

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760676

研究課題名（和文） 電解抽出した析出粒子の動的光散乱によるナノ分析法の研究開発

研究課題名（英文） Development of analysis method for nanometric particles utilizing electrochemical extraction and dynamic light scattering

研究代表者

酒瀬川 英雄（SAKASEGAWA HIDEO）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・核融合研究開発部門・研究副主幹

研究者番号：00566250

研究成果の概要（和文）：火力・原子力発電プラントで利用されている耐熱鉄鋼材料の強度特性や使用可能寿命はその材料中に存在するナノ析出粒子に支配される。ここではこのナノ粒子を従来と比べて、より広いサイズ範囲で、より短時間に、より大きな試料を用いて分析できる分析方法を電解抽出残渣法と動的光散乱法の新しい組み合わせによって開発した。

研究成果の概要（英文）：

Nano-metric particles which precipitate in heat resistant steels for thermal and nuclear power plants significantly affect mechanical properties and utilization life. In this work, a new analysis method for these nano-metric particles was developed utilizing electrochemical extraction and dynamic light scattering to analyze them in wider range, for shorter time, and on larger specimen volume, compared to conventional analysis methods.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	1,600,000	480,000	2,080,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：ナノ構造、高性能レーザー、原子力エネルギー

### 1. 研究開始当初の背景

火力発電プラントや原子力発電プラントで利用されている耐熱鋼の強度特性はその材料中に析出しているナノ粒子の分散状態によって変化し、その使用寿命は大きく影響を受ける。このために析出ナノ粒子のサイズ分布、数密度、組成、構造情報を得ることはこの耐熱鋼の研究開発において極めて重要な位置を占めている。この中でも析出ナノ粒子のサイズ分布の情報は、これを用いた材料強度の計算および使用寿命予測を可能とするため、その情報獲得は優先順位が高いものと考えられている。

国内外におけるこのサイズ分布の既存の分析方法を整理すれば、次の3種類、「透過型電子顕微鏡法」、「X線/中性子小核散乱法」、

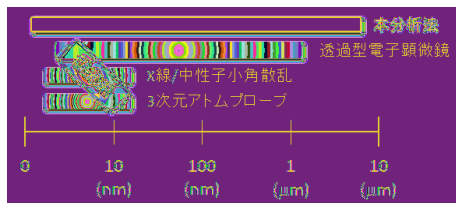
「3次元アトムプローブ法」が挙げられる。

この中でも透過型電子顕微鏡法と3次元アトムプローブ法は析出ナノ粒子を直接観察するものであり、サイズ分布のみならず、合わせて、化学組成や結晶構造などの情報を獲得できるものである。しかしながら、数 $\mu\text{m}$ 程度のマイクロ粒子の詳細な観察はほぼ不可能であり、その観察のための試料準備と観察時間は12h以上は必要となる。また、観察できる試料体積は $1 \times 10^{-15} \text{ m}^3$ 以下であるため、観察結果がその材料を代表し信頼できるものかどうか正しく判断する必要がある。X線/中性子小核散乱法はマイクロ程度の大きさの試料を観察対象とするため、材料を代表できるような結果をより容易に得ることができる。しかしながら、10nm程度以下な

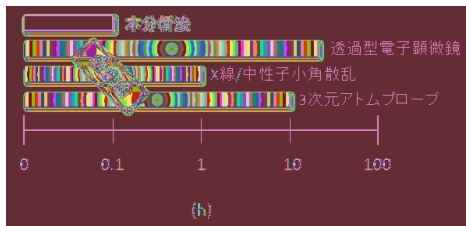
どと、ある限定された範囲の粒子しか分析できず、また、原子炉などの非常に特殊な設備を要求されマシンタイムが限られてしまう。このように析出ナノ粒子のサイズ分布の情報を獲得するための方法は一長一短を持ち合わせた観察方法から選択する必要がある。

## 2. 研究の目的

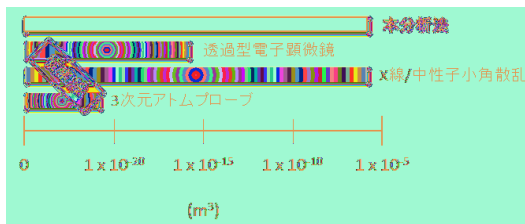
本研究は従来法と比べて、析出ナノ粒子をより広いサイズ範囲で (0.6 nm ~ 6 μm)、より短時間に (正味時間 30 min 以内)、より大きな試料を対象に (分析試料  $1 \times 10^{-7} \text{ m}^3$  以上) で分析できる新しい分析方法を研究開発することを目的とする。図 1 にここで研究開発する分析方法の特徴を従来法と比較して示した。



