

HPT加工を施したAl-Zn-Mg合金の水素脆化の防止

竹田, 昌輝
九州大学大学院工学府機械工学専攻

ワン, ヤフエイ
九州大学大学院工学研究院機械工学部門

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

他

<https://hdl.handle.net/2324/7432211>

出版情報 : Journal of Japan Institute of Light Metals. 75 (11), pp.501-507, 2025-11-15. Japan Institute of Light Metals

バージョン :

権利関係 : © 2025 by The Japan Institute of Light Metals



HPT加工を施したAl-Zn-Mg合金の水素脆化の防止

竹田 昌輝^{1*}・Wang Yafei²・藤原 比呂²・戸田 裕之²
戸高 義一³・足立 望³・竹内 晃久⁴・上梶 真之⁴・Xu Yuantao⁵Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 75, No. 11 (2025), 501-507
© 2025 The Japan Institute of Light Metals

Suppression of hydrogen embrittlement for Al-Zn-Mg alloys processed by high pressure torsion

Masaki TAKEDA^{1*}, Yafei WANG², Hiro FUJIHARA², Hiroyuki TODA²
Yoshikazu TODAKA³, Nozomu ADACHI³, Akihisa TAKEUCHI⁴, Masayuki UESUGI⁴ and Yuantao XU⁵

Al-Zn-Mg alloys exhibit a high degree of sensitivity to hydrogen embrittlement, a phenomenon that is exacerbated by their high strength. Recent studies have revealed that the interfaces of η -MgZn₂ are susceptible to debonding due to elevated hydrogen concentrations. It has also been reported that such interfacial debonding can be suppressed by dispersing Mn-rich dispersoids and/or T-Al₂Mg₃Zn₃ precipitates. In this study, we have confirmed that the aforementioned prevention method for hydrogen embrittlement also has efficacy in the case of Al-Zn-Mg alloys being made extremely strong, and we have adopted the high pressure torsion technique for achieving such ultra-high strength. Preparation of Al-Zn-Mg alloys containing Mn was undertaken, with the alloys exhibiting either solely the η -phase or a combination of the η -phase and the T-phase. Processing of the alloys was conducted using the HPT method. The tensile strength of the Al-Zn-Mg alloy processed by the HPT process was shown to have been improved, whereas the fracture strain was found to have been significantly increased by suppressing hydrogen embrittlement via the dispersing of both Mn-rich dispersoids and T-phase. The rationale underpinning the efficacy of Mn-rich dispersoids and T-phase in suppressing hydrogen embrittlement will be examined through hydrogen partitioning analyses.

(Received April 2, 2025 Accepted September 17, 2025)

Keywords: Al-Zn-Mg alloys; high pressure torsion; hydrogen embrittlement; T phase; intermetallic compound particles

1. 緒 言

Al-Zn-Mg合金は実用アルミニウム合金のなかでも比強度が高く、輸送機器等の構造材料として用いられている¹⁾。そして、輸送機器の軽量化の必要性から、Al-Zn-Mg合金のさらなる高強度化が期待されている。例えば、Al-Zn-Mg合金は、Zn添加量の増加²⁾や強い冷間加工³⁾によって、さらなる高強度化が可能である。一方、その高強度化に伴い水素脆化や応力腐食割れ（以降、SCC）に対する耐性が著しく低下することも知られている⁴⁾。そこで、Al-Zn-Mg合金のさらなる高強度化のためには、水素脆化やSCCの防止が重要となる。

Al-Zn-Mg合金の水素脆化では、粒界破壊と粒内の擬へき開破壊のどちらか、または両方が生じる⁵⁾。最近、Tsuruらは、 η -MgZn₂析出物とアルミニウム母相との界面（以降、 η /Al界

面）の水素トラップに関する第一原理計算を行い、界面水素濃度の上昇に伴い η /Al界面の凝集エネルギーが徐々に低下し、最終的には0にまで低下するとともに、界面が自発的に剥離することを明らかにしている⁶⁾。彼らは、この η /Al界面の自発剥離現象が負荷下で生じ（したがって半自発的剥離と称する）、水素による擬へき開破壊のナノレベルの起源となると推察している。また、水素脆化機構のこのような理解に基づき、水素脆化防止法も提案されている。Xuらは、Al-Zn-Mg合金にMnを添加することで生成するMn系金属間化合物の内部は、 η /Al界面より水素結合エネルギーの高いトラップサイトであることを明らかにした⁷⁾。Mn系金属間化合物を材料中に分散させるとその内部に多量の水素が濃化し、逆に水素脆化の起源となる η /Al界面の水素濃度を低下させることができるため、水素脆化の発生を防止することができる。また、

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府機械工学部門（福岡市） Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University (Fukuoka-shi, Fukuoka)

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

⁴公益財団法人高輝度光科学研究センター（佐用郡） Japan Synchrotron Radiation Research Institute (Sayo-gun, Hyogo)

⁵上海交通大学先進鉄鋼・材料院（上海） Institute of Advanced Steels and Materials, Shanghai Jiao Tong University (Shanghai, China)

* 責任著者 E-mail: takeda.masaki.138@s.kyushu-u.ac.jp

Wangらは、 η 相の一部を同じ時効析出物であるT-Al₂Mg₃Zn₃相に置き換えることで、水素脆化の防止と材料の強化を両立できることを示した⁸⁾。このような水素脆化防止法は、現行の実用材料の耐水素脆化特性や長期信頼性を向上させるだけでなく、現行と同等の特性や長期信頼性を担保しながら材料強度をさらに向上させようもの期待される。

ところで、材料強度を大きく向上させる手法は、粉末冶金法⁹⁾、高合金化¹⁰⁾、強ひずみ加工法などいくつも知られている。そのなかで、強ひずみ加工法は、材料に多量のひずみを導入し、結晶粒の微細化や転位密度の上昇などの機構により材料強度を大きく向上させることができる手法である。代表的な強ひずみ加工法として、ECAP¹¹⁾、ARB¹²⁾、HPT (高圧下ねじり処理: High pressure torsion)¹³⁾、HPS¹⁴⁾等が挙げられる。なかでも、HPT加工は、他の強ひずみ加工法に比べ簡便に、かつ極めて多量のひずみを導入することができるため、材料の極限的な高強度化が可能である。これまでに、Al-Zn-Mg合金でも、HPT加工により引張強度で最大1 GPa程度まで高強度化できることが報告されている^{15), 16)}。

