水素放出に及ぼすステンレス鋼の表面加工の効果

板倉 明子^{*1}・村瀬 義治^{*1}・土佐 正弘^{*1}
鈴木 真司^{*2}・高木 祥示^{*2}・後藤 哲二^{*2}

Effect of Surface Processing on Hydrogen Desorption from Stainless Steel to UHV

Akiko N. ITAKURA^{*1}, Yoshiharu MURASE^{*1}, Masahiro TOSA^{*1},
Shinji SUZUKI^{*2}, Shoji TAKAGI^{*2} and Tetsuji GOTOH^{*2}

^{*1}National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047, Japan

^{*2}Department of Physics, Toho University, 2-2-1 Miyama, Funabashi-shi, Chiba 274-8510, Japan

(Received June 7, 2013, Accepted October 22, 2013)

Electron Stimulated Desorption (ESD) is one of surface analysis techniques using an excitation of adsorbed atoms by electrons. Using a scanning electron beam it is possible to map a two dimensional ESD distribution of adsorbed hydrogen. We detected striped pattern of hydrogen desorption from the stainless steel surface flattened by the processing with the lathe. The hydrogen gas was supplied to backside of the sample membrane, penetrates the sample inside, and arrives at the surface. The ESD pattern of hydrogen reflects density of the dislocation in martensite that occurred by lathe processing on the austenite steel surface.

1. 序 論

金属材料内部及び金属表面の水素の挙動測定は、構造材の水素脆化や金属鋼の寿命を評価する上で重要であり^{1,2)}、金属鋼の寿命の実測と同時に、材料中の水素を測定する核磁気共鳴法^{3,4)}、X線回折法などで構造変化から間接的に検出する方法⁵⁾、昇温脱離法⁶⁾により直接水素を検出する手法などで測定が行われている。また、超高真空、極高真空における残留ガスの主成分は水素であり、水素を排気するポンプの開発や、水素の放出を制御する表面処理法が研究されており⁷⁻⁹⁾、表面処理により水素放出量がひと桁から二桁下がるということが知られている。しかし、到達圧力（つまり処理を施した真空容器全体を平均化したガス放出）を論じる場合がほとんどで、平坦加工の形状や、表面処理の際に真空容器の母材に生じた加工転位等が、ガス放出に及ぼす局所的な効果に焦点を当てた報告は少なく、極高真空装置内の水素が容器内の大気が残留したものなのか、容器壁から発生（容器壁から脱離、あるいは容器外部から透過）してきたものなのか、厳密に考察されることはなかった。

局所構造を反映した水素測定を行うため、水素の表面濃度分布を直接検出できる電子衝撃脱離（Electron Stimulated Desorption；以下 ESD）法を用いた。ESD は低速の電子線を用いて表面の吸着物を電子的に励起し、イオンとして脱離させ、検出する手法である^{9,10)}。走査電子顕微鏡の電子線を電子源とし、試料表面を走査して、二次電子像と脱離水素イオン像を交互に撮影する事により、表面形状や表面状態を反映した解析を行う事が可能である¹¹⁾。

水素放出の局所情報を測定する装置を作り、一般的な構造材料であるステンレス鋼について、水素放出の局所温度依存性を測定したところ、薄板加工時の効果と思われる表面形状の影響を検出したので、報告する。

2. 実 験

既存の電子顕微鏡（JEOL, JUMP-10）に Fig. 1 の改造を施した。試料薄板によって超高真空容器を水素室と ESD 測定室に分割し、試料の背面の水素室から供給された水素が、試料に侵入、拡散し、ESD 室側の試料表面に透過する現象を実時間で測定する。

従来の測定室である ESD 室の到達圧力は 3×10^{-7} Pa、水素室はターボ分子ポンプで排気したのち、 $0.05 \sim 0.1$ MPa の範囲で水素ガスを供給した。試料は試料背面からハロゲンランプを用いて室温から 300°C まで段階的に加熱し、薄板に直接スポット溶接した T 熱電対（銅コンスタンタン）で温度測定した。画像の熱ドリフトを補正するため、昇温毎に測定位置の調整を行い、二次電子像と ESD イオン像を交互に撮影した。電子線（ $E = 3.0$ keV, 4×10^{-9} A/sec, 走査時間は

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus. Hydrogen filled into gray shadowed area, which separated from UHV chamber with a thin sample membrane.

