

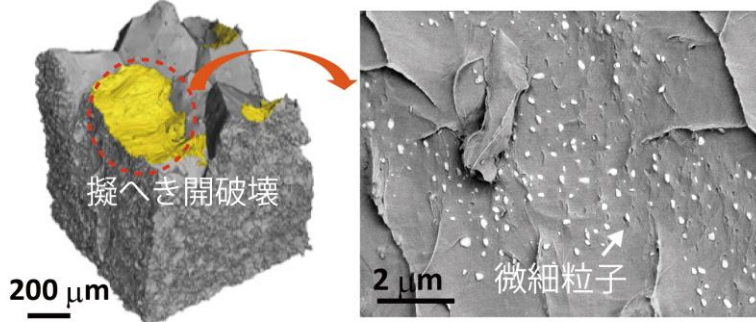
## アルミニウムの自発的破壊現象の解明

～水素でアルミがもろくなる原因の解明と、計算科学による高強度合金への期待～

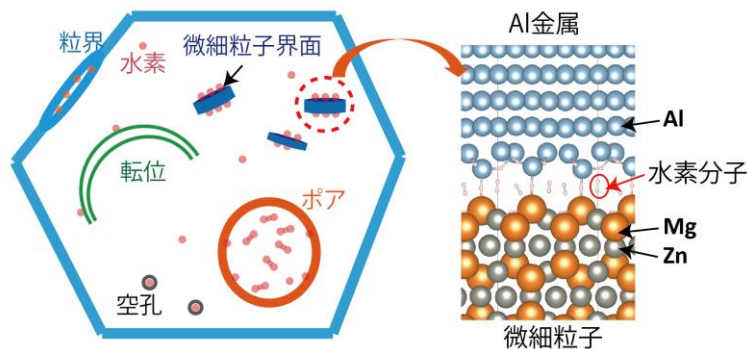
### 発表のポイント

- ・ 金属材料に水素が入り込むと、その金属の強度が低下します。水素の持つこの「水素脆化」の特性の影響により、高強度アルミニウム合金の高性能化が難しかった。
- ・ 大型装置を用いたナノスケールの実験と大型計算機を用いた原子レベルのシミュレーションの両面から、アルミニウム合金中の微細粒子周辺に集まる水素が原因でアルミニウムが自発的破壊(剥離)を起こすことと、それが水素脆化の原因であることを解明しました。
- ・ 材料中の水素の分布状態を見積もることで、既に、アルミニウムの脆化を防止できる工業的な手法の開拓が始まっています。このような知見による高強度化によって、構造部材のさらなる軽量化やコスト削減が可能となることから、今後、新たな高強度・高信頼性アルミニウムの開発が期待されます。

### <破壊挙動の実験観察>



### <材料内部のシミュレーション>



## 【発表の概要】

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構(理事長:児玉敏雄、以下「原子力機構」という。)原子力基礎工学研究センターの都留智仁研究主幹、システム計算科学センター山口正剛研究主幹、九州大学の戸田裕之主幹教授、富山大学の松田健二教授らは、先端分析計測機器を用いて水素によるアルミニウムの破壊現象の詳細な観察を行いました。また、大型計算機を用いたアルミニウムに水素が侵入した場合の材料内部の挙動のシミュレーションによって、破壊機構の評価を行いました。

高強度アルミニウムは、航空宇宙分野や、鉄道、スポーツ用品などに広く使われてはいるものの、水素脆化<sup>1)</sup>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。近年、軽量かつ高強度な炭素繊維複合材料(CFRP)が航空機などの新たな構造部材として使われるようになっていますが、製造・加工・修理のコストと信頼性の観点から金属材料のニーズは高く、軽量で高強度なアルミニウム合金の開発が期待されてきました。

研究グループは、大型シンクロトロン放射光施設 SPring-8<sup>2)</sup>を用いたナノスケールの構造解析や、原子分解能電子顕微鏡<sup>3)</sup>下での破壊過程の3D観察技術を用いた実験から、微細粒子(MgZn<sub>2</sub>)が水素脆化の要因になる可能性を見つけました。また、原子力機構の大型計算機「ICE X」(アイス エックス)による材料中の水素挙動の電子状態計算<sup>4)</sup>によってその詳細な機構を検討しました。

