様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　６年　６月１４日現在

機関番号：１４４０１
研究種目：基盤研究(B)（一般）
研究期間：2021～2023
課題番号：２１Ｈ０１６０４

研究課題名（和文）実環境・動的水素定量モニタリングによる高強度アルミニウム合金の環境水素脆性の解明

研究課題名（英文）Elucidation of environmental hydrogen embrittlement of high-strength aluminum alloys via dynamic quantitative monitoring of hydrogen in conventional atmospheres

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

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　13,600,000円

研究成果の概要（和文）：高強度アルミニウム合金（7075-T6）の環境水素脆性の解明を目的として、大気環境において高感度で水素を定量計測できる半導体を検出素子とした水素センサーを用いて，低ひずみ速度材料試験機やデジタル画像相関法を組み合わせた，動的水素定量計測システムを新たに構築した。本システムを用いて，高強度アルミニウム合金の環境水素脆性の動的過程を解明した。また，開発したシステムを活用しながら、表面を無電解Ni-Pめっきや電解Znめっき膜で改質することによって、環境水素脆性に対して高い耐性を持つ高強度アルミニウム合金の開発が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
高強度アルミニウム合金（7075-T6）の塑性変形で生じる合金表面での水素発生反応が抑制されることを、塑性変形中の水素発生現象を可視化できる装置を独自に開発し、その機構を解明した。合金表面に5μm程度の厚さのめっき膜を施すことによって、環境由来の水素侵入による脆性（環境水素脆性）を抑制できることを明らかにした。Znめっき膜では、Znめっき膜は合金と連動して塑性変形をすることで、合金新生面の露出を効果的に抑制することを表面の組織観察で示した。7075-T6アルミニウム合金表面での水素発生を効果的に抑制できる表面改質によって、環境水素脆性の抑制が可能となることを初めて明らかにした。

研究成果の概要（英文）：To elucidate the environmental hydrogen embrittlement of high-strength aluminum alloy (7075-T6), we developed a novel dynamic hydrogen quantification system. This system utilizes a hydrogen sensor with a semiconductor detection element capable of highly sensitive hydrogen quantification in atmospheric environments, combined with a low strain rate material testing machine and digital image correlation method. Using this system, we clarified the dynamic process of environmental hydrogen embrittlement in high-strength aluminum alloys. Additionally, we demonstrated that surface modification through electroless Ni-P plating or electrolytic Zn plating can develop high-strength aluminum alloys with significant resistance to environmental hydrogen embrittlement.

研究分野：金属材料学

キーワード：水素脆性　アルミニウム合金　破壊　モニタリング　動的観察

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１（共通）

１．研究開始当初の背景

高強度アルミニウム合金の環境水素脆性は，大気中に含まれる僅かな水分に由来する水素原子が合金表面から侵入することで生じる。環境から侵入した水素によって，合金表面近傍で限定的な粒界脆性破壊を発生することが，アルミニウム合金の環境水素脆性の特徴である。環境から合金内部に取り込まれた水素の存在状態については，昇温脱離水素分析など静的な実験手法で調査され，粒界における水素の捕捉状態を推定することが行われてきた。しかしながら，水素脆性が生じる直前の塑性変形や，破壊時に合金中の水素原子が動的にどのように振る舞うのかを明らかにする実験方法は，これまで考案されていない。本研究では，大気環境において高感度で水素を定量計測できる半導体を検出素子とした水素センサーを用いて，低ひずみ速度材料試験機やデジタル画像相関法を組み合わせた，動的水素定量計測システムを新たに構築する。本システムを用いて，高強度アルミニウム合金の環境水素脆性の動的過程を解明し，得られた知見を用いて，水素脆性に対して高い耐性を持つ材料開発につなげる。

