

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：63902

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360392

研究課題名（和文） ナノ粒子制御による低放射化バナジウム合金の高温長寿命化

研究課題名（英文） Extension of high temperature life time of low activation vanadium alloys by nano-particle 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

研究成果の概要（和文）：核融合炉構造材候補材として有望視されている低放射化バナジウム合金の高温特性をさらに向上させ、使用温度の高温化を図ることを目指し、段階的な加工熱処理により高密度析出を発生させる方法と、メカニカルアロイングによりナノ粒子を高密度に分散させる方法により強化した V-4Cr-4Ti 合金を試作した。高温クリープ試験を中心に各種強度試験を行い、強化法の有効性を実証するとともに、強化機構を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：For the purpose of enhancing high temperature strength and upper operation temperature limit of low activation vanadium alloys, which are promising candidate of fusion structural materials, production of V-4Cr-4Ti alloys containing high density precipitates and high density nano-particles was performed by repeated thermo-mechanical treatments and mechanical alloying, respectively. Mechanical property evaluation including thermal creep tests verified the increased high temperature strength by the precipitates or nano-particles, and the underlying mechanisms were clarified.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2011 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2012 年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	13,500,000	4,050,000	17,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：バナジウム合金、高温強度、熱クリープ、歪時効硬化、メカニカルアロイング、ナノ粒子分散

## 1. 研究開始当初の背景

（1）核融合炉候補低放射化材料として、バナジウム合金が期待され、V-4Cr-4Ti の標準材料が代表者のグループにより製作された。この材料の高温使用限界を定めるのは熱クリープであることがわかっていたが、高温強度の向上のために組成を変えると、低温延性等其他の特性の劣化が避けられなかった。

（2）研究者のグループにおいて、2段階熱処理により高密度のナノ析出を発生させることにより、強度が向上することが分かっていた。特に転位を予め導入することにより（歪時効）高温まで強度が保たれることが示された。また東北大学のグループで、V-Y-Ti 合金のメカニカルアロイングにより、強度の高い合金が製作されることが示されていた。

## 2. 研究の目的

核融合炉構造材候補材として有望視されている低放射化バナジウム合金の高温特性をさらに向上させ、使用温度の高温化と長寿命化を図る。具体的には、高密度ナノ析出、ナノ粒子により強化した合金を試作し、熱クリープ特性など高温強度特性を明らかにし、ナノ粒子による強化法の有効性の実証と最適化を図るとともに、強化機構を明らかにすることを目的とする。ナノ粒子による強化には、冷間加工と溶体化熱処理・再析出熱処理の併用により Ti-CON 析出を高密度に発生させ転位を安定化させる方法と、メカニカルアロイングにより TiC または Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の粒子を分散させる方法の二通りを行う。メカニカルアロイングにおいては、これまで製作例のない、V-4Cr-4Ti を基本組成とする合金を目標とする。

## 3. 研究の方法

V-4Cr-4Ti 合金(未処理材:STD)を 1100°C で 1 時間熱処理した材料(SA)を、600°C 20 時間時効し微細析出を発生させる(SA-A)工程と、20%冷間加工(CW)の順序を変えた 2 種類の熱加工履歴材を製作した(SA-A-CW, SA-CW-A)。これらの材料を 100-300MPa の応力下で高温クリープ試験を行い、クリープ変形速度を求めた。また、クリープ試験を中断し、試料を電解研磨し透過電子顕微鏡観察することにより、クリープ変形中の転位構造、組織の変化を求め、その機構を明らかにした。さらに、V, Cr, Ti, Y, TiC (または SiC, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) パウダーのボールミルと HIP 焼結によりナノ粒子分散強化合金を作製し、その組織と高温強度特性を明らかにした。

