

酸化物分散銅合金のイオン照射による組織発達

畠山, 賢彦
九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

渡辺, 英雄
九州大学大学院総合理工学研究府

秋葉, 真人
日本原子力研究所, 那珂研究所

吉田, 直亮
九州大学大学院総合理工学研究府

<https://doi.org/10.15017/16630>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 23 (2), pp.179-185, 2001-09. 九州大学大学院総合理工学
府
バージョン :
権利関係 :

酸化物分散銅合金のイオン照射による組織発達

島山 賢彦*・渡辺 英雄**

秋葉 真人***・吉田 直亮**

(平成13年5月30日 受理)

Microstructural evolution in oxide dispersion strengthened copper alloys under ion irradiations.

Masahiko HATAKEYAMA, Hideo WATANABE,
Masato AKIBA and Naoaki YOSHIDA

Oxide dispersion strengthened copper (ODS-Cu) alloys Glidcop CuAl15, CuAl25 and Cu-Cr-Zr alloy, were irradiated with Cu^{2+} ions at 573-773K up to dose of 30 dpa. Void swelling was observed in all specimens irradiated in the temperature range between 573K and 673K. In CuAl15 brazed with graphite at 1083K, mean size of grain was about 800nm. Voids were formed in large grains over 1 μm but not in grains less than 500nm. In CuAl25 jointed with SUS316 by Hot Isostatic Pressing (HIP) at 1323K, on the other hand, mean size of grain was order of 10 μm because of remarkable grain growth during HIP at 1323K and showed large void swelling. Small grain size is essential for the suppression of void swelling due to strong sink effects of grain boundaries for the point defects. The Cu-Cr-Zr alloy brazed with graphite at 1083K exhibits less void swelling than other copper alloys in this study. Because of temperature increase during silver brazing, Cu_5Zr precipitates were observed. The present results indicate that the control of jointing temperature is essential.

1. 緒 言

核融合炉のダイバータやリミター等プラズマ対向機器のヒートシンク材料は、高い熱負荷とD-T反応による中性子照射に曝される。従って、ヒートシンク材には熱伝導率が大きく、高温強度を有し、しかも耐照射性に優れた材料を用いる必要があり、銅合金がその候補材として考えられている^{1),2)}。

アルミナ分散強化銅合金 (Oxide Dispersion Strengthened Copper Alloy, 以下 ODS-Cu と表記する) の GlidCop CuAl15, CuAl25 及び析出強化銅合金 Cu-Cr-Zr は高温強度、耐スエリング特性が優れており、中性子照射による熱伝導率の低下も小さいことから、国際熱核融合炉 (ITER) のダイバータや第一壁のヒートシンク材として有望視されている。

GlidCop CuAl15, CuAl25 は Al を固溶した粉末の銅合金を内部酸化した後、焼結して作製される合金で、マトリクス中に直径数 nm の微小なアルミナ粒子が高密度に分散していることに加え、銅の結晶粒径が平均 800nm と微細であるという特徴を有する。FFTF (Fast

Flux Test Facility) 等における高速中性子照射実験により、この材料が優れた耐照射特性を有することが明らかになっている。特に、スエリング特性については多くの場合比較対象とされる純銅より非常に小さいことが報告されている³⁾⁻⁵⁾。しかしながら、そのスエリング抑制の機構については十分な研究が行われていない。更に、これらの材料をヒートシンクとして用いるためには、構造材として用いられるステンレス鋼やプラズマ対向材料であるグラファイト等と接合することが不可欠となる。ITER 候補材の銅合金は溶接によって機械的性質や耐スエリング特性が劣化することから、HIP (Hot Isostatic Pressing) やロウ付けを用いることが予定されている。これらの接合方法は接合中の熱処理により合金本来の性質を変化させ、耐スエリング特性を劣化させることが懸念される。従って、本研究では HIP と銀ロウ付けが銅合金の耐照射特性に与える影響について考察する目的で、接合後の試料から電子顕微鏡用の試料を切り出しイオン照射後に内部組織観察を行った。試料は GlidCop CuAl15, CuAl25 及び Cu-0.8Cr-0.15 Zr で、接合材の接合界面から 1 mm 以上離れた部分と、比較用の純銅を ITER で実際使用が予定されている温度領域 (423-623 K)⁶⁾ から、ポイドスエリングが最も顕著な 573-773 K の温度領域で重

