

原子力システム研究開発事業 ー基礎研究開発分野ー
若手対象型 事後評価総合所見公表用フォーマット

研究開発課題名（研究機関名） 材料表面劣化計測技術を用いた耐腐食性高強度材料の研究開発（国立大学法人名古屋大学） 研究開発担当者 機関名：国立大学法人名古屋大学 総括代表者：柚原淳司 機関名：物質・材料研究機構 代表者：長尾忠昭 研究期間及び予算額 平成17年度～平成19年度（3年計画） 106,394 千円	
項目	要 約
1. 当初の目的・目標	<p>原子炉材料の腐食や応力割れはナノ・原子スケールの材料表面から起こることから、材料表面上で生じる劣化をナノ・原子スケールで同定できる計測技術やこれら劣化要因を除くことにより材料性能を改善する技術が求められている。本研究では、表面科学及びナノテクノロジー分野で広く利用され高度化された走査型トンネル顕微鏡等の既存の表面分析技術をそれぞれ組み合わせることにより、革新的原子炉用材料の性能評価をナノ・原子スケールで行える表面劣化計測技術を開発する。この表面劣化計測技術を用いて、表面における腐食要因を分析評価し、また、表面を耐腐食性金属酸化物薄膜で被覆もしくは表面合金化等の既存技術の複合化をすることにより材料の耐腐食性の改善を目指す。本事業では、以下の3つの項目について研究開発を実施する。</p> <p>【事業項目1】 原子炉材料表面劣化計測技術の開発</p> <p>①原子スケール表面劣化計測技術の開発 鉛ビスマス高速炉に使われる炉材料の性能評価のため、高分解能走査型トンネル顕微鏡（STM）、X線光電子分光（XPS）装置、オージェ電子分光（AES）装置、低速電子回折（LEED）装置、電子エネルギー損失分光（EELS）装置、走査トンネル分光（STS）装置を組み合わせた超高真空対応型の原子スケール表面劣化計測手法を開発し、ステンレス鋼、ステンレス鋼の成分を含む金属間化合物、金属酸化物薄膜に対して、表面観察試験、組成分析試験、化学状態分析試験等を実施する。</p> <p>②ナノスケール表面劣化計測技術の開発 鉛ビスマス高速炉に使われる炉材料の性能評価のため、高分解能電子エネルギー損失分光（HREELS）装置、スポット分析型低速電子回折（SPALEED）装置、赤外吸収分光（IRAS）装置、走査電子顕微鏡（SEM）、蛍光X線分析（EDX）を組み合わせたナノスケール表面劣化計測手法を開発し、ステンレス鋼表面や低融点金属に対して、表面観察試験等を実施する。</p> <p>【事業項目2】 鉛ビスマス高速炉の炉材料の腐食要因の分析評価</p> <p>①炉材料の腐食試験 鉛ビスマス高速炉に使われる炉材料の成分を含む金属間化合物の腐食試験を実施し、腐食要因を評価する。</p>

