

博 士 学 位 論 文

アルミニウム中の水素の挙動解析

平成 26 年 3 月

茨城大学大学院理工学研究科  
物質科学専攻

渡壁 尚仁

## 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，**Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe** 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 **Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe** 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 **MgZn<sub>2</sub>** 相（ $\eta$ 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<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe** 相でのみ水素が侵入していた。また侵入量は **Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe** 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<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe** 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  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  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  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相の異相界面を拡散経路としていることがわかる。

$\text{Al}\cdot\text{Zn}\cdot\text{Mg}$  合金では、水素の侵入サイトは粒子サイズが  $3.6\mu\text{m}$  以上の  $\eta$  相のみからであった。侵入量は  $\eta$  相の体積率が上昇するとともに増加したが、 $\text{Al}\cdot\text{Cu}\cdot\text{Fe}$  合金に比べて微量であった。このことから  $\eta$  相の水素侵入への効果は  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  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  $\text{Al}\cdot\text{Cu}\cdot\text{Fe}$  合金と  $\text{Al}\cdot\text{Zn}\cdot\text{Mg}$  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、 $\text{Al}\cdot\text{Zn}\cdot\text{Mg}$  合金に比べて  $\text{Al}\cdot\text{Cu}\cdot\text{Fe}$  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、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相のほうが  $\eta$  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  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相上の酸化皮膜は  $\eta$  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、 $\text{Al}\cdot\text{Cu}\cdot\text{Fe}$  合金に比べて  $\text{Al}\cdot\text{Zn}\cdot\text{Mg}$  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  $\text{Al}\cdot\text{Cu}\cdot\text{Fe}$  合金で水素放出サイトが  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  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  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相から放出されると考えられた。

次に前述の  $\eta$  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  $\text{Al}\cdot\text{Zn}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Cu}$  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。

## **Abstract**

In recent years, the use of hydrogen as a clean energy has been paid attention to in terms of the prevention of global warming. Tanks composed solely of aluminum liner reinforced with carbon-fiber-reinforced plastic in the surrounding are being used to store high-pressure hydrogen gas in fuel cell vehicles. On the other hand, hydrogen embrittlement has been known to occur in some aluminum alloys under several certain conditions, and must be avoided during the use of the tank.

It is thought that the mechanism of hydrogen embrittlement is crack appear at the surface under stress loading, and hydrogen concentrate at the crack tip that stress concentrate. After that micro void initiated at a particle suited for nucleation with assistance of hydrogen concentration. Finally, material is fractured precociously by that micro void link together. However mechanism of those phenomena has not been clarified. Therefore investigations on the behavior of environmental hydrogen that invades the material during services are needed. As a technique to visualize the hydrogen atoms in a metallic material, two techniques have been applied: hydrogen microprint technique (HMPT) and tritium autoradiography technique (TARG). Whereas only the hydrogen discharged from the sample can be detected in HMPT, tritium (a radio isotope of hydrogen) that stays in the vicinity of the surface can be detected in TARG.

In this study, the behavior of environmental hydrogen in aluminum alloys was investigated by means of HMPT and TARG.

At first, behavior of hydrogen that invades pure aluminum, 6061 and 7075 aluminum alloys from two environments, water and hydrogen gas, has been investigated by means of TARG. In pure aluminum, hydrogen invasion was not detected, while hydrogen was observed in the constituent particles in the two alloys; hydrogen invades 6061 aluminum alloy through Al-Fe-Si phase and 7075 aluminum alloy through  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  phase. This feature was commonly observed irrespective of the environment, i.e., tritiated water or tritium gas. The number of silver particles detected was larger in 7075 than in 6061. On the other hand, it is known that aluminum alloy consist of a lot of different intermetallic compound particle. However effect of each intermetallic compound particle on the behavior of hydrogen invaded aluminum alloys is not clarified.

Then it has been investigated effect of  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  phase and  $\text{MgZn}_2$  phase on the behavior of hydrogen in aluminum alloy. Sample is Al-Cu-Fe alloy containing  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  phase and Al-Zn-Mg alloy containing  $\text{MgZn}_2$  phase. Hydrogen invaded through each intermetallic compound particle. The amount of invading hydrogen was larger in Al-Cu-Fe alloy than in Al-Zn-Mg alloy. It has been reported that the oxide film that is low resistant for corrosion is passed hydrogen through easily. Corrosion resistance of the oxide film of  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  phase is lower than of  $\text{MgZn}_2$  phase. Therefore it is deducted the oxide film of  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  phase is passed hydrogen through easily.

On the other hand, it is known that hydrogen embrittlement occur to aluminum alloy under stress

loading. It is needed to clarify the behavior of hydrogen in aluminum under stress loading. Therefore it has been investigated hydrogen invasion behavior into Al-Zn-Mg-Cu alloy under stress loading. It is known that hydrogen embrittlement sensitivity in an Al-Zn-Mg-Cu alloy changes depending on aging treatment. Samples are peak-aged Al-Zn-Mg-Cu alloys and over-aged Al-Zn-Mg-Cu alloys. Regardless of the presence or absence of stress loading or heat treatment, hydrogen invaded through S phase. However amount of invading hydrogen in sample under stress loading is larger than in sample under stress unloading. Also hydrogen that invades peak-aged sample under stress loading was diffused inward.

# 目次

## 第1章 序論

1.1	アルミニウム	1
1.2	水素の浸透	1
1.3	アルミニウム中の水素	2
1.4	水素脆化	5
1.5	水素挙動の解析方法	8
1.6	水素の存在状態	16
1.7	環境水素の挙動調査	16
1.8	研究目的	19

## 第2章 純アルミニウム, 6061 アルミニウム合金および 7075 アルミニウム合金における水素侵入挙動調査

2.1	緒言	21
2.2	試料および実験方法	21
2.3	実験結果	24
2.4	考察	31
2.4.1	環境の違いによる水素の侵入	31
2.4.2	材料中での水素の挙動	32
2.5	結言	34

## 第3章 晶出第二相が水素の挙動に及ぼす影響

3.1	緒言	36
3.2	水素透過処理・HMPT の原理	37
3.3	Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe 相の水素侵入・放出挙動への影響	39
3.3.1	試料	39
3.3.2	水素侵入挙動調査における実験条件	41
3.3.3	水素放出挙動調査における実験条件	41
3.3.4	実験結果および考察	41
3.3.5	結言	46
3.4	MgZn <sub>2</sub> 相の水素侵入・放出挙動への影響	47
3.4.1	試料	47
3.4.2	水素侵入挙動調査における実験条件	48
3.4.3	水素放出挙動調査における実験条件	49
3.4.4	実験結果および考察	49
3.4.5	結言	54
3.5	Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe 相および MgZn <sub>2</sub> 相が水素の挙動に及ぼす影響の比較	55
3.5.1	水素侵入挙動に及ぼす酸化皮膜の影響	55
3.5.2	水素放出挙動に及ぼす晶出第二相の影響	60
3.6	総括	62

<b>第4章 調質が異なる Al-Zn-Mg-Cu 合金への水素侵入挙動に及ぼす応力の影響</b>	
4.1 緒言	64
4.2 試料および実験方法	64
4.3 実験結果および考察	67
4.4 結言	74
<b>第5章 アルミニウム中への水素の挙動</b>	
5.1 環境の違いによる水素の侵入挙動	76
5.2 水素侵入・放出挙動への金属組織および応力の影響	77
5.3 水素の拡散への金属間化合物の影響	80
<b>第6章 総括</b>	
6.1 本論文の総括	81
6.2 今後の課題	83
<b>謝辞</b>	84

## 第1章 序論

### 1.1 アルミニウム<sup>1)</sup>

アルミニウムは、1886年に工業的精錬の基礎が構築されて以来、世の中で利用され始めた比較的若い金属である。アルミニウムは、比重が2.7であり、鉄や銅の約1/3と軽量であることから、当初から特に航空機用素材として注目されていた。また、電気や熱の伝導性が高く、光や熱に対する反射性に優れ、高耐食性を有し、かつアルマイトなどの表面処理性に富んでいる。さらに延性が高く優れた塑性加工性を示し、極低温における脆化もなく、融点が比較的低くリサイクル性に富み、非磁性など鋼材にはない特徴を有している。これらの特徴は、純度が高いアルミニウムほど際立つが、純アルミニウムは耐力値が低く軟らかい。このため、上記特徴を極力損なうことなく、強度向上が図れる添加元素の探索研究が多く行われた。その結果、現在では主に純アルミニウムの1000系から超々ジュラルミンで知られる7000 (Al-Zn-Mg) 系合金までの各種アルミニウム合金が生まれ、構造部材から飲料缶に至るまでの様々な分野で利用されている。

その一方で金属中にはその製造過程や使用される環境からの水素が材料内に存在する。アルミニウムにおいても、機械的特性の低下<sup>2)</sup>や表面にふくれが形成される<sup>3)</sup>など水素による悪影響が報告されており、これらのことがアルミニウム合金の利用場面の拡大や特性向上の妨げとなっている。

### 1.2 水素の浸透<sup>4-6)</sup>

ほとんどの金属材料において、水素は存在することが最も嫌われる元素の一つである。たとえば鉄鋼材料やチタン合金などでは、水素雰囲気と反応して材料の著しい劣化すなわち水素脆化が起こるため、特別な注意払われ、材料の信頼性を確保する上での重要な問題となっている。アルミニウムとその合金においては、水素の固相アルミニウムへの固溶度が小さいにもかかわらず、ほとんどの場合不純物としてマクロ的欠陥形成や水素脆化を引き起こすなど悪影響を及ぼす<sup>2)</sup>。

金属が水素雰囲気あるいは水素が発生しうる雰囲気中に置かれると、金属中への水素浸透が起こる。一般に、水素化物を作らない純金属への水素の溶解は(1.1)式の Sieverts の法則<sup>7)</sup>や(1.2)式の Henry の法則に従うことが知られている。

$$S = k_1 \cdot P^{1/2} \quad (1.1)$$

$$S = k_2 \cdot \exp[-\Delta H / (2RT)] \quad (1.2)$$

$S$ : 金属内の溶解水素濃度

$P$ : 雰囲気の水素分圧

$\Delta H$ : 水素の溶解熱

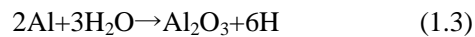
$R$ : 気体定数

$T$ : 温度

$k_1, k_2$ : 定数

すなわち、雰囲気の水素分圧が高いほど、また、温度が高いほど金属中の水素濃度は大きくなる。大気中の水素分圧は非常に低いので、(1.1) 式から推測できるように大気中の水素分圧によって吸収される水素量はそれほど多くはならない。

したがって、アルミニウム中への水素の主要な供給源として最も普通に考えられているのは、(1.3) 式のような雰囲気中の水分とアルミニウムの反応により生じる水素である。



発生した水素の一部は金属中に浸透する。水分は大気中にも存在し、地金などの表面にある水和酸化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) や水酸化物 ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) が高温で分解しても生じる。また、加熱源としての重油、LNG、LPG などの燃焼成分にも水分は含まれるし、炉壁や鋳型などの溶湯と接触する部材中の水分も問題となる。

一方で高圧水素ガス環境では、水素は原子状態で存在することはなく、金属への溶解前には必ず分子から原子への解離が起こらなければならない。水素の金属中への浸透プロセスは

次のような過程からなるといわれている。

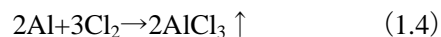
- (i) 金属表面への移動と物理吸着 (ファンデルワールス力)
- (ii) 表面における分子水素の原子への解離と活性化吸着
- (iii) 表面から金属格子内への移動
- (iv) 内部での拡散

浸透プロセスはこれらの内の最も遅い過程によって決まる。つまり、気体水素の圧力が低いような場合には吸着が、低い温度では解離が、温度と圧力が高い場合には拡散がその支配過程となる。水素はこのような過程を経て金属中に浸透するが、その固溶量は金属によって異なる。

### 1.3 アルミニウム中の水素

金属中に含まれる水素量を減少させる手法として脱ガス処理がある。脱ガス処理として最も多く用いられているのは、塩素ガスの吹き込みによる脱ガス処理(**Fig.1.1**)である。アルミニウム溶湯中に塩素ガスを吹き込むと気泡になって上昇するが、その塩素ガス気泡面で

は水素分圧がゼロであるので、溶解している水素は分圧の差によって離脱し塩素ガスと共に持ち去られる。塩素ガス気泡の表面には酸化物がなく、他の不活性ガスにより水素の吸収が速い。また(1.4)式によってアルミニウムと反応して生じる  $\text{AlCl}_3$  には、水素の再吸収を防止する働きがあるといわれている。



(昇華温度：183℃)

こうしたことから塩素ガス吹き込みは脱ガス処理の主役になっている。塩素ガスによる脱ガス処理を比較的手軽に行う方法としてフラックスを用いた脱ガス処理が広く用いられている。フラックスは主にアルカリ金属やアルカリ土類金属の塩化物、ふっ化物を主成分とする低融点組成塩やふっ素系ガスなどで、種類は非常に多い。これらはいずれも高温で気化し、ガス吹き込みと基本的には同じ機構で脱ガス効果を発揮する。また、用いるフラックスによっては脱ナトリウム効果や酸化しやすい **Zn**, **Mg** といった成分の消耗防止、外部雰囲気からのガス吸収抑制といった効果もあり、さらには鑄塊の結晶粒微細化を期待できる場合もあるなどの利点がある。

このような処理が行われたアルミニウム材料中に含まれる水素量の報告量は **Table 1.1** に示すように、多くの場合 0.1～0.3ml/100g 程度であり、鑄造材であるか、展伸材であるか、また合金の種類によらず類似した値が報告されている。

このような処理により、製造過程で材料中に含まれる水素の低減は行われるが、その一方で、使用環境から材料中へ水素が侵入することは知られており、これにより機械的特性が低下する現象である水素脆化が起こることが報告されている<sup>2)</sup>。



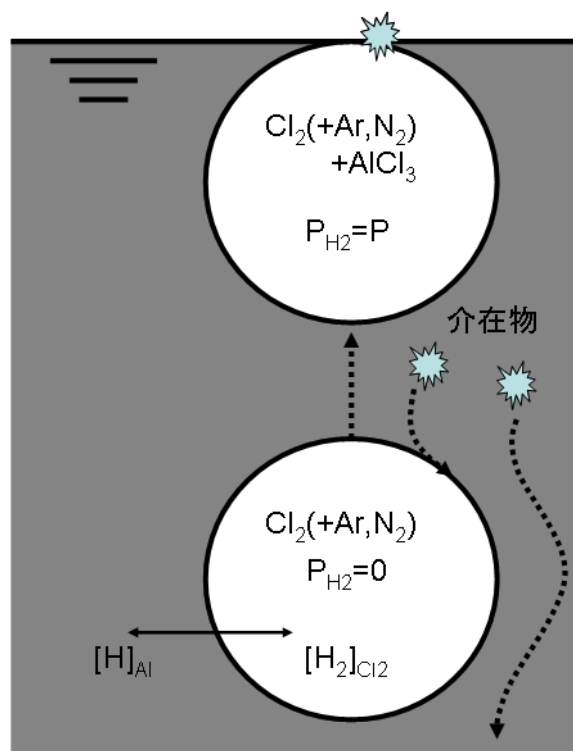


Fig.1.1 塩素ガスの吹き込みによるアルミニウム溶湯の脱ガス，  
脱介在物除去機構

Table 1.1 実用アルミニウム材料中に含まれる H<sub>2</sub> 含有量

試料	H <sub>2</sub> 含有量(ml/100g)	備考
純 Al	0.19	展伸材 铸造材
純 Al	0.60	
1075	0.26	
1100	0.15	
2014	0.07-0.29	真空加熱抽出 N <sub>2</sub> 中溶融抽出
2014	0.06-0.25	
5083	0.18	
6063	0.29	
7075	0.11-0.22	真空加熱抽出 N <sub>2</sub> 中溶融抽出
7075	0.20-0.35	
AC7A	0.23-0.30	
AC8A	0.21-0.23	

## 1.4 水素脆化

水素の存在により機械的特性が著しく劣化する現象を一般に水素脆化 (Hydrogen embrittlement) と呼ぶ。実用アルミニウム材料ではたとえ高圧であっても 100MPa 程度までは、水素ガス環境下での水素脆化は報告されていない。これに対して応力腐食割れは古くから知られ、その機構として陽極溶解と水素脆化が挙げられている<sup>2)</sup>。Al-Mg, Al-Zn-Mg 系の合金では、き裂発生は陽極溶解により、伝播は水素脆化により起こるとの考えが受け入れられている<sup>8,9)</sup>。さらに湿潤大気環境で、低ひずみ速度の場合に不活性環境よりも延性が低くなることから、このような環境では水素脆化が生じると考えられている。

近年、自動車業界では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、これに搭載されている圧縮水素容器のライナー材として 6061 アルミニウム合金が T6 系の調質で使用されるようになってきている<sup>10)</sup>。軽量化などの目的で、より高強度の合金が望まれているが、そのためには水素脆化を起こさないことが要求され、そのため多くの中・高強度合金について試験する必要がある。その試験として、高圧水素ガス環境下で低ひずみ速度の引張試験、平滑材の疲労試験、疲労き裂伝播試験が行われる必要があるが、高圧水素ガス中での試験は多大な費用と時間を要する。そのため、この簡便な試験方法として湿潤大気環境での低ひずみ速度試験法 (SSRT) がある。この方法は、アルミニウムと水蒸気との (1.3) 式の反応を利用する。アルミニウムと水蒸気が (1.3) 式の反応を起こす際に生じる水素分圧はおおよそ  $6 \times 10^6 \text{ Pa}$  ときわめて高い<sup>11)</sup>。しかしアルミニウムは緻密な酸化皮膜を有しており、この皮膜により反応は起こらなくなる。そこで、低ひずみ速度で引張変形させることで、酸化皮膜が割れ、それにより露出した新生面と水蒸気が反応する。この反応が連続的に起こることで、材料中に水素が侵入する。6061 および 7075 合金の T6 調質材について、相対湿度 90% の大気および 85MPa の高圧水素ガス中で引張試験した報告<sup>12)</sup>によれば、6061 合金ではいずれの環境でも破断伸びは変化しなかったが、7075 合金では、高圧水素ガス中では破断伸びの低下は見られなかったが、湿潤大気中では破断伸びが低下する現象が見られた。このことから、湿潤大気環境での試験は高圧水素ガス環境での試験よりも厳しい環境であるといえる。また、この報告から材料中に侵入する水素 (環境水素) が水素脆化に関与しているということもわかる。大崎ら<sup>9)</sup>の報告では、6061 合金および 7075 合金において不活性環境 (DNG: Dry Nitrogen Gas) と湿潤大気環境 (RH90%) で SSRT 引張試験を行い、ひずみ速度と伸びの関係 (Fig.1.2, Fig.1.4) および破面観察結果 (Fig.1.3, Fig1.5) を得ており、湿潤大気環境で 7075 合金は破断伸びの低下が見られ、破面では角部から粒界割れが進展しており脆性的な破面が見られている。このことから環境水素が水素脆化に深く関与していることがわかる。

このように、アルミニウム合金では水素脆化が起こることが報告されている。しかし、その一方で水素脆化の機構については不明な点が多く、未だ明らかにされていない。そのため、水素脆化機構解明のための基礎的な知見としてアルミニウム中の水素の挙動を知ることは重要であり、調査が行われている<sup>3), 13)</sup>。

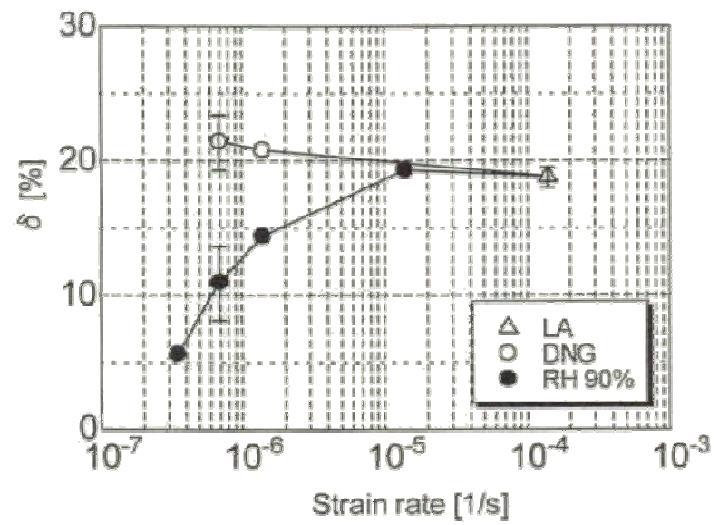


Fig. 1.2 DNG 環境および湿潤大気環境で引張試験を行った 7075-T6 におけるひずみ速度と伸びの関係<sup>9)</sup>

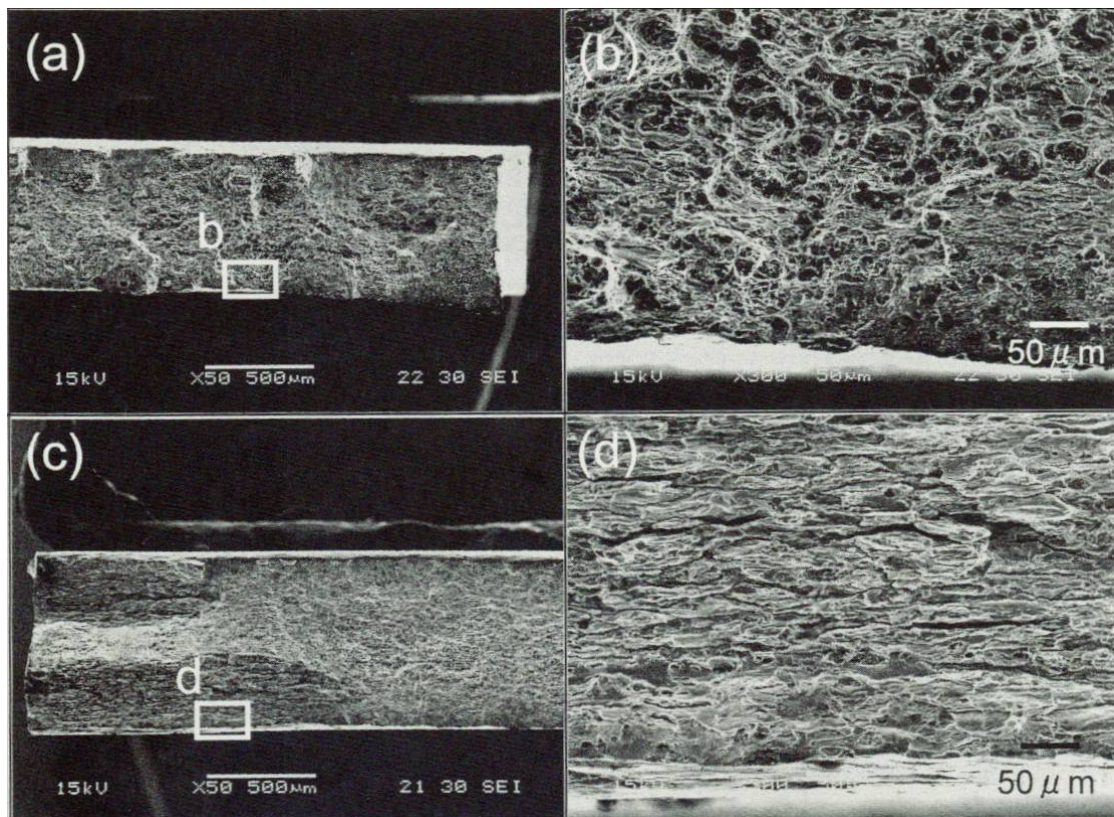


Fig. 1.3 各環境でひずみ速度  $6.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  で引張試験を行った 7075-T6 材の破断面 SEM 像<sup>9)</sup>。(a), (b) DNG (c), (d) RH90%



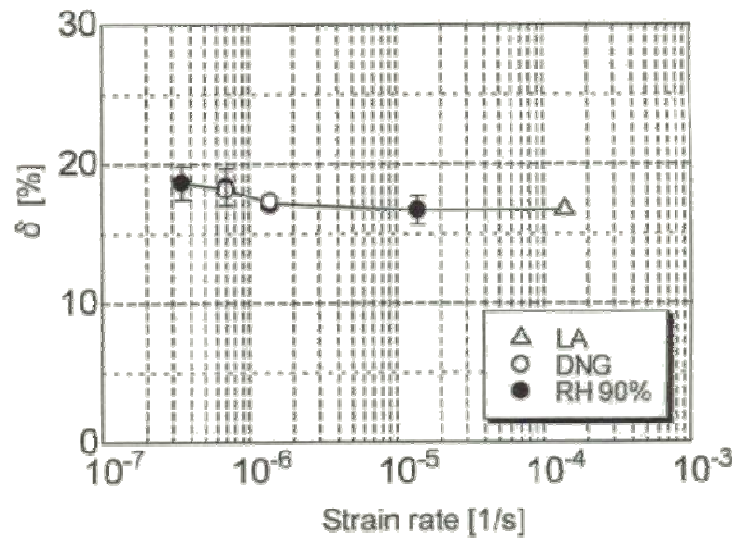


Fig. 1.4 DNG 環境および湿潤大気環境で引張試験を行った 6061-T6 におけるひずみ速度と伸びの関係<sup>9)</sup>

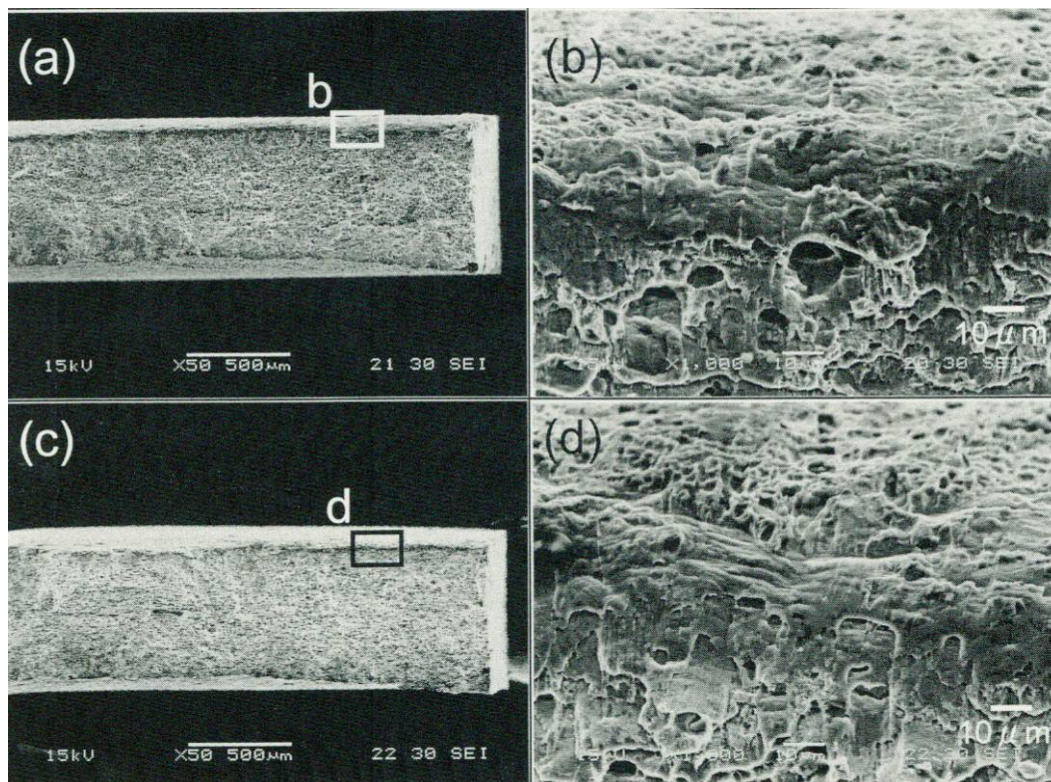


Fig. 1.5 各環境でひずみ速度  $6.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  で引張試験を行った 6061-T6 材の破断面 SEM 像<sup>9)</sup>。(a), (b) DNG (c), (d) RH90%