２．研究の目的

鉄鋼材料やアルミニウム合金などの構造金属材料の水素脆性に関する研究は古くから行われている。これまで提案された代表的な水素脆化機構として，内圧説，異相界面への水素偏析による表面エネルギーの低下から説明される格子脆化説（HEDE），転位と水素が相互作用することで生じる変形応力の低下から説明される水素助長局所塑性説（HELP），破壊起点となる空孔が水素で安定化される水素助長歪誘起空孔説（HESIV）などがある。その中でも高強度アルミニウム合金(Al-Zn-Mg)の環境水素脆化の機構としては，大気中の水分由来の水素原子が使用環境雰囲気から表面を介してアルミニウム合金中に侵入し，塑性変形の過程で材料表面近傍に限定的な粒界破壊領域を生じさせることから格子脆化説(HEDE)が強く関与していることが示唆されている。アルミニウム中での静的な水素存在状態を知るための実験手法として，昇温水素脱離分析(TDS)が広く活用されており，水素脱離温度から算出される水素脱離エネルギーの大きさから，粒界などの格子欠陥に静的に水素が捕捉されていることが推定されている。このように TDS を用いて粒界での水素捕捉については推定がなされているが，TDS は水素脆性が発現する直前の応力・ひずみ状態にある動的な水素の振る舞いを検出する方法ではないため，環境水素脆化機構の過程が不明確になっている。アルミニウム合金の水素脆化機構を解明するためには，応力，ひずみ，ひずみ速度，環境，の作用下で，材料中の水素がどこに（Where），どのように（How like），どのくらい（How much）集積し，脆性破壊を生じさせるのか，という問いに答えることができる，実使用環境を模擬した材料中の動的かつ定量的な水素計測技術が必要であると考えられる。これまで材料中の水素挙動については，TDS による静的な水素存在状態の推定から，水素脆化に対する水素の作用が間接的に論じられてきた。一方，実際の材料の水素脆化現象は，応力・ひずみ状態にある環境で進展するため，材料中の動的な水素の振舞いを特定することが重要と考えられる。しかしながら，これまで動的な環境における材料中の水素挙動を明らかにできる実験的な方法は考案されてこなかった。本研究では，その課題を解消するために，実環境で材料変形・破壊時に生じる水素の放出現象を定量的に検出可能とする，新たな動的水素定量システムを開発することを目的とする。

３．研究の方法

本研究では，試験容器，低ひずみ速度試験装置(SSRT)，半導体水素ガスセンサーガスクロ(SGC)，デジタル画像相関法(DIC)，を新規に組み合わせることで，材料変形・破壊時の動的計測に特化

した新たな水素定量計測システムを構築する。開発システムとしてFig.1 のようなものを構築した。システム開発においては，試験片容器内に導入するガスの種類や流速などを変化させた中で，ひずみ速度を変えた低ひずみ速度材料試験を行い，水素放出の定量化に対する再現性を確認する実験を様々な高強度アルミニウム合金を用いて行った。半導体水素ガスセンサーガスクロの水素サンプリング間隔を 2min に設定して実施した。

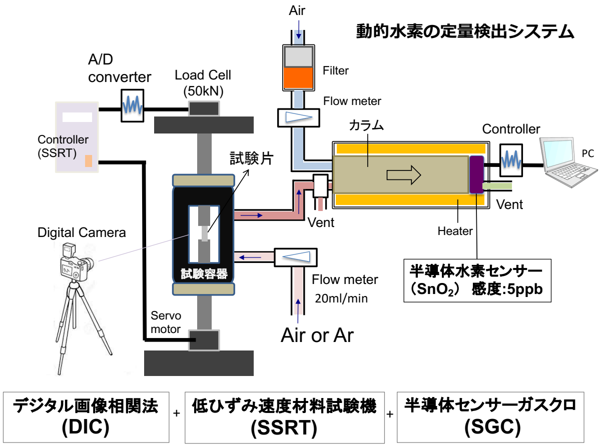
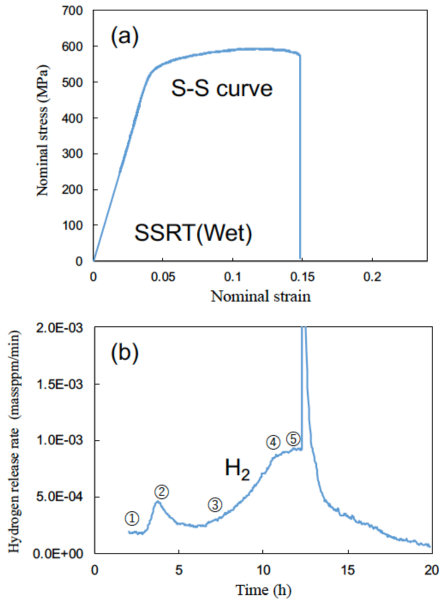


