

NRIM NEWS



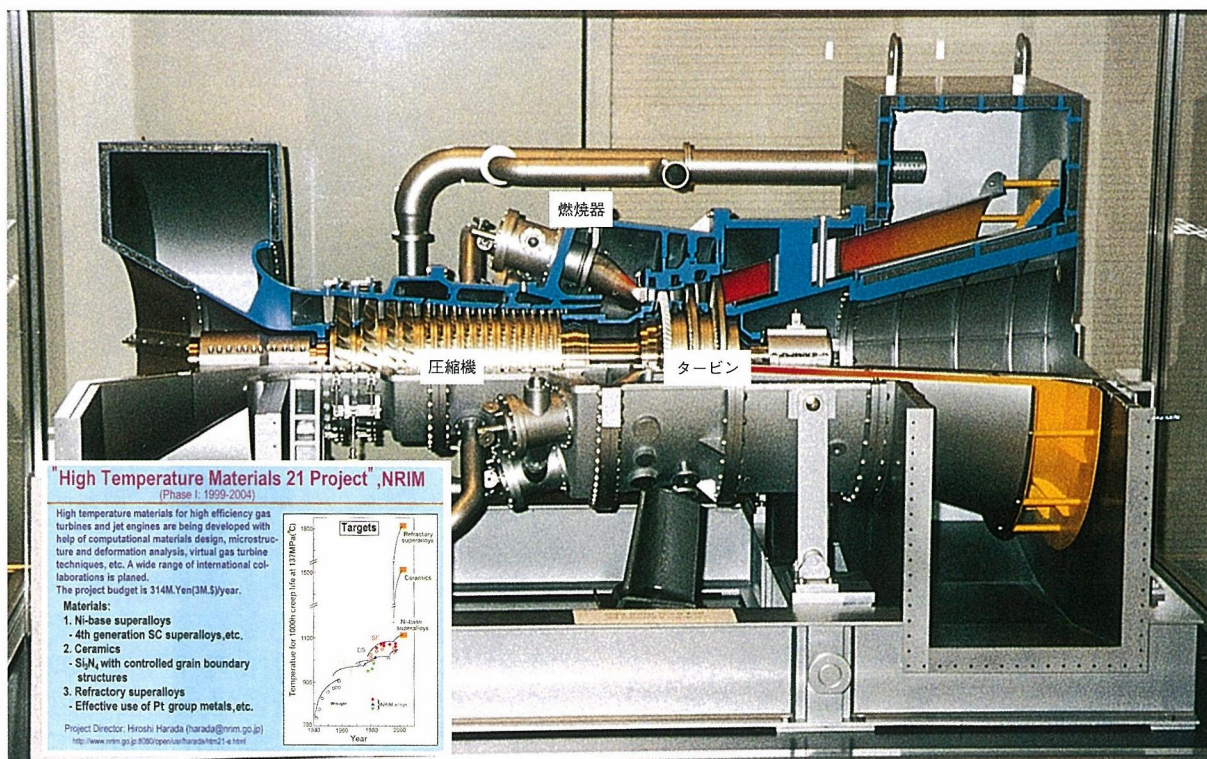
科学技術庁 金属材料技術研究所

National Research Institute for Metals



研究最先端

- 次世代光材料の開発を目指して
—粒子アセンブルによるフォトニック結晶の製作—
- さび安定化測定装置開発
- 実機相当の長時間使用条件における耐熱鋼の強度低下
—材質劣化の機構と強度低下の予測—



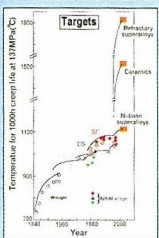
High Temperature Materials 21 Project[®], NRIM (Phase I: 1999-2004)

High temperature materials for high efficiency gas turbines and jet engines are being developed with help of computational materials design, microstructure and deformation analysis, virtual gas turbine techniques, etc. A wide range of international collaborations is planned.
The project budget is 314M.Yen(3M.\$)/year.

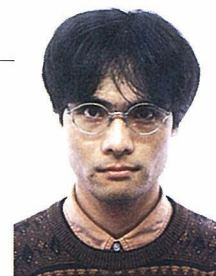
Materials:

1. Ni-base superalloys
- 4th generation SC superalloys, etc.
2. Ceramics
- SiC with controlled grain boundary structures
3. Refractory superalloys
- Effective use of Pt group metals, etc.

