

金属中水素は、高強度鋼の遅れ破壊現象に代表されるように、材料の脆化(水素脆化)要因となることが知られている*1)。この際、水素挙動解析の重要な観点は、水素が室温においても金属結晶中の定位置に定まらず拡散移動し得るものと考えられている点にある*2)。こうした水素は「拡散性水素」といわれ、昇温分析法が分析手法として活用されている*1)*2)。

金属中の拡散性水素を議論する場合には、水素量とその拡散性(拡散係数・濃度分布の経時変化など)を合わせて考察することが望ましく、拡散係数評価法としては薄板材を利用した透過試験*3)が知られている。しかしながら、水素分析とは別の評価を実施する必要があり、試料準備あるいは評価機器などの制約から、拡散性の評価は省略される例も多い。また、拡散係数の文献値を活用し考察を進めるとしても、材料(実機材)の組成・金属組織・表面状態(酸化膜状態)などにより見かけの拡散係数は大きく異なってくるため、信頼性の低い議論となってしまう。

本稿では、水素の昇温分析と同時に見かけの水素拡散係数を解析する新しい方法を紹介します。水素分析と合わせ材料中水素の拡散性を評価することが可能であれば、分析試料(実機材)に応じた、水素量と拡散性の考察(たとえば、水素抜きベーキング条件の最適化など)が可能となり、拡散性水素分析の適用範囲拡大が期待できる。



技術本部
機械・プロセスソリューション事業部
プロセス技術室
いわた たかし
岩田 多加志

E-1 当社における拡散性水素分析方法

当社では、API-MS(Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer, 大気圧イオン化質量分析計)および一般的なガスクロマトグラフィーにて水素昇温分析を実施し、拡散性水素量定量を実施している。分析結果(水素放出スペクトル)から各種解析を実施する目的のためには、より高感度・短時間間隔にてサンプリング可能なAPI-MS法が適応している。同装置図を第1図に示す。

E-2 水素分析結果から得られる情報

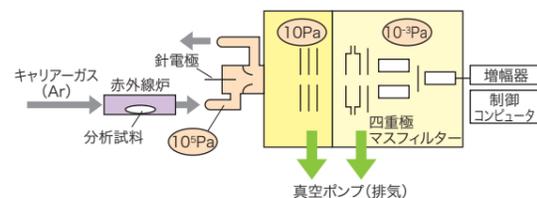
2.1 水素放出ピークの変遷

水素チャージ処理を実施した共析鋼の水素昇温分析結果を第2図に示す。分析温度変化に応じた複数の水素放出ピークが観察され、高温度放出する水素ほど、より母材に強固にトラップされている水素と考えられている。また、水素放出ピーク温度・形状が拡散律速にて定まると考えれば、各放出ピークは異なる拡散機構を有する水素として解析することができる。

この際、複数のピークを有する水素昇温分析結果を解析するためには事前の“ピークの変遷処理”および“真の水素放出曲線以外の影響を除去する処理”が必要となる場合がある。

ピークの変遷処理には、正規分布関数の利用が簡易である。

第1図 APIMS(大気圧イオン化質量分析計)の概要・外観写真

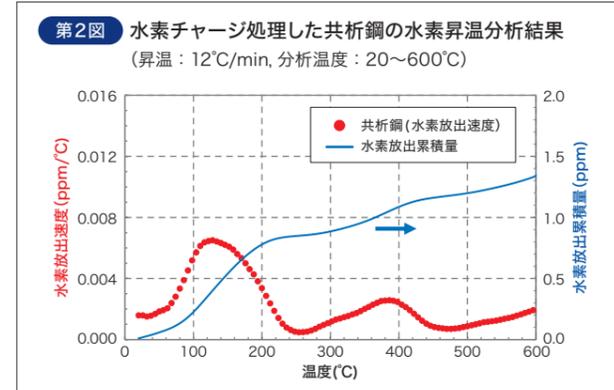


測定温度	RT~900°C
昇温速度	1.6~20°C/min
測定雰囲気	Ar 1atm(1000ml/min)
水素定量下限	10(体積)ppb/Ar
分析時間間隔	30s ごと
分析試料	1~3g 程度



