

水素吸蔵チタンを利用した水素定量分析に関する検討 —GD-OESによる水素分析技術の確立(第4報)—

金属系チーム 丸岡 智樹, 門野純一郎, 塩見 昌平
研究部長 菊内 康正

要 旨

本研究では、グロー放電発光分析装置(GD-OES)における水素の定量的評価を可能とするために、水素分析用標準試料の作製を目指している。これまでの検討の中で、673Kでチタン(Ti)に水素を吸蔵させること(673K-Ti水素吸蔵材)が、表面から深さ方向に均一な水素強度分布を持った試料の作製手法として効果的であることがわかった。

本報では673K-Ti水素吸蔵材を用いたGD-OESにおける簡易水素定量分析について検討を行った。673K-Ti水素吸蔵材の水素の発光強度と水素吸蔵量の関係により検量線を作製し、室温(303K)で水素を吸蔵させたTi(303K-Ti水素吸蔵材)について定量計算を行った。その結果、半定量的であるが水素吸蔵処理時に得られた水素吸蔵量と近い値を求めることができ、673K-Ti水素吸蔵材はGD-OES用の水素分析用標準試料として利用できる可能性が示唆された。

1. 緒言

水素が材料に影響を及ぼす水素吸蔵量は、金属元素の種類や用途によって異なる。鉄鋼材料やAl合金では、0.1ppm~10ppmの超微量の水素が材料中に存在しているだけで遅れ破壊などの水素脆性¹⁾を引き起こす原因とされている。また、Ti、ZrおよびHfは10ppm~30ppmの水素を吸蔵すると水素化物が形成され、とりわけTiは300ppm~500ppmの水素を吸蔵すると伸びや靱性が急激に低下する^{2) 3)}。水素の影響は材料の機械的性質だけでなく、電気的性質にも影響を与える。例えば、Taコンデンサーは1000ppmの水素を含有すると電気抵抗が下がるとされており、工業製品の安全性、信頼性のためにも微量の水素分析は重要となる。

微量の水素は材料に悪影響を及ぼすが、逆に水素を積極的に利用する分野もある。エネルギー分野では、大量の水素を吸蔵・放出させる水素吸蔵合金⁴⁾の開発が進められている。材料開発分野では、10000ppm以上の高濃度水素の利用によるTi合金の超塑性⁵⁾⁶⁾⁷⁾やHDDRによるFe-Nd-B磁石⁸⁾の性能向上などが挙げられる。また、表面処理の1つであるダイヤモンドライクカーボン⁹⁾では大まかに20000ppm以下は硬質膜、20000ppm以上は軟質膜になるなど、水素の含有量によって性質が左右される。新材料の開発の観点からも高濃度水素の分析は重要となる。

従来から金属中の水素分析は、二次イオン質量分

析法¹⁰⁾¹¹⁾、昇温脱離分析法¹²⁾や不活性ガス溶融-熱伝導法¹³⁾などの装置で行われている。近年登場したグロー放電発光分光分析法(GD-OES)¹⁴⁾は、固体発光分析の1つであり、表面から試料内部への水素も含めた元素の深さ方向の濃度分布が同時に分析できるので、新しい水素分析手法として注目されている。しかし、現状ではGD-OES用の水素分析用標準試料が存在しないため、水素の発光強度分布(水素強度分布)による定性的な評価のみとなっている。前述の微量から高濃度の水素吸蔵量に対応した水素定量分析を可能にするためにも、100ppm~40000ppmの濃度範囲をカバーできるようなGD-OES水素分析用標準試料の開発が望まれている。

GD-OES用の水素分析用標準試料は以下の3点が必要であると考えられる。①水素吸蔵が可能で、吸蔵した水素は放出されずとどまり続けること。②深さ方向分析であるため、吸蔵した水素の濃度分布は均一であること。③水素吸蔵量の制御が容易であり、数十ppm~数万ppmの濃度範囲をカバーできること。上記の条件を満たす材料を作製できれば、GD-OESにおける深さ方向の水素定量分析の実現に繋がることが期待できる。当研究室では、GD-OES用の水素分析用標準試料の開発を視野に入れて、高圧水素雰囲気における純金属(Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTa)について水素の侵入挙動¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾について検討してきた。その中でもTiについては、水

素吸蔵温度によるTiへの水素侵入挙動の影響¹⁸⁾やTi水素吸蔵材の熱処理に関する検討¹⁹⁾を行ってきた。

その結果、673KでTiに水素を吸蔵させること(673K-Ti水素吸蔵材)が表面から均一な水素強度分布を持ったGD-OES用の水素分析用標準試料の作製手法として有力であることがわかった。

