

イオン注入によるセラミックスの 腐食挙動解明への新しい試み

1998年8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

イオン注入によるセラミックスの腐食挙動解明への新しい試み

実施責任者 谷 賢

齊藤淳一^{*1}、林 和範^{*2}、館 義昭^{*1}、加納茂機^{*3}

要旨

優れた高温強度を有するセラミックスは、過酷な環境下で使用される構造材料として有望視されている材料である。これまでに液体ナトリウムなどの高速炉環境下で使用することを目的として、セラミックスの研究開発を行ってきた。特にナトリウム耐食性向上のために、腐食挙動を調べてきた。しかしながら、試験片表面に生成し、腐食挙動に重要な役割を果たすと考えられる腐食生成物が試験後に明確に検出できないため、ナトリウム中のセラミックスの腐食機構は十分に把握されていないのが現状である。

本研究では、セラミックスのナトリウム腐食挙動を理解するために従来の腐食試験に代わるイオン注入技術を利用した。まず、セラミックスにナトリウムイオンを注入(100keV, 1.9×10^{17} ions/cm²)した後、アルゴン雰囲気で923Kまたは823K、36ksの熱処理を施し、その後、SEM, TEMおよびX線回折を用いて表面の生成物の解析を行った。

その結果、生成物の種類を明確に同定はできなかったが、生成物の存在は確認できた。これは生成物量が少ないことが原因である。今後、ナトリウム注入条件および熱処理条件を系統的に変化させた実験を行うことが必要である。それにより、セラミックスの腐食挙動を理解するために有益な情報が得られるものと思われる。

*¹ 大洗工学センター、基盤技術開発部、先進技術開発室

*² 大洗工学センター、基盤技術開発部、先進技術開発室 (現:新日本製鐵株式会社)

*³ 大洗工学センター、基盤技術開発部、先進技術開発室 (現:安全管理部)

New approach to the elucidation of corrosion mechanism of ceramics by the ion implantation

J.Saito^{*1}, K.Hayashi^{*2}, Y.Tachi^{*1} and S.Kano^{*3}

Abstract

Ceramics possessing high temperature strength are promising materials for the structural application in severe environment. The development of ceramics has been carried out in order to use them in FBR environment such as liquid sodium. In particular, corrosion behavior of ceramics has been investigated to improve the corrosion resistance in liquid sodium. However, the corrosion mechanism of ceramics was not comprehended in detail even now. Because corrosion products which were deposited on the surface of test pieces during corrosion test and played an important role in corrosion behavior were not detected distinctly after the corrosion test.

In this study, an ion implantation technique was applied to understand the corrosion mechanism of ceramics in the stead of the conventional corrosion test. Sodium ions were implanted in ceramics (100keV, 1.9×10^{17} ions/cm²) and then heat treatment was performed at either 923K or 823K for 36ks in argon atmosphere. After that, products on the surface were analyzed using SEM and TEM observation and X-ray diffraction.

Consequently, a kind of the corrosion product was not identified exactly, but the presence of corrosion products was confirmed on the surface. It caused by the amount of corrosion products was only a few. In future, it is necessary to carry systematically out the implantation and heat treatment under various conditions. Therefore, it seems that the beneficial information will be obtained to understand the corrosion mechanism of ceramics.

^{*1}Frontier Technology Section, Advanced Technology Division, OEC.

^{*2}Frontier Technology Section, Advanced Technology Division, OEC (Present Address: Nippon Steel Corporation).

^{*3}Frontier Technology Section, Advanced Technology Division, OEC (Present Address: Health and Safety Division).

目 次

1. 緒論	1
2. 実験方法	2
2. 1. 浸漬試験におけるナトリウム挙動	2
2. 2. 試験片およびナトリウム注入、熱処理条件	2
2. 3. 表面解析方法	3
3. 実験結果	3
3. 1. 光学顕微鏡観察	3
3. 2. EPMAによる表面分析	4
3. 3. 表面のX線回折	4
3. 3. 1. 炭化珪素 (SiC)	4
3. 3. 2. サイアロン (SiAlON)	5
3. 4. 表面の微細構造解析	5
3. 4. 1. 炭化珪素 (SiC)	5
3. 4. 2. サイアロン (SiAlON)	7
4. 考察	7
4. 1. 実験による生成化合物	7
4. 2. Na-Si-O系化合物	8
4. 3. 熱力学データによる化合物の生成予測	9
4. 3. 1. 炭化珪素 (SiC)	9
4. 3. 2. サイアロン (SiAlON)	11
4. 4. イオン注入材と浸漬試験材の相違点	11
5. 結論	13
参考文献	14

図表一覧

- Fig. 2- 1 ナトリウム浸漬試験後のナトリウムおよび基材構成元素の深さ方向分布
Fig. 2- 2 イオン注入によるナトリウムの深さ方向分布（計算結果）
Fig. 3- 1 光学顕微鏡による表面観察結果（炭化珪素）
Fig. 3- 2 光学顕微鏡による表面観察結果（サイアロン）
Fig. 3- 3 表面SEM観察およびナトリウム分析結果（炭化珪素）
Fig. 3- 4 表面SEM観察およびナトリウム分析結果（サイアロン）
Fig. 3- 5 炭化珪素の熱処理(823K, 36ks)後のX線回折結果
Fig. 3- 6 炭化珪素の熱処理(923K, 36ks)後のX線回折結果
Fig. 3- 7 サイアロンの熱処理(823K, 36ks)後のX線回折結果
Fig. 3- 8 サイアロンの熱処理(923K, 36ks)後のX線回折結果
Fig. 3- 9 热処理前の炭化珪素のTEM観察結果
Fig. 3- 10 热処理前の炭化珪素のTEM観察およびEDX分析結果（その1）
Fig. 3- 11 热処理前の炭化珪素のTEM観察およびEDX分析結果（その2）
Fig. 3- 12 热処理前の炭化珪素のTEM観察およびEDX分析結果（その3）
Fig. 3- 13 823K, 36ks热処理後の炭化珪素のTEM観察結果
Fig. 3- 14 823K, 36ks热処理後の炭化珪素のTEM観察およびEDX分析結果（その1）
Fig. 3- 15 823K, 36ks热処理後の炭化珪素のTEM観察およびEDX分析結果（その2）
Fig. 3- 16 923K, 36ks热処理後の炭化珪素のTEM観察結果
Fig. 3- 17 923K, 36ks热処理後の炭化珪素のTEM観察およびEDX分析結果
Fig. 3- 18 热処理前のサイアロンのTEM観察結果
Fig. 3- 19 热処理前のサイアロンのTEM観察およびEDX分析結果（その1）
Fig. 3- 20 热処理前のサイアロンのTEM観察およびEDX分析結果（その2）
Fig. 3- 21 823K, 36ks热処理後のサイアロンのTEM観察結果
Fig. 3- 22 823K, 36ks热処理後のサイアロンのTEM観察およびEDX分析結果
Fig. 3- 23 923K, 36ks热処理後のサイアロンのTEM観察結果
Fig. 3- 24 923K, 36ks热処理後のサイアロンのTEM観察およびEDX分析結果
Fig. 4- 1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系状態図^{12, 13)}
Fig. 4- 2 Na-Si-O(-N)系化合物の生成自由エネルギー
Fig. 4- 3 Na-Si-O系化合物の種類
Fig. 4- 4 試験片表面での化合物生成モデル

Fig. 4- 5 Si-C-Na-O系化学ポテンシャル図(923K)

Fig. 4- 6 Si-C-Na-O系化学ポテンシャル図(823K)

Fig. 4- 7 Si-N-Na-O系化学ポテンシャル図(923K)

Fig. 4- 8 Si-N-Na-O系化学ポテンシャル図(823K)

Fig. 4- 9 浸漬試験前後の炭化珪素およびサイアロンの表面SEM観察結果

Table 2- 1 実験に使用したセラミックス(SiAlON, SiC)の組成と諸特性

Table 2- 2 ナトリウムイオンの注入条件

Table 2- 3 ナトリウム注入材の熱処理条件

Table 2- 4 X線回折に使用した測定装置および測定条件

Table 2- 5 電子顕微鏡観察条件

Table 3- 1 表面のナトリウムのEPMA分析結果

1. 緒論

セラミックスは金属材料に比べ、高温強度に優れており高温下で使用される構造材料として有望視されている材料である。しかしながら、常温における低韌性等の克服すべき課題も多く残されている。我々はこれまで高速炉環境下（高温、液体ナトリウムおよび中性子照射）で使用することを目的として、種々のセラミックスの開発を行ってきた。一般にセラミックスのナトリウム腐食挙動については、ほとんど知られていない。そのため、ナトリウム腐食挙動の解明と耐食性向上に重点を置いた研究開発を実施してきた¹⁾²⁾³⁾。

その結果、アルミナ(Al_2O_3)の腐食試験ではアルミナ中に不純物として存在する SiO_2 がその腐食挙動に大きく影響を及ぼしていることがわかった⁴⁾⁵⁾。また、サイアロン(SiAlON)では腐食試験後の3点曲げ強度が上昇するという非常に興味深い結果がこれまでに得られた⁶⁾。しかしながら、これらの材料挙動を理解する上で基本となる詳細な腐食メカニズムについては十分に解明されていないのが現状である。その原因の一つとして、腐食試験後の試験片観察の難しさが挙げられる。腐食試験後の表面観察はアルコールやアセトンを用いた洗浄後に行っている。そのため、腐食試験中に生成した腐食生成物が洗浄中にアルコールやアセトンに溶解するため、腐食生成物が観察できていない。つまり、腐食メカニズムの重要な役割を果たすと考えている腐食生成物の存在が十分に確認されていない。このように、実験上の制約から腐食メカニズムが十分に解明できていないのが現状である。

本研究ではセラミックスのナトリウム腐食挙動を解明することを目的として、上述の問題点を克服するために、イオン注入技術を応用した。近年、イオン注入は耐摩耗性や耐酸化性を著しく向上させる表面改質技術として注目されている⁷⁾⁸⁾。また、これまでにイオン注入やイオンビームミキシングを利用した金属材料およびセラミックスのナトリウム耐食性向上を目指した研究開発も行ってきている⁹⁾。

本研究では通常の腐食（浸漬）試験を実施せずに、ナトリウムイオン注入により表面からのナトリウムの侵入状態を再現した。このことより、洗浄を行わずに表面の腐食生成物の観察が行えるため、腐食生成物の観察が可能になる。本研究のようにイオン注入を有する特性の挙動解明に利用した例はなく、新しい試みである。特にナトリウム腐食試験等に応用した例は全くなく、浸漬による腐食試験が長時間を費やし、その後の解析が困難であることからも、この手法が確立されれば腐食メカニズムの解明が飛躍的に進むと思われる。そこで、本報告書ではイオン注入技術を利用したセラミックスのナトリウム腐食メカニズム解明の可能性について言及する。

2. 実験方法

2.1. 浸漬試験におけるナトリウム挙動

ここではナトリウム腐食試験でのナトリウムの挙動について、これまでに得られた実験結果から簡単に説明する。

Fig. 2 - 1 (a), (b)に炭化珪素とサイアロンの腐食試験 (923K, 3.6Ms, O₂ < 1ppm) 後のグロー放電分光分析 (GDS) による腐食試験片の深さ方向の元素分析の結果を示す。横軸は試験片表面からの深さ方向を示す。腐食試験片は腐食により表面に凹凸があるため、必ずしも図中の 0 の位置が最表面を表わすとは限らない。縦軸は元素の強度を示し、その高い方が含有量が多いことを示す。ただし、この図では任意軸のため、元素間での比較はできない。これらの図から、ナトリウム(Na)の分布が深さに依存して大きく変化していることがわかる。表面（近傍）にピークを有し、試験片内部に向かって徐々に濃度が低下している。また、アルミニウム(Al)もナトリウムの濃度に依存して、濃度分布が変化している。その他の元素はほとんど変化していない。この結果から、ナトリウムは試験中に表面から内部に侵入、拡散していることがわかる。したがって、イオン注入により前述のようなナトリウムの濃度変化が再現できれば、浸漬試験の腐食生成物を再現することが可能と考えられる。

2.2. 試験片およびナトリウム注入、熱処理条件

試験には 2 種類の試験片（炭化珪素(SiC)およびサイアロン(SiAlON)）を用いた。各試験片の主な成分と諸特性を Table 2 - 1 に示す。試験片の大きさは 20mm × 10mm × 2mm で、片面にナトリウムイオン注入を施した。イオン注入条件は Table 2 - 2 に示すように、注入エネルギーは 100keV で注入量は 1.9×10^{17} ions/cm² とした。Fig. 2 - 2 には基材を炭化珪素として注入ナトリウムの深さ方向分布を計算により求めた結果を示す。横軸は表面からの距離、縦軸は単位体積当たりの原子数（濃度）を示す。計算条件は注入実験と同一の 100keV, 1.9×10^{17} Na/cm² とした。この計算結果より、注入ナトリウムのピーク濃度は 1.4×10^{22} Na/cm³ であり。ピーク位置は最表面から 0.1774 μm 付近である。この深さ方向の濃度分布は Fig. 2 - 1 で示した実際のナトリウム浸漬試験の結果と比較的一致している。計算結果と注入実験の結果は必ずしも一致しないと思われるが、この計算結果が概ね一致していると考えると、注入により腐食試験のナトリウムの侵入挙動はほぼ再現されるといえる。

ナトリウムイオン注入後、浸漬試験で生じる表面近傍でのナトリウムとセラミックスの反応を再現するため、浸漬試験の試験温度である 823K および 923K で熱処理を行った。その熱処理条件を Table 2 - 3 に示す。熱処理時間は通常の浸漬試験の 1/100 の 36ks とした。また、加熱中に注入ナトリウムと雰囲気の酸素との反応を回避するため、アルゴン雰囲気中で行った。熱処理中は目標温度に達した時に 1 気圧に近く

なるように封入カプセル内の圧力を調整した。

2. 3. 表面解析方法

(1) 光学顕微鏡観察および表面電子線プローブマイクロアナリシス (EPMA)

光学顕微鏡により、ナトリウム注入前後および熱処理後の試験片表面の観察を行った。さらに、注入後と熱処理後の注入ナトリウムの表面分布状態と生成物の有無を調べるため、SEM観察およびEPMAによる表面分析を行った。

(2) X線回折

熱処理後の反応生成物の解析のために、X線回折により表面層の同定を行った。測定に用いた装置および測定条件をTable 2-4に示す。本測定では極表面で生成する化合物を検出するために薄膜法を採用した。

X線侵入深さ t_x はEq. (1)より求められる。

$$t_x = K_x \times \sin \theta / 2\mu \quad (1)$$

ここで、 K_x ：回折強度寄与率 (90%)、 θ ：X線入射角 (3°) および μ ：線吸収係数である。SiのCu-K α 線に対する質量吸収係数 $\mu/\rho = 60.6 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、密度 $\rho = 2.42 \text{ g/cm}^3$ として、窒化珪素(Si_3N_4)の密度 $\rho = 3.185 \text{ g/cm}^3$ より $t_x = 3.11 \mu\text{m}$ となる。また、炭化珪素(SiC)の密度 $\rho = 2.348 \text{ g/cm}^3$ より $t_x = 4.23 \mu\text{m}$ となる。ナトリウムの注入深さが $1 \mu\text{m}$ にも達していないことから最表面近傍に生成している化合物を検出するには十分である。

(3) 微細構造解析 (透過型電子顕微鏡観察)

熱処理後の反応生成物の形成状態や注入ナトリウムの存在状態 (固溶/非固溶、濃度分布) を調べるために、透過型電子顕微鏡 (TEM) により、ミクロ組織観察および元素分析を行った。電子顕微鏡の観察条件をTable 2-5に示す。

TEM試料作製は $4^{\prime} \times 4^{\prime\prime} \times 2^{\prime}\text{mm}$ 程度に切り出し、ナトリウム注入面の裏面側よりエメリー研磨紙で約 $50 \mu\text{m}$ まで研磨した。その後、研磨面をイオンシンニング法により片面研磨し、薄膜試料を作製した。イオンシンニング条件はアルゴンイオン、印加電圧 5 kV 、電流 1 A とした。さらに、サイアロンの 923 K で熱処理した試料は電子線によるチャージアップを防止するためカーボン蒸着を行った。

3. 実験結果

3. 1. 光学顕微鏡観察

光学顕微鏡による表面観察結果をFig. 3-1 (炭化珪素) とFig. 3-2 (サイアロン) にそれぞれ示す。それぞれの図中の(a)はナトリウムイオン注入前、(b)は注入後、(c)および(d)は注入後、 823 K および 923 K で熱処理を施した結果である。炭化珪素は注入前の状態で $10 \mu\text{m}$ 以下の空孔が多く観察された。注入後はその空孔の中に金属光沢のものが入っている様子が観察された。熱処理後にそれらはほとんど観察されなかっ

た。また、サイアロンはナトリウムイオン注入前後および熱処理後でも表面状態にはほとんど変化が見られなかった。注入後に微細な生成物が若干形成されているよう見られるが、大きな変化はなかった。

以上のように、光学顕微鏡で観察する範囲では大きな変化は見られなかった。

3. 2. EPMAによる表面分析

Fig. 3-3には炭化珪素のナトリウムイオン注入後のSEM観察結果とナトリウムのEPMA分析結果を示す。この表面SEM観察の結果から、注入後および熱処理後で大きな変化は見られなかった。若干、923Kで熱処理した後の表面は微細な空孔が観察されたが、生成物等は観察されなかった。また、イオン注入後にはナトリウムが表面から明らかに検出されており、存在していることがわかる。熱処理後のナトリウムの分布状態は、熱処理前と比較すると全体的に少なくなっているようであった。この傾向は熱処理温度が高いほど顕著であった。また、表面には約1μm程度のナトリウムが富化している領域が観察された（図中A）。

同様にFig. 3-4にはサイアロンのSEM観察結果とEPMA分析結果を示す。炭化珪素と同様に注入後には表面にナトリウムが検出されているが、熱処理によって少なくなっていた。高温ほどナトリウムの量は少なくなっていることがわかった。

それぞれの試験片について、定量的にナトリウム量を測定した結果（半定量値）をTable 3-1に示す。この結果から、熱処理後に表面のナトリウムは明らかに少なくなっており、高温ほど残留量が少なくなる傾向があった。

この表面のナトリウムが熱処理によって少なくなった原因として、アルゴン中に蒸気となって雰囲気中に抜けてしまったこと、または試験片内部に拡散したことが考えられる。

3. 3. 表面のX線回折

3. 3. 1. 炭化珪素(SiC)

Fig. 3-5には炭化珪素の823Kで熱処理した後のX線回折結果を示す。上段は全体を示した図で、下段は小さなピークを見るために縦軸の尺度を変えたものである。これらの図から、主なピークは基材である炭化珪素のものである。また、炭素のピークが26°付近に現われていた。この炭素は炭化珪素の原料粉末中に含まれていたものと考えられる。また、酸化ナトリウム(Na₂O)のピークも検出されるが、該当するピークが一つであることから、明らかに存在しているかどうかはわからない。また、下図中には未確認のピークが9個あるが、これらのピークはNa-Si-O系化合物およびNa-Al-O系化合物のいづれの回折角度にも一致しなかった。

Fig. 3-6には炭化珪素の923Kで熱処理した後のX線回折結果を示す。823Kでの熱

処理材と同様に、基材の炭化珪素のピークと炭素と酸化ナトリウムのピークが検出された。また、酸化珪素(SiO_2)のピークも一つ検出されたが、これは炭素と同様に、元々基材の炭化珪素中に含まれていたものと思われる。未確認のピークが3個存在しているが、この数は823Kでの熱処理材に比べて少なかった。

3. 3. 2. サイアロン(SiAlON)

Fig. 3 - 7にはサイアロンの823Kで熱処理した後のX線回折結果を示す。基材の主成分である $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のピークが主に検出された。30°付近には Na_2SiO_3 の水和物のピークが3個確認され、存在している可能性があると思われる。また、この30°付近でベースラインが盛り上がっており、これはアモルファス化によるものと考えられる。この現象は本実験の注入した試験片だけでなく、これまでに浸漬試験を実施した試験片⁶⁾にも現われていた。このことは浸漬試験と同様の反応が今回の注入、熱処理の試験でも生じていると思われる。生成物形成の反応が再現されていると思われる。また、未確認のピークは3個あった。これらのピークについてはベースラインの変化に等しいものもある。

Fig. 3 - 8にはサイアロンの923Kで熱処理した後のX線回折結果を示す。823Kでの熱処理材と同様に、基材である $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のピークが主に検出された。また、30°付近には Na_2SiO_3 の水和物のピークが2個あり、存在している可能性があることがわかった。さらに、この試験片についてもアモルファス化が観察され、浸漬試験と同様の反応が生じていると思われる。未確認のピークは1個と823Kでの熱処理材に比べて少なかった。

本実験結果から、生成物が存在しているとすれば、 Na_2SiO_3 の水和物と考えられる。試験（熱処理）中に水和物が生成されたということは考えにくいので、試験後に試験片を大気中で取り扱っているときに、大気中の湿分と反応して水和物に変化したと考えられる。したがって、反応生成したものは Na_2SiO_3 であると思われる。また、この水和物のピークは小さいため、それらが存在したとしても少量であることが考えられる。また、923Kよりも823Kの熱処理材の方が未確認のピークを含めた基材以外のピークが多いことから、低い温度での熱処理の方が生成物が存在している可能性が高いと思われる。

3. 4. 表面の微細構造解析

反応生成物の有無を調べるために、透過型電子顕微鏡によりナトリウムイオン注入面近傍の微細組織を観察した。さらに、ナトリウム濃度の変化を調べるためにEDS分析を行った。

3. 4. 1. 炭化珪素(SiC)

(1) 未熱処理材

Fig. 3 - 9(a)～(d)には炭化珪素の熱処理前（ナトリウム注入後）の微細組織の観察結果を示す。これらの図から、ナトリウムを注入した部分からは反応生成物がほとんど観察されなかった。Fig. 3 - 10も同様に微細組織を示すが、図(b)の中心部分（A部近傍）の回折パターンを図(c)に示す。アモルファスリングパターンが確認され、微細領域では非結晶質（アモルファス）になっていることがわかった。イオン注入により、極微小部分の結晶が非結晶に変化したと考えられる。図(d)と(e)には図(b)中のA部とB部の分析結果を示す。より最表面に近いと思われるB部ではナトリウムが検出されているが、A部では検出されなかった。Fig. 3 - 11には同様に微細組織と結晶粒界の分析結果を示す。図(a)中のA部（粒界）とB部（粒内）の分析結果を図(c)および(d)にそれぞれ示す。この結果、結晶粒界、粒内ともにナトリウムが存在しているが、粒内の方が多く存在していることがわかった。また、Fig. 3 - 12には一辺が約 $0.2\mu\text{m}$ 程度の微細な結晶（生成物）の観察、分析結果を示す。この生成物のような結晶からは、回折パターンが得られ、結晶化していることがわかる。また、分析の結果からかなりナトリウム濃度が高いことが明らかになった。反応生成物の可能性が十分に考えられる。

