

水素の局所分配制御によるアルミニウム合金の水素脆化・応力腐食割れ防止

戸田 裕之^{*1)} 清水 一行^{**} 藤原 比呂^{*2)} 平山 恭介^{***}
Yafei Wang^{*3)} Yuantao Xu^{*4)}, **** Jiangwei Tang^{*4)}

1. アルミニウムの水素脆化・応力腐食割れ防止法

アルミニウム合金では、固相と液相との間に20倍近い水素溶解度のギャップがある。また、固相表面の自然酸化膜は、金属アルミニウムより水素透過性が100～2000倍低いとされる⁽¹⁾。これらを主な要因として、加工熱処理を経たアルミニウム合金製品には、固溶限をはるかに超える水素が液相から持ち来される⁽²⁾。また、アルミニウムの新生面が大气に露出すると、大气に含まれる水蒸気から水素が侵入する⁽³⁾。さらに、アルミニウムの弾塑性変形に高弾性係数を有する表面酸化物膜の弾性変形は追従できず、その様な新生面露出は容易に起こり得る。特に、腐食や金属疲労などによる亀裂が発生すると、亀裂先端では常に外部環境から水素が供給されることになる。

ところで、アルミニウム合金の中でも高強度なAl-Zn-Mg系(7000系)では、第二次世界大戦直前の開発当初から応力腐食割れ(以下、SCC)が最大の懸案とされた。実験的な探索により、CrやCuを添加するとSCCを抑制できることがわかり、超々ジュラルミンとして零式艦上戦闘機等に採用された話はよく知られている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。Al-Zn-Mg系では水素脆化も問題となる⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾が、この合金系のSCCは、水素脆化の機構で生じることが知られている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。Al-Zn-Mg系合金の高い水素脆化・SCC感受性と実用合金の比較的高い水素濃度や使用中の水素侵入のため、現在でも、高強度アルミ

ニウム合金を利用するためには、十分な水素脆化・SCC防止策を講じる事が欠かせない。例えば、過時効処理⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾やRRA(復元再時効)処理⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾は、効果的で実用的なSCC防止法として知られている。他にも、粒界の形状制御⁽¹⁶⁾、粒界・粒内の析出物の制御⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、粒界ポア⁽¹⁸⁾、CuやAgの添加(粒界の電気化学的性質を制御するとされる)⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽¹⁹⁾、Sc, Cr, Zr, Yb, Pr等の微量添加による再結晶抑制⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽¹²⁾⁽²⁰⁾⁻⁽²⁹⁾などが報告されている。

ところが、たとえこれらの処理を施したとしても、水素濃度が高い場合や応力集中部が存在する場合には、水素脆化・SCCが生じるとの報告がある⁽¹¹⁾⁽³⁰⁾。過時効処理では12～20%程度の強度低下を伴うにも拘わらず、Knightらは、条件によってはその効果は乏しいとしている⁽³¹⁾。また、RRA処理はより有効な方法ではあるが、これもSCC等を完全に防止できるものではない⁽¹⁴⁾。つまり、上述の各種水素脆化・SCC防止法は決して特効薬ではなく、それらが有効に機能する内在および侵入水素量やミクロ組織、力学条件等の限度や範囲が存在する。それらの多くは、経験的・実験的に見出されたもので、物理的な機構は学術的に解明されているとは言い難い。水素は、最も小さな元素であり、局所的な水素分布を可視化したり分析するのは現在でも容易ではない。これがその様な学術的理解を妨げている様に思われる。そこで本報では、アルミニウムの水素脆化挙動の理解とその防止法に焦点を絞って解説したい。

* 九州大学大学院工学研究院機械工学部門；1)主幹教授 2)助教 3)特任准教授 4)特任助教(〒819-0395 福岡市西区元岡744)

** 岩手大学理工学部物理・材料理工学科；助教

*** 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻；助教

**** 上海交通大学先進鉄鋼・材料院；准教授

Suppressing Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking in Aluminum Alloys via Local Hydrogen Partitioning; Hiroyuki Toda*, Kazuyuki Shimizu**, Hiro Fujihara*, Kyosuke Hirayama***, Yafei Wang*, Yuantao Xu**** and Jiangwei Tang* (*Department of Mechanical Engineering, Kyushu University, Fukuoka. **Department of Physical Science and Materials Engineering, Iwate University, Morioka. ***Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto. ****Institute of Advanced Steels and Materials, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai)

Keywords: *hydrogen embrittlement, hydrogen trapping, T phase, aluminum alloys, microtomography, stress corrosion cracking*

2023年1月25日受理[doi:10.2320/materia.62.359]

2. アルミニウム中の水素分配および水素脆化機構の推定

既報で紹介した様に⁽³²⁾、我々は、転位、原子空孔、粒子、結晶粒界など、Al-Zn-Mg合金で水素をトラップし得る全てのナノ・マイクロ構造のバルク試験片中の3D/4D分布をX線イメージングにより直接・間接に計測・解析した⁽⁶⁾⁽⁷⁾。さらに、山口と都留等は、各トラップサイトの水素トラップ能を第一原理計算により求めている⁽³³⁾⁻⁽³⁸⁾。 η' -MgZn₂析出物の内部は、最高でも0.08 eV/atomの水素結合エネルギーしかなく、水素をトラップしない⁽³²⁾。一方、析出物とアルミニウム母相との界面は、整合界面で0.35 eV/atom、半整合界面で0.55 eV/atom(最大値)の水素結合エネルギーを持つ。整合ないし半整合の析出物/母相界面には自由体積がほとんどなく、これまで、その水素トラップ能は低いと見られていた。しかし彼らの計算により、整合・半整合界面は、意外にも強い水素トラップ能を有することが明らかになった⁽³³⁾。一方、結晶粒界や転位などの格子欠陥は、0.08~0.25 eV/atom等と比較的小さな結合エネルギーを持つ。Al-Zn-Mg合金中の各種水素トラップサイトの水素結合エネルギーおよび単位体積辺りのトラップサイト密度は、既報の表1にまとめられているので参考にされたい⁽³²⁾。

ところで、各水素トラップサイトの密度の3D/4D分布と水素結合エネルギーの情報を用い、格子間と各トラップサイトとの熱平衡、ポア表面に吸着した水素の配置エントロピー分の表面エネルギー低下を見積もることで、各トラップサイトの水素トラップ量やトラップサイトの水素による占有率が3D/4Dマッピングできる。この結果として、アルミニウムに含まれる全素量の9割以上は、析出物とアルミニウムの界面に集中するという予想外の知見が得られている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

さらに興味深いことに、都留等は、複数の水素を界面に置く第一原理計算を行い、界面凝集エネルギーが水素の濃化と共に低下し、最終的にゼロになる事を示した⁽³⁹⁾。計算結果を見ると、界面水素濃度の上昇とともに析出物/母相界面が徐々に開口し、ついには剥離に至る様子が再現されている⁽³⁹⁾。アルミニウムでは析出物/母相界面の結合エネルギーが鉄鋼など他の金属と比較しても低いため、水素の解離吸着による高い表面トラップエネルギーにより破面形成エネルギーが相殺されることでこのような自発的界面剥離が生じる。また、同じような水素濃化による自発的剥離は、アルミニウムの結晶粒界でも生じることが示されている⁽³⁴⁾。

3. 局所水素分配を考慮した水素脆化防止

(1) Al₇Cu₂Fe 粒子

前報では、非整合界面を有する分散粒子に水素トラップ能の高いものがあることを「非整合界面を持つ比較的大な粒子による水素トラップの正の効果」として紹介した⁽³²⁾。前報の段階では、Al-Zn-Mg合金にCuおよびFeを添加した場合に、マイクロメートルレベルの粒子として生成するAl₇Cu₂Feが0.56 eV/atomと高い水素結合エネルギーを持

