Al-Mg-Si 系合金の大気環境脆化

安藤 誠*・朝倉 健太郎**・菅野 幹宏**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 55, No. 10 (2005), pp. 468-472

Environmental embrittlement of Al-Mg-Si alloys in air

Makoto ANDOH*, Kentaro ASAKURA** and Motohiro KANNO**

Environmental embrittlement was studied by use of round tensile specimens of two kinds of alloys: Al-1.12mass%Mg₂Si-0.35Si (S-alloy) and Al-1.47%Mg₂Si-0.34%Cu (BC-alloy). They were solution treated at 540°C for 1 h, quenched in water and aged at 175°C for indicated times: 30 min (under aging), 10³ min (peak aging), and 10⁴ min (over aging). After heat treating, they were tested at an initial strain rate of 1.7×10⁻⁴/s or 1.7×10⁻⁷/s in a laboratory air with relative humidity of about 100%. When tested at the strain rate of 1.7×10⁻⁷/s, the peak aged S-alloy showed embrittlement with lower tensile elongation and reduction in area compared with a strain rate of 1.7×10⁻⁴/s. The embrittlement also appeared on the other aging conditions (under aging, over aging), and it was most apparent on over-aged alloy despite their lower tensile strength. By means of EDS analysis, Si-rich precipitates were detected on intergranular fracture surface of over-aged alloy. In contrasted to foregoing experimental results on S alloy, no embrittlement appeared in the BC-alloy irrespective of aging condition. Thus, the embrittlement is thought to be stimulated by the Si-rich precipitates which are increased with the progress of aging.

(Received April 4, 2005)

Keywords: stress corrosion cracking, hydrogen embrittlement, intergranular fracture, excess Si, Si-rich precipitates

1. 緒 言

近年地球環境保護のため、水素燃料電池自動車や水素エンジン車の研究開発が盛んに行われており、燃料の水素を充填するための高圧水素容器のライナー材として、Al-Mg-Si 系合金が用いられている。この充填圧力は、現状の 35 MPa (350 気圧) から将来的には 70 MPa (700 気圧) もしくは 100 MPa (1000 気圧) に上昇するとされており、その実現のためにはこのような高圧水素下で本系合金が応力腐食割れ (SCC) や水素脆化を起こさないことが必要条件となる。以前から SCC や水素脆化の発生が問題視されている高強度 Al-Zn-Mg (-Cu) 系合金では、SCC の発生は粒界亀裂の発生・伝播により生じること¹⁾、使用環境から侵入した水素が大きな役割を果たすことが知られている^{2),3)}。したがって、比較的高強度にした Al-Mg-Si 系合金においても、SCC や水素脆化特性を検討することが急務となっている。しかし、本系合金は従来耐食性に優れるため SCC や水素脆化は発生しないと考えられてきており、過去には SCC や水素脆化に関係する研究はほとんどなされていない。

ところがごく最近、SCC 試験において初期ひずみ速度を著しく小さくした場合には、Si 過剰組成の Al-Mg-Si 合金の延性が著しく低下し、顕著な SCC を発生することが報告された⁴⁾。さらに試験環境をマイルドな大気中とした場合にも、低ひずみ速度では延性が低下する大気環境脆化を示すことが報告されている⁵⁾。この場合の大気環境脆化は、大気環境中の水蒸気がアルミニウムの新生表面に吸着して起こる

2Al+3H₂O=Al₂O₃+6H のような反応によって生じた原子状の水素の一部が合金中に侵入することにより生じると考えられている。この平衡水素分圧は、熱力学的計算によるとおよそ 10⁴⁰ MPa と極めて高くなる⁶⁾ ので、35 MPa などの高圧水素下よりも過酷な条件での実験になりうる。そこで本研究では、Al-Mg-Si 系合金について大気中で低ひずみ速度引張試験を行うことにより本系合金の大気環境脆化に及ぼす合金組成および熱処理の影響を検討することにした。

