

水素貯蔵容器用アルミニウム合金の評価および開発

鹿川 隆廣*, 一谷 幸司**, 小山 克己***

Development and Evaluation of Aluminum Alloys
for Hydrogen Storage Materials

Takahiro Shikagawa*, Koji Ichitani** and Katsumi Koyama***

Keywords: fuel cell vehicles, hydrogen, storage, aluminum, Al-Mg alloys, hydrogen embrittlement

1. 緒言

近年、温室効果ガスの増加、化石燃料の枯渇などの地球環境問題の解決策としてガソリン車から電気を利用したハイブリット車 (HEV) や電気自動車 (EV) へのシフトが始まっている。加えて、2015年からは1回の水素充填でガソリン車と同等の300 km以上走行できる燃料電池自動車 (FCV: fuel cell vehicles) の市場投入が計画されている¹⁾。FCVは、水素を燃料として発電し、その電気を利用して走行するため、排出物が水だけとなる究極のエコカーと称されている。FCVの燃料となる水素の貯蔵状態として、高圧水素ガス、液体水素、水素吸蔵材料内の原子状水素が検討されているが、運搬・充填等のハンドリングや貯蔵容器の軽量の観点から高圧水素ガスが有力視されている。代表的なFCV用高圧水素ガス容器の模式図をFig. 1に示す²⁾。容器内側の金属や樹脂製のライナーの外側に炭素繊維強化樹脂 (CFRP) を巻きつけて強度を確保する構造になっている。ライナーは高圧水素ガスに曝されることから水素透過性が低く、かつ優れた耐水素脆化性を有するアルミニウム材料が用いられることが多い。現行の国内において、高圧ガスタンク材として実績のある6061合金のみが車載用高圧水素ガス容器のライナーとして規定³⁾されているが、車載用容器の軽量化を図るためにライナー向けの高強度アルミニウム合金の開発^{2), 4), 5)}が進められている。

一方、FCVに水素を供給するための水素ステーション

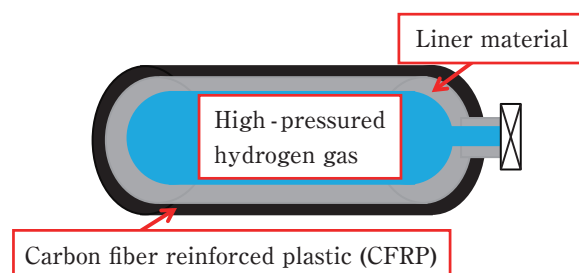


Fig. 1 Schematic illustration of a high-pressure hydrogen storage cylinder.

ンでは、FCVの市場投入に合わせて広く整備する必要があるため、施設の低コスト化が課題⁶⁾となっている。水素ステーションにおける大規模な定置式の高圧水素ガス貯蔵容器も車載用と同様の構造が検討されているが、大型であるためそのライナーを継ぎ目なし構造体として製造することが難しい。そこで中強度でありながら、かつ成形性や溶接性にも優れるAl-Mg系合金材を用いた新たな作製方法の可能性を探ることとした。Al-Mg系合金材は、Mg添加量を増すことで材料強度を高めることができるが、高Mg合金では、経時にともなって結晶粒界上にMg系化合物 (β 相) が析出し、応力腐食割れ (SCC: stress corrosion cracking) の感受性を高めたり⁷⁾、電気化学的な方法 (陰極チャージ法) で多量の水素を導入すると脆化を示す⁸⁾ことが知られている。これらの現象は、実使用環境である燃料充填時に100℃程度まで材料温度が上がることを考慮すると、繰り返し行われる充填によって経時的に β 相が析出し、

* (株)UACJ 名古屋製造所 品質保証部
Quality Assurance Section, Nagoya Works, UACJ Corporation

** (株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター 第六部
No. 6 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター 第一部
No. 1 Department, Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

