

微量イットリウム添加バナジウム合金の
機械的性質と中性子・重イオン照射による変化

宮澤 健

微量イットリウム添加バナジウム合金の
機械的性質と中性子・重イオン照射による変化

主任指導教員 長坂 琢也 准教授

指導教員 菱沼 良光 助教

総合研究大学院大学 物理科学研究科 核融合科学専攻

5年一貫制博士課程5年 宮澤 健

2013年度

目次

第1章 序論	1
1.1 エネルギー問題と核融合発電.....	1
1.1.1 世界のエネルギー情勢	
1.1.2 核融合発電の特徴	
1.2 核融合炉用ブランケット構造材料の候補材.....	4
1.2.1 低放射化材料開発の必要性	
1.2.2 低放射化フェライト鋼	
1.2.3 低放射化バナジウム合金	
1.2.4 SiC/SiC 複合材料	
1.3 バナジウム合金の開発研究.....	8
1.3.1 バナジウムと合金添加元素	
1.3.2 V-4Cr-4Ti 合金と低放射化フェライト鋼の高温強度の比較	
1.3.3 V-4Cr-4Ti 合金の中性子照射特性	
1.4 本研究の目的.....	21
1.5 参考文献.....	22
第2章 実験方法	25
2.1 実験試料.....	25
2.1.1 溶解方法	
2.1.2 加工プロセス	
2.1.3 試験片の作製と寸法	
2.1.4 熱処理方法	
2.1.5 鏡面研磨方法	
2.2 機械的性質の評価.....	41
2.2.1 ビッカース硬さ試験	
2.2.2 引張試験	
2.2.3 シャルピー衝撃試験	
2.2.4 超微小押込み硬さ試験	
2.2.5 走査型電子顕微鏡観察	

2.2.6	透過型電子顕微鏡観察	
2.3	有限要素法による押し込み変形挙動の解析方法	61
2.3.1	超微小押し込み硬さ試験の有限要素法解析モデル	
2.3.2	非線形解析の手法	
2.3.3	塑性現象の硬化則	
2.4	中性子照射実験	70
2.5	重イオン照射実験	70
2.5.1	タンデム型加速器	
2.5.2	重イオン損傷領域	
2.6	参考文献	73
第3章	微量 Y 添加と酸素窒素不純物混入が機械的性質に及ぼす影響	75
3.1	緒言	75
3.2	ビッカース硬さ	76
3.3	引張特性	77
3.3.1	室温引張特性に及ぼす酸素窒素不純物混入の影響	
3.3.2	高温引張特性	
3.3.3	変形応力の歪み速度依存性	
3.3.4	高温変形挙動	
3.4	シャルピー衝撃特性	94
3.5	微細組織	103
3.6	考察	109
3.6.1	Y 酸化物が硬さの熱処理温度依存性に及ぼす影響	
3.6.2	Cr と Ti が降伏応力に及ぼす影響	
3.6.3	Y 添加による高温強度低下の妥当性	
3.6.4	合金元素 Ti と Y 添加が侵入型不純物の拡散に与える効果	
3.6.5	Y 添加と酸素不純物混入が析出挙動に及ぼす影響	
3.6.6	Y 添加による衝撃特性劣化の抑制	
3.7	参考文献	125
第4章	照射による機械的性質と微細組織の変化	127
4.1	緒言	127

4.2	中性子照射による機械的性質と微細組織の変化.....	128
4.2.1	中性子照射材の引張特性	
4.2.2	中性子照射材のシャルピー衝撃特性	
4.2.3	中性子照射による微細組織の変化	
4.3	重イオン照射による硬化と微細組織の変化.....	137
4.3.1	超微小押し込み硬さ試験による照射硬化の評価	
4.3.2	重イオン照射による微細組織の変化	
4.4	考察.....	144
4.5	参考文献.....	145
第5章	有限要素法解析による中性子・重イオン照射関連の評価	147
5.1	緒言.....	147
5.2	非照射材料構成式の導出及びその妥当性の検討.....	148
5.3	Nix-Gao モデルの材料構成式への適用.....	159
5.4	重イオン照射材についての超微小押し込み硬さ試験の有限要素法解析.....	168
5.4.1	照射硬化量の推定	
5.4.2	重イオン照射材の有限要素法解析	
5.5	考察.....	180
5.5.1	照射後材料構成式の検討	
5.5.2	異種イオン注入の影響	
5.5.3	照射損傷速度の違い	
5.5.4	照射温度と変形モードの違い	
5.6	参考文献.....	194
第6章	総括	197
6.1	本論文における考察と結論.....	197
6.2	今後の課題と展望.....	200
謝辞	201
研究業績	203

第 1 章

序論

1.1 エネルギー問題と核融合発電

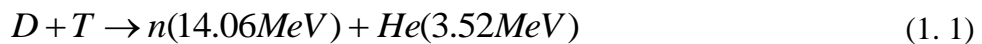
1.1.1 世界のエネルギー情勢

現在の私達のくらしや社会はエネルギーの消費によって成り立っている。日常生活に欠かすことのできない電気、ガス、水道はもちろん、現代社会の基礎となっている運輸、通信等も全てエネルギーを利用している。そして、今後もエネルギー消費量は、人口増加と文明の進歩に伴う 1 人当たりのエネルギー消費量の増加との相乗効果によって増大することが見込まれる。特にアジアでの人口の急速な増加と生活水準の向上が予測されていることから、今後も世界の一次エネルギー需要は着実に増大すると予測されている。国際エネルギー機関(IEA)の見通しによれば、2035 年の世界の一次エネルギー需要は、167.3 億 toe (石油換算トン、Ton of Oil Equivalent)に達すると予測されている。これを図 1-1 に示す[1-1]。これは 2012 年に比べて 3 分の 1 以上の増加であるが、その増加量の 60 %は中国、インド、中東における需要増に依るものである。そこで、もし化石燃料を消費し続けるのであれば、それがどのくらい持つかを真剣に考えなければならない。一般に、石油、石炭、天然ガス、ウランの可採年数はそれぞれあと約 40 年、約 130 年、約 60 年、約 100 年である。長年人類を支えてきた化石燃料は有限であり、遠い将来まで使用し続けることは考え難い。また、これらの化石燃料の使用(特に石炭)は近年の地球温暖化等に代表される環境問題に大きな負の影響を与える。環境に適合した新しいエネルギー源の確保は、我々が現在直面し解決を迫られている重要な課題となっている。核融合エネルギーの利用は、これらのエネルギー問題を解決するひとつの切り札と言える。

1.1.2 核融合発電の特徴

核融合反応とは、2つの原子核同士が融合し、別の原子核が発生する反応である。原子力発電の炉内で発生する反応(核分裂反応)とは全く逆の反応である。反応の際には質量欠損が生じ、その損失分がエネルギーとして放出される。将来の核融合炉の燃料として考えられている重水素(D)とトリチウム(T)による核融合反応では、燃料1グラムから約8トンの石油の燃焼によって得られるのと同等のエネルギーを取り出すことができる[1-2]。このような核反応によるエネルギーの生成は少量の燃料から膨大なエネルギーを取り出せることから大規模なエネルギー源として安定的に利用することが期待できる。主な核融合反応と個々の特徴を列挙すると、以下の通りである。

(1) D-T 反応 (低い温度で反応が生じる)



(2) D-D 反応 (高い温度が必要であるが高エネルギー中性子の生成が少ない)



(3) D- ${}^3\text{He}$ 反応 (さらに高い温度が必要であるが、中性子が発生しない)



ここで、n、p、He はそれぞれ中性子、プロトン、ヘリウムである。以上のような核反応過程では温室効果ガスを排出しないことから、核融合発電はエネルギー問題と地球環境問題を同時に解決できる。しかし、核融合反応を発生させるためには、原子核同士がクーロン斥力に打ち勝ち、核力が働く距離にまで接近させる必要があるため、核融合反応を起こすには高温状態を維持しなければならない。式(1.1)-(1.4)に示すようなDの原子核をそれぞれD、T、 ${}^3\text{He}$ に衝突させた時の核融合反応断面積を図1-2に示す[1-2]。ここで、核融合反応断面積とはDがあるエネルギーを持った場合、どれくらい核融合反応が発生しやすいのかを示す指標である。図1-2は式(1.1)に示すD-T反応が他の反応に比べて低エネルギーで発生しやすいことを示している。故に、現在想定されている核融合反応はD-T反応がである。式(1.1)の燃料であるDはエネルギー密度が高いことに加えて、海水から抽出可能である。もう一つの燃料であるTは天然にわずかしかな存在しないが、リチウムの同位体 ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$ を用いた以下の反応により生成が可能である。



海水中の Li 濃度は平均 0.17 mg/L と比較的濃度が高く、海水からの効率的な回収技術が期待されている[1-3], [1-4]。このように核融合エネルギーは海洋に豊富に存在する D と Li を燃料資源とすることができることから、資源に地域的な偏在が無く、ほぼ無尽蔵にエネルギーを取り出すことができると期待されている。特に、化石燃料資源に乏しい日本にとっては大きな利点となり得るだろう。

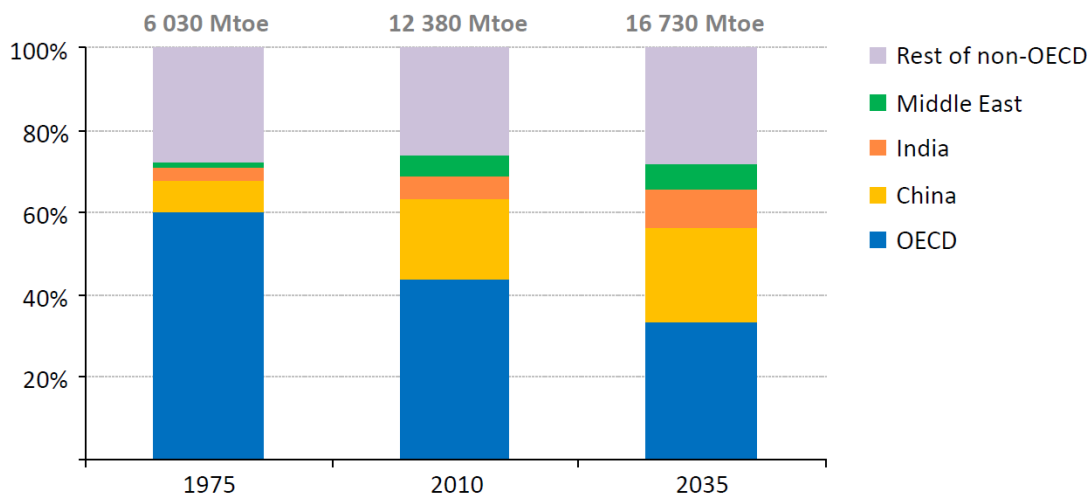


図 1-1 世界の一次エネルギー需要の見通し[1-1]

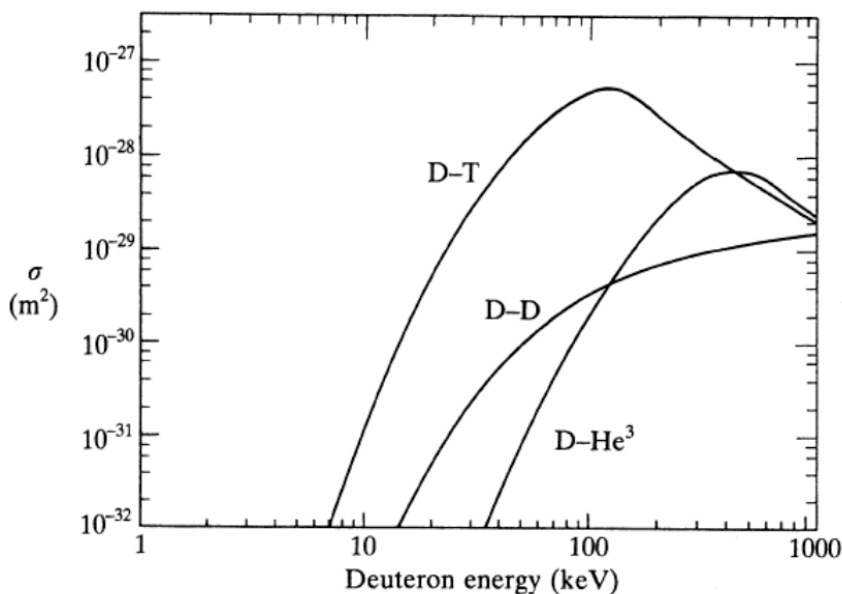


図 1-2 D のエネルギーと核融合反応断面積σの関係 [1-2]

1.2 核融合炉用ブランケット構造材料の候補材

1.2.1 低放射化材料開発の必要性

核反応によってエネルギーを生成する発電方法としては核分裂炉が既に実用化されている。しかし、質量数の大きいウラン原子が核分裂する反応からは、2個の核分裂生成物と2~3個の中性子ができる。この核分裂生成物には放射性レベルの高い核種が多いため、これらを含む使用済み核燃料の再処理の際に高レベル放射性廃棄物が排出される。高レベル放射性廃棄物は、数万年もの間、人間が住む環境から隔離するために、高い温度でも安定なガラス状に固めてステンレス容器等に収納し、500 mより深い地下の安定した地層に埋設処分しなければならない。故に、その処分には大きな手間と費用が掛かる。それに対し、核融合炉では放射性物質であるトリチウムを燃料とするが、高レベル放射性廃棄物を一切排出されない。そのため、放射線被ばくに関する長期リスクや、処分費用の観点で優位性がある[1-5]。一方、低レベル放射性廃棄物は、核融合炉の廃止措置に伴って現行の軽水炉より多く発生することが予想される。低放射化材料の開発などにより廃棄物総量を低減化することが望まれる。

核融合炉から排出される放射性廃棄物を減らすには、放射線遮蔽を強化することで真空容器、超伝導コイルの放射化を防ぐことが効果的である。図 1-3 は遮蔽強化による放射化部位の変化について、定常トカマク核融合炉 SSTR (Stedy-State Tokamak Reactor)及び A-SSTR2 を例とし、その概念設計図を示している[1-6]。このような遮蔽強化では、遮蔽材が 1140 トン増えることから放射性廃棄物も増加すると考えられがちだが、実際には、遮蔽に比べ外側構造物の体積が圧倒的に大きいことから、遮蔽強化は放射性廃棄物削減に大きな効果がある。また、より効果的に遮蔽を強化するために、水以上の密度で水素を含む ZrH_2 , TiH_2 , VH_2 等の水素化物の応用研究がなされている[1-7]。

しかしながら、遮蔽体よりもプラズマ側に位置するブランケット構造材料の放射化は免れることはできない。ブランケット構造材料には、材料を構成する元素が核融合炉の照射環境において放射化断面積が小さい、あるいは放射化しても半減期が短いことが望まれる。さらに長寿命の放射性同位体が生じるような不純物元素を低減する必要がある。現在、原型炉以降の核融合炉用構造材料の候補として、(1)低放射化フェライト鋼、(2)低放射化バナジウム合金(V合金)、(3)炭化ケイ素(SiC/SiC)複合材料が考えられている。低放射化の目標は、(1)短時間でメンテナンス可能、(2)事故時の外部汚染の防止、(3)廃棄処理可能、(4)再利用可能等である。ブランケット材料は数百トン以上にもなるため、廃棄のしやすさと再利用という概念に重点を置かれている。再利用とは、炉停止後一定期間(数 10 ~ 100 年)の冷却後、再溶解する等して、構造材料を核融合炉等で再利用する概念である。この場合、作業員の被ばく量を低減するために材料の接触線量率を制限する Hands-on limit が提案されている[1-8], [1-9]。具体的には、

炉停止から 100 年後に作業員が材料に触れて週 40 時間作業しても年間の線量当量が 50 mSv を超えない条件、すなわち接触線量率を 25 $\mu\text{Sv/h}$ 以下と提案されている。また、遠隔操作で扱える接触線量率は 10 mSv/h と提案されている。30 年間運転した核融合炉を停止した後、最も放射化される部分である核融合プラズマに面した第一壁の接触線量率の減衰を図 1-4 に示す[1-10]。上記三種の低放射化材料の接触線量率は、現在の実験段階の装置に使用されている 316 ステンレス鋼と比較して早く減衰するとともに、数十年の冷却でロボット等による遠隔操作(ITER では γ 線線量率 10^3 Gy/h を想定)による再利用が可能である。それぞれの低放射化材料の特徴を活かした核融合炉概念設計が提案されている[1-11]。

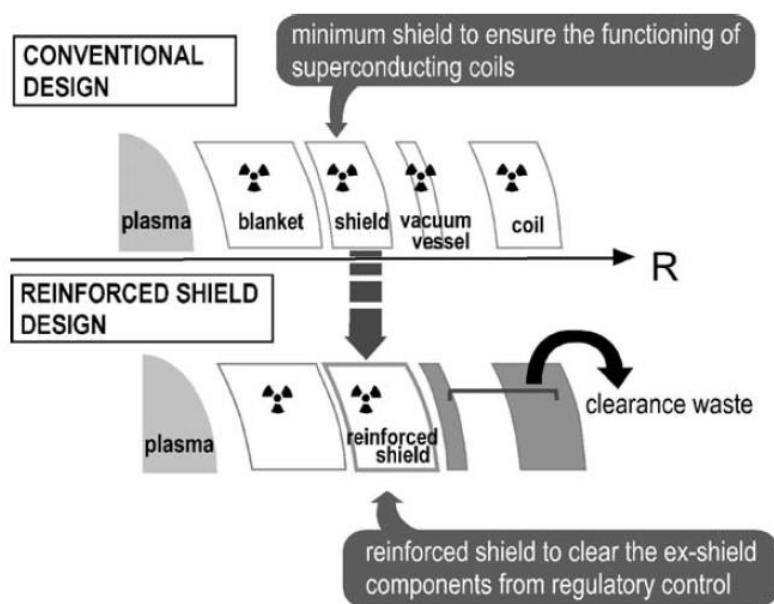


図 1-3 遮蔽強化による放射化部位の変化についての概念設計図[1-6]

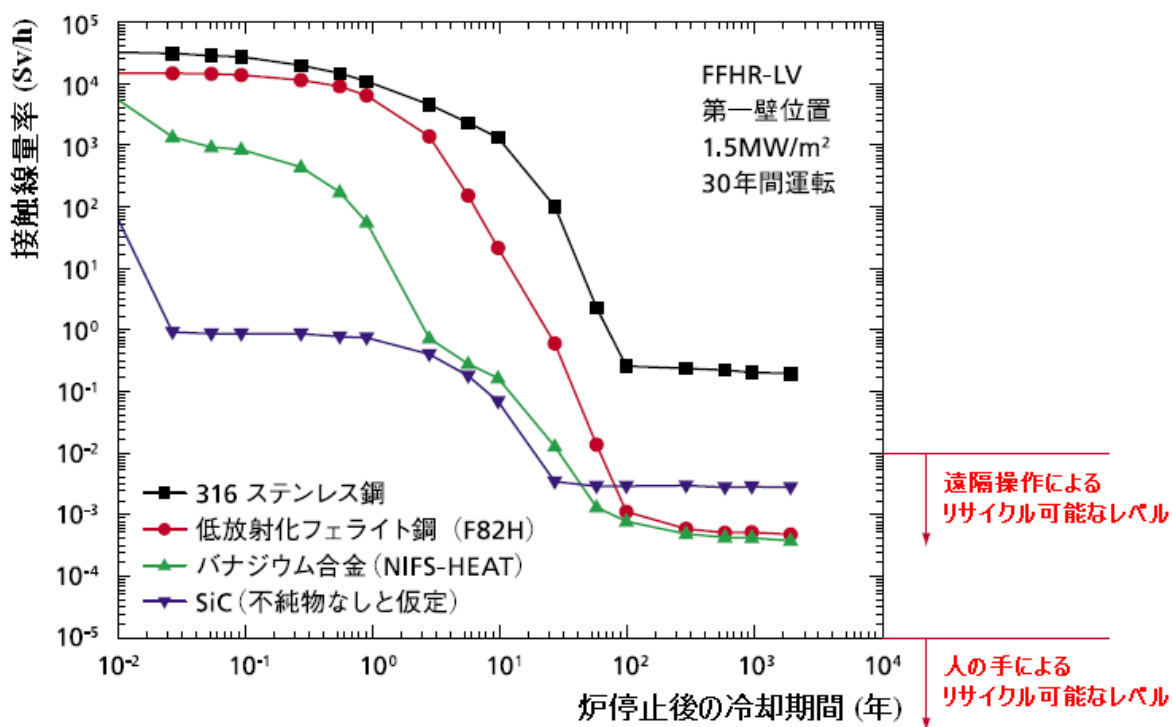


図 1-4 30 年間運転した核融合炉停止後、最も放射化される部分である第一壁についての接触線量率の減衰の計算例[1-10]。再利用の基準は Butterworth と Keown の試算(1992)に基づく [1-9]。

1.2.2 低放射化フェライト鋼

低放射化フェライト鋼については、クロム-モリブデン耐熱鋼(Mod 9Cr-1Mo 鋼: T91)の組成を基本として、Mo と Nb をそれぞれ W と V, Ta に置き換えた Fe-Cr-W-V, Ta 系鋼が開発されている。合金中の Cr 濃度は、合金の耐中性子照射性の観点から、8~9% が最適であると考えられている[1-12]。日本において開発された低放射化フェライト鋼としては、原子力開発機構が開発した F82H 鋼(Fe-8Cr-2W-V, Ta)及び大学連合が開発した JLF-1 鋼(Fe-9Cr-2W-V, Ta)が代表的なものである。低放射化フェライト鋼は、核融合エネルギーの早期実現に向けた水冷却固体ブランケットシステムの構造材料として位置付けられている。これまでの原子炉やイオン加速器を用いた照射研究により、材料単体としては優れた耐照射性を示すことが明らかとなっている。材料開発段階でいえば、低放射化フェライト鋼はこれまでの開発鋼や類似鋼の実績から、適切な

規模の研究・開発により原型炉での使用が見通せる程の性能向上が達成されている。すなわち、製造性や加工性等工業材料として必要な技術基盤を有しており、また高温特性や照射データ等も蓄積されていることから素材開発段階を終了している。さらに加工、接合、熱利用システムに関する技術基盤を有していることから、工学実証段階に到達している。統合的な核融合炉開発計画に沿って早期に工学実証段階に移行し、原型炉用材料開発を高い確実性をもって実現することが強く望まれる[1-13]。また、高い熱効率の達成を目指した酸化物分散強化型(ODS: Oxide Dispersion Strengthened)低放射化鋼の開発も同時に進められている[1-14]。

1.2.3 低放射化バナジウム合金

低放射化バナジウム合金を構造材料として、冷却材に液体リチウム(Li)を用いたV/Li核融合炉ブランケットシステムが設計、提案されている[1-15]。鉄鋼材料を用いたシステムに比べて100~200℃高い温度で動作するため、熱効率が改善される他、液体Liがトリチウム増殖材を兼ね、中性子増倍材が不要となり、構造が単純でメンテナンス性に優れたブランケットの設計が可能である。しかし、V合金では、鉄鋼材料のような工業基盤が存在せず、ブランケット作製のためには、大量製造技術の確立が必要である。また、液体金属冷却に関わる技術開発が必要である。Vは高温で化学的に活性であるため、冷却材中に含まれる酸素を吸収し、材料の機械的性質が劣化する事が問題となっている[1-16]。微量添加元素(Al, Si, Y)の照射耐性に関する最適化や磁気(MHD)圧力損失対策の絶縁皮膜の開発状況を考えると素材開発段階にある。開発にあたっては、チタン(Ti)合金やジルコニウム(Zr)合金などの化学的活性の高い材料の実用化のために確立した技術をV合金に応用するなど、産業界の協力を得て適切な体制を組むことが重要である。これにより、信頼性のある耐熱性・耐食性材料開発が可能となる。V合金の開発研究の詳細については後述する。

1.2.4 SiC/SiC 複合材料

炭化ケイ素(SiC)セラミックスは、高温での優れた強度特性、低放射化特性、耐食性、強度や寸法に対する優れた耐照射特性等から核融合炉材料への応用が期待されている。SiCセラミックスをSiC繊維で強化することにより、最大の弱点であった「脆さ」を克服したのがSiC/SiC複合材料である。しかし、材料の製造工程の特徴から気密性を保つ構造を得ることが難しいため、真空の保持が困難であることや、工業材料としての加工技術や接合技術といった課題が多く残っている。特に、照射特性に関してのデータベースが不足しており、この観点から素材開発段階にある。

1.3 バナジウム合金の開発研究

1.3.1 バナジウムと合金添加元素

Vは核融合炉ブランケット構造材料の候補材として注目される以前は、高融点金属(融点: 2108 K [1-17])であることから高温構造材料としての用途が期待され、1960年代に液体金属冷却高速増殖炉の燃料被覆管の候補材として多くの研究が行われた[1-18], [1-19]。しかし、実用化されるには至らなかった。その最大の理由は、侵入型不純物による脆化である。図1-5, 図1-6はそれぞれVの室温での硬さに及ぼす炭素(C), 窒素(N), 酸素(O)の影響とVの延性脆性遷移温度(DBTT: Ductile-Brittle Transition Temperature)に及ぼす水素(H), C, N, Oの影響を示している[1-20], [1-21]。Vは化学的に非常に活性な金属であり、H, C, N, Oの侵入型不純物元素が母相内に侵入し、強度特性に影響を及ぼす。特に、OとNは固溶限が高く[1-22]、母相内に多量に固溶できるため、OとNが混入することでDBTTの上昇、すなわち脆化が生じる。Hは高温では固溶量が減少するため、脱水素処理が可能であるが、NとOはそのような処理が行えない。Cは固溶限が低い[1-22]ため、硬化を引き起こすが脆化までには至らない。侵入型不純物元素(H, C, N, O)は固溶強化により室温付近の強度を高める。しかし、侵入型不純物元素による固溶強化は温度依存性が強いため、その効果は温度が上昇し400°C以上になると非常に小さくなる[1-23]。従って、多量の侵入型不純物元素の固溶は、室温強度の上昇という利点があるが、DBTTの上昇という欠点のため極力抑えなければならぬ。

上述のように侵入型不純物元素による脆化の問題を改善するには他の金属元素との合金化が必要である。また、純Vは室温で200 MPa程度の引張強度を有するが、構造材料として十分な強度を保つためには合金化が必要である。図1-7はVの高温強度に及ぼす合金添加元素の影響[1-18], [1-24]を示している。Al, Cr, Ti, Fe, Mo, Nb及びTaの添加元素は固溶強化によりVの強度特性の改善に有効である。これらの添加元素はV中のO, Nと相互作用する。図1-8はVO, VNの生成エネルギーに対する各添加元素の酸化物、窒化物の生成エネルギーの比を横軸にとり、各添加元素の相互作用を分類した図である[1-25]。AlやTi等は引力的相互作用によりNとOを拘束する。そのため、AlやTiを添加した合金ではNとOによる脆化の感受性が減少する。一方、FeやCr等は斥力的相互作用によりNとOの格子間における占有可能なサイト数を減少させる。そのため、FeやCrを添加した合金ではNとOの固溶限が低下し、耐食性と耐酸化性が向上する。添加量が多いほど効果的であることが報告されている[1-26], [1-27]。

しかしながら、合金添加元素CrとTiの過剰な添加は低温靱性に悪影響を及ぼす。V-Cr-Ti系合金におけるDBTTのCr及びTi濃度依存性を図1-9に示す[1-28]。V-Cr-Ti系合金のDBTTは(Cr + Ti)濃度が10%を超えると急激に上昇するため、10%以下に抑

えることが望ましい。また図 1-10 に示すように、V-Cr-Ti 系合金の中でも V-4Cr-4Ti 合金はスエリングが小さいことが明らかになっている[1-29]。V-4Cr-4Ti 合金が現在の候補合金として位置付けられている。

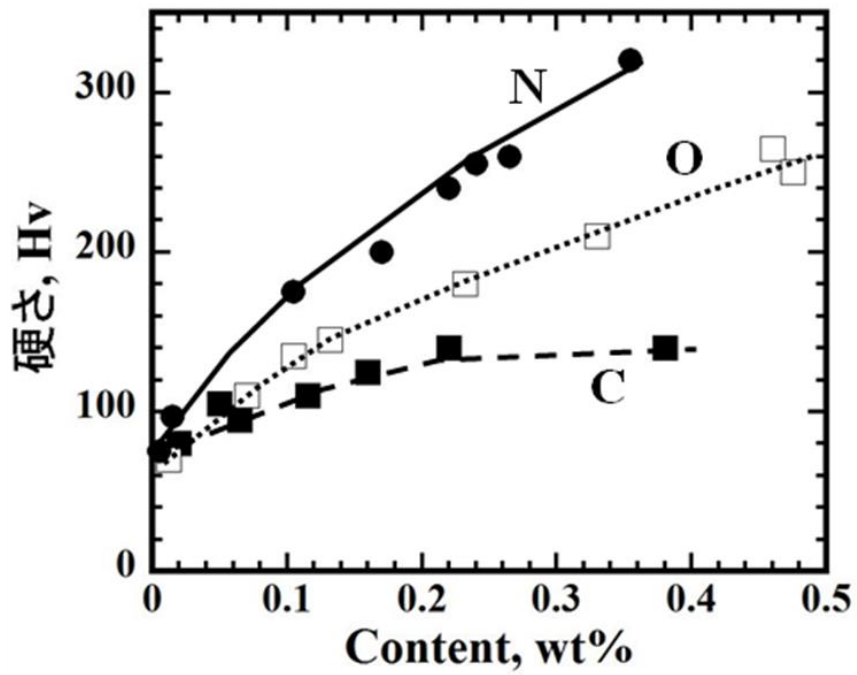


図 1-5 V の室温での硬さに及ぼす C, N, O の影響[1-20]

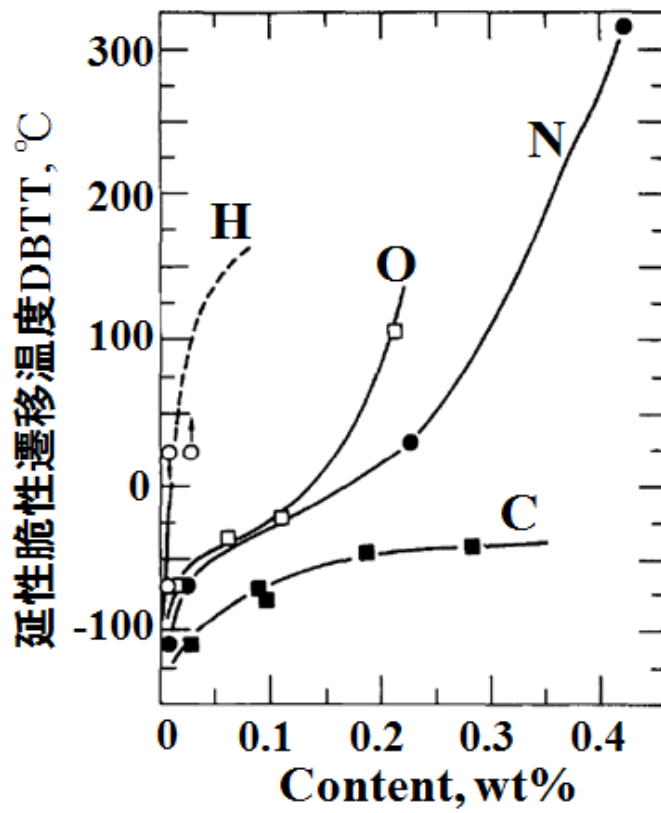


図 1-6 V の DBTT に及ぼす H, C, N, O の影響[1-21]

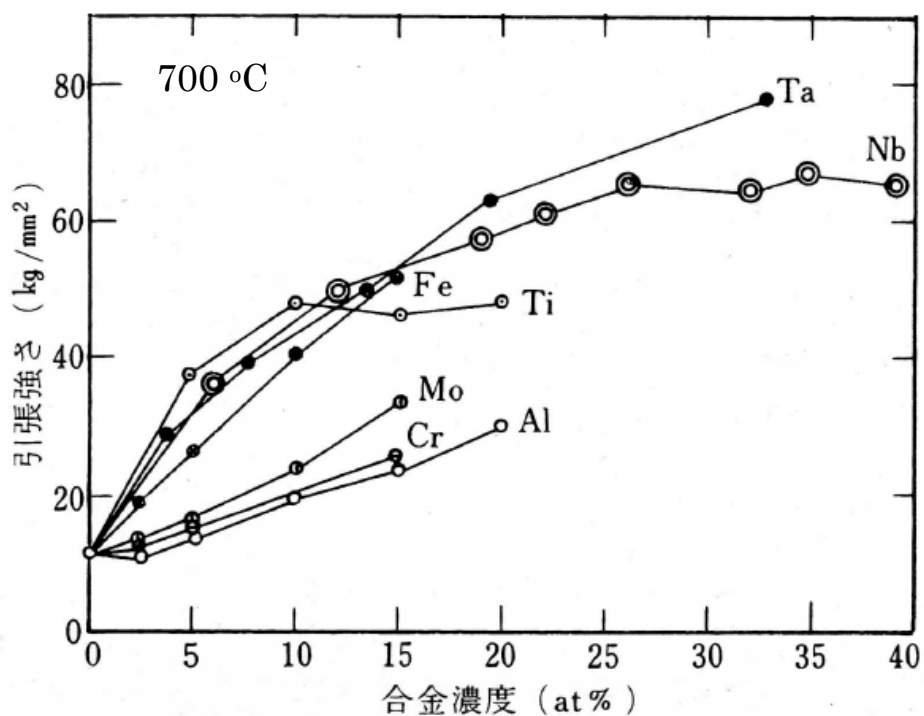


図 1-7 V の高温強度に及ぼす合金添加元素の影響[1-18], [1-24]

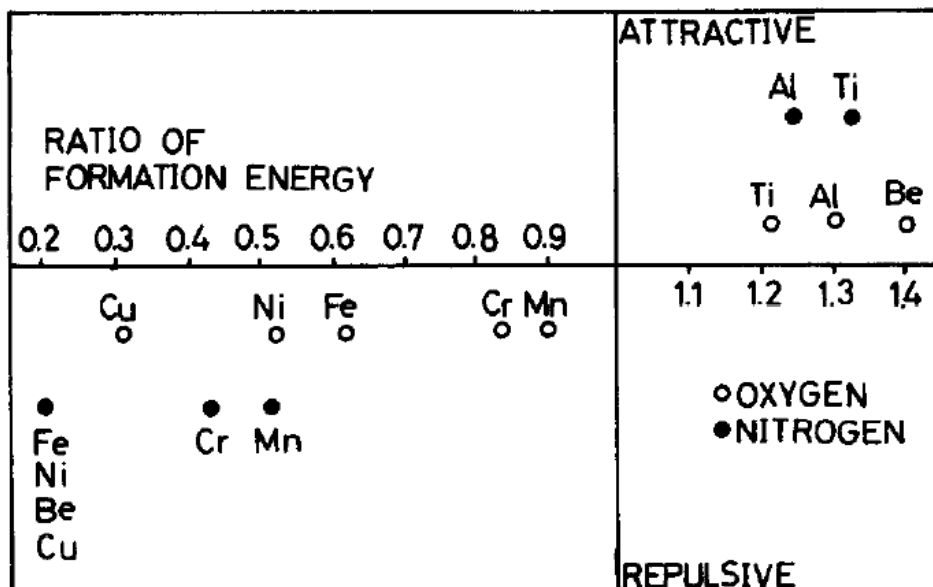


図 1-8 V-M(添加元素)-X(O, N)における M-X 相互作用[1-25]

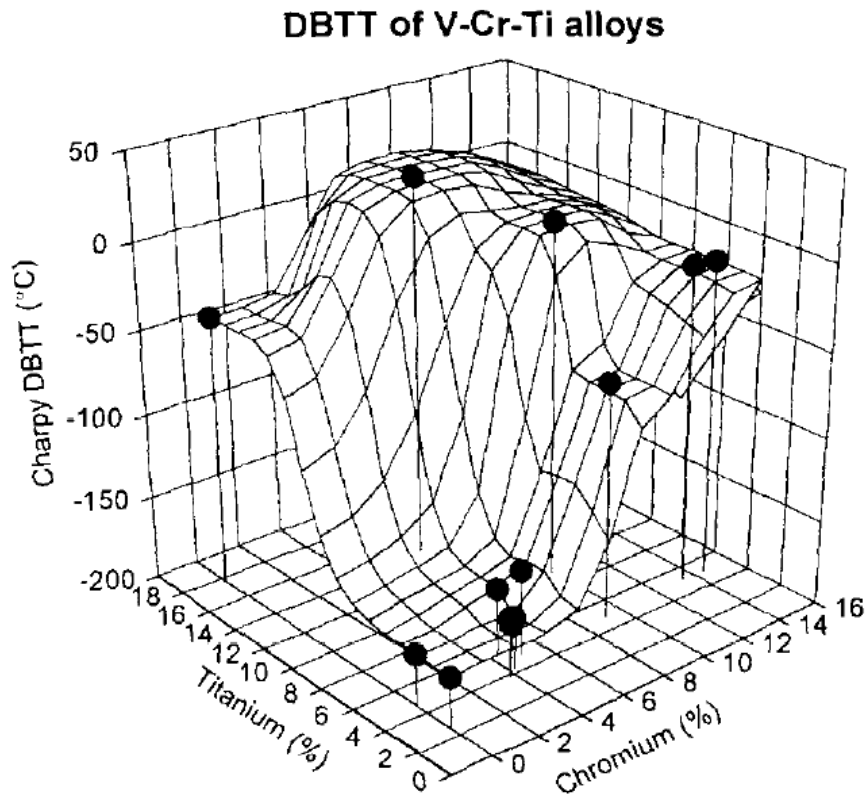


図 1-9 V-Cr-Ti 系合金における DBTT の Cr 及び Ti 濃度依存性[1-28]

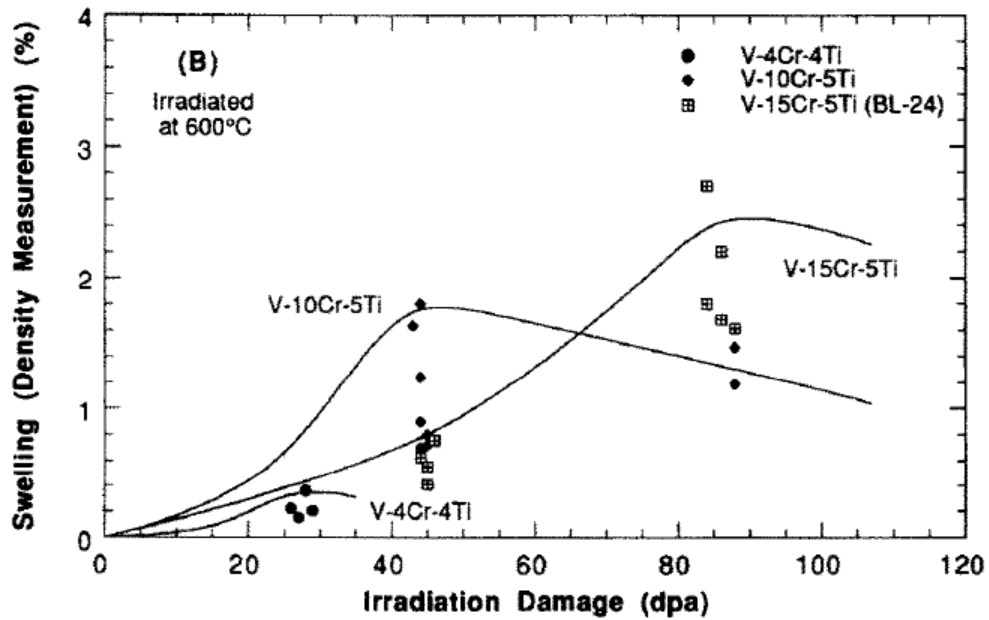


図 1-10 600 °C 照射による V-Cr-Ti 系合金のスエリング(密度変化)の中性子照射量依存性[1-29]

1.3.2 V-4Cr-4Ti 合金と低放射化フェライト鋼の高温強度の比較

図 1-11 は低放射化フェライト鋼(F82H)と V-4Cr-4Ti 合金の室温から 800 °C における引張強度の比較を示している。フェライト鋼は室温では V-4Cr-4Ti 合金よりも約 2 倍高い引張強度を有しているが、その強度は温度が上昇するに伴い減少していく。特に、600 °C 付近ではその減少率は大きい。一方、V-4Cr-4Ti 合金は 200 ~ 700 °C においては温度上昇に伴う引張強度の減少がなく、高温強度が保たれている。結果として 650 °C 以上では V-4Cr-4Ti 合金の方がより高い引張強度を有している。

V-4Cr-4Ti 合金の高温における優れた特性を示すパラメータとして熱応力因子が挙げられる。熱応力因子 M は片面加熱された場合に許容できる熱流束を定めるパラメータであり、次式のように定義されている[1-30]。

$$M = \frac{\sigma_{UTS} K (1 - \nu)}{\alpha E} \quad (1. 7)$$

ここで、 σ_{UTS} , K , ν , α , E はそれぞれ引張強度、熱伝導率、ポアソン比、線膨張率、ヤング率である。図 1-12 は核融合炉用構造材料の候補材の熱応力因子の温度依存性を表している[1-31]。V-4Cr-4Ti 合金(NIFS-HEAT-2)は図 1-11 で示したように 700 °C までの強度変化が小さいために熱応力因子の低下が無く、高熱流束で使用する上で有利となる。NIFS-HEAT-2 の物性データは実線で示した 800 °C までしかない。そこで、850 ~ 950 °C のデータは仏製の V-4Cr-4Ti 合金の引張強度[1-32]と、NIFS-HEAT-2 の 800 °C までの物性データを用いて予測し、点線で示している。V-4Cr-4Ti 合金においては 800 °C 以上で引張強度が温度とともに低下し始めるので、熱応力因子は低下していくことになる。また、高温ではクリープ強度が低下するため、V-4Cr-4Ti 合金の使用上限温度は 700 °C 程度と考えられている。

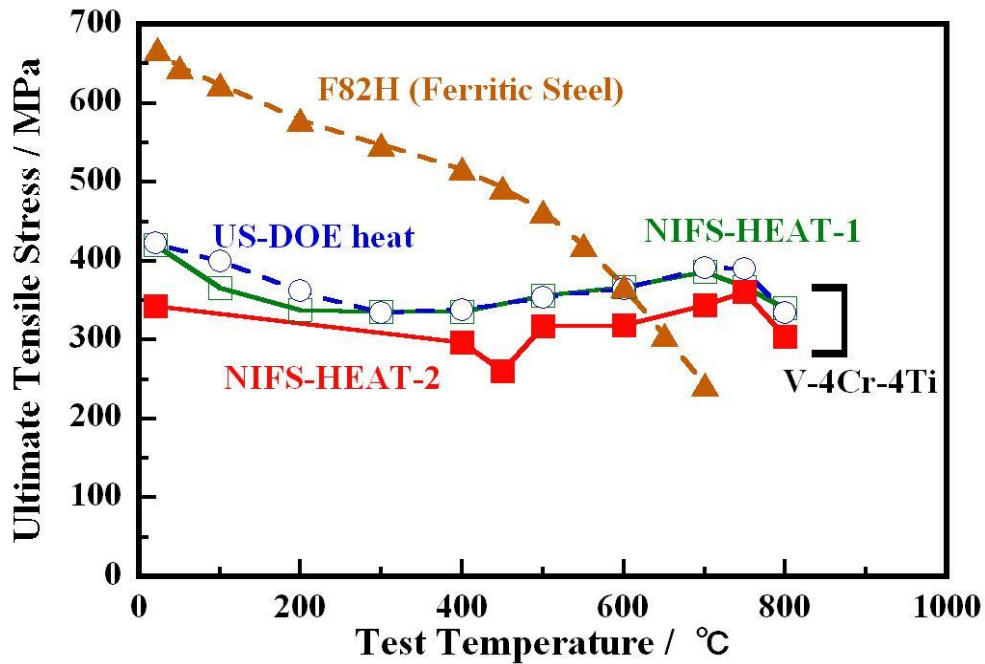


図 1-11 低放射化フェライト鋼と V-4Cr-4Ti 合金との高温引張強度の比較

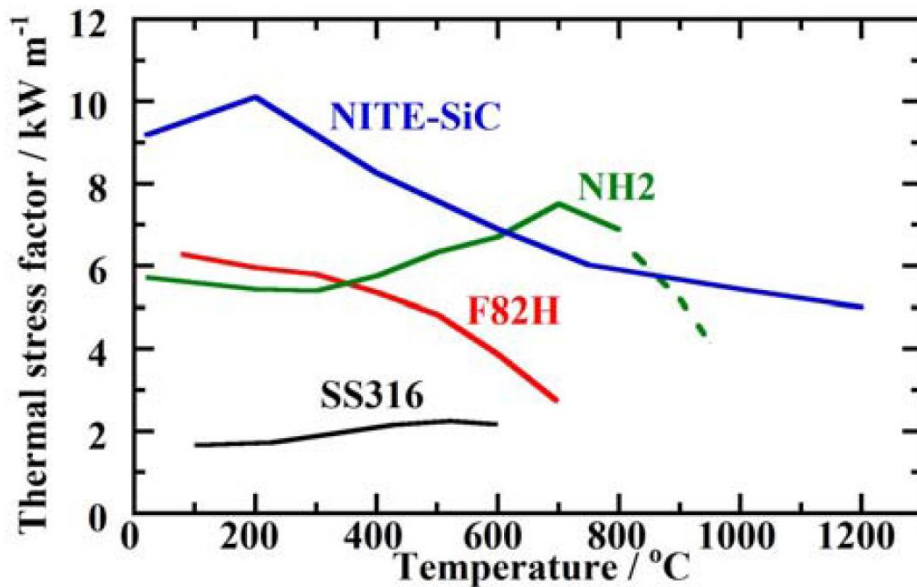


図 1-12 核融合炉用構造材料の候補材の熱応力因子[1-31]。フェライト鋼(F82H)、SiC 複合材(NITE-SiC)については文献値[1-33], [1-34]を参考にした。V-4Cr-4Ti 合金(NIFS-HEAT-2)についてのポアソン比のデータが無いため、金属で一般的な値である 0.3 を仮定している。また、弾性率は室温の値を用いた。850 ~ 950 °C の点線部分については NIFS-HEAT-2 のデータが無いため、仏製の V-4Cr-4Ti 合金の引張強度のデータを用いた[1-32]

1.3.3 V-4Cr-4Ti 合金の中性子照射特性

V-4Cr-4Ti 合金は高温での使用を想定しているため、400 °C 以上の温度範囲における照射特性の研究が中心に行われてきた。中性子照射後の引張特性に関しては 420 ~ 600 °C の照射温度範囲で約 120 dpa (displacement per atom) までのデータがある[1-35]。図 1-13 は 420 ~ 600 °C の照射温度範囲における V-Cr-Ti 系合金の引張特性の中性子照射量依存性を示している。図 1-13(a), (b), (c) から、照射による降伏応力の増加は約 40 dpa で最大となり、さらに照射量が増加した場合には降伏応力は減少する傾向がある。図 1-13(d), (e), (f) から、全伸びは約 30 dpa の照射量まで減少し、それ以上の照射量ではほぼ一定のレベルを保つ場合が多いことが示されている。V-4Cr-4Ti 合金においてこの温度範囲において最も脆化が進行し易い 420 °C での照射後も約 10 % の全伸びを保つことが示されている。照射後の衝撃特性に関しては、V-4Cr-4Ti 合金において 427 ~ 599 °C の温度範囲で 34 dpa までの中性子照射後も DBTT は約 -200 °C 以下であることが示されている[1-36]。一方、V-4Cr-4Ti 合金の使用下限温度を明確にするために、400 °C 以下における耐中性子照射特性に関する研究が進められてきた[1-37], [1-38]。図 1-14 に照射温度 420 °C 以下で 0.5 dpa の中性子照射をした V-4Cr-4Ti 合金についての応力歪み曲線を示す[1-37]。ただし、500 °C のデータは 0.1 dpa である。325 °C 以下では、降伏応力が著しく増加し、加工硬化を喪失して均一伸びがほとんど 0 % になることが特徴的である。低温照射後の延性脆性遷移挙動に着目すると、図 1-15 に示すように 100 ~ 275 °C の照射温度範囲で 0.5 dpa の照射により DBTT が最大で約 150 °C まで上昇することが報告されている[1-38]。様々な照射実験により、V-4Cr-4Ti 合金において同様の著しい照射脆化減少が見出された。図 1-16 に V-4Cr-4Ti 合金の核融合炉環境におけるデザインウィンドウを示す[1-39]。現時点では先に述べた比較的低温における著しい照射脆化が低温側の使用温度に対する制約となり、使用下限温度が 400 °C 付近にあると考えられている。従って、400 °C 付近における健全性の向上を図り、またデザインウィンドウを拡大するためには、このような比較的低温(300 ~ 400 °C)における照射脆化の克服が重要となる。

以上のように、著しい照射硬化と加工硬化能の喪失で特徴付けられる塑性不安定が生じる場合があることが明らかになっている。V-4Cr-4Ti 合金での低温照射脆化については、微細な Ti 析出物や転位ループが高密度に形成し、これらが転位のすべり運動を阻害し、結果として硬化を招くことが知られている。300 °C 以下の低温照射においては原子空孔の拡散移動は小さく、主として侵入型原子の拡散移動によって転位ループが形成される。照射硬化の程度が極めて高い場合、一旦転位源が作動し増殖を始めると転位は転位ループを掃き出しながら運動する。そのため、加工硬化を生じることなく、変形が特定のすべり帯に集中して起こることで、極めて小さな巨視的歪み量で破断する。このように局限された変形様式は転位チャネリングと呼ばれ、その存在については多くの研究が報告されている[1-40], [1-41]。また、侵入型酸素不純物と照

射欠陥が相互作用して照射脆化を促進させることが分かっている。従って、このような欠陥組織が生じないように侵入型不純物を低減することが有効である。図 1-17 は各種金属酸化物の生成自由エネルギー[1-42]を示している。Ti よりも酸素との親和力が高い Y[1-43]と Ti と同等な親和力を持つ Si, Al を添加することで、侵入型酸素量を低減させた V-4Cr-4Ti-Si, Al, Y 系合金の開発が行われてきた。Y を添加することで溶解中に Y 酸化物がインゴット表面にスラグアウトし、材料中の酸素不純物量が低減されることが示された[1-44]。ここでスラグアウトとは、Y 酸化物が主成分であると考えられるスラグ(slag)が溶解材料表面に形成されることによりインゴット内部の酸素不純物が除去されることである。図 1-18 はそのようにして酸素不純物量を低減した V-4Cr-4Ti-Si, Al, Y 系合金について 400 °C 以下で照射したときの降伏応力の増加量を無添加合金のときと比べたものである[1-45]。ただし、降伏応力の増加量が約 350 MPa 以上になると、一様伸び ϵ_u が 1 %以下になることは経験的に知られている。無添加合金である V-4Cr-4Ti は 0.1 dpa 以下の低照射量では降伏応力の増加量は 350 MPa よりも小さいが、0.5 dpa からその増加量は 350 MPa を超え、照射量の増加に伴い降伏応力は増加していく。一方、添加合金である V-4Cr-4Ti-Si, Al, Y は 10 dpa の高照射量であっても降伏強度の増加量は 250 MPa 程度であった。Y, Al, Si の添加により照射硬化が抑制されていることがわかる。照射硬化の抑制は延性低下を抑制し、使用下限温度を 400 °C 以下まで下げることができると期待される。

しかしながら、Y, Al, Si の添加量の増加に伴い介在物が粗大化することで、照射前の靱性が劣化する。酸素不純物の低減のための必要最小限の添加量として、Y のみの 0.15 wt% 添加が小規模試作試験で見出された[1-46], [1-47]。

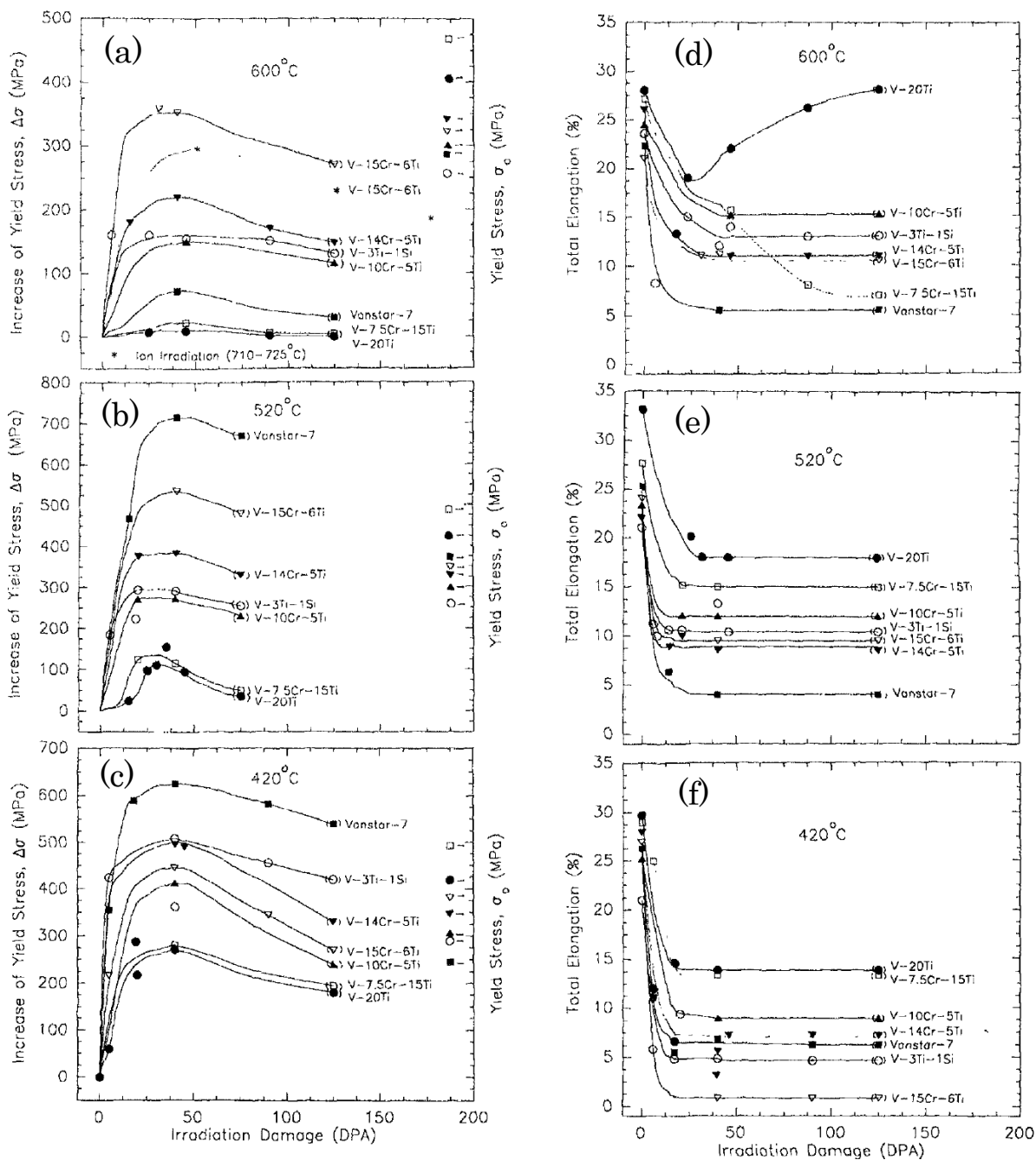


図 1-13 V-Cr-Ti 系合金の 420 ~ 600 °C の照射温度範囲における引張特性の中性子照射量依存性。(a), (b), (c)は降伏応力の増加量であり、(d), (e), (f) は全伸びである。
[1-35]

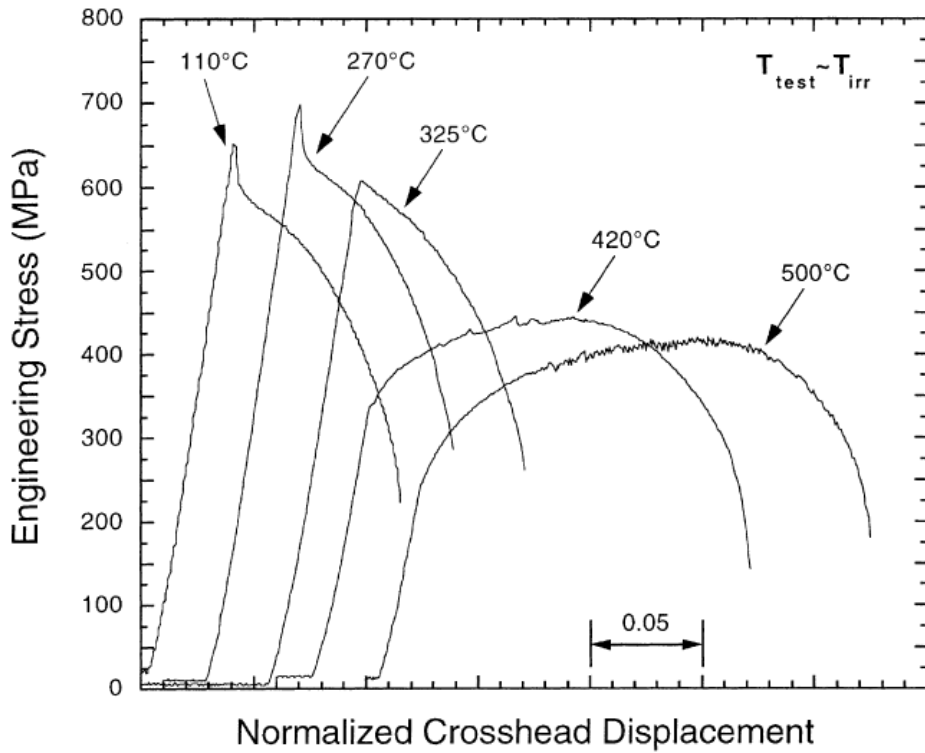


図 1-14 HFBR で 0.5 dpa まで中性子照射をした V-4Cr-4Ti 合金における応力歪み曲線。ただし、500 °C のデータのみ 0.1 dpa である[1-37]。

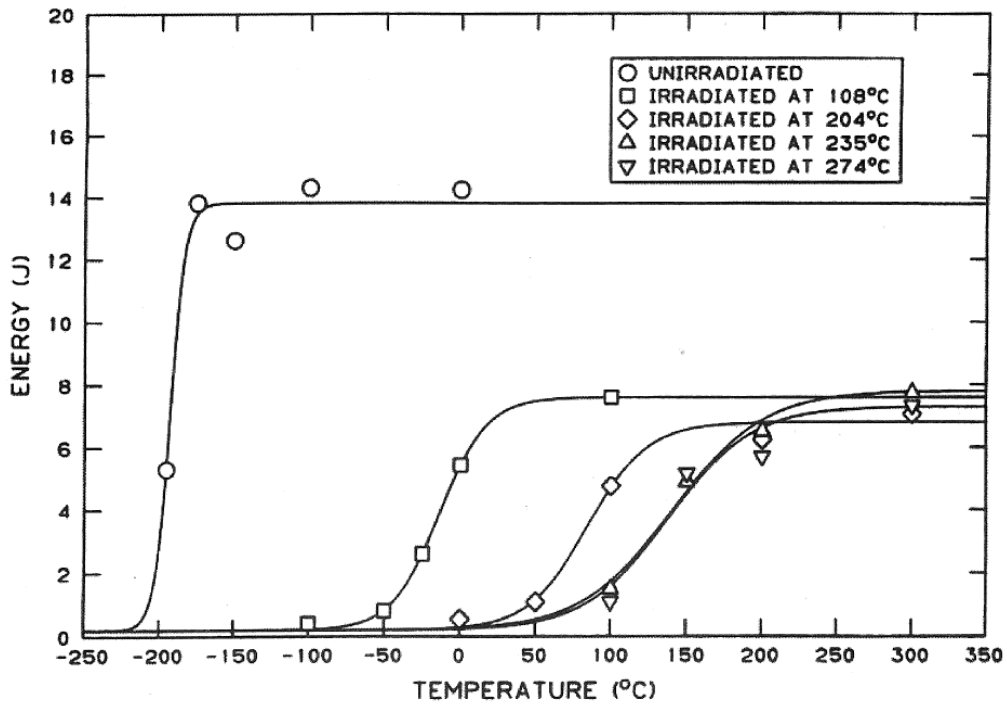


図 1-15 照射温度 100 ~ 275 °C で 0.5 dpa 中性子照射した V-4Cr-4Ti 合金の衝撃特性[1-38]

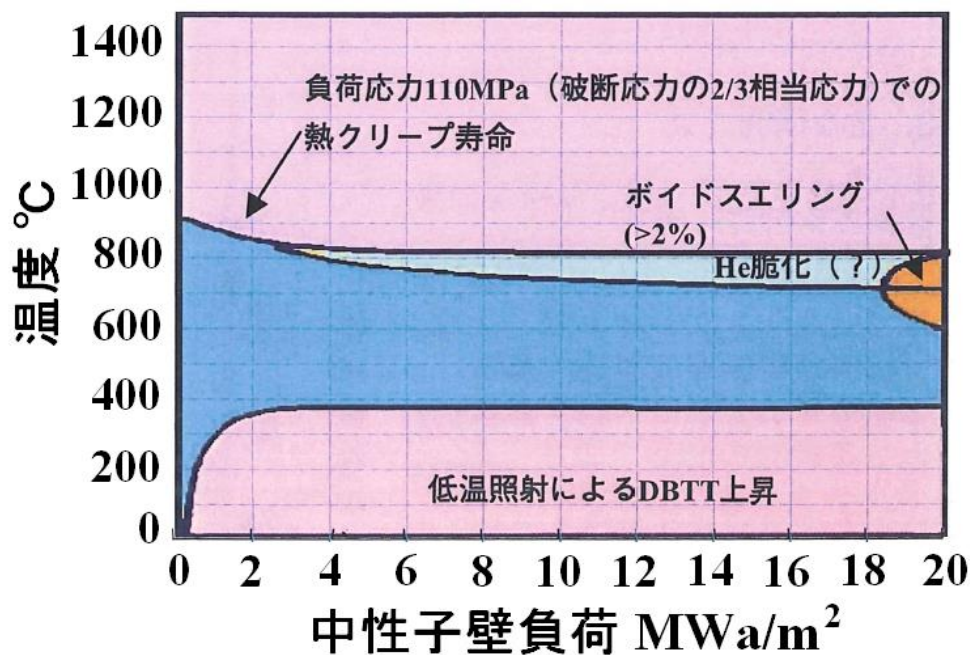


図 1-16 V-4Cr-4Ti 合金のデザインウィンドウ(暫定的) [1-39]

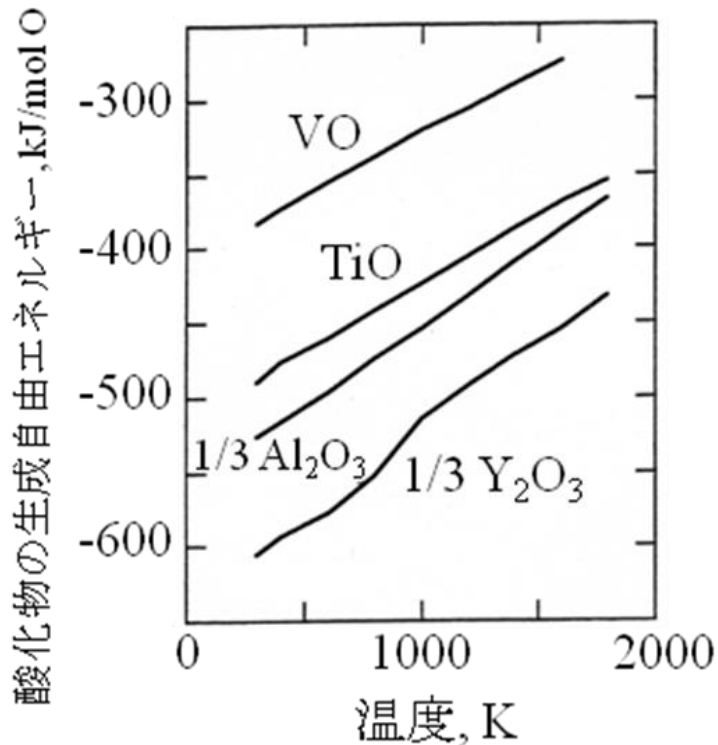


図 1-17 各種金属酸化物の生成自由エネルギー[1-42]

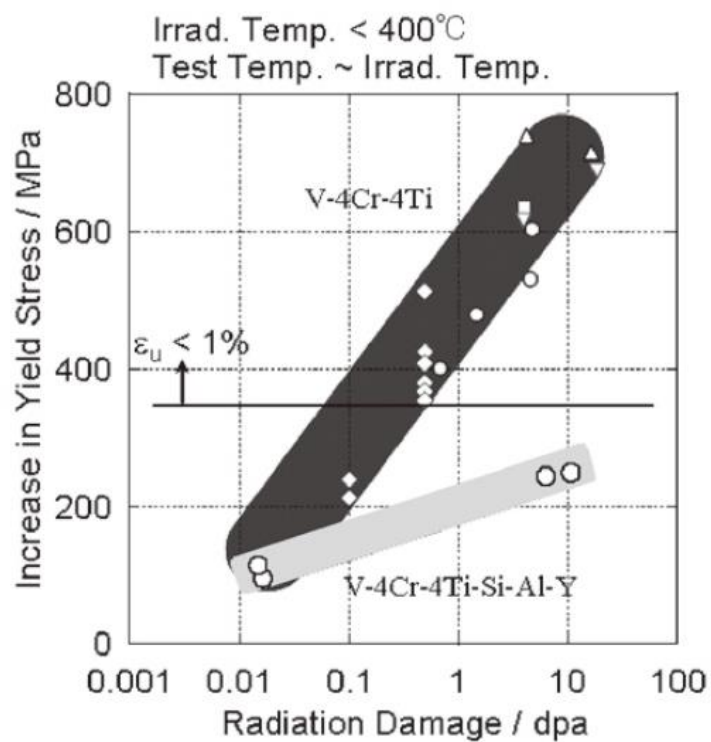


図 1-18 V-4Cr-4Ti と Si, Al, Y 添加材の、400 °C 以下での中性子照射による降伏応力の増加量の比較。降伏応力の増加量が約 350 MPa 以上になると、一様伸び(ϵ_u)が 1 % 以下になることが確認されている[1-45]

1.4 本研究の目的

V-4Cr-4Ti 合金では、予め熱処理で侵入型不純物を Ti-CON 析出物として合金母相から除去し、さらにその析出物は適度に成長させて数密度を減らすことで硬化を抑制している。しかし、O は C, N に比較して合金母相に残留しやすく、熱処理後もなお照射硬化に寄与すると考えられている。そのため、O との化学的親和力が Ti よりも強い Y を添加して、母相の O をさらに低減させる試みが行われてきた。実際に、Y 添加合金では 400°C の中性子照射後の引張試験で、照射硬化の軽減と延性の向上が確認され、使用温度下限を下げられるとの期待がある。

しかし、Y 添加合金の照射データはほとんどなく、Y 添加の効果が低温側でどこまで有効なのか、さらに高照射量まで有効なのかは明らかになっていない。また、低温照射脆化を改善できても、O による硬化因子を失えば高温強度の低下が懸念される。高温強度を低下させずに低温側の照射脆化を抑えることにより初めて、使用温度域を広げられる。

そこで本研究では、Y 添加合金を試作して中性子照射前後の機械特性を評価し、構造材料としての適用性、及び Y 添加の効果を検討することを目的とした。さらに、中性子照射実験では照射量が限られるため、高照射量での照射硬化は重イオン照射実験によって調べた。ただし、重イオン照射試験で中性子照射相当の照射硬化を求めるには新しい手法の開発が必要である。本研究ではこれに取り組み、強度特性の観点から中性子照射・重イオン照射相関を導き出すための新たな手法を提案する。

1.5 参考文献

- 1-1. 国際エネルギー機関(IEA)、World Energy Outlook 2012.
- 1-2. 高村秀一: プラズマ理工学入門、森北出版株式会社 (1997).
- 1-3. 宮井良孝、加納博文、Ramesh Chitrakar、大井健太: 日本海水学会誌、54 (2000) 189.
- 1-4. 大井健太、宮井良孝、加納博文、馮旗: 日本イオン交換学会誌、8 (1997) 214.
- 1-5. 飛田健次、日渡良爾: 放射性廃棄物削減へ向けた研究の現状, J. Plasma Fusion Res. 78 (2002) 1179-1185.
- 1-6. K. Tobita, S. Nishio, S. Konishi and S. Jitsukawa: J. Nucl. Mater. 329-333 (2004) 1610-1614.
- 1-7. T. Hayashi, K. Tobita, S. Nishio, K. Ikeda, Y. Nakamori, S. Orimo and the DEMO Plant Design Team: Fusion Eng. Des. 81 (2006) 1285-1290.
- 1-8. P. Rocco and M. Zucchetti: J. Nucl. Mater. 233-237 (1996) 1500-1504.
- 1-9. G.J. Butterworth and S.R. Keown: J. Nucl. Mater. 186 (1992) 283-287.
- 1-10. T. Muroga: SOKENDAI Journal 12 (2007) 32-37.
- 1-11. 関昌弘: 核融合炉工学概論、日刊工業新聞社 (2001).
- 1-12. A. Kohyama, A. Hishinuma, D.S. Gelles, R.L. Klueh, W. Dietz and K. Ehrlich: J. Nucl. Mater. 233-237 (1996) 138-147.
- 1-13. 中期的展望に立った核融合炉 第一壁構造材料の開発の進め方について、核融合会議計画推進小委員会 (2000).
- 1-14. A. Kimura, R. Kasada, A. Kohyama, H. Tanigawa, T. Hirose, K. Shiba, S. Jitsukawa, S. Ohtsuka, S. Ukai, M.A. Sokolov, R.L. Klueh, T. Yamamoto and G.R. Odette: J. Nucl. Mater. 367-370 (2007) 60-67.
- 1-15. M.S. Tillack and ARIES Team: Fusion Eng. Des. 41 (1998) 491-499.
- 1-16. T. Nagasaka, T. Muroga, M. Li, D.T. Hoelzer, S.J. Zinkle, M.L. Grossbeck and H. Matui: Fusion Eng. Des. 81 (2006) 307-313.
- 1-17. 金属データブック、日本金属学会、丸善 (1993).
- 1-18. 渡辺亮治、鈴木正、岩尾暢彦、貝沼紀夫、野田哲二、永田徳雄、後藤勝、大竹

- 博: 原子炉用バナジウム合金に関する研究(第1報), 金属材料技術研究所報告集 昭和55年版 (1980) 20.
- 1-19. 渡辺亮治、鈴木正、岩尾暢彦、貝沼紀夫、野田哲二: 原子炉用バナジウム合金に関する研究(第2報), 金属材料技術研究所報告集 昭和56年版 (1981) 23.
- 1-20. T. Kainuma, N. Iwao, T. Suzuki and R. Watanabe: J. Nucl. Mater. 80 (1979) 339-347.
- 1-21. D.L. Smith, B.A. Loomis and D.R. Diercks: J. Nucl. Mater. 135 (1985) 125-139.
- 1-22. J.F. Smith: Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys, ASM International (1989).
- 1-23. D.L. Harrod and R.E. Gold: International Metals Reviews 25 (1980) 163.
- 1-24. N. Iwao, T. Kainuma, T. Suzuki and R. Watanabe: J. Less-Common Metals 83 (1982) 205-217.
- 1-25. T. Shikama, S. Ishino and Y. Mishima: J. Nucl. Mater. 68 (1977) 315-323.
- 1-26. 山脇道夫、米岡俊明、菅野昌義: 日本金属学会誌、47 (1983) 389.
- 1-27. M. Fujiwara, K. Takanashi, M. Satou, A. Hasegawa, K. Abe, K. Kakiuchi and T. Furuya: J. Nucl. Mater. 329-333 (2004) 452-456.
- 1-28. H. Matsui, K. Fukumoto, D.L. Smith, Hee M. Chung, W. van Witzenburg and S.N. Votinov: J. Nucl. Mater. 233-237 (1996) 92-99.
- 1-29. H.M. Chung, B.A. Loomis and D.L. Smith: J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 804-812.
- 1-30. 井形直弘: 核融合炉材料、培風館 (1986).
- 1-31. T. Nagasaka: Unpublished data.
- 1-32. M.L. Flem, J.M. Gentzittel and P. Wident: J. Nucl. Mater. 442 (2013) S325-S329.
- 1-33. 芝清之、菱沼章道、遠山晃、正村克身: 低放射化フェライト鋼 F82H IEA ヒート材の特性, JAERI-Tech 97-038 (1997).
- 1-34. A. Kohyama: Materials Transactions 46 (2005) 384-393.
- 1-35. B.A. Loomis and D.L. Smith: J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 84-91.
- 1-36. B.A. Loomis, H.M. Chung, L.J. Nowicki and D.L. Smith: J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 799-803.
- 1-37. A.F. Rowcliffe, S.J. Zinkle and D.T. Hoelzer: J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 508-512.

- 1-38. D.J. Alexander, L.L. Snead, S.J. Zinkle, A.N. Gubbi, A.F. Rowcliffe, W.S. Eartherly and E.E. Bloom, Effects of Radiation on Materials, ASTM STP 1325 (1999) 1119.
- 1-39. 核融合炉材料の照射下動的挙動と変動・複合環境効果、日米科学技術協力・JUPITER 計画成果報告書、核融合科学研究所 (2000) 50.
- 1-40. 北島貞吉、篠原和敏: 日本原子力学会誌、30 (1998) 663.
- 1-41. M. Sugiyama, K. Fukumoto and H. Matsui: J. Nucl. Mater. 329-333 (2004) 467-471.
- 1-42. 最新酸化物便覧 (1978).
- 1-43. T.H. Okabe, T.N. Deura, T. Oishi, K. Ono and D.R. Sadoway: J. Alloys. Comp. 237 (1996) 150-154.
- 1-44. T. Matsushima, M. Satou, A. Hasegawa, K. Abe and H. Kayano: J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 1497-1501.
- 1-45. T. Chuto, M. Satou, A. Hasegawa, K. Abe, T. Muroga and N. Yamamoto: ASTM STP 1447 (2004) 693.
- 1-46. 中頭利則: 博士論文「微量添加元素により侵入型不純物を制御した低放射化バナジウム合金の試作と其中性子照射挙動」、東北大学 (2003).
- 1-47. 日野岳志、佐藤学、藤原充啓、長谷川晃、阿部勝憲、長坂琢也、日本原子力学会 2006 年春の大会.

