バナジウム合金の照射硬化とミクロ組織の相関に関する研究

福井大学・国際原子力工学研究所・福元謙一 東北大学・金属材料研究所・阿部弘亨

1. はじめに

V-4Cr-4Ti 合金は核融合炉材料として有望視されている。しかし低温中性子照射脆化の問題により、合金の高純度化が材料開発の主眼となっている。しかしながら長時間熱時効による Ti (OCN) 析出形成過程やその成分比による硬化寄与変化など不明点が多い。Ti (OCN) 析出物形成・成長を促す内部不純物の状態の変化について情報を得ることにより、析出過程を明らかにすることができると考えられる。本研究では V-4Cr-xTi 合金の引張試験と内部組織観察を通して、高温強度を保ちかつ照射欠陥との相互作用を抑制できる不純物量を見出すための基礎研究を行う。

### 2. 研究経過

V-4Cr-4Ti 合金の圧延材(0.2mmシート)にしたものを用い、11.5mm×2.5mmの形状に機械加工にて作製した後、1100℃×2時間の熱処理を施した。その後、1000℃×1時間+800℃×20時間の条件で熱時効処理 を行なった。バナジウム合金に対して透過型電子顕微鏡(TEM)による析出物観察を行うため抽出レプリカ 法を新たに開発した。フッ酸溶液(フッ酸15m1+硝酸 35m1+水 75m1)によりV合金を3~5分程度エッチン グする。目視でも試料表面状態の変化が確認できる。エッチング後、試料表面に炭素を15nm程度蒸着させ、 蒸着面に格子状のキズを付ける。その後、研磨液(メタノール80%+2-ブトキシエタノール10%+過塩素酸 10%)を用いて電界研磨を行うことで、蒸着させた炭素と一緒に付着した析出物が試料から剥離する。母 材から剥離したカーボン膜は溶液内に浮遊しており、シングルの銅メッシュによってすくい上げる。すく い上げたカーボン膜はメタノール100%、アセトン100%、アセトン50%+水50%の順に洗浄を行う。最後 に、洗浄したカーボン膜をダブルの銅メッシュで挟み込み、1日乾燥させる。これによりTEM観察可能な レプリカ試料となる。

#### 3. 研究成果

抽出レプリカ法の確立に伴い、600℃で 20hr の熱処理を行った V-4Cr-4Ti 合金の析出物の観察を行った。 図 1 に熱時効材の通常 TEM 観察明視野像、抽出レプリカ像ならびに電子回折分析を行い、析出物形成元素 と特定を行った.図 1 に示した電子回折分析結果から,熱時効によりで形成された析出物は NaCl 型結晶構 造を持つ TiC タイプの析出物であることが判明した。この組成分析を EDS を用いて行い、視野中のすべて の析出物に対して金属元素の化学組成分析を行った結果を図 2 に示す。この結果から金属原子サイトには ほとんど Ti 原子のみによって構成されていることが確認できた。この結果を基に熱時効による析出物は Ti (CON)で有ることを明らかにした。

抽出レプリカ法を用いることによりバナジウム合金に形成される析出物の結晶構造や化学組成の情報を 得ることが出来る。さらに熱時効材や照射材にも応用することができ、高温や照射下の健全性に影響する 照射誘起析出物形成過程を明らかにできる。

#### 4. まとめ

抽出レプリカ法の確立によりバナジウム合金に形成される析出物の結晶構造や化学組成の情報を得るこ とが出来た。さらに熱時効材や照射材にも応用することができ、高温や照射下の健全性に影響する照射誘 起析出物形成過程を明らかにすることが期待される。この研究を行うに当たって東北大金研仙台地区の阿 部研究グループとの議論は大変実りのあるものであった。







