

車載高圧水素タンク用6061合金の疲労特性

Fatigue Properties of 6061 Aluminum Alloy for On-board High Pressure Hydrogen-Gas Tanks

一谷 幸司
Koji Ichitani小山 克己
Katsumi Koyama

概要 高圧水素タンクのライナー材である6061合金の疲労特性に及ぼす水素の影響を調査するため、簡便な評価法として温湿度を制御した環境中で疲労試験を試みた。水素脆化感受性が高いことで知られている7075-T6合金では、試験湿度が高いと疲労強度の低下が確認された。これに対して6061-T6合金は同様の高湿度環境下においても疲労強度の低下は僅かであることから、水素脆化感受性は低いものと考えられる。

Abstract: The 6061 alloy is a liner material for high pressure hydrogen tanks. To examine the effect of hydrogen on the fatigue properties of this alloy, a fatigue test was conducted in an environment of controlled temperature and humidity as a simple evaluation method. With the 7075-T6 alloy, which is known to have high sensitivity to hydrogen embrittlement, a decrease in fatigue strength was ascertained at high test humidities. On the other hand, the 6061-T6 alloy showed just a slight decrease in fatigue strength under the same humidity condition, suggesting that it has low sensitivity to hydrogen embrittlement.

1. はじめに

地球温暖化防止のためのCO₂排出量規制を背景として、エネルギー媒体として水素を利用する技術開発が進められている。中でも自動車分野はCO₂排出量において大きな割合を占めることから、積極的な技術開発が進められ、既に商用の水素燃料自動車が公道を走行している。

現在、この水素燃料自動車においては高圧水素タンクによる水素貯蔵方式が最も有力とされている。図1に一般的な高圧水素タンクの構造の模式図を示す。水素タンクは高圧の水素ガスをライナー材により気密保持し、その周囲を繊維強化プラスチック (FRP) で巻きつけることにより内圧に耐える構造となっている。このライナー材としては高圧水素容器の例示基準において、プラスチック製および金属製の2種類が定められており、金属製のものについてはその材質がアルミニウム合金とステンレス鋼に限定されている。これらのライナー材の候補材料の中で、アルミニウム合金は軽量性および高圧水素ガスの気密性の両方に優れることから、今後の水素燃料

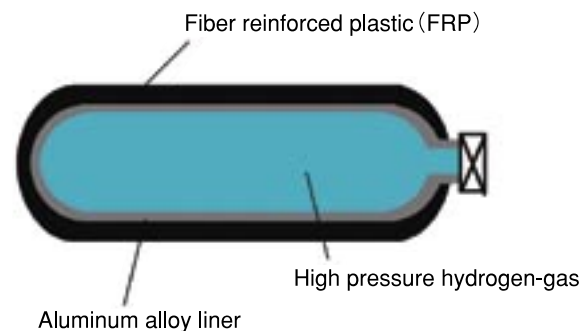


図1 高圧水素タンクの模式図
Fig.1 Schematic of high pressure hydrogen-gas tank.

自動車の普及に伴って、この用途における需要の伸びが予測されている。

金属材料を高圧水素容器のライナー材として使用する上では、その材料が高圧水素ガス環境中で水素脆化しないことを確認する必要がある。これは、高力ボルトや油井管等で水素脆化が実用上問題とされてきた鉄鋼材料に対しては言うまでもないが、比較的水素脆化しにくいとされているアルミニウム合金についても長期間安全に使

用するために重要なことである。

アルミニウム合金における水素脆化については、これまで主に超々ジュラルミン等の高力合金の応力腐食割れ(SCC)の破壊機構の一つとして論じられてきた^{1, 2)}。水素タンクのライナー候補材である6000系合金(Al-Mg-Si系合金)についてはSCC性の検討結果³⁾が報告されているが、水素脆化との関連性についてはほとんど研究がなされてこなかった。しかし最近、試験湿度制御雰囲気中における低ひずみ速度引張試験(Slow strain rate testing: SSRT)により6000系合金も水素脆化を生じる可能性があることが指摘されており⁴⁾、種々の機械的性質に及ぼす水素の影響については不明な点が残されている。なかでも、車載用高圧水素タンクとしての使用状態を想定すると、繰り返しの水素ガスの充填と放出に伴う膨張と収縮ならびに走行中の振動等による疲労破壊が懸念されるため、高圧水素ガス環境中での6000系合金の疲労特性データの収集は不可欠である。しかし、高圧水素ガス環境中の疲労試験は安全上の観点から防爆設備等を有する非常に特殊な試験設備が必要であり、十分なデータは得られていない。

