

平成19年度

中性子トライアルユース

実施課題事例

(10件)

提供

(財)放射線利用振興協会

Liイオン伝導体の精密構造解析

利用者 古谷龍也¹、○今瀬肇²

所属 ¹ソニー（株）、²茨城県企画部

1. 緒言

リチウム電池は他の電池に比べて単位質量あたりのエネルギー密度が格段に高いことから、種々の電子機器に幅広く用いられ、これからも主たる簡易エネルギー源となると考えられる。リチウム二次電池の電解質には現在、有機電解液が主として用いられている。しかしながら、有機電解液の使用にあたっては、安全性や環境場に対する信頼性などの種々の懸念事項が存在しており、そのため対策が検討されている。この電解液を今後、無機固体電解質に置き換えることが出来れば、安全性と信頼性の高い全固体電池の作製が可能である。そこで本研究では、全固体電池用固体電解質内におけるリチウムイオンの挙動を明らかにすることを念頭にするものである。

2. 目的

リチウム型無機系固体電解質では、固体内をリチウムイオンが拡散する事によりリチウムイオン伝導性を示す。さらなるリチウムイオン伝導性の向上にはリチウムイオンの位置や拡散経路を詳細に調べ、材料設計にフィードバックさせることが有効であると考えられる。そこで我々はX線回折では精密化が困難であったリチウムの位置やその拡散挙動を中性子回折によって調べ、その結果を基により高いリチウムイオン伝導率が得られるような材料の設計にフィードバックさせることを目的とする。

3. 実験

試料準備

ペロブスカイト構造を有するリチウムイオン伝導体 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$ は固相反応法で作製した。出発原料は La_2O_3 、 Li_2CO_3 、 TiO_2 を用いた。回折強度を稼ぐために Li_2CO_3 については中性子吸収断面積が小さい ^7Li に同位体置換した試薬（和光純薬製）を用いた。また、 La_2O_3 は一部 $\text{La}(\text{OH})_3$ となっていたため事前に 1000°C で12時間熱処理を行った。各原料を秤量の後、遊星型ボールミルで湿式混合し、大気中 800°C （4時間）で前焼成の後、 1150°C （28時間）焼成を行った。その後、 $13\text{mm}\phi$ にプレス成形して 1300°C （12時間）で焼結を行った。得られた多結晶焼結体を微粉砕して本中性子回折用試料とした。

高分解能粉末中性子回折装置HRPDによる測定

得られた粉末試料はバナジウムセル（ $10\text{mm}\phi \times 50\text{mmH}$ ）に充填した。一般に試料に水分が含まれているとバックグラウンドが上昇する。それを防ぐために、本実験では試料を充填したバナジウムセルを乾燥ヘリウムガス置換したグローブバックの中でアルミニウム製のセル中に収めた上で、インジウム金属でシールし、極力、試料の吸湿を防いだ。使用した中性子線の波長は 1.8229\AA であった。試料の測定時間は約4時間であり、1万カウント以上の回折強度が得られた。

4. 結果

得られた中性子回折データを基にリートベルト解析を行った。リートベルト解析用ソフトにはRIETAN-FP[1]、結晶構造の描画にはVESTA[2]を用いた。リートベルト解析に先だて、STRUCTURE TIDYによる結晶構造データの標準化を行った。 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$ ($x=0.05$)の室温におけるリートベルト解析結果をFig.1、結晶構造図をFig.2に示す。空間群 $Cmmm$ (No.65) $a = 7.72531(9)\text{\AA}$ $b = 7.74726(9)\text{\AA}$ $c = 7.78473(9)\text{\AA}$ Li を $2a$ サイトに置くことでフィッティングできた。

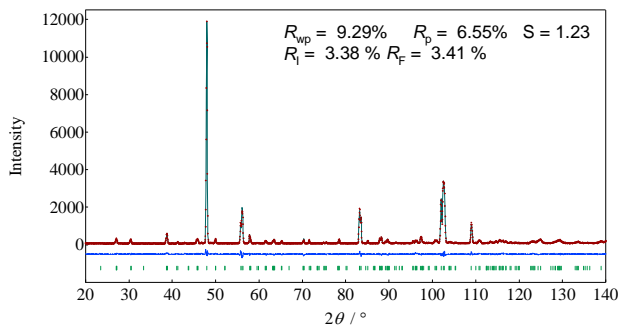


Fig.1 Rietveld refinement of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$ ($x=0.05$)

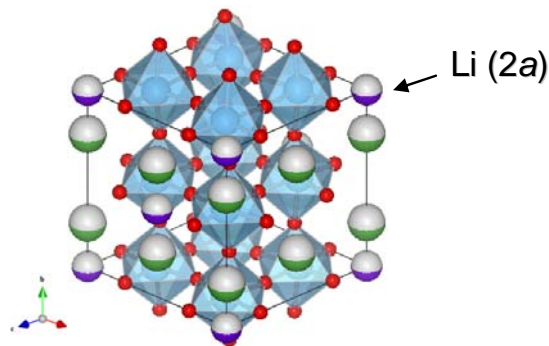


Fig.2 Crystal structure of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$ ($x=0.05$)

5. まとめ

高分解能中性子回折装置：HRPDによる粉末中性子回折実験によって $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$ の構造を精密に決定することが出来た。この過程で、X線回折法では決定が困難であったリチウムの原子位置を明らかにする事が出来た。この事は今後、本系材料設計を行う上で1つの重要な知見となりうる。

参考文献

- [1] F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198.
- [2] K. Momma and F. Izumi, Commission on Crystallogr. Comput., IUCr Newsltt., No. 7 (2006) 106-119.

