

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14280

研究課題名(和文)メゾヘテロナノコンポジット化による原型炉級耐照射性銅合金の創製

研究課題名(英文)Development of DEMO-grade irradiation-resistant copper alloy with meso-heterogeneous nano-composite microstructure

研究代表者

笠田 竜太 (KASADA, RYUTA)

京都大学・エネルギー理工学研究所・准教授

研究者番号：20335227

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：Cu基材料の強度特性および耐照射性向上に向けて、極低温圧延法を施したCuの強度・延性同時向上メカニズム解明とCuCrZr合金への適用性を明らかにするために、微細組織評価および引張試験を行うとともに、中性子影響を調べた。CuCrZr合金ではCuのような結晶粒の不均質性が得られず、強度と延性の顕著な同時向上現象は発現しなかったが、室温圧延とは異なる黄銅型集合組織が得られ、延性を保持したまま強度の向上が可能であることが示された。

また、ナノコンポジット組織を有するODS-Cu合金の開発に向けた新しいMAプロセスの基礎実験として、水冷MA法をCu合金に適用可能であることが示された。

研究成果の概要(英文)：In order to elucidate the mechanism of simultaneously improving the strength and ductility of Cu subjected to cryogenic rolling and to clarify the applicability of the cryogenic rolling to CuCrZr alloy for improvement of strength properties and irradiation resistance of Cu base material, we investigated microstructure, tensile properties and neutron irradiation effect. In the CuCrZr alloy, heterogenous crystal grain shown in Cu and a following remarkable simultaneous improvement phenomenon of strength and ductility was not obtained, but a brass type texture different from that of room temperature rolling with good ductility was obtained. In addition, it was shown that water-cooling mechanical alloying method can be applied to Cu alloy as basic experiment of new MA process for development of ODS - Cu alloy having nanocomposite structure.

研究分野：核融合材料

キーワード：銅合金 メカニカルアロイング 加工熱処理 粉末冶金 核融合炉 ダイバータ 酸化物分散強化

1. 研究開始当初の背景

「銅合金は原型炉ダイバータには使えない」という見解が常識である。本当にそうだろうか？最近の概念設計案でのダイバータ要件を見ると、中性子照射量は数 dpa 程度まで抑えられており、既存の銅合金の使用限界との差は一桁程度まで縮まっている。既存の銅合金の使用限界を決定する主要な照射劣化は、0.1dpa 程度で顕著になる延性の低下現象である。延性低下は材料の安全利用にとって弊害となるため、延性低下を抑制するような材料の開発や、延性低下を合理的に許容可能な構造設計法の高度化が必要となる。

材料開発については、次の2つの方針が考えられる。

(1) 非照射材での延性向上

(2) 照射による延性低下の抑制

(1) に関しては、極低温圧延法を用いて純銅の結晶粒組織の不均一化、すなわちメゾスケールヘテロ (MH) 組織化を行い、強度と延性の同時向上が可能であるとの報告がある [Wang et al, Nature 419 (2002)]。非常に魅力的であるが、この手法で得られた MH 組織は極めて不安定であり、高温では直ちに解消されて通常の均一組織となってしまうため、実用には MH 組織の高温安定化が必須である。(2) については、申請者らのグループはナノ酸化粒子を高密度分散させた、いわゆるナノコンポジット (NC) 酸化粒子分散強化 (ODS) 鋼の開発に成功し、ナノ粒子の高密度分散により照射による延性低下が生じにくくなることを示した実績がある [Kasada et al., Mat. Sci. Forum 561-565 (2007)等]。すなわち、銅合金の NC 化によって同様の現象が期待できる。更に (1) と (2) の同時達成によって、メゾヘテロ・ナノコンポジット (Meso-Heterogeneous Nano-Composite; MHNC) 組織を有する革新的な耐照射性銅合金、すなわち「原型炉級銅合金」の創製を期待できる。

