研究論文

Al-Li 系合金の水素脆性

青木 繁*・新家 光雄**・小林 俊郎**

Hydrogen embrittlement of Al-Li alloys

Shigeru AOKI*, Mitsuo NIINOMI**
and Toshiro KOBAYASHI**

Hydrogen embrittlement of Al-Li-Cu-Mg-Zr alloys hydrogenated by cathodic charging was investigated using a three point bending test at various strain rates and temperatures. Embrittlement was observed together with planner slipped fracture surface by short time hydrogenation. The marked embrittlement was observed at a certain strain rate and temperature range. The lattice constant was found to be maximum at the region about 0.1 mm inside from the specimen side surface just after hydrogenation, where the hydrogen concentration was taken to be maximum. The amount of hydrides on the specimen surface seemed to increase by hydrogenation. The variations of hydrogen embrittlement zone (HEZ) ratio with crosshead speed and temperature were similar to those of the reduction ratio of total absorbed energy (r_t) with crosshead speed and temperature.

Keywords: Al-Li alloy, hydrogen embrittlement, hydride, hydrogen embrittlement zone, strain rate

(Received April 24, 1990)

1. 緒 言

Al-Li 合金は、低比重、高弾性率を有するため航空機あるいは低温構造用材料として用途の拡大が期待され、この合金に関するさまざまな方面からの研究が各国で積極的に行われている。本系合金の力学的性質に注目した場合、特に靱性に問題が残されているといえよう。すなわち本系合金は、2000あるいは7000系などの他の高力アルミニウム合金に比べ靱性が低く、さらなる強靱化が必要とされている。この低靱性の原因としては、

(1) Li 地金中に含まれる不純物元素¹⁾および製造工程中に吸収される水素による粒界脆化 (水素脆化)²⁾

(2) 粗大な平面すべりに関連する粒界破壊³⁾などが考えられており、特に時効処理では後者が優先的であると考えられている¹⁾。この場合、粗大な平面すべりによる転位の移動によって整合 δ' (Al_3Li) 相がせん断され、粒界-すべり帯境界で応力集中が生じたり、あるいは非整合 δ (AlLi) 安定相の粒界析出に伴う PFZ での優先変形が生じる、などの変形機構によって粒界

破壊傾向が促進されると考えられる。しかし、上述の Al-Li 系合金の低靱性の原因として考えられている事項の中で、水素脆化に関する報告例はきわめて少ない^{5)~7)}。今後、水素雰囲気中で本系合金が使用される状況も考えられ、本系合金の水素脆化に関する検討はきわめて重要と思われる。

一方、アルミニウム合金の水素脆化にはひずみ速度および温度依存性が存在するとする報告がある^{8)~11)}。本系合金の水素脆化についてもそれらが存在すると考えられるが、その詳細についてはいまだに不明瞭である。そこで本研究では、Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金 (8090) の V 切欠き付試験片に陰極電解法¹²⁾により水素を添加した後、種々のひずみ速度および温度下での靱性評価試験を行い、水素脆化挙動について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材および水素添加

供試材は、Table 1 に化学組成を示すほぼ同組成の 2 種類の Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金の熱間圧延板 (板厚 6

* 豊橋技術科学大学大学院 (豊橋市)。Graduate School of Toyohashi University of Technology (Toyohashi-shi, Aichi).

** 豊橋技術科学大学 (豊橋市)。Toyohashi University of Technology (Toyohashi-shi, Aichi).

Table 1 Chemical compositions of materials used (mass%)

Materials	Li	Cu	Mg	Zr	Na	H ₂ (cc/100 g)
Alloy I	2.54	1.12	0.70	0.12	0.0059	0.40
Alloy II	2.54	1.09	0.70	0.12	0.0076	0.40

Fig. 1 Geometry of specimen in mm. Cut off the grip after charging.

mm)である。供試材の初期水素量は、両者共に0.4 cc/100 gである。これらの供試材にT6処理(773 K×1.8 ksの溶体化処理後463 K×36 ksの時効)を施した後、長手方向が圧延方向になるように、Fig. 1に形状を示すV切欠き付試験片を切出した。

