

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 14 日現在

機関番号：82723

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2013

課題番号：23760681

 研究課題名（和文）燃料電池自動車用高圧水素貯蔵容器材料の実使用環境を考慮した  
安全性評価指針の確立

 研究課題名（英文）Establishment of Safety Evaluation Guide Considering Real Usage  
Environment in Materials Used for High Pressure Hydrogen Gas  
Containers of Fuel-cell Vehicle

研究代表者

山田 浩之（YAMADA HIROYUKI）

防衛大学校・システム工学群・講師

研究者番号：80582907

研究成果の概要（和文）：燃料電池自動車用高圧水素貯蔵容器材料の実使用環境を想定して、「水素」と「予疲労変形」の影響を与えた 7075 アルミニウム合金の衝撃変形特性について調査を行った。変形応力（荷重）は、予疲労の影響はまったく見られなかった。しかし、延性（破断伸び、断面減少率）は予疲労の影響で低下した。さらに、湿潤環境下で予疲労を与えるとともに低下が生じた。また、湿潤環境で予疲労を与えることで侵入した水素により晶出相周りで局所的に転位の生成、進展が促進され、局所的塑性変形場が発生することを明らかにした。この局所塑性変形が延性低下を誘起した原因であると考えられる。この結果、高圧水素貯蔵材料の安全性評価の指標として「水素」と「予疲労変形」の両影響を考慮する必要性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：The effect of pre-fatigue deformation in a high-humidity environment on the tensile impact properties of 7075 aluminum alloys was investigated. Within the author's set of experiments, the flow stress was unaffected by the pre-fatigue deformation. On the other hand, it was shown that the ductility of the pre-fatigue specimen was slightly lower than that of the non-fatigue specimen in the impact test. Additionally, the pre-fatigue specimen in a high-humidity environment had a lower ductility than in a low-humidity environment. It is thought that the decrease in ductility occurred due to changes in the microstructure, such as dislocations caused by the presence of hydrogen in the specimen due to pre-fatigue deformation in a high-humidity environment.

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	3,600,000	0	3,600,000

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，衝撃，予疲労，延性低下，組織観察，アルミニウム合金，スプリット・ホプキンソン棒法

## 1. 研究開始当初の背景

近年の地球環境保全において、CO<sub>2</sub>排出量の削減や化石燃料の枯渇といった問題から、クリーンエネルギーである水素エネルギーの利用が大いに期待されている。中でもこの問題に大きく関与している自動車産業におい

ては、CO<sub>2</sub>や大気汚染物質（窒素酸化物、硫黄酸化物など）の排出量が非常に少ない燃料電池自動車（Fuel Cell Vehicle：FCV）の開発が行われている。FCVには、燃料である水素貯蔵のための高圧水素タンク（35MPa以上）や配管が搭載され、その候補材料として6000

系 (Al-Mg-Si 系), 7000 系 (Al-Zn-Mg(-Cu) 系) のアルミニウム合金やオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS316L, SUS310S など) の使用が検討されている。しかし, これらの水素貯蔵容器材料は, 使用環境として, 高圧水素に暴露されているため, 材料中に水素原子が侵入することによって生じる水素脆化現象の懸念が常に問題となっており, 水素脆化に関する多くの研究が長年行われてきた。

近年では, 水素脆化メカニズム解明に関する基礎研究の中で, 実際の高圧水素環境下を想定した高圧タンクへの水素ガスの出し入れによって生じる疲労特性の評価が行われている。しかし, 実際の使用環境を考慮すると, このタンクに求められる要求性能として, 高圧水素と疲労の影響を同時に受けた状態における自動車衝突事故を想定した衝撃安全性が重要となるが, これまで検討されていないのが現状である。

