

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02148

研究課題名(和文) スレンレス清浄配管評価のためのボールSAW微量水分インバースガスクロマトグラフィ

研究課題名(英文) Ball SAW trace moisture inverse gas chromatography for evaluation of highly pure stainless steel tubes

研究代表者

辻 俊宏 (Tsuji, Toshihiro)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：70374965

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,900,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では革新的半導体や二次電池の開発で重要な微量水分制御に必須の高純度ガス用ステンレス配管において、システム構築時の評価法が確立されていない加工の影響を明らかにするため、微量水分のプロブガスとボールSAW微量水分センサを用いた逆相クロマトグラフ(IGC)を検討した。クロマトグラムの時間分解能1sを達成する測定法を開発し、試プロブガスの通過時間を評価した結果、曲げひずみ誘起組織において水分子の完全な脱離は困難だが、1ppbv以上では残留吸着分子への多層吸着が脱着を容易にし得ることが分かった。溶接部の内面状態が著しく悪い場合には、配管長の5%以下でも検出できる可能性があることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

弾性表面波素子の位相測定には長い波形が有用と考えられるが、BUS回路で得た短い波形でも十分な精度の情報が得られたことは縦軸分解能の向上もまた有用であることを表す。これは、繰り返し周波数の制約で平均化回数に限界があってもAD変換器のビット数で対処し得ることを実証した点で意義がある。そして、実用金属材料の清浄表面における曲げひずみ誘起組織と水分子の吸脱着を分析できる基盤が構築されたことは、単結晶のモデル材料で報告されていた酸化の影響がほとんどない不活性雰囲気において表面に露出したすべり面(最密充填面)が水分子の吸脱着を起こしやすい性質があることを実用的な材料でも初めて確認できた点に意義がある。

研究成果の概要(英文)：Stainless steel tubes for highly pure gases are fundamental parts for controlling trace moisture in bulk gases in the field of innovative semiconductor devices and rechargeable batteries. An inverse gas chromatography (IGC) using a standard trace moisture as a probe gas and a ball SAW trace-moisture sensor as a detector was developed to reveal the affection by tubing techniques such as bending and welding. Rapid measurement method of IGC chromatogram was developed by shortening recording time less than 1 s and was applied for the measurement of the passing time of the probe gas through sample tubes. In bending-induced morphology, it was found that residual adsorbed water molecules would improve the desorption of the water molecules adsorbed on them although it could be difficult for them to desorb completely at room temperature. In welding morphology, the region might be detected in the case of severely oxidized even if the fraction of it was smaller than 5% of whole the tube.

研究分野：計測工学関連

キーワード：弾性表面波センサ アンダーサンプリング 微量水分 ステンレス配管 内面処理

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

日本発の革新的技術(青色発光ダイオード、有機 EL、リチウムイオン電池など)の実用化において、キーテクノロジーとなったのは体積分率で 1ppm 度(1ppmv)以下の濃度の水蒸気を制御する技術である。極低濃度の水蒸気は「微量水分」と呼ばれ、原料ガスを制御するための流路や容器内面に離散的に吸着した水分子の脱着さえもが問題になり、ガス品質、ひいては製品の歩留まりの悪化を引き起こす。本課題で対象とした内面が電解研磨(electropolished; EP)されたステンレスガス配管(ステンレス清浄配管)の吸脱着特性は、単体では工業的に規定できるが、実用システムの構築に必要な曲げや溶接が及ぼす影響の系統的な調査は実現していない。これは微量水分の変化を短い時定数で計測可能な技術が確立されていないためである。研究期間途中で急加速されたエネルギーの脱炭素化の流れの中で、水素、天然ガスなど低温でのハンドリングを余儀なくされるガス輸送や電気自動車や再生エネルギー発電普及の鍵となる全固体二次電池開発においても微量水分の制御は依然として解決すべき重要な課題である。

