

[27]全国共同利用研究成果報告

<https://hdl.handle.net/2324/7431319>

出版情報：全国共同利用研究成果報告. 27, pp.1-, 2024-03. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン：

権利関係：



粉体ターゲットプラズマプロセスを用いた2次元傾斜機能性薄膜の作製

Preparation of low-cost hydrogen embrittlement resistance thin films by plasma process

佐世保高専, 川崎仁晴、竹市悟志、小島圭太郎

National Institute of Technology, Sasebo College

H. Kawasaki, S. Takeichi, K. Kojima

1 概要

「水素エネルギー」は地球温暖化防止に効果的であるだけでなく、自然環境に左右されない高い安定性を持っているため、我が国で最も友好的な次世代エネルギー源として期待されている。しかしながら、水素関連機器は、常に高圧の水素ガスに晒されることが宿命付けられているため、これらの関連機器は耐水素脆化能力をもつ高価な金属を利用しなければならず、水素エネルギー関連機器の普及を妨げる要因の一つとなっている。我々は以前よりこれを解決するため、水素脆化防止薄膜の作製を行い、ステンレス鋼 SUS316L やアルミニウム合金 A6061-T6 で安価な材料をコーティングする研究を行い、80%以上の水素脆化防止効果があることを明らかにした。しかしながら、高圧水素に長時間さらすと水素脆化防止効果が減少し、かつ母材から薄膜が剥離するなどの問題も発生した。これを解決するため、本研究では、基板と薄膜の界面ではより密着性がよく、高圧水素に密着する薄膜側では水素脆化防止効果が高いような傾斜機能性薄膜の作製を試みた。同時に基板に対して水平方向に変化する薄膜の作製も試みた。

2 実験装置

実験装置を図1に示す。成膜には通常の高周波マグネトロンスパッタリング薄膜作製装置を用いた。基板として SUS304 および分析用の Si 基板の2種類を用い、ターゲットとして TiO₂ と SUS304 の混合粉体を利用して成膜した。このとき、TiO₂/SUS304 の混合比を変えて薄膜を作製した。成膜条件は、雰囲気ガスとして Ar、圧力を 10Pa とし、入力 は 100W で成膜した。作製した薄膜は走査型電子顕微鏡 (SEM: エリオニクス ERA) や XRD、AFM 等を利用して分析した。作製した薄膜の膜中の組成比は X線光電子分光分析法 (XPS: 日本電子製: JPS9010) と同装置の Ar イオンによるデプスプロファイルを用いて解析した。薄膜の水平方向の分布は、ターゲットに穴を

開け、各穴に濃度の異なる混合粉体ターゲットを設置して成膜を行った。

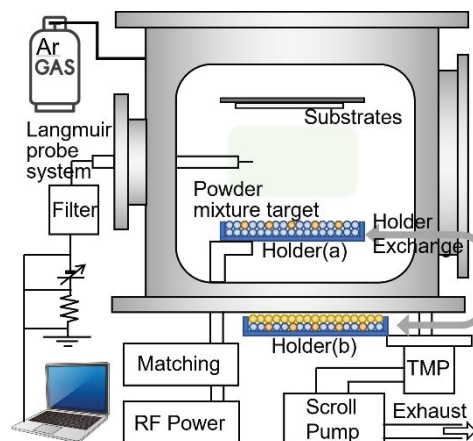


図1 実験装置

3 実験結果

(1) 膜厚方向の傾斜機能性薄膜

TiO₂/SUS を混合させた粉体ターゲットを用いて Ti がドーパされた SUS 薄膜を作製した。その後、作製された薄膜中の Ti/Fe の比と、ターゲット中の TiO₂/SUS の比との関係を XPS で調べた。結果から作成した薄膜中の Ni ドープ量は、ターゲットの粉体混合比にほぼ比例することが分かった。この結果を利用すると、複数の混合比の TiO₂/SUS 粉体ターゲットを準備し、徐々にその組成を変えながら成膜することで、薄膜最表面と基板と薄膜の界面とで組成を変化させ、基板との結合力が強く水素脆化効果の大きい薄膜が作製できる可能性がある。そこで、TiO₂/SUS304 の粉体ターゲット 0%~100%まで変化させて混合したターゲットを 11 種類準備し、通常のスパッタリング成膜装置 (スパッタアップタイプ) のターゲットとして混合粉体ターゲットを利用し、薄膜作製をおこなった。はじめは SUS100%粉体を利用して、1 時間成膜、その後 TiO₂10%/SUS90%に変更し、同様に 1 時間成膜した。この方法で、混合比を変えながら TiO₂20%/SUS80%と繰り返

し、最後に TiO₂100%で成膜した。成膜結果を、XPS 図 3A 利用したを用いて深さ方向にエッチングしながら Ni と Fe の組成比を分析した。結果を図 2 に示す。

