寄 書

金属材料の変形中に放出されるガスの検出装置*

菅野 幹宏** 岡田 浩† 伊藤 吾朗**

Equipment for Detection of Gasses Emitted from Metallic Materials during Deformation

Motohiro Kanno, Hiroshi Okada and Goroh Itoh

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo

Keywords: development of new equipment, tensile compression fatigue testing machine, ultra high vacuum chamber, quadrupole mass filter, gas evolution during deformation, detection of hydrogen, hydrogen embrittlement

各種の金属材料では古くから水素による脆化が問題になっており、鋼の遅れ破壊や Ti, Zr などでの水素化物形成による水素脆化は著名である⁽¹⁾。またアルミニウム合金でも応力腐食割れなどに関連して、水素による割れが問題視されるようになってきている⁽²⁾。また、最近では金属間化合物の環境脆化が重視されているが、この内水素が関係するものも多いとされている⁽³⁾。さらに、転位による水素の輸送や、水素による固溶軟化など変形に及ぼす水素の影響についても種々検討されてきている⁽⁴⁾。

これらでは多くの場合、電解水素チャージなどで水素量を増加させた試料とそうでない試料との変形・破壊挙動の比較によって水素の影響に関する論議がなされており、試料の作製段階から混入して試料に内在する水素による作用を直接示すのは困難であった。合金中の水素濃度が数 ppm と小さい場合であっても、水素が転位によって運ばれる現象が存在するとすれば、転位密度の高い領域では水素濃度もまた高くなると考えられる。そこでこのような拡散性の水素に注目し、変形・破断時に試験片から放出されるであろうガスの検出を可能とする装置の開発を行い、十分な成果を挙げたのでここに報告する。

標記の装置の模式図を Fig. 1 に示した。これを試作するには、①材料試験機、②超高真空の試料室、③真空排気装置、④質量分析計、などが構成要素として必要となるが、ここではその内、②と④について簡単に説明する。

超高真空試料室：試料室の残留ガスの量が多ければ、たとえ試料から微量の各種ガスが放出されても、その検出は困難と考えられる。それ故、試料室の真空度が高いほどガス検出に好ましいのは言うまでもない。しかしながら、予算との兼ね合いもあるので、当面ターボ分子ポンプ(島津 TMP550, 50直列配置)および非蒸発型ゲッターポンプ(日本真空 SORB-AC-50-D)によって 10^{-7} Pa を目標とし、段

Fig. 1 Schematic diagram of an ultra high vacuum testing machine equipped with a quadrupole mass filter.

階的に真空度の上昇を計ることにした。試料室の作製に当たっては、将来試験片の加熱・冷却も可能となるよう、試料室はかなり大きめ(約 50 l)にし、盲フランジやゲージ・ポートを取り付けた。また材料試験機(島津サーボバルサ)の稼働部と試料室はベローズで接続し、疲労試験にも十分耐え得るように設計した。

質量分析計：目的とする水素やその他ガスを分析の対象と考えているので、軽元素の領域で高感度の分析が可能となるように、日本真空 MSQ-400 の四重極質量分析計を採用した。その特性を例示すると、測定質量(M/e)は 1~400, 最小検知分圧が 5×10^{-12} Pa (N_2) であり、測定圧力範囲は 1.3×10^{-2} Pa 以下となっている。質量分析計によるガス分析では、 $M/e=1 \sim 50$ を繰り返し掃引する方法が

* 1992年4月日本金属学会春期大会において発表

** 東京大学工学部材料学科

† 東京大学大学院生

しばしば採られるが、分解能を高めるには掃引1回当たり数秒を要していた。これでは破断時のガス検出に適切でないで、当初は1種類のガスのみを測定することとした。その後日本真空のガス分析用のソフトを導入・改良し、10種類までのガスを、高速(10 ms/チャンネル)で検出できるようにした。

150°Cで1日間のベーキングの後の試料室の真空度は、 $\sim 10^{-7}$ Paとなったが、この時の残留ガスの種類とその量はFig. 2に示す通りである。このように残留ガスの大部分が水素ガスであることから、微量の水素ガスが試料から放出されても、これを検出できない恐れがある。そこで、まず水素の安定同位元素である重水素を用いての検討を行った。重水の蒸気をアルミニウム合金溶湯と反応させる方法[†]でAl-Mg合金中に重水素を導入し、丸棒試験片(平行部長10 mm, 直径10 mm)に加工して引張試験を行った。その結果、変形中に重水素(HD, D₂; D=²H)が微量放出され、さらに破断時により多量の重水素が放出されることが明らかになった⁽⁵⁾。この1チャンネルの分析後、10種類のガスの分析が可能となったので、引き続き、種々のガスが放出されるかどうかを検討した。

Fig. 3は市販の溶接構造用7005(Al-4.5 mass%Zn-1.5%Mg-0.3%Mn-0.07%Cr-0.15%Zr)アルミニウム合金を変形・破断した際の放出ガスの分析結果(平行部長10 mm, 直径8 mm, 初期歪み速度: $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)である。合金中の水素濃度は約3 mol ppmと僅かであるが、破断時にはかなり多量の水素が放出されることが分かる。このほか、試料からは、アルゴンやその他のガスなども検出されており、溶湯処理の際用いるガスが一部溶湯中に捕捉されていることを示している。いずれにしろ、材料中の極微

Fig. 2 Result of residual gas analysis in a vacuum of 2.0×10^{-7} Pa.

† アルミニウム合金中に含まれる水素は、溶解雰囲気中の水蒸気と溶湯とが反応して生じた原子状の水素に由来するとされている。

Fig. 3 Correlation between the load-displacement curve and gas evolution behavior of a 7005 aluminum alloy in a vacuum of 4.9×10^{-7} Pa.

量の水素が変形・破断の際に放出されること、そしてそれらが検出可能であることが明らかとなった。

本装置を用いることにより、金属材料の変形・破断と水素との関係を直接示すことが可能となった。現在まで、金属間化合物TiAlでも水素が最終破断時に放出されることなど、興味ある現象が見い出されている。放出されたガス量の定量化など難しい問題も残されているが、本装置を更に改良し、各種の金属材料における水素脆化の直接証拠の収集や、変形・破断に及ぼす水素の影響の解明に努力したいと考えている。また、上述のような重水素の使用により、問題とする水素がどの段階で材料中に侵入したのかも明らかにできる。さらに付言すれば、金属材料に限らずセラミックの環境脆化などの解明にも、本装置は応用可能であると考えられる。

本研究は、平成3年度文部省科学研究費補助金・試験研究に係るものである。しかしながら、大幅な予算削減にあったため、赤信号の下で本研究を開始することを余儀なくされた。それにもかかわらず、初期の目標を達成することができたのは、多方面から多大なる援助を頂くことができたためである。関係各位に深甚の謝意を表する次第である。

文 献

- (1) 例えば、松井秀樹：材料強度の原子論，日本金属学会，(1985)，239。
- (2) 大西忠一：軽金属，**39**(1989)，235。
- (3) Y. Liu, T. Takasugi, O. Izumi and T. Yamada: Acta Metall., **37**(1989)，507。
- (4) 南雲道彦：鉄と鋼，**66**(1980)，104。
- (5) 岡田 浩，菅野幹宏，伊藤吾朗：日本金属学会春期大会講演概要，(1992)，382。

(1992年9月2日受理)