Fig.1 Dynamic hydrogen detection system during SSRT

　開発するシステムを活用して，アルミニウム合金表面の局所的なひずみ分布と水素放出量を同期対応させるために，デジタル画像相関法を組み合わせた実験を計画する。一般に，ひずみ速度を低下することでアルミニウム合金の環境水素脆化は顕著となることが知られており，その原因として塑性変形時の転位と水素の相互作用が関与していると推定されている。しかしながら，この説明は，あくまで現象論的な推定に留まっているため，本開発のシステムを用いて，塑性変形中の水素放出量を正確に定量することで，転位による水素輸送機構が低ひずみ速度の塑性変形でどの程度強く作用するかどうかを検証する。また，低ひずみ速度試験における水素脆性破壊の進展過程については，高速度カメラを用いて動的に表面観察を行った。この際，破壊亀裂が結晶粒の内部を伝播するか，粒界を伝播するか，といった動的情報も同時に抽出し，粒界割れ，擬へき開割れの発生に対する水素量の影響を考察する。本システムを用いて得られている実験結果を下に，耐水素脆性を高めることができる組織の特徴について変形・破壊時の水素放出量との対比により考察を行った。脆性破壊の特徴抽出し，破面の脆性領域からの水素放出量を定量的に求める。また大気環境由来の水素侵入を阻止する方策については，材料に表面処理を行った合金に対する湿潤大気中試験で動的水素計測を行うことで，塑性変形中の水素の放出量と水素脆化抑制効果との関係を考察する。

４．研究成果

Fig.1 で開発した装置を用いて常圧環境で実施された 7075-T6 アルミニウム合金の SSRT 引張試験時の水素放出挙動(Fig.2(Wet), Fig.3(Dry))を示す。いずれも弾性変形段階では，試験片からの水素放出は生じていない。一方，Wet 材では合金からの水素放出は塑性変形の開始時期にピークとして観察される。この傾向は，過去に超高真空中で試験した際に見られる塑性変形開始時の水素放出挙動と同様である。また塑性変形の開始以降では，均一変形量の増加に伴い水素放出が連続的に増加している。この結果は，過去に超高真空中で試験した場合 2)には観察されていない傾向である。その水素放出量が増加した理由としては，水分を含む環境での SSRT において合金表面の不動態酸化膜が破れ，新生面と水分が反応して，水素を発生しながら塑性変形が進行していることを示している。一方，最大応力を超えて局部変形に移行する段階から水素放出速度の低下がみられる。その際，Wet 材のみひずみの局在化が試験片の側面に分布することが特徴である。また破断時に水素放出ピークが検出された。これは Fig.4 に示すように，表層に粒界割れを含む破断面に存在していた水素の放出を表しており，これらは過去に報告した超高真空材料試験 での結果と同様である。



(c)

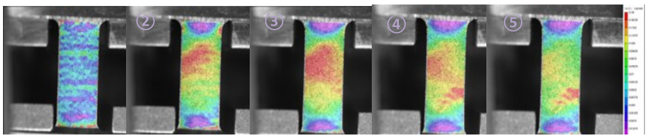
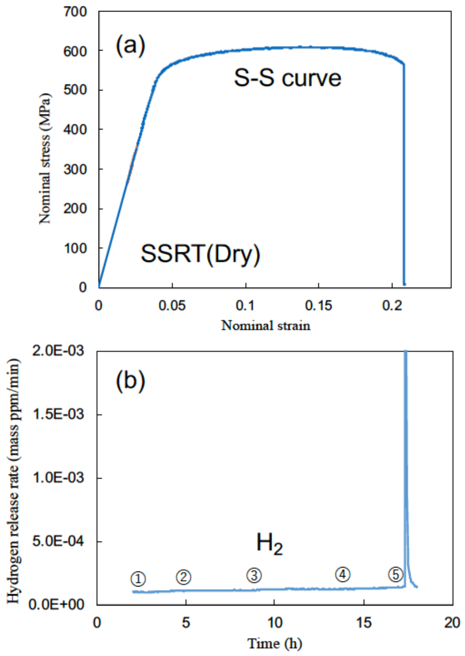
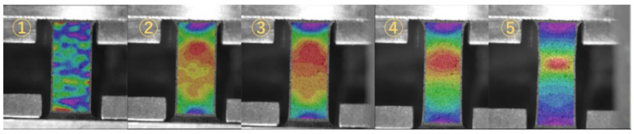