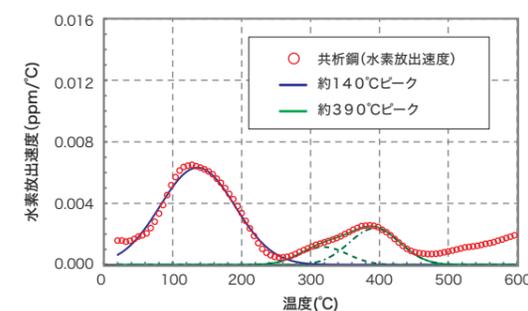
ただし、拡散律速で放出される水素放出ピークは正規分布を示さず、複数の分布関数にてフィッティングする必要がある、第2図の結果では見かけ上、約140°Cと390°Cの2種のピークが観察できるが、高温側ピークを分離するためには、二つの正規分布関数が必要であった。(第3図上図)

第2図の水素分析結果では、約500°C以上の温度域でも水素放出が認められる。同温度域では、水素放出以外にもCOガス(m/z[1]=28)が同期して放出されることより、材料中固溶水素による水素放出ではなく、表面脱炭反応等が関連した反応要因の発生水素と推定できる。こうした反応要因の発生水素は、拡散律速による水素放出ピークの解析を妨害する要因ではあるが、右記手段により真の水素放出曲線(固溶水素のみの結果)を推定することができる。第2図結果に対し、真の水素放出曲線を推定した例を第3図(下図)に示す。

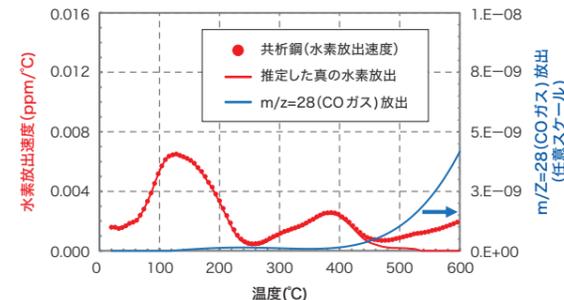


第3図 水素昇温分析結果の変遷処理例(水素チャージ後共析鋼)

■正規分布関数によるピーク分離



■高温域における真の水素放出曲線推定



[真の水素放出曲線の推定方法][2]

H(T) : 実測した水素放出データ

R(T) : 同期放出された(反応)副成分の放出データ

α : 副成分生成に対する、水素ガス発生比(未知数)[3]