鉄スピネルの磁気構造およびFeサイト置換

利用者 ○川崎博行、中井宗紀、松井高史

所属 富士フィルム(株)

1. はじめに

フェライト系磁性体の磁性を理解するには、(1)他元素によるFeサイト置換および(2)磁気構造を決定する必要がある。しかし、Coなど原子番号の近い元素による置換の詳細を決定するのは、通常のX線回折では不可能であり、異常分散が必要となる。また、磁気に関する情報も通常の通常のX線回折では不可能である。ところが、中性子回折を用いると、(1)、(2)ともに決定可能な場合がある。[1]
本実験では、六方晶フェライト系磁性材料の典型であるBaFe₁₂O₁₉(M型マグネトプランバイト)の、磁気構造(磁気モーメント方向および各サイトの磁気モーメント)を決定した。

2. 実験方法

BaCO₃, Fe₂O₃を上記組成どおりに混合・1350°C・10時間焼成・粉砕した。試料を直径1cm×高さ4cmのホルダに入れ、1.8232Åの中性子線で5時間露光し、2.5~160°、0.05°ステップのデータを得た。解析には10~130°のデータを用いた。(図1)

3. 実験結果

文献[2]を初期値とし、RIETAN-FP[3]を用いて単位胞の磁気モーメント方向およびFeサイトの磁気モーメントを含む構造パラメータを精密化した。温度因子は化学種ごとに一定、かつ、Baは鉄の半分、という拘束下で行った。また、c軸からの磁気モーメント方向を最初に0.0°として構造を収束させた後に磁気モーメント方向の0.0°の収束を確認した。各サイトの磁気モーメントはμB≒±3.9となった。主な結果を表1、2に示す。

4. まとめ

単位胞全体の磁化の方向および各サイトのスピンの方向の収束は明瞭であった。(図2)別に測定したキュリー点上(480°C)でのデータとくらべて、(100)反射の強度が大きいこと(図1)は、磁気モーメントがc軸方向を向いていることと調和的である。これらは文献[4]の記述とも一致する。各サイトのFe³⁺の磁気モーメントμBの絶対値が理想値(±5)より小さめに出了理由は不明であるが、温度因子にかけた拘束も原因の一つであると考えられる。

5. 謝辞

中性子回折実験をご指導いただいた原子力研究開発機構の井川直樹先生、および磁気構造解析をご指導いただいた東北大学の山口泰男先生に感謝します。

参考文献

- [1] T.Nakagawa, Y. Takeda, M. Yuya, Y. Fukuta, H. Nitani, T. Tachibana, T. Shimada, S. Kawano, S. Emura, & T. A. Yamamoto : J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy 52-9(2005), p.691-699.
[2] Townes, W.D.;Fang, J.H.;Perrotta, A.J. : Zeit. Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 125(1967), p.11-23, ICSD-database-26834.
[3] F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 198(2000), p321-324.
[4] 近角聡信、強磁性体の物理(上)、裳華房(2000)、p.230.

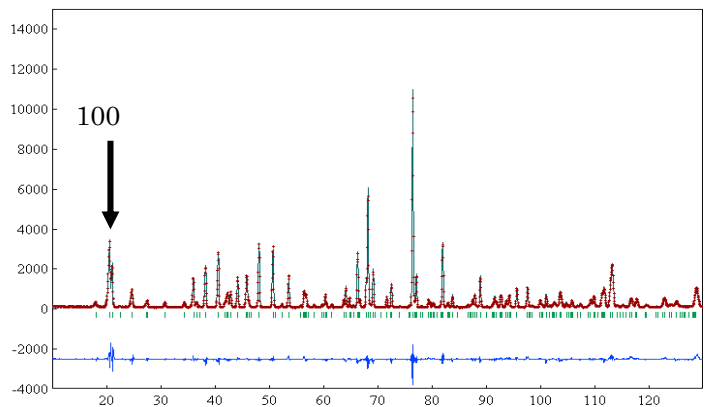


図1. BaFe₁₂O₁₉の回折パターン。矢印は100反射ピーク。

表1. 解析結果

Rwp	10.66
Rp	7.82
Re	5.61
S	1.90
RI	2.77
RF	1.72

表2. 各サイトの磁気モーメント

Site	Wyckoff letter	Magnetic Moment[μ _B]
Fe1	2a	3.9(2)
Fe2	2b	4.0(2)
Fe3	4f	-3.8(1)
Fe4	4f	-4.2(1)
Fe5	12k	3.8(1)

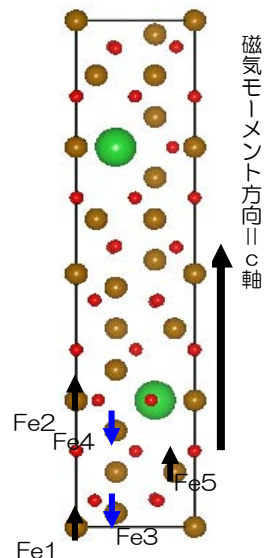


図2. BaFe₁₂O₁₉結晶構造(M型マグネトプランバイト)

SANSによるペプチド両親媒性分子 ミセル構造解析

利用者 ○坂本直紀、島田（月森）智子
所属 旭化成（株）

1. はじめに

界面活性剤が自己組織化により形成する紐状構造は、そのnmレベルの構造や物理物性（粘度等）により種々の応用が期待され、非常に興味深い。我々は界面活性剤として親水基がペプチドであるペプチド両親媒性分子（ポリペプチドとアルキル鎖のブロックコポリマー）を用いて研究を行っている。これまでの研究により、このペプチド両親媒性分子がある条件で経時的にそのペプチド部分の二次構造を α -ヘリックスから β -シートへと転移することが判明した。そしてその際、より高次のナノ構造が球状から紐状になることが凍結TEMやAFMにより確認された。こうした結果から、ペプチドの α - β 転移により、図1のようなミセル構造変化が生じていると推定しているが、実際に紐状構造がcore-shell型のミセル構造を形成しているかどうかについては確認されていない。これまでの実験により、球状、あるいは紐状構造を小角中性子散乱（SANS）により観測可能であることは確認できたため、今回、溶媒の重水/軽水比を変えた溶媒系を用いて、コントラストバリエーション測定を行うことで、紐状構造の内部構造を明らかにすることを目的した。

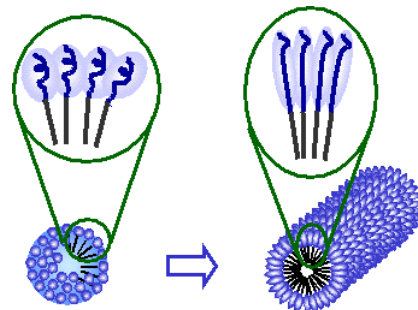


図1 ペプチド両親媒性分子の推定される構造変化（模式図）。ペプチドの二次構造転移（ α -ヘリックス \rightarrow β -シート）に伴い、ミセル構造の転移（球状 \rightarrow 紐状）が起ると考えられる。

