

氏名	ときわいもり やす 常磐井 守 泰
授与学位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和50年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第5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) 原子核工学専攻
学位論文題目	内部酸化粒子分散型バナジウム合金の機械的性質およびそれに及ぼす照射効果
指導教官	東北大学教授 諸住正太郎
論文審査委員	東北大学教授 諸住正太郎 東北大学教授 平林 真 東北大学教授 本間 敏夫 東北大学助教授 吉永日出男

論 文 内 容 要 旨

まえがき

原子炉の熱効率の改善を行うためには、原子炉操業時における炉心温度を高める必要がある。この意味で、耐熱性の優れた材料の開発が強く要望されている。たとえば、高速炉のような新型原子炉の炉心材料、あるいは高温ガス炉における熱交換器の材料など、信頼性の高い原子炉用耐熱材料の開発の必要性は極めて高い。さらに、将来のエネルギー問題に対してそのカギを握るといわれる核融合炉の真空壁材料などのように、高温での苛酷な条件下において用いられる材料の開発は非常に重要な今日的課題である。

原子炉あるいは核融合炉で用いられる耐熱材料は、耐食性が優れ、照射損傷による性質の劣化が少ないことが望まれるのは至当であるが、まずその機械的性質が優れていることが重要である。

しかし、その用い得る材料は要求される核的性質による制約がある。とくに炉心材料は運転中

に生ずる誘導放射能が少ないことが、最も重要な条件の一つである。このような条件を満足する金属材料としてバナジウムとモリブデンが考えられる。モリブデンは加工性、とくに溶接性が悪いところに致命的欠陥があるのに対し、バナジウムは加工性は優れているが、高融点金属中では比較的その融点が低く、耐熱性の点で問題がある。この耐熱性を改善することができるならば、バナジウムの原子炉材料としての有用性は格段に向上するものと考えられる。

それゆえ、本研究では、高温強度を高めるのに有効であると考えられる内部酸化法の応用を考え、最適内部酸化条件の確立、新しい方法による内部酸化法の検討、適合合金の検討、内部酸化材の諸性質の測定等の基礎的な研究を行い、耐熱性の優れたバナジウム基材料の開発のための基礎的な知見を確立することを目的としている。

次にその内容について述べる。

著者はこれまでの研究⁽¹⁾において、V-Zr合金において内部酸化現象が生ずることを示した。また、内部酸化により生成した分散相は極めて高密度の酸化物粒子から成り、バナジウムにおける高温強度の改善が内部酸化法の応用により行い得ることが予想された。

この実験事実をもとにして、本研究では対象とする合金の内部酸化法、合金元素の違いによる分散相の差異、内部酸化処理温度および時間の影響、内部酸化材の高温における機械的性質、その再結晶特性、酸化物粒子の安定性などについて調べるとともに、原子炉材料として重要な照射特性についても研究した。なお照射効果については付録を設けた。すなわち、付録においては、本論文の研究目的と直接的な関連は薄いけれども、種々の基礎的データとして、本論文に述べる諸実験結果を考察するうえで必要となった実験結果についてまとめて示した。

第1章 序 論

本章では、この研究の意義および目的について述べ、原子炉材料としてのバナジウムの位置づけを行い、さらに従来の研究結果とその問題点について概観した。

すなわち、高温強度の改善には内部酸化法が有望な方法といわれながら、現実には延性の低下という致命的な欠点を伴うため、実用化が今までほとんどなされていないことを強調した。また、従来の内部酸化法として、幾つかの方法について述べ、ある合金系において、内部酸化現象の起こるための熱力学的条件について整理し、従来の研究例を引用して述べた。最後にバナジウムにおける照射効果の研究例として、ボイドの生成および焼なまし硬化あるいは照射脆性について述べ、それらの問題点を指摘した。

第2章 バナジウム合金の内部酸化法

本章においては、バナジウム合金の内部酸化装置について述べた後、実験に使用した試料の溶

製法，加工，熱処理について記した。

さらに，それらを使って次の項目の実験を行い，結果を考察し，種々の内部酸化条件の決定，合金系の選択等を行った。

(i) 内部酸化処理時間の決定

(ii) 内部酸化処理温度の決定

(iii) 内部酸化合金系の選定

(iv) 供給酸素量の決定

以上の実験の結果，とくに(ii)より，分散粒子 ZrO_2 の相変態を利用した新しい材料強化法を見出した。また(iii)より，V-Zr系合金では延性の低下が問題とならず，内部酸化粒子の粒界への偏析等の現象がみられないのに対し，V-Si合金は幾つかの点で上記V-Zr合金内部酸化材よりも劣ることを明らかにした。さらに(iv)より，内部酸化処理にあたっては，供給酸素量は内部酸化元素をちょうど内部酸化させるに必要な量に制限すべきであり，過剰に酸素を供給しても高温強度は改善されないことを明らかにした。

