

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22560709

研究課題名(和文) 表面脱離を利用した金属内含有水素の挙動およびその応力測定

研究課題名(英文) Hydrogen behavior in the metal detected by stress measurement and ESD measurement.

研究代表者

板倉 明子 (Itakura, Akiko)

独立行政法人物質・材料研究機構・その他部局等・その他

研究者番号：20343858

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：脆性破壊のもととなる金属中の水素の存在位置と挙動を明らかにする事を研究目的とした。そのため、鋼内表面近傍での応力発生および電子励起脱離法(ESD)の二次元像を用いて解析した。鋼内に含有された水素が圧縮応力を発生させることを、薄膜の歪み測定から検出した。繰り返し含有によるヒステリシスの解明は今後の研究課題とする。水素の含有位置確認のため、表面に数十ミクロン単位の加工痕の残るステンレス鋼でESD測定を行い、加工時に生じた転位により、水素含有量および温度依存性が異なることを発見した。鋼材からの水素放出は真空技術の分野でも研究が行われているが、微視的な測定が行われたのは、これが初めてである。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen in metals causes hydrogen embrittlement, which is the process of various metals to become brittle and fracture. Hydrogen detection seems to be one of the most difficult aspects of the problem and the phenomenon was not completely understood. We have measured a surface stress of metal thin film during hydrogen plasma irradiation and detected compressive surface stress, which had a hysteresis. Alloys of complex structure are used as structural materials. It is not known where the hydrogen is in the alloy. We have tried to investigate hydrogen behavior in metal alloys from observation of two-dimensional hydrogen concentration on metal surface using electron stimulated desorption (ESD) method. We have detected micron order surface modification of hydrogen distribution.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：破壊・疲労 応力腐食割れ 微小応力 水素 マイクロカンチレバー

1. 研究開始当初の背景

(1)水素の持つ問題

水素は原子半径の小ささゆえに、材料内での拡散が大きく、シリコンの破壊や、鋼を劣化させるなど負の効果と、金属内にエネルギーとして貯蔵できるなどの正の効果の双方を持つ。製品となった場合には、電子デバイスの絶縁破壊や、構造物の損傷などに繋がる。

(2)水素含有のモニター

シリコンに関しては、水素の存在位置や挙動の研究が盛んでありシリコン水素の初期反応と、それを反映した極微小な表面応力も関係づけることができる。つまり、微小応力の変動から、材料の水素化の状態をモニターできる。この手法を応用すれば、金属材料に水素が入り込んでいく様子を、実時間で、安価にモニターできるはずである。問題となるのは、金属内の水素の挙動がすべて明らかになってはいないことである。

(3) 材料内の水素の存在位置

金属を水素に曝すことによって、応力が変わることはこれまでの実験から経験的にわかっている。しかし、金属材料内部や表面の水素の直接検出が難しいこと、材料によって、粒界に存在するか、粒内、あるいは欠陥に含有されるかが、変わりやすいことなどから、応力との関係づけが難しかった。

2. 研究の目的

(1) 電子励起脱離法 (Electron Stimulated Desorption : 以下 ESD) は、表面、あるいは表面近傍に存在する原子に電子を与え、原子のエネルギー状態を変えることで脱離させる方法で、脱離してくる原子種、脱離に要するエネルギー、方向により、表面を構成していた時の状態を知る手法である。電子線を走査し、表面構成原子の二次元分布をとることもできる。オージェ電子を持たない水素に関しては、この手法が最もデリケート、かつ直接的な検出法であると考えられるためこの手法によって水素の含有位置や透過チャンネルを調査する。

(2) 破壊・劣化につながる力は、(衝撃的な外力を除外した場合) 突き詰めれば表面や界面での反応や不純物の混入、局所的な構造変化と、それによる体積変化・強度変化など、原子分子の振る舞いから来ると考えることができる。我々は電子デバイスに用いる、シリコンや絶縁膜の表面反応という極めて清浄でモデル的な系において、原子の反応、結合と、それがマクロに表れる力の関係を検出することに成功し、その手法も確立している。同じ手法で、水素/金属が作る力も測定する。

