

アルミナ分散強化型銅合金の内部組織変化に及ぼす 温度変動効果

隅野 裕也^{*1†}, 渡辺 英雄^{*2}, 吉田 直亮^{*2}

(平成18年7月31日 受理)

Influence of Stepwise Change of Irradiation Temperature on Microstructural Evolution of Alumina Dispersion Strengthened Copper Alloys

Yuya SUMINO, Hideo WATANABE, Naoaki YOSHIDA

†E-mail of corresponding author : sumino@riam.kyushu-u.ac.jp

To investigate the effect of varying temperature irradiation on alumina dispersion strengthened copper alloys GridCop CuAl15, it were irradiated with 2.4MeV Cu ions up to 30dpa under 473K and 673K constant temperature and periodic temperature variation in the region of 473K to 673K. TEM observation of CuAl15 before irradiation revealed microstructure decorated high density of precipitates. After 30dpa at 673K constant temperature, voids were formed in CuAl15. However, the strongly dependence of grain size on void formation was observed. On the other hand, by periodic temperature irradiation, the number density of voids in CuAl15 was decreased as compared with 673K constant temperature irradiation. The result of CuAl15 is in good agreement with that of pure copper irradiated under same irradiation conditions.

Key words : CuAl15 , Varying Temperature Irradiation , Microstructure , Pure Copper , ODS

1. 緒言

国際熱核融合実験炉 (ITER) におけるプラズマ対向機器であるダイバーターは、核融合反応で生じる荷電粒子の入射による高い熱負荷や高エネルギー中性子照射に曝される。高エネルギー中性子などが材料中に入射すると、原子のはじき出しを生じ内部組織変化等の照射損傷を生じる。この結果、機械的性質の劣化など金属材料固有の材料物性の低下や体積膨張 (以下、スエリング) などの問題が起き、炉材料としての機能が著しく低下する。従って、ダイバーター機器およびその冷却に必要なヒートシンク材料は、高熱伝導性や熱応力に耐えうる高強度を有し、更に中性子照射への耐久性などの性質が要求される。

アルミナ分散強化型銅合金 (Oxide Dispersion Strengthened Copper Alloy) は、高温強度、耐スエリング特性および中性子照射による熱伝導率の低下が小さいなどの理由から、ITER におけるダイバーターヒ

ートシンク候補材として注目されている [1-3]。ODS 銅合金については、これまでも中性子およびイオン照射により照射前後の内部組織について調べられており、以下のことが明らかになってきている [4-10]。照射温度が 573K 以下における照射後の内部組織は、転位ループや積層欠陥四面体 (SFT) など微細な欠陥集合体が高密度に形成されるが、スエリングの原因となるポイドは形成されない。一方、673K 以上では、微細な欠陥集合体の形成が減少し、ポイドが形成される。これらの結果より、欠陥形成の温度依存性は、同様の条件下において照射された純銅の結果とよく一致しているが、ポイド形成については、純銅と比較して非常に低密度で局在化したポイド組織になることが報告されている。ODS 銅合金のポイド形成については、照射欠陥とアルミナ粒子の相互関係や照射前の熱処理条件などから様々な議論がされているが、未解決な部分が多い。また、ITER ではプラズマをパルス的に燃焼させるため、炉材料は一定温度ではなく温度変動条件下において高エネルギー中性子照射に曝される。照射中

^{*1} 先端エネルギー理工学専攻博士後期課程

^{*2} 応用力学研究所

の温度変動が内部組織変化に及ぼす影響については、これまでも研究されており、損傷組織の形成が一定温度条件のように単純でないことが明らかになっている [11, 12]。しかしながら、そのメカニズムは、不明な点が多い。また、ダイバーターヒートシンク候補材料である ODS 銅合金の内部組織変化に及ぼす温度変動効果については、ほとんど調べられていない。

そこで、本研究では、ODS 銅合金の内部組織変化に及ぼす温度変動効果を調べ、そのメカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

