湿潤空気中における Al-Zn-Mg-Cu 合金の
水素脆化挙動の調質による変化大崎 修平*・春山 繁之*
古賀 毅**・上西 研*Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 63, No. 2 (2013), 57-64
© 2013 The Japan Institute of Light MetalsChange of hydrogen embrittlement behavior of Al-Zn-Mg-Cu alloy with
temper in humid airShuhei OSAKI*, Shigeyuki HARUYAMA*
Tsuyoshi KOGA** and Ken KAMINISHI*

For a high-purity Al-Zn-Mg-Cu alloy plate with a main composition comparable to 7075 aluminum alloy, the slow strain rate tensile (SSRT) test was carried out in humid air to examine the change of hydrogen embrittlement behavior with temper from underaged (UA) to overaged (OA). The relationship between the fracture response and the processes of hydrogen-transport and -enrichment was discussed. UA material showed a high embrittlement susceptibility accompanied by intergranular cracking (IGC), while OA material revealed a relatively small increase in ductility as a local elongation, leading to transgranular dimple-type fracture. No effect of pre-exposure to enhance the IGC initiation of UA was observed. It is supported that IGC will initiate when a local site along grain boundaries are situated in a hydrogen atmosphere with a given high level of concentration. The hydrogen transport can depend on both lattice diffusion and dislocation transport, and the latter is however assessed to play a determinant contribution to attain the critical concentration. The increased ductility of OA material is attributed to the formation of fine dimples induced by a hydrogen-enrichment at the interface between precipitates and matrix in grains.

(Received July 25, 2012 Accepted November 12, 2012)

Keywords: Al-Zn-Mg-Cu alloy, hydrogen embrittlement, temper, intergranular cracking, SSRT test

1. 緒 言

近年、水素燃料自動車の車載高圧水素容器用アルミニウム合金の研究・開発¹⁾を背景に、水素ガスや大気などの非腐食性環境における水素環境脆化 (HEE: Hydrogen Environment Embrittlement) 問題^{2)~8)}が注目され、工業上のみならず水素脆化機構の解明上からも重要な課題となっている。これまでの研究から、アルミニウム合金に対する水素脆化環境として湿潤空気は水素ガス自体より厳しいことが認識されてきたが^{2),6),8)}、過去の Al-Zn-Mg (-Cu) 系合金の水素脆化挙動に関する研究の多くは従来、水溶液中の応力腐食割れ (SCC)⁹⁾との関係において行われ、予暴露や陰極チャージ効果^{10)~12)}などの評価試験ではしばしば、実験室空気を基準環境としたために誤解や混乱を招いた面があるように思われる。

高強度 Al-Zn-Mg-Cu 系合金の調質 (時効処理条件)に伴う SCC および水素脆化の両者の感受性にはよい相関性が認められ^{9),11)}、通常、亜時効状態のとき最も鋭敏で、過時効状態では非鋭敏化することは周知のとおりである。これは破壊

様相の観点からすれば、多くの場合、水素の影響によって亜時効では粒界破壊の発生が助長され、過時効ではそれが抑止されることで粒内延性破壊に回帰、もしくは遷移した結果と見なすことができる。しかし、このような破壊応答変化を導くときの水素の存在状態や作用^{13),14)}、すなわち、水素の侵入、移動、捕捉 (トラップ)、集積とこれらの各過程における析出相などのミクロ組織因子^{7),11),12)}、さらには応力・ひずみ・強度¹⁴⁾との相互関係は、なお必ずしも明確でない。過時効材の延性破壊挙動¹²⁾に及ぼす水素の影響自体も十分把握されているとはいえない。

そこで、本研究では 7075 合金に相当する主要組成を有する高純度 Al-Zn-Mg-Cu 合金の板材について、湿度空気中の低ひずみ速度引張 (SSRT) 試験を行い、調質 (特に、亜時効および過時効)に伴う水素脆化挙動の変化を予暴露および相対湿度の影響と併せて調べ、破壊特性と水素の移動、富化過程の関係について考察した。

* 山口大学大学院技術経営研究科 (〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1)。Graduate School of Management of Technology, Yamaguchi University (2-16-1 Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755-8611). E-mail: sosaki@sky.plala.or.jp