第3章 バナジウムへのジルコニウム添加の効果

ジルコニウムは酸素，炭素およびチタ素との親和力がバナジウムのそれらよりも大きいために，ジルコニウムを添加することによりバナジウムとは異なる特徴的な効果がみられる。その一つとして，ジルコニウムによるスカベンジング効果があり，本章では，硬さがジルコニウム添加によりどのように変化し，それがどのような機構によるものかを調べた。またバナジウムへのジルコニウム添加が，組織のうえではどのような変化をもたらすかを主としてX線マイクロアナライザーにより調べた。さらに，ジルコニウム添加により，応力-ひずみ曲線上に現われるセレーションの出現する温度，形状等が純バナジウムにおけるそれらと大きく異なることを実験的に明らかにし，その機構の解析を試みた。

第4章 内部酸化したバナジウム合金の性質

前章までは主に内部酸化条件，非内部酸化合金における種々の特性等について述べた。本章においては，内部酸化合金として優れた性質を有するV-Zr合金内部酸化材について，次に列記する諸測定を行い，耐熱材料としての合金の性質を調べることを目的としている。

(i) 合金の組織 種々のV-Zr合金を内部酸化処理し，生成した分散相についての電子顕微鏡観察を行い，機械的性質と内部酸化組織との関連を明らかにした。

(ii) 合金の再結晶特性

内部酸化処理後，冷間加工したV-Zr合金を種々の温度で焼なまし，それに伴う硬さ変化，

電子顕微鏡組織の変化について調べた。その結果、本内部酸化合金においては、1000℃の焼なましによっても、軟化はほとんど起こらず、純バナジウムにおける再結晶温度よりも約200℃それが上昇することが判った。

(iii) 内部酸化したV-Zr合金の引張性質

内部酸化元素であるジルコニウムの濃度を変えた内部酸化材について室温から800℃までの温度範囲で引張試験を行い、耐熱性の改善にはV-0.32%Zr合金が非常に優れていることを実証した。またそれを組織のうえから実証するために800℃で引張変形した試料について電子顕微鏡観察を行い、高温強度の高い内部酸化材では、分散粒子が高密度に分散しているために、動的な回復が著しく阻害されることを示した。

(iv) 内部酸化処理後の熱処理による引張性質の変化

内部酸化処理を1050℃以上の温度で行うと、処理後の冷却の過程で、分散粒子、 ZrO_2 、の相変態により、母相にひずみが誘起され、分散硬化だけでなく、上述のひずみによる材料の硬化も同時に起こり、内部酸化材はさらに強化されることを見出した。内部酸化処理後、炉冷、焼入れ、ひずみ緩和焼なましなどの処理を行い、強さがそれらの熱処理によりどのように変化するかについて調べ、粒子相の相変態を利用した新しい材料強化法について指摘した。

(v) 酸化物粒子の安定性

分散強化合金においては、高温での粒子の安定性が、その材料の信頼性に大きな影響を及ぼすことを指摘し、本内部酸化合金について、1300~1500℃の高温における処理を行い、酸化物粒子の成長を電子顕微鏡による粒子の直接観察により調べた。その結果1300℃においては、粒子の直径の3乗と処理時間との間には直線関係が成立することが判った。

以上(i)~(v)について調べ、本内部酸化粒子分散型バナジウム合金は優れた耐熱性を有することを実証した。

第5章 照射効果

実際の原子炉材料は放射線損傷による性質の劣化の少ないものでなければならない。その観点から、本章では、内部酸化材についてJMTRにおける照射を行い、照射硬化、焼なまし硬化および高温照射におけるボイドの生成について調べた。

その結果、酸化物粒子の分散した内部酸化材では、照射硬化量が純バナジウム、非内部酸化材よりも小さいことを明らかにし、これは酸化物粒子表面が照射欠陥の消滅源として作用するため起こるのであろうと考えた。

次に、焼なまし硬化現象について調べた結果、従来報告されていない2段の硬化過程が存在することを示した。この焼なまし硬化機構として、侵入型不純物原子である炭素および酸素と照射