2. 実験方法

試料：ペプチド両親媒性分子はペプチドの固相合成法を応用してペプチドのN末端にアルキル鎖を結合し、合成後HPLCにより精製した。
試料調整：上記ペプチド両親媒性分子を水系バッファに溶解した（固形分：1%）。この際、水には重水を使用した。
測定：室温において試料溶液を厚み5mmの石英製セルにセットし、これ50°Cのヒータブロックで加熱することにより転移を誘起し、紐状構造を形成させた。構造転移後、温度：25°C、カメラ長：2.5m&6m、測定時間：3600秒の条件でSANS測定を行った。さらに、この溶液試料に対し、順次軽水を加えることで溶媒の重水/軽水比を変え、それぞれ同様の測定を実施した（但し、カメラ長は2.5mのみ）。得られた散乱プロフィールには空セル散乱補正、溶媒の非干渉性散乱補正を施した。なお、測定は日本原子力研究開発機構SANS-Jにおいて実施した。

3. 実験結果

図2に、T-jump前後における散乱プロフィールを示す。T-jumpにより構造が変化していることが分かる。これまでの検討より、球状から紐状構造への転移に対応すると考えられる。

T-jump後の溶液（溶媒：重水）に軽水を加えて測定を行った結果を図3示す。軽水添加量が増えると共に、固形分低下以上に散乱強度が低下していることが分かる。これらプロフィールに対し、core-shell型のシリンダー状構造の理論散乱式によりフィッティングを行った結果を合わせて図3に示している。図3を見ると、 $q > 0.2 \sim 0.4 \text{ nm}^{-1}$ のプロフィール形状、及び各プロフィールの散乱強度を比較的良好に再現できていることが分かる。ここには示していないが、core-shell構造ではなく、構造体内部が均一構造であると仮定してフィッティングを行うと、特に各プロフィールの散乱強度変化を全く再現することができなかった。このことから、転移後の紐状構造は図1に示したようにcore-shell型のミセル構造を形成していることが示唆される。なお、小角側で実測とフィッティングが背異しているのは、紐状ミセルの凝集が生じているためと考えられる。また、本解析では軽水による希釈により、紐状構造は変化せず、その数密度のみが希釈率に比例して低下すると仮定した。

4. まとめ

コントラストバリエーション法を用いたSANS測定により、転移後の紐状構造は図1に示したようにcore-shell型のミセル構造を形成していることが示唆された。今後、フィッティングの最適化を行い、正確な構造パラメータを求める予定である。

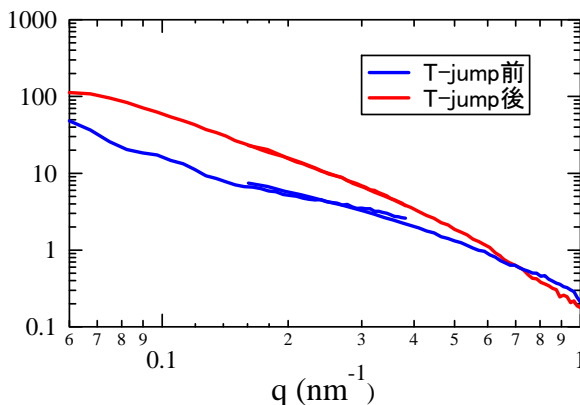


図2 T-jump前後における散乱プロフィール

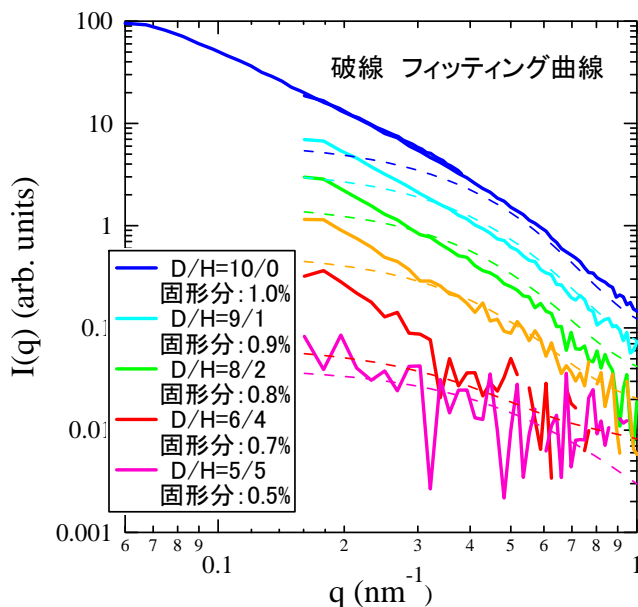


図3 紐状構造を形成している重水溶液（固形分：1%）を軽水で希釈した際のプロフィール変化図2 T-jump前後における散乱プロフィール

参考文献：

Shimada, T., Hotta, A. and Tirrell, M. (2006) *Polymeric Materials: Science & Engineering*, **94**, 90.

配管周溶接継手の残留応力測定

利用者 ○高橋 茂、大厩 徹

所属 株式会社 原子力安全システム研究所

1. はじめに

原子力機器・配管の高サイクル疲労やSCC等において残留応力は重要な影響因子の一つであり、損傷評価や余寿命診断には残留応力を把握し適切に考慮する必要がある。

しかし、現状では残留応力の解析的予測や測定技術は十分とは言えず、精度や信頼性について一層の向上が求められている。

本課題は、代表的な残留応力発生部位である配管周溶接継手及び強加工曲がり配管を対象に、解析精度の検証・改良や従来測定法（X線回折法、ひずみゲージ法など）の測定精度の検証等に供することを目的に、板厚内部も含めた詳細な残留応力分布の測定データを取得する。平成19年度（上期）は配管周溶接継手を測定した。強加工曲がり配管については平成19年度（下期）に測定の計画である。

2. 実験方法

(1) 原子力プラントの配管周溶接継手を模擬したモックアップを製作し、長手方向及び板厚方向の溶接残留応力分布を測定した。残留応力の評価に必要な無ひずみの格子面間隔 d は、供試体と同一条件で製作した溶接継手の母材、HAZ部から d のクーパーンを切り出して測定した。

