

グロー放電発光分析装置 (GDS) による水素分析技術の確立 (第3報) 水素吸蔵チタンの熱処理について

材料技術グループ 金属系材料チーム 丸岡 智樹, 門野純一郎, 塩見 昌平
材料技術グループ 菊内 康正

要 旨

本研究では、グロー放電発光分析装置 (GDS) における水素の定量的な評価を目的として、水素分析用標準試料の作製を目指している。

水素分析用標準試料となるためには、“表面から内部まで均一に水素が吸蔵されていること”が必要であると考えられる。これまでの検討の中で Ti は水素分析用標準試料の母材として適した材料であると判断した。しかし、室温にて Ti に水素を吸蔵させた場合、表面に濃度分布のある水素の濃化層が形成され、定量化が困難であるという課題が残っている。

本年度は、表面付近の濃化した水素を試料中に均一に分布させるために、室温にて水素を吸蔵させた Ti について熱処理を行い、熱処理による水素の分布挙動について検討を行った。熱処理を行うことで、表面付近の水素は内部に分布することが分かった。また、水素吸蔵量が 1000ppm 以下ならば、表面から内部まで均一に水素が分布した試料を作製できる可能性が示唆された。

1. はじめに

近年、二酸化炭素の削減や省エネルギー化の観点から水素を利用したエネルギー技術の開発が世界各国^{1) 2)}で進められている。日本では 2009 年から家庭用燃料電池の市販が始まり、2015 年に向け燃料電池自動車の一般販売やインフラ整備が進められている。水素燃料電池自動車のための水素供給ステーションの建設が徐々に進められており、2015 年までに大都市圏内で 100 ヶ所の建設が計画されており、関西圏では今秋から大阪・茨木市に水素ステーションの建設がはじまる³⁾など、水素社会の到来が間近となっている。

ここで、水素の利用形態は製造/貯蔵/輸送/利用の 4 つに大別することができ、水素利用システムの大部分には金属製部品が用いられる。しかし、高圧水素ガス雰囲気、腐食環境、電気めっき工程、熱処理工程など様々な環境で、水素が金属材料中に侵入して、金属材料の機械的性質を劣化させる水素脆性⁴⁾という現象を生じさせる場合がある。例えば、Ti を例に挙げるとチタンでの水素脆性が生じる臨界水素濃度は 500ppm とされており、300ppm 程度の水素を吸収すると伸びは低下するとされている^{5) 6)}。

水素脆性によるトラブル防止、水素に対する金属材料の耐水素性を評価するためにも簡易的かつ迅速な金属材料中の水素分析手法の確立が望まれている。従来から、

二次イオン質量分析法^{7) 8)}、昇温脱離分析法⁹⁾や不活性ガス溶融-熱伝導法¹⁰⁾などの装置にて水素分析が行われている。

本チームでは、水素分析が可能であり、深さ方向の多元素同時分析が可能であるグロー放電発光分光分析法 (GDS)¹¹⁾に着目した。GDS は表面から深さ方向 (約 100 μm) への水素分析が可能であるため、材料中の水素分布を測定できるという、他の水素分析法にはない優位性がある。また、前処理がほぼ不要であり、超高真空を必要としないため、迅速にかつ簡易的に分析が可能であるメリットがある。しかし、GDS は、水素分析用標準試料が少ないため定量化が困難であり、定性的な評価しかできないのが現状である。

本研究では、GDS における水素の定量的な評価方法の確立を目的として、水素分析用標準試料の作製を目指している。前報¹²⁾では、高圧ガス雰囲気における純金属 (Ti, Zr, Hf, V, Nb および Ta) への水素侵入挙動について検討した。検討の結果、Ti は水素吸蔵量の調整が容易であり、材料コストも比較的安価であるという観点から、Ti は水素分析用標準試料の母材として適した材料であると判断した。しかし、室温にて水素を吸蔵させた場合、図 1 に示すように Ti 表面に濃度分布のある水素の濃化層が形成され、定量化が困難であるという課題が残っている。

Ti-H 二元系状態図¹³⁾によると、Tiの室温付近で水素の固溶量は数10ppm程度あり、わずかな水素吸蔵量で水素化物が形成されることが考えられる。そのため、室温にて水素を吸蔵させた場合、試料表面付近に水素化物が形成されることが考えられ、この表面水素化物が水素の内部への侵入を抑制するため、水素が試料内部まで侵入しないことが考えられる。

