

電気化学的な手法による 純アルミニウムへの水素導入とその熱放出

古谷 吉男・桑原 恵†・高崎 明人*

長崎大学教育学部技術教育講座

*芝浦工業大学工学部機械工学第二学科

(平成12年10月31日受理)

Thermal evolution of electrochemically charged hydrogen from pure Aluminum

Yoshio FURUYA, Megumi KUWAHARA and Akito TAKASAKI*

Department of Technology, Faculty of Education

Nagasaki University, Nagasaki 852-8521, Japan

*Department of Mechanical Engineering II, Faculty of Engineering

Shibaura Institute of Technology, Omiya, Saitama 330-8570, Japan

(received Oct. 31, 2000)

Abstract

Electrochemical charging of hydrogen for 99.6% and 99.99% aluminum has been tried under the current density of 4 mA/mm² and the charging time of 40 h using 1N-H₂SO₄ solution, and the hydrogen evolution behaviors from both aluminum samples have been investigated by the thermal desorption spectroscopic (TDS) method.

The amount of hydrogen evolved from 99.99% aluminum was about three times as large as that from 99.6% aluminum in the 1st-running of TDS on heating up to 630°C at the rate of 10 °C/min. Temperatures of the peaked rate of hydrogen evolution were near at 200°C, 300~400°C and 500°C. The evolution rate from 99.99% aluminum at 200°C was more emphasized by scratching the sample surfaces after the charging.

In 99.99% aluminum with as-charged surfaces, a large amount of water molecules, which have been decreased by slightly scratching of sample surfaces, was detected only in the 1st-running of TDS after the charging, in addition to the hydrogen evolution. This suggests that the formation of the hydroxide layer on aluminum surfaces on charging is closely related to introduce the hydrogen into aluminum.

† 長崎大学大学院教育学研究科院生

1. まえがき

水素は多くの金属材料においてそれらの機械的性質に悪影響をもたらす元素の一つであることが知られている¹⁾。例えば、鉄鋼材料や最近耐熱材料として注目されているチタン合金²⁾などでは水素雰囲気と反応して材料強度の著しい劣化、すなわち、水素脆性を起こすため材料の信頼性を確保する上で特別の注意が払われている。しかし、アルミニウムやその合金においては水素の固相アルミニウムへの固溶度が小さい³⁾ことに加え、通常は安定な水素化物を形成しないことなどのために固相中の水素については特に問題視されてこなかったが、近年、微量の固溶水素でも時と場合によっては脆性の発現などの重要な問題を引き起こすことが明らかになりつつあり、あらためてアルミニウム材料中での水素の挙動が注目されている⁴⁾。

これまでに、アルミニウムおよびその合金と水素の相互作用についての研究報告は数多く見られるが、その少ない水素固溶量に起因した分析精度の問題や安定な表面酸化皮膜の存在⁵⁾などのために、固溶量や拡散係数の評価および各種の格子欠陥や添加合金元素との相互作用を含めた固相内での挙動についての信頼性の高い研究例は少なく、得られている結果も一致していない^{4, 6)}。

本研究では、アルミニウム中の水素の固溶量の評価および格子欠陥との相互作用研究の一環として、低温度域での水素導入が可能な電気化学的な手法を用いて純アルミニウムへの水素導入を試みるとともに、超高真空下でそれらからの水素の熱放出挙動を調べた。その結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 供試試料

用いた試料は公称 4N (99.99%) および 2N (99.6%) の板状の純アルミニウム〔株ニラコ製〕で、厚さはそれぞれ 1.2 mm および 2.0 mm である。試料は全て真空中 ($\sim 10^{-7}$ Torr) で脱ガス焼鈍処理 (600°C, 30 min) を行った。焼鈍後、水素の捕獲サイトとしての格子欠陥の導入を図るために、いずれの試料も大気中で 0.5 mm 厚さまで冷間圧延 (2N は 60%, 4N は 75%) し、板状 (約 10×10 mm) に成形加工した。さらに、水素導入直前に大気中でナイフにより 2～4% 程度削り、表面の安定な酸化皮膜層および加工変質層を除去した。