A(T) : 材料中固溶水素起因による真の水素放出

$$A(T) = H(T) - \alpha \cdot R(T) \quad \dots \dots \dots (1)$$

A(T)とR(T)の相関係数をC(α)とし、 α 値を任意に変えC(α)が最小となる α 値を確定値として判断し真の水素放出曲線A(T)を(1)式から算出する。

[1] : 質量分析計内にてイオン化した分子の“質量/電荷”比。

[2] : 森田成昭(大阪電気通信大学工学部准教授)発案の解析手法。

[3] : 分析温度範囲内に同一反応が生じていると考えれば α 値は一定値となる。

2.2 見かけの拡散係数解析

電気めっき膜の水素昇温分析結果を例に見かけの拡散係数解析法を紹介する。

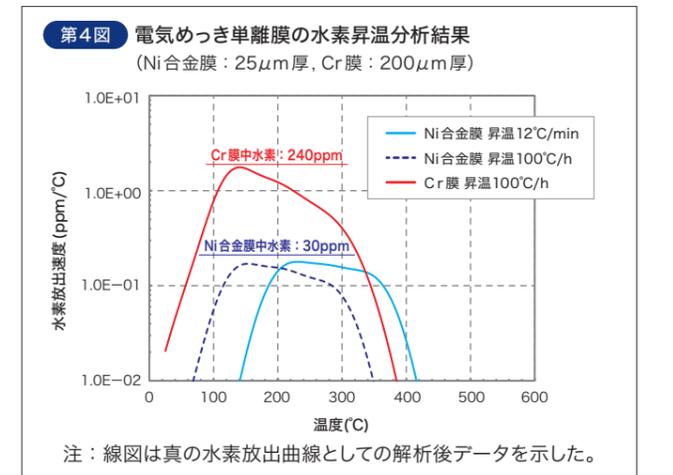
水溶液からの電気めっき処理では、目的とする金属イオン析出と同時に水素イオンが共析するため、膜厚方向の水素濃度分布はなく、ほぼ均等と考えることができる。

Ni合金膜およびCr膜中水素を昇温分析した結果例を第4図に示す。双方のめっきとも耐摩耗性あるいは耐食性改善を目的とした表面処理として多用される。

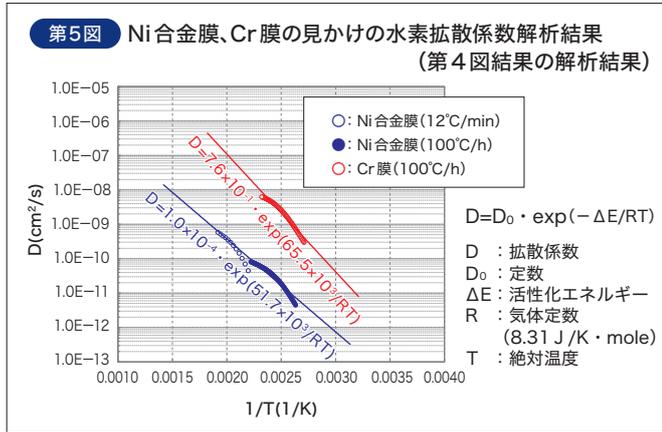
第4図の結果では、Ni合金膜およびCr膜の水素放出はいずれもブロードなピークを示した。めっき膜の結晶性は高くないと予想でき、材料中における水素の存在状態のばらつきにより放出ピークがブロード化したことが考えられる。

Ni合金は、Ni量が高いほど、水素脆化傾向が強いことが知られている*4)。また、Crめっきは、めっき膜中での残留水素量がめっき膜硬さなどの物性値と相関することが知られている*5)。したがって、両材質において材料中に残留する水素は実用性を左右する重要な因子であり、材料中における水素の拡散性を十分に把握することが望ましい。

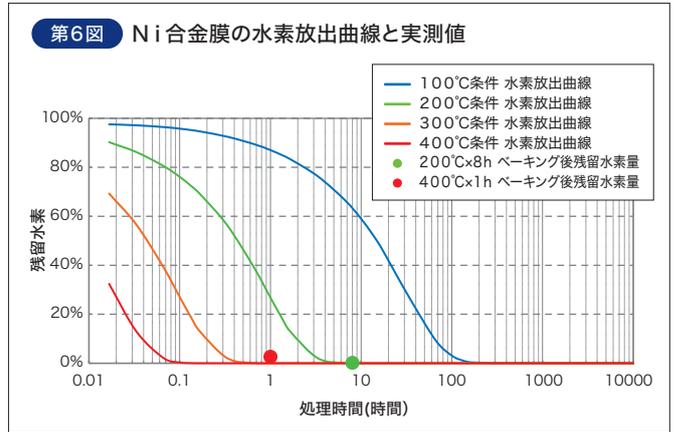
昇温分析結果からの見かけの水素拡散係数解析は次の手法にて実施することができる。



第5図 Ni合金膜、Cr膜の見かけの水素拡散係数解析結果 (第4図結果の解析結果)



第6図 Ni合金膜の水素放出曲線と実測値



[見かけの水素拡散係数の解析方法]*6)