これまで、アルミニウム合金の水素脆化は、転位<sup>5)</sup>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、これまで水素原子が集積されないと考えられてきた材料中の微細粒子にほとんどの水素原子が存在し、さらに水素分子に形態を変化することによって微細粒子への水素は飽和することなく次々と集積することを示しました。水素の集積によって微細粒子とアルミニウムの界面が自発的な剥離を生じ、これによって高強度アルミニウム合金の破壊が促進されることを明らかにしました。

電子状態計算とナノスケールの実験との連携によって、これまで見るのが困難であった材料中の水素挙動を捉えたことで、産業利用価値の高い高強度合金開発の発展につながる事が期待されます。

本研究成果は、4月6日付(日本時間)で英国の学術誌「Scientific Reports」に掲載される予定です。

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。

## 【研究開発の背景】

アルミニウムは鉄などのように比較的歴史がある構造用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ジュラルミンなどのアルミニウム合金では、添加する亜鉛の量を増やせば強度を向上させることができることは、昔から知られていました。その一方で、このように合金元素を添加することによって生成された高強度アルミニウムでは、材料中の水素が微量であっても水素脆化による破壊を誘発することもわかっています。すなわち、水素が材料の強度や破壊への強さに及ぼす影響を解明すれば、最終的にはアルミニウム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あることに加えて、材料の内部を素早く動くため、水素挙動を直接的に捉えることは困難であることから、水素が変形や破壊に及ぼす影響はわかっていませんでした。

アルミニウムには一般に水素はあまり含まれないことが知られています。一方、アルミニウムには高温ほど水素が多く含まれますが、液体と固体で水素の溶解度に大きなギャップがあり、液体の方により多くの水素が溶けるため、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、材料中の水素の影響を解明し、水素の破壊への影響を抑制する手法の創成が望まれていました。

## 【研究開発の目的】

高強度アルミニウム合金は、材料中の水素によって割れを誘発する構造材料には好ましくない特性を持っています。そこで、高分解能電子顕微鏡や大型シンクロトン放射光施設を用いたアルミニウムの破壊挙動の4D観察などの高度・最先端の実験を駆使して、これまで誰も成し遂げなかった、水素によって誘発される破壊挙動の特徴を捉えることを目的としました。

これらのナノスケールの実験観察から材料中の原子レベルの欠陥構造<sup>6)</sup>の挙動を予測することで、これらの欠陥構造に水素を含む状態を、原子モデルを用いて再現する枠組みを開発し、電子状態計算に基づくシミュレーションによって欠陥構造と水素の関係、さらには破壊に至るプロセスを明らかにすることを目的として研究を進めてきました。

## 【研究成果の概要】

### 1. 破壊の形態の実験観察

- 図1は、シンクロトンX線トモグラフィーによって得られた高強度アルミニウム(7000系)の破壊後の破面を見たものです。この破面は擬へき開破面と呼ばれ、金属材料でよく観察される破壊形態とは異なり、水素が存在することによって形態が変化して割れやすくなることを示しています。同じ試料の破面を低加速走査型電子顕微鏡<sup>7)</sup>を用いてさらにミクロスケールで見たものが図2になります。破面には無数のナノスケール

ルの微細粒子が存在し、アルミニウムと微細粒子の界面で剥離が生じていることが明らかになりました。

- 図 3 には、アルミニウム中に存在している微細粒子を、原子分解能電子顕微鏡 (HAADF-STEM) を用いて原子スケールの観察をしたものを示しています。一般に、材料中にある異種の物質は結晶の原子の配列が異なるため、界面では乱れた原子構造をとることが知られていますが、本研究で用いたアルミニウム中の微細粒子は、アルミニウムと格子点の間隔が一致した非常にきれいな界面をとることがわかります。