本実験では、SCM Metal社製アルミナ分散強化型銅合金 Grid Cop CuAl15 (Al_2O_3 をAl換算で0.15wt%含有)を用いた。低速カッターにより厚さ約0.15mmの板に切り出し後0.1mm程度まで機械研磨を行い、電解研磨を施したものを照射試料とした。

重イオン照射には九州大学応用力学研究所設置のHVEE社製タンデム型加速器を用い、エネルギー2.4MeV Cu^{2+} 照射を行った。照射条件は、473Kおよび673K一定温度で、照射量30dpaまで照射を行った。また、Fig. 1に示すように、全照射量を変化させず、473K

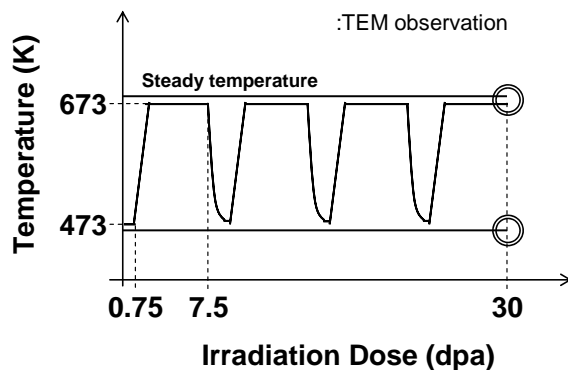


Fig.1 Schematic view of 4cycles temperature variation in the case of 30dpa

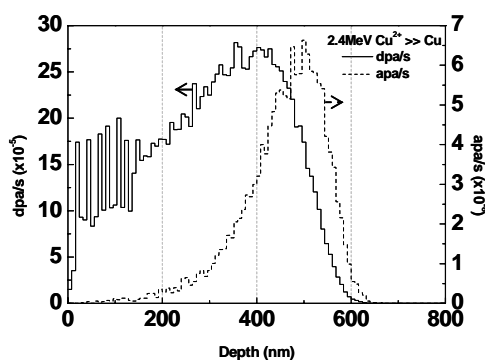


Fig.2 Range of damage and incidented copper ion distribution calculated by the TRIM-3D code

0.75dpa/673K 6.75dpa照射を連続して4回繰り返す4サイクル温度変動照射も行った。また、比較材として Jonson-Matthey 社製高純度 (99.999%) 銅を用い、照射量を1dpaとし同様の照射実験を行った。イオン照射では、照射欠陥の大部分が照射表面近傍に形成されるため、TRIM-3D codeを用いて本実験条件における損傷量の深さ分布を計算した (Fig.2)。図より、2.4MeV Cu^{2+} をCuに照射した場合、損傷ピークが400nm程度に形成されることがわかる。従って、照射後全ての試料について損傷ピーク付近を観察するため、表面より400nm付近を背面研磨法により薄膜化し、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて内部組織観察を実施した。

3. 結果および考察

3-1. 純銅

純銅に473Kおよび673K一定温度および4サイクル温度変動において、1dpa照射後の微細組織を暗視野像により観察した結果をFig.3に示す。473Kでは、微細な格子間 (以下, I) 型および原子空孔 (以下, V) 型の

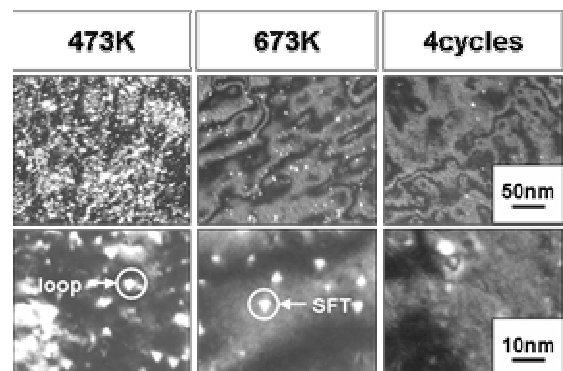


Fig.3 Comparison of the small defect structures irradiated in pure copper by constant temperature and 4cycle temperature variation irradiation.