^{*1} 物質・材料研究機構（〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1）

^{*2} 東邦大学理学部（〒274-8510 千葉県船橋市三山 2-2-1）

Fig. 2 (a) Surface view of SUS304 sample, with optical microscope. (b) Photo of SUS304 sample welded to ICF34. (c) Schematic diagram of the surface geometry.

400 sec/frame なので、撮影中のドーズ量はおよそ 2.0×10^{21} electrons/m² は試料垂直方向から照射され、ESD イオンは試料法線方向から45度の位置に設置されたイオン検出機（チャンネルトロン）によって検出される。電子線入射時に発生する光や散乱電子はイオン検出器の前に置いた同軸円筒鏡型のフィルターで除去し、ESD イオンのみを検出した。ESD イオン像は定められた温度に対して10枚連続撮影し、その累積、および平均で結果を解釈した。

試料はステンレス鋼 SUS304鋼を用いた。オーステナイト構造の中にマルテンサイト転位が入った構造であることを、X線散乱（リガク、RINT2500）により確認した。試料の光顕微鏡写真を **Fig. 2(a)** に示す。10–50 μm の結晶粒とその中の転位が確認された。この母材を旋盤加工で300 μm まで薄膜化し、ICF34フランジに低温で溶接した。溶接時の試料中央部の温度上昇は、100°C以下であることを確認している。

ESD の観察表面には、表面を平坦化した時の旋盤加工による引き目が残っている (**Fig. 2(b)** 参照)。旋盤加工は外周から内に向かって切削したため、引き目の断面は対称ではない。以降、円盤形状の試料の中心に向かって傾斜した面を I 面、外側に向かって傾斜した面を O 面と呼ぶ。 **Fig. 2(c)** に、試料中心を通る直線で断面図を、模式的に示す。プロファイラ（東京精密株式会社、SURFCON480A）で形状測定したところ、引き目のピッチは40 μm 、深さは7–9 μm 、平均斜度は11度と32度、表面粗さは0.3 μm 以下だった。試料の清浄化として、試料薄板及びミニフランジ全体をエタノールで超音波洗浄した後、真空容器に組み込み、装置全体と同時に100°C程度のベーキング処理をした。

ESD 実験中の測定室の残留ガスを四重極型質量分析器で分析し、ガス放出の99%以上が水素であることを確認している。この結果から、試料表面からの ESD イオンは、水素イオンと考えて議論する。

3. 結果と考察

3.1 水素放出の形状依存性

Fig. 3(b)(c) は、試料表面の同一の場所の電顕写真（二次

Fig. 3 (a) Schematic diagram of measurement area and detector position. (b) SEM picture of SUS304 sample in length of 80 $\mu\text{m} \times 62 \mu\text{m}$. (c) ESD mapping of the same area with (b). Bright spots are desorbed H⁺ ions. Bright lines are the area of zone O and dark lines are zone I.

電子像) とイオン像である。試料温度は205°Cである。イオン像の明点1個は水素イオン1個に対応し、明線は O 面、暗線は I 面に対応する (模式図(a)参照)。二次電子像およびイオン像に、旋盤の引き目周期に相当する40 μm 周期の明暗の線が確認された。それぞれの領域で、5.8 $\mu\text{m} \times 2.9 \mu\text{m}$ のエリアを任意に10か所を選び、イオン数をカウントし、見かけ上の脱離数を計測すると、O 面および I 面からの脱離する水素イオン数はそれぞれ、 403 ± 20 counts/unit, 145 ± 15 counts/unit となった。この値は表面に吸着した水素が余弦法則に従って等方的に脱離すると仮定し、表面傾斜の違いによる検出器への入りやすさを考慮して校正すると、法線方向への脱離は O 面が413.7 counts/unit, I 面が259.8 counts/unit となる。斜面の傾斜の効果のみでは、それぞれの面からの脱離数は一致せず、有意な差があることが分かった。

試料である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、加工誘起マルテンサイト変体が O 面においてさらに助長されたと考えられる^{12,13)}。水素の拡散速度は、オーステナイト構造に比較し、マルテンサイト構造で大きく^{14,15)}、その結果 O 面にはマルテンサイト構造を透過した水素が多く表面に滞在し、ESD による脱離数が大きくなったと推測する。O 面と I 面では加工方向による剪断応力のかかり方が異なり、旋盤加工時の刃が当たる力 (測定領域付近での回転速度540 deg/sec, 送り速度40 $\mu\text{m}/\text{round}$) が大きい O 面でのマルテンサイト中転位の数、I 面よりも大きくなったと考えられる^{12,13,16–18)}。

3.2 水素イオン放出の温度依存性

脱離イオン数の温度依存性を測定した。 **Fig. 4** の縦軸は面の傾斜の効果を補正した脱離数、横軸はそれぞれの温度である。○は O 面からの脱離数、●は I 面からの脱離数を示す。O 面と I 面との温度依存性が異なっており、すべての温度領域において、O 面からのイオン脱離量が大きいことがわかった。また、温度依存性は面によって異なり、O 面からの脱離イオン数に大きな温度依存性がないのに対し、I 面から

Fig. 4 Temperature evolution of ESD ions from zone O (mark ○) and zone I (mark ●). Waiting time is 1800 s for each point.

