

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560652

研究課題名(和文) 水素マイクロプリント法による金属材料の衝撃変形特性に対する水素脆化感受性評価

研究課題名(英文) Evaluation of Hydrogen Embrittlement Sensitivity for the Impact Deformation Properties of Metallic Materials by means of Hydrogen Microprint Technique

研究代表者 堀川 敬太郎 (HORIKAWA KEITARO)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：50314836

研究成果の概要(和文)：水素マイクロプリント法を用いて、環境から金属材料中に取り込まれる水素が材料の衝撃変形特性に及ぼす影響を調査した。その結果、環境から水素を取り込んだアルミニウム合金においては、7075合金で顕著な延性低下を生じることを示した。また衝撃変形における水素脆化感受性においては6061合金よりも7075合金において顕著であることも明らかにした。水素脆化感受性の高い合金では、塑性変形の開始時や破断時に水素放出が顕著となることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Effect of hydrogen introduced from the atmosphere in the metallic materials on the impact tensile properties was investigated by means of hydrogen microprint technique. It was found that 7075-aluminum alloy with hydrogen-charging indicated severe decrease of the ductility in the impact test. It was also shown that the hydrogen embrittlement sensitivity of 6061 alloy is much lower than that of 7075 alloy even in the impact deformation. Hydrogen microprint technique revealed that the alloy with high sensitivity against the hydrogen embrittlement evolved high amounts of hydrogen at the beginning of plastic deformation as well as at the moment of fracture.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：強度・靱性・破壊・疲労・クリープ・応力腐食割れ・超塑性・摩耗

## 1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化や化石燃料の枯渇問題を背景として、水素エネルギーを利用した燃料電池自動車(FCV)が脚光を浴びている。FCVには水素貯蔵用の高圧水素タンク(70MPa級)や高圧用配管が搭載され、そ

の候補材料として6000系アルミニウム合金(6061-T6)やオーステナイト系ステンレス鋼(SUS316L)が提案されている。高圧水素環境に曝されたタンクや配管の内壁側は金属表面との相互作用により解離、吸着した水素原子が材料中に侵入し、水素

脆化を誘発する恐れがあると考えられている。FCVでは高圧タンクへの水素ガスの出し入れによる材料特性の劣化（おもに疲労特性）の可能性の調査を中心として行われているが、自動車衝突などにより発生する衝撃変形に及ぼす高圧水素環境暴露の影響については検討項目になっていない。我々はこれまで、水素と臭化銀との化学反応を利用して、材料中から放出される水素を銀粒子の分布として可視化することができる水素マイクロプリント法（HMT）を駆使して、金属材料の変形によって材料表面に放出される水素の局所的な存在箇所の特定を行ってきた。引張変形によって材料表面に放出される水素は、変形量の増加に伴い増加し、すべり線や特定の方位関係を持つ結晶粒界に優先的に集積することを明らかにしており、運動転位による水素の運搬作用が生じていることを水素マイクロプリント法で直接明らかにしている。またアルミニウム合金に疲労変形を与えた場合では、疲労き裂の伝播に伴ってすべり線で観察される水素の集積形態が、各伝播領域で異なることを見出している。また、衝撃試験法の中でも信頼性の高い手法とされているスプリットホプキンソン棒（Split Hopkinson Pressure Bar, SHPB）型衝撃引張試験機を独自に設計作製して、ひずみ速度 $10^3\text{s}^{-1}$ での高速引張特性の予備調査を行っている。

## 2. 研究の目的

本研究では、水素貯蔵用アルミニウム合金および高圧水素配管用のオーステナイト系ステンレス鋼や炭素鋼に対して高圧水素ガスチャージや電解水素チャージにより試験環境から水素を導入することによって試料内部に吸収・透過される水素量を測定するとともに、逆側の表面から拡散される水素を水素マイクロプリント法（HMT）により銀粒子の分布密度として表し、互いの結果を比較することにより、HMT法の定量性の程度を明らかにする。また水素チャージを行った試料を水素環境で衝撃引張試験できるような装置を新たに作製することにより引張強さ、破断伸び、衝撃吸収エネルギーの変化から衝撃特性の劣化に及ぼす影響を調査する。衝撃引張