このような事情を背景として、最近、前述のように試験湿度を制御した環境中においてSSRT試験を行うことにより、より簡便にアルミニウム合金の機械的性質に及ぼす水素の影響を評価しようとする試みがなされている。本試験での水素発生機構を図2に模式的に示す。変形の進行に伴って表面を覆っている酸化皮膜が破壊され、新生表面が露出し、直ちに雰囲気中の水蒸気と反応することにより、アルミニウム表面が酸化すると同時に水素ガスが発生する。この場合の平衡状態における水素ガスの圧力は熱力学的な計算上 10^{62} 気圧に達するとされる⁵⁾が、実際上の表面の水素ガス圧は反応が非平衡かつ局所的であるために、この計算値よりも大幅に小さい。それでもなお表面の酸化に伴い発生する水素のガス圧は、高圧水素ガス環境を模擬するのに十分なガス圧に相当するものと考えられる。疲労破壊の場合にも、この

SSRT試験の場合と同様に、疲労き裂の発生、進展に伴い次々と新生面が露出することから、雰囲気試験湿度を適切に制御することにより、高圧水素ガス雰囲気を模擬することが可能ではないかと考えた。

本研究は以上の観点に基づき、試験湿度制御環境中でアルミニウム合金の疲労試験を実施し、高圧水素環境下における疲労試験の簡便な代替試験方法を確立するとともに、水素タンクライナー候補材の6000系合金について本試験を行い、疲労特性に及ぼす水素の影響を評価し、高圧水素ガス環境中でのアルミニウム合金の安全な使用に資するデータを収集することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材としては、アルミニウム合金製のライナー材として例示基準で使用が定められている6061合金(6000系合金の一種であり中間程度の強度を有し、耐食性、表面処理性に優れ、押出材、板材、鍛造材として広く使用されている)を用いた。さらに、これまでにSCCと関連して水素脆化に関する研究が比較的豊富な、超々ジュラルミンとして知られる7075合金を比較材として用いた。化学成分を表1に示す。両合金ともDC casting, 均熱処理, 熱間圧延, 冷間圧延を経て厚さ1mmの合金板とし、それぞれについて最高強度を得るT6熱処理を行った。ここで特に6061合金については実際のライナー製造工程に即して、溶体化処理後の冷却を徐冷とし、その後の加工工程に要する時間を想定し約2日間室温で保持した後に時効処理を行った。熱処理後のそれぞれの合金板より圧延直角方向が引張方向となるようにJIS5号試験片を採取し引張試験を行い、機械的性質を調べた結果を表2に示す。強度、伸びともにそれぞれの合金のT6材の標準的な値となっている。また特に図示はしないが、光学顕微鏡による結晶粒組織観察、走査型電子顕微鏡による

表1 供試材の化学成分

Table 1 Composition of experimental alloys. (mass%)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
6061	0.65	0.29	0.31	0.05	1.02	0.17	0.01	0.02
7075	0.10	0.21	1.80	0.02	2.40	0.19	5.50	0.02

表2 供試材の熱処理条件と機械的性質

Table 2 Mechanical properties of experimental alloys.

Alloy	Mechanical properties		
	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)
6061-T6	315	265	16.3
7075-T6	541	467	15.5

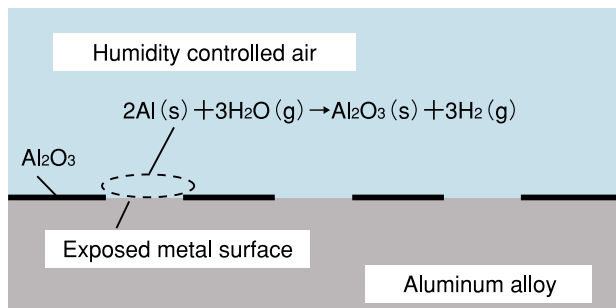


図2 新生アルミニウム表面と水蒸気の反応により模擬される高圧水素ガス環境の模式図
Fig.2 Schematic of high pressure hydrogen gas atmosphere produced by reaction between newly exposed aluminum surface and water vapor.

