

(論文)

# 焼鈍時におけるAl-Mg合金中の水素の挙動

## Hydrogen Behavior in Al-Mg Alloys during Annealing



梅田秀俊\*(工博)

Dr. Hidetoshi UMEDA



加藤良則\*

Yoshinori KATO



伊藤吾朗\*\*\*(工博)

Dr. Goroh ITOH

Effects of annealing conditions and alloying elements on hydrogen behavior in Al-Mg alloys were investigated. When annealed in a wet atmosphere, the desorption of hydrogen to the outside and the absorption of hydrogen from the atmosphere are presumed to occur at the same time. The morphology of oxide film formed depends on the alloy composition, which affects hydrogen desorption behavior. The condensation of hydrogen near the surface, which is related to blisters during annealing, occurs more easily in an Al-Mg alloy of a high purity than that of an ordinary purity.

まえがき = アルミニウムおよびアルミニウム合金の代表的な表面欠陥の一つであるプリスタ(膨れ)は、内在水素および雰囲気から吸収された水素の内圧によって発生する。このため、プリスタの防止には素材内部での水素の挙動を明らかにすることが重要である。

高純度アルミニウム箔で焼鈍中に発生するプリスタに関しては、これまでにいくつか報告がなされてきたが<sup>1)~5)</sup>、Al-Mg合金で焼鈍後の表面に発生するプリスタに関してはあまり報告がなされていない。Al-Mg合金は比較的強度が高く、耐食性、加工性に優れており工業的に重要であるが、一般にMgの合金化により素材中の水素量が増加することが知られており<sup>6)</sup>、他の合金系に比べプリスタが発生しやすい傾向がある。そこで本稿では、焼鈍時におけるAl-Mg合金中の水素量変化に及ぼす焼鈍雰囲気、温度、時間などの焼鈍条件および合金中のSi, FeおよびMg濃度の影響について検討した結果を示す。

### 1. 実験方法

表1に供試材の化学組成を示す。試料AおよびBでは工業的に使用している溶解炉、脱ガス装置、半連続鋳造装置を用いてDC鋳塊を作製した。試料Aについては、

表1 供試材の化学組成

Table 1 Chemical compositions of the specimens in mass%

Specimen	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Al
A	0.02	0.02	0.00	4.0	0.06	Re.
B	0.10	0.20	0.50	4.5	0.00	Re.
C1	0.002	0.004	0.00	0.0	0.00	Re.
C2	0.002	0.005	0.00	1.8	0.00	Re.
C3	0.002	0.005	0.00	3.9	0.00	Re.
D1	0.10	0.22	0.00	0.0	0.00	Re.
D2	0.11	0.22	0.00	1.9	0.00	Re.
D3	0.11	0.20	0.00	3.9	0.00	Re.

実機の均熱炉で540℃、24h焼鈍後のDC鋳塊の各位置での水素量を測定した。また比較のため、昇温後保持せず冷却したのものについても水素量の測定を行った。

焼鈍中の水素の挙動に及ぼす雰囲気中の水分濃度の影響を調べるため、試料AおよびBのDC鋳塊から、100×100×100mmの形状の試料を切出し、全面を面削した後、実験炉を用いて湿潤雰囲気中(露点35℃)および乾燥雰囲気中(露点-30℃)にて540℃、50h焼鈍を行い、表面近傍と中心部の水素量の測定と焼鈍後の表面観察を行った。

また合金中のSi, Fe量およびMgの影響を明らかにするため、Si, Fe量を2水準、Mg量を3水準で変えた表1の試料C1~C3およびD1~D3も作製した。これらは溶湯中に塩素ガスを90s吹込み、脱ガス処理を行った後50×145×250mmの金型に鋳込むことにより鋳塊とした。そして各鋳塊の表面を2mm面削した後500℃まで昇温し、46mm厚から15mm厚まで熱間圧延し、そこから12×100mmの棒材を切出した。切出した棒材は焼鈍条件として大気中で300~550℃の各温度で4h保持し、焼鈍前後の水素量変化を調べた。表面観察には熱間圧延後、5mmまで冷間圧延を行った試料から40×40×5mmの板材を切出し、表面を機械研磨後、大気中で焼鈍を行った試料を使用した。

水素量の測定にはLECO社のRH-402型水素分析装置を使用し、不活性ガス気流融解熱伝導度法により求めた。表面観察には光学顕微鏡, FE-SEM, EPMAを用いた。