### 2. 研究の目的

本研究は少子高齢化社会における日本経済の牽引が期待される革新的技術開発を高度化する際の基礎となる微量水分制御の課題に関して、経済的に合理的な運用を実現することを目的とする。その大きな目的の中で、本課題ではこれまでも種々改良が重ねられてきた清浄ステンレス配管において、現在まだ正しく理解されていないシステム構築に必須の配管加工の影響を明らかにするために、微量水分を含むガスをプローブに、小型で応答が高速である特長を備えたボール SAW(surface acoustic wave)微量水分センサを検出器に用いた逆相クロマトグラフ(inverse gas chromatograph; IGC)を構成して、清浄な金属表面に加工で誘起された組織が水分子の吸脱着に与える影響を調べ、実用配管システムの性能の特徴づけに有用な計測法を提案することを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では上述の目的を達成するために以下の研究を行った。

#### (1) IGC のための測定間隔短縮法の開発

IGCはクロマトグラム(センサ出力の経時変化)の測定を前提とした分析技術なので検出器出力の間隔は短いことが必要である(典型的に 1s 以下)。しかし、微量水分に関しては従来の光学式高精度機器ではデッドボリュームの低減に限界があり 10s が限界である。一方、本課題のボール SAW センサはこれが著しく小さいので原理的には 1s 以下の間隔でも有意な情報を得ることができる。課題は波形の積算およびその転送に一定の時間がかかりこれをどこまで短縮できるかにある。エリアシング波形を利用しながらも十分な精度の情報を得ることを目標に部分波形を用いる方法を考案した。

#### (2) 室温配管における曲げ誘起組織の影響の調査

研究した手法は配管システムを実用環境で評価することを最終目標とする。本課題は多岐にわたる調査対象の中で、経験的に問題があるとされている曲げ応力で誘起されるすべり帯(ストレッチャーストレイン)が実用環境で有意な影響を与える可能性があるのか検証した。曲げ加工が行われる大気において水分は 10% (10<sup>5</sup> ppmv) のオーダーで存在するため瞬時に多層吸着が起こり、吸着面の凹凸による表面積の違いが現れることが予想される。清浄な金属表面と水分子の相互作用に議論の焦点を絞るため、微量水分領域で曲げ加工を行い IGC 測定によりその影響を検証した。

#### (3) 溶接状態の非破壊評価

高純度ガスを取り扱う配管システムは総合的な水分吸脱着特性について保証されていないが、外界からのリークに関してはユーザーの希望を満たす性能があるため問題がないとして販売されている。特性が規定された部品を多数溶接して構成されるため、簡単なシステムでも溶接個所が 100 か所以上になることも珍しくない。ここ重要なのはガスが接する内面であるが、真空装置や加速器のように巨大な構造物でない限り、溶接状態を目視できない。そこで溶接後の内面状態を非破壊評価する方法として利用できるか検討するための第一歩として、外観は同等であるが溶接状態が異なるサンプルを準備して IGC 測定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) IGC のための測定間隔短縮法の開発

図 1 は微量水分 IGC における水分子と配管試料の相互作用を表す模式図である。十分に乾燥させたステンレス管[図 1(a)]は水分子に対してゲッター(ガス中不純物を捕獲するデバイス)として動作する[図 1(b)]。ゲッターの捕獲力が流量に対して足りなくなるとプローブガスの流出が始まる[図 1(c)]。図 2 はこれに対応した計測器動作の模式図を表す。矩形の濃度変化のプローブガス[図 2(a)]に対して、検出器の出力は遅延し[図 2(b)]、 $\tau_1 - \tau_0$  が評価の対象になる。尚、通過時間の測定は脱離時間の測定(数時間以上)に比べて、短時間(数分から数秒)であるため実用において重要な利点がある。

