純アルミニウムの中表面摩擦による水素侵入 およびその引張特性に及ぼす影響

堀川敬太郎 小林 秀 敏

大阪大学 大学院基礎工学研究科 機能創成専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 84, No. 3 (2020), pp. 68-73
Special Issue on Hydrogen and Materials Characteristic in Solids IV
© 2019 The Japan Institute of Metals and Materials

Hydrogen Absorption of Pure Aluminum by Friction of the Surface in Water and Its Effect on Tensile Properties

Keitaro Horikawa and Hidetoshi Kobayashi

Department of Mechanical Science and Bioengineering, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Osaka 560-8531

In the present study, a new method for hydrogen charging in aluminum was developed which named friction in water (FW) process. The hydrogen charging was carried out by polishing aluminum surfaces for 1 h with a silicon carbide emery paper in water at room temperature. For comparison, hydrogen-uncharged specimens were also prepared. The total amount of hydrogen in aluminum clearly increased after the FW process, during which hydrogen was generated by the chemical reaction between water and the non-oxide coated aluminum. After hydrogen charging by the FW process, aluminum showed a decrease in ductility in conventional strain rate tensile testing. Hydrogen microprint technique (HMT) revealed that hydrogen atoms absorbed by the FW process was diffused to the opposite surface in the thickness direction. [doi:10.2320/jinstmet.JB201903]

(Received August 8, 2019; Accepted September 9, 2019; Published October 21, 2019)

Keywords: hydrogen charging, friction in water, aluminum, tensile properties, diffusion, hydrogen trapping

1. 緒 言

アルミニウムは構造金属材料の中でも水素封止能が高く、高圧水素貯蔵材料などの有力な候補材料となっている¹⁾。アルミニウムが高い水素封止能を有する理由として、アルミニウム表面に存在する不動態皮膜の生成によって外部からの水素侵入が効果的に遮蔽されていることが挙げられる。しかしながら、アルミニウムの表面が不動態皮膜のない状態となると、雰囲気中の水分と反応し、容易に水素を発生することが知られている²⁾。高強度アルミニウム合金の大気環境で生じる水素脆化についても、大気中に含まれる水蒸気とアルミニウム新生面との反応で生じた極微量の水素原子が変形時に材料中に侵入して生じる現象であることが湿潤大気環境における低ひずみ引張試験法(SSRT)により明らかにされている^{2,3)}。

このようなアルミニウムと水分との反応を考慮すると、アルミニウムの表面に存在する不動態皮膜を除去しながら水と連続的に接触させると、水素を発生させながら、その一部を材料中に取り込むことが可能になると推定される。しかしながら、アルミニウム中への水素導入法という観点でそのようなアプローチを調査した例は、Al-Mg-Si合金板材に対して行われた我々の研究⁴⁾を除くと皆無である。そこで本研究では、板状のアルミニウムの表面を水中で連続的に摩擦を与える方法(以下、水中摩擦)によって発生する水素量を計測する

とともに、水中摩擦でアルミニウム中に吸蔵された水素の存在状態を昇温脱離水素分析法(TDA)^{5,6)}や水素マイクロプリント法(HMT)^{7,8)}で評価を行った。また水中摩擦法で水素を吸蔵したアルミニウムの引張特性についても評価を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 試験片および水中摩擦法

Table 1の化学組成を持つ厚さ1 mmの純アルミニウム板(純度99%)からFig. 1に示す板状の引張試験片を作製した。引張試験片は大気炉を用いて520℃-1hの焼鈍を行った。電子天秤を用いて、焼鈍後の試験片の重さを測定し、マイクロメータで板厚を計測した。その後、2枚の引張試験片を三角柱形状のテフロン製の攪拌子の表面に市販の瞬間接着剤を用いて接着後、乾燥させた。水中摩擦の反応容器の模式図をFig. 2に示す。ガラス容器(内径φ84 mm、深さ90 mm)の内側底部に#2000の耐水研磨紙(SiC)を接着し、その容器に蒸留水を100 mL注入した。さらに試験片が2枚貼付された三角柱攪拌子を水中の耐水研磨紙の上に設置した。この際、試験片が攪拌子の底面になるようにした。ガラス容器の上部は

Table 1 Chemical composition of aluminum (mass %).

Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Others	Al
0.23	0.40	0.06	0.01	0.01	<0.05	99.22

時の水の pH の計測を行った。試験片を貼付した攪拌子を水中の研磨紙の上に置き、上部のテフロン蓋で容器を閉じた後に、高純度アルゴンガス (5N) を流速 20 mL/min で流すことでガラス容器内部の空気成分をアルゴンに置換した。容器内部が完全にアルゴン置換されたのを確認してから、速度制御が可能なマグネットスターラーを用いて攪拌子を定速度 (60–240 min⁻¹) で 1 h 回転させた。

攪拌子の回転とともに発生する水素を半導体水素センサーガスクロマトグラフ (SGC) で検出した。SGC とガラス容器との接続の状況を Fig. 3 に示す。用いた半導体水素センサーは NISSHA エフアイエス (株) 製の SGHA-P2 (検出感度 5 ppb) であり、2 min に 1 回の水素計測が可能となっている。

2.2 試験片への水素吸蔵評価

水中摩擦後，2枚の試験片はアセトン中の超音波洗浄(5 min)で攪拌子から取り外し，冷風乾燥させた後，試験片の重量と厚さを再計測した．2枚の試験片のうち，1つの試験片中央部から5 mm×10 mmの短冊状に切出したものをTDA用試験片として採取した．TDAの模式図をFig. 4に示す．短冊試験片を電気炉の内部に置かれた内径10 mmの石英管の中に置き，アルゴン雰囲気で一定の昇温速度(100–600℃/h)で加熱しながら，放出される水素量をFig. 3と同じSGCで連続的に計測した．なお，水中摩擦後，TDAの昇温開始までの時間は15 min以内とした．

Fig. 2 Schematic of the apparatus used in the FW process.

Fig. 3 Schematic of the connection of sensor gas chromatography and the reaction container.

Fig. 4 Schematic of thermal desorption analysis (TDA).

2.3 水中摩擦後の引張特性評価

水中摩擦を行った2枚の試験片のうち、1つの試験片を使って超高真空中(10^{-7} Pa)で引張試験を行った。この超高真空中の引張試験の際、四重極質量分析計を使って、破断時に試験片から放出される水素分子イオン電流(質量数2)の測定も同時に行った。引張試験の初期ひずみ速度は $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ とした。なお、超高真空中の引張試験では、真空度を高めるために、試験片を取り付けた後、真空容器のベーキング処理(150°C -24 h)も行っており、水中摩擦後、約2日経過後に試験を開始した。また、比較のために水中摩擦を行わない試験片の超高真空中引張試験も行った。破断組織を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

2.4 水中摩擦後の水素拡散評価

水中摩擦(240 rpm-1 h)を行った2枚の試験片のうち、1つの試験片の端部から8 mm × 14 mmの短冊状に切出したものをHMTによる水素の拡散評価用試験片とした。水中摩擦を行った後、摩擦面と反対側の表面に対して、予め不動態酸化皮膜を除去するためにHFと HNO_3 (1:3)を用いてピッキング処理を1 min行った。ワイヤループ法により 40°C の蒸留水で2倍に希釈した写真用AgBr原子核乳剤(Ilford L-4, $d = 0.1 \mu\text{m}$)を暗室中で成膜した。乳剤を成膜した試験片をシャーレに入れ、暗室の室温環境で72 h保持した。その後、試験片を定着液(Kodak Fixer)に10 min浸漬後、水冷、乾燥させることで、未反応のAgBrを除去した。SEMを用いて表面に観察されるAg粒子の分布を水素の拡散経路として調査した。

3. 実験結果

3.1 水中摩擦による水素発生

攪拌子の回転速度60-240 min^{-1} で水中摩擦を行った際の水素発生の時間変化をFig. 5に示す。攪拌子の回転速度が120 min^{-1} 以上では回転開始直後から水素発生が生じ、30

