7075 アルミニウム合金の環境水素脆性の進展時に 放出される水素の動的計測*

堀川 敬太郎**・外薗 俊輔***・小林 秀敏**

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 66, No. 2 (2016), 77-83

© 2016 The Japan Institute of Light Metals

Synchronized monitoring between hydrogen gas release and progress of atmospheric hydrogen embrittlement in 7075 aluminum alloy

Keitaro HORIKAWA**, Shunsuke HOKAZONO*** and Hidetoshi KOBAYASHI**

A testing apparatus, which can simultaneously monitor the hydrogen gas release and the progress of fracture, was newly developed in order to clarify the behavior of hydrogen atoms on hydrogen embrittlement in aluminum alloys. This apparatus is composed of a tensile testing machine equipped with two mass spectrometers and a high-speed microscope placed in an ultrahigh vacuum (UHV) chamber. By using this apparatus, we have succeeded in detecting hydrogen (deuterium) gas evolution dynamically during grain boundary fracture in a 7075 aluminum alloy indicating hydrogen embrittlement. Concentration of hydrogen atoms at the grain boundary associated with hydrogen embrittlement was estimated to be more than $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2$. It was also clarified that deuterium atoms introduced from the testing atmosphere were released not only at the moment of fracture but also at the plastic deformation.

(Received August 2, 2015 Accepted October 22, 2015)

Keywords: hydrogen embrittlement, gas detecting system, deuterium, Al-Zn-Mg alloy, in-situ monitoring

1. 緒 言

近年、燃料電池に代表されるように水素を利用したエネルギーシステムの開発が国内外で精力的に進められており、水素環境に暴露された構造金属材料の安全性の保証や耐水素脆化材料の開発が今後重要なテーマとなると予想される。アルミニウムおよびアルミニウム合金は、表面に安定な不動態酸化皮膜 (Al_2O_3) を有しており、炭素鋼等と比べて環境から導入される水素を効果的に封止できるため、一般には環境水素脆性を起こしにくい耐水素脆性材料として位置づけられている^{1)~10)}。アルミニウム合金の中でも中強度で水素脆化感受性の低い Al-Mg-Si 系の 6061 アルミニウム合金 T6 材は、燃料電池自動車 (FCV) 用の高圧水素貯蔵ライナ部材としての使用認証を受けている¹¹⁾。これまで 6061 アルミニウム合金は水素脆化感受性が低いことが確認されているが、Al-Zn-Mg (7000 系) の高力アルミニウム合金^{6)~8)} や過剰 Si 組成とした粗粒の Al-Mg-Si 合金では湿潤大気環境や水素環境で水素脆化を示すことが報告されている^{9),10)}。アルミニウム合金でみられる環境水素脆性の多くは表面近傍の粒界割れを伴うことが知られており、環境中に含まれる水素分圧の高

さ⁴⁾ や変形時のひずみ速度の低下²⁾ によって、その脆化傾向が高まることが報告されている。これらの結果から類推すると、環境中からアルミニウム合金表面近傍に取り込まれた水素原子が変形中に粒界近傍に集積した後、粒界にき裂を生成し、脆化を生じさせていると考えられる。これまで水素の可視化が可能な水素マイクロプリント法 (HMT) と材料試験を併用して、塑性変形を与えたアルミニウム合金表面のすべり線、粒界、介在物から水素が優先的に拡散する様子が捉えられている^{12)~16)}。しかしながら、これまで HMT で報告された結果^{12)~16)} はいずれも変形あるいは破壊後の表面組織に放出された水素の情報を捉えたものであり、水素が脆性破壊を生じさせた瞬間の水素放出現象を直接捉えたものではないため、脆化現象への水素の関与が明確になっていない。そこで、本研究では、菅野らによって過去に開発された四重極質量分析計付き超高真空材料試験装置^{17),18)} をベースとして、高速度マイクロスコブを新たに組み込むことで、変形中の表面変形組織の変化と水素放出を同期して観察できるように改良を加えた。この新しい計測システムの開発によって、7075 アルミニウム合金の環境水素脆化の発生時に外部に放出される水素を動的に検出し、アルミニウム合金の環境

* 本論文のデータの一部は国際会議 (PRICM8) 論文集 Proceedings of The 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing, (2013), pp. 3403-3408 において使用されている。

** 大阪大学大学院基礎工学研究科 機能創成専攻 (〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3) Department of Mechanical Science and Bioengineering, Graduate School of Engineering Science, Osaka University (1-3 Machikaneyama, Toyonaka-shi, Osaka 560-8531)

*** 大阪大学大学院基礎工学研究科 機能創成専攻 大学院生 (豊中市) [現在: 新日鐵住金株式会社] Graduate Student, Graduate School of Engineering Science, Osaka University (Toyonaka-shi, Osaka) [Present: Nippon Steel and Sumitomo Metal, Ltd.]