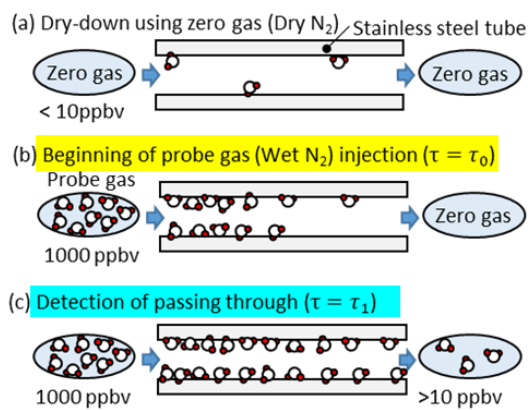


図1 微量水分 IGC における水分子と配管試料の相互作用。(a)開始前、(2)プローブ全吸着、(c)プローブ通過

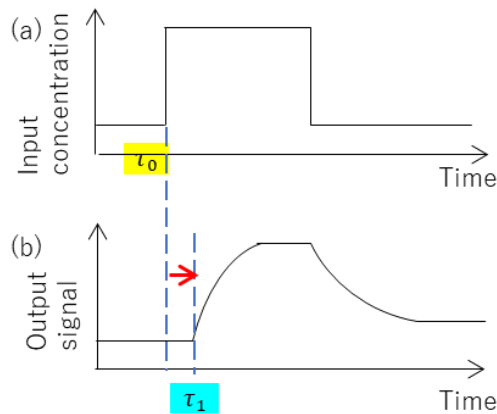


図2 微量水分 IGC での吸着量の評価方法。(a)プローブガス入力。(b)検出器出力(クロマトグラム)。

本研究で行う IGC はクロマトグラムの時間分解能が重要である。ボール SAW センサでは波形から SAW の遅延時間を計算するため波形取得時間が分解能を制限する。図3はアンダーサンプリングされた(エリアシング)波形から ppm オーダーの微小変化を高 SN で得るために従来実施していた全波形の取得であり 1000 回の積算に 2.54s を要した。図4は積算回数を 100 回にした結果である。全波形では約 1/3 に短縮できた。更なる高速化のため波形点数を位相の揃った 30 点に絞ると従来の約 1/8 になった。このように取得条件の点では一定の高速化は達成できるが、一般にエリアシング波形を用いた低周波数化(ダウンコンバート)は信号対雑音比(signal-to-noise ratio; SNR)の確保が容易ではなく、このように簡略化された波形から、有用なセンサ応答を計算できるか否かは不明だった。

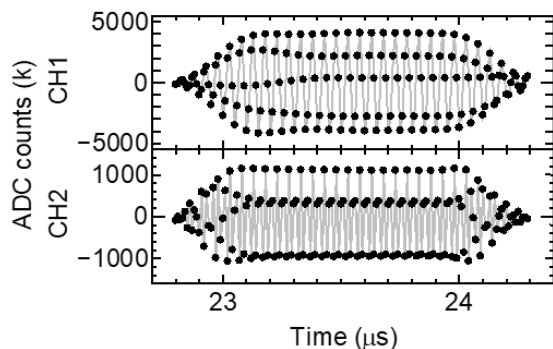


図3 アンダーサンプリング下で測定された典型的なボール SAW センサの波形(150 点, 積算 1000 回, 測定間隔 2.54s). CH1 は 80MHz, CH2 は 240MHz 成分のエリアシングを表す。

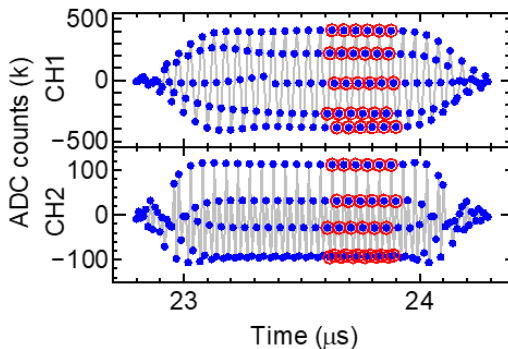


図4 短時間測定で得られた波形(●: 150 点, 積算 100 回, 測定間隔 0.75s, ○: 30 点, 積算 100 回, 測定間隔 0.31s)

図5はこれらの波形を基に 1000ppbv のプローブガスのステンレス管における通過挙動(EP 管, 長さ 500mm)を計測した結果である。最も高速に測定できる条件でも従来と同等の測定が行えることが分かった。これにより従来にない時間分解能 1s の測定に対して目途が立った。

(2) 室温配管における曲げ誘起組織の影響の調査  
時間分解能を改善した IGC により曲げ誘起(Bending induced; BI)組織の影響を検討した。図6は試料の模式図である。Valex 社製の