これまで, 自動車用材料の衝撃引張特性に及ぼす予疲労の影響は, 鉄鋼やアルミニウム合金を中心に調査されてきた。その中で, 材料によっては, 予疲労によって, 衝撃変形時に強度, 延性の低下など機械的特性に負の影響が生じることが報告されている。また, 疲労特性は, 試験環境 (温度, 湿度, 腐食など) に多大な影響を受けるが, 多くの予疲労材料の研究は, 室温大気環境で行い, 試験環境を考慮した予疲労材料の機械的特性を詳細に調査した報告はほとんど行われていないのが現状である。

## 2. 研究の目的

本研究では, 高圧水素貯蔵用アルミニウム合金を用いて, 湿潤環境における疲労変形と水素拡散の関係を明らかにする。この結果から, 湿潤環境下予疲労条件を決定する。予疲労を与えた試験片に対し, スプリット・ホプキンソン棒 (SHPB) 法による衝撃引張試験を行い, 機械的特性に及ぼす湿潤環境下予疲労とひずみ速度の影響を明らかにする。総括として, 本研究において確立した実験手法から安全評価性に関する指針を示す。

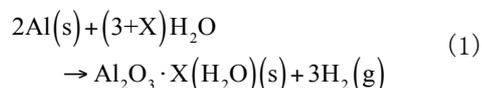
## 3. 研究の方法

本研究では, 水素脆化感受性の高い 7075 アルミニウム合金を用いた。493°C で 20 分の溶体化処理の後水冷し, 120°C で 24 時間の人工時効を施したものをを用いた (T6 処理)。この試料から, 試験片長手方向が圧延方向と垂直方向 (T 方向) の板状引張試験片 (板厚: 1.0mm, 平行部長さ: 8.0mm, 平行部幅: 4mm, 肩部: R=2mm) をフライス加工により作製した。

### (1) 疲労変形時の水素拡散の可視化

材料内部から拡散し, 試験片表面に到達した水素の放出を可視化するために, 水素マイ

クロプリント法を用いた。手法の概略を図 1 に示す。試験片には, 予め, 試験片と感光乳剤 (臭化銀を含む) が直接接しないようにコロジオン膜を被覆した。暗室内において, 純水で希釈した感光乳剤をワイヤーループによって試験片表面に被覆する。その後, 変形等により水素が拡散し, 乳剤塗布面に到達すると, 以下の反応が生じる。



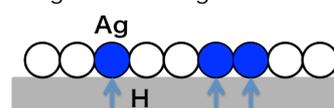
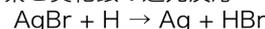
試験後, 試験片をホルムアルデヒド溶液に浸漬することでゼラチン硬膜処理を施し, 試験片をチオ硫酸ナトリウム水溶液に弱攪拌しながら浸漬し, 定着処理を施す。定着処理後, 試験片表面の銀粒子の配置を, エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を備えた走査電子顕微鏡 (SEM) を用いることで, 拡散した水素の放出位置を評価した。

本研究では, 疲労試験の条件の簡略化のため, 繰り返し回数を 60 回, および応力比を 0.1 に固定して実験を行った。周波数は 0.1Hz, 1.0Hz, 10Hz とした。また, 最大応力は, 弾性引張疲労試験を行うために, 耐力 (7075 合金: 525MPa) の 40%, 60%, 80% とした。

### 1. 感光乳剤の塗布



### 2. 水素と臭化銀の還元反応



### 3. 定着処理による未反応の臭化銀の除去



図 1 水素マイクロプリント法の概略

### (2) 予疲労材の衝撃引張試験

予疲労は, 上記水素マイクロプリント法による実験を参考にし, 室温 25°C, 相対湿度 90%以上 (RH90%と称する) の湿潤環境下において行った。比較のため, 相対湿度 20%以下 (RH20%と称する) の条件も行った。疲労条件は, 最大応力 300MPa (7075 合金の 0.2%耐力の約 60%), 応力比 0.1, 繰り返し回数 6000 回の弾性片振引張疲労とした。周波数は, 想定される水素の出し入れが 1Hz 以下であるため, より低周波数における疲労特性の評価が現実に近い条件となると考えて 0.1Hz とした。高ひずみ速度下での機械的特性を評価す