*先端エネルギー理工学専攻博士後期課程

**総合理工学研究府

***日本原子力研究所, 那珂研究所

イオン照射し、照射損傷による欠陥の形成過程を電子顕微鏡により観察した。純銅は Johnson-Matthey Chemical limited 製の高純度 (99.999%) 銅を、0.15mm に圧延後、3 mm Φ の TEM ディスクに加工し、加工転位を取り除くため 873 K、1.5hr の熱処理を行ったものを用いた。ODS-Cu については、内部組織の発達における析出物や加工転位、結晶粒径の効果を明らかにするため、結晶粒ごとに析出物の数密度や、転位密度、結晶粒径を測定した。ODS-Cu は結晶が微細であるという特徴を有するが、これと同じ結晶粒径の純銅試料を作製し、これについては 673 K での照射実験を行った。

2. 実験方法

2.1 試料及び照射

ODS-Cu は、SCM Metal 社製の GlidCop CuAl15、CuAl25 (それぞれ Al_2O_3 を Al 換算で 0.15, 0.25wt% 含有)、析出強化銅合金として Cu-0.8wt%Cr-0.15wt% Zr を用いた。CuAl15 はプラズマ対向材であるグラファイトと銀ロウ付け (1073 K, 2 hr) したものと、接合前のもの、CuAl25 は、構造材である SUS316 と 1323 K, 150MPa, 2 hr HIP 接合されたものを、Cu-Cr-Zr は、グラファイトと 1073 K, 2 hr 銀ロウ付けされたものを低速カッターで厚さ 0.2mm の板に切出し、3 mm Φ の TEM ディスクに加工し、試料とした。

重イオン照射実験には、九州大学応用力学研究所の High Voltage Engineering Europa 社製 1 MeV タンデム加速器を用いて、ターミナル電圧 800keV で、2.4 MeV の Cu^{2+} イオンを照射した。各試料の照射条件 (温度、照射量) は Table 1 に示す。イオン照射では照射欠陥が試料表面付近にのみ入るため、TRIM コードによる計算で損傷量の深さ分布を求めた。2.4MeV の Cu^{2+} を Cu に照射した場合の損傷ピークは 400nm であった。照射後、試料は電解研磨により 300nm までセクションの後、テヌポールで背面研磨を行い薄膜試料とした。内部組織は 200kV 透過型電子顕微鏡で観察した。平均粒径が ODS-Cu と同じ 800nm の領域を観察するため表面から 200nm 迄電解研磨し、内部組織観察した。バルクで照射した試料については、ボイドスエリングを測定した。CuAl15 銀ロウ付け材に

については ODS-Cu の結晶粒径、アルミナ粒子、加工転位が耐スエリング特性に与える影響を調べるため、結晶粒毎の粒径、加工転位密度、アルミナ粒子数密度などを測定した。

3. 結果と考察

3.1 照射前の内部組織

照射前の各銅合金内部組織を Fig. 1 に示す。CuAl15 は平均結晶粒径が 800nm の多結晶試料であるが、結晶粒によって加工転位密度に差が見られた。アルミナ粒子の直径は中央値で 8 nm 程度であったが、2 ~ 800nm の広い分布を持っていた。数密度は $1.5 \times 10^{22} m^{-3}$ 程度で、ほぼ均一に分散していた。この試料は 1073 K, 2 hr の銀ロウ付けをおこなったものであるが、銀ロウ付けの際の加熱による加工転位の回復や、結晶粒の成長、分散粒子の分解や偏析は起こっていないことが確認された。

一方、CuAl25 は、HIP 接合の際の加熱 (1323 K) で粒成長を起こしており、平均結晶粒径は $10 \mu m$ 以上であった。加工転位は接合の際の加熱により殆ど回復していたが、局所的に高密度の加工転位が残っていた。アルミナ粒子の直径は中央値で 8 nm、数密度は $3.3 \times 10^{22} m^{-3}$ 程度であった。アルミナ粒子のサイズは CuAl15 より均一であり、数密度は CuAl15 に比べ約 2 倍高い。

