

Al-Zn-Mg合金における水素脆化発生挙動のマルチモーダル3Dイメージベース解析

比嘉, 良太

九州大学大学院工学府機械工学専攻 : 大学院

藤原, 比呂

九州大学大学院工学研究院機械工学部門

戸田, 裕之

九州大学大学院工学研究院機械工学部門

小林, 正和

豊橋技術科学大学機械工学系

他

<https://hdl.handle.net/2324/7162034>

出版情報 : 軽金属. 73 (11), pp.530-536, 2023-12-15. 一般社団法人軽金属学会

バージョン :

権利関係 : © 2023 The Japan Institute of Light Metals



KYUSHU UNIVERSITY

Al-Zn-Mg合金における水素脆化発生挙動の マルチモーダル3Dイメージベース解析

比嘉 良太^{1*}・藤原 比呂²・戸田 裕之²
小林 正和³・海老原 健一⁴・竹内 晃久⁵

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 73, No. 11 (2023), 530-536
© 2023 The Japan Institute of Light Metals

Multi-modal 3D image-based simulation of hydrogen embrittlement crack initiation in Al-Zn-Mg alloy

Ryota HIGA^{1*}, Hiro FUJIHARA², Hiroyuki TODA²
Masakazu KOBAYASHI³, Kenichi EBIHARA⁴ and Akihisa TAKEUCHI⁵

In Al-Zn-Mg alloy, hydrogen leads to degradation of mechanical properties. It is indispensable to suppress this phenomenon called hydrogen embrittlement (HE) for increasing the strength of Al-Zn-Mg alloy. Intergranular fracture (IGF) mainly occurs when HE affects this alloy. In order to suppress HE, we need to understand the initiation behavior of IGF. Heterogeneous distribution of stress, strain and hydrogen concentration in polycrystalline material have an influence on the IGF initiation. In the present study, distribution of stress, strain and hydrogen concentration in actual fractured regions were investigated by employing a crystal plasticity finite element method and hydrogen diffusion analysis using a 3D-image-based model. This model was created based on 3D polycrystalline microstructure data obtained from X-ray imaging technique. By combining in-situ observation of tensile test of the same sample by X-ray CT with the simulation, we compared distribution of stress, strain and hydrogen concentration with actual crack initiation behavior. Based on this, the condition for intergranular crack initiation were discussed. As a result, it is revealed that stress load perpendicular to grain boundary induced by crystal plasticity dominate intergranular crack initiation. In addition, accumulation of internal hydrogen induced by crystal plasticity had little impact on crack initiation.

(Received June 21, 2023 Accepted August 30, 2023)

Keywords: *Al-Zn-Mg alloy; hydrogen embrittlement; crack initiation; crystal plasticity finite element method; hydrogen diffusion analysis*

1. 緒 言

Al-Zn-Mg合金は比強度に優れた合金であり、航空機や新幹線などさまざまな輸送機器に用いられている。Al-Zn-Mg合金を高強度化する方法として、Zn, Mgの添加量を増加させることが知られている^{1),2)}。しかし、同時に応力腐食割れ(SCC)感受性が高まり³⁾、実用合金として使用できないとされている。Al-Zn-Mg合金におけるSCCは水素脆化(HE)が主な原因であり^{4),5)}、高強度化と実用性の両立にはHEの克服が必要である。

Al-Zn-Mg合金のHE破壊は、粒界での亀裂発生⁶⁾⁻⁸⁾が特徴

である。HEを克服するには、粒界亀裂の発生挙動について理解する必要がある。粒界での破壊について、これまで格子脆化理論(HEDE)⁹⁾による理解がなされている。これは、原子間の結合力が水素により低下し、破壊が生じやすくなるという理論である。アルミニウムにおいて、この現象が第一原理計算により評価されている。例えばYamaguchiらは、粒界面の水素濃度が上昇するほど粒界面の凝集エネルギーが低下する様子を計算的に明らかにしている¹⁰⁾。そして水素濃度が20 atom/nm²に達すると、粒界面が自発的に剥離することを報告している。しかし、これほどの水素の濃化が生じる要因は明らかになっておらず、現状ではアルミニウム合金の粒界亀裂

¹ 九州大学大学院工学府機械工学専攻大学院生（〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744） Graduate Student, Department of mechanical engineering, Faculty of engineering, Kyushu University (744, Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395)

² 九州大学大学院工学研究院機械工学部門(福岡市) Department of mechanical engineering, Faculty of engineering, Kyushu University (Fukuoka-shi, Fukuoka)

³ 豊橋技術科学大学機械工学系(豊橋市) Department of Mechanical Engineering, Toyohashi University of Technology (Toyohashi-shi, Aichi)

⁴ 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 システム計算科学センター(那珂郡) Center for Computational Science & e-Systems, Japan Atomic Energy Agency (Naka-gun, Ibaraki)

⁵ 公益財団法人高輝度光科学研究所(佐用郡) Japan Synchrotron Radiation Research Institute (Sayo-gun, Hyogo)

* 責任著者 E-mail: higa.ryota.817@s.kyushu-u.ac.jp

発生を完全に理解するには至っていない。ところで、多結晶体が塑性変形すると、結晶粒ごとのすべり系の違いにより変形のミスマッチが生じ一部の粒界で高い応力が発生する。そして応力勾配が駆動力となり、粒界上で水素が濃化する¹¹⁾ことが明らかになっている。このような結晶粒間の相互作用に起因する水素の濃化により、粒界亀裂発生を説明できる可能性がある。

