

特集：金属の割れ、ぜい化と水素の動き

水素の動きを可視化する —オペランド水素顕微鏡の開発—

国立研究開発法人 物質・材料研究機構
板倉 明子

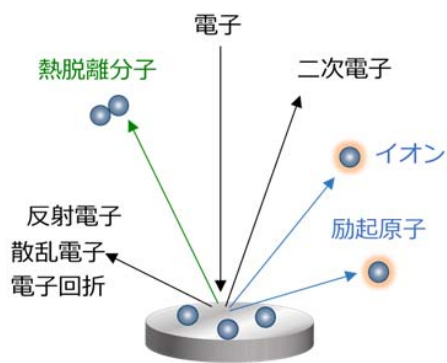
1. はじめに

化石燃料に代表されるエネルギー利用の増大に際し、地球温暖化など地球環境への影響からよりクリーンなエネルギーが期待され、炭化水素系や水を原料とした水素利用が注目されている¹⁾。特に自動車利用ではスペースが限られるため、高純度の高圧水素が有力な利用法として検討されている。しかし高圧水素の利用を考える時、金属材料内部を水素が拡散し、透過や亀裂などを生じる水素ぜい化と呼ばれる現象が問題となる。また、溶接時に水から分解し溶接部に残留した水素が直接溶接欠陥や水素ぜい化の原因となること、溶接部の局所構造が水素ぜい化の元となる水をトラップしやすいことも問題となっている^{2,3)}。

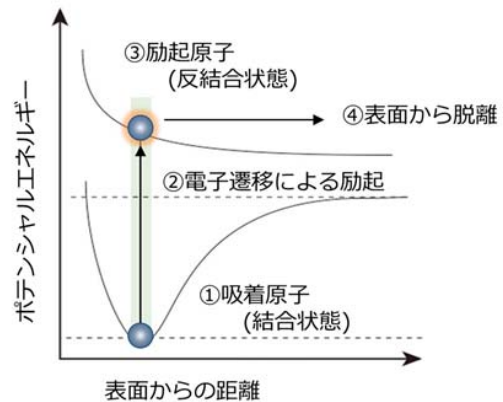
一方、建造物や航空機・自動車など構造材料の劣化は大きな事故につながるため、水素燃料の貯蔵・配管素材など周辺材料の開発の大きな課題である。耐腐食と同様に水素ぜい化の問題も長らく研究されてきたが、腐食箇所が錆などの形で目に見えやすく直接観察されやすいのに対し、水素はその位置情報を検出するのが困難なため、耐食材料研究に比較して遅れているといわざるを得ない。水素の可視化方法については後述するが、我々は表面科学の方法で、材料から脱離させた水素を直接観察してきた。

図 1 に我々の水素の検出手法を模式的に描く。試料表面に電子を照射すると、入射電子の反射、散乱および回折とともに、試料からの二次電子の放出、電子照射による局所的な温度上昇による分子の脱離、さらに原子やイオンの脱離などの現象が起こる (図 1(a)参照)。図 1 (b)のエネルギーダイアグラムに、励起原子やイオンの脱離を模式的に書き記す。低エネルギーの電子線を材料の表面の原子に照射した時、電子のエネルギーは吸着している原子 (図 1(b)-①) を直接脱離させるほどではないが、原子の中の電子を基底状態から励起状態に遷移させるのには十分である。電子が励起状態になったことで、原子は結合状態から反結合状態 (③) へと励起 (②) してラジカル原子やイオンになり、表面に留まっていることができなくなって脱離 (④) する。これを電子遷移誘起脱離 (Desorption Induced by Electronic Transition : 以下 DIET) という。あるいは電子励起のために電子を使うため、電子励起脱離 (Electron Stimulated Desorption : 以下 ESD) ということもある⁴⁾。脱離モデルのうち代表的な MGR モデルを紹介したが、他にも Knotek-Feibelman モデル、Antoniewicz モデルなどが提唱されている⁵⁾。イオン化は電子遷移で起こるため運動量移行を伴わず、そのため試料を壊さずに一部の表面構成原子や吸着物が脱離することが特徴である。我々はこの手法を水素に適用した。

水素は移動しやすく、一部の試料には溶解しにくく、これまでの既存の手法では構造材料を試料とした時の水素画像を取得することは難しかった。我々の手法はこの問題を解決するものと期待できる。ESD の実験には超高真空環境が必要であるが、この報告ではそれ等の実験の制約を含め、実験装置の開発の詳細と、いくつかの計測の例を述べる。



(a)表面と電子との反応



(b)原子の脱離プロセス (MGRモデル)

図1 電子遷移誘起脱離の模式図

2. 水素計測手法

2.1 従来の水素可視化手法

一般的に、表面構成原子の分析手法としてはオージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy : AES)やX線光電子分光(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis : ESCA)の汎用性が高い。しかしながら元素番号1の水素はオージェ電子を持たず、またX線光電子分光法でも直接観察されない。そのため表面の水素を可視化する方法として、水素固有の手法が用いられる。