本研究では、HPT加工により極限的に高強度化したAl-Zn-Mg合金を準備し、最近提案された上記手法によりその水素脆化が防止できるかを検証する。これにより、Al-Zn-Mg合金は実用上十分な信頼性や延性などを担保しながら、そのさらなる高強度化が可能か評価できる。

2. 方 法

本研究では、Al-10.3Zn-2.6Mg-1.6Cu-0.45Mn-0.11Zr-0.017Fe-0.01Ti-0.008Si (mass%) 合金押出し材 (直径25 mm) を用いた。押出し材を直径20 mmまで切削加工し、押出し方向に対して垂直に円板状試料 (厚さ0.85 mm) を切り出した。溶体化処理 (475°C - 1.5 h) を施した後、氷水中に急冷した。その後、オイルバス中で低温時効 (120°C - 2 h) ないし高温時効 (180°C - 40 min) 処理を行うことで、それぞれ η 相単相 (以降、 η /Mn材)、 η 相とT相が混在した材料 (以降、 η +T/Mn材) を準備した。時効処理後、室温で軸方向圧縮荷重5 GPa、回転速度0.2 rpm、回転回数 $N=10$ ないし60の条件でHPT加工を施した。なお、HPT加工によって導入される剪断ひずみ γ は、式(1)で表される¹⁷⁾。

$$\gamma = \frac{2\pi Nr}{h} \quad (1)$$

ここで、 r は回転軸からの距離、 h は円板状試料の初期厚さを表す。HPT加工後、加工痕を除去するため厚さ0.3 mmまで機械研磨を行い、半径方向に1 mm間隔でビッカース硬さを測定した。硬さ試験は試験荷重1.961 N、保持時間10秒で実施した。また、試料中心から半径方向に5 mm離れた位置を標点間部とする引張試験片を作製した。試験片形状は文献¹⁶⁾と同じであるが、円板状試料に合わせてチャック部が一部欠けたものとなっている。なお、試験片の作製は、水中放電加工によった。アルミニウムを水中放電加工した場合、多量の水素がチャージされることが知られている¹⁸⁾。放電加工後、試験片は引張試験を行うまで3か月間アセトン中で保管した。Youngらによって7050合金中の水素の有効拡散係数 $D_{H,eff}$ は $1.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ と報告されており¹⁹⁾、拡散距離 L を $L = \sqrt{D_{H,eff} t}$ (t : 時間 (s)) として概算すると、3か月間で約

$9 \times 10^3 \text{ mm}$ となる。そのため、チャージされた水素は、引張試験までに十分内部に拡散していると言える。

引張試験は、室温、引張速度0.2 mm/minの条件で行った。内部水素のみによる水素脆化を評価するため、引張試験はArガス雰囲気で行った。試験中、降伏点および降伏点から変位が0.02 mm増加するごとに試験を中断し、変位を10分間保持する操作を破断するまで繰り返した。これは、疑似的な低ひずみ速度試験と見なすことができ、その平均ひずみ速度は $5 \times 10^{-4} \text{ s}$ 程度となる²⁰⁾。これにより、亀裂先端等に内部水素が濃化し、水素脆化が促進されるような試験条件になっていると言える。破断ひずみは、試験片の標点間部の表面にある2つの特徴点をSEMで観察し、引張試験前後の特徴点間の距離を測定することで算出した。

破断後の試料を昇温脱離分析にかけた結果、回転回数 $N=10$ のHPT加工を施した η /Mn材および η +T/Mn材内部の水素濃度はそれぞれ0.79 mass ppmおよび0.71 mass ppmであった。Shimizuらの報告では、本研究の供試材に近い組成をもつAl-10.1Zn-1.2Mg合金では、0.41 mass ppmの水素濃度で水素脆化が生じるとされている⁵⁾。したがって、本研究で用いる試料では、水素脆化が充分生じうると言えてよい。

HPT加工前の η +T/Mn材の押出し方向(ED)に対する平行面(ED-TD面)をEBSDで計測し、408個の結晶粒に対してTDに沿った平均結晶粒径を測定したところ28.5 μm であった。一方、回転回数 $N=10$ および60のHPT加工を施した η +T/Mn材 (それぞれ、 $\gamma=370, 2218$) の結晶組織をTEMで観察し、20個の結晶粒に対して切断法²¹⁾を用いて平均結晶粒径を計測したところ、それぞれ0.51 μm 、0.08 μm であり、HPT加工前と比べ著しく微細化していた。

試料中に分散するMn系金属間化合物を確認するため、SEM、TEMを用いて分散粒子の観察を行った。孔径1.0 μm および0.2 μm のメンブレンフィルターを用いた熱フェノール法によって η +T/Mn材中の分散粒子を抽出し、合計400個の分散粒子に対してSEM-EDX法で定量分析した。その結果、相当直径1 μm 以上の粗大なMn系金属間化合物である棒状のAl-Mn-Zn系 (平均組成Al₁₁Mn_{2.9}Zn_{2.5}) 粒子と塊状のAl-Mn系 (平均組成Al₆Mn_{1.1}) 粒子が観察された。また、電解研磨法を用いて薄膜試料を作製し、分散粒子をTEM-EDX法で定量分析した。その結果、相当直径1 μm 未満の微細なMn系金属間化合物である棒状のAl-Cu-Mn系 (平均組成Al₂₀Cu_{1.2}Mn_{2.1}) 粒子が観察された。平均組成と過去の文献から、Al₁₁Mn_{2.9}Zn_{2.5}相、Al₆Mn_{1.1}相、およびAl₂₀Cu_{1.2}Mn_{2.1}相は、それぞれAl₁₁Mn₃Zn₂ (水素結合エネルギー: $E_b=0.869 \text{ eV}$)⁷⁾、Al₆Mn ($E_b=0.495 \text{ eV}$)²²⁾、およびAl₂₀Cu₂Mn₃ ($E_b=0.243 \text{ eV}$)²³⁾に相当すると推定された。