第 2 章

実験方法

2.1 実験試料

本実験で用いた試料を表 2-1 に示す。V-4Cr-4Ti 合金(Y 無添加合金)、V-4Cr-4Ti-Y 合金(Y 添加合金)と純バナジウムである。酸素窒素不純物の影響を調査するために、高酸素 V-4Cr-4Ti 合金、高窒素 V-4Cr-4Ti 合金、高酸素 V-4Cr-4Ti-Y 合金と高窒素 V-4Cr-4Ti-Y 合金を試作した。本研究では酸素量もしくは窒素量が 0.1 wt% を超える合金を高酸素合金、高窒素合金と呼ぶ。製造方法については 2.1.1 節で述べる。純バナジウムは合金との比較から、Cr, Ti 添加の影響を明らかにするために用意した。表 2-1 に本実験で用いた試料の組成分析結果を示す。分析は株式会社大同分析リサーチに委託し、以下に示す分析法により行われた。

C : 燃焼赤外線吸収法

O : 加熱融解赤外線吸収法

N : 加熱融解熱伝導度測定法

その他 : 酸分解プラズマ発光分光分析法

表 2-1 実験試料の化学分析結果(wt%)

Code	Scale	V	Cr	Ti	Y	C	N	O
Pure V		Bal.	-	-	-	0.009	0.012	0.006
V-4Cr-4Ti-0.008O	30 g	Bal.	3.87	4.02	<0.02	0.005	0.006	0.008
V-4Cr-4Ti-0.010O	30 g	Bal.	4.25	4.48	<0.02	0.007	0.008	0.010
V-4Cr-4Ti-0.012O	166 kg	Bal.	4.02	4.15	<0.02	0.012	0.009	0.012
V-4Cr-4Ti-0.034O	30 g	Bal.	4.05	3.96	<0.02	0.004	<0.001	0.034
V-4Cr-4Ti-0.051O	15 kg	Bal.	4.40	4.51	<0.02	0.014	0.015	0.051
V-4Cr-4Ti-0.058O	30 g	Bal.	3.92	4.58	<0.02	0.005	0.001	0.058
V-4Cr-4Ti-0.11O	30 g	Bal.	4.27	4.46	<0.02	0.014	0.015	0.11
V-4Cr-4Ti-0.12O	200 g	Bal.	4.00	4.11	<0.01	0.012	0.010	0.12
V-4Cr-4Ti-0.18O	30 g	Bal.	4.24	4.42	<0.02	0.009	0.018	0.18
V-4Cr-4Ti-0.36O	30 g	Bal.	3.90	3.96	<0.02	0.010	0.016	0.36
V-4Cr-4Ti-0.080N	30 g	Bal.	3.91	3.89	<0.01	0.016	0.080	0.019
V-4Cr-4Ti-0.26N	30 g	Bal.	3.85	3.96	<0.02	0.013	0.26	0.020
V-4Cr-4Ti-0.29N	30 g	Bal.	3.93	4.07	<0.01	0.013	0.29	0.025
V-4Cr-4Ti-Y-0.009O	15 kg	Bal.	4.23	4.17	0.11	0.011	0.009	0.009
V-4Cr-4Ti-Y-0.011O	15 kg	Bal.	4.51	4.59	0.09	0.011	0.013	0.011
V-4Cr-4Ti-Y-0.027O	30 g	Bal.	4.01	4.07	0.12	0.007	0.002	0.027
V-4Cr-4Ti-Y-0.070O	30 g	Bal.	3.28	3.96	0.01	0.014	0.014	0.070
V-4Cr-4Ti-Y-0.11O	30 g	Bal.	3.86	4.01	0.01	0.017	0.019	0.11
V-4Cr-4Ti-Y-0.17O	30 g	Bal.	3.54	3.88	0.004	0.014	0.024	0.17
V-4Cr-4Ti-Y-0.21O	30 g	Bal.	3.89	3.97	0.02	0.013	0.019	0.21
V-4Cr-4Ti-Y-0.27O	15 kg	Bal.	3.87	3.99	0.06	0.010	0.018	0.27
V-4Cr-4Ti-Y-0.36O	30 g	Bal.	4.19	3.89	0.02	0.013	0.021	0.36
V-4Cr-4Ti-Y-0.082N	30 g	Bal.	3.38	4.27	0.20	0.016	0.082	0.015
V-4Cr-4Ti-Y-0.24N	30 g	Bal.	4.28	4.56	0.19	0.011	0.24	0.017
V-4Cr-4Ti-Y-0.26N	30 g	Bal.	3.60	4.27	0.20	0.018	0.26	0.022

2.1.1 溶解方法

V-4Cr-4Ti-0.012O 合金は大学共通の参照材料 NIFS-HEAT-2 であり、溶解方法には株式会社大同特殊鋼の電子ビーム溶解(EB: Electron Beam melting)と真空アーク再溶解(VAR: Vacuum Arc Remelting)が用いられた[2-1]。このインゴットの総重量は 166 kg である。原料は石油精製プラントから排出される使用済み脱硫触媒中のバナジウムである。脱硫触媒を焙焼し精製することで五酸化バナジウム(V_2O_5)を製造した。次に、Al と反応させる(テルミット反応)ことで酸素を取り除き、Al-V 合金を製造した。そして、EB 法を用いて Al-V 合金を溶解した。EB 法は、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr 程度の真空中において、高電圧により加速した電子を材料中の電子に衝突させ、そのとき失われたエネルギーが最終的に材料の格子振動を増加させることで加熱し溶解する方法である。溶解材料の種類、形状に対する制限が少なく、熱源からの汚染無しにガス元素などを除去できるという利点がある。Al は蒸気圧が高いことから EB 溶解中に蒸発するため、バナジウムを得ることができる。製造された高純度のバナジウムを原料として、合金元素である Cr と Ti を混ぜ合わせて EB 法によって溶解した。EB 溶解によって製造されたインゴットを消耗電極として、VAR 法によって溶解した。VAR 炉の基本構造を図 2-1 に示す[2-2]。VAR 法は、あらかじめ整形あるいは溶解された棒状金属を消耗電極として用い、アーク放電の際に出る高熱と消耗電極に流れる際に発生するジュール熱によって溶解し、水冷銅るつぼ内に溶湯をため凝固していく方法である。インゴットを引き抜き連続的に溶解・凝固させることから大量溶解が可能である。

一方、V-4Cr-4Ti-0.051O 合金、V-4Cr-4Ti-Y-0.009O 合金、V-4Cr-4Ti-Y-0.011O 合金と V-4Cr-4Ti-Y-0.27O 合金は磁気浮揚溶解(ML: Magnetic Levitation melting)を用いて製造された[2-3]。図 2-2 は ML 炉を用いて製造した Y 添加合金の 15 kg 規模インゴットの写真である。溶解時において Y は合金溶湯内の酸素不純物と Y_2O_3 を形成し、スラグアウトを起こす[2-4]。ここでスラグアウトとは、Y 酸化物が主成分であると考えられるスラグ(slag)が溶解材料表面に形成されることにより酸素不純物が除去されることである。従って、このスラグアウトが十分に有効となるような構造を持つ溶解炉を用いる必要がある。VAR 炉では、溶解材料を冷却しながらるつぼに溜め込み引き抜いてインゴットを作製するため、溶解中に形成される Y_2O_3 が内部に取り残された状態で凝固してしまいスラグとして除去することが困難になる。それに対し、ML 炉は高周波誘導加熱により全量を一度に溶解するため、Y 酸化物スラグは常にインゴット最表面に形成され、インゴット内部へのスラグの巻き込みが起こらない。溶解材料は中心方向へ作用する電磁力により自動的に攪拌され、また溶解中は炉壁と非接触であるため、るつぼ内壁からの不純物混入が低減できるという利点もある。

ML 炉の概要を説明する。図 2-4 は ML 炉の構造を示している[2-5]。本研究で用いた株式会社大同特殊鋼の ML 炉は通常 TiAl 合金の精密鋳造を行うための溶解炉として工業的に用いられている。円筒状の水冷銅るつぼとそれを取り巻く誘導コイルから

なる高周波誘導炉から構成されている。前述のように、溶解材料は中心方向への電磁力を受け、るつぼ内壁と非接触で溶解が可能である。底部はグラファイト製の炉底に接触しており、盛り上がったような状態で溶解される。

30 と 200 g 規模のバナジウム合金は、アーク溶解(AM: Arc Melting)を用いて製造された。図 2-4 に本実験で用いた東北大学金属材料研究所阿部研究室が有するアーク溶解炉を示す。図 2-5, 2-6 は AM 炉を用いて製造した 30 g 規模と 200 g 規模のインゴットの写真である。Y 添加合金では試料表面に Y_2O_3 のスラグが偏析しているのが特徴的である。以下にアーク溶解によるインゴットの製造方法を述べる。

ゲッターには約 50 g の Ti を用いた。真空系は油回転ポンプと油拡散ポンプで構成されている。 1.3×10^{-3} Pa 以下に到達するまで真空引きを行い、Ar 置換した後に溶解作業を開始した。アーク放電時の出力調整として電流値を制御した。Ti ゲッターを溶解する際は、300 A で 5 分間溶解した。バナジウム合金原料を溶解する際は、400 A で 2 分間溶解した。Y 添加合金を試作する場合は、溶湯表面に Y_2O_3 スラグが偏析することによるパワーロスが起きるため、450 A と高めの電流値で溶解した。300 ~ 450 A のアーク放電時では、電圧は 15 ~ 20 V であった。溶解は各合金について全部で 4 回行い、最後の 1 回では合金試料裏側のしわを取るために表面を少し溶かすことで滑らかにした。各回の溶解作業後は 30 分間冷却を行い大気解放し、合金試料を裏返した。溶解時に汚染した Cu 製の鋳型(ハース)は耐水研磨紙#800 で研磨し、エタノールで洗浄した。酸素と窒素の添加原料としては五酸化バナジウム(V_2O_5)と窒化チタン(TiN)を用いた。これらは粉末材であるため溶解時に飛散する恐れがある。そのため、これらの粉末材は厚さ 0.1 mm 程度の純バナジウム箔に包んで溶解することでその飛散を防いだ。本研究で試作した 30 g 規模インゴットのサイズは、直径 30 ~ 35 mm, 厚さ 8 ~ 10 mm であった。

200 g 規模インゴットは、7 個の 30 g 規模インゴットを溶解して繋ぎ合わせた棒状のインゴットである。図 2-7 は 200 g 規模インゴットの溶解前後を示した写真である。鋳型の形状の都合上、この溶解作業では 10 g の Ti をゲッターとして用いた。放電電流は 200 A 程度に設定し、試料表面を溶解することで 7 個の 30 g 規模インゴットを繋ぎ合わせた。溶解作業後は 1 時間冷却を行い大気解放し、合金試料を裏返した。裏面についても同様な手順で試料表面を溶解し、隙間無く繋ぎ合わせた。以上の手順で試作された 200 g 規模インゴットを図 2-6 に示す。200 g 規模インゴットのサイズは直径 20 mm, 長さ 130 mm であった。

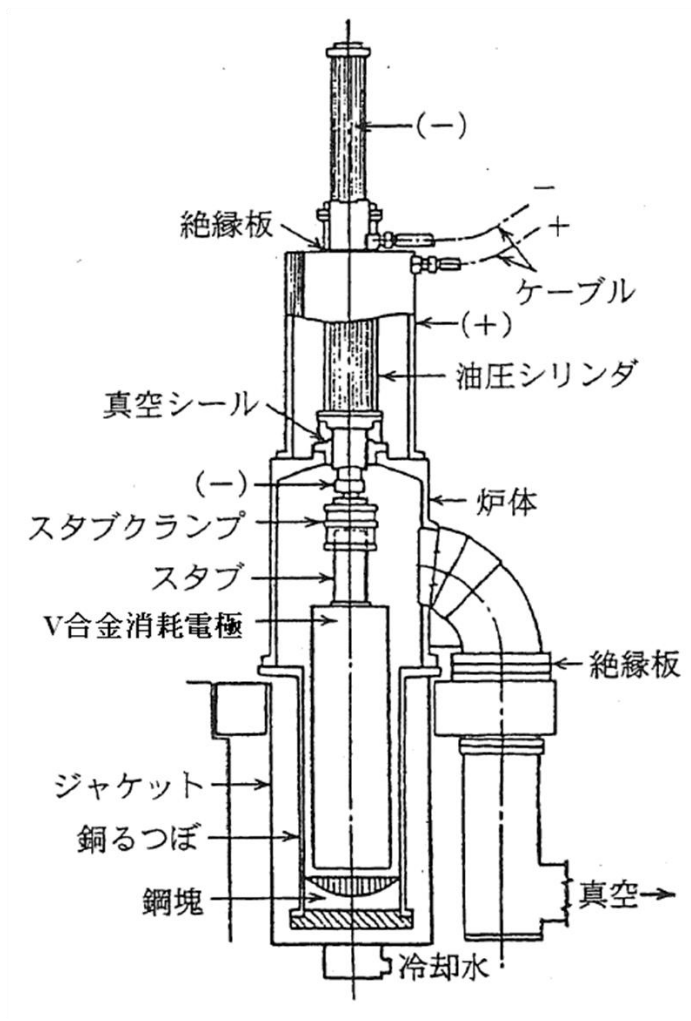


図 2-1 真空アーク溶解炉の基本構造[2-2]

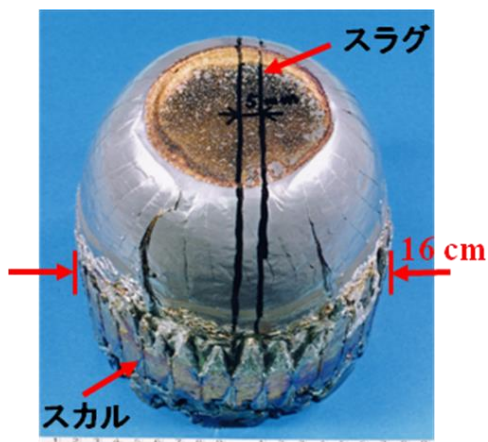


図 2-2 磁気浮揚溶解を用いて製造した Y 添加合金の 15 kg 規模インゴット

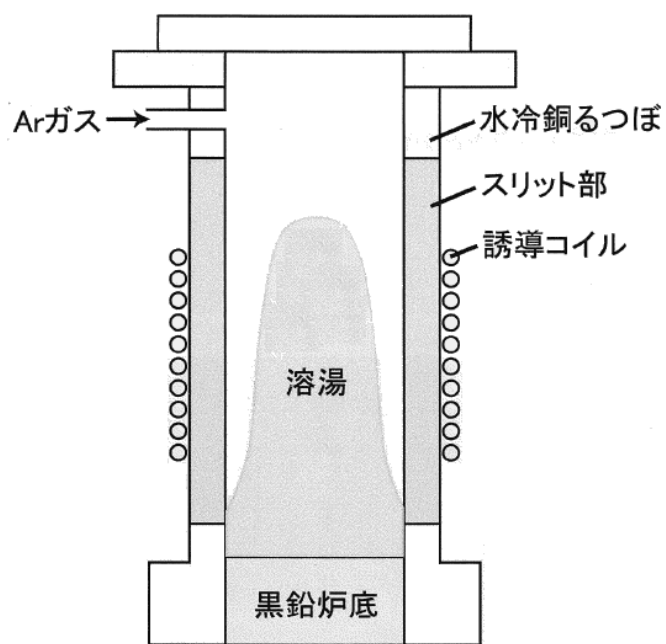


図 2-3 磁気浮揚溶解炉の構造[2-5]

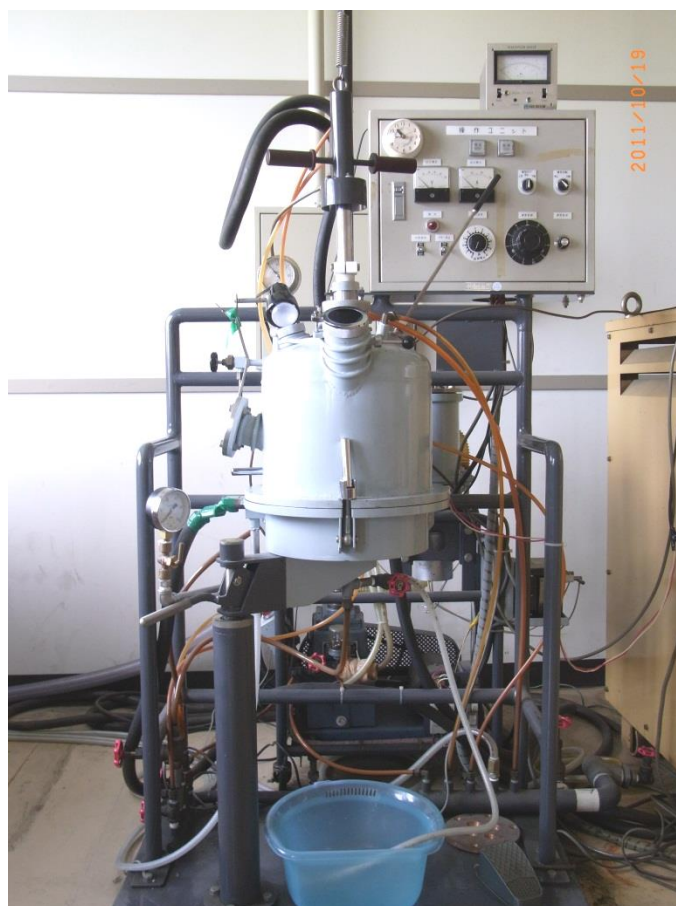


図 2-4 アーク溶解炉



図 2-5 30 g 規模インゴット
 左: Y 無添加合金(V-4Cr-4Ti-0.080N)、右: Y 添加合金(V-4Cr-4Ti-Y-0.110)

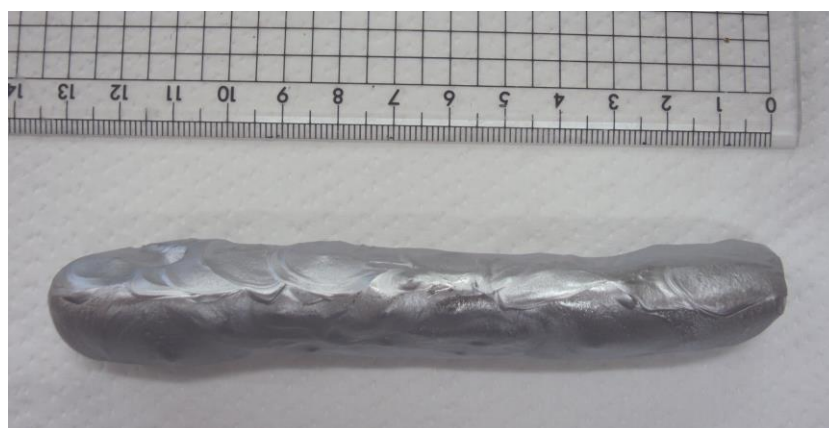


図 2-6 200 g 規模インゴット(V-4Cr-4Ti-0.120)

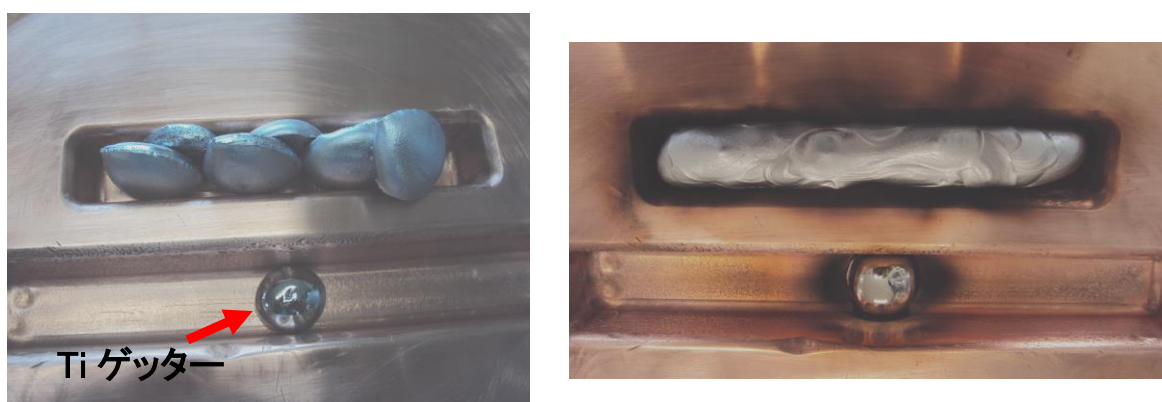


図 2-7 200 g 規模インゴットの製造方法。左: 溶解前、右: 溶解後

2.1.2 加工プロセス

EB-VAR 溶解と ML 溶解を用いて製造した kg 規模インゴットについての加工プロセスを図 2-8 に示す。まずインゴットを切断、表面切削を行った。ML 炉を用いた Y 添加バナジウムインゴットについては、インゴット上部の引け巣の部分と下部のスカール部分を切断し、 Y_2O_3 のスラグが堆積しているインゴット表面を切削した[2-6]。鑄造組織を破壊し、結晶粒組織の均一化を図るために 950 ~ 1200 °C にて熱間加工を行う必要がある。しかし、バナジウム合金は 400 °C 以上になると大気雰囲気から多量の酸素不純物を吸収し、汚染される。そのため、熱間加工を行う際は、試作合金をステンレス(SUS304)容器に真空封入した後、容器と共に熱間加工を行った。EB-VAR 溶解で製造した NIFS-HEAT-2 は真空封入後 HIP による圧着加工を施した。室温まで下がった後に、封入管を除去し冷間圧延を施し、4 ~ 5 mm 程度の板材に加工した。ここまでの作業は全て株式会社大同特殊鋼に委託し行われた[2-7]。後に、この板材を加工して各試験片を作製した。

アーク溶解を用いて製造した 30, 200 g 規模インゴットについての加工プロセスを図 2-9 に示す。ステンレス(SUS304)容器への真空封入には、真空中で電子ビーム溶接によって容器の蓋を封じる手法を用いた。電子ビーム溶接による真空封入作業は株式会社エス・エフ・シーに委託し、行われた。図 2-10, 2-11 はそれぞれ 30 g, 200 g 規模インゴットの真空封入用ステンレス容器の図面を示している。容器の蓋は円盤状であり、エア抜溝が彫られている。ただし、200 g 規模インゴットは半分に切断し、それぞれ容器に封入した。

熱間プレスについては恩田工業株式会社に委託し、行われた。図 2-12 に示した 500 t のパワーを有するサーボ油圧スクリュウプレス機(榎本機工株式会社製)を用いた。コークス炉を用いて容器を 15 ~ 30 分間加熱し、950 ~ 1200 °C でプレス加工を行った。このときの温度は容器側面の温度である。30 g 規模インゴットの容器は 4 ~ 5 mm までプレスした。その加工に必要な出力は 4 t 程度であった。ほぼ 1 打で目標の厚さまでプレス加工できた。プレス後の容器は直径 80 ~ 90 mm であった。水冷カッターや圧延ロール等を用いて封入管を機械的に除去した。封入管除去後の合金表面は耐水研磨紙#180 で削ることで、封入管の屑を取り除き Fe, Ni 等の不純物汚染を防いだ。封入管除去後の合金の厚さは、ハンマー中心領域では 1 mm 程度と薄く、全体として 1 ~ 3 mm の幅を有した。そのため、熱間プレス率は 75 % 程度である。酸素及び窒素の添加により加工性が劣化するため、高酸素及び高窒素合金は 0.25 mm までの冷間圧延を行う前に、1000 °C x 1hr で熱処理を施した。

200 g 規模インゴットの容器は 10 ~ 11 mm までプレスした。その加工に必要な出力は 500 t 程度であり、最大出力を要した。プレス加工には 3 打程度を要したが、最初の 1 打で目標の厚さ近くまでプレスできた。封入管除去後の合金の厚さは、ハンマー中心領域では 6 mm 程度であり、全体として 6 ~ 8 mm の幅を有した。そのため、熱

間プレス率は60%程度である。1000℃ x 1hrで熱処理を施した後、5~6mmtまで冷間圧延を行い、次節にて述べる1.5mm角衝撃試験片を作製した。

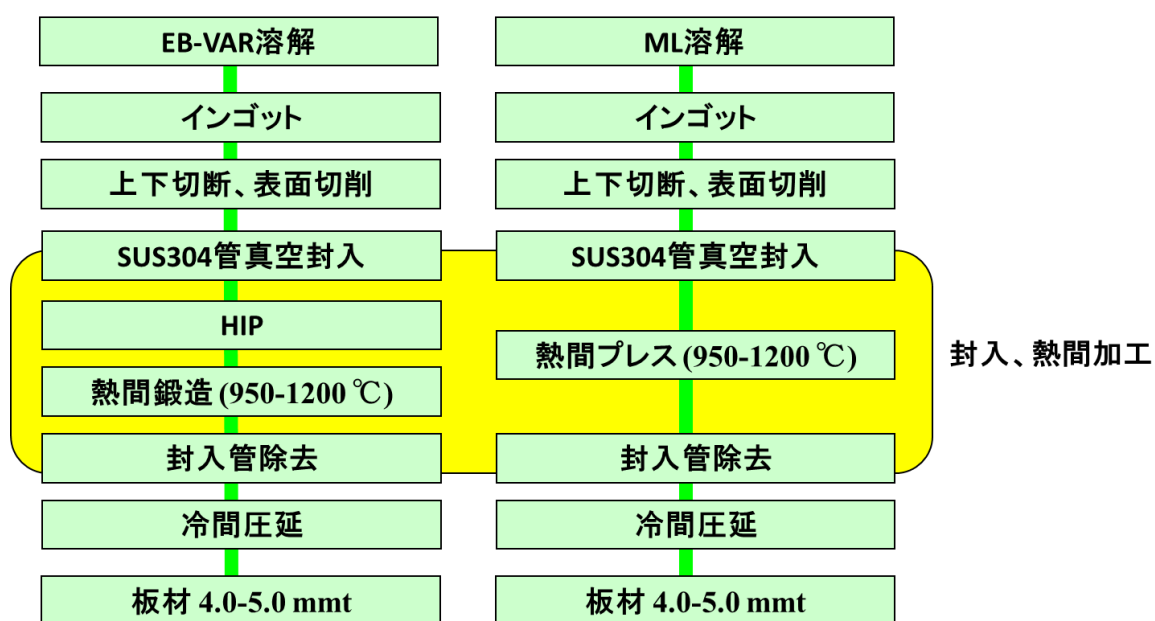


図 2-8 kg 規模インゴットについての加工プロセス

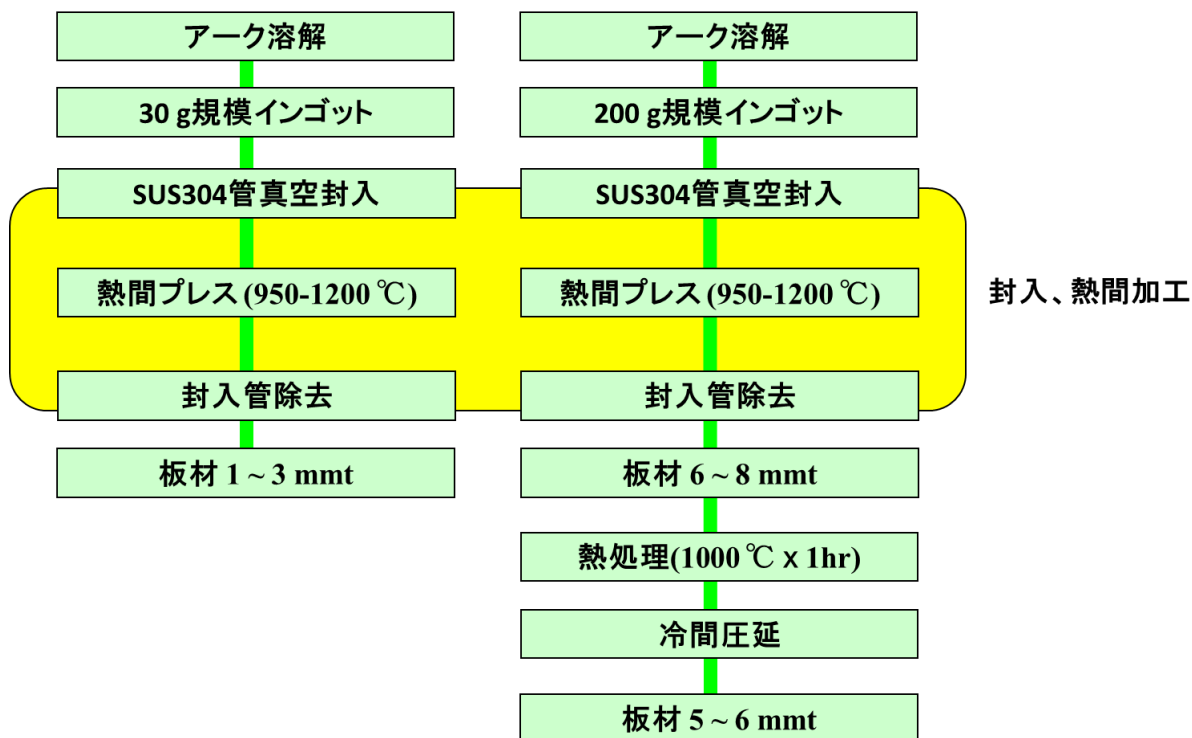


図 2-9 g 規模インゴットについての加工プロセス

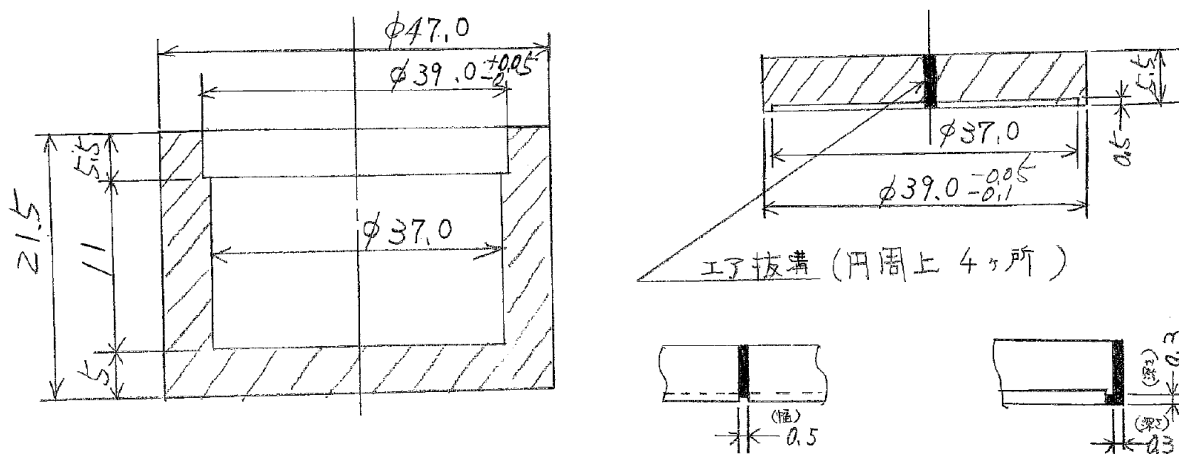


図 2-10 30 g 規模インゴットの真空封入用ステンレス(SUS304)容器 (Unit: mm)

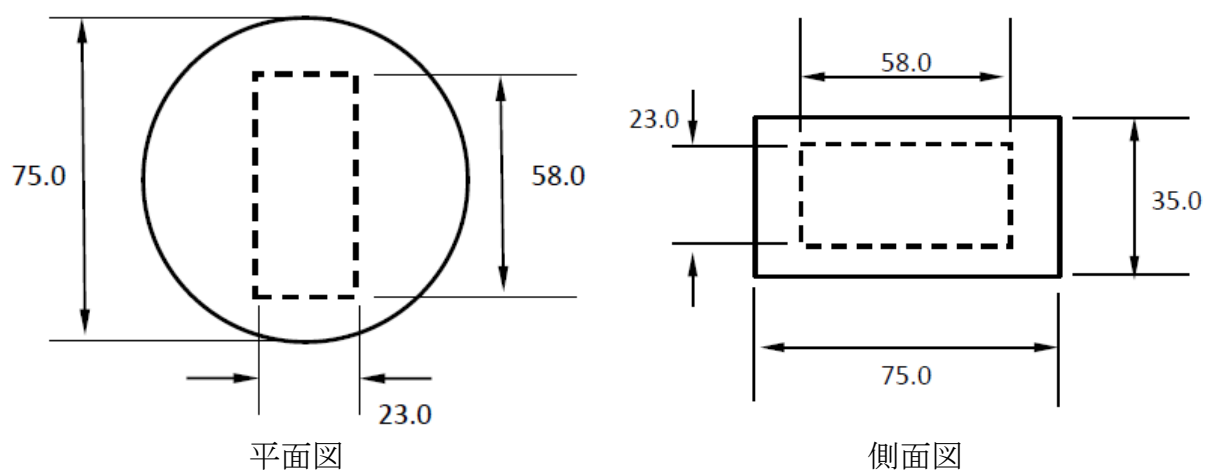


図 2-11 200 g 規模インゴットの真空封入用ステンレス(SUS304)容器 (Unit: mm)
ただし、容器の蓋は図 2-10 と同様に円盤状であり、エア抜溝が彫られている。



図 2-12 サーボ油圧スクリュープレス機
左: 全体図[2-27]、右: ハンマー周辺(赤枠部)

2.1.3 試験片の作製と寸法

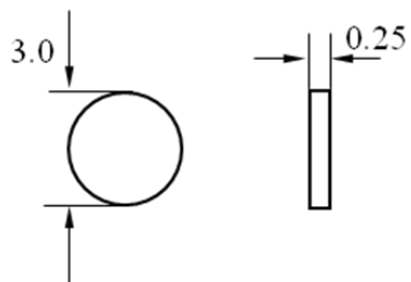
各試験片の形状と寸法を図 2-13 に示す。透過型電子顕微鏡観察用試験片(TEM ディスク)の形状は $\phi 3 \times 0.25$ mm である。本研究で実施した重イオン照射実験の試料ホルダーの都合上、超微小押し込み硬さ試験片についても同様な形状とした。微小引張試験片は SSJ と呼ばれ、日本国内で材料照射とその後の照射後実験に広く用いられている試験片である[2-8]。微小衝撃試験片(1.5 mm 角シャルピー衝撃試験片)についても日本国内で材料照射実験に用いられている寸法を採用した。試験片サイズを小さくすることにより、次のような 3 つの利点がある。①限られた照射体積を有効に活用できる。②照射後試験における被爆を低減できる。③放射性廃棄物を減量できる。

1.5 mm 角シャルピー衝撃試験片は、標準サイズ試験片(10 x 10 x 55 mm、ノッチ深さ 2 mm、ノッチ先端半径 0.25 mm)をノッチ深さ/試験片厚さを一定(0.2)として微小化した試験片(1.5 x 1.5 x 20 mm、ノッチ深さ 0.3 mm、ノッチ先端半径 0.08 mm)である。ノッチの開き角は 30° である。図 2-14 にシャルピー衝撃試験片の方位を示す。V-4Cr-4Ti は加工による Ti 析出物のバンド構造の変化がシャルピー衝撃特性に影響を及ぼすことがわかっている[2-9]。本研究では T 方向にノッチ加工した。1.5 mm 角シャルピー衝撃試験片の作製は株式会社神戸工業試験場に委託し機械加工により行われた。表面粗さは全面▽▽▽レベル(平均粗さ Ra: 1.6 μ m)となるようにした。

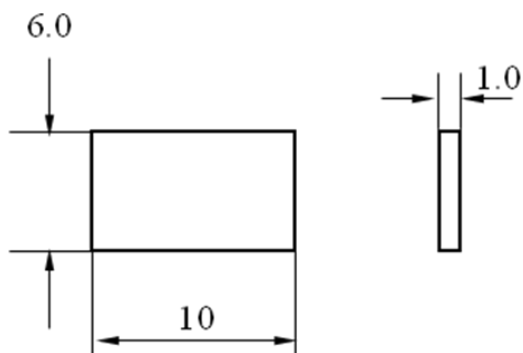
微小衝撃試験片を 4 ~ 5 mm の板材から機械加工し作製した。ただし、材料の限られた合金(V-4Cr-4Ti-0.051O, V-4Cr-4Ti-0.12O)については、2 mm まで冷間圧延し、そこから試験片を作り出した。ビッカース硬さ試験片は板材を 1 mm まで冷間圧延し短冊板状試験片(10 x 6 x 1 mm)を切り出し、それを圧延ままの状態(As-rolled)として用いた。微小引張試験片と TEM ディスクは板材を 0.25 mm まで冷間圧延し、打抜き加工により作製した。冷間圧延には株式会社大東製作所製圧延機(DBR70A)を用いた。平ロールのサイズは直径 10 cm である。ローラーの回転速度は 5 m/min で圧延加工を行った。

透過型電子顕微鏡観察用試験片及び超微小押し込み硬さ試験片

(Unit: mm)



ビッカース硬さ試験片



微小引張試験片 (SSJ)

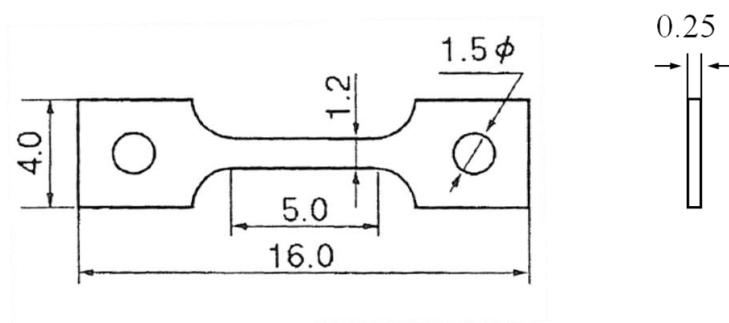


図 2-13 各種試験片の形状と寸法

1.5 mm 角シャルピー衝撃試験片 (1.5CVN)

(Unit: mm)

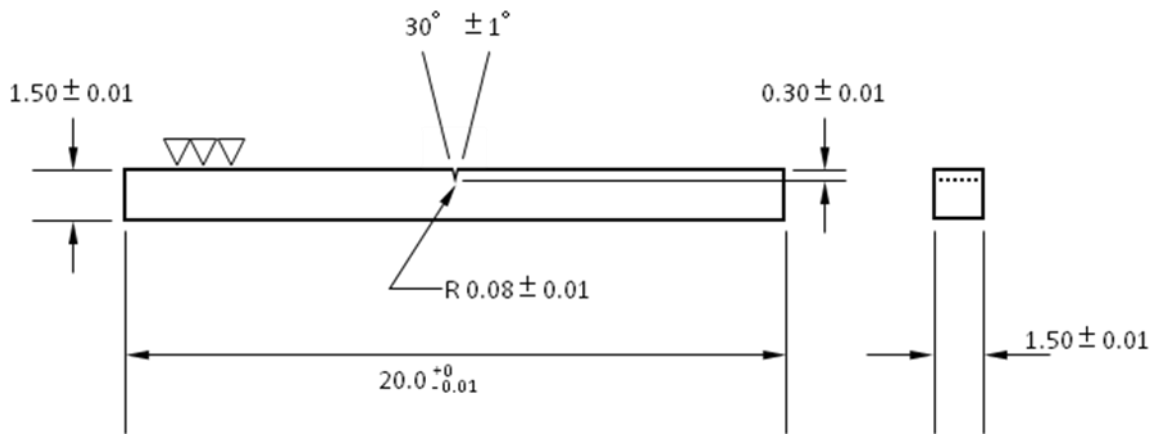


図 2-13 各種試験片の形状と寸法

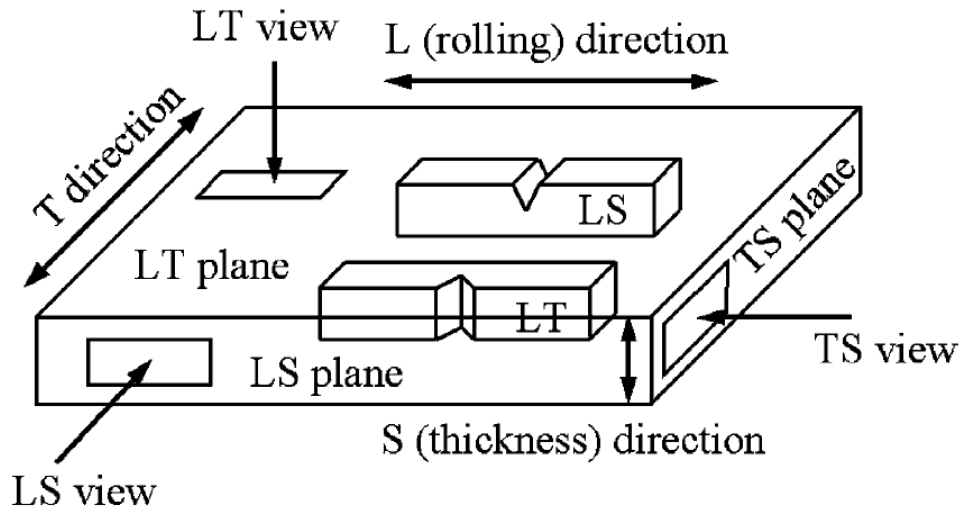


図 2-14 シャルピー衝撃試験片の方位[2-9]。
本研究では T 方向にノッチ加工した。

2.1.4 熱処理方法

試験片の熱処理には、図 2-15 に示した ULVAC 社製真空熱処理炉を用いて行った。試験片をタンタル(Ta)ケースに入れ、さらにジルコニウム(Zr)箔に包んで真空中($< 1 \times 10^{-4}$ Pa)で熱処理を行った。Zr 箔はバナジウムよりも不純物ガスを吸収することから、雰囲気中の不純物ガスのゲッターとして用いた[2-10]。しかし、1000 °C 以上の高温で熱処理を施すと Zr 箔は試験片に固着する。そのため、試験片と Zr 箔が直接接触するのを防止するために Ta ケースを用いた。熱処理は、500 ~ 1100 °C の温度範囲で 1 hr または 2 hrs の条件で行った。昇温速度は目標温度まで 20 °C/min とし、冷却は炉冷で行った。引張試験片、衝撃試験片と超微小押し込み硬さ試験片の熱処理条件は、照射前の靱性を高めるためにそれぞれの試料について再結晶熱処理後のビッカース硬さが最小となるような温度条件とした。純バナジウムは 900 °C x 1hr、V-4Cr-4Ti 合金は 1000 °C x 2hrs、V-4Cr-4Ti-Y 合金は 950 °C x 1hr とした。それぞれ試料についてはこのような熱処理を施すと粒径は 20 μm 程度になる。これらの温度以上で熱処理を施すと粒径が増大する[2-11], [2-12]。微小試験片では粒径が大きくなるにつれて、試験片サイズ(特に、試験片厚さ)と粒径の関係が機械特性に影響(相対的寸法効果[2-8])を及ぼすことから、硬さの熱処理温度依存性を明らかにした上で最適な熱処理温度を求めた。

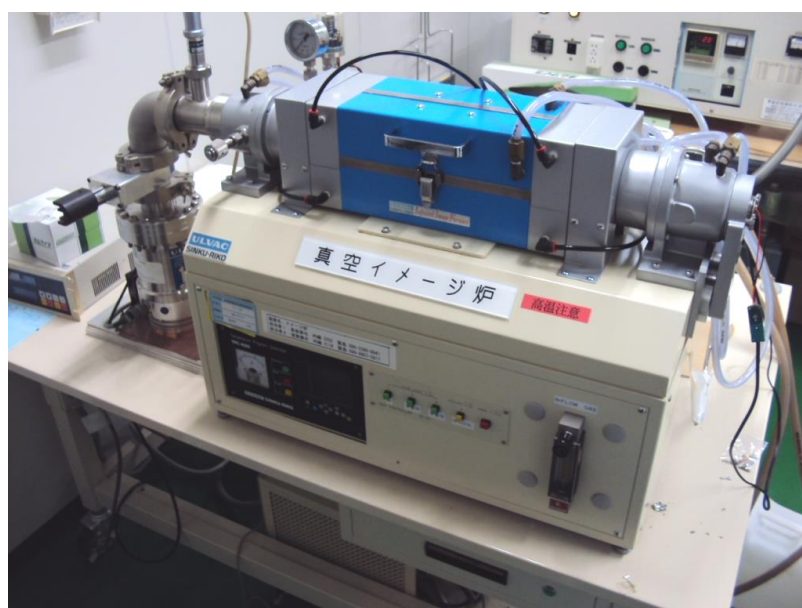


図 2-15 真空熱処理炉

2.1.5 鏡面研磨方法

次節にて述べるビッカース硬さ試験及び超微小押し込み硬さ試験は、表面の粗さに敏感である。硬さを精密に測定するために、試料表面を鏡面、且つ、平滑に整える必要がある。鏡面研磨を行うことにより、試料表面の状態を常に一定にした。具体的な研磨方法を説明する。ビッカース硬さ試験片は同時に3枚、超微小押し込み硬さ試験片は同時に8枚研磨した。試料を均等に配置し研磨を行うことで、試料の厚さを揃え、また試料表面を均一に研磨することができる。試料を真鍮台に瞬間接着剤で固定し、耐水研磨紙(#400, #1200, #2000)と SiC ペーパー(#4000)を用いて研磨した。初めに#400で荒削りを行い、試料の厚さを揃えた。次に#1200でわずかに鏡面が出るまで研磨を行い、#2000で全体が鏡面になるよう研磨した。次に#4000で10分間研磨を行った後、バフ研磨(1 μm , 0.3 μm のアルミナについて各40分間)を行い、最後に機械研磨による加工層を取り除くために、電解研磨を行った。研磨液は、硫酸とメタノールを1:4で混合した溶液である。研磨条件は、電圧は5~10 V、研磨時間7 s、液温0°C、極板間距離2 cmである。図2-16に鏡面研磨後の試料表面の写真を示す。同じ条件で試料表面を研磨したが、仕上がり具合に大きな差が生じた。経験的に#1200、#2000の研磨状態で試料の表面の仕上がりが大きく変わることが分かっており、光学顕微鏡で試料表面を何度も確認しながら研磨を行う必要がある。

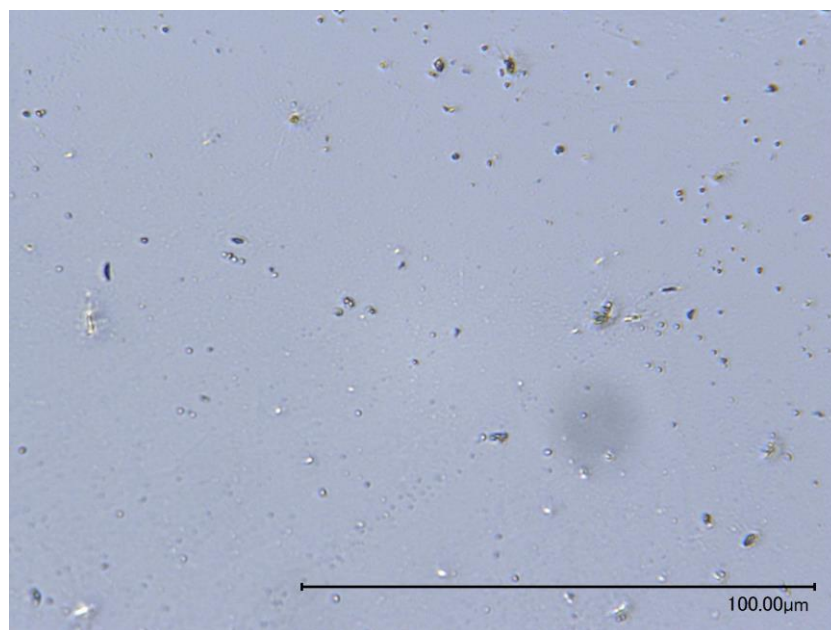


図 2-16 鏡面研磨後の試料表面 (V-4Cr-4Ti-0.012O)

2.2 機械的性質の評価

2.2.1 ビッカース硬さ試験

ビッカース硬さ試験は図 2-17 に示した Akashi 社製 MVK-H0 硬さ試験機を用いて行った。ビッカース圧子の形状と圧痕の説明を図 2-18 に示す[2-13]。圧子の材質はダイヤモンドである。ビッカース圧子の形状は四角錐で、対面角 $\theta=136^\circ$ を有する。圧子を試料表面に試験荷重 F kgf で押し込むことで、四角錐の圧痕をつけ、その対角線長さ d_1, d_2 を光学顕微鏡で測定し、次式によりビッカース硬さを求めた。

$$\text{ビッカース硬さ}(HV) = 0.102 \frac{F}{S} = 0.102 \frac{2F \sin \frac{\theta}{2}}{\bar{d}^2} \quad (2.1)$$

$$\bar{d} = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (2.2)$$

試料表面の異なる位置においてビッカース硬さ試験を 7~10 点行い、JIS の規定に基づいて、その中の最大値と最小値を除いた 5 点以上の平均値をビッカース硬さとした。負荷荷重と負荷時間は過去の研究と比較するため、500 gf x 30 s とした。ビッカース硬さ試験で形成される圧痕は数 100 μm 以下の小さいものであることから、その小さい圧痕の対角線長さを精密に測定するには、表面を鏡面仕上げする必要がある。しかし、研磨の際に水を用いることで合金内に水素が入り込み、試料が硬化する。V 合金では 400 $^\circ\text{C}$ x 1hr で熱処理することで脱水素することができることから[2-14]、この脱水素処理を施した後に、硬さを測定した。よって、硬さ試験片の表面処理は、①真空熱処理、②鏡面研磨、③脱ガス処理の手順で統一した。



図 2-17 ビッカース硬さ試験機

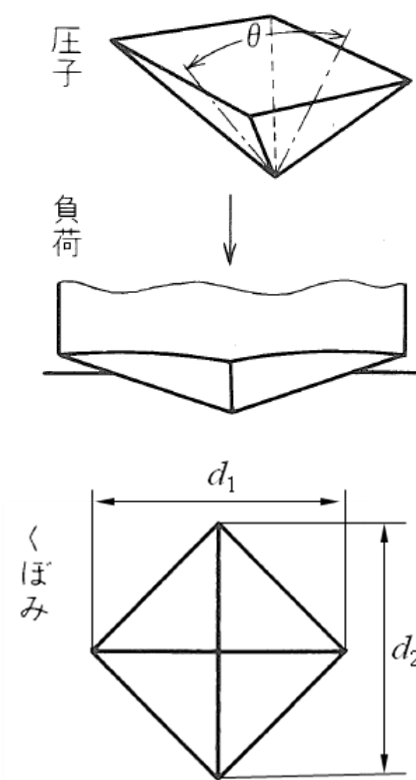


図 2-18 ビッカース圧子の形状とくぼみの説明図[2-13]

2.2.2 引張試験

引張試験には図 2-19 に示した微小試験片引張試験機(株式会社インテスコ製)を用いた。本試験機では、SUS 製のチャンバー内を真空に引き、Ta ヒーターによって加熱し 840 °C までの高温高真空試験を行うことが可能である。試験片の固定治具一式を図 2-20 に示す。試験片の固定は、試験片つかみ部の穴にモリブテン(Mo)製固定治具のピンを通して、Mo 製押し板でそのつかみ部を挟み込んで機械的に固定する専用の治具を用いて行った。試験は室温から 800 °C の温度範囲で行った。高温試験を行う際は、試験温度に到達後 15 分間保持して引張試験を行った。初期歪み速度 $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ を標準とし、初期歪み速度を $6.67 \times 10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の範囲で変化させた実験を行った。高温試験における真空度は $< 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で、不純物ゲッターとして Zr 箔を試験片周辺に筒状に配置して、高温高真空引張試験を行った。

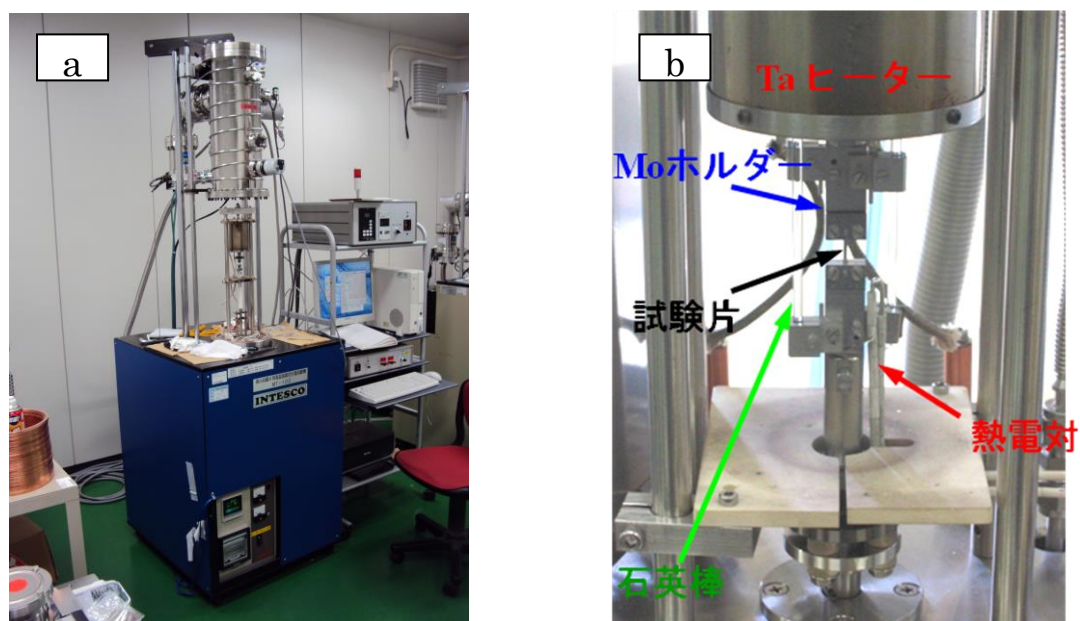


図 2-19 微小試験片引張試験機 (a)鳥瞰図、(b)試験片周辺拡大図

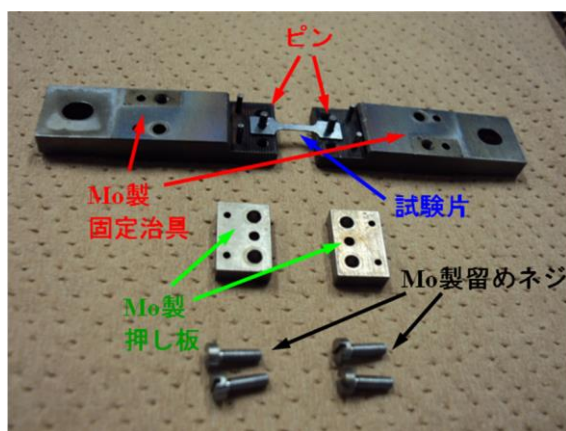


図 2-20 試験片固定治具一式

図 2-21 に V-4Cr-4Ti-Y-0.27O の典型的な応力歪み曲線の解析方法を示す。この応力歪み曲線は V-4Cr-4Ti-Y-0.27O について温度 600 °C, 初期歪み速度 $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の高温引張試験で得られた。応力の小さい、曲線の立ち上りの直線部分(~1 %歪み)では弾性挙動を示し、応力と歪みともに大きい曲線部分は塑性挙動を示す。直線部分から曲線部分に移るときに材料は降伏する。この降伏現象が起こる応力のことを降伏応力(YS: Yield Stress)という。本実験では、0.2 %以上の永久変形が生じたときを降伏したとし、歪み軸上に、歪み 0.2 %を取り、この点から直線部と平行な線を引き、これが応力歪み曲線と交わるときの応力(0.2 %耐力)を降伏応力と定義した。

材料は降伏後においても、変形に伴って応力が増加していく。この現象を加工硬化(Work Hardening)という。こうして材料が一様に変形できる最大の応力を引張強度(UTS: Ultimate Tensile Strength)という。このときの歪みから弾性変形分の歪みを除いたものが一様伸び(UE: Uniform Elongation)である。その後は、試験片の変形が局所的に集中し、その部分がくびれてくる。くびれ変化によって局所的に断面積が減少することで応力は低下し、試験片はやがて破断する。破断するまでに要した歪みから弾性変形分の歪みを除いたものが全伸び(TE: Total Elongation)である。

実験条件によっては塑性変形領域にて不安定な応力振動が観測される。応力振動の形が鋸歯に似ていることから、セレーション(Serration)と呼ばれている。セレーションは侵入型不純物が拡散して転位を固着することで発生する。

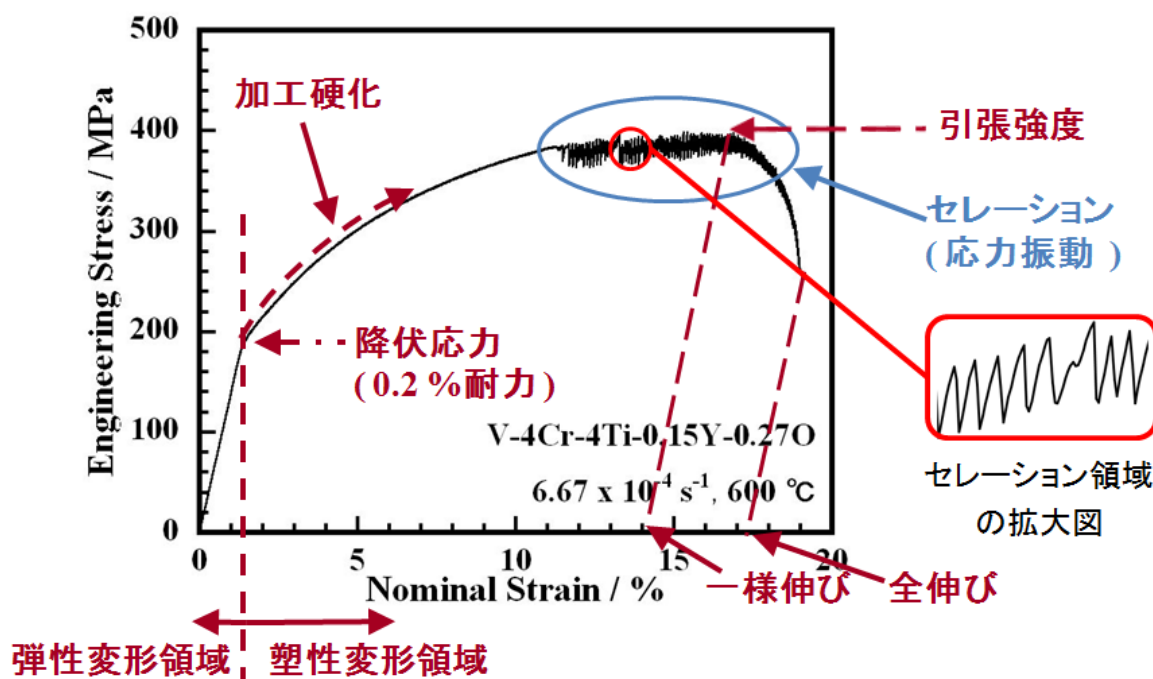


図 2-21 V-4Cr-4Ti-Y-0.27O の典型的な応力歪み曲線

2.2.3 シャルピー衝撃試験

東京衡機製造所(株)と東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センターが共同開発し、同センターのホットラボ内に設置された計装化シャルピー衝撃試験機を用いた。計装化シャルピー衝撃試験機の鳥瞰図と模式図をそれぞれ図 2-22、図 2-23 に示す[2-15]。また図 2-24 は図 2-23 の赤矢印部の拡大図であり、衝撃試験機のハンマー部とクライオスタットの正面図と側面図を示している[2-15]。図 2-23 のアクチュエーター内のピストンロッドの先端に、ロードワッシャーを介してハンマー先端(先端の半径 1 mm)が固定されている。ハンマー先端の降下速度は速度計で測定されるとともに、それを時間で積分することにより、トリガーが働いた時刻からのハンマー先端の移動量(変位)を測定する。また荷重の測定はロードワッシャーにより行われている。ロードワッシャーは水晶製の圧電素子で、圧縮力に比例して生じる電荷量をチャージアンプで増幅し電圧として出力する。本試験装置では、固有周波数が 200 kHz、剛性が 100 kgf/ μm 、荷重分解能が 0.1 kgf (荷重容量 750 kgf)であることから衝撃荷重のような動的荷重を評価できる。図 2-24 の実線と破線で示されたハンマー先端の位置は、それぞれハンマー先端が試験片に接触する前の位置及び停止した位置を示している。試験片に接触する直前におけるハンマー先端の降下速度(正確には、初期降下速度)は 5 ~ 5.5 m/s の範囲で任意の値を選択できるが、本実験では 5 m/s を選択した。これらの荷重と変位の信号をトランジェントメモリーに読み込んだ後、パーソナルコンピューターに転送し、スムージング(移動平均)を掛けることで、荷重変位曲線を取得した。

一方、図 2-24 において、試験片はアンビルの上に置かれ、ばね定数の小さなスプリングで試験片の一端を長軸方向に押さえて付けられている。アンビル間のスパンは 12.5 ~ 18 mm の間で調節できる。本実験では 12.5 mm に固定した。試料ホルダー内の試験片の周囲に適当な熱媒体を注入することで、試験温度を液体窒素温度から 200 °C までの範囲で選択することができる。本実験では、室温から -150 °C の温度範囲ではイソペンタンを冷媒として使用した。試験片を固定した試料ホルダー全体をイソペンタンに浸し、液体窒素を用いて目的とする温度に調整し、15 分間保持した後速やかに試験を行った。試験温度は、熱電対を用いて試験前後の試験片周りの温度を測定した。-196 °C での試験においては液体窒素を冷媒として使用し、同様に 15 分間保持した後、速やかに試験を行った。



図 2-22 計装化シャルピー衝撃試験機と試験片ホルダーの鳥瞰図

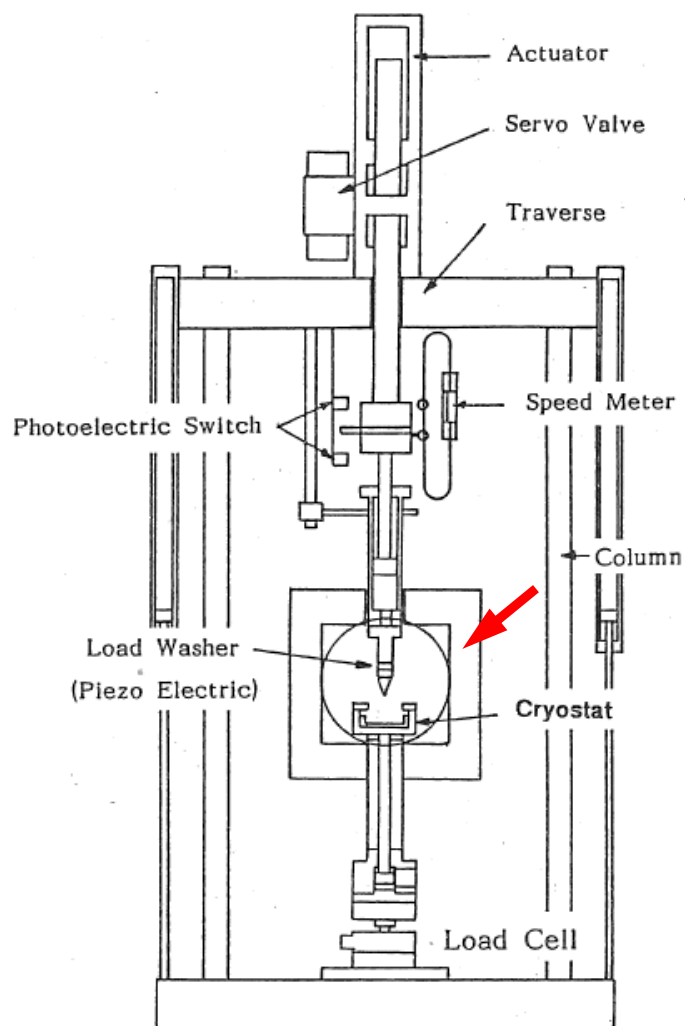


図 2-23 計装化シャルピー衝撃試験機 [2-15]

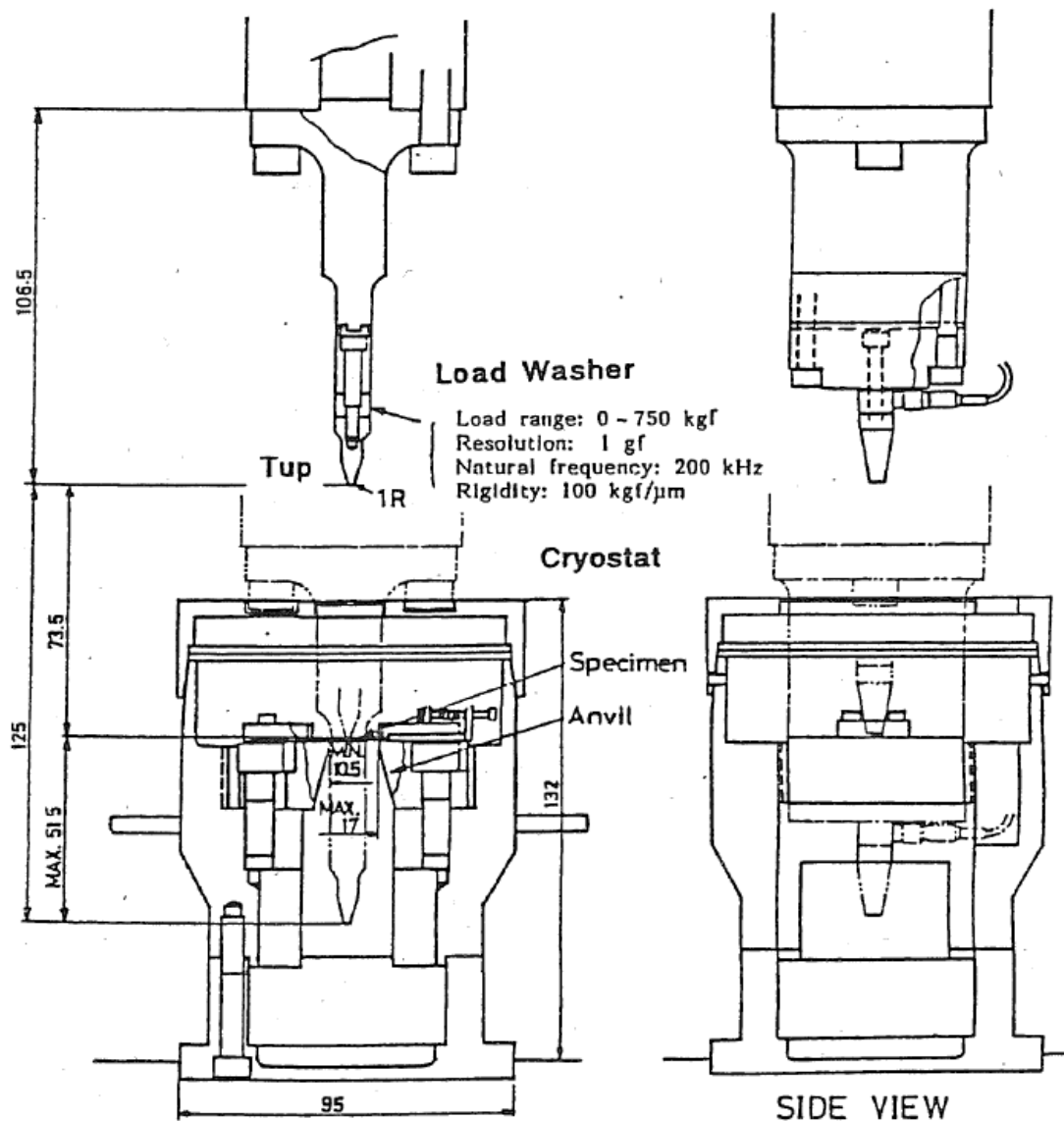


図 2-24 微小衝撃試験片用治具 [2-15]

図 2-25 は荷重-変位曲線の模式図を示している[2-13]。 P_y は降伏荷重、 P_m は最大荷重、 P_f は脆性破壊開始荷重、 P_a は亀裂停止荷重である。この曲線に囲まれた面積が吸収エネルギーである。図 2-25 は延性材料の場合であり、 P_y を過ぎると降伏領域が拡がり、やがて延性破面を有する亀裂が発生し始め、 P_m で切欠き底全面に亀裂を生じ、この亀裂が荷重 P_f に至るまで進展し、ここで、脆性亀裂が発生し始めて荷重が $P_f \rightarrow P_a$ に瞬間的に減少し、その後、脆性亀裂が進展して破断に至る。従って延性材料では、吸収エネルギーの大半は延性亀裂の発生・進展に費やされる。これに対して脆性材料では、荷重 P_y に達すると脆性亀裂を生じ、これが高速で進展してほとんど塑性変形を生じないで破断するから、その吸収エネルギーは小さくなり衝撃値も減少する。

図 2-26 は本実験で得られた計装化シャルピー衝撃試験による荷重-変位曲線の例を示している。延性脆性遷移挙動を調べるために、特に吸収エネルギー(E_0)に着目した。本実験では吸収エネルギーを試験片の寸法因子で規格化した。

$$E = \frac{E_0}{(Bb)^{3/2}} \quad (2. 3)$$

ここで、 E は規格化した吸収エネルギー、 B は試験片の幅、 b はりガメント長(=試験片厚さ-ノッチ深さ)である。 $(Bb)^{3/2}$ は試験片が降伏した後のノッチの下部で塑性変形した領域の大きさ(体積)に比例すると解釈されており[2-16], [2-17]、式(2. 3)のように試験片サイズで規格化することで比較的良い一致を得ることができる。

また図 2-26 (緑: V-7Cr-4Ti-Y-0.089O)のように、最大荷重を過ぎてから再び荷重が増加する(ダブルピークになる)場合があった。二度目のピークでは、アンビルと試験片との摩擦抵抗により荷重が増加していると考えられる。このままでは吸収エネルギーを過大評価してしまうことになる。そこで、図 2-27 のように試験片が落ちる瞬間の変位(図 2-27 赤矢印の長さ)を最大変位と考えた。試験片の長手方向中央部の長さが一定であると仮定し、最大変位を見積もると 8.01 mm と求めた。この変位以降において極大値を示すことから、吸収エネルギーが過大評価になってしまう。そのため、8.01 mm 以降は除外し 8.01 mm までの荷重変位曲線から求めたエネルギーを吸収エネルギー E_0 と定義した。

規格化した吸収エネルギーを試験温度に対してプロットすると、吸収エネルギーの試験温度依存性は典型的には図 2-28 のようになる。延性破壊を示す試験温度では高い吸収エネルギーを保持しており、その値は上部棚エネルギー(USE: Upper Shelf Energy)と呼ばれている。そして、ある試験温度を下回ると脆性破壊を示し吸収エネルギーは小さくなる。このときの吸収エネルギーを下部棚エネルギーと呼ぶ。延性破壊から脆性破壊へ移り変わるときの臨界温度を延性脆性遷移温度(DBTT: Ductile-Brittle Transition Temperature)と呼ぶ。本実験では吸収エネルギーが USE の半分のエネルギーを有するときの温度を DBTT と定義した。

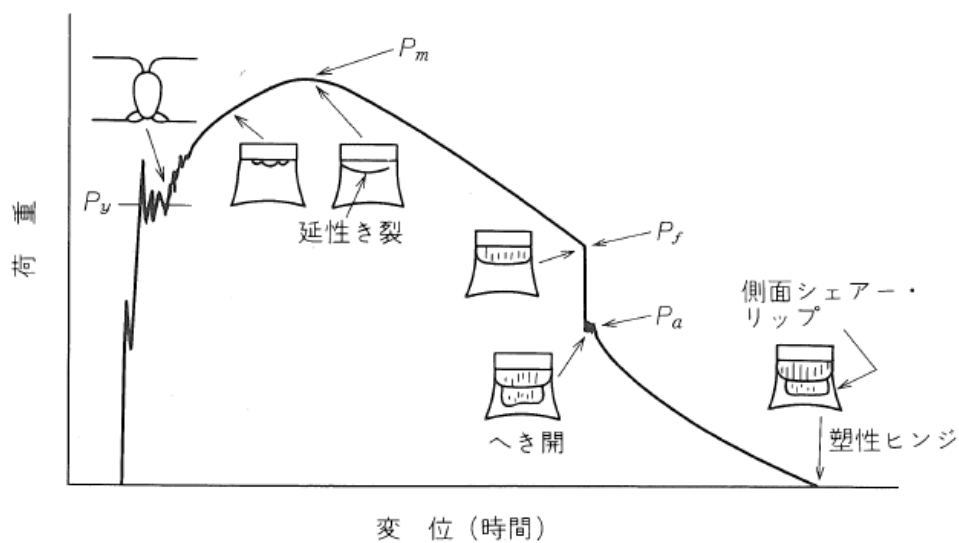


図 2-25 計装化シャルピー衝撃試験による荷重-変位曲線の模式図[2-13]

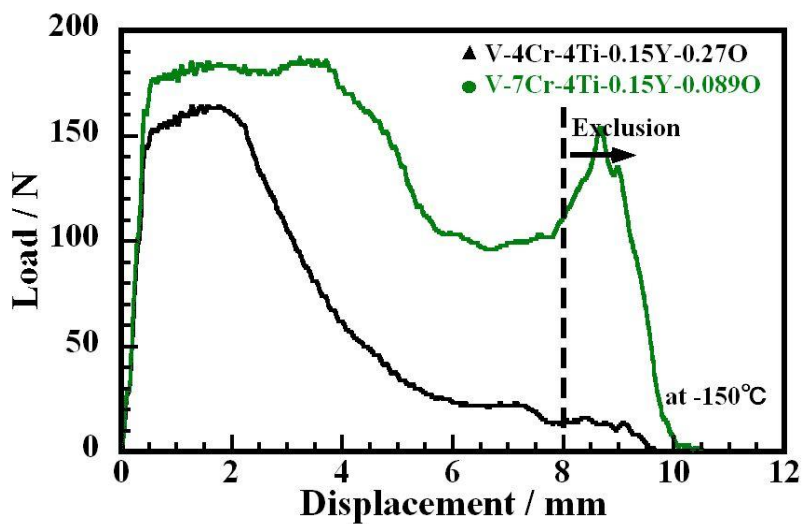


図 2-26 計装化シャルピー衝撃試験で得られた典型的な荷重-変位曲線(黒 : V-4Cr-4Ti-Y-0.27O)と最大荷重点以降で荷重の再上昇が生じた場合の荷重-変位曲線(緑 : V-7Cr-4Ti-Y-0.089O)。試験片サイズは 1.5 mm 角試験片、試験温度は-150 °C である。

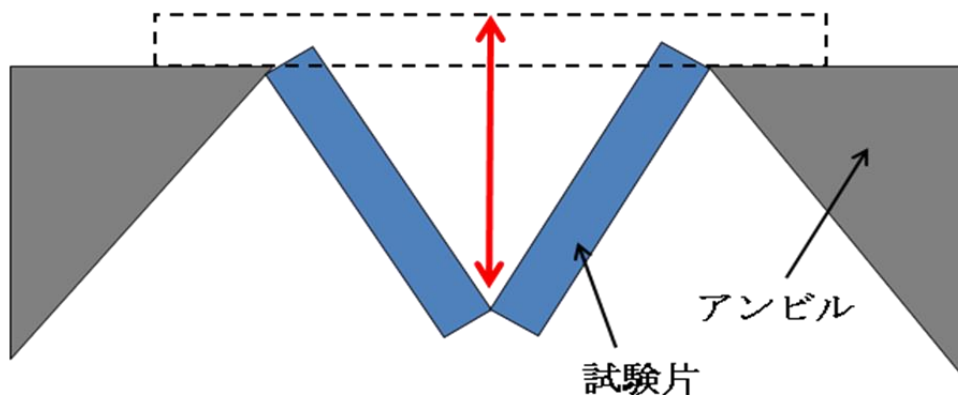


図 2-27 最大変位(赤矢印)のときの試験片とアンビルとの関係図

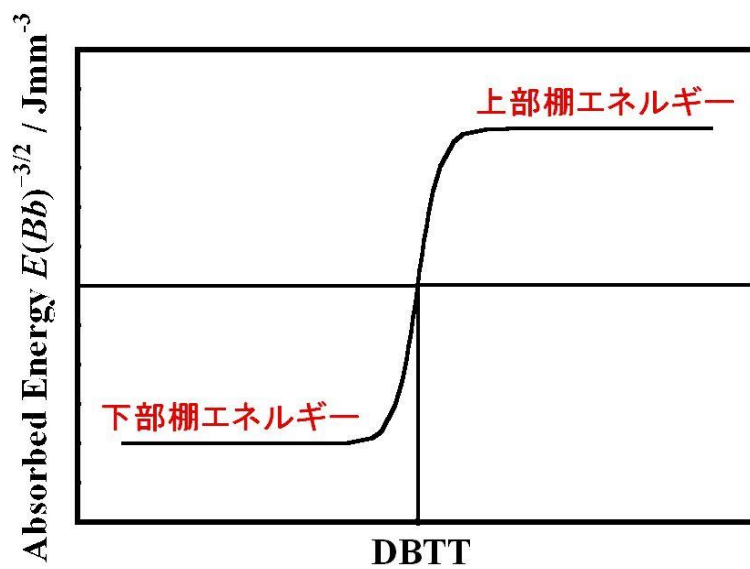


図 2-28 シャルピー衝撃試験における典型的な吸収エネルギーの試験温度依存性

2.2.4 超微小押し込み硬さ試験

超微小押し込み硬さ試験には、図 2-29 に示した京都大学エネルギー理工学研究所が有する超微小押し込み硬さ試験機 Nano Indenter G200 (Agilent Technologies 社製)を用いた[2-18]。本試験機は以下の 2 条件を満たす上で有効な試験機であるため、本実験に採用した。①重イオン照射による損傷領域を評価するには、最低でも押し込み深さ 200 nm までの硬さのデータが必要である。②重イオン照射による損傷領域における硬化量を評価するには、同じ試験位置で深さ方向に対して連続的に硬さのデータを測定する必要がある。

材料の表面硬さは、先端形状がダイヤモンドチップから成る正三角錐（バーコビッチ型）の圧子を材料の表面に押し込み、その時の圧子にかかる荷重 P と圧子直下の投影面積 A から求められる。図 2-30 に圧子と試料の接触の様子を示す。また、弾塑性材料の典型的な負荷除荷曲線を図 2-31 に示す。図 2-31 の除荷曲線の勾配(接触剛性) S は、試料の複合ヤング率 E^* と圧子との接触投影面積 A を用いて以下のように表される。

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{AE^*} \quad (2.4)$$

E^* は、試料のヤング率 E_s 、ポアソン比 ν_s 、ならびにダイヤモンド圧子の $E_i (= 1140 \text{ GPa})$ 、 $\nu_i (= 0.07)$ を用いて次式で算出される。

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2.5)$$

押し込み深さ h_c は、図 2-30 に示すように接触点の周辺表面の弾性凹みにより、全体の押し込み深さ(最大押し込み深さ) h_{\max} より浅くなるのが普通である。つまり、

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad (2.6)$$

ここで、 h_s は接触点の周辺表面での表面変位を表す。 h_s は圧子の押し込み後の荷重曲線の勾配（図 2-31 の除荷曲線勾配 $S = dP/dh$ ）である接触剛性 S と圧子の形状から、

$$h_s = \varepsilon \times P/S \quad (2.7)$$

と表される[2-19]。ここで、 ε は圧子形状に関する定数で、バーコビッチ型圧子では 0.75 である。次に、圧子と試料間の接触投影面積 A は圧子の幾何学的な形状（バーコビッチ型圧子では対頂角 65.27° ）と押し込み深さ h_c により求められ、次式で与えられる。

$$A = 3\sqrt{3}(\tan^2 65.27^\circ) \times h_c^2 = 24.56h_c^2 \quad (2.8)$$

式(2.6)~(2.8)を用いて、硬さ H は次式で算出される。

$$H = P/A = P/24.56h_c^2 \quad (2.9)$$

本実験では、同じ試験位置で深さ方向に対して連続的に硬さのデータを測定するために、連続剛性測定法(CSM: Continuous Stiffness Measurement)を用いた。CSM法では、大きなスケールの直流荷重負荷に小さな振動を加える。その結果として発生する変位の振動成分並びに変位と荷重の位相差を測定することで、あらゆる測定点での接触剛性 S とダンピング D_S を連続的に計算することができる。このことにより、従来では単一押し込みの除荷曲線の1点でしか得られなかった硬さが、一度の押し込み硬さ試験によって連続的に深さの関数として測定できる。

ここでCSM法の動作原理を説明する。Nano Indenter G200の測定系概略図を図2-32に示す[2-18]。Nano Indenter G200では圧子軸を支える板バネは横方向に非常に硬く($\sim 10^4$ N/m)、縦方向には容易に動く(40~80 N/m)。従って、圧子の動きは1方向に限られ、この系では図2-33に示す調和振動子モデルとして考えることができる。各素子の力の総和は以下のような常微分方程式になる。

$$m\ddot{z} + D\dot{z} + Kz = F(t) \quad (2.10)$$

m, z はそれぞれ圧子軸の質量と変位である。 K は接触系 S 、荷重系の枠(ロードフレーム) $1/C_f$ と板バネ K_S の複合剛性で、以下の式で与えられる。

$$K = (S^{-1} + C_f)^{-1} + K_S \quad (2.11)$$

また、ダンピング D についても、試料と圧子系の合成である複合ダンピングである。

$$D = D_S + D_i \quad (2.12)$$

時間に依存するような力

$$F = F_0 e^{i\omega t} \quad (2.13)$$

に対する式(2.10)の以下のような特別解を仮定する。

$$z = h_0 e^{i(\omega t - \phi)} \quad (2.14)$$

つまり、変位は力と同じ振動数 ω で位相角 ϕ だけ遅れて振動する。この特別解を式(2.10)に代入すると次の式が得られる。

$$\left| \frac{F_0}{h_0} \right| = \sqrt{(K - m\omega^2)^2 + (\omega D)^2} \quad (2.15)$$

$$\tan \phi = \frac{\omega D}{K - m\omega^2} \quad (2.16)$$

式(2.15), (2.16)を S と D について解けば

$$S = \left[\frac{1}{(F_0/h_0) \cos \phi - (K_s - m\omega^2)} - C_f \right]^{-1} \quad (2.17)$$

$$D_s \omega = \frac{F_0}{h_0} \sin \phi - D_i \omega \quad (2.18)$$

を得る。CSM 法では、変位の振動振幅 h_0 、位相角度の遅れ ϕ と励起振動振幅 F_0 を測定する。つまり、機械系パラメータ C_f 、 m 、 K_s と D_i が既知であれば、容易に S と $D_s \omega$ を計算することができる。本実験では、励起振動数は $f = 45$ Hz ($\omega = 283$ rad/s) に設定した。また、励起振幅(荷重)は変位の振動振幅が一定(2 nm)になるように連続的に制御している。変位並びに荷重の振動振幅との位相差角度はロックインアンプ(周波数弁別増幅器)を使って測定している。

CSM 法では荷重を負荷して行く過程での機械特性を求めることから、荷重の負荷の仕方が重要になる。測定される諸特性は、多くの物質について次式で定義される押込みの歪み速度 ε_i に依存する。

$$\frac{d\varepsilon_i}{dt} \equiv \frac{\left(\frac{dh}{dt}\right)}{h} \quad (2.19)$$

式(2.10)から、硬さ H 、荷重 P と押込み深さ h_c の関係式は以下のように書き換えることができる。

$$Ch_c^2 H = P \quad (2.20)$$

ただし、 C は任意定数である。バーコビッチ型圧子では $C = 24.56$ である。式(2.20)の両辺を時間 t で微分すると、

$$2Ch \frac{dh}{dt} H + Ch_c^2 \frac{dH}{dt} = \frac{dP}{dt} \quad (2.21)$$

となる。式(2.21)を式(2.20)で割ると、

$$\frac{2Ch \frac{dh}{dt} H + Ch_c^2 \frac{dH}{dt}}{Ch_c^2 H} = \frac{dP/dt}{P} \quad (2.22)$$

となる。故に、

$$\frac{dh/dt}{h} = \frac{1}{2} \left(\frac{dP/dt}{P} - \frac{dH/dt}{H} \right) \quad (2.23)$$

と求まる。従って、硬さが押し込み深さの関数として一定になるときでは、 $(dP/dt)/P$ が一定になるように圧子を制御すれば歪み速度一定と等価になる。

図 2-34 はインジウムについて 1 つの荷重負荷速度一定と 5 つの歪み速度一定の条件で得られた硬さの押し込み深さ分布を示している[2-20]。負荷速度一定条件[$dP/dt = 1.0 \text{ mN/s}$]では、押し込み深さと共に歪み速度が減少するので硬さも減少する。5 つの異なる歪み速度で得られた硬さの押し込み深さ分布から、押し込みの歪み速度がインジウムの硬さの測定値に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。図 2-34 から、次の 2 つの重要なことが明らかになった。①歪み速度が一定ならば、硬さの測定値は変位の関数としては一定である。②硬さの測定値は、歪み速度の減少と共に減少する。