水素脆化感受性が変化する可能性を示唆している。すなわち、上記可能性について、SCC感受性の鋭敏化処理⁹⁾を経時に伴う β 相析出の加速試験とし、一方でSCC感受性の鋭敏化を抑制するとされる β 相の安定化処理⁹⁾によって、水素脆化感受性がどのように変化するかを調査する必要がある。そこで本報では、Al-Mg系合金における水素脆化感受性を湿潤環境下における低ひずみ速度法(SSRT: slow strain-rate technique)引張試験により評価するとともに、それに及ぼす結晶粒界上析出物の影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1に示すMg量2水準のAl-MgおよびAl-Mg-Cu合金組成の鋳塊をDC鋳造により作製した。本鋳塊を面削後に、450°Cに加熱して3 h保持後に、熱間圧延($t=4$ mmまで)、冷間圧延($t=1$ mmまで)を行い、得られた冷間圧延板をソルトバスを用いて500°Cで1 min処理して再結晶させた試料(Sample A)を作製した。各試料の再結晶粒組織をFig. 2に示すが、いずれもほぼ等軸な再結晶粒が得られていることが分かる。各試料から引張方向が圧延方向に対して垂直になるようにJIS5号引張試験片を切り出し、測定した機械的特性値をTable 2に示す。また、高Mg合金試料に対してFig. 3に示す2種類の加工・熱処理を施した。すなわち、圧延率20%の冷間圧延後に150°Cで64 hの熱処理(鋭敏化処理)を施して加速試験的に粒界に β 相を連続的に析出させてSCC感受性を鋭敏化させた試料(Sample B)と、鋭敏化処理前に230°Cで7 hの熱処理(安定化処理)を施すことで β 相を凝集・粗大化させて不連続に析出させることにより、鋭敏化の抑制を狙った試料(Sample C)である。これら試料の機械的特性値をTable 3に示す。

2.2 低ひずみ速度法(SSRT)引張試験

湿潤環境下でのSSRT引張試験はFig. 4に示すように、材料表面の酸化皮膜が破れ、アルミニウムの活性化新生面が連続的に現れることによって、雰囲気中の水蒸気との反応で生じた水素が材料中へ侵入し、高圧水素ガス雰囲気における水素侵入を再現できるとされている^{10, 11)}。また、結露を生じない相対湿度にて試験を行うことにより、水溶液中のアノード溶解のような腐食の反応を排除できるので、新生面との反応によって生じた水素のみによる材料の脆化特性を調べることができるとされている^{10, 11)}。SSRT引張試験片はFig. 5に示す形状とし、圧延方向に対して引張方向が垂直と

Table 1 Chemical compositions of Al-Mg (-Cu) alloys.

	(mass%)					
	Mg	Cu	Fe	Si	Ti	Al
Al-2.5Mg-Cu	2.51	0.41	0.03	0.02	0.01	Bal.
Al-5.0Mg	4.94	0.00	0.06	0.02	0.01	
Al-5.0Mg-Cu	4.98	0.40	0.03	0.02	0.01	

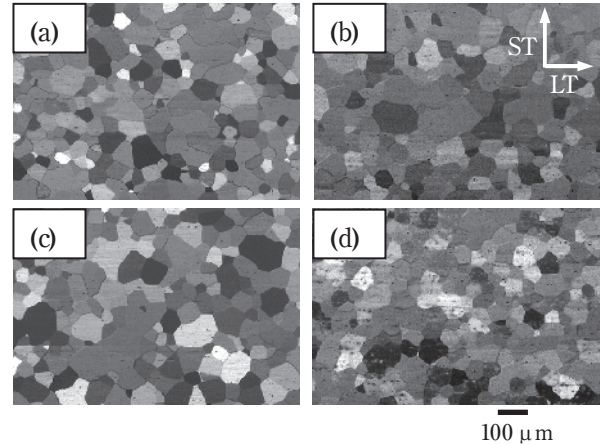


Fig. 2 Microstructure images of (a) Al-2.5Mg, (b) Al-2.5Mg-0.4Cu, (c) Al-5.0Mg and (d) Al-5.0Mg-0.4Cu.

Table 2 Mechanical properties of Al-Mg (-Cu) alloys.