表面状態を統一するために#1200のエメリー紙により試験片表面を研磨した。その後、取付けつかみ部の長さを10 mmにして、試験片を陰極に、白金線を陽極に取付けて313 Kに保持した2N-H₂SO₄溶液にて、電流密度50 A/m²一定として所定時間電解した。この操作により試験片に水素添加がなされる。なお、2N-H₂SO₄溶液中には、水素添加促進剤としてNa₂HAsO₄・7H₂Oを1 kg/m³添加した。水素添加後、Fig. 1に示した点線の位置で切断し試験片の長さを55 mmとした。

水素量の測定用には、厚さ2 mm、幅10 mm、長さ20 mmの試料をAlloy Iより切出して用いた。この試片に、V切欠き付試験片の場合と同一の電流密度にて0.3および0.6 ksの各電解時間で水素添加した。次いで、金属中酸素・窒素・水素分析装置(EMGA-1300型)を用いガスクロマトグラフィ法により、試片全体の平均水素量を測定した。なお、添加直後および所定時間室温空气中放置後の試片につき測定している。

2.2 水素脆化挙動の評価

水素添加時間と水素脆化挙動との関係を簡便に調査するために、Alloy Iから作製した試験片につき0.3, 0.9,

1.8および3.6 ksの各時間電解水素添加を行い、室温で容量14.7 Jの計装化シャルピー試験機を用い、ハンマー速度2.27 m/sにて衝撃試験¹³⁾を行った。

水素脆化挙動のひずみ速度および温度依存性の評価には、Alloy IおよびAlloy IIから加工した試験片を用いた。インストロン型引張試験機を用いた3点曲げ試験で、ひずみ速度依存性の評価では $8.3 \times 10^{-7} \sim 8.3 \times 10^{-4}$ m/sの間のクロスヘッド速度にて、温度依存性の評価ではクロスヘッド速度を 8.3×10^{-5} m/sと一定にし、173~353 Kの間の各温度にて一定期間(0.3 ks)水素添加した試験片につき行った。得られた荷重-変位曲線から次に示す各靱性および強度特性値の減少率を評価した。すなわち、公称き裂発生エネルギー減少率 r_i 、公称き裂伝播エネルギー減少率 r_p 、全吸収エネルギー減少率 r_t および最大荷重(破壊荷重)減少率 r_f である。

$$r_i = \frac{E_{i0} - E_i}{E_{i0}} \times 100 (\%) \quad (1)$$

$$r_p = \frac{E_{p0} - E_p}{E_{p0}} \times 100 (\%) \quad (2)$$

$$r_t = \frac{E_{t0} - E_t}{E_{t0}} \times 100 (\%) \quad (3)$$

$$r_f = \frac{P_{m0} - P_m}{P_{m0}} \times 100 (\%) \quad (4)$$

E_{i0} : 水素無添加試験片の公称き裂発生エネルギー(最大荷重点までの荷重-変位曲線下の面積)

E_i : 水素添加試験片の公称き裂発生エネルギー

E_{p0} : 水素無添加試験片の公称き裂伝播エネルギー(最大荷重点後の荷重-変位曲線下の面積)

E_p : 水素添加試験片の公称き裂伝播エネルギー

E_{t0} : 水素無添加試験片の全吸収エネルギー($E_{t0} = E_{i0} + E_{p0}$)

E_t : 水素添加試験片の全吸収エネルギー($E_t = E_i + E_p$)

P_{m0} : 水素無添加試験片の最大荷重値

P_m : 水素添加試験片の最大荷重値

なお、荷重点変位の検出にはクリップゲージを用いた。また、173および223 Kでの試験は、試験片を各温度に設定した(液体窒素+イソペンタン)混合液中に0.6 ks浸漬保持した後取出し、速やかに試験機に設置して行った。353 Kの試験は、この温度に保持された電気炉中にて行った。

