



## アルミニウム合金の水素脆化メカニズムを解明 —今後の高強度化に期待—

九州大学大学院工学研究院の戸田裕之主幹教授、清水一行特任助教らの研究グループは、大型シンクロトロン放射光施設 SPring-8(※1)での4D(※2)観察を活用し、航空機用などとして広く使われている高強度アルミニウム合金の破壊メカニズムを解明しました。高強度アルミニウム合金は、既に航空宇宙や、スポーツ用品などに広く使われているものの、水素脆化(※3)や応力腐食割れと呼ばれる、水素が関係する破壊現象のため、さらなる高性能化が阻まれていました。研究グループは、高強度アルミニウム合金の破壊過程を4D観察し、得られた画像を詳細に解析しました。その結果、金属材料中の水素の分布を精密に求めることに成功しました。

これまで、アルミニウム合金の水素脆化は、転位と呼ばれるミクロな欠陥に起因して生じるとされてきました。しかし、解析の結果、これまで水素を引きつけないとされてきた材料中の微細粒子にほとんどの水素が存在し、微細な粒子とアルミニウムの界面が剥離することでアルミニウム合金の水素脆化が生じることがわかりました。また、従来は邪魔者と考えられていた粗大な粒子が水素を蓄えるため、適切な粗大粒子を生成させることで、微細な粒子の水素量を減らしてアルミニウム合金の水素脆化を抑制できることもわかりました。

この研究により、アルミニウム合金の高強度化・高延性化などの高性能化が期待できます。さらに、今後も様々な解析を行うことで、簡便で低コストな、産業的にも応用可能な技術につながることを期待されます。

本研究成果は、金属材料工学分野で最も権威のある英文誌である『Acta Materialia』のオンライン速報版に7月3日(水)に掲載されました。正式には9月1日(日)発行の第176巻に掲載される予定です。



戸田主幹教授

### 研究者からひとこと：

国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)の研究成果展開事業(産学共創基礎基盤研究プログラム)を実行することで、アルミニウムで真の破壊の様子がわかりました。プロジェクトに携わった研究者達にとっても、全く予想外の結果でした。これは、単なる学術研究ではなく、材料の高性能化を通して社会に貢献できる成果になると期待します。

【お問い合わせ】 大学院工学研究院 主幹教授 戸田裕之  
電話:092-802-3246 FAX:092-802-0001  
Mail: toda@mech.kyushu-u.ac.jp

## ■背景

図1の様に、アルミニウム合金は比較的若い金属であるにもかかわらず、その強度は、長らく大幅には向上していません。例えば、航空機などに用いられるアルミニウム合金（Al-Zn-Mg-Cu 合金：図1）では、添加する亜鉛（Zn）量を増やせば強度が稼げることは、昔から知られていました。しかし、それでは材料中の水素が水素脆化による破壊を誘発し、実用に耐えませんでした。つまり、水素が材料の強度に及ぼす影響を解明すれば、最終的にはアルミニウム合金の高強度化にもつながります。しかし、水素は最も小さな元素で、その存在を可視化したり解析したりすることは非常に困難なため、確証を欠く様々な学説が対立する状況に長らくありました。