試験では、同時に変形中に試験片表面に拡散・集積する水素をHMT法で可視化することにより、試験片表面のすべり線や介在物や析出物周辺での局所的な水素集積挙動と破壊組織とを対比させることで、衝撃破壊に及ぼす拡散性水素の影響を明らかにするとともに、水素脆化に対するひずみ速度の影響の解明を目的とする。

## 3. 研究の方法

H20, H21年度においては、高圧水素容器材料および配管材料の候補とされているアルミニウム合金（6061, 7075）、オーステナイト系ステンレス鋼（SUS304, SUS316L, SUS310, いずれも溶体化処理材）を試験材料とし、板状試料（板厚1mm）を用いた実験を行った。メタルシールフランジの中に予め電解研磨された円板状試料（ $\phi 20$ ）を挟み込み、封じ込むことが可能な高圧水素暴露試験装置を新たに製作する。高純度水素ガスを用いて、試験片の片面に高圧水素ガスを接触させ、その逆の片面には大気圧の状態に封止する。水素ガス圧を0.1MPaから10MPaの間で変化させ、室温で一定時間、試験片を高圧水素ガス環境に置くことにより試験片内部に水素を導入する（高圧水素チャージ）。比較のために電解水素チャージ法による水素導入も行う。HMT法を適用した実験では、予め水素チャージを室温で一定時間実施することにより、円板状試料の水素暴露面から吸収された水素を板厚方向に拡散させる。電解研磨した円板状試料の片側表面のみに対して臭化銀とゼラチン層からなる原子核乳剤を純水で2倍に希釈したものをワイヤループ法により成膜した。成膜後、高圧水素暴露試験装置を用いて、銀粒子の局所的な存在状態を観察した。また高圧水素チャージを行った円板状試料から、切削加工により衝撃試験用の板状引張試験片（平行部長さ5mm、板幅5mm、片部半径1mm）を作製した。なお比較のために高圧水素チャージを行わない同一形状の試験片も準備した。板状試験片を新規に設計したスプリットホプキンソン圧力棒型（SHPB）衝撃引張試験装置応力棒の端部に金属接着剤を用いて接続し、試験片周辺に水素環境（0.1MPa）を作り出せるような压力容器を新たに作製し設置した。空気圧の調整（0.1～0.8MPa）によりひずみ速度 $10^2\text{s}^{-1}$ ～ $10^3\text{s}^{-1}$ での高速

引張試験を大気雰囲気で行い、機械的特性低下への影響を調査する。また、低ひずみ速度引張試験装置 (SSRT, 既存設備) を用いて、ひずみ速度の低い範囲 ( $10^{-7}\text{s}^{-1}$ ) での引張特性を求め、得られた結果との特性比較を行った。衝撃試験後の試験片表面での銀粒子の分布状態を走査型電子顕微鏡で調査した。H22年度は、6061-T6, 7075-T6 アルミニウム合金と比較のための炭素鋼を対象として、引張変形や疲労変形時のひずみ速度が水素放出に及ぼす影響を調査した。アルミニウム合金では、試験前に環境水素の導入を行うために、高湿度環境 (RH90%) において塑性ひずみを与えた。鋼では電解水素チャージ法による水素導入を行った。引張試験は質量分析計つき超高真空材料試験装置を用いて行った。

#### 4. 研究成果

H20, H21年度は、水素貯蔵容器のライナー材の候補とされている6061-T6, 7075-T6 アルミニウム合金の内在水素が衝撃引張特性に及ぼす影響を調査した。いずれの合金とも高湿度環境 (RH90%) において塑性ひずみを与えることで予め材料中へ水素を導入した。環境から水素を導入した際の内在水素量を昇温脱離法で分析した結果、6061-T6合金と7075-T6合金間で、顕著な水素導入量の差異は認められなかった。衝撃引張試験は、当研究室で独自に設計したスプリットホプキンソン棒衝撃引張試験装置で行った (ひずみ速度  $5 \times 10^2 \text{s}^{-1}$ )。衝撃試験の結果、6061-T6合金に外部から水素を侵入させても衝撃引張特性に大きな変化は見られなかったが、7075-T6合金においては、外部からの水素の侵入によって、大幅な延性の低下が生じていることを明らかにした (図1)。またHMT法を適用し、衝撃引張変形時の水素放出挙動の可視化を実施した。その結果、いずれの合金とも破断部近傍において表面に分布する晶出物と母相との界面部に水素は集積しており、6061-T6合金においてはAlFeSi相、7075-T6合金においてはAl<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe相の周辺に集積していることが明らかになった。また超高真空環境で引張試験を行いながら連続的に水素イオン電流の計測を実施した結果、6061-T6合金と7075-T6合金では、変形・破壊時の水素放出量に顕著な違いが見られることが明らかになった。つま