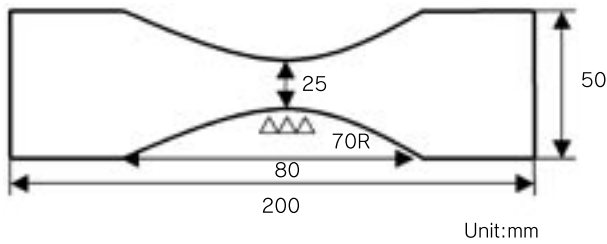


図3 疲労試験片の形状
Fig.3 Shape of fatigue test sample.

晶出物観察，透過型電子顕微鏡による析出物観察を実施し，供試材に異常な結晶粒組織，粗大晶出物等は認められず正常な組織であることを確認した。

これらの熱処理を施した合金板より図3に示す形状の疲労試験片を引張軸が圧延方向と直角となるよう作製し，雰囲気制御疲労試験に供した。本試験ではアルミニウム合金表面と水蒸気との反応で生じる水素ガスが疲労特性に及ぼす影響を調べることが目的としており，試験前における酸化皮膜の形成状態によって水素の発生・侵入挙動が変化し，結果に影響を及ぼすことが懸念される。このため，試験片を試験機に取り付ける直前に，試験片の板表面及び側面を1,000番の研磨紙により一様に金属光沢が得られるまで乾式研磨を行い，初期の表面状態を統一した。

2.2 雰囲気制御疲労試験

雰囲気制御疲労試験機の外観を図4に示す。本試験機は疲労試験機本体と前後にスライドする恒温恒湿槽より構成されている。恒温恒湿槽を後退させた状態で試験片の脱着を行い(図4-(a))，恒温恒湿槽を前進させてサンプルおよびつかみ具を覆った状態で疲労試験を行う(図4-(b))。短期間で多くの疲労データを採取するため，本疲労試験機は3つのサーボ弁を具備した高周波数対応型とした。恒温恒湿槽により制御可能な温度範囲は-35～

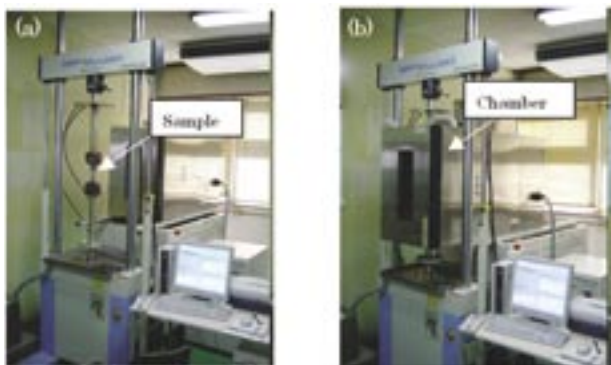


図4 雰囲気制御疲労試験機の外観
(a)サンプル脱着時、(b)雰囲気制御疲労試験時
Fig.4 Appearance of humidity-controlled fatigue test machine. A humidity-controlled chamber is moved backward when a sample is mounted on the machine and is moved forward when a fatigue test is done.

300℃であるが湿度制御が可能な上下限温度の10℃，80℃でそれぞれ40～90%相対湿度(以下%RHと表記する)，30～90%RH範囲で湿度制御が可能である。なお，湿度制御の精度は±5%RHである。

疲労試験は引張りの部分片振り，最小最大応力比=0.1，周波数70Hzを標準条件として行った。試験温度は20℃を標準とし，この温度で制御可能な湿度の上限及び下限値の40%RHと90%RHの2条件を標準湿度条件とした。さらに車載用高圧水素タンクとしての使用を想定すると，水素ガスの繰り返しの充填，放出にともなうような低周波数，高振幅応力条件での疲労特性が問題となる。そこで，6061合金については試験周波数の影響を確認するため低周波数条件での雰囲気制御疲労試験も実施した。さらに，水素タンクはガス充填時の発熱や夏季の炎天下においてかなり高温での使用が想定されるため，6061合金については80℃においても雰囲気制御疲労試験を行い，疲労特性に及ぼす温度の影響についても調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 7075合金の疲労特性に及ぼす試験湿度の影響