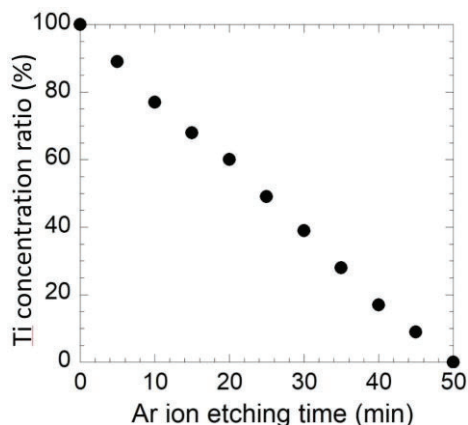


図 2 作製した Ni/SUS 薄膜の組成変化

結果から、作製した粉体ターゲットの組成に比例して Ni の膜中含有率が変化していることがわかった。このことは、今回利用した粉体ターゲットによる薄膜作製法で傾斜機能性薄膜の作製が作成可能であることを示唆している。

(2) 水平方向に傾斜機能性を持たせた薄膜作製

図 3 に示すような、混合比の異なる TiO₂/SUS の粉体を同じターゲットホルダー上に設置し、1 度の成膜で基板に水平方向に傾斜機能性を持つ薄膜が作製可能かどうかを検討した。膜厚方向の成膜と同じ条件で、成膜を行った結果を図 4 に示す。写真から横方向にグラデーションを持つ薄膜の作成が可能となった。中央部分と端部分の組成を調べた結果を図 5 に示す。場所によって組成比が異なることが示唆されたが、制御性に関しては十分とはいえない結果となった。これは、スパッタされた粒子の広がりの影響だと考えられる。

4. まとめ

TiO₂/SUS304 の粉体ターゲットを用いて、Ti と SUS の混合比を変化させた傾斜機能性薄膜が作製できることがわかった。今後は他の組成に対しても同様に薄膜作製を行い同様に作製できるか調べるとともに、結晶性の変化など、より詳細な制御に関する研究を進めたい。

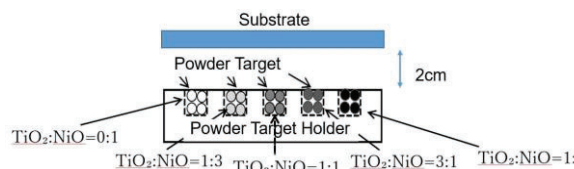


図 3 横方向に傾斜した薄膜作製用ターゲットホルダー

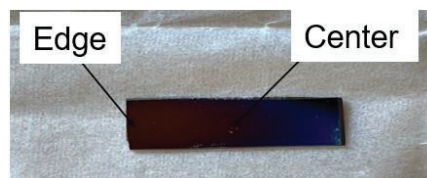


図 4 作製した薄膜の様子

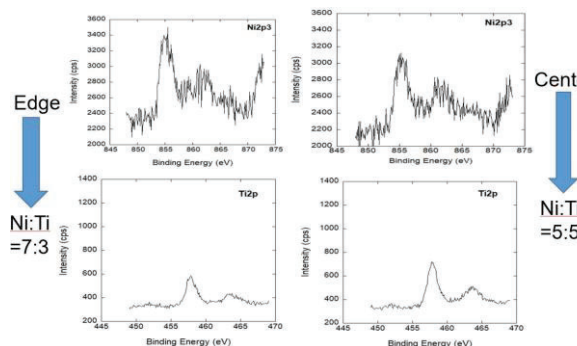


図 5 XPS による分析結果

謝辞

この研究の一部は、本研究は、九州大学応用力学研究所の共同利用研究の助成、科学研究費補助金基盤 (A) (No. 18H03848) および基盤 (C) (No.23340181 and No. 16K04999), 長岡技術科学大学 高専連携教育研究プロジェクト、名古屋大学低温プラズマ科学研究センターにおける共同利用・共同研究で行われた。

参考文献

- [1] H. Kawasaki et al, Jpn. J. Appl. Phys. 60 SAAB10 (2021).
- [2] H. Kawasaki et al, Jpn. J. Appl. Phys 61 SA1019 (2021).
- [3] T. Satake, et al, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol. 21(3), p. 218 (2023)
- [4] T. Satake, et al, Archives of electrical engineering, Vol.72(2), pp.555-563 (2023).

ラジカル含有リチウム酸化物薄膜の水素および二酸化炭素吸収・放出過程

Absorption and desorption processes of hydrogen and carbon dioxide for radical-induced lithium oxide films

名城大学理工学部 土屋 文

Bun Tsuchiya

Faculty of Science and Technology, Meijo Univ.