このような挙動の実験的な評価は困難であり、これまでシミュレーションが利用されている。例えばMiresmaeiliらは、結晶塑性有限要素法(CPFEM)と水素拡散解析を連成させたシミュレーションを行い、応力局在化に伴う水素濃化挙動を計算している。その結果、特定の粒界の周辺で静水圧応力の上昇に伴い水素が濃化する様子が明らかになっている¹¹⁾。しかしこの手法にも課題がある。シミュレーションにより水素濃度を計算する研究ではコンピュータ上で結晶粒をランダムに生成したモデルを用いる例がほとんどであり、複雑な結晶粒の形態を単純化していることが多い。その場合、結晶粒の複雑形状に起因する応力集中を無視することになり、応力や水素濃度を過小評価する。そのため、シミュレーションの結果と実際の材料中の応力や水素濃度との間には大きな誤差が存在する。

実用合金の複雑な結晶粒組織の影響を考慮するための手法として、しばしばイメージベースの2次元(2D)結晶粒モデルが用いられる。これは、試料表面の結晶粒組織をイメージングし、それにより得た2Dの結晶粒画像をそのままモデル化する手法である。これを亀裂発生挙動の解析に応用した例もある。例えばAroraらは、2Dイメージベースモデルを用いて応力分布をシミュレーションし、応力分布と亀裂発生挙動を比較している¹²⁾。その結果、静水圧応力が高い粒界で粒界亀裂が発生する傾向があることを報告している。これは、静水圧応力が高い粒界で水素が濃化し、HEDE機構により粒界亀裂が発生したものと考察している。また、PouillierらもAl-5%Mg合金において同様の方法で応力分布を計算しており、垂直応力が170 MPa以上になった粒界で亀裂が発生することを報告している¹³⁾。しかし、2Dのシミュレーションでは板厚方向の結晶粒組織の影響¹⁴⁾を無視しているため、実際の応力局在化挙動を精密に再現することができないという問題点がある。

この問題を解決するには、3次元(3D)イメージベースモデルが必要となる。そのようなイメージベースモデルを実現するための手法として、シリアルセクショニングとEBSD観察を組み合わせた方法¹⁵⁾が知られている。しかし、シリアルセクショニングは試料を破壊する手法であるため、計算した試験片の挙動を実験的に評価することができない。我々は、回折コントラストモグラフィ(DCT)を利用したモデリング¹⁶⁾により、実験的評価とシミュレーションによる評価を同一試料に対して行うことが可能な点に着目した。DCTは、高精細な3D結晶粒画像を非破壊で取得可能な手法である。そのため、結晶粒の3Dイメージングを行った後の試料の引張試験を行い、亀裂発生挙動を観察することができる。これにより、3Dイメージベースモデルを用いたシミュレーションの結果と亀裂発生挙動を直接比較することが可能となる。本研究では、3Dイメージベースモデルを用いてCPFEMと水素拡散解析を連成したマルチモーダル3Dシミュレーションを行

う。これにより、複雑な3次元結晶粒組織が誘起する応力局在化とそれに伴う水素濃化挙動を高精度に計算し、粒界亀裂発生に対する結晶塑性の効果を明らかにすることを目的とする。

2. 方 法

2.1 供試材

本研究では、三元系Al-Zn-Mg合金(8.4 mass%Zn, 0.99 mass%Mg)を用いた。供試材の作製プロセスを以下に示す。鋳造後、均質化処理(773 K-2 h)を行い、圧下率を95%として熱間圧延(723 K)を施した。熱間圧延により、最終的に板厚が0.6 mmとなった。圧延後に溶体化処理(773 K-2 h)を行い、氷水中で急冷した。その後、直ちにオイルバス中で時効処理(393 K-40 h+453 K-7 h)を始めた。1段目の時効処理(393 K-40 h)により試験片を最高時効の状態とし、2段目の時効処理(453 K-7 h)により過時効の状態とした。鋳造の際、溶湯を鉄の棒でかき混ぜることにより、微量の鉄を添加して粒子の体積分率を増加させた。無負荷時のX線CT像から、鉄の添加により粒子の体積分率が0.12%となったことが明らかになった。熱フェノール法を用いて合金中の粒子を抽出し、SEM-EDX法で定量分析すると、粒子の平均組成はAl₇₉Fe₁₄Zn₇であった。また、X線CT像から粒子の線吸収係数を見積もり、その値を用いて密度を計算すると、5.4 g/cm³であった。添加した鉄がすべて粒子の形成に使われると仮定して粒子の体積分率、平均組成、密度から鉄の添加量を見積もると、0.058 mass%であった。

供試材の組成と時効条件の選択理由を以下に示す。Fujiharaらは、本研究と同一の組成、時効条件の材料を用いて引張試験を行っている¹⁷⁾。そこでは、破断後に試験片の破面を観察した結果、破面上に粒界破面(破面率:36%)や擬へき開破面(破面率:31%)が存在することを確認している。また、Shimizuらは、本研究と類似の組成(Al-10.1%Zn-1.2%Mg)、同一の時効条件の材料で、水素チャージを施した試験片(水素濃度:2.15 mass ppm)と水素量を低減させた試験片(水素濃度:0.41 mass ppm)の引張試験を行っている¹⁸⁾。そこでは、水素チャージを施した試験片の延性が水素量を低減させた試験片の延性と比較して低いことを報告している。そのため、Fujiharaらの破面観察により確認された脆性破壊は水素脆化によるものと考えられる。以上の理由により、本研究の供試材の組成と時効条件でも充分に水素脆化の影響を受けると考えられる。そのため、亀裂発生挙動の解析に適していると判断した。また、Shimizuらは、本研究と類似の組成(Al-9.6%Zn-1.8%Mg)、最高時効状態の材料を用いて、水素チャージを施した試験片(水素濃度:11.8 mass ppm)の引張試験を行っている¹⁹⁾。そこでは、塑性変形をほとんどせず弹性限到達直後に試験片が破断したことを報告している。そのため、本研究の供試材の組成で最高時効状態の材料では、亀裂発生挙動の観察が困難であると判断した。以上の理由により、供試材の組成と時効条件を選択した。

