

# 人工鉄/窒化物多層膜界面の水素と重水素の トラップ挙動の解析

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

利用者 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>3)</sup>

Takumi WAKABAYASHI, Kaoru SASAKAWA, Takenori NAKAYAMA, Masayasu TAKEDA, Dai YAMAZAKI, Junishi SUZUKI

所属 1) (株)コベルコ科研、 2) (株)神戸製鋼所、 3) 日本原子力研究開発機構

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. 背景と目的

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>。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ることを報告した<sup>4)</sup>。本研究では、Fe/TiN多層膜に対して重水素トラップ前後におけ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. 実験方法

図1に示す構造のFe/TiN多層膜をスパッタ法により人工合成し、実験に用いた。以下に重水素チャージ条件、測定方法について記す。また、Dチャージの状況は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)。

### ・重水素チャージ条件

溶液：3 mass% NaCl + 0.01 mol/L KSCN + D<sub>2</sub>O  
電流密度：1 mA/cm<sup>2</sup> 陰極電解チャージ

### ・測定

試料サイズ：3 cm × 4 cm

使用装置：JRR-3 C2-2 SUIREN (中性子反射率計)

測定範囲：0.008 < Q < 0.20 Å<sup>-1</sup>

波長λ：3.93 Å (偏極あり)

印加磁場：1 T

測定試料 (各測定においてスピンプリッパーON/OFFについて測定)

①：チャージなし

②：①に対してDチャージ60分

③：②に対してDチャージ480分追加

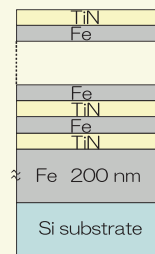


図1：測定試料の構造

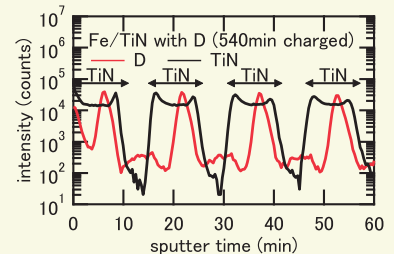


図2：SIMS測定の結果

## 3. 実験結果および考察

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~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~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~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~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依存性やチャージ時間依存性は見られなかった。面積強度の変化はチャージなしに比べ、-16~+6%とピーク毎に異なり、Q依存性、チャージ時間依存性はみられなかった。

Fe/TiN多層膜に対してDチャージを行うことで中性子反射率のピーク幅が狭くなり、強度が増大する変化は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が、Dチャージによる変化かどうかについては更に検討が必要である。

SIMS測定結果に基づきDがTiNの基板側界面近傍にトラップされるモデルのシミュレーションでは、反射率ピーク的面積強度は、Dトラップなしに比べ、反射率ピークQ~0.07、0.13の強度は増大し、Q~0.10と0.16の強度は減少する。チャージ時間が長いほどDの量は増加し強度変化は増大すると思われる。しかし今回の測定結果では面積強度変化のQ依存性、チャージ時間依存性は明確には認められなかった。今後更なる検証を行っていく予定である。

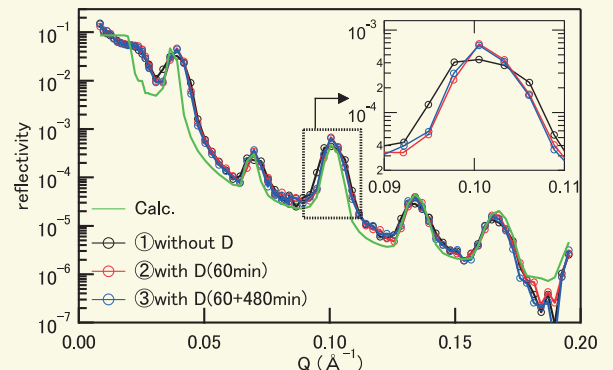


図3：チャージ前後の中性子反射率の測定結果。緑実線はFe層10.4nm、TiN層8.4nmとして計算を行った結果を表す。

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。

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%
	height	136%	153%		height	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%
	height	144%	136%		height	138%	122%
	int.	92%	93%		int.	106%	100%

## 4. 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.