タングステン中間層を用いた TiC 被覆モリブデン材料の 高熱流束照射試験*

藤 塚 正 和** 福 富 勝 夫** 岡 田 雅 年**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 10 (1988), pp. 954-959

High Heat Flux Testing of TiC Coated Molybdenum with a Tungsten Intermediate Layer

Masakazu Fujitsuka**, Masao Fukutomi** and Masatoshi Okada**

The use of low atomic number (Z) material coatings for fusion reactor first-wall components has proved to be a valuable technique to reduce the plasma radiation losses. Molybdenum coated with titanium carbide is considered very promising since it has a good capability of receiving heat from the plasma. An interfacial reaction between the TiC film and the molybdenum substrate, however, causes a severe deterioration of the film at elevated temperatures.

In order to solve this problem a TiC coated molybdenum with an intermediate tungsten layer was developed. High temperature properties of this material was evaluated by a newly devised electron beam heating apparatus.

TiC coatings prepared on a vacuum-heat-treated molybdenum with a tungsten intermediate layer showed good high temperature stability and survived 2.0 s pulses of heating at a power density as high as 53 MW/m².

The melt area of the TiC coatings in high heat flux testings also markedly decreased when a tungsten intermediate layer was applied. The melting mechanism of the TiC coatings with and without a tungsten intermediate layer was discussed by EPMA measurements.

(Received December 17, 1987)

Keywords: low atomic number material coating, fusion reactor first-wall, electron beam heating test, TiC coated molybdenum, tungsten intermediate layer, high heat flux materials

I. 緒 言

現在開発が進められているトカマク型核融合炉の第一壁材料には、プラズマ中に流入する不純物制御の観点から、耐熱性の高い低原子番号元素からなる材料(低Z材料)を使用することが有利と考えられている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。炭化チタン(TiC)を被覆したモリブデン材料(以下 TiC/Mo と記す)はプラズマからの受熱容量および高温強度に優れるため第一壁候補材料の一つとなっている⁽⁴⁾、筆者らはこれまでに TiC/Mo の作製とその熱安定性に関する研究を行い、当被覆材料が高真空中、2073 K 以上の高温に曝されると重量減少と同時に TiC 被膜の新しい劣下が進行することを明らかにした⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾、これは TiC 層と Mo 基材界面で反応により (Ti, Mo)_xC_{1-x}、Mo₂C 層が成長し、同時に Ti の揮発が進行するため⁽⁷⁾である。この対策としては、TiC と Mo の界面に拡散反応による界面反応の障壁となる層

(以下中間層と記す)を挿入することが有効と考えられる。そこで筆者らは Mo と種々の高融点金属との高温反応性⁽⁸⁾、炭化物の高温における生成自由エネルギーの比較などからタングステン(W)を中間層とした TiC/W/Mo 被覆材料(以下 TiC/W/Mo と表記する)を新しく開発した⁽⁷⁾。高真空中での高温加熱試験の結果、TiC を直接 Mo 上に約 10 μm 被覆したものは 2273 K に 1.2 ks 保持すると TiC 層がほとんど消失し、Mo₂C 層に変質する。それに対し、数 μm の W 中間層を設けたものは膜厚の変化がほとんど見られず静的な高温環境では優れた特性が確認できた⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

核融合炉では装置の運転初期に一部の電子が強い電場により異常に加速される逃走電子、プラズマと壁との間に生じるアーキング、あるいはプラズマの安定放電が突然破壊してしまうプラズマ異常消滅(ディスラプション)などにより第一壁の熱負荷は局所的に 50-1000 MW/m² にも達し材料の損傷がしばしば問題になる⁽⁹⁾。したがって、TiC/W/

** 金属材料技術研究所筑波支所(Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, Tsukuba, Ibaraki)

* 1986 年 10 月プラズマ・核融合学会第 3 回秋期講演会に一部発表

Mo を核融合炉材料として評価するためにはこのような高熱流束下での材料特性を明らかにする必要がある。しかしながら、一般に、高熱流束衝撃試験を行うには高価で大規模な試験設備が必要である。