Project Director: Hiroshi Harada (harada@nrim.go.jp)
<http://www.nrim.go.jp/R300/open/ian/harada/hmd21-e.html>



次世代光材料の開発を目指して — 粒子アSEMBルによるフォトニック結晶の製作 —



第5研究グループ
宮崎 英樹

光の波長サイズの高次構造を利用して特異な機能を発現させる新しいタイプの光材料が、到来する光技術の時代の基盤材料として注目を集めています。中でも、屈折率の異なる部分が2～3次元的に周期配列された構造物は“フォトニック結晶”と呼ばれ、これまでの材料にはなかった輻射場や屈折率の制御機能を持ちます。

フォトニック結晶中では、結晶中の電子と同様に、光のバンド（フォトニックバンド）構造が形成され、光の状態密度や伝搬速度は普通の方法中とは大きく異なります。状態密度がゼロとなる周波数領域は、フォトニックバンドギャップと呼ばれ、この周波数領域の光はフォトニック結晶中に存在することが許されません。フォトニック結晶に空孔などの格子欠陥を作り込むと、バンドギャップ中に鋭い共鳴モードが形成され、共振器や導波路としての機能が発現します。このような現象を利用すると、これまでにない高性能なレーザや非線形素子、光回路網が実現できると期待されています。

フォトニック結晶の特性には未解明の部分が多く、完全に制御された光の波長オーダ（可視光の波長は $0.4\sim0.7\mu\text{m}$ ）の結晶格子を実際に製作し、系統的に実験をすることが重要です。私達はそのために、東京大学先端科学技術研究センター・科学技術振興事業団と共同で、走査電子顕微鏡（SEM）観察下での光の波長サイズの微粒子アSEMBル技術を開発しました。

電界放射型SEMに内蔵した、圧電素子駆動のマイクロマニピュレータを操縦し、基板上に散布した粒子から都合の良いものを選び、プローブ先端に付着させて移動し、配列します。粒子とプローブや基

板との付着は静電力と分子間力によるもので、基板表面材料と電子ビーム条件の最適化によって操作しやすい状況を実現できます。接合は施していませんが、構造を保つには自然な付着力だけで十分です。現在、 $0.5\sim5\mu\text{m}$ 程度の金属、セラミクス、高分子など様々な材料の粒子がアSEMBルできます。走査トンネル顕微鏡で原子を1個1個配列できる時代になっても、 $1\mu\text{m}$ 前後の粒子を自在に操作する中間領域の技術は長い間空白のままでした。それがSEM下のロボット技術の開発と微粒子の付着現象の解明によってようやく可能となったのです。

半導体加工技術やコロイド工学的手法など、様々な方法でフォトニック結晶の製作が試みられていますが、その中で1個1個の粒子を機械的に配列するという方法は金材技研独自のものです。これは設計通りの完全な3次元結晶が製作できる現在唯一の方法で、基礎的な現象の解明や新奇な特性の探索に適しています。実際に製作した2～3次元結晶の例を図1(a),(b)に示します。意図的な格子欠陥を組み込んだ結晶(c)や、いくつかの種類の粒子で構成された“分子”(d)の製作も可能です。

こうして作った配列が本当にフォトニック結晶として機能するかどうかを確認するために、直径 $2\mu\text{m}$ のポリビニルトルエン球91個の単層最密配列結晶（図1(a)）について、顕微赤外分光法を用いてフォトニックバンド構造を調べてみました。その結果、理論計算とはほぼ一致する結果が得られました（図2）。球の数が少ないためにバンドB,C,Eでは計算とのずれが生じていますが、バンド構造は100個程度の球を並べればだいたい形成されると言っ

て良さそうです。光波帯でフォトニックバンド構造がこのように直接的に観察されたのは、これが初めてのことです。

フォトニック結晶は、通信の新しい基幹となる波長多重光通信技術において重要な役割を果たすと期待されます。図3にはその一例として、フォトニック結晶の

高効率で鋭い選択性を持った回折特性を利用して、波長多重光信号から特定のチャンネルの信号を抜き取ったり、付加したりする光分波器への応用例を示しました。現在、その基礎となる回折特性の評価を進めています。