(2) 823K, 36ks熱処理材

Fig. 3 - 13には823K, 36ks熱処理後の微細組織の観察結果を示す。いずれの図中の結晶粒内に、非常に微細な点が観察された。Fig. 3 - 14にはFig. 3 - 13(c)の拡大して観察した結果と分析結果を示す。図(b)の50,000倍では多くの微細な点がはっきりと観察されていた。また、図(d)にはA部の回折パターンを示すがアモルファスリングパターンが確認されたため、非結晶質であることがわかった。この温度と時間では注入によって生じた損傷は回復しないことがわかった。図(e)には分析結果を示すがナトリウムが含まれていることがわかった。Fig. 3 - 15には微細結晶粒（生成物）の観察、分析結果を示す。図(b)の中央部分の回折パターンを図(c)に示すが、回折パターンが確認され、結晶質であることがわかる。また、図(d)と(e)には図(b)のA部とB部の分析結果をそれぞれ示す。B部はA部に比べて、ナトリウムが多く含まれておりナトリウムを多く含む生成物の可能性がある。

(3) 923K, 36ks熱処理材

Fig. 3 - 16には923K, 36ksで熱処理した後の微細組織の観察結果を示す。823Kで熱処理した試験片と全く異なり、結晶粒内に円い結晶のようなものが成長している様子が観察された。823Kで熱処理した時に生じていた微細な点が成長したものである可能性も考えられる。Fig. 3 - 17には拡大した組織と回折パターンを示す。回折ではリングパターンが認められたが、明らかなアモルファスのパターンとは違っているため、再結晶したものと考えられる。また、図(d)にはA部の分析結果を示すが、ほ

とんどナトリウムが検出されなかった。

3. 4. 2. サイアロン(SiAlON)

(1) 未熱処理材

Fig. 3 - 18 にはサイアロンの熱処理前（注入後）の微細組織の観察結果を示す。これらの図から、反応生成物は観察されなかった。Fig. 3 - 19 には結晶粒内の回折パターンと分析結果を示すが、図(c)ではアモルファスリングパターンが確認された。また、図(d)の A 部の分析結果ではナトリウムがほとんど検出されなかった。Fig. 3 - 20 には結晶粒内と粒界の分析結果を示す。図(a)の結晶粒内の分析結果を図(c)に示すが、ほとんどナトリウムが検出されなかった。それに対して、図(b)の粒界を分析した結果では図(d)に示すように、若干、ナトリウムが検出された。図(b)には結晶粒界に何か存在している様子が観察された。分析時のビーム径が20nmであることから、分析結果には基材のアルミニウムやシリコンが含まれていると思われる。このことを考慮すると結晶粒界に観察されたのは、ナトリウム（化合物）である可能性もある。

(2) 823K, 36ks熱処理材

Fig. 3 - 21 には823K, 36ks熱処理後の微細組織の観察結果を示す。これらの図から、反応生成物は観察されなかった。熱処理前の組織と比較しても大きな違いはなかった。Fig. 3 - 22 には結晶粒界の回折パターンおよび分析結果を示す。図(c)の回折パターンではアモルファスリングが確認され、非結晶質であることがわかった。分析結果を図(d)に示すがナトリウムが検出されていたが、イットリウム(Y)も検出された。これは基材中に焼結助剤として含まれているイットリウム酸化物(Y_2O_3)であると考えられる。また、図(b)の結晶粒内には微細な点が多く観察された。

(3) 923K, 36ks熱処理材

Fig. 3 - 23 には923K, 36ks熱処理後の微細組織の観察結果を示す。これらの図から反応生成物は観察されなかった。また、炭化珪素のように再結晶組織も観察されなかった。Fig. 3 - 24 には結晶粒内の回折および分析結果を示す。図(b)の結晶粒からは明らかに回折パターンが得られ、結晶質であることがわかった。また、図(d)には分析結果を示すが、ナトリウムは全く検出されなかった。その他、いくつかの結晶粒および粒界を分析を行ったが、ナトリウムは検出されなかった。

4. 考察

4. 1. 実験による生成化合物

本実験の表面観察、X線回折およびTEM観察の結果から、セラミックス表面に生成した化合物は非常に微小かつ微量であるといえる。そのため、生成化合物を同定するまでには至らなかった。しかしながら、表面EPMA分析により炭化珪素の表面

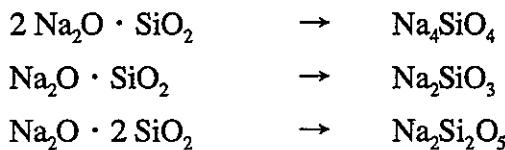
にナトリウムの富化している部分が検出されたり、X線回折では基材以外の小さいピークがいくつか存在していた。サイアロンではその中に Na_2SiO_3 水和物と思われるピークが検出された。このことから、本実験により何らかの化合物が生成していると考えられる。候補としてX線回折で検出されたNa-Si-O系化合物が有望であると思われる。

4. 2. Na-Si-O系化合物

本実験では生成物の種類を明確に同定はできなかったが、生成物の存在は確認された。ここでは、これまでの情報を基に生成される可能性のある化合物の種類やその熱力学的特性について述べる。

ナトリウム中での腐食挙動を理解するうえで、ナトリウム中の酸素の存在を無視することはできない¹⁰⁾。ナトリウム中の不純物酸素がステンレス鋼などの鉄基合金の重量変化量に影響することはよく知られている¹¹⁾。そのため、本研究で対象としているセラミックスの腐食挙動を理解するうえでも、単純にナトリウムとセラミックスの反応だけでなく、酸素を含めたナトリウムによる腐食を考える必要がある。

Fig. 4 - 1 には $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系状態図を示す¹²⁾¹³⁾。この図より、本系で存在するNa-Si-O化合物は以下の3種類である。



この中で最も融点（分解点）の高い化合物は Na_4SiO_4 で約1393Kである。次は Na_2SiO_3 で約1353K、最も融点の低い化合物は $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ で約1153Kである。この図から、いずれの化合物も試験温度である923K, 823Kでは固体として存在する。したがって、浸漬試験中でもナトリウムとの反応によって、それらの化合物が生成する可能性がある。

Fig. 4 - 2 には Na_2O , SiO_2 およびNa-Si-O(-N)系化合物の生成しやすさの目安を表わす生成自由エネルギーの温度依存性を示す。この図で Na_2O および SiO_2 よりもNa-Si-O 3元系化合物は生成自由エネルギーは小さく、安定に存在することがわかる。いくつかあるNa-Si-O系化合物の中では、それぞれの化合物で生成自由エネルギーに大きな差はないが、 $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ が最も小さく安定に存在する。しかしながら、その融点が893Kであるため、923Kでは固体として存在しない。Na-Si-O系化合物の中で923Kまで最も安定に固体として存在する化合物は Na_2SiO_3 である。また、図中には $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の生成自由エネルギーの温度依存性も示すが、最もエネルギーが小さく生成しやすいことを示している。

Fig. 4 - 3 にはNa-Si-O系化合物の種類を示す。図中には状態図上で確認されている

化合物、X線回折(JCPDS)により確認されている化合物、さらに熱力学的データ(JANAF)が取得されているものをそれぞれの印で示す。この図から、Na-Si-O系化合物はナトリウム酸化物(Na_2O)とシリコン酸化物(SiO_2)が単純な比率で反応して生成するものであることがわかる。それぞれの化合物が1:1で化合したものは Na_2SiO_3 である。それよりナトリウム酸化物が多く化合すると Na_4SiO_4 , Na_6SiO_5 が生成し、逆にシリコン酸化物が多く化合すると $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ が生成する。また、ナトリウム酸化物とシリコン酸化物が3:2で化合した $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の存在も確認されている。興味深いことにはこれら化合物のうち、 Na_2SiO_3 の水和物は最も多く確認されている。このことから、 Na_2SiO_3 は水溶性である可能性が高い。

4.3. 热力学データによる化合物の生成予測

ここでは、セラミックスのナトリウム腐食試験で生成される生成物を予測する。

最初にFig. 4-4には腐食生成物の生成モデルを示す。A部の腐食生成物は試験片表面でナトリウム(Na_2O)と基材が反応し、形成されたものである。この場合、腐食生成物はナトリウムに接しており、ナトリウムの供給は十分にされる。そのため、ナトリウム(Na_2O)が過多の化合物になると思われる。それに対して、B部ではセラミックス表面から結晶粒界等を通して内部に侵入したナトリウムと基材(Si系化合物)との反応によって生じた生成物である。そのため、ナトリウムの供給はA部より不十分である。むしろ、珪素(SiO_2)の供給の方が十分である。このことから、セラミックス内部で生成する化合物の成分は珪素(SiO_2)が過多であると思われる。以上のように、化合物の生成する位置により、その成分に違いがあることが予想される。

次に化学ポテンシャル図を利用して生成化合物を予測した。化学ポテンシャル図は考へている系で存在する物質の活量(濃度)または分圧をパラメータとして、ある環境条件下(温度)でどのような化合物が安定に生成するかを示したものである。この化学ポテンシャル図は金属の酸化機構の解明に用いられており、非常に有益な情報を提供している¹⁴⁾。本考察で使用した化学ポテンシャル図は熱力学データベースMALT2を利用して作図した¹⁵⁾。MALT2については詳細な解説があるので、そちらを参照していただきたい¹⁶⁾¹⁷⁾。

4.3.1. 炭化珪素

Fig. 4-5には923KでのSi-C-Na-O系化学ポテンシャル図を示す。図の横軸は酸素ポテンシャルを分圧(P)の対数で示しており、左側ほど高酸素ポテンシャル(濃度)であることを意味する。縦軸は炭素活量(濃度)と珪素活量(濃度)の比を対数で示しており、図中的一点鎖線は炭素と珪素の原子数が同数のところであり、炭化珪素の化学量論組成を示している。この線を上下に挟んで炭化珪素の安定領域ことがわかる。図(a)は作図時にナトリウム活量を 10^4 に設定したもので、活量が濃度と考える

と約100ppmに相当する。図(b)はナトリウム活量を1に設定したもので、同様に濃度が約100%に相当すると考えられる。

ここでは、この2つの図の違いを以下のように考えている。図(a)はナトリウム濃度を100ppmと不純物濃度により若干高い値で設定している。つまり、腐食試験においてセラミックス内部に表面からナトリウムが侵入・拡散したときの反応を想定している。それに対して、図(b)はナトリウム濃度を100%に設定しており、ナトリウムが潤沢に存在する場合を想定している。つまり、腐食試験中のセラミックス表面(ナトリウムと接している面)での反応を想定している。図(a)はセラミックス内部、図(b)はセラミックス表面での材料とナトリウムの反応を想定している。それぞれの状態が、Fig. 4-4 のB部とA部に相当すると位置付けられる。

図(a)では炭化珪素の領域より高酸素ポテンシャル側に $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ と Na_2SiO_3 の領域がある。このことは腐食試験により炭化珪素の内部にこれらの化合物が生成する可能性を示している。この $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ は Na_2O と SiO_2 が1:2で化合した生成物であり、 SiO_2 の比率が Na_2O よりも多い。さらに、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ は高濃度ポテンシャルでは Na_2SiO_3 に変化するため、長時間の腐食試験後の炭化珪素の内部では Na_2SiO_3 が生成している可能性がある。

図(b)では炭化珪素の領域より高酸素ポテンシャル側に Na_2SiO_3 と Na_4SiO_4 の領域がある。このことから、炭化珪素の表面では Na_2SiO_3 が最初に生成し、酸素濃度の増加とともに Na_2O 過多の Na_4SiO_4 が生成すると考えられる。この図(a)と(b)の生成化合物の違いはナトリウム濃度の違いに起因するといえる。

Fig. 4-6には823KでのSi-C-Na-O系化学ポテンシャル図を示す。縦軸および横軸、さらにナトリウム活量の設定は先程と同様である。

図(a)では炭化珪素の領域より高酸素ポテンシャル側に Na_2SiO_3 の領域が広くある。さらに、それより高酸素ポテンシャル側で $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ の領域が広くなっている。このことから、炭化珪素の内部では Na_2SiO_3 が最初に生成され、酸素濃度の増加とともに $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ が生成すると考えられる。

図(b)のナトリウム活量(濃度)が高い場合、炭化珪素の領域より高酸素ポテンシャル側では Na_2SiO_3 の領域があり、酸素濃度の増加とともに $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Na_4SiO_4 と生成物は変化する。図(a)に比べて $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ が存在する領域はかなり狭い。この図から炭化珪素の表面には Na_2O が過多の化合物が生成することが考えられる。

Fig. 4-5とFig. 4-6を比較すると、生成物の違いは温度よりもナトリウム濃度に大きく依存していることがわかる。いずれの温度でも低ナトリウム濃度であれば Na_2SiO_3 が生成し、高ナトリウム濃度であれば Na_4SiO_4 が生成される可能性がある。これは試験片の表面と内部で腐食生成物が違うことを意味しており、重要な知見である。

4. 3. 2. サイアロン

Fig. 4 - 7には923KでのSi-N-Na-O系化学ポテンシャル図を示す。図中の横軸は前述の図と同様に酸素ポテンシャルである。縦軸は窒素と珪素の活量（濃度）比を対数で示しており、一点鎖線は窒化珪素の化学量論組成である。サイアロンは窒化珪素の窒素と珪素の位置にアルミニウムと酸素がそれぞれ置換したものであり、窒化珪素と同一の結晶構造を有している。そのため、ここでは窒化珪素を基本として生成物について議論する。

図(a)のナトリウム活量（濃度）が低い場合、窒化珪素より高酸素ポテンシャル側では $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ が存在しており、最初に生成することがわかる。さらに、高酸素ポテンシャル側では Na_2SiO_3 と Na_4SiO_4 が生成する。このことから、サイアロン内部ではこれらの化合物が生成すると思われる。

図(b)のナトリウム活量（濃度）が高い場合は、窒化珪素より高酸素ポテンシャル側で Na_4SiO_4 の領域が大きく拡がっている。これは、窒化珪素は腐食により Na_4SiO_4 を生成することを示している。

Fig. 4 - 8には823KでのSi-N-Na-O系化学ポテンシャル図を示す。図(a)はナトリウム活量（濃度）の低い場合であるが、 $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ の領域が Na_2SiO_3 と Na_4SiO_4 の間にあるが、化合物の種類と生成順序は923Kの場合と同一である。この図からは、サイアロン内部には $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ および Na_4SiO_4 が生成する可能性があることがわかる。

図(b)にはナトリウム活量（濃度）の高い場合を示す。この図から、窒化珪素より高酸素ポテンシャル側で Na_4SiO_4 の領域が広くあることがわかる。サイアロンの表面には Na_4SiO_4 が最も生成しやすいことがわかる。

本実験のサイアロンのX線回折結果から、 Na_2SiO_3 水和物と思われるピークが検出された。これを化学ポテンシャル図を用いて解釈すると以下のことが考えられる。本実験の試験片はナトリウムイオンを注入して得られた試験片である。そのため、ナトリウムは表面よりも試験片内部に多く存在している。このことから、Fig. 4 - 7とFig. 4 - 8の低ナトリウム活量（濃度）の図(a)に注目すると、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ より高酸素ポテンシャル側に Na_2SiO_3 の領域がある。つまり、 Na_2SiO_3 が生成される可能性は十分に考えられるわけである。生成した Na_2SiO_3 は、そのまま保存され大気中で湿分（水分）と反応して水和物になったと考えられる。以上のことから、 Na_2SiO_3 の水和物がX線回折により検出されたと思われる。

4. 4. イオン注入材と浸漬試験材の相違点

ここではイオン注入により得られた試験片と従来の浸漬試験により得られた試験片の違いを明らかにする。

Fig. 4 - 9には1000時間ナトリウム浸漬試験前後の炭化珪素およびサイアロンの表

面SEM観察結果を示す。本試験のナトリウムイオン注入で得られた試験片の表面観察結果（Fig. 3-3 および Fig. 3-4）と比較すると明らかに表面状態に違いがあることがわかる。浸漬試験後には試験前の研磨痕は全く観察されていない。さらに、試験後の表面は明らかに腐食生成物が付着しているようである。このように浸漬試験では初期段階で、試験片表面がナトリウム中に溶出し、その後、表面に生成物が形成される過程を経ていると思われる。しかしながら、イオン注入試験では表面の溶出の過程は全くない。そのため、試験片表面は注入前の状態を保ったままである。以上のように、腐食進行の過程に違いがあると思われる。

ナトリウム浸漬試験では前述したように酸素の挙動が重要な役割を果たすことが知られている。浸漬試験ではナトリウム中の酸素濃度は1ppm以下に制御されている。しかしながら、イオン注入による試験（熱処理）では酸素の影響を十分に加味できなかった。そのため、今後は熱処理等の方法を実際の浸漬試験での酸素の挙動にできるだけ近い状態にする必要があると思われる。

イオン注入により注入材の表面層はアモルファス化が生じてしまう。実際にTEM観察結果からもわかるように、本試験片の注入面はアモルファス化していた。つまり、ナトリウム注入により表面層の結晶構造が損傷を受けた状態になった。浸漬試験では試験片の表面層自体がアモルファス化することはない。これは、イオン注入が動的な原子衝突による移動を伴う試験であるのに対して、浸漬試験は拡散を主体とした静的な試験であることに起因する。この結晶の乱れが直接、化合物生成に影響を及ぼすことも考えられるが、熱処理により再結晶化を生じ、実際の浸漬試験で起こる現象とは違った挙動をする可能性も十分に考えられる。表面のアモルファス化については、注入量や注入エネルギーに依存するという報告¹⁸⁾があり、これらの実験条件を変化させた実験を行い、浸漬試験の試験片表面に近い状態を再現できる実験条件を見付け出す必要がある。

また、熱処理後に表面のナトリウム濃度は熱処理前に比べて低下していた。これは内部へ拡散したのか、あるいは熱処理中にアルゴン中に蒸気となって揮発したと考えられる。これはナトリウムの蒸気圧が他の金属元素に比べて高いことが原因である¹⁹⁾。また、浸漬試験片の表面はナトリウムと接しており、ナトリウムが豊富に存在する。このナトリウム供給量の違いも影響していると思われる。そのため、今回の注入量 $1.9 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ をさらに増加させれば、生成化合物の量や大きさも増すと考えられる。したがって、注入量を増加させた実験も必要であると思われる。

以上のように、実際の浸漬試験とイオン注入試験には相違点がある。これらの違いが、どのように生成物形成に影響するかは現在のところ不明である。今後、実験条件を系統的に変えた実験を行うことにより、明確にできるものと思われる。

5. 結論

本実験結果からイオン注入技術を利用することにより、腐食挙動を解明するため重要な化合物が生成する可能性が示唆された。しかしながら、注入により得られた試験片は必ずしも浸漬試験の表面状態とは一致していない。そのため、今後はナトリウムイオンの注入量や注入エネルギー（深さ）や酸素イオンとの複合注入などの実験条件を種々に変化させた系統的な実験を行い、化合物生成への影響を明確にし、浸漬試験の表面に近い状態にする必要がある。それにより、セラミックスの腐食挙動解明に有益な情報が得られるものと思われる。

参考文献

- 1) 館 義昭、加納茂機、平川 康、吉田英一、「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) E.Yoshida, S.Kano, Y.Hirakawa, Y.Wada, Y.Himeno, K.Saka and H.Haneda, Proc. of Inter. Symp. on Material Chemistry in Nuclear Environment, (1992), 305.
- 3) Y.Tachi, Y.Hirakawa, E.Yoshida and S.Kano, Proc. of Inter. Symp. on Material Chemistry in Nuclear Environment, (1996), 901.
- 4) Y.Tachi, Y.Hirakawa, E.Yoshida and S.Kano, Proc. of 28th Inter. SAMPE Tech. Conf., (1996), 711.
- 5) 館 義昭、セラミックス, 30 (1995) 989.
- 6) 林 和範、館 義昭、加納茂機、平川 康、小峰龍司、吉田英一、「高温ナトリウムによるセラミックスの曲げ強度変化」、PNC TN9410 98-021 (1998).
- 7) S.T.Picraux and P.S.Peercy, MRS Bulletin, Feb. (1987), 22.
- 8) 岩木正哉、金属表面技術, 39 (1988) 548.
- 9) 林 和範、齊藤淳一、館 義昭ら、「イオンビームによる新しい表面改質材料の研究開発」、PNC TY9500 96-003 (1996).
- 10) 鈴木 正、勝田博司、日本原子力学会誌, 27 (1985) 411.
- 11) 飯沢克幸、原子力工業, 33 (1987) 62.
- 12) F.C.Kracek, J. Phys. Chem., 34 (1930) 1588.
- 13) F.C.Kracek, J. Am. Chem. Soc., 61 (1939) 2569.
- 14) H.Yokokawa, N.Sakai, T.Kawada and M.Dokiya : Science and Technology of Zirconia V, Technomic, Lancaster, PA (1993) 752.
- 15) 日本熱測定学会編「熱力学データベース MALT2」、科学技術社、(1992).
- 16) 横川晴美、セラミックス、28 (1993) 759.
- 17) 横川晴美、「金属学会セミナー・材料開発・設計における状態図の基礎と応用」、金属学会編、(1994) 119.
- 18) T.Hioki, A.Itoh, S.Noda, H.Do, J.Kawamoto and O.Kamigaito, Nucl. Instru. and Methods in Phys. Res., B39 (1989) 657.
- 19) 金属データブック、日本金属学会編、丸善、(1993).

