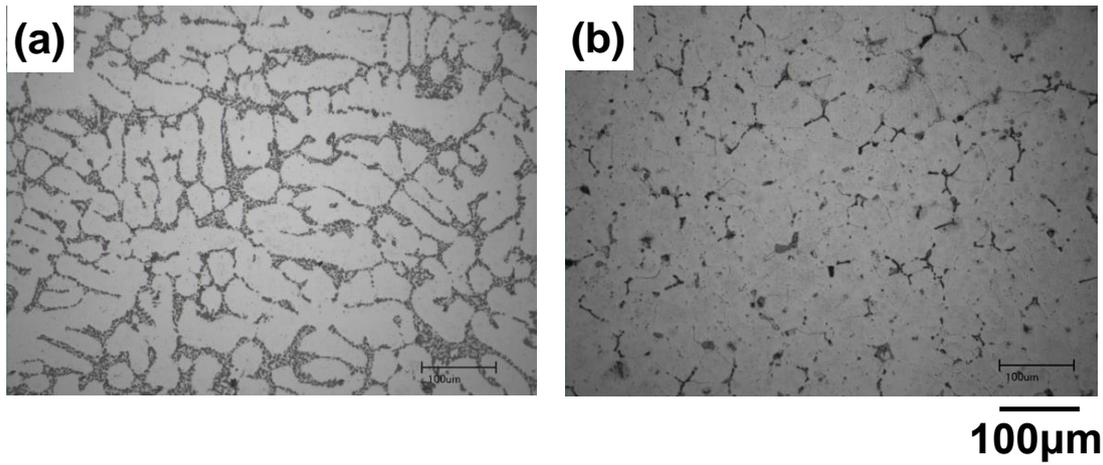


Fig. 2-2 Optical microstructure of the specimens.

(a) AC4CH-T6 casting (b) Developed casting

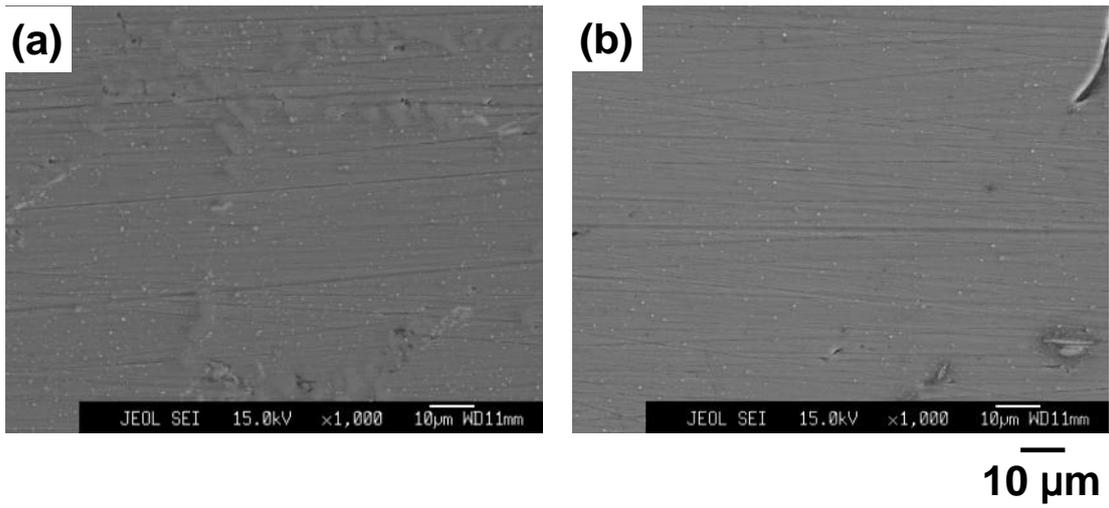


Fig. 2-3 Secondary electron images of the specimens after the buffing.

(a) AC4CH-T6 casting (b) Developed casting

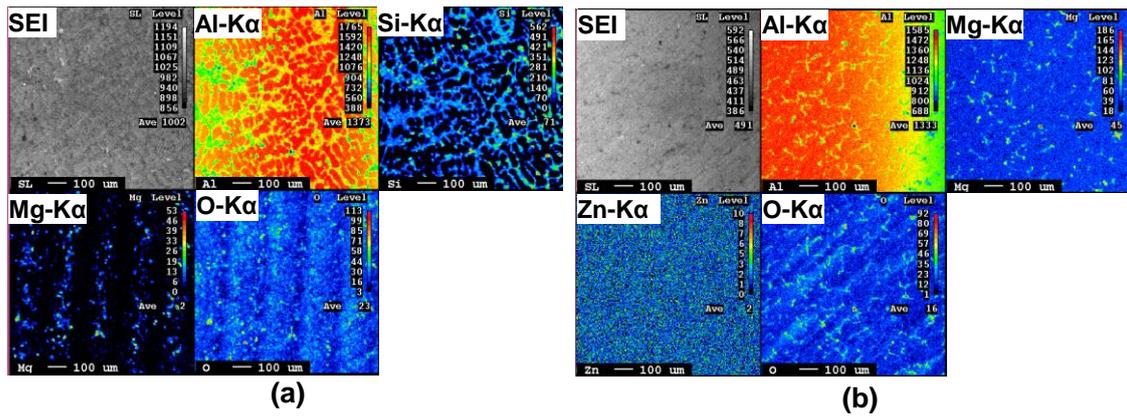


Fig. 2-4 Secondary electron images and X-ray maps for aluminum, silicon, magnesium, zinc, and oxygen by FE-EPMA analysis for the various specimens after the buffing.

(a) AC4CH-T6 casting (b) Developed casting

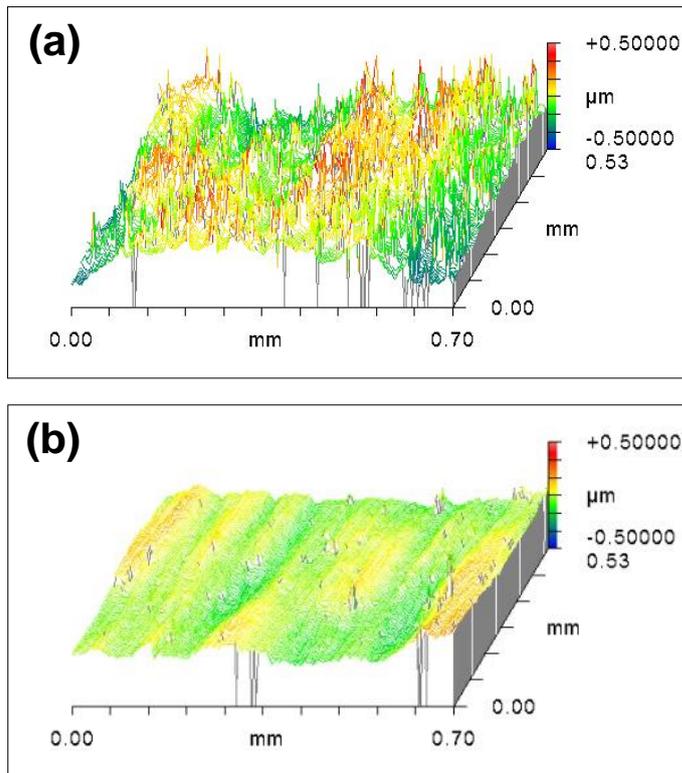


Fig. 2-5 Surface morphology of the various specimens after the buffing.
(a) AC4CH-T6 casting (b) Developed casting

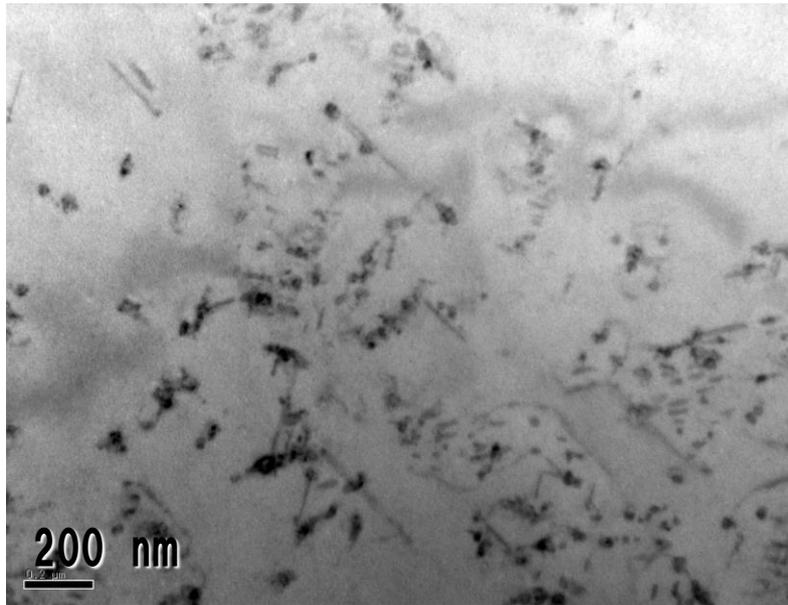


Fig. 2-6 TEM images of the developed casting after the solution heat treatment and aging treatment.

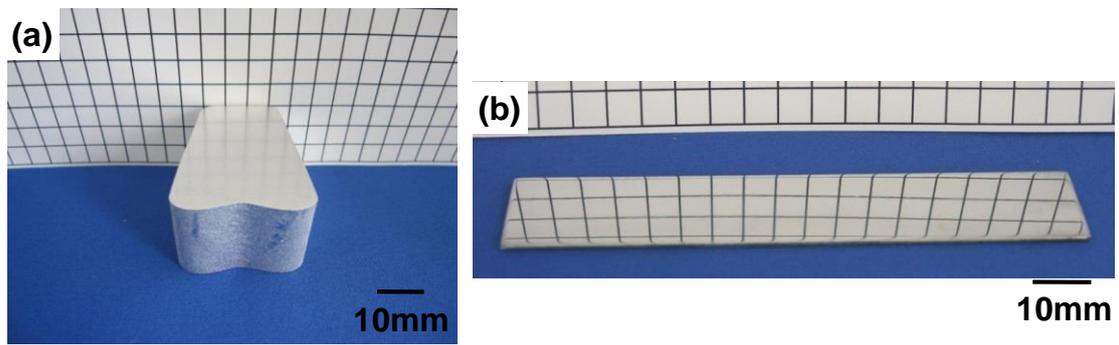


Fig. 2-7 Appearance of the various specimens after the chemical polishing.

(a) Developed casting (b) A5052 sheet

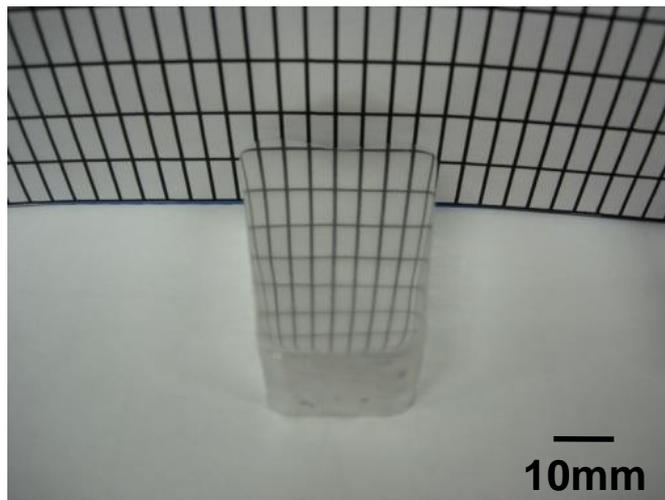


Fig.2-8 Appearance of the developed casting after the electropolishing.

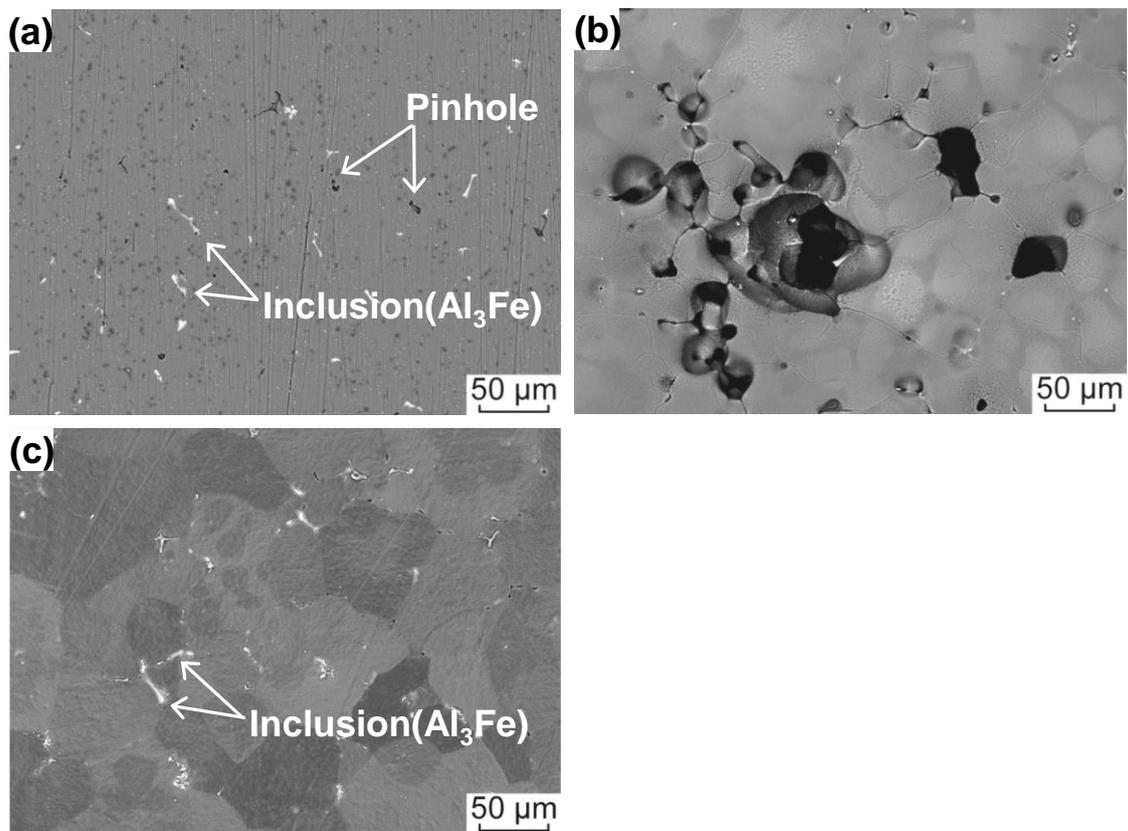


Fig.2-9 Backscattered electron images of the developed casting surfaces after various surface treatment. (a) Buffing (b) Chemical polishing (c) Electropolishing

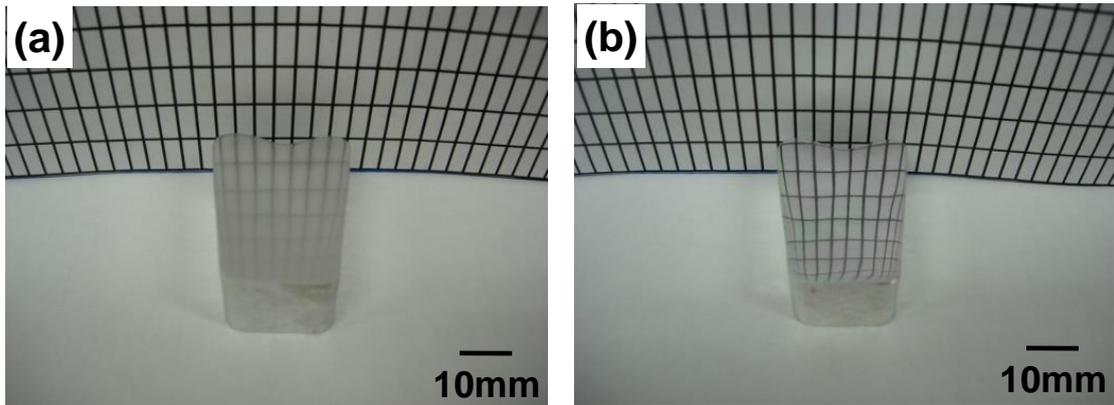


Fig.2-10 Appearance of the developed casting after anodizing from the various solutions.

(a) Sulphuric acid solution (b) Developed solution

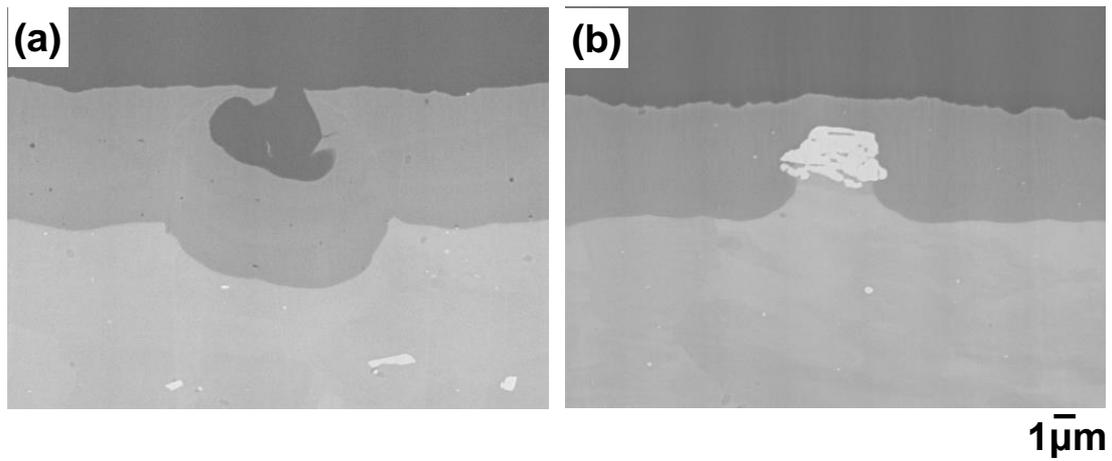


Fig.2-11 Backscattered electron images of the cross-sectional anodic oxide coating from the various solutions.(a) Sulphuric acid solution (b) Developed solution

第3章 アルミニウム casting 合金への光輝性付与に及ぼす無電解 Ni-P めっき処理の影響

3-1 輸送機器向け casting Al-Mg-Zn 系合金の亜鉛置換皮膜形成と無電解 Ni-P めっき皮膜の密着性

3-1-1. 緒言

前章では光輝性に及ぼす各種表面処理の影響について述べた。AC4CH-T6材では、バフ研磨による光輝性表面を得ることが困難であった。これはバフ研磨における硬い共晶 Si相とマトリックス間で生じる表面凹凸に起因する。一方、開発材では、Siを含まないため、バフ研磨によって優れた光輝性が得られ、光沢度は、AC4CH-T6材に装飾めっきを施したそれよりも高い値を示した。さらに、電解研磨処理では、最適な諸条件を用いた場合においては、金属組織に起因する不均一溶解を抑制することができ、光輝性に富む表面を得ることができた。また、硫酸陽極酸化処理を用いた場合では金属間化合物 (Al_3Fe) が優先的に溶解するため、不均一な酸化皮膜が形成され、その結果、光輝性が低下した。一方、開発陽極酸化処理では金属間化合物 (Al_3Fe) が溶解せず、均一な酸化皮膜が形成される。その結果、光輝性を有した表面処理技術を確立することが可能となった。一方、陽極酸化処理技術以外でのめっき処理技術を用いた光輝性の要求も強い。しかし、そのプロセスで用いる亜鉛置換処理については依然として、密着機構等が不明であるため、この析出挙動の理解を得るための研究を行った。

したがって、本章3-1・3-2・3-3項では光輝性に及ぼすめっき処理についての理解を得るため、アルミニウム合金への亜鉛置換ならびにめっき処理についての影響を示す。

輸送機器の軽量化を目的として、エンジン・ボディ・外装・足まわり部品等に対するアルミニウム合金の適用が拡大している。アルミニウム合金の表面特性、即ち防食性・耐摩耗性・意匠性等を向上させる方法として、研磨・塗装・陽極酸化・化成処理・めっき等が挙げられ、特にめっきを行う場合には、めっき皮膜と基板の間で十分な密着強度を得ることが重要である。アルミニウム合金の表面には、不活性な不動態皮膜が存在するため、剥離・膨れ等の密着不良¹⁾を避けるには、適切な前処理を行い、アルミニウム合金の活性表面にめっき皮膜を形成させることが必要である。一般的な前処理は、脱脂・活性化（酸性もしくはアルカリ性水溶液による表面層溶解ならびにスマット除去）・亜鉛置換（ジンケート）であり、めっき皮膜の密着性を向上させるには、1回目の亜鉛置

換後、亜鉛置換皮膜を酸洗によって溶解除去した後、2回目の亜鉛置換を行うことが有効²⁾である。めっき方法として、無電解Ni-Pめっき^{3), 4)}を用いる場合、既報^{5), 6)}より、亜鉛置換において亜鉛が過剰に析出すると、めっき初期において皮膜の形成と同時に亜鉛が溶解し、水素ガスが発生する。このため、めっき皮膜-基板界面に多数の空隙が残留し、これが破壊の起点となつて、めっき皮膜の密着強度が低下すると考えられる。つまり、亜鉛の析出については、アルミニウムの不働態化を抑制するとともに、水素ガスの発生を抑制するための最適に制御することが要求される。

本節では、輸送機器の軽量化対象部位として鋳造ホイールに注目し、従来プロセスよりも高い生産性と意匠性を得るために開発した新規鋳造用合金^{7), 8)}について、防食性・光輝性付与工程で重要な無電解Ni-Pめっきを例に挙げ、合金中の第2相粒子の存在状態(以下「微細組織」と表記)が表面特性に与える影響を述べる。以下、特に断らない限り、無電解Ni-Pめっきならびに無電解Ni-Pめっき皮膜を「めっき」ならびに「めっき皮膜」と表記する。

3-1-2. 実験方法

Fig.3-1 は、輸送機器ホイール向け鋳造用アルミニウム合金の微細組織ならびに研磨面断面の模式図である。ホイール製造方法として鋳造を用いることで、鍛造に比べて設計の自由度が高まるが、軽量化を実現するためには、高い流動性によって鋳造欠陥が抑制され、製品が適切な機械的特性を有することが必要である。現在、一般的な鋳造ホイールに用いられている合金はJIS AC4CH(7%Si-0.35%Mg)⁹⁾であり(以下、%はmass%)、**Fig.3-1-1(a)**が示す様に、初晶アルミニウムと共晶部によって構成される。Siは、熔融状態での流動性を高めるとともに、凝固後は強化粒子として機械的特性の向上に寄与する。

光輝性を付与するためには、まず合金表面を平滑にする必要がある、Si相は化学的に不活性で、化学研磨・電解研磨による平滑化が極めて困難であるため、機械研磨が行われる。しかし、アルミニウムとSi相の硬さが大きく異なり、機械研磨面には凹凸が形成される(**Fig.3-1-1(b)**)ことから、合金表面にめっきを行うのみでは、めっき皮膜表面に凹凸が残留するため、良好な光輝性が得られない。めっき皮膜表面に光輝性を付与するためには、まずバフ研磨・前処理・活性化・亜鉛置換・下地めっき(無電解Ni-Pめっき、電解ニッケルもしくは電解銅)に続いて、厚さ数十 μm の電解銅めっきが施される。この表面には、上記の凹凸が存在するため、銅めっき皮膜表面に再度機械研磨を行って平滑化し

た後、多層めっき（電解銅・電解ニッケル等）と仕上げめっき（電解クロム）を行うことで、良好な光輝性が得られる。この工程には多くの費用と時間が必要であるとともに、化学的に不活性なSi相とめっき皮膜とが密着しないため、めっき皮膜の膨れ・剥離等が起こりやすく、外観不良による歩留り低下が問題となっている。

一方、著者らが開発した合金は、鑄造用アルミニウム合金JIS AC7A(4.5%Mg)に亜鉛を添加したものであり、AC7Aに比べて流動性が改善されるとともに、溶体化・時効による機械的特性の制御が可能である。**Fig.3-1-1(C)**は、その微細組織の模式図であり、不純物由来の比較的粗大な金属間化合物(Al-Fe,Al-Ni系金属間化合物)ならびに時効によって形成される微細強化粒子が合金中に存在する。機械研磨面は、**Fig.3-1-1(d)**が示す様に平坦で、高い光輝性を示すとともに、不活性相が存在しないことから、電解研磨・陽極酸化・めっき等が容易で、従来法と比較し、高い生産性ならびに意匠性が期待出来る。

3-1-2-1. 試料作製条件および熱処理条件

AC7A への亜鉛添加量を 2.8%とし、鑄鉄製金型鑄造で棒状（断面 20mm×40mm 長さ 200mm）試験片を作製した。以後、この合金を「Al-Mg-Zn 系合金」と表記する。鑄造ままの Al-Mg-Zn に対して、溶体化（静止大気中、703K-21.6ks）後、直ちに試料を水冷し、28.8ks の時効を行った。時効温度は 393、433、473K のいずれかであり、時効後は直ちに試料を水冷した。以後、上記の各温度で時効した試料をそれぞれ「A393」「A433」「A473」と表記し、溶体化-水冷のみの試料については「S」と表記する。

Fig.3-1-2 は、S、A393、A433、473 材の微細組織を示す透過電子顕微鏡明視野像である。S 材 (**Fig.3-1-2 (a)**) ならびに A393 材 (**Fig.3-1-2 (b)**) では、転位が見られるのみであるのに対して、A433 (**Fig.3-1-2 (c)**) では数十 nm の析出物が観察され、A433 (**Fig.3-1- (d)**) には A433 材の場合よりも発達した、数百 nm の析出物が多数存在する。X 線回折強度プロファイルならびに電子線回折図形から、A433 材ならびに A473 材で観察された析出物は $T\text{-Al}_2\text{Mg}_3$ ^{10), 11)} と同定された。

3-1-2-2. 前処理および亜鉛置換処理

上記各試料について、炭化ケイ素耐水研磨紙ならびにダイヤモンド砥粒（粒径1 μm ）による鏡面研磨を行い、これを評価面として下記の前処理ならびにめっきを行った。めっき前処理として、実用アルミニウム合金に対する評価で用いた既報^{5,6)} の条件に従い、

脱脂・活性化・亜鉛置換を行った。不働態皮膜を溶解除去するための活性化には、硝酸とフッ酸の混合液を用い、亜鉛置換については1回目の亜鉛置換の後、1回亜鉛置換試料を硝酸水溶液に浸漬して亜鉛置換皮膜を除去し、2回目の亜鉛置換を行った。以後、これらの処理を「1回亜鉛置換」、「2回亜鉛置換」と表記する。

Fig.3-1-3は、Al-Mg-Zn系合金の研磨面ならびに活性化後の反射電子像である。**Fig.3-1-3 (a)**、**(b)**より、S材では不純物由来の金属間化合物が活性化によって選択的に溶解し、腐食孔が形成される。A473材では、不純物由来の金属間化合物に加え、時効析出したT-Al₂Mg₃が選択溶解される。**Fig.3-1-3 (c)**、**(d)** および**Fig.3-1-4**は、亜鉛置換を行ったS材ならびにA473材の表面形態 (BEI) である。時効条件ならびに亜鉛置換回数によらず、薄く均一な亜鉛置換皮膜が形成される。ここでは特にデータを示さないが、A393材ならびにA433材についても、上記と同様であった。亜鉛もしくは銅を含むアルミニウム合金では、亜鉛置換を行った際に薄く均一な亜鉛置換皮膜が形成される^{5)、6)、12)}ことからAl-Mg-Zn系合金においても、合金に含まれる亜鉛が亜鉛置換皮膜の形成に影響すると考えられる。亜鉛置換反応の素過程は、強アルカリ性亜鉛置換液への不働態皮膜の溶解、金属アルミニウムが露出した部分でのアルミニウムの溶解(酸化反応による電子の放出)および亜鉛の析出(還元反応による電子の消費)である。不働態皮膜が不均一に形成されている場合、合金表面各点での金属アルミニウム溶解開始に注目すると、場所によって溶解開始時刻が異なるため、亜鉛の析出形態が不均一となる。アルミニウム合金が亜鉛を含む場合、不働態皮膜が亜鉛置換液に対して速やかに溶解すると考えられ^{5)、6)、12)}、時効条件・亜鉛置換回数によらず、合金表面全体でほぼ同時に金属アルミニウムが露出する。これにより、合金表面が速やかに亜鉛で被覆され、亜鉛置換反応が停止するため、薄く均一な亜鉛置換皮膜が得られるのであろう。

3-1-3. 結果および考察

3-1-3-1. めっき皮膜の密着性

上記の前処理を行った各基板を直ちにめっき液に浸漬し、平均厚さ20μmのめっき皮膜を得た。めっき皮膜の密着性評価では、鋼製刃物を用いてめっき皮膜表面から基板に至る切入を導入し、これを起点にめっき皮膜を剥離させ、剥離面(基板側・皮膜側)の観察・元素分析を行った。**Fig.3-1-5**は、S材にめっきを行った場合の剥離面観察・面分析結果であり、基板側とめっき皮膜側は同一領域となっている。観察・面分析には、電界放

射型電子プローブマイクロアナライザー(FE-EPMA)を用いた。

3-1-3-2. 表面・断面観察結果

Fig.3-1-5(a)、**(b)**より、不純物由来の金属間化合物が溶解することで形成された腐食孔にめっき皮膜が残留し、その領域ではめっき皮膜の主成分であるニッケルが検出される。めっき皮膜側(**Fig.3-1-5(c)**、**(d)**)では、腐食孔に入り込んだめっき皮膜の表面でアルミニウムが検出される。S材の場合、めっき皮膜の密着強度は実用アルミニウム合金の場合⁵⁾、⁶⁾に比べて低くA1100、A2017、A5052では、2回亜鉛置換を行うことで密着強度が極めて高くなり、めっき皮膜の剥離が不可能となるのに対して、Al-Mg-Zn系合金のS材では、母相へのめっき皮膜の付着が確認されず、母相表面に形成されためっき皮膜へのアルミニウムの付着も認められない。つまり、S材の場合、不純物由来の金属間化合物が溶解して形成された腐食孔内壁のみが、めっき皮膜に対して良好な密着性を示し、めっき皮膜の密着強度は、腐食孔の数と形状によって決定される。しかし、この腐食孔が表面積に占める割合はわずかであることに加え、合金本来の防食性を低下させないためには、不純物由来の金属間化合物を減少させることが要求されるため、この腐食孔を利用した密着強度の改善は、実用上極めて困難である。

Fig.3-1-6は、A473材上のめっき皮膜を剥離した場合の剥離面観察・面分析結果である。不純物由来の金属間化合物腐食孔におけるめっき皮膜の挙動は、S材の場合と同様であるが、剥離面の基板側でニッケルが多量に検出され、特にこれらは時効析出したT-Al₂Mg₃Zn₃の腐食孔内に存在する。ここでは特にデータを示さないが、剥離面の基板側で検出されるニッケル量は、時効温度の上昇とともに増加した。めっき皮膜の密着強度は、S材の場合と比較して大きく向上したが、皮膜側でのアルミニウムの検出量(**Fig.3-1-6(d)**)は、S材の場合(**Fig.3-1-5(d)**)と同様にわずかであり、これは腐食孔内面とめっき皮膜の密着性が良好で、剥離時にめっき皮膜内部の破壊が起こったためである。

Fig.3-1-3(d)より、T-Al₂Mg₃Zn₃腐食孔の形状は単純で、断面観察によっても基板内部における孔の顕著な拡大は見られず、孔の深さはT-Al₂Mg₃Zn₃粒子寸法程度であることから、形状のみに起因するアンカー効果は、密着強度の顕著な向上に寄与していないと考えられる。

Fig.3-1-7は、Al-Mg-Zn系合金の微細組織・不働態皮膜形成・めっき皮膜の密着についての模式図である。**Fig.3-1-7(a)**は、溶体化-水冷後のS材を表し、時効によってT-Al₂Mg₃Zn₃

が析出したもの(Fig.3-1-7(b))に活性化を行うことで、多数の腐食孔が形成される(Fig.3-1-7(c))。この腐食孔内面に形成される不働態皮膜((ii))の性質は、母相表面に形成されるもの((i))のそれと異なり、母相の表面はめっき皮膜の密着に対して不適切な状態である一方、腐食孔内面の状態はめっき皮膜の密着に適していると予想されるが、その詳細については今後の研究課題としたい。既報⁵⁾・⁶⁾より、実用アルミニウム合金の中で、Al-Mg-Zn-Cu系合金(A7075)については、めっき皮膜の密着強度が他合金(A1100、A2017、A5052)に比べて著しく低い。このことから、アルミニウム合金中の亜鉛ならびにマグネシウムが、亜鉛置換ならびにめっきに与える影響を詳細に研究することは、本稿のAl-Mg-Zn系合金において、更に良好なめっき皮膜密着性を得るために必要と考えられる。

3-1-4. 結 言

本節では、輸送機器ホイール向け鋳造用Al-Mg-Zn系合金について、微細組織変化が無電解Ni-Pめっき皮膜の密着性に与える影響を述べた。その結果は、下記の通りである。

- (1) 鋳造用Al-Mg-Zn系合金(AC-7A)に2.8%の亜鉛を添加した合金では、溶体化-水冷の後に時効を行うことで、大きさ数十~数百nmの強化T-Al₂Mg₃Zn₃が析出する。
- (2) めっき前処理の活性化によって、T-Al₂Mg₃Zn₃が優先溶解し、基板表面には多数の腐食孔が形成される。活性化後の亜鉛置換では、時効条件ならびに亜鉛置換回数が亜鉛置換皮膜の形態に顕著な変化を与えず、全ての条件について、薄く均一な亜鉛置換皮膜が形成される。
- (3) 亜鉛置換後に無電解Ni-Pめっきを行う際、母相表面とめっき皮膜の密着強度は低いが腐食孔内T-Al₂Mg₃Zn₃面とめっき皮膜の密着性は高く、時効析出が密着強度に与える影響が極めて大きい。Al-Mg-Zn系合金をホイールとして使用する際には、必ず時効が施されることから、本合金はめっきによる光輝性付与に好適の材料である。

参考文献

- 1) M.Yabe: *J.Surf.Fin.Soc.Jpn* 48 (1997) 522-529(in Japanese).
- 2) F.Keller.andW.G.Zelley: *J.Electrochemsoc* 97(1950)143-151.
- 3) A.Brenner.andG.E.Riddell.: *Proc.Am.Electroplaters.* (1947) 34.
- 4) G.Gutzeit: *Plating*.47 (1960) 63-70.
- 5) K.MurakamiM.Hino, R.Fukuhara and T.Kanadani: *Mater.Trans*.51 (2010)78-84.
- 6) K.Murakami, M.Hino, R.Furukawa and T.Kanadani: *J.JILM*60 (2010) 81-87(in Japanese).
- 7) S.Kawai and H.Kanetuki: *Alutopia*, 41(2011) 9-16(in Japanese).
- 8) S.Kawai and H.Kanetuki.M.Hino and K.Murakami: (2011) Internationalpatent WO/2011/111816.
- 9) Ed.T.Motegieta: *Aruminiumu-no-seihin-toseizo-gijutsu*, Japan Institute of Light Metals, (2011)371 -375 (in Japanese).
- 10) L.F.Mondolfo : *Met.Rev*.16 (1971) 95-124.
- 11) F.Laves, K.Lohberg and H.Witte: (1935). *Metallwirt.* 14.
- 12) K.Murakami, M.Hino, M.Ushio, D.Yokomizo and T.Kanadani:*Mater.Trans*.54 (2013) 199-206.