## 1.5 水素挙動の解析方法<sup>6),14)</sup>

水素脆化の機構を明らかにするためには、水素の挙動、すなわち存在状態、微視組織上の存在位置（トラップサイト）、拡散経路などを知ることが重要と考えられている。水素の解析方法としては **Table 1.2** に示すような方法が挙げられる。EPMA, EDXS, AES などは金属材料の分野では馴染みの深い分析手法であるが、金属中の水素の挙動には全く威力を発揮しない。表中の昇温式ガス分析法以下が水素の検出が可能であり、昇温式ガス分析法は鋼の遅れ破壊の研究でこれまで広く用いられている。また昇温脱離分析は材料中の水素のトラップサイトを明らかにする有効な手法として、アルミニウムについても利用されている。水素の局所的分布を可視化するという観点からは AP-FIM, SIMS, トリチウムオートラジオグラフィ、銀デコレーション法、水素マイクロプリント法などが挙げられる。この内、AP-FIM は、原理上感度は最も高い分類に属するが、針状試料の先端を観察対象とするので観察の視野が著しく狭いこと、真空容器内に残留する水素ガスによる影響、試料線材を作製する際に導入される水素の影響などが障害になると考えられている。SIMS は、感度は高いものの装置自体が非常に高価であり、かつ分解能がそれほど高くないという欠点がある。トリチウムオートラジオグラフィ（TARG）と水素マイクロプリント法（HMPT）は写真用乳剤の感光作用を利用する手法である。HMPT は水素によって乳剤中の銀イオンが還元されるという原理に基づく手法であるのに対し、TARG は水素の放射性同位元素であるトリチウムから放出される $\beta$ 線によって乳剤中の銀イオンが潜像形成されるという原理に基づく手法である。いずれの手法も、水素を微視的に観察することができ、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）で観察することで、金属組織と対応させ、その存在位置を知ることができる。TARG については、放射性同位元素を使用するため、作業を管理区域内で行う必要がある。銀デコレーション法は HMPT と同様に銀イオンが水素によって還元されるという原理を利用するが、ジシアン化銀カリウムの溶液中で調べなければならないという実験上の制約があり、さらに pH 管理に不備があると有毒なシアンガスが放出される危険があり、実験には十分な注意が必要である。これらの手法の中でも、水素の挙動調査によく用いられている手法について、その詳細を述べる。

### (I) 昇温脱離分析（Thermal Desorption Spectroscopy, TDS）

試料を真空または不活性ガス気流中で一定の昇温速度で加熱し、放出される水素を質量分析計またはガスクロマトグラフィで連続的に計測する。そして、単位時間当たりに放出される水素量を縦軸に、温度を横軸にとり、脱離スペクトルを得る。スペクトルを積分することにより、試料中の全水素量を算出することもできる。また、得られたスペクトルを解析することにより、水素の存在状態、トラップサイト、拡散係数などを求めることができる。例として、真空加熱抽出・質量分析法に基づく市販の測定装置の構成を **Fig.1.6** に示した。試料を赤外線にて加熱するために、加熱のムラがなく試料を加熱することができる。脱離スペクトルではいくつかの放出ピークが見られ、各ピークは別々のトラップサイトからの放出に対応する。そしてピーク温度  $T_p$  と測定時の昇温速度  $\beta$  との間には、水素のトラッ

プサイトとの結合エネルギーを  $E_d$ 、気体定数を  $R$  とすると、

$$\frac{d \ln(\beta / T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_d}{R} \quad (1.5)$$

の関係<sup>15)</sup>があるので、 $E_d$ を求めることができる。また、 $\beta$ を一定にし、試料厚さ  $t$  を変化させ、(1.5) 式の  $\beta$  と置き換えても同じ結果が得られる。さらに、ピーク分離を行うことにより、各サイトにトラップされている水素量を算出することもできる。

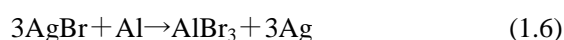
## (II) トリチウムオートラジオグラフィ (Tritium Autoradiography, TARG)

TARG の原理を模式的に **Fig.1.7** に示す。この手法は前述したように水素の放射性同位元素であるトリチウム ( $^3\text{H}$ ) を水素のトレーサーとして用い、トリチウムから放出される  $\beta^-$  線が写真用乳剤中の銀イオンを感光することを利用する手法である。TARG は以下の手順で行われる。①トリチウムを何らかの方法で試料中に添加 (チャージ)、②暗室にて試料表面に写真用乳剤を塗布、③所定時間暗箱内に保管し露光、④現像・定着処理、⑤光学顕微鏡、SEM または TEM による観察。これら作業は管理区域内で行う必要があり、被爆しないよう細心の注意が必要である。

①のトリチウムチャージには溶湯反応法、熱チャージ法、陰極電解法、トリチウムガス雰囲気暴露などがある。溶湯反応法は、溶湯とトリチウム水蒸気との反応によってトリチウムを導入する方法であり、伊藤らが溶解時に混入する水素の挙動を調べる目的で開発したものである<sup>16)</sup>。予め铸造した合金とトリチウム水を反応容器内に密封した後、外部から加熱し、再溶解した合金とトリチウム水蒸気との反応によりトリチウムを導入する。この手法では铸造時に混入する水素の挙動を調べる際に有効である。トリチウム導入後に加工・熱処理を行うことになるが、実際の現像を再現するためには、容器の容積と封入するトリチウム水量とを適切に選ぶことが肝要である。そのため、普通の水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) を用いた予備実験を行い、合金中の水素量が普通含まれる値に近くなるようにする必要がある。熱チャージ法は恒温のトリチウムガス中で試料を焼鈍する方法であり、Foster ら<sup>17)</sup>により行われた。彼らの装置では、トリチウムガスの代わりにトリチウム水(蒸気)を使うこともできる。真空排気、ガス導入、加熱など比較的装置が大掛かりになるのが欠点であるが、焼鈍雰囲気から混入する水素の挙動を調べるのに適した方法といえる。陰極電解法は、固体試料中への水素の富化方法として行われており、試料を陰極としてトリチウムを含む溶液中の電気分解により、トリチウムを導入する方法である。陰極ではトリチウムガスが発生するため、これを回収するための装置が取り付けられている。試料として加工・熱処理済のものを用いることができ、これらの試料における室温での水素のトラップサイトを調べられる。また非放射性の水素においても、この方法はよく用いられているが、その際には水素侵入を促進するために電解液中に As, S, P などの水素結合毒が添加される<sup>18)</sup>。そのため溶液の保管・廃棄には注意が必要であり、トリチウムチャージの際に水素結合毒を利用するとさらに保管・廃棄は難しくなる。最後に、トリチウムガス雰囲気暴露するチャージ法は、

熱チャージ法とはほぼ同様の装置で行われる。このチャージ法では加熱をしないために、熱処理後の水素のトラップサイトを調べられる。しかしトリチウム導入量は微量であることから、その後の露光は長期間を行う必要がある。そのため試料中にトリチウムが導入されているかを TARG より簡便に巨視的にトリチウムの分布を観察することができるラジオリミノグラフィ<sup>6),19)</sup>などでトリチウムの侵入を確認した後に、その後の作業を行うことが勧められる。トリチウムチャージでは、被爆に対する注意が最も必要な操作であり、施設の担当者と綿密な打ち合わせが必要になる。

②の乳剤の塗布は**Fig.1.8**に示すようなワイヤーループ法<sup>20,21)</sup>により行われることが多い。この操作自体にほとんど問題はないが、試料金属と乳剤中の臭化銀が接触することにより起こる反応（(1.6) 式）を防止できるかどうかである。



この反応が起こってしまうと、臭化銀粒子中に生じたごく少数の銀粒子が、 $\beta^-$ 線を受けた場合と同様に潜像となり、次の現像処理により、粒子全体が銀粒子となってしまう。そうすると、トリチウムの壊変によって生じた銀粒子との区別がつかなくなってしまうからである。これを防ぐ目的でコロジオン膜の被膜がよく行われる。あらかじめトリチウムを使わずに乳剤を塗布して調べる必要がある。

③の露光は、トリチウムの壊変を起こさせるために必要な期間、暗箱内で保持する。トリチウムの半減期は 12.3 年と長いので、露光を十分に長くしないと壊変がほとんど起こらない。トリチウムの壊変率は露光期間、露光前後の放射能から (1.7) 式で算出することができる<sup>22)</sup>。

$$N = N_0 \left( \frac{1}{2} \right)^{t/t_1} \quad (1.7)$$

$t$ : 露光期間

$t_1$ : 半減期

$N$ : 露光後の放射能

$N_0$ : 露光前の放射能

実験遂行の容易さとの兼ねいで、7～28d 程度で行われることが多い<sup>23)</sup>。この間にトリチウムが拡散すると、本来の位置とは異なる位置で壊変を起こしてしまうため、液体窒素温度など十分に低い温度に保つ必要がある。

④の現像は、 $\beta^-$ 線を受けた臭化銀粒子を銀粒子に変える処理であり、市販の現像剤を用いて行われる。定着処理では、市販の定着剤、または後述する HMPT の場合と同様に、チオ硫酸ナトリウムの作用により、未反応の臭化銀粒子を溶解・除去する。チオ硫酸ナトリウムで定着処理を行う際には、反応後の銀粒子がゼラチン膜を移動するのを防ぐ目的で、ホルマリンによる硬膜化処理が行われる<sup>24)</sup>。なお、市販の定着剤ではこの処理を定着処理と同時にやっている。

⑤の観察では、生じた銀粒子の量が多ければ光学顕微鏡でも十分に観察が可能であるが、生じた銀粒子量が少ない場合や高い分解能の像を得たい場合には SEM や TEM による観察が必要である。また、観察で得られた像の銀粒子を判別するために、エネルギー分散型 X 線分析分光装置 (EDXS) を用いる必要がある。

### (III) 水素マイクロプリント法 (Hydrogen Microprint Technique, HMPT)

この手法では、TARG と同様に写真用乳剤を用いるが、水素と乳剤膜中の銀イオンの還元反応により銀粒子が生成される。Fig.1.9 にこの原理の模式図を示した。水素が試料内部を拡散し、放出されると、乳剤中の銀イオンと (1.8) 式のような還元反応を起こし、銀粒子を生成する。



生成する銀量 (水素の放出量) が多い場合は、直ちに定着処理を行っても、生成した銀を粒子として観察できる。少ない場合は、TARG と同様に現像することで少量の銀を生じた臭化銀粒子全体を銀粒子に変えることができる。その後ゼラチンの硬膜化処理、定着処理を行った後に、水洗・乾燥を施し、SEM など観察する。生成した銀粒子の位置は水素の放出位置となるため、金属組織とともに観察することで、放出サイトを知ることができる。また銀粒子の量から水素の放出量を以下のように算出することができる。

$$\text{Agの面積} = 1\text{ピクセル当たりの面積} \times \text{白色部のピクセル} \quad (1.9)$$

$$\text{近似球の体積} = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \left( \sqrt{\frac{\text{Agの面積}}{\pi}} \right)^3 \quad (1.10)$$

$$\text{Agの個数} = \frac{\text{近似球の体積} \times \text{Agの密度}}{\text{Agの原子量} \times \text{アボガドロ数}} \quad (1.11)$$

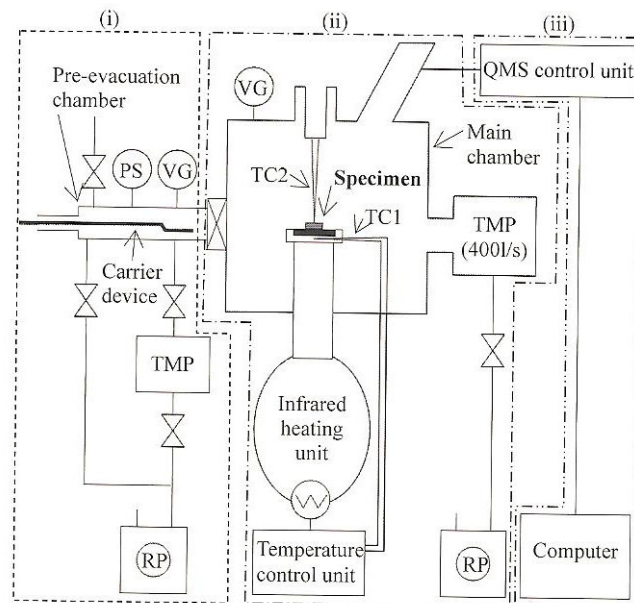
$$\text{Hの放出量} = \frac{\text{Agの個数}}{\text{アボガドロ数}} \quad (1.12)$$

Ag の原子量は 107.9[g/mol]、アボガドロ数は  $6.02 \times 10^{23}$ 、Ag の密度は 10490[g/m<sup>3</sup>] とする。

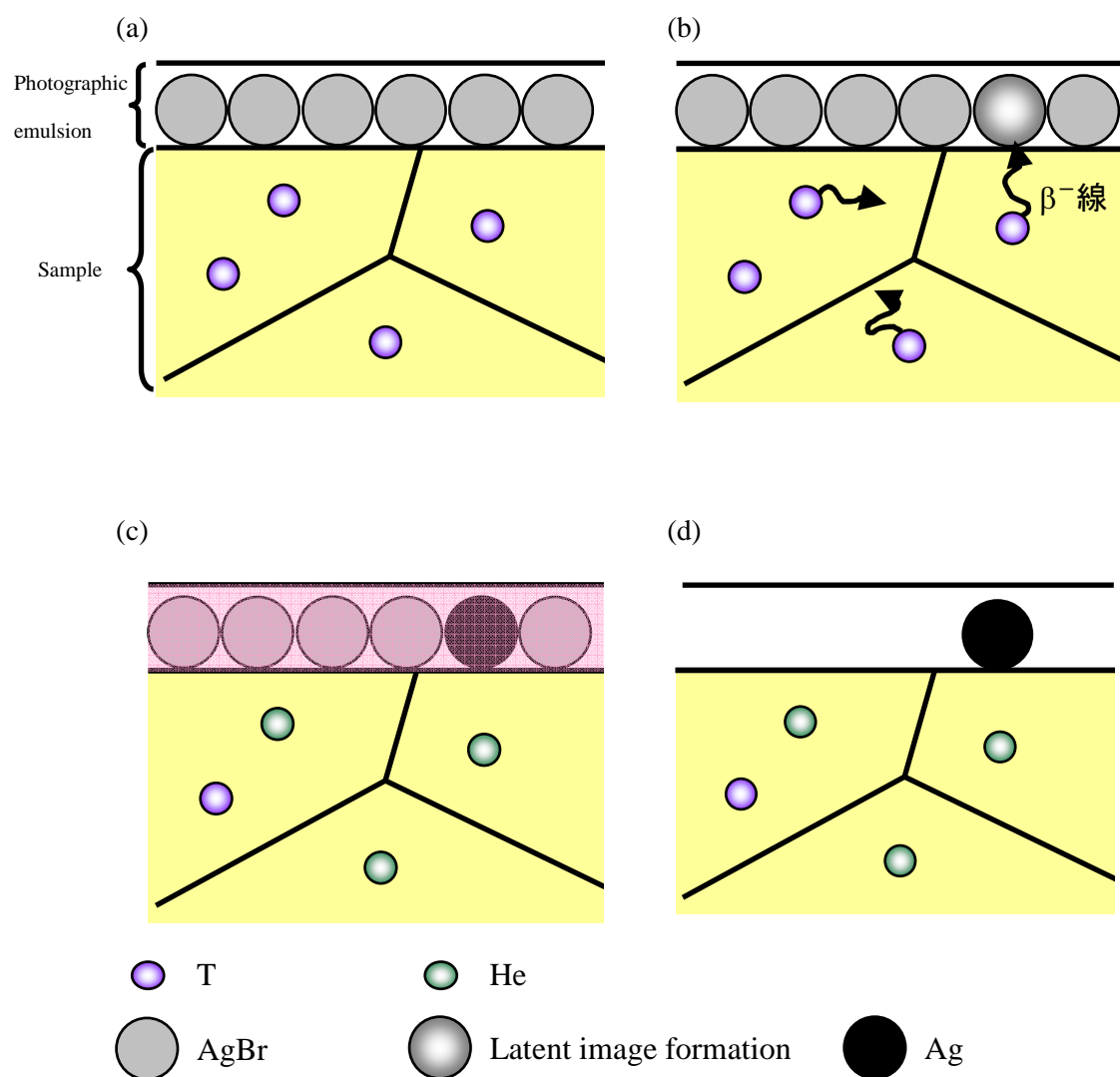


Table 1.2 水素検出手法

手 法	水素の検出	挙変形との対応	組織との対応	水 素 検 出 の 原 理
波長分散型 X 線分析 (EPMA)				検 出 不 可
エネルギー分散型 X 線分析 (EDXS)				
オージェ電子分光分析 (AES)				
昇温式ガス分析	○			加熱に伴う放出ガスをガスクロマトグラフィまたは質量分析で検出
変形・破断式ガス分析	○	○		変形・破断時の放出ガスを質量分析により検出
核反応チャネリング法	○			核反応により放出される $\alpha$ 粒子を測定することにより、水素の固溶位置を同定
電気化学的水素透過法	○			アノード反応による放出水素原子のイオン化を行い電流として検出
電子エネルギー損失分光 (EELS)	○		○	非弾性散乱電子のエネルギー損失量より元素および結合状態を分析
アトムプローブ型電界イオン顕微鏡法 (AP-FIM)	○		○	針状試料先端から電界蒸発・イオン化した元素を分析
二次イオン質量分析 (SIMS)	○		○	スパッタによる二次イオン粒子を分析
トリチウムオートラジオグラフィ	○	○	○	トリチウムが放出する $\beta$ 線による写真作用により水素の位置を検出
顕微水素イメージングプリント法	○	○	○	トリチウムが放出する $\beta$ 線によるシンチレータの発光を超高感度 CCD カメラで検出
銀デコレーション法	○	○	○	銀イオンを含む溶液中で表面から放出される水素により還元される銀粒子を検出
水素マイクロプリント法	○	○	○	表面から放出される水素により還元される写真乳剤中の銀粒子を検出



**Fig.1.6 市販 TDS 装置構成図。** ( i )試料予備排気および搬送部, ( ii ) 主排気および加熱部, ( iii) ガス検出部。QMS : 四重極質量分析計, TC : 熱電対, TMP : ターボ分子ポンプ, RP : ロータリーポンプ, VG : 真空計, PS : 圧力スイッチ



**Fig.1.7** トリチウムオートラジオグラフィの原理図。(a) トリチウムチャージおよび乳剤塗布, (b) 露光中のトリチウムの壊変に伴う $\beta^-$ 線の放出と潜像の形成, (c) 現像に伴う銀粒子の形成, (d) 定着に伴う未反応の臭化銀粒子の除去

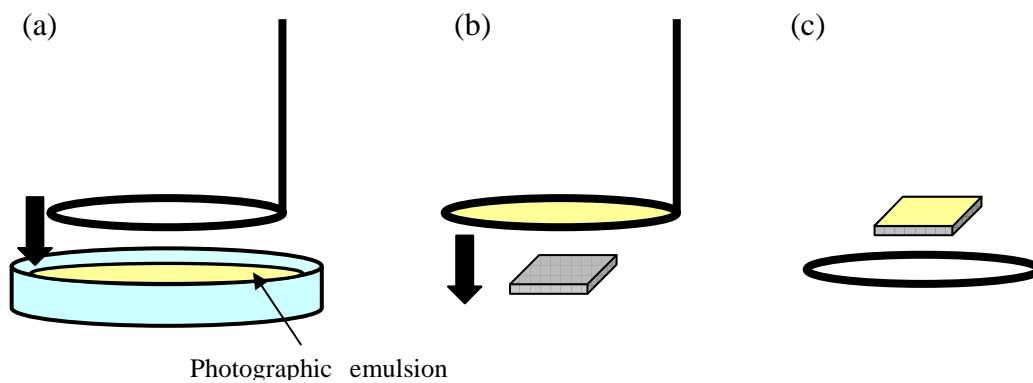


Fig.1.8 ワイヤーループ法概略図。(a) ワイヤーループへ乳剤膜を生成, (b) 試料表面への乳剤膜の塗布, (c) 試料への乳剤膜の密着

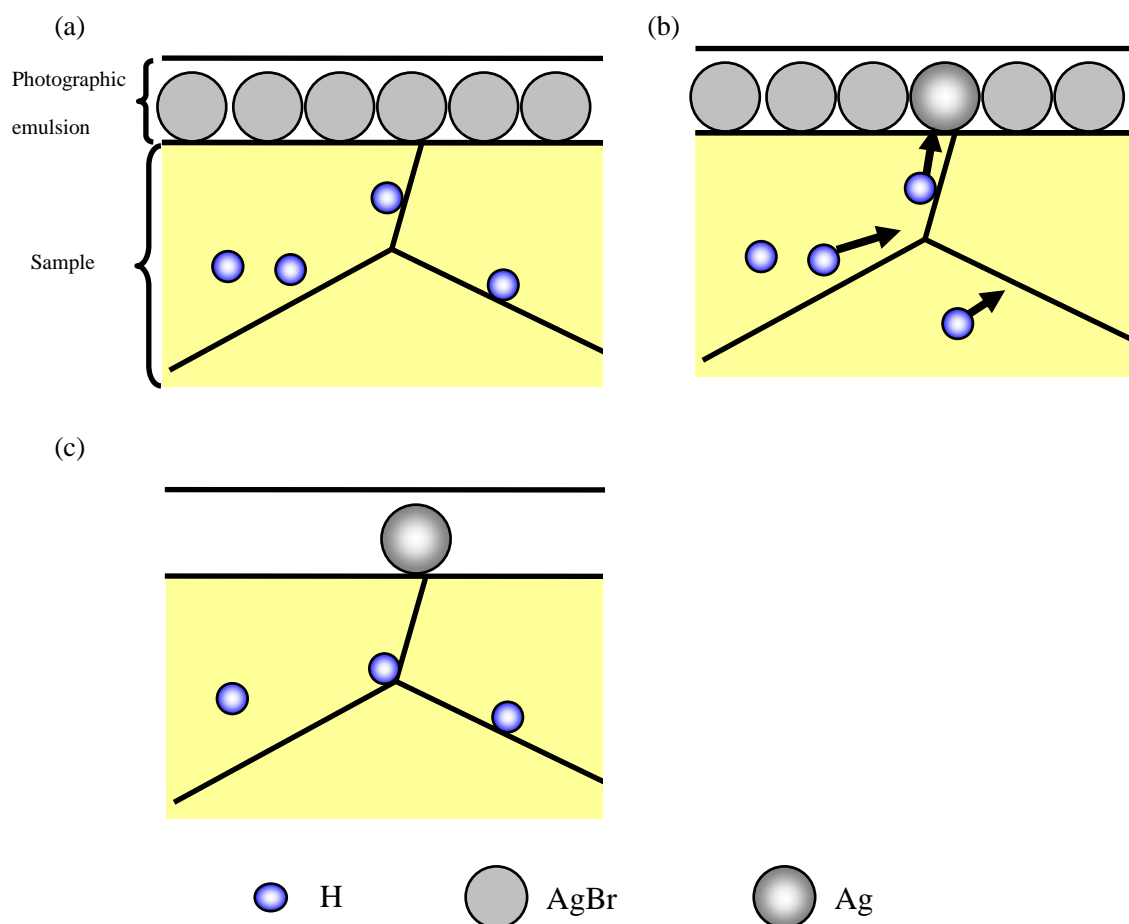


Fig.1.9 水素マイクロプリント法の原理図。(a) 乳剤の塗布, (b) 水素の拡散および水素と臭化銀粒子の還元反応による銀粒子の生成, (c) 定着処理

## 1.6 水素の存在状態

アルミニウム中の水素の存在状態は、いまだに不明な点が多いが、1.5節で紹介した手法により徐々に明らかになっている。

アルミニウム中では水素化物は一般には存在しないので、空洞以外の存在状態としては、

- (1) 格子中に固溶する
- (2) 転位などの格子欠陥にトラップされる
- (3) 第二相中に存在する

が考えられる。格子中での固溶については、量が非常に少ないので解析が困難であるが、一般に格子間に侵入型不純物原子として固溶すると考えられている。

純アルミニウムでは、空洞以外のトラップサイトとして、空孔と転位であると考えられ、昇温脱離分析による調査では、水素の脱離温度の違いにより、これらのトラップサイトの存在を報告している<sup>3)</sup>。Al-Mg-Si合金におけるトリチウムオートラジオグラフィ (TARG) を用いた調査では、転位、母相と $\beta'$ 相との界面にトラップされるが、粒界からは検出されないことが報告されている<sup>20)</sup>。一方で、Al-33%Cu共晶合金では、 $\text{Al}_2\text{Cu}$ 相自体に水素がトラップされることが示されている<sup>25)</sup>。Al-3%LiおよびAl-6%Mg-0.06%Y合金において、溶湯起因の水素についてTARGにより調査され、それぞれ粒界上に析出した $\delta$ 相と母相との界面、Yを含む第二相 (第二相と母相との界面か第二相自体かは不明) にトラップされると結論されている<sup>26)</sup>。以上のトラップサイトに関する研究をまとめると、トラップサイトとして (i) 空孔、(ii) 転位、(iii) 第二相と母相の界面、(iv) 第二相自体、の4つはほぼ確実であるが、母相同士の粒界に存在するという証拠は得られていない。(iii) と (iv) については第二相の結晶構造、母相との整合性、構成する元素の水素との親和力などに依存すると考えられる。

## 1.7 環境水素の挙動調査

水素脆化を含む応力腐食割れは、大西の解説<sup>4)</sup>によると **Fig.1.10** のような機構で生じると示されている。まず試料表面で電気化学的腐食により水素の発生と浸透が起こり(a)、浸透領域前方に脆化域が形成され(b)、臨界域で十分な脆化が達成されるとき裂が形成され(c)、主き裂との連結が起こってき裂の前進が生じ(d)、この過程が繰り返される(e)。しかし、水素供給源としての環境と金属表面の反応、水素の浸透固溶と臨界領域への輸送蓄積、き裂の形成とそれに及ぼす力学的要因については、不明な点が多く、これらを明らかにする必要がある。伊藤ら<sup>27)</sup>は7075系合金における水素挙動とマイクロ組織との関係をHMPTにより調査し、水素の放出サイトは晶出第二相 ( $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相) であり、これは母相の酸化皮膜に比べて第二相の酸化皮膜のほうが水素を透過しやすいことが要因となっていると推察している。大崎ら<sup>28)</sup>は7003合金、7N01合金における水素脆化特性の評価を行い、T6調質を施した粒界析出物の分布が不均一あるいは微小サイズであるものでは粒界割れを生じやすく、T7調質材やMn系分散相および析出物を有する合金では、比較的サイズの大きい粒内析出

物や分散相が水素のトラップ作用および第二相介在物による水素侵入を抑制し、粒界割れが生じにくいと報告している。山田ら<sup>29)</sup>は 6061 合金および 7075 合金の引張変形過程における水素放出サイトおよび放出量を HMPT とともにガス分析用の四重極質量分析計により、その場観察また測定している。これにより、弾性変形時、均一変形時、破断時に水素の放出が見られ、その放出サイトは、弾性変形時では 6061 合金は Al-Fe-Si 相、7075 合金は  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相およびその周辺、均一変形時はいずれの合金でも第二相およびその周辺と考えられ、破断時は第二相と母相の界面であることが示されている。また破断時にはそれまでの過程における放出量に比べて多量に水素が放出されており、これは破断により材料内部のミクロポアやボイドに集積した水素が放出されたためであると報告している。水素放出量は、6061 合金は 7075 合金に比べて少なくなっており、これは粒内や粒界組織が 6061 合金では強く水素をトラップして、水素の集積を抑える。その一方で 7075 合金の組織はトラップ力が小さいために水素が粒界に集積し、これが粒界割れの要因となると考察されている。7000 系合金では高強度状態の T6 調質を施したもので応力腐食割れを起こしやすく、過時効処理である T73 や RRA (復元一再時効; Retrogression and Re-Aging) 処理を用いた T77 調質を施すことで耐応力腐食割れ特性を向上させている。それぞれの調質による組織の模式図を Fig.1.11 に示すが、粒内・粒界における析出物のサイズや分布が異なる。T6 では粒内・粒界ともに析出物サイズは小さく、密に分布しており、T73 では粒内・粒界ともに大きく、粗であり、T77 では粒内では小さく、密に、粒界では大きく、粗に分布している<sup>30)</sup>。このように粒内・粒界における析出物のサイズや分布が水素の集積に関与していると考えられている。

