

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2011

課題番号：23656431

研究課題名（和文） アルミニウム内部のヘテロ構造制御による新しい機能性の発現

研究課題名（英文） Generation of new functional properties of aluminum by means of heterogeneous modification of microstructure

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）：

板試料の表面を改質することで水素吸蔵によって曲げ変形を生じる現象（水素誘起変形）が純アルミニウムにおいても生じることが明らかになった。水素吸蔵特性を高めるためには、純アルミニウム表面への無電解パラジウムめっき層の形成状況がその後の水素誘起変形特性に特に重要であることが示された。またこの純アルミニウムでみられる水素誘起変形は、表面のパラジウム層の厚さや、水素吸蔵量に依存して大きくなることも見いだされた。また、水素誘起変形を生じたPdめっきアルミニウムを加熱することで、形状回復が生じることも明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

It was clarified that hydrogen-induced bending deformation was generated by means of the modification of surface layer of pure aluminum. To enhance the hydrogen absorption to aluminum, electro-less palladium coating was carried out prior to the hydrogen charging. It was also shown that the hydrogen-induced deformation was dependent on the thickness of palladium layer and the amount of hydrogen absorption. In addition to this, it was found that the specimen was recovered to the original flat shape when absorbed hydrogen was evolved from the bent specimen by heating.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

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：水素・変形・ヘテロ・環境・表面改質、水素吸蔵・アルミニウム

1. 研究開始当初の背景

エネルギー・資源問題の解決に寄与する技術の研究開発が国内外で進められている。その中で、燃料電池に代表されるように水素をエネルギーとしてとらえ、有効活用する方法が模索されている。水素をエネルギーとして利用する場合、各要素において鉄鋼材料、アルミニウム合金などの構造金属材料と水素が接触する環境が生じる。一般に金属材料中の水素は機械的特性に対して負の影響を与えることが多いため、材料に積極的に水素を取り込んで特性改善を狙う検討は殆ど行わ

れていない。これに対して、申請者らはこれまで、TiNi合金やZrNi合金の板材に対して、片側表層に限定してひずみの付与、あるいはPdの成膜を行うことによって、その後の水素吸蔵により、可逆的な曲げ変形（水素誘起変形）が生じることを明らかにしてきた。

2. 研究の目的

これまで申請者がTiNi合金やZrNi合金で明らかにしてきた水素誘起変形を安価材料で効率良く達成することができれば、センサーやアクチュエータとして実用化できる可能

性がある。そこで本研究では、水素脆化感受性の低い高純度アルミニウム表面を無電解Pdめっき法で部分的に改質することで、水素の取り込みによって、同様の水素誘起変形を示すことが可能かどうか調査した。

3. 研究の方法

(1) 無電解Pdめっき

試験片として純度99.999% (4N) の純Al (板厚0.1mm) を使用した。試験片表面の油分を取り除くために Na_2CO_3 (20kg/m^3) と Na_2SiO_3 (10kg/m^3) でアルカリ脱脂を1分間行った。試験片表面の酸化膜 (Al_2O_3) を除去するためにHFと HNO_3 (1:3) を用いてピッキング処理を10秒間行った。無電解めっき液中で迅速にNiが置換されやすいようにするためのZn皮膜を予め形成させるために、ジンケート処理 (ジンケート液: 日本カニゼン, シューマーK102) を30秒行った。Zn溶解処理として5% HNO_3 水溶液に10秒間浸漬後、再びジンケート処理を行った (ダブルジンケート処理)。ダブルジンケート処理後に、Zn皮膜をNiに置換させるための無電解Ni-Pめっき (めっき液: 日本カニゼン, SC-200) を3分間行った。その後、無電解Pdめっき (めっき液: 奥野製薬工業, パラトップN) を60°Cの溶液中で行った。各工程間では純水による水洗を10秒ずつ行った。めっきの密着性を向上させるために、ジンケート液は $25 \pm 2^\circ\text{C}$ で、パラトップN溶液はpH6.0で行う必要がある。pH調整として、pHが基準より低い場合は濃度50g/L水酸化ナトリウム水溶液で、Phが基準より高い場合は濃度35%塩酸水溶液で調整した。Pdめっき時間は、1時間・2時間・3時間・6時間・24時間とした。

