7075系アルミニウム合金の水素脆性*

大西 忠一**・東 健司**

桜井 重宏***・中谷 義三**

Hydrogen embrittlement of 7075 series aluminum alloys*

UDC: 669.715'5'721'3'26-12:620.194

Tadakazu OHNISHI**, Kenji HIGASHI**

Shigehiro SAKURAI*** and Yoshizo NAKATANI**

Hydrogen embrittlement of 7075, 7175 and 7475 alloys was investigated by a tensile test of cathodically charged specimens. Hydrogen permeation behaviors for these alloys are similar to each other and are characterized by an increase only in a region of under-aging states. Embrittlement is shown in a similar aging region and is proportional to a permeated hydrogen content, although it is merely shown for a very thin plate specimen because permeation is limited to a surface layer within a depth of a few microns. However, some differences in embrittling degree are found among these alloys. That is, embrittlement of 7075 alloy is prominent, while that of 7475 alloy is negligible. This discrepancy is attributed to a difference in distribution of inclusions related to the impurity contents. Dependences of embrittlement to strain rate and temperature were also examined.

(Received November 28, 1982)

1. 緒 言

アルミニウムとその合金は水素雰囲気の影響をあまり受けて、通常目立つた脆化は示さない。しかし、応力腐食割れのような特定の環境破壊現象においては、外界から侵入した水素あるいは内部で拡散集積した水素による局部脆化の重要性が最近広く認識されるようになってきている^{1)~3)}。筆者らもすでに Al-Mg 系合金を素材に種々の検討を試み、この系の合金の応力腐食割れは腐食とそれに伴って発生した水素による局部脆化とによって進展することを明らかにした^{4)~8)}。こうした水素の関与は広く一般性を有するものと推測されるが、個々の合金系における水素脆性の詳細やその環境破壊に対する寄与についての研究はまだ不十分で、不明確な点も多く残されている。

7075系合金についての現状も同様で、水素脆性の発現や環境破壊との相関性についての指摘は多くあるが、なお充分とはいえない。しかし、これを明らかにすることは水素の果たす役割を知るうえでも非常に重要であると考えられる。本報では、実用7075合金に水素を強制添

加した場合の水素脆性挙動について主として述べるが、この合金の破壊靱性および環境破壊抵抗性を改善するため不純物規制を厳しくすることで開発された7175, 7475合金についても併せて試験した。

2. 実験方法

供試材は3mm厚で入手した7075, 7175および7475合金板材であり、その化学組成は Table 1 に示している。時効測定、組織観察、水素浸透試験および水素量分析などは入手材に所定の熱処理を施して後に行った。水素脆性試験は、後述するように板厚を極めて薄くしないと明白には把握できないので、0.1mm厚まで圧延したものを主として用いた。試験片に施す熱処理は470℃、1時間の溶体化処理後、120℃での時効としたが、この温度で過時効状態とするには長時間を要するので、これに代わるものとして120℃、13時間の時効後、180℃、7時間時効の二段時効を採用した。試験片への水素添加は陰極電解法によって行い、所定の熱処理後、1g/lのNa₂HAsO₄・7H₂Oを添加した2N-H₂SO₄水溶液の中で白金を陽極に20℃、30分間、5mA/cm²の一定条件下で電解した。予

* 軽金属学会第61回秋期大会 (56-11) にて一部発表した。

** 大阪府立大学工学部 (堺市)。Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture, (Sakai).

*** 大阪府立大学大学院 (堺市)。Graduate School, University of Osaka Prefecture. (Sakai).

Table 1 Chemical compositions of as-received specimens.

alloy	Chemical composition (wt%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
7075	0.08	0.17	1.55	0.03	2.49	0.21	5.53	0.04	bal
7175	0.098	0.093	1.42	0.002	2.54	0.19	5.84	0.009	bal
7475	0.052	0.092	1.40	0.009	2.34	0.20	5.45	0.039	bal

備実験によればこの条件で水素の浸透は飽和に達している。水素量の分析は430℃、1時間加熱の抽出条件による真空固体加熱抽出法によった。各試料の水素脆化の程度は引張試験によって得られる抗張力、伸びの低下で評価することとし、LT方向に採取した平行部幅6mm、長さ15mmの引張試験片をインストロン試験機を用いて試験した。