放電加工機を用い、過去の文献と同様の形状²⁰⁾で引張試験片を切り出した。その際、試験片の引張方向が板材の圧延方向と平行になるよう切り出しを行った。また、水素をチャージするために水中で放電加工を行った。放電加工後の試験料内の水素濃度を昇温脱離分析(TDA)により計測した結果、7.0

mass ppmであった。放電加工直後は水素が試料表面に濃化しているため、放電加工後室温で4日間保管して試料内部へ水素を十分に拡散させた。Young らにより示された7050合金の有効拡散係数 ($D_{\text{H,eff}} = 1.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)²¹⁾を用いて拡散距離 L を見積もると、4日間で約1.9 mmであった。この値は、今回の試験片の厚さである0.6 mmよりも充分に大きい。

2.2 DCT

試験片標点間部の3D結晶粒組織をDCTにより取得した。この観察は高輝度放射光施設SPring-8のビームラインBL20XUで行った。撮像の際には、X線エネルギーを30 keVとし、Si (111)面を用いた二結晶モノクロメーターにより単色化したX線ビームを用いた。アルミニウムの(111), (200), および(220)格子面からの回折スポットを取得するために、画素サイズが3.13 μmで2048×2048画素のCMOSカメラを試料から6 mm後方に設置した。高精度回転ステージに試料を取り付け、試料を360°回転させながら3600枚の回折画像を取得した。得られた回折スポットを用い、標点間部に存在するすべての結晶粒の結晶方位を取得するとともに3D結晶粒像を再構成した。

2.3 引張試験およびその場X線CT

同一の試料に対して引張変位を与え、その際の亀裂発生挙動をX線CTにより観察した。この観察もBL20XUで行った。引張中に無負荷および降伏直後に撮像を行い、以降は変位0.02 mmごとに撮像した。各撮像段階において10 minの変位保持時間を設けた。撮像時における標点間の負荷ひずみは、0.0, 0.97, 3.2, 5.6, 9.2, 13.4, 19.3, 23.5%であった。撮像の際には、X線エネルギーを20 keVとし、Si (111)面を用いた二結晶モノクロメーターにより単色化したX線ビームを用いた。検出器は、画素サイズが0.477 μmで4000×2624画素のCMOSカメラ、単結晶LuAGシンチレーターおよび20倍の光学レンズで構成される。高精度回転ステージに試料を取り付け、試料を180°回転させながら1800枚のX線透過像を取得した。試料から検出器までの距離は20 mmである。この透過像から、疊み込み逆投影法²²⁾により試験片の3D画像を再構成した。

2.4 CPFEMおよび水素拡散解析

CPFEMとして、Huangが開発した結晶塑性サブルーチン²³⁾を適用した。汎用有限要素法ソフトAbaqusを用いた。本研究で用いた構成式は以下の通りである。変形の速度勾配 L を弹性部分 L_e と塑性部分 L_p に分解する。

$$L = L_e + L_p \quad (1)$$

L_e は、応力とひずみの線形関係式から求まる。 L_p は、以下のように定義する。

$$L_p = \sum_{\alpha=1}^n \dot{\gamma}^{(\alpha)} (m^{(\alpha)} \otimes n^{(\alpha)}) \quad (2)$$

ここで、 $\dot{\gamma}^{(\alpha)}$ はあるすべり系 α のせん断ひずみ速度である。 $m^{(\alpha)}$ はすべり系 α のすべり方向を表すベクトルであり、 $n^{(\alpha)}$ はすべり系 α のすべり面の法線を表すベクトルである。 $\dot{\gamma}^{(\alpha)}$ は、以下のべき乗粘塑性近似式により定義する^{24)~26)}。

$$\dot{\gamma}^{(\alpha)} = \dot{\alpha}^{(\alpha)} \left[\frac{\tau^{(\alpha)}}{g^{(\alpha)}} \right] \left| \frac{\tau^{(\alpha)}}{g^{(\alpha)}} \right|^{n-1} \quad (3)$$

ここで、 $\dot{\alpha}^{(\alpha)}$ はすべり系 α の参照ひずみ速度、 $\tau^{(\alpha)}$ は分解せん断応力、 $g^{(\alpha)}$ はすべり変形に対する抵抗、 n はひずみ速度依存性を記述する指数である。 $g^{(\alpha)}$ については、変形挙動が潜在硬化則に従うとして、時間変化を次式のように定義する²⁷⁾。

$$\dot{g}^{(\alpha)} = \sum_{\beta=1}^n h_{\alpha\beta} |\dot{\gamma}^{\beta}| \quad (4)$$

$h_{\alpha\beta}$ はすべり系 α 、 β の相互作用を考慮した硬化マトリックスである。 $\alpha=\beta$ の場合は自己硬化係数、 $\alpha\neq\beta$ の場合は潜在硬化係数と呼ばれる。自己硬化係数はほかのすべり系の影響を受けないすべり系 α のみの効果を表すもので、次式で定義する。

$$h_{\alpha\alpha} = h_0 \operatorname{sech}^2 \left| \frac{h_0 \gamma}{\tau_s - \tau_0} \right| \quad (5)$$

ここで、 h_0 は初期加工硬化係数、 τ_s は飽和せん断降伏応力、 τ_0 は初期せん断応力である。一方、潜在硬化係数は次式で定義する。

$$h_{\alpha\beta} = q h(\gamma) \quad (6)$$

定数 q は、自己硬化と潜在硬化の比を表す。本研究では、 $q=1$ とし、全すべり系において等しく硬化するものとした。

ところで、Fujiharaらは本研究と同一の材料を用いてCPFEMを行っている¹⁷⁾。そこでは、引張試験から得られた応力-ひずみ線図とCPFEMから得られた応力-ひずみ線図とを比較することで、CPFEMに用いるパラメーターの最適化を行っている。式(2)~(6)中で使用するパラメーターとして、Fujiharaらが最適化した値を用いた。