	<p>②炉材料の融解試験 鉛ビスマス高速炉材料表面のき裂・細孔内に入り込んだ液体金属を模擬した融解試験を実施し融解要因を評価する。</p> <p>【事業項目3】鉛ビスマス高速炉の耐腐食性炉材料の開発</p> <p>①炉材料の表面酸化試験 鉛ビスマス高速炉に使われる炉材料の成分を含む金属間化合物の表面に対して表面酸化試験を行い、材料の耐腐食性向上の可能性について評価する。</p> <p>②耐腐食性炉材料の開発 鉛ビスマス高速炉に使われる炉材料の成分を含む金属間化合物の表面に対して、耐腐食性薄膜被覆化試験を行い、材料の耐食性向上の可能性について評価する。</p>
<p>2. 研究成果</p> <ul style="list-style-type: none"> ・当初予定の成果 ・特筆すべき成果 ・副次的な成果 ・論文、特許等 	<p>【事業項目1】原子炉材料表面劣化計測技術の開発</p> <p>① 原子スケール表面劣化計測技術の開発 表面の原子スケール観察及び表面近傍の化学状態および組成を分析するための STM-STIS -LEED-AES-XPS-EELS 複合解析装置を立ち上げ、原子スケール表面劣化複合計測手法を完成させた。本装置を用いて、フェライト鋼単結晶表面および金属酸化物表面における原子像観察試験および組成試験を行った。その結果、ステンレス鋼表面の高分解能 STM 観察に世界で初めて成功した。また、LEED-AES 法よりも EELS-AES 法の方が高エネルギー領域において、表面組成を感度よく測定できることをステンレス試料により確認した。EELS 法により、ステンレス鋼や金属酸化物薄膜の酸化状態に関する情報を得ることができることを確認した。STM-STIS 法により、ステンレス表面上に作製した金属酸化物薄膜の空間分布の識別が可能であることを示した。以上より、原子スケール表面複合計測手法を確立し、耐食性原子炉材料の開発にあたり、原子レベルでの材料劣化状態の解明や短時間での材料劣化速度の評価に多いに役立つことができるようになった。</p> <p>加熱により SUS430(111)表面に析出したナノトライアングルクラスタの主成分がクロムと窒素であること、あらかじめ基板から窒素の焼きだしがされた試料で窒素の表面偏析がない場合にはクロムが偏析せず、ナノトライアングルクラスタが形成されないことを本研究により明らかにした。このことは、不動態膜の形成におけるクロムの表面偏析において、環境中の酸素のみならず基板中の窒素も有益な役割を果たす可能性が高いことを示している。</p> <p>表面偏析挙動の原子スケールの解明は、粒界腐食等の解明・制御に多いに役立つ可能性があることを示唆しており、原子スケール表面劣化複合計測手法は、これからの革新的原子炉材料の開発に欠くことができない手法であると結論づけられる。</p> <p>② ナノスケール表面劣化計測技術の開発</p>

材料表面の結晶性・秩序度・結合状態を非接触でその場分析するための IRAS-HREELS-SPALED-SEM-EDX 複合解析装置を立ち上げ、ナノスケール表面劣化複合計測手法を完成させた。SEM 装置では、11nm 程度の粒子を高分解能で観察でき、十分な精度で観察が可能であることを確認した。また、IRAS 法と EDX 法を用いた試験では、振動ピークと特性 X 線の測定により組成分析が十分可能であることも確認した。IRAS 装置では、SUS430 表面の酸化膜測定を行い 150nm 程度の酸化薄膜の評価が可能であることを示した。また、HREELS 装置では、液体金属の典型的な物質として用いたガリウムの 2 次元物質が、アモルファスでは金属状態、結晶性固体では半金属状態にあることを確認し、ナノスケール金属の秩序度変化を電子状態の立場から評価可能であることを示した。また、2 次元ガリウムを昇温することで熔融状態にし、微弱な SPALED 電子回折パターンの測定が $5/1000 \text{ \AA}^{-1}$ 程度の分解能で可能であることを示した。

作製した 2 次元ガリウムは、バルクの融点 (29.8°C) を超えても完全には融解せず、 50°C 以上でようやく融解することを明らかにした。また、下地-ガリウム間の界面構造と 2 次元ガリウムの内部構造とが大きく異なることを見いだした。これらの結果により、熔融金属の界面構造や熱物性がバルク熔融金属のそれとは大きく異なることを明らかにした。