代表的なものが水素マイクロプリント法、銀デコレーション法、二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS)、およびトリチウムオートラジオグラフィである。水素マイクロプリント法は、AgBrの粒子を懸濁させた乳剤を試料表面に塗布し、AgBrの銀イオンを金属材料中から脱離してきた水素によって還元して吸着させ、定着後に表面にある銀粒子を観察する方法である。銀デコレーション法も同様に吸着した銀を測定する方法で、溶液中の銀イオンを用いる。使用する薬剤の種類が異なるが、それぞれ試料表面に残った銀を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)を用いて観察することでサブミクロンの高分解能で水素の存在を可視化することができる。試料を銀で汚染することが課題であるが、特殊な装置を必要とせず、比較的安価で簡便な手法である。トリチウムオートラジオグラフィ法も同様に試料を汚染する。SIMSは固体表面に一次イオンビームを照射し、発生する二次イオンを質量分析計で検出する方法であり、水素の検出が可能である。検出感度も高く、深さ方向の分析が可能で、鋼中の水素分析にも用いられる。近年では動的環境下に対応させた実験も行われるが、試料を破壊しながら測定する手法である。近年ではより詳細な水素分布を計測するため三次元アトムプローブを用いた高分解能な分布観察や、表面電位測定を利用したケルビンプローブフォース顕微鏡による水素可視化も行われている。電界イオン顕微鏡に質量分析器を取り付けたアトムプローブ電界イオン顕微鏡は、原子レベルでの局所分析装置である。これに位置敏感検出器を導入し個々の原子の位置情報を取得し、三次元の像を得る三次元アトムプローブは、合金中の原子の分布をほぼ原子レベルの分解能で再現することができる。これは試料作製(nmオーダー)の観点から、微小領域からの水素検知と可視化に適している。ケルビンプローブ顕微鏡は、原子間力顕微鏡を応用した走査型プローブ顕微鏡の一種で、表面電位を利用して水素を検知する。微量な水素の検知を行うために、事前に水素を吸蔵させた試料を用いているため、動的環境下での計測には適さない。金属材料における既存の水素可視化手法については、秋山のレビューにまとめられている⁶⁾。

2.2 オペラント水素顕微鏡による水素可視化

2.1 で挙げたこれまでの水素可視化法の多くは、水素を可視化させる際に薬剤による汚染や試料の破壊を伴うものであった。また、あらかじめ試料に高温・高圧下で水素を吸蔵させた後に測定するため、吸蔵水素の枯渇による信号減衰により、長時間の計測が困難であるなどの問題があった。我々は、試料を汚染・破壊することなく、試料に水素を供給しながら時間変化を追う目的でオペラント計測が可能な水素可視化装置を開発した⁷⁾。

オペラント水素顕微鏡の装置図概念を図 2 に示す。SEM をベースに開発し、電子線で試料表面を走査して SEM 像(図 2(b))と表面水素イオン像(ESD 像、図 2(c))の双方を撮影することで、表面形状や表面状態を反映した解析を行うことが可能である^{8,9)}。真空容器の中に試料を配置する一般的な実験用真空装置とは異なり、測定室と水素供給側を試料によって隔て、超高真空である測定室の壁の一部が、試料である構成になっている。ここで試料背面から水素を供給し(図 2(d))、試料を透過させながら測定することで、時間制限のないデータ積算や、時間応答性を得取できるようになった。なお、測定室(試料表面側)はベーキング(測定室 403 K 24 時間)により到達圧力は 10^{-8} Pa 台、水素供給室(試料背面側)も同様に 10^{-5} Pa 台まで真空排気しており、また一部の実験は測定室の残留水素と区別するために、供給側に重水素を用いた。

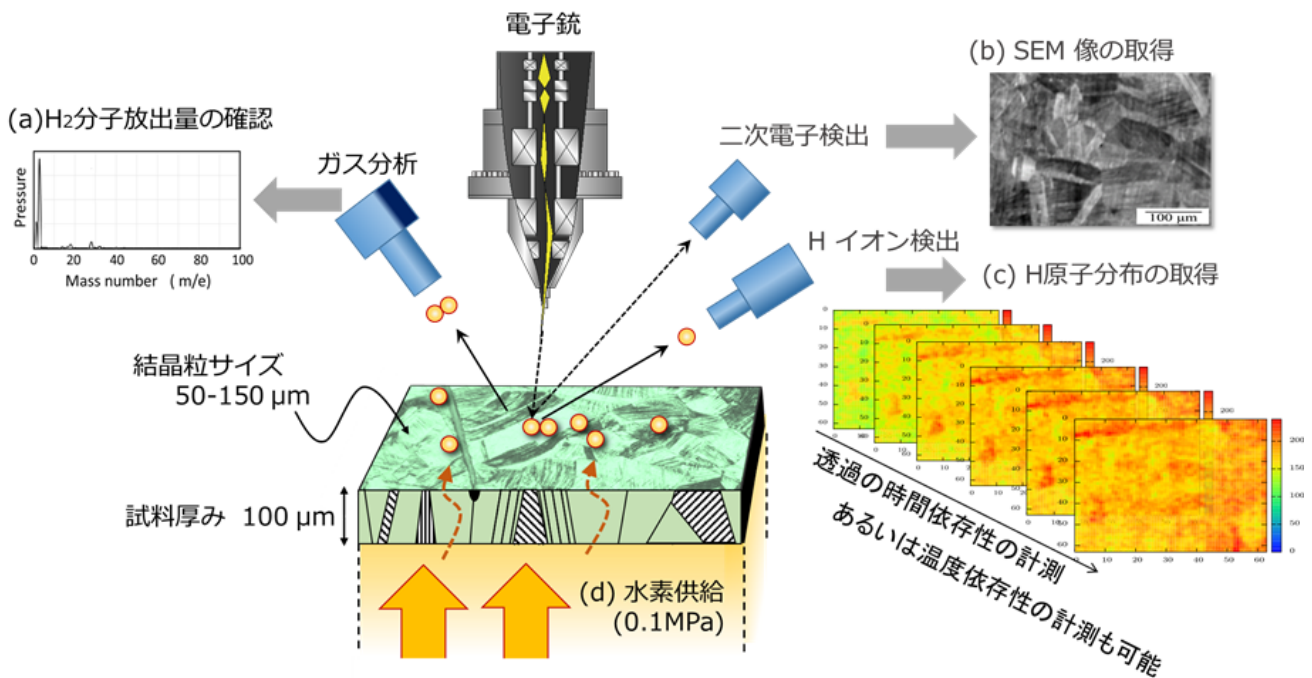
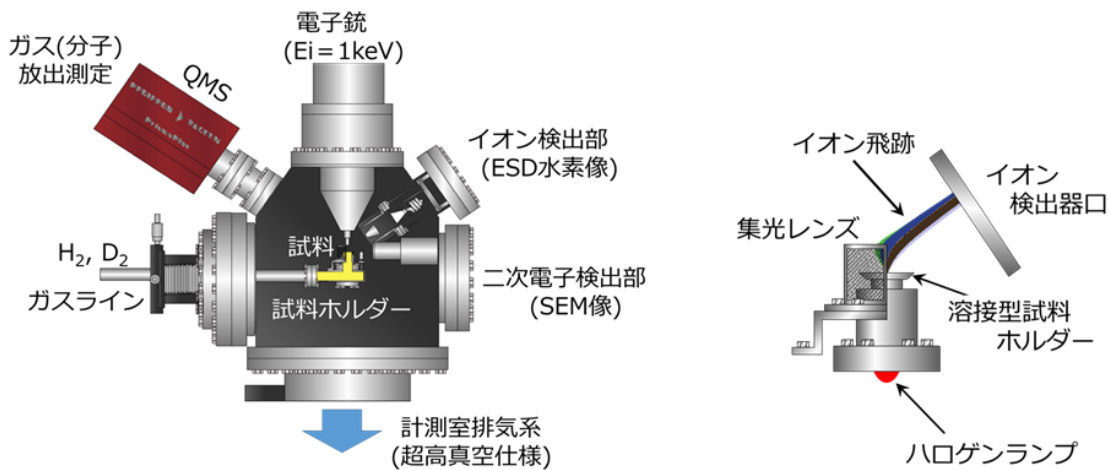


