

令和 3 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101  
研究種目：基盤研究(C) (一般)  
研究期間：2018～2020  
課題番号：18K04718  
研究課題名(和文)ヘリウム照射により形成される照射欠陥層を利用した水素ガスバリア機能強化法の開発

研究課題名(英文)Reduction of hydrogen permeation using irradiation defects produced by helium ion irradiation

研究代表者  
信太 祐二(Nobuta, Yuji)  
北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：80446450  
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：水素は金属を透過しやすいため、金属製の水素容器からの水素漏洩を抑制する機能、いわゆる水素ガスバリア機能の需要が高まっている。本研究では、ヘリウムイオン照射によりステンレス鋼の表面直下に形成される照射欠陥層を利用した水素ガスバリア機能の開発を目的とした。その結果、ヘリウムイオン照射温度が高いほど水素透過が抑制されること、照射温度が高いほどより大きなヘリウム気泡が形成され残留するヘリウムがより強く捕捉されること、などが明らかになった。これらから、高圧のヘリウム気泡がその周囲に作る圧縮場が水素の移動を妨げている可能性が示唆された。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

水素利用が広まる中で水素の漏洩を抑制する技術の需要が増している。このような技術として、水素が透過しづらい材料を薄膜として水素容器表面にコーティングする手法が主流となっている。いっぽう、コーティング膜は剥離やクラックなどの潜在的な弱点を有する。本研究は、ヘリウムイオン照射により形成される照射欠陥層を利用し、材料表面そのものを水素が侵入しづらい性質に変えることができる技術である。そのため、コーティング法と組み合わせることでコーティング法の弱点を補完し、水素の漏洩をさらに抑制する技術として期待できる。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen isotopes can easily penetrate metal, which leads to leakage of hydrogen from hydrogen container. Therefore, it is important to develop a method to prevent hydrogen permeation. In the present study, the effects of irradiation defects created by helium ion irradiation on suppression of hydrogen permeation in stainless steel were investigated. As the temperature of stainless steel during helium ion irradiation increased, larger helium bubbles were observed just beneath the surface and hydrogen permeation was reduced. These results suggest that hydrogen permeation was suppressed due to the compression field created by high-pressure helium bubbles.

研究分野：核融合炉工学

キーワード：水素ガスバリア ステンレス鋼 水素透過 ヘリウムイオン照射 照射欠陥 ヘリウム気泡

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在、クリーンエネルギーとして水素が広く利用されており、水素ステーションや燃料自動車、水素貯蔵設備などで金属水素容器が普及している。水素は原子サイズが小さいため金属中の格子間を通り抜けて容器の外に漏れやすいという性質がある。省エネやエコの観点から、このような漏れ（透過）を抑制する技術が重要である。このような透過を防ぐための材料、あるいは透過の抑制機能を強化した材料は水素ガスバリア材と呼ばれている。既存技術として、水素が透過しづらい材料を薄膜として水素容器にコーティングする手法が広く使われている。例えば、ダイヤモンドライクカーボン膜や $\text{SiO}_2$ 膜、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜などである。いっぽう、薄膜は潜在的にクラックや剥離が生じる可能性があり、これによりガスバリア機能が低下してしまうという弱点がある。また、金属の用途によってはコーティングができない場合もある。したがって、金属そのもののガスバリア機能を強化する手法があれば、コーティングに代わる技術として、あるいは、コーティングの弱点を補完できる技術として期待できる。

申請者はこれまで、核融合プラズマを囲む金属材料中の水素同位体のふるまいを調べてきた。核融合炉では放射性物質である三重水素が燃料として使用されるが、三重水素の外部への漏れが懸念されている。したがって、核融合環境下における水素同位体の拡散・透過・蓄積の解明が重要課題のひとつになっている。核融合炉での特徴は、重水素と三重水素の核融合反応により生じたヘリウムがプラズマを囲む金属材料に入射することである。これにより、金属中の格子原子がはじき出され、ミクロな照射欠陥が形成される。これまでの研究から、ヘリウム照射した金属は水素同位体の拡散・透過が抑制されることがわかってきた。このような現象は金属そのもののガスバリア機能を強化する手法として利用できる可能性がある。いっぽう、どのような照射条件でガスバリア機能が向上するのか、そのメカニズムは何なのかなど、不明な点が多い。これらを明らかにすることで、新しいガスバリア機能の実現につながる可能性がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、ヘリウムイオン照射により形成される照射欠陥を利用し、材料表面そのものを水素が侵入しづらい性質に変える新しいガスバリア機能強化法の実現を目指す。対象とする材料として、水素容器材として広く使われているステンレス鋼を用いる。具体的には以下の解明を目的とする。

