6061 アルミニウム合金の水素脆化特性に及ぼす結晶粒サイズの影響

大崎 修平*・原野 徹**・池田 淳***
一谷 幸司****・趙 丕植*****・竹島 義雄*****

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 58, No. 4 (2008), pp. 139-145

Effect of grain size on hydrogen embrittlement properties of 6061 aluminum alloys

Shuhei OSAKI*, Thoru HARANO**, Jun IKEDA***
Kohji ICHITANI****, Pizhi ZHAO***** and Yoshio TAKESHIMA*****

For 6061-T6 aluminum alloy plates with fine- or coarse-grained structure, SSRT (slow strain-rate technique) in humid air was carried out using a smooth or notched tensile specimen to evaluate the susceptibility to hydrogen embrittlement and to demonstrate the hydrogen effect on fracture process. The fine-grained materials under the hydrogen environment showed little change in tensile properties compared with the inert environment of dry nitrogen gas, while the coarse-grained materials exhibited some change in ductility; namely a decrease for the smooth specimen and an increase for the notched specimen. Although the materials ruptured by ductile fracture independently of grain size, the characteristic feature that coarse slips and void formation were promoted by hydrogen was observed. It is therefore suggested that the nature of hydrogen effect in 6061-T6 alloys is an enhancement of ductile fracture. As the increase in grain size leads to encourage the hydrogen effect, the grain coarsening should be restrained.

(Received September 28, 2007 Accepted December 25, 2007)

Keywords: hydrogen embrittlement, 6061, grain size, ductile fracture, SSRT test

1. 緒 言

地球環境保全を視野に入れた水素社会構築を目指す基盤整備として、水素環境におけるアルミニウム材料の用途開発が活発に進められている¹⁾。中強度アルミニウム合金 6061-T6 材は強度、成形性、耐食性のバランスが良好で、また耐水素脆化特性も高強度 7075-T6 材などに比べて優れている^{2),3)} ことから、水素燃料自動車の車載用高圧水素容器ライナなどへの適用が有望視されている。しかし、容器ライナの製造工程において口金部は温間成形されるため、溶体化処理後の結晶粒組織が粗大化し、強度・靱性や耐水素脆化特性の低下が懸念される。従来、6000 系合金は実用上、水素脆化や応力腐食割れ (SCC) の問題がないとされてきたが、過剰 Si 組成合金や結晶粒粗大材では大気環境脆化⁴⁾ や SCC 中の水素脆化の関与⁵⁾ が指摘されている。

水素脆化 (この用語は「水素関与破壊」⁶⁾ の狭義の現象を表すにすぎないが、慣例により使用する) は、材料中に一定濃度以上の原子水素が集積するときに発生すると見なされるが、集積に至る過程は環境、ミクロ組織、応力などに依存するきわめて局所的な挙動である。そのため、マクロな試験片

応答としては、硬化や軟化、脆化や延性増加などと不統一に現れてしばしば混乱を生じる場合がある⁶⁾。局所化をもたらす材料側要因としては、転位、粒界、第2相粒子などのミクロ組織上の欠陥のみならず、表面傷や切欠きなどのマクロの幾何学的欠陥がある。前者は水素原子のトラップサイトになると同時に、すべり転位は塑性変形に伴って水素を輸送する、いわゆる転位輸送⁷⁾ の働きをなし、さらに、転位-水素-応力の相互作用^{8)~10)} により流動応力や変形モードに影響を及ぼす可能性がある。他方、後者のマクロ欠陥はその底部に局所応力場とひずみ集中を誘起し、それぞれ応力誘起拡散による輸送と局部塑性域での転位輸送の両者を加速する原因となる。このとき、結晶粒の粗大化は変形の不均一を増幅させるため、水素作用の局所化要因として興味深い。そこで、試験片の切欠き効果と併せて結晶粒サイズの影響を調べることは容器ライナの安全性にかかわる実用上の観点のみならず、水素脆化機構の解明上においても重要な意義を有する。

本研究では、6061-T6 合金の結晶粒サイズを異にする板材について湿潤空気中の SSRT (低ひずみ速度法) 引張試験を平滑および切欠き試験片を用いて行い、水素脆化感受性に及ぼす結晶粒サイズの影響評価と破壊過程における水素の影響

