研究論文

1143. Fe-Cr 2 元合金および Fe-Cr-Ni 3 元合金の熱起電力と XPS 分析による価電子領域の電子状態の関係

河口 恭寛^{1,*}, 山中 伸介²*Relationship between Thermoelectric Power and Electron Density of States in Valence Band Measured with XPS for Fe-Cr Binary Alloys and Fe-Cr-Ni Ternary Alloys*

Yasuhiro KAWAGUCHI and Shinsuke YAMANAKA

In order to clarify the mechanism behind the change in thermoelectric power (TEP) of Fe-Cr binary alloys and Fe-Cr-Ni ternary alloys due to Cr concentration, using these alloys with various Cr concentrations, dependence of TEP on Cr concentration was investigated. According to the Mott-Jones theory, TEP is largely related to electron density of states at the Fermi level. The electron density of states for the alloys in valence band was measured with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and theoretically calculated TEP from the XPS spectrum was compared with experimentally measured TEP. Electron density of states in valence band of the both alloys changed due to Cr concentration, and the theoretically calculated TEP from XPS spectrum and the experimentally measured TEP similarly changed with Cr concentration. We think that the change in TEP with Cr concentration is due to the change in electron density of states with Cr concentration.

KEYWORDS: Fe-Cr binary alloy, Fe-Cr-Ni ternary alloy, transition metal, chromium concentration, thermoelectric power, Mott-Jones theory, Fermi level, X-ray photoelectron spectroscopy, electron density of states, valence band

I. 緒 言

加圧水型原子力発電所の 1 次冷却材管などに多く用いられる鋳造 2 相ステンレス鋼は、300～450℃の高温に長時間さらされると熱時効によりフェライト相で Cr 濃度変調による相分離が進行し、靱性が低下することが知られている¹⁻⁵⁾。これまでの筆者らの研究で、熱起電力は、鋳造 2 相ステンレス鋼の熱時効による材料組織の変化を敏感にとらえ、機械的性質との相関も高いことから、この靱性の低下を非破壊的に検出する手法として、熱起電力の測定が有効な手法であることがわかってきている⁶⁻⁹⁾。また、Cr 濃度変調により形成されるクロムリッチ相と鉄リッチ相は、熱起電力が高く、相分離が進むことにより材料全体として熱起電力が増加していくことがわかってきている¹⁰⁾。しかしながら、Cr 濃度と熱起電力の関係については十分に解明されていない。

Mott-Jones の理論では、熱起電力はフェルミレベルでの電気伝導率の関数で表される¹¹⁾。そして、電気伝導率

は電子状態密度と比例関係にあることから、熱起電力はフェルミレベルでの電子状態密度の関数として置き換えることができる^{12,13)}。また、X 線光電子分光(XPS)スペクトルは、価電子帯そのものの構造を直接反映していることから、価電子帯の電子状態密度の分析においてしばしば用いられる¹⁴⁾。

まず Cr 濃度の異なる幾つかの Fe-Cr 2 元合金および Fe-Cr-Ni 3 元合金を用いて熱起電力を測定し、Cr 濃度と熱起電力の関係を調査した。次いで、これらの合金について価電子帯の電子状態を XPS にて測定し、Cr 濃度による電子状態の変化を調査するとともに、XPS スペクトルを理論式に適用し求めた熱起電力と実際に測定した熱起電力の比較を行うことで、Cr 濃度による電子状態の変化と熱起電力の変化の関係を実験的に求めることとした。Fe-Cr-Ni 3 元合金の熱起電力については、筆者らがこれまでに発表したデータの一部を引用する¹⁰⁾。

II. 実験方法

1. 供試材

本研究では、供試材として純鉄(99.9%)、純クロム(99.9%)、Fe-Cr 2 元合金および Fe-Cr-Ni 3 元合金を用いた。これらの公称組成を第 1, 2 表に示す。供試材 M0 はオーステナイト相を模擬したもので、M1～M9 はフェライト相の濃度変調によって生じる局所的な領域を模擬したものである。

供試材の製作は、母材を Ar 雰囲気中のアーク炉で溶解

¹ 原子力安全システム研究所 (Inst. of Nucl. Technol., Inst. of Nucl. Safety System, Inc)

² 大阪大学大学院工学研究科 (Dept. of Nucl. Eng., Graduate School of Eng., Osaka Univ.)