(2) 供試体を図1に示す。供試体は、全長400のSUS316配管周溶接継手（中央が溶接部）を製作し両端を各々150切断した長さ100の配管である。

測定箇所を図2に示す。供試体の周方向溶接始末端の断面について、長手方向8箇所×板厚方向4箇所（周方向、半径方向、軸方向）を測定した。

測定状況を図3に示す。

3. 実験結果

測定結果の代表例として、周方向および軸方向応力の長手方向分布を図4に示す。

測定結果は、溶接部から長手方向に沿っての残留応力の減少傾向や、軸方向残留応力の板厚に対する曲げ状態など、配管周溶接継手に見られる特徴的な分布傾向であった。

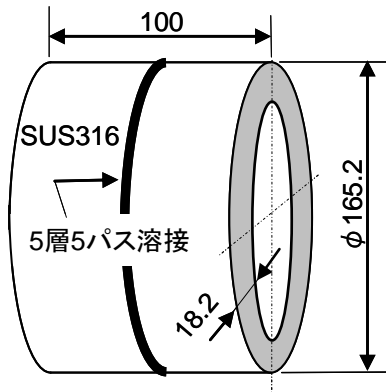


図1 供試体の形状寸法

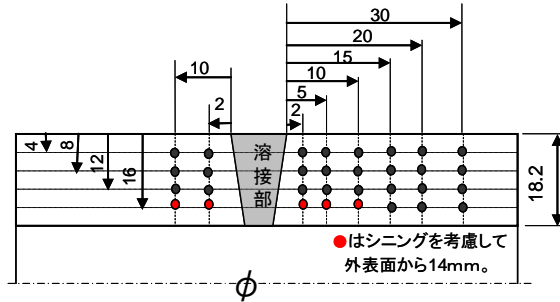


図2 残留応力の測定箇所

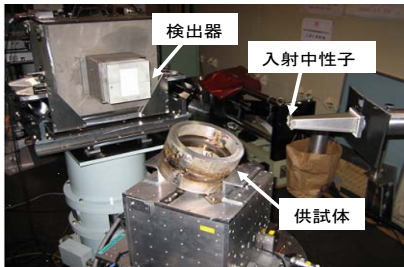
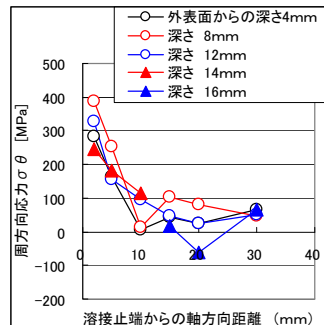
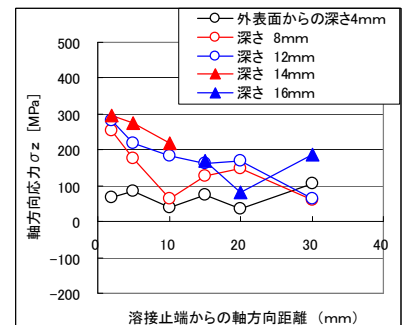


図3 RESA装置による残留応力測定状況



(a) 周方向応力 σ_{θ}



(b) 軸方向応力 σ_z

図4 残留応力測定結果一周方向及び軸方向残留応力の長手方向分布

4. まとめ

配管周溶接継手について、従来の非破壊法では測定できなかった板厚内部も含めた多数の箇所の残留応力を測定した。測定データは、溶接残留応力の解析予測法の精度検証、従来測定法の精度やバラツキ範囲の検討等に活用する。

液体ロケット再生冷却燃烧器の 残留応力評価試験

利用者 ○吉田誠、森谷信一、佐藤正喜、升岡正
所属 宇宙航空研究開発機構

1. はじめに

再生冷却構造を有する液体ロケット燃烧器内壁は、片面が高温燃烧ガス（約3000℃）に、その反対側が液体水素（約-253℃）に曝されるため、極めて大きな温度勾配に起因する熱ひずみが発生する。また、繰り返し燃烧試験を実施すると熱ひずみが蓄積され、損傷に至ることが報告されており、ロケット再生冷却燃烧器の信頼性を確保するためには、寿命予測技術の確立が必要である。本試験では、ロケット再生冷却燃烧器の寿命予測技術の確立に資するため、残留応力解析用中性子回折装置（RESA）を用いてロケット再生冷却燃烧器内部の残留ひずみ分布の評価を試みた。平成19年度上期に実施した試験では、繰り返し燃烧試験を実施済みの切断された燃烧器を対象に残留ひずみ分布の計測を実施し（図1）、中性子回折法のロケット再生冷却燃烧器への適用性の検討を行った。その結果に基づき、本試験では未切断の全銅製ロケット再生冷却燃烧器を対象にした残留ひずみ分布の計測を実施し、検討を行った。



図1. 上期試験の様子

2. 試験方法および装置

本試験で用いた供試体は、繰り返し燃烧試験が実施される前の燃烧器である（図2）。供試体は3軸方向可動テーブルおよび回転テーブル上に設置され、任意の検査領域の位置決めが可能な構造となっている。燃烧器内部は図3の燃烧器断面模式図に示すように、内筒の銅合金に対して軸方向に冷却溝が機械加工されており、電気鋳造による銅で覆った構造となっている。外面から冷却溝の位置が目視できず、冷却溝の中や間隔はおおよそ1~2mm程度であることから、高精度のひずみ計測を実施するためには中性子照射による計測位置と供試体内部の冷却溝の位置関係を正確に把握する必要がある。上期の試験結果から、回折強度分布計測による溝位置判定をあらかじめ実施することにより、計測部の正確な位置決め可能であることが明らかとなった。これを踏まえ下期においても、ひずみ計測前に供試体内部の溝位置確認試験を実施した。中性子の波長はNi粉末による回折測定から、無ひずみ状態の格子面間隔dは別途試験片により計測し、ブラッグの式から燃烧器内部の残留ひずみの計算を実施した。