** 山口大学大学院理工学研究科 (宇部市)。Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University (Ube-shi, Yamaguchi)。

2. 実験方法

2.1 供試材と調質

供試材は高純度Al-Zn-Mg-Cu合金の板厚1mmの圧延板である。化学組成はTable 1に示すとおり、実用合金7075に相当する主要合金組成を有するが、微量元素Crの添加はない。結晶粒は圧延(L)方向と直角(T)方向ではほぼ等軸状であるが、板厚(S)方向には若干扁平化し、S方向の平均粒径は $29\mu\text{m}$ である。熱処理は 480°C -30minの溶体化、水焼入れ後、Table 2に示すような条件にて亜時効(UA)、ピーク時効(PA)および過時効(OA)の各調質を施した。T方向のJIS 5号試験片を用いて測定された各調質材の引張特性はTable 3のとおりである。UA材に比べてOA材の降伏強さ σ_{YS} は若干高いが、引張強さ σ_B および伸び δ は低くなった。これらの応力-ひずみ特性をもとに、ひずみ硬化指数 n 値を求めた(後述、Table 6)。

2.2 SSRT試験^{4),8)}

試験片はT方向に採取したFig. 1に示す形状・寸法(全長60mm, 平行部寸法: 幅5mm×長さ12mm)の小形平滑引張試験片である。試験片前処理としては、エメリー#1000研

Table 1 Chemical composition of the tested alloy as a high-purity version of 7075 aluminum alloy in mass%.

Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Ti	Al
5.4	2.35	2.12	0.07	0.02	0.01	Re

Table 2 Temper designations and aging conditions.

Temper	Aging condition
UA (Underaging)	120°C-4h
PA (Peak-aging)	120°C-48h
OA (Overaging)	120°C-4h→180°C-10h

Table 3 Tensile properties in the T (transverse) direction evaluated by using JIS No. 5 specimen.

Temper	σ_{YS} [MPa]	σ_B [MPa]	δ [%]
UA	409	514	19.2
PA	476	548	15.5
OA	426	488	12.4

Fig. 1 Compact tensile specimen for SSRT tests.

磨後、10%NaOH水溶液によるアルカリ洗浄、10%HNO₃による中和処理、洗浄、乾燥を施した。

SSRT試験のひずみ速度は 1.39×10^{-4} および 1.39×10^{-6} [1/s]とし、それぞれ、以下、高速、中速と略称する。試験環境は不活性基準環境として乾燥窒素ガス(Dry Nitrogen Gas; 以下、DNGと略称)および水素環境として湿度空気(Humid Air; 以下、HAと略称)とし、温度はいずれも 30°C 一定である。前者環境は引張試験機と組合せた温度調節器付小形炉内に高純度(99.999%以上)窒素ガスを流入(150ml/min以上)させて低湿度(相対湿度RH5%程度¹⁵⁾)に保持した。後者環境は同じく引張試験機と組合せた密閉環境槽のRHを65%一定に温湿度供給装置により制御保持した。DNG中に対するHA中での脆化あるいは延性変化の指標として次式の I 値を用いた。

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

ここで、 X_0 、 X はそれぞれ、DNG、HA中における引張強さ σ_B もしくは破断伸び δ とし、指数 $I(\sigma_B)$ 、 $I(\delta)$ と表記する。

2.3 UA材の脆化に及ぼす予暴露効果試験

HA中のSSRT試験における亜時効UA材の脆化挙動に及ぼす湿潤空気環境中予暴露の効果を調べた。すなわち、前処理済の引張試験片をTable 4に示す条件(応力負荷の有無、雰囲気、暴露時間)にて予暴露した後、引続き、環境をDNGないしHAとするSSRT(ひずみ速度: 高速ないし中速)試験を行った。予暴露条件#①、②は、応力無負荷にて湿度RH90%-温度、それぞれ 40°C および 70°C 一定に制御した空気環境槽中に7[d]間、試験片を静置暴露した。予暴露中の時効硬化の進行を考慮して、別途、油浴中にて同一温度・時間の時効を施した試験片について通常SSRT試験を行い、基準(予暴露なし)特性を得た。条件#③は応力負荷・予暴露で、環境HA中にて降伏強さ $\sigma_{ys}=420$ [MPa](小形試験片の測定値)に相当する応力点まで予引張り(高速)を行い、引張変形を停止し、そのまま8[h]定変位保持した。予暴露後、SSRT試験を開始するまでの試験片の移動と環境置換に要する時間は#①、②の場合、15[min]以内、#③では3[min]以内とした。

2.4 OA材の延性に及ぼす相対湿度効果試験

過時効OA材のSSRT試験における変形・破壊挙動に及ぼす相対湿度RHの効果を調べた。すなわち、RHを40, 65, 90に変えて温度 30°C 一定、ひずみ速度中速のSSRT試験を行った。破断試験片の破面における板厚減少率の測定およびSEM観察を併せて行った。

Table 4 Conditions of pre-exposure in humid air. The pre-exposed specimen is subsequently subjected to the SSRT test in DNG or HA (RH65% air).

