

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2報) 4A族元素及び5A族元素の水素吸蔵挙動について

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, 菊内 康正

要 旨

GDSによる水素分析技術を確立するために、水素を吸蔵しやすい4A族元素(Ti, Zr, 及びHf)ならびに5A族元素(V, Nb及びTa)について水素吸蔵材を作製し、それぞれの水素侵入挙動について検討した。

GDS及びXRDの測定結果より、4A族元素は表面に水素が濃化しており、5A族元素では内部まで水素が存在していることが判明した。検討した水素吸蔵材の中で、Tiは水素吸蔵量の調整が容易であることから、GDS用の水素分析用標準試料の母材に適していると判断した。また、Ti水素吸蔵材の表面に濃化した水素は熱処理することにより内部まで拡散することが判明した。これらの結果より、水素吸蔵材としてTiを用いることにより、GDS用水素分析の標準試料の開発に繋がる可能性が示唆された。

1. はじめに

鉄鋼材料やチタン合金をはじめとする各種金属材料では、材料の利用環境によって材料中に水素が侵入し、遅れ破壊¹⁾や水素脆性^{2,3)}などの現象が生じ、部材の使用寿命を低減させる原因となっている。一方、世界各国で2015年に水素燃料電池搭載自動車の実用化に向けた取り組み^{4,5)}が計画されている。水素利用システムに使用される材料としては金属材料が用いられることが多く、水素に対する金属材料の信頼性、安全性の確保のためにも金属材料中の水素の挙動を解明することが重要であり、水素濃度、水素の分布などの迅速な評価技術の確立が必要となっている。

当チームでは、迅速な水素分析が可能であるグロー放電発光分析装置(GDS)⁶⁾による水素分析技術の確立を図っている。GDSはArプラズマにより、連続的に試料表面をスパッタリングしながら測定を行うため、深さ方向(約100 μ m)の元素分析ができるという特徴を有している。

本研究では、水素が材料へ及ぼす影響を評価するために、純金属に水素を吸蔵させた水素吸蔵材を作製し、GDSを用いて各種純金属への水素の侵入挙動の検討を行った。現在、GDS用水素分析標準試料の種類が数少ないため、GDSでの水素の定量的な評価はほとんど行われていない。水素の侵入挙動を検討していく中で、水素吸蔵時にクラックや割れがなく、表面から内部まで均一に水素を吸蔵する材料の開発につながれば、GDS用水素分析標準試料としての利用が期待できる。

実験材料には安定な水素化物を形成しやすい²⁾4A族元素のTi, Zr, Hf及び5A族元素のV, Nb, Taを選択した。これらの元素は軽量耐熱材料、航空機材料及び水素吸蔵合金に広く用いられており、これらの元素の水素侵入挙動についての検討は、各種材料中の水素の評価や水素吸蔵メカニズムの解明に繋がることが期待できる。

また、FeやNiは、水素を高温や高圧の状態でわずしか水素を吸蔵せず、水素化物を形成²⁾しないとされているが、本実験条件においては微量の水素を吸蔵することを期待して選択した。金属が大量に水素を吸蔵した場合、図1に示すような微粉化現象やクラックの発生が起きる。クラックや微粉化現象が生じた後では、

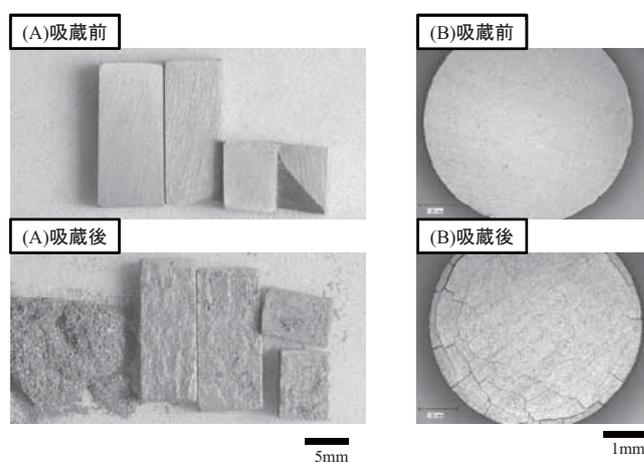


図1 水素吸蔵時の微粉化現象及びクラック発生の例
(A) 微粉化現象の例 (B) クラックの発生の例

深さ方向の水素の分布の分析が困難であるので、形状の変化が起きない水素吸蔵初期段階を評価の対象とした。

本報では、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Fe及びNiについて水素吸蔵処理を行い、深さ方向の水素の侵入挙動について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 実験材料