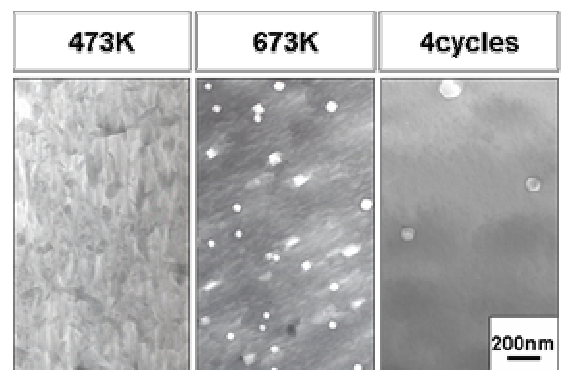


Fig.4 Comparison of the void structures irradiated in pure copper by constant temperature and 4cycle temperature variation irradiation.

転位ループに加えSFTなど微細欠陥集合体が高密度に形成された。TEM像より算出した転位ループおよびSFTの数密度は、それぞれ $2.0 \times 10^{23}/\text{m}^3$ 、 $1.9 \times 10^{22}/\text{m}^3$ であった。しかしながら、照射温度を上昇させた673Kでは、そのような微細欠陥集合体はほとんど形成されず、473K照射と比較すると減少している。673K一定照射後における転位ループおよびSFT数密度は、それぞれ $2.4 \times 10^{22}/\text{m}^3$ 、 $1.3 \times 10^{22}/\text{m}^3$ であった。473K照射と比較して、転位ループ数密度は約1桁減少していたのに対し、SFT数密度はほとんど変化しておらず欠陥組織におけるSFTの割合が増加していた。一方、4サイクル温度変動照射では、473K照射中において形成されていると考えられる微細欠陥集合体の多くが消滅しており、673K照射後と同様に微細な欠陥集合体の数密度が非常に減少していた。測定された転位ループ数密度は、673K照射後よりも更に減少し $1.3 \times 10^{22}/\text{m}^3$ 。また、SFT数密度においては、約1桁減少しており $1.9 \times 10^{21}/\text{m}^3$ であった。

Fig.4に、明視野像を用いて観察したポイド組織を同様にして示す。一定温度照射では、673K照射後においてポイドが形成されていた。数密度および平均サイズは、それぞれ $1.1 \times 10^{20}/\text{m}^3$ 、62nmであった。また、こ

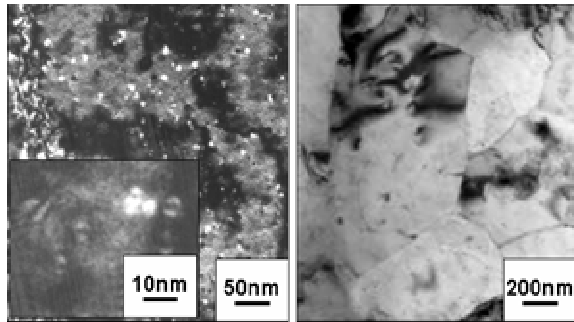


Fig.5 Microstructure before unirradiated ODS copper alloy

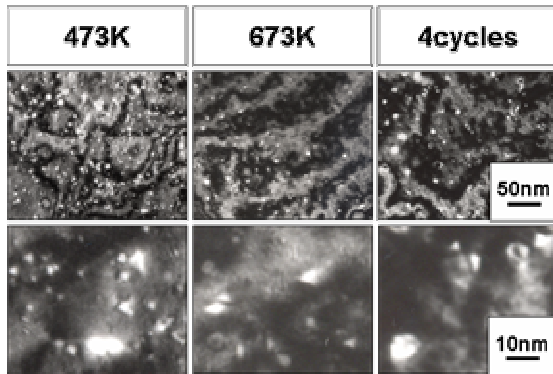


Fig.6 Comparison of microstructure of ODS copper alloy irradiated to 30dpa under constant temperature and periodic temperature variation irradiation.