【事業項目 2】鉛ビスマス高速炉の炉材料の腐食要因の分析評価

① 炉材料の腐食試験

事業項目 1 の①で開発した原子スケール表面劣化計測技術の一部を用いて、フェライト鋼およびオーステナイト鋼の酸化腐食試験を雰囲気ガスの制御可能な超高真空チェンバー内において行った。酸素雰囲気では、SUS430、SUS304 とともに 600°C 以上の加熱により安定な酸化クロムの不動態膜が形成された。酸化クロム膜とビスマスとの化学反応性は、 400°C 以下の加熱条件では確認されず、不動態膜は安定であった。酸素がない雰囲気下で加熱実験を行うことにより、薄膜の質量損失速度を精度良く見積もることができた。 700°C 以上で加熱すると不動態膜は崩壊し、鉄やニッケルが表面に偏析し、腐食が加速することがわかった。SUS430 の酸化クロム薄膜の腐食速度は、SUS304 の 2 倍程度高いことがわかった。実際の鉛ビスマス高速炉では、腐食に弱い鉄やニッケルが表面に現れないように、鉛ビスマス液体中の酸素濃度が低くならないよう（酸素濃度 $> 2 \times 10^{-11} \text{ mass\% at } 600^{\circ}\text{C}$ ）運転コントロールする必要がある。

② 炉材料の融解試験

SPALED を用いた回折スポット強度の電圧依存性測定により、シリコン表面上のナノスケール 2 次元ビスマスの表面熱膨張試験を行った。格子定数、層間距離の温度依存性を解析した結果、 77°C 以上において振動振幅と共に表面・界面垂直方向の熱膨張が大幅に増加することが分かった。しかし、回折パターンのバックグラウンドが殆ど変化せず、また回折スポットの半値幅や平行方向への熱膨張係数

も殆ど変化しないことが分かり、予期していた表面融解ではないことが明らかになった。詳しい解析の結果から、ナノスケールに薄いビスマスはバルクと異なり、表面では表面垂直方向の熱振幅が大きくなればなるほど、表面平行方向には硬くなり、融解しにくくなっていることが明らかになった。従って、炉材料壁面に接するビスマスや、炉材料壁面のナノスケールのき裂・隙間に入ったビスマスは、バルクに比べて固化する傾向が高く、界面での化学反応性などが低下し、安定化する可能性が示唆される。

ビスマスアフィニティの高い酸化物コーティング材料を実現し、界面でビスマスが偏析したビスマスリッチな状態を原子炉壁面-鉛ビスマス冷却材界面で実現できれば、原子炉の耐腐食性が向上する可能性が高い。また、原子炉の運転状態でも炉壁面や隙間のナノスケール空間で冷却材が固化していれば、原子炉の開始停止のサイクルにおける熱疲労が低減できる可能性が高い。続いてナノスケール2次元鉛の温度依存性を調べた結果、鉛の場合はビスマスと異なり、373Kで膜のモフォロジーが大きく変化し、バルクの温度以下で表面融解が生じていることがわかり、ビスマスとは性質が異なることが分かった。本研究成果は、原子炉の運転の開始・停止の繰り返しによるサイクル熱疲労の評価において、液体金属冷却材の温度の上昇・下降時における原子スケールの観点から有益な情報を与え、重要な基礎データとなりうると考えられる。

【事業項目3】鉛ビスマス高速炉の耐腐食性炉材料の開発

① 炉材料の表面酸化試験

SEMと共にEDX、IRASとを複合化し、SUS304とSUS430母体材料表面に形成される酸化膜の欠陥構造（ナノスケールモフォロジー）と組成の情報を得ることができた。室温での大気中自然酸化では十分に厚い膜が出来ないことがわかった。このため、超高真空下で酸素に暴露し、膜の評価を行った。この酸化膜形成方法は、水や炭化物などの不純物が無い理想的な環境であり、両ステンレス鋼ともに十分厚い酸化膜が形成されたが、SUS304に比べて、SUS430の方が若干緻密な酸化膜になることが分かった。また、SUS304に比べてSUS430表面上の酸化膜では大部分が酸化クロムであり、鉄の量が少なく、またニッケルが存在しない。鉛ビスマスへ固溶するニッケルが無く、表面ナノモフォロジーが緻密であるということは、SUS430の方が炉壁面の被覆材料として適していることを意味している。一方、SUS430上の酸化膜には、数十から数百ナノメートルのボイドが高密度に存在し、またボイド内での鉄の増加が見られるなどナノスケールで構造・組成の不均一性が見られる。この点では炉材料としてSUS304よりも不利である。このことは、母体材料の表面酸化以外の方法により組成・構造の両面の均一性の点で改善された表面改質の方法を探索することが必要であると考えられる。