一般に、硬さと押し込みの歪み速度の関係は以下のべき乗則で表される。

$$\varepsilon_i = CH^n \quad (2. 24)$$

C は定数、 n はクリープの応力指数である。図 2-35 は式(2. 24)を用いて図 2-34 のデータを対数表示したグラフである。インジウムについての押し込み硬さ試験から求めた応力指数は 7.3 であり、これは Weertman[2-21]による一軸のクリープ試験から求められた指数 7.6 と一致する。

荷重負荷速度一定の条件では、歪み速度は負荷の過程で変化する。そこで本研究では、歪み速度による影響をできるだけ小さくするため、荷重負荷方法には[$(dP/dt)/P = 0.05 \text{ s}^{-1}$]の歪み速度一定の条件を採用し、超微小押し込み硬さ試験を実施した。



図 2-29 Nano Indenter G200 [2-18]

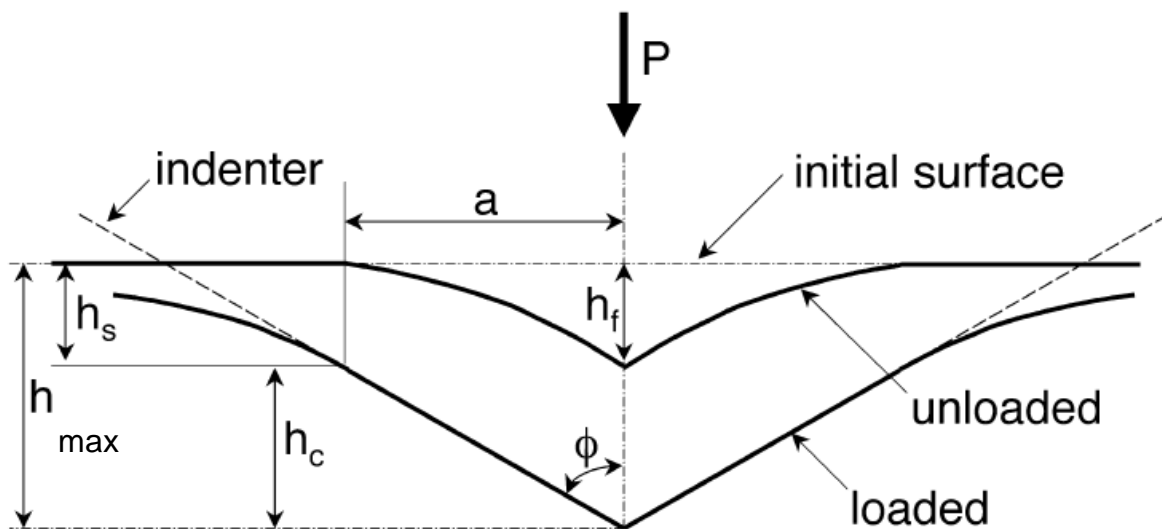


図 2-30 解析に使用される諸元を示す圧子押し込み概念図 [2-19]

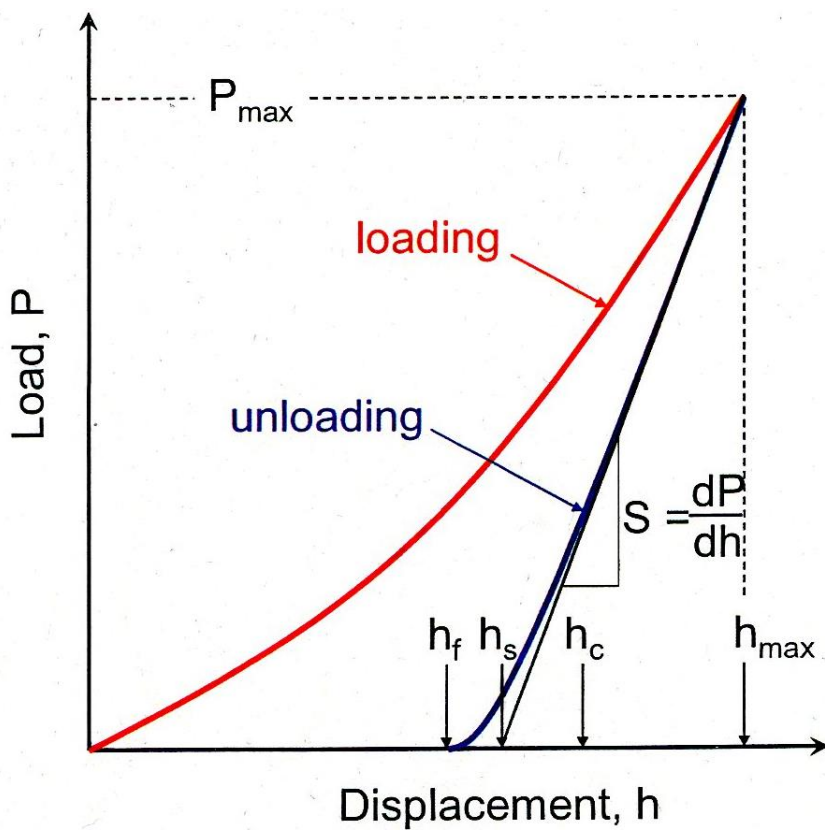


図 2-31 弾塑性材料の典型的な負荷除荷曲線 [2-19]

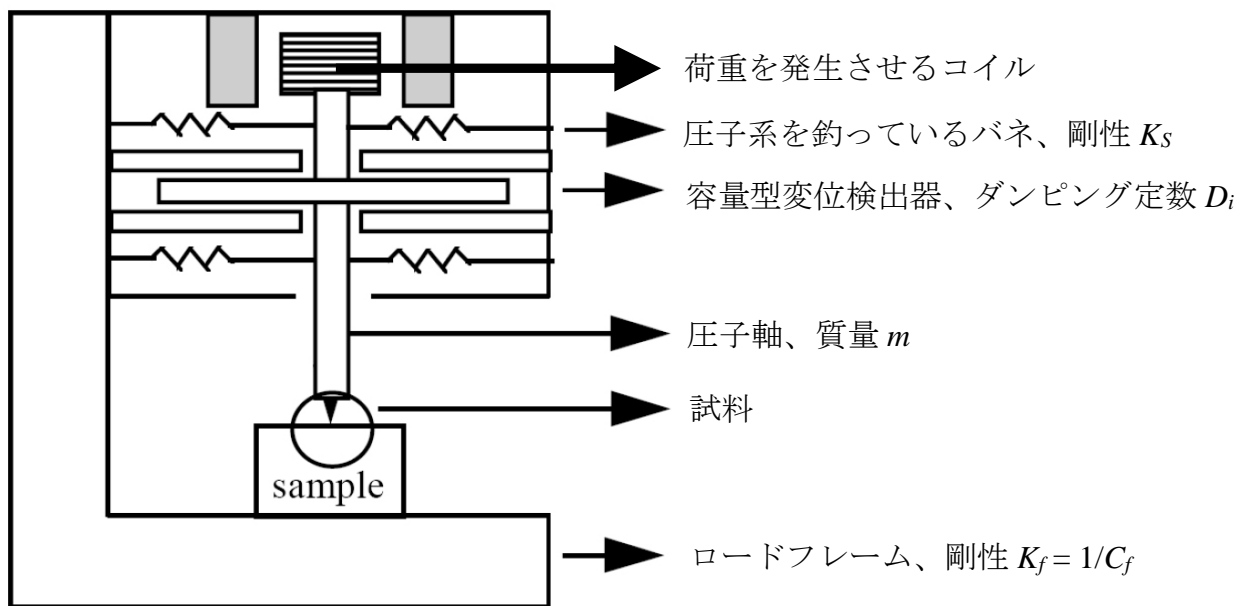


図 2-32 Nano Indenter G200 の測定系概略図 [2-18]

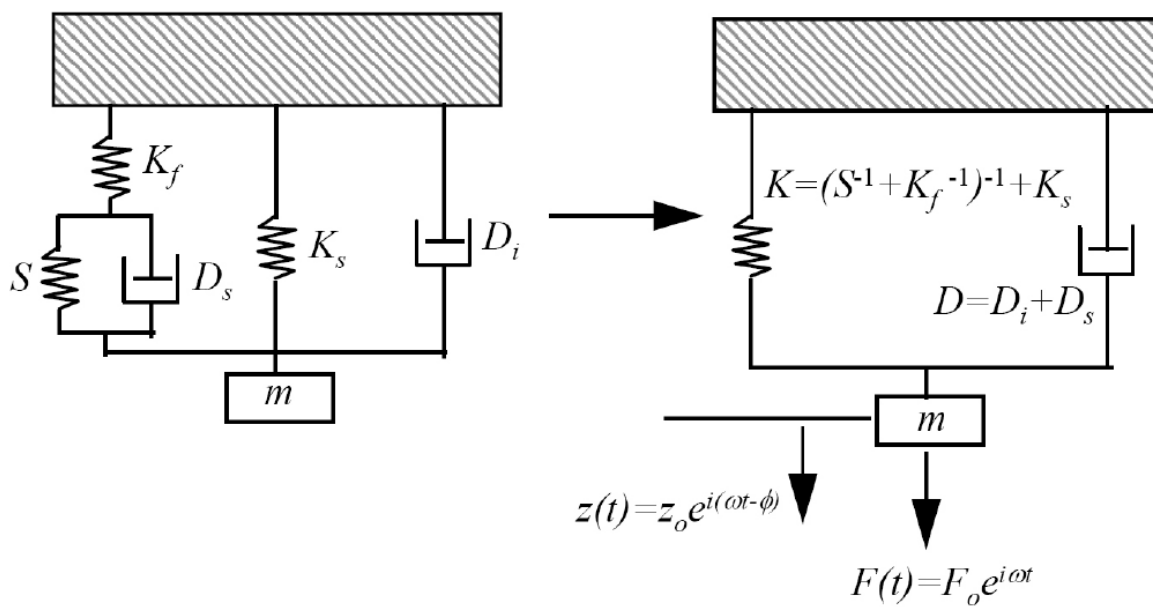


図 2-33 調和振動子モデル [2-18]

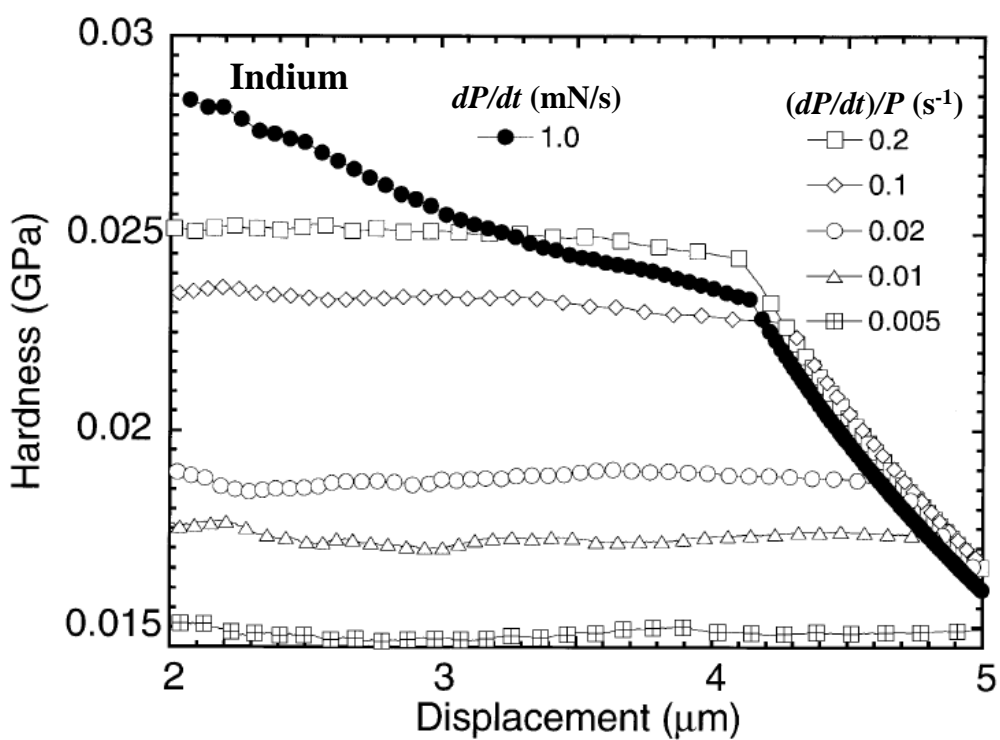


図 2-34 インジウムについての硬さの押し込み深さ分布。
荷重負荷速度一定条件[dP/dt]と歪み速度一定条件[$(dP/dt)/P$] [2-20]

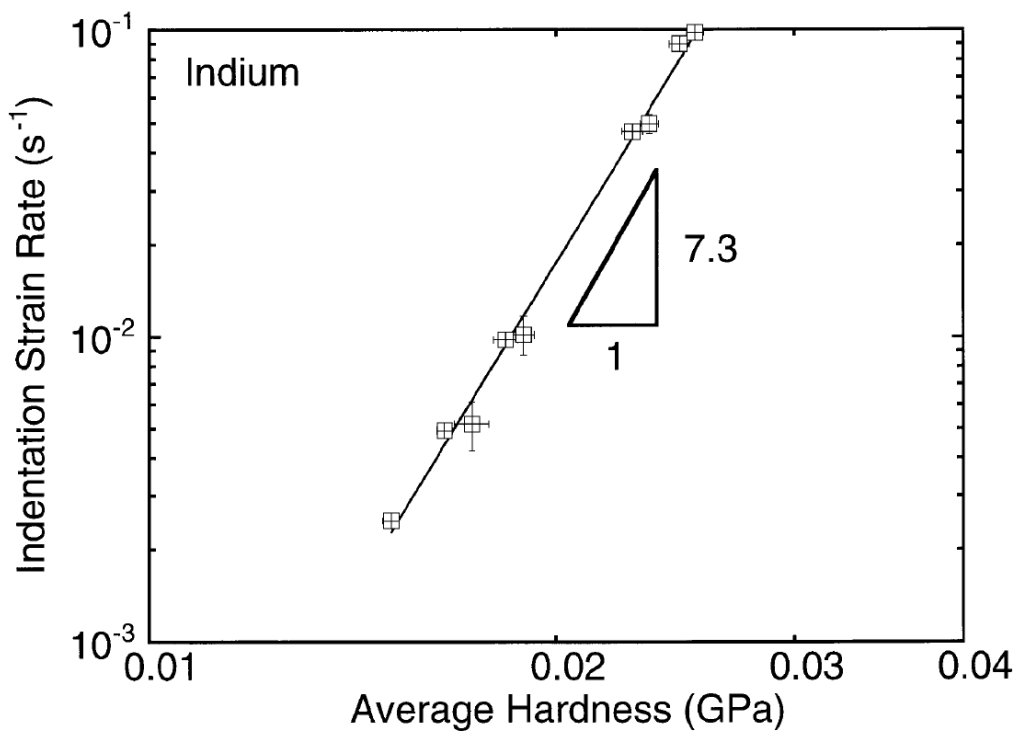


図 2-35 インジウムについての歪み速度対硬さの測定値 [2-20]

2.2.5 走査型電子顕微鏡

試験後の引張試験片及びシャルピー衝撃試験片について、それらの破壊様式を明らかにするために走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscopy)による破断面観察を行った。非照射材については図 2-36 に示した核融合科学研究所が有する JEOL 製 JSM-5600 を用いた。中性子照射材については東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センターが有する JEOL 製 JSM-5600 を用いた。加速電圧は 20 kV とした。引張試験片においては絞りを、シャルピー衝撃試験片においては横膨出率を以下のような定義式に従ってそれぞれ評価した。

$$\text{絞り}(\%) = \frac{(\text{試験前の断面積}) - (\text{破断面の面積})}{(\text{試験前の断面積})} \times 100 \quad (2.25)$$

$$\text{横膨出率}(\%) = \frac{(\text{試験前の幅}) - (\text{破断面の衝撃側の幅})}{(\text{試験前の幅})} \times 100 \quad (2.26)$$



図 2-36 走査型電子顕微鏡

2.2.6 透過型電子顕微鏡

本研究では析出物と転位ループを観察するために、図 2-37 に示したような電子線加速電圧 200 kV を有する日本電子社製の透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscopy) JEM-2000FX を用いた。ジェット研磨装置を用いて電子線が透過可能な厚さまで研磨した。研磨液は、硫酸とメタノールを 1:4 で混合した溶液である。研磨条件は電圧 20 V、電流 0.15 A、流量 3~5、液温-10~0℃とした。

2.5 節で述べるように、重イオン照射では損傷領域が試料表面付近に限られ、また試料の深さ方向に対して分布を持つ。照射後の試料は損傷領域におけるピーク近傍を観察するために、次の手順に従って電解研磨を行い、TEM 観察用薄膜試料を作製した。試料作製手順については図 2-38 に示す。初めに、照射試料に電解研磨を施し、損傷ピーク近傍まで研磨する。本実験では研磨時間は 2 秒間とした。電解研磨により損傷ピーク近傍まで表面を研磨した試料は、ジェット研磨装置を用いて電子線が透過可能な厚さまで研磨した。実験で用いた装置は試料の両面から研磨を行うツインジェット方式であるため、照射面を保護し背面から研磨を行う背面研磨法を用いた。



図 2-37 透過型電子顕微鏡(JEM-2000FX)

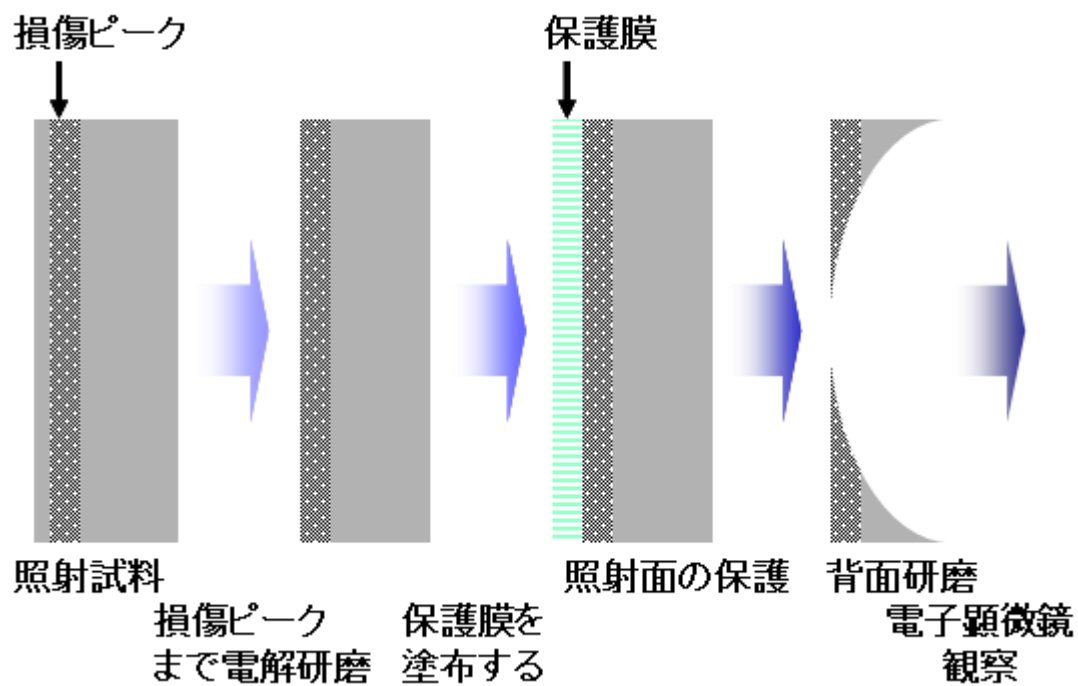


図 2-38 重イオン照射材の TEM 観察試料作製の手順

2.3 有限要素法による押し込み変形挙動の解析方法

2.3.1 超微小押し込み硬さ試験の有限要素法解析モデル

本研究の有限要素法(FEM: Finite Element Method)解析では、汎用有限要素法ソフト ANSYS を用いた。超微小押し込み硬さ試験で用いたバーコピッチ圧子は三角錐形状を有しているが、式(2. 8)の関係式、言い換えれば圧子の体積一定の関係式から、対頂角 70.3°の円錐形状に置き換えることができる。円錐は中心軸に対して任意の角度で回転対称なので、本研究の FEM 解析では、図 2-39 に示すような軸対称モデルを考えることで、2次元問題として扱った。試料サイズは、圧子押し込み変形による応力場よりも十分大きいサイズにするために 100 x 100 μm とした。図 2-40 には圧子先端部における超微小押し込み硬さ試験の FEM モデリングを示す。圧子先端の曲率半径は圧子の加工精度基準[2-22]から 100 nm と仮定した。圧子はダイヤモンドの物性値から弾性率 1140 GPa、ポアソン比 0.07 を有する弾性体と仮定した。試料及び圧子の要素タイプには 2次元 8 節点構造ソリッド(PLANE183)を使用した。試料の最小要素は圧子直下の試料表面の要素であり、その要素サイズは試料表面が滑らかに変形するのに十分なサイズとして 10 x 20 nm とした。

超微小押し込み硬さ試験の FEM 解析では、圧子と試料表面との 2つの領域が接触する問題を取り扱う。2つの領域が接触するときの関係を剛性により定義する必要がある。この関係を接触の適合性と言う。ここでは代表的な接触の適合性であるペナルティ法について述べる。接触の適合性を関係付けするためのバネ使用方法をペナルティ法と呼ぶ。その方法の中で使用するバネ剛性 k を接触剛性またはペナルティ剛性と呼ぶ。図 2-41 は接触要素間に設定されるバネを示している[2-23]。バネは次式のようなフックの法則に従う。

$$F = kD \quad (2. 27)$$

接触間の食い込み量 D 、すなわち非適合量は剛性 k に依存する。理想的には食い込みはあってはならないが、これは $k = \infty$ を意味することになる。 k の値が大きすぎると、収束困難になるだけでなく、モデルの全体剛性マトリックス $[k]$ が不適切なものとなる。実用的には、接触の食い込み量が許容できる程度まで剛性を大きくし、一方、収束困難や全体剛性マトリックスの不適切性を引き起こさない程度まで小さくすることが必要である。

接触要素のタイプは面対面の 2次元コンタクト要素(CONTA172)と 2次元ターゲット要素(TARGE169)を用いた。これらの接触要素は、接触ペアを形成するために“ターゲット面”と“コンタクト面”の概念を使用しており、コンタクト面上にある積分点とターゲット面が接することで接触の判定を行う。本研究では、コンタクト面を試料表面、ターゲット面を圧子とした。接触の適合性には拡大ラグランジュ法を用いた。拡大ラグランジュ法はペナルティ法とラグランジュ乗数法の組み合わせにより接触の

適合性を定義する手法である。食い込み量許容値はデフォルトの“0.1”とした。押し込み深さ 400 nm 以上の FEM 解析では、効率的に計算するために垂直方向のペナルティ剛性は“1”とした。押し込み深さ 400 nm 未満の FEM 解析では、接触の食い込み量が影響してくるため、垂直方向のペナルティ剛性は“10”とした。

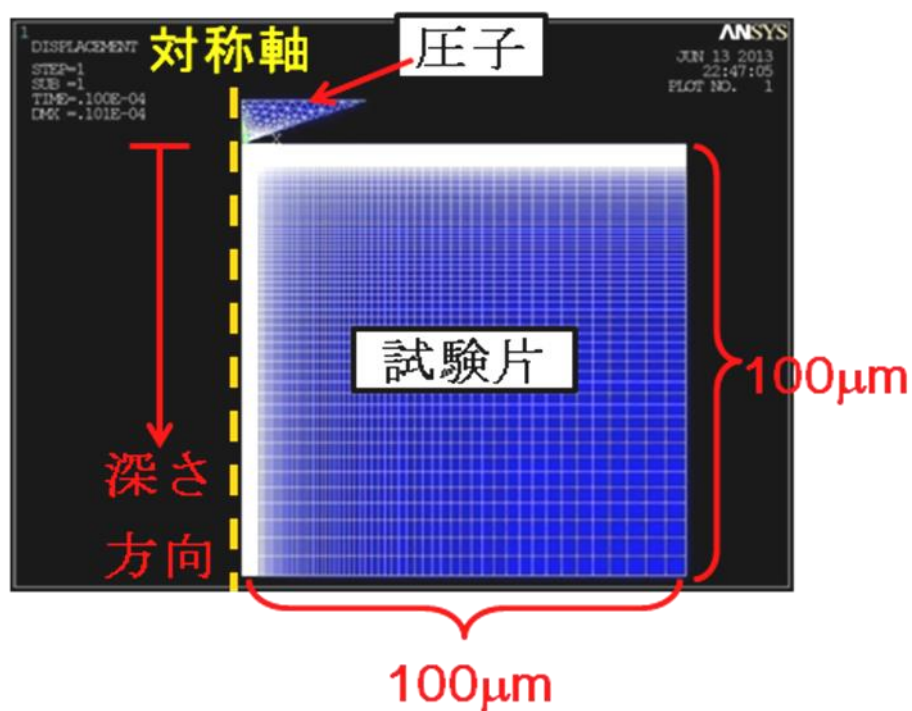


図 2-39 超微小押し込み硬さ試験の FEM モデリング

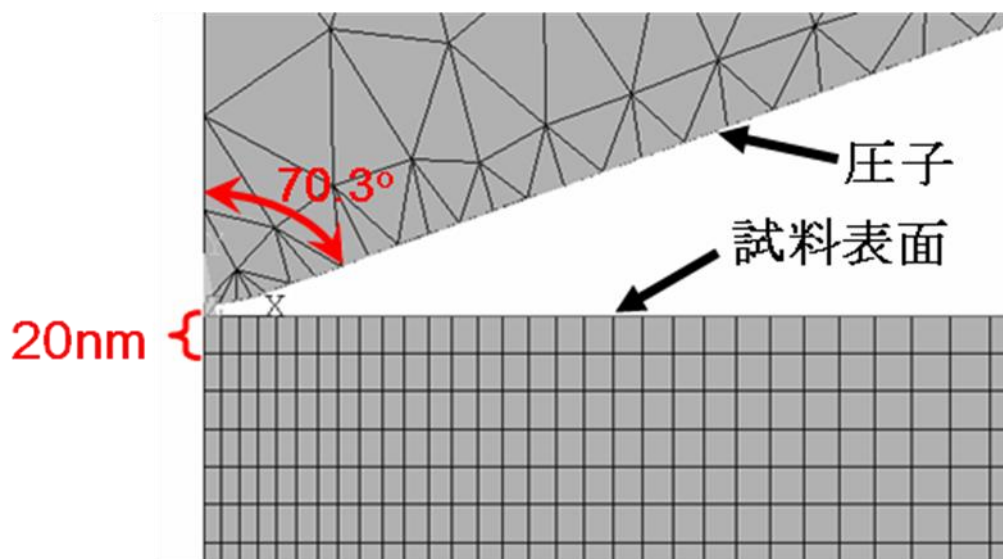


図 2-40 圧子先端部における超微小押し込み硬さ試験の FEM モデリング

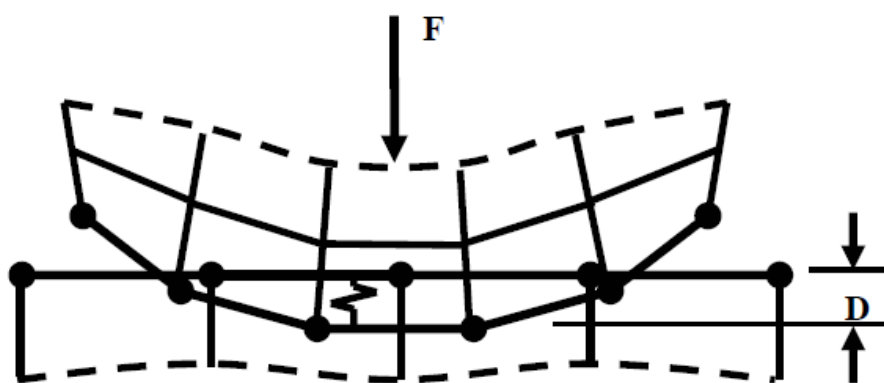


図 2-41 接触要素間に設定されるバネ[2-23]

2.3.2 非線形解析の手法

押し込み変形挙動の解析では、材料の変形は弾性域(線形域)を超え、塑性域(非線形域)の応答が問題となり、非線形問題を取り扱う必要がある。そのため、本研究では解析タイプに“静的大変形”を選択した。非線形問題は線型方程式ソルバーを使用して直接解析することはできない。しかしながら、一連の線形近似値の修正を進めて行くことによって解析は可能となる。それぞれの線形近似値を得るためには、プログラムの線形方程式ソルバーをその都度実行する必要がある。すなわち、反復を必要とする。それぞれの反復では、一回の線形解析と同等の計算時間を要する。

ANSYS プログラムが非線形解析において、解の計算、修正、再計算を繰り返すときの反復処理は Newton-Raphson 法と呼ばれている。この処理において生成される各反復は、Newton-Raphson イタレーションまたは平衡イタレーションと言う。Newton-Raphson 法では、以下の方程式を使用して反復する。

$$[K_i^T] \{\Delta u_i\} = \{F^{app}\} - \{F_i^{nr}\} \quad (2.28)$$

$[K_i^T]$ は接線剛性マトリックス、 $\{\Delta u_i\}$ は変位増分ベクトル、 $\{F^{app}\}$ は荷重ベクトル、 $\{F_i^{nr}\}$ は復元力ベクトルである。収束基準より残差 $\{F^{app}\} - \{F_i^{nr}\}$ が下回った場合に、収束は達成される。物理的に厳密に言えば、 $\{F^{app}\}$ が $\{F_i^{nr}\}$ と等しくなければ、系は平衡状態にあるとは言えないが、いったん不平衡量が許容範囲に収まれば、解は収束したと考える。

図 2-42 に示した 1 自由度系における荷重変位の関係を用いて、Newton-Raphson 法を説明する[2-23]。最初のイタレーションでは、初期剛性 $[K_1^T]$ と与えられた荷重 $\{F^{app}\}$ により、 Δu_1 の変位を表示させることになる。この変位に対して、非線形の応答は力 $\{F_1^{nr}\}$ を生じさせる。2 番目のイタレーションでは、更新された接触剛性マトリックス残差荷重により、変位 Δu_2 を生じさせる。このように、イタレーションを繰り返すことによって、解を収束させる。

しかしながら、図 2-42 のように、常に収束が達成されるとは限らない。Newton-Raphson 法は、開始時の状態が正解に近い場合に限り収束を保証する。開始時の状態が最終状態からかけ離れている場合は、解は収束半径外にあり、解の収束は非常に遅くなるか、不安定になるか、または発散に至る。図 2-43 は 1 自由度系における Newton-Raphson 法による反復解析に及ぼす収束半径の効果を示している。図 2-43(a) は変位 u_{start} のときの開始点が収束半径外にあるときの反復履歴を示したもので、解は発散に至っている。図 2-43(b) は変位 u_{start} のときの開始点が収束半径内にあるときの反復履歴を示したもので、解は収束している。

非線形解析では、収束解を得るのが困難な場合がある。その問題を解決する一つの方策は小さな荷重増分を使用することである。図 2-44 は小さな荷重増分の使用による反復解析の収束する様子を示している。荷重増分を小さくすることで、複雑な非線

形の荷重変位曲線を追跡できる。ANSYS ではこの荷重増分ステップをサブステップと呼ばれている。サブステップのサイズを小さく(サブステップ数を大きく)すれば、解は発散し難くなり、解析結果はより正確になる。しかしながら、サブステップ数を大きくすると、計算効率が落ちる。本研究では、サブステップ数は 100000 以上に設定した。また ANSYS には、荷重ステップ内でサブステップのサイズを自動で変更して、解析の安定性、精度、効率を最適なバランスで保ち解析を進める自動タイムステップ機能がある。本研究ではこの機能を用いて効率的に FEM 計算を行った。

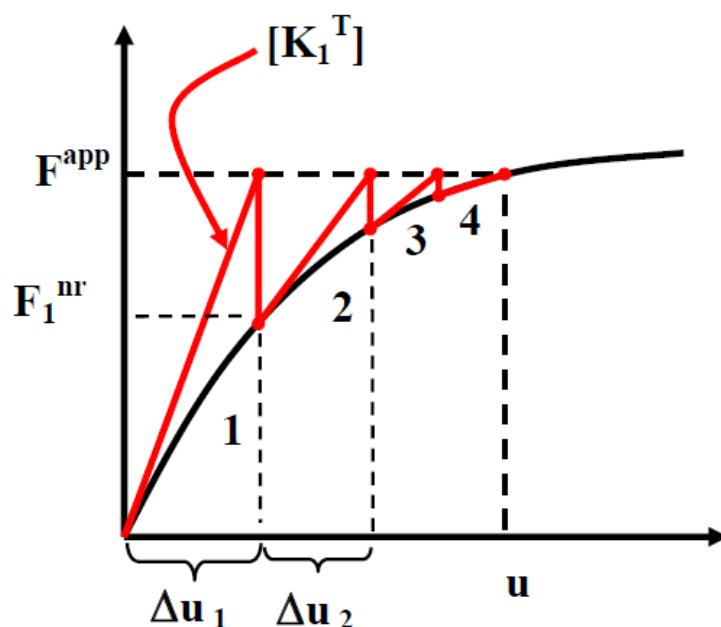


図 2-42 1 自由度系における Newton-Raphson 法による反復解析の収束[2-23]

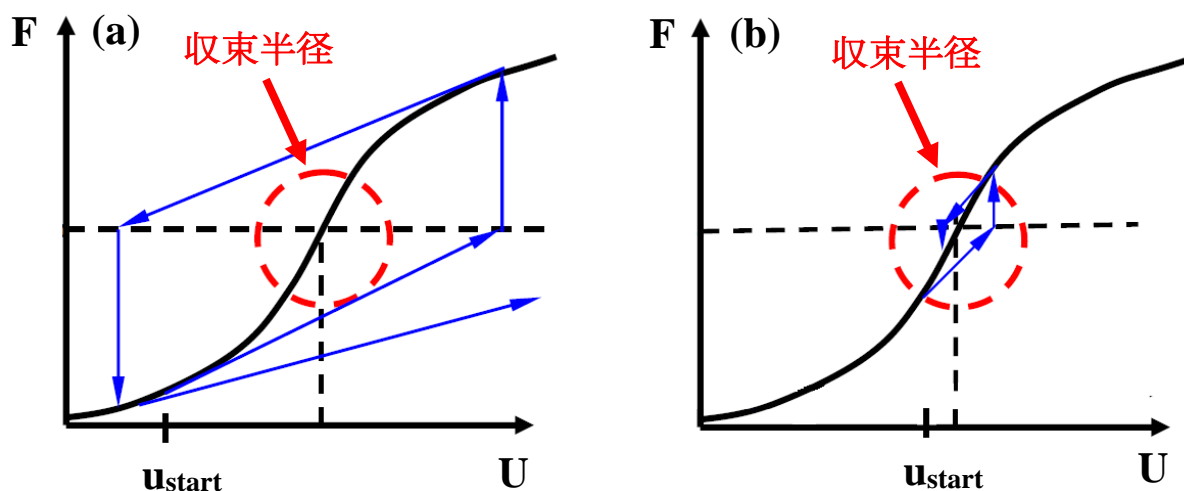


図2-43 1自由度系におけるNewton-Raphson法による反復解析に及ぼす収束半径の効果[2-23]。(a) 発散: 収束半径外からの変位 u_{start} から開始, (b) 収束: 収束半径内からの変位 u_{start} から開始

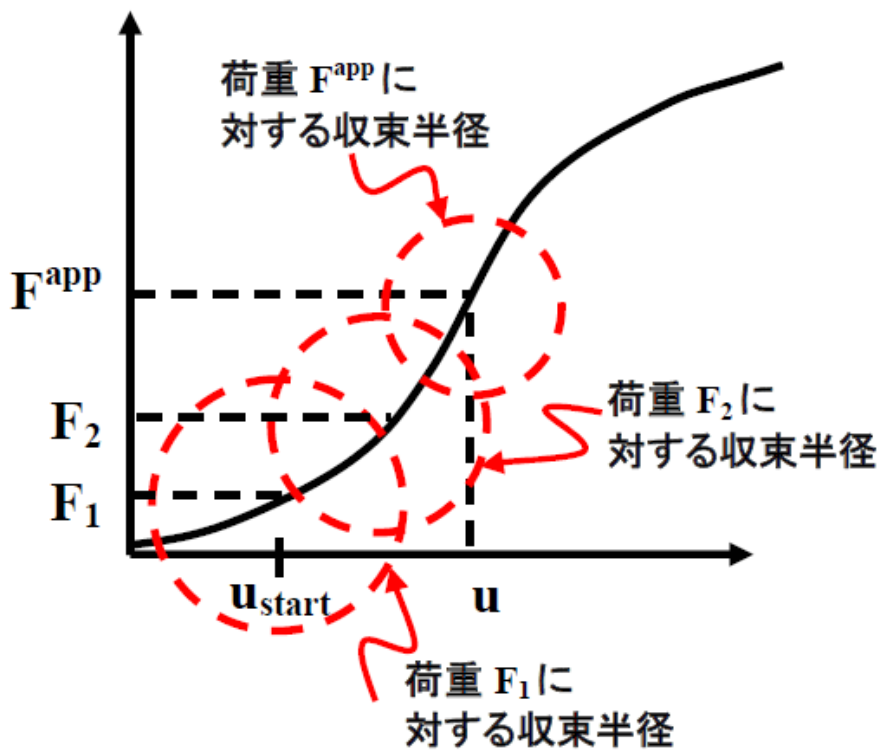


図 2-44 小さな荷重増分の使用による反復解析の収束[2-23]

2.3.3 塑性現象の硬化則

延性材料に降伏点を超えて負荷を与えると、変形とともに材料の変形抵抗が増加する。これは生成された転位が他の欠陥と絡み合い、運動を促すのにより大きな駆動力を要するためである。この現象が図 2-21 の応力歪み曲線に示した加工硬化である。降伏点を超えて負荷した後、除荷して再び負荷するとその除荷開始点まで弾性的に変形し、その後より大きな応力に対して塑性歪みが発生する。これは塑性変形によって降伏応力が増大したに他ならない。材料の歪み量は、その材料が履歴した塑性状態によって異なる。つまり、ある応力に対して、歪みは様々な状態が想定される(経路依存性)。

硬化則は、初期降伏条件が塑性歪みの進展によって変化することを規定するものである。この硬化則は、負荷、除荷、あるいは任意の方向の負荷を続けたとき、降伏の再発生を決定するものである。再度降伏する場合、一般に降伏曲面は初期降伏とは異なる。この降伏曲面の変化は、通常、以前の歪み履歴の関数で表される。

図 2-45 に降伏曲面の概略図を示す。降伏曲面が初期の降伏曲面と相似形を保ちながら、硬化と共に膨張するのであれば、これは等方硬化と言う。これに対して、降伏曲面の中心位置が硬化と共に移動するのであれば、これは移動硬化と言う。また、降伏曲面が膨張しながら、中心位置が移動するのであれば、これは混合硬化と言う。

図 2-46(a)は移動硬化則の降伏曲面を示している。移動硬化では、降伏曲面の中心位置が硬化と共に移動する。なお、降伏曲面の形状は不変である。移動硬化則は一般に、微小歪みのサイクル負荷問題に用いられる。図 2-46(b)は引張と圧縮の負荷サイクルを受ける材料の応力歪み挙動を示している。移動硬化では、後に続く圧縮時の降伏応力は、引張時の降伏応力が増加した分だけ減少する。その結果、常に、両者の降伏応力間の差は $2\sigma_y$ に等しい。また、最初は等方性であった材料は、降伏後は等方性とはならない。この後続の降伏応力の減少する現象は、微小歪みの引張-圧縮サイクル試験において、多くの材料で観察される。これは **Bauschinger** 効果と言う[2-24]。超微小押し込み硬さ試験のような大歪み問題では、移動硬化則を用いるのは適切ではない。

図 2-47(a)は等方硬化則の降伏曲面を示している。等方硬化では、降伏曲面が初期の降伏曲面と相似系を保ちながら、塑性仕事量に基づいて膨張する。**Von Mises** の降伏条件では、降伏曲面は全方向に均一に膨張する。図 2-47(b)は引張と圧縮の負荷サイクルを受ける材料の応力歪み挙動を示している。等方硬化では、後に続く圧縮時の降伏応力は、引張時に達した最大応力に等しい。つまり、いかなる方向においても後続の降伏応力は、荷重履歴の任意の段階で達した最大相当応力に等しい。図 2-47(b)から明らかのように、等方硬化則では **Bauschinger** 効果は考慮されない。等方硬化則は大歪み問題にしばしば適用される。そこで、本研究では塑性現象の硬化則に等方硬化則を用いた。

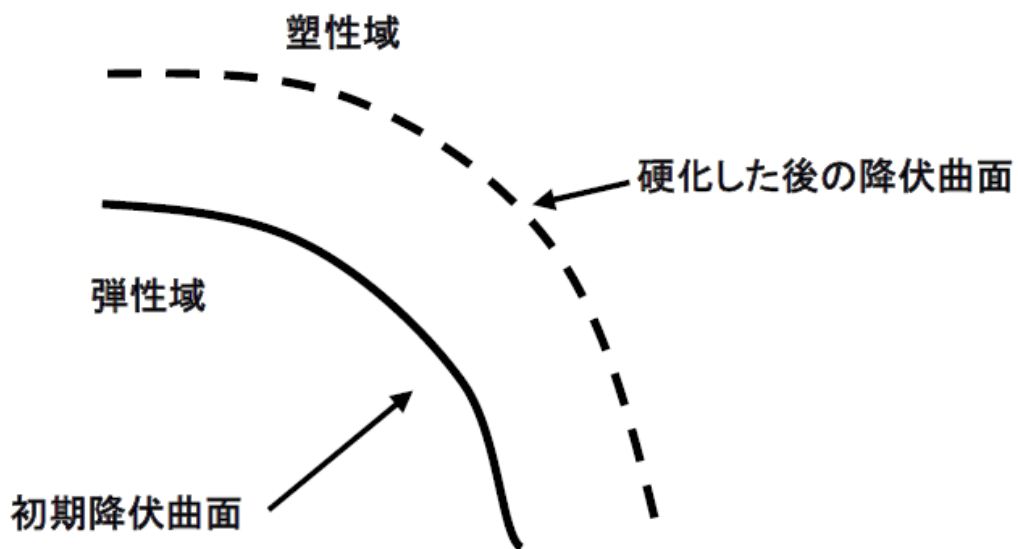


図 2-45 降伏曲面[2-23]

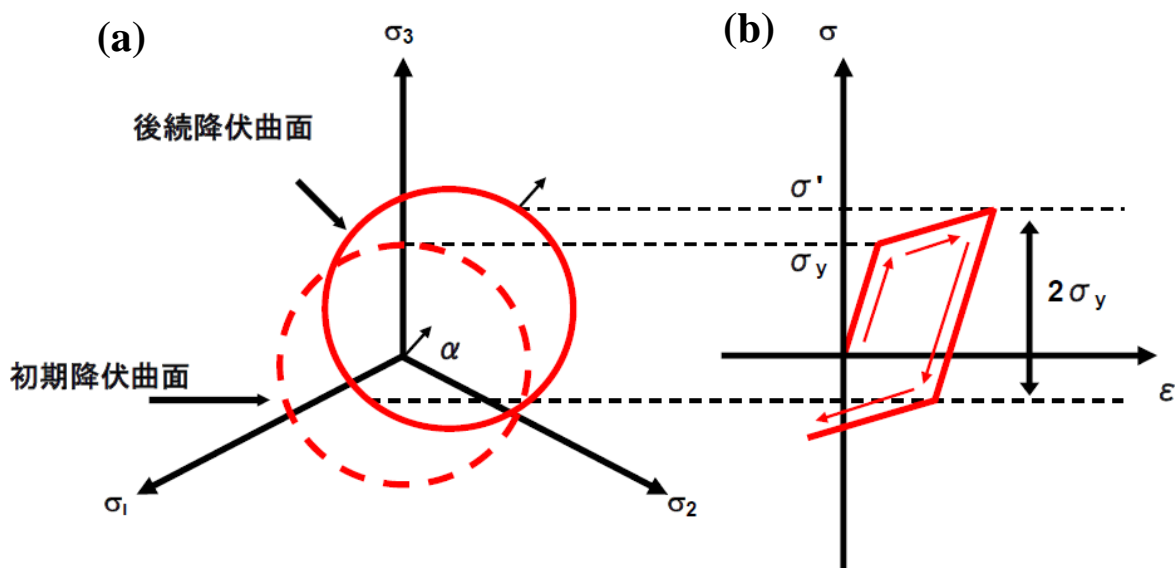


図 2-46 移動硬化則[2-23]。(a) 降伏曲面の移動, (b) 応力歪み曲線上での挙動

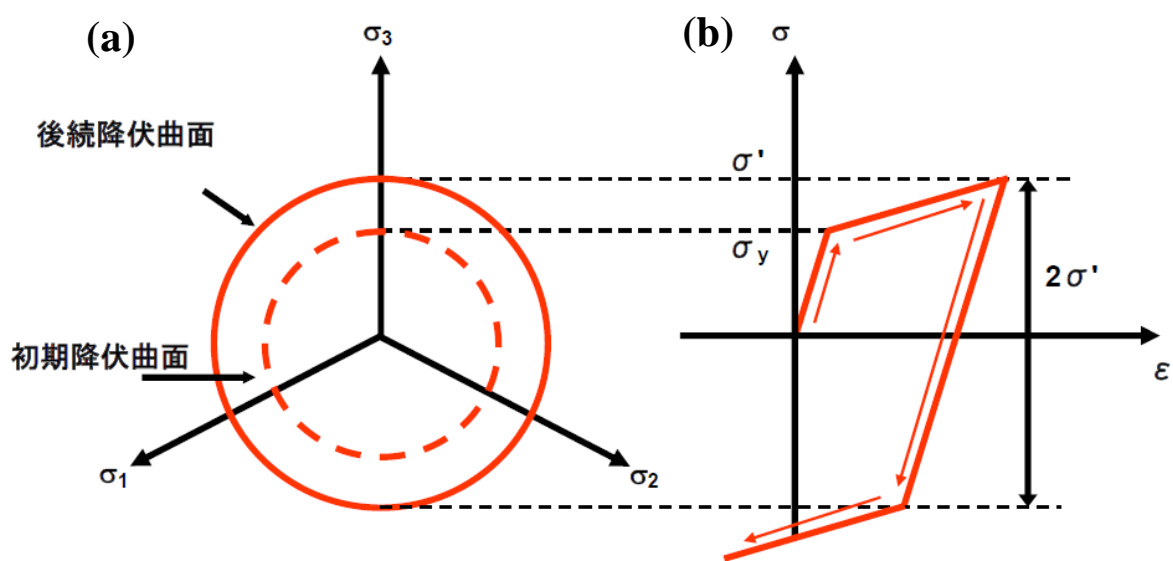


図 2-47 等方硬化則[2-23]。(a) 降伏曲面の膨張, (b) 応力歪み曲線上での挙動

2.4 中性子照射実験

中性子照射実験にはベルギー・モル研究所が有する材料照射炉 BR (Belgian Reactor)-2 を用いた。表 2-2 に BR-2 の主な特性をまとめた。本実験では MICADO-5, 12M-28BR において中性子照射を行った。中性子フルエンスは、微小引張試験片とシャルピー衝撃試験片では $9 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$) であり、TEM ディスクでは $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$) であった。照射温度は試験片による違いはなく $60 \text{ }^\circ\text{C}$ である。

照射した試験片は再結晶熱処理を施した、微小引張試験片、1.5 mm 角シャルピー衝撃試験片、TEM ディスクである。

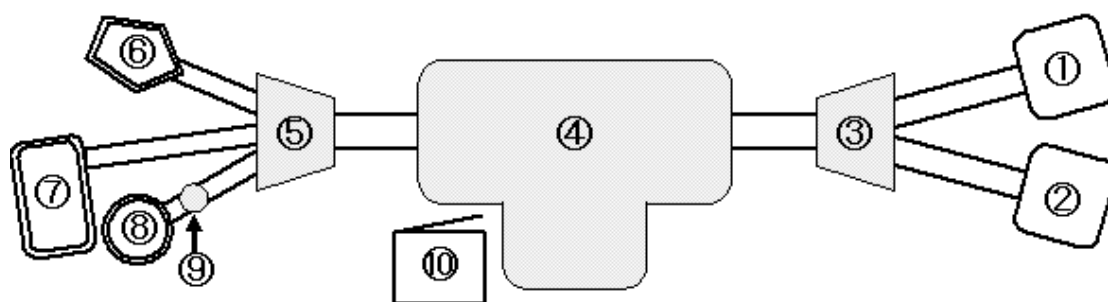
表 2-2 BR-2 の主な特性

定格熱出力	50 MW
高速中性子 ($E > 0.1 \text{ MeV}$)	$8.0 \times 10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (最大)
熱中性子	$1.0 \times 10^{15} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (最大)
照射量/年	$> 2.5 \text{ dpa}$
冷却	水

2.5 重イオン照射実験

2.5.1 タンデム型加速器

重イオン照射実験には九州大学応用力学研究所が有する HVEE (High Voltage Engineering)社製タンデムコックロフトウォルトン型静電加速器を用いた。タンデム方式とは、低エネルギー側に設置したイオン源において発生させた負イオンを加速器中心の高電圧電極まで加速し、高電圧電極のところで負イオンを正イオンに荷電変換し、この正イオンを接地電圧まで加速するという方式であり、一つの高電圧で加速イオンの電荷を負から正へ変換して 2 回加速する装置を総称してタンデム加速器と呼ぶ。タンデム方式はビームエネルギーを小さな加速電圧で数倍程度のエネルギーに増幅することができ、またイオン源が接地側にあるため取り扱いが容易であるといった特長がある。図 2-48 に本実験で用いた加速器の概略図を示す。加速管の高電圧電極は 800 keV の電圧を印加することで、 2.4 MeV のエネルギーを有する Cu^{2+} イオンを生成した。 Cu イオンは異種イオンであるが、図 2-49 に示すようにバナジウム中の Cu の固溶限は $200 \text{ }^\circ\text{C}$ では 2 at\% である[2-25]。注入された Cu の量がそれ以下であれば Cu はバナジウム中に析出することなく固溶する。本実験では電子顕微鏡用試料ホルダーを用いて⑨の位置で照射実験を行った。



- | | |
|----------------------|--------------------------|
| ① 重イオン源 | ⑥ 分析用ターゲットチャンバー |
| ② 軽イオン源 | ⑦ 新照射用ターゲットチャンバー |
| ③ low energy magnet | ⑧ 旧照射用ターゲットチャンバー |
| ④ 加速器本体 | ⑨ 電子顕微鏡用試料ホルダー挿入口 |
| ⑤ high energy magnet | ⑩ ロータリーブレーカー(イオン源、加速器電源) |

図 2-48 加速器の概略図

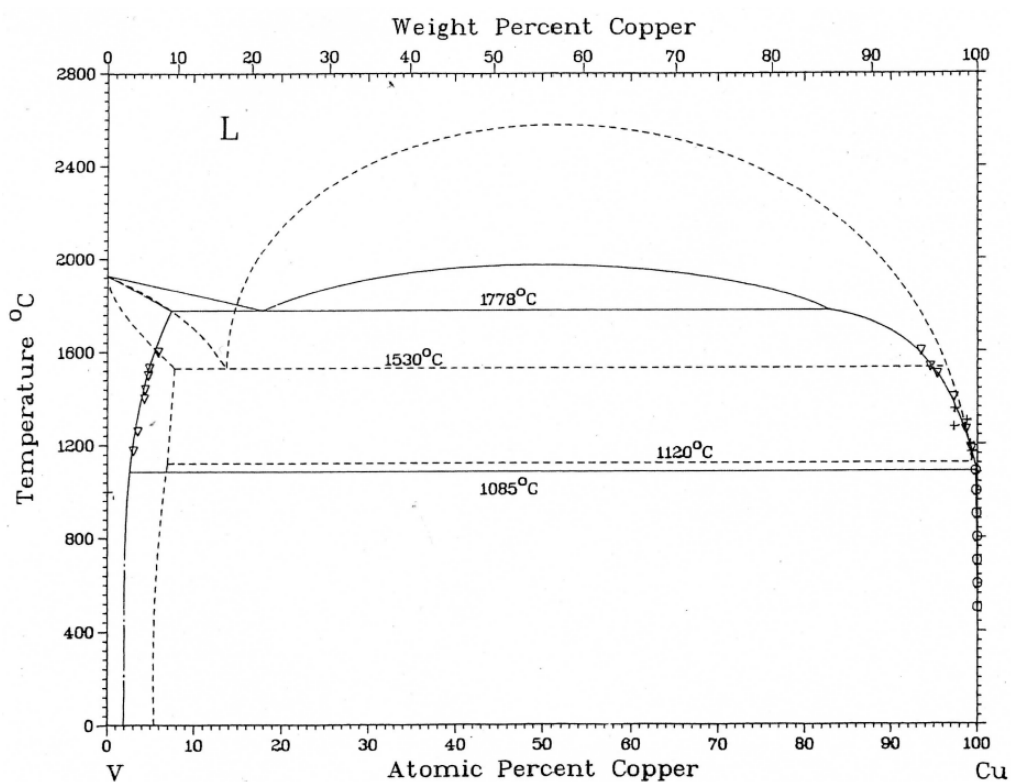


図 2-49 V-Cu の平衡状態図 [2-25]

2.5.2 重イオン損傷領域

TRIM コード[2-26]による 2.4 MeV を有する Cu^{2+} イオンをバナジウムへ照射したときの損傷速度と Cu の堆積速度を図 2-50 に示す。ただし、弾き出しエネルギー E_d は 40 eV とした。ここで、損傷速度は入射イオン (Cu^{2+} イオン) 一個が単位厚さに生成する原子空孔数とし、Cu の堆積速度はバナジウムの数密度に対する Cu イオンの堆積数の割合である。Cu イオンの飛程は $0.95 \mu\text{m}$ である。損傷速度の深さ分布は 800 nm にピークを持ち、800 nm のピーク値を代表的な損傷速度 $1.8 \times 10^{-4} \text{ dpa/s}$ と定義した。本実験では、照射温度 200°C の照射量 0.76, 2.5, 7.6 dpa の 3 条件で照射を行った。

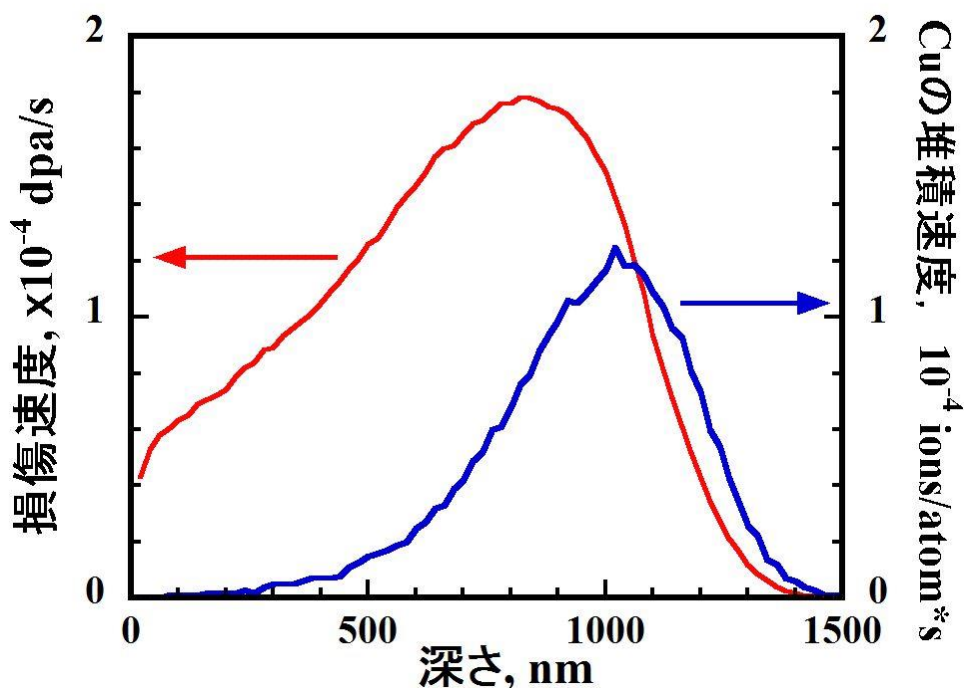


図2-50 2.4MeV を有する Cu^{2+} イオンをバナジウムへ照射したときの損傷速度と Cu の堆積速度 [2-26]

2.6 参考文献

- 2-1 T. Muroga, T. Nagasaka, A. Iiyoshi, A. Kawabata, S. Sakurai and M. Sakata: J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 711-715.
- 2-2 金属便覧改訂6版、日本金属学会、丸善 (2000) 52.
- 2-3 中頭利則、博士論文「微量添加元素により侵入型不純物を制御した低放射化バナジウム合金の試作と其中性子照射挙動」、東北大学 (2003).
- 2-4 T. Matsushima, M. Satou, A. Hasegawa, K. Abe and H. Kayano: J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 1497-1501.
- 2-5 T. Shibata, N. Demukai and H. Uemura: Electromagnetic Proc. Mater. (1997) 231.
- 2-6 T. Nagasaka, T. Muroga, T. Hino, M. Satou, K. Abe, T. Chuto and T. Iikubo: J. Nucl. Mater. 367-370 (2007) 823-828.
- 2-7 T. Nagasaka, T. Muroga, M. Imamura, S. Tomiyama and M. Sakata: Fusion Technol. 39 (2001) 659-663.
- 2-8 A. Kohyama, K. Hamada and H. Matsui: J. Nucl. Mater. 179-181 (1991) 417-420.
- 2-9 T. Nagasaka, N.J. Heo, T. Muroga and M. Imamura: Fusion Eng. Des. 61-62 (2002) 757-762.
- 2-10 K. Abe, K. Toma, H. Yoshinaga and S. Morozumi: J. Less-Common. Metals. 23 (1971) 213-216.
- 2-11 N.J. Heo, T. Nagasaka and T. Muroga: J. Nucl. Mater. 325 (2004) 53-60.
- 2-12 D.L. Harrod and R.E. Gold: International Metals Reviews 25 (1980) 163.
- 2-13 金属材料試験マニュアル、日本規格協会、三美 (1996) 110.
- 2-14 T. Nagasaka, T. Muroga, M.L. Grossbeck and T. Yamamoto: J. Nucl. Mater. 307-311 (2002) 1595-1599.
- 2-15 微小試験片材料評価技術の進歩、日本原子力学会 (1992) 151.
- 2-16 A.P. Green and B.B. Hundy: J. Mech. Phys. Solids, 4 (1956) 128.
- 2-17 G.E. LUCAS, G.R. ODETTE, J.W. SHECKHERD, P. MCCONNELL and J. PERRIN:

- ASTM STP 888, Eds. W.R. Corwin and G.E. Lucas, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1986, p. 305.
- 2-18 Agilent Technologies G200 Nano Indenter User's Guide.
- 2-19 W.C. Oliver and G.M. Pharr: J. Mater. Res. 7 (1992) 1564.
- 2-20 B.N. Lucas and W.C. Oliver: Metallurgical and Materials Transactions 30A (1999) 601-610.
- 2-21 J. Weertman: Trans. AIME 218 (1960) 207-218.
- 2-22 島津ダイナミック超微小硬度計DUH-211/DUH-211S取扱説明書.
- 2-23 ANSYS構造非線形セミナーテキスト.
- 2-24 渋谷陽二: 塑性の物理、森北出版株式会社 (2011).
- 2-25 J.F. Smith: Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys, ASM International (1989).
- 2-26 SRIM code, <http://www.srim.org/>
- 2-27 榎本機工株式会社ホームページ、<http://www.enomt.co.jp/NewFiles/SHj.html>

第3章

Y 添加と酸素窒素不純物混入が機械的性質に及ぼす影響

3.1 緒言

本章では試作した Y 添加合金の照射前の機械的性質と微細組織を評価し、構造材料としての適用性を議論する。また、酸素窒素不純物の混入がバナジウム合金の機械特性に及ぼす影響を明らかにする。3.2 節ではビッカース硬さの熱処理温度依存性を述べる。3.3 節では引張特性の結果を述べる。室温引張試験では、引張特性の酸素量依存性と窒素量依存性を明らかにする。次に、高温引張特性の結果を述べる。Y 添加によって母相内の酸素量が低減し照射脆化を改善できても、酸素による硬化因子を失えば高温強度の低下が懸念される。高温引張試験から Y 添加合金の高温強度を明らかにする。バナジウム合金の高温引張曲線では、動的歪み時効を示すセレーションが観察される。動的歪み時効による硬化はバナジウム合金の高温強度を上昇させている。セレーションの発生条件を明らかにするために、歪み速度と試験温度を変化させた引張試験を実施した。3.4 節では構造材料としての健全性を評価するために、シャルピー衝撃試験を実施した。Y 添加と酸素不純物混入が室温及び低温におけるバナジウム合金の衝撃特性に及ぼす影響を明らかにする。3.5 節では Y 添加と酸素不純物混入が微細組織に及ぼす影響を明らかにするために、TEM 及び SEM による微細組織観察を行った。3.6 節ではここまで得られた実験結果について、Y 酸化物が硬さに及ぼす影響、Cr と Ti が降伏応力に及ぼす影響、Y 添加による高温強度低下の妥当性、合金元素 Ti と Y 添加が侵入型不純物の拡散に与える効果、Y 添加と酸素不純物混入が析出挙動に及ぼす影響と Y 添加による衝撃特性劣化の抑制の観点から考察する。

3.2 ビッカース硬さ

図3-1は500～1100℃にて1hrの熱処理した後のビッカース硬さ試験の結果を示している。白抜きはV-4Cr-4Ti合金(Y無添加合金)についての硬さのデータであり、黒塗りはV-4Cr-4Ti-Y合金(Y添加合金)についての硬さのデータを表している。更に、四角形は低酸素合金についての硬さのデータ、三角形は高酸素合金についての硬さのデータであることを意味している。全ての合金において、900℃以上の熱処理後の硬さはas-rolled(圧延後)の硬さよりも小さくなったことから硬さは回復した。硬さが最小になる熱処理温度は合金により異なり、V-4Cr-4Ti-0.012O、V-4Cr-4Ti-0.051O、V-4Cr-4Ti-Y-0.011O、V-4Cr-4Ti-Y-0.27Oについてそれぞれ900、1000、1000、900℃であった。900～1100℃にて熱処理した低酸素合金を比較する。V-4Cr-4Ti-0.012Oでは熱処理温度が増すにつれて硬さが線形に増加するのに対し、V-4Cr-4Ti-Y-0.011Oでは硬さの値はほぼ一定である。次に、高酸素合金を比較する。900℃以上で再結晶熱処理を施すと、V-4Cr-4Ti-Y-0.27Oの硬さはV-4Cr-4Ti-0.051Oの硬さよりも小さかった。酸素量の増加により硬さは増加するが、Y添加合金ではその硬化量は小さかった。

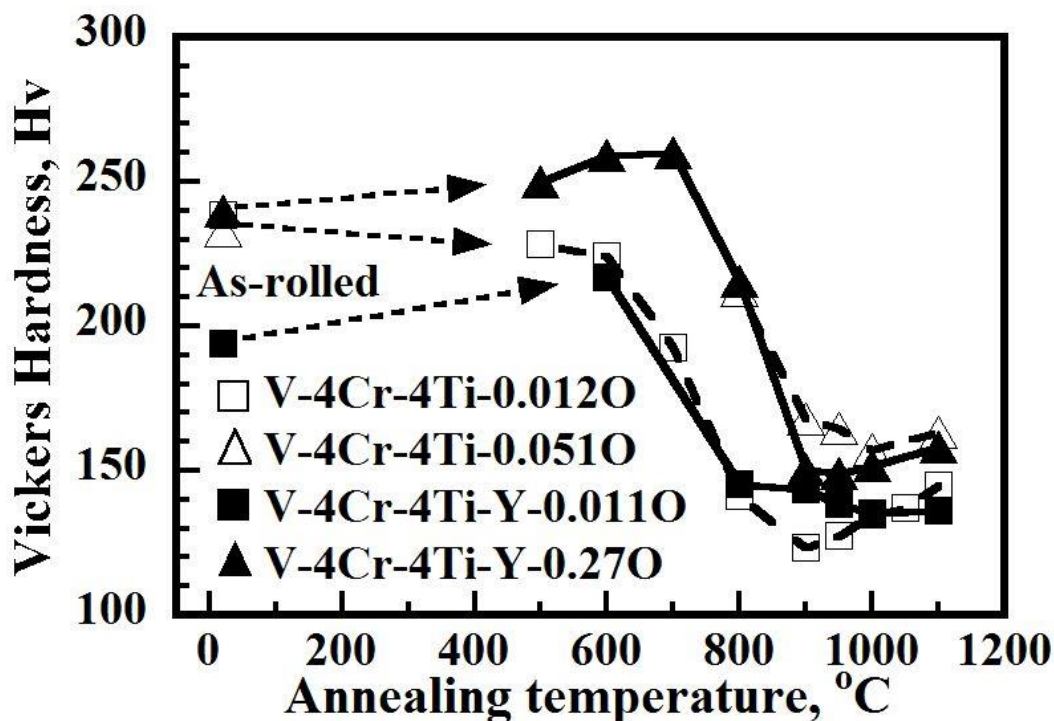


図3-1 ビッカース硬さの熱処理温度依存性

3.3 引張特性

3.3.1 室温引張特性に及ぼす酸素窒素不純物混入の影響

図 3-2, 3-3 は室温における降伏応力と引張強度の酸素量依存性、窒素量依存性を示している。本研究で試作した合金のデータの他に、Harrod と Gold[3-1]が報告した純バナジウムのデータについてもプロットしている。純バナジウムでは、酸素量と窒素量が増加するにつれて、降伏応力は線形に増加した。引張強度についても同様な傾向を示した。単位酸素量当たりの降伏応力の増加量は 1900 MPa/wt% であり、単位窒素量当たりの降伏応力の増加量は 2500 MPa/wt% であった。本研究で試作した合金では、酸素量 0 ~ 0.11 wt% では線形に降伏応力は増加した。単位酸素量当たりの降伏応力の増加量は 590 MPa/wt% であり、純バナジウムの 1900 MPa/wt% に比べて小さかった。Ti は酸素と親和力が高いことから、母相内に Ti 析出物が生成する。これが侵入型酸素量を下げる作用(スカベンジング効果)をし、酸素不純物混入による固溶硬化を抑えていることが分かる。酸素量 0.11 wt% を超えると、降伏応力は増加せずむしろ減少した。引張強度についても同様な傾向を示した。次に、窒素量依存性のデータに着目すると、0.29 wt% に至るまで緩やかに降伏応力と引張強度は増加した。単位窒素量当たりの降伏応力の増加量は 120 MPa/wt% であり、酸素による固溶硬化(590 MPa/wt%) よりも小さかった。Ti は窒素と親和力も高く、酸素よりも熱的に安定に析出する。そのため、Ti のスカベンジング効果は、窒素による固溶硬化を抑制するのに有効に作用する。V-4Cr-4Ti 合金と V-4Cr-4Ti-Y 合金はともに同様な降伏応力と引張強度の酸素量依存性と窒素量依存性を示したことから、Y 添加による固溶硬化の緩和作用はほとんどないと言える。

図 3-4, 3-5 は室温における一様伸びと全伸びの酸素量依存性、窒素量依存性を示している。本実験で試作した合金はすべて 15 % 以上の伸びを有していることから、良好な延性を示した。Kainuma ら[3-2]による純バナジウムの全伸びの酸素量依存性、窒素量依存性では、閾値を超えると全伸びが 0 % になることが報告されている。その閾値は、酸素量 0.48 wt%、窒素量 0.24 wt% である。0.2 wt% 以上の窒素量を有する全ての高窒素合金は 15 % 以上の伸びを示したことから、Ti のスカベンジング効果が窒素による固溶硬化を抑制し、延性は保たれたと考えられる。

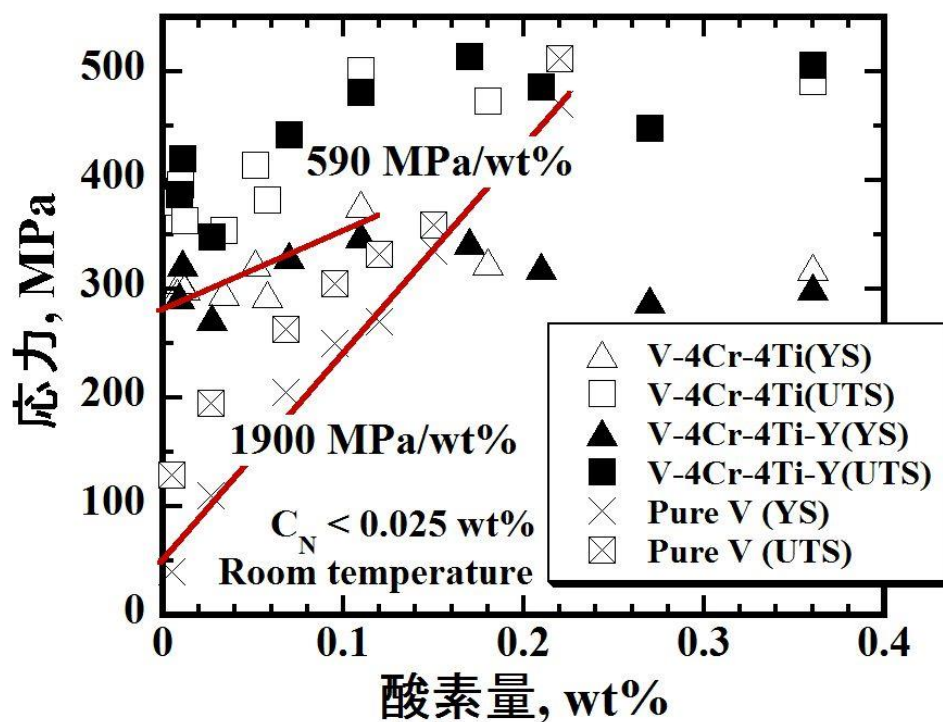


図 3-2 室温における降伏応力と引張強度の酸素量依存性 [3-1]
窒素量 C_N は 0.025 wt% 以下である。

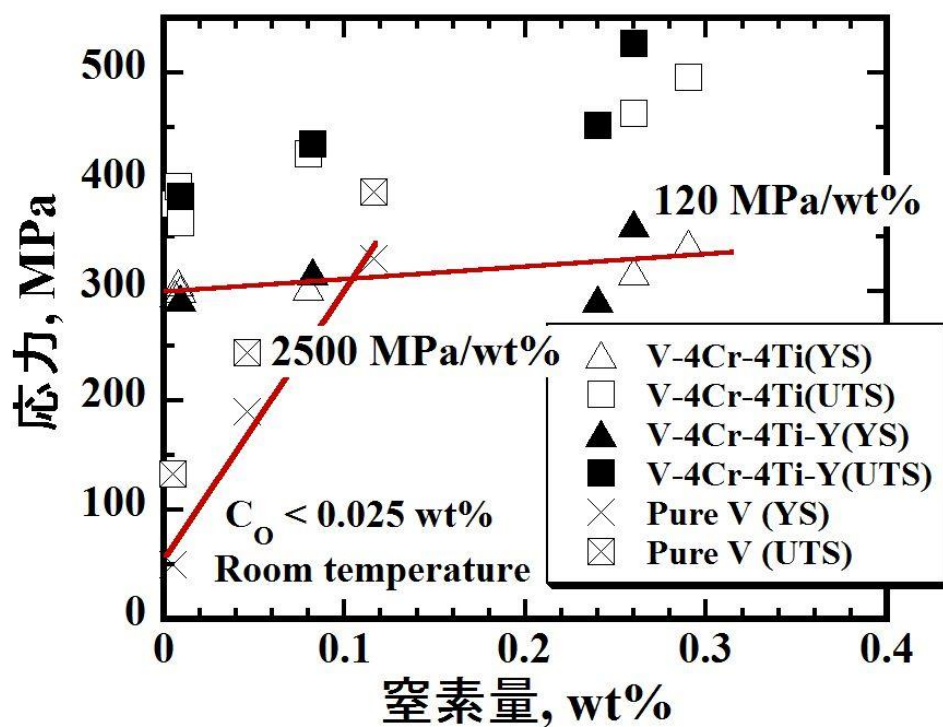


図 3-3 室温における降伏応力と引張強度の窒素量依存性 [3-1]
酸素量 C_O は 0.025 wt% 以下である。

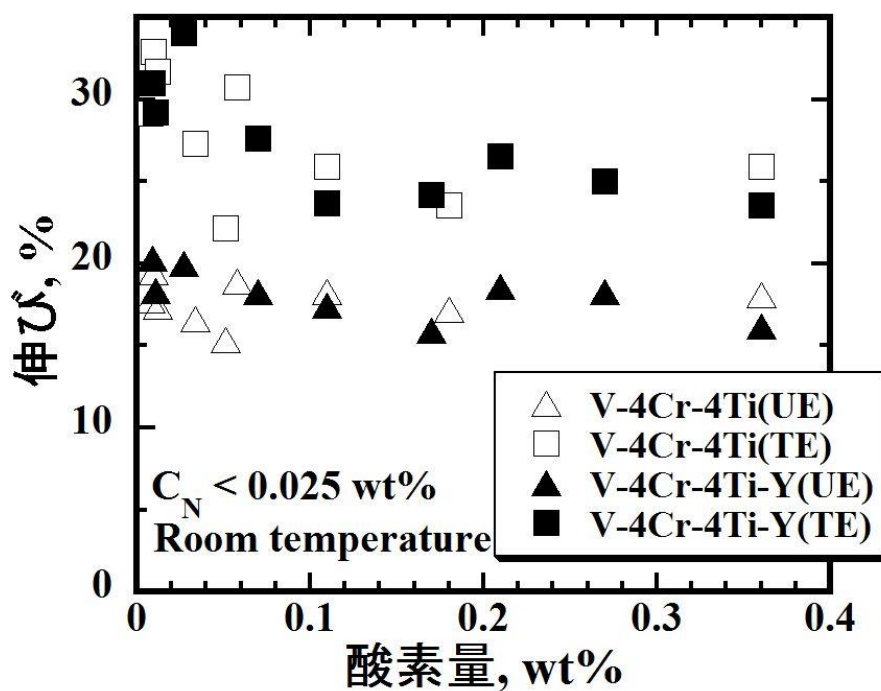


図 3-4 室温における一様伸びと全伸びの酸素量依存性
窒素量 C_N は 0.025 wt% 以下である。

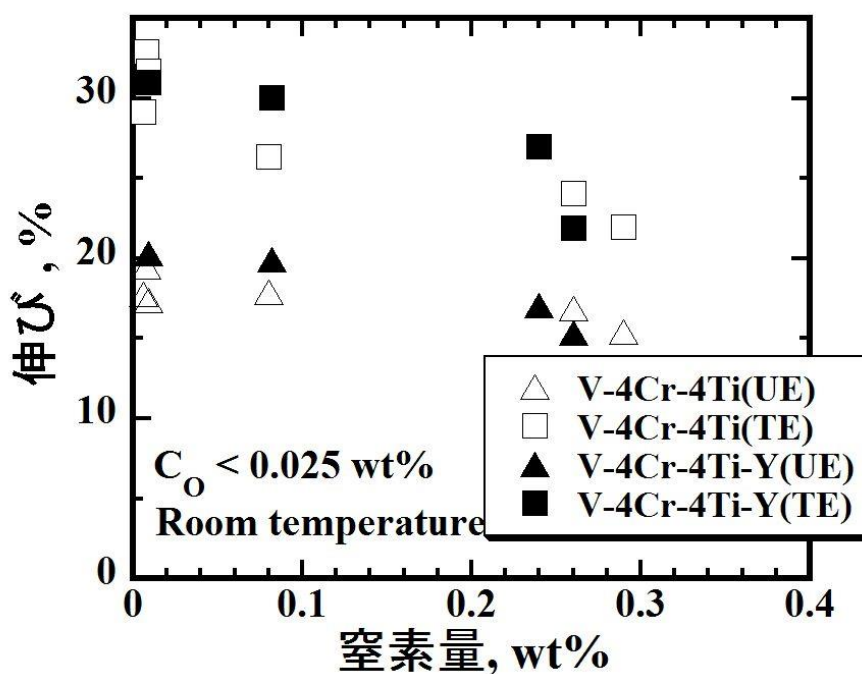


図 3-5 室温における一様伸びと全伸びの窒素量依存性
酸素量 C_O は 0.025 wt% 以下である。

3.3.2 高温引張特性

Y添加がV-4Cr-4Ti合金の高温強度に与える影響を明らかにするため、低酸素合金であるV-4Cr-4Ti-0.012OとV-4Cr-4Ti-Y-0.009Oについて高温引張試験を行った。図3-6には降伏応力と引張強度の試験温度依存性、図3-7には一様伸びと全伸びの試験温度依存性を示す。初期歪み速度は $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。室温から600℃においては、両合金はともに同程度の降伏応力と一様伸びを有している。引張強度はV-4Cr-4Ti-Y-0.009Oの方が30 MPa程度大きいことから、V-4Cr-4Ti-Y-0.009OはV-4Cr-4Ti-0.012Oよりも加工硬化が大きいと言える。しかしながら、650℃以上の高温領域に着目すると、V-4Cr-4Ti-0.012Oの引張強度は750℃まで一定である。一方、V-4Cr-4Ti-Y-0.009Oでは650℃から引張強度は減少し、全伸びは増加した。V-4Cr-4Ti-Y-0.009Oでは転位の回復による軟化が起きていると考えられる。材料の降伏応力が低下するような高温では、拡散による格子原子の移動が十分な速さで起きると理解されている[3-3]。次節においては、様々な歪み速度で引張試験を行い、変形応力の歪み速度依存性を述べる。

