

なぜ知りたいか、そしてどうやって調べるか 「微量添加元素が及ぼす酸化皮膜形成過程への影響」 (その1)

佐藤 学¹

要 旨

核融合炉用構造材料として研究が進められているバナジウム合金について説明した。原材料としてのバナジウムや合金組成の選択、核融合炉材料としての研究の歴史についても触れた。

キーワード : バナジウム合金, 機械材料工学, 原子力エネルギー, 放射線の利用

Why do I want to know, and how do I go about finding out? “Influence of Trace Elements on Oxide Film Formation Process” (1)

Manabu SATOU

ABSTRACT

Vanadium alloys, which are being studied as structural materials for fusion reactors, were described. Vanadium as a raw material, the choice of alloy composition, and the history of research on vanadium as a fusion reactor material were also discussed.

Key Words: *Vanadium Alloy, Material Science, Nuclear Energy, Radiation Utilization*

¹ 工学部・教授

1. はじめに

微量添加元素が材料特性に影響を及ぼす機構について明らかにしようとする試みである。ほんのわずかの添加元素が材料の性質にどのように影響しうるか、バナジウム (V) を基とする材料 (バナジウム合金) における微量添加イットリウム (Y) 元素の効果・影響について着目する。例えば 0.1% のイットリウム原子がバナジウム合金に添加されていたとする。巨視的な観点で見れば数ナノメートル間隔で「ギッシリ」と存在するイットリウム原子は大いに活躍しそうである。しかし一方、微視的な観点で考えると「スカスカ」で、原子 1000 個あたりにわずか 1 個のイットリウム原子では影響はそうでもなさそうである。図 1 に 484 個中 ($22 \times 22 = 484$) に 1 個のイットリウム原子すなわち 0.20% ($=1/484$) 添加された場合の模式図を示す。

バナジウムを含む製品の世界の生産量の約 85% が鉄鋼業界で利用されている。硬さや疲労特性の向上のため鉄鋼材料への添加物としてバナジウムは欠かせない^[1]。しかしながら、実験装置の配管材料として使われたことはあるものの^[2]、バナジウムを基とする合金が構造材料として利用された実績は現在までないようだ。融点が比較的高いことや中性子吸収断面積が小さいことなどから原子力分野 (高速増殖炉や核融合炉) での応用が研究されてきた。エネルギー利用には高温熱源と低温熱源が必要であり、さらに高温熱源から受熱する作動流体 (冷却材) が必要となる。蒸気タービンを用いる火力発電所では高温熱源から受熱する作動流体として水を用いる。水を沸騰させて高温高压の蒸気を作って利用する。水素や酸素などの原子との化学的親和性が高いことから高温水を作動流体とするシステムでのバナジウムの使用は難しいとされる。熱効率のより良い高温での使用を念頭に液体金属、例えばナトリウムやリチウムを冷却材とするシステムでの活用が古くから検討された^[3]。多様な合金組成が提案され、機械的性質や冷却材との共存性など調べられてきた。固溶型合金としては公称配合値 (重量%) として 15% のクロム (Cr) と 5% のチタン (Ti) を含む V-15Cr-5Ti 合金^[4]、3% のチタンと 1% のシリコン (Si) を含む V-3Ti-1Si 合金、そして V-4Cr-4Ti 合金などが調べられた^[5]。例えば、Dierck らはバナジウム合金における多様な添加元素の効果を表 1 に示すようにまとめている^[6]。難しいとされた水素や酸素などの課題をクロム添加量の調整などで克服しようとする新たな試みもある^[7]。微量添加イットリウムには中性子照射による材料の硬化を抑制する効果があると考えられている。これは 400° C 以下での中性子照射後試験などで明瞭に観察されている^[8]。ミクロな視点で考えると離れた格子位置にあるわずかなイットリウム原子が硬化を引き起こす照射欠陥組織の形成に対してどのように影響を及ぼし材料特性を変化させうるのだろうか。八戸工業大学で担当している授業科目 (「機械材料工学」、「原子力エネルギー」、「放射線の利用」) の参考資料にもなるよう 3 回にわたって紀要記事としてまとめる。第 1 回目は研究対象とするバナジウム合金の物理特性について主に述べる。

