

高温ナトリウムによるセラミックスの曲げ強度変化

—1,000時間のナトリウム浸漬による影響—

1998年2月

動力炉・核燃料開発事業団
大洗工学センター

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター

システム開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-machi, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken 311-1393, Japan.

© 動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1998

高温ナトリウムによるセラミックスの曲げ強度変化

—1000時間のナトリウム浸漬による影響—

林 和範*、館 義昭*、加納 茂機*
平川 康**、小峰 龍司**、吉田 英一**

要旨

セラミックス材料は、金属材料に比べ、高強度、高硬度、高温強度が大きいなど、構造材料として魅力的な性質を持っている。セラミックスを高速炉環境に適用することを考えた場合、ナトリウムとの共存性およびナトリウムによる機械的性質変化の評価が必要である。今回、焼結セラミックスである Al_2O_3 （従来材および高純度材）、 SiC 、 SiAlON および AlN 、並びに一方向凝固セラミックスである $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶材について、ナトリウム浸漬後の機械的性質変化を調べることを目的に、823K(550℃)または923K(650℃)のナトリウム中に3.6Ms(1000時間)浸漬した試験片の曲げ試験を実施した。

823K(550℃)のナトリウム浸漬試験片において、 Al_2O_3 （従来材、高純度材共に）、 AlN 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶材においては、曲げ強度変化は見られなかった。これに対し、 SiC および SiAlON では曲げ強度の低下が見られた。923K(650℃)のナトリウム浸漬試験において、 AlN および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ では曲げ強度に変化は見られなかった。これに対し、 Al_2O_3 （従来材、高純度材共に）および SiC において、試験試験片の表面観察から粒界腐食が見られ、曲げ強度の低下が見られた。また SiAlON において、曲げ強度の上昇が見られた。

今後は、特に、曲げ強度の変化が見られなかった材料につき、さらに長時間の浸漬試験を行う必要がある。また、曲げ強度が上昇した SiAlON については、そのメカニズムを解明する必要がある。

*大洗工学センター、基盤技術開発部、先進技術開発室

**大洗工学センター、安全工学部、機器構造安全工学室

Changes in the flexural strength of engineering ceramics after high temperature sodium corrosion test

- Influence after sodium exposure for 1000 hours-

Kazunori Hayashi^{*}, Yoshiaki Tachi^{*}, Shigeki Kano^{*}
Yasushi Hirakawa^{**}, Ryuji Komine^{**}, Eiichi Yoshida^{**}

Abstract

Engineering ceramics have excellent properties such as high strength, high hardness and high heat resistance compared with metallic materials. To apply the ceramic in fast reactor environment, it is necessary to evaluate the sodium compatibility and the influence of sodium on the mechanical properties of ceramics. In this study, the influence of high temperature sodium on the mechanical properties of sintered ceramics of conventional and high purity Al_2O_3 , SiC, SiAlON, AlN and unidirectional solidified ceramics of Al_2O_3 /YAG eutectic composite were investigated by means of flexure tests. Test specimens were exposed in liquid sodium at 823K and 923K for 3.6Ms.

There were no changes in the flexural strength of the conventional and high purity Al_2O_3 , AlN and Al_2O_3 /YAG eutectic composite after the sodium exposure at 823K. On the contrary, the decrease in the flexural strength was observed in SiC and SiAlON. After the sodium exposure at 923K, there were also no changes in the flexural strength of AlN and Al_2O_3 /YAG eutectic composite. In the conventional and high purity Al_2O_3 and SiC, the flexural strength decreased and signs of grain boundary corrosion were detected by surface observation. The flexural strength of SiAlON after the sodium exposure at 923K increased instead of severe corrosion.

In the specimens those showed no changes in the flexural strength, further exposure in sodium is needed to verify whether the mechanical properties degrade or not. For SiAlON, it is necessary to clarify the reason for the increased strength after the sodium exposure at 923K.

*Frontier Technology Section, Advanced Technology Division, OEC, PNC.

**Structure Safety Engineering Section, Safety Engineering Division, OEC, PNC.

目次

1. 緒言	1
2. 実験方法	1
3. 実験結果	2
3-1. 外観変化	2
3-2. 重量変化	2
3-3. 曲げ強度	3
3-4. 分析結果	5
3-4-1. 試験片のSEM観察	5
3-4-2. X線回折による表層の結晶解析	7
3-4-3. GD-MSによるNa深さ分析	8
4. 考察	9
5. まとめ	11
謝辞	12
参考文献	13

図表リスト

表 1.	実験結果のまとめ.	1 4
図 1.	曲げ試験片の寸法・形状.	1 5
図 2.	曲げ試験片のナトリウム浸漬試験方法.	1 6
図 3.	Al_2O_3 (A101) のナトリウム浸漬前後の外観写真.	1 7
図 4.	Al_2O_3 (NSAR) のナトリウム浸漬前後の外観写真.	1 7
図 5.	SiC (C101) のナトリウム浸漬前後の外観写真.	1 8
図 6.	SiAlON (S110) のナトリウム浸漬前後の外観写真.	1 8
図 7.	AlN (SHPL) のナトリウム浸漬前後の外観写真.	1 9
図 8.	Al_2O_3 /YAG (ALYG) のナトリウム浸漬前後の外観写真.	1 9
図 9.	1000時間のナトリウム浸漬を行った試験片の重量変化.	2 0
図 10.	ナトリウム浸漬による Al_2O_3 (A101) の曲げ強度変化.	2 1
図 11.	ナトリウム浸漬による Al_2O_3 (NSAR) の曲げ強度変化.	2 1
図 12.	ナトリウム浸漬によるSiC (C101) の曲げ強度変化.	2 2
図 13.	ナトリウム浸漬によるSiAlON (S110) の曲げ強度変化.	2 2
図 14.	ナトリウム浸漬によるAlN (SHPL) の曲げ強度変化.	2 3
図 15.	ナトリウム浸漬による Al_2O_3 /YAG (ALYG) の曲げ強度変化.	2 3
図 16.	ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 (A101) の表面SEM写真.	2 4
図 17.	ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 (NSAR) の表面SEM写真.	2 7
図 18.	ナトリウム浸漬前後のSiC (C101) の表面SEM写真.	3 0
図 19.	ナトリウム浸漬前後のSiAlON (S110) の表面SEM写真.	3 3
図 20.	ナトリウム浸漬前後のAlN (SHPL) の表面SEM写真.	3 6
図 21.	ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 /YAG (ALYG) の表面SEM写真.	3 9
図 22.	ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 (A101) の破断面SEM写真.	4 2
図 23.	ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 (NSAR) の破断面SEM写真.	4 5
図 24.	ナトリウム浸漬前後のSiC (C101) の破断面SEM写真.	4 8
図 25.	ナトリウム浸漬前後のSiAlON (S110) の破断面SEM写真.	5 1
図 26.	ナトリウム浸漬前後のAlN (SHPL) の破断面SEM写真.	5 4
図 27.	ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 /YAG (ALYG) の破断面SEM写真.	5 7
図 28.	ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 (A101) のX線回折結果.	6 0
図 29.	ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 (NSAR) のX線回折結果.	6 1
図 30.	ナトリウム浸漬前後のSiC (C101) のX線回折結果.	6 2
図 31.	ナトリウム浸漬前後のSiAlON (S110) のX線回折結果.	6 3
図 32.	ナトリウム浸漬前後のAlN (SHPL) のX線回折結果.	6 4
図 33.	ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 /YAG (ALYG) のX線回折結果.	6 5

図 3 4 . ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 (A101) のNa深さ分布.	6 6
図 3 5 . ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 (NSAR) のNa深さ分布.	6 6
図 3 6 . ナトリウム浸漬前後のSiC (C101) のNa深さ分布.	6 7
図 3 7 . ナトリウム浸漬前後のSiAlON (S110) のNa深さ分布.	6 7
図 3 8 . ナトリウム浸漬前後のAlN (SHPL) のNa深さ分布.	6 8
図 3 9 . ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 /YAG (ALYG) のNa深さ分布.	6 8

1. 緒言

高速炉を始めとする原子力プラントの高性能化のため、新材料の創製が期待されている。一般に、セラミックス材料は、金属材料に比べ、高強度、高硬度、高温強度が大きいなど、構造材料として魅力的な性質をもっている。これまで、セラミックス材料の高速炉環境への適用性を調べるため、種々のセラミックスと高速炉の冷却材である液体ナトリウムとの共存性を調査し、その腐食挙動の解明および新しい材料の改良・試作を行ってきた[1-2]。その結果によると、珪素基のセラミックス (SiC 、 Si_3N_4 、 SiAlON 等) は液体ナトリウム中で粒界腐食により劣化することが明らかになっている。また、アルミニウム基のセラミックス (Al_2O_3 、 AlN 、 AlON 等) は、比較的液体ナトリウムとの共存性は良好で、特に Al_2O_3 の耐食性はその純度に依存し、含有する SiO_2 成分が少ない程、良好な耐食性を示すことが明らかになっている。

セラミックスを構造材料として考えた場合、その適用性の判断において、機械的性質の評価が必要である。とくに、ナトリウムの存在する環境下におかれたときの機械的性質変化に関しては全く報告されていない。そこで、今回、液体ナトリウムがセラミックスの機械的性質に及ぼす影響を調査することとした。評価の対象として、機械的性質に優れる珪素基セラミックスである SiC および SiAlON 、これまでのナトリウムとの共存性試験で比較的良好な耐食性を示した Al_2O_3 および AlN を選んだ。また、最近、メーカーにて開発された、高温での機械的性質劣化が殆ど見られない一方向性凝固セラミックス[3]も評価の対象とした。

機械的性質の変化を評価する方法としては、通常、金属材料では引っ張り試験が行われるが、セラミックスの場合、引っ張り試験が難しいことおよび試験片自体の作製に手間がかかることなどから、まず曲げ試験により評価することとした。曲げ試験はJIS R1601に規定されているファインセラミックスの曲げ強さ試験方法[4]に準拠し、室温での3点曲げ試験を行った。

2. 実験方法

用いた試験片は、 Al_2O_3 (新日鉄製汎用材; A101)、 Al_2O_3 (新日鉄製高純度材; NSAR)、 SiC (新日鉄製; C101)、 SiAlON (新日鉄製; S110)、 AlN (トクヤマ製; SHPL) および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶材 (宇部興産製一方向凝固材; ALYG) である。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶材を除く試験片は焼結セラミックスであるが、焼結助剤などの詳細はメーカーから開示されていない。試験片の大きさはJIS1601に準拠し、図1に示すように $40\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ とした。尚、 Al_2O_3 (NSAR) についてのみ試験片の混同を避けるため、長さを 38.5 mm とした (JIS1601ではゲージ長として 30 mm が規定されている)。試験片はアセトンによる超音波洗浄を行った後、精密天秤にて重量測定を

行い、図2に示すようなステンレス製の治具にセットし、機器構造安全工学室のナトリウムループを用いて液体ナトリウム浸漬試験を実施した。ナトリウム浸漬条件は、ナトリウム温度が823K (550℃) または923K (650℃)、浸漬時間が3.6 Ms. (1000時間) であり、各浸漬条件において、各材種5本ずつの浸漬試験を行った。浸漬試験中はコールドトラップを393K (120℃) にすることで、ナトリウムの酸素濃度は1ppm以下に制御した。

ナトリウム浸漬試験後は、取り出した試験片をエタノールで十分超音波洗浄し、試験片の重量を精密天秤にて測定した。その後、試験片は機器構造安全工学室の引っ張り圧縮試験機に曲げ試験用の治具を取り付け、曲げ試験を実施した。試験はJIS1601に準拠した3点曲げ方式で、支点間距離は30 mm、クロスヘッド速度が0.5 mm/min.で行った。

ナトリウム浸漬後の各セラミックスの変化を解析するために、走査型電子顕微鏡 (SEM) による試験片表面および破断面の観察、X線回折による表層の結晶解析、グロー放電質量分析法 (GD-MS) によるNaの深さ分析を行った。

3. 実験結果

3-1. 外観変化

ナトリウム浸漬前後の試験片の外観写真を図3～図8に示す。 Al_2O_3 (A101) は823Kのナトリウム浸漬材 (以下、823K浸漬材) および923Kのナトリウム浸漬材 (以下、923K浸漬材) 共に、元々の白色が、灰色と白の斑らに変化した。 Al_2O_3 (NSAR) は、823K浸漬材では色の変化は見られなかったが、923K浸漬材は薄い灰色に変化した。 SiC (C101) は、823K浸漬材は元々の黒色から変化しなかったが、薄い斑ら模様が現われ、また、923K浸漬材には退色がみられ、黒色が薄くなった。 SiAlON (S110) は、823K浸漬材には外観上の変化は見られなかったが、923K浸漬材は灰色と茶褐色の斑らに変化した。 AlN (SHPL) および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ (ALYG) については、823K浸漬材および923K浸漬材共に外観上の変化は見られなかった。ただし、 AlN (SHPL) については、試験片とホルダーが接していた辺りに、白い付着物がみられ、これはエタノールで洗浄しても取り除くことはできなかった。

3-2. 重量変化

ナトリウム浸漬前後の試験片の重量変化の平均値を図9に示す。ここで、重量変化は、ナトリウム浸漬前後の重量変化量を試験片表面積で除した値、すなわち単位面積当たりの重量変化量と定義した。図9において、負の値は重量増を意味する。

Al₂O₃ (A101) については、823Kのナトリウム中での重量変化は0.049 mg/cm²で、重量増を示し、923Kのナトリウム中では0.013 mg/cm²の重量減を示した。Al₂O₃ (NSAR) では、823Kのナトリウム中での重量変化は0.015 mg/cm²で、重量減を示し、923Kのナトリウム中では0.038 mg/cm²の重量減を示した。これまで、Al₂O₃のナトリウムによる腐食量は、その純度に依存し、純度が高いほど（特にSiO₂成分）腐食量は少ないという結果[4]であったが、今回行った試験では、純度が低いAl₂O₃ (A101) の方が、Al₂O₃ (NSAR) よりも腐食減量は小さい。この理由は不明である。

SiC (C101) については、823Kのナトリウム中での重量変化は0.013 mg/cm²で、重量増を示し、923Kのナトリウム中では0.698 mg/cm²の重量減を示した。SiAlON (S110) については、823Kのナトリウム中での重量変化は0.007 mg/cm²で、重量減を示し、923Kのナトリウム中では0.762 mg/cm²の重量減を示した。これらSiCおよびSiAlONでは、823Kと923Kでの腐食量の差は大きく、923Kで著しく腐食が進行する。この結果は、これまで得られた結果と矛盾しない[2]。

AlN (SHPL) については、823Kのナトリウム中での重量変化は0.125 mg/cm²で、重量増を示し、923Kのナトリウム中では0.166 mg/cm²の重量増を示した。これは前節で示したように、白い付着物があったため、それによる重量増と考えられる。この付着物を除くと、浸漬前後の外観変化は、目視した限りでは見られず、ほとんど腐食されていないと考えられる。一方、Al₂O₃/YAG (ALYG) については、823Kのナトリウム中での重量変化は0.004 mg/cm²で、重量減を示し、923Kのナトリウム中では0.015 mg/cm²の重量増を示した。

3-3. 曲げ強度

受け入れ試験片およびナトリウム浸漬試験片の曲げ強度を図10～図15に示す。曲げ強度は、JIS R1601に従い、次式で求めた。

$$\sigma_b = 3PL / 2wt^2$$

P：試験片が破断したときの最大荷重 (kgf/mm²)

L：下部支点間距離 (mm)

w：試験片の幅 (mm)

t：試験片の厚み (mm)

図10において、×印はそれぞれの試験片の強度値、○印はそれらの平均値を示す。以下は平均値について述べる。

① Al₂O₃ (A101)

図10にAl₂O₃ (A101) の曲げ強度を示す。曲げ強度は、受け入れ材が38.1 kgf/mm²であり、823Kのナトリウム浸漬後は39.1 kgf/mm²、923Kのナトリウム浸漬後は32.1 kgf/mm²であった。823K浸漬材では、外観上は変色が見られたが、曲げ強度はほとんど変化していないと考えられる。一方、923K浸漬材では受け入れ材に比べ、約15

%の曲げ強度の低下が見られた。

②Al₂O₃ (NSAR)

図11にAl₂O₃ (NSAR)の曲げ強度を示す。曲げ強度は、受け入れ材が56.6 kgf/mm²であり、823Kのナトリウム浸漬後は56.7 kgf/mm²、923Kのナトリウム浸漬後は47.4 kgf/mm²であった。823K浸漬材では外観上の変化もなく、曲げ強度は受け入れ材とほぼ同じであったが、923K浸漬材では、変色が見られ、曲げ強度は受け入れ材に比べ、約16%低下した。なお、この材種については、クロスヘッド変位-荷重曲線に直線から外れるものが見られたが、図10にはこれらのデータも含めている。

③SiC (C101)

図12にSiC (C101)の曲げ強度を示す。曲げ強度は、受け入れ材が54.4 kgf/mm²であり、823Kのナトリウム浸漬後は50.3 kgf/mm²、923Kのナトリウム浸漬後は38.3 kgf/mm²であった。823K浸漬材は、外観上は薄い斑ら模様を観察され、曲げ強度は受け入れ材に比べ、若干の低下があるように見られた。923K浸漬材は、外観上黒色が退色し、曲げ強度は受け入れ材に比べ、約30%低下した。

④SiAlON (S110)

図13にSiAlON (S110)の曲げ強度を示す。曲げ強度は、今回評価したセラミックスの中では一番大きく、受け入れ材が98.4 kgf/mm²であり、823Kのナトリウム浸漬後は85.8 kgf/mm²、923Kのナトリウム浸漬後は113.9 kgf/mm²であった。823K浸漬材では外観上の変化は特には見られなかったが、曲げ強度は受け入れ材に比べ、約15%低下した。これに対し、923K浸漬材では、外観上は灰色と茶褐色の斑らに変化し、曲げ強度は受け入れ材に比べ、約16%上昇した。

⑤AlN (SHPL)

図14にAlN (SHPL)の曲げ強度を示す。曲げ強度は、受け入れ材が37.5 kgf/mm²であり、823Kのナトリウム浸漬後は40.0 kgf/mm²、923Kのナトリウム浸漬後は38.3 kgf/mm²であった。この材種については、823Kおよび923K浸漬材共に、白い付着物を除いて外観上の変化は見られず、曲げ強度は、受け入れ材とほぼ同じで、変化していないものと考えられる。尚、付着物が見られた部分は図7に示したように、試験片端部であり、曲げ強度値には影響しなかったと考えられる。

⑥Al₂O₃/YAG (ALYG)

図15にAl₂O₃/YAG (ALYG)の曲げ強度を示す。曲げ強度は、受け入れ材が32.2 kgf/mm²であり、823Kのナトリウム浸漬後は33.3 kgf/mm²、923Kのナトリウム浸漬後は32.8 kgf/mm²であった。この材種については、823K浸漬材および923K浸漬材共に、外観上の変化は見られず、曲げ強度は変化しなかったものと考えられる。

3-4. 分析結果

3-4-1. 試験片のSEM観察

(1) 表面SEM観察

①Al₂O₃ (A101)

表面SEM写真を図16に示す。受け入れ材には、数 μm の結晶粒および粒界部にポアが観察されている。823K浸漬材では、全体にサブ μm の微細な付着物が観察される。この付着物は球状で、結晶粒の上に非常に密に付着している。高倍率の写真から、粒界腐食により生じたと考えられるポアが見られる。一方、923K浸漬材では、823K浸漬材に見られたような微細な球状ではなく、針状の付着物がまばらに観察された。粒界部では、粒界浸食により生じたと思われるポアが823K浸漬材よりも多数観察された。

②Al₂O₃ (NSAR)

表面SEM写真を図17に示す。Al₂O₃ (A101)と同様、数 μm の結晶粒および研削時の粒の脱落痕と見られる穴が観察された。823K浸漬材では、多数の星状の付着物が表面に見られ、浸漬試験前に見られた結晶粒が識別しにくくなっている。その付着物の下はポーラスな組織である。923K浸漬材では、全面に膜状の付着物らしきものが観察された。粒界部と見られる部分では、粒界腐食により生じたと考えられるポアが多数観察された。

③SiC (C101)

表面SEM写真を図18に示す。受け入れ材では、研削痕、焼結時のポアおよび研削時の粒の脱落によると考えられる穴がみられる。823K浸漬材では、受け入れ材に見られた研削痕が残っており、サブ μm の付着物がまばらに観察された。923K浸漬材では、823K浸漬材にみられた様な付着物は見られなかったが、粒界部の穴が増え、且つサイズも大きくなっており、粒界腐食が起こったものと考えられる。

④SiAlON (S110)

表面SEM写真を図19に示す。受け入れ材では、研削痕とわずかなポアが観察される。823K浸漬材では、基板表面は熔融したように滑らかになり、星状の付着物および針状の組織が観察された。また、多数のクラックも観察された。一方、923K浸漬材では、823K浸漬材と全く異なり、非常にポーラスな組織が観察された。後に示す断面組織との比較から、原料粉末と同じ形態の粒が観察されており、粒界腐食により結晶粒が脱落することによって形成された様な組織である。

⑤AlN (SHPL)

表面SEM写真を図20に示す。受け入れ材では、数 μm の結晶粒および研削時に生じたと考えられる粒の脱落が見られる。823K浸漬材では、個々の粒は識別出来ない様に、全体を膜状の付着物が覆っており、多数のクラックが観察された。923K浸漬材

も823K浸漬材と同様の形態であった。

⑥Al₂O₃/YAG (ALYG)

表面SEM写真を図21に示す。受け入れ材は熔融表面のような様子である。823K浸漬材では、針状の組織や球状の付着物が観察された。針状の組織および球状の付着物は、それぞれ図に示したサイアロンの823K浸漬材において見られたものおよび図に示したAl₂O₃ (A101) の823K浸漬材において見られたものに似ている。923K浸漬材では、粒状の付着物が表面を覆っている様子が観察され、多数のクラックも観察された。しかし、823K浸漬材および923K浸漬材共に、低倍率の写真では、受け入れ材の表面形態と同じ様子であった。

(2) 破断面のSEM観察

①Al₂O₃ (A101)

破断面のSEM写真を図22に示す。受け入れ材では粒界破壊と粒内破壊が混在している破面であった。823K浸漬材および923K浸漬材でも、受け入れ材と同様に粒界破壊と粒内破壊が混在した破面が観察された。

②Al₂O₃ (NSAR)

破断面のSEM写真を図23に示す。受け入れ材では粒界破壊と粒内破壊が混在している破面であった。823K浸漬材でも、受け入れ材と同様、粒界破壊と粒内破壊の混在した破面が観察された。一方、923K浸漬材では、表層の40 μm程度において、ほとんどが粒界破壊と見られる破面が観察された。その領域より内部では、受け入れ材と同様に粒界破壊と粒内破壊が混在している。

③SiC (C101)

破断面のSEM写真を図24に示す。受け入れ材では、ほとんどが粒内破壊である。823K浸漬材および923K浸漬材でも、受け入れ材と同様、ほとんど粒内破壊であった。923K浸漬材の表層の約20 μmに、粒界腐食により形成されたと考えられる穴が観察された。

④SiAlON (S110)

破断面のSEM写真を図25に示す。受け入れ材では、ほとんどが粒界破壊である。823K浸漬材および923K浸漬材でも、受け入れ材と同様、粒界破壊であった。923K浸漬材の表層の約10 μmに、粒界腐食によるとみられる穴が観察された。

⑤AlN (SHPL)

破断面のSEM写真を図26に示す。受け入れ材では、ほとんどが粒界破壊であった。823K浸漬材および923K浸漬材でも受け入れ材と同様で、ほとんどが粒界破壊であった。両浸漬材の表面に1 μm程度の皮膜状のものが観察された。

⑥Al₂O₃/YAG (ALYG)

破断面のSEM写真を図27に示す。受け入れ材では、粒内破壊であった。823K浸漬

材および923K浸漬材でも、受け入れ材と同様、粒内破壊であった。

3-4-2. X線回折による表層の結晶解析

受け入れ材、823K浸漬材および923K浸漬材の表面近傍の結晶学的変化を測定するために、低角度入射X線回折を行った。X線の試験片に対する入射角度が小さい程、最表面に関する情報が得られるが、入射角度が小さくなりすぎると、表面での反射量が多くなり、回折強度が著しく低下する。そこで、今回は、試験片表面に対するX線の入射角度を 3° とした。固体中へのX線の侵入深さ (t_x) は、次式で表わされる。

$$t_x = K_x \cdot \sin \theta / 2\mu$$

ここで、回折強度寄与率 (90%) の K_x は2.3、 θ はX線入射角度、 μ は線吸収係数である。この関係から、今回行ったX線回折では、試料表層の数 μm からの情報を得ていることになる。

① Al_2O_3 (A101)

受け入れ材、823K浸漬材および923K浸漬材のXRD結果を図28に示す。受け入れ材、浸漬材共に、検出された回折ピークは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からのものであり、それ以外の回折ピークは見られなかった。

② Al_2O_3 (NSAR)

受け入れ材、823K浸漬材および923K浸漬材のXRD結果を図29に示す。A101と同様、受け入れ材、浸漬材共に、検出された回折ピークは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からのものであり、それ以外の回折ピークは見られなかった。

③SiC (C101)

受け入れ材、823K浸漬材および923K浸漬材のXRD結果を図30に示す。受け入れ材では、六方晶のSiCおよび炭素 (グラファイト) の回折ピークが検出されている。823K浸漬材でも同様に、六方晶SiCおよびグラファイトであるが、グラファイトの回折ピークの強度が受け入れ材に比較して小さくなっている。923K浸漬材では、グラファイトの回折ピークは検出されず、SiCのピークのみが見られた。このグラファイトは、焼結助剤として添加されたものであり、923K浸漬材ではCがナトリウム中に溶出したものと考えられる。

④ SiAlON (S110)

受け入れ材、823K浸漬材および923K浸漬材のXRD結果を図31に示す。受け入れ材、浸漬材共に、検出された回折ピークは $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ からのものであり、それ以外の回折ピークは見られなかった。

⑤ AlN (SHPL)

受け入れ材、823K浸漬材および923K浸漬材のXRD結果を図32に示す。受け入れ材、浸漬材共に、検出された回折ピークは AlN および $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ からのものであり、それ以外の回折ピークは見られなかった。一般に、 AlN の焼結には、焼結助剤として Y_2O_3

が添加されることから、 $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ は、焼結助剤として添加された Y_2O_3 によるものと考えられる。

⑥ Al_2O_3 /YAG (ALYG)

受け入れ材、823K浸漬材および923K浸漬材のXRD結果を図33に示す。この材種は、一方向性凝固で作製された単結晶的な材料であるため、試験片の面によって回折ピーク強度が変化する。今回の回折結果は、ほぼ $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ で指数付けされ、ナトリウム浸漬後に反応生成物と考えられるピークは検出されなかった。

3-4-3. GD-MSによるNa深さ分析

受け入れ材、823K浸漬材および923K浸漬材の表層でのナトリウム深さ分布の測定を、GD-MSを用いて行った。GD-MSは、グロー放電により試料表面からエッチングを行い、放電プラズマ中に取り込まれた元素を質量分析することにより元素の深さ分布を測定するものであり、分析時間が試料表面からの深さとなる。分析結果において、横軸の深さは、分析終了後にエッチングで形成されたクレーターの深さを触針式段差計で測定し、分析時間で規格化して求めたものである。

① Al_2O_3 (A101)

GD-MS結果を図34に示す。823K浸漬材および923K浸漬材共に、ナトリウムの侵入が見られる。823K浸漬材では、表面でのNa強度は 130×10^5 CPSであり、深さ $0.2 \mu\text{m}$ 程度までに急激に低下し、約 3×10^5 CPS程度となる。その後、約 $1.6 \mu\text{m}$ 辺りまで徐々に低下し、ほぼバックグラウンド値になる。一方、923K浸漬材では、表面でのナトリウム強度は 202×10^5 CPSと非常に高いが、823K浸漬材と同様、深さ $0.2 \mu\text{m}$ 程度までに急激に低下し、その後、約 $1.6 \mu\text{m}$ まで徐々に低下する。この試験片における浸漬温度の差は、試験片表面でのナトリウム強度の大きさであり、ナトリウムの侵入深さや減衰挙動に差は見られなかった。

② Al_2O_3 (NSAR)

GD-MS結果を図35に示す。ここでも823K浸漬材および923K浸漬材共にナトリウムの侵入が見られる。823K浸漬材において、表面でのナトリウム強度は 17.6×10^5 CPSであり、その後、強度は深さと共に、徐々に低下し、約 $2 \mu\text{m}$ まで検出された。一方、923K浸漬材では、表面でのナトリウム強度は 153×10^5 CPSと高い。ナトリウム強度は、823K浸漬材と同様、深さと共に徐々に低下し、約 $2 \mu\text{m}$ まで検出された。823K浸漬材と923K浸漬材を比較すると、ナトリウムが検出される深さはほぼ同じであったが、923K浸漬材の方が、823K浸漬材に比べ、検出されたナトリウムは、約10倍高い。

③SiC (C101)

GD-MS結果を図36示す。823K浸漬材では、表面のナトリウム強度は 1.9×10^5 CPSであり、強度は深さと共に徐々に低下し、約 $10 \mu\text{m}$ まで検出された。923K浸漬材においては、ナトリウム強度は表面で 6×10^5 CPSであり、やはり、深さと共に強度は

低下し、約 $10\mu\text{m}$ の深さまで検出された。823K浸漬材と923K浸漬材を比較すると、Naが検出される深さはほぼ同じであったが、923K浸漬材の方が、823K浸漬材に比べ、検出されたナトリウムは、約3倍高い。

④SiAlON (S110)

GD-MS結果を図37示す。823K浸漬材では、表面のナトリウム強度は 20×10^5 CPSであり、表面から約 $2\mu\text{m}$ までで急激に低下し、ほぼバックグラウンドの値となる。923K浸漬材では、表面のナトリウム強度は 48×10^5 CPSであり、深さ $1\mu\text{m}$ 程度までで 7×10^5 CPSと急速に強度は低下するが、その後 $6\sim 7\mu\text{m}$ まで徐々に低下し、 $10\mu\text{m}$ の深さまでナトリウムは検出されている。

⑤AlN (SHPL)

GD-MS結果を図38示す。823K浸漬材では、表面でのナトリウム強度が 20×10^5 CPSであり、その後、徐々に低下し、約 $5\mu\text{m}$ まで検出されている。923K浸漬材では、表面でのNa強度は 25×10^5 CPSであり、深さと共に徐々に低下し、約 $5\mu\text{m}$ まで検出されている。923K浸漬材の方が、若干ナトリウム強度は高いものの、侵入深さや分布状態は、823K浸漬材とほぼ同じであった。