そこで、本研究では673K-Ti水素吸蔵材を用いて、GD-OESにおける簡易水素定量分析について検討を行った。定量分析の対象には、室温(303K)で作製した水素吸蔵量が50ppm, 150ppm, 1000ppmおよび4500ppmのTi(303K-Ti水素吸蔵材)¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾を用いた。50ppm~4500ppmの範囲の水素吸蔵量に対応した検量線を作製するために、水素吸蔵量が50ppm~6000ppmの範囲の673K水素吸蔵材を作製し、GD-OESの分析結果より得られる水素の発光強度分布から水素の検量線を求めた。そして、303K水素吸蔵材について定量計算を行い、水素吸蔵処理時に得られた水素吸蔵量と比較検討した。

2. 実験方法

2-1 水素吸蔵材の作製方法

供試材は市販の直径6mmφ、純度99.5%のTi棒材を用いた。厚さ1.4mmに切断し、#600のエメリー紙により表面の湿式研磨を行った後、水素吸蔵合金製造・評価装置(PCT装置、P：圧力、C：組成、T：温度)にて水素吸蔵処理を行った。まず、試料を装置に装填し、真空雰囲気(4.0×10⁻¹Pa以下)、673K、3600sec保持する活性化処理を行った後、水素吸蔵開始圧力約0.65MPaとし、水素吸蔵温度を303K(303K-Ti水素吸蔵材)および673K(673K-Ti水素吸蔵材)の2パターンの水素吸蔵処理を行った。水素吸蔵量は試料の水素吸蔵に伴う装置内の水素圧力降下量から測定した。水素雰囲気保持時間を調節することで、9種類の水素吸蔵材を作製した。目標水素吸蔵量は、303K-Ti水素吸蔵材では50ppm, 150ppm, 1000ppmおよび4000ppmとし673K-Ti水素吸蔵材では50ppm, 150ppm, 1000ppm, 2000ppmおよび6000ppmとした。

2-2 GD-OES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。分析条件は、分析径4mmφ、Arガス圧力600Pa、出力35Wとし最大で約120μmの深さまで分析を行った。分析波長はTiでは365.35nmおよびHでは121.57nmとした。GD-

OESによる深さ分析の後、スパッタリング深さは、表面粗さ分析装置を用いて分析した。

3. 結果および考察

3.1 水素吸蔵材の作製および水素強度分布

水素雰囲気保持時間を調節することで、9種類の水素吸蔵材を作製することができた。得られた試料のPCT装置による水素吸蔵量を表1に示す。得られた試料の水素吸蔵量と水素吸蔵温度を合わせたものを試料名とした。

表1 作製した試料の水素吸蔵量

水素吸蔵温度	目標水素吸蔵量					
	50ppm	150ppm	1000ppm	2000ppm	4000ppm	6000ppm
303K	45	151	982	-	4624	-
673K	51	146	981	2335	-	6303

図1に303K-Ti水素吸蔵材の水素強度分布分析結果を示す。図1(a)および(b)より水素吸蔵量の増加に伴い水素の侵入深さが長くなっていることがわかった。水素の濃化部の深さは45ppm-303Kでは約1μm, 151ppm-303Kでは約5μm, 982ppm-303Kでは約20μmおよび

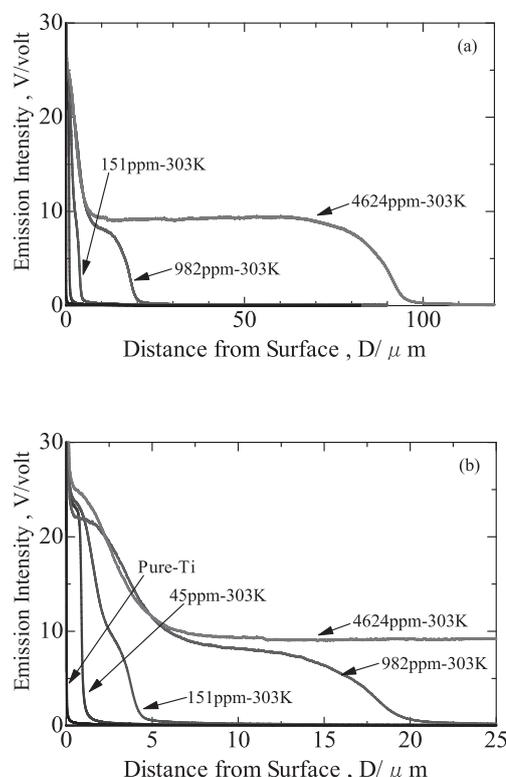


図1 303K-Ti水素吸蔵材の水素強度分布分析結果 (a)分析結果全体 (b)表面側拡大図

4624ppm-303Kでは約95 μ mであった。

次に、図2に673K-Ti水素吸蔵材の水素強度分布分析結果を示す。図2(a)および(b)673K-Ti水素吸蔵材の水素強度分布は303K-Ti水素吸蔵材のそれとは異なり、表面に水素が濃化することなく、水素の発光強度は303K-Ti水素吸蔵材よりも小さい値であった。51ppm-673K, 146ppm-673Kおよび981ppm-673Kの試料については表面から80 μ mの範囲で発光強度の変動が小さいことから、表面から深さ方向にほぼ均一に水素を吸蔵していることが考えられる。一方で、2300ppm-673Kおよび6300ppm-673Kでは、表面から内部に行くにつれて水素の発光強度が小さくなっていることから、表面付近に水素が僅かに濃化していることが考えられる。