そこで、室温にて水素を吸蔵したTiに熱処理を行えば、表面付近に濃化している水素を試料中に分布させることができるのではないかと考えた。熱処理を行うことで、試料中に水素が均一に分布させることができれば、GDSにおける水素の定量化に近づくことが期待できる。

水素吸蔵Tiは873K以上に加熱すると水素は放出するとされている¹⁴⁾ことから、熱処理温度は873K以下に設定する必要がある。Ti-H二元系状態図¹³⁾によると、573Kから673Kの温度範囲において α Tiへの水素の固溶量は室温に比べて多いため、加熱することで表面付近の水素が分解され、Ti中に固溶し、試料中に分布することが期待できる。以上のことから、573Kもしくは673Kにて熱処理を行えば、表面付近の水素化物層が分解され水素が内部まで侵入してくれるのではないかと考えた。

本報では、目標水素吸蔵量が200ppm、1000ppmおよび3000ppmの3種類の水素吸蔵Tiを作製し、熱処理による水素分布挙動について検討した内容を報告する。

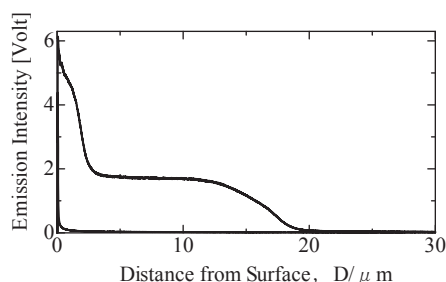


図1 室温でのTi水素吸蔵材中の水素分布

2. 実験方法

2.1 実験材料

ニラコ社製の純度99.5%、直径6mmφのTi棒材を実験材料として用いた。棒材は、厚さ1.6mm~1.8mmに切断を行い、#600のエメリー紙により両面の研磨を行った後、実験材料に供した。なお、一度の水素吸蔵処理条件ごとに15個の試料を処理した。

2.2 水素吸蔵材の作製方法

水素吸蔵材は水素吸蔵合金製造・評価装置(PCT装置) PCT-A04-3を用いて作製した。目標水素吸蔵量を200ppm、1000ppmおよび3000ppmの3種類とした。

試料はアセトン洗浄を行った後、PCT装置に装填し1800sec間予備真空引きを行い、真空雰囲気(4.0×10⁻¹Pa以下)、673Kで3600sec間保持する活性化処理を行った。室温まで冷却した後、約0.65MPaの水素を導入して、水素吸蔵温度を303Kとして水素吸蔵処理を行った。試料の水素吸蔵量は、装置内の圧力変化により求めた。また、水素吸蔵量は水素雰囲気に保持する時間により調整した。所定の水素吸蔵量に到達した後、水素を排気しHeガスにて置換を行い、試料を取り出した。作製した試料について2-6の水素分析により水素吸蔵量の確認を行った。得られた試料の水素吸蔵量を表1に示す。得られた試料の水素吸蔵量を試料名とし、各種評価を行った。

表1 作製した試料の水素吸蔵量

目標水素吸蔵量 ppm	水素吸蔵量 ppm	試料名
200	220	220ppmH
1000	920	920ppmH
3000	3210	3210ppmH

2.3 水素吸蔵材の熱処理

水素吸蔵材の熱処理はPCT装置にて行った。熱処理は573Kおよび673Kの2通りの温度にて行った。アセトン洗浄を行った試料を、再度PCT装置に装填した。3600secの予備真空引きを行った後、真空引きを行いながら所定の温度まで加熱し、3600sec保持した後、室温まで空冷し試料を取り出した。

2.4 GDSによる深さ方向の水素分析

深さ方向の水素分析は(株)堀場製作所 グロー放電発光分光分析装置 GD-Profiler2を用いて行った。測定条件は、測定径4mmφ、Arガス圧力600Pa、電力35Wとし最大で約100μmの深さまで測定を行った。測定波長はTiでは365.35nm、Hでは121.5671nmとした。GDSによる深さ測定の後、スパッタリング深さは、表面粗さ測定装置を用いて測定した。

2.5 X線回折による水素化物の分析

X線回折はRIGAKU社製Ultima IVを用いて行った。測定条件は線源Cu-K α 、電圧40kV電流40mA、サンプリング幅0.02deg/min、測定角50°~70°とした。