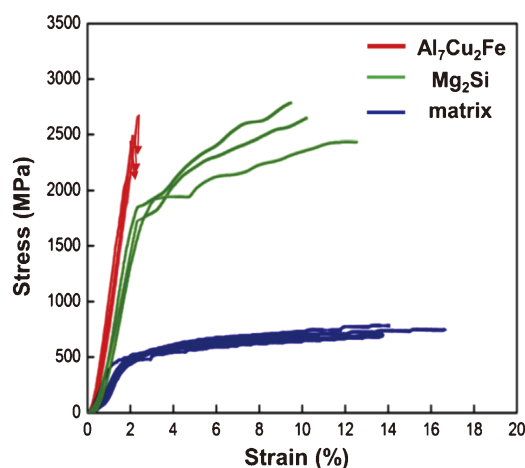


図1 7075-T73合金中に分散するAl₇Cu₂Fe粒子とMg₂Si粒子、およびアルミニウム基地のマイクロピラーによる圧縮試験結果⁽⁴¹⁾。(オンラインカラー)

ち、水素を比較強くトラップすることを報告した⁽³²⁾⁽³⁷⁾⁽⁴⁰⁾。これは、MgZn₂析出物の半整合界面と比べてもわずかに高い値である。前報⁽³²⁾の図6では、Fe添加量を実用合金の10倍~1/10程度まで大きく変化させた場合、Fe添加量の増加と共に水素脆化による擬へき開破壊が抑制された。これは、Fe添加で生成したAl₇Cu₂Feが水素を強くトラップし、析出物界面の水素量が最大で1/10程度と大きく減少したためである。また、Al-Zn-Mg合金にSiが混入した場合によく見られるMg₂Si粒子は、その内部が水素トラップ能を有しないことも合わせて報告した⁽³⁷⁾。

ところで、Singhらは、マイクロピラーを用いた材料試験により、アルミニウム合金中に分散するAl₇Cu₂Fe粒子は、元来脆性であることを示した(図1)⁽⁴¹⁾。Suらも、Al₇Cu₂Fe粒子の存在によりAl-10Zn-2.4Mg-1.5Cu合金の水素脆化は有効に抑制できるものの⁽⁶⁾⁽⁴²⁾、平均直径4.6 μmと粗大なAl₇Cu₂Fe粒子の損傷により、アルミニウム合金としての延性はかえって低下する事を示している⁽⁶⁾。したがって、Al₇Cu₂Fe粒子を実用的に利用するためには、その十分な微細化が欠かせない。また、Al₇Cu₂Fe以外に高い水素トラップ能を持つマイクロ・ナノ構造の探索も期待される。

(2) Al₇Cu₂Fe 以外の分散粒子

図2は、金属間化合物粒子の体積率が0.28%となる様に、Al-10Zn-1.06Mg (mass%)合金に様々な第4元素を微量添加した4元合金で、2元ないし3元系金属間化合物粒子内部の水素結合エネルギーを第一原理計算で計算したものである⁽⁴³⁾。下段には、参考までにAl-Zn-Mg合金の主要な水素トラップサイト(転位、粒界、時効析出物やポアなど)の水素結合エネルギーも掲載している。ここでは、最高時効状態で現れる析出物とアルミニウム母相との半整合界面の水素結合エネルギーである0.55 eV/atomが目安となり、それと同程度、ないしはそれ以上の水素結合エネルギーを有する金属間化合物が水素脆化・応力腐食割れ防止法の候補となる。この図を見ると、Al₇Cu₂Fe以外にもその様な金属間化合物が複数存在することが分かる。その中でも、最も強く水素をトラ

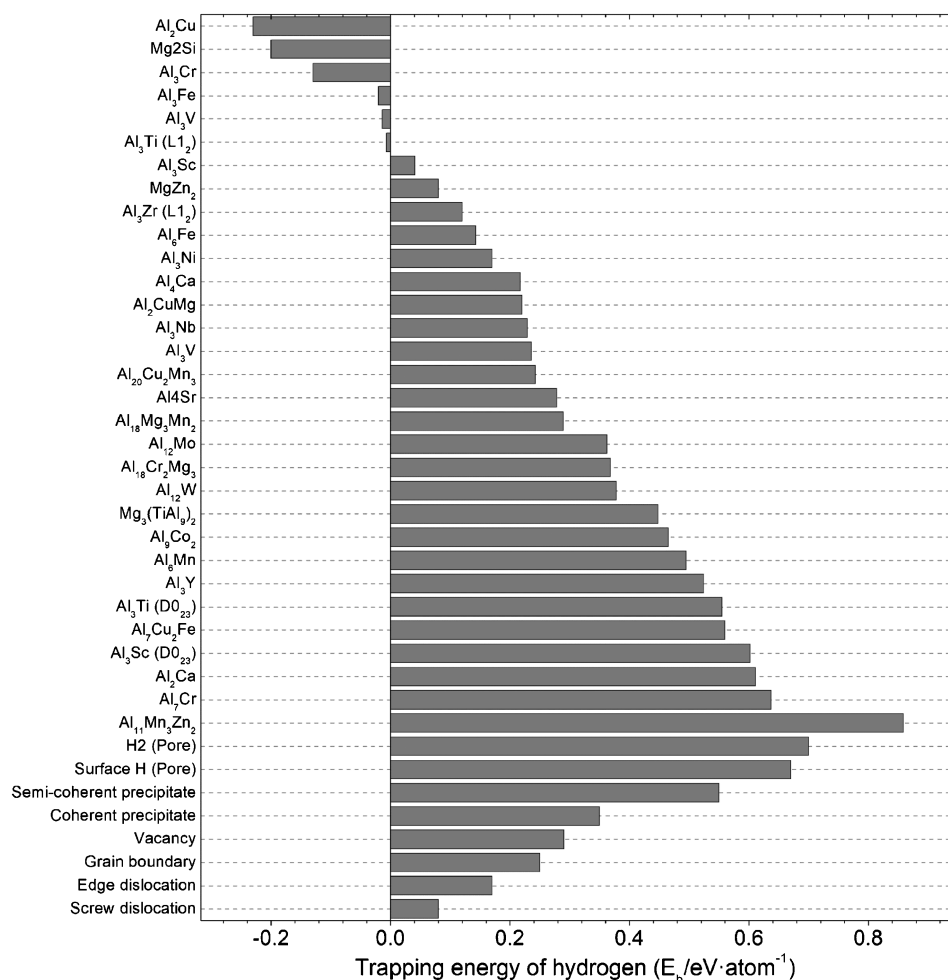


図2 Al-10Zn-1.06Mg (mass%) 合金に様々な第4元素を微量添加した4元合金で生成する2元ないし3元系金属間化合物粒子内部の水素トラップエネルギーを第一原理計算で計算したもの⁽⁴³⁾。参考までに、下から8段目まではAl-Zn-Mg合金の主要な水素トラップサイト(転位、粒界、時効析出物やポアなど)の水素トラップエネルギーを挙げている。

ップするAl₁₁Mn₃Zn₂の最大水素結合エネルギーは、純3元系では最大となる原子状水素のポア表面吸着の0.67 eV/atom、およびポアを考えた分子状水素の溶解エネルギー0.70 eV/atomよりも数割高い0.86 eV/atomにも達する。