⑥ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ (ALYG)

GD-MS結果を図39に示す。823K浸漬材では、表面のナトリウム強度は 8.2×10^5 CPSであり、深さと共に徐々に低下し、 $1.5\mu\text{m}$ の深さまで検出された。923K浸漬材では、表面でのナトリウム強度は、 57.5×10^5 CPSであり、深さと共に徐々に低下し、約 $1.5\mu\text{m}$ の深さまで検出された。823K浸漬材と923K浸漬材を比較すると、ナトリウムの侵入深さに差は見られなかったが、923Kの方が、数倍高い強度のナトリウムが検出された。

4. 考察

6材種のセラミックス材料のナトリウム浸漬試験を行い、液体ナトリウムがセラミックスの機械的性質に及ぼす影響を調査するために、6材種のセラミックス材料のナトリウム浸漬試験を行い、その曲げ強度の変化を評価した。その結果、823Kの液体ナトリウム浸漬試験において、SiC (C101) およびSiAlON (S110) で、曲げ強度に低下が見られ、 Al_2O_3 (A101およびNSAR)、AlN (SHPL) および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ (ALYG) では曲げ強度の変化は見られなかった。また、923Kの液体ナトリウム浸漬試験において、 Al_2O_3 (A101およびNSAR)、SiC (C101) で曲げ強度の低下、SiAlON (S110) で曲げ強度の上昇、AlN (SHPL) および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ (ALYG) では強度変化は見られなかった。今回の実験結果をまとめたものを表1に示す。

① Al_2O_3 (A101およびNSAR)

Al_2O_3 では、従来材および高純度材共に、受け入れ材に比較し、823Kのナトリウム

浸漬では曲げ強度はほとんど変化しなかったが、923Kのナトリウム浸漬で曲げ強度は低下した。GD-MSによるナトリウムの深さ分析結果では、ナトリウム強度は表面で高いが、侵入深さは $2\mu\text{m}$ 程度であり、原料粉末の粒径程度しか侵入していない。表面SEM写真から、ナトリウム浸漬材には付着物が観察されており、高強度のナトリウムはこの付着物によるものと考えられる。A101およびNSARの表面SEM写真で示した様に、823K浸漬材では、はっきりとした粒界腐食の形跡は見られなかったが、923K浸漬材では粒界腐食により生じたと考えられる粒界の浸食が見られた。923K浸漬材で曲げ強度低下が見られたのは、粒界腐食によるものと考えられる。図16および図17に示したSEM写真からは、923K浸漬材で粒界腐食が起こっているように見えたが、GD-MSによるナトリウムの深さ分析では、粉末粒径程度の深さまでしか検出されていない。SiCやSiAlONのように、内部まで粒界腐食が進行していれば、ナトリウムが検出される筈であるため、 Al_2O_3 に関しては、表面の粒界だけが腐食したものと考えられる。

②SiC (C101)

SiC (C101) については、823Kのナトリウム浸漬では、表面SEM観察から、はっきりした粒界腐食の形跡は見られなかったが、曲げ強度は若干低下した。ナトリウムの深さ分析の結果、ナトリウム強度は低い約 $10\mu\text{m}$ の深さまでナトリウムが検出されている。一方、923Kのナトリウム浸漬では、表面SEM観察から、明確な粒界腐食が認められており、曲げ強度は大きく低下した。破断面のSEM観察においても、表面から約 $10\mu\text{m}$ の深さまで、粒界腐食によると思われる穴が観察されており、またナトリウムの深さ分析結果では、約 $10\mu\text{m}$ の深さまでナトリウムは検出されている。SiCにおいては、これまでも報告されているように、結晶粒界が優先的に腐食されるため、結晶粒界に侵入したナトリウムにより曲げ強度が低下したのと考えられる。

③SiAlON (S110)

SiAlON (S110) は823Kのナトリウム浸漬では、表面SEM観察から、粒界腐食の形跡は見られず、なめらかな皮膜状のものが付着した組織であったが、曲げ強度は低下した。ナトリウムの侵入深さは $2.5\mu\text{m}$ 程度であった。破断面のSEM観察からは、 $2.5\mu\text{m}$ に及ぶ厚みの皮膜は見られなかったことから、ナトリウムは基材に侵入しており、この影響で曲げ強度が低下したと考えられる。一方、923K浸漬材では、曲げ強度は受け入れ材に比べ、上昇が見られた。図19に示したSEMによる表面および断面観察結果において、923Kのナトリウムに浸漬したSiAlONの表面は非常にポーラスであり、破断面には、表面近傍に粒界腐食によると見られる穴が観察されており、またナトリウムの侵入深さも約 $10\mu\text{m}$ に及ぶ。明らかにナトリウム中で粒界腐食が進行しているにもかかわらず、曲げ強度が上昇した原因は不明であるが、表面での圧縮応力によるもの、結晶粒界での焼結助剤の反応または相変態による化合物（X線回折では何も検出されなかったため、もし存在するとしても非晶質であろう）形成によるものなどが

考えられる。

④AIN (SHPL) および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ (ALYG)

AIN (SHPL) および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ (ALYG) は、823Kおよび923Kのナトリウム浸漬において、曲げ強度がほとんど変化しなかった。AIN (SHPL) については、823Kおよび923K浸漬材の両方において、GD-MS分析で $5\mu\text{m}$ の深さまでナトリウムの侵入が検出されている。また、SEMによる破断面の観察から、両浸漬材の表面に $1\mu\text{m}$ ほどの皮膜状の付着物が観察された。これより、ナトリウムは表面の付着物以外に、基材にまで侵入しているが、原料粉末の粒径程度しか侵入していない。表面に膜状の付着物があるため、粒界腐食がおこっているか否かはわからないが、曲げ強度に変化が見られなかったことから、腐食されていないものと考えられる。前述したアルミナにおいても、ナトリウムの侵入深さは結晶粒径程であったが、923K浸漬材にて、粒界腐食がみられた。これに対し、AINでは、粒界腐食は起こっていないように考えられることから、AINの結晶粒界相 ($\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ と推察される) が耐ナトリウム腐食に優れていることが考えられる。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ (ALYG) については、823Kおよび923K浸漬材の両方において、GD-MS分析から、ナトリウムは $1.5\mu\text{m}$ 程度の深さまで検出された。SEMによる表面観察から付着物が観察されており、GD-MSで検出されたナトリウムの大部分は、この付着物からのものと考えられる。ナトリウム浸漬前後の重量変化が小さいことおよび曲げ強度に変化がみられなかったことから、ほとんど腐食されなかったと考えられる。

5. まとめ

6種のセラミックスにおいて、曲げ強度に及ぼすNa浸漬の影響を調べた。その結果、823Kのナトリウム浸漬試験において、 Al_2O_3 (従来材、高純度材共に)、AIN、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ においては、曲げ強度変化は見られなかった。これに対し、SiCおよびSiAlONでは曲げ強度の低下が見られた。高純度 Al_2O_3 、SiAlONおよび $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ において、ナトリウム腐食による重量減がみられた。外観変化として、従来 Al_2O_3 およびSiCにおいて変色が観察され、AINに皮膜状の付着物が見られた。Na侵入深さはSiCで $9\mu\text{m}$ と大きいですが、他の材種ではあまり見られなかった。

923Kのナトリウム浸漬試験において、 Al_2O_3 (従来材、高純度材共に) およびSiCにおいて、曲げ強度の低下が見られた。またSiAlONにおいて、曲げ強度の上昇が見られた。AINおよび $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ では曲げ強度に変化は見られなかった。 Al_2O_3 (従来材、高純度材共に)、SiC、SiAlONおよび $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ において、ナトリウム腐食による重量減が見られ、SiCおよびSiAlONで大きかった。外観変化として、AINおよび $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ を除き、変色が観察され、AINに皮膜状の付着物が見られた。Na侵入深さはSiCおよびSiAlONで、約 $10\mu\text{m}$ と大きいですが、他の材種ではあまり見られなかつ

た。試験片の表面観察から、 Al_2O_3 （従来材、高純度材共に）、 SiC および SiAlON に粒界腐食によると見られるポアが観察された。

今後は、特に、曲げ強度の変化が見られなかった材料につき、さらに長時間の浸漬試験を行う必要がある。また、曲げ強度が上昇した SiAlON については、そのメカニズムを解明する必要がある。

謝辞

本研究の遂行にあたり、新日本製鉄株式会社先端技術研究所の野瀬哲朗博士にはセラミックス試験片に関し、ご協力とご助言を頂いた。また、曲げ試験に関し、常陽産業株式会社の鈴木高市氏および原子力技術株式会社の河井政隆氏のご協力を頂いた。これらの方々に、謝意を表します。

参考文献

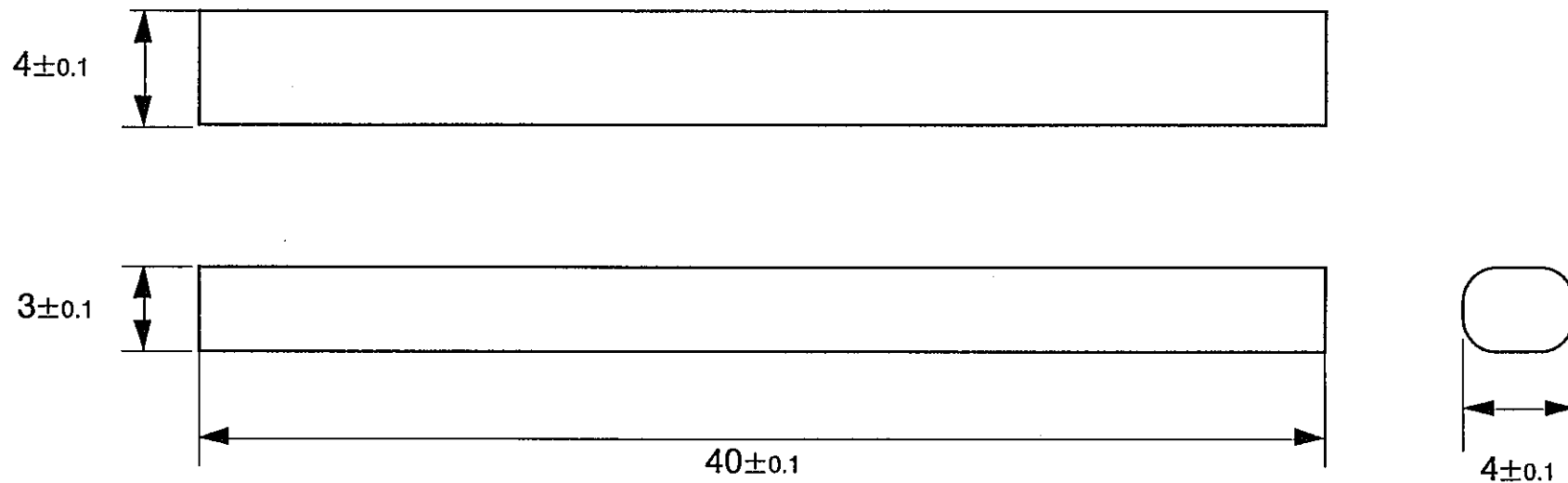
1. 館義昭、加納茂機、吉田英一、平川康「高温液体ナトリウムによる各種セラミックスの腐食特性」PNC TN9410 93-106 (1993) .
2. 館義昭：セラミックス、Vol.30 (1995) 989.
3. Y. Waku et. al. :J. Mater. Sci., vol.31, p4663 (1996).
4. 日本工業規格 ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法、R1601.

表1. 実験結果のまとめ

試験片	外観の変化	重量変化 ^{*1} (mg/cm ²)	曲げ強度 (kgf/mm ²)	SEM観察所見		X線回折で 検出された層	Na深さ分布 ^{*2}	
				表面観察	破断面観察		表層強度 ($\times 10^5$ cps)	深さ (μ m)
A101：受け入れ材	—	—	38.05 \pm 8.24		粒界+粒内破壊	α -Al ₂ O ₃	0.4	—
A101：550℃浸漬材	白/灰色斑ら	-0.049	39.13 \pm 7.36	付着物、(粒界腐食)	粒界+粒内破壊	α -Al ₂ O ₃	130	1.6
A101：650℃浸漬材	白/灰色斑ら	0.013	32.13 \pm 6.58	付着物、粒界腐食	粒界+粒内破壊	α -Al ₂ O ₃	202	1.6
NSAR：受け入れ材	—	—	55.60 \pm 15.3		粒界+粒内破壊	α -Al ₂ O ₃	0.4	—
NSAR：550℃浸漬材	変化なし	0.015	56.65 \pm 9.64	付着物	粒界+粒内破壊	α -Al ₂ O ₃	18	1.8
NSAR：650℃浸漬材	薄い灰色	0.038	46.78 \pm 11.72	付着物、粒界腐食	表層が粒界破壊	α -Al ₂ O ₃	153	2
C101：受け入れ材	—	—	54.35 \pm 5.08		粒内破壊	SiC、C	0.4	—
C101：550℃浸漬材	薄い斑ら模様	-0.013	50.28 \pm 9.82	付着物	粒内破壊	SiC、C	2	9
C101：650℃浸漬材	退色	0.698	38.25 \pm 1.53	付着物、粒界腐食	粒内破壊(10 μ m腐食層)	SiC	6	10
S110：受け入れ材	—	—	95.40 \pm 2.68		粒界破壊	β -Si ₃ N ₄	0.4	—
S110：550℃浸漬材	変化なし	0.007	85.78 \pm 9.11	皮膜付着、クラック	粒界破壊	β -Si ₃ N ₄	20	2.5
S110：650℃浸漬材	灰色/茶褐色	0.762	113.93 \pm 5.98	ポラス	粒界破壊(10 μ m腐食層)	β -Si ₃ N ₄	47	10
SHPL：受け入れ材	—	—	37.50 \pm 3.05		粒界破壊	AlN、Al ₂ Y ₄ O ₉	0.4	—
SHPL：550℃浸漬材	変化なし(付着物)	-0.125	40.03 \pm 3.59	皮膜付着、クラック	粒界破壊	AlN、Al ₂ Y ₄ O ₉	20	5
SHPL：650℃浸漬材	変化なし(付着物)	-0.166	38.25 \pm 1.84	皮膜付着、クラック	粒界破壊	AlN、Al ₂ Y ₄ O ₉	25	5
AL/YG：受け入れ材	—	—	32.20 \pm 2.97		粒内破壊	Al ₅ Y ₃ O ₁₂	0.4	—
AL/YG：550℃浸漬材	変化なし	0.004	33.33 \pm 2.71	付着物、クラック	粒内破壊	Al ₅ Y ₃ O ₁₂	8	1.5
AL/YG：650℃浸漬材	変化なし	0.015	32.78 \pm 3.18	付着物、クラック	粒内破壊	Al ₅ Y ₃ O ₁₂	58	1.5

*1：負の値は重量増を示す。

*2：Na侵入深さは、浸漬材のNa強度が受け入れ材のそれと同じ程度まで低下する深さとした。



JIS-R1601に準拠.

上下面の粗さは0.8S以下.

図1. 曲げ試験片の寸法・形状.

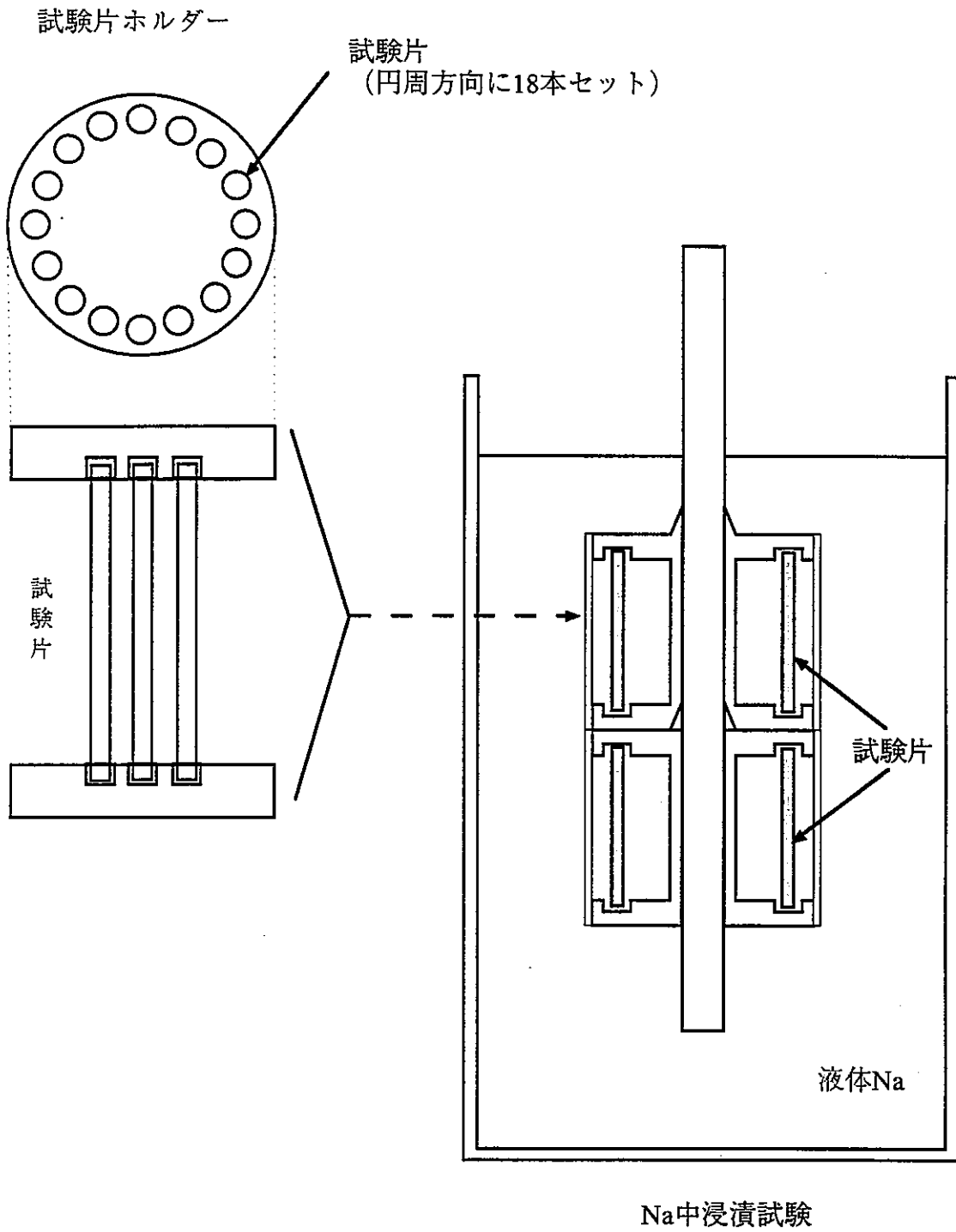


図2. 曲げ試験片のナトリウム浸漬試験方法.

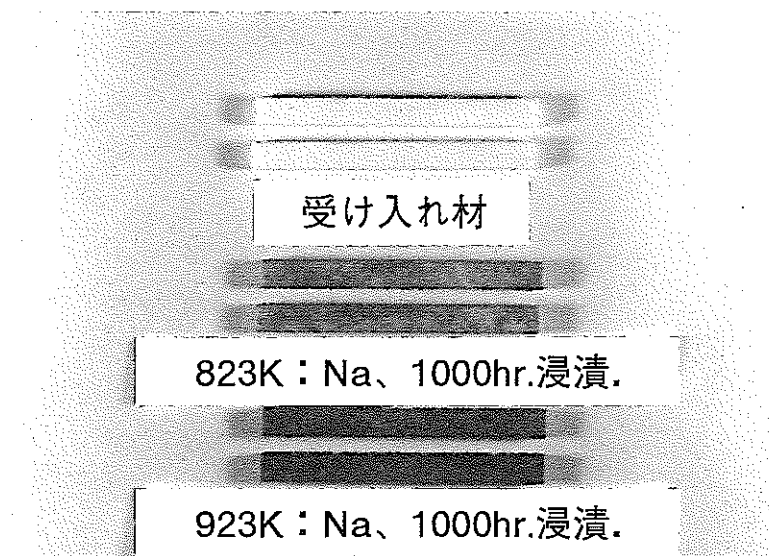


図3. Al₂O₃ (A101) のナトリウム浸漬前後の外観写真.

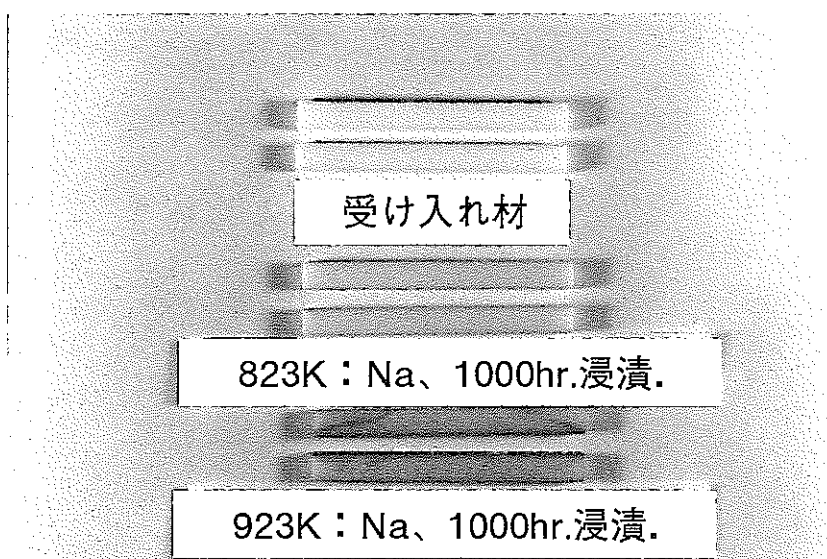


図4. Al₂O₃ (NSAR) のナトリウム浸漬前後の外観写真.

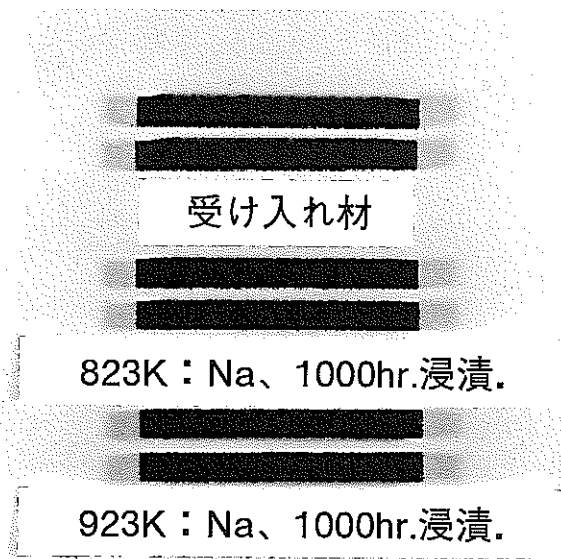


図5. SiC (C101) のナトリウム浸漬前後の外観写真.

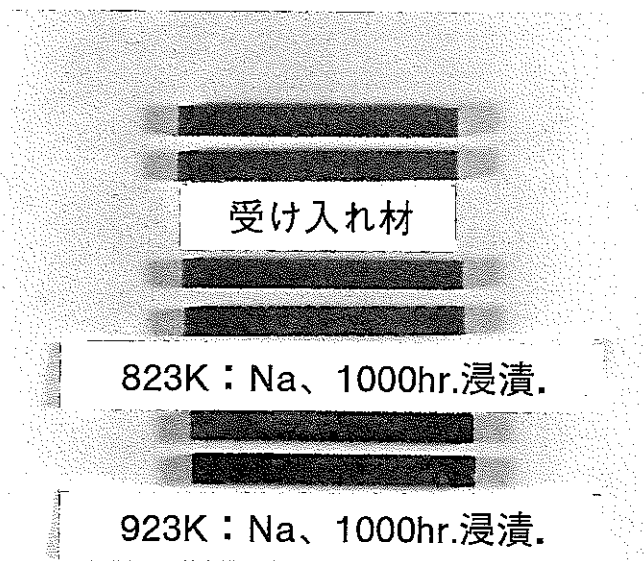


図6. SiAlON (S110) のナトリウム浸漬前後の外観写真.

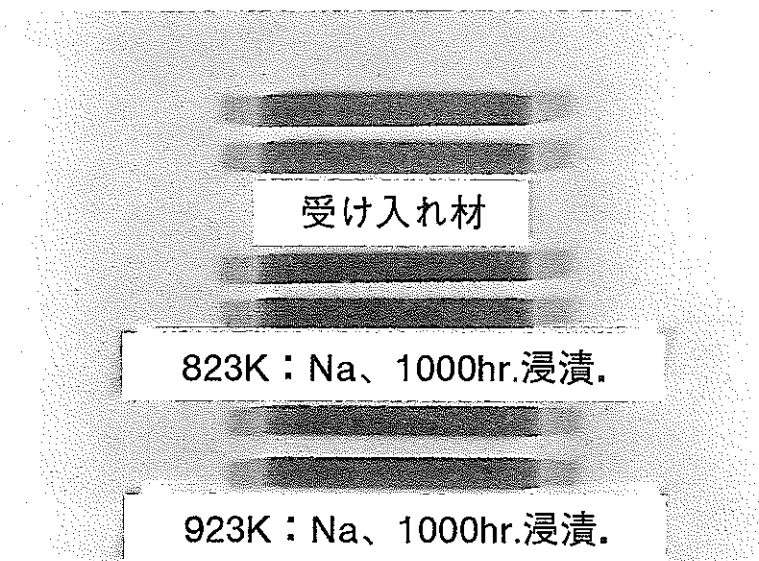


図7. AlN (SHPL) のナトリウム浸漬前後の外観写真.

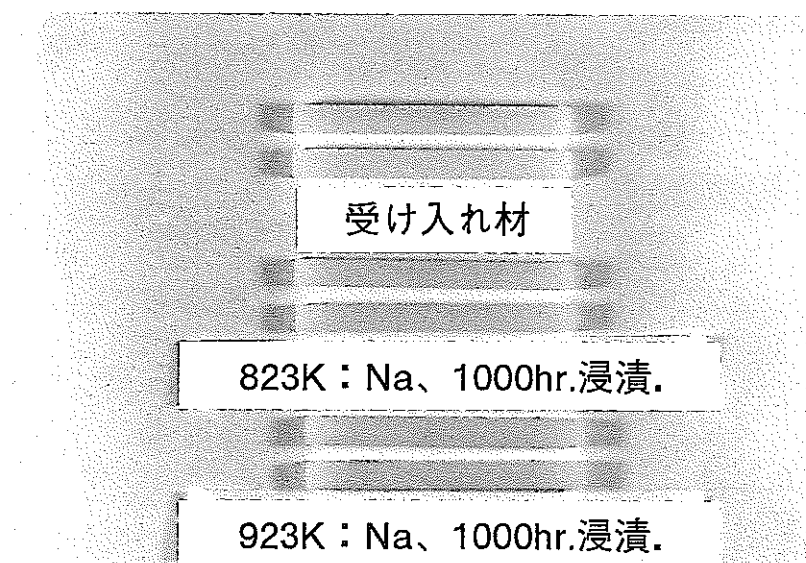


図8. Al₂O₃/YAG (ALYG) のナトリウム浸漬前後の外観写真.

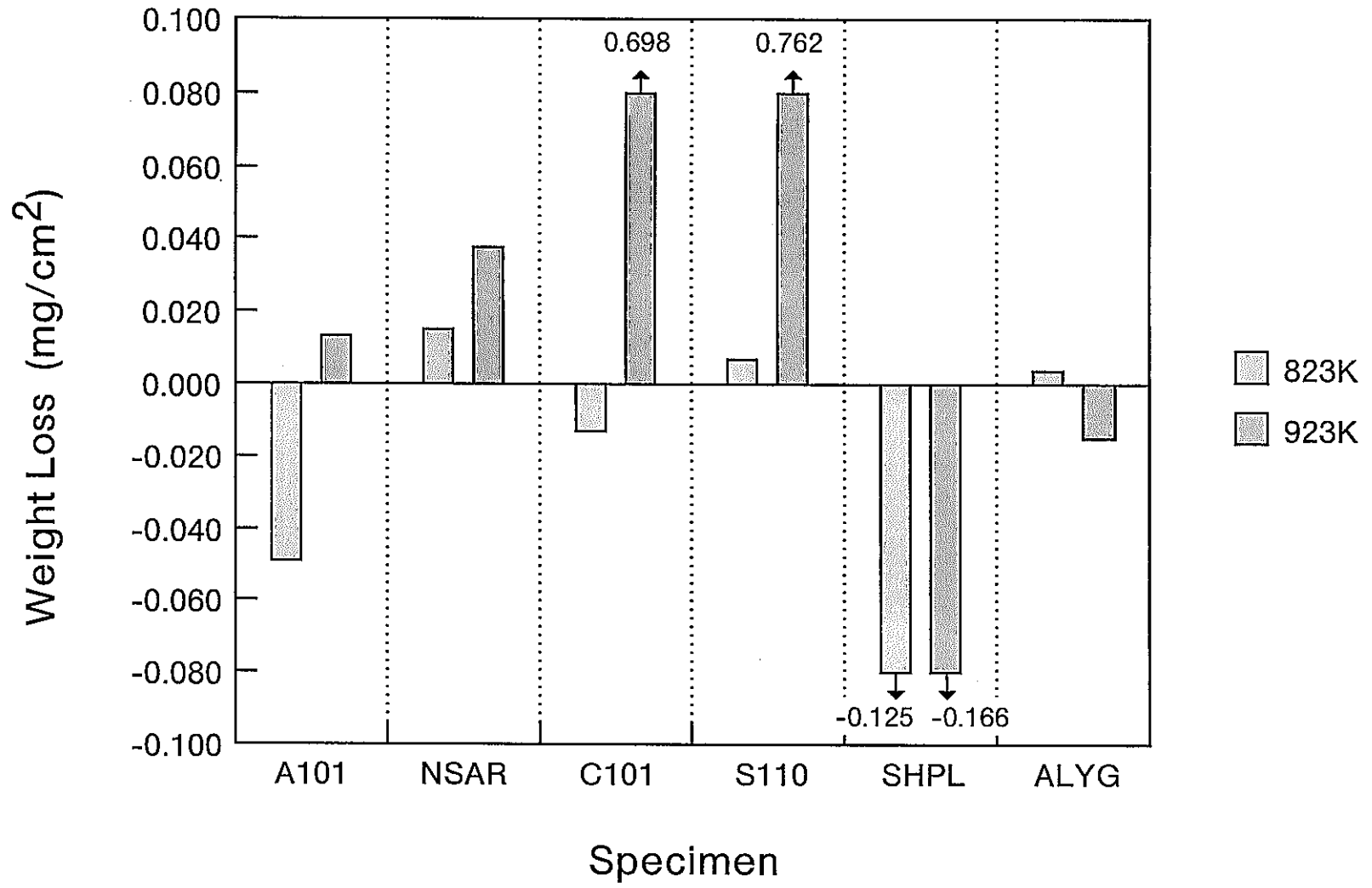


図9. 1000時間のナトリウム浸漬を行った試験片の重量変化。
(負の値は重量増を示す)

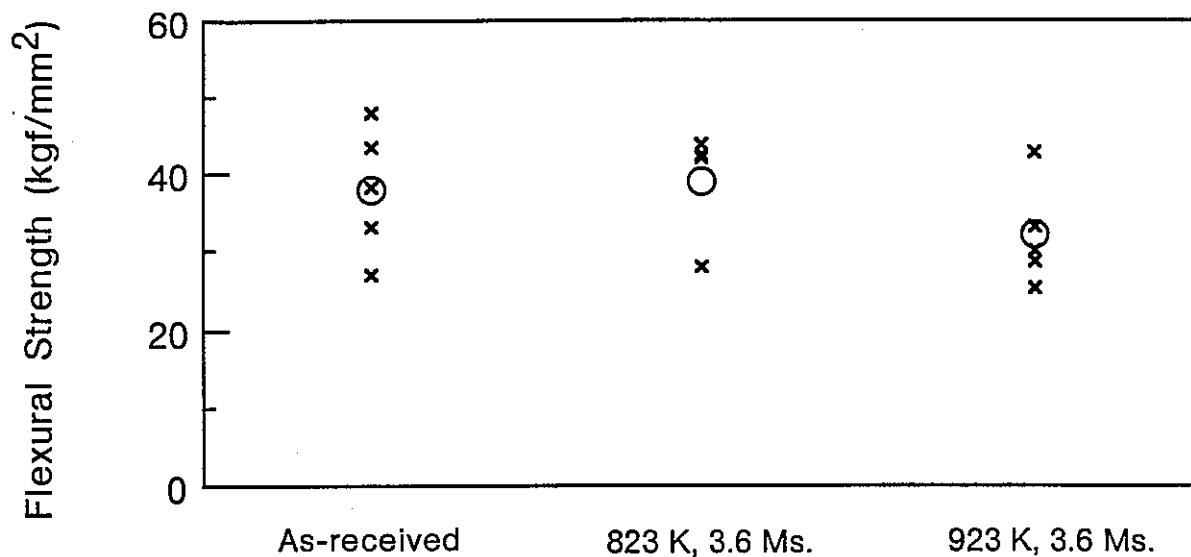


図10. ナトリウム浸漬によるAl₂O₃ (A101) の曲げ強度変化.