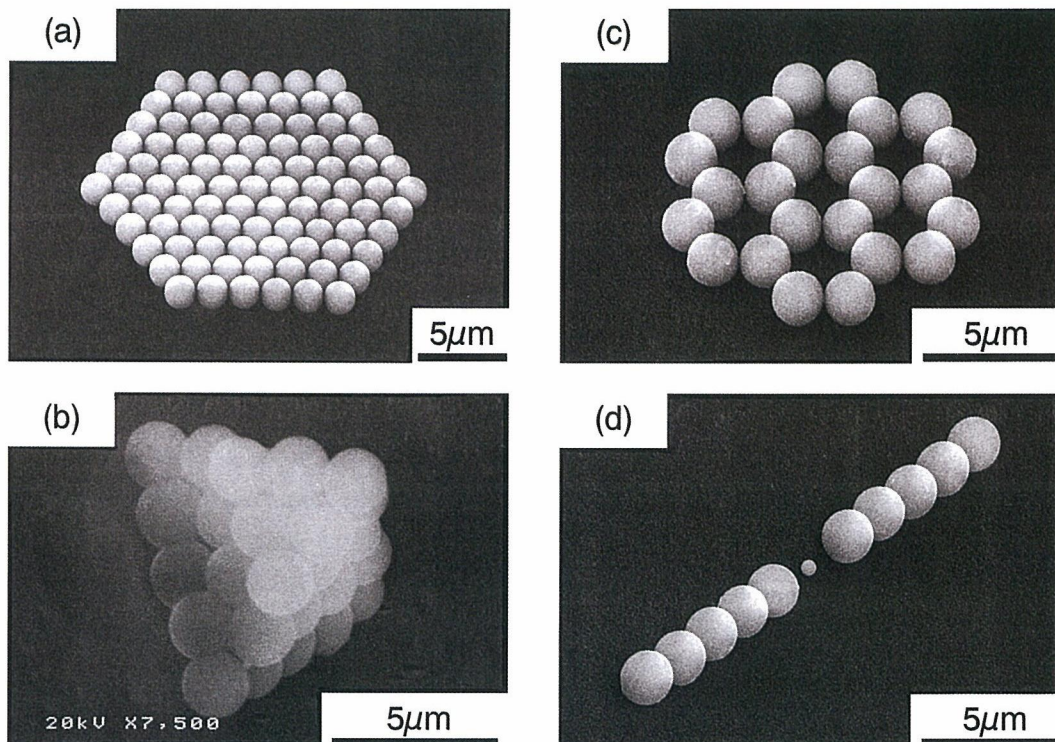


図1 SEM観察下での粒子アセンブルにより製作した構造物

(a) 2次元最密結晶 (b) 3次元面心立方結晶 (c) ハニカム結晶 (d) フォトニック分子

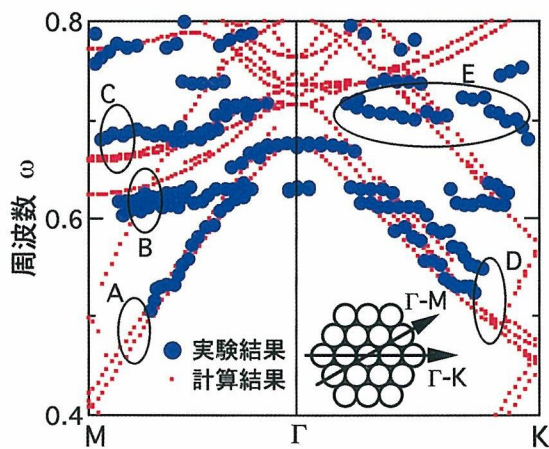


図2 観察されたフォトニックバンド構造
縦軸は無次元化した周波数を、横軸は主要な方向の波数を表す

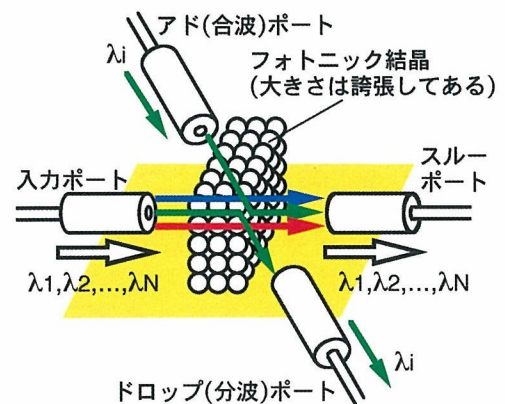


図3 フォトニック結晶の波長多重光通信への応用例
波長 λ_i の信号だけが回折されてドロップポートに入る。アドポートからの信号は回折されて出力光に合流する

さび安定化測定装置開発

構造体化ステーション
升田 博之

金属材料技術研究所では平成8年からフロンティア構造材料センターを発足させ、従来よりはるかに優れた高強度鋼、耐熱鋼、耐食鋼の開発を行っています。そのなかで耐食鋼では海の近くで塗装せずに使用できる低合金鋼の開発を1つのテーマとして挙げています。低合金鋼なのでステンレス鋼と違い、水に濡れるとすぐさびるわけですが、さびにはいろいろな性質があり、さびがそれ以上さびることを防ぐものが存在し、そのようなさびは一般には安定さびと呼ばれています。悪いさびはぼろぼろで触るとすぐ剥れ落ちるのでわかりますが、ある程度良いさびは剥れ落ちることはありませんので、見た目だけでは本当に良いさびができていくかどうかはわかりません。現在一般には試験片を長い年月暴露して時間に対する重量変化からさびが安定化したかどうかを調べて材料開発を行っています。加速試験があればよいのですが、自然環境には光、湿度、温度、風などいろいろな要因が複雑に絡み合っており、現在のところ実環境を再現できる加速試験は存在しません。そこで屋外に暴露した試験片や、実際に使用されている構造物のさび安定化がその場で容易に判る装置が必要とされていました。

さびが安定化していることを判定するためには雨が降ったり、結露して濡れたりしたとき、さびが成長しているかどうかを知ることが必要となります。その方法の一つに表面電位の変化を測定する手法があります。表面電位を計測する装置としては、ケルビン顕微鏡や以前のNRIM NEWSで紹介しました原子間力顕微鏡の一種であるケルビンフォースモード（KF