このほか、分散粒子の総量を知るため、HPT加工前および回転回数 $N=10, 60$ のHPT加工を施した η +T/Mn材の内部組織をSEMとX線CTを用いて観察し、定量的に画像解析した。X線CTを用いた観察は、高輝度放射光施設SPring-8のビームラインBL20XUで行った。本研究では、空間分解能の異なる投影型 (空間分解能1 μm) および結像型 (空間分解能0.15 μm) のX線CTを用いた。いずれもX線エネルギーは20 keVとし、Si (111) 面を用いた二結晶モノクロメータによって単色化したX線を用いた。試料を透過したX線は、シンチレータで可視光に変換され、CMOSカメラで透過像を取得した。試料を

180°回転させながら取得した透過像は、畳み込み逆投影法により3D画像に再構成した。

3. 結果

3.1 HPT加工後の硬さと応力-ひずみ関係

Fig. 1にHPT加工により負荷した剪断ひずみと硬さとの関係を示す。図中の η 材と $\eta+T$ 材は、Wangらが報告した、本研究の供試材と類似の組成 (Al-10.0Zn-2.6Mg-1.5Cu-0.00Mn-0.13Zr-0.010Fe-0.01Ti-0.006Si (mass%)) をもつアルミニウム合金に、同一の時効条件で熱処理した後、同条件で回転回数 $N=5$ のHPT加工を施した際の結果を参考までに示したものである¹⁶⁾。HPT加工で導入される剪断ひずみの増加に伴い、硬さは2段階の上昇を示した。ここで、250 HV前後の硬さを示す領域をStage1、300 HV以上の硬さを示す領域をStage2と呼称する²⁴⁾。回転回数 $N=60$ のHPT加工を施した $\eta+T/Mn$ 材のなかで、剪断ひずみが600以上の領域の硬さはStage2に達し、最大で334 HVを示した。これは、降伏強度で約1 GPaに相当する。回転回数 $N=10$ のHPT加工を施した η/Mn 材および $\eta+T/Mn$ 材のなかで、剪断ひずみが600未満の領域の硬さは、Wangらの η 材および $\eta+T$ 材と同じくStage1に相当する。

Fig. 2に引張試験で得られた応力-ひずみ線図を示す。HPT加工前と加工後の $\eta+T/Mn$ 材の引張強度は、それぞれ623 MPaと761 MPaであった。HPT加工を施すことで、 $\eta+T/Mn$ 材の引張強度は約23%向上した。また、 η 材、 η/Mn 材、 $\eta+T$ 材、 $\eta+T/Mn$ 材の破断ひずみ/絞り値は、それぞれ1.7%/2.6%、1.6%/2.6%、4.6%/4.7%、10.9%/22.2%であった。Mn添加の効果に着目すると、T相を含まない η 材と η/Mn 材では破断ひずみに違いがみられないのに対し、T相を含む $\eta+T$ 材と $\eta+T/Mn$ 材では、破断ひずみで約2.4倍の向上がみられた。また、T相の効果という視点でみると、T相の生成は、0 mass%Mn材および0.45 mass%Mn材の破断ひずみをそれぞれ約2.7倍および約6.8倍向上させたことになる。これにより、T相とMn添加の相乗効果が延性の向上に特に有効であることがわかる。Fig. 3に引張試験後の破面の様子を示す。 η 材と η/Mn 材は、図中の破線で囲まれた領域にリバーパターンを呈する擬へき開

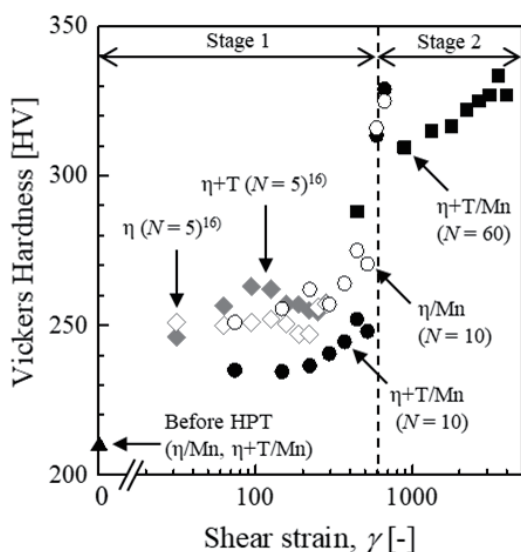


Fig. 1 Vickers hardness - shear strain maps for Al-Zn-Mg alloys processed by HPT.

破面がみとめられた。一方、 η 材と η/Mn 材の擬へき開破面以外の領域、および $\eta+T$ 材と $\eta+T/Mn$ 材の全面では、Kuramotoら²⁵⁾の報告にあるような非常に微細なディンプル (1 μ m以下) が多数存在する延性破面がみとめられた。このことから、 $\eta+T$ 材と $\eta+T/Mn$ 材では水素脆化による擬へき開破壊が有効に抑止されたことがわかる。

