7075 アルミニウム合金の破壊に伴う水素放出現象の動的検出*

堀川敬太郎^{*1}, 外菌俊輔^{*2}, 谷垣健一^{*1}, 小林秀敏^{*1}

Continuous Detection of Hydrogen Gas Evolution during Fracture of 7075 Aluminum Alloy

Keitaro HORIKAWA^{*1}, Shunsuke HOKAZONO, Kenichi TANIGAKI, and Hidetoshi KOBAYASHI^{*1} Osaka Univ. Dept. of Mechanical Science and Bioengineering,
1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka, 560-8531 Japan

A novel testing system, which can detect hydrogen gas evolution at the moment of deformation and fracture, was developed to elucidate the effect of hydrogen on crack propagation in the metallic materials affected by hydrogen embrittlement. This system revealed that hydrogen atoms introduced from the atmosphere was accumulated at the grain boundaries around the notch front prior to the testing in 7075 aluminum alloy.

Key Words : Hydrogen, Aluminum Alloy, Mass Spectrometry, High Speed Microscope.

1. 緒 言

燃料電池自動車へ搭載される高圧水素貯蔵容器のライナー材として、軽量であり水素脆化感受性が鉄鋼材料と比べて小さいアルミニウム合金の利用が実用化されつつある⁽¹⁾。鉄鋼材料と比べてアルミニウム合金の水素脆化感受性は低いとされているが、高強度な 7000 系アルミニウム合金 (Al-Zn-Mg) では他の合金系と比べて水素脆化感受性が高く、高圧水素環境 (70MPa) での低ひずみ速度試験において水素脆化を示すことが確認されている。つまり Al-Zn-Mg 合金では、環境から侵入した水素が水素脆化に大きく関与している。この Al-Zn-Mg 合金の環境水素脆化では、合金表面に限定的に粒界破壊領域が観察されることから、環境から吸蔵された水素はその後の変形の過程で粒界に偏在し、粒界破壊の起点を生じさせていると考えられるが、それらを結びつける実験的な事実とは掴めていない。したがって粒界き裂進展時の水素挙動を直接明らかにできれば水素脆化メカニズムの解明の一助となると考えられるが、これまで報告例はない。本研究では、引張変形させた際に材料から放出される極微量の水素を組織変化と対応させて動的に検出できるシステムを新たに構築するとともに、環境から水素および重水素を導入させた 7075 アルミニウム合金の水素脆性き裂進展時の水素放出挙動と組織変化の関係を調査した。

2. 実験方法

7075 アルミニウム合金 (Al-5.5%Zn-2.6%Mg-1.6%Cu) 板材 (板厚 1mm) を供試材とした。板材に対して、T6 処理 (溶体化処理 493℃×20min→水冷→人工時効処理 120℃×18h) を施した。試験片平行部の中央片側面に U 字切欠き (深さ: 0.50mm, 底部直径: 0.27mm) を付けた引張試験片 (平行部長: 10mm, 幅: 5.0mm) を切削加工により作製した。環境から軽水素および重水素を導入させるために、水蒸気および重水蒸気を含む湿潤環境下 (相対湿度 90%) で低ひずみ速度引張試験 (SSRT) で予備変形を与えた。予備変形は変形速度 0.001mm/min で応力 390MPa まで負荷後、その応力を保持したまま、同湿潤環境下で 24h 保持した。き裂進展状況と合金からの水素放出を同期させて観察するために図 1 の模式図に示すような試験システムを新たに構築した。このシステムは、2 種類の四重極質量分析計 (MSQ400 (ULVAC), M401QA (ANELVA)) と高速度マイクロ스코プ (VW-9000 (KEYENCE)) を備えた超高真空材料試験装置であり、ロードセル、質量分析計 (QMS)、マイクロ스코プの信

^{*1} 正員, 大阪大学 (〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3)

^{*2} 学生員, 大阪大学 基礎工学研究科
E-mail: horikawa@me.es.osaka-u.ac.jp

号を、デジタルオシロスコープ (DL850) を介して同期させて取り込むことが可能である。湿潤環境での SSRT 予備変形で水素をチャージした試験片を Fig.1 のシステムで引張試験 (変形速度 2mm/min) を行い、変形および破断時に試料から放出される水素を質量分析計で動的に検出しながら、切欠き部からき裂が発生、進展する様子を高感度高速度カメラで観察した。高感度型 QMS では質量数 2 (H_2^+) の信号を、高速度型 QMS では質量数 1, 2, 3, 4 の信号 (それぞれ H^+ , H_2^+ , HD^+ , D_2^+ に対応) を取込んだ。高速度カメラによる観察では、シャッタースピード 1.6×10^{-4} s, 撮影間隔 5.0×10^{-4} s で切欠き部周辺を連続的に撮影した。

3. 実験結果および考察

軽水素チャージ材の破断直前の応力ひずみ線図の拡大図とそれに対応するき裂の進展の組織を図 2 に示す。切欠き底部のき裂の発生と伝播によって水素が放出されていることが判る。この対比より破断部近傍の水素放出は、き裂の生成初期で見られるものと後期の完全破断時に分離できることが判った。初期のき裂伝播速度は 1.85 mm/s であり、その際の平均水素放出速度は 1.95×10^{-13} mol/s であった。一方、後期のき裂伝播速度は 13.9 mm/s 以上であり、その際の平均水素放出速度は 14.9×10^{-13} mol/s であった。

重水素チャージした試験片のき裂発生から最終破断までの水素放出の質量数ごとの比較を図 3 に示す。重水素チャージ材では、特にき裂発生初期の領域から質量数 3 と 4 の検出が明瞭に観察された。破断面についても切欠き部からは粒界割れが観察されていることから、環境から侵入して粒界にトラップされている重水素がき裂の発生時に優先的に放出されていると考えられる。

4. まとめ

7075 アルミニウム合金の環境水素脆化で生じる、切欠き底部の粒界き裂伝播領域から放出される水素の動的検出に成功した。環境から重水素を導入した試料では、き裂発生初期より重水素関連イオンが検出された。

文 献

- (1) 堀川敬太郎, “高圧水素貯蔵用アルミニウム合金の研究動向”, 軽金属, Vol. 60, No. 11 (2010), pp. 542-547.

Fig.1 Schematic view of the tensile machine equipped with mass spectrometers and high-speed microscope.

Fig.2 Crack propagation vs. hydrogen gas evolution in the 7075 aluminum alloy with hydrogen charging.

Fig.3 Deuterium-related hydrogen evolution in 7075 aluminum alloy with deuterium charging.