2. バナジウムを基とする合金について

2.1 資源としてのバナジウム

バナジウムは原子番号 23 で 1830 年にスカンジナビア神話の愛と美の女神バナジス (vanadis) に

ちなんで命名された^[9]。前節で触れたように鋼の特性向上に使用され、中でもハイテン鋼あるいは高張力鋼と呼ばれる鋼材に約4割が使われている。高強度・軽量で耐食性も高いことから航空宇宙、医療分野でも利用されているチタン合金の添加元素としてもバナジウムは使用される。JIS(日本工業規格)のチタン合金60種は64チタンとも呼ばれアルミニウム6%とバナジウム4%が含まれる。さらに工業用触媒として石油の脱硝などにも幅広く使用される。

バナジウムを含有する鉱物としてはクールソナイト(coulsonite, FeV_2O_4)などがある。物質としてのバナジウムは広く分布し、ニッケル(Ni)や銅(Cu)よりも地殻中の元素存在度は大きい。しかし鉱物資源としての品位は高くなく偏在している。鉱石埋蔵量は中国39%、オーストラリア25%、ロシア21%、南アフリカ14%などとなっている。生産量の68%が中国で、ロシアや南アフリカは20%以下である^[10]。2014年からはブラジルでもマラカス・メンチェン鉱山(Maracás Menchen Mine)でバナジウムを主とする生産が始まっている^[11]。鉄鋼の副産物のスラグや原油の脱硫触媒から回収もされる。海水中にも極微量溶存し、推定溶存量は28億トンと見積もられている。放射線グラフト重合法で製作された高分子不織布を使った海水からの回収技術も実証されている^[12]。青森県沖でも実験が行われた。特異的に濃縮する生物も何種か知られており、代表的なものにはホヤ(図2)がある。地中海産のホヤで海水の数万から数百万倍の濃度でバナジウムが蓄積していることが1911年に報告されている^[13]。南部もぐりの採る天然ホヤは美味である。