Cu-Cr-Zr は結晶粒径が平均 $500 \mu m$ で、加工転位密度は $1.0 \times 10^{14} m^{-2}$ で転位密度の分布は均一であった。観察された 2 種類の析出物 Cr, Cu_5Zr 析出物⁸⁾ のうち Cr の析出物は、50-800nm の大きさで分布を持っており、結晶の平均直径は 600nm、数密度は $3.3 \times 10^{17} m^{-3}$ 程度であった。 Cu_5Zr の析出物は、均一に分散せず、局所的に高い数密度で観察された。

3.2 照射後の内部組織

CuAl15 では 573 K 及び 673 K (Fig. 2) での照射でボイドが観察された。結晶粒によってボイドの形成に差があることが特徴的である。ボイドは大きな結晶粒においてのみ観察された。形成されたボイドは結晶の中央部分に多く、粒界近傍では欠乏領域が約 100nm の距離に亘って見られた (Fig. 3)。これらの観察結果

Table 1 Irradiation conditions of copper alloys.

	Specimen				
	CuAl15 brazed	CuAl15	CuAl25 HIP	Cu-Cr-Zr brazed	Pure Cu
10dps bulk	573~773K	673K	673K	573~773K	573~773K
30dps bulk	573~773K	673K	673K	573~773K	573~773K
10dps film	673K		673K		673K

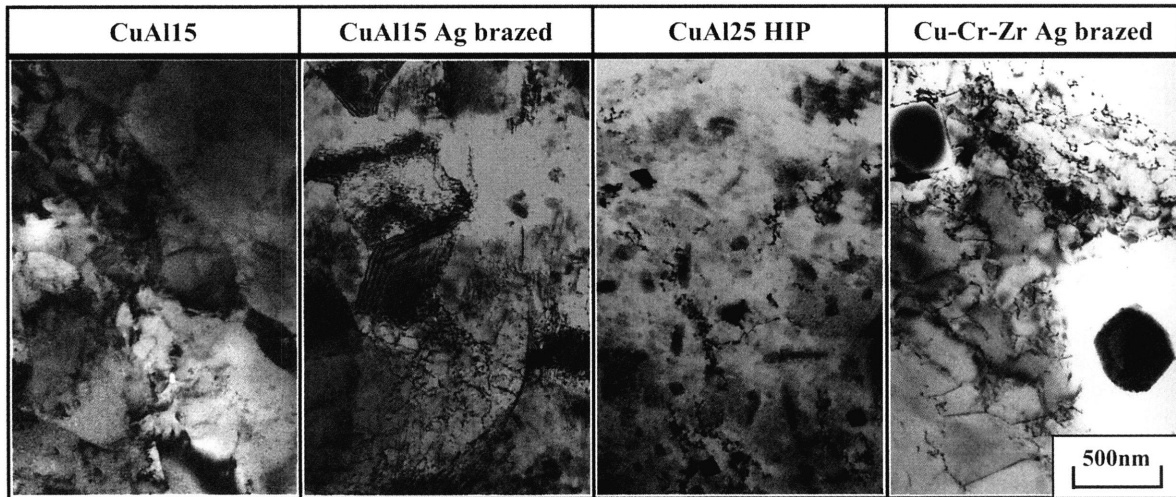
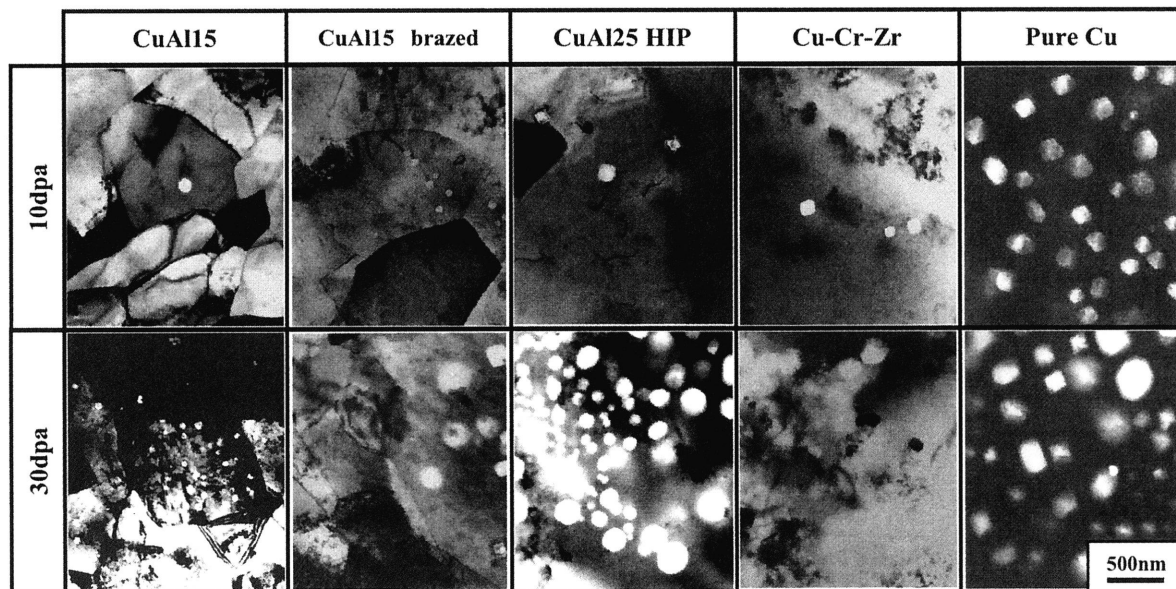