表1に示したニラコ社製のTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Fe及びNiの棒材を実験材料として用いた。厚さ1.6mm~1.8mmに切断を行い、#320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。Zrは15mmφの棒材を4mm角に切出し、他の試料と同様に研磨を行い実験材料に供した。なお、1回の水素吸蔵処理には8個~15個の試料を用いた。

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。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)、673 Kで3600sec間保持する活性化処理を行った。その後、室温まで冷却を行い約0.65MPaの水素を導入して、303Kで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中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ガスで置換を行い試料を取り出した。試料の水素吸蔵量はH/M(金属原子1個当たりの吸蔵水素の個数)で評価した。

2-3 GDSによる深さ方向の水素分析

深さ方向の水素分析は(株)堀場製作所製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とし約100μmの深さまで測定を行った。各元素の測定波長を表2に示す。

2-4 スパッタリング深さの算出

スパッタリング深さは、表面粗さ測定装置を用いてGDSの測定後のスパッタリング痕周辺の粗さ曲線を測定し、図2に示すように基準面Aと測定面Bの距離をスパッタリング深さとした。

2-5 X線回折による水素化物の分析

X線回折は(株)リガク製UltimaIVを用いて行った。測定条件は線源Cu-Kα, 電圧40kV電流40mA, サンプルリング幅0.02deg/min, 測定角30°~70°とした。

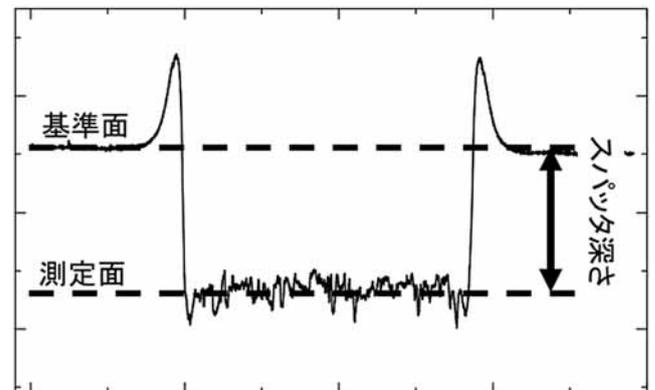


図2 スパッタリング深さの算出方法(概略図)

表1 実験材料の純度及び直径

元素	Ti	V	Zr	Nb	Ta	Hf	Fe	Ni
純度	99.5%	99.7%	99.2%	99.9%	99.5%	99.9%*	99%	99%
直径	6mmφ	6mmφ	15mmφ	5mmφ	6mmφ	5mmφ	6mmφ	6mmφ

(*Hfは3%のZrを含む)

表2 GDSでの測定波長

元素	H	Ti	V	Zr	Nb	Ta	Hf
波長(nm)	121.567	365.35	411.179	360.119	316.34	301.254	286.641

3. 結果及び考察

3-1 各種純金属の水素吸蔵挙動について

各種純金属について3種類の水素吸蔵量の試料を作製した。表3に、作製した試料の水素吸蔵量と水素雰囲気保持時間を示す。図3に、各種純金属の中で最も水素吸蔵量の多い試料の水素吸蔵曲線を示す。図3より、Fe及びNiは測定開始圧力約0.6MPa、水素吸蔵温度

表3 作製した試料の水素吸蔵量と水素雰囲気保持時間

元素	水素吸蔵量 (H/M)	水素雰囲気保持時間(sec)	試料名
Ti	0.011	2104	Ti-0.011H
Ti	0.048	64926	Ti-0.048H
Ti	0.070	279659	Ti-0.070H
Zr	0.005	2353	Zr-0.005H
Zr	0.048	85624	Zr-0.048H
Zr	0.082	329702	Zr-0.082H
Hf	0.009	25567	Hf-0.009H
Hf	0.057	327176	Hf-0.057H
Hf	0.085	927859	Hf-0.085H
V	0.017	703	V-0.017H
V	0.045	3618	V-0.045H
V	0.274	4590	V-0.274H
Nb	0.006	235	Nb-0.006H
Nb	0.047	761	Nb-0.047H
Nb	0.170	1915	Nb-0.170H
Ta	0.012	2353	Ta-0.012H
Ta	0.048	5477	Ta-0.048H
Ta	0.188	7654	Ta-0.188H

