

## 人工鉄/窒化物多層膜界面への水素と重水素のトラップ挙動の解析

Analysis of hydrogen and deuterium trapping site using artificially produced Fe/TiN multilayers

若林琢巳<sup>1)</sup>、笹川 薫<sup>1)</sup>、中山武典<sup>2)</sup>、武田全康<sup>3)</sup>、山崎 大<sup>3)</sup>、鈴木淳市<sup>4)</sup>

Takumi WAKABAYASHI, Kaoru SASAKAWA, Takenori NAKAYAMA,

Masayasu TAKEDA, Dai YAMAZAKI, Jun-ichi SUZUKI

<sup>1)</sup>(株)コベルコ科研、<sup>2)</sup>(株)神戸製鋼所、<sup>3)</sup>(独)日本原子力研究開発機構、<sup>4)</sup>(独)日本原子力研究開発機構(現在 CROSS)

## (概要)

鉄鋼材料における水素脆化の機構の解明を目的とし、実材料を模擬した試料 Fe/TiN 多層膜に対して、重水素(D)の陰極電解チャージを行い、Dが多層膜にトラップされることによる反射率スペクトルの変化を反射率計 SUIREN を用いて測定した。測定の結果、Dが多層膜にトラップされることでピークトップの上昇および  $Q \sim 0.04 \text{ \AA}^{-1}$  のピーク位置のシフトを観測した。しかし、Dのトラップ量依存性は確認できなかった。今回の測定結果は、試料にDがトラップされたことによる散乱長密度の変化と、格子歪みによる膜厚の増加が考えられる。しかし、Dのトラップ量依存性が見られず、ピーク位置の変化が1箇所で見られないため、今回の実験結果が、多層膜にDがトラップされたことによる変化であるかについては今後さらなる測定と検討が必要である。

**キーワード**：水素脆化、水素トラップ、中性子反射率、鉄鋼材料、析出物、多層膜

## 1. 目的

1200MPa 超級の高強度鋼では、水素脆化の防止が最重要課題の一つである。水素脆化は、腐食反応などにより発生・吸蔵された拡散性水素に起因すると考えられている。このため、水素脆化の防止策の一つとして、拡散性水素のトラップ作用を有する Ti や V などの炭窒化物の分散が試みられている<sup>1)</sup>。これらの炭窒化物による水素のトラップ挙動は、これまで昇温脱離分析法などによって調べられているが、トラップ水素を直接検出した例は少ない<sup>2)</sup>。これまで我々は、Fe/TiN 多層膜を人工合成して水素(H)および重水素(D)チャージを行い、API-MS と SIMS によりトラップ水素の存在位置(分布)の解析を行ってきた。その結果 Fe/TiN 多層膜中に吸蔵した H や D は Fe/TiN 界面近傍、特に D は TiN の基板側界面近傍に存在していることが示唆された<sup>3)</sup>。こうした Fe/TiN 多層膜界面にトラップされた水素の非破壊の解析方法の一つとして、軽元素に対して敏感な中性子を用いた反射率測定が有効であると考えられる。本研究では、Fe/TiN 多層膜に重水素がトラップされることで起こる多層膜の変化を観測するため、中性子反射率の測定を行った。

## 2. 方法

試料は Si 基板に下地として Fe200nm を成膜したのち、Fe および TiN をそれぞれ 10nm ずつ交互に 10 層、11 層成膜した Fe/TiN 多層膜の 3×4cm の小片を用いた(図1)。重水素のチャージは電流密度  $1 \text{ mA/cm}^2$  の陰極電解によって行い、電解液に 3 mass% NaCl + 0.01 mol/L KSCN の重水溶液を用いた。

実験にはガイドホール of ビームポート C2-2 に設置された反射率計 (SUIREN) を使用し、測定条件は常温常圧下、中性子は波長  $3.93 \text{ \AA}$  の単色中性子、測定範囲は  $0.008 < Q < 0.20 \text{ \AA}^{-1}$  とした。

測定は D チャージなしと D チャージ 1 回目、2 回目の計 3 回を行った。

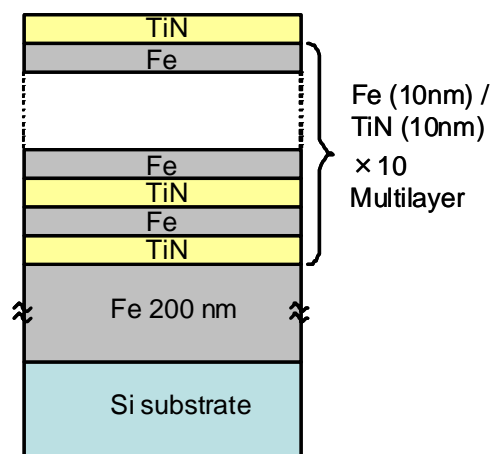


図1：測定試料の構造

### 3. 研究成果

中性子反射率の3回の測定結果を図2に示す。いずれにおいても多層膜構造を反映したピークが  $Q \sim 0.04, 0.07, 0.10, 0.13, 0.17 \text{ \AA}^{-1}$  に観測された。