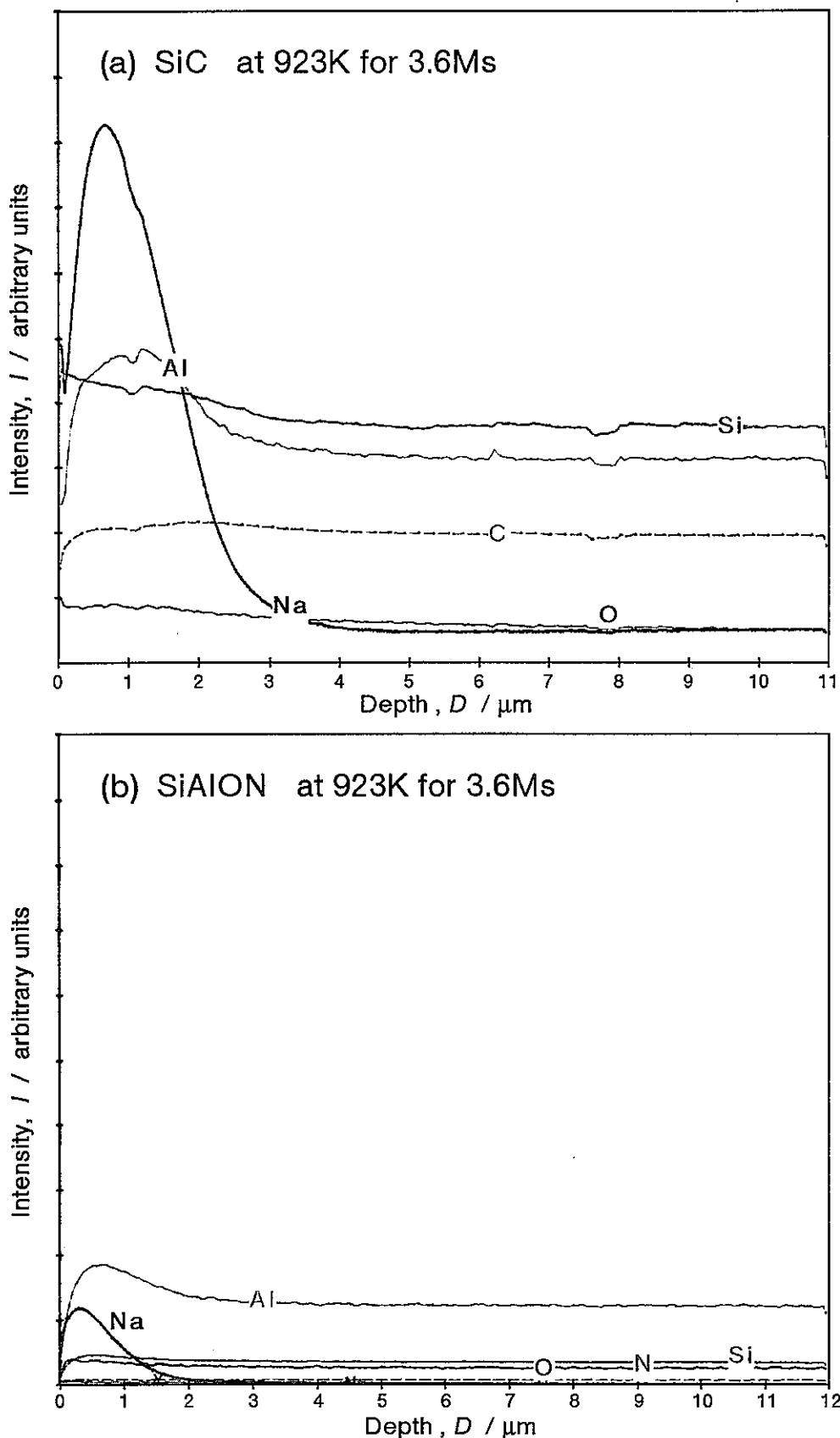


Fig. 2-1 ナトリウム浸漬試験後のナトリウムおよび基材構成元素の深さ方向分布

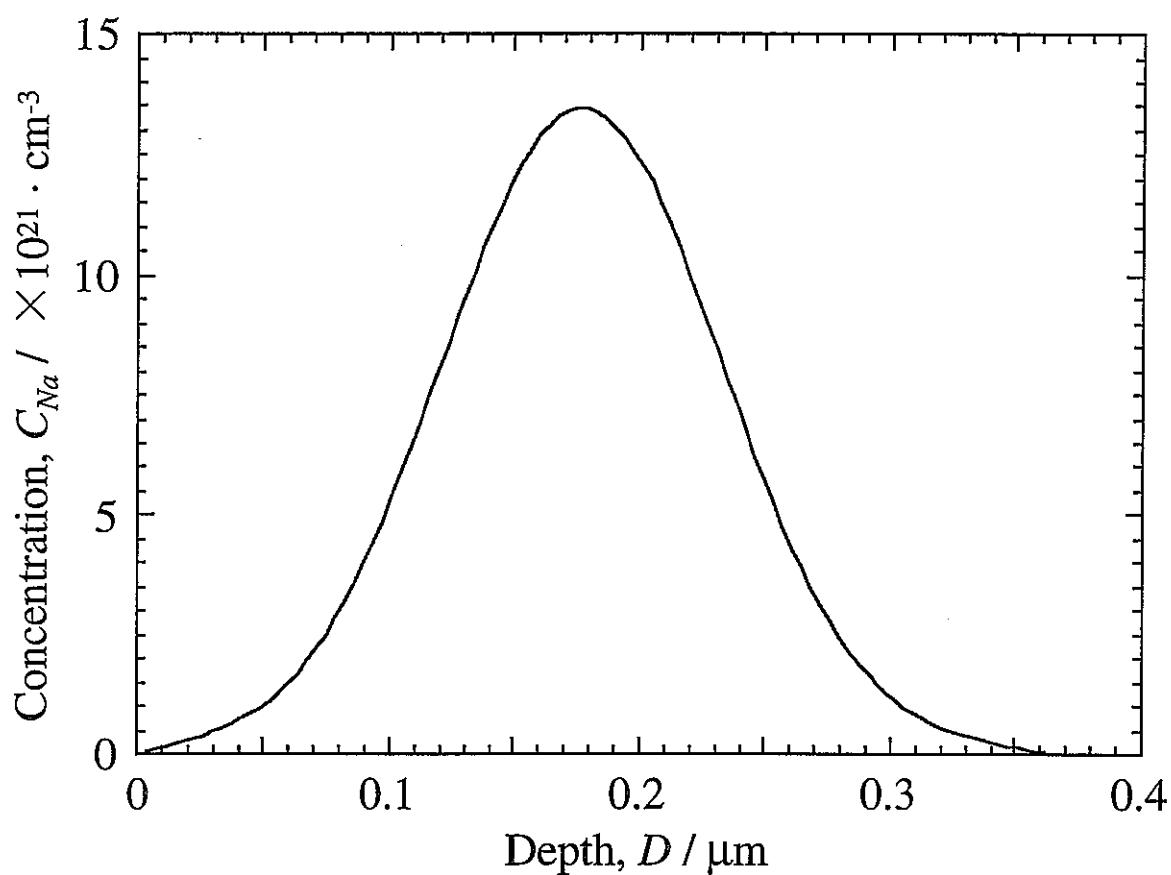


Fig. 2-2 イオン注入によるナトリウムの深さ方向分布（計算結果）

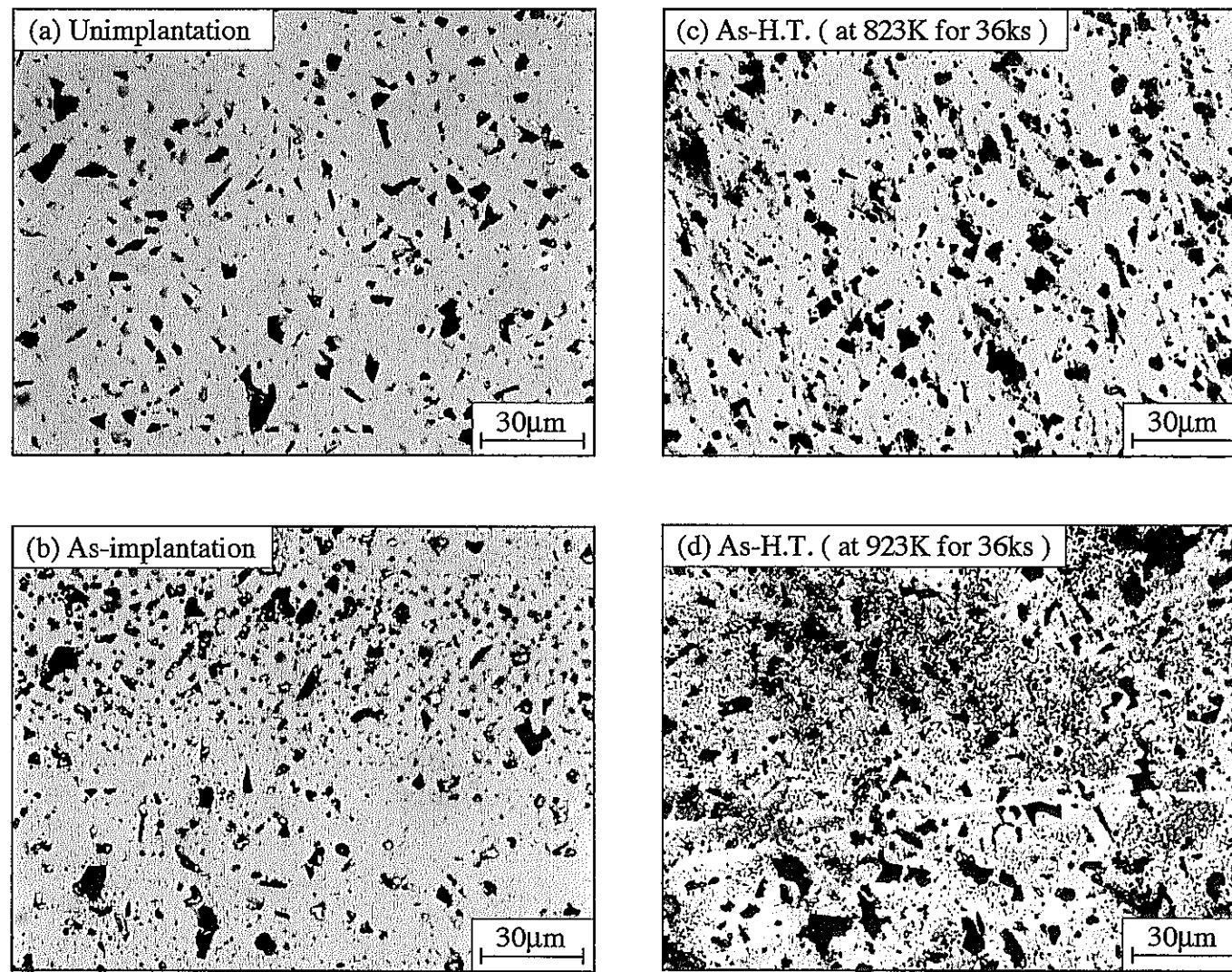


Fig. 3-1 光学顕微鏡による表面観察結果（炭化珪素）

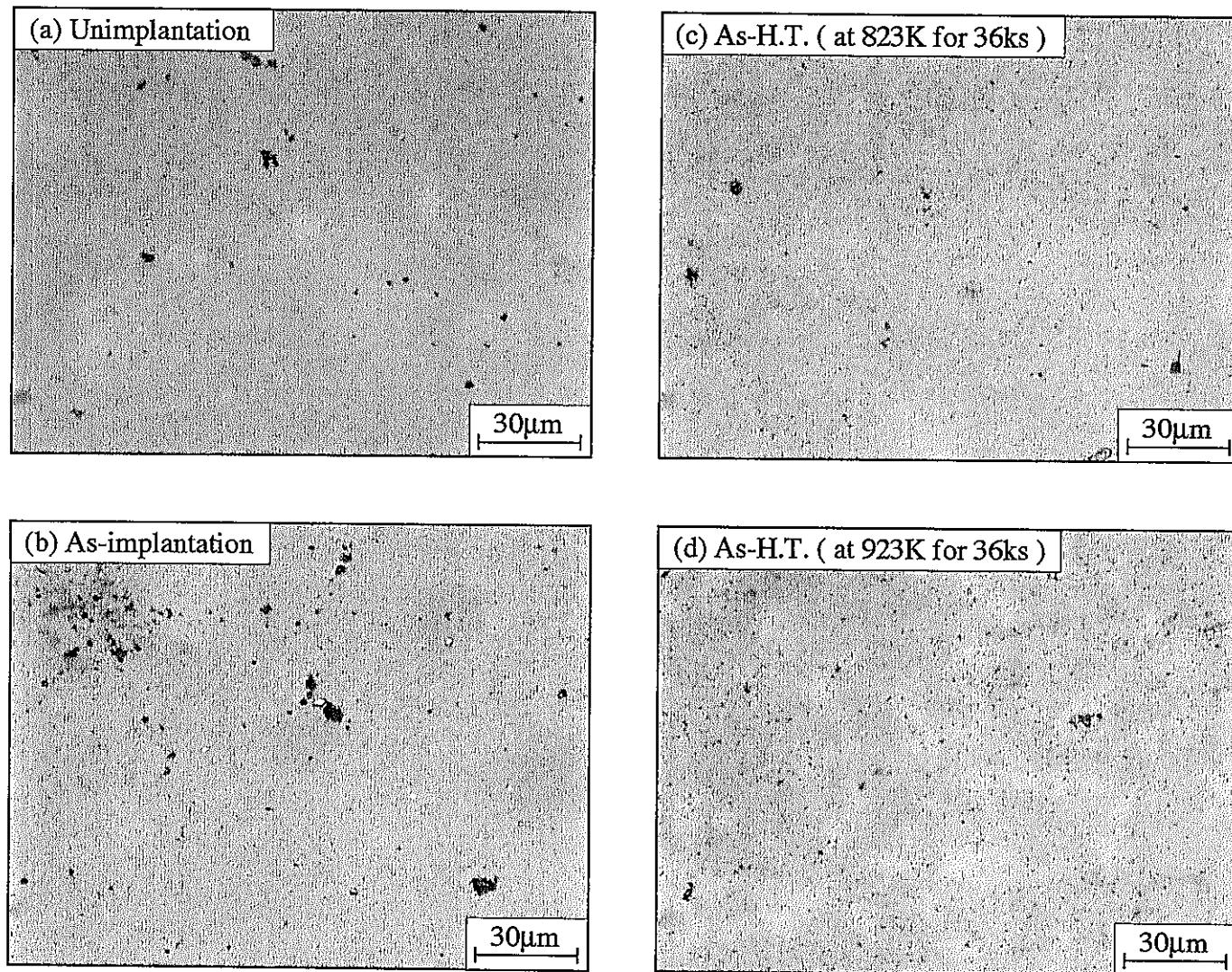


Fig. 3- 2 光学顕微鏡による表面観察結果 (サイアロン)

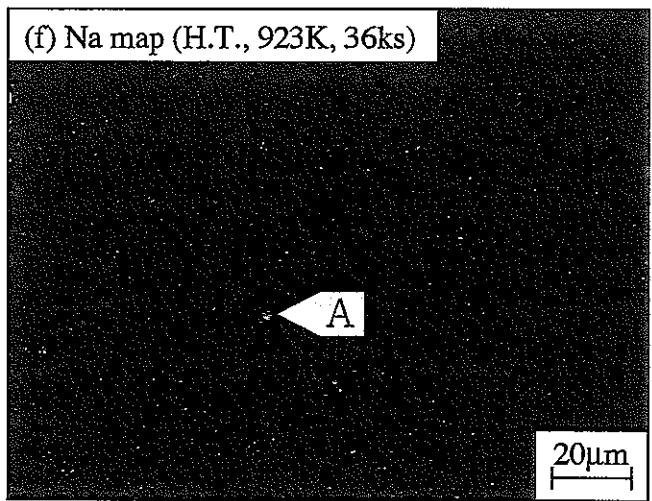
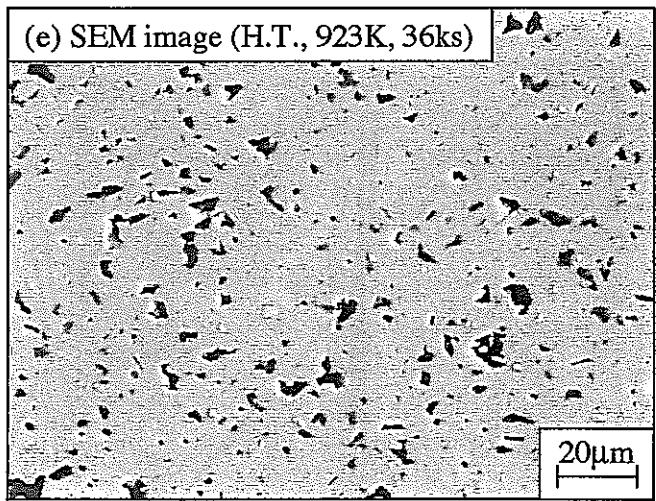
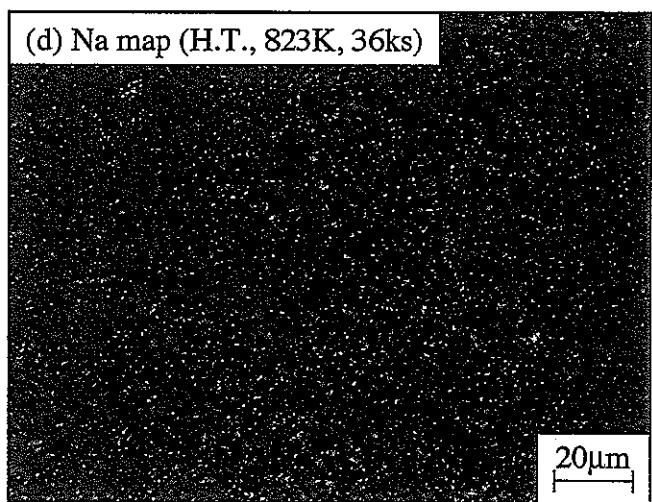
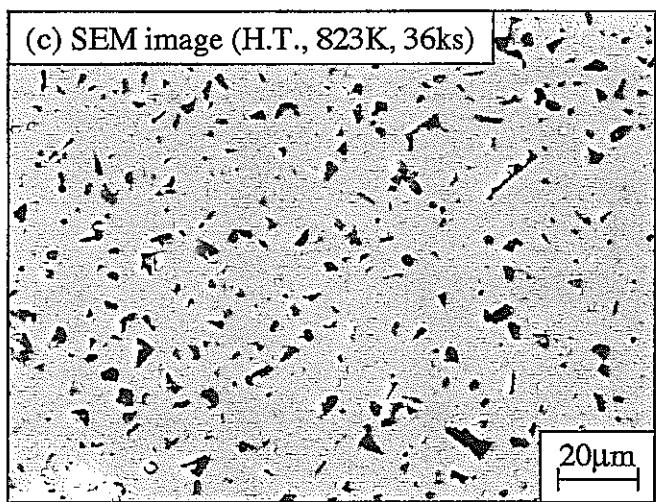
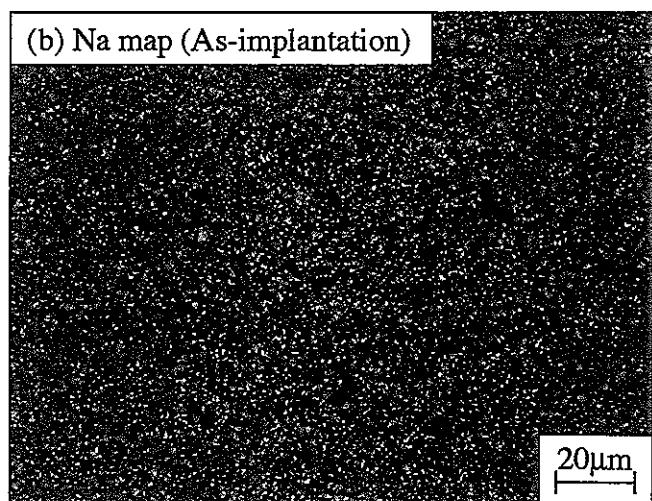
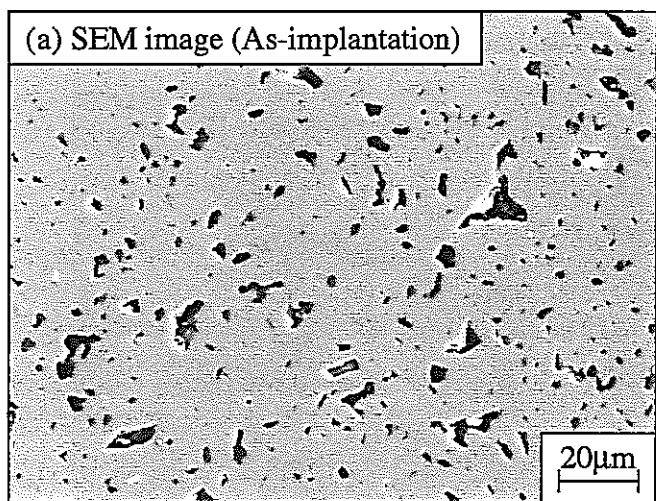


Fig. 3-3 表面SEM観察およびナトリウム分析結果（炭化珪素）

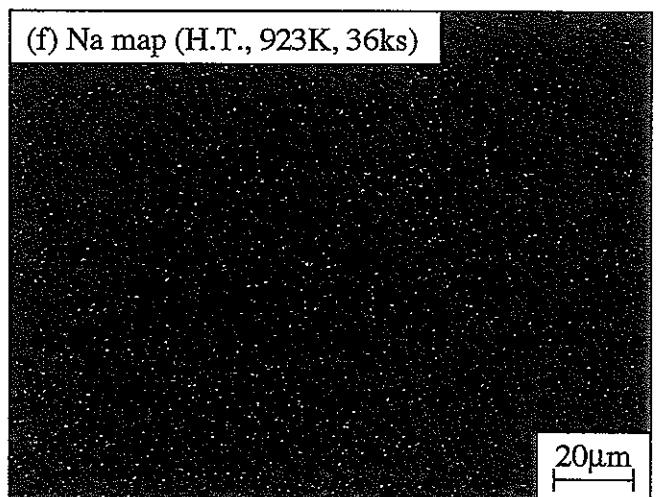
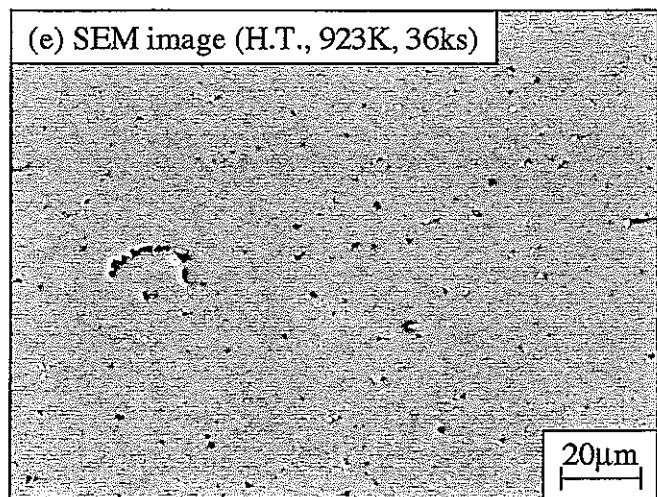
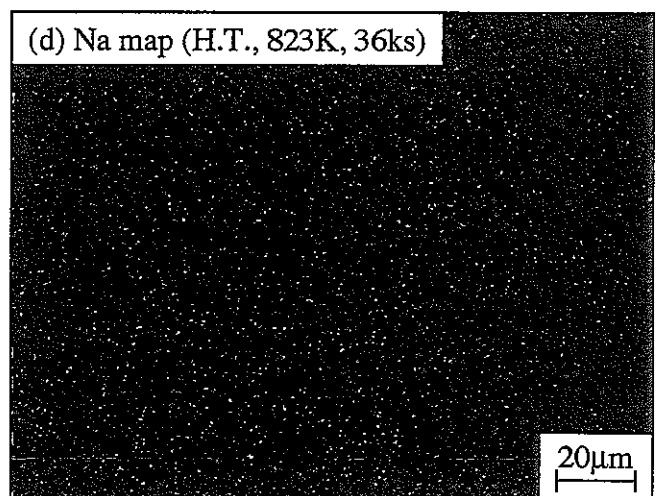
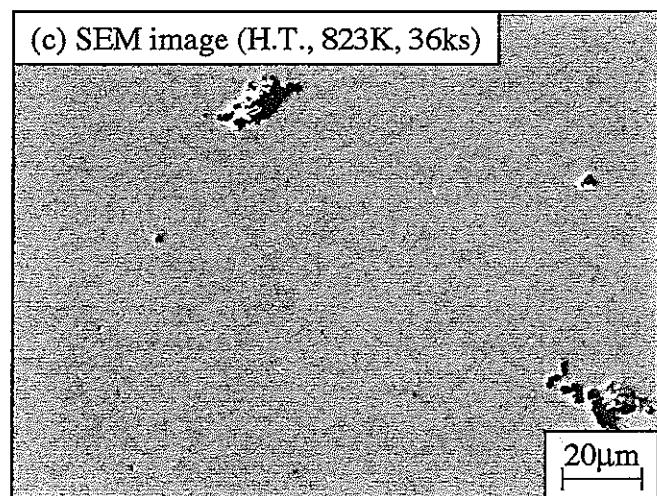
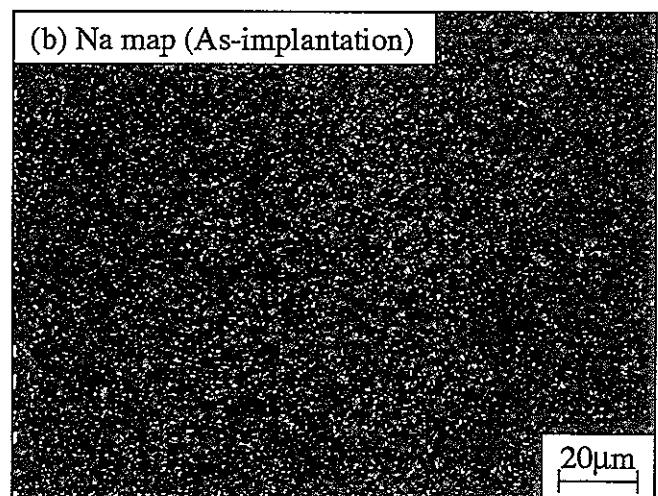
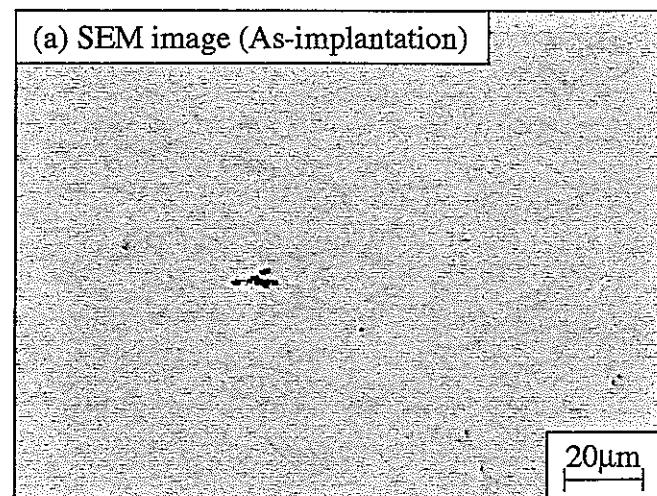