由来の水素によってもたらされる粒界破壊への水素の作用を考察した。

2. 実験方法

2.1 試料および試験片

大気中で銅鑄型に鑄造された7075アルミニウム合金 (Al-5.5Zn-2.6Mg-1.6Cu-0.21Cr-0.28Fe-0.21Si, 質量%) を試験材料として用いた。厚さ50mmの合金鑄塊の表面を面削後、470°C-8hで均質化処理を行い、熱間圧延および冷間圧延によって厚さ1.0mmの板材とした。引張試験時に破壊起点を固定するために、Fig. 1に示すような平行部中央部の片側表面にU字ノッチをつけた試験片 (評点間距離: 10mm, 幅: 5mm) を放電加工装置で作製した。U字ノッチの先端の形状は、ノッチ幅: 0.27mm, 深さ0.5mmであり、ノッチ先端での応力集中係数は4.85である。この引張試験片に対して493°C-20minの溶体化処理-水焼入れを行った後、T6処理に相当する170°C-24hの人工時効処理を行った。熱処理後の板面の平均結晶粒径は16.3 μ mであった。試験片の表面をエメリー紙研磨 (#800, #1200, #2000) とバフ研磨 (アルミナ粒子径: 0.3 μ m) で鏡面とした。環境からの水素導入を模擬するために、水蒸気あるいは重水蒸気を含む密閉容器の中において、低変形速度 (0.001mm/min) で予備変形を与え、最大荷重の90%に到達後、一定荷重下で24h保持した。以後ではそれぞれを水素チャージ材、重水素チャージ材と呼ぶ。軽水素と重水素のアルミニウム中での拡散係数 (それぞれ $2.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) を基に室温24h保持後のアルミニウム中での水素の拡散距離を概算すると、軽水素で2.18mm, 重水素で1.18mmとなる。また比較のために、水素を導入しない未変形の試験片も作製した (未チャージ材)。

水素、重水素チャージ後の試験片を用いて半導体水素センサを検出素子としたガスクロマトグラフ昇温脱離分析 (TDA) によって、あらかじめ内在水素の状態を調査した。なお、TDA用の試験片の前処理として、アセトン中での超音波洗浄を5分間実施した。TDAでは、試験片を配置しない状態で石英管から放出される水素量との差分をとることで、試験片のみからの水素放出量 (表面吸着水素を含む) を検出した。Fig. 2にその結果を示す。合金中の水素はいずれの試料でも220°Cを超えたあたりから放出されており、それ以下の温度では検出されなかった。昇温速度100°C/hの分析において、水素や重水素チャージの有無によらず、220°C以上では、大きく分けて3つの温度: 400°C (ピークA), 480°C (ピークB), 550°C (ピークC), で放出ピークが観察された。このことから、材料組織の中で少なくとも3つ以上の水素の捕捉サイトが存在することがわかる。未チャージ材と比べて、変形を与えながら水素あるいは重水素をチャージした場合では、ピークAとピークBが増加することがわ

Fig. 1 Shape and dimension of the test specimen.

かった。ピークCについてはチャージの有無による顕著な変化は見られなかった。過去にアルミニウム合金のTDAで報告された文献¹⁹⁾との対比により、ピークA, B, Cで見られた水素トラップサイトとして、それぞれ転位 (粒界), 晶出物, マイクロポアが関与すると推測される。室温から625°Cの範囲で放出された水素量を見積もると、水素および重水素チャージ材でそれぞれ17.0ppmと18.3ppmとなり、未チャージ材 (14.5ppm) と比べて増加がみられた。未チャージ材との差分を取ることで、水素あるいは重水素チャージにより、表面吸着している水素量を含めて2.5~3.8ppm程度の水素あるいは重水素が環境から導入されていることがわかる。

2.2 環境水素脆性進展時の水素の動的検出

水素脆性に伴う粒界き裂の進展とそれに伴う水素放出現象を動的に捉えることを目的とした装置の開発を行った。その模式図をFig. 3に示す。この装置は油圧式材料試験装置を基本とし、試験片周辺に超高真空チャンバを配置したもので、チャンバにはゲートバルブを介して2種類の四重極質量分析装置 (QMS) と高速度マイクロスコープを取り付けて

Fig. 2 Thermal desorption analysis.