2.6 熱処理前後の水素吸蔵量確認

熱処理前後の水素吸蔵量は、(株)堀場製作所 水素分析装置 EMGA-621を用いて行った。助燃剤にはNiとSnを用いて測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 熱処理前後の水素分布について

図2~図4にTi水素吸蔵材の熱処理前後の水素分布を示す。熱処理なしの試料では水素の濃化層が見られた。水素の濃化層の深さは、220ppmHでは、約5 μ m、920ppmHでは約20 μ m、および3210ppmHでは約65 μ mとなっており、水素吸蔵量の増加に伴い水素の濃化層が深さ方向に長くなっていることがわかった。

次に熱処理材の水素の分布は、熱処理温度が573Kの場合、220ppmHの試料では表面付近の水素の濃化層が

消失し、920ppmHの試料では表面の水素の濃化層が僅かに小さくなり、3210ppmHの試料では、表面付近の水素の濃化層の深さは熱処理なしの場合とほぼ変わらなかったが、水素の濃化層の発光強度はわずかに小さくなっていった。

熱処理温度が673Kの場合、220ppmHおよび920ppmHの試料では表面付近の水素の濃化層が消失していた。3210ppmHの試料では、表面付近の水素の濃化層の深さは熱処理なしの場合とほぼ変わらないが、水素の濃化層の発光強度は熱処理なしの半分程度まで減少した。

図2-(b)~図4-(b)の低強度拡大図を見てみると、いずれの場合でも、熱処理材の水素の発光強度はPure-Tiよりも大きくなっていることから、表面付近の水素がTi内部へと拡散した可能性が示唆された。

以上の結果より、Ti水素吸蔵材について熱処理を行うことで、表面付近の水素の濃化層は分解され、内部へと拡散することが示唆された。また、水素の拡散は熱処理温度が高い方が速やかに進むことがわかった。

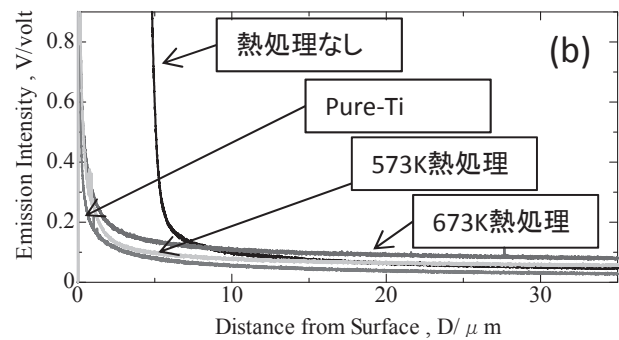
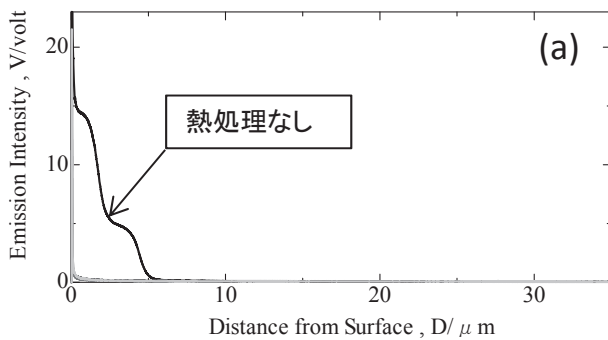


図2 220ppmHの熱処理前後の水素分布 (a) 測定結果全体, (b) 低強度側拡大

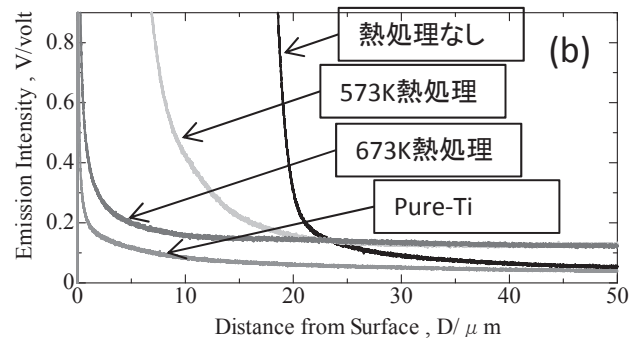
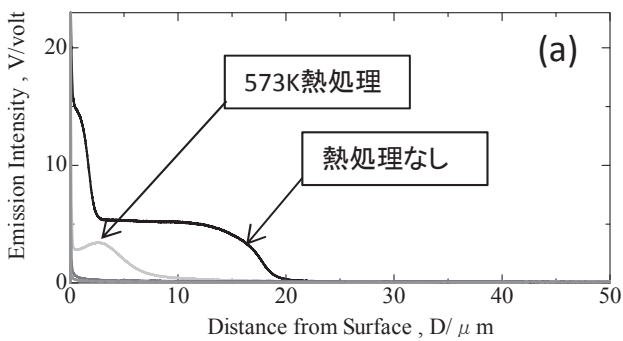