格子定数の測定および形成相の同定のため、0.3 ks水素添加を行った試料について、#1200エメリー紙により順次研磨し、表面から各位置でのAl(311)のX線回折ピークに基づき格子定数を測定した。併せて水素無添加および0.3 ks, 0.6 ks水素を添加した試片につき、水素添加直後にX線回折により試片表面の析出化合物相などを同定した。

靱性試験後の各試料については、走査型電子顕微鏡を用いて破面観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 水素添加時間の影響および水素量の分析

Fig. 2 に計装化シャルピー衝撃試験により評価した、全吸収エネルギー減少率(r_t)と水素添加時間との関係を示す。 r_t は、0.3 ks の水素添加時間では約 6 % であり、0.9 ks の水素添加時間ではほぼ飽和値に近い値を示している。Fig. 3 に各添加時間におけるこの場合の各試験片のノッチからき裂伝播方向へ 2 mm 行った位置での、試験片側面近傍での破面を示す。Fig. 3(a) の水素無添加材の破面では、広範囲を占めるディンプル破面とすべり模様を伴った平滑な破面が観察されるが、Fig. 3(b) の 0.3 ks 水素添加材の破面ではすべり模様を伴った平滑な破面の割合が増大している。水素添加時間を 0.9 ks (Fig. 3(c)), 1.8 ks (Fig. 3(d)), 3.6 ks (Fig. 3(e)) と長くするに従い、平滑破面上にみられるすべり模様はより不明瞭となる。このことより、水素添加時間が長くなるにつれ、すべり面内での破壊が起こりやすくなると共に、本合金の靱性がより低下していくと考えられる。

この場合、脆化率は比較的短時間の水素添加で飽和するが、破面はそれより広範囲で変化する傾向にある。これは、ミクロな脆化傾向(破面の変化)がマクロな脆化傾向(脆化率)に反映されない結果と思われるが今後の検討課題と考えている。

一般に、陰極電解法で固溶させた水素の浸透プロセスは可逆的であるといわれており¹⁴⁾、水素添加から試験終了までの時間に、試験片表面から水素の散逸することが考えられる。そこで、0.3 および 0.6 ks 水素添加した試験片の添加直後から、種々の時間室温空气中に放置したときの試験片内水素量の変化をガスクロマトグラフィ法により分析した結果を Fig. 4 に示す。添加時間の長い

Fig. 2 Effect of hydrogenation time on reduction ratio of total absorbed energy (r_t) in instrumented Charpy impact tests.

Fig. 3 Typical fractographs of (a) unhydrogenated (b) 0.3 ks, (c) 0.9 ks, (d) 1.8 ks and (e) 3.6 ks hydrogenated specimens. Fractographs reveal areas at 2 mm under the notch in the edge of specimens.

Fig. 4 Relationship between hydrogen content in specimen and leaving time in air at room temperature after hydrogenation.

方が多量の水素を吸収するが、短時間の空气中放置で水素量が著しく低下する。いずれの添加時間でも、ある放置時間以上になると水素量の低下はほとんど認められな

Fig. 5 Effects of crosshead speed (a) and temperature (b) on reduction ratio of each absorbed energy (r_i , r_p and r_t) and maximum load (r_f) in hydrogenated specimens for 0.3 ks.

くなり、両添加時間でほぼ同じ水素含有量に落ち着くが、添加時間が短い場合の方が一定値に落ち着くのが早い。そこで、水素添加後試験片を室温空气中に放置しても、水素量あまり変化しない0.3 ksの水素添加時間を本合金の水素脆化のひずみ速度および温度依存性を調べる場合の試験片への水素添加時間と決定した。