図中、×は各試験片の曲げ強度、○はそれらの平均値.

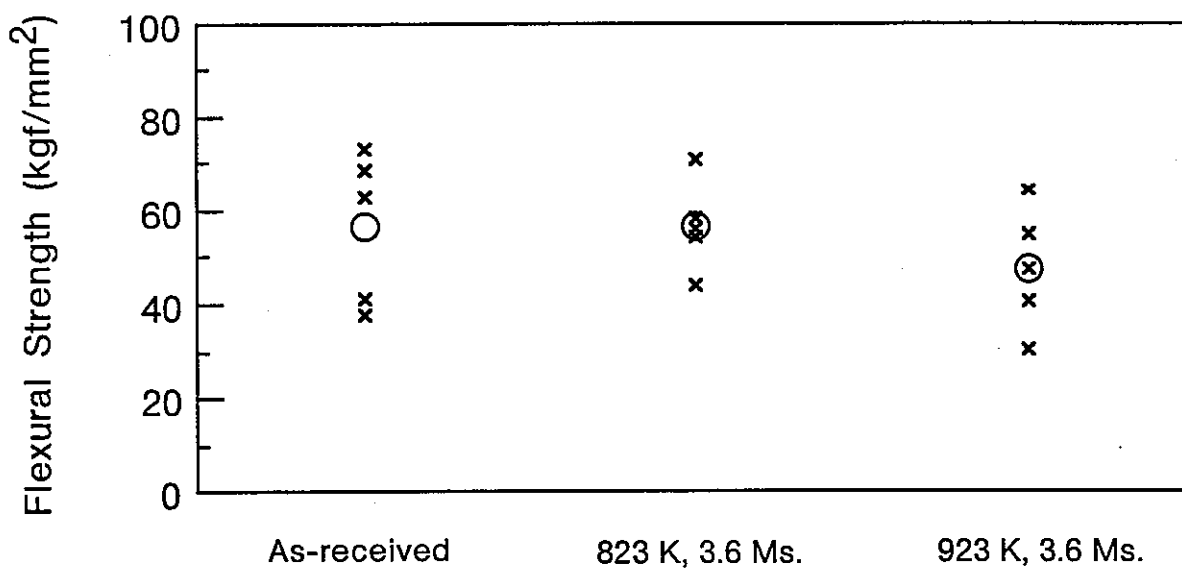


図11. ナトリウム浸漬によるAl₂O₃ (NSAR) の曲げ強度変化.

図中、×は各試験片の曲げ強度、○はそれらの平均値.

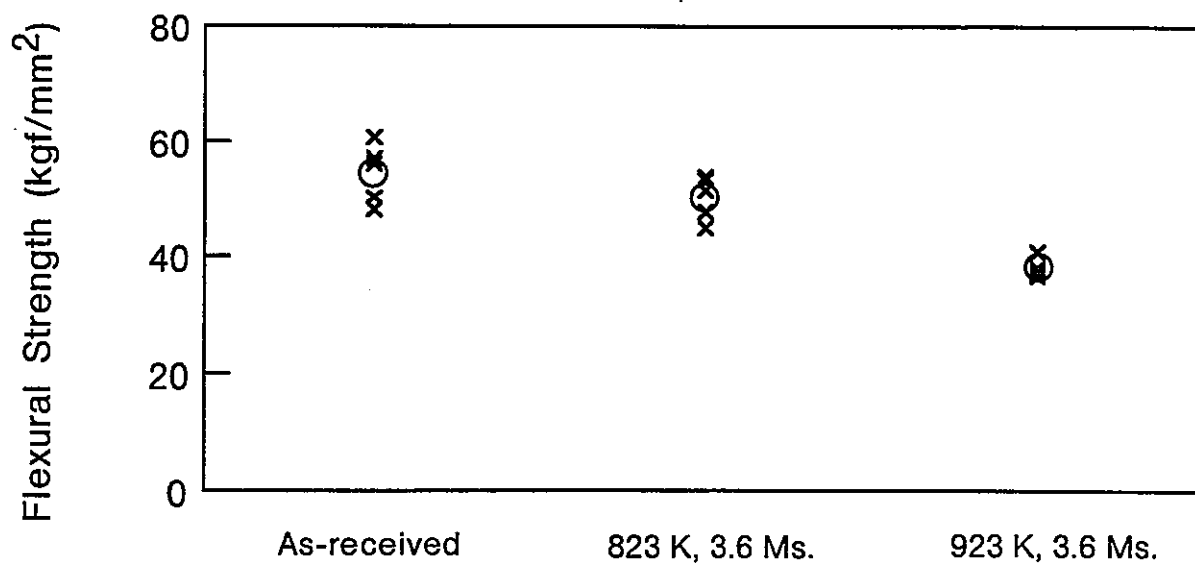


図12. ナトリウム浸漬によるSiC (C101) の曲げ強度変化.

図中、×は各試験片の曲げ強度、○はそれらの平均値.

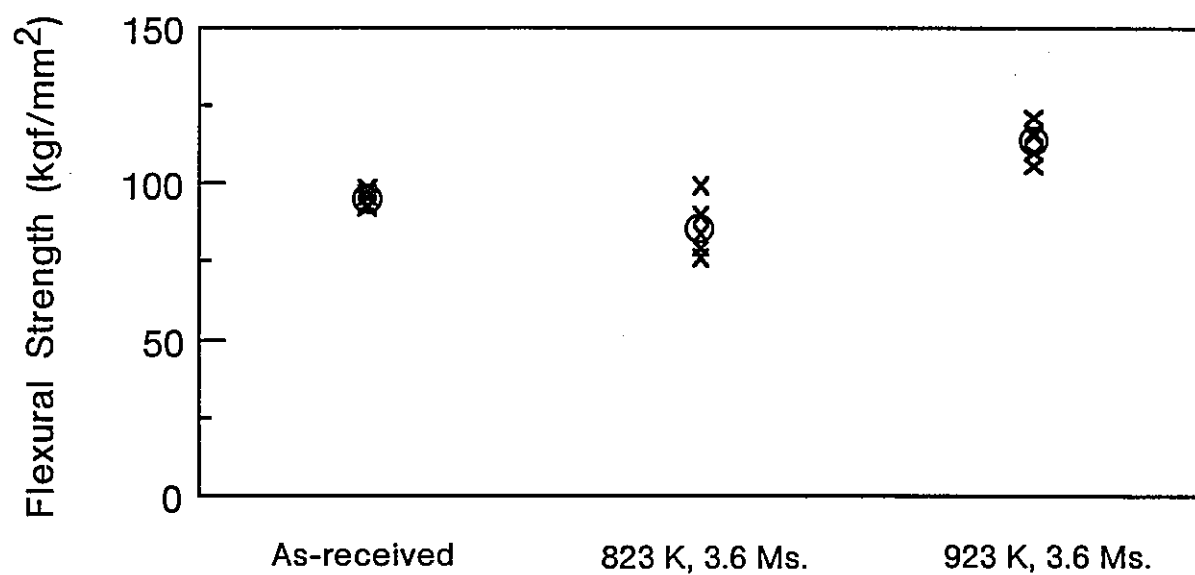


図13. ナトリウム浸漬によるSiAlON (S110) の曲げ強度変化.

図中、×は各試験片の曲げ強度、○はそれらの平均値.

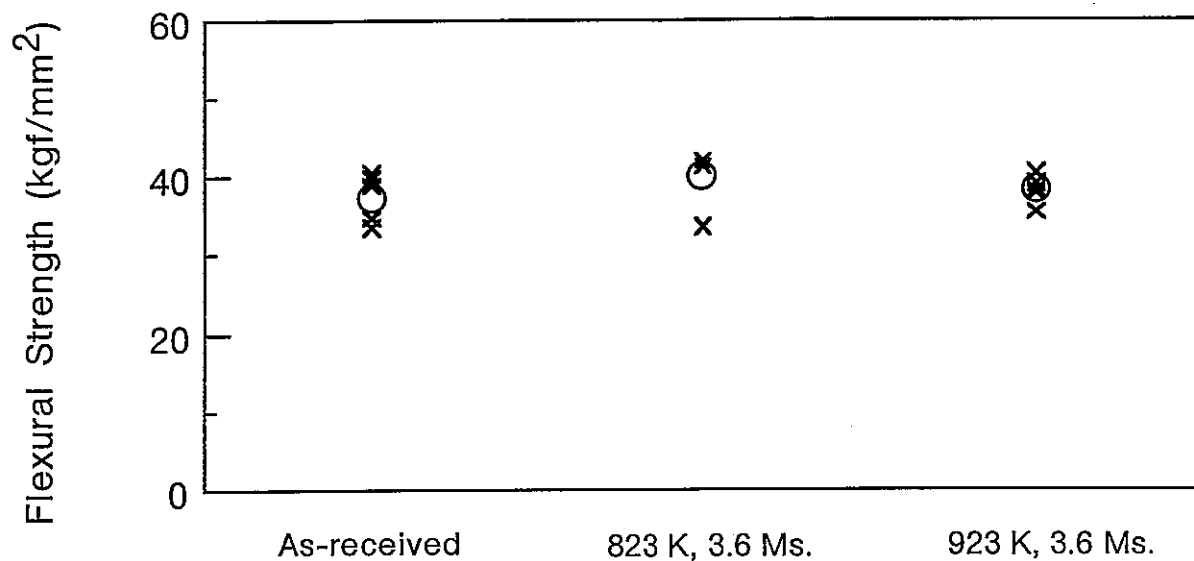


図14. ナトリウム浸漬によるAIN (SHPL) の曲げ強度変化.

図中、×は各試験片の曲げ強度、○はそれらの平均値.

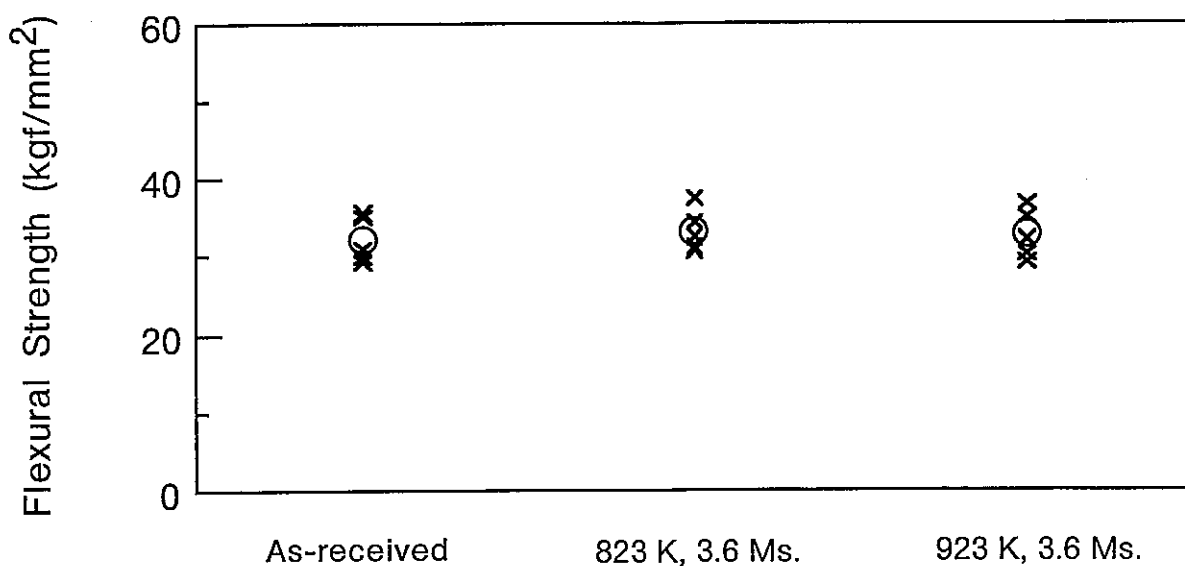
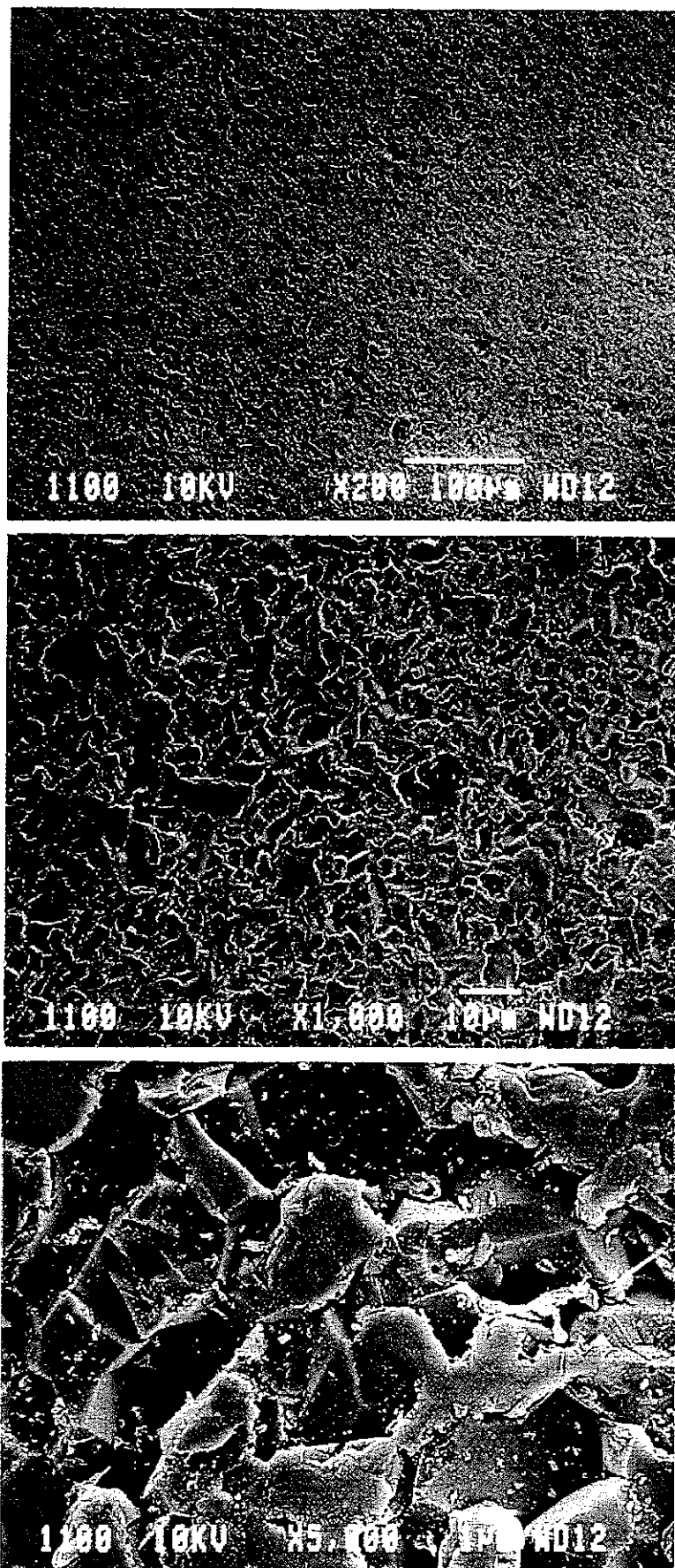


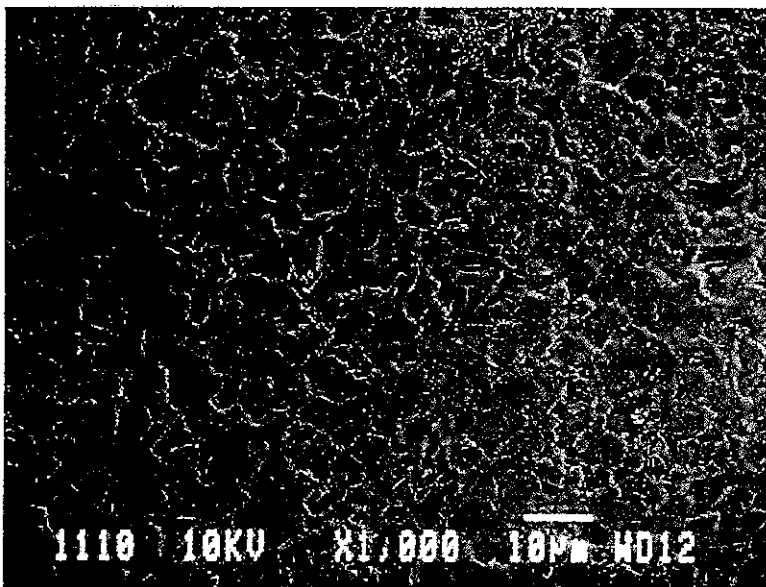
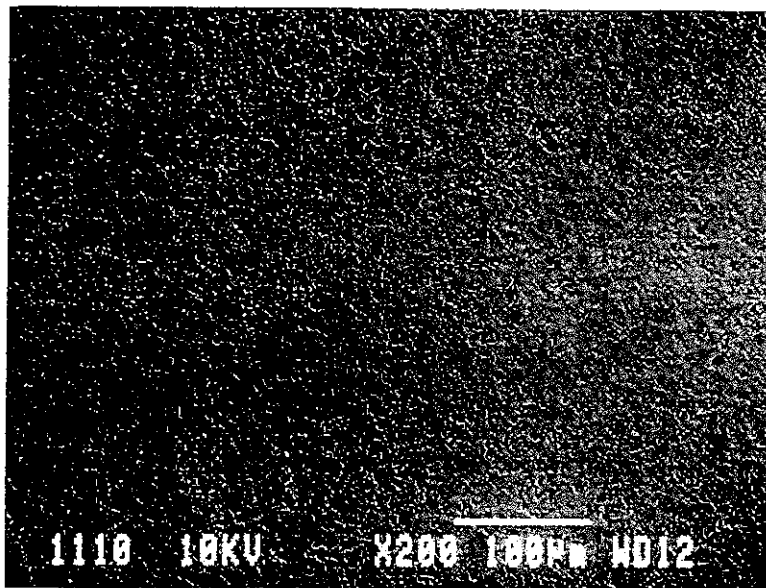
図15. ナトリウム浸漬によるAl₂O₃/YAG (ALYG) の曲げ強度変化.

図中、×は各試験片の曲げ強度、○はそれらの平均値.



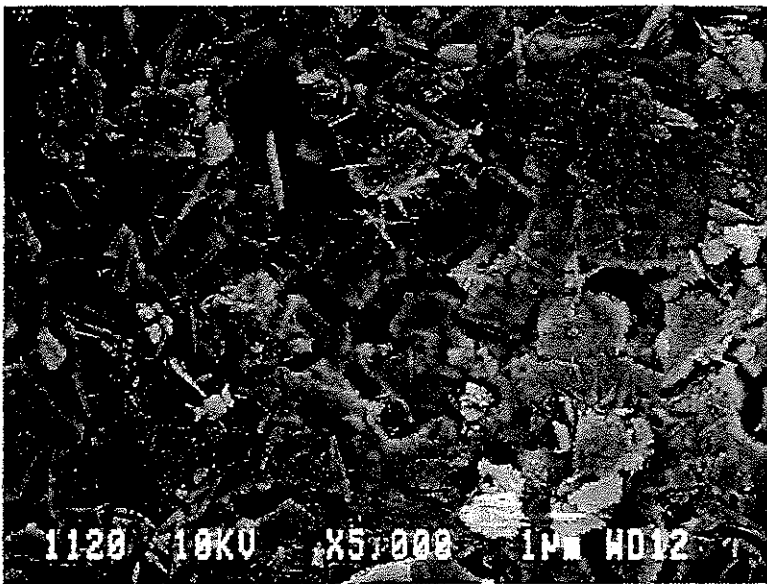
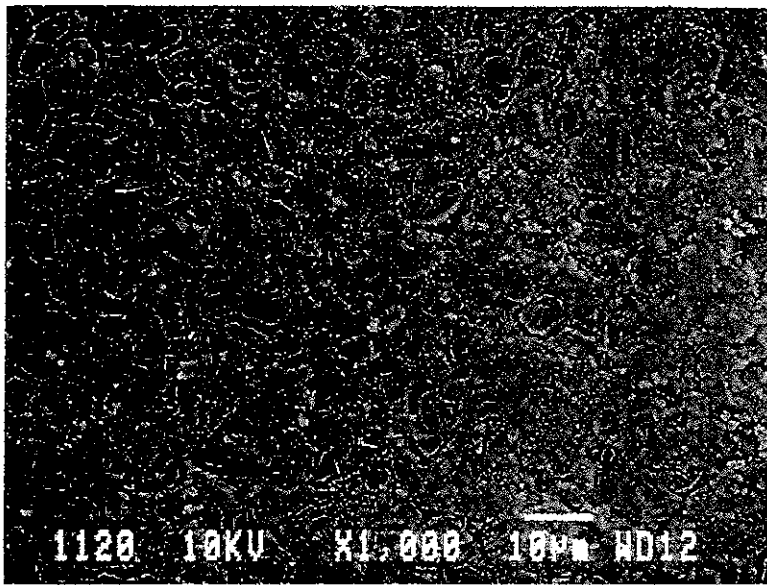
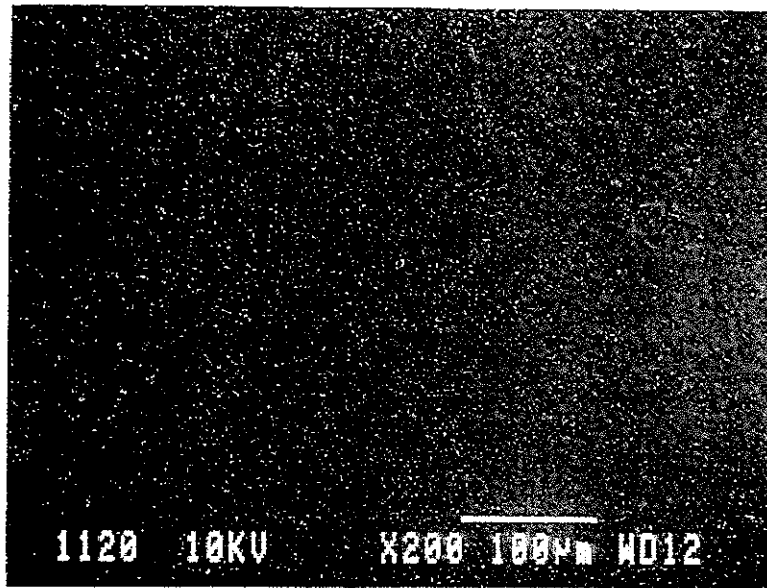
(a) 受け入れ材.

図16. ナトリウム浸漬後のAl₂O₃ (A101) の表面SEM写真.

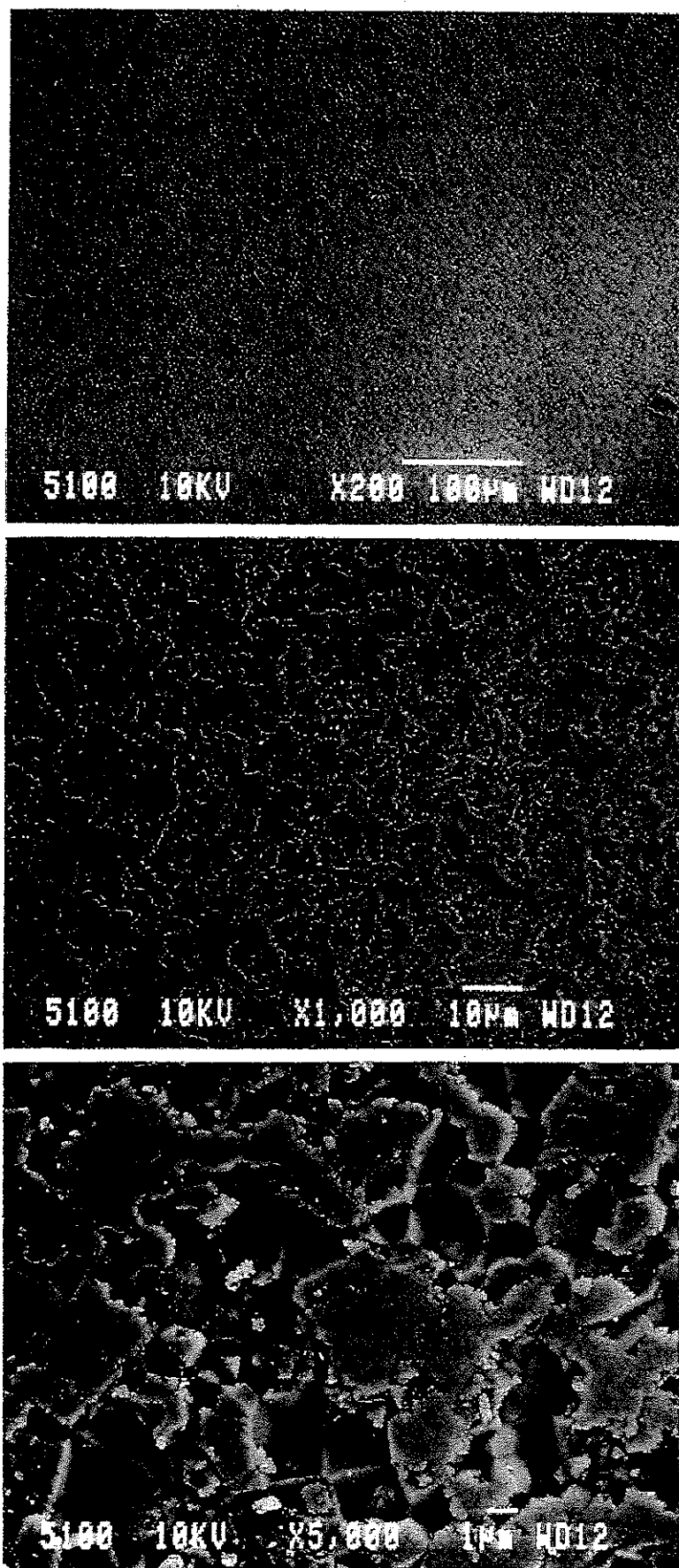


(b) 823K浸漬材.

图16. cont.

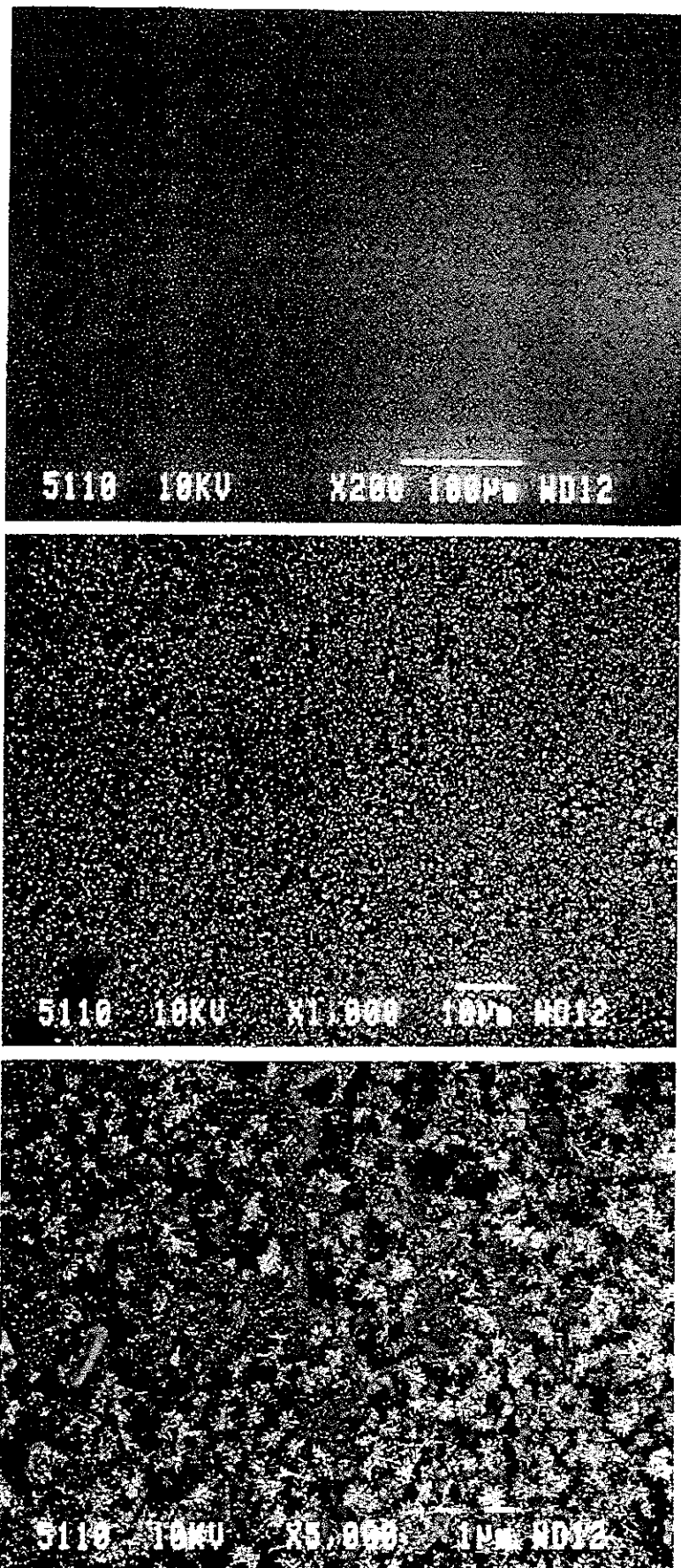


(c) 923K浸漬材.