はじめに本試験によりアルミニウム合金の疲労特性に及ぼす水素の影響の評価が可能であることを確かめるために行った7075合金の雰囲気制御疲労試験の結果を図5に示す。試験湿度が40%RHの場合は $N=10^7$ 回の疲労強度は約155MPaであり，これを引張強さにより除して得られる疲労比は0.28であって，一般的な7075-T6材の疲労比の報告値である0.25⁶⁾に近い値を示す。これに対し90%RHの条件では繰り返し数が 10^4 回オーダーの低サイクル数側においては，40%RHの場合に比較して少ない繰り返し数で破断する傾向が見られる。また $N=10^7$ 回の疲労強度は約95MPaであり40%RHの場合に比較して大幅に低下しており，この場合の疲労比は

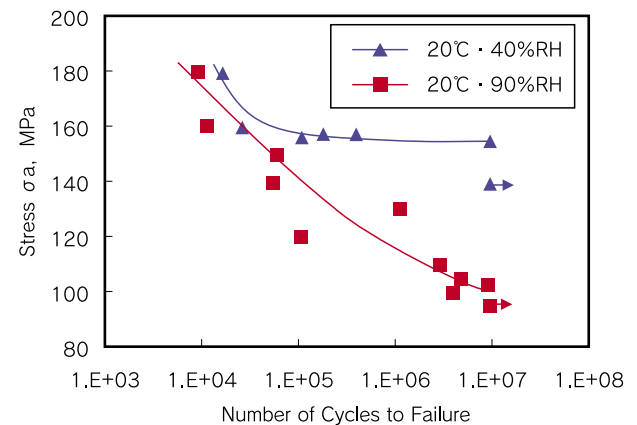


図5 7075合金のS-N曲線に及ぼす雰囲気試験湿度の影響
Fig.5 Effect of test humidity on S-N curve of 7075-T6 alloy.

0.17程度であった。

図6には各試験湿度において 10^4 回オーダーの低サイクル数で破断したサンプル(応力振幅180MPa)の破面のSEM観察結果を示す。いずれの試験湿度の場合でも、疲労き裂はサンプル端部(図中矢印で示す位置)で発生しているが、発生部位及びその近傍を含めて粒界割れ等の脆性的な破壊形態は見出されず、ほぼ同等な破面形態を呈している。また、き裂発生部から0.5mm離れた領域におけるストライエーション模様に着目した場合も、ストライエーションの形態、幅において試験湿度による大きな差異は見出されなかった。また、高サイクル数での破断の場合も同様の観察を行ったが、やはり大きな差異は見出されなかった。しかしながら、図7に示すように、90%RH中での疲労破面について疲労き裂から0.5mmの位置で観察されるストライエーション模様を二つの応力振幅レベルで比較すると、応力振幅がわずか100MPaの場合でも、応力振幅180MPaの場合より幾分小さいものと同じオーダーの間隔をもったストライエーションが観察される。このことから、高湿度条件においては100MPaの低応力振幅条件においても疲労き

	The origin of a fatigue crack	Area 0.5mm apart from the origin of the fatigue crack	Magnification image
40% RH			
90% RH			

図6 7075合金の応力振幅180MPaにおける低サイクル数での疲労破面に及ぼす試験湿度の影響(図中の矢印で示された疲労き裂はいずれも試験片表面部で発生している)

Fig.6 Effect of test humidity on fatigue fracture of 7075 alloy fractured at stress amplitude of 180MPa. (The fatigue cracks indicated by arrows all originated at the surface of the sample).

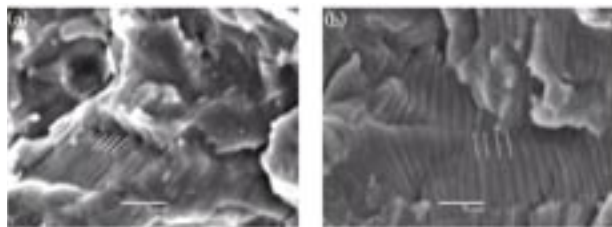


図7 7075合金の90%RH環境中での、(a)応力振幅100MPaと(b)応力振幅180MPaでの疲労破面のき裂発生部位より0.5mmの領域でのストライエーション模様の比較(図中の白線はストライエーション間隔を示す)

Fig.7 Fractographs of areas 0.5 mm apart from fracture origin of 7075 alloy tested under a 90%RH condition and stress amplitudes of 100MPa (a), and 180MPa (b). (White lines in the fractographs indicate the striation spacing).

