

氏名	渡壁尚仁		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	甲博理工第462号		
学位授与年月日	平成26年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
学位論文題目	アルミニウム中の水素の挙動解析		
審査会	主査 伊藤吾朗	委員 篠嶋 妥	
	委員 鈴木徹也	委員 車田 亮	

論文内容の要旨

アルミニウムは強度、軽量、加工性などの利点により多分野で利用されている。近年地球温暖化対策として自動車業界ではクリーンエネルギーである水素を燃料とする燃料電池自動車の開発が盛んに行われており、この燃料電池自動車の高圧水素タンクのライナー材のひとつとしてアルミニウムが使用されている。一方で、水素は金属材料の特性を低下させること(水素脆化)がわかっており、一部のアルミニウム合金でもこの現象が起こることが報告されている。しかし、水素脆化のメカニズムは未だ不明な点が多く、用途の拡大、特性向上を図るためには水素脆化のメカニズムを解明することが重要である。

過去の研究により高強度を有する7075アルミニウム合金において水素脆化の調査がされた。これによると水素脆化には、使用環境から材料中に侵入する水素(環境水素)が深く関与していることがわかった。そのため水素脆化機構を明らかにするためには、材料中の環境水素の挙動を知る必要がある。以上のことから、本研究ではアルミニウム中の環境水素の挙動を、水素を可視化する手法であるトリチウムオートラジオグラフィ(TARG)および水素マイクロプリント法(HMPT)を用いて調査した。

まず、水素脆化が起こると報告されている7075アルミニウム合金、高圧水素タンクのライナー材として認可されている6061アルミニウム合金および金属間化合物が存在しない純度99.99%のアルミニウム(4N)についての環境水素の侵入挙動を調査した。その結果、水素の侵入は4Nでは認められなかったが、6061合金および7075合金ではそれぞれAl-Fe-Si相、Al₇Cu₂Fe相でのみ認められた。これは母相上の酸化皮膜と金属間化合物上の酸化皮膜が水素の侵入へ影響していると考えられた。また一方で、この実験結果では、水素の侵入は特定の金属間化合物からであったが、合金には多種の金属間化合物が存在していることは周知のことであり、それぞれの金属間化合物が環境水素の挙動に及ぼす影響については深く議論されていない。

そこで、主に金属間化合物に注目して、それぞれの組織が水素の挙動に及ぼす影響を、酸化皮膜を比較するとともに調査した。調査対象は、水素脆化が起こることが報告されている7075合金に存在する金属間化合物とし、7075合金の代表的な晶出第二相粒子であり、前章で水素の侵入が見られたAl₇Cu₂Fe相のみを有するAl-Cu-Fe合金、7000系合金の主要な添加元素からなるMgZn₂相(・相)のみを有するAl-Zn-Mg合金を金属間化合物の体積率が

異なる3種類の合金を作製し、これらの合金における水素の挙動を調査した。

Al-Cu-Fe 合金では母相からの水素の侵入は認められず、 Al_7Cu_2Fe 相でのみ水素が侵入していた。また侵入量は Al_7Cu_2Fe 相の体積率が上昇することで、増加することがわかった。これは Al_7Cu_2Fe 相が材料表面に広く露出することで材料中への水素の侵入量が増加することを示す。また環境水素の拡散について調査するために、試料片面から水素を侵入させ、反対面から放出される水素を HMPT により可視化した（水素透過実験）。これにより、水素の放出サイトは Al_7Cu_2Fe 相と母相との界面からであった。このことから水素が母相と Al_7Cu_2Fe 相の異相界面を拡散経路としていることがわかる。

Al-Zn-Mg 合金では、水素の侵入サイトは粒子サイズが $3.6 \cdot m$ 以上の・相のみからであった。侵入量は・相の体積率が上昇するとともに増加したが、Al-Cu-Fe 合金に比べて微量であった。このことから・相の水素侵入への効果は Al_7Cu_2Fe 相に比べて低いと考えられた。また水素透過実験では、水素の放出は認められず、これは水素の侵入量が微量であったことが影響していると考えられた。

以上で得られた結果から Al-Cu-Fe 合金と Al-Zn-Mg 合金を比較する。それぞれの合金の水素の侵入量および放出量を比較すると、Al-Zn-Mg 合金に比べて Al-Cu-Fe 合金がまさっていた。これはそれぞれの金属間化合物上の酸化皮膜が関与していると考えられた。そこで、それぞれの合金を蒸留水に浸漬し、その後の表面状態を観察することで、酸化皮膜の状態を調査したところ、いずれの化合物上にも腐食生成物が生じていたが、 Al_7Cu_2Fe 相のほうが・相に比べて、その生成量は多くなっていた。過去の研究で、耐食性の低い酸化皮膜は透過能が高いことがわかっている。このことから、腐食生成物が多く生成されており、耐食性が劣っていた Al_7Cu_2Fe 相上の酸化皮膜は・相上の酸化皮膜に比べて透過能が高く、これが水素の侵入量に差を生んだと考えられた。水素放出量には、Al-Cu-Fe 合金に比べて Al-Zn-Mg 合金は水素の侵入量が微量であったことが影響しているものと考えられる。また Al-Cu-Fe 合金で水素放出サイトが Al_7Cu_2Fe 相のみであったのは、母相の酸化皮膜が緻密で透過能が低く水素が放出されづらく、より透過能が高い酸化皮膜を有する Al_7Cu_2Fe 相から放出されると考えられた。

