

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 10日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560689

研究課題名（和文）拡散性水素の挙動に着目した水素脆化機構の解明

研究課題名（英文）Elucidation of the mechanism for hydrogen embrittlement in terms of the behavior of diffusive hydrogen

## 研究代表者

伊藤 吾朗 (ITOHI Goroh)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号：80158758

研究成果の概要（和文）：水素の存在場所を金属組織と対応させることができるトリチウムオートラジオグラフィ法により拡散性水素の挙動を調査した。その結果、フェライト系鋼では応力負荷材で粒界および粒内に水素が検出された。侵入した水素は粒界に移送されトラップされたと考えられた。Al-Zn-Mg系合金では応力負荷により水素の侵入量が増加した。侵入位置はAl-Cu-Feからなる第二相および母相であった。

研究成果の概要（英文）：Behavior of diffusive hydrogen was investigated by means of tritium autoradiography that can visualize the location of hydrogen with respect to the microstructure. In a ferritic stainless steel, greater amount of hydrogen was detected at grain boundaries than inside the grains when stress-loaded. The invading hydrogen was deduced to be transferred and trapped to the grain boundaries. In Al-Mg-Zn base alloys, the amount of invading hydrogen was increased by stress loading. The invasion site was the matrix and second phase composed of Al-Cu-Fe.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：金属材料

科研費の分科・細目：構造機能材料

キーワード：金属材料、水素、水素脆化、拡散、アルミニウム、鉄鋼材料

## 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素を排出しないクリーンエネルギーとしての水素を有効に利用するためには、それを効率的かつ安全に貯蔵・輸送する

ための液化水素容器または高圧水素容器が不可欠である。これらの用途には、信頼性などから、金属製容器または金属ライナーの外側を繊維強化プラスチックで補強した複合

容器が使用される。いずれも金属の高強度化により省材料化を図り、低コスト化することが強く求められている。しかし高強度の金属材料は、水素の侵入により脆化する水素脆化の現象を起こしやすいことが知られ、上記の高強度化においては、水素脆化の防止が前提となる。水素脆化の機構はいくつか提案されているが、いまだに解明されていない。その理由の一つに、侵入する水素（拡散性水素）の存在場所が捉えにくいことがある。

水素の存在場所を捉える手法として、水素マイクロプリント法がある、この方法では、水素を試料内から外へ何らかの方法で出さなければならないが、実際に水素脆化が起こる状況下での水素は材料内に存在するので、目的の水素の存在場所を明らかにすることはできない。水素の微視的分布を捉える方法として、この他に二次イオン質量分析(SIMS)があり、この方法では、水素を外へ出す必要はないが、超高真空装置で観察する必要があるため、装置に試料をセットする時点で水素の分布が変化してしまう。

## 2. 研究の目的

本研究では材料に引張応力が負荷されているときに移動する拡散性水素の分布を、水素の放射性同位体であるトリチウムを利用したトリチウムオートラジオグラフィ(TARG)により明らかにする。この方法ではSIMSのような超高真空は必要としないので、引張応力が負荷されている状態で試料を液体窒素温度まで冷却し、拡散性水素の存在位置を凍結して観察することが可能である。

水素脆化を示すAl-Zn-Mg系合金、フェライト系ステンレス鋼について、トリチウムガス中で引張応力を負荷し、トリチウムを導入した後に試料を液体窒素で冷却し、水素の拡散を停止させる。そしてその状態でTARGを行い、水素の分布を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) フェライト系ステンレス鋼 SUS430J1L 中の水素の挙動に及ぼす応力負荷の影響調査

厚さ 1mm の SUS340J1L 鋼板材から 23×8mm の短冊状試片を切り出し、湿式研磨・バフ研磨により鏡面に仕上げた後に、王水を用

いて金属組織を現出した。その後、応力負荷材は三点曲げにより耐力(310MPa)の9割の応力を負荷し、その状態で室温にて圧力 4029Pa の重水素(D)・トリチウム(T)混合ガス(原子比で  $T/(D+T)=0.071$ )雰囲気にて 6.5h 保持することでトリチウムをチャージした。チャージ後、試片をジグから取り外し、暗室にて試片張力面に写真用乳剤を塗布し、乾燥後、液体窒素中で 14 日保持、現像・定着処理、SEM 観察を行った。

## (2) Al-Zn-Mg 系合金中の水素の挙動への応力負荷の影響

試料は 7075-T6 材および 7075 の組成範囲に入るよう Zn、Mg の組成を決定し作製した Al-Zn-Mg 合金 (Al-5.8mass%Zn-2.5mass%Mg) の厚さ 1mm の板材を用いた。Al-Zn-Mg 合金においては、粒内および粒界における金属組織が異なる T6、T73、T77 の熱処理を施した。いずれの熱処理も溶体化処理後、T6 は室温で 48h 保持し、その後 120°C で 24h 人工時効した。T73 は 110°C で 7h に続いて、170°C で 24h の二段の人工時効を施した。T77 は、T6 調質と同じ室温保持・人工時効を施した後に、200°C で 4min の復元処理を施し、120°C で 24h 再時効した。これらの板材から 23×8mm の短冊状試片を切り出し、湿式研磨・バフ研磨により鏡面に仕上げ、応力負荷材は三点曲げにより 0.2% 耐力 (7075 合金 : 505MPa、Al-Zn-Mg 合金 T6 : 275MPa、T73 : 226MPa、T77 : 267MPa) の 9 割の応力を負荷し、SUS430J1L 鋼と同様の手法でトリチウムをチャージし、チャージ後、試片をジグから取り外し、乳剤塗布、液体窒素中で 14 日保持、現像・定着処理、SEM 観察を行った。