	TS (MPa)	YS (MPa)	EL (%)
Al-2.5Mg	168	56	30.0
Al-2.5Mg-Cu	199	70	33.3
Al-5.0Mg	244	97	32.8
Al-5.0Mg-Cu	279	120	31.8

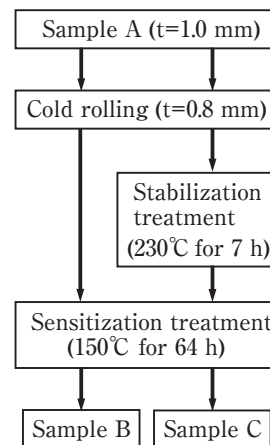


Fig. 3 Schematic diagram showing two series of experimental procedures.

Table 3 Mechanical properties of heat treated Al-Mg (-Cu) alloys.

Treatment	Alloy	TS (MPa)	YS (MPa)	EL (%)
Sample B	Al-5.0Mg	264	158	23.3
	Al-5.0Mg-Cu	335	232	21.1
Sample C	Al-5.0Mg	261	155	24.4
	Al-5.0g-Cu	326	222	18.2

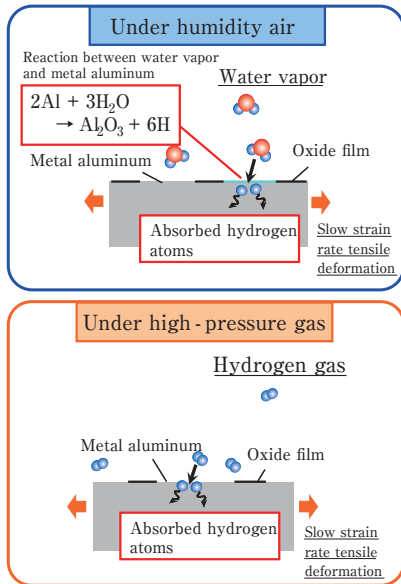


Fig. 4 Schematic diagrams of a specimen surfaces during the SSRT tests under high-pressure gas and under experimental humidity.

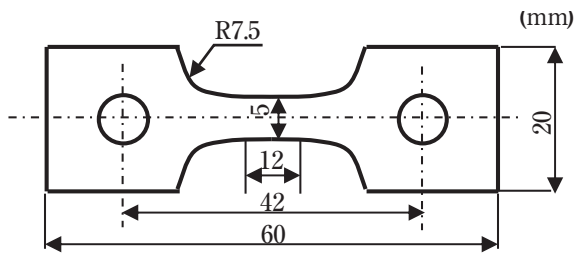


Fig. 5 Tensile specimen for the SSRT test.

なるように切り出し、表面の酸化膜を除去するための湿式研磨、10%NaOH水溶液で1 minの苛性処理、10%HNO₃水溶液で1 minの中和処理を施した後にSSRT引張試験に供した。ここでの試験は、ひずみ速度を $6.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ とし、相対湿度 (RH) 90%に制御された湿潤大気環境下で行った。また、比較試験としてRH5%以下に制御された乾燥窒素 (DNG) 環境下におけるSSRT引張試験を行うことにより、以下に示す水素脆化感受性指数を算出し、耐水素脆化性の指標とした。

$$I(\delta) = \frac{\delta_0 - \delta}{\delta_0}$$

ここで、

- δ_0 : DNG環境下の伸び値
- δ : RH90%環境下の伸び値

3. 結果および考察

Fig. 6に、再結晶処理を施したAl-Mg系合金試料 (A)

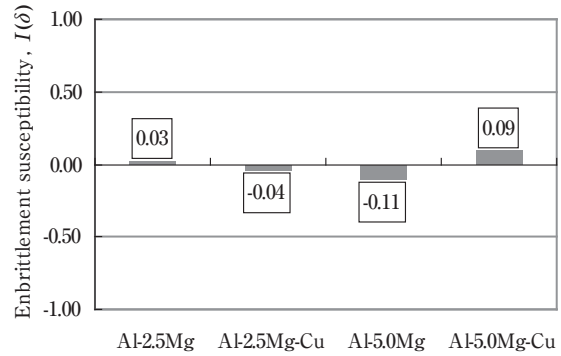


Fig. 6 Index I (δ) of embrittlement susceptibility by the SSRT tests at a strain rate of $6.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