2-2 電気化学的な手法による水素導入 (電解水素チャージ)

今回、試作し、使用した電解水素チャージ実験装置の概要を図 1 に示す。アルミニウム試料は陰極側に設置し、陽極となる電極および試料 (陰極) への導線には白金線 (0.2 mm ϕ) を使用した。電解液としては 1 規定の硫酸水溶液を用い、水素の再結合毒となる三酸化二砒素を 1 l あたり 0.25g 混入⁷⁾した。また、電解水素チャージ時の温度は室温 (液温: 19～21°C) であるが、液温の効果を見るために電解液を 50°C に加熱した実験も行った。表

表 1 電解水素チャージ条件

電 解 液	1 N-H ₂ SO ₄ +As ₂ O ₃ (0.25g/l) (300ml)
電 流 密 度	4 mA/mm ² *
チャージ時間	40 h
液 温	R.T. (19～21°C), 50°C

*白金リード線部を含めた値。正味の値はこれより小さい。

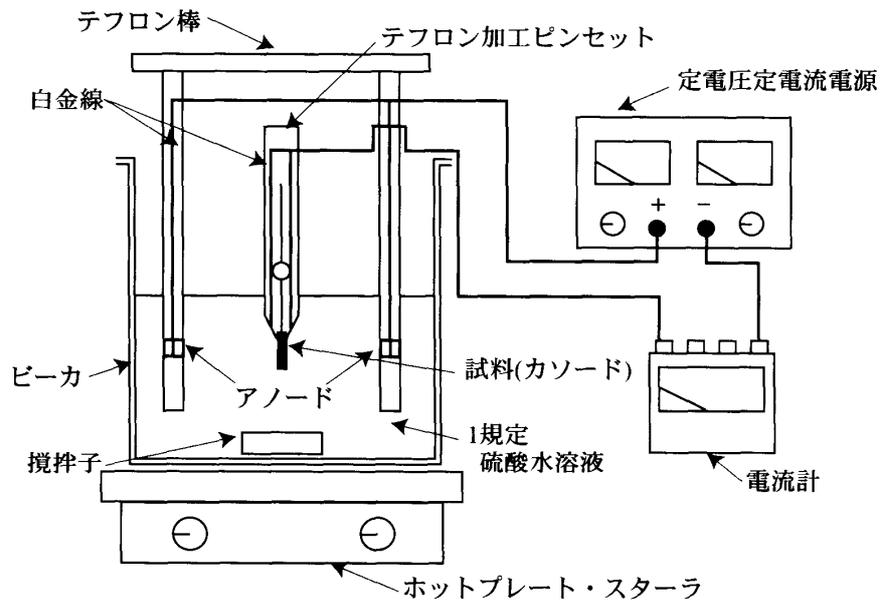


図1 電解水素チャージ装置の概要

1に電解水素チャージ条件を示す。

所定のチャージ終了後直ちに電解液中から試料を取り出し、蒸留水、メタノールおよびアセトンの順に洗浄し重量測定を行うとともに、必要に応じナイフで表面を一様に削り(大気中、重量比1～5%)放出実験を行った。

