AlN セラミックスの液体リチウムとの両立性

米岡 俊明   桜井 敏春*   佐藤 寿彦*   田中   知

東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 4 (2002), pp. 384–392
© 2002 The Japan Institute of Metals

Compatibility of AlN Ceramics with Molten Lithium

Toshiaki Yoneoka, Toshiharu Sakurai, Toshihiko Sato and Satoru Tanaka

Department of Quantum Engineering and Systems Science, The University of Tokyo, Tokyo 113–8656

AlN ceramics were a candidate for electrically insulating materials and facing materials against molten breeder in a nuclear fusion reactor. In the nuclear fusion reactor, interactions of various structural materials with solid and liquid breeder materials as well as coolant materials are important. Therefore, corrosion tests of AlN ceramics with molten lithium were performed. AlN specimens of six kinds, different in sintering additives and manufacturing method, were used. AlN specimens were immersed into molten lithium at 823 K. Duration for the compatibility tests was about 2.8 Ms (32 days). Specimens with sintering additive of Y_2O_3 by about 5 mass% formed the network structure of oxide in the crystals of AlN. It was considered that the corrosion proceeded by reduction of the oxide network and the penetration of molten lithium through the reduced pass of this network. For specimens without sintering additive, Al_2O_3 containing by about 1.3% in raw material was converted to fine oxynitride particles on grain boundary or dissolved in AlN crystals. After immersion into lithium, these specimens were found to be sound in shape but reduced in electrical resistivity. These degradations of the two types specimens were considered to be caused by the reduction of oxygen components. On the other hand, a specimen sintered using CaO as sintering additive was finally became appreciably high purity. This specimen showed good compatibility for molten lithium at least up to 823 K. It was concluded that the reduction of oxygen concentration in AlN materials was essential in order to improve the compatibility for molten lithium.

(Received November 13, 2001; Accepted February 6, 2002)

Keywords: aluminum nitride ceramics, molten lithium, compatibility, nuclear fusion reactor, insulating materials

1. 緒 言

核融合炉の実用炉開発に向けて、プラズマの制御ばかりではなく融合反応によって生じた高エネルギー中性子の熱エネルギーへの変換や燃料となるトリチウムの増殖は極めて重要な課題である。熱エネルギーへの変換やトリチウム増殖は、プラズマ閉じ込めのための真空壁の外側に置かれたブランケットで行われるが、各種の方式が考えられている。その中で金属リチウムを代表とする液体金属を増殖材料として利用する場合、液体金属自身を冷却材として使用が可能であり、ブランケットの構成を簡略化できるとして有望と考えられている。プラズマ閉じ込めには磁場が用いられ、電気的良導体である液体金属を磁場の中で流動させようとすると大きな抵抗を発生 (MHD 圧損) するが、この問題は液体金属に接する構造材料壁に絶縁性のセラミックスをコーティングすることによって回避できるといわれている¹⁾。この際の問題点は、金属リチウムを考えた場合、リチウムの化学的活性が極めて高く実用化された殆どのセラミックスを腐食する可能性があるために、候補材料は AlN, BN の窒化物や CaO および Y_2O_3 を代表とする希土類酸化物が考えられる程度であり、極めて

限られたものになる点である。さらに、コーティングに先立ちまずいかなる絶縁性セラミックスが液体金属リチウムに耐えられるか、即ち両立性を調べる必要がある。筆者らはすでにこの一環として Y_2O_3 , MgO, Al_2O_3 , $3Al_2O_3$ -MgO やマシナブルセラミックスの AlN-BN や BN を調べてきた。また、スパッタコーティング膜や溶射膜についての両立性も調べてきた²⁻⁸⁾。また、絶縁性ではないが SiC/SiC 複合材料についても調べ報告してきた⁹⁾。その結果、 Y_2O_3 や焼結助剤を用いない AlN は良好な両立性示すものの絶縁性に問題を残すことが明らかとなった。また、入手しうる材料中の不純物—例えば、AlN-BN や BN の場合には B_2O_3 が両立性に多大な影響を及ぼすことも実感した。

本研究は、熱力学的にはリチウム中で安定に存在しうる AlN に着目し、焼結助剤の有無や純度の異なる試料について、焼結助剤を含む不純物の両立性に与える効果を調べることを目的とする。

2. 試料のキャラクタリゼーション

試料は㈱トクヤマより提供された焼結助剤の種類や有無等の製造条件の異なる 6 種の試料を用いた。メーカーより提示された試料の特徴などを Table 1 に示す。これらから推定される AlN 原料粉末の主たる不純物として、SH-50 および

* 東京大学大学院生

Table 1 Characteristics of specimen.

Sample	Sintering additives	Characteristics	Total oxygen content/mass%	Dissolved oxygen in AlN/mass%	Defect types
SH-10	Y ₂ O ₃	Pressureless sintering + long-term Heating →200 W/m ² ·K*	1.7	0.3	V _N
SH-15	Y ₂ O ₃	Pressureless sintering →170 W/m ² ·K*	1.7	0.3	V _N
SH-50	—	Pressureless sintering →80 W/m ² ·K*	0.6~0.7	0.6~0.7	V _{Al}
HP-SH-15	Y ₂ O ₃	Hot-Pressing Residual carbon : 0.07%	1.6	0.3	V _{Al} ^{Al} + Al ₄ C ₃ (?)
HP-SH-50	—	Hot-Pressing Residual carbon : 0.07%	0.6~0.7	0.6~0.7	V _{Al} ^{Al} + Al ₃ OC(?)
SH-04	CaO Y ₂ O ₃	Pressureless sintering	0.18	0.18	

* Thermal conductivity

Table 2 Dimension and densities of specimens.