# LHD で使用された各種ダイバータタイル表面の構造解析と 水素同位体捕捉量の定量評価

# 研究代表者名 核融合科学研究所・ヘリカル研究部・時谷政行

# 研究分担者名 東北大学・金属材料研究所・永田晋二

### 1. はじめに

核融合科学研究所の大型ヘリカル装置(LHD)では、最高性能化を目指した閉構造ヘリカルダイバータヘ の改造が段階的に進められている. 耐熱特性の観点から、ダイバータアーマー材料には炭素材料が使用さ れているが, 平成 23 年度の実験で使用された黒鉛製ダイバータタイルに, ~8.0×10<sup>21</sup>H/m<sup>2</sup>に達する多量 の水素が捕捉されていることが、本共同研究において明らかになった.また、黒鉛(炭素)表面のスパッタリ ング損耗と再堆積により、ダイバータタイル直下の壁表面に炭素を多量に含むフレーク状の堆積物が確認 された. 多量の水素捕捉は燃料粒子バランスへの影響,フレーク状堆積物はプラズマへの望まれない不純 物混入源となる可能性がある.この結果を踏まえ、平成24年度のLHD実験では、低い水素捕捉特性、低 いスパッタリング率特性を有するタングステン被覆黒鉛ダイバータタイルを閉構造ダイバータタイルの一 部に導入した.実験終了後,東北大学金属材料研究所におけるラザフォード後方散乱分析法(RBS),弾性 反跳粒子検出法(ERD)を併用したイオンビーム分析により、表面堆積物の組成分析と捕捉水素量の定量評 価を行い、黒鉛製ダイバータタイルと比較して水素捕捉量がどの程度低いレベルとなっているかの検証実 験を実施した.

### 2. 研究経過

図1に,平成24年度のLHD実験で使用した後のタングステン被覆黒鉛ダイバータタイルの写真を示す. 使用前のタイル表面は、全面タングステンの金属色であったが、使用後は炭素不純物の堆積によって大部 分が黒く変色していることがわかる.枠で囲んだ領域においてイオンビーム分析を実施した.

### 3. 研究成果

図2に、ERDで評価した捕捉水素量の面密度分布を示す. 160-235mmの領域は、RBS スペクトルから 判断して、タイル表面に堆積物が形成されておらず、タングステン表面と考えてよい、この領域の水素捕 捉量は~2.5×1020H/m2であり,黒鉛製ダイバータタイルと比較すると一桁以上低い捕捉量であった.LHD の燃料粒子バランスを円滑に制御するにおいて、このような低い水素捕捉量は有利であり、タングステン 被覆黒鉛ダイバータタイルの利点である. しかしながら, 160-235mm 以外の領域では, RBS スペクトル から判断して炭素堆積層が形成されている領域であり、ここでは高い水素捕捉量が確認された.特に、0mm 近傍の捕捉量は~3.5×10<sup>2</sup>1H/m<sup>2</sup>にも達しており,黒鉛製ダイバータタイルと変わらないことがわかる.表 面に堆積した炭素は、他の黒鉛製ダイバータタイルのスパッタリングによって飛来してくるものである.

#### 4. まとめ

タングステン被覆黒鉛ダイバータタイルを LHD の閉ダイバータタイルとして使用することで、黒鉛タ イルと比較してタイル表面での水素捕捉量を抑制できることが確認された.しかしながら、他の場所から 飛来する炭素によって炭素堆積層が形成され、そこに捕捉された水素量は黒鉛製タイルに近いことが確認 された. 真空容器内での炭素材料の使用を制限しない限り,低い水素捕捉特性を得ることが困難であるこ とが明らかとなった.



図 1 平成 24 年度の LHD 実験で使用したタングステン をイオンビーム分析(RBS&ERD)した. (図2参照)



【研究部】

Zr-Nb 合金の水素吸収と水素脆化

研究代表者 近畿大学・理工学部・渥美寿雄

研究分担者 近畿大学・理工学部・武村祐一朗 近畿大学大学院・総合理工学研究科・中山佳祐

東北大学・金属材料研究所・阿部弘亨、佐藤祐樹、松永哲也

### 1. はじめに

原子力発電の燃料被覆管である Zr 合金は、冷却水との反応で発生した水素を吸収することで水素脆化を 引き起こす可能性がある。一方、原子力発電を行う主要国では、経済性向上のため、炉内での使用期間を 延長する燃料の高燃焼度化が進められており、安全性確保の観点から、この水素吸収および水素脆化を詳 しく検討しておく必要がある。

本研究は、高燃焼度用被覆管として期待されている Zr-Nb 合金について、水素化の機構、表面層での水 素透過、材料中での水素拡散に対する Nb の添加効果を明らかにすることを目的とした。今後の使用が検 討されている Zr-Nb 合金は通常、Nb 含有量が 2.5%程度と低く、耐水素特性は実用の Zircaloy 合金より 優れているとされるものの、実際に Nb がどのように働いているか等、基本的な機構が十分に解明されて いるとは言えない。本研究では、Nb の効果をより顕在化させるため、高 Nb 含有 Zr 合金を作製し、水素 吸収特性を評価した。この Zr-Nb 合金は実験前に真空中での熱処理を行うと、表面が活性化され、水素を 吸収しやすくなることが知られている。本年度は、水素化実験直前の真空熱処理による水素吸収挙動の変 化について試験を行った。