* 山口大学大学院理工学研究科 (〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1)。Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University (2-16-1 Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755-8611). E-mail: sosaki@yamaguchi-u.ac.jp

** 山口大学大学院生 (宇部市)。Graduate School, Yamaguchi University (Ube-shi, Yamaguchi)。

*** 山口大学大学院生 (宇部市)。(現在: 神戸製鋼所 (下関市))。Graduate School, Yamaguchi University (Ube-shi, Yamaguchi) (Present: Kobe Steel Co., Ltd. (Shimonoseki-shi, Yamaguchi))。

**** 古河スカイ(株) (深谷市)。Furukawa-sky Corp. (Fukaya-shi, Saitama)。

***** 日本軽金属(株) (静岡市)。Nippon Light Metal Co., Ltd. (Shizuoka-shi, Shizuoka)。

***** 住友軽金属工業(株) (名古屋市)。Sumitomo Light Metals Ind., Ltd. (Nagoya-shi, Aichi)。

について考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材と試験片

供試材は、Table 1 に示す化学組成を有する4種類の6061材：S1, S2, S3 および S4 である。S1~S3 は板厚1mmの圧延材で、S1 および S2 は圧延と中間焼なまし、溶体化などの条件を変えることによってそれぞれ結晶粒サイズの微細 (F) 材と粗大 (C) 材を得た。S4 は断面4×60mmの押出材を元板とするF材と温間圧延により板厚2mmとしたC材である。調質はすべて、溶体化→急冷 (ファン冷却もしくは水冷) →175°C-8h のT6処理とした。各板の板厚方向の平均結晶粒サイズ d_s および採取試験片 (平滑試験片もしくは切欠き試験片) の振分けを Table 2 に示す。

材料の粗粒化を意図した具体的な製造条件は次のとおりである。すなわち、S1 はDC 鋳造された厚さ80mmスラブを熱間圧延により厚さ10mm板とし、次いで冷間圧延により厚さ1mm板を得た。S1-F材は冷延板を硝石炉に投入し、540°C-5min 溶体化→ファン強制空冷→時効処理としたが、S1-Cは冷延の過程で250°C-2hの中間焼なましを入れ、さらに、溶体化温度までの昇温を低速 (35°C/h) にし、溶体化条件を高温・長時間 (570°C-1h) とした。S2は¹¹⁾、厚さ70mm DC 鋳造スラブを熱間圧延により厚さ10mm板とし、さらに冷間圧延により厚さ5mm板を得た。S2-Cは、540°C-1h 焼なまし→2mm厚まで60%冷延→厚さ1mmまで温間圧延 (ロール温度：360°C, ロール周速：3m/min, 板圧延開始温度：480°C) とし、一方、S2-Fは厚さ5mm板を直接厚さ1mmまで冷間圧延した。溶体化条件は540°C-2hである。S4は断面4×60mmの押出材を元板として温間圧延 (材料加熱温度450°C, ロール温度370°C, ロール周速3m/min, 圧下率50%) にて2×60mm板とした。S4は板厚中央から厚さ1mmの試験片を採取した。

Table 1 Chemical compositions of the alloys (mass%)

6061	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti
S1	0.60	0.13	0.24	—	0.98	0.24	0.01
S2	0.65	0.30	0.31	0.05	1.00	0.17	0.02
S3	0.65	0.29	0.31	0.05	1.02	0.17	0.02
S4	0.51	0.23	0.35	<0.01	1.06	0.06	0.03

Table 2 Mean grain size in the short-transverse direction and grouping of specimens

Alloy	Grain	d_s [μm]	Specimen
S1	F	7.4	smooth
	C	14.4	
S2	F	20	smooth
	C	360	
S3	F	15	smooth, notch
S4	F	≈45	smooth, notch
	C	≈400	

