Contributed Paper

YAG レーザー溶接した V-4Cr-4Ti 合金 (NIFS-HEAT2) のイオン照射特性

渡辺 英雄, 長嶺 成将¹⁾, 山崎 和宏¹⁾, 吉田 直亮,
室賀 健夫²⁾, 長坂 琢也²⁾, 許 男鎮²⁾, 篠崎 賢二³⁾

(九州大学応用力学研究所, ¹⁾九州大学総合理工学府,

²⁾核融合科学研究所, ³⁾広島大学工学部)

Effects of Ion Irradiation on Laser Welded V-4Cr-4Ti Alloy (NIFS-HEAT2)

WATANABE Hideo, NAGAMINE Masanosuke¹⁾, YAMASAKI Kazuhiro¹⁾,
YOSHIDA Naoaki, MUROGA Takeo²⁾, NAGASAKA Takuya²⁾, HEO Nam-Jin²⁾ and SHINOZAKI Kenji³⁾

Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu Univ., Fukuoka 816-8580, Japan

¹⁾*Interdisciplinary Graduate School of Engineering, Kyushu Univ., Fukuoka 816-8580, Japan*

²⁾*National Institute for Fusion Science, Gifu 509-5292, Japan*

³⁾*Department of Mechanical System Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima Univ., Higashi Hiroshima 739-8527, Japan*

(Received 30 June 2004/Accepted 30 August 2004)

High purity V-4Cr-4Ti alloy (NIFS-HEAT2), fabricated by National Institute for Fusion Science (NIFS), was used for this study. The samples were annealed at 1,273K for 2 hours and bead-on-plate welds were performed using high purity argon gas. The measured oxygen concentration of the sample before welding, and weld metal are 139 and 158 wt ppm, respectively. A 2.4 MeV copper ion irradiation was carried out with the tandem accelerator at Kyushu University. The TEM (Transmission Electron Microscope) samples were sliced from the welded materials and irradiated at 573 K and 873 K up to the dose of 12 dpa. The microstructure before irradiation showed that relatively large Ti(C,O,N) precipitates which were commonly observed in NIFS-HEAT2 disappeared in the center of weld metal. After the ion irradiation at 873 K, fine titanium oxides with {100} habit plane were detected at the dose of 0.75 dpa. Lower number density of the oxides was observed in the base metal after the same irradiation conditions. This means that the contribution of oxygen atoms, which dissolved from the large precipitates during the laser welding, is essential to the microstructural evolution of welded V-4Cr-4Ti alloys.

Keywords:

vanadium alloy, YAG laser welding, titanium oxide, ion irradiation, electron microscopy

1. 緒言

V 合金は低放射化特性, 高温での強度特性等に優れており, 照射環境下での大型構造物材料として有望視されている. しかしながら, 本材料は溶接時に雰囲気中の酸素, 窒素等の不純物を吸収することにより, 材料の特性が大きく変化する可能性が指摘されている. 核融合科学研究所 (以下, NIFS と呼ぶ) は酸素 (O) および窒素 (N) を低減し, 加工性と低温領域での靱性を大幅に改善した V-4Cr-4Ti 合金 (以下, NIFS-HEAT2 と呼ぶ) の製作に成功した [1-3]. この NIFS-HEAT2 は, 160 kg を超える大型溶解にも関わらず, 米国で製作された同種の大型溶解 [4, 5] に比べ, 酸素濃度を 1/2 から 1/3 の 148 wt ppm 程度まで低減し, Nb 等の放射化不純物も大幅に低減された.