図2. 下期試験の様子

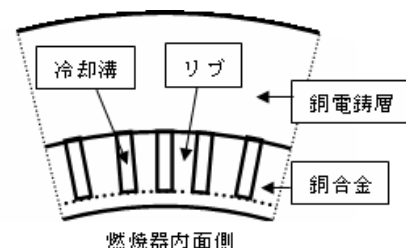


図3. 再生冷却燃烧器の断面模式図

3. 試験結果

ひずみ計測前に燃烧器内部の溝位置確認試験を実施した。図4に燃烧器内部における計測点の位置を示す。回折強度分布計測は確実にリブと溝を通過するよう、外面側から深さ10mmの円周線について、回転テーブルにより角度 ω を変化させることにより実施した。図5に試験から得られた計測位置と回折強度の関係を示す。グラフから、規則正しく回折強度の増減を繰り返しており、リブ部と溝部の判別が可能であることが分かる。これらの結果を元に燃烧器内部のリブと冷却溝の位置を判断し、ひずみ計測位置を決定した。

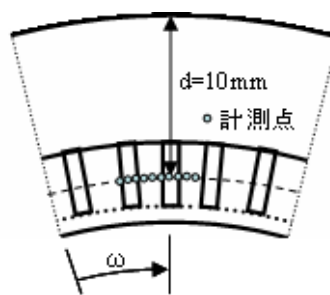


図4. 溝位置確認試験計測位置

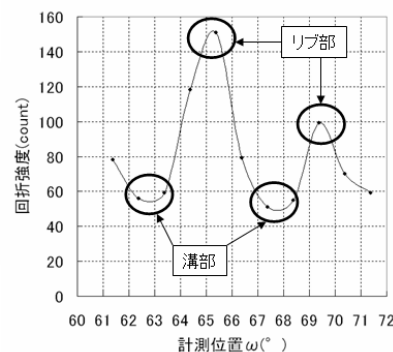


図5. 回折強度と計測位置の関係

図6に、溝位置確認試験により決定したひずみ計測位置を示す。計測間隔は電鍍層では2mm、銅合金層では1mmとし、周方向ひずみおよび半径方向ひずみの2種類を計測した（現在、得られたデータについてJAEA側と評価・検討中である）。

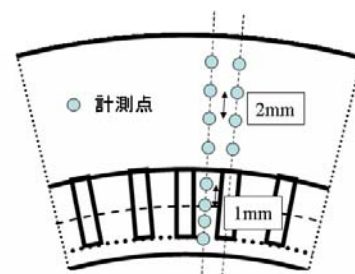


図6. ひずみ計測位置

4. まとめ

今回の試験により、ロケット再生冷却燃烧器に対する中性子回折法による残留ひずみ計測の適用性が確認された。今後は、今回用いた供試体についてより詳細な残留ひずみ分布評価の実施と、燃烧試験に供した後の残留ひずみ分布の評価を実施する予定である。

細管内に封入された無水ヒドラジンの 界面観察

利用者 ○梶原堅一¹、香河英史¹、櫛木賢一¹、長田泰一¹、高橋慶行²
所属 ¹宇宙航空研究開発機構、²ダイナックス

1. はじめに

人工衛星の姿勢制御に使用されてる一液式スラスタは、燃焼室内に推薬を噴射しそれを燃焼させることで高温ガスを生成し、ノズルから噴出させることで推力を得ている。これまで、石英ガラスを用いた燃焼室の可視化を行っているが、燃焼が全体的に発生している表面的な状況は分かるもののガスの分解状況や内部の噴射状態や燃焼状態については情報が得られていない。解析等により補間を試みているが、その結果がスラスタの性能向上に結びつかず内部の燃焼構造が実現象と異なっていることも考えられる。中性子ラジオグラフィーを利用した内部観察で、実機状態のスラスタの噴射状態を観察し、推薬の噴射状況や燃焼面の挙動とその分解状況を明らかにすることで解析の精度向上に資することを最終的な目的とする。初年度は、まず、細管内に推進薬（ヒドラジン）を充填したサンプルを用いて、観察手法の適合性の確認を行う。

2. 実験方法

-4のステンレス配管（内径3.5mm）内にヒドラジンを封入した可視化供試体を準備した。また、同時に比較用として、脱イオン水、IPA、アンモニアを封入したものも同時に用意して、ヒドラジンとの視認性を比較する事にした。

3. 実験結果

イメージングプレートで得られた画像を図1に示す。

ヒドラジン、脱イオン水、IPAにおいては、管中のメニスカス形状が充分に確認出来る程度の可視化が可能であることが確認できた。なお、アンモニアは残念ながら界面を確認することが出来なかったが、これは供試体準備の段階のアンモニア液充填作業が不備であったためである。

また、ヒドラジンは、IPA、水よりもコントラストが強く、より明細な界面画像取得が可能であることが判った。これは水素原子の数が多いことから、ヒドラジンが中性子での可視化に適していることを示しているばかりでなく、今後、安全な流体である水を使ってフィージビリティ事前確認用流体と出来ることを示唆している。

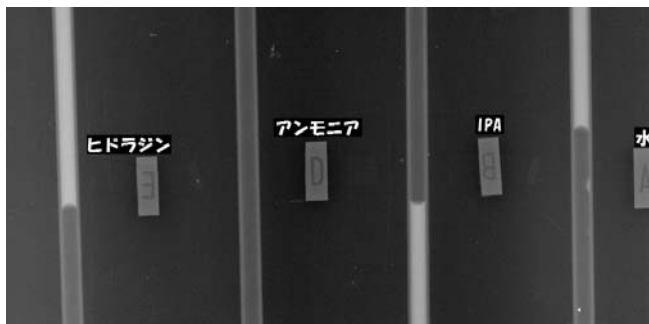


図1 配管内流体の可視化結果

またヒドラジンの封止に使用した手動弁部分の可視化状況を図2に示す。テッドエンド部分に残留したヒドラジン液がシール部に付着している様子が良く捕らえられている。（図2中に赤枠で示した部分に液が付着して白く見えている。）内径3.5mmの撮影が良好であったことから、目的としている0.2mmの細管内の可視化に向けて、より細いφ1mm程度の注射針内に水を導入し、可視化を試みた。結果を図3に示す。これらの結果、界面を可視化することが可能であることが確認できた。