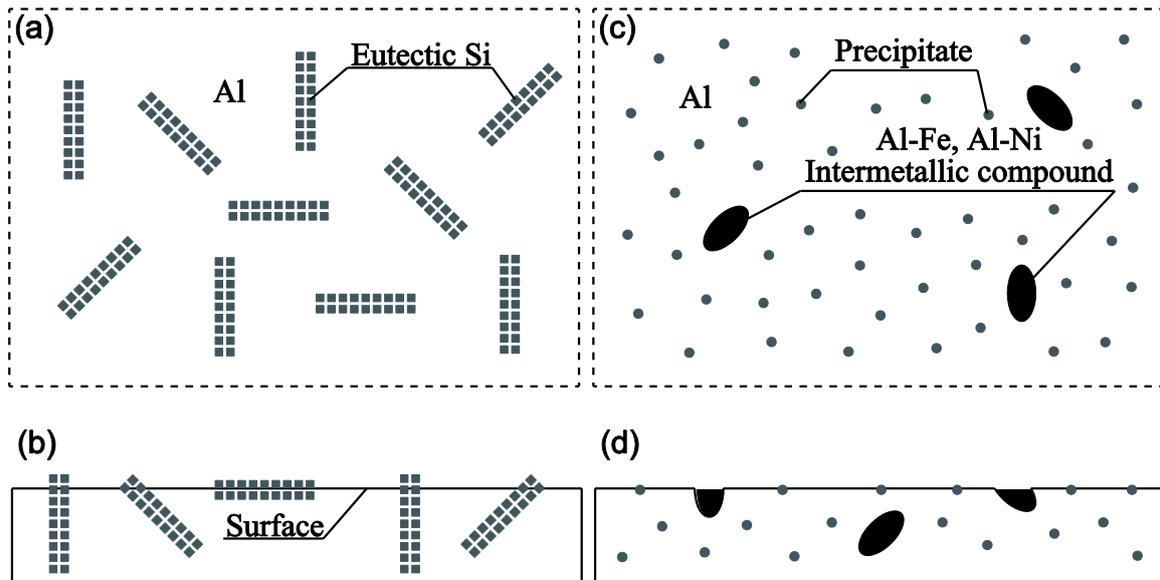


Fig. 3-1-1 Schematic illustration of the microstructures of Al-Si and Al-Mg-Zn casting alloys ((a) polished surface of Al-Si, (b) cross section of (a), (c) polished surface of Al-Mg-Zn, (d) cross section of(c)).

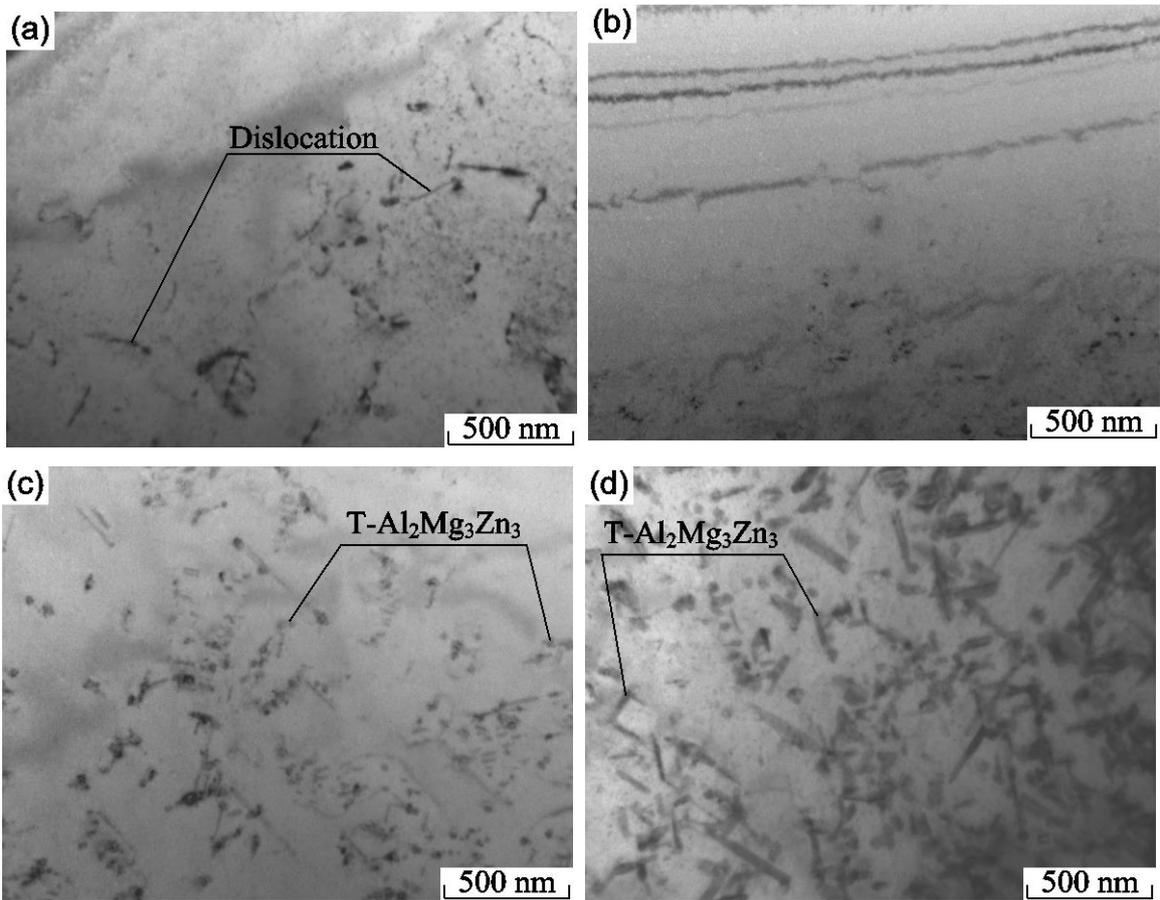


Fig. 3-1-2 microstructure of Al-Mg-Zn alloy (TEM bright-field images, (a) solution-treated, (b) Aged at 393K for 28.8ks, (c) aged at 433K for 28.8ks, (d) aged at 473K for 28.8ks).

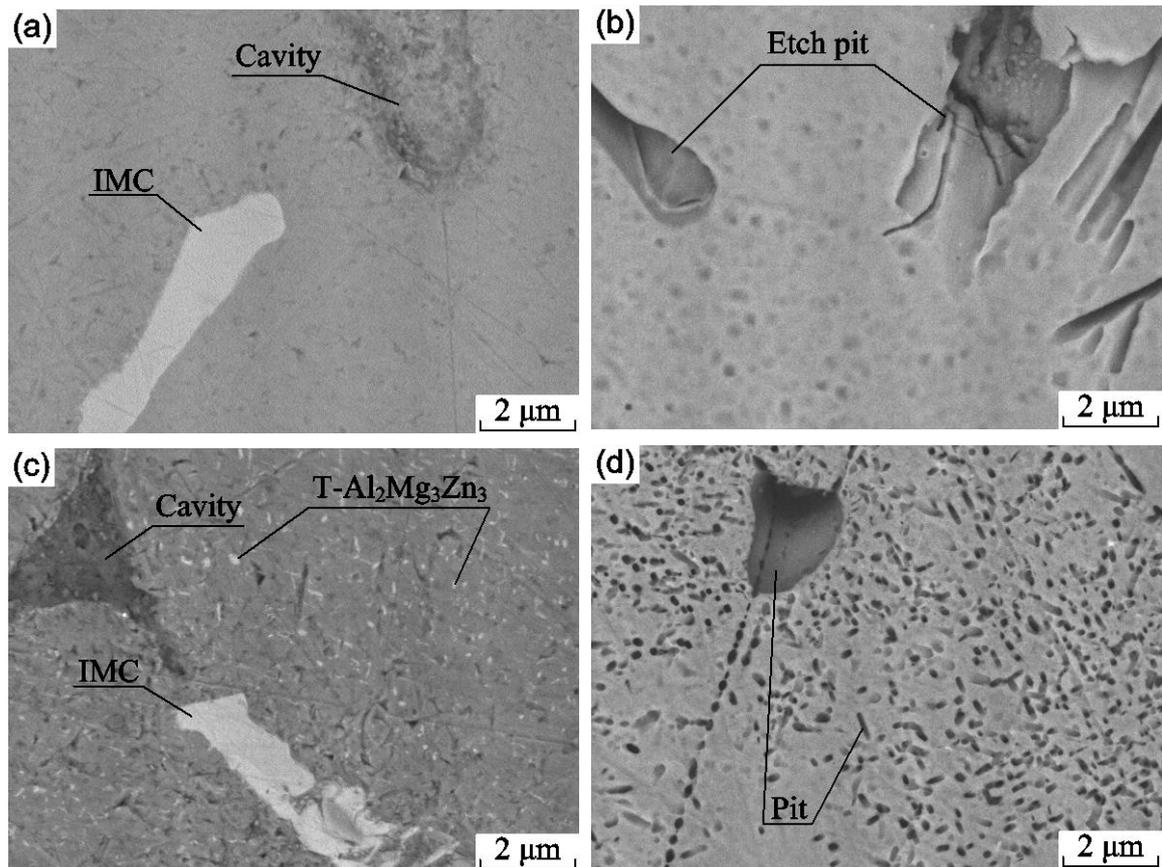


Fig. 3-1-3 Surface morphology of Al-Mg-Zn alloy after the polishing and the activation (Backscattered electron images (BEIs), (a) polished surface of the solution-treated specimen, (b) activated surface of the solution-treated specimen, (c) polished of the specimen aged at 473K for 38.8ks, (d) activated surface of the specimen aged at 473K for 28.8ks).

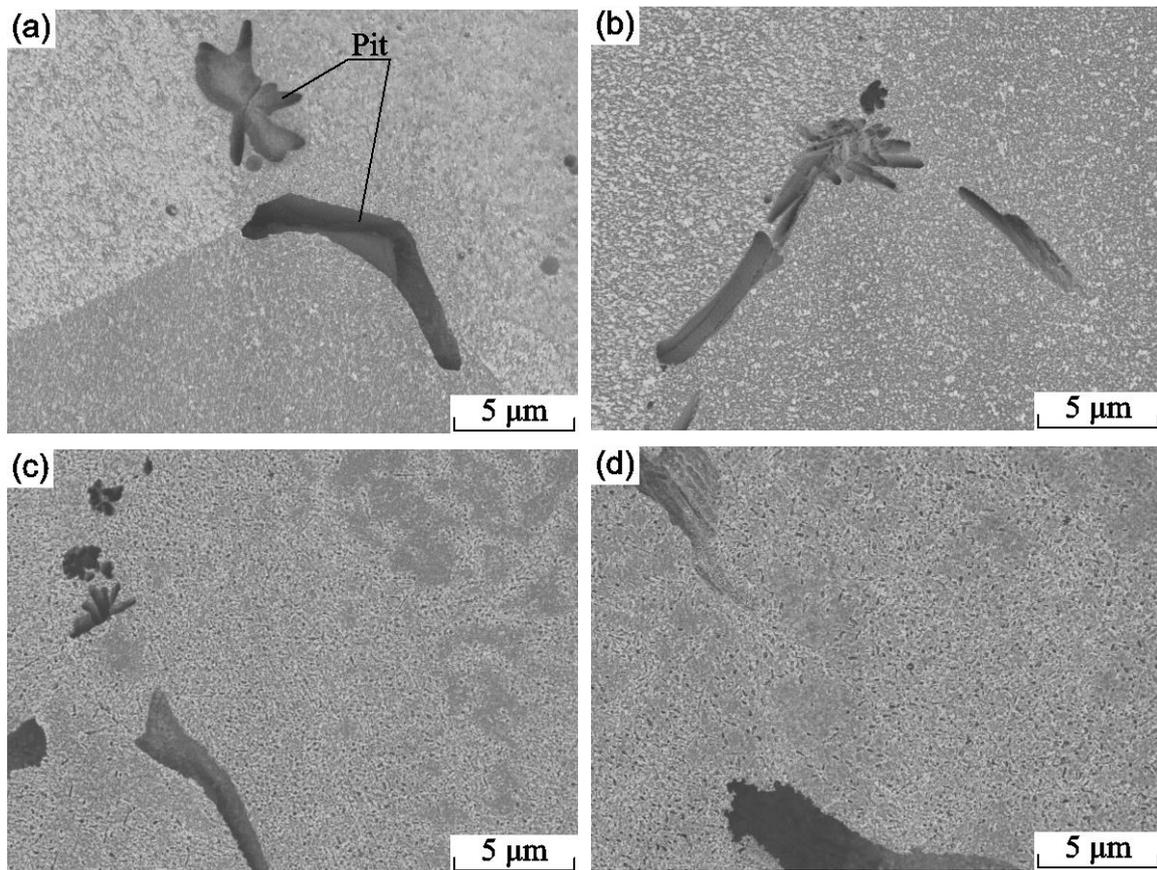


Fig. 3-1-4 Surface morphology of Al-Mg-Zn alloy after the zincate treatments (BEIs, (a) after the first zincate treatment of the solution-treated specimen, (b) after the second zincate treatment of the solution-treated specimen, (c) after the first zincate treatment of the specimen aged at 473K for 28.8ks, (d) after the second zincate treatment of the specimen aged at 473K for 28.8ks).

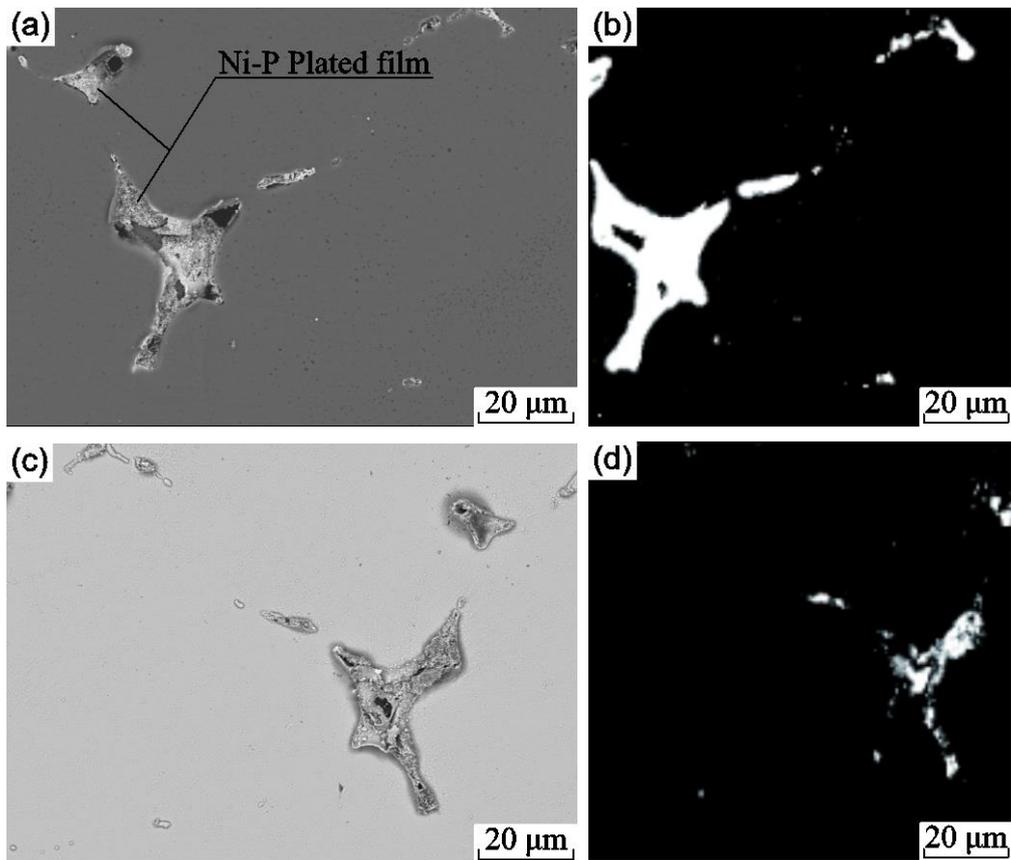


Fig. 3-1-5 Surface morphology and characteristic X-ray map of the peeled surface (electroless Ni-P plating was performed after the second zincate treatment for the solution treated specimen, (a) BEI of the substrate, (b) NiK α map of (a),(c) BEI of the plated film,(d) AlK α map of (c)

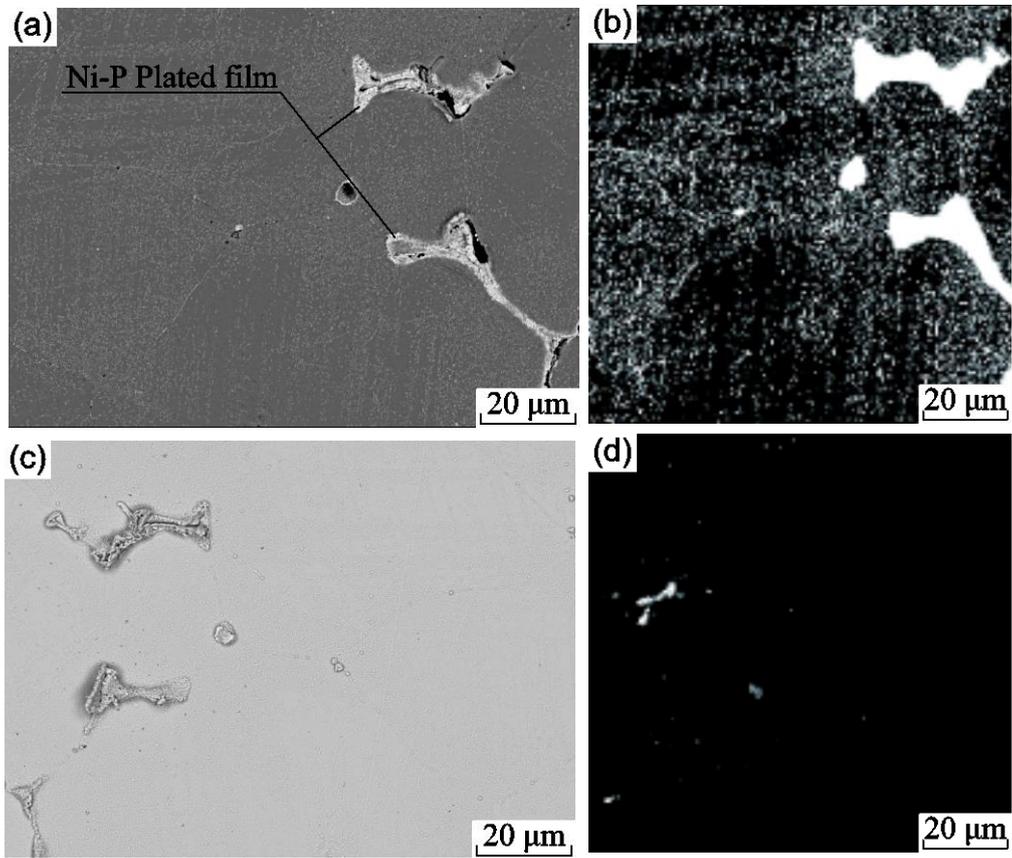


Fig. 3-1-6 Surface morphology and characteristic X-ray map of the peeled surfaces (electroless Ni-P plating was performed after the second zincate treatment for the specimen aged at 473K for 28.8ks (a) BEI of the substrate, (b) NiK α map of (a), (c) BEI of the plated film, AlK α map of (c)).

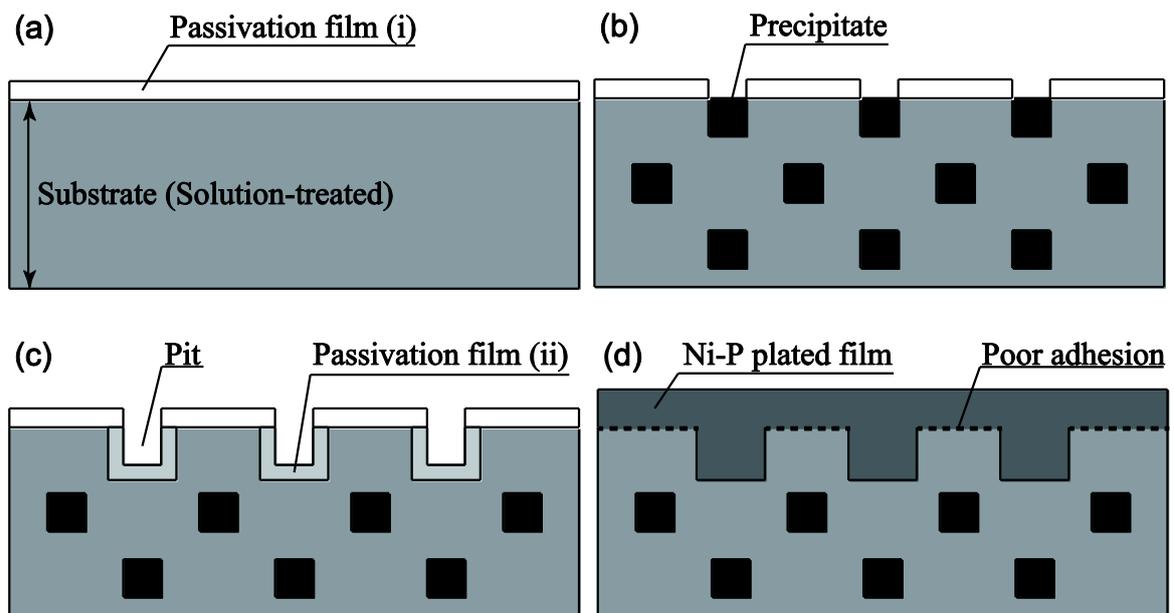


Fig. 3-1-7 Schematic illustration of the microstructure, surface state and surface treatment of Al-Mg-Zn alloy ((a) after solution treatment, (b) after activation, (d) after electroless Ni-P plating).

3-2 Al-Mg-Zn 合金および AC4CH 合金鋳物への 無電解 Ni-P めっきに対する金属組織の影響

3-2-1. 緒言

自動車産業では、低炭素社会の実現に向けた CO₂ 排出量の削減に対応するため、車体の軽量化が最重要課題のひとつとなっている。そのため、これまで多用されてきた鉄鋼材料から軽量化が期待できるアルミニウム材料への転換が進んでおり、自動車産業でのアルミニウム材料へのニーズは、年々高まっている¹⁾。特に自動車用ホイールについて、スチール材からアルミニウム材への代替が著しい²⁾。

アルミニウム製ホイールは加工性に優れていることから、自動車のエクステリアを際立たせるために効果的で、特に装飾めっきによる鏡のような光輝ホイールへのニーズが高い。しかし、アルミニウム合金は化学的に活性で、強固な酸化皮膜で覆われるため、直接めっきを行った場合、密着性を確保することが難しい³⁾。

現状、鋳造用アルミニウムホイールの素材には、強度および鋳造性に優れた AC4CH-T6 材 (Al-Si-Mg 系)⁴⁾が多用されている。この鋳造アルミニウムホイールに対して、エクステリア向上のため、装飾めっきが施され、鏡のような外観が実現されている。しかし、AC4CH-T6 材は共晶 Si がデンドライト状に偏析しており、光輝性を得るためには多層めっきを必要とする。また、ブツ・膨れ・シミなどのめっき不良が発生しやすく、コスト上昇と生産性の低下を招いている⁵⁾。AC4CH 材には湯流れ性および強度向上を目的に、Si が添加されているが、Si は化学的に安定なため、前処理による除去が困難で、めっき性を著しく低下させている。そのため、めっきに適した新たな鋳造用アルミニウム合金の開発が望まれている。これまで著者らは、AC4CH-T6 材と同等以上の強度を有する鋳造用アルミニウム合金を開発した^{5, 6)}。この開発材料 (Al-Mg-Zn 合金) は、AC4CH-T6 材よりも偏析などの組織の不均一性が大幅に抑制されているため、めっき性の向上が期待できる。

本節では、めっきに適した新規鋳造用アルミニウム合金の開発を目的とし、AC4CH 材および新たに開発された開発材へのめっき処理に対する金属組織の影響を調査し、めっきへの適合性を検討した。

3-2-2. 実験方法

実験には、現状の鋳造アルミニウムホイールに適用されている AC4CH 材および開発材を使用した。化学組成を **Table3-2-1** に示す。AC4CH 材および開発材は、溶湯を金型に鋳造（注湯温度：1003K、金型形状：舟形試験片⁷⁾、鋳込み重量：約 500g、金型温度：523K）後、既報⁸⁾に従い、溶体化+時効処理（AC4CH 材は T6 処理）を行った。

各試料に対してめっき前処理（バフ研磨、アルカリエッチング、デスマット、亜鉛置換処理）を施した後、無電解 Ni-P めっき（膜厚 10 μ m）を行い、めっき性を評価した。前処理条件およびめっき条件をそれぞれ **Table 3-2-2**、**Table 3-2-3** に示す。バフ研磨後ならびにめっき後の表面光沢度をデジタル光沢計（(株)村上海彩技術研究所製、(GM-3D)）によって測定した。また、めっき前処理の各工程について、FE-EPMA による表面観察および元素分析、レーザ顕微鏡による表面形態観察を行った。

3-2-3. 結果および考察

3-2-3-1. めっき前処理による表面形態変化

Fig.3-2-1 には、AC4CH-T6 材および開発材のマイクロ組織を示す。AC4CH-T6 材は、鋳造に起因するデンドライト組織が認められる一方、開発材には明瞭なデンドライト組織は認められない。このように両者は同じ重力鋳造法によって作製されているが、マイクロ組織が大きく異なっていることがわかる。

Fig.3-2-2 には、同一条件でバフ研磨を行った AC4CH-T6 材および開発材の外観を示す。AC4CH-T6 材における背景の格子は、開発材のそれよりも不鮮明に写し出されている。光沢度は、それぞれ、AC4CH-T6 材が 544% であるのに対して、開発材は 714% であった。このように開発材は、バフ研磨によって AC4CH-T6 材よりも優れた光輝性を示すという特徴を有している。この AC4CH-T6 材での光輝性の低下は、**Fig.3-2-1** に示した金属組織に基づく。即ち、AC4CH-T6 材では共晶 Si 部がマトリックスのアルミニウム固溶体よりも硬い。そのため、バフ研磨において軟らかいアルミニウム固溶体部が優先的に研磨され、硬い共晶 Si 部が凸になることに起因する⁸⁾のであろう。

Fig.3-2-3 には、AC4CH-T6 材および開発材に対して各前処理を行った表面の二次電子像を示す。バフ研磨後、AC4CH-T6 材および開発材は、ともにバフ研磨による傷が観察される。AC4CH-T6 材では共晶 Si が観察され、その部位が僅かに凸になっているが、両者に明瞭な差異は認められない。バフ研磨後のアルカリエッチングにおい AC4CH-T6

材では、マトリックスのアルミニウム固溶体が優先的に溶解する。しかし、化学的に安定な Si はエッチングの影響を受けにくい。そのため、バフ研磨と比較し、共晶 Si 部の凸が促進された。一方、開発材では、Si を含有しないため、均一な表面が形成されていた。

ここで、表面形態がより明確に把握できるレーザ顕微鏡による三次元表面形態測定結果を **Fig.3-2-4** に示す。二次電子像 (**Fig.3-2-3**) において明瞭な差異が認められなかったバフ研磨表面について、AC4CH-T6材では共晶 Si 部が凸になっていることがよくわかる。また、アルカリエッチングにおいて、AC4CH-T6 材ではアルミニウム固溶体部位での優先的な溶解により、共晶 Si 部の凸が促進されていることもわかる。一方、開発材は、バフ研磨によって極めて平滑な表面が生成される。さらにアルカリエッチングによって、その表面は僅かに荒れるものの、AC4CH-T6 材のそれよりも平滑であることがよくわかる。**Fig.3-2-5** には、開発材のアルカリエッチングによる表面状態を拡大観察した結果を示す。バフ研磨に基づく傷とともに、数多くの微細なピットが観察される。Al-Mg-Zn 系合金である開発材は、熱処理型合金として溶体化・時効処理による T 相 ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$) の析出によって強度が向上する⁸⁾。透過電子顕微鏡観察による開発材の微細組織を **Fig.3-2-6** に示したが、数百 nm の T 相が分散析出していることがわかる。ここで観察された微細なピットは、その大きさからアルカリエッチングでの T 相の脱落によって生じていると推測される。なお、アルカリエッチング後のデスマットでは、AC4CH-T6 材および開発材ともにアルカリエッチングの表面と大きな差異は認められなかった。

次に、亜鉛置換処理後の形態について、AC4CH-T6 材では、デスマットと同様、共晶 Si 部が凸になっている。一方、開発材の表面は AC4CH-T6 材のそれと比較し、平滑であった。このように硬質で化学的に安定な Si を含まない開発材は、各めっき前処理において、均一な研磨あるいは化学反応が生じ、容易に平滑な表面を得ることができる。

