異なる環境に暴露したアルミニウムにおける水素の挙動

鹿川 隆廣*・伊藤 吾朗**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 60, No. 9 (2010), pp. 433-437

Behavior of hydrogen in aluminum exposed in different atmospheres

Takahiro SHIKAGAWA* and Goroh ITOH**

Hydrogen in aluminum alloys frequently causes degradation of mechanical properties and surface quality of the products. Thus, the behavior of hydrogen in aluminum has been extensively studied. However, there has been an appreciable controversy in whether hydrogen intrudes the aluminum when exposed to air with moisture. In this study, hydrogen behavior in a pure aluminum foil that had been dehydrogenated and subsequently exposed to mainly air at temperatures ranging from room temperature to 550°C was analyzed by means of TDS, thermal desorption spectroscopy. In the specimens exposed to air and water at room temperature, hydrogen evolution was clearly observed at temperatures above about 450°C in the TDS spectra. This means that moisture at the specimen surface was converted to atomic hydrogen through the reaction with aluminum which subsequently diffuses into the specimen and is trapped by certain sites. Additionally, the specimens were annealed at several temperatures and humidities for 1 h. In the specimens exposed to air at different temperatures and humidity, the amount of hydrogen contained in the specimens was increased as the humidity and the temperature. Two peaks were seen at about 450 and 550°C in the spectra of the specimens containing large amount of hydrogen, and were found to correspond to the hydrogen trapped by dislocations and micro pores, respectively.

(Received February 8, 2010 Accepted May 27, 2010)

Keywords: pure Al, aluminum, hydrogen, thermal desorption spectroscopy, dehydrogenation, atmosphere

1. 緒 言

近年、次世代燃料として温室効果ガスを排出しないクリーンエネルギーである水素が注目され、水素を利用した燃料電池自動車実用化されつつある。燃料電池自動車では、燃料として使用する水素を貯蔵するための高圧水素容器が必要であり、そのライナ材としてアルミニウム合金が利用されている¹⁾。しかし、金属材料は微量の水素によって脆化（水素助長脆化）を起こす懸念がある。アルミニウムでは、鋳造、溶解時に大気中の水分とアルミニウムが反応し生成した水素が溶湯中に拡散する。その後、加工・熱処理の段階で拡散した水素がポアやブリスタ（ふくれ）を形成し、材料の諸性質を低下させると考えられる²⁾。一方、固体状態においても上記の反応により湿潤大気中から³⁾、あるいは高圧水素雰囲気から⁴⁾水素が侵入し、一部の合金で脆化を生じることが知られている。そのため、アルミニウム中に内在する水素の挙動に関する研究が数多く報告されている。それらによれば、拡散した水素はポアやブリスタに含まれる以外に転位^{5),6)}や第二相粒子⁵⁾などのトラップサイトに捕捉されるといわれている。また、電気的なチャージ法により強制的に水素を導入したアルミニウムにおいても、同様に転位や空孔、ブリスタにトラップされているとの報告がある⁷⁾。これらの捕捉された

水素はある条件を満たすとトラップサイトを離れ、試料外へ放出されるとの報告もある。梅田ら⁸⁾は、99.99%および99.7%の純アルミニウムをベースとしたAl-Mg合金を200~500°Cで4h等時焼なましした後の内在水素量を比較した結果、焼なまし温度が高くなるにつれ試料に内在する水素量が減少すると報告している。一方で、固相のアルミニウム中に水素が侵入する過程については、酸化膜の破れ等により生じたアルミニウムの新生面と水分が反応し原子状の水素が侵入すると考えられている⁸⁾。このように、水素が大気を始めとする雰囲気からアルミニウム中に侵入するのか、放出されるのかについては検討の余地が残っている。

そこで本研究では、基礎的な見地から、第二相粒子がほとんど存在しない99.99%の純アルミニウム箔を用い、箔中の不純物水素をあらかじめ除き、その後異なる環境に暴露することにより侵入する水素の挙動を昇温脱離分析（TDS：Thermal Desorption Spectroscopy）により調べた。ここでの不純物水素除去（脱水素）もTDS装置を用い、試料中の水素の脱離を確認しながら行った。なお、TDSは超高真空中で試料を加熱する際に放出される水素量を逐次分析することで、試料中の総水素量の測定のほかに、得られる昇温脱離スペクトルにおける各ピーク温度からトラップサイトの推定を行うことができる。

