G040011

高圧水素貯蔵用アルミニウム合金の 引張変形時における水素放出の検出*

山田 浩之^{*1}, 浅野 佳美^{*2}, 堀川 敬太郎^{*3}, 小笠原 永久^{*1}, 小林 秀敏^{*3}

Dynamic Detection of Hydrogen Evolution During Tensile Deformation in Aluminum Alloys Used for High Pressure Hydrogen Gas Containers

Hiroyuki YAMADA^{*1}, Yohimi ASANO,
Keitaro HORIKAWA, Nagahisa OGASAWARA and Hidetoshi KOBAYASHI^{*1} National Defense Academy, Dept. of Mechanical Engineering
Hashirimizu 1-10-20, Yokosuka, Kanagawa, 239-8686 Japan

In order to elucidate the hydrogen embrittlement of the aluminum alloys, it would be worthwhile to detect hydrogen evolution during tensile deformation and fracture. In this study, the hydrogen evolution behavior during tensile deformation and fracture in T6-tempered 6061 and 7075 aluminum alloys was detected by means of a testing machine equipped with a quadrupole mass spectrometer installed in an ultra-high vacuum chamber. Furthermore, local hydrogen evolution behavior of the both alloys was visualized with a hydrogen microprint technique. It is clarified that the hydrogen evolution started at the stage of elastic deformation in the both alloys. However, the amount of hydrogen evolved at the elastic deformation in 7075 alloys was much higher than that in 6061 alloys. This suggested that the hydrogen diffusion was promoted due to the existence of the stress field caused by second phase inclusions ($\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$), since the 7075 alloy has higher proof stress than the 6061 alloy. In addition, the higher amount of hydrogen was evolved at the beginning of plastic deformation particularly in the 7075 alloy. This indicates that primarily dissolved hydrogen was transported to the surface of specimen with the aid of mobile dislocations.

Key Words : Hydrogen, Aluminum alloy, Mass spectrometry, Hydrogen microprint technique, Second Phase Inclusion

1. 結 言

化石燃料の枯渇や地球温暖化などの問題の対策の一つとして、水素を燃料とし、排ガスとして水蒸気しか発生しない燃料電池自動車の開発が進められている。燃料電池自動車への適用を想定した車載用の高圧水素容器は、水素の貯蔵方式として、気密性の確保を目的としたアルミニウム合金をライナ材とし、炭素繊維強化プラスチックで覆ったフルラップの高圧複合容器が提案されている。そこでは、ライナの候補材として Al-Mg-Si 系合金 (6000 系) を中心とした開発が行われている。また、ライナの薄肉化による軽量化や強度増加を目的として、高強度合金である Al-Zn-Mg 系合金 (7000 系) の適用可能性も検討されている。

水素ガスの封止を目的として金属材料を使用する場合に問題となるのが、使用環境から水素が材料中に侵入することによって延性などが低下する、いわゆる水素脆化である。水素脆化は、材料中に一定濃度以上の水素が集積するときに発生すると考えられるため、水素が材料内部を拡散し、集積に至る過程を詳しく調査することは水素脆化メカニズム解明のために重要な意味を持つと考えられる。しかし、水素が最も軽い元素であり、さらにアルミニウム合金中に含まれる水素量が質量割合で ppm オーダーあるいはそれ以下の極微量であることが定量分析を困難にしており、材料内部の水素挙動に関する報告例は少ないのが現状である。近年、材料表面から放出さ

^{*1} 正員, 防衛大学校 (〒239-8686 神奈川県横須賀市走水 1-10-20)

^{*2} 防衛大学校 機械工学科 学部生

^{*3} 正員, 大阪大学大学院基礎工学研究科

E-mail: ymda@nda.ac.jp

れる水素の挙動を調査することで材料内部の水素挙動を推定するという研究が行なわれている。菅野ら^{1,2)}は、引張変形中に材料から放出されるガスを直接検出するために、四重極質量分析計を具備した超高真空材料試験装置を開発し、変形中および破断時に放出される水素を質量分析計によって測定することで、内在水素が金属材料の脆化現象と関係していることを直接的に示した。また、水素可視化手法の一つである水素マイクロプリント法³⁾ (HMT) を用いたアルミニウム合金の変形中における微視組織中の水素放出挙動が報告^{4,5)}されている。塑性変形時に水素が転位にトラップされるとともに転位のすべり運動によって試料表面に運搬されること (転位輸送) が実験的に明らかにされている。