S1 および S2 の結晶粒組織を Fig. 1 および Fig. 2 にそれぞれ示す。圧延 (L) 方向と板厚 (S) 方向の平均結晶粒径 $d_L \times d_s$ はそれぞれ S1 が F; 10×7.4 μm , C; 58×14.4 μm , S2 材は F; 160×20 μm , C; 5600×360 μm である。S4 は d_s 約 400 μm 以上である。

なお、S1 材は中強度アルミニウム合金の材料物性部会の共通試料として、また、S2~S4 は NEDO 事業「水素用アルミ材料の基礎研究」グループの共通試料として提供されたものである。

試験片は板の T (圧延・押出方向と直角) 方向に平行に採取した全長60mm、板厚1mmの平滑および切欠き試験片である。前者の平行部寸法は幅5mm×長さ12mm、後者は平行部 (幅6.5mm×長さ12mm) の片側に45°V字切欠き (切欠き底半径：0.1±0.025mm) を有する。これらは前報^{2,3)} で用いた試験片の形状と同一である。試験片前処理も前報と同様に、湿式エメリー研磨 #1000 後、10% NaOH 水溶液のアルカリ洗浄、中和処理、洗浄、乾燥とした。

2.2 SSRT 試験

引張変形速度 10^{-3} または 5×10^{-4} mm/min の SSRT 引張試験を行った。平滑試験片に対してはそれぞれ、ひずみ速度 1.39×10^{-6} , 6.94×10^{-7} s に相当する。試験環境は、不活性基準環境として乾燥窒素ガス (DNG: dry nitrogen gas, 25°C), 水素環境として相対湿度 RH90% の湿潤空気 (温度 25 または 30°C) である。脆化感受性の指標としては次式の I 値を用い

Fig. 1 Grain microstructure of material S1, (a) F: fine-grained and (b) C: coarse-grained.

Fig. 2 Grain microstructure of material S2, (a) F: fine-grained and (b) C: coarse-grained.

た。

$$I = \frac{X_0 - X}{X_0} \quad (1)$$

ここで、 X_0 , X は基準および水素環境における引張特性値で、最大応力 $\sigma_{\max}$ (平滑試験では引張強さを意味する)、破断伸び δ 、切欠き試験片では $\sigma_{\max}$ 点までの試験片全伸び λ_m とした。なお、切欠き試験片の応力表記は荷重を切欠き部の最小原断面積で除した公称応力とした。

3. 結 果

3.1 平滑試験片の SSRT 特性

SSRT 試験における S1, S2 および S4 の応力 σ –ひずみ ε 線図を Fig. 3 に細粒 (F) 材と粗粒 (C) 材を比較して示す。不活性環境 DNG を破線、水素環境 RH90% を実線で表示した。S1 については代表的な線図のみ示した。S3 も含めた全供試材における平滑試験片の SSRT 特性および水素脆化感受性指数を Table 3 にまとめて示す。引張強さに基づく脆化感受性指数 $I(\sigma_{\max})$ は S4-C 材を除いて、いずれもゼロに近い値で、強度に及ぼす水素環境の効果はあまり明瞭でなかった。S4-C も $I(\sigma_{\max})=0.1$ とわずかな強度低下であった。一方、 δ を基準とした指数 $I(\delta)$ でみると、F 材と C 材とで共通の特徴的な差異が見出された。すなわち、F 材では絶対値の小さな負の値となり、環境 DNG に比べて伸びがむしろ大きくなる傾向が見られたのに対して、C 材では伸びが減少して正值を示し、 $I(\delta)$ は S1: 0.04, S2 および S4: 0.21 となった。ことに粒径が粗大な S2 と S4 の C 材は、環境 DNG の伸び自体が F 材に比べてかなり低下し、特に押出材の後者では値のばらつきが大きいとはいえ伸びが約 1/2 ($\delta=22.4 \rightarrow 11.4\%$) に低下した。さらに環境 RH90% では $\delta=9\%$ まで低下し、F 材の環境 DNG を基準にすれば約 0.4 になった。すなわち、C 材は F 材より不活性環境下の伸び自体が小さく、水素環境ではそれが

さらに低下し、粒径粗大材ほど脆化の傾向は顕著となった。

Fig. 4 は SSRT 試験により破断した S2-C 試験片の破面に隣接した位置での平行部表面におけるすべり形態を観察した SEM 像である。(a), (b) が DNG, (c), (d) が RH90% で、両環境の比較を示す。(a), (c) の一部を拡大した像が (b),

Fig. 3 Stress (σ)–strain (ε) curves in the SSRT test for material (a), (b) S1, (c), (d) S2 and (e), (f) S4.