2. 研究の目的

ITER のタンクスステンモノブロック型ダイバータの冷却管に用いられる銅合金は、耐中性子照射性能の観点から原型炉以降では使用できないとされている。本研究は、この常識を覆すべく、耐照射性能の向上が期待できるメゾヘテロ・ナノコンポジット (MHNC) 組織を有する「原型炉級」銅合金の開発を行う。このために、極低温冶金プロセスの適用性を明らかにし、MHNC 組織の実現による耐照射性の向上を目指す。

3. 研究の方法

3. 1. 極低温圧延法

3. 1. 1. 試料

Goodfellow 社より購入した直径 25mm φ の棒状 CuCrZr (Cu-1.0Cr-0.1Zr) 合金と、厚さ 12.7mm の板状純銅 (99.99%) を用いた。CuCrZr 合金に関しては、厚さ約 13mm に切斷

し、溶体化熱処理として 980°C で 30 分間熱した後、水冷した。MH 組織を得るために、極低温圧延法として液体窒素温度で断面圧縮率 93% まで圧延し、その後、475°C で 3 時間の熱処理 (昇温速度 5°C/min) を行い、空冷した。また、比較として室温で断面圧縮率 93% まで圧延し、475°C で 3 時間の熱処理を行ったものを用意した。

純銅に関しては、標準化熱処理として 980°C で 30 分間熱した後、水冷した。極低温圧延法として液体窒素温度で断面圧縮率 93% まで圧延し、その後、200°C で 20 分間の熱処理 (昇温速度 5°C/min) を行ったものを用意した。比較として室温で断面圧縮率 93% まで圧延し、200°C で 3 分間の熱処理を行ったものを用意した。

CuCrZr 合金と純銅のそれぞれにおいて圧延を実施していない標準試験片を用意した。CuCrZr 合金の標準試験片は溶体化熱処理の後、析出硬化熱処理として 475°C、3h の熱処理を施しており、純銅の標準試験片は標準化熱処理のみである。

3. 1. 2. 中性子照射実験

中性子照射が極低温圧延した CuCrZr 合金の引張特性に及ぼす影響を調べるため、ベルギーのモル研究所が所有する原子炉 BR2 において中性子照射実験を行った。中性子照射条件は、中性子照射量: $0.28 \sim 0.29 \times 10^{24}$ (n/m²) (E > 1MeV)、照射温度: 約 290°C、照射期間: 21 日間である。

3. 1. 3. 引張試験

引張試験片の形状として SS-J2 タイプの微小試験片を採用した。引張試験には、INTESCO 社製の精密万能材料試験機 205X (改) 型を用い、室温において、クロスヘッド移動速度 0.2mm/min においてそれぞれの試験片に関して 3 本ずつ行った。圧延方向を引張方向として試験を行った。

3. 1. 4. 微細組織解析

極低温圧延法が微細組織に与える影響を調べるため、電子線後方散乱回折法 (Electron Back-Scattered Diffraction: EBSD) によって試料を観察した。材料の研磨には、SiC 研磨紙 #800 から始め #4000 まで、その後バフ研磨をダイヤモンドスプレーで 6 μm から 0.25 μm まで行い、仕上げに OPU 研磨を行った。エッチングとして、HORIBA 社製 rf-GD-OES (マーカス型高周波グロー放電発光表面分析装置) による Ar プラズマスパッタリングを行った。

走査型電子顕微鏡 (SEM) には zeiss 社製の ULTRA55 を使用し、EBSD のカメラは EDAX 社製の DigiView IV を使用、解析ソフトは TSL 社製 TSL OIM Data Collection 5.31 を使用した。

3. 2. 水冷メカニカルアロイング法

銅合金の NC 化のための基礎実験として、銅粉末と酸化イットリウム粉末のメカニカルアロイング (MA) を行った。MA には、Retsch 社の高エネルギー水冷型ボールミル Emax を用いた。水冷は内部で冷却水が循環する機構に加えて、外付けのチラーも用いて行った。容器およびボールはステンレス鋼製である。容器外側面の非接触温度計測によって、MA 中の温度管理を行った。回転速度は 1000rpm であり、9h、24h の連続運転を行った。