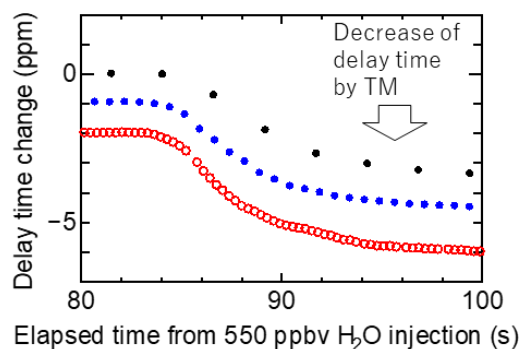


図5 1000ppbv のプローブガスに対するセンサ応答の測定結果。●: 150 点, 積算 1000 回, ●: 150 点, 積算 100 回, ○: 30 点, 積算 100 回

VIM/VAR 処理(真空誘導溶解/真空アーク再溶解)した SUS316L を用いて内面が EP 処理された外径 1/4 インチの管を用いた。図 6 (a)-(c) は共通の試料であり微量水分環境下で曲げと引き伸ばしを行った。図 6 (d) は均一な BI 組織を得るため径方向の圧延を行った。

図 7 は配管内面の顕微鏡観察結果である。素材には EP 処理で残ったピットの他には有意な起伏は無かった[図 7 (a)]。曲げおよび模擬曲げ加工を行うと結晶粒に無数のすべり線が現れ[図 7 (c)]、引き伸ばすと管の軸方向に著しい隆起が現れた。

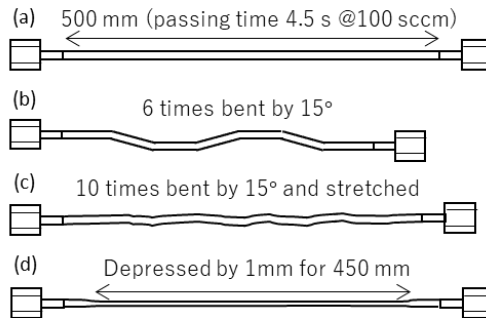


図 6 曲げ加工を行った配管サンプル(VIM/VAR 処理 SUS316L 製, 内面 EP 処理). (a) 未加工, (b) 15° 曲げ加工[(a) のその場加工], (c) 曲げ伸ばし加工[(b) のその場加工], (d) 均一曲げ加工[未加工材の径方向圧延]

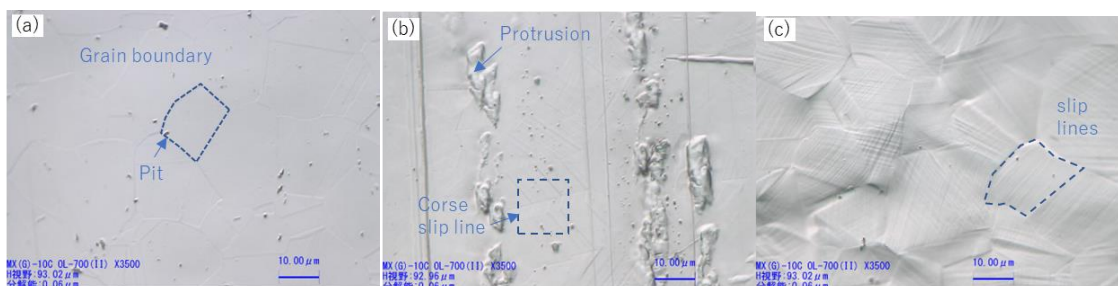


図 7 曲げ加工を行った配管の内面観察(画面縦が管軸方向). (a) 未加工, (b) 曲げ伸ばし加工, (c) 均一曲げ加工.

これらを  $N_2$  流(100sccm, 約 1ppmv, 5 日間)で乾燥後 20ppbv のプローブガスを導入して測定した結果を図 8 に表す。ここで 20ppbv は実現可能なゼロガス濃度(極限まで水分を除いた濃度)に対して 20 倍程度であり非常にわずかな差異を見逃さないために選定した。その結果、未加工の場合 A に比べて、曲げ B、曲げ伸ばし C の順に加工が著しくなるほど水分の通過時間が短くなる現象が現れた。配管の吸着サイトが少ないほどプローブガス吸着量も減少すると考えられるので、曲げひずみの塑性変形ですべり面が露出し、更なる加工で不規則な隆起が発生して表面積が増えた状況からは想定できなかった結果である。

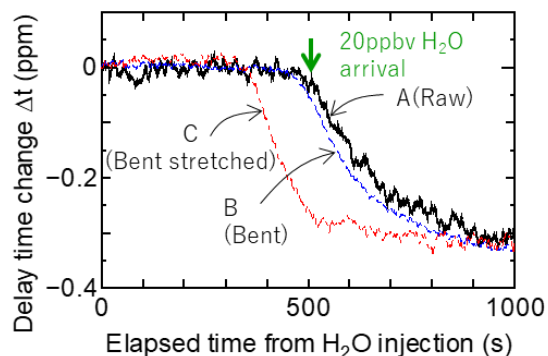


図 8 室温における 20ppbv のプローブガスに対するセンサ応答の測定結果.