(a) サイズ範囲



(b) 測定時間



(c) 観察体積

図 1 本分析方法の特徴

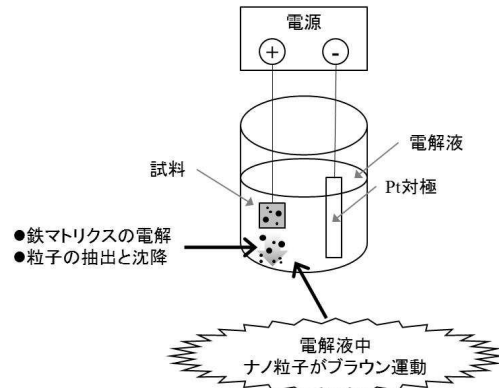
具体的には、分析対象とする耐熱鋼から電解抽出残渣法 (金属材料工学分野にては一般的なもの) にて材料中に析出しているナノ粒子を抽出・分離する。そのナノ粒子を対象として、金属材料分野では例がなく、主に医学・薬学などの他分野で活躍している動的光散乱分析法を適用する。

これにより、従来法のように分析できる粒子のサイズ範囲が 10 nm 以下などと限られる、

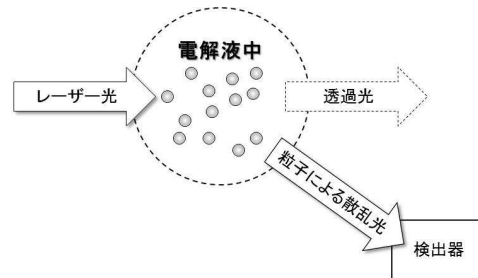
分析のための試料調製や分析時間自体に 12 h 以上などと長時間を要する、分析量が  $1 \times 10^{-15} \text{ m}^3$  以下などと得られる分析結果の信頼性について注意を要するというような短所を克服できる。また、使用する装置が全て卓上サイズであり簡便で安価であるところも魅力の一つである。

## 3. 研究の方法

図 2 に電解抽出残渣法と動的光散乱法を応用する本研究の分析方法を示した。



(a) 電解抽出残渣法



(b) 動的光散乱法

図 2 本分析方法のしくみ

まず図 2 (a) に示したように電解抽出残渣法にて分析対象の耐熱鋼から析出ナノ粒子を分離する。原則、それらは電解液中にブラウン運動することになり、それを対象にして図 2 (b) に示したように動的光散乱法を実施、サイズ分析を獲得する。

ここで最も重要なことは最適な溶液中に粒子を凝集させることなく安定に分散させることであり、そのための分析用溶液サンプルを最適な条件 (分析試料の電解量、溶液の種類、分散溶媒の種類、分散剤の種類、溶液中の必要粒子濃度など) で調製することである。また本研究は特別な分析用溶液サンプルを調製することなく電解抽出残渣溶液そのままを用いて、そこにブラウン運動して存在している可能性のあるナノ粒子の分析も合わせて試みた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 最適化された溶液中のナノ粒子分析

本研究の分析法を開発するために用いる供試材は日本原子力研究開発機構（旧・日本原子力研究所）にて 1980 年代から核融合炉構造材料として研究開発されている低放射化フェライト鋼 F82H (Fe-9Cr-2W-V, Ta) を選択した。これはこの材料が約 30 年をかけた長期間の研究開発により、材料キャラクター化の豊富な報告例があり、その材料中に存在するナノ粒子の情報について十分に信頼できる結果に充実しているからである。

この F82H を供試材として鋼に対する電解抽出残渣法で代表的なアセチルアセトン-テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール溶液 [1, 2] を用いて定電圧条件にて材料中に析出しているナノ粒子（タンタル・バナジウム系炭窒化物、および、クロム系炭化物）を抽出・分離した。