3.2 HPT加工による分散粒子の変化

Fig. 4に投影型および結像型X線CTで観察された、HPT加工前および回転回数 $N=10, 60$ のHPT加工を施した $\eta+T/Mn$ 材の試料内部のポアおよび分散粒子の空間分布を示す。HPT加工前では、分散粒子と共にポアが多数確認できる。このポアは、過飽和に固溶した水素が熱処理過程で析出したものである²⁰⁾。このポアは、回転回数 $N=10$ および60のHPT加工を施した試料では確認できず、HPT加工によって完全に消滅したことがわかる。分散粒子は、HPT加工前では押し出し方向に沿って配列する傾向があるのに対し、回転回数 $N=10$ および60のHPT加工を施した試料ではHPT加工時の剪断により押し出し方向に対して斜めに配列している。HPT加工前、および回転回数 $N=10$ および60のHPT加工を施した試料の分散粒子の体積分率を見ると、投影型X線CTで観察された相当直径1 μ m以上の分散粒子の体積分率は、それぞれ0.49% (Fig. 4(a)), 0.37% (Fig. 4(b)), 0.13% (Fig. 4(c))であった。一方、結像型X線CTで観察された相当直径1 μ m未満の分散粒子の体積分率は、それぞれ0.28% (Fig. 4(d)), 0.09% (Fig. 4(e)), 0.06% (Fig. 4(f))であった。HPT加工の回転回数の増加に伴い、大きさ0.15 μ m以上の分散粒子の体積分率は減少していることがわかる。Fig. 5には、Fig. 4(a) ~ (c)で観察された分散粒子の粒径と球形度との関係を示す。球形度は、Wadellが定義した式を用いて算出した²⁶⁾。HPT加工前および回転回数 $N=10, 60$ のHPT加工を施した試料内部の分散粒子の平均球形度は、それぞれ0.70, 0.74, 0.77であり、回転回数の増加に伴いアスペクト比の大きな分散粒子が破碎され、微細かつ塊状になる様子がわかる。Fig. 6に2水準の空間分解能をもつX線CTとさらに分解能の高いSEMで計測した分散粒子の粒径分布を示す。HPT加工前および回転回数 $N=10, 60$ のHPT加工を施した試料内部の分散粒子の最大直径は、それぞれ30.3 μ m, 11.5 μ m, 7.2 μ mであり、回転回数の増加に伴い粒子

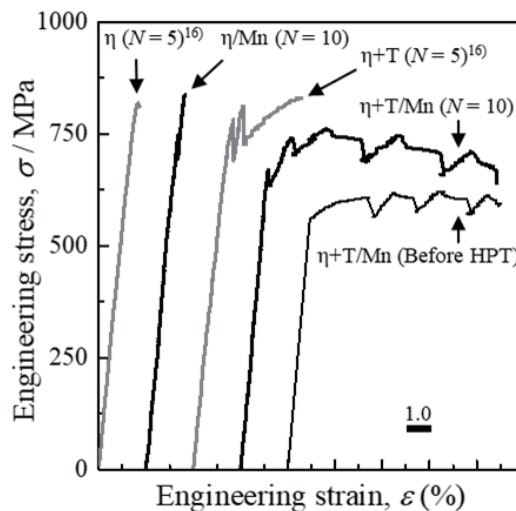


Fig. 2 Tensile engineering stress - engineering strain curves for Al-Zn-Mg alloys processed by HPT.

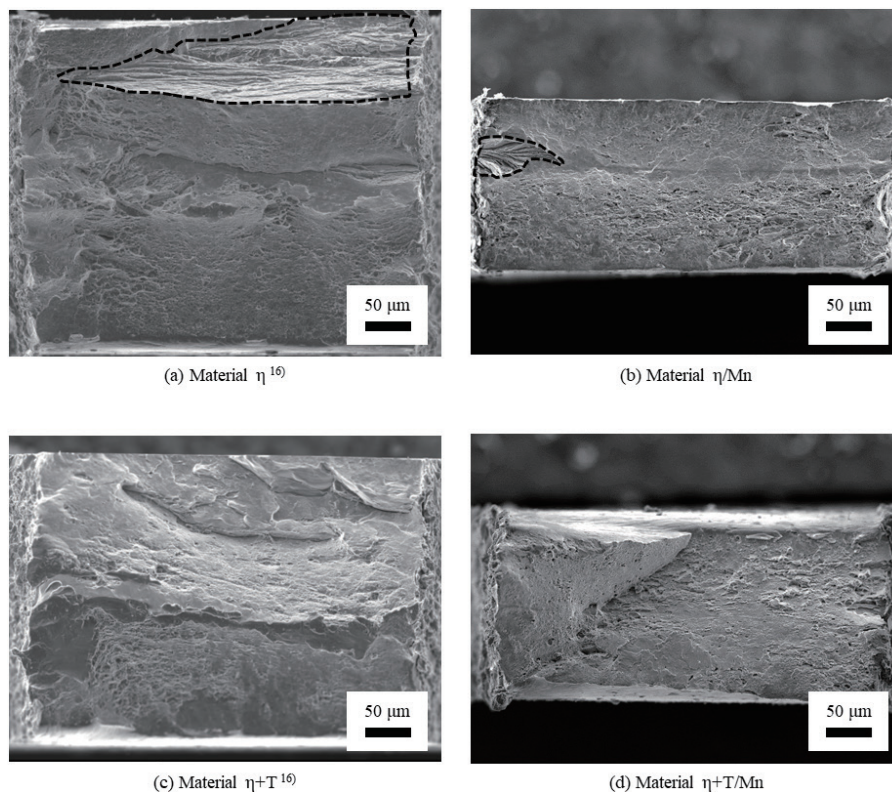


Fig. 3 Tensile fracture surfaces for material (a) η , (b) η /Mn, (c) $\eta + T$, and (d) $\eta + T$ /Mn. Hydrogen induced quasi-cleavage cracks are indicated by dotted lines.

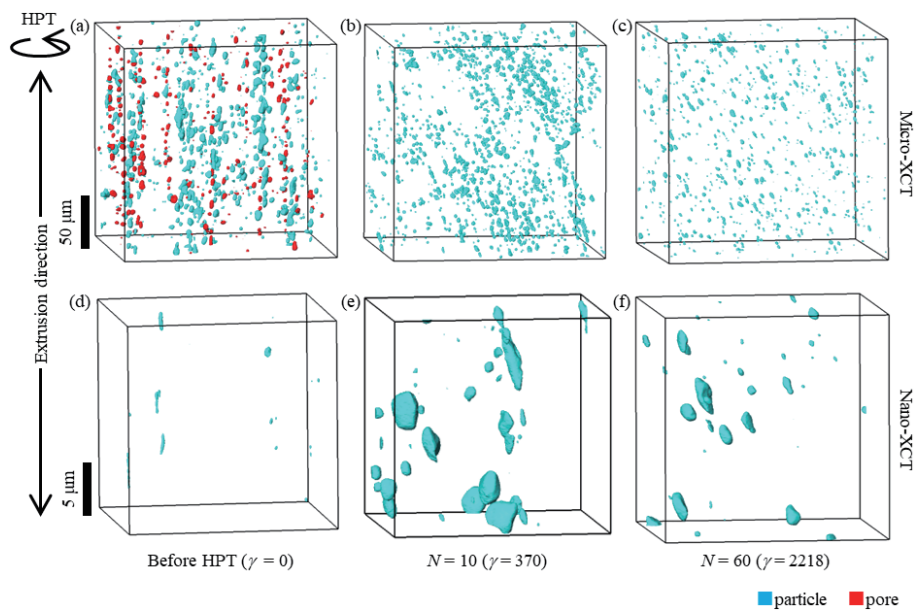


Fig. 4 Volume-rendered particle and pore image with different applied shear strain during the HPT process. (a)-(c) and (d)-(f) have been captured by means of the X-ray microtomography and the nanotomography techniques, respectively.

