# 放電プラズマ焼結法を利用した水素分析用標準試料の作製 - GD-OESにおける水素分析技術の確立(第6報)-

金属系チーム 丸岡 智樹, 門野純一郎, 塩見 昌平, 南 秀明 研究室副室長 菊内 康正

# 要 旨

本研究は、グロー放電発光分光分析法における水素分析技術の確立を目的として、水素吸蔵合金の分析に必要となる数万ppmの水素量を定量分析できるような水素分析用標準試料を作製するために放電プラズマ焼結法を用いたTi-TiH<sub>2</sub>焼結体の作製方法について検討した。

Ti-TiH₂焼結体の密度及び水素量へ及ぼす焼結雰囲気および焼結圧力の影響について検討した結果,本検討において緻密な焼結体を得られる焼結条件は焼結温度800℃,焼結圧力100MPa,焼結雰囲気はArであった。焼結体中の水素量および水素分布測定を行った結果,前報<sup>17)</sup>で作製したTi-TiH₂焼結体の水素量は8000ppm前後に対して,本報で作製したTi-TiH₂焼結体の水素量は9300ppm前後であり目標水素量の10000ppmに近い値を得られたことから,Ti-TiH₂焼結体の作製において焼結圧力を高くし,焼結雰囲気をAr雰囲気にすることが有効であることがわかった。

また、本研究で作製した焼結体はGD-OESでの測定が可能であることから、水素分析用標準試料としての適用 が期待できる。

# 1. 緒 言

水素燃料電池自動車の市販化の開始や家庭用燃料電 池システムの普及など,水素をエネルギーとして利用 する機会が増加している。また,材料開発において もNd-Fe-B磁石<sup>1)</sup>,結晶粒微細化処理<sup>2)</sup>,ダイヤモン ドライクカーボン<sup>3)</sup>,水素吸蔵合金<sup>4)5)</sup>などの分野で 水素の利用が拡大しつつある。一方で,金属材料中の 水素は遅れ破壊などの水素脆性<sup>6)</sup>を引き起こす場合が あるため,金属材料中の水素量を知ることは極めて重 要であり,昇温脱離分析<sup>7)</sup>,二次イオン質量分析法<sup>8)</sup>, 不活性ガス加熱溶融抽出法<sup>9)</sup>などを用いて金属材料中 の水素分析が古くから行われている。

水素が金属材料に及ぼす諸特性を知るうえで、表面 から試料内部への深さ方向の水素分析のニーズが高 まっており、グロー放電発光分光分析法<sup>10</sup> (GD-OES) が着目されている。GD-OESは水素からウランまで の全元素の深さ方向の元素分布分析が可能であり、ほ とんどの元素については蛍光X線分析用の標準試料を 用いれば定量分析ないし半定量分析が可能である。し かし、水素についてはGD-OESで利用できるような 標準試料はほぼ存在せず、DLCや水素吸蔵合金のよ うな数万ppmの水素量を対象とした標準試料もほぼ 存在しないため、現状では水素発光強度の大小で比較 する定性的な議論しかできない課題があり、水素分析 用標準試料の開発が必要となっている。

GD-OES用の水素分析用標準試料には、①クラッ クやボイドのないバルク体であること②試料面内及び 深さ方向への水素濃度分布が均一であること(発光強 度分布の相対標準偏差が3%以下)③水素は放出され ず経年変化がない安定性があること、の3つの条件が 重要である。

これまで,著者らはGD-OES用の水素標準試料を 作製するために,Tiを母材として選定し,Tiに水素 を吸蔵させる手法<sup>11~16</sup>(水素吸蔵法)やTiとTi水素 化物粉末を焼結する手法<sup>17</sup>(粉末冶金法)を検討して きた。中でも粉末冶金法では水素吸蔵法で作製が困難 であった水素量が10000ppm以上の試料を作製できる 可能性があり,その試料はDLCや水素吸蔵合金のよ うな高濃度の水素を含有した試料の分析への用途が期 待できる。

