日本金属学会誌 第 45 卷 第 9 号 (1981) 972~976

Al-8%Mg 合金の水素脆性に及ぼす温度と歪速度の影響

大西 忠一* 東 健司**
井上 憲明*** 中谷 義三*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 9 (1981), pp. 972~976

Effect of Temperature and Strain Rate on Hydrogen Embrittlement
of an Al-8%Mg AlloyTadakazu Ohnishi*, Kenji Higashi**,
Noriaki Inoue*** and Yoshizo Nakatani*

The temperature and strain rate dependence of hydrogen embrittlement of an Al-8%Mg alloy have been investigated. Marked embrittlement is observed in a certain temperature range around room temperature, and is increased with decreasing strain rate. The recovery of the embrittlement occurs in two temperature regions. One is the region in which the recovery proceeds more rapidly with increasing temperature above 300 K and is independent of the strain rate. The other is the region in which the recovery proceeds more slowly with decreasing temperature below room temperature and strongly depends on the strain rate. The results are explained in terms of the interaction between diffusion of hydrogen and dislocations. The former is attributable to decrease in the saturated hydrogen content in the atmosphere around dislocations with increasing temperature, and the latter depends on the formation rate of the atmosphere around moving dislocations. Low temperature embrittlement is also observed. Its transition temperature is lowered with decreasing strain rate and is raised by hydrogen addition.

(Received May 15, 1981)

I. 緒 言

アルミニウムとその合金は水素脆性を起こさないとされてきたが、しかし最近、応力腐食割れなどとの関連において水素による局部的脆化が改めて注目されている⁽¹⁾⁽²⁾。アルミニウム合金では鉄鋼材料などで見られるような明瞭な脆化現象は通常認め難く、ある種の合金が非常に厳しい条件の下でわずかな脆化を示すだけである。したがって、詳細な研究例は少ない。筆者らは時効硬化した Al-8%Mg 合金に水素を添加すると、引張強さおよび伸びが低下し粒界での脆性破壊が生じることを認めた^{(3)~(6)}。これは通常の引張試験によって測定でき、しかもその程度はかなり大きく実験条件に伴う変化を追跡することが可能である。一般に、水素脆性には温度依存性と歪速度依存性が存在し、ある領域で最も著しい脆性を示すことが知られている。この特性は転位の運動と水素の拡散との関係として説明しえ、転位の運動速度に対し高温では拡散が速過ぎ、低温では遅過ぎるため、その中間で最大脆性が現われると解釈されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。本報はこのような一般的概念が Al-8%Mg 合金

の水素脆性についても当てはまるかどうかを検討するため、水素添加した試料を種々の条件で引張試験し、脆性の変化を観察したものである。Al-8%Mg 合金は時効条件により脆化の程度が大きく変わる。本実験では最大の脆性を示す時効条件を選択したが、その詳細は筆者らの既報^{(3)~(6)}を参照されたい。

II. 実験方法

試料は 99.99%Al と 99.9%Mg とから溶製した Al-8%Mg 合金で、1.2 mm 厚の冷間圧延板から平行部幅 6 mm、長さ 15 mm の引張試験片を LT 方向に採取した。熱処理は 703 K、10.8 ks (3 h) の溶体化処理後、473 K、86.4 ks (24 h) の時効としたが、これは最大引張強さのえられる条件で、水素の浸透もそれによる脆性も著しく現われる時効状態である^{(3)~(6)}。引張試験はインストロン試験機を用い、引張速度 $8.3 \times 10^{-7} \sim 8.3 \times 10^{-3}$ m/s (初期歪速度に換算して $5.6 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-1}$ s⁻¹)、温度 113~323 K の間で変化した。水素添加には陰極電解法を用い、1 kg/m³ の Na₂HAsO₄·7H₂O を添加した 293 K の 1 kmol/m³-H₂SO₄ 水

* 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

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

*** 大阪府立大学大学院、現在：ダイハツ工業株式会社 (Graduate School, University of Osaka Prefecture, Sakai. Present address: Daihatsu Kogyo Co., Ltd., Ikeda)

溶液中で白金を対極に 50 A/m^2 の電流密度により 600 s 電解することで行なった。浸透した水素は常温放置することによって拡散逃散する⁽³⁾ので、その後の試験は添加後速やかに行なった。