が破碎される様子が見られる。また、HPT加工前および回転回数 $N=10, 60$ のHPT加工を施した試料内部の相当直径 $0.1 \mu\text{m}$ 未満の分散粒子の数密度は、回転回数によらず粗大な分散粒子の数密度に比べ高く、それぞれ $7.04 \times 10^8 \text{ mm}^{-3}$, $1.39 \times 10^9 \text{ mm}^{-3}$, $1.64 \times 10^{10} \text{ mm}^{-3}$ であった。回転回数の増加に伴い、分散粒子の数密度は増加することがわかる。

HPT加工のような強ひずみ加工を施すと、分散粒子は母相への再固溶を生じることが知られている^{27), 28)}。分散粒子の体積分率はHPT加工によって減少していることから、一部の

分散粒子は母相に再固溶していることがわかる。

4. 考 察

本研究では、HPT加工により高強度化したAl-Zn-Mg合金で生じる水素脆化は、T相の析出とMn添加によるMn系金属間化合物の生成により大幅に軽減できることが明らかとなった。これは、T相析出物やMn系金属間化合物がHPT加工を施した後も再固溶せずに残留し、これらの粒子がその内部に高い水素トラップ能をもつため、水素脆化の起源となる η /Al界

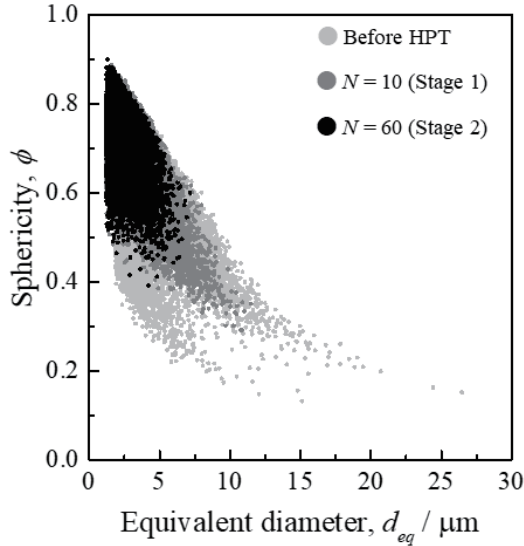


Fig. 5 Sphericity as a function of equivalent diameter of dispersion particles in material $\eta + \text{T/Mn}$. Note that the microtomography images are used.

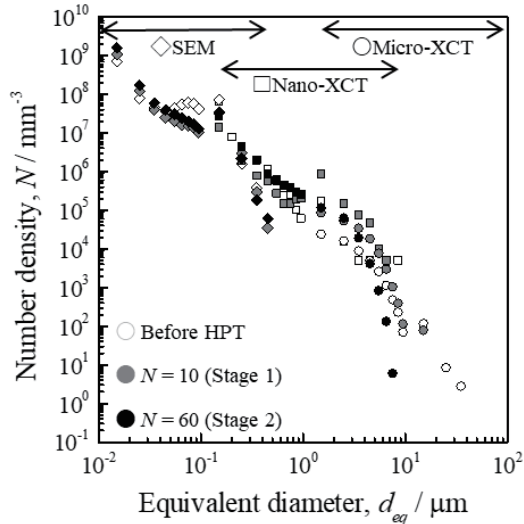


Fig. 6 Equivalent diameter distribution of particles in material $\eta + \text{T/Mn}$, which was obtained by combining the data obtained by all the three measuring instruments (i.e. the microtomography, the nanotomography, and the SEM).

面の水素トラップサイトの占有率を低下させるためと考えられる。これを定量的に評価するため、水素分配解析を行った。

Bhuiyanらは、Al-Zn-Mg合金中の水素は、主として格子間サイト、空孔、転位、結晶粒界、析出物、分散粒子、マイクロポア等の水素トラップサイトに分配されることを明らかにしている²⁹⁾。ここで、 θ_L 、 θ_{Ti} を格子間サイトと*i*番目のトラップサイトにおける水素の占有率、 N_L 、 N_{Ti} を格子間サイトと*i*番目のトラップサイトのトラップサイト密度とすると、全水素濃度 C_H^T は以下のように表される³⁰⁾。

$$C_H^T = \theta_L N_L + \sum \theta_{Ti} N_{Ti} \quad (2)$$

格子間サイトと各トラップサイトの熱平衡を仮定すると、両者の水素による占有率には、以下の式が成り立つ³¹⁾。

$$\frac{\theta_{Ti}}{1 - \theta_{Ti}} = \theta_L \exp\left(\frac{E_{bi}}{RT}\right) \quad (3)$$

ここで、 E_{bi} は*i*番目のトラップサイトにおける水素結合エネルギー、 R はガス定数、 T は絶対温度である。詳細な解析手法は、過去の文献を参照されたい^{29), 32)}。また、各トラップサイトにおける水素結合エネルギーの値は、過去の文献より引用した^{6)-8), 20), 22), 23), 33)-36)}。