のときのスエリングは、1.4%であった。一方、4サイクル温度変動照射においても、673K照射後と同様にポイドが観察された。しかしながら、4サイクル温度変動照射では、673K照射と比較してポイドの形成が減少しており、数密度が約1桁低下し $7.7 \times 10^{18}/\text{m}^3$ であった。一方、平均サイズは91nmと大きく成長していたが、スエリングは、数密度の減少にともない約1桁減少していた (0.2%)。

3-2. アルミナ分散強化型銅合金 Grid Cop CuAl15

3-2-1. 照射前の内部組織

Fig.5に照射前のODS銅合金の内部組織を示す。数密度 $5.1 \times 10^{22}/\text{m}^3$ 、平均サイズ2.1nm程度の微細なアルミナ粒子が、試料全体に分布していた。また、結晶粒径は、平均800nmと非常に小さい。結晶粒において密度は異なるが、製造過程によって導入されたと思われる加工転位も多数観察された。

3-2-2. 照射後の内部組織

Fig.6にODS銅合金の一定温度および温度変動照射後の微細組織を示す。473K照射後では、照射前に観察された高密度なアルミナ粒子に加え、転位ループやSFT等の微小欠陥集合体が多数形成されていた。転位

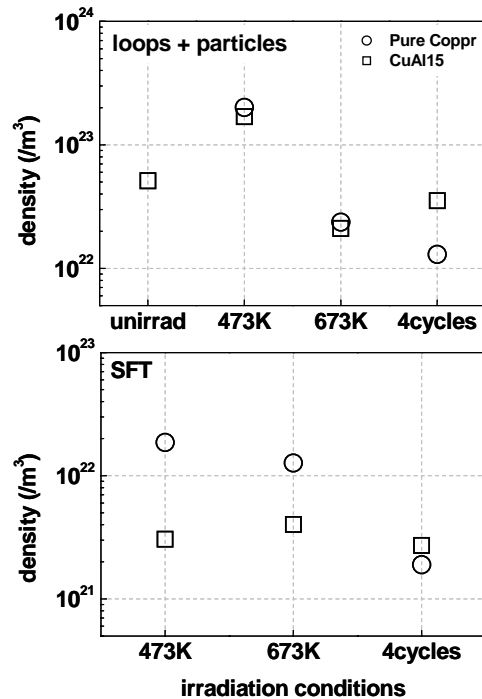


Fig.7 Number density of small clusters and SFT measured by TEM versus irradiation conditions

ループおよびSFT数密度は、それぞれ $1.7 \times 10^{23}/\text{m}^3$ および $3.0 \times 10^{21}/\text{m}^3$ であった。アルミナ粒子と転位ループを厳密に区別をするのが困難であるため、転位ループ数密度はアルミナ粒子も含んでいる。また、673K照射および4サイクル温度変動照射後では、473K照射と比較して微小欠陥集合体が顕著に減少していた。Fig.7に測定された数密度の照射条件依存性を示す。グラフには、照射量が1dpaにおける純銅の結果も示してある。ODS銅合金における転位ループの数密度変化は、純銅の結果と同様に673Kおよび4サイクル温度変動照射後において473K照射後と比較して約1桁減少している。しかしながら、ODS銅合金におけるSFT数密度は、照射条件に関らずほとんど変化しておらず純銅の結果と大きく異なった。特に473K照射後におけるSFT数密度を比較すると1桁程度低く、ODS銅合金ではSFTの形成が抑制されていることがわかる。

Fig.8にポイド組織を示す。純銅の結果と同様に673Kおよび4サイクル温度変動照射後においてポイドが形成されていた。それぞれのポイド組織を広範囲で観察した結果をFig.9に示す。図より673K照射後にお

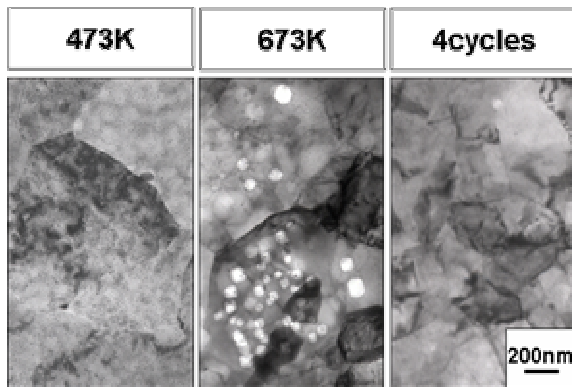


Fig.8 Comparison of void structures of ODS copper alloy irradiated to 30dpa under constant temperature and periodic temperature variation irradiation.