一方, 核融合炉等の大型構造物の製作には, 各種の溶接 [6-8], セラミックス・金属接合や管材化 [9] 等の技術開発

が必要で, 精力的な研究がなされている. 特に, 溶接部材の照射特性の評価には, 中性子照射が不可欠であり, 平成 15 年度より JMTR (Japan Materials Testing Reactor) を用いた各種試験片の照射実験および照射後試験が開始された. しかしながら, JMTR による照射は, 照射量が 0.1 から 0.2 dpa 程度の極低照射領域での現象の理解に限定され, 本合金に必要な高温・重照射環境下での照射特性の評価はできない. これに対して著者らがこれまでに実施してきた本合金に対するイオン照射実験は, 実際の中性子照射で問題となる照射誘起によるチタン酸化物 (以下, Ti (C, O, N) 析出物と呼ぶ) の形成等の現象を低照射領域から高照射領域に亘って比較的容易に把握可能であることが示されている [10-12].

本研究では, この JMTR を用いた中性子照射試験に先立って実施された, イオン加速器を用いた高照射領域での

author's e-mail: watanabe@riam.kyushu-u.ac.jp

照射試験結果の概要を示すとともに、今後中性子照射環境下で問題となる、NIFS-HEAT2の溶接金属（以下、溶融部と呼ぶ）、熱影響部（HAZ部）の微視的な照射欠陥と照射特性を母材（以下、非溶融部と呼ぶ）と比較して、これらの関係について考察した。

2. 実験方法

本研究に用いた試料は、厚さ4 mmのNIFS-HEAT2の板状試料を1,273 K (2hr)の真空焼鈍後、YAGレーザーを高純度のアルゴン雰囲気中で試料面に対して垂直に入射する方法（Bead on plate）により作製（このBead on plate法の詳細については、論文[8]を参考のこと）した。試料をレーザー照射方向に平行、溶接進行方向に垂直な面に切り出した後、厚さを0.1から0.25 mm程度まで機械研磨により薄くした。電子顕微鏡用の試料は、切断時に侵入した水素除去の目的で673 K (2hr)の焼鈍を真空中で行った後、溶融部（Weld部）中心からHAZ部、非溶融部へと直径3 mmの円盤試料に打ち抜き作製した。溶接後、溶融部中心から1 mmの部分のみを切り出し各種不純物元素の分析を行い、溶接前と比較した結果をTable 1に示す。これより、内部酸素量が139から158 wt ppmとわずかに増加するが、溶接に伴う顕著な不純物元素の混入はないことがわかる。重イオン照射は九州大学応用力学研究所設置のタンデム型加速器を用い、2.4 MeVの Cu^{2+} イオンを試料面に対して垂直に照射した。照射条件は、低温（573 K）および高温（873 K）において0.75から12 dpaまでの照射を、照射強度、 5.4×10^{-4} (dpa/s)で行った。内部組織の観察は、損傷ピーク近傍（500 nm）まで研磨した後、背面研磨法により薄膜化し、透過電子顕微鏡観察を実施した。微小転位ループの型（格子間原子型あるいは空孔型）判定には、超高压電子顕微鏡（HVEM）を用いて、室温にて電子線を照射し決定した。また、超微小硬度計にて損傷ピーク近傍の硬度変化を測定し、稲村らの近似式[13]を用いてビッカース硬さを算出し、照射前後で比較した。

3. 実験結果

3.1 レーザー溶接時の入熱による内部組織変化

Fig. 1にレーザー溶接後の内部組織を示す。図中の数値は溶融部ビード中心からTEM観察領域までの距離を示している。溶融部（ビード中心）近傍では、溶融前には直径が100 nmを超える粒状Ti(C, O, N)析出物が存在しているが、これらはレーザー溶接による入熱により消滅すること、また溶融部に近いほど粒状Ti(C, O, N)析出物の数密度が低下していることがわかる。Fig. 2に組織観察より得られた転位密度と粒状Ti(C, O, N)析出物の数密度のビード中心からの距離依存性を示す。溶融部の凝固に伴う応力により導入された転位密度が中心から2 mm程度で最大と

Fig. 1 Microstructure of laser welded NIFS-HEAT2. Microstructure of base metal is also shown in the figure.

Fig. 2 Distance dependence of measured dislocation and precipitate density.