Fig. 3-4 表面SEM観察およびナトリウム分析結果（サイアロン）

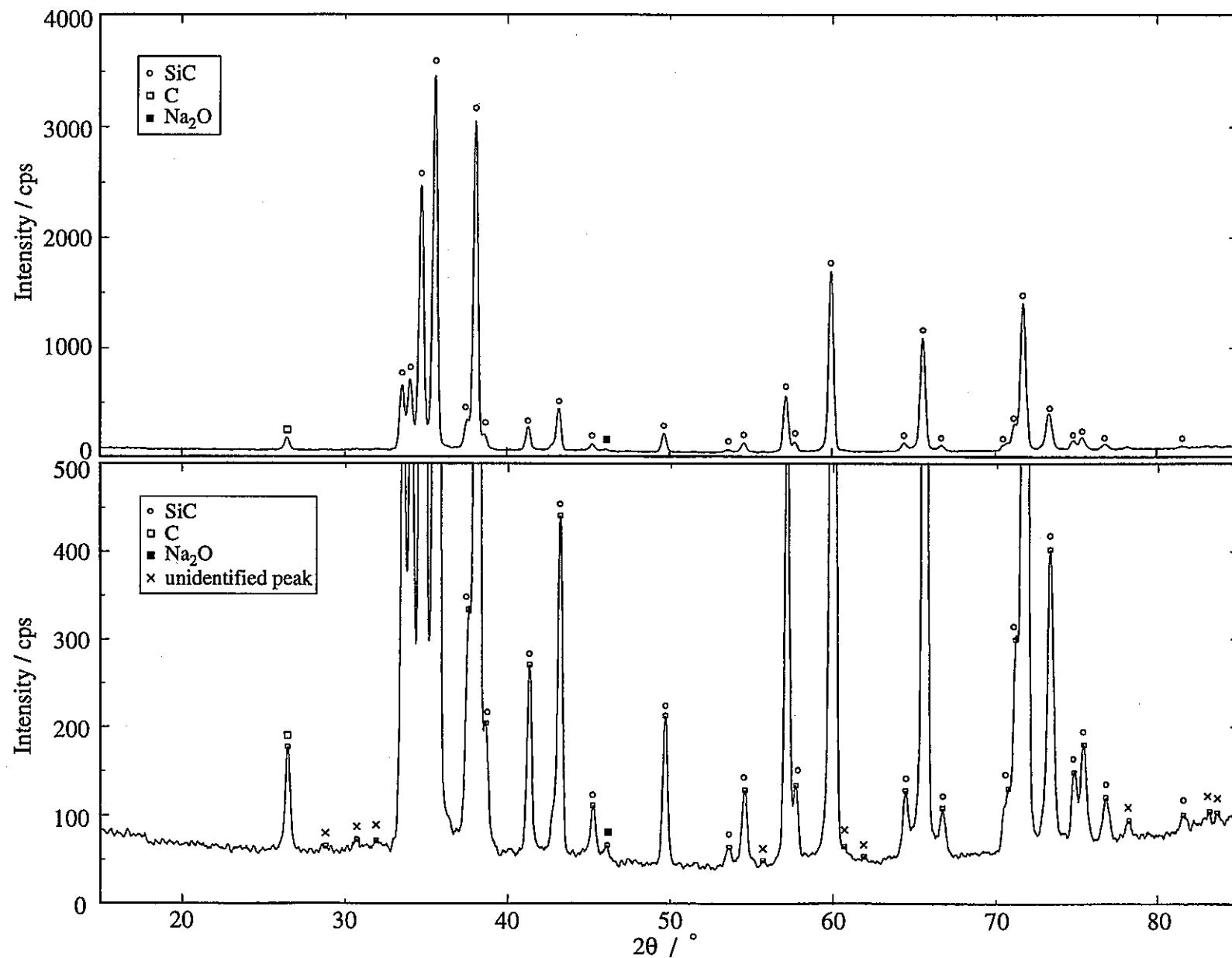


Fig. 3-5 炭化珪素の熱処理(823K, 36ks)後のX線回折結果

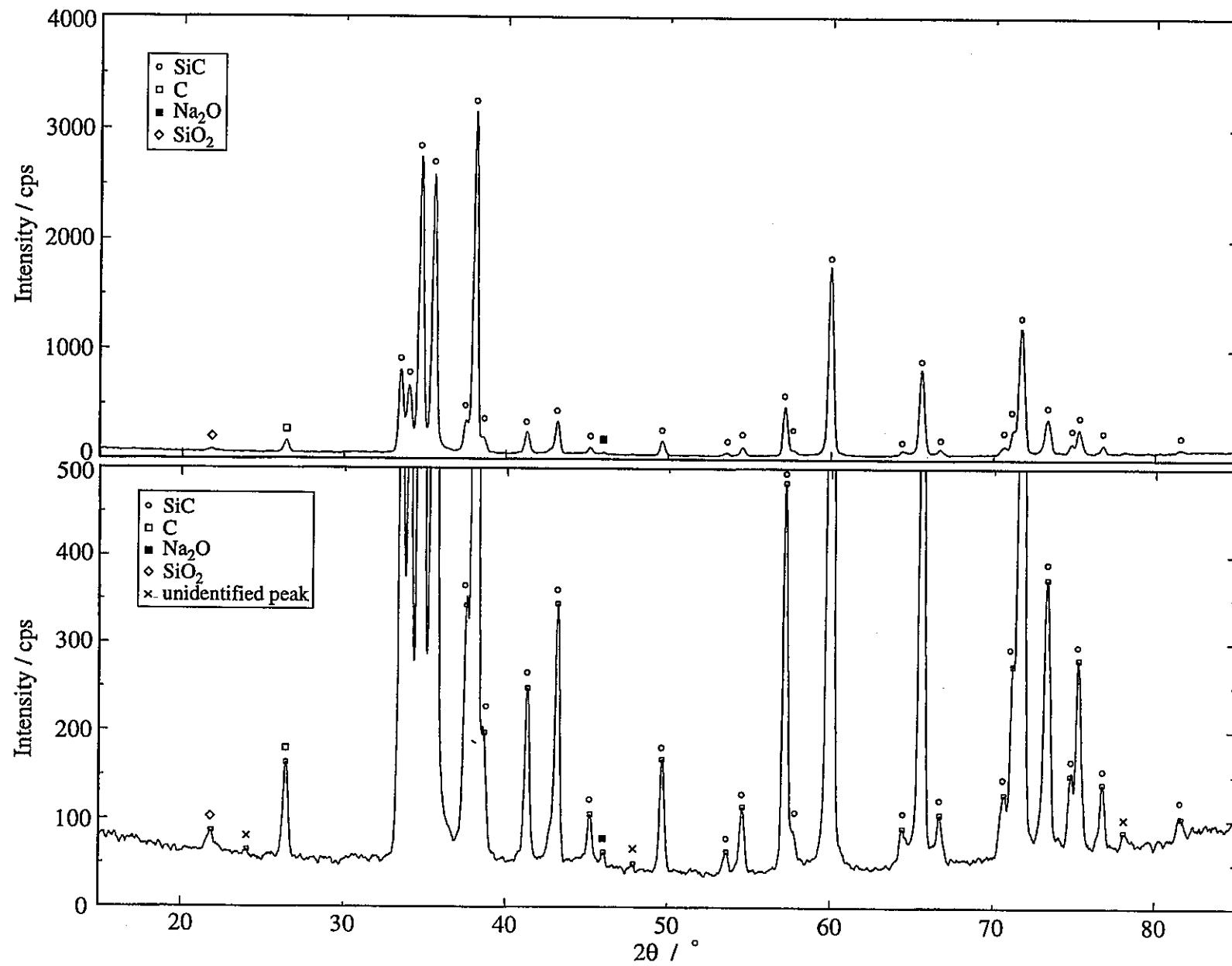


Fig. 3-6 炭化珪素の熱処理(923K, 36ks)後のX線回折結果

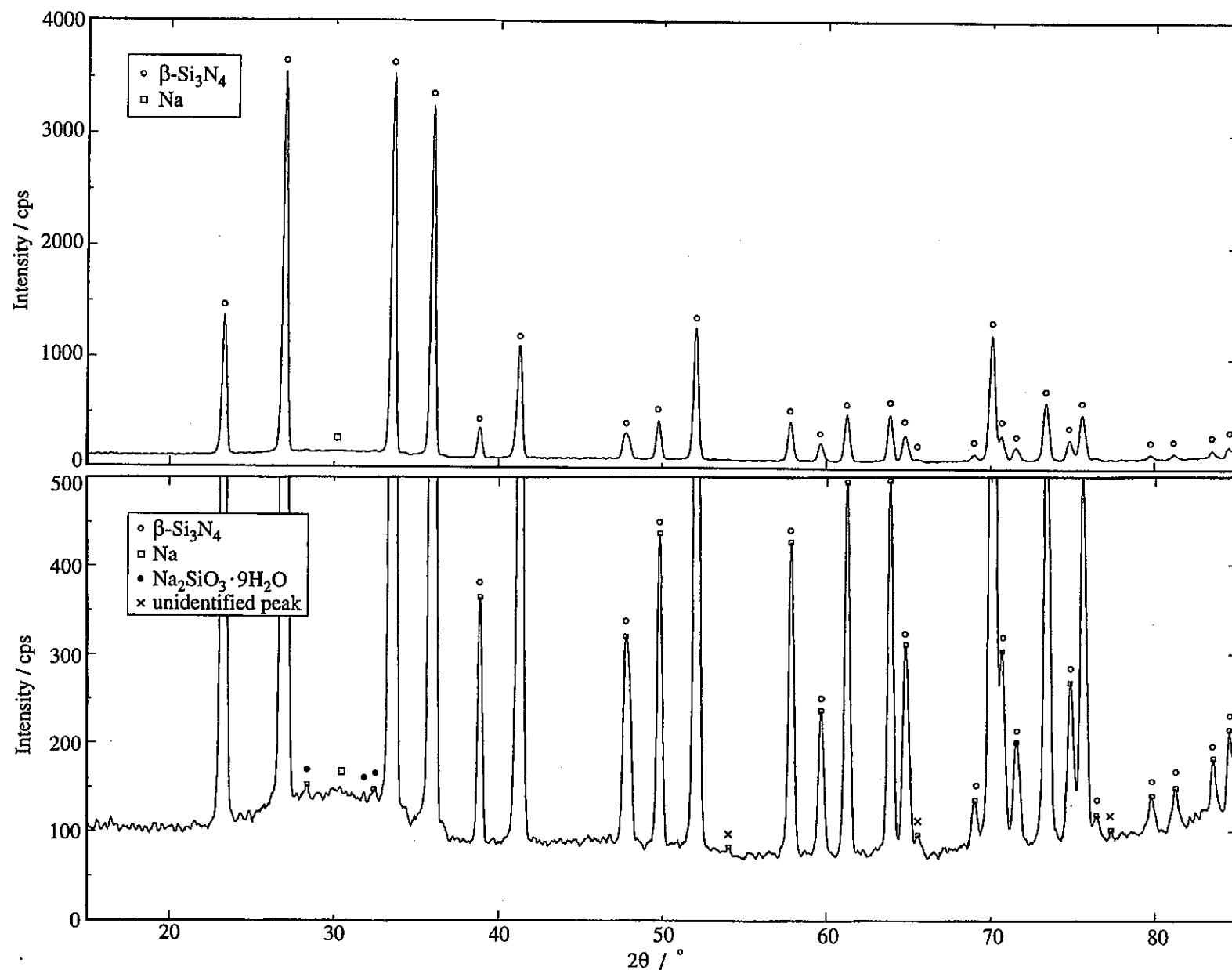


Fig. 3-7 サイアロンの熱処理(823K, 36ks)後のX線回折結果

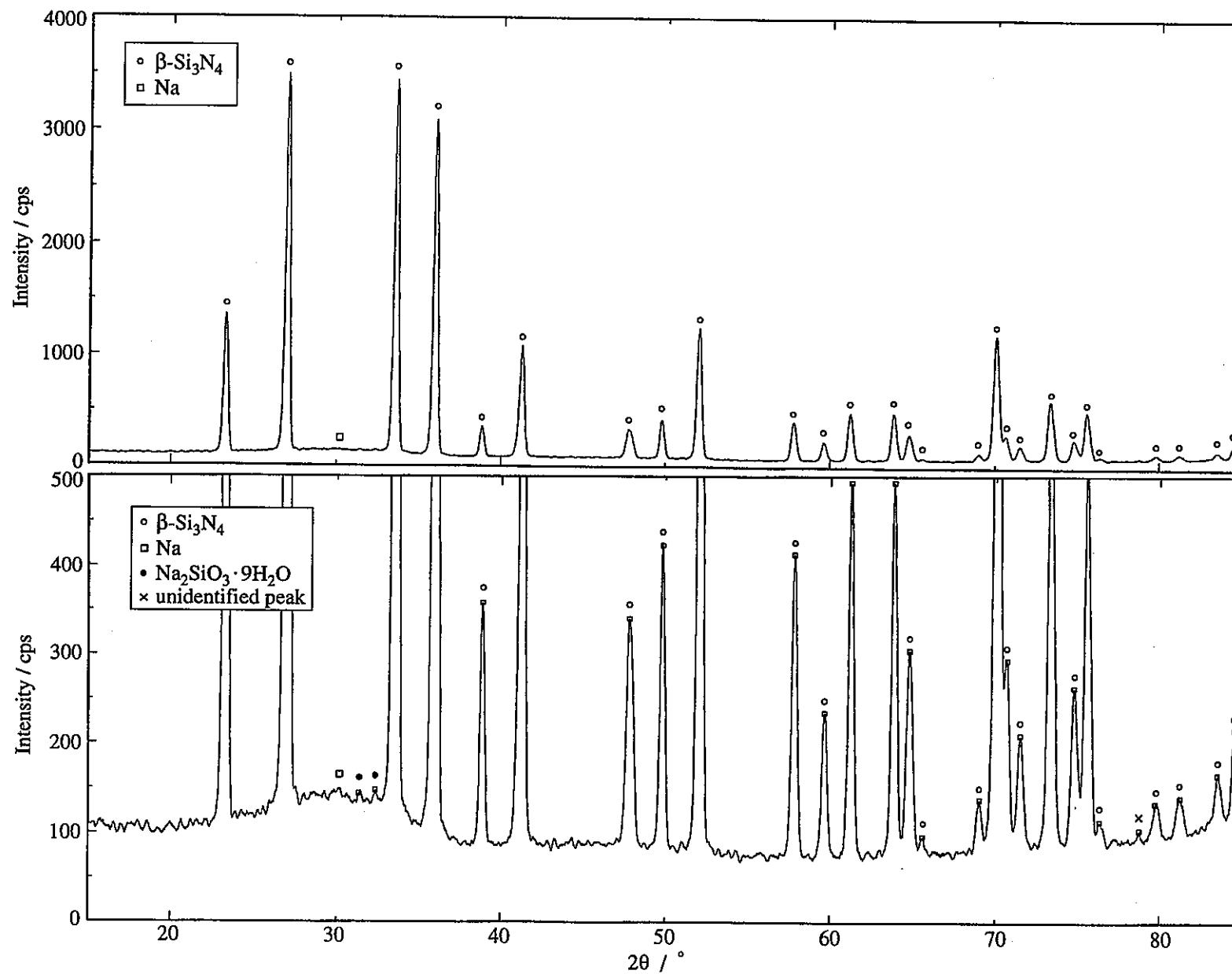


Fig. 3-8 サイアロンの熱処理(923K, 36ks)後のX線回折結果

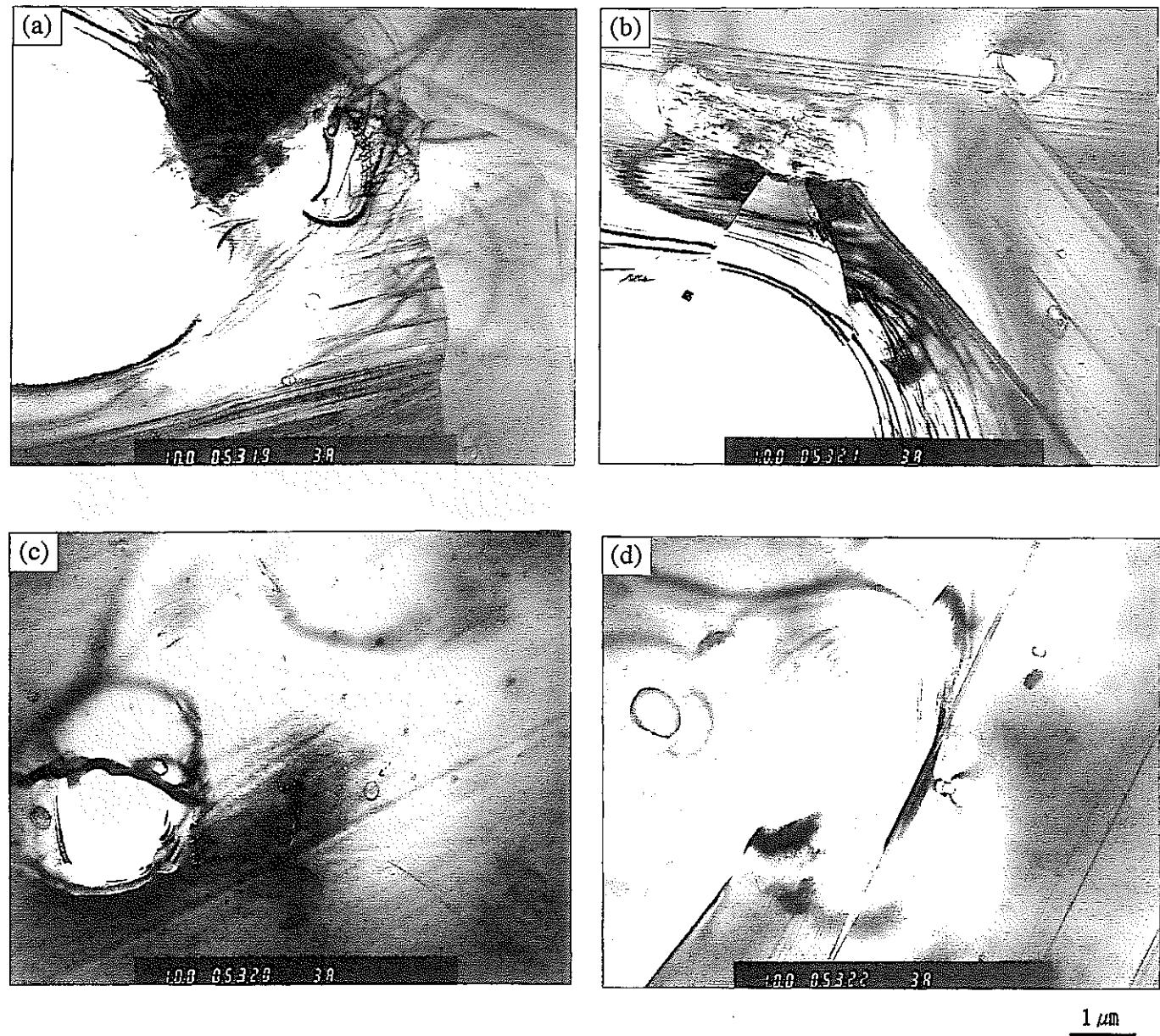


Fig. 3-9 热処理前の炭化珪素のTEM観察結果

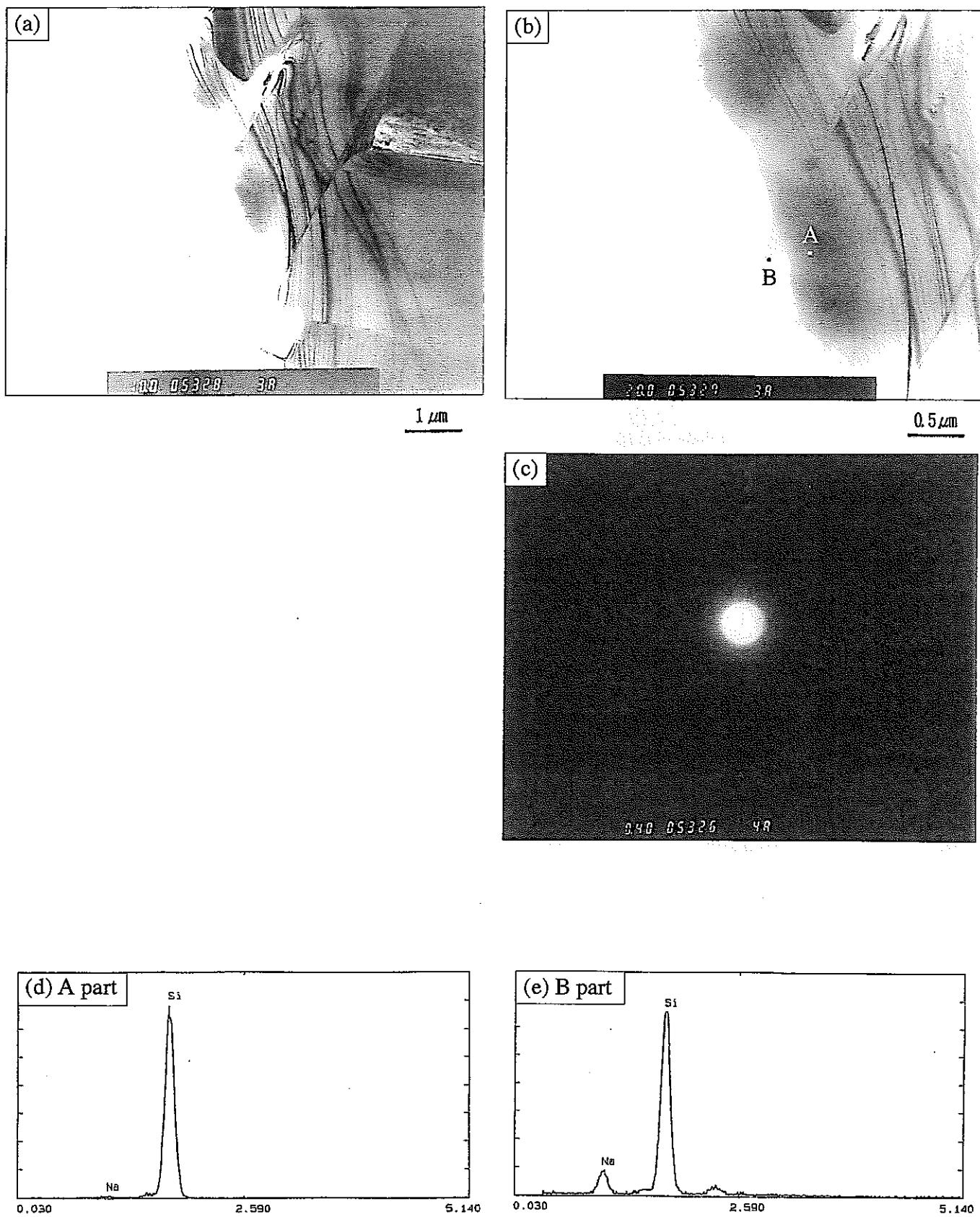