粉末冶金法において目的とする性状の焼結体を得る ためには,粉末の粒径および形状,焼結圧力,焼結 温度,保持時間,雰囲気などの種々の焼結条件について検討する必要がある。昨年度は放電プラズマ焼結装置<sup>18)</sup>を利用して,目標水素量が10000ppm以上のTi-TiH₂焼結体を作製するために,水素量と密度に及ぼす焼結温度の影響について検討した。その結果,焼結温度900℃,焼結圧力30MPa,保持時間10minの条件において緻密な焼結体が得られることを見出した。しかし,焼結温度が900℃であるため,焼結中にTiH₂粉末から水素が放出されるため,高濃度の水素を含有したTi-TiH₂焼結体の作製が困難である。

そこで本報では、水素量が10000ppmのTi-TiH₂焼 結体を作製するために、前述の種々の焼結条件の中か ら焼結雰囲気と焼結圧力に着目し、焼結温度が900℃ 以下かつ焼結中の水素放出の低減のための焼結雰囲気 および緻密な焼結体を作製するための焼結圧力につい て検討した結果を報告する。

### 2. 実験方法

## 2.1 原材料

原材料として高純度化学製Ti粉末(平均粒径:45μ m)及び大阪チタニウムテクノロジー製TiH<sub>2</sub>粉末(平 均粒径:150μm)を用いた。表1に原材料の化学成分 を示す。図1にSEMによる粉末の外観写真を示す。 水素量が10000ppmとなるように原材料を配合し、め のう乳鉢にて15min混合した。

表1 粉末の化学組成

Powder	Cr	Fe	Mn	Ni	AI	Si	N	Mg	CI	Н	Ti
Ti	0.001	0.006		0.001	0.001					0.022	.Bal
TiH₂		0.011	0.001 以下			0.001 以下	0.002 以下	0.0009	0.0024	4.07	.Bal

<sup>(</sup>単位:mass%)



図1 粉末の外観写真 (a) Ti 粉末, (b) TiH<sub>2</sub>粉末

## 2.2 焼結体の作製

直径20mm  $\phi$ のカーボン製炉材の内壁にカーボン ペーパーを巻きつけた後、2-1で混合した粉末8gを 充填した。約10MPaの仮圧縮を行った後、放電プラ ズマ焼結装置(㈱シンターランド製、LABOX-650F) に装填した。表2に焼結条件を示す。昇温速度を50℃ /min,焼結温度を800℃および保持時間を10minと固 定し、焼結圧力と焼結雰囲気を変化させ、焼結体(直 径20mm  $\phi$ ,高さ約6 mm)を作製した。以後、表2 に示した焼結条件を試料名とする。

表2 焼結条件および試料名

昇温速度 ℃/min	焼結温度 ℃	焼結圧力 MPa	保持時間 min	雰囲気	試料名
50	800	30	10	真空	800-30-10
50	800	100	10	真空	800-100-10
50	800	30	10	Ar (約1200Pa)	800-30-10-Ar
50	800	100	10	Ar (約1200Pa)	800-100-10-Ar

# 2.3 焼結体の評価

作製した焼結体の評価はアルキメデス法による密度 の測定, X線回折(㈱リガク Ultima IV) による水素 化物の有無の確認, EPMA(㈱日本電子製 JX-8520) を用いてSEMによるボイドの確認、反射電子像によ る断面組織観察を行った。焼結体中の水素量につい ては不活性ガス加熱溶融式の酸素窒素水素分析装置 (㈱堀場製作所 EMGA-930) にて行った。深さ方向 への水素分布測定はGD-OES(㈱堀場製作所 GD-Profire2) にて行った。測定条件は水素の分析波長を 121.57nmとし、分析径4mm φ, Ar ガス圧力600Pa, 出力35Wとし最大で約55 µ mの深さまで分析を行っ た。GD-OESによる水素分布測定の後,分析深さは表 面粗さ測定装置を用いて測定した。なお、焼結体中の 水素の均一性を確認するために、焼結体を横半分に切 断し、上部(試料表面),内部(試料表面から3mm) 及び下部(試料裏面)の3か所の水素分布測定を行っ た。