なるが、中心からの距離が長くなるにつれて減少し、10 mm程度の領域では溶接前の組織と同一の組織を示すことがわかる。

Fig. 3に溶融部中心から10 mmの領域までのマイクロビッカース硬さの測定結果を示す。溶融部では、硬度のばらつきが大きく100から400に亘り変化しているが、溶融部から10 mmでは溶接前とほぼ同じ硬度（150 Hv）まで減少している。硬度の上昇が見られる溶融部では、粒状Ti(C, O, N)析出物が観察されないことから、粒状Ti(C, O, N)析出物の再固溶によって、マトリクス中に酸素（あるいは窒素）が固溶することによりこの箇所で硬化したものと予測された。

3.2 低温（573 K）における照射効果

Fig. 4に照射温度573 Kで0.75（図上段）および7.5 dpa（図下段）照射した際に観察された各場所での内部組織を示す。この温度での照射では、微細な欠陥集合体（転位ループ）の形成が顕著となる。また、照射量の増大とともにこれらの微小欠陥集合体の数密度が2から3倍程度に増加するが、場所による違いは少ない。Fig. 5に溶融部中心に7.5

Table 1 Analyzed impurity concentrations of samples.

	H	C	N	O
Before welding	29	51	123	139
Weld	35	49	129	158

Fig. 3 Measured hardness in laser welded samples.

Fig. 4 Dose dependence of microstructure after irradiation at 573 K.

dpa まで照射した際の HRTEM 像を示す。図には同一試料に 873 K にて 100 hr の焼鈍した試料を同一条件にて撮影した写真もあわせて示している。573 K 照射により転位ループの他に焼鈍材で $\text{Ti}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$ 析出物と同定された析出物 [14-16] と同一の結晶方位依存性をもつ 1-2 nm 程度の微小 $\text{Ti}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$ 析出物が観察された。

Fig. 6 に非溶接材に 0.75 dpa 照射し、その後 HVEM を用いて室温にて 1.0 MeV の電子線を照射した際の連続写真を示している。図中の時間は照射開始からの時間を示している。ドット状微小欠陥集合体(転位ループ)のうち、約 10% 程度のものが図中の矢印で示すように電子線の照射に伴い収縮している。また、写真ではこの照射に伴い収縮するもの(空孔型転位ループ)の他に、成長するものおよびほとんど成長も収縮もしないものが存在するものがあることが示された。微小 $\text{Ti}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$ 析出物は、室温では電子線の照射により収縮も成長もせずきわめて安定であることが確かめられており [17], Fig. 6 中で成長も収縮もしない欠陥集合体は Fig. 5 に示した微小 $\text{Ti}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$ 析出物である

Fig. 5 HRTEM images of irradiated at 573 K (upper) and annealed at 873 K (lower).

Fig. 6 Additional electron irradiation at room temperature by using HVEM.

ことがわかった。また、大部分の転位ループは HVEM 室温照射により成長することによる格子間原子型の転位ループであるが、573 K での照射ではこの格子間原子型転位ループの他に 10% 程度の空孔型転位ループも存在することが明らかにされた。

3.3 高温 (873 K) における照射効果

Fig. 7 に溶融部中心、溶融部中心から 10 mm 離れた場所、非溶接材のそれぞれに 873 K で 0.75-12 dpa 照射をした際の内部組織及び非溶接材の内部組織の結果を示す。また、写真より測定された析出物のサイズとその数密度から、すべての析出物を $\text{TiO}(\text{NaCl}$ 型) [14-16] として、また試料中の酸素はすべてこの酸化物中に存在すると仮定して計算された内部酸素量の評価値を図中に示す。すでに述べたように、非溶接材に見られる粒状 $\text{Ti}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$ 析出物は、溶融部中心では消滅しているが、この領域に 873 K での照射が加わると 0.75 dpa の低照射量にも関わらず、微細な $\text{Ti}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$ 析出物が新たに多数形成され、その数密度を比較すると非溶接材や溶融部中心から 10 mm 離れた場所と比べその数密度が 10 倍程度増加することがわかる。

Fig. 7 Dose dependence of microstructure after irradiation at 873 K.