### 2. 実験結果

#### 2.1 焼鈍前後の水素量の変化

試料AのDC鋳塊の表面から各位置で水素分析用試料を切出し、水素量を測定した結果を図1に示す。焼鈍前の水素量は表面からの各位置で顕著な差はみられないの

\*アルミ・銅カンパニー 真岡製造所 アルミ板研究部 \*\*茨城大学 工学部

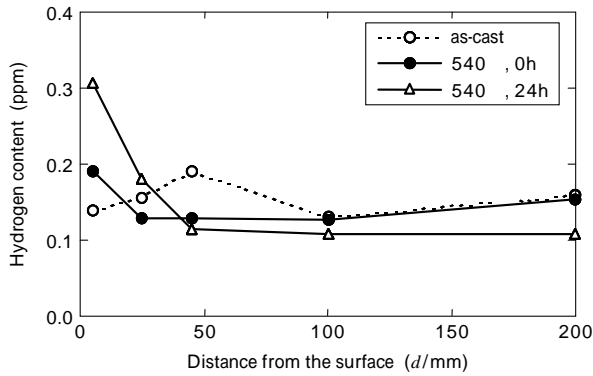


図1 均質化焼鈍前後のDC 鋳塊中の各位置での水素量<sup>7)</sup>

Fig. 1 Hydrogen content in specimen A before and after annealing as a function of location<sup>7)</sup>

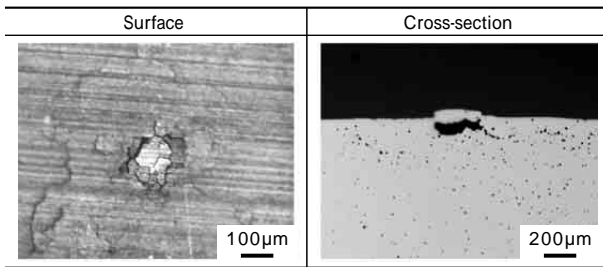


図2 実機の均熱炉で 540 °C, 24h 焼鈍後の DC 鋳塊 (試料 A) 表面のプリスタの概観と断面の光学顕微鏡写真

Fig. 2 Optical micrographs of surface and cross-section of blister appearing on surface of specimen A annealed at 540 °C for 24h

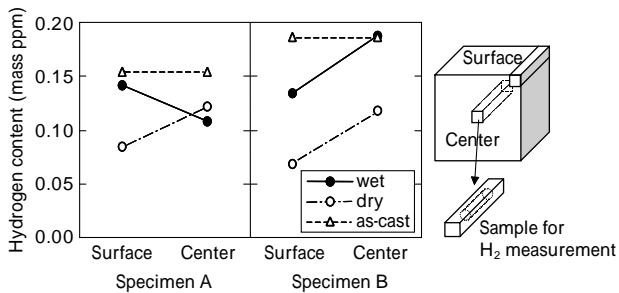


図3 湿潤および乾燥雰囲気中で 540 °C, 50h 焼鈍前後の試料 A および B の水素量<sup>9)</sup>

Fig. 3 Hydrogen content of specimens A and B before and after annealing at 540 °C for 50h in the two atmospheres<sup>9)</sup>

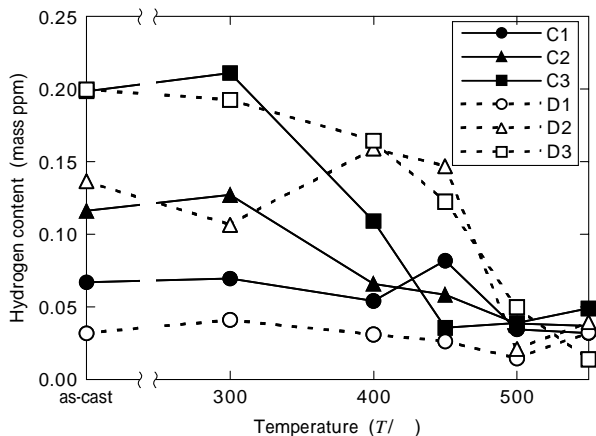


図4 各温度で 4h 保持後の各試料の水素量<sup>9)</sup>

Fig. 4 Hydrogen content of specimens before and after annealing at each temperature for 4h<sup>9)</sup>

に対して、焼鈍後は表面近傍の水素量が最も高く、保持時間とともに表面近傍の水素が濃化している。なお 24h 焼鈍後の表面には図2に示すようなプリスタが存在していた。

