Al–8%Zn–1%Mg 合金における水素脱離挙動

藤原 比呂^{1*}・戸田 裕之²・清水 一行²・竹内 晃久³・上杉 健太郎³

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 69, No. 3 (2019), 186–193

© 2019 The Japan Institute of Light Metals

Hydrogen desorption behavior in Al–8%Zn–1%Mg alloy

Hiro FUJIHARA^{1*}, Hiroyuki TODA², Kazuyuki SHIMIZU², Akihisa TAKEUCHI³ and Kentaro UESUGI³

The increase in Zn or Mg content results in an increase in Al–Zn–Mg alloys strength, however they become more susceptible to hydrogen embrittlement. To understand the hydrogen embrittlement behavior, it is necessary to study the hydrogen trapping behavior. In the present study, Al–8%Zn–1%Mg was made in order to have six trap sites (vacancies, dislocations, grain boundaries, particles, precipitates and micropores) and hydrogen trapping behavior in those trap sites was assessed by means of thermal desorption analysis (TDA). In addition, micropores were evaluated in detail using X-ray microtomography. Hydrogen desorption energies from grain boundaries and micropores were calculated using TDA curves. These values were 2 to 3 times larger than the ones reported in the literature due to a change in the trap sites during thermal desorption test. Increase in the number density of micropores was observed above 673 K during thermal desorption experiment. As the temperature increases, it has been reasonably inferred that some hydrogen desorbed from trap sites are released from the specimen and the rest of hydrogen is re-distributed to form new micropores. It is revealed that low heating rate induces a change in trap sites and affect the measurement of hydrogen desorption energies.

(Received October 23, 2018 Accepted December 27, 2018)

Keywords: hydrogen embrittlement; thermal desorption analysis; aluminum alloy

1. 緒 言

次世代の高強度アルミニウム合金の開発が望まれており、合金系としてAl–Zn–Mg系合金が有望視されている。この合金では、ZnやMgを増加させることで高強度化を図ることが可能であるが、同時に水素脆性感受性も高くなることが古くから知られている^{1),2)}。高強度化を実現し、実用合金としての信頼性を向上させるためには、高濃度のZnを含むAl–Zn–Mg系合金における水素脆化挙動を解明し、対策を講じる必要が必須となる。

これまで、水素脆化に関して水素助長局所塑性説 (HELP) や格子脆化説 (HEDE) など様々なメカニズムが提唱されている^{3)~5)}。これらのメカニズムによれば、水素脆化はトラップサイトにトラップされた水素によって引き起こされる。したがって、水素脆化メカニズムを理解するためには、水素トラップ挙動を正確に理解する必要がある。

水素のトラップサイトの実験的な評価には、昇温脱離分析 (TDA) や水素マイクロプリント法 (HMPT)、二次イオン質量分析法 (SIMS) などの手法が用いられている^{6)~11)}。TDAでは、水素濃度の測定に加え、水素の放出ピークに対応した脱離エネルギーを計測できる。これまでに、鉄鋼材料

に対しTDAを用いた水素のトラップおよび脱離挙動に関する研究が数多くなされてきた^{11)~13)}。アルミニウム合金でも7000系合金などの実用合金に対して、水素放出ピークに対応するトラップサイトや脱離エネルギーについての報告がなされている^{9),14)}。しかし、水素放出ピークとトラップサイトとの対応関係は未だに推察の域を出ない。SmithらはAl–Li–Cu–Zr系合金について、6つの水素放出ピークに対応したトラップサイトを同定し、それぞれの脱離エネルギーを求めている。しかしながら、6つのうち2つの脱離エネルギーは水素放出曲線からの推定値となっている。一方で、Bhuiyanらは7150系合金に対して3つの水素放出ピークの脱離エネルギーを計測しているが、それぞれのピークに対応したトラップサイトは他の文献を引用した考察に留まっている。実用合金はトラップサイトの種類が多く評価を困難にしていると考えられる。加えて、トラップサイトが限定される純アルミニウムの水素脱離挙動についてもいくつかの報告がある^{6),7)}。YoungらとIzumiらはそれぞれ3つの水素放出ピークについて議論している。対応するトラップサイトについて、低温側からそれぞれ、Youngらは格子間、転位、空孔としているのに対しIzumiらは空孔、転位、ポア/ブリストアと結論づけている。このように、トラップサイトが限定される純アルミ

¹ 九州大学大学院工学府機械工学専攻大学院生 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744) Graduate Student, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University (744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395)

² 九州大学大学院工学府機械工学部門 (福岡市) Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University (Fukuoka-shi, Fukuoka)

³ 公益財団法人高輝度光科学研究センター (兵庫県佐用郡) Japan Synchrotron Radiation Research Institute (Sayo-gun, Hyogo)