CPFEMでは、節点解は所属する要素の積分点の値から外挿される。これは結晶粒ごとに行われるため、粒界面上や粒界三重線上の節点は複数の節点解をもつ。粒界上の応力やひずみの値を一意に定めるために、本研究では複数の接点解の平均値をその接点における計算値とした。

水素拡散解析には、Orianiの局所平衡モデルを用いた²⁸⁾。このモデルでは、静水圧応力勾配 $\nabla \sigma_h$ による水素拡散を考慮して、以下のように水素拡散式が定義されている。

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = D_{\text{H,eff}} \nabla^2 C_H - \nabla \cdot \left(\frac{D_{\text{H,eff}} C_H \bar{V}_H}{RT} \nabla \sigma_h \right) \quad (7)$$

$D_{\text{H,eff}}$ は有効拡散係数であり、水素のトラップ・脱離を考慮した拡散係数である。本研究では、Young らにより示された7050合金の値 ($D_{\text{H,eff}} = 1.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) を用いた²¹⁾。また C_H は、格子間および全トラップサイト中の水素濃度の総量である。 \bar{V}_H は部分モル体積、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

本研究では、試料中の全水素濃度からポア中の分子状水素量 C_{H_2} を引いた値である C_H が試料全体で一定である状態を初期状態とした。 C_{H_2} は、以下の式で定義した²⁹⁾。

$$C_{H_2} = 2N_A \frac{4\gamma V_{\text{pore}}}{d_{\text{pore}} RT} \quad (8)$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数、 γ は表面エネルギー (1 J/m²)、 R は気体定数、 T は絶対温度である。 d_{pore} 、 V_{pore} はそれぞれポアの球相当直径、体積であり、無負荷時のX線CT像から算出した。試料中の全水素濃度としてTDAによる7.0 mass ppmを用

い、この値から C_{H_2} を引いた 6.915 mass ppm を初期状態の C_H とした。

CPFEMにおいて、標点間に負荷するひずみを 0.97% とした。これは、初期亀裂が発生した撮像段階の 1つ前の段階における負荷ひずみである。そして水素拡散解析では、この負荷ひずみの時の静水圧応力分布が 10 min の間維持される条件下での拡散挙動を計算した。

2.5 3D イメージベースモデル

シミュレーションモデルは、DCT により観察された 3D 結晶粒形状と結晶方位を再現するように作製した。モデルを構成する要素として、複雑な 3D モデルの作製が可能であり、要素自体の自由度が担保されている四面体二次要素を採用した。ここで標点間に存在するすべての結晶粒を精密に再現したモデルを作製すると要素数が大きくなり計算コストが高いため、以下に示すような 2つの領域（領域B1 と領域B2）に分けてモデルを作製した。領域B1 では、微細な要素を用い、DCT で得た結晶粒の 3D 形状を精密に再現するようにモデルを作製した。領域B1 に所属させる結晶粒には試験片中央部に存在する結晶粒を選択し、領域B1 を関心領域に設定した。領域B2 では、粗大な要素を用い粒界の形状を無視してメッシングを行うことで、結晶粒形状を大まかに再現した。さらに拘束条件を与える節点と領域B1 中の結晶粒との距離を離すために、標点間の外側に標点間外の部分の試験片形状を模した完全弾塑性体の領域A を作製した。

ところで、有限要素法では計算値に要素サイズ依存性が存在し、要素サイズが過大であると計算の正確性が担保されない。そこで、以下では節点解の要素サイズ依存性を調べ、最適な要素サイズを検討した。関心領域内の粒界を 1つ抽出し、その粒界を構成する 2つの結晶粒内の要素サイズを、 $2.5 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m}$ としたシミュレーションモデルを作製した。それらのモデルを用いて CPFEM を行ったときの結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 のプロットは、抽出した粒界内で静水圧応力 σ_h の節点解を平均した値である。二次多項式近似曲線を Fig. 1 中に灰色の線で示している。近似曲線を見ると、要素サイズが小さくなるにつれて σ_h が上昇するが、 $a = 15 \mu\text{m}$ 付近で σ_h が収束している。そのため、要素サイズは $10 \mu\text{m}$ で十分であると考えられる。そこで表面の粒界における要素サイズを $10 \mu\text{m}$ とし、表面と比較して応力の勾配が小さ

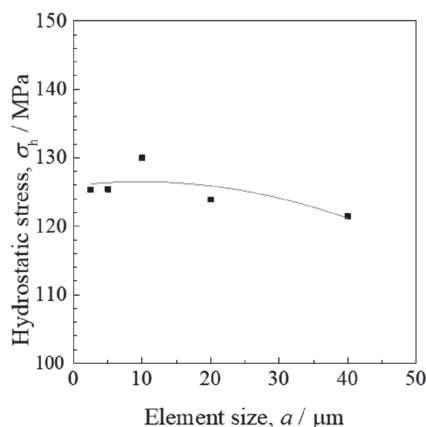


Fig. 1 Element size dependence of hydrostatic stress. The values are mean value of hydrostatic stress at each node in the GB. The gray line is approximate curve ($\sigma_h = 125.93078 + 0.11475 \times a - 0.00586 \times a^2$).