#	Loading	Atmosphere	Time
①	no	RH90%- 40°C	7[d]
②	no	RH90%- 70°C	7[d]
③	420 [MPa]	RH65%- 30°C	8[h]

3. 結 果

3.1 調質材のSSRT試験挙動

Fig. 2に通常SSRT（ひずみ速度：中速）試験における応力 σ -ひずみ ε 線図を亜時効UAと過時効OA材を例に示す。環境DNGに比べてHA中で、UA材は伸び δ の顕著な低下を生じたが、一方、OA材は脆化よりむしろ δ のわずかな増加傾向を示した。ピーク時効PAを含む各調質材の脆化指数 $I(\delta)$ （試験数 $n=2$ の平均値）をFig. 3(a)に図示する。同図(b)にはひずみ速度：高速での $I(\delta)$ 結果も示した。中速のときUAおよびPA材は、いずれも高い値 $I(\delta)>0.7$ を示し、顕著な脆化を示した。これらの破断試験片の破面には粒界割れ（Intergranular cracks：IGCと略称）の進展が明瞭に認められた（後述Fig. 4）。他方、OA材は $I(\delta)$ マイナスの値（-0.09）

Fig. 2 Stress σ -strain ε curves of UA and OA materials, SSRT-tested at strain rate 1.39×10^{-6} [1/s] (medium rate) in DNG and HA (RH65% air).

となり、HA中ではDNG中よりむしろ δ はわずかながら増加した。ひずみ速度高速の場合もOA材の $I(\delta)$ は-0.14となり、やはり延性増加傾向が認められた。Fig. 4にHA中のSSRT（中速）試験におけるUAおよびOA材の破面SEM像を比較して示す。UA材（Fig. 4(a), (b)）では試験片表面を起点とするIGCの進展が認められ、特に、板厚方向の表面を起

Fig. 3 The change of $I(\delta)$: reduction ratio of elongation with temper, evaluated by the SSRT test at strain rate (a) 1.39×10^{-6} [1/s] (medium) or (b) 1.39×10^{-4} [1/s] (high) in DNG and HA (RH65% air).

Fig. 4 SEM micrographs showing fracture surface of (a), (b) UA material and (c), (d) OA material SSRT-tested at the medium strain rate in HA (RH65% air).

点に母材のL方向に進展しやすい様相が見られた。IGC破面上にはかなり粗大なサイズ（直径 $\sim 5\mu\text{m}$ 程度）の空隙（ポア）が散在していたが、主体はきわめて平滑で脆性様相の粒界面をなしており、いわゆるディンプル形成型粒界破壊ではなかった。他方、OA材の破断試験片は板厚方向に明瞭な局部くびれを生じ（Fig. 4(c)）、破面にはIGCの発生はなく、全体が延性的な粒内ディンプル破壊（TGDF: Transgranular Dimple Fracture）様相を呈していた（Fig. 4(d)）。

3.2 UA材の脆化に及ぼす予暴露の効果

UA材についてIGC発生と脆化に及ぼす予暴露効果を調べた。まず、応力・無負荷にて温度 40°C ないし 70°C の高湿度RH90%空气中に7[d]-予暴露（それぞれ、条件#①および②）後、DNG中でSSRT（高速）試験を行い、予暴露なし試験片の引張特性と比較した。Fig. 5は水素環境としてより厳しいと思われる条件#②の場合の σ - ε 線図である。予暴露による引張特性の変化は認められず、破面にはIGCの発生もなかった。これは条件#①についても同様であり、無負荷予暴露による脆化の促進はなんら認められなかった。

次に、応力・負荷予暴露（条件#③）後、環境をHAのまま、あるいはDNGに置換してSSRT（中速）試験を行ったときの σ -時間 t 線図および σ - ε 線図をFig. 6(a), (b)にそれぞれ示す。Fig. 6(a)には、初期負荷応力 $420[\text{MPa}]$ の定変位保持を継続し、試験片が最終破断するまでの応力緩和曲線を併せて示している。このときの破断時間は19[h]（約70[ks]）で、破面には顕著なIGCの進展が見られた。応力緩和速度からIGCき裂の発生（核形成）は10[h]以降と推定されたが、それより若干短時間側8[h]（28.8[ks]）を負荷予暴露時間に設定した。この場合、変位は一定保持であるので σ - ε 線図として表すと極めて脆性的な特性になる（Fig. 6(b)）。また、同図には比較のために予暴露なしのHA-およびDNG-通常SSRT（中速）試験の σ - ε 線図（破線）を重ねて示している。予暴露-HA試験ではかなり低い δ となったが、それでも予暴露なしと同程度で、特に脆化促進は認められなかった。予暴露-DNG試験では、予暴露なしと同等ないしそれ以上の大きな δ に延性は回復し、この場合も脆化促進は認められなかった。

Fig. 7に、すべての予暴露（#①、②および③）試験で得られた δ に及ぼす予暴露有無の効果をまとめた。本図では δ

Fig. 5 Comparison in stress σ -strain ε curves with and without #② pre-exposure, SSRT-tested at the high strain rate in DNG.