Sample	t/mm	l/mm	w/mm	mass/g	A.D.*1 /Mg·m ⁻³	T.D.*2 /Mg·m ⁻³	A.D./T.D
SH-10	1.050	20.047	10.069	0.70707	3.336	3.327	>1
SH-15	1.052	20.040	10.069	0.70497	3.321	3.327	0.998
SH-50	1.052	20.045	10.069	0.68866	3.243	3.269	0.992
HP-SH-15	1.062	20.054	10.059	0.70685	3.300	3.327	>1
HP-SH-50	1.066	20.058	10.057	0.69843	3.248	3.269	0.994
SH-04*3	1.634	φ16.340		1.64020	3.232	3.261	0.991

*1: Apparent density, Error ±0.11%, *2: Theoretical density, calculated value from the densities of components, AlN: 3.261 Mg·m⁻³, Al₂O₃: 3.99 Mg·m⁻³, Y₂O₃: 5.032 Mg·m⁻³

*3: Mechanical removal of surface oxide layer by grinding

HP-SH-50 の酸素量から約 1.3 mass% の Al₂O₃ が含まれていると推定され、この点はすべての試料に共通していると思われる。また、SH-10, SH-15 および HP-SH-15 は AlN 粉末中に含まれる酸素量を差し引いて 1~1.1 mass% の酸素量に相当する約 5 mass% の Y₂O₃ が焼結助剤として添加されていると推定される。受け入れ材の XRD 解析結果を腐食後試料の結果と共に後に示すが、焼結助剤無添加試料は AlN 以外は Al₅O₆N (以後、後述するように状態図の表記に従って AlON (γ) と表す) と思われる極微弱なピークが存在し、Al₉O₃N₇ も存在の可能性がある。一方、焼結助剤添加試料はいずれも主たる AlN の他、AlYO₃ および Al₂Y₄O₉ がほぼ同強度に同定され、Y₂O₃ は痕跡すら認められなかった。SH-10 は SH-15 に比べ AlYO₃ および Al₂Y₄O₉ のピークが高くなっている。ホットプレス材は基本的に常圧焼結材と同様であるが、HP-SH-15 は AlYO₃ の強度が Al₂Y₄O₉ に比べてかなり小さくなっている。板から切り出したままの SH-04 からは AlYO₃ および Al₂Y₄O₉ が同定された。後述するようにこれ等の酸化物は主として表層のみに存在しているために、試料表裏両面ともに約 0.15 mm 機械的に削り落とした試料については、AlN 以外検出できなくなった、あるいは AlYO₃ がやっと検出できる程度にまで低下した。

試料寸法並びに質量から求めた密度を Table 2 に示す。理論密度は上記組成の AlN, Al₂O₃ および Y₂O₃ 夫々の密度¹⁰⁾ から計算した値を示す。何れの試料も、焼結体としてはかなり高密度であることを示している。SH-04 は試料表裏両面

の表層をそれぞれ約 0.15 mm 機械的に削り落とした試料についての値である。他の試料に比べて表面状態が粗く、見掛け上理論密度に対する比が低く出ると思われるが、それにもかかわらずかなり高密度と言えよう。SH-10 および HP-SH-15 は理論密度より高く、高密度の AlYO₃ (5.351 Mg·m⁻³)¹¹⁾ が焼結時に形成されたことによって説明される。また同時に、特に SH-10 は密度の低下を招く気泡が殆ど入っていないことを示していよう。

これらから次のことが推定される。SH-10 および SH-15 は共に Y₂O₃ を焼結助剤として用いた常圧焼結体である。AlN 原料粉末には 0.6~0.7 mass% の酸素が含まれており、約 1/2 は焼結時に AlN 中に固溶するとメーカーは判断している。残り 1/2 が Al₂O₃ として残留し、この全量が Y₂O₃ と反応して Al₂Y₄O₉ を形成したとしても、Y₂O₃ は過剰に存在するので XRD によって見いだされるはずである。しかしながら、AlN 以外は AlYO₃ および Al₂Y₄O₉ のみが確認された。すなわち、殆どの酸素は AlN 中に固溶することなく Y₂O₃ と反応し、Al₂Y₄O₉ の他に AlYO₃ を形成したと推定される。酸化物は後述するように、主として 2 次元の結晶粒界の 3 重点、3 次元では線上に集合しており、熱伝導の障害とはなっていない。このことが、AlN 結晶中の純化と相俟って、高熱伝導である理由であろう。SH-10 は SH-15 を長時間熱処理したものであり、結晶粒の成長と同時に粒内の固溶酸素が粒界に拡散し、Al₂Y₄O₉ と反応することによって結晶粒内のさらなる純化を引き起こし、密度の向上と共に熱伝

Fig. 1 EPMA images of the fractured cross section of the as-received SH-10 specimen showing the formation of network made by oxide.
(a) High magnification SEM image, (b) Compositional image, (c) YL_{α} image of (b) region.

導度の向上に寄与しているのであろう。後述の表には現れてはいないが、XRD における Al_2O_3 の強度の増大は固溶酸素の減少すなわち純化を暗示している。

Fig. 1 に SH-10 の試料破断面の EPMA による像を示す。結晶の稜線および一部の結晶粒界面の白いものは酸化物であり、また稜線に約 $0.5 \mu m$ の幅の尾根道のようなパターンが見られるのは酸化物の跡である。すなわち 3 次元的な酸化物の網が形成されたことを示している。SH-15 試料破断

Fig. 2 Scanning electron micrograph of the fractured cross section of as-received SH-15 specimen.

Fig. 3 Scanning electron micrograph of the fractured cross section of the as-received SH-50 specimen showing the fine precipitates on grain boundary.