## 4. 研究成果

### (1) 熱加工による微細析出強化材料

SA-A-CW, SA-CW-A 材料のクリープ試験を行い、750°C における定常(最小)クリープ変形速度の応力依存性をまとめたのが、図 1 である。

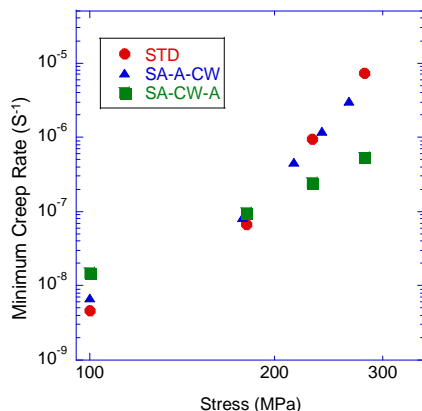


図 1 750°C における最小クリープ速度の応力依存性

図より、SA-A-CW 材は、未処理材(STD)とほとんど差が無いが、SA-CW-A 材は、高応力領域において、顕著なクリープ抑制効果を持つことが分かった。STD, SA-A-CW について、透過電子顕微鏡による観察を行い、転位のバーガスベクトルを同定したのが図 2 である。

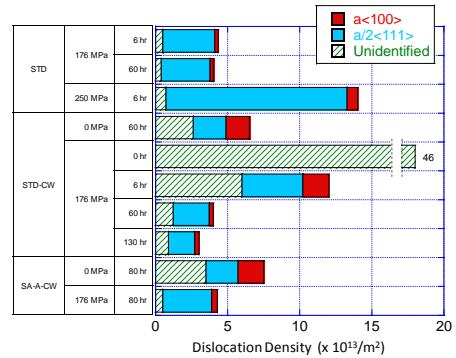


図 2 クリープ材、熱履歴模擬材の転位バーガスベクトルの分析結果

V-4Cr-4Ti 合金はクリープ変形では、主に a<111>型主に転位が導入されるが、冷間加工すると、a<100>型と a/2<111>型の転位が混在している。前者は不動転位であり、方向の異なった a/2<111>型転位の反応により形成するものである。不動転位は滑り変形への耐性が高く、強化に寄与するものである。クリープ変形後の転位を観察したところ、STD と SA-A-CW では、転位密度が大幅に低下し、a<100>型転位がほとんど消失していた。一方、SA-CW-A 材は高密度転位が保たれていた(ただし、高密度ゆえ、転位型判定は不可能であった)。SA-CW-A 材では、転位導入後熱処理が施され、これにより転位に析出が固着し安定化したものと考えられる。一方、図 1 に示すように低応力領域で SA-CW-A においてクリープ抑制効果が失われたのは、クリープが転位すべりよりもむしろ粒界拡散または粒界すべりで進行していることによるものとして理解できる。今後は、粒界の安定化の処理を考案する必要があり、それと組み合わせることで、全応力領域でのクリープ抑制が可能になる。

### (2) ナノ粒子分散による強化

ボールミリングにより合金化を行う場合は、どこまでミリングを行えば充分な混合合金化が達成されるかをまず明らかにする必要がある。図 3 は、V-4Cr-4Ti-1.5Y-0.3TiC 合金のミリング、HIP 後の SEM-EDS 組成像で、ミリング時間を変化させている。図からわかるように、Y は初期から、Cr は 20 時間で、また Ti は 40 時間で高濃度領域が消失し、合金化が達成されたことが分かる。

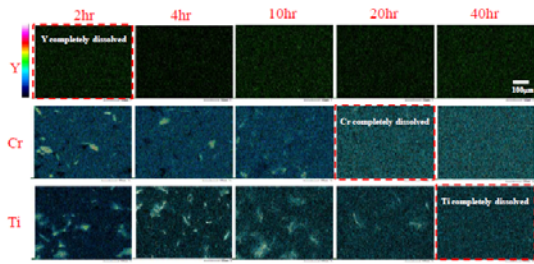


図3 SEM-EDS 組成マップのミリング時間依存性 (TiC 添加材)

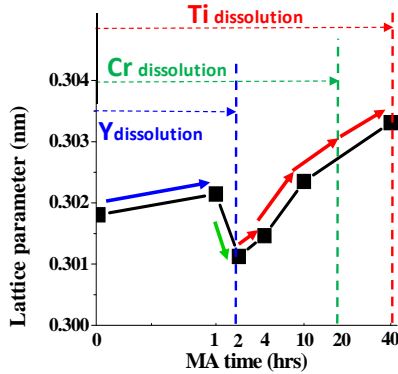


図4 格子定数のミリング時間依存性 (TiC 添加材)

