404 アルミニウム合金の延性に及ぼす水素の影響

Effect of hydrogen on the ductility of aluminum alloys

○ 末柄 直也 (茨城大学生) 泉 孝裕 (茨城大院生)
正 伊藤 吾朗 (茨城大) 正 大崎 修平 (山口大)
正 伊藤 伸英 (茨城大) 佐々木 侑造 (日本アルミニウム協会)

Naoya SUEGARA, Student, Ibaraki University
Takahiro IZUMI, Graduate Student, Ibaraki University
Goroh ITOH, Ibaraki University
Shuhei OSAKI, Yamaguchi University
Nobuhide ITOH, Ibaraki University
Yuzo SASAKI, Japan Aluminum Association

In late years with worsening of the global environmental state, regulation of CO₂ emission has become more severe to suppress global warming. Therefore, fuel cell vehicles (FCV's) come into the limelight particularly in the automobile industry. It is suggested that the FCV's should be equipped with a tank with highly compressed hydrogen gas consisting of aluminum alloy liner materials. On the other hand, it is known that some aluminum alloys cause hydrogen embrittlement, when they are stretched in the humid atmosphere. Thus, in this study, slow-strain-rate technique tensile tests were carried out in the atmosphere where humidity was precisely controlled, and the effect of hydrogen on the ductility of various aluminum alloys was examined. As a result, in a 6061-T6 sheet, elongation did decrease at all when testing atmosphere was changed from dry nitrogen gas to humid air, irrespective of strain rate, that is, hydrogen embrittlement was not detected. For a 7075-T6 sheet, elongation falls significantly with the above change in the atmosphere as the strain rate decreases, which means that sensitivity to hydrogen embrittlement is high. In the 7075-T6, hydrogen generated at the alloy surface during the test was deduced to invade the interior of the material, to reduce the bonding strength of grain boundaries, and finally to cause hydrogen embrittlement based on intergranular fracture.

Key Words: 6061 aluminum alloy, 7075 aluminum alloy, hydrogen embrittlement, slow-strain-rate technique, tensile test, elongation

1. 緒言

近年,地球環境問題が深刻化し,温暖化の抑制のためCO₂排出量の規制が強化されている。そのため,クリーンエネルギーである水素の利用に関する研究が進められ,特に自動車に関しては燃料電池自動車(FCV)が脚光を浴びている。FCVには水素を貯蔵するために,アルミニウム合金をライナー材とする高圧水素タンクを搭載することが提案されているが,一方,二三のアルミニウム合金は,湿潤大気中で引張変形を加えると合金表面の酸化膜(バリアー層)が破壊され,式(1)の反応により発生した水素が材料内部に拡散し延性を失い水素脆化を引き起こす場合があることが知られている¹⁾。

この反応で生じる水素は,10⁶⁰Pa以上の高圧のガス状水素に相当するといわれている。前項より,使用中にガス圧により引張応力が加わり,水素脆化が起らないことが保証される必要がある。

そこで,本研究では,湿度制御した大気雰囲気中で低ひずみ速度引張試験(SSRT)を行い,緻密な酸化膜を絶えず破壊させて上記反応を起こりやすくし,アルミニウム合金の延性に及ぼす水素の影響を調べた。

2. 試料および実験方法

2. 1 試料

試料は,古河スカイ(株)において,溶解・ casting,均質化処理,熱間圧延,冷間圧延を経て1mm厚とした6061および7075アルミニウム合金圧延材である。これらの化学成分をTable.1に示す。6061合金は540℃で1h保持後,強制空冷し,室温で37h放置,最終的に175℃で8h人工時効を施したT6処理材である(以下,6061-T6とする)。一方,7075合金は460℃で65min保持後,水冷し,室温で42h放置,最終的に120℃で24h人工時効したT6処理材である(以下,7075-T6とする)。これらの試料から圧延方向と垂直方向に試料をとり,機械加工により5mm×12mmの平行部を有する平板引張試験片を作製した。試料の前処理として,#1000のエメリーによる研磨,10%NaOH水溶液によるアルカリ洗浄,10%HNO₃水溶液による中和処理,水洗い,乾燥を行った。