面を Fig. 2 に示すが、SH-10 に比べて結晶粒径が約 $1/2$ と小さく、酸化物の網もかなり細くなっている。

SH-50 は助剤を用いない常圧焼結体であり密度も低めである。原料粉末に含まれた Al_2O_3 は殆ど AlN 格子中に固溶しており、固溶酸素すなわち不純物や欠陥が多いためにフォノンを散乱し、熱伝導度の低下を引き起こしていると考えられている。状態図¹²⁾より AlN 中に Al_2O_3 は殆ど固溶しないが、固溶したと判断する以上は少なくとも窒素成分が最大の $Al_9O_3N_7$ と AlN の平衡する領域に昇温する、すなわち焼結温度として $2193 K$ 以上が必要であろう。Fig. 3 に試料破断面の SEM 写真を示す。非常に微細な析出物が結晶粒界に分散しており、XRD により同定された $AlON(\gamma)$ 相と思われる。この $AlON(\gamma)$ 相は焼結後、冷却中に $Al_9O_3N_7$ 等から分解して生じた可能性がある。Fig. 3 の結晶の稜線は鋭く、Fig. 1 の焼結助剤添加試料とは明らかに異なっている。

常圧焼結体の焼結温度としてこの $2193 K$ 以上の温度は共

通すると思われる。実際、 Y_2O_3 を焼結助剤として用いた場合の、緻密な焼結体を得るための焼結温度は 2173 K が必要であることが知られている¹³⁾。2173 K 以上の温度になれば Al-N-O 系¹¹⁾や Y_2O_3 - Al_2O_3 系¹⁴⁾状態図から明らかなように、焼結中に一部融液が生じ、液相焼結することによって高密度化が図られたのであろうと思われる。

HP-SH-15 は SH-15 のホットプレス版であり、黒鉛を型として使用しているために Al_2O_3 が一部還元・炭化されて炭素成分が微量ではあるが試料中に入り、試料表面ばかりでなく内部も黒色である。HP-SH-50 はやはり SH-50 のホットプレス版で黒色である。助剤を添加していないためにやはり密度が低下している。これらのホットプレス材中の炭素成分の存在場所は特定されていないが、おそらくは粒界近傍と推定される。焼結温度に関して、ホットプレス材は共に SH-15 や SH-50 の常圧焼結材に比べて結晶粒径は 1/3 と小さく、焼結温度が後者に比べてかなり低いことを示している。酸素の存在状態は常圧焼結体と同様、割合は不明だが結晶粒界における酸化物として、また結晶内に固溶していると考えられる。

SH-04 は焼結助剤として CaO と少量 (0.04 mass %) の Y_2O_3 を用いている。CaO は不純物の Al_2O_3 とほぼ等質量組成で極めて低融点 (1633 K) の共晶を形成¹⁵⁾するために、液相焼結して高密度となると同時に液体が試料表面に排出され、最終的に高温に保つことによって蒸気圧の高い CaO を蒸発 (揮散) させて高純度、且つ透光性の AlN 焼結体を得ていると推定される。Table 1 からはかなり高純度と考えられるが、XRD により試料の表裏両面には $AlYO_3$ および微量の $Al_2Y_4O_9$ が付着していることが明らかとなった。一方の側は特に強く、AlN に対する $AlYO_3$ の比は夫々の最強のピークで比べて約 13% に達した。この $AlYO_3$ や $Al_2Y_4O_9$ は液相焼結後、試料表面に排出された Y_2O_3 成分を含む液相から CaO を揮散させたあとの残渣と考えることができる。試料断面の EPMA 観察から、試料内部の粒界には 0.3 μm 以下の微小な イットリウムを含む粒子 (主として $AlYO_3$) が孤立して点在しており、一方 Ca 成分はどの領域においても検出できなかった。Table 1 に示したように固溶酸素が SH-10 や SH-15 に比べて低いにもかかわらず、熱伝導度が 150 W/m·K と低いとの情報がメーカーより得られており、結晶粒内における固溶酸素がより多いことを暗示している。腐食試験には SH-04 は受け入れのまの板材から切り出した $AlYO_3$ 等が付着したもの、および表層を 0.15 mm 削り取った試料を使用した。

3. 腐食試験

3.1 試験方法

腐食剤のリチウムは外径約 45 mm、高さ 40 mm のインゴットで、純度は 99.9% 以上である。腐食には内径 48 mm、深さ 49 mm のモリブデン製坩堝中に、リチウムインゴット (約 35 g) 1 ケを入れ加熱溶解して 6 種の試料を浸漬した。さらに、タンタル板で作製した蓋を載せた。この坩堝を超高真空用フランジを有する加熱容器中にいれ、封じた。これら

の操作は高純度 (99.9995% 以上) のアルゴンガスに真空置換したグローブボックス内で行った。

RUN-1 では 5 at% Ti-V 合金板を、RUN-2 には 10 at% Ti-V 合金板を同時に浸漬した。これらは、窒素ゲッターとして働き、AlN を分解させる可能性を持つ。一方、RUN-3 には Li_3N を添加し、約 350 mass ppm の窒素濃度となるようにし、合金を浸漬した実験の対比実験とした。SH-04 について RUN-1 から RUN-3 では表層に酸化物が付着したままの試料を用い、RUN-4 は酸化物層を削り落とした試料のみとしゲッター材や窒素を添加していない。

試験条件は温度を 823 K とし、腐食時間を 2.8 Ms (約 1 ケ月) とした。加熱中は高純度アルゴンガス (99.9999% 以上) を約 5 cc/min 以下の流速で試料上面に流した。