III. 実験結果および考察

1. 水素量の影響

水素を添加すると本合金は脆化するがその程度は浸透水素量に比例する^{(3)~(6)}。電解条件を変化させて浸透水素量を変えた時の脆化率の変化を Fig.1 に示す。浸透量 H は添加により増加した水素量 $H_c - H_0$ (H_c : 添加後の水素量, H_0 : 初期水素量) で、脆化率 R は引張強さの低下率 $(\sigma_0 - \sigma_H)/\sigma_0$ (σ_0 : 無添加材の引張強さ, σ_H : 添加材の引張強さ) で表わしている。両者の関係は原点を通る直線となり、しかも、脆化率は浸透した水素を常温放置によって一部逃散させた場合にも、残留水素量に対して同一の直線で表わされる。すなわち、合金の脆化は浸透した水素量に対して可逆的であり、機械的性質に影響するような欠陥が発生し水素逃散後も残留することはない。

Fig.1 The hydrogen embrittlement ratio against the permeated hydrogen content.

2. 温度および歪速度の影響

本実験で採用した水素添加条件の下では約 25 at ppm の水素が浸透する^{(3)~(6)}。この試料について温度および歪速度を変えて引張試験を行なった。

引張速度 $8.3 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ での引張性質の温度による変化を Fig.2 に示す。水素無添加材の引張強さは約 155 K 以上でわずかに増加傾向を示すが大きな変化はない。伸びは高温ほど著しい増加を示す。155 K 付近において引張強さおよび伸びに急激な低下が生じており、これ以下の温度では再びあまり変化しない。すなわち、この合金には低温脆性的傾向が認められる。しかし、その低下量は比較的小さく、また、耐力がまったく変化しないことから分かるよう

Fig.2 The tensile properties against the temperature for hydrogen un-charged and charged specimens tested at $8.3 \times 10^{-6} \text{ m/s}$.

に、一般的な低温脆性現象として知られる急激な降伏強さの増加と大きな伸びの低下とで特徴付けられるようなものとはその趣きをやや異にしている。一方、水素添加材では室温付近を中心にかなり大きな引張強さの低下が認められ、水素脆性の生じていることが分かる。脆性は温度上昇とともに急速に回復し、323 K では消滅する。また、温度が低下してもゆるやかに回復する。180 K 付近においてやはり急激な引張強さの低下が認められ、水素を添加しても低温脆性的な傾向が生じることに変わりはないが、その遷移温度は 25 K ほど高温側に移行している。113 K での強さは無添加材とほぼ同じで脆性は消滅している。したがって、低温脆性の遷移温度が高温側にずれることを除けば、合金の脆性は温度低下とともに単調に回復してくるといえる。伸びの変化についてもまったく同じ傾向が認められる。しかし、耐力は試験温度範囲において変化せず、無添加材との差もない。水素添加材は降伏近傍の性質にほとんど変化がなく、破断時の強さと伸びだけが減少している。

試験温度を著しい脆性の現われる 293 K とし歪速度を変えた時の引張試験結果を Fig.3 に示す。水素無添加材の引張性質はほとんど歪速度に依存しない。一方、添加材では耐力は歪速度に依存しないが引張強さと伸びは依存性を示し、ほぼ同様の挙動を示す。歪速度が低下すると脆性は著しくなるが、 10^{-5} m/s 以下ではほぼ飽和する。 $8.3 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ では若干脆性が回復しているが、これは試験時間が長くなったことによる水素の逃散に起因したものと推定される。すなわち、本実験では添加後の水素の逃散を防

Fig. 3 The tensile properties against the strain rate for hydrogen un-charged and charged specimens tested at 293 K.

止する策を講じてはいない。そこで各試験条件の前後において水素量を分析した結果、293 K 以下で歪速度 1.7×10^{-6} m/s 以上の条件下では試験前後における水素量の変化は認められなかった。しかし、これより高温かつ低歪速度の試験では少量の水素量低下が認められた。したがって、この範囲の条件下では試験期間中における逃散により水素量が低下し、その結果として脆性が低く現われることが予期される。上記の結果はこのことに起因したものとと思われる。

3. 低温脆性遷移温度と破壊形態

本合金の引張性質には低温脆性の傾向が認められたが、Fig. 4 は引張強さが急激に低下を始める温度を遷移温度としてその歪速度による変化を示したものである。ここにはシャルピー衝撃試験による吸収エネルギー測定に現われた

Fig. 4 The transition temperature of low temperature embrittlement of hydrogen un-charged and charged specimens.

Fig. 5 Changes in fracture mode of hydrogen un-charged and charged specimens with the temperature and the strain rate.