3. 実験結果および考察

3.1 水素の浸透

7075, 7175および7475合金を470℃、1時間溶体化処理後、120℃で時効した場合の時効硬化挙動と、各時効状態で水素を電解チャージした時の水素浸透挙動とをFig. 1, Fig. 2およびFig. 3に示す。ただし、過時効状態は二段時効材で代表させている。各合金の時効硬化挙動は類似しており、約10時間程度の時効から硬化は飽和傾向を示す。到達最高硬度は7075と7175合金で $H_v=200$ 程度、7475合金はやや低く180程度である。

各合金に含まれている初期水素量は熱処理の影響をほとんど受けず、7075合金で0.21 cc/100 g、7175合金で0.20 cc/100 g、7475合金では0.16 cc/100 g程度である。アルミニウム合金中に含まれる水素量は合金組成や製造条件の影響を受け、さらには分析上の問題が現在なお充分には解決されていないこともあって、必ずしもはつきりとはしていないが、最近では展伸用実用合金について0.2 cc/100 g程度の値が多く報告されている^{92~113}。本実験で得られた値はこれらとよく一致している。各時効状態の試料に水素を電解チャージした場合の水素浸透挙動もまた3種の合金でほとんど差はない。水素の浸透は時効状態によって異なる。0.1時間以下の短時間時効および最大硬度状態から過時効側にかけては約0.10 cc/100 g程度の水素が浸透するだけであるが、1時間時効付近を中心とするある範囲の亜時効状態において浸透量が増す。最大浸透量は1時間時効材の約0.16 cc/100 gであり、3種の合金ともほぼ同じである。本実験では各合金のマイクロ組織についての詳細な検討は行っていない。し

Fig. 1 Effect of aging time at 120°C on Vickers hardness and hydrogen solubility of 7075 alloy. Hydrogen charging was carried out at 5 mA/cm² for 30 min. The over-aging state (T7) is represented by two-step aging (120°C×13 hr+180°C×7 hr).

Fig. 2 Effect of aging time at 120°C on Vickers hardness and hydrogen solubility of 7175 alloy. Hydrogen charging was carried out at 5 mA/cm² for 30 min. The over-aging state (T7) is represented by two-step aging (120°C×13 hr+180°C×7 hr).

Fig. 3 Effect of aging time at 120°C on Vickers hardness and hydrogen solubility of 7475 alloy. Hydrogen charging was carried out at 5 mA/cm² for 30 min. The over-aging state (T7) is represented by two-step aging (120°C × 13 hr + 180°C × 7 hr).

かし、この合金系の析出過程は通常 G. P. ゾーン→ η' → η の順とされ、120°C程度の温度では初期に G. P. ゾーンが、次いでこれを核に η' が形成され、最大の時効硬化は G. P. ゾーンと η' の共存状態で達せられるとされている^{9),12)}。実際の析出過程はもつと複雑で合金系によつて異なるともいわれるが¹³⁾、いずれにしても水素の最大浸透が1時間程度の短時間時効状態に対応することは、ミクロ組織的にみれば G. P. ゾーンの形成と成長とに強く影響されていることを示唆しているものといえる。この点に関してはなお詳細な検討が必要である。

ところで、こうした水素浸透は試料の表面層に限られ、濃度こう配をもっていることが分かっている^{14),15)}。この様子はX線回折法を用いて調べることができるので¹⁵⁾、7075合金の1時間時効材について検討した。水素は侵入型に浸透固溶すると考えられているから、水素の浸透により母格子は膨脹し格子歪は増す。これは通常格子定数の増加と母格子回折線半価幅の増大をもたらす。

Fig. 4 は水素チャージした試料の表面層を電解研磨により徐々に落としていった場合の、Al (422) 回折線より計算した格子定数と半価幅比の変化を示している。水素の浸透による格子の膨脹と格子歪の増加、および表面層を除去することによる回復の様相が分かる。X線の浸透深さなどに起因した検出精度の問題はあるが、この変化曲線に対応した水素濃度分布をとっていると仮定すると、水素の浸透は約 5 μ 以下の表面層に限られ、表面ほど高

濃度に浸透している。試料全体としての平均浸透量が Fig. 1 に示したように 0.16 cc/100 g であるとすれば、単純計算では最表面層の水素濃度は約 100 cc/100 g にも達している。

3.2 水素浸透による脆化

表面層に限られるとはいえ電解チャージによつてかなりの水素が浸透するので、これによる合金の脆化が当然予測される。種々の厚さをもつ7075合金1時間時効材について、水素チャージによる引張性質の変化を **Fig. 5** に示す。板厚が0.4 mm 以上の場合には水素をチャージしても引張性質の変化はほとんどないが、これ以下では板厚が薄くなるほど抗張力と伸びが減少し明瞭な水素脆

Fig. 4 Relation between lattice constant and half-width ratio and distance from surface of hydrogen charged 7075 specimen aged at 120°C for 1 hour. The values were measured from the Al (422) X-ray diffraction line.