そこで室温の乾燥  $N_2$  流による初期状態の乾燥が不十分だった可能性を考えて、図 9 のように配管試料をヒーターで覆いプログラマブル温調器により制御して測定開始時の乾燥状態の徹底を図った。



図 9 初期条件共通化のための試料管の加熱

図 10 は乾燥  $N_2$  流(100sccm, 室温にて約 1 ppbv)を用いて 70°C で 6h 加熱した後に 400 ppbv のプローブガス(100sccm, 1h)を用いて測定した結果を表す。室温実験の場合に比べて高濃度のプローブを用いたのは測定日が約 1 週間異なる実験においてプローブ濃度の相対誤差を小さくするためである。その結果、想定通り C、B、A の順に通過時間が長くなった。模擬 BI 組織の D においても遅延が見られた。

一方で、続いて室温で同じプローブ条件の IGC 測定を繰り返すと曲げひずみ加工を行った試料において通過時間が短縮される現象が再現された。図 11 は図 10 の実験に続いて 1h のプローブ導入と 2h の乾燥を 12 回繰り返した後の結果を表す。模擬試料 D における短縮が最も著しかったのは試料配管の 90% の領域に BI 組織が発生したためと考えられる。

このように、BI 組織は非常に乾燥が進んだ場合には金属原子が水分子を強く吸着するが、1ppbv 程度の乾燥の場合には水分が脱離しない(離散的に水分子が吸着した)サイトが一定数存在して、プローブガスの水分子はそこに水素結合で多層吸着して、見かけ上脱離がまったと考えられる<sup>①</sup>。

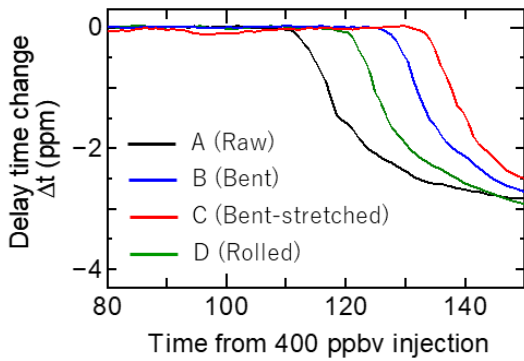


図 10 加熱後 (70°C, 6h) における 400ppbv の通過挙動。

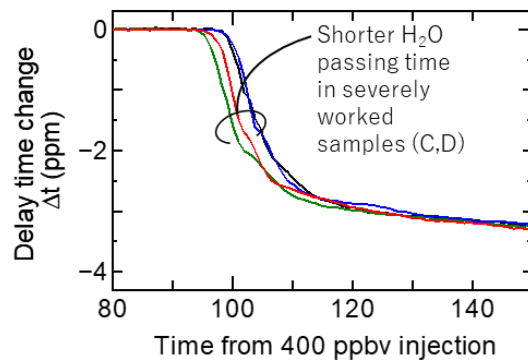


図 11 室温における 400ppbv の通過挙動 (図 10 に続きプローブ 1h, 乾燥 2h の測定)

### (3) 溶接状態の非破壊評価

図 12 は清浄ステンレス配管の溶接部を観察した結果を表す。まず、半導体グレードのガス配管を溶接可能な装置として SWAGELOK 製 CWS-D100 を利用できたため、ページ用 Ar ガス 5L/min の条件下で標準的条件を用いて、ステンレス配管と VCR グランド(超高真空用途のリークレートに対応可能な配管接続部品)溶接を行った[図 12(a)]。外観は均一な溶接ビードが形成され少なくともガスのリークとなるような隙間は見られなかった。一方で切断して断面を観察すると溶け込み不良、溶接部の酸化が見られた。溶接時のページにおいて有害な酸化膜の発生を防ぐには O<sub>2</sub> 濃度を 1ppbv 以下に低減する必要が報告されていたが<sup>②</sup>、この装置ではその改善に目途が立たないため、専門の業者に溶接を依頼した[図 12(b)]。その結果、金属光沢をもつ内面の溶接が行われていることが確認された。