* 責任著者 E-mail: fujihara.hiro.361@kyushu-u.ac.jp

ニウムでさえ、水素放出ピークに対応するトラップサイトについての議論が分かれる。

そこで本研究では、トラップサイトの種類を限定させるためにAl-Zn-Mg系モデル合金を作製した。この合金の6種のトラップサイト（空孔、転位、粒界、粒子、析出物、マイクロポア）を圧延や熱処理によって変化させ、TDAを用い水素脱離挙動を評価した。加えて、重要なトラップサイトであるマイクロポアは、X線マイクロトモグラフィーの直接観察を援用し詳細に評価した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には、三元系Al-Zn-Mg合金（8.4mass% Zn, 0.99 mass% Mg）を用いた。供試材は、鋳造、773 K-2hの均質化処理、723 Kの熱間圧延、773 K-2hの溶体化処理を行い、氷水中に急冷した後、直ちにオイルバスで過時効処理を行った。時効処理は、まず供試材に対して取得した時効硬化曲線より得られた最高時効処理（393 K-40h）を行った。加えて、T73処理のうちの過時効相当の処理（453 K-7h）を実施することで、過時効状態とした。以上の処理を行った試料を以降標準材と称す。

標準材に追加圧延や異なる熱処理などを施すことでトラップサイト密度の異なる試料を用意した。本研究では、空孔、転位、粒界、分散粒子、マイクロポア、析出物を評価するトラップサイトとした。Fig. 1にそれぞれの試料に対し実施した処理を模式図としてまとめ示す。Fig. 1(a)は前述した標準材の処理過程を示している。また、Fig. 1(b)～(g)に示される熱処理を施した試料を、それぞれ (b) 低空孔濃度材、(c) 高転位密度材、(d) 結晶粒粗大材、(e) 高粒子密度材、(f) 高マイクロポア密度材、(g) 焼入れまま材（高空孔濃度材）と称する。低空孔濃度材は、時効処理を実施する前に、追加溶体化処理後24hかけて炉冷し、過剰空孔を減少させた。高転位

密度材は、時効処理後に追加で冷間圧延（圧下率50%）を行い転位密度を増加させた。結晶粒粗大材は、結晶粒径を粗大化させるために、溶体化処理での加熱時間を100hとした。高粒子密度材については、熱処理過程は標準材と同様であるが、鋳造時に溶湯中へ微量の鉄を添加し、試料中分散粒子の体積分率を増加させた。ここで、高粒子密度材中の分散粒子を熱フェノール法にて粒子を試料から抽出し、SEM-EDXで定量分析したところ、粒子の平均組成は $Al_{79}Fe_{14}Zn_7$ であった。高マイクロポア密度材については、時効処理の前に653～753 Kの温度範囲において、100 K/hで10サイクルのサーマルサイクルを行いマイクロポアを粗大化させた。焼入れまま材は、追加溶体化処理を最終処理とすることで、試料中に析出物がないものとした。また、この試料は急冷による過剰空孔が残留しているため、高空孔濃度材とも称する。

低空孔濃度材は高空孔濃度材と比較し、その他の試料は標準材と比較した。ここで、焼入れまま材は製造時の溶体化処理に加え、追加で773 K-2h溶体化処理を行っている。その際、高温保持中にマイクロポアの成長などが生じることが考えられる。比較する試料の条件を可能な限り統一するため、焼入れまま材と比較する標準材については、同様の追加溶体化処理を行うこととした。この処理に伴い、標準材と区別するため追加溶体化処理を行った試料を標準材'と称する。

各試料に対し所定の処理を施した後、放電加工機（EDM）を用いて15 mm×6 mm×1 mmの板状試験片を作製した。全面をEDMにより加工することで、同時に水素チャージを行った¹⁵⁾。また、水素チャージ後試料を室温で4日以上保管した。室温でのアルミニウム中の水素の拡散係数はYoungらによって示された $2.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ であるとし、 $L = \sqrt{Dt}$ で拡散距離 L を見積もると、4日で約2.8 mmであった⁶⁾。これにより、4日間保管することで十分に試料内部へ水素が拡散しているものとした。

Fig. 1 Schematic diagrams of the thermomechanical treatment processes in the present study.