図 2 水素透過の可視化実験のコンセプト

水素イオン像の空間分解能は、SEM 像と同一の 2048×2048 ピクセルであるため、SEM 像の倍率に連動して拡大、縮小する。水素イオンは SEM の電子線照射位置ごとにパルスカウントしており、後述する測定例では、一枚の水素画像取得に 400 秒、インターバルを 50 秒置いて次の画像を取得している。水素含有量の少ない構造材料等の微小な水素透過チャンネルも見落とさないために、長時間の連続測定を可能にし、積算測定のできる構成となっている。

前述のとおり測定室側は超高真空であるため、通常の二次電子像、オージェ電子分光法による試料表面の元素分析、および四重極型質量分析器(Quadrupole Mass Spectrometer : QMS)によって試料表面から脱離したガス分析も可能である(図 2(a))。透過型試料ステージには、試料表面の凹凸の影響がイ

オン画像に現れないよう、イオン検出の効率改善のため集光レンズを配置した(図 3(b)参照)。集光レンズを用いることで、未使用時と比較し、イオンの検出効率が二桁向上する。実験中のバックグラウンド、表面からの熱脱離水素、および水素以外のガス種の変動は、QMS によってモニターされ、検出した脱離イオンが水素であることを確認している。実際の装置図を図 3(a)に示す。また、現在は付帯させていないが、表面構成元素の確認のための AES や、顕微構造解析のための電子後方散乱回折法(Electron Backscatter Diffraction Pattern : EBSD)を増設することも可能である。



(a)装置全体の模式図

(b)試料ホルダーヘッド部模式図

図 3 オペランド水素顕微鏡装置図

2.3 超高真空対応試料ホルダー

オペランド水素顕微鏡の特徴的な点は、水素を供給しつつ水素画像を長時間にわたり測定し続けられるところである。この手法のために、試料ホルダーが特殊な形となっている。上述したように測定室は試料により水素導入室と隔てられているため、超高真空対応の真空シールが必要である。図 4(a)は試料をホルダーに溶接するもっともシンプルな形のもので、高温での水素透過特性を測定する場合に用いる。しかしながら、溶接時に試料温度が上がることで構造が変わる懸念があるため、試料を液体窒素で冷やし、温度上昇をモニターしながら溶接した。

試料交換を簡便にするため、温度領域によっては O-ring に代表されるエラストマーシールを用いる。しかしながら、通常の O-ring シールでは超高真空のシールに不十分なため、O-ring を二重にしてその間を差動排気した(図 4(b))。また、通常の真空装置での利用とは逆の、O-ring の内側の圧力が高い構造となるため、シール部分の設計も独自におこなっている。なお、温度限界は O-ring の種類によって決まり、通常の真空装置に用いるバイトンの場合は 120 度、耐熱 O-ring であるカルレッツを用いた場合は、200 度としている。これらの温度が各商品での公証の耐熱限界よりも低い理由は、水素環境下で長時間の実験をすることで O-ring が変形し、実験の途中でリークが生じる場合があるためである。近年、エラストマー素材の中にカーボンワイヤーを埋め込み、変形しにくい O-ring も開発されているため、温度範囲が広がることを期待する。なお、測定試料の強度が強く、強い締め付けトルクに耐えられる場合は、メタルの中空 O-ring を用いることも可能である。メタル O-ring は変形率が小さいため、差動排気は行えない。