一方、HPT加工を施したAl-Zn-Mg合金の各トラップサイト密度は、以下のようにして算出した。空孔のトラップサイト密度は空孔濃度を基に算出した。Deschampsらは、HPT加工によってAl-Zn-Mg合金の空孔濃度は著しく増加するものの、時間経過とともに加工前と同じ値に戻ることを報告している³⁷⁾。本研究では、試料にHPT加工を施してから実際に引張試験を行うまでに3か月経過しているため、HPT加工後の空孔濃度は、HPT加工前と同じ、 $1.60 \times 10^{-9} \text{ m}^{-3}$ とした。転位のトラップサイト密度は転位密度を基に算出した。転位密度は、dos Santosらが報告した、HPT加工を施したAl-Zn-Mg合金の転位密度の測定結果を参照した²⁴⁾。本研究で作製した回転回数 $N=10$ のHPT加工を施した試料に導入された剪断ひずみ ($\gamma=370$)は、彼らが作製した試料のなかで回転回数 $N=30$ のHPT加工を施したAl-Zn-Mg合金に導入される剪断ひずみ ($\gamma=544$)にもっとも近い値である5.94 $\times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ を転位密度とした。結晶粒界のトラップサイト密度は、TEMで測定した結晶粒径 ($0.51 \mu\text{m}$)を基に算出した。 η/Al 界面とT相析出物内部のトラップサイト密度は、TEMで観察した各析出物の数密度、大きさ、および形状を基に算出した。 η 相析出物は薄い円板状であり、板部が整合界面、端部が半整合界面となる。単位体積あたりの η/Al 整合界面および半整合界面の総面積は、それぞれ $1.99 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 、 $2.85 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ であった。また、T相析出物の体積分率は、 6.54×10^{-3} であった。分散粒子は、本研究で確認された粗大 η 相の界面、 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 、 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_3\text{Zn}_2$ 、 Al_6Mn の内部を考慮した。以上のようにして算出した回転回数 $N=10$ のHPT加工を施した $\eta + \text{T/Mn}$ 材の各トラップサイト密度の値はTable 1に示す通りである。

上記の解析により回転回数 $N=10$ のHPT加工を施した $\eta + \text{T/Mn}$ 材の η/Al 界面の水素占有率を計算したところ 6.43×10^{-3} であった。このうち、T相析出物による η/Al 界面の水素占有率の低下は 4.32×10^{-3} であったのに対し、Mn系金属間化合物粒子による η/Al 界面の水素占有率の低下は、わずか 3.62×10^{-6} であった。このことから、本研究で観察された比較的大きなMn系金属間化合物粒子は、 η/Al 界面の水素占有率の減少にほとんど寄与しないことがわかる。すなわち、Mn添加による耐水素脆化特性の向上は、本研究で実施したSEMおよびTEMによる観察では把握できなかったMn系金属間化合物粒子の存在によるものと推察される。これは、SEMとTEMで観察される粒子サイズは連続しておらず、その中間にギャップがあること、およびTEM観察は薄膜試料を用いるため、統計的に体積分率の小さな粒子は捉えられない可能性があることの2点による。そこで、観察から漏れたMn系金属間化合物粒子の効果を検討するために、供試材のマクロなMn含有量から固溶Mn量、およびSEMとTEMで観察されたMn系金属間化合物に消費されたMn量を差し引き、消費先を特定できないMnの量を求めた。

まず、MatuoらがAl-Mn系合金について求めたMnの平衡固溶量の平均値 (0.14 mass%)を用いた³⁸⁾。SEM、TEMにより

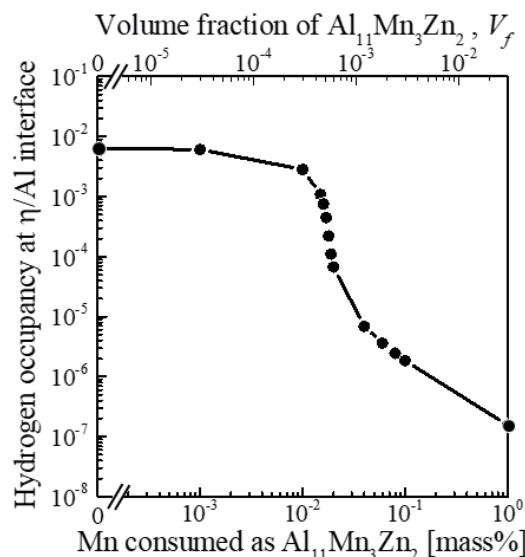
Table 1 Hydrogen trapping energy and trap site density for each trap site of material $\eta + T/Mn$ processed by HPT.

Trap site	Trap Energy, E_{bi} (eV/atom)	Trap site density, N_{ti} (site/m ³)
Edge dislocation	0.17 ³³⁾	9.33×10^{23}
Screw dislocation	0.08 ³³⁾	9.33×10^{23}
Vacancy	0.29 ³⁴⁾	7.73×10^{20}
GB	0.23-0.27 ²⁰⁾	1.28×10^{26}
Interior of Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	0.24 ²³⁾	3.00×10^{25}
Coherent interface of η -MgZn ₂	0.08-0.35 ³⁵⁾	3.86×10^{26} (total)
Interior of Al ₆ Mn	0.50 ²²⁾	2.68×10^{23}
Semicoherent interface of η -MgZn ₂	0.56 ³⁶⁾	1.59×10^{26}
Incoherent interface of η -MgZn ₂	0.35-0.60 ³⁶⁾	6.16×10^{22} (total)
Interior of T-Al ₂ Mg ₃ Zn ₃	0.60 ⁸⁾	2.36×10^{25}
Interior of Al ₁₁ Mn ₃ Zn ₂	0.87 ⁷⁾	5.06×10^{22}