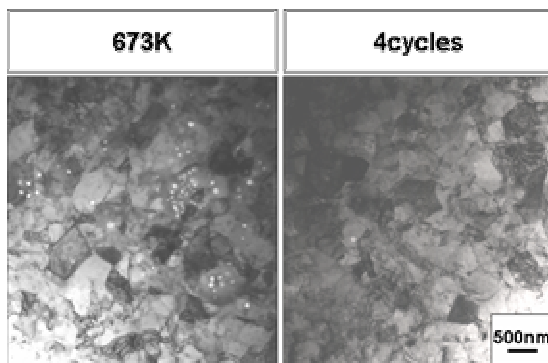


Fig.9 Comparison of the void structures irradiated Grid Cop CuAl15 under 673K constant temperature (left) and periodic temperature variation (right).

けるポイド形成は、結晶粒によって大きく異なり、結晶粒サイズに強く依存していることがわかる。一方、4サイクル温度変動照射では、673K照射と比較してポイド数密度が顕著に減少しているがわかる。また、4サイクル温度変動照射では、673K一定温度照射でポイドが形成されている同程度の結晶粒においても、ポイドが形成されていないことがわかる。ポイド形成に及ぼすこのような温度変動効果は、純銅の結果とよく一致しており、次のようなメカニズムが考えられる。原子空孔の移動が活発になる673Kでは、照射中に微小サイズのポイドが形成されると考えられる。しかしながら、

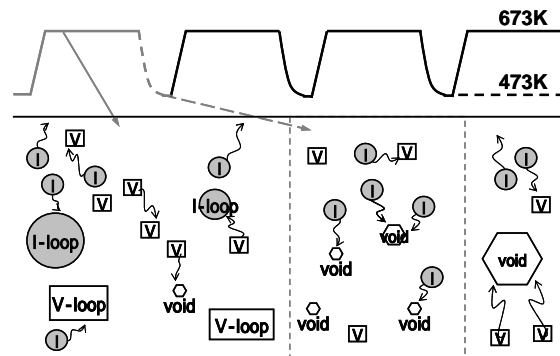


Fig.10 The mechanism of void formation during periodic temperature variation

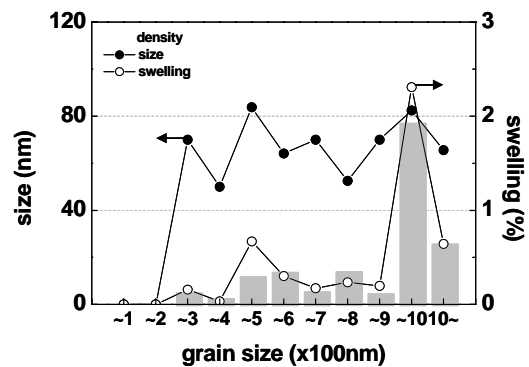


Fig.11 Dependence of number density, size and swelling of void in CuAl15 irradiated to 30dpa at 673K constant on grain size

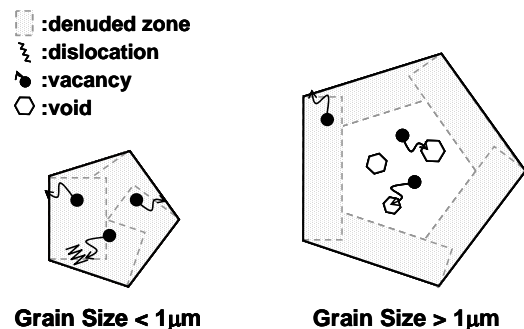


Fig.12 Effects of grain boundary, alumina particles and dislocation on void formation

引き続き行われる473K照射では、照射中の格子間原子の移動が、原子空孔のそれよりも活発であるため、微小サイズのポイドが、格子間原子と再結合することにより縮小および消滅すると考えられる。このようなプロセスが周期的に繰り返されることにより、ポイドの核形成自体が抑制され、数密度が減少したポイド組織が形成されることが思われる (Fig.10参照)。

