

放射光を用いたナノ組織損傷評価に関する測定技術への期待

Prospects for Measurement Techniques Using Synchrotron Radiation for the Assessment of Material Degradation on the Nanoscale

ナノ組織高温損傷評価研究会
High Temperature Nanoscale Material
Degradation Mechanism Research Group

庄子哲雄, 東北大学
渡邊真史, 東北大学
Tetsuo Shoji, Tohoku University
Masashi Watanabe, Tohoku University

本研究会は、工学的な見地から種々の材料に生じる損傷や欠陥の計測・評価とその補修に関する機序の解明をナノサイズで実験的に明らかにするべく活動してきた。本稿は、このうち (1)軽水炉用ステンレス鋼および Ni 基合金の応力腐食割れの機構解明、(2) コールドスプレー皮膜形成時の粒子付着メカニズムと接合強度の評価、(3) 固体酸化物形燃料電池における異種材料界面の状態の評価 の3テーマについてそれぞれ研究会メンバーである渡邊真史、小川和洋氏、雨澤浩史氏が未来の測定技術への期待を中心に記述したものである。共通するキーワードは「*In-situ* 実験技術」と「ナノスケールでの異種物質界面の評価」であり、より実機に近い状態での精密計測という「次の十年」の方向性を示唆しているように感じられる。

(1) 軽水炉用ステンレス鋼および Ni 基合金の応力腐食割れの機構解明

近年、軽水炉一次冷却水環境下でステンレス鋼及び Ni 基合金に生じる応力腐食割れが注目を集めている。その機構解明のためには、特に応力が集中する微小領域での酸化皮膜形成挙動ならびに酸化皮膜／材料の界面に生じる微細な応力・ひずみの変化に注目した実験が不可欠となる。これらサブ μm ～数 $10\mu\text{m}$ 厚さの複数層からなる酸化皮膜断面を電子顕微鏡等で調べる場合、試料作成や観察時に大気に曝されること等から、一次冷却水環境下で生成した酸化皮膜とその後大気中で生成した酸化皮膜との判別が難しくなる。これを避けるためには、斜入射放射光 X 線回折、蛍光 X 線測定等を相補的に組み合わせた実験を *In-situ* で行うことが望まれる。回折計の上でそのような状態を実現するためには、水質と温度を厳重に管理し、適切な引張応力負荷機構を備えたオートクレーブが必要となる。試験片は極力微小なものとしても、水の厚みは試験片肉厚と窓構造の観点から 5mm 程度となり、 50° 程度の回折角を確保するにはダイヤモンドの窓材も $\phi 5\text{ mm}$ 程度の大きさになる。必然的に通常のダイヤモンドアンビル圧力セルと比べ大きな構造となり、X 線経路上の物質による吸収も大きくなる。また応力集中部位での測定には曲がった表面界面(曲率 $R=0.5\text{mm}$)での斜入射 X 線回折が必要となるが、この種の回折事例の報告は無い。現在、我々はこれらの問題の解決に精力的に取り組んでいるところである。さらにはナノサイズの割れが金属内

部に進展したときの先端付近で同様の測定が出来るような測定手段の登場も望まれるが、これについてはさらなる将来の技術の進歩に期待したい。

(2) コールドスプレー皮膜形成時の粒子付着メカニズムと接合強度の評価

コールドスプレー皮膜は、固相粒子を高速ガス流に乗せ、金属基材表面へ衝突させて成膜する技術であり、酸化や相変態がほとんど生じないこと、熱影響部が存在しないこと、成膜速度が速いこと等多くの長所を有する。しかし、付着メカニズムの詳細が明らかになっていないことや基材と粒子の相性があること等、未だ不確定要素が残されている。特に、粒子と基材の付着メカニズムに関しては、より良好な付着強度や強度信頼性を得るためにもその解明が重要である。付着に関しては、基材および粒子表面の活性度(酸化皮膜の有無、厚さ等)、衝突時の塑性変形の度合い等が大きく影響する。その結果、図1に示すようにひとつの粒子においても付着する位置と付着しない位置が存在する。この場合、表面からの観察では付着の有無は評価できない。基材上へ付着した粒子の表面から放射光を透過させ、粒子の裏側と基材の接合面を評価(気孔の有無、あるいは可能であれば結合力)、さらには粒子と基材の接合強度を放射光の利用により評価できれば、コールドスプレー皮膜の強度信頼性を向上させることが可能になると考える。