り、破断時の水素放出量は7075-T6が顕著であり、衝撃引張試験で認められた水素脆化の傾向と対応していることから、材料中での水素トラップ状態 (晶出相) の違いが、合金間の水素脆化感受性の違いに強く影響しているものと考えられた (図2)。

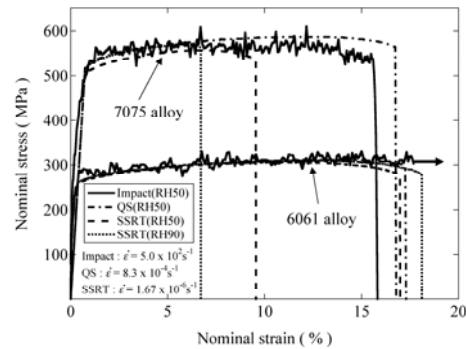


図1 7075 および 6061 合金の衝撃引張—ひずみ曲線

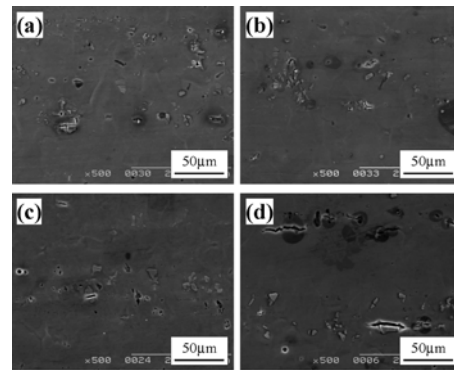


図2 変形表面の組織

- (a) 6061(低水素材), (b) 6061 (高水素材)  
(c) 7075(低水素材), (d) 7075 (高水素材)

H22年度に行われた疲労試験の結果、6061-T6合金、7075-T6合金いずれも疲労変形 (最大応力:  $1.05 \sigma_y$ , 周波数1Hz, 応力比0.1) の第一サイクル段階において、水素放出が最大となることが判った。水素脆化感受性の高い7075-T6合金の場合、塑性変形開始時に6061-T6合金と比べて顕著な水素放出がみられることや、引張破断時の同じく、7075-T6合金は、6061-T6合金よりも疲労破断時の水素放出が顕著となることを見出した。炭素鋼においても塑性変形の開始時に大きな水素放出が見られ、材料強度に依存した破断時の水素放出の変化も観察された。またHMT法を適用した結果、いずれの

合金ともひずみ速度によらず、表面に分布する晶出物や介在物と母相との界面部に水素は集積しており、6061-T6合金においてはAlFeSi相、7075-T6合金においてはAl<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe相の周辺、炭素鋼においてはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相の周辺に集積していることが明らかになった。このことから材料内部での変形中の水素トラップ状態(晶出相、介在物)の違いが、合金間の水素脆化感受性の違いに強く影響しているものと結論づけられた。