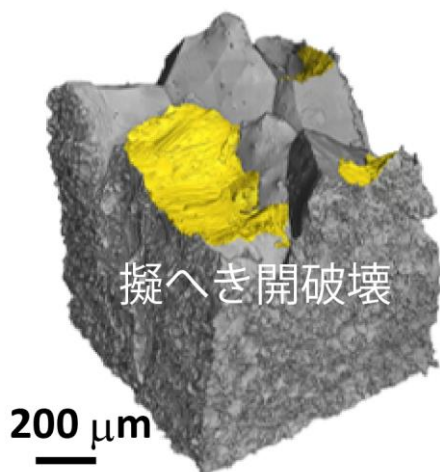


図1 シンクロトロン X 線トモグラフィーによる破壊形態の 3 次元イメージ

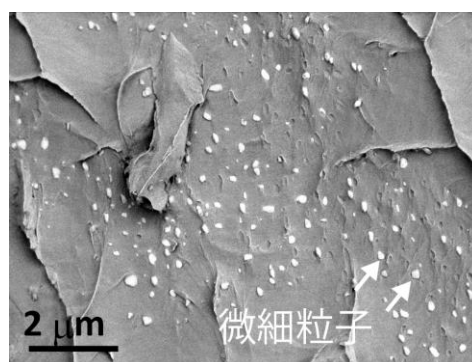


図 2 低加速走査型電子顕微鏡による破壊した面の観察

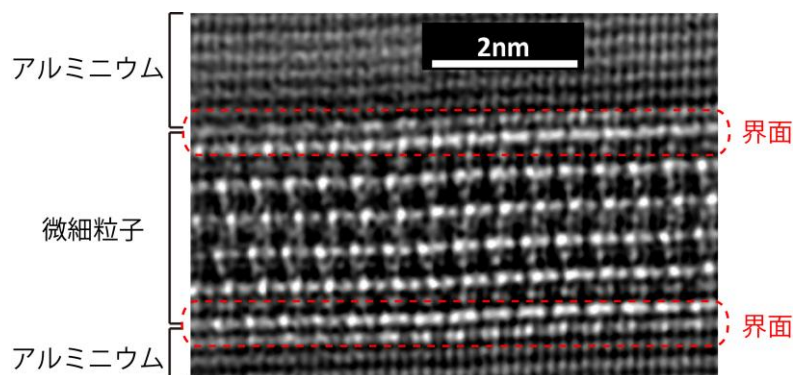


図 3 原子分解能電子顕微鏡によるアルミニウムと微細粒子の観察

## 2. 電子状態計算による水素誘起自発的破壊機構の解明

- 図 3 のような原子の配列に乱れがない界面は、一般に原子間の結合が強く、破壊に対しても強いことが知られています。加えて、このような界面は水素を集める能力は

低いと考えられており、水素による割れも生じないと考えられてきました。しかし、1.で示した実験からは、明らかに破壊が生じていることが観察されますが、実験だけでは水素挙動を直接観察することはできないという問題がありました。そこで、実際に材料中に存在する欠陥構造に対して、水素が集まる可能性の全てを原子モデルに基づく電子状態計算によって検討しました。

図4には、合金中に存在する欠陥構造の模式図と計算によって評価された合金中の水素分配<sup>8)</sup>を示しています。材料中には、一般に、空孔、転位、粒界などの欠陥が存在し、それに加えて、対象とするアルミニウムでは微細粒子が存在していると考えます。この結果から、これまで水素が集まると考えられていた転位とよばれる欠陥への分配は小さい一方、これまで水素が集まらないといわれていた微細粒子との界面によく集まることを明らかにしました。