の脱離イオンは、50–200℃の範囲でおよそ半数まで減少し、温度250℃以上で再び上昇した。我々は理由を以下のように考察した。

検出された水素イオンは、鋼材にもともと含まれていた残留水素、薄板試料の背面から拡散したもの、真空側から表面に吸着したもののすべてが測定表面に滞在し、電子衝撃により励起、脱離するものすべてを含む。このうち、残留水素は薄板内に均一に分布していると考えられ、濃度勾配による水素の流れはない。また、昇温により薄板内の拡散が促進されるとともに測定表面での熱脱離 (TD) も盛んになる。表面に滞在している水素には ESD と TD の双方が起き、これらの脱離速度と薄板内拡散の動的バランスの上で表面水素濃度が決まっている。ESD の温度依存性はないと仮定できるが、一方、ステンレス鋼からの水素の昇温脱離ピークは150℃付近と、300℃付近にあることが分かっており¹⁹⁾、その双方の効果を考察することにする。

オーステナイト鋼とマルテンサイト鋼内の水素の侵入 (拡散) 量を Mathematica (ウルフラム・リサーチ) で計算した。Fig. 5 は、ステンレス鋼の表面から深さ300 μm の場所に拡散する水素量の時間変化である。低温では、10–1000 秒の拡散時間の範囲でオーステナイト鋼とマルテンサイト鋼と差が顕著である。200℃、1000 秒において、拡散水素量の差が最も大きく、Fig. 4 の二つのエリアからの水素イオンの差が、最も大きくなる部分と一致している。

この実験では、測定点一点につき1800秒間一定温度に保持した後、ESD の実験を開始した。試料はオーステナイト (拡散係数 $4 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$) なので、我々の用いた保持時間と200℃以下の状態では、背面からの拡散量が十分ではなく、脱離数に比較して拡散・表面に供給される水素原子数が小さい拡散律速状態であったと考えられる。この温度範囲においては非平行な状態であり、低温側での表面水素濃度の上昇は背面からの透過による水素ではなく、残留水素によるものと考えられる。200℃以上では、拡散速度が測定条件内で薄板を透過するのに十分になるため、背面からの水素拡散により表面水素濃度が増大したと考えられる。また、O 面にお

Fig. 5 Time evolution of hydrogen concentration in steel at 300 μm depth from the surface. Open markers show martensite steel at the temperature of ○: 300 K, △: 373 K, □: 473 K, and ◇: 573 K. Solid markers show austenite structure at the temperature ●: 300 K, ▲: 373 K, ■: 473 K, and ◆: 573 K.

いては、水素の拡散係数がオーステナイトに比べて5桁大きいマルテンサイト構造が多く含まれているので、マルテンサイト ($1.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) を介して水素が拡散し、表面に供給されるため脱離数の減少が見られなかったと推測する。

加工効果による転位は、表面近傍およそ数十 μm の範囲であるといわれる¹³⁾。各々の水素原子をランダムウォーク的に考え、水素がオーステナイトとマルテンサイトの理想的な境界サイトに来たときのホッピングのバリアーが異なるため、ほとんどの水素原子がマルテンサイト側に移動し、マルテンサイト側の表面水素密度が上昇したことが予測される。しかしながら、現段階では、表面近傍で起きている現象を完全に解明するには至っていない。

3.3 表面分析

ステンレス鋼の表面分析では、加工時や昇温時にイオンなどの不純物の表面偏析が起きることが、古くから知られている^{20–22)}。偏析物質による水素拡散障壁の可能性を確認するため、ESD 実験の後の試料表面を、エネルギー分散型 X 線分析 (JEOL JED2300) により測定した。Fig. 6(a) は、鉄及びクロムの表面元素分布、(b) は酸素の分布である。鉄及びクロムが均一に存在しているのに対し、酸素には40 μm 周期の変動が見られ、O 面で酸素量の多いことが分かった。O 面でのマルテンサイト転位量の多さから昇温実験中に酸化が促進された可能性、および、表面平坦化の加工時に、局所的に温度が上がり I 面よりも酸化が進んだ可能性の双方が考えられる。実験で用いた温度はステンレス鋼の熱酸化を起こすには十分でないが、水素が酸化促進に関与した可能性も排除できない。また、ステンレスの酸化表面からの水素の放出は、酸化していない表面よりも少ないという報告がある⁷⁾。酸化によって O 面と I 面の水素拡散量の違いが、小さく見積もられている可能性が高い。