裂が180MPaの高応力振幅条件の場合と同じオーダーの速さで進展し得たものと考えられる。これは90%RHの高湿度環境中では水素脆化によりき裂進展抵抗が大幅に低下し、低い応力振幅でも容易にき裂が進展したことを示している。これらの結果は7075合金の疲労特性に及ぼす水蒸気の影響に関する既報⁷⁾と同様の傾向である。ここで見られる脆化現象はSSRT試験の場合と同様に、き裂の発生・進展に伴い生じる活性な新生面と水蒸気との反応により発生する水素の一部が材料中に侵入して起こる水素脆化現象であると考えられる。

以上の検討結果により、アルミニウム合金では、40%RHと90%RHの2水準の試験湿度で採取したS-N曲線を比較することにより、材料の水素脆化感受性の評価が可能であると判断し、以下の6061合金についても同様の評価を行った。

3.2 6061合金の疲労特性に及ぼす試験湿度の影響

水素タンクのライナーの候補材である6061合金の疲労特性に及ぼす試験湿度の影響を図8に示す。水素の影響をほとんど受けないと考えられる40%RHの試験湿度においては $N=10^7$ 回の疲労強度は約100MPaであり、この場合の疲労比は6061合金の標準的な値に近い0.31である。この40%RH中でのS-N曲線と比較して、90%RHの条件では 10^4 回オーダーの低サイクル数での破断に関してはほぼ同等のサイクル数での破断を示しているが、 $N=10^7$ 回の疲労強度が約90MPaであり、40%RHの場合に比較して約10%の疲労強度の低下が見られる。また、試験湿度を変化させることにより、疲労き裂の発生及び進展に水素による脆性的な痕跡が破面に残しているかどうかをSEMによる破面観察により調べ、低サイクル数で破断したサンプル(応力振幅135MPa)についての観察結果を図9に示す。いずれの試験湿度で破断したサンプルも疲労き裂の発生部位およびその周辺、また、き裂の進展領域ともにほぼ同等の破面形態を示しており、試験湿度の違いによる破面形態

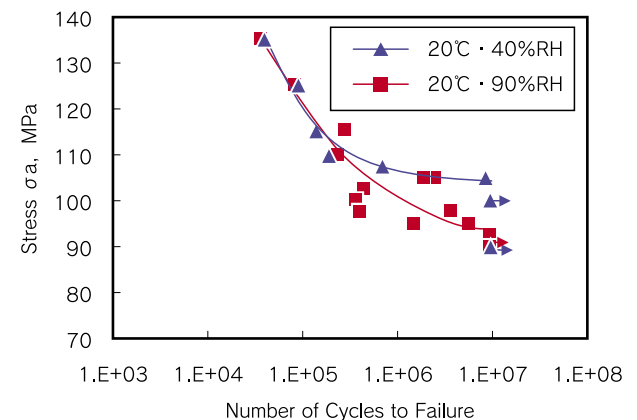


図8 6061合金のS-N曲線に及ぼす雰囲気試験湿度の影響 Fig.8 Effect of test humidity on S-N curve of 6061 alloy.

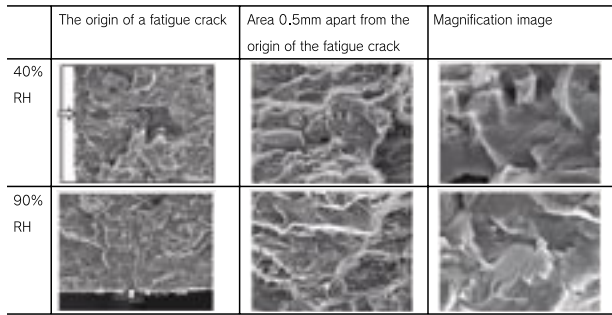


図9 6061合金の応力振幅135MPaにおける低サイクル数での疲労破面に及ぼす試験湿度の影響(図中の矢印で示された疲労き裂は試験片表面部で発生している)
Fig.9 Effect of test humidity on fatigue fracture of 6061 alloy fractured at stress amplitude of 135MPa. (The fatigue cracks indicated by arrows all originated at the surface of the sample).