試料取りだし後の試料表面には金属リチウムが付着しており、除去のためにまずメタノールに浸漬し、反応速度が遅くなった段階で水に代えて除去した。リチウムの除去方法について本実験で採用したメタノールおよび水により溶解する方法と、真空中で加熱蒸発させる方法¹⁶⁾がある。前者は結果や考察の項で述べるように、リチウムが水分と反応して生じた LiOH のアルカリ溶液で試料が腐食される可能性があるが、試料内部に入ったリチウムが除去時あるいはその後の水や空気などとの反応し、結果として試料が劣化するために、試料内部が腐食を受けたかどうかが明瞭となる利点がある。一方後者は、リチウム中の不純物が少なくかつ試料内部のリチウムを完全に抜いた場合には、腐食減量の測定は極めて正確である。しかしながら、試料表面からあるいは内部が腐食されたのかの確認が困難である点や、リチウム中の不純物が多い場合には不純物が試料表面に堆積し腐食生成物と紛らわしくなる等の難点がある。本実験では簡便さと、試料の劣化が明瞭になる点からメタノール等による溶解法を採用した。

3.2 試験結果

3.2.1 マクロ観察

リチウム除去直後の、かつ後述するようにリチウム除去の際の腐蝕が少なかった試料についてのマクロ写真を Fig. 4 に示す。RUN-1 について、リチウム除去直後には SH-04 試料は幾分汚れたように見える領域があるものの、装荷前と殆ど変わっていない。SH-10 および SH-15 は表面がざらつき微細な白い粉が吹いた様になっており、角は丸く装荷時よりもいくぶん薄くなった様に見られた。SH-10 は一部亀裂が入っており SH-15 よりも激しく腐食を受けたように見受けられた。リチウム除去の初期段階では SH-50 は黒っぽく一方ホットプレス材は白っぽくなったが、試料中のリチウムが溶け出すにつれ、何れも灰白色となった。

写真に示した RUN-2 では SH-04 試料は全面的に表面が黒く汚れているが、光に透かして見ると、半透明であり内部は装荷前の状態のままと考えられる。SH-10 は表面に付着したリチウムを除去する際に崩れた。SH-15 は表面のリチウムが無くなった直後は黒色 (撮影時) であったが、試料内部のリチウムが溶け出すにつれ灰色に変化した。SH-50 は浸漬前の乳白色から黒色に変化した。HP-SH-15 は浸漬前の黒色から僅かに白っぽく変化し、HP-SH-50 は変化が認め

Fig. 4 Typical macro-photograph of specimens immersed into lithium.

(a) RUN-2, (b) RUN-4.

られなかった. SH-10 以外形状の変化は認められなかった.

RUN-3 について, SH-04 試料は RUN-2 と同様であった. SH-10 は体積膨張し割れ, SH-15 は灰色からリチウムが溶け出すにつれ灰白色に変化すると同時に一部膨張し, 周辺部に亀裂が入った. SH-50 はやや白っぽい黒色に変化した. ホットプレス材はやや白っぽくなった.

RUN-4 の SH-04 は肉眼的には浸漬前後に差はなかった.

SEM 観察するために試料を割り, 生じた破断面は, 元は白色であった SH-50 および元々黒色であった HP-SH-50 は, 試料表面近傍に生成した白色の物質の有無に違いはあるものの, 何れも試料中心部まで黒色であり, 不純物の酸化物が強還元性雰囲気下で還元され, 金属微粒子となって分散したことを暗示している. その他の試料は濃灰色から灰白色まで変化しており, 少なくとも一度は強還元雰囲気下で黒色に変化したものの, リチウム除去の過程で何らかの変化が生じたことを推定させる.

3.2.2 質量変化

リチウム除去直後の質量測定結果を腐食前の質量とともに Table 3 に示す. RUN-2 および-3 は極めて似た挙動を示し腐食は軽微であるが, RUN-1 は SH-04 を除いて腐食量が前者に比べかなり大きくなっている. RUN-4 の SH-04 は 0.3% の質量減少を示した. 表層の Al_2O_3 等の酸化物を削り落としたにもかかわらず腐食減量が大きいように思えるが, 削り落とした際の微細な亀裂からリチウムが浸入し, 表面近傍の結合力の弱い結晶粒を引き剥がしたために見かけ上腐食を増大させたように働いたものと考えている. 長時間保管後

Table 3 Mass change by corrosion (mass unit: g).

Sample	Run No.	as-received	Corroded	Mass change	Ratio of reduction/%
SH-10	1	0.70797	0.57674	-0.13123	18.536
	2	0.70860	0.68666	-0.02194	3.096
	3	0.70720	0.69531	-0.01189	1.681
SH-15	1	0.70482	0.58875	-0.11607	16.468
	2	0.70510	0.70132	-0.00378	0.536
	3	0.70493	0.69869	-0.00624	0.885
SH-50	1	0.68811	0.64620	-0.04191	6.091
	2	0.68756	0.68744	-0.00012	0.017
	3	0.68873	0.68778	-0.00095	0.138
HP-SH-15	1	0.70752	0.65710	-0.05042	7.126
	2	0.70721	0.69757	-0.00964	1.363
	3	0.70723	0.69899	-0.00824	1.165
HP-SH-50	1	0.69854	0.66404	-0.03450	4.939
	2	0.69808	0.69682	-0.00126	0.181
	3	0.69778	0.69689	-0.00089	0.128
SH-04	1	1.25171	1.23915	-0.01256	1.003
	2	1.24835	1.24614	-0.00221	0.177
	3	1.24778	1.23848	-0.00930	0.745
	4	1.06723	1.06436	-0.00287	0.269

は, SH-10 は何れも崩壊し形状をとどめていない. RUN-1 の SH-15 も一部膨張し, 周辺部で亀裂が認められるようになった. 約 10 Ms (4 ケ月) 後には質量は増大しており, RUN-1 の SH-15 および HP-SH-15 では腐食前に比し約 3% もの増大を示した. その他の試料の質量増加は, 崩壊した SH-10 を除き, Table 3 の値の 0.05% 以下であった.

