

氏名	やすだ りょう 安田 良
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)量子エネルギー工学専攻
学位論文題目	核融合炉用低放射化バナジウム合金とセラミックスとの固相拡散接合に関する研究
指導教官	東北大学教授 阿部勝憲
論文審査委員	主査 東北大学教授 阿部勝憲 東北大学教授 山田 幸男 東北大学教授 松井秀樹 東北大学助教授 長谷川 晃

## 論文内容要旨

本論文は、核融合炉用低放射化バナジウム合金とセラミックスとの接合・被覆の可能性を検討するために、バナジウム(V)およびその合金とマグネシア(MgO)および窒化アルミニウム(AlN)との固相拡散接合について実験的に調べ、接合条件、接合強度、接合界面組織、照射効果およびそれらの関連について明らかにしたものであり、全編6章よりなる

### 第1章 序論

核融合炉の第一壁・ブランケット構造材料は、高温・応力下で中性子重照射に耐えることが必要であることから、その開発は核融合炉エネルギー実現のために特に重要である。V合金は非強磁性の金属材料として、高温強度に優れかつ高エネルギー中性子による誘導放射能の減衰が早いことから、低放射化構造材料の候補として研究されている。その研究課題の一つとして液体リチウム(Li)冷却の場合のセラミックス材料による被覆およびトリチウムバリアとしての被覆がある。これまで、酸化物セラミックス(MgO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)および窒化物セラミックス(AlN等)の被覆が検討されているが、V合金とこれらセラミックスとの異相界面の接合強度やそれを決める因子および照射効果などについては、未だ良く分かっていない。

本研究においては、V合金と被覆材候補のセラミックスとの接合界面に関する基礎的知見を得るために、低放射化特性や液体Liに対する安定性などから酸化物としてはMgOを、Liに対する安定性などから窒化物としてはAlNをとりあげ、これらとVおよびその合金とを固相拡散接合法により接合し、接合条件、金属蒸着の影響、接合強度、接合機構および中性子とHeの照射効果を調べることにした。なお、現在のところ低放射化V合金の主要添加元素として高温強度、耐中性子照射、耐食性および低放射化特性への効果によりTiおよびCrが有望であることから、それらの合金元素添加の影響も調べることにした。

### 第2章 実験方法

本章では接合試料の作製、接合熱処理条件および照射実験方法についてまとめ、さらに接合材の材料試験および接合界面付近の微小分析法について記述した。

接合試料は直径8.0mm、厚さ3.0mmの円盤型のV(99.9%)とV合金(V-5%Cr, V-20%Cr, V-5%Ti, V-20%Ti)

とMgO (99.9%) およびAlN (98.0%AlN, 2.0%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) で、各々の接合面を鏡面研磨処理して用いた。VまたはV合金をセラミックスで挟み、固相拡散接合法により、温度800～1400℃、圧縮応力3または6MPa、真空度約10<sup>-3</sup>Pa、保持時間1または4hの条件で接合実験を行った。接合における金属蒸着処理の影響を調べるために、MgOの接合面にTiあるいはVを膜厚100nm、基盤温度室温の条件下で蒸着した試料も用いた。なお、V-4Cr-4Ti 試料については厚さ約100 μmの薄板状のものをを用いた。

接合後、接合体におけるセラミックス中のクラックの有無および接合界面における反応層の生成を調べるために、断面の光学顕微鏡観察とSEM, TEMによる界面近傍の組織観察を行い、さらに成分元素の拡散挙動を調べるためEDSによる元素分析を行った。接合強度を評価するために、接合材より切り出した微小試験片について3点曲げ試験を行い、その後破断位置や破壊様式を調べるために破断面のSEM観察およびEDSによる元素分析を行った。併せて、VおよびV合金の機械的性質に及ぼす接合熱処理の影響を調べるために接合材断面の界面近傍の超微小硬さ試験を行い、熱処理後分離していた接合面に対してはX線回折実験により熱処理にともなって生成される反応相の同定も行った。

接合特性に及ぼす照射効果を調べるために一部の試料について、材料試験炉(JMTR)において温度550℃、高速中性子フルエンス $2.2 \times 10^{24}$ n/m<sup>2</sup>で中性子照射した。またHeイオン照射は東北大学のダイナミトロンおよびサイクロトロン加速器を用いて、照射条件は例えば、V側で注入量50appmHe, 損傷量0.012dpa, MgO側で30appmHe, 0.007dpa, 照射温度約40℃で行った。

### 第3章 V合金とMgOとの接合実験結果

#### (1) 純VとMgOとの接合

純VとMgOとは、1100℃以上で微視的に良好に接合し、強固な接合の際に見られるセラミックス側の残留応力によるクラックが接合界面にほぼ垂直に形成されたのに対し、1000℃以下では接合が不十分であり熱処理後に分離した。接合材の曲げ強度は処理温度の上昇とともに増加する傾向にあることが分かった。TEM観察により、接合界面近傍において反応層は生成されずVとMgOとは直接固相接合することが確認された。

