

材料中の水素分析用標準試料の開発

代表研究者 (国) 日本原子力研究開発機構 研究員 小河 浩晃
共同研究者 (国) 日本原子力研究開発機構 主任研究員 石川 法人

1. 緒言

近年、地球温暖化の懸念が非常に高まってきている。その大きな原因の一つとして、エネルギー源として使用している化石燃料由来の CO_2 の排出が挙げられる。次世代エネルギー源として、燃焼時、 CO_2 を排出しない水素に期待が寄せられている。産業界で広く使用されている鉄鋼材料は水素と密接な関係にある。特に、水素を燃料とした燃料電池自動車の開発が各国で進められている。このような水素社会を支えるのが、水素を充填する施設の水素ステーションである。水素ステーションは社会に普及しつつあるが、水素の充填時間を短縮するため、将来的には 100MPa 程度の水素の高圧充填化が要求される。このような高圧水素環境下に適した材料は鉄鋼材料以外にはないが、従来の鉄鋼材料には、高圧水素化による「水素脆化」、「厚肉化」、「水素漏れ（溶接加工性）」が問題視されてきた。しかし、それらの問題を克服し、高圧水素充填化に優れたステンレス鋼（例えば、HRX19）が開発され、既に水素ステーションに採用されてきている。

上記の高圧水素環境を想定したステンレス鋼の品質管理及び次世代の鉄鋼材料の開発では、腐食と水素脆性の評価が重要となる。鉄鋼材料中の水素を検出するためには、様々な方法が用いられる。例えば、鉄鋼材料中の水素の深さ方向分布を評価するためには、二次イオン質量分析法（SIMS）が使用される。この分析法は、ppb レベルの微量分析や同位体分析は得意ではあるが、検出しているのが二次イオンであるため、材料中の注目元素の濃度評価は困難であり、長年の問題点として指摘されてきていた。このような問題点に対応して、近年、「微量水素分析用標準試料（JSM M481）」が開発され商品化されている¹⁾。この商品は、その試料全体に均一に 1wt-ppm 以下（濃度：0.7～1.0wt-ppm）の微量水素濃度で分散されていることが特徴であり、各種の水素分析装置の校正用にも利用できる。一方、各種水素分析装置では、水素分析の確度を高めるために、材料中の水素濃度とその装置による水素検出シグナルとの比例関係を確認しなければならない。そのためには、水素濃度が 1wt-ppm 以上の高濃度で、複数の異なる水素濃度の標準試料が必要となる。なお、金属材料中の水素の固溶状態についての理論的解析は、これまでに代表研究者等によって発表してきた²⁻³⁾。

一方、水素を含有した材料は、高分子材（例：プラスチック材）を始め様々な材料があるが、それらは、いずれも導電性がなく、熱的にも不安定である。それら非導電性材料を用いて、上記に挙げた SIMS や真空環境下で作動する各種分析装置による水素分析用の標準試料として使用した場合、チャージアップが発生するため、水素の定量評価が困難となっている。このようなことにより、高分子材のような非導電性材料を水素標準試料として選択するこ

とはできない。

上述の背景を踏まえ、高圧水素環境下に曝された鉄鋼材中の水素を各種水素分析装置で分析するために必要となる従来の「微量水素分析用標準試料（JSM M481）」の 1wt-ppm よりも高水素濃度の標準試料の開発を行う。なお、本研究開発は、スタートアップの段階である。

2. 実施方法

2.1 実施手順

高水素濃度の標準試料の開発は、以下の方法で実施する（図 1 を参照）。なお、本研究開発では、2 種類の加速器（「低エネルギーイオンインプラント装置」と「タンデム加速器」）を使用することとした。