2.2 昇温脱離分析 (TDA)

TDA は、試料を一定の昇温速度で加熱し、温度変化とともに放出される水素をガスクロマトグラフ法にて測定する手法である。本研究では、半導体ガスセンサを検出器とするガスクロマトグラフを用いた昇温脱離分析装置PDHA-1000 (Nissha FIS 社製) を使用した。測定時にはキャリアガスとして高純度アルゴンガス (6N) を定流速20 mL/minで流し、試料から放出された水素をガスクロマトグラフへ輸送した。TDA で得られる水素放出曲線には、各トラップサイトに起因した水素放出ピークが現れる。

水素放出ピーク温度は昇温速度に依存するため、異なる昇温速度で測定を行い、得られる複数の水素放出曲線中の放出ピーク温度の変化を評価した。取得した結果を用い、次に示す Kissinger の式よりトラップサイトごとの水素の脱離エネルギー E_d を求めた¹⁶⁾。

$$\frac{d \ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_p} \right)} = -\frac{E_d}{R} \quad (1)$$

ここで、 ϕ , T_p , R はそれぞれ昇温速度、放出ピーク温度、気体定数である。この式は、トラップサイトの消滅がない場合を想定していることを留意しなければならない。

2.3 X線マイクロトモグラフィー

X線マイクロトモグラフィーを用い、試料中のミクロポアや分散粒子を三次元的および定量的に評価した。実験は高輝度放射光施設 SPring-8 のビームライン BL20XU で行った。X線エネルギーを20 keVとし、Si(111) 面を用いた二結晶モノクロメータにより単色化したX線ビームを3次元観察に用いた。検出器は、2048×2048画素のCMOSカメラ、単結晶LuAGシンチレータおよび光学レンズで構成される。高精度回転ステージに試料を取り付け、回転ステージが180°まで回転する間0.1°刻みで連続撮像し1800枚のX線透過像を取得した。試料から検出器までの距離は20 mmである。

トモグラフィー画像の再構成演算には畳み込み逆投影法を用いた。再構成した16bitの画像は8bitへ変換し評価した。その際、X線の線吸収係数の最大値、最小値を8bitの画像のグレイ値の最大値、最小値にそれぞれ対応させ、 0 cm^{-1} と 40 cm^{-1} とした。

2.4 トラップサイト密度

TDA による測定の評価対象としたトラップサイト密度をそれぞれ定量評価した。空孔濃度 C_v の算出には、次に示す熱平衡の式を用いた。

$$C_v = \left(\frac{\rho_{Al} N_A}{A_{Al}} \right) \exp \left(-\frac{Q_f}{kT} \right) \quad (2)$$

ρ_{Al} はアルミニウムの密度、 A_{Al} はアルミニウムの原子量、 N_A はアボガドロ数、 Q_f は空孔形成エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。本研究において、EDM 前の最終熱処理から温度 T を決定し、空孔形成エネルギー Q_f を0.55 eVとして空孔濃度を算出した¹⁷⁾。また、最終処理に冷間圧延を行った試料は、圧下率をもとに増加した空孔濃度 C_v' を算出した。Miltzer らによれば過剰空孔の生成速度 dC_v'/dt は次式で決定される¹⁸⁾。

$$\frac{dC_v}{dt} = \pi - \eta \quad (3)$$

π は空孔の生成率、 η は空孔の消失率である。実際には、圧延中に空孔は生成と消滅が共に生じる¹⁹⁾。しかし、式(3)を計算するうえで、消失率 η を正確に見積もることは困難である。そこで、本研究では消滅過程を考慮せず、計算上は次式で示すように生成率 π のみを取り扱うこととした。

$$\frac{dC_v}{dt} = \pi = \chi \frac{\sigma \Omega_0}{Q_f} \dot{\epsilon} + \zeta \frac{C_j \Omega_0}{4b^3} \dot{\epsilon} \quad (4)$$

ここで、 χ は定数、 Q_f は空孔の形成エネルギー、 Ω_0 は原子体積、 b はバーガースベクトル、 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度、 σ は応力、 ζ は空孔の放出と吸収の中和効果を示すパラメーター、 C_j はジョグの濃度をそれぞれ示す。第一項はらせん転位のジョグの非保存運動による影響、第二項は熱的なジョグによる影響を表している。圧延は常温にて行ったため第二項は無視すると、過剰空孔濃度 C_v' は次式で表現することができる。

$$C_v' = \chi \frac{\sigma \Omega_0}{Q_f} \dot{\epsilon} + C_0 \quad (5)$$

なお C_0 は初期空孔濃度である。前述のように、消滅過程を考慮していないため、式(5)で求められる値は、圧延によって変化した空孔濃度の上限值である。このことは十分留意しておく必要がある。

転位密度 ρ_d は、X線回折 (XRD) より得られたプロファイルをもとに、修正 Williamson-Hall 法を用い求めた^{20), 21)}。XRD は管電圧40 kV、管電流30 mVで波長0.154 nmのCuK α 線を発生する自動X線回折装置を用いた。30°から130°までの 2θ の測定範囲を0.01°のスキャン間隔で連続測定した。XRD プロファイルより、各ピークのピーク角度および半値幅を算出し、次に示す修正 Williamson-Hall の式に導入した²¹⁾。

$$(\Delta K)^2 = \left(\frac{0.9}{D} \right)^2 + \left(\frac{\pi M^2 b^2}{2} \right) \rho_d K^2 C + O(K^4 C^2) \quad (6)$$

