

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 10 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360307

研究課題名(和文)水素と損傷の同時可視化モニタリングによる水素エネルギー関連材料の脆化機構解明

研究課題名(英文)Elucidation of the hydrogen embrittlement by means of in-situ monitoring of hydrogen and damage of hydrogen-related materials

研究代表者

堀川 敬太郎(Horikawa, Keitaro)

大阪大学・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) 14,700,000円、(間接経費) 4,410,000円

研究成果の概要(和文)：質量分析計つき超高真空材料試験装置に高速度マイクロスコープを配置することによって、水素脆化が懸念される水素エネルギー構造用金属材料の脆性破壊時に放出される水素を動的に検出できる新たな計測システムの開発に成功した。水素環境におかれた7075アルミニウム合金が水素の関与で粒界破壊を生じる際の粒界き裂の伝播に關与する水素の情報を取り出すことが可能になった。また、SCM435鋼においては、破壊時に放出される水素が原子状水素と分子状水素の両方の放出が生じていることや、破面からの水素放出がひずみ速度依存性をもつことなど、を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A novel monitoring system which is able to detect hydrogen gas evolution during the brittle fracture was made to elucidate the sequence of brittle fracture. The system is composed of an ultrahigh vacuum chamber, tensile testing machine, mass spectrometers, and high speed microscope. It was revealed that hydrogen was released at the intergranular fracture surface, which is due to the absorption of hydrogen from the testing environment. It was also shown that atomic or molecular hydrogen were both released from the fracture surface of SCM 435 steels depending on the testing strain rate.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：水素 可視化 質量分析 損傷 破壊 水素脆化

### 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SCM435鋼の利用が提案されている。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の可能性の調査を中心として行われている。

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。また、超高真空環境で引張変形を与えた材料から放出される水素を質量分析計で捉える装置を用いて、変形過程での水素放出状況を調査してきた。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、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も明らかにしている。またアルミニウム合金の環境水素脆性の場合では、表面に限定して粒界き裂が生成し、脆化に関与していることを明らかにしている。

### 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鉄鋼材料に対して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される水素量を測定する。また水素チャージを行った試料を超高真空環境で引張試験を行いながら、材料からの水素放出挙動を質量分析計で捉えるとともに、表面の組織形態変化と同期できる新たなシステムを構築する。また水素マイクロプリントを同一試験片表面に対して繰返し実施することが可能かどうか検

証する。この一連の実験装置の構成によって、粒界脆性破壊に關与する組織内部での水素の作用を解明することを目的とする。

### 3. 研究の方法

H23年度においては、図1に示すような水素脆性破壊を生じる際に材料から放出される水素を検出しながら材料表面組織の変化を同期観察できる計測システムの開発に着手した。この装置は超高真空容器の内部に材料試験機を組み込んであり、同環境において質量分析計と高速度カメラを配置した装置である。材料試験中の水素放出と組織変化を高速度カメラで同期観察することによって、水素によって損傷を受けた組織からの水素放出量を対比計測することが可能になる。

