研究論文

Al-Mg 合金の力学的性質に及ぼす水素の影響

井形 直弘*・柳川 雄一**・小坂 知己***

Effect of hydrogen on mechanical properties of an Al-Mg alloys

Naohiro IGATA*, Yuichi YANAGAWA** and Tomomi KOSAKA***

The objective of this study is to clarify the behavior of hydrogen in an aluminum alloy from microscopic standpoint. The material used was Al-8%Mg alloy which was annealed and cold worked 5% or 20%. Besides tensile tests internal friction measurement, SEM and TEM observation were used to clarify the behavior of hydrogen. In internal friction measurements of the cold worked specimens after hydrogen charging, the increase of background and a new peak were observed. This shows the interaction of hydrogen atoms with dislocations, and the peak can be attributed to the drag of hydrogen by dislocation motion. In cold worked specimens, after hydrogen absorption, hydrogen atoms have interaction with dislocation and as the results, uniform ductility decreases and intergranular fracture is observed. From the coincidence between the work hardening exponent and the strain at the load maximum both before and after charging, grain boundary fracture is estimated to be introduced after load maximum point, viz. under the condition of $d\sigma/de < \sigma$.

Keywords: Al-Mg alloy, hydrogen, dislocations, internal friction, decrease of uniform ductility

(Received September 30, 1993)

1. 緒 言

アルミニウムおよびアルミニウム合金は腐食環境で用いられることが多いが、その中でも Al-Mg 合金においては水素脆化が存在することが報告されている¹⁾。しかしながら、微視的観点からの研究は必ずしも十分であるとは言えない。

本研究は、内部摩擦装置および引張試験機、電子顕微鏡等を用い、Al-Mg 合金の力学的性質に及ぼす水素の影響をミクロ的に明らかにすることを目的として行った。その際、試料中での水素の拡散経路と考えられている転位^{2)~4)}の役割について考察するために、種々の加工度の試料を用いその比較を行った。

2. 実験方法

実験に用いた供試材は Al-8%Mg 合金の焼なまし材、5 および 20% 冷間加工材で、その化学組成および処理条件をそれぞれ Table 1 および Table 2 に示す。引張試験片、内部摩擦測定用試片ともに圧延方向に切出し、寸法は引張試験片が平行部 $1 \times 10 \times 45$ (mm)、内部摩擦測定用試片が $1 \times 10 \times 120$ (mm) である。試料への水素チャージはカソードチャージ法を用い、1 mol/l の H_2SO_4 に

Table 1 Chemical composition of specimen

(mass%)

	Si	Mg	Na	Al
Al-8%Mg	0.02	7.78	0.0003	bal.

Table 2 Heat treatment of specimen

Al-8%Mg annealed	C.R.→Annealing→A.C.
Al-8%Mg cold worked	C.R.→Annealing→A.C.→C.R.

C.R.; cold working A.C.; air cooling

g/l の As_2O_3 を加えた電解液中で白金を陽極とし、電流密度を変化させて室温において行った。今回の実験では水素チャージ時間を24時間一定とした。なお、試料は水素チャージ前に機械研磨、バフ研磨、電解研磨の順で表面処理を行ったが、非チャージ材についても試験前に同様の処理を施した。引張試験は一定歪速度 $10^{-3}/s$ で行い、内部摩擦は120~370 K の温度範囲で横振動法により行った。

* 東京理科大学基礎工学部材料工学科 (野田市)。Department of Material Science and Technology, Faculty of Industrial Science and Technology, Science University of Tokyo (Noda-shi, Chiba).

** 東京理科大学大学院 (野田市)。Graduate School Student, Science University of Tokyo (Noda-shi, Chiba).

*** 東京理科大学大学院 (野田市) [現在: 東北大学大学院 (仙台市)]。Graduate School Student, Science University of Tokyo (Noda-shi, Chiba) [Present: Graduate School Student, Tohoku University (Sendai-shi, Miyagi)].

Fig. 1 Relationship between Young's modulus and current density of hydrogen charging.

3. 実験結果および考察

3.1 ヤング率ならびに内部摩擦

Fig. 1 は焼なまし材, 5%ならびに20%加工材のヤング率に及ぼす水素チャージの影響を示す。焼なまし材ではほとんど変化していないのに対し, 加工材においては100 A/m², 500 A/m²に増減が認められ, 1000 A/m²では大きく減少を示している。これは転位が水素吸収に関係していることを示している。ヤング率 E に関しては一般に次式が用いられている。

$$E = E_0 - \Delta E = E_0 \left(1 - \frac{\Delta E}{E_0} \right) \quad (1)$$

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \alpha A L^2 \quad (2)$$

ここで E_0 はマトリックスのヤング率, ΔE は転位の緩和によるヤング率低下, A は転位密度, L は転位ループ長さを示す。水素チャージ前に加工度によりヤング率が変化するのは A の増大と L の減少との組み合わせによって理解できる。次に水素チャージの影響に関しては, (1), (2)における E_0 の変化と $\Delta E/E_0$ の変化, すなわち水素吸収により E_0 が減少する効果と, 水素化物等による L の減少による ΔE の減少効果の両方が考えられる。加工材の場合にマトリックス水素吸収量が多くなり E_0 が下がると考えれば, ヤング率減少について理解でき, またヤング率の水素吸収による減少が加工度とともに大きくなることも理解できる。