に占める均一伸び δ_U と局部伸び δ_L の内訳も示している。応力：無負荷，負荷，ひずみ速度：高速，中速，環境：DNG，HAのいずれの組合せにおいても予暴露による δ の減少はなく，脆化促進は認められなかった。むしろ， δ の増加傾向さえ見られ，それは特に δ_L の増加に依存するものとみなされた。

Fig. 6 (a) Stress σ -time t curves, where the pre-exposure condition of #③ is continuously hold to rupture, or interrupted at 8 h, subsequently subjected to the SSRT (medium rate) test in HA (RH65% air) or DNG. (b) Stress σ -strain ε curves corresponding to (a) (solid line) and those of the normal SSRT test in HA or DNG without #③ (broken line).

Fig. 7 Effect of pre-exposure on elongation δ (δ_U : uniform elongation, δ_L : local elongation).

以上のSSRT試験において、ひずみ速度-環境の組合せとして、高速-DNGを除く3つの場合、すなわち、(1) 高速-HA、(2) 中速-DNG、(3) 同-HAではいずれもIGCの発生が認められた。(1)と(2)ではごく浅い(数結晶粒深さ)進展であったが試験片表面に接して発生したことから、水素作用の影響によるものと判断された。DNGとはいえ、本試験槽雰囲気RHは5%程度と推測され¹⁵⁾、(2)でも(1)と同程度のIGCを生じた。(3)では、前記Fig. 4 (a)に示したとおり顕著なIGC進展と大きな脆化が生じた。

3.3 OA材の延性に及ぼす相対湿度の効果

OA材について、相対湿度RHの異なる空気中にてSSRT(中速-30°C)試験を行った。得られた引張特性($n=2$ の平均値)をDNG-30°C(RH~5%程度)中の特性と併せてTable 5に示す。RHの増加とともに、引張強さ σ_B は低下傾向を示し、他方、伸び δ はわずかながら増加した。均一伸び δ_U

Table 5 Effect of relative humidity RH on tensile properties of OA material, SSRT-tested at the medium strain rate.

Relative humidity	Tensile strength	Elongation	Reduction ratio of thickness
RH [%]	σ_B [MPa]	δ [%]	ϕ_t [%]
~5 (DNG)	473	14.4	27.5
40	458	14.9	30.0
65	467	15.8	34.0
90	460	15.7	35.2

はRHに依存せずほぼ一定(約6%)であったことから、 δ の増加はの場合も、局部伸び δ_L の増加によると判断された。板厚減少率 ϕ_t は明らかに高RHほど増加し、RH90%ではDNGに対して、約30%大きな値となった。DNGおよび65%空気(HA)中での破断試験片の破面SEM像をFig. 8の(a)、(b)および(c)、(d)にそれぞれ比較して示す。(a)、(c)は平行部の自由表面から破面内部に移る領域の低倍像で、板厚方向のくびれの発達状態がわかる。(b)、(d)は(a)、(c)のそれぞれ、白枠で囲った領域の拡大像である。すなわち、DNGの場合、(b)は(a)における自由表面との境界から破面内部に入った領域の拡大像であり、表面側はシアリップゾーン(SLZ: Shear Lip Zone)として非常に平滑なせん断様相をなし、それより内側で等軸状のディンプル領域に移る延性破壊の通常の破面様相であった。一方、HAの場合、(d)は(c)の表面-破面の境界部を拡大したもので、SLZを介することなく表面から直接、ディンプルが生起する特徴的な形態を示した。他の視野では、SLZ様相の面上に微細なディンプルを伴う場合も多く観察された。つまり、HA中ではディンプルが試験片の内部のみならず表層域でも形成されやすくなり、破面に占めるSLZとディンプル領域のうち後者の面積割合が増加したことになる。これはYouら¹²⁾が7075合金過時効材について延性破壊に及ぼす水素チャージ効果を調べ、丸棒切欠き試験片の破面特徴として得た観察結果に一致すると言える。

4. 考 察

亜時効UAと過時効OA材のHA中、すなわち水素作用の影響下におけるSSRT試験挙動として、前者は粒界割れIGC

Fig. 8 SEM micrographs showing fracture surface of OA material, SSRT-tested at the medium strain rate in (a), (b) DNG and (c), (d) HA (RH65% air). (b) and (d) are magnified images of the square area shown in (a) and (c), respectively.

Table 6 Fracture features of UA and OA materials in humid air and the related principal factors.