以上のことから、環境から侵入する水素または放出される水素の挙動には第二相またそれらの組織上の表面物性(酸化皮膜)が、材料内部の拡散には粒内や粒界の組織が深く関与していると考えられる。しかし、合金中には多くの金属間化合物が生じており、個々の金属組織が水素の挙動にどのような影響を及ぼすかは明らかになっていない。

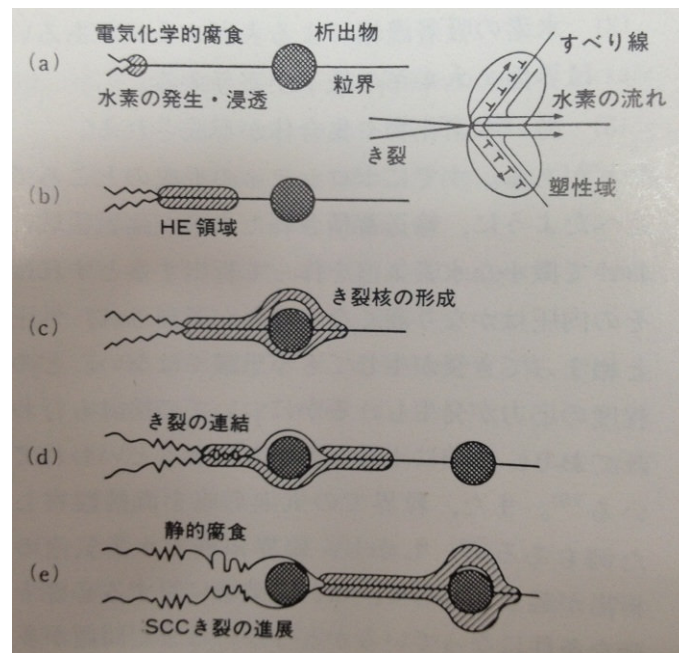


Fig.1.10 大西らによる水素脆化機構

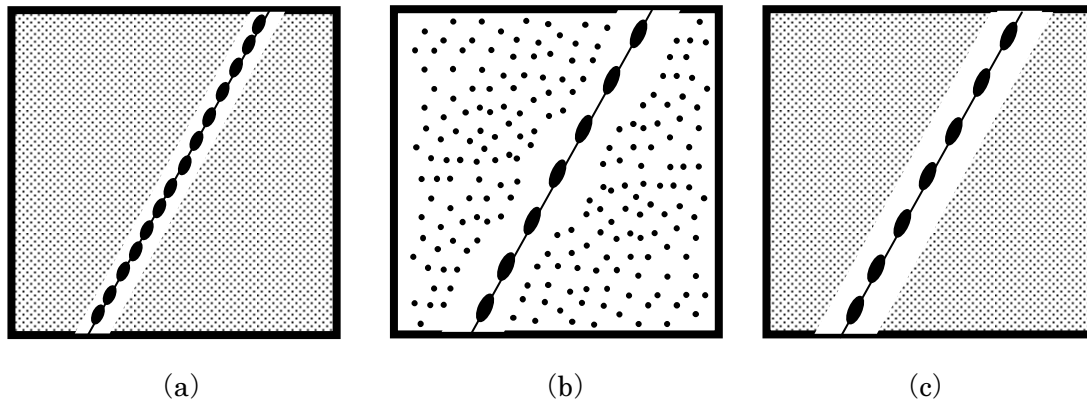


Fig.1.11 T6(a), T73(b), T77(c)調質による粒内および粒界組織の模式図

## 1.8 研究目的

これまでに述べてきたように、一部のアルミニウム合金では材料中に侵入する水素により水素脆化が起こることがわかっており、これがアルミニウム合金の用途拡大や特性向上の妨げになっている。しかし、水素脆化機構は不明な点が多く、この機構を解明するためには、アルミニウム中の水素の挙動を知ることが重要である。そこで、これまでに実用合金における水素の挙動については多くの研究がなされているが、合金中には様々な金属間化合物が存在しており、それぞれの金属間化合物が水素の挙動に及ぼす影響についての報告は少ない。

このことから本研究では、材料中に侵入する水素の挙動に及ぼす金属間化合物の影響を明らかにすることを目的として、第2章では実用アルミニウム合金である 6061 合金、7075 合金および高純度アルミニウムにおける水素侵入挙動を調査した。また湿潤大気環境における試験が高圧水素ガス環境における試験の代替試験法として用いられているが、水素ガス環境と湿潤大気環境における水素の侵入挙動は同じであるかについては調査されておらず、代替試験法を確立するためにはそれぞれの環境による水素侵入挙動を明らかにする必要があるために、各環境における水素侵入挙動についても調査した。第3章では粒子サイズが粗大な晶出第二相による影響を明らかにするべく、7075 合金における水素の侵入サイトとなった  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相および 7000 系合金の主要な第二相である  $\text{MgZn}_2$  相が水素の挙動に及ぼす影響を調査した。第4章では調質により耐水素脆化特性が大きく異なることが報告されている  $\text{Al-Zn-Mg-Cu}$  合金に着目し、この合金中に存在する金属間化合物である S 相 ( $\text{CuMgAl}_2$ ) および調質により粒子サイズや分布密度が変化する析出  $\text{MgZn}_2$  相が水素の挙動に及ぼす影響を知るために、水素脆化に敏感なピーク時効および鈍感な過時効の2種類の調質を施した試料について水素侵入挙動調査を行った。また水素脆化は応力負荷時に起こる現象であるため、応力負荷された試料での水素の挙動を知ることが重要である。そのため応力負荷の有無における水素侵入挙動も合わせて調査した。第5章では以上により得られた結果をまとめ、第6章でこれらの総括をする。



## 参考文献

- 1) 日本軽金属学会：アルミニウムの組織と性質，(1991)
- 2) 村上陽太郎：軽金属，**31**（1981），748-757.
- 3) T. Izumi and G. Itoh：Mater. Trans., **52**（2011），130-134.
- 4) 大西忠一：軽金属，**39**（1989），235-251.
- 5) 伊藤吾朗，菅野幹宏：金属，**66**（1996），599-610.
- 6) 伊藤吾朗：軽金属，**63**（2013），79-90.
- 7) A. Sieverts：Z. Metallkde., **21**（1929），37.
- 8) 大西忠一，中谷義三：軽金属，**28**（1978），123-129.
- 9) 大崎修平，池田淳，木下勝之，佐々木侑造：軽金属，**56**（2006），818-839.
- 10) KHK0128 70MPa 圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準：高圧ガス保安協会，(2010)，1-29.
- 11) G. A. Young Jr. and J. R. Scully：Metall. Mater. Trans. A, **33A**（2002），101-115.
- 12) 伊藤吾朗：水素製造・吸蔵・貯蔵材料と安全化，サイエンス&テクノロジー，(2010)，234-244.
- 13) 例えば，堀川敬太郎，竹内祐介，吉田恵一，小林秀敏：軽金属，**56**（2006），210-213.
- 14) 長尾彰英，倉本繁，菅野幹宏：軽金属，**49**（1999），89-96.
- 15) W. Y. Choo and J. Y. Lee：Metall. Trans. A, **13A**（1982），135-140.
- 16) G. Itoh, B. Cottureau and M. Kanno：Hydrogen Effects on Material Behavior, TMS, (1990)，313.
- 17) L. M. Foster, A. S. Gillespie Jr., T. H. Jack and W. W. Hill：Nucleonics, **21**（1992），53.
- 18) 南雲道彦：水素脆性の基礎，内田老鶴圃，(2008)，142-143.
- 19) 斎藤英之：Zairyo-to-Kankyo, **49**（2000），277-281.
- 20) 斎藤英之，飯島嘉明，平野賢一：軽金属，**36**（1986），286-291.
- 21) 斎藤秀雄：材料工学領域における最新オートラジオグラフィの解析とその応用，うらべ書房，(2008)，57-176.
- 22) 斎藤信房：分析化学，**4**（1955），254-262.
- 23) 岡田浩，伊藤吾朗，菅野幹宏：軽金属，**42**（1992），112-120.
- 24) 倉本繁，一谷幸司，長尾彰英，菅野幹宏：鉄と鋼，**86**（2000），17-23.
- 25) H. Saitoh, Y. Iijima and K. Hirano：Philos. Mag., **64**（1991），113.
- 26) H. Okada, G. Itoh and M. Kanno：Scr. Metall. Mater., **26**（1992），69-74.
- 27) 伊藤吾朗，泉孝裕，遠山拓史：軽金属，**58**（2008），15-21.
- 28) 大崎修平，春山繁之，古賀毅，上西研：軽金属，**63**（2013），57-64.
- 29) 山田浩之，堀川敬太郎，松本武史，小林秀敏，小笠原永久：軽金属，**61**（2011），297-302.
- 30) 大西忠一，塩田秀昭：軽金属，**36**（1986），647-656.

## 第2章 純アルミニウム, 6061 アルミニウム合金および 7075 アルミニウム合金における水素侵入挙動調査

### 2.1 緒言

近年，次世代燃料として温室効果ガスを排出しないクリーンエネルギーである水素が注目されており，自動車業界においては，燃料電池自動車（FCV）の開発が盛んに行われている。この FCV に搭載されている燃料貯蔵用高圧水素容器のライナー材の一つとしてアルミニウム合金が使用されているが，技術基準において使用が認められている材料は現在 6061 合金のみである。その一方で，ライナーの高強度化により高価な外層の炭素繊維使用量を低減することで，容器を低コスト化することが求められている。高強度材が認可を受けるには高圧水素ガス環境での低ひずみ速度法（SSRT）・平滑疲労・疲労き裂進展の各試験による安全性の確認が必要とされるが，高圧水素ガス環境での試験は，高コスト・長時間・危険性などの要因により限られた材料にしか行うことができない。そこで候補材の選定のために，簡便かつ迅速な代替試験として，湿潤大気環境での試験が行われている。しかし，環境の違いにより水素の侵入挙動も異なるのかどうかについては詳細な検討が行われていないため，湿潤大気環境中での試験は代替試験法として確立されているとは言い難い状況にある。代替試験法を確立するためには，環境の違いによる水素侵入挙動を知ることが重要である。

既述のように，金属材料中の水素の挙動を調査する有力な方法として，金属組織とともに水素の存在位置を可視化することができる水素マイクロプリント法（HMPT）やトリチウムオートラジオグラフィ（TARG）がある。HMPT は，水素原子と写真用乳剤中の銀イオンとの還元反応を利用するため，材料中を拡散し，材料表面から放出された水素のみを可視化する。一方，TARG では，水素の放射性同位体であるトリチウム（三重水素： $^3\text{H}$ ）をトレーサーとして使用し，トリチウムから放射される $\beta^-$ 線による感光作用を利用するため，侵入後の材料内部の水素（トリチウム）の存在位置を捉えることができる。つまり，HMPT は水素の放出挙動，TARG は水素の侵入挙動を知るのに有効な手法であるといえる。

以上のことから本研究では，TARG を用いて 3 つの代表的なアルミニウム材料（純アルミニウム，6061 アルミニウム合金，7075 アルミニウム合金）について，異なる 2 つの環境（トリチウム水・トリチウムガス）による水素の侵入挙動への影響およびその後の拡散挙動を調査した。

### 2.2 試料および実験方法

試料は，純度 99.99% で 0.9mm 厚の純アルミニウム板材（4N），6061 および 7075 アルミニウム合金の 1.0mm 厚の板材をそれぞれ日本軽金属株式会社，古河スカイ株式会社より提供して頂いた。その組成を **Table 2.1** に示す。4N は，560℃で 1h 焼きなましした。6061 と 7075 は，溶体化処理（6061 は 540℃，7075 は 460℃でいずれも 1h），水焼入れ，室温で 48h 保持，時効処理（6061 は 175℃で 8h，7075 は 120℃で 24h）を施し，T6 材とした。熱処理

後の各試料から 10mm×10mm の試片を各 4 枚用意し、耐水研磨紙を用いた#1500 までの湿式研磨、アルミナ・シリカによるバフ研磨により鏡面に仕上げた。4N の試料については、トリチウムチャージの前に試料中の水素量を極力減らす目的で、 $3.0 \times 10^{-7} \text{Pa}$  以下の超高真空中にて 550℃まで加熱する脱水素処理を施した。

これらの試料に前述の 2 つの環境からトリチウムをチャージした。トリチウム水によるチャージ（水チャージ）では、**Fig.2.1** の模式図に示すようにトリチウム濃度 40MBq/mL のトリチウム水 0.02mL を 2 枚の同種試料の鏡面部間に挟み、室温にて密封したプラスチック容器内で 6h 保持した。一方、トリチウムガスによるチャージ（ガスチャージ）はトリチウムガスチャージ専用の装置で行った。**Fig.2.2** に装置外観、**Fig.2.3** に装置の概略図を示す。この装置の試料ホルダー内に各 2 枚の試片を入れ、室温で圧力 573Pa の重水素・トリチウム混合ガス（ $T/(D+T)=0.17$ ，T：トリチウム原子数，D：重水素原子数）雰囲気にて 3h 暴露した。いずれの方法の場合もチャージ後トリチウムの拡散挙動を調べる目的で、試片のうち 1 枚を室温から 20℃/min の昇温速度で、水チャージ材は 450℃まで、ガスチャージ材は 250℃まで加熱し、目的の温度に達した後空冷することにより焼きなましした。以下、焼きなましを施した試料を Annealed 材、施していない試料を As-Charged 材と呼ぶ。

以上により得られたチャージ直後および焼きなまし後の試料から 5mm×5mm の試験片を切り出し、各試験片の鏡面部に、暗室にて写真用乳剤（コニカミノルタ NR-H2 を脱イオン水で 4 倍に希釈したもの）をワイヤーループ法<sup>5)</sup>により塗布した。なお、チャージ直後や焼きなまし後の水素の深さ方向の分布を調べる目的で、水チャージ材については、10% NaOH 水溶液に 2.5min，10min 浸けることで表面部をそれぞれ 1μm，5μm 除去した試料を、ガスチャージ材では、試料の切断面を、それぞれ機械研磨、バフ研磨で鏡面に仕上げた後に乳剤を塗布した。乳剤塗布後、トリチウムの拡散を防ぐために液体窒素中にて 14d 露光した。その後、フジ・スーパープロドールを用い 26℃で 4min の現像、スーパーフジフィスを用い 20℃で 8min の定着、水洗を施した後、乾燥した。観察には SEM を用い、試料面に見られた白色粒子が銀粒子であるかどうかを、付属の EDXS で分析した。

**Table 2.1 合金組成 (mass %)**

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
4N	0.0016	0.0004	<0.0001	—	—	—	—	—	bal.
6061	0.63	0.29	0.30	0.05	1.00	0.18	0.01	0.02	bal.
7075	0.08	0.31	1.87	0.04	2.52	0.22	5.76	0.01	bal.

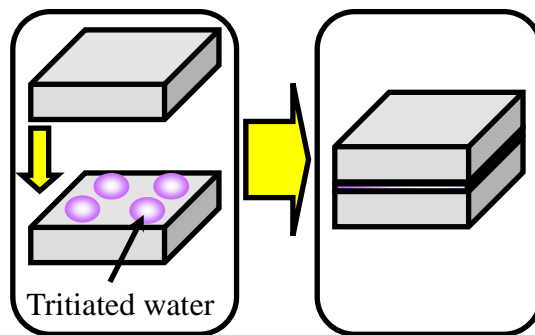


Fig.2.1 トリチウム水チャージの模式図



Fig.2.2 トリチウムガスチャージ装置外観

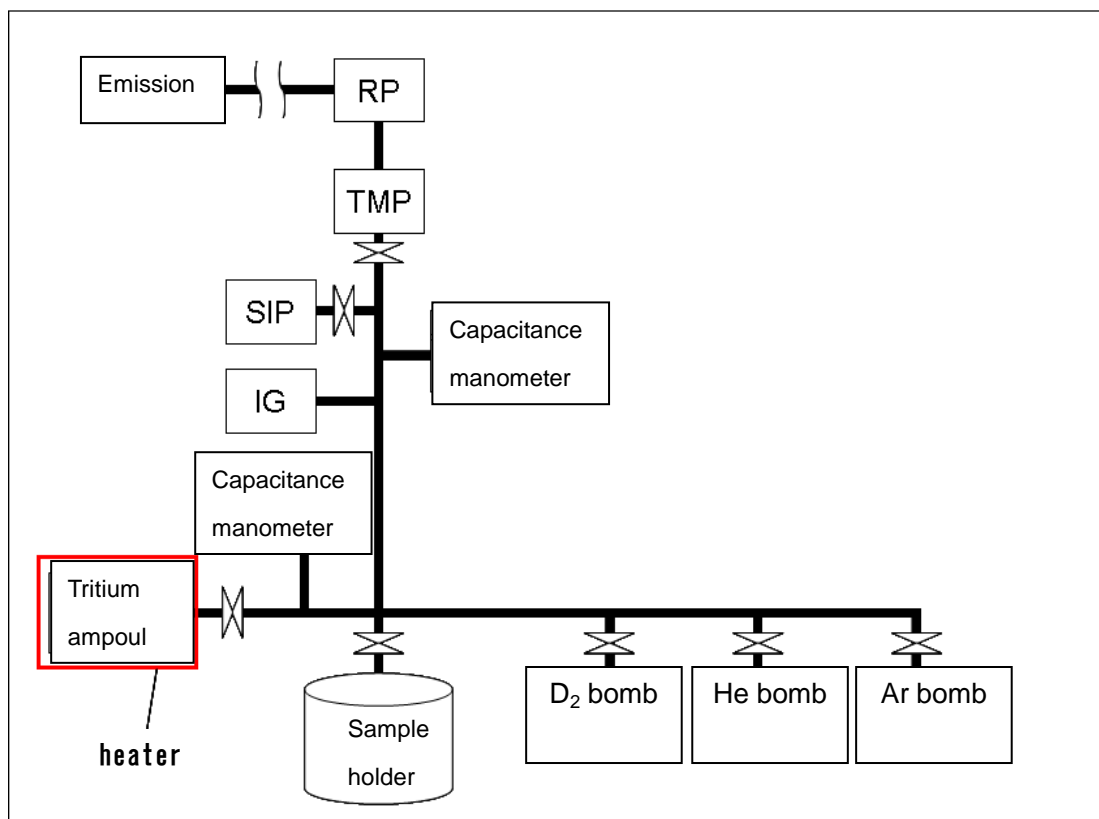


Fig.2.3 トリチウムガスチャージ装置概略図

## 2.3 実験結果

6061 および 7075 の As-Charged 材の観察例を Fig.2.4 に、銀粒子の検出量（観察面に見られた金属間化合物の総面積に対する検出された銀粒子の面積の比率）を Fig.2.5 に示す。Fig.2.4 に見られるように、いずれのチャージ環境においても銀粒子の検出位置は 6061 では Al-Fe-Si 相，7075 では  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相上であった。また水素の侵入量は Fig.2.5 より、いずれの環境でも 6061 に比べ 7075 の方が多くなっており、7075 への侵入量と 6061 への侵入量の差は水チャージ材の方がガスチャージ材に比べて大きくなっている。以上の結果から、各合金で環境が異なること（水かガスか）で水素の侵入サイトの違いはないと考えられ、またいずれの環境においても水素の侵入量は 7075 の方が 6061 に比べて多くなることがわかる。

Fig.2.6 に 7075 の水チャージ・As-Charged 材の表面除去 ( $1\mu\text{m}$ ,  $5\mu\text{m}$ ) 後の観察例を示す。いずれも最表面の結果と同様に  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相上で銀粒子が検出され、最表面から侵入した水素は  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相にトラップされると考えられた。写真は省略したが、6061 では  $1\mu\text{m}$  除去した試片ではトリチウムの存在は認められず、表面から  $1\mu\text{m}$  未満の領域に水素がとどまっていると考えられた。Fig.2.7 は、ガスチャージ・As-Charged 材の断面における 6061 および 7075 の観察例である。6061 ではトリチウムの存在は認められず、7075 では表面から  $1\text{-}2\mu\text{m}$  の領

域の  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相上でその存在が認められる。すなわち表面除去した水チャージ材と同様に、水素は 7075 の方が 6061 に比べて内部に侵入したことになる。

次に、焼きなましを施した試片 (Annealed 材) において水素 (トリチウム) の拡散挙動を検討する。ガスチャージした 6061, 7075 における表面の観察例, および 7075 における断面の観察例をそれぞれ **Fig.2.8**, **Fig.2.9** に示す。Fig.2.8 より, 6061 では銀粒子を検出することができなかったが, 7075 では微量の銀粒子が  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相上で検出された。また断面 (Fig.2.9) を観察すると, 表面から  $40\mu\text{m}$  までの  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相上で銀粒子を検出することができた。一方, 水チャージ後に焼きなましした試料の表面では 6061 と 7075 のいずれの合金でも銀粒子を検出することができなかった。しかし表面除去を施した試片を観察すると, **Fig.2.10** に示すように 7075 では  $1\mu\text{m}$ ,  $5\mu\text{m}$  とともにトリチウムの存在が認められた。一方, 6061 では  $1\mu\text{m}$  除去した試片でトリチウムの存在を認めることはできなかった。また **Fig.2.11** より 7075 の As-Charged 材と Annealed 材の深さ方向における銀粒子の検出量を比較すると, 表面における水素の侵入量は焼きなましにより減少したが, 内部における侵入量は大きな差は見られなかった。

最後に, すべての条件における銀粒子の検出の有無をまとめたものを **Table2.2** に示す。4N においてはいずれの条件でも銀粒子を認めることはできなかった。

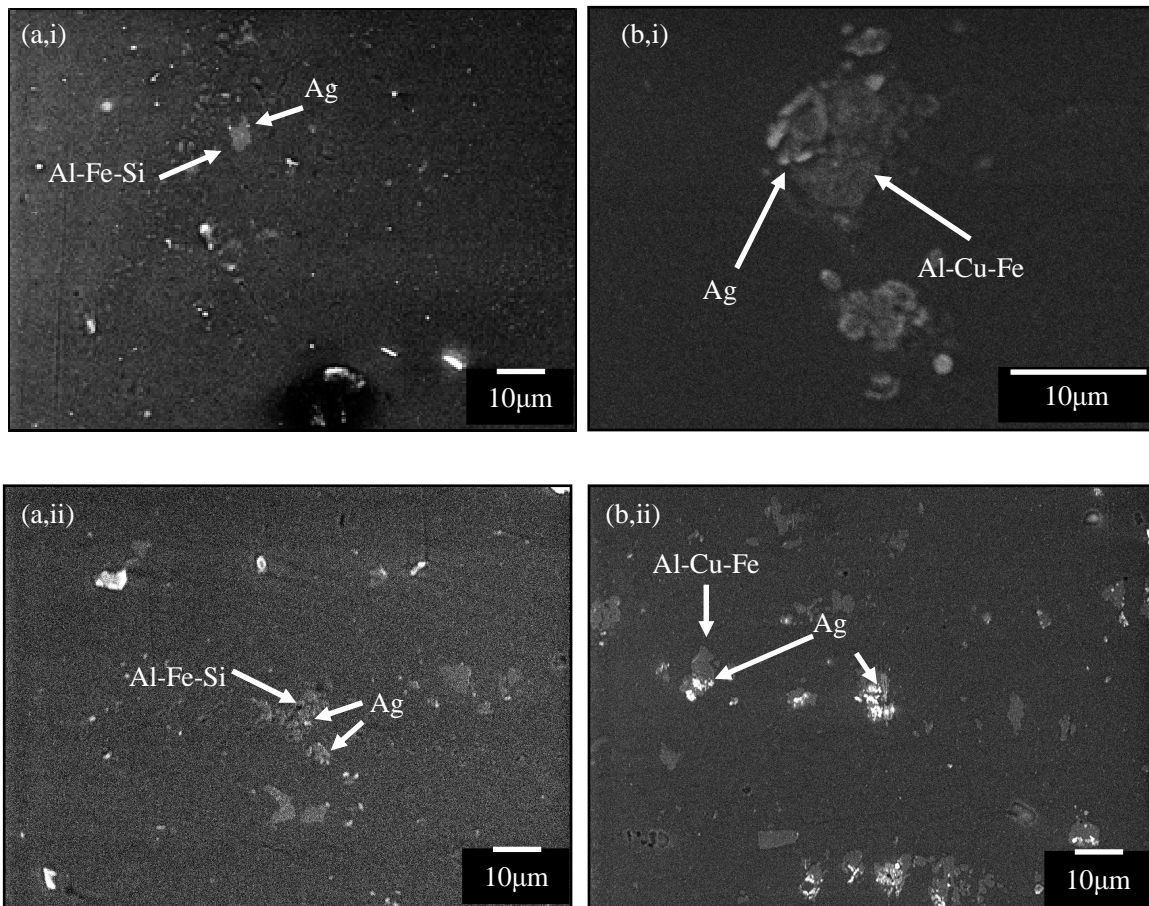


Fig.2.4 6061(a)および 7075(b)の最表面における TARG/SEM 像。( i )トリチウム水チャージ材, ( ii )トリチウムガスチャージ材

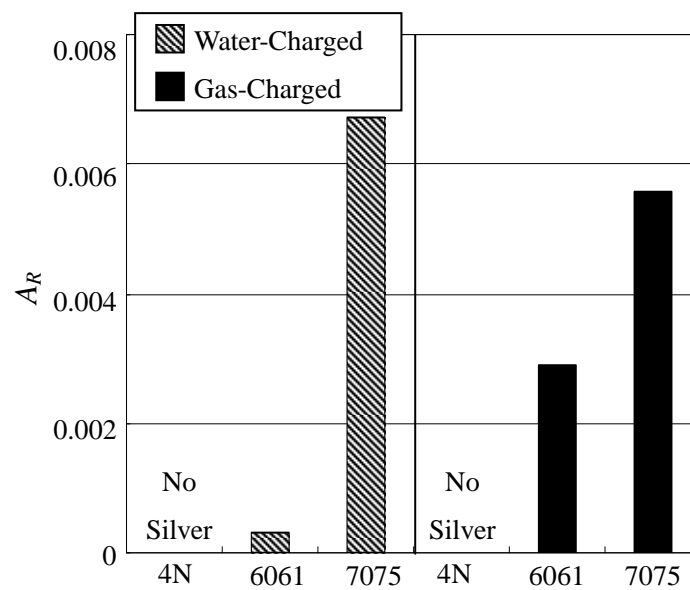


Fig.2.5 トリチウム水・トリチウムガスによりチャージされた各合金における金属間化合物単位面積当たりの銀粒子の検出量( $A_R$ )