Fig. 3 Synchronized monitoring system being capable of detecting gas emission and surface morphology during deformation and fracture.

ある。超高真空環境で引張試験を行いながら、応力とQMSと高速度マイクロ스코プの情報を時間で同期させることで、材料の組織変化と水素放出現象を一対一で対応させることができる。高感度型 (QMS1, ULVAC 製, MSQ400) とマルチ質量数計測ができる高速度型 (QMS2, Canon-anelva 製, M401QA) のQMSを用いて、水素に関するイオン種として質量数1~4に注目して計測した。一方、高速度マイクロ스코プ (Keyence 製, VW-9000) に高分解能レンズ (Moritex 製, MML4-HR110D, 分解能: $3.7\mu\text{m}$) を接続して試験片の表面観察を行った。

水素, あるいは重水素をチャージした7075アルミニウム合金試験片を超高真空チャンバ内の試験ジグに取り付けた後, 真空度が $1.0 \times 10^{-7} \text{Pa}$ に到達するまで24h保持してから引張試験をクロスヘッドスピード2mm/minで行った。高速度マイクロ스코プによる表面組織観察は, 高速度カメラのシャッタースピード $1.0 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$, フレームレート2000fpsで行った。

3. 実験結果および考察

QMS2を用いて未チャージ材の引張試験中の水素イオンの放出挙動を調べた結果を Fig. 4に示す。質量数1は水素原子 (H), 質量数2は水素分子 (H_2), あるいは重水素原子 (D), 質量数3は軽水素と重水素の結合分子 (HD), 質量数4は重水素 (D_2) 分子を表す。今回ノッチをつけた試験片では, いずれの質量数についても荷重負荷直後から最大荷重点まではほとんど計測されなかった。質量数1と2の水素ピークは荷重が最大となった直後に観察された。この質量数1のピークは水素分子のフラグメントイオン²⁰⁾として検出されたものと考えられる。フラグメントイオンとは, 質量分析計のイオン源内部で質量数の大きな分子イオンが質量数の小さいイオンに一定の割合で分解する現象を意味する。質量数2の水素

分子の場合では, 3%程度が質量数1の水素原子イオン (プロトン) に分解するとされており²¹⁾, 今回の実験で得られた関係とほぼ一致する。したがって, 今回捕らえられた質量

Fig. 4 Gas emission during the tensile deformation of a 7075 aluminum alloy (uncharged).

Fig. 5 Fracture surfaces of a 7075 aluminum alloy (uncharged).

数1のピークは試験片からの水素原子の放出とは異なるものと考えられる。

過去に同様の7075アルミニウム合金で実施したノッチなしの平滑試験片の結果^{2),3)}では、水素放出は変形初期から後期まで連続的に検出されている。今回、ノッチ材で変形初期の水素放出がほとんど見られなかった原因としては、塑性変形領域がノッチ底部に限定されることで、放出量そのものが減少したことが関係していると推測される。また、今回最大荷重点以後での荷重の落ち込みに応じて、2つの水素放出ピークが観察された。動的計測で後述する組織観察との対応から、ノッチ底で発生したき裂の伝播が一度停留していることが確認されたため、この2つのピークはき裂の伝播過程が不連続に進行することに対応するものと考えられる。未チャージ材の破面をFig. 5に示す。未チャージ材ではノッチの底部周辺および最終破断部の両方で延性的な丸いデンプルが確認できる。したがって、Fig. 4の破断時に計測された水素は、破面を形成する延性デンプルから放出された水素とすることができる。

水素チャージ材の引張試験中の水素イオンの放出挙動をFig. 6に示す。水素放出挙動は、未チャージの場合と傾向が類似しており、質量数1と2のイオンが最大荷重点以降で2つのピークとして観察された。また、質量数2の水素分子イオンのピークは未チャージよりもむしろわずかに低下が見られた。このとき水素チャージ材では未チャージ材と比べて破断伸び量が低下していることから、水素チャージ材の破断時の水素放出量の減少はノッチ周辺の静水圧応力場を介して集積する水素(応力誘起拡散水素²²⁾)が、伸び量の低下に伴って減少したことと関係するものと推測される。Fig. 7に水素チャージ材の破面を示す。ノッチ底部では粒界破壊を示す領域が観察され、ノッチから離れるに従い、延性デンプル破面領域に遷移していることがわかる。破面全体に占めるノッ

チ底部の粒界破壊の領域の割合は、11.8%であった。

重水素チャージ材の引張試験中の水素イオンの放出挙動をFig. 8に示す。重水素チャージ材でも軽水素に起因する質量

Fig. 6 Gas emission during the tensile deformation of a 7075 aluminum alloy (H-charged).