Fig. 1 TEM micrograph of unirradiated copper alloys.

Fig. 2 TEM micrograph of irradiated copper alloys by 2.4MeV Cu²⁺ at 673K.

は結晶粒によるボイド形成の差が、主に結晶粒界に依存したものであることを示している。粒界とボイド形成の抑制に関連があるかを調べるために673K、30dpa、照射後のCuAl15の結晶粒径と粒内スエリング量は無作為抽出で測定した結果をFig. 4に示す。この照射条件では結晶粒径が1 μ m以下の場合、粒内スエリングが殆ど起こらないが、このサイズを超える粒ではスエリングが大きいものが多い。つまり、CuAl15では結晶粒界がボイド形成を抑制する上で大きな効果があり、結晶粒毎のボイド形成の違いは結晶粒径に起因することが示された。

次に、加工転位、アルミナ粒子単独の効果を見るため、

バルク照射後のCuAl15銀ロウ付け試料について、結晶粒毎に加工転位密度及び、アルミナ粒子数密度と粒内スエリングの関係を調べた。加工転位密度とボイドの形成に大きな相関は見られなかったことから(Fig. 5)、加工転位密度がボイドの形成、成長抑制に与える影響は大きくなかったと思われる。次に、アルミナ粒子数密度と粒内スエリングの関係を示す(Fig. 6)。10dpaでは殆どの場合、アルミナ粒子数密度が大きくなるにしたがって、粒内スエリングが小さくなる傾向があり、アルミナ粒子の存在がスエリング抑制に働いているものと思われる。しかし、照射量が30dpaになると、この関係は希薄になり、アルミナ粒子の抑制効果