3.2.3 XRD 測定

浸漬前後における解析結果を Table 4 に示す. 崩壊や体積膨張した試料は除外した. SH-04 について RUN-1~3 では試料表面に付着した Al_2O_3 および $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ は殆ど消失, あるいはアルミ成分を失い Y_2O_3 となって残存し, RUN-4 では腐蝕前と殆ど変化はなかった. その他の試料について, LiY_2O_5 を除き $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成物はリチウム除去の際に水と反応して生じたと考えられる. RUN 間で特徴的な挙動が見られる. RUN-1 では $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が強く, 一方 RUN-2 では Y_2O_3 添加試料に $\text{Al}(\text{OH})_3$ が強いが, 無添加試料には生成物は殆どないばかりか受け入れ材中の微量不純物のピークも消失した. RUN-3 は生成物の強度はそれほど高くない.

3.2.4 SEM 観察

SH-04 は肉眼観察ならびに XRD から, 表層に付着した酸化物層を除きその内部は明らかに健全と見做すことができる. この試料を除外し, 試料形状がほぼ保たれた試料について, 試料を割ることによって生じた破断面を SEM 観察した. SH-50 および HP-SH-50 は, 表面に白色の生成物を生じた RUN-1 の試料を除いて, 試料表面に導電性を持たせるための蒸着なしに SEM 観察が可能であり, RUN-1 の試料を含めた表層部分を除き, 腐食の兆候を示さない健全な破断面で

Table 4 Analysis results of X-ray diffraction.

Sample	As-received	RUN-1	RUN-2	RUN-3	RUN-4
SH-04	AlN (vs)* AlYO ₃ (s) Al ₂ Y ₄ O ₉ (w)	AlN (vs) Y ₂ O ₃ (s)	AlN (vs) Al ₂ Y ₄ O ₉ (vw) LiAl ₂ (OH) ₇ ·2H ₂ O (vw) Al(OH) ₃ (vw)	AlN (vs) Al ₂ Y ₄ O ₉ (vw) LiAl ₂ (OH) ₇ ·2H ₂ O (vw) Al(OH) ₃ (vw)	—
SH-04**	AlN (vs) AlYO ₃ (tr)	—	—	—	AlN (vs)
SH-10	AlYN (vs) AlYO ₃ (s) Al ₂ Y ₄ O ₉ (s)	—	—	—	—
SH-15	AlN (vs) AlYO ₃ (s) Al ₂ Y ₄ O ₉ (s)	AlN (vs) LiAl ₂ (OH) ₇ ·2H ₂ O (s) Al(OH) ₃ (w)	AlN (vs) Al(OH) ₃ (vs) LiAl ₂ (OH) ₇ ·2H ₂ O (w)	—	—
SH-50	AlN (vs) Al ₅ O ₆ N (vw)	AlN (vs) LiAl ₂ (OH) ₇ ·2H ₂ O (vs) Al(OH) ₃ (vw)	AlN (vs)	AlN (vs) LiAl ₂ (OH) ₇ ·2H ₂ O (w)	—
HP-SH-15	AlN (vs) AlYO ₃ (s) Al ₂ Y ₄ O ₉ (w)	AlN (vs) LiAl ₂ (OH) ₇ ·2H ₂ O (s) Al(OH) ₃ (w)	AlN (vs) Al(OH) ₃ (vs) LiYO ₂ (w) LiAl ₂ (OH) ₇ ·2H ₂ O (vw)	AlN (vs) Al(OH) ₃ (s) LiAl ₂ (OH) ₇ ·2H ₂ O (w) LiYO ₂ (vw)	—
HP-SH-50	AlN (vs) Al ₅ O ₆ N (vw)	AlN (vs) LiAl ₂ (OH) ₇ ·2H ₂ O (s) Al(OH) ₃ (vw)	AlN (vs) Al(OH) ₃ (vw)	AlN (vs) LiAl ₂ (OH) ₇ ·2H ₂ O (w)	—

*: Ratio of a highest peak height of each component against that of SH-50 vs: >10%, s: 3~10%, w: 1~<3%, vw: <1% tr: trace

** : Mechanical removal of surface oxide layer by grinding

Fig. 5 Scanning electron micrograph of the fractured cross section of the corroded SH-15 specimen showing the lithium compounds produced mainly on the triple cross points (lines) of grain boundary.

あることを示した。Fig. 5 に、その他の試料中で試料中心部が濃灰色で最も健全であるように見えた RUN-1, SH-15 試料の中心部の SEM 写真を示す。未腐蝕試料の Fig. 2 では明瞭には観察されないが、粒界の 3 重点(線)と考えられる位置に白い線が網状に観察され、酸化物の網を中心に腐食が進行し、リチウムが内部に入るまで達したことを示している。このように試料内部の 3 重点近傍が強調されたように観察されるのは、極めて細かい酸化物の網目に入れ替わって侵入した金属リチウムが破断することによって空気に曝され、酸素や水分等と反応して体積膨張したためであろう。このパター

ンは試料表面から約 100 μm までは観察されず、おそらくリチウム除去の際に洗い流されたと考えられる。このような領域は試料中心部で全面的に観察されるのではなく、数十%の領域で見られた。他の試料は破面そのものがリチウムと空気や水との反応物で覆われるほどに腐食を受けていた。

3.2.5 室温における絶縁性試験

SEM 観察の項で触れたように、腐食後試料は SH-04 を除いて絶縁性が劣化しているように思われた。そこで形状がほぼ健全とみなせる試料、したがって主として焼結助剤無しおよび SH-04、の室温における電気伝導度測定を試みた。測定には東亜ディケーケー株式会社製 DSM-8103 超絶縁計を用い、測定電極はガードリングを使用した状態でも測定できるよう自作した。試料の表裏両面に導電性粘着テープを貼り付け電極とし、ガードリングは銀ペーストを一方の電極を囲むように塗布して形成し抵抗を測定した。印加電圧は受け入れ材の高抵抗試料では 50 V とし、その他は 5 V とした。受け入れのままの試料の比抵抗は少なくとも $1 \times 10^{12} \Omega \text{m}$ 以上であり、ホットプレス材ならびに SH-04 は特に高く $1 \times 10^{13} \Omega \text{m}$ 以上であった。リチウムに浸漬後の試料は、SH-04 は浸漬前と殆ど変化がなく絶縁性を維持していた。一方、その他の試料すなわち焼結助剤の入らない試料ならびに RUN-1 の HP-SH-15 は $2 \times 10^9 \Omega \text{m} \sim 5 \times 10^{10} \Omega \text{m}$ に低下していた。