次に前述の・相の粒子サイズがより小さく、熱処理により水素脆化の感受性が大きく変化する Al-Zn-Mg-Cu 合金について、応力の有無による水素侵入挙動への影響を調査した。調質はピーク時効 (PA) および過時効 (OA) を施した。応力の有無および調質の違いによらず、水素は S 相より侵入しており、水素侵入量は応力を負荷した試料の方が増加していた。また侵入深さについても応力負荷材の方が無負荷材に比べてより材料内部に侵入していた。また調質の違いによる侵入深さへの影響も見られ、PA 材の方が OA 材よりも水素は材料内部にまで侵入していた。このことから水素は析出物の粒界被覆率の高い PA 材において、低い OA 材よりも粒界を速く移動し、また引張応力の存在により酸化皮膜の破壊などのために表面での侵入速度が速くなると考えられた。

これらより本研究で得られた知見は、水素脆化のメカニズム解明に寄与するものであり、高強度アルミニウム合金の特性向上、利用拡大の今後の発展に大きく貢献すると考えられることから、工学的・社会的にも有用なものであると判断する。

論文審査の結果の要旨

7075に代表される7000系(Al-Zn-Mg系)アルミニウム合金の利用拡大を妨げている応力腐食割れは、水素脆化に基づくとされており、利用拡大・特性向上を図るにはこれら問題を解決することが必要である。そのためには環境からの水素の侵入・拡散・放出挙動を知ることが重要となる。本論文は、7000系アルミニウム合金への水素の挙動を、水素の可視化手法であるトリチウムオートラジオグラフィ法(TARG)や水素マイクロプリント法(HMPT)により明らかにしようとしている。

まず、水および水素ガス環境からの市販の7075合金への水素の侵入挙動を、水素脆化を示さない高純度アルミニウムや6061合金と比較・検討している。そして純アルミニウムでは水素が侵入せず、6061ではAl-Fe-Si系、7075では Al_7Cu_2Fe 晶出金属間化合物相が侵入サイトとなること、侵入挙動が2つの環境で差が見られないことを明らかにしている。さらに、2つの合金では、7075合金のほうが材料のより深くにまで水素が侵入すること、侵入した水素は Al_7Cu_2Fe 相にトラップされること、焼きなましを行うと6061では侵入した水素がすべて外部に放出されるのに対して7075では侵入した水素の一部が内部に拡散することを示している。しかし7075において、水素の侵入・トラップサイトになるのが、 Al_7Cu_2Fe 相の内部か、この相と母相との界面かを明らかにできなかった。

一方、 Al_7Cu_2Fe 相をほとんど含まないAl-Zn-Mg合金においても水素脆化が顕著に表れることから、Al-Zn-Mg系合金の主要な析出相である $MgZn_2$ 化合物相についても調べる必要があると考え、解析を容易にする目的で、 Al_7Cu_2Fe 相のみ、 $MgZn_2$ 相のみを粗大で高体積率で含む試料を調製し、HMPTおよびTARGにより解析した。その結果、 Al_7Cu_2Fe 相の界面および内部から水素が侵入し、化合物の界面から放出されること、化合物は水素の拡散も助長することを明らかにしている。他方、 $MgZn_2$ 相も水素の侵入サイトとなること、しかし Al_7Cu_2Fe 相に比べてその侵入量は少ないこと、拡散または放出サイトとしての効果も小さいことを示している。以上の化合物相による水素の侵入サイトとしての有効性の違いは、化合物相表面の酸化皮膜の緻密さに関係し、酸化皮膜が緻密でない場合に水素が侵入しやすくなると考察している。一方、水素脆化には応力や塑性ひずみに関係することを踏まえ、上述のような化合物からの水素侵入に及ぼす応力の影響を調査し、応力負荷により水素侵入量および侵入深さが増加することを明らかにしている。

上述のように、本論文は、7075に代表される7000系(Al-Zn-Mg系)アルミニウム合金の水素の挙動を、水素の可視化手法により明らかにしている。この成果は、基礎的に重要な新知見を示しているとともに、本系合金の利用拡大を妨げている水素脆化防止という応用面での発展にも有益なものと判断され、よって、本論文は博士(工学)の論文にふさわしいと判定された。