Fig. 5 Effect of specimen's thickness on tensile properties of hydrogen un-charged and charged 7075 alloys aged at 120°C for 1 hour.

Photo 1 Tensile failed surfaces of hydrogen un-charged 7075 specimen (a) and charged one (b). They were aged at 120°C for 1 hour, hydrogen charged and tensile failed.

性を示す。**Photo 1**は0.1 mm 厚の試片の引張破断面を示している。水素をチャージしない場合には大きな表面くびれを伴ったディンプル破断を呈するのに対し、水素をチャージすると表面くびれはほとんど示さず、表面層では粒界割れが認められるようになる。このように薄板では抗張力や伸びの減少、あるいは粒界割れの発生といった水素脆性の特徴が現れる。板厚が増すにつれてこの特徴が認めにくくなるのは、水素の浸透が表面層に限られるためマクロ的な引張性質に対するその相対的寄与が板厚の増加とともに減少するからであると考えられる。そこで、以後の検討は0.1 mm 厚の試料を用いて行った。

7075, 7175および7475合金の引張性質に対する水素添加の影響は **Fig. 6**, **Fig. 7** および **Fig. 8** に示す。水素チャージの影響は抗張力と伸びに現れ、耐力は変化しない。これは水素脆性の特徴である。水素脆性の発生は時効状態によつて異なる。7075合金の場合、0.1 時間以下の短時間時効および過時効状態では脆化が認められず、1 時間時効状態を最大として亜時効状態でのみ脆化が認められる。これを **Fig. 1** に示した水素浸透量の変化と対応させると、脆化の発生は水素浸透の多い領域に対応しており、その程度もほぼ浸透量に比例していることが分かる。しかし、脆化の認められない時効領域においても0.1 cc/100 g 程度の水素浸透があることは **Fig. 1** に示したとおりであるが、その影響は引張性質に現れていない。これは、筆者らがすでに応力腐食割れについて認めたように⁹⁾、引張性質のようなマクロ的性質に影響する水素濃度に一定の臨界値が存在することを示すものかもしれない。

Fig. 6 Effect of hydrogen charging on the tensile properties of 7075 alloy in thickness of 0.1 mm. Hydrogen charging was carried out at 5 mA/cm² for 30 min. The over-aging state is represented by two-step aging. The tensile speed is 0.05 mm/min.

Fig. 7 Effect of hydrogen charging on tensile properties of 7175 alloy in thickness of 0.1 mm. Hydrogen charging was carried out at 5 mA/cm² for 30 min. The over-aging state is represented by two-step aging. The tensile speed is 0.05 mm/min.

Fig. 8 Effect of hydrogen charging on tensile properties of 7475 alloy in thickness of 0.1 mm. Hydrogen charging was carried out at 5 mA/cm² for 30 min. The over-aging state is represented by the two-step aging. The tensile speed is 0.05 mm/min.

7175合金の引張性質に対する水素チャージの影響は7075合金に対するそれと類似しており、やはり亜時効状態でのみ脆化が認められる。脆化の程度は7075合金に比べてかなり少ない。Fig. 1とFig. 2を比較すれば分かるように、浸透する水素量にほとんど差がないのに脆化の程度がかなり異なるのは、微小な合金組成の差異がかなり敏感に影響しているものと考えられる。これは7475合金の挙動をみるとより明瞭となる。7475合金の場合にもほぼ同程度の水素浸透を生じるが (Fig. 3), 全時効範囲にわたって脆化はまったく認められない。

3種の合金間の組成上の主たる相違はFe, Siをはじめとする不純物量の違いであり、7175や7475合金が純度を高めることで靱性改善を図られていることはよく知られている。破壊靱性値CTODの(Fe+Si)量に対する