このようなミリング時間による合金化の進捗は、X線回折による格子定数変化でも明確に示された。図4は、X線回折により求めた格子定数のミリング時間依存性を示す。アンダーサイズの Cr の溶解期間には格子定数が低下し、オーバーサイズの Ti の溶解期間には格子定数は増加することが明確に示された。

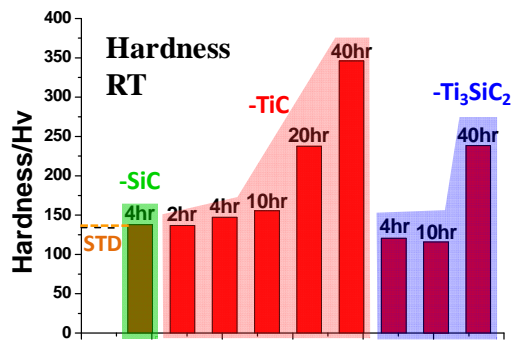


図5 ビッカース硬さのミリング時間依存性

図5は、ビッカース硬さのミリング時間依存性を示す。図3,4と比べると、Cr, Tiの溶解により、硬度が上昇する様子が分かる。

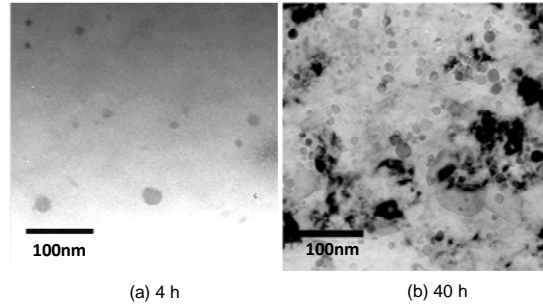


図6 (a) 4時間、(b) 40時間ミリング材の透過電子顕微鏡組織

また、図6に示すように、透過電子顕微鏡観察により、40時間ミリングで高密度の粒子分散が達成されたことが分かった。また、粒径も通常合金の約  $50\mu\text{m}$  に対して、4時間ミリング後ではほとんど変化が無く、40時間ミリング後では約  $0.3\mu\text{m}$  まで減少していることがわかった。

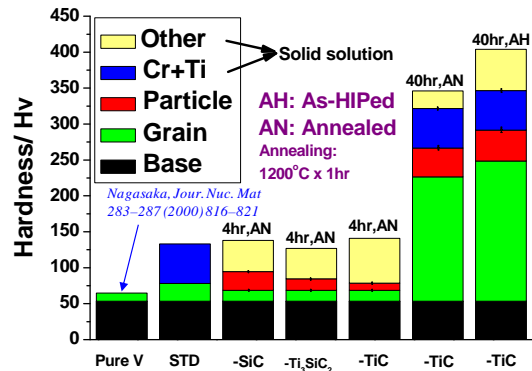


図7 組織観察からモデルによって評価された、各ナノ粒子分散材料における溶質元素、ナノ粒子、粒径の硬さへの寄与

図7は、各微細組織観察結果から、オロワン機構、ホールペッチ則等を仮定して評価した、各ナノ粒子分散材料における溶質元素、ナノ粒子、粒径の硬さへの寄与を示す。4時間までのミリングでは、合金化が進まないため、溶質元素の寄与はほとんどなく、そのかわり導入不純物（酸素、窒素）の寄与により、硬度が維持される。ナノ粒子の寄与は、SiC 添加以外は小さい。一方、40時間ミリングでは、ナノ粒子による寄与が増大するとともに、結晶粒微細化による硬化が大きく寄与することが分かる。従って、ナノ粒子分散は、それ自体による硬化に加え、粒成長を抑えることによる硬化の作用が大きいことが明らかになった。