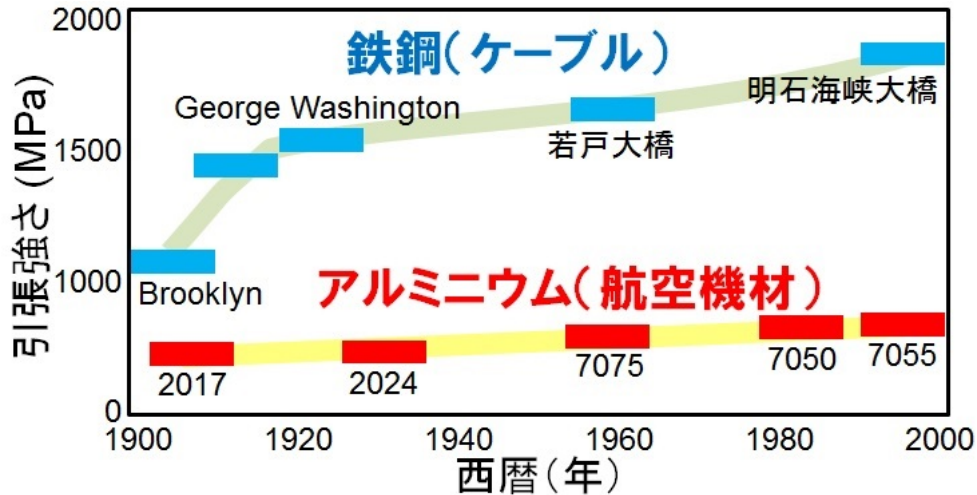


図1 この100年間の材料強度の向上の歴史

図2に示すのは、各種金属の水素の溶解度です。砂糖は水よりお湯の方が良く溶けるように、アルミニウムにも高温ほど水素が多く含まれます。しかし、アルミニウムには液体と固体で水素の溶解度に大きなギャップがあるため、鑄造法（液体→固体の変化）により材料を作ると、自然と多量の水素が混入します。つまり、水素が材料の特性に悪影響を及ぼすからと言って、水素を除去することは実用上、容易ではありません。そこで、水素があっても材料の特性を制御できる手法の創成が望まれていました。

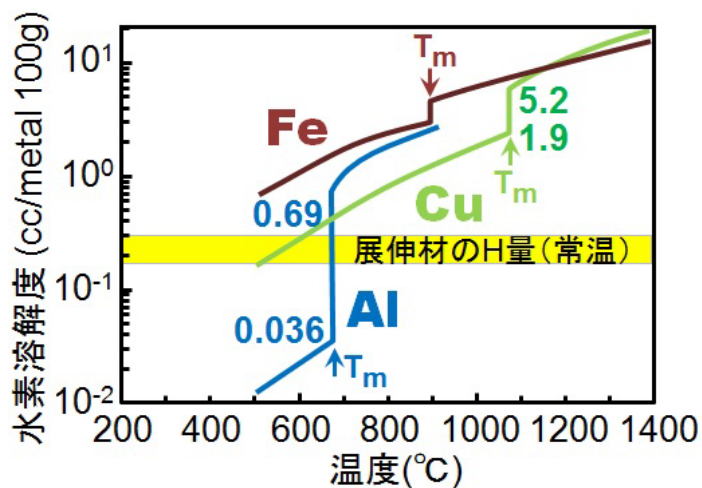


図2 アルミニウム（図中Al）、鉄（Fe）、銅（Cu）の水素の溶解度の温度依存性。アルミニウムのみが融点（670°C程度）で水素の溶解度が大きく変化するため、固体のアルミニウムには水素が多量に含まれる。実際、黄色のバンドは、実用材料の常温での水素濃度。液体アルミニウム並の多量の水素が含まれることが分かる。

## ■問題解決のための着眼点

これまでの同研究グループの研究で、アルミニウム合金の中には、原子状の水素が固溶するとともに、高圧の水素ガスがマイクロなポア（球状の穴）の中に存在することが分かっていました。そこで、「ポア中の水素ガスとアルミニウム合金中の水素原子の分布を精密に把握した上で、そのナノレベルの分布状態を制御すれば（図3）、アルミニウム合金中に水素が入ることを許容しながら、アルミニウム合金の強度を最適化できると発想しました。これは、アルミニウム合金中の水素分布の不均一性（ヘテロ構造）

を積極的に利用することを意味します。この研究計画は、JST の競争的資金制度である研究成果展開事業（産学共創基礎基盤研究プログラム）の技術テーマ「革新的構造用金属材料創製を目指したヘテロ構造制御に基づく新指導原理の構築」のプロジェクトとして採択され、これまでの材料科学の知識の延長線上にある取り組みを超えた、新たな学術的、技術的な指導原理を構築すべく、5 年間にわたり研究を進めてきました。