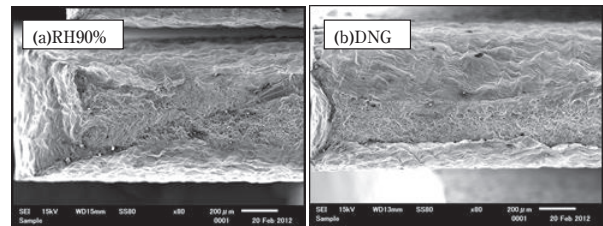


Fig. 7 SEM images showing the fracture surfaces of the Al-5.0%Mg-0.4%Cu. Specimens were tested at a strain rate of $6.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ in (a) moist air (RH90%), (b) dry nitrogen gas (DNG).

の水素脆化感受性指数を示す。水素脆化を示す7075-T6材から得られた水素脆化感受性指数の0.49¹⁰⁾と比較し、Al-Mg系合金試料の水素脆化指数は著しく低く、加えて現行規定で認められている6061-T6材の水素脆化感受性指数の-0.02¹⁰⁾とほぼ同等の値であることから、Al-Mg系合金は耐水素脆化性に優れることが分かる。なお、Cu添加による水素脆化感受性への影響はAl-Mg系合金自体の水素脆化感受性指数が低いことから確認できない。Fig. 7に、水素脆化感受性指数が比較的高い値を示したAl-5.0 Mg-Cu合金試料のSSRT引張試験後の破断面をSEMにて観察した結果を示す。RH90%、DNGのいずれの環境下のSSRT引張試験においても、全面にディンプルを有する延性的な形態の破面が得られていることが分かる。これらの結果から、再結晶処理を施したAl-Mg系合金試料 (A) は水素脆化を起こしにくいと判断した。

Fig. 8に、未処理の高Mg合金試料 (A)、鋭敏化処理を施した高Mg合金試料 (B)、鋭敏化処理の前に安定化処理を加えた高Mg合金試料 (C) のRH90%およびDNG環境下におけるSSRT引張試験の応力-変位線図を示す。この結果では、鋭敏化処理のみを行った試料 (B) では、DNG環境下の伸びに比べてRH90%環境下では伸びの低下が認められる。一方、安定化処理を加えた

試料 (C) では、RH90%環境による伸びの低下が抑制されていることが分かる。この試験における水素脆化感受性指数を Fig. 9 に示す。鋭敏化処理により水素脆化感受性が高くなるが、安定化処理を加えることにより水素脆化感受性の増加は抑えられる。このRH90%環境下のSSRT引張試験における鋭敏化処理材の試料 (B) および安定化処理材の試料 (C) の破面をSEMにて観察した結果を Fig. 10 に示す。写真上の破線で囲んだ領域に、粒界割れを有する脆性的な破面が観察される。この粒界割れが現れている領域の面積を比較すると、鋭敏化処理材の試料 (B) の方が広いことから、安定化処理による脆性的な破壊の進展を抑制する効果が窺われる。 β 相の析出状態を確認するため、各試料のTEM観察を行い Fig. 11 を得た。いずれの工程の高Mg合金試料においても粒界上にAl-Mg系化合物である β 相が析出していることが分かる。さらに、安定化処理を加え

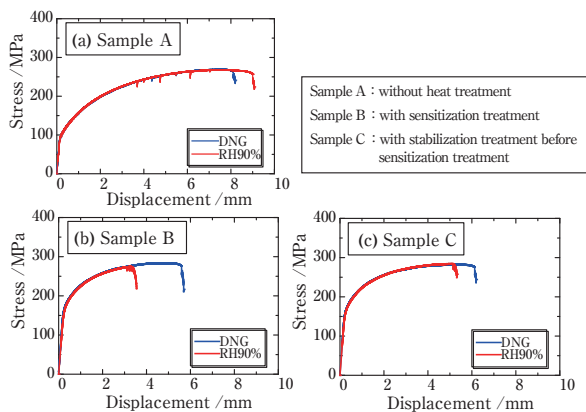


Fig. 8 Stress-displacement curves of Al-5.0%Mg based on the SSRT tests under controlled experimental humidity.