図3は、同じAl-10Zn-1.06Mg合金に14種の第4元素を微量添加した4元合金を引張試験した結果である⁽⁴³⁾。この場合の試験は、中断引張試験とし、(a)の応力歪み関係で定期的に応力低下の見られる各位置でそれぞれ15分間変位を保持した。この様な繰り返し変位保持により、水素脆化が顕著に促進されることがこれまでの研究により明らかにされている⁽⁷⁾⁽⁴⁴⁾。図3(c)(水素濃度が6.97 massppmと高い場合の結果)では、純3元系(図中Standard等と表記)と比べ、Mn, Sc, Co, Ti等を添加した場合に結晶粒内の擬へき開破壊(図中QCF: 緑)が有効に抑制されている。粒内の擬へき開破壊面積率と水素結合エネルギーの間には、図3(d)に示す様に、有意な相関が認められる。また、粒界破壊(図3(c)黒)に関しても、第4元素添加により抑制されているものがある。擬へき開破壊が抑制されたMn, Sc, Co, Ti添加材では、粒界破壊も有効に抑制ないし防止されている。上杉等によれば、第一原理計算により求めた粒界偏析エネルギーと表面偏析エネルギーの差である粒界強化・脆化エネルギーは、

Mn, Sc, Co, Tiについて、それぞれ-0.60, -1.16, 0.04, -1.37 eV/atomであり、ほぼ中立のCoを除き、比較的強い粒界強化元素と位置づけられる⁽⁴⁵⁾。これが、それら4つの元素を添加した場合、粒界、粒内の水素脆化破壊の両方を抑制できた理由である。

図3(a)は、中断引張試験時に得られた応力-歪み関係の代表例として、Sc添加材、Mn添加材、および純3元系標準材を高水素濃度(HH: 6.97 massppm)および低水素濃度(LH: 1.40 massppm)で比較したものである。また、図3(b)は、それらの破面SEM観察例である。ここでの低水素濃度は、実用的には十分に高い水素濃度と言える⁽²⁾。標準材では、最大荷重以降の伸びがほぼ失われているのに対し、Mn, Sc添加材では、水素結合エネルギーの高さ(Mn: 0.86 eV/atom, Sc: 0.60 eV/atom)に応じて延性が高くなっている。さらに水素濃度を高くすると(HH材)、標準材およびCo添加材では延性が低下し、破面上の擬へき開面積率も増加している(図3(b): 46.0%)。一方、Mn添加材では延性低下は見られず、擬へき開破壊も抑制的である(擬へき開破壊面積率11.5%)。これは、Mn系金属間化合物には、後で図5で見る様に、この程度の水素濃度では未だ粒子のHトラップ能に十分な余裕があるためと考えられる。

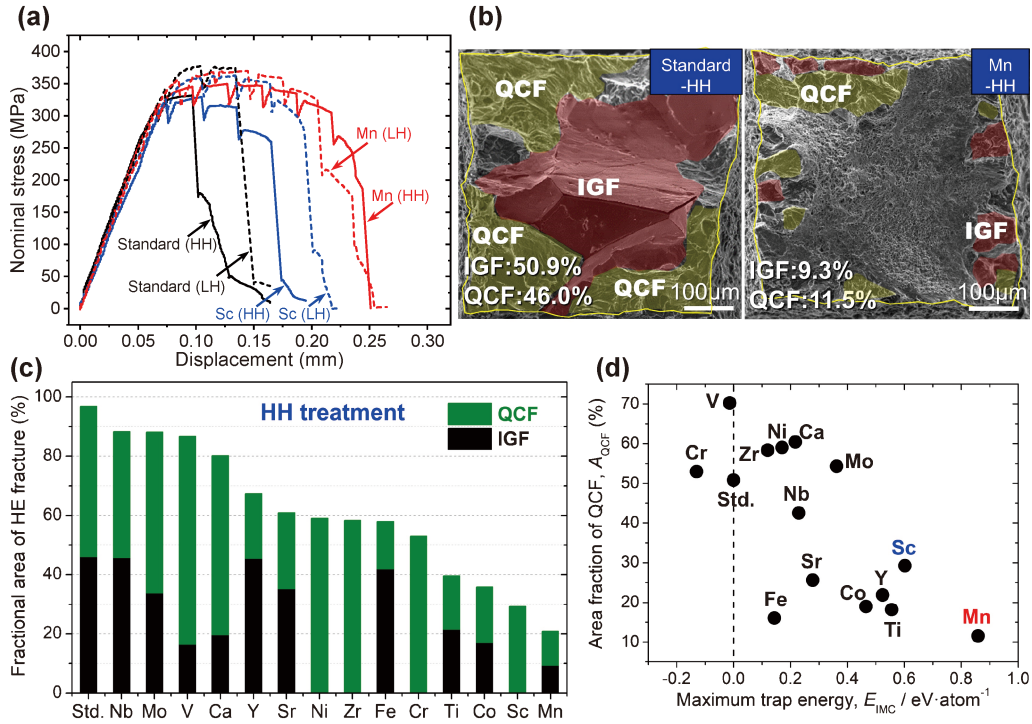


図3 Al-10Zn-1.06Mg (mass%) 合金に様々な第4元素を微量添加した4元合金の水素脆化挙動のまとめ。(c)は、破面上の擬へき開面積率と粒界破壊面積率を純3元系合金(Std.)と比較したもの⁽⁴³⁾。(d)は、擬へき開面積率と水素トラップエネルギーの関係。(a)は、代表的なSc, Mn添加材の応力歪み関係(中断引張試験: 応力低下の見られる各位置で15分間変位を保持し、水素脆化を促進)を高水素(HH)および低水素(LH)状態で比較したもので、(b)は、高水素Mn添加材の破面を純3元系合金と比較したもの。(オンラインカラー)

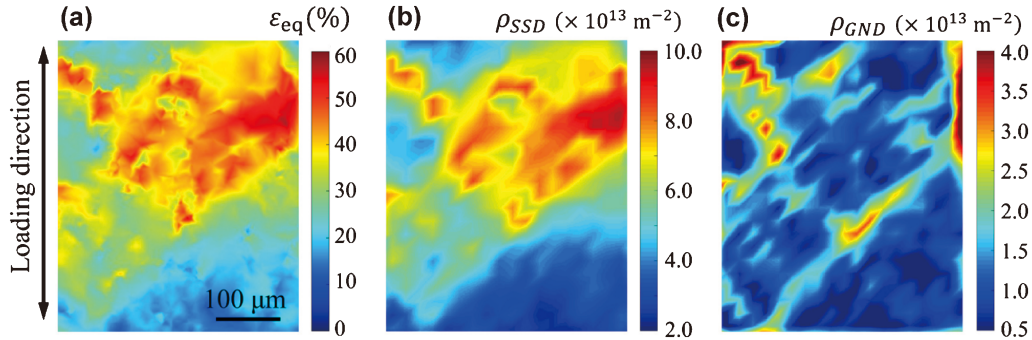


図4 X線CTによる3D連続観察で得られた画像から求めた相当塑性歪み⁽⁴⁸⁾、およびGND, SSD密度の分布。3Dデータを仮想断面上で表示したもの。材料は、A7075-T651。

これを定量的に評価するため、4D画像中の高密度粒子追跡の技法⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾を用い、塑性歪みの4Dマッピングをしたのが図4である⁽⁴⁸⁾。これを解析し、塑性歪み勾配から幾何学的に必要な転位(GND)を式(1)の様に⁽⁶⁾⁽⁴⁸⁾,

$$\rho_{\text{GND}} = \bar{\epsilon} \frac{\eta_p}{b} \quad (1)$$

また、塑性歪みから統計的に必要な転位(SSD)⁽⁶⁾⁽⁴⁸⁾と原子空孔⁽⁴⁹⁾の4D分布を式(2)と(3)の様に、

$$\rho_{\text{SSD}} = \frac{\sqrt{3} \epsilon_p}{bl} \quad (2)$$

$$C_v = \chi \frac{\sigma \Omega_0}{Q_f} \epsilon_{\text{true}} + C_0 \quad (3)$$