Table.1 Composition of the specimen in mass%.

alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
6061	0.65	0.29	0.31	0.05	1.02	0.17	0.01	0.02
7075	0.10	0.21	1.80	0.02	2.40	0.19	5.50	0.02

2. 2 水素脆化感受性の評価法

水素脆化感受性の評価は、式(2)の $I(\delta)$ を用いた。

$$I(\delta) = 1 - \frac{\delta}{\delta_0} \cdots (2)$$

ここで、 δ_0 ：乾燥窒素ガス(DNG)における破断伸び、 δ ：脆化環境における破断伸びである²⁾³⁾。この指数は値が大きいほど脆化感受性が大、0(ゼロ)で脆化感受性なし、マイナスのとき脆化よりむしろ、延性の増加を意味する。

2. 3 実験方法

SSRT 試験機を用いて、初期ひずみ速度 $1.39 \times 10^{-4} \sim 3.47 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ で、試験環境として実験室空気、不活性基準環境(乾燥窒素：DNG)、脆化環境(相対湿度(RH)=90%の空気)の3つの環境で、温度 30°C で引張試験を実施した。延性は破断伸び(δ)で評価し、破面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

3. 実験結果および考察

Fig.1 および Fig.2 にそれぞれ 6061-T6 および 7075-T6 について、引張試験の結果得られた伸びと初期ひずみ速度との関係を示す。Fig.1 から、6061-T6 の延性に関しては、ひずみ速度が低くなっても伸びはほとんど変化しないことが分かる。また、実験室空気、DNG、90%RH の空気のどの環境においても、伸びに違いが無いことが分かる。これに対して、Fig.2 から、7075-T6 の延性に関しては、DNG 環境ではひずみ速度が低くなっても伸びはほとんど変化しないが、90%RH の空気環境では低ひずみ速度ほど伸びが低下することが分かる。この2つの図からひずみ速度 $1.39 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ において、6061-T6 は脆化を示さず $I(\delta)$ は 0.01 となり、7075-T6 は DNG→RH90% の環境の変化により δ が $20.8 \rightarrow 14.4\%$ と低下し、高い水素脆化感受性 $I(\delta)=0.31$ を示した。

Fig.3(a),(b)にはひずみ速度 $1.39 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 、90%RH の時の試験で得た 7075-T6 の破面を SEM で観察したものを示した。(b)は(a)の破線で囲まれた部分を拡大したものである。(b)より、破線で囲まれた箇所が粒界割れに基づく脆性的な破壊が起こっていることが分かり、水素脆化感受性が高かったことに対応している。また(a)から、脆性的な破壊は試料の表面近傍で起こっており、引張試験中に合金表面で発生した水素が材料内部に拡散し、結晶粒間の結合力を弱め水素脆化を引き起こしたと考えられる。

なお、本研究は「水素安全利用等基盤技術開発—水素用アルミ材料の基礎研究」の一環として(社)日本アルミニウム協会が新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から委託を受けて行っているものであり、関係者各位に感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1)倉本 繁，謝 明君，菅野幹宏：軽金属，52(2002)，250-255
- 2)大崎修平，堀江慎吾，木下勝之，佐藤 智，安達 充，前田琢磨：軽金属，55(2005)，27-32
- 3)近藤秀樹，大崎修平，木下勝之：軽金属学会第 107 回秋期大会講演会概要(2004)，129-130

Fig.1 Strain to failure vs. strain rate for 6061-T6 stretched in some atmospheres.

Fig.2 Strain to failure vs. strain rate for 7075-T6 stretched in some atmospheres.

Fig.3 Scanning electron fractograph for 7075-T6 surface produced in strain rate of $1.39 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ and 90%RH air. (a) Low magnification, (b) High magnification