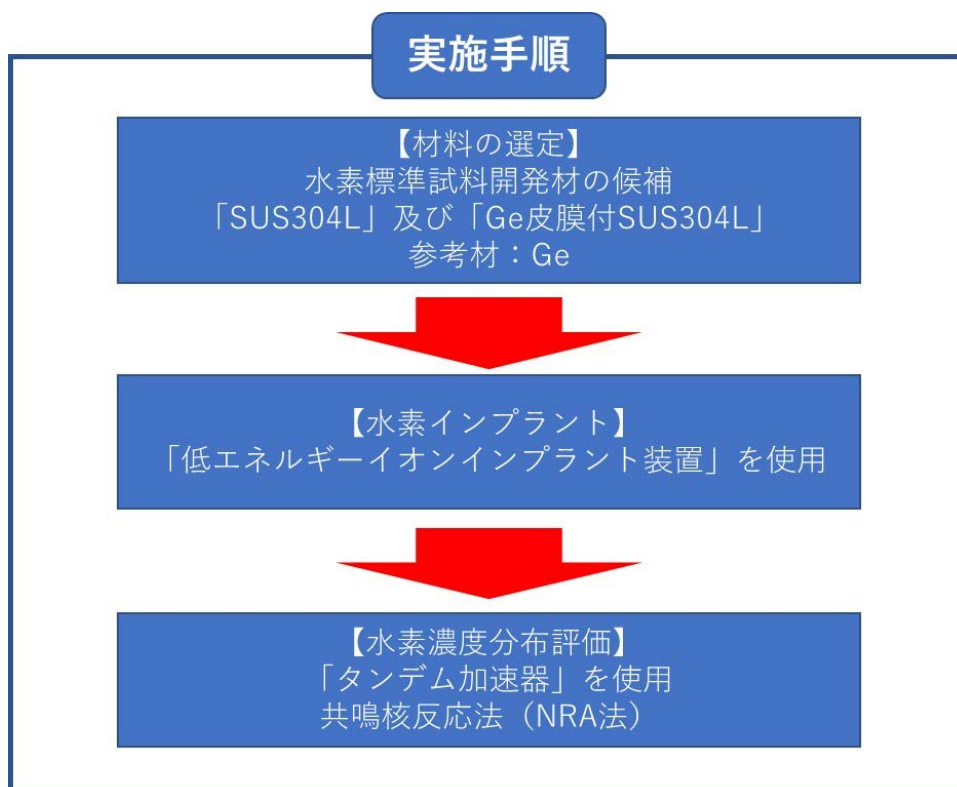


図 1 実施手順

1) 材料の選定

水素ステーション用の材料にはステンレス鋼がベースとなっている。そのため、汎用性の高い SUS304L を用いて、水素標準試料の開発を実施する。その参考材として、Ge を選定する。

2) 水素インプラント

「低エネルギーイオンインプラント装置」を利用した水素インプラント法を採用する。インプラント法であるため、材料中に水素を均一に分散させることはできないが、材料の表面近傍に水素濃度分布ができ、水素イオン照射量を変化させることで水素濃度の調整が可能となる。「低エネルギーイオンインプラント装置」については、「2.2 低エネルギーイオンインプラント装置」にて詳述する。

3) 水素濃度分布評価

水素濃度分布評価は、「タンデム加速器」を利用した共鳴核反応法（NRA 法）を採用する。NRA 法の特徴は、非破壊で材料中の水素分布を得ることができる。「タンデム加速器」については、「2.3 タンデム加速器」に、共鳴核反応法（NRA 法）については、「2.4 共鳴核反応法（NRA 法）」にて詳述する。

2.2 低エネルギーイオンインプラント装置

「低エネルギーイオンインプラント装置」は、材料中に水素をインプラントするために使用する。その概略図を図 2 に示す。

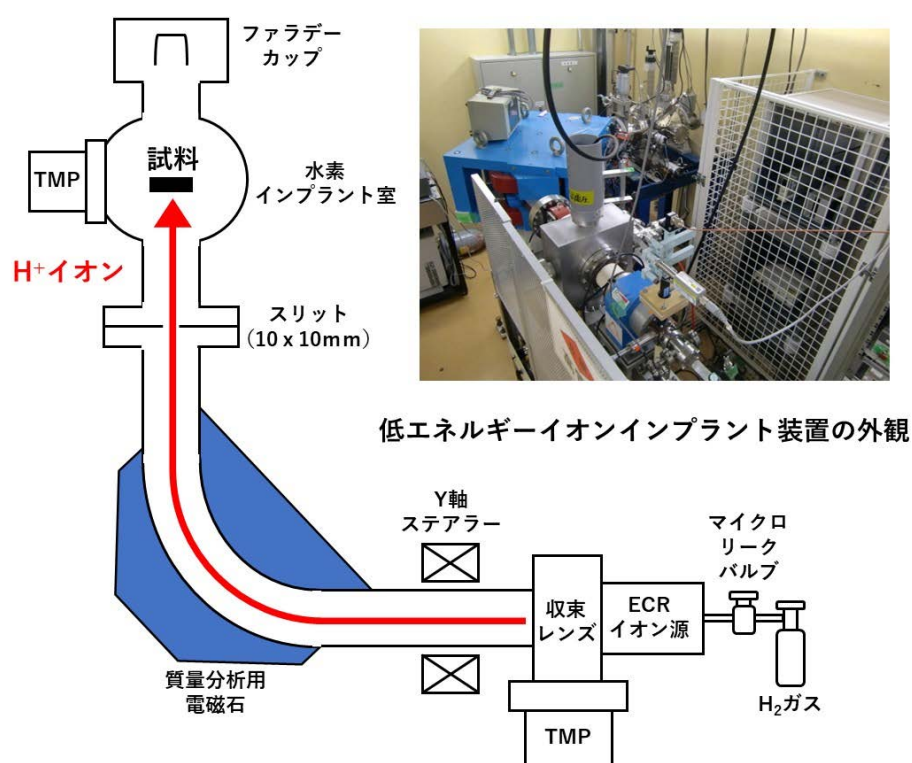


図 2 低エネルギーイオンインプラント装置の概略図

低エネルギーイオンインプラント装置は、水素イオンビームの上流側から、主として「H₂ガスボトル」、「マイクロリークバルブ」、「ECR イオン源」、「収束レンズ」、「Y 軸ステアラー」、「分析用電磁石」、「スリット」、「水素インプラント室」、「ファラデーカップ」で構成される。