2-3 水素放出実験

水素の放出実験に用いた装置の概要を図2に示す。本装置はガス分析部、真空排気部、

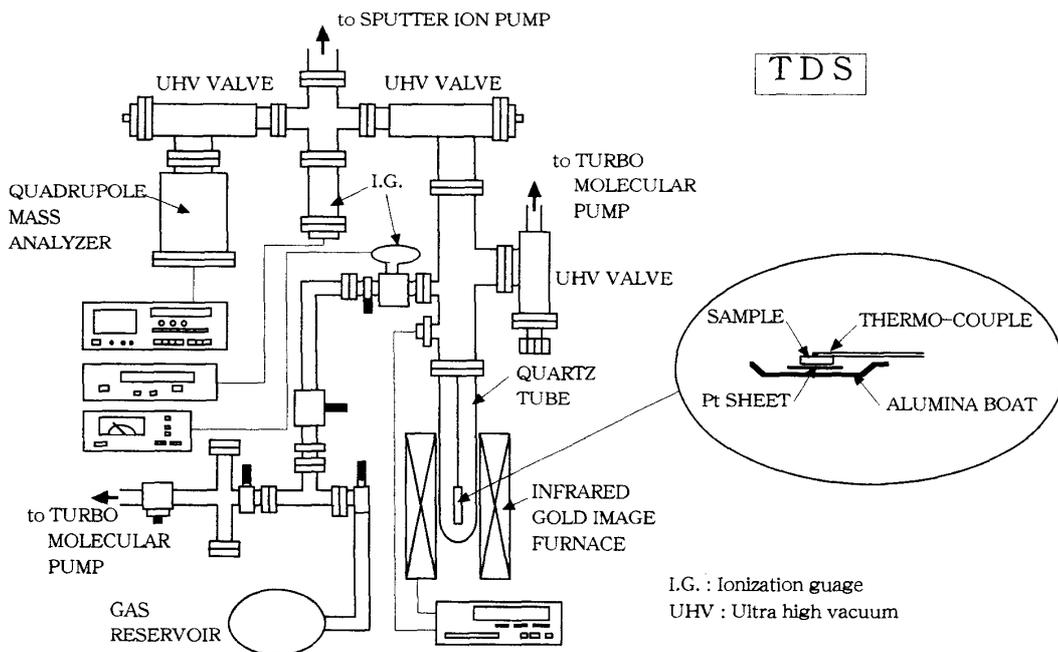


図2 TDS測定装置の概要

試料加熱部、定量用ガス供給部および各種バルブ類により構成されており、試料を加熱することにより放出されるガス状物質の放出速度を、超高真空下で四重極質量分析計によりイオン電流値として逐次計測する機能を有するものである⁸⁾。

放出実験は以下の手順で行った。まず、試料を大気中で試料加熱部のアルミナ製のポート内に設置し真空排気する。次に、試料加熱部の真空度が超高真空状態 (10^{-8} Torr 台) に到達した後、室温より 630°C まで昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱した。昇温中に放出される水素を四重極質量分析計により H_2^+ イオン電流の時間変化として検出し、MSQ データ処理システムにより記録した。これを市販のグラフ作成ソフトを用いて試料温度に対する水素の放出速度の変化 (熱脱離スペクトル, TDS Thermal desorption spectroscopy 曲線) として整理し、放出速度の大きさやその最大を示す温度 (ピーク温度), さらには放出量について検討した。なお, H_2 イオン電流値からの水素分子数の評価の際の装置定数としては $6.28 \times 10^{20} \text{H}_2 / (\text{A} \cdot \text{S})$ を用いた⁸⁾。

3. 実験結果および考察

3-1 電解水素チャージ後の試料の重量減少

電解水素チャージの前後において、試料重量に変化が見られた。その結果を表 2 に示す。この表からわかる様に、2N 試料では減少量は少なく、4N 試料ではそれに比べて多かった。中でも液温が 50°C の試料の場合は著しい減少を示した。またチャージ後、4N 試料の表面には全て結晶粒組織が出現しており、陰極であるにもかかわらず明らかにアルミニウムの溶出が認められた。

表 2 電解水素チャージ後の試料の重量減少

試料種	液温	重量減少率
2N-Al (99.6%)	R.T. ($19 \sim 21^{\circ}\text{C}$)	0.22~0.26%
4N-Al (99.99%)	R.T. ($19 \sim 21^{\circ}\text{C}$)	13.3~13.8%
	50°C	31.70%

3-2 水素放出実験結果

3-2-1 未チャージ試料 (as-received) からの水素放出曲線

アルミニウムはその製錬、精製過程でさまざまな水素導入可能な雰囲気下で処理される。そのために、まず、入手した試料中の水素を脱ガス処理する必要がある。図 3 は 2N および 4N 試料の脱ガス焼鈍 ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 600°C 30 min) 時に測定したそれぞれの試料 1 g 当りに対する水素の TDS 曲線である。2N 試料では 500°C 付近に大きな放出速度のピークを示す。一方、