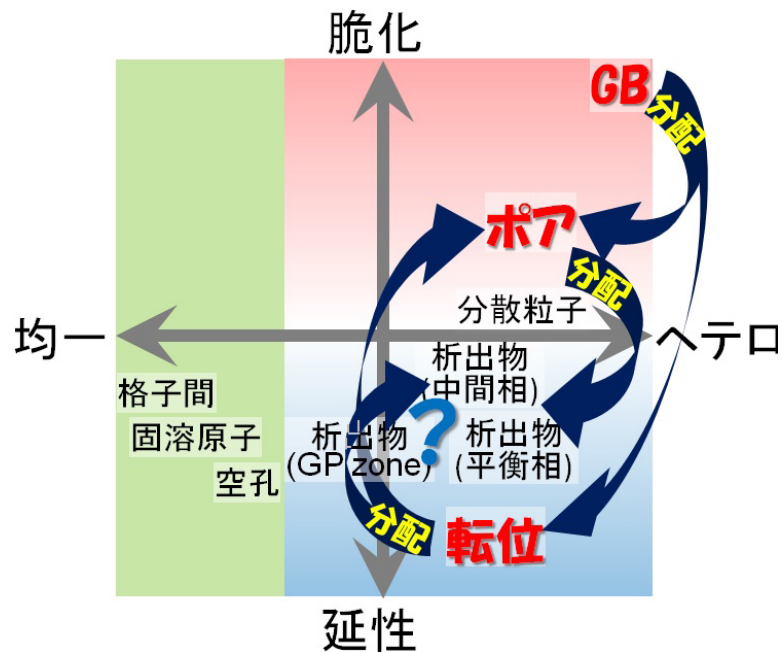


図3 アルミニウム合金の延性～脆性の破壊挙動を制御できる水素のヘテロ分散制御の概念図。図中の格子間、固溶原子、空孔、析出物などの表記は、アルミニウム合金のナノ構造、ナノ欠陥の種類を指す

### ■内 容

水素の直接的な可視化は現在でも困難ですが、シンクロトロン放射光を用いた X 線 CT(※4)では、水素ガスが充填された微細なポアを明瞭に 3D 可視化することができます。また、同時にアルミニウム合金の破壊の様子やアルミニウム合金中で水素原子を蓄えるナノレベルの欠陥（図3中の空孔、結晶粒界(GB)、ポア、転位、分散粒子など）も 4D 可視化することができます。

同研究グループは、まず水素がアルミニウム合金の水素脆化をもたらす様子を世界で最も高い電子加速エネルギーをもつシンクロトロン放射光施設 SPring-8 で X 線 CT を用いて観察しました（図4）。その結果、水素が亀裂の先端に徐々に蓄積しながら、亀裂が順次進展する様子が確認できました。

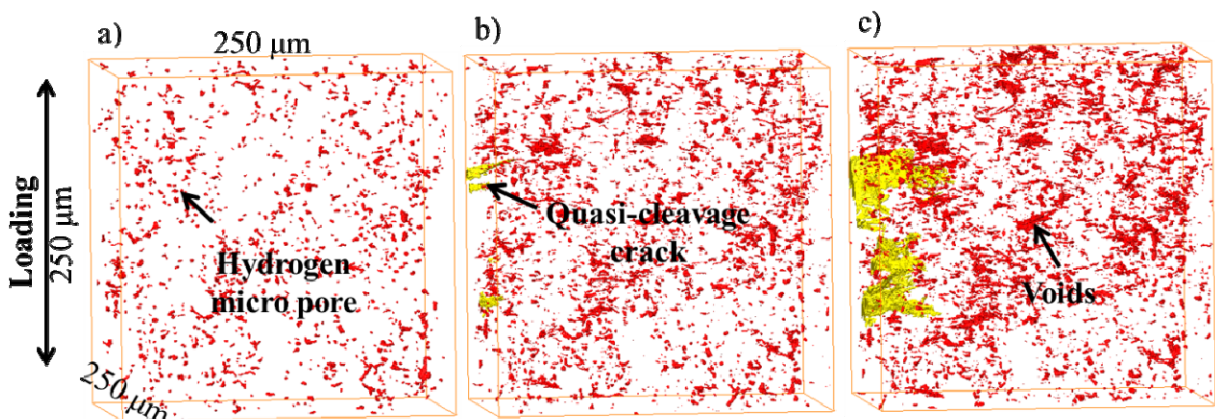


図4 アルミニウム合金の破壊挙動の4D観察結果。a)は負荷をかける前。b)およびc)は歪みで6.3%および8.6%かけた時の画像。赤色は、高圧水素ガスが入ったポア、黄色は亀裂を示す

