555 負荷条件を変化させた高圧水素貯蔵用アルミニウム合金の水素放出挙動

Hydrogen Evolution Behavior Subjected to Various Loading in Aluminum Alloys for High-pressure Hydrogen Gas Container

学 鶴留正樹 (防衛大 院) ○ 辻誠心 (防衛大) 川崎将司 (防衛大)

正 山田浩之 (防衛大) 正 小笠原永久 (防衛大)

Masaki TSURUDOME, National Defense Academy, 1-10-20, Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa
Seishin TSUJI, National Defense Academy
Shoji KAWASAKI, National Defense Academy
Hiroyuki YAMADA, National Defense Academy
Nagahisa OGASAWARA, National Defense Academy

Key Words : Hydrogen, Aluminum Alloy, Fatigue, Second Phase Inclusion, Stress-Induced Diffusion

1. 緒言

近年、エネルギー供給の安定化や環境保全の観点から、CO₂を排出しない燃料電池自動車 (FCV) の研究開発が行われている。FCV における水素の主な貯蔵方式として、高圧水素を容器に貯蔵させる方法が主流である。その容器の一つに、アルミニウム合金製ライナーの周りを繊維強化プラスチック (CFRP) で覆った複合容器⁽¹⁾が提案されている。現在ライナー材の候補として、6061 アルミニウム合金の使用が検討されているが、より強度が高い 7075 アルミニウム合金も候補材料として研究されている。これらライナー材は、常に高圧水素の影響を受けるため、材料の強度および延性の低下が生じる水素脆化の危険性がある。特に、FCV における水素タンクの使用環境として、高圧水素の出し入れによる疲労変形や、燃料が使われないうまま高圧状態が続く定荷重状態を想定しなければならない。

そこで本研究では、水素マイクロプリント法^{(2), (3)} (HMT) を用いて、7075 アルミニウム合金の疲労・定荷重による水素放出挙動の調査を行った。

2. 試験方法

2. 1. 試験片

本研究では、7075 アルミニウム合金を用いた。化学成分を表 1 に示す。493℃で 20 分の溶体化処理した後水冷し、120℃で 24 時間の人工時効を施した (T6 処理)。これらの試料から、長手方向が圧延方向と垂直方向の板状引張試験片 (板厚: 1.0mm, 平行部長さ: 10.0mm, 平行部幅: 5mm, 肩部: R=1mm) をフライス加工により作製した。

2. 2. 水素マイクロプリント法 (HMT)

水素が金属材料中を拡散する経路を検出するために、水素を可視化する様々な方法が提案されている。その一つが、HMT であり、材料から放出した拡散性水素を可視化することができる。この手法は、水素が放出した面 (鏡面仕上げした面であり、ここでは水素放出面と呼ぶ) に、臭化銀の感光乳剤を塗布する。変形によって材料中を拡散した水素が試験片表面に到達すると、水素放出面では以下に示す反応が起こる。

よって、試験片表面の銀粒子の配置を観察することで、拡散水素が到達した場所を特定することができる。

本研究では、水素放出面に対し、還元作用防止のためコロジオンを被膜した。次に、ワイヤーループによりコロジオンの上にゼラチンと臭化銀から成る感光乳剤 (ILFORD L-4 を純水で 2 倍に希薄) を塗布し、15min 乾燥させた。大気中で試験片を疲労変形させた後、ホルムアルデヒド溶液

Table 1 Chemical composition of 7075 aluminum alloy (mass %)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
7075	0.15	0.28	1.6	<0.01	2.6	0.21	5.5	0.02	Bal.