② 耐腐食性炉材料の開発

ステンレス鋼表面上に作製したナノスケールの金属酸化物薄膜を

原子スケール表面劣化複合計測手法にて分析することにより、金属酸化物薄膜のビスマスや鉛との化学反応性や耐熱性およびその質量損失速度を見積もることができた。

酸化アルミニウム薄膜は、フェライト鋼およびオーステナイト鋼表面上に作製し、加熱による耐腐食試験およびビスマス接触環境での耐腐食試験を行った。酸化バナジウムおよび酸化チタン薄膜についても同様に耐腐食実験を行なった。酸化アルミニウム薄膜は、基板温度が700℃においても劣化することなく熱的・化学的に安定であることがわかった。酸化バナジウムは500℃まで安定に存在したが、酸化チタンは500℃以下であってもステンレス鋼内に容易に溶解してしまうことが判明した。酸化アルミニウム薄膜については、薄膜損失量が大変少なく、鉛ビスマス高速炉の実機での使用に耐えるものと判断される。以上より、表面金属酸化物薄膜化試験により母材料を保護し、耐食性が改善された耐腐食性炉材料に関する開発見通しを得ることができた。

【事業全体】

- (1) ステンレス鋼の不動態膜として知られている酸化クロム膜は600℃まで耐熱性があるのに対して、酸化アルミニウム膜は700℃以上の耐熱性があり、ステンレス鋼の耐食性向上に酸化アルミニウム膜が大変有効であることを確認した。
- (2) 世界最高レベルの分解能を有するアクティブ除振台付走査型トンネル顕微鏡を有する表面劣化計測装置を開発した。この装置を用いてステンレス鋼表面のSTM観察に世界で初めて成功した。また、ステンレス鋼の表面や粒界にて酸化クロム膜が高温下で消失（劣化）した場合、窒素とともにクロムが表面偏析し窒化クロム膜が形成されること、逆に、窒素がステンレス鋼内にはない場合にはクロムが表面偏析しないことを明らかにした。
- (3) 酸素がない雰囲気下にて加熱実験を行うことにより、酸化クロム薄膜の質量損失速度を精度良くナノスケールで見積もることができた。700℃以上で加熱すると酸化クロムの不動態膜は崩壊し、鉄やニッケルが表面に偏析し、腐食が加速することがわかった。SUS430の酸化クロム薄膜の腐食速度は、SUS304の2倍程度高いことがわかった。

以上、ステンレス鋼基板上のナノスケールの金属酸化物薄膜を原子スケール表面劣化複合計測手法にて分析することにより、表面金属酸化物薄膜化試験により母材料を保護し、耐食性が改善された耐腐食性炉材料に関する開発見通しを得ることができ、所期の目標を達成した。

超高真空でのナノスケール耐食試験は、通常のマイクロスケール腐食試験と比べて短時間で試験行うことができ、材料開発サイクルを多いに高める可能性があることを示すことができた。