水素イオンビームは、次のようにして発生させる。水素ガスは、マイクロリークバルブによって電子サイクロトロン共鳴法によるイオン源室（ECR イオン源）に導入され、水素プラズマを発生させる。この水素プラズマ中には、残留ガス成分起因の多数のイオン種を含む。Y 軸ステアラーは、イオンビームの上下位置の調整を行う。収束レンズによって、イオンを質量分析用電磁石に導入し、水素イオン（H⁺）のみ取り出す。スリット（10 x 10mm）を通過させた後、水素イオンビームは、試料に照射される。なお、水素イオンビームの調整時は、試料は格納され、ファラデーカップに照射され、水素イオンビーム強度が調整される。

本研究開発の水素インプラント条件は、以下の通りである。水素イオン（H⁺）加速エネルギーは 20keV、水素イオンビーム電流は 3~5uA、照射時間は、最大 6 時間である。

2.3 タンデム加速器

材料中に水素をインプラントした後、材料中の水素濃度分布は、弊所で所有する大型施設の「タンデム加速器」を利用して、共鳴核反応法（NRA 法）を用いて評価する。タンデム加速器の概略図⁴⁾を以下に示す（図 3 を参照）。

タンデム(TANDEM=縦に馬を二頭ならべる馬車)加速器とは、ペレットチェーンなどに電荷を乗せて高電圧端子(ターミナル部)に運び上げ高電圧を発生させてイオンを加速する装置であり、一つの高電圧で加速イオンの電荷を負から正へ変換して 2 回加速する装置をタンデム加速器と称する。

負イオン源では原子に電子を結合させ負イオンを生成する。これを加速するため超高真空中に保たれた初段加速管に入射し負イオン加速管入口まで到達させる。

負イオン加速管まで到達した負イオンは、正の高電圧端子に向けて加速される。

高電圧端子に到達した負イオンは電子ストリッパ(炭素薄膜または窒素ガス層)で多数の電子がはぎ取られ正イオンに変換後、正イオン加速管で再び加速され高エネルギーになる。

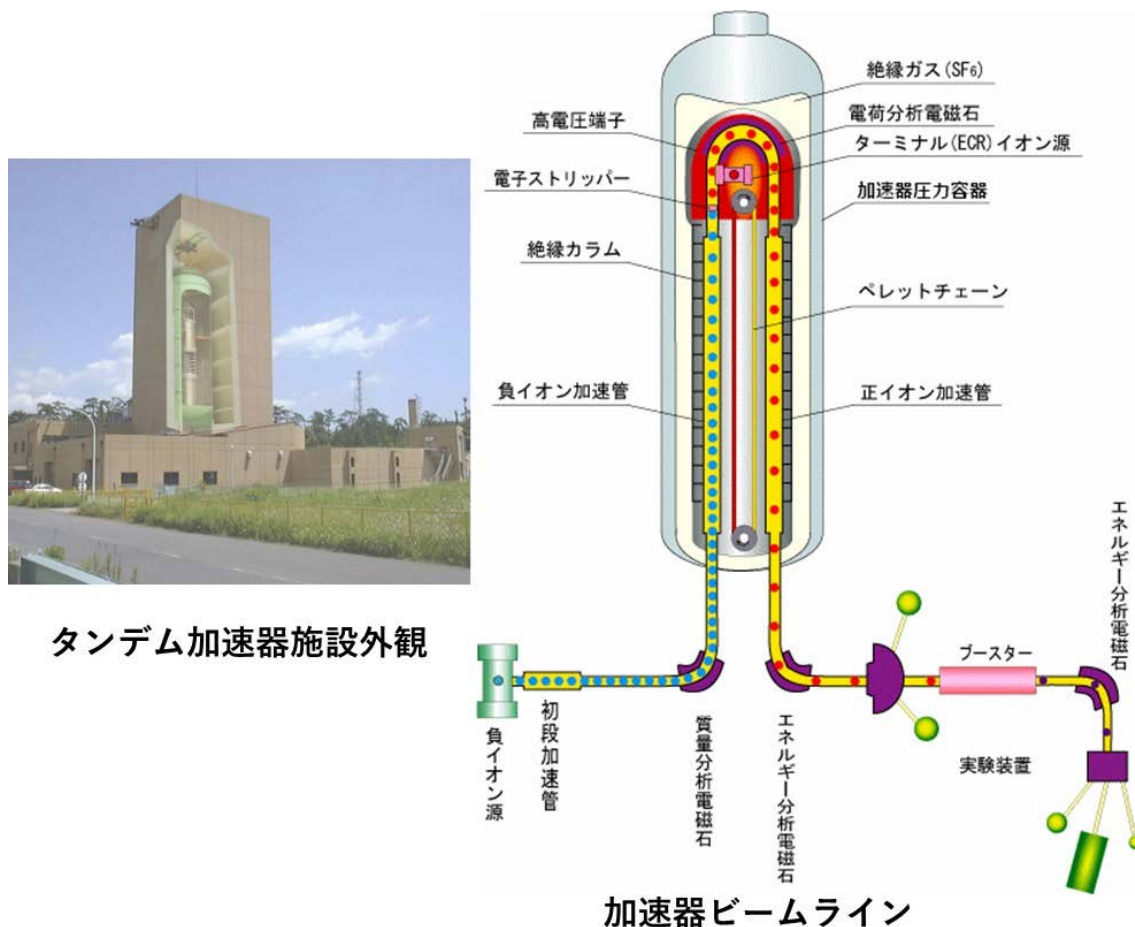
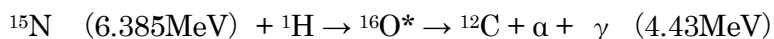