Fig. 2 は 243 K における内部摩擦の水素吸収による変化を示す。内部摩擦は主として転位に基づく緩和であるので, 内部摩擦の変化は転位と水素の相互作用によるものと考えられる。

Fig. 3 は 5%加工材における内部摩擦の水素チャージによる変化を示す。1000 A/m² の電流密度の場合にはバックグラウンドが上昇し, 270 K 付近にはピークが認め

Fig. 2 Relationship between internal friction and current density as influenced by cold working.

Fig. 3 Change of internal friction of 5% cold rolled Al-8%Mg alloy as influenced by hydrogen charging.

られる。同様のピークが Al-Li 合金でも観測されており, このピークは転位による水素のドラッグに基づくものと考えられる⁵⁾。水素と転位との相互作用, 特に drag に基づく緩和は Snoek-Köster ピークとして知られており, bcc 金属で多く見いだされている^{6),7)}。Schoeck の理論によればこのようなピークの緩和時間は次のように示される⁸⁾。

$$\tau = \frac{9\pi R^2 k T C_d L_0}{16 \sqrt{3} G b^5 D} \quad (3)$$

ここで R は転位が水素を引きずって行ける範囲 (半径), C_d はその範囲内の濃度, L_0 は転位ループ長さ, G は剛性率, b はバーガースベクトルの大きさ, D は拡散定数を示している。 L_0 は加工度とともに小さくなる

Fig. 4 Variation of 0.2% proof stress due to hydrogen charging.

Fig. 5 Variation of tensile stress due to hydrogen charging.

が、 C_d は加工度とともに大きくなることが考えられ、その相乗効果により τ は上下し、したがって $\omega\tau=1$ となる温度も上下する。

3.2 引張特性

Fig. 4は焼なまし材、5%、20%加工材の水素チャージによる0.2%耐力の変化を示す。焼なまし材は水素チャージを与えてもほとんど変化していないのに対し、5%および20%加工材では明らかに減少が認められた。またFig. 5には、同じ試料の引張強さの水素チャージによる変化を示すが、この場合も0.2%耐力と同様の減少傾向が見られた。

Fig. 6は20%加工材に水素チャージを与える前、与えた後および5週間室温放置後の応力-ひずみ線図を示す。この図から、水素チャージにより0.2%耐力ならびに引張強さが低下するとともに、荷重極大点におけるひずみも低下することがわかる。さらに、荷重極大点後の局所ひずみも水素吸収した場合には減少する。またこれらの

Fig. 6 Change of stress-strain curve of 20% cold rolled Al-8%Mg alloy by hydrogen charging and room temperature aging.

Fig. 7 Relationship between strain-hardening exponent and uniform strain of 20% cold rolled Al-8%Mg alloy.

変化は、水素放出後は復元することが明らかである。これは水素による延性劣化を示しており、その原因としては水素の吸収が転位の運動および増殖に影響を与え、加工硬化指数および一様ひずみを減少させるとともに、荷重極大点を過ぎた後に粒界破壊を生ずることが考えられる。

Fig. 7は20%加工材の加工硬化指数 n と一様ひずみ ϵ_{tu} の関係を示す。水素チャージ後は加工硬化指数が減少するとともに一様ひずみが減少し、 $n=\epsilon_{tu}$ の関係が得られており、また水素放出後は復元する傾向が示されている。一般的に加工硬化指数 n は次式で示される。

$$\epsilon_{tu} = n = \frac{d \log \sigma_t}{d \log \epsilon_t} = \frac{d \log \sigma_t}{d \log \rho} \cdot \frac{d \log \rho}{d \log \epsilon_t}$$

Fig. 8 Change of SEM micrograph of 20% cold rolled Al-8%Mg alloy by hydrogen charging and room temperature aging.

$$= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \alpha \mu b \rho^{1/2}} \right) \frac{d \log \rho}{d \log \epsilon_i} \quad (4)$$

ここで σ_i は真応力, ϵ_i は真歪, ρ は転位密度, μ は剛性率, b はバーガースペクトル, α は係数, σ_i は摩擦力を示す。水素チャージにより変化するのは剛性率 μ であり, μ が減少すれば, $d \log \sigma_i / d \log \rho$ は減少する。また後で述べる電子顕微鏡観察の結果より, 転位の増殖の仕方も水素チャージ材で小さくなるので $d \log \rho / d \log \epsilon_i$ は小さくなり, 水素チャージによる n ならびに ϵ_m の減少が理解できる。