ここで、 $K = 2 \sin \theta / \lambda$ 、 $\Delta K = 2 \cos \theta (\Delta \theta) / \lambda$ とし、 θ , λ はそれぞれ回折角、X線の波長である。 D , b , ρ_d はそれぞれ、平均結晶粒径、バーガースベクトル、平均転位密度である。また、 M は転位の相互作用距離に依存した定数であり、0.63とした²²⁾。ここで、 $O(K^4 C^2)$ は微小項であり無視できるものとした。転位の平均コントラスト因子である C は、次式で表すことができる。

$$C = A + B H^2 \quad (7)$$

A および B は、それぞれ結晶の弾性係数および転位の種類に依存する定数であり、 A の値は0.2とした²³⁾。 H^2 はミラー指数 (hkl) により次式で与えられる。

$$H^2 = \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (8)$$

式(7)、(8) から式(6) は

$$\frac{(\Delta K)^2 - a}{K^2} \equiv \beta A + \beta B H^2 \quad (9)$$

Fig. 2 TDA curves of standard material at different heating rates (0.5, 1.0 and 1.5 K/min). Each test was repeated twice.

Fig. 3 Measured TDA curves and fitted curve using Gaussian fit of standard material. Curves with heating rate of (a) 0.5 K/min, (c) 1.0 K/min and (e) 1.5 K/min. Corresponding peaks below 750K are shown respectively in (b), (d) and (f).

と表すことができる。ここで、 $\alpha = (0.9/D)^2$ 、 $\beta = (\pi M^2 b^2 / 2) \rho_d$ とした。 H^2 に対する $[(\Delta K)^2 - \alpha] / K^2$ の値を線形回帰し、得られた直線の切片 βA および傾き βB から定数 B および各ピークに対応する C を算出する。これらの結果をもとに $K^2 C$ と ΔK^2

Fig. 4 Relationship between $\ln(\phi/T_p^2)$ and T_p^{-1} obtained from Fig. 2.

Fig. 5 Modified Williamson-Hall plots for each material.

との関係をプロットし、線形回帰して得られた直線の傾きより転位密度 ρ_d を求めた。

粒界は、単位体積当たりの粒界面積を粒界の体積分率 F_{GB} として算出した。試料表面に対しダイヤモンド研磨による鏡面研磨を施した後、ケラー試薬により 15s エッチングを行った。エッチング後の試料を光学顕微鏡により観察し、結晶粒の等価円直径を求め、その平均値を用いた。

分散粒子およびマイクロポアの体積分率 $V_f^{particle}$ 、 V_f^{pore} は、トモグラフィ像から算出した。すべての分散粒子およびマイクロポアをそれぞれラベリングし、体積および表面積を測定した。これらの測定には、Marching Cubes 法を用いた²⁴⁾。画像中のノイズやフリンジを除去するために、Marching Cubes 法により計測される体積が 9 voxel 以上のものを有効とし分散粒子およびマイクロポアと判定した。分散粒子に関しては粒子添加の有無、マイクロポアに関しては熱処理過程の違いに応じて判断して、体積分率が同じとなる熱処理と仮定した試料に対しては X 線トモグラフィの撮像および定量評価の過程を

省略した。

3. 実験結果および考察

3.1 脱離エネルギーの算出

Fig. 2 に標準材に対し得られた、異なる昇温速度 0.5, 1.0, 1.5 K/min での水素放出曲線を示す。得られた水素放出曲線に対し、ガウス関数を用いピークフィッティングを行った。Fig. 3 中に 0.5, 1.0, 1.5 K/min での水素放出曲線に対するカーブフィッティングの結果を、それぞれ全体図 ((a), (c), (e)) と 750 K 以下の部分の拡大図 ((b), (d), (f)) として示す。フィッティングの際の基準として、元データとフィッティングの間の相関係数が 0.999 以上となることとした。また、放出曲線で明瞭にピークとして観察される箇所について、フィッティング後の積算曲線のピーク温度との温度差が 5 K 以下となることも併せて基準の 1 つとした。その結果、7 つのピークで分離した際にすべての放出曲線で上記の 2 つの基準を満たした。便宜上、7 つのピークに対して 1~7 までの通し番号を、低温側から順に付した。Fig. 3 (e), (f) より、昇温速度が 1.5 K/min の場合、7 つのピーク温度は低温からそれぞれ 516, 633, 685, 719, 740, 792, 835 K であった。また、Fig. 3 (b), (d) および (f) では、0.5 および 1.0 K/min の昇温速度での放出曲線において、620 K 付近でピークが明瞭に観察されたが、1.5 K/min の放出曲線では一見してピークが消滅したように見えた。これは 750 K 付近のピークと重なったためであり、ピークフィッティングの正確性を欠くためピーク 2, 3 は評価対象から除外することとした。またピーク 5, 6 についても同様の理由から評価対象から除外し、明瞭に放出ピークとして観察されたピーク 1, 4 および 7 について異なる昇温速度による結果から脱離エネルギーを求めた。