それぞれ図4(b), (c)の様に計算することで、各種水素トラップサイトへの局所的な水素分配を見積もることができる。

ここで、 $\chi=0.1$, σ は流動応力, ϵ_{true} は真歪み, Q_f は空孔形成エネルギー, Ω_0 はアルミニウムの原子容, C_0 は初期空孔濃度, ρ_{GND} と ρ_{SSD} はそれぞれSSDとGNDの密度, $\bar{\epsilon}$ はNye因子(1.9), η_p は塑性歪み勾配, b はバーガースベクトル, ϵ_p は相当塑性歪み, l は平均自由行程である。

この様に、引張試験片内部全体に対し、各種水素トラップサイトの密度の3D/4D分布を求め、既報の表1にまとめられているそれらの水素結合エネルギー⁽³²⁾を組み合わせることで、各水素トラップサイトの水素トラップ量やトラップサイトの水素による占有率を3D/4Dマッピングできる。格子間と各トラップサイトとの熱平衡式(4)⁽⁵⁰⁾にポア中の分子状水素の存在を加味し式(5)⁽⁵¹⁾、さらにポア表面に吸着した水素の配置エントロピー分の表面エネルギー低下式(6)⁽⁵²⁾を見積もることで、これが可能になる。

$$\frac{\theta_{Ti}}{1-\theta_{Ti}} = \theta_L \exp\left(\frac{E_{bi}}{RT}\right) \quad (4)$$

$$C_H^T = \theta_L N_L + \sum \theta_{Ti} N_{Ti} + 2N_A \frac{4\gamma V}{dRT} \quad (5)$$

$$\gamma = \gamma_0 - (E_S + RT \ln(\theta_L)) \frac{N_S \theta_S}{N_A A} + \frac{N_S}{N_A A} RT \{ \theta_S \ln(\theta_S) + (1 - \theta_S) \ln(1 - \theta_S) \} \quad (6)$$

ここで、 θ_L , θ_{Ti} は、格子間と i 番目のトラップサイトの水素による占有率、 E_{bi} は、 i 番目のトラップサイトの水素結合エネルギー、 θ_L , θ_{Ti} は、格子間と i 番目のトラップサイトの密度、 C_H^T は全水素濃度、 N_A はアボガドロ数、 γ と γ_0 はそれぞれ水素吸着がある場合とない場合の表面エネルギー、 V と d はポアの体積と直径、 R はガス定数、 T は絶対温度、 E_S , θ_S , N_S は、それぞれ表面吸着水素のエネルギー、占有率、トラップサイト密度である。

図5は、Al-10Zn-1.06Mg-1.91Mn(mass%)合金高水素材の水素脆化破壊挙動、亀裂先端近傍の $\text{Al}_{11}\text{Mn}_3\text{Zn}_2$ 粒子の損傷挙動、および各種トラップサイトへの局所水素分配の解析結果である⁽⁴³⁾。図5(g)と(h)の高分解能結像型X線CT(空間分解能100 nmレベル)像によれば、表示領域内の $\text{Al}_{11}\text{Mn}_3\text{Zn}_2$ 粒子の損傷は7%(h)の負荷歪み5.7%の段階)に過ぎず、粒子への水素吸蔵による粒子損傷は認められない。図5(j)では、亀裂先端前方の領域(断層像図5(i)の青丸内部)、

亀裂に沿うウェイク(図5(e)に黄色点線で図示)、および負荷をかける前の試験片全体で各種水素トラップサイトの水素による占有率を比較できる。水素脆化の起源となる η_2 相の占有率は、亀裂進展経路(黄色棒)では材料全体(黒色棒)より5桁以上高く、一方で亀裂先端前方(青色棒)では逆に材料全体より3桁以上低い。図5(i)では、亀裂進展経路の $\text{Al}_{11}\text{Mn}_3\text{Zn}_2$ 粒子体積率が全体平均の1/6以下と低いことから、亀裂は $\text{Al}_{11}\text{Mn}_3\text{Zn}_2$ 粒子の体積率が低く、 η_2 相の水素濃度が高い領域を選択的に伝播したものと示唆される。しかし、亀裂先端前方の粒子体積率は高く、 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_3\text{Zn}_2$ 粒子トラップサイト占有率が低いことから、たとえこのような粒子分布の粗密があったとしても、亀裂は破壊抵抗の低い領域のみを伝播することができず、 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_3\text{Zn}_2$ 粒子は十分な水素脆化防止効果を発揮したものと結論される。

(3) 析出物ナノ粒子

Al-Zn-Mg合金は、通常 η' -MgZn₂ ないし η -MgZn₂ 析出物により強化される。しかし、高温時効の場合や Zn/Mg 比が小さい場合、Cu 添加の場合には、T-Al₂Mg₃Zn₃ と呼ばれる析出物が η' や η と同様に、微細かつ高密度に生成することが知られている⁽⁵³⁾。我々は、図6(f)に示す様に⁽⁵⁴⁾、このT相の内部が η' -MgZn₂ や η -MgZn₂ の整合・半整合界面と同等かそれ以上の高い水素トラップエネルギーを持ち、トラ