現在開発中の試料ホルダーも説明しておく。ロードロックルームからの試料交換が可能で、かつ、

試料の回転を容易にするための試料ホルダーである。試料ホルダーを中空のセル型とし、その中に水素を封入し、試料を用いてセルの蓋をする(図 4(c))。蓋の真空シール方法は図 4(b)やメタル O-ring を想定し、また、セルの中に水素吸蔵合金を入れることで、封入できる水素量を増やすことを考えている。測定試料による水素セルの真空シール、二重 O-ring 間の差動排気ラインのための真空シール、セルの真空排気および水素導入のための真空シール、など、複数のシール部分が存在する構造となっている。



図 4 水素透過実験用試料ホルダー各種

3. 計測例とその解釈

3.1 ステンレス鋼の水素透過測定

一つ目の測定例として、代表的な構造材料であり真空容器材として使われるステンレス鋼の水素透過を紹介する。構造の違いが水素透過にどう現れるか確認するために、圧延加工した試料を用いた。市販のステンレス鋼 304L 鋼の板材に複数回の熱処理を行い、母相であるオーステナイトの結晶粒を 100 μm 程度に制御した。次に、10 %の冷間圧延を施すことで積極的にせん断変形を加えた。この条件で圧延したとき、加工誘起マルテンサイト変態によってマルテンサイト相が現れることが確認されている。その後、測定領域である直径 5 mm の範囲を厚さ 100 μm になるまで片面から削って薄板化し、外周部(1mm 程度)と共に試料ホルダーに溶接した。結晶粒サイズと試料厚さが同等であることから、試料背面から計測室側の試料表面に透過する水素は、単一、あるいは 2 個程度の結晶粒を經由していると考えられる。また、試料表面は表面の凹凸による濃淡がイオン像に現れないよう、電子ビーム径程度($\sim 1 \mu\text{m}$)の鏡面仕上げとしている。

結晶構造や結晶粒など、局所的な情報を考える前に、我々が計測する ESD 信号の解釈について説明する。この実験では、供給に重水素を用いている。図 5(a)は測定領域の SEM 像、図 5(b) は SEM の領域から ESD で脱離した水素イオンの位置情報を画像化したものである。一枚の画像(電子電流量や倍率にもよるが、一回の電子線走査)では、水素が結晶粒を反映している様子は確認できないが、一枚の画像で計測された水素の総カウント数を、時間ごとにプロットすると(図 5(c))、水素の透過量が時間ごとに増加していく様子が見える。ここに、QMS で測定した真空容器内の水素ガスの上昇を重ねた(図 5(c) の緑の線)。直接比較のために、それぞれの信号を 45 時間の値でそれぞれ規格化した。ここで注目したいのは、1-3 時間の部分である。QMS で測定される重水素分子は 1-3 時間の範囲ではほぼゼロだが、ESD では重水素イオンが増加している。これは以下のように説明できる。QMS で検出される重水素分子は、試料を透過して表面に湧出した原子が試料表面を移動しペアとなる原子と再結合した後、分子として熱脱離したものである。一方、ESD は表面に湧出した重水素原子を、そのまま励起し、重水素イオンとして検出する。金属中の水素が原子の状態で拡散することを考えると、透過量が小さく(再結合できずに)分子として脱離できない透過量でも、ESD であれば透過を検知

できることを示している。重水素が試料背面に供給されてから、100 μm のオーステナイト構造を仮定したステンレス板材を透過する時間を、Fick の拡散式と係数を用いてシミュレーションしたところ、表面の水素濃度は、活性化エネルギーと速度定数を文献値¹⁰⁾からそれぞれ 42 kJ/mol、 $1.00 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ として計算したところ、温度 373 K では 1000 秒後に定常状態(飽和透過量)の 5%、6000 秒後でも 40% に満たなかった。つまり、この実験での水素透過は、オーステナイト結晶を経由して来たとは考えられない結果である¹¹⁾。この 1-3 時間の領域、特に 2 時間以内の透過重水素が、結晶のどこから出てきたかに注目した。

