

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：56301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14018

研究課題名(和文)アルミニウム合金の水素脆化感受性支配因子の解明

研究課題名(英文)Elucidation of controlling factors of hydrogen embrittlement in aluminum alloys

研究代表者

真中 俊明 (Manaka, Toshiaki)

新居浜工業高等専門学校・環境材料工学科・講師

研究者番号：60805068

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウム合金の水素脆化感受性は合金種により異なることが知られている。この理由が粒界近傍の金属組織に由来するのかを明らかにするために、Al-Cu-Mg合金に対して金属組織を変化させて、水素脆化感受性を低ひずみ速度引張試験および湿潤ガス応力腐食割れ試験により評価した。低ひずみ速度試験による評価では一部の時効条件で粒界割れが観察されたが、延性的な粒界割れであった。湿潤ガス応力腐食割れ試験では、いずれの条件でも水素脆化による亀裂進展は観察されなかった。これらから、Al-Cu-Mg合金は金属組織によらず、耐水素脆化特性に優れることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルミニウム合金の水素脆化機構の解明はさらなる高強度合金開発のためには避けては通れない課題であり、これまで多くの研究が行われてきたが、Al-Cu-Mg合金に関する研究は少なく、金属組織が水素脆化感受性にも影響はあまり調べられていなかった。本研究で、金属組織を変化させ、異なる水素脆化評価方法においても、Al-Cu-Mg合金が耐水素脆化特性を示すことを明らかにしたことは学術的に意義があると考えられる。また、このことは同合金系を構造物へ適用する際に有用な基礎的知見であり、構造物の軽量化に寄与するものであることから、社会的意義も大きいと考える。

研究成果の概要(英文)：It is known that hydrogen embrittlement(HE) susceptibility of aluminum alloys depends on alloy system. In order to reveal whether the high-resistance to HE in Al-Cu-Mg alloys results from microstructure near grain boundaries, HE susceptibility of Al-Cu-Mg alloys with various microstructures was evaluated using slow strain rate technique (SSRT) tensile test in humid air and humid gas stress corrosion cracking(HG-SCC) test. Although intergranular fracture was observed in some specimens in SSRT tensile test, the fracture surfaces were covered with fine dimples indicating ductile fracture manner. In HG-SCC test, crack propagation was not observed in any conditions. Therefore, it is concluded that Al-Cu-Mg alloys show high-resistance to HE regardless of microstructure.

研究分野：金属材料の水素脆化

キーワード：Al-Cu-Mg合金 水素脆化 SSRT試験 湿潤ガス応力腐食割れ試験 粒界破壊

1. 研究開始当初の背景

Al-Zn-Mg 系合金や Al-Cu-Mg 系合金は時効硬化により高強度が得られ、航空機などの構造材料として使用されてきた。構造物の軽量化のために、より高強度な合金の開発が求められているが、実用アルミニウム合金の強度は長らく大幅には向上していない。高強度化を図るうえで障害となっているのが、応力腐食割れであり、その亀裂進展機構は Al-Zn-Mg 系合金では水素脆化、Al-Cu-Mg 系合金では陽極溶解によると認識されている。

アルミニウム合金の水素脆化感受性を評価する手法として、湿潤大気中での低ひずみ速度引張試験が知られている。低ひずみ速度で変形を与えることで、試料表面の自然酸化被膜の破壊と水蒸気との反応が連続的に生じ、発生した水素の一部が合金中に侵入し脆化をもたらすとされている。Al-Zn-Mg 合金のピーク時効材に対して、湿潤大気中での SSRT 試験を行うと粒界割れを生じ、低延性となることが多くの研究者により報告されている。これに対して、強度レベルが近い Al-Cu-Mg 合金ではそのような脆化は生じないとされている。すなわち、アルミニウム合金の水素脆化感受性は強度でなく、合金種に依存しているがこの理由は明らかにされていない。