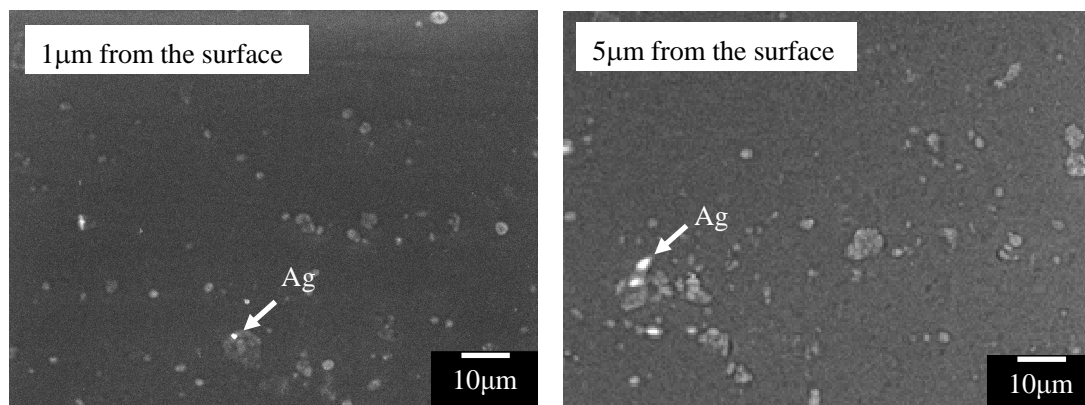


Fig.2.6 トリチウム水チャージ後表面除去を施した 7075 合金の TARG/SEM 像



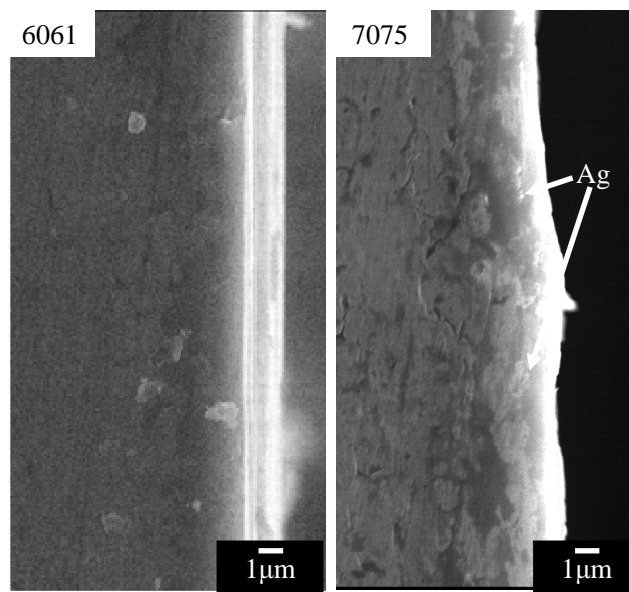


Fig.2.7 ガスチャージを施した 6061, 7075 の断面の TARG/SEM 像

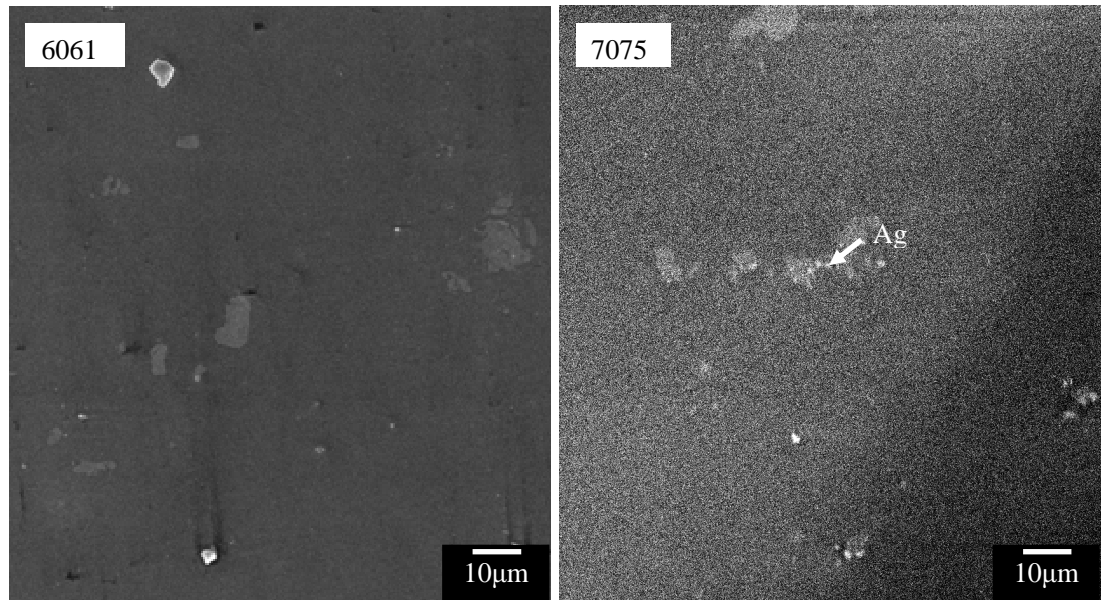


Fig.2.8 ガスチャージ後焼きなましを施した 6061, 7075 の最表面での TARG/SEM 像。焼きなまし条件:到達温度 250℃, 昇温速度 20℃/min

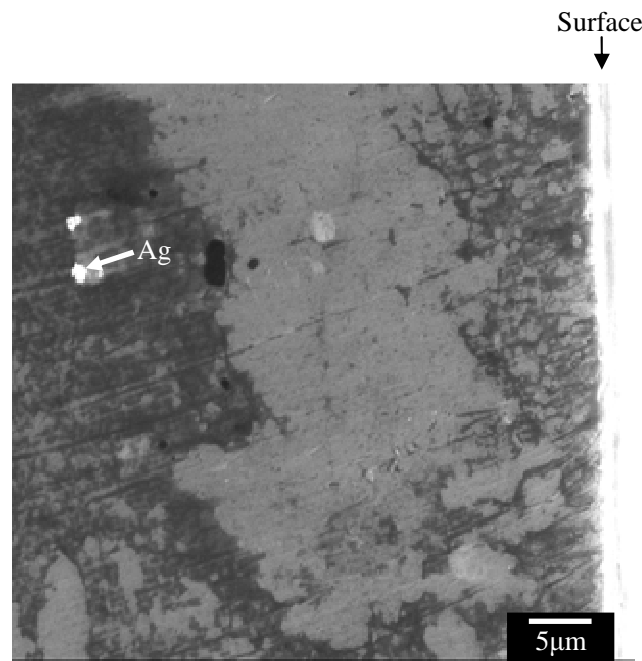


Fig.2.9 トリチウムガスチャージ後焼きなましを施した 7075 の断面の TARG/SEM 像

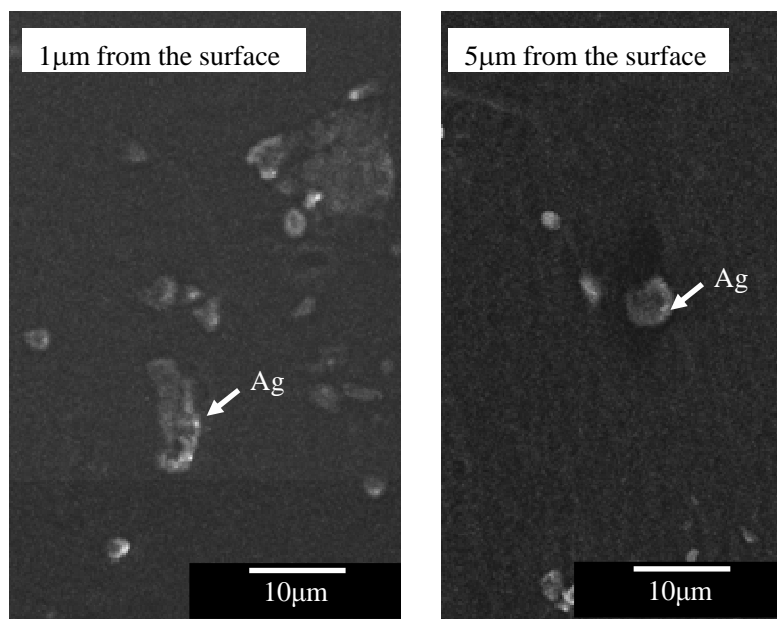


Fig.2.10 トリチウム水チャージ後焼きなまし材の表面除去を施した 7075 合金の TARG/SEM 像。  
焼きなまし材:到達温度 450℃, 昇温速度 20℃/min

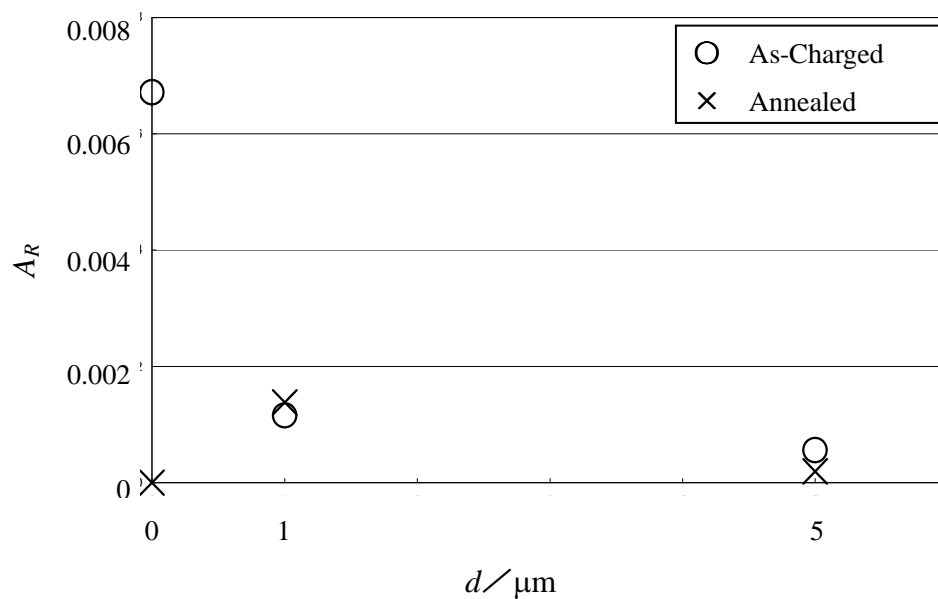


Fig.2.11 7075 合金におけるトリチウム水チャージ後および焼きなまし後の金属間化合物単位面積当たりの銀粒子の検出量( $A_R$ ) と試料深さ ( $d$ ) の関係。 $A_R$  は Fig.2.4(b, i ), Fig.2.6, Fig.2.10 から算出

Table 2.2 各試料・各条件における水素の侵入の有無

Tritium-Charged method Sample		Water-Charged		Gas-Charged
		Surface	1 $\mu\text{m}$ from the surface	Surface
4N	As Charged	×	---	×
	Annealed	×	×	×
6061	As Charged	△	×	△
	Annealed	×	×	×
7075	As Charged	○	△	○
	Annealed	×	△	△

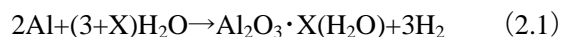
○, △, ×: number of particles were large, small and nil, respectively.

---: obervation was not made.

## 2.4 考察

### 2.4.1 環境の違いによる水素の侵入

以上の結果から、4N では水素の侵入は見られず、6061 および 7075 では一部の金属間化合物から侵入することがわかった。これらの水素侵入挙動は環境の違いによる影響はないことがわかった。7075 における水素放出挙動の調査より、水素の放出サイトは  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相であり、これは金属間化合物上の酸化皮膜が母相上の酸化皮膜に比べて水素を透過しやすいと推察されている<sup>1)</sup>。また加藤ら<sup>2)</sup>は  $\text{Ar}+\text{O}_2$  混合ガス雰囲気中にて押出された 6063 合金のガス放出特性と酸化皮膜構造の関係を調査し、耐食性が劣る酸化皮膜（水和酸化皮膜）が生成されている試料からのガス放出量は、耐食性が高い酸化皮膜に覆われている試料に比べて多くなると報告している。本研究における 6061 および 7075 で水素の侵入サイトとなったのは、いずれも金属間化合物であった。これら金属間化合物上の酸化皮膜は透過能の高い皮膜であり、ここが侵入サイトになったと考えられた。以上のことからそれぞれの環境（水・ガス）での水素の侵入機構の模式図を Fig.2.12 に示す。ガス環境では、環境中の  $\text{H}_2$  が金属間化合物上の酸化皮膜を透過し、金属表面に達した時に解離し原子状水素となり<sup>3)</sup>、金属間化合物にトラップされるか、母相と金属間化合物の界面を経路として材料内部へ侵入する。水環境では、水分子が金属間化合物上の酸化皮膜に侵入し、金属表面まで達するとその多くは金属間化合物と母相の界面にてイオン化傾向の差から母相と優先的に電気化学反応（(2.1) 式）を起こし、水素が生じ<sup>4)</sup>、



その後金属間化合物にトラップされるか、材料中に侵入すると考えられた。

As-Charged 材では、ガスチャージ材に比べて水チャージ材の方が 7075 と 6061 の水素侵入量の差が大きかった要因として以下の 2 つのことが考えられた。一つはそれぞれの侵入サイトとなった金属間化合物上の酸化皮膜の透過能の違いである。前述したように、それぞれの環境における侵入機構として、 $\text{H}_2$  または  $\text{H}_2\text{O}$  の分子が酸化皮膜を透過すると考えられるため、それぞれの分子の大きさと皮膜に存在する経路の隙間のサイズが透過のしやすさに影響したのではないかと考えられる。つまり Al-Fe-Si 相上の酸化皮膜は  $\text{H}_2$  は通すが  $\text{H}_2\text{O}$  は通しにくく、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相上の酸化皮膜は  $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  とともに通しやすいのではないかと考えられた。もう一つは、それぞれの金属間化合物と Al との異種金属接触による腐食の起こりやすさの違いである。異なる金属が接触している際に、腐食反応はより卑な金属において加速されることがわかっている<sup>5)</sup>。このことから Al-Fe-Si 相/Al に比べて  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相/Al の方が、電気化学反応が起こりやすく、これにより侵入量の差が現れた可能性も考えられる。

#### 2.4.2 材料中での水素の挙動

6061 において As-Charged 材ではトリチウムの存在が認められたが, Annealed 材においては認められなかった。梅田らは焼きなましにより材料表面の水素量が減少することを報告しており<sup>6)</sup>, 本実験において材料表面に吸着した極微量のトリチウムは, 焼きなましにより全て大気中へと放出されてしまったと考えられた。一方 7075 では, ガスチャージ直後は深さ 1-2 $\mu\text{m}$  までの金属間化合物に存在していたトリチウムが焼きなましにより, 深さ 40 $\mu\text{m}$  の金属間化合物でその存在が認められた。鹿川ら<sup>7)</sup>によると, 脱水素処理を施した高純度アルミニウムを純水中に暴露した後に, 焼きなましを行うことで水素が材料内部に侵入することがわかっている。本研究の 7075 では脱水素処理していないので焼きなましにより材料中の水素およびトリチウムの総量は減少するが, 侵入したトリチウムの一部は鹿川らの場合と同様に材料内部へと拡散したと考えられる。

ここで, 水素の拡散距離  $x$  は簡便的に拡散時間  $t$ , 拡散係数  $D$  を用いて (3) 式で表される。

$$x = \sqrt{D \cdot t} \quad (2.2)$$

また,  $D$  は

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.3)$$

で表される。ここで  $D_0$ ,  $Q$  はそれぞれ振動数項, 活性化エネルギーであり, 水素の拡散に関する文献値<sup>8)</sup> から  $D_0=6.1 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ ,  $Q=54.8 \text{kJ/mol}$  とした。また  $R$ ,  $T$  は気体定数および温度である。本実験では室温から昇温速度  $\beta=20^\circ\text{C}/\text{min}$  で焼きなましを行ったことから, 温度  $T$  は,  $T_0$  を焼きなまし開始温度 (283.6K) として

$$T = \beta t + T_0 \quad (2.4)$$

となる。以上から,  $t=1\text{s}$  毎に  $D$  を算出し,  $x$  を積算して求めると,  $250^\circ\text{C}$  までの焼きなましで 2.7mm 拡散することがわかる。このことから, Annealed 材においては深さ 40 $\mu\text{m}$  にトリチウムが存在していることは十分説明できる。40 $\mu\text{m}$  よりも内部でトリチウムの存在が認められなかった要因としては, トラップサイトとして  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相が存在すること, 焼きなましにより大気中へトリチウムが放出されたことが考えられた。

また, 今回の結果では 7075 における水素の侵入サイト・トラップサイトは  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相のみであり,  $\eta$  相 ( $\text{MgZn}_2$ ) や E 相 ( $\text{Al}_{18}\text{Cr}_2\text{Mg}_3$ ) からはトリチウムが検出されなかった。このことから  $\eta$  相や E 相に比べ  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相は侵入サイト・トラップサイトとして, より有力なサイトと考えられた。しかし応力腐食割れや水素脆化は E 相や  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相がない 7000 系合金でも顕著に見られており<sup>9,10)</sup>,  $\eta$  相と水素の関係については今後調査する必要がある。

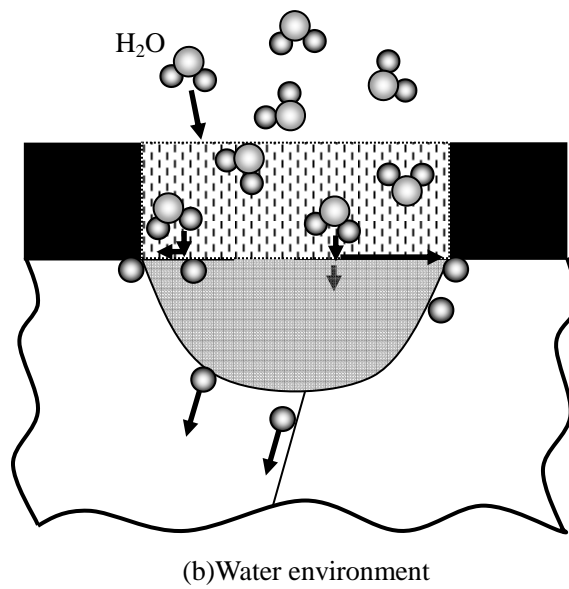
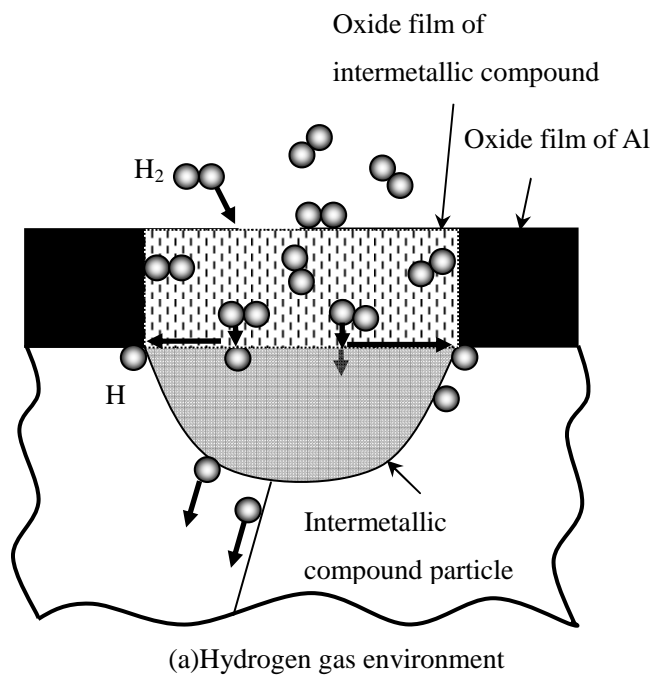


Fig.2.12 ガスおよび水環境における水素侵入機構の模式図

## 2.5 結言

4N, 6061 合金および 7075 合金における水およびガス環境での水素侵入挙動をトリチウムオートラジオグラフィにより調査し、以下の結果を得た。

- 1) 4N アルミニウム中への侵入は見られず、6061 合金および 7075 合金では、金属間化合物（それぞれ Al-Fe-Si,  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ）から侵入した。またこの水素侵入挙動は水環境とガス環境で違いが認められなかった。
- 2) 7075 合金と 6061 合金では材料中に侵入する水素量は 7075 合金の方が多く、材料のより深くにまで侵入していた。また 7075 合金中に侵入した水素は侵入サイトとなった化合物（ $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相）にトラップされていた。
- 3) 水素の侵入が認められた 6061, 7075 において焼きなましを施したところ、6061 では侵入した水素はすべて外部に放出されたが、7075 では侵入した水素の一部が材料内部に拡散することがわかった。

## 参考文献

- 1) 伊藤吾朗, 泉孝裕, 遠山拓史 : 軽金属, **58** (2008), 15-21.
- 2) 加藤豊, 礒山永三, 長谷川実 : 軽金属, **38** (1988), 462-467.
- 3) 笠井秀明, Wilson A. Dino, 興地斐男 : 日本物理学会誌, **52** (1997), 824-830.
- 4) 梅田秀俊, 伊藤吾朗, 加藤良則 : 軽金属, **57** (2007), 203-209.
- 5) 兒島洋一 : Furukawa-Sky Review, **2** (2006), 62-69.
- 6) 梅田秀俊, 伊藤吾朗, 加藤良則 : 軽金属, **56** (2006), 203-209.
- 7) 鹿川隆廣, 伊藤吾朗 : 軽金属, **60** (2010), 433-437.
- 8) H.Saitoh, Y.Iijima and H.Tanaka : Acta Metall. Mater., **42** (1994), 2493-2498.
- 9) 高橋恒夫, 小島陽 : 軽金属, **18** (1968), 537-543.
- 10) 大崎修平, 前田悦宏, 森田到, 中井学, 薮田均 : 軽金属, **60** (2010), 19-25.



### 第3章 晶出第二相が水素の挙動に及ぼす影響

#### 3.1 緒言

アルミニウム合金中の金属間化合物として、晶出第二相、分散相や析出相が存在することは周知のことであるが、第2章の結果から、その中でも粒子サイズが大きい晶出第二相から水素が侵入することがわかった。このことから水素の侵入には晶出第二相が深く関与していると考えられる。しかし、実用合金中には様々な金属間化合物が存在しており、それぞれの金属間化合物が水素の挙動に及ぼす影響を知ることは難しい。そこで本章では水素脆化が報告されている7075合金における主要な晶出第二相に注目し、それらの晶出第二相が水素の挙動にどのような影響を与えるかを明らかにするために、一種の金属間化合物のみを有する合金を作製し、その合金における水素の挙動を調査した。

調査対象とした晶出第二相は、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相および  $\text{MgZn}_2$  相である。

$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相は7075合金における代表的な晶出第二相であり、前章でも水素の侵入サイトとなることがわかっている。過去の7075合金における水素放出挙動が調査において、伊藤らは応力の負荷がない状態で水素透過処理・HMPTを行い、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相が水素放出サイトとなることを突き止めている<sup>1)</sup>。また山田らは応力を負荷した状態の水素の放出挙動を調査し、弾性変形および破断時に  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相から水素の放出が見られると報告している<sup>2)</sup>。これらのことから、水素の侵入・放出挙動に  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相が深く関与していることは明らかである。またこれらの報告では侵入・放出挙動には酸化皮膜が関与していると推察されているが、表面物性が水素の挙動に与える影響についての詳細な検討はされていない。

一方、7000系アルミニウム合金の主要な添加元素からなる  $\text{MgZn}_2$  相は、熱処理により析出し、材料中に広く分布することが知られている<sup>3)</sup>。この  $\text{MgZn}_2$  相のみを有する3元系  $\text{Al-Zn-Mg}$  合金においても水素脆化が起こることが報告されている<sup>4-7)</sup>。また  $\text{MgZn}_2$  相は熱処理によりその形態や分布密度を大きく変え、それにより水素脆化の抑制になることもわかっている<sup>8,9)</sup>。以上のことから、 $\text{MgZn}_2$  相は7000系合金における水素脆化に深く関与しており、 $\text{MgZn}_2$  相が水素の挙動に与える影響を知ることは水素脆化機構を明らかにする上で重要であると考えられる。本章では比較的粒子サイズの大きな  $\text{MgZn}_2$  相が水素の挙動に及ぼす影響を明らかにする。

以上のことから  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相および  $\text{MgZn}_2$  相が水素の挙動に与える影響を明らかにすることは水素脆化機構の解明に重要であると考えられ、3.3節では  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相のみを有し、その体積率が異なる  $\text{Al-Cu-Fe}$  合金について、3.4節では、 $\text{MgZn}_2$  相のみを有し、その体積率が異なる  $\text{Al-Zn-Mg}$  合金について、TARGにより水素侵入挙動を、水素透過処理・HMPTにより水素放出挙動を調査した。そして3.5節では以上の2つの合金より得られた結果を比較・検討した。

### 3.2 水素透過処理・HMPT の原理

水素透過処理は試料片側から水素ガスを充填し、強制的に水素を侵入させる手法である。水素透過処理により、材料中を拡散し、反対面から放出される水素を HMPT により可視化することで放出サイトを明らかにすることができる。この装置の構成を Fig.3.1 に示す。写真用乳剤を塗布した試料を Fig.3.1 に示すジグに挟み込み、乳剤が塗布されていない面側（水素ガス充填側）を所定時間真空引きする。その後、ロータリーポンプと接続している配管を閉鎖し、水素ボンベと接続している配管を開放して目的の圧力になるように水素ガスを充填する。この際に充填された水素ガス圧力は試料を挟み込んだジグ付近の圧力計に表示される。この状態で所定時間保持し、材料中に水素をチャージする。材料中に侵入した水素は拡散し、乳剤塗布面から放出されると 1.5 節で紹介した HMPT の原理により銀粒子が生成される。銀粒子の位置を SEM など観察することにより水素の放出サイト、銀粒子量から放出量を知ることができる。本実験では、真空引きの時間を 15min、水素充填圧力を 0.3MPa に設定して行った。

水素の侵入量は充填する水素ガスの圧力に従い、その侵入量は Sieverts の法則から算出することができる。また、材料中の拡散については Fick の拡散方程式から算出することができる。伊藤らはこれらの式を解き、(3.1)式により水素ガス負荷面および反対面の濃度がそれぞれ  $C$  および  $0$  に保たれていると仮定した際の、材料中に侵入し、拡散、放出される水素量を算出している<sup>1)</sup>。

$$Q = \frac{ADC}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right) - \frac{2ACl}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left( -D \left( \frac{n\pi}{l} \right)^2 t \right) \quad (3.1)$$

$A$ : 面積

$l$ : 試料厚さ

$t$ : 水素ガス負荷時間

$D$ : 拡散係数

アルミニウム中の水素の溶解度および拡散係数についてはいくつかの報告がある<sup>10-14)</sup>。これにより算出された放出量は、HMPT により算出した放出量とおおよそで比較することができる。

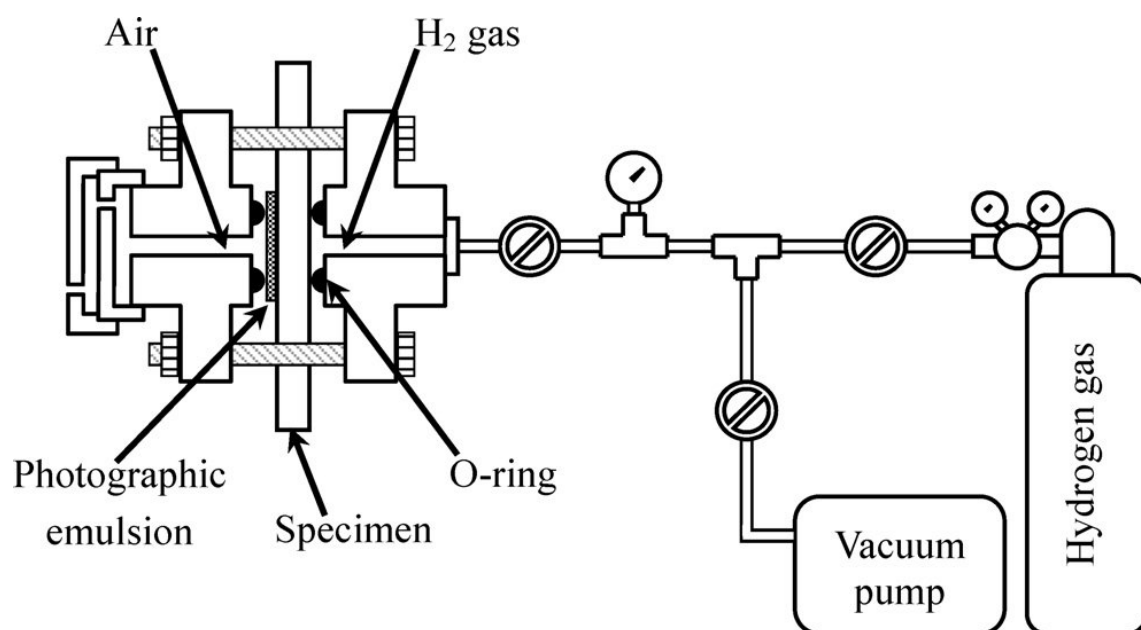


Fig.3.1 水素透過処理・HMPT の構成

### 3.3 Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe 相の水素侵入・放出挙動への影響

#### 3.3.1 試料

Cu と Fe の原子比が一定(2 : 1)になるように組成を決定した 3 種類の Al-Cu-Fe 合金 (Al-10Cu-5Fe, Al-4Cu-2Fe, Al-1Cu-0.5Fe, 組成は mass%) を電気炉にて溶解し, 六塩化エタンを用いた脱ガス処理<sup>15)</sup>を施し, 20mm×27mm×200mm の金型に鑄造した。その後, 530℃ で 1d の均質化处理, 片側 3mm ずつ両面面削して, 厚さ 14mm から 1.1mm までの熱間圧延を行い, 400℃ で 1 h 焼鈍した。これらの処理を施した板材から 12mm×12mm の試片を切り出し, 両面を #1500 まで湿式研磨, そして片面のみ 1μm のダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨により鏡面に仕上げ, アセトン洗浄を施した。各合金を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し得られた組織写真を Fig.3.2 に示す。また SEM で観察された組織写真 (Fig.3.2) の白色部分に対して, 付属しているエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (EDX) により分析を行った結果を Fig.3.3 に示す。