図3 920ppmHの熱処理前後の水素分布 (a) 測定結果全体, (b) 低強度側拡大

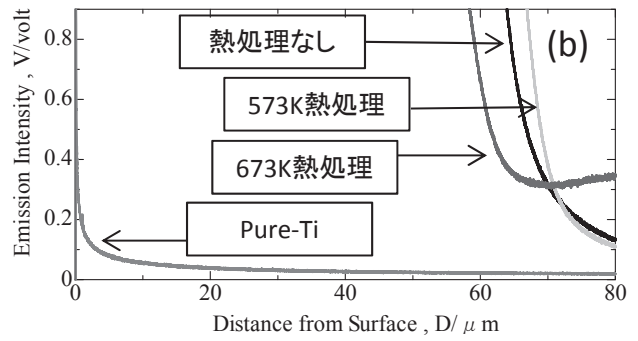
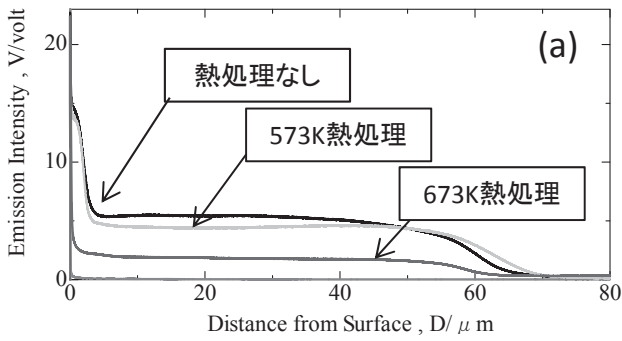


図4 3210ppmHの熱処理前後の水素分布 (a) 測定結果全体, (b) 低強度側拡大

3.2 熱処理前後の水素化物の変化について

熱処理前後の水素の状態を確認するためにX線回折を行った。図5～図7にX線回折の結果を示す。熱処理を行っていない試料では、いずれの試料にもTi水素化物由来の回折ピークが見られた。水素吸蔵量の少ない220ppmHの試料では、Tiの回折ピークとTi水素化物の回折ピークが見られ、水素吸蔵量が増加するに伴い、Ti水素化物の回折ピークのみとなった。以上の結果より、図2～図4の熱処理なしの場合に見られた水素分布は、水素吸蔵に伴い表面から内部へと形成されたTi水素化物層を示していると考えられる。

次に、220ppmHの573Kと673K熱処理材および920ppmの673Kの熱処理材では、Ti水素化物の回折ピークはなくTiの回折ピークのみが確認された。この結果は、GDSでの水素分布測定において確認することができた、熱処理による水素化物層の消失の結果と対応していると言える。

Ti水素化物の回折ピークが確認されなかったことから、水素はTi中に固溶している可能性が考えられるが、220ppmHおよび920ppmHの水素吸蔵量は、室温でのTiの水素の固溶限よりも多いため、水素化物が析出していることが考えられる。しかし、Ti水素化物の量が少ないためTi水素化物の回折ピークを検出できなかった可能性が考えられ、今後、断面組織観察にてTi水素化物の有無を確認する必要がある。

次に、920ppmHの573K熱処理材および3210ppmHの573Kと673K熱処理材ではTiの回折ピークおよびTi水素化物の回折ピークが確認されたことから、TiとTi水素化物が共存していることが判明した。熱処理なしの場合の水素化物の回折ピークと比較して、熱処理材の水素の回折ピークが小さくなっていることから、定性的ではあるが、熱処理を行うことで試料表面のTi水素化物の量が減少していることが考えられる。また、GDS