原料粉末には、高純度化学研究所製の純銅 (99.9%) : 粒径 $45\mu\text{m}$ と酸化イットリウム (Y2O3) (99.99%) : 粒径 $0.4\mu\text{m}$ を用いた。

4. 研究成果

4. 1. 極低温圧延法

4. 1. 1. 引張試験結果

図 1 に標準材、室温圧延材および極低温圧延材の応力-ひずみ曲線を示す。

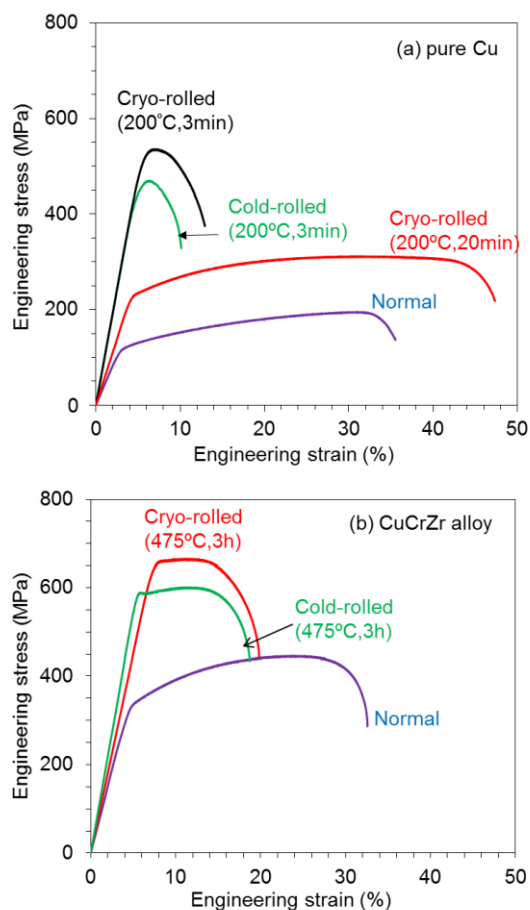


図 1 Cu および CuCrZr 合金の標準材 (Normal)、室温圧延材 (Cold-rolled)、極低温圧延材 (Cryo-rolled) の応力-ひずみ曲線 [論文①]。

図 1(a) より、Cu では通常の室温圧延では、加工硬化により強度が増加するものの延性が低下するが、極低温圧延法により作製した試験片では延性を保持したまま強度が向上していることがわかる。一方、図 1 (b) に示すように、CuCrZr 合金においても、室温圧延

材では加工硬化により強度が上昇し、延性が低下していることがわかる。また、極低温圧延材では、室温圧延材と比較して延性を保持したまま強度が向上するが、Cu の場合のような劇的な延性の改善は見られなかった。次節では、この二種類の引張特性改善の機構を微細組織と集合組織の観点から考察する。

4. 1. 2. 微細組織解析結果

Cu および CuCrZr の圧延材の EBSD 解析結果を図 2 に示す。極低温圧延した Cu では、ランダムかつ微細な結晶粒と粗大化した結晶粒が混在した不均質な組織になっていることがわかる。圧延組織による材料の強化に関しては、加工硬化によるものであり、圧延によって多数の転位が結晶粒内に導入されることで、転位の移動が妨げられ、材料が強化される。一方、比較的粗大化した結晶粒は再結晶により圧延で導入された転位が回復し、延性の向上に寄与していると考えられる。すなわち、不均質な結晶粒組織によって強度と延性の同時向上が可能となることが確認された。

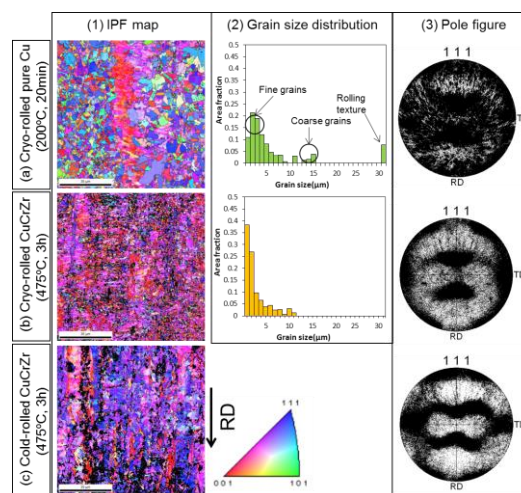


図 2 極低温圧延した Cu (a) および CuCrZr (b) および室温圧延した CuCrZr (c) の EBSD 観察による逆極点マップ (1)、結晶粒径分布 (2)、極点図 (3) [論文①]。