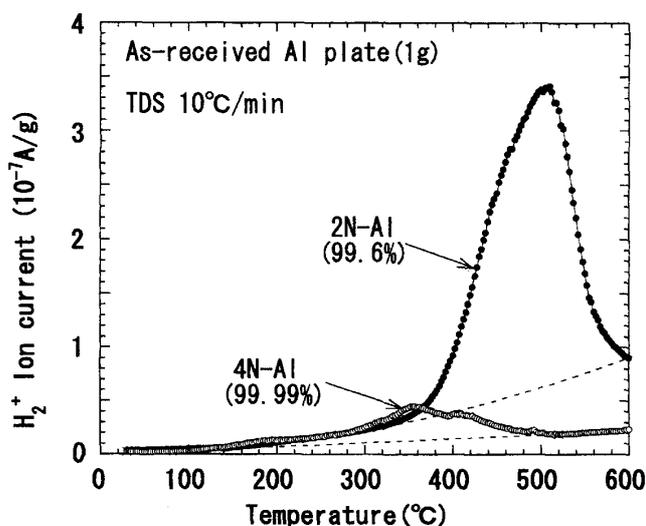


図 3 2N および 4N 試料 (As-received) からの水素の TDS 曲線

4N 試料は350~400°Cに放出速度のピークが認められる。両試料からの水素の総放出量はバックグラウンド分（図中に破線で近似的に示す）を除去した面積で評価されるが、本図の例では試料に対する原子数比（H atoms/Al atoms）で示すと、2N 試料に対しては9.92 at ppm，また4N 試料に対しては1.61 at ppmとなる。この結果から2N 試料の方が6倍近く多量の水素を含むことがわかる。すなわち，不純物元素の存在が直接的あるいは間接的に水素の固溶量を増大させていることを示唆している。

3-2-2 電解水素チャージされた試料からの水素放出

図4は2Nの試料(143.53 mg)から得られた水素のTDS曲線を示したものである。その試料での最初の放出実験(1st-run)では200°C付近と400°Cから600°Cにかけて緩やかなピークが認められる。1st-run後同一試料を用い，1st-runの時と同様の排気操作を経て再度放出させた2nd-runでは明らかに放出量が減少していることがわかる。no-sampleの場合のTDS曲線をバックグラウンドレベルと考えれば，2nd-runにおいても試料中に若干の残存水素の存在を示していることになる。1st-runで放出された水素量は4.1 at ppmと見積もられる。なお，1st-runにおける400~600°Cにかけての緩やかなピークは，図3における2N試料からの水素放出ピークと良い対応を示している。

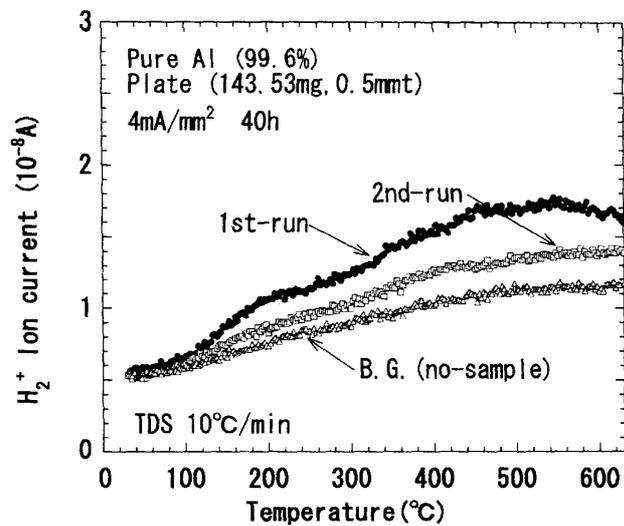


図4 電解水素チャージされた2N試料からの水素のTDS曲線

図5は4Nの試料(119.16 mg)から得られた水素のTDS曲線を示している。放出速度は100°C付近から増加し，500°C付近まで高い値を示している。その間200°C付近と400°C付近にピークが認められる。2N試料の場合と同様に1st-runと2nd-runに水素放出量の差が認められたが，1st-runにおける放出量は2N試料のそれと比べて圧倒的に多く(11.2 at ppm以上)，電解チャージ法におけるアルミニウムへの水素導入に関して試料の純度による差が認め