Fig. 5 Change in hydrogen generation during the FW process.

min以後では水素発生量が900 vol.ppmを超える一定量で推移した。水素発生量の最大値は回転速度が大きくなるにつれて僅かに大きくなる傾向がみられた。水中摩擦時の水のpH変化をFig. 6に示す。水のpHの推移については、いずれの回転速度の場合においても、初期のpH値に対してpHが1.5程度上昇する傾向がみられた。その場合でも1 hの回転時間後のpHはいずれも7-7.5も範囲内に収まっており、アルミニウムの電位-pH図⁹⁾と照らしても、水中摩擦の際、水溶液によるアルミニウムの腐食反応は生じない状況にあると考えられる。

3.2 水中摩擦によるアルミニウムへの水素侵入

攪拌子の回転速度を変えて1 h水中摩擦を行った試験片のTDAの結果(昇温速度： $600^\circ\text{C}/\text{h}$)をFig. 7に示す。摩擦なしの試料と比べると、水中摩擦によりいずれの回転速度の場合においても昇温時の放出水素量が増加している。水中摩擦を行った試料においては、攪拌子の回転速度の上昇により、水

Fig. 6 Change in pH of water during the FW process.

Fig. 7 TDA results after the FW process.

素放出量が増加する傾向が認められるとともに、600℃以下の範囲では明瞭に2つの温度域(100–150℃：第1ピーク、400–450℃：第2ピーク)で水素放出ピークが生じた。

3.3 水中摩擦後の引張特性

水中摩擦を行った試料の超高真空中での引張試験結果を Fig. 8 に示す。水中摩擦を行った試料では、摩擦なしの試料と比べて、最大荷重点後の局部変形能が低下した。その局部変形能の低下の度合いは、水中摩擦の際の攪拌子の回転速度の増加に伴い、大きくなる傾向がみられた。破断伸びの差が顕著にみられた試料(水中摩擦 240 min⁻¹、水中摩擦なし)における引張試験後の破面を Fig. 9 に示す。水中摩擦によって板厚方向の変形量が小さくなっており、破面内部のディンプルの数が多く観察された。

4. 考 察

4.1 水中摩擦による水素発生量

攪拌子の回転速度 60–240 min⁻¹ で 1 h 水中摩擦を行った際の試験片の重量の減少量と Fig. 5 の結果から求めた水素発生量の関係を Table 2 に示す。回転速度が大きくなることで表面の摩擦量が増加し発生水素量が増加していることがわかる。つまりアルミニウムの水中摩擦で発生した水素は、つぎの化学反応式(1)によって生じたと考えられる。

この式(1)をもとに、水中摩擦による重量減量から理論的な

Fig. 8 Stress-displacement curves of aluminum without and with FW for 1 h tested under an ultra-high vacuum atmosphere (Cross head speed: 2 mm/min).

Fig. 9 Fracture surfaces of the specimens corresponding to Fig. 8.

発生水素量を見積もると、いずれの場合においても実際に発生した水素量は理論的な水素量の5%程度に留まっている。

一方、Fig. 6 の結果から、水中摩擦時に水の pH の上昇が見られた。Bunker ら¹⁰⁾は、アルミニウム粉末と水との反応で生じる生成物の SIMS 計測から、水中で次式(2)が生じていることを実験的に明らかにしている。

このことから、水中摩擦の際、表面のアルミニウムと水とが反応した際、水素発生が生じるのと同時に一部は水素を含む $\text{Al}(\text{OH})_3$ として水溶液中に残存することで pH の上昇が生じているものと考えられる。