Fig. 3- 10 热処理前の炭化珪素のTEM観察およびEDX分析結果（その1）

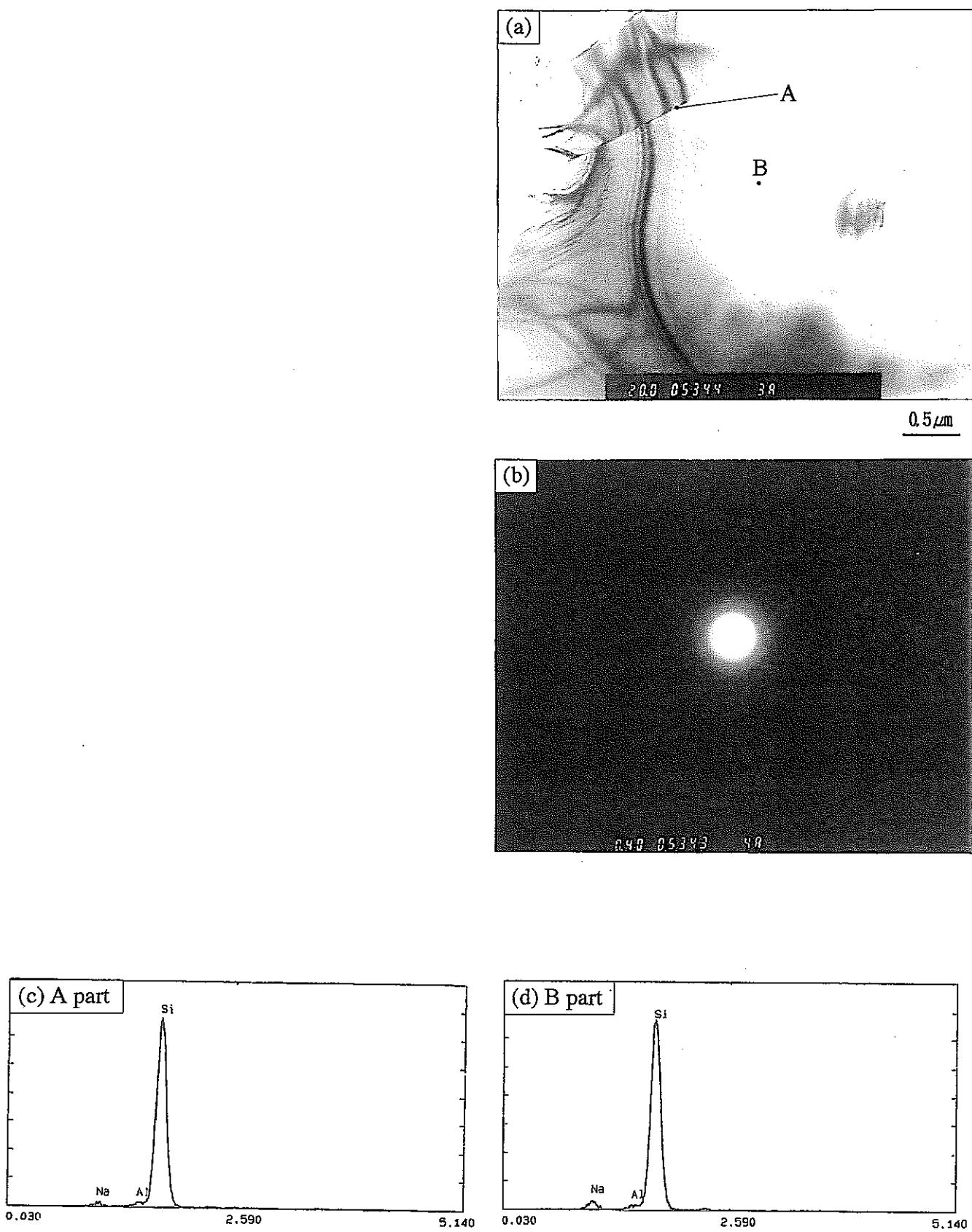


Fig. 3-11 热処理前の炭化珪素のTEM観察およびEDX分析結果（その2）

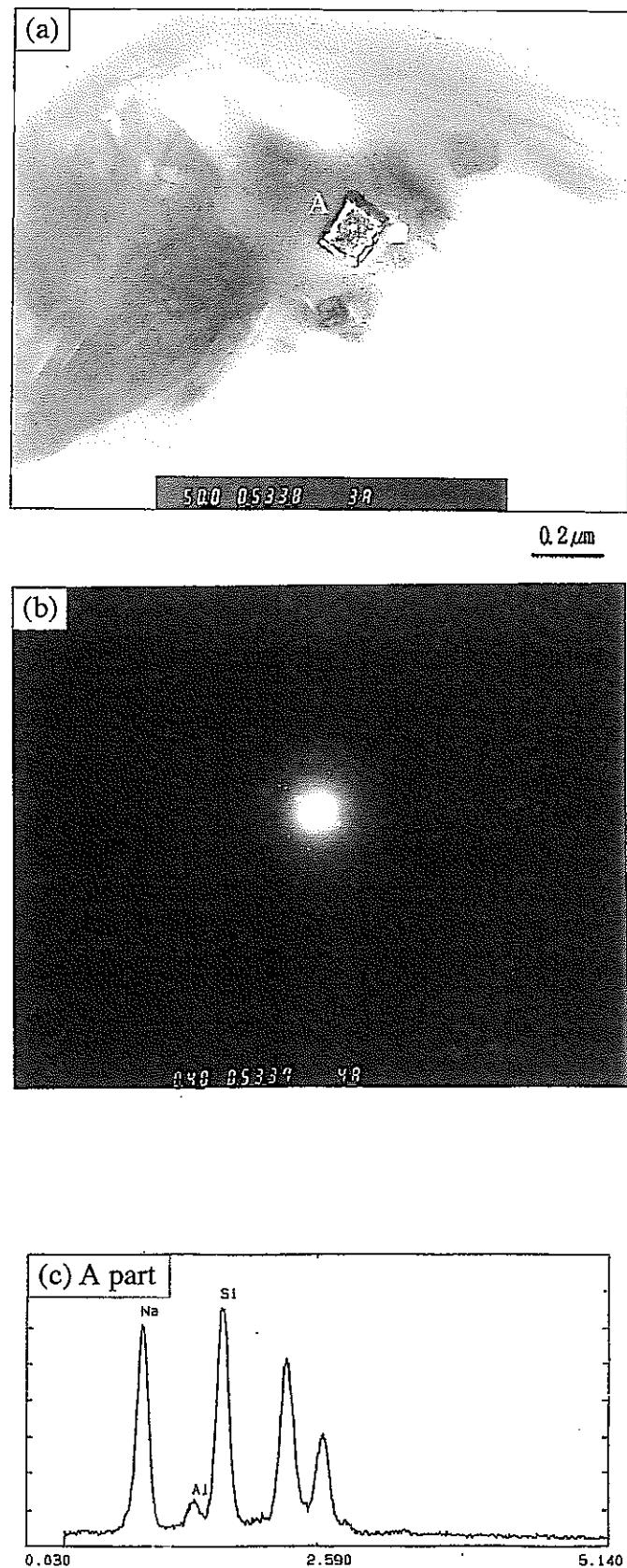


Fig. 3-12 热処理前の炭化珪素のTEM観察およびEDX分析結果（その3）

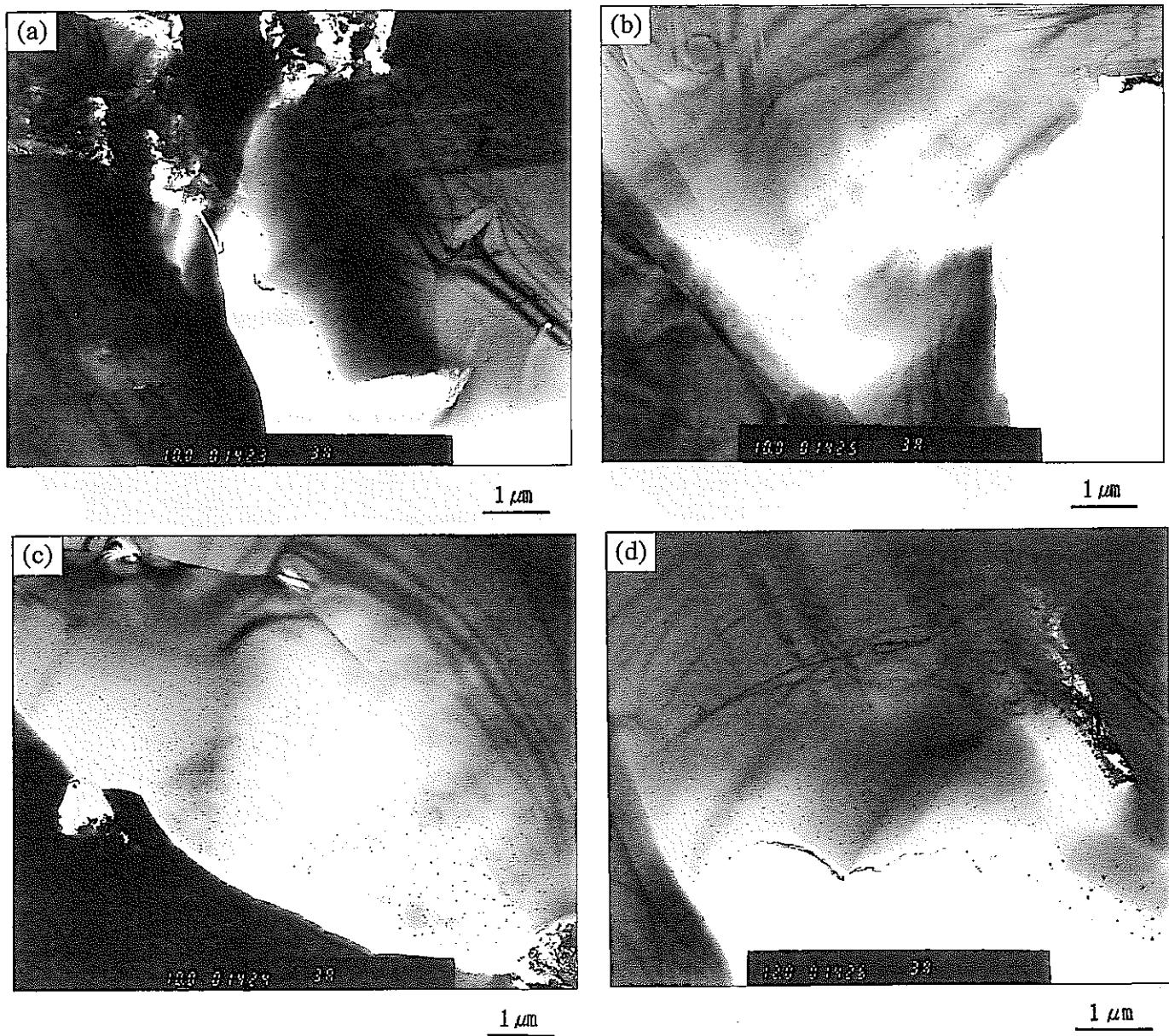


Fig. 3-13 823K, 36ks熱処理後の炭化珪素のTEM観察結果

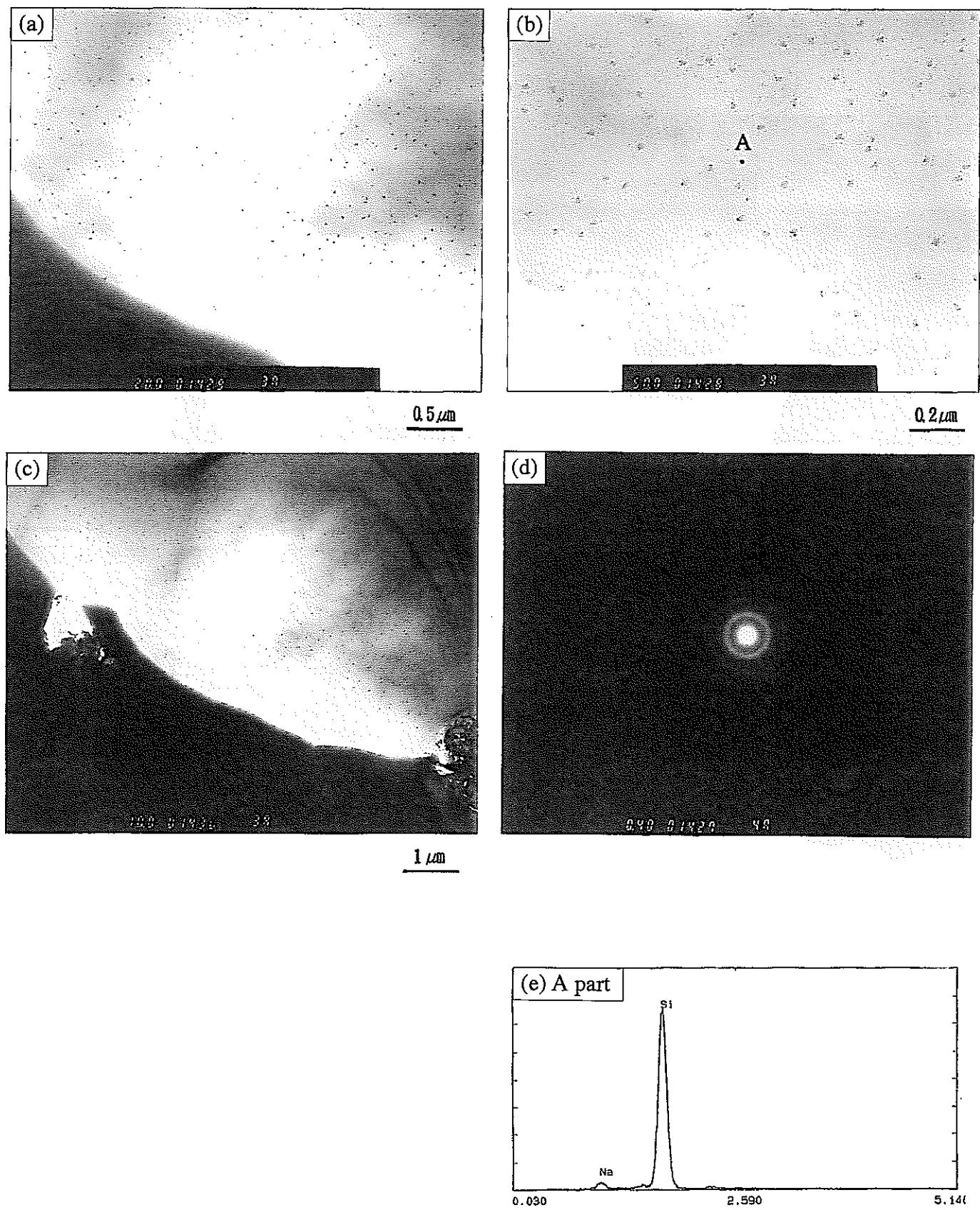


Fig. 3-14 823K, 36ks熱処理後の炭化珪素のTEM観察およびEDX分析結果（その1）

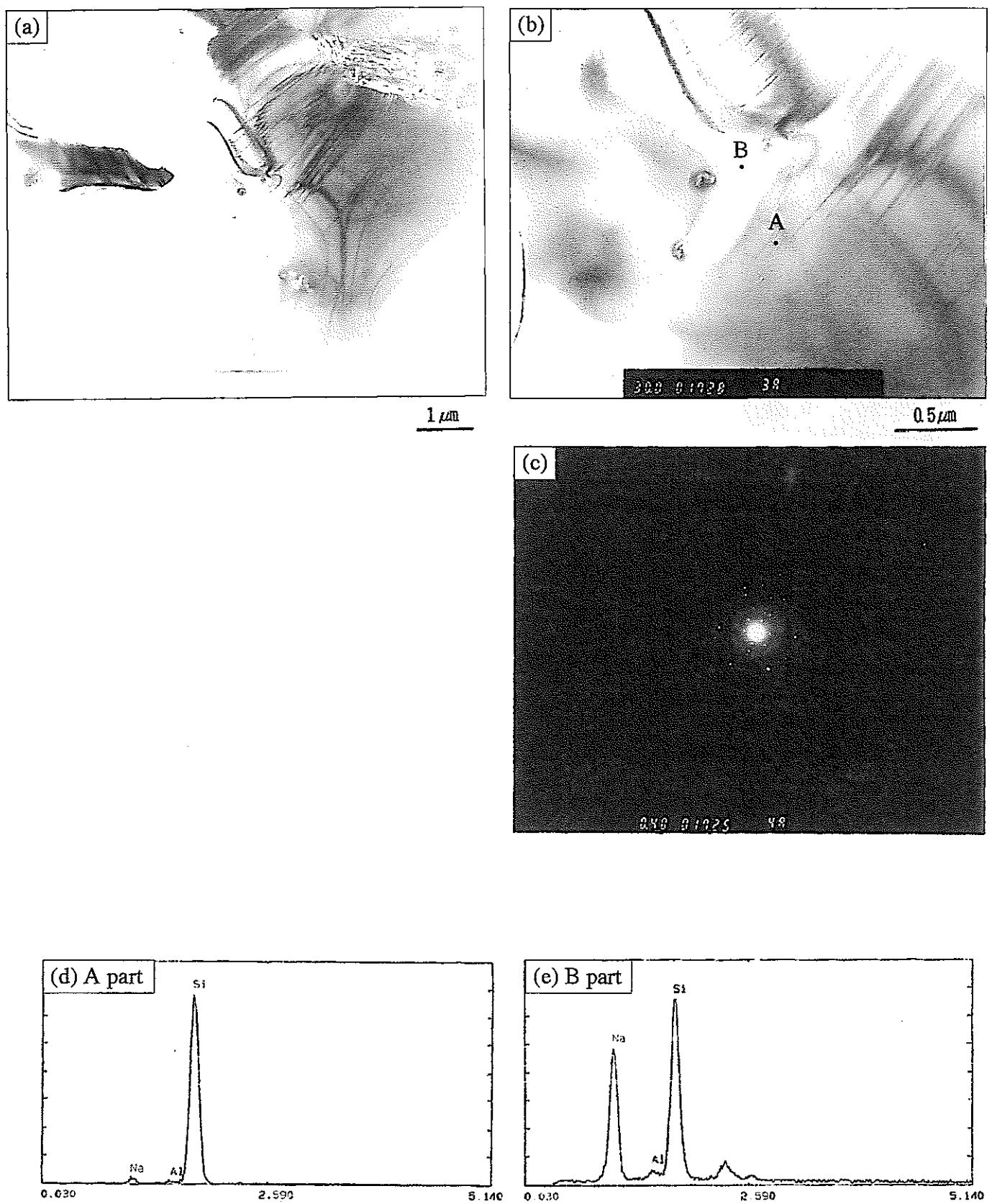


Fig. 3-15 823K, 36ks熱処理後の炭化珪素のTEM観察およびEDX分析結果（その2）