3-2-3-2. 亜鉛置換処理における亜鉛の析出状態

アルミニウム合金に対するめっきについて、亜鉛置換処理はめっき皮膜の密着性を確保するために極めて重要な前処理である。その際、亜鉛の析出状態がめっき皮膜の密着性に著しく影響を及ぼすことが明らかになっている⁹⁾。

ここでは亜鉛置換処理による亜鉛の析出状態を明らかにするため、各試料に対して FE-EPMA による元素マッピングを行った。得られた結果を **Fig.3-2-7** に示す。AC4CH-T6

材では、共晶 Si 上での亜鉛の析出がマトリックスであるアルミニウム固溶体でのそれよりも抑制されていることがわかる。これは Si が強アルカリである亜鉛置換溶液中において化学的に安定であり、Si の溶解とそれに伴う亜鉛析出が生じないことに起因する。なお、このような亜鉛の不均一な析出は、その後のめっきにおいても不均一な析出を生じさせる要因となる。一方、開発材では、金属組織が AC4CH-T6 材よりも均一で Si を含まないため、亜鉛はほぼ均一に析出している。そのため AC4CH-T6 材で生じるふくれ等のめっき不良が抑制され、めっき性が向上する。

3-2-3-3. 無電解 Ni-P めっきと光輝性

Fig.3-2-8 には、各試料に対して、亜鉛置換処理後に無電解 Ni-P めっきを膜厚 10 μ m 施した外観を示す。開発材での背景の格子は、AC4CH-T6 材でのそれよりも鮮明に写し出されている。光沢度は、それぞれ、開発材へのめっきが 573%であるのに対して AC4CH-T6 材のそれは 402%であった。このように開発材は、無電解 Ni-P めっき後、AC4CH-T6 材よりも優れた光輝性が得られる。

無電解めっきの特徴として、下地の形状に沿った皮膜が形成される¹⁰⁾。そのため、下地が平滑な場合、めっき表面も平滑で、光輝性に優れためっき外観を得ることができる。AC4CH-T6 材では、バフ研磨後の光沢度は 544%であったが、無電解 Ni-P めっき後、402%にまで低下した。これは、**Fig.3-2-4** に示しためっき前処理によって化学的に安定な共晶 Si 部でのエッチングが抑制され、その部分がさらに凸なることに起因すると推測される。一方、開発材では、めっき前処理において、ほぼ均一なエッチングが行われるため、光輝性に富んだめっき表面を得ることができると思われる。

Fig.3-2-9 には、めっき後の各試料表面のレーザ顕微鏡による三次元表面形態測定結果を示す。AC4CH-T6 材へのめっき表面は、開発材のそれよりも凹凸が激しいことがわかる。前述の通り、AC4CH-T6 材へのめっきにおける光輝性の低下は、めっき前処理による表面の凹凸形成に基づくことが判明した。

一般に AC4CH-T6 材による鋳造アルミニウムホイールへの装飾めっきでは、下地に装飾用硫酸銅めっき¹¹⁾が施されている。装飾用硫酸銅めっきの特徴として、レベリング性に優れていることがあげられる。AC4CH-T6 材へのめっき前処理による表面の凹凸は、硫酸銅めっきを数十 μ m 以上施すことにより、平滑にすることは容易である。しかし、多層めっきになるため、コスト上昇に繋がるとともに、銅の枯渇も懸念されている。一

方、開発材では、めっき前処理後も平滑な表面が得られることから、硫酸銅めっきの薄膜化あるいは省略も可能になり、めっき時間の短縮とそれによるコスト抑制が期待できる。さらに省資源、省エネルギーにも貢献できる。

Fig.3-2-10 には、各試料に対して、既報⁸⁾に示した電解研磨を行った後、亜鉛置換処理および無電解 Ni-P めっきを膜厚 10 μ m 施した試料の外観を示す。AC4CH-T6 材へのめっきでは、背景の格子が僅かに写し出されている程度で、光輝性の低下が著しい。これは、電解研磨による Si 部での不均一溶解に起因している。一方、開発材へのめっきでは、背景の格子が鮮明に写し出されており、光沢度は、市販の装飾めっきアルミニウムホイール (AC4CH-T6 材) と同程度であった。これは電解研磨により、開発材の光沢度が 750% にまで向上するため⁸⁾、その後のめっき表面も優れた光輝性を示す。このように光輝性が要求される製品に対し、開発材を用い、めっき前処理として電解研磨を適用することは極めて有益なプロセスである¹²⁾。

3-2-4. 結言

AC4CH 材および開発材へのめっき処理に対する金属組織の影響を調べ、めっきへの適合性を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 硬質かつ化学的に安定な Si 相を含有する AC4CH 材では、めっき前処理による機械的な除去および化学的な溶解反応が不均一に生じる。その際、共晶 Si 部が凸になり、表面に凹凸が形成され、その表面の荒れがめっき後の光輝性を低下させる要因となる。そのため、光輝性が要求される場合には多層めっきやめっきの厚膜化が必要になる。一方、Si を含有しない開発材は、AC4CH 材よりも均一な組織を有するため、めっき前処理における機械的な除去および化学的な反応が均一に生じる。結果的に鑄造材であるにもかかわらず、平滑な表面が得られ、めっき後も良好な光輝性を示す。そのため、AC4CH 材では必要とされる硫酸銅めっきの薄膜化あるいは省略も可能になり、めっき時間の短縮とそれによるコスト抑制が期待できる。さらに省資源、省エネルギーにも貢献できる。
- (2) アルミニウム合金へのめっきに最も重要な前処理である亜鉛置換処理について、AC4CH 材では、Si 相上での亜鉛の置換反応が抑制される。この不均一な亜鉛置換皮膜は、その後のめっきにおいて悪影響を及ぼす。一方、開発材では、置換析出する亜鉛がほぼ均一に析出するため、AC4CH 材よりも良好なめっき性が得られる。

- (3) 開発材に対するめっき前処理での電解研磨の適用は、めっきの光輝性を向上させ、AC4CH材への装飾めっき（多層めっき）と同程度の光輝性を示した。

参考文献

- 1) H. Horikawa : J.JILM 58 (2008) 259.
- 2) The Japan Aluminum Association-wheel Committee: Aluminum Wheels Statistics 24 (2010) 20.
- 3) M. Hino, K. Murakami and T. Kanadani: ``Kagaku to Kougyou (science and engineering)'' 85 (2011) 1-12.
- 4) JIS H 5202: Aluminium alloy castings
- 5) S. Kawai and H. Kanetsuki: Alutopia 41 (2011) 8.
- 6) Patent application (2010)-56677: S. Kawai, H. Kanetsuki, M. Hino, K. Murakami.
- 7) ``Casting technology series 6 Light alloy casting—Production technology of die-cast (revised edition)'' , edited by Light Metal Production Manual Editorial Board, Sokeizai Center (2000) 27.
- 8) M. Hino, K. Murakami, N. Nagata, C. Ibata, H. Kanetsuki, S. Kawai: ``Chuzou Kougaku (foundry engineering)'' 84 (2012) 438.
- 9) M. Hino, K. Murakami, Y. Mitooka, K. Muraoka, R. Furukawa and T. Kanadani:Materials Transactions 50 (2009) 2235.
- 10) M. Hino and K. Murakami (co-authored): ``Mudenkai Mekki Gijyutsu (electroless plating technology)'' , S&T Publishing Inc., (2012) 177.
- 11) Gendai Mekki Kyouhon (Modern plating manual), edited by Denki Mekki Kenkyukai (electroplating study group), Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd (2011) 190.
- 12) Patent application (2012)-107966: N. Nagata, C. Ibata, M. Hino, K. Murakami.

图·表

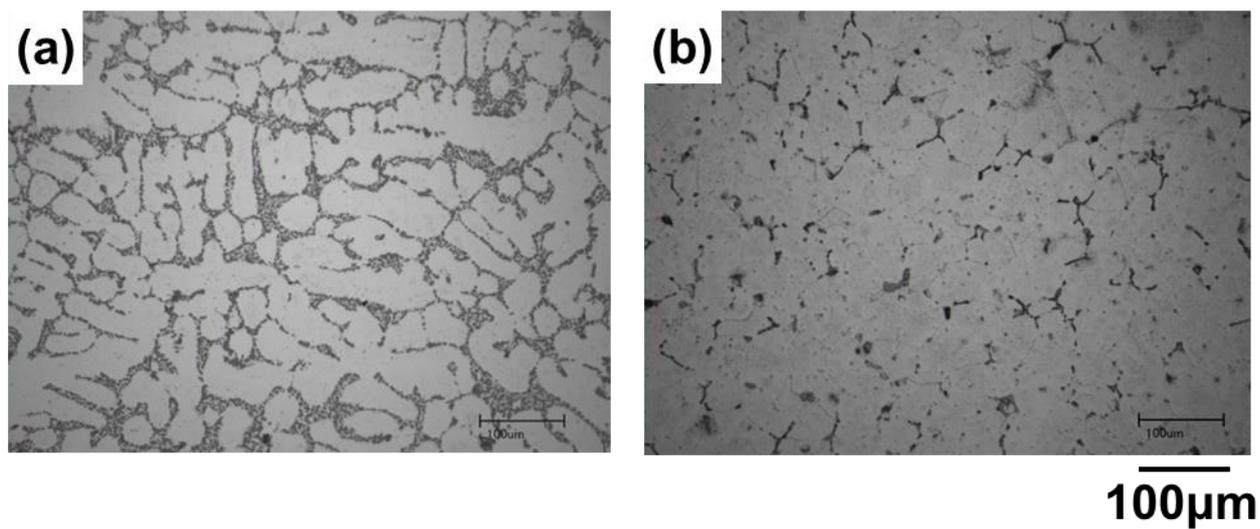


Fig.3-2-1 Optical microstructures of various specimens
(a) AC4CH-T6 casting (b) Developed alloy casting

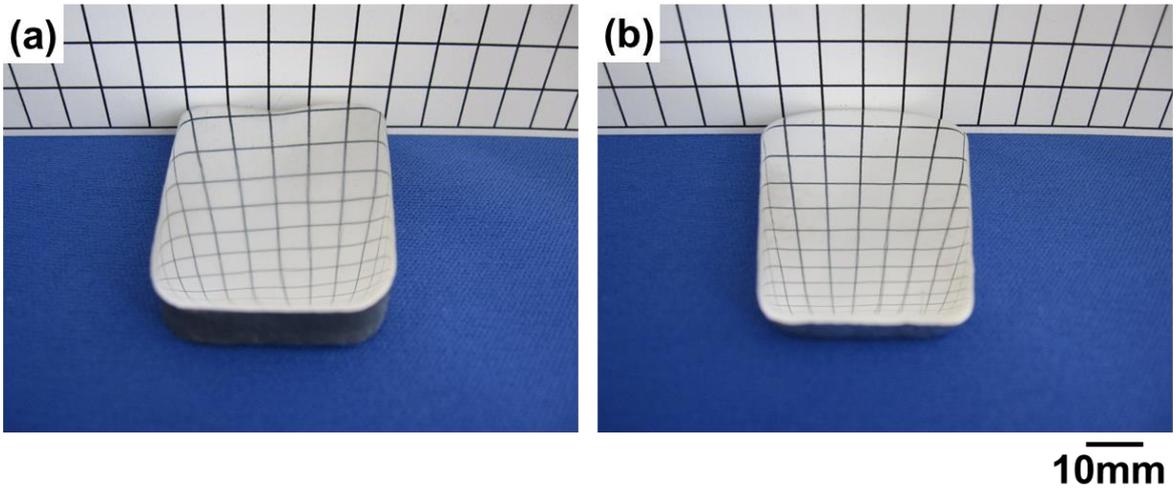


Fig.3-2-2 Appearance of the various specimens after buffing.

(a) AC4CH-T6 casting (b) Developed alloy casting

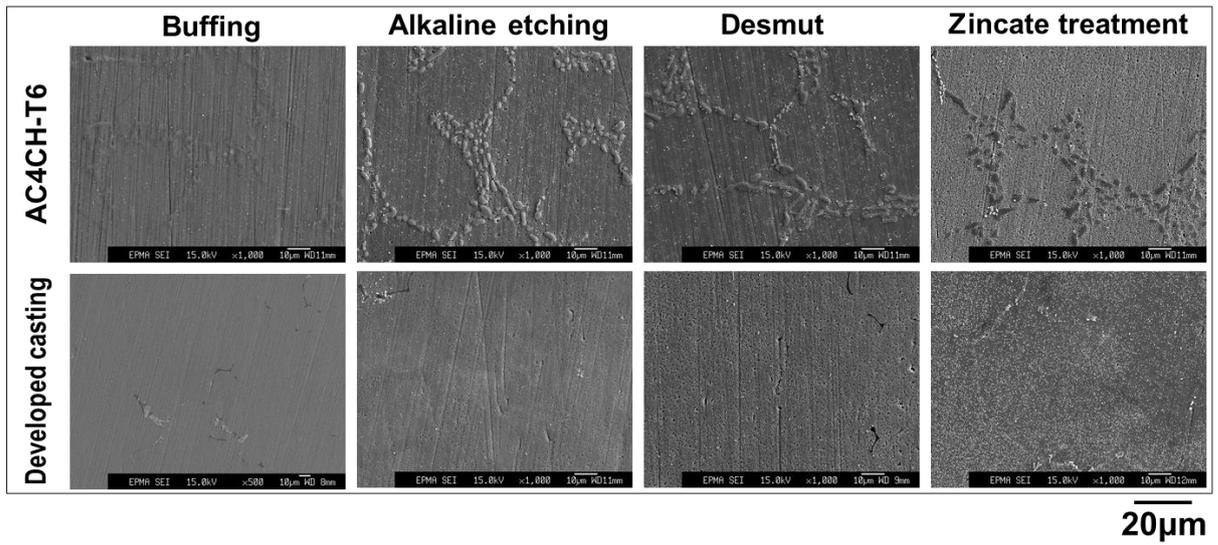


Fig.3-2-3 Secondary electron images of specimens after the various pretreatments.

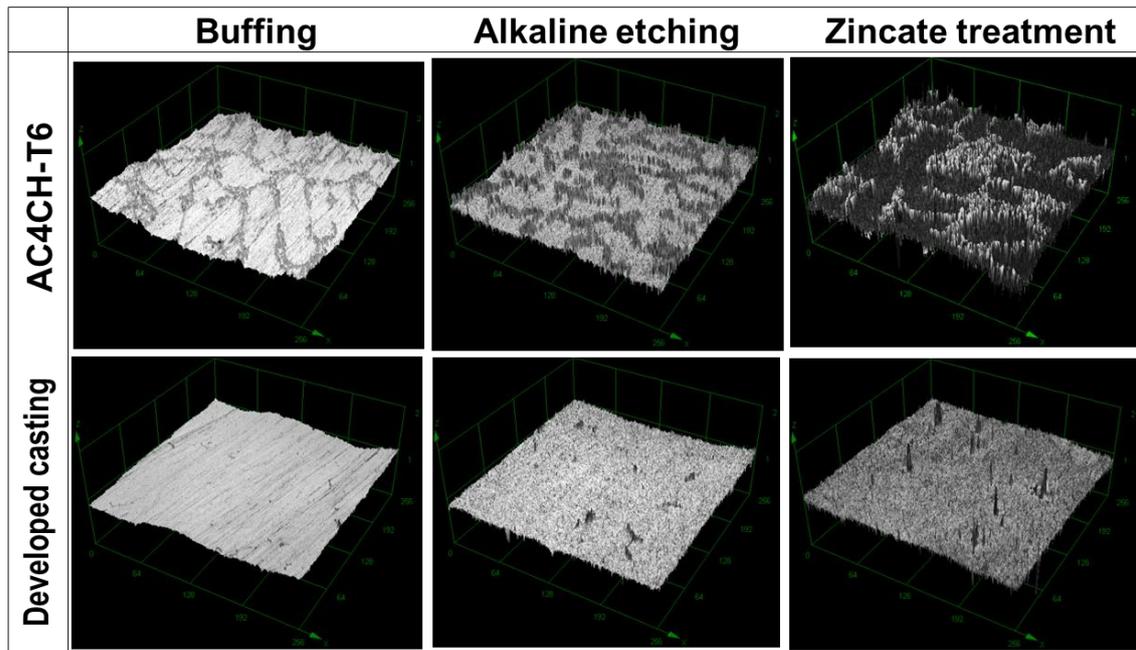


Fig.3-2-4 Three-dimensional surface morphologies of various treated specimens obtained by the laser microscope.

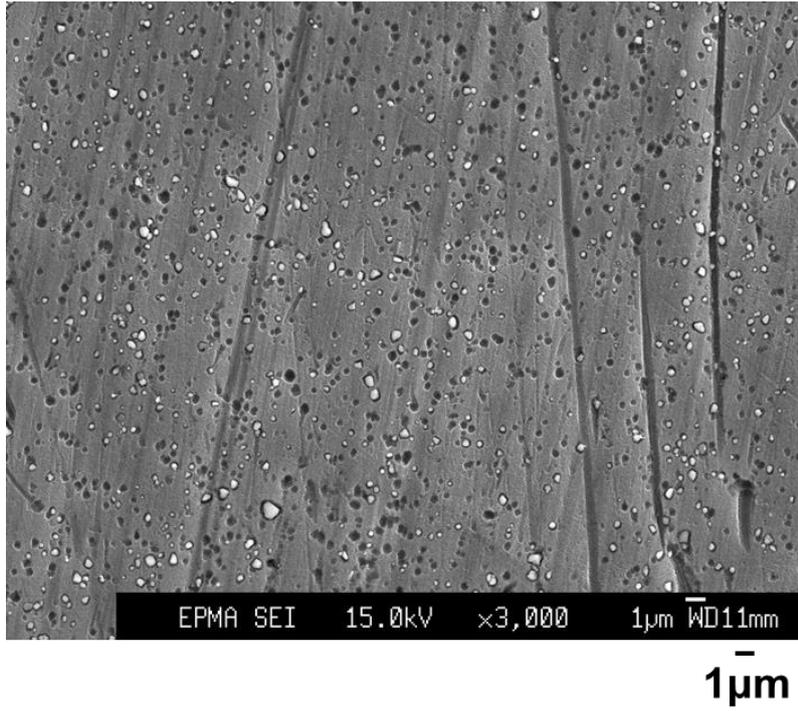
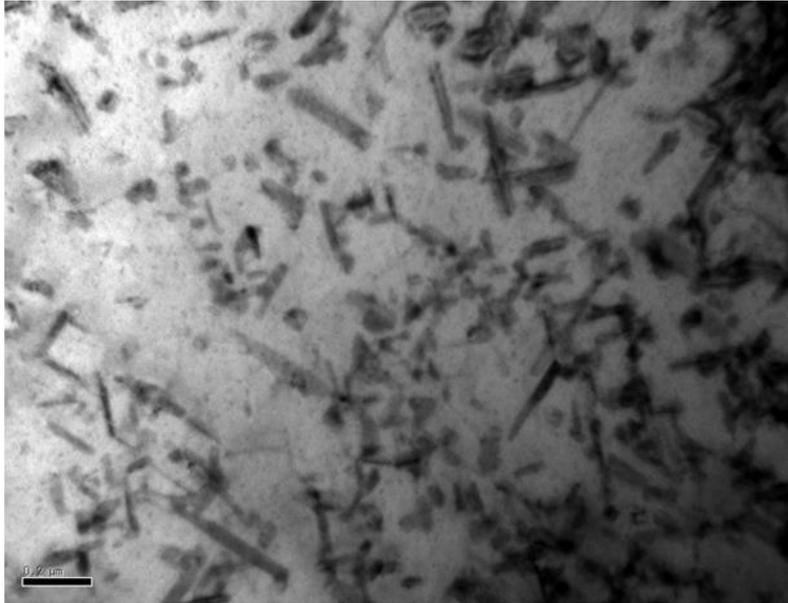


Fig.3-2-5 Secondary electron image of the developed casting after alkali etching.



200 nm

Fig. 3-2-6 TEM image of the developed casting after the solution heat treatment and aging treatment.

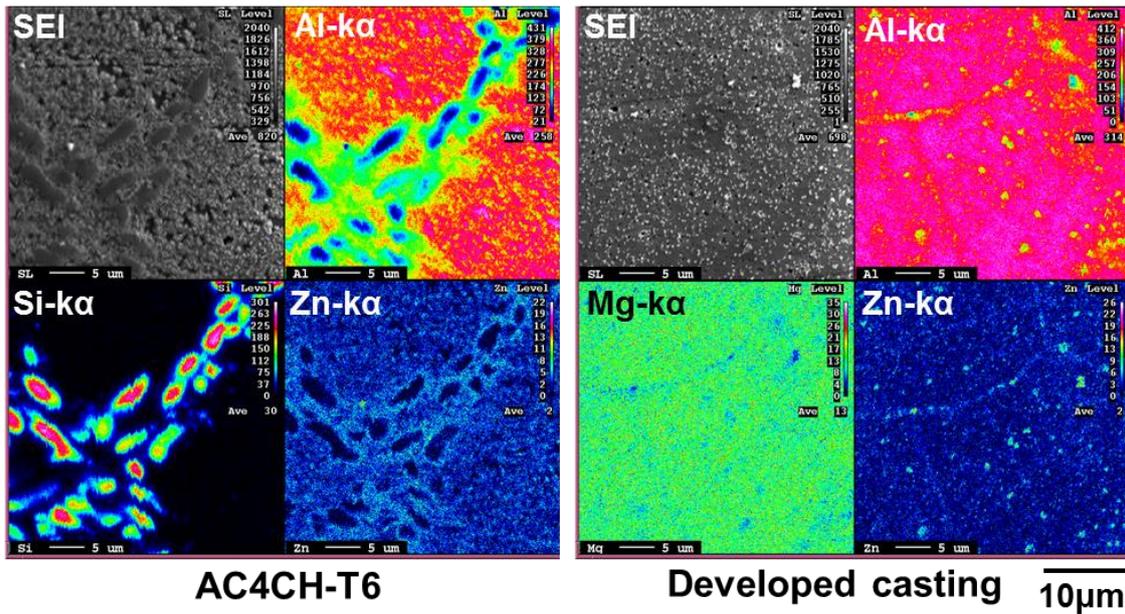


Fig.3-2-7 Secondary electron images and X-ray maps for aluminum, silicon, magnesium and zinc by FE-EPMA analysis for various specimens after the zincate treatment.

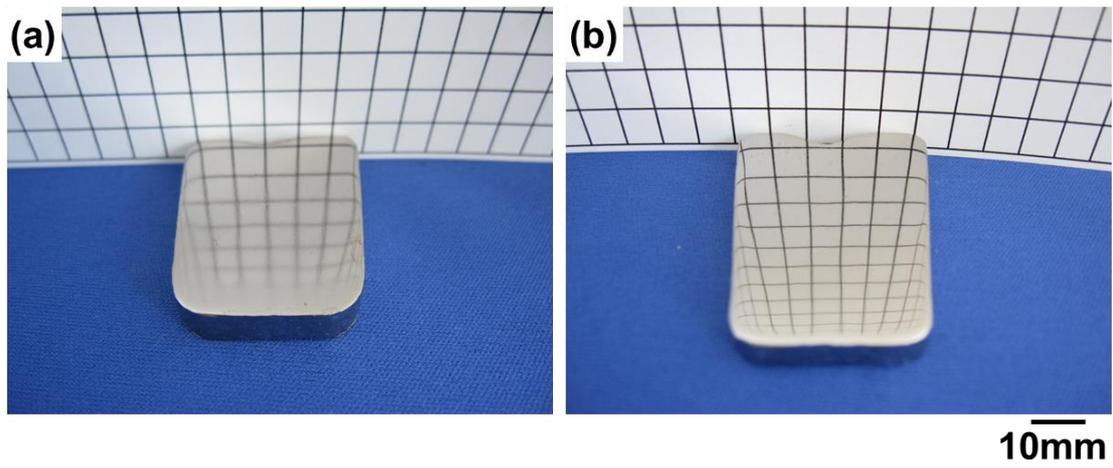


Fig.3-2-8 Appearances of the various specimens after the electroless Ni-P plating.

(a) AC4CH-T6 casting (b) Developed alloy casting

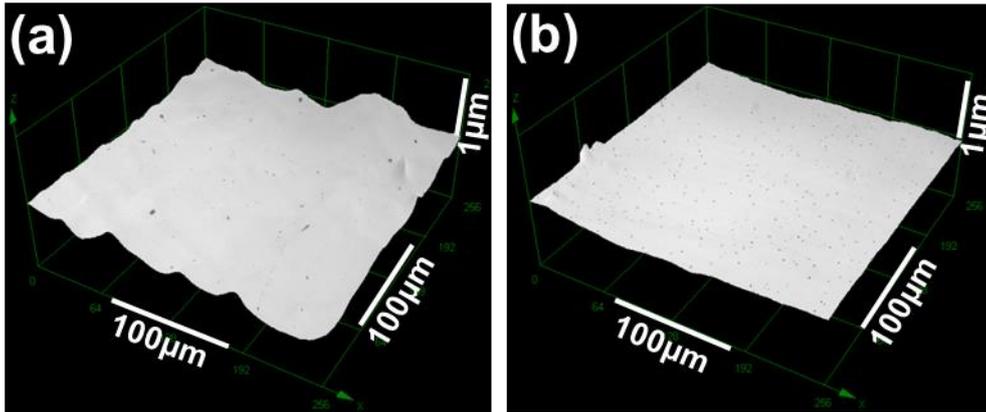


Fig.3-2-9 Three-dimensional surface morphologies of the various specimens after the electroless Ni-P plating obtained by the laser microscope.(a) AC4CH-T6 casting (b) Developed alloy casting

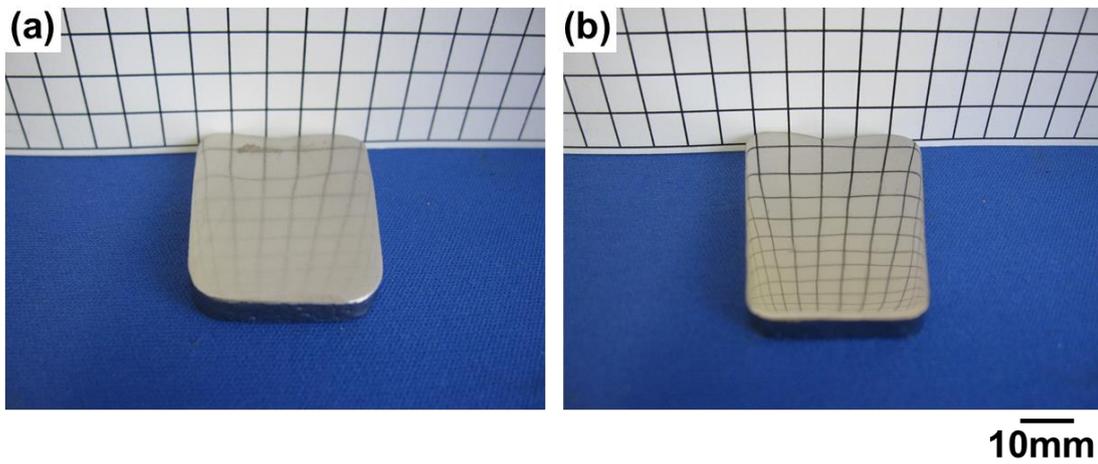


Fig.3-2-10 Appearances of the various specimens after the electroless Ni-P plating with electropolishing pretreatment.(a) AC4CH-T6 casting (b) Developed alloy casting

Table 3-2-1 Chemical composition of various specimens (mass%)

Alloy	Si	Mg	Zn	Fe	Cu	Ni	Ti	Pb	Sb	Mn	Cr	B	Be	Al
AC4CH	6.77	0.35	0.01	0.11	-	0.01	0.12	0.01	0.14	-	-	-	-	bal.
Developed alloy	0.08	4.73	3.03	0.18	0.06	-	0.10	-	-	-	-	0.05	0.002	bal.

Table 3-2-2 Pretreatment process conditions.

Pretreatment	Buffing	Alkaline etching	Desmut	Zincate treatment (Double treatment)
Procedure	#320/ Buffing	-	-	-
Composition of electrolytic solution	-	NaOH:50g/L	50% HNO ₃	Commercial solution + additive
pH	-	14	0	14
Temperature (K)	-	323	293	293
Treatment time (s)	-	10	30	30

Table 3-2-3 Plating conditions.