2. 研究の目的

本研究では、アルミニウム合金の水素脆化感受性が強度でなく、合金種に依存することに着目した。図 1 にピーク時効した場合の Al-Zn-Mg 合金および Al-Cu-Mg 合金の結晶粒界近傍の組織模式図を示す。Al-Zn-Mg 合金ではピーク強度が得られる時効条件では、粒界上には析出物が高密度に析出した組織となり、水素脆化に敏感となる。これに対して、Al-Cu-Mg 合金では、粒界上の析出物は粗大かつ低密度に分布する。合金種が異なれば、金属組織のみならず、化学的性質や材料中の水素挙動が変化するはずであるが、それらの内、水素脆化感受性を支配する因子が何かを明らかにすることを本研究の目的として、耐水素脆化特性に優れるとされる Al-Cu-Mg 合金に対して、通常よりも低い温度で時効処理を施して、水素脆化に敏感な Al-Zn-Mg 合金の組織に近い状態として、水素脆化感受性を評価することで、Al-Cu-Mg 合金の耐水素脆化特性が金属組織に由来するものであるかを調査した。

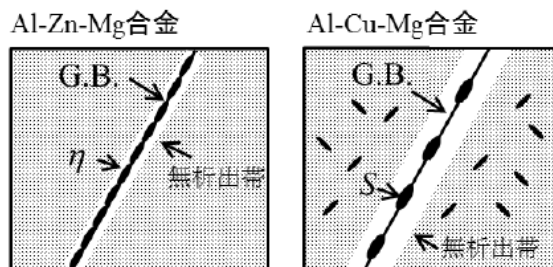


図 1 ピーク強度まで時効した Al-Zn-Mg および Al-Cu-Mg 合金の粒界近傍組織の模式図

3. 研究の方法

Al-4mass%Cu-1.5mass%Mg 三元合金 (mass%) を供試材として用いた。代表的な Al-Cu-Mg 合金である 2024 アルミニウム合金の規格組成範囲の Cu、Mg 量を持ち、不純物元素の Fe や Si は低減し、また再結晶抑制元素の Mn を低減した材料である。これは、溶体化処理後に等軸再結晶粒とすることで、粒界割れを生じやすくすることを狙いとした。本研究では、湿潤大気中での SSRT 試験および湿潤ガス応力腐食割れ (HG-SCC) 試験により、水素脆化感受性を評価した。

SSRT 試験では、1mm の冷間圧延材から引張試験片を切り出し、500°C で 1h の溶体化処理後に水冷し、140°C で 72h あるいは 360h の時効を施した。この時効温度は通常の Al-Cu-Mg 合金の人工時効温度よりも低温であり、微細な粒界析出物を形成させることを狙って選択した。作成した時効硬化曲線から、72h 時効材は亜時効、360h 材はピーク時効の直前の条件に相当する。熱処理後の引張試験片の表面を研磨後に湿潤大気 (HA, 相対湿度 90%以上) 中と比較環境として乾燥窒素ガス (DNG, 相対湿度 5%以下) 気流下で、ひずみ速度 $1.39 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ で引張試験を行った。破断後は破面を SEM により観察した。

HG-SCC 試験では、熱間圧延板から厚さ 6mm の CT 試験片を切り出した。溶体化処理・水冷後に 190°C で 9h の時効 (通常の人工時効条件)、140°C で 72h の時効、および 50°C で 96h の時効 (自然時効の代替) を行った。それぞれ、粗大・低密な粒界組織、微細・高密な粒界組織、粒界析出物の形成無しとなることを狙いとした。熱処理後の試験片表面は鏡面仕上げとした後に、疲労予亀裂を導入した。そして、定変位方式で引張荷重を与えた。そして、HA 中および乾燥大気 (相対湿度 10%以下) 中で 30 日間保持した。それから、疲労負荷により後亀裂を 1mm 以上進展させてから、試験片を急速破断させた。破面を SEM で観察し、予亀裂と後亀裂で挟まれた領域を HG-SCC 破面領域として、試験片の厚さの 25%, 50%, 75% の位置で亀裂進展量を測定し、それらの平均値を HG-SCC 長さとして、乾燥大気中と HA 中の HG-SCC 長さを比較することで、耐 HG-SCC 特性 (水素脆化特性) を評価した。

4. 研究成果

図2に140°Cで360h時効した試験片に対してSSRT試験を行い得られた応力ひずみ曲線を示す。DNG中での破断伸びに対して、HA中での伸びが低下することはなかった。破面を観察すると、ディンプルを主体とする破面の中に一部粒界割れが認められたが、高倍率で観察すると粒界面上に微細なディンプルやレッジが観察され、延性的な粒界割れであると判断された。72h時効材では全面ディンプル形成型の破面であり、延性の低下は生じなかった。すなわち、SSRT試験で評価した場合、金属組織を変化させてもAl-Cu-Mg合金は耐水素脆化特性に優れることが示された。