4. 考 察

4.1 AlN の安定性について

AlN 自体は極めて安定であり、金属リチウムによって、リチウム中の窒素濃度を極端に下げないかぎり(例えば、よく知られているように Al_2O_3 を水素で還元することは原理的には可能であるが、実質上不可能なのと同じように)、還元

されることはない¹⁷⁾。したがって、AlN 試料中に含まれる不純物の化学的安定性が、AlN 試料の健全性を支配する可能性がある。まず、焼結助剤の Y_2O_3 は、リチウム、ランタンやチタンと高温で共存する強還元雰囲気下では酸素が若干不足した亜定比組成に還元され絶縁性が低下するが^{6,18-20)}、コールドトラップによってリチウム中の酸素を 10 mass ppm に制御しても金属状態にまで還元されることはないと考えられる。 Al_2O_3 は容易に還元され、リチウム中に溶解することはすでに報告した²⁻⁴⁾。複合酸化物の $AlYO_3$ および $Al_2Y_4O_9$ は Al_2O_3 成分が複合化することによって安定化されるために、 Al_2O_3 程激しくはないがやはり腐食されると考えられる。一方、ホットプレス時に入る炭素は Al_4C_3 や Al_2OC となっていると推定されているが、前者の炭素 1 モルあたりの生成自由エネルギーは Li_2C_2 のそれと同程度²¹⁾であり、リチウム炭化物が析出するような高濃度の炭素を含むリチウムでないかぎり、腐食される。後者はデータは無いものの、酸素を含むために、前者と同程度あるいはさらに容易に腐食されると推定される。

4.2 リチウム除去の際の腐食について

試料表面上の $LiAl_2(OH)_7 \cdot 2H_2O$ や $Al(OH)_3$ はリチウム除去の際に生成したことが推定されるが、生成物やその多寡が RUN 間で差があるように見えるのは、 $LiOH$ 高アルカリ溶液中の pH 値や浸漬時間、試料中の残留リチウム量と保存条件等で変化したものと考えられる。実際に、この可能性を確かめるために、受け入れのままの黒色の HP-SH-50 を約 3 規定の $LiOH$ 溶液に 160 ks (45 時間) 浸漬した。容器に接した側の試料表面には白い生成物が付着しており、また、もう一方の面からは溶液から取りだす際に黒い粉体が舞い上がった。すなわちアルカリ溶液によって直接 AlN が腐食がされ、試料表面が変化することが明らかとなった。また、この白い生成物は XRD により $LiAl_2(OH)_7 \cdot 2H_2O$ と同定された。すなわち、リチウム除去手順やメタノールや水への保持時間等の違いが質量変化や生成物の差になったと考えられる。

SH-50 や HP-SH-50 の質量変化ならびに XRD 測定結果から、リチウム除去の際に受けた腐食の多寡が推定できる。RUN-1 は腐食生成物の強度ならびに質量減少が大きく強く腐食を受けたと考えられ、一方 RUN-2 は生成物および質量減少もかなり少なく RUN-1 に比べるとかなり腐食は軽微であり、RUN-3 はその中間ではあるが比較的 RUN-2 に近いと考えられる。

以上を考慮すれば、SH-04 を除く焼結助剤添加試料は無添加試料に比べて腐食減量は大きく、リチウムによる腐蝕の多寡が明らかとなる。一方、RUN-1~3 の SH-04 について、試料表面に存在した $AlYO_3$ や $Al_2Y_4O_9$ 層がリチウムにより主として Al 成分が大部分還元されるが、リチウム除去後の XRD 測定等から次の 2 ケースが観察された。まず、試料表裏両面共に微弱な $Al_2Y_4O_9$ が残存し、リチウム除去の際に若干の $LiAl_2(OH)_7 \cdot 2H_2O$ や $Al(OH)_3$ が形成される場合 (RUN-2 および 3) であり、腐食減量が少ないケース、および腐食減量が大きく Table 4 に示した Y_2O_3 のみが観察されるケース (RUN-1) である。後に考察するように還元条件は

ほぼ同一と考えられるので、 $AlYO_3$ 等の酸化物層による XRD の回折強度が表裏で異なる、すなわち厚さが異なることを考慮すれば、2 ケースの差は $AlYO_3$ 等酸化物層の厚さの違いによって生じたとは考え難く、リチウム除去時の腐食環境の差によって生じたと考えられる。前者のケースは pH が低く腐蝕が緩やかであり、一方後者は高 pH で強腐蝕環境にあったと考えられ、一気に Al_2O_3 成分が溶け Y_2O_3 が残留したと思われる。すなわち、SH-04 についても、RUN 間によって異なるリチウム除去時の腐食を SH-10 や SH-50 等と同様にうけたといえよう。RUN-2 および 3 試料表面が黒いまだら模様になったのは、一部還元を受けた $Al_2Y_4O_9$ によるものと思われる。

何れにしても、リチウム除去時の腐蝕の違いがあるために Table 3 はリチウムによる腐蝕を直接表してはいないが、後述するように試料間の違いは明瞭に読み取ることができる。