M）があるわけですが、これらの装置は高価でしかも携帯性はありません。そこでいろいろ調べた結果、表面電位計という安価な装置が存在し、腐食の測定に使用できるかも知れないとわかりました。そこで使用できるかどうかの目安として、電極電位との対応、安定性など基本的な点を詳しく調べた結果、十分使用できることがわかりました。

そこでまず研磨した低合金鋼、30年暴露して安定さびが形成されている耐候性鋼、純Niや純Crなどに少量の液滴を付着させたときの電位挙動を調べました。図1に結果の一例を示しますが、さびに水を付けた時、低合金鋼のように腐食が起これると電位は卑の方向に移動します。また純Crや純Niのように腐食が起これない場合は、電位は貴の方向に移動します。30年暴露した耐候性鋼も純Crや純Niと同じような挙動をすることがわかりました。この概念を模式的に示したのが図2です。水溶液中での自然電位およびその時の腐食速度はアノード分極曲線（この系では金属の溶解反応）およびカソード分極曲線（この系では溶存酸素の還元反応）の交点（黄○）で決まります。測定した系ではカソード（陰極）の面積が圧倒的に大きいので、アノード（陽極=腐食部）の面積が変化してもカソードの分極曲線はほとんど変化しません。腐食部が増えるとアノード反応が増加するのでアノード分極曲線は全体に電位が卑な方向にシフトし、自然電位も卑に移行します（赤○）が、皮膜の耐食性が増し腐食部が減ると自然電位は貴に移行します。また腐食がほとんど起これない場合は、金属の溶解反応より酸素の酸化反応が大きくなり、

金属の表面では溶存酸素の酸化・還元電位で決定される電位（青○）となることも考えられます。このように水滴を付けた時の電位の変化からさびが安定化しているかどうか知ることができます（特許2件申請中）。また実際に屋外暴露試験片の腐食挙動の経時変化を調べてみました。図3がその結果で、暴露初期は水滴を付着させると腐食が多く起こり電位は大きく卑の方向に移動しますが、1年暴露したものは電位の移動が小さく腐食が小さくなっていることがわかります。