(3) 研究の将来的な目標は、水素環境におけるステンレス鋼をはじめとする構造材の劣化を、歪みの値として検知することにある。こ

の研究の展望として、水素脆化のセンサーを作ることがある。

3. 研究の方法

(1) ステンレス鋼表面からの水素放出の ESD 測定を行うために、既存の ESD 測定機能付きの電子顕微鏡装置への改造として、水素導入系及び、水素透過測定用試料(継続的に水素の放出を見るために試料背面から水素を供給できる試料ホルダーを付加し、昇温機構も追加した。(図 1 参照)

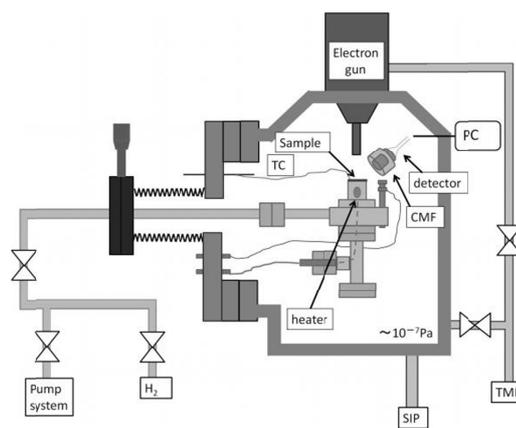


図 1 ESD 水素透過装置模式図

この装置を用い、作成法と粒径を変えたステンレス鋼に対して、水素透過及び重水素透過の実験を行った。

(2) シリコン製マクロカンチレバー (厚さ 1 ミクロン) の片面に、スパッタ蒸着法によりステンレス鋼をコーティングし、活性水素雰囲気、水素イオン衝撃、に晒して、発生する応力を測定した。測定方法は、既存のシステムを用い装置も既存のものを用い、応力の値を基板歪の量 () として検出する方法である (図 2 参照) 。

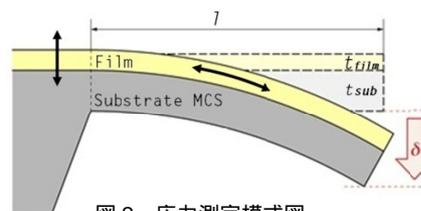


図 2 応力測定模式図

4. 研究成果

(1) 試料温度 200 時の電顕写真(二次電子像)と ESD による水素イオン像を図 3 (a)(b) に示す。試料は旋盤加工により表面を平坦化したステンレス鋼で、厚さ 200 μ の試料背面には水素を供給している。

二次電子像および水素イオン像双方に、旋盤の引き目周期に相当する 40 μ m 周期の明暗の領域が確認された(ESD イオン像の明点 1 個は水素イオン 1 個に対応する)。それぞれの領域のイオン数をカウントし、引き目による

微細な表面傾斜の効果を校正した結果、二つの領域での水素イオン放出量はおよそ3対2になっていることが分かった。水素イオン放出の温度依存性も二つの領域では異なっていた。

試料とした304鋼には、オーステナイト構造にマルテンサイト転位が含まれていることを確認している。旋盤加工における剪断応力により、引き目の片面に加工誘起マルテンサイト変相が助長しているため、水素はマルテンサイト相、あるいはマルテンサイト相とオーステナイト相の粒界を透過してくると推測できる。なお、もともと母材に含有されていた水素、あるいは真空容器内の残留水素の表面吸着と透過水素は、重水素の実験によって区別している。

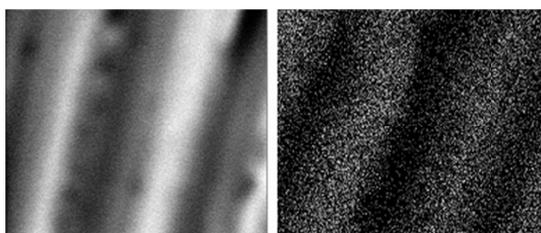


図3(a) SEM写真 (b) ESD イオン像

(2)シリコン単結晶製のマイクロカンチレバーにステンレス(SUS304鋼)を50nm製膜し、表面に活性水素イオンを照射し、表面応力の発生を観察した。製膜されたSUS304鋼は、オーステナイト構造も示したが、マルテンサイト構造も含まれていることを、X線回折で確認した。

図4は歪の値として、水素照射中のステンレス鋼の作る応力を測定したものである。水素の照射時間に従って、圧縮性(ステンレス膜が膨張する方向)の歪みが発生し、ある値で飽和した。水素照射を止めると緩やかに緩和したが、元の値には戻らなかった。