2. 実験方法

本研究に用いた試料の組成を Table 1 に示す。試料 B は Al-Mg₂Si 擬二元バランス組成合金、試料 BC はそれより Mg₂Si 量を増加するとともに Cu を添加して強度上昇を図った合金、試料 S は Si 過剰とすることで強度を高めた合金である。ただし試料 B の組成では腐食環境中の低ひずみ速度引張試験においても SCC 抵抗の大きいことがすでに報告されており⁴⁾、大気環境脆化も発生しにくいと考えられるので、本研究ではそれより高強度の試料 S, BC を対象に実験を行った。これらは(株)軽金属学会の研究部会 (粒界近傍の材料物性部会) の共通試料であり、70×200×1570 mm の水冷実験鋳塊を厚さ 50 mm まで面削の後、10 mm まで熱間圧延した状態で供給された。これらの試料から、旋盤加工により φ4 mm×10 mm の平行部を有する丸棒試験片を作製し、塩浴による 540°C、1 h の溶体化処理および水焼入れの後、175°C の油浴中で 30 min の亜時効処理 (UA)、10³ min のピーク時効処理 (PA)、10⁴ min の過時効処理 (OA) をそれぞれ施した。引張試験は、

* 東京大学大学院生 (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)。Graduate Student, Tokyo University (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656).

** 東京大学工学部 (東京都)。Faculty of Engineering, Tokyo University (Bunkyo-ku, Tokyo). E-mail: ando@gold.mtm.t.u-tokyo.ac.jp

$1.7 \times 10^{-7}/s$ の低ひずみ速度, および $1.7 \times 10^{-4}/s$ の通常速度で実施し, 再現性確認のため $n \geq 2$ とした。破断後の破面を SEM (日立, S-3500N および S-4800) で観察した。低ひずみ

Table 1. Chemical compositions of specimens (mass%)

	Mg	Si	Cu	Al	Mg ₂ Si	Excess Si
B	0.71	0.45	—	Bal.	1.12	—
BC	0.93	0.61	0.34	Bal.	1.47	—
S	0.71	0.76	—	Bal.	1.12	0.35

Fig. 1 Load-displacement curves of peak aged S—a) and BC—b) alloys. Specimens were aged at 175°C for 10³ min and tensile tested at indicated strain rates under an atmosphere with a relative humidity of about 100%.

速度引張試験においてはより脆化の起こりやすい試験環境にするため, 装置をシートで覆い水を入れた容器と試験片を同居させて高湿度雰囲気とした。また粒界上析出物と水素脆化の関係を検討するために行った TEM 観察用薄膜は, 試料を機械研磨により厚さ約 80 μm に薄片化した後, ツインジェット式電解研磨装置を用いて電解研磨により作製した。電解液は, エタノール:硝酸:水 = 5:4:1 の溶液を用い, 一定電圧で 4V とした。観察には加速電圧 200kV の TEM (日立, H-800) を用いた。

3. 実験結果

Al-Mg-Si 系合金は T6 処理後の状態で用いられることが多いので, 最初に PA 材の荷重-変位曲線を **Fig. 1** に示す。Si 過剰組成の試料 S では, 通常の試験速度である $\dot{\epsilon} = 1.7 \times 10^{-4}/s$ に比べてその 1000 分の 1 の速度である $\dot{\epsilon} = 1.7 \times 10^{-7}/s$ で行った引張試験のほうがより低延性で破断に至っており, 明確な大気環境脆化が認められる。それに対しバランス組成の試料 BC では, 試料 S とは逆に低ひずみ速度の $\dot{\epsilon} = 1.7 \times 10^{-7}/s$ の方が高延性となっており, 低ひずみ速度での大気環境脆化は認められない。**Fig. 2** および **Fig. 3** に, それぞれの破面観察結果を示す。Si 過剰組成の **Fig. 2** においては, 通常速度では延性破壊による粒内割れが比較的多く見られるのに対し, 低ひずみ速度の場合には脆性破壊による粒界割れが顕著に現れている。これは低ひずみ速度で引張試験を実施すると, 通常速度の場合よりも破壊までに長時間大気に曝されて大気環境脆化が起こり脆性破壊に至っていることを示している。これに対し低ひずみ速度でも脆化しなかったバランス組成の **Fig. 3** においては, どちらのひずみ速度でも延性破壊による粒内割れが多く見られる。**Fig. 2** および **Fig. 3** の SEM 写真から各試験片について全破面に対する粒界破面の面積率 (粒界破面率) を求めた結果を **Fig. 4** に示す。試料 S においては低ひずみ