Kissinger プロットと線形回帰して得られた直線を Fig. 4 に示す。直線の傾きより求めた脱離エネルギーの値は、ピーク 1, 4, 7 のそれぞれで 24.0 ± 3.87 , 110.9 ± 14.3 , 169.6 ± 21.4 kJ/mol であった。

3.2 トラップサイト密度の定量評価

今回使用する試料について、すべてのトラップサイト密度を算出した。

各試料から得た XRD プロファイルをもとに転位密度を決定した。各試料について修正 Williamson-Hall 法を用い得られた K^2C と ΔK^2 との関係を Fig. 5 に示す。この際、半値幅の算出が不明瞭であったピークはプロットから取り除いた。図中の直線の傾きより転位密度を求めた。

各試料から取得した組織写真をもとに粒界の体積分率を決定した。例として結晶粒微細材 (標準材) および結晶粒粗大材の組織写真を Fig. 6 に示す。それぞれ平均結晶粒径は $330 \mu\text{m}$ および $660 \mu\text{m}$ であった。他の試料に関しても同様に平均結晶粒径を求め、粒界の体積分率として算出した。前節で説明した空孔濃度、分散粒子およびミクロポアの体積密度の測定方法により決定した各数値と合わせて、求めたすべての試料のトラップサイト密度をまとめて Table 1 に示す。

3.3 トラップサイト密度の違いによる水素放出挙動の変化

トラップサイト密度を変化させた試料より得られた水素放出曲線を比較することで、トラップサイトと水素放出ピークとを同定した。Fig. 7 にトラップサイト密度を変えた試料の水素放出曲線を条件ごとに 2 本重ねて示す。それぞれトラップサイト密度が高い場合は赤線、低い場合は青線で記し統一した。

(a) 空孔濃度

Fig. 7 (a) は低空孔濃度材と、空孔濃度を約 5×10^5 倍に増加させた高空孔濃度材から得られた水素放出曲線を示している。2 本の水素放出曲線を比較したところ、空孔濃度の差に応じたピークの差は見られなかった。榎本らは、空孔はトラップサイトの中でも比較的トラップエネルギーが高いことを明らかにしている¹⁷⁾。この報告は、空孔にトラップされていた水素の放出ピークは高温に位置することを示している。しかし、特に高温域において、2 本の水素放出曲線で明瞭な差が生じている様子は観察されなかった。この理由として、焼入れまま材に存在する過剰空孔が昇温過程の早期に消

Fig. 6 Optical micrographs of (a) fine-grained material (Fig. 1(a)) and (b) coarse-grained material (Fig. 1(d)).

Table 1 Summary of trap site density for each material.

Materials	Vacancy concentration, C_v (-)	Dislocation density, ρ_d (m^{-2})	GB fraction, F_{GB} (m^{-1})	Volume fraction of particles, V_f^{particle} (%)	Volume fraction of micro pore, V_f^{pore} (%)
(a) Standard	5.0×10^{-10}	5.8×10^{14}	9.6×10^3	0.003	1.5×10^{-2}
(b) Low vacancy concentration	5.0×10^{-10}	2.0×10^{15}	7.7×10^3	0.003	1.5×10^{-2}
(c) High dislocation density	$< 2.4 \times 10^{-3}$	8.1×10^{15}	9.0×10^3	0.003	1.5×10^{-2}
(d) Coarse grain size	5.0×10^{-10}	5.0×10^{15}	4.6×10^3	0.003	1.5×10^{-2}
(e) High particle density	5.0×10^{-10}	2.3×10^{15}	1.7×10^4	0.12	1.5×10^{-2}
(f) High porosity	5.0×10^{-10}	3.1×10^{15}	7.2×10^3	0.003	5.1×10^{-2}
(g) High vacancy concentration	2.6×10^{-4}	2.4×10^{15}	7.2×10^3	0.003	1.5×10^{-2}
(a') Standard' (Over aging)	5.0×10^{-10}	1.6×10^{15}	6.1×10^3	0.003	1.5×10^{-2}

Fig. 7 TDA curves for each sample compared to change the trap sites: (a) vacancy, (b) dislocation, (c) grain boundary, (d) particle, (e) micropore and (e) precipitate, at a heating rate of 1.5 K/min.