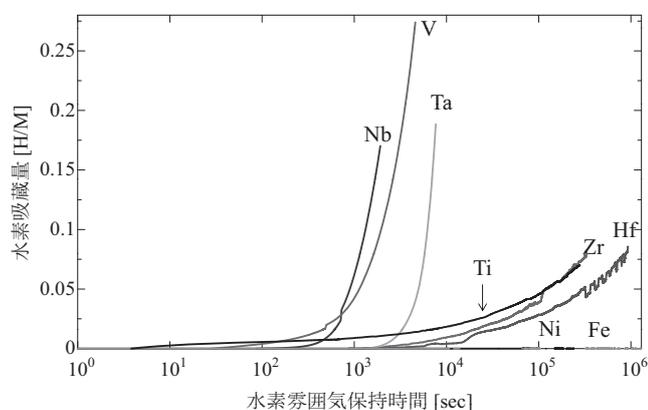
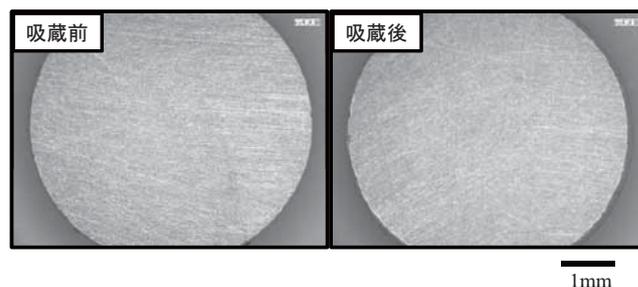


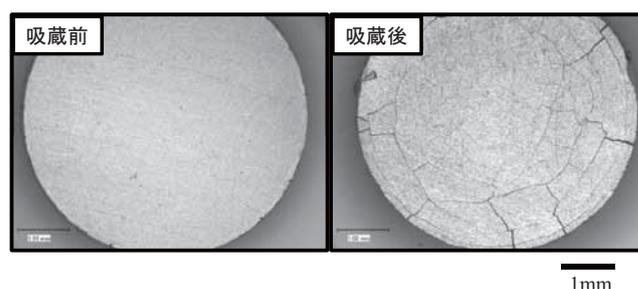
図3 各種純金属の水素侵入挙動

303Kの条件では水素を吸蔵しなかったが、Ti, V, Zr, Nb, Ta及びHfは水素を吸蔵した。5A族元素であるV, Nb及びTaは4A族元素であるTi, Zr及びHfよりも水素吸蔵速度は速かった。5A族元素はH/M=0.01を過ぎた辺りから急速に水素化が進んでいるが、4A族元素では緩やかに水素を吸蔵してゆき、水素吸蔵量が増加するにつれて水素吸蔵速度は遅くなっている。

図4に水素吸蔵後の外観写真の代表例を示す。図4の外観写真からTi-0.070Hは水素吸蔵に伴う形状の変化はなく、また、ほとんどの水素吸蔵材ではTi-0.070Hのように吸蔵前の形状を保っていた。一方、V-0.274Hでは水素吸蔵に伴い大量のクラックが発生し、また、水素吸蔵量の多いNb-0.170H及びTa-0.188Hについても同様に大量のクラックが発生していた。金属が水素を吸蔵した時に体積膨張が起きることから、クラックの発生は水素吸蔵に伴う体積膨張が起因していることが考えられる。



水素吸蔵による形状変化のない試料の代表例:Ti-0.070H



水素吸蔵によりクラックが発生した試料の代表例:V-0.274H

図4 水素吸蔵前後の外観写真

3-2 4A族元素水素吸蔵材のX線回折測定結果

図5～図7に4A族元素水素吸蔵材のX線回折測定結果を示す。図5～図7より水素吸蔵量の少ない水素吸蔵材では、それぞれのマトリクス元素由来の回折ピークと水素化物の回折ピークがみられた。各種水素