Fig. 2 Fracture surfaces of S alloy tensile tested at: $1.7 \times 10^{-7}/s$ —a), c) and $1.7 \times 10^{-4}/s$ —b), d) (refer Fig. 1a). Micrographs c) and d) are magnified views of the region indicated by open squares in the micrographs a) and b), respectively.

Fig. 3 Fracture surfaces of BC alloy tensile tested at: $1.7 \times 10^{-7}/s$ – a), c) and $1.7 \times 10^{-4}/s$ – b), d) (refer Fig. 1b). Micrographs c) and d) are magnified views of the region indicated by open squares in the micrographs a) and b), respectively.

Fig. 4 Effects of initial strain rate on the fraction of grain boundary fracture (GBF) of peak aged specimens (refer to Fig. 1).

み速度になると粒界破面率は顕著に上昇しているが、試料 BC ではそのような傾向はみられず、逆に粒界割れは低ひずみ速度の場合にむしろ抑制されている。このように、大気環境脆化による延性の低下は、粒界破壊に起因していることがわかる。なお、試料 BC において $10^{-4}/s$ より $10^{-7}/s$ の方が延性が大となり粒界破壊しにくくなっていることについては、大気環境脆化を生じない場合、 $10^{-7}/s$ では水素が侵入すると転位の運動が促進される現象や⁷⁾、変形中に起こる回復の影響が関係していると思われるが、より詳しいことについては今後検討の余地がある。

次に、UA 材、OA 材についても同様の引張試験を実施した。各試料の延性に及ぼす時効処理条件の影響を断面減少率で評価したものが **Fig. 5** である。Si 過剰組成の試料 S では、いずれの時効処理でも低ひずみ速度の場合の方が通常速度の場合より低い延性を示しており、時効処理条件の変化によら

Fig. 5 Effects of aging conditions on reduction in area of the S–a) and BC–b) alloys. Specimens were aged at 175°C for 30 min – UA, 10³ min – PA, and 10⁴ min – OA. The ductility is presented as reduction in area.

ず低ひずみ速度で大気環境脆化が起きていることがわかる。これに対しバランス組成の試料 BC では、いずれの時効処理でも低ひずみ速度の方が高い延性を示しており、試料 S とは逆の傾向が見られる。バランス組成の合金では Cu を添加して強度を向上させても、時効条件によらず大気環境脆化は発生しないことがわかる。念のため、試料 S の上記各段階における引張強さを示すと、それぞれ UA: 220 MPa, PA: 240 MPa,

OA: 210 MPa となっており、試料 S において UA よりも PA の延性が低くなっていることは、強度の小・大と対応するとしてよいであろう。しかし試料 S の OA 材の延性が PA と同じ程度であり、大気環境脆化がより厳しく現れているのは上記の傾向とは一致せず、析出組織の相違が関係するものではないかと考えられる。