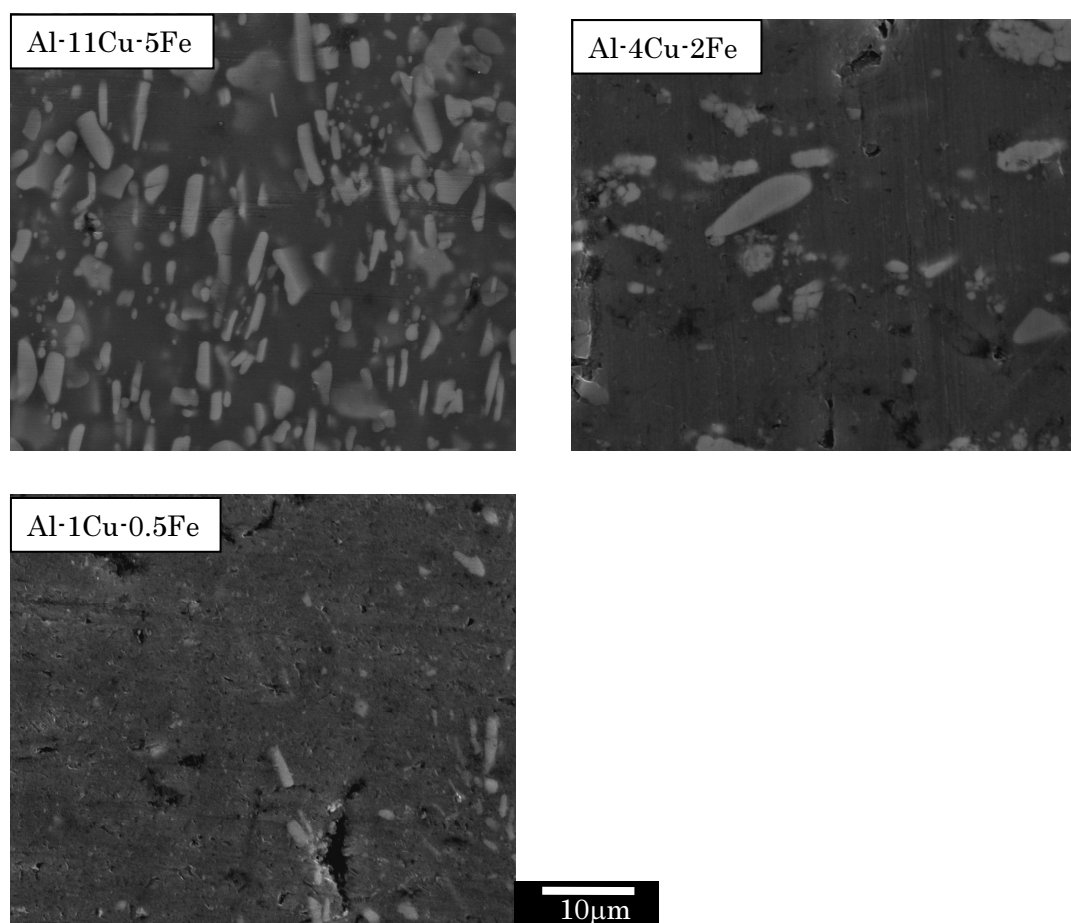


Fig. 3.2 各試料の鏡面部における表面組織の SEM 写真

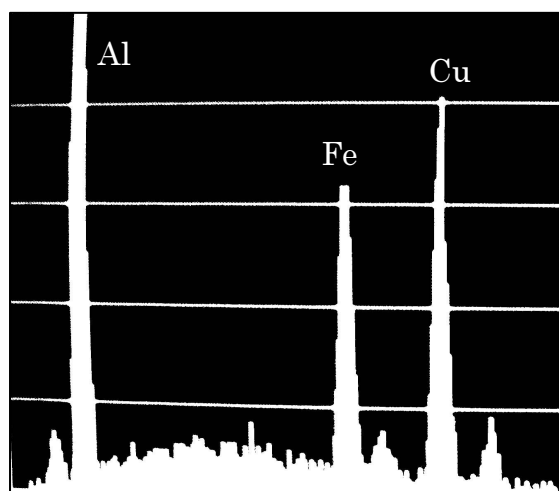


Fig. 3.3 Fig3.2 における白色粒子の EDX 分析スペクトル

### 3.3.2 水素侵入挙動調査における実験条件

Al-10Cu-5Fe および Al-1Cu-0.5Fe から 10mm×10mm に切り取った試片を室温で圧力 453Pa の重水素・トリチウム混合ガス ( $T/(D+T)=0.16$ , T: トリチウム原子数, D: 重水素原子数) 雰囲気にて 3h 暴露することで、トリチウムを材料中にチャージした。チャージ後, Al-11Cu-5Fe では試片を 2 つに切断し、一方の試験片の切断面を上記と同様の手法で鏡面に仕上げた。以上により得られた試片の鏡面部 (Al-10Cu-5Fe は表面と断面, Al-1Cu-0.5Fe は表面) に、暗室にて写真用乳剤 (コニカミノルタ NR-H2 を脱イオン水で 4 倍に希釈したもの) をワイヤーループ法により塗布した。乳剤塗布後、材料中のトリチウムの拡散を防ぐために液体窒素中にて 28d 露光し、フジ・スーパープロドールを用い 26℃で 4min の現像、スーパーフジフィックスを用い 20℃で 8min の定着、水洗を施した後、乾燥させ、EDXS 付属の SEM により観察した。

### 3.3.3 水素放出挙動調査における実験条件

上記の 3 種類の合金の板材から 15mm×15mm に切り取った試片の片面に暗室にて乳剤を塗布した。その後ジグに試片を挟み込み、Fig.3.1 の実験装置に取り付けた。この装置により、まず乳剤を塗布していない側をロータリーポンプで真空とした後に、圧力 0.3MPa の水素ガスを充てんし 30min 保持することで試験片の片側から水素をチャージした。水素ガスチャージ後、ホルマリン中に 5s 保持、チオ硫酸ナトリウム溶液に 8min 保持することで定着し、流水洗浄、自然乾燥の後に SEM により観察した。

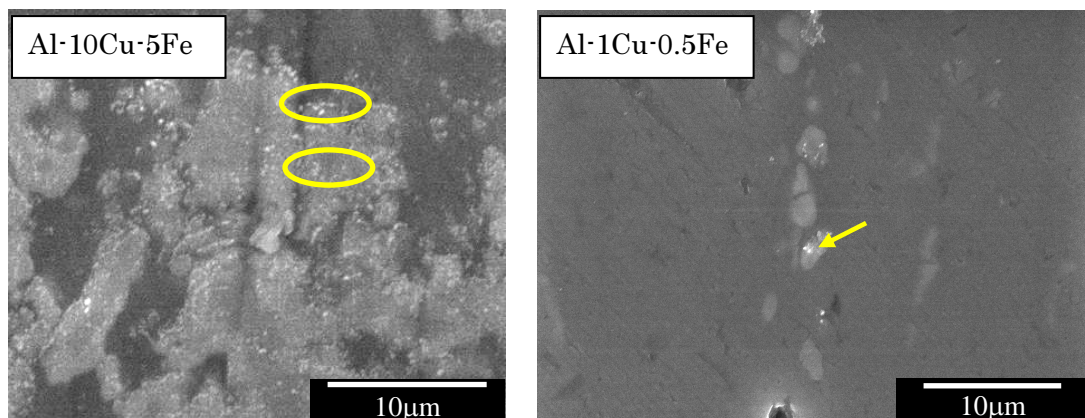
### 3.3.4 実験結果および考察

水素侵入挙動については、Al-10Cu-5Fe および Al-1Cu-0.5Fe の表面における観察例を Fig.3.4 に、銀粒子の検出量 (観察面積に対する検出された銀粒子の面積の比率) を Fig.3.5 に示す。Fig.3.4 より、いずれの合金でも銀粒子は第二相上で検出され、母相上では検出されなかった。これは、前章でも考察したように、母相上と第二相上の酸化皮膜の水素の透過のしやすさが異なることが要因であると考えられる。この詳細な検討は 3.5 節にて行う。次に銀粒子の検出量 (Fig.3.5) を見ると第二相の体積率が高い合金のほうが検出量が多いことがわかる。ここで、Fig.3.6 に示すように第二相の単位面積当たりの銀粒子面積を算出すると、いずれの合金でも同等の値となった。このことから、第二相の体積率が上昇することで水素侵入量も増加する。つまり第二相が試料表面に多く露出することで材料中への水素の侵入量を促進すると考えられた。

Al-10Cu-5Fe の断面における観察例を Fig.3.7 に示す。銀粒子はチャージ面から深さ 20μm までの第二相上で検出された。第 2 章より、7075 合金において同調査を行ったところ、トリチウムの侵入深さは 1μm であった。これは、第二相が粗大であるために、第二相粒内または界面を通してより材料内部に拡散したと考えられた。また一般に 7075 合金では E 相や η相がトラップサイトとなると考えられているが、本合金ではそれらが存在しないために、

より内部にまで侵入することができたと考えられる。

水素放出挙動については、各合金における HMPT/SEM 像を **Fig.3.8**, Al-10Cu-5Fe の拡大写真を **Fig.3.9** に示す。Fig.3.8, Fig.3.9 よりいずれの合金でも水素の放出は第二相／母相の界面でのみ銀粒子が検出された。このことから水素は第二相と母相の界面を経路として拡散（異相界面拡散）し、放出されたと考えられた。過去の研究からも粗大な金属間化合物と母相との界面は非整合で<sup>16,17)</sup>、ランダム粒界と同様の構造となり高速拡散の経路となるといわれている。次に、表面観察により得られた結果から水素放出量を算出したものを **Fig.3.10** に示す。前述した水素侵入量と同じように第二相の体積率が高い合金ほど多くの水素が放出されており、Al-4Cu-2Fe は Al-1Cu-0.5Fe よりもやや増加し、Al-10Cu-5Fe は Al-4Cu-2Fe に比べて約 11 倍と大きな差が見られた。このことから、第二相の体積率が上昇することで水素の拡散および放出を助長すると考えられた。これは水素侵入量の増加、トラップサイトとなる E 相や $\eta$ 相が存在しないことも影響していると考えられた。



**Fig.3.4** Al-10Cu-5Fe, Al-1Cu-0.5Fe における表面の TARG/SEM 像

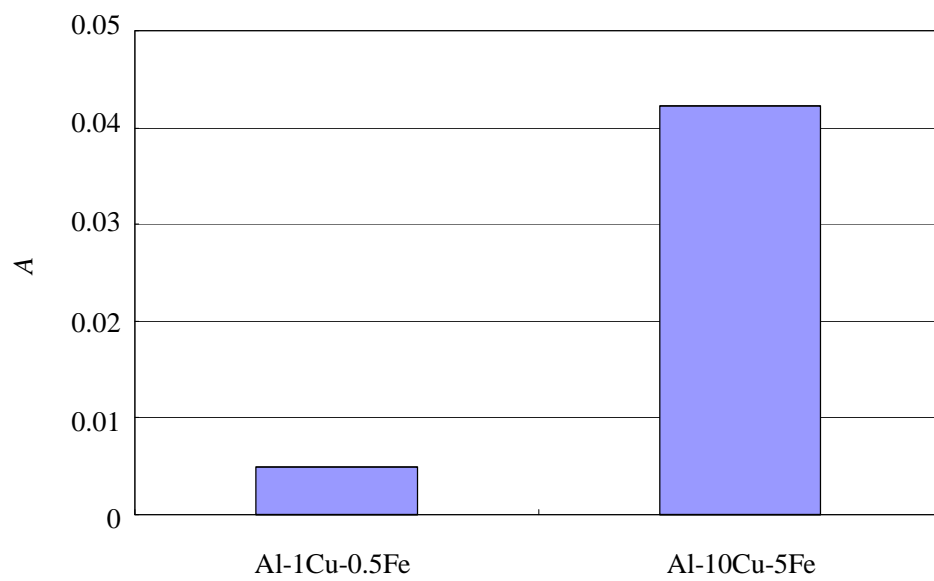


Fig.3.5 Al-10Cu-5Fe, Al-1Cu-0.5Fe における観察面積単位面積当たりの銀粒子面積( $A$ )

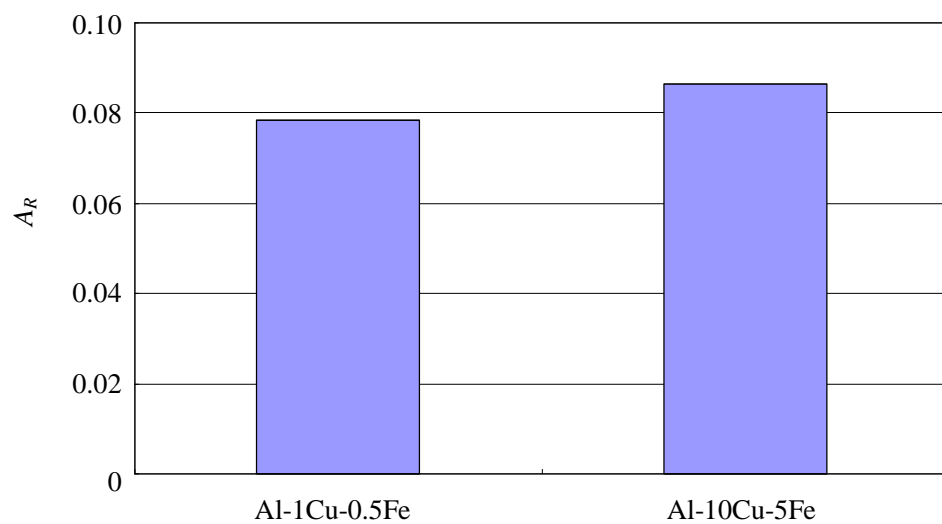


Fig.3.6 Al-10Cu-5Fe, Al-1Cu-0.5Fe における第二相単位面積当たりの銀粒子面積( $A_R$ )



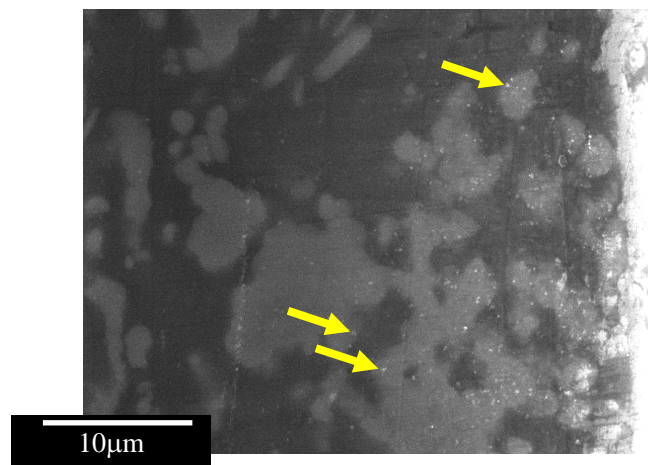


Fig.3.7 Al-10Cu-5Fe における断面の TARG/SEM 像

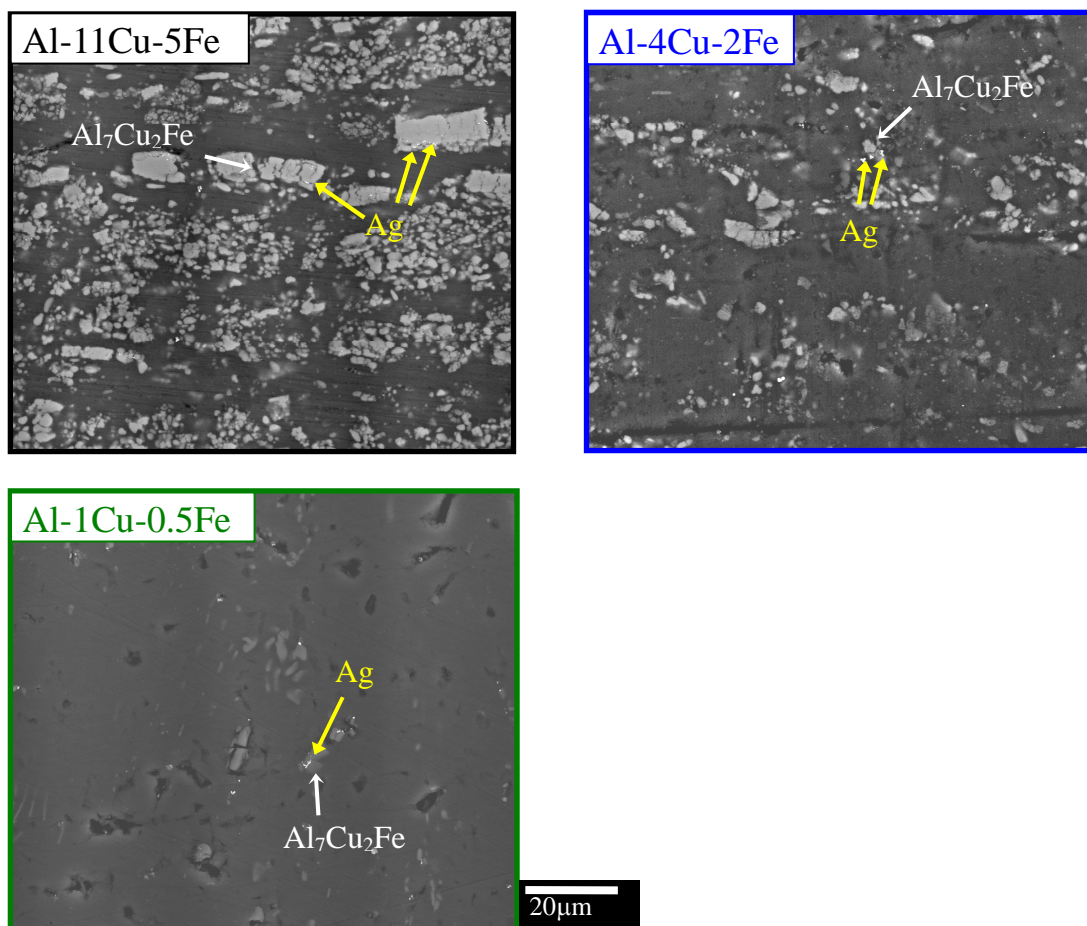


Fig.3.8 各合金の HMPT/SEM 像

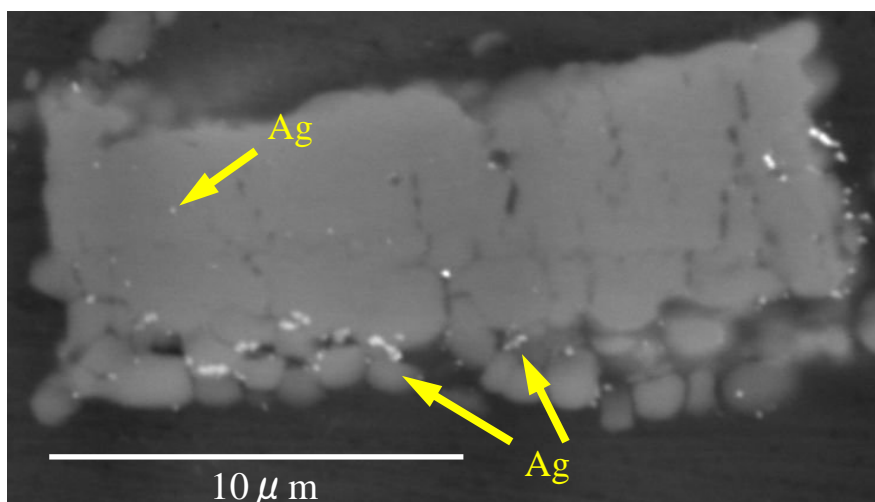


Fig.3.9 Al-10Cu-5Fe の HMPT/SEM 像の拡大写真

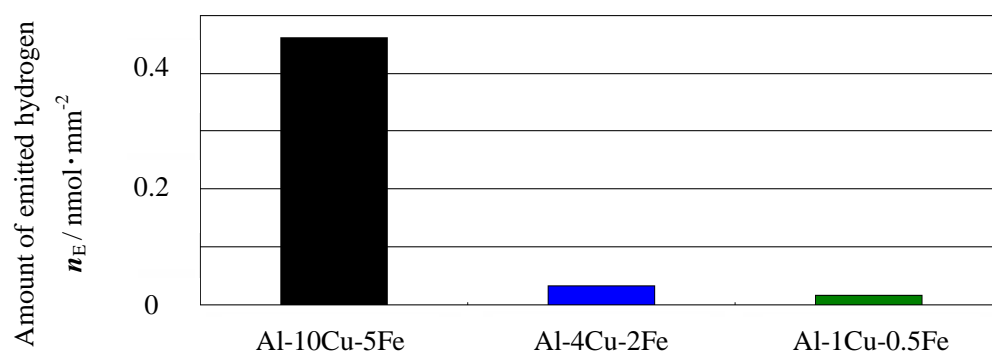


Fig. 3.10 各合金の水素放出量

### 3.3.5 結言

$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相のみを有する Al-Cu-Fe 合金 ( $\text{Al-10Cu-5Fe}$ ,  $\text{Al-4Cu-2Fe}$ ,  $\text{Al-1Cu-0.5Fe}$ ) における水素侵入・放出挙動をトリチウムオートラジオグラフィおよび水素透過処理・水素マイクロプリント法により調査し、以下の結果を得た。

- 1)  $\text{Al-10Cu-5Fe}$  および  $\text{Al-1Cu-0.5Fe}$  における水素侵入挙動調査では、いずれの合金でも  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相からの水素の侵入が認められた。また  $\text{Al-10Cu-5Fe}$  の水素侵入量は  $\text{Al-1Cu-0.5Fe}$  の侵入量に比べてかなり増加していたが、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相単位面積当たりの侵入量はいずれの合金でも同程度であったことから、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相の体積率が増加することで水素侵入量も増加すると考えられた。
- 2)  $\text{Al-10Cu-5Fe}$  の断面における侵入挙動調査では、チャージ面から深さ約  $20\mu\text{m}$  までの水素の侵入が認められた。これは第二相/母相の界面で水素が高速拡散し、より材料内部にまで侵入したと考えられた。
- 3) 水素放出挙動調査では、いずれの合金でも第二相/母相の界面で放出が認められた。これは、水素が第二相/母相の界面を拡散経路とし、材料表面に達するとそこから放出されると考えられた。

### 3.4 MgZn<sub>2</sub> 相の水素侵入・放出挙動への影響

#### 3.4.1 試料

Zn と Mg の原子比が一定(2 : 1)となるように、組成を決定した合金(Al-32Zn-6Mg, Al-11Zn-2Mg, 組成は mass%)および 7075 合金の組成範囲に入るように Zn, Mg の組成を決定した合金 (Al-6Zn-3Mg) を電気炉にて溶解し、六塩化エタンを用いた脱ガス処理を施した後、金型に鑄造し厚さ 20mm×幅 27mm×長さ 200mm の試料を作製した。この試料を 440℃で 1d の均質化处理, 厚さ方向に片側 3mm ずつの面削, 1.1mm 厚までの熱間圧延を行った後, 410℃で 1h の焼鈍を施した。Al-11Zn-2Mg, Al-6Zn-3Mg には MgZn<sub>2</sub> 相の体積率を変える目的で, 460℃で 1h5min の溶体化処理を施した後に, 時効処理として Al-11Zn-2Mg は 110℃で 7h, その後 170℃で 24h 保持し, Al-6Zn-3Mg は室温で 24h, その後 120℃で 24h 保持した。これらの熱処理を施した板材から試片として 12mm×12mm に切り出し, 両面を#1500 まで湿式研磨, そして片面のみアルミナ・ダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨により鏡面に仕上げた。以上の処理が行われた試片の鏡面部を SEM にて観察し得られた組織写真を Fig.3.11 に示す。また黒色部・白色部分に対して EDX 分析を行った結果を Fig.3.12 に示す。

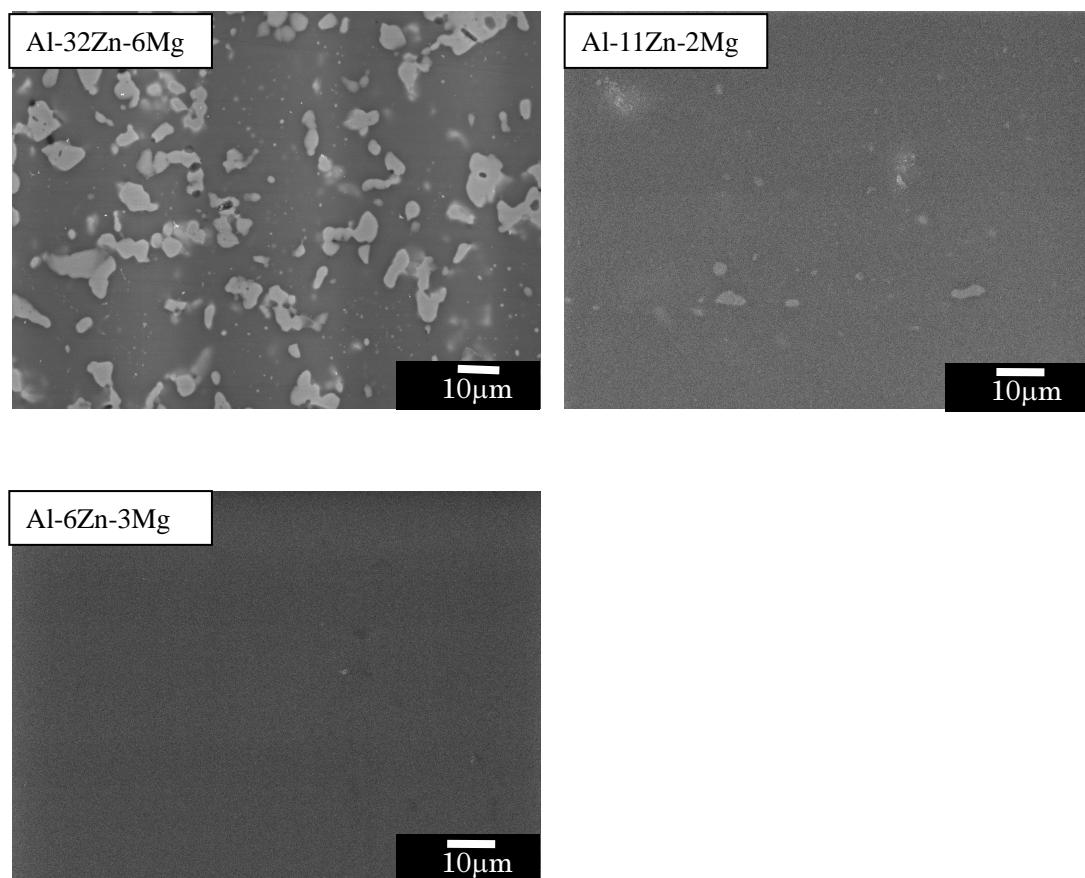


Fig.3.11 各試料の鏡面部における表面組織の SEM 写真

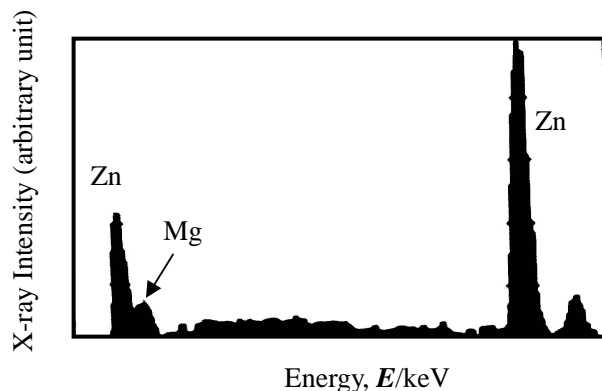


Fig. 3.12 Fig3.11 における白色粒子の EDX 分析スペクトル

### 3.4.2 水素侵入挙動調査における実験条件

3 種の合金から得られた試片にトリチウムガスによりトリチウムをチャージした。チャージは、装置中の試料ホルダーに試片を入れた後に真空排気処理を施し、その後トリチウムガス( $T/(D+T)=0.155$ )をホルダー内圧力が 1333Pa になるよう送り込み、その雰囲気下にて室温で 3h 保持した。Al-32Zn-6Mg についてはトリチウムの侵入深さを調べるために、チャージ後試片を 2 つに切断し、一方の試片の切断面を上述と同様の手法で鏡面に仕上げた。