これと平行し、図3で示した、水素原子を蓄えることのできるナノレベルの欠陥の3D/4D可視化にも成功しました。その一例を図5に示します。材料中のナノレベルの欠陥の分布は非常に不均一で、ナノレベルの欠陥に蓄えられる水素の分布も、また非常に不均一であることがわかりました。

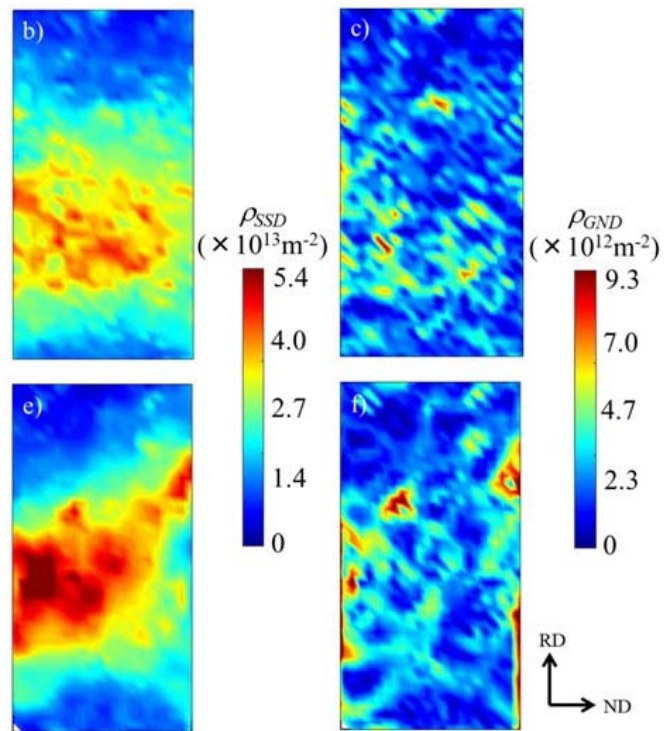


図5 水素原子を蓄えることのできるナノレベルの欠陥の可視化例。左列は、転位のなかでもSS転位と呼ばれる欠陥。右列はGN転位と呼ばれる欠陥。上下は、異なる角度から見たもの