図3に、100×100×100mmの形状に加工した焼鈍前後の試料AおよびBについて表面近傍 (Surface) と中心部 (Center) の水素量の分析結果を示す。試料Aでは、乾燥雰囲気焼鈍を行った場合、表面近傍の方が中心部に比べ水素量は低下するが、湿潤雰囲気焼鈍を行った場合には中心部よりも表面近傍で水素量が高くなる。ただし、この場合でも焼鈍前の水素量よりは低い。一方、試料Bでは、湿潤雰囲気、乾燥雰囲気のいずれの場合も、表面近傍の方が水素量は低下する。また乾燥雰囲気焼鈍を行った方が水素量の低下は大きい。このように試料AとBでは、焼鈍中の水素の挙動に差がみられることが明らかになった。

図4に焼鈍前後の試料C1~D3の水素量を示す。Mg量の増加に伴い as-cast での水素量は増加するが、Si, Fe量の影響はあまりみられない。Mgを含まない試料C1, D1では、水素量は焼鈍温度の上昇とともに緩やかに低下するのに対して、それ以外の試料では、300~500°Cで急激に水素量が低下し、この変化はSi, Fe量が少ないほど低温側で生じる。500°C以上では、いずれの試料も0.05ppm以下まで水素量が低下している。

## 2.2 焼鈍後の表面の観察

図5に湿潤雰囲気焼鈍後の試料AおよびBの表面と断面のSEM二次電子像を示す。試料Aでは、比較的平滑で均一な酸化皮膜が形成されるのに対して、試料Bでは厚く、非常にポーラスな酸化皮膜が形成されている。なお乾燥雰囲気焼鈍を行った試料表面についても同様の観察を行ったが、湿潤雰囲気と乾燥雰囲気焼鈍で表面形態に大きな差はみられなかった。

図6に試料C1, C3, D1およびD3の550°C, 20h 焼

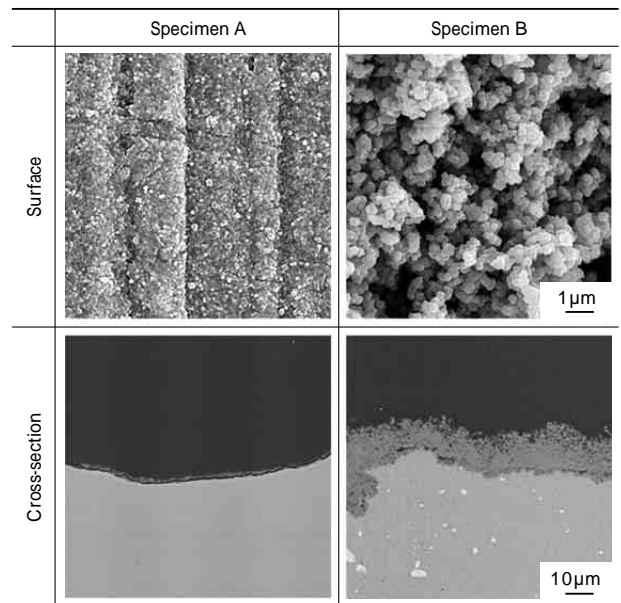


図5 焼鈍前および湿潤雰囲気中で 540 °C, 50h 焼鈍後の試料 A および B の表面と断面の SEM 像

Fig. 5 SEM micrographs of surface and cross-section of specimens A and B before and after annealing at 540 °C for 50h in wet atmosphere

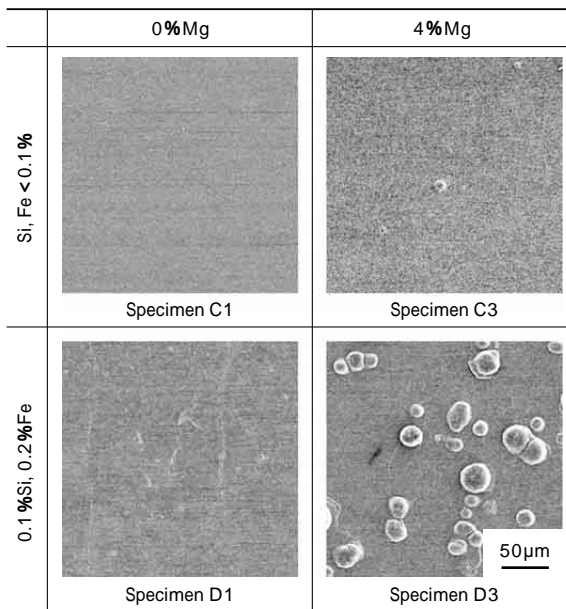


図6 550℃, 20h 焼鈍後の各試料の表面<sup>9)</sup>

Fig. 6 SEM Micrographs of surface of each specimen after annealing at 550℃ for 20h<sup>9)</sup>