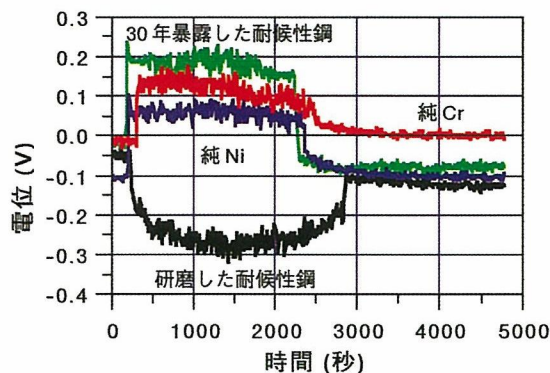


図1 各種金属に5 μ lの水道水を付着させたときの表面電位の変化。電位の変化は水滴を付着させたときと水滴が乾燥するとき大きく変化する。

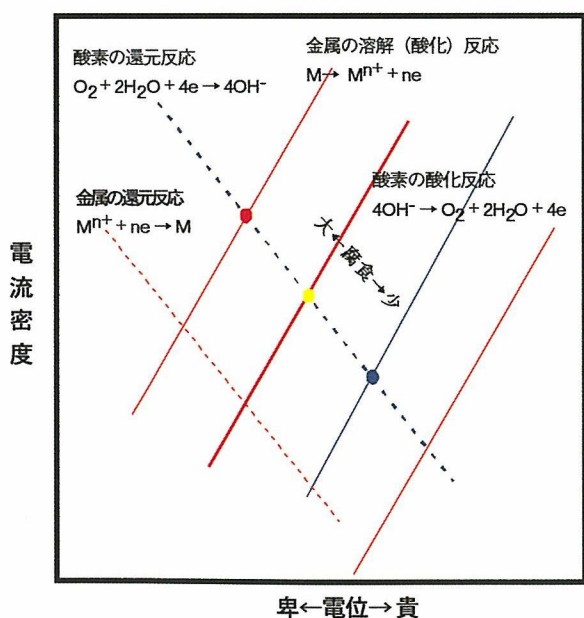


図2 表面電位の移動の概念図。

このように表面電位計を改良することにより実構造物のさびの保護性をその場で測定できることがわかったので、さび安定化装置を製作することにしました。持ち運び可能で、その場で設定した条件で簡単に計測できる。またデータをメモリーカードにテキスト方式で記憶してパソコンで市販の表計算ソフトで解析できるようなものを製作依頼しました。写真1はできあがった装置で、センサー部が測定部に磁石でくっつくようになっているので、手放しで簡単に測定できるようになっています。この装置を用いることにより、さびの発生を含めた金属の表面の汚れの評価、新しい傷の有無などその場で計測することが可能です。

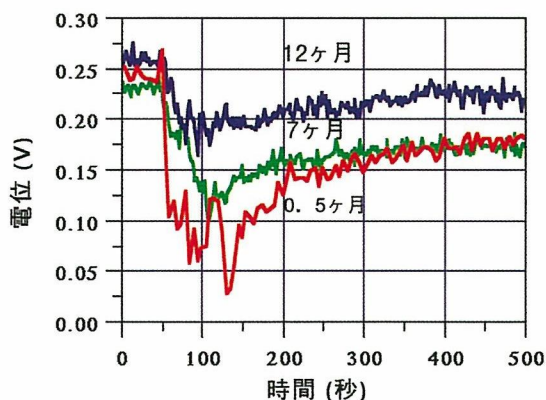


図3 金材研での大気暴露した耐候性鋼に5 μ lの水道水を付着させたときの表面電位の変化に及ぶ暴露期間の影響。

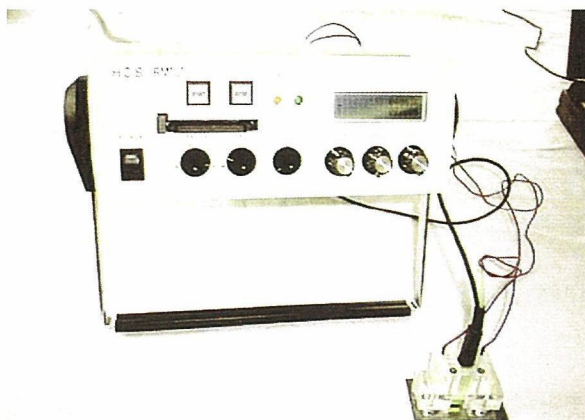
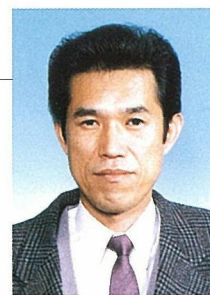


写真1 さび安定化測定装置（手前がセンサー）

研究最先端

実機相当の長時間使用条件
における耐熱鋼の強度低下

— 材質劣化の機構と強度低下の予測 —

材料創製ステーション
木村 一弘評価ステーション
九島 秀昭

電気は現代社会を維持するために必要不可欠なエネルギーです。一方、CO₂排出量削減と化石エネルギー資源節約の観点から、火力発電プラントではエネルギー効率のさらなる向上が求められています。石炭を燃料とする火力発電の場合、エネルギー効率を向上させるためには発電タービンを回転させる蒸気の温度と圧力を上昇させる必要があります。我が国で現在稼働している火力発電プラントの最高蒸気温度は約600℃ですが、金材技研ではこれを650℃にまで高めるために必要な高強度フェライト系耐熱鋼の開発研究を推進しています。

高温で材料に力がかかると時間とともに材料が変形し、最終的には破壊にいたるクリープという現象が起こります。そのため、火力発電プラント等で使用される高温構造部材には、耐酸化性とともにより優れたクリープ強度が求められます。一般に高温構造部材は10万時間クリープ破断強度(10万時間、すなわち約11年半でクリープ破断する応力)に安全係数を考慮して設計されます。したがって、650℃の蒸気温度を達成するためには、650℃という高温で優れた耐酸化性と長時間クリープ強度を兼ね備えた耐熱鋼の開発が必要です。