一方、この温度領域では照射により形成された微小 Ti (C, O, N) 析出物のサイズは照射量の増加 (照射時間の増加) にもない一度減少するが、その後粗大化した。また、Fig. 7 に示すように 12 dpa 照射後組織より評価された酸素濃度は照射前の約 20 倍に相当する 3,000 wt ppm 程度まで増加していた。Fig. 8 に溶融部中心、溶融部中心から 10 mm 離れた場所および非溶接材で微小 Ti (C, O, N) 析出物の数密度およびサイズの照射量依存性を示す。照射後期で観察された成長した析出物は {100} 面で優先的に成長する Ti (C, O, N) 析出物で、これまで V-20Ti 合金[14] や V-4Cr-4Ti 合金[15, 16] の中性子照射で観察例のあるものと同一であることが示された。

4. 考察

4.1 573 K 照射における組織発達

レーザー溶接後の溶融部中心近傍では溶接前から存在する粒状 Ti (C, O, N) 析出物が消滅することに伴い、マトリクスに窒素および酸素が固溶し、これが溶融部中心近傍の硬度上昇の原因となっている。したがって、溶接に伴いマトリクス中に固溶する酸素濃度が上昇していることが考えられるが、573 K 照射では微小欠陥集合体 (転位ループおよび析出物) の形成が顕著で欠陥集合体の数密度の場所による違いおよびレーザー溶接に伴う変化は、ほとんど観察されなかった。Fig. 9 に著者らがすでに同一の照射条件 (同一の温度及び照射量 (ここでは、0.75 dpa)) で酸素濃度の異なる各種の V-4Cr-4Ti 合金に対してイオン照射した際に観察された微小欠陥集合体 (主に格子間原子型転位ループ) の数密度を示している (Fig. 9(b) には、873 K で 0.75 dpa 照射した際に観察された微小 Ti (C, O, N) 析出物の数密度も併せて示している)。Fig. 9(a) に示すように、この温度では微小欠陥集合体の数密度が内部酸素濃度によらずほぼ一定であることがわかる。これは、格子間原子型転位ループの核形成には、粒状 Ti (C, O, N) 析出物から分解したこれらの不純物元素 (酸素あるいは窒素) が有効に寄与していないことを意味している。

一方、長坂ら[18] は本研究で用いた試料と同一試料を JMTR を用いて 573 K にて $4 \times 10^{23} \text{ nm}^{-2}$ (0.08 dpa に相当) まで照射し、衝撃試験 (ビッカース硬度測定) 並びに電子顕微鏡による内部組織観察を実施した。その結果、溶融部

Fig. 8 Dose dependence of measured precipitate size and density.

Fig. 9 Oxygen level dependence of (a) dislocation loop density at 573 K (0.75 dpa) and (b) precipitate density at 873 K (0.75 dpa).

ではビッカース硬度が非溶接材に比べ 40% 程度増加すること、溶融部では転位ループ数密度が非溶接材に比べ若干増加するが、この転位ループの増加量で説明される硬度上昇は実際の 1/4 程度しかないことを報告した[18]。本研究より、溶融部では転位ループ (格子間原子型及び空孔型) の他に微小 Ti (C, O, N) 析出物が多数存在することも示され、この温度域でのレーザー溶接材の照射後の衝撃特性並びに硬度の変化には、これら微小 Ti (C, O, N) 析出物の影響を考える必要がある。