* 茨城大学大学院理工学研究科大学院生（〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1）。Graduate Student, Graduate School of Ibaraki University (4-12-1 Naka-Narusawa, Hitachi-shi, Ibaraki, 316-8511). E-mail: 08nd102t@hcs.ibaraki.ac.jp

** 茨城大学工学部機械工学科（日立市）。Department of Mechanical Engineering, Ibaraki University (Hitachi-shi, Ibaraki).

2. 実験方法

試料は、Table 1 に組成を示す 110 μm 厚の 99.99% の純アルミニウム箔を用いた。この試料は溶解、半連続 DC 鋳造（鋳塊サイズは、60 mm 厚 $\times$ 200 mm 幅 $\times$ 約 300 mm 長さ）、均質化処理（590°C, 6h）、面削（片面 5 mm ずつ）、熱間圧延（10 mm 厚まで）、冷間圧延（130 μm まで）、中間焼なまし（250°C, 2h）、15% 付加圧延、そして 560°C で 1h の最終焼なましを経て作製されている。この箔から長さ 15 mm、幅 15 mm の試験片を切出し、アセトンおよび純水で洗浄、乾燥を行った。

Fig. 1 に本実験の概略図を示す。試験片中の不純物水素をあらかじめ除く処理（Fig. 1 (1)）として、TDS 装置を用いて超高真空チャンバ（圧力 $<10^{-7}$ Pa）内にて、放出される水素（質量数：m/e=2）を四重極質量分析計で測定しながら、20°C/min の昇温速度で 550°C まで加熱した。なお、試験片表面に吸着した水分、もしくは水と膜に含まれる水分の影響をなるべく少なくするため、上記の加熱の前に同じチャンバ内で 100°C, 30 min の予備加熱を行った。550°C までの加熱（以下では本加熱と呼ぶ）後、測定開始温度までの冷却を確認し、Fig. 1 (2) の TDS を行い、試験片中の内在水素の脱離を確認した。この TDS を含め、以下のすべての TDS は上記の脱水素処理の場合と同じ予備加熱・本加熱の条件で（ただし、一部の試験では本加熱の最高温度を 600°C とした）行った。この (1), (2) で得られた水素脱離スペクトルを Fig. 2 に示す。これより、(1) の脱水素処理によって、不純物水素はほぼ除去されたことがわかる。また、脱水素前後の水素量は (1), (2) のスペクトルよりそれぞれ 0.26, 0.02 mass ppm と

算出された。脱水素前の水素量は Table 1 に示す鋳塊時の水素量（0.11 mass ppm）よりも多く、後に詳しく述べるが焼なましにより 0.02 mass ppm 以上の水素は材料外に放出されと考えられるので、この違いは測定法の違いによると判断される。

次に、この脱水素処理を行った試験片に対して Fig. 1 (a) に示す (3), (5), (7), (9) の各環境への暴露処理を施した後、TDS を行った。ここで、(5), (7) の暴露により水素が試験片中に侵入することがわかった（後述）ので、試験片中の水素の挙動に及ぼす暴露大気の水素および湿度の影響を詳しく調べるため、それぞれ Fig. 1 (b), (c) に示す手順に基づき TDS を行った。すなわち、Fig. 1 の (1), (2) の後に、Fig. 1 (b) の (12) では実験室温度（25°C）における相対湿度（以下 RH と略す）30~50% で一定に保った大気を炉内に循環させながら 500°C で 1h の焼なましを、Fig. 1 (c) の (15) では 25°C における RH 40% の大気を循環させながら 200~500°C の各温度で 1h の等時焼なましを、それぞれ行い、最終的に (13), (16) で TDS を行った。なお、本研究で行った TDS（Fig. 1 (1) の脱水素処理を含む）では、測定後のバックグラウンド（チャンバからの水素放出）測定のために、予備加熱なしで本測定と同じ条件（昇温速度、到達温度）で加熱測定し、結果はすべてバックグラウンド除去後のデータで示した。

3. 実験結果および考察

3.1 大気および水からの水素の侵入挙動

Fig. 3 に Fig. 1 (a) の (4), (6), (8), (10) の各 TDS で得られた水素脱離スペクトルを示す。(4) の結果から、超高真空では水素が侵入しないことがわかる。これと比べて、(6), (8), (10) では全体に水素放出量が多く、とくに 400°C を超えると顕著になり、水素の放出総量（脱離曲線の下領域の面積）が大気、および純水に暴露することにより増加することが明らかである。ただし、(6), (8), (10) の各放出水素量はいずれも脱水素処理前（Fig. 2 (1)）に比べると少なくなっている（Fig. 2 と Fig. 3 の縦軸のフルスケールの違いに注意）。

Table 1 Chemical composition of the pure aluminum specimen in mass ppm

Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Ga	Pb	H
15	9	26	3	12	2	1	0.11

Fig. 1 Schematic diagram showing four series of experimental procedures (a-d). RH: relative humidity

Fig. 2 Thermal desorption spectra for hydrogen gas taken from steps (1) and (2) shown in Fig. 1.