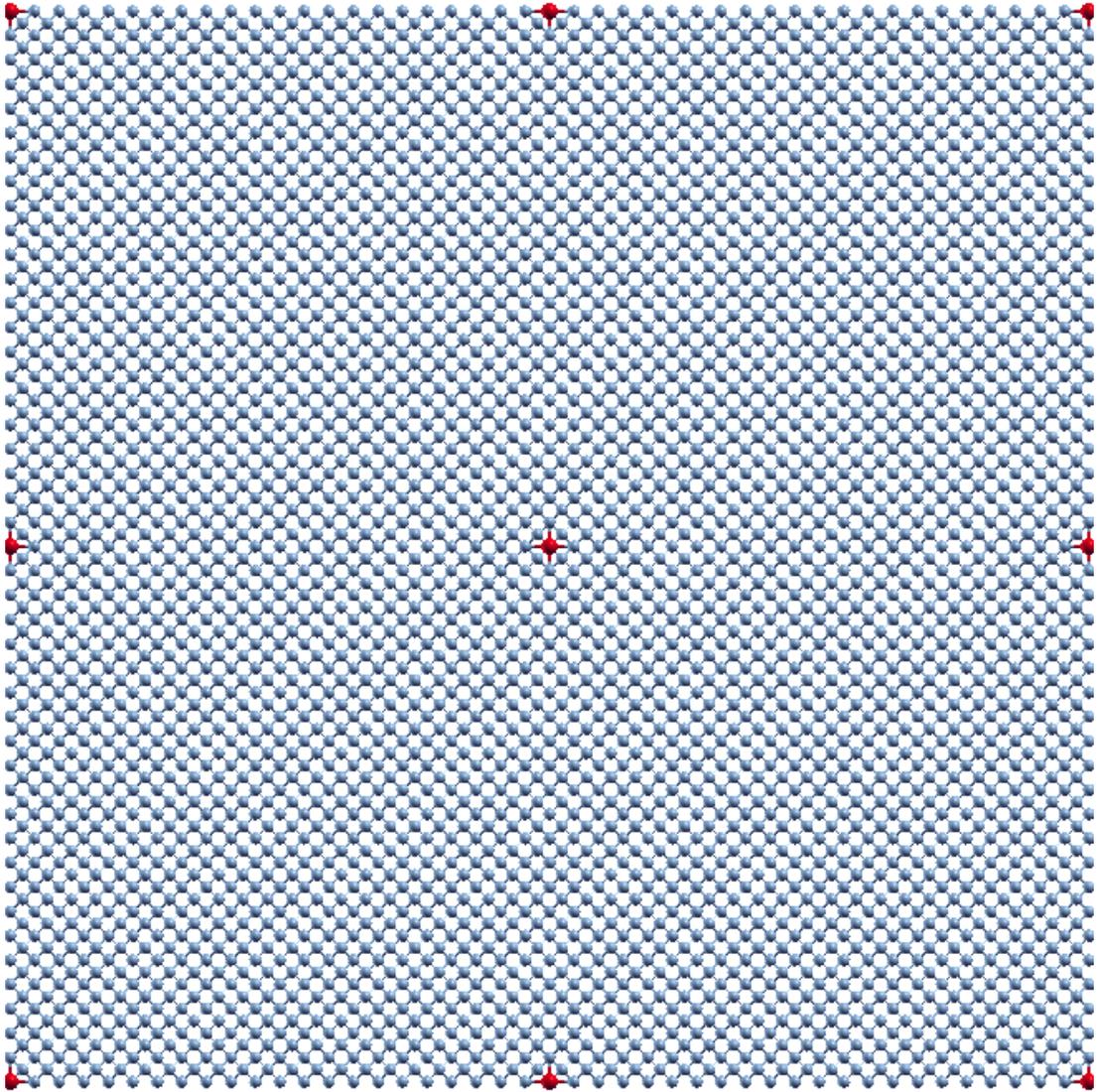


図1 バナジウム合金中に微量に存在するイットリウム原子の模式図
青色のバナジウム原子（ $22 \times 22 = 484$ 個）中に赤色のイットリウム原子 1 個
すなわち $1/484 = 0.20\%$ を模式的に表現した



図2 天然ホヤ

表1 バナジウムにおける合金元素および不純物元素の効果⁶⁾

添加元素	効果	備考
C, O, N	著しい硬化、高濃度では脆化の可能性	常に不純物として存在 放射化の観点から N については限度がある
H	著しい脆化を引き起こす、特に室温以下の温度	常に望ましくないが、容易に許容レベルまで削減できる
B	結晶粒を微細化し硬化する少量で延性が低下	固溶限は非常に小さい（950℃で50ppm 以下） He に核変換し脆化の可能性はある
Cr	固溶硬化、特にクリープ耐酸化性を改善	高濃度 (>10%) では照射脆化を引き起こすかもしれない
Ti	侵入型不純物元素のスキャベンジャーとして作用し析出物を形成 固溶硬化、高温での引張強度 加工性を改善 照射によるスウェリングを抑制	約3重量%までの添加でクリープ強度を改善 添加量が増えるとクリープ強度は低下
Nb, Ta, Mo, W, Fe, Ni	固溶硬化	放射化の観点から不純物の Nb と Mo は極めて低くしなければならない 合金成分としての Ni は除去しなければならない
Al, Si	固溶硬化 耐酸化性を改善するかもしれない	還元プロセスから不純物として存在することがある 放射化の観点から Al の量は制限されるかもしれない Si は自由表面に析出する傾向がある
Zr, Hf	析出物を形成する（特に炭化物） 結晶粒を微細化 固溶硬化も少しあるかもしれない	
Y, La, Ce	酸素のスキャベンジャーとして微量添加することも考えられる	Y は酸素に加えて水素のスキャベンジャーとして効果がある
S, P	結晶粒界の延性への影響は不明	結晶粒界や自由表面に偏析する傾向が強い

2.2 物理特性

バナジウム合金が構造材料として商業的に製造できるかは設備投資や資金調達の観点から現状不明であるが、ニッケルなどよりも多く地殻中にバナジウムは存在しているし海水から回収もできるので適切な時期に可能となるであろう。核融合炉用構造材料として選択されるための観点として、熱的特性、機械的性質、核融合反応によって生じる中性子による照射損傷、冷却材料との共存性、