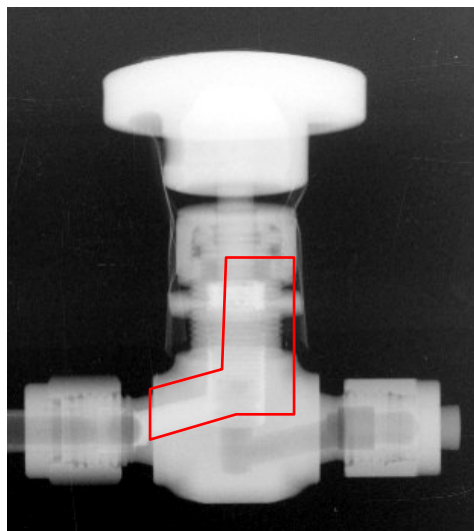


図2 ヒドラジン封止バルブ状況

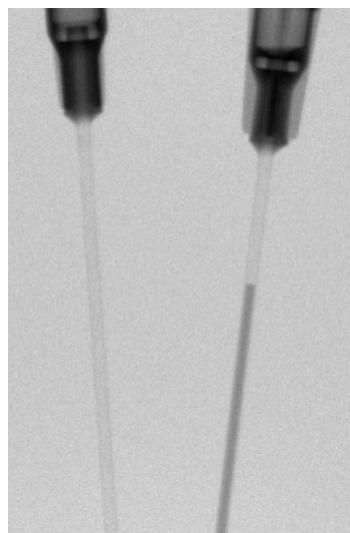


図3 細管内の可視化状況
（左：空気、右：水）

4. まとめ

平成19年度前期の課題として行った細管内に封入された無水ヒドラジンの界面観察の結果は、良好で、中性子ラジオグラフィ技術の宇宙分野への適用の可能性が十分にあることを確認した。また、今後の課題が抽出できた。

これらの技術が実現できれば、宇宙分野のみならず一般産業にも適用できる技術であると思われる。

油圧バルブ内の流体现象の可視化

利用者 ○松崎浩, 窪田哲, 東ヶ崎光久, 滝口和夫, 坪高弘, 小林義伸, 山下亮平,
小林剛, 上野勝美

所属 日立建機(株)

1. 背景

当社では油圧ショベルを始めとする建設機械を製造しており、機器事業部ではそれら建設機械の主要部品となる油圧機器の研究開発を行っている。

油圧バルブは、油の流れで生じる流体力が、内蔵部品の挙動に影響を与えることが多く、その力の大きさを求めることが課題の一つとなっている。しかし、高い圧力下においての流速測定や可視化試験は困難であり、現在はコンピュータ上のシミュレーションで求めた流速や圧力分布から、流体力の大きさを推定しているが、その妥当性は検証できていない。

2. 目的

油圧バルブ内の部品の動きや油の流速分布などの情報を得て、流体力の大きさ、エロージョン発生の可能性などを予測し、より高度な油圧機器の開発につなげることを目的とする。今回は予備実験として、実際に使用している作動油の透過度を確認した。

3. 実験方法

中性子ラジオグラフィ装置 (TNRF) を用いて、無負荷状態の試験用バルブに、①油路に油が入っていない状態、②油路を油で満たした状態、③内蔵部品を移動した状態、の3段階でビームを照射し、それぞれの透過像を比較した。図1に試験体を示す。油路が形成されるブロックは耐圧と透過度を考慮して、アルミ合金 (A7075) で作成し、その他の部品は実際の製品と同材質 (主に鉄) とした。なお、シャッタースピードは1.4s、撮像範囲は100×100mm (680×480画素) とした。

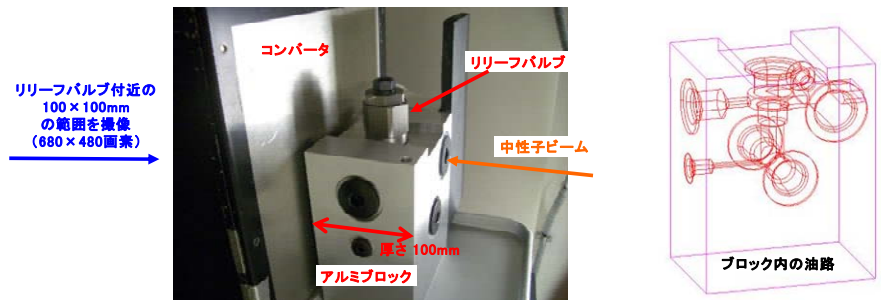


図1 撮像対象とした試験用バルブとその周辺状況

4. 実験結果

図2に得られた透過像を示す。(3)の像は(1)と(2)の差、すなわち油の充填状態を表しており、油の有無がはっきりとわかるものの、ビームが透過する油の量が約8mm以上になると、ビームがほとんど透過せずコントラストはつかなかった。また、(6)に示されたように、中央のリリーフバルブを上方に約3mm移動させた後にビームを照射し、移動前後の透過像を比較したが、動きの観察を目的としていたピストン部分の変化を検出することはできなかった。