Table 3 Tensile properties and index I of hydrogen embrittlement for the smooth specimen

Alloy	Grain	Strain rate [1/s]	Env.	Temp.	σ_{ys} [MPa]	$\sigma_{\max}$ [MPa]	δ [%]	$I(\sigma_{\max})$	$I(\delta)$
S1	F	1.39×10^{-6}	DNG RH90%	25 30	261 262	293 294	14.6 15.9	○ 0.00	○ −0.09
	C		DNG RH90%	25 30	266 265	304 290	13.4 12.8	○ 0.05	○ 0.04
S2	F	6.94×10^{-7}	DNG RH90%	25 25	294 292	331 333	17.3 17.4	○ −0.01	○ −0.01
	C		DNG RH90%	25 25	258 265	283 291	13.5 10.7	○ −0.03	○ 0.21
S3	F	6.94×10^{-7}	DNG RH90%	25 30	265 262	312 308	18.1 18.4	○ 0.01	○ −0.02
S4	F	1.39×10^{-6}	DNG RH90%	25 30	237 237	298 297	22.4 23.0	○ 0.00	○ −0.03
	C		DNG RH90%	25 25	259 243	281 254	11.4 9.0	○ 0.10	○ 0.21

(d) である。この拡大像領域についてレーザ変位計を用いて表面粗さ（変位 $Z[\mu\text{m}]$ ）の計測を行った。**Fig. 5** に引張軸方向の二つの計測ラインに沿う Z 変化を示す。環境 DNG では比較的微細なすべり線の発生が見られ、 Z としても小さな凹凸を伴って破面に近づくほどなだらかな変化を示したが、環境 RH90% では階段状の Z 変化と粗いすべり帯の発生が認められた。すべり帯に沿ってすでにマイクロクラックの発生した個所も見られた。しかし、S2-F やその他の細粒材ではすべり形態の環境による特別な差異は見出されなかった。

3.2 切欠き試験片の SSRT 特性

供試材 S3-F および S4-C の切欠き試験片の SSRT 試験における σ - λ （試験片全伸び）線図を **Fig. 6** に、**Table 4** に特性値のまとめを示す。細粒の S3-F では $I(\sigma_{\max})$, $I(\lambda_m)$ ともゼロに近い小さな値で、水素環境の効果は明瞭に現れなかった。粗粒の S4-C でも $\sigma_{\max}$ の環境差は明瞭でないが、 $\sigma_{\max}$ に至る

Fig. 4 SEM micrographs showing slip mode on the smooth specimen of material S2-C. Environment; (a), (b) DNG and (c), (d) RH90%.

Fig. 5 Two samples of surface line-profile along the tensile (X) direction across the area (enclosed by the broken line) of Fig. 4 (a) (DNG) and (c) (RH90%).

変位による指標 $I(\lambda_m)$ では平均 -0.07 となり、水素環境のとき脆化よりむしろ延性の増大が見出された。この傾向は σ - λ 線図 (**Fig. 5(b)**) の破断までの全伸びの増大としても認められる。

Fig. 7 は S4-C 切欠き試験片の環境 DNG と RH90% における破面 SEM 像を比較して示す。DNG の場合、切欠き底の直前方から全体が傾斜したせん断 (S: shear) 型破面が広がり (**Fig. 7(a)**)、負荷軸に垂直な引張 (T: tension) 型破面は板厚の中心部の狭い範囲に限られていた (**Fig. 7(b)**)。S 型、T 型

Fig. 6 Stress (σ)–displacement (λ) curves in the SSRT test for material (a) S3 and (b) S4.

Fig. 7 SEM micrographs showing fracture surface ahead of notch root for material S4-C. Environment; (a), (b), (c) DNG and (d), (e), (f) RH90%.