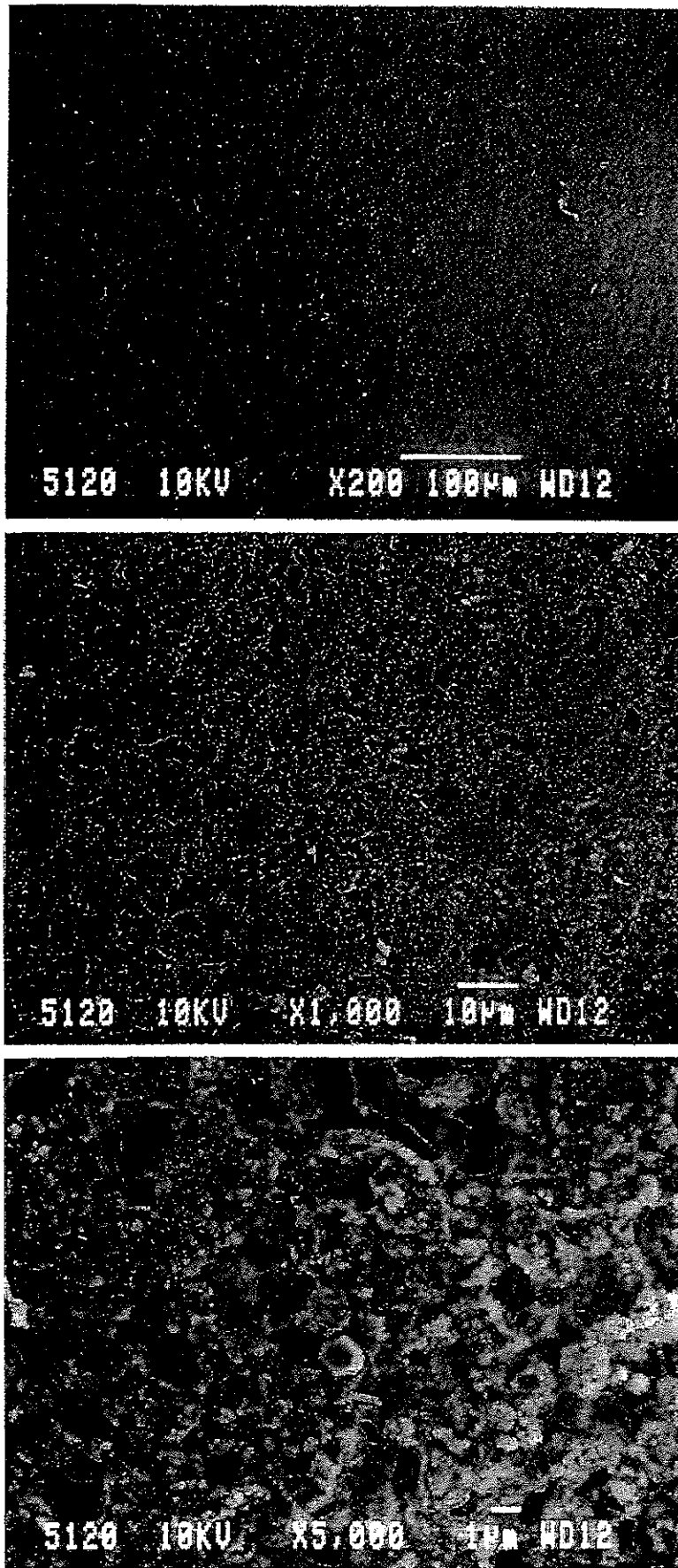
(a) 受け入れ材.

図17. ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 (NSAR) の表面SEM写真.



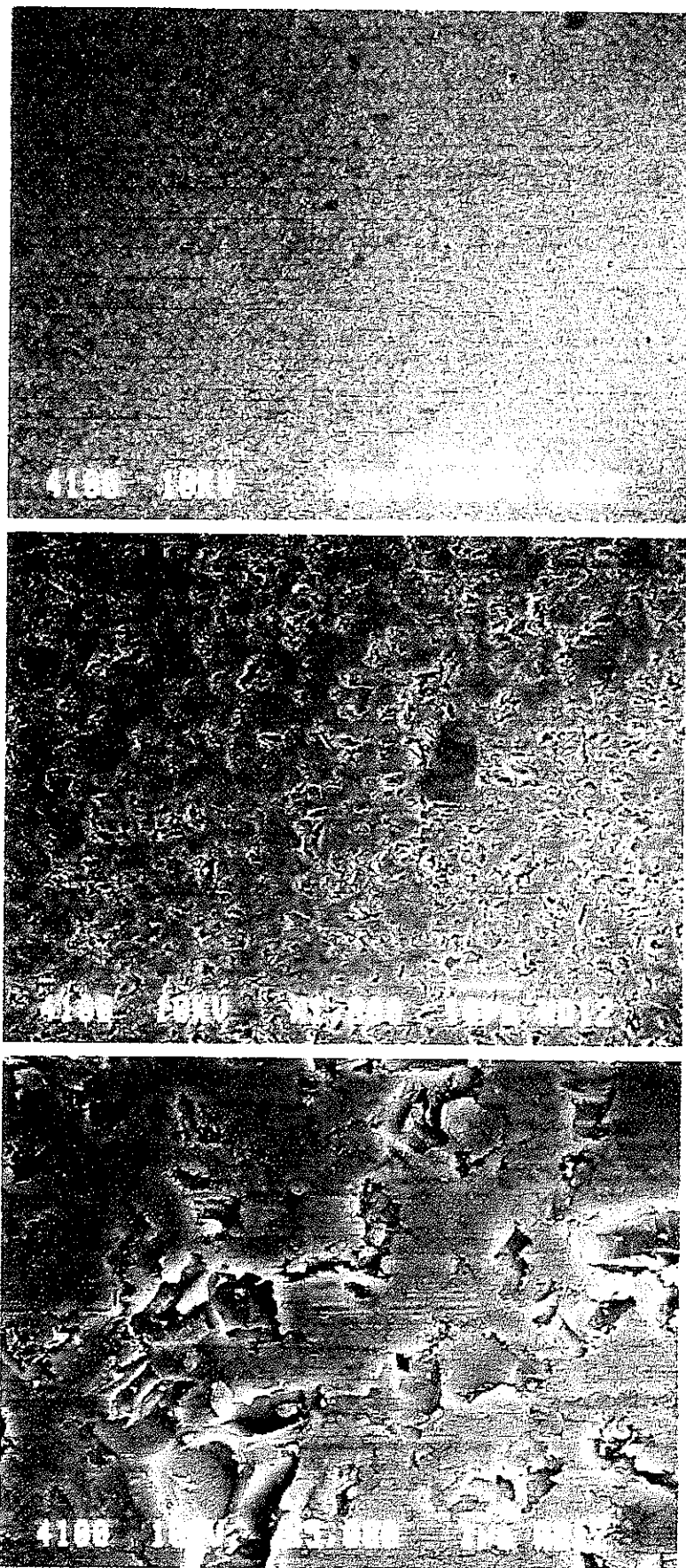
(b) 823K浸漬材.

図17. cont.



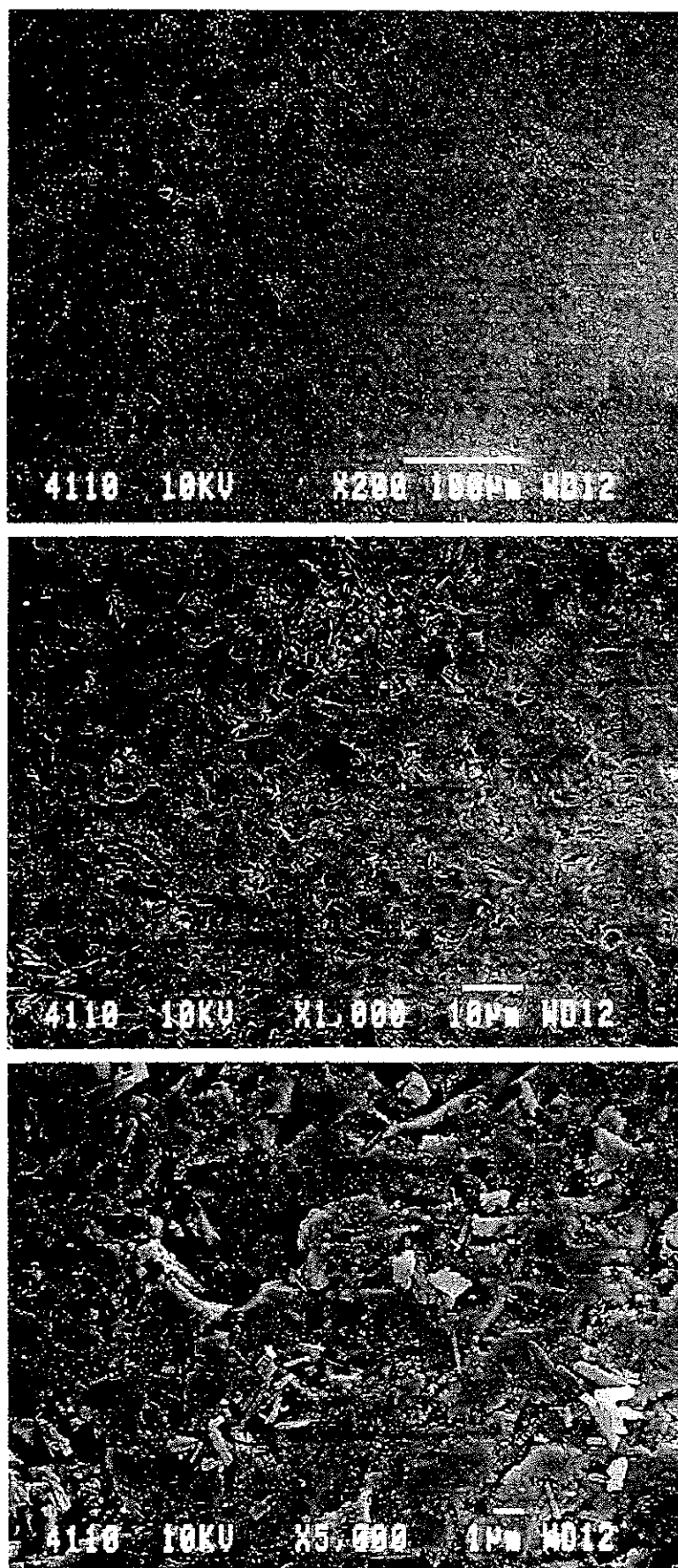
(c) 923K浸漬材.

図17. cont.

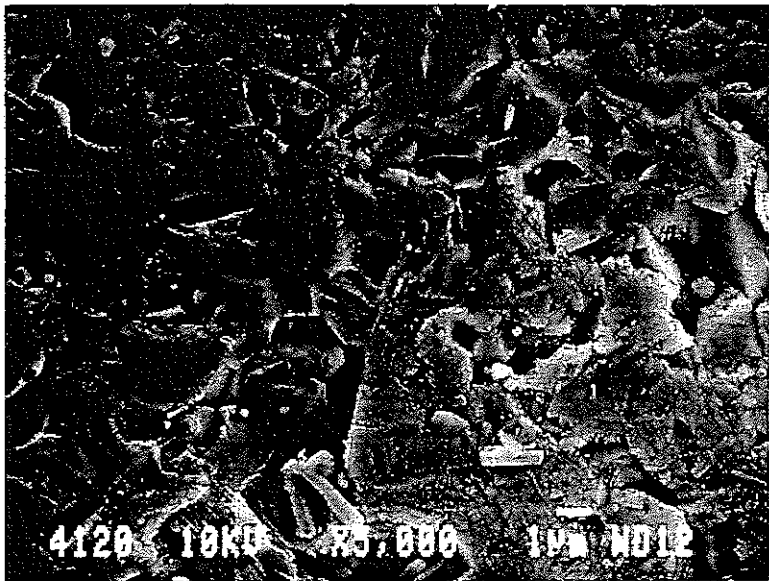
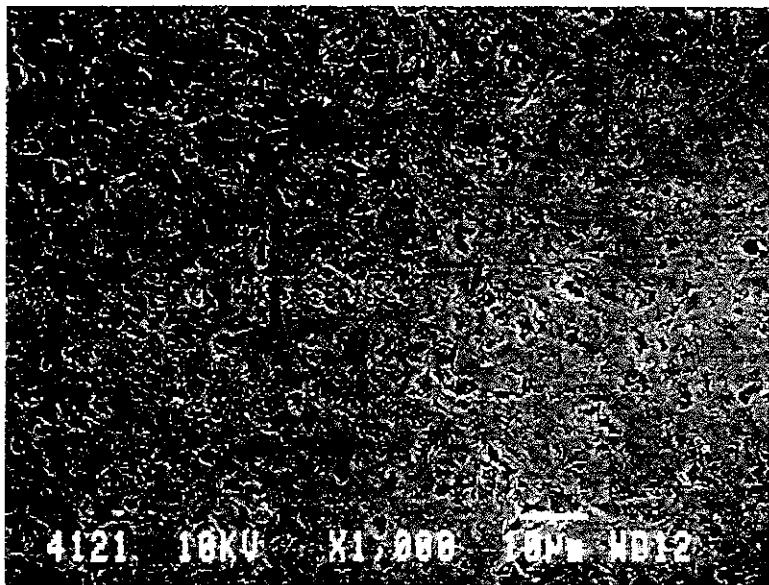
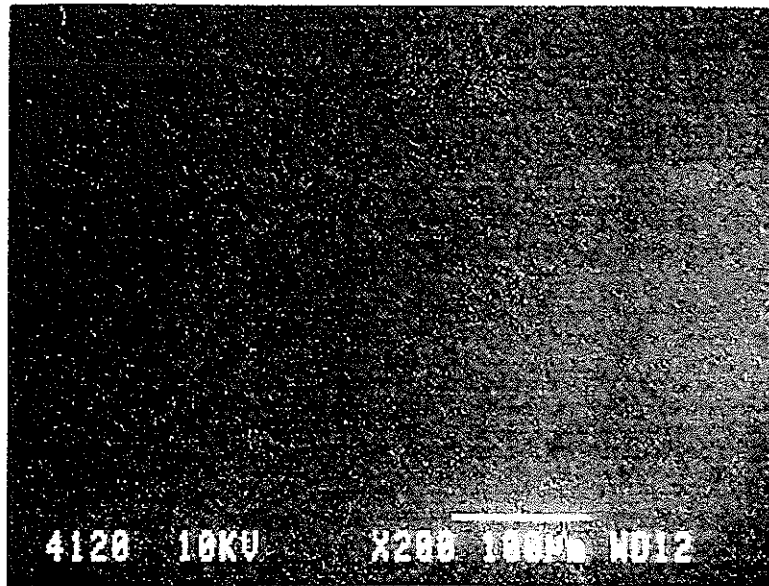


(a) 受け入れ材.

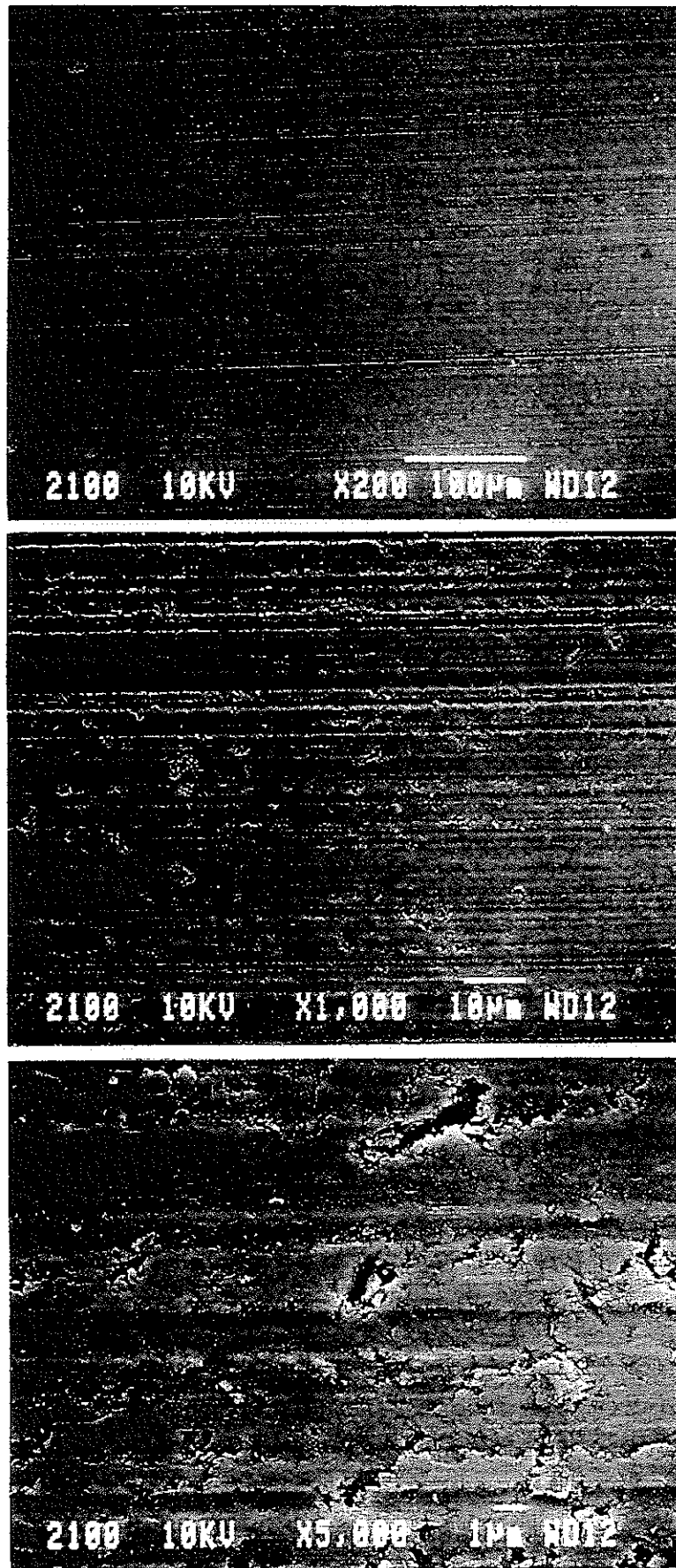
図18. ナトリウム浸漬前後のSiC (C101) の表面SEM写真.



(b) 823K浸漬材.

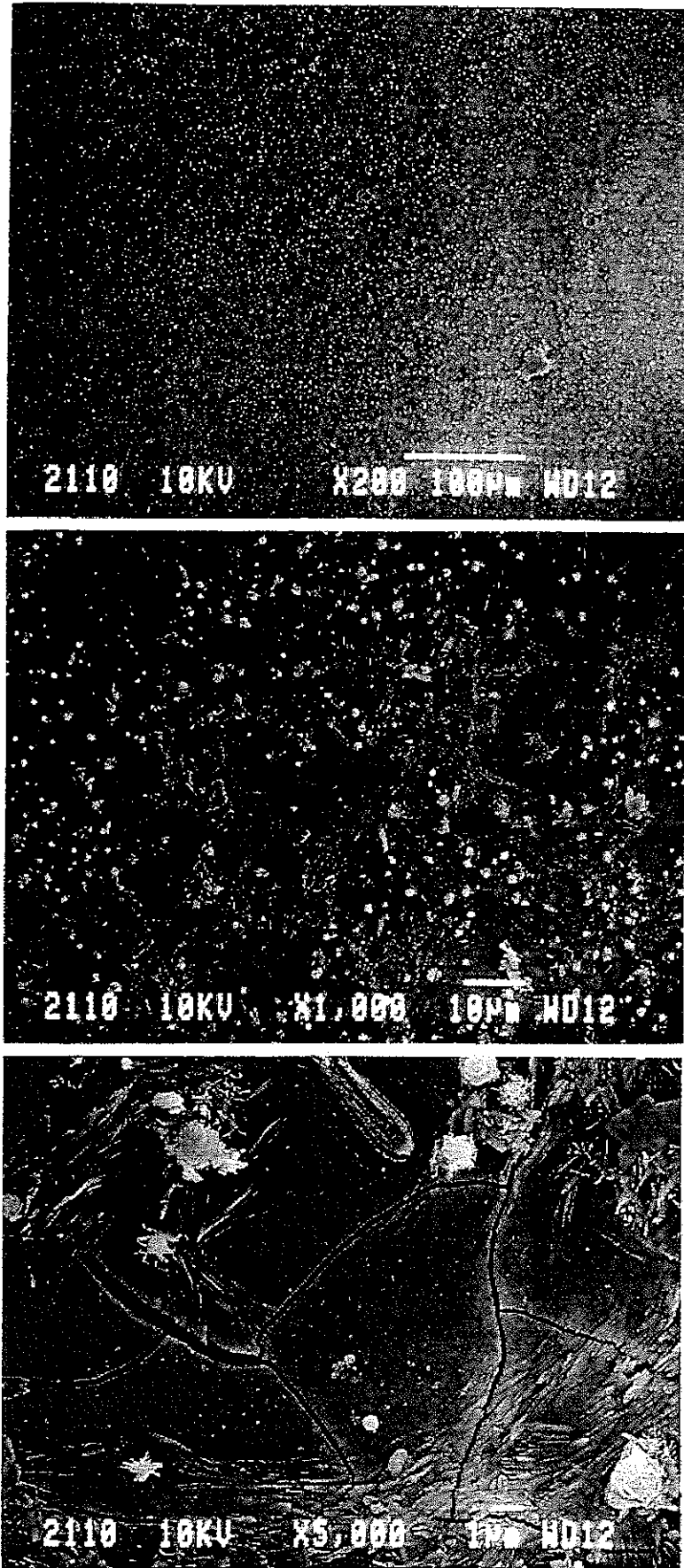


(c) 923K浸漬材.

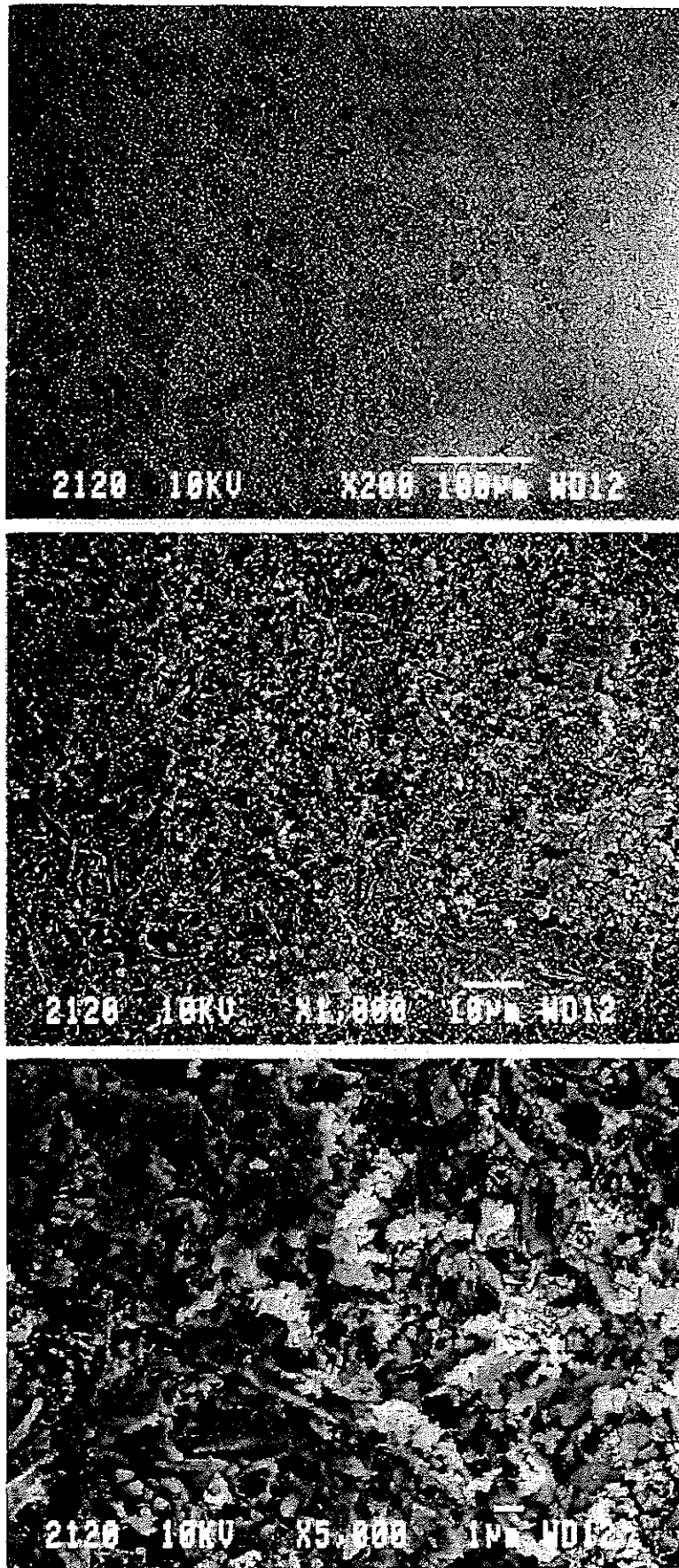


(a) 受け入れ材.

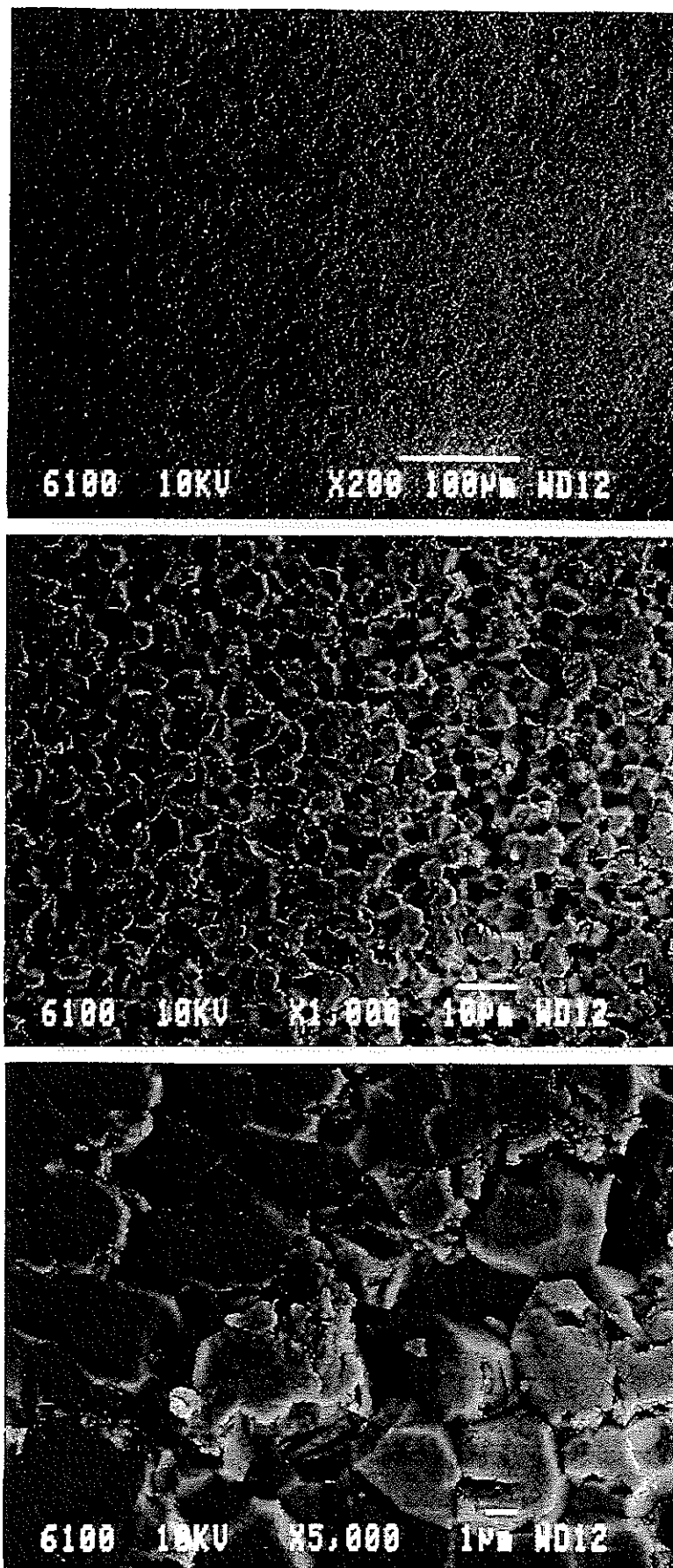
図19. ナトリウム浸漬前後のSiAlON (S110) の表面SEM写真.



(b) 823K浸漬材.