加工性、接合性、設計に必要な材料データベース、コスト、放射能、資源の入手可能性などが挙げられる。バナジウムを基とした合金には核融合炉用構造材料として期待される特性がある^[14]。まず、バナジウムは高融点金属に分類される。高融点金属の定義があるわけではないが、ひとつには白金 (Pt) の融点 2042 K 以上とする場合がある。バナジウムは白金に次いで融点 (T_m) が高く、 $T_m = 2108$ K である^[15]。熱伝導度 (k) は室温 300 K で $k = 30.7$ W/m · K^[16]、弾性率 (E) は $E = 132.6$ GPa^[15]、熱膨張係数 (α) は $\alpha = 8.3 \times 10^{-6}$ /K である^[15]。熱効率がより良い高い温度で使用する構造材料では使用温度に加えて、熱負荷によって生じる応力すなわち熱応力が構造設計上重要である。熱応力は核融合炉の設計に依存する。プラズマ磁場閉じ込め方式の設計では電磁力対策などのため、プラズマに面する構造物では曲げは拘束するが面内方向の伸びは拘束せず厚さ方向の温度勾配が生じる条件が想定される。厚さ方向に拘束されていないので厚さ方向の応力は 0 となり平面応力状態として考えることができる^[17]。平面応力状態の厚さ Δl の薄板にかかる熱応力 (σ_{th}) の最大値は式 (1) で表される。

$$\sigma_{th} = \pm \frac{1}{2} \frac{\alpha E}{k(1-\nu)} \left(\dot{Q} \Delta l + \frac{W_n}{2} \Delta l^2 \right) \quad (1)$$

ここで α は熱膨張係数、 E は弾性率、 k は熱伝導度、 ν はポアソン比、 Q は表面における熱負荷、 W_n は核的発熱である。熱応力が材料強度を上回れば破壊に至るので熱応力が小さい材料が望ましい。この特性を比較するため熱応力因子 M が式 (2) で定義されている^[18]。

$$M = \frac{2\sigma_y k(1-\nu)}{\alpha E} \quad (2)$$

ここで σ_y は降伏応力とし、材料強度を表す。材料特性には温度依存性があるので、使用温度において熱応力因子が大きい材料が望ましい。熱応力因子が大きい材料としてモリブデン (Mo)、アルミニウム (Al)、ニオブ (Nb) に加えバナジウムが挙げられている^[14]。熱応力因子に関わる熱伝導度と線熱膨張係数の温度依存性について図 3 と図 4 にそれぞれ示す。バナジウムに加えて最も高融点の金属であるタングステン (W) と参考にした産業技術研究所 AIST のデータベース^[16]に含まれているステンレス鋼 SUS304L とフェライト鋼を比較のため示す。タングステンは融点が高く、熱伝導度も大きくまた線熱膨張係数も小さい。一方、ステンレス鋼は熱伝導度が小さく線熱膨張係数が大きい。材料強度として降伏応力が用いられているが、このほかにも疲労強度や靱性値、接合される材料との熱膨張差や接合強度も考慮が必要となる場合がある^[17]。