Dチャージ1回目(②)の結果、Dチャージなし(①)に比べて  $Q \sim 0.04 \text{ \AA}^{-1}$  の反射率ピークの立上りが低角へシフトした。しかし、他のピークの位置に変化はほとんど見られなかった。また、観測されたすべてのピークでピーク強度の増大が見られた。

Dチャージ2回目(③)の結果を見ると、Dチャージ1回目(①)の結果と同様に  $Q \sim 0.04 \text{ \AA}^{-1}$  のピークの立上りがDチャージなしに比べて低角へシフトしたが、他のピーク位置の変化はほとんど見られなかった。ピーク強度は  $Q \sim 0.04, 0.07, 0.14 \text{ \AA}^{-1}$  でDチャージ1回目とほぼ同じであったが、 $Q \sim 0.10, 0.16 \text{ \AA}^{-1}$  ではDチャージ1回目よりも強度が低下していることが分かった。

### 4. 結論・考察

今回の実験から、Fe/TiN多層膜にDがトラップされることで、ピーク強度の増大および  $Q \sim 0.04$  の反射率ピークの立上がり位置の低角へのシフトが観測された。

Dのトラップによるピーク強度の増大は、試料内にトラップされたDによって散乱長密度が変化したことによると考えられる。また、ピークの立上がり位置の低角へのシフトは、多層膜の平均厚さの上昇に対応すると考えられる。しかし、試料の平均膜厚が変化した場合はすべての反射率ピークに位置のシフトが発生し、高Qほどピーク位置のシフト量は大きくなるため、 $Q \sim 0.04 \text{ \AA}^{-1}$  のピークのみが低角へシフトすることは難しいと思われる。また、多層膜にトラップされたDの量が多いほど強度変化は増大すると思われるが、今回の測定結果ではピーク強度のDのトラップ量依存性は明確には認められなかった。

以上のことから、今回の実験で得られた変化が、多層膜にDがトラップされたことによる効果であるかどうかについて今後更に検討が必要である。

今回のSUIRENにおける中性子反射率測定で得られた結果をより深めるため、2010年度に再度SUIRENでの中性子反射率測定を行う予定である。

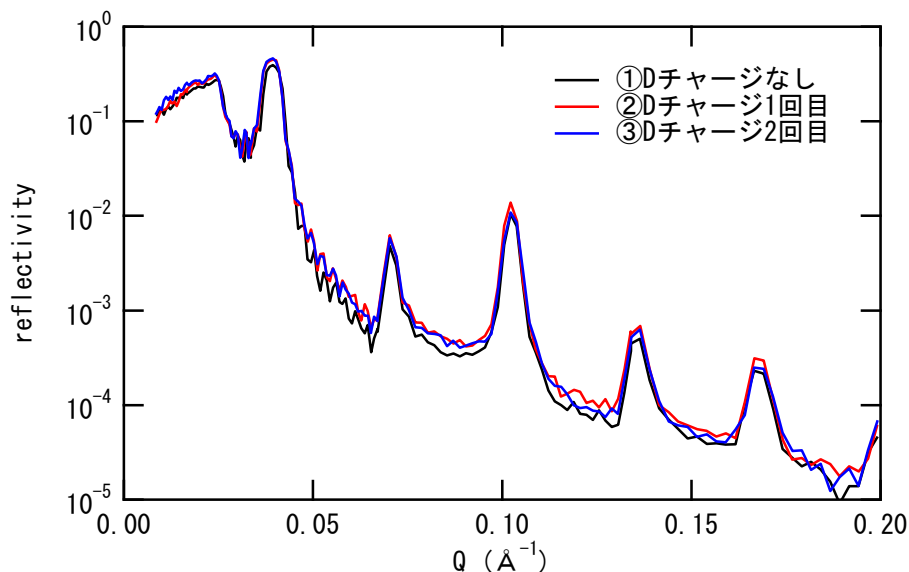


図2：チャージ前後の中性子反射率の測定結果。

### 5. 引用(参照)文献等

- 1) 中山ら：まてりあ、41 (2002), 230.
- 2) M. Ohnuma, et al.: Scripta. mater. 58 (2008), 142.
- 3) 笹川、若林、中山：材料とプロセス、23 (2010), 1213.
- 4) 若林、笹川、中山：材料とプロセス、23 (2010), 1214.