以上により得られた試片に対して、Al-32Zn-6Mg は表面および断面に、Al-11Zn-2Mg および Al-6Zn-3Mg は表面に定着液による  $MgZn_2$  相の溶出を防ぐために、Fig.3.13 に示すように酢酸イソフラミ溶液とジエチルエーテルを 1:2 で混合した溶液を水面に 7 滴滴下し、その後容器の底部から排水することで試料表面にコロジオン膜を被膜した。コロジオン膜を被膜した試片を乾燥させた後に、暗室にて写真用乳剤をワイヤーループ法により塗布した。その後、液体窒素中で 28d 露光した後に、フジスーパープロドールを用いた 3min45s の現像およびスーパーフジフィックスを用いた 6min の定着処理を施し、乾燥後 EDXS 付属の SEM にて乳剤被膜面を観察した。

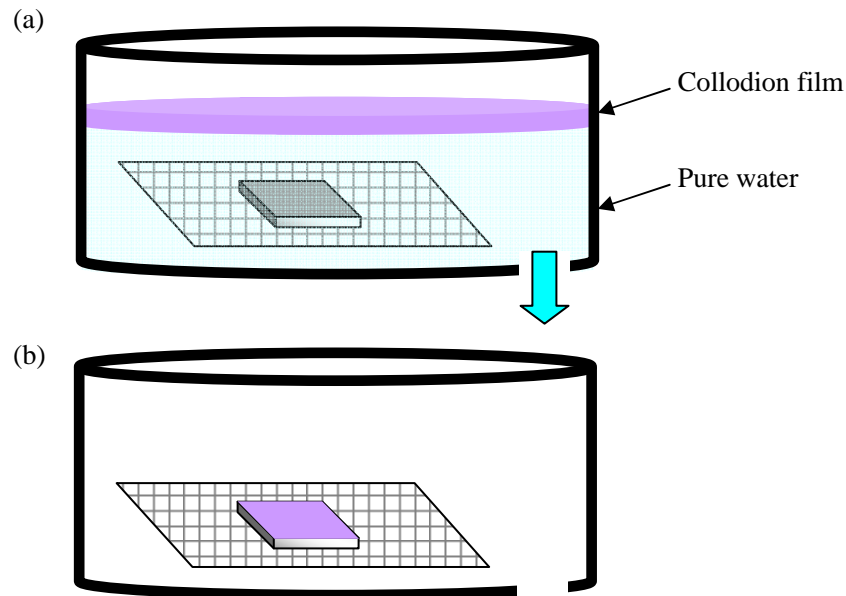


Fig.3.13 コロジオン膜の被膜の手順。(a) コロジオン膜を蒸留水上に生成および排水, (b) コロジオン膜の被膜

### 3.4.3 水素放出挙動調査における実験条件

放出挙動調査については Al-32Zn-6Mg のみを用いて調査を行った。これについても、前述と同様の理由で試片表面にコロジオン膜を被膜した後に、乳剤を塗布し、3.3 節における放出挙動調査と同様の条件で処理を行った。処理後試片を乾燥させ、EDXS 付属の SEM を用いて観察した。

### 3.4.4 実験結果および考察

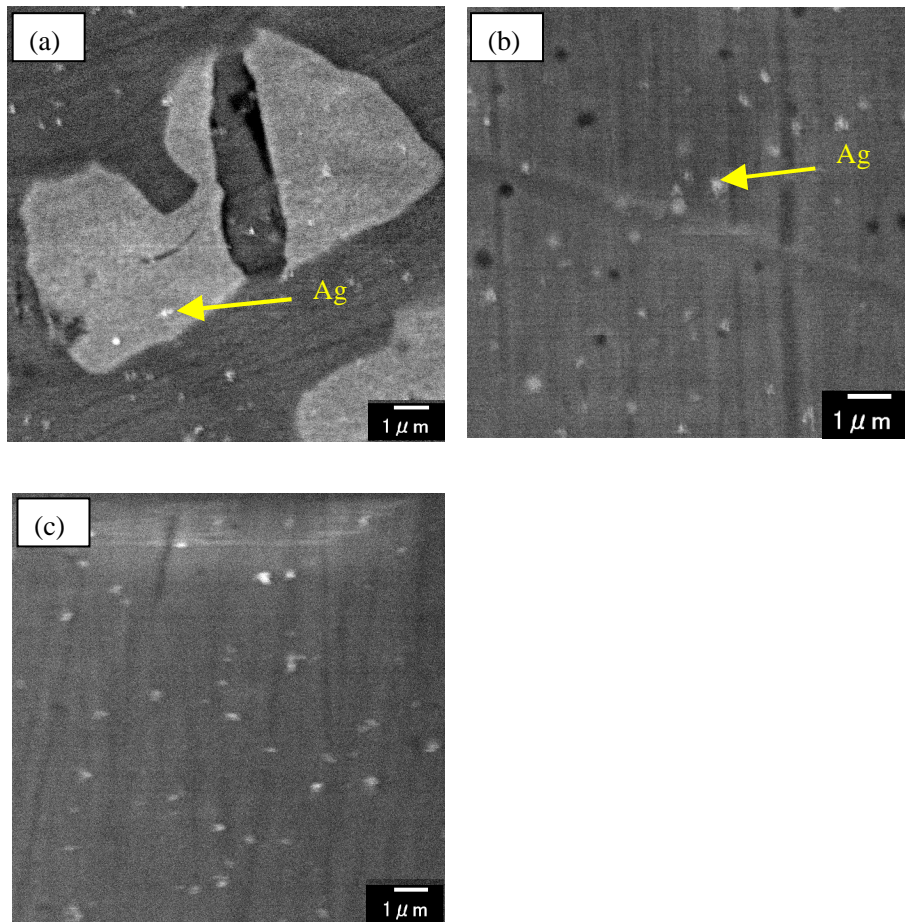
まず侵入挙動調査について報告する。各試片の表面における TARG/SEM 像を Fig.3.14 に示す。Al-32Zn-6Mg, Al-11Zn-2Mg では銀粒子が検出されたが、Al-6Zn-3Mg では検出することができなかった。また検出された銀粒子はすべて  $\text{MgZn}_2$  相上であった。このことから  $\text{MgZn}_2$  相は水素の侵入サイトとなるが、そのサイズが小さいものからは水素は侵入しないと考えられた。本実験により銀粒子が認められた  $\text{MgZn}_2$  相の最小サイズは  $3.6\mu\text{m}$  であったことから、それ以下のサイズの  $\text{MgZn}_2$  相では水素が侵入するのは困難であると考えられる。7000 系合金では熱処理により  $\text{MgZn}_2$  相が析出することは周知のことである<sup>3)</sup>。そのサイズは粗大なもので  $1\mu\text{m}$  程度と小さく、本実験の結果からは、これらの析出  $\text{MgZn}_2$  相からは水素は侵入しないものと考えられた。Al-32Zn-6Mg と Al-11Zn-2Mg の侵入量を算出した結果を Fig.3.15 に示す。それぞれの合金での侵入量に差はほとんど現れなかった。これより水素

の侵入量は  $\text{MgZn}_2$  相の体積率にほとんど影響は受けないと考えられる。その要因は、これまでに述べてきたように組織上の酸化皮膜が影響しているものと考えられる。

トリチウムの侵入深さについては、Al-32Zn-6Mg の断面を観察した **Fig.3.16** からわかるように、材料内部にトリチウムは存在しなかった。表面では銀粒子が検出されていることから、トリチウムは  $\text{MgZn}_2$  相の最表面にしか侵入しない、または酸化皮膜中に留まっていると考えられる。酸化皮膜については 3.5 節で考察する。

以上のことから  $\text{MgZn}_2$  相は水素の侵入サイトとなるが、その効果は小さいと思われた。

放出挙動調査における Al-32Zn-6Mg の HMPT/SEM 像を **Fig.3.17** に示す。Al-Cu-Fe 合金と同条件で行ったが、水素の放出は見られなかった。このことから  $\text{MgZn}_2$  相の酸化皮膜による侵入・放出への効果が小さいこと、内部の組織が水素の拡散を妨げていることが考えられた。内部組織の影響については後述するが、TARG の結果からもわかるように  $\text{MgZn}_2$  相の酸化皮膜は透過能が低いと考えられ、そのために水素の侵入量は少なくなった、また放出面に水素が達しても容易に放出されないと考えられた。



**Fig.3.14 各合金における表面の TARG/SEM 像。(a) Al-32Zn-6Mg, (b) Al-11Zn-2Mg, (c) Al-6Zn-3Mg**



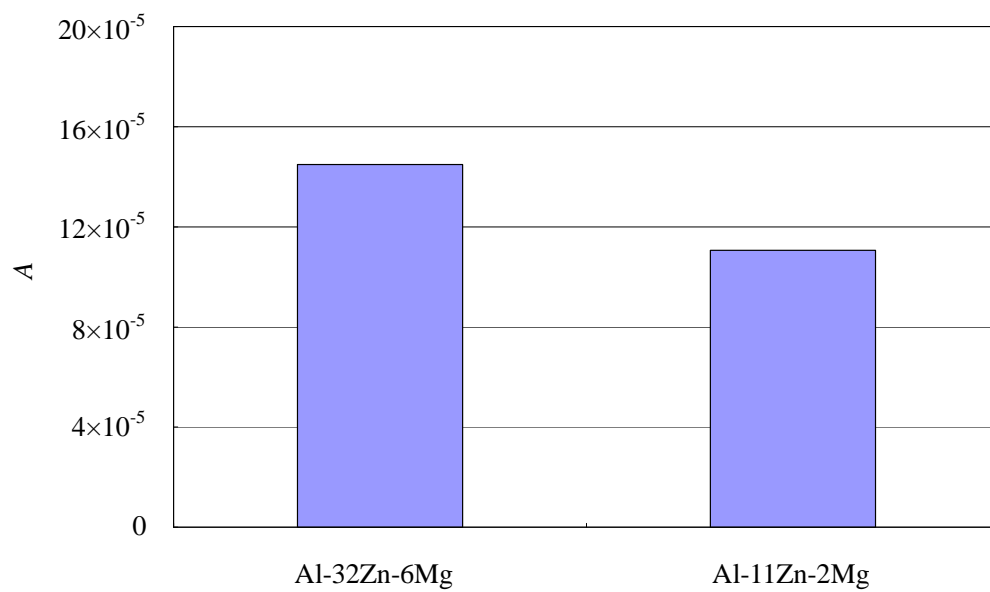


Fig.3.15 Al-32Zn-6Mg および Al-11Zn-2Mg 観察面積単位面積当たりの銀粒子面積(A)

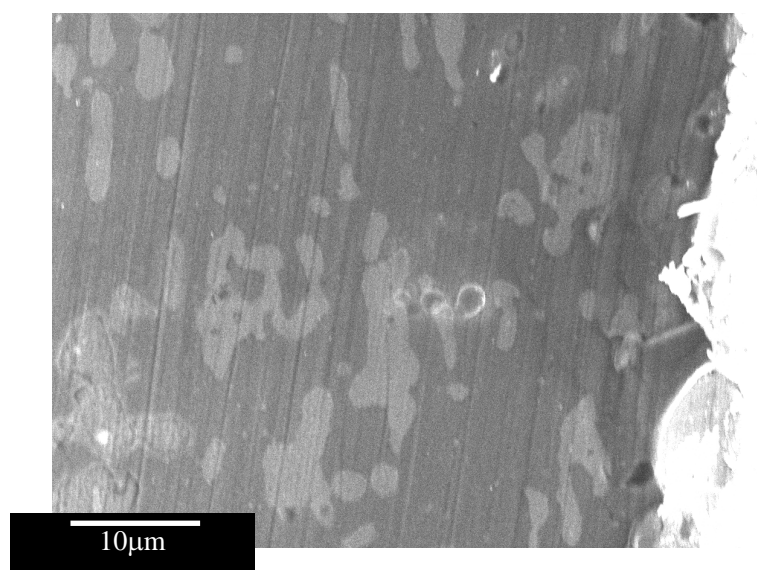
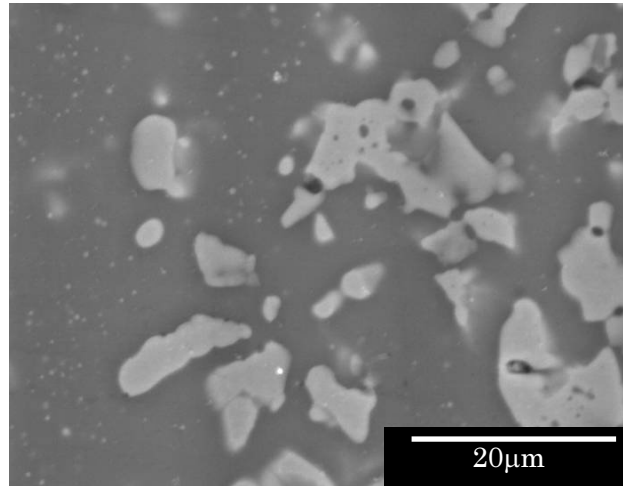


Fig.3.16 Al-32Zn-6Mg における断面の TARG/SEM 像



**Fig.3.17** Al-32Zn-6Mg の HMPT/SEM 像

### 3.4.5 結言

MgZn<sub>2</sub> 相のみを有する Al-Zn-Mg 合金 (Al-32Zn-6Mg, Al-11Zn-2Mg, Al-6Zn-3Mg) における水素侵入・放出挙動をトリチウムオートラジオグラフィおよび水素透過処理・水素マイクロプリント法により調査し、以下の結果を得た。

- 1) Al-32Zn-6Mg および Al-11Zn-2Mg では MgZn<sub>2</sub> 相からの水素の侵入が認められたが、Al-6Zn-3Mg では侵入が認められなかった。また水素の侵入が認められた MgZn<sub>2</sub> 相の最小サイズは 3.6μm であった。また、Al-32Zn-6Mg および Al-11Zn-2Mg の水素の侵入量は微量であり、いずれもほぼ同程度であったことから、MgZn<sub>2</sub> 相の水素侵入への効果は小さく、第二相の体積率にほとんど影響を受けないと考えられた。
- 2) Al-32Zn-6Mg の断面においては水素の侵入は認められなかった。このことから水素は試料の最表面にまでしか侵入していないものと考えられた。
- 3) 放出挙動調査では、いずれの合金でも水素の放出が認められなかった。これは材料中に侵入する水素量が少なかったこと、放出面に達しても透過能が低い酸化皮膜により水素が容易に放出できないことが影響していると考えられた。

### 3.5 Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe 相および MgZn<sub>2</sub> 相が水素の挙動に及ぼす影響の比較

#### 3.5.1 水素侵入挙動に及ぼす酸化皮膜の影響

水素侵入挙動調査により、水素の侵入サイトとなったのは Al-Cu-Fe 合金、Al-Zn-Mg 合金とも晶出第二相である Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe 相および MgZn<sub>2</sub> 相であった。この要因として材料の表面物性、つまり酸化皮膜が大きく関与していると推察された。そこで、それぞれの組織上の酸化皮膜を耐食性の観点から比較・検討する。試料は前節までに作製した晶出第二相の体積率が高い Al-10Cu-5Fe 合金と Al-32Zn-6Mg 合金、また母相における酸化皮膜との比較のために純度 99.99% のアルミニウム (4N) を用いた。これらの試料を 10mm×10mm×1mm に切り出し、#1500 までの湿式研磨、アルミナ・ダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨により鏡面に仕上げた後、アセトン洗浄を施したものを試片として用いた。これらの試片を、それぞれ蒸留水に 6days 保持し、その後の表面状態を目視、SEM により観察した。まず、各試片を目視により得られた結果を Fig.3.18 に示す。Fig.3.18 から 4N、Al-32Zn-6Mg 合金の表面では金属光沢を保っており、腐食生成物は生成されていないように思われた。一方で Al-10Cu-5Fe 合金では表面全体が腐食生成物に覆われており、金属光沢は失われていた。次に、SEM により詳細に表面状態を観察した例を Fig.3.19 に示す。光沢を保っていた 4N では腐食生成物は見られなかったが、Al-32Zn-6Mg 合金では第二相上に腐食生成物が見られた。また Al-10Cu-5Fe 合金では腐食生成物が多量に生じており、その発生源がわからなかったため、試片を切断し断面から観察した。Fig.3.20 の断面観察結果から、第二相上に腐食生成物（白色部分）が生じていることがわかった。晶出第二相の表面露呈は酸化皮膜の不連続部や不健全部を生じるといわれている<sup>18)</sup>。また Fe や Si などの不純物元素を含むアルミニウム合金では、FeAl<sub>3</sub>、αAlMnSi、Si 化合物が生じ、これらの晶出第二相は酸化皮膜を有さないか、極薄いといわれている<sup>19)</sup>。このことから Fe を含む Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe 相でも同様に酸化皮膜をもたない、または極薄く不健全な酸化皮膜であり、腐食が進行したと考えられた。また SEM 観察により腐食生成物が見られた MgZn<sub>2</sub> 相の酸化皮膜も不連続部または不健全であると考えられたが、その度合いは Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe 相に比べて健全であると考えられた。一方で、古くから金属の酸化皮膜は、緻密で金属光沢を保つバリアー皮膜と多孔質で金属光沢を失う水和酸化皮膜が存在し、耐食性はバリアー皮膜に比べて水和酸化皮膜が劣ることが知られている<sup>20,21)</sup>。第 2 章でも述べたが、水和酸化皮膜はバリアー膜に比べ透過能力が高いことがわかっており、水和酸化皮膜およびバリアー皮膜を TEM により観察された Fig.3.21 では、水和酸化皮膜が不健全な酸化皮膜であることがわかる<sup>22)</sup>。これらのことから、第二相上の酸化皮膜は母相上の酸化皮膜に比べて多孔質で不健全な酸化皮膜であり、水素を通しやすいために侵入サイトになると考えられた。また耐食性がより劣る Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe 相の酸化皮膜のほうが MgZn<sub>2</sub> 相の酸化皮膜より透過能が高く、そのために水素侵入量は Al-Zn-Mg 合金に比べ Al-Cu-Fe 合金が多くなったと考えられる。

一方断面方向の TARG の結果では、Al-Cu-Fe 合金は材料内部にまで水素が侵入していたのに対し、Al-Zn-Mg 合金では圧力が高い雰囲気ではチャージされたにもかかわらず、材料内

部に水素の存在は認められなかった。このことから  $\text{MgZn}_2$  相の酸化皮膜の透過能が低いことがわかる。 $\text{Al-Zn}$  合金では材料表面の  $\text{Zn}$  濃度を高めることで、表面部の自然電位が卑になり耐食性が向上する<sup>23)</sup>。卑な金属は酸化反応が加速し、耐食性の高い酸化皮膜を持つ。 $\text{Mg}$  も同様に卑な金属であるために、耐食性の高い酸化皮膜を有することが知られている<sup>24)</sup>。よってこれらの元素からなる  $\text{MgZn}_2$  相は卑な化合物であり、酸化反応を起こして、比較的透過能が低い緻密な酸化皮膜を有するのではないかと考えられた。一方、腐食調査および第2章の侵入挙動調査で  $4\text{N}$  は他の合金に比べて耐食性が高く、水素の侵入も見られなかったことから、 $\text{MgZn}_2$  相の酸化皮膜は母相の酸化皮膜よりは水素の透過能が高いと考えられる。

以上のことから、それぞれ組織の酸化皮膜の透過能は  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相  $>$   $\text{MgZn}_2$  相  $>$  母相となり、透過能が高い不健全な酸化皮膜を有する金属間化合物が材料表面に露出すると、水素はそれらの酸化皮膜を通り、材料へ侵入すると考えられた。また、水素放出にも酸化皮膜は影響し、透過能が低い酸化皮膜を有する合金では、材料中に水素が侵入するとその水素は容易に放出されず、材料内部に留まると考えられる。

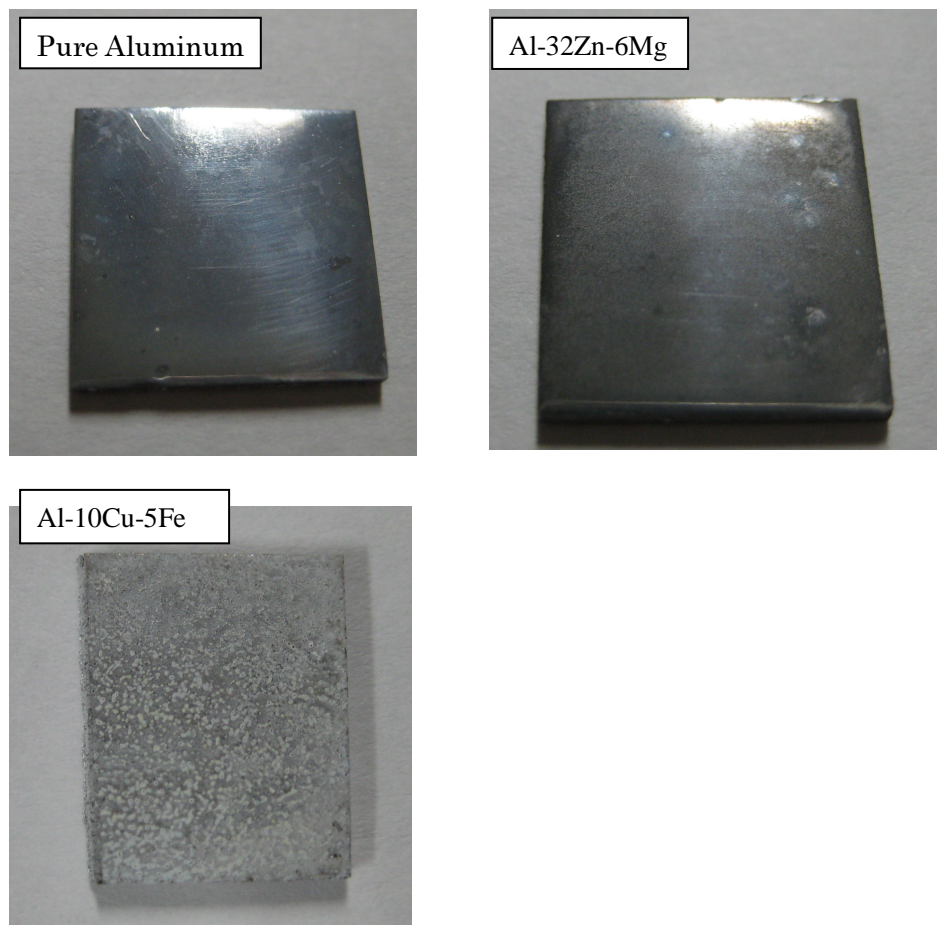


Fig.3.18 純アルミニウム, Al-32Zn-6Mg および Al-10Cu-5Fe の蒸留水浸漬後の目視による観察結果

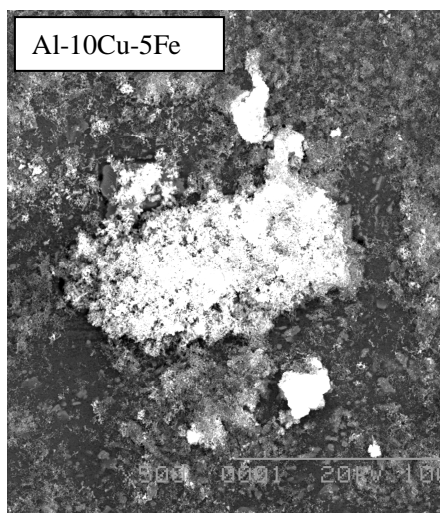
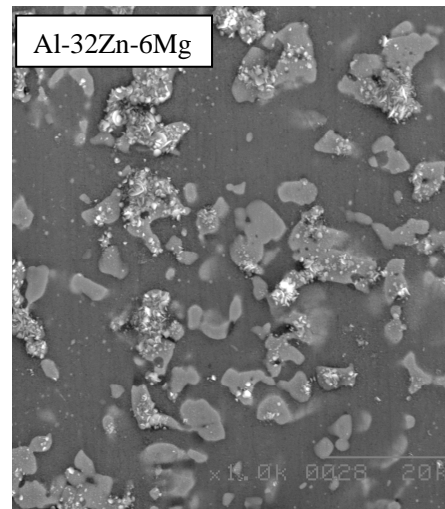
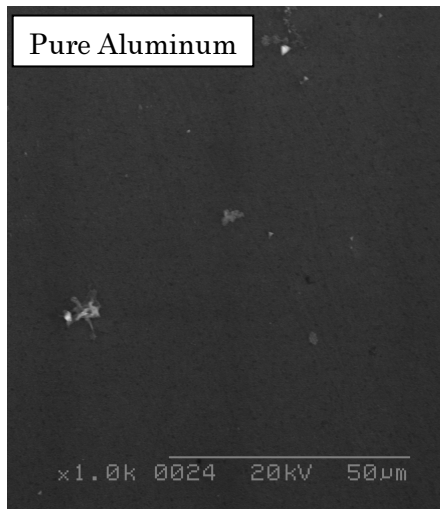