目的 安全でクリーンな水素酸素燃料電池は、火力発電や原子力発電に替わる発電機として世界的に大きな期待を寄せられている。本研究室では、リチウム酸化物薄膜を水素(H)供給源とした水素酸素マイクロ燃料電池の開発に取り組んでいる。これまで、本研究室では、リチウム酸化物一つである Li_2ZrO_3 は多量の水(H_2O)および H を吸収し、その吸収された H の解離温度は約 100°C 以下であることを発見した。しかしながら、このマイクロ燃料電池の開発を目指すためには、より低い温度で H を解離する H 供給源を必要とする。本研究では、プラチナ(Pt)被覆により Li_2ZrO_3 表面にラジカルを形成させ、H 貯蔵量の増加および H 解離温度の低下を目指す。特に、イオンビーム分析の一つである反跳粒子検出(ERD: elastic recoil detection)法を用いて、 Li_2ZrO_3 表面に蓄積された H 濃度を測定し、また、九州大学応用力学研究所に設置された四重極型質量分析計(Q-mass)を用いた昇温ガス脱離(TDS)法およびガスクロマトグラフィー(GC)法により、H の解離温度を調べ、 Li_2ZrO_3 中の H 吸収および放出過程について明らかにすることを目的とした。

実験方法 これまでの研究成果に基づき、炭酸リチウム(Li_2CO_3)および酸化ジルコニウム(ZrO_2)粉末を 1300°C 以上の高温および空気雰囲気において焼結することによって、直径 8 mm、厚さ 1 mm のディスク状の Li_2ZrO_3 試料を作製した。 Li_2ZrO_3 試料の結晶構造、格子定数および体積密度はそれぞれ単斜晶(monoclinic)、 $a=c=0.541$ nm、 $b=0.903$ nm および 3.46 g/cm³ であった。次に、マグネトロンスパッタリング装置を用いて、室温および真空雰囲気において試料両面に厚さ約 25 nm の Pt を蒸着した。蒸着後、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて、試料表面の形態を観測した。これらの試料内部には、作製時に吸収された H_2O および CO_2 等による残留水素および様々なガス種が多く含まれているため、真空雰囲気において室温から約 350°C までの各温度において熱処理された。次に、室温および 30~55 %R.H.の相対湿度の空気(水蒸気)を真空装置へ約 1×10^5 Pa になるまで導入した後、各空気暴露時間後に精密電子天秤を用いた重量増加(WG: weight gain)およびイオンビーム分析を用いた ERD 測定を行った。

次に、水素吸収した試料を真空雰囲気においてセラミックヒーターにより室温から $400\sim 500^\circ\text{C}$ までの各温度で 10 分間の等時加熱(isochronal annealing)後、ERD 法により試料表面の水素濃度分布を測定し、試料からの水素放出量を求めた。また、水素分子が試料から放出されていることを Q-mass を用いた TDS 法および GC 法により確認するとともに、生成された水素分子量から水素放出量を求めて、ERD 法によって求めた値と比較した。得られた結果から、表面改質された Li_2ZrO_3 試料の水および水素吸収、蓄積および放出機構のメカニズムを明らかにした。

実験結果および考察 室温および 30-55 %R.H.の相対湿度の条件において、各空気暴露時間後に測定された WG スペクトルより、Pt- Li_2ZrO_3 試料の重量増加の割合は、空気暴露時間の増加とともに増加した。その重量増加は約 2500 hrs(約 3 ヶ月)において Li_2ZrO_3 試料の飽和値の約 5 倍に達することがわかった。この重量増加の速度は、湿度に大きく影響することもわかった。従って、この重量増加は大気中の水蒸気吸収が要因の一つであると考えられる。この事実を明らかにするために、試料中の H 濃度を ERD 法により測定した。その結果、多量の H が試料作製時に吸収されることがわかった。この H 濃度は 350°C までの真空加熱によりほとんど減少するが、空気暴露時間の増加とともに徐々に増加することがわかった。従って、試料の重量増加は大気中の水蒸気吸収が要因の一つであることが判明された。

次に、室温および 30-55 %R.H.の相対湿度の条件で、4000 hrs(約 4 ヶ月)以上の長時間の空気暴露により重量変化がほぼ一定になった Pt- Li_2ZrO_3 試料について、室温から $400\sim 500^\circ\text{C}$ の温度までの各温度で 10 分間の isochronal annealing 実験を行い、ERD 法を用いて Pt- Li_2ZrO_3 試料中の捕捉 H 濃度の変化を評価した。ERD スペクトルより、