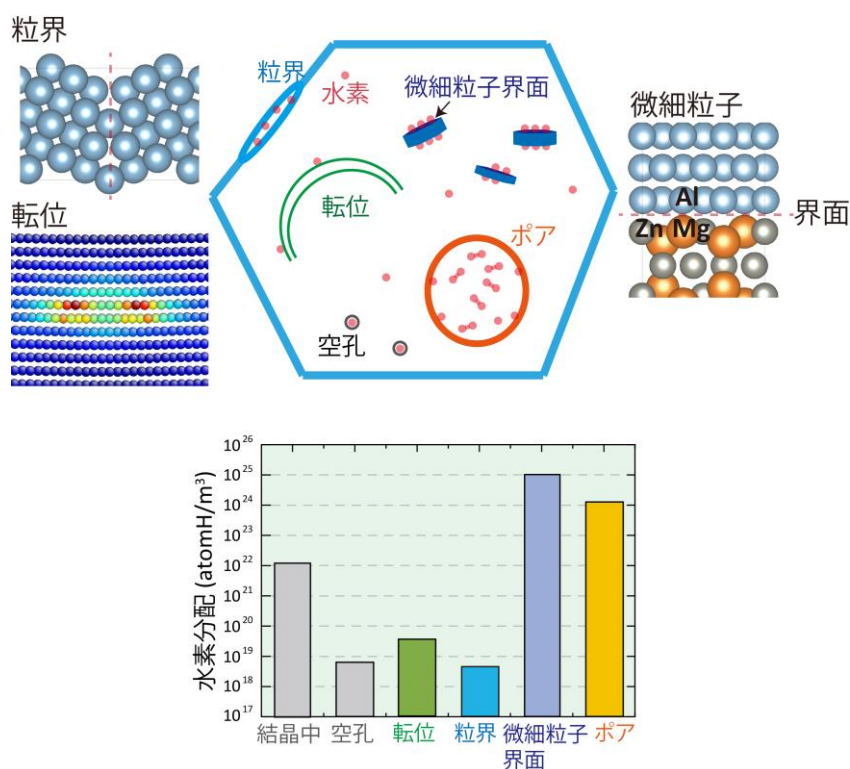


図4 材料中の欠陥構造と水素分配

- 図5には多数の水素が集積した際の界面における結合エネルギーと界面凝集エネルギーの変化を示しています。(結合エネルギーは高いほど水素が界面に集まりやすいことを示しており、凝集エネルギーは界面における接着力を示す破壊現象に関連した指標です。)その結果、界面には多数の水素が集まりやすいことに加え、水素分子が形成されながら集積し続けることが分かります。さらに、多数の水素の集積によって界面の凝集エネルギーは低下していき一定の量に達した時点でゼロになります。

す。このように、水素は界面で飽和することなく安定的に集積し、その結果、界面の接着力が喪失することによって自発的剥離を生じていることを示しました。微細粒子はアルミニウムの高強度化には不可欠な存在ですが、解析によって水素を集めやすく、割れを促進することが明らかになりました。

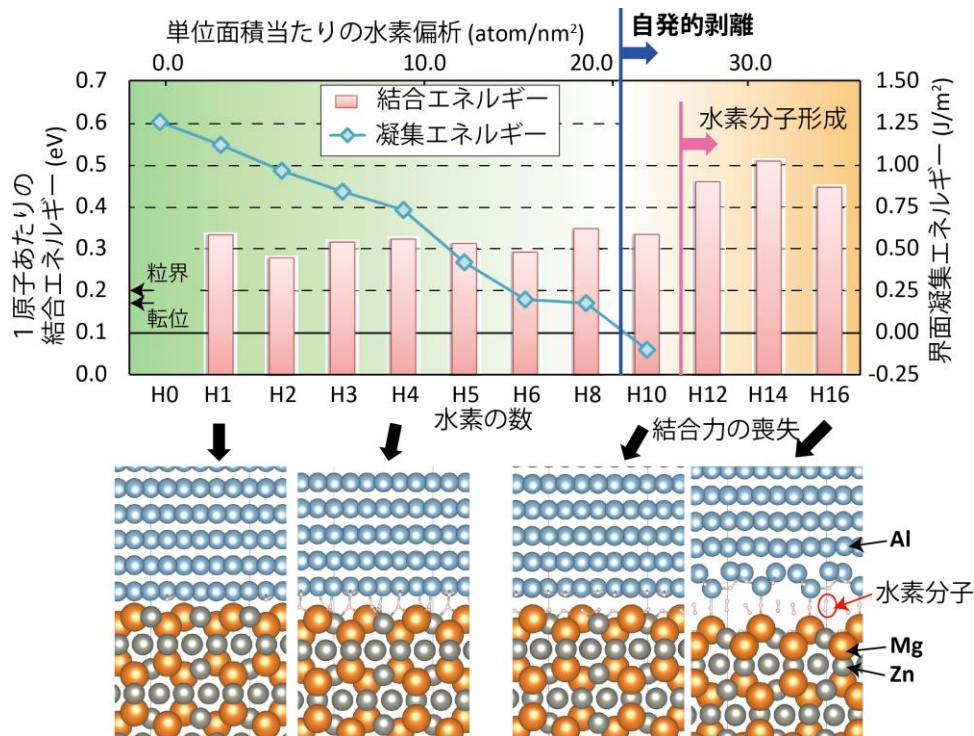


図5 水素集積による結合エネルギーと界面凝集エネルギーの変化 多数の水素が集積し続けながら界面の凝集エネルギーを低下させることによって自発的剥離を生じる

### 【今後の展開】

現在、アルミニウムが水素により脆化しないようにする工業的対策法を考案するため、原子レベルの大規模シミュレーションによる探索を進めています。これまで、不純物の混入や余分な添加元素によりアルミニウム中には多数の粗大な粒子が生成し、強度や加工性といった材料特性を悪化させることが知られていました。研究グループは、この粗大粒子に着目し、ある種の粗大粒子内部に多量の水素を封じ込めることができることを見つけました。つまり、これまで厄介者とされた粗大粒子を材料の特性向上に積極的に活用するというものです。このような知見による高強度化によって、部材のさらなる軽量化やコスト削減が可能になるとともに、信頼性の高い高強度なアルミニウムの開発が期待されます。