Table 2 Desorption energy of hydrogen at each trap site calculated by thermal desorption analysis data.

Peak No.	Peak Temp., T (K)	Trap site	Desorption energy, E_d (kJ/mol)
1	516	Unknown	24.0 ± 3.87
2 or 3	633 or 685	Particle	—
4	719	GB	110.9 ± 14.3
7	835	Micropore	169.6 ± 21.4

減することが考えられる。つまり、空孔から水素が脱離すると考えられる高温域に達するより早い段階で過剰空孔が消滅するため、水素放出曲線中にピークの変化として明瞭に観察できなかったものと考えられる。

(b) 転位

Fig. 7(b) は標準材と、転位密度を14倍増加させた高転位密度材に対し得られた水素放出曲線を示している。450～680 Kの広い範囲で高転位密度材の水素放出速度が速くなっている。高転位密度材は、Table 1に示されるように、転位密度と同時に空孔濃度も標準材に比べて最大で 5×10^6 倍程増加している。このことから、この温度域での水素放出速度の差は空孔もしくは転位にトラップされた水素に起因すると考えられる。前述のように、過剰空孔は昇温過程で早期に消滅

Fig. 8 TDA curves measured with terminating temperatures of 673, 723, 773 and 823 K and number density of micropores at each terminal temperatures.

Fig. 9 Change of number density and equivalent diameter of micropores by thermal desorption process.

し、ピークの変化として明瞭に現れないとすると、この温度範囲での水素放出曲線の変化は空孔によるものではないと考えられる。次いで、昇温中の転位密度の変化を考える。450～680 Kの温度域となるより以前にすでに回復が起こり、転位密度は昇温中に減少する。そのため、(a) 空孔の場合と同様に、昇温中にトラップサイト密度が減少し、ピークとして差が現れなかったと考えられる。

しかしながら、450～680 Kにおいて高転位密度材の水素放出速度が速くなっていることは明らかである。トラップサイト密度が高い場合には、そのトラップサイトへトラップされる水素量も多くなる。高転位密度材は、転位密度が標準材と比較し14倍高く、昇温前に転位にトラップされていた水素量も多くなる。試験開始から680 Kに至るまでには、昇温開始より約4hを要する。この間に、転位密度の減少が飽和しないと仮定すると、450～680 Kにおいても試料間での転位密度の大小関係は変わらない。つまりは、転位にトラップされた水素量の大小関係も変わらないと言える。この水素量の差が、水素放出速度の差を生じているものと考えられる。した

がって、ピークとしての変化は現れなかったものの、450～680 Kにおける水素放出速度の差は転位にトラップされていた水素によるものと推察される。

(c) 結晶粒界

Fig. 7(c) は標準材と、粒界分率を半分程度まで減少させた結晶粒粗大材から得られた水素放出曲線を示している。719 Kで粒界分率の高い標準材の水素放出速度が増加した。また、Fig. 7(d) に示されるように、標準材と、粒界分率が約1.8倍程度増加している高粒子密度材を用い得られた水素放出曲線の比較をした場合でも、同様に719 Kで粒界分率の差に応じ水素放出速度が増加した。以上の3種類の試料での放出曲線の比較より、粒界分率の増加に伴い719 Kのピークが高くなる傾向が見られ、このピークは粒界にトラップされた水素の脱離によるものであると結論づけた。また、これは分離したピークのうちピーク4と対応している。

(d) 分散粒子

Fig. 7(d) 中の拡大図より、高粒子密度材において650 Kでピークが出現している様子が観察された。標準材の分散粒子の体積分率は0.003%と非常に小さく、分散粒子から脱離した水素は他のピークが近くに存在すると重なり合いピークとして現れないことが予想される。分散粒子の体積分率が40倍に増加したことで、トラップしている水素濃度が十分に増加しピークとして明瞭に現れたものと考えられる。しかし、650 KはFig. 3で分離したピークのうちピーク2, 3のピーク温度域に相当する。ピーク2, 3は前述したようにピーク分離の精度が低く、ピーク温度も近いことから同定の対象から除外した。そこで、ここではピーク2, 3のいずれかが粒子から脱離した水素によるピークであると結論づけた。

(e) ミクロポア

Fig. 7(e) は標準材と、ミクロポアの体積分率を3.4倍増加させた高ミクロポア密度材から得られた水素放出曲線を示している。水素放出曲線を比較すると835 Kにおいて高ミクロポア材の水素放出速度が速くなっており、このピークはミクロポアにトラップされた水素の脱離に対応しているものと結論づけた。また、これは分離したピークのうちピーク7と対応している。