3.2 水素脆化挙動のひずみ速度および温度依存性

Fig. 5に、0.3 ks水素添加した試験片での室温における各吸収エネルギー減少率 (r_i , r_p , r_t) および最大荷重減少率 (r_f) とひずみ速度 (Fig. 5(a)) との関係および試験温度 (Fig. 5(b)) との関係を示す。この場合、ひずみ速度はクロスヘッド速度を用いて表している。

r_i 値は、クロスヘッド速度が 10^{-6} m/s 近傍では著しく小さいが、クロスヘッド速度が 10^{-5} ~ 10^{-4} m/s 近傍になると急増し、最大値をとる。さらにクロスヘッド速度が増加すると r_i 値は減少する傾向を示し、クロスヘッド速度が 10^{-3} m/s ではほぼクロスヘッド速度が 10^{-6} m/s 近傍での値と同じ程度の大きさへと減少している。公称き裂伝播エネルギーの減少率である r_p 値のクロスヘッド速度に対する傾向は、 r_i 値の場合と類似している

が、 r_p 値が最大値を示すクロスヘッド速度が r_i 値が最大値をとる場合に比べ大きくなり、 10^{-4} m/s となっている。また、低クロスヘッド速度 (10^{-6} m/s 近傍) および高クロスヘッド速度 (10^{-3} m/s 近傍) では、 r_i 値に比べ r_p 値の方が大きくなっており、このクロスヘッド速度領域では r_p 値への水素の影響の方が強いと思われる。 r_i および r_p 値のクロスヘッド速度に対する変化傾向から予想されることであるが、全吸収エネルギー減少率である r_t 値はクロスヘッド速度 10^{-6} m/s 近傍では比較的小さいが、 10^{-5} ~ 10^{-4} m/s 近傍で著しく大きくなることがわかる。さらに、クロスヘッド速度が 10^{-3} m/s に増大すると、 r_t は再び減少する。以上から、水素添加による吸収エネルギーの減少、すなわち靱性の低下は、クロスヘッド速度が 10^{-5} ~ 10^{-4} m/s 近傍で最も顕著になることがわかる。最大荷重への水素添加の影響を示す最大荷重値の減少率である r_f 値は、クロスヘッド速度が 10^{-6} m/s 近傍ではほぼ 0 であり、最大荷重値への水素添加の影響はほとんど認められないが、クロスヘッド速度が 10^{-5} m/s 近傍から、水素添加の影響が徐々に現れ始め、クロスヘッド速度の増大と共に r_f 値は直線的に増大する。

一方、温度に対する変化としては、 r_i は 173 K では約 10% であるが、223 および 290 K の温度領域になると 30% 以上になる。さらに試験温度が上昇し 353 K になると、 r_i 値は再び減少しほぼ 2% となり、水素の影響がほとんど認められなくなる。 r_p 値は、173 および 223 K ではほぼ 15% であるが 290 K で最大値 20% 前後を示し、353 K では著しく減少し 5% 程度となる。 r_t 値は r_i および r_p 値の間の値をとることは予測でき、Fig. 5 からそのことが指示される。 r_f 値も 290 K で最大値を示すことがわかる。 r_f 値は、290 K で最大値をとるようであるが、各温度間で大きな差は認められない。以上のように、総合的には本合金の水素脆化傾向は室温近傍で最も大きくなることがわかる。

ここで、 r_i に対応するき裂発生靱性に着目し、本系合金の水素脆化傾向とクロスヘッド速度との関係を水素の拡散速度と転位の移動速度との関係より説明すると次のようになる。水素脆化率は、切欠き先端への応力集中によりそこへ拡散集中する水素量に比例すると考えられる¹⁵⁾。クロスヘッド速度が低い場合には、切欠き先端の応力集中部へ水素が拡散集中するが、き裂が発生するまでの時間が長いために、水素が空气中に散逸し、水素脆化率が小さくなったものと考えられる。次いで、これより高いクロスヘッド速度領域、すなわち水素の拡散速度と転位の移動速度とが比較できる領域 (本研究でクロスヘッド速度 10^{-5} ~ 10^{-4} m/s) では、水素は転位にトラップされて輸送されうる¹⁶⁾ため、十分にき裂先端へ濃化し、