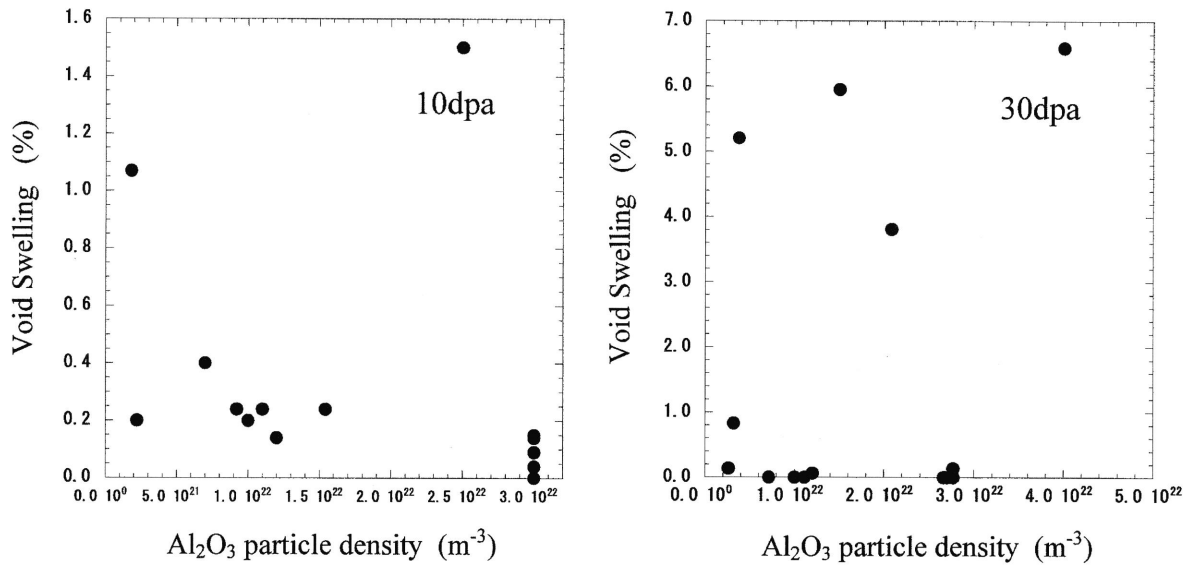


Fig. 6 Relationship between swelling and density of Al₂O₃ particles in the grain interior on CuAl15 irradiated to 30dpa at 673K.

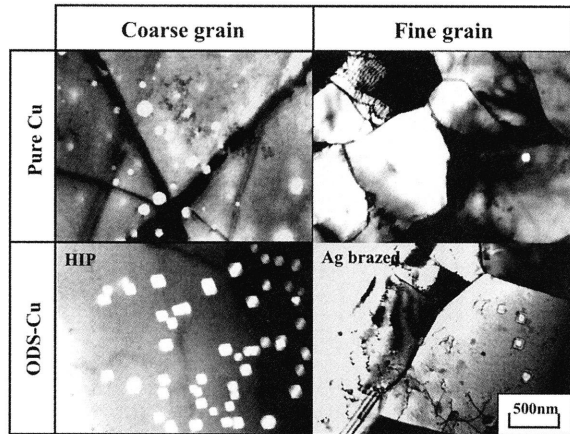


Fig. 7 TEM micrographs show the dependence of irradiated microstructure of pure Cu and ODS-Cu on grain size to 10dpa at 673K.

銅と熱処理後の純銅試料, CuAl15ロウ付け材及びCuAl125, HIP 接合材の薄膜試料を673Kで10dpaまで照射した。粗大粒の純銅と2種類のODS-Cuの損傷組織はバルク照射したものと大きな違いは見られなかった。純銅について微細結晶粒試料と粗大結晶粒試料の損傷組織を比較すると、微細結晶粒試料の場合、著しくボイドスエリングが小さい結果となった。ボイドのサイズ、数密度共に小さく、結晶粒界近傍ではボイドが形成されなかった。粒界から100nm程度の欠乏領域も観察された。これら微細結晶粒の純銅で見られた損傷組織特徴は、CuAl15のものと一致している。この結果からも、Cuの結晶粒を微細にすることが、ボイド抑制に効果的であり、CuAl15のボイド抑制が結晶粒の微細化と密接に関係していることがわかる。

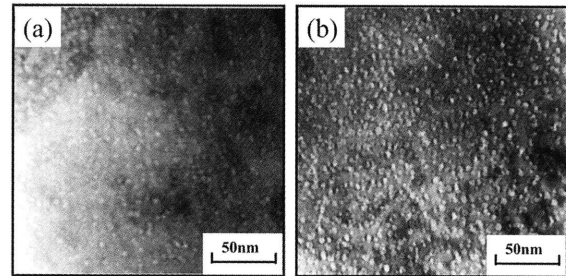


Fig. 8 TEM micrograph of Cr precipitates in Cu-Cr-Zr alloy irradiated to 10dpa (a), and 30dpa (b) at 673K.