欠陥クラスターとの相互作用を考え、現象の説明を試みた。

一方、ボイドの生成については、電子顕微鏡による直接観察を行い、約500℃の焼なましにより、ボイドが見られた。本内部酸化材におけるボイドの生成およびその数等は、同様の実験を純バナジウムについて行ったElen等⁽²⁾の結果とは著しく差異があり、分散粒子の存在がボイドの生成や成長に対し、大きな影響を与える可能性を指摘した。

第6章 総括

以上述べてきた結果について、原子炉用耐熱材料として有望視されているバナジウム基合金の機械的性質の改善を目的とする本研究結果を総括し、次に列記する成果を得た。

- (1) バナジウム合金における内部酸化法を確立した。
- (2) 内部酸化合金の致命的欠陥といわれる延性の低下を克服する優れた合金、V-Zr合金をみつけた。
- (3) 内部酸化処理により高温における機械的性質が著しく改善されることを明らかにし、V-Zr合金の有用性を確立した。
- (4) 内部酸化処理により、V-Zr合金の再結晶温度は大幅に上昇し、本合金が高温でも安定性のよい材料であることを実証した。
- (5) 内部酸化粒子相の相変態を利用した新しい材料強化法を見出した。
- (6) 内部酸化合金では、照射硬化量が純バナジウムあるいは非内部酸化合金よりも小さいことが判った。
- (7) 照射後の焼なまし処理による硬化機構について調べ、侵入型不純物原子と照射欠陥クラスターとの相互作用による硬化モデルを適用し説明した。
- (8) ボイドの生成について有用な知見をえた。

参 考 文 献

- (1) 常磐井守泰 修士論文(昭和45年度,東北大学)
- (2) D. J. Elen, G. Hamburg and M. Mesterbook, J. Nucl. Mat., **39**(1971)194.

審 査 結 果 の 要 旨

高速増殖炉，核融合炉などの開発に伴い，高融点金属を基とした耐熱材料の研究が重要視されている。とくに，バナジウムは誘導放射能が少なく核的性質がよいので，原子炉材料としてすぐれているが，高温強度が他の高融点金属よりもいくぶん低い。

本論文は，バナジウムの高温強度を増すために内部酸化法を応用し，得られた合金について組織観察および機械的性質の測定を行うとともに，中性子照射によるそれらの変化を調べた一連の研究結果をまとめたものであり，全篇6章よりなる。

第1章は序論で，本研究の意義と目的について述べ，関連する従来の研究を概説している。

第2章では，バナジウム合金の内部酸化法について実験装置を工夫改良し，内部酸化処理条件を選定するための実験を行い，V-Zr合金が適当な合金系であり，かつ適切な条件により内部酸化処理を施すと，この合金はすぐれた強度と延性を有することおよび ZrO_2 組成の内部酸化粒子の相状態によるとみられる強化機構を見い出している。

第3章では，内部酸化処理前のV-Zr合金の性質をバナジウムの性質に及ぼすジルコニウム添加の影響という観点から調べている。すなわち，V-Zr合金の組織観察と機械的性質の測定を行い，それらの性質の変化をジルコニウムによる侵入型不純物のスカベンジ効果により説明している。

第4章では，内部酸化処理を施したV-Zr合金の組織観察および機械的性質の測定を行っている。すなわち，まず内部酸化粒子を分散させることにより再結晶温度が上昇することを硬さ試験によって知り，その結果から高温強度が改良されているだろうとの予測をたて，室温から900℃までにわたり引張試験を行ったところ，本合金の室温付近における強度の増加は主として固溶酸素，また高温における強度の増加は分散酸化粒子の寄与によることを見出し，内部酸化処理をしたV-Zr合金はすぐれた高温性質を有していることを実証した。また，分散粒子の高温における安定性についても実験を行い，1000℃以下ではかなり安定性のあることを示している。

第5章では，本合金を中性子照射したときの照射による硬化およびそれを焼なまししたときの焼なまし硬化の現象に注目し，照射前に内部酸化処理を施したかどうかによって，これらの硬化の度合いが異なることを見い出しており，その原因は固溶している酸素などの侵入型不純物の量が内部酸化処理によって変化するためであると説明している。

第6章は総括である。

以上要するに，本論文は内部酸化法により酸化粒子を分散させたバナジウム合金の機械的性質およびそれに及ぼす照射効果について有用な知見を得たもので，原子核工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。