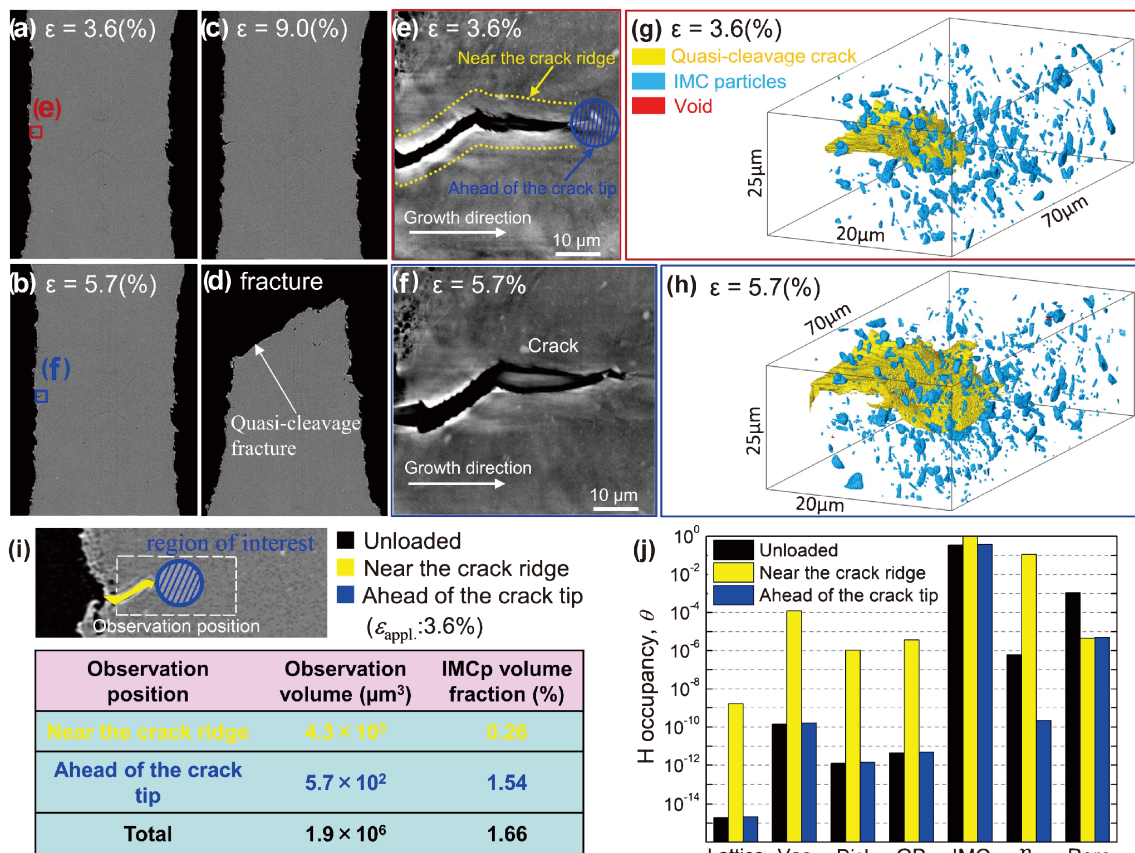


図5 Al-10Zn-1.06Mg(mass%)合金に第4元素としてMnを1.91mass%添加した4元合金の水素脆化挙動および局所水素分配⁽⁴³⁾。(a)–(d)は、各負荷歪みにおけるX線CTによる断層像。(e)と(f)は、(a)と(b)の枠内の拡大図。(g)と(h)は、亀裂先端近傍の結像光学CTによる高分解能3D像。(i)は、局所水素分配を解析した亀裂先端の領域(断層像の青丸内部)、亀裂のウェイク((e)に図示)、および材料全体での金属間化合物粒子の体積率。(j)は、それら3領域での各種水素トラップサイトの水素による占有率。

ップサイト密度も比較的高いことを最近見出した⁽⁵⁴⁾。

図6は、Al-5.6Zn-2.5Mg-1.6Cu (mass%) 合金に120°C (LT 材)と150°C (HT 材)の2水準の時効温度で時効硬化処理を施した場合の析出物を示したものである⁽⁵⁴⁾。図6の(a)–(d)に示す様に、時効温度の制御だけで、析出物が100% η 相からなるLT 材、および η 相と T 相がほぼ同分率のHT 材を作製することができた。図6(e)のHAADF-STEM 画像から分かるように、T 相は球形に近い形を呈する。T 相の同定は、その形状以外にも、図6(g)–(i)の元素分布およびFFT 解析によった⁽⁵⁴⁾⁽⁵⁵⁾。T 相も η 相と同じく平均7 nm 以下のナノ粒子として析出しており、時効硬化能は十分にあると思われる。また、図6(f)の第一原理計算モデルを用いることで、同図中に赤・青矢印で示す最大0.6 eV/atom の強い水素トラップサイトが確認できた。

図3と同様の中断引張試験結果を図7に示す⁽⁵⁴⁾。図7(b)に示す様に、両材料の水素濃度はほぼ同等であるが、図7(a), (h), (m)に示す様に、T 相の存在により水素脆化は強力に抑制され、破断歪み38%増加と水素脆化破面率60%低下が認められた。外部水素によるとと思われる水素脆化亀裂の発生は、いずれの材料でも見られるものの、図7(c), (d)–(g), (i)–(l)に見られるように、その後の伝播はT 相によって強力に抑制されている。そのため、T 相の存在により、破断直前の亀裂長さも500 μm 程度から200 μm 程度へとか

なり短くなっている。ここで、亀裂先端前方の80×80×80 μm^3 の領域(図8(a), (c))での水素トラップサイトへの局所水素分配を図4と同様な塑性歪みマッピング(図8(b), (d))を利用して求めたのが図8(e), (f)である⁽⁵⁴⁾。図8(e)は、HT 材の変形前、亀裂先端前方の局所水素分配を示す。いずれの場合にも、T 相の存在により、ほとんどの水素はT 相とボイドにトラップされる事が分かる。図8(f)では、近傍にボイドがある場合、T 相の存在により η 相の水素量は数分の一に減少するが、ボイドから離れた領域では、その減少量は数百分の一以上にも達することが分かる。これがT 相の存在により水素脆化が強力に抑制された理由と考えられる。

4. 水素脆化防止の実現可能性

比較的大きな粒子が分散することで水素脆化破壊抵抗に局所的なムラができ、水素脆化が有効に機能しない事が考えられる。これは、既に図5でAl₁₁Mn₃Zn₂粒子については検証した。図9は、高水素濃度のA7075-T651材中に分散するAl₇Cu₂Fe粒子について、これを検証したものである⁽⁴⁸⁾。Al₇Cu₂Feの不均一分散によるその局所的なトラップサイト密度の増加は、 η 相の半整合界面のトラップサイトの水素による占有率を2~3桁減少させる。一方、Mg₂Si非整合界面の水素による占有率は、その高い水素結合エネルギーに起因

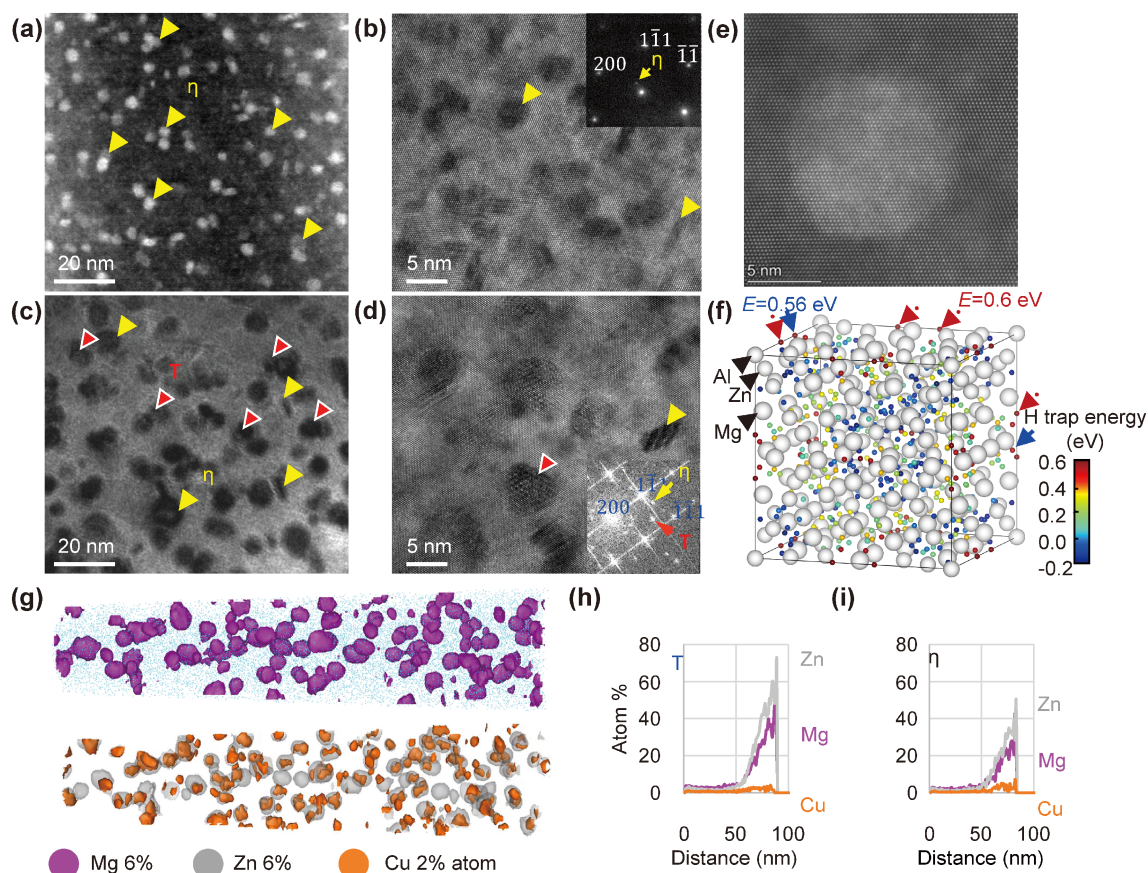


図6 Al-5.6Zn-2.5Mg-1.6Cu (mass%) 合金に120°C (LT), 150°C (HT) 2 水準の時効温度で時効硬化処理を施した場合の LT 材 (a), (b), HT 材 (c), (d) の析出組織⁽⁵⁴⁾。LT 材は、 η 相100%。HT 材は、 η 相と T 相がほぼ同分率。(e) は、T 相の拡大 HAADF-STEM 画像。(f) は、報告されている T 相の原子モデル(第一原理計算)とその内部の水素トラップサイト(赤・青矢印)。(g) は、APT で計測した HT 材の Zn, Mg, Cu 元素マップ。(h) と (i) は、APT による T 相と η 相内部の原子分率。