Fig.2 An SSRT result of the 7075-T6 alloy (Wet) (a), hydrogen emissions (b) and the axial strain distribution determined by DIC (c) .





(c)

Fig.3 An SSRT result of the 7075-T6 alloy (Dry) (a), hydrogen emissions (b) and axial strain distribution determined by DIC (c).

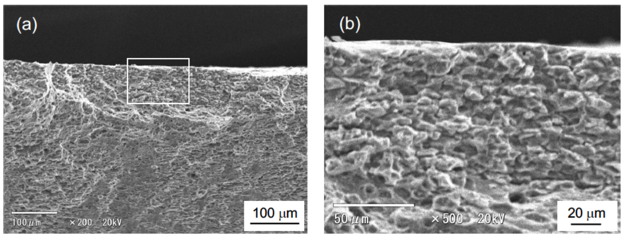


Fig.4　Fracture surfaces corresponding to Fig.2(a), magnified (b).

大気圧高湿環境で環境水素脆性を動的にモニタリングするシステムを新たに構築した。湿潤大気環境で生じる水素脆性は，塑性変形の段階で材料表面において水素を発生しながら，表面近傍の粒界に破壊起点を生じさせていることが明らかになった。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計12件（うち査読付論文　12件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　11件）

１．著者名 R. Shinno, M. Hino, R. Kuwano, K. Monden, M. Sato, Y. Oda, N. Fukumuro, and K. Horikawa, and T. Kanadani	４．巻 63
２．論文標題 Fatigue Property of Electroless NiP Plated A7075-T6511 Alloy Affected by Plated Film Composition	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Materials Transactions	６．最初と最後の頁 1617-1621
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-L2022013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

１．著者名 Shinno Ryohei、Hino Makoto、Kuwano Ryoichi、Monden Koji、Sato Masaaki、Oda Yukinori、Fukumuro Naoki、Yae Shinji、Horikawa Keitaro、Kanadani Teruto	４．巻 63
２．論文標題 Effect of Electroless NiP Plating on Rotary Bending Fatigue Strength of A2017-T4 Aluminum Alloy	５．発行年 2022年
３．雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	６．最初と最後の頁 872-876
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/MATERTRANS.MT-L2022002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

１．著者名 HINO Makoto、KAWAUE Kota、KUWANO Ryoichi、MONDEN Koji、SATO Masaaki、ODA Yukinori、HORIKAWA Keitaro、KANADANI Teruto	４．巻 73
２．論文標題 Effect of Surface Treatment on Hydrogen Embrittlement of 6061-T6 Aluminum Alloy	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Journal of The Surface Finishing Society of Japan	６．最初と最後の頁 872-876
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4139/sfj.73.646	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

１．著者名 Horikawa Keitaro、Arayama Michiko、Kobayashi Hidetoshi	４．巻 1016
２．論文標題 Quantitative Detection of Hydrogen Gas Release during Slow Strain Rate Testing in Aluminum Alloys	５．発行年 2021年
３．雑誌名 Materials Science Forum	６．最初と最後の頁 568～573
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.568	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Hino Makoto、Doi Yuho、Kuwano Ryoichi、Oda Yukinori、Horikawa Keitaro	４．巻 62
２．論文標題 Effect of Phosphorus Content on Hydrogen Embrittlement for High Strength Steel Treated with Electroless Ni-P Plating	５．発行年 2021年
３．雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	６．最初と最後の頁 75～81
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2020282	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