遷移温度をも示しており、衝撃試験による最大引裂き速度は 5 m/s 程度といわれている⁽⁹⁾ので、この値でプロットしている。水素無添加材の遷移温度は衝撃試験のような速い変形速度では 210 K 付近にあるが、歪速度の低下とともに低下し 8.3×10^{-7} m/s では 120 K 付近まで下がる。水素添加材の遷移温度は全体的にやや高く、特に低歪速度側では著しく 8.3×10^{-7} m/s では約 30 K 程高い 150 K 付近にある。低温脆性遷移温度はこのような歪速度依存性を示し、また、この温度を境にしてそれ以上の温度では引張曲線上にセレーション現象が観察され、これ以下では観察されなかった(セレーションは低温ほど小さく、その有無を明確に識別することは困難ではあるが)。それゆえ、この低温脆性は溶質原子と転位との相互作用に基づく変形機構の変化に起因するものと推測され、水素の添加は変形機構にも影響するものと考えられる。

引張りによる破壊の様相は試験温度、歪速度および水素添加の有無によって変化する。これを温度と歪速度との関係で示すと Fig. 5 のようになる。高温では粒内での延性破壊を、低温では粒界割れを生じるが、その境界は高歪速度側では室温付近にあり、両者の混合となる遷移領域は狭い。低歪速度側では境界がやや低温側に下り、遷移領域が広がる。水素の添加はこの変化を全体的に高温側に移行させるが、その程度は低歪速度側ほど大きい。しかし、こうした形態変化に対応して引張性質が変わることはなく、低温脆性の出現によって破壊形態に変化を生じることもなく、破壊形態と引張性質とは無関係である。

4. 水素脆性の温度および歪速度依存性

Al-8%Mg 合金に水素を添加して引張試験すると Fig. 2, 3 に示したようにある温度および歪速度範囲において著しい脆性を示す。脆化率 R の変化をまとめると Fig. 6 のようになる。最も速い速度 8.3×10^{-3} m/s では全温度範囲にわたって脆性は生じない。しかし、これ以外の歪速度では

Fig. 6 The hydrogen embrittling ratios plotted against the temperature for five strain rates.

脆性が生じ、その変化は2つの領域に分かれる。高温側の温度上昇とともに急速に回復する領域と、低温側の温度低下とともにゆるやかに回復する領域である。前者は狭い温度範囲において急速に回復し、歪速度に依存せず、ほぼ温度のみによって決まる。ただし、 8.3×10^{-7} m/s の結果はやや回復が速くなっているが、これは前記したように低歪速度による試験時間の長さや温度の高さのために、試験中に水素が逃散したことによる水素濃度低下によるものと推定される。一方、後者は強い歪速度依存性を示し、低歪速度ほど大きな脆性を示すが、温度低下とともに直線的に回復する。この結果、各歪速度においてそれぞれ最大脆性を示す温度が存在し、これは低歪速度ほど低温側で現われる。

このような変化は変形中における転位の運動と水素の拡散および転位と水素との相互作用によって説明できるであろう。本合金の脆化は水素濃度に依る可逆的な変化をすることは既に示した⁽³⁾⁽⁴⁾。脆化には水素が転位と相互作用し、転位によって脆性き裂の発生する臨界領域に輸送されることが必要であることも記した⁽⁵⁾⁽⁶⁾。それゆえ、脆化率 R が転位によって輸送される水素量 α に比例し、 α は転位まわりに形成される雰囲気⁽⁷⁾の濃度 c に比例する。

$$R \propto \alpha \propto c \quad (1)$$

とすれば、高温側の温度上昇に伴う回復過程は運動する転位に対し水素の拡散が速く、雰囲気濃度が飽和し平衡を保っているとして説明できる。雰囲気の平衡濃度は Cottrell と Bilby によって示された近似式によって表わすことができ

$$R \propto c \propto c_0 \exp(U/kT) \quad (2)$$

となる⁽¹⁰⁾。ここで c_0 は平均濃度、 U は結合エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は温度である。この関係より、脆化率 R は歪速度には関係せず、転位にトラップされたまま輸送される熱的に許容された水素濃度によって決まることになり、温度上昇とともに c は小さくなるから脆性は回復する。