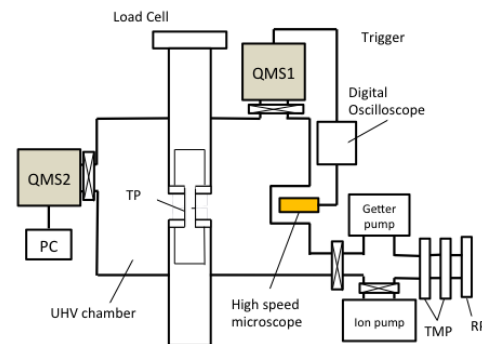


図1 材料破壊時に放出される水素と損傷を同期観察できるシステムの模式図

試験材料としては、FCV用の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), 鉄鋼材料の純鉄, SCM435鋼を試験材料とした。板材 (板厚1mm) から片側のみノッチをつけた板状引張試験片 (平行部長さ5mm, 板幅5mm, 片部半径1mm) を作製した。この板状試験片に対して、あらかじめ高湿度大気環境において予備変形を行うことによる水素チャージ、あるいは、陰極電解水素チャージ法で水素を導入した。引張試験はクロスヘッド速度2mm/minで行い、水素分子イオン (質量数:2) を連続的に検出した。高速度カメラによる観察はフレームレート2000fpsで行った。H24年度においては、初年度に作製したシステムを使ったデータ取得を行った。試験片内部の水素吸蔵状態の違いによる変化を明確にするための実験を行った。試験片に水素を吸蔵させた後、事前に昇温水素脱離装

置にて、材料中の水素トラップ状態を推定してから、同装置において試験中の水素放出挙動を計測した。材料内部の水素と環境由来の水素の寄与を分離するために、重水素を導入した材料の水素放出挙動について調査した。H25年度においては、水素マイクロプリント法の繰返し適用する実験を行った。得られた結果を前年度までに得られている結果と対比させることによって、組織から放出される水素のトラップ作用を考察した。

#### 4. 研究成果

H23年度は、高圧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水素挙動を調査した。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。予備的な引張試験の結果、6061-T6 合金に外部から水素を侵入させても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。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、図2に示すように、7075-T6 合金では、ノッチ近傍の粒界破壊の伝播に伴う水素放出を捉えることが可能になった。この計測によって、粒界破壊を生じる直前の状態で粒界に留まっている水素偏析の情報を得ることが可能になった (図2)。

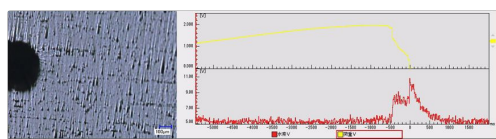


図2 ノッチ周辺の組織と水素放出の対比 (7075-T6, 左図: 組織, 右図: 水素)

H24年度は、重水素をチャージした SCM435 鋼の引張変形中の水素関連イオンの同時計測を行った。その結果 (図3) 環境から導入した重水素は、塑性変形の開始直後に放出速度が最大となることがわかった。このことは、環境由来水素が塑性変形の関与で転位の運動とともに表面に輸送された現象を表しているものと考えられる。

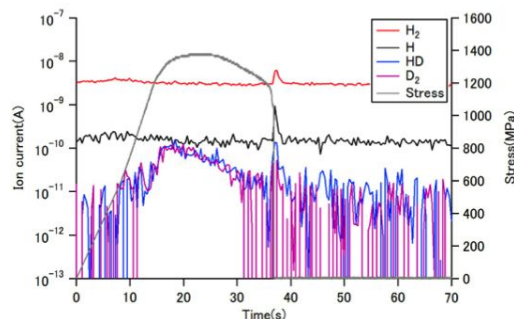


図3 重水素をチャージした SCM435 鋼の引張試験中の水素放出挙動

H25年度は、水素マイクロプリント法の繰返しによって、水素チャージを行った純鉄試験片の引張変形に伴う水素放出箇所の変化を調査した。その結果、塑性変形の初期にはフェライト粒界から先に水素放出が見られ、変形が進むと結晶粒内部から放出されることが明らかになった (図4)。

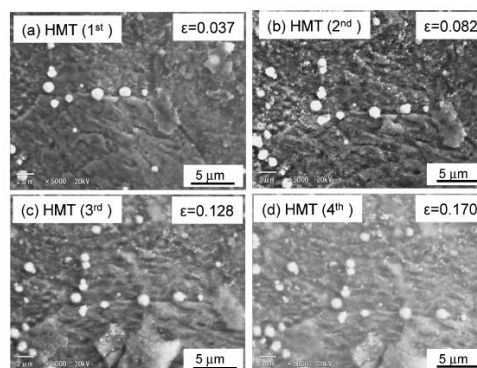


図4 水素チャージを行った純鉄試験片組織からの水素放出のひずみ依存性

#### 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6件)

山田浩之, 堀川敬太郎, 松本武史, 小林秀敏, 小笠原永久: 6061 および 7075 アルミニウム合金の引張変形過程における水素放出挙動 軽金属, 査読有, 第61巻, pp.297-302, 2011.