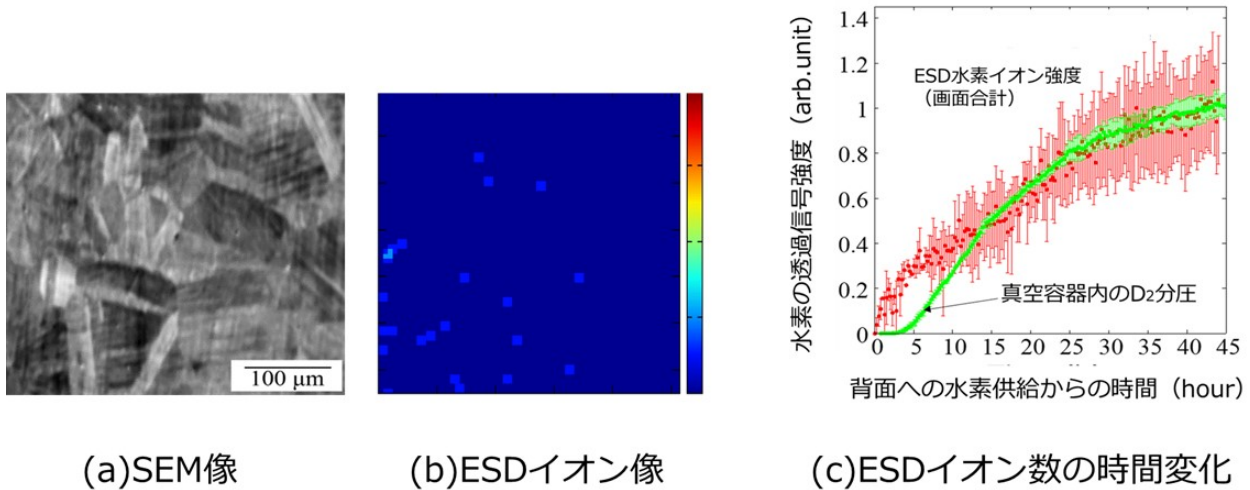


図 5 水素透過測定手法による測定量の違い

図 6 は重水素の拡散経路を可視化した結果である。まず、試料背面から表面に透過した重水素イオンの脱離量を 0-2 時間まで積算した ESD 像を示す(図 6(b))。局所的に表面重水素密度の高い場所があり、それを SEM 像(図 6(a))と比較すると、結晶粒界の集まった 3 重点 4 重点であることがわかる。目視のサポートのために、(a)、(b)に白丸を書き加えた。一方、ESD 像を 55 時間まで積算すると、これらの結晶粒界位置での拡散は目立たなくなるかわりに、結晶粒形状を反映した ESD 像が現れた(図 6(c))⁸⁾。結晶粒ごとの水素の拡散に関しては、SEM 像のみでなく、局所構造解析との比較が重要であると考え、以下に同一試料の別場所での透過測定と、EBSD の構造解析結果を用いて解説する。

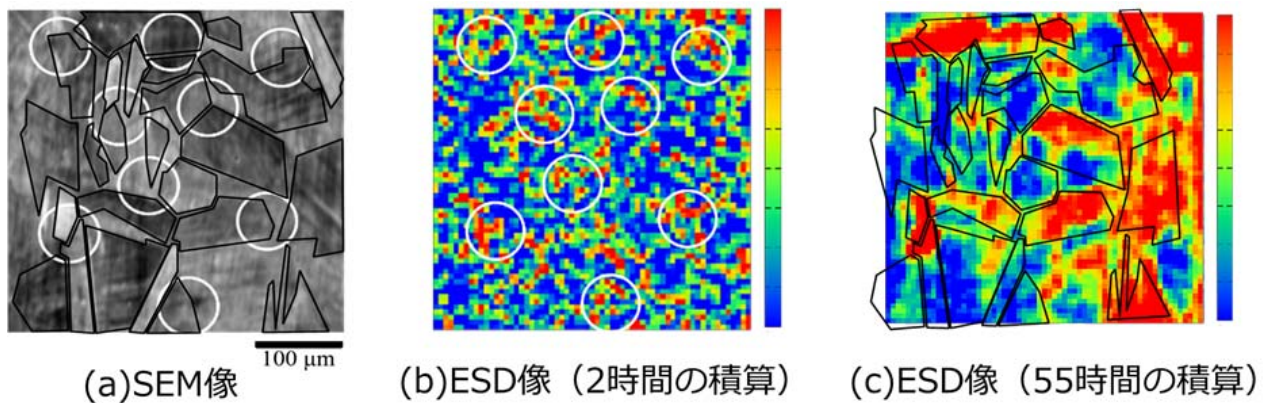


図 6 重水素透過経路の可視化

3.2 ステンレス鋼の構造と水素透過チャンネルの対応

結晶構造と水素等挙動を対応させるに当たり、イオン集光レンズやその他の影響でわずかにずれた SEM 像とイオン像の画像位置の調整を行い、また、SEM 像および同位置の EBSD 像(オーステナイト構造の結晶方位分布)と 65 時間 520 枚のイオン像との関係を対応させるために、主成分分析法 (Principal Component Analysis : PCA)を用いた¹²⁾。図 5、図 6 に用いたものと同様、試料は圧延加工したステンレス鋼だが、同一試料の別の場所で計測を行っている。PCA の詳細は省くが、結晶構造と水素透過挙動の特徴をいくつかに分離した¹³⁾。図 7 に SEM 像と水素像(65 時間 520 枚の積算)を示す。図 7 の SEM 像(a)と EBSD 像(c)の γ 相(母相であるオーステナイト相)結晶方位分布を比較すると、オーステナイト構造部分が SEM 像で明るく見えていること、マルテンサイト変態した領域は、SEM 像で暗く見えていることがわかる。その上で、SEM 像(a)と水素像(b)を比較すると、SEM の明るい部分から水素が多く脱離し、反対に暗い部分からの脱離は少ないことがわかる。ただし、一致せず、関係が不明な部分も残留している。これは図 6 の測定結果とほぼ同様である。なお、マルテンサイト相では、オーステナイト相内よりも水素の拡散が速いことが知られているが、65 時間積算の水素量を見ると、オーステナイト相からの放出が多くなっている。結晶毎の水素量の時間変化から、この現象を説明できる。EBSD と PCA によりオーステナイト結晶粒、マルテンサイト相を含有する結晶粒とを分離し、各領域での脱離した重水素イオンの数をカウントし、時間ごとに示したのが図 8 である。(a)はオーステナイト相(挿入図ピンクで示した部分)からの脱離イオン量、(b)はマルテンサイト相を含んだ領域(挿入図同様)からの脱離量である。脱離量の時間変化を Fick の法則でフィッティングし、拡散係数を算出した。オーステナイト相であると仮定した結晶相は、二成分に分離することができ、その成分のひとつが、マルテンサイト相を含んだ領域から算出される拡散係数に近い値を示した。2 成分の拡散係数は $2.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ と $4.6 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ となり¹⁴⁾、それぞれオーステナイトとマルテンサイトの文献値^{15,16)}と矛盾のない値だった。図 6 でも示された粒界拡散挙動も含め、透過のイメージ図を描いたものが図 9 である。板材の各相を透過するスピードの違いにより、各時間でどの相を透過する水素が透過の主流であるかが変化する。オペランド水素顕微鏡の ESD 像は、それぞれの時間での水素透過のスナップショットを撮っている状況であり、時間によって結晶粒界からの脱離のみ明るく見えたり、マルテンサイト相が明るくなったり、オーステナイト母相が明るくなったりと変化する