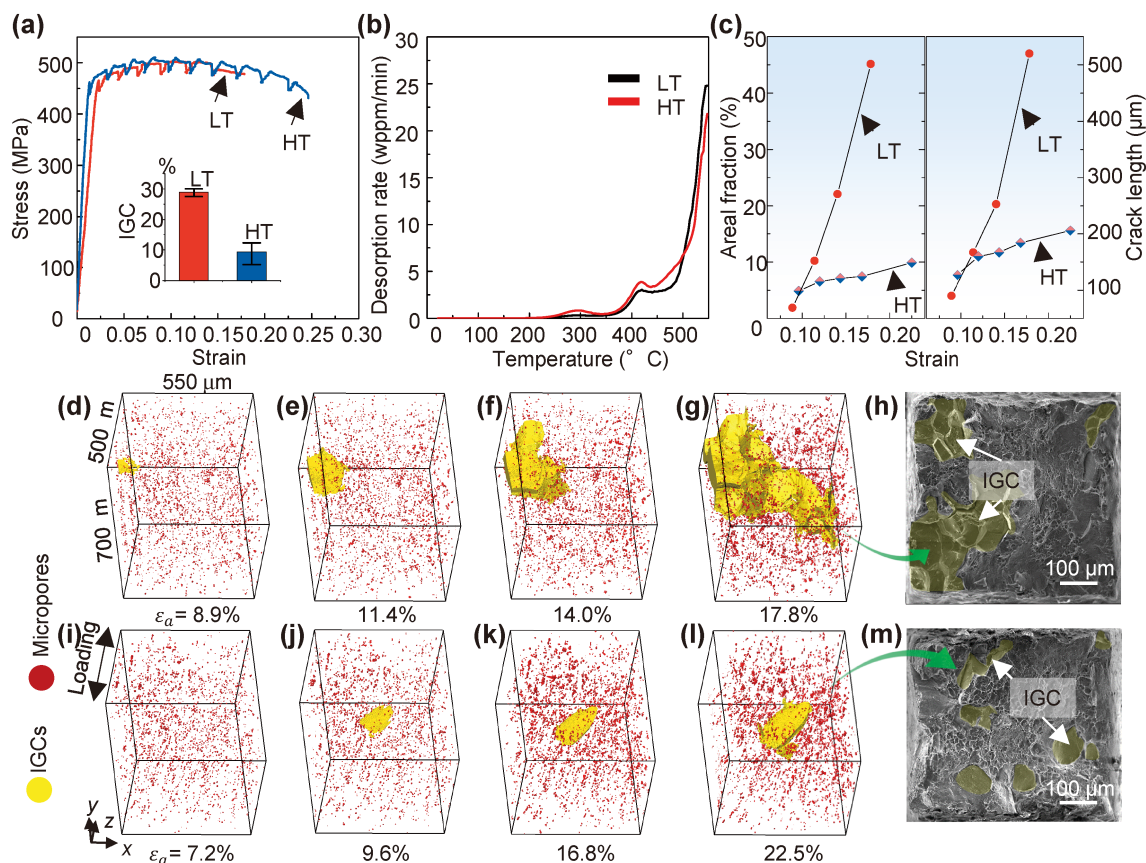


図7 Al-5.6Zn-2.5Mg-1.6Cu (mass%) 合金に120°C (LT), 150°C (HT) 2水準の時効温度で時効硬化処理を施した場合のLT材, HT材の水素脆化試験結果 (a)⁽⁵⁴⁾. (b)は, 両材料の水素濃度のTDAによる計測結果. (d)-(h) および (i)-(m) は, それぞれLT材とHT材の4D水素脆化亀裂進展挙動と破面SEM像. (c)は, 亀裂進展挙動をこれらの4D画像から定量的に計測したもの.

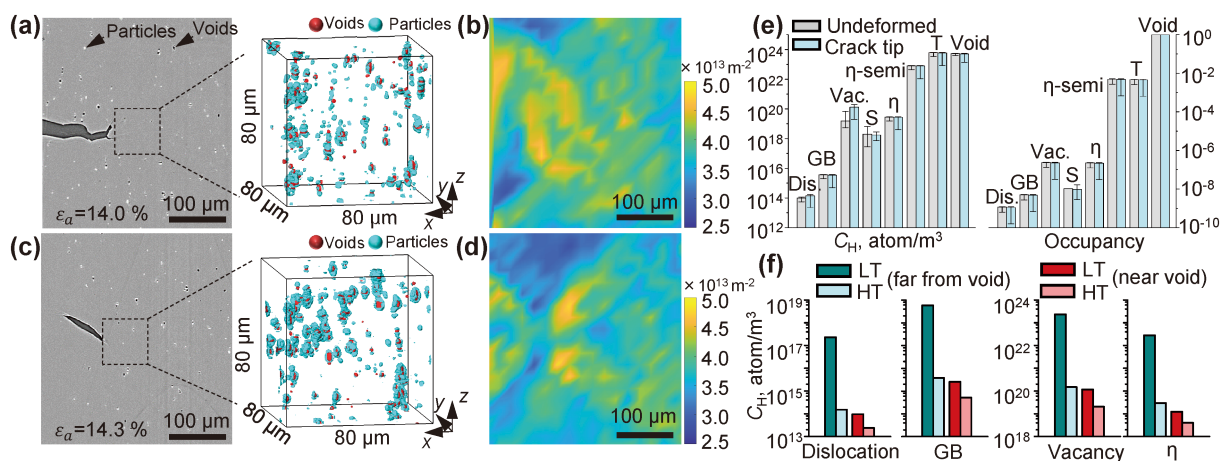


図8 Al-5.6Zn-2.5Mg-1.6Cu (mass%) 合金に120°C (LT), 150°C (HT) 2水準の時効温度で時効硬化処理を施した場合のLT材 (a), (b), HT材 (c), (d) の亀裂断層像, ボイドと粒子の3D像, および転位密度の3D分布 (断層面上)⁽⁵⁴⁾. (e) は, 各水素トラップサイトの水素量と水素による占有率 (HT材). (f) は, ボイドの近傍と遠方で転位, 結晶粒界, 空孔, η 相析出物の水素濃度をLT材とHT材で比較したもの.

し, そう大きくは変化しないことが分かる.