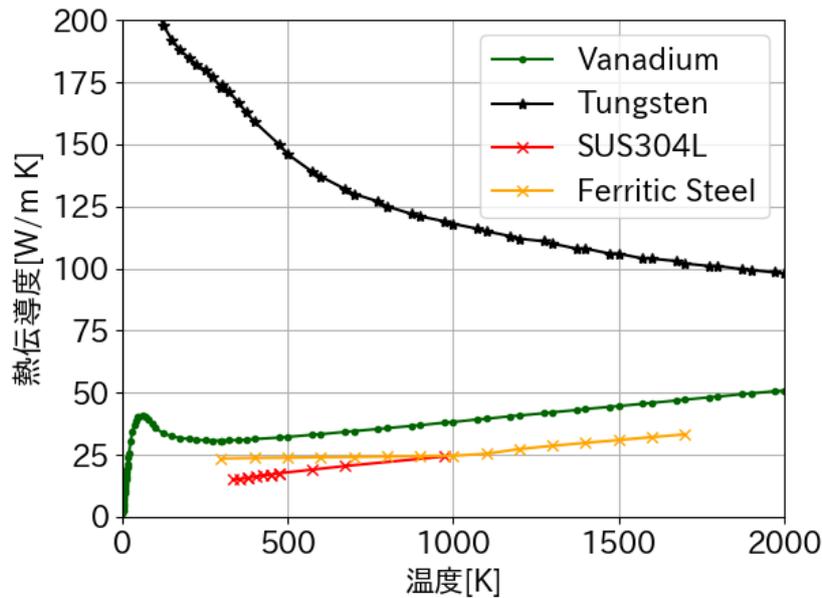


図3 金属材料の熱伝導度の温度依存性

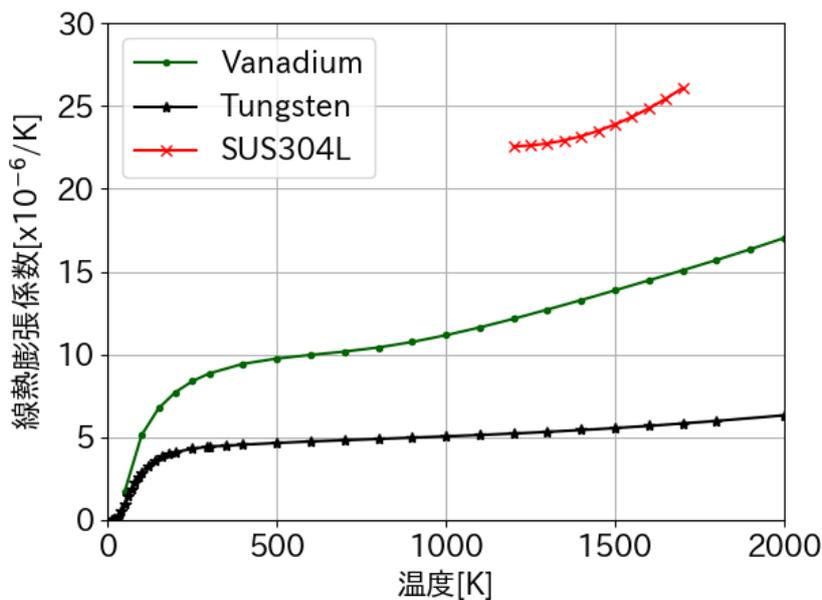


図4 金属材料の線熱膨張係数の温度依存性

2.3 核融合炉用構造材料としての開発研究

原子力分野でのバナジウム合金は1970年代の高速増殖炉用材料としての研究から始まり1990年代には核融合炉用構造材料としての研究が盛んになった。最近の状況はNagasakiら^[5]がまとめている。中性子照射による材料特性の変化については、原子力分野での材料では重要な研究課題である。重水素(D)と三重水素(T)との核融合反応によって高いエネルギー(14MeV)の中性子が発生する。中性子は核融合反応で生じるエネルギーの大部分を担うだけでなく、材料の機械的性質に影響を与える。現在の原子力発電所でのエネルギー源となるウラン(U)やプルトニウム(Pu)の核分裂反応の際に生じる中性子のエネルギーが最大数MeVであるのに比べて、核融合反応で生じる中

中性子は一桁近く高いエネルギーである。材料を構成する原子が中性子によって弾性的に弾き飛ばされるだけでなく、非弾性的な原子核反応が生じる場合もある。それぞれ、はじき出し損傷あるいは核変換とも言われる。中性子が材料に当たって生じる様々な変化は「照射効果」(Radiation effect)と呼ばれる。これまでに使用されていない新しい材料をこれまでにない核融合炉で使用した場合にどのような材料挙動となるのか。機械的あるいは熱的応力に耐えられるのか、腐食性雰囲気あるいは冷却材との共存性は供用期間中長期間に渡って維持されるのか。これらの材料挙動は中性子によるはじき出し損傷を受けたり、核変換が生じたりする中で機能が保証されなければならない。未だ経験していない状況において材料の品質を保証するために、材料試験炉や粒子線加速器を用いて行う照射試験などを用いて照射効果の研究が進められてきた。得られた試験データについて、物理的原理原則に則った演繹的な理解や蓄積された試験データから帰納法的な解釈が行われてきた。