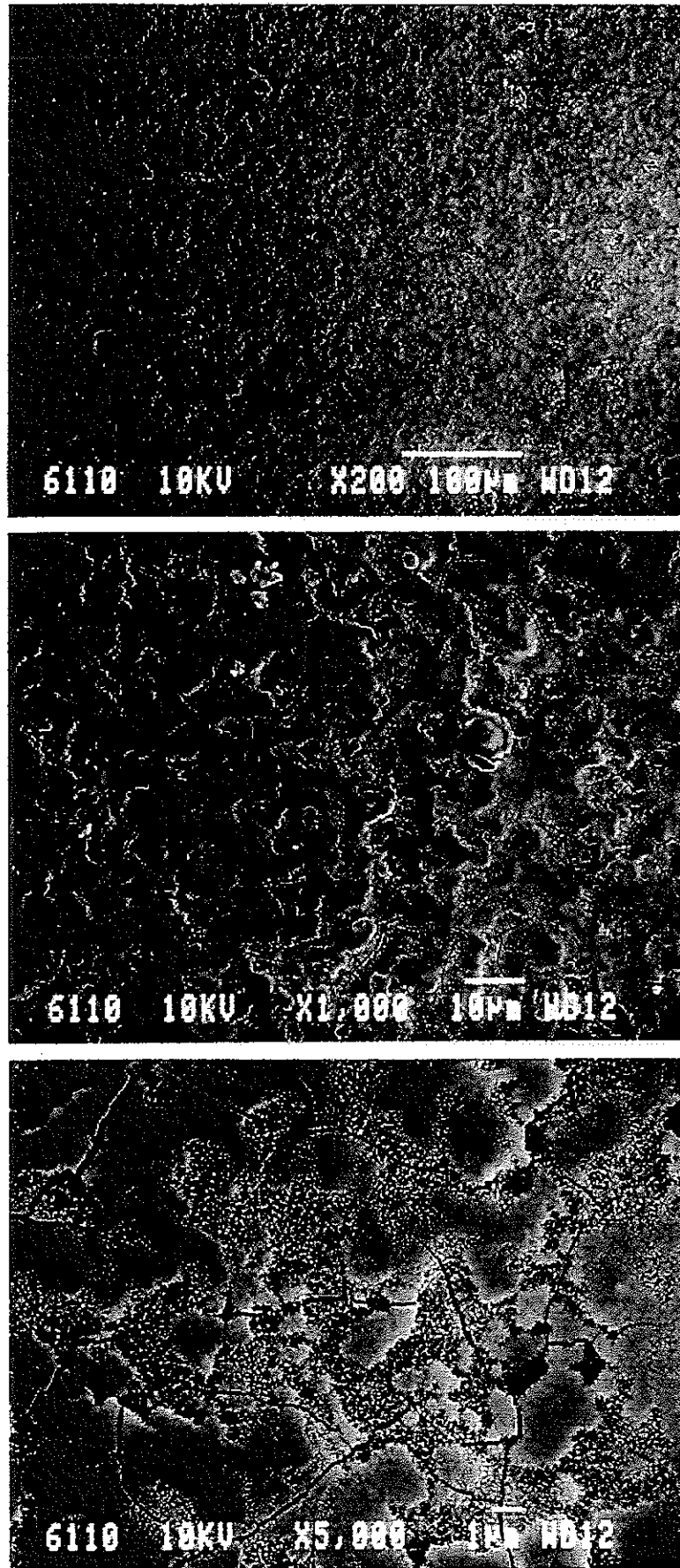


(c) 923K浸漬材.

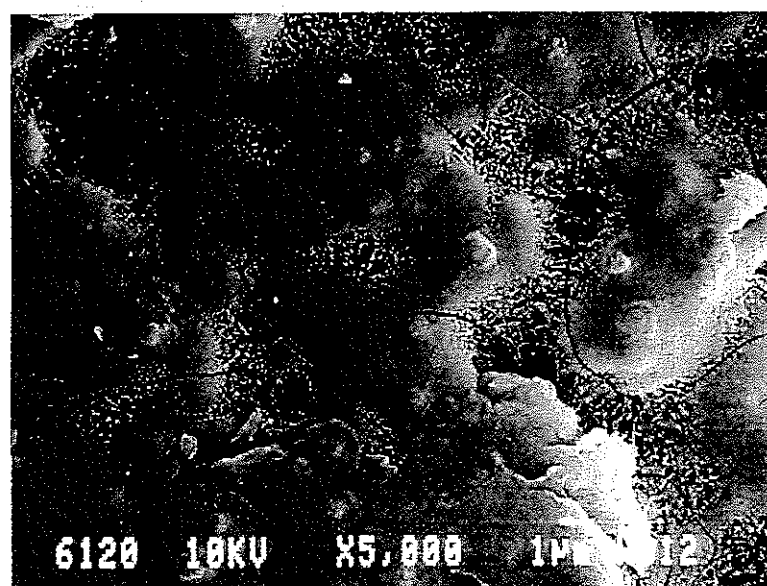
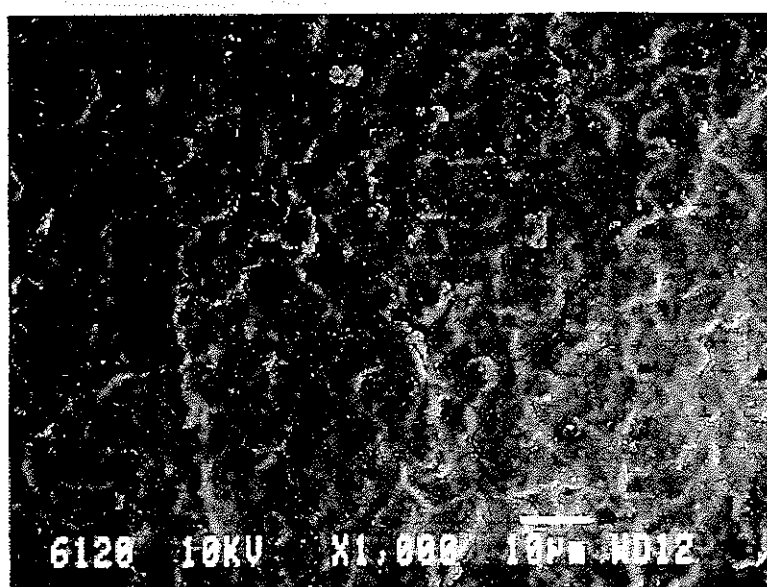
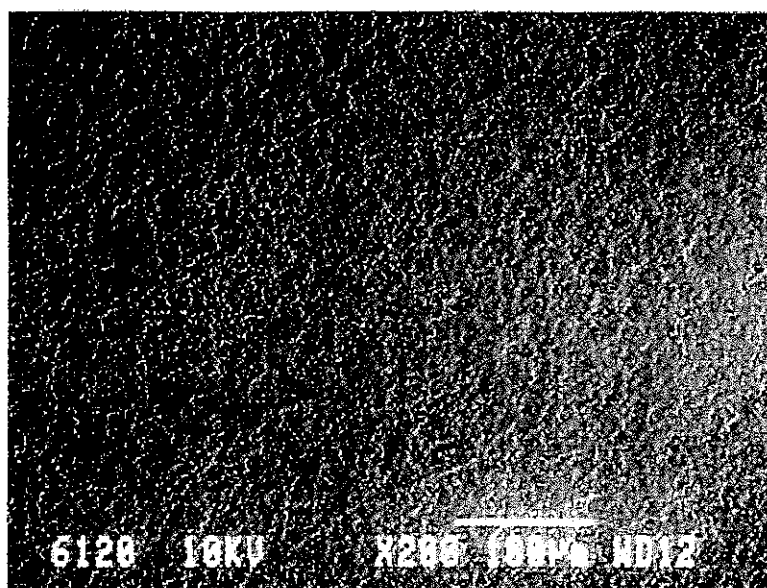


(a) 受け入れ材.

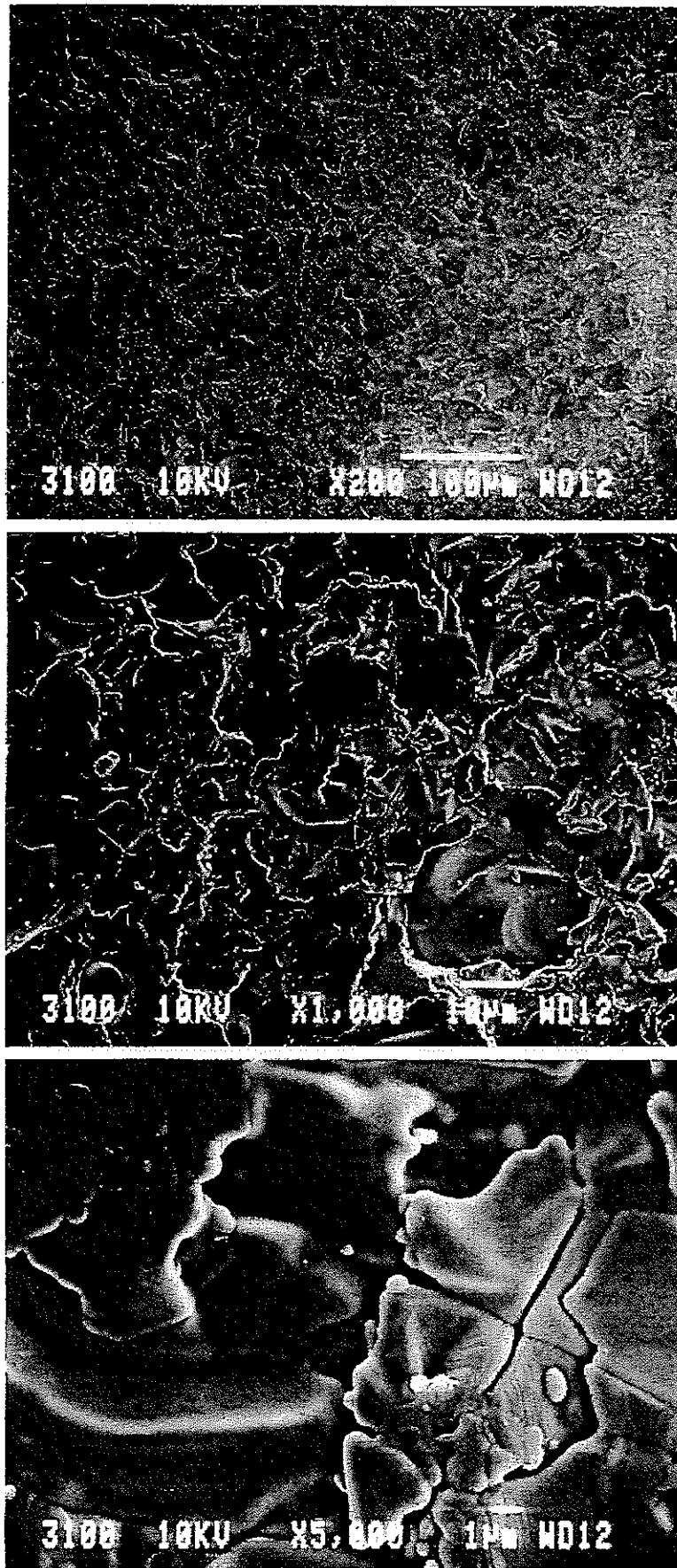
図20. ナトリウム浸漬前後のAIN (SHPL) の表面SEM写真.



(b) 823K浸漬材.

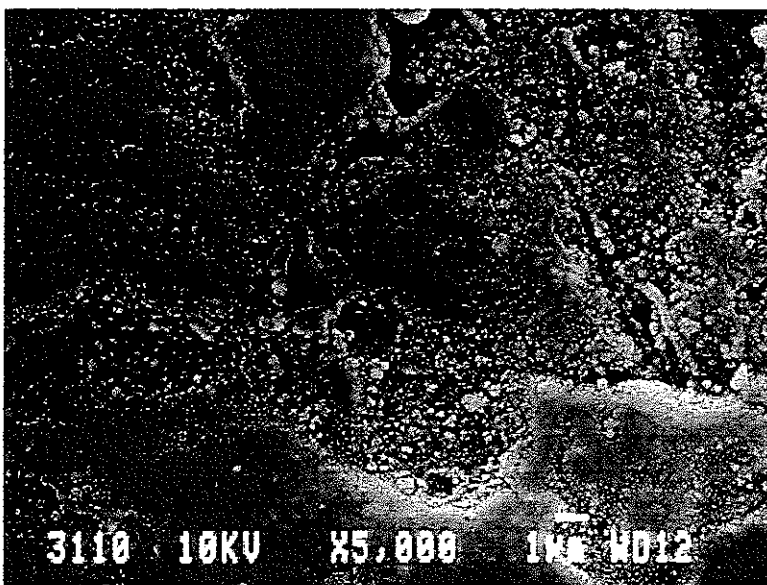
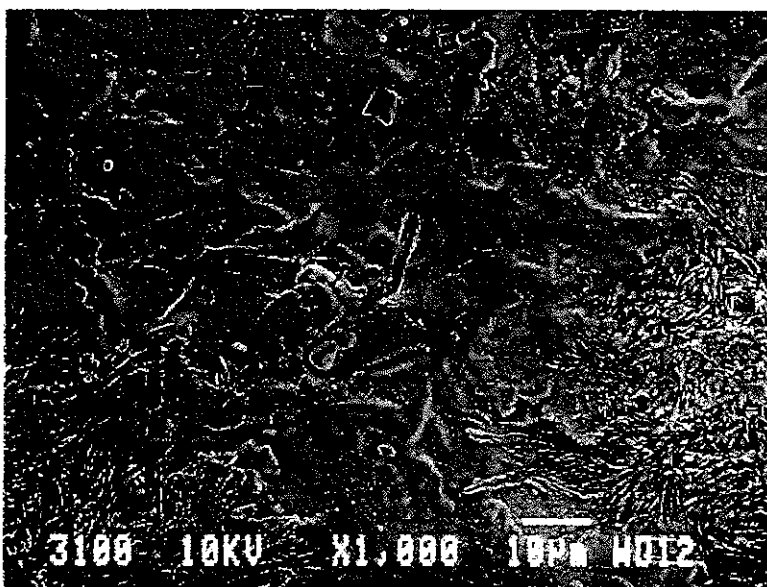
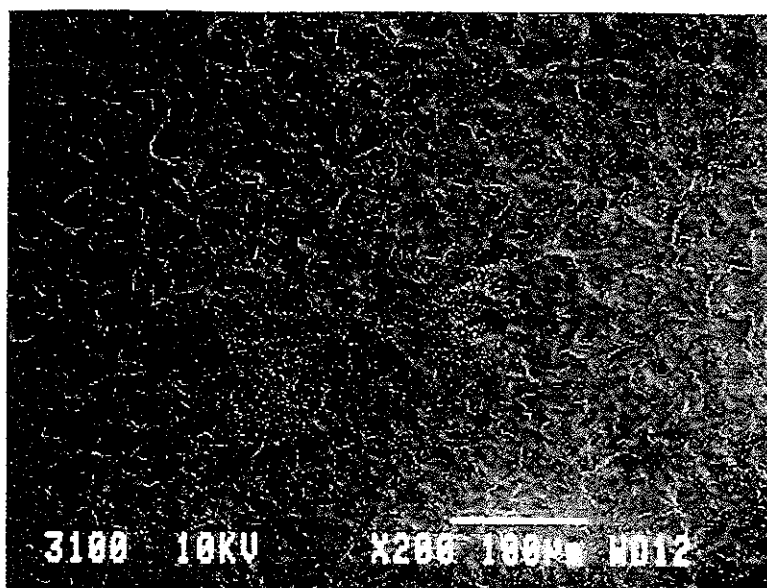


(c) 923K浸漬材.

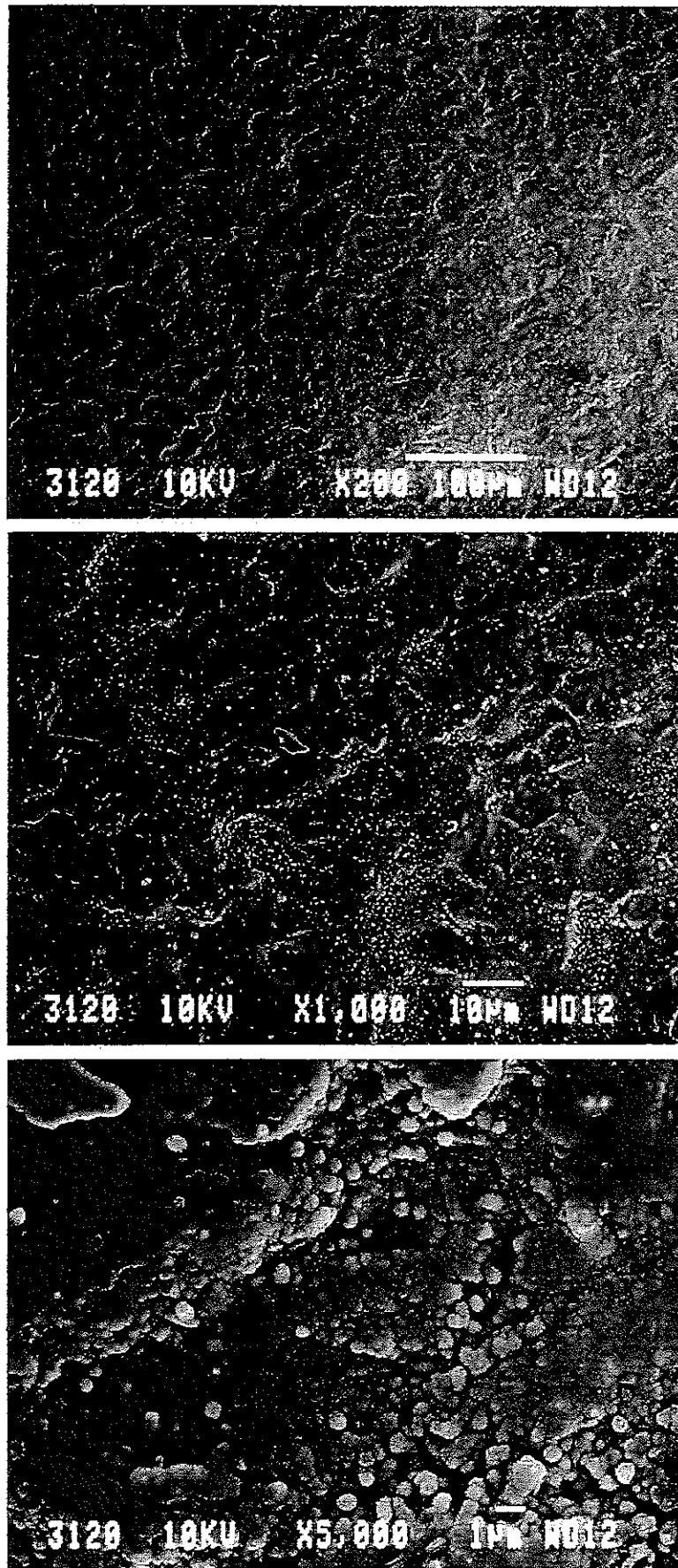


(a) 受け入れ材.

図21. ナトリウム浸漬前後のAl₂O₃/YAG (ALYG) の表面SEM写真.

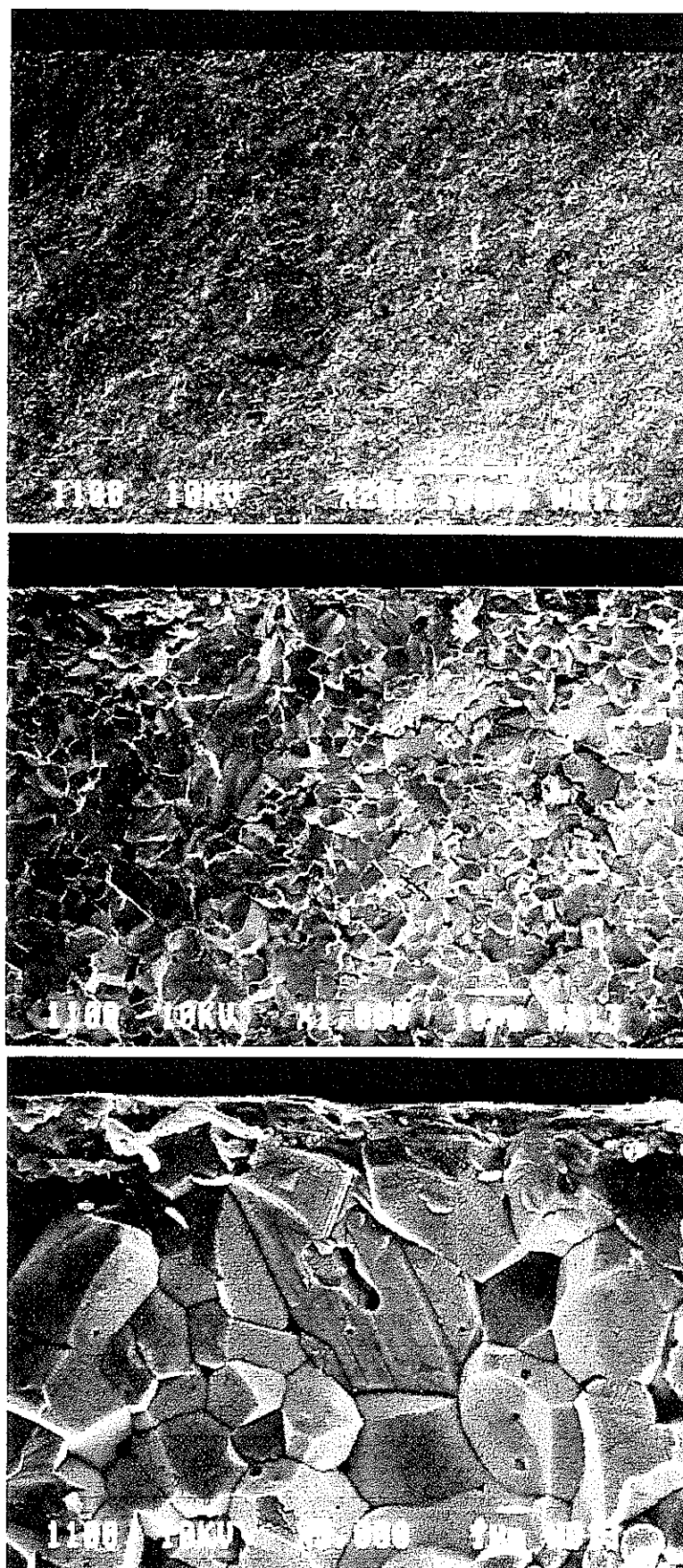


(b) 823K浸漬材.



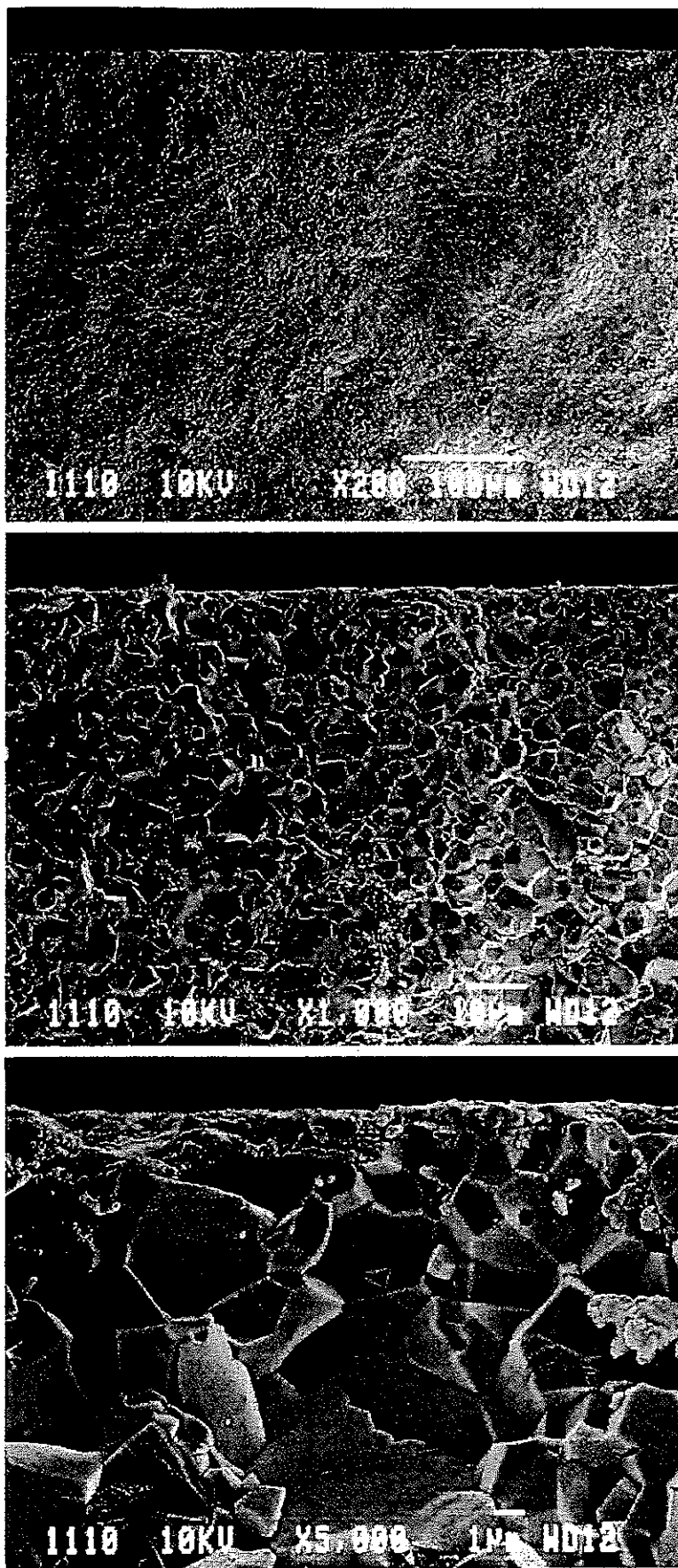
(c) 923K浸漬材.

図21. cont.

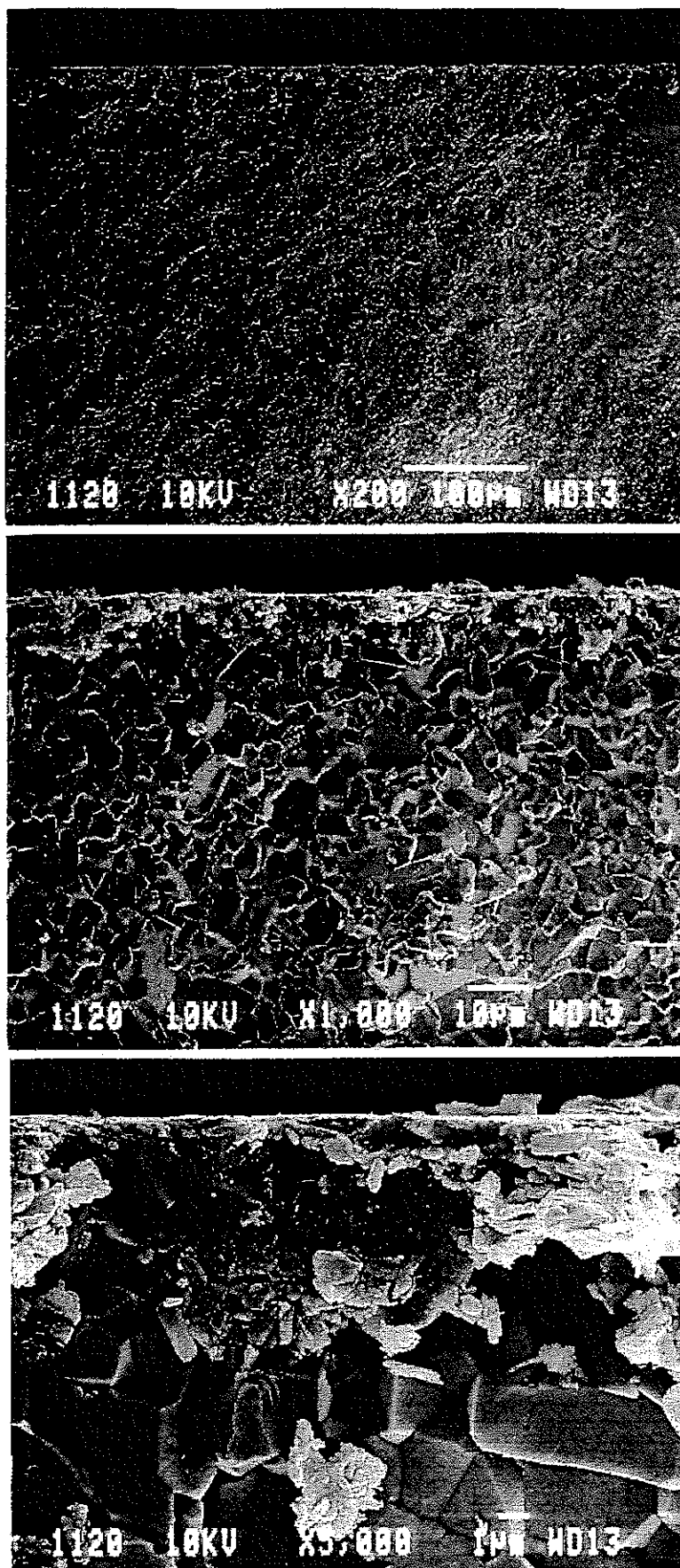


(a) 受け入れ材.

図22. ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 (A101) の破断面SEM写真.