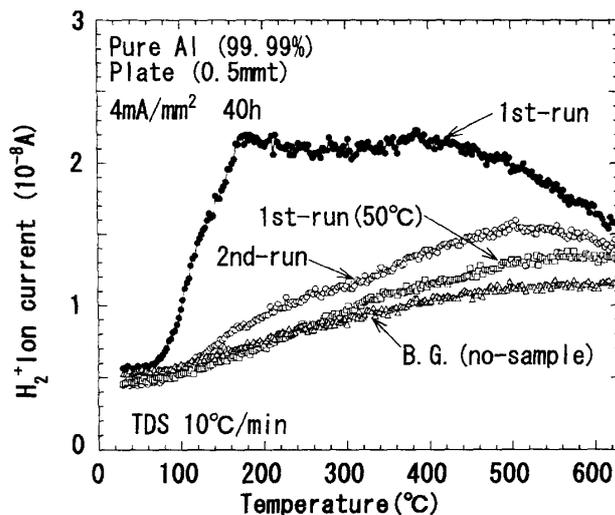
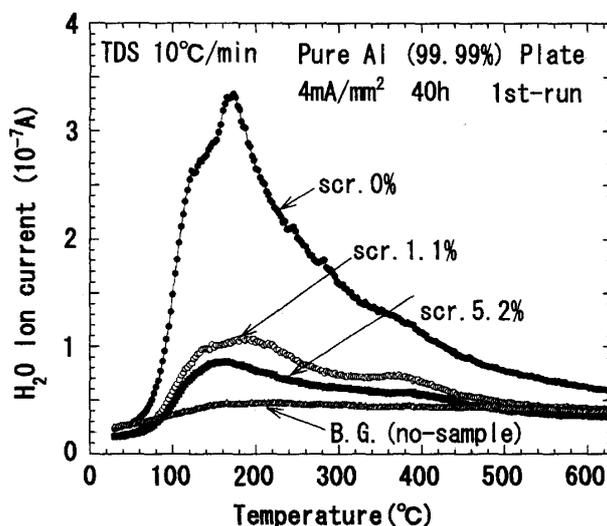


図5 電解水素チャージされた4N試料からの水素のTDS曲線

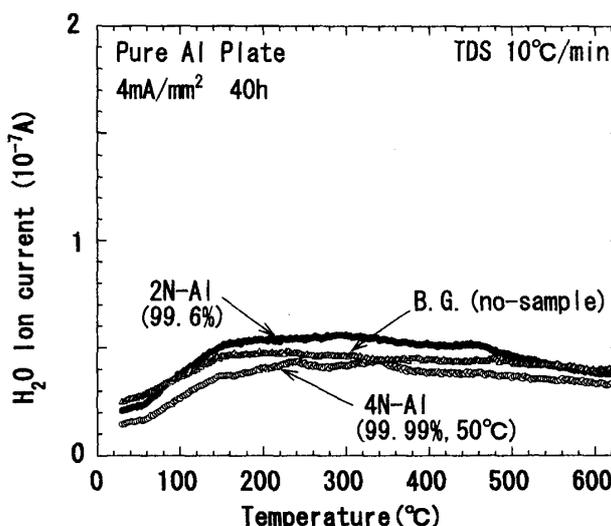
られた。また、本図に示されているように液温が50°Cの条件でチャージした試料(89.73 mg)からは1st-runであるにもかかわらず、水素放出が殆ど認められなかった。