Items	UA	OA
Elongation response	decrease	small increase
Fracture mode	IGC: intergranular cracking	TGDF: transgranular dimple fracture
Precipitates in grain	GP+ η'	η
Slip mode	planar	homogeneous
n value	0.141	0.105
Local stress [MPa]	842	740

発生による顕著な脆化，他方，後者は粒内ディンプル破壊TGDFを生じ，比較的わずかな延性増加（局部伸びの増加）として特徴づけることができた。**Table 6**に両調質材の破壊特徴と併せて，従来，一般にアルミニウム合金の水素脆化あるいはSCCに対して認められてきた主要な関係要因を掲げた⁹⁾。粒内の析出組織（相の種類，サイズ，分布）は強度のみならず，すべりモード，水素のトラップ，格子拡散，転位輸送，さらにはこれらの相互作用に関わる制御因子として極めて重要である¹⁶⁾。一般に，粒内析出相は重時効状態ではGPゾーンないし η' 準安定相であるが，他方，過時効では主として安定相 η からなる。そのため，すべり転位の分布は前者では特定のすべり帯に集中する，いわゆるプラナー配列となり，他方，後者は均一配列の傾向になることが認められている^{9),11),16)}。このようなすべりモードを反映して粒界（粒界ミクロき裂先端）で想定される集中応力の代表値として，次式¹⁷⁾に従う σ_{ip} を本両材について評価した。

$$\sigma_{ip} = \sigma_{YS} \left(\frac{2E}{\sigma_{YS}} \right)^{\frac{n}{1+n}} \quad (2)$$

ここで， σ_{YS} ：降伏強度（Table 3）， n ：ひずみ硬化指数，UA: 0.141, OA: 0.105, E ：ヤング率（=71[GPa]）とした。UAはOAに比べて σ_{YS} 自体は低いが， σ_{ip} は逆に100[MPa]程度高く（842[MPa]），粒界き裂の生成を有利に導く要因と考えられる¹⁴⁾。

UA材のIGC発生に関して，SSRT試験と予暴露効果試験（Fig. 7）の試験時間を基に，まず，格子拡散による水素濃度との関係について考察する。**Fig. 9**は，厚さ1mmの有限板に対する内向拡散による板表面からの距離（深さ） x における水素濃度比 $\beta = C_x/C_s$ （ C_s ： $x=0$ での表面濃度）の解^{18),19)}を示す。温度30°Cにて，拡散係数は本系合金の実効的な値とされる $D=2.5 \times 10^{-13} [\text{m}^2/\text{s}]$ ²⁰⁾を用いた。時間 t （=1~600[ks]）をパラメータとし，距離 x は，IGC発生の最小き裂深さ：1結晶粒サイズ約30[μm]に相当する位置とし，その点の β に注目する。

$t=600[\text{ks}]$ では試験片内部まで十分高い β が予測されるが，これに相当する時間7[d]の無負荷予暴露はIGC発生になんら影響を及ぼさなかった。これは，もともと，無負荷状態で

Fig. 9 Change of hydrogen concentration ratio $\beta = C_x/C_s$ with depth x from the specimen surface as a function of parameter time t at 303 K, calculated using a solution of lattice diffusion for the finite thickness (1 mm) plate. $x=30 [\mu\text{m}]$ is a depth nearly equal to unit grain diameter. C_s : concentration at $x=0$.

は表面酸化皮膜が破壊されないために新生金属アルミニウムと水（湿度）との反応による水素生成が起きえず，十分な水素逃散能が達成されない²⁾，すなわち，表面水素濃度 C_s 自体が低いことによると考えられる。あるいは，予暴露による水素侵入があったとしても，その後の高速-DNG試験中に直ちに外部へ散逸したためとも考えられるが，前記のとおり，（2）中速-DNG試験ではIGC発生が起きたことから，散逸の影響より，侵入の初期条件である C_s が低いことが決定的要因と思われる。この点は，前報¹⁹⁾の7075-T6材に関する結果；無負荷予暴露および弾性変形は脆化に大きな影響を与えないこととも一致した。そこではさらに，塑性ひずみ開始による表面皮膜破壊後の塑性変形（弾性限度から最大応力到達までの）時間 $t_i(p)$ がIGC発生の支配パラメータになることを示した。本UA材の場合，IGC発生が見られた前記の試験（1），（2），（3）における $t_i(p)$ は，それぞれ，約1, 100, 16.5[ks]であったことから，これらの時間に対して β の評価を行った。すなわち，試験（1）と（3）の場合には，いずれも，HA中にて塑性ひずみ付与状態であることから，同等の高 C_s 条件と考えられるが， β はそれぞれ0.20, 0.74とかなり大きく異なった。このことから，IGC発生が単なる時間依存の拡散濃度支配でないことは明白である。塑性変形過程自体が重要で，それはひずみ速度依存性を有し，高速ほどIGC発生を有利に導く過程でなければならない。次に，応力・予暴露の場合，その負荷時間28.8[ks]に対する β は0.80となり，かなり高い濃度が予測されたが，予暴露なしの試験（3）に比べて特別な脆化促進は認められなかった（Fig. 6(b)）。つまり，この場合も，予暴露による濃化だけではIGC発生に要する臨界レベルに届かず，後続の塑性変形過程の寄与が必要であることを示唆した。また，予暴露後，DNGに環境置換した場合には，予暴露なしの（2）と同程度の大きな延性回復を示したが，これは，環境置換に伴う C_s の低下によって引張変形中の水素移動が外向（濃度は試験片内部が表面より大）に転じた結果と解することができ，水素の侵入・散逸による濃度と脆化（IGC発生）には可逆的な関係が成立するように思われる。応力・負荷予暴露後，DNG-高速試験の場合