(1) ヘリウムイオン照射条件（ヘリウムイオン照射中の材料温度、ヘリウムイオン照射量）の違いが水素透過におよぼす影響。

(2) ヘリウムイオン照射により形成される照射欠陥（おもにヘリウム気泡）がガスバリア機能を向上させるメカニズム。

### 3. 研究の方法

試料として、ステンレス鋼 SUS316L (11.5mm, 0.25mm) を使用した。実験で使用する前に、エタノール中で30分の超音波洗浄を施した。ヘリウムイオン照射は電子サイクロトロン共鳴イオン源を用いて行った。ヘリウムイオンの入射エネルギーを5keVとした。このエネルギーはステンレス鋼の格子原子をはじき出すことができるエネルギーであり、照射欠陥を形成することができる。照射時の試料温度を室温(298K)~773K、照射量を $2 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{18}$  He/cm<sup>2</sup>と変化させた。ヘリウムイオン照射後、試料の重水素(D)透過測定を行った。試料をVCR継手(グランド)で挟み、ヘリウムイオン照射した面(上流側)に673Kで重水素ガスに曝露した。重水素ガスの圧力を5000Paとした。尚、上流側から反対側に重水素ガスの漏れがないことを毎回確認した。ヘリウムイオン照射していない裏面側(下流側)は真空排気し、 $10^{-6}$ Paのオーダーを維持した。 $10^{-6}$ Paオーダーの高真空下においても、真空中では軽水素(H)分子がバックグラウンドとして常にチャンバ内に存在するため、軽水素ガスを用いた透過測定では透過測定精度が悪くなる。このことが、本実験で重水素ガスを使用した理由である。重水素ガス曝露中、表面に吸着した重水素ガス分子の一部は解離して原子になり、材料中への侵入、材料内での拡散、反対側表面での再結合を経て、下

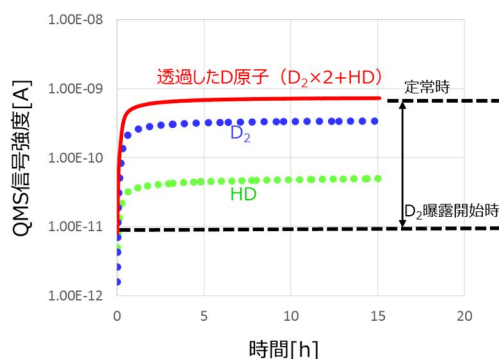


図1 重水素ガス曝露時(重水素透過測定時)における $\text{D}_2$ 分子( $m/e=4$ )と $\text{HD}$ 分子( $m/e=3$ )のQMS信号強度の一例。信号強度がほぼ一定になるまで測定した。 $\text{D}_2$ 信号強度の2倍と $\text{HD}$ の信号強度の和を透過したD原子の信号強度とした。

流側に透過する．このようにして下流側に透過した重水素ガス分子を四重極質量分析計（QMS）で検出した．

重水素透過測定中の信号強度の一例を図1に示す．重水素はHD分子またはD<sub>2</sub>分子として脱離するため、質量電荷比(m/e)が3と4の信号を測定した．重水素ガス曝露を開始すると、それぞれのガスの信号強度が徐々に増加し、しばらく時間が経過すると信号強度がほぼ一定の値になる．これは、重水素の透過が一定になったためであり、このときの信号強度をその試料の透過速度と評価した．重水素ガスの標準リークを使ってQMSのキャリブレーションを行うことで、得られた信号強度から透過フラックスを求めた．

ヘリウムイオン照射により重水素透過挙動が変化するメカニズムを理解するためには、ヘリウムイオン照射後の欠陥構造との関連を調べる必要がある．欠陥構造の形成を調べるため、ヘリウム照射した試料に対し、集束イオンビーム（FIB）加工により照射表面の薄片を作り、透過型電子顕微鏡（TEM）により断面観察を行った．

また、ヘリウムイオン照射により試料中に保持されたヘリウムの熱脱離挙動を昇温脱離分析（TDS）により調べた．この分析では、一定の昇温速度（0.5K/s）で試料を加熱し、熱脱離したヘリウムを四重極質量分析計で検出した．これにより、材料中でヘリウムがどれだけ強く捕捉されているか（安定に存在しているか）を調べることができる．この分析では、室温から1273Kまで加熱し、脱離したヘリウムをQMSで検出した．

#### 4. 研究成果

##### (1) 実験結果

室温（293K）と773Kでヘリウムイオン照射したステンレス鋼試料の重水素透過速度を図2に示す．室温で照射した場合、ヘリウムイオン照射量  $5 \times 10^{17} \text{He/cm}^2$  で透過速度が20%程度減少したが、それ以上照射量を増やしても透過速度はほとんど変わらなかった．773Kでヘリウムイオン照射した場合、照射量の増加とともに透過速度が減少し、 $2 \times 10^{18} \text{He/cm}^2$  では4分の1程度に減少した．

