

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：63902

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420889

研究課題名(和文) 不純物の状態制御による低放射化バナジウム合金の低温照射脆化抑制

研究課題名(英文) Suppression of low temperature irradiation embrittlement of low activation vanadium alloys by impurity state control

研究代表者

室賀 健夫 (MUROGA, Takeo)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・教授

研究者番号：60174322

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：核融合炉候補V-4Cr-4Ti合金の不純物混入や放射線照射による脆化の評価法、抑制法の確立に向け、不純物ゲッターとしてのY添加の強度への影響、イオン照射と中性子照射の組織相関を求めた。系統的な合金製作と強度試験により、Y添加は酸素混入による脆化を抑制すること、Y添加による高温強度の低下はCr濃度を上げることにより制御できること、が見いだされた。中性子照射とイオン照射による組織発達の違いは、照射強度の違いを取り入れた相関が可能で、イオン照射から中性子照射効果の予測も可能と見込まれた。ただし転位と析出発生が同時に起こる場合は、照射強度が組織発達プロセスを質的に変える可能性があることが示された。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of establishing evaluation and controlling methodology of impurity and irradiation induced embrittlement of fusion candidate V-4Cr-4Ti alloys, the effects of Y, as impurity getter, and the correlation of ion and neutron irradiation induced microstructures were investigated. It was shown, by systematic chemically controlled alloy production and testing, that Y addition can suppress the embrittlement by oxygen contamination. Potential loss of high temperature strength by Y addition can be mitigated by increasing Cr level. Correlation of ion and neutron irradiation induced microstructure was possible taking the radiation rate effects into consideration, enabling prediction of neutron irradiation effects based on ion irradiation data. However, the difference in the damage rate can cause different microstructural processes in the case that formation of dislocations and precipitates compete with each other.

研究分野：核融合炉材料

キーワード：バナジウム合金 照射脆化 不純物効果 照射相関 微細組織変化 イオン照射

### 1. 研究開始当初の背景

核融合炉構造材料として、高温強度に優れ誘導放射能の減衰が早いバナジウム合金が期待され、候補材として V-4Cr-4Ti 合金の開発が進められている。この材料の課題の一つが、不純物の混入や放射線照射による、比較的低温領域(400 以下)での脆化の促進である。不純物脆化に関しては、内部で不純物を固着する元素あるいは元素の集合体(ゲッター)を分散させればその抑制が可能と見込まれるが、純バナジウムで幾らかの研究例があるものの、V-4Cr-4Ti を対象とした研究は極めて限られている。照射に関しては、この温度領域での系統的な研究は少なく、特に最近では稼働する研究用原子炉が少なくなり、イオン照射などにより原理的な研究を進めることが重要になっている。一方イオン照射から中性子照射効果を予測するには、両者を類似条件で比較する研究が不足している。

### 2. 研究の目的

本研究ではまず、不純物ゲッターとして Y を微量添加し、様々な量の酸素不純物を導入した V-4Cr-4Ti 合金を作製してその強度特性、特に衝撃破壊特性を明らかにすることにより、Y による酸素ゲッター効果を検証した。Y により不純物をトラップすると低温脆化は抑制できても高温強度が落ちる可能性があり、この対策として高 Cr 化の検討も行った。続いて、V-4Cr-4Ti 合金の重イオン照射を行い、照射による組織変化をこれまでに得られている中性子照射(BR2, JMTR, JOYO)[1]、電子線照射[2,3]組織と比較し、その相関を明らかにすることにより、イオン照射による中性子照射脆化の予測の可能性を検証した。