このような情報に基づき、材料中の水素のミクロな3D分布を計算したものが図6です。材料中の水素の分布もまた非常に不均一で、水素が多く集まる所で破壊が生じています。

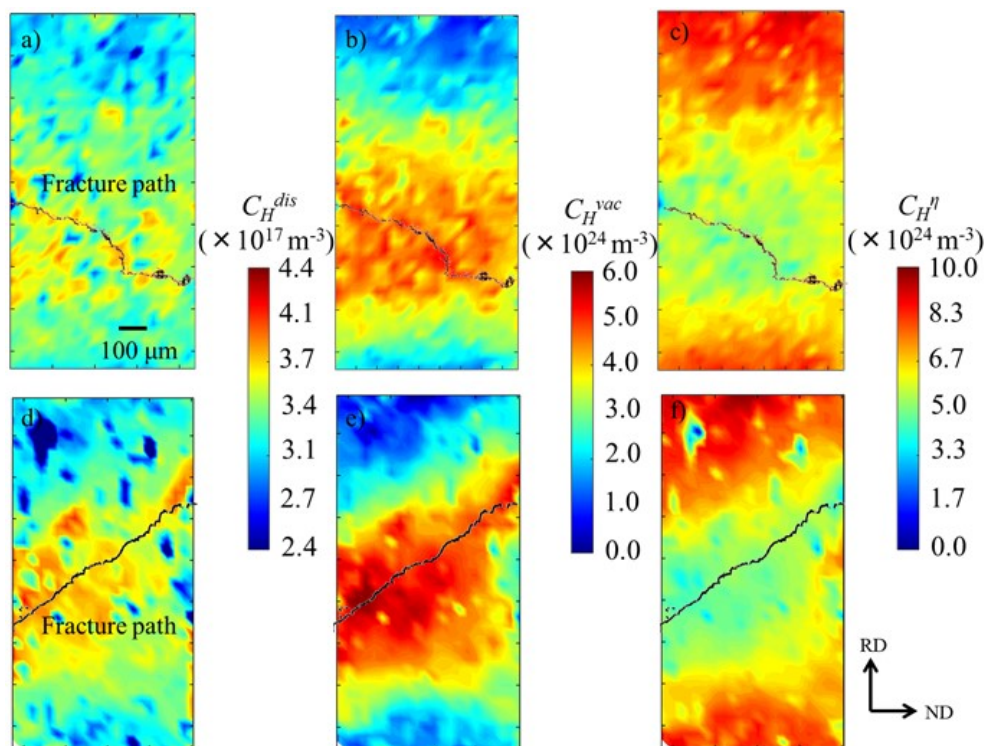


図6 水素原子を蓄えることのできるナノレベルの欠陥にある水素の分布の可視化例。左列は転位、真ん中は空孔と呼ばれる欠陥。右側は、材料を強化するために用いる微細な粒子。上下は、異なる角度から見たもの

そこで、図4で観察できた亀裂に注目し、亀裂の前方で今まさに破壊しようとしている領域を対象に、

水素の分布を調べたのが図7です。これまで、水素が破壊をもたらす場合、転位と呼ばれるナノレベルの欠陥に水素が集まり、転位で破壊が生じると考えられていました。また、20年以上前の研究により、アルミニウム合金を強化するために添加する微細な粒子（析出物粒子：この場合のサイズはおよそ10ナノメートル）は、水素を蓄えないとされていました。しかし、図7の結果は、転位にある水素はごくわずか（全水素量の1/1000万以下）であり、ほとんどの水素は微細な粒子とアルミニウムの間の界面にあることがわかりました。これは、微細な粒子とアルミニウムの間の界面が割れて破壊を誘発していることを意味します。つまり、材料の強度を上げるために添加していた微細粒子が、意図せず水素を大量に蓄積し、ミクロなダメージを形成して材料の特性を劣化させていたこととなります。

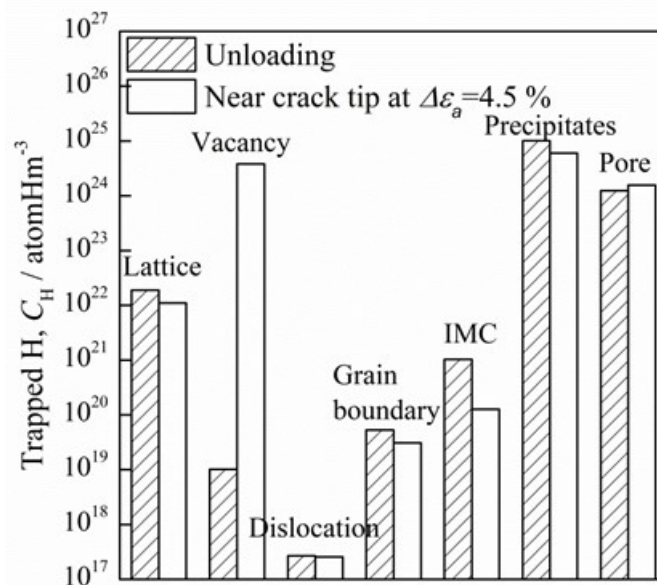


図7 水素原子を蓄えることのできるナノレベルの各種欠陥や微細な粒子にある水素の量の比較。従来は、結晶粒界（図中のGB）、転位（図中のDislocation）にある水素が多く、それらが破壊をもたらすと考えられていました。実際には、微細な粒子（図中のPrecipitates）に材料中の8割以上の水素が集中していました

この成果は、米国の英文誌『Acta Materialia』誌に掲載が決定しています。（雑誌名：Acta Materialia, 第176巻, 印刷中（9月1日発行予定の巻に掲載予定））。