いと思われる試験片内部では要素サイズを $30 \mu\text{m}$ とした。

3. 結 果

3.1 DCT および X 線 CT の結果

Fig. 2 に、DCT により得られた無負荷時の 3D 結晶粒像を示す。標点間部には計 155 個の結晶粒が存在していた。3D 結晶粒像を用いて各結晶粒の球相当直径を算出し、全結晶粒で平均すると $1.6 \times 10^2 \mu\text{m}$ であった。

X 線 CT によるその場観察を行った結果、負荷ひずみ $\varepsilon_{\text{appl}} = 3.2\%$ の撮像段階で初めて亀裂が観察された。このときの亀裂像を Fig. 3 に示す。関心領域内で発生した亀裂にはそれぞれ番号を付けている。表面の粒界と粒界三重線から、大小合わせて 13 個の亀裂が発生した。その内、関心領域内から発生した Crack 1~7 について、 $\varepsilon_{\text{appl}} = 3.2\%$ の段階の X 線 CT 像と DCT 像との位置あわせを行い、初期亀裂が発生した粒界と粒界三重線を特定した。Crack 1~4 は粒界から、Crack 5~7 は粒界三重線から発生していた。Crack 7 の発生点近傍には、粗大なポアが存在していた。結晶塑性の影響ではなくポアによる応力集中が原因となって Crack 7 が発生した可能性があるため、以下の解析の対象から Crack 7 を除外した。Crack 1~6 については、亀裂近傍に粗大なポアは観察されなかった。

3.2 シミュレーション結果

Fig. 4 に作製した 3D イメージベースモデルを示す。領域B1 内に存在する結晶粒の数は、68 個である。Fig. 5 に、 $\varepsilon_{\text{appl}} = 0.97\%$ での CPFEM と水素拡散解析の結果を示す。Fig. 5 では、シミュレーション結果を Fig. 2 の結晶粒像に重ねている。結晶粒間の相互作用により、粒界上で静水圧応力が局在化し、静水圧応力の局在化に対応して水素が濃化する様子が確認された。また、Fig. 5 を見てわかるように、局在化や濃化の程度はすべての粒界で一様ではなく、ほかの粒界と比較して局在化や濃化の程度が著しい粒界が存在した。最大の静水圧応力の値は $4.4 \times 10^2 \text{ MPa}$ であり、全体平均の 3.7 倍であった。水素拡散解析によるもっとも高い水素濃度の値は 8.4 mass ppm であり、初期水素濃度の 1.2 倍であった。

Fig. 6 に、Crack 4 の画像と、Crack 4 が発生した粒界周辺の $\varepsilon_{\text{appl}} = 0.97\%$ での静水圧応力分布、水素濃度分布を示す。Crack 4 は、Fig. 6(b) 中の GB 1 で示す粒界上で発生し、亀裂進展方向の粒界三重線に達した後、折れ曲がって斜め上方向の粒界上を進展した。GB 1 では静水圧応力が局在化しており、水素濃度が周囲と比較して高いことがわかる。 $\varepsilon_{\text{appl}} = 0.97\%$ の段階での結晶塑性による応力の上昇、水素濃化が Crack 4 の発生に影響したことが示唆される。また表面のなかでも特に粒界で静水圧応力が大きな値となっており、塑性変形が集中している。

3.3 結晶塑性による応力集中、水素濃化と亀裂発生との関係

CPFEM の結果から、相当塑性ひずみ、静水圧応力、粒界面に垂直な方向のひずみ、粒界面に垂直な方向の応力を算出した。そして、それらの値について初期亀裂が発生した粒界とそうでない粒界とを比較した。また、初期亀裂が発生した粒界三重線とそうでない粒界三重線との間でも比較を行った。その結果、粒界面に垂直な方向の応力が初期亀裂発生とともに相関があることがわかった。関心領域内にある試料表面の粒界について、粒界内の各節点における水素濃度と粒界面

に垂直な方向の応力を粒界内で平均し、粒界ごとにプロットした図を Fig. 7 に示す。初期亀裂が発生した粒界では粒界面に垂直な方向の応力が高い傾向があった。しかし、水素濃度については、初期亀裂発生との明瞭な関係は認められなかった。また、粒界三重線については、相当塑性ひずみ、静水圧応力、粒界面に垂直な方向のひずみ、粒界面に垂直な方向の応力のいずれの値に関しても、初期亀裂発生との関係はみられなかった。

4. 考 察

4.1 亀裂発生に対する粒界上の水素濃化の効果

粒界に水素が濃化して強度が低下し、そこに高い応力が負荷されることで亀裂が発生すると考えられるため、水素濃度と力学的因子の両方の観点から亀裂発生挙動を評価する必要がある。その内、水素濃度については、粒界上の水素濃度と亀裂発生との間に明瞭な関係はみられなかった。これは、



Fig. 2 3D grains and misorientations image.

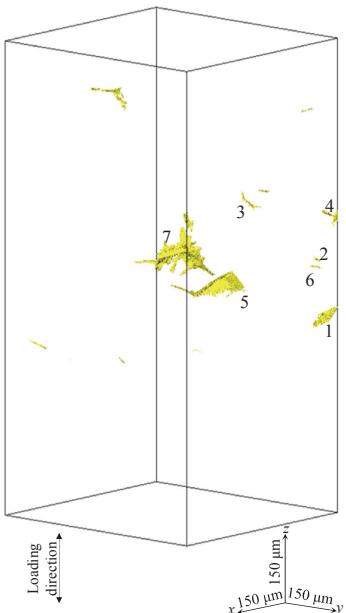


Fig. 3 3D cracks image at $\varepsilon_{\text{appl}} = 3.2\%$. The numbers in the figure represent the crack IDs of the cracks in the region of interest.

結晶粒間の相互作用による水素濃化が原因となって亀裂が発生するという考えに反する。この原因として、粒界上の水素濃化による粒界面自身の分離とは異なる粒界破壊メカニズムの存在が考えられる。Al-Zn-Mg 合金における粒内の水素脆性

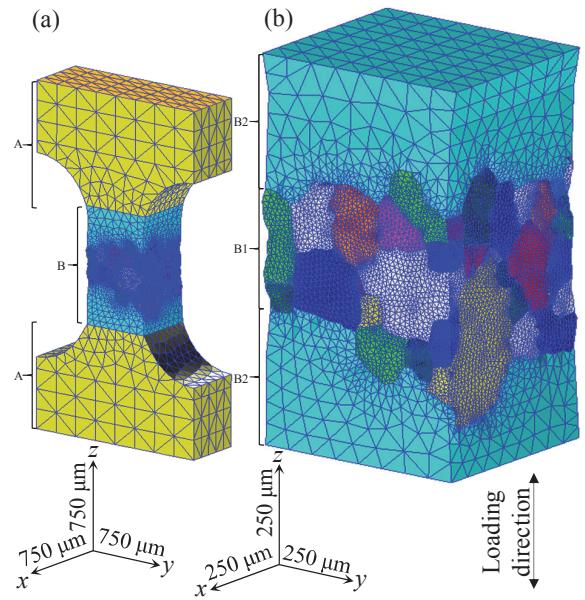


Fig. 4 3D image-based model. (a) whole view, (b) enlarged view of region B (B1 & B2).