における決定的な差異は見出されなかった。サイクル数が 10^6 回オーダーで破断したサンプルについても同様の観察を行ったが、やはり試験湿度による差異は認められなかった。このことから6061合金においても7075合金の場合と同様に水素により疲労き裂の進展抵抗が僅かに低下したことが疲労強度の低下として現れたものと考えられる。

以上のように、試験湿度40%RHと90%RH中のS-N曲線を比較することにより水素脆化感受性を評価すると、6061合金の 10^7 回の疲労強度の低下率が約10%であり、7075合金の場合の疲労強度の低下率である40%に比較してかなり小さく、水素脆化感受性が低いものと考えられる。

3.3 雰囲気制御環境下の6061合金の疲労特性に及ぼす試験周波数の影響

6061合金について、水素タンクのガス放出・充填に伴うような非常に低周波数での疲労特性を推測するために、2Hzの周波数で、20℃において40%RHと90%RHの2条件で雰囲気制御疲労試験を行った結果を図10に示す。低周波数の90%RH雰囲気において70Hzの場合よりも多少疲労寿命が延びているようにも見受けられるが、この範囲においておおむね周波数の影響は見られないものと判断した。

3.4 雰囲気制御環境下の6061合金の疲労特性に及ぼす温度の影響

図11に80℃において40%RHおよび90%RHの条件で実施した疲労試験の結果を、20℃の結果とともに示す。まず、水素の影響が少ないと考えられる40%RH中の温度の影響について着目すると、80℃の高温において20℃の場合よりも早期に破断し、また疲れ強さが若干低めの傾向が認められる。JIS5号試験片を用いて本供試材の80℃での強度を確認した結果、20℃の場合と比較して耐力・引張強度ともに約20MPa低下してお

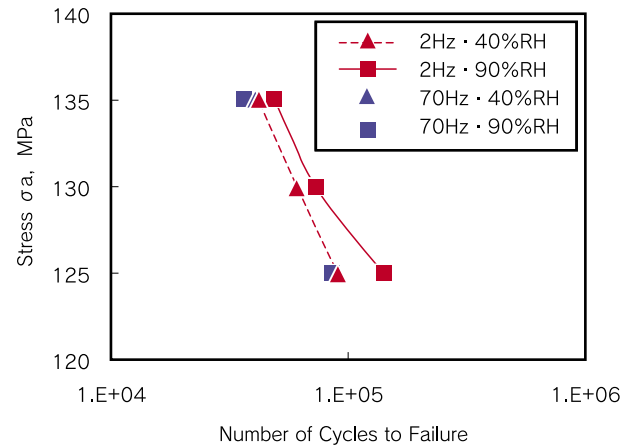


図10 湿度制御環境下における6061合金の疲労特性に及ぼす試験周波数の影響
Fig.10 Effect of frequency on fatigue curve of 6061 alloy in controlled-humidity environment.

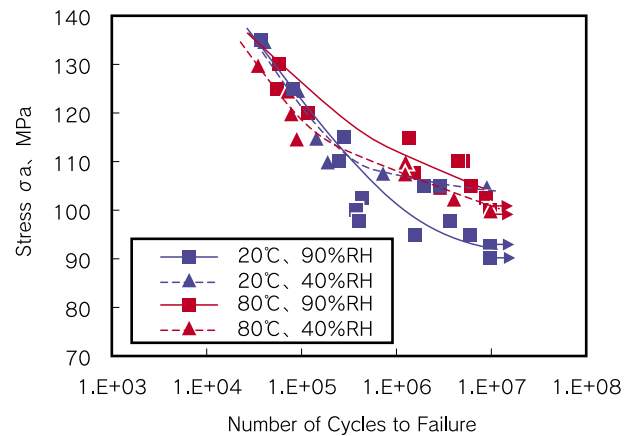


図11 湿度制御環境下における6061合金の疲労特性に及ぼす温度の影響
Fig.11 Effect of temperature on the fatigue curve of 6061 alloy under controlled experimental humidity.