での水素分布測定にて確認された水素の濃化層はTi水素化物によるものであると考えられる。

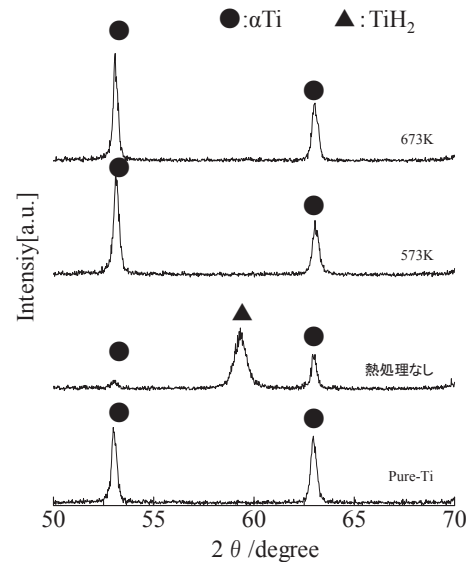


図5 220ppmHの熱処理前後のX線回折結果

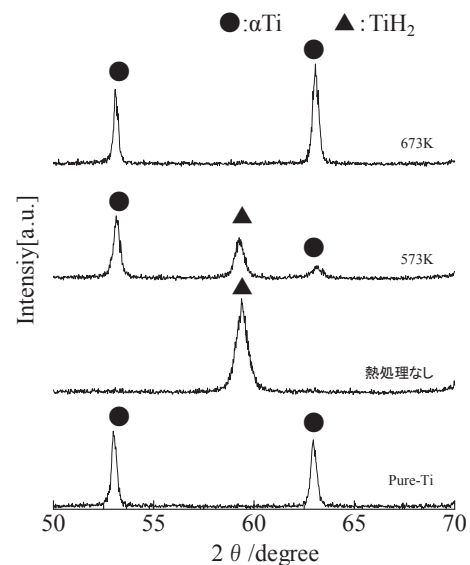


図6 920ppmHの熱処理前後のX線回折結果

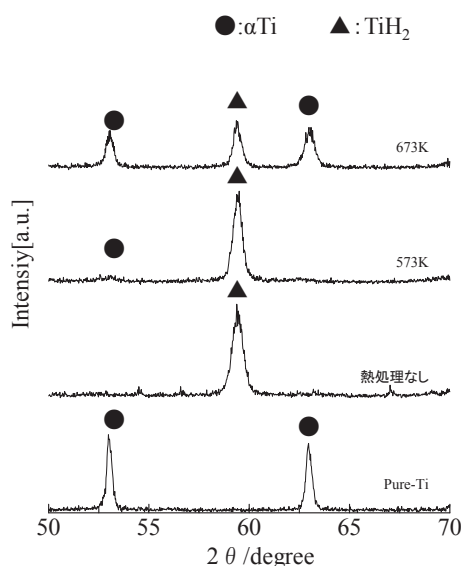


図7 3210ppmHの熱処理前後のX線回折結果

3.3 熱処理前後の水素量の変化

GDSおよびX線回折の結果より、表面付近の水素化物層は熱処理により分解され、内部へと拡散することがわかった。一方で、真空雰囲気での熱処理であるため、熱処理中に吸蔵した水素が放出される可能性もある。そこで、水素分析装置にて、熱処理前後の水素吸蔵量の変化について検討した。図8に熱処理前後の水素吸蔵量の変化を示す。

220ppm および 920ppm の試料では熱処理前後の水素量の変化がほぼなかったため、熱処理により水素が放出されないことが考えられる。一方で、3210ppm の試料では熱処理を行うことで吸蔵水素量が減少したことから、水素の放出が確認され、熱処理温度が上がるにつれて水素の放出量が多くなっていることが判明した。