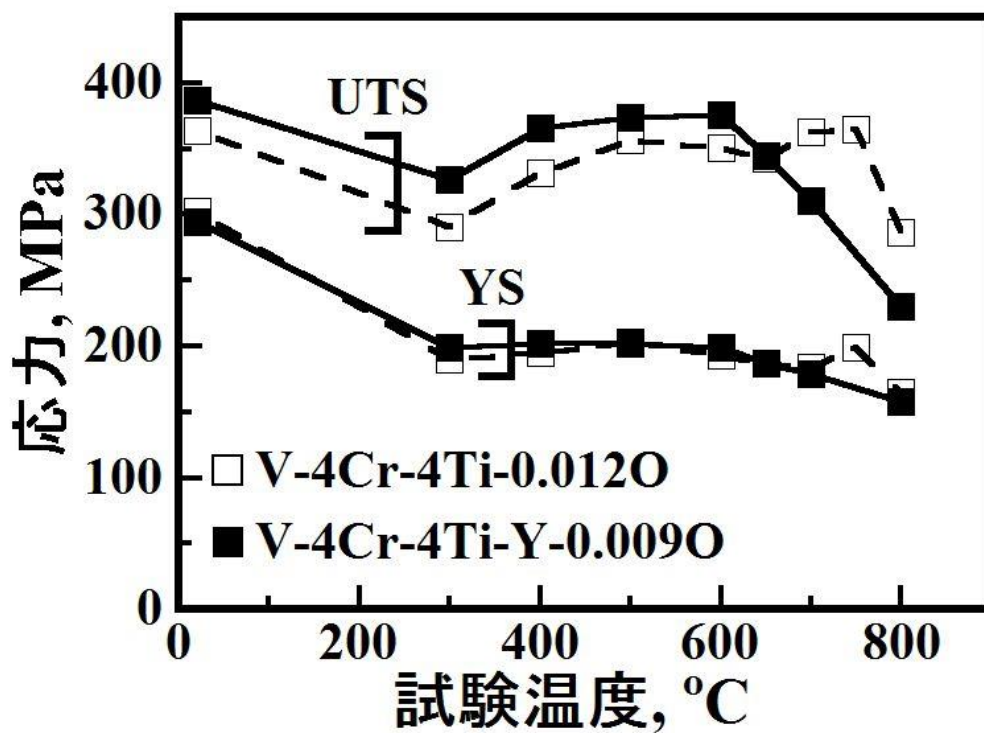


図 3-6 降伏応力と引張強度の試験温度依存性

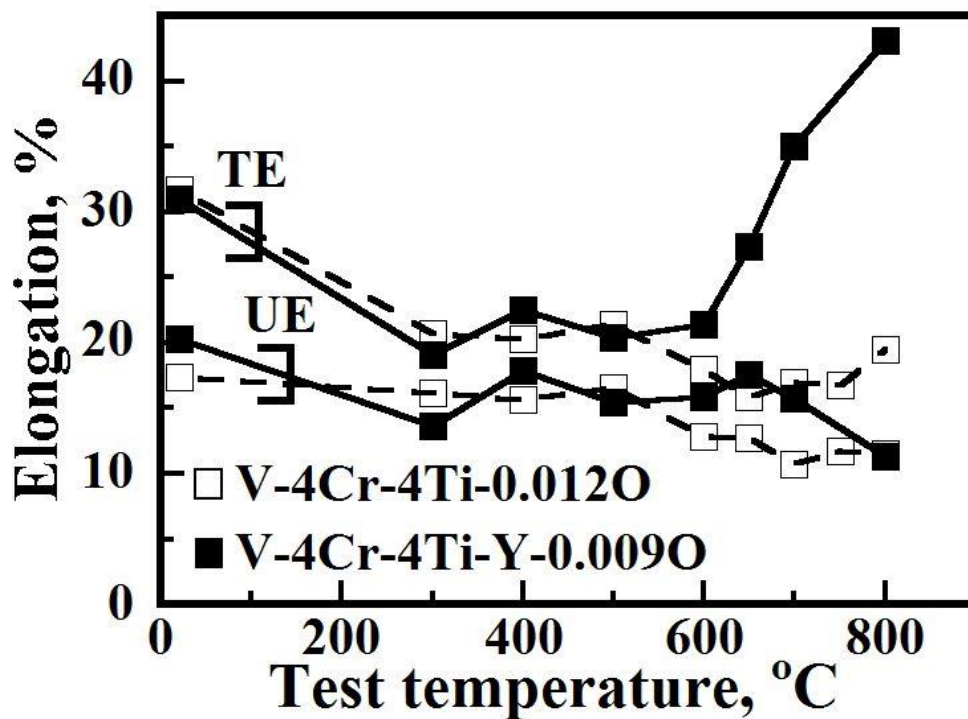


図 3-7 一様伸びと全伸びの試験温度依存性

3.3.3 変形応力の歪み速度依存性

図 3-8, 3-9 はそれぞれ V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の降伏応力と引張強度の歪み速度依存性を示している。室温の結果に着目すると、降伏応力と引張強度は歪み速度の増加に伴い増加した。V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の降伏応力は共に同程度であったが、V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の引張強度は V-4Cr-4Ti-0.012O の引張強度に比べて 5 %程度大きかった。V-4Cr-4Ti-Y-0.009O は V-4Cr-4Ti-0.012O よりも加工硬化が大きいと考えられる。このような歪み速度依存性を持つ材料の塑性変形は転位の移動速度によって支配されている。変形応力の歪み速度の感度を表す近似式として、以下のような式が経験的に用いられている。

$$\sigma = C \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right)^m \quad (3. 1)$$

ここで、 C は歪み速度が 1 に対する変形応力を表している。 m は歪み速度感受性(SRS: Strain-Rate Sensitivity)指数と呼ばれ、0 ~ 1 の値をとる[3-4]。引張強度についての歪み速度感受性指数の試験温度依存性を図 3-10 に示す。降伏応力と比較して引張強度の方が歪み速度に対して敏感に変化しているため、引張強度の歪み速度依存性の結果から歪み速度感受性指数 m を求めた。室温では引張強度は歪み速度の増加に伴い増加したことから、 m 値は正を示した。式(3. 1)を温度に関する式に書き直すために、転位の熱活性化運動について考える。転位が熱活性化過程ですべり運動するときの転位速度 v は、熱活性化で越える単位長さ当たりの転位線上の障害数を n 、1 つの障害を越えて転位が掃く面積を s とすると、

$$v = ns \nu \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (3. 2)$$

と表される[3-5]。ここで、 ν は振動数因子、 k はボルツマン定数、 ΔH は活性化エネルギーである。よって、式(3. 2)より移動度支配の歪み速度は

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \phi \rho_m b v = \phi \rho b n s \nu \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \equiv \left(\frac{d\varepsilon_0}{dt}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (3. 3)$$

と書くことができる。ここで、 ϕ は方位因子である。転位密度 ρ の応力や温度による変化の影響が指数関数の指数の変化の影響に比べて無視できるという前提、すなわち $(d\varepsilon_0/dt)$ が一定であると仮定する。すると、式(3. 1)は

$$\sigma = C \left\{ \left(\frac{d\varepsilon_0}{dt} \right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \right\}^m \quad (3. 4)$$

のように書け、変形応力を歪み速度と温度の関数で表すことができる。式(3. 4)のよ

うに歪み速度と温度には一種の等価性があり、歪み速度を増加させたとき、あるいは温度を下げたとき、変形応力は増加する。

しかしながら、高温では歪み速度の影響は小さくなり、むしろ歪み速度の増加に伴い引張強度が減少するような(m 値が負となる)結果を得た。V-4Cr-4Ti-0.012O では 800 °C、V-4Cr-4Ti-Y-0.009O では 650 °C から、室温と同様に降伏応力と引張強度は歪み速度の増加に伴い増加した。すなわち、 m 値は再び正を示した。図 3-10 に示したような m が負となるような温度域では、転位と侵入型不純物原子が相互作用することで発生するセレーションが観察された。次節においてはセレーションの発生条件について述べる。

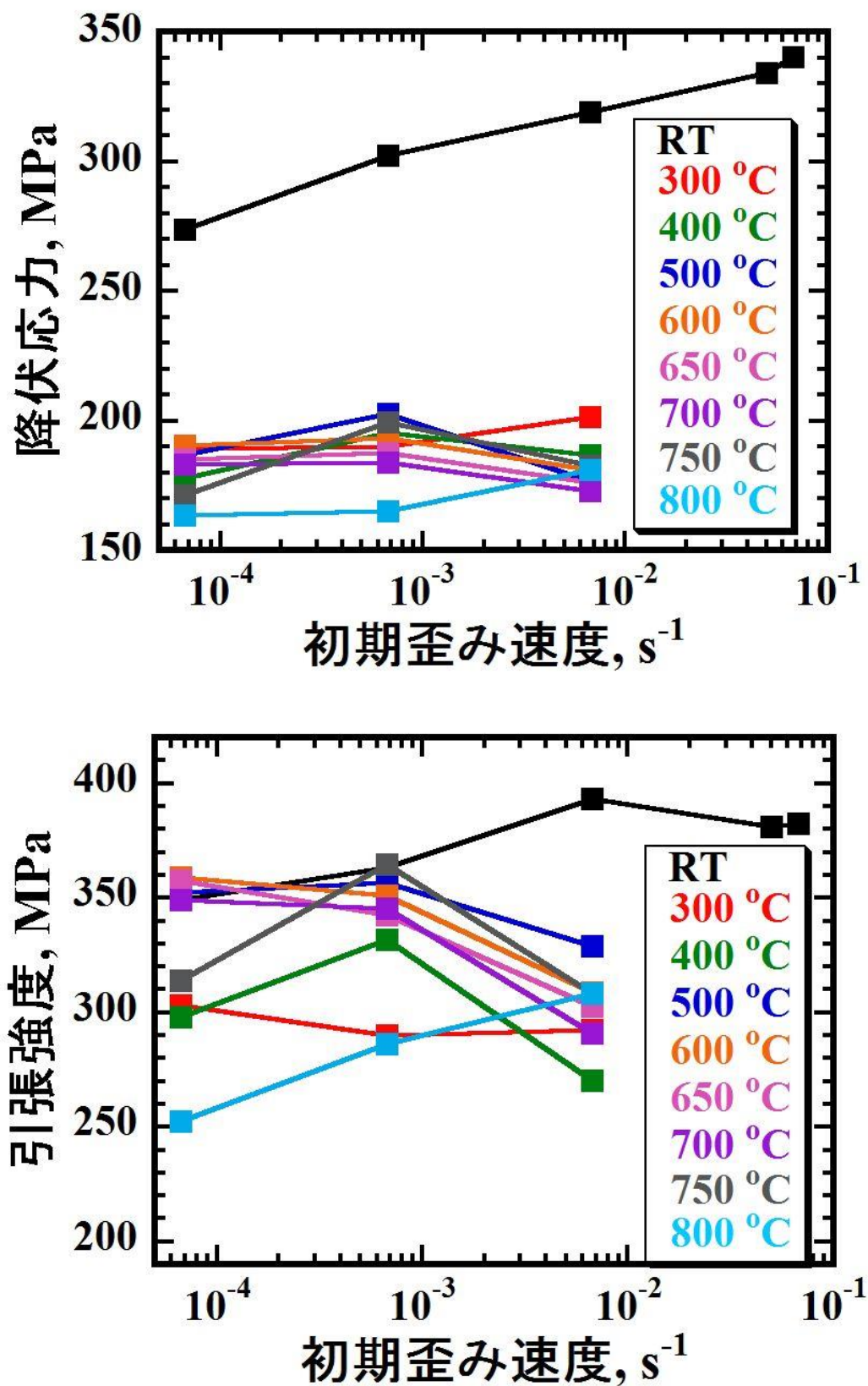


図 3-8 V-4Cr-4Ti-0.012O の降伏応力と引張強度の歪み速度依存性

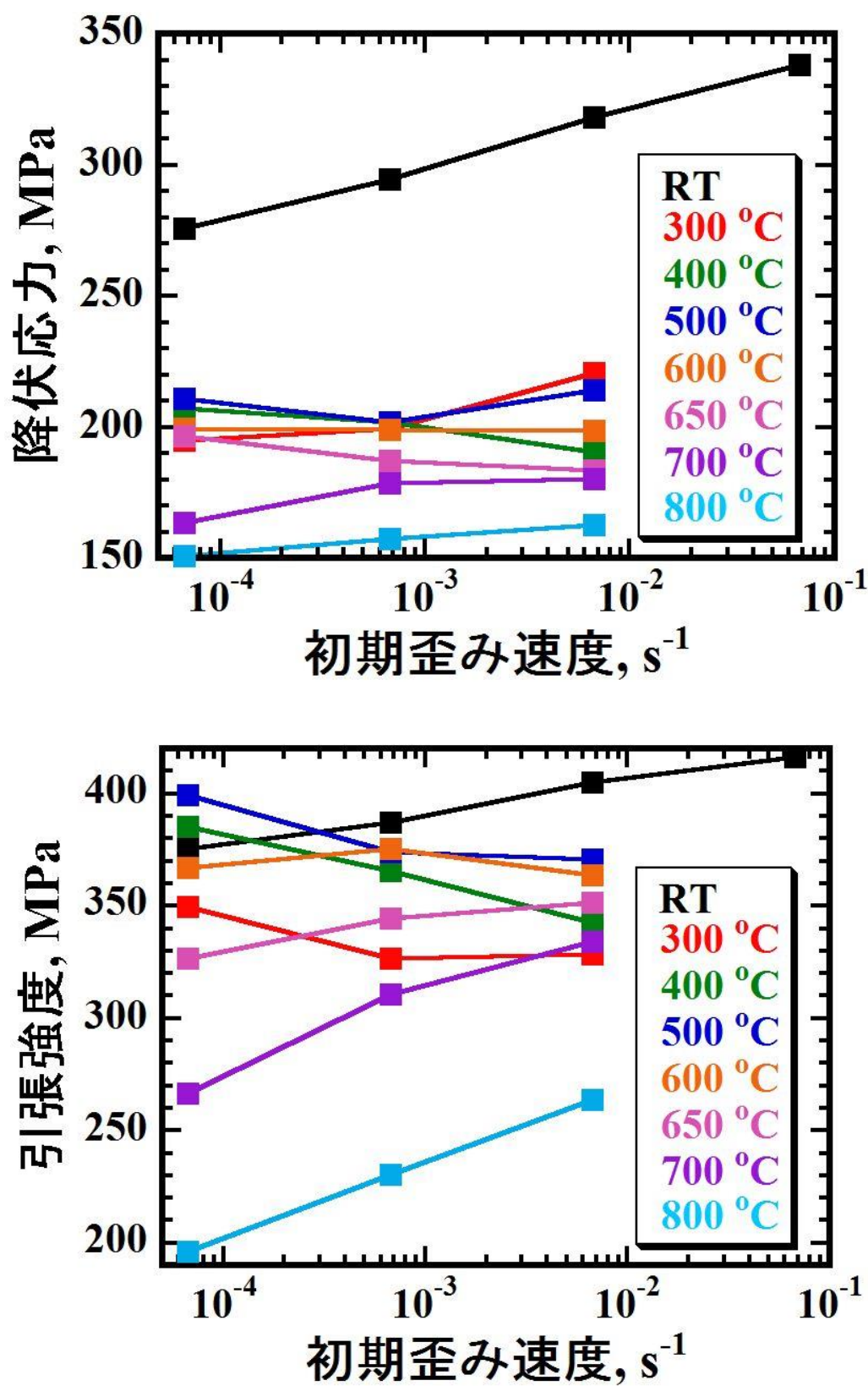


図 3-9 V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の降伏応力と引張強度の歪み速度依存性

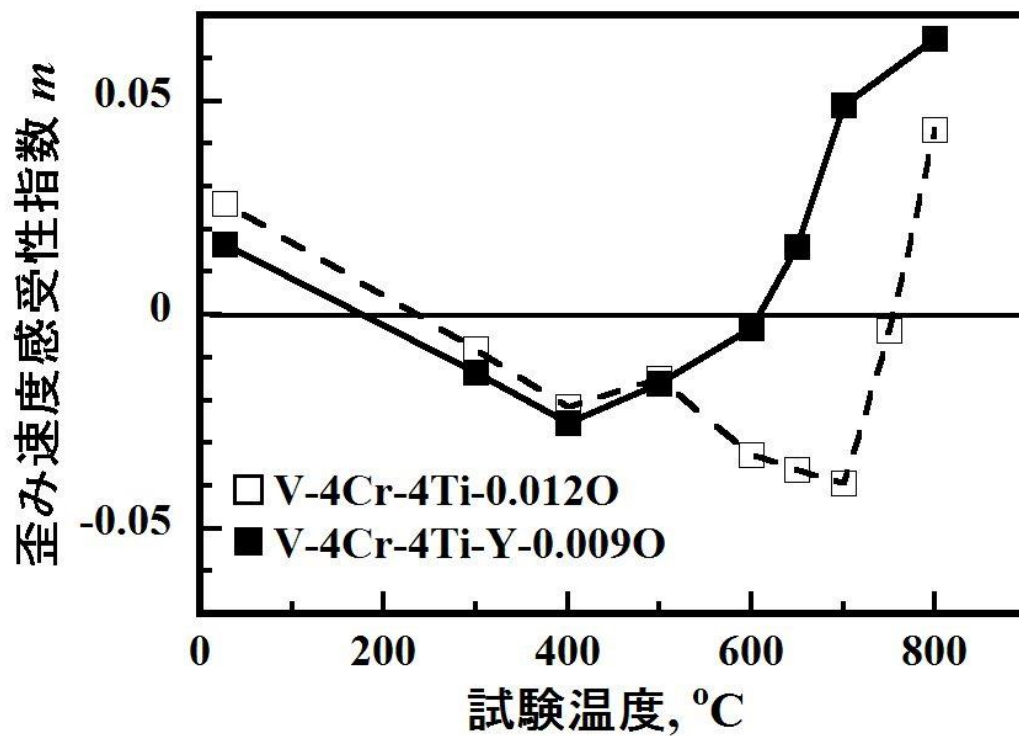


図 3-10 引張強度についての歪み速度感受性指数の試験温度依存性

3.3.4 高温変形挙動

図 3-11 に(a) V-4Cr-4Ti-0.012O、(b) V-4Cr-4Ti-Y-0.009O と(c) Pure V (純バナジウム) の応力歪み曲線を示す。初期歪み速度はいずれも $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。図中の温度は試験温度を示している。V-4Cr-4Ti-0.012O においては $280 \sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$ 、V-4Cr-4Ti-Y-0.009O においては $250 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 、純バナジウムにおいては $230 \sim 520 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲でセレーション(応力振動)が観察された。セレーションは、侵入型不純物が拡散し転位周辺に偏析し、それらが相互作用することで発生する。侵入型不純物は転位の周辺に高密度に偏析する傾向がある(コットレル雰囲気)[3-6]。炭素(C)、窒素(N)や酸素(O)の侵入型不純物が偏析した場合、転位周辺の応力場が緩和され、弾性エネルギーが低下するため、転位が移動するにはその侵入型不純物との相互作用を乗り越える余分な応力がさらに必要になる。このように、すべり運動をしている転位が侵入型不純物による固着と解放を繰り返す。その結果、応力歪み曲線に鋸状に応力の変動するセレーションが発生する。これを動的歪み時効(DSA: Dynamic Strain Aging)と呼ぶ。

合金試料(a), (b)では、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下でのセレーションは振幅が小さく不連続な振動であった。 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上になるとその振幅は試験温度に比例して増加し、連続的な振動へと変化していった。 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上からは 10 %程度の塑性変形をした後に連続的なセレーションが発生する。純バナジウム(c)は合金試料よりも低温においてセレーションが発生し、不連続で大きな応力の降下(図 3-11(c)赤矢印)が特徴的である。

図 3-12 はセレーション挙動の歪み速度依存性を示している。同じ試験温度 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ であっても、初期歪み速度 6.67×10^{-4} , $6.67 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の応力歪み曲線ではセレーションは発生したが、初期歪み速度 $6.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の応力歪み曲線ではセレーションは発生しなかった。歪み速度を大きくすることは温度を下げることに対応する。歪み速度によってもセレーションの有無に変化が生じる。セレーションは温度だけでなく歪み速度によっても発生条件が変わることが分かる。ここでは、縦軸に歪み速度を横軸に試験温度を取ることでセレーションの発生領域を評価していく。

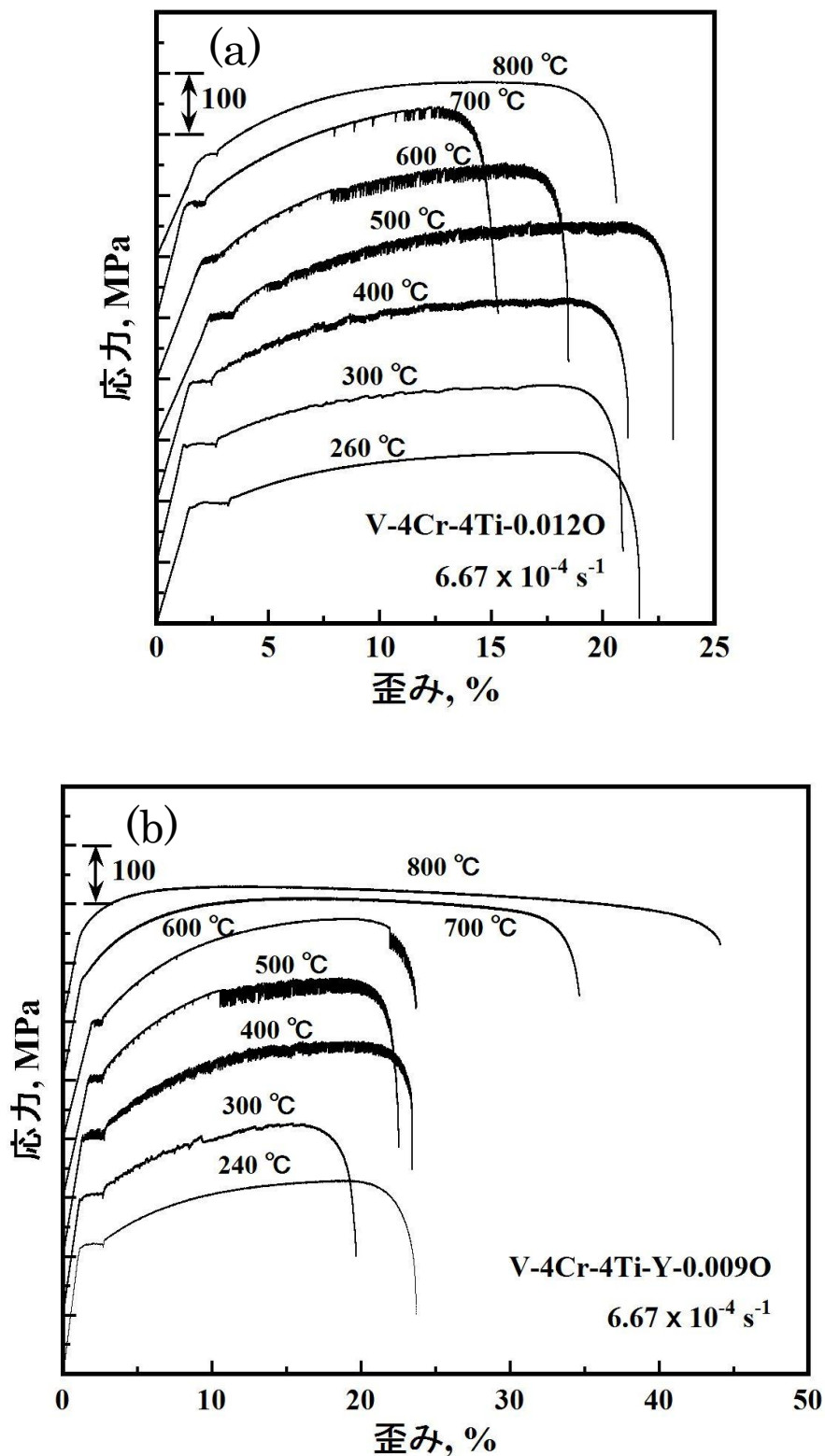


図 3-11 応力歪み曲線(a)V-4Cr-4Ti-0.012O, (b)V-4Cr-4Ti-Y-0.009O
初期歪み速度はいずれも $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。

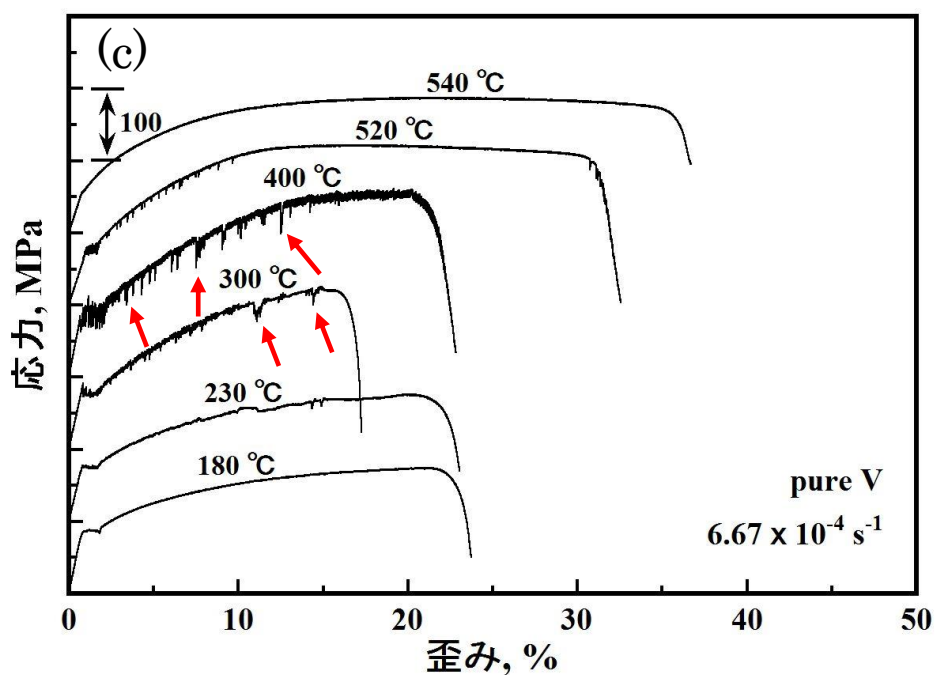


図 3-11 応力歪み曲線 (c)Pure V。初期歪み速度はいずれも $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。

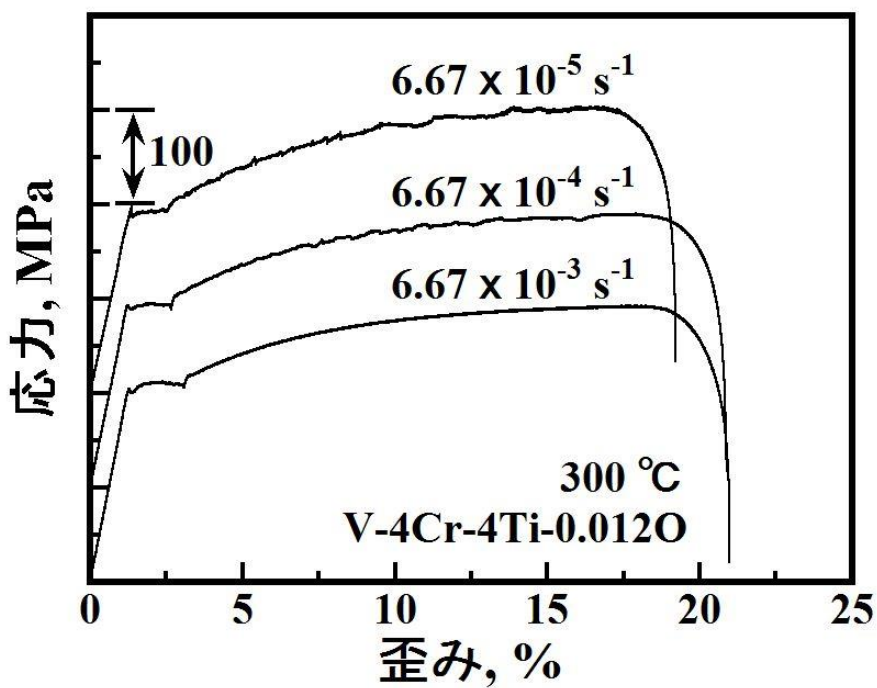


図 3-12 セレーション挙動の歪み速度依存性
試験温度はいずれも 300 °C である。

図 3-13 は(a) V-4Cr-4Ti-0.012O, (b) V-4Cr-4Ti-0.12O, (c) V-4Cr-4Ti-Y-0.009O, (d) V-4Cr-4Ti-Y-0.27O と(e) Pure V (純バナジウム)のセレーション発生領域を示している。×のプロットはセレーションが発生しなかったデータ、●のプロットはセレーションが発生したデータ、○のプロットはくびれ後にのみセレーションが発生したときのデータである。セレーションが発生した領域としなかった領域の境界を線で示した。

データ数が豊富であることから図 3-13(c)V-4Cr-4Ti-Y-0.009O を例にセレーションの発生条件を説明する。セレーションが発生した試験温度と歪み速度では、侵入型不純物の速度 v_i は転位速度 v_d に対して $v_i > v_d$ のような関係式を満たす。そのため、侵入型不純物が拡散し転位を固着できることから、セレーションは発生する。

アインシュタインの関係式[3-7]から、侵入型原子の速度 v_i は

$$v_i = (FD_0 / kT) \exp(-E / kT) \quad (3.5)$$

と書ける。ただし、 $F = -\text{grad } V$ 、 V は転位と侵入型原子の相互作用エネルギー、 D_0 は拡散定数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 E は侵入型原子の拡散の活性化エネルギーである。式(3.5)は、 $T = 0$ [K]と $T = E/k = 123$ [kJ/mol] / 8.31 [J/K mol] $\sim 1.5 \times 10^4$ [K]の間で最大となるように増加する関数である。ただし、拡散の活性化エネルギーには侵入型不純物原子の代表として酸素の純バナジウムにおける拡散の活性化エネルギー $E = 123$ kJ/mol を用いた[3-8]。温度増加は拡散過程における侵入型不純物(C, N, O)の移動速度 v_i の増加に相当する。逆に、低温領域では侵入型不純物の速度 v_i は小さいため、転位速度 v_d に対して $v_i < v_d$ のような関係式になる。そのため、侵入型不純物は転位を固着できないことから、セレーションは発生しない。

転位の平均速度 v_d と歪み速度 $d\varepsilon/dt$ は、転位の移動度支配の場合では、以下のような関係式が成り立つ。

$$d\varepsilon / dt = Nbv_d \quad (3.6)$$

で与えられる。ここで、 N は運動する転位の密度である。 b はバーガース・ベクトルの大きさ(バナジウムでは 0.26 nm)である。長坂ら[3-9]によると 90 %冷間圧延した純バナジウムの転位密度は $2.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ という報告がある。 $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ のとき、転位の平均速度は 9.1 nm/s である。高歪み速度領域においても、 $v_i < v_d$ のような関係式になることからセレーションが発生しない。高温領域では、 $v_i > v_d$ のような関係式を満たしていても、セレーションが消失する。このメカニズムについては、侵入型不純物が転位周辺から熱分解されるか、もしくは、転位が熱活性化過程によってコトレル雰囲気から解放されるようになると考えられる。以上を踏まえて、セレーションが発生する境界線に着目して比較を行う。

低温側での境界線に着目すると、合金試料(a), (b), (c), (d)の低温側の境界線は、温度に対し ± 20 °C で一致した。一方、(e) 純バナジウムは約 50 °C 低い温度領域にてセレーションが発生したことから、境界線はより低温側に位置した。

高温側での境界線に着目すると、(e) 純バナジウムでは 540 °C 以上になるとセレーションは発生しなかった。純バナジウムの高温側の境界温度は歪み速度に依存しなかった。低酸素合金である(c) V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の境界線は、550 ~ 700 °C に位置し、合金試料の中で一番低かった。高酸素合金である(b) V-4Cr-4Ti-0.18O と(d) V-4Cr-4Ti-Y-0.27O の境界線は、それぞれ 600 ~ 700 °C と 580 ~ 650 °C に位置した。低酸素合金である(a) V-4Cr-4Ti-0.012O の境界線は、680 ~ 800 °C に位置し、合金試料の中で一番高かった。合金試料の高温側の境界線はいずれも低温側の境界線と同様に、歪み速度が大きいと境界温度は上昇し、歪み速度が小さいと境界温度は減少した。

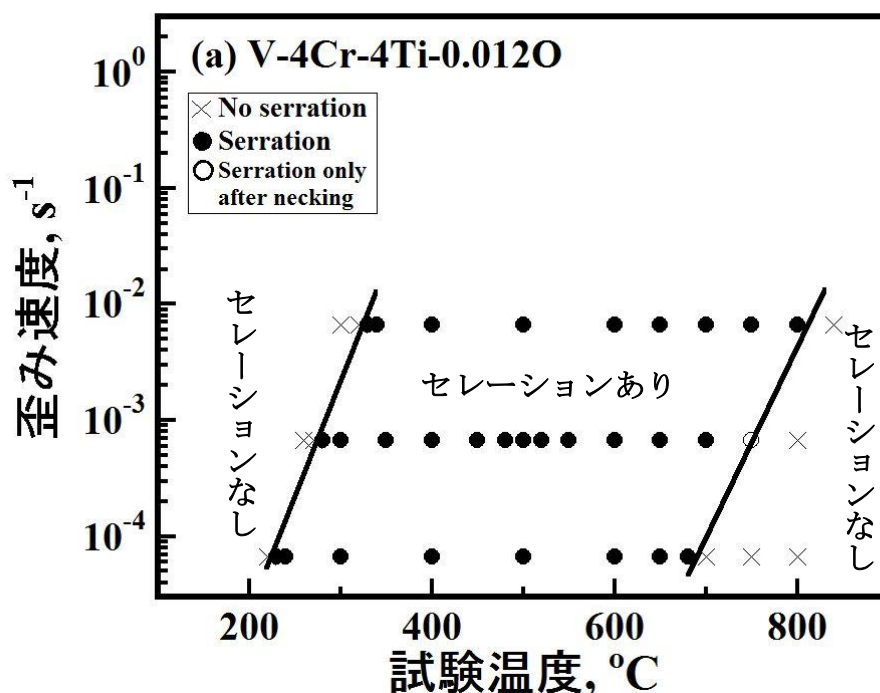


図 3-13 セレーション発生領域 (a)V-4Cr-4Ti-0.012O。×のプロットはセレーションが発生しなかったデータ、●のプロットはセレーションが発生したデータ、○のプロットはくびれ後にのみセレーションが発生したときのデータである。

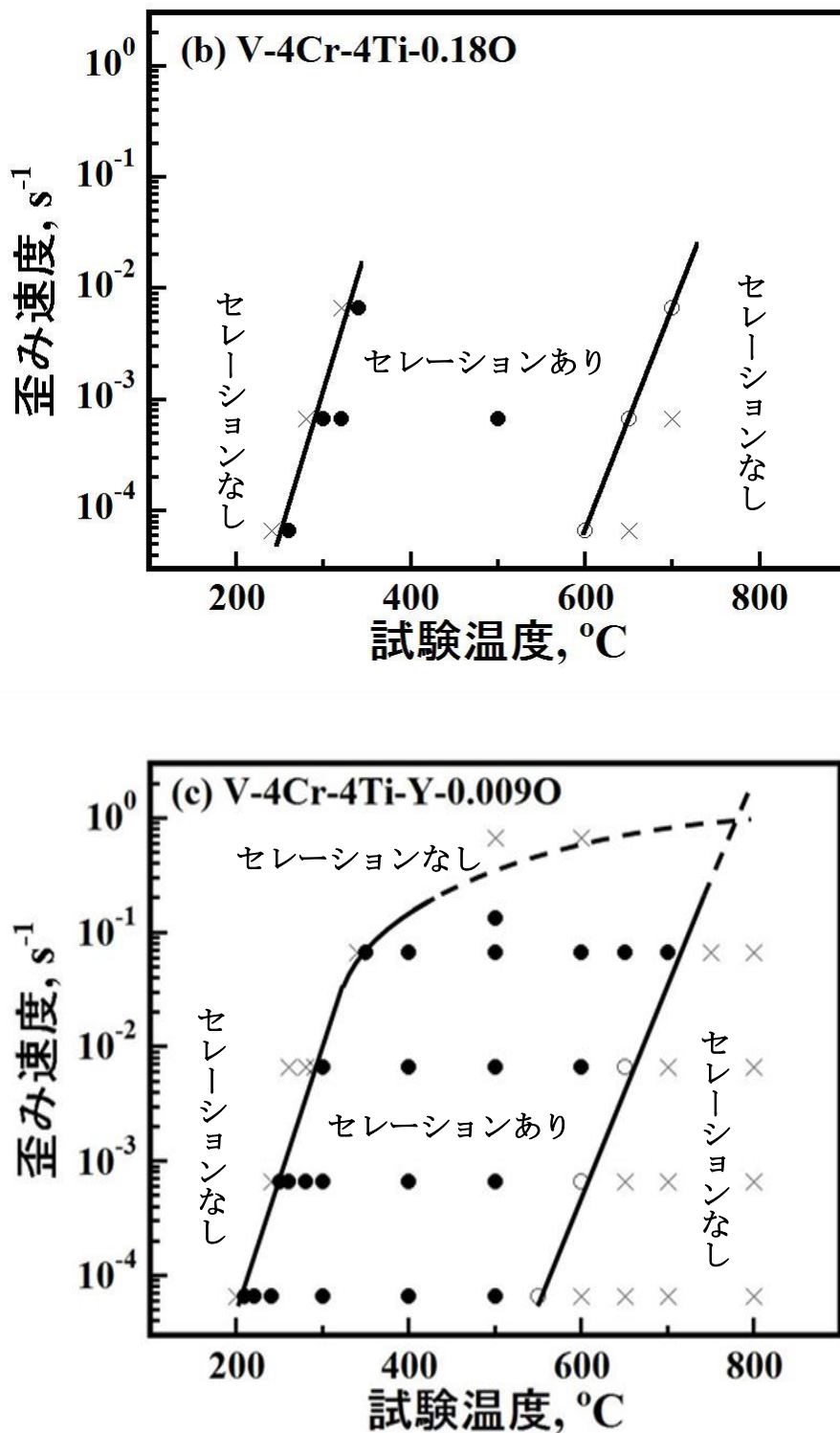


図 3-13 セレーション発生領域 (b) V-4Cr-4Ti-0.18O, (c) V-4Cr-4Ti-Y-0.009O。×のプロットはセレーションが発生しなかったデータ、●のプロットはセレーションが発生したデータ、○のプロットはくびれ後にのみセレーションが発生したときのデータである。

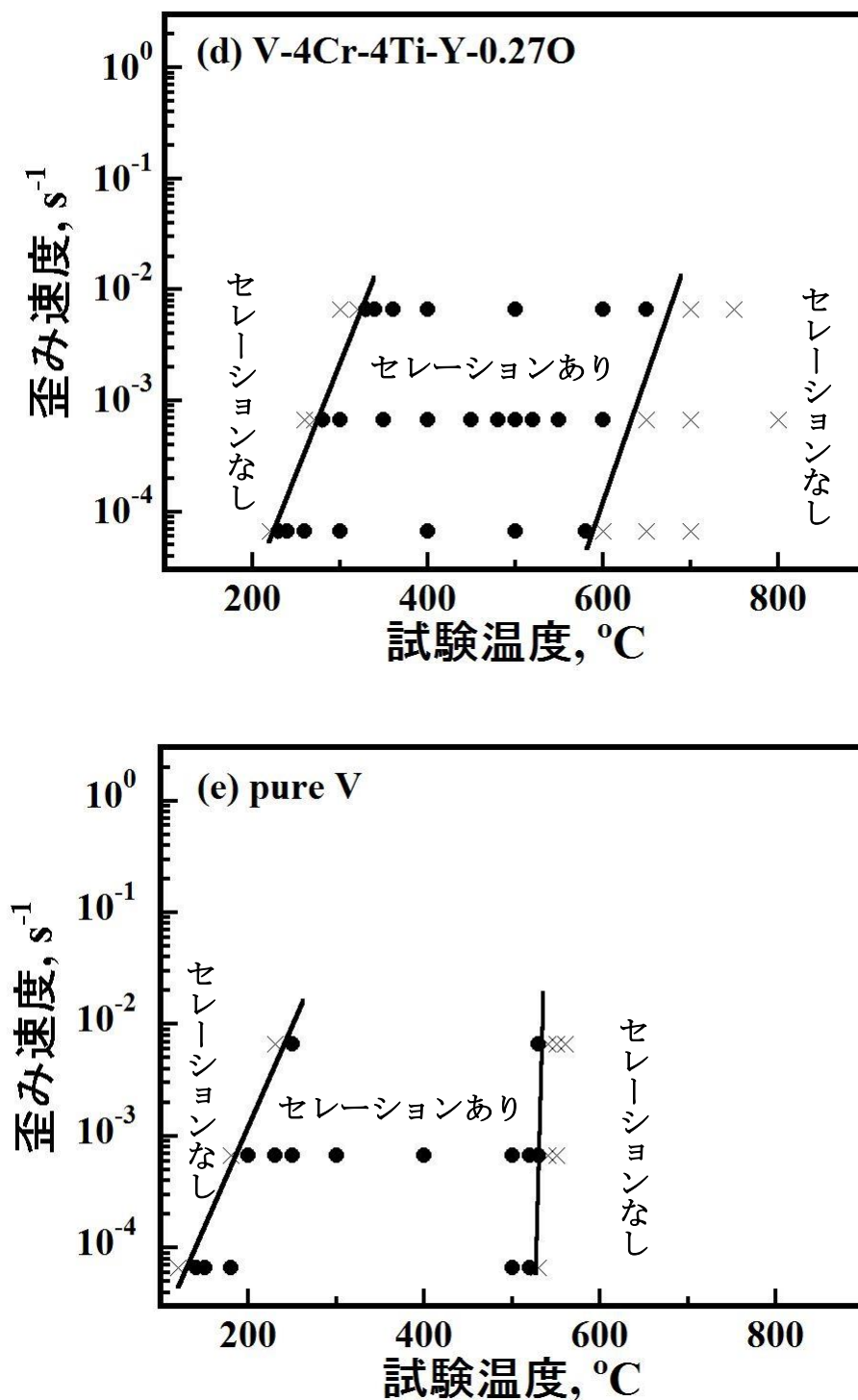


図 3-13 セレーション発生領域 (d)V-4Cr-4Ti-Y-0.27O, (e) pure V。×のプロットはセレーションが発生しなかったデータ、●のプロットはセレーションが発生したデータ、○のプロットはくびれ後にのみセレーションが発生したときのデータである。

3.4 シャルピー衝撃特性

酸素量が異なる3種類のV-4Cr-4Ti (V-4Cr-4Ti-0.012O, V-4Cr-4Ti-0.051O, V-4Cr-4Ti-0.12O)と2種類のV-4Cr-4Ti-Y (V-4Cr-4Ti-Y-0.009O, V-4Cr-4Ti-Y-0.27O)についてシャルピー衝撃試験を行った。図3-14はそれらの合金の荷重変位曲線を示している。図中の温度は試験温度を示している。図3-15はV-4Cr-4Ti-0.051O, V-4Cr-4Ti-0.12O, V-4Cr-4Ti-Y-0.009O, V-4Cr-4Ti-Y-0.27Oのシャルピー衝撃試験後の破断面を示している。添え字は試験温度(°C)と2.2.5節の式(2.26)から求めた横膨出率(%)を表している。V-4Cr-4Ti-0.051Oの破断面ではノッチ先端において鈍化によるストレッチゾーンが形成されている。試験温度-104, -150, -196°Cでは、破面に垂直な二次き裂が発生した。低温であるほど二次き裂は破面に対して長くなり、数も増加した。二次き裂及びその周辺における破断面は脆性破壊を示す劈開破壊であった。長坂ら[3-10]によって冷間加工率とノッチ方向がV-4Cr-4Tiのシャルピー衝撃特性に及ぼす影響については明らかにされており、き裂はTi析出物のバンドに沿って伸展するため、LS方向とLT方向では衝撃特性が異なることが分かっている。4mmtの板材からT方向にノッチ加工したNIFS-HEAT-2(本研究で言うV-4Cr-4Ti-0.012O)の液体窒素温度で試験した場合では、破断面に対して垂直な向きに二次き裂が発生した。本研究のシャルピー衝撃試験片の方位は全てLT方向であるため、同様に二次き裂が発生したと考えられる。V-4Cr-4Ti-Y-0.27Oの破断面はV-4Cr-4Ti-0.051Oの破断面と同様な傾向を示した。V-4Cr-4Ti-Y-0.009Oの破断面は全ての試験温度において二次き裂が発生しなかった。V-4Cr-4Ti-Y-0.009Oは酸素量が少ないため、Ti析出物の数が少ないことから二次き裂が発生しなかったと考えられる。V-4Cr-4Ti-0.12Oの破断面は23°Cにおいて二次き裂が発生した。-50°C以下ではランダムな方向にき裂が発生し、劈開破壊が支配的であった。V-4Cr-4Ti-0.12Oの破断面は-50°C以下では脆性破面を示した。

各合金の吸収エネルギーの試験温度依存性を図3-16に示す。低酸素合金であるV-4Cr-4Ti-0.012Oは全ての試験温度範囲において吸収エネルギーに変化はないことから、上部棚エネルギーの領域であると考えられる。V-4Cr-4Ti-0.012Oは一番低温靱性に優れていた。V-4Cr-4Ti-0.051OとV-4Cr-4Ti-Y-0.27Oは-150°Cから吸収エネルギーの減少が見られるがDBTT(延性脆性遷移温度)は-196°C以下もしくは-196°C付近である。V-4Cr-4Ti-0.12Oの吸収エネルギーは他の4つの合金と比較して顕著に低かった。室温以上の高温におけるデータを取得していないため、V-4Cr-4Ti-0.12Oの上部棚エネルギーを求めることができない。そこで、他の4つの合金の上部棚エネルギーの平均0.4 J/mm³をV-4Cr-4Ti-0.12Oの上部棚エネルギーと仮定すると、V-4Cr-4Ti-0.12OのDBTTは0°Cと求まった。酸素不純物の混入によって衝撃特性は劣化した。

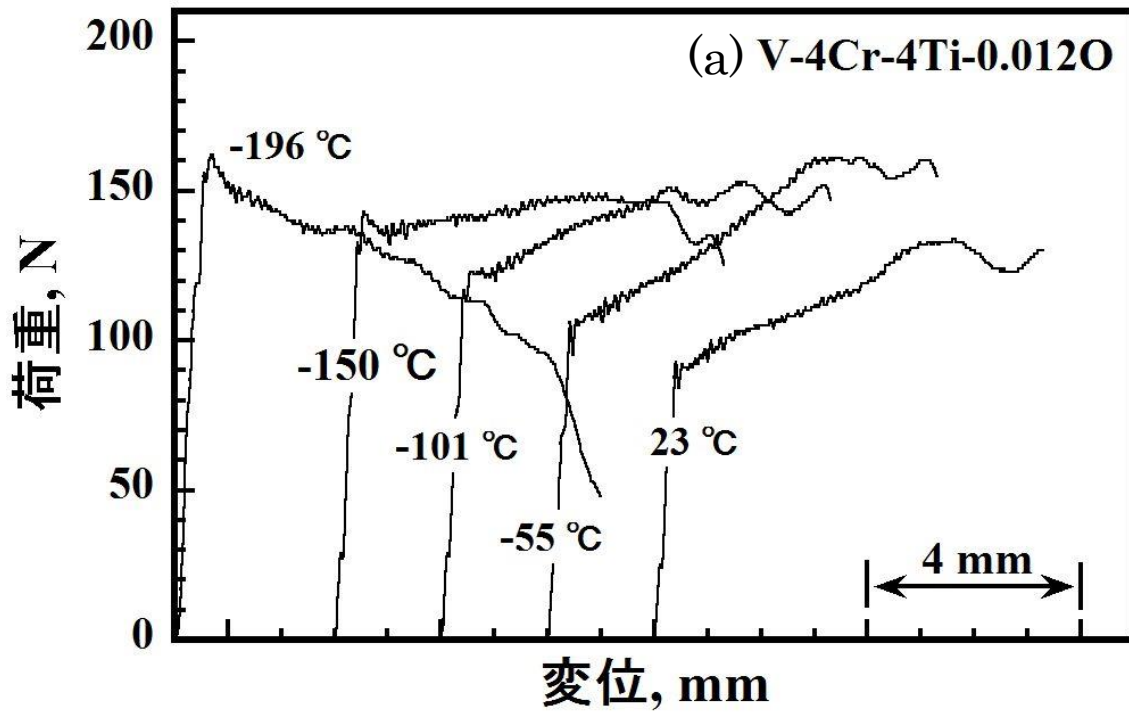


図 3-14 荷重変位曲線 (a) V-4Cr-4Ti-0.012O

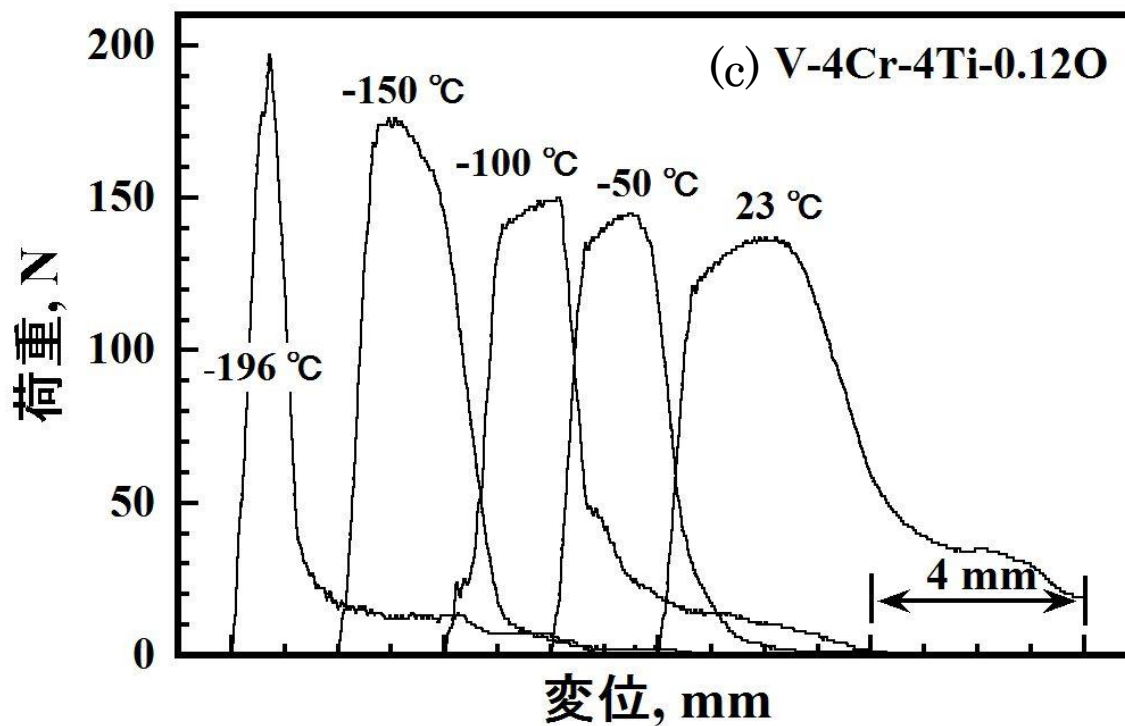
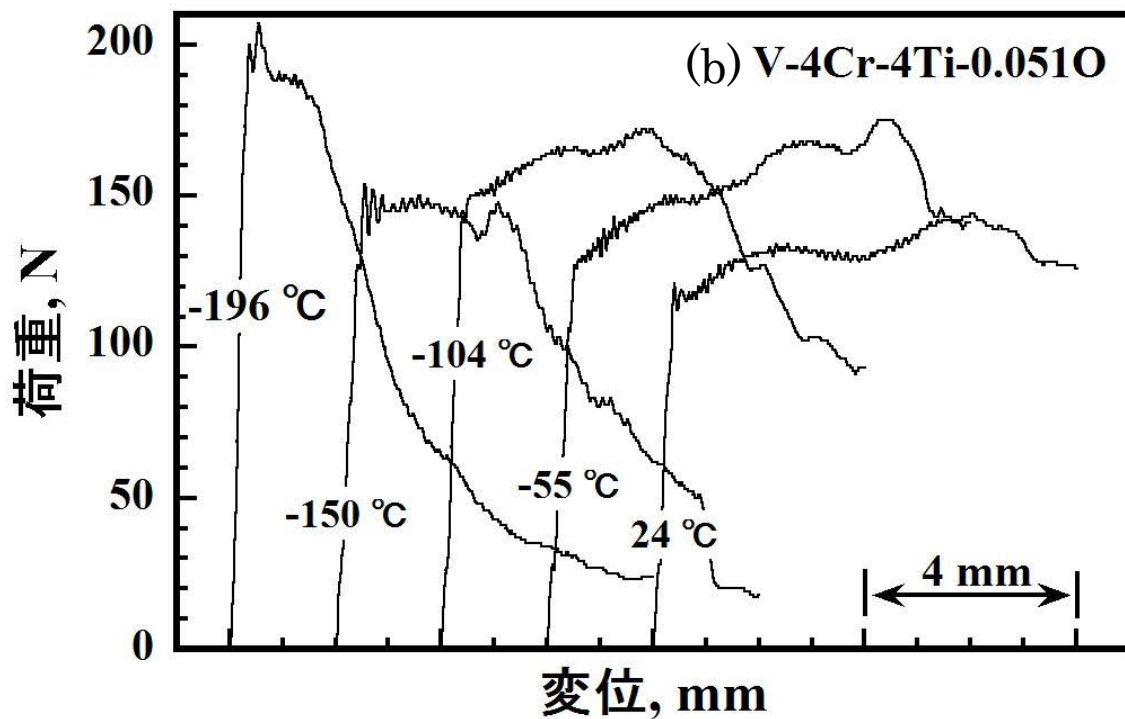


図 3-14 荷重変位曲線 (b) V-4Cr-4Ti-0.051O, (c) V-4Cr-4Ti-0.12O

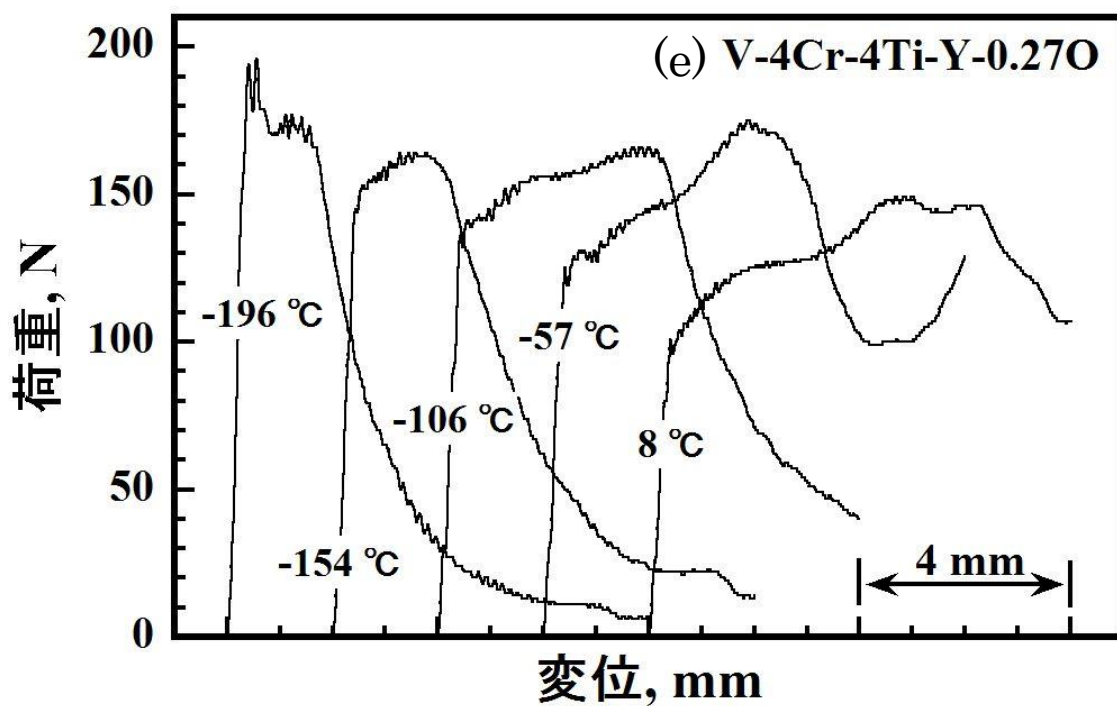
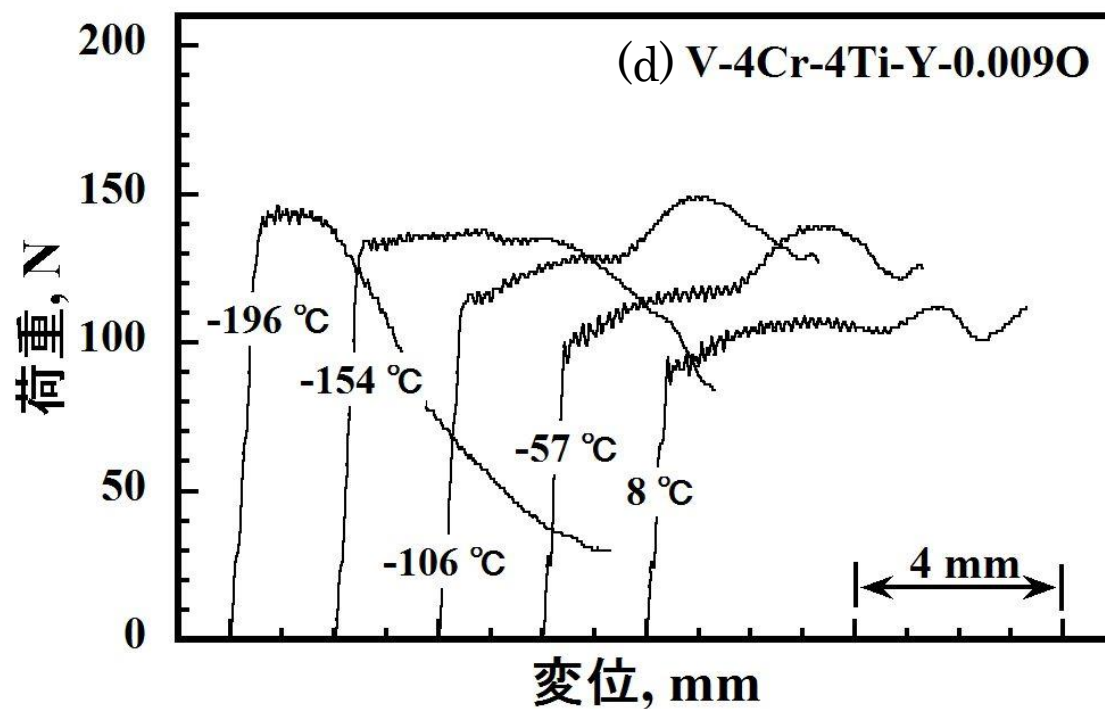


図 3-14 荷重変位曲線 (d) V-4Cr-4Ti-Y-0.009O, (e) V-4Cr-4Ti-Y-0.27O

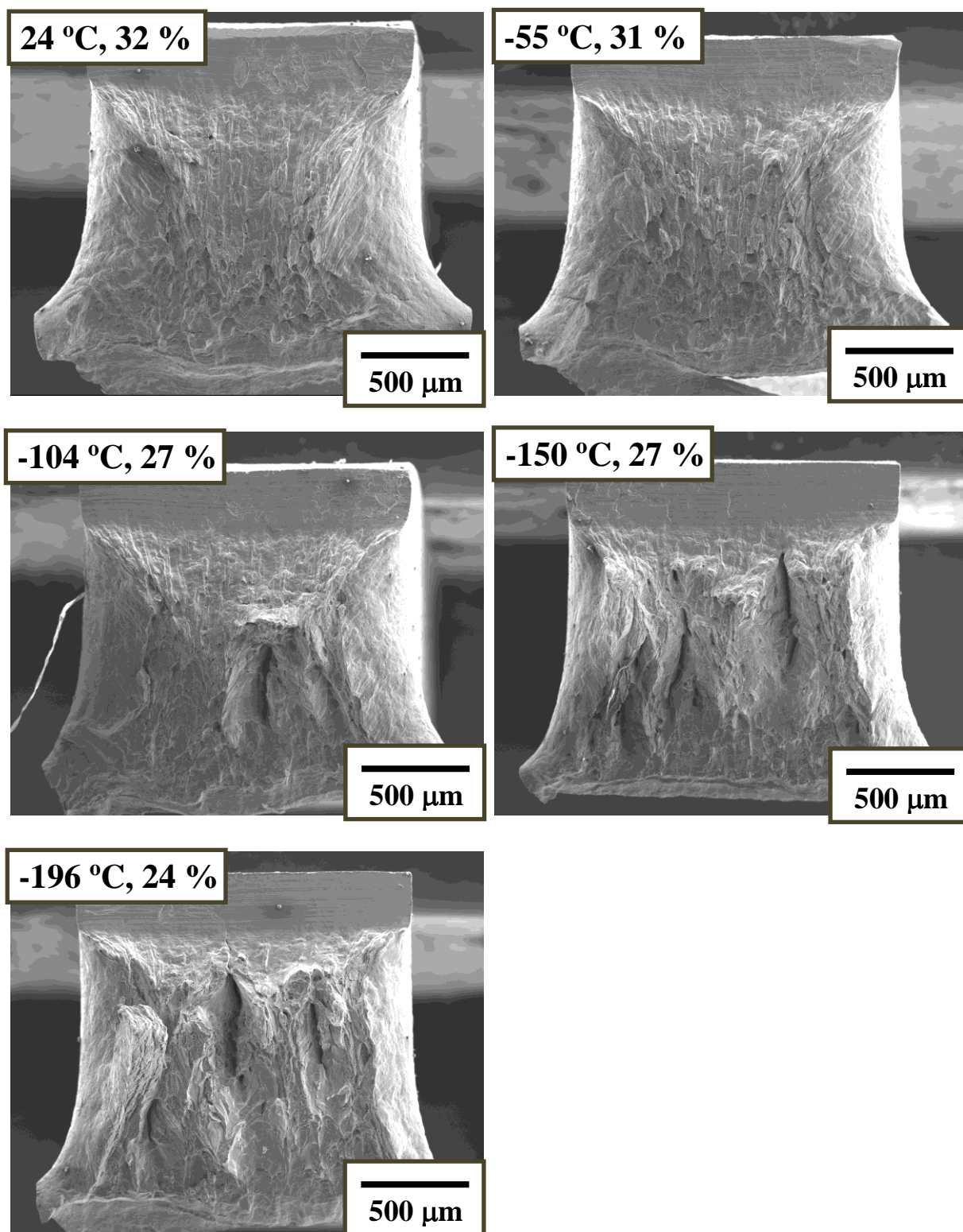


図 3-15(b) V-4Cr-4Ti-0.051O のシャルピー衝撃試験後の破断面の SEM 写真。上端は V ノッチである。添え字は試験温度(°C)と横膨出率(%)を表している。

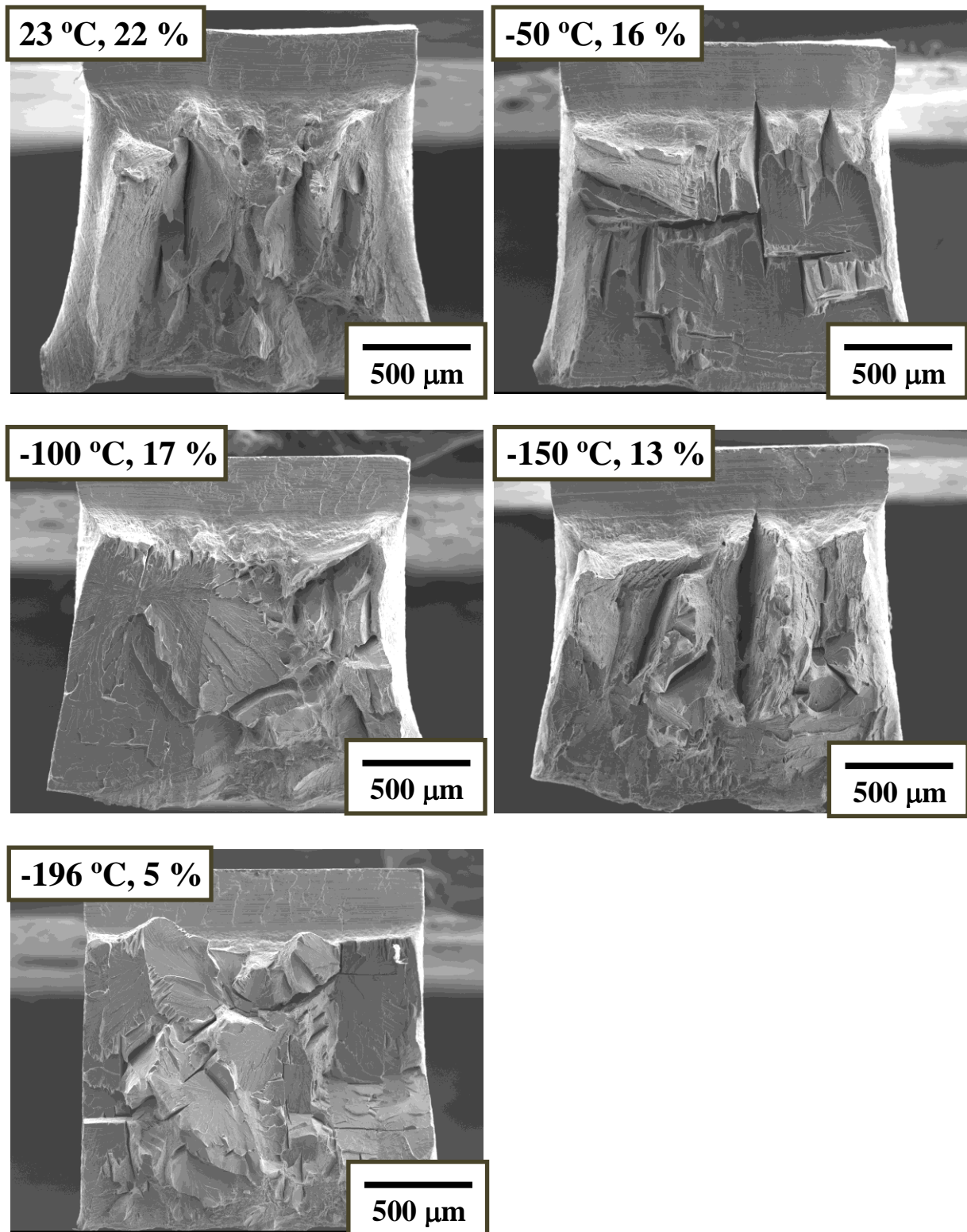


図 3-15(c) V-4Cr-4Ti-0.12O のシャルピー衝撃試験後の破断面の SEM 写真。上端は V ノッチである。添え字は試験温度(°C)と横膨出率(%)を表している。

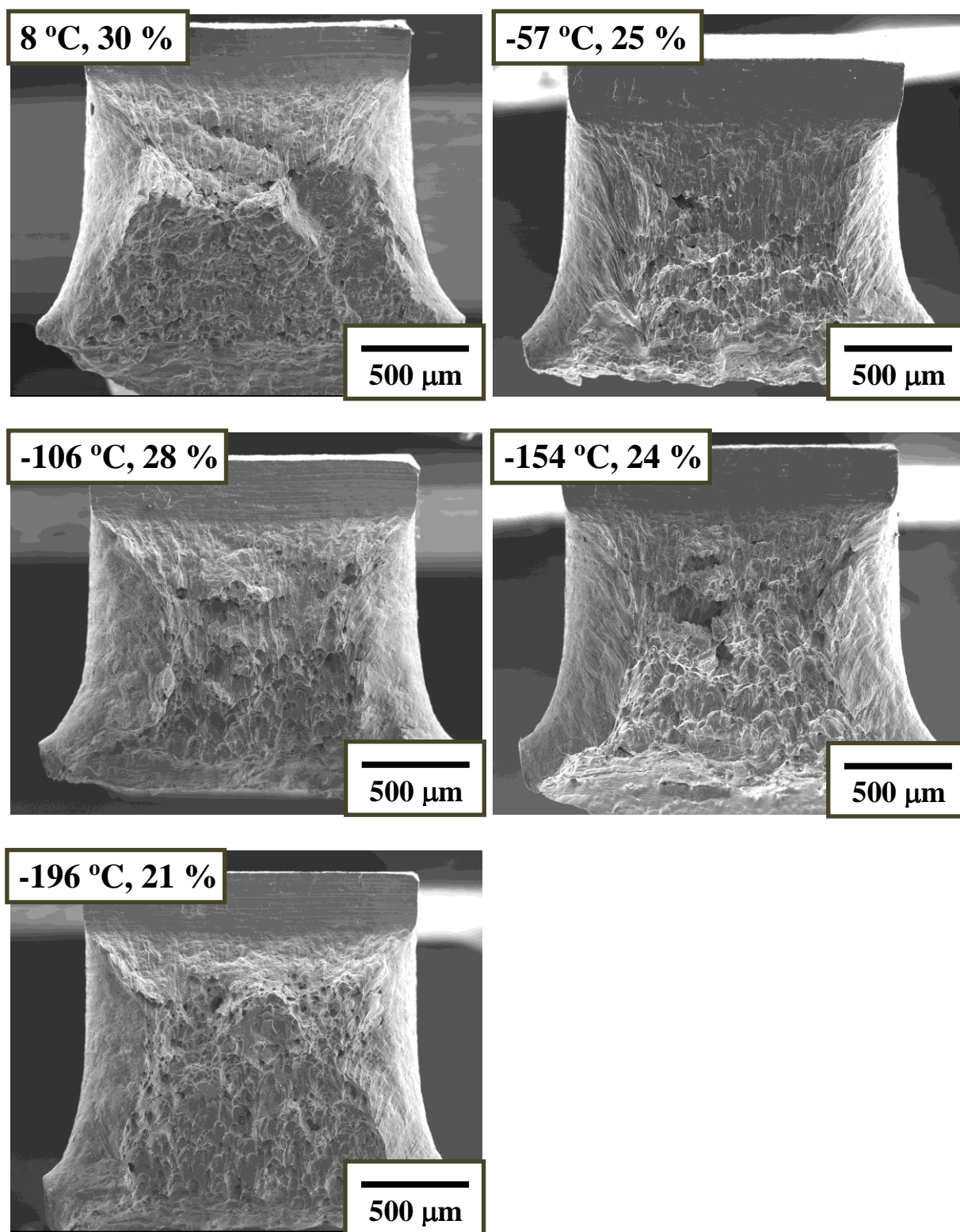


図 3-15(d) V-4Cr-4Ti-Y-0.0090 のシャルピー衝撃試験後の破断面の SEM 写真。上端は V ノッチである。添え字は試験温度(°C)と横膨出率(%)を表している。

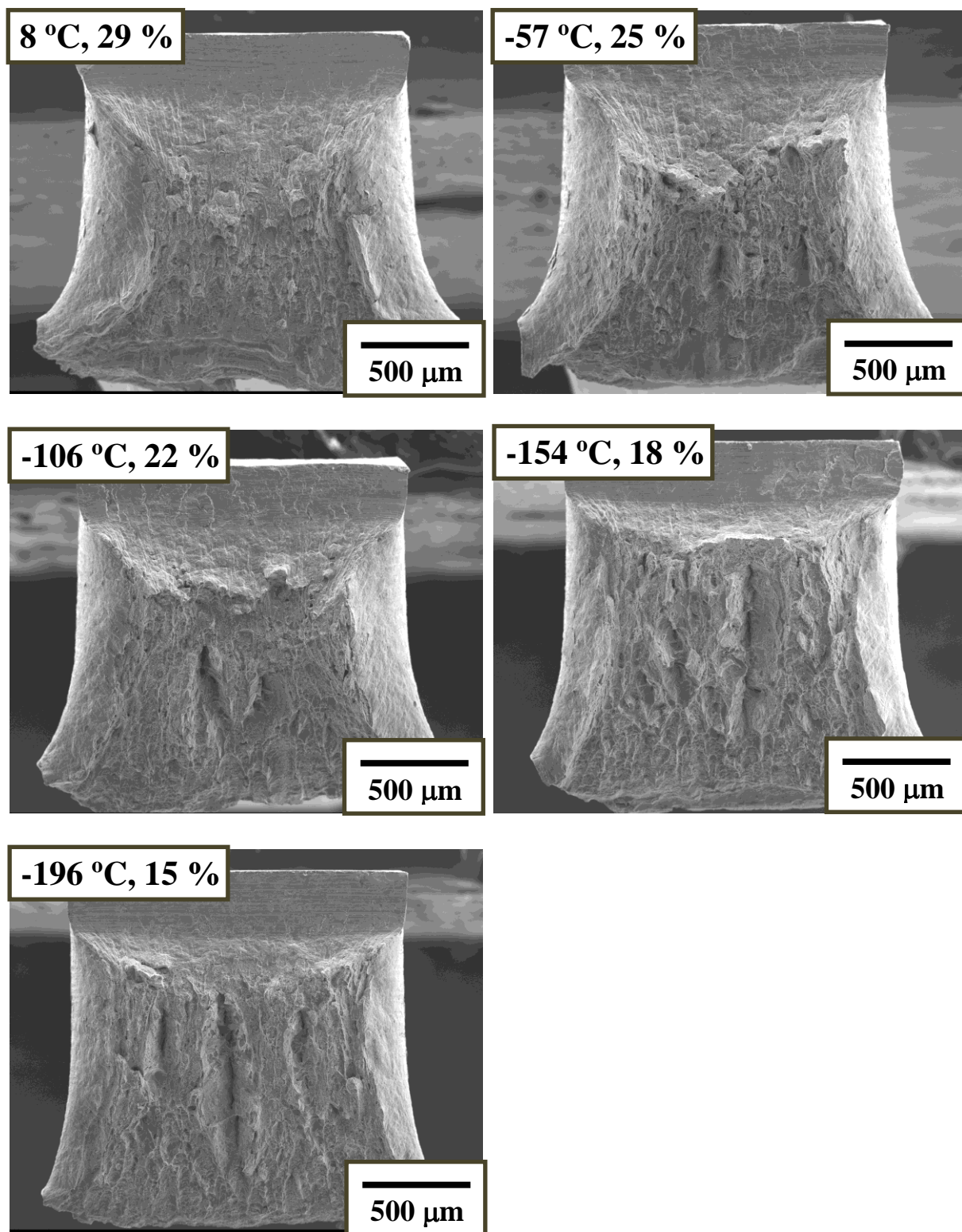


図 3-15(e) V-4Cr-4Ti-Y-0.27O のシャルピー衝撃試験後の破断面の SEM 写真。上端は V ノッチである。添え字は試験温度(°C)と横膨出率(%)を表している。

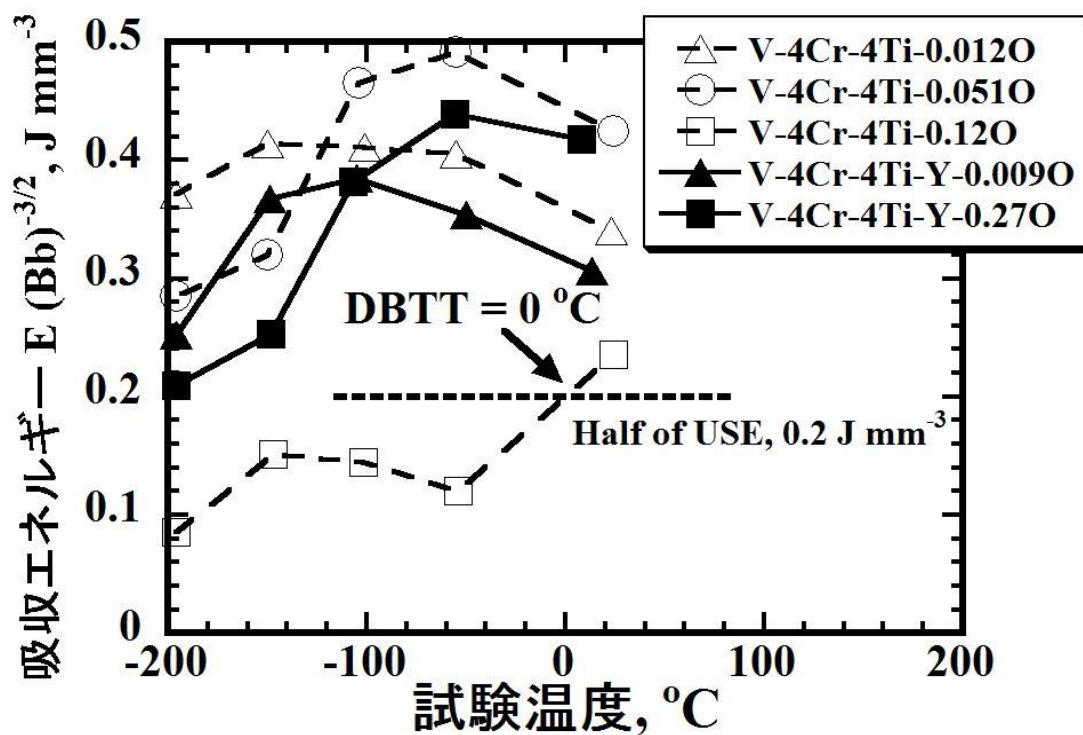


図 3-16 吸収エネルギーの試験温度依存性

3.5 微細組織

図 3-17 は TEM 観察による V-4Cr-4Ti-0.012O, V-4Cr-4Ti-0.11O, V-4Cr-4Ti-0.18O, V-4Cr-4Ti-Y-0.009O, V-4Cr-4Ti-Y-0.21O と V-4Cr-4Ti-Y-0.27O の微細組織を示している。図 3-18 は V-4Cr-4Ti-Y-0.009O と V-4Cr-4Ti-Y-0.27O で観察された析出物の TEM-EDX スペクトルを示している。図 3-19 は TEM 観察による析出物のサイズ分布を示している。まず、低酸素合金である V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の微細組織に着目する。V-4Cr-4Ti-0.012O では 200 nm 程度の中間サイズの析出物と 100 nm 以下の小さなサイズの析出物の 2 種類の析出物が観測された。Heo ら[3-11]による低酸素合金の V-4Cr-4Ti (NIFS-HEAT-1) の析出物に関する報告によると、それらは Ti リッチな Ti-CON 化合物であることが分かっている。本研究で観察された析出物も Ti-CON 化合物であると考えられる。V-4Cr-4Ti-Y-0.009O では 1 μm 程度の粗大な析出物についても観察された。図 3-18(a)に示すように、粗大な析出物の EDX スペクトルでは Y のピークが検出された。これはマトリックス中に不均一に存在し数密度も小さいことから、合金溶解時に生成した Y_2O_3 から成る Y 系介在物であると考えられる。

高酸素合金である V-4Cr-4Ti-0.11O, V-4Cr-4Ti-0.18O, V-4Cr-4Ti-Y-0.21O と V-4Cr-4Ti-Y-0.27O の微細組織に着目する。図 3-19 は TEM によって観察された高酸素合金中の析出物のサイズ分布を示している。赤線と青線は 200 nm 程度の中間サイズの析出物と 100 nm 以下の小さなサイズの析出物を大別するために析出物のサイズ分布をガウス分布で近似した曲線である。酸素不純物量が増すにつれて析出物の数密度が増加していることが分かる。また、V-4Cr-4Ti-Y-0.27O では 1 μm 程度の粗大な析出物についても観察された。V-4Cr-4Ti-Y-0.27O 中の析出物の EDX スペクトルでは、微細な析出物(Small)は Ti のピークが検出された。微細な析出物については V-4Cr-4Ti と同様に Ti-CON 化合物であると考えられる。粗大な析出物については V のピークが検出された。TEM-EDX 分析では Y のピークは検出されなかったため、TEM 観察から Y 析出物を同定できなかった。

図 3-20 は SEM 観察による V-4Cr-4Ti-Y-0.27O の試料表面における析出物を示している。TEM 観察による微細組織と同様に数 100 nm の析出物と 1 μm 程度の粗大な析出物が観察された。図 3-21 は V-4Cr-4Ti-Y-0.27O の 1 μm 程度の粗大な析出物についての SEM-EDX スペクトルを示している。Y のピークが検出されたことから、V-4Cr-4Ti-Y-0.27O においても Y 析出物が観察された。