原子力分野での材料の照射効果を研究する上でコンピュータシミュレーションも大変重要な技術である。原子力分野での材料の照射効果研究におけるコンピュータシミュレーション技術について歴史的観点から Nordlund が概説^[19]している。放射線効果の科学的研究の最初の報告は 1852 年の W.R. Grove^[20]によるものと考えられ、近代物理学の歴史は照射効果の科学の発展と密接に関連していた。照射効果の研究は、計算科学のより広い分野にも大きな影響を与えた。科学分野で初めて行われたコンピュータシミュレーションは照射効果に関するものだったからである。コンピュータシミュレーションの手法には、速度論または速度方程式 (RE, Reaction rate theory or rate equations)、モンテカルロ中性子計算 (MCN, Monte Carlo neutronics calculations)、メトロポリスモンテカルロ (MMC, Metropolis Monte Carlo)、分子動力学 (MD, Molecular dynamics)、二体衝突近似 (BCA, Binary collision approximation)、動力学モンテカルロ (KMC, Kinetic Monte Carlo)、離散転位動力学 (DDD, Discrete Dislocation Dynamics)、密度汎関数理論 (DFT, Density functional theory)、時間依存密度汎関数理論 (TDDFT, Time-Dependent Density Functional Theory)、有限要素モデリング (FEM, Finite element methods) がある。これらの異なる手法が互いにどのように関連しているか、どのような照射効果をシミュレーションとして扱うことができるかについては次回に説明する。

高エネルギーの中性子が材料を構成する原子と衝突すると、衝突された原子にエネルギーが遷移する。この遷移したエネルギーが材料中の原子の位置すなわち格子位置から原子が弾き出されるに足るエネルギーであった場合に格子位置からはじき出される。この最初にはじき出される原子のことを一次ノックオン原子 (PKA, primary knock-on atom) という。格子位置から原子をはじき出すのに必要な最小のエネルギーのことをはじき出しエネルギーの閾値という。はじき出された原子が次の原子と衝突すれば、また衝突された原子にエネルギーが遷移する。この遷移したエネルギーが格子位置から弾き出される閾値以上であれば同様なはじき出しが生じ、これが閾値を下回るまで繰り返される。この一連の衝突を衝突カスケードという。高エネルギー粒子の衝突の時間スケールは 10 fs 程度となる。はじき出しエネルギーの閾値は材料によって少し異なるが数十 eV である。核融合反応で生じた 14MeV のエネルギーを持つ中性子が 1 回のはじき出しで失うエネルギーが 10eV とすれば 10⁶ 回の衝突まで衝突カスケードが生じることになる。1 回あたり 10 fs であるとすれば 10 ns 後に衝突カスケードが終了する。格子位置からはじき出された原子は格子間原子 (Interstitial atom) となり元の格子位置は空隙となる。この空隙のことを空孔 (Vacancy) という。材料の密度が低い場合、空孔と格子間原子が一對ずつ存在することになりうるが、一連の衝突カスケードが近接して生

じる場合は隣り合って複雑な多体衝突が生じる領域が生じる。この複雑な領域がどのような欠陥となるか、さらに長い間すなわち数十年の供用期間中このようなはじき出し損傷が生じた結果、どのような機械的性質に変化するのかなどをコンピュータシミュレーションなどで研究されている。

3. まとめ

核融合炉用構造材料として研究が進められているバナジウム合金について説明した。原材料としてのバナジウムや合金組成の選択、核融合炉用材料としての研究の歴史についても触れた。