Fig.3.19 純アルミニウム, Al-32Zn-6Mg, Al-10Cu-5Fe の蒸留水浸漬後の SEM 観察例

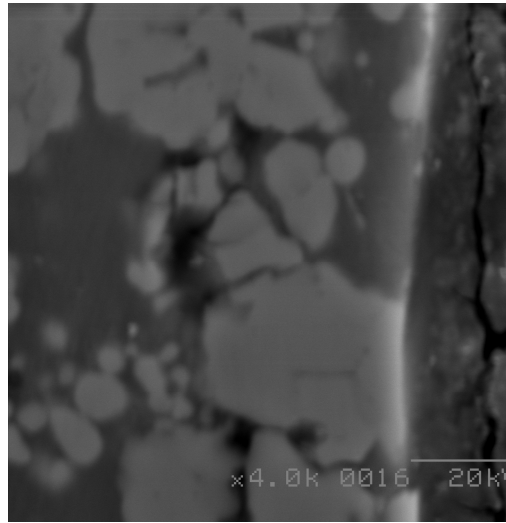


Fig.3.20 Al-10Cu-5Fe の蒸留水浸漬後の断面における SEM 観察例

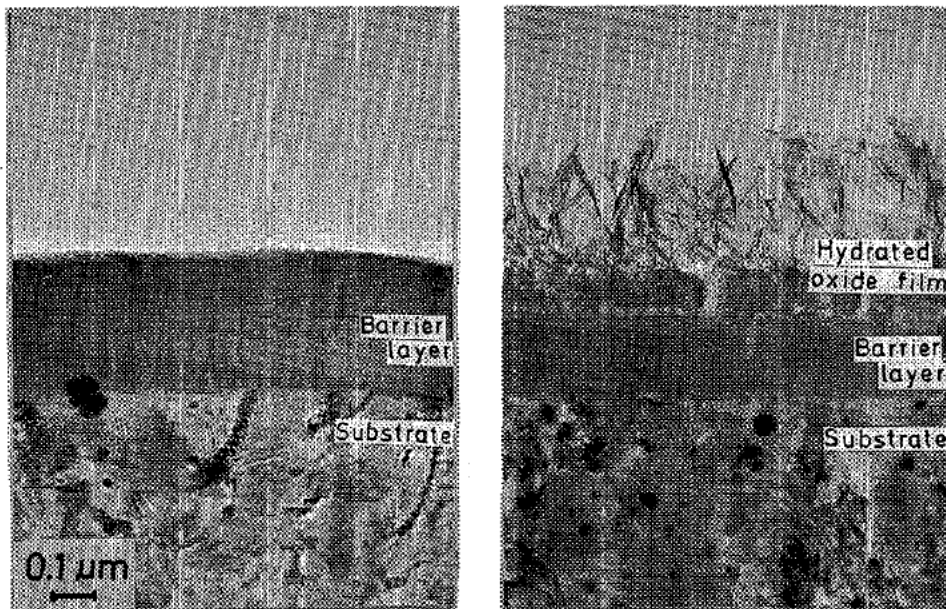


Fig.3.21 バリヤー皮膜および水和酸化皮膜の TEM 観察例<sup>22)</sup>



### 3.5.2 水素放出挙動における晶出第二相の影響

水素放出調査では、Al-Cu-Fe 合金では水素の放出が見られたが、Al-Zn-Mg 合金では見られなかった。ここで、本実験条件における水素放出量を(3.1)式から算出すると、 $3.89 \times 10^{-12} \text{mol}$  となる。Cu, Fe の添加量が最も少ない Al-1Cu-0.5Fe 合金における水素放出量を HMPT 観察結果から算出すると  $1.7 \times 10^{-11} \text{mol}$  であり、計算値よりも多くなっていることがわかる。このように Al-Cu-Fe 合金では計算値より放出量が多くなったこと、Al-Zn-Mg 合金では水素が放出されなかったことの要因として、酸化皮膜の透過能の差、材料内部の組織の影響が考えられた。水素の侵入については 3.5.1 節で考察したように、酸化皮膜の影響で、Al-Cu-Fe 合金に比べ Al-Zn-Mg 合金は少なくなったと考えられる。しかし、TARG ではチャージ圧力が低く、水素透過処理のチャージ圧力はその 100 倍以上であるために、材料内部の組織の拡散への影響も考察する必要があるだろう。拡散への影響としては晶出第二相の体積率は同じであるために、その他の組織が関与していると考えられる。拡散に影響している組織としては結晶粒径、金属間化合物が考えられる。結晶粒径はどちらの合金も同程度であったため、それぞれの金属間化合物の影響について検討する。まず室温時効による析出現象の影響について考察する。Al-Cu-Fe 合金についてであるが、西村<sup>25)</sup>は Fe が Al-4%Cu 合金の析出に与える影響を調査し、Fe を含まない Al-Cu 合金では時効により硬化するが、Fe が含まれることで硬化が起こらなくなると報告している。また Fe の Al への固溶限は 0.052wt% (0.025at%)<sup>26)</sup>と少なく、固溶できない Fe は Al-Cu-Fe の 3 元化合物が生じ、この化合物中に Cu が含まれることで Al 中の Cu の固溶量は減少し、時効による  $\text{CuAl}_2$  の析出が抑制されることがわかっている。本試料においても 10wt%と多量の Fe が含まれ、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相の体積率は 25%にもなっており、Al 中への Cu の固溶量は少なく、室温に保持しても析出相は生じないと思われた。そのため、材料中の水素の拡散を妨げる因子はほとんどなく、水素は容易に拡散できると考えられた。次に Al-Zn-Mg 合金では、室温で長時間保持することで強度が上がる（自然時効）ことが知られている<sup>27)</sup>。自然時効により生じるのは GP ゾーンであり<sup>1)</sup>、これは規則構造を有しており、水素のトラップサイトにはなりえない。本試料についても、GP ゾーンは生じていると思われるが、これらが水素の拡散の妨げになっているとは考えづらい。次に組織観察でも見られた粗大な第二相について考察する。金属間化合物はそのサイズが粗大化することで化合物/母相界面における状態が変化し、非整合になる。非整合な界面の拡散ではランダム粒界と同じ構造となり、粒界は高速拡散経路となる<sup>28)</sup>ことから、第二相/母相の界面も高速拡散経路となる。本試料においても試料内部にまで粗大な第二相は観察されており、これらの第二相と母相の界面は高速拡散経路になると考えられ、水素の拡散を助長すると考えられる。3.3 節で Al-10Cu-5Fe 合金の材料内部にまでトリチウムが侵入していたのは、この異相界面拡散が影響していると考えられる。 $\text{MgZn}_2$  相も非整合界面を有していると思われ、その界面では水素が高速拡散しているのが自然である。以上のことから、材料組織の拡散への影響としては、粗大な第二相の界面での異相界面拡散により水素の拡散が助長されるものと考えられるが、Al-10Cu-5Fe 合金と

Al-32Zn-6Mg 合金の粗大な第二相の体積率は同程度であったことから、それぞれの合金中の拡散はほぼ同じであったと考えられる。

それぞれの組織の酸化皮膜については 3.5.1 節で考察したとおり、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相の酸化皮膜は  $\text{MgZn}_2$  相の酸化皮膜に比べて透過能が高いと考えられる。これにより材料中への水素の侵入量に差が生じたことは明らかである。また、酸化皮膜の透過能は放出に関しても大きく影響していると考えられる。つまり  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相では水素が透過しやすく放出面に達した水素は放出されるが、 $\text{MgZn}_2$  相では透過能が低いために水素が放出面に達しても容易に放出されないと考えられた。

これらのことから、Al-Cu-Fe 合金と Al-Zn-Mg 合金のいずれの合金でも材料組織の水素の拡散への影響は同じと考えられ、放出量の差には酸化皮膜により生じる侵入量の差、放出の容易さ、つまり酸化皮膜の透過能の差が影響しているものと考えられた。

### 3.6 総括

7000 系合金中に存在する金属間化合物の中でも、粒子サイズの大きい晶出第二相である  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相および  $\text{MgZn}_2$  相が水素の挙動に及ぼす影響を調査し、以下の結果が得られた。

- 1) 侵入挙動調査では、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相、 $\text{MgZn}_2$  相ともに水素の侵入サイトとなることがわかった。しかし、その侵入への効果は  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相が  $\text{MgZn}_2$  相に比べて大きいことがわかった。これは、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相の酸化皮膜が  $\text{MgZn}_2$  相の酸化皮膜に比べて、透過能が高い不健全で透過能が高い酸化皮膜を有しているためと考えられた。また水素の侵入が見られなかった母相では、透過能が低い緻密な酸化皮膜を有していると考えられた。
- 2) 放出挙動調査では、 $\text{Al-Cu-Fe}$  合金では第二相/母相界面からの水素の放出が認められたが、 $\text{Al-Zn-Mg}$  合金では放出が認められなかった。その要因として、内部組織の拡散への影響、酸化皮膜の影響が考えられたが、内部組織の拡散への影響はいずれの合金でも差はないものと考えられた。そのために酸化皮膜の透過能が高い  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相では水素侵入・放出が容易に行われるが、 $\text{MgZn}_2$  相では透過能が低く水素の侵入・放出がされづらいことが要因と考えられた。

## 参考文献

- 1) 伊藤吾朗, 泉孝裕, 遠山拓史: 軽金属, **58** (2008), 15-21.
- 2) 山田浩之, 堀川敬太郎, 松本武史, 小林秀敏, 小笠原永久: 軽金属, **61** (2011), 297-302.
- 3) 伊藤吾朗, 江藤武比古, 宮木美光, 菅野幹宏: 軽金属, **38** (1988), 818-839.
- 4) 小島陽, 高橋恒夫: 軽金属, **25** (1975), 59-63.
- 5) 兼松秀行, 興戸正純, 沖猛雄: 軽金属, **36** (1986), 255-261.
- 6) 村上陽太郎: 軽金属, **31** (1981), 748-757.
- 7) 馬場義雄: 軽金属, **24** (1974), 227-238.
- 8) 大西忠一, 茨木良昭: 軽金属, **40** (1990), 82-87.
- 9) 大西忠一, 塩田秀昭: 軽金属, **36** (1986), 647-656.
- 10) C. E. Ransley and H. Neuheld: J. Inst. Metals, **74** (1948), 599.
- 11) W. Eichenauer, H. Hattenbach and A. Pebler: Z. Metallkde., **52** (1961), 682.
- 12) G. A. Young Jr. and J. R. Scully: Acta mater., **46** (1998), 6337-6349.
- 13) H. Saitoh, Y. Iijima and H. Tanaka: Acta metall. Mater., **42** (1994), 2493-2498.
- 14) 市村稔, 今林守, 早川政広: 日本金属学会誌, **43** (1979), 876-883.
- 15) 佐藤健二, 荻野谷生郎, 玉崎洋一: 総合鋳物, **52** (1980), 548-552.
- 16) R. Gronsky and P. Furrer: Metall. Trans. A, **12A** (1981), 121-127.
- 17) G. A. Chadwick: Metallography of phase transformations, Butterworths, London, (1972), 183-222.
- 18) 世利修美: 真空, **44** (2001), 890-896.
- 19) ASM: “Aluminium: Properties & Physical Metallurgy”, (1984) .
- 20) 社団法人腐食防食協会: 材料環境学入門, 丸善株式会社, (1993), 284
- 21) 久松敬弘: 日本船舶機関学会誌, **12** (1977), 252-257.
- 22) 内山利光, 礪山永三, 竹中博一, 加藤豊: 軽金属, **35** (1985), 29-33.
- 23) 兒島洋一: Furukawa-Sky Review, **2** (2006), 62-69.
- 24) 小野幸子: 表面技術, **53** (2002), 166-171.
- 25) 西村秀雄: 日本金属学会誌, **11** (1938), 420-424.
- 26) 金子純一, 村上雄, 古城紀雄: 軽金属, **39** (1989), 147-166.
- 27) 森永卓一, 高橋恒夫, 山下順一郎, 横田紘一: 軽金属, **15** (1965), 5-9.
- 28) 藤川辰一郎: 軽金属, **46** (1996), 254-265.

## 第4章 調質が異なる Al-Zn-Mg-Cu 合金への水素侵入挙動に及ぼす応力の影響

### 4.1 緒言

前章までは無応力下における比較的粒子サイズの大きな第二相が水素の挙動に及ぼす影響について調査・検討を行ってきた。その一方で、このような晶出物サイズの第二相を持たない Al-Zn-Mg 合金でも水素脆化が起こることが知られており<sup>1)</sup>、Al-Zn-Mg-Cu 合金における水素脆化調査<sup>2)</sup>によると、亜時効材やピーク時効材での水素脆化感受性指数は高い値を示し、破面には粒界割れによる脆性破壊が見られるが、過時効材では脆化指数がマイナス値を示し、破面は延性的な粒内ディンプル破壊の様相と呈していることが報告されている。一般に Mg/Zn の組成比が 1 よりも低い Al-Zn-Mg 合金では、溶体化処理後の時効処理により次の相分解過程が進行することが知られている<sup>3)</sup>。

過飽和固溶体→GP ゾーン→ $\eta'$ 準安定相→ $\eta$ 安定相

Al-Zn-Mg-Cu 合金では Cu の添加により  $\text{CuMgAl}_2$  相 (S 相) または  $\text{CuAl}_2$  相 ( $\theta$  相) が生じ、実用的な時効温度 (165℃以下) では $\eta'$ 相および $\eta$ 相が検出されている<sup>4)</sup>。過時効処理が施された合金中では、粒内・粒界ともに比較的粗大な $\eta$ 安定相が粗に分布している。一方で、ピーク時効処理では、粒内は GP ゾーンなどのより微細な析出物、粒界では $\eta$ 安定相が密に分布することが知られている<sup>5)</sup>。このことから粒内・粒界の $\eta$ 相 ( $\text{MgZn}_2$  相) のサイズや分布密度が水素脆化に深く関与していると考えられており、各調質が施された合金における水素の挙動を知ることは水素脆化機構解明に重要なことと思われる。また一方で、水素脆化は応力が負荷された状況で起こることが知られている<sup>6)</sup>ことから、応力負荷時における水素の挙動も知る必要がある。

これらのことから本章では、応力負荷時に金属間化合物が水素の侵入挙動に与える影響を調査するために、異なる調質 (ピーク時効および過時効) が施された Al-Zn-Mg-Cu 合金に、三点曲げで応力が負荷された状態での水素侵入挙動を TARG により調査し、無応力下での挙動と比較・検討する。

### 4.2 試料および実験方法

試料は、株式会社神戸製鋼所に提供していただいた Al-Zn-Mg-Cu 合金を用いた。Al-Zn-Mg-Cu 合金の Zn, Mg, Cu の添加量は Table 4.1 に示すように 7075 の組成範囲に入るよう決定された DC 鋳塊を 450℃で 8h の均質化処理、熱間圧延、冷間圧延により 1mm 厚となった板材を受け入れ材とした。この試料を 480℃で 5min の溶体化処理を施した後に、ピーク時効材 (PA 材) は 120℃で 24h、過時効材 (OA 材) は 120℃で 4h の後に、180℃で 10h の人工時効を施した。

これらの熱処理を施した板材から 21mm×10mm と 19mm×10mm の試片を、各 1 枚切り出し両面を #2000 までの湿式研磨、そして片面のみアルミナ、ダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨により鏡面に仕上げた。一方の試片を Fig.4.1 に示す三点曲げジグに設置し、0.2%耐力 (ピーク時効 : 471N/mm<sup>2</sup>, 過時効 : 371N/mm<sup>2</sup>) と同等の応力を試片中央部に負荷し

た。応力負荷に当たっては（4.1）式を用いてたわみ量を算出した。

$$\sigma = \frac{6Ety}{H^2} \quad (4.1)$$

$\sigma$ : 最大引張応力

$E$ : 弾性率

$t$ : 試験片厚さ

$y$ : 最大たわみ量

$H$ : 支点間距離

その後 **Fig.4.2** に示すように応力負荷材の鏡面部にトリチウム濃度 31.9MBq/mL のトリチウム水を 0.02mL 滴下し、もう一方の試片をかぶせ、その状態で密封した容器の中に室温で 17h 保持することで、試料の鏡面部からトリチウムをチャージした。材料内部におけるトリチウム分布を知るために断面方向の TARG を行うために、チャージ後試片をジグから取り外し、LT-ST 面が現れるように半分に切断した。応力負荷材については応力負荷部分を通るように切断した。切断した一方の試片は切断面を上記と同様の手法で鏡面に仕上げた。

以上により得られた試片の鏡面部（チャージ面および断面）に暗室にて写真用乳剤をワイヤーループ法により塗布した。乳剤が塗布された試片は、液体窒素中で 14d 露光後、フジスーパープロドールを用いた 3min45s の現像、富士酢酸（50%）を用いた 10s の現像停止およびスーパーフジフィックスを用いた 6min の定着処理を施し、SEM にて観察した。観察に当たっては、試料面に見られる粒子が銀粒子であるかどうかを、付属の EDXS で確認した。

**Table 4.1** 合金組成 (mass %)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr
0.005	0.005	1.391	0.000	2.425	5.693	0.008	0.018	0.000

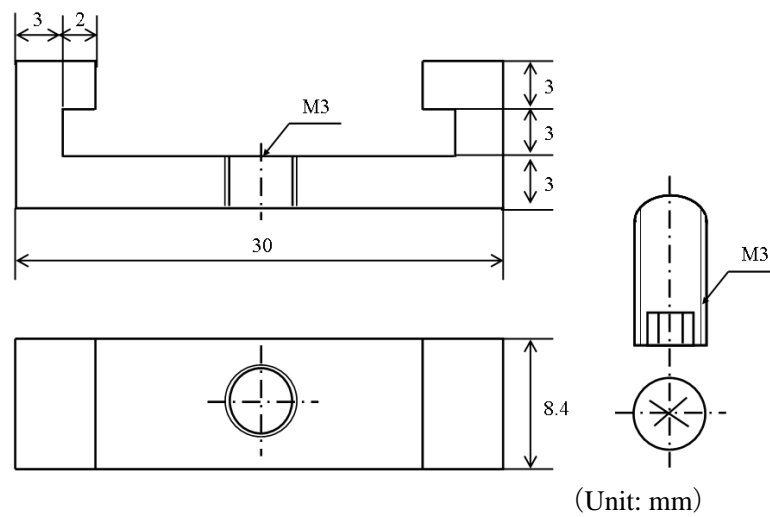


Fig.4.1 三点曲げジグ

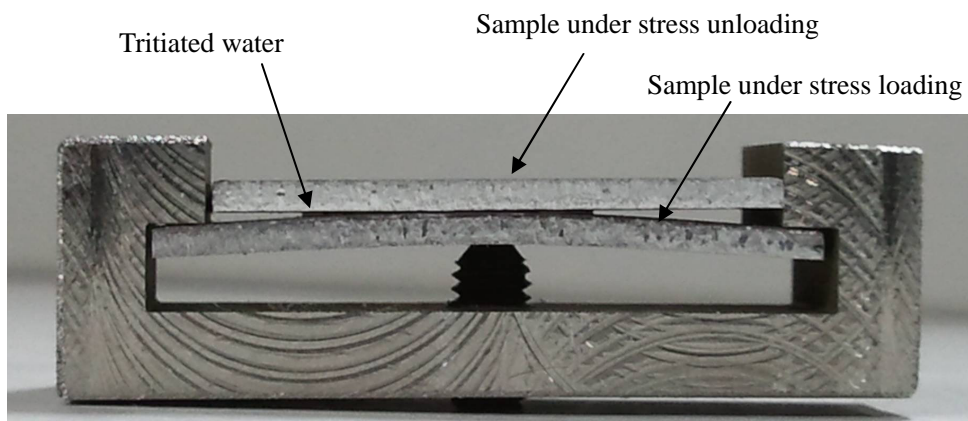


Fig.4.2 トリチウム水チャージの模式図

### 4.3 実験結果および考察

チャージ面における PA 材, OA 材の無負荷および応力負荷の TARG/SEM 像を **Fig.4.3**, **Fig.4.4** に示す。この結果から, いずれの調質においても応力の有無によらず, S 相において白色粒子が認められ, この白色粒子は EDXS 分析の結果 (**Fig.4.5**), 銀粒子であることがわかった。また銀粒子量は応力負荷材の方が無負荷材に比べて多くなっていた。OA の無負荷材に見られる白色粒子の多くは EDXS 分析で Ag のピークが見られず, 研磨時のダイヤモンドペーストの砥粒であると考えられた。いずれ条件においてもトリチウムが S 相からのみ侵入していたのは, 第 3 章で考察したように, 粒子サイズの大きな金属間化合物 (S 相) 上の酸化皮膜は母相の酸化皮膜に比べて透過能が高い酸化皮膜を有していたためと考えられた。また調質により粒内および粒界に析出相が生じるが, 粒内・粒界からのトリチウムの侵入が認められなかったことから, 析出相は水素の侵入に影響を及ぼさないと考えられた。兼松<sup>7)</sup>は, 腐食形態の観察と界面インピーダンス挙動の測定により, 調質が異なる Al-Zn-Mg 合金の酸化皮膜の構造を考察しており, 粒界では一種の欠陥であるため活性であり, 電解により表面に発生した酸素と強く反応し, 粒内よりも緻密な酸化皮膜を形成する。また粒内の皮膜も時効によりアルミニウム濃度が高くなるため緻密な皮膜を形成すると報告している。このことから, PA 材および OA 材における酸化皮膜は粒内・粒界ともに透過能の低い緻密な酸化皮膜を有し, 水素の侵入は示さなかったと考えられる。また析出相の粒子サイズは 1 $\mu\text{m}$  程度とかなり小さく, このような金属間化合物上の酸化皮膜は母相の酸化皮膜に覆われてしまうと思われた。次にトリチウムの侵入量を第二相 (S 相) 単位面積当たりの銀粒子検出面積として算出した **Fig.4.6** から, PA 材, OA 材ともに応力負荷材の方が無負荷材よりも銀粒子量が増加していた。その要因として応力負荷により材料表面の酸化皮膜に割れが生じたためと考えられた。辻川<sup>8)</sup>によると耐食性の高い, 緻密な酸化皮膜は, 変形の際には下地金属に追従して弾性的に変形し薄くなるが, 耐食性の低い酸化皮膜は下地金属の変形により脆性的に割れが生じると解説している。そのため無負荷材でもトリチウムの侵入が認められた S 相上の酸化皮膜は, 耐食性の低い酸化皮膜を有していると考えられ, 応力負荷による変形で酸化皮膜に割れが生じ, トリチウムの侵入が加速されたと考えられた。また一方で, Al-Zn-Mg-Cu 合金は調質により粒界近傍で PFZ が生じる事は周知のことであり, 粒内より軟質な PFZ 内で変形が優先的に起こり, 転位が材料表面に達した際に起伏が生じ, それにより皮膜が破れ, 露出した下地金属と水分子が電気化学反応を起こして生じた水素原子が材料中に侵入することが考えられた。中野<sup>9)</sup>は 0.2%耐力の 8 割の応力を負荷した 6061 および 7075 合金における水素の放出挙動を調査し, 水素の放出量と (4.2) 式により算出される静水応力下における水素濃度を比較している。



$$RT \ln C/C_0 = V_H P_h \quad (4.2)$$

$R$ : 気体定数

$T$ : 絶対温度

$C$ : 応力場での水素濃度

$C_0$ : 水素の初期平均濃度

$V_H$ : 水素の部分モル体積

$P_h$ : 静水圧応力

HMPT による銀粒子の検出量から算出した  $C/C_0$  の値は, (4.1) 式により算出された値の約 2 倍となっており, その要因として局所的に転位が発生し, この転位周りの応力場に水素が集積したと考えている。本実験では 0.2% 耐力と同様の応力を負荷しており, 局所的な塑性変形が起こっていると思われる。しかし, チャージ面の TARG/SEM 像では PFZ 上でのトリチウムの侵入は見られなかった。その要因として, 応力負荷からトリチウムチャージまでの時間に新生面には新たな酸化皮膜が形成され, トリチウムの侵入サイトにはなりえなかったと考えられた。しかし, 材料内の水素の拡散には応力負荷により生じた転位による影響があるのではないかと思われ, これについては後述する。以上の応力負荷による侵入機構の模式図を Fig.4.7 に示す。

次に各条件の断面における TARG/SEM 像を Fig.4.8, Fig.4.9 に示す。いずれの調質でも, 無応力材ではトリチウムの侵入は認められず, 応力負荷材では材料内部までトリチウムが侵入していた。材料内部におけるトリチウムの存在位置は S 相であった。また応力負荷材におけるトリチウムの侵入深さは PA 材の方が OA 材に比べてより材料内部にまで侵入していた。伊藤ら<sup>10)</sup>は調質が異なる 7000 系合金における無応力時の水素放出挙動を調査し, 過時効材はピーク時効材に比べて水素の放出量が少なくなることを突き止めている。これは各調質の粒界上の析出相が影響していると考えられている。PA 材の粒界上の析出相は整合界面と非整合界面を有し, 粒界上に密に分布しており, OA 材では半整合界面と非整合界面を有し, 粗に分布していることが知られている。析出相の非整合界面は水素の高速拡散経路となることから, Fig.4.10 の模式図に示すように, 析出相の粒界被覆率が高い PA 材では, 被覆率が低い OA 材に比べて水素の拡散が速くなり, より材料内部に水素が侵入するものと考えられた。また先に述べたが, 応力を負荷することで粒界に沿う PFZ 内には転位が生じていると思われ, この転位周りに生じる応力場への水素の集積が起こることが考えられた。S 相から侵入した水素はその後 S 相にトラップされるか, 異相界面や粒界を通じて材料内部へ拡散すると思われるが, Fig.4.8, Fig.4.9 では粒界近傍への水素 (トリチウム) の集積は見られなかった。このことから転位の応力場へ引っ張られる力よりも水素の拡散経路である異相界面および粒界から脱離するために要するエネルギーの方が大きいと推察された。

これらのことから応力負荷における水素の侵入機構をまとめる。応力負荷による試料の変形で S 相上の酸化皮膜に割れが生じ, 水素の侵入が促進される。その後侵入した水素は

析出相の粒界被覆率が高い PA 材では, 被覆率が低い OA 材に比べて水素の拡散が速くなり, より材料内部に水素が拡散し, S 相にトラップされると考えられた。