一方、CuCrZr 合金では異なる集合組織形成が見られた。極低温圧延材では、微細な結晶粒からなる圧延集合組織が保持されている。これは、析出物が障害となり、再結晶が進行しなかったためと考えられる。このように、Cu で見られた結晶粒組織の不均質性が得られなかったことが、延性の劇的な向上がみられなかった要因と考えられる。また、極点図から極低温圧延した CuCrZr 合金は黄銅型圧延集合組織であり、室温圧延材は純銅型圧延集合組織をもっていることが明らかとなった。FCC 金属においては、その集合組織が純銅型圧延集合組織と黄銅型圧延集合組織に分かれることが知られている。純銅型圧延集合組織は C 方位 $\{112\}\langle 111\rangle$ を中心とし、S 方

位{123}<412>を含んだ組織であり、黄銅型圧延集合組織は B 方位{011}<211>を中心に、G 方位{011}<100>と S 方位{123}<412>を含んだ組織となることが知られている。ここで、B 方位、G 方位、C 方位単結晶に関して FCC 金属の主すべり系 (12 個) の引張方向 (圧延方向) に対するシュミット因子を比較すると、B 方位および G 方位 (黄銅型) の方が、C 方位 (純銅型) に比べ、シュミット因子が大きいことがわかる。すなわち、黄銅型圧延集合組織を持つ極低温圧延法で作製した試験片の方が純銅型圧延集合組織を持つ室温圧延材と比べて変形しやすいといえ、延性の保持に寄与したことが示唆される。

これらの結果より、Cu および CuCrZr 合金の強度を向上させたまま標準材と同等以上の延性の向上を達成するためには不均質な結晶粒組織を得ることが重要であることが示唆された。

4. 1. 3. 中性子照射影響

CuCrZr 合金の極低温圧延材で見られた引張特性の向上が照射下においても保持されるかを調べるために、BR-2 での中性子照射試験後の試料についても引張試験を行った。図 3 に中性子照射前後の応力-ひずみ曲線を示す。中性子照射による硬化や軟化は見られず極低温圧延によって導入された組織は照射下においても保たれたことが示唆される。

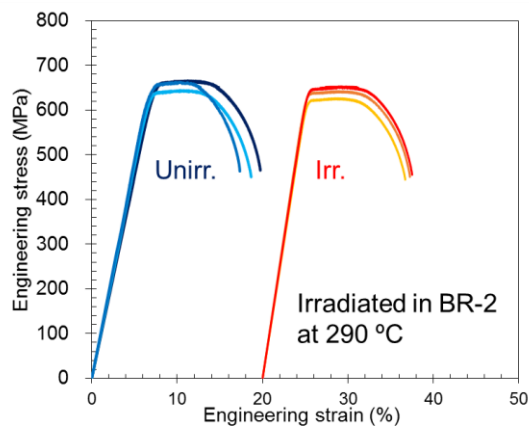


図 3 極低温圧延 CuCrZr 合金の中性子照射前後の応力 - ひずみ曲線 [論文①]

4. 1. 4. 本研究項目のまとめ

Cu 材料の耐照射性向上に向けて、極低温圧延法を施した Cu の強度・延性同時向上メカニズム解明と CuCrZr 合金への適用性を明らかにするために、微細組織評価および引張試験を行うとともに、中性子影響を調べた。

Cu においては極低温圧延法の適用により強度と延性の同時向上が可能であることが確認され、EBSD による微細組織の観察から結晶粒の不均質性が強度と延性の同時向上に寄与していることが示唆された。