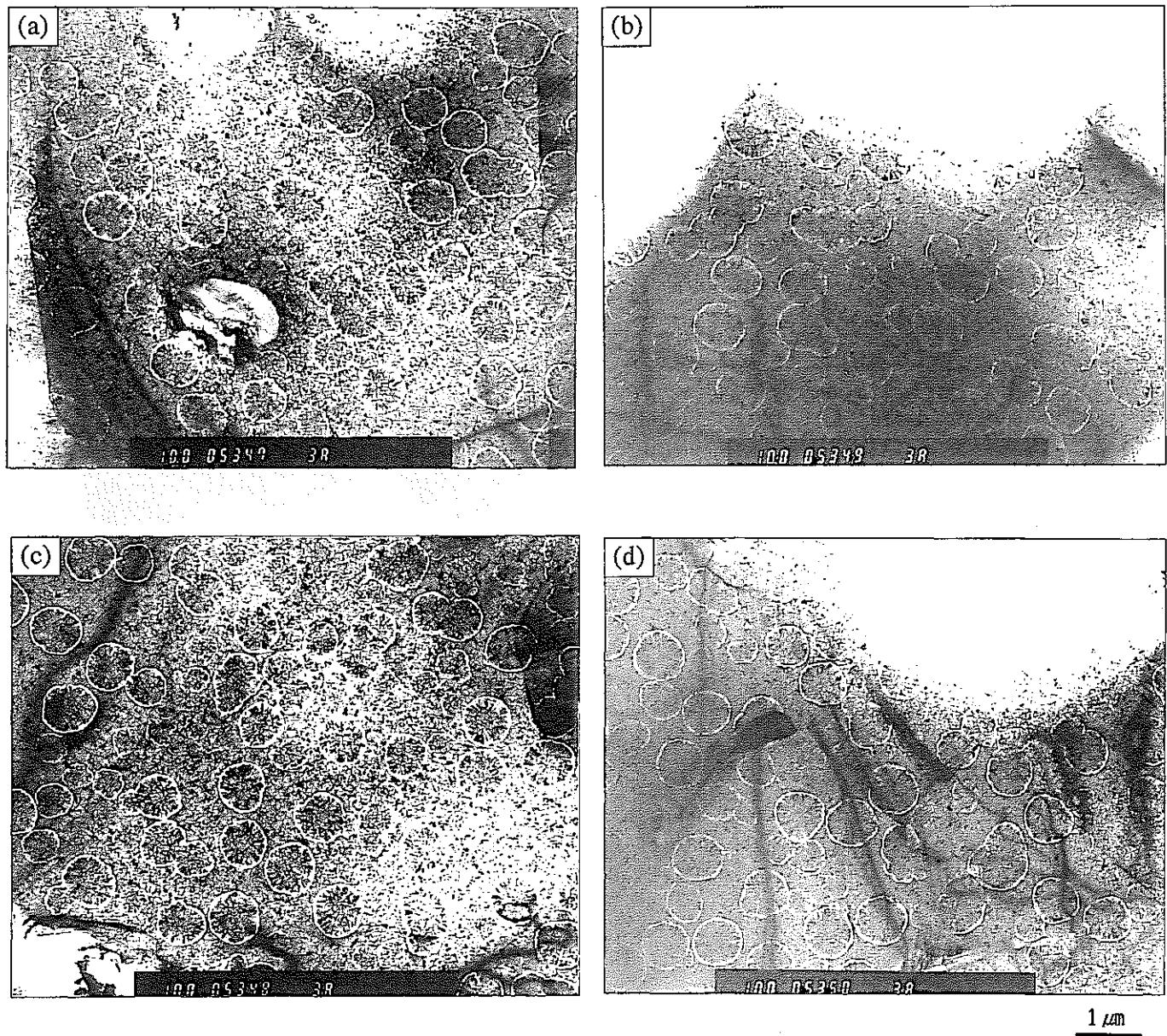


Fig. 3-16 923K, 36ks熱処理後の炭化珪素のTEM観察結果

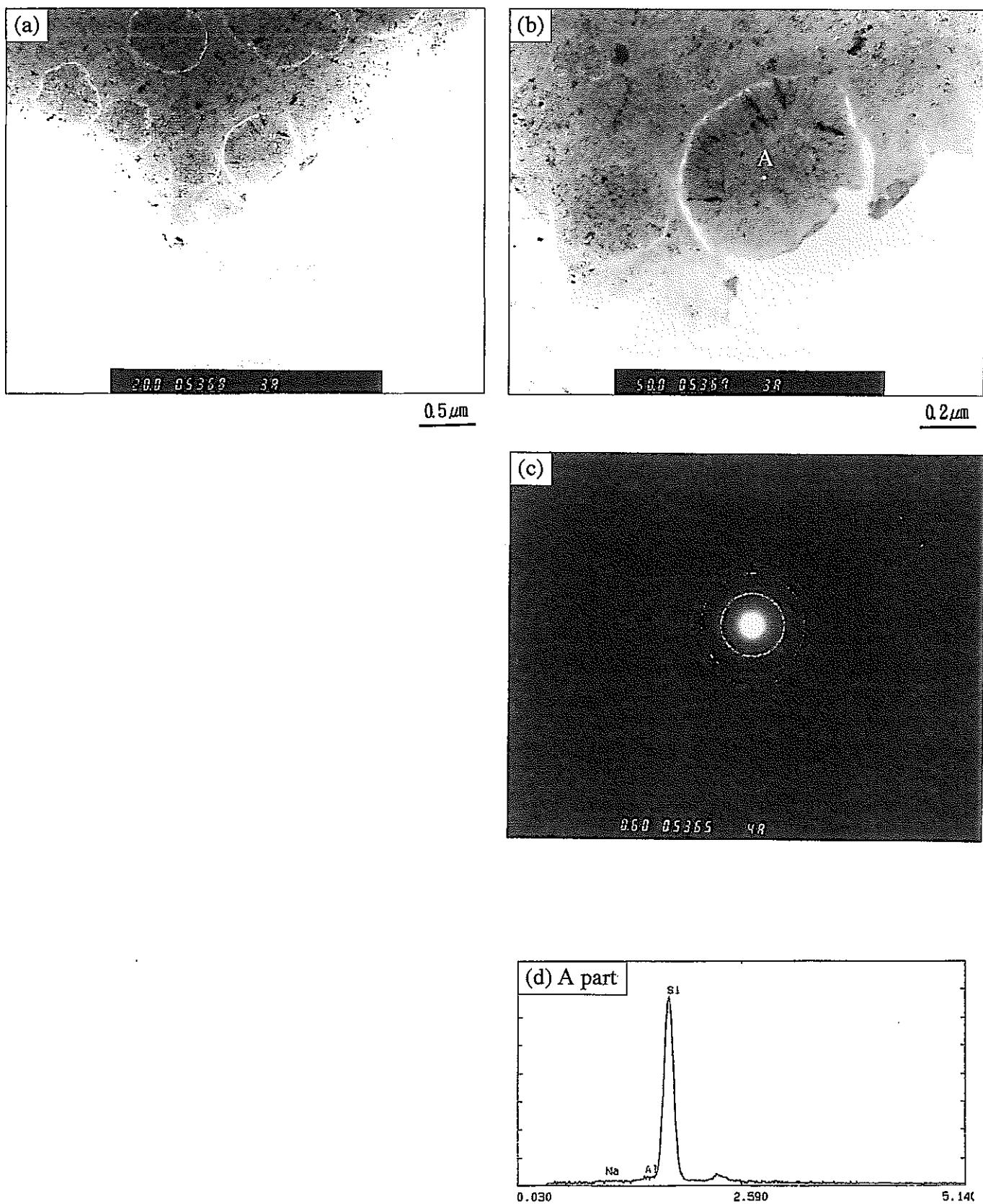


Fig. 3-17 923K, 36ks熱処理後の炭化珪素のTEM観察およびEDX分析結果

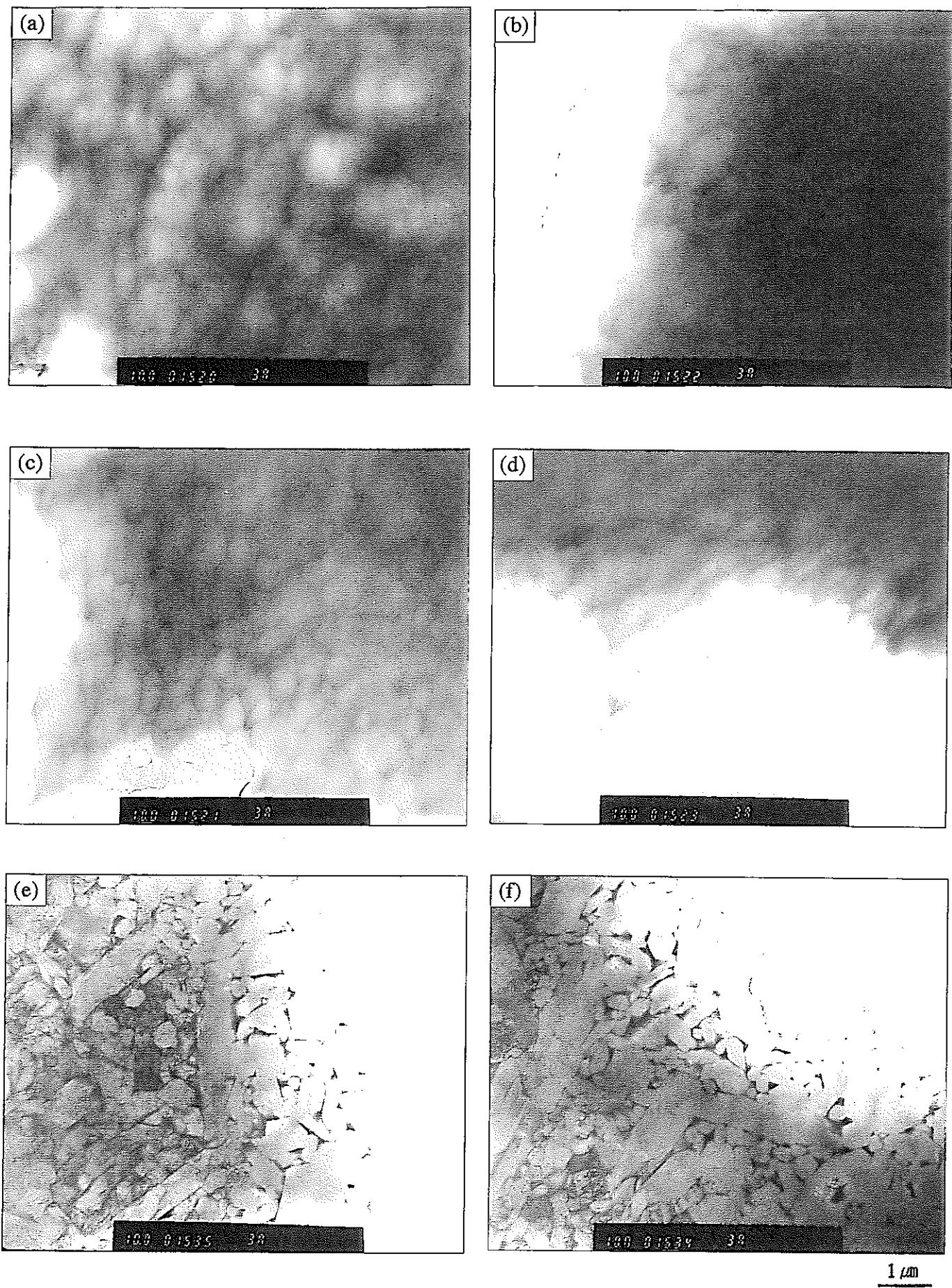


Fig. 3-18 热処理前のサイアロンのTEM観察結果

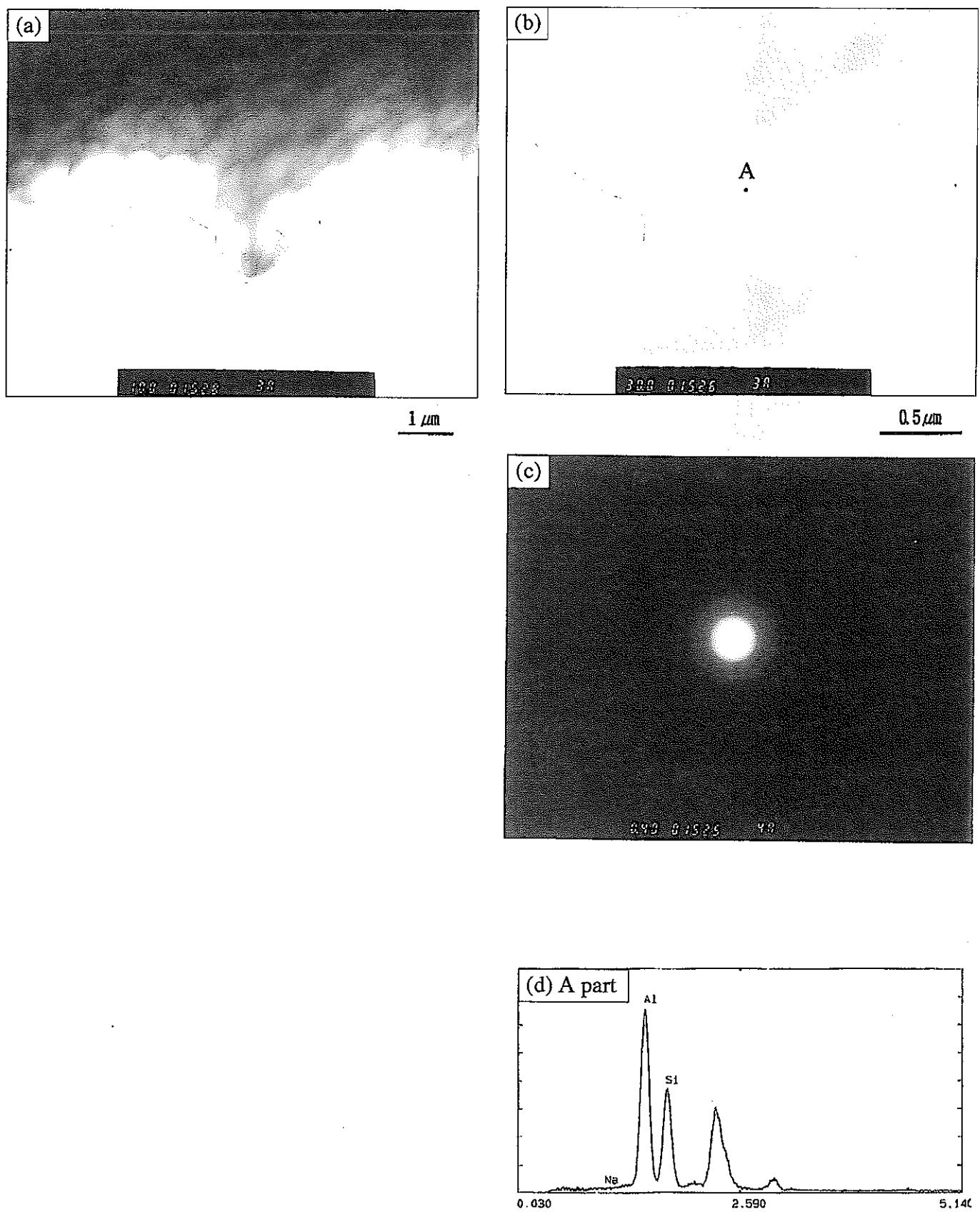


Fig. 3-19 热処理前のサイアロンのTEM観察およびEDX分析結果（その1）

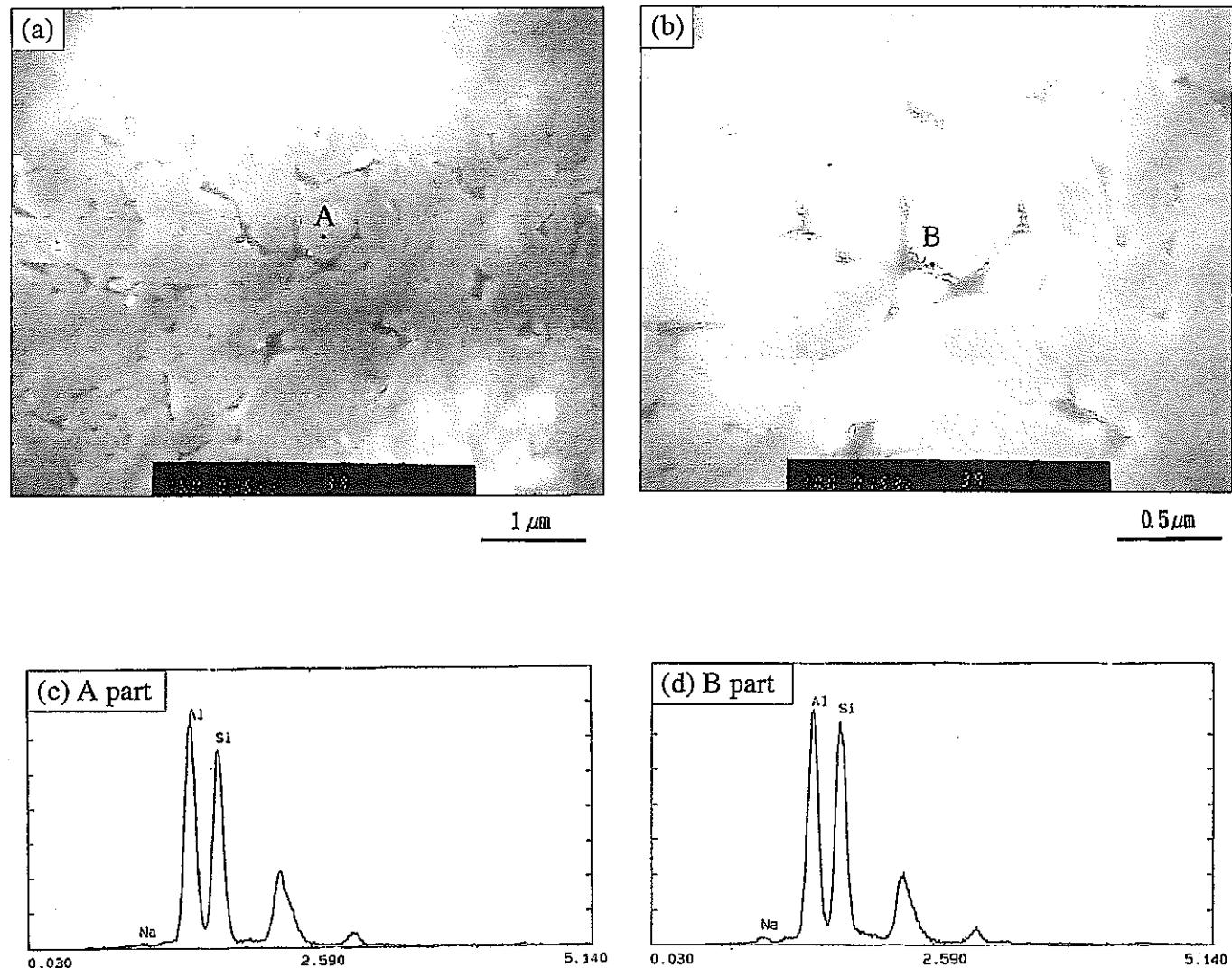


Fig. 3-20 热処理前のサイアロンのTEM観察およびEDX分析結果（その2）

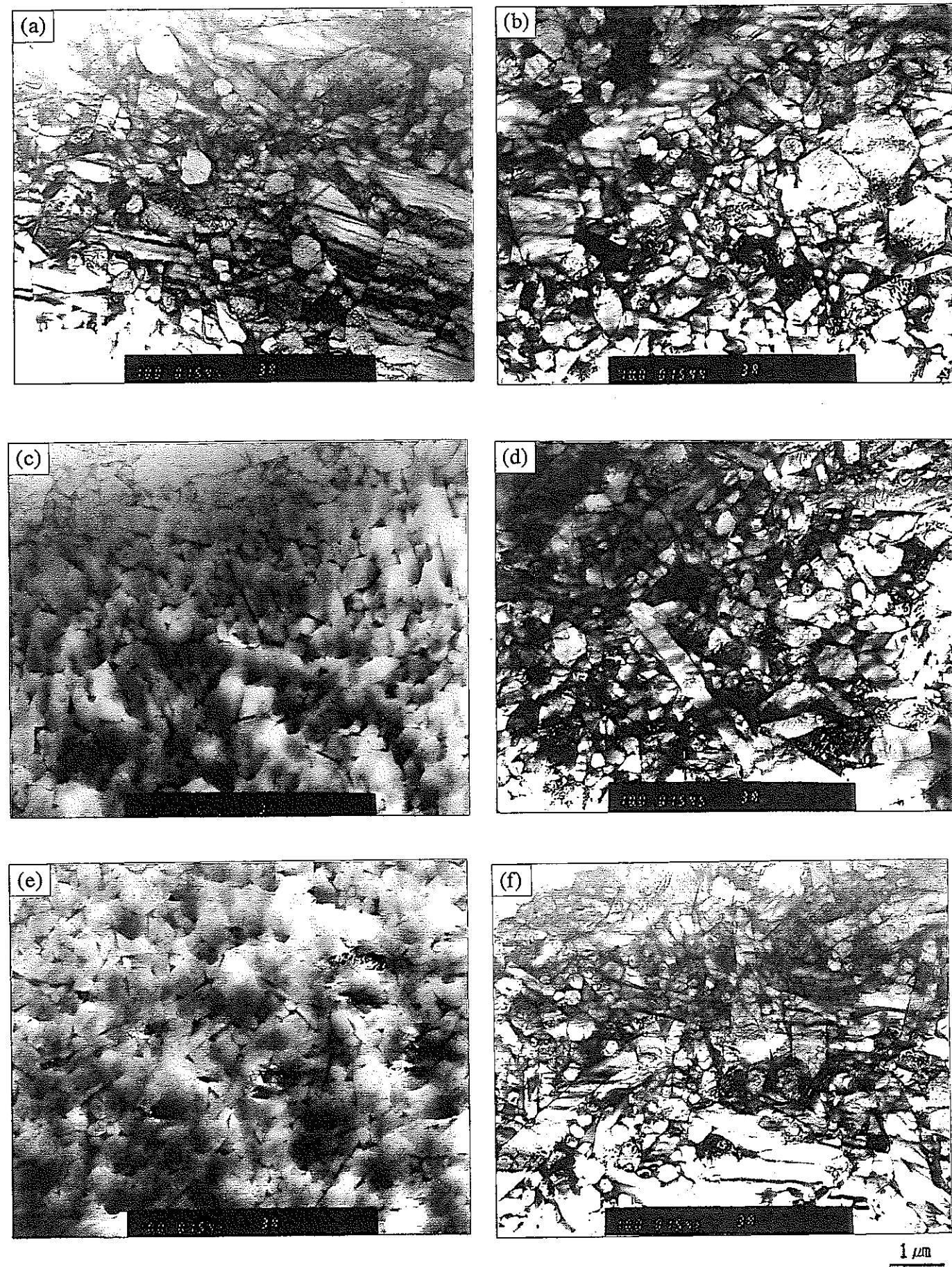


