

令和 6 年 5 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04662

研究課題名（和文）レーザードーピングで形成される不純物ドーブ層を利用した水素ガスバリア機能の開発

研究課題名（英文）Development of hydrogen gas barrier function using impurity doped layer formed by laser doping

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）：本研究では、エタノールに浸したステンレス鋼にパルスレーザー照射し、これにより表面直下に炭素をドーブすることで水素（重水素）透過の抑制を試みた。レーザーのフルエンスと照射時間を適切に選ぶことにより透過を抑制することができた。透過減少の理由として、炭素ドーブにより表層の水素溶解度が低下することが示唆された。また、673K（400℃）に保持するとドーブした炭素が移動（拡散）してしまい、透過抑制効果が下がってしまうことが分かった。したがって、実用の上では比較的低温で使用することが好ましいと考えられる。

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、水素透過の小さ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、炭素ドーブにより金属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て使う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）：In this study, the principal investigator tried to suppress hydrogen (deuterium) permeation by doping stainless steel with carbon by irradiating it with pulsed laser in ethanol. Hydrogen permeation was suppressed by appropriately selecting the laser fluence and irradiation time. The reason for the decrease in hydrogen permeation might be due to decrease in hydrogen solubility of the carbon-doped layer. In this method, if the temperature is kept at 673K (400℃), the doped carbon will migrate (diffusion). So, it is considered preferable to use it at a lower temperatures in practice.

研究分野：核融合炉工学

キーワード：水素透過 レーザードーピング ステンレス鋼 水素ガスバリア

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、クリーンエネルギー源として水素の普及が進んでおり、それに伴い水素ステーションや燃料自動車、燃料電池、水素貯蔵設備などにおける金属製の水素貯蔵容器の需要が増している。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外部に漏れやすい(透過しやすい)という性質がある。水素利用の効率性の観点から、このような水素透過を抑制する技術のニーズが高まっている。また、鉄鋼材料においては水素が侵入することにより引き起こされる水素脆性が問題視されている。以上の背景から、水素の侵入・透過を防ぐための技術、すなわち「水素ガスバリア」機能の重要度が増している。既存技術として、水素が侵入・透過しにくい薄膜を対象物にコーティングする手法が主流になっている。例えば、ダイヤモンドライクカーボンやシリコンカーバイド、アルミナなどのセラミック系材料である。しかし、このような薄膜は潜在的にクラックや剥離が生じる可能性があり、これにより水素ガスバリア機能が低下してしまうことが考えられる。また、金属の用途によってはコーティングそのものできない場合もある。したがって、金属の表面そのものを水素が侵入しづらい状態に改質できる手法があれば、コーティングに代わる技術として、あるいは、相補的に利用することで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。

研究代表者はこれまで、核融合プラズマをとり囲む金属壁中の水素同位体の挙動を調べてきた。核融合炉では、放射性物質である三重水素(トリチウム)が使用される。安全性の観点からトリチウムの外部への漏れが懸念されており、核融合環境下における金属中の水素同位体挙動の理解が重要課題のひとつとなっている。核融合装置では、プラズマの周囲で部分的に炭素材料が使われることがあり、スパッタリングされた炭素が少量であるがプラズマ中に混入することがある。そのため、プラズマ中には燃料である重水素やトリチウムだけではなく炭素も存在し、これが金属壁に高いエネルギーで入射することで金属中に入り込む(ある意味“ドーブ”される)。こういった理由から、炭素が混入した(ドーブされた)金属中の水素同位体挙動の研究が行われてきた。その結果、金属中に炭素が入ると水素同位体の動きが抑制されることがわかってきた[1]。このような性質は、金属そのものの表面に水素ガスバリア機能を付与する手法として応用できる可能性がある。しかし、どのような条件で炭素をドーブすれば水素ガスバリア機能が最も向上するのか、また、どんなメカニズムで水素の動きが抑制されるのかなどあまりわかっていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、ステンレス鋼の水素の侵入・透過を低減するための最適な炭素ドーブ条件と、ドーブした炭素の水素挙動への影響を明らかにすることを目的とし、以下のような実験を行った。まず、エタノール中でレーザー照射したステンレス鋼に対し重水素ガス曝露を行い、炭素ドーブ後の重水素透過フラックスの変化を調べた。様々な条件でレーザー照射を行い、最適なレーザー照射条件を調べた。また、炭素ドーブしたステンレス鋼試料に対しグロー放電発光分析(GDOES)を行い、ドーブした炭素の深さ分布を評価した。さらに、ドーブ後の試料に対しトリチウムガス曝露実験を行い、炭素ドーブ層の水素保持量を評価した。