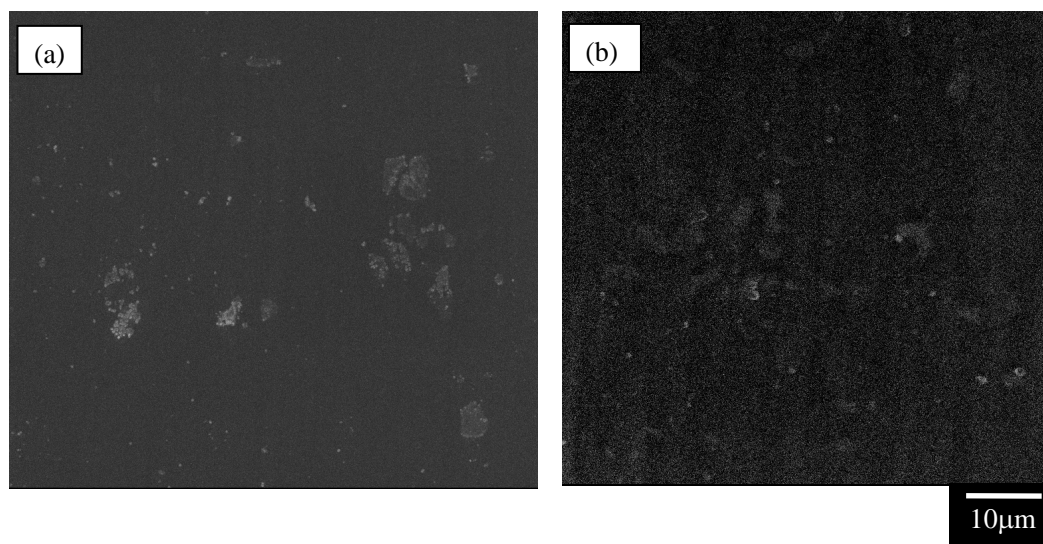


Fig.4.3 PA 材の応力負荷(a)および無負荷(b)のチャージ面における TARG/SEM 像

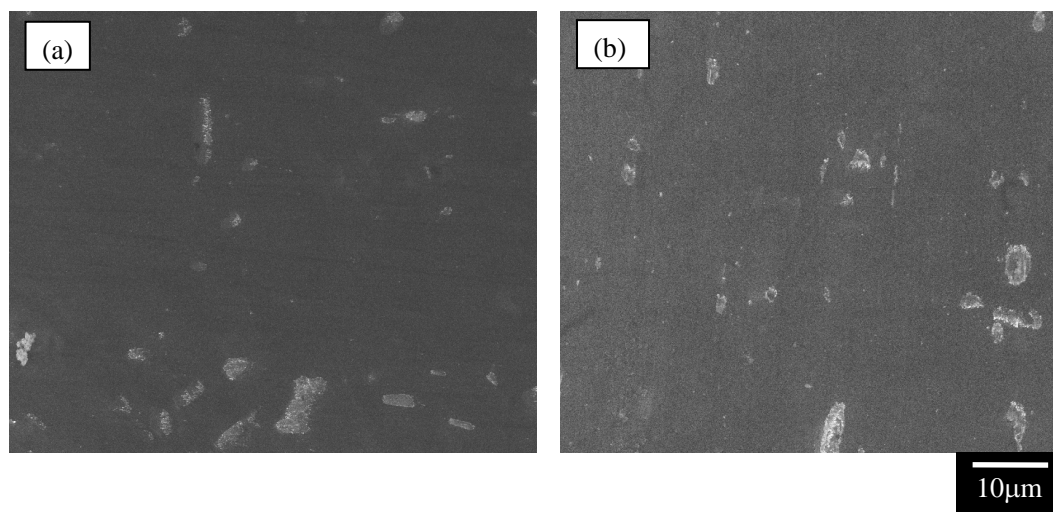


Fig.4.4 OA 材の応力負荷(a)および無負荷(b)のチャージ面における TARG/SEM 像

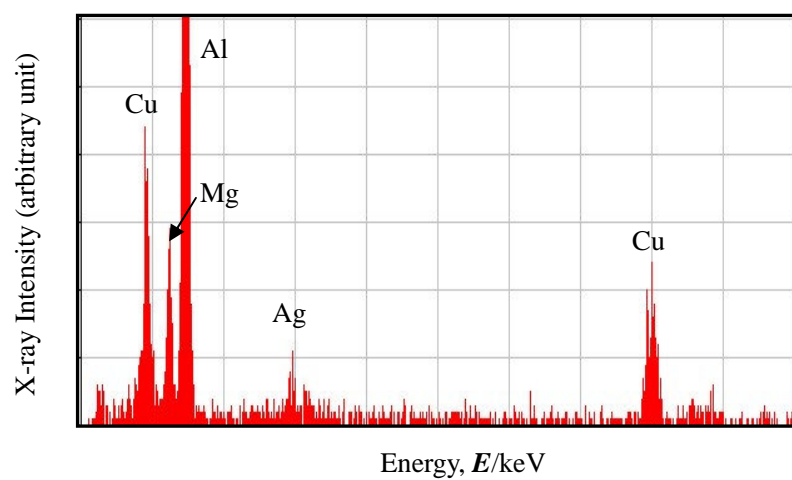


Fig.4.5 白色粒子部分の EDXS 分析結果例

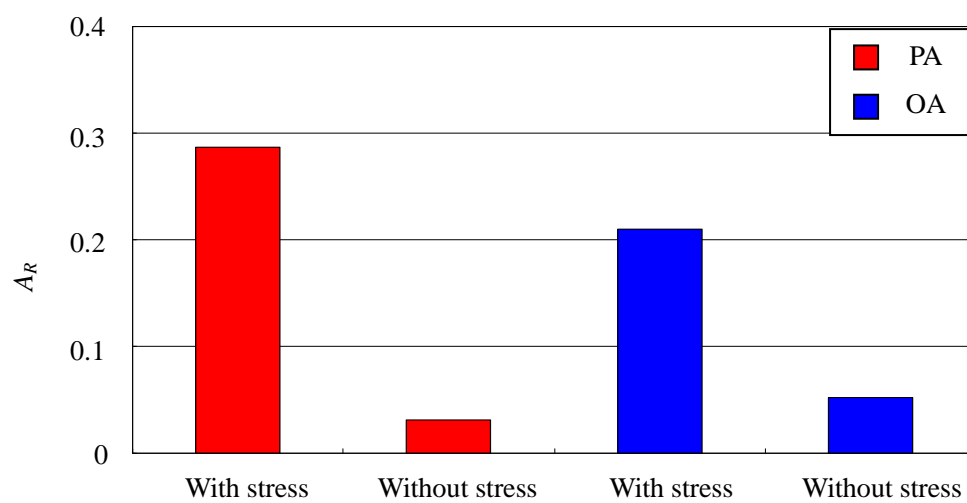


Fig.4.6 各条件における第二相 (S 相) 単位面積当たりの銀粒子検出面積

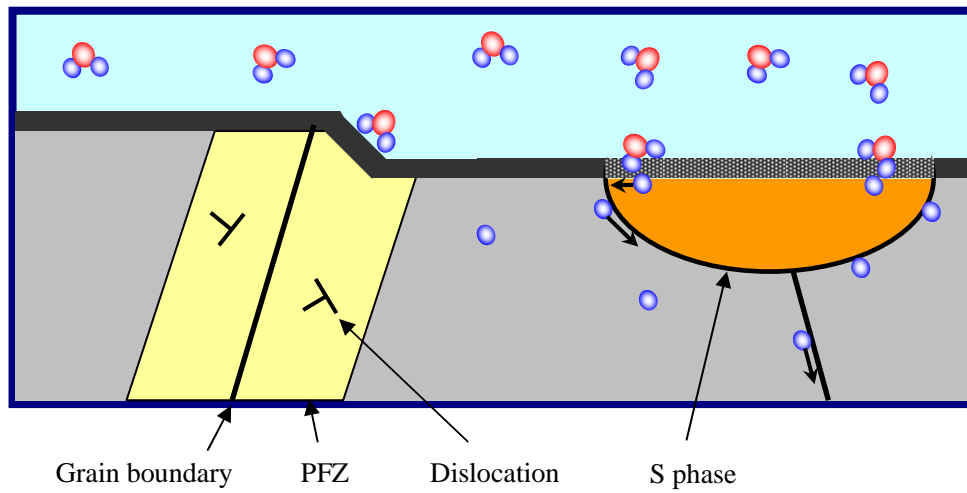


Fig.4.7 応力負荷による水素侵入機構の模式図

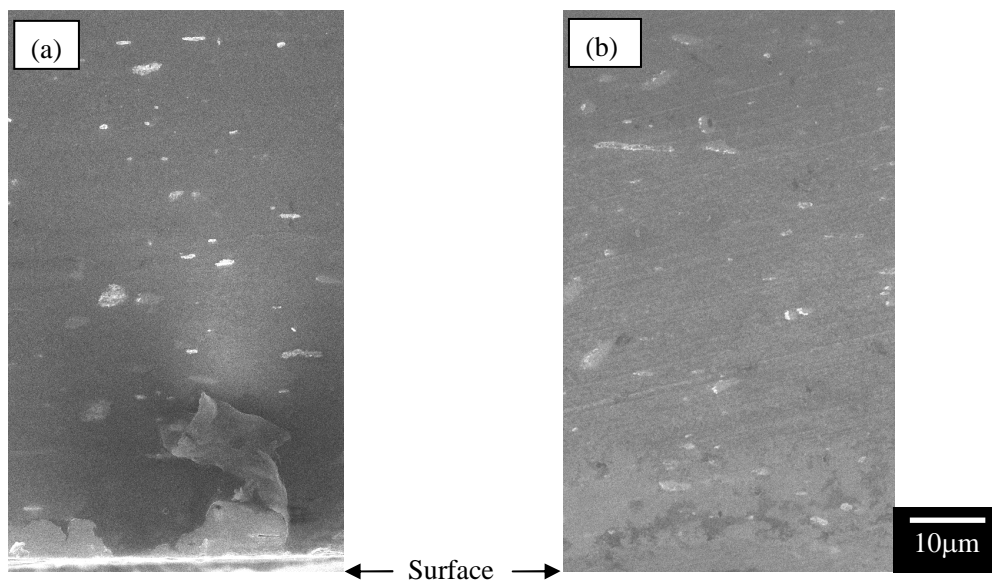
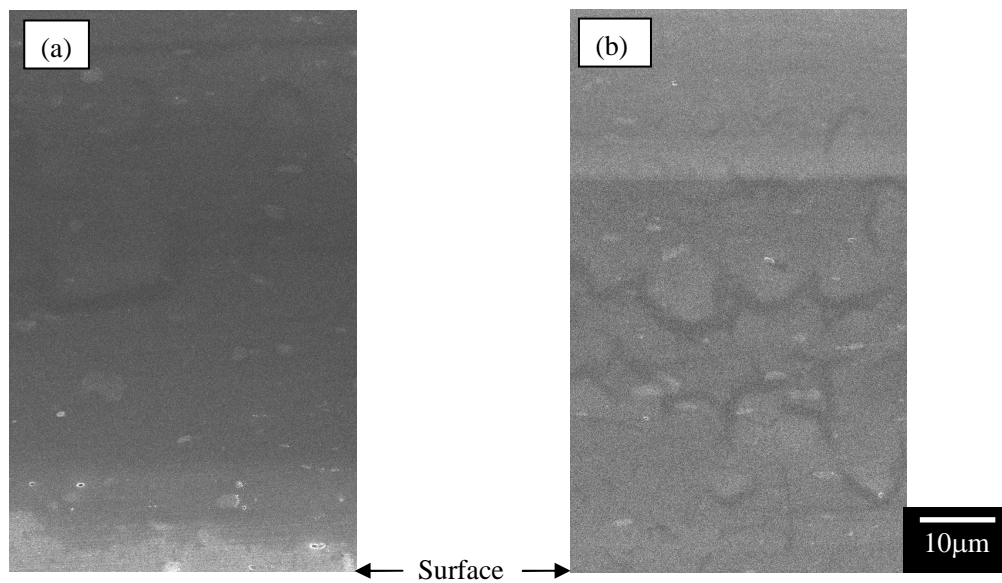


Fig.4.8 PA 材の応力負荷(a)および無負荷(b)の断面における TARG/SEM 像



**Fig.4.9** OA 材の応力負荷(a)および無負荷(b)の断面における TARG/SEM 像

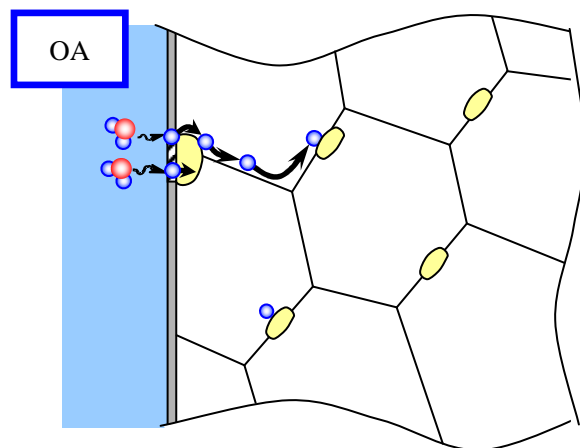
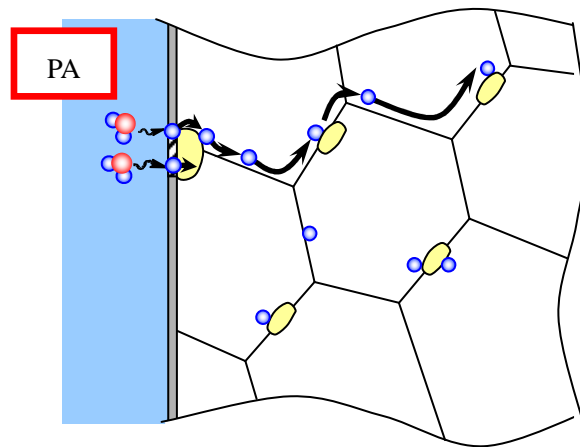


Fig.4.10 PA 材および OA 材における水素の拡散の模式図

#### 4.4 結言

ピーク時効および過時効処理を施した Al-Zn-Mg-Cu 合金における応力負荷の有無による水素侵入挙動への影響を TARG により調査したところ、以下の結果が得られた。

応力の有無および調質の違いによらず、水素は S 相のみより侵入しており、水素侵入量は応力を負荷した試料の方が増加していた。侵入深さについては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 材よりも粒界を高速で移動し、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。

## 参考文献

- 1) 村上陽太郎：軽金属，**31**（1981），748-757.
- 2) 大崎修平，春山繁之，古賀毅，上西研：軽金属，**63**（2013），57-64.
- 3) J. H. Auld and S. McK.Cousland：J. Aust. Inst. Metals，**19**（1974），194-199.
- 4) 伊藤吾朗，江藤武比古，宮木美光，菅野幹宏：軽金属，**38**（1988），818-839.
- 5) 伊藤吾朗，泉孝裕，遠山拓史：軽金属，**58**（2008），15-21.
- 6) 伊藤吾朗：軽金属，**63**（2013），79-90.
- 7) 兼松秀行：名古屋大学博士論文，（1989）.
- 8) 辻川正男：腐食反応の特徴，腐食センター，1-13.
- 9) 中野雅彦：茨城大学修士論文，（2012）.
- 10) 伊藤吾朗，泉孝裕，遠山拓史：軽金属，**58**（2008），15-21.



## 第5章 アルミニウム中の水素の挙動

本章では、前章までに得られた結果からわかるアルミニウム中の水素の挙動に及ぼす環境、金属組織および応力の影響をまとめて記す。

### 5.1 環境の違いによる水素の侵入挙動

水素脆化の試験方法として、簡便かつ安価で試験を行うことができ、さらに高圧水素ガス環境に比べて過酷な環境となる湿潤大気環境での低ひずみ速度引張試験が、高圧水素ガス環境下での試験の代替試験として用いられている。しかし、ガス環境と湿潤環境で水素の侵入挙動が同じなのかは検討されておらず、代替試験法を確立するためには、環境の違いによる水素の侵入挙動を知る必要がある。そこで、7075 合金、6061 合金および高純度アルミニウムについてガスおよび水環境での水素侵入挙動を調査した。6061 合金および 7075 合金では、水素の侵入サイトは晶出第二相である Al-Fe-Si 相および Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe 相であり、いずれの環境でも同じ挙動を示した。しかしそれぞれの環境で水素の存在状態が異なる（ガス環境では H<sub>2</sub>、水環境では H<sub>2</sub>O）ため、それぞれの侵入機構について検討した。材料中に水素が侵入する際には、原子状になる必要がある。H<sub>2</sub> では解離により、H<sub>2</sub>O では電気化学反応により水素原子を生じるが、これらの反応は金属表面で起きる。しかし、アルミニウムの表面には酸化皮膜が存在していることから、酸化皮膜の透過が起こる必要がある。侵入サイトが第二相であったことから、第二相の酸化皮膜は母相の酸化皮膜よりも透過しやすく、第二相の酸化皮膜を透過した H<sub>2</sub> または H<sub>2</sub>O は解離また電気化学反応により原子状水素を生じ、材料中に侵入すると考えられた。一方、水素侵入量はガス環境のほうが水環境に比べて多くなっていた。H<sub>2</sub> よりも H<sub>2</sub>O のほうが分子サイズが大きいために、H<sub>2</sub> のほうが透過しやすかったため、ガス環境のほうが侵入量は多くなったと考えられた。以上のように、それぞれの環境における侵入機構としては、H<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O の分子状態で酸化皮膜を透過し、金属表面に達すると解離または電気化学反応が起こり、水素原子が生じて、材料中に侵入すると考えられた。また水素の侵入サイトはいずれの環境でも同じであることがわかった。このことから、代替試験法として湿潤環境での試験は有効であると思われる。

## 5.2 水素侵入・放出挙動への金属組織および応力の影響

アルミニウム中への水素の侵入では 5.1 節でも述べたように、それぞれの金属組織上の酸化皮膜が深く関与している。そこで、金属組織の違いによる酸化皮膜の透過能を検討した。第 2 章では水素の侵入が認められた 6061 合金および 7075 合金での侵入サイトは晶出第二相である Al-Fe-Si 相、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相であった。この要因として、これらの晶出第二相上の酸化皮膜が母相上の酸化皮膜に比べて水素を透過しやすいためであると推察された。そこで、第 3 章では 7075 合金における侵入サイトとなった  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相および 7000 系合金の主要な添加元素からなる  $\text{MgZn}_2$  相の粗大な第二相における水素の侵入挙動を調査し、またそれぞれの酸化皮膜を耐食性の観点から比較することで、酸化皮膜の構造を考察した。いずれの第二相でも水素の侵入は認められ、侵入量は  $\text{MgZn}_2$  相に比べ  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相がまさっていた。また腐食調査では、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相のほうが  $\text{MgZn}_2$  相に比べて腐食が進行しており、多量の腐食生成物が第二相上で生じていた。これらのことから、水素は耐食性が低い第二相で侵入が促進されることがわかった。第二相が表面に露呈することで、酸化皮膜に不連続部や不健全部ができ、また保護機能が低い酸化皮膜は透過能が高いことがわかっていることから、第二相上の酸化皮膜は母相の酸化皮膜に比べて、不健全な透過能が高い酸化皮膜を有しており、そのために水素は第二相上の酸化皮膜を分子の状態 ( $\text{H}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$ ) で透過し、下地金属と反応することで水素原子が生じ、材料中に侵入すると考えられた。さらに第二相の構成元素の添加量を減らすことで、その第二相のサイズが小さいものについての水素侵入を調査したところ、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相では侵入が見られたが、 $\text{MgZn}_2$  相では侵入が見られなかった。このことから  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相ではその粒子サイズが小さくても不健全な酸化皮膜を有すると考えられるが、 $\text{MgZn}_2$  相では粒子サイズが小さくなることで不健全な部分が減少すると考えられた。第 4 章では、ピーク時効および過時効処理を施した Al-Zn-Mg-Cu 合金での応力の有無による水素侵入挙動への影響を調査し、いずれの条件でも第二相である S 相のみで水素の侵入が認められた。また調質により生じる析出  $\text{MgZn}_2$  からは侵入が認められなかった。このことから前述した第二相と同様、S 相上の酸化皮膜も透過能が高い皮膜であると考えられた。一方で、析出  $\text{MgZn}_2$  はその粒子サイズが  $1\mu\text{m}$  程度と小さく、このような粒子サイズが小さい第二相上の酸化皮膜では不連続部や不健全な部分を生じず、緻密な酸化皮膜を有しており、水素を透過しづらいと考えられた。一方で応力が負荷されることで水素侵入量が増加することがわかり、これは試料の変形により材料表面の酸化皮膜に破れが生じたことが起因していると考えられた。耐食性が劣る酸化皮膜は下地金属の変形に追従せず、脆性的に割れが起こるといわれている。そのために、応力負荷により S 相上の酸化皮膜で割れが生じ、水素の透過量が増加したと考えられた。

以上のことをまとめると、水素の侵入には材料表面の酸化皮膜の透過能が大きく関与しており、粗大な晶出第二相が試料表面に露呈することで、表面の酸化皮膜には不連続部が生まれ、また晶出第二相上の酸化皮膜は母相の酸化皮膜に比べて不健全であり、透過能が高くなる。そのために、水素は不健全な酸化皮膜を有する晶出第二相から侵入すると考え

られる。粒子サイズが小さい析出相では、酸化皮膜を不健全にするようなことはなく、緻密な酸化皮膜が維持され、有力な侵入サイトにはならないと考えられた。一方で、応力負荷により材料に変形が生じた場合、耐食性が劣る酸化皮膜は試料の変形に追従せずに割れが生じ、それにより粗大な第二相からの水素侵入量はさらに増加すると考えられた。

水素放出挙動調査では、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相では水素の放出が見られたが、 $\text{MgZn}_2$  相では放出が見られなかった。このことから酸化皮膜の透過能は水素の放出にも関与すると考えられる。水素放出機構を **Fig.5.1** に示す。材料中の水素の拡散は粒内、粒界および異相界面が経路として考えられる。第二相の界面を異相界面拡散して表面に到達した水素は、その後そのまま第二相から放出されるが、粒内および粒界を通った水素は表面で透過能の低い酸化皮膜により放出を妨げられる。これらの水素は金属/酸化皮膜の界面を移動し、第二相に達すると、ここから放出されると考えられる。また第二相でも透過能が低い酸化皮膜を有している場合は、放出は妨げられ、材料中に留まると思われる。

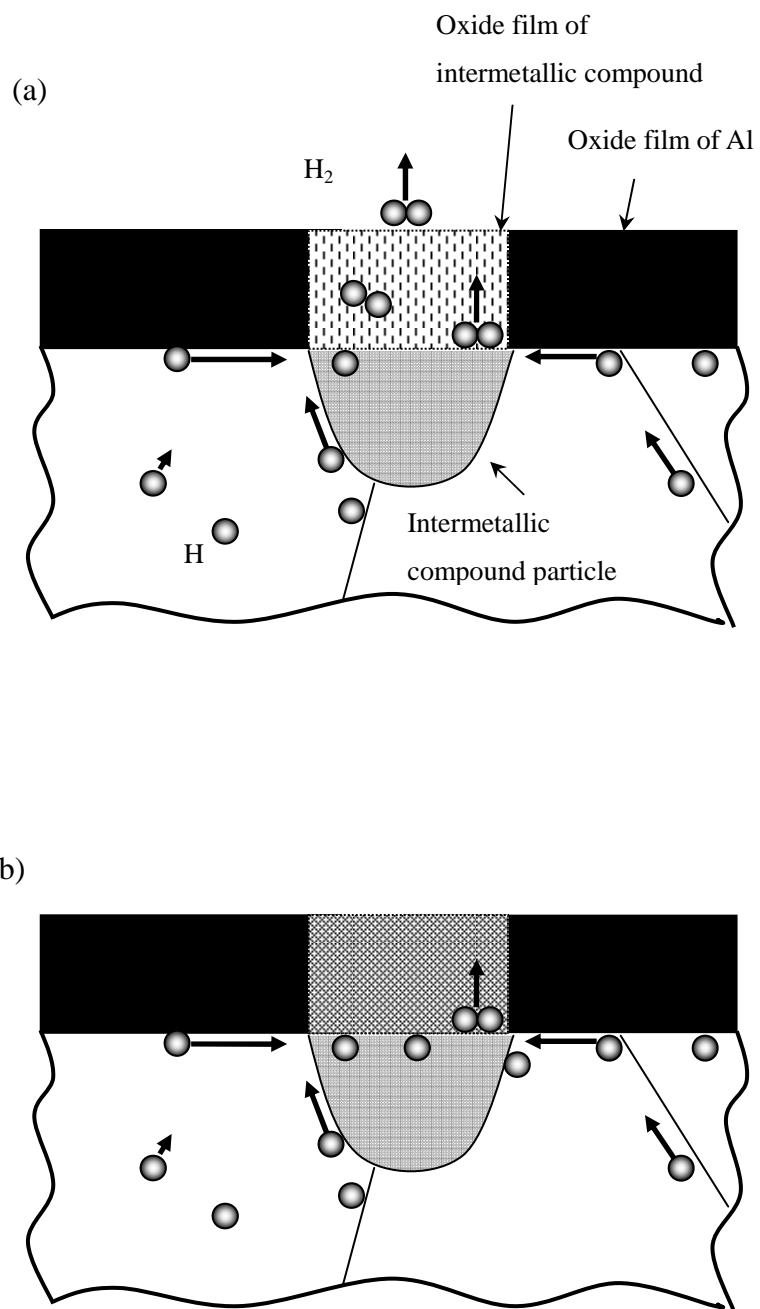


Fig.5.1 透過能が異なる酸化皮膜からの水素放出機構。(a) 透過能の高い酸化皮膜を有する合金からの放出, (b) 透過能の低い酸化皮膜を有する合金からの放出

### 5.3 水素の拡散への金属間化合物の影響

粗大な  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相のみを有する Al-Cu-Fe 合金では水素がより材料内部にまで侵入していることがわかった。粗大な金属間化合物の界面では、非整合な界面となることが知られている。非整合な界面はランダム粒界と同様の構造となり、水素の高速拡散路となる（異相界面拡散）。水素透過処理・HMPT による水素放出挙動調査では、放出サイトは第二相の界面であり、これは異相界面拡散を起こしていることを示している。また放出量は、純アルミニウムにおける粒内拡散での放出量の計算値に比べて一桁多い値となっており、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相が存在することで水素の拡散は助長されると考えられる。7075 合金と Al-Cu-Fe 合金の水素侵入深さは、 $1\mu\text{m}$  および  $20\mu\text{m}$  と大きな差が見られ、これは水素が  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相界面を高速拡散し、より材料内部へ拡散したと考えられた。一方で粗大な  $\text{MgZn}_2$  相を有する Al-Zn-Mg 合金では、第二相の体積率は Al-Cu-Fe 合金と同じであり、第二相の粒子サイズも粗大であったことから、材料内部の拡散は Al-Cu-Fe 合金と同様に拡散が助長されると考えられたが、水素放出挙動調査では水素の放出が認められず、侵入挙動調査でも試料内部に水素の存在は認められなかった。これは、5.2 節でも述べたように、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相に比べ  $\text{MgZn}_2$  相の酸化皮膜は透過能が低いために水素の侵入および放出が抑制されたことが要因であると考えられた。また一方で 7000 系合金では調質により析出  $\text{MgZn}_2$  相が粒界上に生じることが周知のことであり、この析出相の界面は非整合な界面を有している。そのため析出相の非整合な界面でも水素は高速拡散する。第 4 章ではこれらの析出相が密に分布するピーク時効材のほうが粗に分布する過時効材に比べて材料内部にまで水素が侵入することがわかった。そのため、非整合な界面を有する析出相が密に分布することで、水素の拡散が助長されると考えられた。

## 第6章 総括

### 6.1 本論文の総括

本研究ではアルミニウムにおける水素脆化機構解明のための基礎的な知見として、アルミニウム中の水素の挙動に及ぼす金属組織の影響を環境および応力の影響とともに明らかにすることを目的として調査を行った。調査にあたっては材料中の水素を可視化し、金属組織とともに観察することで、水素の放出サイト、侵入サイトおよび材料内部における水素の存在位置を知ることができる水素マイクロプリント法 (HMPT) およびトリチウムオートラジオグラフィ (TARG) を用いて調査を行った。

第2章では、水素脆化が起これと報告されている 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) における水素侵入挙動に及ぼす環境の違い (水環境、ガス環境) による影響を調査した。その結果を以下に要約する。

- ・ 4N アルミニウム中への侵入は見られず、6061 合金および 7075 合金では、金属間化合物 (それぞれ  $\text{Al-Fe-Si}$ ,  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ) から侵入した。またこの水素侵入挙動は水環境とガス環境で違いが認められなかった。
- ・ 7075 合金と 6061 合金では材料中に侵入する水素量は 7075 合金の方が多く、材料のより内部にまで侵入していた。また 7075 合金中に侵入した水素は侵入サイトとなった化合物 ( $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相) にトラップされていた。
- ・ 水素の侵入が認められた 6061, 7075 において焼きなましを施したところ、6061 では侵入した水素はすべて外部に放出されたが、7075 では侵入した水素の一部が材料内部に拡散することがわかった。

第3章では、7075 アルミニウム合金の主要な晶出第二相粒子である  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相および 7000 系アルミニウム合金の主要な添加元素からなる  $\text{MgZn}_2$  相が水素の挙動に及ぼす影響を明らかにするため、それぞれの第二相のみを有する  $\text{Al-Cu-Fe}$  合金および  $\text{Al-Zn-Mg}$  合金を作製し、水素侵入・放出挙動を調査した。その結果を以下に要約する。

- ・  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相、 $\text{MgZn}_2$  相ともに水素の侵入サイトとなることがわかった。しかし、水素侵入量および侵入深さは  $\text{Al-Cu-Fe}$  合金の方  $\text{Al-Zn-Mg}$  合金に比べて多くなっており、水素侵入への効果は  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相の方が  $\text{MgZn}_2$  相に比べて大きいことがわかつ

た。これは、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相上の酸化皮膜が  $\text{MgZn}_2$  相上の酸化皮膜に比べて、透過能が高い不健全な酸化皮膜を有しているためと考えられた。

- ・ 放出挙動調査では、 $\text{Al-Cu-Fe}$  合金では第二相/母相の界面から水素の放出が認められ、 $\text{Al-Zn-Mg}$  合金では認められなかった。このことから水素は第二相/母相の界面を高速拡散経路とすることがわかった。また  $\text{Al-Zn-Mg}$  合金で水素の放出が認められなかった要因として、 $\text{Al-Cu-Fe}$  合金に比べて  $\text{Al-Zn-Mg}$  合金への水素の侵入量が少なかった。また酸化皮膜の透過能が高い  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相では水素の放出は容易に行われるが、酸化皮膜の透過能が低い  $\text{MgZn}_2$  相では水素が放出されづらく、材料中に水素が留まると考えられた。

第 4 章では、 $\text{MgZn}_2$  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  $\text{Al-Zn-Mg-Cu}$  合金についてピーク時効および過時効を施した試料において、応力の有無が水素侵入挙動に及ぼす影響を調査した。以下に結果を要約する。

- ・ 応力の有無および調質の違いによらず、水素は  $\text{S}$  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、 $\text{PA}$  材の方が  $\text{OA}$  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  $\text{PA}$  材において、低い  $\text{OA}$  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。

## 6.2 今後の課題

本研究では特に 7000 系アルミニウム合金に注目して、環境、金属間化合物および応力が水素の挙動に及ぼす影響について調査した。合金中には本研究で調査された金属間化合物の他に多種の金属間化合物が存在しており、分散相や析出相が水素の挙動に及ぼす影響についてはより詳細に調査される必要がある。またそれに合わせて応力が負荷されることによる水素の挙動の変化についての知見を得ることも重要であろう。



## 謝辞

本論文は、茨城大学工学部機械工学科 伊藤吾朗教授のご指導のもとで行われた研究成果をまとめたものです。伊藤吾朗先生には学部，修士，博士と御指導，御教示を賜りましたことに心より御礼申し上げます。

茨城大学工学部マテリアル工学科 篠嶋妥教授，鈴木徹也教授，茨城大学工学部機械工学科 車田亮准教授には本論文の副査を務めて頂き，多様な観点からの御意見，御指導を頂きました。

トリチウムオートラジオグラフィの実験に関しては富山大学水素同位体研究センターの波多野雄治先生をはじめ，同センターの先生方々に御指導いただきました。また研究活動におけましては茨城大学工学部機械工学科 伊藤伸英先生をはじめ，伊藤吾朗研究室，伊藤伸英研究室の皆様にお力添えを頂きました。

ここに記し感謝を表させていただきます。

最後に，研究ならびに論文作成の際に支えてくれた両親に深く感謝します。

平成 26 年 3 月  
茨城大学大学院理工学研究科  
物質科学専攻  
渡壁尚仁