Table 4 Tensile properties and index I of hydrogen embrittlement for the notched specimen

Alloy	Grain	Tensile rate [mm/min]	Env.	Temp.	$\sigma_{\max}$ [MPa]	λ [mm]	λ_m [mm]	$I(\sigma_{\max})$	$I(\lambda_m)$
S3	F	5.0×10^{-4}	DNG	25	288	0.712	0.409	○	○
			RH90%	25	283	0.723	0.417	0.02	-0.02
S4	C	5.0×10^{-4}	DNG	25	282	0.860	0.427	○	○
			RH90%	25	291	0.923	0.456	-0.03	-0.07

ともにマイクロ様相はディンプルを伴う延性破壊面であり、それぞれ、ディンプル形状がいわゆるせん断（一方向開放，Fig. 7(c)）型および等軸状をなしていた。また，切欠き底近傍の試験片板表面にはかなり微細なクロス状のすべり線の発生が認められた。一方，RH90% の場合には，切欠き底から板幅全体に T 型破面が拡がり，その後，S 型破面に遷移する様相が見られた (Fig. 7(d))。すなわち，切欠き底のコーナ部（上側）においても等軸状ディンプル破面が見られ (Fig. 7(e))，下側コーナ近傍でも等軸性の高いディンプルを生じ，また，試験片板表面では粗いすべり帯が疎に分布していた (Fig. 7(f))。このような環境によるすべり形態の違いは前記 S2-C の平滑試験片で見られた様相に一致すると言える。つまり，粗粒材は水素環境においてすべりの粗大化を生じ，一定のすべり帯に変形が集中する傾向が強くなることが見出された。

4. 考 察

4.1 6061 合金の延性破壊に及ぼす水素効果

Table 3 のとおり，伸びを指標とした平滑試験片の水素脆化指数 $I(\delta)$ は，結晶粒サイズ粗大な S2-C および S4-C ではともに 0.21 の正值となり，明らかな延性低下（脆化）が認められた。S1 はひずみ速度がやや高い（中速）試験ではあるが，細粒 (F)：-0.09 に対して，粗粒 (C)：0.04 となり，やはり後者は延性低下を示した。しかし，前者はこのほか (S2, S3, S4) のすべての細粒材と同様に小さな負値，つまりわずかな延性増大を示し，粗粒材とは逆の応答になった。また，強度を指標とした $I(\sigma_{\max})$ は F, C 材によらず小さな値ながら正負いずれの値，つまり強度の低下（軟化）と増加（硬化）のいずれともなり，これらの応答が水素による本質的な影響であるかは十分な吟味が必要である。

S1-C の $I(\delta)=0.04$ ，すなわち，水素環境による伸びの低下はそれほど顕著ではないが，試験片の破断形態には DNG との差異が認められた。Fig. 8 に両環境における破断試験片のマクロな破面 SEM 像例を示す。RH90% では破断時の最小板厚が DNG に比べて大きく，つまり，板厚の収縮（絞り）が

小さいことがわかる。実際に，このときの断面減少率 ϕ は DNG; 41% に対して，RH90%; 28% とかなり小であった。延性材料の引張破断過程は通常，次のように理解されている。すなわち，最大荷重点から塑性不安定・局部くびれが開始し，応力三軸度の高くなった試験片中心部にボイドが核生成され，成長・合体により進行するが，試験片表面は平面応力状態にあるため中心部より真破断ひずみが大きく¹²⁾，それだけ破断に遅れを生じ，その結果，破断の最終段階で表層にせん断縁（シャーリップ）が残される。よって，中心部では引張軸に垂直な T 型破面，表層部では傾斜した S 型破面となり，マイクロ様相としてはそれぞれ，等軸状ディンプルとせん断型ディンプルが観察される。DNG における破断試験片 (Fig. 8(a)) はマクロ，マイクロ様相ともに上記にほぼ合致した形態を有していた。しかし，RH90% (Fig. 8(b)) では，マクロ様相として板厚の絞りが小さいにもかかわらず，破面全体が板厚方向に傾斜し，一見，S 型破面が優勢に見えた。しかし，マイクロ様相としては必ずしもせん断型ディンプルを伴わず，板厚中央部はもとより表層部でも等軸傾向の強いディンプルが見られた。また，試験片板表面のすべり変形の様相についても両環境の比較を行った。すなわち，SSRT 試験を塑性ひずみ $\epsilon_p=9\%$ ($\sigma_{\max}$ 手前の均一変形域) までで中断し，前記と同様に Z 変位を計測した。Fig. 9(a), (b) にそれぞれ DNG と RH90% の試験片表面 1mm² 領域（試験片平行部の長さおよび幅方向の中心付近）における Z の分布図を示す。