一方、CuCrZr 合金に極低温圧延法を適用し

た結果、室温圧延材に比べて延性を保持したまま強度が向上した。EBSD 観察結果より CuCrZr 合金では再結晶が進まないことから、結晶粒の不均質性が得られず、Cu で見られた強度と延性の同時向上現象は発現しなかったと考えられる。ただし、CuCrZr 合金においても極低温圧延によって黄銅型集合組織が得られ、室温圧延の場合よりも延性を保持したまま強度の向上が可能であることが示された。

また、極低温圧延した CuCrZr 合金においては引張特性に対する中性子照射の影響は見られず、今回の条件における中性子照射に対して極低温圧延 CuCrZr 合金の組織の安定性が確認された。

4. 2. NC 組織を有する Cu 合金のための水冷メカニカルアロイング法の適用性検討

4. 2. 1. 水冷 MA の適用性

従来の遊星型ボールミルのような空冷による MA 法では、延性・展性の高い Cu 粉末は凝集し、容器壁やボールに付着するため、MA が進展せず粉末の回収量も著しく低くなるという重大な技術的課題があった。そこで本研究では新たに水冷型高エネルギーボールミルを導入し、Cu-1wt% Y₂O₃ 混合粉末に適用した。図 4 に水冷 MA による Cu、Cu-1wt% Y₂O₃ 混合粉末とボールの重量変化率の MA 時間依存性を示す。粉末の重量変化率からわかるように 9h、24h のどちらの MA 時間においても粉末の重量は増加している。すなわち、粉末はほぼ全量回収可能であることがわかる。一方、ボールの重量は減少しており、ボールの成分が粉末に混入していると考えられる。また、ボール+粉末の重量は微増しており、ポット壁または雰囲気ガスからの混入があることも示唆される。

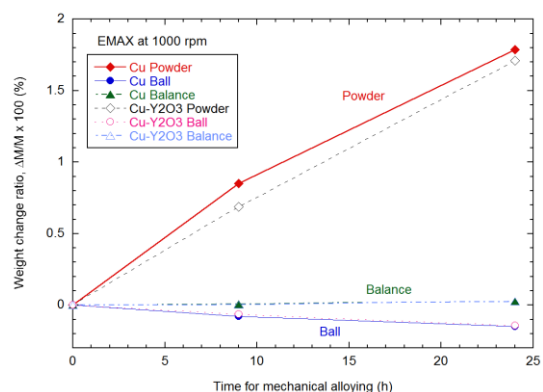
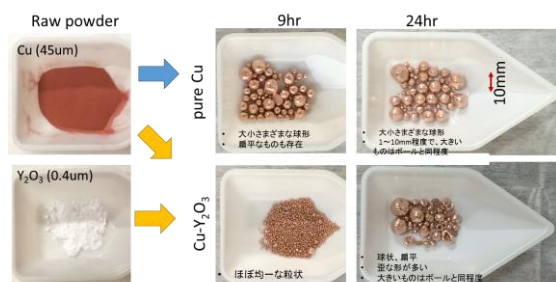


図 4 MA 時間に対する粉末、ボール、粉末+ボール総量の重量変化率。

MA 前後の粉末の外観を図 5 に示す。MA 後の Cu-1wt%Y₂O₃ 試料はほぼ均一かつ微小な粒状となっていることがわかる。一方、Cu 試料に関しては、大部分は大小さまざまな球形の粒状であり、多少の扁平状の試料も存在している。また、純銅のみの試料の方が粒一つあ

たりの質量が大きい。これらの結果より、水冷 MA によって粉末が凝集し、粗大化していることが明らかである。同じ MA 条件で比較すると純銅のみの試料の方がより凝集が進



んでいることがわかる。また、 Y_2O_3 を添加することによって凝集開始が遅くなった。

図5 CuおよびCu-1wt% Y_2O_3 粉末のMAによる外観の変化

Cu-1wt% Y_2O_3 試料において、 Y_2O_3 が MA によって分解しているかを調べるため、X線回折(XRD)を行った。図6は、XRDにより得られた Y_2O_3 のピークに及ぼすMAの影響を示しており、ピーク高さはMA時間とともに低下していくことがわかる。すなわち、水冷MAによって、Cu-1wt% Y_2O_3 試料の合金化が進行したと考えられる。