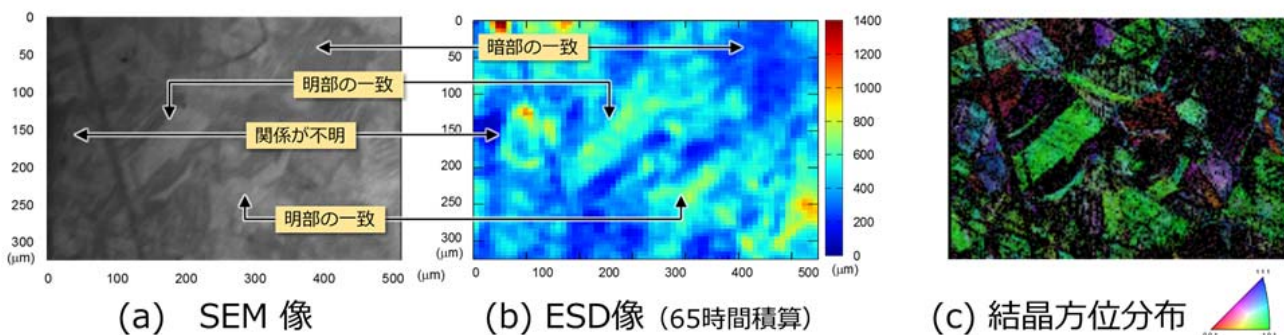
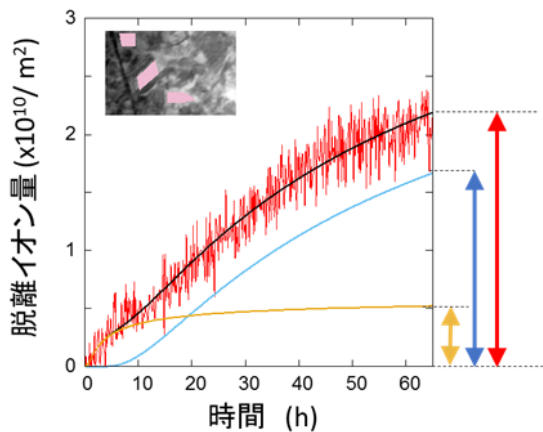
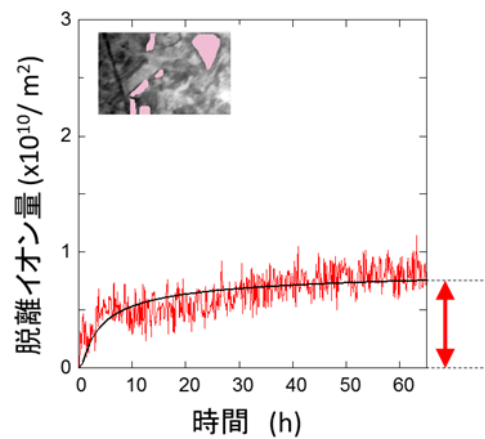


図 7 重水素透過経路と構造の比較



(a)オーステナイト相の水素透過



(b)マルテンサイト相含有領域の水素透過

図 8 各相での重水素透過量の時間変化

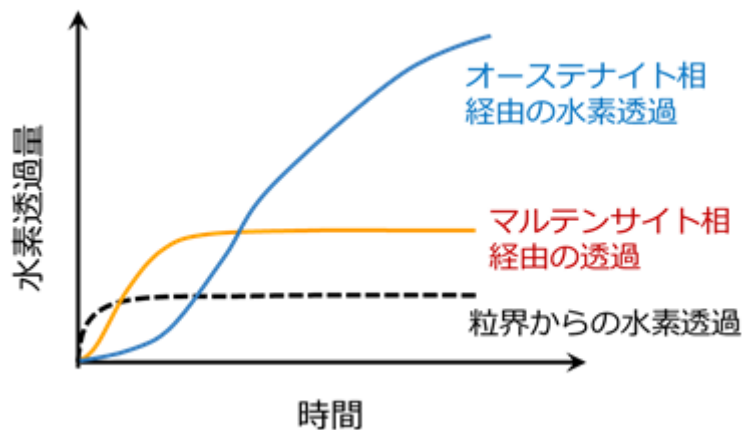


図 9 水素透過経路と透過量

なお、図 8 でオーステナイト相であると仮定した結晶相を透過した水素にマルテンサイトの拡散係数の成分があった理由は、オーステナイト相と思っていた結晶粒にオーステナイト・マルテンサイト双方の構造が共存していたことを示している¹⁷⁾。その理由としては、測定にかからない微量のマルテンサイト相が存在し、水素がその中を透過してきた可能性、あるいは、EBSD は表面構造を解析する手法であるため、深い部分にあったマルテンサイト相の情報を拡散水素が“記憶に残して”透過してきた可能性が考えられる(図 10 参照)。最後に 65 時間部分での透過量(図 8 の両矢印)を考察する。透過量は本来、拡散係数だけでなく、その構造の水素溶解度が影響する。体心立方構造(BCC)であるマルテンサイト相の透過量が、面心立方構造(FCC)であるオーステナイト相の透過量よりも小さいことは、それぞれの構造の溶解度を反映していると考え、一見、矛盾がない。しかしながら、一桁以上違う拡散係数の影響を逆転するには、それだけでは説明がつかない。図 7 でも見られた関係が不明な領域同様、複数の構造が共存していることが原因と考えられ、今後、モデルを作ってシミュレーションするなど、水素拡散挙動の解明を続けたい。