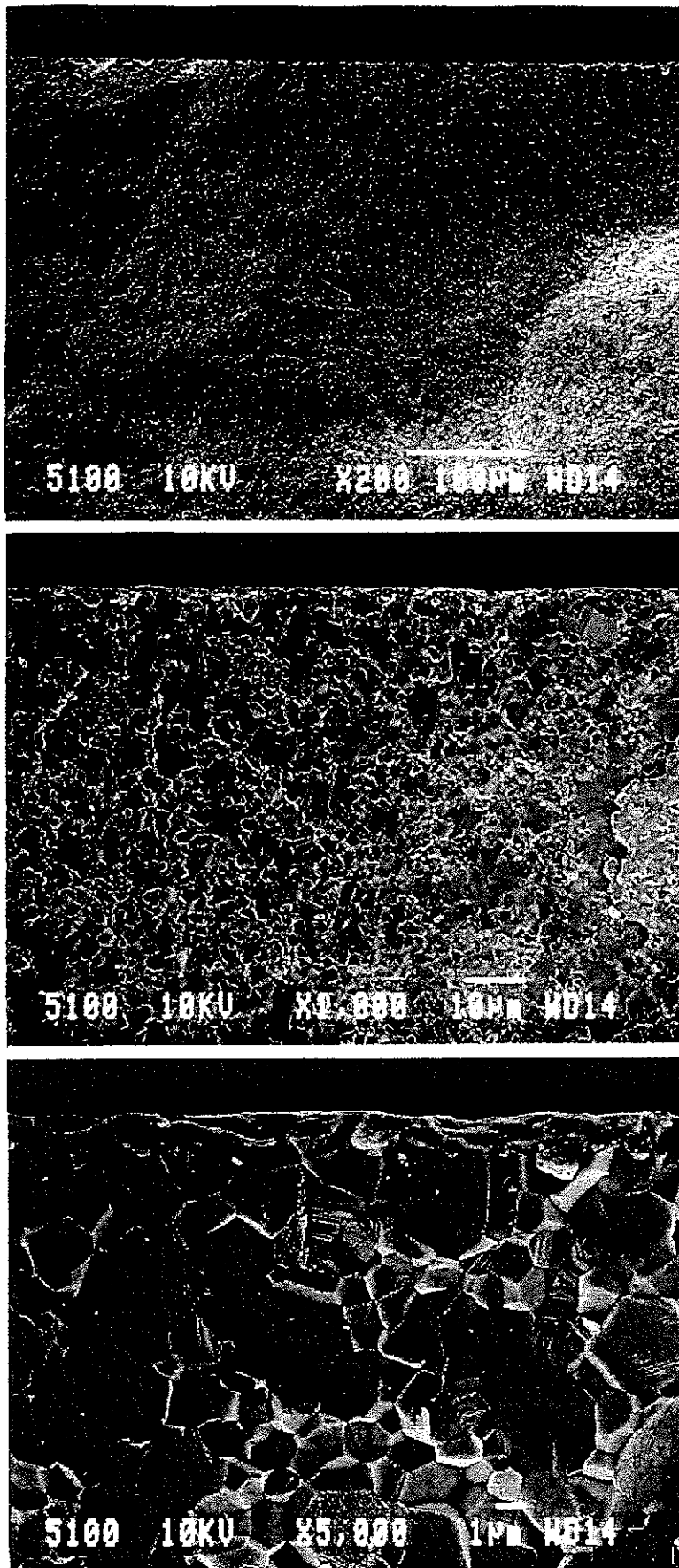


(b) 823K浸漬材.



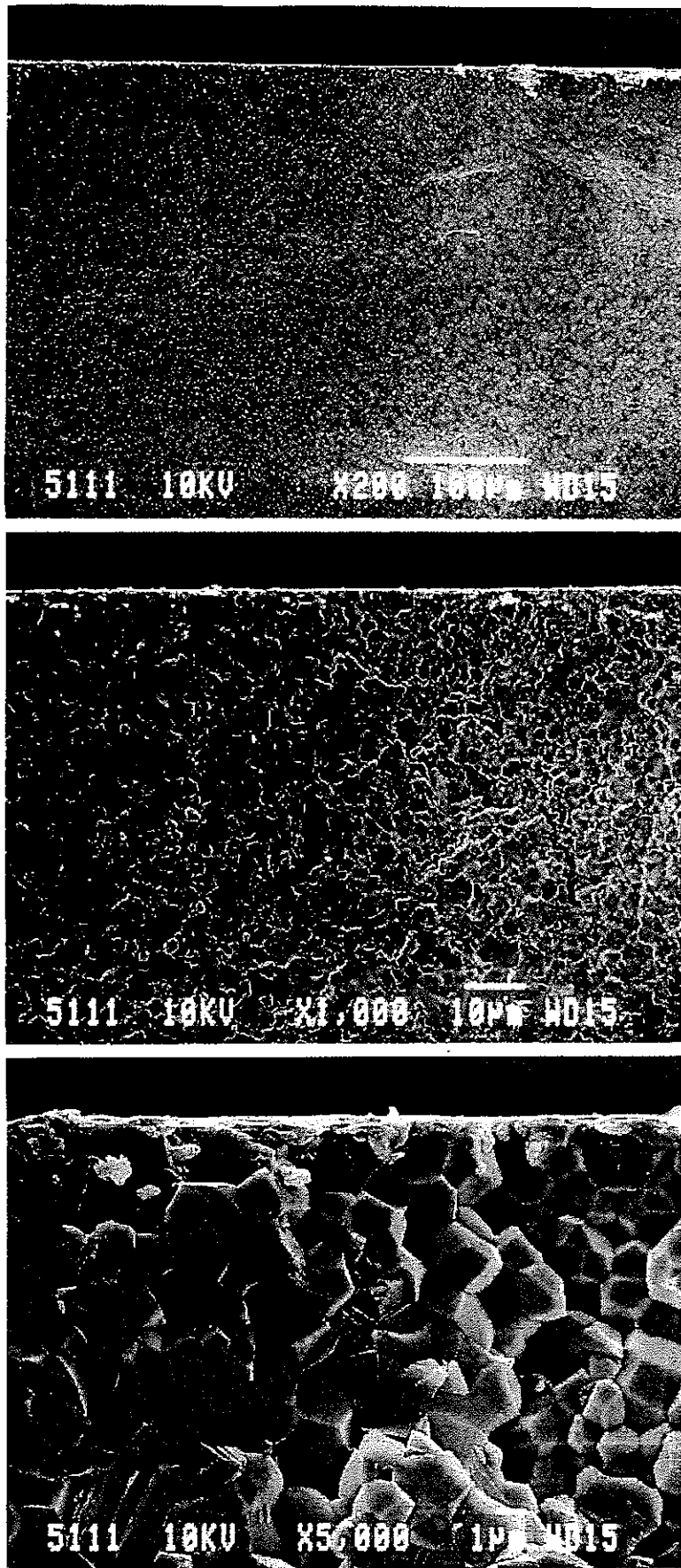
(c) 923K浸漬材.

図22. cont.



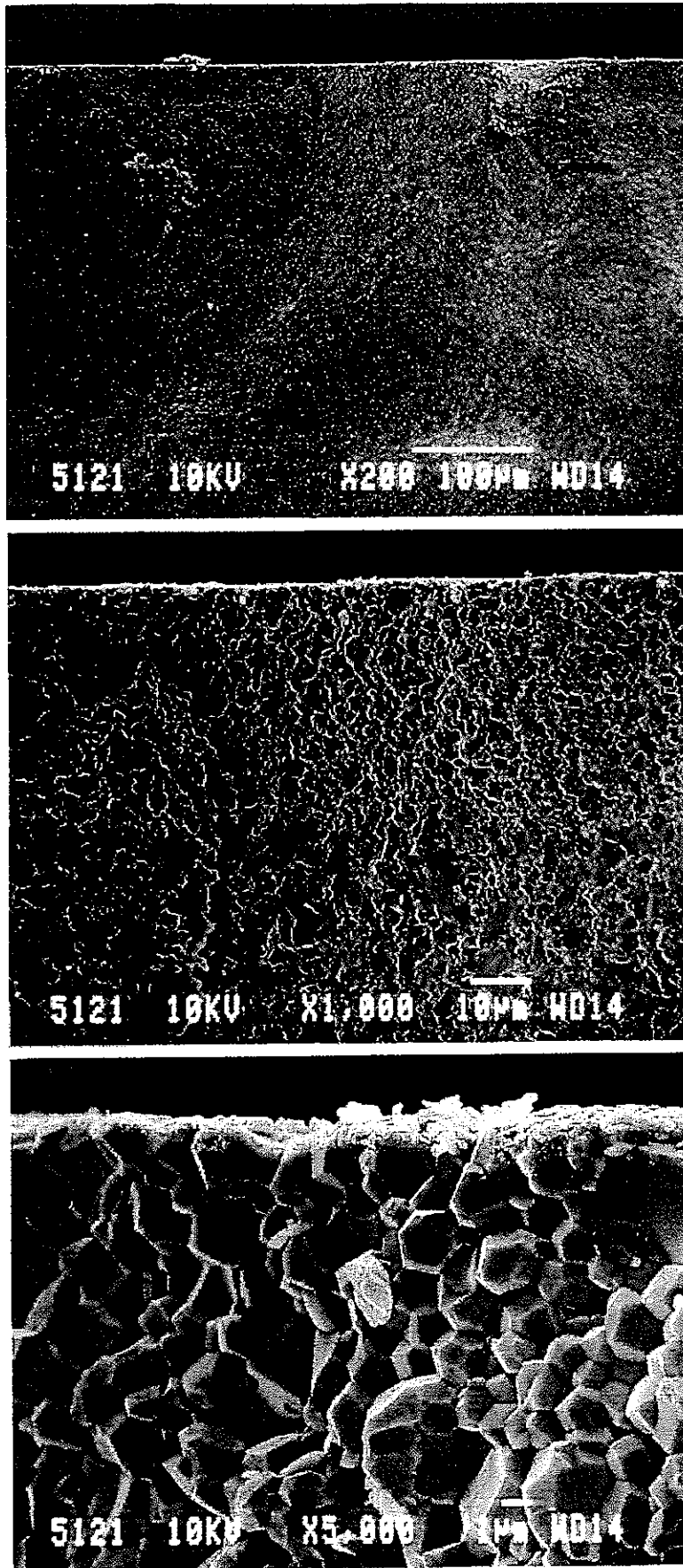
(a) 受け入れ材.

図23. ナトリウム浸漬前後のAl₂O₃ (NSAR) の破断面SEM写真.



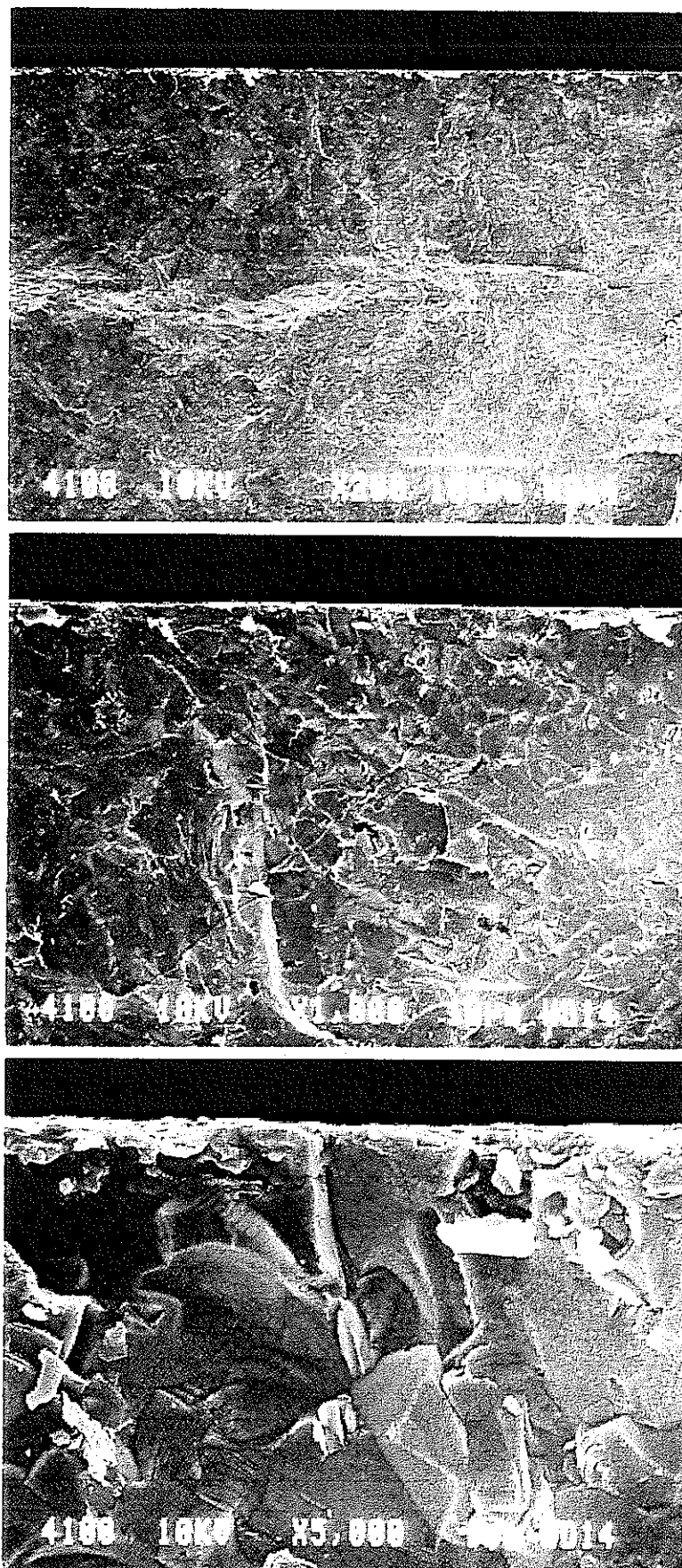
(b) 823K浸漬材.

图23. cont.



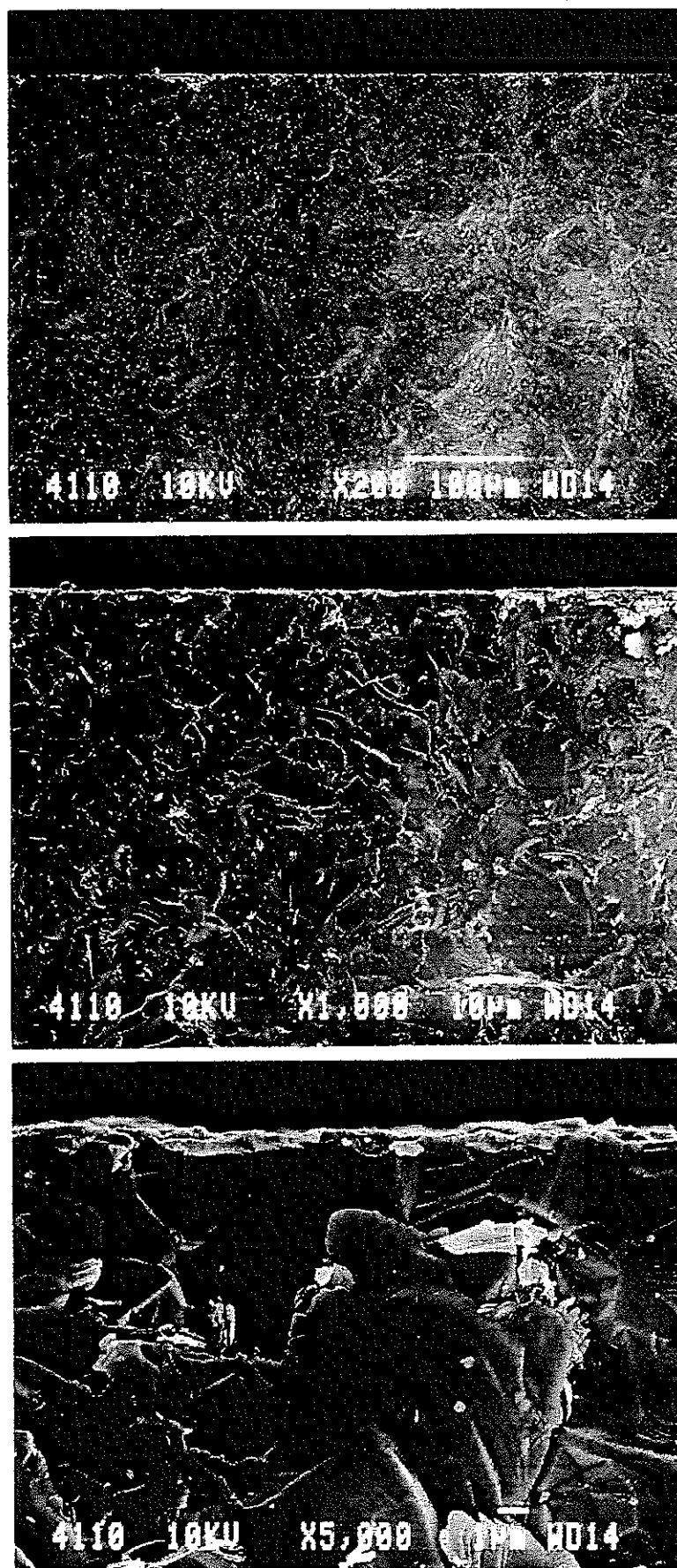
(c) 923K浸漬材.

図23. cont.

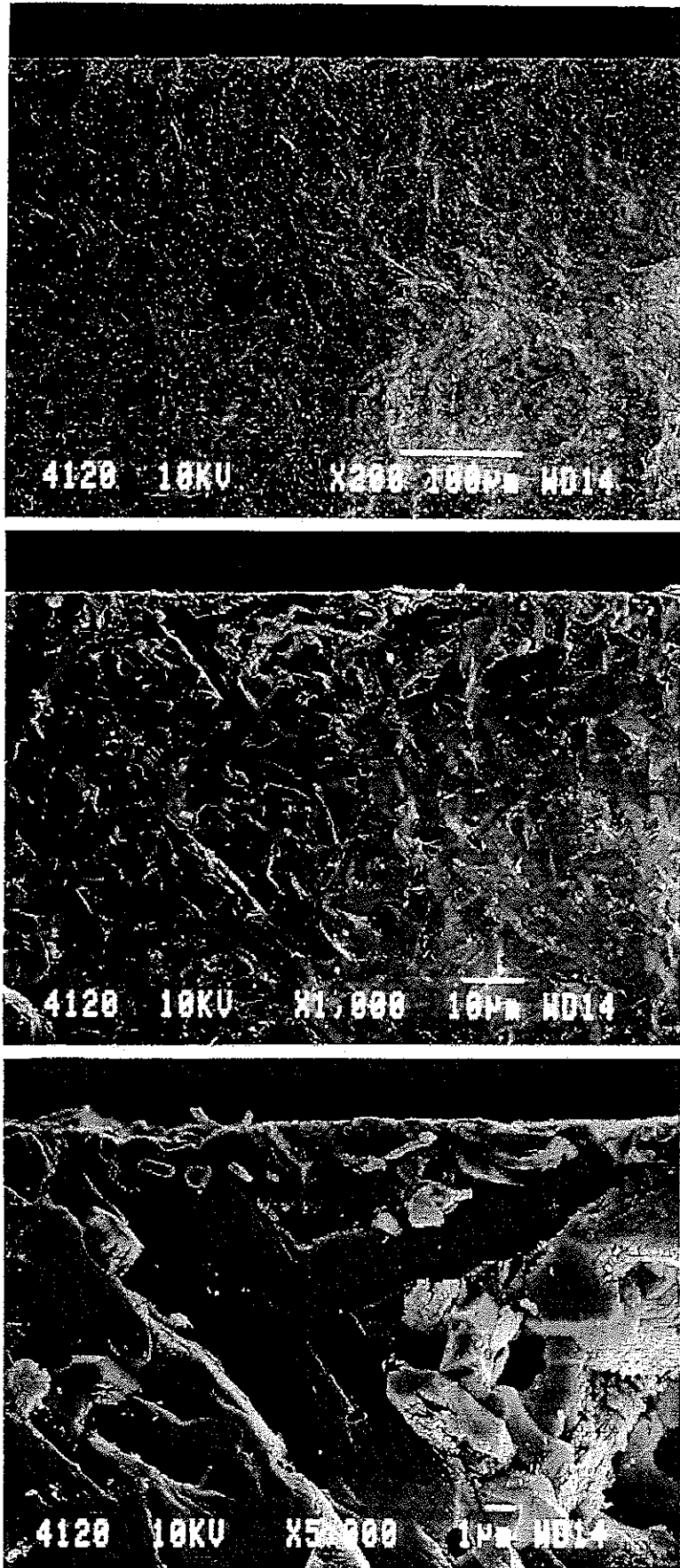


(a) 受け入れ材.

図24. ナトリウム浸漬前後のSiC (C101) の破断面SEM写真.

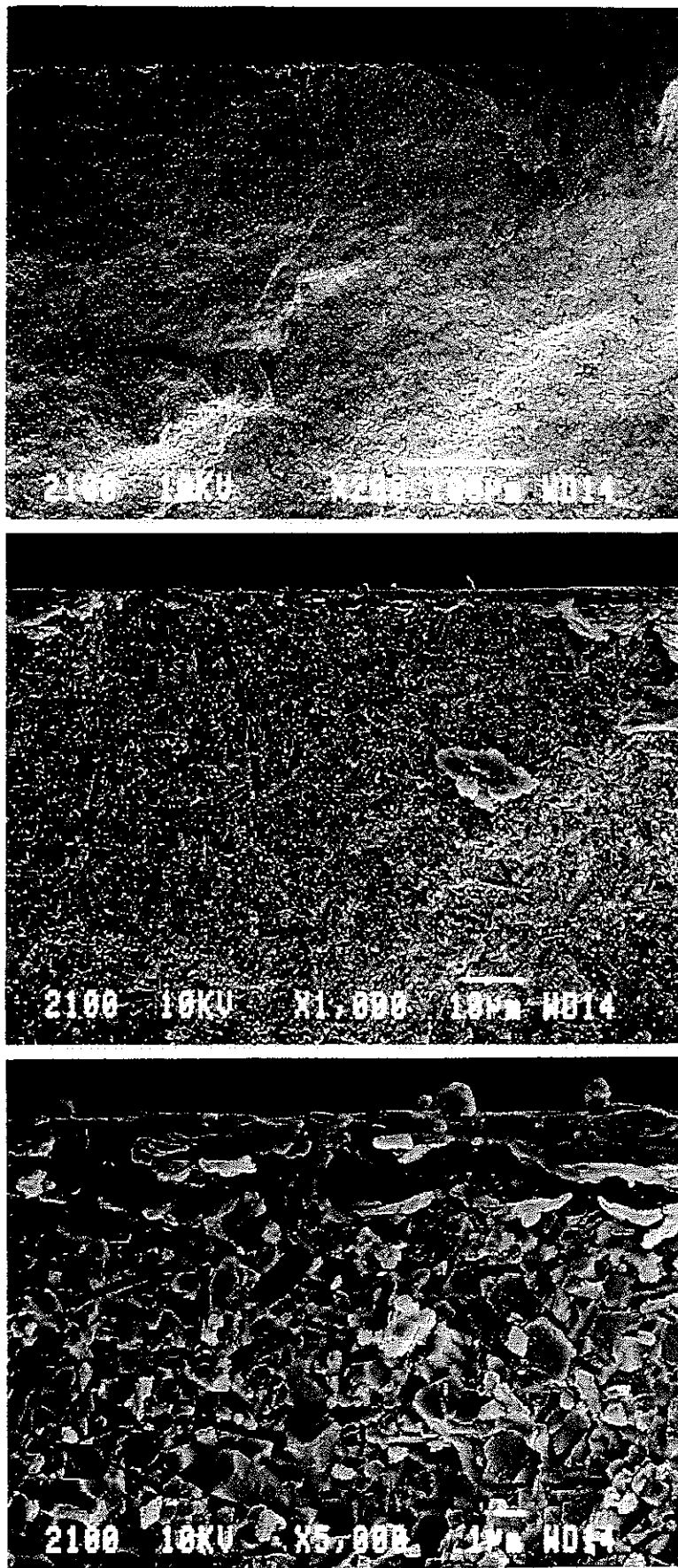


(b) 823K浸漬材.



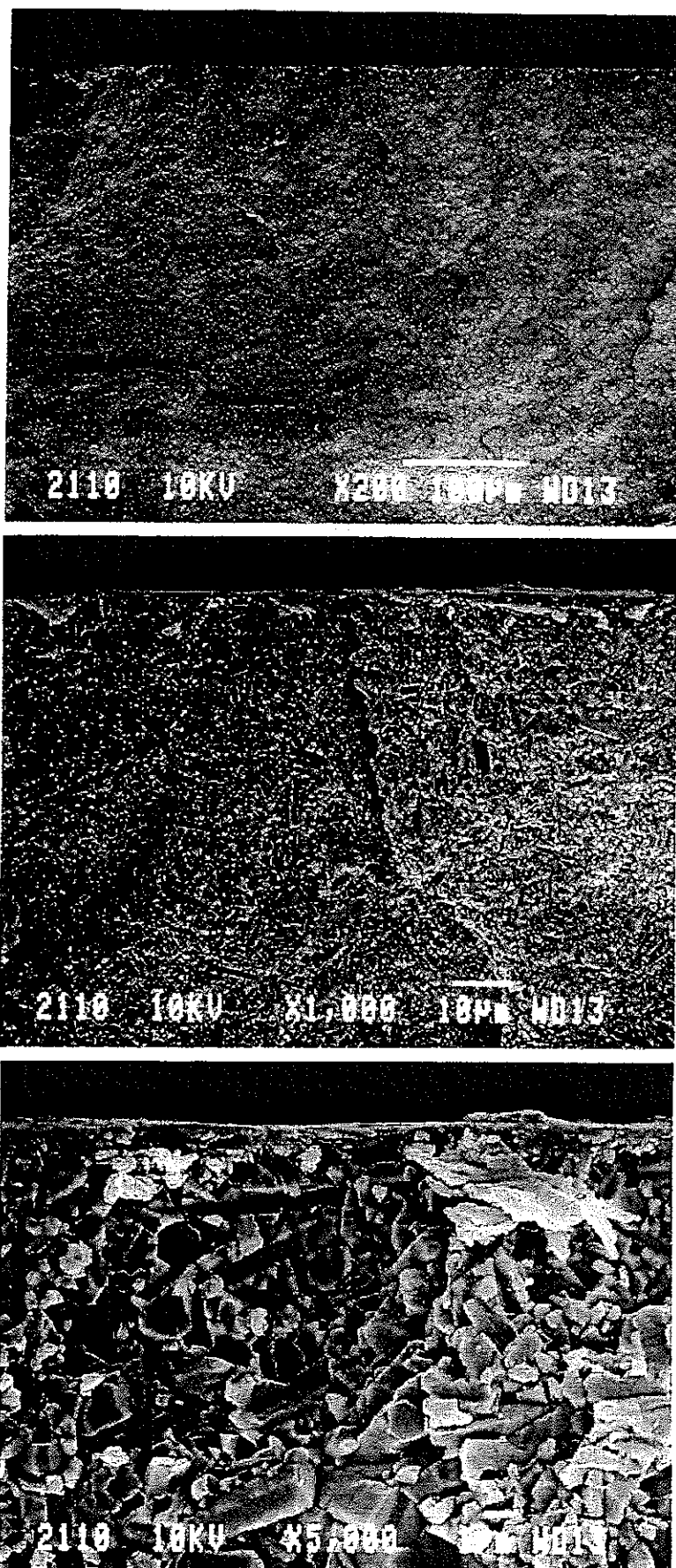
(c) 923K浸漬材.

図24. cont.



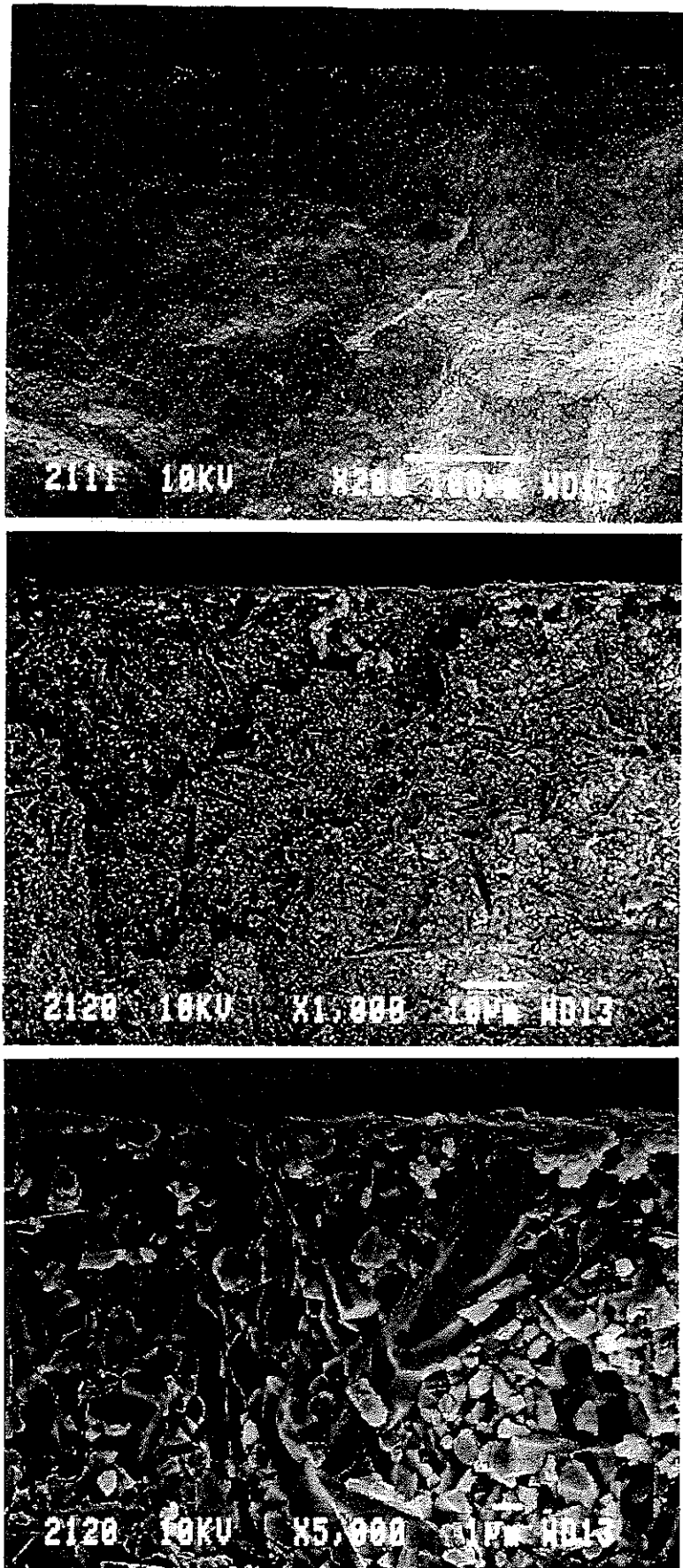
(a) 受け入れ材.

図25. ナトリウム浸漬前後のSiAlON (S110) の破断面SEM写真.