### 3. 研究の方法

小型アーク溶解炉を用い、様々な酸素不純物濃度を有する金属バナジウム母材を作製し、それを基に酸素濃度の異なる V-4Cr-4Ti 合金等を作製した。また、溶解時に少量の Y 粉末を Ti フレークに混ぜて添加することにより、0.1, 0.15%Y 添加材を作製した。これらの低温シャルピー衝撃試験、高温引張試験を行った。イオン照射は、九州大学タンデム加速器を用いて 2.4MeV の銅イオンを 100 -400 の間で 0.1-10dpa 照射し、内部組織変化を透過電子顕微鏡観察した。その結果をこれまで得られた中性子照射[1]、電子線照射[2,3]と比較した。

### 4. 研究成果

#### (1) Y 添加材の強度特性

図1は、様々な酸素添加量における V-4Cr-4Ti と V-4Cr-4Ti-0.1Y 合金のシャルピー衝撃試験による吸収エネルギーの試験温度依存性を示す。Y を添加しない材料では、酸素濃度が 0.051 から 0.12% に増えることにより、吸収エネルギーが大幅に減少したが、Y 添加材では、0.27%まで酸素を増やしても高い吸収

エネルギーが維持されている。従って、Y の添加により、酸素不純物混入による脆化を抑制できることが示された。

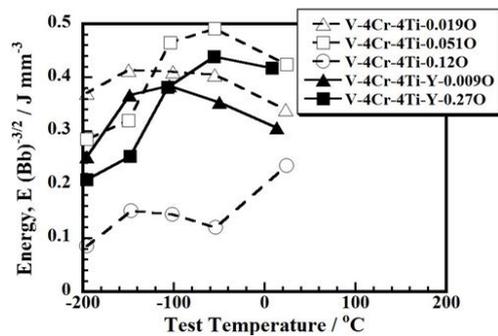


図1 シャルピー衝撃吸収エネルギーの試験温度依存性

図2は、高温引張試験結果を示す。V-4Cr-4Ti に 0.15%Y を加えることにより、700-800 で見られる強度の再上昇がなくなり、この温度領域での強度は低下する。しかし Cr 濃度を上げれば強度が全体に上昇し、700 以下で強度の低下を防げることが分かった。

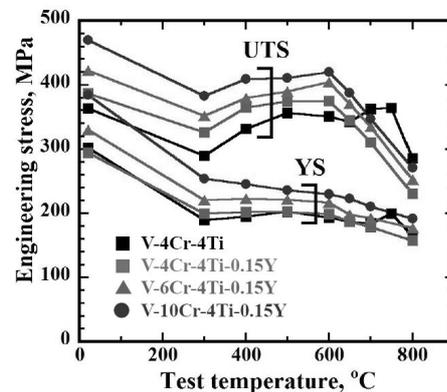


図2 引張強度(UTS)、降伏強度(YS)の試験温度依存性。

このように高 Cr 化で強度を上げると低温での脆化が懸念される。図3は、Cr 増加による延性脆性遷移温度(DBTT)の変化を、Y 添加材と非添加材[4,5]で比べたもので、Y 非添加材に比べ 10%Cr に置いて DBTT が約 100 低く、Y 添加は、Cr 増加による脆化を抑える効果もあることが分かった。

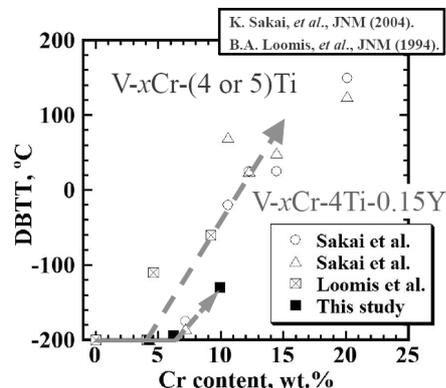


図3 Cr 濃度増加による DBTT の変化。

以上まとめると、Y を添加することにより、酸素混入による脆化を抑制できる。ただし Y 添加は一部高温温度領域での強度を低下させる効果がある。これに対して Cr 濃度を上げることにより、脆化の進行を抑えつつ高温強度を上げることができると見込まれる。