本研究では、引張試験中における材料内部の水素挙動について知見を得るために、四重極質量分析計付き超高真空材料試験装置を用いて 6061-T6 合金 (以下、6061 合金と称する) および 7075-T6 合金 (以下、7075 合金と称する) について弾性および塑性変形、破断時の水素放出挙動を調査するとともに、HMT による微視組織中の水素放出サイトの同定を行った。

2. 試験片および試験方法

試料として 6061 合金および 7075 合金を用いた。試料の化学組成を表 1 に示す。6061 合金は 530°C で 20 分の溶体化処理の後水冷し、160°C で 18 時間の人工時効 (T6 処理) を施したものを、7075 合金は 493°C で 20 分の溶体化処理の後水冷し、120°C で 24 時間の T6 処理を施したものをを用いた。これらの試料から、試験片の長手方向が圧延方向と垂直方向の板状引張試験片を作製した。試験片形状は、板厚 1.0mm、平行部長さ 10.0mm、平行部幅 5.0mm、肩部半径 1.0mm とした。また、試験片は、表面をエメリーおよびバフ研磨によって鏡面に仕上げたものを使用した。著者ら⁶⁾は、これまでに本研究で用いた 6061 合金および 7075 合金に含まれている水素量をガスクロマトグラフィ型の昇温脱離分析 (TDA) によって測定している。6061 合金で 12.1massppm、7075 合金で 13.0massppm であり、両合金の内在水素量に大きな差は見られないことを確認している。

引張変形中および破断時に放出される極微量の水素を動的に測定するためには、大気中に存在する水素を取り除き、質量分析計で直接、放出される水素を測定する必要がある。本研究では、ガス分析用の四重極質量分析計と油圧式材料試験機を組み合わせた装置を用いた。この装置は、試験片をチャンバー内に設置後、4 種類の真空ポンプを用いて、チャンバー内を超高真空環境 (約 7.0×10^{-7} Pa) まで排気し、同環境下で引張試験を行なうことで、質量分析計による極微量の放出水素ガスの動的検出を可能にしたものである。初期ひずみ速度は、 $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で行った。引張変形および破断させた時の水素放出量は、水素分子イオン電流値で評価した。

HMT は、試験片表面を超高真空引張試験と同様の条件でエメリー研磨およびバフ研磨によって鏡面に仕上げた後、試験片表面にコロジオン膜を被膜した。コロジオン膜の被膜後、暗室内において、純水で 2 倍に希釈した原子核乳剤 (Ilford L-4: 粒子径 0.11 μm) をワイヤーループによって試験片表面に被覆し、その後、初期ひずみ速度 $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で引張試験を行った。引張試験後、試験片をホルムアルデヒド溶液 (37mass% HCHO) に数秒間浸漬し、ゼラチン硬膜処理を施した。硬膜処理後、試験片をチオ硫酸ナトリウム水溶液 (15mass% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) に弱攪拌しながら 8 分浸漬し、定着処理を施した。十分に水洗後、大気中において冷風乾燥した。試験片表面に分布する粒子は、エネルギー分散型 X 線分光器 (EDX) 付き走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察を行った。

Table 1 Chemical composition of 6061 and 7075 aluminum alloys (mass %) and the average grain size.

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al	Grain size
6061	0.56	0.26	0.33	<0.01	1.0	0.17	0.01	0.02	Bal.	25 μm
7075	0.15	0.28	1.6	<0.01	2.6	0.21	5.5	0.02	Bal.	16 μm

3. 試験結果および考察

3・1 超高真空材料試験

6061 合金および 7075 合金の引張変形、破断時における水素放出挙動を図 1 に示す。ここで、水素放出量を示している水素分子イオン電流値は、変形開始までの水素分子イオン電流値の平均をバックグラウンドとして差し

引いている。また、図 1 中に示されている上向きの矢印は破断時の水素放出量がスケールオーバーしていることを表している。6061 合金と 7075 合金の水素放出挙動を比較すると、変形初期の挙動が大きく異なっていることがわかる。6061 合金では、弾性域では水素放出はほとんど見られないが、塑性変形の開始と同時に水素放出が始まり、均一変形時では連続的に水素が放出された。その後、局所変形開始以降では、変形量増加とともに放出量が僅かに減少し、最終的に破断時において多量の水素放出が生じていることがわかる。一方、7075 合金では、6061 合金とは異なり弾性域から水素放出が始まる。また、弾性域から塑性域に変わるところで水素放出のピークが見られた。その後の均一変形部では、断続して水素放出量が減少し、局所変形部付近において最小値を示して、破断時に多量の水素を放出するに至っている。