Plating type	Electroless Ni-P plating
Composition of electrolytic solution	Commercial solution
pH	6.5
Temperature (K)	328
Treatment time (s)	1800

3-3 アルミニウム合金への亜鉛置換・無電解Ni-Pめっきに対する 合金元素と水素ガス発生の影響

3-3-1. 緒言

アルミニウム合金は、輸送・電子機器の軽量化に不可欠の材料であり、微細組織制御による強度・成形性向上とともに、表面制御による性能改善・機能付与が要求されている。特に、耐食性・耐摩耗性・外観の改善ならびに電磁気特性の付与については、湿式処理改質が一般的に用いられ、その方法として、電解・無電解めっきが挙げられる。ただし、アルミニウム合金の表面には、化学的に安定で緻密な不働態膜が形成されるため、上記方法による膜形成に先立って、酸性もしくはアルカリ性水溶液による表面の活性化とともに、不働態化を抑制し、活性状態を維持するための処理が必要である。このため、の方法として、一般的に「亜鉛置換」と呼ばれる処理が行われ、強アルカリ性の水溶液中に存在する亜鉛酸イオンと、金属アルミニウムの置換反応によって、合金表面を亜鉛の膜で被覆し、アルミニウムの不働態化を抑制した状態で、めっきが行われる。最近、村上らは、アルミニウム合金への亜鉛置換・無電解Ni-Pめっき(以後「めっき」と表記)を行った際、亜鉛置換前の活性化条件ならびに合金中の添加元素(マンガン・鉄・銅・亜鉛)が、亜鉛置換膜の形成に大きく影響することを報告している^{1), 2)}。本節では、アルミニウム合金における代表的な添加元素である亜鉛・マグネシウム・Siが、亜鉛置換・めっきに与える影響とともに、処理時の水素ガス発生について検討した結果を述べる。

3-3-2. 実験方法

3-3-2-1. 試料作製および熱処理条件

亜鉛置換・めっき用のアルミニウム合金基板には、マグネシウムもしくはSiを2.0at%含む二元合金と、亜鉛ならびにマグネシウムを含む三元合金を使用した。三元合金では、亜鉛量を2.0at%とし、マグネシウム量を0.2at%もしくは4.5at%とした。ここで、マグネシウム量4.5at%は、前節(3-3)で扱った輸送機器ホイール向け casting アルミニウム合金のマグネシウム量と同等である。以後、上記の合金を、それぞれ“Al-2Mg”、“Al-2Si”、“Al-2Zn-0.2Mg”、“Al-2Zn-4.5Mg”、と表記する。金型 casting²⁾で上記合金铸塊を得た後、静止大気中での均質化を行った。

3-3-2. 前処理および亜鉛置換処理

Al-2Mg, Al-2Si, Al-2Zn-0.2Mg, Al-2Zn-4.5Mgについて、均質化温度はそれぞれ573、823、703、703Kであり、全て173ks等温保持した後、直ちに水中で冷却した。この鋳塊を切断した後、炭化けい素耐水研磨紙ならびに粒径1 μ mのダイヤモンド遊離砥粒で片面に鏡面研磨を施し、研磨面を評価面として、亜鉛置換・めっきを行った。

亜鉛置換・めっきについても、既報²⁾の手順に従い、アルカリ脱脂・硝ふっ酸による表面活性化の後、1回亜鉛置換を行い、硝酸を用いて亜鉛を溶解除去した後、2回亜鉛置換を行った。亜鉛置換膜の形態を観察する場合には、亜鉛析出量を増加させ、観察を容易にするため、酸化亜鉛と水酸化ナトリウムの水溶液を亜鉛置換液として用いた。一方、めっきを行う場合には、亜鉛の析出量を抑制し、めっき膜と基板の密着性を向上させるため、上記の亜鉛置換液に鉄イオンを添加したものを用いた。亜鉛置換を行ったアルミニウム合金を、363Kのめっき液に浸漬してめっきを行うとともに、亜鉛が過剰に析出した場合の挙動を検討するため、99.5mass%亜鉛板(以後“2N-Zn”と表記)へのめっきを行った。

2N-Zn表面の活性化には、亜鉛置換膜を溶解除去するための硝酸を用い、亜鉛置換については省略した。亜鉛置換・めっき後の試料について、表面/断面の観察・元素分析を行った。観察には、電界放射型走査電子顕微鏡を用いるとともに、断面作製にはアルゴンイオン線加工を用いた。断面の元素分析には、電子線マイクロアナライザーを用いた。

3-3-3. 結果および考察

Fig.3-3-1は、Al-2Mg、Al-2Siに対して亜鉛置換を行った場合の反射電子像(組成モード)であり、以後これを“BEI”と表記する。Al-2Mg、Al-2Siの1回・2回亜鉛置換において、基板表面から気体が発生し続けるとともに、亜鉛が過剰に析出し、脱落を繰り返した。このため、基板に密着していない亜鉛を、アセトン中で超音波洗浄によって除去した後、**Fig.3-3-1**の観察を行った。**Fig.3-3-1(a)**より、Al-2Mgの1回亜鉛置換では、明領域の粒子が基板表面を部分的に被覆し、その領域は数百nmの粒子で構成されていた。この明領域について、特性X線分析を行った結果、亜鉛が検出されるとともに、母相からはアルミニウム・マグネシウムが検出された。Al-2Mgの2回亜鉛置換(**Fig.3-3-1(b)**)についても、未被覆領域が存在し、被覆領域では、1回亜鉛置換の場合と比較して、粗大に成長した亜鉛粒子が観察された。Al-2Siの場合、1回・2回亜鉛置換ともに、粗大な亜鉛粒子が付

着した部分と、基板露出部が観察された。**Fig.3-3-1(c)(d)**あるいは**Fig.3-3-1(d)**において、暗領域の粒子からは、Siが検出された。

Fig.3-3-2は、Al-2Zn-0.2Mg、Al-2Zn-4.5Mgに対して亜鉛置換を行った場合の表面BEIである。**Fig.3-3-2(a)(b)**より、Al-2Zn-0.2Mgの場合、アルミニウム母相の結晶方位に応じて、亜鉛の析出量は変化するものの、**Fig.3-3-1**のような粗大な亜鉛粒子は存在せず、基板表面は薄く均一に亜鉛で被覆された。また、1回・2回亜鉛置換ともに、表面はほぼ同様の形態を示し、気体発生は確認されなかった。Al-2Zn-4.5Mg (**Fig.3-3-2(c)(d)**)についても、表面形態はAl-2Zn-0.2Mg場合(**Fig.3-3-2(a)(b)**)とほぼ同様であり、気体は発生せず、 casting時に形成された空隙の近傍においても、粗大な亜鉛は析出しなかった。

3-3-3-1. 表面・断面観察結果

Fig.3-3-3は、2N-Znに対してめっきを600s間行った後の断面BEIである。2N-Znへのめっきの際、アルミニウム合金の場合よりも激しく気体が発生し、この状況は600s間同様であった。約5 μ mのめっき膜は形成されているものの、めっき膜は基板に密着しておらず、その間には亜鉛・ニッケル・リンで構成された多孔質領域が存在する。この多孔質領域には断面作製に用いたエポキシ樹脂が充填されており、この領域におけるニッケルリンの感度はめっき膜のそれよりも低い。

Fig.3-3-4は、Al-2Zn-0.2Mg, Al-2Zn-4.5Mgに対してめっきを60s間行った場合の断面BEIである。Al-2Zn-0.2Mgの場合(**Fig.3-3-4(a)**)、めっき膜と基板の間には、特に空隙が存在しない一方、Al-2Zn-4.5Mgの場合(**Fig.3-3-4(b)**)には、めっき膜-基板界面近傍のめっき膜内に多数の空隙が存在した。ここでは特にデータを示さないが、5.4ks間めっきを行い、めっき膜の剥離を試みたところ、Al-2Zn-0.2Mgの場合にはめっき膜の剥離が極めて困難であり、剥離部では基板の延性破壊を示すディンプル模様が観察された。一方、Al-2Zn-4.5Mgの場合、めっき膜の剥離が容易であるとともに、Mg添加量を0.5at%まで減少させても、めっき膜は容易に剥離した。

3-3-3-2. めっき皮膜の密着性と水素ガスの影響

アルミニウム合金への亜鉛置換における電極電位では、酸化反応としてアルミニウムの溶解($\text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$)が起こることが報告されている²⁾。一方、還元反応として亜鉛の析出($\text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$)と水素ガスの発生($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)が起こる⁴⁾、⁵⁾。アルミニウムの溶解によって電子が生成する際、亜鉛酸イオンが十分に供給される

ならば、その領域が亜鉛で被覆されるが、亜鉛酸イオンの供給が不十分な場合、供給速度の大きい水素イオンが優先的に還元され、基板表面では水素ガスが発生する。亜鉛酸イオンは、亜鉛置換液の沖合いから拡散によって供給されるため、主に基板表面から離れた領域で還元される。このために必要な電子は、基板表面の(Fig.3-3-1の亜鉛未被覆部)から、既に析出した亜鉛を通過して、亜鉛酸の還元サイトに移動すると考えられる。過剰に析出した亜鉛は、膜状ではなく、粗大な粒子の多孔体であり、基板に密着していないため、基板表面から発生する水素ガスによって、容易に脱落する。

上記の現象は、アルミニウム合金表面に形成された不働態膜が速やかに溶解消失せず、アノードサイトとカソードサイトの分布が不均一な場合、顕著になると考えられる。アルミニウム合金中の銅・亜鉛は、合金表面に生成された不働態膜の速やかな溶解消失を促進するが、マグネシウムならびにSiは、この様な効果を示さず、水素ガスの発生が始まると、その領域はアノードサイトとして機能し続ける²⁾。

Al-2Zn-0.2Mg および Al-2Zn-4.5Mg の場合(Fig.3-3-2)には、合金中に亜鉛が含まれるため、速やかに薄く均一な亜鉛置換膜が形成され、反応が停止したと考えられる。上記の亜鉛置換を経たアルミニウム合金がめっき液に浸漬されると、亜鉛置換膜の一部が溶解し、電子が生成されるとともに、めっき液中のニッケルイオンがこの電子によって還元される。また析出したニッケルを触媒として、めっき液中の次亜りん酸が酸化され、その際に放出された電子によって、ニッケルイオンが還元され、めっき膜が成長する。亜鉛置換によって亜鉛が過剰に析出した場合、上記の様にニッケルイオンが還元されるとともに、水素イオンが還元され、水素ガスが大量に発生する¹⁾。亜鉛が過剰に存在する場合、めっき膜と基板の間に多数の空隙が形成され、密着強度が大きく低下することは、2N-ZN の場合(Fig.3-3-3)からも明らかである。めっき膜で被覆されていない2N-Znの表面では、亜鉛が激しく溶解し、この溶解領域がめっき膜と基板の間を進展する。このため、既にめっき膜が形成された部分についても、めっき膜直下の亜鉛が溶解することで、めっき膜が脱落し続けたと考えられる。Fig.3-3-3において、めっき膜と基板の間に存在する多孔質領域は、亜鉛の溶解にともなう水素ガスの発生と、溶解した亜鉛を含有するNi-P生成物の析出が同時に起こることで生じる領域と考えられる。

上記は、亜鉛が過剰に析出した場合の密着性低下機構であるが、Al-2Zn-4.5Mg の場合(Fig.3-3-2(c)(d)および(Fig.3-3-4(b))、Al-2Zn、Al-2Cu の場合²⁾と同様の薄く均一な亜鉛置換膜が得られるにもかかわらず、めっき膜の密着強度は極めて低い。Fig.3-3-4(b)の空隙は、Al-2Mg、Al-2Si の場合の様に、過剰に析出した亜鉛の溶解が継続することには起因しないものの、めっき開始直後の激しい水素ガス発生が、その空隙形成に関係すると考

えられる。この機構の詳細は不明であるが、一定量以上のマグネシウムが存在する表面では、他合金の場合と比較して、ニッケルイオンの還元反応が抑制もしくは水素イオンの還元反応が促進された可能性がある。また、マグネシウムの添加量が少ない場合でも、マグネシウムが表面に拡散することによって、マグネシウムで濃化した表面が形成され、めっき開始時の表面特性が大きく変化し、上記の状態になることも推測される。亜鉛・マグネシウムを含むアルミニウム合金について、めっき膜の密着性を向上させるには、水素ガスの発生を抑制し、速やかにニッケルを析出させることが特に重要であり、このためには亜鉛置換膜の厚さならびに亜鉛置換表面の化学状態を適切に制御することが不可欠である。

3-3-4. 結言

本章では、亜鉛・マグネシウム・Siを含むアルミニウム合金に対して、亜鉛置換・無電解Ni-Pめっきを行い、合金元素ならびに水素ガス発生が各処理に与える影響について検討した。ここで得られた結果は、下記の通りである。

- (1) マグネシウムならびにSiは、亜鉛置換反応を速やかに開始・終了させる効果を示さず、アルミニウムの溶解と水素ガス発生が継続することにより亜鉛が過剰に析出する。
- (2) 亜鉛が過剰に存在する表面では、めっき時に亜鉛が溶解し、ニッケルが析出すると同時に、水素ガスが激しく発生するため、めっき膜と基板の間に多数の空隙が形成され、めっき膜の密着性は極めて低い。
- (3) アルミニウム-亜鉛-マグネシウム合金では、薄く均一な亜鉛置換膜が形成されるため、激しい水素ガス発生は継続しないものの、マグネシウム量が一定量を超えると、めっき膜と基板の界面に水素ガス発生によると考えられる多数の空隙が形成され、密着強度が著しく低下する。

参考文献

- 1) K.Murakami, M.Hino, R.Furukawa and T.Kanadani: J.JILM60 (2010) 81-87(in Japanese).
- 2) K.Murakami, M.Hino, M.Ushio, D.Yokomizo and T.kanadani: J.JILM 62 (2012) 199-205 (in Japanese).
- 3) K.Murakami, M.Hino, N.Nagata, H.Kanetuki, S.Kawai and T.kanadani: J.JILM62 (2012)19-222(in Japanese).
- 4) M.Pourbaix :(1974) *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, (National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1974).pp.168-176.
- 5) M.Pourbaix : *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, (National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1974). 406-413.

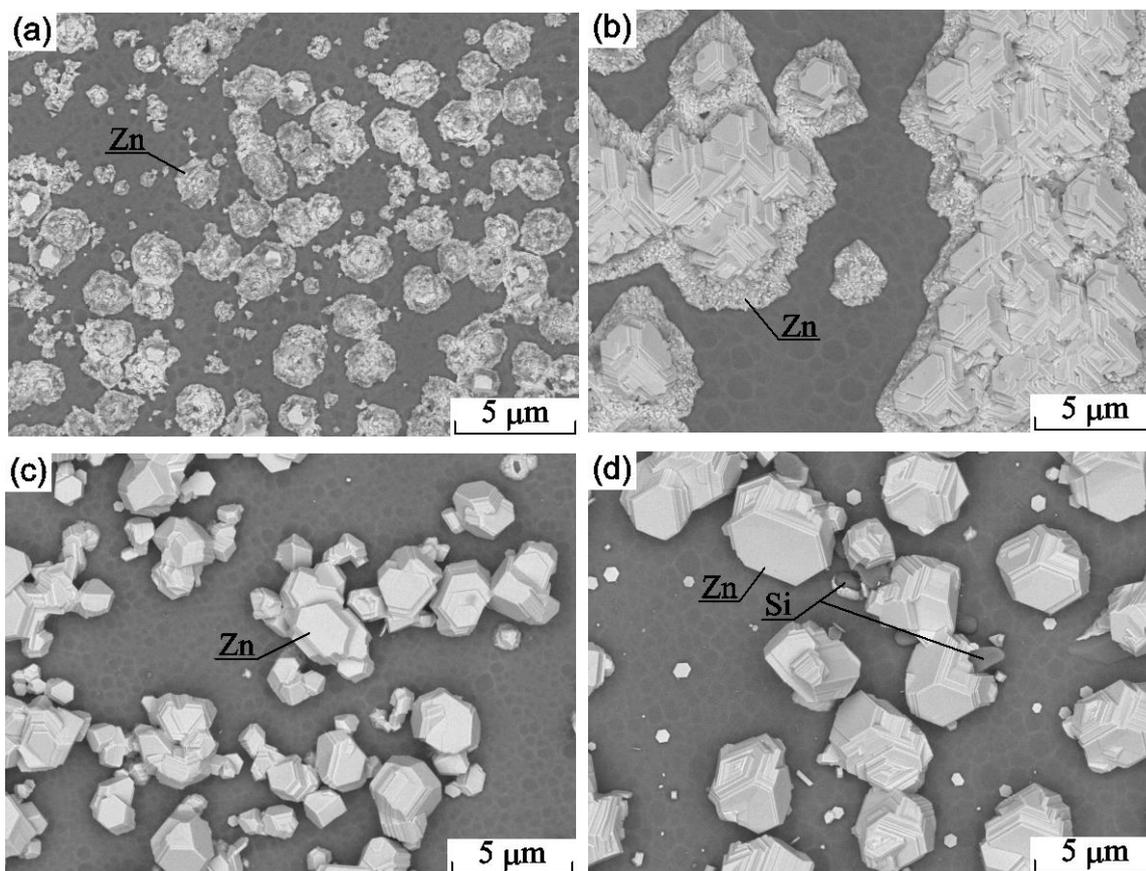


Fig.3-3-1 Backscattered electron images (BEIs) of the surfaces of Al-2Mg and Al-2Si alloys after the zincate treatments for 30s,(a) Al-2Mg after the first zincate treatment,(b) Al-2Mg after the second zincate treatment, (c) Al-2Si after the first zincate treatment, (d) Al-2Si after the second zincate treatment.

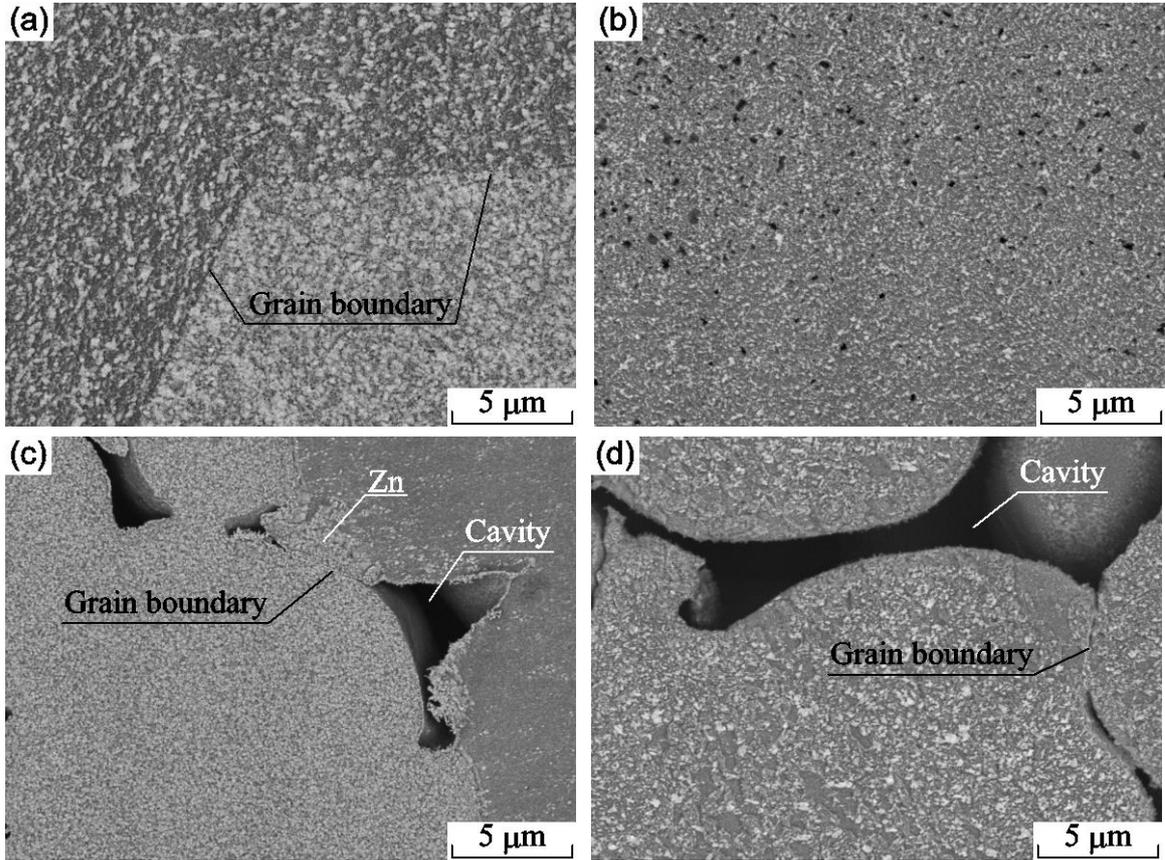


Fig.3-3-2 Backscattered electron images (BEIs) of Al-Mg-Zn alloys after the zincate treatments for 30s,(a)Al-2Zn-0.2Mg after the first zincate treatments (b)Al-2Zn-0.2Mg after the second zincate treatment,(c)Al-2Zn-4.5Mg after the first zincate treatment,(d)Al-2Zn-4.5Mg after the second zincate treatment.

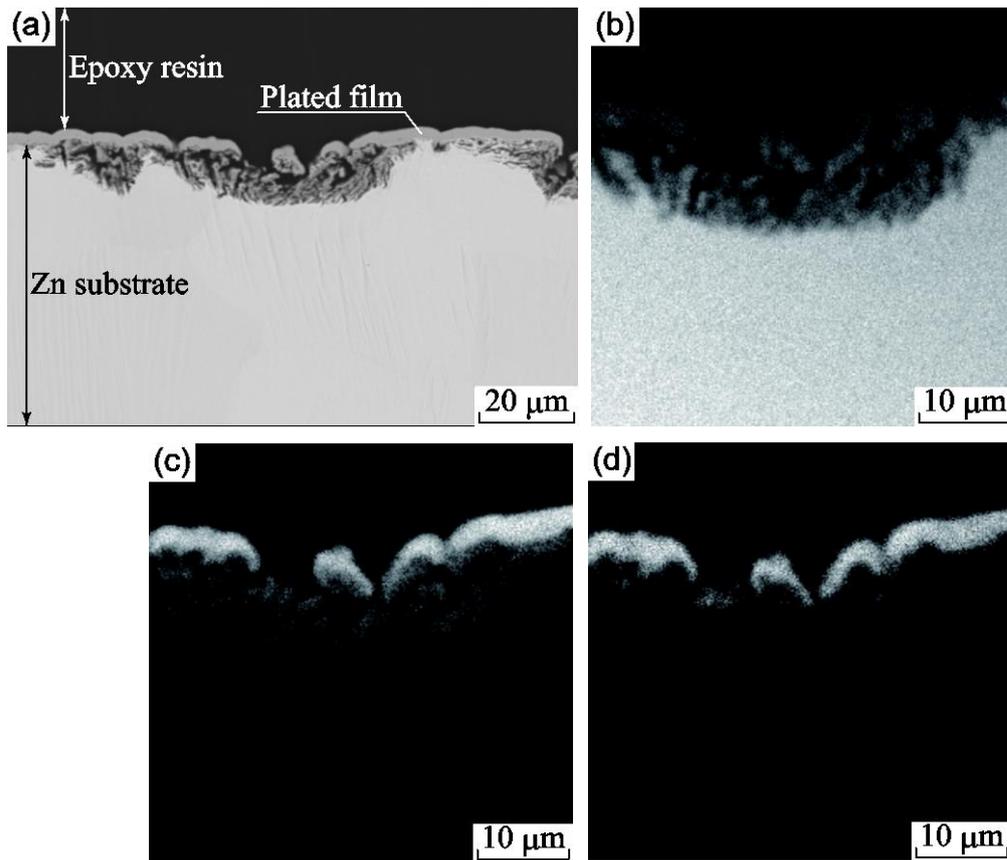


Fig.3-3-3 Cross-sectional BEI and elemental distribution of 2N-Zn after plating for 600s,
(a) BEI, (b) ZnKα (c) NiKα, (d) PKα.

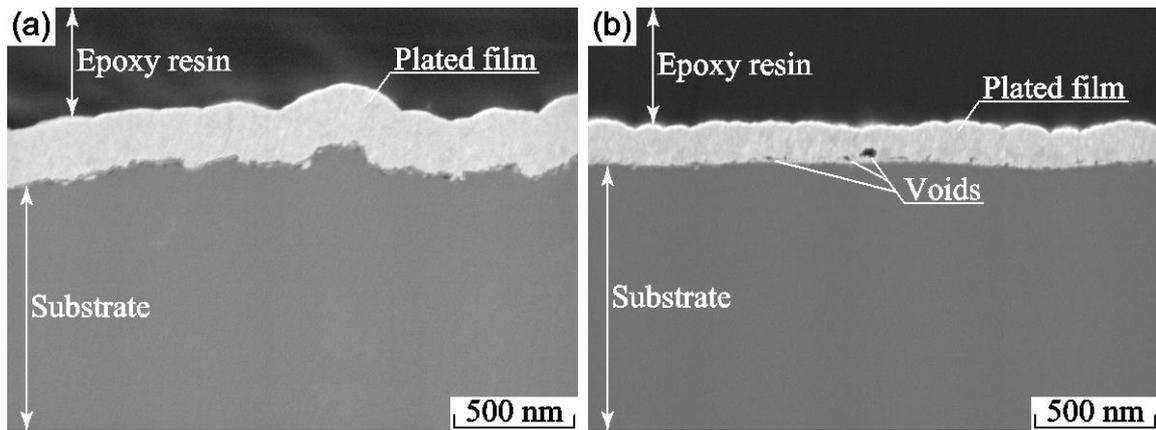


Fig.3-3-4 Cross-sectional BEIs of Al-Mg-Zn alloys after the second zincate treatment for 30s and subsequent plating for 60s, (a) Al-2Zn-0.2Mg, (b) Al-2Zn-4.5Mg.

第4章 Al-Si合金の機械的性質に及ぼす無電解Ni-Pめっきの影響

4-1 Al-1.2%Si合金の機械的性質に及ぼす無電解Ni-Pめっきの影響

4-1-1. 緒言

近年、省エネルギーや自動車等の排出CO₂ガス抑制という地球環境保護の要請に応えるために、自動車をはじめとする輸送機器の軽量化が重要な問題とされている。軽量化には広範囲にわたりアルミニウム合金を使用することも有効な手段の一つである。特に、Al-Si合金は铸造性に優れ、他の元素を添加することで高強度化されるという特徴があるので、鋳物およびダイカスト用アルミニウム合金の多くが、Al-Si系を基本としている¹⁾。また、この合金は耐摩耗性がよいことにより、自動車部品のピストンやシリンダヘッド等に多用され、繰返し応力負荷下で用いられることも多く、疲労強度の向上は極めて重要な問題である。疲労破壊は材料の表面付近から微視き裂が発生し、より内部へ伝播し破壊していくと考えられる³⁾。そのため、材料表面に圧縮残留応力を生じさせるショット・ピーニング等の種々の表面硬化法を用いて表面付近での微視き裂発生を抑制することが行われている⁴⁾。無電解Ni-Pめっきは表面を硬化させるだけでなく耐摩耗性の向上にも有効な手法であり、鉄鋼材料やアルミニウム材料の疲労強度が改善される⁵⁾⁶⁾。ただし、めっき鋼板に繰返し曲げ負荷する際に、高引張り応力や高繰返し数等の条件下では非晶質めっき皮膜の結晶化による強度劣化が起こり、疲労強度も低下するとも考えられている⁷⁾。また、電解めっき処理した合金材料中には空孔-水素クラスターが非常に多量に存在する⁸⁾ことおよび無電解Ni-Pめっき処理時にめっき浴中で水素ガスの発生が著しい⁹⁾ことなども報告されている。金属材料が水素雰囲気中に置かれると、材料中への水素浸透が起こり、水素脆化を生じる場合がある¹⁰⁾。

最近、金谷らは、1%程度のSiを含むAl-Si2元合金の析出微細組織と機械的性質の関係について検討し、熱処理条件によって材料表面付近に μm サイズの粗大な析出物が生成されることを見出している¹¹⁾。このような表面組織が疲労強度等の機械的性質にどのような影響を及ぼすかは、興味深いところである。本節では、無電解Ni-Pめっき処理を施すことにより、Al-1.2%Si合金の機械的性質がどのように変化するかを検討した。

4-1-2. 実験方法

4-1-2-1. 試料作製および熱処理・めっき処理条件

実験に用いた合金は、99.996%Al と 99.999%Si の両純金属を高純度アルミナるつぼ中にて、大気中で溶解・鋳造して作製した配合組成 Al-1.2%Si の合金である。Table 4-1-1 にこの合金の化学組成を示す。得られた鋳塊を 823K で 2 日間均一化処理後、中間焼鈍を交えながら熱間鍛造および冷間圧延によって 0.7mm 厚の板材とした。これを平行部の幅 4mm、長さ 15mm、厚さ 0.7mm に切り出し、1200 番までの紙やすり仕上げにより疲労試験および引張り試験用試料とした。

熱処理として、各試料に 823K での溶体化処理後、炉中で室温まで冷却する炉冷処理または 823K での溶体化処理後、473K で 18ks の時効処理をそれぞれ施した。

熱処理後の各試料に無電解 Ni-P めっきの前処理として脱脂、酸洗および亜鉛置換処理

(いわゆる、ジンケート処理) を施した。通常、工業的にはジンケート処理を 2 回繰り返す亜鉛置換処理が一般的である^{12), 13)}。しかし、今回用いた試料の場合、亜鉛置換処理ではその後のめっき皮膜生成が良好でなかったためジンケート処理を 5 回行い、密着性の良好な皮膜を生成させた。上記前処理を施した試料を 363±3K の無電解 Ni-P めっき液 (日本カニゼン(株)製 SD-200) に 5.4ks 浸漬した。得られためっき膜の厚さは、約 30μm であった。

4-1-2-2. 実験方法

炉冷処理 (FC と略記) のみと炉冷処理・ジンケート処理後 Ni-P めっき処理 (FC+Z+NP と略記) した試料ならびに時効処理 (AG と略記) のみと時効処理・ジンケート処理後 Ni-P めっき処理 (AG+Z+NP と略記) した各試料について、インストロン材料試験機を用いて初期ひずみ速度 $2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ で室温 (293K) にて引張り試験し、得られた応力 (σ) - ひずみ (ϵ) 曲線より引張り強さおよび破断伸びを求めた。

次に、種々の熱処理およびジンケート処理 5 回を施した試料のいくつかはそのまま疲労試験に用い、残りの各試料について Ni-P めっき処理を施した後、疲労試験機に取付け、室温 (293K) にて応力比 0、周波数 30Hz の種々の繰返し引張り応力振幅 (σ) 下で破断までの繰返し数 (N) を求めた。さらに、熱処理後の試料表面組織ならびに疲労試験後の試料破断面を光学顕微鏡および走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察すると同時にエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) による元素分析も行った。

4-1-3. 結果および考察

4-1-3-1. 熱処理後の表面組織

各熱処理後の試料表面について光学顕微鏡による観察を行った結果を **Fig.4-1-1** および **Fig.4-1-2** に示す。**Fig.4-1-1** より、823K で溶体化処理後 293K まで炉中冷却した FC 材では試料表面に μm サイズの粗大な析出物が結晶粒全体に渡って均一に生成していることがわかる。EDX 分析等より、この析出物は Si 相であることが分かった。一方、**Fig.4-1-2** に見られるように焼入れ後 473K で 18ks 保持した AG 材では、溶体化処理直後（図は省略）と同様にこのような粗大な析出物は全く認められない。**Fig.4-1-1** の試料断面の SEM-EDX による Si マッピング結果が、**Fig.4-1-3** である。表面付近に粗大な析出物が集中して生成されており、より内部では、数が少なく不均一に生成されていることが分かる。表面付近に観られる粗大 Si 析出物が炉冷中に生成される温度範囲を調べるために、固溶限温度以下の各温度まで炉冷後、氷水中に焼入れし、粗大 Si 析出物の有無を検討した結果、773K 付近で既に生成が認められた。表面付近で何故このように多数の Si 析出物が生成されるのかは、以下のように解釈できる。Si 原子は空孔との結合エネルギーが比較的大きい¹⁴⁾ ために、Si-空孔クラスターを形成することが考えられる。また、試料表面は過剰空孔の消滅場所として非常に有効に作用する^{15)、16)} ため、表面付近の過剰空孔は Si 原子とともに表面まで拡散し、その後消滅するであろう。773K のような高温では非常に高濃度の空孔が存在し、拡散速度も大きいため、多数の Si 原子が表面付近に運ばれ過剰空孔は消滅し、残った Si 原子により粗大な Si 析出物が生成されたのではないかと思われる。

4-1-3-2. 硬さおよび引張り特性

引張り特性を検討する前に、微小ビッカース硬さ測定により各熱処理後の試料硬さならびに Ni-P めっき皮膜硬さを調べた。その結果、FC 材、AG 材およびめっき皮膜の平均硬さ(HV)は、それぞれ 38、57 および 550 であった。したがって、めっき皮膜は両熱処理材に比べて約 10 倍程度硬いことが分かった。溶体化処理後の試料硬さ、すなわち焼入れ直後の硬さは約 33 であり、AG 材の硬さは 473K での時効によるピーク硬さに近い値である。

Table 4-1-2 は、FC、FC+Z+NP、AG ならびに AG+Z+NP の各試料について引張り試験を行い、得られた応力(σ)-ひずみ(ϵ) 曲線より求めた引張り強さおよび破断伸びを示

す。この表より、FC 材、AG 材ともにめっき処理後の引張り強さが約 10% 増大していることがわかる。試料および皮膜厚さがそれぞれ 600 μm 、30 μm であることから、皮膜の体積割合は約 10% と見積もることができる。合金試料部に比べて非常に硬いめっき皮膜の存在が引張り強度の増大に寄与したと考えられる。また、時効処理を行うとめっき処理後の破断伸びに顕著な変化は見られず、いずれも約 5% 程度と小さい。これはピーク時効時の微細組織に起因すると考えられる。即ち、TEM 観察結果¹⁷⁾ によれば、結晶粒内では平均サイズ 15nm の Si 析出物が均一に生成されるが、無析出物帯が粒界近傍に生成されるとともに粒界上には平均サイズが約 170nm の粗大な Si に富む析出物も生成されており、破断面は一部粒界破壊の様相を示すことから、粒界上の Si 析出物が破壊の起点となり、破断伸びも小さくなったと考えられる。一方、FC 材をめっき処理すると破断伸びは未処理試料と比較しおよそ半減している。その原因として、軟らかい母材上に非常に硬質なめっき皮膜を生成させたため、めっき皮膜の破断と同時に伸びきれていない母材に急激に大きな力が掛かり破断したためか、あるいはジンケート処理時に多量に発生した水素ガスの一部が試料内部に残り、引張り負荷時に表面付近の μm サイズ析出物周辺に拡散・集積することによって破断を促進したのではないかとと思われるが、詳細は今のところ不明である。

4-1-3-3. 疲労強度

疲労強度への Ni-P めっきの影響について調べる前に、FC 材のジンケート処理そのものと疲労強度の関係について検討した。Fig.4-1-4 は、炉冷後ジンケート処理を施した試料と未処理の試料の両方について、種々の繰返し応力振幅 (σ) 下での破断までの繰返し数 (N) を求めた結果をまとめた σ -N 曲線 (以後、S/N 曲線と略記) である。図から明らかのように、両曲線はほとんど一致しており、この処理の有無による疲労強度の差異は認められなかった。

Fig.4-1-5 と Fig.4-1-6 は、それぞれ AG 材と FC 材の、S/N 曲線への Ni-P めっき処理の影響について調べた結果である。Fig.4-1-5 から明らかのように、Ni-P めっき処理した場合の疲労強度は時効処理のみ材に比べて全荷重域で明らかな増加を示している。田上らも、純アルミニウム材と AC2B 材に無電解 Ni-P めっき処理を施すと両材料とも疲労強度が増大するとしている⁶⁾。特に、AC2B 材については、溶体化処理・水冷後 433K で 10.8ks 時効処理したものであり、Fig.4-1-5 の場合と類似の熱処理条件である。AG 材の疲労強