Fig. 3 Thermal desorption spectra for hydrogen gas taken from the indicated steps shown in Fig. 1 (a).

水蒸気を含む大気および純水に暴露された試験片の表面には水分が附着したり、水和膜中に水分が含まれていたりする⁹⁾が、それらの水分は加熱中に H_2O や H_2 として試験片外へ抜け出るものと、アルミニウムと反応し試験片中へ水素が侵入し、内部にトラップされるものがあげられ、後者が放出総量に影響したものと考えられる。

3.2 焼なまし時の水素の侵入挙動

Fig. 4 に Fig. 1 (b) (12) の 500°C で 1h の焼なまし後に Fig. 1 (b) (13) の TDS を行ったときに得られたスペクトルを示す。いずれのスペクトルにも 450°C および 550°C 付近に放出ピークが見られ、放出量は Fig. 1 (a) の室温に暴露した場合 (Fig. 3 (6), (8)) に比べ著しく多い。また、450°C 付近のピークにおける水素の放出速度 (ピーク高さ) は雰囲気湿度が高いほど高い。これは、湿度が高くなることで侵入する水素が増加するためと考えられる。

内在水素を含む 4N の純アルミニウム箔について、泉⁶⁾は (1) 式を用いてトラップサイトからの水素の脱離エネルギーの算出を行っている。

$$\frac{d \ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_d}{R} \quad (1)$$

Fig. 4 Thermal desorption spectra for hydrogen gas taken from step (13) shown in Fig. 1 (b).

Fig. 5 Relationship between $\ln(\beta/T_p^2)$ and $1/T_p$. The data of the present study of Fig. 4 and of the report by Suzuki *et al.*⁷⁾ are plotted in the graph.

ここで、 E_d は脱離エネルギー (J/mol)、 β は昇温速度 (K/s)、 T_p はピーク温度 (K)、 R は気体定数 (J/(mol·K)) をそれぞれ示す。

彼は、(1) 式における β を変化させたときの T_p の変化から、空孔、転位、プリスタの 3 種類のトラップサイトからの水素の脱離エネルギーを求めている。彼の得た 3 つの直線関係は本実験の β ($=0.33$ K/s) と Fig. 4 中の低温側のピーク温度 T_p (3 つのスペクトルについて平均をとり 443°C とした) および高温側のピーク温度 T_p ($=560^\circ\text{C}$) をプロットした結果を Fig. 5 に示す。この結果から、低温側のピークは転位にトラップされた場合の直線上に、高温側はプリスタの場合の直線上にそれぞれ位置することがわかる。443°C はアルミニウムの一般的な再結晶温度よりはるかに高いので、水素をトラップするのに十分な密度の転位が存在するかどうかを考察する必要がある。

泉¹⁰⁾によると今回と同様のプロセスで作製し、今回用いた箔に近い水素量の箔は主に小角粒界で囲まれた立方体方位粒から成る。大傾角粒を除いて粒径を算出すると約 200 μm (1 cm^3 中の小角粒界長さ 9.1×10^3 cm) となる。ここで、小角粒界を平均傾角 7.5° ($=0.13$ rad。一般に小傾角粒界の傾斜は 15° 未満といわれているので 0° と 15° の平均の 7.5° とした) の傾角粒界と近似し、箔面に垂直に貫通する刃状転位から成ると仮定し、傾角 θ (rad) と転位間隔 h の間には、

$$\theta = \tan^{-1} \frac{b}{h} \cong \frac{b}{h}$$

(b はバーガースベクトルの大きさ) (2)