3・2 HMT

6061 合金および 7075 合金の引張試験後の破断部近傍における試験片表面の HMT 像を図 2 に示す。6061 合金および 7075 合金ともに第二相粒子と見られる部分と母相との界面に沿って白い粒子が観察された。これらの部分の EDX 分析を行うと、6061 合金における Fig. 2(a)中に示される P1 は第二相粒子 AlFeSi であると推測され、P2 は HMT により反応した Ag であった。同様に 7075 合金における Fig. 2(b)中に示される P3 は第二相粒子 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ であると推測され、P4 は HMT により反応した Ag であった。すなわち、6061 合金および 7075 合金ともに、引張変形時に第二相粒子上や第二相粒子と母相との界面に水素が集積していると言える。

Fig. 1 Nominal stress-strain curve and hydrogen evolution behavior in (a) the 6061 and (b) the 7075 alloys.

Fig. 2 HMT images after the fracture in (a) the 6061 and (b) the 7075 alloys.

4. 考 察

引張変形、破断時の水素放出挙動から、6061 合金および 7075 合金は、それぞれ変形過程に依存して水素の放出挙動が異なることがわかった。そこで、引張変形開始から破断の過程における水素の放出を 4 種類に分けて考えてみる。弾性変形部をステージ I、塑性変形開始から局所変形開始（最大荷重点）までの均一変形部をステー

ジⅡ，局所変形開始から破断直前までをステージⅢ，破断時をステージⅣとし，この過程における応力と水素放出挙動の関係を考察する。

(1) ステージⅠ：弾性変形時において，6061 合金と 7075 合金は水素放出挙動が異なった．そこで，弾性変形域における水素放出を詳細に調査するために，HMT による水素放出サイトの観察を行った．HMT 試験条件としては，6061 合金および 7075 合金に引張破断させた試験片と同様にコロジオン膜の被膜および乳剤の塗布を行い，その後，初期ひずみ速度 $3.3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ でそれぞれ 0.2% 耐力の約 80% (6061 合金：220MPa，7075 合金：400MPa) の引張弾性変形を与えた．図 4 に 6061 合金および 7075 合金における 0.2% 耐力の約 80% の変形を与えた場合の試験片表面の HMT 像を示す．6061 合金では，第二相粒子 (AlFeSi) 上や界面に銀粒子が観察されたが，それ以外では観察されなかった．6061 合金では，超高真空材料試験装置の質量分析計による測定において弾性変形時に水素は検出されなかったが，弾性変形を与えることで第二相粒子より水素放出が生じることが示唆された．一方，7075 合金では，第二相粒子 ($\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$) 上や界面に加えて第二相粒子周辺においても銀粒子が観察された．7075 合金は 6061 合金と比較して耐力が高いため，弾性変形域ではあるが，第二相粒子周辺の高応力場の形成に伴う応力誘起拡散によって，第二相粒子周辺に優先的に集積した水素が放出されたと考えられる．

Fig. 5 HMT images after elastic deformation (about 80% of proof stress) in (a) the 6061 and (b) the 7075 alloys. 6061 alloy: 220MPa, 7075 alloy: 400MPa.

(2) ステージⅡ：弾性域や破断後の HMT の結果より，6061 合金および 7075 合金ともに，塑性変形中に放出される水素の放出位置は第二相粒子自身と周辺および母相上であり，第二相粒子と母相との界面における拡散や格子拡散によって水素が放出されたと考えられる．また，本研究の範囲では HMT で確認することはできなかったが，塑性変形域においては，これまでの研究から，運動転位に輸送された水素の放出も生じることが明らかにされている．すなわち，ステージⅡにおける水素放出は，内在水素の転位輸送や，加えて粒界拡散などの高速拡散経路によって試験片表面の第二相粒子へ集積した，または，これらの拡散によって直接試験片表面に到達したことで生じていると考えられる．また，著者ら⁵⁾は，これまでに，本研究で用いた 6061 合金および 7075 合金において均一変形部で多数の第二相粒子の割れが生じることを明らかにしている．破断後の HMT 像より第二相粒子の割れた部分にも銀粒子が多数観察された．この微小割れが生じることによって新生面が露出されることから，この割れからも水素が放出されていると考えられる．さらには，アルミニウム合金は酸化皮膜に覆われているので，塑性変形開始に伴う酸化皮膜の破壊の影響による水素放出も考えられる．ただし，7075 合金では，弾性域直後より変形が進むにつれて水素放出量が減少している．上記に示した過程による水素放出よりも新生の増殖転位等による動的トラップ⁶⁾の影響や，生田ら⁷⁾が報告しているように，塑性変形が進むことで転位の絡み，セル構造化，粒界への蓄積等によって平均転位移動距離が短範囲となり，表面まで到達できる転位が減少し，水素放出量が徐々に減少した可能性が考えられる．