度がめっき処理を施すことによって増大するのは、表面に生成した非晶質の非常に硬い皮膜の存在が疲労き裂の発生を抑制しているためとする田上らの見解を支持する結果であろう。一方、FC 材では、めっき処理後、高荷重域を除き疲労強度が低下している (Fig4-1-6)。AG 材の場合とめっき処理条件等は同じであることから、めっき皮膜そのものに差異はなく、めっきによる疲労強度の低下は熱処理後の試料表面状態が関係しているのではないかと考えられる。すなわち Fig4-1-1 より、FC 材では試料表面に μm サイズの粗大な Si に富んだ析出物が生成しているのに対して、AG 材では粗大な析出物は見られない。ところで、アルミニウム合金へのジンケート処理時には、アルミニウムの溶解とともに亜鉛の析出と水素ガスの発生が起こる⁹⁾とされている。本研究の場合、5 回のジンケート処理を施すことにより非常に薄い亜鉛被膜が生成され、合金母材表面の厚い酸化膜が除去されることにより、母材中への水素の浸透が容易になると思われる。また、ジンケート皮膜は非常に薄いとされており⁹⁾、疲労試験時には水素の放出も容易であろう。7075 系アルミニウム合金に関する伊藤らの研究¹⁸⁾によれば、母相の酸化膜が水素の浸透を妨ぐために水素の侵入ならびに放出サイトは晶出第二相であるとしている。したがって、高サイクル疲労試験時に、この水素が炉冷処理材の表面付近に存在する粗大な Si に富んだ析出物と母相ならびに約 $30\mu\text{m}$ 厚さの緻密な非晶質 Ni-P めっき皮膜との界面に集まり、微視き裂の発生を促進したのではないかと推測される。

4-1-4. 結言

1%程度の Si を含む Al-Si 系合金の機械的性質に及ぼす無電解 Ni-P めっき処理の影響について検討した結果、以下の諸点が明らかになった。

- (1) FC 材および AG 材ともにめっき処理後の引張り強さが未処理試料と比較し約 10%程度増大していることが分った。
- (2) AG 材ではめっき処理後の破断伸びはめっき処理の有無に関わらず、顕著な変化が見られなかった。一方、FC 材ではめっき処理後の破断伸びが半減した。
- (3) 炉冷処理後ジンケート処理のみ施した場合の疲労強度は、炉冷処理のみの場合とほとんど変わらなかった。
- (4) FC+Z+NP 材の疲労強度は、高荷重域を除いて全体的に低下した。
- (5) AG+Z+NP 材の疲労強度は、明らかな増加を示した。
- (6) FC 材においてめっき処理後に疲労強度が低下するのは、ジンケート処理時に発生する水素ガスの一部が炉冷材中に入り込み、この水素の存在によって、特に高サイクル負荷中に試料表面の μm サイズ析出物とめっき皮膜の界面付近に集積し、微視き裂発生に影響を及ぼすためではないかと考えられるが、詳細は不明である。

参考文献

- 1) M.Adachi: J.JILM 34 (1984) 361-373(in Japanese).
- 2) The Japan Institute of Light Metals (Ed.). (1991). *Aluminum no Soshiki to Seishitsu*. pp.231-255(in Japanese).
- 3) T.Kobayashi. (Ed.): *Aluminum Gokin no Kyodo*, (Uchida Rokkakuho, 2001).pp125-127(in Japanese).
- 4) S.Suresh: *Fatigue of Metals* (2nd Ed.) (Cambridge Univ. Press, 1998) .pp.228-231.
- 5) H.Izumi, H.Sunada, Y.Kondo and T.Yamazaki : J.Jpn.Inst.Metals 44(1980)829-835. (in Japanese).
- 6) M.Tagami, S.Aso, S.Goto and K.Koike : J.JILM 43(1993) 281-284 (in Japanese).
- 7) T.Yamazaki, H.Izumi, H.Sunada and Y.Kondo : J.Jpn.Inst.Metals 45(1981)704-710 (in Japanese).
- 8) Y.Fukai : *Materia Japan* 50(2011) 521-528 (in Japanese).
- 9) K.Murakami, M.Hino, M.Ushio, D.Yokomizo and T.Kanadani: *Mater.Trans.* 54. (2013)199-206.
- 10) The Japan Institute of Light Metals (Ed.) :(1991) *Aluminum no Soshiki to Seishitsu*. pp.389-394 (in Japanese).
- 11) T.Kanadani and K.Nakagawa: *Collected Abstracts of the 2010 Spring Meeting of the Japan Institute of Metals* (in Japanese).
- 12) M.Hino, M.Hiramatsu, K.Murakami and T.Kanadani : *J.Surf.Fin.Soc.Jpn.* 54(2003) 542-544 (in Japanese).
- 13) M.Hino, K.Murakami, M.Hiramatsu, K.Chen, A.Saijo and T.Kanadani : *J.JILM* 54 (2004)169-174 (in Japanese).
- 14) M.Ohta and F.Hashimoto: *Trans. JIM* 6 (1965) 9-14.
- 15) G.Itoh : *Netushori Japan* 33(1998)165-173 (in Japanese).
- 16) M.Ohta, T.Kanadani, A.Sakakibara, H.Yamada and M.Yamada :*Phys.Stat.Sol.* (a) 78 (1983)K23-26.
- 17) K.Nakagawa, T.Kanadani, N.Hosokawa and T.Tanimoto : *J.JILM* 50(2000)650-654 (in Japanese).
- 18) G.Itoh, T.Izumi and T.Tohyama: *J.Jpn.Inst.Metals* 58(2008)15-21 (in Japanese).

図表

Table 4-1-1 Chemical composition of Al-Si alloy(mass%).

Alloy	Si	Fe	Cu	Al
Al-1.2%Si	1.19	<0.01	<0.01	bal.

Table 4-1-2 Variation of tensile strength, σ_b and fracture elongation, EI by plating.

Processing	Tensile strength, σ_b/MPa	Fracture elongation EI(%)
FC	84.7	20.8
FC+Z+NP	95.6	10.9
AG	179	4.4
AG+Z+NP	205	5.6

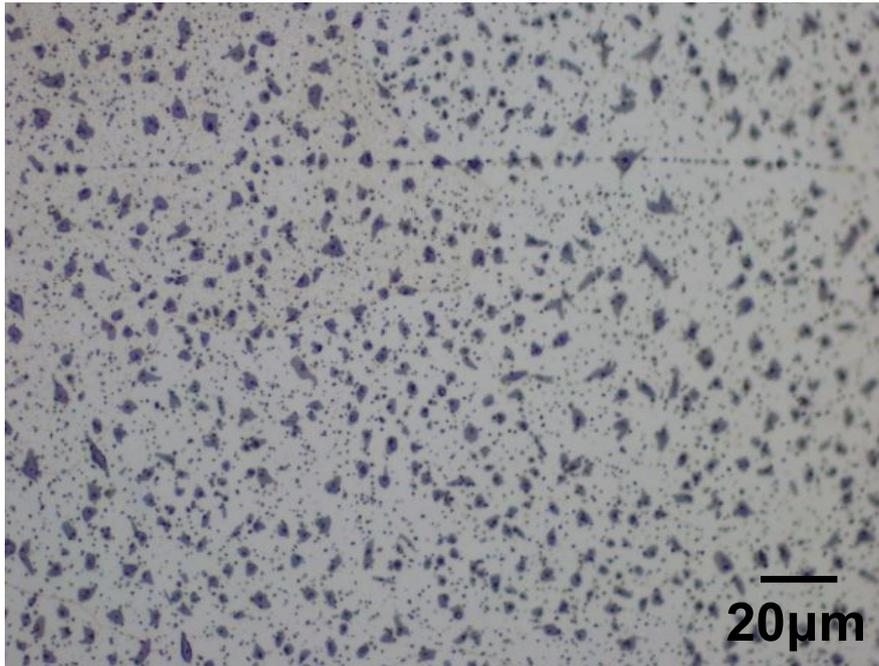


Fig.4-1-1 Surface structure of specimen after furnace-cooling from 823K to 293K.

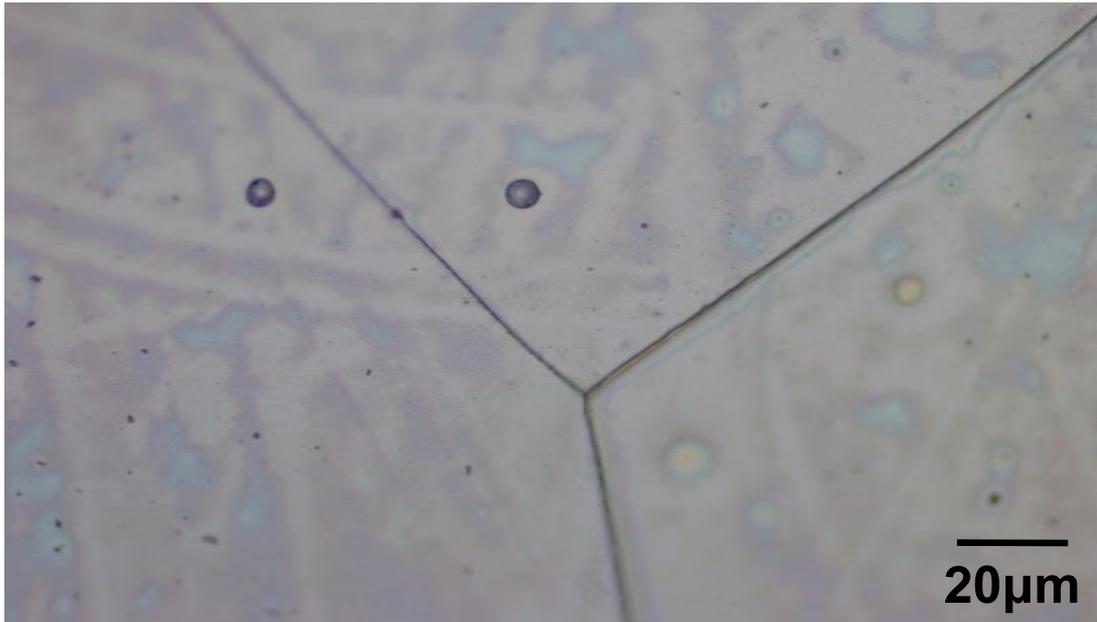


Fig.4-1-2 Surface structure of specimen aged at 473K For 18ks after quenching from 823K to 273K.

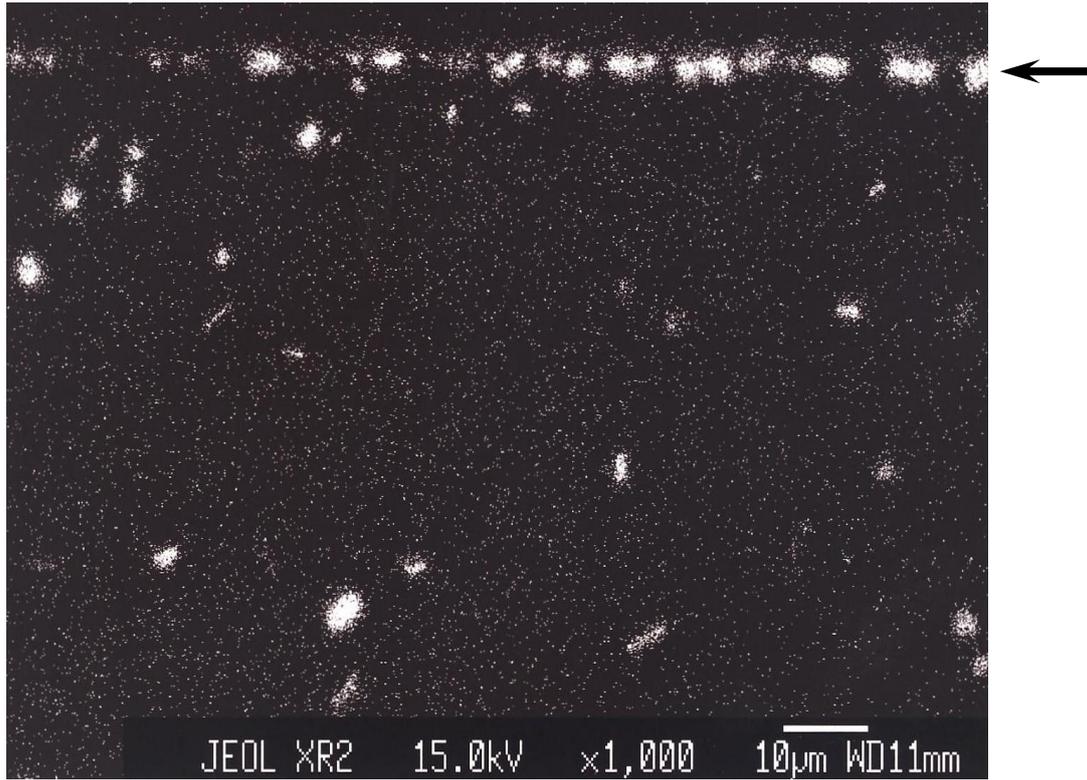


Fig.4-1-3 Cross-sectional structure of specimen after furnace-cooling from 823K to 293K.

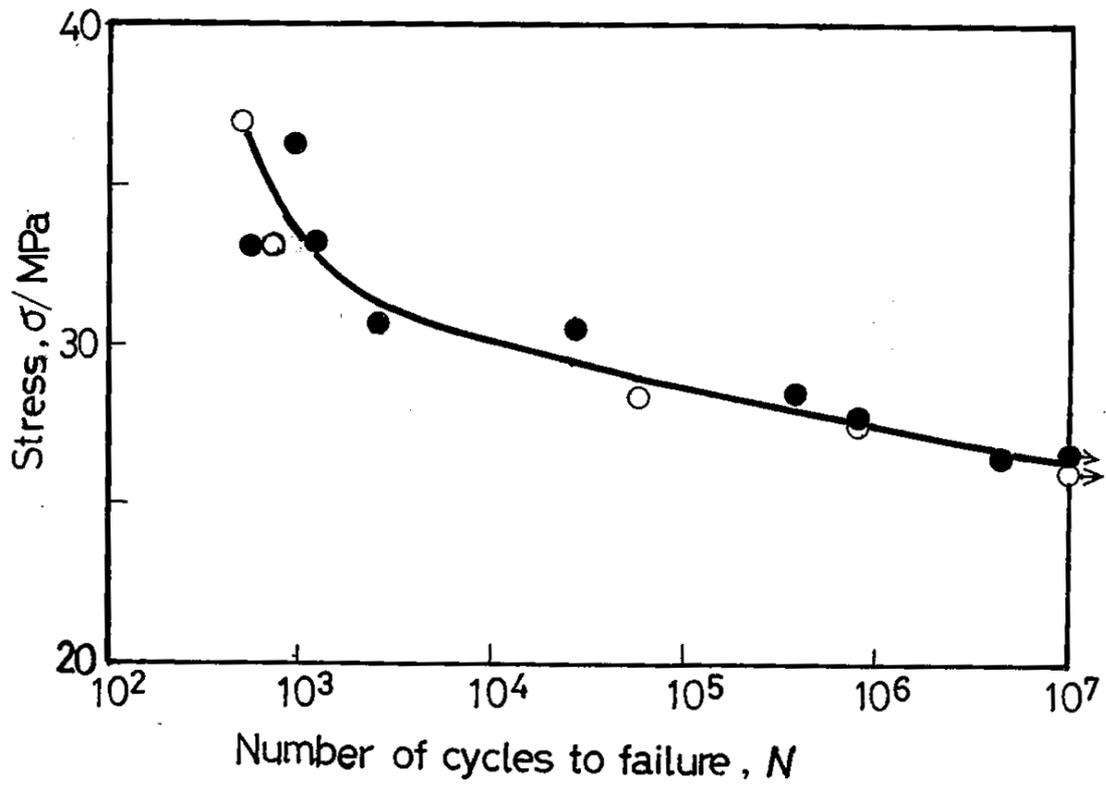


Fig.4-1-4 Relations between stress (σ) and number of cycles to failure (N) for specimens ; ●zincate treated or○not zincate treated after furnace-cooling.

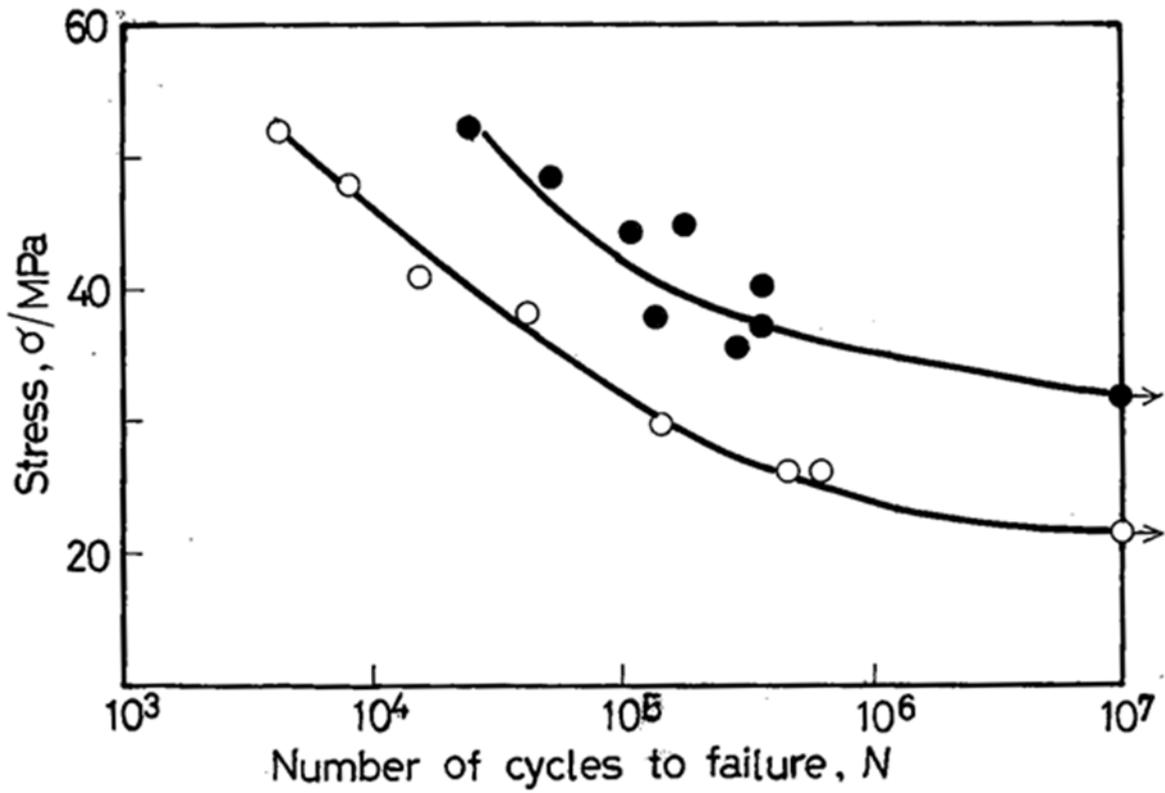


Fig.4-1-5 Relations between stress (σ) and number of cycles to failure (N) for specimens;
 ●plated or ○not plated after aging.

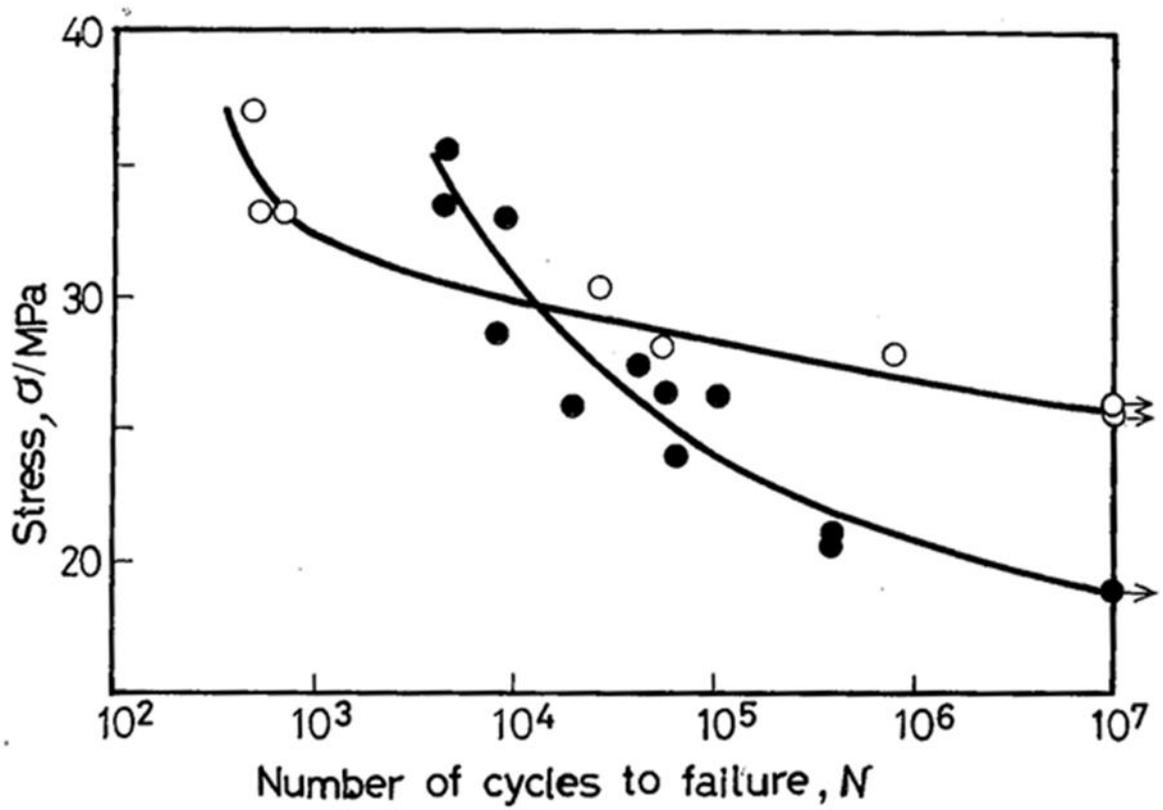


Fig.4-1-6 Relations between stress (σ) and number of cycles to failure (N) for specimens;
 ●plated or ○not plated after furnace-cooling.

4-2 無電解 Ni-P めっきを施した Al-1.2%Si 合金の疲労強度に 及ぼす表面組織と水素の影響

4-2-1. 緒言

Al-Si 系合金は铸造性に優れ耐摩耗性がよいことから自動車部品等に多用されている¹⁾、²⁾ために繰返し応力負荷下で用いられることも多く、疲労強度の向上は極めて重要な問題である。疲労破壊は材料の表面付近で微視き裂が発生し、より内部へ伝播し母材を破壊していくと考えられ³⁾、種々の表面硬化法を用いて表面付近での微視き裂発生を抑制することが行われている⁴⁾。

前節で述べたように、金谷らは、1%程度の Si を含む Al-Si 2 元合金の析出微細組織と機械的性質の関係について調べ、熱処理条件の違いによって材料表面付近に μm サイズの粗大な析出物が生成されることを見出している⁵⁾。このような表面組織が疲労強度等の機械的性質にどのような影響を及ぼすかは、興味深いところである。著者らは、表面硬化法の一つである無電解 Ni-P めっきを施した Al-Si 合金の機械的性質について調べた結果、めっき処理によって時効処理材の引張り強度や疲労強度は増加するが、表面付近に μm サイズの粗大な析出物が生成される炉冷処理材の疲労強度は低下すること明らかにした⁶⁾。この現象は、めっき処理の際に発生する水素ガスの一部が材料中に入り込み、この水素が負荷中に試料表面の μm サイズ析出物とめっき皮膜の界面付近に集積し、微視き裂発生に影響を及ぼすためではないかと解釈された⁶⁾。

電解めっき処理すると、めっき被膜中には空孔-水素クラスターが非常に多量に存在する⁷⁾ことおよび無電解 Ni-P めっき処理時にめっき浴中で水素ガスの発生が著しい⁸⁾、⁹⁾ことなども報告されている。金属材料が水素雰囲気中に置かれると、材料中への水素浸透が起り、水素脆化を生じる場合がある¹⁰⁻¹²⁾。

そこで本節では、放出水素量の測定を行うことにより熱処理および無電解 Ni-P めっき処理した Al-1.2%Si 合金の疲労強度に及ぼす試料表面の Si 相析出ならびに水素の影響について検討した。

4-2-2. 実験方法

4-2-2-1. 試料作製、熱処理・めっき処理条件と測定法

実験に用いた合金は前節と同じものであり、99.996%Al と 99.999%Si の両純金属を高純度アルミナるつぼ中にて、大気中で溶解・铸造して作製した配合組成 Al-1.2%Si の

合金である。Table 4-2-1 にこの合金の化学組成を示す。得られた鑄塊を 823K で 2 日間均一化処理後、中間焼鈍を交えながら熱間鍛造および冷間圧延によって 0.7mm 厚の板材とした。これを平行部の幅 4mm、長さ 15mm、厚さ 0.7mm に切り出し、1200 番までの紙やすり仕上げにより疲労試験用試料とした。さらに熱処理として、各試料に 823K での溶体化処理後、炉中で室温まで冷却する炉冷処理または 823K での溶体化処理後、473K で 18ks の時効処理をそれぞれ施した。熱処理後の各試料に無電解 Ni-P めっきの前処理として脱脂、酸洗および亜鉛置換処理（亜鉛置換処理）を施した。通常、工業的には亜鉛置換処理を 2 回繰り返す亜鉛置換処理が一般的である^{13)、14)}。前節で用いた試料の場合、亜鉛置換処理ではその後のめっき皮膜生成が良好でなかったため亜鉛置換処理を 5 回繰り返し、密着性の良好な皮膜を生成させた。この場合の亜鉛置換液は、薄く均一な亜鉛置換皮膜を得るために、合金中の添加元素の果たす役割を検討する目的で酸化亜鉛を水酸化ナトリウムの水溶液に溶解させた基本的なもの⁸⁾である。実用化を考慮するならば、より少ない回数でこの処理を実施すべきと考え、鉄イオンを添加した亜鉛置換液を用いて実験したところ 2 回の亜鉛置換処理で良好な皮膜を得ることが出来たので、本研究では鉄添加亜鉛置換液を用いる亜鉛置換処理を行った。この鉄イオンの添加は、亜鉛置換処理時に鉄が優先的に析出し、析出核として作用することにより亜鉛析出を薄く均一にする⁸⁾と考えられ、処理回数を増やして亜鉛析出を薄く均一にした前報⁹⁾と同じ作用を有するものである。前処理を施した試料を 363±3K の無電解 Ni-P めっき液に約 0.3~3ks 間浸漬した。得られためっき膜の厚さは、約 1~10μm であった。

炉冷処理（FC と略記）のみと炉冷処理・亜鉛置換処理（FC+Z と略記）した試料、炉冷処理・亜鉛置換処理後 Ni-P めっき処理（FC+Z+NP と略記）した試料ならびに時効処理（AG と略記）のみと時効処理・亜鉛置換処理後 Ni-P めっき処理（AG+Z+NP と略記）した各試料のいくつかはそのまま疲労試験に用い、残りの各試料について Ni-P めっき処理を施した後、疲労試験機に取付け、室温（293K）にて応力比 0、周波数 30Hz の種々の繰返し引張り応力振幅（ σ ）下で破断までの繰返し（N）を求めた。さらに、疲労試験後の試料破断面を光学顕微鏡および走査電子顕微（SEM）を用いて観察した。水素吸蔵量の評価は、ガスクロマトグラフィー型の昇温水素脱離分析装置（検出器 熱伝導度検出器）を使用して行った。無電解めっきの有無で試験片に吸蔵された水素の昇温による放出挙動を調べた。実験条件は、昇温速度 27.8K/ks、到達温度 853K、測定間隔 0.3ks とした。吸蔵水素量（試料全体に占める水素の質量割合）は、室温から 623K までの水

素放出速度と昇温時間の関係より求めた。

4-2-3. 結果および考察

前述のように、本節では亜鉛置換液として鉄イオンを含む添加液を用いている。そこで、各熱処理後のめっき処理材について疲労試験を行い、種々の繰返し応力振幅 (σ) 下での破断までの繰返し数 (N) を求めた結果をまとめた σ - N 曲線 (以後、S/N 曲線と略記) を前節の結果と比較した。Fig.4-2-1~Fig.4-2-3 に示すように、どの処理材でもほぼ同様の傾向を示すことが確認できる。すなわち、(i) 炉冷処理後亜鉛置換処理のみ施した場合の疲労強度は、炉冷処理のみの場合とほとんど変わらない。(ii) FC+Z+NP 材の疲労強度は、高荷重域を除いて全体的に低下する。(iii) AG+Z+NP 材の疲労強度は、明らかな増加を示す。以上の結果から、より実用的な亜鉛置換処理を施すことで5回もの亜鉛置換処理を施した前節での疲労特性と同様な効果が得られることが判明した。前節では、FC 材においてめっき処理後に疲労強度が低下するのは、亜鉛置換処理およびめっき処理時に発生する水素ガスの一部が炉冷材中に入り込み、この水素が特に高サイクル負荷中に試料表面の μm サイズ析出物とめっき皮膜との界面付近に集積し、微視き裂発生に影響を及ぼすためではないかと考えられるが、詳細は不明であると解釈した。これは、亜鉛置換処理およびめっき処理時に試料中へ水素が吸蔵されるとの仮定に基づく推論であった。

めっき処理により実際に水素が試料中に吸蔵されているのか否かを確認するために、各処理材について昇温時の放出水素量の測定を行った。FC+Z+NP 材のめっき皮膜厚さに対する昇温水素脱離試験の結果を Fig.4-2-4 に示す。図から明らかなように、めっき処理材の水素放出ピークは、めっき皮膜厚さによらず両材料とも 323K~423K 付近と 573K~623K 付近に認められる。一方、未処理材では 473K 付近まで水素放出は見られず、523K を超えたあたりから僅かな放出がある。めっき処理材の低温側の水素放出はめっき皮膜中の水素が放出されており、高温側ではめっき皮膜にブロックされて合金材料中に吸蔵されていた水素が放出されているのではないかと思われる^{7), 15)}が、詳細は不明であり、今後めっき膜と合金中での吸蔵水素量のより正確な測定等を実施していきたい。

Fig.4-2-5 は Fig.4-2-4 より求めた 293K~623K での放出水素量を示す。未処理材に比べてめっき処理材の放出水素量の方がはるかに多く、また皮膜厚さが大きくなるとより多いことが分かる。これは、めっき処理時に発生する水素ガスの一部がめっき皮膜および

合金中に吸蔵され、めっき処理時間が長く皮膜厚さが大きい試料の方がより多く水素を含むのであろう。なおめっき皮膜厚さが $1\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ と 10 倍の差があるにもかかわらず、水素放出量にそれほどの差は認められない。Fig.4-2-4 の昇温水素脱離曲線において 2 つのピークが認められ、Fig.4-2-5 では両ピークを含む 623K までの総水素量を求めて表示しているが、めっき皮膜中の吸蔵された水素は拡散性の高い状態にある¹⁵⁾と考えられるので、423K までの放出水素量で比較したところ、膜厚 $10\mu\text{m}$ の時には $1\mu\text{m}$ のものより約 2 倍の値となった。松岡ら¹⁶⁾は、無電解ニッケルめっき皮膜の水素透過性について、皮膜中のリン (P) 含有率に着目して検討した結果、約 8wt% までは (P) 含有率の増加に伴って水素の拡散係数が増大するが、(P) 含有率がさらに高くなると拡散係数の急激な低下が認められることを見出している。また、皮膜表面に緻密な不動態膜が形成されることによって水素の透過が抑制される可能性も指摘されており、本研究で用いためっき液は 8~12wt%P を含むものであり、上述の効果がある程度作用しているために膜厚の差ほどには水素量の差が大きくならなかった可能性が考えられる。しかし、この点については、めっき皮膜構造等を解明し、より詳細な検討が必要である。