(2) イオン照射と中性子照射の相関

表 1 に照射条件を示す。試料はすべて V-4Cr-4Ti である。図 4 に、イオン照射の組織変化の例を示す。観察された組織はほとんど転位ループあるいはドットイメージであった。微小な欠陥の観察のため、暗視野弱ピーム法による観察を併用した。

表 1 照射条件

Irradiation	Temperature	dpa	dpa/s
2.4MeV Cu <sup>2+</sup> ions (Kyushu U.)	403-413K	1.0 (peak)	4.5 × 10 <sup>-3</sup>
	473K	1.0, 2.5, 10 (peak)	4.5 × 10 <sup>-3</sup>
	573K	0.15, 1.0 (peak)	4.5 × 10 <sup>-3</sup>
	673K	1.0 (peak)	4.5 × 10 <sup>-3</sup>
Fission Neutrons (BR2)	363K	0.20	1.1 × 10 <sup>-7</sup>
Fission Neutrons (JMTR)	563K	0.08	4.4 × 10 <sup>-8</sup>
	673K	0.15	4.4 × 10 <sup>-8</sup>
Fission Neutrons (JOYO)	670K	1.2	1.2 × 10 <sup>-7</sup>

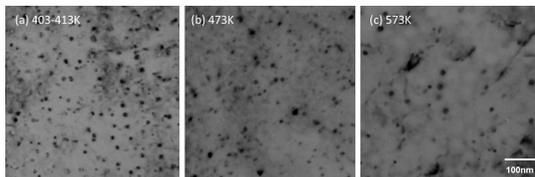


図 4 イオン照射 (1 dpa) で形成した組織

図 5 に転位ループ、ドット密度の照射温度依存性を示す。比較のため、中性子照射 [1]、電子線照射による V-4Cr-4Ti [2] V-20Ti, V-3Ti-1Si [3] のデータも示す。温度依存性が 500K 以下でほとんど無く、500K 以上で顕著に現れる点、全体に同じ傾向が見られる。中性子照射材の密度が他と比べてやや低い。これは損傷速度の違いを考慮すると定性的に説明できる。573K イオン照射材においてループへの Ti 偏析は確認できなかった。

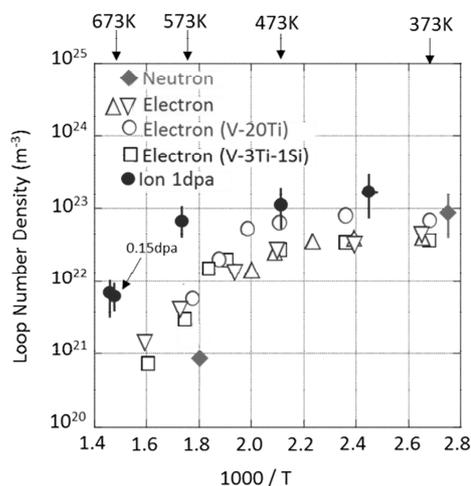


図 5 転位ループ密度の温度依存性

図 6 に転位ループ、ドット密度の照射速度依存性を示す。中性子照射 [1]、電子線照射による V-4Cr-4Ti 合金 [2] V-20Ti, V-3Ti-1Si のデータ [3] も併せて示す。図より照射速度依存性が 500K 以下でほとんど無く、500K 以上で顕著に現れる点、同じ傾向が見られ、これは速度論による解析と一致する。500K 以上の領域で、ほぼ同じ温度、照射速度で比べると、電子線照射よりイオン、中性子照射材の密度がやや高くなるが、これはカスケード損傷によるループ発生の促進効果として説明できる。