も同様の結果で (Fig. 7), 延性低下はなく, 予暴露によるボイドなどの欠陥生成²¹⁾ (この場合, 不可逆関係が予想される) を示す証拠は得られなかった。

以上のことから, UA 材の IGC 発生は, 塑性変形過程に大きく支配され, 単に時間 t だけでなく, ひずみ速度, つまり, 塑性ひずみ ε_p と t に依存する粒界での水素濃度とその臨界レベルの達成が要件になるものと推察された。そして, 高ひずみ速度ほど有利な富化過程とすれば転位による水素輸送^{22)~25)} が最も考えられる。転位輸送可能な上限ひずみ速度を Tien ら²²⁾ による次式により評価すると,

$$\dot{\varepsilon}_c = \frac{\rho D_H E_B}{30kT} \quad (3)$$

k : ボルツマン定数, 温度 $T=303$ [K], 水素-転位の結合エネルギー $E_B=0.3$ [eV]²⁶⁾ とし, 転位密度 $\rho (=10^{10} \sim 5 \times 10^{14} [\text{m}^2/\text{m}^3])$ と拡散係数 $D_H (=2.5 \times 10^{-13} \sim 2.5 \times 10^{-11} [\text{m}^2/\text{s}])$ をそれぞれ下限に見積もった場合でも, 10^{-3} [1/s] 程度となり, 本試験のひずみ速度: 高速, 中速はいずれも十分これを満たしていた。

したがって, IGC 発生条件は, 粒界の水素濃度 C_H が格子拡散と転位輸送の両者の寄与により一定の臨界値に達することとして, 次式のように表現できるように思われる。

$$\begin{aligned} C_H &= C_{\text{diff}}(t) + C_{\text{disl}}(t, \varepsilon_p) \geq \text{臨界値} \\ C_{\text{diff}}(t) &: \text{格子拡散による濃度寄与} \\ C_{\text{disl}}(t, \varepsilon_p) &: \text{転位輸送による濃度寄与} \end{aligned} \quad (4)$$

材料内の局所的な C_H の絶対値を知ることは困難であるが, Young ら²⁾ は, RH90%-90°C 空气中に置かれた裸 (新生) の 7050 合金表面では 2×10^4 [massppm] が生じることを報告している。これと同程度の C_s を仮定すれば, 応力・負荷予暴露 8 [h] での C_{diff} は $C_x(x=30[\mu\text{m}])=1.6 \times 10^4$ [massppm] となる。他方, 転位の有する雰囲気濃度は単に, ボルツマン統計に従う次式

$$C_{\perp} = C_0 \exp\left(\frac{E_B}{kT}\right) \quad (5)$$

で与えられるとすれば, $C_0=0.3$ [massppm] (想定される平均的な合金内水素濃度 $0.3 \text{ ml}(\text{H}_2)/100\text{g}(\text{Al})$ に相当), $E_B=0.3$ [eV], $T=303$ [K], に対して $C_{\perp}=3 \times 10^4$ [massppm] となる。いま, 可動転位が $C_0=C_x$ の場にあるとすれば, さらに数オーダー高い濃度が予想される。そのときの流束 J_{disl} は, 例えば, Latanision ら²⁵⁾ によれば,

$$J_{\text{disl}} = 12.5\pi b \dot{\varepsilon} C_{\perp} \quad (6)$$

b : バーガースベクトルの大きさ

と与えられ, 高ひずみ速度ほど大であることは言うまでもない。しかし, これは平均的な表現に過ぎず, 流速は可動転位の分布 (密度, 配列) に直接影響されるので局所的に異なり, その結果, 粒界の C_{disl} も当然, 均一ではない。すなわち, 転位が高密度に集中分布するすべり帯が衝突したところで高い C_{disl} が期待される。それは, 高ひずみ速度ほど有利で, 高い C_{disl} の増加が予測され, 式 (3) の C_H に占める割合は C_{diff} に比べて大きくなる。これに対して, 静的応力負荷や予暴露による C_{diff} の寄与だけでは臨界値に届かないため, 予暴露の効果