#### 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13件)

- ① Keitaro Horikawa, Hidetoshi Kobayashi and Motohiro Kanno, Hydrogen Evolution Behaviour during Tensile Deformation in Austenitic Stainless Steels Exposed to High Compressed Hydrogen Atmospheres, Materials Science Forum, 査読有, 654-656巻, (2010), 2519-2522
- ② M. Tane, T. Kawashima, H. Yamada, K. Horikawa, H. Kobayashi and H. Nakajima, Strain-rate dependence of Anisotropic Compression Behaviour in Porous Iron with Unidirectional Pores, Journal of Materials Research, 査読有, 25巻, (2010), 1179-1190
- ③ M. Tane, T. Kawashima, K. Horikawa, H. Kobayashi and H. Nakajima, Dynamic Compression Behavior of Lotus-type Porous Iron, Materials Science Forum, 査読有, 658巻, (2010), 1179-1190
- ④ Keitaro Horikawa, Keita Yamaue and Hidetoshi Kobayashi, Response of Hydrogen-Induced Deformation in ZrNi Amorphous Membranes, Materials Transactions, 査読有, 51巻, (2010), 2181-2187
- ⑤ Keitaro Horikawa, Hiroyuki Yamada, and Hidetoshi Kobayashi, Hydrogen Evolution during Fatigue Deformation in 6061 and 7075 Aluminum Alloys, Proc. of 12<sup>th</sup> International Conference on Al alloys, 査読有, 1巻, (2010), 371-376
- ⑥ 堀川敬太郎, 高圧水素貯蔵用アルミニウム合金開発の動向, 軽金属, 査読有, 60巻, (2010), 542-547
- ⑦ 堀川敬太郎, 岡田浩明, 小林秀敏, 漆原亘, 水素ガスに暴露した炭素鋼のHMTによる水素透過性評価, 日本金属学会誌, 査読有, 74巻, (2010), 119-204
- ⑧ 山田浩之, 堀川敬太郎, 小林秀敏, Al-5mass%Mg合金の準静的および衝撃引張変形で見られる高温脆化現象に及ぼす極微量ナトリウムの影響, 軽金属, 査読有, 60巻, (2010), 31-35
- ⑨ Keitaro Horikawa, Hiroyuki Yamada, and Hidetoshi Kobayashi, Visualization of Hydrogen during Tensile or Fatigue Deformation of Aluminum Alloys, Proc. PFAM XVIII, 査読有, 1巻, (2009), 109-118
- ⑩ Hiroyuki Yamada, Keitaro Horikawa and Hidetoshi Kobayashi, Effect of trace sodium on high temperature embrittlement in quasi-static and impact deformation of Al-5%Mg alloys, Materials Transactions, 査読有, 50巻, (2009), 2790-2794
- ⑪ 山田浩之, 堀川敬太郎, 谷垣健一, 小林秀敏, 環境水素の影響を受けた6061, 7075アルミニウム合金の衝撃引張特性, 日本機械学会論文集A編, 査読有, 75巻, (2009), 1630-1638
- ⑫ Keitaro Horikawa, Hiroaki Okada, Hidetoshi Kobayashi and Wataru Urushihara, Detection of Hydrogen Evolution during Tensile Deformation and Fracture in Carbon Steel, Materials Transactions, 査読有, 50巻, (2009), 2532-2540
- ⑬ Keitaro Horikawa, Hiroaki Okada, Hidetoshi Kobayashi and Wataru Urushihara, Hydrogen Permeation Estimated by HMT of Carbon Steel Exposed to Gaseous Hydrogen, Materials Transactions, 査読有, 50巻, (2009), 2201-2206

[学会発表] (計19件)

- ① 六尾政栄, 堀川敬太郎, 小林秀敏, Al-Zn-Mg合金の引張変形時の水素放出挙動に及ぼす結晶粒径, Cu添加の影響, 第119回軽金属学会秋期大会, 2010.11.14, 長岡技術科学大学
- ② 堀川敬太郎, 山田浩之, 小林秀敏, 6061および7075アルミニウム合金の疲労変形時の水素放出挙動, 第119回軽金属学会秋期大会, 2010.11.14, 長岡技術科学大学
- ③ 堀川敬太郎, 小林秀敏, 山田浩之, 6061および7075アルミニウム合金の変動応力下での水素放出挙動, 日本金属学会2010年度秋期大会, 2010.9.25, 北海道大学

