

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420750

研究課題名(和文)金属材料の耐水素脆化特性と表面酸化膜構造の関係解明

研究課題名(英文)Elucidation of the relationship between resistance to hydrogen embrittlement and the structure of surface oxide film

研究代表者

伊藤 吾朗 (Itoh, Goroh)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号：80158758

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：フェライト系鋼について、表面酸化膜が水素放出の大きな障害にならないことが分かった。一方、Al-9%Mg合金で、引張変形に伴って、粒内のすべり帯とともに一部の粒界上から水素の放出が観察された。水素が放出される粒界では、それに隣接する粒内のすべりによる水素の移動、粒内すべり変形による段差の形成、酸化被膜の破壊を経て、水素が放出されると考えられた。Al-Zn-Mg合金でも上記と同様の結果を得たが、Al-Mg合金と異なり、PFZが存在することで、粒界近傍に変形が集中するため、より多くの粒界においても水素が放出された。以上により水素侵入・放出における緻密な酸化皮膜の役割が明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In ferritic steels, it was found that the surface oxide film is not a crucial barrier for hydrogen emission. In an Al-9%Mg alloy, hydrogen emission was observed in some of the grain boundaries as well as slip bands when specimen was deformed in tension. At the grain boundaries where hydrogen was emitted, it was presumed that the hydrogen was transported with slipping in a neighboring grain, with a formation of the surface step causing the fracture of the surface oxide film, and then emitted. In an Al-Zn-Mg alloy, similar result was obtained but the deformation was localized near the grain boundaries because of the presence of the precipitate free zones, and hence hydrogen was emitted at grain boundaries with more variety. Therefore, it was concluded that the surface oxide film plays an important role in hydrogen intrusion and emission.

研究分野：機械金属材料学

キーワード：表面酸化皮膜 水素 アルミニウム合金 塑性変形 粒界 すべり線

1. 研究開始当初の背景

近年、化石燃料の枯渇や、二酸化炭素による地球温暖化などの環境問題が深刻化しており、クリーンでエネルギー効率の高い水素が注目されている。このような背景から NEDO (国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構) では、平成 15 年度から水素社会構築のための基盤技術開発の目的で大規模な研究プロジェクトを公募し、実施している。このプロジェクトでは、自動車を現行のガソリン車から水素燃料電池車 (FCV) に置換える計画が大きなウェイトを占めている。水素を自動車に搭載する方式には、(1)圧縮水素、(2)液体水素、(3)水素吸蔵・吸着材料の 3 つがあるが、圧縮水素を用いる方式がもっとも有力である。そして水素を用いた燃料電池自動車に搭載される 70MPa 水素タンクのライナー材として耐水素脆化特性に優れた 6061 アルミニウム合金が採用されているが、今後、コスト低減による FCV の普及を図る観点から、より高強度のアルミニウム合金を使用し、外層の高価な炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の量を低減することが計画されている。一方配管等では、完全にオーステナイトが安定な高ニッケルのステンレス鋼が、また、高圧水素容器 (蓄圧器) 材料としてコスト低減の観点から、クロムモリブデン鋼が使用されている。しかし、いずれの容器においても、使用環境を想定すると、内壁部には高圧の水素ガスが負荷されているために、材料中に水素が侵入することで水素脆化を引き起こす恐れがある。

研究代表者は、水素を用いた燃料電池自動車に搭載される高圧水素容器のライナー材として、アルミニウム合金の耐水素脆性について、上記プロジェクトの一端を担う「水素用アルミニウム材料の評価・開発」において、研究ワーキング・グループのリーダーとして、参画してきた。水素マイクロプリント法で、水素がアルミニウム合金中に侵入、内部を移動し、最終的に材料外へ放出されるとききの放出サイトを、金属組織に対応させて観察した。

その結果、水素はアルミニウム母相からではなく、第 2 相から放出されることが明らかになった。この結果と、水素が粒界拡散により移動しているという速度論的考察から、水素はアルミニウム母相の酸化膜を透過できずに、酸化膜性状の異なる第 2 相粒子から放出されると推察された (水素安全利用等基盤技術開発——水素に関する共通基盤技術開発——水素用アルミ材料の基礎研究, 平成 15 ~ 16 年度報告書, NEDO, 2005)。