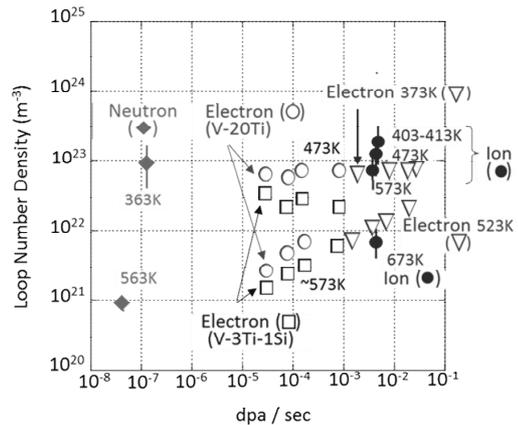


図 6 転位ループ密度の照射強度依存性

図 7 は、400 における中性子とイオンの 0.15 dpa から 1.2 または 1.0 dpa に照射量を増やした時の組織の変化を比べたものである。中性子照射では、最初に析出が<100>方向に発生し、それが転位ループの並びに変化するが、イオン照射では、ループが発生し、その後ループの間に析出は発生してくる。この違いは照射速度の違いがもたらしたものと考えられ、析出と転位ループの共存系における照射相関の課題を示している。

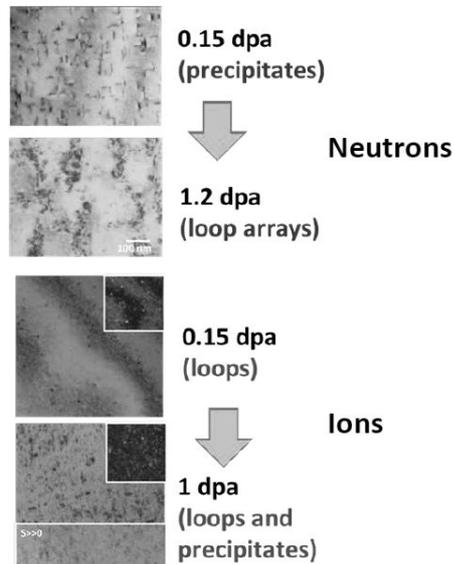


図 7 400 の中性子とイオン照射の組織発達比較

以上まとめると、中性子照射とイオン照射による転位ループ発達の差は、電子線照射のデータなどを参考に、照射強度の違いを取り入れることにより相関が可能で、イオン照射データから中性子照射データの予測も可能と見込まれる。ただし転位ループ発生と析出発生が同時に起こる場合は、照射強度の差により異なった組織発達プロセスが生じる可能性があり、照射下の欠陥と溶質原子の移動を取り入れたモデリングによる解析が必要である。

#### <引用文献>

- [1] T. Nagasaka, T. Muroga, H. Watanabe, K. Yamasaki, N. Heo, K. Shinozaki and M. Narui, "Recovery of hardness, impact properties and microstructure of neutron-irradiated weld joint of a fusion candidate vanadium alloys", Mater. Trans. 46 (2005) 498-502.
- [2] Q. Xu, T. Yoshiie and H. Mori, "Point defect behavior in electron irradiated V-4Cr-4Ti alloy", J. Nucl. Mater. 307-311 (2002) 886-890.
- [3] T. Muroga, K. Araki and N. Yoshida, "Defect Behavior and Microstructural Evolution in Vanadium Base Alloys under Irradiation in a High-Voltage Electron Microscope", ASTM-STP 1047 (1990) 199-209.
- [4] K. Sakai, M. Satou, M. Fujiwara, K. Takanashi, A. Hasegawa, K. Abe, "Mechanical properties and microstructures of high-chromium V-Cr-Ti type alloys" J. Nucl. Mater. 329-333 (2004) 457-461.
- [5] B.A. Loomis, L.J. Nowicki, D.L. Smith, "Effect of neutron irradiation on tensile properties of V-Cr-Ti alloys", J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 790-793.