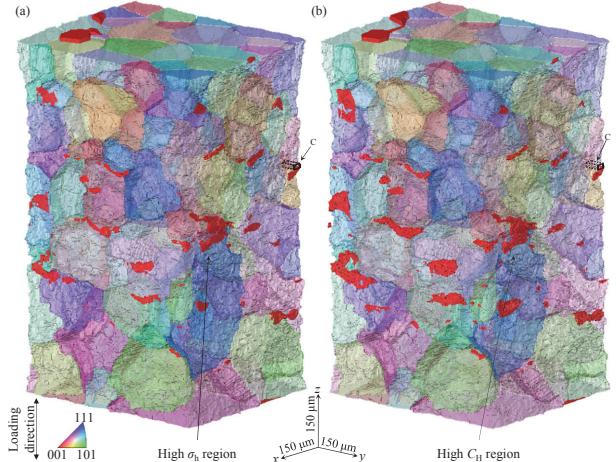


Fig. 5 (a) Hydrostatic stress distribution and (b) hydrogen concentration distribution superposed on the grains image at $\varepsilon_{\text{appl}} = 0.97\%$. Red regions represent the regions where (a) hydrostatic stress is larger than 133 MPa and (b) hydrogen concentration is larger than 7.08 mass ppm. The areas enclosed by the black border represent region C, where crack 4 occurred.

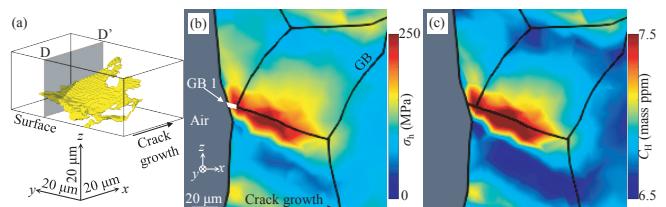


Fig. 6 (a) Image of crack 4 in the region D-D' at $\varepsilon_{\text{appl}} = 3.2\%$ and distribution of (b) hydrostatic stress and (c) hydrogen concentration at slice DD' around the GB where crack 4 initiated at $\varepsilon_{\text{appl}} = 0.97\%$. GB 1 (white line) is the GB where crack 4 occurred.

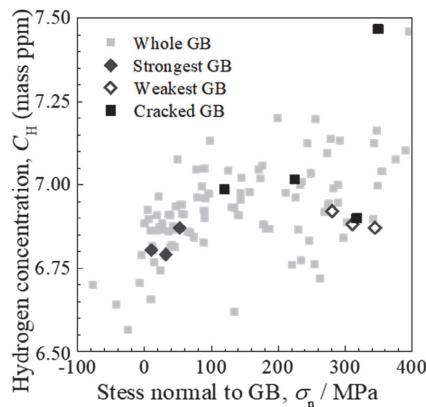


Fig. 7 Hydrogen concentration and stress normal to grain boundary (GB) of GBs where is in the region of interest at $\varepsilon_{\text{appl}} = 0.97\%$. Cracked GB represents the GBs where initial cracks originated from GB, not triple junction. Weakest GB represents the top 3 GBs with GB properties close to the weakest GB described in previous study³⁷⁾. Strongest GB represents the top 3 GBs with GB properties close to the strongest GB described in previous study³⁷⁾.

破壊は、粒内析出物の整合界面もしくは半整合界面への水素偏析による界面剥離を起点に発生する^{30), 31)}とされている。Al-Zn-Mg合金においては粒界上にも析出物が存在するため、粒界破壊についても粒界面ではなく析出物界面の剥離が起点となって発生する可能性がある。Gronskyらによると、Al-Zn-Mgの粒界析出物は、少なくとも1つの粒界面と整合もしくは半整合の界面を有する³²⁾とされている。また、粒界と水素との結合エネルギーが最大で0.25 eV¹⁰⁾であるのに対して、析出物の整合界面と半整合界面ではそれぞれ0.35 eV³³⁾、0.55 eV³⁴⁾と高い。これにより、粒界析出物界面の水素濃度は粒界面の水素濃度よりも高くなるものと予想される。その場合、析出物界面の水素トラップ挙動も亀裂発生に影響を及ぼすと考えられる。析出物界面の水素トラップは、析出物の大きさ、分布、界面の整合性などといった結晶粒間の相互作用とは異なる要素にも支配される。そのため、析出物界面の水素トラップが亀裂発生に影響を及ぼす場合には、結晶粒間の相互作用による水素濃化の影響が小さくなると考えられる。Parkらによると、T73調質の7075合金において、粒界析出物は少なくとも1つの粒界と半整合な界面を有する³⁵⁾とされている。本研究で用いた材料においても、調質がT73相当であることから、粒界析出物は半整合界面をもつと考えられる。そのため、本研究においても亀裂発生に対して析出物界面の水素トラップが影響を及ぼし、結晶粒間の相互作用により生じる水素濃化の影響が低減されると考えられる。これにより、本研究で計算された水素濃化挙動と亀裂発生との相関が低下したと考えられる。また、2.1節で述べたように、本研究で用いた供試材の組成と時効条件でも、材料は充分に水素脆化の影響を受けると考えられる。そのため、結晶粒間の相互作用により生じる水素濃化と亀裂発生との相関が低いという現象は、材料の破壊が水素脆化の影響を受けたうえで生じたと考えられる。