一方、Cu-Cr-Zrでは673K照射後にCr析出物中で直径7-8nmのボイドが観察されたが(Fig. 8)、マトリックス中ではボイドが殆ど見られず、本研究で用いた合金で最も高い耐スエリング特性を示した。この合金の特徴である2種類の析出物は、銀ロウ付け後に炉冷したためか、そのサイズが大きく数密度が低い。特に、Cu₅Zr析出物は均一に分散しておらずサイズも大きいことから、析出物の表面積は小さくなり、シンク効果は低下したと思われる。それにも拘わらず、30dpa照射後もボイドを抑制していることから、析出物の寄与は小さいと考えられる。析出物以外のボイド抑制因子としては、添加元素であるZrなど固溶元素、冷間加工で導入された転位が考えられる。Cu-Cr-Zr合金のボイド抑制機構については更に研究が必要である。

3.3 接合方法と照射効果

本研究でバルク照射に用いた試料は主に接合材であった。1083K, 2hr銀ロウ付けをしたCuAl15は内部組織観察から接合前後において有為な変化は見られな

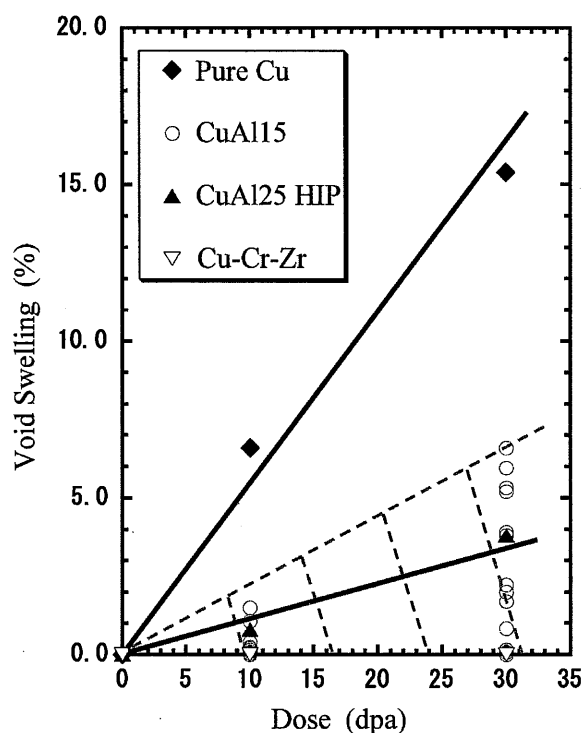


Fig. 9 Void swelling of the copper alloys irradiated to 30dpa by 2.4MeV Cu^{2+} ion at 673K.

かった。また、照射実験後の内部組織についても接合材と未接合材による違いは少ない。一方、HIP接合を用いたCuAl25では1323KというCuの融点近傍で2hr保持したために平均の結晶粒径が数100nmから $10\mu\text{m}$ 程度に成長していた。結晶粒を立方体に近似すると、単位体積当りの粒界面積が約1/50程度に減少したことになる。それに伴いボイドの抑制効果が劣化したと考えられる。

Fig. 9に673Kで照射した銅合金の照射量とボイドスエリング量の関係を示す。CuAl15については結晶粒毎に差があるので、無作為に選んだ結晶粒内のボイドスエリング量の分布を斜線で表している。

CuAl15は平均すると30dpaで0.5%以下のスエリングになると推定されるが、HIP接合したCuAl25では3%程度と1桁大きくなっており、このスエリング量増加は、点欠陥のシンクとしての結晶粒界の効果が低下したことによると考えられる。スエリング率($\Delta V\%/dpa$)は純銅の1/5程度である。純銅より低いスエリング量を示した理由としては、CuAl15の照射結果において見られたアルミナ粒子のスエリング抑制効果や、マトリックス中にわずかに固溶しているAlの影響が予想される⁹⁾。