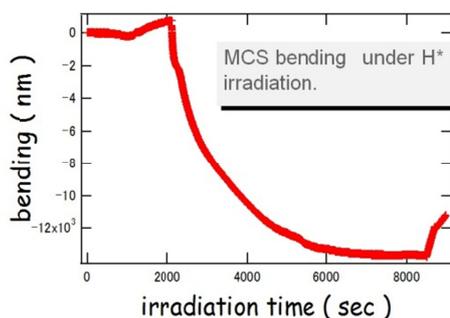


図4 活性水素照射時の歪み発生

また、この実験は複数回繰り返すと飽和時の歪みの絶対値が小さくなり、最終的には水素を照射しても応力による歪みが見えなくなる。水素の含有と放出により、膜の構造が変わっていることが考えられる。極薄い(100nm程度)薄膜のヤング率を算出する手法

も開発したため、膜自体の機械特性の変化も、膜の作り出す応力の測定から算出することができる。現時点では再現性に問題があり、積極的な機械特性評価はしていないが、金属の劣化に直結する値として、劣化指標となる可能性があるため、今後の研究課題として、分析を続けていきたいと考える。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5件)

M.Toda, Y.Chen, S.Nett, A.N.Itakura, J.Gutemann, R.Berger, "Thin Polyelectrolyte Multilayers Made by Inkjet Printing and Their Characterization by Nano-mechanical Cantilever Sensors" *Journal of Physical Chemistry C* 査読有、118, (2014)

印刷中 DOI No 10.1021/jp501464j
板倉明子、鈴木真司、高木祥示、村瀬義治、土佐正弘、"水素放出に及ぼすステンレス鋼の表面加工の効果"、*真空*、査読有、57, 23~26 (2013)

A.N.Itakura, M.Toda, K.Miyake, R.Foerch, R.Berger, "Effective Young's Modulus Measurement of Thin Film Using Micromechanical Cantilever Sensors" *Japanese Journal of Applied Physics* 査読有、52, 110111-1~110111-5 (2013)

DOI No. 10.7567/JJAP.52.110111
M.Kitajima, T.Narishima, T.Kurashina, A.N.Itakura, S.Takami, A.Miyamoto, "Stress inversion from initial tensile to compressive side during ultrathin oxide growth of the Si(100) surface", *Journal of Physics-Condensed Matter* 査読有 25, 355007-1~355007-5 (2013) DOI No 10.1088/0953-8984/25/35/355007
板倉明子「真空技術と表面科学を用いた大気分析の新しい展望」*真空* 55, 査読有、383-388 (2012)

[学会発表](計 19件)

A.N.Itakura, M.Toda, R.Berger, "Gas sensing by micro cantilever and thin film", BIT's 4th World Congress of Advanced Materials 2014, 2014/06/06-2014/06/09 (Chongqing Yuelai International Conference & EXPO Center, Chongqing, China) *Invited*

A.N.Itakura, S.Suzuki, S.Takagi, T.Goto, Y.Murase, M.Tosa, "Surface Stress Evolution during Hydrogen irradiation on Metals" 11th Annual International Workshop on Nano-mechanical Sensing,