図3 タンデム加速器の概略図

2.4 共鳴核反応法（NRA 法）

インプラントされた水素分布は、タンデム加速器を使用した共鳴核反応法（NRA 法）で評価する。NRA 法の特徴は、非破壊で深さ方向の水素分布情報を得ることができる。その原理を以下に示す。



加速器で、6.385MeV の窒素の同位体 ^{15}N のイオンを材料に照射し、材料中の水素 ^1H との共鳴核反応を発生させる。一時的に、酸素 $^{16}\text{O}^*$ が生成されるが、最終的に、炭素 ^{12}C と α 粒子が生成し、4.43MeV の γ 線が放出される。この γ 線のシグナルを検出することにより、水素分布を評価することができる。 ^{15}N は ^1H のみとしか反応しないため、水素以外の含有元素の影響は受けず、高精度で水素分析が可能である。深さ方向の水素分布の情報は、 $^{15}\text{N}^+$ の加速エネルギーを大きくすることにより、材料中で 6.385MeV に減衰した時に ^1H との NRA 反応が生じることで得ることができる。減衰したエネルギーは、SRIM コード

計算から、深さの単位に変換される。

2.5 NRA 法による γ 線測定

図 4 に、タンデム加速器を使用した NRA 法による γ 線測定系の概略図を示す。 γ 線測定系は、ビームの上流側から、主に「ビューアー」、「スリット」、「ファラデーカップ」、「NRA 測定室」から構成されている。