Fig. 3-21 823K, 36ks熱処理後のサイアロンのTEM観察結果

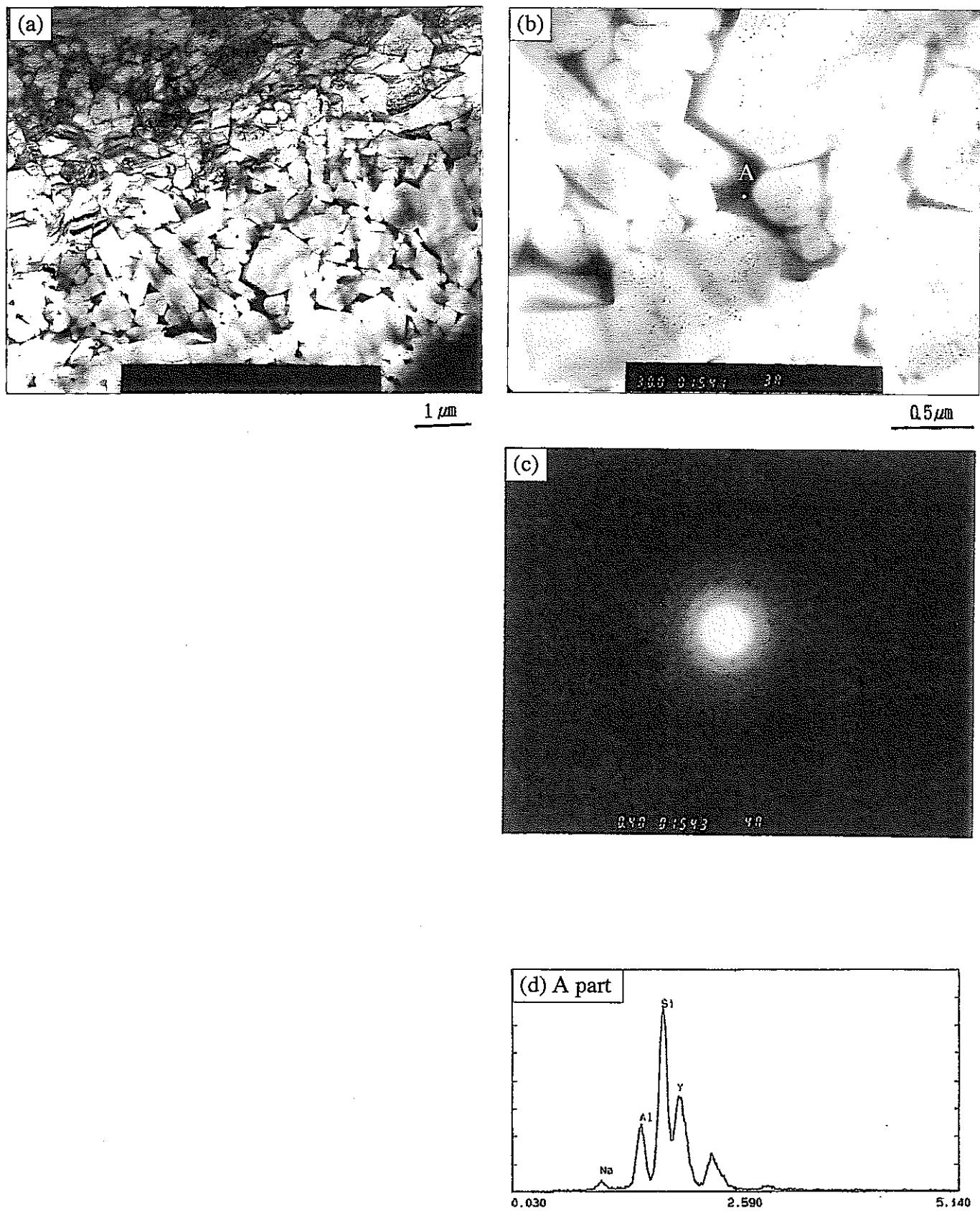


Fig. 3-22 823K, 36ks熱処理後のサイアロンのTEM観察およびEDX分析結果

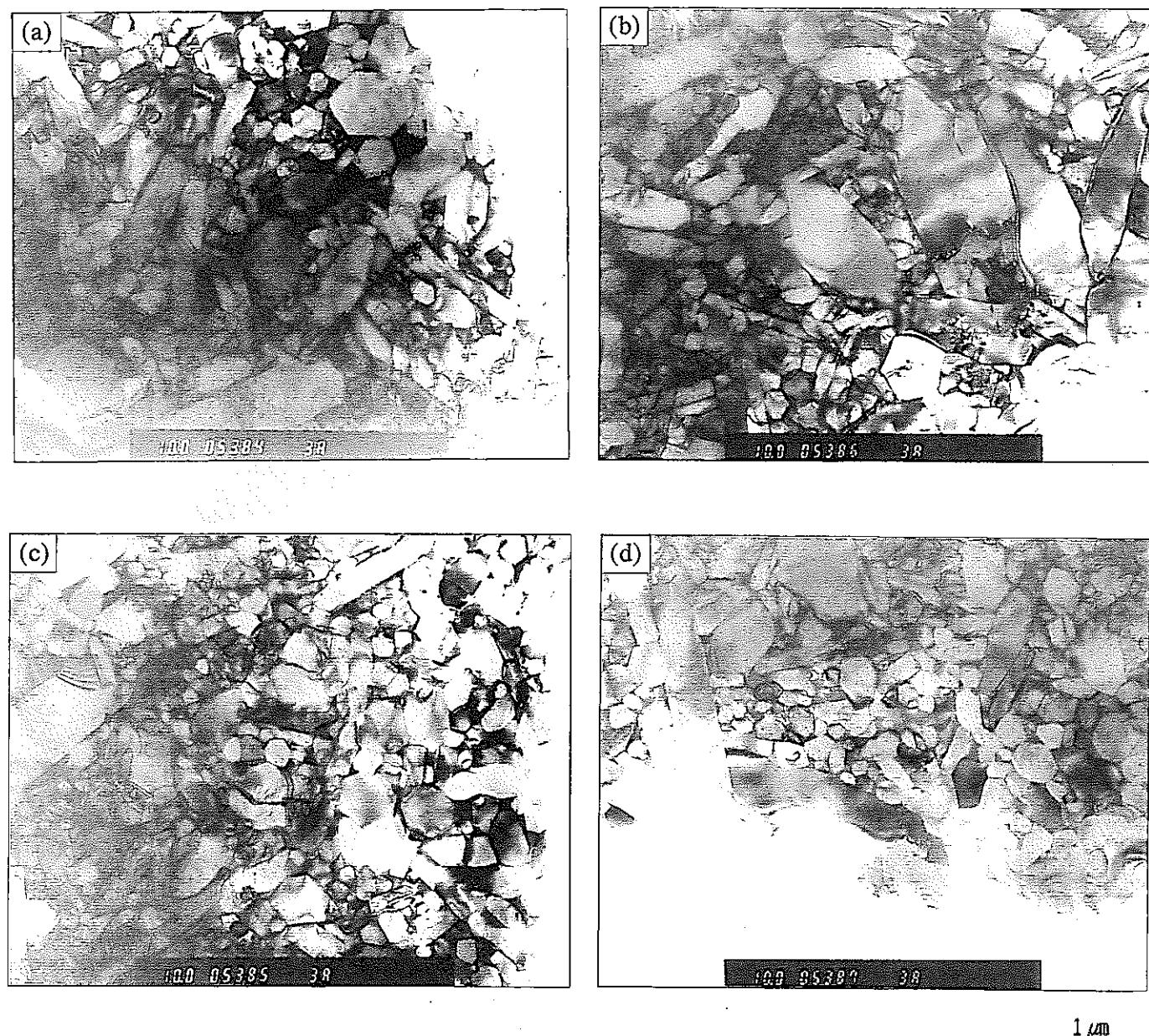


Fig. 3-23 923K, 36ks熱処理後のサイアロンのTEM観察結果

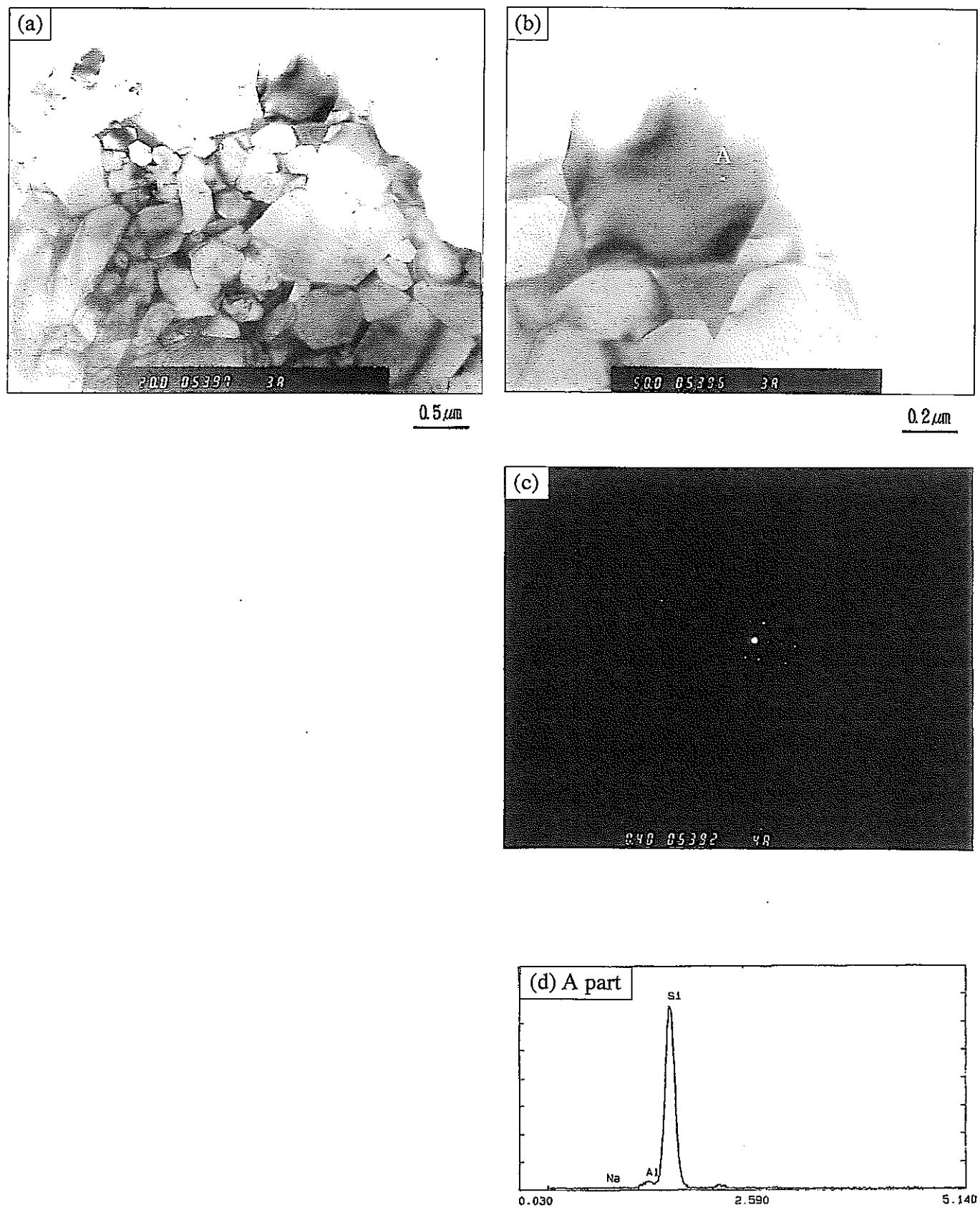
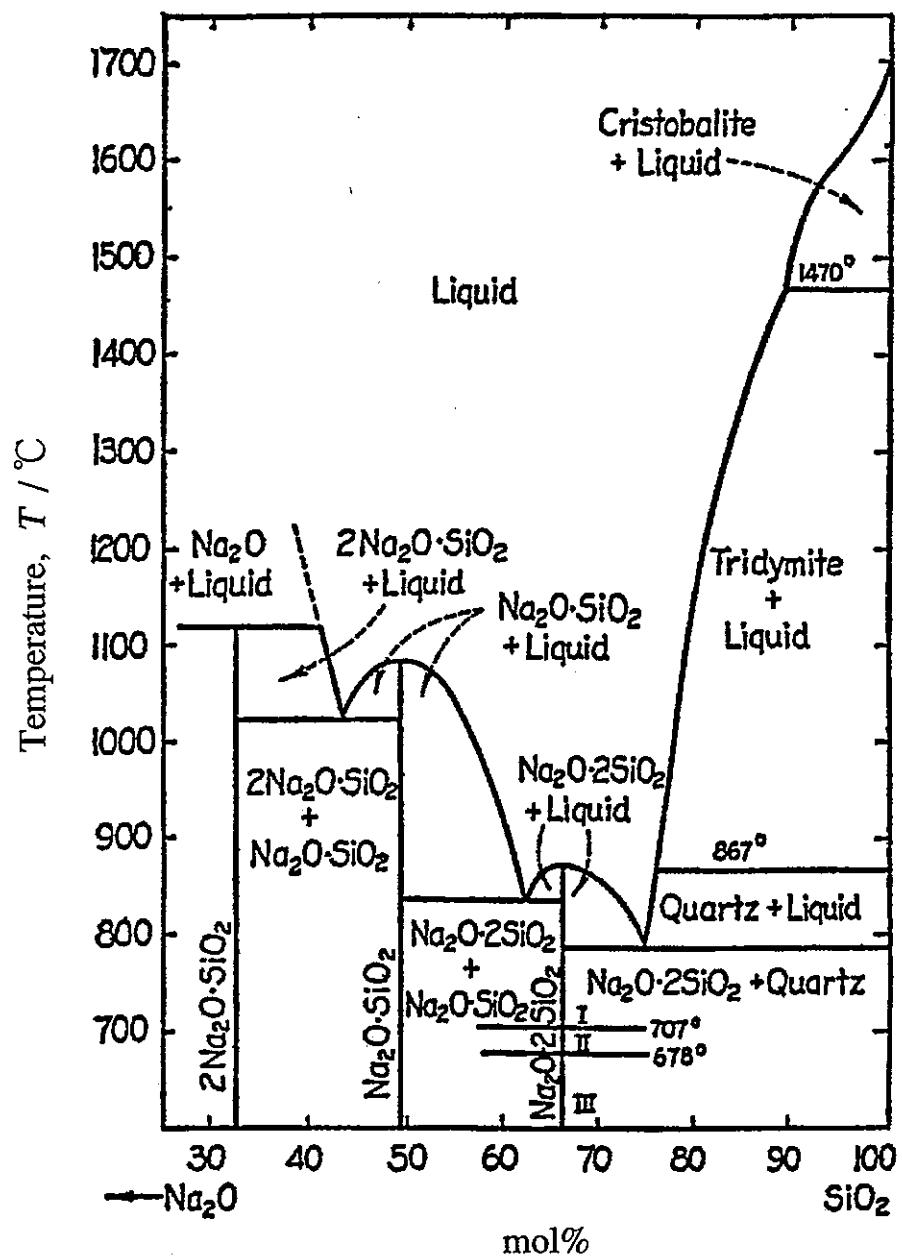


Fig. 3-24 923K, 36ks熱処理後のサイアロンのTEM観察およびEDX分析結果

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ Fig. 4- 1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系状態図^{12, 13)}