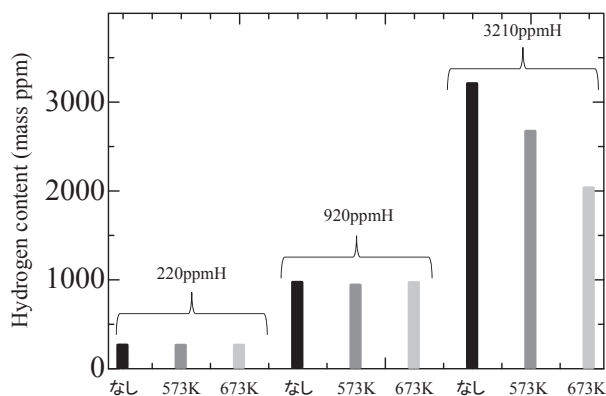


図8 熱処理前後の水素量の変化

3.4 均一な水素分布を得るためにも

220ppmH および 920ppmH の試料について、673K にて熱処理を行えば、熱処理中に水素の放出もなく、表面付近の水素化物層が分解され、内部に水素が拡散することがわかった。以上の検討から水素吸蔵量が1000ppm以下ならば、表面から内部まで均一に水素が分布した試料を作製できる可能性が示唆された。

一方で、水素吸蔵量の多い3210ppmHの試料については、熱処理により試料表面の水素を全て内部へと拡散させることができなかった。また、熱処理により吸蔵水素が放出されることも判明した。水素吸蔵量の多い試料の水素の均一化処理については、改善が必要であると考ええる。

また、本報では水素分布測定は数十μmの深さまでしか行っていない。今後、試料中の水素の均一性を検討するためにも、より深い領域の水素分布を測定する必要があると考える。

4. まとめ

“表面から内部まで均一に水素が吸蔵された試料”を作製するために、室温にて水素を吸蔵させた試料について熱処理を行い、熱処理による水素の分布挙動について検討を行った。得られた結果を以下にまとめる。

1. 水素吸蔵 Ti について熱処理を行うことで、表面付近の水素化物層が分解され、水素が内部へと拡散することが分かった。また、573K より 673K の方が水素の拡散は速やかに進むことが判明した。
2. 220ppm および 920ppm の試料については 673K にて熱処理を行うことで、均一に水素が分布した試料を作製することができた。3210ppm の試料では、熱処理により表面付近の水素を全て内部へと分布させることができなかった。
3. X線回折の結果より、定性的であるが、Ti 水素吸蔵材に熱処理を行うことで、表面付近の水素化物の量が減少することがわかった。
4. 水素分析の結果より、220ppm および 920ppm の試料については熱処理前後の水素量の変化がほぼなかったため、熱処理により水素が放出されない可能性が示唆された。一方で、3210ppm の試料については熱処理によ

り吸蔵水素が放出され、熱処理温度が高くなると放出水素の量が多くなることがわかった。

5. 水素吸蔵量が1000ppm以下ならば、表面から内部まで均一に水素が分布した試料を作製できる可能性が示唆された。

謝辞

本研究で使用した、蛍光X線分析装置 ZSK Primus II は平成19年度、倒立型金属顕微鏡 GX71、試料自動研磨装置エコメット 250-オートメット 250 及びグロー放電発光分析装置 GD-Profiler 2 は平成22年度に日本自転車振興会設備拡充補助事業により設置された装置であり付記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 地方独立行政法人産業技術総合研究所水素材料先端科学研究センター他：水素先端世界フォーラム 2012 要旨集, p.3 (2012)
- 2) 地方独立行政法人産業技術総合研究所水素材料先端科学研究センター他：水素先端世界フォーラム 2013 要旨集, p.3 (2013)
- 3) http://www.osakagas.co.jp/company/press/pr_2014/1210015_10899.html 他
- 4) 南雲道彦：“水素脆性の基礎”：株式会社内田老鶴圃 (2008)
- 5) 藤井秀樹：材料と環境, 60, 248 (2011)
- 6) 佐藤廣士：日本海水学会誌, 44, 200 (1990)
- 7) 林俊一：ふえらむ, 18, 748 (2013)
- 8) 高井健一：Zairyo-to-Kankyo, 49, 271 (2000)
- 9) 広畑優子：真空, 42, 879 (1999)
- 10) 仲山剛：ふんせき, 6, 406 (1988)
- 11) 中村龍人, 藤本明良：ふえらむ, 19, 114 (2014)
- 12) 丸岡智樹, 門野純一郎, 菊内康正：京都市産業技術研究所研究報告, No.3, p17 (2012)
- 13) Thaddeus B.Massalski: Binary alloy Phase diagrams CD-ROM (1993)
- 14) 田村英雄：水素吸蔵合金～基礎から最先端技術まで～, p.141, 株式会社エヌ・ティ・エス (1998)