Fig. 7 Fracture surfaces of a 7075 aluminum alloy (H-charged).

数1,2の挙動については未チャージ、水素チャージ材の場合と同じ傾向を示す一方で、重水素に起因する質量数3と4の放出が計測された。この質量数3と4のイオンは環境由来の

Fig. 8 Gas emission during the tensile deformation of a 7075 aluminum alloy (D-charged).

重水素を表すものであるが、これらのイオンは最大荷重点以降のみならず、変形の初期からも放出が生じることが明らかとなった。また質量数3と4の挙動を比較すると、全体的に質量数3の方が4と比べてピークが高い傾向が見られた。質量数3は軽水素と重水素の結合分子 (HD)、質量数4は重水素分子 (D_2) であることを考えると、最大荷重点以前の変形時に表面から放出される重水素原子が直ちに周辺の軽水素原子か重水素原子と結合してQMSに運ばれて検出されたものと考えられる。質量数3の放出が4よりも高いのは分子となる確率 (重水素原子の存在が小さい) を反映したものではないかと考えられる。重水素チャージ材の破面を Fig. 9 に示す。重水素チャージ材の破面は、Fig. 7 で示した水素チャージ材の破面と酷似しており、ノッチ底周辺では粒界破壊、ノッチから離れると延性ディンプル破壊に変化していることがわかる。重水素チャージ材の破面全体に占める粒界破壊の割合は12.3%であり、水素チャージ材とはほぼ同等であった。また Fig. 8 で先に示したように重水素チャージ材の破断伸びの減少についても水素チャージ材とはほぼ同様であるため、環境水素脆性に対して、重水素も軽水素も同様の作用を生じさせていることがわかる。なお、水素および重水素チャージ後の変形においてノッチ底周辺で限定的な粒界破壊を生じていることから、環境由来の水素あるいは重水素は、それぞれのチャージの後、表面近傍の粒界に多く捕捉された状態にあると考えられる。

水素チャージ材について、粒界脆性き裂の発生・伝播に伴う水素放出現象とノッチ周辺の組織変化をQMS2と高速度マイクロスコプで同期観察した結果の一例を Fig. 10 に示す。最大荷重点 (Fig. 10(a)) でノッチ底から粒界き裂が発生しており、その時点では放出ピークではなく水素放出量は漸増に留まっている。その後、荷重が急速に落ち込むタイミングで粒界き裂も大きく進展しており、水素放出の第1ピークの

Fig. 9 Fracture surfaces of a 7075 aluminum alloy (D-charged).

Fig. 10 H release by GB crack propagation of a 7075 aluminum alloy (H-charged).

Fig. 11 D-related gas evolution around the notch of a 7075 aluminum alloy (D-charged).

タイミングとも完全に一致していることが確認できる。粒界き裂が伝播する Fig. 10(b), (c) の時間間隔は、30msであり、その間き裂が400 μ m程度進展していることから、今回の試験条件においてノッチ底から生じた粒界き裂の伝播速度は3.56mm/sと計算できる。またFig. 7で示したノッチ周辺での粒界割れ破面の割合(11.8%)とQMS2で計測された水素分子の第1ピークのイオン電流値の情報をもとにして、水素脆化を生じさせた粒界表面での水素濃度(粒界偏析量)を概算すると、その値は 3.0×10^{-7} mol/m²となる。ただし、この値はQMS2で検出されたイオン電流値のみを基にした値であるため、実際の粒界水素濃度は、その値よりも大きくなることは自明である。