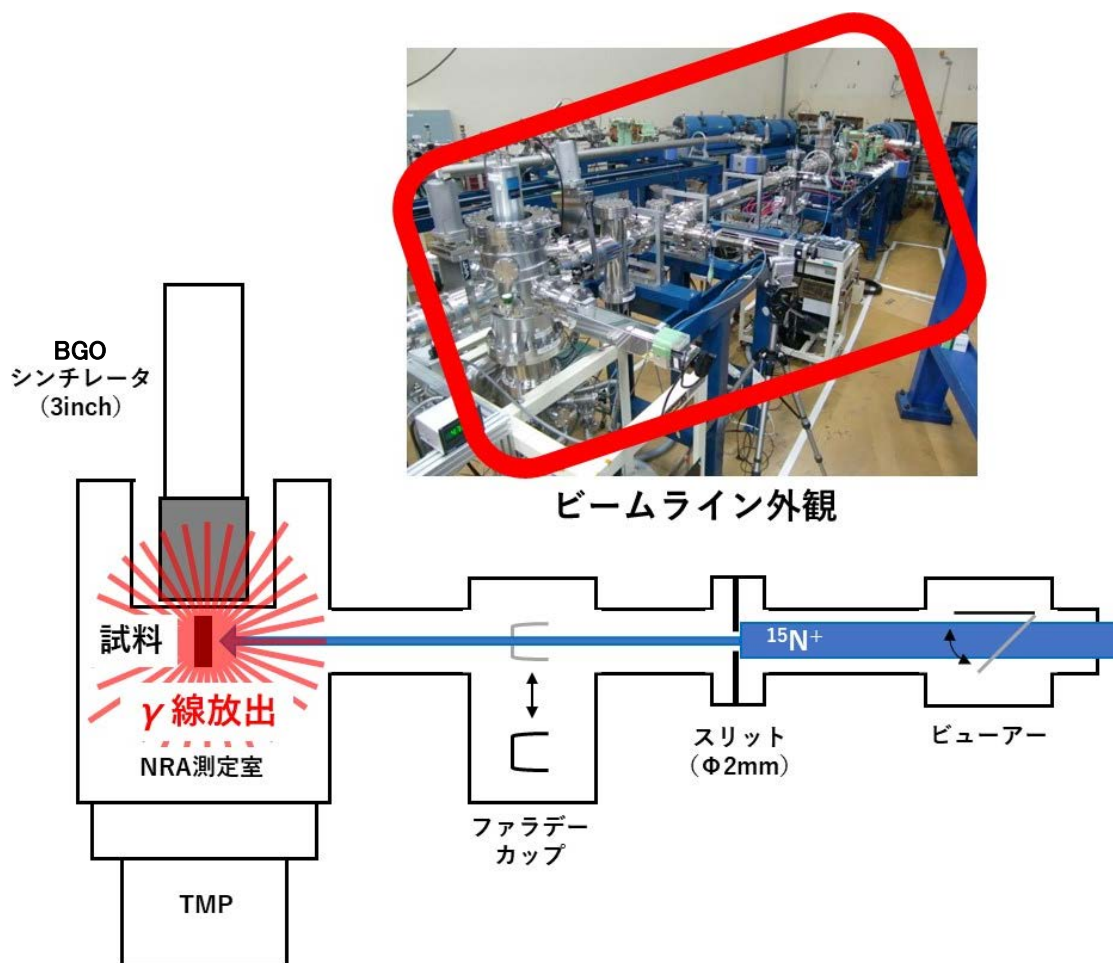


図 4 NRA 法による γ 線測定系の概略図

「ビューアー」では、石英が取り付けられており、上流側からくる $^{15}\text{N}^+$ のビーム形状をモニターできる。NRA 法を実施するときには、ビューアーは格納され、 $^{15}\text{N}^+$ のビームが通過できる。ビューアーを通過した $^{15}\text{N}^+$ のビーム断面は、比較的、大きいので、次の直径 $\Phi 2\text{mm}$ の穴があいた「スリット」を通すことによって、ビーム径を絞る。直径 $\Phi 2\text{mm}$ となったビームは、次の「ファラデーカップ」で受け止められ、ビーム電流が測定される。NRA 法を実施するときには、ファラデーカップは格納されて、 $^{15}\text{N}^+$ のビームが通過できる。ファラデーカップを通過した $^{15}\text{N}^+$ のビームは、最終的に、試料に照射され、試料中の水素と NRA

反応が起こる。NRA 反応で発生した γ 線は、BGO シンチレータ（検出面：3-inch）を使って検出される。

3. 結果及び考察

3.1 水素インプラントの電荷

低エネルギーイオンインプラント装置を用いてインプラントした水素の電荷を表 1 に示す。SUS304L と Ge 皮膜付 SUS304L の電荷は、約 $2.0 \times 10^{-2} \text{C}$ である。後述する Ge については、それらと比較して、約 4 倍程度高い電荷である。

表 1 インプラントした水素イオンの電荷

試料	インプラントした水素イオンの電荷 / C
SUS304L	1.97×10^{-2}
Ge 皮膜付 SUS304L	2.00×10^{-2}
Ge	8.39×10^{-2}

3.2 NRA 法による γ 線測定

NRA 法による γ 線測定では、その反応によって放出される 4.43MeV の γ 線及び、シンチレータ内で生じる電子対生成に起因したエスケープピークを測定する必要がある。そのためには、予め水素濃度の既知な材料を用いて、NRA 法による γ 線検出を確認しなければならない。その確認のための水素を含有した材料として、比較的、化学的に安定性の高いカプトン材を使用する。

図 5 に、NRA 法によるカプトン材の γ 線スペクトル（赤線）を示す。青線は、バックグラウンドスペクトルである。バックグラウンドスペクトル中には、測定環境（建屋の鉄筋コンクリートやビームラインの構造材）に起因する ^{40}K (1.46MeV) と ^{208}Tl (2.61MeV) のピークが明瞭に確認できる。 ^{208}Tl 以上の核種起因の高エネルギーの γ 線は、明瞭には確認できない。

一方、NRA 法によるカプトン材の γ 線スペクトルでは、NRA 法起因の 4.43MeV の γ 線とそれよりも 0.51MeV 低い位置にシングルエスケープピーク、シングルエスケープピークよりもさらに 0.51MeV 低い位置にダブルエスケープピークが確認できる。バックグラウンドスペクトルと比較すると、NRA 法で検出される γ 線は、バックグラウンドスペクトルには含まれない領域で発生しており、バックグラウンドの γ 線の干渉は受けないことがわかる。