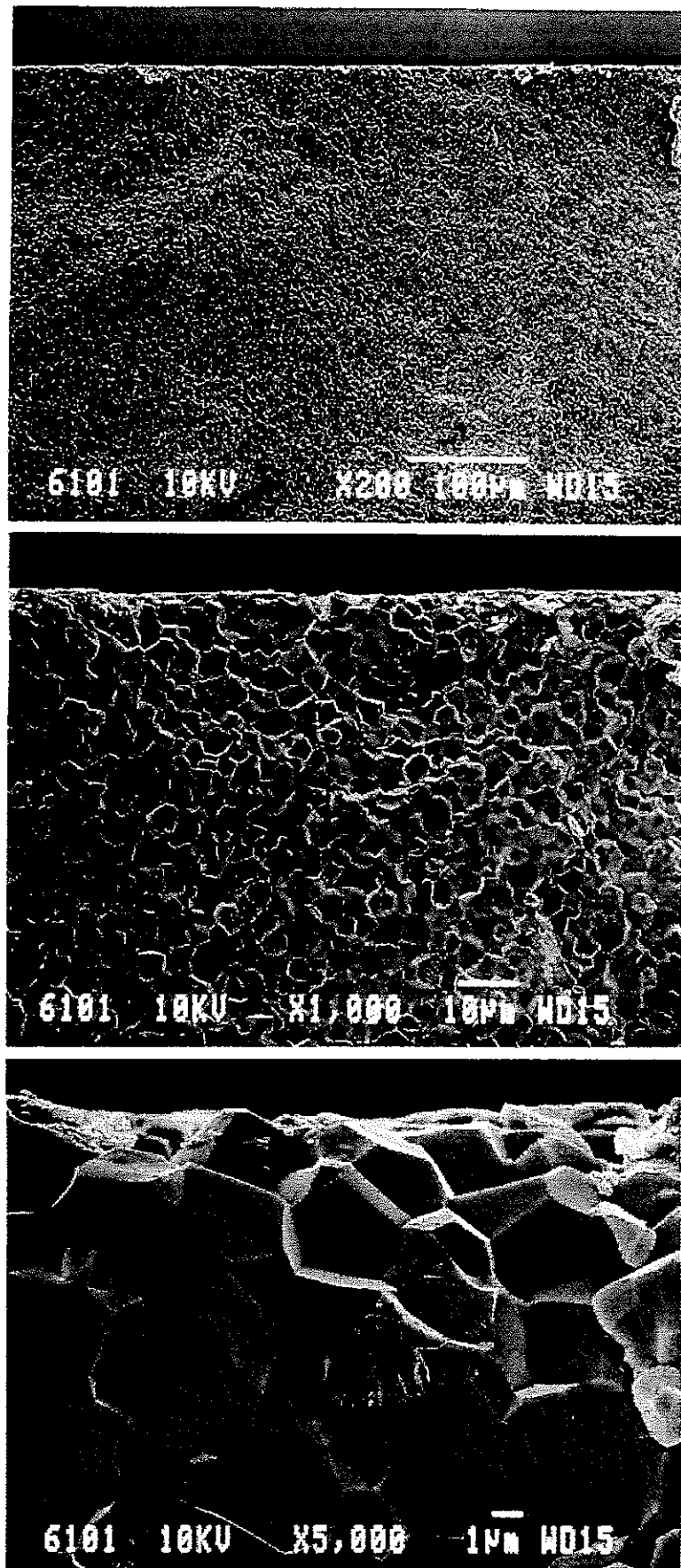


(b) 823K浸漬材.

図25. cont.

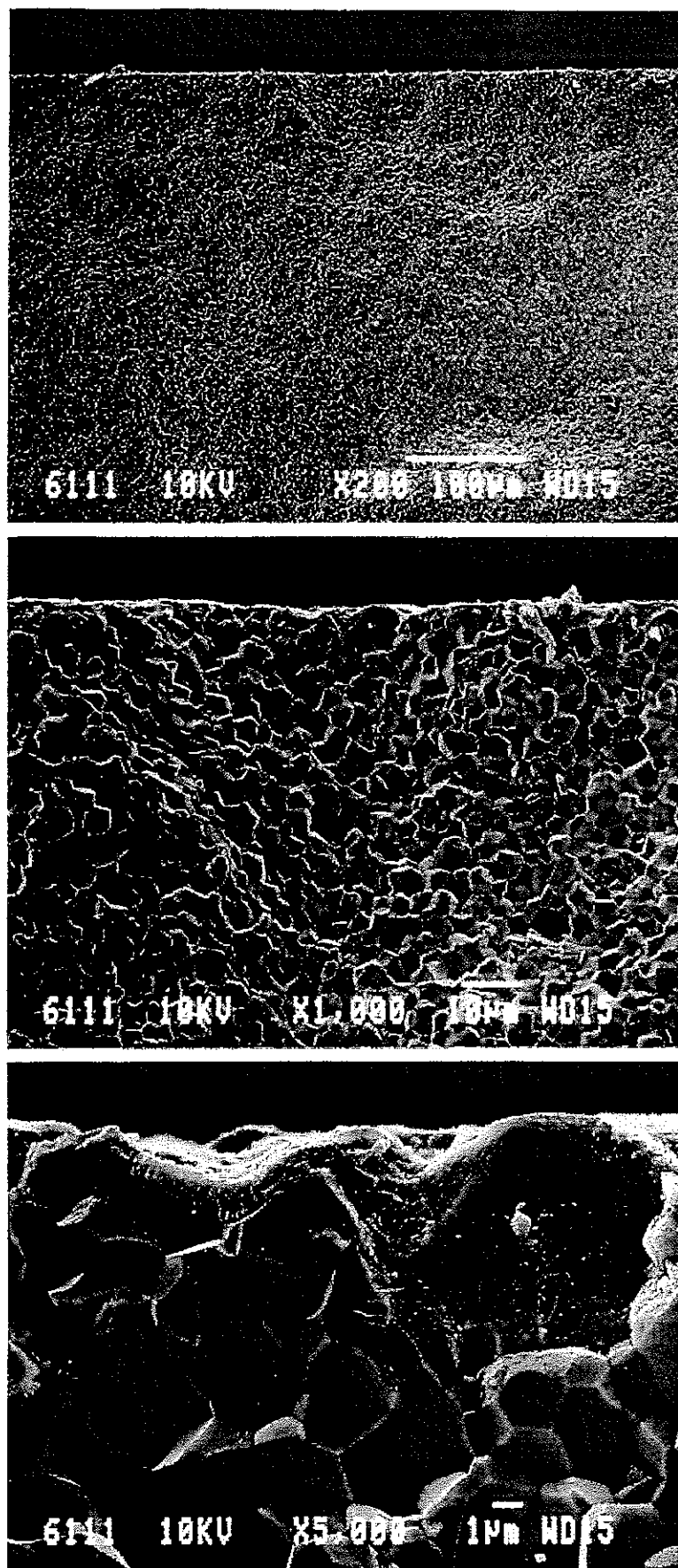


(c) 923K浸漬材.

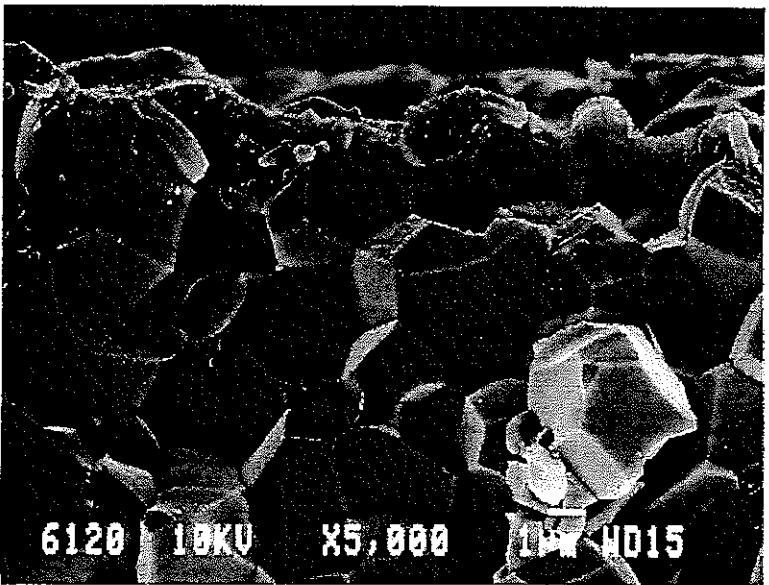
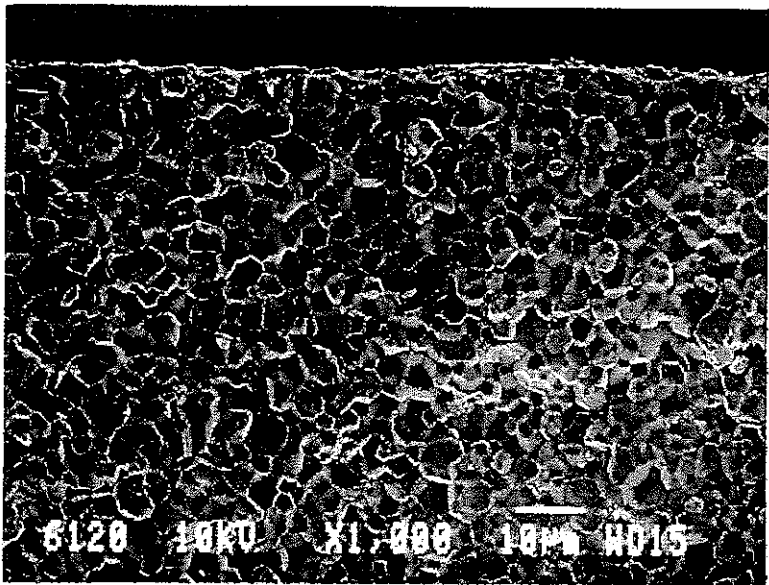
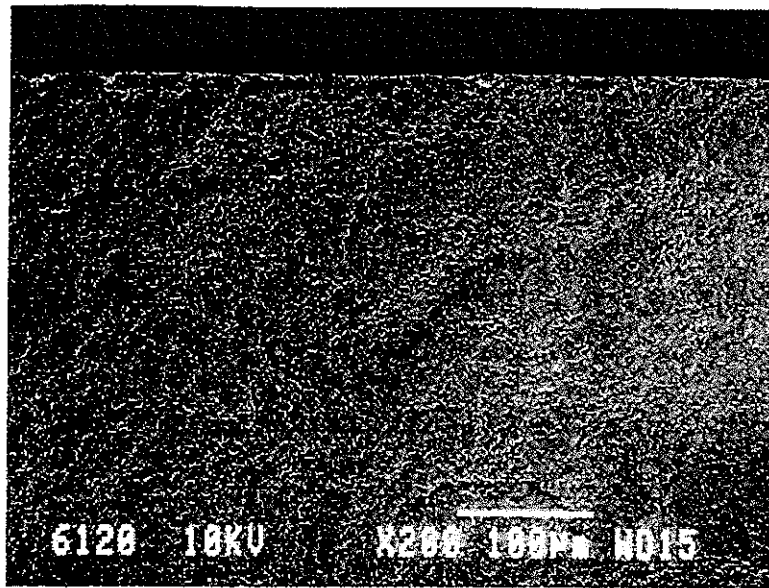


(a) 受け入れ材.

図26. ナトリウム浸漬前後のAlN (SHPL) の破断面SEM写真.

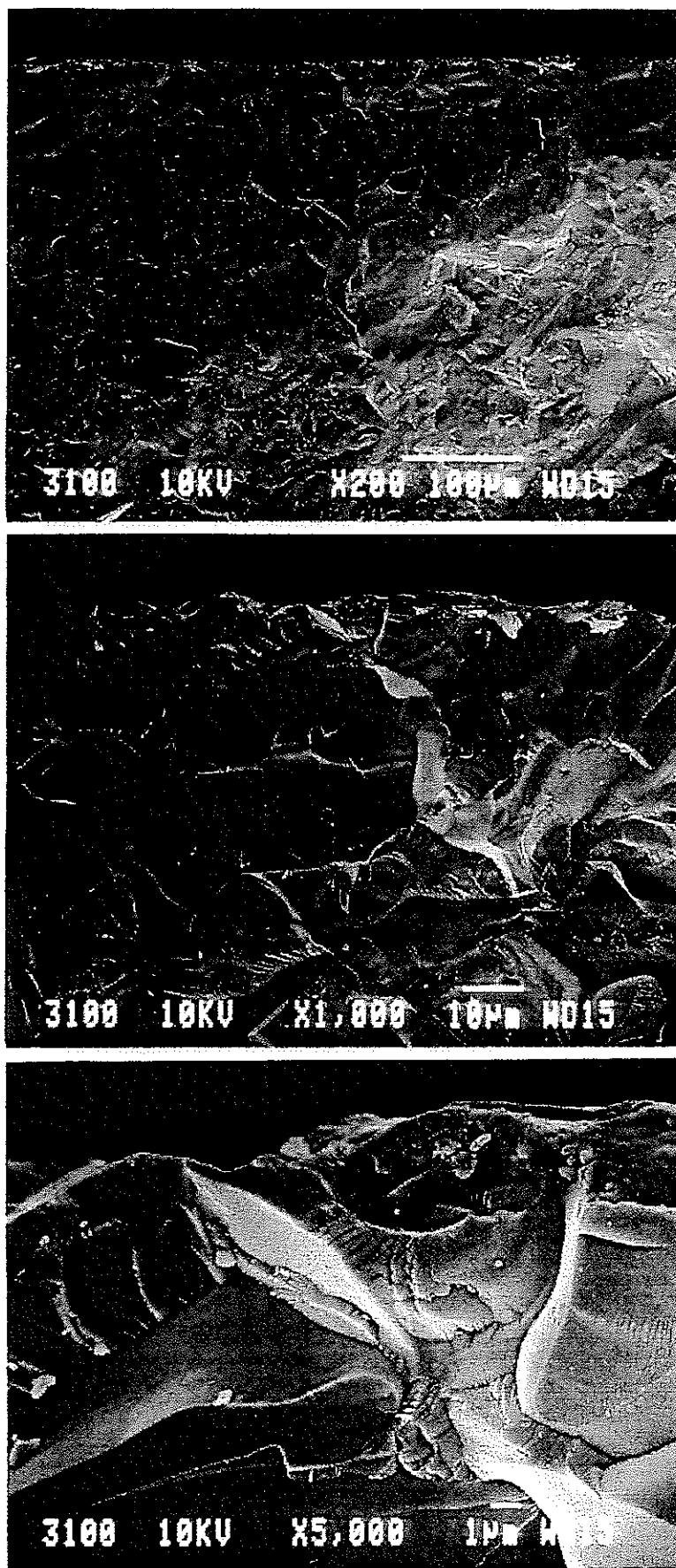


(b) 823K浸漬材.



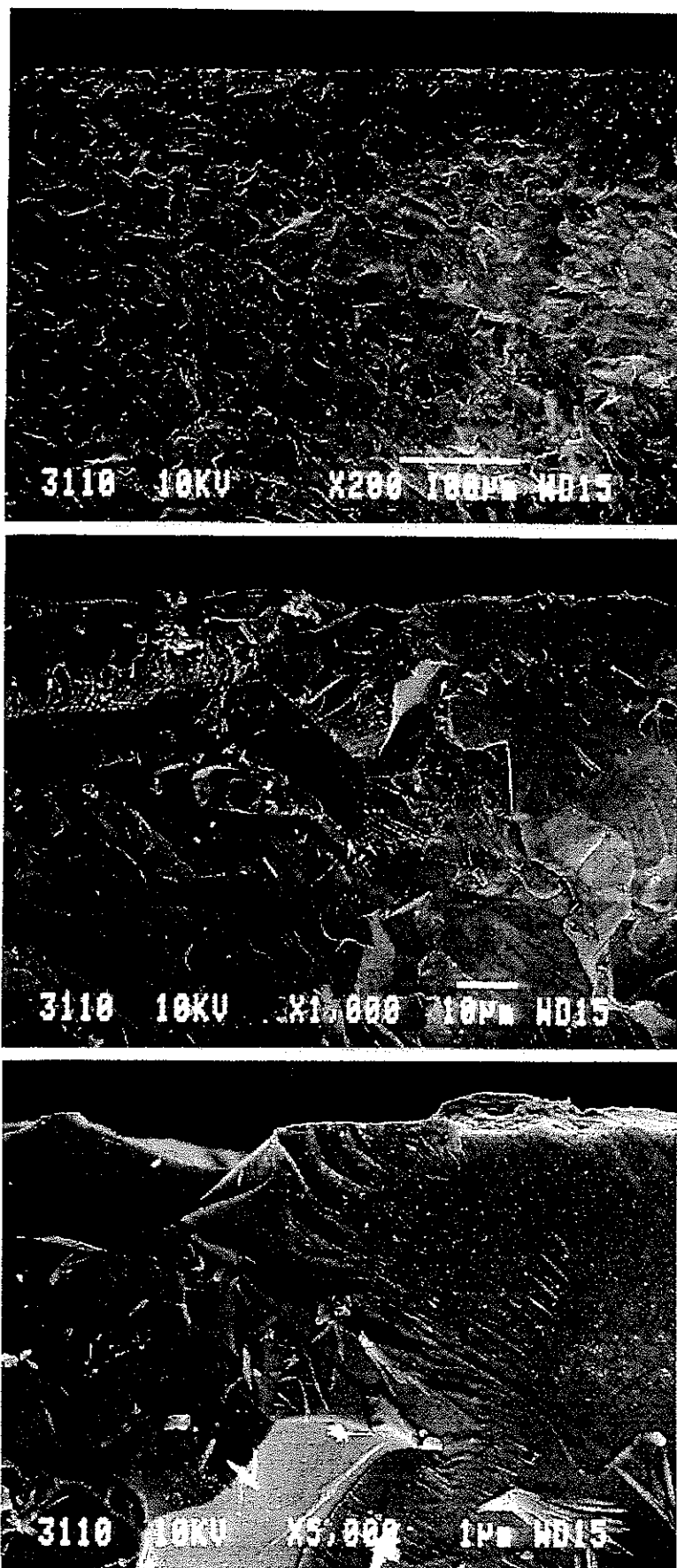
(c) 923K浸漬材.

图26. cont.



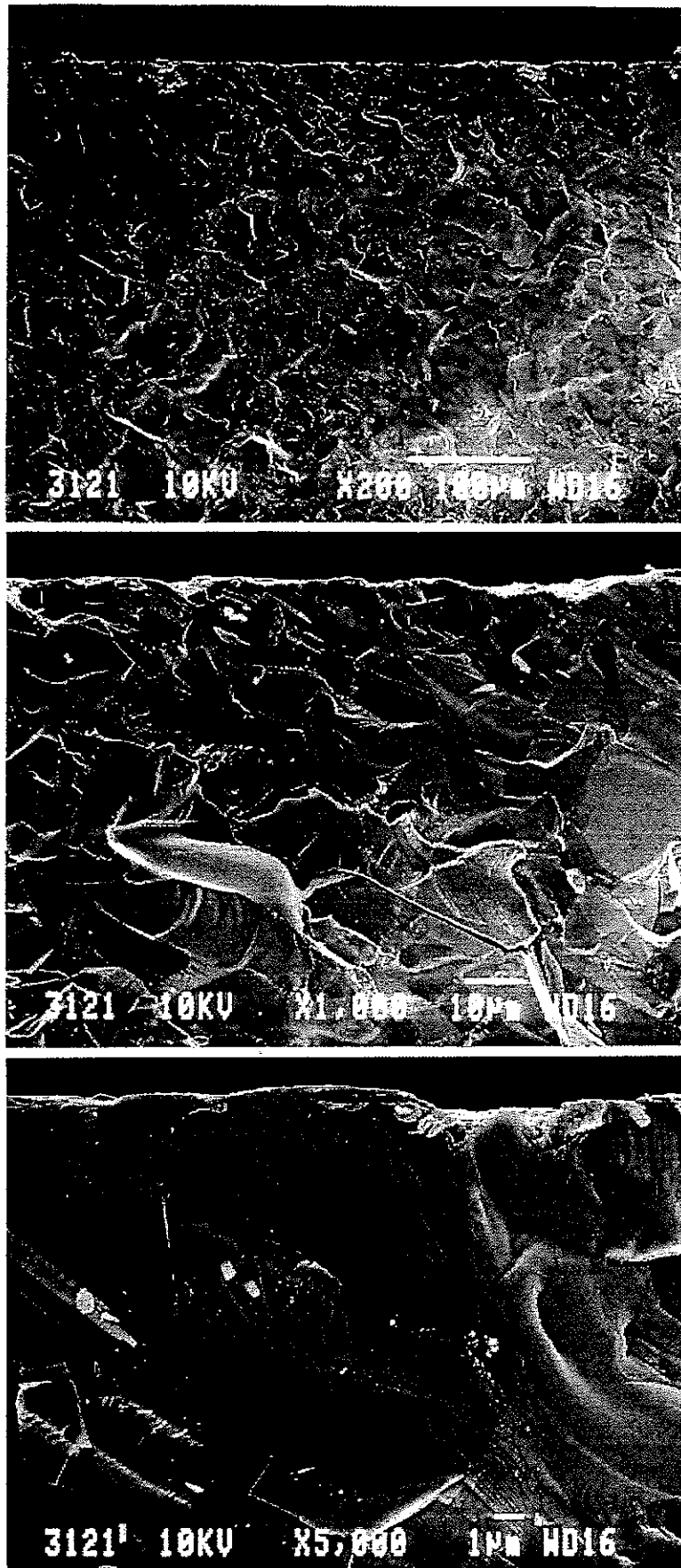
(a) 受け入れ材.

図27. ナトリウム浸漬前後のAl₂O₃/YAG (ALYG) の破断面SEM写真.



(b) 823K浸漬材.

図27. cont.



(c) 923K浸漬材.

図27. cont.

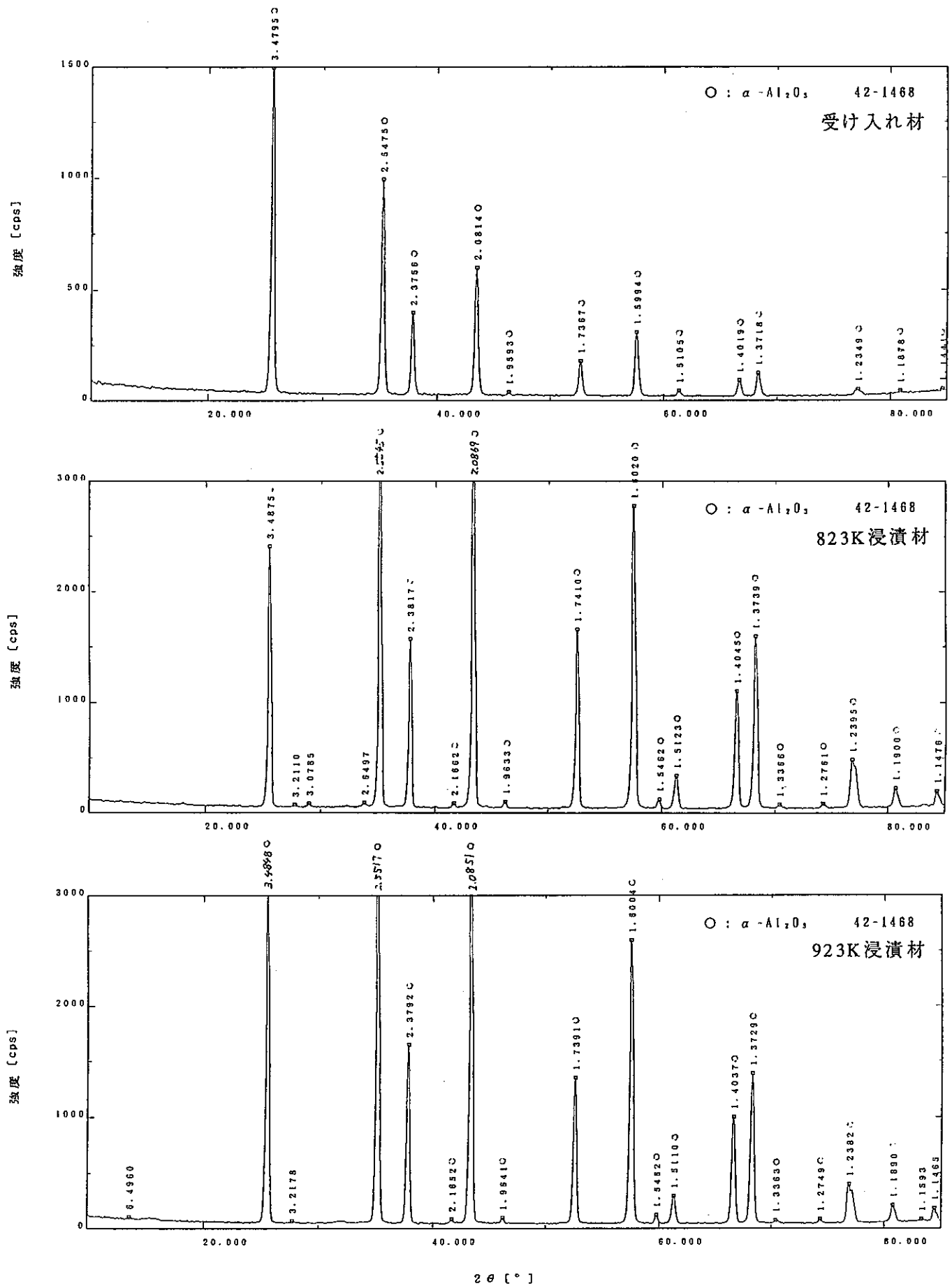


図28. ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 (A101) のX線回折結果.

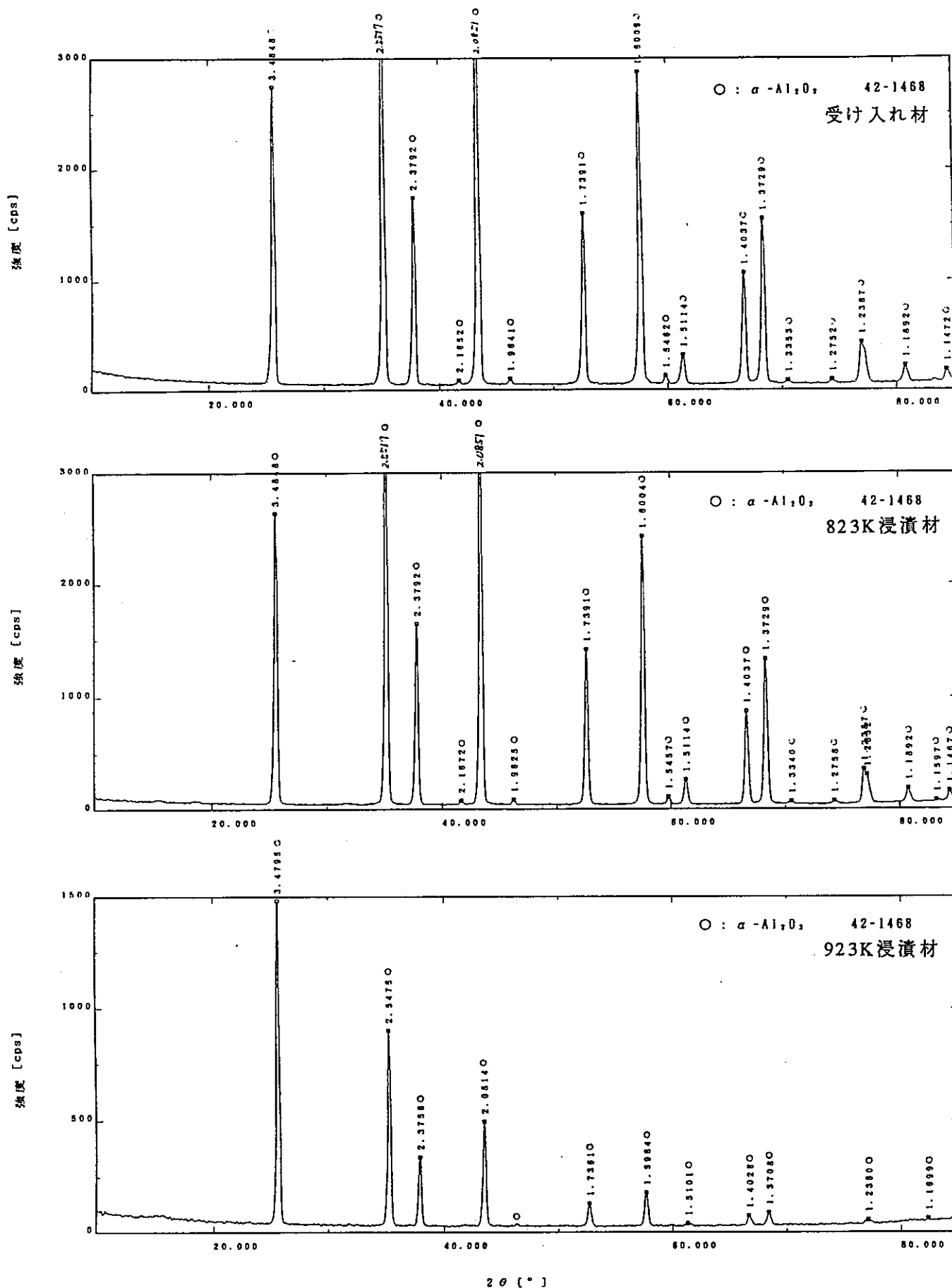


図29. ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3 (NSAR) のX線回折結果.