電解水素チャージされた4N試料に対する放出実験においては、その1st-runで水素とともに多量の水の放出が認められた。このような水の放出は電解水素チャージ終了後試料の表面層をナイフで除去することにより著しく減少した。しかもその減少量は表面層の除去量に依存する傾向を示した。図6(a)にその一例を示す。図中「scr.」は除去(scratching)を示し、その値は除去量の重量比である。水に対するいずれのTDS曲線もそれぞれの試料の1st-runにより得られたものである。図6(b)には、電解水素チャージされた2N試料および50°Cの液温下で同じく電解水素チャージされた4N試料に対してそれぞれの1st-runで得られた水のTDS曲線を示す。いずれも表面層を除去していないにもかかわらず水の放出量は少ない。50°Cで電解水素チャージされた試料では殆どバックグラウンドレベルと同一である。この試料からの水素放出は図5にも示したように殆ど認められていない。

以上のことは、アルミニウムへの電解水素チャージによる水素の導入には、試料表面の皮膜層に含まれる水酸化物 $[Al(OH)_n]$ の存在とそのチャージ中における形成が密接に関与していることを示唆している。すなわち、放出される水は表面層からの水酸基の熱脱離反応($2OH \rightarrow H_2O + O$)の結果によるものと思われる。2N試料は図3にも示されているように4N試料に比して多くの水素を固溶し得るが、今回の電解水素チャージ実験とその熱放出実験結果からは少ない水素放出量を示した。このことは、図6(b)に示されている2N試料に対する水の放出量の少なさに見られるように、表面水酸化物層の形成と水酸基の濃度の不十分さに起因した結果と考えられる。このような表面層の組成上の差異は試料の純度の違いに起因すると考えられる。さらに、液温が高い場合には表面層の溶出が著しく、表面における水酸化物層が十分に形成されず、その結果としてバルク内への水素導入が促進されなかったものと思われる。



(a) 表面除去の効果 (4N 試料)



(b) 2N 試料および高液温下 (50°C) での水素チャージ試料 (4N 試料)

図6 電解水素チャージされた試料からの水のTDS曲線

3-2-3 水素放出に及ぼす表面層除去の効果

水素の放出に及ぼす表面皮膜層の影響を調べるために、電解水素チャージされた4N試料の両表面(皮膜層)を削って放出する実験を試みた。その結果を図7に示す。いずれのTDS曲線もそれぞれの試料に対する1st-runにより得られた水素放出結果である。放出前に削られていない試料と比べると、200°C付近のピークが顕著になり、そのピークは表面層の除去量に依存して増大している。また、300°C付近から400°C近辺の放出ピークは減少するが、高温側までより高い放出速度を維持する傾向を示す。

図8は、電解水素チャージされた4N試料を用いて一回のチャージ実験ののち、繰り返し放出実験を行った結果得られた試料1gあたりに対するTDS曲線である。各々の放出実験に先立ち試料表面を4~5%ナイフで削り、同一の排気操作を行い測定したものである。図中、3rd-runおよび4th-runは同一試料に対するものである。放出水素量は表面層の除去と放出実験を繰り返すことにより増加する傾向が認められる。また、200°C付近の放出ピークもより顕著になる。このことは、電解水素チャージされた4N試料中にはかなり多量の水素(数十ppm)を固溶している可能性のあることを示している。200°C付近のピーク出現理由については現時点では明らかではないが、先立つ加熱による熱履歴を経た結果、バルク内部から表面層近傍に拡散し到達した水素の放出に起因したピークと思われる。

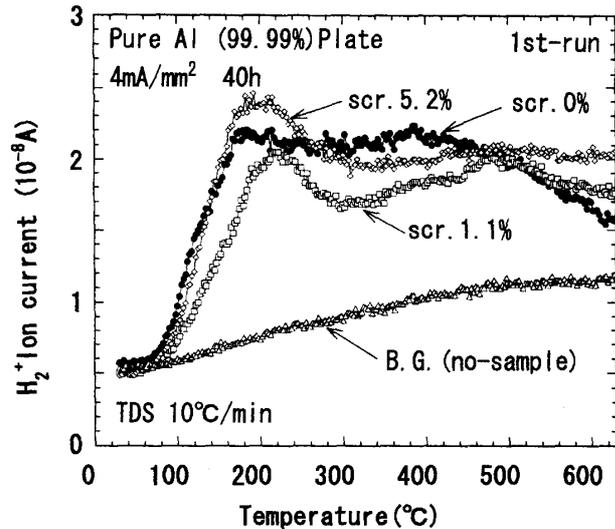


図7 水素放出に及ぼす試料の表面層除去の効果 (4N 試料)