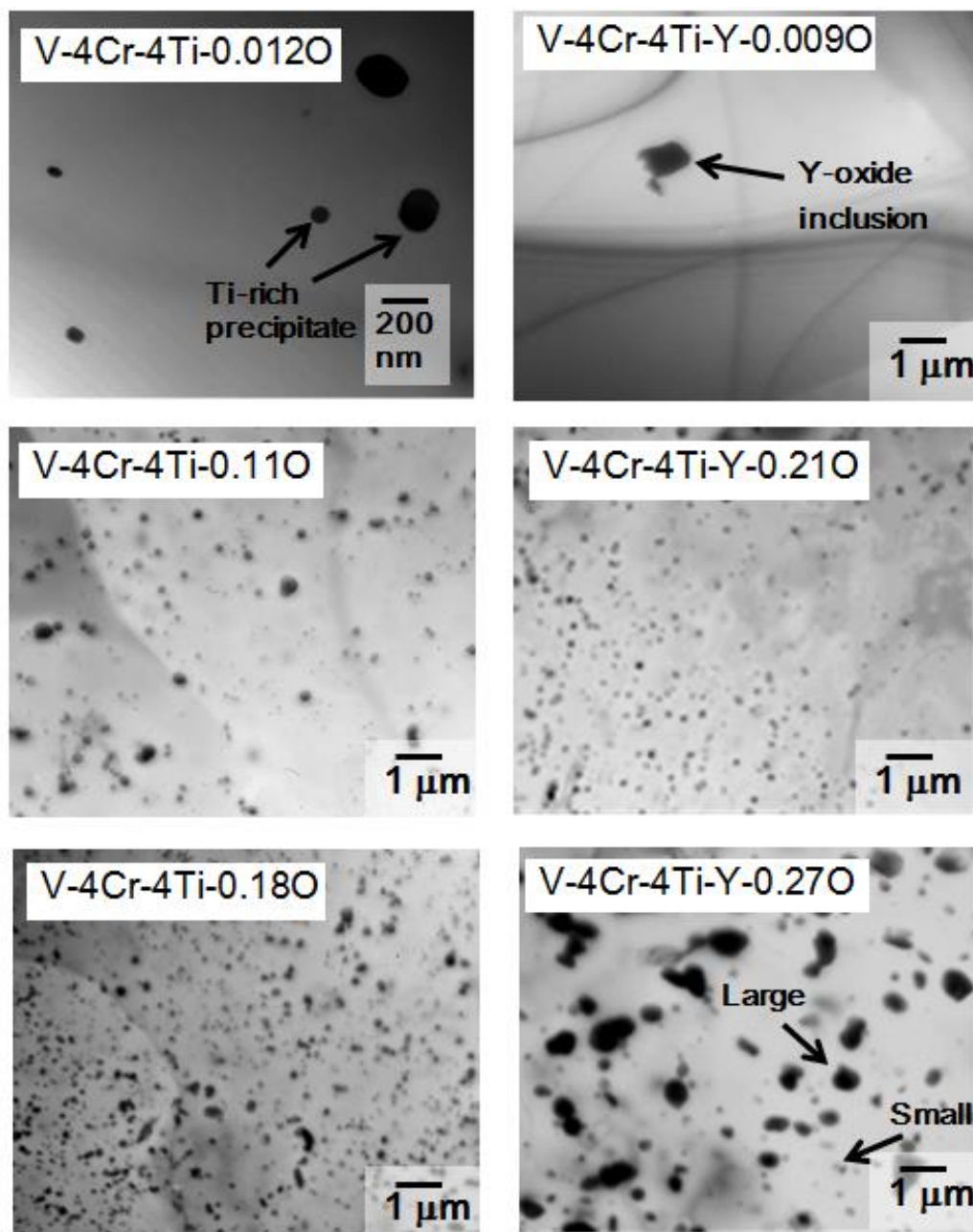


図 3-17 TEM 観察による微細組織 (吸収コントラスト)

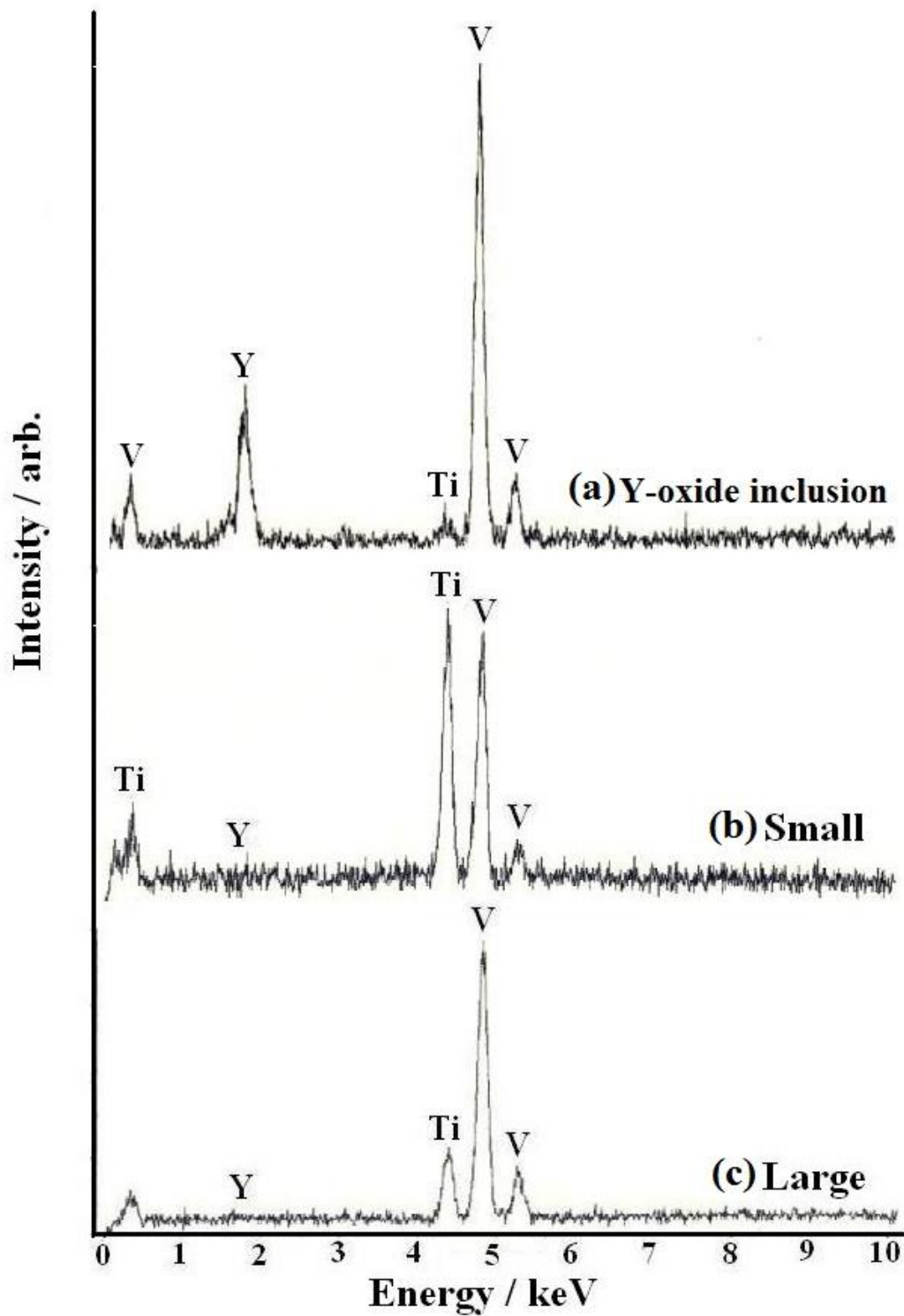


図3-18 析出物についてのTEM-EDXスペクトル (a) V-4Cr-4Ti-Y-0.009OにおけるY酸化物、(b) V-4Cr-4Ti-Y-0.27Oにおける微細な析出物、(c) V-4Cr-4Ti-Y-0.27Oにおける粗大な析出物

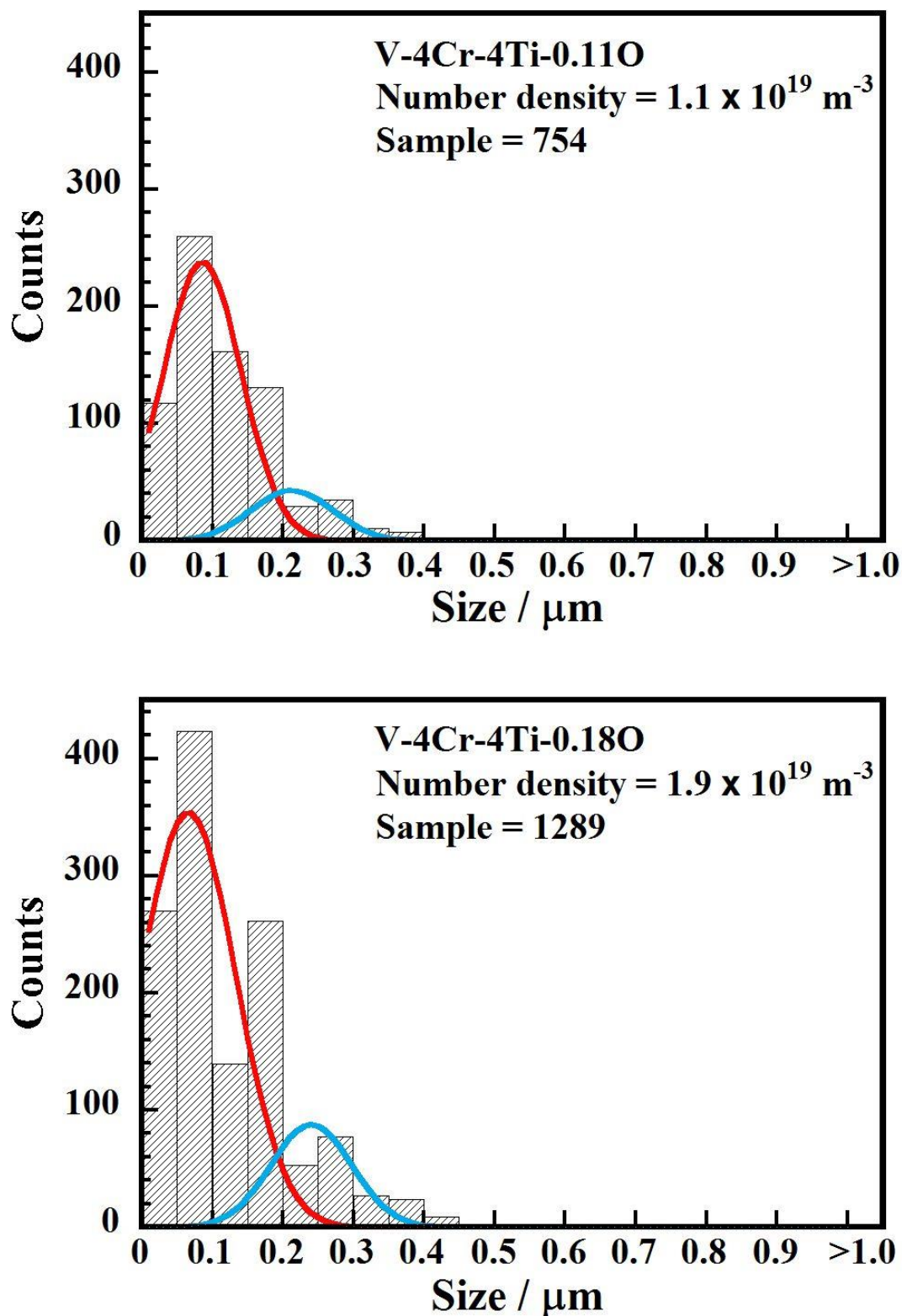


図 3-19 TEM によって観察された析出物のサイズ分布。赤線(Peak A)と青線(Peak B)はガウス分布による近似を表している。(上) V-4Cr-4Ti-0.11O, (下) V-4Cr-4Ti-0.18O

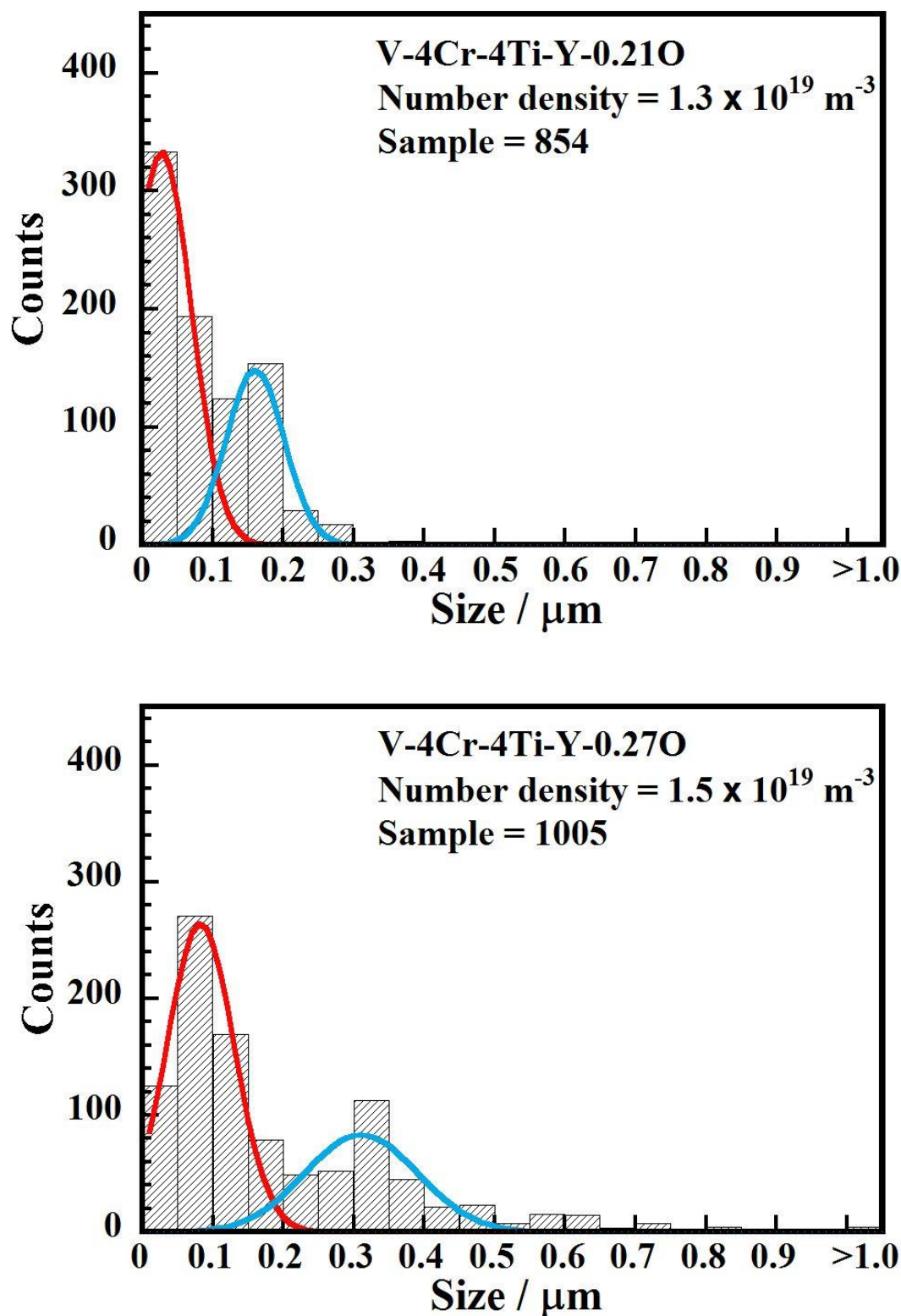


図 3-19 TEM によって観察された析出物のサイズ分布。赤線(Peak A)と青線(Peak B)はガウス分布による近似を表している。(上) V-4Cr-4Ti-Y-0.21O, (下) V-4Cr-4Ti-Y-0.27O

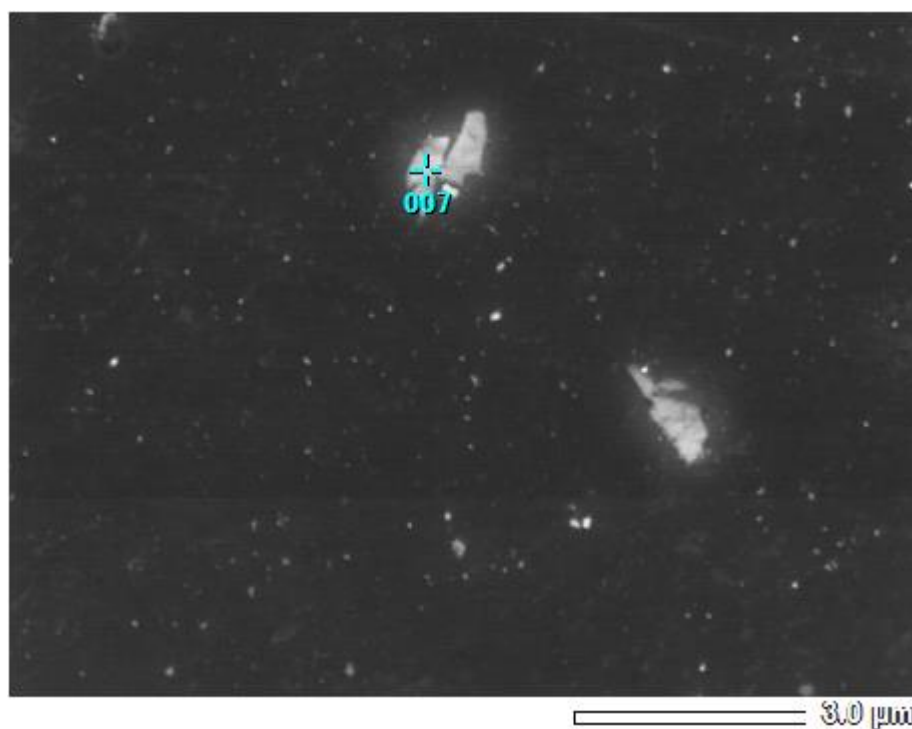


図 3-20 SEM 観察による V-4Cr-4Ti-Y-0.27O の試料表面における析出物

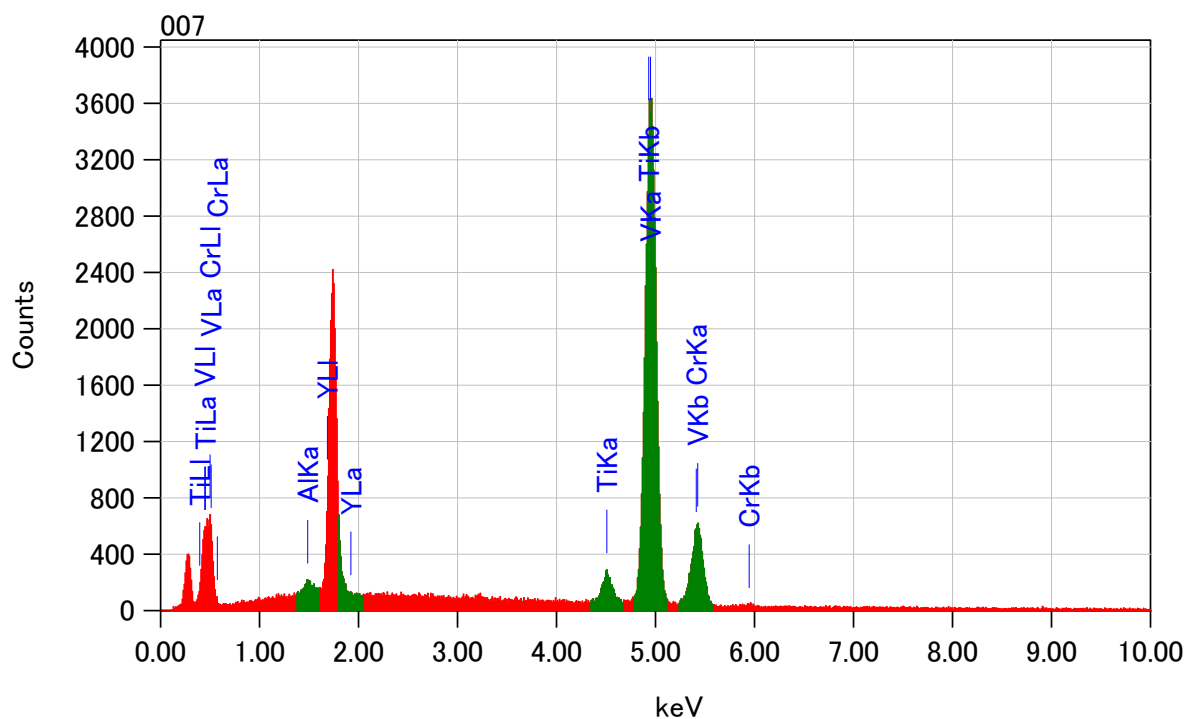


図 3-21 V-4Cr-4Ti-Y-0.27O の 1 μm 程度の粗大な析出物
 についての SEM-EDX スペクトル

3.6 考察

3.6.1 Y酸化物が硬さの熱処理温度依存性に及ぼす影響

図 3-1 は 900 °C 以上の熱処理を施した V-4Cr-4Ti-Y-0.011O の硬さは熱処理温度に依存せずにはほぼ一定の値を示した。それに対して他の三つの合金では、硬さが最小になる熱処理温度(900 °C もしくは 1000 °C)を上回る温度で熱処理を施すと、硬さは線形に増加した。Heo らによる過去の V-4Cr-4Ti (NIFS-HEAT-1)に関する研究で同様な報告がなされている[3-11]。図 3-22 は TEM を用いて観察された NIFS-HEAT-1 における析出物の熱処理温度による変化を示している[3-11]。図 3-22(b)から 1100 °C で熱処理した後では、小さなサイズの析出物が観測されない。1000 °C を超えるような温度では小さな析出物は熱的に不安定であり、再固溶することがわかっている。熱処理温度が上昇すると、熱的に不安定な析出物は再固溶する。その析出物を構成していた C, N, O が母相内に固溶するため、固溶硬化が起き、硬さは増加したと考えられる。

Nagasaka ら[3-12]は侵入型不純物の再固溶を明らかにするため、1100 °C で熱処理し熱的に不安定な析出物を再固溶させ、微細な析出物が形成される温度 700 °C で熱処理(Precipitation treatment)を施したときの硬さを報告している。それを図 3-23 に示す。ここでの V-4Cr-4Ti-0.15Y と V-4Cr-4Ti-0.15Y*は、本研究で用いた V-4Cr-4Ti-Y-0.011O と同一な合金である。NIFS-HEAT-1 は 1100 °C で熱処理した後に析出処理を施すと、硬さが増加した。再固溶した侵入型不純物が 700 °C 熱処理によって微細な析出物を形成したため、硬さが増加したと考えられる。一方、V-4Cr-4Ti-0.15Y は 1100 °C で熱処理した後に析出処理を施しても硬さは変化しなかった。V-4Cr-4Ti-0.15Y に存在する Y 酸化物は Ti 析出物よりも熱的に安定に析出しており、固溶硬化を引き起こす酸素不純物が Y によって捕捉されているためである。そのため、本実験では V-4Cr-4Ti-Y-0.009O は 1100 °C で熱処理しても硬さが増加しなかったと考えられる。しかし、V-4Cr-4Ti-Y-0.27O は 1100 °C 熱処理で硬さが増加した。これは酸素不純物量が過剰なためであると考えられる。合金内の Y が全て Y₂O₃ を形成したと仮定すると、酸素の固溶量 C_{solute} と析出量 $C_{Y_2O_3}$ は次式のように書ける。

$$C_{solute} = C_{total} - 0.27C_{Y_2O_3} \quad (3.7)$$

ここで、 C_{total} は合金内の全酸素量である。表 2-1 より V-4Cr-4Ti-Y-0.27O の残存 Y は 0.06 wt% であることから、全ての Y が Y₂O₃ を形成したとしても、Y に捕捉される酸素量は 0.016 wt% である。そのため、残りの酸素不純物が固溶硬化を引き起こすと考えられる。

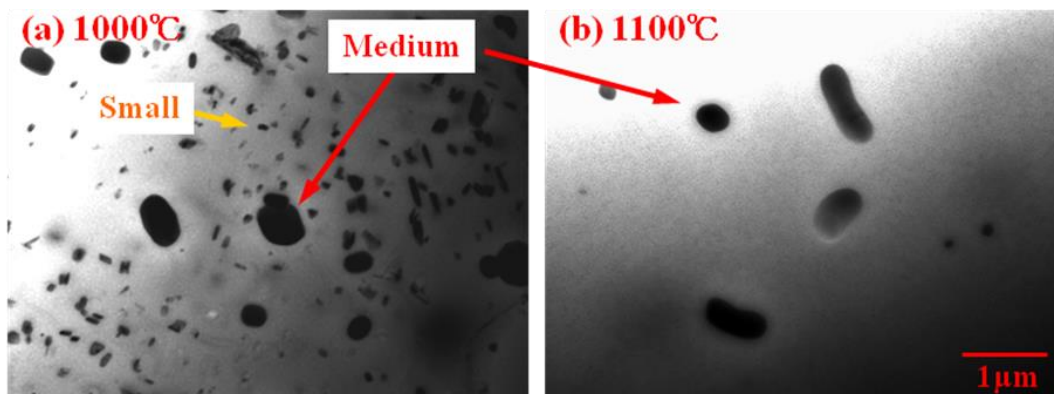


図 3-22 TEM を用いて観察された NIFS-HEAT-1 における析出物の熱処理温度による変化[3-11]。(a) 1000 °C x 1hr 熱処理, (b) 1100 °C x 1hr 熱処理

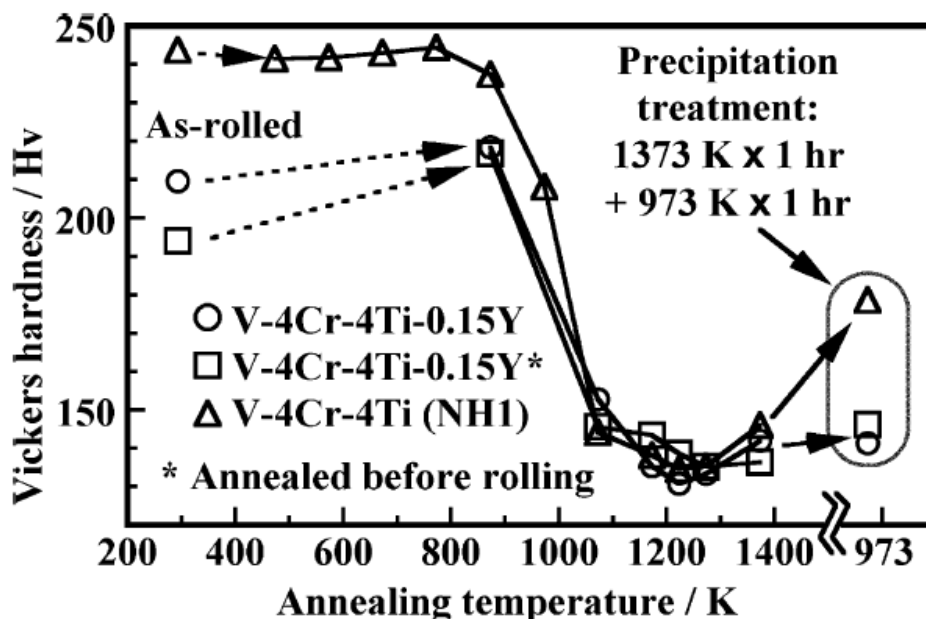


図 3-23 ビッカース硬さの熱処理温度依存性[3-12]。ここで Precipitation treatment とは、1373 K x 1hr 熱処理後に 973 K x 1hr で熱処理することである。

3.6.2 Cr と Ti が降伏応力に及ぼす影響

本研究で試作した合金試料はその公称組成を V-4Cr-4Ti と定めたが、実際には Cr 量は 3.28 ~ 4.51 wt%、Ti 量は 3.88 ~ 4.59 wt% の幅を有している。図 3-2 に示した室温における降伏応力の酸素量依存性では、降伏応力は酸素量 0.11 wt% に至るまでは増加したが、酸素量の異なる V-4Cr-4Ti-0.008O, V-4Cr-4Ti-0.034O, V-4Cr-4Ti-0.058O はいずれも約 296 MPa の降伏応力を示したことから、低酸素量の領域では酸素による固溶硬化だけでは説明できない。そこで、それぞれの合金試料の Cr と Ti 量に着目する。図 3-24, 図 3-25, 図 3-26 はそれぞれ室温における降伏応力の Cr 量, Ti 量, Cr + Ti 量依存性を示している。酸素量と窒素量はそれぞれ 0.058, 0.025 wt% 以下である。Cr 量及び Ti 量の増加により降伏応力は増加する傾向がある。特に、Cr 量と Cr + Ti 量に対して降伏応力は線形に増加しているのが分かる。図 3-24, 図 3-25, 図 3-26 にプロットした 9 つの合金試料の降伏応力は平均値 302 MPa, 最大値 324 MPa, 最小値 273 MPa である。降伏応力は Cr + Ti 量に対して 29 MPa/wt% の割合で線形に増加した。図 3-27 は Loomis ら[3-13]が報告したバナジウム合金の降伏応力の Cr + Ti 量依存性を示している。図中に赤矢印で示したデータは V-4Cr-4Ti の降伏応力であり、室温で約 370 MPa を示している。これは本研究の V-4Cr-4Ti の降伏応力(平均値 302 MPa)よりも大きい。Nagasaka ら[3-14]による報告では NIFS-HEAT-2 (本研究で言う V-4Cr-4Ti-0.012O)の Si 量は 0.027 wt% であるのに対し、Loomis ら[3-13]の V-4Cr-4Ti の Si 量は 0.087 wt% であった。Si による固溶硬化が加わったため、降伏応力が大きいと考えられる。また、図 3-27 では Cr + Ti 量が 8 ~ 10 wt% に増加すると、降伏応力が 100 MPa 程度増加しているのが分かる。本研究では Cr + Ti 量に対して 29 MPa/wt% の割合で増加したことから、Cr + Ti 量 8 ~ 9 wt% の領域では 29 MPa 増加すると考えられる。これは Loomis ら[3-13]の結果の 1/3 以下である。Si 量が小さければ、Cr + Ti 量 8 ~ 9 wt% の領域では降伏応力が顕著に増加することは無いと言える。

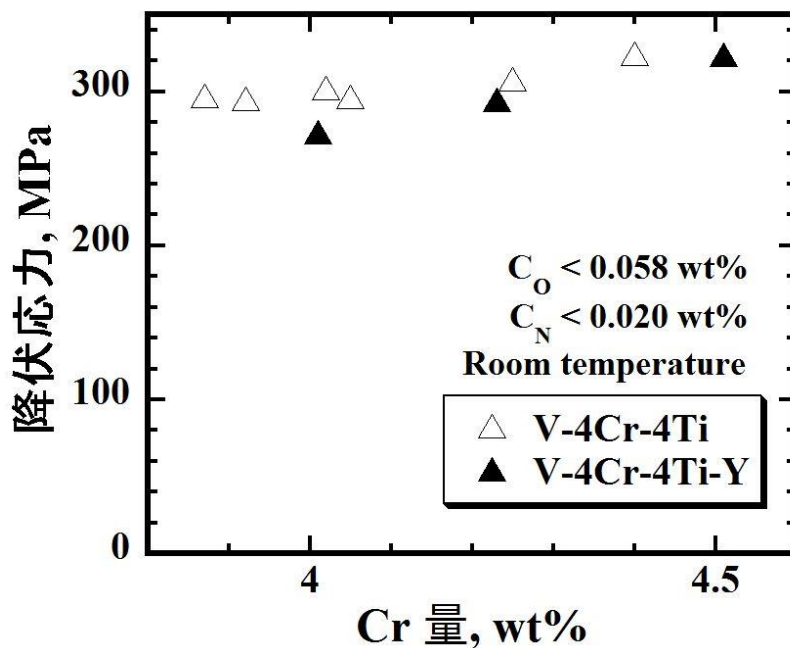


図 3-24 室温における降伏応力の Cr 量依存性
酸素量 C_O と窒素量 C_N はそれぞれ 0.058, 0.025 wt% 以下である。

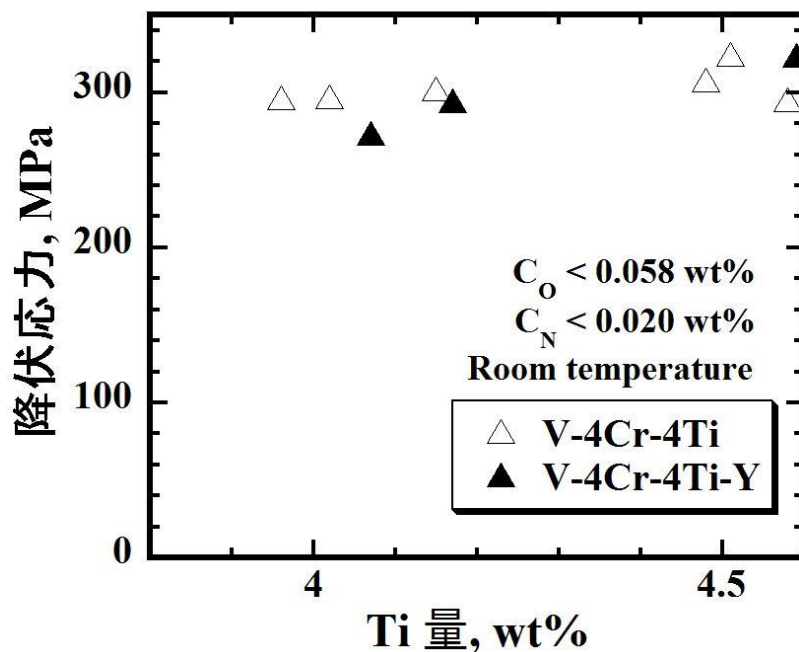


図 3-25 室温における降伏応力の Ti 量依存性
酸素量 C_O と窒素量 C_N はそれぞれ 0.058, 0.025 wt% 以下である。

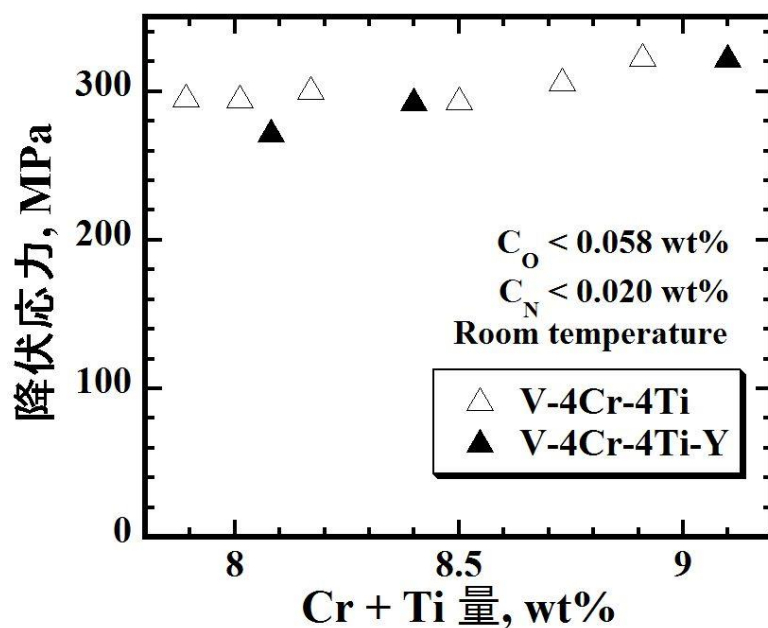


図 3-26 室温における降伏応力の Cr + Ti 量依存性
酸素量 C_O と窒素量 C_N はそれぞれ 0.058, 0.025 wt% 以下である。

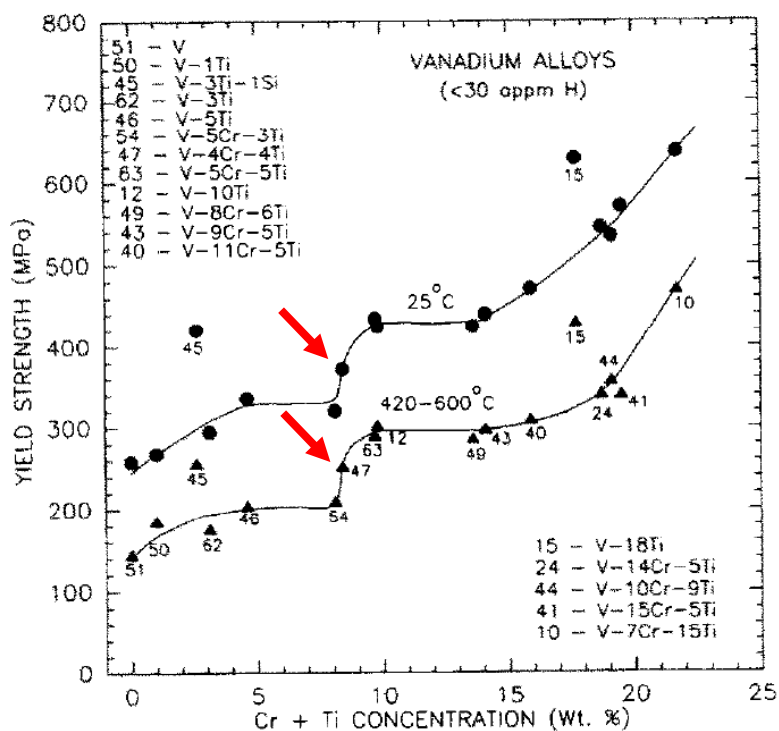


図 3-27 降伏応力の Cr + Ti 量依存性[3-13]
赤矢印で示したデータは V-4Cr-4Ti の降伏応力である。

3.6.3 Y添加による高温強度低下の妥当性

3.3.2 節では、V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の高温引張特性を報告した。室温では Y 添加、無添加合金の間に引張強度の差はなかった。一方、700 °C を超える高温では、Y 添加によってセレーションが消失し高温強度が低下した。動的歪み時効による硬化が失われて強度が低下したと理解できる。3.5 節の析出物の分析より、Y 添加合金の Ti-CON 析出物は Y を含有していることが分かった。700 °C 以上で動的歪み時効が消失したのは、Y 含有 Ti-CON 析出物がより多くの酸素を吸収することで、母相内の酸素量が低下したためと考えられる。

ここで、Y 添加による高温強度低下の妥当性を評価するために、V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の設計応力を考えてみる。例として、米国機械工学会(ASME: American Society of Mechanical Engineering)の原子炉圧力容器の設計基準 Code Section VIII を用いる[3-15]。許容応力の求め方は、以下の4つの基準から求まる応力の最小値を設計応力とする。

- (1) 引張強度の 1/4 倍
- (2) 降伏応力の 2/3 倍 (非鉄金属の場合)
- (3) 1000 時間で 0.01% のクリープが起こる応力
- (4) 10 万時間のクリープ破断強度の最小値の 0.8 倍または平均値の 0.67 倍

(1)と(2)の基準を 700 °C における V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の高温強度に適用する。引張強度(339 MPa)の 1/4 倍は 85 MPa である。降伏応力(194 MPa)の 2/3 倍は 129 MPa である。故に、700 °C における V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の設計応力は 85 MPa と求まる。

冷却材には液体リチウムを、ブランケット構造材料にはバナジウム合金(V-3Ti-1Si)を想定した核融合設計 TITAN-II[3-16]を用いて設計応力の妥当性を検討する。TITAN-I の熱流体設計では、冷却管への負荷応力は一次応力 30 MPa と二次応力 5 MPa を合わせた 35 MPa と想定されている。V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の設計応力 85 MPa はこの負荷応力と比較して十分大きいことが分かる。700 °C のような高温ではクリープ強度も許容設計応力を定める因子であるため、その評価が必要であるが、少なくとも Y 添加による引張強度の低下については構造材料として許容範囲である。

3.6.4 合金元素TiとY添加が侵入型不純物の拡散に与える効果

ここでは高温強度に寄与している侵入型不純物と転位の相互作用を明らかにするため、その相互作用によって生じるセレーション挙動を振幅、発生領域、拡散の活性化エネルギーの視点から考察する。

400 ~ 700 °C で観測された連続的なセレーションの振幅に着目し、その振幅に及ぼす酸素量と Y の影響を明らかにする。図 3-28 はセレーション振幅の定量化方法を示している。セレーション振幅の定量化方法としては、くびれ後の変形領域を除いた塑性変形領域における個々のセレーション振幅の中で、最大値から順番に 10 個を選びその平均値をセレーション振幅 $\Delta\sigma_{MAX}$ とする方法と、歪み 8 % 付近のセレーション振幅の最大値から順番に 10 個を選びその平均値をセレーション振幅 $\Delta\sigma_{8\%}$ とする方法の 2 通りを用いた。

まずセレーション振幅の試験温度依存性に着目する。600 °C 以上では、8 % 以上の歪み領域にてセレーションが発生することから、定量化方法として $\Delta\sigma_{MAX}$ を用いた。セレーション振幅 $\Delta\sigma_{MAX}$ の温度依存性を図 3-29 に示す。初期歪み速度は $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。400 ~ 550 °C ではセレーション振幅は温度に対して線形に増加し、やがて最大値に達する。最大値後のセレーションは著しく減少するか、もしくは、消滅する。合金により $\Delta\sigma_{MAX}$ が最大になる温度が違うことが分かる。式(3.5)から、温度増加は拡散過程における侵入型不純物(C, N, O)の移動速度 v_i の増加に相等する。温度が増すにつれて侵入型不純物の移動距離が大きくなるため、転位は侵入型不純物からの影響をより強く受けると考えられる。

次に、酸素量がセレーション振幅に及ぼす影響を評価する。試験温度を 500 °C と固定することで、温度が侵入型不純物の拡散に及ぼす影響を同一とする。図 3-30 は試験温度 500 °C でのセレーション振幅 $\Delta\sigma_{8\%}$ の酸素量依存性を示している。初期歪み速度は $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。ただし、セレーション振幅の定量化方法には、Koyama ら [3-17] の超高純度 V-4Cr-4Ti-0.001O と比較するために $\Delta\sigma_{8\%}$ を用いている。V-4Cr-4Ti では酸素量が増すにつれてセレーション振幅は増加する傾向が得られた。特に、0.01 wt% 以下の低酸素量の領域ではその変化は顕著である。V-4Cr-4Ti-Y のデータも含めて全体で見ると、0.01 wt% 以上でセレーション振幅は 15 ~ 21 MPa で飽和する傾向がある。Y がセレーション振幅に与える効果に着目すると、低酸素合金である V-4Cr-4Ti-Y-0.011O のセレーション振幅は 21 MPa と大きな値を示したことから、Y 添加ではセレーション振幅を小さいほど侵入型酸素量を低減できないと考えられる。しかしながら、V-4Cr-4Ti-Y-0.011O と V-4Cr-4Ti-Y-0.27O では 650 °C 以上のセレーションが消失したことから、Y 添加によってセレーションの発生領域が縮小した。

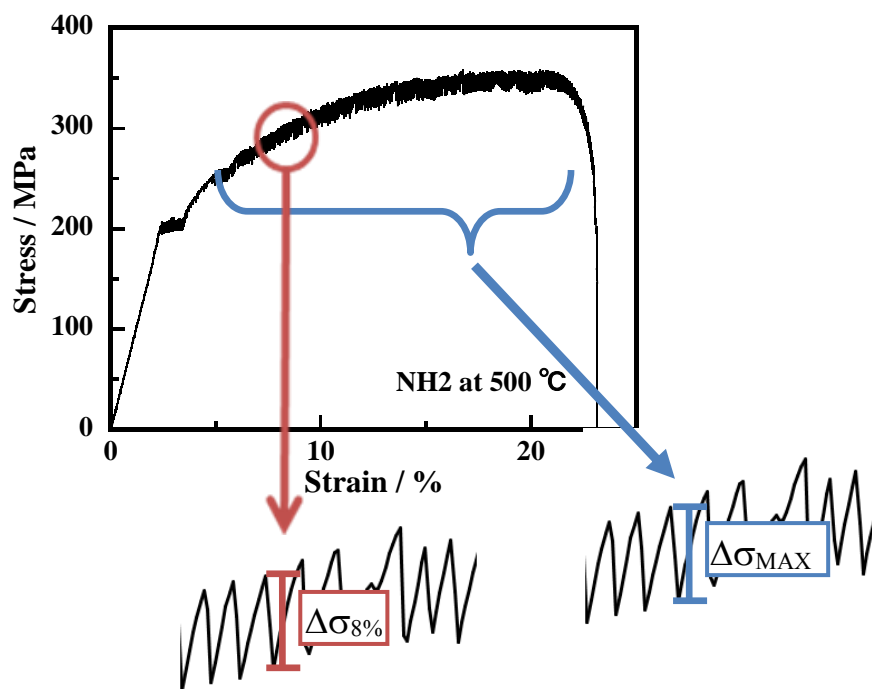


図 3-28 セレーション振幅の定量化方法

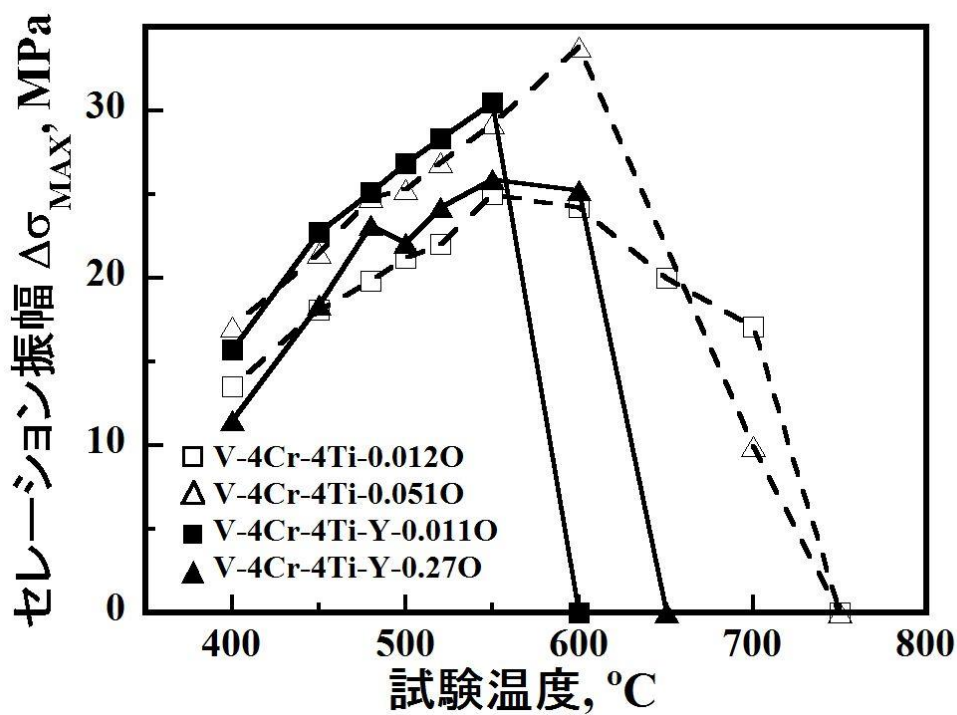


図 3-29 セレーション振幅 $\Delta\sigma_{MAX}$ の試験温度依存性。
初期歪み速度は $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。

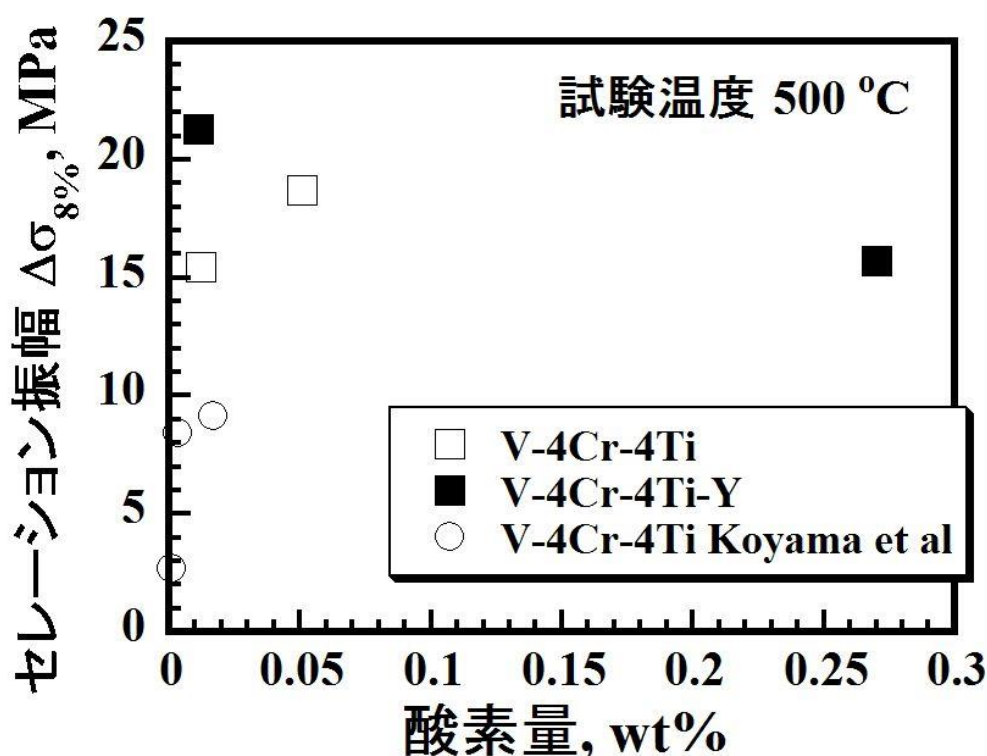


図 3-30 セレーション振幅 $\Delta\sigma_{8\%}$ の酸素量依存性[3-17]。
試験温度は 500 °C、初期歪み速度は $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。

次に、以下のような三浦ら[3-18]によるセレーション発生の臨界条件を考えることで侵入型不純物の拡散の活性化過程を追求する。

侵入型原子の移動速度 v_i が運動する転位の平均速度 v_d よりも大きくなるときに相互作用してセレーションが現れると考えるとすれば

$$v_i \geq v_d \quad (3.8)$$

と書ける。 $v_i = v_d$ となるときをセレーション発生の臨界条件とすると、式(3.5), (3.6) から臨界歪み速度 $d\varepsilon_c/dt$ は

$$\frac{d\varepsilon_c}{dt} = \frac{C}{T} \times \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (3.9)$$

となる。ここで、 $C = \xi N b D_0 F / k$ 、 ξ は定数である。従って、縦軸に $\ln(T \times d\varepsilon_c/dt)$ を横軸に $1/T$ を取り、セレーション発生の臨界領域から直線が得られれば、その勾配は侵入型原子の活性化エネルギー E である。図 3-13 をこのような座標軸に置き換え、セレーション発生の臨界領域を示したのが図 3-31 である。

表 3-1 と表 3-2 はそれぞれ、低温側と高温側の境界線から求めた見かけの拡散の活性化エネルギーをまとめている。セレーシヨンの発生条件は侵入型不純物が転位周辺に偏析したときの条件であるため、種々の拡散原子をひとまとめにして考えている。そのため、ここで求まる拡散の活性化エネルギーは“見かけ”の値である。低温側の境界線についての見かけの活性化エネルギーの誤差は 10 % 程度であるが、高温側の境界線についての見かけの活性化エネルギーの誤差は 50 % 以上もある。高温側の境界線付近のデータではくびれ後のセレーシヨンも判定する必要がある。くびれは局所的な変形が生じているため、応力や歪み速度は一様でないため、本実験方法では高温側について活性化エネルギーをこれ以上精度良く評価できない。

低温側での見かけの拡散の活性化エネルギーに着目すると、V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.27O では 114 kJ/mol、V-4Cr-4Ti-Y-0.009O では 125 kJ/mol、V-4Cr-4Ti-0.12O では 158 kJ/mol、純バナジウムでは 75 kJ/mol であった。これらの値は、表 3-3 で示した純バナジウム及び V-4Cr-4Ti における C, O の拡散の活性化エネルギーの文献値[3-8], [3-19], [3-20], [3-21]と近い値を得た。低温側ではまず C, O が拡散することで、セレーシヨンが発生すると考えられる。純バナジウムにおける C, N, O の拡散係数のアレニウスプロットを示している図 3-32[3-8]からも分かるように、C, O の拡散係数は N よりも大きいので、本研究での試験条件では C, O の移動距離は N よりも大きい。温度と共に N の拡散距離も大きくなるので、N も転位と相互作用できるようになることから、セレーシヨンは温度と共に形状を変え、振幅が増大すると考えられる。合金(a), (b)での見かけの拡散の活性化エネルギー 120 kJ/mol が純バナジウムの 75 kJ/mol より大きいことから、合金化することで侵入型不純物の移動速度は小さくなったことが分かる。Ti は母相内の侵入型 O, N と引力的な相互作用により、O, N を拘束する[3-22]。故に、純バナジウムでは拡散の活性化エネルギーが小さくなったと考えられる。また、低温側では V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.009O では同程度の活性化エネルギーを得たことから、侵入型不純物の拡散に及ぼす Y の効果は得られなかった。本実験方法ではその影響は確認できないほど小さいと考えられる。

高温側での見かけの拡散の活性化エネルギー(中間値)に着目すると、合金試料では 332 ~ 389 kJ/mol であったのに対し、純バナジウムでは 1860 kJ/mol であり大きく異なっていた。高温側でのセレーシヨンの消失メカニズムとしては、侵入型原子が転位周辺に安定に存在できずに熱分解されるような温度になることが考えられる。そのため、純バナジウムではセレーシヨン消失温度が 540 °C であり、歪み速度に依存しなかったために見かけの拡散の活性化エネルギーは大きな値を示した。一方、合金試料では置換型原子である Cr, Ti の拡散がセレーシヨン挙動に影響を及ぼす。特に、C, N, O との親和力が強い Ti による影響は大きい。C, N, O が拡散によって転位周辺に偏析すると、化学的な力によって Ti はそれらの C, N, O に引き寄せられる。転位周辺には C, N, O と Ti の雰囲気が形成される。侵入型原子と転位との弾性的相互作用とこの侵入型原子と置換型原子との化学的相互作用とが重畳した効果(I-S 効果:

Interstitial-Substantial atoms pair Effect)が作用する[3-23]。この現象は置換型原子の空孔型拡散によって起きる。そのため、高温側ではCr, Tiの拡散が支配的であるため、合金試料で得られた高温側での見かけの拡散の活性化エネルギーはCr, Tiの拡散の活性化エネルギーの文献値[3-19], [3-20]と近い値を示した。以上のような、セレーション発生領域の低温及び高温側の境界線から求まる見かけの拡散の活性化エネルギーの議論については、幸島と三浦[3-24]によりFe-30Cr合金を用いて報告されている。低温側の見かけの拡散の活性化エネルギーは侵入型原子であるCについての値を示し、高温側の見かけの拡散の活性化エネルギーは置換型原子であるCrについての値を示している。

以上を踏まえて、合金元素TiとYが侵入型不純物の拡散に与える効果をまとめる。

純バナジウムでは合金試料よりも低温においてセレーションが発生した。合金試料ではTiの存在が拡散過程における侵入型原子の移動速度を下げている。また、Ti析出物の生成が侵入型不純物量を低減していると考えられる。

低酸素合金であるV-4Cr-4Ti-0.012OとV-4Cr-4Ti-Y-0.009Oを比較する。高温側の境界線はV-4Cr-4Ti-Y-0.009Oの方が約150℃低温側に位置した。YはTiよりも酸素との親和力が強いので[3-25]、Yによるスカベンジング効果が強く作用し、母相内の侵入型酸素量が低減されたためであると考えられる。

高酸素合金であるV-4Cr-4Ti-0.18OとV-4Cr-4Ti-Y-0.27Oの高温側の境界線は、V-4Cr-4Ti-0.012Oの境界線と比較して低温側に位置した。酸素不純物が混入してもTi析出物が生成されることで、母相内の酸素量が低減されていることが分かる。また、析出物はC, N, O侵入型不純物のシンクの役割を果たしているため、析出物周辺では侵入型不純物量は減少する。故に、析出物が高密度に分布すると、母相内の侵入型不純物量は低減され、高酸素合金のセレーション発生領域は低酸素合金のセレーション発生領域と同程度になったと考えられる。

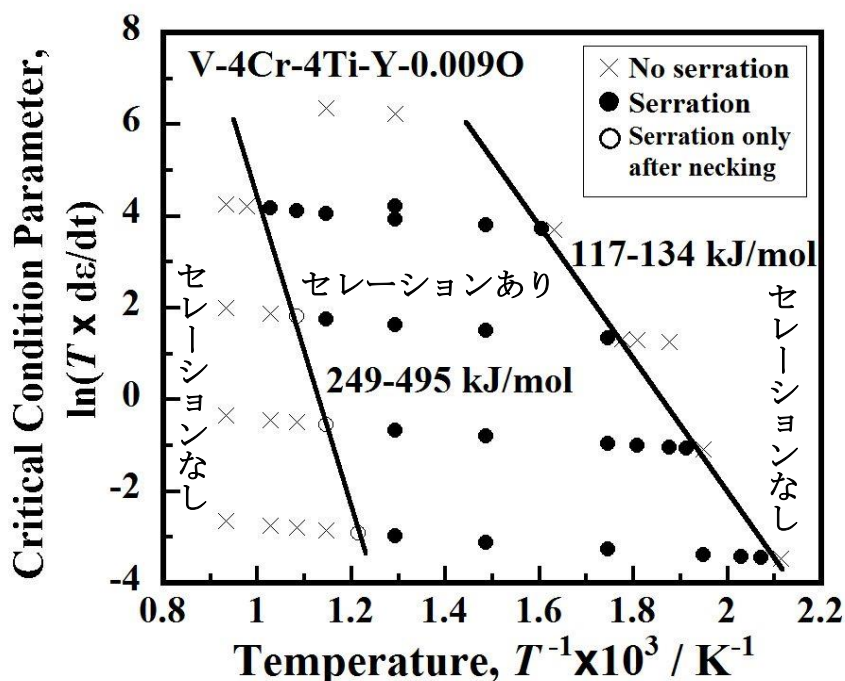


図 3-31 セレーション発生の臨界条件と見かけの拡散の活性化エネルギーE

表 3-1 低温側の境界線から求めた見かけの拡散の活性化エネルギーE

Code	見かけの拡散の活性化エネルギー (kJ/mol)		
	最小値	中間値	最大値
V-4Cr-4Ti-0.012O	108	114	131
V-4Cr-4Ti-0.18O	137	158	180
V-4Cr-4Ti-Y-0.009O	117	125	134
V-4Cr-4Ti-Y-0.27O	108	114	131
Pure V	69	75	92

表 3-2 高温側の境界線から求めた見かけの拡散の活性化エネルギーE

Code	見かけの拡散の活性化エネルギー (kJ/mol)		
	最小値	中間値	最大値
V-4Cr-4Ti-0.012O	262	389	849
V-4Cr-4Ti-0.18O	-	332	-
V-4Cr-4Ti-Y-0.009O	249	350	495
V-4Cr-4Ti-Y-0.27O	204	351	695
Pure V	1240	1860	2500

表 3-3 純バナジウム及び V-4Cr-4Ti における各元素の拡散の活性化エネルギー

Element	Activation energy (kJ/mol)	Matrix
C	114 (1118-1403 K) [3-19]	V
N	148 (1923-2098 K) [3-8]	V
O	123 (1923-2098 K) [3-8] 130 (623 - 893 K) [3-21]	V V-4Cr-4Ti
V	308 (1153-1629 K) [3-19]	V
Cr	270 (1233-1473 K) [3-19]	V
Ti	285 (1373-1623 K) [3-20]	V
Y	No data	V

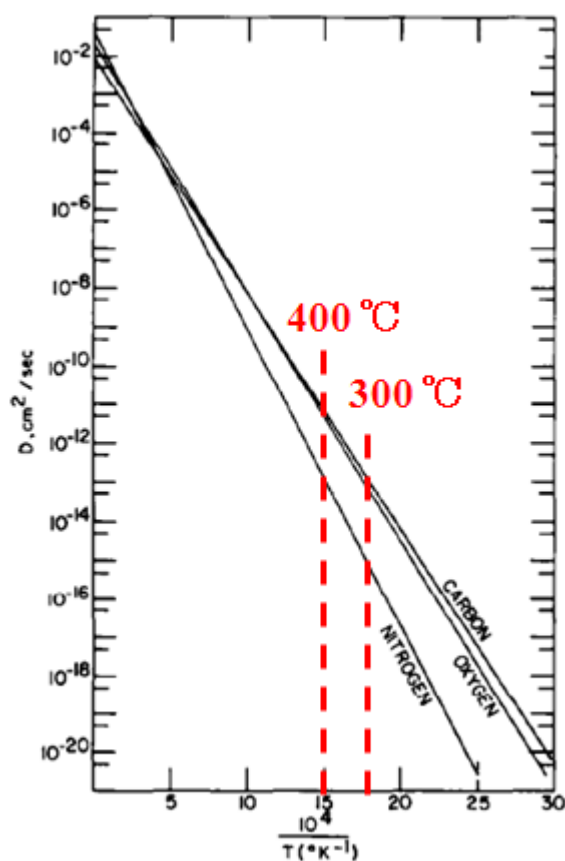


図 3-32 純バナジウムにおける C, N, O の拡散係数のアレニウスプロット[3-8]

3.6.5 Y 添加と酸素不純物混入が析出挙動に及ぼす影響

3.5 節で報告したように酸素を 0.1 wt% 以上含んだ 4 種類の高酸素合金 (V-4Cr-4Ti-0.11O, V-4Cr-4Ti-0.18O, V-4Cr-4Ti-Y-0.21O, V-4Cr-4Ti-Y-0.27O) では、析出物が高密度に形成された。ここでは、析出物の体積分率を求めて Y 添加と酸素不純物混入が析出挙動に与える影響を考察する。

図 3-19 に示したように、析出物のサイズ分布を 2 つのガウス分布(赤線: Peak A, 青線: Peak B)で近似した。各ガウス分布(Peak A, Peak B)のピーク位置を析出物の平均サイズ μ_A , μ_B とした。析出物の数密度 N_A , N_B は各ガウス分布の面積比と以下のような関係式から求めた。

$$N = N_A + N_B \quad (3.10)$$

ここで、 N は数密度の総和である(図 3-19 の Number density の意)。 N_A による析出物の体積分率 f_A と N_A と N_B の析出物の体積分率 f_{A+B} を以下のような関係式から求めた。

$$f_A = \left\{ N_A \times \left(\frac{4\pi}{3} \left(\frac{\mu_A}{2} \right)^3 \right) \right\} \times 100 \quad (3.11)$$

$$f_{A+B} = \left\{ N_A \times \left(\frac{4\pi}{3} \left(\frac{\mu_A}{2} \right)^3 \right) + N_B \times \left(\frac{4\pi}{3} \left(\frac{\mu_B}{2} \right)^3 \right) \right\} \times 100 \quad (3.12)$$

以上のような析出物の数密度 N_A , N_B 、平均サイズ μ_A , μ_B と体積分率 f_A , f_{A+B} については表 3-4 にまとめた。

V-Cr-Ti 系合金では 100 ~ 1500 nm の析出物の生成が報告されており、TEM 観察による電子線回折パターンの解析結果から、NaCl 型の fcc 構造を有する $\text{Ti}(\text{N}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_y)$ 化合物であることが分かっている[3-26], [3-27], [3-28]。本研究で観察された高酸素合金では酸素が支配的な不純物であることから、析出物を TiO_x と仮定して析出物の組成を推定する。密度 4.93 g/cm^3 [3-29]を有する TiO 化合物の場合、 TiO 化合物中に取り込むことができる酸素量は表 3-5 のように求まる。 f_A は小さな析出物の数密度を表す N_A から求めた析出物の体積分率、 f_{A+B} は小さな析出物の数密度 N_A と大きな析出物の数密度 N_B の和から求めた体積分率である。 TiO 化合物中に取り込むことができる酸素量を基準に TiO_x を推定した。

Heo ら[3-11]による V-4Cr-4Ti の Ti 析出物の研究では、100 nm 以下の小さな析出物は Ti-C-O であり、500 nm 程度の析出物は Ti リッチな Ti-N であると報告されている。そこでまず、小さな析出物 N_A に全ての酸素が取り込まれると仮定すると、V-4Cr-4Ti-0.11O では $x = 1.8$, V-4Cr-4Ti-0.18O では $x = 3.8$, V-4Cr-4Ti-Y-0.21O では $x = 110$, V-4Cr-4Ti-Y-0.27O では $x = 6$ となった。 $x \geq 1.8$ であることから、100 nm 以下の小さな析出物に全ての酸素が取り込まれるとは考え難い。

次に、小さな N_A と大きな析出物 N_B に酸素が取り込まれると仮定する。 TiO_x ($x = 1$) と仮定した場合、V-4Cr-4Ti-0.11O, V-4Cr-4Ti-0.18O, V-4Cr-4Ti-Y-0.27O では TiO 中の酸素量は合金内の酸素量よりも過剰であり、V-4Cr-4Ti-Y-0.21O では不足している。V-4Cr-4Ti-0.11O, V-4Cr-4Ti-0.18O, V-4Cr-4Ti-Y-0.27O では $x < 0.5$ の酸素欠乏の組成と求まった。Ti リッチな Ti_2O と TiO_x ($x < 0.5$) は hcp 構造を有する酸化物であるが、バナジウム合金では NaCl 型の fcc 構造を有する Ti_2O と TiO_x ($x < 0.5$) が形成されることが報告されている[3-26], [3-30], [3-31], [3-32]。本研究の高酸素合金では、酸素不純物が混入されることで Ti 析出物の核が数多く生成する。そして、焼鈍処理の過程において、析出物は界面エネルギーを下げるために、小さな析出物は消滅し、大きな析出物が生成したと考えられる。故に、図 3-2 で報告した降伏応力の酸素量依存性では、酸素量 0.1 wt% 以上混入されると Ti 析出物の生成が促進され固溶硬化が緩和されたと考えられる。

表 3-4 2つのガウス分布から導出された析出物の数密度 N 、平均サイズ μ と体積百分率 f 。添え字はガウス分布の種類(Peak A, Peak B)を表している。

Code	N_A (m^{-3})	N_B (m^{-3})	μ_A (nm)	μ_B (nm)	f_A (%)	f_{A+B} (%)
V-4Cr-4Ti-0.11O	9.2×10^{18}	1.8×10^{18}	85	210	0.30	1.2
V-4Cr-4Ti-0.18O	1.6×10^{19}	3.5×10^{18}	65	240	0.23	2.8
V-4Cr-4Ti-Y-0.21O	8.2×10^{18}	4.5×10^{18}	28	160	0.01	1.0
V-4Cr-4Ti-Y-0.27O	9.8×10^{18}	5.2×10^{18}	82	310	0.28	8.5

表 3-5 TiO 化合物中に取り込むことができる酸素量(wt%)と析出物の体積百分率 f と合金中の酸素量からの TiO_x の推定

Code	TiO 化合物中に取り込むことができる酸素量 (wt%)		析出物の体積百分率と合金中の酸素量からの TiO_x の推定	
	f_A のとき	f_{A+B} のとき	f_A のとき	f_{A+B} のとき
V-4Cr-4Ti-0.11O	0.06	0.24	$TiO_{1.8}$	$TiO_{0.46}$
V-4Cr-4Ti-0.18O	0.047	0.56	$TiO_{3.8}$	$TiO_{0.32}$
V-4Cr-4Ti-Y-0.21O	0.0019	0.19	TiO_{110}	$TiO_{1.1}$
V-4Cr-4Ti-Y-0.27O	0.043	1.3	TiO_6	$TiO_{0.2}$

3.6.6 Y 添加による衝撃特性劣化の抑制

本研究では Y 添加と酸素不純物混入が衝撃特性に与える影響を明らかにした。図 3-14 に示したそれぞれの合金についての荷重変位曲線からわかるように、荷重負荷初期においては、荷重は変位に対して線形に増加する。荷重が直線部から曲線部に移り変わるとき、材料は降伏し塑性変形を開始する。曲線部に移り変わるときの変位(x_0 mm)から、さらに 0.3 mm 移動したときの変位($x_0 + 0.3$ mm)の範囲における平均荷重を降伏荷重と定義する。図 3-33 は降伏荷重の試験温度依存性を示している。エラーバーは荷重の最大値と最小値を表している。ただし、二次き裂がストレッチゾーンにまで及ぶような破壊時では、材料が降伏する前にき裂進展が開始していると考えられる。そのため、 -150°C 以下のデータ及び V-4Cr-4Ti-0.12O のデータは除外した。いずれの合金においても試験温度が下がるにつれて降伏荷重は増加する傾向を示した。低酸素合金 V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.009O を比較すると、V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の降伏荷重の方が小さかった。室温以下の低温では Y 添加によって固溶硬化が緩和されていると考えられる。酸素量の増加に伴い、降伏荷重は増加したことから、酸素不純物の混入は室温以下の低温においても固溶硬化を引き起こすと考えられる。V-4Cr-4Ti では酸素不純物混入によって衝撃特性の劣化が生じた。しかしながら、酸素量が一番多い V-4Cr-4Ti-Y-0.27O はその降伏荷重は V-4Cr-4Ti-0.051O の降伏荷重よりも小さく、図 3-16 に示した吸収エネルギーの試験温度依存性の結果から良好な衝撃特性を保持していた。室温以下の低温では Y 添加は酸素不純物混入による衝撃特性の劣化を抑制できることが示唆された。

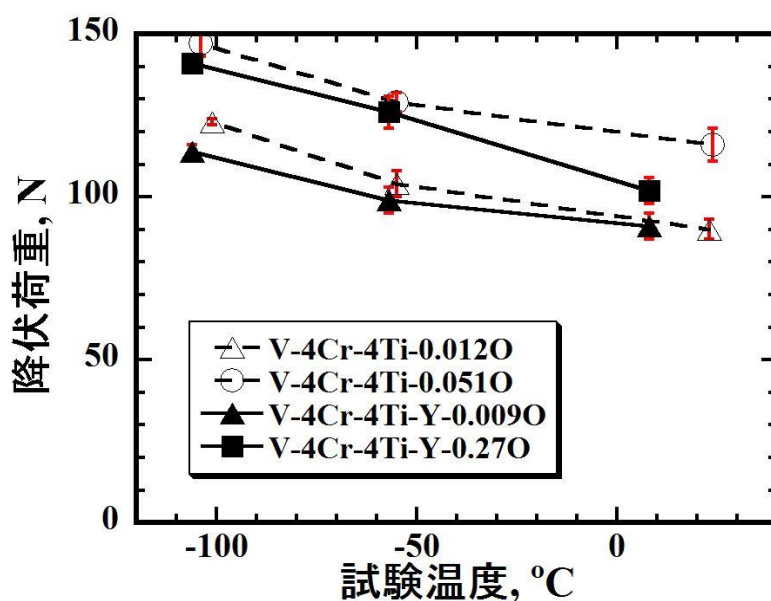


図 3-33 降伏荷重の試験温度依存性。エラーバーは最大値と最小値を表している。

3.7 参考文献

- 3-1 D.L. Harrod and R.E. Gold: International Metals Reviews 25 (1980) 163.
- 3-2 T. Kainuma, N. Iwao, T. Suzuki and R. Watanabe: J. Nucl. Mater. 80 (1979) 339-347.
- 3-3 丸山公一、中島英治: 高温強度の材料科学、内田老鶴圃 (2002).
- 3-4 渋谷陽二: 塑性の物理、森北出版株式会社 (2011).
- 3-5 竹内伸: 結晶塑性論、内田老鶴圃 (2013).
- 3-6 木村宏: 材料強度の考え方、アグネ技術センター (2002).
- 3-7 小岩昌宏、中嶋英雄: 材料における拡散、内田老鶴圃 (2009).
- 3-8 F.A. Schmidt and J.C. Warner: J. Less-Common Met. 26 (1964) 321.
- 3-9 T. Nagasaka, H. Takahashi, T. Muroga, T. Tanabe and H. Matsui: J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 816-821.
- 3-10 T. Nagasaka, N.J. Heo, T. Muroga and M. Imamura: Fusion Eng. Des. 61-62 (2002) 757-762.
- 3-11 N.J. Heo, T. Nagasaka and T. Muroga: J. Nucl. Mater. 325 (2004) 53-60.
- 3-12 T. Nagasaka, T. Muroga, T. Hino, M. Satou, K. Abe, T. Chuto and T. Iikubo: J. Nucl. Mater. 367-370 (2007) 823-828.
- 3-13 B.A. Loomis, L.J. Nowicki and D.L. Smith: J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 790-793.
- 3-14 T. Nagasaka, T. Muroga, Y. Wu, Z. Xu and M. Imamura: J. Plasma Fusion Res. SERIES 5 (2002) 545-550.
- 3-15 宮健三、矢川元基: 原子炉構造工学、東京大学出版会 (1976).
- 3-16 M. Z. Hansan, N.M. Ghoniem, J. P. Blanchard and the TITAN Team: Fusion. Eng. Des. 23 (1993) 115-132.
- 3-17 M. Koyama, K. Fukumoto and H. Matsui: J. Nucl. Mater. 329-333 (2004) 442-446.
- 3-18 三浦精、高村仁一、山下三千雄、水曜会誌 16 (1967) 144.
- 3-19 金属データブック、日本金属学会、丸善 (1993).
- 3-20 拡散データベース、独立行政法人物質・材料研究機構データベースステーション

ン(<http://diffusion.nims.go.jp/>).

- 3-21 M. Uz, K. Natesan and V.B. Hang: J. Nucl. Mater. 245 (1997) 191-200.
- 3-22 T. Shikama, S. Ishino and Y. Mishima: J. Nucl. Mater. 68 (1977) 315-323.
- 3-23 門間改三、須藤一、小北英夫、日本金属学会誌 10 (1965) 941.
- 3-24 M. Koushima and S. Miura: J. Soc. Mat., Japan 54 (2005) 529-533.
- 3-25 T.H. Okabe, T.N. Deura, T. Oishi, K. Ono and D.R. Sadoway: J. Alloys. Comp. 237 (1996) 150-154.
- 3-26 H.M. Chung, L.J. Nowicki and D.L. Smith: DOE/ER-313/11 (1991) 215.
- 3-27 J. Gazda, B.A. Loomis, L.J. Nowicki, D.L. Smith and S. Danyluk: DOE/ER-313/15 (1993) 232.
- 3-28 D.T. Hoelzer: DOE/ER-313/25 (1998) 59.
- 3-29 化学ハンドブック (2004).
- 3-30 K. Fukumoto, H. Matsui, Y. Candra, K. Takahashi, H. Sasanuma, S. Nagata and K. Takahashi: J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 535-539.
- 3-31 K. Fukumoto, H.M. Chung, J. Gazda, D.L. Smith and H. Matsui: Sci. Rep. RITU A45 (1997) 149-155.
- 3-32 H.M. Chung, J. Gazda and D.L. Smith: DOE/ER-313/24 (1998) 49.