Fig. 8 SEM macrographs showing fracture surface on the smooth specimen of material S1-C. Environment; (a) DNG and (b) RH90%

Fig. 9 3D maps showing surface profile on the smooth specimen of material S1-C deformed to plastic strain 9%. Environment; (a) DNG and (b) RH90%.

Fig. 10 SEM micrographs showing fracture surface near notch corner for material S3. Environment; (a), (b) DNG and (c), (d) RH90%.

(a) DNG に比べて (b) RH90% では、X (引張軸) 方向に沿う等Zを表す各バンドがより大きな不連続的段差を伴っており、粗いすべりが疎に発生したことを示し、すでに粗粒材で見られたと同様のすべりの局所化傾向が認められた。すなわち、 $I(\delta)$ の値から脆化の判定が容易でない S1-C でも水素環境特有の変形・破断形態が見出されたが、それは試験片の主に板表層部が外部侵入水素の影響を優先的に受けるために生じたものと判断された。

切欠き試験片についても細粒 S3-F の指数 $I(\sigma_{\max})$, $I(\lambda_m)$ は小さく水素効果は明瞭でないが、破面様相には粗粒 S4-C と同様の水素環境の特徴が見られた。Fig. 10 に切欠き底前方の破面観察像を示す。通常、延性材料の板状切欠き試験片では、平面ひずみ場となる板厚中央部に高い三軸応力が存在するためボイド生成が先行し、前方に三角形の T 型破面が形成され³⁾、平面応力場の板表面に近い領域では S 型破面になる。両環境とも一見、これに類似した様相を呈したが、RH90% は DNG に比べて T 型領域がより拡大し、また、切欠きコーナ部の拡大像 (Fig. 10(d)) のとおり S 型破面には等軸状のディンプルが多く観察された。このような形態は前記の粗粒 S4-C (Fig. 7) と程度の違いはあれ同一の傾向であった。

4.2 水素によるすべり局所化とボイド生成の促進

以上のとおり、細粒-粗粒、平滑-切欠き試験片によらず水素環境で認められた変形・破断形態の特徴は、試験片表層部における①すべりの粗大化と②ボイド生成の促進にまとめることができる。

表面における粗大すべりの発生はすべりの集中・局所化を現し、ミクロ組織はいま一定であるので、その原因は運動転位の特性変化に帰される。転位特性に及ぼす水素効果に関して、固溶水素が転位の易動度を高めることは Fe 系のみならず Ni, Al などの多くの材料で認められている^{8),10)}。Birnbaum らは二つの刃状転位とその周りの固溶水素雰囲気との相互作用を Nb 結晶の二次元モデルを用いて計算し、水素が転位間の相互作用を弱めることを示した。その結果、すべり面に堆積する転位の間隔は小さくなり、すべり転位が局所化して塑性変形を助長させるとして、「水素助長局所塑性 (hydrogen-enhanced localized plasticity; HELP)」機構^{8)~10)}を提出した。

さらに、引張試験で測定されるマクロな流動応力に及ぼす水素の効果は転位速度とひずみ局所化の度合いに依存し、強度増加 (硬化) と強度低下 (軟化) のいずれもありうることを示唆した⁹⁾。また、Ferreira ら¹³⁾ は高純度アルミニウムについて水素ガス環境中の *in situ* TEM 観察より、水素は転位の刃状成分を安定化し、交差すべりを抑制ないし停止させることを見出し、水素がすべりのプラナリティを増加させる根拠を与えている。本 S2-C 粗粒材において典型的に認められた、DNG の微細な交差すべりから RH90% の粗大すべりへの変化は以上の転位挙動にかかわる水素効果の現れと見なすことができる。