#### (2) MgOへの金属蒸着の効果

VとMgOとの接合性を向上させるために、MgO表面にTiまたはVを蒸着して接合を行った。Vと、TiまたはVを蒸着したMgOとを熱処理条件1000℃, 4hで接合した場合、蒸着しない場合に比べて接合強度が著しく高くなり、試験片の幾つかはMgO母材に匹敵する強度を示すことを見出した。

#### (3) 添加元素の影響

V-5Ti および20Ti合金とMgOとを接合温度1200℃または1400℃、圧縮応力3MPaの条件で接合処理した場合、微視的に良好な接合体が得られ、やはり強固な接合の際に見られるセラミックス側の残留応力クラックが界面にほぼ垂直に形成された。純V/MgO接合材の場合に比べてV-Ti合金/MgO接合材の場合にクラックがより多く形成された。V-20Cr合金とMgOとを温度1200℃および1400℃で接合熱処理した場合、良好な接合体は得られなかった。Crの添加量を減らしたV-5Cr合金とMgOとは接合温度1200℃および1400℃で接合する場合もあることを確認した。これらの結果から、Ti添加はV合金とMgOとの接合を阻害しないのに対し、Cr添加は阻害する可能性があることから、Cr添加量の調整が必要であることが分かった。

#### (4) 中性子照射と He 注入の影響

中性子照射後の V/MgO 接合材の接合強度は非照射材の強度に比べて有意な変化が無いことを確認し、照射後も V/MgO 接合材の界面の健全性が保たれていることを明らかにした。なお、比較のために照射した V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 接合材の場合には、非照射材に比べて接合強度が著しく低下した。

V 側で 50appmHe, MgO 側で 30appmHe に相当する He を注入しても V/MgO 接合材の強度は非照射材に比べて有意な差が無いことを確認した。注入まま材および 850℃ 焼鈍状態のいずれにおいても、TEM 観察で接合界面におけるキャビティー成長などは見られなかった。本照射条件の範囲内で中性子照射および He 注入の後で照射前と同様に照射後も V/MgO 接合材の界面の健全性が保たれていたことは重要な知見である。

### 第 4 章 V 合金と AlN との接合実験結果

#### (1) 純 V と AlN との接合

V と AlN とを接合熱処理した場合、温度 800℃ および 1000℃ では接合したが、1100℃ 以上では接合しなかった。1000℃ 以下でも強固な接合の場合に見られるセラミックス側の残留応力によるクラックは観察されなかった。温度 800℃ および 1000℃ で接合した試料の界面観察や、分離した界面の X 線回折結果より、V/AlN 界面に反応層 V<sub>2</sub>N および界面近傍の V 側に Al の拡散層を形成することを明らかにした。温度 1100℃ 以上で特に接合性が悪くなるのは温度上昇とともに反応層が発達したためと考えられる。このような界面の反応は、界面の脆化をもたらすだけでなく V 母相をも硬化する。その V 母相の硬さについては接合温度の上昇とともに界面近傍の硬さおよび硬化領域が増加する傾向にあることを確認した。

#### (2) V-20Ti 合金および V-20Cr 合金と AlN との接合

V-20Ti 合金と AlN とを温度 1000℃ および 1200℃ で接合熱処理した場合、良好な接合体は得られなかった。その原因として、界面近傍に Ti が偏析し TiN を形成することを熱処理後の X 線回折および試料断面の EDS 分析により確認した。また純 V と AlN との接合の場合と同様に、界面近傍に Al の拡散層が形成され、さらに界面近傍だけでなく V-20Ti 母相内においても Al の拡散層に隣接して Ti を含む析出物の形成を確認した。V-20Cr 合金と AlN とは 1200℃ の条件で接合体が得られた。断面観察の結果、明瞭な反応層は確認されなかったことから、Cr 添加により界面における反応層の形成が抑えられたと考えられる。

#### (3) V-4Cr-4Ti と AlN との接合

V-4Cr-4Ti と AlN とを温度 1000℃, 1200℃, 1400℃ の 3 条件で接合熱処理した場合、すべての条件で接合体が得られた。この理由として、接合試料である V-4Cr-4Ti の厚さが約 100 μm の薄板を用いたことにより発生する残留応力が小さくなったためと考えられる。SEM 観察および EDS 分析により界面近傍における Ti の偏析層や V 合金側における Al の拡散層が確認された。1000℃ で接合熱処理した場合、母材である V-4Cr-4Ti 層の硬さは純 V/AlN 接合材の場合と同様に界面近傍において高く界面から離れるとともに低くなる傾向であったが、1200℃ の場合には逆に界面近傍における硬さよりも V-4Cr-4Ti 母相内の硬さが高くなることを見出した。この硬化が界面における反応により分解した AlN 中の N が V-4Cr-4Ti 母相内に拡散したことにより Ti の窒化物を形成したためであること確認した。