ところで、高温構造部材はどうして10万時間クリープ破断強度に基づいて設計されるのでしょうか？引張強さや耐力、あるいは容易に求めることができる短時間のクリープ破断強度に基づいた設計では何故いけないのでしょうか？材料の強度は組織に強く依存しますが、クリープが問題となるような高温では組織変化が生じるため、高温での使用に伴い材質劣化が進行し、強度は低下します。そのため、どんなに短時間クリープ強度が高くても、組織が不安定で強度が急激に低下してしまうような材料では、数十年にわたって使用される大型の高温構造部材に使用することはできません。高強度耐熱鋼を開発するためには、優れたクリープ強度を発現する組織の高温安

定性を高め、十万時間以上の長時間域でも組織を安定に維持することが必要です。また、長時間域で起こりうる材質劣化の機構を解明し、その現象を短時間で的確に予測・評価することも重要です。

改良9Cr-1Mo鋼の応力とクリープ破断時間との関係を図1に示します。改良9Cr-1Mo鋼は、蒸気温度が600℃級の火力発電プラントで使用されている高強度耐熱鋼です。応力とクリープ破断時間との関係は直線ではなく、低応力側、すなわち長時間側になるほど曲線の勾配が増大しています。とくに1万時間を超えた長時間域では、短時間データからの予測値(図中の点線)に比べてクリープ破断時間が著しく減少しています。

図2(a)に示すように、改良9Cr-1Mo鋼の初期組織は他の高強度フェライト系耐熱鋼と同様、焼戻しマルテンサイト組織であり、クリープ変形中に組織の回復が進行します。ところが、高応力短時間側(図2(b))では試料全面でほぼ均一に回復が進行するのに対して、クリープ破断時間が1万時間を超える低応力長時間側(図2(c))では旧オーステナイト粒界近傍で局所的に焼戻しマルテンサイト組織の回復が優先的に生じることを見出しました。

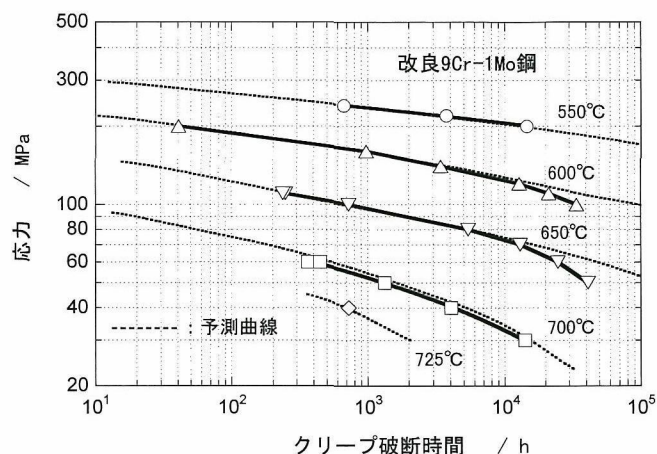


図1 改良9Cr-1Mo鋼の応力-クリープ破断時間曲線
(点線は1,000h以下の短時間データからの予測曲線)