4.3 ゲッター材の効果とリチウム中の不純物

窒素に対するゲッター材の V-Ti 合金の効果について、この合金中の Ti は熱力学的には AlN を分解させる程の濃度に窒素を低下させる能力を有する。一方、例えば 823 K において AlN と不純物を含まないリチウムを保持した場合、リチウム中の濃度は 10^{-6} mass ppm 以下の濃度で平衡する¹⁷⁾。TiN の同平衡濃度を 0 としても、分解を支配するのは極めて僅かな濃度差となる。したがって、AlN とゲッター材を直接接させない限り、分解は起こらないと言っても差し支えなからう。一方、窒素を加えた場合、不純物が入ることによってリチウムの活量は僅かに低下するが、その効果は無視し得る。

腐食に寄与するのは、すでに述べたように、酸化物や炭化物等である。逆にリチウム中の不純物量によっては、これら酸化物等の還元挙動に影響を及ぼす可能性がある。リチウム中の酸素量は、分析が困難であるために明らかになっていない。しかしながら、コールドトラップ法により除去されて 50 mass ppm 程度のインゴットが提供されたと推定され、グローブボックス中の汚染を考えても高々 200 mass ppm 程度と考えられる。823 K で考えるならば、溶解度限²²⁾の 1/10 から 1/20 程度と考えられる。試料中のリチウム中に解け出す可能性のある酸素成分は Al_2O_3 成分および固溶酸素であり、 Y_2O_3 が殆ど変化しないとすると、6 種類の試料を合計しても溶解度をかなり下回ると考えられる。したがって、何れの RUN も共通して、純リチウムに近い還元能力を有していると考えられる。また、リチウム中の炭素はグローブボックス内で汚染する可能性が殆どないので、受け入れたままの低炭素濃度と考えられる。すなわち $AlYO_3$ や $Al_2Y_4O_9$ 、 Al_2OC や Al_4C_3 は Y_2O_3 を残してリチウムによって完全に還元されると考えられる。

4.4 リチウムによる腐食

さて、個々の試料について検討しよう。まず、すべての試料が最終的に崩壊した SH-10 は、焼結助剤との反応生成物の $AlYO_3$ および $Al_2Y_4O_9$ が粒界の三重線(点)で連結され、粒界面にも存在することが SEM 観察により確かめられた。

また、結晶粒の大きさが $10\sim 15\ \mu\text{m}$ と、同種の試料の SH-15 に比べて 2 倍強に、大きく成長すると同時に酸化物の網目が発達しているのが観察された。この酸化物の網目、さらに粒界面にリチウムが入り、アルミ成分を還元すると同時に溶解しさらに内部に侵入した結果、試料中心部までリチウムが達したと推定される。この際リチウムも酸化され、結果として LiYO_2 が生成したのであろう。リチウム除去の際 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や $\text{Al}(\text{OH})_3$ の形成は体積膨張を伴うために崩壊の原因となったのであろう。SH-15 (Fig. 2) は SH-10 (Fig. 1) に比べてより細い酸化物の網目となっているように観察された。この結果、浸透し難く試料中心部にまで一部リチウムが達してもリチウム除去の際の全面的崩壊は免れたと思われる。ホットプレス材の HP-SH-15 も同様である。

SH-50 や HP-SH-50 は、結晶粒界に極めて微細な酸化物等の析出物はあるものの、孤立しており粒界を介しての腐食は起こり難いと考えられる。しかしながら酸化物等は強還元雰囲気下に置かれるために分解し酸素や炭素が粒界拡散により排出される結果、還元されたアルミニウムが残存すると考えられる。一方、粒界近傍の固溶酸素は粒界に拡散し、さらに粒界拡散により取り除かれる結果、粒内にアルミニウムが析出すると考えられる。その結果、白色の SH-50 は浸漬後黒色に変化したと考えられる。もし、アルミニウムも酸素と同様に排出されるならば黒色への変化は起こらなかったであろう。HP-SH-50 も同様と考えられる。

SH-04 については、粒界に存在する微量な Al_2O_3 や $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ は粒子として孤立しており、リチウムの侵入は防止されたと考えられる。これら酸化物が、SH-50 等と同様に還元される可能性はある。SH-50 等に含まれる酸素は Al_2O_3 的なものと考えられるが、複合酸化物はこの Al_2O_3 より熱力学的に安定化されているために解離によって生じる酸素濃度は低く、すなわち反応速度は遅くなると考えられるために、起こったとしても表面近傍のみであろう。リチウム除去の際の腐蝕によって観察できなかった可能性もある。

絶縁性の低下について、試料内部にまで腐食が進行した Y_2O_3 を焼結助剤として用いた試料は殆ど測定できなかったが、腐食が軽微な SH-50 や HP-SH-50 の劣化は 2~3 桁程度であった。絶縁性の劣化は結晶粒界や粒内にアルミニウムが析出していることを暗示していよう。点在する金属粒子間を電子がトンネリングしながら流れるような機構²³⁾により絶縁性の低下をもたらすと考えられる。この劣化は、元々の値が極めて大きいために室温の値としては十分に許容しうる程度である。しかしながら、リチウムと共存した条件下、高温に保持したときの欠陥構造や電荷を担う粒子の易動度は変化すると考えられ、さらに大きな低下となる可能性がある。その中で、試料純度が向上した SH-04 では、絶縁性や色の変化が見られず、共存性が極めて高いことが示された。

以上を通して、AlN 試料中の焼結助剤を含む不純物の存在や、存在形態に両立性は大きく影響されることが明らかとなった。試料表面に繋がる焼結助剤との反応生成物である AlYO_3 等の網の存在は、両立性を著しく損なうために、組織制御の上で避けなければならない。結晶粒界に点々と存在する酸化物の AION (γ) 等は強還元性雰囲気によってその場

