

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¹⁾、笹川 薫¹⁾、中山武典²⁾、武田全康³⁾、山崎 大³⁾、鈴木淳市⁴⁾

Takumi WAKABAYASHI, Kaoru SASAKAWA, Takenori NAKAYAMA,

Masayasu TAKEDA, Dai YAMAZAKI, Jun-ichi SUZUKI

¹⁾(株)コベルコ科研、²⁾(株)神戸製鋼所、³⁾(独)日本原子力研究開発機構、⁴⁾(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反射率の各ピーク幅が狭くなること、ピークトップが上昇することを観測した。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、多層膜の膜厚のばらつきが減少することに対応していると考えられる。しかし、膜厚のばらつきが減少したことが多層膜に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詳細な検討が必要である。

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¹⁾。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²⁾。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³⁾。また、我々はシミュレーションにより、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中性子を用いた反射率測定が有効であり、H に比べて D を吸蔵させた場合のほうが反射率の変化が大きくなることを報告した⁴⁾。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 1mA/cm² 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。D チャージの状況は反射率測定後に SIMS 測定を行い、チャージした D が TiN の基板側界面近傍にトラップされていることを確認した(図 2)。

実験にはガイドホール内のビームポート 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、使用中中性子は外部磁場によって偏極された波長 3.93 Å の単色中性子、測定範囲は 0.008 < Q < 0.20 Å⁻¹、印加磁場は 1 T とした。

測定は①：D チャージなし、②：①に対して D チャ

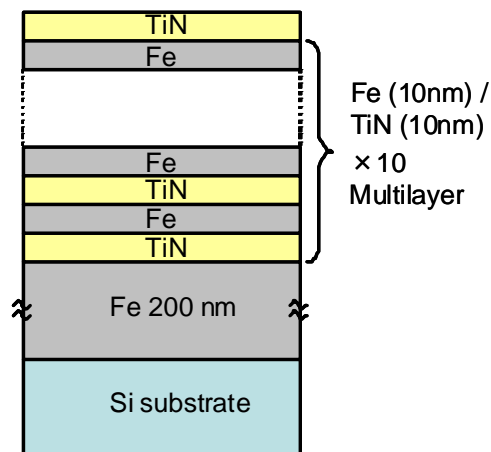


図 1：測定試料の構造

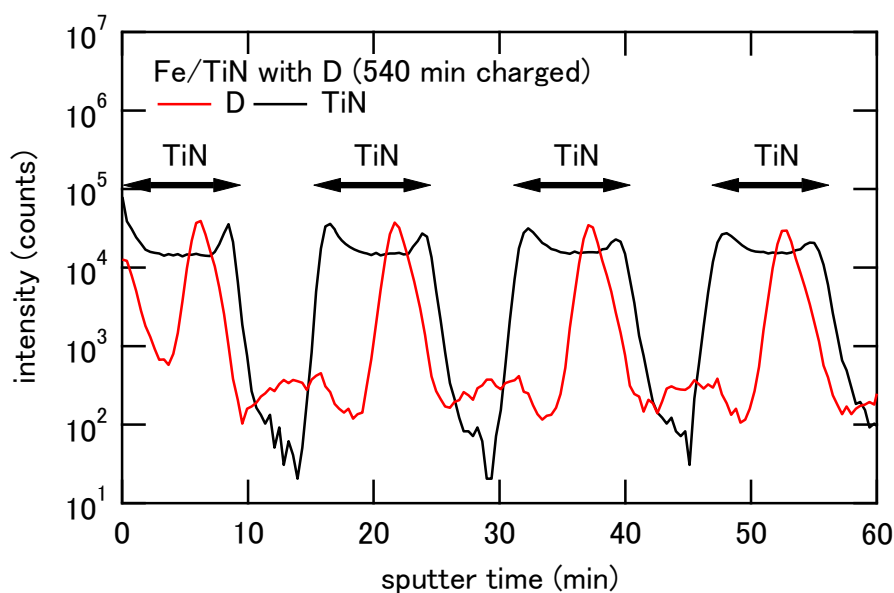


図 2 : SIMS 測定の結果

ージ 60 分を行ったもの、③ : ②に対して D チャージ 480 分を行ったもの計 3 回行った。

3. 研究成果

測定には偏極中性子を用いたが、解析では S/N を稼ぐために両者を足し合わせたものを用いた。中性子反射率の①、②、③の 3 回の測定結果を図 3 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 $Q \sim 0.04, 0.07, 0.10, 0.13, 0.17$ に観測された。

D チャージ 60 分(②)と D チャージなし(①)のスペクトルを比べると、各反射率ピークは、D チャージを行うことによって、位置はほとんど変化しない、ピーク幅は狭くなる、ピーク強度は増大する、という変化が見られた。480 分の追加 D チャージを行った場合の結果(③)は D チャージ 60 分の測定結果とほぼ同じ結果となった。図 3 内に $Q \sim 0.10$ の拡大図を示す。この図から D チャージによるピーク幅の減少、強度の増大が分かる。

