411 7075 アルミニウム合金における水素の侵入挙動

Invasion behavior of hydrogen in a 7075 aluminum alloy

○ 早瀬 弘章 (茨城大学生) 渡邊 雅貴 (茨城大院生) 正 伊藤 吾朗 (茨城大)

Hiroaki HAYASE, Student, Ibaraki University

Masataka WATANABE, Graduate Student, Ibaraki University

Goroh ITOH, Ibaraki University

In recent years, we are paying attention to clean energy because of environmental problems such as the global warming and the exhaustion of fossil fuels. As a way to solve these problems, fuel cell vehicles have been paid attention to because the fuel of the fuel cell vehicle is hydrogen that is one of the clean energy. In the fuel cell vehicles, high-pressure hydrogen gas is stored in a container consisting of aluminum liner and surrounding fiber-reinforced plastic layer. It is only 6061 aluminum alloy that is authorized as a liner aluminum material at present. Since reduction both in the weight and cost is required for the popularization of the fuel cell vehicles, the use of higher-strength aluminum alloy is considered. However, it is known that high-strength metallic materials are prone to suffer from hydrogen embrittlement, the mechanism of which has not been well elucidated yet. For a fundamental understanding of the mechanism of hydrogen embrittlement in high-strength aluminum alloy, in the present study, the behavior of hydrogen invading from the environment have been investigated in a 7075-T6 sheet by means of thermal desorption spectroscopy for specimens tensile-deformed at a low strain rate under air filled with heavy-water vapor. The obtained results have shown that hydrogen invades the specimen up to a deeper region when deformed then when just held in the same environment.

Key Words: hydrogen embrittlement, slow strain rate technique test, thermal desorption spectroscopy, 7075 aluminum alloy

1. 緒言

近年、地球温暖化や化石燃料の枯渇などの環境問題からクリーンエネルギーが注目されている。特に自動車に関しては、クリーンエネルギーの一つである水素を燃料とする燃料電池自動車が目立っている。燃料電池自動車の多く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容器が搭載されている。また、現行ライナー材として認可されているのは 6061 アルミニウム合金のみである¹⁾。燃料電池自動車の普及のために、容器および関連部材の軽量化・低コスト化が望まれ、そのために高強度アルミニウム合金の使用が検討されている。しかし、高強度の金属材料は水素により機械的性質が低下する水素助長脆化を起こすことがあるが、水素助長脆化の機構は明らかになっていない。

アルミニウム合金の水素助長脆化感受性評価方法として、湿潤大気中での低ひずみ速度法(SSRT)引張試験が提案されている²⁾。この評価方法は、金属状態のアルミニウムが湿潤大気に触れた際、式(1)の反応により計算上 $6 \times 10^{67} \text{Pa}$ 以上の高圧³⁾に相当する水素が発生し、それが材料内部に侵入することと、SSRT 引張試験での引張変形の持続により式(1)の反応が連続的に起こるに基づいている²⁾。

式(1)の反応により高圧に相当する水素が発生することに関係し、湿潤大気環境下でのSSRT 引張試験は、高圧水素環境より過酷で簡便な試験であるといわれている⁴⁾。

一方、金属材料中の水素挙動を調査する有効な試験方法として挙げられるのが昇温脱離試験(TDS)である。この試験は試料を一定の昇温速度で加熱し、放出される水素ガスの放出速度を測定することにより得られる水素脱離スペクトルから、水素放出量とトラップサイトに関する情報が得られる⁵⁾。しかし、一般には材料製造過程で材料内に混

入する水素(内在水素)と環境から侵入する水素(環境水素)とを区別することができないのが欠点である。その解決策の一つとして、環境に重水素を用いることにより、内在水素と環境水素を区別する方法が挙げられる。

本研究では、湿潤大気環境中で水素助長脆化を起こすことが報告されている7075アルミニウム合金T6材について、重水(D_2O)を用いた湿潤大気環境下でSSRT変形した試料のTDSによる重水素脱離スペクトルを得て、侵入する水素の挙動を調査した。

2. 試料

試料は、古河スカイ(株)において作製された 1mm 厚の 7075-T6 圧延板材であり、Table 1 に化学組成を示す。引張方向が圧延方向に垂直になるように板材から長さ 12mm、幅 5mm の平行部を有する引張試験片を切り出した。前処理として、#800 の湿式研磨、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、乾燥を行った。Table2 にひずみ速度 $1.39 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 、常圧の乾燥窒素環境中($\leq \text{RH}5\%$ 、以下 DNG と略す)で試験した場合の試料の引張特性を示す。

Table 1 Composition of the 7075 alloy specimen in mass%

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
0.08	0.31	1.87	0.04	2.52	0.22	5.76	Bal.

Table 2 Tensile properties of the T6-temperd specimens in dry nitrogen gas (DNG) atmosphere. Tensile direction: LT, strain rate: $1.39 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. YS: 0.2% proof stress. UTS: ultimate tensile strength. EL: elongation to failure.