4. 考 察

二種類のひずみ速度で引張試験を行うことにより Al-Mg-Si 系合金の大気環境脆化を検討したところ、バランス組成合金では Cu を添加して強度を向上させても脆化は起こらなかったが、Si 過剰組成では低ひずみ速度の場合に通常速度に比べて延性が顕著に低下する大気環境脆化が見られた。本系合金を低ひずみ速度で引張変形させたときに水素が侵入するというについては、Si 過剰組成の Al-Mg-Si 系合金を重水蒸気を含む空気中において低ひずみ速度で引張変形させると、環境から重水素が試験片中に確かに侵入すること、および侵入した重水素が引張試験片の変形・破断時に検出されることにより示されている⁵⁾。したがって本研究においても、Si 過剰組成合金が低ひずみ速度で大気環境脆化を受けたのは水素脆化によるものであるとしてよいであろう。よって本研究による限りでは、高圧水素容器には水素脆化を生じないバランス組成合金を用い、より高い強度が必要であれば Cu を添加するのが現在の結果からは最適であると判断される。しかし既報では Si 過剰組成合金に Cu を添加すると水素脆化が厳しくなるという実験結果もあるため⁵⁾、バランス組成でもさらに高強度とするために今回用いた試料の組成より Cu 添加量を増やしても安全か否かということについては、今後さらなる検討が必要である。

このように Si 過剰組成合金において水素脆化が厳しく現れた原因について、水素脆化に関する検討例の多い同じ析出硬化型合金の Al-Zn-Mg 系合金と比較しながら以下考察する。Al-Zn-Mg 系合金の水素脆化感受性は亜時効状態で極めて高く、時効が進行するに従って脆化が緩和していくとされる⁸⁾。よって Al-Mg-Si 系合金においても、時効が進行した過時効状態では水素脆化の感受性が低くなると考えるのが自然であろう。

しかしながら本研究において、Si 過剰組成の Al-Mg-Si 合金では、過時効状態においても最大強度のピーク時効とほぼ同じ程度の延性を示し、水素脆化も厳しく現れていた。一般に Si 過剰組成合金はピーク時効で粒界脆性破断を起こしやすいと言われているが、その原因は三元系状態図から析出が予測される、Si 単体の相が粒界上に生じるためであるとされている⁹⁾。本研究においてバランス組成合金では水素脆化が起こらず過時効状態における延性の低下も見られなかったのに対し、Si 過剰組成合金では粒界脆性破断に起因する水素脆化が過時効状態において特に厳しく現れたことを考慮すると、本系合金の水素脆化を促進しているのは、粒界上に析出した Si リッチな析出相であると推測される。

そこで水素脆化を生じた試料の破面において、粒界上析出物の元素分析を試みた。Fig. 6 は試料 S について通常 SEM より高分解能の FE-SEM を用いて破面観察を行ったもので、時効条件はこれまでと同様の過時効処理である。これによると、粒界破面上には微細なディンプルが存在していることが

Fig. 6 Fracture surface of the over-aged S alloy—a), micrograph b) is a magnified view of the region indicated by open square in micrograph a), and SEM/EDS spectrum of the arrowed precipitate—c). The specimen was tensile tested at an initial strain rate of 1.7×10^{-7} /s.

確認された。これは粒界上析出相が界面剥離することによって発生したマイクロボイドが連結する過程を経て、最終的に粒界破壊したことを示唆している¹⁰⁾。この浅いディンプルの底には写真中矢印で示したような析出物がしばしば存在した。この析出物について元素分析を行った Fig. 6 (c) の結果によると Si のピークが非常に明瞭に現れており、Si が多量に含まれていることがわかる。Fig. 6 (c) における加速電圧は 15 kV であったが、母相からの影響を低減させるため加速電圧を 5 kV に下げて分析を行ったところ、Si の相対強度はさらに高くなり、Mg のピークもより明瞭に現れた。加えて、析出物の存在しない母相を分析すると Al のピーク強度は強いが Si、Mg は極めて弱かったことから、この析出物は Si を多く含むが Si 単体の相ではなく、Mg も含んだ Si リッチな組成であるとしてよいであろう。以下では、Fig. 6 に見られたような Si を多く含む析出物を Si リッチ相と称する。この時効条件の試料を TEM で観察した写真を Fig. 7 (a) に示す。粒界上に見られる析出物（矢印）について元素分析を行ったところ、Fig. 7 (b) のように Al と Si のピークが非常に明瞭に検出された。

Fig. 7 Transmission electron micrograph of the over-aged S alloy –a), and TEM/EDS spectrum –b).