確認された Mn 系金属間化合物は Al₂₀Cu₂Mn₃, Al₆Mn, および Al₁₁Mn₃Zn₂ の 3 種類であり, それらの体積分率は, それぞれ 1.76×10^{-2} , 1.04×10^{-4} , 1.28×10^{-9} であった。これらと各元素の原子量から, 3 種類の Mn 系金属間化合物に消費された Mn 量を算定したところ, それぞれ 2.85×10^{-1} , 2.69×10^{-3} , 8.82×10^{-6} mass% であった。これから, 消費先を特定できない Mn は 2.2×10^{-2} mass% 存在することになる。この Mn がどのような金属間化合物を形成し分散しているかは不明だが, $\eta + T/Mn$ 材において Mn による強力な水素脆化防止効果が現れたことを考えると, 少なくともそのうちの一定の割合は, Al₁₁Mn₃Zn₂ 等の水素結合エネルギーが非常に高い金属間化合物として分散しているものと推察される。Fig. 7 では, Al₁₁Mn₃Zn₂ として消費された Mn 量を変化させたときの η/Al 界面の水素トラップサイトの水素による占有率を示す。Mn 量で約 1×10^{-2} mass%, 体積分率で約 $3 \times 10^{-2}\%$ のときに占有率は有意に低下していることがわかる。すなわち, 消費先を特定できない 2.2×10^{-2} mass% の Mn のうち, 少なくとも約半数は, 本研究の熱フェノール法の検出限界 ($0.2 \mu m$) 以下のナノ粒子として分散していると推定するのが妥当である。ただし, 相当する Al₁₁Mn₃Zn₂ の体積分率は 0.1% 以下であり, TEM 観察の視野を $0.5 \times 0.5 \times 0.1 \mu m$, 粒子サイズを相当直径 $0.1 \mu m$ でアスペクト比 10 と仮定すると, 視野内に入る粒子の個数の期待値は約 3×10^{-4} 個となり, TEM による検出が困難であったことは理解に難くない。

以上の解析結果と実験結果を基に, HPT 加工で高強度化した Al-Zn-Mg 合金に対する T 相析出物, Mn 系金属間化合物, またはその両方の分散による水素脆化の防止効果について考察する。

η 材に T 相析出物のみを分散させた場合 ($\eta + T$ 材), Wang らは, HPT 加工によって再固溶せずに残留する微細な T 相析出物 (~ 10 nm) が η/Al 界面の水素占有率を低下させ, 極限的に高強度化した Al-Zn-Mg 合金においても十分な水素脆化の防止効果を確認している¹⁶⁾。一方, 本研究で明らかにされた

**Fig. 7** Relationship between Mn consumed as Al₁₁Mn₃Zn₂ particles and hydrogen occupancy at η/Al interface.

ように, η 材に Mn を添加することで Mn 系金属間化合物のみを分散させた場合 (η/Mn 材), ほとんど塑性変形せずに破断し, 水素脆化による擬へき開破壊が生じた。このことから, 極限的に高強度化した Al-Zn-Mg 合金に対する Mn 系金属間化合物の水素脆化の防止効果は, T 相析出物に比べかなり低いことがわかる。この原因の 1 つとして, Mn 系金属間化合物粒子は, T 相析出物に比べ粗大であることが考えられる。Al₁₁Mn₃Zn₂ 中の水素の拡散係数は知られていないが, 拡散係数が比較的小さい場合には, 本研究で採用した 5×10^{-4} s 程度の平均ひずみ速度では, 水素が粒子内部まで十分に拡散しない可能性がある。ただし, アルミニウム合金の実部材で問題となる水素脆化や水素脆化をその主たる機構とする SCC では, より長期の使用が想定されるため, Mn 系金属間化合物の効果は, より強く現れるものと期待される。また, η 材に T 相析出物と Mn 系金属間化合物を同時に分散させた場合 ($\eta + T/Mn$ 材), 擬へき開破壊の発生が抑止され, 破断ひずみは $\eta + T$ 材に比べ大幅に向上した。しかし, T 相析出物の水素占有率は 100% に達することはなく, T 相の水素脆化防止能力には十分な余裕があると考えられる。にもかかわらず, Mn の添加ないし Al₁₁Mn₃Zn₂ 等の生成が $\eta + T/Mn$ 材の水素脆化防止効果をより高める結果となった理由としては, ① 本研究で $\eta + T/Mn$ 材の時効析出物を TEM で観察した結果, T 相の割合は 1 割程度であり, 結晶粒によってはその割合がさらに低い可能性がある。② Tang らの報告のように, Mn 添加は表面酸化物組成を変化させ, 腐食電流値を低くし, 不動態性が上昇する³⁹⁾。本研究の引張試験は Ar フローで行ったが, 完全なガス置換ではないため, 水蒸気圧は 0 ではない。したがって, 外部からの水素侵入の可能性を否定できず, Mn 添加ありの材料は Mn 添加なしの材料に比べ, その侵入量が減少していると予想される。③ Al₁₁Mn₃Zn₂ のほうが T 相より水素結合エネルギーがかなり高く, 有効かつ迅速に η/Al 界面の水素濃度を低下させる等が考えられる。

5. 結 論

本研究では, 極限的に高強度化した Al-Zn-Mg 合金の水素

脆化防止の可能性を検証するために、HPT加工を施したAl-Zn-Mg合金にMn系金属間化合物およびT相析出物を分散させた場合の水素脆化挙動について評価した。

(1) HPT加工によって分散粒子は再分布、球状化、微細化し、数密度は増加するが体積分率は減少することから、一部再固溶することがわかった。

(2) Mnを単独添加したAl-Zn-Mg合金は、擬へき開による脆性的な破壊挙動を呈し、Mn系金属間化合物の水素脆化防止効果は、T相析出物に比べかなり低いことがわかった。

(3) T相の析出に加えてMnを添加したAl-Zn-Mg合金では、T相単独のAl-Zn-Mg合金よりもさらに延性的な破壊挙動を示した。これは、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ のような高い水素結合エネルギーをもつナノ粒子が分散して、T相の効果を補うことによるものと考えられる。