(2002年10月4日受理; 2003年1月31日査読通過)

* 著者連絡先: Tel. 0770-39-1111, Fax. 0770-39-1744, E-mail: K596794@kepeco.co.jp

[†] 現在、関西電力美浜発電所 (Mihama Nucl. Power Station Office, The Kansai Electr. Power Co.)

第1表 Fe-Cr 2 元合金の化学成分 (mass%)

供試材	Fe	Cr
CR1	90	10
CR2	80	20
CR3	70	30
CR4	60	40
CR5	50	50
CR6	40	60
CR7	30	70
CR8	20	80
CR9	10	90

第2表 Fe-Cr-Ni 3 元合金の化学成分 (mass%)

供試材	Fe	Cr	Ni
M0	70	20	10
M1	90	5	5
M2	80	15	5
M3	70	25	5
M4	60	35	5
M5	50	45	5
M6	40	55	5
M7	30	65	5
M8	20	75	5
M9	10	85	5

し、溶解は材料を均質にするため2段階で行った。第1段階では、 $\phi 59 \times 40 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ のインゴット寸法で3回溶解を行い、第2段階では、 $75 \times 95 \times 20 \text{ mm}$ のインゴット寸法で同じく3回の溶解を行った。製造時における固溶化熱処理は、供試材 CR1 および供試材 M0～M4 について、 $1,100^\circ\text{C}$ で1時間保持し、水冷した。供試材 CR2～CR9 および M5～M9 については、材料が脆く加熱後の水冷時に割れが生じるので、固溶化熱処理は施さなかったが、固溶化の有無による熱起電力への影響は、Cr 濃度の違いによる影響に比べ十分に小さいことを確認した。

2. 熱起電力の測定

本研究で用いた熱起電力測定装置を第1図に示す。本装置は、材料表面に2つの電極(ホットチップとコールドタッチ)を押し当てることで熱起電力が測定できるように設計されている。2つの電極には、高純度(99.999%以上)の銅が使用されており、測定時、ホットチップは 40°C に温度制御され、コールドタッチは常温で材料表面とほぼ等しくなっている。電極間の中心距離は測定開始時には33.5 mm で、ホットチップは計測とともにコールドタッチから離れる方向に移動する。ホットチップは、材料との接触状態を一定に保つため約30 Nの押し付け力で保持されている。

熱起電力の測定は、機械加工および平面研削で材料表面

第1図 熱起電力測定装置

を平滑にし被膜を除去した供試材を用いて、ホットチップを押し当ててから5秒間保持した後、15秒間の測定(サンプリング周期1 Hz)を3回繰り返す、ホットチップを0.5 mm 間隔で移動し20点を計測して平均値を求めた。

3. XPS 分析

試験片の表面をエメリー紙で研磨し、ダイヤモンドパウダーでバフ仕上げを行った。その後、XPS 分析に先立ち、Ar ガスで10分間(加速電圧: 4 kV, スパッターレート: 約12 nm/min)測定箇所のスパッターリングを行った。XPS 分析装置は、ULVAC-PHI Quantum 2000で、X線源として、単色の Al K α X 線($h\nu = 1,486.6 \text{ eV}$)を用いた。測定システムのエネルギー分解能は、Ag3d $_{3/2}$ の半値幅(FWHM)では0.65～0.67 eV であり、パスエネルギーは11.75 eV である。測定時のX線ビーム径は100 μm 、検出深さは2～3 nm、光電子取出し角度は 90° 、測定範囲は $1,400 \times 300 \mu\text{m}$ とした。X線出力は、Fe-Cr 2 元合金の測定において25.0 W、Fe-Cr-Ni 3 元合金の測定においては107.2 W とした。