り、この強度低下自体が疲労特性の低下につながったものと解釈できる。一方、水素の影響を受けると考えられる90%RHのS-N曲線をこれらの結果と比較すると、既述のように20℃では湿度の上昇に伴って疲労強度に低下が見られたのに対して、80℃においては湿度の上昇に伴う疲労強度の低下は見られず、むしろ高サイクル数側で疲労寿命が増加する傾向が認められる。この高サイクル側での疲労寿命の増加は20℃の40%RHでの結果と比較しても認められる。このように高温高湿度条件で、疲労強度に低下が見られなかったのは、6061合金の水素脆化感受性自体が温度上昇とともに低下したためと考えられる。また、高サイクル側での疲労寿命が延びたことについては、室温と逆の傾向を示していることから材料の使用上の問題はないと考えられるが、水素が疲労特性に及ぼす影響の温度依存性という基礎的な観点から、今後さらに詳細な検討が必要であろう。

4. おわりに

本研究では、高圧水素環境下疲労試験の簡便な代替試験方法を確立するとともに、水素タンクライナーの候補材料である6061合金の水素脆化感受性を調べる目的で、試験湿度制御環境中で疲労試験を実施し、以下の知見を得た。

- (1) 7075合金について、20℃において40%RHと90%RHの2条件で疲労試験を実施した結果、湿度の増加に伴って 10^7 回の疲労強度に約40%の低下が確認された。このことから、90%RHの高湿度において高圧水素環境を模擬することが可能であり、これら2水準の湿度のS-N曲線を比較することによりアルミニウム合金の水素脆化感受性を評価することが可能であるものと判断した。
- (2) 6061合金の場合、試験湿度の増加に伴って 10^7 回の疲労強度が約10%低下した。この疲労強度の低下率は7075合金の場合と比較して小さく、6061合金は水素脆化感受性が低いものと考えられる。
- (3) 6061合金の試験湿度制御環境中の疲労特性は試験周波数を70Hzから2Hzまで低下させた場合でも低下を示さなかった。
- (4) 6061合金の試験湿度制御環境中での疲労特性は、試験温度を20℃から80℃に上昇することにより、40%RHの低湿度の場合には低サイクル数側での疲労寿命および 10^7 回の疲労強度ともに僅かに低下する傾向が認められたのに対し、90%RHの高湿度の場合は 10^7 回の疲労強度に変化は見られなかったが、高サイクル数側の疲労寿命に増加傾向が認められた。このことより6061合金の水素脆化感受性は高温で低下すると考えられる。

以上のように、試験雰囲気湿度を適切に制御することによって、特殊な試験設備を必要とする高圧水素ガス中での疲労試験に比べて、非常に簡便にアルミニウム合金の疲労特性における水素脆化感受性を評価することが可能な試験方法を提案するとともに、この方法によって、

水素タンクライナー候補材の6061合金の疲労特性における水素脆化感受性が低いことを示すことができた。本試験法については実際の高圧水素ガス環境中での疲労試験結果との突合せを行って、高湿度雰囲気が相当する水素ガス圧を明らかにする必要はあるが、今後水素脆化感受性に優れたアルミニウム合金を開発する上で有効なスクリーニング方法としても活用されるものと考えられる。

なお、本研究は(独)新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)「水素安全利用等基盤技術開発」事業の一環である「水素用アルミ材料の基礎研究」として行われたものであり、関係各位にお礼申し上げます。

参考文献

- 1) T.D. Burleigh: Corrosion, **47**(1991), 89.
- 2) 大西忠一：日本金属学会会報, **26**(1987), 389.
- 3) 長沼大介, 大崎修平, 木下勝之：軽金属学会第100回春期講演大会概要(2001), 345.
- 4) 倉本繁, 謝明君, 菅野幹宏：軽金属, **52**(2002), 250.
- 5) G. A. Young and J. R. Scully: Metall. Mater. Trans. A, **A33**(2002), 101.
- 6) 戸梶恵郎：材料試験技術, **45**(2000), 282.
- 7) R.P. Wei: Intern. J. Fract. Mech., **3**(1967), 159.



一谷 幸司 (Koji Ichitani, Ph.D)
工学博士 技術研究所



小山 克己 (Katsumi Koyama, Ph.D)
工学博士 技術研究所