延性破壊過程のボイド生成に及ぼす水素効果の研究によれば^{14)~16)}、水素がボイドの核形成、成長、合体のいずれの段階に影響を与えるかは見解が不統一で、なお十分明確でない。しかし、鉄鋼、アルミニウム材料によらずボイドの成長促進効果を支持する結果が多い。7075-T7 材の環状切欠き試験片を用いた Thompson らの研究¹⁶⁾ では、本来、水素脆化抵抗の高い調質材でありながら破面様相には水素チャージの影響を認めた。すなわち、試験片中央部を含む T 型破面領域の拡大と切欠き底周辺の S 型 (シャリーリップ) 領域の抑制、つまり、試験片断面に占めるボイド総数の増加と併せて絞りの低下を認め、水素によるボイド成長速度の助長を示唆している。T 型破面の増加は本材の切欠き試験片でも Fig. 7 および Fig. 10 のとおり同様の傾向が認められた。切欠き底で高い三軸応力となる板厚中央部にボイド形成が優先するだけでなく、板表面からの侵入水素によってボイドの生成が促進されることで、切欠き底の板幅全体に T 型破面が生じたと考えられる。これはマクロ的に見れば延性破壊が試験片全幅に均一化されたわけで、このことが $I(\lambda_m)$ の負値、すなわち、延性増大の要因と考えられる。また、切欠き底のすべりが助長されることで SSRT 試験の早期段階から切欠き底半径が増加し³⁾、三軸応力度の減少、ボイド生成に要するひずみ量の増大による効果も寄与したと考えられる。

6061 合金の延性破壊におけるミクロ組織上のボイド生成核は主として Fe 富の第 2 相粒子とされ^{17),18)}、実際、破面のディンプルの底部にそれら粒子の存在を認めた。水素ガス環境に置かれた 6061-T6 材の水素透過実験によれば¹⁹⁾、Al-Si-Fe 系の第 2 相粒子から水素放出が検出されており、侵入過程も第 2 相粒子サイトが優位と見なされる。侵入水素がボイド核となる粒子の周辺に集積・濃化することがあれば、転位易動度の増加とそれに伴うすべり局所化によりボイドの生成が促進されることが十分予測され、本研究における特異な変形・破断形態の生起がよく理解できる。

4.3 結晶粒サイズの影響

結晶粒サイズが増加すると水素環境下で平滑試験片の伸び低下が生じ、特に d_0 が 350 μm 程度以上の粗粒材では顕著となった。しかし、破壊形態は劈開や粒界破壊による脆性破壊では決してなく、ボイドの生成を伴う延性破壊に変わりはない。そして、切欠き試験片においてもボイド生成の促進が見られ、平滑試験片とは逆に塑性の助長を生じ、粗粒材ほど顕著であった。

考察 (4.2) のとおり、水素効果が転位易動度の増加とすべり局所化、それに伴うボイド生成の促進であれば、粗大結晶粒材はこれを加速する基本条件を備えていると言える。すな

わち、ペッチの関係として知られるようにすべり帯内に堆積しうる運動転位数は粒径の平方に比例して増加する。このとき、固溶水素による刃状転位の安定化が作動すれば交差すべりは不利となり、それだけすべりの集中は厳しいものとなる。

このような粒内のすべり転位特性にかかわる水素効果はきわめてミクロな局所挙動であることは言うまでもなく、しかも水素集積に有利な試験片表層部に局在する表面効果であるために、マクロな試験片応答として延性の増加や低下の不統一を生じたと判断される。すなわち、細粒材ではすべりの集中があれ、粒内挙動の総体としては表面塑性の均一化がたまため、むしろ延性増加に寄与したが、他方、粗粒材では粒内の局所すべりが直接、マクロ応答として現れ、平滑試験片では延性低下をもたらした。しかし、切欠き試験片ではすでに考察のとおり、板幅方向に元来存在する塑性不均一を表面の水素効果が解消するように働くことで延性増加を生じたと考えられる。