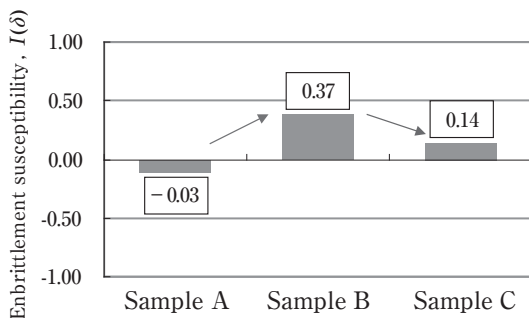


Fig. 9 Index $I(\delta)$ of the embrittlement susceptibility of Al-5.0%Mg alloys based on the SSRT tests at a strain rate of $6.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

た試料 (C) では、粒界上の β 相が成長し、分断されている様子が確認できる。これらのことから、鋭敏化処理により粒界上に連続的に析出する β 相は、水素脆化感受性を高めるが、安定化処理により β 相を凝集・粗大化させて分断することで水素脆化感受性が下がるものと考えられる。これはこれまでの耐SCC性試験結果⁹⁾や電気陰極チャージ法で水素を導入してその脆化特性を検討した東ら⁸⁾の報告と一致する。

次にCu添加した高Mg合金に鋭敏化処理を施した試料 (B) とさらに安定化処理を加えた試料 (C) のRH90%およびDNG環境下におけるSSRT試験の応力-変位線図を Fig. 12 に示す。Cuを添加した高Mg合金試料では、RH90%での伸びの低下が著しく、Cu無添加の高Mg合金試料で認められた安定化処理による伸びの回復が見られないことが分かる。ここでの水素脆化感受性指数を Fig. 13 に示すが、従来報告されている7075-

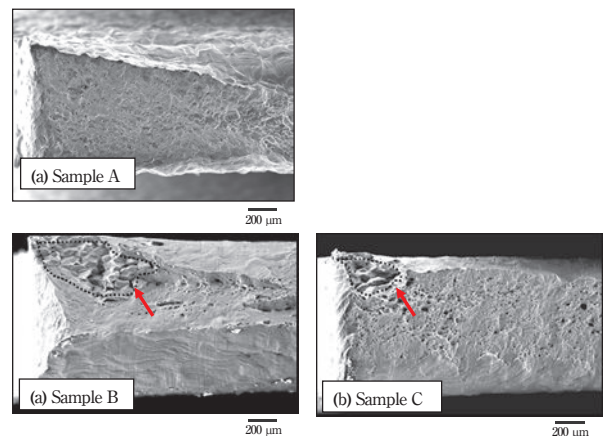


Fig. 10 SEM images showing fracture surfaces of the Al-5.0%Mg alloys. Specimens were tested at a strain rate of $6.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ in moist air (RH90%).

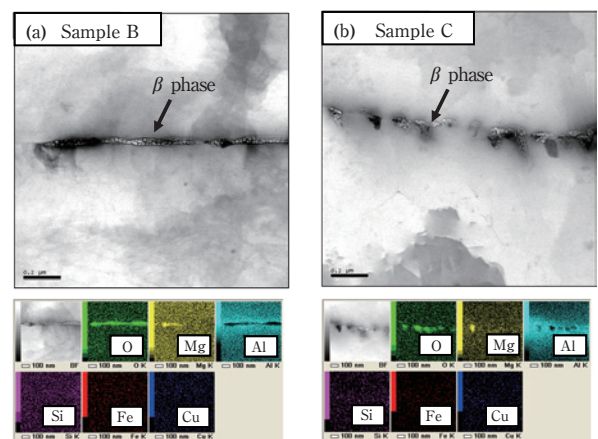


Fig. 11 TEM images with EDS analyses of Al-5.0%Mg alloys.