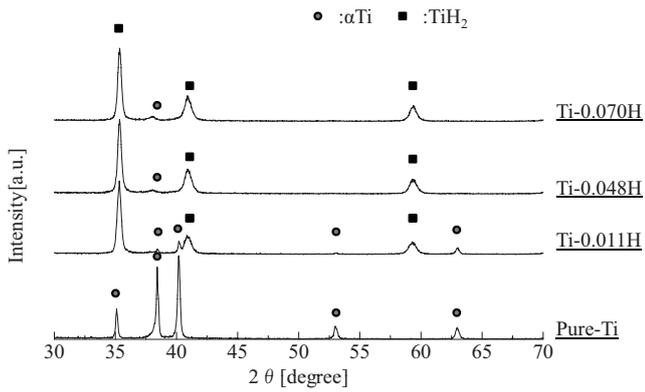


図5 Ti水素吸蔵材のX線回折測定結果

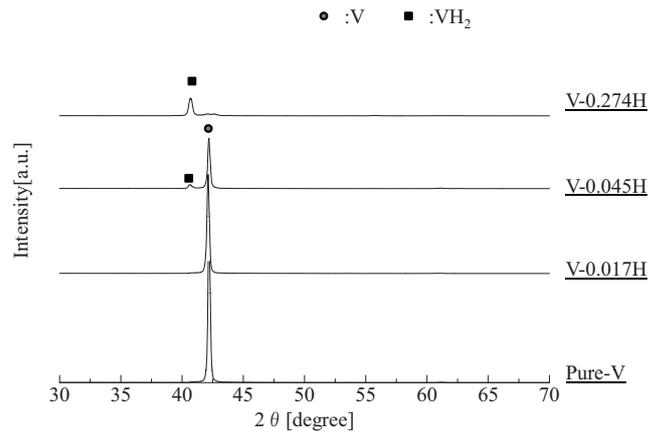


図8 V水素吸蔵材のX線回折測定結果

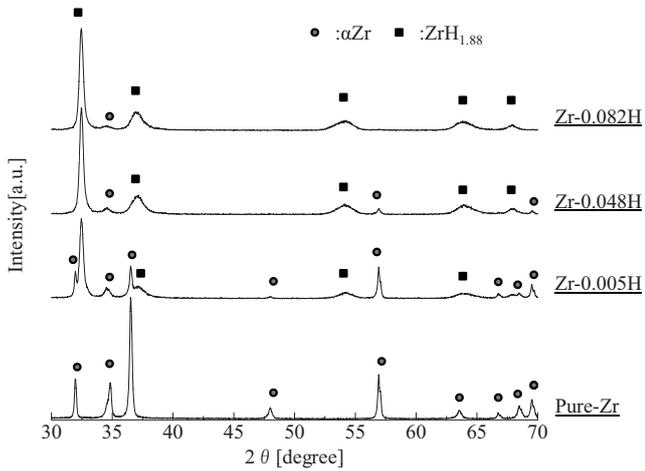


図6 Zr水素吸蔵材のX線回折測定結果

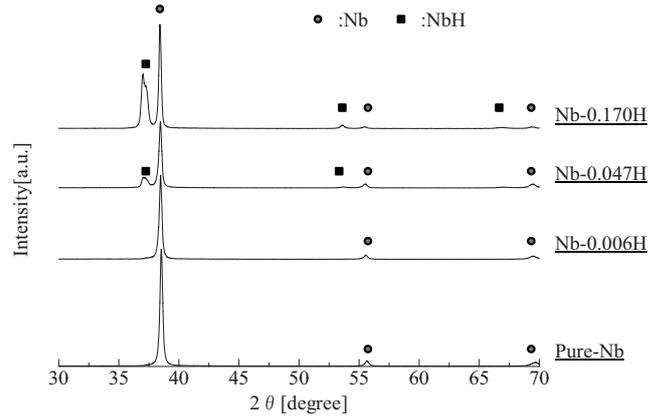


図9 Nb水素吸蔵材のX線回折測定結果

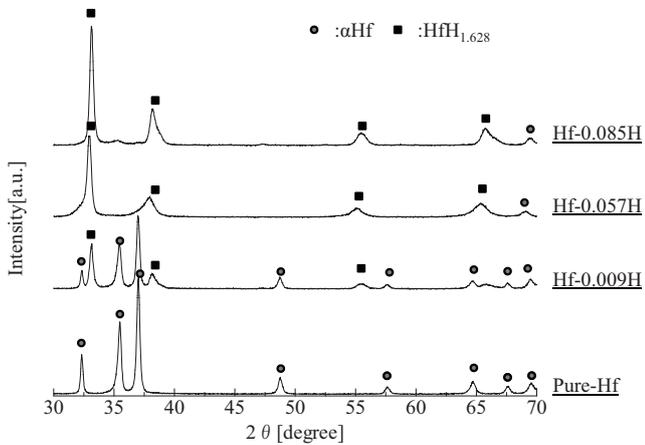


図7 Hf水素吸蔵材のX線回折測定結果

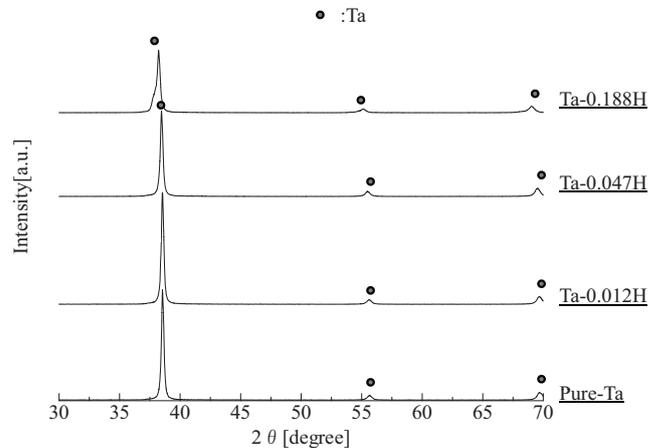


図10 Ta水素吸蔵材のX線回折測定結果

吸蔵材の水素化物の種類はTiでは TiH_2 、Zrでは $ZrH_{1.88}$ 及びHfでは $HfH_{1.628}$ であった。さらに、水素吸蔵量が $H/M=0.047$ を超えるとマトリクス元素に起因する回折ピークがほとんど消失し、水素化物の回折ピークのみとなった。室温でのTi中の水素の固溶限⁸⁾は0.09at%、Zr中の水素の固溶限⁸⁾は0.0005at%であり、4A族元素の水素の固溶限は非常に狭いため、水素吸蔵初期から水素化物が形成することが考えられる。

3-3 5A族元素水素吸蔵材のX線回折結果