この研究は、令和元年度から同じ研究グループによる JST CREST へと引き継がれ、水素誘

起の破壊を低減した高強度アルミニウムの開発に発展しています。

### 【書籍情報】

雑誌名 : Scientific Reports

論文題名 : “Hydrogen-accelerated spontaneous microcracking in high-strength aluminium alloys”

著者名 : Tomohito Tsuru<sup>1,2,3</sup>, Kazuyuki Shimizu<sup>4</sup>, Masatake Yamaguchi<sup>1</sup>, Mitsuhiro Itakura<sup>1</sup>, Kenichi Ebihara<sup>1</sup>, Artenis Bendo<sup>5</sup>, Kenji Matsuda<sup>5</sup> & Hiroyuki Toda<sup>4</sup>

所属 : <sup>1</sup>日本原子力研究開発機構、<sup>2</sup>京都大学 構造材料元素戦略研究拠点、<sup>3</sup>科学技術振興機構 さきがけ、<sup>4</sup>九州大学大学院工学研究院、<sup>5</sup>富山大学大学院理工学研究部

DOI:

### 【参考文献】

雑誌名 : Scientific Reports (令和 2 年 4 月掲載)

論文題名 : Effect of Solute Atoms on Dislocation Motion: An Electronic Structure Perspective

高強度アルミニウム合金に対して、ナノスケールの構造解析、破壊過程の 3D 観察技術を用いた実験、および材料中の水素に関する電子状態計算によって、材料中の微細粒子にほとんどの水素が集積することを示すと同時に、水素が飽和することなく次々と集積することで微細粒子とアルミニウムの界面が自発的な剥離を生じるという、水素誘起の破壊現象を明らかにしました。

#### 【本件に関する問い合わせ先】

(研究内容について)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

原子力基礎工学研究センター

燃料・材料工学ディビジョン

照射材料工学研究グループ

研究主幹 都留 智仁

TEL: 029-282-5198、Mail: tsuru.tomohito@jaea.go.jp

(報道担当)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

広報部 報道課長 小野 徳久

TEL: 03-3592-2346、Mail: ono.norihisa@jaea.go.jp

## 【用語の説明】

### 1) 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ます。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ます。

### 2) 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。SPring-8の名前は Super Photon ring-8 GeV(ギガ電子ボルト)に由来します。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。

### 3) 原子分解能電子顕微鏡

ここでは、高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡(HAADF-STEM)を示しています。細く絞った電子線を試料に走査させながら当て、透過電子のうち高角に散乱したものを環状の検出器で検出する方法で、原子量に比例したコントラストが得られ、原子レベルの分解能で原子種を区別した分析が可能になります。

### 4) 電子状態計算

原子の位置と元素の種類の情報のみから、そこにある電子の状態とエネルギーを評価する経験的な仮定をできるだけ行わない計算方法です。この電子の状態に基づいて水素の破壊に及ぼす影響を評価することが可能になります。

### 5) 転位

材料中に存在する欠陥構造<sup>6)</sup>の一つで、図4に示すような格子のずれのことを表します。金属材料はこの転位が運動することによって金属特有の延びを生じますが、水素が集まることで割れを生じる要因になることもあります。

### 6) 欠陥構造

金属材料の原子構造は、格子と呼ばれる原子が規則正しく並んだ状態で存在していますが、材料内部にはそのような規則正しい配列が乱れた構造が含まれており、これらを総称して欠陥構造と言います。



#### 7) 低加速走査型電子顕微鏡

比較的低い加速電圧を用いて、電子を照射することによって得られる二次電子や反射電子を検出器で捉えて、試料の表面形状を観察する方法です。

#### 8) 水素分配

ここでは、材料中の水素は欠陥構造に集まりますが、それぞれの欠陥構造にどのくらいの水素が存在するのかを実験と計算によって予測したものを示しています。