で還元されることはあっても、リチウムによって直接腐食されることはないことが示された。一方、結晶粒内に固溶した酸素は粒界に拡散することを通して表面に排除されると考えられ、酸化物粒子の還元と共に電氣的絶縁性の劣化の原因となる。SH-04 における粒界に点在する酸化物の AlYO_3 等は本実験温度では還元が遅く、影響を受けるとすれば試料表面近傍のごく一部にとどまったと思われる。しかしながら、使用が予定されている $1000\sim 1100\ \text{K}$ の高温では拡散が活発となるので還元の影響を受ける可能性があり、今後確認が必要である。コーティング皮膜を考える場合、薄膜となるので還元の効果は大きく影響するものと思われ、実現には多大の困難を伴うと思われるが、更なる純度の向上が両立性ならびに絶縁性を保証するためには不可欠といえよう。

5. ま と め

Y_2O_3 を約 5 mass% 焼結助剤として添加した試料は何れも、酸化物が結晶粒界で網構造となっており、この酸化物領域をリチウムが主としてアルミニウム成分を還元し、溶しながら試料内部に入るために、リチウムとの両立性は極めて乏しいと結論せざるを得ない。一方、助剤無しの試料は、両立性は良好と推定されるが、高温で使用した場合還元によって生じた金属アルミニウム微粒子が導電性を発現して、絶縁体と見做せなくなる可能性を示した。以上の結果から不純物が網組織となるかあるいは孤立したかの金属組織学的存在状態によっても大きく影響を受けることが明らかとなった。

一方、CaO を助剤として焼結した SH-04 は、最終的に極めて高純度な AlN 焼結体が得られる。本実験では表面に付着した AlYO_3 および $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ は腐食によって除去されたが、この表層を除く高純度の AlN 部は少なくとも $823\ \text{K}$ まではかなり良好な両立性を期待できる結果が得られ、不純物特に酸素濃度を減少させることが両立性向上に不可欠であることが明らかとなった。

試料の提供に快く応えていただいた㈱トクヤマならびに同エレクトロニクス営業部 針田彬氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) S. Malang, H. U. Borgstedt, E. H. Farnum, K. Natesan and I. V. Vitkovski: *Fusion Engineering and Design*. **27** (1995) 570-586.
- 2) T. Yoneoka, T. Mituyama, T. Terai and S. Tanaka: *Fusion Technology 1996* (Elsevier, 1997) pp. 1535-1538, (Proceedings of the 19th Symposium on fusion Technology, Lisbon, Portugal, 16-20, September, 1996).
- 3) T. Terai, T. Mitsuyama, T. Yoneoka and S. Tanaka: *J. Nucl. Mater.* **253** (1998) 219-226.
- 4) T. Mitsuyama, T. Terai, T. Yoneoka and S. Tanaka: *Fusion Engineering and Design*. **39-40** (1998) 81-817.
- 5) T. Terai, T. Yoneoka, H. Tanaka, A. Suzuki, S. Tanaka, M. Nakamichi, H. Kawamura, K. Miyajima and Y. Harada: *J. Nucl. Mater.* **233-237** (1996) 1421-1426.
- 6) T. Terai, T. Kobayashi, T. Mitsuyama, T. Yoneoka and S. Tanaka: *Surface and Coating Technology*. **106** (1998) 18-22.
- 7) T. Terai, A. Suzuki, T. Yoneoka and T. Mitsuyama: *J. Nucl. Mater.* **283-287** (2000) 1322-1325.
- 8) T. Terai, T. Yoneoka and T. Mitsuyama: *Fusion Engineering and Design*. **51-52** (2000) 207-212.

- 9) T. Yoneoka, S. Tanaka and T. Terai: *Mater. Trans.* **42**(2001) 1019–1023.
- 10) ICDD (International Centre of Diffraction Data) card, AlN: No. 25–1133, Al_2O_3 : No. 43–1484, Y_2O_3 : No. 25–1200.
- 11) ICDD (International Centre of Diffraction Data) card, No. 33–41.
- 12) Anna E. McHale: Ge. Ed., *Phase Diagrams for Ceramists* vol. X, Fig. No. 9107, (American Ceramic Society, 1994).
- 13) T. Yagi, K. Shinozaki, N. Mizutani, M. Kato and Y. Sawada: *J. Ceram. Soc. Japan.* **97**(1989) 1372–1378.
- 14) E. M. Levin and H. F. McMurdie, Ge. Ed.: *Phase Diagrams for Ceramists* vol. III, Fig. No. 4370, (American Ceramic Society, 1975).
- 15) E. M. Levin and H. F. McMurdie, Ge. Ed.: *Phase Diagrams for Ceramists* vol. III, Fig. No. 4308, (American Ceramic Society, 1975).
- 16) B. A. Pint and J. R. DiStefano: Abstracts of 10th International Conference on Fusion Reactor Materials, 10–19 Oct. 2001, Barden–Barden, p. 218.
- 17) O. K. Chopra and A. B. Hull: *Fusion Technology.* **15**(1989) 309–314.
- 18) T. Yoneoka, T. Terai and Y. Takahashi: *J. Nucl. Mater.* **248**(1997) 343–347.
- 19) T. Yoneoka, T. Terai and Y. Takahashi: *J. Japan Inst. Metals.* **60**(1996) 1–8.
- 20) T. Yoneoka, T. Terai and Y. Takahashi: *Journal of the Ceramic Society of Japan.* **105**(1997) 156–160.
- 21) The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis, MALT (Material oriented little thermodynamic data base), Kagakugijutsusya (1985).
- 22) P. Hubberstey, A. T. Dadd and P. G. Roberts: *Mat. Behav. Phys. Liq. Met. Syst.*, (Proc. Conf.), ed. H. U. Borgstedt, (Plenum, New York, 1981 pub. 1982) pp. 445–454.
- 23) T. Kobayashi, T. Terai, T. Yoneoka and S. Tanaka: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* **116**(1996) 187–190.