参考文献

- 1) A. Azamiya, A. K. Taheri and K. K. Taheri: *J. Alloys Compd.*, **781** (2019), 945-983.
- 2) S. Lee, K. Watanabe, K. Matsuda, K. Nishimura, N. Nunomura, H. Toda, K. Hirayama, K. Shimizu, H. Gao, M. Yamaguchi, K. Ebihara, M. Itakura, T. Tsuru, T. Yoshida, S. Murakami and S. Ikeno: *J. Japan Inst. Light Metals*, **67** (2017), 162-167.
- 3) T. Manaka and S. Hoshika: *J. Japan Inst. Light Metals*, **73** (2023), 576-584.
- 4) R. T. Euesden, Y. Aboura, A. J. Garner, T. Jailin, C. Grant, Z. Barrett, C. Engel, P. Shanthraj, N. J. H. Holroyd, P. B. Prangnell and T. L. Burnett: *Corros. Sci.*, **216** (2023), 111051.
- 5) K. Shimizu, H. Toda, K. Uesugi and A. Takeuchi: *Metall. Mater. Trans. A*, **51** (2020), 1-19.
- 6) T. Tsuru, K. Shimizu, M. Yamaguchi, M. Itakura, K. Ebihara, A. Bendo, K. Matsuda and H. Toda: *Sci. Rep.*, **10** (2020), 1998.
- 7) 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.
- 8) Y. Wang, B. Sharma, Y. Xu, K. Shimizu, H. Fujihara, K. Hirayama, A. Takeuchi, M. Uesugi, G. Cheng and H. Toda: *Nat. Commun.*, **13** (2022), 6860.
- 9) A. D. P. LaDelpha, H. Neubing and D. P. Bishop: *Mater. Sci. Eng. A*, **520** (2009), 105-113.
- 10) M. M. Sharma, M. F. Amateau and T. J. Eden: *Acta Mater.*, **53** (2005), 2919-2924.
- 11) Y. H. Zhao, X. Z. Liao, Z. Jin, R. Z. Valiev and Y. T. Zhu: *Acta Mater.*, **52** (2004), 4589-4599.
- 12) Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji and T. Sakai: *Acta Mater.*, **47** (1999), 579-583.
- 13) P. Ma, T. Masuda, S. Hirose and Z. Horita: *J. Japan Inst. Light Metals*, **73** (2023), 585-591.
- 14) T. Fujioka and Z. Horita: *Mater. Trans.*, **50** (2009), 930-933.
- 15) P. V. Liddicoat, X. Z. Liao, Y. Zhao, Y. Zhu, M. Y. Murashkin, E. J. Lavernia, R. Z. Valiev and S. P. Ringer: *Nat. Commun.*, **1** (2010), 63.
- 16) Y. Wang, J. Tang, H. Fujihara, N. Adachi, Y. Todaka, Y. Xu, M. Saha, T. Sasaki, K. Shimizu, K. Hirayama, A. Takeuchi, M. Uesugi and H. Toda: *Corros. Sci.*, **240** (2024), 112471.
- 17) R. Z. Valiev, Y. V. Ivanisenko, E. F. Rauch and B. Baudelet: *Acta Mater.*, **44** (1996), 4705-4712.
- 18) H. Su, H. Toda, R. Masunaga, K. Shimizu, H. Gao, K. Sasaki, M. S. Bhuiyan, K. Uesugi, A. Takeuchi and Y. Watanabe: *Acta Mater.*, **159** (2018), 332-343.
- 19) G. A. Young and J. R. Scully: *Hydro. Effect. Mater. Behav. Corros. Defor. Inter.*, (2003), 893-907.
- 20) H. Su, H. Toda, K. Shimizu, K. Uesugi, A. Takeuchi and Y. Watanabe: *Acta Mater.*, **176** (2019), 96-108.
- 21) E. Heyn: *Metallographist*, **6** (1903), 37.
- 22) K. Shimizu, K. Nishimura, K. Matsuda, S. Akamaru, N. Nunomura, T. Namiki, T. Tsuchiya, S. Lee, W. Higemoto, T. Tsuru and H. Toda: *Scr. Mater.*, **245** (2024), 116051.
- 23) K. Shimizu, H. Toda, H. Fujihara, M. Yamaguchi, M. Uesugi, A. Takeuchi, M. Nishijima and Y. Kamada: *Corrosion*, **79** (2023), 818-830.
- 24) I. C. dos Santos, E. M. Mazzer, R. B. Figueiredo, T. G. Langdon and P. H. R. Pereira: *J. Alloys Compd.*, **941** (2023), 168839.
- 25) S. Kuramoto, K. Horibuchi, I. Aoi and K. Oishi: *J. Japan Inst. Light Metals*, **64** (2014), 241-248.
- 26) H. Wadell: *J. Franklin Inst.*, **217** (1934), 459-490.
- 27) J. M. Cubero-Sesin and Z. Horita: *Metall. Mater. Trans. A*, **43** (2012), 5182-5192.
- 28) J. M. Cubero-Sesin and Z. Horita: *J. Mater. Sci.*, **48** (2013), 4713-4722.
- 29) M. S. Bhuiyan, H. Toda, Z. Peng, S. Hang, K. Horikawa, K. Uesugi, A. Takeuchi, N. Sakaguchi and Y. Watanabe: *Mater. Sci. Eng., A*, **655** (2016), 221-228.
- 30) H. Toda, T. Hidaka, M. Kobayashi, K. Uesugi, A. Takeuchi and K. Horikawa: *Acta Mater.*, **57** (2009), 2277-2290.
- 31) R. A. Oriani: *Acta Metall.*, **18** (1970), 147-157.
- 32) K. Shimizu, H. Toda, H. Fujihara, K. Hirayama, K. Uesugi and A. Takeuchi: *Eng. Fract. Mech.*, **216** (2019), 106503.
- 33) M. Yamaguchi, M. Itakura, T. Tsuru and K. Ebihara: *Mater. Trans.*, **62** (2021), 582-589.
- 34) T. Enomoto, R. Matsumoto, S. Taketomi and N. Miyazaki: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **59** (2010), 596-603.
- 35) T. Tsuru, M. Yamaguchi, K. Ebihara, M. Itakura, Y. shihara, K. matsuda and H. Toda: *Comput. Mater. Sci.*, **148** (2018), 301-306.
- 36) M. Yamaguchi, K. Ebihara, T. Tsuru and M. Itakura: *Mater. Trans.*, **64** (2023), 2553-2559.
- 37) A. Deschamps, F. De Geuser, Z. Horita, S. Lee and G. Renou: *Acta Mater.*, **66** (2014), 105-117.
- 38) M. Matuo, T. Muramatsu, A. Asanuma, S. Komatsu and K. Ikeda: *J. Japan Inst. Light Metals*, **47** (1997), 15-20.
- 39) J. Tang, Y. Wang, H. Fujihara, Y. Xu, M. Takaya, T. Minoda, K. Kato, K. Shimizu, K. Hirayama, A. Takeuchi, M. Uesugi, L. Cheng and H. Toda: *Mater. Res. Lett.*, accepted.