3. 研究の方法

試料としてステンレス鋼(SUS316L, Nilaco, 11.5mm, 0.2mmt)を使用した。まず、エタノール中でレーザー照射することで炭素ドーブを行った。レーザーとしてNd:YAGパルスレーザー(532nm, 10Hz, パルス幅 ~10ns)を使用し、レーザーフルエンス(1パルスあたりの単位面積当たりの熱負荷)を0.5 - 6 J/cm²/pulse, 照射時間を1 - 30 sと変化させた。照射時のエタノール温度は室温である。バーンペーパーのレーザー照射痕から求めたレーザースポットは直径2mmの円形である。レーザー照射は半径分だけずらしながら試料全面に照射した。

炭素ドーブした試料に対し、重水素ガス曝露中の重水素透過フラックスを測定した。炭素ドーブした面を5000Paの重水素ガスに曝し、反対側に透過した重水素を四重極質量分析計(Quadrupole Mass Analyzer, QMS)で検出した。重水素曝露中の温度は673Kである。ドーブした炭素の深さ分布を調べるため、重水素透過測定前後の試料に対しGDOES分析を行った。さらに、炭素ドーブ層の水素保持挙動を調べるため、炭素ドーブした試料に対しトリチウムガス曝露を行った。真空チャンバを10⁻⁶Paまで排気した後、トリチウム分圧を1200Pa, 試料温度を673Kで3時間曝露した。その後、保持されたトリチウム量をイメージングプレート(IP)測定により評価した。IP測定では、表層から数100nmまでに保持されたトリチウムを精度よく検出できるため、表面近傍に形成された炭素ドーブ層の水素(トリチウム)保持量を調べることに適している。

4. 研究成果

炭素ドーブした試料の重水素透過測定中におけるQMSの質量電荷比m/e=4の信号強度(重水素透過フラックスに対応)の時間変化と、トリチウム曝露後のIP測定における輝尽発行

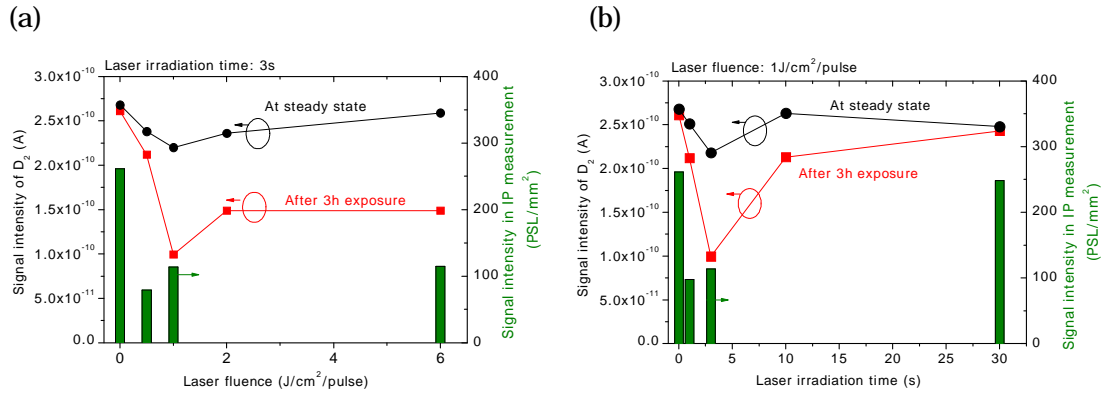


Figure 1 重水素透過測定における質量電荷比 $m/e=4$ の信号強度 (重水素 D_2 の透過フラックスに対応) と、トリチウム曝露後の IP 測定における PSL 信号強度 (トリチウム保持量に対応). 重水素透過フラックスについては重水素ガス曝露開始から 3 時間後と、透過が定常になったとき (10-15 時間経過後) の結果を載せている. (a) はレーザーフルエンス依存性 (照射時間 1s), (b) はレーザー照射時間依存性 ($1J/cm^2/pulse$). 尚、横軸が 0 の値はレーザー照射していないステンレス鋼試料の値である.

(Photo-Stimulated Luminescence, PSL) 強度 (トリチウム保持量に対応) を Figure 1 に示す。尚、重水素透過フラックスについては、重水素曝露開始時から 3 時間後と、透過が定常になった時点での値を示してある。レーザーフルエンス依存性 (Fig.1(a)) をみると、重水素透過フラックスはフルエンスが $1J/cm^2/pulse$ の場合にもっとも減少した。また、トリチウム保持量も、未照射に比べると $1J/cm^2/pulse$ 付近でかなり減少していることがわかる。レーザー照射時間依存性 (Fig.1 (b)) をみると、照射時間が 3s の場合に重水素透過が最も小さくなり、トリチウム保持量も 3s 付近で最小に近い値となった。このように、トリチウム保持量が小さいほど重水素透過フラックスも小さくなる傾向が見られた。