そこで、NRA 法による γ 線測定では、水素起因のデータは、ダブルエスケープピークから 4.43MeV をカバーした範囲とする。

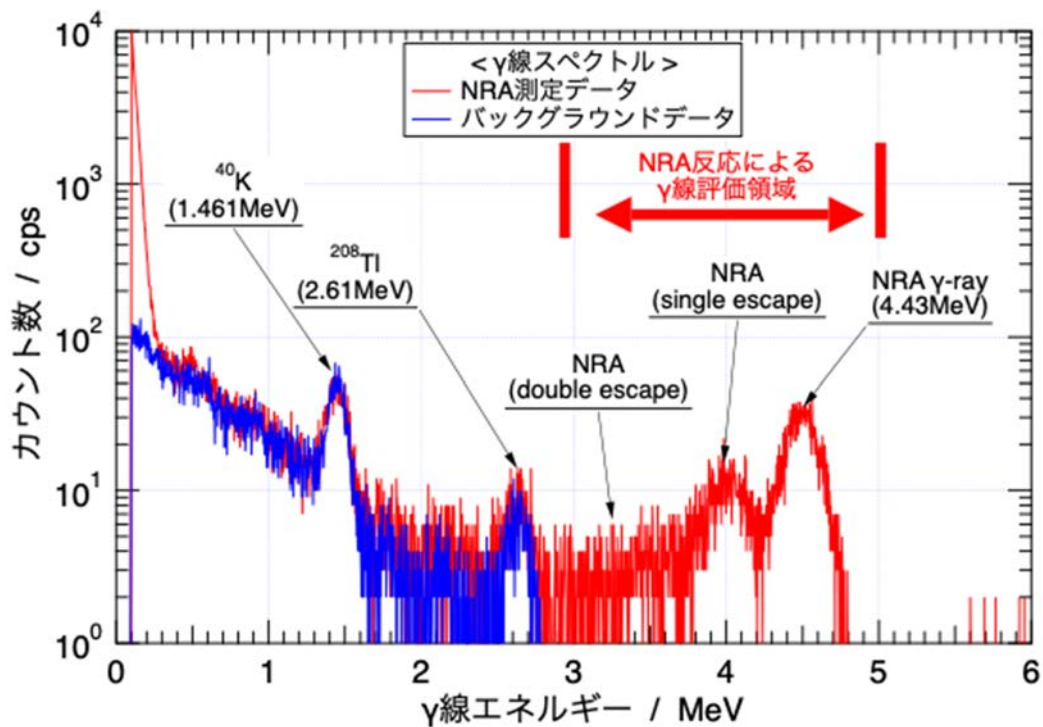


図5 γ 線スペクトル

3.3 NRA法による γ 線強度から水素濃度への換算

NRA法による γ 線強度は、 γ 線のカウント数で計測されるため、水素濃度に換算する必要がある。その換算するための材料として、項目「3.2」と同様に、カプトンを使用する。カプトン中の水素濃度は、 $2.62 \times 10^4 \text{ wt-ppm}$ である。しかしながら、カプトン中の水素は、イオン照射されると、時間とともに、真空中に放出されることが分かっている。

そこで、カプトンに $^{15}\text{N}^+$ のイオンビームを照射し、NRA反応による γ 線の強度の時間変化を測定することで、カプトン中の水素濃度 ($2.62 \times 10^4 \text{ wt-ppm}$) に対する γ 線強度を評価することとする。

その γ 線強度の時間変化の結果を図6に示す。その時間変化の一次近似直線は、以下の通りである。

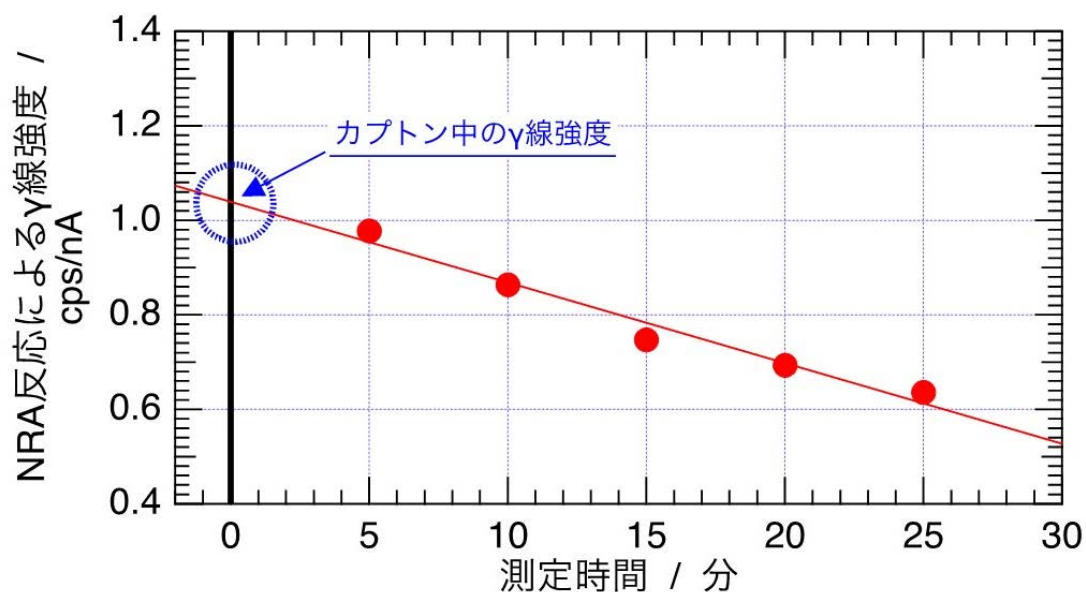


図6 NRA 反応によるカプトン中の γ 線強度の時間変化

「カプトン中の水素濃度 ($2.62 \times 10^4 \text{ wt}\cdot\text{ppm}$)」に対する「NRA 反応による γ 線強度 (cps/nA)」は、

$$\text{NRA 反応による } \gamma \text{ 線強度 (cps/nA)} = -1.71 \times 10^{-2} T + 1.04$$

である。ここで nA は、 $^{15}\text{N}^+$ ビームのファラデーカップによる電流値、T は測定時間 (分) である。

この一次近似直線の切片は、測定時間 0 分を意味するので、この切片の値が、カプトン中の水素濃度 ($2.62 \times 10^4 \text{ wt}\cdot\text{ppm}$) に対する γ 線強度と評価できる。これを基準として、水素インプラントした材料中の水素濃度は、SRIM コード計算によるカプトンと水素インプラント材の阻止能を考慮することで評価することができる⁵⁾。

3.4 SUS304L 中への水素インプラントした試料

低エネルギーイオンインプラント装置を用いて、SUS304L 中に水素をインプラント ($1.97 \times 10^{-2} \text{ C}$) した結果を図 7 に示す。なお、深さは、SRIM コードからの計算値である。0.01 μm 以内の極表面近傍に、高濃度の水素 ($2.4 \times 10^3 \text{ wt}\cdot\text{ppm}$) が検出されたが、バルク中には、ほとんど侵入しないことが分かる。これは、水素インプラントすると同時に、真空中に放出されていることを意味する。なお、最表面では、試料取扱い時に、炭化水素系 (手油、吐息等) の表面汚染が発生している可能性があり、インプラントされた水素と表面汚染による水素の区別は困難である。