図8～図10に5A族元素のX線回折測定結果を示す。図8～図10より水素吸蔵量の少ない水素吸蔵材では水素化物の回折ピークは存在せずマトリクス元素由来の回折ピークのみが見られた。Taでは水素吸蔵量の多いTi-0.188Hでも水素化物の回折ピークは見られなかった。5A族元素では室温での水素の固溶限は広く、V-H系では状態⁹⁾よりVの水素の固溶限は約2at%であり H/M に換算すると $H/M=0.06$ であるので、V-0.017Hでは水素は固溶体として存在していると考えられる。また、Nb-H系状態⁹⁾よりNb中の水素の固溶限は約6at% ($H/M=0.18$)、Ta-H系状態⁹⁾よりTaの水素の固溶限⁹⁾は約20at% ($H/M=0.6$)であることから、5A族元素の水素吸蔵初期では水素は固溶体として存在していることが考えられる。

次に、V-0.045H、Nb-0.047H及びNb-0.170Hの水素吸蔵量は固溶限以内にも関わらず水素化物の回折ピークが見られた。水素化物の種類はVでは VH_2 、NbではNbHであり、水素吸蔵量の多いV-0.274Hでは VH_2 単相となっていることが判明した。

3-4 4A族元素の水素吸蔵材の深さ方向の水素分析

図11～図13に4A族元素の水素吸蔵材の深さ方向の水素分析結果を示す。図11～図13より4A族元素では水素は表面に濃化しており、水素侵入挙動や水素の分布状態はTi、Zr及びHfともに似たような水素侵入挙動を示した。4A族元素の最大水素侵入深さは、Ti-0.070Hでは表面から約35 μm 、Zr-0.082Hでは表面から約25 μm 及びHf-0.085Hでは表面から約35 μm となっており、水素の侵入深さは水素吸蔵量の増加に伴い長くなることがわかった。ここで、Ti水素吸蔵材の発光強度の変化は、 TiH_2 の存在量に対応している¹⁰⁾と考えられることから、Zr水素吸蔵材及びHf水素吸蔵材についても水素化物の存在量によって、水素の発光強度が変化してい