3.3 破面観察

Fig. 8 に20%加工材における水素チャージ前後のSEM像を示す。水素チャージ前はディンプル破面(粒内)を示すが, 水素チャージ後は表面付近で粒界破面となり, 室温放置後には再びディンプル破面に戻っている。もし粒界破壊のみにより引張強さが低下する場合には, 加工硬化の途中で急激な応力降下があるはずであるから, $n > \epsilon_m$ となることが考えられる。しかし, Fig. 7 に示すように $n = \epsilon_m$ の関係となることから, $d\sigma/d\epsilon \leq \sigma$ になった後, すなわち Fig. 6 における荷重極大点を過ぎた後に粒界破壊をおこすものと考えられる。

3.4 電子顕微鏡観察

Fig. 9(b) に1000 A/m² で水素チャージを行った20%加工材の荷重極大点におけるTEM像を, また(a)には水素チャージを行っていない20%加工材に(b)と同一ひずみを与えた場合のTEM像を示す。(a)の条件における転位密度は $1.89 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であり, (b)の条件における値は $1.49 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であった。水素チャージしたもののほうが同一ひずみにおける転位密度は低くなっており, また直線状の転位のトレースが多く認められるところから, 転位が水素を吸収したために, その動きが主として面内に限られてくることが考えられる。そのため式(4)における $d \log \rho / d \log \epsilon_i$, すなわち転位の増殖速度が小さくなることにより, n 値を小さくするものと考えられる。

(a) before charging

(b) after charging

Fig. 9 Change of TEM photograph of 20% cold rolled Al-8%Mg alloy by hydrogen charging ($\epsilon = 16\%$).

3.5 転位と水素の相互作用についての考察

水素チャージによって変化が現れるのは焼なまし材ではなく加工材であることから, 水素吸収において転位が大きな役割をもっていると考えられる。

内部摩擦およびヤング率の変化は加工材において大きく現れていることにより, 転位を通じての水素の内部への拡散が考えられる。また, 焼なまし材で変化が少ない

ことから、加工材におけるヤング率の変化は、転位を通じてマトリックスに吸収された水素によるマトリックスヤング率の減少によるものと考えられる。

0.2%耐力が下がるのは水素吸収によりマトリックスの弾性定数が下がるためであると考えられる。また一樣伸びもしくは加工硬化指数が下がるのは、(1)水素による剛性率の低下((4)式参照)、ならびに(2)転位増殖速度((4)式中 $d \log \rho / d \log \epsilon_t$)の低下によるものと考えられる。一樣ひずみはこのことにより減少するが、荷重極大点を越えた領域で $d\sigma/d\epsilon < \sigma$ となり、粒界に水素の偏析があれば粒界脆化を生じ、したがって局所伸びも減少させると考えられる。

4. 結 言

Al-8%Mg合金の焼なまし材および加工材において水素の電解チャージを行い、その力学的性質について実験ならびに考察した結果、以下のような結論を得た。

- (1) 水素吸収は転位の多い加工材で顕著である。
- (2) 吸収された水素は転位を通じてマトリックスに拡散し、ヤング率を低下させると考えられる。
- (3) 水素吸収によりヤング率が低下するため、0.2%耐力ならびに引張強さは小さくなる。
- (4) 水素チャージ前後とも $n = \epsilon_m$ の関係を有し、水素吸収によって加工硬化指数 n が減少するとともに一樣ひ

ずみ ϵ_m が減少する。加工硬化の減少は μ の減少による $d \log \sigma_t / d \log \rho$ の変化と、転位の増殖速度の減少効果、すなわち $d \log \rho / d \log \epsilon_t$ の減少に基づくと考えられる。

(5) 水素吸収後粒界破壊が認められたが、 $n = \epsilon_m$ の関係が存在することにより、粒界破断は $n < \epsilon_m$ すなわち $d\sigma/d\epsilon < \sigma$ の領域で発生するものと考えられる。このことは荷重極大点より後の局所伸びの減少としてもあらわれている。

(6) 緩和ピークの出現により、転位が水素原子をドラッグする可能性が示された。

参 考 文 献

- 1) 大西忠一, 原 龍郎, 毛利好孝, 中谷義三: 軽金属, **27** (1977), 473.
- 2) R. J. Gest and A. R. Troiano: Proc. Intern. Cong. on Hydrogen in Metals, Paris, Vol. 1 (1972), 427.
- 3) 大谷南海男: 金属の塑性と腐食反応, 産業図書 (1972).
- 4) 斉藤英之, 飯島嘉明, 平野賢一: 軽金属, **36** (1986), 286.
- 5) 井形直弘: 軽金属奨学会第11回グループ研究成果発表会予稿集, (1992), 3. (論文投稿予定)
- 6) Snoek J, L: Physica **8** (1941), 711.
- 7) Köster, W., Baugert, L. and Harn, R.: Arch. Eisenhuttenu, **25** (1954), 569.
- 8) Schoeck, G: Acta Met., **11** (1963), 617.