HIP接合は接合温度が高いために、材料の耐照射特性を劣化させており、粒成長の起こらない温度で最適化する必要がある。佐藤らの報告⁹⁾では、CuAl25と

SUS316Lを1253-1323Kの温度範囲でHIP接合した試験片の引っ張り試験において接合温度による接合面の大きな強度差はみられない。また、金成らの報告¹⁰⁾では、SUS316LとODS-Cuを1253K、1303K、1323KでHIP接合した試料の接合界面をSEMにより観察した結果、1323Kで接合した試料の結晶粒のみが2倍の大きさに粒成長したことが確認されている。従って、接合温度を下げるなど粒成長を防止することにより耐スエリング特性の劣化を抑えたHIP接合技術の開発が今後不可欠となる。

一方、銀ロウ付けの1083K、2hrという接合条件は、ODS-Cuの耐照射特性にはあまり影響を与えないことがわかった。Cu-Cr-Zrの場合、耐照射特性の劣化はなかったが、 Cu_5Zr 析出物のサイズや数密度を変化させている可能性があり、機械的性質の劣化が懸念される。

ODS-CuのHIP接合については粒成長を起こさない温度領域で最適化を図り、Cu-Cr-Zrの銀ロウ付けでは、接合後の熱処理を行うことにより銅合金の劣化を防止する必要がある。

4. 結 言

3種類の銅合金照射実験から以下の結果が得られた。

1) ODS-Cuは主に結晶粒界が点欠陥のシンクとして作用し、照射によるボイド形成を抑制している。一方、アルミナ粒子は粒成長をCuの再結晶温度以上においても抑制することにより、ボイドスエリングを間接的に抑える働きが大きい。

2) 純銅を結晶粒径800nm以下の微細組織にすることによりODS-Cuと同様の損傷組織が観察され、このことから粒界のシンク効果がODS-Cuのボイドスエリングの抑制に有効であることがこの実験によっても示された。

3) 1323Kで2hrHIP接合した接合材から切り出したODS-Cuは粒成長を起こしており、耐照射特性が劣化する。粒成長を起こさないで十分な接合強度が得られるHIP接合方法の開発が必要である。

4) Cu-Cr-Zrは高い耐スエリング特性を示し、銀ロウ付け後もボイドを抑制する。しかし、接合後の炉冷により Cr_5Zr 析出物の分散が不均一になる可能性があり、接合後の熱処理を検討する必要がある。

参 考 文 献

- 1) O.K. Harling, G.P. Yu, N.J. Grant and J.E. Meyer, J. Nucl. Matter. 103 & 104 (1984)127.
- 2) F.W. Wiffen and R.E. Gold, Eds., Proc. Workshop on Copper and Copper Alloys for Fusion Reactor Applications., USDOE CONF-830466 (1984).
- 3) F.A. Garner, M.L. Hamilton, T. Shikama, D.J. Edwards,

- and J.W. Newtrik, J. Nucl. Mater., 191-194 (1992) 386-390.
- 4) T.-S. Lee, L.W. Hobs, G. Kohse, M. Ames, O.K. Harling and N.J. Grant, J. Nucl. Mater., 141-143 (1986) 179-183.
- 5) D.J. Edwards et al. Effects of Radiation on Materials: 16th International Symposium, ASTM STP 1175 (1993) 1041-1059.
- 6) プラズマ・核融合学会誌, 第73巻, 増刊 (1997) 75.
- 7) H. Fujita, Y. Kawasaki, E. Furubayashi, S. Kajiwara and T. Taoka, Japanes J. Appl. Phys. 6 (1967) 214.
- 8) Uwe Holzwarth, Hermann Stamm, J. Nucl. Mater. 279 (2000) 31-45.
- 9) S. Sato, T. Hatano, T. Kuroda, K. Furuya, S. Hara, M. Enoeda, H. Takatu, J. Nucl. Mater. 258/263 (1998) 265-270.
- 10) 金成守康, 秦野歳久, 佐藤 聡, 古谷一幸, 黒田敏公, 榎枝幹男, 阿部哲也, 高津英幸, JAERI-RESEARCH. 4 (1998) 31.