(37mass% HCHO) に 3s 間浸漬し、ゼラチン硬膜処理を行った。硬膜処理後、水素と未反応の全ての臭化銀粒子を除去するため試験片をチオ硫酸ナトリウム溶液 (15mass% Na₂S₂O₃) に 8min 間浸漬し、定着処理を行った。定着処理後、水で 15min 間洗浄し、大気中で乾燥させた。銀粒子の分布は、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を備えた電解放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて観察した。

2. 3. 疲労および定荷重条件

試験は、油圧サーボ式試験装置を用いて行った。試験条件は疲労と定荷重の 2 種類と、それぞれの時間的変化 3 種類の計 6 種類とした。

疲労試験は、実際の水素タンクの使用環境として、燃料が全てなくなることはないという想定から、応力比を 0.1 の片振り引張疲労で行った。最大応力は、弾性応力範囲内である 210MPa (7075 アルミニウム合金の 0.2% 耐力の 40%) とした。また、水素タンク内の燃料の出し入れ (消費と供給) は非常に遅いため、本研究では周波数を 0.1Hz とした。疲労回数は 60 回 (600s), 600 回 (6000s), 6000 回 (60000s) とした。

定荷重試験は、燃料補給後使用されない状況を想定して、応力を前述の疲労条件と同じにした。保持時間は、疲労試験の時間に合わせて、600s, 6000s, 60000s とした。

3. 実験結果および考察

疲労および定荷重における HMT 像を図 1 に示す。EDX 分析により、第二相粒子は晶出相である Al₇Cu₂Fe、白い粒子は水素放出位置を示す Ag と確認した。全ての条件において水素は第二相粒子上および第二相粒子と母相との界面 (以下、界面とする) から放出した。著者らはこれまでに、弾性疲労変形時の水素放出サイトが第二相粒子であることを報告している⁽⁴⁾。定荷重における水素放出サイトも疲労と同様であることが分かった。

3. 1 疲労および定荷重における水素放出

疲労における HMT 像 (図 1) の水素放出量を定量的に評価するために、第二相粒子からの水素放出面積 (観察された銀粒子の面積) を算出した (図 2)。本研究では、水素放出面積は水素放出量とした。600s から 6000s においては水素放出量に変化がほとんど見られないが、6000s から 60000s において

Fig. 1 HMT images after subjected fatigue and constant loading at different times

Fig. 2 Hydrogen evolution area in second phase inclusion

Fig. 3 Hydrogen evolution rate in second phase inclusion

水素放出量が増大していることが分かる。

一方、疲労と同様に定荷重における HMT 像 (図 1) の水素放出量を定量化すると (図 2), 疲労とは異なり, 水素放出量は時間経過とともに一定の増加傾向を示すことが分かった。

3. 2 疲労および定荷重の比較

図 3 に, 第二相粒子の面積に対する水素放出量 (水素放出面積) の割合を示す。600s における水素放出割合はほとんどないが, 6000s 以上では疲労よりも定荷重の方が水素放出割合が大きいくことが分かる。しかし, 60000s における疲労と定荷重の SEM 像を比較すると (図 1), 負荷条件による水素放出挙動に大きな違いは見られない。

そこで, 負荷状態の観点から水素拡散挙動の考察を試みる。本研究では, 疲労は片振り引張の状況で負荷 (最大応力) と除荷 (最小応力) を繰返すが, 定荷重は疲労における最大応力の負荷が持続する条件で試験を行った。よって, 同時間負荷を与えた場合のエネルギーの総和を考えると, 応力が変動する疲労よりも定荷重の方が与えられるエネルギー量は大きい。よって, 水素拡散に必要な外力に起因するエネルギー量

の大小が影響し, 水素放出割合に変化が現れたと考えらる。

4. 結言

本研究では, 負荷条件を変化させた 7075 アルミニウム合金の水素放出を, HMT によって調査した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 疲労および定荷重における水素放出サイトは主に第二相粒子である。
- (2) 疲労および定荷重ともに負荷時間の増加に伴い水素放出量は増加する。
- (3) 与えられるエネルギーの総和によって水素放出量は変化する。

5. 参考文献

- (1) 稲田・他 2 名, 石川島播磨技報, 45 (2005), 125.
- (2) J. Ovejero-Garcia: J. Mat. Sci., 20 (1985), 2623.
- (3) 倉本・他 3 名, 鉄と鋼, 86 (2001), 17.
- (4) 鶴留・他 4 名, M&M2012 講演論文集 (2012), PS10.