4.2 873 K 照射における組織発達

Fig. 10 に、酸素濃度のみが異なる各種の V-4Cr-4Ti 合金に対して、873 K で 0.75 dpa 照射した際の内部組織の酸素量依存性を示す。図では 3.3 で得られた溶融部中心および非溶接材での内部組織、NIFS-HEAT1[1] に Zr 処理[19] を施すことにより内部酸素量を 28 wt ppm まで低減化したもの、またこれに比べ酸素量が 10 倍以上高い試料 (386 wt ppm) での内部組織を比較している。この様に、内部酸素が増加するに従い Ti (C, O, N) の高密度化が顕著であるが、溶融部では酸素量が 158 wt ppm と比較的小さいにも関わらず析出物のサイズが小さくかつ高密度に発生している。また、Fig. 9(b) で示すようにこの温度での微小 Ti (C,

Fig. 10 Oxygen level dependence of microstructure at 873 K (0.75 dpa).

O, N)析出物の数密度を内部酸素量に対してプロットすると、溶融部中心にて測定されたTi(C, O, N)析出物の数密度は、図中の矢印で示すように同一の内部酸素量での結果に比べ約1桁高いことがわかる。これは、レーザー溶接により溶融部では、粒状Ti(C, O, N)析出物が存在しないということから、溶融部では酸素（あるいは窒素）がマトリクスへ固溶することにより見かけの不純物濃度が上昇し、微小Ti(C, O, N)析出物高密度化の原因となることで説明された。

一方、10 dpaを超える高照射量域では、照射の進行に伴いTi(C, O, N)析出物の成長が顕著となる。これは照射量の増加（照射時間の増加）に伴い試料外部からの酸素の侵入、拡散によるものと推測される。以下に、その詳細について述べる。

4.3 照射雰囲気からの不純物混入効果

873 Kでのイオン照射実験の結果、低照射領域（1 dpa程度）で形成される微小なTi(C, O, N)析出物の数密度およびサイズは照射前のマトリクスでの酸素量に依存する（Fig. 8中の領域①）が、照射が進行するにつれて粗大化し、照射前の酸素量に依存せずほぼ同一の内部組織を示した（Fig. 8中の領域②）。また、12 dpaまで照射した際のTi(C, O, N)析出物のサイズ・数密度より内部酸素量を評価した結果、照射前に比べ20倍程度の酸素が試料中に存在することが明らかにされた。これと同一の現象は、酸素および窒素濃度を変化させたV-4Cr-4Ti合金のイオン照射実験[20]においても報告されている。

一方、中性子照射環境下においても、この影響は無視できず、著者らはJMTRを用いてHe雰囲気中で照射されたV-4Cr-4Ti合金と照射中の酸素の混入を極力防止する目的でNi（あるいはZr）膜を試料に接合させた試料の照射後の内部組織を比較することにより、Ni（あるいはZr）膜接合により、形成されるTi(C, O, N)析出物の形成が抑制されることを報告している[21]。このように、本研究によりV合金特有の現象として、照射環境雰囲気からの酸素の侵入およびこれに伴うTi(C, O, N)析出物の形成が組織の発達を左右する重要なファクターであることが明らかにされた。

5. 結言

レーザー溶接されたNIFS-HEAT2の銅イオン照射前後の組織観察並びに硬度測定から、以下のことが明らかにさ

れた。

- 1) 非溶接材に存在した粒状Ti(C, O, N)析出物はレーザー溶接時の入熱により溶融部では消滅し、析出物構成元素である酸素及び窒素が不純物元素としてマトリクス中に固溶した。
- 2) 573 K照射では、転位ループの形成が顕著であるが場所による違いは少ない。これはこの温度にて形成される微小欠陥の大部分が格子間原子型の転位ループであることから、溶融部でマトリクス中に固溶した不純物元素がこの転位ループの核形成に有効に寄与していないことを示す。
- 3) 873 K照射では、溶融部において微細なTi(C, O, N)析出物が高密度に観察されたが、非溶接材では低密度であった。これは、溶融部ではマトリクス中に固溶した酸素あるいは窒素がTi(C, O, N)析出物の核形成を促進したものと推測された。
- 4) 873 K照射に伴い形成されたTi(C, O, N)析出物は照射量の増加に伴い一度その数密度が減少するが、新たに形成されるTi(C, O, N)析出物と集合、合体を繰り返して成長した。
- 5) 873 K照射では、特に高照射領域において真空雰囲気からの酸素の混入が無視できず、重照射環境下での本材料挙動の理解には注意を要する。