第4章

照射による機械的性質と微細組織の変化

4.1 緒言

本章では中性子または重イオン照射したバナジウム合金の機械的性質と微細組織の変化を報告する。Y 添加合金の照射後機械特性を評価するために、材料照射炉 BR-2 を用いて中性子照射実験を実施した。中性子照射実験では照射量が限られるため、高照射量での照射硬化は加速器を用いた重イオン照射実験と超微小押し込み硬さ試験法によって求めた。4.2 節では中性子照射材の引張特性、シャルピー衝撃特性と微細組織観察の結果を述べる。4.3 節では重イオン照射材の試料表面における硬さの押し込み深さ分布と微細組織観察の結果を述べる。4.4 節では本研究で得られた照射データの結果について、過去の照射データと照らし合わせることで Y 添加が照射硬化に与える効果を考察する。

4.2 中性子照射による機械的性質と微細組織の変化

4.2.1 中性子照射材の引張特性

V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の中性子照射(照射量： $9 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$), 0.18 dpa, 照射温度： $60 \text{ }^\circ\text{C}$)前後における応力歪み曲線をそれぞれ図 4-1 と図 4-2 に示す。試験温度は室温で、初期歪み速度は $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。中性子照射材の応力歪み曲線では、降伏応力は著しく増加し、降伏後は直ぐに塑性不安定性が生じてくびれが形成された。言い換えれば、加工硬化能が喪失した。中性子照射材の降伏応力を求めるには 0.2 %耐力とは別な基準が必要である。

図 4-3 は降伏応力の求め方の例を示している。(a)のような応力歪み曲線では、応力が線形に増加した後、急に応力が低下し一定の応力を示す。このときの応力が低下する直前の極大に達した応力を上降伏点という。その後の一定になったところの応力を下降伏点という。このような塑性変形の始まり方を不連続降伏といい、一般的に下降伏点を降伏応力と定義する。これに対して(b)では、弾性変形から塑性変形への遷移がなめらかである。これを連続降伏という。このように応力歪み曲線がなだらかに曲がって塑性変形が始まるような場合では、0.2 %耐力を基準として降伏応力は定義される。これは 2.2.2 節の図 2-21 と同様な降伏応力の定義であり、第 3 章ではこの定義を用いた。

図 4-1 と図 4-2 に示したように、中性子照射材の応力歪み曲線では不連続降伏が起きている。応力が線形に増加した後、急に応力が低下し、一定の応力を示してはいないが、曲線は変曲点を有している。応力が低下する直前の極大に達した応力を上降伏点と解釈する。この応力歪み曲線の解析方法には図 4-4 で示したような基準[4-1]を適用する。表 4-1 に中性子照射材の引張特性をまとめた。V-4Cr-4Ti-0.012O では再現性を確認するために、二度試験を行った。V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.009O は共に同程度の引張特性を示したことから、Y 添加が中性子照射特性に与える効果は現れなかった。

図 4-5 に中性子照射材の引張試験後の破断面組織を示す。左側が破断面全体の SEM 写真であり、右側が高倍率で撮影した SEM 写真である。V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.009O は共に破断面にディンプルを有していることから、延性破壊であることが分かる。

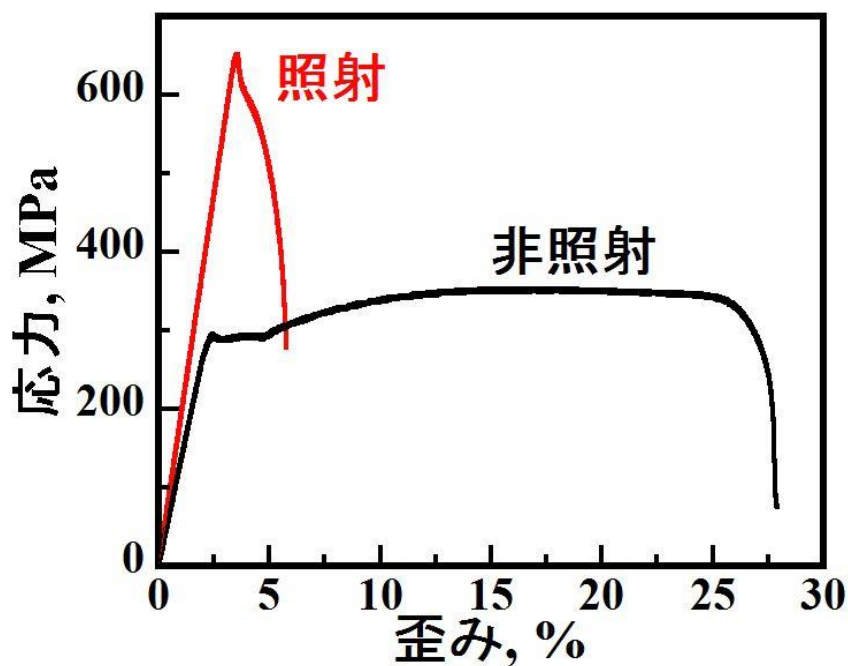


図 4-1 V-4Cr-4Ti-0.012O の中性子照射材及び非照射材の応力歪み曲線。
試験温度は室温で、初期歪み速度は $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。

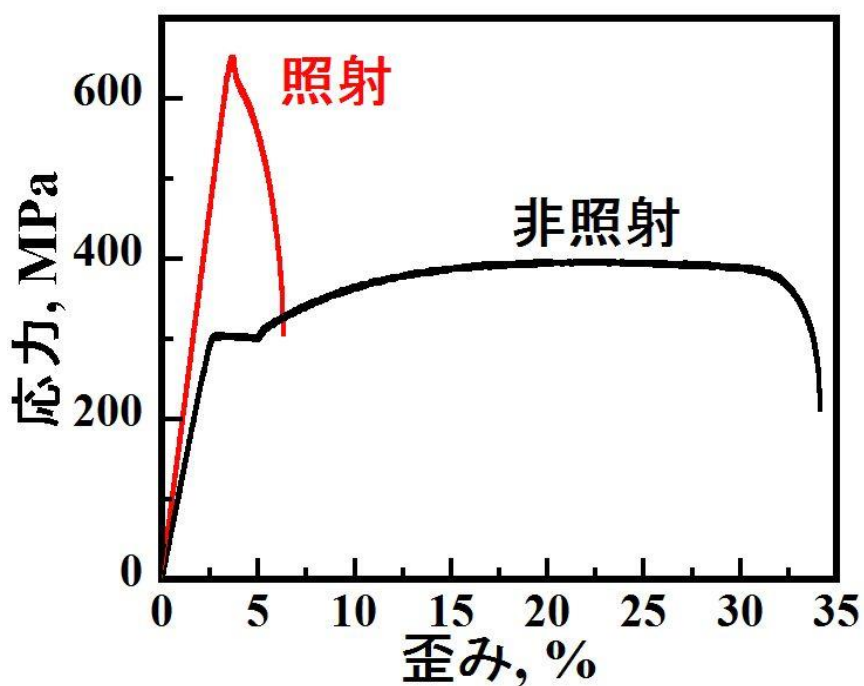


図 4-2 V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の中性子照射材及び非照射材の応力歪み曲線。
試験温度は室温で、初期歪み速度は $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。

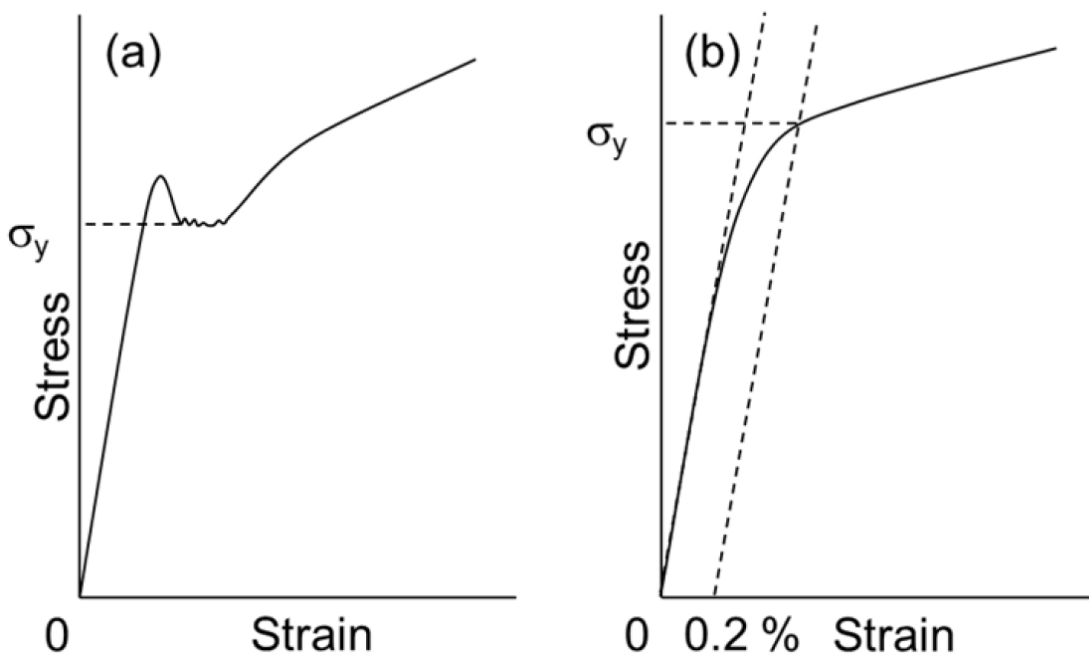


図 4-3 降伏応力の求め方 (a)下降伏応力, (b)0.2%耐力

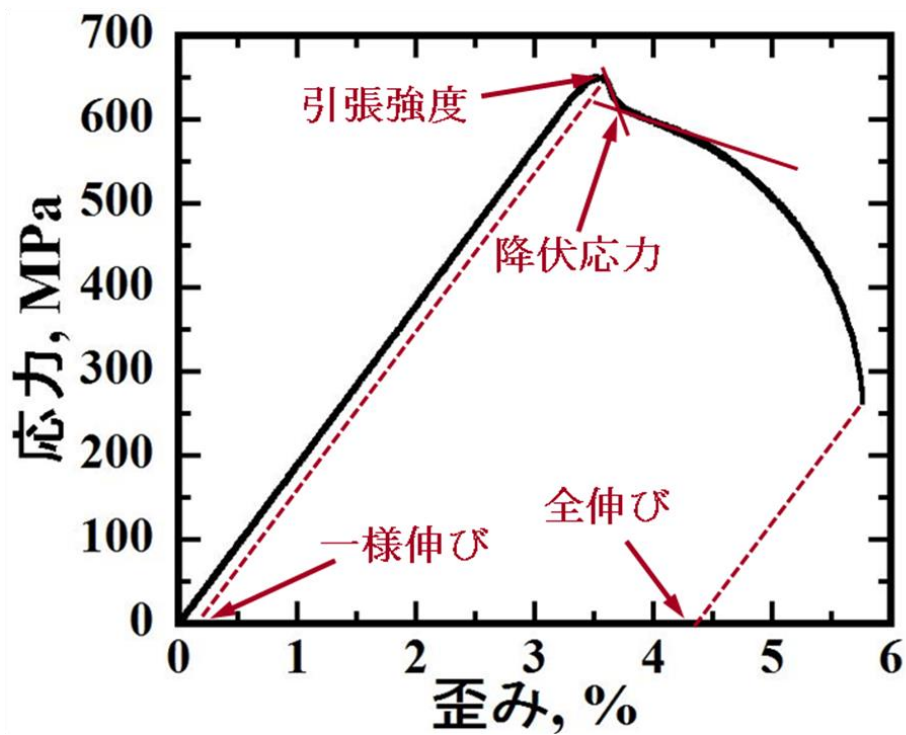
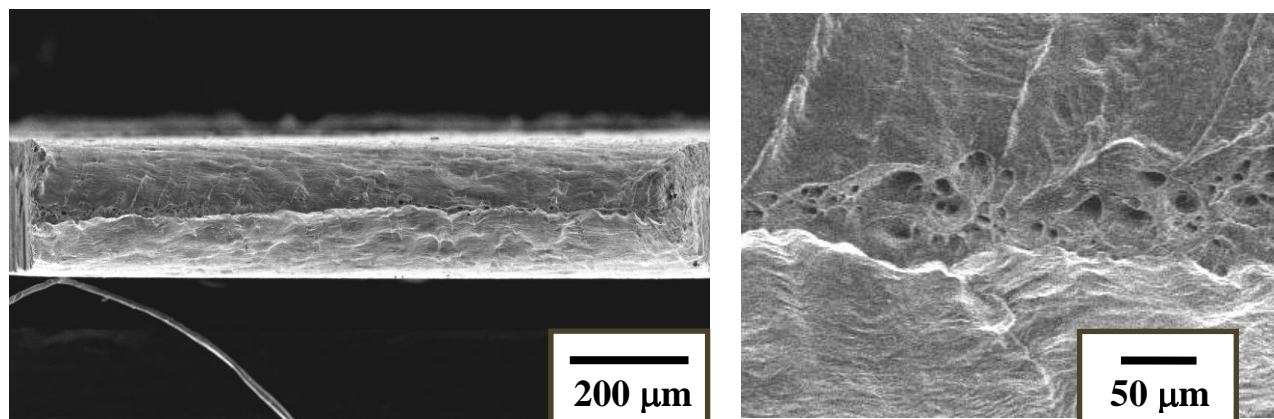


図 4-4 応力歪み曲線の解析方法。
V-4Cr-4Ti-0.012O の中性子照射材の応力歪み曲線である。

表 4-1 中性子照射材の引張特性のまとめ

Code	降伏応力 (MPa)	引張強度 (MPa)	一様伸び (%)	全伸び (%)	絞り (%)
V-4Cr-4Ti-0.012O	614	650	0.2	4.5	97
	606	625	0.2	4.4	-
V-4Cr-4Ti-Y-0.009O	624	651	0.2	4.7	80

(a) V-4Cr-4Ti-0.012O



(b) V-4Cr-4Ti-Y-0.009O

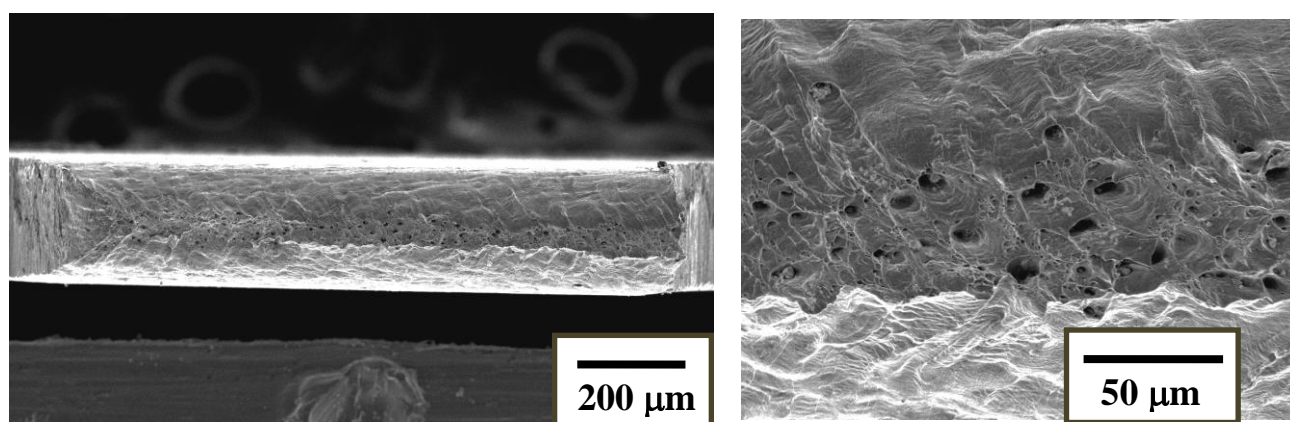


図 4-5 中性子照射材の破断面の SEM 観察
(a) V-4Cr-4Ti-0.012O, (b) V-4Cr-4Ti-Y-0.009O

4.2.2 中性子照射材のシャルピー衝撃特性

図4-6は3.4節の図3-16で報告したV-4Cr-4Ti-0.012Oの非照射材と長坂ら[4-2]による中性子照射材(照射量： 2.2×10^{24} n/m² ($E > 1$ MeV), 0.44 dpa, 照射温度：60 °C)の吸収エネルギーの試験温度依存性である。中性子照射実験には材料照射炉BR-2が用いられており照射温度も60 °Cと本研究と同様な照射条件であることから、参照データとしてプロットしている。非照射材の上部棚エネルギー $E_U = 0.39$ J/mm³の半分の値 $E_U/2$ の基準から、V-4Cr-4Ti-0.012Oの中性子照射材のDBTTは-144 °Cと求まった。

図4-7にV-4Cr-4Ti-Y-0.009Oの中性子照射(照射量： 9×10^{23} n/m² ($E > 1$ MeV), 0.18 dpa, 照射温度：60 °C)前後における吸収エネルギーの試験温度依存性を示す。図4-8に荷重変位曲線を示す。図中の温度は試験温度を示している。非照射材の上部棚エネルギー $E_U = 0.35$ J/mm³の半分の値 $E_U/2$ の基準から、V-4Cr-4Ti-Y-0.009Oの中性子照射材のDBTTは-196 °Cと求まった。図4-9は中性子照射したV-4Cr-4Ti-Y-0.009Oのシャルピー衝撃試験後の破断面を示している。添え字は試験温度(°C)と横膨出率(%)を表している。図3-15(d)に示した非照射材と比較すると、照射によりノッチ先端に形成されるストレッチゾーンの領域が減少していることと、劈開破壊の領域が増大していることが確認された。

両合金のDBTTは室温よりも十分低かった。中性子照射材の室温引張特性では延性を示す一様伸びが0.2%と著しく小さかったが、衝撃特性は良好な延性を示した。これは引張試験では一軸引張変形のため、塑性不安定性により一度くびれが形成されると直ぐに破断に至ってしまうことが考えられる。シャルピー衝撃試験は3点曲げの多軸変形である。引張変形に加えて圧縮変形が起きる。圧縮変形ではくびれが形成されないため、材料はその分変形できたと考えられる。しかし、両合金の中性子照射材は共に、非照射材と比較して吸収エネルギーが減少していることから、照射によって衝撃特性は劣化している。

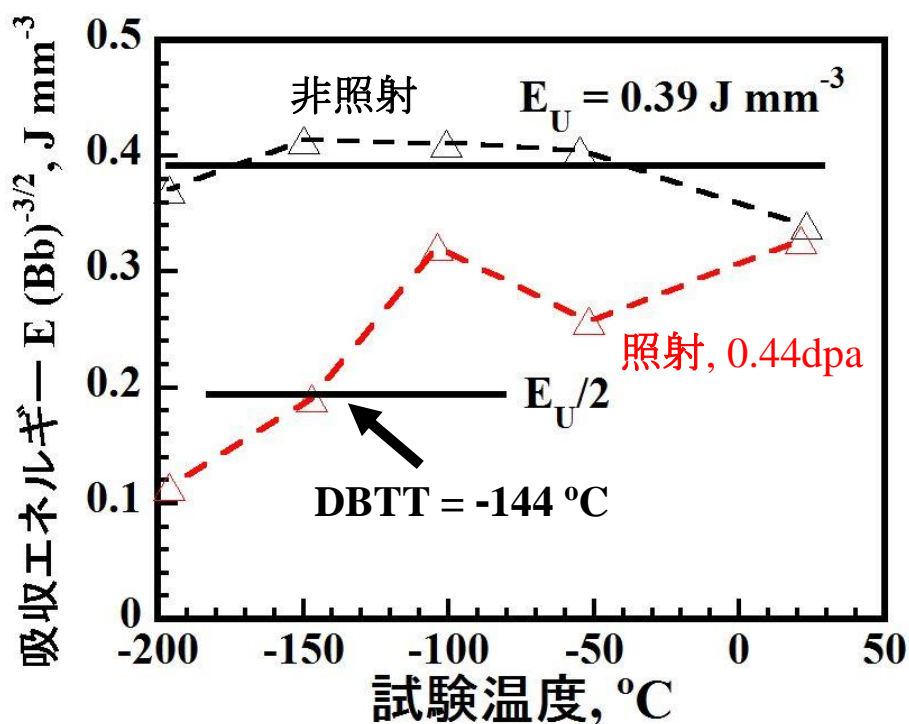


図 4-6 V-4Cr-4Ti-0.012O の中性子照射材及び非照射材の吸収エネルギーの試験温度依存性 [4-2]

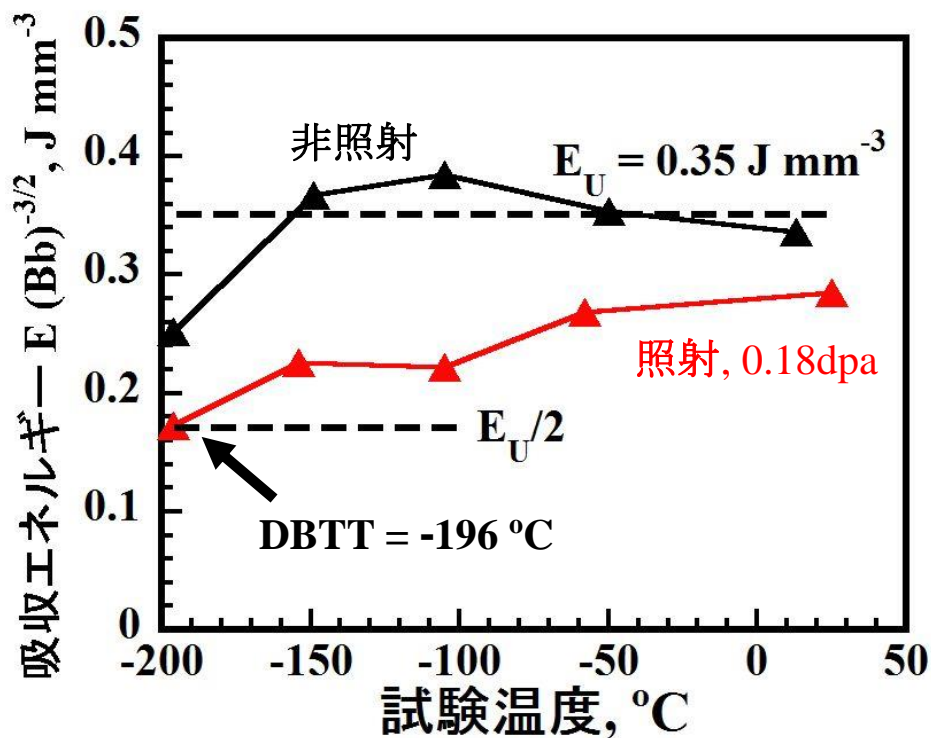


図 4-7 V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の中性子照射材及び非照射材の吸収エネルギーの試験温度依存性

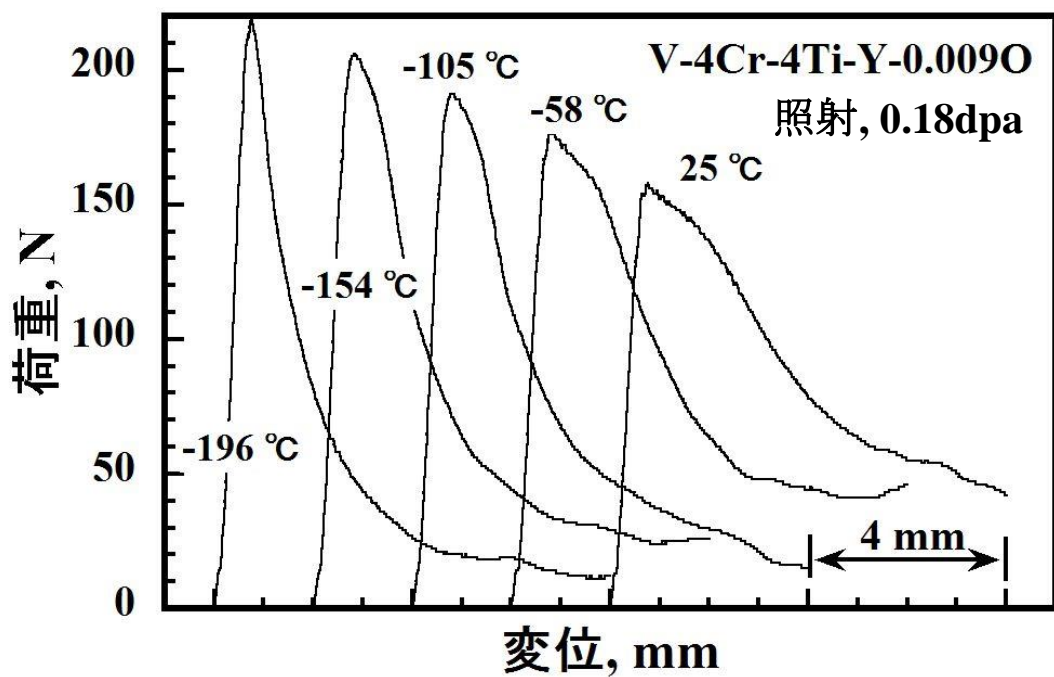


図 4-8 中性子照射した V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の荷重変位曲線

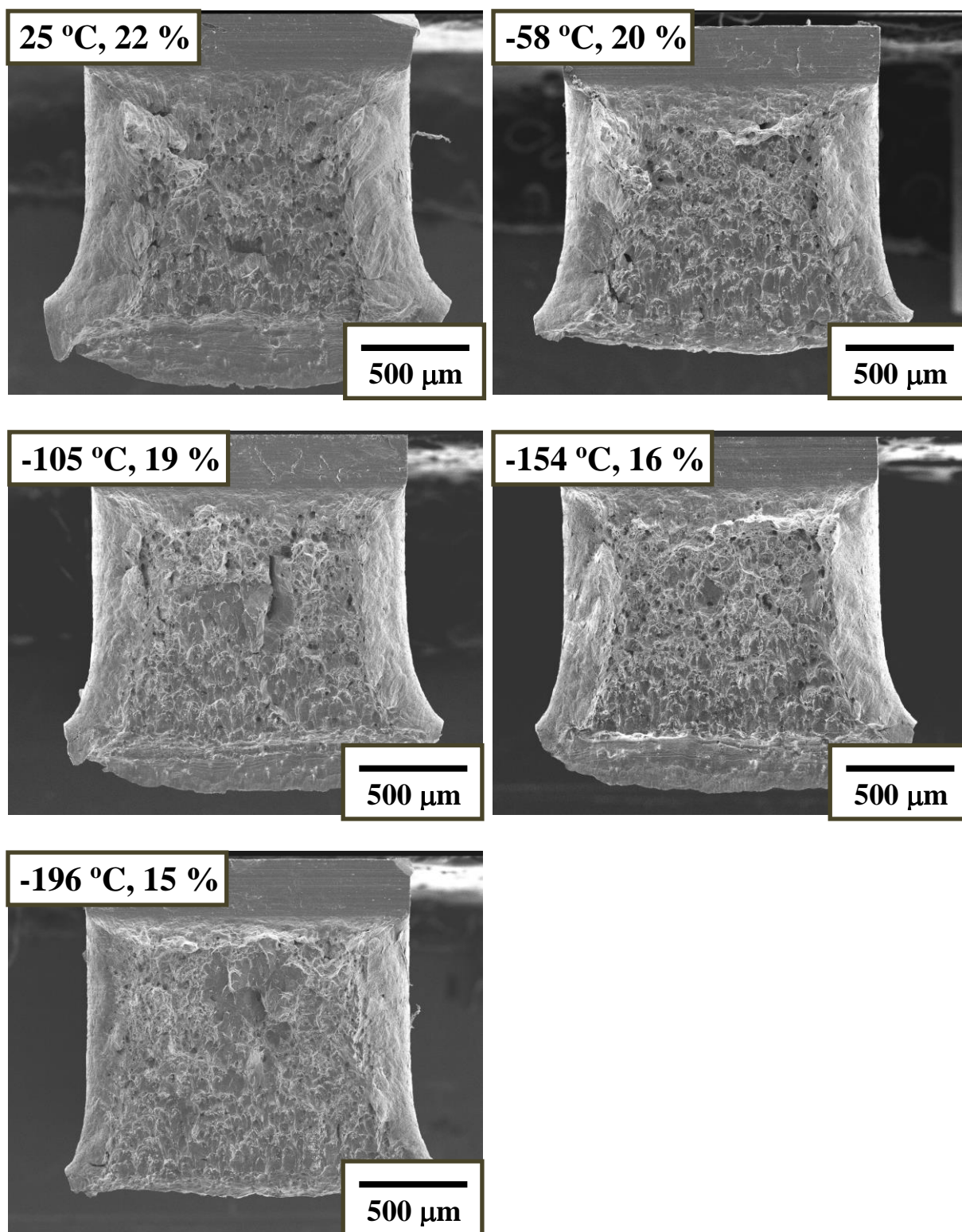


図 4-9 中性子照射した V-4Cr-4Ti-Y-0.009O のシャルピー衝撃試験後の破断面の SEM 写真。上端は V ノッチである。添え字は試験温度(°C)と横膨出率(%)を表している。

4.2.3 中性子照射による微細組織の変化

図 4-10 に中性子照射(照射量: $2.5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$), 0.5 dpa, 照射温度: 60°C)した V-4Cr-4Ti-0.012O の微細組織観察の結果を示す。図 4-10 に中性子照射(照射量: $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$), 0.2 dpa, 照射温度: 60°C)した V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の微細組織観察結果を示す。両合金の中性子照射後微細組織ではドット状のコントラストを持つ微細な欠陥クラスターが観察された。キャビティーや照射誘起析出物といった欠陥組織は観察されなかった。従来の研究と比較すると、観察されたドット状欠陥クラスターは格子間原子型転位ループであると考えられる[4-3]。

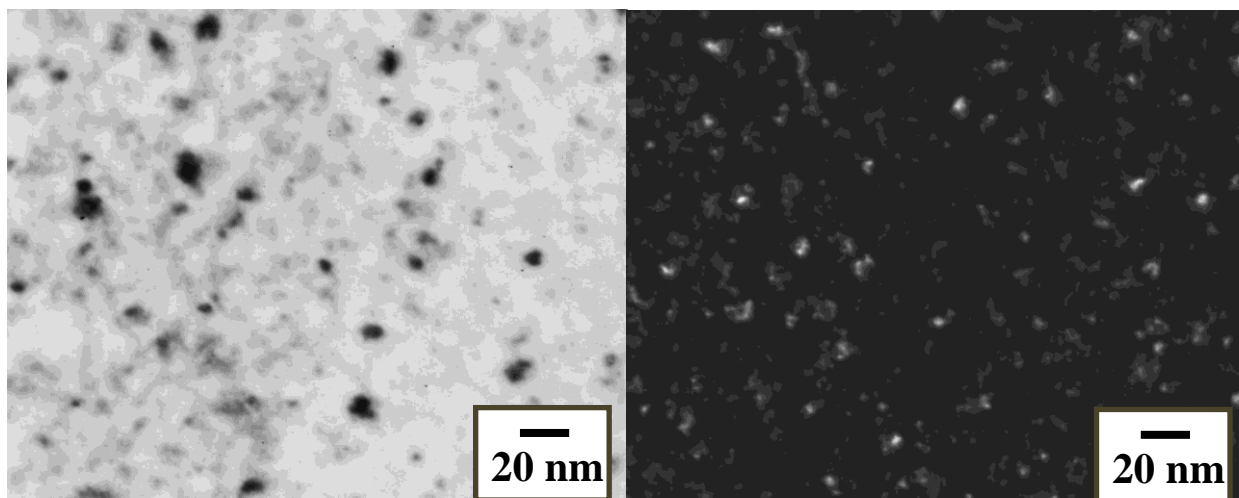


図 4-10 60°C で 0.5 dpa 中性子照射した V-4Cr-4Ti-0.012O の微細組織
(左)明視野 $g = [110]$, $B = [001]$, (右)暗視野 $g = [110]$, $B = [001]$

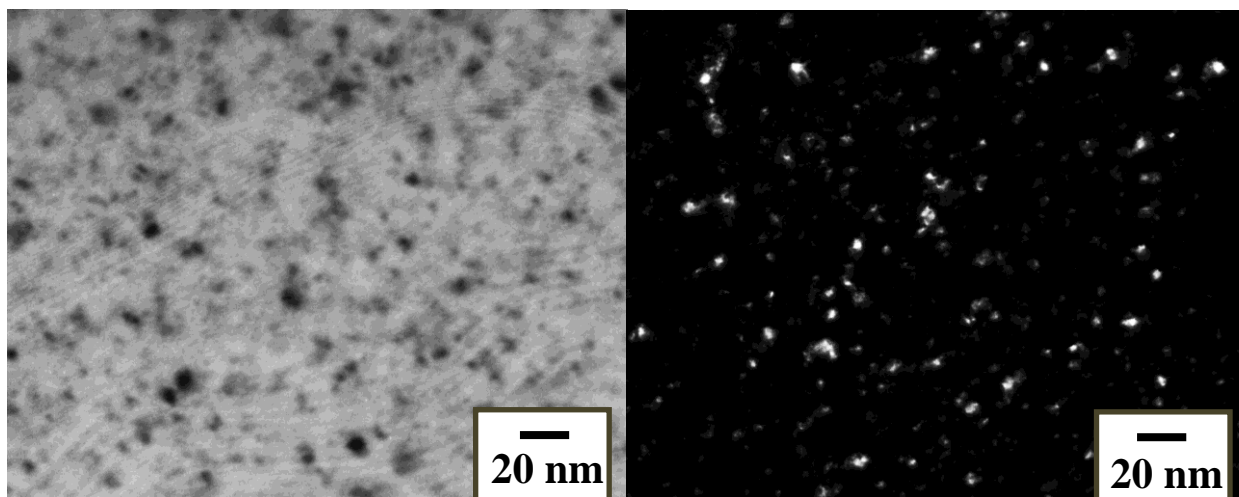


図 4-11 60°C で 0.18 dpa 中性子照射した V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の微細組織
(左)明視野 $g = [110]$, $B = [001]$, (右)暗視野ウィークビーム法 $5g: g = [110]$, $B = [001]$

4.3 重イオン照射による硬化と微細組織の変化

4.3.1 超微小押し込み硬さ試験による照射硬化の評価

重イオン照射による硬化量を評価するために、超微小押し込み硬さ試験法を用いた。照射条件は温度 200 °C で照射量は 0.76, 2.5, 7.6 dpa の 3 条件である。V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の非照射材と重イオン照射材についての荷重深さ曲線(負荷曲線)を図 4-12 に示す。非照射材と比較して、重イオン照射材では荷重は高い値を示した。図 2-50 で示した試料表面から深さ 1400 nm の領域では重イオン照射によって硬化したため、圧子を押し込むのに必要な荷重がその硬化量のみだけ増加したと考えられる。次に、V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の非照射材と重イオン照射材についての硬さの押し込み深さ分布を図 4-13 に示す。100 nm 以下の深さ領域における硬さの挙動は複雑であり、表面処理、圧子形状と接触深さ決定誤差の影響を受けやすいため除外して考える。硬さは押し込み初期(試料表面近傍)において顕著に大きく、その後は押し込み深さが増加するにつれて硬さは減少していった。これは試料表面近傍における押し込み硬さのサイズ効果(ISE: Indentation Size Effect)である[4-4]。重イオン照射材については本実験で測定した領域において照射硬化が確認された。特に、V-4Cr-4Ti-0.012O の重イオン照射材の硬さの押し込み分布は、損傷ピーク(800 nm)よりも手前の領域(200 ~ 400 nm)にて照射量に依存して硬さが増す傾向(ショルダー構造)を示した。その領域について図 4-13(a)に赤矢印で示した。故に、重イオン照射による硬化量を評価するには、400 nm 以下の硬さのデータを用いる必要がある。

しかしながら試料表面近傍の硬さのデータは ISE による硬化も含まれているため、それを除外して照射硬化量を評価する必要がある。Nix と Gao[4-4]はこの ISE を幾何学的に必要な転位(GN 転位: Geometrically Necessary Dislocations)の概念に基づいて以下の式で関連付けた(Nix-Gao モデル)。

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (4.1)$$

H は押し込み深さ h での硬さ、 H_0 は無限深さでの硬さ(バルク相当硬さ)である。 h^* は圧子の形状、せん断剛性率及び H_0 に依存する特性長さである。Nix-Gao モデルの詳細については次章で説明する。ここでは式(4.1)を

$$H^2 = H_0^2 \left(1 + \frac{h^*}{h} \right) \quad (4.2)$$

のように変形し、照射硬化量を評価する。そこで、図 4-13 の硬さの押し込み深さ分布を横軸に押し込み深さの逆数 $1/h$ 、縦軸に硬さの二乗 H^2 をとることで、図 4-14 のような H^2-1/h グラフを作成した。非照射材のグラフの形状は線形性を示したことから、

バナジウム合金も Nix-Gao モデルに従うことが確認された。また、重イオン照射材のグラフの形状は異なる傾きを持つ二本の直線で表現される双線形性を示した。押し込み深さ 100 nm から約 200 nm までの直線は損傷領域の硬さを示している。押し込み深さ 200 nm 以上のグラフの形状では傾きが大きくなり、硬さ値(H^2)は非照射材の値に近づくように減少する。この傾きの変化は次のように解釈できる。押し込み深さ 100 nm から約 200 nm までに至っては圧子の押し込みによって広がる塑性変形領域とその周辺の弾性変形領域は照射によって形成された損傷領域内に収まっている。押し込み深さ 200 nm を超えると、それらの変形領域が照射損傷領域を超え、非照射領域にまで及んだためと考えられる。そこで損傷領域の硬さを求めるために、笠田ら[4-5], [4-6]によって提唱された評価方法(バルク相当硬さ H_0)を用いた。重イオン照射材については、押し込み深さ 100 ~ 200 nm の領域において直線近似を行い、切片(H_0^2)から H_{0irrad} を求めた。非照射材については、300 ~ 1000 nm の領域において直線近似した。それぞれの非照射材と重イオン照射材について縦軸にバルク相当硬さを、横軸に重イオン照射量(0 dpa は非照射のことである)を取ることでバルク相当硬さの重イオン照射量依存性を図 4-15 にプロットした。照射量が増すにつれてバルク相当硬さは増加した。2.5 dpa と 7.6 dpa のバルク相当硬さは同程度であることから、2.5 dpa から照射硬化は飽和する傾向がある。V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.009O は類似した照射量依存性を示したことから、200 °C 照射では Y 添加の効果は現れなかった。

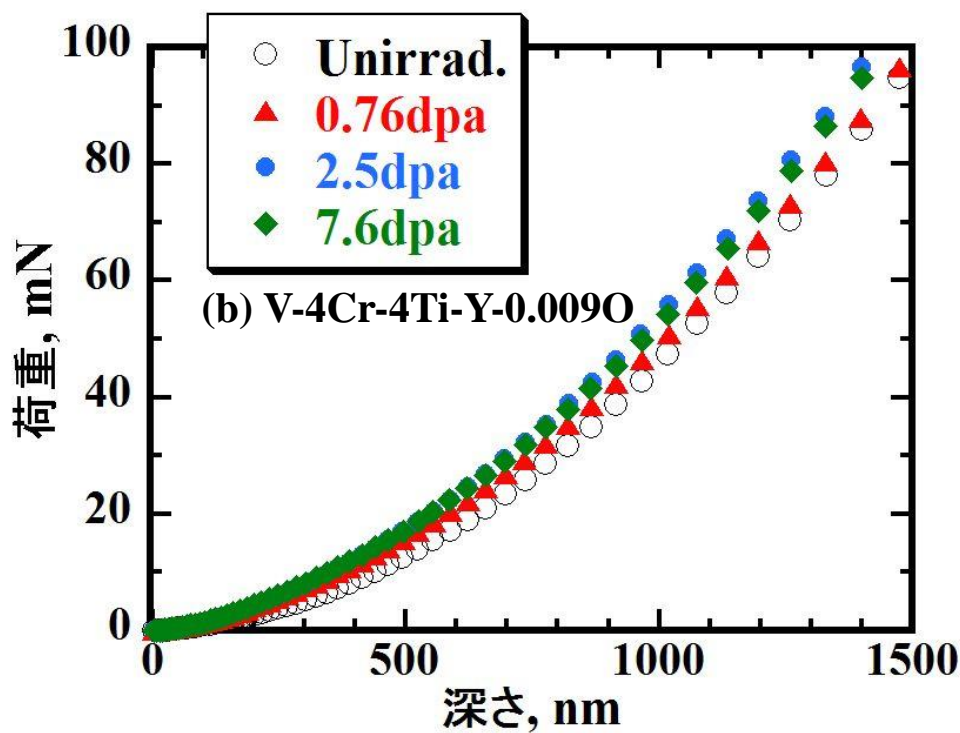
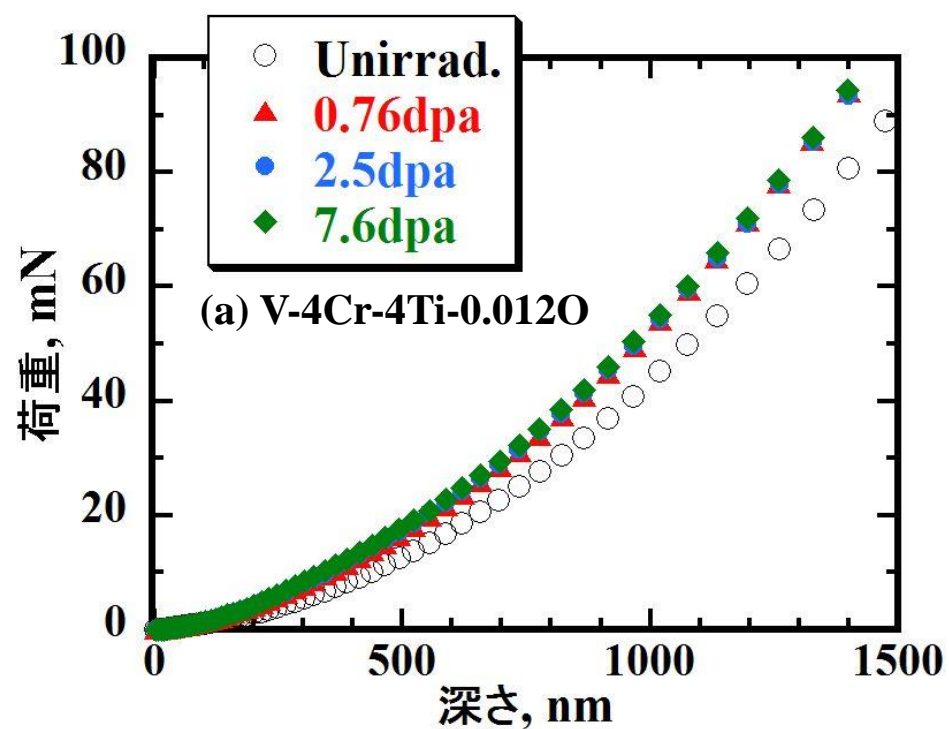


図 4-12 荷重深さ曲線(負荷曲線) (a) V-4Cr-4Ti-0.012O, (b) V-4Cr-4Ti-Y-0.009O
照射温度は 200 °C である。

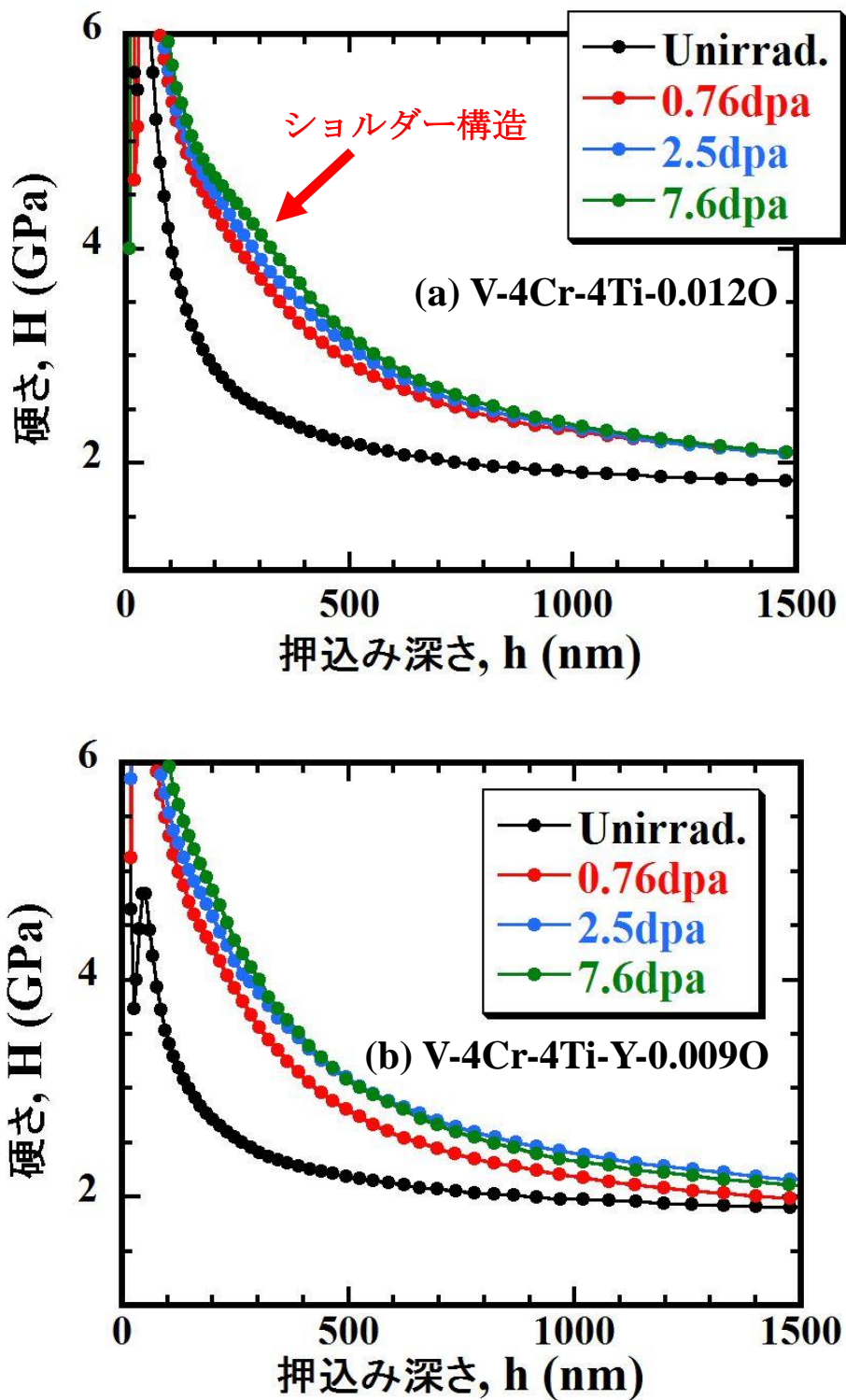


図 4-13 硬さの押し込み深さ分布 (a) V-4Cr-4Ti-0.012O, (b) V-4Cr-4Ti-Y-0.009O
照射温度は 200 °C である。

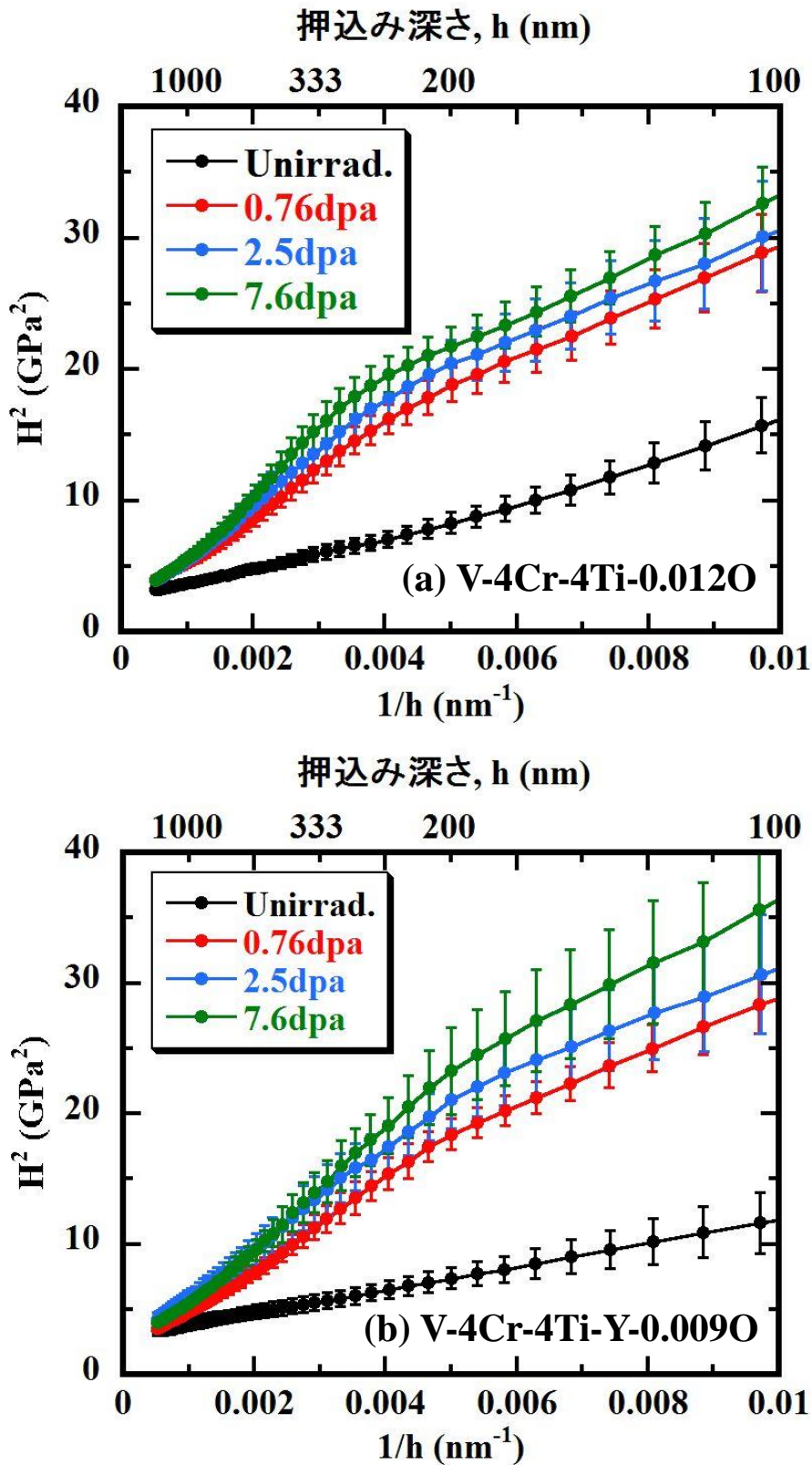


図 4-14 硬さの押し込み深さ分布 (a) V-4Cr-4Ti-0.012O, (b) V-4Cr-4Ti-Y-0.009O
照射温度は 200 °C である。

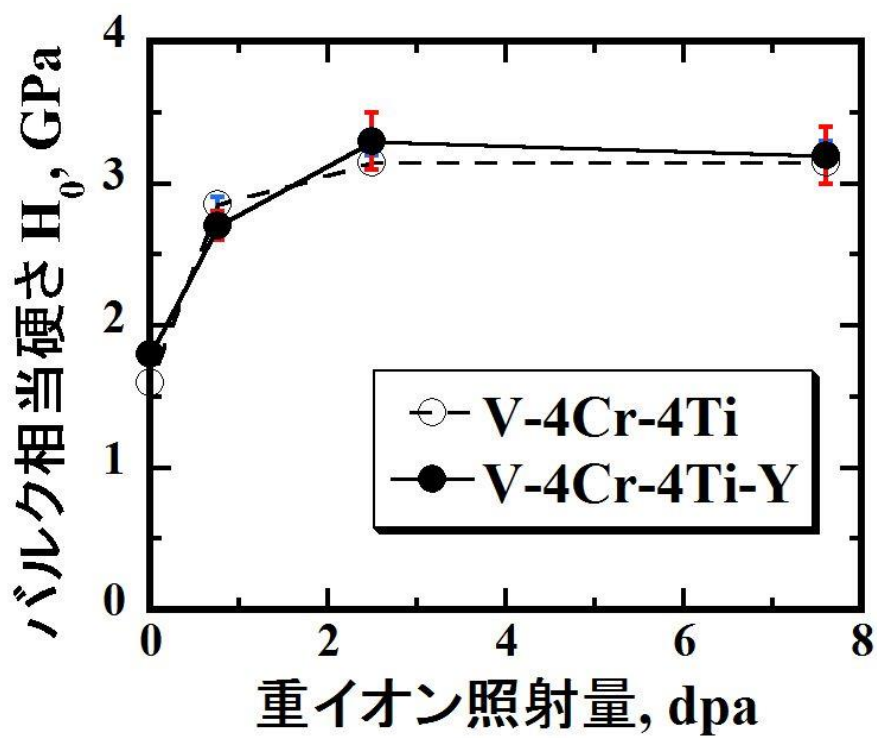


図 4-15 バルク相当硬さの重イオン照射量依存性(a) V-4Cr-4Ti-0.012O, (b) V-4Cr-4Ti-Y-0.009O。照射温度は 200 °C である。

4.3.2 重イオン照射による微細組織の変化

図4-16に200 °Cで2.5 dpa重イオン照射したV-4Cr-4Ti-0.012Oの微細組織観察の結果を示す。両合金の重イオン照射後微細組織ではドット状のコントラストを持つ微細な欠陥クラスターが観察された。キャビティーや照射誘起析出物といった欠陥組織は観察されなかった。渡邊ら[4-7]によるV-4Cr-4Tiについての Cu^{2+} イオン照射実験(照射量: 0.25 dpa, 照射温度: 200 °C)の研究と比較すると、観察されたドット状欠陥クラスターは格子間原子型転位ループであると考えられる。重イオン照射実験においても転位ループの生成が照射硬化の原因であることが明らかになった。

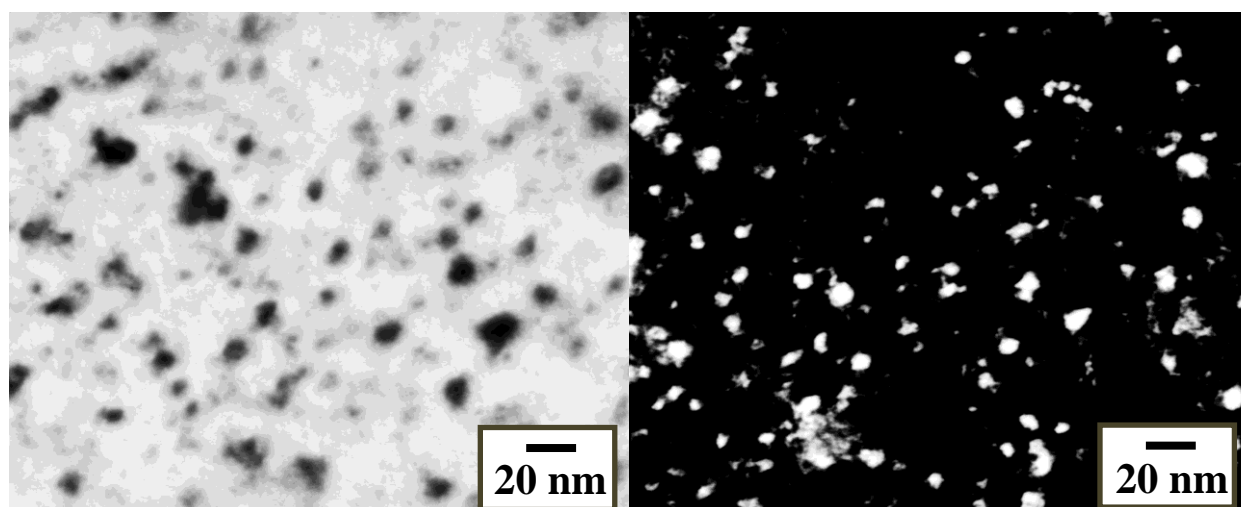


図4-16 200 °Cで2.5 dpa重イオン照射したV-4Cr-4Ti-0.012Oの微細組織
(左)明視野 $g = [110]$, $B = [001]$, (右)暗視野ウィークビーム法 $5g: g = [110]$, $B = [001]$

4.4 考察

照射温度 60 °C の中性子照射材の引張特性では、降伏応力は著しく増加し、降伏後は直ぐに塑性不安定性が生じ破断に至った。延性を表す一様伸びは 0.2 % であり、加工硬化能が失われている。TEM による微細組織観察から、転位ループの生成が照射硬化の原因であることが明らかになった。300 °C 以下の低温照射では格子間原子は原子空孔に比べて早く移動できる。照射を続けると格子間原子が集まって、格子間原子型転位ループが形成される。小さな転位ループが転位源を作動させる応力を高めることにより降伏応力を増大させる。本結果のように照射硬化の程度が極めて高い場合、一旦転位源が作動し増殖を始めると転位は転位ループを掃き出しながら運動する。そのため、加工硬化を生じることなく、変形が特定のすべり帯に集中して起こることで、極めて小さな巨視的歪み量で破断に至ったと考えられる。このように局限された変形様式は転位チャネリングと呼ばれ、照射脆化の一つの機構として考えられている[4-8]。その存在については 268 °C で 0.5 dpa 中性子照射した V-4Cr-4Ti において報告されている[4-9], [4-10]。本研究で実施した照射温度 60 °C の中性子照射実験と照射温度 200 °C の重イオン照射実験では、照射硬化の主因は転位ループであった。Y 添加には母相内の不純物を減らす効果はあるが、転位ループの生成そのものに不純物は関与しないため、Y 添加の効果が現れなかったと考えられる。

Fukumoto ら[4-11]による Ti を合金元素として含んだ V-4Cr-4Ti-0.1Si, V-3Fe-4Ti-0.1Si と V-5Ti の微細組織観察の結果では、形成される欠陥クラスターは 220 °C では転位ループであり、340 °C では転位ループと微細な Ti 析出物(照射誘起析出)であることが報告されている。Y は Ti よりも酸素との親和力が高いことから、Y 添加によって母相内の酸素不純物量をさらに低減させることを期待している。照射前の段階で母相内の酸素不純物量が低減されていれば、析出物の生成量は減少し、照射誘起析出による硬化を抑制できると考えられる。よって、Y 添加による照射硬化の軽減は照射誘起析出が支配的な温度域のみにおいて有効で、その限界は 200 ~ 400 °C の間にある。

4.5 参考文献

- 4-1 L.L. Snead, S.J. Zinkle, D.J. Alexander, A.F. Rowcliffe, J.P. Robertson and W.S. Eatherly: Fusion Materials Semiannual. Prog. Report for period ending 31 December 1997, DOE/ER-0313/23, p.81.
- 4-2 T. Nagasaka, T. Muroga, T. Miyazawa, H. Watanabe and M. Yamazaki: Fusion. Sci. Technol. 60 (2011) 379-383.
- 4-3 佐藤学: 博士論文「核融合炉用低放射化V-Ti-Cr-Si系合金の重照射特性に関する研究」、東北大学 (1997).
- 4-4 W.D. Nix and H. Gao: J. Mech. Phys. Solids 46 (1998) 411.
- 4-5 R. Kasada, Y. Takayama, K. Yabuuchi and A. Kimura: Fusion Eng. Des. 86 (2011) 2658-2661.
- 4-6 Y. Takayama, R. Kasada, Y. Sakamoto, K. Yabuuchi, A. Kimura, M. Ando, D. Hamaguchi and H. Tanigawa: J. Nucl. Mater. 442 (2013) S23-S27.
- 4-7 H. Watanabe, T. Arinaga, K. Ochiai, T. Muroga and N. Yoshida: J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 286-290.
- 4-8 石野栞: 照射損傷, 原子力工学シリーズ8, 東京大学出版会 (1979).
- 4-9 P.M. Rice and S.J. Zinkle: J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 1414-1419.
- 4-10 J. Gazda, M. Meshii and H.M. Chung: J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 1437-1441.
- 4-11 K. Fukumoto, H. Matsui, Y. Candra, K. Takahashi, H. Sasanuma, S. Nagata and K. Takahashi: J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 535-539.

第5章

有限要素法解析による中性子・重イオン照射関連の評価

5.1 緒言

本章では超微小押し込み硬さ試験と有限要素法(FEM: Finite Element Method)解析を組み合わせることで、強度特性の観点から中性子・重イオン照射関連を導き出すための新たな評価手法を提案する。第4章で述べたように V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の照射後における機械特性と微細組織は両合金共に同様な傾向を示した。本研究で行った照射条件では Y 添加の効果は無かった。また、無添加合金(V-4Cr-4Ti)であれば過去の研究で取得された中性子照射後引張特性のデータが活用できるので、本章においては無添加合金 V-4Cr-4Ti-0.012O のみを対象に解析を行った。5.2節では第3章で述べた V-4Cr-4Ti-0.012O の非照射引張曲線を基に、FEM 解析に必要な材料構成式を導出する。5.3節では超微小押し込み硬さ試験で観察される表面特有の硬化現象を FEM 解析で模擬することを試みる。その硬化現象を説明した Nix-Gao モデルを材料構成式に適用する。5.4節では 2.4 MeV の Cu^{2+} イオン照射による不均一な硬化分布を損傷領域に組入れ、重イオン照射材の超微小押し込み硬さ試験を FEM 解析で模擬する。5.5節ではここまで得られた解析結果について、照射後材料構成式の検討、注入イオンによる影響、中性子照射実験と重イオン照射実験の損傷速度及び照射温度と変形モードの違いの観点から考察する。

5.2 非照射材料構成式の導出及びその妥当性の検討

非照射材についての超微小押し込み硬さ試験の有限要素法(FEM)解析を行うために、材料構成式を導出する。超微小押し込み硬さ試験では、圧子押し込み変形による歪み速度は接触初期においては約 1 s^{-1} と大きい、その後は押し込み深さの増加に伴い急激に減少し、押し込み深さ 50 nm を超えると設定値(本研究では 0.05 s^{-1})になる[5-1]。3.3.3 節で V-4Cr-4Ti-0.012O の降伏応力と引張強度の歪み速度依存性について報告したように、標準的な歪み速度($6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)と比較して、超微小押し込み硬さ試験で設定した歪み速度(0.05 s^{-1})では、降伏応力と引張強度はそれぞれ 10%、5% 増加した。そのため、歪み速度が 1 s^{-1} から 0.05 s^{-1} へ変化する過程においても、変形応力は同程度の割合で変化すると考えられる。4.3 節で述べたように超微小押し込み硬さ試験で得られた硬さの押し込み深さ分布では、押し込み深さ 100 nm 以下の領域における硬さは圧子の形状や接触深さ決定誤差の影響を受けやすいため除外して考えている。押し込み深さ 100 nm 以下の領域であれば歪み速度の顕著な変化が生じないため、変形応力の歪み速度依存性を無視できる。故に、初期歪み速度 0.05 s^{-1} の応力歪み曲線から、材料構成式を導出する。

図 5-1 は引張荷重 F による丸棒の一様変形を表している[5-2]。第 3 章と第 4 章で取り扱った応力歪み曲線は、変形前の断面積 A_0 と長さ l_0 を用いて応力と歪みが求められている。これらの応力と歪みは、変形した状態の試験片の寸法を考えていないので、“名称上の”あるいは“みかけの”という意味で、それぞれ公称応力 $\sigma_n = F/A_0$ と公称歪み $\varepsilon_n = (l-l_0)/l_0 = \Delta l/l_0$ と呼ばれている。しかし、実際には変形の進展に伴い断面積は減少し、歪み増分も変化するので、変形中に時々刻々変化する断面積 A と歪み増分 $d\varepsilon = dl/l$ を用いなければ、そのときの正しい塑性変形挙動を表しているとは言えない。変形過程で変化する断面積 A を用いて求めた応力を真応力 $\sigma_t = F/A$ と呼ぶ。この応力は、変形した状態の試験片の単位面積あたりに作用する内力であるという意味で、“真の”応力である。ここで、金属材料の体積は塑性変形中に変化せず一定に保たれると仮定し、弾性変形による体積変化を無視して近似的に $A_0 l_0 = Al$ であると考ええる。この場合、公称応力 σ_n と公称歪み ε_n から真応力 σ_t を次式のように算出できる。

$$\sigma_t = \frac{F}{A} = \frac{F}{A_0} \frac{A_0}{A} = \sigma_n \frac{l}{l_0} = \sigma_n \frac{l_0 + \Delta l}{l_0} = \sigma_n (1 + \varepsilon_n) \quad (5.1)$$

次に、変形中の各時刻における試験片の長さ l に対する歪みの増分 $d\varepsilon = dl/l$ を変形終了まで積分した値で歪みを評価することで、真歪み ε_t は次式のように算出できる。

$$\varepsilon_t = \int_{l_0}^l d\varepsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0} = \ln \left(\frac{l_0 + \Delta l}{l_0} \right) = \ln(1 + \varepsilon_n) \quad (5.2)$$

このように、真応力と真歪みは公称応力と公称歪みを用いて計算が可能であるが、式

(5. 1)と式(5. 2)の適用範囲は均一変形領域(一様伸びまで)に限定されることに注意が必要である。初期歪み速度 0.05 s^{-1} で引張試験を行ったときの V-4Cr-4Ti-0.012O の公称応力-公称歪み曲線と真応力-真歪み曲線を図 5-2 に示す。図 5-2 の真応力-真歪み曲線から材料構成式を導出する。しかしながら、微小引張試験片では試験片の変形量に比べて試験機全体の剛性による影響を受けやすいため、正確なヤング率の測定ができない。そのため、ヤング率は西村ら[5-3]が V-4Cr-4Ti-0.012O の棒状引張試験片(ゲージ部の直径 6.25 mm、平行部の長さ 30 mm)を用いて測定した 129 GPa とする。

公称応力が急激に減少し始めるくびれ変形領域については真応力を求めることができない。そこで、高歪み領域(真歪み $\varepsilon = 0.2$ 以上)の材料構成式を推定するために、変形応力の経験式である Swift の式[5-4]を用いて近似を行う。以下に Swift の式を示す。

$$\sigma_0(\varepsilon_{pl}) = A(\varepsilon_{pl} + \varepsilon_0)^n \quad (5. 3)$$

$$\sigma_{YS}(\varepsilon_{pl} = 0) = A\varepsilon_0^n \quad (5. 4)$$

A は硬化係数、 n は加工硬化指数である。 ε_0 は降伏応力 σ_{YS} を表す定数である。 ε_{pl} は塑性真歪みである。塑性真歪みは、真歪み ε から弾性真歪み $\varepsilon_{el} = \sigma/E$ を差し引いた値である。

図 5-2 に示した公称応力-公称歪み曲線及び真応力-真歪み曲線では材料降伏後において不連続な降伏が確認された。このときの変形時では、まず試験片の表面に縞が現れ、試験片の引張軸に対し角度 θ をなして試験片の長手方向に沿って拡がっていく。この縞のことをリュウダース帯と呼ぶ。縞が拡がっていく間、引張応力はわずかに波打つような上下の運きはあるが、ほぼ一定に保たれる。リュウダース帯では結晶粒が数%あるいはそれ以下の程度の塑性変形をしている。リュウダース帯が伝播していくのは、変形が起こった領域では結晶粒は加工硬化するので、それ以上そこで変形を進めるよりも隣のまだ変形していない軟らかい粒を変形させる方が容易だからである。こうして次々と新しい結晶粒を変形させるため、リュウダース帯が伝播している間では変形応力はほぼ一定に保たれる。リュウダース帯が試験片の全体を覆ってしまうと、その後は試験片全体が加工硬化しつつ一様に変形する。リュウダースの伝播で生じる歪みをリュウダース歪みと呼ぶ[5-5]。Swift の式によって近似する際は、リュウダース歪みの取り扱いには注意が必要である。

そこで、以下に示した 4 つの近似式(5. 5a), (5. 5b), (5. 5c), (5. 5d)を考え、超微小押込み硬さ試験の FEM 解析を行うことで材料構成式の妥当性を検討する。

- (a) リュウダース歪みは除外し、加工硬化指数を 0.17 とした。塑性真歪み 0.11 ~ 0.15 の領域で近似を行った。

$$\sigma_0(\varepsilon_{pl}) = 605(\varepsilon_{pl} + 0.037)^{0.17} \quad (5. 5a)$$

- (b) リューダース歪みは除外し、加工硬化指数を 0.10 とした。塑性真歪み 0.15 ~ 0.19 の領域で近似を行った。

$$\sigma_0(\varepsilon_{pl}) = 548(\varepsilon_{pl} + 0.011)^{0.10} \quad (5.5b)$$

- (c) リューダース歪みは除外し、加工硬化指数を 0.24 とした。塑性真歪み 0.10 ~ 0.13 の領域で近似を行った。

$$\sigma_0(\varepsilon_{pl}) = 659(\varepsilon_{pl} + 0.066)^{0.24} \quad (5.5c)$$

- (d) リューダース歪み(~0.038)では変形応力はほぼ一定とし、その後は加工硬化指数を 0.18 とし、塑性真歪み 0.04 ~ 0.11 の領域において近似を行った。

$$\varepsilon_{pl} < 0.032 \quad \sigma_0(\varepsilon_{pl}) = 162\varepsilon_{pl} + \sigma_{YS} \quad (5.5d)$$

$$\varepsilon_{pl} > 0.032 \quad \sigma_0(\varepsilon_{pl}) = 649\varepsilon_{pl}^{0.18} \quad (5.5d)$$

それぞれの近似曲線についての真応力-塑性真歪み曲線を図 5-3 に示す。また、図 5-4 は高塑性真歪み領域における近似曲線(材料構成式)を表している。塑性真歪み 0 ~ 0.10 の領域では、それぞれの式から求まる変形応力の大小関係は(d) < (c) < (b) < (a)である。リューダース歪みを含んでいる(d)が一番小さい。(c) < (b) < (a)の関係は加工硬化指数の小さい順と一致する。塑性真歪み 0.12 以降では、大小関係は(b) < (a) < (d) < (c)である。

以上の4つの材料構成式に基づいて、超微小押し込み硬さ試験の FEM 解析を行った。最大押し込み深さ 400 nm で試験したときの負荷除荷曲線を図 5-5 に示す。それらの負荷除荷曲線から得られた最大荷重 P_{max} 、接触剛性 S 、押し込み深さ h 、硬さ H を表 5-1 にまとめる。FEM 解析から得られた4つの負荷除荷曲線はどれも同様な形状を示した。各材料構成式による FEM 解析から得られた最大荷重 P_{max} 、接触剛性 S 、押し込み深さ h 、硬さ H は 3 % 程度の範囲内で収まった。これらの負荷除荷曲線は今回仮定した材料構成式によってほとんど変化しなかったことから、リューダース歪みの有無と加工硬化指数の変化はほとんど影響しないことが分かる。そこで、本研究ではリューダース歪みは除外して考える。

ここで、加工硬化指数について検討する。式(5.3a), (5.3b), (5.3c)の加工硬化指数はそれぞれ 0.17, 0.10, 0.24 である。材料は加工硬化指数が大きいほど、くびれは発生しにくく、塑性変形は安定に進行する。ここで、引張試験で発生するくびれの開始条件について述べる[5-6]。図 5-6 はくびれの開始条件の模式図である。 F は引張荷重、 σ は応力、 L は長さ、 A は断面積を表している。変形が局所的に起こり、長さ L になる領域のみが $L + dL$ ($dL > 0$) に変形し、断面積も $A + dA$ ($dA < 0$) に減少したとする。一方、加工硬化のために、この領域をさらに塑性変形させるための応力が $\sigma + d\sigma$ ($d\sigma > 0$) へと増加したとすると、くびれの開始条件は

$$(\sigma + d\sigma)(A + dA) \leq \sigma A$$

$$\therefore Ad\sigma + \sigma dA \leq 0 \quad (5.6)$$

となる。体積一定の条件($AL = \text{一定}$)及び真歪みの定義より、

$$-\frac{dA}{A} = \frac{dL}{L} = d\varepsilon \quad (5.7)$$

よってくびれの開始条件(塑性不安定条件)は以下のような式で書ける。

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \leq \sigma \quad (5.8)$$

式(5.1)を代入すると、式(5.6)は

$$n \leq \varepsilon \quad (5.9)$$

と書ける。式(5.9)から、加工硬化指数 n はくびれが発生する歪み量(一様伸び)以下であることを意味している。3.3 節の室温引張特性で述べたように V-4Cr-4Ti-0.012O の一様伸びは 0.15 ~ 0.17 (15 ~ 17 %)であった。故に、加工硬化指数は $n = 0.15 \sim 0.17$ であることから、本研究では加工硬化指数が 0.17 である式(5.5a)を V-4Cr-4Ti-0.012O の非照射材料構成式とする。

式(5.5a)の材料構成式に基づいた FEM 解析による最大押し込み深さ 400 nm の押し込み変形後に形成される相当塑性歪みの分布及び圧子周辺部における盛り上り(パイルアップ)をそれぞれ図 5-7 と図 5-8 に示す。ただし、本研究では引張曲線の降伏応力に 0.2 % 耐力を基準として用いているため、相当塑性歪み 0.2 % を超えると塑性変形が始まると考える。図 5-7 から相当塑性歪みは等方的に広がっているのがわかる。しかし、圧痕周辺部の試料表面においては変形が大きく進んでいるため、試料表面から深さ 400 nm において変形は不均一になった。図 5-8 は垂直方向の変位について色分けした図である。圧子周辺部では変位が上昇している、つまりは盛り上がっているのが分かる。この盛り上りの量は最大で 39.2 nm であり、押し込み深さ 380 nm に対して 10.3 % であった。坂本ら[5-7]が原子間力顕微鏡(AFM)によって純 Fe と二元系合金 Fe-Cr の超微小押し込み硬さ試験後の圧痕周辺の盛り上り量を測定した結果では 8.5 ~ 14 % という報告がある。相当塑性歪み場が不均一であるような領域では盛り上り変形が起きているためであり、本 FEM 解析では盛り上り変形を模擬できている。

しかしながら、図 5-5 が示すように FEM 解析によって得られた負荷除荷曲線の荷重は実験で得られた負荷除荷曲線の荷重よりも 40 % 低い。そのため、得られる硬さも小さい。図 5-9 は押し込み深さ 1500 nm に至るまでの負荷除荷曲線を示している。4.3 節で述べた超微小押し込み硬さ試験で得られた負荷曲線についてもプロットしている。本実験で測定された深さ領域においては、FEM 解析によって得られた負荷除荷曲線の荷重は実験で得られた負荷除荷曲線の荷重よりも低い傾向を示した。これらの硬さを算出した結果を図 5-10 に示す。FEM 解析で得られた硬さは、全ての深さ領域にお

いて実験値よりも小さかった。実験値では超微小押し込み硬さ試験特有の表面付近における硬化現象(ISE)が特徴的である。FEM 解析では押し込み深さ 100 nm 以下において硬さの僅かな増加が観察されたが、これは圧子の先端形状による影響である。FEM 解析によって得られた硬さの深さ分布は、押し込み深さに対して一定の硬さを示し、ISE は現れなかった。FEM 解析で得られた硬さは 1.6 GPa 程度であり、これは 4.3.1 節で述べた非照射 V-4Cr-4Ti-0.012O のバルク相当硬さ H_0 と一致する。式(5. 5a)の FEM 解析では押し込み深さに依存せず、常にバルク相当硬さ H_0 を示していると言える。これは式(5. 5a)の材料構成式にはサイズ効果、すなわち硬化が押し込み深さに依存することを表す項が含まれていないためであると考えられる。FEM において ISE を模擬するには、ISE を表す項を材料構成式に加える必要がある。

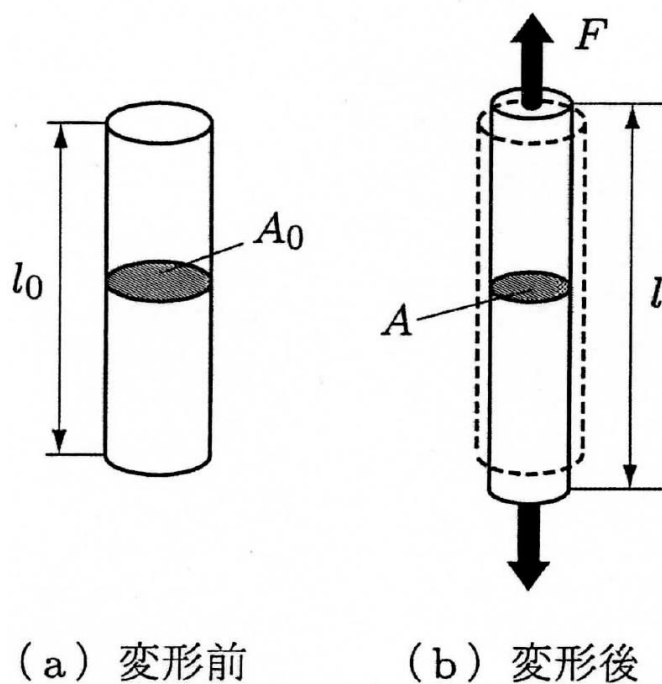


図 5-1 引張荷重 F による丸棒の一様変形[5-2]
 F は引張荷重、 l は長さ、 A は断面積を表している。

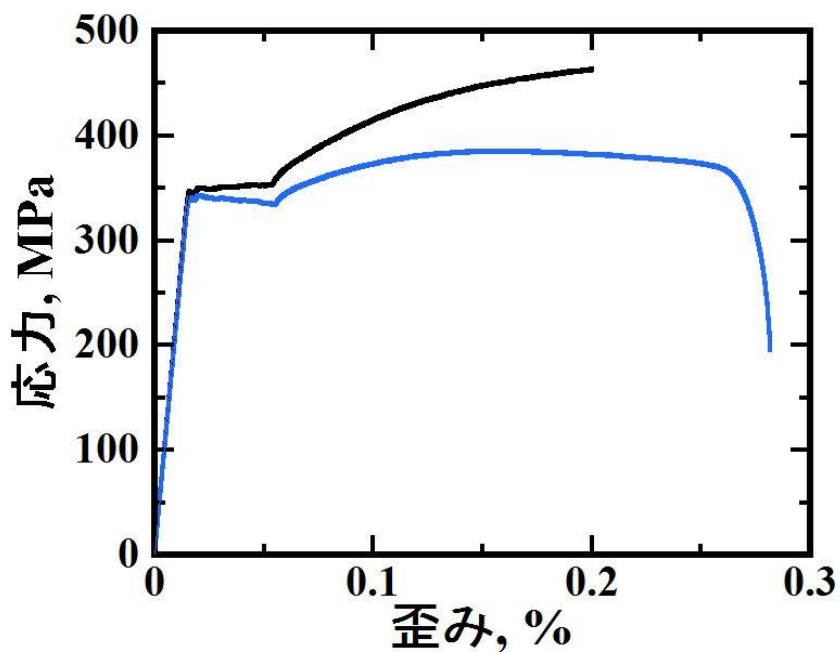


図 5-2 V-4Cr-4Ti-0.012O の公称応力-公称歪み曲線(青線)と真応力-真歪み曲線(黒線)
 試験条件は室温、初期歪み速度 0.05 s^{-1} である。

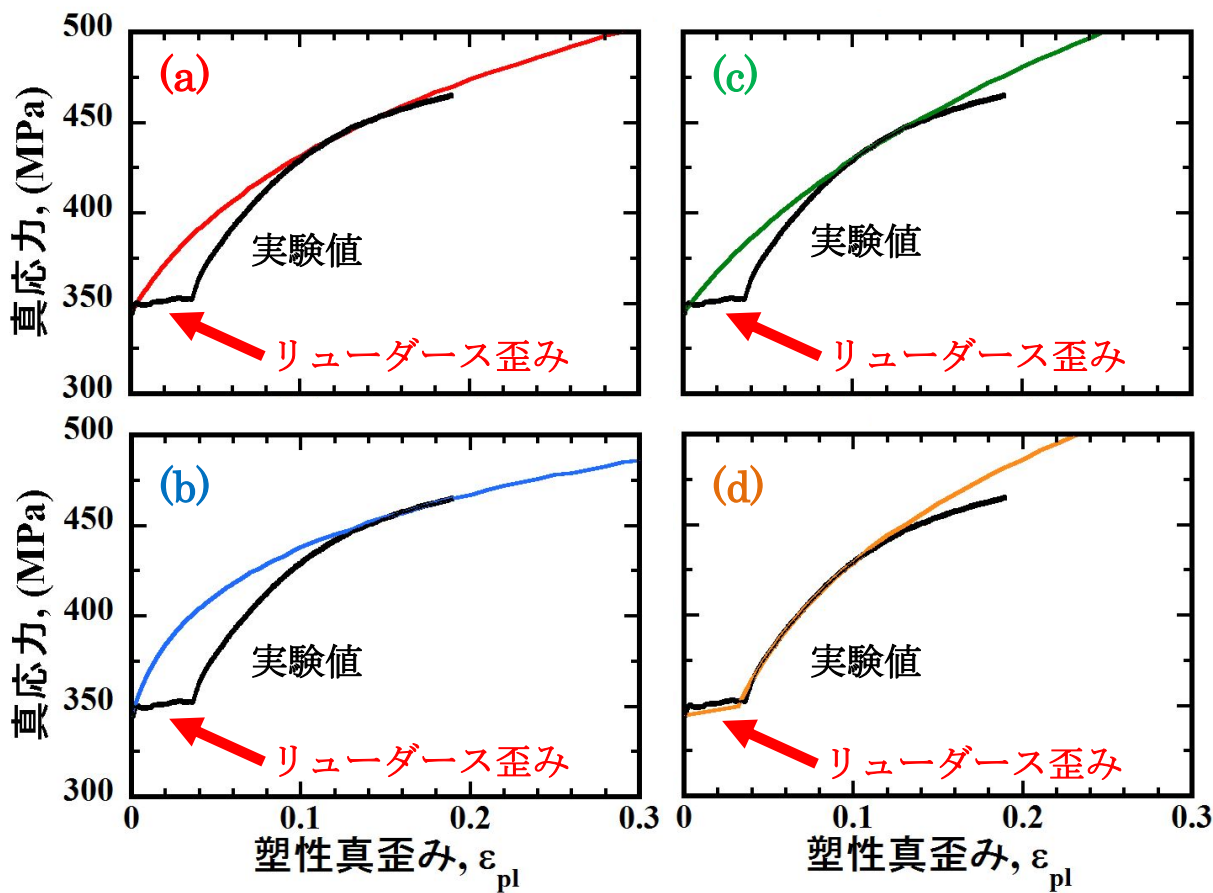


図 5-3 V-4Cr-4Ti-0.012O の真応力-塑性真歪み曲線
試験条件は室温、初期歪み速度 0.05 s^{-1} である。

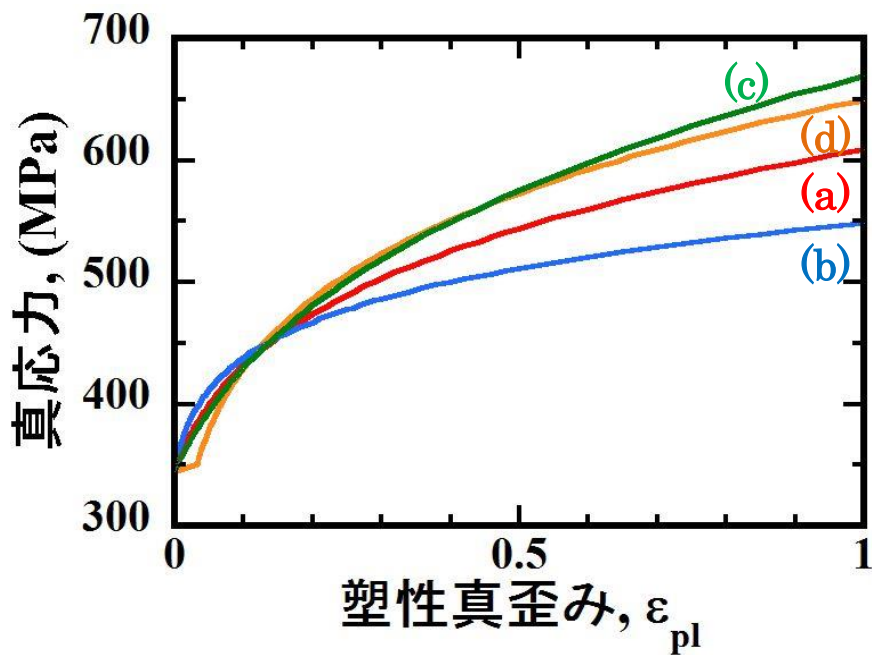


図 5-4 高塑性真歪み領域における近似曲線(材料構成式)