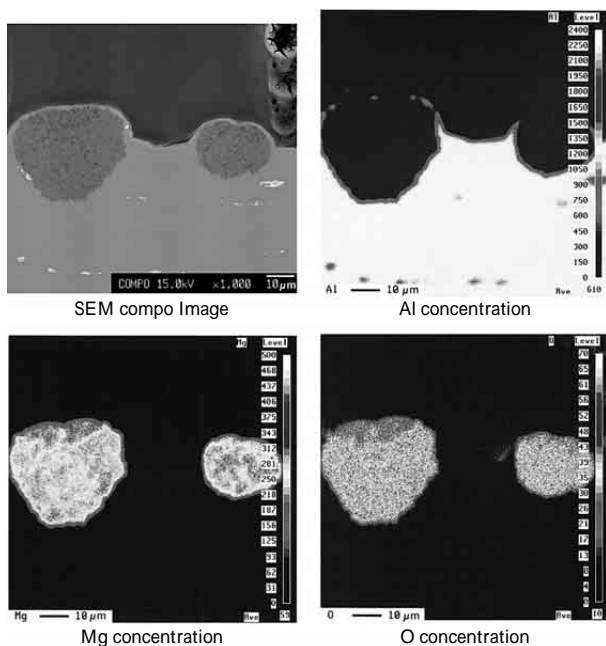


図7 550℃, 20h 焼鈍後の試料D3断面の反射電子像およびEPMAでのAl, Mg, Oの元素マッピング結果

Fig. 7 Back-scattered electron image and EPMA element mapping of specimen D3 annealed at 550℃ for 20h

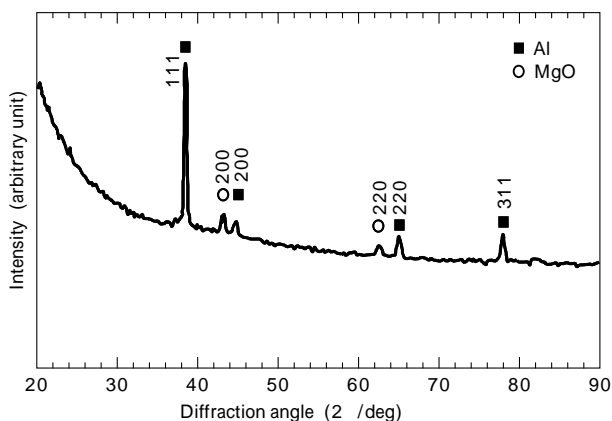


図8 図7の粒子箇所での微小部X線回折結果<sup>9)</sup>

Fig. 7 Result of X ray diffraction for the particle in Fig.7<sup>9)</sup>

焼鈍後の表面のSEM二次電子像を示す。試料C3, D3では、突起が生じているが、Si, Fe量の多い試料D3の方がC3に比べて突起が大きく、数も多い。Mgを2%含む試料C2, D2では試料C1, D1と同様550℃, 20h焼鈍後の表面にこのような突起は生じなかった。

図7に550℃, 20h焼鈍後の試料D3で生じた突起箇所断面についてSEM反射電子像と、EPMAでのAl, Mg, Oの元素マッピング結果を示す。これより突起は球状の粒子から成ることがわかる。この部分でEDX分析を行うとAl, Mg, Oが検出された。EPMAでのマッピングを見ると球状の粒子の部分から高濃度のMgとOが検出される。この粒子の部分について微小部X線回折を行った結果を図8に示す。球状の粒子からはMgOと金属Alのピークが検出される。

### 3. 考察

実験炉で焼鈍を行った試料AのDC鋳塊では、焼鈍中に表面近傍で水素が濃化しており、プリスタはこの水素により発生したと考えられる。試料Aでは実験炉を用いた試験でも湿潤雰囲気中で焼鈍を行った場合には表面近傍で中央部より水素量が高くなる現象がみられたが、試料Bでは湿潤雰囲気中で焼鈍を行った場合でも表面の水素量は中央部よりも低くなっており、試料Aとは水素の挙動が異なっていた。ここで、その原因について考察を行う。