- ④ 山田浩之, 堀川敬太郎, 小笠原永久, 渡辺圭子, 小林秀敏, 6061 および 7075 アルミニウム合金の引張変形時の水素放出挙動に及ぼすひずみ速度の影響, 日本金属学会 2010 年度秋期大会, 2010. 9. 25, 北海道大学
- ⑤ 山田浩之, 渡辺剛史, 眞鍋和也, 堀川敬太郎, 渡辺圭子, 小林秀敏, 高圧水素貯蔵用アルミニウム合金の引張試験時の水素放出挙動に及ぼすひずみ速度の影響, 第 118 回軽金属学会春期大会, 2010. 5. 22, 関西大学
- ⑥ 安藤順昭, 堀川敬太郎, 小林秀敏, HMT による SCM440 鋼の水素ガス圧チャージ後の水素拡散挙動の可視化, 第 159 回 日本鉄鋼協会 春季講演大会, 2010. 3. 30, 筑波大学
- ⑦ 堀川敬太郎, 変形を与えたアルミニウム合金中の水素の挙動, 日本鉄鋼協会「水素脆化研究の基盤構築」研究会, 2010. 3. 5, 上智大学
- ⑧ 渡辺剛史, 山田浩之, 堀川敬太郎, 渡辺圭子, 小林秀敏, 6061 および 7075 アルミニウム合金の疲労変形・破壊時の水素放出挙動, 第 117 回軽金属学会秋期大会, 2009. 11. 14, 電気通信大学
- ⑨ 山田浩之, 渡辺剛史, 堀川敬太郎, 渡辺圭子, 小林秀敏, 高圧水素貯蔵用 6061 アルミニウム合金の機械的特性に及ぼすひずみ速度の影響, 第 117 回軽金属学会秋期大会, 2009. 11. 14, 電気通信大学
- ⑩ Keitaro Horikawa, Recent topics on the study of hydrogen embrittlement in metallic materials for hydrogen energy systems, Invited Lecture, 2009. 10. 7, 安東大学 (韓国)
- ⑪ 山田浩之, 谷垣健一, 堀川敬太郎, 渡辺圭子, 小林秀敏, 環境水素の影響を受けた 6061 および 7075 アルミニウム合金の衝撃引張特性, 日本機械学会 2009 年度年次大会, 2009. 9. 17, 岩手大学
- ⑫ 堀川敬太郎, 岡田浩明, 小林秀敏, 漆原亘, HMT 法による水素チャージ法の異なる鋼中の拡散性水素の可視化, 第 158 回 日本鉄鋼協会 秋季講演大会, 2009. 9. 16, 京都大学
- ⑬ 山田浩之, 谷垣健一, 堀川敬太郎, 渡辺圭子, 小林秀敏, 炭素鋼 S45C の引張変形・破壊時の水素放出の検出, 日本金属学会 2009 年度秋期大会, 2009. 9. 15, 京都大学
- ⑭ 堀川敬太郎, アルミニウム合金の変形・破壊に伴う水素放出, 軽金属学会関西支部 サマースクール セミナー, 2009. 7. 9, 大

阪大学

- ⑮ 山田浩之, 松本武史, 堀川敬太郎, 小林秀敏, 環境水素の影響を受けた 6061 および 7075 アルミニウム合金からの水素放出挙動, 第 116 回軽金属学会春期大会, 2009. 5. 20, 登別温泉
- ⑯ 山田浩之, 谷垣健一, 堀川敬太郎, 渡辺圭子, 小林秀敏, 環境水素の影響を受けた高圧水素貯蔵用アルミニウム合金の衝撃引張特性, 日本金属学会 2009 年春期大会, 2009. 3. 28, 東京工業大学
- ⑰ 山田浩之, 谷垣健一, 堀川敬太郎, 渡辺圭子, 小林秀敏, 6061 および 7075 アルミニウム合金の衝撃変形中の水素集積の可視化, 第 115 回軽金属学会秋期大会, 2008. 11. 15, 工学院大学
- ⑱ 渡辺剛司, 松本武史, 山田浩之, 堀川敬太郎, 渡辺圭子, 小林秀敏, 6061 および 7075 アルミニウム合金からの水素放出に及ぼす予備変形の影響, 第 115 回軽金属学会秋期大会, 2008. 11. 15, 工学院大学
- ⑲ 山田浩之, 谷垣健一, 堀川敬太郎, 渡辺圭子, 小林秀敏, 6061 アルミニウム合金の衝撃引張特性に及ぼす環境水素の影響, 日本材料学会第 52 回材料工学連合講演会, 2008. 11. 15, 京大会館

[その他]

ホームページ等

<http://fracmech.me.es.osaka-u.ac.jp/days/staff/horikawa.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

堀川 敬太郎 (HORIKAWA KEITARO)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授  
研究者番号：50314836

### (2) 研究分担者

小林 秀敏 (KOBAYASHI HIDETOSHI)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授  
研究者番号：10205479