Keitaro Horikawa, Hiroyuki Yamada, Masahide Mutsuo and Hidetoshi Kobayashi: Effect of Strain Rate on Hydrogen Evolution during Deformation in Al-Zn-Mg Alloys, Materials Science Forum, 査読有, Vols. 706-709, pp.295-300, 2011.

Keitaro Horikawa, Nobuaki Ando, Wataru

Urushihara and Hidetoshi Kobayashi : Visualization of hydrogen gas evolution during deformation and fracture in SCM440 steel with different tempering conditions, Materials Science & Engineering A, 査読有, Vol.534, pp. 495-503, 2012.

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引張変形時の水素放出挙動に及ぼすひずみ速度の影響, 軽金属, 査読有, 第 62 巻, pp.306-312, 2012.

堀川敬太郎, 佐土原愛, 小林秀敏, 日野実: 無電解パラジウムめっき薄板の水素誘起変形, 日本金属学会誌, 査読有, 第 77 巻, pp.115-120, 2013.

堀川敬太郎, 藤井康仁, 小林秀敏, 小林憲司: 水素マイクロプリントの繰返し操作による純鉄表面における水素放出の連続的観察, 日本金属学会誌 特集号「固体中の水素と材料特性」, 査読有, 第 78 巻, pp.559-564, 2013.

〔学会発表〕(計 26 件)

堀川敬太郎, 三村直裕, 小林秀敏: 超高純度アルミニウムの延性破壊に及ぼす内在水素の影響, 第 120 回軽金属学会春期大会, 平成 23 年 5 月 21 日, 名古屋大学

六尾政栄, 山田浩之, 堀川敬太郎, 渡辺圭子, 小林秀敏: 引張変形を与えた Al-Zn-Mg-Cu 合金の粒界および介在物周辺への水素集積の可視化, 第 120 回軽金属学会春期大会, 平成 23 年 5 月 21 日, 名古屋大学

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, 日本機械学会材料力学部門講演会 M&M2011, 平成 23 年 7 月 15 日, 福岡大学

堀川敬太郎, 安藤順昭, 小林秀敏, 漆原巨: 焼戻し温度の異なる SCM440 鋼の変形, 破壊における水素放出挙動の可視化, 日本鉄鋼協会 2011 年度秋期大会 シンポジウム, 大阪大学, 平成 23 年 9 月 21 日

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, 東京工業大学, 平成 23 年 9 月 11 日

六尾政栄, 堀川敬太郎, 小林秀敏, 山田浩之, 戸田裕之: 引張変形を与えた Al-Zn-Mg 系合金の組織中での水素拡散経路の可視化, 第 149 回日本金属学会秋期大会, 沖縄コンベンションセンター, 平成 23 年 11 月 7 日

外園俊輔, 堀川敬太郎, 小林秀敏: アルミ

ニウム合金の引張き裂進展に伴う水素放出挙動, 第 149 回日本金属学会秋期大会, 沖縄コンベンションセンター, 平成 23 年 11 月 7 日

藤井康仁, 堀川敬太郎, 小林秀敏: 応力集中の異なる極低炭素鋼試験片から放出される水素挙動の可視化, 第 149 回日本金属学会秋期大会, 沖縄コンベンションセンター, 平成 23 年 11 月 7 日

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, 関西大学, 平成 23 年 12 月 18 日

高橋優花, 堀川敬太郎, 小林秀敏: 高 Si 組成 6061 アルミニウム合金の水素脆化感受性評価, 軽金属学会関西支部 若手研究者・院生による研究発表会, 関西大学, 平成 23 年 12 月 18 日