III. 実験結果および考察

1. 熱起電力の測定結果

Fe-Cr 2 元合金のCr 濃度による熱起電力の変化を第2図(a)に示す。熱起電力は、Cr 濃度が10%程度で最大となり、70%程度で最小となっている。

Fe-Cr-Ni 3 元合金のCr 濃度による熱起電力の変化を第2図(b)に示す。フェライト相を模擬した、Ni 濃度5%の供試材 M1～M9 について、Cr 濃度が65%程度まではCr 濃度の増加に伴い熱起電力は低下し、65%以上ではCr 濃度の増加に伴い熱起電力は上昇する。熱起電力のCr 濃度による回帰曲線は、下に凸の放物線状になっている。また、オーステナイト相を模擬したNi 濃度10%の供試材 M0の熱起電力は、Ni 濃度5%でフェライト相を模擬したCr 濃度が同程度(20%程度)の供試材の熱起電力より8 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 程度低い値となっている。このことから、Ni は熱起電力を下げる方向に作用していると考えられ、この傾向はFe-Ni の2 元合金で報告されているNi の増加による熱起電力の低下傾向と一致する¹⁵⁾。

(a) Fe-Cr 2 元合金の Cr 濃度と熱起電力の関係

(b) Fe-Cr-Ni 3 元合金の Cr 濃度と熱起電力の関係¹⁰⁾
Ni: 5%はフェライト相の Cr 濃度変調した局所領域を模擬し、
Ni: 10%はオーステナイト相を模擬している。

第 2 図 Fe-Cr-Ni 合金の Cr 濃度による熱起電力の変化

2. XPS の測定結果

Fe-Cr 2 元合金および Fe-Cr-Ni 3 元合金の価電子帯での XPS スペクトルの代表例を、それぞれ第 3, 4 図に示す。実線は XPS スペクトルの強度 $I(E)$ を示し、破線はその強度の微分を示す。価電子帯の構造はフェルミ分布に従い、フェルミ分布はフェルミレベルで変曲点をもつため、その 2 次微分はフェルミレベルでゼロになる。そこで、スペクトル強度 $I(E)$ の 1 次微分曲線から極小点を求め、極小点をとる結合エネルギーをフェルミレベルとした。高 Cr 濃度の供試材において、スペクトル強度の 1 次微分曲線で極小点が 2 つ表れた場合は、結合エネルギーがゼロに近い方をフェルミレベルとした。Fe, Cr, Ni は 3d 遷移金属に属し、3d 軌道と 4s 軌道の状態密度が観測されている。2 元合金および 3 元合金において、Cr 濃度の増加につれてスペクトル強度が全体的に低下していく傾向にある。第 3, 4 図に示すように、フェルミレベル、すなわち 1 次微分曲線の極小となるエネルギーレベルにおいてスペクトル強度が急激に減少することが確認できる。

第 5, 6 図に 2 元合金および 3 元合金の Cr 濃度とフェル

ミレベルでの XPS スペクトルの強度の関係をそれぞれ示す。2 元合金および 3 元モデル合金の両者において、Cr 濃度の増加によってフェルミレベルでのスペクトル強度は低下していく。また、3 元モデル合金においては、10%Ni 合金の強度は、それに対応する Cr 濃度の 5%Ni 合金の強度より高くなっている。

第 7, 8 図に、2 元合金および 3 元モデル合金のフェルミレベルでのスペクトル強度の微分値 $dI(E)/dE$ について、Cr 濃度に伴う変化を示す。微分値は負の値をとり、スペクトル強度の微分値は Cr 濃度の増加に伴い上昇する傾向にある。すなわち、微分値の絶対値は、Cr 濃度の増加に伴い減少していく。3 元モデル合金では、10%Ni 合金の微分値は同じ Cr 濃度の 5%Ni 合金の微分値より低くなっている。