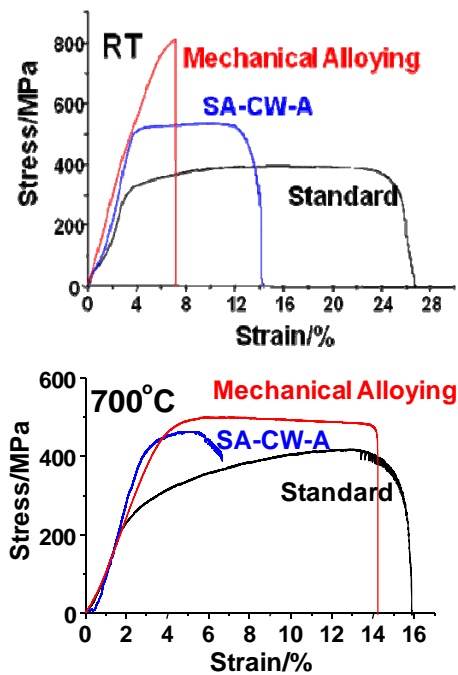


図8 室温と700°Cにおける、標準材、SA-CW-A材、ナノ粒子分散材(40時間ミリング)の引っ張り特性の比較

図8は、室温と700°Cにおける、標準材、SA-CW-A材、40時間ミリングによるナノ粒子分散材の引っ張り試験結果を示す。室温では、ナノ粒子分散材は強度は大きく増加するが伸びが著しく減少する。それに対し、700°Cでは、SA-CW-A材と同程度まで強度が上昇するにもかかわらず、標準材並みの伸びを有しており、優れた高温強度特性を有することが示された。

### (3) まとめ

本研究により、核融合用低放射化候補材V-4Cr-4Ti合金を、加工後熱処理により微細析出を発生させる、または、TiC等を添加しメカニカルアロイングを行いナノ粒子を分散させることにより、高温強度を高めることができることが分かった。ただし加工熱処理による方法は、クリープ強度の向上は高歪領域に限られることが示され、粒界変形の抑制策がさらに必要である。ナノ粒子分散材は、高温で強度、延性ともに優れていることが示され極めて有望であることが実証されたが、クリープ特性の評価にはさらに材料試作の規模を増やす必要がある。また、加工熱処理材、ナノ粒子分散材ともに、高温強度の向上は低温破壊特性の劣化を招く可能性があり、低温の衝撃試験、破壊靱性試験を行う必要がある、そのためにはさらに大型サイズの試作が必要である。

## 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3件)

① P. F. Zheng, T. Nagasaka, T. Muroga, J. M. Chen, Y. F. Li, Creep properties of V-4Cr-4Ti strengthened by cold working and aging, Fusion Engineering and Design, 86, (2011) 2561-2564. 査読有

② Takeshi Miyazawa, Takuya Nagasaka, Yoshimitsu Hishinuma, Takeo Muroga, Yanfen Li, Moderation of Negative Oxygen Effects by Small Yttrium Addition to Low Activation Vanadium Alloys, Fusion Science and Technology, 60(2011) 407-411. 査読有

③ T. Muroga, T. Nagasaka, P. F. Zheng, Y. F. Li, H. Watanabe, Dislocation evolution during thermal creep deformation in V-4Cr-4Ti with various thermal and mechanical treatments, Journal of Nuclear Materials, in Press. 査読有

[学会発表] (計2件)

① 宮澤 健, イットリウム添加バナジウム合金 V-4Cr-4Ti-0.15Y の照射硬化, プラズマ・核融合学会, 2012年11月27日, クローバープラザ (福岡県春日市)

② 室賀健夫, Dislocation Evolution during Thermal Creep Deformation in Annealed and Cold Worked V-4Cr-4Ti, 15th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2011年10月18日, Charleston, USA

[図書] (計1件)

① T. Muroga, Comprehensive Nuclear Materials 4.12 - Vanadium for Nuclear Systems, Elsevier, (2012)

## 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・助教  
研究者番号: 00322529

八木重郎 (YAGI JURO)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・助教  
研究者番号: 70629021