### ■効果

この研究では、もう一つ実用上重要な知見が得られています。それは、従来は材料の強化には役に立たないとされてきたサイズの粗大な脆い粒子（直径は1~10マイクロメートル。上述の微細な粒子の100~1000倍の大きさ）が水素を強く引きつけること、そして粗大な脆い粒子の量を増やせば、水素は微細な粒子から大きな粒子に移動し、アルミニウム合金の水素脆化が抑制されるというものです。この粗大な脆い粒子には、鉄やシリコンが含まれています。従来、このような粗大な脆い粒子は、材料の強度向上には貢献せず、負荷をかけるとすぐに破損してアルミニウム合金の特性を劣化させると考えられていました。この研究の成果により、粗大な粒子が従来の常識とは異なる、強い特性改善効果を有することがわかりました。

冒頭に述べたようにアルミニウム合金中の水素を除去することは困難です。また、これまでアルミニウム合金中の水素は、その影響を研究する対象でこそあれ、材料の特性を変えるためにそれを制御する対象では決してありませんでした。しかし、上記の知見をもとに、ある種の粗大な粒子を適切な量だけ添加することで、水素の悪影響を除去してアルミニウム合金の性能を向上させることができると期待できます。これは、簡便で低コストな、産業的にも応用可能な技術になると期待されます。

### ■今後の展開

現在、日本原子力研究開発機構の研究者などと共同で、原子レベルのシミュレーション（第一原理計算）により、アルミニウム合金の水素脆化の物理的なメカニズムを解明する試みを行っています。この様な解析により、本研究で得られた知見が原子レベルの挙動からも説明されるだけでなく、さらに高精度な破壊の理解、予測にも繋がるものと期待されます。

またこれと平行し、水素脆化を抑制できる粗大な粒子の化学成分の探索も実施しています。これにより、粗大な粒子に効率よく水素を蓄積し、破壊に関与する微細な粒子に蓄えられる水素量を極限的に低減することで、アルミニウム合金の強度などの特性を最適化できるものと期待されます。

## ■本研究について

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)の研究成果展開事業(産学共創基礎基盤研究プログラム)の技術テーマ「革新的構造用金属材料創製を目指したヘテロ構造制御に基づく新指導原理の構築」の研究課題(課題名:「水素分配制御によるアルミニウム合金の力学特性最適化」JPMJSK1412)として実施しました(平成26年度~令和元年度の5.5ヶ年)。

## ■論文情報

論文名: Assessment of hydrogen embrittlement via image-based techniques in Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloys

著者名: Hang Su, Hiroyuki Toda, Kazuyuki Shimizu, Kentaro Uesugi, Akihisa Takeuchi, Yoshio Watanabe

ジャーナル名: Acta Materialia

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.06.056>

## 【用語解説】

※1 SPring-8: 播磨科学公園都市(兵庫県)にある世界最高性能の放射光を生み出すことができる大型放射光施設です。放射光とは、電子を光速とほぼ等しい速度まで加速し、磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、超強力な電磁波のことです。SPring-8では、放射光を用いてナノテクノロジー、バイオテクノロジーなど幅広い研究が行われています。

※2 4D: 四次元。3D(三次元)に時間軸を足したものです。4D観察は、一眼レフカメラの連写の様に3D画像を連続的に取得することです。現実の物体は全て3Dであり、4D観察ではその変化を克明に記録することができるため、様々な現象の理解や解明に非常に有効な手段となります。

※3 水素脆化: 金属材料などに水素が入り、破壊が促進されて強度が低下するなどし、伸びが減少する現象。アルミニウム合金や鉄鋼材料をはじめ、多くの金属材料で報告されている現象。そのメカニズムには不明な点が多く、未だに多くの研究者が研究に取り組んでいる。

※4 CT: Computed Tomography(コンピュータ断層撮影法)の略語。病院では骨や臓器を3Dで観察するのに用いられます。一方、SPring-8では、金属材料の組織の3D観察が可能で、病院のCT装置に比べて千倍以上高い解像度での観察ができます。