が見出されなかったと考えられる。転位輸送による濃度寄与 C_{disl} が IGC 発生を支配する考えは, 実際に転位がプラナ配列をとる重時効状態は水素脆化に鋭敏で, 過時効や Cu 添加により均一化配列の状態では非鋭敏化する従来の観察結果^{9),11),16)} とよく合致する。ただし, 重時効状態の粒界析出物は存在してもかなり微細で, 水素のトラップサイトとして必ずしも有効とは思われない。 η' 相はトラップサイトにならないことが報告²⁷⁾ されている。また, 粒界自体も水素輸送に対する優先経路⁷⁾ であっても, 障害物にはならないとみなされる²²⁾。つまり, 粒界組織が水素集積能を具備するわけではなく, 粒界の局所的サイトが一定の高い水素濃度と集中応力の場に置かれるときに IGC き裂の核形成が誘起されると理解できる。粒界破壊自体の機構 (マイクロメカニズム)¹⁴⁾ は諸説あり, なお不明であるが, 転位-水素の相互作用による局部塑性説²⁸⁾ は IGC を導く過程において, 水素輸送を加速し, 粒界での C_{disl} の増加と同時に応力集中を惹起する機構として有力と思われる。

一方, OA 材では IGC が発生することなく, 粒内ディンプル破壊 TGDF を生じた。しかし, 高 RH ほどわずかながら延性増加を生じ, 水素作用の関与が認められた。粒界, 粒内には平衡 η 相の析出が生じ, これらの粒子は水素のトラップサイトとして十分作用すると考えられる²⁷⁾。そこで, その粒子界面における水素濃化度を Nair ら²⁴⁾ の解析に従い検討する。次式は転位輸送による界面へ水素流入の流束 J_A と拡散によって母相に漏洩する流束 J_L の比を表す。

$$\frac{J_L}{J_A} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \cdot \text{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right) \quad (7a)$$

$$\tau_0 = \left(\frac{\delta^2}{D_H}\right) \exp\left(\frac{2E_B}{kT}\right) \quad (7b)$$

ここで, η 粒子と水素の結合エネルギーを転位のそれより若干大きい $E_B=35$ [kJ/mol]^{2),26)}, $D_H=2.5 \times 10^{-13}$ [m²/s], 界面厚さは粒子径に相当する $\delta=3 \sim 10$ [nm] 程度^{11),16)} を仮定したとき, $T=303$ [K], $t=100$ [ks] に対する比は $0.016 \sim 0.05$ と見積もられた。つまり, 粒子界面では水素の富化が十分進行することが推定された。しかも, すべり転位は均一分布傾向であるため, 転位輸送による粒界での水素富化効率は低く, 局所応力もそれほど高くない (Table 6) ために IGC を起こしがた。しかし, 水素は多数の粒内析出物の界面にトラップされた状態で存在し, その場所でボイドの生成を助長¹²⁾ する作用を果たし, TGDF を導くように思われる。HA 中の破面に見られた試験片表層域のディンプル形成の促進様相 (Fig. 8(d)) は表層域ほど有利な富化水素によってボイドの生成が助長された結果と考えられる。ボイド生成の助長は高 RH 環境ほど有利で, また, 試験片表層全域で起きるために局部くびれ変形は平行部長手方向に拡散する傾向が大となり, 局部伸び δ_L の増加を生じ, さらに, 破面も全域がディンプル領域化して均一になるため板厚減少率 ϕ_B の大きな延性特性 (Table 5) がもたらされたものと判断された。また, 転位輸送可能なひずみ速度の下では高ひずみ速度ほど水素輸送は有利であるため, 高速では中速と同等ないしそれ以上の水素富化が達成されることにより延性増加 (Fig. 3(b)) を生じたと考えられる。

5. 結 言

7075 合金に相当する主要組成を有する高純度 Al-Zn-Mg-Cu 合金の板材について、湿度空気中の低ひずみ速度引張 (SSRT) 試験を行い、調質 (亜時効 UA および過時効 OA) による水素脆化挙動の変化を調べ、破壊特性と水素の移動、富化過程の関係について考察した。得られた結果を以下に要約する。

(1) 水素環境 (相対湿度 RH65%–30°C 空気: HA) の下で、UA 材は粒界割れ (IGC) 発生による顕著な脆化、他方、OA 材は粒内デインプル破壊 (TGDF) を生じ、比較的わずかな延性 (局部伸び) の増加を生じた。