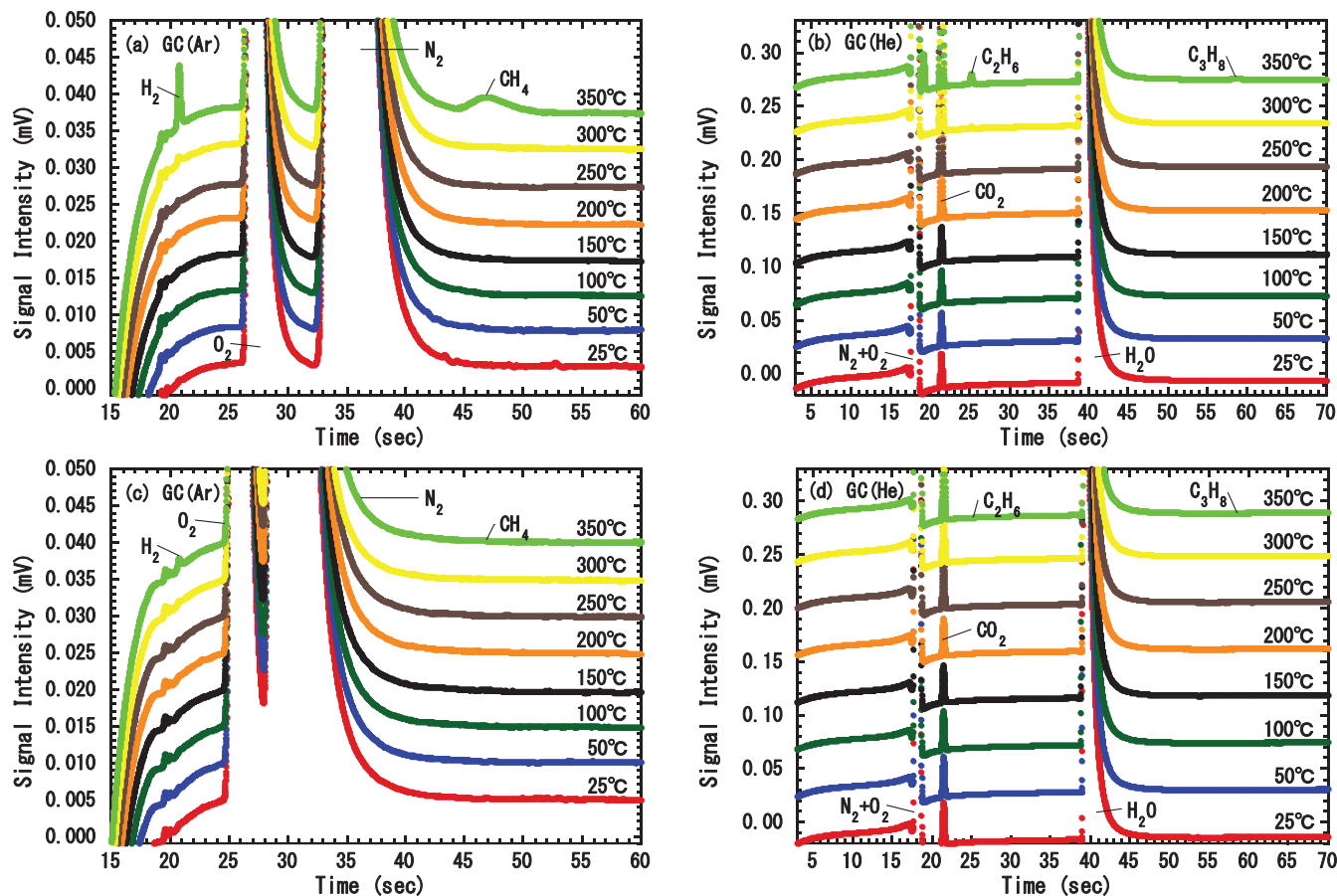


図1 室温で空気暴露された((a), (b)) Li_2ZrO_3 および((c), (d)) $\text{Pt-Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料におけるGCスペクトル。

$\text{Pt-Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料中の捕捉 H 濃度は、約 100°C 以下の低温で急激に減少することがわかった。

次に、GC法を用いた放出ガス分析が実施された。TDS測定と同様に、約5000時間(約200日間)まで空気暴露された Li_2ZrO_3 を試験管に導入し、ロータリーポンプおよびターボ分子ポンプの排気システムにより約 1×10^{-5} Torrまで真空排気した後、8 ml/minの流量でArガスを流しながらマントルヒーターを用いて $4^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 350°C まで加熱した。 Li_2ZrO_3 から放出されたガス種の判別は、カラム内へ一緒に導入されたキャリアガス(ArあるいはHeガス)の熱伝導度と放出ガスの熱伝導度の差によって決定された。キャリアガスがArおよびHeの場合、それぞれ H_2 、 N_2 、 O_2 、 CH_4 および CO_2 、 C_2H_6 、 H_2O 、 C_3H_8 が主に計測された。キャリアガスにArおよびHeを用いて、約200日間の空気暴露された Li_2ZrO_3 をAr雰囲気中で加熱したときに同時に測定されたGC(Ar)およびGC(He)スペクトルをそれぞれ図1(a)および(b)に示す。横軸は計測時間(s)、縦軸は信号強度を(mV)を表す。図1(a)中の28および38 secのピークおよび図1(b)中の18 secのピークは、 Li_2ZrO_3 からの放出ガスによるものではなく、ガスライン、カラムおよびキャリアガス中に初めから含まれている空気(O_2 および N_2)を表す。 CO_2 および H_2O だけでなく、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 および C_3H_8 が空気暴露された Li_2ZrO_3 から放出していることがわかる。次に、試料表面にPtをコーティングした Li_2ZrO_3 をAr雰囲気下で加熱したときのGCスペクトルを図1(c)および(d)に示す。図1(c)および(d)より、Ptコーティングされた Li_2ZrO_3 を加熱すると、 H_2 、 CO_2 および H_2O が放出されることがわかった。一方、Ptコーティングされた Li_2ZrO_3 を加熱しても炭化水素系ガスは放出されることがわかった。この結果より、炭化水素系ガスの生成には Li_2ZrO_3 試料表面での反応が重要であることがわかった。