謝辞

本研究は、核融合科学研究所共同研究および文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト「その場・高分解能・分析電子顕微鏡による解析支援」の内容をまとめたものであり、関係各位の御尽力に感謝する。

参考文献

- [1] T. Muroga, T. Nagasaka, A. Iyoshi, A. Kawabata, S. Sakurai and M. Sakata, *J. Nucl. Mater.* **283-287**, 711 (2000).
- [2] T. Muroga, T. Nagasaka, K. Abe, V.M. Chernov, H. Matsui D.L. Smith, Z.-Y. Xu and S.J. Zinkle, *J. Nucl. Mater.* **307-311**, 547 (2002).
- [3] T. Nagasaka, Nam-Jin Heo, T. Muroga and M. Imamura, *Fusion Eng. Des.* **61-62**, 757 (2002).
- [4] W.R. Johnson and J.P. Smith, *J. Nucl. Mater.* **256-263**, 1425 (1998).
- [5] D.L. Smith, J. Konys, T. Muroga and V. Evtikhin, *J. Nucl. Mater.* **307-311**, 1314 (2002).
- [6] T. Nagasaka, T. Muroga, M.L. Grossbeck and T. Yamamoto, *J. Nucl. Mater.* **307-311**, 1595 (2002).
- [7] T. Nagasaka, M.L. Grossbeck, T. Muroga and J.F. King, *Fusion Technol.* **39**, 664 (2001).
- [8] Nam-Jin Heo, T. Nagasaka, T. Muroga, A. Nishimura, K. Shinozaki and H. Watanabe, *Fusion Sci. Technol.* **44**, 470 (2003).
- [9] T. Nagasaka, T. Muroga and T. Iikubo, *Fusion Sci. Technol.* **44**, 465 (2003).
- [10] K. Ochiai, H. Watanabe, T. Muroga, N. Yoshida and H. Matsui, *J. Nucl. Mater.* **271&272**, 376 (1999).
- [11] H. Watanabe, T. Arinaga, K. Ochiai, T. Muroga and N.

- Yoshida, J. Nucl. Mater. **283-287**, 816 (2000).
- [12] H. Watanabe, M. Suda, T. Muroga, N. Yoshida, J. Nucl. Mater. **307-311**, 408 (2002).
- [13] 稲村元則, 鈴木敬愛: 生産研究 **42**, 32 (1994).
- [14] Y. Higashiguchi, H. Kayana and S. Morozumi, J. Nucl. Mater. **133-134**, 662 (1985).
- [15] H.M. Chung, B.A. Loomis and D.L. Smith, Effects of Radiation Materials, ASTM STP 1175, (1993), p.1185.
- [16] D.T. Hoelzer and S.J. Zinkle, Fusion Materials Semiannual Progress Report, DOE/ER-0313/29, December 2000, p.19.
- [17] H. Watanabe *et al.*, to be published.
- [18] T. Nagasaka, Nam-Jin Heo, T. Muroga, A. Nishimura, H. Watanabe and K. Shinozaki, J. Nucl. Mater. **329-333**, 1359 (2004).
- [19] K. Abe, K. Toma, H. Yoshinaga and S. Morozumi, J. Less-Common Metals **23**, 213-216 (1971)
- [20] M. Hatakeyama, H. Watanabe, T. Muroga and N. Yoshida, J. Nucl. Mater. **329-333**, 420 (2004).
- [21] H. Watanabe, T. Muroga and N. Yoshida, *presented at IEA/Jupiter Workshop on Critical Issues Vanadium Alloy Development for Fusion Reactor Applications*, Dec. 15-16, 2003.