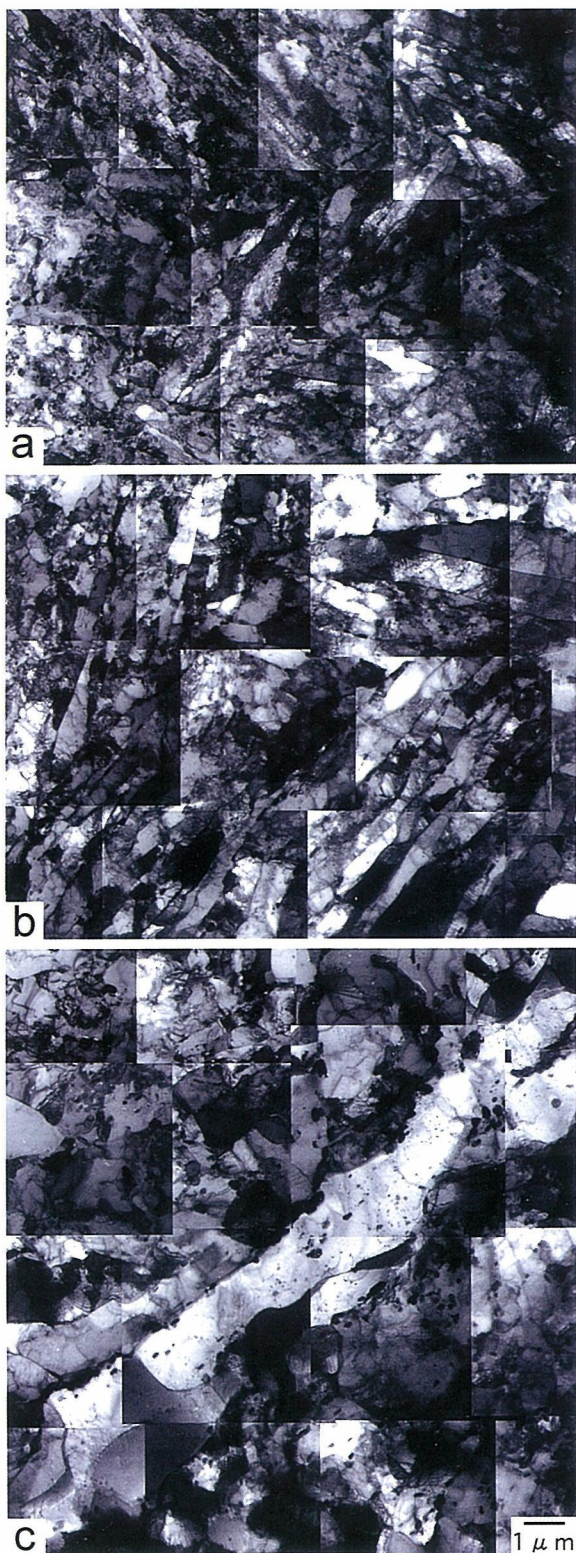


図2 改良9Cr-1Mo鋼の透過電子顕微鏡組織

- (a) 熱処理まま
(b) 600°C-160MPa破断材（破断時間：971.2h）
(c) 600°C-100MPa破断材（破断時間：34,141.0h）

このように、高応力短時間域と低応力長時間域では材質劣化により強度低下を引き起こす組織因子が異なるため、高応力短時間のクリープ試験データから低応力長時間側のクリープ強度を予測することは極めて困難です。

このような長時間クリープ強度を評価するためにはクリープ変形挙動解析が重要です。改良9Cr-1Mo鋼の600°Cにおけるクリープ速度-ひずみ曲線を図3に示します。クリープ変形はクリープ速度が減少する遷移クリープ域の後、最小値を示して加速クリープ域に移行します。140MPa以上の高応力短時間条件では0.02~0.03のひずみまでクリープ速度が減少した後、加速クリープが開始しますが、120MPa以下の低応力長時間条件では0.01以下の小さなひずみで加速クリープが開始します。低応力域では、組織の回復が試料全面で十分に進行する前に、旧オーステナイト粒界近傍で局所的な回復が優先的に生じ、強度が低下するため、小さなひずみで加速クリープが開始したと推察されます。したがって、加速クリープが開始するひずみを求めることにより、長時間域での強度低下を支配する材質劣化が生じる応力範囲を知ることができます。また、加速クリープが開始するひずみは、クリープ試験片が破断する前に求めることができるため、クリープ破断データに基づく解析よりも短時間で解析が可能です。今後は、粒界近傍での不均一な回復が生じる原因を解明することにより、低応力長時間域での材質劣化を抑制した高強度フェライト系耐熱鋼の開発を目指します。