## 第5章 考察

本研究により酸化物セラミックスのMgOと窒化物セラミックスのAlNとでは、V合金との接合挙動が特徴的に異なることが見出された。本章ではそれらの原因を検討し、また蒸着や合金添加元素の効果および照射効果について検討した。

VとMgOとは微視的には良好に接合し接合強度も比較的高いことは、V/MgO界面で反応層が形成されず微視的にも直接接合していることと対応している。その一因として互いの格子の整合性が良い組み合わせが可能なが考えられる。

MgOにTiを蒸着する効果は、TiとVが酸素(O)との親和力が高いことおよびセラミックス側の接合表面が金属原子に覆われて有効接合面積が増大することによると考えられた。Ti添加はMgOとの接合を微視的には阻害しないが、高濃度になるとMgO側のクラック形成を促進した。その理由は、有限要素法により熱膨張率差による残留応力分布を解析した結果、合金化による広い温度範囲での降伏応力の増加により純V/MgO接合材に比べてV-20Ti/MgO接合材で大きな残留応力が発生したためであると考察した。また、中性子照射前後でV/MgO接合材の場合には曲げ強度に大きな変化は見られないのに対しV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>接合材の場合には著しく低くなったが、これらの強度変化の相違は、Vの熱膨張係数がMgOより小さくAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より大きいことに対応する残留応力クラックの形状の相違によることが明らかとなった。

VとAlNとを接合熱処理した際V母相が硬化したが、この硬化が界面において分解したAlN中のNがVに固溶・拡散することにより起こることを検討し、その活性化エネルギーがNの拡散の活性化エネルギーにほぼ等しいことを明らかにした。

## 第6章 結論

本研究で得られた知見を総括した。V合金とMgOとは脆性的な反応層を形成せずに条件によっては良好に接合し、中性子照射後およびHe注入後も界面の健全性が保たれていたことから、V合金とMgOとは核融合炉構造材として応用するための接合・被覆する組み合わせとして有望であることを指摘した。

これに対して、V合金とAlNの場合は、接合条件により界面近傍において脆性的な反応層や硬化層が生じることから、AlNをV合金に接合・被覆するためには界面における反応層を考慮する必要があることを指摘した。

## 審査結果の要旨

核融合炉構造材料としての金属とセラミックスとの被覆・接合は、電気絶縁の必要性、耐トリチウム透過向上などの点から重要な工学的課題である。本論文は、核融合炉低放射化構造材料の候補であるV合金と被覆セラミックス候補材であるMgOおよびAlNとの組み合わせについて接合界面に関する基礎的知見を得るために、それぞれのセラミックスとV合金とを固相拡散接合法により接合し、その接合条件、接合強度および照射効果を実験的に調べ、これら接合界面の核融合炉材料としての可能性を検討したもので全編6章からなる。

第1章は、序論である。ここでは、本研究の背景、研究の目的および内容について述べている。

第2章では、本研究で用いた実験試料、接合実験装置、接合材の材料試験と分析法などを説明している。

第3章では、VとMgOとの接合実験結果について述べている。VとMgOとの接合材が反応層を形成せずに高い強度で接合したこと、MgO上へのTi、V蒸着によるさらなる接合強度の向上などについて記述している。また、V/MgO接合に及ぼす中性子照射の影響、He注入の影響、合金添加元素の影響などの結果について述べており、特に中性子照射およびHe注入後にV/MgO界面の健全性が保たれていたことは核融合炉への応用において重要な知見である。

第4章では、VとAlNとの接合の結果について述べている。VとAlNにおいては熱処理により界面に脆性的な反応層が形成された結果などについて記述している。また、界面の反応が母相であるV合金の機械的性質に及ぼす影響についても述べている。

第5章では、V合金とMgOおよびAlNとの接合挙動の特徴的な差異について考察している。V/MgOでは、直接的な格子対応の可能性を、V/AlNでは界面におけるAlNの分解について検討した。合金元素の影響については有限要素法による残留応力分布に基づいて検討している。

第6章は結論であり、本研究の主要な結果について要約し、MgOおよびAlNのV合金に対する被覆セラミックスとしての可能性について論じている。

以上本論文では、V合金と酸化物セラミックスMgOおよび窒化物セラミックスAlNについて接合条件と接合界面の挙動について実験的に明らかにし、その結果をもとに核融合炉材料としての有効性を検討したものであり、量子エネルギー工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。