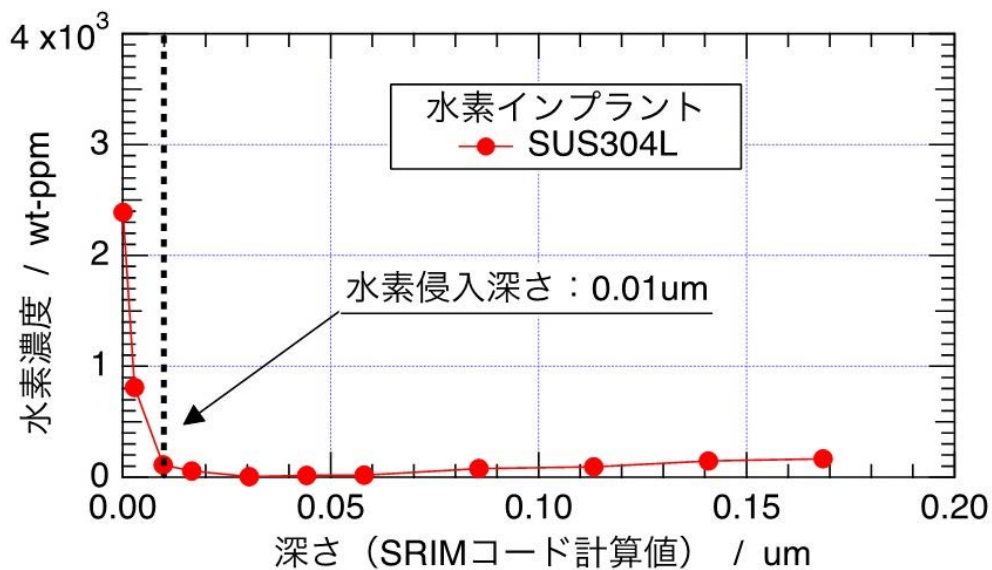


図7 SUS304L 中の水素濃度分布の結果

3.5 Ge 皮膜付き SUS304L 中への水素インプラントした試料

図7の結果から、SUS304L中にインプラントされた水素の拡散障壁の効果を期待して、SUS304L表面上にGe皮膜を0.1μmを目標として、加熱蒸着方式で形成させる。その後、水素インプラントを行い、NRA法で水素濃度分布を評価する。その結果を図8に示す。なお、深さは、SRIMコードからの計算値である。

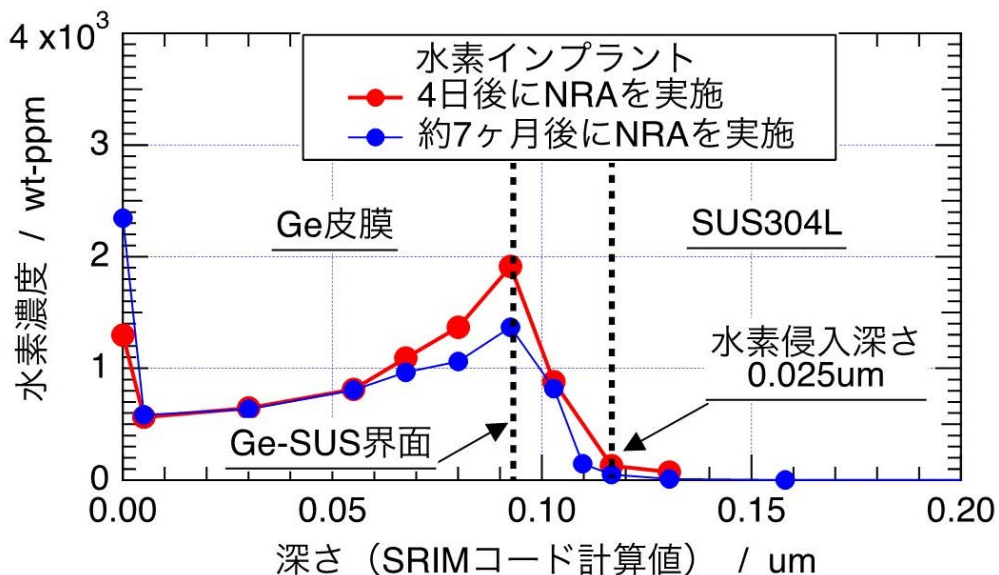


図8 Ge 皮膜付き SUS304L 中の水素濃度分布の結果

水素濃度分布から、Ge 皮膜は、0.093 μm （計算値）であると想定される。Ge-SUS304L 界面での水素濃度は、約 $1.9 \times 10^3 \text{ wt}\cdot\text{ppm}$ であり、SUS304L 中への水素侵入深さは、0.025 μm 程度であることが分かる。Ge 皮膜なしの SUS304L と比較して、水素の侵入深さは、約 2.5 倍になっていることが分かる。これは、Ge 皮膜が SUS304L 中の水素に対して、拡散障壁となっているためである。