673K一定温度照射後のポイド組織においてFig.9より測定されたポイド数密度、サイズおよびスエリングの結晶粒依存性をFig.11に示す。このグラフより、1 μ mより小さな結晶粒では、ポイド数密度が非常に低くスエリングも低いことがわかる。一方、1 μ m以上の結晶粒になると、数密度が急激に増加しておりポイドの形成が活発になっている。また、これにともない1 μ m以上の結晶粒では、スエリングも増加している。このようなポイド形成の結晶粒依存性には、結晶粒界の表面効果により格子間原子や原子空孔が粒界へと消滅するために生じる欠陥の欠乏領域が、大きく影響していると考えられる。Fig.12に示すように1 μ m未満の結晶粒では、欠陥の欠乏領域が粒全体を占めるためポイドの形成が抑制される。一方、1 μ m以上の結晶粒では、その内側でポイドが形成されると考えられる。その結果、Fig.9で示された様にポイドの形成が結晶粒のサイズに強く依存していると思われる。しかしながら、ポイドの核形成は、酸素や窒素等の不純物によっても非常に影響を受けることが知られている。また、ポイドの成長は、格子間原子や原子空孔の消滅点 (以下、中性シンク) である粒界やアルミナ粒子によっても大きく左右される。そのため、ポイドの核形成や成長に関しては、不純物の影響やアルミナ粒子の分布等も考慮し、今後より詳細に検討する必要がある。

4. 結 言

ODS銅合金の内部組織変化に及ぼす温度変動効果に関する知見を得るため、一定温度および温度変動条件下において重イオン照射を行った。

- a) 473K照射後では、微細な欠陥集合体が高密度に形成されていた。しかし、673K照射では、そのような欠陥集合体は、ほとんど形成されておらず数密度が減少した。このような内部組織変化の温度依存性は、純銅の結果とよく一致していた。
- b) 純銅と比較してSFTの形成が顕著に抑制されていた。

- c) 673K照射後では、ポイドが形成されていた。しかしながら、その数密度は、結晶粒径に大きく依存していた。
- d) 温度変動を繰り返した4サイクル温度変動照射では、ポイド形成が顕著に抑制されていた。内部組織変化に及ぼすこのような温度変動効果は、純銅の結果とよい一致を示した。

これらの結果より、CuAl15においても純銅と同様に多サイクル温度変動によりポイドの形成が抑制されると考えられる。しかしながら、CuAl15の場合、結晶粒が微細であることから、粒界が欠陥の中性シンクとして有効に作用していることが本研究より明らかになった。

参 考 文 献

- [1] O. K. Harling, G. P. Yu, Grant and J. E. Meyer, J. Nucl. Mater. 103-104 (1981) 127-132
- [2] ITER Joint Central Team, J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 3-10
- [3] J. W. Davis, D. E. Driemeyer, J. R. Haines and R. T. McGrath, J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 1353-1359
- [4] H. R. Brager, J. Nucl. Mater., 141-143 (1986) 79-86
- [5] R. J. Livak, T. G. Zocco and L. W. Hobbs, J. Nucl. Mater. 144 (1987) 121-127
- [6] N. Wnderka, Y. Yuan, L. Jiao, R. P. Wahi and H. Wollenberger, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 1356-1359
- [7] S. J. Zinkle, A. Horsewell, B. N. Singh and W. F. Sommer, J. Nucl. Mater. 195 (1992) 11-16
- [8] Jing Li, Hui Xu, Jinnan Yu, Baoli Wu and Qingfu He, J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 945-949
- [9] M. Hatakeyama, H. Watanabe, M. Akiba and N. Yoshida, J. Nucl. Mater. 307-311 (2002) 444-449
- [10] B. N. Singh, D. J. Edwards, M. Eldrup and P. Toft, J. Nucl. Mater. 249 (1997) 1-16
- [11] M. Kiritani, T. Yoshiie, S. Kojima, Y. Satoh and K. Hamada, J. Nucl. Mater. 174(1990)327-351
- [12] T. Muroga and H. Watanabe, ASTM STP 144 (2004) 753-762