まとめ マグネトロンスパッタリング装置を用いて約25 nmのPtを被覆した後、約 350°C までの真空加熱で表面改質処理を行った $\text{Pt-Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料の H_2O 分解、Hの吸収および蓄積特性について、WG、ERD、TDSおよびGC法を組み合わせ調べて。Pt- Li_2ZrO_3 試料の重量増加の割合は、室温および30~55 %R.H.の相対湿度の空気雰囲気の下において、約2500 hrs(約3ヶ月)で Li_2ZrO_3 試料の飽和値の約5倍に達することがわかった。さらに、 H_2 が約 100°C 以下の低温で放出されることがわかり、低エネルギーによる H_2O 分解、H吸収および H_2 放出が判明された。

波成二次循環の水槽実験

京都大学大学院理学研究科 吉川 裕

目的 水面を伝わる波（水面波）が水を混合することが、水槽実験により報告されている（例えば、Babanin and Haus, 2009; Dai et al. 2010）。我々が独自に行った直接数値計算の結果では、波の粘性減衰に伴う波から平均流への運動量輸送（仮想波応力）によるシア一流と水面波の相互作用で二次循環が生じ、水が混合されることを確認した（今村, 2023）。しかし、数値実験で再現された混合強度は、先行研究の水槽実験から見積もられるものよりも数倍小さいものであった。先行研究で用いられた水槽は幅が狭く奥行きも短いため、側壁や反射波の影響が混合を過大評価している可能性がある。

そこで我々の直接数値計算と先行研究の水槽実験の検証を目的として、応用力学研究所の深海機器力学実験水槽を利用した水槽実験を昨年度に引き続き実施した。今年度は、昨年度までのマイクロバブルを用いた可視化と水温計アレイによる成層構造変化の計測に加えて、流速の短周期時間変動を超音波流速計で計測することで乱流を直接的に評価することを試みた。以下では超音波流速計の計測について報告する。

実験方法 周期 1 秒（波長 1.56 m）、振幅 3cm または 4 cm の波を造波機で発生させ、造波器からおよそ 29m の位置に設置した超音波流速計（Nortek 社製 Vector）で計測を行った。深海水槽では散乱体が少なく、そのままでは計測ができないことが前年度の試験的な計測で分かっていたため、水槽の水を汚さないマイクロバブルを発生させる装置を技術職員の野田氏に新規に作成して頂き、マイクロバブルを散乱体として計測を行った（図 1）。計測を続けるとマイクロバブルが音波の送受信部に付着し、感度が悪くなることが判明したため、計測前にセンサー部のマイクロバブルを綿棒などで取り除いて実験を行った。流速計の計測部の水深は（静水時の水面から測って）28cm である。