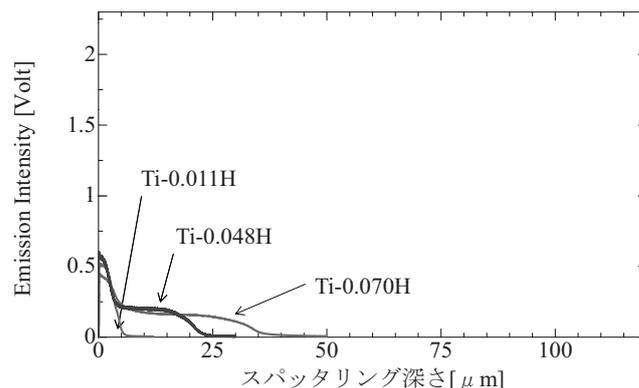


図11 Ti水素吸蔵材の水素分析結果

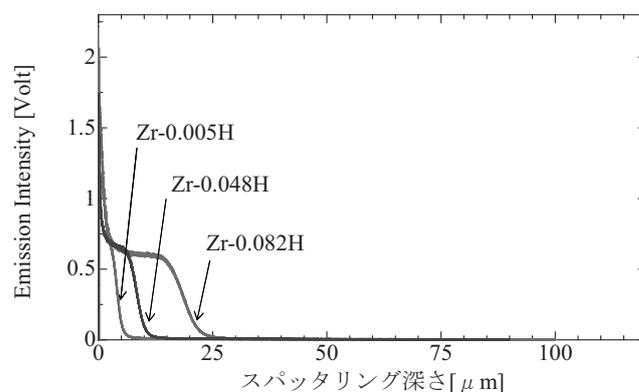


図12 Zr水素吸蔵材の水素分析結果

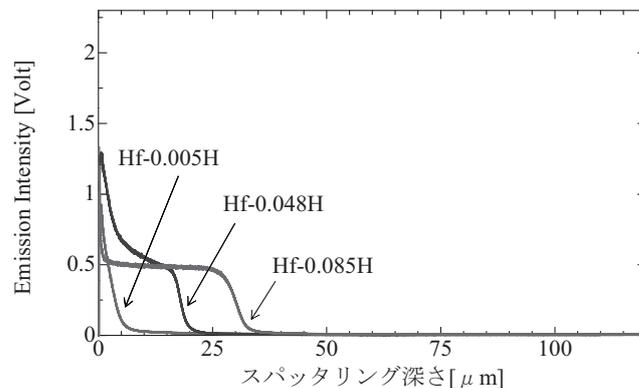


図13 Hf水素吸蔵材の水素分析結果

ることが考えられる。

3-5 5A族元素の水素吸蔵材の深さ方向の水素分析

図14～図16に5A族元素の水素吸蔵材の深さ方向の水素分析結果を示す。V-0.247H、Nb-0.170H及びTa-0.188Hについては水素吸蔵に伴うクラックが大量に発生しているため、GDSでの測定が困難であった。