(3) ステージⅢ：6061 合金および 7075 合金ともに引張強さを越え試験片中央部付近にくびれが発生し，局所変形が開始すると，三軸応力度の高くなった部分には，第二相粒子の剥離や原子空孔の凝縮によりボイドが生成される．Toda ら⁸⁾は，純アルミニウムと Al-Mg 合金に関して X 線マイクロトモグラフィーを用いることでミク

ロポアの測定と水素のトラップサイトについて考察しており、マイクロポアが水素の主なトラップサイトになると報告している。よって、変形を与えられることで粒内を拡散していた水素は、成長したマイクロポアや生成されたボイドにトラップされると考えられる。また、くびれ部分に変形が集中することで変形領域が減少し、水素放出の領域も減少すると推測される。これらの結果から、局所変形域では、第二相粒子関連および転位輸送による水素放出は引き続き生じるものの、上記の要因によって試験片表面まで到達できる水素量はステージⅡと比較して少なくなることで水素放出量の最小値を示したと考えられる。

(4) ステージⅣ：6061 合金および 7075 合金ともに破断時の水素放出量が水素放出のピークとなるのは、マイクロポアや局所変形域において生成されたボイドにトラップされていた水素が、破断の瞬間に大気中に暴露され、一気に放出されたためであると考えられる。7075 合金においては、ステージⅠと同様に 6061 合金よりも非常に多量の水素放出が見られた。7075 合金では、破断面において延性ディンプルが多数を占めるが、粒界破壊を生じていた。破断時に粒界から放出される水素も加わることで、7075 合金では多量の水素が放出されたと考えられる。

5. 結 言

T6 処理を施した 6061 および 7075 合金に対して、四重極質量分析計付き超高真空材料試験装置を用いて、材料内部の水素挙動について知見を得るために、引張変形、破断時の水素放出挙動の動的測定を行った。また、放出サイトを同定するために HMT による水素集積の可視化も行った。以下に得られた結果を示す。

- (1) 6061 合金および 7075 合金ともに変形、破断時の水素放出挙動は、弾性変形域（ステージⅠ）、均一変形域（ステージⅡ）、局所変形域（ステージⅢ）、破断時（ステージⅣ）の 4 種類に分けて考えることができる。
- (2) 6061 合金および 7075 合金ともに弾性変形時において第二相粒子（6061 合金：AlFeSi, 7075 合金：Al₇Cu₂Fe）より水素放出が生じる。7075 合金では、第二相粒子に加えて第二相粒子周辺の母材部分からも水素放出が生じる。

文 献

- (1) 菅野幹宏, 岡田 浩, 伊藤吾朗, “変形中の金属材料から放出される種々のガス成分の検出”, 日本金属学会誌, Vol. 59, No.3 (1995), pp. 296-302.
- (2) Itoh, G., Jinkoji, T., Kanno, M., and Koyama, K., “Effect of Impurity Hydrogen on the Deformation and Fracture in an Al-5 Mass Pct Mg Alloy”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 28A, No. 11 (1997), 2291-2295.
- (3) Ovejero-Garcia, J. “Hydrogen microprint technique in the study of hydrogen in steels”, *Journal of Materials Science*, Vol. 20, No. 7 (1985), pp. 2623-2629.
- (4) 小山克己, 伊藤吾朗, 菅野幹宏, “変形時にアルミニウムおよびチタン合金から放出される微量不純物水素の水素マイクロプリント法による可視化”, 日本金属学会誌, Vol. 62, No. (1998), pp. 790-795.
- (5) 山田浩之, 堀川敬太郎, 谷垣健一, 小林秀敏, “環境水素の影響を受けた 6061 および 7075 アルミニウム合金の衝撃引張特性”, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 75, No. 759 (2009), pp. 1630-1638.
- (6) Frankel, G. S., and Latanision, R. M., “Hydrogen transport during deformation in nickel: Part I. Polycrystalline nickel”, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 17A, No. 5 (1986), 861-867.
- (7) 生田裕樹, 鈴木啓史, 高井健一, 荻原行人, “弾性・塑性変形過程における純鉄および Inconel 625 中の水素放出挙動” 鉄と鋼, Vol. 95, No. 7 (2009), pp.573-581.
- (8) Toda, H., Hidaka, T., Kobayashi, M., Uesugi, K., Takeuchi, A., and Horikawa, K., “Growth behavior of hydrogen micropores in aluminum alloys during high-temperature exposure”, *Acta Materialia*, Vol. 57, No. 7 (2009), pp. 2277-2290.