炉冷処理後、亜鉛置換処理のみを施した材料について放出水素量の測定を行った結果を Fig.4-2-6 に示す。この材料では、未処理材と同様に 473K 付近まで水素放出は見られず、523K を超えたあたりから放出が認められる。293K~623K での放出水素量は、FC+Z+NP 材 (膜厚 $10\mu\text{m}$) の約 0.13 倍と大幅に少量であった。これは、亜鉛置換処理を施すことによりナノスケールの非常に薄い亜鉛皮膜が生成され^{8), 9)}、合金母材表面の厚い酸化膜が除去されることにより、母材中への水素の浸透が容易になると同時に放出も容易であるためではないかと考えられる。

次に、AG+Z+NP 材について昇温時の放出水素量の測定を行い、得られた 293K~623K での放出水素量を Fig.2-4-7 に示す。この場合のめっき皮膜厚さは約 $10\mu\text{m}$ であり、同じ膜厚の FC+Z+NP 材と同程度の放出水素量であった。比較のために示した未処理材では、炉冷処理材の場合と同様に水素放出は僅かであった。

以上の水素放出量測定結果を考慮してめっき処理による疲労強度変化について考察する。まず、FC+Z 材では水素放出が見られるが、低温側では認められず 573K 付近での少量の放出のみである。一般に、低温側で放出される水素ほど拡散性が高く水素脆性に大きく影響する¹⁵⁾とされており、このような性質の水素は、疲労き裂の発生が予想される母材表面の μm サイズ析出物付近への集積が少なかったため、FC+Z 材の疲労強度は

低下することなく未処理材とほぼ一致したのであろう。次に、FC+Z+NP材（皮膜厚さ10 μ m）の放出水素量はFC材やFC+Z材よりも多量であるが、AG+Z+NP材（皮膜厚さ10 μ m）とは、ほぼ同量である。したがって、FC+Z+NP材において低応力振幅下で疲労強度がFC材やFC+Z材よりも低くなるのは、前節（4-1-3-3.）で解釈したように表面付近に生成されている μ mサイズ析出物と母相固溶体ならびにめっき皮膜周辺に水素が集積^{6）、17）}し、微小き裂発生を容易にしたためと考えられる。AG+Z+NP材では、FC+Z+NP材と同程度の水素量を含むが表面付近に μ mサイズ析出物が生成されていないので、表面を被覆する非晶質の非常に硬い皮膜の存在により疲労き裂の発生が抑制され、未処理材より高い疲労強度が得られたと考えられる。以前、田上らは純アルミニウムやAC2B時効処理材について本報と同様な疲労強度の傾向を報告している^{18）}が、両材料とも表面付近に μ mサイズ析出物が生成されないためにめっき処理材の疲労強度が増大したのであろう。AG+Z+NP材では、時効処理により微細なnmのSiに富む析出物が均一に形成され、表面付近では内部に比べてより大きな数10nmサイズ析出物の形成が報告^{19）}されている。これらの析出物はFC+Z+NP材における μ mサイズ析出物に比べて約 10^2 倍程度小さくかつ多数であるために、仮に同程度量の水素が存在したとしてもAG+Z+NP材表面での個々の析出物への集積水素量は少ないであろう。そのために致命的な疲労き裂の発生・成長が遅滞・抑制されたと考えられる。なお、疲労試験中でのめっき材からの水素脱離などの詳細については、今後の検討課題にしたい。

4-2-4. 結 言

1%程度のSiを含むAl-Si系合金の疲労強度に及ぼす表面析出物と無電解Ni-Pめっき処理時に吸蔵される水素の影響について検討した結果、以下の諸点が明らかになった。

- (1) 炉冷処理をすると、試料表面付近に μ mサイズの粗大な析出物が生成され、試料を加熱すると明瞭な放出水素が認められるFC+Z+NP材の疲労強度は、めっき処理中の水素ガスならびにSiに富む析出物により低下し、加熱による水素放出は認められた一方、粗大な析出物が生成されないAG+Z+NP材の疲労強度は増大することが見出された。
- (2) FC材においてめっき処理後に疲労強度が低下するのは、主にめっき処理時に発生する水素ガスの一部がめっき被膜および炉冷材中に入り込み、この水素ガスが特に高サイクル負荷中に試料表面の μ mサイズ析出物とめっき皮膜の界面付近に

集積し、微視き裂発生に影響を及ぼすためではないかと考えられる。

参考文献

- 1) M.Adachi : J.JILM 34. (1984) 361-373(in Japanese).
- 2) The Japan Institute of Light Metals (Ed.): *Aluminum no Soshiki to Seishitsu.* (1991) pp.231-255(in Japanese).
- 3) T.Kobayashi (Ed.): *Aluminum Gokin no Kyodo*, Uchida Rokkakuho, (2001) pp.125-127(in Japanese).
- 4) S.Suresh: *Fatigue of Metals* (2nd Ed.) Cambridge Univ. Press, (1998) pp.228-231.
- 5) T.Kanadani and K.Nakagawa: Collected Abstracts of the 2010 Spring Meeting of the Japan Institute of Metals (in Japanese).
- 6) N.Nagata, T.Kanadani, H.Hiraoka, M.Hukuhara, K.Murakami and M.Hino: J.Jpn.Inst.Metals 77(2013)575-579 (in Japanese).
- 7) Y.Fukai : *Materia Japan* 50(2011)521-528 (in Japanese).
- 8) K.Murakami, M.Hino, M.Ushio, D.Yokomizo and T.Kanadani: *Mater.Trans.* 54. (2013)199-206.
- 9) K.Murakami, M.Hino, N.Nagata and T.Kanadani : J.Jpn.Inst.Metals 77(2013)599-603 (in Japanese).
- 10) S.Osaki, N.Maeda, I.Morita, M.Nakai and H.Yabuta : J.JILM 60(2010)19-25 (in Japanese).
- 11) Y.Nakashima, S.Haruyama, K.Kaminishi and S.Osaki : J.JILM 61(2011)538-543 (in Japanese).
- 12) S.Osaki, S.Haruyama, T.Koga and K.Kaminishi : J.JILM 63(2013).57-64 (in Japanese).
- 13) M.Hino, M.Hiramatsu, K.Murakami and T.Kanadani: *J.Surf.Fin.Soc.Jpn.* 54(2003) 542-544 (in Japanese).
- 14) M.Hino, K.Murakami, M.Hiramatsu, K.Chen, A.Saijo and T.Kanadani: J.JILM 54(2004)169-174 (in Japanese).
- 15) M.Nagmo: *Suiso Zeisei no Kiso*, Uchida Rokkakuho, (2008) pp.319-321(in Japanese).
- 16) M.Matuoka, S.Maegawa and C.Iwakura: *J.Surf.Fin.Soc.Jpn.* 41(1990)706-707.
- 17) G.Itoh, T.Izumi and T.Tohyama : J.JILM 58(2008)15-21 (in Japanese).

18) M.Tagami, A.Aso, G.Goto, and A.Koike: J.JILM.43(1993) 281-284 (in Japanese).

19) K.Nakagawa, T.Kanadani, N.Hosokawa and T.Tanimoto: J.JILM 50(2000) 650-654 (in Japanese).

图·表

Table 4-2-1 Chemical composition of Al-Si alloy(mass%).

Alloy	Si	Fe	Cu	Al
Al-1.2%Si	1.19	<0.01	<0.01	bal.

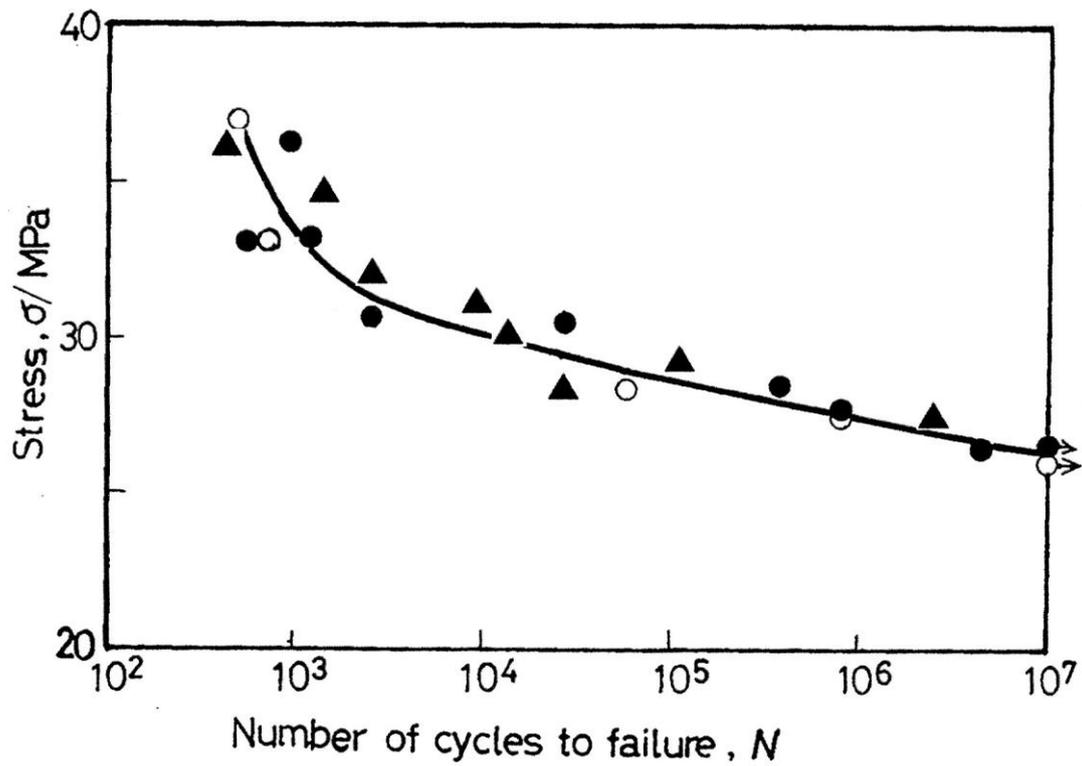


Fig.4-2-1 Relations between stress (σ) and number of cycles to failure (N) for specimens ;
 ▲(FC+Z, present work) ●(FC+Z, previous work⁶) zincate treated or ○(FC, previous work⁶) not zincate treated after furnace-cooling.

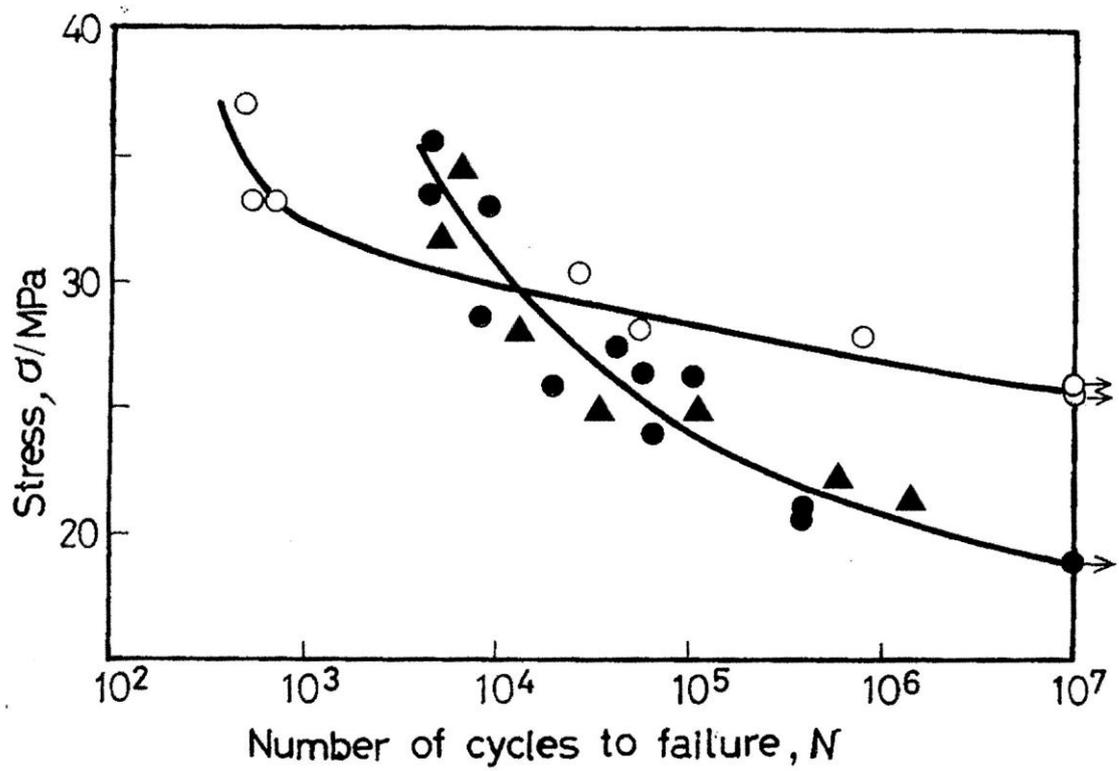


Fig.4-2-2 Relations between stress (σ) and number of cycles to failure (N) for specimens;▲ (FC+Z+NP, present work) ●(FC+Z+NP, previous work⁶) plated or○(FC, previous work⁶) unplated after furnace-cooling.

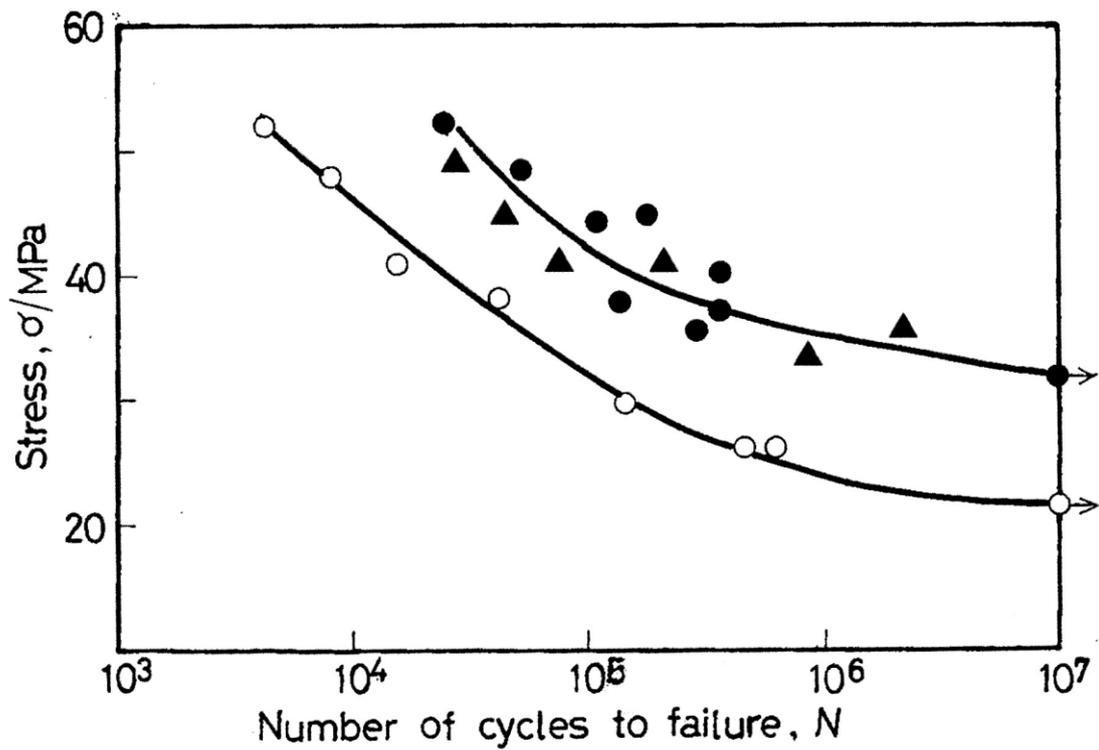


Fig.4-2-3 Relations between stress (σ) and number of cycles to failure (N) for specimens; ▲ (AG+Z+NP, present work) ●(AG+Z+NP, previous work⁶) plated or ○(AG, previous work⁶) unplated after aging

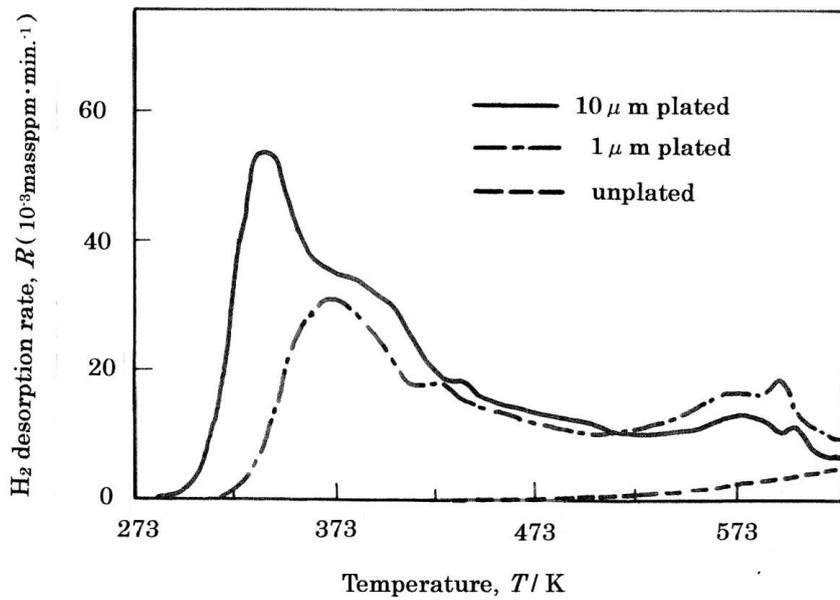


Fig.4-2-4 Hydrogen desorption rate vs. temperature for specimens; 10 μ m plated (FC+Z+NP), 1 μ m plated (FC+Z+NP) or unplated (FC) after furnace-cooling.

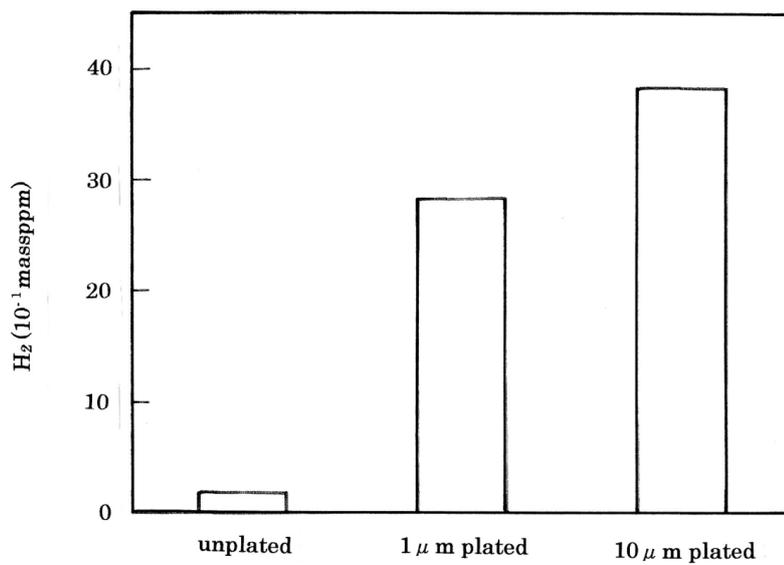


Fig.4-2-5 Quantity of discharged hydrogen between 293K and 623K for specimens; 10 μ m plated(FC + Z + NP), 1 μ m plated(FC + Z + NP) or unplated(FC) after furnace-cooling.

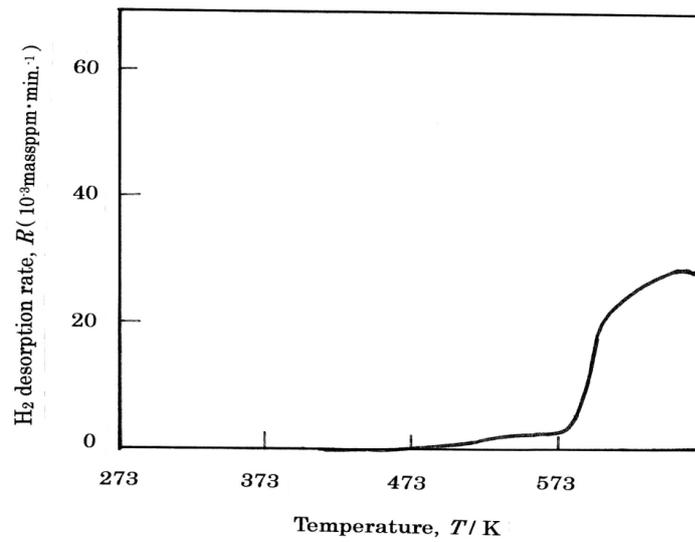


Fig.4-2-6 Hydrogen desorption rate vs. temperature for specimen; zincate treated (F+Z) after furnace-cooling.

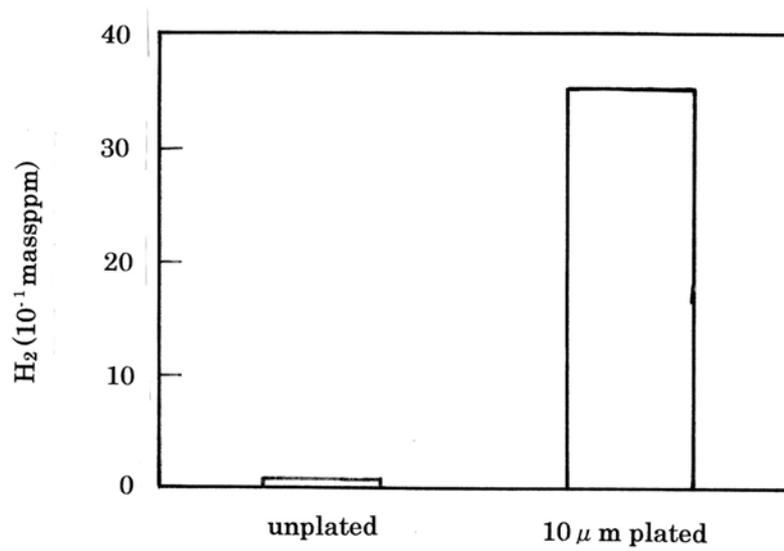


Fig.4-2-7 Quantity of discharged hydrogen between 293K and 623K for specimens; 10μm plated (AG+Z+NP) or unplated (AG) after aging.

第5章 無電解Ni-Pめっき処理したAl-GeおよびAl-Cu合金の疲労強度に及ぼす表面組織と水素の影響

5-1 Al-4%Ge合金の機械的性質に及ぼす無電解Ni-Pめっきの影響

5-1-1. 緒言

アルミニウム合金は軽量でリサイクル性に優れており、熱処理による高強度化も図れることから、輸送機器等への更なる適用が期待されている。鋳造用Al-Si系合金などが用いられる自動車用部品では、繰返し負荷がかかることも多く、一定以上の耐摩耗性や疲労強度が要求される。著者らは、Al-1.2%Si合金に熱処理を施した後、Al合金の耐摩耗性向上等に有効とされ非常に硬質な皮膜生成を生じる無電解ニッケルリン(Ni-P)めっき処理を施すことにより機械的性質の改善を試みた。その結果、いずれの場合も引張強さは向上するものの、伸びや疲労強度は熱処理条件により大きく異なることを明らかにした¹⁾。特に、試料表面付近に μm サイズの粗大な析出物が生成される場合の疲労強度は、めっき処理によって低下した。これは、めっき処理の際に発生する水素ガスの一部が材料中に入り込み、この水素ガスが負荷中に試料表面の μm サイズ析出物とめっき皮膜の界面付近に集積し、微視き裂発生に影響を及ぼすためではないかと解釈し¹⁾、その後の研究により、この材料中にはめっき処理により水素が吸蔵されていることが判明した²⁾。

本節ではAl-Si合金と析出挙動が類似^{3)~6)}し、 μm サイズ析出物が生成^{7), 8)}されるAl-Ge合金について、熱処理後のめっき処理による機械的性質の変化ならびに昇温時の水素放出を調べた。

5-1-2. 実験方法

5-1-2-1. 試料作製、熱処理・めっき処理条件と測定方法

実験に用いた合金は、99.996%Alと99.999%Geの両純金属を高純度アルミナるつぼ中にて、大気中で溶解・鋳造して作製した配合組成Al-4%Geの合金である。Table 5-1-1にこの合金の化学組成を示す。得られた鋳塊を693Kで2日間均一化処理後、中間焼鈍を交えながら熱間鍛造および冷間圧延によって0.7mm厚の板材とした。これを平行部の幅4mm、長さ15mm、厚さ0.7mmに切り出し、1200番までの紙やすり仕上げにより疲労

試験および引張り試験用試料とした。熱処理として、各試料に 693K での溶体化処理後、炉中で室温まで冷却する炉冷処理、または 693K で 3.6ks の溶体化処理後、273K の氷水中に焼入れし、473K で 6ks の時効処理をそれぞれ施した。

熱処理後の各試料に無電解 Ni-P めっきの前処理として脱脂、酸洗および亜鉛置換処理（ジンケート処理）を施した。通常、工業的には亜鉛置換処理を 2 回繰り返す亜鉛置換処理が一般的である^{9), 10)}。しかし、今回用いた試料の場合、亜鉛置換処理ではその後のめっき皮膜生成が良好でなかったため亜鉛置換処理を 5 回行い、密着性の良好な皮膜を生成させた。上記前処理を施した試料を 363±3K の無電解 Ni-P めっき液に 5.4ks 浸漬した。得られためっき膜の厚さは、約 30μm であった。

炉冷処理（FC と略記）のみと炉冷処理・亜鉛置換処理後 Ni-P めっき処理（FC+Z+NP と略記）した試料ならびに時効処理（AG と略記）のみと時効処理・亜鉛置換処理後 Ni-P めっき処理（AG+Z+NP と略記）した各試料について、インストロン材料試験機を用いて初期ひずみ速度 $2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ で室温（293K）にて引張り試験し、得られた応力（ σ ）-ひずみ（ ϵ ）曲線より引張り強さおよび破断伸びを求めた。

次に、種々の熱処理および亜鉛置換処理 5 回を施した試料のいくつかはそのまま疲労試験に用い、残りの各試料について Ni-P めっき処理を施した後、疲労試験機に取付け、室温（293K）にて応力比、周波数 30Hz の種々の繰返し引張り応力振幅（ σ ）下で破断までの繰返し数（N）を求めた。さらに、熱処理後の試料表面組織ならびに疲労試験後の試料破断面を光学顕微鏡および走査電子顕微鏡（SEM）を用いて観察すると同時にエネルギー分散型 X 線分光法（EDX）による元素分析も行った。水素吸蔵量の評価は、ガスクロマトグラフィー型の昇温水素脱離分析装置（検出器 熱伝導度検出器）を使用して行った。無電解めっきの有無で試験片に吸蔵された水素の昇温による放出挙動を調べた。実験条件は、昇温速度 27.8K/ks、到達温度 853K、測定間隔 0.3ks とした。吸蔵水素量（試料全体に占める水素の質量割合）は、室温から 623K までの水素放出速度と昇温時間の関係より求めた。

5-1-3. 結果および考察

5-1-3-1. 熱処理後の表面組織

各熱処理後の試料表面について光学顕微鏡による観察を行った結果を**Fig.5-1-1**および**Fig.5-1-2**に示す。**Fig.5-1-1**より、493Kで溶体化処理後293Kまで炉中冷却したFC材では試料表面に数 μm ～数10 μm サイズの粗大な析出物が結晶粒全体に渡って均一に生成していることがわかる。これらは、Al-Si合金中のSi相¹⁾よりも更に大きい析出物であった。EDX分析等より、この析出物はGeに富む相であることが分かった。一方、**Fig.5-1-2**に見られるように焼入れ後473Kで6ks保持したAG材では、FC材ほど大きくはないが μm サイズの析出物が認められた。また、AG材では粒界近傍に無析出物帯(PFZ)の生成が観られるとともに、この図ではあまり明瞭ではないが、粒界析出物の生成も観察されている。表面付近に観られる粗大Ge析出物が炉冷中に生成される温度範囲を調べるために、固溶限温度以下の各温度まで炉冷後、氷水中に焼入れし、粗大Ge析出物の有無を検討した結果、623K付近で既に生成が認められた。表面付近で何故このように粗大なGe析出物が生成される理由は、以下のように解釈できる。Ge原子は空孔との結合エネルギーがかなり大きい¹¹⁾ために、Ge-空孔クラスターを形成することが考えられる。また、試料表面は過剰空孔の消滅場所として非常に有効に作用する^{12), 13)}ため、表面付近の過剰空孔はGe原子とともに表面まで拡散し、その後消滅するであろう。FC材の場合、炉冷中に623Kのような高温では高濃度の空孔が存在し、拡散速度も大きいため、多数のGe原子が表面付近に運ばれ過剰空孔は消滅し、残ったGe原子により粗大なGe析出物が生成されたのではないかと思われる。また、AG材の場合にもAl-Si合金では認められなかった μm サイズ析出物の生成が見られたのは、Ge原子と空孔の結合エネルギーがSi原子に比べてかなり大きい¹¹⁾ために、焼入れ中に多数の溶質原子が表面付近に集積し、その後の時効処理中に μm サイズの析出物へと成長したのである。粒界は空孔消滅場所(sink)としての作用が顕著であるために、粒界析出ならびに無析出物帯(PFZ)の生成が生じている。焼入れ後、室温付近で約一日程度保持したこの合金試料の断面についてEPMAによる濃度分布を求めたところ、試料中心部に比べて表面付近のGe濃度は明らかに高くなっていた¹⁴⁾が、Al-1.2%Si合金等を用いた室温時効ではこのような現象は認められなかった。従って、この合金ではAl中のGeの拡散が、空孔拡散機構により低温でも容易に起こりうると考えられる。

5-1-3-2. 硬さおよび引張り特性

引張り特性を検討する前に、微小ビッカース硬さ測定により各熱処理後の試料硬さならびに Ni-P めっき皮膜硬さを求めた。その結果、FC 材、AG 材およびめっき皮膜の平均硬さは、それぞれ 47Hv、55Hv および 570Hv であった。したがって、めっき皮膜は両熱処理材に比べて約 10 倍程度硬いことが分かった。

Fig.5-1-3 は、FC および FC+Z+NP 試料について引張り試験を行い、得られた応力(σ)-ひずみ(ϵ)曲線の一例を示す。**Table 2** は、FC、FC+Z+NP、AG ならびに AG+Z+NP の各試料について得られた σ - ϵ 曲線より求めた引張り強さおよび破断伸びを示す。この表より、炉冷処理、時効処理ともにめっき処理後の引張り強さが約 10% 増大していることがわかる。試料および皮膜厚さがそれぞれ 600 μ m, 30 μ m であることから、皮膜の体積割合は約 10% と見積もることができる。合金試料部に比べて非常に硬いめっき皮膜の存在が引張り強度の増大に寄与したと考えられる。また、時効処理ではめっき処理後の破断伸びに顕著な変化は見られず、いずれも約 9% 程度と小さい。これはピーク時効時の微細組織に起因すると考えられる。即ち、TEM 観察結果¹⁵⁾ によれば、結晶粒内では平均サイズ 124nm の Ge 析出物が均一に生成されるが、無析出物帯が粒界近傍に生成されるとともに粒界上には平均サイズが約 254nm の粗大な Ge 析出物も生成されており、破断面は一部粒界破壊の様相を示すことから、粒界上の Ge 析出物が破壊の起点となり、破断伸びも小さくなったと考えられる。一方、炉冷処理材ではめっき処理後の破断伸びはおおよそ半減している。

その原因として、軟らかい母材上に非常に硬質なめっき皮膜を生成させたため、めっき皮膜の破断と同時に伸びきれていない母材に急激に大きな力が掛かり破断したためか、あるいは亜鉛置換処理ならびにめっき処理時に多量に発生した水素ガスの一部が試料内部に残り、水素ガスが引張り負荷時に表面付近の μ m サイズ析出物周辺に拡散・集積することによって破断を促進したのではないかと思われるが、詳細は今のところ不明である。

なお、**Fig.5-1-3** の FC+Z+NP 試料の σ - ϵ 曲線において見られるセレーションは、AG+Z+NP 試料についても認められており、SEM 観察結果よりめっき膜の随時破断に起因するのではないかと思われるが、めっき皮膜からの水素放出等の詳細な調査とあわせて、今後の検討課題としたい。