4.2 水中摩擦で侵入した水素のトラップ状態

Fig. 7 において、水中摩擦によりアルミニウムの水素吸蔵量が増加するとともに、TDA で少なくとも2つの水素放出ピークが生じることが明らかになった。そこで、回転速度 240 rpm で 1 h 水中摩擦を行った試料について、昇温速度を変化させて、TDA の水素放出ピークの変化を調査した。その結果を Fig. 10 に示す。昇温速度を大きくすることにより、2つの水素放出のピーク温度が高温側にシフトすることがわかる。本実験で用いた試料は板厚が 1 mm と薄いため、昇温時の水素脱離現象は熱脱離律速過程で進行すると考えられる。熱脱離律速過程によるトラップサイトからの水素脱離エネルギー¹¹⁾は式(3)を用いて表される。

$$\frac{d \ln(\beta/T_c^2)}{d(1/T_c)} = -\frac{E_d}{R} \quad (3)$$

ここで、 β は昇温速度(K/s)、 T_c は水素放出ピーク温度(K)、 R はガス定数(8.31 J/(mol·K))、 E_d は水素脱離エネルギー(J/mol)を表す。式(3)から求めた第1ピークと第2ピークからの水素脱離エネルギーの値はそれぞれ 28.4 kJ/mol、54.1 kJ/mol となった。これまでにアルミニウムの昇温脱離分析

Table 2 The amount of hydrogen generation calculated based on Fig. 5, and the decrease of weight in aluminum specimens by friction in water (FW) process.

Rotation speed	Weight loss (mg)	Hydrogen (actual) V_H (mL)	Hydrogen (theoretical) V_H (mL)	Ratio, V_H / V_H (%)
60 rpm	8.7	0.90	11.8	7.6
120 rpm	12.4	0.92	16.8	5.5
240 rpm	13.5	1.13	18.3	6.2

をもとに報告されている水素脱離エネルギーの値¹²⁻¹⁵⁾と比べると、本実験で得られた第2ピークは転位からの脱離エネルギーの値と同程度となった。一方、低温側の第1ピークの値については先行研究で報告されているとの値と完全な一致は見られなかった。しかしながら、本実験で用いた試料が焼鈍された多結晶アルミニウムであり、転位よりも弱い水素トラップ作用ということを考慮すると、第1ピークは水中摩擦面で再生された薄い不動態酸化膜にトラップされた水素の脱離現象を表しているのではないかと推定される。

4.3 水中摩擦で侵入した水素の拡散挙動

本研究で実施した一連の水素摩擦では、水素は摩擦面のみから侵入することとなる。この侵入した水素がその後の経過時間で板厚方向に拡散する挙動についてHMTにより調査を行った。アルミニウム中の室温における平均的な水素拡散距離は式(4)で表される。

$$L = \sqrt{Dt} \quad (4)$$

ここで、 L は拡散距離(m)、 D は室温での水素拡散係数¹²⁾(m^2/s)、 t は時間(s)を表す。アルミニウム中の水素は室温(298 K)において約12 hの保持時間で、板厚(1 mm)に相当する距離を拡散する。そこで、室温で板厚方向に水素を十分拡散させるために、240 rpm-1 hの水中摩擦後に摩擦面と反

Fig. 10 TDA results obtained by changing the heating rate in the specimen with FW (240 rpm-1 h).

対側の表面にAgBrを成膜し、暗室で72 h(3日)保持してから定着後、その面をHMTで観察した。比較のために、水中摩擦を行わずAgBrを成膜後に72 h室温保持した試料も用意した。それらHMTの結果をFig. 11に示す。水中摩擦を行った試料のみ、摩擦面と反対の面において白色のAg粒子の分布が観察された。観察されたAg粒子は組織に偏在せず、概ね均一な分布を示した。このことから、水中摩擦によって導入された水素は、粒界や転位などの格子欠陥を経路としてではなく、通常の格子拡散によって板厚方向に拡散していることがわかる。

4.4 純アルミニウムの引張特性に及ぼす水素の影響

Fig. 8に示すように水素摩擦を行ってから2日後の引張試験において、応力への影響はみられないものの、延性がわずかに低下することが明らかとなった。引張試験時の変形と水素の相互作用を明らかにするために、質量分析により変形中の水素挙動を調査した結果をFig. 12に示す。弾性変形およ

Fig. 12 Hydrogen gas evolution during the tensile test of aluminum (a) without and (b) with the FW process by 240 rpm for 1 h.