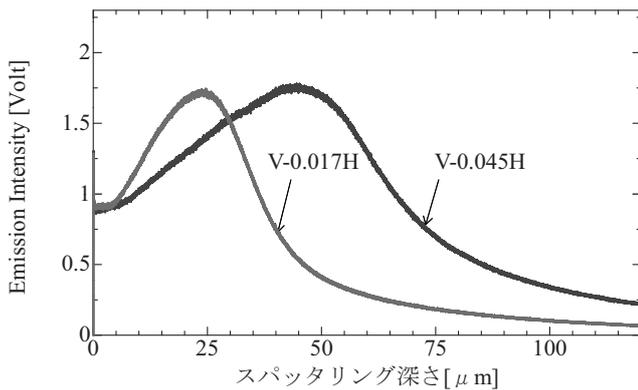


図14 V水素吸蔵材の水素分析結果

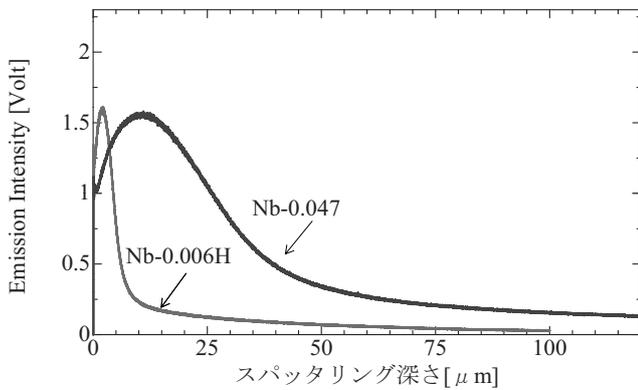


図15 Nb水素吸蔵材の水素分析結果

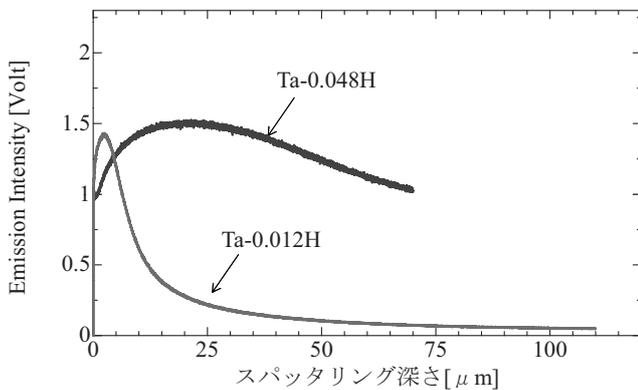


図16 Ta水素吸蔵材の水素分析結果

5A族元素では、最表面ではなく表面から数十 μm の深さで水素の発光強度が最大となり、水素吸蔵量の少ないV-0.017H、Nb-0.006H及びTa0.012Hの水素の発光強度は内部に行くにつれて小さくなっている。一方で、水素吸蔵量の多いV-0.045H、Nb-0.047H及びTa-0.048Hの100 μm を過ぎた辺りの水素の発光強度は、水素吸蔵量の少ない試料よりも強いことから、より内部まで水

素が侵入していることが考えられる。室温付近の5A族元素中の水素の拡散は、他の元素よりもはるかに速い²⁾ことから、水素吸蔵初期では水素化を阻害する水素化物が存在しないため、速やかに水素が内部まで拡散することが予想され100 μm より深い領域でも水素が存在している可能性があることが考えられる。

3-6 水素吸蔵速度について

図3の各種純金属の水素吸蔵挙動より、4A族元素の水素吸蔵速度は5A族元素に比べてはるかに遅いことが判明した。このことは4A族元素では水素化物形成により水素化が阻害されていることが考えられる。また、4A族元素ではX線回折測定結果とGDSによる深さ方向の水素分析の結果より、水素吸蔵の初期段階から水素化物層が形成されることがわかった。この水素化物層が水素侵入の障壁となり水素吸蔵速度が遅くなると考えられる。また、この水素化を阻害する水素化物層の距離は水素吸蔵量の増加に伴い深さ方向へと深くなっていくことから、水素吸蔵量の増加に伴い水素吸蔵速度が遅くなっていることが考えられる。一方で、5A族元素の水素吸蔵初期では水素化を阻害する水素化物が存在せず、水素は速やかに内部まで拡散するため水素吸蔵速度は速くなることが考えられる。

4. 水素分析用の標準試料の開発のための検討

4-1 標準試料の母材の検討

GDSによる深さ方向の水素分析の結果により、4A族元素では水素が表面に濃化し、5A族元素ではより深い領域まで水素が侵入していることが判明した。5A族元素は内部まで水素を吸蔵することから、水素分析用標準試料の母材として有力な材料となる可能性があるが、水素吸蔵速度が速いため水素吸蔵量の調整が困難であり、また、5A族元素は高価な材料であるというデメリットもある。

本研究で検討した純金属の中で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な材料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有力な材料であると判断した。Ti水素吸蔵材では表面に水素が濃化しているが、熱処理もしくは添加元素を加え合金にすることで、表面付近の水素を内部まで拡散できる可能性があると考え、Ti水素吸蔵材について熱処理を行った。