## 4. 研究成果

(1) フェライト系ステンレス鋼 SUS430J1L 中の水素の挙動に及ぼす応力負荷の影響調査

無負荷材および応力負荷材の観察結果を図 1 に示す。この結果から、無負荷材においては銀粒子が見られないが、応力負荷材では粒界および粒内に銀粒子が検出されることが分かる。また銀粒子の検出量は粒内より粒界の方が多かった。これは局所的塑性変形に伴い、表面酸化膜が破れ水素が侵入し、一部は転位にトラップされる一方、多くは粒界へ

移送され、粒界にトラップされたと考えられた。

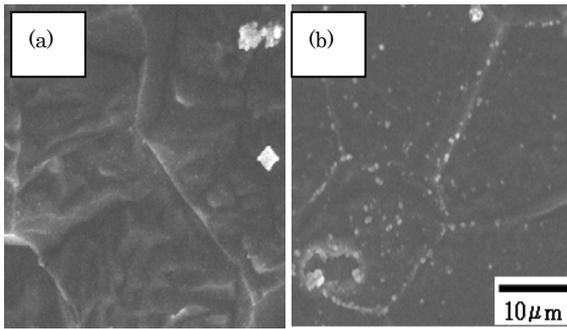


図1 SUS430J1L 鋼の TARG/SEM 像。(a) 無応力材、(b) 応力負荷材。

(2) Al-Zn-Mg 系合金中の水素の挙動への応力負荷の影響

7075 および Al-Zn-Mg の T73、T77 の応力負荷材の TARG/SEM 像を図 2 に示す。

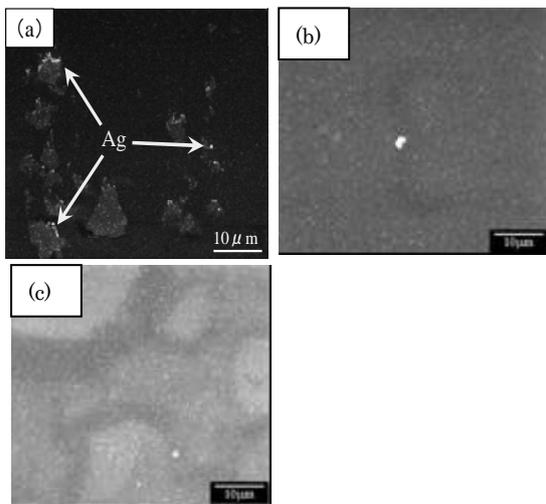


図2 応力負荷した 7075(a)および Al-Zn-Mg 合金の T73 材(b)、T77 材(c)の TARG/SEM 像

7075、Al-Zn-Mg の T73 材、T77 材、すべての合金で応力負荷材の方が水素の侵入量は増加していた。侵入位置は、7075 では Al-Cu-Fe からなる第二相および母相、Al-Zn-Mg 合金ではいずれの調質でも母相であった。Al-Zn-Mg 合金においては金属組織の違いによる水素侵入挙動への影響は見られなかった。なお、ここでは Al-Cu-Fe、および粗大な未固溶の  $MgZn_2$  相以外の相は、分解の能関係で識別できていない。したがって今回母相と分類された侵入サイトも厳密には、粒界・粒内に析出した  $MgZn_2$  相、7075 合金で

は Cr を含む分散相、粒界、転位線のいずれかである可能性がある。

## 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 5 件)

① Tomohiro Tsutsumi, Takahito, Watakabe and Goroh Itoh, “Behavior of Hydrogen in Electrolytically Charged Aluminum”, *Advanced Materials Research*, 査読有, 409 巻, 2012, p 84-87, 10.4028/www.scientific.net/AMR.409.84

② Takahito Watakabe, Goroh Itoh and Yuji Hatano, “Behavior of Hydrogen Invasion in Aluminum Alloys from Different Environments”, *Advanced Materials Research*, 査読有, 409 巻, 2012, p 92-95, 10.4028/www.scientific.net/AMR.409.92

[学会発表] (計 20 件)

① Goroh Itoh, “Hydrogen behavior in aluminum alloys and steels”, International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC 2013) (Invited Lecture), 2013.12.2-6, ラスベガス(アメリカ合衆国)

② Goroh Itoh, “Hydrogen Embrittlement in 7000 Series Aluminum Alloys”, First Asian Conference on Aluminum Alloys (ACAA-2013)(Invited Lecture), 2013.10.13- 17, 北京(中国)

③ 渡壁尚仁、中野雅彦、伊藤吾朗、波多野雄治、『応力を負荷したアルミニウム合金への水素侵入挙動』、軽金属学会第 124 回春期大会、2013.5.18、富山大学五福キャンパス

④ 関 村玄弥、伊藤吾朗、『応力負荷した

ステンレス鋼中の水素の挙動』、日本鉄鋼協会第165回春季講演大会、2013.3.28、東京電機大学東京千住キャンパス

- ⑤ Goroh Itoh, Hideki Iwahashi, Yuji Hatano, “Analysis of the Behavior of hydrogen in the vicinity of crack tip in 7075 and 6061 aluminum alloys”, The 7th International Student Conference at Ibaraki University, 2011.12.3, 茨城県阿見町
  
- ⑥ Takahito Watakabe, Masahiko Nakano, Goroh Itoh, “Effect of intermetallic compound particles on the behavior of hydrogen”, The 7th International Student Conference at Ibaraki University in aluminum, 2011.12.3, 茨城県阿見町

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

伊藤 吾朗 (ITO 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 (ITO NOBUHIDE)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号：70203156