試料Aと試料Bでは焼鈍後の表面形態が異なり、試料Aが比較的平滑な表面をしているのに対して、試料Bは非常にポーラスな表面をしていた。FieldらはAl-Mg系合金における高温酸化挙動に関して、酸化皮膜と金属界面で形成されたMgO(primary MgO)が粗大化し、表面の酸化皮膜を破り、その部分でさらにMgOが成長するモデルを提案しているが<sup>8)</sup>、図7の試料D3の表面でみられる粒子は、母相と酸化皮膜界面で生成し、成長したMgOと考えられる<sup>9)</sup>。この球状MgOの発生起点を調べるため、Mg濃度を4%、SiおよびFeの含有量をそれぞれ0.2%, 0.5%とした試料について試料C1~D3と同様の手順で550℃, 20h焼鈍後の表面を反射電子像で観察した結果を図9に示す。図9(a)の黒色の粒子はMg-Si系金属間化合物、図9(b)の白色の粒子はAl-Fe系金属間化合物であるが、MgOはそれぞれの化合物上に発生していることが分かる。これよりSi, Fe量の多い試料B

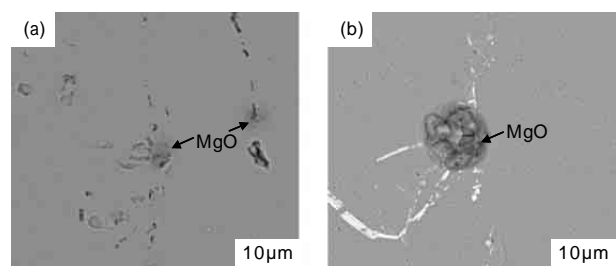


図9 550℃, 20h時間焼鈍後の試料表面のSEM反射電子像 (a) 4%Mg-0.2%Si, (b) 4%Mg-0.5%Fe

Fig. 9 Back-scattered images of the surface of two Al-4%Mg alloys (a) with 0.2%Si, (b) 0.5%Fe annealed at 550℃ for 20h



ではMgOの発生起点となるAl-Fe系およびMg-Si系化合物が試料Aに比べ多く、MgOの成長に起因するポーラスな酸化皮膜が形成されると推測される。

図4に示したように500以上ではMg濃度やSi, Fe濃度に関わらず素材内部の水素は外部に放出されようとする傾向があるが、湿潤雰囲気では、水素の放出と同時に雰囲気中の水素の吸収が生じていると考えられている<sup>1)~5)</sup>。一方で合金表面に存在する酸化皮膜は、水素の外部への放出を抑制する効果があることが知られており<sup>7)</sup>、試料Aの場合には表面に緻密な酸化皮膜が形成されるため、その放出防止効果が強いものに対して、試料BではMgOの粗大化により酸化皮膜が破壊されるため、水素の外部への放出が生じやすいと考えられる。この酸化皮膜による水素の放出抑制効果の違いが試料Aと試料Bで焼鈍時における水素の挙動が異なる原因と考えられる。なお小型の試験片を用いた場合に、水素量が焼鈍前よりいずれの場合も低下した原因は表面に酸化皮膜が形成される前に、内部の水素の放出が生じたためと考えられる。

以上のことからSi, Fe量の少ない高純度の合金ほど、焼鈍中に水素の放出が起こりにくく、表面にプリスタが発生しやすいと考えられ、高純度のAl-Mg合金でのプリスタ防止には鑄造時の脱ガス条件や焼鈍時の雰囲気により厳しい管理が必要であることが示唆された。

むすび= 焼鈍時におけるAl-Mg合金中の水素の挙動について調査を行い、以下の知見を得た。

- 1) 焼鈍中の水素量変化は雰囲気中の露点および合金成分によって変化する。
- 2) 焼鈍時に形成される酸化皮膜の形態は合金成分によって変化する、水素の外部への放出挙動に影響を及ぼす。
- 3) Si, Fe量の少ないAl-Mg合金では緻密な酸化皮膜が形成され、水素の放出が起こりにくいため、プリスタ防止のためには、より厳しい脱ガス条件や焼鈍雰囲気の管理が必要と考えられる。

今回の研究で得られた知見をもとに、現在ではプリスタ抑制のための製造条件が確立され、表面品質の向上の面で成果が得られている。

#### 参 考 文 献

- 1) 川島浪夫ほか：軽金属 13 (1963) p.231.
- 2) 川島浪夫ほか：軽金属 13 (1963) p.307.
- 3) 川島浪夫ほか：軽金属 14 (1964) p.231.
- 4) 西 成基ほか：軽金属学会第52回春期大会講演概要集(1977) p.84.
- 5) 西 成基ほか：軽金属学会第54回春期大会講演概要集(1978) p.27.
- 6) 大西忠一：軽金属 13 (1989) p.235.
- 7) 梅田秀俊ほか：軽金属 56 (2006) p.203.
- 8) D. J. Field et al. : Met. Trans. 18A (1987) p.463.
- 9) 梅田秀俊ほか：軽金属 56 (2006) p.423.