以上、6061-T6 材における水素効果は延性破壊の助長が本質であると見なされた。その影響は細粒材に比べて粗粒材で顕著に現れ、よって、結晶粒粗大化は抑制する必要がある。

5. 結 言

車載高圧水素容器用ライナの候補材とされる 6061-T6 アルミニウム合金の結晶粒サイズを異にする板材について湿潤空気中の SSRT 引張試験を行い、水素脆化感受性の評価および破壊過程に及ぼす水素効果について考察した。得られた結果を以下に要約する。

(1) 不活性基準環境に対する水素環境中の引張特性値の変化は細粒材ではわずかであった。しかし、粗粒材では明瞭な変化があり、平滑試験片では延性の低下、切欠き試験片では延性の増加が認められた。

(2) 試験片形状、結晶粒サイズ、環境によらず破壊様式はすべて、ボイド生成を伴う粒内延性破壊であった。しかし、その変形・破断の形態には水素環境に特徴的な、すべりの粗大化とボイド生成の促進が認められた。

(3) 6061-T6 材における水素効果は延性破壊の助長が本質であると見なされた。その影響は粗粒材で顕著であるため、結晶粒の粗大化を抑制する必要がある。

なお、本研究は(独)新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)「水素社会構築共通基盤整備事業」の一環である「水素用アルミ材料の基礎研究」ならびに軽金属学会「中強度アルミニウム合金の材料物性部会」の研究として行われたものであり、関係各位に御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) NEDO 燃料電池・水素技術開発成果報告会要旨集 (平成 15 年度成果), 新エネルギー・産業技術総合開発機構, (2004), 33-45.
- 2) 大崎修平, 池田 淳, 木下勝之, 佐々木侑槌: 軽金属, **56** (2006), 721-727.
- 3) 大崎修平, 池田 淳, 木下勝之, 一谷幸司, 竹島義雄, 佐々木侑槌: 軽金属, **57** (2007), 74-79.
- 4) 安藤 誠, 朝倉健太郎, 菅野幹宏: 軽金属, **55** (2005), 468-472.
- 5) S. Osaki, H. Kondo and K. Kinoshita: Mater. Trans., **47** (2006), 1127-1134.
- 6) H. K. Birnbaum: Proc. of the 1st Int. conf. on Environment-induced cracking of metals, (1988), 21-29.
- 7) J. K. Tien, A. W. Thompson, I. M. Bernstein and R. J. Richards: Metall. Trans., **7A** (1976), 821-829.
- 8) H. K. Birnbaum and P. Sofronis: Mat. Sci. Eng., **A176** (1994), 191-202.
- 9) H. K. Birnbaum: Scripta Metall., **31** (1994), 149-153.
- 10) P. J. Ferreira, I. M. Robertson and H. K. Birnbaum: Acta Mater., **46** (1998), 1749-1757.
- 11) 趙 丕植, 小林達由樹, 土田孝之: 軽金属学会第 111 回秋期大会講演概要, (2006), 273-274.
- 12) A. C. Mackenzie, J. W. Hancock and D. K. Brown: Eng. Frac. Mech., **9** (1977), 167-188.
- 13) P. J. Ferreira, I. M. Robertson and H. K. Birnbaum: Acta Mater., **47** (1999), 2991-2998.
- 14) R. Garber, I. M. Bernstein and A. W. Thompson: Metall. Trans., **12A** (1981), 225-234.
- 15) In-Gyu Park and A. W. Thompson: Metall. Trans., **21A** (1990), 465-477.
- 16) C. P. You, A. W. Thompson and I. M. Bernstein: Metall. Trans., **26A** (1995), 407-415.
- 17) 戸田裕之, 小林俊郎: 軽金属, **53** (2003), 469-475.
- 18) H. Agarwal, A. M. Gokhale, S. Graham and M. F. Horstemeyer: Mater. Sci. and Eng., **A341** (2003), 35-42.
- 19) 伊藤吾朗, 鈴木智弥, 泉 孝裕, 伊藤伸英, 崔 祺, 堀川修平, 井波隆夫: 軽金属学会第 112 回春期大会講演概要, (2007), 185-186.