よって、この析出物は Si リッチな組成であるといえるので、これは Fig. 6 で見られた Si リッチ相に相当するものとしてよいであろう。このような粒界上析出物について、池野らの報告によると組成が Si 過剰である場合、過時効状態においても粒界上析出物はほとんどが中間相であり、これを元素分析すると Si のピークが明瞭に現れるとされる¹¹⁾。本研究で見られた Si リッチ相の形状および組成がこの中間相に非常に似通っていることから、Fig. 7 の析出物は中間相であると推測される。以上の結果より、水素脆化の生じる機構について、環境から侵入した水素によって Si リッチ相／母相の界面強度が低下して界面剥離し、粒界脆性破壊の起点および伝播経路となっているということが示唆された。

5. 結 言

Al-Mg-Si 系合金の水素脆化に及ぼす合金組成および熱処理の影響を明らかにするため、Si 過剰合金およびバランス組成に Cu を添加した合金を用い、初期ひずみ速度 1.7×10^{-4} /s

の通常速度、およびその 1000 分の 1 である 1.7×10^{-7} /s の低ひずみ速度で引張試験を行った。熱処理条件は亜時効、ピーク時効、過時効の 3 種類とした。得られた結果は以下の通りである。

(1) Si 過剰組成合金について高湿度雰囲気中で引張試験を行った結果、いずれの熱処理においても低ひずみ速度の場合に延性が低下し、水素脆化が認められた。また過時効材では引張強さが低下したにもかかわらず、最大強度のピーク時効材と同じ程度の延性となっていた。

(2) バランス組成合金について高湿度雰囲気中で引張試験を行った結果、いずれの熱処理においても低ひずみ速度の場合に延性は低下せず、水素脆化が認められなかった。また過時効材では引張強さの低下に伴って、最大強度のピーク時効材よりも高い延性を示した。

(3) Si 過剰組成の過時効材の破面を EDS 分析すると、粒界破面のディンプルの底に Si リッチ相が検出された。

以上の結果より、Si 過剰組成合金の水素脆化を促進しているのは Si リッチ相であると推測される。よって高圧水素容器にはバランス組成合金を用い、高強度化のためには Cu 添加が適していることが示唆された。

終わりに、本研究は平成 16・17 年度文部科学省科学研究費補助金基盤 B および財団法人軽金属奨学会の教育研究資金によって行われたものであり、軽金属学会の研究部会（粒界近傍の材料物性部会）の共通試料を使用させて頂いたことを記し、ここに謝意を表します。また、実験の遂行に寄与された光山天珠氏、および S-4800 を使用させてくださった(株)日立電線の青山氏、黒木氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) M. O. Speidel: Metall. Trans. A, **6A** (1975), 631–651.
- 2) T. D. Burleigh: Corrosion, **47** (1991), 89–98.
- 3) 大西忠一：日本金属学会会報, **26** (1987), 389–395.
- 4) 大崎修平, 木下勝之, 長沼大介：軽金属, **53** (2003), 158–163.
- 5) 倉本 繁, 謝 明君, 菅野幹宏：軽金属, **52** (2002), 250–255.
- 6) L. Christodoulou: The role of hydrogen in the environmental failure of high strength aluminum alloys, Imperial College of Science and Technology London, (1980), 45.
- 7) T. Tabata and H. K. Birnbaum: Scripta Metall., **17** (1983), 947–950.
- 8) R. G. Song, W. Dietzel, B. J. Zhang, W. J. Liu, M. K. Tseng and A. Atrens: Acta Mater., **52** (2004), 4727–4743.
- 9) J. Aucote and D. W. Evans: Metal Sci., **12** (1978), 57–63.
- 10) S. Kuramoto, G. Itoh and M. Kanno: Mater. Trans., **27A** (1996), 3081–3088.
- 11) 上谷保裕, 石動正和, 松田健二, 多々静夫, 池野 進：軽金属, **42** (1992), 578–584.