微量添加元素が材料特性に影響を及ぼす機構について明らかにしようとする試みについて説明するため、微量添加元素が及ぼす酸化皮膜形成過程への影響について、科学研究費助成事業・基盤研究(C)でどのような研究を行なっているかを紹介することを検討した。しかしながら対象は鉄鋼のように容易に入手可能な身近な材料ではなく、応用分野も特別であるので、対象材料であるバナジウム合金の説明を含め、どのような材料が選択され試験され、そして解決すべき課題として着目されている事項があるかについても説明することとした。先にも説明したが、特別な環境においては、わずかな添加元素が材料特性に大きな変化をもたらすことがある。空間的な巨視的な観点や微視的な観点に加えて、時間的な巨視的・微視的な観点をもって、材料特性に及ぼす効果・影響に関わると考える微量元素近傍の電子状態の変化を見出し、その効果解明に展開させようと考えている。金属を母材とする測定材料の添加元素近傍の電子状態の実験的測定は可能であろうか。微量添加元素が材料特性に影響を及ぼす機構の理解に資するものとした。

謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 JP24K08308 の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) R.R Moskalyk, A.M Alfantazi, "Processing of vanadium: a review", *Mine. Eng.*, **16**, pp.793-805, (2003)
- 2) B.A. Pint, S.J. Pawel, M. Howell, J.L. Moser, G.W. Garner, M.L. Santella, P.F. Tortorelli, F.W. Wiffen, J.R. DiStefano, "Initial characterization of V-4Cr-4Ti and MHD coatings exposed to flowing Li", *J. Nucl. Mater.*, **386-388**, pp.712-715, (2009)
- 3) Louis Butt, Alexandra Dickinson-Lomas, Martin Freer, Joven Lim, Yu-Lung Chiu, "Research and development on vanadium alloys for fusion breeder blanket application", *Fusion Eng. Des.*, **210**, 114739, (2025)
- 4) D.L. Smith, B.A. Loomis, D.R. Diercks, "Vanadium-base alloys for fusion reactor applications - a review", *J. Nucl. Mater.*, **135**, pp.125-139, (1985)
- 5) Takuya Nagasaka, Takeo Muroga, "6.01 - Vanadium for Nuclear Systems", Editor(s): Rudy J.M. Konings, Roger E. Stoller, *Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition)*, Elsevier, pp.1-18, (2020)
- 6) D.R. Diercks, B.A. Loomis, "Alloying and impurity effects in vanadium-base alloys", *J. Nucl. Mater.*, **141-143**, pp.1117-1124, (1986)
- 7) <https://infuse.ornl.gov/awards/development-of-advanced-oxidation-resistant-vanadium-alloys-for-fusion-blanket-applications/>
<2025年3月11日アクセス>
- 8) M Satou, T Chuto, K Abe, "Improvement in post-irradiation ductility of neutron irradiated V-Ti-Cr-Si-Al-Y alloy and the role of

- interstitial impurities”, J. Nucl. Mater., **283-287**, pp.367-371, (2000)
- 9) <https://ja.wikipedia.org/wiki/バナジウム> <2025年3月11日アクセス>
- 10) https://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2024/01/material_flow2022_V.pdf <2025年3月11日アクセス>
- 11) <https://www.largoinc.com/overview/default.aspx> <2025年3月11日アクセス>
- 12) 瀬古典明, 「海から金属資源を回収する技術の現状と漁業との共生の可能性」, Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., **63**, pp.221-225, (2009)
- 13) M. Henze, “Untersuchungen über das Blut der Ascidien. I. Mitteilung. Die Vanadiumverbindung der Blutkörperchen”, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **72**, pp. 494–501, (1911)
- 14) R W. Conn, “First wall and divertor plate material selection in fusion reactors”, J. Nucl. Mater., **76-77**, pp. 103-111, (1978)
- 15) 金属データブック・改訂3版, 日本金属学会編, 丸善, p.11, p.13, p.31, (1993)
- 16) <https://tpds.db.aist.go.jp/index.html> <2025年3月11日アクセス>
- 17) 核融合炉構造設計, 矢川元基, 堀江知義, 培風館, p.76, p.81 (1995)
- 18) 核融合炉材料, 井形直弘編, 培風館, p.33, (1996)
- 19) K. Nordlund, “Historical review of computer simulation of radiation effects in materials”, J. Nucl. Mater., **520**, pp.273-295, (2019)
- 20) W.R. Grove, On the electro-chemical polarity of gases, Phil. Trans. Roy. Soc.Lond. **142**, pp.87-101, (1852)