ところで, $\text{Al}_{11}\text{Mn}_3\text{Zn}_2$ 等の分散粒子やT相が水素を吸蔵した場合, η' -MgZn₂ や η -MgZn₂ の整合・半整合界面と同様に, それらの分散粒子や析出物粒子自体も水素脆化により損傷するかという懸念がある. ある種の分散粒子や析出物の存在により, 実際に強い水素脆化防止効果が得られていることから, これは杞憂にも思える. それを実験的に検討したの

が図10である⁽⁴⁸⁾. 水素脆化による粒子損傷が生じる場合, 金属間化合物中の水素拡散速度に律速され, 小径粒子ほど水素脆化傾向が強まるものと予測される. しかし, 図10では, 通常の延性破壊時と同様, 粗大で形状の歪な粒子が優先的に損傷している. これは, 粒子が水素の影響を受けず, Weakest-link 機構や形状による応力集中の影響を強く受けて破壊することを意味している. 実際, 図8(e)右側のT相

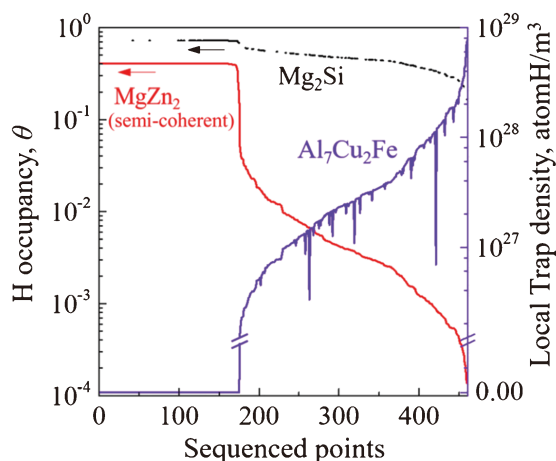


図9 高水素濃度のA7075-T651材の中断引張試験(繰り返し10分間変位保持して水素脆化促進)で水素脆化および局所水素分配を調べたもの⁽⁴⁸⁾。試験片全体を20×20×20 mm³のユニットボックスで分割した時の、各ユニットボックス内のAl₇Cu₂Fe粒子の水素トラップサイトの局所密度(右軸)、および水素脆化をもたらす析出物(MgZn₂)およびMg₂Siの水素トラップサイトの占有率。ユニットボックスサイズは、10分間の変位保持中の水素拡散距離を考慮して設定。(オンラインカラー)

の占有率を見ると、1/100に満たず、水素吸蔵にはかなり余裕があることが分かる。これは、 η' -MgZn₂や η -MgZn₂の整合・半整合界面が2次元的なトラップサイトであるのに対し、Al₁₁Mn₃Zn₂等の分散粒子やT相はその内部が3次元的なトラップサイトになっているため、トラップサイト密度が大きいことにも起因する。本稿では、内在水素に対する水素脆化感受性を見る研究を多く紹介したが、これは腐食や外部の水・湿気などによるアルミニウム使用中に侵入する水素に対しても3章の手法が有効に機能することを期待させる。

その他、金属間化合物粒子中の水素の拡散速度にも注意を払う必要がある。これに関しては、現在拡散速度の実測と拡散シミュレーションによる検討を鋭意進めている。しかし、粒子への水素吸蔵に必要な拡散距離は粒子径の半分程度(T相で数nm、分散粒子で1μm程度)と短くて良い。したがって、保持時間が10分レベルのラボ実験ではともかく、数ヶ月、数年というアルミニウム製品の長期信頼性を念頭に置けば、金属間化合物粒子中の水素の拡散速度の高低は、問題にはならないと思われる。

5. さ い ご に

一連の研究では、金属材料中に分散するナノ～マイクロオーダーの各種粒子がもつ整合、半整合、非整合界面の物理を追求し、水素のトラップや水素による界面剥離という観点で眺めている。比較的粗大な分散粒子、介在物粒子は、界面剥離や粒子破断によりボイドの発生、成長、合体による延性破壊を引き起こす。また、塑性加工時の粒子損傷や疲労破壊の起点となるなど、これまでその負の効果ばかりが注目されてきた。化学的に活性で粒子数が非常に多いアルミニウムでは、なおさらである。ところが、一部の粒子は、たとえば比較的粗

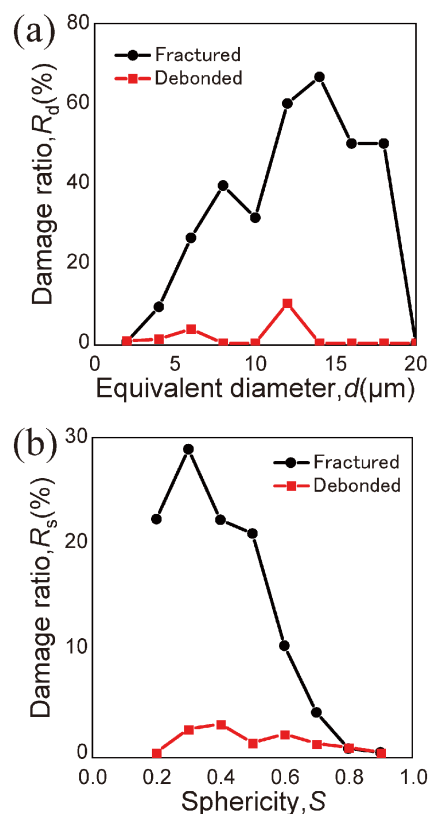


図10 高水素濃度のA7075-T651の中断引張試験(繰り返し10分間変位保持して水素脆化促進)でAl₇Cu₂Feの損傷挙動を調べたもの⁽⁴⁸⁾。粒子サイズ、および形状毎に損傷割合を表示したもの。(オンラインカラー)

大であっても水素を積極的に吸蔵することで水素脆化やSCCを防止できるという正の効果を有する事が明らかになってきた。また、T相のように実用合金では利用されて来なかったナノレベルの粒子にも、これまで知られていなかった水素脆化防止という機能性があることが明らかになった。これを利用するため、これまであまり用いられなかった組成、加工熱処理条件などの採用により、特殊で高価な製造装置や添加元素を用いずとも、強度と長期信頼性や耐環境性を兼ね備えた材料が創製できるものと期待される。つまり、高強度アルミニウム合金の長期信頼性や耐環境性をこれまでより飛躍的に向上させたり、現状と同程度の長期信頼性や耐環境性を維持しながら、さらなる高強度化を志向できることを意味している。一連の研究成果が工業的にも波及することを願いながら筆を置きたい。

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業(CREST)「革新的力学機能材料の創出に向けたナノスケール動的挙動と力学特性機構の解明」による。また、放射光実験は、SPRING-8の課題(2019B2046, 2020A1084, 2020A1796, 2021A1002, 2021B1123, 2022A1005)である。これらを記して深く感謝する。

文 献

- (1) W. Song, J. Du, Y. Xu and B. Long: J. of Nucl. Mater., **246**

- (1997), 139–143.

(2) アルミニウムの組織と性質，軽金属学会編，軽金属学会，東京，(1991).

(3) 鹿川隆廣，伊藤吾朗：軽金属，**60**(2010)，433–437.

(4) 吉田英雄：住友軽金属技報，**54**(2013)，264–326.

(5) 吉田英雄：UACJ Tech. Rep., **3**(2016)，57–73.

(6) H. Su, H. Toda, K. Shimizu, K. Uesugi, A. Takeuchi and Y. Watanabe: Acta Mater., **176**(2019)，96–108.

(7) H. Su, H. Toda, R. Masunaga, K. Shimizu, H. Gao, K. Sasaki, M. Bhuiyan, K. Uesugi, A. Takeuchi and Y. Watanabe: Acta Mater., **159**(2018)，332–343.

(8) R. G. Song, W. Dietzel, B. J. Zhang, W. J. Liu, M. K. Tseng and A. Atrens: Acta Mater., **52**(2004)，4727–4743.