重水素透過速度のヘリウムイオン照射温度依存性を図3に示す（照射量はすべて  $5 \times 10^{17} \text{He/cm}^2$ ）．照射温度が透過測定温度より低い場合（室温および573K）透過速度は15%程度減少した．一方、773Kでは約60%減少した．

ヘリウムイオン照射後のヘリウムの昇温脱離スペクトルを図4に示す．室温照射の場合、350K付近から脱離が始まり、透過測定温度である673K付近で4割程度が脱離した．一方、773Kで照射した場合、透過測定温度までは脱離せず、800K付近から脱離した．照射温度が室温の場合、弱く捕捉されたヘリウムの割合が多いため比較的低温で多く脱離する．一方、773Kでの照射では、強く捕捉されたヘリウムのみが残留するため低温では脱離しなかったものと考えられる．

TEM観察によるヘリウム照射表面直下の

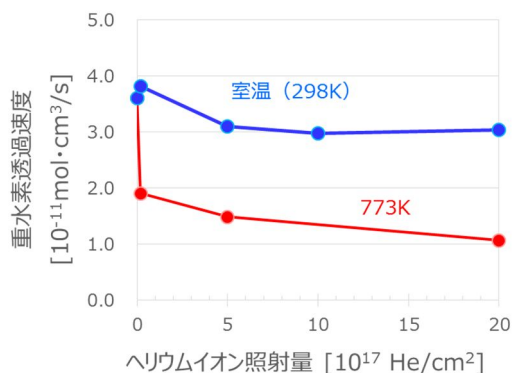


図2 重水素透過速度のヘリウムイオン照射量依存性．青線はヘリウムイオン照射時の試料温度が室温、赤線は773K．どの照射量においても、室温より773Kの方が、重水素透過速度が小さくなった．

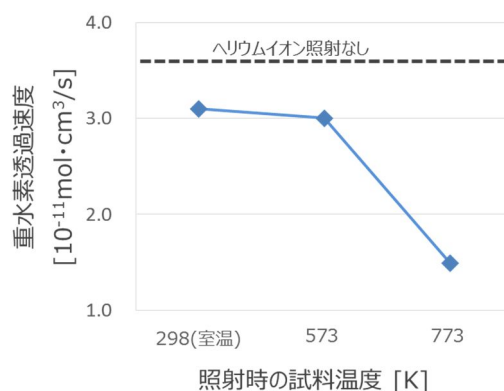


図3 重水素透過速度のヘリウムイオン照射温度依存性．破線はヘリウムイオン照射なしの場合．ヘリウムイオン照射量はすべて  $5 \times 10^{17} \text{He/cm}^2$ ．773Kで照射したときに重水素透過速度がもっとも減少した．

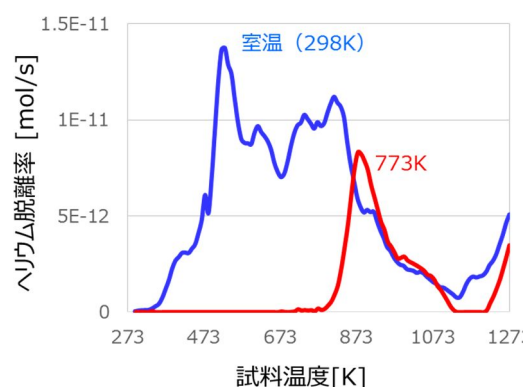


図4 照射温度が室温（298K）および773Kでヘリウムイオン照射した後のヘリウムの昇温脱離スペクトル．横軸は昇温脱離分析中の試料温度．この分析では昇温速度0.5K/sで1273Kまで昇温した．照射温度の違いによりヘリウムの脱離温度領域に大きな違いがみられた．

断面写真を図5に示す。照射後の試料表面には白い斑点がみられるが、これらは主にヘリウム照射により形成されたヘリウム気泡と考えられる[1]。ヘリウム照射時に金属原子が格子位置からはじき出され、これにより点欠陥あるいは点欠陥の集合体が形成される。このような空隙にヘリウムが入り込み捕捉されることでヘリウム気泡が形成される。ヘリウムは希ガスであり結合性を有しないので、このような空隙内でガスとして存在する。また、水素同位体に比べてより強く捕捉されることが知られている[2]。ヘリウム気泡内では、通常、ヘリウムは非常に高压で存在している[3]。照射温度が高くなるにつれてこのようなヘリウム気泡が大きくなっていることがわかる。これは、高温では、照射によって形成された点欠陥や点欠陥集合体の移動しやすくなるため、互いに合体することで成長したためと考えられる[1]。