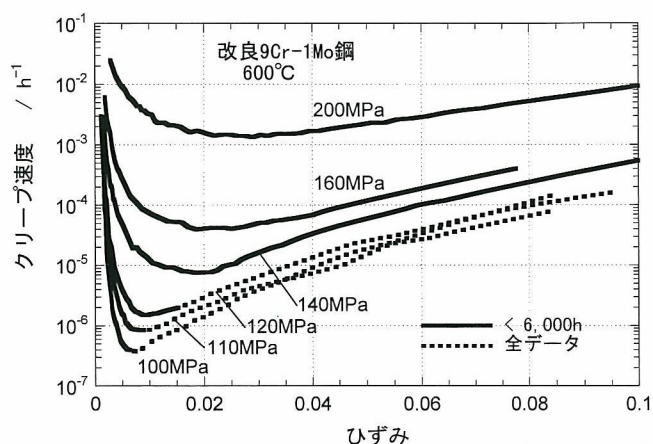


図3 改良9Cr-1Mo鋼の600°Cにおけるクリープ速度-ひずみ曲線（実線は6,000h以下のデータを示す）

お知らせ

第4回超鉄鋼ワークショップのご案内

金属材料技術研究所では、第4回の超鉄鋼ワークショップを平成12年1月12日(水)、13日(木)の両日にわたって、つくば国際会議場で開催いたします。

新世紀を目前にして、基幹材料である鉄鋼材料の革新への期待が高まり、中国、韓国をはじめ欧米各国でも鉄鋼材料研究が活発化しております。今回のワークショップは、内外の研究者17名による「超鉄鋼材料：世界の研究動向と実現への展望」に関する講演と討論の国際セッションと、ポスター発表、鉄鋼材料の使用者と製造者サイドの研究者・技術者による「超鉄鋼材料研究の現状と今後の課題」に関する討論会の国内セッションとで構成しました。以下にプログラムを掲載します。多数の皆様にご参加いただき、超鉄鋼研究の今後の発展に向けて活発に討論したいと考えております。

平成12年1月12日(水)

9:30~12:15 ▶▶▶ 基調講演：「世界の超鉄鋼研究の構想と現状」

(翁宇慶／中国 中国金属学会、李元杓／韓国 浦項総合製鉄、佐藤彰／金材技研)

12:45~14:45 ▶▶▶ ポスターセッション (金材技研外の研究機関：32件、金材技研：67件)

14:45~17:45 ▶▶▶ 国際1：「超々臨界圧発電プラント用フェライト系耐熱鋼開発の現状」

(K.H.Mayer/独 GEC ALSTOM、H.K.D.H.Bhadeshia/英 ケンブリッジ大、福井寛／日立製作所、阿部富士雄／金材技研)

14:45~17:45 ▶▶▶ 国内1：80キロ鋼討論会「21世紀に向けた鋼構造物の展望と課題」

(岡本和夫／日本サハリンパイプライン調査企画、駒田敬一／海洋架橋調査会、中島正愛／京大)

14:45~17:45 ▶▶▶ 国内2：耐食鋼討論会「超耐食をめざした表面改質技術」

(篠原正／東大、柴田俊夫／阪大、原信義／東北大、原田良夫／トカロ、藤本慎司／阪大、黒田聖治／金材技研)

平成12年1月13日(木)

9:30~12:30 ▶▶▶ 国際2：「溶接構造物と接合技術の現状と将来」

(R.E.Dolby/英 TWI、三木千尋／東工大、志賀千晃／金材技研)

9:30~12:30 ▶▶▶ 国内3：150キロ鋼討論会「超高強度鋼の遅れ破壊特性の評価法」

(中野修／トヨタ、西村六郎／大阪府大、松山晋作／東洋電機製造、山崎真吾／新日鐵、高木周作／金材技研)

9:30~12:30 ▶▶▶ 国内4：耐熱鋼討論会「超々臨界圧発電プラントの長期使用問題」

(齊藤潔／発電技検、野中勇／IHI、福田祐治／バブコック日立、増山不二光／三菱重工)

13:30~17:30 ▶▶▶ 国際3：「新世紀のマルテンサイト鋼への期待」

(G.Krauss/米 コロラド鉱山大、大村孝仁／金材技研、津崎兼彰／金材技研、H.K.D.H.Bhadeshia/英 ケンブリッジ大、中島英治／九大)

13:30~16:30 ▶▶▶ 国際4：「環境調和を目指した海洋構造物と耐食鋼研究」

(村田朋美／新日鐵、B.P.Phill/米 LaQue Center for Corrosion、小玉俊明／金材技研)

参加費・概要集は無料(但し、パンケットは会費制 12月15日までに事前申込み)です。(当日受付可ですが、12月15日までにファックスでの事前申し込みにご協力下さい。詳細は金材技研ホームページ <http://www.nrim.go.jp/>をご覧ください。申し込み・問い合わせ先：金属材料技術研究所 フロンティア構造材料研究センター業務室 TEL:0298-59-2210 FAX:0298-59-2213)

表紙説明

15MWガスタービン模型

■編集後記

材料研究には、いろいろな側面があります。今月号ではフォトリソグロウアップ・さびの安定化・耐熱鋼の強度に関する研究の現状をお知らせしました。1999年も残すところわずかになりましたが、当研究所では、21世紀の新しい時代に向けて優れた材料の開発に懸命に取り組んでいます。

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL.(0298)59-2045 FAX.(0298)59-2049
ホームページ <http://www.nrim.go.jp>

通巻 第493号 平成11年12月発行
編集兼発行人 佐藤真輔
印刷所 前田印刷株式会社