また、図中には、同一の水素インプラントされた Ge 皮膜付き SUS304L を約 7 か月後に、再び、NRA 法で水素濃度分布を評価した結果も示す。Ge-SUS304L 界面での水素濃度は、約 30%程度（約 $1.3 \times 10^3 \text{ wt}\cdot\text{ppm}$ ）の減少が見られており、インプラントされた水素は、時間とともに、大気中へ拡散している。なお、最表面では、SUS304L（図 7）と同様に、試料取扱い時に、炭化水素系の表面汚染が発生している可能性がある。

3.6 Ge 中に水素インプラントした試料

図 8 の結果から、「Ge 中へインプラントされた水素は、0.1 μm 以上の深さに到達できている十分なエネルギーを持っているのか？」の疑問が生じる。

そこで、低エネルギーイオンインプラント装置を用いて、Ge 中への水素のインプラントを実施することとし、6 時間インプラントした結果を図 9 に示す。

インプラント時の水素イオンビームの強度が異なるため、単純に水素濃度の比較はできないが、表面から約 0.35 μm 程度まで水素が分布していることが分かる。これにより、インプラントした水素は、図 8 に示す Ge 皮膜を付けた SUS304L 中の SUS304L 領域に、十分に到達できることが分かる。

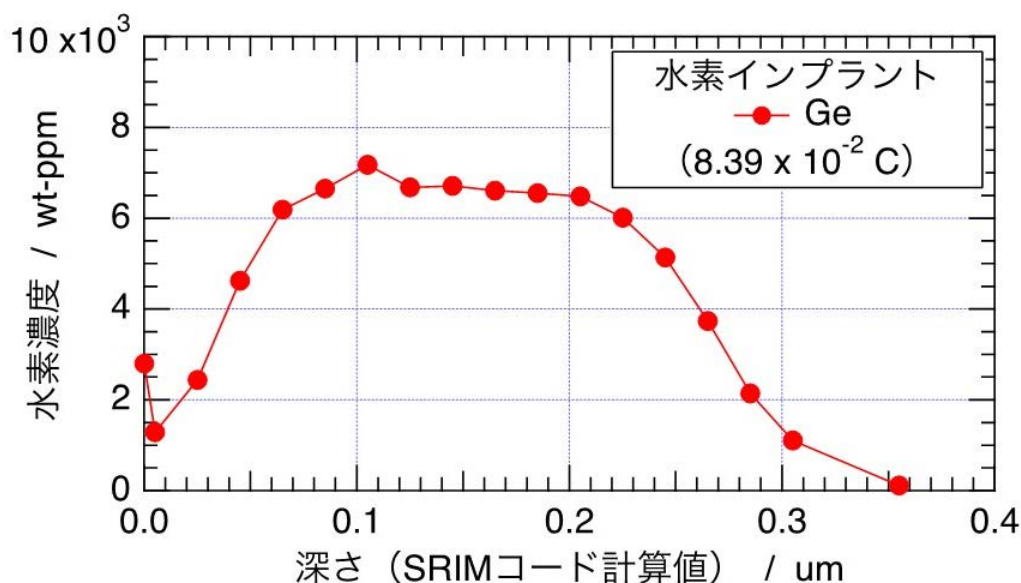


図 9 Ge 中の水素濃度分布の結果

4. 結言

本研究開発は、材料中の水素分析用標準試料の開発であり、スタートアップの段階にある。Ge 皮膜付 SUS304L では、その皮膜なし SUS304L よりも、水素のバルク侵入深さは、約 2.5 倍に拡大することができた。この Ge 皮膜は、SUS304L 内の水素の拡散障壁になっているためである。その界面での局所的な水素濃度のピークは、 $1.9 \times 10^3 \text{ wt-ppm}$ 程度である。水素インプラント法のため局所的ではあるが、本研究開発の目的である従来 (JSM M481) の 1 wt-ppm よりも高水素濃度の試料を作成することができる。

今後の課題として、SUS304L 上への皮膜材の検討や皮膜形成条件等を検討時及び最適化することにより、SUS304L 内への水素の侵入深さを拡大させる。

謝辞

本研究開発は、スタートアップの段階であり、「公益財団法人 JFE21 世紀財団 2021 年度技術研究助成」の支援のもとに実施することができました。ここに、公益財団法人 JFE21 世紀財団の関係各位に心より謝意を表します。また、弊所では、「低エネルギーイオンインプラント装置」の操作に関しては、加速器 管理課の遊津拓洋様、NRA 法に関しては、同課の松田誠様、Ge 皮膜形成では、表面界面科学研究グループの鈴木誠也様に、ご指導頂きましたことに、深く感謝致します。

参考文献

- 1) https://www.jfe-tec.co.jp/original/hydrogen_analysis.html
- 2) H. Ogawa, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 2134-2143 (2010).
- 3) H. Ogawa, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 15544-15545 (2010).
- 4) <https://ttandem.jaea.go.jp>
- 5) M. Ruckman, M. Strongin and W. Lanford, "Nuclear Reaction Analysis of Hydrogen in SSC Beam Pipe Materials", *Superconducting Super Collider Laboratory*, SSCL-N-836, (1993).