360h時効材では、粒界破面上にレッジが形成されている場合があり、これは狭い無析出帯と微細な粒界析出物が形成されていることを示唆している。すなわち、水素脆化に敏感なAl-Zn-Mg合金に近い粒界近傍組織となっていると推察された。それにも関わらず、脆化が生じなかった要因として、SSRT試験では、ひとたび亀裂が発生すると、その箇所に変形が集中してしまうため、試験の途中からは低ひずみ速度の条件が担保されず、亀裂先端に水素の供給が追い付かなくなり、脆化が生じなくなった可能性が考えられる。

図3にはHG-SCC試験で得られた破面SEM像の例を示す。いずれの実験条件においても、予亀裂と後亀裂との間に亀裂進展は観察されなかった。すなわち、Al-Cu-Mg合金は時効条件（金属組織）によらず、試験環境から侵入する水素による亀裂進展が生じないことが明らかになった。HG-SCC試験では、あらかじめ予亀裂を導入し、定変位で荷重を負荷する方式であることから、試験期間中（30日間）に亀裂先端に水素が拡散・集積する時間は十分にあるものと考えられる。それにも関わらず、亀裂進展が生じなかった要因として、Al-Cu-Mg合金の結晶粒界上に形成される析出物（S相）の界面は、たとえ水素が集積しても影響を受けない（化学的性質の影響）可能性や析出物の電気化学的性質の違いに由来して、湿潤大気中から材料内部への侵入水素量がAl-Zn-Mg合金と比べて少ない可能性などが考えられる。

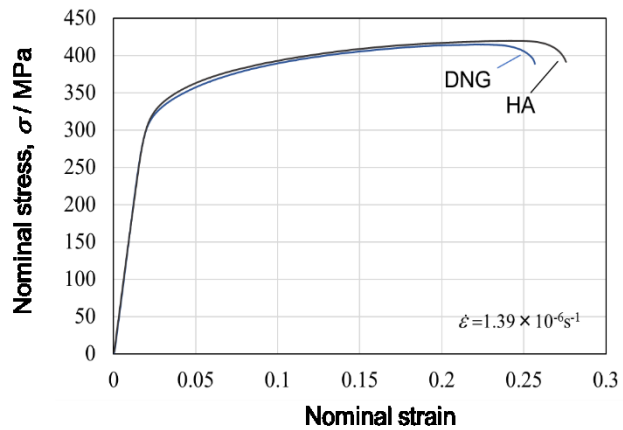


図2 140°Cで360h時効したAl-Cu-Mg合金の応力ひずみ曲線。ひずみ速度： $1.39 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。