その濃化水素が空気中へ散逸する以前にき裂の発生が起こるため、水素脆化率が最大になったものと推察される。さらに、クロスヘッド速度が大きい領域になると、転位の移動速度の方が水素の拡散速度に比べて十分になるため、切欠き先端への水素が十分拡散濃化する以前にき裂が発生すると考えられ、水素脆化率が再び低下すると考えられる。

次いで、本合金系の水素脆化挙動の温度依存性を水素原子の拡散能との関係から説明する。水素原子の拡散速度は、温度の上昇に伴い増大する。したがって、低温域（本研究では173 K 近傍）では水素の拡散速度が遅く、き裂発生までに十分き裂先端に水素が濃化できないため水素脆化率は低いと考えられる。それより高い温度領域（室温近傍）になると水素の拡散速度が高まり、き裂先端応力集中部に水素が十分拡散集中するため水素脆化率が高まると考えられる。しかし、さらに温度の高い領域（353 K 近傍）では、水素の拡散速度は最も速いと考えられるが、そのためにき裂発生以前に試験片表面から空気中へ相当量の水素が分子状となり散逸すると考えられるため、再び水素脆化率が低下すると推察される。

3.3 格子定数の変化

水素原子は Al 格子中に侵入型固溶するため、水素添加により水素が Al 中へ固溶すると Al の格子がひずみ、水素添加を行っていない場合より格子定数が増加すると考えられる¹⁷⁾。また、試験片中の水素量は試験片表面から内部へ向かって変化していることも考えられる。

Fig. 6 に試験片表面から内部への深さに対して Al(311) の格子定数の変化の様子を調べた結果を示す（0.3 ks 水素添加）。図中には水素無添加時の試験片表面での格子定数も併記してある。試験片表面では、水素添加により格子定数が若干増大し、それより内部にいくにつれてさらに増大する傾向を示し、表面から約0.1 mm の深さで最大値を示し、それ以上の深さになると減少傾向を示し、水素無添加材の場合の格子定数に近づいていく。したがって、試験片側面近傍で水素濃度が最大になっていると考えられ、本合金の水素脆性の特徴である平滑破面が試験片側面近傍で出現するのはこのためであると思われる。

3.4 水素脆化領域率

Fig. 7 に0.3 ks 水素添加した試験片につき、290 K にてクロスヘッド速度 8.3×10^{-7} m/s で3点曲げを行った場合の試験片側面近傍の破面写真を示す。3.1でもすでに1部述べたが、試験片側面部に滑り模様を伴った平滑な破面が形成されており、これが水素脆化が顕著に現れた領域と考えられる。ここではこの領域を水素脆化領域（HEZ）と呼ぶ。

HEZ は本合金の水素脆化挙動と対応すると考えられ

Fig. 6 Relationship between lattice constant and distance from side surface for hydrogenated specimens.

Fig. 7 Fractograph of hydrogen embrittlement zone (HEZ) on the fracture surface in 0.3 ks hydrogenated specimen tested at 290 K with a crosshead speed of 8.3×10^{-7} m/s.

たので、試験片側面部に形成される HEZ の破面上で占める割合、すなわち水素脆化領域率を各試験片について求め、クロスヘッド速度および試験温度との関係について検討した。それらの結果を Fig. 8 に示す。これらの図からわかるように、Fig. 5 の r_f のクロスヘッド速度および試験温度に対する変化と水素脆化領域率のクロスヘッド速度および試験温度に対する変化は対応している。

しかし、Fig. 6 から推察される水素の侵入深さに比べ、HEZ の方がかなり広がっている。これは、き裂先端への応力集中が生じたときに、試験片側面方向から内部への水素の拡散濃化も生じていることを示すと考えられるが、詳細にはなお検討を要する。

3.5 形成相の同定

Fig. 9 に、(a) 水素無添加材、(b) 0.3 ks および (c) 0.6

Fig. 8 Variations in hydrogen embrittlement zone ratio with crosshead speed (a) and temperature (b) in 0.3 ks hydrogenated specimens.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of (a) unhydrogenated, (b) 0.3 ks and (c) 0.6 ks hydrogenated specimens.