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, 九州大学, 平成 24 年 5 月 19 日

高橋優花, 堀川敬太郎, 小林秀敏: 高 Si 組成 6061 アルミニウム合金からの水素放出現象の可視化, 第 122 回軽金属学会春期大会, 九州大学, 平成 24 年 5 月 19 日

外園俊輔, 堀川敬太郎, 小林秀敏, 明松圭昭: 環境水素を導入した 7075Al 合金の引張き裂進展時の水素放出挙動, 第 151 回日本金属学会秋期大会, 愛媛大学, 平成 24 年 9 月 17 日

堀川敬太郎, 小林秀敏: 鋼の変形・破断時に放出される水素の高感度可視化モニタリング, 第 164 回日本鉄鋼協会秋季講演大会, 愛媛大学, 平成 24 年 9 月 18 日

藤井康仁, 谷垣健一, 堀川敬太郎, 小林秀敏, 小林憲司: HMT の繰返し操作による純鉄表面に放出される水素の連続観察, 第 164 回日本鉄鋼協会秋季講演大会, 愛媛大学, 平成 24 年 9 月 18 日

堀川敬太郎, 外園俊輔, 谷垣健一, 小林秀敏: 環境水素を導入した 7075 アルミニウム合金の引張き裂進展時の水素と組織の同期観察, 第 123 回軽金属学会秋期大会, 千葉工業大学, 平成 24 年 11 月 10 日

堀川敬太郎, 外園俊輔, 谷垣健一, 小林秀敏: 7075 アルミニウム合金の破壊に伴う水素放出現象の動的検出, 日本機械学会 機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2012), 大阪工業大学, 平成 24 年 12 月 1 日

鶴留正樹, 山田浩之, 三浦信祐, 小笠原永

久、堀川敬太郎：高湿度環境で疲労変形を与えた 7075 アルミニウム合金の組織観察，日本機械学会 機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2012)，大阪工業大学，平成 24 年 12 月 2 日

堀川敬太郎，外園俊輔，谷垣健一，小林秀敏：7075 アルミニウム合金の粒界き裂から放出される水素の動的観察，第 152 回日本金属学会春期大会，東京理科大学，平成 25 年 3 月 27 日

中尾拓史，堀川敬太郎，谷垣健一，小林秀敏：高真空環境で作製した超高純度アルミニウムからの水素放出挙動，第 124 回軽金属学会春期大会，富山大学，平成 25 年 5 月 18 日  
②①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変形を受けた 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，富山大学，平成 25 年 5 月 19 日

②②稲森隆晃，戸田裕之，堀川敬太郎，上杉健太郎，竹内晃久，鈴木芳生，小林正和：極限的に水素を低減させたアルミニウム合金の力学特性，第 124 回軽金属学会春期大会，富山大学，平成 25 年 5 月 19 日

②③Iya I. Tashlykova-Bushkevich, Keitaro Horikawa：Nanoscale microstructure effects on hydrogen behaviour in rapidly solidified aluminum alloys，第 153 回日本金属学会秋期大会，金沢大学，平成 25 年 9 月

②④小川拓哉，堀川敬太郎，谷垣健一，小林秀敏：引張変形中の SCM435 鋼から放出される水素のマルチ質量数計測，第 153 回日本金属学会秋期大会，金沢大学，平成 25 年 9 月

②⑤鶴留正樹，山田浩之，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引張特性に及ぼすひずみ速度の影響，第 125 回軽金属学会秋期大会，横浜国立大学，平成 25 年 11 月 9 日

②⑥堀川敬太郎，日野実，小林秀敏：無電解 Pd めっき薄板の水素吸蔵特性，第 154 回日本金属学会春期大会 S2 めっき膜の構造及び物性制御とその応用，東京工業大学，平成 26 年 3 月 21 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：

種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔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