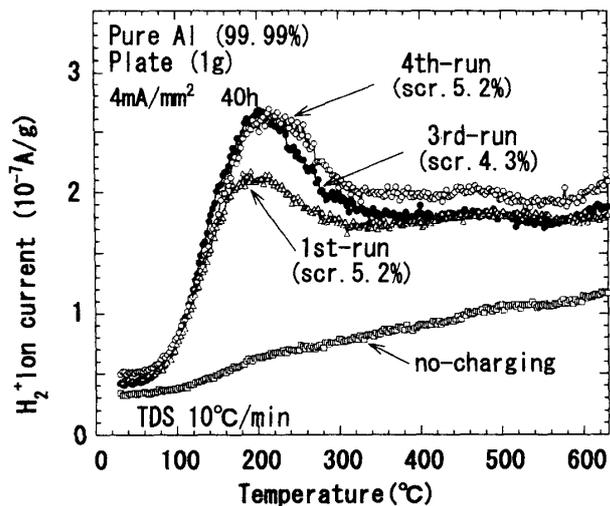


図8 水素放出の繰り返し結果 (4N 試料)

4. あとがき

電気化学的手法により純度の異なる純アルミニウムへの電解水素チャージを行い、その熱放出を試みた結果以下のことが明らかになった。

- (1) 入手したままの純アルミニウム試料においては、低純度試料(2N)のほうが、高純度試料(4N)に比して約6倍もの水素を固溶していた。また、そのTDS曲線から放出挙動には大きな差異が認められた。

- (2) 電解水素チャージにより試料の溶出が認められる。その溶出量は高純度試料(4N)の方が顕著である。
- (3) 試料中への水素導入には試料表面層の水酸基の存在とその濃度が密接に関与している。
- (4) 本手法では、純度の高い試料(4N)からの放出水素量が多く、その値から評価される固溶水素量は極めて高い値を示した。
- (5) 10°C/minの加熱条件下で放出ピークを示す温度は、200°C, 300~400°C, 500°C付近に認められた。

本報告で示した実験結果から評価されたアルミニウム中の水素の固溶量は、従来から報告されている値（融点直下で1 ppm程度³⁾）に比して非常に大きい値であった。これは電解水素チャージ法（表面近傍の水素イオン濃度は高温で数千気圧の気体濃度に相当すると言われている⁴⁾）によるためなのか、あるいは水素チャージ前に導入した格子欠陥や試料の純度に起因した結果なのか、現時点では明らかではない。今後検討する必要がある。

また、ナイフによる表面除去操作と水素のTDS曲線における200°C付近の放出ピーク速度の顕在化の関係についても検討課題としたい。

参考文献

- 1) 日本金属学会：金属と水素（セミナーテキスト），（1974）。
- 2) A. Takasaki and Y. Furuya: J. Alloys Comp., 48 (1996) 167.
- 3) W. Eichenauer and A. Pebler: Z. Metalk, 48 (1957) 373.
- 4) 大西忠一：軽金属, 39 (1989) 235.
- 5) Y. Furuya, A. Takasaki *et al*: Mater. Sci. Forum, 331-337 (2000) 1665.
- 6) G.A. Young Jr. and J. R. Scully: Acta Mater., 46 (1998) 6337.
- 7) A.W. Thompson and I. M. Bernstein: Metall. Treaties, TMS-AIME, (1981) 589.
- 8) 古谷吉男, 吉田慎太郎他：長崎大学教育学部紀要, 自然科学, 60 (1999) 23.