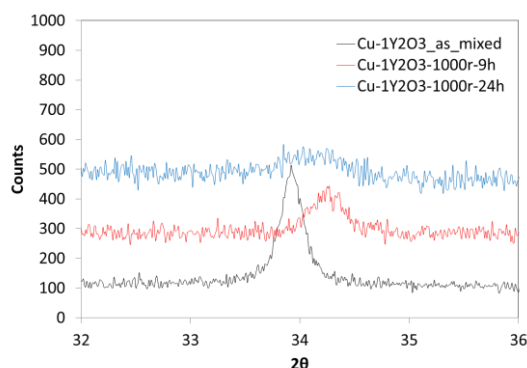


図6 Cu-1wt% Y_2O_3 粉末に対するXRDによって得られた Y_2O_3 ピークのMAによる変化。

以上の結果より、水冷MAをCu-1wt% Y_2O_3 試料に適用することによって、高い粉末回収率を達成しつつ、合金化を進めることが可能であることが示された。一方で、今回の条件では粉末の凝集が避けられず、MAによる合金化の進展には限界があることが示唆された。これは、鉄基ODS合金のMAにおいて粉末の凝集と割れが繰り返されMAが進展していくのとは対照的な結果である。本研究期間終了後において、MAの間欠運転の適用によって粉末の凝集を抑制することに成功しており、NC組織を有するCu基ODS合金の開発のための基礎的知見が得られたと考えられる。今後は、MH組織とNC組織を併せ持つ耐照射性に優れたCu基ODS合金の実現に向けて、MA粉末の焼結や熱加工処理条件の最適化を進める予

定である。

4. 2. 2. 本研究項目のまとめ

NC組織を有するODS-Cu合金の開発に向けた新しいMAプロセスの基礎実験として、水冷MA法のCuおよびCu-1wt% Y_2O_3 粉末への適用性を調べた。今回のMA条件においては、Cu粉末は凝集するものの、ほぼ全量回収が可能であり、Cu-1wt% Y_2O_3 試料においては Y_2O_3 の合金化が進むことが示された。今後は、粉末の凝集を抑制するためのMA条件の探索を進めるとともに、MHNC組織が期待される焼結材の特性評価を行う予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

①Ryota Ihira, Hyoseong Gwon, Ryuta Kasada, Satoshi Konishi, “Improvement of tensile properties of pure Cu and CuCrZr alloy by cryo-rolling process”, 査読有, Fusion Engineering and Design 109-111 (2016) 485-488.

<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.02.070>

〔学会発表〕(計3件)

①笠田竜太, 井平椋太, 小西哲之, 大野直子, 能登裕之, 室賀健夫, 鶴飼重治, “高エネルギー水冷型ボールミルを用いた銅基ODS合金の開発”, 日本金属学会2015年秋期大会, 2015年9月18日, 九州大学伊都キャンパス.

②Ryota Ihira, Hyoseong Gwon, Ryuta Kasada, Satoshi Konishi, “Cryorolling CuCrZr Alloy for Fusion Reactor In-vessel Components”, The 12th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT-12), September 14-18, 2015, ICC Jeju, Jeju, Korea.

③笠田竜太, 井平椋太, 落合良介, Gwon Hyoseong, 小西哲之, 「原型炉級ダイバータ用高熱伝導材料の要求性能検討と耐照射性向上を狙った新規材料の開発」, PLASMA2014, 2014年11月19日, 新潟市朱鷺メッセ.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

笠田 竜太 (KASADA, Ryuta)

京都大学・エネルギー理工学研究所・准教授
研究者番号：20335227

(2) 研究分担者

鶴飼 重治 (Ukai, Shigeharu)

北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：00421529

(3) 連携研究者

小西 哲之 (KONISHI, Satoshi)

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授
研究者番号：40354568

(4)研究協力者

井平 椋太 (IHIRA, Ryota)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・院
生