また、粒界上の水素濃度と亀裂発生に明瞭な関係がみられない別の原因として、今回の見積もりよりさらに水素濃度を増加させる別の要因が考えられる。本研究の水素拡散解析では、内部水素の拡散のみを考慮している。そのため、今回は

外部環境からの水素の侵入を考慮していない。もし外部水素の侵入があれば、実際の水素濃度は水素拡散解析の計算値よりも高いと考えられる。外部水素の侵入による水素濃度の上昇を定量化することは困難であるが、外部水素のフガシティを算出することで間接的に外部水素の侵入を評価する試みが行われている。例えば、Youngらは湿潤環境下では外部水素のフガシティが 10^{67} Paに達するとしている³⁶⁾。そのため、通常の大気環境下でも高いフガシティにより外部から水素が侵入し得る。本研究で計算された内部水素の濃化量は最大でも無負荷時の1.2倍程度であり、外部水素の侵入による濃化量と比較して小さいと考えられる。今後は、外部水素の侵入の有無をコントロールし、内部水素、外部水素それぞれの効果を切り分けたアプローチが必要と考えられる。

4.2 亀裂発生に対する粒界面に垂直な応力の効果

力学的因子については、粒界面に垂直な方向の応力が高い粒界で初期亀裂が発生する傾向にあったが、強い傾向とは言えなかった。これは、4本という少ない本数の亀裂で評価を行ったためであると考えられる。Todaらは、41本の粒界亀裂の発生挙動について、統計学的手法を適用し、純三元系Al-Zn-Mg合金(10 mass% Zn, 1.1 mass% Mg)における結晶学的因素とHE亀裂発生との相関を明らかにしている³⁷⁾。そこでは亀裂発生との相関係数が全体のなかで特に高い変数として粒界面積と引張方向と垂直な面に対する粒界面の配向角を挙げており、相関係数はそれぞれ0.12, 0.23であるとしている。そして、面積と配向角が小さい粒界ほど亀裂が発生しやすいとしている。この研究ではもっとも亀裂が発生しやすいと推測される粒界(最弱粒界)の面積と配向角の値を求めている。それぞれ $5.6 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ (全粒界の平均では $1.8 \times 10^4 \mu\text{m}^2$)、 16.2° (全粒界の平均では 48.0°)であるとしている³⁷⁾。本研究のデータのなかからその値にもっとも近い値をもつ3つの粒界を抽出し、Fig. 7にプロットした³⁷⁾。抽出する3つの粒界としては、式(9)で計算されるEの値がもっとも小さい3つの粒界を選択した。

$$E = (x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 \quad (9)$$

ここで、xとyはそれぞれTodaらにより求められた最弱粒界の面積と配向角の値を正規化した値、 x_i と y_i はそれぞれ本研究の各粒界の面積と配向角の値を正規化した値である。Todaらによりもっとも亀裂が発生しにくいと推測された性状の粒界(最強粒界)についても、同様に3つの粒界を抽出しプロットした³⁷⁾。Todaらにより決定された最強粒界の面積と配向角の値は、それぞれ $5.1 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ 、 88.4° である³⁷⁾。最弱粒界では粒界面に垂直な方向の応力が高く、最強粒界ではその逆であることがわかる。これは、粒界面積や配向角が小さい粒界では粒界面に垂直な方向の応力が高くなりやすく、そのような粒界では亀裂が発生しやすいことを意味している。そのため、粒界面に垂直な方向の応力が亀裂発生の力学的な支配因子であると考えられる。しかし、Fig. 7を見ると、最弱粒界とされた3つの粒界のプロットと、亀裂が発生した4つの粒界のプロットは一致していない。これは、面積と配向角のパラメーターのみから3つの最弱粒界が決定されたことに起因すると考えられる。4.1節で述べたように、亀裂発生に対しては粒界析出物や外部水素も影響を与えると考えられる。そのような因子の影響により、Fig. 7で最弱粒界とプロットした3つ

の粒界とは異なる粒界で亀裂発生の感受性が高くなり、その粒界上で亀裂が発生したと推測される。ただし、亀裂が発生した粒界では粒界面に垂直な方向の応力が高いという傾向と最弱粒界で粒界面に垂直な方向の応力が高いという傾向が一致している。そのため、粒界面に垂直な方向の応力が亀裂発生の支配因子であることは少なくとも確かであると考えられる。

以上のことから、内部水素の拡散と外部水素の侵入により水素が濃化することで粒界析出物界面の強度が低下し、そこに高い粒界面に垂直な方向の応力が負荷されることで粒界亀裂が発生すると考えられる。

5. 結 言

Al-8.4%Zn-0.99%Mgにおいて、マルチモーダル3Dイメージベースシミュレーションを行い、粒界亀裂発生に対する結晶塑性の影響を解析した。その結果、水素濃度と力学的因子の観点から以下の知見を得た。

水素濃度と亀裂発生挙動との間には、明瞭な関係はみられなかった。これは、結晶塑性による内部水素の拡散に加え、粒界析出物への水素トラップや外部水素の侵入が亀裂発生に影響を及ぼすためであると考えられる。また、粒界面に垂直な方向の応力が高い粒界で初期亀裂が発生しやすい傾向にあった。結晶塑性により上昇する粒界面に垂直な方向の応力が亀裂発生の力学的な支配因子であると考えられる。内部水素の拡散と外部水素の侵入により水素が濃化することで粒界析出物界面の強度が低下し、結晶塑性の影響により高い粒界垂直応力が負荷されることで粒界亀裂発生に至ると考えられる。

謝 辞

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構 戰略的創造研究推進事業「ナノ力学」(JPMJCR1995)、独立行政法人日本学術振興会 科研費 (JP20J11740) および公益財団法人軽金属奨学会研究補助金の支援を受けて行われた。放射光実験は、SPRING-8の重点PU課題 (2018A0076) として行われた。CPFMには、豊橋技術科学大学の情報メディア基盤センターを利用し、同大学の伊藤颯馬氏、石川令季氏、古田将吾氏にご協力を頂いた。