重水素チャージ材について、QMS2を用いて環境由来の水素放出現象とノッチ周辺の組織変化と高速度マイクロスコプで同期観察した結果の一例をFig. 11に示す。重水素の放出が生じ始めたタイミングにおいては、Fig. 11(a)に示すように、き裂の生成は見られないものの、ノッチ底の周辺で明確に塑性変形を生じていることがわかる。その後の変形量の増加につれて、Fig. 11(b), (c)に示すように、ノッチ底部の塑性変形領域が増加し、その間も重水素は連続的に放出している。この対応は、塑性変形に伴う転位の運動と連動した重水素原子の拡散(転位による輸送機構²³⁾)が生じていることを示唆するといえる。現象から考えると、この塑性変形中の重水素の振る舞いは、軽水素にも当てはまると考えられるが、検出されなかった。この理由として、今回構築した計測システムでは、超高真空チャンバに残留する軽水素の分圧が高く、軽水素については、質量数1と2の関係からでは、その挙動が正確に捉えられなかったものと考えられる。したがって、アルミニウム合金に対する環境水素がもたらす影響を本計測システムで調査するためには重水素を導入した特性評価が有効であると思われる。

4. 結 言

7075 アルミニウム合金の環境水素脆化で見られる表面近傍の粒界破壊現象に対する水素の作用について、次のような新たな知見が得られた。

(1) 超高真空引張試験装置、質量分析計、高速度マイクロスコプの信号を同期させることによって、材料の変形、破壊に伴う水素放出現象を組織変化と対応させて動的観察することができる。

(2) 水素あるいは重水素チャージを行うと、表面で局所

的な粒界破壊を生じる。

(3) 環境水素脆化を生じさせる粒界での水素偏析量は少なくとも 3.0×10^{-7} mol/m²以上であると見積もられる。

(4) 重水素を環境水素のトレーサーとして用いることで水素脆化を生じる際の水素の振る舞いを理解することが可能である。

謝 辞

本研究の費用の一部は、公益財団法人軽金属奨学会の平成25年課題研究の研究助成により行われたものであります。記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 堀川敬太郎：軽金属，**60** (2010)，542-547.
- 堀川敬太郎，山田浩之，小林秀敏：軽金属，**62** (2012)，306-312.
- 山田浩之，堀川敬太郎，松本武史，小林秀敏，小笠原永久：軽金属，**61** (2011)，209-302.
- 大崎修平，池田 淳，木下勝之，佐々木侑健：軽金属，**56** (2006)，721-727.
- 堀川敬太郎，西尾仁志，小林秀敏，山田和広：日本機械学会論文集A編，**73** (2007)，1366-1374.
- 安藤 誠，妹尾政臣，菅野幹宏：軽金属，**57** (2007)，19-24.
- 伊藤吾朗，泉 孝裕，遠山拓史：軽金属，**58** (2008)，15-21.
- 大崎修平，春山繁之，古賀 毅，上西 研：軽金属，**63** (2013)，57-64.
- 大崎修平，原野 徹，池田 淳，一谷幸司，趙 丕植，竹島義雄：軽金属，**58** (2008)，139-145.
- 安藤 誠，菅野幹宏，一谷幸司，茂木徹一：軽金属，**59** (2009)，81-86.
- 圧縮水素自動車燃料用容器の技術基準：JARI S001, (2004).
- 小山克己，伊藤吾朗，菅野幹宏：日本金属学会誌，**62** (1998)，790-795.
- 堀川敬太郎，吉田憲一：日本金属学会誌，**68** (2004)，1043-1046.
- 堀川敬太郎，竹内裕介，吉田憲一，小林秀敏：軽金属，**56** (2006)，210-213.
- 伊原智章，伊藤吾朗：軽金属，**53** (2003)，575-581.
- 泉 孝裕，伊藤吾朗：軽金属，**56** (2006)，478-482.
- 菅野幹宏，岡田 浩，伊藤吾朗：日本金属学会誌，**56** (1992)，1501-1502.
- 菅野幹宏，岡田 浩，伊藤吾朗：日本金属学会誌，**59** (1995)，296-302.
- 鹿川隆廣，伊藤吾朗：軽金属，**60** (2010)，433-437.
- 水池 淳，河口広司：分析化学概論，産業図書，(1978)，191-197.
- A. G. Inficon: Partial Pressure Measurement in Vacuum Technology, Technical Note, (Inficon, 2001), 27.
- 長尾彰英，倉本 繁，菅野幹宏，白神哲夫：鉄と鋼，**86** (2000)，24-31.
- J. K. Tien, A. W. Thompson, I. M. Bernstein and R. J. Richards: Metall. Trans., **7A** (1976), 821-829.