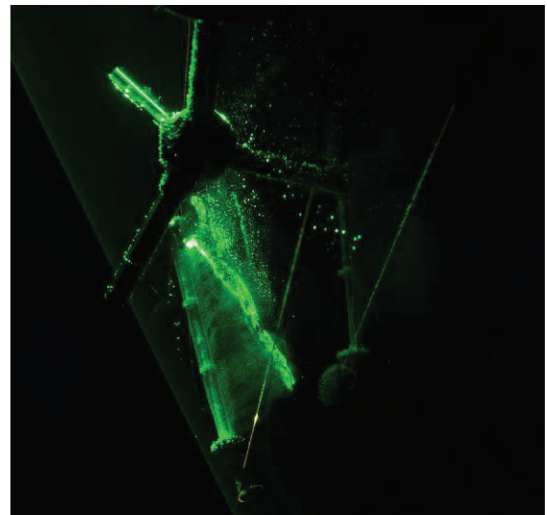


図 1 水中で発生させたマイクロバブル（グリーンに光っている部分）と超音波流速計の計測部（左上の三又部）。計測部にマイクロバブルが付着してい

実験結果 図 2 にマイクロバブルを散乱体として計測した流速変動の一例を示す。周期 1 秒の波による軌道運動流速（流速 u, w ）が良く捉えられていることが分かる。周期 1 秒の変動におけるコヒーレンスおよびフェイズも軌道運動流速と整合的であった。流速変動のエネルギーを振動数別に表示したエネルギースペクトル（図 3）においては、周期 1 秒（振動数 1）の軌道運動流速に加えて、高周波領域に乱流による高波数域へのエネルギー輸送を表す慣性小領域に対応する $-2/3$ のべき乗領域が流速 u と流速 w に見られた。これより、軌道運動に加えて乱流運動も計測できたと判断した。ただし、エネルギーは u の方が w よりも 2 桁程度大きい結果となった。この原因として、計測深度（28cm）における温度成層の影響が考えられるが、より詳細な検討が必要であり今後の課題である。

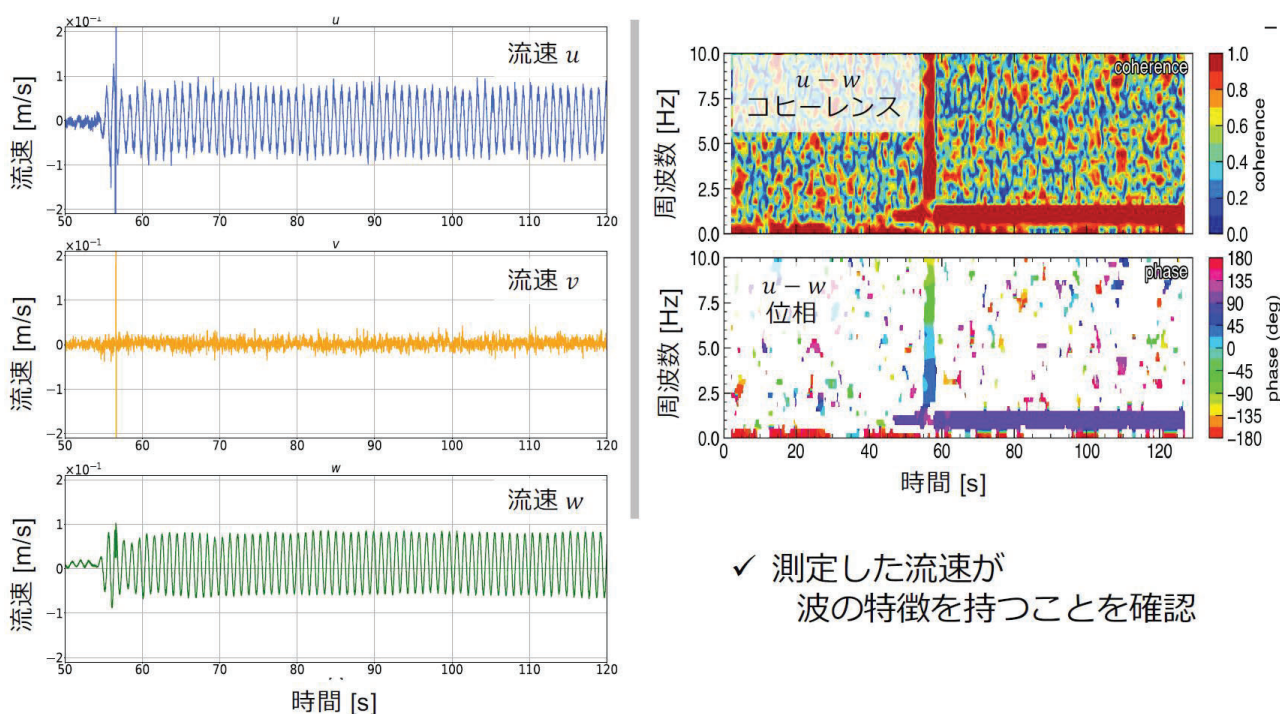


図2 vector で計測した流速変動の一例。左側が上から波の進行方向成分 (u)、それと直交する水平成分 (v)、延長成分 (w) の時系列。右側が u と w のコヒーレンスとフェイズ。横軸が時間、縦軸が周波数。