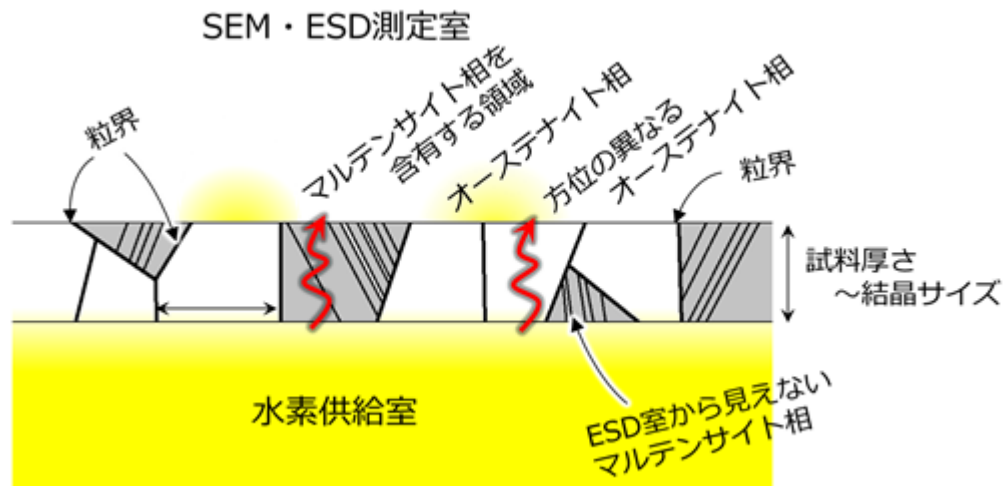


図 10 水素透過経路の模式図

3.3 表面コーティングの効果

液晶や光・電子デバイスの製造プロセスには、真空装置内での成膜や表面加工が必要になるため、真空容器の内壁がプロセスガスやプラズマで汚染・腐食・損傷を受けることがある。容器内壁からの発塵と製造物へのコンタミは、デバイス等の性能を左右し、信頼性をそこなうことにつながるため、真空容器材料の開発や内壁の各種コーティングが行われている。

その中で、酸化クロムは高い耐食性を示す表面コーティングであり、また、超高真空容器内壁に酸化クロムコーティングを施すと、排気速度が高くなることがわかっている¹⁸⁾。FF-SPP (Fe Free Super Passivation Process : 以下 FF-SPP)処理は、(株)コンタミネーション・コントロール・サービス社により開発された、酸洗浄と熱処理により緻密な酸化クロム層(Cr_2O_3 膜)を偏析させてステンレス鋼の耐食性を向上させる表面処理法である^{19,20)}。図 11 は未処理の SUS316 鋼と、同サンプルに FF-SPP 処理を施したものを、塩酸 20%溶液に 2 時間暴露した後、24 時間後の写真である。酸化クロムにより表面の腐食が制御されていることがわかる。この表面について、超高真空装置の残留ガスの主成分である水素の脱離を計測したところ、水素脱離も低減できることが QMS による測定でわかった。しかしながら、水素は母材であるステンレス鋼自体に固溶されているため、内部からの放出に対する拡散バリアの効果があるかどうかを調べるため、オペラント水素顕微鏡で計測した。



(a) 電解研磨した表面



(b) 酸化クロム処理をした表面

図 11 ステンレスへの酸化クロム被覆処理の耐食効果

図 12 は試料台の上に電解研磨した SUS316 ステンレス鋼と、電解研磨した後に FF-SPP 処理をした SUS316 ステンレス鋼を並べて置き(図 12(a))、上部から SEM で撮影したものである。(b)の SEM 像の中央に入っている黒い帯部分は、二つの試料の間隙がそのまま撮影されてしまったものである。隙間部分の上部に撮影されているのが、FF-SPP 処理により酸化クロム皮膜を作製した試料、下が電解研磨のみの試料である。図 12(c)は、(b)と同じ位置の水素の脱離を計測したものである。まず、平面部分を平均化してみたとき、酸化クロム試料からの水素放出は、電解研磨試料のよりも少なくなっていることがわかる。実測値として、三分の一程度に抑制されていた。しかしながら、酸化クロム試料の中のある 2 点から、水素が大きく湧き出しているのがわかった。この位置を、SEM 像で確認すると、電解研磨試料にも、酸化クロム試料にもいくつもの穴状の傷があり、その中の特定のもの((b)での矢印 1 と 3 のみ)であることがわかる。矢印 2 や 4、あるいは電解研磨試料の中の 5-7 の傷部分からは、水素の目立った放出は見えなかった。このように、オペランド水素顕微鏡では、コーティング膜が完全にガスの拡散を抑制しているかどうかをマイクロスケールで確認できる。なお、この水素の放出については、表面のオージェ電子分光結果から、この部分でクロムが欠損していること、そして、傷の形状から、もともとの素材に存在していたマイクロインクルージョンが、電解研磨や FF-SPP 処理の途中に抜け落ちたことにより、表面に井戸状の穴ができ、穴の側面から井戸の中に出てきた水素が、開口から湧き出しているのではないかと推測している⁹⁾。

