

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

利用者 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³⁾

Takumi WAKABAYASHI, Kaoru SASAKAWA, Takenori NAKAYAMA, Masayasu TAKEDA, Dai YAMAZAKI, Jun-ichi SUZUKI

所属 1) (株)コベルコ科研、2) (株)神戸製鋼所、3) 原子力機構

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⁾。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 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、中性子は波長 3.93 \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。

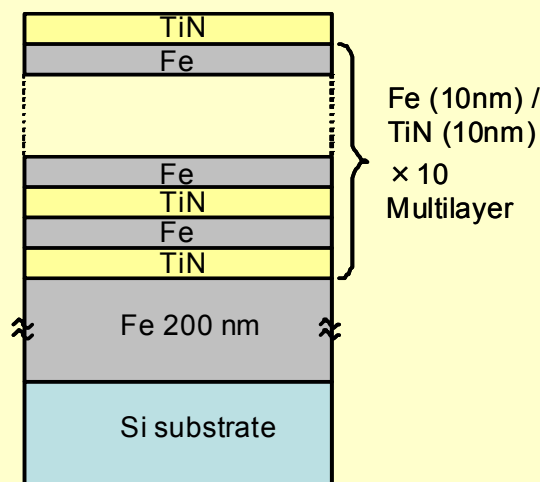


図1：測定試料の構造

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がり角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 $Q \sim 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ のピークの立上がり角が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。

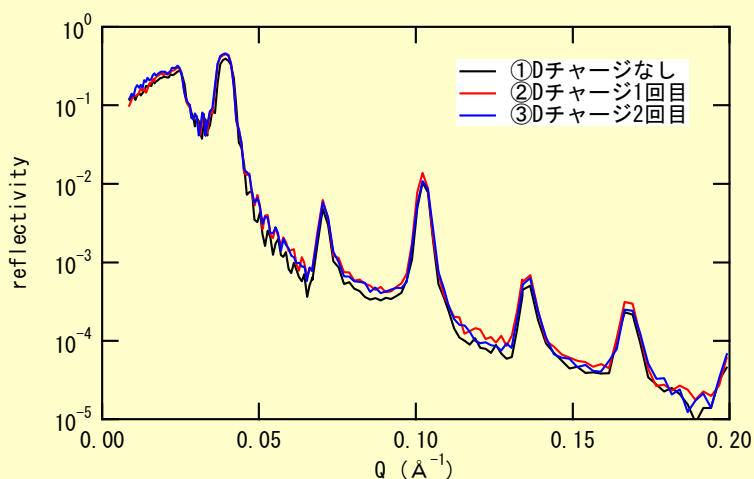


図2：チャージ前後の中性子反射率の測定結果。

5. 引用(参照)文献等

- 1)中山ら: までりあ, 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.