#### 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)

#### [雑誌論文](計 5 件)

Takeo MUROGA, Takeshi MIYAZAWA, Takuya NAGASAKA and Hideo WATANABE, "Correlation of Microstructural Evolution in V-4Cr-4Ti by Heavy Ion and Neutron Irradiations" Plasma and Fusion Res. 11, 2405007-1~5 (2016) DOI:10.1585/pfr.11.2405007 査読有  
T. Muroga, H.J. Heo, T. Nagasaka, H. Watanabe, A. Nishimura and K. Shinozaki, "Heterogeneous precipitation and mechanical property change by heat treatments for the laser weldments of V-4Cr-4Ti alloy" Plasma and Fusion Research, 10, (2015) 1405092-1~7, DOI:10.1585/pfr.10.1405092 査読有  
Takeshi MIYAZAWA, Takeo MUROGA and Yoshimitsu HISHINUMA, Effect of Chromium Content on Mechanical

Properties of V-xCr-4Ti-0.15Y Alloys, Journal of Plasma and Fusion Research SERIES Vo. 11 (2015) 89-93. 査読有  
[http://www.jspf.or.jp/JPFERS/PDF/Vol11/jpfrs2015\\_11-089.pdf](http://www.jspf.or.jp/JPFERS/PDF/Vol11/jpfrs2015_11-089.pdf)

T. Muroga, J.M. Chen, V.M. Chernov, R.J. Kurtz, M. Le Flem "Present status of vanadium alloys for fusion applications" Journal of Nuclear Materials, Volume 455, Issues 1-3, December 2014, Pages 263-268, DOI:10.1016/j.jnucmat.2014.06.025

査読有

Takeshi Miyazawa, Takuya Nagasaka, Ryuta Kasada, Yoshimitsu Hishinuma, Takeo Muroga, Hideo Watanabe, Takuya Yamamoto, Shuhei Nogami, Masahiko Hatakeyama, "Evaluation of irradiation hardening of ion-irradiated V-4Cr-4Ti and V-4Cr-4Ti-0.15Y alloys by nanoindentation techniques", J. Nucl. Mater., 455 (2014), 440-444 査読有

DOI: 10.1016/j.jnucmat.2014.07.059

#### [学会発表](計 5 件)

T. Muroga, T. Miyazawa, T. Nagasaka, H. Watanabe, "Microstructural and Microchemical Evolution of V-4Cr-4Ti under Heavy Ion Irradiation", 25<sup>th</sup> International Toki Conference, Toki Japan, November 4, 2015.

T. Muroga, T. Miyazawa, T. Nagasaka, H. Watanabe, "Correlation of Microstructural Evolution in V-4Cr-4Ti by Heavy Ion and Neutron Irradiations", 17<sup>th</sup> International Conference of Fusion Reactor Materials (ICFRM-17), Archen Germany, October 12, 2015.

室賀健夫, 宮澤健, 長坂琢也, 渡辺英雄, 「重イオン及び中性子照射によるバナジウム合金の組織発達と照射相関」日本金属学会 2015 年秋期(第 157 回)講演大会、九州大学伊都キャンパス(福岡市) 2015 年 9 月 18 日

室賀健夫, 宮澤健, 長坂琢也, 渡辺英雄, 「イオン照射によるバナジウム合金の組織発達と照射相関」プラズマ・核融合学会第 31 回年会、朱鷺メッセ(新潟市) 2014 年 11 月 21 日

宮澤健, 室賀健夫, 菱沼良光, 「耐照射性バナジウム合金 V-4Cr-4Ti-0.15Y のクロム量の増加による高強度化」日本原子力学会 2014 秋の大会、京都大学(京都市) 2014 年 9 月 9 日

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

室賀 健夫 (MUROGA, Takeo) 核融合科学研究所・ヘリカル研究部・教授  
研究者番号: 60174322

(2)研究分担者

長坂 琢也 (NAGASAKA, Takuya) 核融合科学  
研究所・ヘリカル研究部・准教授  
研究者番号：40311203

菱沼 良光 (HISHINUMA, Yoshimitsu) 核融  
合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授  
研究者番号：00322529