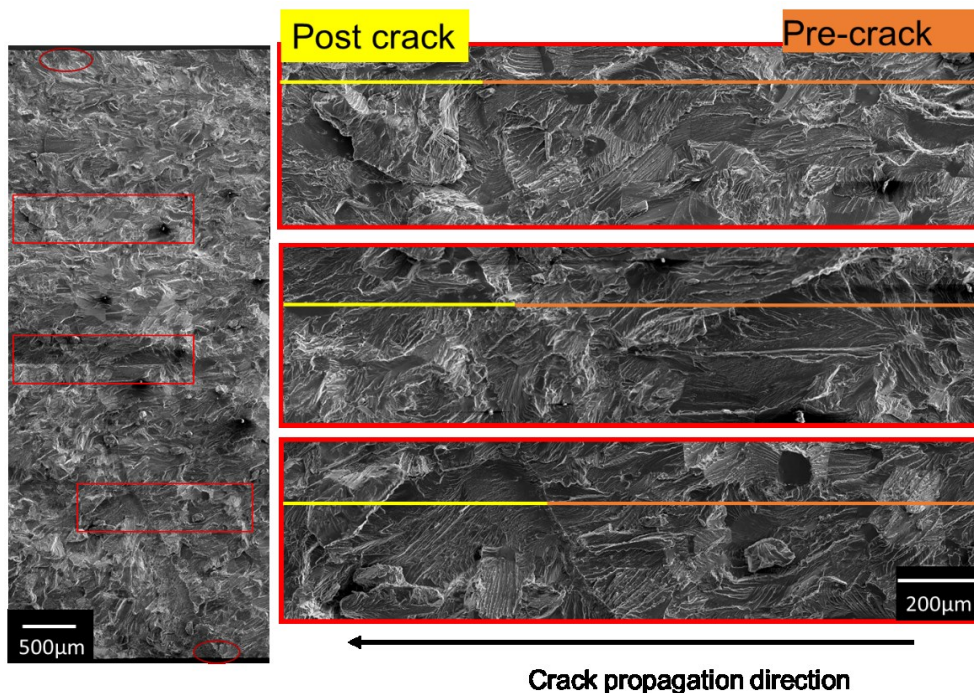


図3 140°Cで72h時効したAl-Cu-Mg合金をに対してHG-SCC試験を行い得られた破面SEM像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|-------------------|
| 1. 著者名 Toshiaki Manaka, Takahiro Suzuki, Keisuke Hiyama, Junya Kobayashi, Shigeru Kuromoto and Goroh Itoh | 4. 巻 326 |
| 2. 論文標題 Assessment of hydrogen embrittlement susceptibility of an Al-Cu-Mg alloy in humid air | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 MATEC Web Conf. | 6. 最初と最後の頁 1-4 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1051/mateconf/202032604009 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 真中 俊明, 當代 光陽, 和田 瑞生 | 4. 巻 68 |
| 2. 論文標題 高Zn濃度Al–Zn–Mg–Cu系合金の湿潤空気中での水素脆化特性 | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 軽金属 | 6. 最初と最後の頁 615 ~ 620 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2464/jilm.68.615 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 Toshiaki Manaka, Takahiro Suzuki, Keisuke Hiyama, Junya Kobayashi, Shigeru Kuromoto and Goroh Itoh |
| 2. 発表標題 Assessment of hydrogen embrittlement susceptibility of an Al-Cu-Mg alloy in humid air |
| 3. 学会等名 The 17th International Conference on Aluminium Alloys 2020（ICAA17）（国際学会） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 真中俊明, 宇田海里, 黒川彩華 |
| 2. 発表標題 湿潤雰囲気からアルミニウム中へ侵入する水素の挙動解析 |
| 3. 学会等名 軽金属学会第139回秋期講演大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 宇田海里, 黒川彩華, 真中俊明 |
| 2. 発表標題 アルミニウム材料における環境水素および内在水素の挙動解析 |
| 3. 学会等名 第26回溶接学会四国支部講演大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 真中俊明, 吉田元春 |
| 2. 発表標題 Al-4%Cu-1.5%Mg合金の湿潤大気中での耐水素脆化特性 |
| 3. 学会等名 軽金属学会第136回春期大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 鈴木崇弘, 檜山佳祐, 小林純也, 真中俊明, 倉本繁, 伊藤吾朗 |
| 2. 発表標題 湿潤ガス応力腐食割れ試験による Al-Cu-Mg 合金の耐水素脆化の評価 |
| 3. 学会等名 第27回茨城講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Toshiaki Manaka, Mitsuharu Todai |
| 2. 発表標題 Effect of Heat treatment on Hydrogen Embrittlement of Al-10Zn-2.6Mg-1.6Cu-0.2Cr alloy |
| 3. 学会等名 PRICM10 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Toshiaki Manaka, Motoharu Yoshida |
| 2. 発表標題 Hydrogen Embrittlement Susceptibility of an Al-4%Cu-1.5%Mg Alloy in Humid Air |
| 3. 学会等名 INALCO2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 真中俊明, 和田瑞生, 當代光陽 |
| 2. 発表標題 高Zn濃度Al-Zn-Mg系合金の引張特性に及ぼす水素と調質の影響 |
| 3. 学会等名 軽金属学会第134回春期大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 真中俊明, 當代光陽, 和田瑞生 |
| 2. 発表標題 Al-10Zn-2.6Mg-1.5Cu-0.2Cr合金の湿潤空気中での水素脆化特性 |
| 3. 学会等名 軽金属学会中国四国支部第10回講演大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 内田勇樹, 吉田元春, 真中俊明 |
| 2. 発表標題 Al-Cu-Mg合金の耐水素脆化特性におよぼす熱処理の影響 |
| 3. 学会等名 日本機械学会2018年茨城講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 真中俊明, 當代光陽, 和田瑞生 |
| 2. 発表標題 Al-10Zn-2.6Mg-1.6Cu-0.2Cr合金の湿潤空気中での水素脆化に及ぼすひずみ速度の影響 |
| 3. 学会等名 軽金属学会第135回秋期大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|