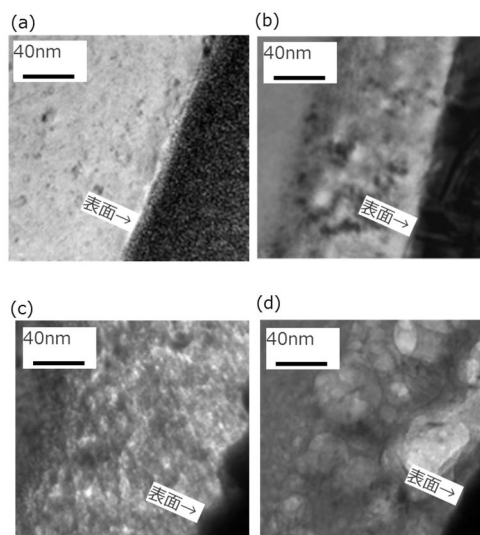


図5 TEMにより観察したヘリウムイオン照射表面の断面写真。(a)はヘリウムイオン照射なしの結果。(b)は室温(298K)、(c)573K、(d)773Kでのヘリウムイオン照射後の結果。ヘリウムイオン照射量はすべて $2 \times 10^{18}$  He/cm<sup>2</sup>。照射温度が高くなるにつれてより大きなヘリウム気泡が形成されていることがわかる。

## (2) 考察

本実験では、ヘリウムイオン照射による重水素透過速度の減少が観察された。この理由のひとつとして、ヘリウムイオン照射で形成された照射欠陥に重水素が捕捉されることにより重水素の移動が妨げられ、これにより重水素透過速度が下がったという可能性があげられる。このメカニズムが主たる理由であるならば、すべての捕捉場が重水素で満たされると透過抑制効果が消失してしまうことになるが、本実験ではそのような結果とはなっていない。したがって、このような重水素捕捉による透過抑制効果は主たる理由ではないと考えられる。

本実験では、ヘリウム照射時の試料温度が高いほど透過速度が大きく減少した(図3)。また、照射温度が高くなるほど表面下にはより大きなヘリウム気泡が形成され(図5)、捕捉されたヘリウムはより高温で脱離した(図4)。これらのことから、ヘリウム気泡の形成が重水素透過の抑制に影響した可能性が高いと考えられる。ヘリウム気泡は非常に高压であるため、気泡の周囲には歪み場(圧縮場)が形成される[4]。そのような場の中では、重水素原子が格子間を移動しづらくなるだろう。このことが重水素透過抑制の主たる原因と考えられる。高温でヘリウム照射した方がよりヘリウム気泡が発達するため(図5)、重水素の透過抑制効果がより強く働くと考えられる。また、高温でヘリウムイオン照射した場合、ヘリウムは強く捕捉されるため高温まで脱離しない(図4)。そのため、ヘリウム気泡は本実験での透過測定温度でもそのまま維持される。一方、低温で照射した場合、ヘリウムは透過測定温度よりも低い温度でかなり脱離し(図4)、またヘリウム気泡も十分発達していないため(図5)、ヘリウムイオン照射の効果は小さいと考えられる。このことは、ヘリウムイオン照射による水素ガスバリア機能を維持するためには、材料の使用温度よりも高い温度でヘリウムイオン照射する必要があることを示している。

## (3) まとめ

水素容器として広く使用されているステンレス鋼に対し様々な条件でヘリウムイオン照射を行い、水素(重水素)透過の抑制効果と微細構造との関連を調べた。その結果、ヘリウムイオン照射温度が高いほど水素透過が抑制されること、照射温度が高いほどより大きなヘリウム気泡が形成され、残留するヘリウムがより強く(安定に)捕捉されること、等が明らかになった。これらの結果から、高压のヘリウム気泡がその周囲に作る圧縮場が水素の移動を妨げている可能性が示唆された。

## <参考文献>

- [1] Peixuan Wang et al., Journal of Nuclear Materials, 169 (1989) 167-176.
- [2] T. Ishizaki et al., Journal of Nuclear Materials, 307-311 (2002) 961-965.
- [3] C.H. Zhang et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 169 (2000) 64-71.
- [4] M. Tokitani et al., Journal of Nuclear Materials, 329-333 (2004) 761-765.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 貝沼拓哉, 信太祐二, 山内有二, 越崎直人
2. 発表標題 ヘリウム照射によるステンレス鋼の水素透過の制御
3. 学会等名 プラズマ・核融合学会 第36回年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------