2014/04/30-2014/05/03 (Hotel NH Eurobuilding, Madrid, Spain)
平田健一郎、鈴木真司、村瀬義治、高木祥示、後藤哲二、板倉明子、“電子衝撃脱離法によるステンレス隔膜水素透過特性”第33回表面科学学術講演会・第54回真空に関する連合講演会、2013/11/26-2013/11/28 (つくば国際会議場,つくば市)
鈴木真司、村瀬義治、高木祥示、後藤哲二、板倉明子、坂上裕之、“ステンレス隔膜水素透過特性に及ぼす同位体効果”第33回表面科学学術講演会・第54回真空に関する連合講演会、2013/11/26-2013/11/28 (つくば国際会議場,つくば市)
A.N.Itakura, S.Suzuki, S.Takagi, T.Goto, Y.Murase, M.Tosa
“Measurement of hydrogen permeability of stainless steel membrane by ESD ion mapping” 19th International Vacuum Congress, 2013/09/09-2013/09/13 (Paris Palais des Congrès, Paris, France)
鈴木真司、村瀬義治、土佐正弘、高木祥示、後藤哲二、板倉明子、“電子衝撃脱離によるステンレス鋼の水素透過特性の観察”第32回日本表面科学会年会、2012/11/20-2012/11/22 (東北大学片平キャンパス,仙台)
鈴木真司、村瀬義治、高木祥示、後藤哲二、板倉明子、“ステンレス表面上の透過水素分布の観察”第53回真空に関する連合講演会、2012/11/14-2012/11/16、(甲南大学ポートアイランドキャンパス,神戸)
A.N.Itakura, S.Suzuki, S.Takagi, T.Goto, Y.Murase, M.Tosa “Surface Stress Evolution during Hydrogen irradiation on Stainless Steel” 38th International Conference on Micro and Nano Engineering, 2012/09/16-2012/09/20 (Halls Caravelle Concorde, Toulouse)
A.N.Itakura, S.Takagi, T.Goto, M.Tosa, “Surface stress under hydrogen exposure on stainless steel and paradium films on micro cantilevers” JST-DFG joint meeting 2012, 2012/09/13-2012/09/15 (University of Duisburg-Essen, Krefeld, Germany) *Invited*
A.N.Itakura, S.Shin, S.Takagi, M.Tosa, “Stress generation under hydrogen plasma irradiation on metal thin film”, 6th International Symposium on Surface Science, 2011/12/11-2011/12/15 (Tower Hall Funabori, Tokyo)

板倉明子、Saran Shin、高木祥示、後藤哲二 “水素照射下で生じるステンレス鋼の表面応力”第52回真空に関する連合講演会、2011/11/16 - 2011/11/18 (学習院創立百周年記念会館,東京)
A.N.Itakura, S.Shin, S.Takagi, M.Tosa, “Surface Stress Generation during Hydrogen irradiation on Metal Surfaces”, 15th international Conference on Thin Films, 2011/11/08-2011/11/11 (Kyoto TERRSA, 京都)
S.Takagi, D.Sakai, T.Goto, Y.Murase, A.N.Itakura, “Measurement of Hydrogen Permeability of Stainless Steel Membrane”, 15th international Conference on Thin Films, 2011/11/08-2011/11/11 (Kyoto TERRSA, 京都)
A.N.Itakura, S.Takagi, D.Sakai, T.Goto, Y.Murase, M.Tosa “Stress generation during Hydrogen Irradiation on Stainless Steel”, Max-Planck Institute for Polymer Research May Meeting, 2011/05/09-2011/05/09 (Max-Planck Institute for Polymer Research, Mainz, Germany)
A.N.Itakura, S.Takagi, D.Sakai, T.Goto, “Stress generation during Hydrogen plasma irradiation on Stainless steel thin film” 8th International workshop on Nano-mechanical Cantilever Sensors, 2011/05/10-2011/05/13 (Trinity College Dublin, Ireland)
板倉明子 “真空技術と表面科学を用いた大気分析の新しい展望”日本真空協会 産業部会 平成23年5月例会(第249回) 2011/05/18-2011/05/18 (機械振興会館,東京都港区) *Invited*
板倉明子、高木祥示、酒井大樹、後藤哲二 “ステンレス薄板を横切る水素の透過特性”2011年春季 第58回応用物理学関係連合後援会、2011/03/24 - 2011/03/27 (神奈川工科大学,神奈川県厚木市)
A.N.Itakura, A.Grinevich, M.Toda, R.Foerch, R.Berger, “Young’s Modulus measurement of organic thin films using Cantilever sensors” 18th International Vacuum Congress (IVC-18), 2010/08/23-2010/08/27 (Beijing International Convention Center, Beijing, China)
A.N.Itakura, M.Toda, R.Foerch, R.Berger, Youngs “Young’s Modulus measurement of Plasma Polymerized Allylamine films using Cantilever sensors” International Workshop on

Nano-mechanical Cantilever Sensors
2010, 2010/05/24-2010/05/28 (Banff
Conference Center, Banff, CANADA)
Invited

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

板倉明子 (ITAKURA, Akiko N.)

(独)物質材料研究機構・グループリーダー

研究者番号: 20343858

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

高木祥示 (TAKAGI, Shoji)

東邦大学・理学部・教授

研究者番号: 60171419

村瀬義治 (MURASE, Yoshiharu)

(独)物質材料研究機構・主任研究員

研究者番号: 10354193