同じロットの EP 処理配管 500mm に対して 2 か所の VCR グランド溶接を行った試料に対して IGC 測定を行った結果を図 13 に表す。測定前に 143°C にて 6h 加熱し、40ppbv を通過させた。溶接の影響部は配管試料の全長の 5%にも満たないが、溶接状態の悪化により通過時間が有意に増加した。

これらの研究を通して以下の結論を得た。

[1] ボール SAW 微量水分センサは微量水分領域のクロマトグラム測定において時定数 1s の測定を可能にする。

[2] 清浄配管の曲げ組織は究極的な水分子の脱離を達成するためには有害である。しかし、不活性ガスについて室温で 1ppbv のレベルまで乾燥できれば目的が達成される場合には、脱着を迅速化する機構として利用できる可能性がある。

[3] 溶接された内面の状態を微量水分の通過時間で判断できる可能性がある。

以上の成果から、本課題で行った手法により実用配管システムの吸脱着評価を実現する IGC の基盤を構築することができた。

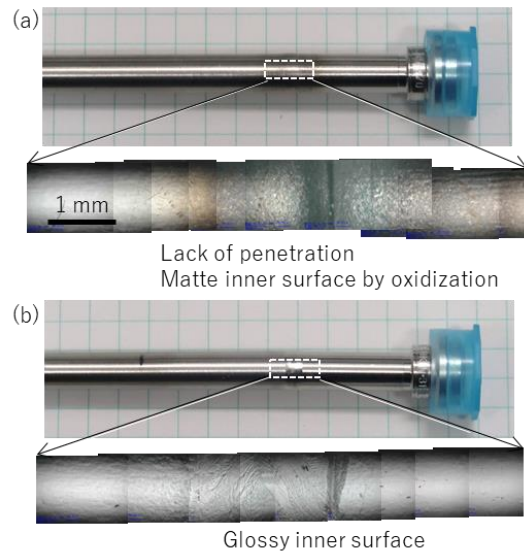


図 12 溶接配管の外観と内面の観察。(a) 利用可能な溶接器の標準的条件 (SWAGELOK, CWS-D100) [bad], (b) 専門業者 [good]