# 2. 研究経過

Nb 含有量を 0~30 wt%の範囲となるよう秤量し、Ar プラズマアーク溶解炉を用いて Zr-Nb 合金を作製 した。試料の表面状態を等しくするため、実験前に真空中で 773 K での熱処理を行い、大気中へ取り出し た後、室温で一週間保持した。水素化実験では実験開始直前に、同じく 773 K で真空中に 0~10 時間保持 し、その後、水素ガスに曝露した。水素吸収による圧力変化は、静電容量圧力トランスデューサ(Baratron 722A)により測定した。また、表面酸化膜の効果を調べるため、電子ビーム励起プラズマ装置により表面 窒化処理を行った試料でも同様の実験を行った。これらの結果から、拡散障壁効果及び合金中の水素の拡 散係数を求めた。

# 3. 研究成果

水素吸収前の真空熱処理を773 K、10時間とした場合の水素吸収特性をFig.1に示す。Fig.1より Nb 含有量の増加に伴い、水素吸収の速度が速くなっていることが分かる。このことは、Nb 添加により試料の構造が変化し、水素の拡散係数が増加したことを示している。これらの水素吸収曲線における水素量増加の傾きから見かけの水素拡散係数を計算した。みかけの水素拡散係数は、Zr-100%の試

料で $1.0 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s、その後 Nb 含有量が4 wt%までは、 $2 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s まで徐々に増加し、20 および 30 wt%では、純 Nb 中の水素の拡散係数に近い $1 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s となるまで大きく増加することが分かった。窒化膜は、酸化膜に比べて水素透過障壁効果としては低いことが明らかとなったが、これらの結果から、Zr-Nb 合金の高い耐水素特性は、内部構造にあるのではなく、表面酸化膜の水素透過障壁効果によるものであり、表面酸化膜が失われると、純 Zr、ならびに Zircaloy 合金よりもむしろ水素化が著しいことが分かった。

# 4. まとめ

実用化が計画されているよりも高い Nb 含有量を持 っ Zr-Nb 合金を作製し、水素吸収および水素化挙動に ついて調べた。Zr-Nb 合金の耐水素特性は、表面の酸 化膜によってもたらされることが分かった。今後、表 面酸化膜および水素化物について、その構造評価と水 素透過・水素拡散について検討を行う予定である。





核融合炉用低放射化バナジウム合金の高温クリープ強度に及ぼす 侵入型不純物元素の影響

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・核融合システム研究系・長坂琢也、菱沼良光、室賀健夫 総合研究大学院大学・物理科学研究科・宮澤 健

東北大学・金属材料研究所・佐藤裕樹、阿部弘亨、金 思雄、李 艶芬

### 1. はじめに

核融合炉におけるバナジウム合金-液体リチウムブランケットシステムの運転温度上限を定める のはバナジウム合金の高温クリープ強度である。申請者らはV-4Cr-4Ti合金について、加工硬化とTi-CON析出硬化を組み合わせると、相乗的に高温クリープ強度が上昇することを明らかにしてきた。ま た、液体リチウムとバナジウム合金の間でC, N, Oの移行が起こると合金中の不純物固溶量が減少し、 高温強度が低下することを明らかにした。さらに、バナジウム合金の照射後低温靱性を改善するため に微量添加されるYによっても、CNOとの析出物が生成して不純物固溶量が低下するため、クリープ 強度が低下する可能性がある。これらのメカニズムを明らかにして、不純物量や、その析出状態を最 適化するためには、不純物濃度を系統的に変化させたモデル合金による実験研究が不可欠である。本 研究では、これらのモデル合金において、高温クリープ強度に及ぼす影響とそのメカニズムを明らか にすることを目的とする。

# 2. 実験方法

表1にこれまでに試作したバナジウム合金の化学組成を示す。このうち、V-4Cr-4Ti-0.019O は大学共 通試料 NIFS-HEAT-2 (NH2)である。これらの試料を厚さ 0.25 mm まで冷間圧延し、950℃または 1000℃ で 1-2 hr の熱処理を施した後、高温引張試験、クリープ試験を実施した。引張試験片、クリープ試験 片のゲージサイズは 5×1.2×0.25 mm、引張試験の初期歪速度は 6.67x10<sup>-4</sup> 1/s である。クリープ試験は 800℃で行った。