4. ま と め

背面から供給され、薄板形状の試料を透過した水素を、電子衝撃脱離で検出する装置を作製した。旋盤加工で平坦化

Fig. 6 Intensities of Iron and Chromium (a) and Oxygen (b) measured by EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy).

し、引き目の残るオーステナイト系ステンレス鋼表面から、表面の形状を反映した ESD パターンが得られた。形状の違いによる水素放出量の差は、加工時の応力によって表面近傍に構造の変化が生じることによって、水素の拡散と脱離に影響を及ぼしたと考えたと説明ができる。水素の拡散速度はオーステナイト構造に比較してマルテンサイト構造では大きく、加工方向からマルテンサイト転位が多いと推測される部位で、水素イオン脱離量が大きいことと、矛盾しない結果が得られた。

今後、局所的なオーステナイトとマルテンサイトの比率を

測定して表面水素分子密度を見積もり、水素放出の定量的な解釈につなげたい。

謝辞

この研究は、科学研究費補助金により行われました。

〔文 献〕

- 1) G. P. Tiwari, A. Bose, J. K. Chakravartty, S. L. Wadekar, M. K. Totlani, R. N. Arya and R. K. Fotedar: *Mater. Sci. Eng. A*, **286** (2000) 269.
- 2) M. Wang, E. Akiyama and K. Tsuzaki: *Collision Science*, **49** (2007) 4081.
- 3) K. Asano, S. Hayashi, Y. Nakamura and E. Akiba: *J. Alloys Compd.*, **507** (2010) 399.
- 4) H. Shao, K. Asano, H. Enoki and E. Akiba: *J. Alloys Compd.*, **477** (2009) 301.
- 5) Y. Nakamura, J. Nakamura, K. Sakaki, K. Asano and E. Akiba: *J. Alloys Compd.*, **509** (2011) 1841.
- 6) G. Raiteri and A. Calcatelli: *Vacuum*, **62** (2001) 14.
- 7) Y. Ishikawa and V. Nemanic: *Vacuum*, **69** (2003) 501.
- 8) A. Itakura, M. Tosa, S. Ikeda and K. Yoshihara: *Vacuum*, **47** (1996) 697.
- 9) M. Tosa, A. Kasahara, A. Itakura and K. Yoshihara: *Journal of Surface Analysis*, **4** (1998) 320.
- 10) S. Takagi and T. Gotoh: *Surf. Sci.*, **287-288** (1993) 361.
- 11) A. Yamaga, K. Hibino, M. Suzuki, M. Yamada, K. Tanaka and K. Ueda: *J. Alloys Compd.*, **460** (2008) 36.
- 12) I. Tamura: *Met. Sci.*, **16** (1982) 245.
- 13) M. Martin, S. Weber, C. Izawa, S. Wagner, A. Pundt and W. Theisen: *Int. J. of Hydrogen Energy*, **36** (2011) 11195.
- 14) T.-P. Perng and C. J. Altstetter: *Acta Metall.*, **34** (1986) 1771.
- 15) V. Olden, C. Thaulow and R. Johnsen: *Mater. Des.*, **29** (2008) 1934.
- 16) K. Spencer, J. D. Embury, K. T. Conlon, M. Véron and Y. Bréchet: *Mater. Sci. Eng. A*, **387-389** (2004) 873.
- 17) M. Umemoto, Y. Todaka and J. Li: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008) 616.
- 18) M. Hayashi: *J. Soc. Mat. Sci. Japan*, **44** (1995) 745.
- 19) K. Takai, K. Murakami, N. Yabe, H. Suzuki and Y. Hagihara: *J. Japan Inst. Metals*, **72** (2008) 448.
- 20) C. L. White, R. A. Padgett, C. T. Liu and S. M. Yalisove: *Scripta Metallurgica*, **18** (1984) 1417.
- 21) J. Oudar: *Mater. Sci. Eng.*, **42** (1980) 101.
- 22) K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki and R. Ito: *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 557.