ks 水素添加を行った試料表面について、X線回折により形成相を同定した結果を示す。各形成相を正確に同定するには、さらに詳細な検討が必要であるが、これらの結果から水素化物の存在と水素添加によるその増加が推測される。すなわち本系合金では、電解により固溶された水素は、Alを歪ませるだけでなく、AlおよびLiと水素化物を形成して存在し、本合金の破壊形態をより平面的にすることが推測される。

最後に、本研究に協力頂いた豊橋技術科学大学生産システム工学課程学生高林伸年君（現在富士越(株)）、同大学院学生鹿屋出君、軽金属学会材料・物性部会共通試料としてAl-Li-Cu-Mg-Zr合金を御提供下さった(株)日軽技研ならびに昭和アルミニウム(株)に深謝いたします。

4. 結 言

Al-Li-Cu-Mg-Zr合金(8090)のT6材に電解により水素添加を行い、その水素脆化挙動について検討し以下の結果を得た。

- (1) 8090-T6合金は、比較的短い水素添加時間で脆化挙動を示し、水素脆化率の上昇と共に平面的なすべり破壊挙動が強まる。
- (2) 本系合金の水素脆化挙動にはひずみ速度および温度依存性が認められた。
- (3) 水素添加直後では、試料表面から内部へおよそ0.1 mmの位置で格子定数が最大となり、この位置で水素濃度が最も高くなっていると考えられた。
- (4) 水素添加後、試料表面近傍で水素化物の量が増大することが推測された。
- (5) 試験片側面近傍に形成される水素脆化領域の全破面に占める割合のクロスヘッド速度および温度に対する変化は、全吸収エネルギー減少率(r_f)のそれらに対する変化に対応した。

参 考 文 献

- 1) A. K. Vasudevan, A. C. Miler and M. M. Kersker: Aluminum Lithium Alloys II, Met. AIME (1983), 181.
- 2) D. P. Hill, D. H. Williams and C. E. Mobley: Aluminum Lithium Alloys II, Met. AIME (1983), 201.
- 3) F. S. Lin, S. B. Chakraborty and E. A. Starke, Jr.: Met. Trans. A, **13A** (1982), 401.
- 4) T. H. Sanders, Jr. and E. A. Starke, Jr.: Acta Met., **30** (1982), 927.
- 5) 太田高裕, 古川 稔, 美浦康宏, 根本 実: 日本金属学会講演概要, (1986), 328.
- 6) 植田洋史, 太田高裕, 古川 稔, 美浦康宏, 根本 実: 軽金属学会第70回春期大会講演概要, (1986), 51.
- 7) 大西忠一, 伊藤太一郎: 日本金属学会誌, **51**

- (1987), 1133.
- 8) P. G. Bastien: "Stress Corrosion Cracking and Embrittlement" John Wiley (1956), 311.
- 9) P. G. Bastien and P. Azow: *Rev. Met.*, **49** (1952), 837.
- 10) J. T. Brown and W. M. Baldwin: *Trans. AIME*, **200** (1954), 293.
- 11) J. D. Hobson and J. Hewitt: *J. Iron Steel Inst.*, **173** (1953), 131.
- 12) 新家光雄, 鈴木賢治, 小林俊郎: *鉄と鋼*, **10** (1987), 1405.
- 13) 小林俊郎, 新家光雄, 小出芳弘, 松沼健二: *日本金属学会誌*, **50** (1986), 229.
- 14) R. J. Gest and A. R. Troiano: *Corrosion NACE*, **30** (1974), 274.
- 15) 大西忠一, 東 健司, 桜井重宏, 中谷義三: *軽金属*, **33** (1983), 334.
- 16) R. A. Oriani: "Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", *NACE*, (1969), 32.
- 17) 深井 有: *日本金属学会報*, **24** (1985), 707.
- 18) 池田徹之, 美坂和哉, 出川公雄, 小林俊郎: *鋳物*, **61** (1989), 455.