１．著者名 Kuwata Hideki、Tanigaki Kenichi、Hino Makoto、Fukumuro Naoki、Horikawa Keitaro	４．巻 71
２．論文標題 Effects of hydrogen on the tensile properties of electroless Ni-P plated 6061-T6 aluminum alloys	５．発行年 2021年
３．雑誌名 Journal of Japan Institute of Light Metals	６．最初と最後の頁 201～207
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2464/jilm.71.201	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

１．著者名 Horikawa Keitaro	４．巻 199
２．論文標題 Quantitative monitoring of the environmental hydrogen embrittlement of Al-Zn-Mg-based aluminum alloys via dynamic hydrogen detection and digital image correlation	５．発行年 2021年
３．雑誌名 Scripta Materialia	６．最初と最後の頁 113853～113853
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scriptamat.2021.113853	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

１．著者名 Horikawa Keitaro、Ito Masashi、Hino Makoto、Fukumuro Naoki	４．巻 71
２．論文標題 Slow strain rate testing properties of high zinc Al-Zn-Mg-based alloys pre-compressive deformed with a high speed	５．発行年 2021年
３．雑誌名 Journal of Japan Institute of Light Metals	６．最初と最後の頁 353～355
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2464/jilm.71.353	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

1．著者名 Shinno Ryohei、Hino Makoto、Kuwano Ryoichi、Monden Koji、Sato Masaaki、Oda Yukinori、Fukumuro Naoki、Yae Shinji、Horikawa Keitaro、Kanadani Teruto	4．巻 71
2．論文標題 Effect of electroless Ni-P plating on rotary bending fatigue strength of A2017-T4 aluminum alloy	5．発行年 2021年
3．雑誌名 Journal of Japan Institute of Light Metals	6．最初と最後の頁 450～454
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2464/jilm.71.450	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1．著者名 Shinno Ryohei、Hino Makoto、Kuwano Ryoichi、Monden Koji、Sato Masaaki、Oda Yukinori、Fukumuro Naoki、Yae Shinji、Horikawa Keitaro、Kanadani Teruto	4．巻 71
2．論文標題 Fatigue property of electroless Ni-P plated A7075-T6511 alloy affected by plated film composition	5．発行年 2021年
3．雑誌名 Journal of Japan Institute of Light Metals	6．最初と最後の頁 534～538
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2464/jilm.71.534	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1．著者名 Horikawa Keitaro、Hino Makoto、Fukumuro Naoki	4．巻 71
2．論文標題 Improvement of resistance for hydrogen embrittlement sensitivity in aluminum alloys by means of surface modification	5．発行年 2021年
3．雑誌名 Journal of Japan Institute of Light Metals	6．最初と最後の頁 456～465
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2464/jilm.71.456	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1．著者名 堀川敬太郎	4．巻 69
2．論文標題 チタンの水素吸蔵性と表面改質による水素発生挙動	5．発行年 2021年
3．雑誌名 チタン	6．最初と最後の頁 243-247
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕　計15件（うち招待講演　4件／うち国際学会　1件）

１．発表者名 堀川敬太郎
２．発表標題 アルミニウム合金の破壊に関与する不純物元素の可視化
３．学会等名 第142回軽金属学会春期講演大会（招待講演）
４．発表年 2022年

１．発表者名 日野実、進野諒平、川上滉太、小田幸典、堀川敬太郎、金谷輝人
２．発表標題 A2017アルミニウム合金の機械特性に及ぼす各種表面処理の影響
３．学会等名 第142回軽金属学会春期講演大会
４．発表年 2022年

１．発表者名 堀川敬太郎
２．発表標題 2024アルミニウム合金の湿潤環境SSRT時の水素放出挙動
３．学会等名 第143回軽金属学会秋期講演大会
４．発表年 2022年

１．発表者名 堀川敬太郎、日尾実、清水一行、戸田裕之、星野真人、上杉健太朗
２．発表標題 放射光X線CTによる無電解Ni-Pめっき7075-T6アルミニウム合金の内部構造解析
３．学会等名 日本金属学会2023年春期大会
４．発表年 2023年