引き続きこれらナノ粒子を吸引濾過によってメンブレンフィルターに捕獲の後、基本となる分散溶媒として選択した純水中に分散させた。分散量については 0.005 g 程度を 10 ml の純水中に分散させた。なおこの量は  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  程度の F82H から採取した析出物の量であり、この大きさは図 1 (c) に示したように透過型電子顕微鏡法や 3 次元アトムプローブ法と比較して極めて大きな観察体積となっている。また分散剤としてのヘキサメタリン酸ナトリウムの必要性やその効果を確かめるため、無添加、0.2 wt%、0.5 wt%、および、1.0 wt% とそのヘキサメタリン酸ナトリウムの添加量を変化させた分散溶液を調製した。これらを動的光散乱法の分析用サンプルとした。

動的光散乱法の装置はマルバーン社製のゼータサイザーナノ ZS を用いた。この装置仕様では直径 0.3 nm から 10.0  $\mu\text{m}$  までの粒子を同時計測可能である（分析用サンプルの調製条件にも依存する）。またその計測時間は 5 分程度であり、長くとも 10 分を超えることはない。これらの特徴は図 1 (a) と (b) に示したとおりである。

図 3 には今回得られた代表的な結果を示した。この結果は 0.2 wt% のヘキサメタリン酸ナトリウムを添加した分析サンプルから獲得されたものである。小さいサイズの方から直径 20 nm 程度のところに一つ目のピーク、直径 100 nm 程度のところに二つ目のピーク、そして、直径 1000 nm (= 1  $\mu\text{m}$ ) 以上に三つ目のピークが確認された。

これら三つのピークは F82H の材料キャラクター化結果（透過型電子顕微鏡法、3 次元アトムプローブ法、および、抽出残渣に対する X 線回折法の結果）から判断すれば、20 nm 程度のところのピークがタンタル・バ

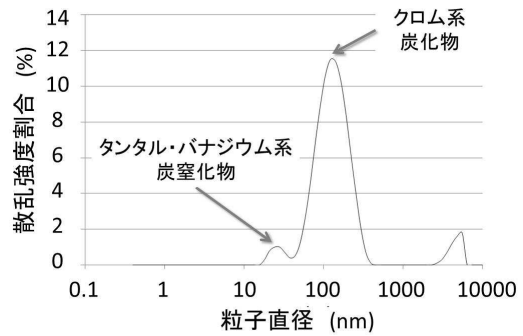


図 3 代表的な分析結果

ナジウム系炭窒化物、100 nm 程度のところのピークがクロム系炭化物に相当する。

従来、このようなサイズ分布を獲得するには図 1 (b) に示したように十数時間程度が必要であったが、ここでは 5 分間の分析で獲得できている。なお、1000 nm 以上の三つ目のピークは二次粒子、混入物、もしくは、介在物からのシグナルと考えられる、このピークの存在は F82H の耐熱鋼としての材料強度や使用寿命を微細組織解析の観点から議論する限り問題ないものであるが、もちろん除去・低減することは望ましい（この除去・低減方法は次項の(2)にて提案している）。

なお、他に調製した分析サンプル、ヘキサメタリン酸ナトリウムの無添加、0.5 wt%、および、1.0 wt% 添加の分析サンプルについてはナノ粒子の分散状態が安定ではなく、それらの全てが沈降するか、もしくは、粗大な二次粒子を形成して、これまで得られた F82H の材料キャラクター化結果と良く一致するものは獲得できなかった。

以上より、分析用溶液サンプルの最適調製条件を明らかとして、従来法と比べて耐熱鋼の析出ナノ粒子をより広いサイズ範囲で、より短時間に、より大きな試料を対象に分析できる新しい分析方法を研究開発する目的を達成できた。

##### (2) 電解抽出残渣溶液中のナノ粒子分析

ここでは前項の(1)のように特別な分析用溶液を調製することなく、電解抽出残渣法で用いた溶液、ここではアセチルアセトン-テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール溶液そのままを分析対象として、その中にブラウン運動して存在している可能性のある析出ナノ粒子の分析も試みた。この試みは前項の(1)で開発された本分析法の管理区域での実施を念頭に置いたものである。もし前項の(1)のように純水を用いた特別な分析サンプルの調製作業を省くことができるならば、その作業に関わる被ばく時間を低減できてさらに魅力的な分析方法として提示できる可能性があるためである。