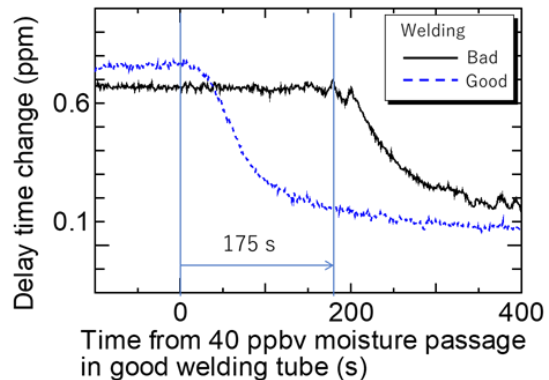


図 13 加熱後 (143°C, 6h) における 40ppbv の通過挙動。

### <引用文献>

- ① P. A. Thiel and T. E. Madey, “The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects, Surf. Sci. Rep. 7 (1987) 211-385.
- ② Hattori et. al., “Optimized welding of stainless steel tubings for corrosion free exposure to HBr gas”, Jpn. J Appl. Phys. 33 (1994) 2100-2106.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Toshihiro Tsuji, Hideyuki Fukushi, Toru Oizumi, Nobuo Takeda, Takamitsu Iwaya, Shingo Akao, Yusuke Tsukahara, Kazushi Yamanaka, Yoshikazu Ohara, Tsuyoshi Mihara	4. 巻 42
2. 論文標題 Shortening interval of burst waveform undersampling measurement of ball SAW sensor for characterizing metal surface morphology	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proceedings of Symposium on Ultrasonics and Electronics	6. 最初と最後の頁 3J2-3-1 ~ 3J2-3-2
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 辻俊宏, 小原良和, 三原毅	4. 巻 US2020-78
2. 論文標題 球状弾性表面波センサを用いる微量水分インパースガスクロマトグラフィの基礎検討	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 信学技報	6. 最初と最後の頁 7-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamanaka Kazushi, Akao Shingo, Takeda Nobuo, Tsuji Toshihiro, Oizumi Toru, Fukushi, Hideyuki, Okano Tatsuhiro, Tsukahara Yusuke	4. 巻 58
2. 論文標題 Background gas analysis with leaky attenuation in a trace moisture analyzer using a ball surface acoustic wave sensor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SGGB04-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab0bac	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takamitsu Iwaya, Shingo Akao, Nobuo Takeda, Toshihiro Tsuji, Toru Oizumi, Hideyuki Fukushi, Tatsuhiro Okano, Maki Sugawara, Yusuke Tsukahara, Kazushi Yamanaka	4. 巻 40
2. 論文標題 Separation and Detection of Odorous Compounds at Parts-Per-Billionby Volume Levels Using Ball SAW GasChromatograph	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of the 40th Symposium on Ultrasonic Electronics	6. 最初と最後の頁 1P2-15-1-2
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 岩谷隆光, 赤尾慎吾, 竹田宣生, 辻俊宏, 大泉透, 福士秀幸, 岡野達広, 菅原真希, 塚原祐輔, 山中一司	4. 巻 2020
2. 論文標題 ボール SAW ガスクロマトグラフによる食品のにおい物質 の分析	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 圧電材料デバイスシンポジウム2020	6. 最初と最後の頁 57-62
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toshihiro Tsuji, Hideyuki Fukushi, Toru Oizumi, Nobuo Takeda, Takamitsu Iwaya, Shingo Akao, Yusuke Tsukahara, Kazushi Yamanaka	4. 巻 43
2. 論文標題 Fundamental study of nondestructive testing of inner surface of stainless-steel tubings by ball SAW trace moisture sensor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of the 40th Symposium on Ultrasonic Electronics	6. 最初と最後の頁 3J12-1 ~ 3J12-2
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Toshihiro Tsuji, Hideyuki Fukushi, Toru Oizumi, Nobuo Takeda, Takamitsu Iwaya, Shingo Akao, Yusuke Tsukahara, Kazushi Yamanaka, Yoshikazu Ohara, Tsuyoshi Mihara
2. 発表標題 Shortening interval of burst waveform undersampling measurement of ball SAW sensor for characterizing metal surface morphology
3. 学会等名 Symposium on Ultrasonics and Electronics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辻 俊宏、福士 秀幸、大泉 透、竹田 宣生
2. 発表標題 ボールSAW微量水分センサを用いたステンレスガス配管曲げ組織の逆相ガスクロマトグラフィの基礎検討
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辻俊宏
2. 発表標題 球状弾性表面波センサを用いる微量水分インバースガスクロマトグラフィの基礎検討
3. 学会等名 一般社団法人電子情報通信学会超音波研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takamitsu Iwaya, Singo Akao, Nobuo Takeda, Toshihiro Tsuji, Toru Oizumi, Hideyuki Fukushi, Tatsuhiro Okano, Maki Sugawara, Yusuke Tsukahara, Kazushi Yamanaka
2. 発表標題 Separation and Detection of Odorous Compounds at Parts-Per-Billionby Volume Levels Using Ball SAW GasChromatograph
3. 学会等名 Symposium on Ultrasonic Electronics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩谷隆光, 赤尾慎吾, 竹田宣生, 辻俊宏, 大泉透, 福士秀幸, 岡野達広, 菅原真希, 塚原祐輔, 山中一司
2. 発表標題 ボール SAW ガスクロマトグラフによる食品のにおい物質 の分析
3. 学会等名 圧電材料デバイスシンポジウム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Toshihiro Tsuji, Hideyuki Fukushi, Toru Oizumi, Nobuo Takeda, Takamitsu Iwaya, Shingo Akao, Yusuke Tsukahara, Kazushi Yamanaka
2. 発表標題 Fundamental study of nondestructive testing of inner surface of stainless-steel tubings by ball SAW trace moisture sensor
3. 学会等名 Symposium on Ultrasonic Electronics (国際学会)
4. 発表年 2022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
---------	---------