(9) 大西忠一：日本金属学会報，**26**(1987)，389–395.

(10) N. J. H. Holroyd and D. Hardie: Corros. Sci., **21**(1981)，129–144.

(11) M. B. Kannan and V. S. Raja: J. Mater. Sci., **41**(2006)，5495–5499.

(12) G. A. Young and J. R. Scully: Metall. Mater. Trans. A, **33**(2002)，101–115.

(13) T. Ashish, R. Raman and S. N. Malhotra: Mater. Chem. And Phys., **101**(2007)，441–447.

(14) 大崎修平，伊藤大介，中井学：軽金属，**51**(2001)，222–227.

(15) G. Peng, K. Chen, S. Chen and H. Fang: Mater. Sci. Eng. A, **528**(2011)，4014–4018.

(16) G. Itoh, K. Hiyaama, B. Lyu, J. Kobayashi and S. Kuramoto: Mater. Sci. Forum, **1016**(2021)，1811–1815.

(17) Y.-L. Wu, F. H. Froese, C. Li and A. Alvarez: Metall. Mater. Trans. A, **30**(1999)，1017–1024.

(18) L. Christodoulou and H. M. Flower: Acta Metall., **28**(1980)，481–487.

(19) 平松剛毅，筑田昌宏，宮木美光：軽金属，**23**(1973)，210–217.

(20) M. K. B. Day, A. J. Cornish and T. P. Dent: Mater. Sci. J., **3**(1969)，175–182.

(21) S. Chen, K. Chen, P. Dong, S. Ye and L. Huang: J. Alloy. Compd., **581**(2013)，705–709.

(22) M. B. Kannan, V. S. Raja, A. K. Mukhopadhyay and P. Schmuki: Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. **36**(2005)，3257–3262.

(23) Y. Shi, Q. Pan, M. Li, X. Huang and B. Li: J. Alloy. Compd., **612**(2014)，42–50.

(24) H. C. Fang, H. Chao and K. H. Chen: J. Alloy. Compd., **622**(2015)，166–173.

(25) K. H. Chen, H. C. Fang, Z. Zhang, X. Chen and G. Liu: Mater. Sci. Eng. A, **497**(2008)，426–431.

(26) M. Yu, Y. Zhang, X. Li, K. Wen, B. Xiong, Z. Li, L. Yan, H. Yan, H. Liu and Y. Li: Mater. Lett., **275**(2020)，128074.

(27) M. Wang, L. Huang, K. Chen and W. Liu: Micron., **104**(2018)，80–88.

(28) G. Li, N. Zhao, T. Liu, J. Li, C. He, C. Shi, E. Liu and J. Sha: Mater. Sci. Eng. A, **617**(2014)，219–227.

(29) Y. Deng, Z. Yin, K. Zhao, J. Duan and Z. He: J. Alloy. Compd., **530**(2012)，71–80.

(30) M. A. Krishnan and V. S. Raja, Corros. Sci. **152**(2019)，211–217.

(31) S. P. Knight, K. Pohl, N. J. H. Holroyd, N. Biribilis, P. A. Rometsch, B. C. Muddle, R. Goswami and S. P. Lynch: Corros. Sci., **98**(2015)，50–62.

(32) 戸田裕之，山口正剛，都留智仁，清水一行，松田健二，平山恭介：まてりあ，**60**(2021)，13–18.

(33) T. Tsuru, M. Yamaguchi, K. Ebihara, M. Itakura, Y. Shiihara, K. Matsuda and H. Toda: Comput. Mater. Sci., **148**(2018)，301–306.

(34) M. Yamaguchi, K. Ebihara, M. Itakura, T. Tsuru, K. Matsuda and H. Toda: Comput. Mater. Sci., **156**(2019)，368–375.

(35) M. Yamaguchi, M. Itakura, T. Tsuru and K. Ebihara: Mater. Trans., **62**(2021)，582–589.

(36) L. Ismer, M. S. Park, A. Janotti and C. G. Van de Walle: Phys. Rev. B, **80**(2009)。184110.

(37) M. Yamaguchi, T. Tsuru, K. Ebihara, M. Itakura, K. Matsuda, K. Shimizu and H. Toda: Mater. Trans., **61**(2020)，1907–1911.

(38) M. Yamaguchi, T. Tsuru, K. Ebihara and M. Itakura：軽金属，**68**(2018)，588–595.

(39) T. Tsuru, K. Shimizu, M. Yamaguchi, M. Itakura, K. Ebihara, A. Bendo, K. Matsuda and H. Toda: Sci. Rep., **10**(2020)，1998.

(40) 特開2021–188102，出願者：九州大学，国立研究開発法人日本原子力研究開発機構，発明者：戸田裕之，山口正剛，清水一行。

(41) S. S. Singh, E. Guo, H. Xie and N. Chawla: Intermetallics, **62**(2015)，69–75.

(42) 及川涼一，清水一行，鎌田康寛，戸田裕之，藤原比呂，上相真之，竹内晃久：軽金属，**72**(2022)，411–419.

(43) Y. Xu, H. Toda, K. Shimizu, Y. Wang, B. Gault, W. Li, K. Hirayama, H. Fujihara, X. Jin, A. Takeuchi and M. Uesugi: Acta Mater., **236**(2022)，118110.

(44) K. Shimizu, H. Toda, K. Uesugi and A. Takeuchi: Metall. Mater. Trans. A, **51**(2020)，1–19.

(45) 大手里奈，山田貴洋，上杉徳照，瀧川順庸，東健司：軽金属，**69**(2019)，457–464.

(46) 戸田裕之：X線CT，産業・理工学でのトモグラフィ実践活用，共立出版，(2019)。

(47) H. Toda: X-ray CT: Hardware and Software Techniques, Springer, (2021)。

(48) Y. Wang, H. Toda, Y. Xu, K. Shimizu, K. Hirayama, H. Fujihara, A. Takeuchi and M. Uesugi: Acta Mater., **227**(2022)，117658.

(49) M. Militzer, W. P. Sun and J. J. Jonas: Acta Metall. Mater., **42**(1994)，133–141.

(50) R. A. Oriani: Acta Metall., **18**(1970)，147–157.

(51) H. Toda, H. Oogo, K. Horikawa, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, M. Nakazawa, Y. Aoki and M. Kobayashi: Metall. Mater. Trans. A, **45**(2014)，765–776.

(52) 山口正剛，都留智仁，海老原健一，板倉充洋：軽金属，**68**(2018)，588–595.

(53) Y. Zou, X. Wu, S. Tang, Y. Wang, K. Zhao and L. Cao: Mater. Sci. Eng. A, **830**(2022)，142331.

(54) Y. Wang, B. Sharma, Y. Xu, K. Shimizu, H. Fujihara, K. Hirayama, A. Takeuchi, M. Uesugi, G. Cheng and H. Toda: Nature Commun., **13**(2022)，6860.

(55) Y. Zou, X. Wu, S. Tang, Q. Zhu, H. Song and L. Cao: Mater. Charact., **169**(2020)，110610.
- ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
戸田裕之
1987年 京都大学冶金学科卒業
1995年 豊橋技術科学大学大学院工学研究科材料システム工学専攻修士
2006年4月 豊橋技術科学大学教授
2013年4月ー現職
専門分野：材料強度，材料力学
◎シンクロトン放射光を用いた3D/4Dイメージングの研究と構造材料へ各種応用研究を積極的に推進しています。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
-
- 戸田裕之 清水一行 藤原比呂 平山恭介
-
- Yafei Wang Yuan tao Xu Jiangwei Tang



戸田裕之