GDOES 分析における、炭素ドープ後の (重水素透過実験には使用していない) 試料の炭素 (C) と鉄 (Fe) の信号強度比 (炭素濃度に対応) の深さ分布を Figure 2 に示す。照射時間 3s でレーザーフルエンスを変化させた場合 (Fig.2 (a)), $1J/cm^2/pulse$ の場合に炭素ドープ量が最も多く、それに比べて $6.5J/cm^2/pulse$ に増加すると炭素ドープ量は減少した。これは、 $6.5J/cm^2/pulse$ ではレーザーアブレーションにより炭素ドープ層の損耗が進んだためと考えられる。レーザーフルエンスを $1J/cm^2/pulse$ に固定しレーザー照射時間を変えた場合 (Fig.2 (b)), 照射時間が長くなるとともに炭素ドープ量も増加した。

ここまでの結果から重水素透過フラックスは炭素ドープ量とは必ずしも対応してはいないことがわかる。例えば、 $1J/cm^2/pulse$ でレーザー照射した場合、照射時間が長くなると炭素ドープ量は増加したが (Fig.2 (b)), 重水素透過フラックス (Fig.1 (b)) は照射時間 3s の場合に最小となった。このことから、炭素ドープ量が多いほど重水素透過を低減できるわけではないといえる。炭素ドープ量と重水素透過の関連は現時点でははっきりしていないが、炭素ドープ量が多くなると鉄カーバイド (Fe_3C) のような新しい相が形成される影響が原因と見られる。

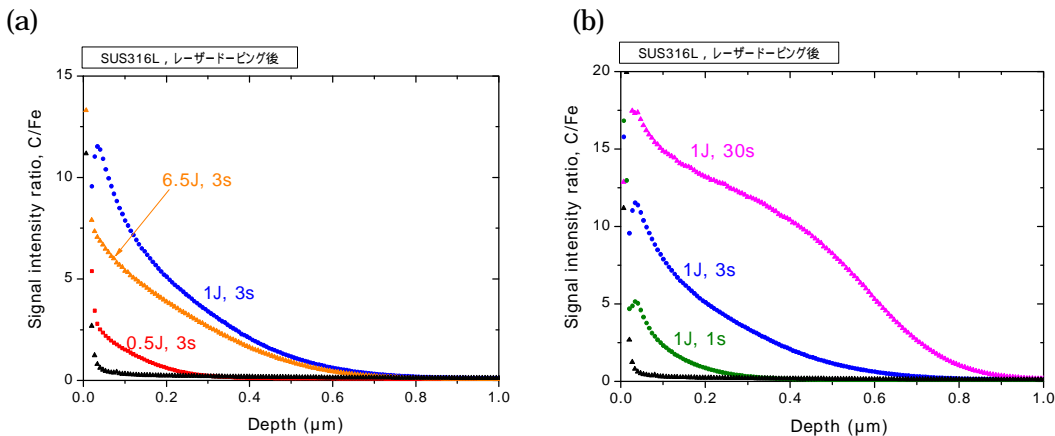


Figure 2 GDOES 分析で求めた炭素ドープステンレス鋼試料の炭素 (C) と鉄 (Fe) の信号強度比 (C/Fe) の深さ分布. (a) はレーザーフルエンス依存性 (照射時間は 3s), (b) はレーザー照射時間依存性 (フルエンスは $1J/cm^2/pulse$).