るために、高精度で材料の衝撃変形特性を評価することができる SHPB 法を用いた。本研究で使用した衝撃試験装置の概略図を図 2 に示す。

空気圧で加速された打ち出し管が入力棒の端部のヨークに衝突すると入力棒に引張ひずみパルス（入射波： $\varepsilon_i$ ）が伝播する。試験片に到達した引張ひずみパルスは試験片を変形させ出力棒に透過する（透過波： $\varepsilon_t$ ）。残りは入力棒に反射（反射波： $\varepsilon_r$ ）する。入出力棒上に軸対称に貼り付けたひずみゲージより得られたひずみパルスをホイートストンブリッジ回路（スペース・ダイナミクス研究所製）、差動増幅器（5307：エヌエフ回路設計ブロック製）を経てデジタルオシロスコープ（DL750：横河メータ&インスツルメンツ製）に取り込み、得られたひずみパルスを一次弾性波伝播理論によって解析することで次式に示す動的応力-ひずみ関係が得られる。

$$\sigma(t) = \frac{AE}{A_s} \varepsilon_t(t) \quad (2)$$

$$\varepsilon(t) = \frac{2c_0}{l_s} \int_0^t [\varepsilon_i(t) - \varepsilon_t(t)] dt \quad (3)$$

$$\dot{\varepsilon}(t) = \frac{2c_0}{l_s} [\varepsilon_i(t) - \varepsilon_t(t)] \quad (4)$$

ここで、入出力棒のヤング率、断面積をそれぞれ  $E$ ,  $A$ 、試験片の初期長さ、初期断面積をそれぞれ  $l_s$ ,  $A_s$  とする。

大気中において平均ひずみ速度は約  $1.6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  で行った。試験は、誤差の影響を考慮し、全ての条件で 6 回行った。

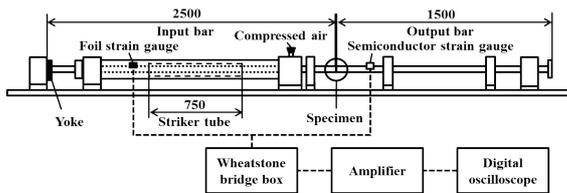


図 2 スプリット・ホプキンソン棒型衝撃引張試験装置

#### 4. 研究成果

##### (1) 疲労変形時の水素拡散挙動

図 3 に周波数と最大応力を変化させた場合の HMT 像を示す。SEM 観察の結果、疲労変形を与えても試験片表面にき裂等の損傷は確認されなかった。図中の晶出相を EDX で分析すると、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  であることがわかった。また、白い粒子は、水素放出位置を示す Ag であった。

疲労変形において水素放出が確認されたのは、ほとんどが  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  であり、他の第二相粒子 ( $\text{Mg}_2\text{Si}$  等) では、確認されなかった。

母相上には水素放出は見られなかった。銀粒子は主に  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  と母相の界面および  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  上に集積していることがわかった。これまで、著者らが引張試験時の HMT を行ったところ、銀粒子は主に  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  と母相の界面に集積する結果が得られている。よって、引張変形と疲労変形では、拡散経路が変化することが示唆された。

図 3 (a), (b), (c) に最大応力 80% で周波数 0.1 Hz, 1.0 Hz, 10 Hz における試験結果を示す。0.1 Hz では、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  全体から大きな銀粒子が多数析出していることがわかる。周波数が増加すると、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  全体から銀粒子が析出する傾向は変化しないが、0.1 Hz に比べて大きな銀粒子の数は少なく、放出される水素の密度が減少している。よって、周波数の減少により水素放出量が増加していることがわかる。同様の結果が他の最大応力条件においても得られた。