ここでも前項の(1)と同じく F82H を供試材として電解抽出残渣法を実施した。その後、その電解溶液、アセチルアセトン-テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール溶液 (約 0.004 g のナノ粒子が存在) を分析した。この結果、図 3 のようにこれまでの F82H の材料キャラクタリゼーション結果と良く一致するような結果は獲得できず、表 1 に示したような 2 ~ 5  $\mu\text{m}$  程度の粒子からのシグナルしか検出されなかった。動的光散乱法の原理上、数の少ないより大きな粒子が数の多いより小さな粒子からのシグナル大きく損なうという現象がある。そこで、遠心法によってこれらの粗大な粒子からのノイズを低減、ナノ粒子からのシグナルを得ることを試みた。5 min 超音波分散処理した電解溶液を 1.5 ml マイクロチューブに入れ久保田商事製のマイクロ冷却遠心機 3780 を用いて 5000 rpm で最大 5 min まで遠心処理を行った。表 1 にその結果を示した。1 min までに粗大な粒子は遠心沈降しはじめ、500 nm 程度の粒子からのシグナルが得られはじめた。この結果は図 3 の三番目のピークとして確認されたような数  $\mu\text{m}$  程度の粗大粒子からのノイズを低減・除去する場合、この条件による遠心が効果的であることを示す。

表 1 分析サンプルに対する遠心効果

遠心時間 (min)	ピーク位置 (nm)	
	第一	第二
0	2178 ~ 4722	なし
1	1240 ~ 1651	412 ~ 545
2	分析不能	

2 min 以上の遠心を行った場合は測定対象のナノ粒子までも沈降し始め分析不能となるため 1 min 付近に最適遠心時間があることがわかった。また、1 min の遠心によって認められた 500 nm 程度の粒子は図 3 中の一番目、および、二番目のピークとして確認されたナノ粒子の凝集による二次粒子と考えられ、引き続いて電解溶液中のナノ粒子の分散量の調整、および、分散剤の添加の検討などによる分散状態の最適化が必要であることがわかった。なお、酸化物分散強化型フェライト鋼を対象として本分析方法のアイデアを適用した場合、一次粒子である数 nm 程度の酸化物粒子からのシグナルを得られることもわかりつつある[3]。しかし、同様に二次粒子からのノイズも存在するため、分析結果の再現性向上を目指した最適な分散状態の獲得条件の調査を継続している。

以上より、電解抽出残渣に用いるアセチルアセトン-テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール溶液を分散媒とした分析サンプルの調製条件にはさらなる最適化の余地があるものの、粗大粒子からのノイズ除去

には遠心法が効果的であること確認し、今後の研究継続による分析方法確立のための見通しを得ることができた。

### (3) その他：スピノフ成果

本研究では目的とした分析方法を確立するために必要となる最適なナノ粒子を析出含有する供試材を調製した。この際に新材料の調製法アイデアを着想した。具体的には粉末冶金法を利用する酸化物分散強化型鋼の調製において、従来の製造方法では軟鋼製のキャプセル材を用いて焼結されていたものをステンレス鋼に変えるものであり、酸化物分散強化型鋼に影響を及ぼすことなく (ナノ粒子に影響なく)、より望ましい耐食性を付与するというアイデアである。実際にステンレス鋼でコーティングした酸化物分散強化鋼を調製して (図 4) その成立性を確認した。

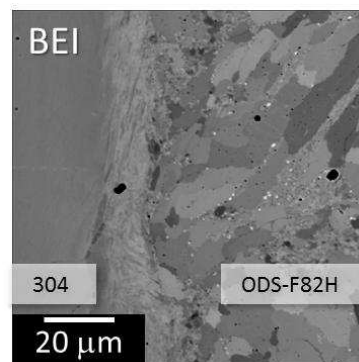


図 4 304 ステンレス鋼でコーティングした酸化物分散強化型 F82H (反射電子像)

### 参考文献

- [1] 黒沢、田口、松本：日本金属学会誌 43、1068、(1979)
- [2] 黒沢、田口、松本：日本金属学会誌 44、539、(1980)
- [3] 田村、篠塚、江坂ら：私信、(2012)

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2 件)

酒瀬川英雄、谷川博康、篠塚計、江坂久雄、低放射化フェライト鋼の大量製造技術開発に向けた微細析出物の精密キャラクタリゼーション、第 9 回核融合エネルギー連合講演会、神戸、2012/6/28-29

Hideo Sakasegawa, Hiroyasu Tanigawa, and Masami Ando, Fabrication of cladded oxide dispersion strengthened F82H, 27th Symposium on Fusion Technology (SOFT), Liege, Belgium, 2012/9/24-28

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒瀬川 英雄 (SAKASEGAWA HIDEO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構

核融合研究開発部門 研究副主幹

研究者番号：00566250