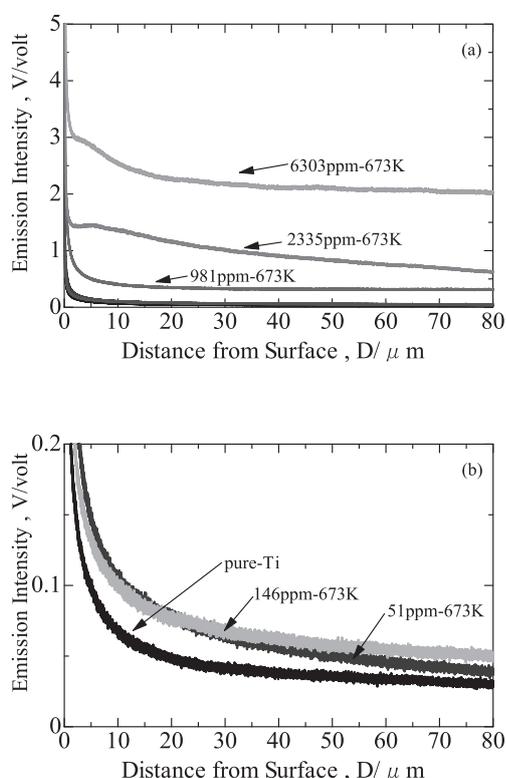


図2 673K-Ti水素吸蔵材の水素強度分布分析結果
(a)分析結果全体 (b)低強度側拡大図

3.2 673K-Ti水素吸蔵材の結果を用いた検量線の作製

図3に673K-Ti水素吸蔵材のPCT装置より得られた水素吸蔵量と図2の水素強度分布分析結果を用いた0~80 μ mの区間の平均発光強度の関係を示す。相関係数は0.997であった。図3の水素吸蔵量と平均発光強度の関係から最小二乗法により検量線(1)式を求めた。

$$Y = 0.00034X + 0.079 \quad (1)$$

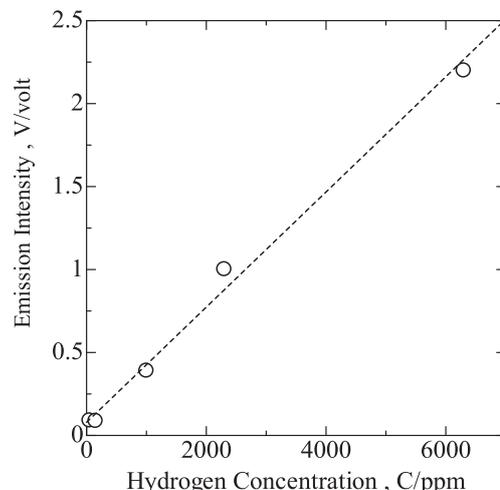


図3 673Kの水素吸蔵材の水素吸蔵量と平均発光強度の関係

3.3 303K-Ti水素吸蔵材の定量計算

図4に3.2で求めた検量線を用いて図1の303K-Ti水素吸蔵材の水素強度分布分析結果について定量計算を行った結果を示す。図4より、303K水素吸蔵材は数万ppmの濃度分布を持っていることがわかった。PCT装置により得られた水素吸蔵量は試料全体の水素吸蔵量であるので、図4の水素濃度分布が試料中に均一に分布したと仮定して推定平均濃度を計算し、PCT装置により得られた水素吸蔵量との比較を行った。

表2にPCT装置からの水素吸蔵量と推定平均濃度の計算結果を示す。表2より45ppm-303Kおよび151ppm-303Kの推定平均濃度に対して50%以上大きな値であり、982ppm-303Kおよび4624ppm-303Kでは10%以内の