(2) UA 材において、無負荷–高湿度空気中・長時間予暴露および降伏応力負荷–HA 中・8[h] 予暴露による脆化促進効果は見出されなかった。

(3) OA 材において、高 RH 環境ほど延性増加と破面における微細デインプルの生成促進が認められた。

(4) UA 材の場合、粒界の局所的サイトが一定臨界レベルの高水素濃度雰囲気に入れられるとき、IGC き裂が誘起されたと考えられた。水素輸送は格子拡散と転位輸送の両者に依存するが、臨界濃度の達成には後者が決定的な寄与を果たすことが推察された。また、UA 材の粒界ミクロき裂先端に生じる局所応力は OA 材に比べてかなり高く見積もられ、粒界き裂の生成を有利に導く要因と考えられた。

(5) 他方、OA 材の場合には、水素は多数の粒内析出物–母相との界面にトラップされ、富化を生じ、それによってボイド生成が助長されたものと推察された。局部伸びの増加を伴う TGDF と微細デインプルの発生はこれを示す証拠とみなすことができた。

本供試合金材は古河スカイ(株)技術研究所よりご提供いただきましたことを記し、関係各位に感謝申し上げます。また、実験とデータ整理に協力された本学大学院理工学研究科・元院生 糸長将吾君および現院生 吉岡 亮君にお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 堀川敬太郎: 軽金属, **60** (2010), 542–547.
- G. A. Young Jr. and J. R. Scully: Metall. Mater. Trans., **33A** (2002), 1167–1181.

- 倉本 繁, 謝 明君, 菅野幹宏: 軽金属, **52** (2002), 250–255.
- 大崎修平, 池田 淳, 木下勝之, 佐々木侑健: 軽金属, **56** (2006), 721–727.
- 安藤 誠, 妹尾政臣, 菅野幹宏: 軽金属, **57** (2007), 19–24.
- 一谷幸司, 小山克己, 伊藤吾朗, 大崎修平, 藪田 均: 軽金属学会第 114 回春期大会講演概要, (2008), 315–316.
- 伊藤吾朗, 泉 孝裕, 遠山拓史: 軽金属, **58** (2008), 15–21.
- 大崎修平, 前田悦宏, 木下勝之, 一谷幸司, 伊藤吾朗, 藪田均: 日本機械学会論文集 (A 編), **75** (2009), 366–372.
- N. J. H. Holroyd: Proc. 1st Int. Conf. Environment-Induced Cracking of Metals, ed. by R. P. Gangloff and M. B. Ives, NACE, (1988), 167–187.
- G. M. Scamans, R. Alani and P. R. Swann: Corr. Sci., **16** (1976), 443–459.
- J. Albrecht, A. W. Thompson and I. M. Bernstein: Metall. Trans., **10A** (1979), 1759–1766.
- C. P. You, A. W. Thompson and I. M. Bernstein: Metall. Mater. Trans., **26A** (1995), 407–415.
- A. Turnbull: Corros. Sci., **34** (1993), 921–960.
- A. W. Thompson and J. F. Knott: Metall. Trans., **24A** (1993), 523–534.
- 一谷幸司, 小山克己: 軽金属, **62** (2012), 212–218.
- D. Nguyen, A. W. Thompson and I. M. Bernstein: Acta Metall., **35** (1987), 2417–2425.
- D. Kujawski and K. Sadananda: Metall. Mater. Trans., **42A** (2011), 377–382.
- Th. ホイマン, 藤川辰一郎訳: 金属における拡散, Springer, (2005), 12–44.
- 中島優太郎, 春山繁之, 上西 研, 大崎修平: 軽金属, **61** (2011), 538–543.
- G. A. Young and J. R. Scully: Hydrogen Effects on Material Behavior and Corrosion Deformation Interactions, ed. by N. R. Moody et al., TMS (2003), 893–907.
- K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki and M. Nagumo: Acta Mater., **56** (2008), 5158–5167.
- J. K. Tien et al.: Metall. Trans., **7A** (1976), 821–829.
- J. P. Hirth: Metall. Trans., **11A** (1980), 861–890.
- S. V. Nair, R. R. Jensen and J. K. Tien: Metall. Trans., **14A** (1983), 385–393.
- G. S. Frankel and R. M. Latanision: Metall. Trans., **7A** (1986), 869–875.
- S. W. Smith and J. R. Scully: Metall. Mater. Trans., **31A** (2000), 179–193.
- Y. Iijima, S. Yoshida, H. Saitoh, H. Tanaka and K. Hirano: J. Mater. Sci., **27** (1992), 5735–5738.
- H. K. Birnbaum and P. Sofronis: Mater. Sci. Eng., **A176** (1994), 191–202.