１．発表者名
堀川敬太郎

２．発表標題
アルミニウム板材に生じるブリスタの内部構造に及ぼす純度の影響

３．学会等名
第140回軽金属学会春期講演大会，令和3年5月15日-16日

４．発表年
2021年

１．発表者名
堀川敬太郎、鍬田英樹、日野実、福室直樹

２．発表標題
7075アルミニウム合金の環境水素脆性に及ぼす表面処理の影響

３．学会等名
第140回軽金属学会春期講演大会，令和3年5月15日-16日

４．発表年
2021年

１．発表者名
進野諒平、日野実、門田宏治、佐藤雅亮、小田幸典、福室直樹、堀川敬太郎、金谷輝人

２．発表標題
疲労試験によるA2017-T4アルミニウム合金の水素脆性評価

３．学会等名
第140回軽金属学会春期講演大会，令和3年5月15日-16日

４．発表年
2021年

１．発表者名
鍬田英樹、堀川敬太郎、日野実、福室直樹

２．発表標題
めっき処理した7075アルミニウム合金の低ひずみ速度引張特性に及ぼす水素の影響

３．学会等名
第141回軽金属学会秋期講演大会，令和3年11月13日-14日

４．発表年
2021年

１．発表者名
菅原卓馬、堀川敬太郎、日野実、福室直樹

２．発表標題
不純物Fe,Si量の異なる7075アルミニウム合金の環境水素脆性に伴う水素放出の動的計測

３．学会等名
第141回軽金属学会秋期講演大会，令和3年11月13日-14日

４．発表年
2021年

１．発表者名
進野諒平、日野実、桑野亮一、門田宏治、佐藤雅亮、佐藤雅亮、小田幸典、福室直樹、八重真治、堀川敬太郎、金谷輝人

２．発表標題
A7075-T6111アルミニウム合金の疲労特性に及ぼす各種無電解Ni-Pめっきの影響

３．学会等名
第141回軽金属学会秋期講演大会，令和3年11月13日-14日

４．発表年
2021年

１．発表者名
日野実、堀川敬太郎、福室直樹、金谷輝人

２．発表標題
アルミニウム合金の水素脆性と表面処理

３．学会等名
日本金属学会・日本鉄鋼協会中国四国支部 第71回材料制御研究会

４．発表年
2021年

１．発表者名
日野実、進野諒平、堀川敬太郎、金谷輝人

２．発表標題
各種めっきによるアルミニウム合金の水素脆性

３．学会等名
日本金属学会 2022年春期　第170回講演大会、令和4年3月16日

４．発表年
2021年

１．発表者名 K. Horikawa
２．発表標題 Strain rate effect on hydrogen behavior in aluminum alloys
３．学会等名 Solute-Defect Interaction 2 symposium、Canadian Materials Science Conference（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2021年

１．発表者名 堀川敬太郎
２．発表標題 アルミニウム合金の環境水素脆化に及ぼすめっき処理の影響
３．学会等名 電気鍍金研究会、オンライン、令和3年9月24日（招待講演）
４．発表年 2021年

１．発表者名 堀川敬太郎、日野実、福室直樹
２．発表標題 表面酸化膜の改質による高強度アルミニウム合金の環境水素脆性の改善
３．学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会中国四国支部 第71回材料制御研究会、令和3年12月7日（招待講演）
４．発表年 2021年

〔図書〕　計1件

１．著者名 堀川敬太郎	４．発行年 2022年
２．出版社 社会実装を目指す研究シーズ集2022	５．総ページ数 1
３．書名 水素による脆性破壊を動的可視化できるオペランド計測システム	

〔出願〕　計1件

産業財産権の名称 水素量の計測システム、水素量計測装置及び水素量の計測方法	発明者 堀川敬太郎	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特開2021-056065	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕　計0件

〔その他〕

－

６．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究分担者	中村　暢伴 (Nakamura Nobutomo) (50452404)	大阪大学・大学院工学研究科・教授 (14401)	
研究分担者	山田　浩之 (Yamada Hiroyuki) (80582907)	防衛大学校（総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群）・システム工学群・准教授 (82723)	

７．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕　計0件

８．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関