T6の水素脆化性指数よりも大きく、著しい水素脆化性を有することが分かる。また、Fig. 14に示す破面には、Cuを添加していない高Mg合金試料の破面よりも広い領域に脆性的な粒界割れが現れている。安定化処理を加えたCu添加の高Mg合金試料(C)のTEM観察結果をFig. 15に示す。結晶粒界上にCu系の微細な化合物が連続的に存在し、Cuを添加していない高Mg合金試料で確認できた安定化処理による粒界析出物の分断が生じていないことが分かる。このため、Cuを添加した高Mg合金試料では、安定化処理を加えても水素脆化感受性の抑制効果が得られなかったと考えられる。Al-Zn-Mg系合金ではCu添加による水素脆化感受性の緩和が報告¹²⁾されている。これに対して、Al-Mg系合金の場合、添加されたCuが特に結晶粒界上の析出相および形態に異なる影響を与え、結果的に水素脆化感受性を高めたと思われる。

4. 結 言

中強度で、成形性や溶接性に優れるAl-Mg系合金試料の水素脆化性を評価するため、湿潤(RH90%)とDNG環境下におけるSSRT引張試験特性の比較および組織観察を行い、下記の結果を得た。

- 1) 再結晶処理を施したAl-Mg系合金の水素脆化感受性指数は低く、水素脆化の兆候は認められなかった。
- 2) 鋭敏化処理により高Mg合金試料の結晶粒界上に連続した化合物が析出すると粒界割れをとも

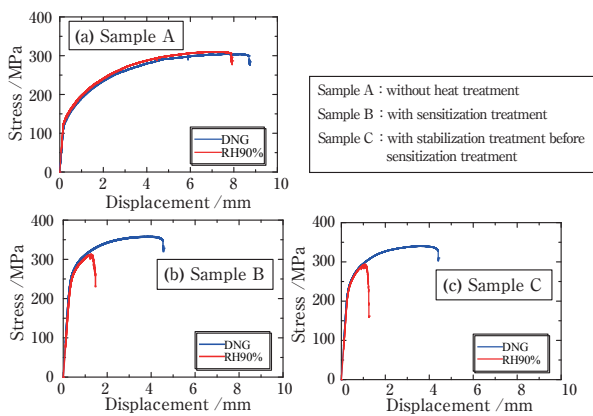


Fig. 12 Stress-displacement curves of Al-5.0%Mg-0.4%Cu based on the SSRT tests under controlled experimental humidity.

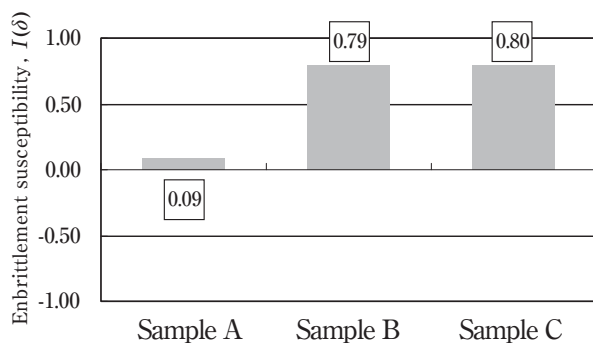


Fig. 13 Index $I(\delta)$ of the embrittlement susceptibility of Al-5.0%Mg-0.4%Cu alloys based on the SSRT tests at a strain rate of $6.94 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

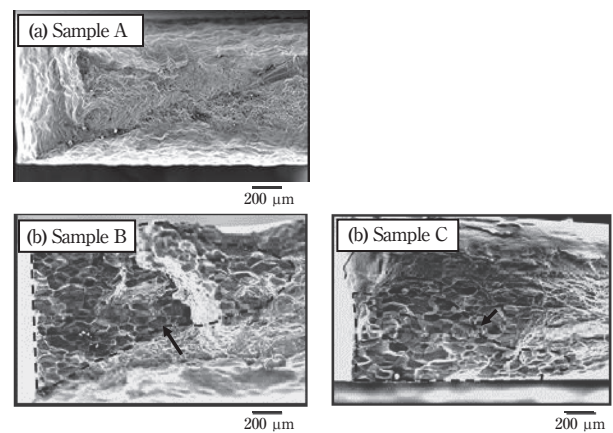


Fig. 14 SEM images showing fracture surfaces of the Al-5.0%Mg-0.4%Cu alloys.