5-1-3-3. 疲労強度

Fig.5-1-4 と **Fig.5-1-5** は、それぞれ FC 材と AG 材の S/N 曲線への Ni-P めっき処理の影響について調べた結果である。**Fig.5-1-4** から明らかなように、FC 材ではめっき処理することにより疲労強度が低下している。一方、**Fig.5-1-5** に示すように AG 材の場合、応力振幅が高い場合には時効処理のみ材のほうが疲労強度は高いが、応力が低くなるにつれてめっき処理材の方が疲労強度は高くなっていることがわかる。FC 材と AG 材のめっきによる疲労特性への影響を考察すると、両方ともめっき処理条件等は同じであることから、めっき皮膜そのものに差異はなく、めっきによる疲労強度の低下傾向の違いは熱処理後の試料表面状態が関係しているのではないかと考えられる。

疲労特性に及ぼすめっき処理の影響をまとめると、表面析出物が無い場合にはいずれもめっき処理によって疲労強度は改善^{1), 2), 16)}されるが、表面に粗大析出物がある場合にはめっき処理が悪影響^{1), 2)}を及ぼすといえる。しかし、**Fig.5-1-3** に示す AG 材で見られるような析出形態の場合は負荷応力レベルによって複雑な挙動を示す。例えば本研究の AG 材と Al-Si 合金の FC 材¹⁾について比較すると、いずれも表面析出物の分布および析出サイズは同程度であるにもかかわらず、疲労強度特性に及ぼすめっき処理の影響は全く逆であった。すなわち Al-Si 合金の高応力側ではめっき処理によって疲労強度が改善しており、低応力側では悪化した。現時点では、この現象について明確な理由を明らかにすることはできなかった。この点については、今後、詳細な破断面観察等により検討していきたいと考えている。

5-1-3-4. 水素放出量

アルミニウム合金への亜鉛置換処理時並びにめっき処理時には、水素ガスの発生が起こる^{17), 18)}とされている。そこで、めっき処理により実際に水素が試料中に吸蔵されているのか否かを確かめるために、各処理材について昇温時の放出水素量の測定を行った。FC+Z+NP 材のめっき皮膜厚さに対する昇温水素脱離試験の結果を **Fig.5-1-6** に示す。図から明らかなように、めっき処理材の水素放出ピークは、めっき被膜厚さによらず両材料とも 323K~423K 付近と 573K~623K 付近に認められる。一方、未処理材では 473K 付近まで水素放出は見られず、523K を超えたあたりから僅かな放出がある。めっき処理材の低温側の水素放出はめっき皮膜中の水素が放出されており、高温側ではめっき皮膜にブロックされて合金材料中に吸蔵されていた水素が放出されているのではないかと思わ

れるが、詳細は不明である。Fig.5-1-7はFig.5-1-6より求めた293K~623Kでの放出水素量を示す。未処理材に比べてめっき処理材の放出水素量の方がはるかに多く、また皮膜厚さが大きくなるとより多いことが分かる。これは、めっき処理時に発生する水素ガスの一部がめっき皮膜および合金中に吸蔵され、めっき処理時間が長く皮膜厚さが大きい試料の方がより多く水素を含むのであろう。めっき皮膜厚さが約10 μ mのAG+Z+NP材について、昇温時の放出水素量を求めた結果、FC+Z+NP材と同程度の放出水素量が得られた。また、未処理材では、炉冷処理材の場合と同様に水素放出は僅かであった。

本研究の場合、亜鉛置換処理を施すことにより非常に薄い亜鉛被膜が生成され、合金母材表面の厚い酸化膜が除去されることにより、母材中への水素の浸透が容易になると思われる。また、亜鉛置換皮膜は非常に薄いとされており^{17), 18)}、疲労試験時には水素の放出も容易であろう。7075系アルミニウム合金に関する伊藤らの研究¹⁹⁾によれば、母相の酸化膜が水素の浸透を妨ぐために水素の侵入ならびに放出サイトは晶出第二相であるとしている。したがって、疲労試験時に、この水素が炉冷処理材の表面付近に存在する粗大なGe析出物と母相ならびに約30 μ m厚さの緻密な非晶質Ni-Pめっき皮膜との界面に集まり、微視き裂の発生を促進したのではないかと考えられる。

5-1-4. 結 言

Al-4%Ge合金の機械的性質に及ぼす無電解Ni-Pめっき処理の影響について検討した結果、以下の諸点が明らかになった。

- (1) FC材およびAG材ともにめっき処理後の引張り強さが処理前と比較し約10%程度増大していることが分った。
- (2) AG材ではめっき処理による破断伸びは顕著な影響が見られなかった。一方、FC材ではめっき処理により破断伸びが処理前と比較し70%まで低下した。
- (3) FC+Z+NP材の疲労強度は、めっき処理により全体的に低下した。
- (4) AG+Z+NP材の疲労強度は、処理前と比較し低応力振幅下では増加するが、高応力振幅下で低下した。
- (4) FC+Z+NP材、AG+Z+NP材ともにめっき処理に起因する同程度の量の水素放出が認められた。
- (5) FC材においてめっき処理によって疲労強度が低下するのは、亜鉛置換処理時に発生する水素ガスの一部が炉冷材中に入り込み、この水素ガスが負荷中に試料

表面の μm サイズ析出物とめっき膜の界面付近に集積し、微視き裂発生に影響を及ぼすためではないかと考えられる。

参考文献

- 1) N.Nagata, T.Kanadani, H.Hiraoka, M.Hukuhara, K.Murakami and M.Hino: J.Jpn.Inst.Metals 77(2013)575-579 (in Japanese).
- 2) T.Kanadani, N.Nagata, M.Hukuhara, K.Nakagawa, K.Horikawa, K.Murakami and M.Hino: Collected Abstracts of the 2014 Autumn Meeting of the Japan Institute of Metals (in Japanese).
- 3) E.Hornbogen, A.K.Mukhopadhyay and E.A.Stark, Jr : Z.Metallkd.83(1992) 577-584.
- 4) E.Hornbogen, A.K.Mukhopadhyay and E.A.Stark, Jr : J.Mater.Sci. 28(1993)3670-3674.
- 5) H.J.Koenigsmann, E.A.Starke, Jr and P.E.Allaire: Acta.Mater. 44 (1996)3069-3075.
- 6) D.Mitlin, U.Dahmen, V.Radmilovic and J.W.Morris, Jr: Mater.Sci.Eng. A301(2001) 231-236.
- 7) K.Nakagawa, T.Kanadani, N.Nagaoka, A.Sakakibara and G.Itoh: J.Jpn.Inst.Metals 70 (2006)897-904 (in Japanese).
- 8) T.Kanadani and K.Nakagawa: Collected Abstracts of the 2010 Spring Meeting of the Japan Institute of Metals (in Japanese).
- 9) M.Hino, M.Hiramatsu, K.Murakami and T.Kanadani: J.Surf.Fin.Soc.Jpn. 54(2003)542-544 (in Japanese).
- 10) M.Hino, K.Murakami, M.Hiramatsu, K.Chen, A.Saijo and T.Kanadani: J.Surf.Fin.Soc.Jpn. 54(2003)542-544 (in Japanese).
- 11) M.Ohta and F.Hashimoto: Trans. JIM 6 (1965)9-14.
- 12) M.Ohta, T.Kanadani, A.Sakakibara, H.Yamada and M.Yamada: Phys.Stat.Sol. (a) 78(1983)K23-26.
- 13) G.Itoh : Netushori Japan 33(1998)165-173 (in Japanese).
- 14) T.Kanadani, N.Nshida and N.Yasuhara: Collected Abstracts of the 2002 Spring Meeting of the Japan Institute of Metals 426 (in Japanese).
- 15) K.Nakagawa, T.Kanadani, G.Itoh, N.Hosokawa and T.Tanimoto: J.JILM 53(2003)104-109 (in Japanese).
- 16) M.Tagami, S.Aso, S.Goto and K.Koike: J.JILM 43 (1993)281-284 (in Japanese).
- 17) K.Murakami, M.Hino, M.Ushio, D.Yokomizo and T.Kanadani: Mater.Trans. 54 (2013)199-206.
- 18) K.Murakami, M.Hino, N.Nagata and T.Kanadani: J.Jpn.Inst.Metals 77(2013)599-603 (in Japanese).

19) G.Itoh, T.Izumi and T.Tohyama: J.Jpn.Inst.Metals 58(2008)15-21 (in Japanese).

图·表

Table 5-1-1 Chemical composition of Al-Ge alloy (mass%).

Alloy	Ge	Fe	Cu	Al
Al-1.2%Si	3.96	<0.01	<0.01	bal.

Table 5-1-2 Variation of tensile strength, σ_b and fracture elongation, EI by plating.

Processing	Tensile strength, σ_b/MPa	Fracture elongation EI(%)
FC	106.2	26.2
FC+Z+NP	120.6	18.1
AG	120	8.7
AG+Z+NP	133.6	9

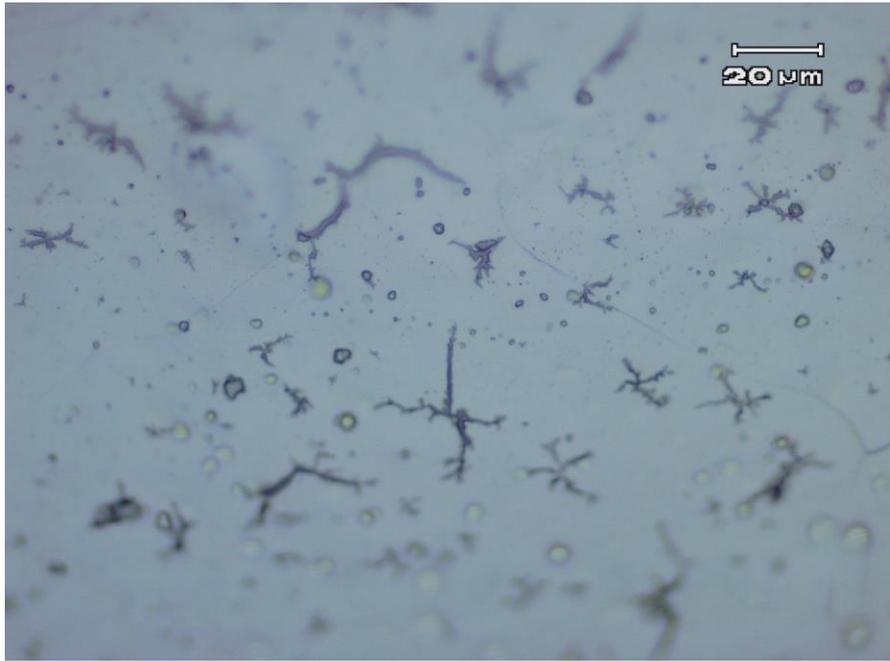


Fig.5-1-1 Surface structure of specimen after furnace-cooling from 693K to 293K.

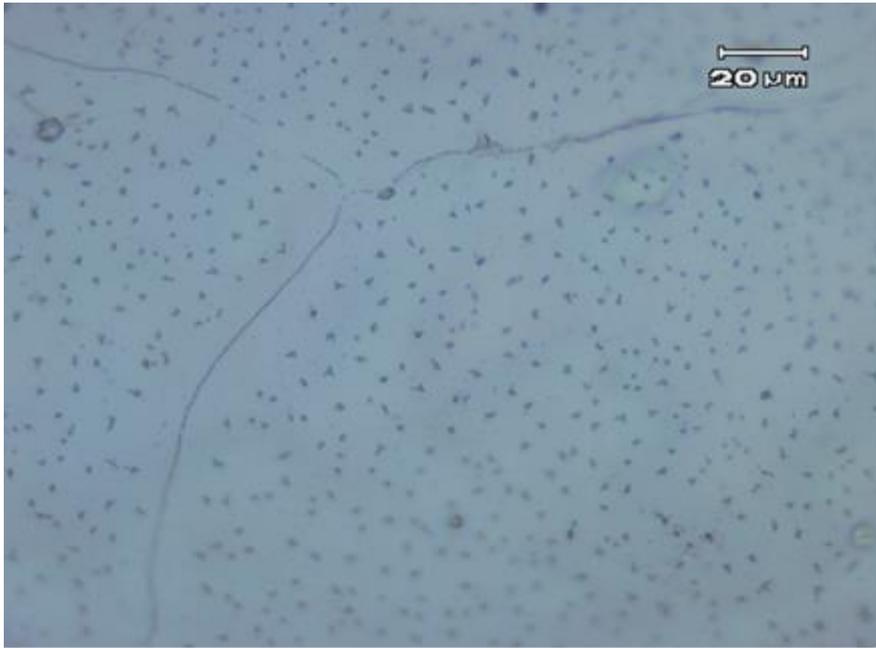


Fig.5-1-2 Surface structure of specimen aged at 473K for 18ks after quenching from 693K to 273K.

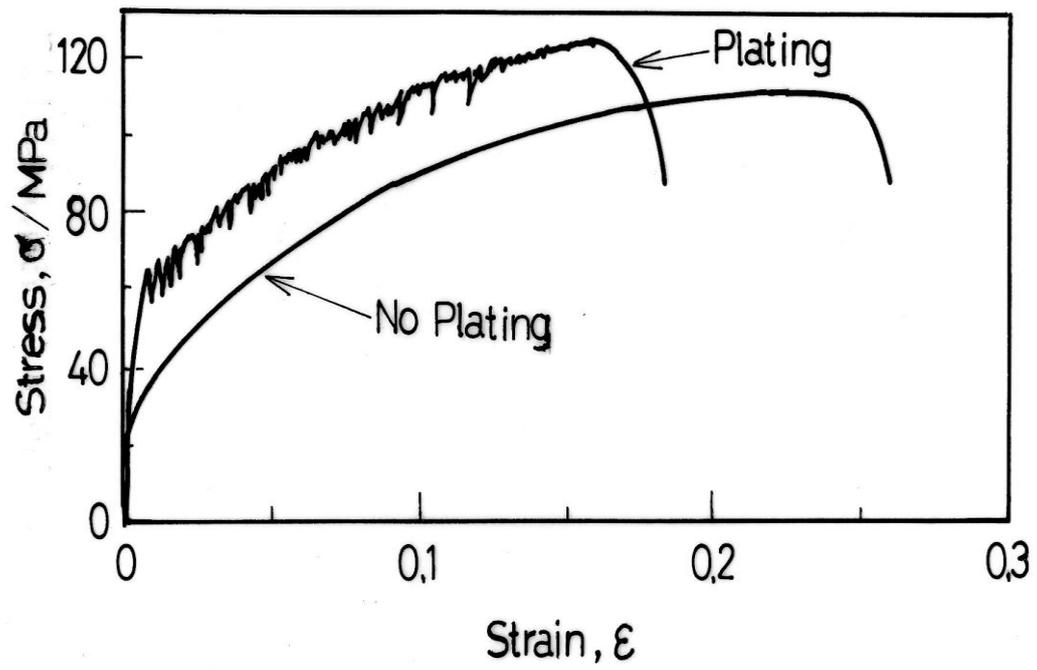


Fig.5-1-3 Stress (σ)-strain (ϵ) curves of furnace-cooled specimens.

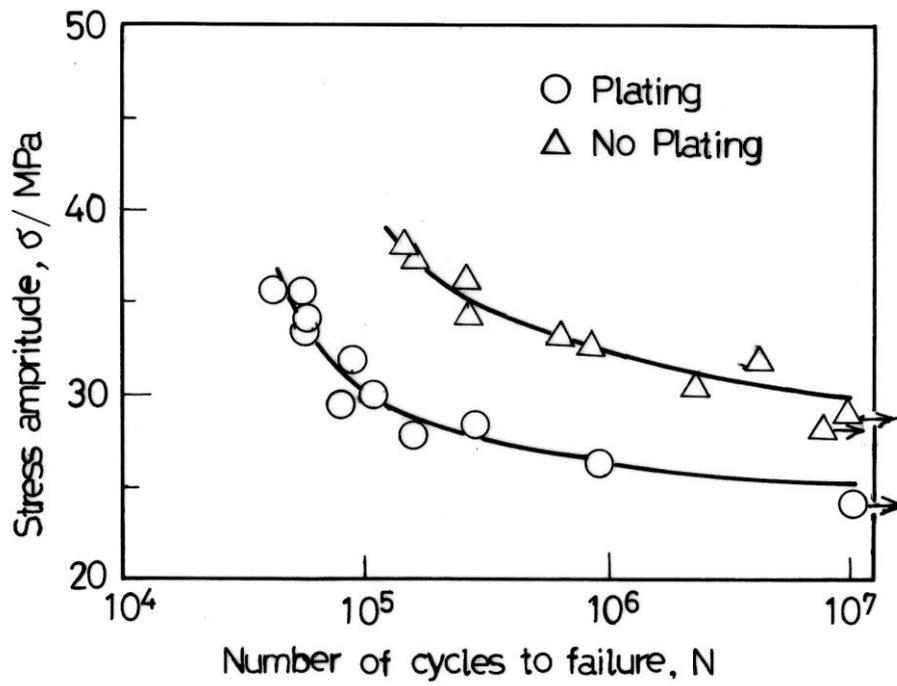


Fig.5-14 Relations between stress (σ) and number of cycles to failure (N) for specimens; \circ plated or \triangle unplated after furnace-cooling.

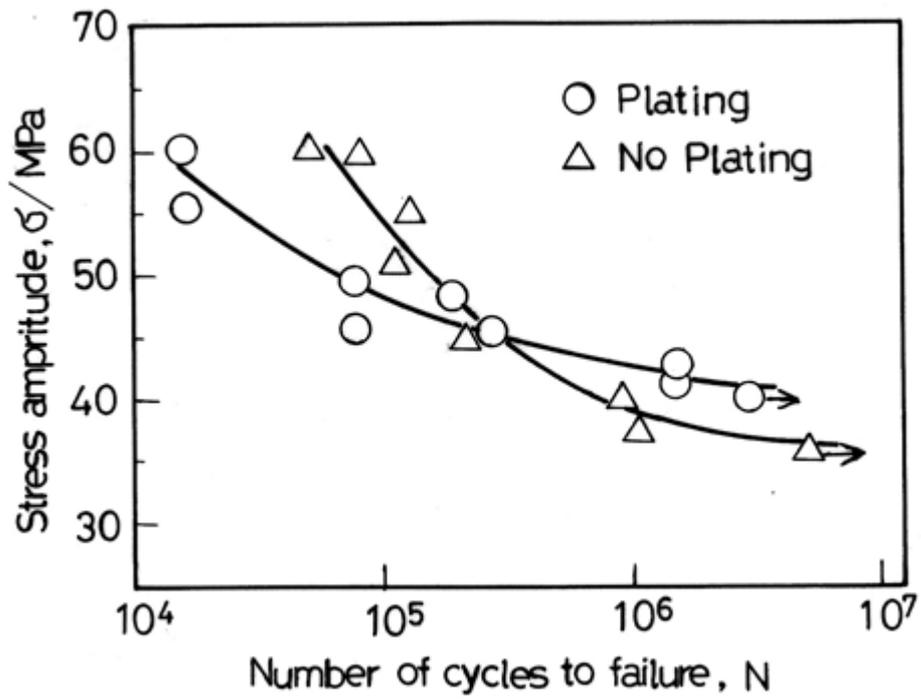


Fig.5-1-5 Relations between stress (σ) and number of cycles to failure (N) for specimens; \bigcirc plated or \triangle unplated after aging.

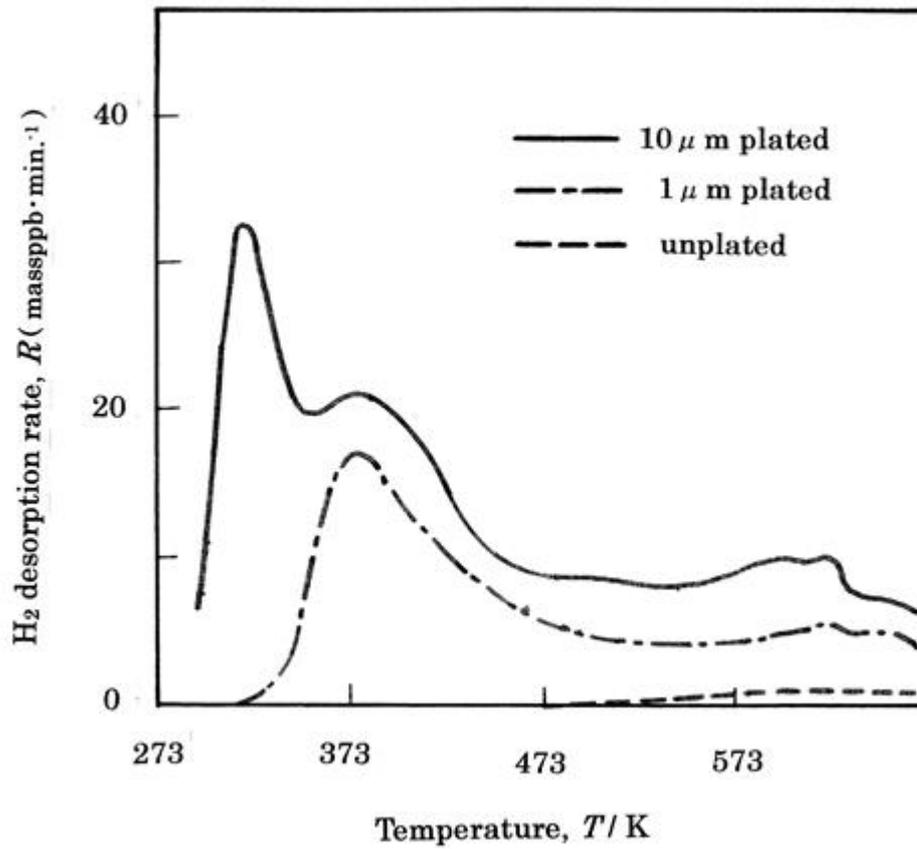


Fig.5-1-6 Hydrogen desorption rate vs. temperature for specimens; 10 μ m plated(Fc+Z+NP), 1 μ m plated(Fc+Z+NP), or unplated after furnace-cooling.

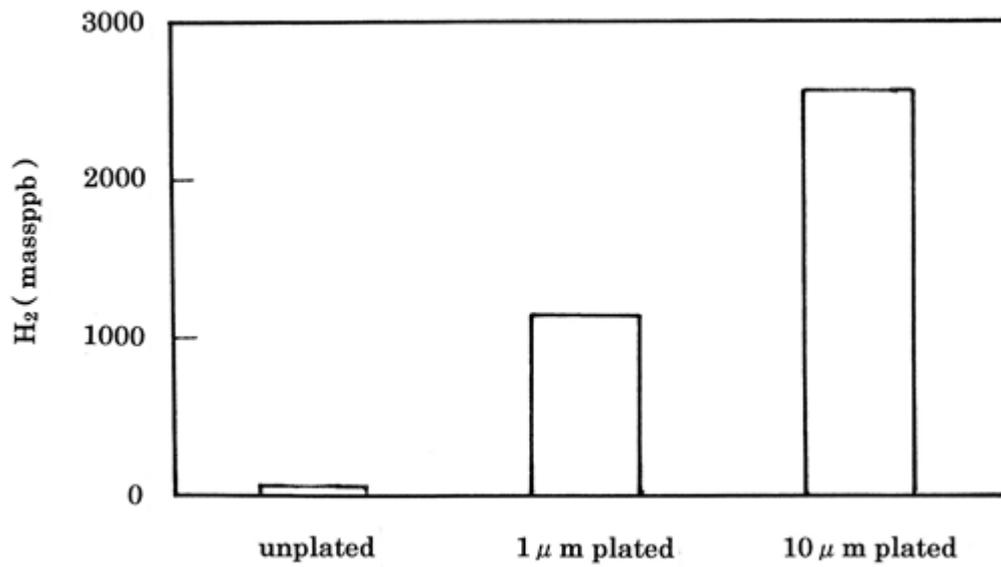


Fig.5-1-7 Quantity of discharged hydrogen between 293K and 623K for specimens; 10μm plated, 1μm plated or unplated after furnace-cooling.

5-2 無電解 Ni-P めっきを施した Al-2%Cu および Al-2%Zn 合金の 疲労強度に及ぼす表面組織と水素の影響

5-2-1. 緒言

第4章では、1%程度の Si を含む希薄 Al-Si 合金について、種々の熱処理を施した後、耐摩耗性向上等に有効とされる非常に硬質な皮膜生成を生じる無電解 Ni-P めっき処理した場合の引張り特性や疲労強度等について検討した。その結果、いずれの場合も引張強さは向上するものの、伸びや疲労強度はめっき処理前の熱処理条件により大きく異なることが明らかになった¹⁾。特に、試料表面付近にミクロン (μm) サイズの粗大な析出物が生成される場合の疲労強度は、めっき処理によって低下した。これは、めっき処理の際に発生する水素ガスの一部が材料中に入り込み、これが負荷中に試料表面の μm サイズ析出物とめっき皮膜の界面付近に集積し、微視き裂発生に影響を及ぼすためではないかと解釈した¹⁾。また、この材料中にはめっき処理により水素が吸蔵されていることが判明した²⁾。更に、この合金と類似の析出挙動³⁾⁶⁾を示し、表面付近での μm サイズ析出物の形成がより顕著⁷⁾である Al-4%Ge 合金についても析出挙動が同様な傾向が得られている⁸⁾。これら両合金で生成される μm サイズ析出物は、サイズに違いはあるが、どちらもダイヤモンド結晶構造を有している。

本節では、時効初期に GP ゾーンや中間相が形成されるなど Al-Si、Al-Ge 合金とは析出挙動が異なることが知られている Al-Cu 合金および Al-Zn 合金の疲労強度と μm サイズ析出物ならびに水素の関係について調べた結果を述べる。

5-2-2. 実験方法

実験に用いた合金は、99.996%Al、99.999%Cu および 99.999%Zn の各純金属を高純度アルミナるつぼ中にて、大気中で溶解・鋳造して作製した配合組成 Al-2%Cu (以下、AC と略記) および Al-2%Zn (以下 AZ と略記) の合金である。Table 5-2-1 にこれらの合金の化学組成を示す。得られた鋳塊をそれぞれ 823K あるいは 773K で 2 日間均一化処理後、中間焼鈍を交えながら熱間鍛造および冷間圧延によって 0.7mm 厚の板材とした。これを平行部の幅 4mm、長さ 15mm、厚さ 0.7mm に切り出し、1200 番までの紙やすり仕上げにより疲労試験および引張り試験用試料とした。熱処理として、AC、AZ 各合金試料にそれぞれ 823K、773K での溶体化処理後、炉中で室温まで冷却する炉冷処理を施した。

熱処理後の各試料に無電解 Ni-P めっきの前処理として脱脂、酸洗および亜鉛置換処理（いわゆるジンケート処理）を施した。通常、工業的には亜鉛置換処理を2回繰り返す亜鉛置換処理が一般的である^{9), 10)}。今回用いた試料の場合も亜鉛置換処理によりその後のめっき皮膜生成が良好であったため亜鉛置換処理を2回行った。上記前処理を施した試料を 363±3K の無電解 Ni-P めっき液（日本カニゼン(株)製 SD-200）に 0.3ks あるいは 3ks 浸漬した。得られためっき膜の厚さは、それぞれ約 1μm、10μm であった。

炉冷処理のみと炉冷処理・亜鉛置換処理後 Ni-P めっき処理した各試料を疲労試験機に取付け、室温（293K）にて応力比 0、周波数 30Hz の種々の繰返し引張り応力振幅（ σ ）下で破断までの繰返し数（N）を求めた。

水素吸蔵量の評価は、ガスクロマトグラフィー型の昇温水素脱離分析装置（検出器 熱伝導度検出器）を使用して行った。無電解めっきの有無で試験片に吸蔵された水素の昇温による放出挙動を調べた。実験条件は昇温速度 27.8K/ks、到達温度 853K、測定間隔 0.3ks とした。吸蔵水素量（試料全体に占める水素の質量割合）を室温から 623K までの水素放出速度と昇温時間の関係より求めた。さらに、熱処理後の試料表面組織を光学顕微鏡および走査電子顕微鏡（SEM）を用いて観察すると同時にエネルギー分散型 X 線分光法（EDX）による元素分析も行った。

5-2-3. 結果および考察

5-2-3-1. 熱処理後の表面組織

熱処理後の AC および AZ 合金の試料表面について光学顕微鏡による観察を行った結果をそれぞれ Fig.5-2-1、Fig.5-2-2 に示す。Fig.5-2-1 より、823K で溶体化処理後 293K まで炉中冷却した AC 炉冷材では試料表面に μm サイズの粗大なヒモ状の析出物が結晶粒全体に渡って均一に生成していることがわかる。合金組成、熱処理条件等より、この析出物は θ (CuAl₂) 相と考えられる¹¹⁾。一方、773K より炉中冷却した AZ 合金では粗大な析出物は全く認められない (Fig.5-2-2)。両合金に於いて、表面付近でこのような粗大析出物生成の差異は以下のように解釈できる。AC 合金については、Cu 原子と空孔の結合エネルギーは Si や Ge 原子に比べると小さいが Zn 原子等に比べると相当大きい¹²⁾ ために、Cu-空孔クラスターの形成が考えられる。また、試料表面は過剰空孔の消滅場所として非常に有効に作用する^{13), 14)} ため、表面付近の過剰空孔は Cu 原子とともに表面まで拡散し、その後消滅するであろう。平衡状態図¹⁵⁾より、この合金の析出は 703K 付近から

生じると考えられる。703Kのような高温では高濃度の空孔がバルク (bulk) 内に存在し、拡散速度も大きいため、多数の Cu 原子が表面付近に運ばれ過剰空孔は消滅し、残った Cu 原子により粗大な析出物が表面付近に生成されたのではないかとと思われる。一方、AZ 合金では、Zn と空孔の結合エネルギーは非常に小さく¹²⁾、析出は 333K 程度以下で起こる¹⁶⁾とされている。したがって、炉冷材で粗大な析出物の生成が認められなかったと考えられる。

5-2-3-2. 疲労強度

Fig.5-2-3 と **Fig.5-2-4** は、それぞれ AC、AZ 合金炉冷材の S/N 曲線に対する Ni-P めっき処理の影響について検討した結果である。**Fig.5-2-3** から明らかなように、AC 合金を Ni-P めっき処理した場合の疲労強度は炉冷処理のみ材に比べて全応力振幅域で明らかな低下を示している。逆に AZ 合金では、めっき処理材の方が全応力振幅域で疲労強度が大きくなっている (**Fig.5-2-4**)。

AC、AZ 両合金材ともめっき処理条件等は同じであることから、めっき皮膜そのものに差異はなく、めっきによる疲労強度の低下は熱処理後の試料表面状態の違いが関係しているのではないかと考えられる。**Fig.5-2-1** より、AC 材では試料表面に μm サイズの粗大な析出物が生成しているのに対して、AZ 材では粗大な析出物は見られない。以上の結果は、Al-Si 合金等における炉冷材と時効材との関係に類似している¹⁾。

5-2-3-3. 水素放出量

アルミニウム合金への亜鉛置換処理時並びにめっき処理時には水素ガスの発生が起こる^{17), 18)}とされている。そこで、めっき処理により水素がこれらの試料中に吸蔵されているのか否かを確かめるために、各処理材について昇温時の放出水素量の測定を行った。AC 合金材のめっき皮膜厚さに対する昇温水素脱離試験の結果を **Fig.5-2-5** に示す。めっき処理材の水素放出ピークは、両材料とも 323K~373K 付近と 523K~623K 付近に認められる。

一方、未処理材では 473K 付近まで水素放出はほとんど見られず、523K を超えたあたりから僅かな放出がある。めっき処理材の低温側の水素放出はめっき皮膜中の水素の放出によるもので、高温側ではめっき皮膜にブロックされて合金材料中に吸蔵されていた水素が放出されているのではないかとと思われるが、詳細は不明である。**Fig.5-2-6** は **Fig.5-2-5** より求めた 293K~623K での放出水素量を示す。未処理材に比べてめっき処理

材の放出水素量の方がはるかに多いことが分かる。これは、めっき処理時に発生する水素ガスの一部がめっき皮膜および合金中に吸蔵され、めっき処理時間が長く皮膜厚さが大きい試料の方がより多く水素を含むことを示唆している。次に、AZ 合金材について昇温時の放出水素量の測定によって得られた 293K~623K での放出水素量を Fig.5-2-7 に示す。この場合の放出水素量は、同じ膜厚の AC 合金材よりも多かった。比較のために示した未処理材の水素放出量は、AC 合金材の場合よりもさらに少なかった。両合金のめっき処理で水素放出量に違いが生じる原因については、今のところ不明である。

本実験で用いた合金の場合、亜鉛置換処理を施すことにより非常に薄い亜鉛被膜が生成され、合金母材表面の厚い酸化膜が除去されることにより、母材中への水素の浸透が容易になると思われる。また、亜鉛置換皮膜は非常に薄いとされており^{15), 16)}、疲労試験による水素の放出も容易であろう。7075 系アルミニウム合金に関する伊藤らの研究¹⁹⁾によれば、母相の酸化膜が水素の浸透を妨ぐために水素の侵入ならびに放出サイトは晶出第二相であるとしている。したがって、高サイクル疲労試験時に、この水素が炉冷処理材の表面付近に存在する粗大な析出物と母相ならびに数 10 μm 厚さの緻密な非晶質 Ni-P めっき皮膜界面に集まり、微視き裂の発生を促進したのではないかと考えられる。

5-2-4. 結 言

無電解 Ni-P めっき処理した Al-2%Cu および Al-2%Zn 合金の疲労強度に及ぼす表面析出物ならびに水素の影響について検討した結果、以下の諸点が明らかになった。

- (1) AC 合金炉冷材では表面付近に μm サイズの粗大な析出物の生成が認められたが、AZ 合金炉冷材では認められなかった。
- (2) めっき処理した AC 合金炉冷材の疲労強度は、未処理材よりも明らかに低下した。
- (3) めっき処理した AZ 合金炉冷材の疲労強度は、AC 材とは逆に未処理材よりも明らかに増加した。
- (3) AC 合金材、AZ 合金材ともにめっき処理に起因する試料からの水素放出が検出された。
- (4) AC 材においてめっき処理後に疲労強度が低下するのは、亜鉛置換処理時に発生する水素ガスの一部が炉冷材中に入り込み、この水素ガスが負荷中に試料表面の μm サイズ析出物とめっき皮膜の界面付近に集積し、微視き裂発生に影響を及ぼすためではないかと考えられる。

参考文献

- 1) N.Nagata, T.Kanadani, H.Hiraoka, M.Hukuhara, K.Murakami and M.Hino: J.Jpn.Inst.Metals 77(2013)575-579 (in Japanese).
- 2) T.Kanadani, N.Nagata, M.Hukuhara, K.Nakagawa, K.Horikawa, K.Murakami and M.Hino: Collected Abstracts of the 2014 Autumn Meeting of the Japan Institute of Metals (in Japanese).
- 3) E.Hornbogen, A.K.Mukhopadhyay and E.A.Stark, Jr: Z.Metallkd.83 (1992)577-584.
- 4) E.Hornbogen, A.K.Mukhopadhyay and E.A.Stark, Jr: J.Mater.Sci. 28(1993) 3670-3674.
- 5) H.J.Koenigsmann, E.A.Starke, Jr and P.E.Allaire: Acta.Mater. 44 (1996) 3069-3075.
- 6) D.Mitlin, U.Dahmen, V.Radmilovic and J.W.Morris Jr: Mater.Sci.Eng. A301 (2001)231-236.
- 7) T.Kanadani, N.Nagata, M.Hukuhara, K.Nakagawa, K.Horikawa, K.Murakami and M.Hino: J.Jpn.Inst.Metals.79(2015)146-150 (in Japanese).
- 8) T.Kanadani and K.Nakagawa: Collected Abstracts of the 2010 Spring Meeting of the Japan Institute of Metals (in Japanese).
- 9) M.Hino, M.Hiramatsu, K.Murakami and T.Kanadani: J.Surf.Fin.Soc.Jpn. 54(2003)542-544 (in Japanese).
- 10) M.Hino, K.Murakami, M.Hiramatsu, K.Chen, A.Saijo and T.Kanadani: JJILM 54. (2004)169-174 (in Japanese).
- 11) H.Abe: *Kinzoku Soshikigaku Jyoron*, Corona Pub.Co.Ltd, (1973) pp.214-220.
- 12) M.Ohta and F.Hashimoto: Trans. JIM 6(1965)9-14.
- 13) M.Ohta, T.Kanadani, A.Sakakibara, H.Yamada and M.Yamada: Phys.Stat.Sol. (a) 78 (1983)K23-26.
- 14) G.Itoh: Netushori Japan 33(1998)165-173 (in Japanese).
- 15) Massalskiet.al: *BinaryAlloysPhaseDiagrams*, Vol.1 American Society for Metals, USA, (1987). pp. 106-108.
- 16) Massalskiet.al: *BinaryAlloysPhaseDiagrams*, Vol.1 ,American Society for Metals, USA, (1987). pp. 184-186.
- 17) K.Murakami, M.Hino, M.Ushio, D.Yokomizo and T.Kanadani: Mater.Trans. 54 (2013)199-206.