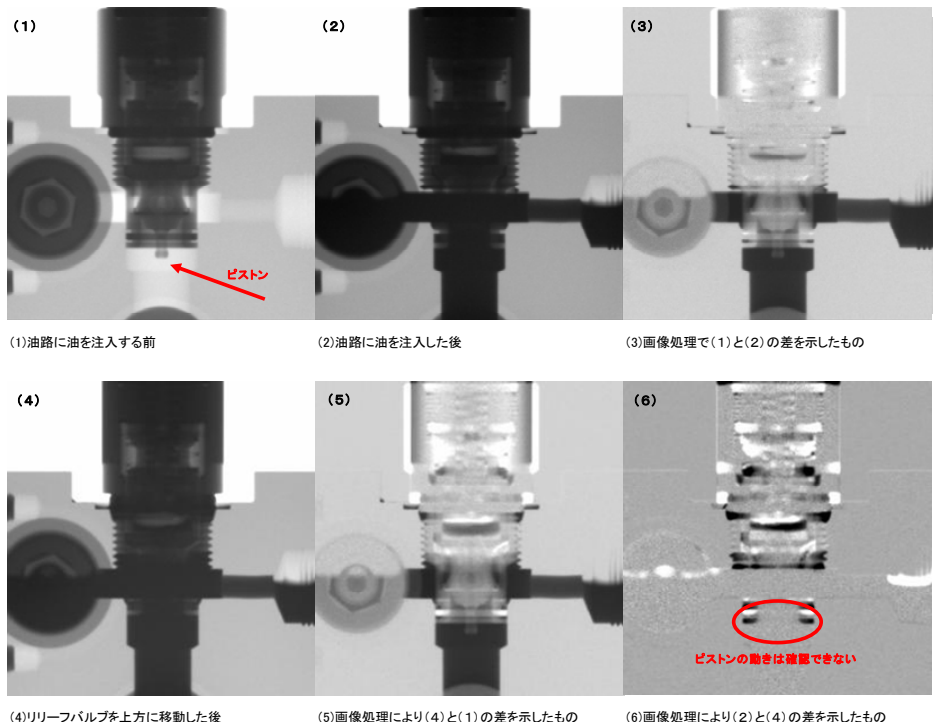


図2 各段階で得られた試験用バルブの透過像、および、画像処理後の像

今回の予備実験で、作動油の透過度がある程度確認できた。今後は、作動油の透過度を考慮して、油圧バルブ内部の部品の動きが検出できるような試験体の形状を検討していきたい。また、今回の結果より、作動油の有無が明確に表れることがわかったので、他の油圧機器を対象とした中性子ラジオグラフィ装置の利用ニーズも探っていくこととする。

5. まとめ

Fe/炭化物スパッタ多層膜の中性子反射率測定による水素トラップ状態の検討

利用者 ○白神 哲夫¹、中山 武典²、佐藤 馨³、安原 久雄³、杉山 昌章⁴、
谷山 明⁵、野田 俊治⁶、大沼 正人⁷

所属 ¹JFE条鋼(株)、²(株)神戸製鋼所、³JFEスチール(株)、⁴新日本製鉄(株)、
⁵住友金属工業(株)、⁶大同特殊鋼(株)、⁷物材機構

1. はじめに

鉄鋼材料の高強度化を図って行く際の克服すべき問題の1つに、環境より侵入した水素の遅れ破壊の問題がある。これに対して、鉄マトリクスと整合状態を保った炭化物や窒化物との界面に水素をトラップする方法が提案されているが、水素のトラップサイトを直接観察することは困難であり、これまでは透過電子顕微鏡観察による炭窒化物/鉄母相の総界面積と水素吸蔵量と関係から間接的に確かめられてきた。しかし、最近になって中性子小角散乱測定によりトラップされた水素を検出できることがわかってきた。本研究では界面にトラップされた水素についてより定量的な議論を行うべく、鉄とTiNとの多層膜を作製し、人工的な窒化物/鉄界面を作製、そこに水素を吸蔵させることで中性子反射率法により水素のトラップ状態を検討することを目的とした。

2. 実験方法

中性子反射率測定はJRR-3冷中性子源のSUIRENを利用して測定を行った。作成した試料は10nmの鉄層と10nmのTiN層を交互にそれぞれ20層重ねた多層膜を200nm程度のアンダーレーヤーをひいたSi基板上に作製した。作製条件を揃えた試料を複数用意し、電解チャージにより水素を導入した試料と製膜ままの2試料を測定し、両者を比較した。チャージした水素は軽水素である。多層膜に鉄層が強磁性相であるために測定は偏極中性子を用い、磁場中で行い、スピンフリップper-on/offの両条件で行った。

3. 実験結果

図1に測定結果を示す。青が水素チャージを行った多層膜、赤が製膜ままの試料である。両者には明確な差異が認められた。0.04Å⁻¹以下の領域の差は水素の含有による試料の屈折率変化を反映した全反射角の変化であり、水素チャージにより軽水素原子が多層膜中に存在していることを示している。一方、0.04Å⁻¹以上の領域には多層膜構造の周期性を反映したピークが出現する。今後はこのピーク位置が軽水素の吸収によるものか多層膜試料の作製バッチの差によるものかを検証する必要がある。このため、脱水素処理を行い、改めて同一条件の測定を行う計画である。

4. まとめ

現在、製膜時のデザインパラメータを用いて得られた反射率プロファイルを再現すべく解析を進めている。水素チャージの有無でかなり大きなプロファイルの差が観測できたため、中性子反射率測定は鉄鋼材料中の水素の存在状態を模擬的に検討する有力な手法となることが確かめられた。実際に水素のトラップ状態を議論するためにはX線反射率のデータとの比較、脱水素処理を行った後での中性子反射率の測定等が今後必要となると考えられる。

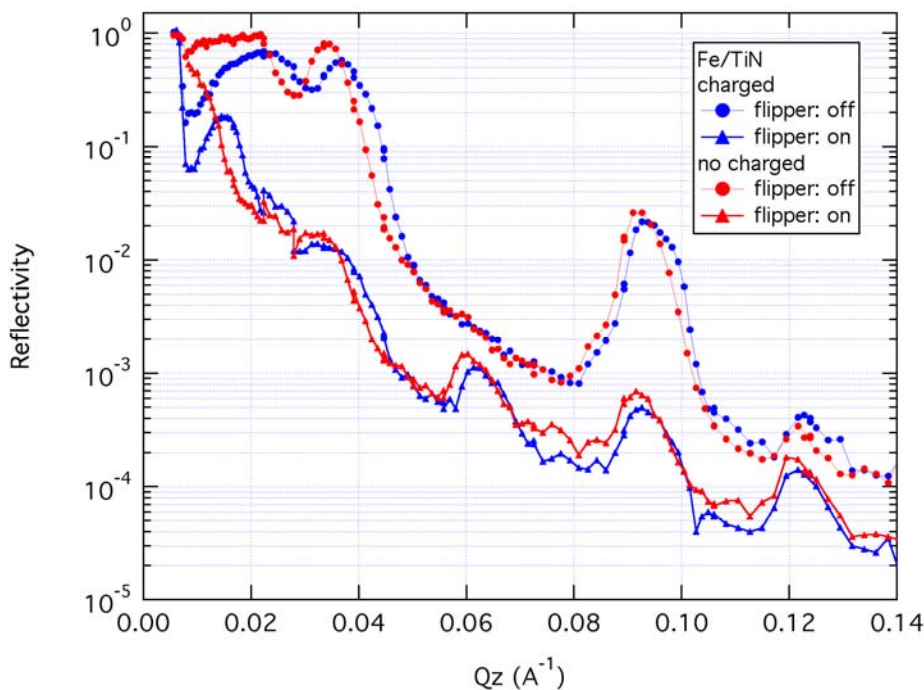


図1 図1 Fe/TiN多層膜の中性子反射率プロファイル
青：水素チャージ試料（●：偏極フリップper-off、▲：偏極フリップper-on）
赤：製膜まま試料（●：偏極フリップper-off、▲：偏極フリップper-on）