一方、温度が低い場合には水素の拡散が遅くなり、運動転位回りには式(2)で与えられるだけの水素が集まっていない。この場合、転位回りの水素濃度は温度が低いほど、また、歪速度(転位速度)が大きいほど小さくなる。したがって、転位が輸送する水素量は減り、臨界領域に輸送蓄積される水素量が脆性き裂の発生に必要な臨界濃度を越えなくなると脆性は消滅する。この脆性消滅温度は当然転位の運動速度すなわち歪速度に依存する。雰囲気形成される臨界の転位運動速度 v_c は

$$v_c = AD/kTb^2 \quad (3)$$

で与えられる⁽¹¹⁾。ここで A は係数、 D は拡散係数、 b はパーガースベクトルである。転位の平均運動速度 v と歪速度 $\dot{\epsilon}$ との間には、 ρ を転位密度として

$$v = 2\dot{\epsilon}/\rho b \quad (4)$$

なる関係がある。ゆえに

$$\dot{\epsilon} = A\rho D/2bkT \quad (5)$$

となり、 $\dot{\epsilon}$ は同一形状の試片では引張速度 S に比例し、

$$D = D_0 \exp(-E/kT) \quad (6)$$

であるから、定数項を整理して Const. として表わすと

$$ST = \text{Const.} \exp(-E/kT) \quad (7)$$

となる。脆性の現われる臨界条件あるいは一定の R について $\ln ST$ と $1/T$ の関係をとると、もし、式(7)を導くまでの仮定が成立していればその勾配から拡散の活性化エネルギー E が求まるはずである。この関係は Fig. 7 に示しており、たとえば、図示した3本の曲線の両端を結ぶ直線によってみかけの活性化エネルギーを算出すると 8~20 kJ/mol という値がえられる。これはアルミニウム中の水素拡散の活性化エネルギーとして求められている値(45~140 kJ/mol^{(12)~(14)})のうち最も小さな値よりもさらに小さい。また、Fig. 7 に示したように $\ln ST - 1/T$ の関係は直線とならない。これらの点は式(5)において $\dot{\epsilon}$ が ρ に比例するとしたことに最も大きな原因があると思われる。すなわち、 ρ の歪依存性、温度依存性が無視しえない大きさ

Fig. 7 The logarithm of crosshead speed times the temperature against the reciprocal temperature.

をもつためと考えられる。しかし、この低温での脆性の回復は水素の拡散速度と転位の運動速度との関係で解釈することが妥当であろう。

IV. 結 論

水素添加した Al-8%Mg 合金に現われる水素脆性の温度および歪速度依存性について検討した。水素脆性は室温付近を中心としたある温度範囲において著しく現われ、また、低歪速度ほど著しい。脆性の回復は2つの領域、すなわち、温度上昇とともに急速に回復し歪速度に依存しない領域と、温度低下とともにゆるやかに回復し歪速度に強く依存する領域、とに分かれる。いずれも水素の拡散と転位の運動との相互関係として説明することができ、前者は拡散が速く転位回りの雰囲気飽和濃度が高温ほど小さくなるため、後者は運動転位回りの雰囲気形成速度に依存するとして解釈できる。

この合金には低温脆性的傾向も認められ、その遷移温度は歪速度が遅いほど低温となる。水素の添加はこの遷移温度を高温側に移行させる。

文 献

- (1) R.J.Gest and A.R.Troiano : Corrosion, **30** (1974), 274.
- (2) G.H.Koch : Corrosion, **35** (1979), 73.
- (3) 大西忠一, 原 龍郎, 毛利好孝, 中谷義三 : 軽金属, **27** (1977), 473.
- (4) 大西忠一, 東 健司, 井上憲明, 中谷義三 : 軽金属, **30** (1980), 263.
- (5) 東 健司, 大西忠一, 中谷義三, 岡林邦夫 : 軽金属, **30** (1980), 551.
- (6) 大西忠一, 東 健司, 中谷義三 : 日本金属学会誌, **45** (1981), 373.
- (7) B.A.Graville, R.G.Baker and F.Watkinson : Br. Weld. J., **14** (1967), 337.
- (8) M.R.Louthan, Jr. and R.P.McNitt : *Effect of Hydrogen on Behavior of Materials*, AIME, (1976), 496.
- (9) 金属学ハンドブック : 橋口隆吉編, 朝倉書店, (1958), 307.
- (10) A.H.Cottrell and B.A.Bilby : Proc. Phys. Soc., **A 62** (1949), 49.
- (11) H. Yoshinaga and S. Morozumi : Phil. Mag., **23** (1971), 1351.
- (12) C.E.Ranslay and D.E.J.Talbot : Z.Metallk., **46** (1955), 328.
- (13) W.Eichenauer and A.Pebler : Z.Metallk., **48** (1957), 373.
- (14) 松尾 茂, 平田俊也 : 日本金属学会誌, **31** (1967), 590.