参 考 文 献

- 1) S. J. Won, H. So, L. Kang, S. J. Oh and K. H. Kim: Scr. Mater., **205** (2021), 114216.
- 2) Y. Xu, Z. Zhang, Z. Gao, Y. Bai and W. Mao: Mater. Charact., **182** (2021), 111559.
- 3) D. Yuan, S. Chen, K. Chen, L. Huang, J. Chang, L. Zhou and Y. Ding: Trans. Nonfe. Metals Soc. China, **31** (2021), 2220-2231.
- 4) C. Altenbach, C. Schnatterer, U. A. Mercado, J. Suuronen, D. Zander and G. Requena: J. Alloys Compd., **817** (2020), 152772.
- 5) L. Oger, E. Andrieu, G. Odemer, L. Peguet and C. Blanc: J. Alloys Compd., **900** (2022), 163391.

- 6) E. Schwarzenbock, L. Wiehler, T. Heidenblut, T. Hack, C. Engel and H. J. Maier: Mater. Sci. Eng. A, **804** (2021), 140776.
- 7) U. D. Francisco, F. Beckmann, J. Moosmann, N. O. Larrosa and M. J. Peel: Int. J. of Fract., **232** (2021), 93-116.
- 8) Y. Aboura, A. J. Garner, R. Euesden, C. Engel, N. J. H. Holroyd, P. B. Prangnell and T. L. Burnett: Corros. Sci., **190** (2022), 110161.
- 9) R. A. Oriani and P. H. Josephic: Acta Metall., **22** (1974), 1065-1074.
- 10) M. Yamaguchi, K. Ebihara, M. Itakura, T. Tsuru, K. Matsuda and H. Toda: Comput. Mater. Sci., **156** (2019), 368-375.
- 11) R. Miresmaeili, N. Saintier, J. Olive and H. Kanayama: J. Comput. Sci. Tech., **4** (2010), 105-120.
- 12) A. Arora, R. Kumal, H. Singh and D. K. Mahajan: Theor. Appl. Fract. Mech., **112** (2021), 102917.
- 13) E. Pouillier, A. F. Gourgues and D. Tanguy: Int. J. Plast., **34** (2012), 139-153.
- 14) A. Zeghdidi, S. Forest, A. Gourgues and O. Bouaziz: Philo. Magaz., **87** (2007), 1425-1446.
- 15) A. C. Lewis and A. B. Geltmacher: Scr. Mater., **55** (2006), 81-85.
- 16) H. Proudhon, J. Li, P. Reischig, N. Gueninchault, S. Forest and W. Ludwig: Adv. Eng. Mater., **18** (2016), 903-912.
- 17) H. Fujihara, H. Toda, K. Ebihara, M. Kobayashi, T. Mayama, K. Hirayama, K. Shimizu, A. Takeuchi and M. Uesugi: Int. J. Plast., under review.
- 18) K. Shimizu, H. Toda, K. Uesugi and A. Takeuchi: Metall. Mater. Trans. A, **51A** (2020), 1-19.
- 19) K. Shimizu, *et al.* to be submitted.
- 20) M. S. Bhuiyan, H. Toda, K. Uesugi, A. Takeuchi and Y. Watanabe: Mater. Sci. Eng. A, **793** (2020), 139423.
- 21) G. A. Young and J. R. Scully: Hydro. Effec. Mater. Behav. Corros. Defor. Inter., (2003), 893-907.
- 22) A. C. Kak and M. Slaney: Principles of computerized tomographic imaging, Soc. Ind. Appl. Math., (2001).
- 23) Y. Huang: A User-Material Subroutine Incorporating Single Crystal Plasticity in the ABAQUS Finite Element Program, Harvard Univ., (1991).
- 24) J. W. Hutchinson: Proc. Royal Soc. London. A. Mathe. Phys. Sci., **348** (1976), 101-127.
- 25) J. Pan and J. R. Rice: Int. J. Solids Str., **19** (1983), 973-987.
- 26) D. Peirce, R. J. Asaro and A. Needleman: Acta Metall., **31** (1983), 1951-1976.
- 27) Y. Zhou, K. W. Neale and L. S. Toth: Int. J. Plast., **9** (1993), 961-978.
- 28) R. A. Oriani: Acta Metall., **18** (1970), 147-157.
- 29) M. S. Bhuiyan, Y. Tada, H. Toda, S. Hang, K. Uesugi, A. Takeuchi, N. Sakaguchi and Y. Watanabe: Int. J. Fract., **200** (2016), 13-29.
- 30) T. Tsuru, K. Shimizu, M. Yamaguchi, M. Itakura, K. Ebihara, A. Bendo, K. Matsuda and H. Toda: Sci. Rep., **10** (2020), 1998.
- 31) M. Yamaguchi, *et al.* to be submitted.
- 32) R. Gronsky and P. Furrer: Metall. Trans. A, **12A** (1981), 121-127.
- 33) T. Tsuru, M. Yamaguchi, K. Ebihara, M. Itakura, Y. Shiihara, K. Matsuda and H. Toda: Comput. Mater. Sci., **148** (2018), 301-306.
- 34) K. Shimizu, H. Toda, K. Hirayama, H. Fujihara, T. Tsuru, M. Yamaguchi, A. Bendo, K. Matsuda, M. Uesugi, A. Takeuchi, to be submitted.
- 35) J. K. Park and A. J. Ardell: Acta Metall. **34** (1986), 2399-2409.
- 36) G. A. Young and J. R. Scully: Metall. Mater. Trans. A, **33A** (2002), 1167-1181.
- 37) H. Toda, K. Hirayama, S. Yamaguchi, H. Fujihara, R. Higa, K. Shimizu, A. Takeuchi and M. Uesugi: Mater. Trans., **64** (2023).