4-2 Ti水素吸蔵材の熱処理

水素吸蔵量 $H/M=0.038$ のTi水素吸蔵材について熱処理を行った。熱処理条件は真空雰囲気, 573K及び673Kで保持時間を3600secとした。図17に, Ti水素吸蔵材の熱処理前後の水素分布を示す。図17より熱処理なしの試料に比べて573Kでは表面付近の水素の発光強度はわずかに小さくなっており, 673Kでは表面の水素の濃化層が消失した。このことにより, 熱処理による水素の拡散が示唆された。今後, Ti水素吸蔵材について熱処理に関する検討を進めることが必要であると考ええる。

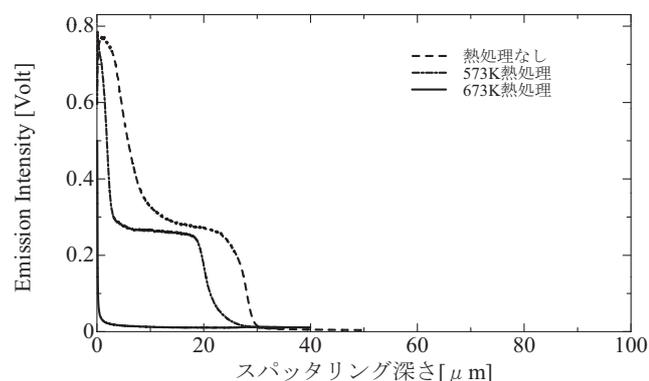


図17 Ti水素吸蔵材の熱処理前後の水素分布

5.まとめ

GDSにおける水素分析技術を確立するために, 水素を吸蔵しやすい4A族元素 (Ti, Zr, 及びHf) ならびに5A族元素 (V, Nb, 及びTa) について水素吸蔵材を作製し, それぞれの水素侵入挙動について検討した。結果を以下にまとめる。

- 1) 4A族元素 (Ti, Zr, 及びHf) ならびに5A族元素 (V, Nb, 及びTa) について水素吸蔵時間を調節することで水素吸蔵量の異なる水素吸蔵材を作製することができた。
- 2) 得られた水素吸蔵材のほとんどはクラックや微粉化現象もなく吸蔵前と同じ形状を保っていた。
- 3) X線回折の測定結果より, 4A族元素では水素吸蔵の初期段階から水素化物が形成されており, 水素吸蔵量の増加に伴いほぼ水素化物のみとなる。5A族元素では, 水素吸蔵の初期段階では水素は固溶体として存在しており, 水素吸蔵量が増加するとともに水素化物が形成される。
- 4) GDSの結果より, 4A族元素は表面に水素が濃化し

ており最大で $35\mu\text{m}$ の深さまで水素が侵入する。また, 5A族元素では $100\mu\text{m}$ の深さでも水素が存在している。

- 5) 4A族元素では水素吸蔵初期に表面付近に形成される水素化物層が水素化を阻害することにより, 水素吸蔵速度が遅くなり, 5A族元素では水素吸蔵初期に水素化物が形成されず, 速やかに内部まで水素が拡散するため, 水素吸蔵速度が速くなる。
- 6) 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な材料であるため水素分析用標準試料の母材として有効であると考えられる。
- 7) Ti水素吸蔵材について熱処理を施すと, 表面付近の水素は内部へと拡散することが判明した。

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及びグロー放電発光分析装置GD-Profilier2は平成22年度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) 野末章, 内村俊宏, 大久保忠恒: Zairyo-to-Kankyo, 41, 728-733 (1992) .
- 2) 深井有, 田中一英, 内田裕久: 水素と金属 ((株) 内田老鶴圃, 1998) .
- 3) 鈴木剛, 細江亮太, 藤田篤道, 土田豊: 熱処理, Vol.52, 269-275 (2012) .
- 4) 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 (2012) .
- 5) 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 (2013) .
- 6) 鈴木堅市: Zairyo-to-Kankyo, 42, 394-392 (1993) .
- 7) 田村英雄: 水素吸蔵合金-基礎から最先端技術まで-((株) エヌ・ティー・エス, 1998) .
- 8) 沼倉宏: 日本金属学会会報, 31 (6), p.525 (1992) .
- 9) Thaddeus B. Massalski : Binary alloy Phase diagrams CD-ROM (1993) .
- 10) 丸岡智樹, 門野純一郎, 菊内康正, 西内滋典: 京都市産業技術研究所研究報告, No.2, p.17 (2012) .