変化はFig. 9に示している*)。CTODと(Fe+Si)量との間のよい相関性が認められ、(Fe+Si)量が減少するほどCTODは大きくなっている。この効果は一般にミクロボイドの核となるFe, Si系不溶性介在物の減少に結び付けられ、この減少がき裂の発生伝播に対する抵抗性の増大をもたらすと考えられている^{16), 17)}。介在物の分布状態はPhoto 2に、その特性値はTable 2に示しているが、(Fe+Si)量の減少は介在物の体積分率の減少

Fig. 9 Relation between embrittlement ratio and CTOD_c value and (Fe+Si) content of specimens. The ratio is shown by the decreasing ratio of ultimate tensile strength. CTOD_c value was measured from the stretched zone of three point bending specimen.

Table 2 Distribution characteristics of inclusions. Only inclusions 1 μ or more in size on the surface in the LT direction were measured.

alloy	Fe+Si content (%)	inclusions		
		volume fraction (%)	average spacing (μ)	av. particle size (μ)
7075	0.25	1.47	10.1	5.3
7175	0.191	0.75	12.6	4.8
7475	0.144	0.16	16.0	3.4

Photo 2 Features of the distribution of inclusions for three alloys. (×580)

*) CTOD 値は同組成の 60 mm 厚板より採取した 3 点曲げ試験片によるストレッチゾーン測定より得た。

と粒子間隔の増大をもたらしている。水素脆性は Photo 1 に示したように粒界割れの発生をその一特徴としてはいるが、き裂の発生伝播を基本とすることはもちろんで、こうした介在物様相の変化は水素脆性に対しても同様な役割りを果たすことが考えられる。各合金の120°C、1時間時効材についての水素脆化率（抗張力の低下率）の（Fe+Si）量に対する変化は Fig. 9 にともに示している。明らかに CTOD 値と同様の（Fe+Si）量に対するよい依存性が認められる。水素脆化は介在物や析出物、あるいは粒界面のような水素の優先浸透場所におけるマイクロバイド発生の容易さを大きな要因としているから⁷⁾、（Fe+Si）量の減少に伴う介在物の減少はバイド核を減らすことで水素脆性に有効な寄与を果たしていると考えられる。

水素をチャージして脆化した試料を再熱処理し、浸透した水素を放出させた時の結果を Table 3 に示す。再熱処理によって合金の時効特性は若干変化するが、単に熱処理だけを繰り返したものに比較すれば、水素の放出により引張性質が完全に回復していることが分かる。この事実は水素チャージによって生じた脆化が浸透固溶した水素に起因するもので、引張性質に影響するような欠陥の発生残留によるものではないことを示している。

3.3 歪速度依存性と温度依存性

水素脆性には歪速度と温度に対する依存性の認められることはよく知られている^{18), 19)}。これらは水素の拡散速度と転位の運動速度との相対的關係として説明されるのが普通である。すなわち、水素の拡散速度に比べて転位の運動速度が速過ぎると転位の移動に水素の移動が追従できず、脆性の発生に必要な水素の輸送と蓄積が不足し、一方、運動速度が遅過ぎると転位まわりに形成される水素雰囲気は熱的に許容される平衡濃度となる。したがって、水素脆性の一般的挙動としては歪速度が遅いほど脆性は著しく、また、ある温度で最大脆性を示すこと

となる。

7075合金1時間時効材についての水素脆性の歪速度依存性は Fig. 10 に、温度依存性は Fig. 11 に示している。ともに明瞭な依存性が認められ、歪速度が遅いほど脆性は著しく、室温以下においては温度低下とともに脆性は減少している。室温以上の温度については試験していないが、水素脆性は室温付近で最大脆性の認められることが多く^{18), 19)}、また Table 3 に示したように再熱処理によって回復することからも、ある温度で脆性が最大となることは明らかである。こうした挙動は従来からの結果とよく一致しており、水素の拡散速度と転位の運動速度との相対的關係による一般的説明がこの場合にも適用できると考えられる。

Fig. 10 Strain rate dependence of hydrogen embrittlement of 7075 alloy 0.1 mm in thickness aged at 120°C for 1 hour. Hydrogen is cathodically charged at 5 mA/cm² for 30 min. Tested at room temperature.