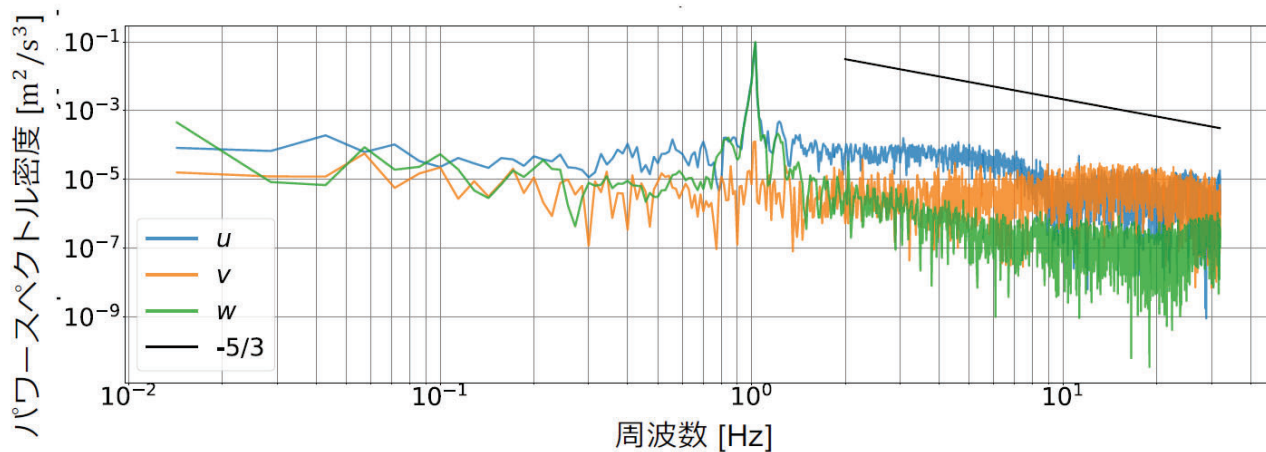


図3 エネルギースペクトルの一例。左側が上から波の進行方向成分 (u)、それと直交する水平成分 (v)、延長成分 (w) の時系列。右側が u と w のコヒーレンスとフェイズ。横軸が時間、縦軸が周波数。

謝辞 技術職員の野田氏、油布氏、前田氏にはマイクロバブル発生装置制作を始めとして様々な支援を頂きました。おかげさまで昨年度に続き詳細な計測ができました。記して感謝いたします。

研究組織 京都大学大学院理学研究科 教授 吉川 裕, 博士後期課程2回生 今村 春香

化合物合金における空孔型欠陥と注入水素原子挙動に関する研究

大阪公立大学・大学院工学研究科 堀史説

はじめに

金属材料中の水素原子の挙動は様々な分野で興味深い研究対象である。特に原子力材料分野では核融合反応炉でのプラズマ壁相互作用において照射損傷である欠陥と水素の相互作用が重要な問題の一つである。すなわち材料中の水素の挙動は熱伝導や強度などの材料特性と密接な関係を有している。また水素原子の材料中での振る舞いとしては、合金種に強く依存しているが一部の金属で空孔型欠陥内に複数個の水素を捕獲することなどが第一原理計算などから示唆されている。このような水素-欠陥相互作用を基にした材料特性は次世代エネルギーとして期待される水素貯蔵や水素透過膜などへの応用も検討されている。しかし、これらの原子レベルでの欠陥に関係した水素原子の状態評価は非常に難しく、不明な点が多い。そのため材料中の水素の問題に対して、第一原理計算による理論計算と水素を評価できる実験的な手法との比較などによる研究が必要である。我々の研究では、空孔への複数の水素原子捕獲の可能性の高い B2 規則構造の Fe-Al 合金について研究を進めており、この合金系は同じ BCC 型の他の合金とは異なる極めて特異な性質がわかってきている。これまで電子線照射によって空孔を導入した場合の水素放出による実験で空孔への水素捕獲を実証してきた。今年度は、電子線照射した試料に対し電気化学的に水素を注入し空孔に捕獲されていると確認された試料について低速陽電子を用いて異なる注入水素量での空孔中の電子状態変化から水素捕獲状態について評価を行なった。

実験方法

試料はアーク溶解にて作成した Fe-50at.%Al インゴットをおよそ 5 mm×5 mm×1 mm の板状に切出し表面を鏡面研磨し 3×10^{-4} Pa の真空中で 1273K、20 時間の焼鈍後に 50K 毎に 5 時間の保持しながら 973K まで温度を下げて 72 時間保持後急冷することで残留空孔を出来るだけ除去したものをを用いた。試料への空孔導入は京都大学複合原子力研究所 (KURRI) の線形型電子線型加速器を用いて 8 MeV の電子線を照射温度 35~40°C で照射量 1×10^{18} e/cm² で行った。水素注入はチオシアン酸アンモニウム溶液を用いた電気化学的手法によって 8, 16, 80, 160 時間注入した。これらの実験詳細はこれまでの本共同研究報告と同じである。照射及び水素注入後の試料に対して、京都大学複合原子力研究所の原子炉ビームラインで 1~30 keV の低速陽電子を用いて深さごとのドップラー広がり及び陽電子寿命測定を行った。