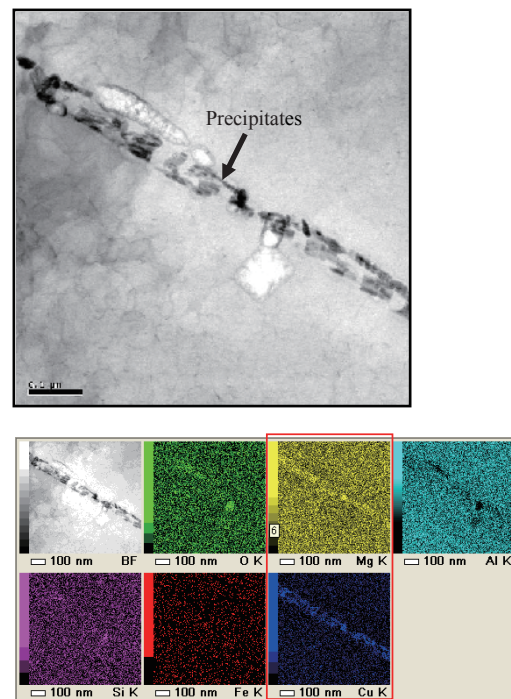


Fig. 15 TEM images of the Al-5.0%Mg-0.4%Cu alloy sample C subjected to stabilizing treatment.

なう脆性的な破面が形成され、水素脆化感受性指数が上がるが、安定化処理により結晶粒界上析出物を分断すると水素脆化感受性が低減する。

- 3) Cuを含む高Mg合金試料の場合、鋭敏化処理による結晶粒界上析出物が密に連なっているため、水素脆化感受性が高く、安定化処理による緩和も認められなかった。

5. おわりに

本報告は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の開発項目である「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発、水素ステーション機器要素技術に関する研究開発、水素用アルミニウム材料の評価・開発」の一環として、(一社)日本アルミニウム協会の委託のもとに実施された研究成果の一部を抜粋している。なお、詳細はNEDOにて公開されている「平成22年度～平成24年度成果報告書 水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発 水素ステーション機器要素技術に関する研究開発 水素用アルミニウム材料の評価・開発(1)」を参照願いたい。

最後に、本研究を進めるにあたってご指導とご協力を頂いた関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) トヨタ自動車ら：燃料電池自動車の国内市場導入と水素供給インフラ整備に関する共同声明, (2011), 1.
- 2) 一谷幸司, 小山克己：Furukawa-Sky Review, **5** (2009), 20-28.
- 3) 日本自動車研究所：JARI S 001, (2005).
- 4) 一谷幸司, 小山克己：軽金属, **62** (2012), 212-218.
- 5) 一谷幸司, 小山克己, 伊藤吾朗, 大崎修平, 藪田均：軽金属学会第114回春期大会講演概要, (2008), 315-316.
- 6) T. Herbert：水素先端国際会議2012 講演概要, (2012), 41-42.
- 7) 大西忠一, 中谷義三：軽金属, **28** (1978), 123-129.
- 8) 東健司, 大西忠一, 中谷義三, 岡林邦夫：軽金属, **30** (1980), 551-559.
- 9) 馬場義雄, 萩原理樹, 浜田淳司：日本金属学会, **36** (1972), 1075-1080.
- 10) 大崎修平, 池田淳, 木下勝之, 佐々木侑徳：軽金属, **56** (2006), 721-727.
- 11) NEDO成果報告書「水素社会構築共通基盤整備事業－水素インフラに係る規制再点検および標準化のための研究開発－水素用アルミ材料の基礎研究」平成17～平成21年度最終報告書, (2010), 157-165.
- 12) G. A. Young and J. R. Scully：Mater. Trans. A, **33A** (2002), 101-115.



鹿川 隆廣 (Takahiro Shikagawa)
(株)UACJ 名古屋製造所 品質保証部



一谷 幸司 (Koji Ichitani)
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第六部



小山 克己 (Katsumi Koyama)
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
第一部