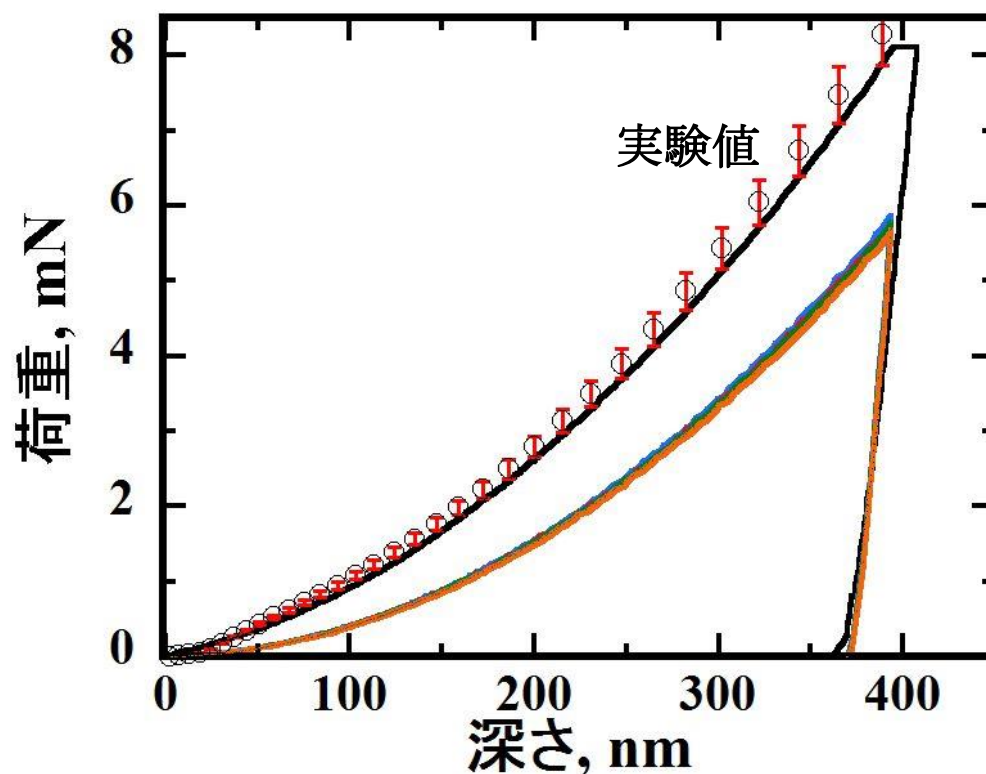


図 5-5 非照射 V-4Cr-4Ti-0.012O を最大押し込み深さ 400 nm で試験したときの負荷除荷曲線。白丸のプロットと黒線は、それぞれ実験で得られた負荷曲線と負荷除荷曲線である。赤線：式(5.5a)の FEM 解析結果、青線：式(5.5b)の FEM 解析結果、緑線：式(5.5c)の FEM 解析結果、黄色線：式(5.5d)の FEM 解析結果

表 5-1 非照射 V-4Cr-4Ti-0.012O を最大押し込み深さ 400 nm で試験したときの負荷除荷曲線から得られた最大荷重 P_{max} 、接触剛性 S 、押し込み深さ h 、硬さ H

	最大荷重 P_{max} (mN)	接触剛性 S (N/m)	押し込み深さ h (nm)	硬さ H (GPa)
実験値	8.11	236×10^3	382	2.27
(a)	5.75	304×10^3	380	1.63
(b)	5.86	307×10^3	379	1.66
(c)	5.77	307×10^3	380	1.64
(d)	5.67	304×10^3	380	1.61

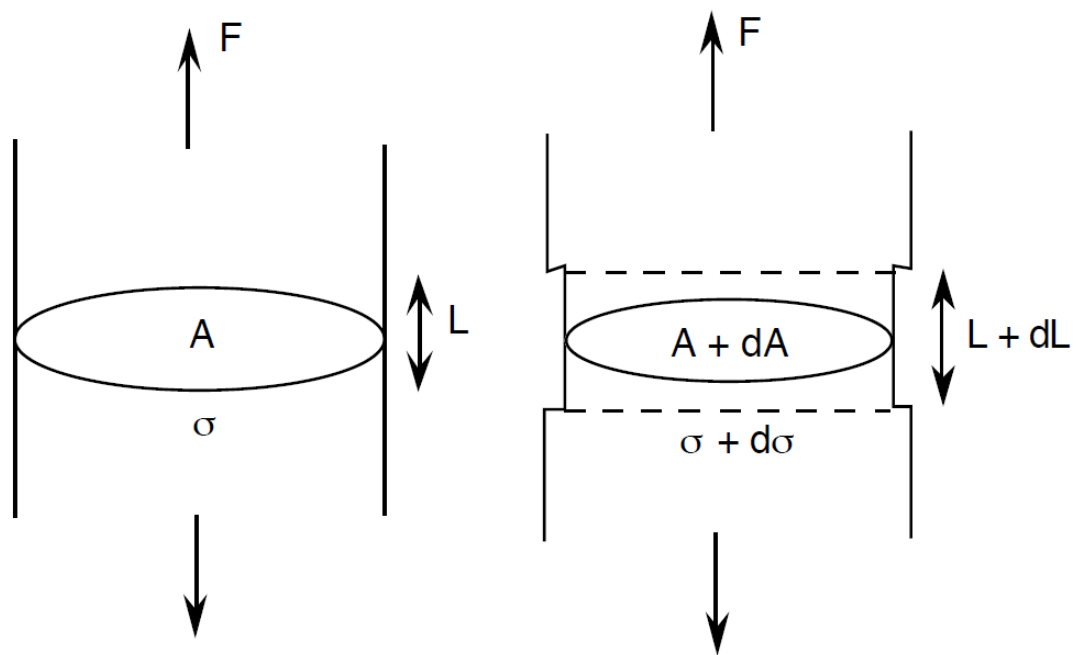


図 5-6 引張試験で発生するくびれの開始条件(塑性不安定条件)
 F は引張荷重、 σ は応力、 L は長さ、 A は断面積を表している。

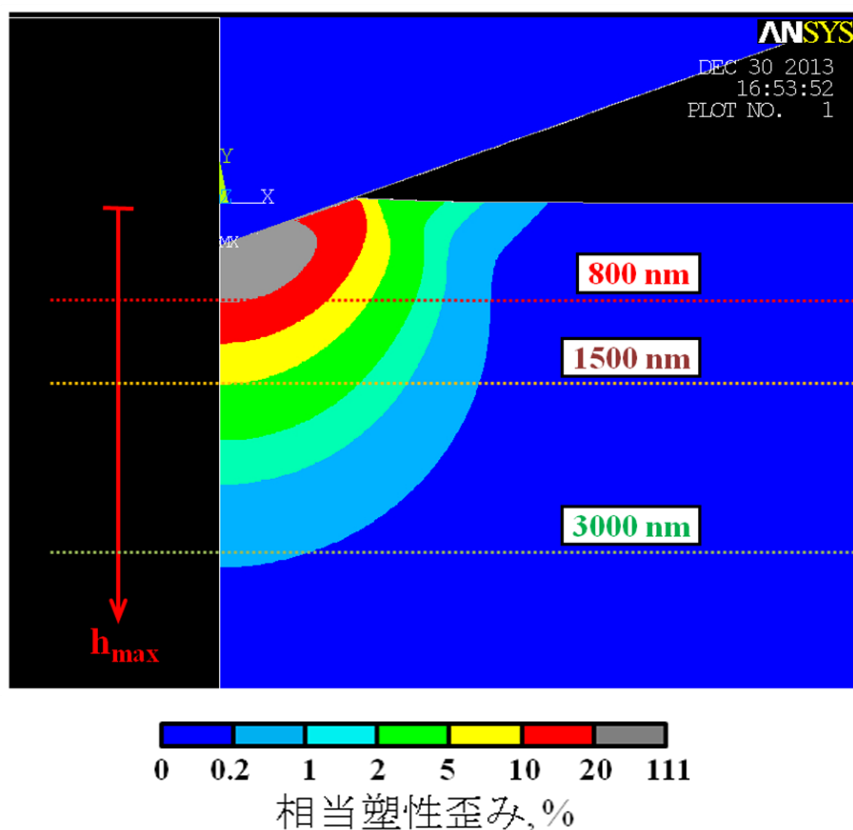


図 5-7 式(5. 5a)の材料構成式に基づいた FEM 解析による最大押し込み深さ 400 nm の押し込み変形後に形成される相当塑性歪みの分布

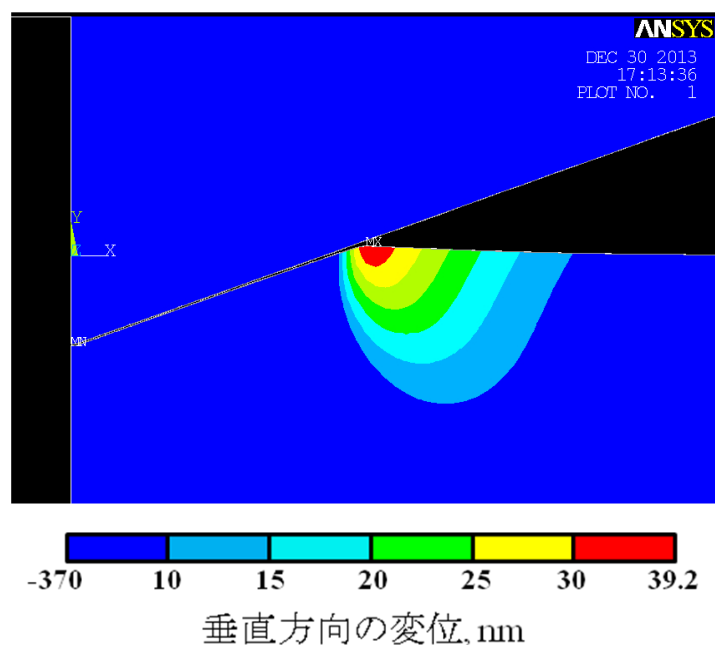


図 5-8 式(5. 5a)の材料構成式に基づいた FEM 解析による最大押し込み深さ 400 nm の押し込み変形後に形成される圧子周辺部の盛り上り(パイルアップ)

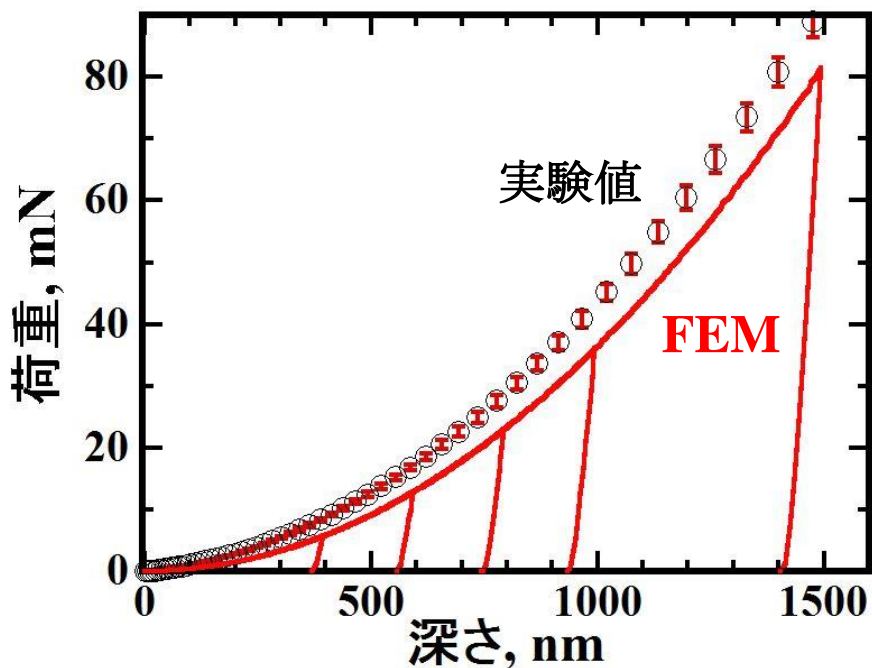


図 5-9 赤線は式(5. 5a)の材料構成式に基づいた FEM 解析による負荷除荷曲線である。白丸は 4.2 節で述べた超微小押し込み硬さ試験で得られた負荷曲線である。

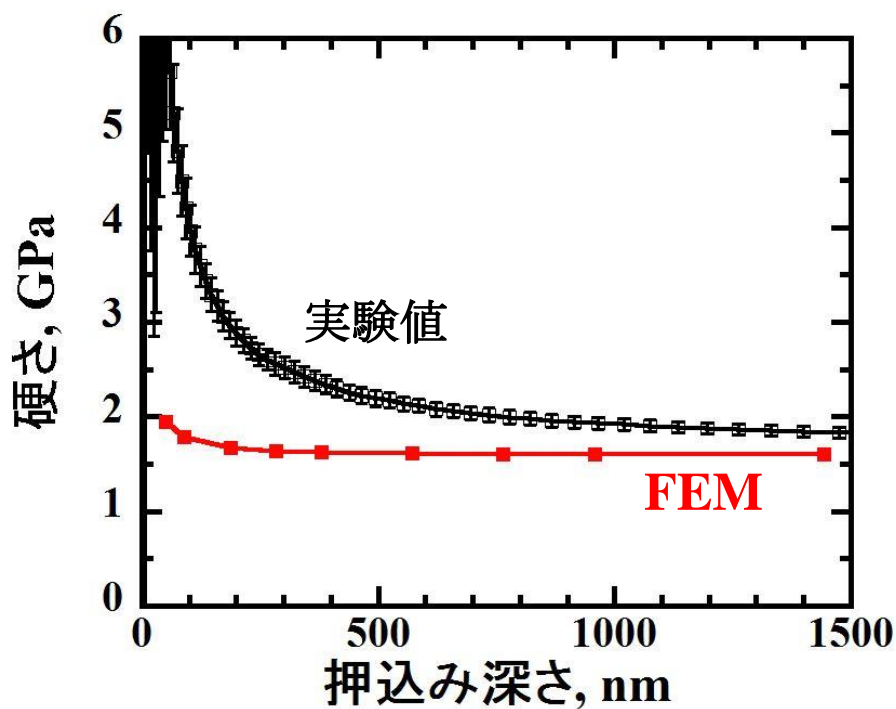


図 5-10 赤線は式(5. 5a)の材料構成式に基づいた FEM 解析による硬さの押し込み深さ分布である。黒線は 4.3 節で述べた超微小押し込み硬さ試験で得られた負荷曲線と CSM 法によって求められた硬さの押し込み深さ分布である。

5.3 Nix-Gao モデルの材料構成式への適用

本節では超微小押し込み硬さ試験で観察される硬さの表面特有の硬化現象(ISE)を FEM 解析で模擬することを試みる。4.3 節で述べたように ISE は Nix と Gao[5-8]によって幾何学的に必要な転位(GN 転位: Geometrically Necessary Dislocations)の概念を導入することで説明されている。超微小押し込み硬さ試験では接触面が拘束された状態で局所的大変形が起こることから、引張試験等で自由表面を持つ試験片が均一に変形するときと比較して、より高密度の転位が接触面近傍に導入されるとして説明された。Cu, Al, Ag 等の純金属を用いた実験から Nix-Gao モデルの妥当性が検証されている。Nix-Gao モデルに基づいて式(5. 5a)の材料構成式に GN 転位による硬化量、言い換えれば転位密度の増加を表す項を加える。

Nix-Gao モデルの模式図を図 5-11 に示す。ここで、圧子の形状は円錐とし、圧子と表面とのなす角を θ とする。圧子の径方向を r とし、圧子の接触している半径を a 、押し込み深さを h とする。平坦な表面に圧子を押し込むと、材料は圧子の形状に一致するように変形する。そして、その変形をすべり間隔 s を持つ段差の集合であると仮定すると、試料表面近傍に転位ループが導入される。この転位ループが押し込み変形時に形成される GN 転位である。転位ループが均等に存在すると仮定すると、以下の式が成立する。

$$\tan \theta = \frac{h}{a} = \frac{b}{s}, s = \frac{ba}{h} \quad (5. 10)$$

GN 転位の全長を λ とすると、圧子の中心から r と $r + dr$ の間に存在する GN 転位は

$$d\lambda = 2\pi r \frac{dr}{s} = 2\pi r \frac{h}{ba} dr \quad (5. 11)$$

接触領域($r = 0$ から $r = a$)までの全ての GN 転位を積分すると

$$\lambda = \int_0^a \frac{h}{ba} 2\pi r dr = \frac{h}{ba} \pi a^2 = \frac{\pi ha}{b} \quad (5. 12)$$

この GN 転位が接触半径 a を有する半球内に存在すると仮定すると、半球の体積は以下のように表され、

$$V = \frac{2}{3} \pi a^3 \quad (5. 13)$$

GN 転位の密度 ρ_G は

$$\rho_G = \frac{\lambda}{V} = \frac{3h}{2ba^2} = \frac{3}{2bh} \tan^2 \theta \quad (5. 14)$$

となる。ベイリー・ハーシュの式[5-9]からせん断応力は

$$\tau = \alpha \mu b \sqrt{\rho_T} = \alpha \mu b \sqrt{\rho_S(\varepsilon_{pl}) + \rho_G(1/h)} \quad (5.15)$$

となる。 ρ_T は全転位密度であり、 $\rho_S(\varepsilon_{pl})$ は統計的に蓄積する転位(SS転位: Statistically Stored Dislocations)の密度である。 $\rho_S(\varepsilon_{pl})$ は均一な塑性変形によって導入される転位であることから、 ε_{pl} の関数になる。 μ はせん断剛性率(純バナジウムでは46.7 GPa)であり、 b はバーガースベクトルの大きさ(純バナジウムでは0.26 nm)である。 α は室温で0.3~0.5程度の定数である[5-10]。多結晶体では、以下のような変形応力 σ とせん断応力 τ の関係式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \sigma &= M\tau = M\alpha\mu b \sqrt{\rho_S(\varepsilon_{pl}) + \rho_G(1/h)} \\ &= \sqrt{\sigma_0^2(\varepsilon_{pl}) + \frac{3}{2}M^2\alpha^2\mu^2b^2\left(\frac{1}{h}\right)\tan^2\theta} \end{aligned} \quad (5.16)$$

$$\sigma_0(\varepsilon_{pl}) = M\alpha\mu b \sqrt{\rho_S(\varepsilon_{pl})} \quad (5.17)$$

M はテイラー係数であり、bcc金属ではStollerとZinkle[5-11]によって3.06が適切であると提唱されている。バーコビッチ圧子では $\tan\theta = 0.358$ となる。よって式(5.16)は

$$\sigma = \sqrt{\sigma_0^2(\varepsilon_{pl}) + 10^3 \times \alpha^2 \left(\frac{1}{h}\right)} \quad (5.18)$$

と書ける。 $\sigma_0(\varepsilon_{pl})$ は均一な塑性変形によって導入されるSS転位の転位密度 $\rho_S(\varepsilon_{pl})$ に基づいていることから、一軸引張試験で得られた式(5.5a)の材料構成式に相当する。第二項はGN転位による硬化を表している。 α を変数として式(5.18)の材料構成式を用いて超微小押し込み硬さ試験のFEM解析を行う。ただし、 α を変化させると、式(5.17)から分かるように $\sigma_0(\varepsilon_{pl})$ も変化することになる。本研究では α の変化量は $\rho_S(\varepsilon_{pl})$ の変化量によって吸収されると仮定することで、 $\sigma_0(\varepsilon_{pl})$ は式(5.5a)の材料構成式であると固定して考える。

図5-12に式(5.18)に基づいた材料構成式の降伏応力の押し込み深さ分布を示す。材料構成式の降伏応力とは $\varepsilon_{pl} = 0$ のときの変形応力のことである。No GNDsはGN転位の密度がゼロであるときであり、式(5.5a)の材料構成式を表している。 α を増加させることで、降伏応力が増加することが見て分かる。各材料構成式を用いて超微小押し込み硬さ試験のFEM解析から得られた硬さの押し込み深さ分布を図5-13に示す。材料構成式にGN転位による硬化の項を加えることで、表面特有の硬化現象(ISE)を模擬できた。 α を変数として解析した結果、 $\alpha = 0.5$ としたときが実験値と一致した。式(5.18)を $\alpha = 0.5$ としたときの材料構成式は以下のようなになる。

$$\sigma = \sqrt{\sigma_0^2(\varepsilon_{pl}) + 255 \left(\frac{1}{h} \right)} \quad (5.19)$$

ここで、式(5.19)で導入された転位密度の妥当性について検討する。式(5.19)の材料構成式に導入された GN 転位密度と SS 転位密度の総和(全転位密度)の押し込み深さ分布を図 5-14 に示す。ただし、変形前($\varepsilon_{pl} = 0$)のときの全転位密度である。GN 転位密度がゼロのときでは $\sigma = \sigma_0(\varepsilon_{pl})$ となり、そのときの全転位密度、つまりは、SS 転位密度は $3.4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ となる。これは長坂ら[5-12]が報告した 90%冷間圧延した純バナジウムの転位密度 $2.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ と同程度である。本 FEM 解析では、押し込み深さ 20 nm のときに導入される GN 転位の密度増分まで含めた材料構成式を立てた。そのときの全転位密度は $3.7 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ であり、降伏応力は 3589 MPa である。ここで、材料に巨大な歪みを付与することができる ECAP (Equal Channel Angular Pressing) 法を純バナジウムへ応用した研究例を挙げる[5-13], [5-14]。ECAP 法とは、同じ断面積を持って交差する 2 つの導管の一方に材料を入れ、圧力をかけ試料を押し通し、屈曲部で材料に強いせん断ひずみを与える塑性加工法である[5-15]。材料に巨大な歪みを付与することにより、高密度の格子欠陥が材料中に導入され、同時に組織は微細化される。ECAP 法を用いて塑性加工し、液体窒素温度で圧延加工した純バナジウムでは、結晶粒が 100 μm から 0.14 μm へと微細化される。転位密度については報告されていないが、これは塑性加工によって導入された転位は転位型の小傾角粒界を形成しているためであると考えられる。結晶粒が微細化されることで、降伏応力は 181 MPa から 768 MPa へと 4 倍以上に増加することが報告されている。本研究で用いた V-4Cr-4Ti-0.12O の降伏応力は 350 MPa である。その 4 倍の 1400 MPa 程度までは導入可能な転位密度と考えられる。本研究で想定した押し込み深さ 20 nm での降伏応力 3589 MPa については、圧子接触から塑性変形開始直後の現象(ポップイン[5-16], [5-17]等)を詳細に研究する必要がある。

式(5.19)の材料構成式に基づいた FEM 解析から得られた負荷除荷曲線を図 5-15 に示す。FEM 解析で得られた負荷曲線は 4.3 節で述べた超微小押し込み硬さ試験で得られた負荷曲線と一致していることが分かる。さらに詳細に FEM 解析結果と実験値を比較する。図 5-16 は最大押し込み深さ 400 nm で試験したときの負荷除荷曲線である。白丸と黒線は、それぞれ超微小押し込み硬さ試験で得られた負荷曲線と負荷除荷曲線である。水色線は式(5.19)の FEM 解析によって得られた負荷除荷曲線である。表 5-2 は最大押し込み深さ 400 nm で試験したときの負荷除荷曲線から得られた最大荷重 P_{max} 、接触剛性 S 、押し込み深さ h 、硬さ H である。FEM 解析と超微小押し込み硬さ試験で得られる負荷除荷曲線の差異は荷重保持時の変形である。超微小押し込み硬さ試験では最大荷重に到達後、5 秒間荷重を保持するが、その際に変形が生じる。しかし、本研究での FEM 解析では静的解析を行っているため、圧子押し込み時の変形は荷重負荷と保持を同時に処理していることになる。故に、荷重保持時の変形分が誤差となる。

図 5-16 は $\alpha = 0.5$ の材料構成式に基づいた FEM 解析から得られた相当塑性歪みの分布を示している。最大押し込み深さが 200 nm から 400 nm に増加すると、塑性歪み場は拡大する。GN 転位による硬化の項を材料構成式に加えると、接触面から深さ方向に等方的に変形していることが分かる。図 5-6 に示した式(5. 3a)の材料構成式に基づいた FEM 解析による最大押し込み深さ 400 nm の押し込み変形後に形成される相当塑性歪みの分布と比較すると、図 5-16 の相当塑性歪みの分布では圧痕周辺部の試料表面がほとんど変形していないことが分かる。これは、押し込み変形前の段階において各層に GN 転位による硬化量を加えており、圧子が接触していない試料表面においても GN 転位によって硬化しているモデルを仮定しているためである。図 5-17 は式(5. 19)の材料構成式に基づいた FEM 解析による最大押し込み深さ 400 nm の押し込み変形後に形成される圧子周辺部の盛り上り(パイルアップ)を示している。盛り上りの量は 2 % と図 5-8 の盛り上り量と比較して小さく、圧痕より外側に広範囲に分布している。盛り上り領域の体積は一定に保たれていると考えられる。

上述のように荷重保持時の変形と圧痕周辺の盛り上り変形については無視して考えることで、式(5. 19)の材料構成式に基づいて、次節から重イオン照射材についての超微小押し込み硬さ試験の FEM 解析を試みる。

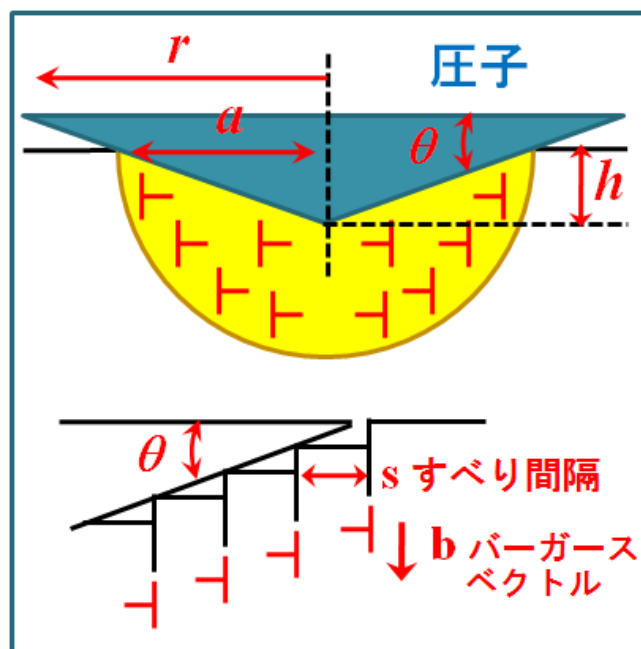


図 5-11 圧子直下に形成される GN 転位の模式図[5-8]。圧子の形状は円錐とし、圧子と表面とのなす角を θ とする。圧子の径方向を r とし、圧子の接触している半径を a 、押し込み深さを h とする。

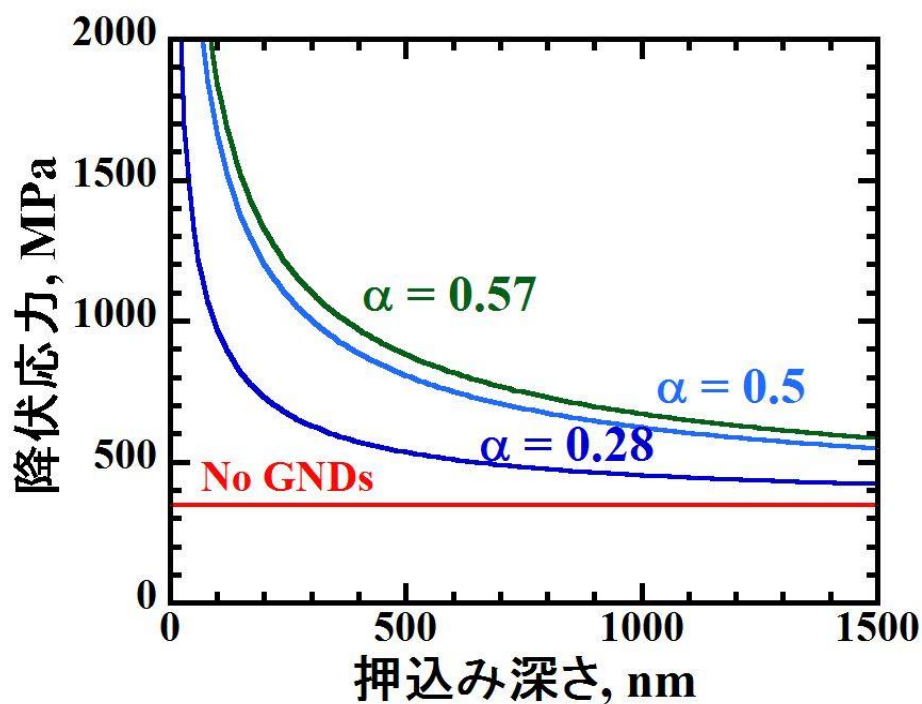


図 5-12 式(5.18)に基づいた材料構成式の降伏応力の押し込み深さ分布。
材料構成式の降伏応力とは $\epsilon_{pl} = 0$ のときの変形応力のことである。

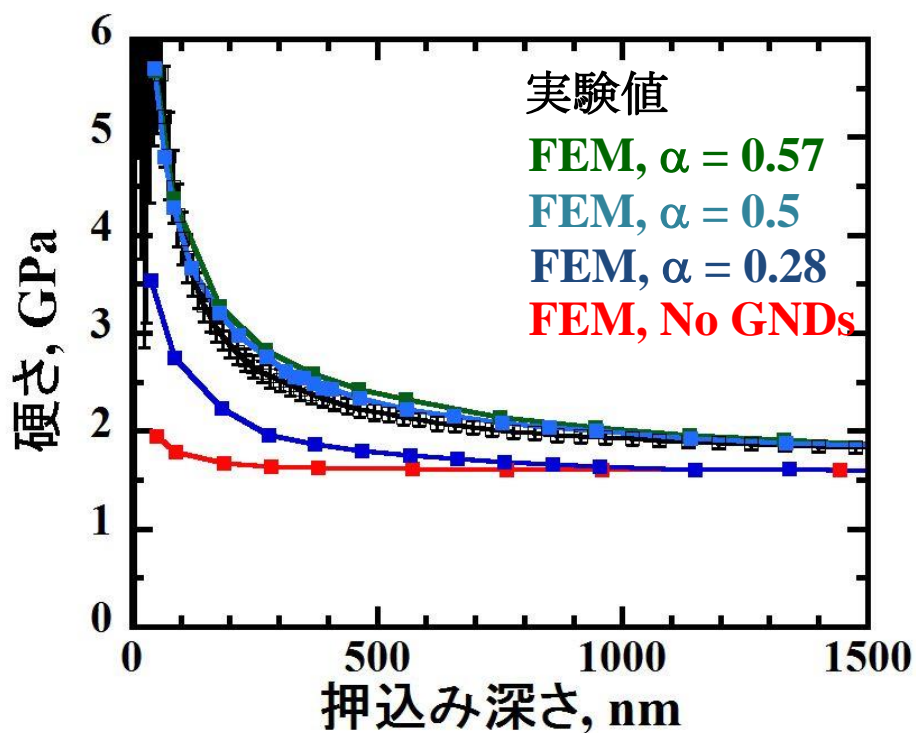


図 5-13 GN 転位による硬化の項を加えた材料構成式に基づいた
FEM 解析から得られた硬さの押し込み深さ分布

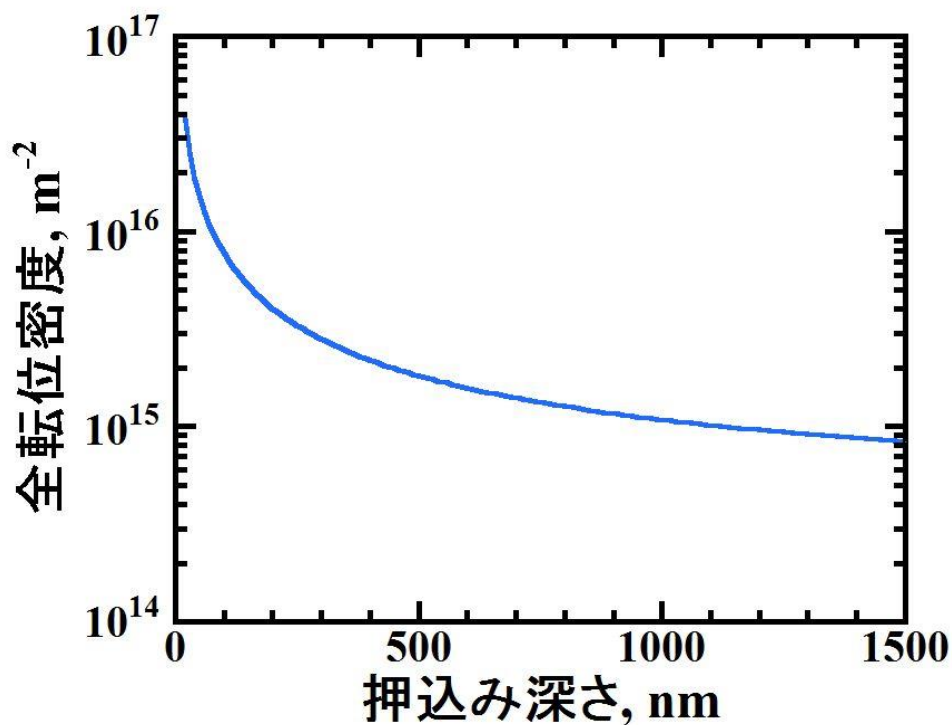


図 5-14 式(5.19)の材料構成式に導入された GN 転位密度と SS 転位密度の総和(全転位密度)の押し込み深さ分布

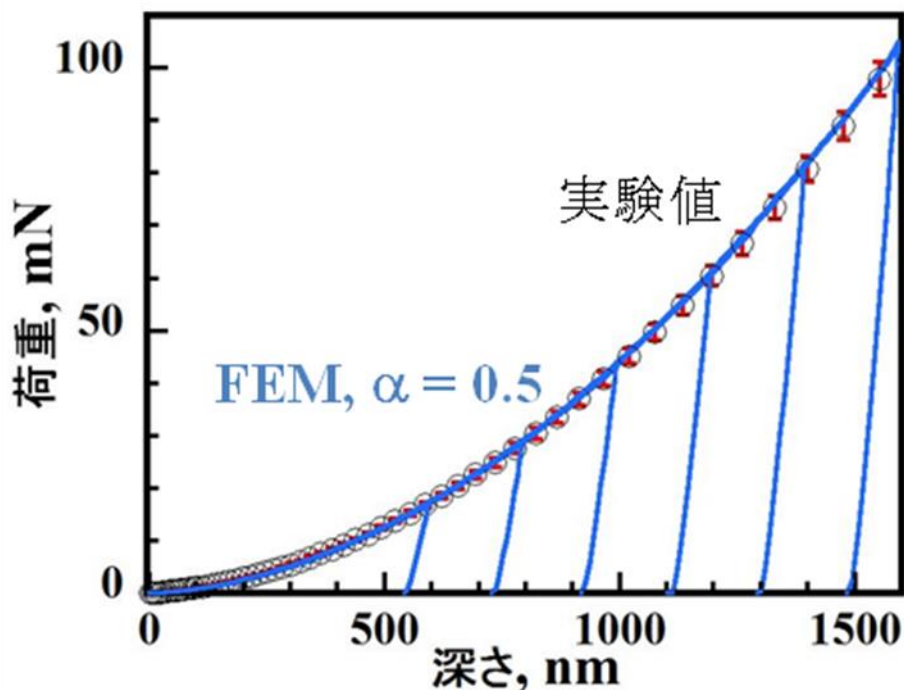


図 5-15 式(5.19)の材料構成式に基づいた FEM 解析から得られた負荷除荷曲線。白丸は 4.3 節で述べた超微小押し込み硬さ試験で得られた負荷曲線である。

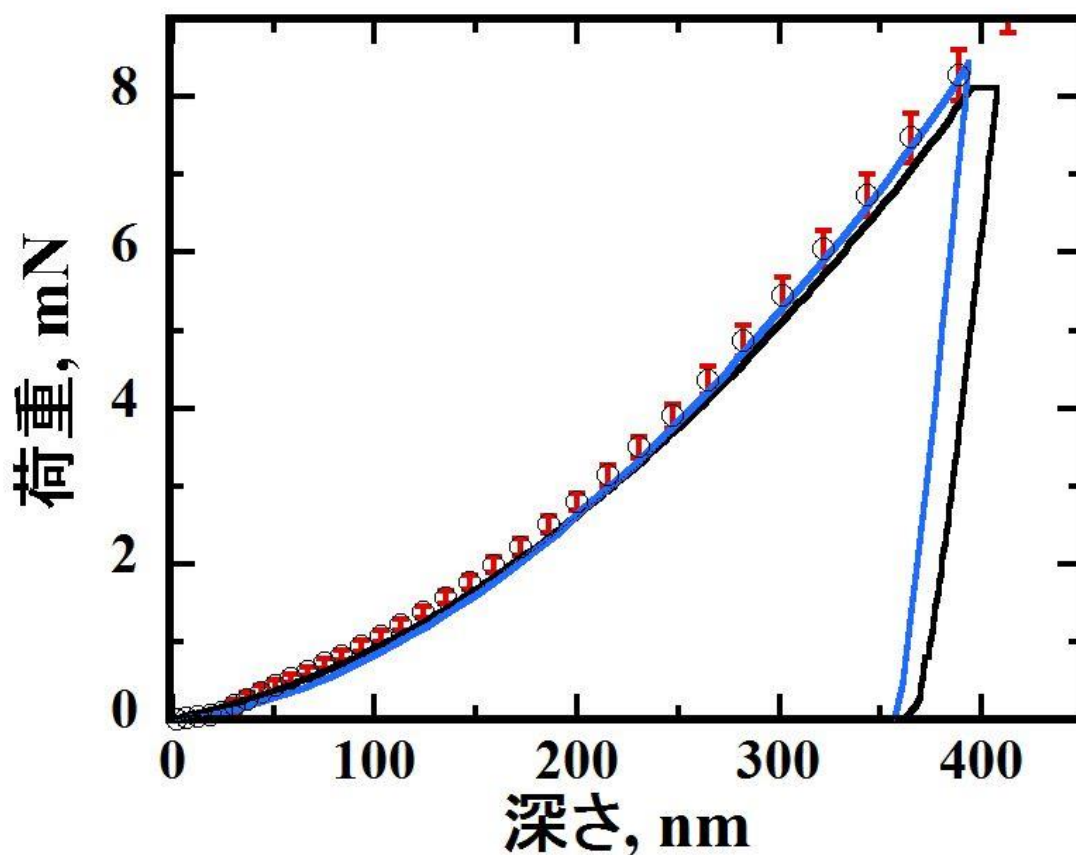


図 5-16 非照射 V-4Cr-4Ti-0.012O を最大押し込み深さ 400 nm で試験したときの負荷除荷曲線。白丸のプロットと黒線は、それぞれ実験で得られた負荷曲線と負荷除荷曲線である。水色線は式(5.19)の FEM 解析で得られた負荷除荷曲線である。

表 5-2 非照射 V-4Cr-4Ti-0.012O を最大押し込み深さ 400 nm で試験したときの負荷除荷曲線から得られた最大荷重 P_{max} 、接触剛性 S 、押し込み深さ h 、硬さ H

	最大荷重 P_{max} (mN)	接触剛性 S (N/m)	押し込み深さ h (nm)	硬さ H (GPa)
実験値	8.11	236×10^3	382	2.27
CSM 法	8.28 ± 0.33	283×10^3	-	2.34 ± 0.10
式(5.19)の FEM	8.45	261×10^3	369	2.53

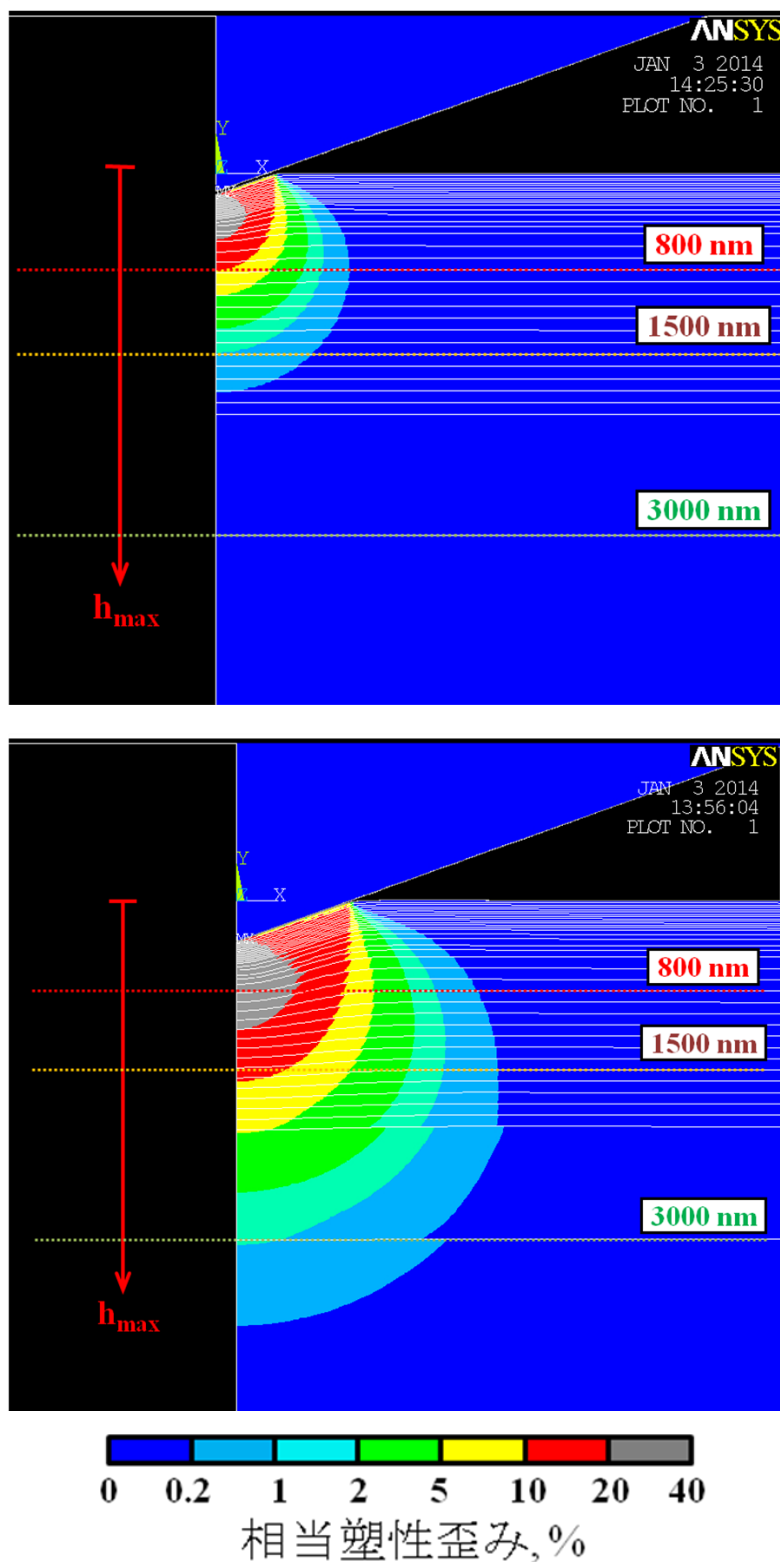


図 5-17 式(5. 19)の材料構成式に基づいた FEM 解析から得られた相当塑性歪みの分布(上) 最大押し込み深さ 200 nm の押し込み変形後、(下) 最大押し込み深さ 400 nm の押し込み変形後

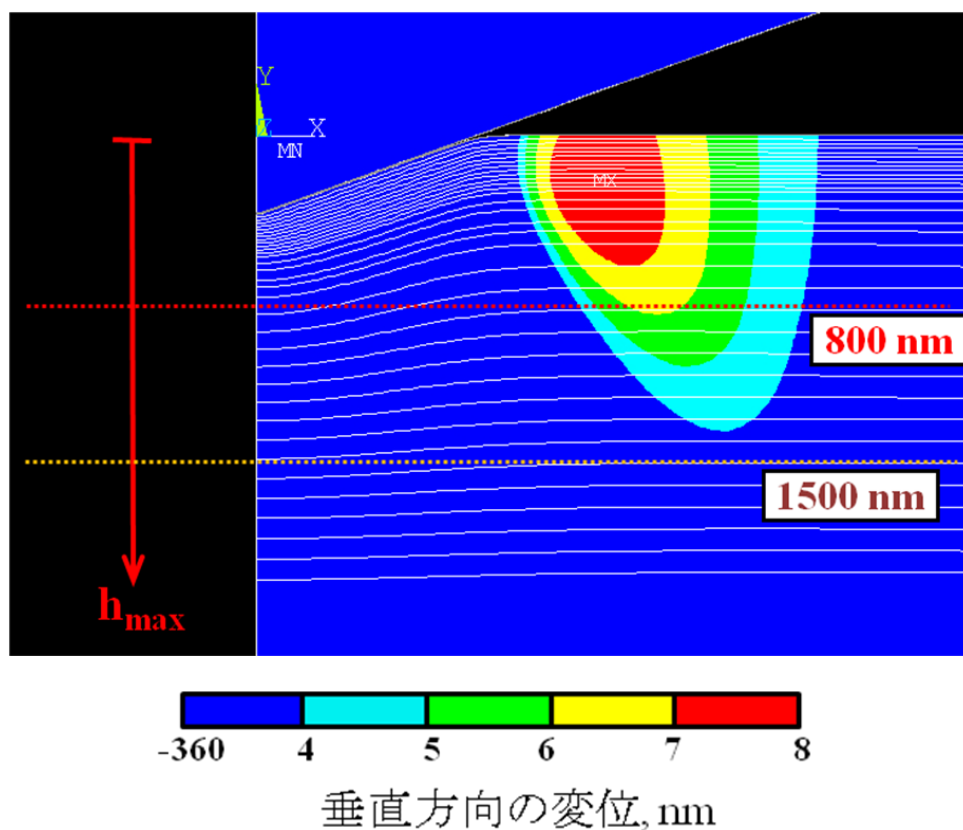


図 5-18 式(5. 19)の材料構成式に基づいた FEM 解析による最大押し込み深さ 400 nm の押し込み変形後に形成される圧子周辺部の盛り上り(パイルアップ)

5.4 重イオン照射材の超微小押し込み硬さ試験の有限要素法解析

5.4.1 照射硬化量の推定

重イオン照射による損傷分布は深さ方向に不均一であることから、重イオン照射材についての超微小押し込み硬さ試験の FEM 解析を行うには、照射硬化の損傷量依存性を把握する必要がある。照射硬化量の推定には中性子照射材の引張特性の結果を用いる。しかしながら、重イオン照射実験条件である照射温度 200 °C では、4.3.2 節の図 4-16 で報告したように転位ループが照射硬化の原因である。そのため引張試験では材料降伏後は直ぐにくびれが生じ破断に至ると考えられる。照射による降伏応力の増加量に着目することで、照射硬化の損傷量依存性を推定する。

図 5-19 は米国の V-4Cr-4Ti (US832665 [5-18]) の中性子照射材の降伏応力の増加量の中性子照射量依存性を示している[5-19], [5-20], [5-21], [5-22]。照射量が増加すると照射硬化量 $\Delta\sigma_{irrad}$ は増加する。照射初期段階(低照射量~0.2 dpa)では照射硬化の増加量は大きい、高照射量(5dpa 以降)では飽和する傾向がある。4.3.1 節の図 4-15 で報告したバルク相当硬さの重イオン照射量依存性から、重イオン照射による硬化量は高照射量では飽和する傾向がある。

ここで、照射によって形成された欠陥クラスターの数密度 N は高照射量では飽和するモデルを考える[5-23]。欠陥クラスターの数密度の時間変化 dN/dt は

$$\frac{dN}{dt} = \Sigma\phi(1 - VN) \quad (5.20)$$

と書ける。 ϕ はフラックス、 Σ は欠陥クラスターが形成されるマクロ断面積、 V は欠陥クラスターの体積である。故に、欠陥クラスター密度は

$$N = \frac{1}{V} [1 - \exp(-V\Sigma\phi t)] \quad (5.21)$$

と書ける。転位は欠陥クラスターを切り進むとき、摩擦抵抗を受ける。このとき、オロワンの硬化モデル[5-24]から照射硬化量 $\Delta\sigma_{irrad}$ は

$$\Delta\sigma_{irrad} = M\alpha_{defect}\mu b\sqrt{Nd} \quad (5.22)$$

と求まる。ここで、 M はテイラー係数、 d は欠陥クラスターのサイズ、 μ はせん断剛性率、 b はバーガースベクトルの大きさである。 α_{defect} は欠陥クラスターと転位との相互作用係数である。式(5.21)を式(5.22)に代入すると

$$\Delta\sigma_{irrad} = \Delta\sigma_{YS} \sqrt{1 - \exp(-\beta\phi t)} \quad (5.23)$$

と求まる。 $\Delta\sigma_{YS} = M\alpha_{defect}\mu b(d/V)^{1/2}$ は照射硬化量の飽和値である。 ϕt は照射量(dpa)

であり、 $\beta = V\Sigma$ である。式(5.23)は Makin-Minter モデル[5-25]と呼ばれている。式(5.23)を用いて図 5-19 のデータをフィッティングした結果、中性子照射硬化量の損傷量依存性は

$$\Delta\sigma_{\text{irrad.}} = 691\sqrt{1 - \exp(-\phi t/2.72)} \quad (5.24)$$

と求まった。赤で記したプロットは 4.2.1 節の図 4-1 で報告した V-4Cr-4Ti-0.012O のデータであり、式(5.24)の曲線に従うことを確認した。Odette ら[5-26]は 300 系オーステナイトステンレス鋼について式(5.23)によるフィッティングを行っており、定数 $\beta \sim 1/2$ と報告されていることから、式(5.24)のフィッティングは妥当である。

式(5.24)による中性子照射硬化量の損傷量依存性と図 2-50 の TRIM コードによる照射量の深さ分布から求めた中性子照射硬化量 $\Delta\sigma_{\text{irrad.}}$ の深さ分布を図 5-20 に示す。損傷分布のピーク位置である深さ 800 nm での照射量を基準とした。0.76, 3.0, 10 dpa の 3 条件について考え、それぞれの中性子照射硬化量は 340, 565, 683 MPa であった。さらに、中性子照射硬化量 750 MPa の分布(桃色線)は式(5.24)から求まらない任意の分布であり、そのような分布についても仮定した。

次節においては、図 5-20 に示した中性子照射硬化量 $\Delta\sigma_{\text{irrad.}}$ の深さ分布を損傷領域とし FEM 解析を行い、重イオン照射材の実験値と比較することで、中性子・重イオン照射相関を評価する。

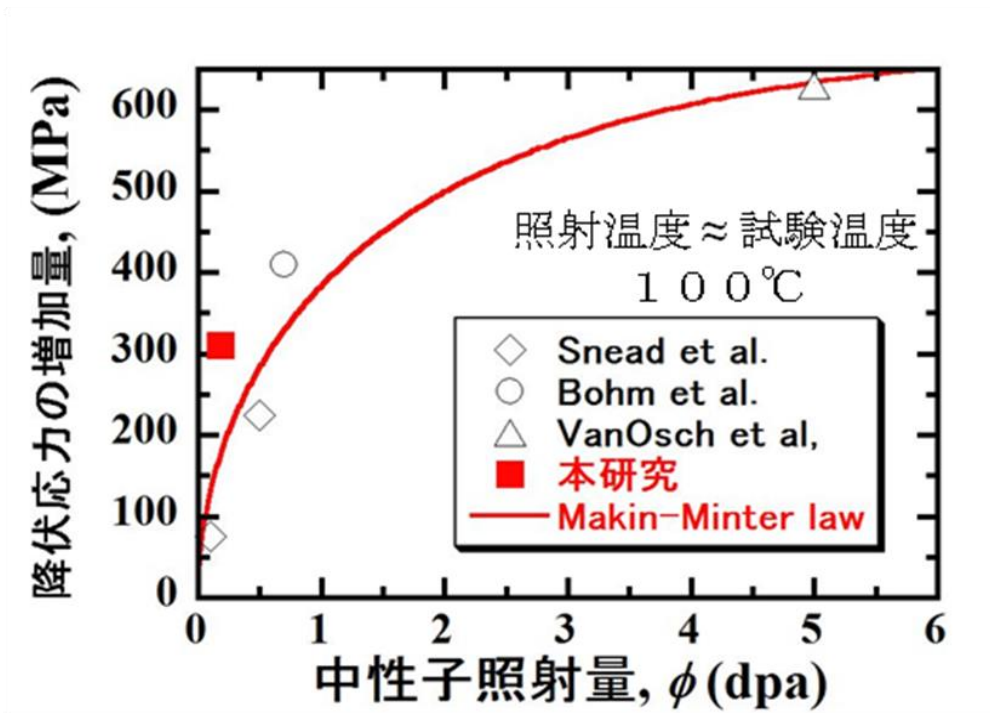


図 5-19 中性子照射による降伏応力の増加量の損傷量依存性 [5-19], [5-20], [5-21], [5-22]

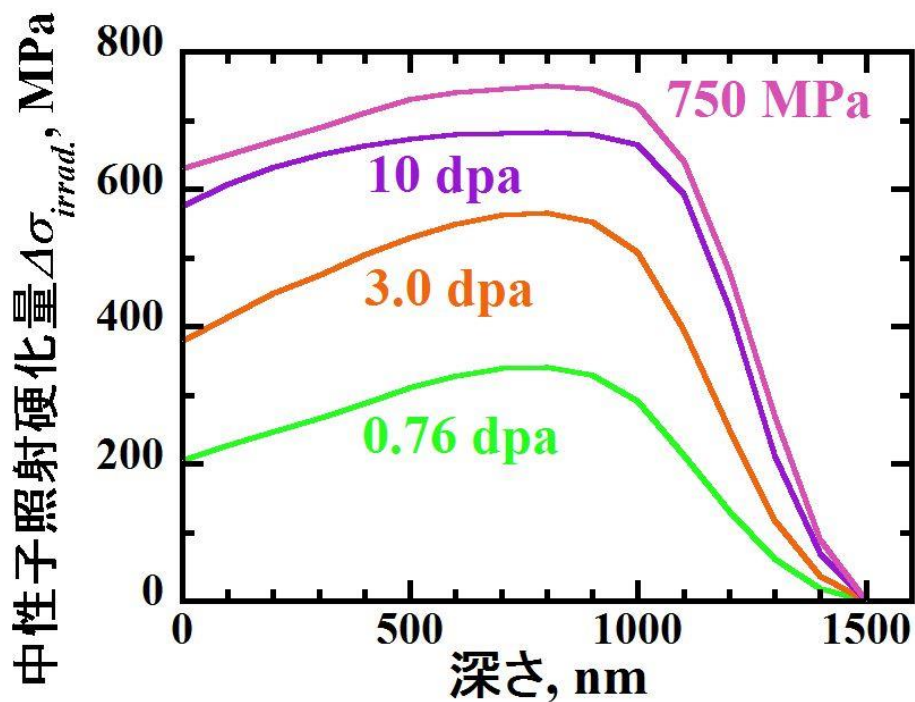


図 5-20 式(5.24)と TRIM コードによる損傷量の深さ分布から求めた中性子照射硬化量 $\Delta\sigma_{irrad}$ の深さ分布。ただし、照射硬化量 750 MPa の分布(桃色線)は式(5.24)からは求まらない任意の分布である。

5.4.2 重イオン照射材の有限要素法解析

式(5. 19)の非照射材料構成式に図 5-20 で求めた中性子照射硬化量の深さ分布の項 $\Delta\sigma_{irrad}$ を加えることで、照射材の超微小押し込み硬さ試験を FEM 解析によって模擬する。照射によって導入された転位ループは転位の運動に対して障害物になると見なす。図 5-21 に示したように、照射後材料構成式は非照射材料構成式を照射硬化量 $\Delta\sigma_{irrad}$ の分だけ縦軸方向に平行移動した式とする。照射によって加工硬化指数とヤング率は変化しないと仮定する。GN 転位による硬化の項も加えると、照射後材料構成式は次式のように表される。

$$\sigma = \sqrt{\sigma_0^2(\varepsilon_{pl}) + 255\left(\frac{1}{h}\right)} + \Delta\sigma_{irrad}. \quad (5. 25)$$

図 5-22 は式(5. 19)に基づいた非照射材料構成式と、図 5-20 で求めた中性子照射硬化量の深さ分布の項 $\Delta\sigma_{irrad}$ を加えた式(5. 25)に基づいた照射後材料構成式の降伏応力の深さ分布を示している。材料構成式の降伏応力とは $\varepsilon_{pl} = 0$ のときの変形応力のことである。表面近傍においては GN 転位による硬化に加えて、中性子照射による硬化 $\Delta\sigma_{irrad}$ が定量的に加わっているのが分かる。

図 5-23 は重イオン照射した V-4Cr-4Ti-0.012O の最大押し込み深さ 400 nm で試験したときの負荷除荷曲線を示している。白三角のプロットと黒線は 0.76 dpa 照射材についての実験で得られた負荷曲線と負荷除荷曲線である。黄緑色線、橙色線と紫色線はそれぞれ 0.76, 3.0, 10 dpa の中性子照射硬化量を仮定した FEM 解析結果である。桃色線は照射硬化量 750 MPa の任意の分布を仮定した FEM 解析結果である。それらの負荷曲線と負荷除荷曲線から得られた最大荷重 P_{max} 、接触剛性 S 、押し込み深さ h 、硬さ H を表 5-3 にまとめる。FEM 解析結果では中性子照射硬化量を増加させることで、最大荷重及び硬さは増加した。しかしながら、FEM 解析結果の負荷曲線は、式(5. 24)から得られる最大の中性子照射硬化量に匹敵する 10 dpa を仮定した場合であっても、実験値の 0.76 dpa 重イオン照射材の負荷曲線よりも低い荷重を示した。実験値の 0.76 dpa 重イオン照射材の負荷曲線は、照射硬化量 750 MPa の任意の分布を仮定した FEM 解析結果の負荷曲線と一致した。故に、0.76 dpa 重イオン照射による硬化量は 750 MPa であると考えられる。

次に、実験で測定した全ての深さ領域における負荷除荷曲線に着目する。図 5-24, 5-25 は、それぞれ 3, 10 dpa の中性子照射硬化量を仮定した FEM 解析から求めた負荷除荷曲線を示している。図 5-26 は照射硬化量 750 MPa を仮定した FEM 解析から求めた負荷除荷曲線を示している。3 dpa を仮定した FEM 解析では全ての深さ領域において実験値よりも低い荷重を示した。照射硬化量 750 MPa を仮定した FEM 解析では実験値と最も近い負荷曲線を示した。

次に、硬さの押し込み深さ分布に着目する。図 5-27 は式(5. 25)の照射後材料構成式に

基づいた FEM 解析から求めた硬さの押し込み深さ分布を示している。実験値は 4.3.1 節の図 4-13 で報告した 0.76, 2.5, 7.6 dpa 重イオン照射した V-4Cr-4Ti-0.012O の硬さの押し込み深さ分布である。照射量 0.76 dpa を仮定した FEM 解析では、全ての押し込み深さにおいて実験値よりも小さい硬さ値を示した。3 dpa を仮定した FEM 解析では、300 nm 以下の表面近傍においては実験値と同程度の硬さ値を得た。10 dpa 及び照射硬化量 750 MPa を仮定した FEM 解析では 200 nm 以下の表面近傍においては実験値よりも大きい硬さ値を得た。照射硬化量 750 MPa を仮定した FEM 解析では、実験値と負荷曲線は一致したが、試料表面付近の硬さ値には若干の相違がある。表 5-2 と表 5-3 の接触剛性 S に注目すると、照射によって 10 %程度増加しているのが分かる。式(2.5) から接触剛性とヤング率には相関がある。式(5.25)の照射後材料構成式ではヤング率は照射によって変化していないと仮定している。FEM 解析から硬さ値を算出する際は除荷曲線を用いるため、負荷曲線と硬さ値に相違が現れたと考えられる。

押し込み深さ 300 nm 付近では 3 dpa の中性子照射硬化量を仮定した FEM 解析が実験値の硬さと近い値を示したことから、300 nm 付近の相当塑性歪みの分布に着目する。図 5-28 は 3 dpa の中性子照射硬化量を仮定した FEM 解析から求めた相当塑性歪みの分布を示している。800 nm は損傷ピーク位置であり、1500 nm 以下は非照射領域である。図 5-17 に示した非照射材についての相当塑性歪みの分布と比較する。最大押し込み深さ 200 nm の押し込み変形後の相当塑性歪み分布は、深さ 1000 nm 以下では縮小し、深さ 1000 nm 以上では拡大した。次に、最大押し込み深さ 400 nm の押し込み変形後の相当塑性歪みの分布は深さ 1000 nm 以下では縮小し、深さ 1000 ~ 1500 nm では徐々に拡大した。不均一な照射硬化量の分布がこのような相当塑性歪み分布を形成しているのがわかる。深さ 1500 nm 以下の非照射領域では、相当塑性歪み分布は等方的に拡大した。故に、Nix-Gao モデルを導入することで、照射硬化領域の歪み場の計算に成功した。

本研究の FEM 解析では、重イオン照射による硬化量は中性子照射による硬化量よりも大きく、0.76 dpa 重イオン照射による硬化量は 750 MPa であると推定された。これらの相関関係についてその妥当性を評価するために、式(5.25)の照射後材料構成式を検討する必要がある。重イオン照射実験と中性子照射実験との違いによる影響(異種イオン注入の影響、照射損傷速度の影響)及び照射温度と変形モードの違いによる影響について次節において議論する。

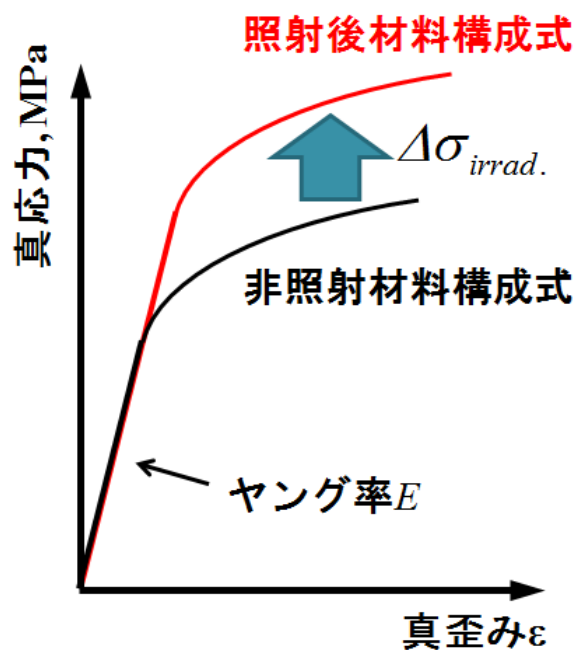


図 5-21 式(5. 25)の照射後材料構成式の模式図

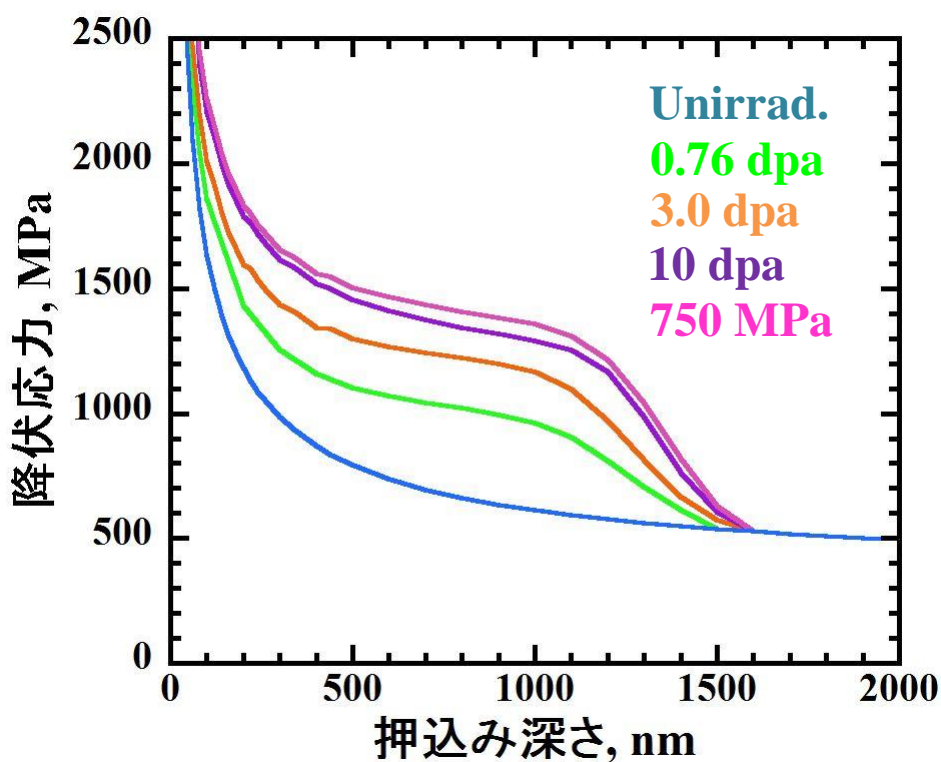


図 5-22 式(5. 19)に基づいた非照射材料構成式(青線)と、図 5-20 で求めた中性子照射硬化量の深さ分布の項 $\Delta\sigma_{irrad.}$ を加えた式(5. 25)に基づいた照射後材料構成式の降伏応力の深さ分布。材料構成式の降伏応力とは $\epsilon_{pl}=0$ のときの変形応力のことである。

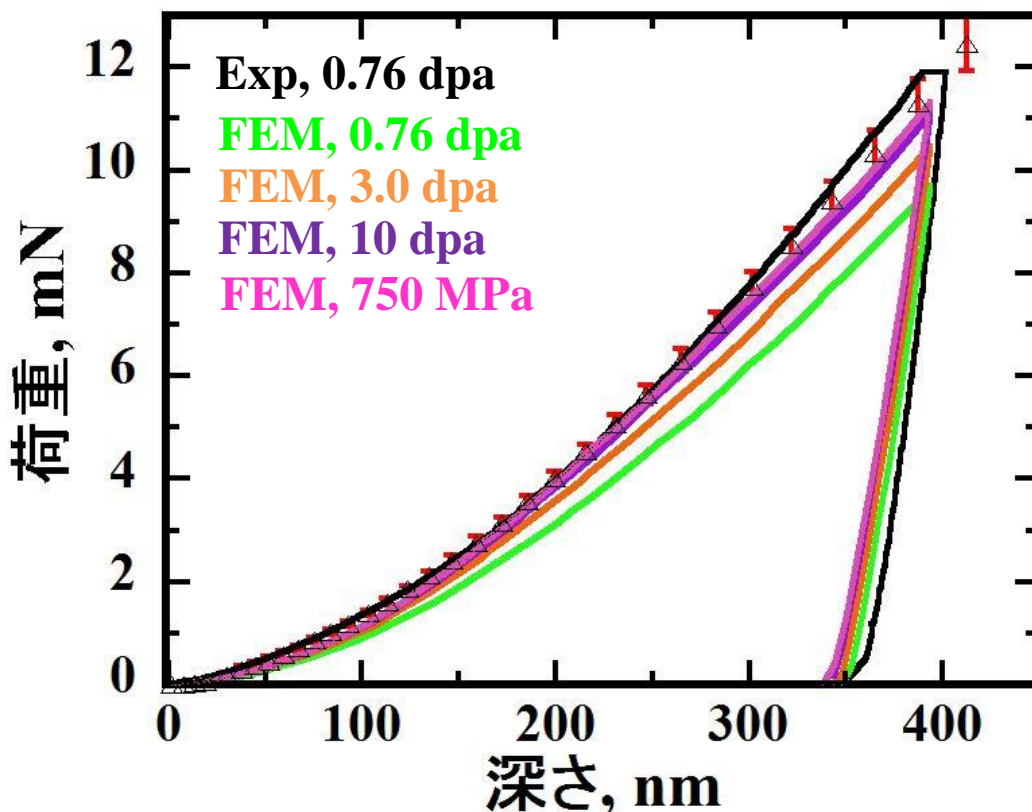


図 5-23 重イオン照射した V-4Cr-4Ti-0.012O の最大押し込み深さ 400 nm で試験したときの負荷除荷曲線。白三角のプロットと黒線は 0.76 dpa 照射材について実験で得られた負荷曲線と負荷除荷曲線である。黄緑色線、橙色線と紫色線はそれぞれ 0.76, 3.0, 10 dpa の中性子照射硬化量を仮定した FEM 解析結果である。桃色線は照射硬化量 750 MPa の任意の分布を仮定した FEM 解析結果である。

表 5-3 重イオン照射した V-4Cr-4Ti-0.012O を最大押し込み深さ 400 nm で試験したときの負荷除荷曲線から得られた最大荷重 P_{max} 、接触剛性 S 、押し込み深さ h 、硬さ H

	最大荷重 P_{max} (mN)	接触剛性 S (N/m)	押し込み深さ h (nm)	硬さ H (GPa)
実験値(0.76 dpa)	11.90	333×10^3	375	3.45
CSM 法(0.76 dpa)	11.31 ± 0.46	312×10^3	-	3.31 ± 0.14
CSM 法(2.5 dpa)	11.92 ± 0.70	307×10^3	-	3.50 ± 0.20
CSM 法(7.6 dpa)	11.32 ± 0.50	308×10^3	-	3.68 ± 0.17
FEM (0.76 dpa)	9.69	252×10^3	365	2.97
FEM (3 dpa)	10.46	250×10^3	362	3.25
FEM (10 dpa)	11.10	247×10^3	360	3.50
FEM (750 MPa)	11.32	248×10^3	359	3.58

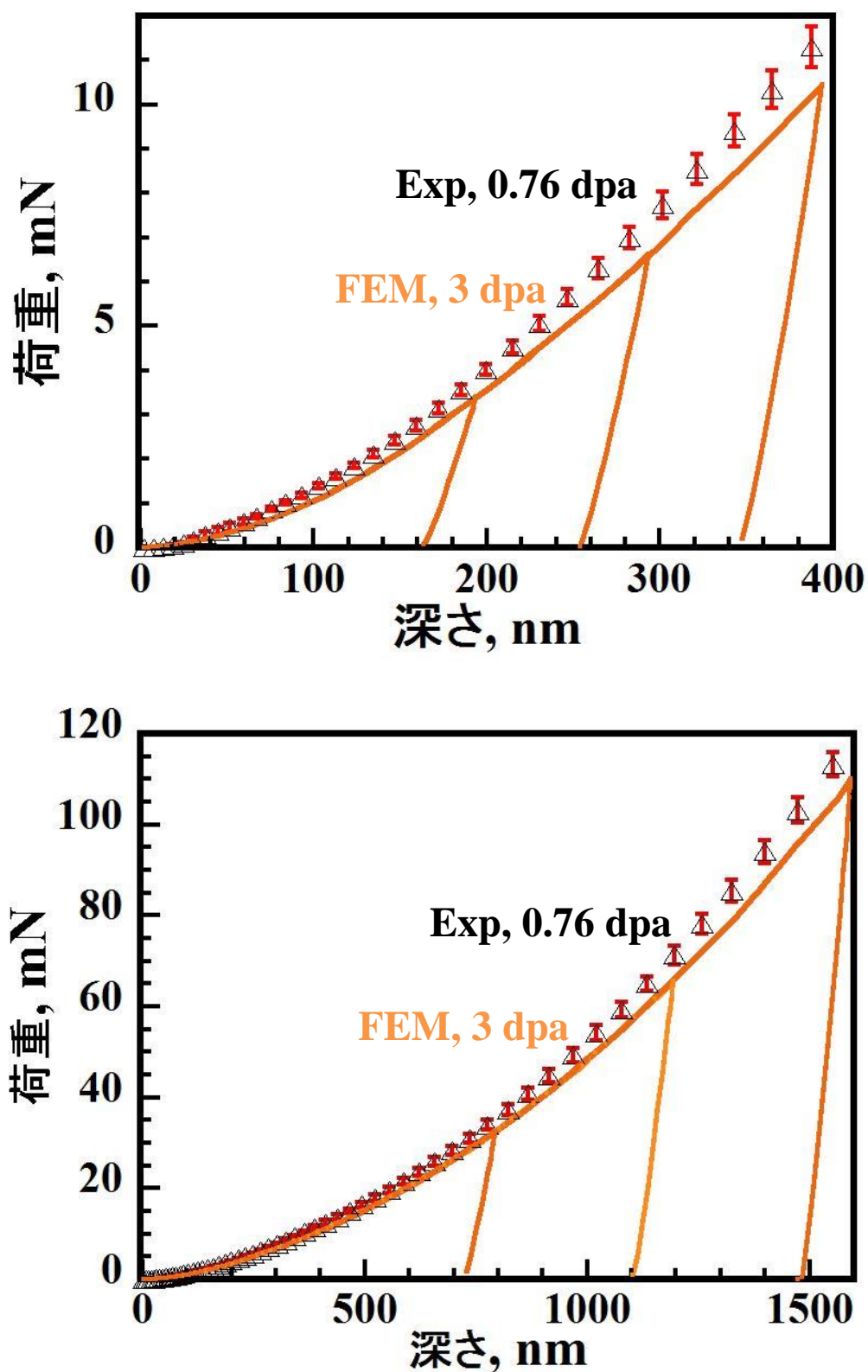


図 5-24 3 dpa の中性子照射硬化量を仮定した FEM 解析から求めた負荷除荷曲線
 (上) 低荷重側、(下) 高荷重側

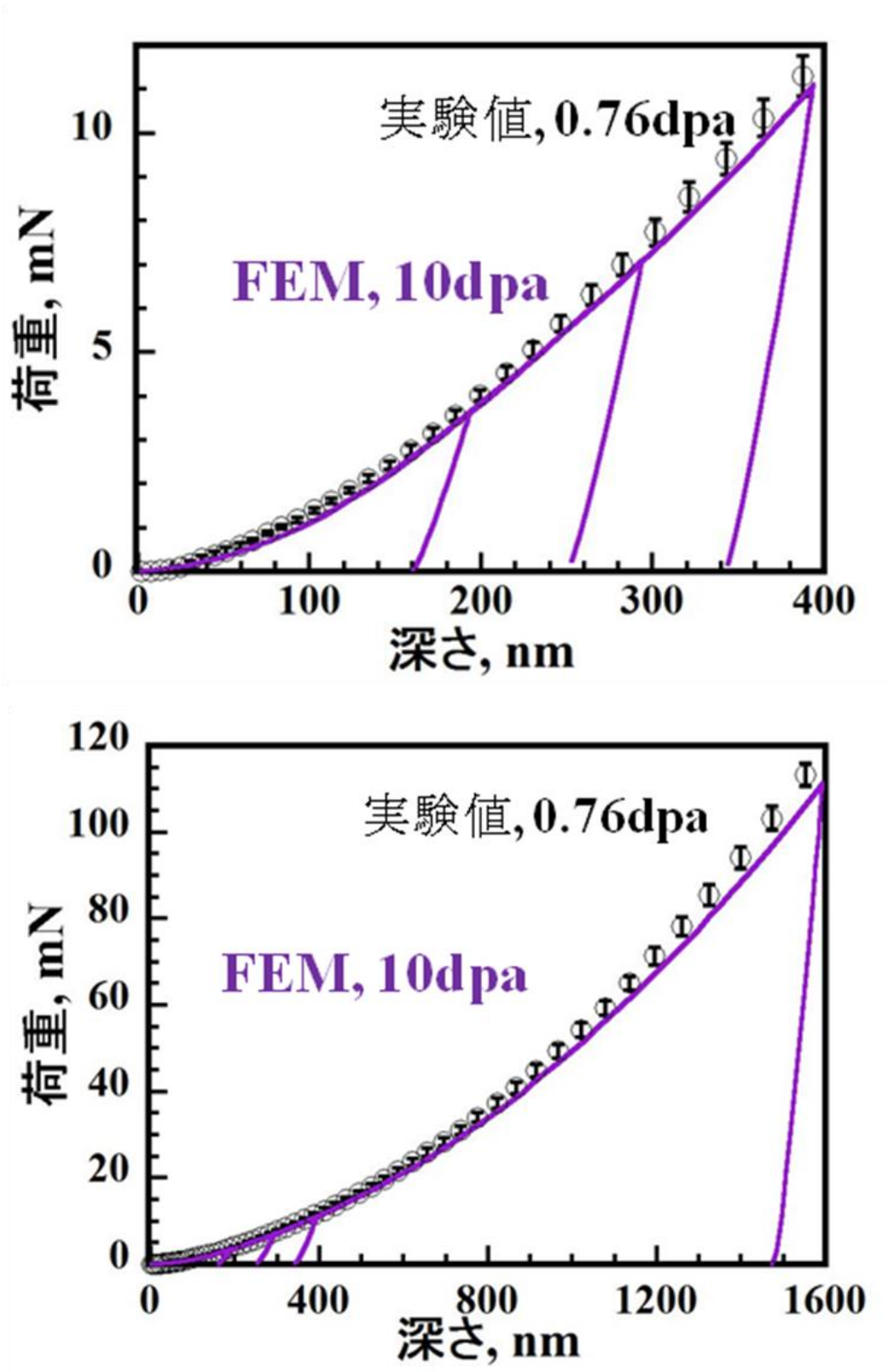


図 5-25 10 dpa の中性子照射硬化量を仮定した FEM 解析から求めた負荷除荷曲線
 (上) 低荷重側、(下) 高荷重側

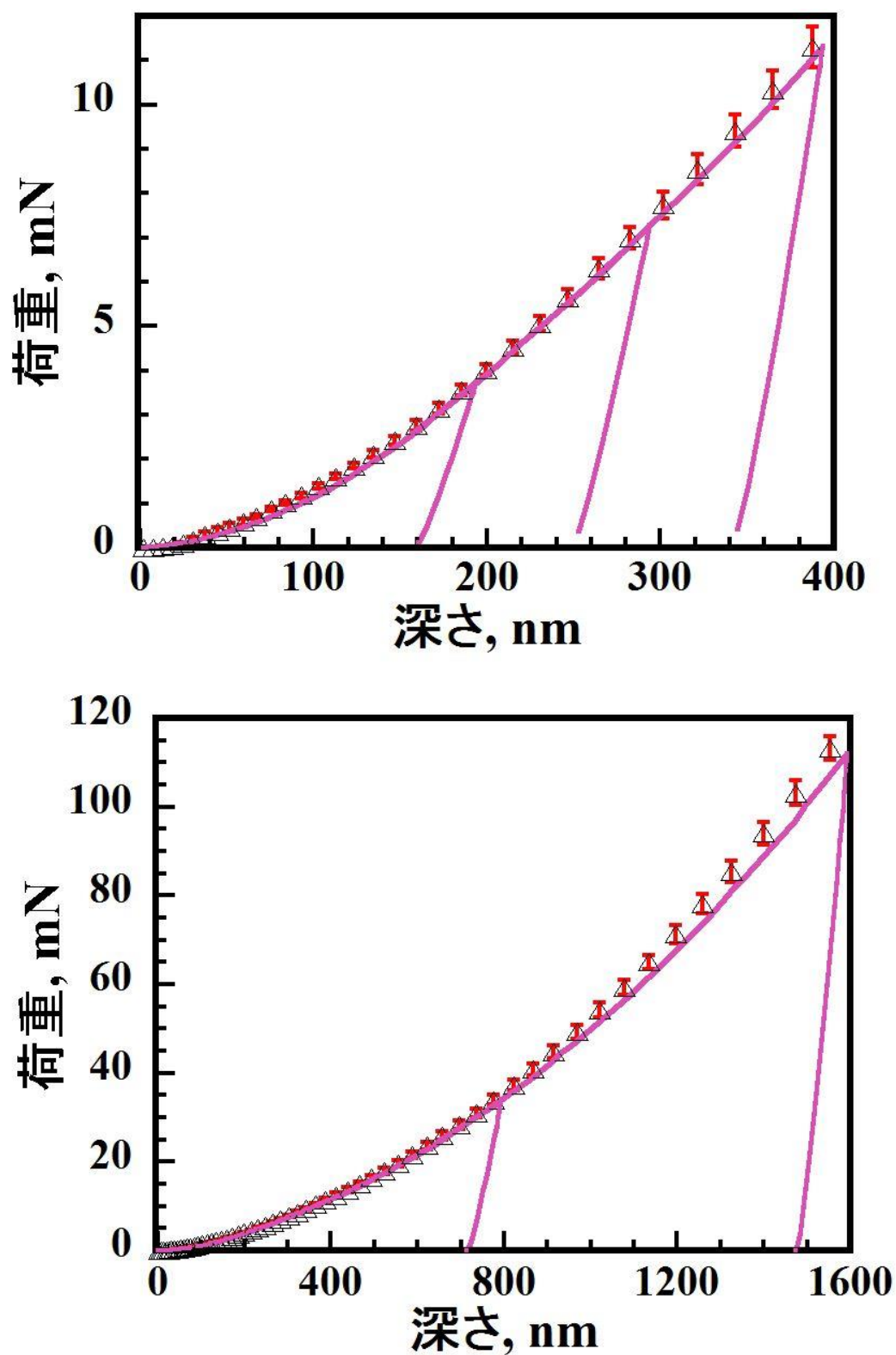


図 5-26 照射硬化量 750 MPa を仮定した FEM 解析から求めた負荷除荷曲線
 (上) 低荷重側、(下) 高荷重側

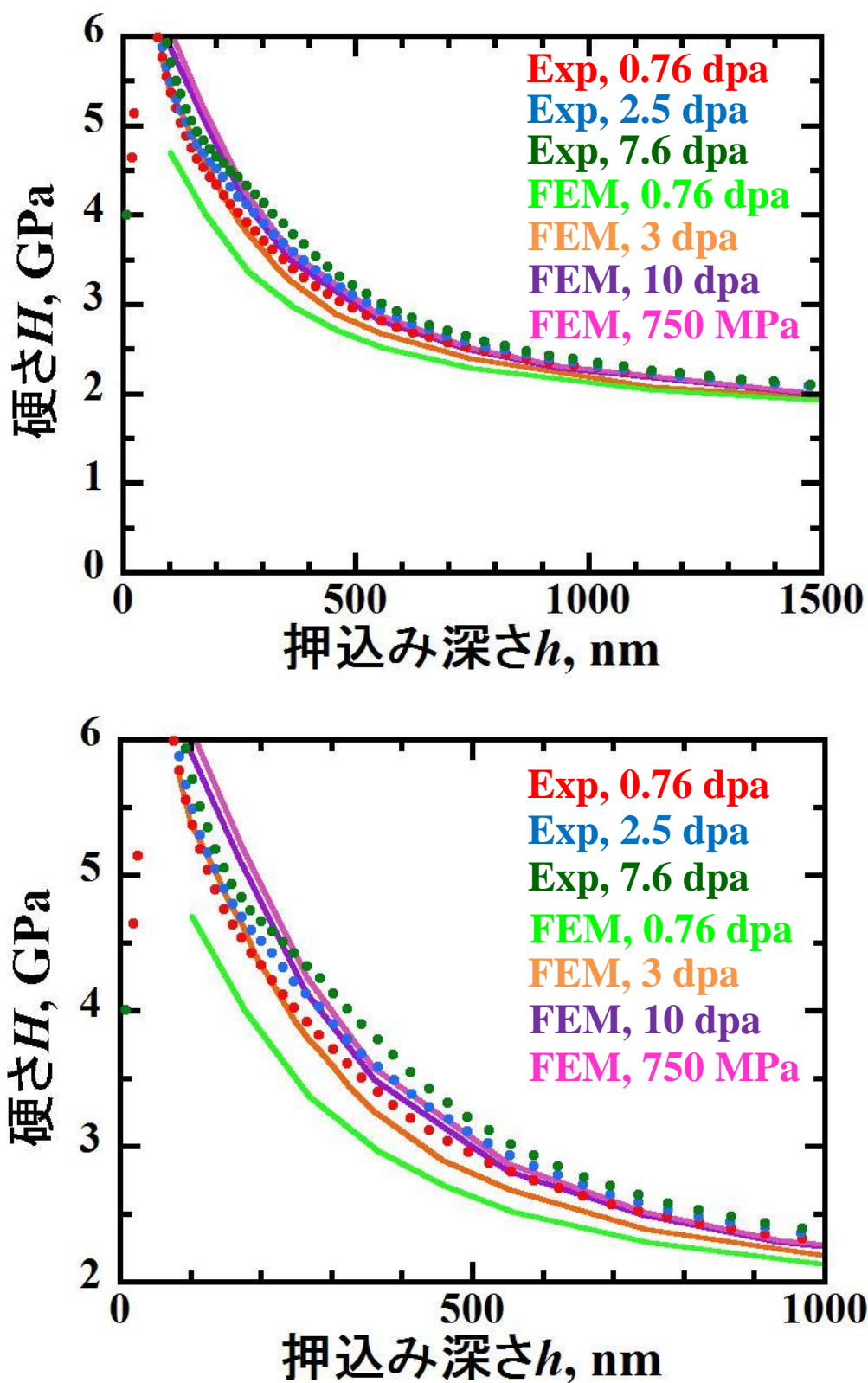


図 5-27 式(5.25)の材料構成式に基づいた FEM 解析から求めた硬さの押し込み深さ分布(上) 全体図、(下) 拡大図

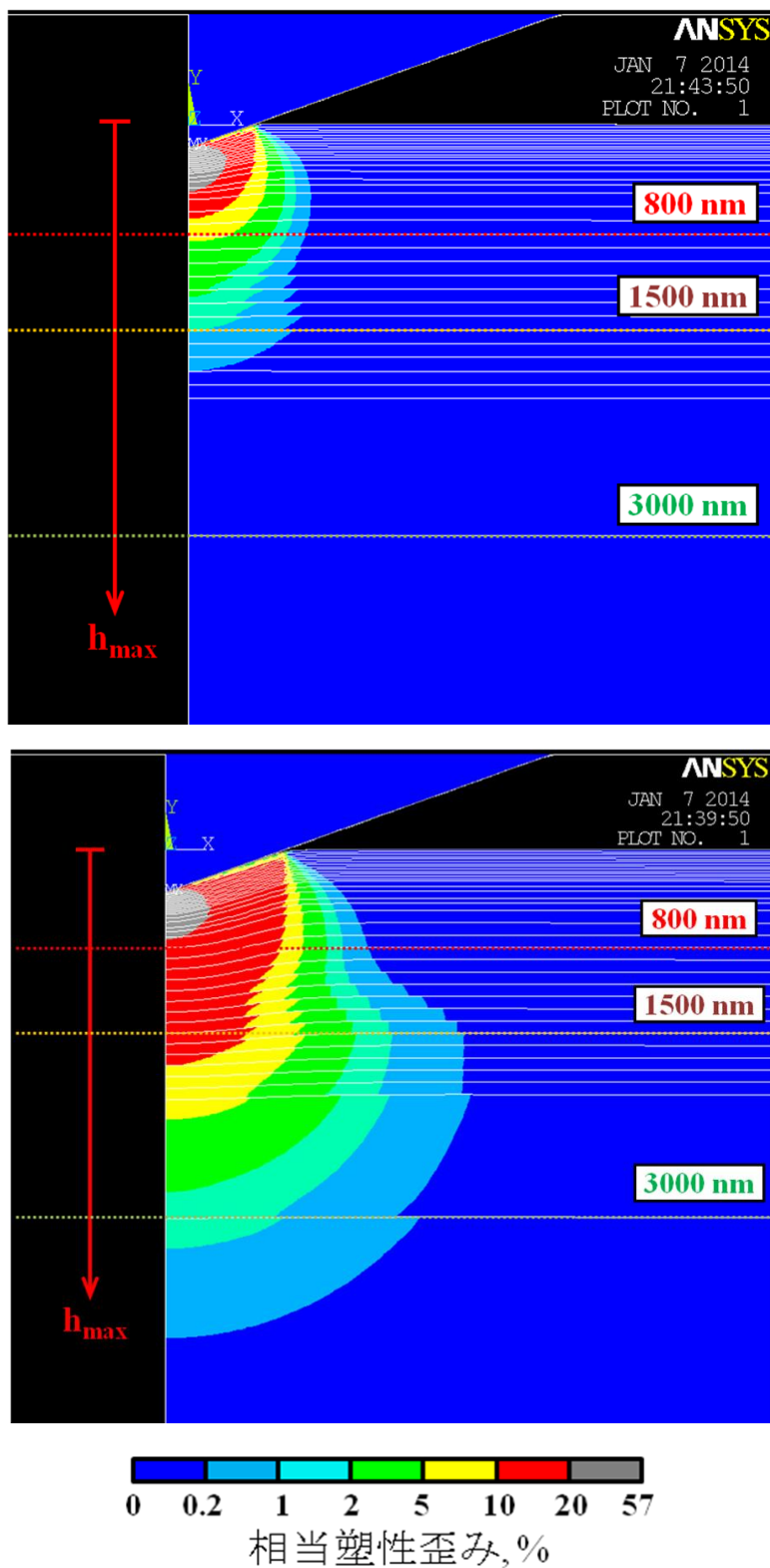


図 5-28 3 dpa の中性子照射硬化量を仮定した FEM 解析から求めた相当塑性歪みの分布(上) 最大押し込み深さ 200 nm の押し込み変形後、(下) 最大押し込み深さ 400 nm の押し込み変形後