(2) 陰極電解水素チャージ法

Pdめっき前後の試験片に対して、電解水素チャージ法で水素吸蔵を行った。水素チャージの条件としては、室温中で電解液2.5% H_2SO_4 水溶液、電流密度 100A/m^2 、チャージ時間は1hで行った。

(3) 水素誘起変形による曲げひずみの測定

時間を変えてPdめっき (3時間・6時間・24時間) をした試験片の片側表面のPdめっき膜をエメリー研磨で剥がした。その後に電解水素チャージ (100A/m^2 , 2.5% H_2SO_4) を行った際の時間経過に伴う水素誘起変形をデジタルカメラで撮影し、次の関係式 (1) で表される曲げひずみ ε を評価した。ここで t は板厚、

ρ は中立面までの曲率半径を表す。

$$\varepsilon = \frac{t}{2\rho} \quad \dots (1)$$

(4) 昇温水素脱離試験 (TDA)

ガスクロマトグラフィ型の昇温水素脱離分析装置 (検出器: TCD) を使用してPdめっきの有無、および水素チャージの有無で試験片に吸蔵された水素の昇温による放出挙動を調査した。実験条件は、昇温速度 100°C/h 、到達温度 600°C 、測定間隔5minである。

(5) 形状回復率の測定

水素吸蔵によって生じた水素誘起変形は、試験片を加熱し、水素を脱離することで形状が回復する。そこで水素誘起変形後の昇温による形状回復率を測定した。片側のみPdめっき (めっき時間: 3~24時間) した試験片に対して電解水素チャージを行うことで予め水素誘起変形を生じさせた。水素チャージ条件は、室温中で電解液2.5% H_2SO_4 水溶液、電流密度 100A/m^2 、チャージ時間10分で行った。水素誘起変形後の試験片を真空炉で昇温熱処理した。昇温熱処理の加熱条件は、真空中 (真空度: 約 10Pa) で、昇温速度 100°C/h 、到達温度 $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ とした。チャージ後の曲げひずみ ε_H と、加熱後の曲げひずみ ε_T を、撮影した画像から算出し、次の関係式 (2) より形状回復率 $R[\%]$ を求めた。

$$R = \frac{R_T - R_H}{R_H} \times 100 \quad \dots (2)$$

(6) SEM, EPMA観察

Pdめっきした試験片表面組織をSEMで観察した。観察した試料は純Alと、Pdめっき試験片 (めっき時間: 1~24時間) の未チャージ試験片と水素チャージ試験片である。3時間Pdめっき試験片については、EPMAで定性元素分析を行った。

4. 研究成果

(1) 昇温脱離試験

未チャージ材、Pdめっき後の水素チャージ材 (チャージ時間1h) での昇温脱離試験の結果をFig. 1に示す。Pdめっき後の水素チャージ材ではいずれも 130°C 付近に、長時間めっき材では 40°C と $220 \sim 250^\circ\text{C}$ でもピークが現れた。また、めっき時間が長くなるにつれて吸蔵される水素量も増加した。これは、Pd成膜の量に応じて、より多くの水素が吸蔵されたためであると考えられる。

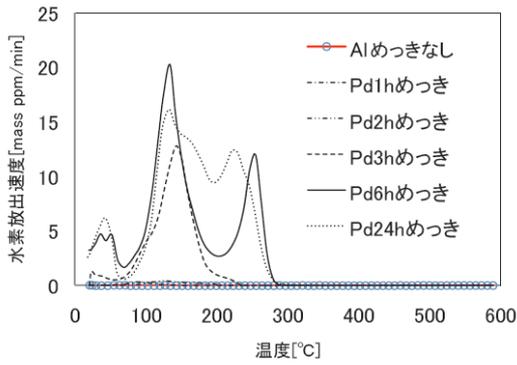


Fig.1 電解水素チャージ後の昇温脱離分析

(2) 水素誘起変形

水素誘起変形による曲げひずみの時間変化をFig. 2に示す. 3時間より長時間でPdめっきをした試験片では水素誘起変形が生じることが判った. 3時間Pdめっき材と24時間Pdめっき材を比べると3時間Pdめっき材では, チャージ時間250 s 以上になると曲げひずみに変化が見られないのに対して, 24時間めっき材ではチャージ時間250 s 以降では曲げひずみは時間に比例して大きくなった. めっき時間が長い試験片ほど多くのPdが付着することで, 板両表面での水素濃度の差が大きくなり曲げひずみが増加したと考えられる.