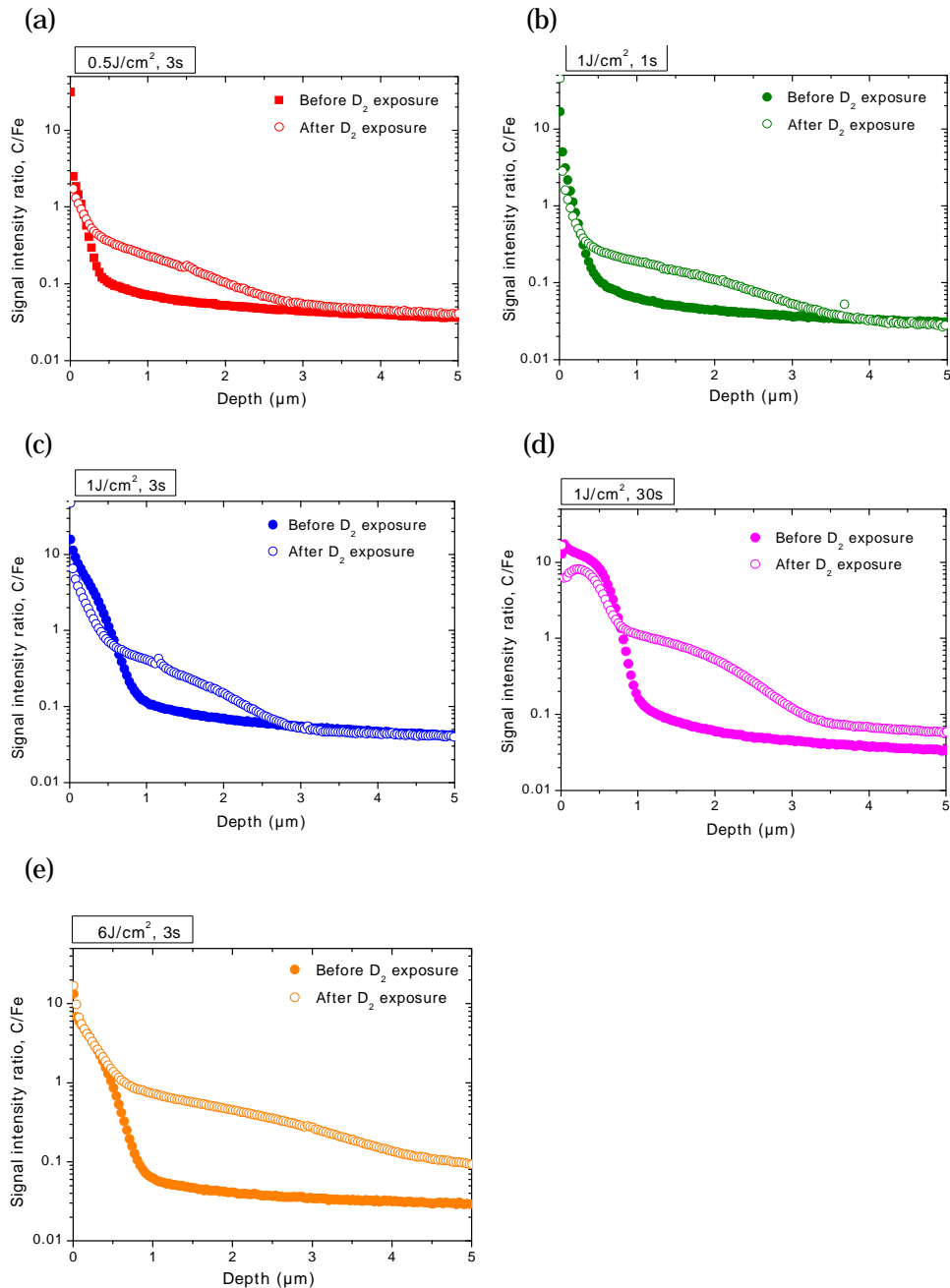


Figure 3 重水素透過測定前後（673K の加熱前後）の炭素（C）と鉄（Fe）の信号強度比（C/Fe）（炭素濃度に対応）の深さ分布。

重水素透過測定中（673K の加熱中）、ドーブされた炭素がどの程度移動するのかを調べるため、D 透過実験後の試料に対しても GDOES 分析を行い、透過実験前の炭素分布と比較した。その結果を Figure 3 に示す。これらのグラフから、ドーブされた炭素が重水素透過測定中、つまり 673K での加熱中に深部に移動（拡散）しており、表面近傍（表面～0.5 μm）の C 濃度が減少していることがわかる。このことは、ステンレス鋼にドーブされた炭素が 673K においてかなり移動してしまうことを示している。重水素透過測定において、重水素ガス曝露 3 時間後では重水素透過がかなり減少した試料もあったが、そのほとんどの試料では、重水素透過が定常になるとレーザー未照射の透過フラックスとほぼ同じになっていた（Fig. 1）。これは、加熱によりドーブした炭素が深部に移動することで表層の炭素濃度が減少し、透過抑制機能（ガスバリア機能）が低下したためと考えられる。

本研究では、エタノール中でパルスレーザー照射することでステンレス鋼に炭素をドーブし水素（重水素）透過の抑制を試みた。レーザーのフルエンスと照射時間を適切に選ぶことにより透過を抑制することができた。透過減少の理由として、炭素ドーブにより表層の水素溶解度が低下することが示唆された。本手法では、673K（400 °C）に保持するとドーブした炭素が移動（拡散）してしまうため、実用の上では低温で使用する方が好ましいと考えられる。

<参考文献>

- [1] 例えば Y. Ueda et al., Fusion Engineering and Design 87 (2012) 1356-1362.

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 信太 祐二, 波多野 雄治, 佐々木 浩一
2. 発表標題 ステンレス鋼への炭素ドーピングによる水素透過の抑制
3. 学会等名 プラズマ・核融合学会 第40回年会
4. 発表年 2023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
---------	---------