Fig. 11 HMT images of aluminum (a) without and (b) with hydrogen charging, 72 h after the FW process by 240 rpm for 1 h.

び塑性変形時の水素放出はほぼ見られないのに対して、先行研究^{16,17)}と同様に破断時に水素放出のピークが観察される。この水素放出ピークの大きさは水中摩擦を行った試料のほうが僅かに大きくなっている。このことは、超高真空中の室温での2日保持した場合でも、水中摩擦で取り込まれた水素が内部に残留していることを表している。また、破断時の水素放出の結果とFig. 9で示した破面の情報と対比させることで、水中摩擦を行った試料のディンプルに多くの水素が捕捉されていることがわかる。したがって、水中摩擦による水素導入により粒内性のディンプルの生成や成長が促進^{18,19)}され、破断ひずみの低下につながったと推定される。

5. ま と め

本研究で得られた結果は次の通りである。(1)アルミニウム表面を水中で連続的に摩擦することによって多量の水素が発生し、その一部はアルミニウム内部へ侵入する。(2)水中摩擦によって導入された水素は転位や表面酸化膜等に捕捉されていると考えられる。(3)水中摩擦による水素吸蔵で引張試験時の局部変形能が低下する傾向にある。

本研究は、公益財団法人軽金属奨学会の研究助成事業2019年度統合的先端研究の一環により行われたものであり、研究助成に対して謝意を表します。

文 献

- 1) K. Horikawa: J. JILM **60** (2010) 542-547. (in Japanese)
- 2) S. Osaki, T. Harano, J. Ikeda, K. Ichitani, P. Zhao and Y. Takeshima: J. JILM **58** (2008) 139-145. (in Japanese)
- 3) N. Nakayama, R. Mochizuki and K. Sakamoto: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. **79** (2013) 827-837. (in Japanese)
- 4) K. Horikawa, T. Matsubara and H. Kobayashi: Mater. Sci. Eng. A **768** (2019) 133189.
- 5) K. Horikawa, S. Hokazono and H. Kobayashi: J. JILM **66** (2016) 77-83. (in Japanese)
- 6) K. Horikawa, Y. Takahashi and H. Kobayashi: J. JILM **66** (2016) 84-89. (in Japanese)
- 7) K. Horikawa, H. Okada, H. Kobayashi and W. Urushihara: Mater. Trans. **50** (2009) 2532-2540.
- 8) K. Horikawa and K. Yoshida: Mater. Trans. **45** (2004) 315-318.
- 9) M. Pourbaix: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, 1st ed., (Pergamon Press, New York, 1966) pp.168-176.
- 10) B.C. Bunker, G.C. Nelson, K.R. Zavadil, J.C. Barbour, F.D. Wall, J.P. Sullivan, C.F. Windisch, M.H. Engelhardt and D.R. Baer: J. Phys. Chem. B **106** (2002) 4705-4713.
- 11) W.Y. Choo and J.Y. Lee: Metall. Trans. A **13** (1982) 135-140.
- 12) G. A. Young Jr. and J.R. Scully: Acta Mater. **46** (1998) 6337-6349.
- 13) K. Ebihara, M. Yamaguchi, T. Tsuru and M. Itakura: J. JILM **68** (2018) 596-602. (in Japanese)
- 14) T. Izumi and G. Itoh: Mater. Trans. **52** (2011) 130-134.
- 15) S.W. Smith and J.R. Scully: Metall. Mater. Trans. A **31** (2000) 179-193.
- 16) K. Horikawa, H. Yamada and H. Kobayashi: J. JILM **62** (2012) 306-312. (in Japanese)
- 17) H. Yamada, K. Horikawa, T. Matsumoto, H. Kobayashi and N. Ogasawara: J. JILM **61** (2011) 297-302. (in Japanese)
- 18) H. Toda, T. Hidaka, M. Kobayashi, K. Uesugi, A. Takeuchi and K. Horikawa: Acta Mater. **57** (2009) 2277-2290.
- 19) K. Horikawa, N. Ando, H. Kobayashi and W. Urushihara: Mater. Sci. Eng. A **534** (2012) 495-503.