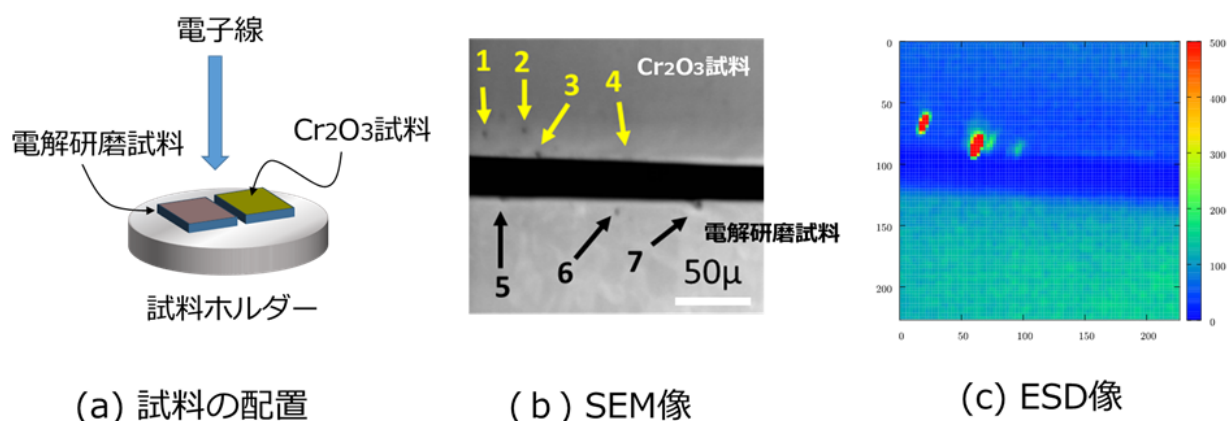


図 12 酸化クロム処理表面と電解研磨表面の水素放出

4. まとめ

オペランド水素顕微鏡の開発と、その測定例を紹介した。金属の局所構造と水素の挙動の関係は、古くから研究されてきたものの、水素の位置情報を取得するのが難しかった。本研究では表面科学や物理学分野のアプローチである ESD の手法を材料科学の分野に持ち込んで計測を行ったものである。我々は金属や材料の専門家ではないため、解析結果を材料開発につなげるには時間がかかると思われるが、これまで見えなかった水素透過の時間変動を測定したり、低温のまま拡散係数をマイクロスケールで求めたりできるので、材料分野の方たちにはぜひ利用して頂きたいと考えている。特に、金属の溶接箇所の水素ぜい化や、高強度鋼の水素ぜい化に対して、有効なデータを提供できればと考えている。また、我々の得意とする顕微鏡構造解析や、計算科学的な解析を、水素可視化とあわせて行うことによって、これまで見えてこなかった局所構造と水素の相関が明らかになることを期待している。

謝辞

貴重な知見とデータ解釈の議論に参加して下さった、物質・材料研究機構の西村睦博士、村瀬義治博士、北島正弘博士、東北大学の秋山英二教授、東邦大学の高木祥示名誉教授、成蹊大学の青柳里果教授に感謝いたします。試料提供をして頂きました(株)コンタミネーション・コントロール・サービスの進藤豊彦代表に感謝いたします。実験に協力してくれた東邦大学の平田健一郎さん、市川香さん、山端凱成さん、筑波大学の岩澤智也さんに感謝します。装置の測定系を完成させたばかりでなく東邦大学から NIMS に異動し研究を続けてくれた宮内直弥博士に深く感謝申し上げます。

この研究は 2016 年および 2018 年の TIA かけはし研究、および JSPS 科研費 18H03849、JST 未来社会創造 JPMJMI18A3 の助成を受けて行っています。

参考文献

- 1) 資源エネルギー庁 HP 他：
https://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/advanced_systems/hydrogen/ (最終アクセス 2020 年 3 月 28 日)
- 2) 鈴木春義ほか：鉄と鋼、Vol.10、1657-1669 (1981)
- 3) 横川清志ほか：水素エネルギーシステム、Vol.22、18-26 (1997)
- 4) 上田一之：表面技術、Vol.59、893-897 (2008)
- 5) 福谷克之ほか：Journal of Vacuum Society of Japan、Vol.49、605-609 (2006)
- 6) 秋山英二：ふえらむ、Vol.21、630-638 (2016)
- 7) 宮内直弥ほか：Vacuum and Surface Science、Vol.62、27-32 (2019)
- 8) N. Miyauchi、et al.：Scripta Materialia、Vol.144、69-73 (2018)
- 9) N. Miyauchi、et al.：Applied Surface Science、Vol.492、280-284 (2019)
- 10) V. Olden、et al.：Materials and Design、Vol.29、1934-1948 (2008)
- 11) 宮内直弥ほか：Journal of Vacuum Society Japan、Vol.58、387-391 (2015)
- 12) 横山有太ほか：Journal of Surface Analysis、Vol.22、37-49 (2015)
- 13) T. Akiyama、et al.：Journal of Vacuum Science and Technology B、Vol.38、034007 (2020)
- 14) 岩澤智也ほか：Vacuum and Surface Science、Vol.62、635-640 (2019)
- 15) X.K. Sun、et al.：Materials Science and Engineering: A、Vol.114、179-187 (1989)
- 16) J. Xu、et al.：Scripta Metallurgica et Materialia、Vol.29、925-930 (1993)
- 17) N. Miyauchi et al.：Applied Surface Science、(2020) 印刷中
- 18) 板倉明子ほか：Vacuum and Surface Science、Vol.61、675-680 (2018)
- 19) 進藤 豊彦ほか：Vacuum and Surface Science、Vol.63、64-68 (2020)
- 20) (株) コンタミネーション・コントロール・サービス HP：
<https://contamination-control-services.com/solution/spp.html> (最終アクセス 2020 年 3 月 28 日)

<略歴>

板倉 明子 (いたくら あきこ)

1986年 東邦大学 理学部 物理学科 卒業

1991年 学習院大学 自然科学研究科 博士課程修了 理学博士取得

1991年 科学技術庁 金属材料技術研究所 研究員

2001年 物質・材料研究機構 主幹研究員

2011年 表面物理グループ グループリーダー

現在に至る

他併任にて カレル大学、東京医科歯科大学、横浜市立大学客員教員など。