の関係¹¹⁾があるので、 $h=1.1 \times 10^{-7}$ cm となる。この h と前述の 1 cm^3 中の小角粒界長さから、箔 1 cm^3 中の転位数 8.4×10^{10} 本が得られ、さらに各転位が箔を貫通していることから転位密度 ρ は $9.3 \times 10^8 \text{ cm/cm}^3$ となる。このときの 1 cm^3 中の転位芯格子サイト数は ρ/b で求められるので 6.5×10^{16} 個となる。これに対し、今回問題としているピークから放出される水素量を最も放出量の多い Fig. 4 の RH50% で算出する ($360^\circ\text{C} < T < 490^\circ\text{C}$) と、 0.065 mass ppm ($=1.7 \text{ mol ppm}$, 1 cm^3 中に 1.7×10^{18} 個) となり上記格子サイト数の 26 倍となる。転位芯のまわりに多数の固溶水素が雰囲気を作っている可能性や、Fig. 2 の結果に関連して述べたように TDS では見かけ上、実際より多量に水素が検出される可能性がある。他方、水素の平衡固溶量から考察すると、市村ら¹²⁾ の結果を基に水素の 443°C での固溶量は 0.086 mol ppm (1 cm^3 に 8.5×10^{16} 個) となり、上述の転位芯格子サイト数と同程度になる。この水素が格子間と転位などのトラップサイトにどのように分配されるかはわからない。また、TDS 装置内の超高真空中での固溶量もわからないが、問題とする TDS 時のピーク温度での水素原子数は当然これより少ないと考えてよい。したがって、この水素原子数よりも上述の転位芯の格子サイト数のほうが多いことになり、このことはピーク温度 443°C においても水素をトラップするのに十分な量の転位が存在することを意味する。

6066 合金 T6 材について、水素放出挙動に及ぼす変形の影響を本研究と同じ TDS の測定条件で調べた結果¹³⁾ では、変形により約 460°C に新しいピークが生じるとされている。このことも本研究の 443°C のピークが転位にトラップされたピークであることを支持する。一方、鈴木ら⁷⁾ は、電気的に水素をチャージした 99% の純アルミニウムについてガスクロマトグラフにより得られた水素放出スペクトルにおいて、著しく低い約 60°C のピークを転位にトラップされた水素のピークと推定している。そこでまず、転位密度と水素放出量について考察する。彼らのピーク温度 (333 K) と昇温速度 (0.056 K/s) を Fig. 5 にプロットした。本研究および泉らが転位にトラップされた水素に対応するという Peak#2 の直線から大きく外れた点に位置している。すなわち、鈴木らの報告と本研究とで転位にトラップされた水素の放出ピーク温度の解釈が異なることについては、(1) 式における昇温速度の違いでは説明できない。試料の純度、水素導入法、分析装置が大きく異なっており、どの条件の違いによってこのような差が生じたかここでは詳しく考察することはできなかった。

次に高温側のピークについて考察する。高温側のピークは、Fig. 5 でプリスタ (ふくれ) に対応する直線上に位置した。今回使用した試料の表面にはプリスタの生じた形跡はなかったが、多くの焼なましした展伸材の内部には μm オーダのポアが存在することが明らかになっている¹⁴⁾。サイズの違いはあっても、プリスタもポアも水素の存在状態としては気体 (分子状) で同じである。したがって本研究の場合も、ふく

Fig. 6 Thermal desorption spectra for hydrogen gas taken from step (16) shown in Fig. 1 (c).

れを伴わないポアが形成され、それらにトラップされた水素が放出することにより 550°C のピークが表れたと考えられる。一方で、梅田ら⁸⁾ は、4N 純アルミニウムを大気中 (湿度不明) で焼なましした場合に水素量が逆に 0.07 mass ppm から 0.03 mass ppm に減少することを報告している。本研究では、焼なまし前に脱水素処理により水素量を 0.02 mass ppm まで下げ、 500°C の大気中 (RH50%) で焼なましすることにより、 0.15 mass ppm まで増加することが明らかになった^{*1}。このように焼なまし前の材料中の水素量により、水素が侵入するか放出されるかの挙動が異なることになる。一方、焼なまし雰囲気 (大気) の湿度の影響については、本研究では湿度の増加とともに水素侵入量が増加する結果となったが、本試験より大幅に湿度を変えた梅田ら¹⁵⁾ の結果では湿度にほとんど影響されていない。このことも焼なまし前の材料中の水素量が水素の侵入・放出挙動に大きく影響することを示している。