本研究では、疲労回数を固定したため、周波数の減少に伴い試験時間は増加する。よって、水素拡散時間も増加することとなる。水素拡散時間が増加し、試験片表面に到達する量が増えたため、周波数の減少に伴い水素放出量が増加したと言える。同様の傾向が、質量分析計付き超高真空材料試験装置による弾塑性引張疲労試験時の動的水素放出の測定で報告されている。よって、疲労変形中の拡散による水素放出が、変形速度の影響を受けることがわかった。

また、拡散時間以外に周波数変化による変形速度の影響も考えられる。著者らは、Tien らが報告している水素拡散とひずみ速度の関係性を考慮し、幅広い準静的ひずみ速度において質量分析計付き超高真空材料試験装置による引張試験を行うと、あるひずみ速度において水素放出量が最大になることを実験的に示している。これは、転位の移動速度と水素拡散速度の関係が大きく影響している現象である。よって、疲労試験は変形速度と拡散時間の両方の影響を受けるため、今後、これらを分離した実験および検討が必要である。

図 3 (c), (f), (i) に周波数 0.1 Hz で 40%, 60%, 80% の最大応力を与えた場合の結果を示す。最大応力の増加に伴い水素の放出量が増加したことがわかる。他の周波数条件においても同様の結果が得られた。

弾性変形を繰り返し与える疲労試験では、0.2% 耐力の 80% のように弾性応力が高い状態が一定時間以上維持されると、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  内に存在した、もしくは拡散によって  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  に到達した水素は、弾性応力によるエネルギーを受けて  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  内を透過する応力誘起拡散が生じたと考えられる。伊藤らは、7075 合金の水素透過実験を行い、水素の透過サイトは  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  であることを示している。母相は

緻密な酸化皮膜によって水素透過が困難であることも明らかになっている。よって、7075 合金の内在水素は、内部で転位運度がほとんど生じずに応力誘起拡散が支配的な場合は、 $Al_7Cu_2Fe$  を透過して水素が放出されることがわかった。

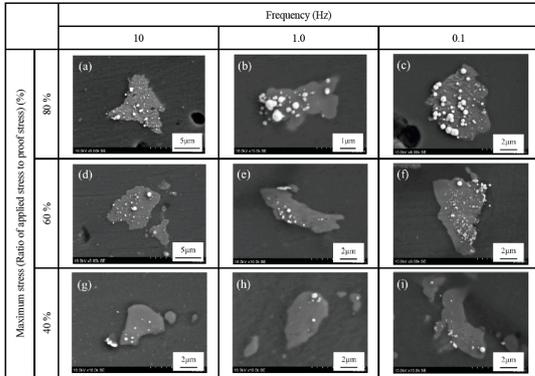


図 3 周波数と最大応力を変化させた場合の HMT 像

## (2) 衝撃引張特性に及ぼす湿潤環境下予疲労の影響

試験を行う前に 7075 合金の引張特性を準静的試験（初期ひずみ速度  $1.0 \times 10^{-3} s^{-1}$  および  $1.0 \times 10^{-1} s^{-1}$ ）および衝撃試験により評価したところ、流動応力に及ぼすひずみ速度の影響は見られないが、準静的試験と比較して衝撃試験の方が破断ひずみは若干増加する（ひずみ量で約 0.02 程度）傾向を示した。

図4に7075合金の応力-ひずみ関係に及ぼす予疲労の影響を示す。比較のため、準静的試験（ $\dot{\epsilon} = 1.0 \times 10^{-3} s^{-1}$ ）および衝撃試験の結果も示す。衝撃試験においては、全ての条件で変形初期に応力変動が生じた。これは、板状試験片の衝撃試験においてしばしば観察される。材料固有の現象ではなく、衝撃試験時に生じる特有の現象であり、取り付け治具の構造によるもの、球面波の影響等が考えられる。