3. XPS 測定結果の考察

電子の散乱が弾性散乱で、フォノンドラッグの影響が無視できる場合、熱起電力は Mott-Jones の理論により次式で与えられる¹¹⁾。

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (1)$$

ここで、 e は電子の電荷、 E は電子のエネルギー、 E_F はフェルミエネルギー、 k_B はボルツマン定数、 $\sigma(E)$ は電気伝導率を表す。

低温領域では、フォノンドラッグによる熱起電力が影響してくる。一般に、フォノンドラッグによる熱起電力はデバイ温度を θ_D とすると、温度が $\theta_D/10 < T < \theta_D/5$ の範囲で最大となる¹²⁾。デバイ温度より高温では、拡散による熱起電力が主体となり、(1)式で表される拡散による熱起電力のみを考慮すればよい。

本研究に関連する主な金属のデバイ温度は、Fe: 197°C, Cr: 357°C, Ni: 177°C, Cu: 70°Cである¹⁶⁾。本研究では、ホットチップの設定温度が 40°C であり、20~40°C 付近で熱起電力を測定している。それゆえ、フォノンドラッグによる熱起電力の影響は小さいと考えられる。

2 元合金および 3 元合金の構成元素 Fe, Cr, Ni は 3d 遷移金属に属する。遷移金属の電気伝導率へ主に寄与するのは、満たされていない d バンドへの s 電子の散乱である。フェルミ面の面積が電子のエネルギー変化によって変わらなと仮定すれば、電気伝導率は d バンドの状態密度の逆数に比例し、(1)式は(2)式に置き換えることができる^{12,13)}。

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left[\frac{1}{N_d(E)} \frac{\partial N_d(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (2)$$

ここで、 $N_d(E)$ は d バンドの状態密度である。

3d 遷移金属では、フェルミレベルでの 3d バンドの状態密度は、4s バンドの状態密度よりかなり高い。同様に、フェルミレベルでの 3d バンドの状態密度の微分値は、4s バンドの状態密度の微分値より大きい。それゆえ、

第3図 Fe-Cr 2 元合金における価電子領域の XPS スペクトル
(a) CR2, (b) CR4, (c) CR6, (d) CR8

第4図 Fe-Cr-Ni 3 元合金における価電子領域の XPS スペクトル
(a) M0, (b) M1, (c) M4, (d) M8

第5図 Fe-Cr 2 元合金のフェルミレベルでの XPS スペクトル強度と Cr 濃度の関係

第7図 Fe-Cr 2 元合金のフェルミレベルでの XPS スペクトルの微分値と Cr 濃度の関係

第6図 Fe-Cr-Ni 3 元合金のフェルミレベルでの XPS スペクトル強度と Cr 濃度の関係

第8図 Fe-Cr-Ni 3 元合金のフェルミレベルでの XPS スペクトルの微分値と Cr 濃度の関係

Fe-Cr 2 元合金および Fe-Cr-Ni 3 元合金の XPS で観測されたスペクトル $I(E)$ から (2) 式の $(\partial N_d(E)/\partial E)/N_d(E)$ を求めることができる。

XPS スペクトルの解像度は理想的ではなく、測定におけるノイズも XPS スペクトルに混在している。また、電子の占有確率はフェルミ分布に従う¹⁷⁾。そのため、観測される XPS スペクトル $I(E)$ は、正確には d バンドの状態密度と同じではない。ここで、簡単のためスペクトル強度 $I(E)$ が、(3) 式で表すことができると仮定すると、(2) 式に代入して熱起電力 S は、(4) 式で表すことができる。

$$I(E) = N_d(E)f(E, T)C(E) \quad (3)$$

$f(E, T)$ はフェルミ関数、 $C(E)$ は装置の解像度やノイズなどによる補正関数とする。

$$\begin{aligned} S &= \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left[\frac{1}{N_d(E)} \cdot \frac{\partial N_d(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \\ &= \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left[\left(\frac{1}{I(E)} \cdot \frac{\partial I(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} + \frac{1}{2k_B T} \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{1}{C(E)} \cdot \frac{\partial C(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \right] \quad (4) \end{aligned}$$