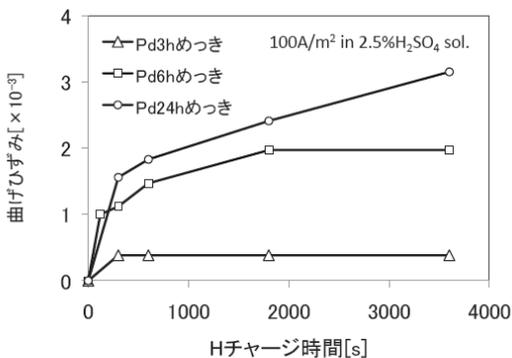


Fig.2 水素誘起変形量とチャージ時間の関係

(3) 形状回復変形

Fig. 3に形状回復率と温度の関係を示す. 水素放出ピーク温度である130°Cを過ぎたあたりから形状回復を生じ, 300°Cで形状回復が100%に達した. 水素チャージによって導入された水素が加熱により離脱し, 板厚方向の水素濃度勾配が消滅したために形状が回復したと考えられる.

(4) SEM, EPMA観察

Fig. 4にPdの被覆割合とPdめっき時間の関係を示す. Pdめっき1時間ではPdの平均粒径が $1.8 \mu\text{m}$ で表面全体にPdが被覆されていなかったが, 2時間以上になるとPdの平均粒径が $13.8 \mu\text{m}$ となり, Pdは隙間なく試験片表面に付着した. Pdめっきした試験片表面に観察される粒状物質をEPMAで定性分析を行うと, Pdであることが確認できた. また, 部分的にZnの存在も確認されたが, これは無電解めっき処理を行う一連の行程の中で, ジンケート処理による吸着したZnが残存したものであると考えられる.

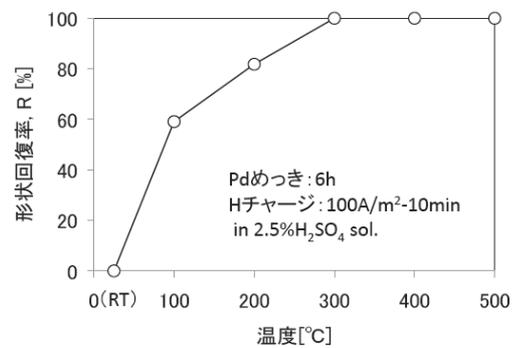


Fig.3 形状回復率と保持温度の関係

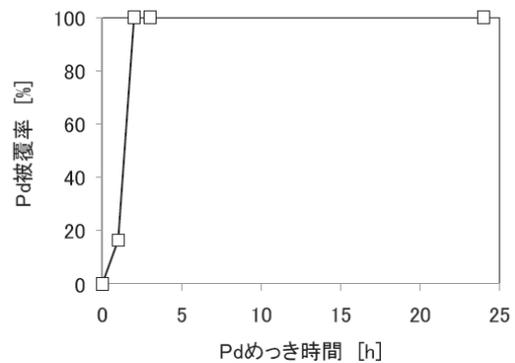


Fig.4 Pd被覆率とめっき時間の関係

研究結果を纏めると以下の通りである.

- 無電解めっき法で純AlにPdをめっきすることができる.
- Pdめっき時間が長い試験片ほど多くの水素を吸収する.
- Pdめっき (3h以上) 後, 片側表面のPdを除去してから, 電解水素チャージを行うと, 水素誘起変形が生じる.

・水素誘起変形を生じた試験片を加熱すると、水素が脱離し、形状が回復する。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計2件)

① 佐土原愛, 堀川敬太郎, 小林秀敏: 無電解 Pd めっきを施した純アルミニウムの水素吸蔵特性, 軽金属学会関西支部 若手研究者・院生による研究発表会, 大阪, 平成 23 年 12 月

② 堀川敬太郎, 佐土原愛, 小林秀敏, 日野実: 無電解 Pd めっきを施した純アルミニウムの水素吸蔵特性, 第 122 回軽金属学会春期大会, 福岡, 平成 24 年 5 月

〔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