Table 3 Effect of re-heat-treatment on hydrogen embrittlement of 7075 alloy 0.1 mm in thickness.

treatment*1)	tensile properties*2)			hydrogen solubility (cc/100 g)
	U.T.S. (kg/mm ²)	0.2% P.S. (kg/mm ²)	E. (%)	
SHT+AA	47.5	32.1	13.0	0.21
SHT+AA+HC	40.8	32.9	4.2	0.37
SHT+AA+HC+AR	42.6	32.0	9.9	0.25
SHT+AA+HC+SHT+AA	44.9	32.7	12.8	0.20
SHT+AA+SHT+AA	45.0	33.3	13.2	0.22

*1) SHT : solution heat treatment at 470°C for 1 hour

AA : aging at 120°C for 1 hour

HC : hydrogen charging at 5 mA/cm² for 30 min

AR : aging at room temperature for 240 hours

*2) tested at room temperature with tensile speed of 0.05 mm/min

Fig. 11 Temperature dependence of hydrogen embrittlement of 7075 alloy aged at 120°C for 1 hour, 0.1 mm in thickness. Hydrogen is cathodically charged at 5 mA/cm² for 30 min. The tensile speed is 0.05 mm/min.

4. 結 論

7075系アルミニウム合金に電解チャージによつて水素を添加した場合の脆化挙動について検討した。得られた結果は次のようである。

1) 7075, 7175および7475合金に含まれる初期水素量は時効の影響をほとんど受けず、それぞれ0.21, 0.20および0.16 cc/100 g 程度である。水素をチャージした時の浸透量は時効状態によつて異なり、亜時効状態でのみ浸透量が増加して、120°C時効では各合金とも約1時間の時効状態で最大となる。

2) 水素の浸透は試料の表面層数 μ の範囲に限られている。

3) 引張性質に現れる水素脆性は0.4 mm 以下の薄板にしないと認められない。脆性の程度は水素浸透量にほぼ比例しており、粒界割れを生じる。

4) 脆性の発生は合金間格差が大きく、7075合金の脆化は大きい、7475合金では水素浸透量がほぼ同じであるにもかかわらずほとんど脆性を示さない。これは Fe,

Si を中心とする不純物量の規制がマイクロボイド発生を抑制し、脆化に対しても有効に働くものと考えられる。

5) 脆化は水素の浸透固溶によるもので、浸透した水素を放出させると回復する。また、脆性には歪速度依存性と温度依存性が認められる。

終りに、本実験は軽金属学会研究委員会、材料物性部会における共同研究試料を用いて行われたものであり、また経費の一部は軽金属奨学会からの援助によるものであることを付記し、関係各位に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) M. O. Speidel: *Hydrogen in Metals*, Proc. Intern. Conf., ASM, (1974), 249.
- 2) R. J. Gest and A. R. Troiano: *Corrosion*, **30** (1975), 274.
- 3) A. W. Thompson and I. M. Bernstein: *Advances in Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, **7** (1980), 53.
- 4) 大西, 原, 毛利, 中谷: 軽金属, **27** (1977), 473.
- 5) 大西, 中谷: 軽金属, **28** (1978), 123.
- 6) 大西, 東, 井上, 中谷: 軽金属, **30** (1980), 263.
- 7) 東, 大西, 中谷, 岡林: 軽金属, **30** (1980), 551.
- 8) 東, 大西, 中谷, 岡林: 軽金属, **31** (1981), 386.
- 9) 後藤, 細谷, 大高: 日本金属学会誌, **29** (1965), 876.
- 10) 今林: 軽金属, **23** (1973), 38.
- 11) M. Peter: *Hydrogen in Metals*, Proc. 2nd. Intern. Cong., Pergamon Press, (1978), 1F10.
- 12) A. Kelly and R. B. Nicholson: *Progress in Materials Science*, Pergamon Press, **10** (1963), 151.
- 13) 鈴木, 菅野, 浅見: 軽金属, **22** (1972), 661.
- 14) H. Leidheiser, Jr. and N. Das: *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975), 640.
- 15) 大西, 原, 中谷: 軽金属, **27** (1977), 367.
- 16) G. H. Hahn and A. R. Rosenfield: *Met. Trans.*, **6A** (1975), 653.
- 17) 岸, 大平: 軽金属, **31** (1981), 628.
- 18) B. A. Graville, R. G. Baker and F. Watkinson: *Br. Weld. J.*, **14** (1967), 337.
- 19) 大西, 東, 井上, 中谷: 日本金属学会誌, **45** (1981), 972.