(4) 式の右辺括弧内第 2 項は、フェルミ分布による項である。

どの供試材についても常温で熱起電力を測定しているので、この項の値は一定となる。それゆえ、解像度やノイズに関連する右辺括弧内第 3 項のみが、 $(\partial N_d(E)/\partial E)/N_d(E)$ と $(dI(E)/dE)/I(E)$ の違いの要因となる。ここでは第 3 項の影響は不明であるが、XPS の測定条件は 2 元合金、3 元合金でそれぞれ固定しているため、第 3 項は一定とみなし、第 1 項の値について着目した。

2 元合金について、XPS スペクトルから求めた (4) 式右辺第 1 項の値、すなわちフェルミレベルでの $(\pi^2 k_B^2 T/3|e|)(dI(E)/dE)/I(E)$ の値と Cr 濃度の関係を回帰曲線と併せて第 9 図に示す。 $(\pi^2 k_B^2 T/3|e|)(dI(E)/dE)/I(E)$ の値は Cr 濃度が低い領域で Cr 濃度に伴い増加し、Cr 濃度 10~20% で極大となる。さらに Cr 濃度が高くなると値は減少し 70% 付近で極小となり、70% 以上では Cr 濃度に伴い増加する。この傾向は、第 2 図(a)で示した Cr 濃度と熱起電力の関係とはほぼ一致する。

3 元合金について、XPS スペクトルから求めたフェル

ミレベルでの $(\pi^2 k_B^2 T / 3 |e|) (dI(E)/dE) / I(E)$ の値と Cr 濃度の関係を回帰曲線と併せて第10図に示す。 $(\pi^2 k_B^2 T / 3 |e|) (dI(E)/dE) / I(E)$ の値は, Cr 濃度が 5~80% の範囲で Cr 濃度が増加するにつれ減少し, 80% 以上で増加する傾向にある。また, Ni 濃度 10% の供試材 M0 の値は, 同等の Cr 濃度を有する Ni 濃度 5% の供試材 M2, M3 より低くなっている。第2図(b)と第10図を比較すると, Cr 濃度による $(\pi^2 k_B^2 T / 3 |e|) (dI(E)/dE) / I(E)$ の値の変化傾向は, Cr 濃度による熱起電力の変化の傾向と一致している。

2 元合金および 3 元合金の実験で得られた熱起電力と XPS スペクトルから計算した(4)式の第1項, $(\pi^2 k_B^2 T / 3 |e|) (dI(E)/dE) / I(E)$ の値の関係をそれぞれ第11, 12図に示す。2 元合金では, 相関係数が 0.84 であり, 3 元合金では相関係数が 0.88 で両者とも高い値をとる。

このことから, Fe-Cr-Ni 系の遷移金属で構成される合

金において, Cr 濃度あるいは Ni 濃度の違いにより熱起電力が変化するのは, それらの濃度の違いにより, フェルミレベルでの電子状態密度が変化することが要因と考えられる。

IV. 結 言

Fe-Cr 2 元合金および Fe-Cr-Ni 3 元合金において, Cr 濃度により熱起電力が変化するメカニズムを究明するため, 熱起電力はフェルミレベルの電子状態に依存することから, Cr 濃度の異なるこれらの幾つか合金を用いて Cr 濃度に伴う熱起電力の変化を測定し, 次いでフェルミレベル近傍の電子状態の変化を XPS で測定した。その結果, XPS で求めた状態密度から計算した熱起電力と実際に測定した熱起電力との間には高い相関が見られ, 両者の相関係数は Fe-Cr 2 元合金で 0.84, Fe-Cr-Ni 3 元合金で 0.88 であった。したがって, Fe-Cr-Ni 合金の熱起電力が Cr 濃