各ピークを詳細に解析するため、D チャージ前後の $Q \sim 0.07, 0.10, 0.13, 0.16$ の各反射率ピークについてガウス関数によるフィットを行った。D チャージ前後についてピーク的位置および強度を比較した結果を表 1 に示す。D チャージ後の各ピーク位置の変化は 1 %未満であり、膜厚に有意な変化は認められなかった。ピーク幅は $Q \sim 0.07$ から 0.16 のピークにおいていずれも 18% ~ 39% 狭くなっており、低角ほど狭くなっている。ピーク高さはいずれも 22% ~ 53% 増大していたが、増大の値はピーク毎にばらついており、 Q 依存性や D のトラップ量依存性は見られなかった。積分強度の変化についても同様に D チャージなしに比べ、-16 ~ +6% とピーク毎に異なり、 Q 依存性、D のトラップ量依存性はみられなかった。

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、中性子反射率のピーク幅が狭くなり、ピーク強度が増大する変化が観測された。これらの結果は Fe、TiN 各層の膜厚のばらつきが減った場合に対応すると考えられる。しかし、これらの変化が多層膜に D がトラップされたことによる効果とは考えづらいため、今後更に検討が必要である。

SIMS 測定結果に基づいた D が Fe/TiN 界面近傍に D がトラップされるモデルを用いて、D がトラップされることによる Fe/TiN 多層膜の反射率スペクトルの変化を計算すると、各反射率ピークの積分強度は、D が多層膜にトラップされることで、 $Q \sim 0.07, 0.13$ の強度は増大し、 $Q \sim 0.10$ と 0.16 の強度は減少することが予想される。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積分強度変化の Q 依存性、D のトラップ量依存性は明確には認められなかった。

今回の SUIREN における実験で得られた結果をより深めるため、今後、高強度のパルス中性子

を用いた反射率測定から詳細なデータを得ることを考えている。2011 年度には J-PARC の ARISA-II (現 SOFIA) における実験が採択されており、より高角までの測定と細かい Q ステップでの測定を行う予定である。

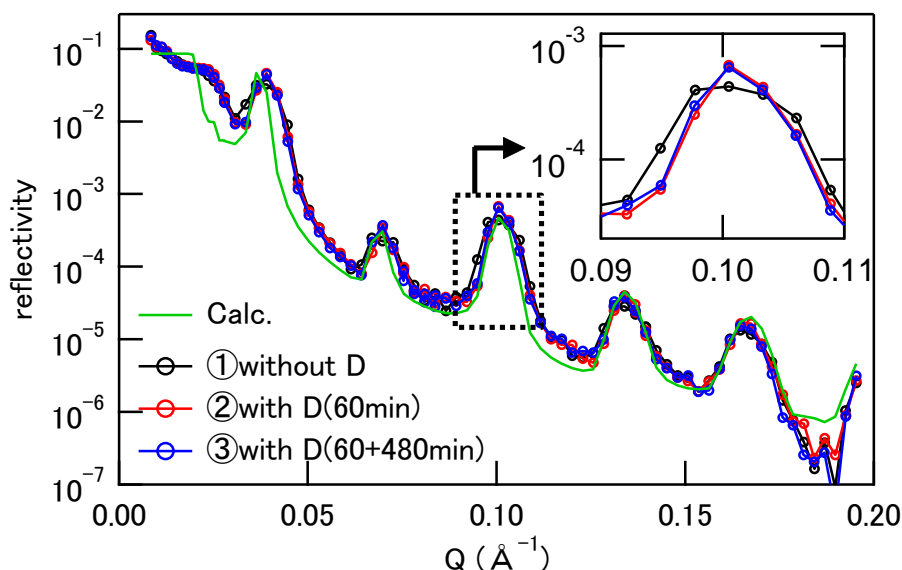


図 3 : チャージ前後の中性子反射率の測定結果。緑実線は Fe、TiN を式どおりの密度として散乱長密度を求め、Fe 層 10.4nm、TiN 層 8.4nm として計算を行った結果を表す。

表 1 : チャージ前後の各反射率ピークのフィッティングパラメータの比較。チャージなしの結果に対しての変化を調べた。①は D チャージなし、②は D チャージ 60 分、③は②にさらに D チャージ 480 分を行った測定結果に対応する。

position		②/①	③/①	position		②/①	③/①
Q~0.07	pos.	100%	100%	Q~0.13	pos.	100%	100%
	width	61%	63%		width	71%	77%
	hight	136%	153%		hight	138%	135%
	int.	84%	97%		int.	98%	104%
Q~0.1	pos.	100%	100%	Q~0.16	pos.	100%	100%
	width	64%	68%		width	77%	82%
	hight	144%	136%		hight	138%	122%
	int.	92%	93%		int.	106%	100%

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.