#### 結果および考察

# 3.1 焼結体の密度とボイドの観察

図2に作製した焼結体の密度と圧力の関係を示す。 図2より、焼結雰囲気が真空およびArともに焼結圧 力が高いほど密度が高くなることがわかった。また, 焼結雰囲気が真空雰囲気のほうがAr雰囲気よりも密 度は高いことがわかった。図3に各焼結体断面の光学 顕微鏡写真を示す。図3より,焼結圧力が30MPaの 場合はどちらもボイドが多数観察されたが,焼結圧力 が100MPaではボイドがほとんど認められなかった。 密度とボイドの量は対応しており,焼結圧力が高いほ ど緻密な焼結体を得られることがわかった。



## 3.2 焼結体の相構成および組織

図4に各焼結体のX線回折結果を示す。図4より各 焼結条件についてTiとTiH<sub>2</sub>の回折ピークが得られた ことから、焼結体中の水素はTi水素化物として存在 していることが示唆された。また、焼結条件による相 構成に差異は認められなかった。 図5に焼結体断面の反射電子像を示す。図5焼結体 断面の反射電子像の結果より,焼結圧力および焼結雰 囲気によらず,白色部と黒色部が共存する組織が見ら れた。前報での検討と同様の組織であり,X線回折の 結果より,TiとTiH<sub>2</sub>が検出されたことから,図5の 白色部はTi,灰色部はTiH<sub>2</sub>であると考えられる。な お,試料中の黒色部はSEM観察によりボイドである ことを確認している。また,各焼結体の上部と内部の 組織は同程度であることから,Ti水素化物が試料中 に均一に分布していると考えられる。





図3 各焼結体断面の光学顕微鏡写真



図5 焼結体断面の反射電子像

# 3.3 焼結体中の水素量および水素分布

図6に酸素窒素水素分析装置による水素分析結果を 示す。図6より、真空焼結に比べてAr焼結のほうが 焼結体中の水素量が多いことから、焼結雰囲気をAr にすることで、焼結中でのTiH<sub>2</sub>粉末からの水素放出 を抑制する効果があったものと考えられる。各焼結雰 囲気で焼結圧力による水素量の差について比較すると 焼結圧力が30MPaのほうが100MPaに比べて水素量は 多いことがわかった。この要因としては、加圧力が高 いほうが水素を放出しやすくなることや焼結中の温度 が上昇しやすいなどが考えられるが、今後の検討が必 要であると考えられる。

次に図7にGD-OESによる水素分布測定結果を示 す。図7より、各焼結体とも表面から深さ方向10μm までは水素発光強度が急激に低下していく、これは測 定前処理の湿式研磨の影響と考えられる。約10μm 以降は水素発光強度の変動は小さいことからほぼ均一 に水素が分布していることが判明した。次に、焼結条 件による水素発光強度を比較すると、水素発光強度は 800-100-10-Ar > 800-30-10-Ar > 800-30-10の順に高くなっていることがわかった。図6の水 素分析の結果では、水素量は800-30-10-Ar > 800-100-



10-Ar >800-30-10> 800-100-10の順で高くなっており, GD-OESの水素発光強度順とわずかに異なっていた。 各焼結雰囲気について,水素発光強度は焼結圧力が 高いほうが大きくなっているのは,図2および図3 より,焼結圧力が30MPaの試料と比較して密度およ びボイドの影響が少ないことが要因であると考えられ る。GD-OESにおける各元素の発光強度は含有量お よび測定面積当たりのスパッタ量に比例する。した がって,800-30-10および800-30-10-Arは,焼結圧力 が100MPaの試料よりも水素量は多いものの,ボイド が多く,低密度であるため単位時間当たりのスパッタ 量が少なくなるため水素発光強度が小さくなったと考 えられる。



以上の結果から、焼結圧力が高いほど焼結体は緻密 となり、焼結雰囲気をArにすることで、焼結中の水 素放出を低減できることがわかった。本報で、緻密 かつ水素量の多い試料を作製できる条件は焼結温度 800℃、焼結圧力100MPa、保持時間10min、焼結雰囲 気がArであることがわかった。