第9図 XPS スペクトルから求めた Fe-Cr 2 元合金のフェルミレベルでの $(\pi^2 k_B^2 T / 3 |e|) (dI(E)/dE) / I(E)$ の値と Cr 濃度の関係

第11図 Fe-Cr 2 元合金の熱起電力と $(\pi^2 k_B^2 T / 3 |e|) (dI(E)/dE) / I(E)$ の値の関係

第10図 XPS スペクトルから求めた Fe-Cr-Ni 3 元合金のフェルミレベルでの $(\pi^2 k_B^2 T / 3 |e|) (dI(E)/dE) / I(E)$ の値と Cr 濃度の関係

第12図 Fe-Cr-Ni 3 元合金の熱起電力と $(\pi^2 k_B^2 T / 3 |e|) (dI(E)/dE) / I(E)$ の値の関係

度に伴って変化するのは、フェルミレベルにおける状態密度が変化することに起因するものと考えられる。

— 参考文献 —

- 1) A. Trautwein, W. Gysel, "Influence of long time aging of CF8 and CF8M cast steel at temperatures between 300 and 500°C on the impact toughness and the structure properties", *Int. Cast. Met. J.*, **6**, 45~54 (1981).
- 2) O. K. Chopra, H. M. Chung, "Embrittlement of cast stainless steels in LWR systems", *MPA-Seminar on Safety and Reliability of Plant Technology*, Vol. 1, 13.1~13.23 (1989).
- 3) H. M. Chung, T. R. Leax, "Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8 and CF8M duplex stainless steels", *Mater. Sci. Technol.*, **6**, 249~262 (1990).
- 4) F. Danoix, P. Auger, "Atom probe studies of the Fe-Cr system and stainless steels aged at intermediate temperature", *Mater. Charact.*, **44**, 177~201 (2000).
- 5) 桑野 寿, "2 相ステンレス鋼の時効脆化と寿命予測", まてりあ, **35**, 747~752 (1996).
- 6) J. P. Massoud, J. F. Coste, J. M. Leborgne, "Thermal aging of PWR duplex stainless steel components development of a thermoelectrical technique as a non-destructive evaluation method of aging", *Proc. 7th Int. Conf. on Nuclear Engineering*, ICON-7243, (1999).
- 7) J. F. Coste, Y. Kawaguchi, "Non-destructive monitoring of the thermal aging of cast duplex stainless steels using thermopower measurements", *Proc. 8th Int. Conf. on Nuclear Engineering*, ICON-8337, (2000).
- 8) 河口恭寛, 岡野行光, "非破壊手法による铸造 2 相ステンレス鋼の熱時効評価", 機械学会論文集, **67A**[655], 462~469 (2001).
- 9) 河口恭寛, 山中伸介, "熱起電力法を用いた铸造 2 相ステンレス鋼の熱時効による材料劣化の非破壊評価", 金属誌, **66**[4], 377~383 (2002).
- 10) 河口恭寛, 山中伸介, "铸造 2 相ステンレス鋼の熱時効に伴うフェライト相の Cr 濃度変調による熱起電力の変化", 金属誌, **66**[8], 840~848 (2002).
- 11) N. F. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Dover Publications, p. 305~314, (1958).
- 12) R. D. Barnard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys*, Taylor and Francis, p. 143~154 (1972).
- 13) 池田弘毅, "遷移金属の輸送的性質の幾つかの特徴", 金属会報, **13**[11], 789~801 (1974).
- 14) 日本表面科学会編, X 線光電子分光法, 丸善, p. 158~160 (1998).
- 15) D. D. Pollock, *Thermoelectricity*, ASTM, p. 169~175 (1985).
- 16) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, p. 126 (1996).
- 17) H. Ibach, H. Luth (神谷武志, 木村忠正, 張 紀久夫訳, 固体物理の基礎, 丸善, p. 115~139 (1985).