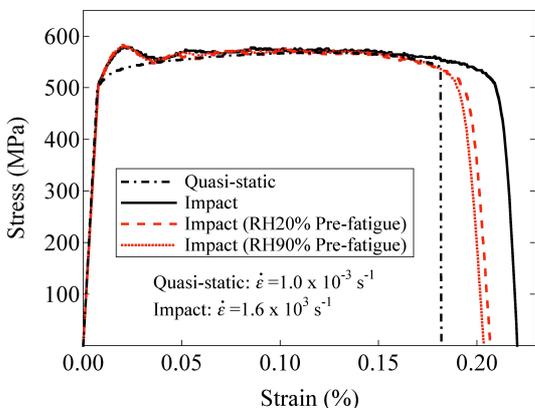


図4 7075合金の応力-ひずみ関係に及ぼす予疲労の影響

予疲労変形を与えても流動応力はほとんど変化が見られなかった。しかし、破断ひずみは予疲労を与えることで低下していることがわかる。そこで、破断ひずみに及ぼす予疲労の影響を詳細に調べるために、次式 (5) を用いて評価した。

$$X = \frac{\delta_{pre-fatigue} - \delta_{non}}{\delta_{non}} \quad (5)$$

ここで、 $\delta_{pre-fatigue}$  は予疲労材の衝撃試験後の破断伸び、 $\delta_{non}$  は予疲労無し材の衝撃試験後の破断伸びの平均値である。X 値が負の値を示すと予疲労変形の影響で延性低下が生じたことを意味する。破断伸びは、破断した試験片同士の突合せにより求めた。

図 5 に X 値の結果を示す。RH20% の X 値が負を示すことから、7075 合金は予疲労の影響を受けて延性低下を示すことがわかった。さらに、RH90% と比較すると、RH20% よりも X 値は低下している。よって、湿潤環境による水素侵入の影響によって延性低下が促進されることが明らかになった。

これまでの研究から、大気環境下で弾性疲労変形を与えると第二相粒子である晶出相  $Al_7Cu_2Fe$  から水素放出が生じることを水素マイクロプリント法によって明らかにしている。また、 $Al_7Cu_2Fe$  は水素侵入サイトであることも報告されている。SSRT 予備変形を行った際は、塑性変形を与えることで  $Al_7Cu_2Fe$  の割れが観察されたが、予疲労後の試験片表面をレーザー顕微鏡および SEM 観察を行っても、割れ等の損傷は見られなかった。よって、湿潤環境下で予疲労変形を与えることで  $Al_7Cu_2Fe$  から水素侵入が生じ、この周辺で水素濃度が高くなることから、ミクロな材料組織変化が生じ、延性低下を促進させた可能性が考えられる。

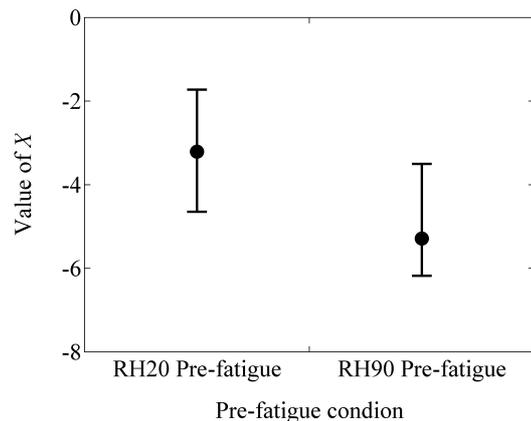


図 5 X 値に及ぼす予疲労条件の影響

本研究より、実使用環境下における高圧水素貯蔵タンクは安全性評価の一つとして「予疲労」と「水素」の両影響を受けた場合の延性を調査する必要があると示唆された。今後、他の

水素貯蔵材料に対する調査と湿潤環境下予疲労による延性低下メカニズムを明らかにすることが研究課題である。

#### 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)

[学会発表] (計 11 件)