前報<sup>17)</sup>で作製したTi-TiH<sub>2</sub>焼結体の水素量が 8000ppm前後に対して、本報で見出した緻密かつ 水素量の多い焼結体を得ることができた、焼結温度 800℃、焼結圧力100MPaおよび保持時間10min、焼結 雰囲気Arの焼結条件での水素量が9320ppmであった ことから、緻密かつ水素量の多い焼結体を得るために は焼結温度を低くし、焼結圧力を高くし、焼結雰囲気 をArにすることが重要であることが分かった。また、 本研究で作製した焼結体はGD-OESでの測定が可能 であることから、水素分析用標準試料としての適用が 期待できる。

今後は、本報での条件をもとにし水素量の異なる焼 結体の作製、焼結中の水素の安定性および水素分析用 標準試料としての適用について検討していく。

# 4. 結 言

水素量が10000ppmのTi-TiH<sub>2</sub>焼結体を作製するこ とを目的とし、焼結中の水素放出の低減のための焼結 雰囲気および緻密な焼結体を作製するための焼結圧力 について検討した。得られた結果を以下に示す。

- 1)焼結圧力が高いほど密度は高くなることがわかった。
- 2)焼結雰囲気をArにすることで、真空焼結に比べ て水素量の多いTi-TiH<sub>2</sub>焼結体を作製できること がわかった。
- 3) X線回折を行った結果,焼結対中の水素は主にTi 水素化物として存在していることがわかった。
- 4) 断面組織観察を行った結果, Ti水素化物は試料 中に均一に分布していることがわかった。
- 5) GD-OESを行った結果,水素は均一に分布して いることがわかった。
- 6)本実験で、最もボイドが少なく緻密かつ水素量の 多い焼結体を作製できる条件は焼結温度800℃、 焼結圧力100MPa,保持時間10min,焼結雰囲気 Arであった。
- 7)上記の条件にて作製した焼結体中の水素量は 9320ppmであり、目標水素量の10000ppmに近い ことから、焼結圧力を高くし、焼結雰囲気をAr にすることは有効であることがわかった。

# 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, グ ロー放電発光分析装置GD-Profiler 2は平成22年度及 び電子線マイクロアナライザー JXA-8230は平成23年 度にそれぞれ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)森本耕一郎:粉体および粉末冶金,52,3,171 (2005)
- 2) 中東潤他:日本金属学会誌, 70, 2, 204 (2006)
- 3) 神田一隆他: 福井工業大学研究紀要, 40, 96 (2010)
- 田村英雄:"水素吸蔵合金-基礎から応用まで-",
  p.21,株式会社エヌ・ティー・エス
- 5) 大角泰章:"水素吸蔵合金-その物性と応用-", p.135, アグネ技術センター

- 6)南雲道彦:水素脆性の基礎:株式会社 内田老鶴圃
- 7) 広畑優子:真空, 42, 10, 5 (1999)
- 8) 林俊一:ふぇらむ, 18, 12, 748 (2013)
- 9)仲山剛:ぶんせき, 6, 406 (1988)
- 10) 中村龍人他:ふぇらむ, 19, 2 (2014)
- 11) 丸岡智樹他:京都市産業技術研究所研究報告, No.2, p.17 (2012).
- 12) 丸岡智樹他:京都市産業技術研究所研究報告, No.3, p.17 (2013).
- 13) 丸岡智樹他:第76回日本熱処理技術協会講演大会 概要集,53 (2013).
- 14) 丸岡智樹他:第78回日本熱処理技術協会講演大会 概要集,7 (2014).
- 15) 丸岡智樹他:京都市産業技術研究所研究報告, No.4, p.22 (2014)
- 16) 丸岡智樹他:第80回日本熱処理技術協会講演大 会概要集,1 (2015).
- 17) 丸岡智樹他:京都市産業技術研究所研究報告, No.6, p.12 (2016)
- 18) 鴇田正雄他:粉体工学会誌, 30, 1 (2006).