YS/MPa	UTS/MPa	EL (%)
510	582	14.9

3. 実験方法

3.1 SSRT 引張試験

水蒸気分圧制御 SSRT 引張試験機を用いて、不活性基準環境としての DNG, 湿潤大気環境(相対湿度(RH) 90%の常圧の空気, 以下 MA と略す), MA の水蒸気分圧と同程度の分圧の重水蒸気環境(以下 HWMA と略す)の 3 つの環境で, 30℃で初期ひずみ速度を $1.39 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ に設定し引張試験を実施した。

3.2 TDS

HWMA 環境で上記のひずみ速度で試験片を 3.0%塑性変形させた試験片と, 引張変形と同じ時間 HWMA 環境で保持した未変形の試験片を用いて TDS を行った。変形材は, 試験片平行部から, 未変形材は元の板材から, 約 25mm^3 の試験片を切り出し TDS を行った。また, 表面酸化膜中の重水素の影響を調査するため, 上記の 2 種類の試験片の表面を水酸化ナトリウム水溶液で除去した場合についても, TDS 試験を行った。表面除去量に関しても, 表面除去前後の重量の変化量から体積の減少量を求め, 厚さ方向の減少量を算出することで決定した。TDS は $1.0 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 以下の超高真空中で行い, まず試片に付着している水分を除去するために 100℃で 30min 保持した後, 試料を昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で 570°C (設定温度) まで加熱し得られる脱離スペクトルを解析した。解析は重水素同士が結合したガス(D_2 , 質量数 4)を対象とした。

4. 実験結果及び考察

各環境下において, SSRT 引張試験を行った時の破断伸びを Fig.1 に示す。環境を DNG から HWMA, MA とすることにより顕著な伸びの低下が確認される。このことから, 重水素環境下においても水素助長脆化が起こることが確認される。

HWMA 環境下で 3.0%の SSRT 引張塑性変形を与えた変形材と, 変形時間と同じ時間 HWMA 環境で保持した未変形材, これらの変形材・未変形材の表面を水酸化ナトリウム水溶液で除去した試験片について, TDS により得られた質量数 4 の気体(D_2)の脱離スペクトルを Fig.2 に示す。変形材において 180, 320, 380°C 付近に放出ピークが見られ, 未変形材よりも放出量が著しく増加することが注目される。これは HWMA 環境で変形を与えることにより, 式(1)の反応で発生した重水素が試料内部に侵入したことを示す。また, 未変形材でもわずかに重水素が検出されるが, これは, HWMA 環境で保持しただけで重水素が材料内に侵入するとは考えにくいことや, 保持した場合と表面除去した場合を比較したときに, 表面除去した場合の放出量のほうが明らかに少ないことから, HWMA 環境で保持することにより表面水和酸化膜中に重水素が含まれたものと考えられる。

Fig.2 で表面除去した一部の試料の脱離スペクトルについて, 縦軸を拡大して Fig.3 に示す。除去量 $0.3 \mu\text{m}$ の時, 変形材(図省略), 未変形材ともに 460°C 付近に放出ピークが確認できる。除去量を $0.6 \mu\text{m}$ とやや増加させると, 変形材では依然同程度の放出が認められるのに対して, 未変形材では検出されなくなる。除去量を $3.0 \mu\text{m}$ とさらに増加させると, 変形材, 未変形材(図省略)ともに検出されなくなる。これらのことから環境水素は, 未変形材では $0.6 \mu\text{m}$ 以内の領域に, 変形材では $0.6 \mu\text{m}$ よりも深い領域まで, 侵入していることが分かる。

5. 結言

HWMA 中で SSRT 変形または単なる保持を行った 7075-T6 板材について, 表面除去量を変化させて TDS を行

った結果, 環境水素は, 未変形材では $0.6 \mu\text{m}$ 以内の領域に, 変形材では $0.6 \mu\text{m}$ よりも深い領域まで, 侵入していることが分かった。

参考文献

- 1) 圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準 JARI S 001 (2004).
- 2) 大崎修平, 池田淳, 木下勝之, 佐々木侑隼: 軽金属, 56(2006), 721-727.
- 3) G. A. Young, et al.: Metall. Trans. A, 33A(2002), 101-115.
- 4) 一谷幸司, 小山克己, 伊藤吾朗, 大崎修平, 藪田均: 軽金属学会第 114 回春期大会講演概要, (2008), 351-352.
- 5) Th. Heumann (藤川辰一郎訳): 金属における拡散, Springer Japan, (2005), 272-273.

Fig.1 Elongation of the specimens tested at a strain rate of $1.39 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ in the three environments. HWMA: moist air filled with heavy-water vapor. MA: usual moist air with relative humidity of 90%.

Fig.2. Thermal desorption spectroscopy (TDS) spectra of the g with mass number 4, taken from the specimens with (D) and without (H) tensile deformation by 3.0% at $1.39 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ in HWMA. Those taken after surface removal by 0.3, 0.6 and $3.0 \mu\text{m}$ are also shown.

Fig.3. Close-up of Fig.2 for the four specimens.