一方、Al-Mg 系合金を焼きなまししたときの

合金中水素濃度と表面酸化膜の概観との関係を探ることにより、粗大な MgO を生じる場合に酸化膜がポーラスになり水素を透過しやすいことを明らかにしている (梅田, 伊藤, 加藤: 焼きなまし時の Al-Mg 合金中の水素量変化に及ぼす合金元素の影響, 軽金属, Vol.56, pp.423-428, 2006)。さらにその後、SO₂ 雰囲気さらした後に湿潤大気中で焼きなましを行うと合金中の水素量が増える現象も見出している (梅田, 伊藤, 加藤: SO₂ 雰囲気中で暴露した Al-Mg 合金の焼きなまし時の水素吸収挙動, 軽金属, Vol.57, pp. 203-209, 2007)。したがって同じベース金属でも、吸着不純物や熱処理 (酸化) 雰囲気により、生じる酸化膜の性状は大きく異なり、水素透過性・脆化特性も大きく変化すると考えられる。

しかし以上のこれまでの研究は応用研究であり、基礎的に水素透過性・脆化特性と酸化膜性状の関係を詳しく解明することはできていなかった。

2. 研究の目的

そこで本研究では酸化膜性状としてその構造・組成と水素透過性・脆化特性との関係を包括的に理解することを目的とした。そのために、アルミニウム、鉄、チタン、マグネシウムなど、代表的な金属をベースとする材料の中から、金属組織 (単相か複相か) や耐水素脆化特性が異なる代表的な材料を選び、水素マイクロプリント (HMPT) 法、昇温脱離水素分析 (TDS) などによる水素透過性の評価と、走査電子顕微鏡 (SEM) による酸化膜の概観観察などを行った。

3. 研究の方法

(1) フェライト系鋼の水素の挙動

試料

試料はフェライト + パーライト鋼である SPFC 鋼、フェライトが安定な SUS430J1L (新日鐵住金ステンレス株式会社提供) 鋼を用いた。SPFC 鋼については冷間圧延後、950 で焼きなましを施されている。SUS430J1L については冷間圧延後、1000 で焼きなまされ、その後、空冷・酸洗・スキンパス圧延を施されている。これらの試料を耐水研磨紙を用いて #2000 までの湿式研磨、粒径 0.3μm のアルミナにより鏡面に仕上げた。試料の光学顕微鏡写真を図 1 に示す。

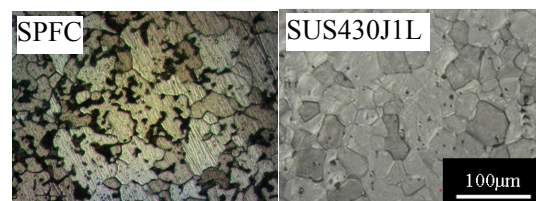


図 1 供試鋼の光学顕微鏡組織。

実験方法

材料中の水素の拡散の速さ、水素が材料中でいろいろな欠陥にトラップされる影響について調査する目的で SPFC 鋼と SUS430J1L 鋼にチャージを行いながら、水素をチャージ面したと反対側の面(透過面)で HMPT を行う水素透過試験を行った。まず、各試料にエッチングを施した後に、コロジオン膜を水素チャージを行う反対面に被覆し、その上に暗室で乳剤を被覆した。その後、乳剤を被覆した面を遮光しながら、電解チャージ(24h)を行った。そして、硬膜化処理と定着処理、水洗を経て、SEM 及び EDXS により試料表面の銀粒子を観察した。

水素の拡散に及ぼす引張変形の影響について調査するため陰極チャージ後に引張変形を行った試料についても HMPT を行った。前述の水素透過試験と同様に水素をチャージ面したと反対側の面(透過面)で HMPT を行った。引張変形はひずみ速度 0.05mm/min で与え、塑性ひずみ 20%に到達後、24h の荷重の保持を行った。

(2) Al-Zn-Mg 合金の水素挙動に及ぼす応力負荷の影響

試料

試料は株式会社神戸製鋼所で調製された Al-5.8%Zn-2.4%Mg 合金の 1mm 厚の冷間圧延板材である。試料の化学組成を Table 1 に示す。まず、板材から長手方向が圧延方向と平行になるように幅 15mm、長さ 50mm の短冊状試験片を機械加工により作製した。そして 470 で 1h の溶体化処理後、水焼入れし、25 で 24h 保持し、120 で 24h の時効により T6 調質とした。熱処理後、試験片の両面を耐水研磨紙で #2000 まで湿式研磨し、片面を電解研磨後にケラー氏液によるエッチングを行い、組織を現出した。