Fig. 6 に、Fig. 1 (c) に基づき 25°C における RH40% の大気を循環させながら各温度で 1h 焼なましした後に得られた水素脱離スペクトルを示す (焼なまし温度 500°C のスペクトルは Fig. 5 の 40% のスペクトルの再掲)。200, 400°C では、 500°C と異なり明瞭なピークは現れないが、脱水素処理後 (焼なまし前) (Fig. 2 参照) に比べ水素量は全体的に増加している。これは、試験片が各焼なましの前後に RH40% の室温大気に暴露されるので Fig. 1 (a) (5) に比べて暴露時間は短いものの同様の水素の侵入が起こり、加えて焼なまし中にも水素の侵入が起こるためと考えられる。この焼なましと大気暴露のどちらが水素の侵入量へ支配的に影響するかを調べるため、Fig. 1 (d) (17) に示す RH40% の大気に 1h の暴露を行った。その後の TDS スペクトルを Fig. 7 に示す。図には比較のため Fig. 1 (a) (6) と Fig. 1 (c) (16) のスペクトルも示した。この結果から、大気に 1h の暴露は 400°C で 1h の焼なましに比べ水素の侵入量は少ないことがわかる。しかしながら、脱水素処理直後 (Fig. 1 (2)) に比べると、大気 1h の暴露によって水素量が明らかに増加していることから、焼なましと短時間の大気暴露の両方が水素の侵入量に寄与すると考えられる。

*1 梅田らの測定はバルク材について不活性ガス気流融解熱伝導度法で求めたものであり、Fig. 2 について述べたように TDS で求めた本研究結果との絶対値の比較は困難である。

Fig. 7 Thermal desorption spectrum for hydrogen gas taken from step (18) shown in Fig. 1 (d). The spectra taken from steps (6) and (16) are shown for comparison.

4. 結 言

あらかじめ内在水素を脱離させた高純度アルミニウム箔について、室温および高温の主に大気に暴露（大気中で焼なまし）し、その過程で侵入する水素の挙動をTDSにより解析した。まず室温で超高真空、大気、純水に暴露した後にTDSを行った結果、大気、純水の環境下に暴露した試験片で水素放出が確認された。これより、暴露により表面に付着したり水和膜の形で存在する水分がアルミニウムとの反応により水素となり、箔の内部に侵入することが明らかになった。次に、相対湿度40%の大気中500°Cで1h焼なましした後にTDSを行った結果、443および560°Cに水素の放出ピークを確認した。これらのピークについて、温度、昇温速度から解析した結果、低温側のピークは転位にトラップされた水素、高温側

のピークはポア中に存在する水素に起因するものと考えられた。低温側のピークは、雰囲気湿度が高くなるほど増大した。以上のことから、大気、純水への暴露および、大気中での焼なましにより脱水素処理した高純度アルミニウム内部に水素が侵入し、転位やポアにトラップされることが明らかとなった。

おわりに、本研究で用いた高純度アルミニウム箔試験片は、三菱アルミニウム株式会社よりご提供いただいたことに感謝いたします。また、財団法人軽金属奨学会の教育研究資金によって行われたことを記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 高野俊夫：水素利用技術集成 製造・貯蔵エネルギー利用，エヌティーエス，(2003)，260-274.
- 2) 伊藤吾朗，菅野幹宏：金属，**66** (1996)，599-610.
- 3) 大崎修平，池田 淳，木下勝之，佐々木侑健：軽金属，**56** (2006)，721-727.
- 4) 一谷幸司，小山克己，伊藤吾朗，大崎修平，薮田 均：軽金属学会第114回春期大会講演概要，(2008)，351-352.
- 5) 伊藤吾朗，泉 孝裕，遠山拓史：軽金属，**58** (2008)，15-21.
- 6) 泉 孝裕：茨城大学平成19年度博士学位論文，(2007)，28-40.
- 7) 鈴木啓史，小林大輔，花田信子，高井健一，萩原行人：日本金属学会誌，**74** (2010)，65.
- 8) 梅田秀俊，伊藤吾朗，加藤良則：軽金属，**56** (2006)，423-428.
- 9) 大西忠一：軽金属，**39** (1989)，235-251.
- 10) 泉 孝裕，伊藤吾朗，亀谷一広，渡辺英雄：軽金属，**58** (2008)，229-235.
- 11) 鈴木秀次：転位論入門，(1983)，336-341.
- 12) 市村 稔，今林 守，早川正広：日本金属学会誌，**43** (1979)，876-883.
- 13) 伊藤吾朗，鈴木智弥，河金 慧，伊藤伸英，薮田 均：軽金属学会第115回秋期大会講演概要，(2008)，375-376.
- 14) 小林正和，戸田裕之，南 恵介，森 豊和，上杉健太郎，竹内晃久，鈴木芳生：軽金属，**59** (2009)，30-34.
- 15) 梅田秀俊，伊藤吾朗，加藤良則：軽金属，**57** (2007)，203-209.