論文、特許等については、以下のとおりである。

○学会口頭発表

- ・ 日本原子力学会「先端技術と原子力」研究専門委員会
名古屋大学若手研究者による原子力研究シンポジウム、平成19年
1月19日（招待講演）
柚原淳司、長尾忠昭、“材料表面劣化計測技術を用いた耐腐食性高
強度材料の研究開発”
- ・ 原子力システム研究開発事業 平成19年度成果報告会、平成20年
1月22日（ポスター発表）
柚原淳司、長尾忠昭、“材料表面劣化計測技術を用いた耐腐食性高
強度材料の研究開発”
- ・ 日本物理学会第62回年次大会、平成20年3月23日（口頭発表）
柚原淳司、松井恒雄、“ステンレス鋼SUS430(111)表面上へのクロ
ム偏析とSTM観察”
- ・ 日本物理学会2008年秋季大会、平成20年9月22日（ポスタ
ー発表）
柚原淳司、松井恒雄、“SUS430(111)表面の CrN クラスターの表
面偏析による自己形成”
- ・ 第3回プローブ顕微鏡による表面分析研究会、平成20年10月
3日（招待講演）
柚原淳司、“STM法を主とした表面分析技術による表面構造の複合
解析”
- ・ The 5th International Symposium on Surface Science and
Nanotechnology、平成20年11月18日（口頭発表）
J. Yuhara and T. Matsui, Nitrogen-induced chromium segregation
at the ferritic stainless steel (111) surface
- ・ 第7回名大協力会セミナー、平成20年12月12日（予定）（招
待講演）
柚原淳司、“耐食性材料の開発と材料表面ナノスケール劣化計測”

<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> ・目的・目標の設定の妥当性 ・研究計画設定の妥当性 ・研究費用の妥当性 ・研究の進捗状況 ・研究交流 ・研究者の研究能力 	<p>【目的・目標の設定の妥当性】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・実際の鉛ビスマス炉設計との関係が必ずしも十分には意識されていない計画であるように見受けられる。鉛ビスマス流下での腐食や物質移行という観点をどう捉えるかということについても、実機条件を念頭に置いて研究の道筋を明確にすることで、より大きな成果が得られた可能性がある。 <p>【研究計画設定の妥当性、研究の進捗状況】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・計画に対しての進捗はほぼ予定通りであったと思われるが、ナノスケール表面劣化計測技術の開発や炉材料の融解試験の結果が最終成果にどのように反映されているのかが十分に明確になっていないように思われる。 <p>【研究交流、人材育成、研究者の研究能力、成果】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・本事業で当初想定した通り、最新の様々な分析観察技術を駆使し材料表面における劣化計測技術を開発し、それをを用いて鉛ビスマス高速炉用の高耐食性材料の開発に見通しを得ている。また、本事業に携わった若手研究者はあまり多くないが、他では経験することの少ない多額の研究費によるプロジェクト研究に従事できたことは若手の人材育成面で成果が上がったものとする。ただし、研究成果の学術誌への投稿が少ないので、今後、積極的に成果の外部発表を望みたい。
<p>4. その他</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・腐食挙動評価にナノスケールの評価法を適用するためには、実証するための長時間腐食試験を実施する必要があると思われる。腐食防止法として、メッキや被覆は良く用いられているが、構造材料表面に温度傾斜が生じる場合は、熱ひずみが発生する。また、熱履歴に一定のサイクルが生じる場合には、それに伴う熱疲労も発生する。そのような場合、被覆の健全性が問題となるため、被覆の強度維持が今後の課題となる。耐食性付与のカギは得られているので、今後は耐食性と被覆強度の同時付与を目指して研究開発を進めてほしい。
<p>5. 総合評価</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・最新の様々な分析観察技術を駆使し材料表面における劣化計測技術を開発し、それをを用いて鉛ビスマス高速炉用の高耐食性材料の開発に見通しが得られている。 ・耐腐食性炉材料の開発では、表面分析の結果から酸化アルミニウムが有望であるとの結論を出しているが、鉛ビスマス流動条件下における質量移行が重要な評価項目になるので、今後は、表面の微細なメカニズムを追求し、実機の条件を念頭に置いて検討を進めてもらいたい。 <p>A) 想定以上の成果が得られ、今後大いに期待できる。</p> <p>B) 想定通りの成果が得られ、今後が期待できる。</p> <p>C) 想定通りの成果が一部得られなかった。</p> <p>D) 想定通りの成果が全く得られなかった。</p>