(f) 析出物

Fig. 7(f) は焼入れまま材(析出物：無)と標準材(析出物：有)に対し得られた水素放出曲線を示している。2本の水素放出曲線を比較したところ、ピークの変化は明瞭に観察されなかった。これは、(a) 空孔の場合と同様に、析出物が昇温中に変化するためであると考えられる。時効温度(393 K)以上で保持される時間が長く、析出物について界面構造の変化や粗大化が生じる。このように、昇温中に析出物自体が変化したため、ピークや析出物の有無に対応した変化として明瞭に観察できなかったと考えられる。

以上に基づき、Table 2に放出ピーク温度と対応するトラップサイト、脱離エネルギーを示す。ピーク1は対応するトラップサイトを同定することができなかったため、未知のままとした。

3.4 昇温中のトラップサイト変化

3.4.1 脱離エネルギー

今回求めた脱離エネルギーについて、これまでに報告されている値と比較した。Youngらは、ピークに対応するトラッ

プサイトを低温側から格子拡散、転位、空孔とし、それぞれの脱離エネルギーを15.3, 43.5, 84.8 kJ/molとしている⁶⁾。一方、Izumiらは低温側から空孔、転位、ポア／ブリストアに起因しているとし、対応する脱離エネルギーをそれぞれ20.0, 47.3, 76.3 kJ/molとしている⁷⁾。今回得られた脱離エネルギーの値は、いずれもIzumiらやYoungらの示した値と比べて数倍大きな値を示している。

海老原らは、TDAを用いて求められる脱離エネルギーの値は計算から得られる値と比べ大きくなることを示している²⁵⁾。これは、トラップサイトである転位などの欠陥の密度や形態が昇温中に変化し、Kissingerプロットが直線からずれるためであるとしている。このことから、昇温中のトラップサイトの変化が顕著なほど、求められる脱離エネルギーの値が大きくなると考えられる。Youngら、Izumiらの設定した昇温速度は、それぞれ2～10 K/min, 8～50 K/minである。この値と比較すると、今回設定した昇温速度は0.5～1.5 K/minと低く、昇温過程において試料が高温にさらされる時間が長くなる。それに伴い、転位の減少や再結晶、ミクロポアの増加といったトラップサイトの変化が顕著に現れ、脱離エネルギーが大きな値として求められたと考える。つまり、昇温過程で変化が容易なトラップサイトに対して、低い昇温速度でのTDAにより脱離エネルギーを求めることは、数倍というレベルでの過大評価を生じさせる。一方で、昇温速度をいくら高く設定してもトラップサイトの変化は避けられず、正確な脱離エネルギーを求めることは困難である。そのため、空孔など特に温度依存性の高いトラップサイトの脱離エネルギーは、第一原理計算などによるシミュレーションから求めることも有効であると考えられる。

3.4.2 ミクロポア

前述のように、TDAを用いて脱離エネルギーを求める場合、昇温過程のトラップサイトの変化が値に影響を及ぼす。そこで、昇温中の変化の観察が可能であり、水素放出ピークとして同定できたミクロポアについて、実際にX線トモグラフィーを援用し直接観察した。標準材に対し2.0 K/minの昇温速度で673, 723, 773, 823 Kを最終温度としたTDAの計測を行った。最終温度到達直後、試料を氷水中に急冷し、X線トモグラフィーを用い各最終温度での試料内のミクロポアの数密度を測定した。Fig. 8に水素放出曲線と最終温度でのミクロポアの数密度を併せて示す。この結果より、673 Kを超えるとミクロポアの顕著な増加が見られ、昇温中にミクロポアが変化する様子が実際に観察された。

昇温過程でのミクロポアの変化について詳細に評価する。各最終温度でのミクロポアの相当直径の分布をFig. 9に示す。その結果、723 K以上で2～5 μm のミクロポアが新しく現れることがわかる。併せて、5 μm 以上のミクロポアはほとんど増加せず、昇温過程においてミクロポアは新しく現れるが成長はほとんどしないことを示している。この際、昇温中にトラップサイトから脱離した水素がサブミクロン以下のミクロポアやナノボイドのような極微小の空隙へ多量に集積し成長することで、ミクロポアになったものと考えられる。この挙動のためには、トラップサイトから脱離した水素が試料内部に留まる必要がある。榎本らは、第一原理計算によりアルミニウム中において、T-siteでの水素分子の溶解熱と自由表面へのトラップエネルギーは、それぞれ0.68 eV, 0.45～0.6 eV

であることを明らかにしている¹⁷⁾。これは、トラップサイトから脱離した水素の挙動として、試料表面へトラップされることが試料内部で分子状水素として分離することが同程度生じると言い換えることができる。したがって、昇温過程においてトラップサイトから脱離した水素は、試料外への放出と試料内でのマイクロポアの形成という2種類の挙動を呈することを示している。