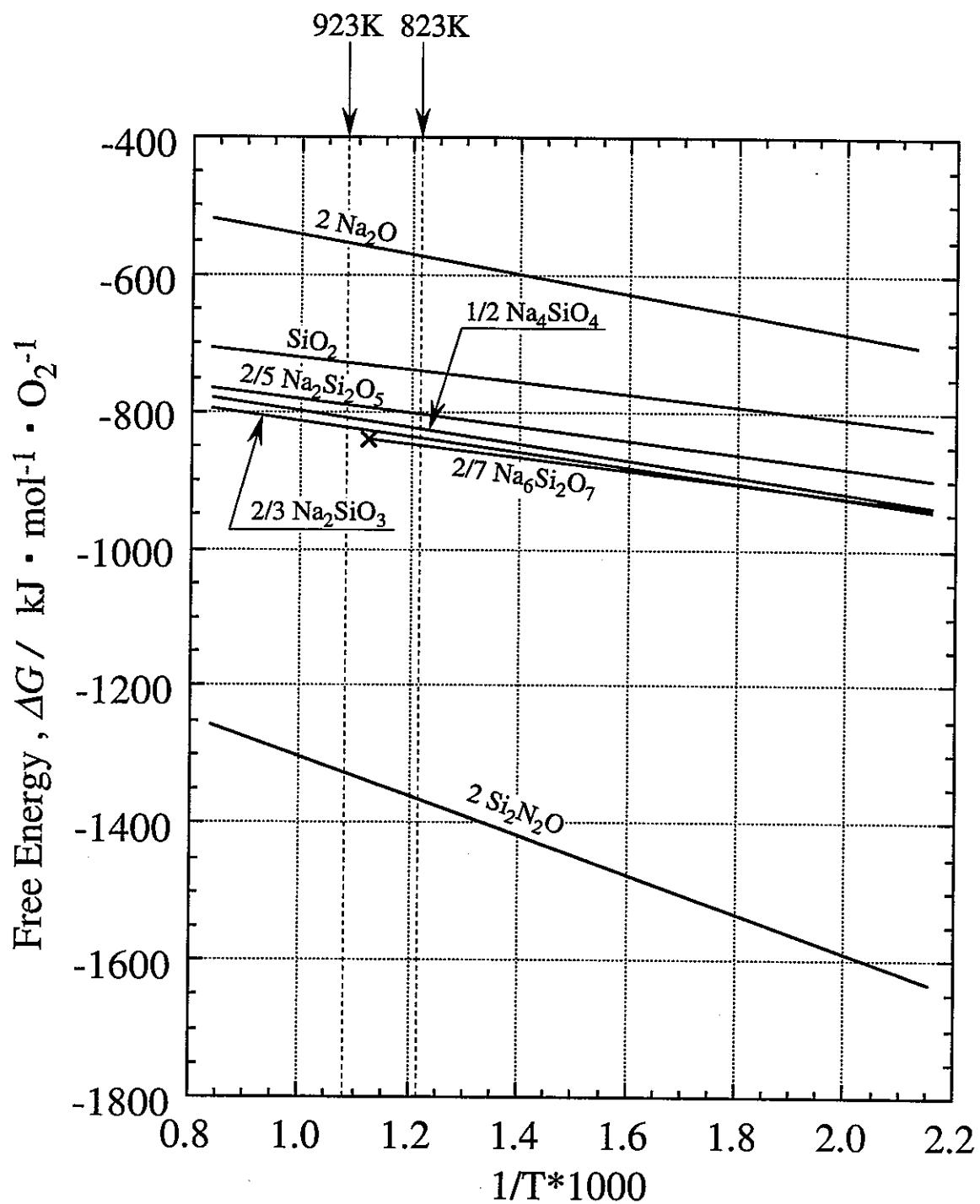


Fig. 4-2 Na-Si-O(-N)系化合物の生成自由エネルギー

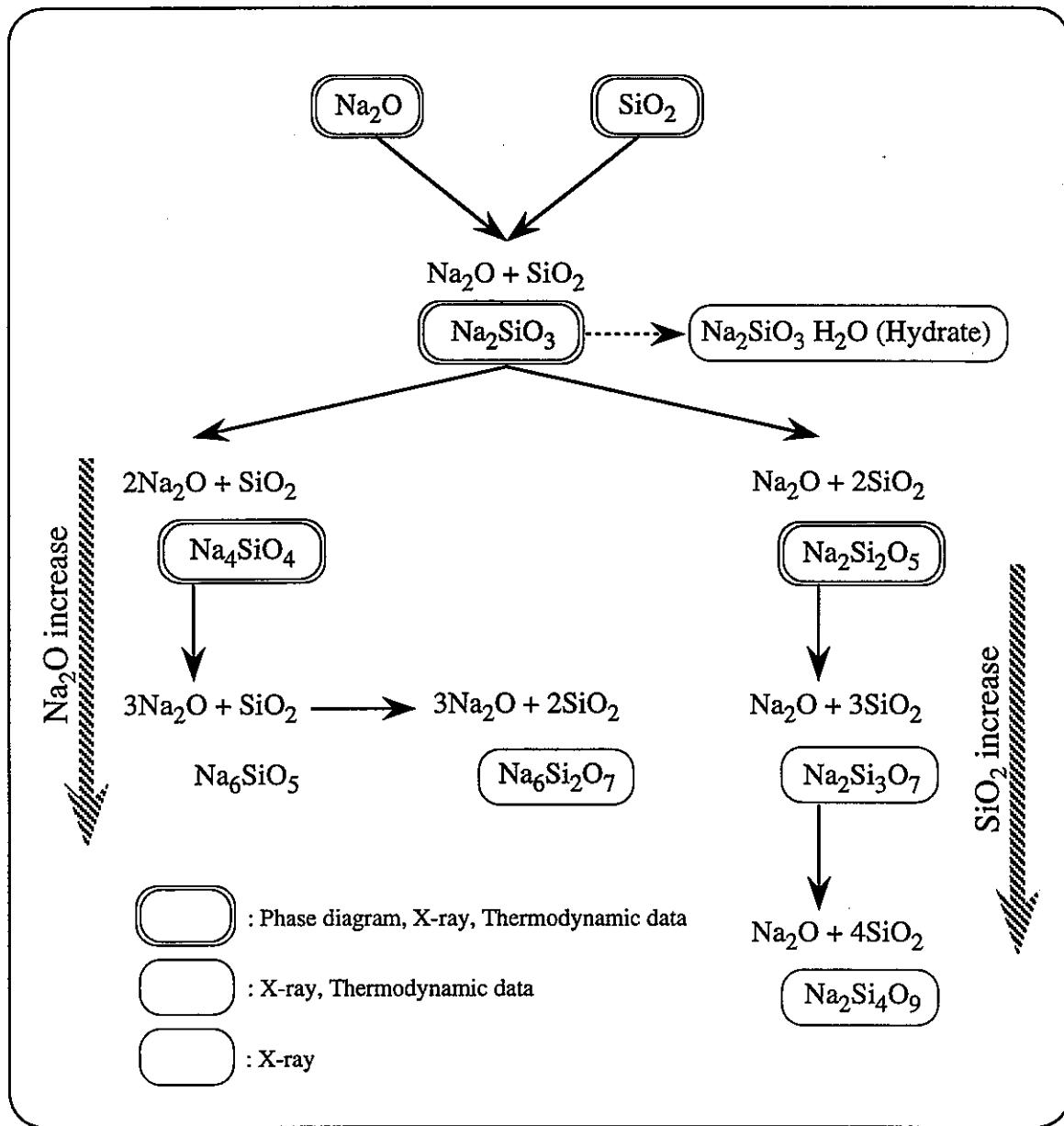


Fig.4- 3 Na-Si-O系化合物の種類

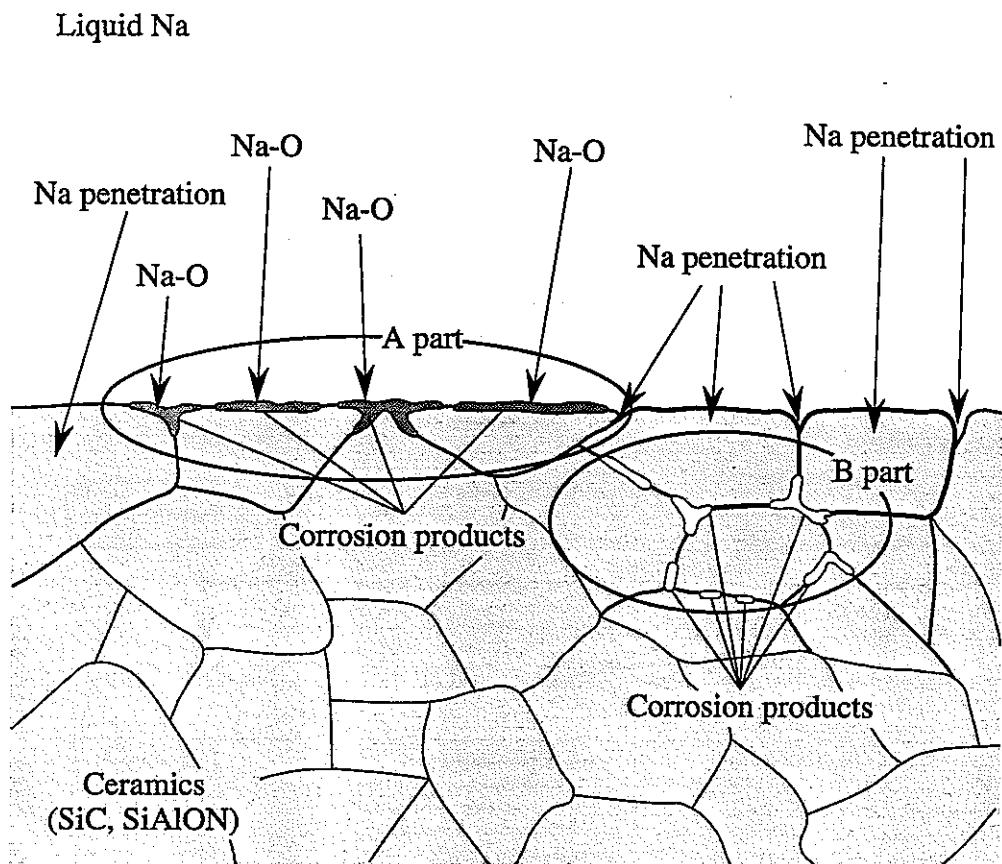


Fig. 4-4 試験片表面での化合物生成モデル

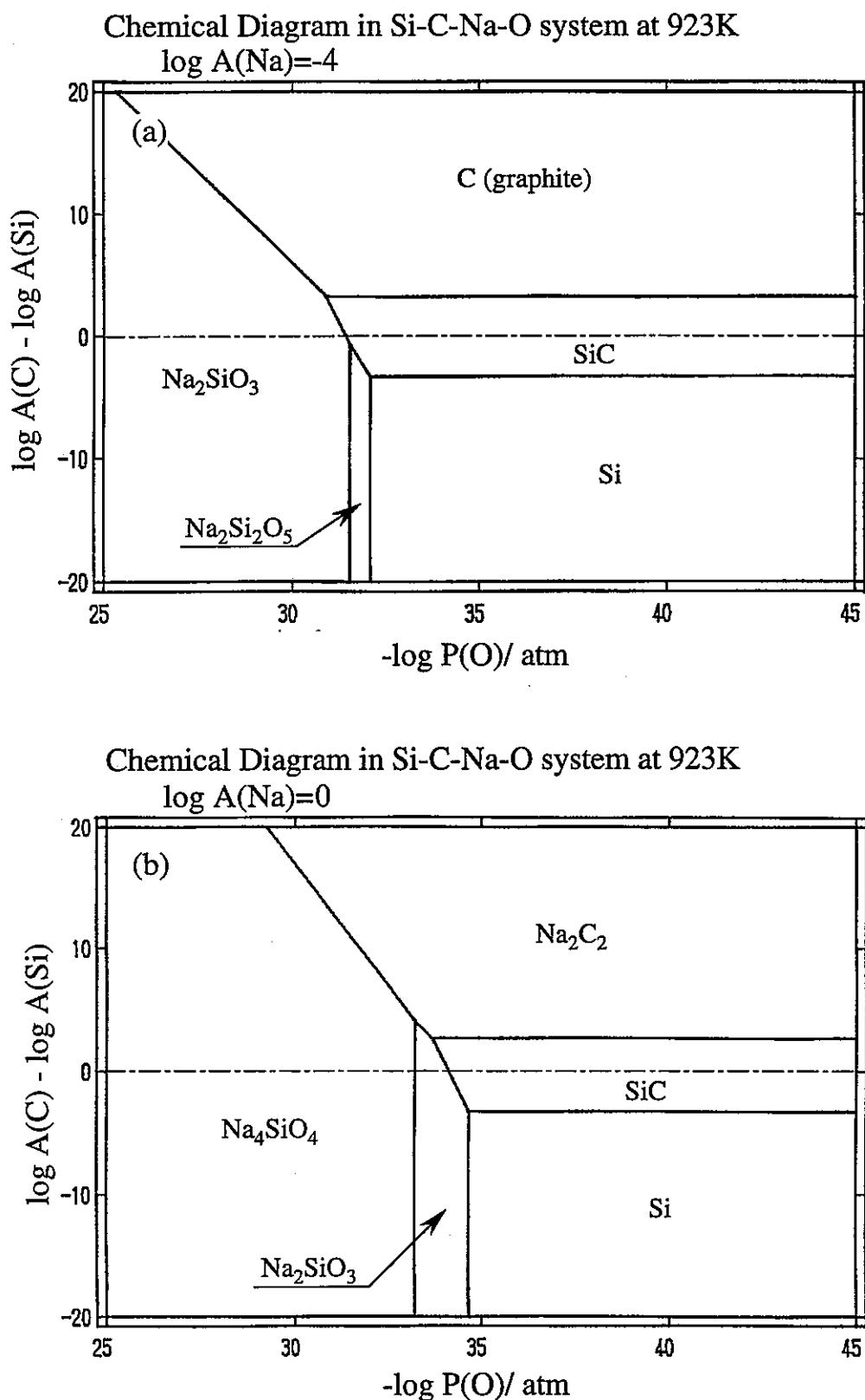


Fig. 4- 5 Si-C-Na-O系化学ポテンシャル図 (923K)

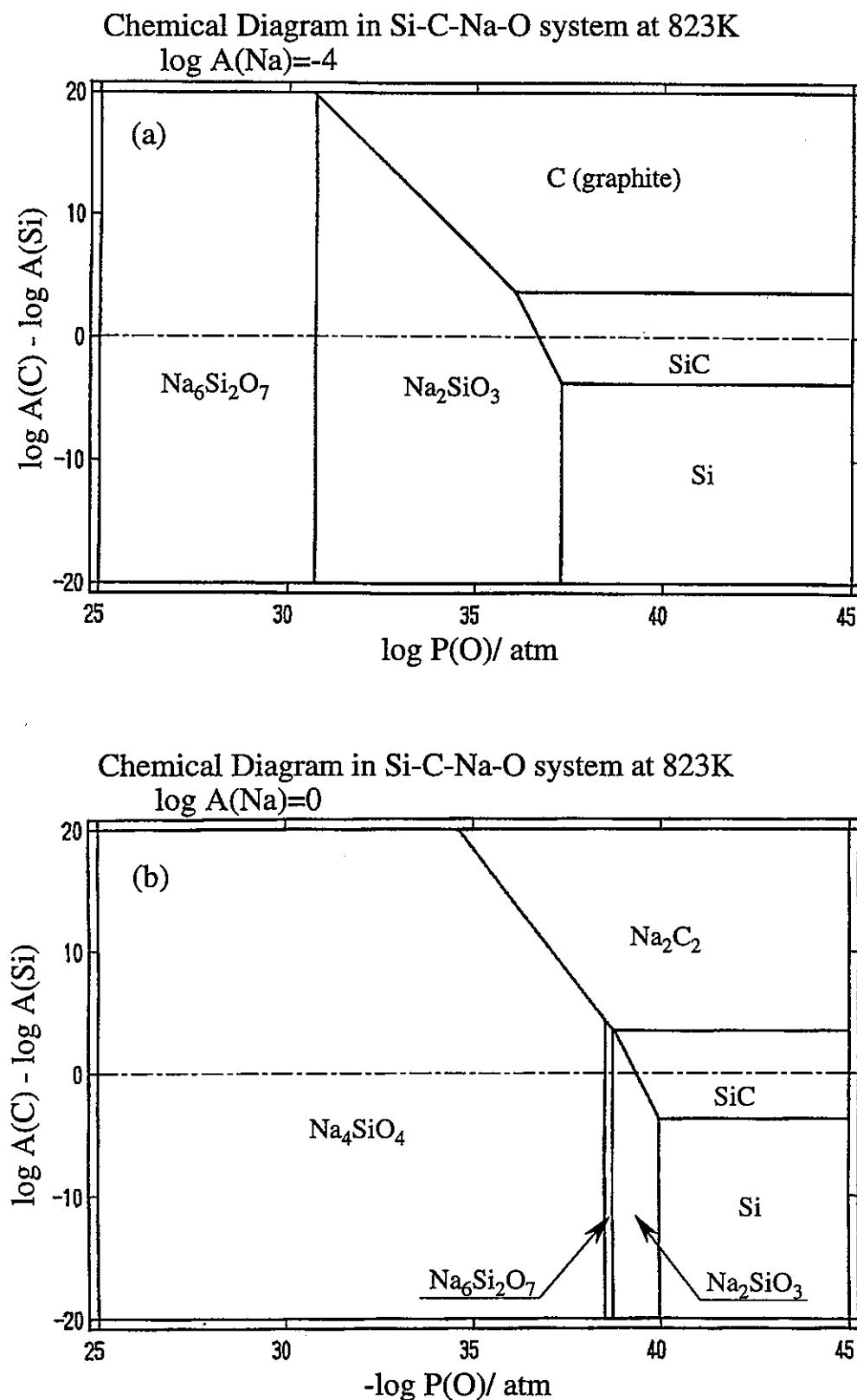


Fig. 4- 6 Si-C-Na-O系化学ポテンシャル図 (823K)

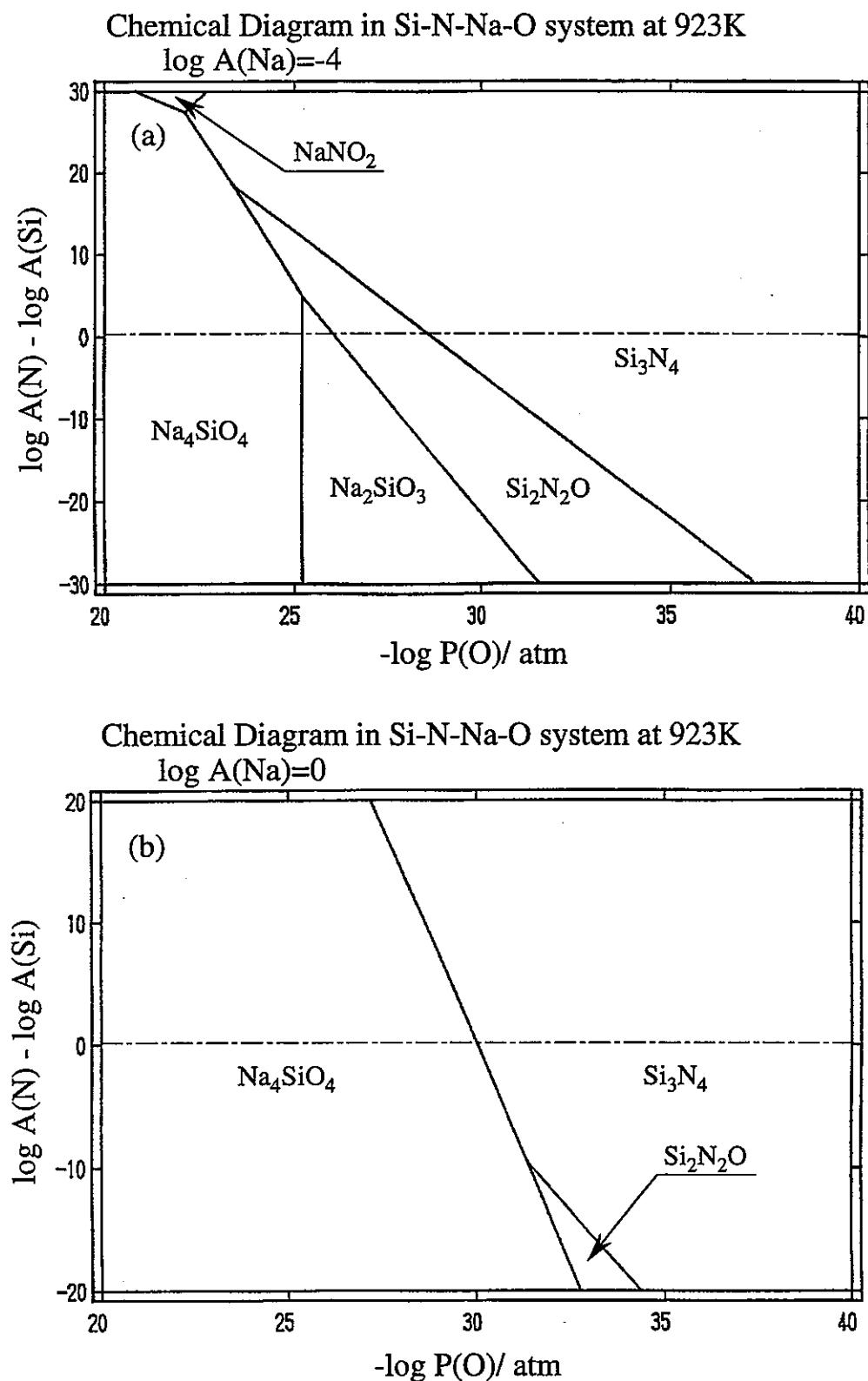


Fig. 4-7 Si-Na-O系化学ポテンシャル図 (923K)

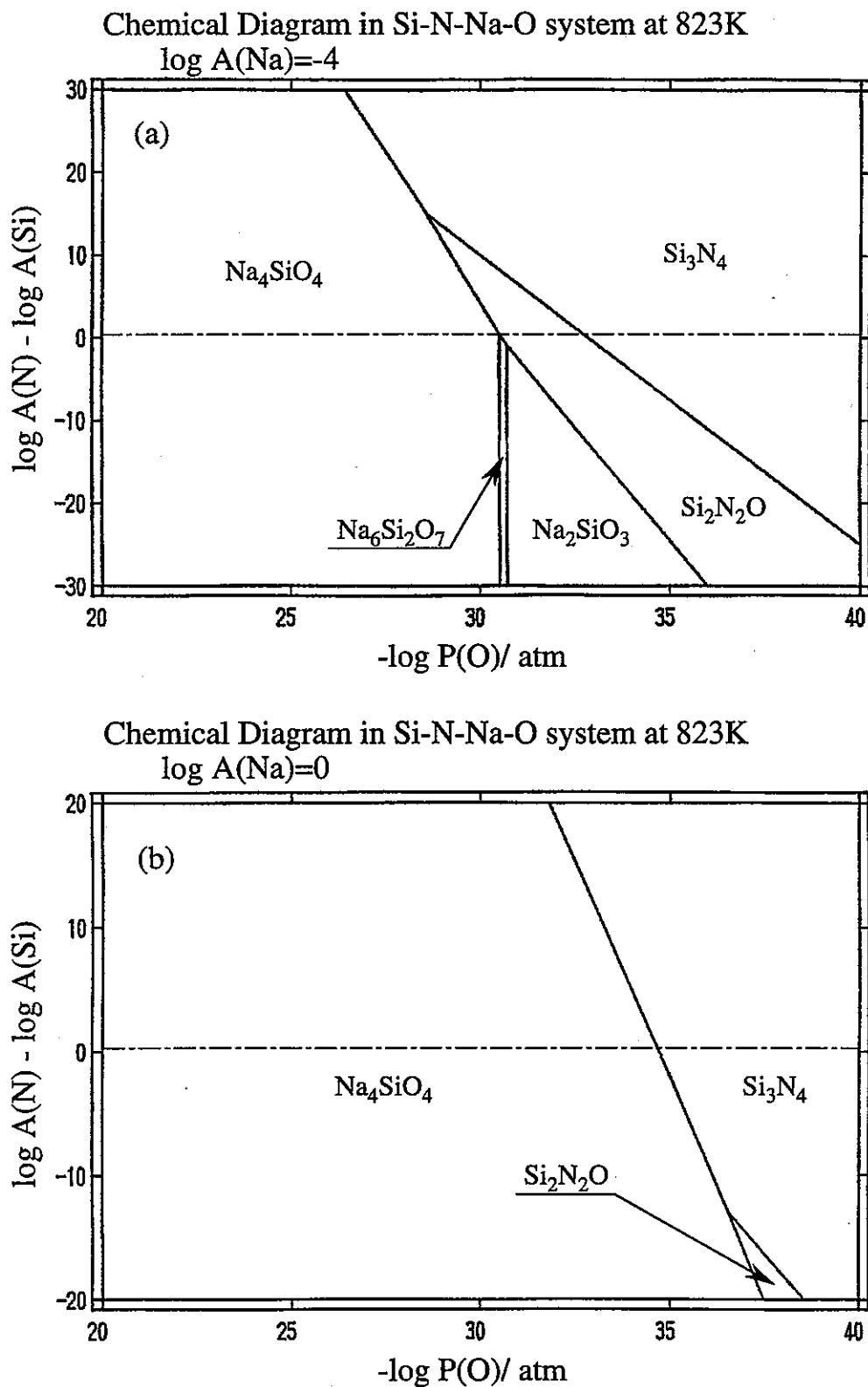


Fig. 4-8 Si-Na-O系化学ポテンシャル図 (823K)

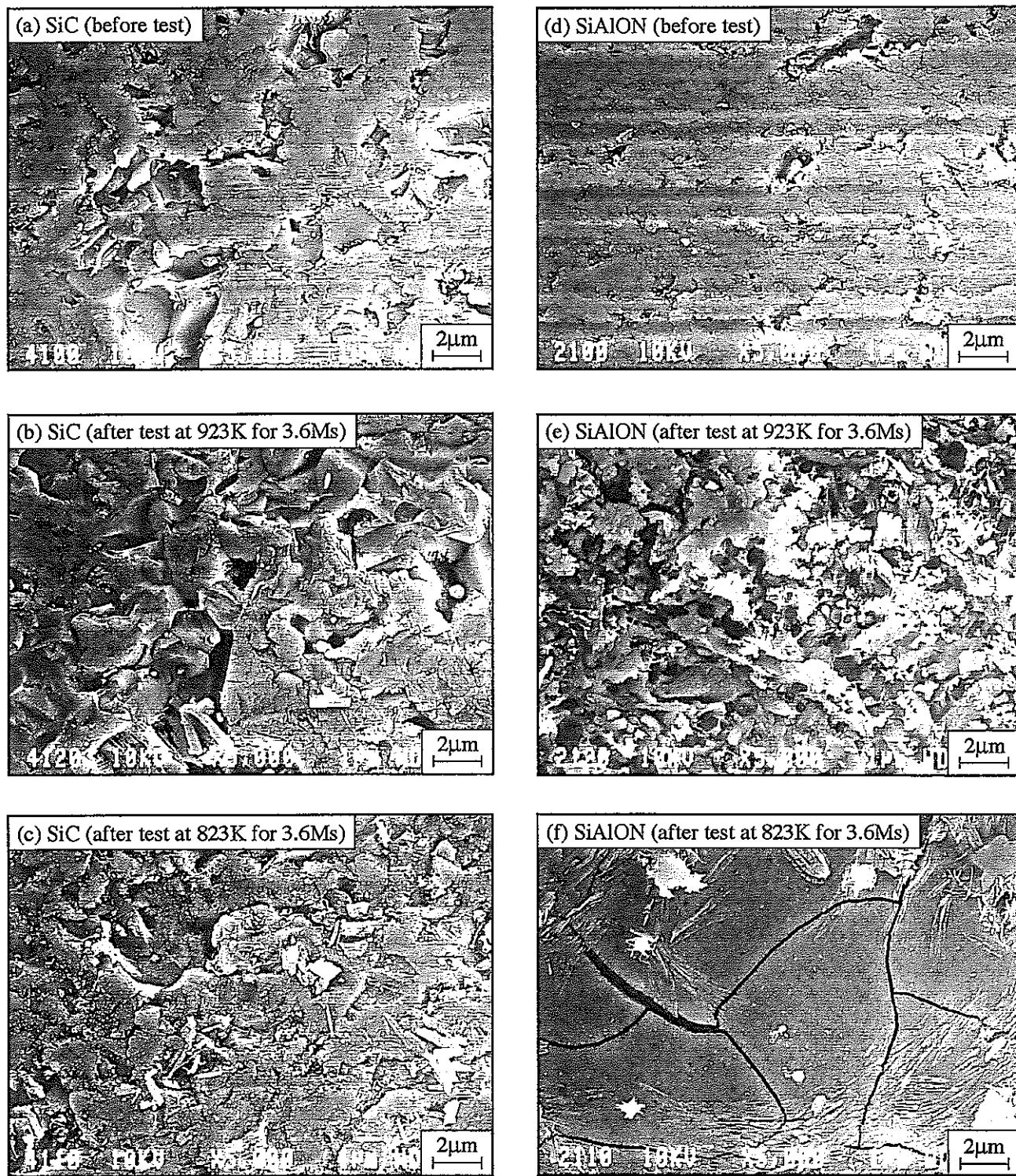


Fig. 4- 9 浸漬試験前後の炭化珪素およびサイアロンの表面SEM観察結果

Table 2-1 実験に使用したセラミックス(SiAlON, SiC)の組成と諸特性

	サイアロン(SiAlON) (S110)	炭化珪素(SiC) (C101)	
主な組成	Si_3N_4 Al_2O_3 Y_2O_3 AlN	90.5% 3% 5% 1.5%	SiC AlN AlN
密度	g/cm ³	3.24	3.1-3.15
機械的特性			
3点曲げ強度 (kgf/mm ²)	RT 1000°C 1200°C	90 75 45	50-60 50-60 50-60
弾性率 ($\times 10^4$ kgf/mm ²)	RT	3	3.9
ビッカース硬さ	Hv	1480	2000-2400
破壊靭性値 MN/m ^{3/2}	SENB法 SEPB法	6.5 6.5	4
熱的特性			
耐熱衝撃値	ΔT (°C)	750	350-400
熱伝導率	RT 400°C	18	47 50
熱膨張係数 $\times 10^6/\text{°C}$	RT -500°C -1000°C -1200°C	1.5 2.6 4 3.0	
比熱	(kcal/kg °C)	0.15	0.15
最高使用温度	(°C)	1800	
電気抵抗	$\Omega \text{ cm}$	$> 10^{12}$	$> 10^{12}$
特徴・用途	高強度 耐熱性 (イド法の原料 粉末を使用)	AlNを助剤と する炭化珪素 高温構造材 耐食性	

Table 2-2 ナトリウムイオンの注入条件

エネルギー	注入量
100keV	1.9×10^{17} ions/cm ²

Table 2-3 ナトリウム注入材の熱処理条件

温度	時間	雰囲気
823K	36ks	Ar, 674Torr
923K	36ks	Ar, 756Torr

Table 2-4 X線回折に使用した測定装置および測定条件

測定装置	理学電機製 X線回折装置 G F X-R A D 3 C型	
測定方法	薄膜法	
	対陰極	: Cu
	フィルター	: 平板モノクロメータ
	管電圧	: 40 kV
	管電流	: 40 mA
測定条件	スリット	: DS: 0. 2°
	入射角	: 3°
	サンプリング	: 0. 02° ステップ
	走査速度	: 1. 0° / min
	走査範囲	: 15~85° (2θ)

Table 2-5 電子顕微鏡観察条件

使用電顕 : 200kV分析電子顕微鏡
電子線回折 : 制限視野電子回折法
 極微小領域電子回折法 : (m-diff.、スポットサイズ: 10nm)
元素分析 : エネルギー分散型X線分析装置
 EDS (中重元素分析用検出器)
分析時印加電圧 200kV
ビーム径 20nm

元素分析および制限視野回折測定位置は各写真の中央部分を測定。

Table 3-1 表面のナトリウムのEPMA分析結果

試験片	熱処理	Na半定量値
炭化珪素	未熱処理	2.8wt.%
	823K, 36ks	2.2wt.%
	923K, 36ks	0.7wt.%
サイアロン	未熱処理	2.5wt.%
	823K, 36ks	1.5wt.%
	923K, 36ks	1.3wt.%