実験結果

前年度までの結果から、電子線照射により空孔を導入した試料への電気化学的水素注入すると 300°C 付近に空孔から脱離した水素の放出が確認されているが、どのような捕獲状態かわかっていなかった。そこで、低速陽電子を用いて表面からの注入陽電子のエネルギーを変化させて測定した陽電子消滅ドップラー S パラメータの深さ分布を図 1 に示す。陽電子注入エネルギーは深さに対応し、各深さでの S パラメータの値を示す。黒点は電子線照

射により空孔を導入した試料の分布で、深さ方向に対しほぼ均一である。表面付近でやや高い値を示すのは、注入された陽電子の熱拡散による表面での消滅割合がわずかに含まれるためである。これに対し、16 時間の水素により表面から顕著に S 値が減少している。陽電子の消滅サイトは空孔であると考えられるため、S 値の減少は空孔内の電子密度が単空孔より増加したことが考えられる。さらに水素の注入量を 80 時間まで増やすと、表面付近の S 値は変化しないものの S 値の減少が 16 時間に比べ深い領域まで進んでいることがわかる。これは水素が注入時間の増加とともに深部に

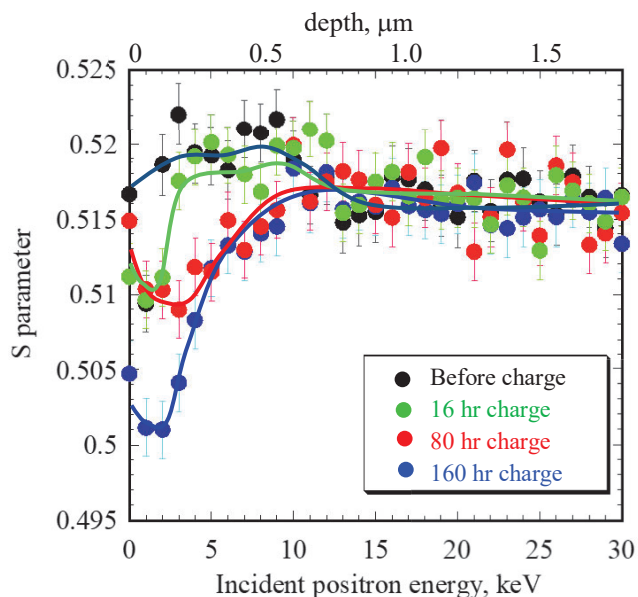


図1 未照射および電子線照射後に水素注入した Fe50%Al合金の陽電子ドブラーS値の深さ分布

まで侵入したことが考えられる。続けて 160 時間まで注入すると、表面付近の S 値がさらに低下した。これは、それまでの空孔状態から相対的に電子密度が増加したことを示しており、これまでの第一原理計算結果を考慮すると水素を捕獲していた空孔にさらに水素が捕獲し水素の多重捕獲が起こったのではないかと考えられる。このことは陽電子寿命測定の結果とも相関があり、現在も低速陽電子でそれぞれの深さでの陽電子寿命測定と解析を進めおり、表面付近では水素の注入時間増加に伴い未注入では単空孔の値を示していた寿命値が水素注入時間 160 時間では未注入の 195ps から 160ps 程度まで低下し空孔サイズの大きな減少が見られ、複数の水素原子が空孔に捕獲された可能性を示唆している。以上より、これまでの研究で示されてきた空孔への水素捕獲だけでなく水素原子が同一空孔内に複数個捕獲される可能性を示すデータが得られた。今後、理論計算による水素多重捕獲の正確な電子状態を詳細に再現した陽電子消滅理論計算をさらに進め本結果の確認を進める。

謝辞：本研究は九州大学応力研の共同利用の助成を受け、同研究所の大澤一人先生、若狭湾エネルギー研究センターの安永和史博士及び京大複合原子力研の徐虬准教授との共同研究の一環として実施しました。低速陽電子測定については京大複合原子力研の木野村教授と藪内助教にご協力頂きました。

成果発表

- [1] 平山翔太、徐虬、大澤一人、安永和史、堀史説「電子線照射により Fe-Al 合金中に導入された空孔内での水素状」日本金属学会秋季講演大会 2023 年 9 月 富山大
- [2] 平山翔太、田嘉信、徐虬、大澤一人、安永和史、堀史説「水素イオン照射による B2 型 Fe-Al 合金中の照射導入空孔への捕獲水素状態の研究」第 33 回日本 MRS 年次大会 2023 年 11 月横浜
- [3] 堀史説、徐虬、大澤一人、安永和史「加速器を利用した Fe-Al 合金中のナノ空間への水素捕獲挙動」公益財団法人若狭湾エネルギー研究センター第 25 回研究報告会 2023 年 11 月 福井大
- [4] 平山翔太、田嘉信、宮住賢太、徐虬、大澤一人、安永和史、堀史説「B2 型 Fe-Al 金属間化合物中の空孔内水素状態評価に関する研究」材料物性工学談話会 2024 年 1 月 阪大