実験方法

4 点曲げ治具により、エッチングを施した面を引張面とし、その最大応力が耐力の 9 割となるように定変位で応力を負荷した(実際の負荷応力は 374MPa)。そして圧縮面側から陰極電解法により水素をチャージした。水素チャージは pH を 2.5 に調整した希硫酸に水素再結合毒として 0.1mass% のチオシアン酸アンモニウムを添加した溶液中で、電流密度: 10mA/cm²、時間: 3h、陽極: 白金として行った。この際、チャージ液に曝露する部分以外はマスキングテープにより絶縁した。水素チャージ終了後、治具から試験片を取り外し、引張面側にコロジオンおよび写真用乳剤を被覆し、再び 4 点曲げ治具により、乳剤被覆面を引張面とし、その最大応力が耐力の 9 割となるように定変位で応力を負荷し、24h 保持した。その後、乳剤の硬膜下、現像、定着処理、水洗、乾燥を経て、走査型電子顕微鏡(SEM)により、試験片の乳剤面を観察し、付属のエネルギー分散型 X 線分光分析装置(EDXS)により、観察された粒子が銀であるかを判断した。

4. 研究成果

(1) フェライト系鋼の水素の挙動

図 2 に水素透過試験の HMPT/SEM 像を示す。SPFC 鋼では主に粒界から水素放出が確認されたのに対し、SUS430J1L 鋼では主に粒内からの水素放出が確認された。この結果から SPFC 鋼は粒界水素の拡散が速く、SUS430J1L 鋼では粒内における水素の拡散が速いと考えられる。二つの試料における水素の拡散経路の差を調べるために、4N の純鉄での同様の水素透過試験を行った。その結果を図 3 に示す。純鉄における水素透過試験の結果から水素は粒界から優先的に放出され、粒界の拡散が速いという結果になった。純鉄と今回使用した試料の違いとして炭化物の存在があげられる。フェライト系ステンレス鋼での腐食試験において、空冷の試料で腐食速度が最大となったとする報告がある。この理由として粒界に存在する炭素が Cr 炭化物を生成することにより粒界が腐食されやすくなったためであるとされている。今回使用した SUS430J1L 鋼も空冷であるため多くの炭化物が粒界に存在すると考えられる。実際に粒界に存在する化合物を観察するため電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて、各試料の粒界を詳細に観察した。その結果、SPFC 鋼と純鉄の粒界からは析出物が確認されず、SUS430J1L 鋼では粒界に多数の析出物が見られた。今回用いた FE-SEM には EDXS が備わっていなかったためその析出物が何であるかは確認出来なかったが、この析出物が粒界における水素の拡散に影響を及ぼしていると考えられる。

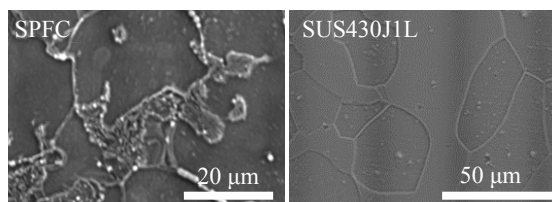


図 2 水素透過試験の HMPT/SEM 像。

引張応力負荷中水素透過試験の結果、水素チャージ後に引張変形を行った試料の透過面の HMPT の結果から水素は一部のすべり線から観察され、また粒界から放出される水素が多く確認された。すべり線から観察された水素は、転位にあらかじめ捕捉されていた、あるいは変形により捕捉された水素が、転位のすべり運動とともに移動(転位に追従)することで試料表面から観察されたと考えられる。また粒界から多くの水素が観察された結果については、すべり運動により粒界に到達した水素が、粒界に沿って粒界拡散することで、粒界からの水素の放

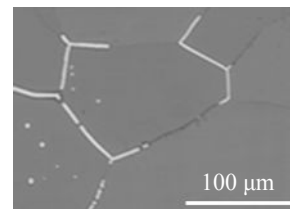


図 3 4N 純鉄の水素透過 HMPT/SEM 像。

出が観察されたと考えられた。得られた SEM 像の銀検出面積より、無負荷状態の透過面観察と応力負荷状態の水素の放出量を比較した結果を表 1 に示す。この結果からいずれの鋼種においても引張応力を負荷することで水素放出の絶対量の増加が確認された。これは単純に材料中を拡散する水素に加え、転位の輸送機構により観察される水素、応力勾配に起因して観察される水素のすべてが観察されたためであると考えられた。