- 18) K.Murakami, M.Hino, N.Nagata and T.Kanadani: J.Jpn.Inst.Metals 77(2013)599-603 (in Japanese).
- 19) G.Itoh, T.Izumi and T.Tohyama: J.Jpn.Inst.Metals 58(2008)15-21 (in Japanese).

图·表

Table 5-2-1 Chemical composition of Al-Cu and Al-Zn alloys (mass%).

Alloy	Cu	Zn	Fe	Al
Al-2%Cu	1.97	<0.01	<0.01	bal.
Al-2%Zn	<0.01	1.95	<0.01	bal.

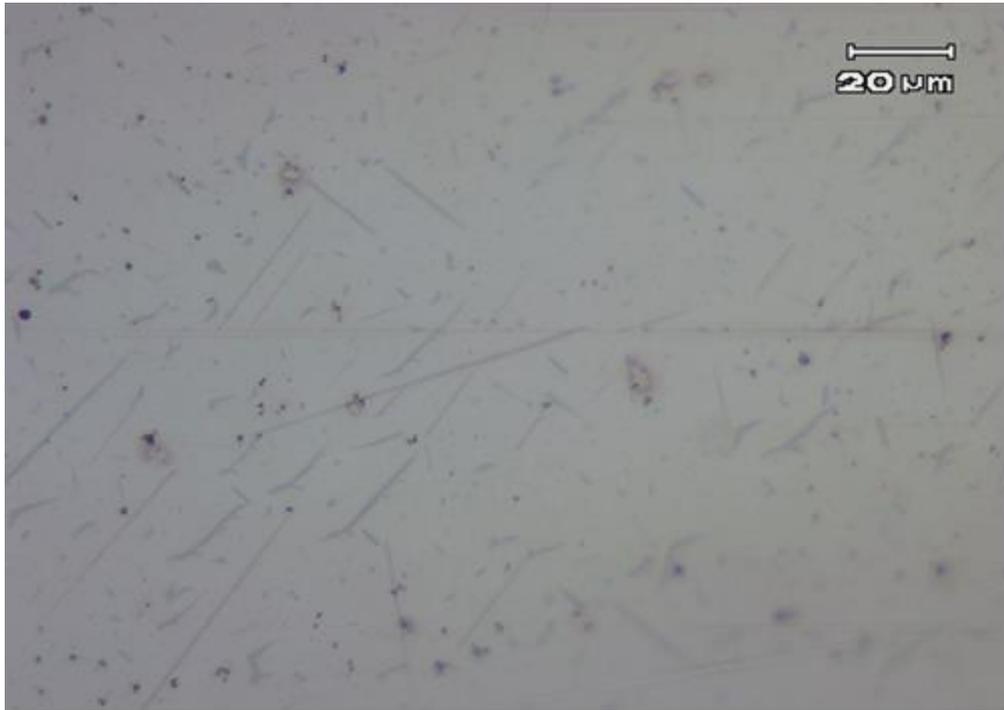


Fig.5-2-1 Surface structure of Al-2% Cu (AC) alloy specimen after furnace-cooling from 823K to 293K.



Fig.5-2-2 Surface structure of Al-2% Zn (AZ) alloy specimen after furnace-cooling from 773K to 293K.

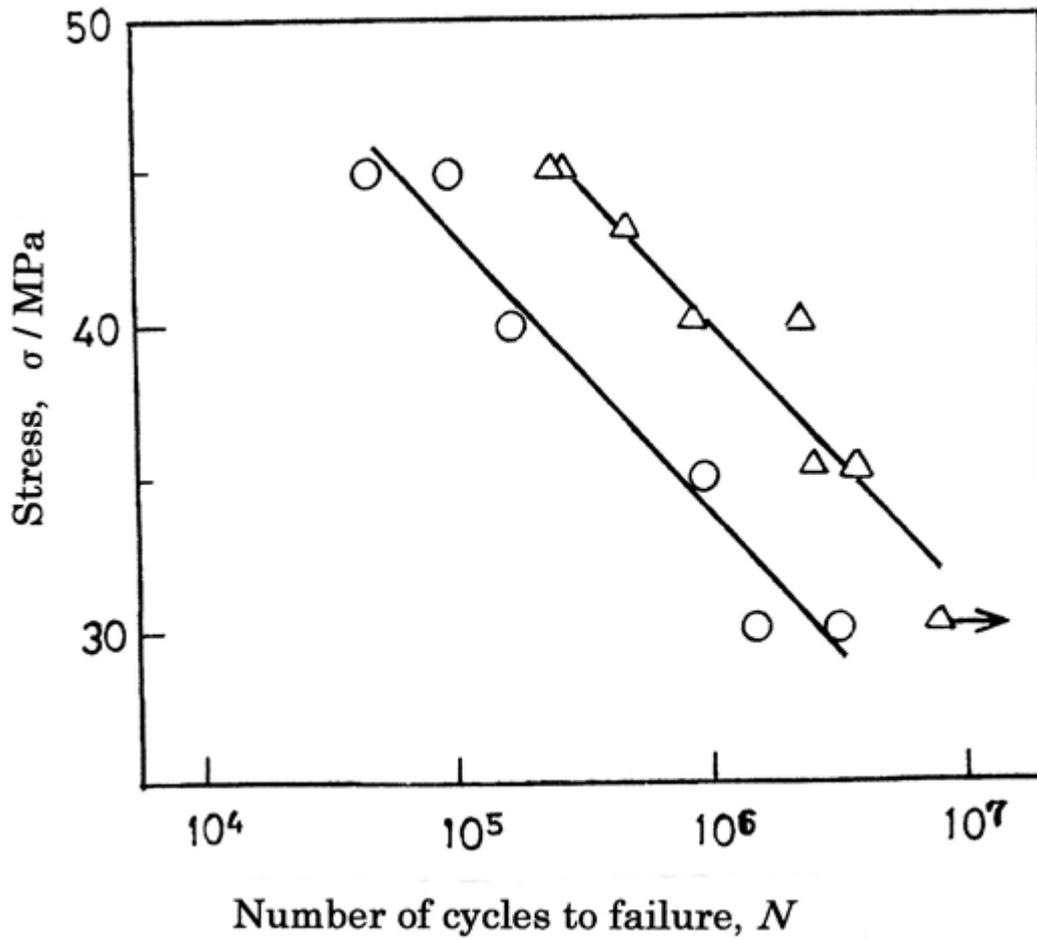


Fig.5-2-3 Relations between stress (σ) and number of cycles to failure (N) for AC alloy specimens;
 ○plated or Δ unplated after furnace-cooling from 823K to 293K

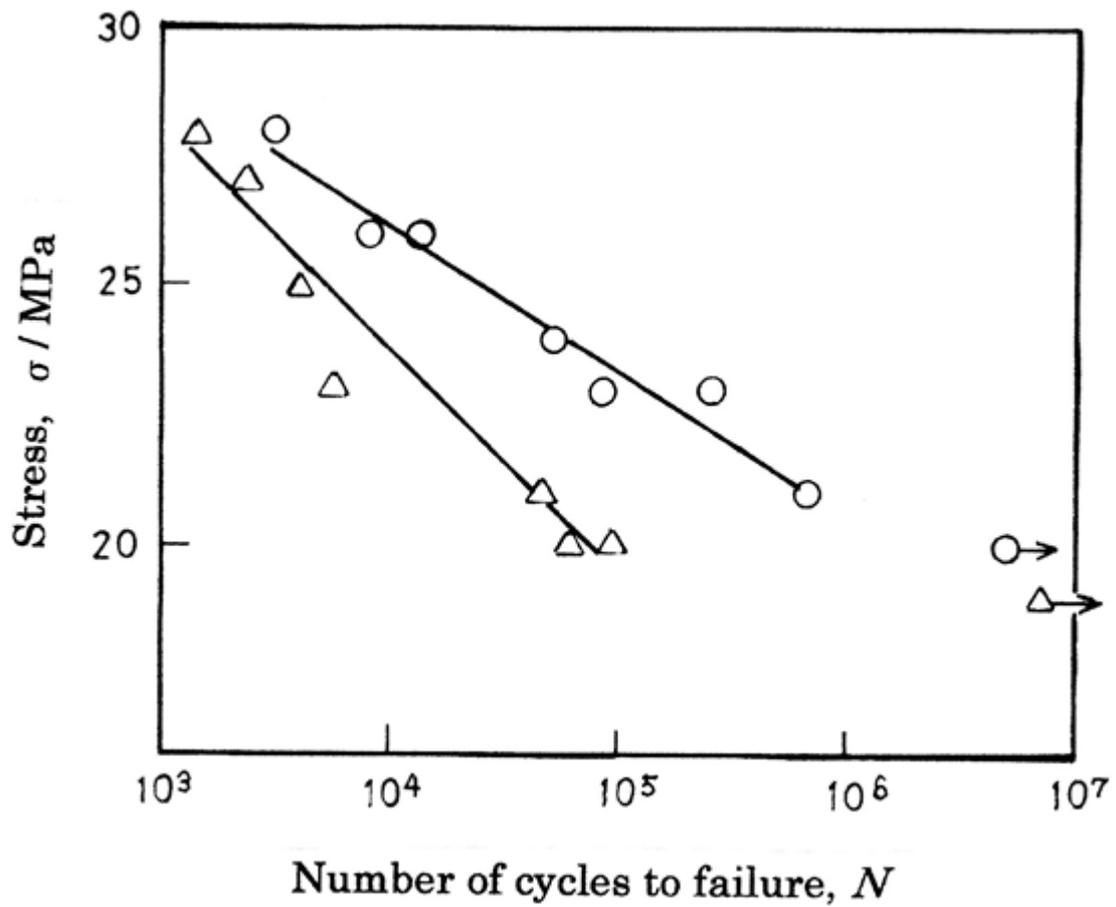


Fig.5-2-4 Relations between stress (σ) and number of cycles to failure (N) for AZ alloy specimens;
 \circ plated or \triangle unplated after furnace-cooling from 773K to 293K

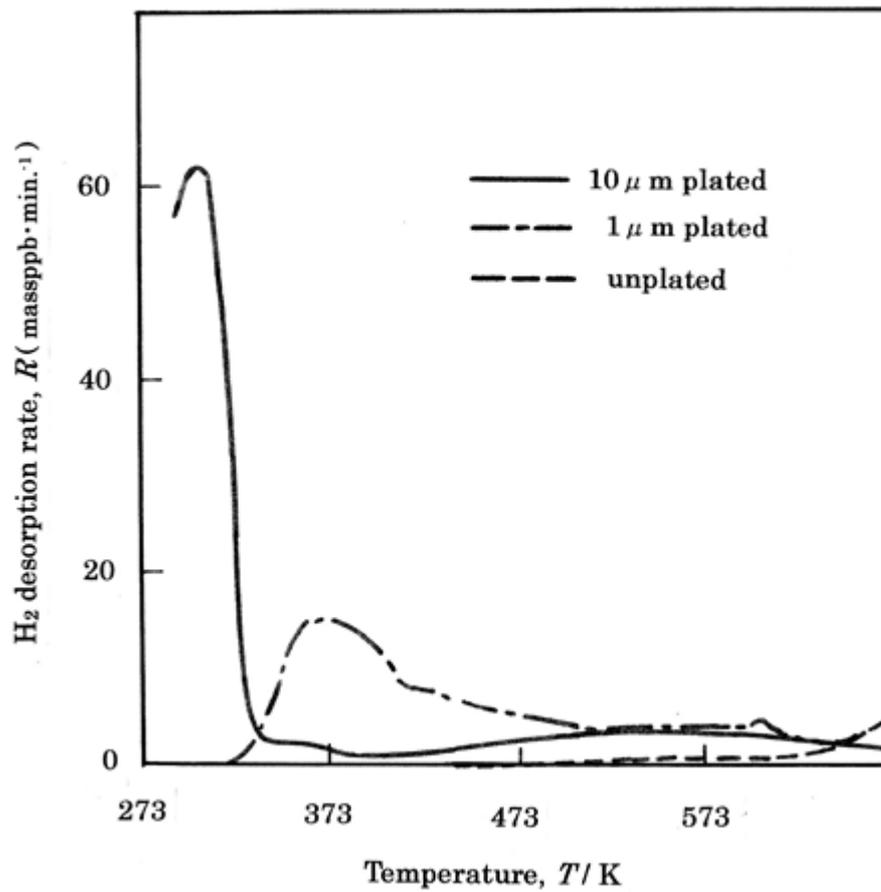


Fig.5-2-5 Hydrogen desorption rate vs. temperature for AC alloy specimens; 10μm plated, 1μm plated or unplated after furnace-cooling.

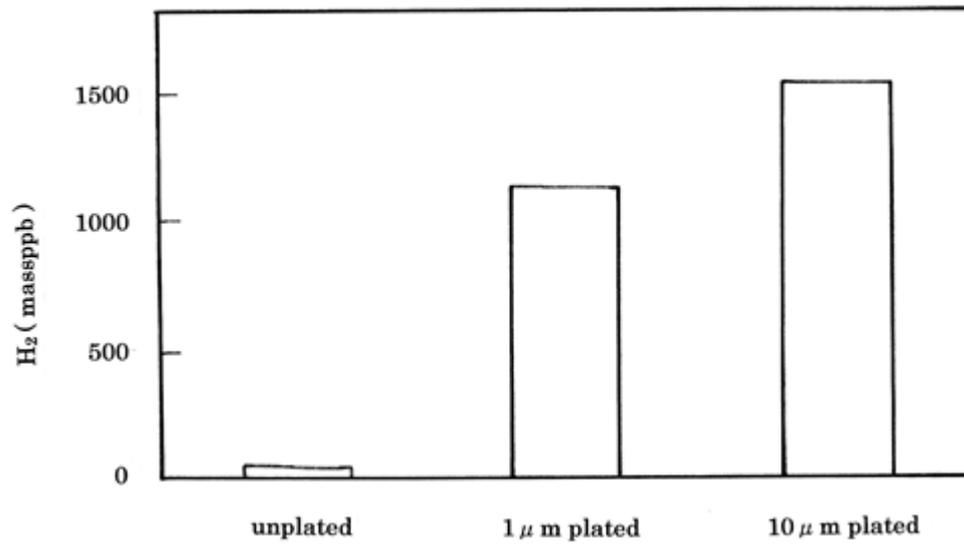


Fig.5-2-6 Hydrogen desorption rate vs. temperature for AC alloy specimens; 10μm plated, 1μm plated or unplated after furnace-cooling.

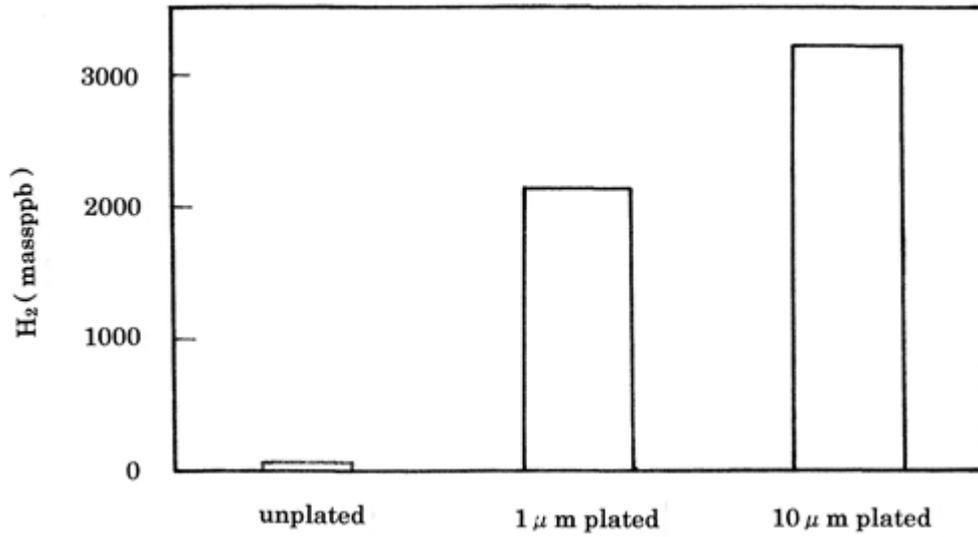


Fig.5-2-7 Quantity of discharged hydrogen between 293K and 623K for AZ alloy specimens; 10 μ m plated, 1 μ m plated or unplated after furnace-cooling.

第6章 総括

6-1. 本論文の総括

自動車などを中心とした輸送機器産業では、CO₂ 排出量削減・低燃費化に対する対策として部材の一層の軽量化が重要な問題になっている。また、それに対応するため、これまで多用されてきた鉄鋼材料に代わり、軽量で加工性・耐食性に優れたアルミニウム合金の適用が拡大している¹⁾。

本研究では、軽量化に最も重要な材料の一つであるアルミニウム合金の微細組織の構造変化が、めっき処理および陽極酸化処理技術が耐摩耗性と耐食性ならびに装飾性を高めるなどの複合的な要求を満たす最適な表面処理技術の確立²⁾を目的とした。また、そのためには基板表面の微細組織の解析が不可欠である³⁾と考え、めっき処理等で得られる皮膜構造の基礎的知見⁴⁾、ならびに熱処理後のめっき処理⁵⁾や陽極酸化処理⁶⁾がアルミニウム合金の光輝性⁷⁾や機械的性質等^{8)~11)}におよぼす影響についての検討内容を総括している。

本論文は、アルミニウム合金にめっき処理等が施された場合の表面特性、防食性・耐摩耗性・意匠性等や機械的特性、ならびにめっき処理時に発生する水素が疲労強度^{12), 13)}におよぼす影響に関する研究をまとめたもので6章からなっている。以下に、本研究において得られた成果を各章毎に要約する。

第1章では、自動車産業を中心とする輸送機器において、地球環境改善に向けたCO₂ 排出量削減が重要な課題であることから、鉄鋼材料からアルミニウム合金材料への軽量化による燃費向上とアルミニウム合金の用途別需要ならびに軽量化効果について述べた。次に、アルミニウム合金の疲労強度、耐摩耗性、耐食性ならびに装飾性を高めるなどの複合的な要求を満たす最適な表面処理技術を確立することの必要性について概説した後、本研究の目的について述べている。さらに、第2章以降で実施した研究内容を個別に示し、本研究の内容を明らかにした。

第2章は、アルミニウム鋳造合金への光輝性付与におよぼす各種表面処理の影響について述べたのち、アルミニウム鋳造合金の添加元素ならびに表面処理条件の影響について述べ、光沢度計（(株)村上色彩技術研究所製、デジタル光沢計（GM-3D））により、

光沢度を求め、光輝性に及ぼす各種表面処理の影響を検討した結果、アルミニウム鑄造合金の光輝性には、合金中に添加された添加元素が大きな影響をおよぼすことを明らかにした。

第3章では、新たに開発したアルミニウム鑄造合金 (Al-Mg-Zn 系) へのめっき処理による皮膜の密着性および光輝性について、アルミニウム合金への熱処理、電解研磨処理、および下地亜鉛置換処理の影響を検討した結果、Al-Mg-Zn 系アルミニウム鑄造合金に対するめっき皮膜の密着性は、時効処理で生じる微細な T 相 ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$) が下地亜鉛置換処理によって脱落し、表面に微細な凹が形成され、そのアンカー効果によって向上することを示した。また、Si を含むアルミニウム鑄造合金へのめっき処理による光輝性の低下は、機械研磨で生じる共晶 Si 部のうねりおよび化学的に安定な Si 部の凸形成が主因であることを示した。なお、このうねりによる光の散乱防止には、基板表面の硬度均一化が有効であることを述べ、その原因を明らかにした。さらに、アルミニウム鑄造合金へのめっき処理による光輝性の低下因子を、電界放射型電子プローブマイクロアナライザー (FE-EPMA)、透過電子顕微鏡 (TEM)、光学干渉式表面形状観察装置、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による観察・分析結果に基づいて考察した。

第4章では、アルミニウム鑄造合金 (Al-Si 系) の機械的性質に及ぼす無電解 Ni-P めっき処理の影響について考察するために、炉冷処理と時効処理を施した両熱処理材について疲労試験を実施し、得られた σ -N 曲線 (S/N 曲線) から疲労強度を求めた。また、水素吸蔵量の評価は、ガスクロマトグラフィー型の昇温水素脱離分析装置 (検出器 熱伝導度検出器) を使用し、無電解 Ni-P めっきの有無による試料表面に吸蔵された水素の放出挙動を検討した。特に、炉冷処理材においてめっき処理後に疲労強度が低下するのは、亜鉛置換処理およびめっき処理時に発生する水素ガスの一部が炉冷材中に入り込み、特に高サイクル負荷中に試料表面の μm サイズ析出物とめっき皮膜の界面付近に集積し、微視き裂発生に著しい影響を及ぼすことを明らかにした。

第5章では、まず、析出挙動が第4章のアルミニウム鑄造合金 (Al-Si 系) に類似し、 μm サイズ析出物がより顕著に生成されるアルミニウム鑄造合金 (Al-Ge 系) 合金について、熱処理後のめっき処理による疲労強度の変化ならびに昇温時の水素放出量を測定した。次に Al-Si や Al-Ge 合金とは異なる析出挙動を示す Al-Cu および Al-Zn 合金についても

同様な検討を行った。それらの結果から、めっき処理による炉冷処理材の疲労強度低下の原因として、疲労試験時に水素が炉冷処理材の表面付近に存在する粗大な析出物と母相ならびに約数 10 μ m 厚さの緻密な非晶質 Ni-P めっき皮膜界面に集積し、微視き裂の発生を促進するとする前章での解釈の一般性を示した。

第 6 章は、本研究で得た成果と諸結果を、本論文の総括として示し結論とした。

6-2. 実用化への取り組み

第 2 章で述べたアルミニウム鑄造合金への光輝性に関する技術および工法は、「アルミニウム合金成形品およびその製造方法」として、特許を出願¹⁴⁾し、一部の製品に適用されている。これは、AC4CH-T6 材およびそれと同等の強度を有した開発材料 (Al-Mg-Zn 系) について、光輝性におよぼす各種表面処理の影響を検討したもので、従来の硫酸陽極酸化処理では金属間化合物 (Al_3Fe) が優先的に溶解するため、不均一な酸化皮膜が形成され、その結果、光輝性が低下した。一方、新たに開発した陽極酸化処理では、金属間化合物 (Al_3Fe) が溶解せず、均一な酸化皮膜が形成され、その結果、光輝性を有し、かつ耐食性も兼備した表面処理技術を確立することを見出した。

本論文の第 3 章 3-1 および 3-2 で示した研究結果は、硬質かつ化学的に安定な Si を含有する AC4CH 材では、めっき前処理による機械的な除去および化学的な溶解反応が不均一に生じる。その際、共晶 Si 部が凸になり、表面に凹凸が形成され、その表面の荒れがめっき後の光輝性を低下させる要因となる。そのため、光輝性が要求される場合には、多層めっきやめっきの厚膜化が必要になる。一方、Si を含有しない開発材 (Al-Mg-Zn 系) は、AC4CH 材よりも均一な組織を有するため、開発材 (Al-Mg-Zn 系) に対するめっき前処理での電解研磨の適用により、めっきの光輝性を向上させ、AC4CH 材への装飾めっき (多層めっき) と同程度の光輝性を有することを見出した。この開発技術に対し、「めっきが施されたアルミニウム合金鑄物およびその製造方法」とし、特許を出願¹⁵⁾している。本製造方法は、光輝性とめっき密着性に対応できる性能を有しており、本研究における成果の一部である。

さらに、継続研究として、アルミニウム合金表面に、陽極電解処理で樹脂との接合性を向上させる皮膜を創製する表面処理技術開発の研究にも取り組んでいる。現在、軽量化の観点より、鉄鋼製部品をアルミニウム合金と樹脂製部品の異種材料接合部材に置換す

る要求が高まっている。アルミニウム合金表面には不活性な不動態膜が形成されるため、アルミニウム合金と樹脂を接着・接合する際、十分な接合強度が得られないことが課題となっている。そこで、アルミニウム合金表面に対して、樹脂との接合性および耐食性を向上させる新たな表面改質技術を開発することを目的とし、「接合品の製造方法」と題した特許を出願¹⁶⁾している。本開発技術では、環境試験（高温放置、恒温恒湿、温度サイクル試験など）による耐食性などの長期信頼性に加え、接着性に対しても高い性能を有することが明確になっており、最終的には事業化を目指している。

参考文献

- 1) The Japan Aluminum Association: aluminum social contribution and ecology, metal industry guidance site metal Wonder Avenue (online),
<<http://www.metal-wonder-avenue.jp/>>, (see 2015-04-12).
- 2) C.H.Kissin: (1963) Finishing of Aluminum.
- 3) M.Hino, N.Nagata, K.Murakami, Y.Mitooka, T.Kanadani:pp5-10 Altopia,Kallosshupan(2015).
- 4) C.H.Kissin: (1963) Finishing of Aluminum.
- 5) Walton, C. J., and W King: (1965) ASTM Special Publication No. 175.
- 6) S.Wrnick,R.Pinner and P.G.Sheasby: (1987) The surface treatment and finishing of aluminum and it alloys.
- 7) Aluminum surface technology: (1994) Handbook of light metal publication.
- 8) Fujio Namiya: (1997) Chemical polishing and electrolytic polishing Maki bookstore.
- 9) Plate and conditions of JIS H 4000: (1968) aluminum and aluminum.
- 10) JIS H 5202 aluminum alloy casting: (1992).
- 11) JIS H 5302 aluminum alloy die-casting: (1985)
- 12) C.Kittl: (1986) Intorodaction to Solid State Physics ,6 ed John Weley Sons.
- 13) M.Schlesinger,M.Paunovic: (2010) Modan Electroplating 5 ed.,John Wiley Sons
- 14) Surtech Nagata Co.,Ltd., Okayama Prefecture: (2012) aluminum alloy molded product and manufacturing method thereof (Japanese Patent Application No. 2012-10796).
- 15)S.Kawai, H.Kanetuki, N.Nagata, C.Ibata, M.Hino,K.Murakami:(2011) aluminum alloy casting plated and a manufacturing method thereof (Japanese Patent Application No. 2011-005257).
- 16) N.Nagata, M.Hino K.Murakami:(2013) bonded article manufacturing method (Japanese Patent Application No. 2013-231462).

謝 辞

本研究を行なうにあたり、多大なる御指導およびご鞭撻をいただきました岡山理科大学大学院工学研究科の金谷輝人教授に厚く御礼を申し上げます。また、本論文の作成におきまして、様々なご助言をいただきました同研究科の清水一郎教授、蜂谷和明教授、中川恵友教授ならびに福原実教授に深く感謝いたします。更に、論文作成等にあたり、丁寧な御指導をいただきました広島工業大学大学院工学研究科 日野実教授に厚く御礼を申し上げます。

本論文をまとめる上で、機会を与えて下さり、大変多くの御配慮をいただきました株式会社サーテック永田 代表取締役社長 永田晋也様および同社取締役 永田靖人様ならびに社員の方々に心より感謝申し上げます。

また、本研究の遂行および本論文の内容に関しまして、的確な御助言ならびに実験的支援をいただきました岡山県工業技術センター金属・加工グループの村上浩二様、國次真輔様、村岡賢様、水戸岡豊様、平松実様（元岡山県工業技術センター）その他、多くの職員の方々に深く感謝いたします。

また、本研究の遂行にあたり、様々な面において、ご助言ならびにご協力いただきました富山県立大学工学部機械システム工学科客員教授 永田員也様にも深く感謝いたします。