「分析試料中の水素が平衡状態である」、「表面(原子状)吸着水素⇌水素ガスの反応は材料中の拡散と比較して十分速い」、「試料形状は無限平板、円柱もしくは球状のいずれかにて近似できる」との前提にて、昇温分析結果から見かけの拡散係数を解析することができる。平板を例として解析法を以下に示す。

無限平板を対象とした、水素の平衡吸収量(平衡度C)の拡散方程式解は次式となる。

$$C = 1 - 8 \sum_{h=0}^{\infty} \frac{\exp(-(2n+1)^2 \pi^2 \theta)}{(2n+1)^2 \pi^2}$$

$$[\theta = D_0 \int h(T) dt / l^2, D = D_0 \cdot h(T)] \dots \dots (2)$$

θ：無次元化時間，D：拡散係数，

h(t)：拡散係数の温度依存性，l：板厚，t：時間

(2)式を時間(θ, t)に対し微分し整理すると次式となる。

$$dC/d\theta = 8 \sum_{h=0}^{\infty} \exp(-(2n+1)^2 \pi^2 \theta) = (l^2/D) dC/dt \dots \dots (3)$$

したがって、昇温分析結果の全積分量をCとし[0~1]範囲にて規格化した放出速度(dC/dt)および累積放出量(C)を求めれば、(2)式と(3)式後半の関係から、各温度におけるdC/dθ値と板厚値をもちいて見かけの水素拡散係数Dの温度依存性を評価することができる。

(無限円柱および球体についても同様に解析ができる)

第4図に示した水素昇温分析結果からNi合金膜およびCr膜中の見かけの水素拡散係数を解析した結果を第5図に示す。

Ni合金膜については、異なる昇温速度での測定結果からの拡散係数解析結果を1本の指数回帰にてフィッティングでき水素放出が拡散律速過程である傍証と判断することができる[4]。

[4]：Ni合金膜の拡散係数実験式から求めた活性化エネルギーは第5図中記載のとおり、51.7kJ/molであった。NIMSデータベースなどの公開資料から読み取れる純Niの同数値は約40kJ/molであり約20%の差異がある。同一金属系であっても、合金化等による偏差は無視できないと考える。

E-3 見かけの拡散係数の妥当性検証

前項にて求めたNi合金膜を対象とし、拡散方程式解の計算により100~400°C域における水素放出曲線を作図した。また、200°C×8hおよび400°C×1hでの水素抜きベーキング処理を実施し、ベーキング後の水素分析結果を水素放出曲線と合わせプロットした結果を第6図に示す。

200°C条件および400°C条件のベーキング後残留水素量はいずれも水素放出曲線と合致し、金膜中の水素拡散挙動を十分反映した解析結果であったものと判断できる。

金属材料の水素脆化現象は、材料中を拡散移動し得る“拡散性水素”起因と考えられ、同水素量は昇温分析法にて定量することができる。

一方、実用材料中での拡散性水素は環境および利用条件に応じ局在化し脆化を生じるため、拡散性水素量のみで脆化現象を考察することは困難であり、各材料中での水素の拡散性(拡散する速さ、濃度分布変化)を十分に把握しておく必要がある。

本稿では、水素の昇温分析と合わせ見かけの水素拡散係数を評価する新規な解析方法を紹介した。同方法により、実機材に応じた水素抜きベーキング条件の最適化、材料中での拡散性水素濃度分布(時間変化)の推定、水素流速の推定などが可能となる。今後も適用拡大に努める。

参考文献 *1) 岩田多加志:こべるにくす, vol.12(2003), p.9
 *2) 高井健一:材料と環境, vol.60(2011), p.230
 *3) 吉沢四郎ら:防食技術, vol.24(1975), p.511など
 *4) 長谷川正義ら:鉄と鋼, vol.65(1979), p.1213
 *5) 例えば、日本硬質クロム工業会HP [http://www.ne.jp/asahi/hard/cr/g_seisitu.htm]
 *6) 神戸博太郎ら:熱分析(1975), p.108, 講談社サイエンティフィック