表 1 水素放出量 ($M / \text{pmol} \cdot \text{mm}^{-2}$) に及ぼす引張応力負荷の影響

	SPFC	SUS430J1L
応力無負荷	24.1	8.1
引張応力負荷	196.4	117.9

(2) Al-Zn-Mg 合金の水素挙動に及ぼす応力負荷の影響

4 点曲げにより応力負荷した Al-Zn-Mg 合金における HMPT/SEM 像の例を図 4 に示す。一部の粒界上で白色粒子が観察され、EDXS で分析したところ、銀粒子であることが分かった。本研究で負荷した応力は耐力の 9 割で

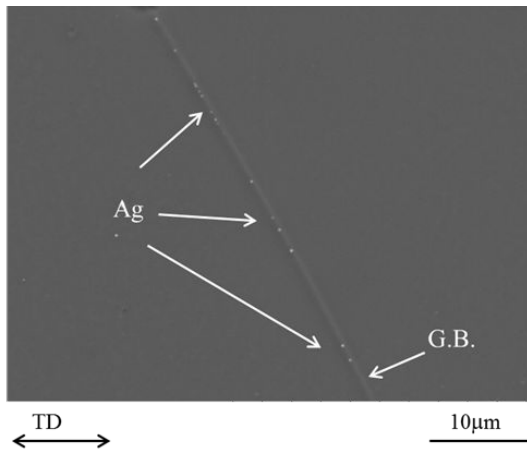


図 4 4 点曲げにより応力を負荷した場合の引張側での水素透過 HMPT/SEM 像。

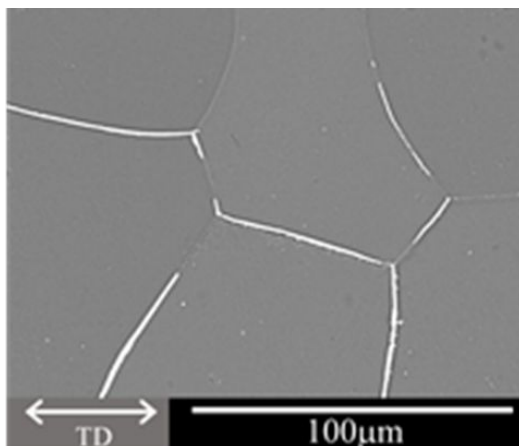


図 5 3 点曲げにより応力を負荷した場合の引張側での水素透過 HMPT/SEM 像。

あり、巨視的な塑性変形は起こらないが、粒界近傍の無析出帯(PFZ)で塑性変形が起こるには十分である。定変位保持中のこの局所的塑性変形に伴い、一部の転位は試料表面に抜け、母相上の酸化膜が破壊され、水素が放出されたものと推察される。このような酸化皮膜の破壊が水素放出に必要なことは、Al-Mg 合金でも得られている。図 5 は本研究で使用した合金に 3 点曲げにより耐力の 9 割の応力を負荷し、圧縮面から陰極電解により水素をチャージし、引張面側で HMPT を行なった場合の HMPT/SEM 像である。本研究で行なった 4 点曲げの場合よりも銀粒子の量が多いことが分かる。4 点曲げでは支点間で曲げモーメント一定となるが、3 点曲げでは一定にならず、支点部の応力が最も高くなる。この応力状態の違いが水素の集積に影響を与えたものと推察される。

(3)まとめ

以上の結果から、フェライト系鋼では、水素放出にとくに酸化皮膜の破壊が必要ではないのに対して、Al-Zn-Mg や Al-Mg などのアルミニウム合金では、酸化皮膜の破壊が必要なことが明らかになった。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

真中俊明、伊藤吾朗、小山僚人、『引張変形した Al-Mg 合金中の水素挙動』、日本金属学会誌、79 巻、137-141、2015、査読有

〔学会発表〕(計 6 件)

T. Manaka, S. Fukasawa and G. Itoh, "BEHAVIOR OF HYDROGEN IN AN AL-ZN-MG ALLOY INVESTIGATED BY MEANS OF HYDROGEN MICROPRINT TECHNIQUE", 54th Annual Conference of Metallurgists hosting America's Conference on Aluminum Alloys, 8/23-26, 2015, Toronto, Canada.

T. Manaka and G. Itoh, "Hydrogen behavior in tensile-deformed Al-Zn-Mg alloy and Al-Mg alloy", Recent Advances in Structural Integrity Analysis: Proceedings of the International Congress(APCF/SIF-2014), 12/9-12, 2014, Sydney, Australia.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

伊藤 吾朗 (ITOHO GOROH)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号：80158758

(2)研究分担者

伊藤 伸英 (ITOH NOBUHIDE)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号： 70203156