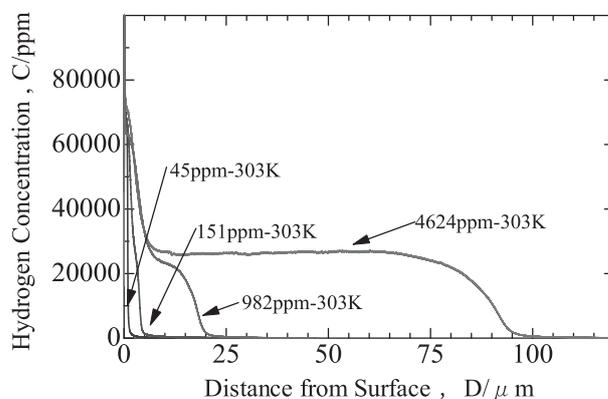


図4 303K-Ti水素吸蔵材の定量計算結果

表2 PCT装置からの水素吸蔵量と推定平均濃度計算結果

試料名	水素吸蔵量 (ppm)	推定平均濃度 (ppm)
45ppm-303K	45	86
151ppm-303K	151	286
982ppm-303K	982	927
4624ppm-303K	4624	4076

値であった。

水素吸蔵量の低い45ppm-303Kおよび151ppm-303Kの推定平均濃度がPCT装置からの水素吸蔵量に対して大きくなった原因は、測定環境由来の水素によるものであると考えられる。GD-OESは試料交換時に測定部のアノードが大気に曝され、わずかなガス成分(H, C, NおよびO)が吸着するため、分析の初期段階に吸着ガス由来の水素が検出される。また、装置に試料を装填する際、試料表面も大気に曝され空気中のガス成分がわずかに吸着するため、分析の初期段階に最表面のガス成分由来の水素が検出される。したがって、最表面の水素の発光強度は測定環境由来の水素も上乘されるため、試料本来の水素の発光強度よりも大きな値となり、定量計算を行う場合の誤差の要因となる。45ppm-303Kおよび151ppm-303Kのように、表面～数μmの短い区間の水素濃度分布を平均化し推定平均濃度を算出する場合は、測定環境由来の水素の影響を強く受けるため、今後、環境由来の水素の影響を低減させるような分析手法について検討していく必要がある。

このように、GD-OESにおける簡易的な定量分析の可能性が示唆され、673K-Ti水素吸蔵材はGD-OES用の水素分析用標準試料として有効であることが考えられる。今後は不活性ガス溶融-熱伝導法¹³⁾などの装置を用いてクロスチェックを行っていく。

4. まとめ

GD-OESにおける簡易水素定量分析について検討するために、673K-Ti水素吸蔵材の水素の発光強度と水素吸蔵量の関係により検量線を作製し、303K-Ti水素吸蔵材について定量計算を行った。得られた結果を以下に示す。

1. 673K-Ti水素吸蔵材の水素強度分布分析結果とPCT装置により得られた水素吸蔵量を用いて検量線を作製した結果、相関係数は0.997であった。

2. 303K-Ti水素吸蔵材の定量計算を行った結果、半定量的であるが水素吸蔵処理時に得られた水素吸蔵量と近い値を求めことができ、673K-Ti水素吸蔵材はGD-OES用の水素分析用標準試料としての可能性が示唆された。

付記

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、グロー放電発光分析装置GD-Profiler 2は平成22年度および電子線マイクロアナライザー JXA-8230は平成23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) 南雲道彦：水素脆性の基礎：株式会社 内田老鶴圃
- 2) 藤井秀樹：材料と環境, 60, 248-253(2011)
- 3) 佐藤廣士：日本海水学会誌 第44巻 第3号200-208(1990)
- 4) 大角泰章：水素吸蔵合金—その物性と応用：(アグネ技術センター)
- 5) 吉村博文：日本金属学会誌 第55巻 第12号 1375-1381(1991)
- 6) 中東潤：日本金属学会誌 第65巻 第12号 1096-1103(2001)
- 7) 中東潤：日本金属学会誌 第70巻 第2号 204-211(2006)
- 8) 西内武司：日立金属技報 Vol.29 38(2013)
- 9) 藤巻康人：東京都産業技術研究センター研究報告 第5号 112-113(210)
- 10) 林俊一：ふえらむ Vol.18 No.12 748-752(2013)
- 11) 高井健一：Zairyo-to-Kankyo, 49, 271-276(2000)
- 12) 広畑優子：真空 Vol.42, No. 10, 5-10(1999)
- 13) 仲山剛：ぶんせき, 6, 406 (1988)
- 14) 中村龍人, 藤本 明良：ふえらむ Vol.19 No.2 114-120
- 15) 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.2 p17-23 (2012)

- 16) 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 (2013)
- 17) 丸岡智樹: 第76回日本熱処理技術協会講演大会概要集, p.53(2013)
- 18) 丸岡智樹: 第78回日本熱処理技術協会講演大会概要集, p.7(2014)
- 19) 丸岡智樹, 門野純一郎, 塩見正平, 菊内康正: 京都市産業技術研究所研究報告, No.4 p22 (2014)