合わせガラスにおける 中間膜/ガラス界面の評価

利用者 ○今瀬肇¹、鎌田洋平²、浅田光則²

所属 ¹茨城県企画部、²株式会社クラレ

1. はじめに

現在、自動車や建築用途に合わせガラスが広く用いられている。PVB（ポリビニルブチラル）フィルムを用いた合わせガラスは、2枚のガラスの間に、PVBフィルムを貼り合せた3層構造を持つガラスで、衝撃を受けてもひび割れや飛散を起こしにくく、また衝突物が貫通しにくいという特徴を持つ。

この合わせガラスは、PVBフィルムとガラス間の接着力が強すぎると衝撃が加わった部位でガラスとフィルムが接着したまま貫通してしまう。一方、接着力が弱すぎると衝撃時にガラスがフィルムから剥離し飛散してしまう。耐貫通性と耐飛散性を両立する為には、接着力をコントロールすることが重要になる。PVBフィルムとガラス間の接着に影響する因子の一つとして水が重要な役割を果たしているが詳しい機構は分かっていない。

本研究では中性子反射率測定を用い、PVBフィルムとガラス接着界面に注目し水の界面での分布について評価することを試みた。

2. 実験方法

2-1: 試料

PVBフィルム（以後中間膜と呼ぶ）にはPVB樹脂（70wt%）と可塑剤（30wt%）からなる押し出しフィルムを用いた。重水高湿度下で調湿した中間膜と、軽水低湿度下で調湿した中間膜を用い、合わせガラスを作成した。ガラスには50mm×50mm×10mmの石英ガラスを使用した。中間膜との張り合わせ前に、石英ガラスの表面に真空紫外光を照射し、親水処理を施した。合わせガラス作成後、中間膜に含まれる水分量を、近赤外分光により評価した。

2-2: 中性子線反射率測定

中性子線反射率測定には、JRR-3原子炉のC2-2ビームラインに設置されたSUIREN中性子反射率計を用いた。合わせガラスのガラス断面から中性子線を入射し、ガラス/中間膜界面での反射を測定した。（図1）

表1.試料

試料	合わせガラス中間膜中の水分量
高湿度 (D ₂ O) 調整試料	D ₂ O 2.0wt%
低湿度調整試料	H ₂ O 0.1wt%

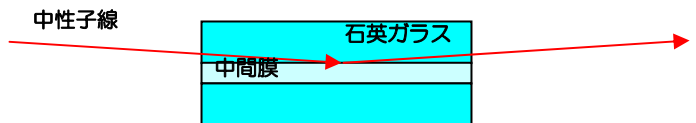


図1.反射率測定

3. 実験結果

図2に反射率曲線を示す。高湿度 (D₂O) 調整試料、低湿度調整試料ともに良く似た反射率曲線が得られた。

中間膜内部はPVB、可塑剤、水が均一に存在すること、ガラス表面には吸着水が存在すること、ガラス界面近傍に水が濃縮することを仮定したモデル散乱密度プロファイルを作成しパラメータのフィッティングを行った。フィッティングにより得られたモデル散乱密度プロファイルを図3に、モデルによる中性子反射率曲線の結果を図4に示す。

得られた散乱密度モデルは、高湿度 (D₂O) 調整試料では約30Å程度の重水濃縮層が、低湿度調整試料では約15Å程度の水濃縮層が存在することを示唆しているものの、今後更なるモデルの検証が必要と考えている。

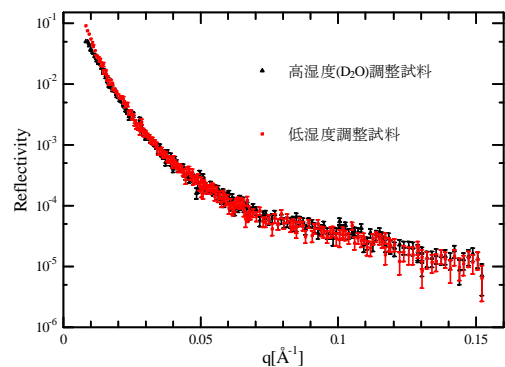


図2.反射率曲線

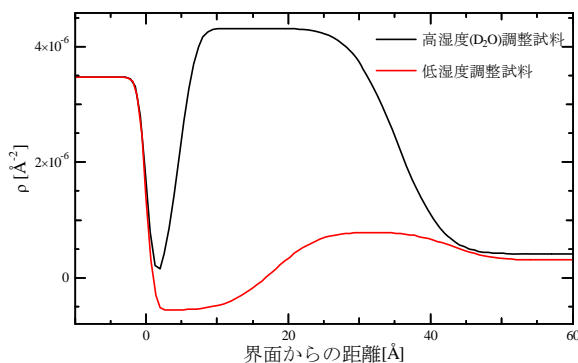


図3.散乱密度モデル

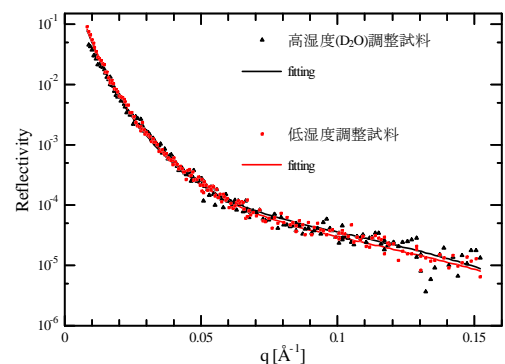


図4.モデル反射率曲線

4. まとめ

本課題では、合わせガラスにおける中間膜/ガラス界面の中性子反射率測定により、界面の水の濃縮挙動についての評価を行った。中間膜の含水率に依存した界面への水の濃縮モデルにより実験を良く再現する結果が得られた。モデルの検証には、今後、水の高湿度調整試料等のより詳細な評価が必要と考えている。