Code	Cr	Ti	Y	С	N	0
V-4Cr-4Ti-0.019O (NH2)	4.11	4.15	< 0.002	0.025	0.009	0.019
V-4Cr-4Ti-0.051O	4.40	4.51	< 0.002	0.014	0.015	0.051
V-4Cr-4Ti-0.15Y-0.011O	4.51	4.59	0.09	0.011	0.013	0.011
V-4Cr-4Ti-0.15Y-0.0090O	4.23	4.17	0.11	0.011	0.009	0.0090
V-4Cr-4Ti-0.15Y-0.27O	3.87	3.99	0.06	0.010	0.018	0.27
V-6Cr-4Ti-0.15Y-0.0095O	6.21	4.16	0.08	0.013	0.011	0.0095
V-6Cr-4Ti-0.15Y-0.089O	6.81	4.10	0.08	0.0080	0.016	0.089
V-10Cr-4Ti-0.15Y-0.00980	9.87	3.72	0.18	0.011	0.0050	0.0098

表1 試作合金の化学組成(wt%)

#### 3. 研究成果

図1に引張試験における降伏応力と引張強さの温度依存性を示す。図に示すように、不純物Oが低 濃度(0.011,0.019 wt%)、高濃度(0.051,0.27 wt%)のいずれにおいても、Y添加によって700℃以上 での引張強さが30 MPa程度減少した。図2に伸びの試験温度依存性を示す。いずれの合金も一様伸び は10%以上、全伸びは15%以上あり、構造材料として十分な値を示した。

前年度までの研究により、700℃以上の強度の低下はY添加によるセレーションの消失と相関がある ことが分かっている。すなわち、Y添加していない合金ではO等の固溶不純物が転位に集積する動的 歪時効によって強度が上昇しているが、Y添加合金では固溶不純物が少ないためにこれが消失したた めに高温強度が低下していると考えられる。電子顕微鏡観察によると、Y添加合金では、無添加合金 で観察される Ti-O 析出物に加えて Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と考えられる析出物が存在しており、これがスカベンジング 効果により固溶 O を低下させている可能性が考 えられる。

この強度低下がクリープ特性に及ぼす影響を 明らかにするため、800℃でクリープ試験を行っ た。図2はV-4Cr-4Ti-0.15Y-0.0110合金のクリー プ曲線である。明確な定常クリープは現れなかっ たため、最少クリープ速度を評価した。図3は V-4Cr-4Ti-0.0190 合金、V-4Cr-4Ti-0.15Y-0.0110 合金の最少クリープ速度の荷重依存性を示して いる。ここでは過去の研究も示してある。過去の 研究では、本研究と同様の一軸引張(Uniaxial) の他、クリープチューブ (Biaxial) でクリープ試 験を行っている場合もある。いずれも Y 無添加 の V-4Cr-4Ti 合金であり、NH1、US832664 の O 濃度はそれぞれ 0.018 wt%、0.033 wt%である。過 去の研究によると、荷重の方向と O 濃度により 最少クリープ速度には1 桁程度のバラつきがあ る。O濃度の高いUS材のクリープ速度が小さい ような傾向もあるが、NH 材も高荷重では同様と なっており、明確な不純物依存性は認められない といえる。本研究のデータは、Y 添加の有無にか かわらず過去のデータの範囲におおむね収まっ ており、Y 添加による明確なクリープ速度上昇は 認められなかった。ただし、より系統的な比較の ためには表1 で示した他の合金についてもクリ ープデータを積み上げていく必要がある。

# <u>4. まとめ</u>

O 不純物濃度を変化、あるいは Y を微量添加 したバナジウム合金を試作し、高温引張試験、ク リープ試験を行った。Y 添加をすると O 不純物 濃度に関わらず 700℃以上での引張強さが低下 した。最少クリープ速度には明確な影響は観測さ れなかったが、さらに多くのデータで検証する必 要がある。

#### <u>5. 発表(投稿)論文</u>

[1] Takeshi Miyazawa, Takuya Nagasaka, Yoshimitsu Hishinuma, Takeo Muroga, Yanfen Li, Yuhki Satoh, Sawoong Kim and Hiroaki Abe, "Effect of Yttrium on Dynamic Strain Aging of Vanadium Alloys," Journal of Nuclear Materials に 受理