5.5 考察

5.5.1 照射後材料構成式の検討

式(5.25)で仮定している照射後材料構成式では、 $\sigma(\varepsilon_{pl})$ の加工硬化指数(本研究では $n = 0.17$)は照射によって変化せず、降伏応力の増加分 $\Delta\sigma_{irrad.}$ だけ縦軸に平行移動した材料構成式を仮定している。しかし、焼鈍処理することで組織を回復させた材料の照射後引張特性では、降伏応力が増加し加工硬化指数は減少することが報告されている[5-27]。本研究の照射条件においても加工硬化指数が照射によって減少する影響を考慮する必要がある。そこで、Taguchi ら[5-28]が考案した照射後材料構成式を考える。図 5-29 は冷間圧延した低放射化フェライト鋼(F82H)の真応力-真歪み曲線を示している。圧延前の真応力-真歪み曲線の関数を

$$\sigma = f(\varepsilon_{pl}) \quad (5.26)$$

と表記する。冷間圧延材については加工によって転位が導入されることから、圧延材の真応力-真歪み曲線の関数は

$$\sigma = f(\varepsilon_{pl} + \varepsilon_{cw}) \quad (5.27)$$

と書き表すことができる。加工による転位の増殖を ε_{cw} の増加と考えることで、図 5-29 のように圧延材の真応力-真歪み曲線を整理できる。図 5-30 は中性子照射した低放射化フェライト鋼(F82H)の真応力-真歪み曲線を示している。中性子照射材についても次式のような真応力-真歪みの関数を考える。

$$\sigma = f(\varepsilon_{pl} + \varepsilon_{irrad.}) \quad (5.28)$$

照射によって $\varepsilon_{irrad.}$ が増加すると考えることで、中性子照射材の真応力-真歪み曲線を整理できる。

そこで、式(5.28)を本研究の照射後材料構成式に適用する。図 5-31 は式(5.28)による照射後材料構成式の模式図を示している。本研究の重イオン照射材では、4.3.2 節の図 4-16 で報告したように照射欠陥は転位ループであった。転位ループの導入は加工による転位の増殖と同等であると考えられる。図 5-32 は式(5.5a)の真応力-塑性真歪み曲線($\sigma_0(\varepsilon_{pl})$)を示している。式(5.24)から 3 dpa の中性子照射硬化量は 565 MPa である。初期歪み速度 0.05 s^{-1} で引張試験したときの V-4Cr-4Ti-0.012O の降伏応力は 345 MPa であったことから、照射後の降伏応力は 910 MPa になると考えられる。図 5-29 から式(5.5a)の真応力が 910 MPa となるときの塑性真歪み量は $\varepsilon_{irrad.} = 11$ (1100 %)である。故に、照射後材料構成式は

$$\sigma = \sqrt{\sigma_0^2(\varepsilon_{pl} + 11) + 255\left(\frac{1}{h}\right)} \quad (5.29)$$

と書き表すことができる。式(5.29)は照射硬化に伴う加工硬化指数の減少を考慮できる。このような高歪み領域における材料構成式の妥当性を検討する。材料に巨大な歪みを付与することできる ECAP 法を用いて塑性加工し、液体窒素温度で圧延加工した純バナジウムの引張特性の報告がある[5-13]。その公称応力-公称歪み曲線は 900 MPa を超えることから、真応力 910 MPa を再現するための予歪み $\varepsilon_{irrad.} = 11$ は実現可能であると考えられる。

図 5-33 は式(5.19)、式(5.25)、式(5.29)に基づいた材料構成式の降伏応力の深さ分布を示している。材料構成式の降伏応力とは $\varepsilon_{pl} = 0$ のときの変形応力のことである。青線は式(5.19)の非照射材料構成式である。橙色線と水色線は照射後材料構成式であり、それぞれ式(5.25)と式(5.29)である。照射後材料構成式については 3 dpa のときの中性子照射硬化量を仮定している。同じ照射硬化量を表現した照射後材料構成式では、式(5.29)の降伏応力は式(5.25)の降伏応力よりも小さくなることが分かる。図 5-34 に式(5.29)の照射後材料構成式に基づいた FEM 解析から求めた負荷除荷曲線を示す。FEM 解析結果は実験値よりも小さいことが分かる。式(5.29)の照射後材料構成式では、式(5.25)の照射後材料構成式よりも照射硬化の項が小さく反映される。照射後材料構成式を再検討しても、重イオン照射による硬化量は中性子照射による硬化量よりも大きいと言える。

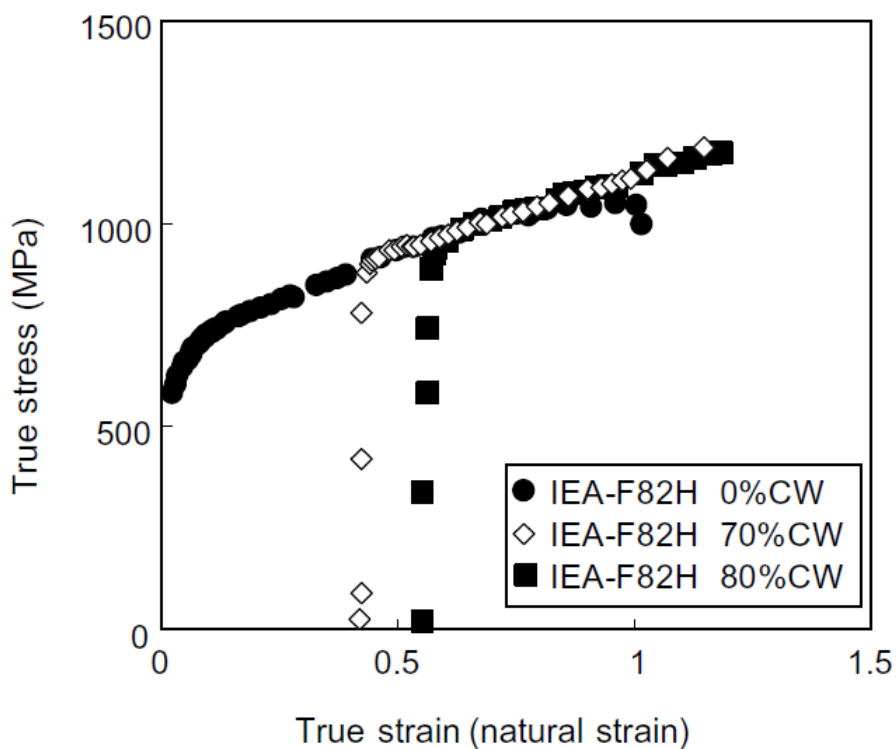


図 5-29 冷間圧延した低放射化フェライト鋼(F82H)の真応力-真歪み曲線[5-28]

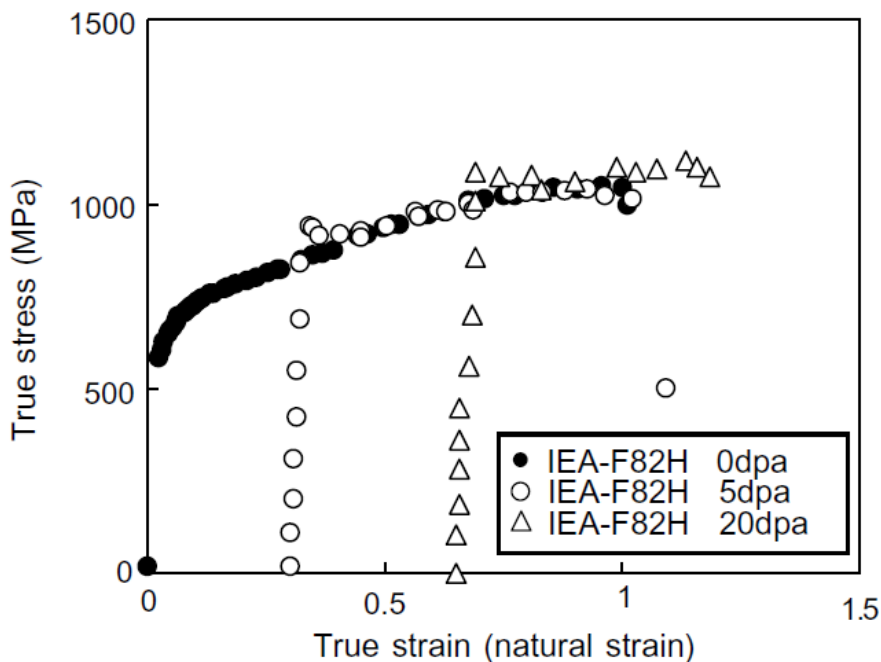


図 5-30 中性子照射した低放射化フェライト鋼(F82H)の真応力-真歪み曲線[5-28]

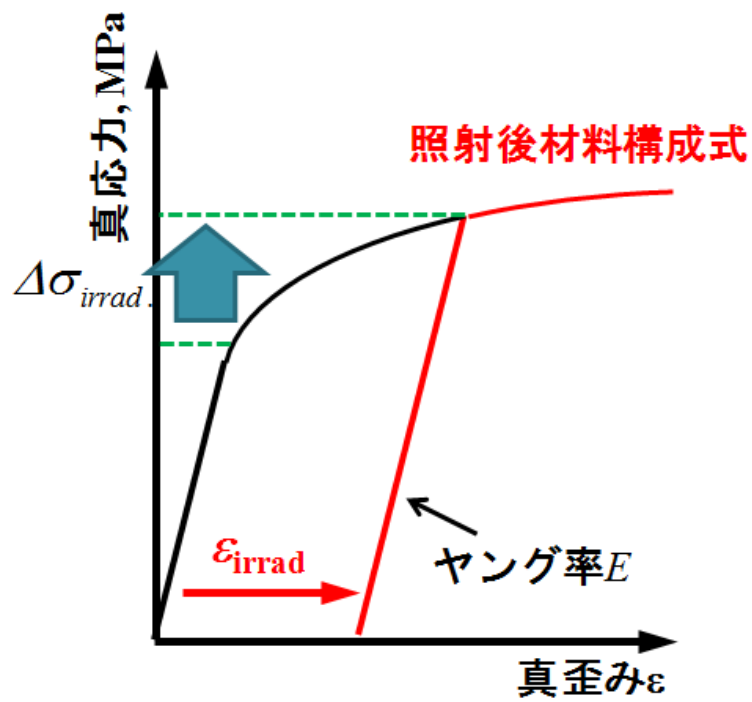


図 5-31 式(5.29)の照射後材料構成式の模式図

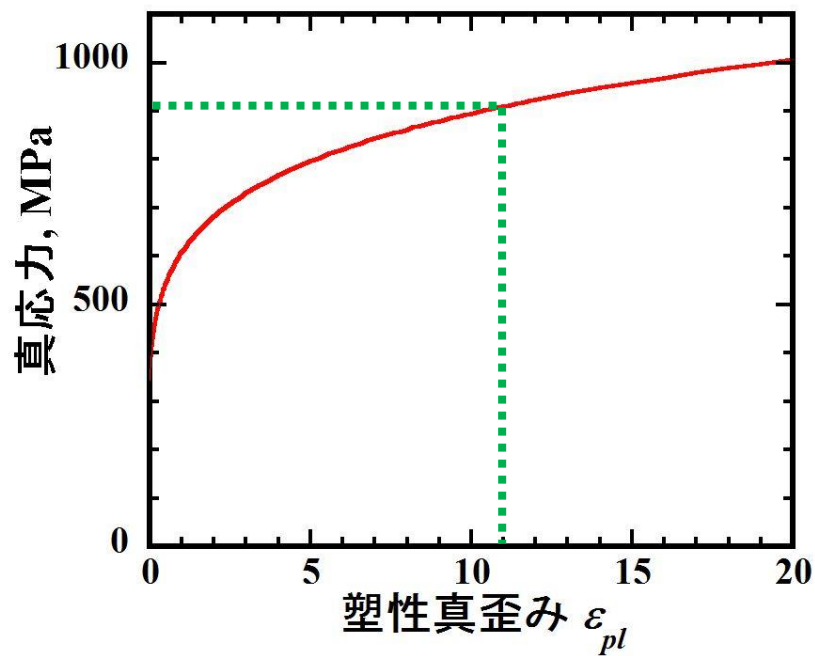


図 5-32 式(5.5a)の真応力-塑性真歪み曲線(高塑性歪みまでの外挿)

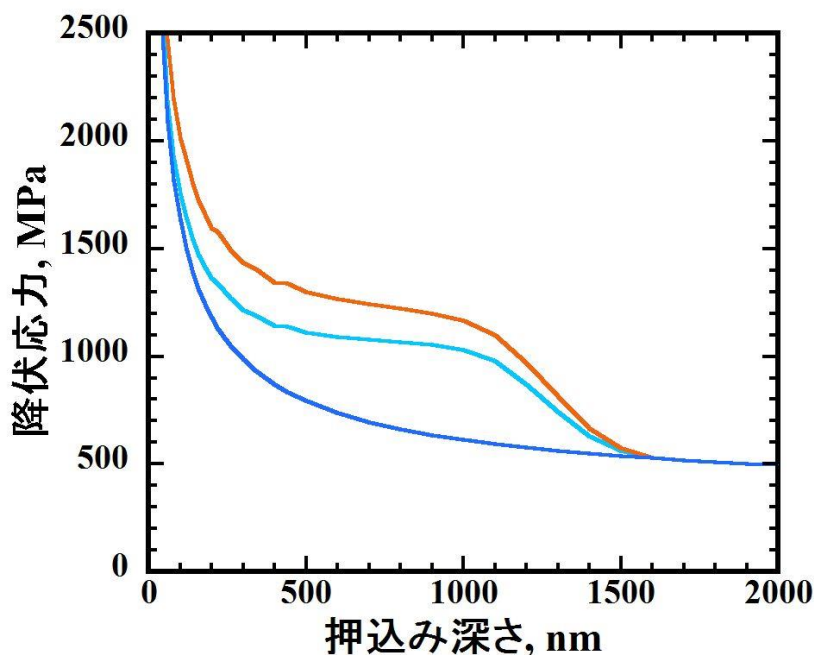


図 5-33 式(5.19), 式(5.25), 式(5.29)に基づいた材料構成式の降伏応力の深さ分布。材料構成式の降伏応力とは $\epsilon_{pl} = 0$ のときの変形応力のことである。青線は式(5.19)の非照射材料構成式である。橙色線と水色線は照射後材料構成式であり、それぞれ式(5.25)と式(5.29)である。照射後材料構成式については 3 dpa のときの中性子照射硬化量を仮定している。

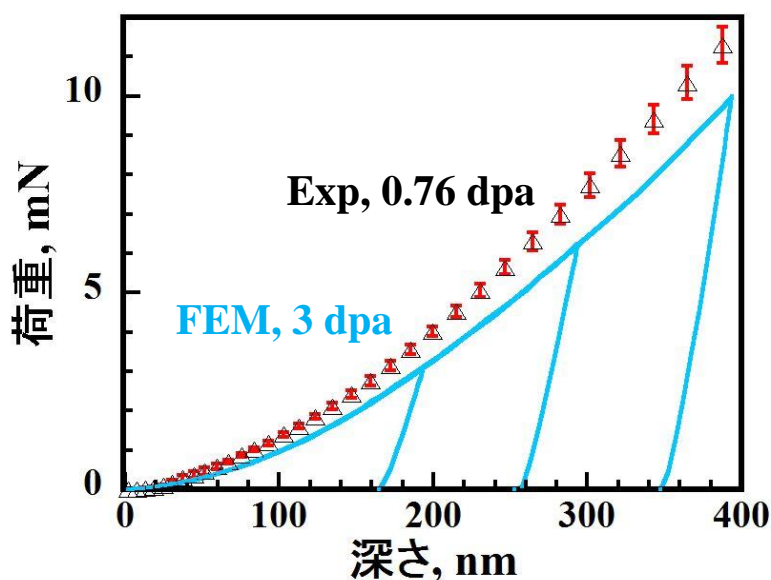


図 5-34 式(5.29)の照射後材料構成式に基づいた FEM 解析から求めた負荷除荷曲線。中性子照射硬化量は 3 dpa のときを仮定している。

5.5.2 異種イオン注入の影響

重イオン照射実験ではイオン源に Cu^{2+} を用いた。そのため、重イオン照射中は試料内に Cu が注入される。ここでは、異種イオンである Cu の注入による影響を考察する。2.5.2 節の図 2-50 で示したように TRIM コードから求めた Cu の堆積速度の深さ分布を基に、 Cu の堆積量を見積もる。照射電流が 5 nA のとき、0.76 dpa 照射するには照射時間 845 s を要したことから、注入された Cu イオンの数 N_{Ions} は

$$N_{Ions} = \frac{It}{2Se} = 4.2 \times 10^{14} [\text{Ions} / \text{cm}^2] \quad (5.30)$$

と求まる。よって、 Cu の堆積量の深さ分布は図 5-35 のようになる。 apa はバナジウムの数密度に対する Cu の割合である。 apa の 100 倍は $\text{at}\%$ を表す。 Cu の堆積量は深さ 1000 nm で最大となり、その量は 0.012 $\text{at}\%$ である。2.4.2 節の図 2-32 で示したようにバナジウムへの Cu の固溶限は 200 °C で 2 $\text{at}\%$ であることから、注入された全ての Cu イオンは固溶できる。そこでまず、図 5-36 に示したような注入された Cu の置換型固溶による硬化量を見積もる。V-Cu の固溶硬化に関する報告はないため、全率固溶である V-Cr を例に取る[5-29]。Cr による固溶硬化は 11 MPa/ $\text{at}\%$ であることから、これを Cu に適用する。深さ 1000 nm における Cu の堆積量は最大で 0.012 $\text{at}\%$ であることから、その領域での固溶硬化は 1 MPa にも及ばないことが分かる。故に、 Cu による固溶硬化は無視できるレベルであると考えられる。

次に、図 5-37 に示したような注入された Cu を格子間原子型の欠陥クラスターと見なした場合の Cu による照射硬化量を見積もる。図 5-35 で示した Cu の $\text{at}\%$ をそのまま dpa と見なした場合、 Cu による照射硬化量の深さ分布は図 5-38 のようになる。 Cu による照射硬化量は apa を dpa と見なし、式(5.24)の中性子照射硬化量の損傷量依存性によって算出された。 Cu による照射硬化量は堆積量のピーク位置(1000 nm)であっても 8 MPa 程度であることから十分に小さいことが分かる。

しかし dpa は生き残った欠陥数でなく、一旦弾き出された後に再結合した原子も含んでいる。 Cu イオンの注入は、直接格子間原子型の欠陥を導入することに相当するため、実効的な dpa はさらに高くなることが考えられる。1 MeV を有する重イオンを Ni へ照射したときの損傷効率は 4 % となることが報告されている[5-30]。これらの結果を本実験へ応用する。注入された Cu は再結合(置換型固溶)しないと考えると、 Cu イオンの注入による損傷は効率 100 % であると思なせることから、25 倍損傷効率が高い。図 5-39 に apa の 25 倍を dpa と見なした場合の Cu による照射硬化量の深さ分布を示す。ピーク位置(1000 nm)における硬化量は 40 MPa 程度である。5.4.2 節で述べたように、照射量 0.76 dpa では重イオン照射による硬化量は 750 MPa であるのに対し、中性子照射による硬化量は 340 MPa である。その差は 410 MPa であることから、 Cu による最大の照射硬化量 40 MPa は 410 MPa の差を全て説明できるほどの硬化量ではない。

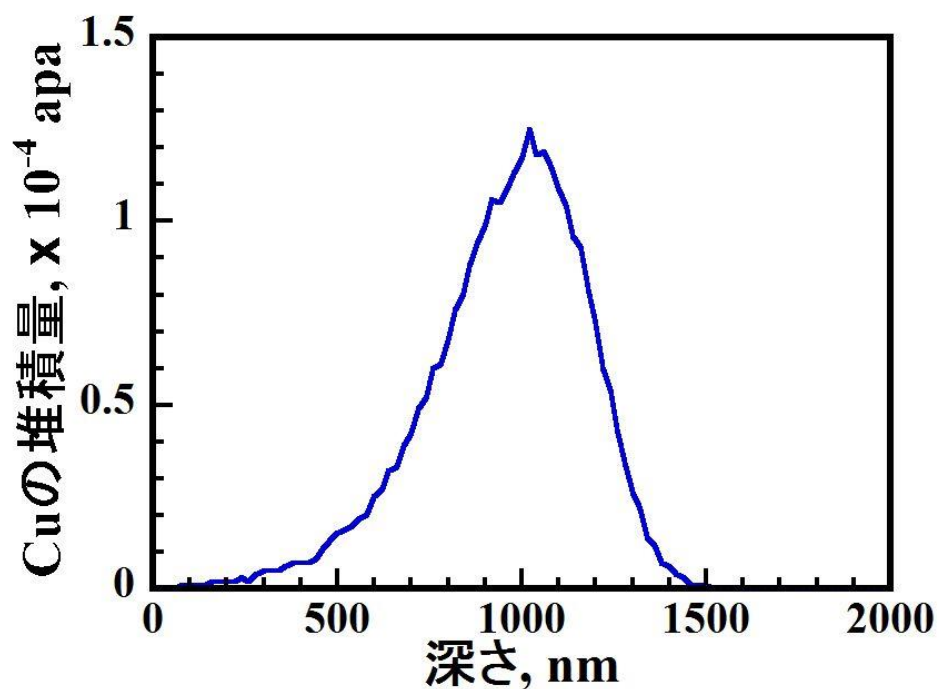


図 5-35 TRIM 計算による 0.76 dpa 照射した際に注入された Cu の堆積量の深さ分布
apa はバナジウムの数密度に対する Cu の割合である。apa の 100 倍は at% を表す。

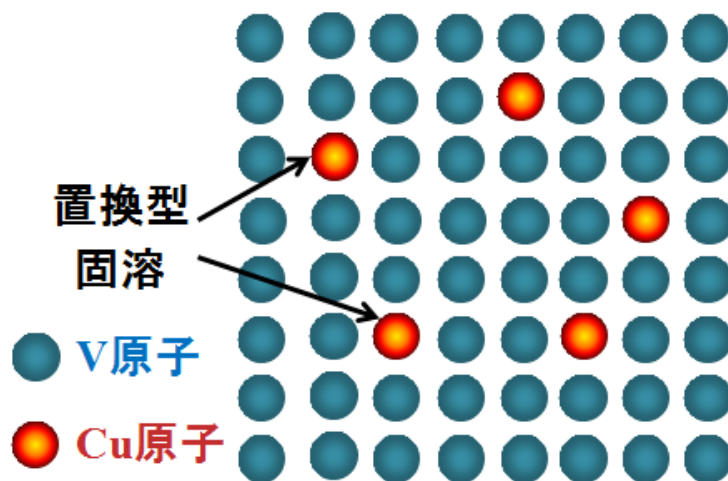


図 5-36 注入された Cu の置換型固溶

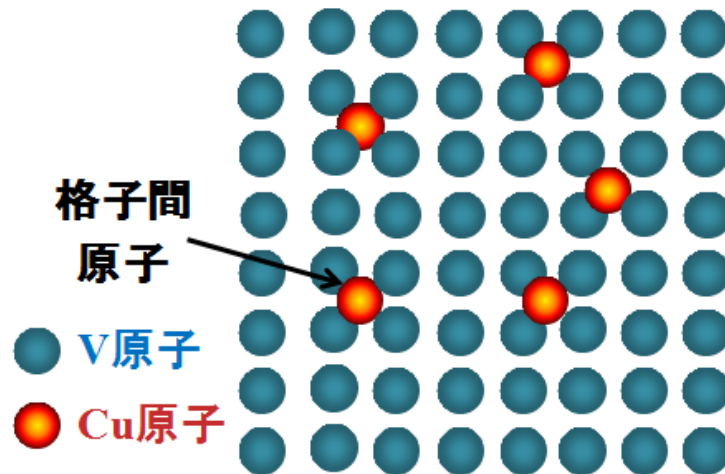


図 5-37 注入された Cu を格子間原子型の欠陥クラスターと見なした場合

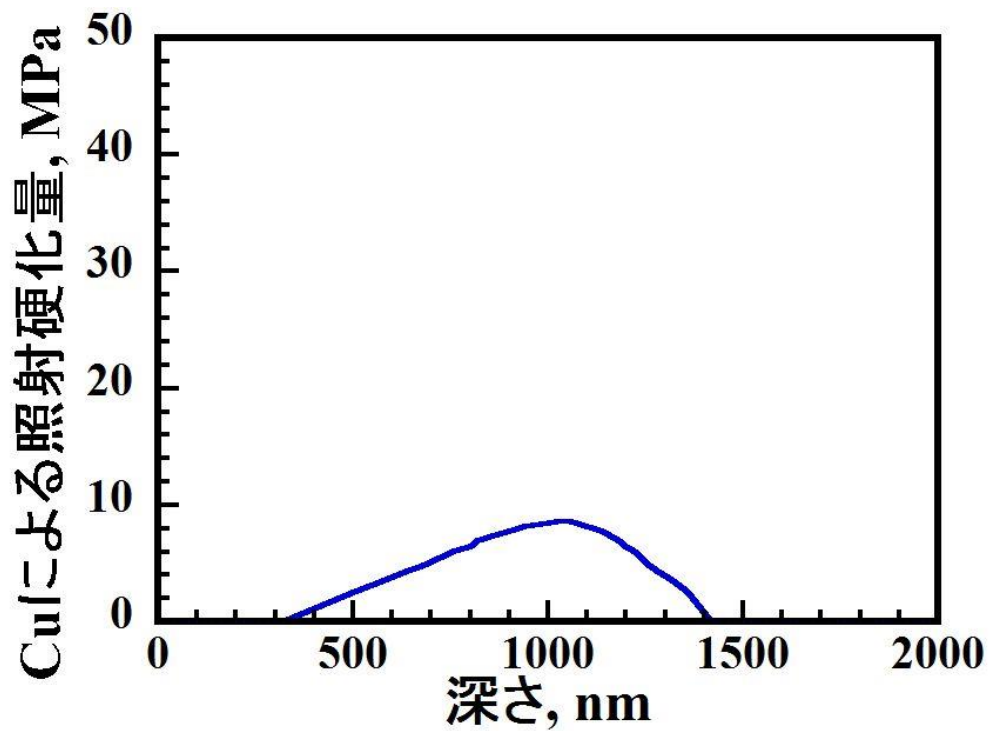


図 5-38 注入された Cu を格子間原子型の欠陥クラスターと見なし、 $\text{apa} = \text{dpa}$ と仮定した場合の Cu による照射硬化量の深さ分布

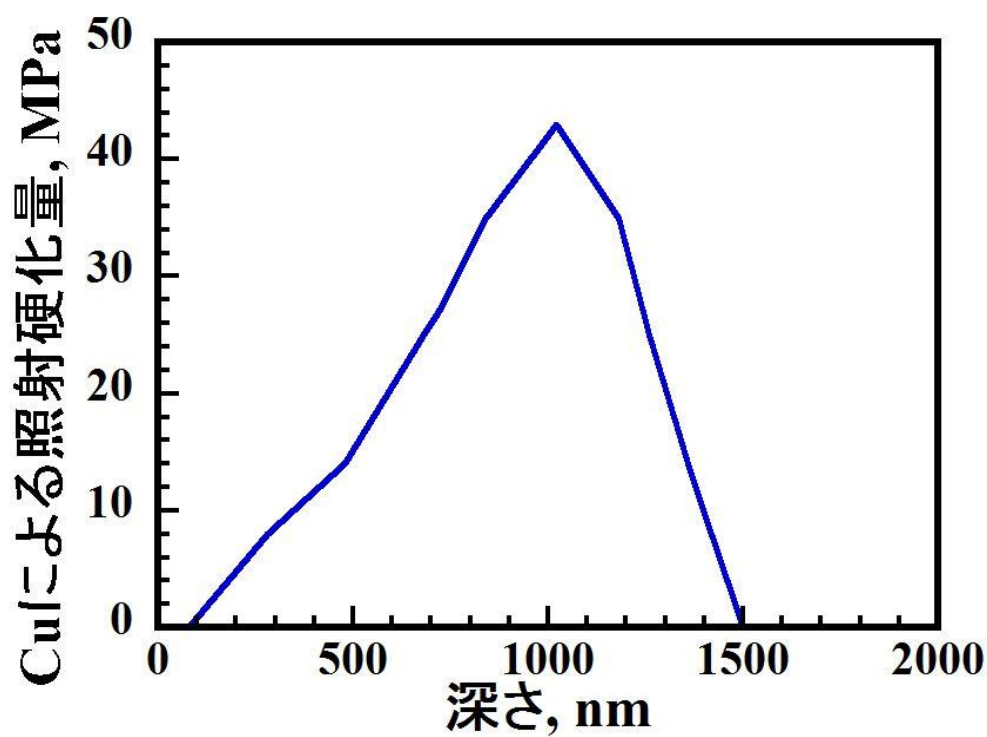


図 5-39 注入された Cu を格子間原子型の欠陥クラスターと見なし、(apa x 25) = dpa と仮定した場合の Cu による照射硬化量の深さ分布

5.5.3 照射損傷速度の違い

照射損傷過程のうち転位構造の変化及びボイド発生は損傷速度に敏感である。本実験で実施した BR-2 による中性子照射実験と加速器による重イオン照射実験では損傷速度はそれぞれ 1×10^{-7} dpa/s, 1.8×10^{-4} dpa/s である。両者は損傷速度が大きく異なることから、照射欠陥生成メカニズムや照射欠陥の生成効率が異なる可能性が高い。

図 5-40 は損傷速度による点欠陥生成メカニズムの違いを示している。損傷速度が大きい(本研究では重イオン照射の場合)と、点欠陥は高密度に生成する。そのため、低損傷速度(本研究では中性子照射の場合)と比較して、転位ループの核形成が促進され、転位ループの数密度が大きくなる。

次に、損傷速度の違いによる照射欠陥の生成効率について考察する。照射下の点欠陥の濃度変化は欠陥の生成が一様であると仮定すると、欠陥生成速度、空格子点(V)-格子間原子(I)再結合速度、V, Iのそれぞれのシンクへの消滅速度、表面、粒界等への拡散を取り入れた次の反応速度式で表すことができる[5-31]。

$$\frac{dC_V}{dt} = K - k_{VI} C_I C_V - k_{SV} C_{SV} C_V + D_V \nabla^2 C_V \quad (5.31)$$

$$\frac{dC_I}{dt} = K - k_{VI} C_I C_V - k_{SI} C_{SI} C_I + D_I \nabla^2 C_I \quad (5.32)$$

ここで C_V, C_I はそれぞれ V と I の濃度、 K は欠陥生成速度(dpa/s)、 k_{VI} は V と I の再結合速度定数、 k_{SI} は V 及び I のシンクへの消滅速度定数、 C_{SV}, C_{SI} は V 及び I に対するシンクの濃度、 D_V, D_I は V, I の拡散定数である。式(5.31)と式(5.32)は定常状態を仮定すると解けるが、実験的には点欠陥濃度は時間に依存して変化する。その様子を非常に単純化した仮定($C_{SV} = C_{SI} = C_S, D_I \gg D_V$)の下で考えると、V が動きにくい低温でシンク濃度 C_S も小さい場合、図 5-41 のように照射下の V と I の濃度変化を時間の関数で表すことができる[5-32]。V, I は濃度の低い間は消滅せず貯まる一方で C_V, C_I は時間に比例して上昇するが、濃度がある一定以上増加すると再結合の機会が増し濃度が一定(K/k_{VI})^{1/2} となる。しかし I がシンクに消えてゆく時定数程度($\approx \tau_2$)経過した後は次第に I のシンクへの消滅が支配的となり、同じく V がシンクに消える時定数($\approx \tau_3$)程度経過した後は V もシンクへ消滅するようになって濃度が頭打ちとなる。本研究で実施した中性子・重イオン照射実験では、照射量 $\Phi = Kt$ は一定であることから、 C_I は K もしくは $K^{1/2}$ に比例する。故に、 K が大きい重イオン照射実験では照射欠陥の核生成が増え、欠陥数密度が増加するので硬化量が大きくなったと考えられる。

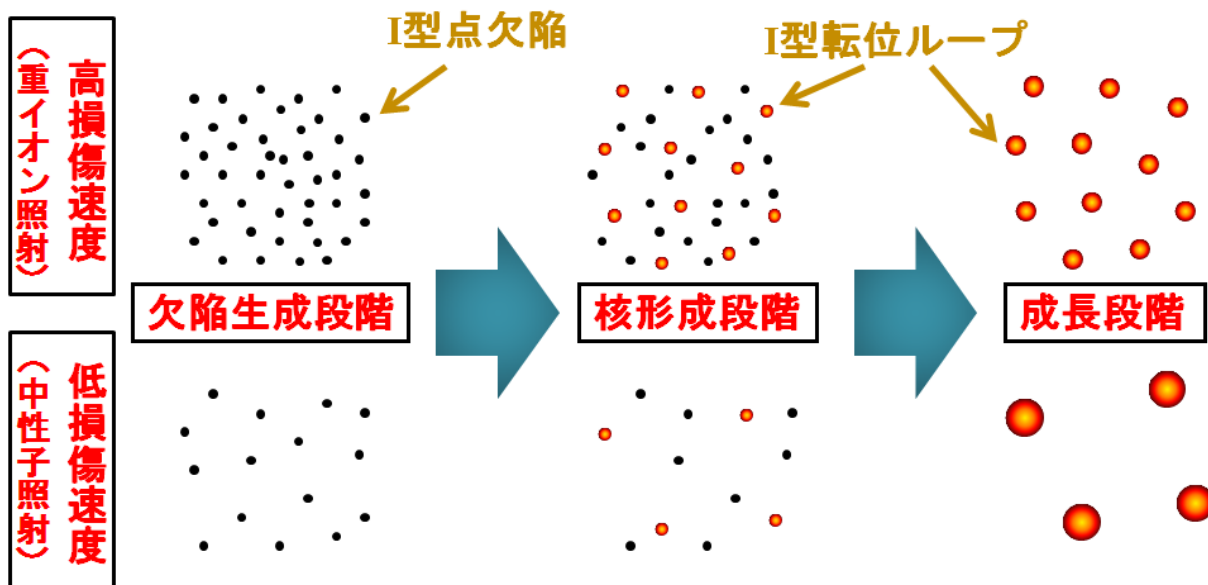


図 5-40 損傷速度による点欠陥生成メカニズムの違い

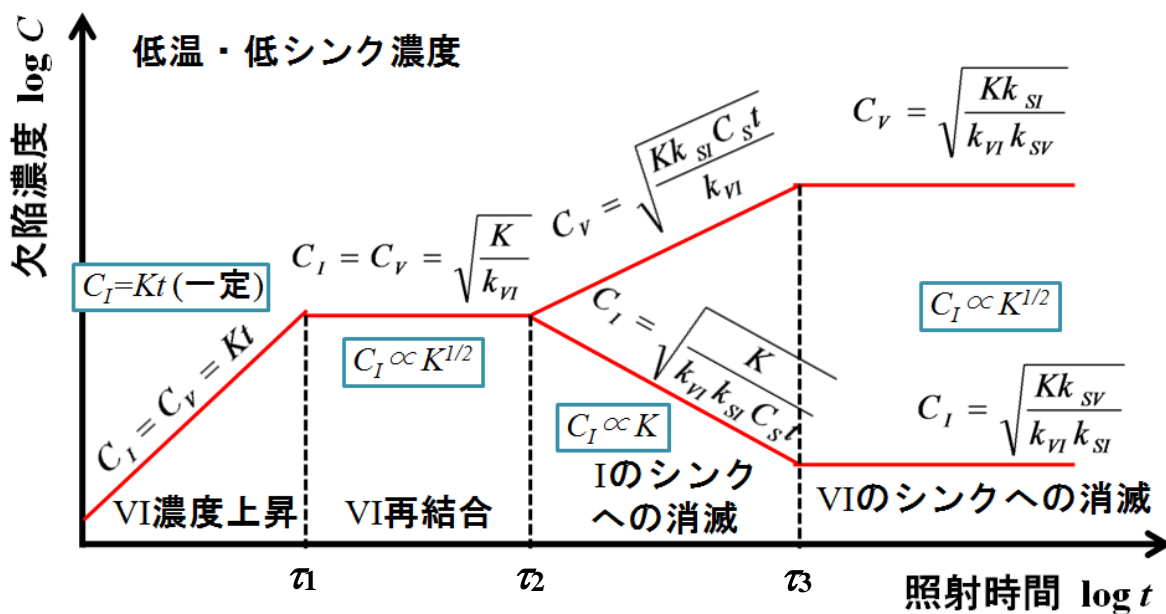


図 5-41 照射下の空格子点(V)と格子間原子(I)の濃度変化 [5-32]

5.5.4 照射温度と変形モードの違い

本研究で実施した中性子照射実験と重イオン照射実験の照射温度はそれぞれ、60 °C と 200 °C と異なっている。図 5-42 は材料照射炉 HFBR で中性子照射した V-4Cr-4Ti (US832665) のビッカース硬さの照射温度依存性[5-33]を示している。400 °C 以下の低温照射では 300 °C 付近において照射硬化はピーク値をとり、その後は照射温度の減少に比例して照射硬化量は減少する。3.6.4 節で侵入型不純物の拡散について報告したように、200 °C では C, O が拡散移動を始める。C, O が照射欠陥に偏析し安定化させることで、照射硬化を促進させると考えられる。そのため、中性子照射実験と重イオン照射実験の照射温度は同じ条件で考える必要があると言える。

しかしながら、図 5-43 に示したように、Zinkle ら[5-34]による引張試験で得られた降伏応力増加量の照射温度依存性では、降伏応力増加量は照射温度 300 °C では一定になる傾向を示した。この原因には引張試験と硬さ試験の変形モードの違いが挙げられる。引張試験は一軸変形モードであり、材料降伏後は直ぐに塑性不安定性を示し、くびれ変形が生じ破断に至る。転位ループが照射硬化の原因となるような温度域では、引張試験から材料降伏後の真歪み-真応力曲線を取得できないことが問題である。

材料降伏後の応力歪み曲線を取得するには圧縮試験が有力である。Gelles[5-35]によって 425 °C で 2.5 dpa 中性子照射した V-4Cr-4Ti の圧縮試験の報告がある。その圧縮試験で得られた公称応力-公称歪み曲線を図 5-44 に示す。US832665 のデータに着目すると、降伏応力は非照射時では 350 MPa であるのに対し、中性子照射材では 840 MPa に増加した。照射硬化量は約 490 MPa であることから、引張試験で測定された照射硬化量と同程度である。圧縮試験で得られた照射硬化量も本研究で求めた重イオン照射による硬化量 750 MPa よりも小さい。照射による降伏応力の増加量は、引張変形モードでも圧縮変形モードでも変わりはない。

次に、公称歪み 0.04 (4 %) ~ 0.08 (8 %) の領域における加工硬化による応力増加量に着目すると、非照射材は約 100 MPa であるのに対し、中性子照射材は約 65 MPa であった。故に、照射によって加工硬化指数は減少したと考えられる。本研究で開発した FEM 解析によって高精度に強度特性を予測するには、照射後の加工硬化指数の減少を取り入れる必要がある。

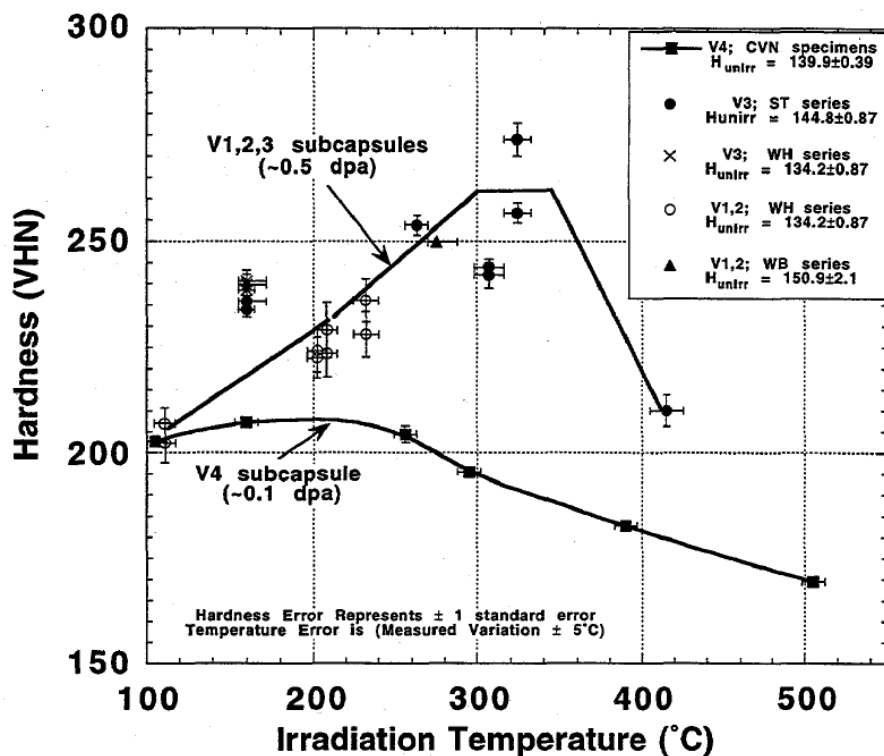


図 5-42 材料照射炉 HFBR で中性子照射した V-4Cr-4Ti (US832665) のビッカース硬さの照射温度依存性[5-33]

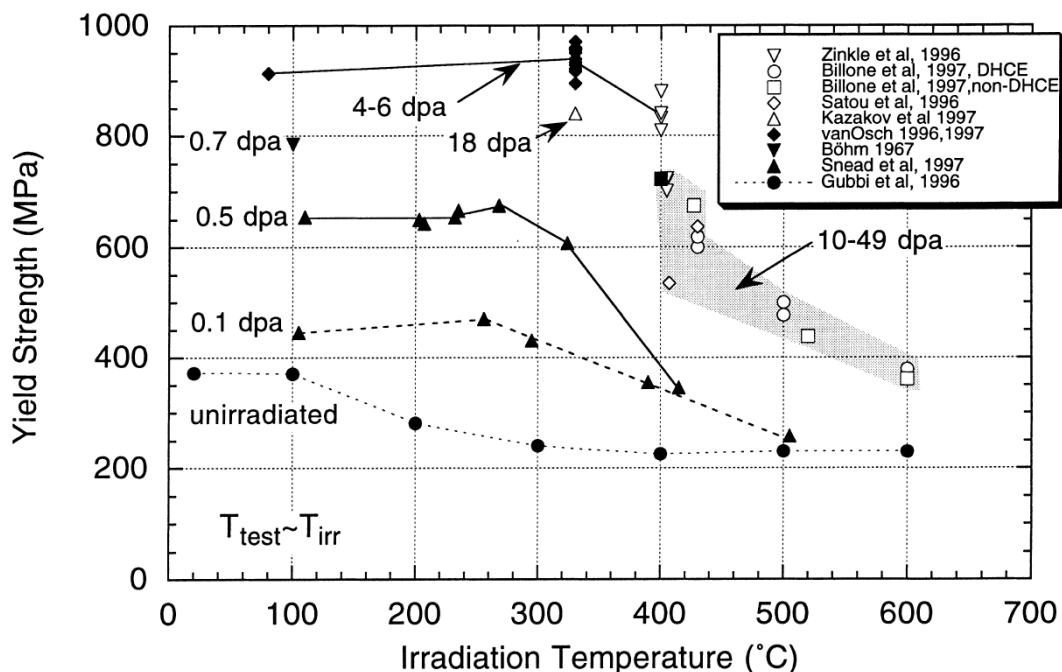


図 5-43 中性子照射した V-4Cr-4Ti (US832665) の降伏応力増加量の照射温度依存性[5-34]

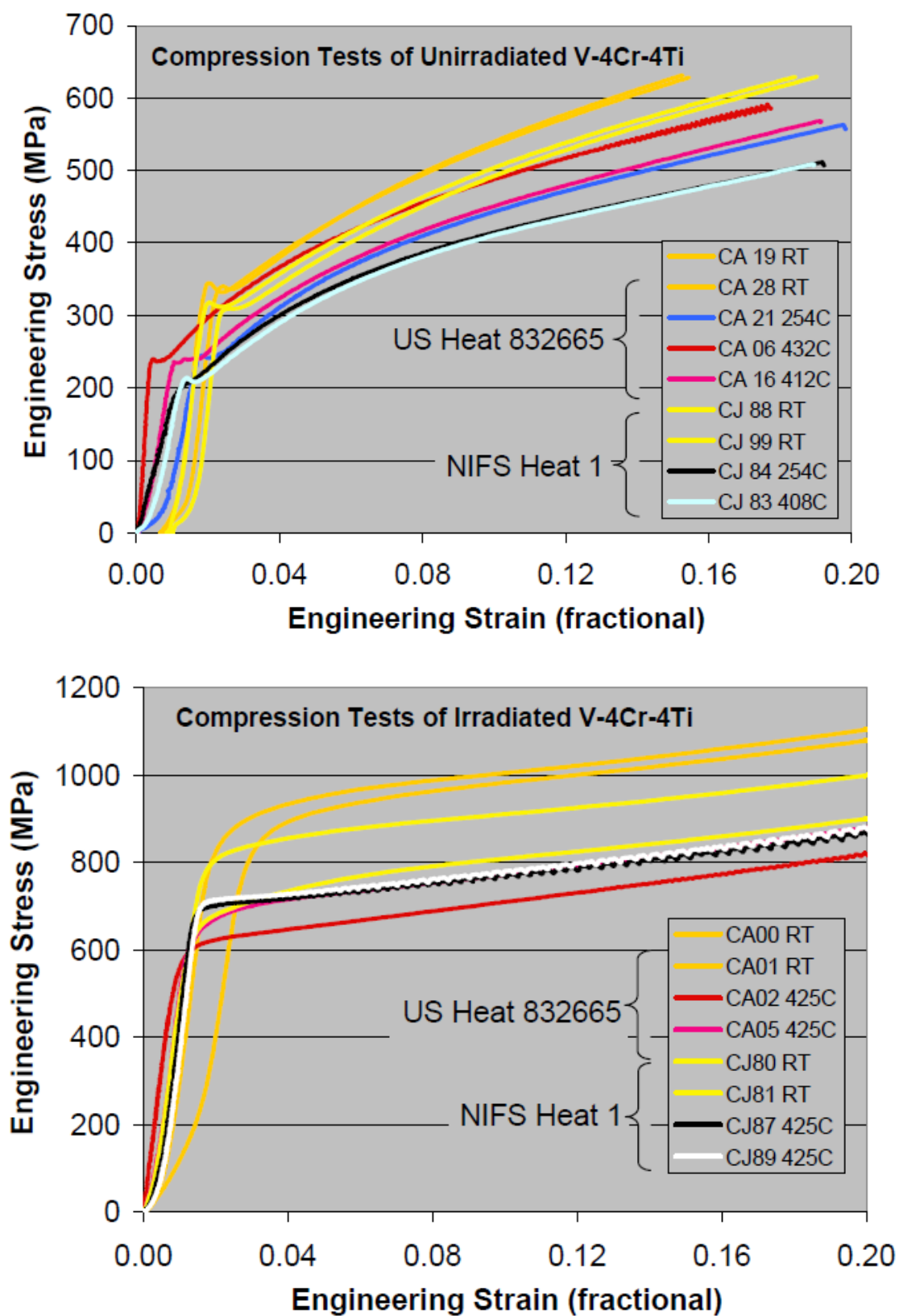


図 5-44 V-4Cr-4Ti (US832665, NIFS-HEAT-1)の圧縮試験による公称応力-公称歪み曲線。(上)非照射材、(下)中性子照射材 (照射条件は 425 °C, 2.5 dpa である) [5-35]

5.6 参考文献

- 5-1 東陽テクニカ: 押し込み法による機械特性試験「Nano Indenterを有効に使うために」 (2000).
- 5-2 森永正彦、古原忠、戸田裕之: 金属材料の加工と組織、共立出版 (2010).
- 5-3 A. Nishimura, T. Nagasaka and T. Muroga: J. Nucl. Mater. 307-311 (2002) 571-575.
- 5-4 H.W. Swift: J. Mech. Phys. Solids 1 (1952) 1.
- 5-5 木村宏: 材料強度の考え方、アグネ技術センター (2002).
- 5-6 渋谷陽二: 塑性の物理、森北出版株式会社 (2011).
- 5-7 坂本雄太: 修士論文「鉄-クロム二元合金の時効硬化・照射硬化評価のためのナノインデンテーション-マイクロビッカース硬さ関連に関する研究」、京都大学 (2012).
- 5-8 W.D. Nix and H. Gao: J. Mech. Phys. Solids 46 (1998) 411.
- 5-9 J.E. Bailey and P.B. Hirsch: Philos. Mag. 5 (1960) 485.
- 5-10 竹内伸: 結晶塑性論、内田老鶴圃 (2013).
- 5-11 R.E. Stoller and S.J. Zinkle: J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 349-352.
- 5-12 T. Nagasaka, H. Takahashi, T. Muroga, T. Tanabe and H. Matsui: J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 816-821.
- 5-13 Y.B. Chun, S.H. Ahn, D.H. Shin and S.K. Hwang: Mater. Sci. Eng. A 508 (2009) 253-258.
- 5-14 Z.Z. Jiang, S.H. Yu, Y.B.Chun, D.H. Shin and S.K. Hwang: Mater. Sci. Eng. A 479 (2008) 285-292.
- 5-15 橋本敏: ナノマテリアル開発の最前線 -ECAP法とは-, Koyo Engineering Journal 167 (2005).
- 5-16 K. Durst, B. Backes, O. Franke and M. Goken: Acta. Mater. 54 (2006) 2547-2555.
- 5-17 S. Shim, H. Bei, E.P. George and G.M. Pharr: Script. Mater. 59 (2008) 1095-1098.
- 5-18 T.S. Bray, H. Tsai, L.J. Nowicki, M.C. Billone, D.L. Smith, W.R. Johnson and P.W. Trester: J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 633-636.

- 5-19 A.N. Gubbi, A.F. Rowcliffe, W.S. Eatherly and L.T. Gibson: Fusion Materials Semiannual. Prog. Report for period ending 30 June 1996, DOE/ER-0313/20, p.38.
- 5-20 L.L. Snead, S.J. Zinkle, D.J. Alexander, A.F. Rowcliffe, J.P. Robertson and W.S. Eatherly: Fusion Materials Semiannual. Prog. Report for period ending 31 December 1997, DOE/ER-0313/23, p.81.
- 5-21 H. Bohm, in: International Symposium on Effects of Radiation on Structural Materials, ASTM STP 426, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1966, p. 95.
- 5-22 E.V. van Osch and M.I. de Vries: J. Nucl. Mater. 271&272 (1999) 162-166.
- 5-23 J.S. Was: Fundamentals of Radiation Materials Science, Springer, (2007).
- 5-24 E. Orowan: Discussion in The Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys, Inst. Metals London. 451 (1948).
- 5-25 M.J. Makin and F.J. Minter: Acta. Metall. 8 (1960) 691-699.
- 5-26 G.R. Odette and G.E. Lucas: J. Nucl. Mater. 179-181 (1991) 572-576.
- 5-27 H.R. Higgy and F.H. Hammad: J. Nucl. Mater. 55 (1975) 177.
- 5-28 T. Taguchi, S. Jitsukawa, M. Satou, S. Matsukawa, E. Wakai and K. Shiba: J. Nucl. Mater. 335 (2004) 457-461.
- 5-29 D.L. Harrod and R.E. Gold: International Metals Reviews 25 (1980) 163.
- 5-30 G.S. Was and T.R. Alen: Mater. Char. 32 (1994) 239.
- 5-31 石野榮: 照射損傷, 原子力工学シリーズ8, 東京大学出版会 (1979).
- 5-32 R. Sizmann: J. Nucl. Mater. 69&70 (1968) 386-412.
- 5-33 L.L. Snead, S.J. Zinkle, D.J. Alexander, A.F. Rowcliffe, J.P. Robertson and W.S. Eatherly: Fusion Materials Semiannual. Prog. Report for period ending 30 Dec. 1997, DOE/ER-0313/23, p.81.
- 5-34 S.J. Zinkle et al: J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 205-214.
- 5-35 D.S. Gelles: Fusion Materials Semiannual. Prog. Report for period ending 30 Dec. 2008, DOE/ER-0313/45, p.1.

第6章

総括

6.1 本論文における考察と結論

様々な酸素、窒素不純物を有する V-4Cr-4Ti と V-4Cr-4Ti-Y を試作し機械試験及び組織観察を行うことで、Y 添加が高温強度と侵入型不純物の拡散に及ぼす影響を明らかにした。Y 添加と酸素窒素不純物の混入が室温及び低温における固溶硬化と衝撃特性に及ぼす影響を明らかにした。中性子照射実験と重イオン照射実験を行い、照射後の機械的性質及び微細組織の発達を調査し、Y 添加による耐照射性の改善効果が V-4Cr-4Ti の使用下限温度をどこまで拡張できるのか、その可能性を明らかにした。照射特性の結果を踏まえて、超微小押し込み硬さ試験と有限要素法解析を組み合わせることで、強度特性の観点から中性子・重イオン照射相関を導き出すための新たな手法を開発した。中性子・重イオン照射による硬化量の相関を見出した。以下に本研究で得られた知見を示す。

- Y 酸化物が硬さの熱処理温度依存性に及ぼす影響

V-4Cr-4Ti-Y-0.009O は 800 °C の熱処理で硬さは完全に回復することが示された。1100 °C で熱処理しても硬さが変化しなかったことから、Y 酸化物は熱的に安定な析出物であることを明らかにした。しかしながら、V-4Cr-4Ti-Y-0.27O は熱処理温度 1000 ~ 1100 °C では温度に比例して硬さが増加した。Y 酸化物によって捕捉しきれなかった余剰の酸素不純物が母相内に再固溶したため、硬さが増加したと考えられる。Y 酸化物が捕捉できる酸素不純物量には限度がある。

- Y 添加による高温強度低下の妥当性

Y 添加による母相からの酸素不純物除去は、動的歪み時効による硬化を抑制させるため、高温強度を低下させることを明らかにした。米国機械工学会による原子炉圧力容器の設計基準を用いると、V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の 700 °C における設計応力は 85 MPa と求まった。この応力値は核融合設計 TITAN-I の冷却管に負荷される応力よりも十分に大きい。700 °C のような高温域では、クリープ強度も設計応力を定める因子であるため、V-4Cr-4Ti-Y-0.009O のクリープ強度の評価が必要ではあるが、少なくとも引張

強度の低下については構造材料として許容範囲であることを確認できた。故に、Y 添加による高温強度の低下は構造材料として許容範囲である。

- 合金元素 Ti と Y 添加が侵入型不純物の拡散に与える効果

純バナジウム、V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.009O のセレーション発生条件を求め、セレーション発生領域の境界線から拡散の活性化エネルギーを求めた。

低温側のセレーションが発生する領域では、合金試料で得られた活性化エネルギーは C と O についての拡散の活性化エネルギーの文献値と近い値を示した。純バナジウムの拡散の活性化エネルギーは C と O についての活性化エネルギーの文献値よりも小さかった。合金試料では Ti が侵入型不純物と引力的相互作用をするため、拡散過程における侵入型不純物の移動速度を下げていると考えられる。また、純バナジウムでは合金試料よりも低温においてセレーションが発生した。これは Ti 析出物の生成が侵入型不純物量を低減しているためであると考えられる。

高温側のセレーションが発生する領域では、合金試料の活性化エネルギーは Cr, Ti の活性化エネルギーの文献値と近い値を示した。純バナジウムの活性化エネルギーは異常に大きかった。高温では純バナジウムと合金試料とではセレーション発生のメカニズムが異なると考えられる。純バナジウムでは 540 °C 以上になるとセレーションは発生しなかった。熱脱離により侵入型不純物は転位周辺に存在できなくなるためである。合金試料では化学的相互作用で Ti と侵入型原子による複合雰囲気を形成する。それらが 540 °C 以上の高温においても転位周辺に安定に存在できるため、より高温においてセレーションが発生するためである。合金試料 V-4Cr-4Ti-0.012O と V-4Cr-4Ti-Y-0.009O を比較する。高温側の境界線は V-4Cr-4Ti-Y-0.009O の方が約 150 °C 低温側に位置した。Y は Ti よりも酸素との親和力が強いので、Y によるスカベンジング効果が強く作用し、母相内の酸素量が低減されたためであると考えられる。

- Y 添加と酸素不純物混入が析出挙動に及ぼす影響

本研究で TEM 観察した高酸素合金では、高密度に析出物が形成されていた。酸素不純物が混入することで Ti 析出物の核が数多く生成する。そして、焼鈍処理の過程において、析出物は界面エネルギーを下げるために、小さな析出物は消滅し、大きな析出物が生成したと考えられる。故に、室温における降伏応力の酸素量依存性では、酸素量 0.1 wt% 以上混入されると Ti 析出物の生成が促進され固溶硬化が緩和されたと考えられる。

- Y 添加による衝撃特性劣化の抑制

Y 添加に加え酸素不純物混入が V-4Cr-4Ti の衝撃特性に及ぼす影響を調査した。その結果、V-4Cr-4Ti では酸素不純物混入によって衝撃特性の劣化が生じた。しかしながら、V-4Cr-4Ti-Y-0.27O は 0.27 wt% という多量に酸素不純物を含んでいるにもかかわらず

わらず、DBTTは液体窒素温度付近であり良好な衝撃特性を保持していた。室温以下の低温領域における降伏荷重の試験温度依存性に着目すると、酸素量の増加に伴い降伏荷重は増加した。しかし、Y添加をすることで降伏荷重は減少する傾向がある。故に、V-4Cr-4Ti-Y-0.27Oでは室温以下の低温領域においてY添加によって酸素混入による固溶硬化を抑制したため、衝撃特性がほとんど変化しなかったと考えられる。Y添加合金は多量に酸素が混入しても、構造材料健全性を保つのに十分な衝撃エネルギーを示すことが明らかになった。

- Y添加によるV-4Cr-4Tiの使用下限温度拡張の可能性

中性子照射材と重イオン照射材の実験結果では、V-4Cr-4Ti-0.012OとV-4Cr-4Ti-Y-0.009Oは共に同様な照射後機械特性と微細組織を示したことから、本実験で行った照射条件ではY添加がV-4Cr-4Ti合金の照射硬化に与える効果はほとんどないと言える。本実験では中性子照射は60℃で、重イオン照射は200℃で行われた。TEM観察から本実験で行った照射温度域では、照射硬化の原因は転位ループであることを明らかにした。Y添加は侵入型不純物量を減らし照射誘起析出を抑える効果があると知られている。しかし、転位ループ生成そのものに不純物は関与しないため、Y添加の効果が発現されなかったと考えられる。よって、Y添加による照射硬化の緩和作用は照射誘起析出が支配的な温度域でのみ有効で、その限界は200~400℃の間にあると言える。

- 中性子照射と重イオン照射の相関

重イオン照射試料の超微小押し込み硬さ試験で得られた、ごく表面の照射硬化を中性子照射後の引張試験で得られる照射硬化と直接比較することは従来不可能であった。その障害となっていたのは、押し込み試験で観察される表面から1μm程度の領域での異常な硬化現象(ISE: Indentation Size Effect)である。NixとGaoは、押し込み試験では表面が拘束された状態で局所的大変形が起こることから、引張試験等で自由表面を持つ試験片が均一に変形するときと比較して、より高密度の転位が接触面から1μm程度の領域で導入されるとしてこれを説明した。Nix-Gaoモデルの妥当性については純金属に適用することで検証されている。本研究では、このNix-Gaoモデルを実用合金の有限要素法解析に初めて適用し、表面硬化現象を計算で再現することに成功した。これまでは、この硬化現象が起こる深さが重イオン照射で得られる損傷深さと同程度であったため、両者の分離評価は困難であったが、本研究ではこれを定量的に分離することにも成功した。これにより、重イオン照射後押し込み試験による照射硬化を、中性子照射後引張試験による照射硬化と直接比較することが可能になった。

同じはじき出し損傷量での照射硬化は重イオン照射の方が中性子照射よりも大きいことが明らかになった。イオン照射実験の照射硬化を計算で再現するためには、照射量0.76 dpaの場合で750 MPaの照射硬化を仮定する必要がある、これは中性子照射

実験による照射硬化 340 MPa の 2.2 倍である。この原因としては、注入イオンが中性子よりも効率的に照射欠陥(格子間原子)を生成する過程、及び高損傷速度であるイオン照射では照射欠陥の核生成が促進され結果的に欠陥数密度が増える過程を考えると説明できる。

6.2 今後の課題と展望

様々な温度領域において重イオン照射実験を行い、本評価手法を検証する。照射温度によって形成される照射欠陥は変化する。本研究では転位ループを照射欠陥の対象として扱ったが、照射誘起析出物が生成するような照射条件においても本評価手法を適用し、その妥当性を検討する。照射データが豊富であるフェライト鋼とオーステナイト鋼について本評価手法を適用することで、材料を選ばない普遍的な評価手法を確立することが望まれる。

Y 添加による高温強度の低下は構造材料としては許容範囲であったが、クリープ強度の減少による使用上限温度の低下が懸念される。使用温度域を拡張するには、高温強度を低下させずに、低温側の照射脆化を抑制する必要がある。そこで、今後の V 合金の開発指針としては、高 Cr 化による強度上昇と組み合わせることで Y 添加による高温強度低下を軽減し、バナジウム合金の使用温度域の拡張を図る。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始親身なご指導とご助言を頂きました自然科学研究機構核融合科学研究所ならびに総合研究大学院大学物理科学研究科核融合科学専攻准教授 長坂琢也 博士に深く感謝致します。

自然科学研究機構核融合科学研究所ならびに総合研究大学院大学物理科学研究科核融合科学専攻助教 菱沼良光 博士には、研究生活に加え私生活の面でもご助言頂き、お世話になりました。お礼申し上げます。

論文の審査にあたっては、自然科学研究機構核融合科学研究所教授 室賀健夫 博士、同准教授 坂本隆一 博士、同准教授 長坂琢也 博士、福井大学附属国際原子力工学研究所教授 福元謙一 博士、京都大学エネルギー理工学研究所准教授 笠田竜太 博士に大変お世話になりました。心から感謝申し上げます。

本研究をまとめる際に、貴重なご討論とご助言下さいました自然科学研究機構核融合科学研究所教授 相良明男 博士、同教授 岡村昇一 博士に深く感謝致します。

東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センターの皆様には、施設の共同利用に関して大変お世話になりました。同助教 畠山賢彦 博士、同助教 松川義考 博士 (現・東北大学金属材料研究所助教)には透過型電子顕微鏡観察の方法やその様々な観察技術を教示して頂きました。山崎正徳氏には精度の問われるシャルピー衝撃試験の装置準備にご尽力を頂きました。鈴木克也氏には様々な面で実験作業にご協力を頂きました。心から感謝致します。

東北大学金属材料研究所教授 阿部弘亨 博士、同准教授 佐藤裕樹 博士、同助教 金思雄 博士 (現・National Fusion Research Institute, Korea)、阿部研究室の皆様にはアーク溶解炉を用いての合金製造で大変お世話になりました。実際に自分の手で合金を作ることで、合金製造プロセスを学ぶことができました。心から感謝致します。

九州大学応用力学研究所准教授 渡邊英雄 博士と渡邊研究室の皆様には重イオン照射実験で大変お世話になりました。心から感謝致します。

カリフォルニア大学サンタバーバラ校 山本琢也 博士には機械試験の有限要素法解析を教示頂きました。また、サンタバーバラ滞在中では私生活面において大変お世話になりました。心から感謝致します。

東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻准教授 野上修平 博士には有益なご助言を頂きました。心から感謝致します。

自然科学研究機構核融合科学研究所准教授 田村仁 博士には有限要素法解析ソフ

トウェア ANSYS の使用方法を教示して頂き、数々の解析技術に関するご助言とご支援を頂きました。心から感謝致します。

自然科学研究機構核融合科学研究所准教授 田中照也 博士には、TRIM コードによる損傷速度の計算方法を教示頂きました。心から感謝致します。

自然科学研究機構核融合科学研究所准教授 宮澤順一 博士には、口頭発表術について教示して頂きました。貴重なご意見とご助言は、分野外の専門家に向けた発表資料作りに大変役立ちました。心から感謝致します。

株式会社大同分析リサーチ受託研究部理事 飯久保知人 博士には、磁気浮揚溶解による合金製造と化学分析で大変お世話になりました。心から感謝致します。

恩田工業株式会社生産管理部長 恩田剛寿 氏には試作合金の熱間プレスで大変お世話になりました。実験室規模の慣れない加工にもかかわらず、快く引き受けて下さいました。心から感謝致します。

株式会社エス・エフ・シー 北見王兄 氏には電子ビーム溶接による真空封入加工でお世話になりました。心から感謝致します。

総合研究大学院大学核融合科学専攻の学生の皆様、名古屋大学素粒子宇宙物理学専攻と同大学エネルギー理工学専攻の学生の皆様、特別共同利用研究員の学生の皆様には、日頃から公私を問わず様々なご助言とご協力を頂きました。皆様のおかげをもちまして、研究所にて充実した学生生活を送ることができました。感謝申し上げます。

最後に、私を精神的、経済的に支えて下さり、博士号取得まで暖かく見守って頂いた両親と親族の皆様には深く感謝致します。

本研究の一部は、文部科学省研究費補助金(特別研究員奨励費 No. 24-617)の補助により遂行されました。

2014 年 1 月 吉日
宮澤 健

研究業績

本論文に関する発表論文

1. Takeshi Miyazawa, Takuya Nagasaka, Yoshimitsu Hishinuma, Takeo Muroga and Yanfen Li, *Moderation of Negative Oxygen Effects by Small Yttrium Addition to Low Activation Vanadium Alloys*, Fusion Science and Technology, Vol. **60**, (2011), pp. 407-411.
2. 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, Vol.**442**, (2013), pp. S341-S345.
3. Takeshi Miyazawa, Takuya Nagasaka, Yoshimitsu Hishinuma, Takeo Muroga, Yanfen Li, Yuhki Satoh, Sawoong Kim and Hiroaki Abe, *Effect of yttrium addition on mechanical properties for V-4Cr-4Ti alloy contaminated with oxygen and nitrogen impurities*, Plasma and Fusion Research, Vol.**8**, (2013), pp. 1405166.
4. Takeshi Miyazawa, Takuya Nagasaka, Ryuta Kasada, Yoshimitsu Hishinuma, Takeo Muroga, Hideo Watanabe, Takuya Yamamoto, Shuhei Nogami and Masahiko Hatakeyama, *Evaluation of irradiation hardening of ion-irradiated V-4Cr-4Ti-0.15Y alloys by nano-indentation techniques*, Journal of Nuclear Materials. (投稿済)

本論文に関する国際会議発表

(ポスター発表)

1. Takeshi Miyazawa, Takuya Nagasaka, Yoshimitsu Hishinuma, Takeo Muroga and Yanfen Li, *High-Temperature Properties of Y-Added Vanadium Alloy*, 19th Topical Meeting on the Technology of Fusion Energy, Las Vegas, Nevada, USA, (Nov. 2010).
2. Takeshi Miyazawa, Takuya Nagasaka, Yoshimitsu Hishinuma, Takeo Muroga, Yanfen Li, Yuhki Satoh, Sawoong Kim and Hiroaki Abe, *Effect of Yttrium on Dynamic Strain Aging and High-Temperature Tensile Strength of Vanadium Alloys*, 15th International Conference on Fusion Reactor Materials, Charleston, South Carolina, USA, (Oct. 2011).
3. Takeshi Miyazawa, Takuya Nagasaka, Yoshimitsu Hishinuma, Takeo Muroga, Yanfen Li, Yuhki Satoh, Sawoong Kim and Hiroaki Abe, *Control of mechanical properties by yttrium addition for V-4Cr-4Ti alloy contaminated with oxygen and nitrogen impurities*, 27th Symposium on Fusion Technology, Liege, Belgium, (Sep. 2012).
4. Takeshi Miyazawa, Takuya Nagasaka, Ryuta Kasada, Yoshimitsu Hishinuma, Takeo Muroga, Hideo Watanabe and Takuya Yamamoto, *Effect of Yttrium on Irradiation Hardening of Ion Irradiated V-4Cr-4Ti Alloys*, TMS2013 142nd Annual Meeting & Exhibition, San Antonio, Texas, USA, (Mar. 2013).
5. Takeshi Miyazawa, Takuya Nagasaka, Yoshimitsu Hishinuma, Takeo Muroga, Hideo Watanabe, Takuya Yamamoto, Ryuta Kasada, Shuhei Nogami and Masahiko Hatakeyama, *Evaluation of irradiation hardening of ion-irradiated V-4Cr-4Ti-0.15Y alloys by nano-indentation techniques*, 16th International Conference on Fusion Reactor Materials, Beijing, China, (Oct. 2013).

本論文に関する国内学会及び研究会発表

(口頭発表)

1. 「高 Cr、Y 添加バナジウム合金の高温引張特性」
宮澤健、長坂琢也、菱沼良光、室賀健夫、李艶芬、日本原子力学会 2010 年春の年会、茨城大学水戸キャンパス、2010 年 3 月 26～28 日
2. 「Y 添加バナジウム合金の高温強度」
宮澤健、長坂琢也、菱沼良光、室賀健夫、李艶芬、日本原子力学会 2010 年秋の大会、北海道大学、2010 年 9 月 15～17 日
3. 「低放射化バナジウム合金への酸素不純物混入に伴う機械特性の劣化及びその微量イットリウム添加による改善」
宮澤健、長坂琢也、菱沼良光、室賀健夫、李艶芬、日本原子力学会中部支部第 4 2 回研究発表会、名古屋大学、2010 年 12 月 14～15 日
4. 「Y 添加バナジウム合金の動的歪み時効」
宮澤健、長坂琢也、菱沼良光、室賀健夫、李艶芬、佐藤裕樹、金思雄、阿部弘亨、日本原子力学会 2011 年秋の年会、北九州国際会議場、2011 年 9 月 19～22 日
5. 「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」
宮澤健、長坂琢也、菱沼良光、室賀健夫、渡邊英雄、プラズマ・核融合学会第 2 9 回年会、クローバープラザ、2012 年 11 月 27 日
6. 「重イオン照射した V-4Cr-4Ti 合金のナノインデンテーション法による強度評価」
宮澤健、長坂琢也、笠田竜太、菱沼良光、室賀健夫、渡邊英雄、山本琢也、野上修平、畠山賢彦、日本原子力学会 2013 年秋の大会、八戸工業大学、2013 年 9 月 3～5 日
7. 「低放射化バナジウム合金における中性子照射硬化とイオン照射硬化との相関」
宮澤健、長坂琢也、笠田竜太、菱沼良光、室賀健夫、渡邊英雄、山本琢也、野上修平、畠山賢彦、平成 25 年度大洗研究会、東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター、2013 年 9 月 13 日

(ポスター発表)

1. 「高 Cr、Y 添加バナジウム合金の機械特性」
宮澤健、長坂琢也、菱沼良光、室賀健夫、李艶芬、第 8 回核融合エネルギー連合講演会、高山市民文化会館、2010 年 6 月 10～11 日
2. 「Y 添加と侵入型不純物混入が低放射化バナジウム合金の引張特性に及ぼす影響」
宮澤健、長坂琢也、菱沼良光、室賀健夫、李艶芬、佐藤裕樹、金思雄、阿部弘亨、第 9 回核融合エネルギー連合講演会、神戸国際会議場、2012 年 6 月 28～29 日