- (1) Masaki Tsurudome, Hiroyuki Yamada, Nagahisa Ogasawara and Keitaro Horikawa: Effect of Pre-fatigue Deformation Under Humid Environment on Impact Tensile Properties in 7075 Aluminum Alloys, Proceedings of 8th International Symposium on Impact Engineering (ISIE2013), Japan (Osaka), 2013.9 (発表決定)
- (2) 山田浩之, 鶴留正樹, 小笠原永久, 堀川敬太郎: 湿潤環境下で予疲労を受けた 7075 アルミニウム合金の衝撃引張特性, 第 124 回軽金属学会春期大会, 富山 (富山大学), 平成 25 年 5 月 19 日
- (3) 山田浩之, 鶴留正樹, 三浦信祐, 小笠原永久, 堀川敬太郎: 湿潤環境下疲労変形を与えた 7075 アルミニウム合金の微視組織観察, 第 152 回日本金属学会秋期大会, 東京 (東京理科大学), 平成 25 年 3 月 27 日
- (4) 鶴留正樹, 山田浩之, 三浦信祐, 小笠原永久, 堀川敬太郎: 高湿度環境下で疲労変形を与えた 7075 アルミニウム合金の組織観察, 第 20 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2012), 大阪 (大阪工業大学), 平成 24 年 12 月 2 日
- (5) Hiroyuki Yamada, Masaki Tsurudome, Yoshimi Asano, Nagahisa Ogasawara and Keitaro Horikawa: Visualization of Hydrogen Evolution During Fatigue Deformation in 7075 Aluminum Alloys, Proceedings of 7th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics, Taiwan (Taipei), 2012. 11. 9 (査読有り)
- (6) 鶴留正樹, 山田浩之, 小笠原永久: 水素マイクロプリント法による金属材料中の水素放出の可視化, 神奈川県非破壊試験技術交流会第 17 回技術発表講演会 (JAXA 宇宙科学研究所相模原キャンパス), 平成 24 年 10 月 29 日
- (7) 鶴留正樹, 川崎将司, 浅野佳美, 山田浩之, 小笠原永久: 疲労変形を与えた 7075 アルミニウム合金における水素集積の可視化, 山梨講演会, 山梨 (山梨大学), 平成 24 年 10 月 27 日
- (8) 鶴留正樹, 山田浩之, 浅野佳美,

小笠原永久, 堀川敬太郎: 7075 アルミニウム合金の疲労変形における水素拡散経路の可視化, 日本機械学会 M&M2012 材料力学カンファレンス, 愛媛 (愛媛大学), 平成 24 年 9 月 22 日

- (9) 山田浩之, 浅野佳美, 小笠原永久, 堀川敬太郎: 水素マイクロプリント法を用いた 7075 アルミニウム合金の疲労変形における水素放出の可視化, 日本機械学会 2012 年度年次大会, 石川 (金沢大学), 平成 24 年 9 月 11 日
- (10) 山田浩之, 浅野佳美, 堀川敬太郎, 小笠原永久, 小林秀敏: 高圧水素貯蔵用アルミニウム合金の引張変形時における水素放出の検出, 日本機械学会 2011 年度年次大会, 東京 (東京工業大学), 平成 23 年 9 月 12 日
- (11) 山田浩之, 堀川敬太郎, 小林秀敏, 小笠原永久: 7075 アルミニウム合金の引張変形中の水素放出挙動, 日本機械学会 M&M2011 材料力学カンファレンス, 福岡 (九州工業大学), 平成 23 年 7 月 17 日

[その他]

ホームページ等

[http://www.nda.ac.jp/cc/users/ymda/lab/Oga\\_Lab./Home.html](http://www.nda.ac.jp/cc/users/ymda/lab/Oga_Lab./Home.html)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

山田 浩之 (YAMADA HIROYUKI)  
防衛大学校・システム工学群・講師  
研究者番号: 80582907

##### (2) 研究協力者

小笠原 永久 (OGASAWARA NAGAHISA)  
防衛大学校・システム工学群・教授  
研究者番号: 60262408