4. 結 言

Al-8%Zn-1%Mg モデル合金について、6種類のトラップサイトを変化させ、昇温脱離分析とX線トモグラフィーを援用しトラップサイトごとの水素脱離挙動を調査し、以下の結論を得た。

昇温脱離分析により得られた水素放出曲線に含まれる水素放出ピーク7つを識別した。いくつかのピークについて詳細に調査し、粒界およびマイクロポアに対応する水素放出ピークを同定し脱離エネルギーを求めた。これらの脱離エネルギーは、過去に報告された値と比べると数倍大きい値を示した。これは、昇温中のトラップサイトの変化に起因していると考えられる。

昇温過程でのマイクロポアの変化を観察したところ、673 K以上において2~5 μm のマイクロポアが新しく出現した。この現象は、他のトラップサイトから脱離した水素が、試料外への放出と試料内での再分配によるマイクロポアの形成という2種類の挙動を呈することによる。

昇温脱離分析を低い昇温速度で行う場合には、トラップサイトの生成、消滅および構造変化が生じ、計測結果に大きな影響を与えることが明らかとなった。

謝 辞

本研究は、科学技術振興機構研究成果展開事業産学共創基礎基盤研究プログラム「ヘテロ構造制御」による成果である。また、放射光実験は、SPRING-8の重点PU課題（2015A0076, 2015B0076）による。

参 考 文 献

- 1) 馬場義雄：軽金属, **24** (1974), 227-238.
- 2) 堀内 良, 朴 禱善：軽金属, **24** (1974), 458-466.
- 3) H. K. Birnbaum and P. Sofronis: Mater. Sci. Eng. A, **176** (1994), 191-202.
- 4) R. A. Oriani and P. H. Josephic: Acta Metall., **22** (1974), 1065-1074.
- 5) M. Seita, J. P. Hanson, S. Gradečak and M. J. Demkowicz: Nat. Commun., **6** (2015), 6164.
- 6) G. A. Young Jr. and J. R. Scully: Acta Mater., **46** (1998), 6337-6349.
- 7) T. Izumi and G. Itoh: Mater. Trans., **52** (2011), 130-134.
- 8) H. Suzuki, D. Kobayashi, N. Hanada, K. Takai and Y. Hagihara: Mater. Trans., **52** (2011), 1741-1747.
- 9) S. W. Smith and J. R. Scully: Metall. Mater. Trans. A, **31** (2000), 179-193.
- 10) K. Horikawa, H. Okada, H. Kobayashi and W. Urushihara: Mater. Trans., **50** (2009), 759-764.
- 11) K. Takai, J. Seki and Y. Homma: Mater. Trans., **36** (1995), 1134-1139.
- 12) M. Nagumo, K. Takai and N. Okuda: J. Alloys Compd., **293** (1999), 310-316.
- 13) M. Koyama, A. Bashir, M. Rohwerder, S. V. Merzlikin, E. Akiyama, K. Tsuzaki and D. Raabe: J. Electrochem. Soc., **162** (2015), C638-C647.
- 14) M. S. Bhuiyan, H. Toda, Z. Peng, S. Hang, K. Horikawa, K. Uesugi, A. Takeuchi, N. Sakaguchi and Y. Watanabe: Mater. Sci. Eng. A, **655** (2016), 221-228.
- 15) M. S. Bhuiyan, Y. Tada, H. Toda, S. Hang, K. Uesugi, A. Takeuchi, N. Sakaguchi and Y. Watanabe: Int. J. Fract., **200** (2016), 13-29.
- 16) H. E. Kissinger: Anal. Chem., **29** (1957), 1702-1706.
- 17) 榎本龍博, 松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸：材料, **59** (2010), 596-603.
- 18) M. Militzer, W. P. Sun and J. J. Jonas: Acta Metall. Mater., **42** (1994), 133-141.
- 19) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 坂野茂治：軽金属, **27** (1977), 525-533.
- 20) T. Ungár and A. Borbély: Appl. Phys. Lett., **69** (1996), 3173-3175.
- 21) T. Ungár and G. Tichy: Phys. Status Solidi A, **171** (1999), 425-434.
- 22) W. Woo, T. Ungár, Z. Feng, E. Kenik and B. Clausen: Metall. Mater. Trans. A, **41** (2010), 1210-1216.
- 23) T. Ungár, J. Gubicza, G. Ribárik and A. Borbély: J. Appl. Cryst., **34** (2001), 298-310.
- 24) W. E. Lorensen and H. E. Cline: Comput. Graph., **21** (1987), 163-169.
- 25) 海老原健一, 山口正剛, 都留智仁, 板倉充洋：軽金属, **68** (2018), 596-602.