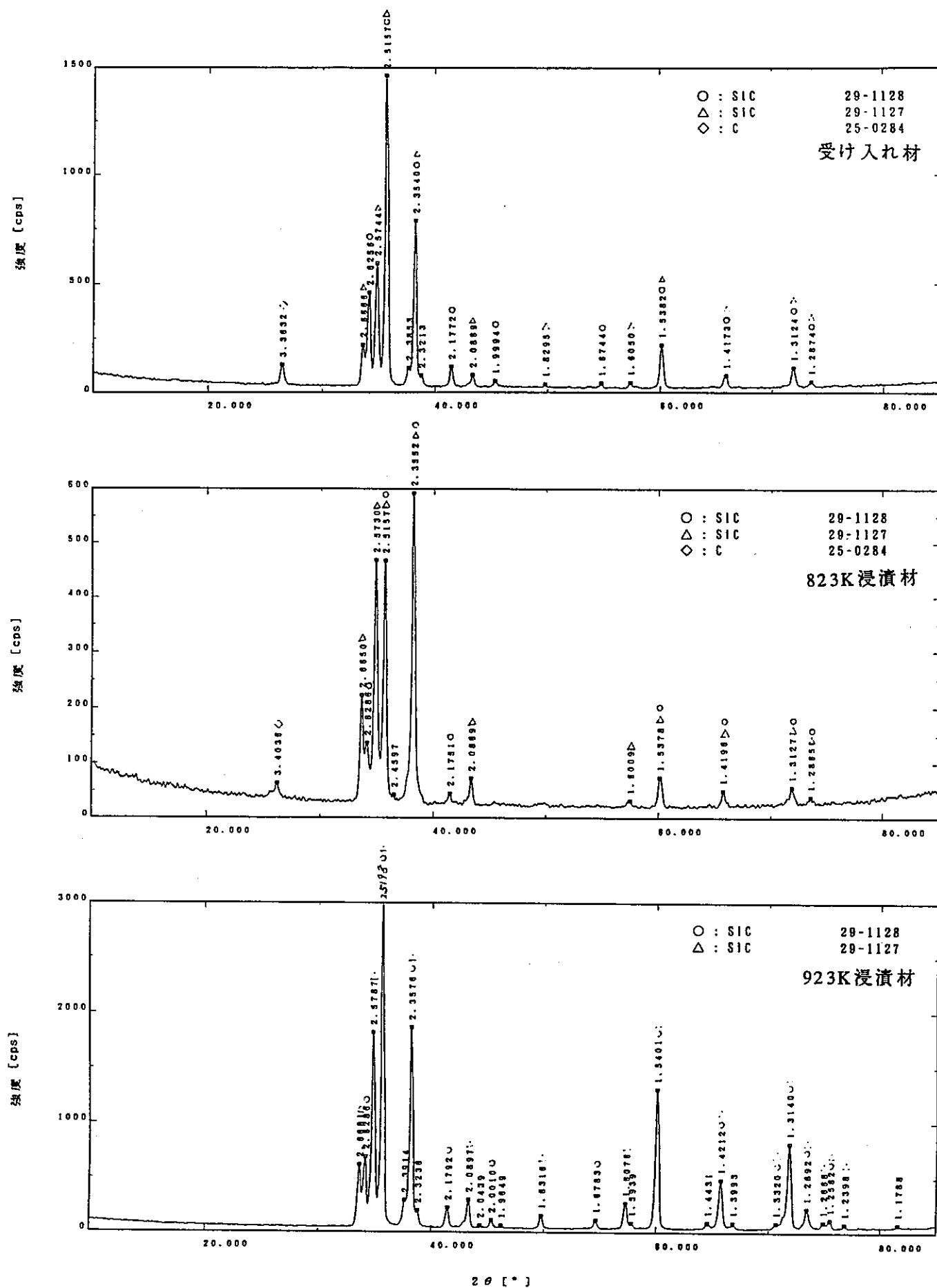


図30. ナトリウム浸漬前後のSiC (C101) のX線回折結果.

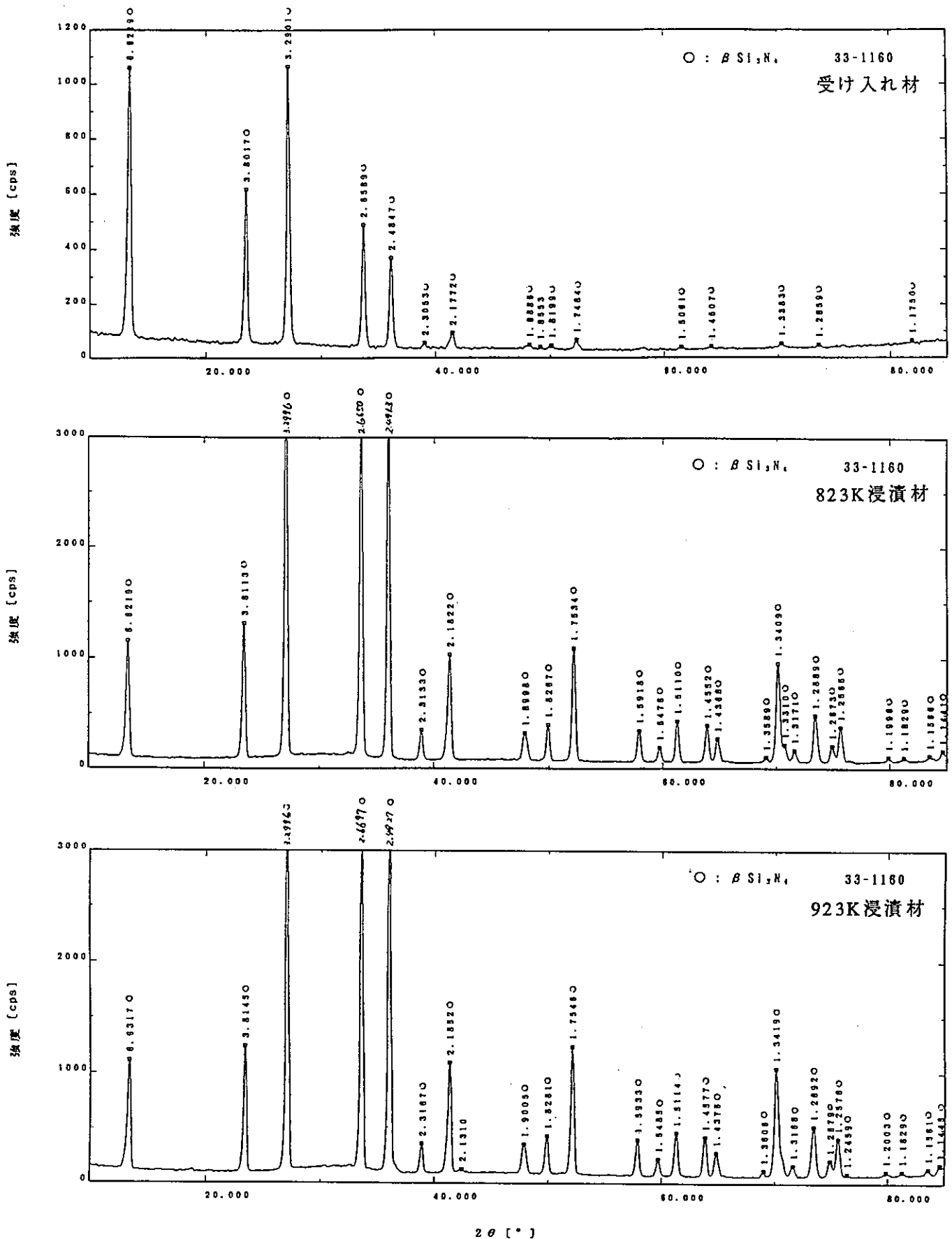


図31. ナトリウム浸漬前後のSiAlON (S110) のX線回折結果.

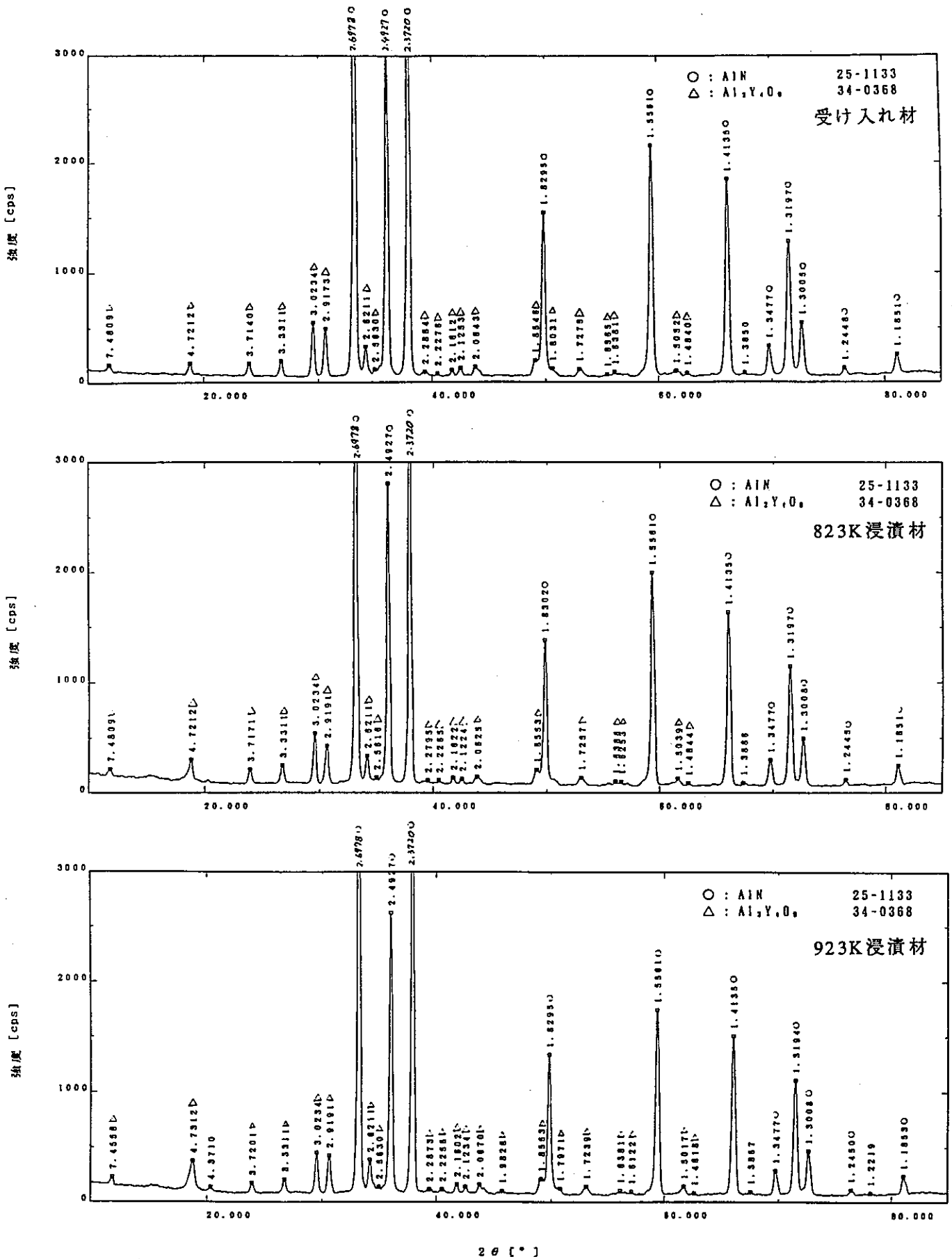


図32. ナトリウム浸漬前後のAlN (SHPL) のX線回折結果.

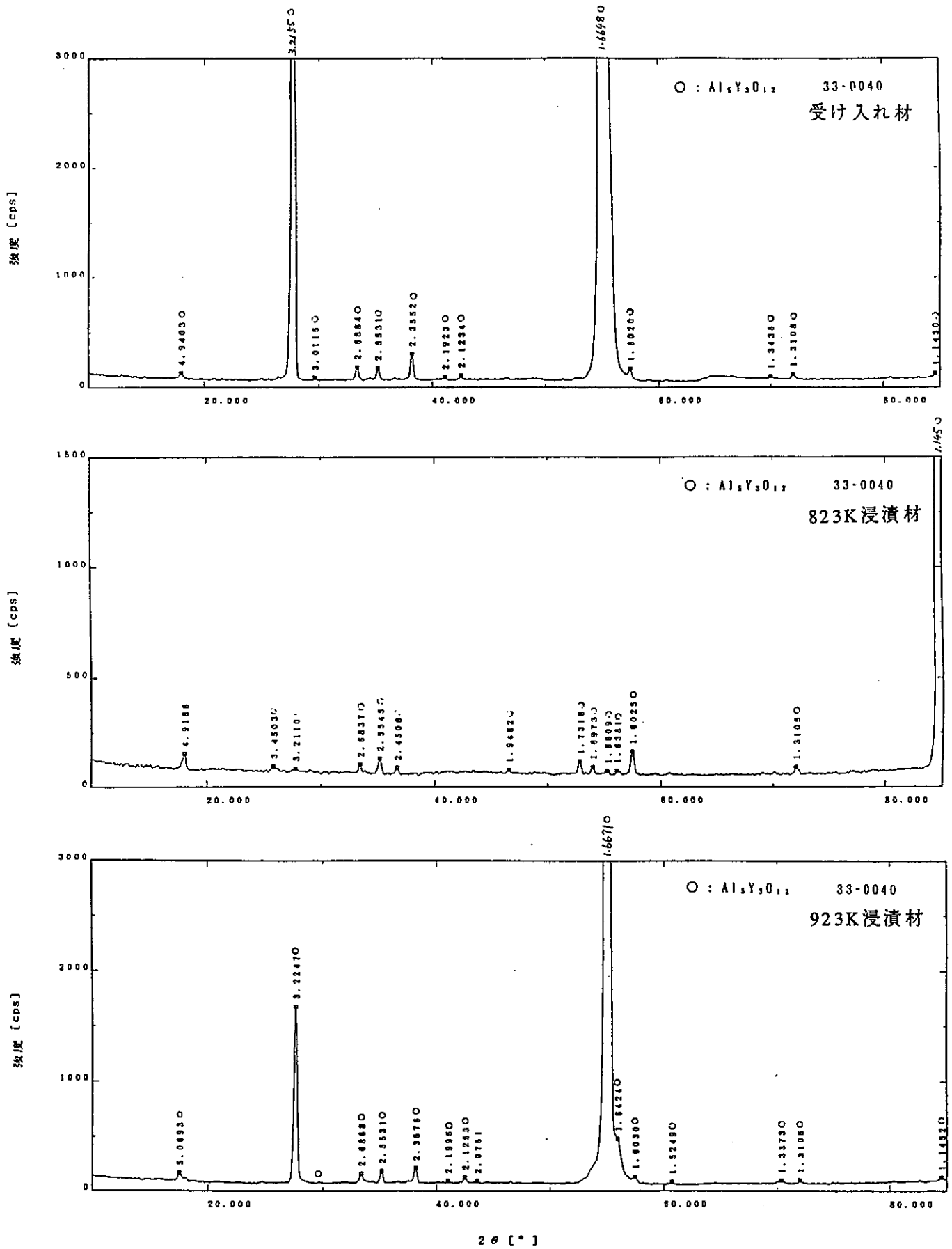


図33. ナトリウム浸漬前後の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ (ALYG) のX線回折結果.

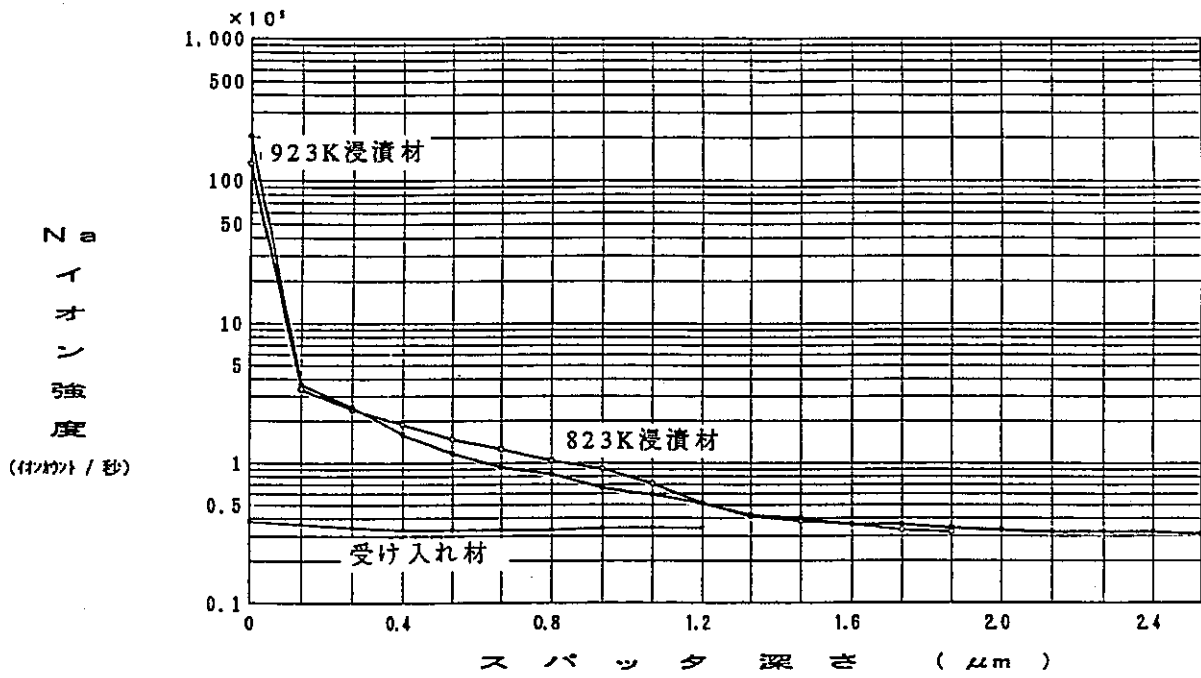


図34. ナトリウム浸漬前後のAl₂O₃ (A101) のNa深さ分布.

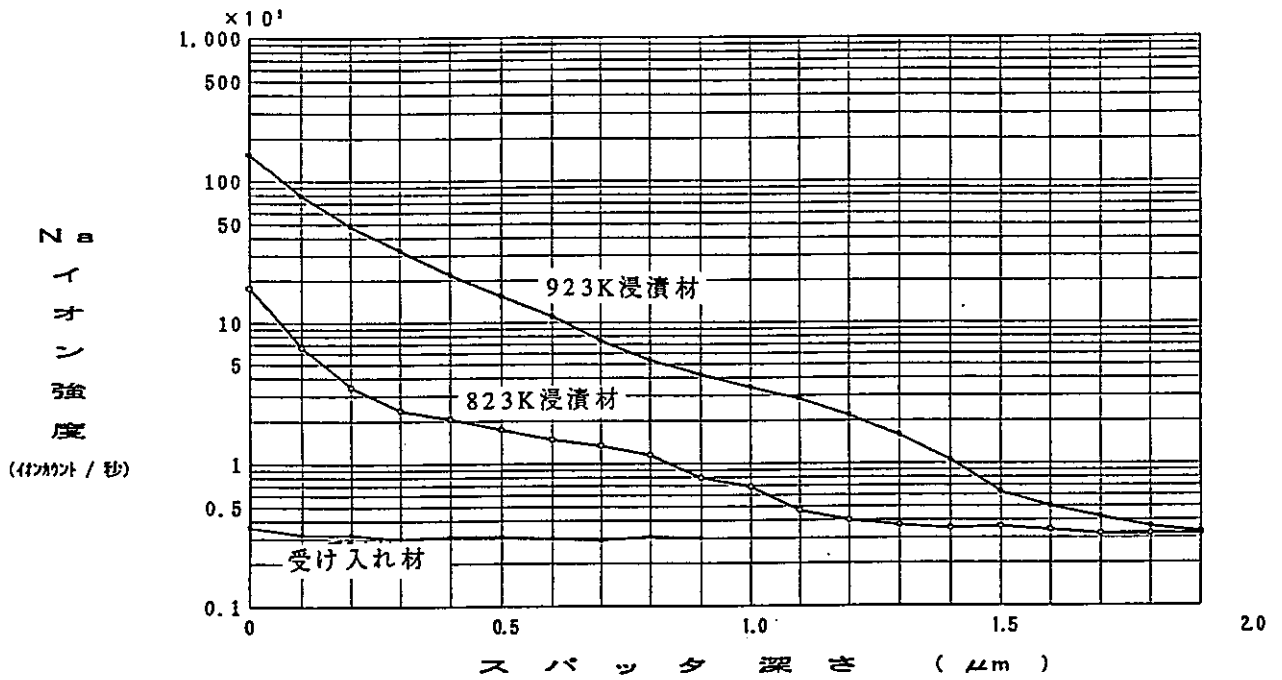


図35. ナトリウム浸漬前後のAl₂O₃ (NSAR) のNa深さ分布.

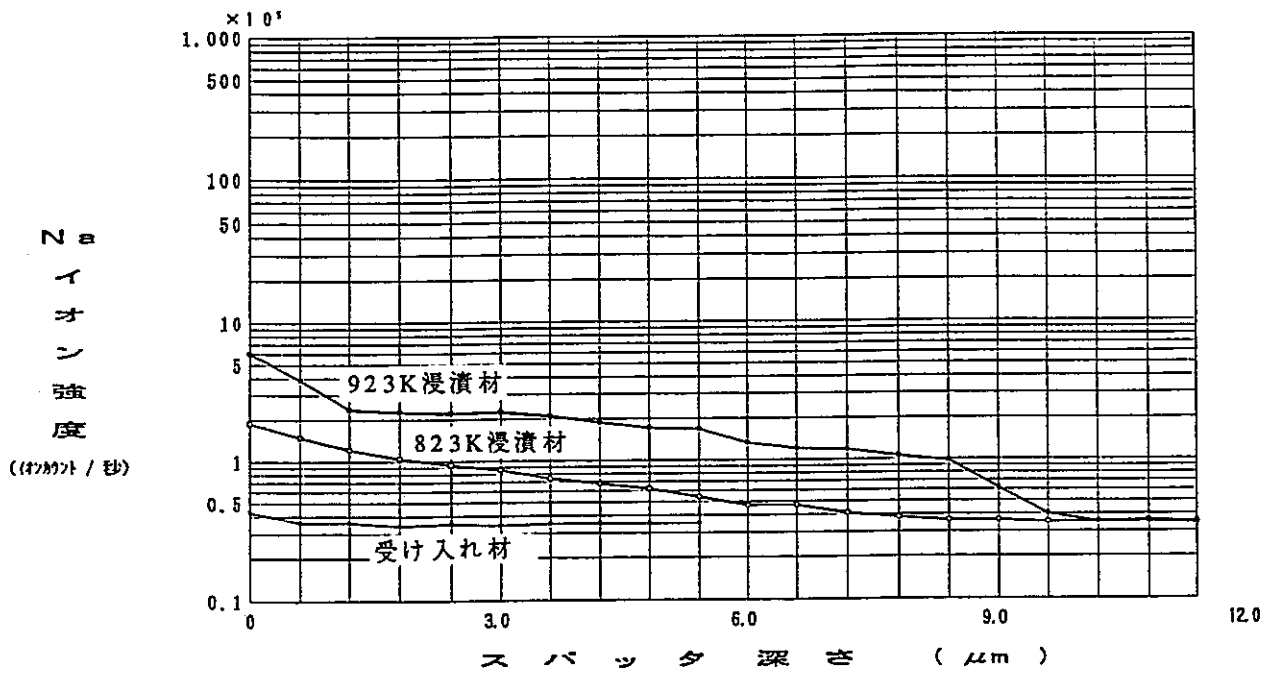


図36. ナトリウム浸漬前後のSiC (C101) のNa深さ分布.

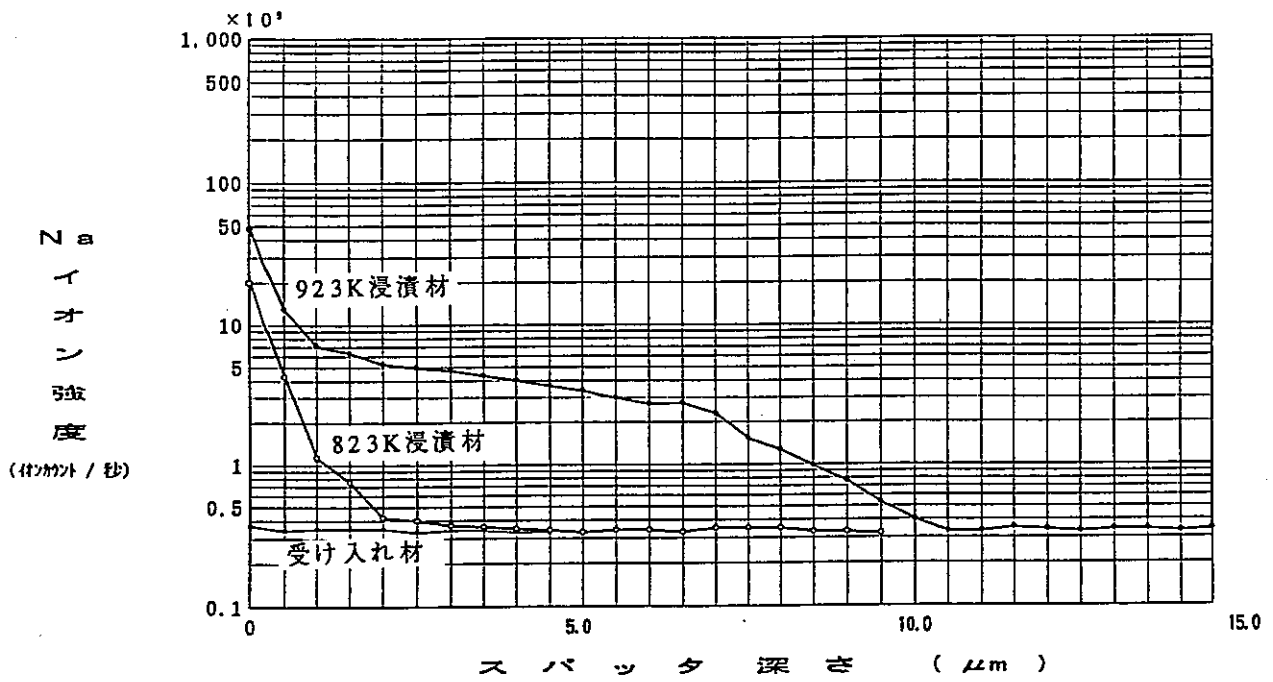


図37. ナトリウム浸漬前後のSiAlON (S110) のNa深さ分布.

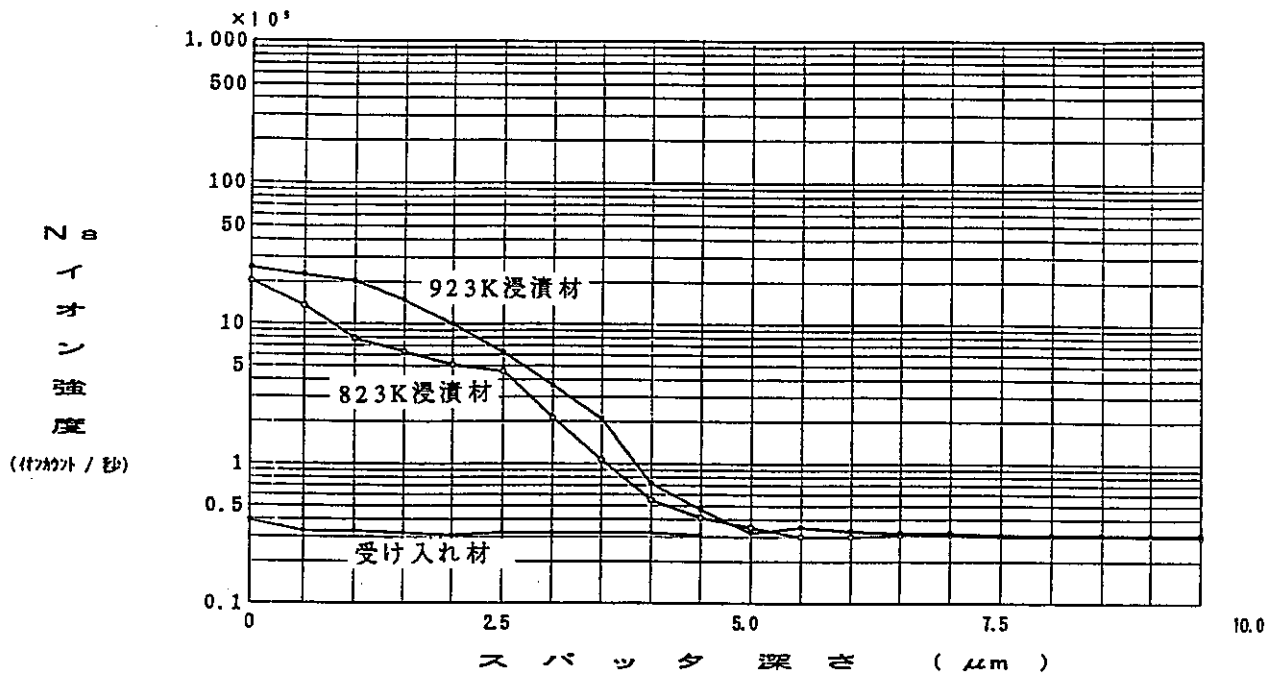


図38. ナトリウム浸漬前後のAIN (SHPL) のNa深さ分布.

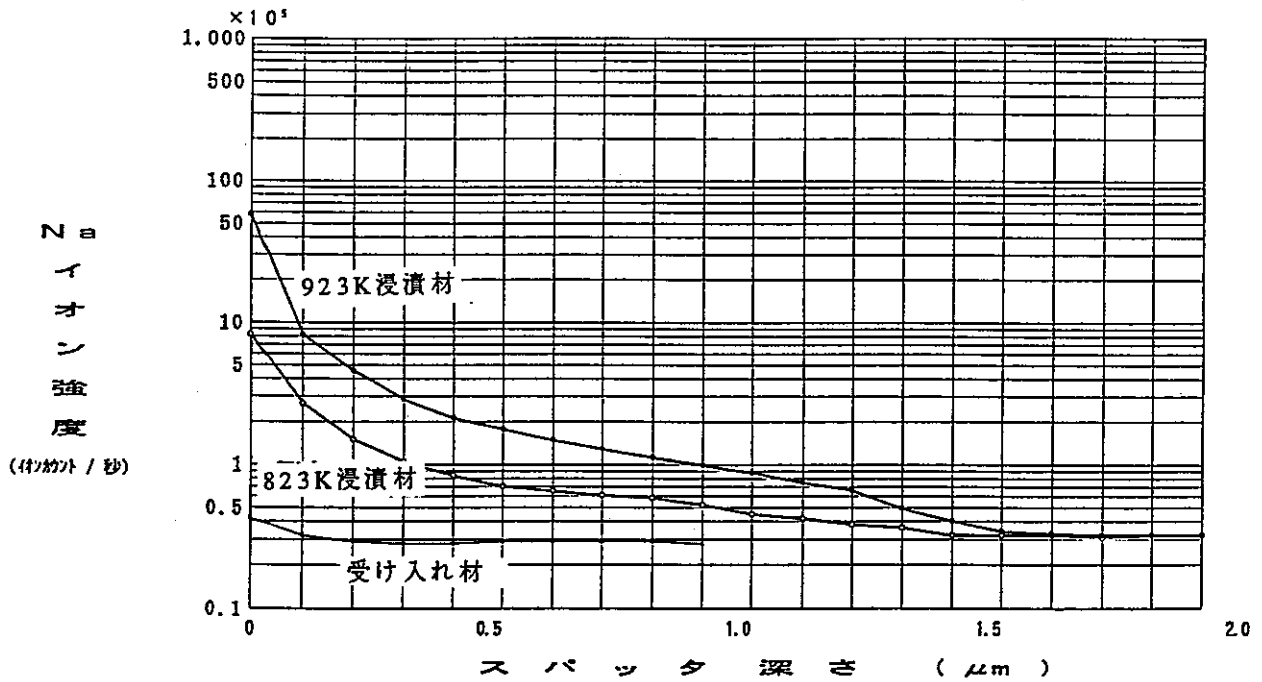


図39. ナトリウム浸漬前後の Al_2O_3/YAG (ALYG) のNa深さ分布.