また、コールドスプレーを施工した際、図2に示すように基材の表面近傍でナノ結晶化が起こる。これまでに分子動力学を用いた解析により、結晶面には付着エネルギーの高い面方位と低い面方位が存在することがわかってきた。このようなナノレベルの結晶に関し、粒子上から放射光を用い、基材界面近傍の結晶面方位を評価できれば、粒子付着に及ぼす接合強度が評価できる可能性が広がる。さらに、透過光で界面の情報を評価できれば、付着強度に影響する残留応力の値を結晶粒ごとのローカルな残留応力として評価が可能となり、どのような結晶粒で破壊が起こりやすいか等の予測も期待できる。

(3) 固体酸化物形燃料電池における異種材料界面の状態の評価

近年の環境破壊や資源枯渇といった問題を背景に、高効率で使用燃料の多様性に富んだエネルギー変換デバイス、たとえば固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cells、SOFC)、の実用化が希求されている。このようなエネルギー変換デバイスの高性能化、長寿命化を達成するためには、デバイスに使用される各種材料そのものはもちろん、反応を律速する要因となることの多い異種材料界面の物理

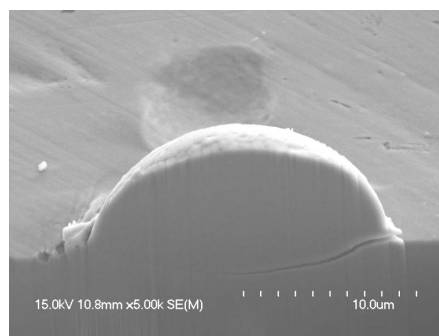


図1. 粒子付着の例(断面SEM観察象)

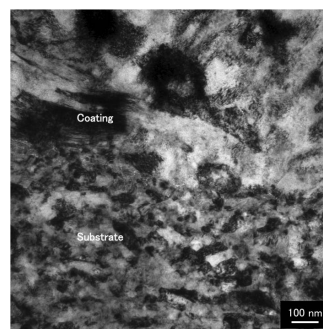


図2. ナノ化した基材表面組織

的・化学的状态を評価し、デバイス内で生じている反応を正確に把握した上で、これらを踏まえた適切な材料・組成選択や形態制御などの対策を講じる必要がある。前述の SOFC を例にとれば、高温、特殊雰囲気（空気極では空気、燃料極では水素あるいは炭化水素系ガス雰囲気）、通電、応力印加といった特殊条件下において、電極表面あるいは電極/電解質界面を評価する *in situ* 局所分析技術が必要とされている。このような *in situ* 局所分析手法としては、ラボスケールの各種分光学的手法を適用した報告例が幾つかあるものの、現状では確立されていない。測定に特殊な雰囲気・条件を必要としない X 線回折や X 線吸収分光といった測定手法は、このような *in situ* 分析に非常に適していて、高強度の微小 X 線光源が得られる放射光を利用した *in situ* 局所分析は、今後の発展が十分に期待できる分野と考えられる。実際に、東北大、京大、JASRI の共同研究により、放射光 X 線を用いた *in situ* XAFS 測定技術の開発ならびにこれを用いた SOFC 関連材料の評価に関する研究が進行中であり、また米国 ANL においても近年同様の動きが見られるなど、学会等においても上記の共同研究は注目されつつある。*in situ* 局所分析は、SPring-8 の現状設備においてもある程度は可能ではあるが、今後さらなる高精度測定のために、ナノサイズの高強度 X 線を取り出せるビームラインの設置、斜入射あるいは斜出射 X 線を利用した高分解能極表面分析技術の確立、反応進行に伴う変化を追跡できる時分解測定技術の確立が期待される。また、同じ微小領域の局所分析を、複数の測定手法（たとえば、X 線回折、X 線吸収、蛍光 X 線元素分析など）を用いて同時に行える設備が実現されれば、より多角的な材料評価が可能になり、次世代エネルギー変換デバイスの実用化に大きく寄与する成果が期待できる。