そこで、本研究では、中空陰極電子銃(Hollow Cathode Discharge Gun, 以下 HCD ガンと記す)を用い、実験室規模で半定量的評価のできる簡便な熱衝撃試験装置を試作し、それを使って、新しく開発した TiC/W/Mo の高熱流束照射特性を検討した。TiC/W/Mo では、W を極く薄い中間層として使用することにより最表面の低 Z 材料である TiC 層の熱安定性が著しく改善される。

II. 実験方法

1. 試料作製

基材は市販の焼結モリブデン材をエメリー紙で # 04 まですら表面研磨後脱脂洗浄して用いた。

中間層のタングステン膜はマグネトロンスパッタリング⁽⁷⁾により作製した。主な成膜条件は基板温度: 873 K, アルゴン(Ar)ガス圧力: 6.7 Pa, 高周波パワー: 500 W, 膜厚: $\sim 5 \mu\text{m}$ である。

TiC 被膜は活性化反応性イオンプレーティング⁽¹⁰⁾により作製した。Table 1 にイオンプレーティング条件を示す。W 中間層の熱衝撃特性に及ぼす影響を明らかにする

Table 1 Coating conditions for the preparation of titanium carbides by rf-reactive ion plating.

C_2H_2 gas pressure	: 1.7×10^{-1} Pa.
EB gun power	: ~ 1.5 kW
RF power	: ~ 500 W
Bias voltage	: ~ 200 V
Deposition temperature	: 1023 $\sim$ 1073 K
Coating time	: ~ 5.4 ks
Film thickness	: $8 \sim 15 \mu\text{m}$

Fig.1 Preparation processes of three types of TiC coated molybdenum specimens used in a pulsed EB heating experiment.

ために、W 中間層を挿入したものと、しないものとを基板ホルダーに並べて取り付け、TiC 被覆の作製条件を同一にして試験片を作製した。

スパッタリングで W 中間層を作製する場合、被膜中に Ar ガスが混入することが知られている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。予備実験によりスパッタリングガス圧を 6.7 Pa と比較的高く保持し、基板を 873 K に加熱することで Ar 含有量は EPMA 分析で 0.3 at% 以下に抑えられることがわかった。しかし、TiC を被覆後真空中で高温に加熱した場合に Ar ガスの凝集によるブリスタ(気泡)が全く発生しなくなるまで Ar 含有量を減少させるためには 10^{-3} Pa 以下の真空熱処理が必要であった。そこで本研究では W 中間層を作製後、 6.7×10^{-4} Pa の真空中で 2073 K に 1.8 ks 保持した後、TiC を被覆した材料(TiC/HT-W/Mo と記す)の熱衝撃試験も行った。

熱衝撃試験のための試料作製手順を Fig.1 に示した。

2. 熱衝撃試験装置の試作および試験法

試作した熱衝撃試験装置システムを Fig.2 に示す。低電圧高電流の電子ビームはタンタル(Ta)製中空陰極を用いた HCD ガンおよびビーム集束用ソレノイドコイルを用いて発生させた。これまでに報告された米国および日本における主要な高熱流束試験装置の概要は田中⁽¹³⁾によりまとめられている。これらは出力 30 $\sim$ 100 kW, 加速電圧 10 $\sim$ 150 kV で、熱源の電子ビームを偏向コイルにより試験片表面でリサージュ状に走査させたり、パルス状に照射する方式である。HCD ガンを使った低電圧・高電流電子ビームを高熱流束試験に使用した例は他にない。本装置は電子の加速電圧が低いため、熱入力が材料表面近くで起こり、被覆材料のような表面被膜の熱的安定性の評価に適している。核融合炉で予想されるプラズマ異常消滅(ディスラプション)時には、100 μs オーダーの短時間で数 MJ/m^2 の熱が材料に負荷されると予想され⁽¹³⁾、高熱流束照射模擬試験には極めて高度の試験技術が必要となる。しかし、Hopkins⁽¹⁴⁾ らの核融合炉試験装置(Doublet V III)の運転結果では、10 MW/m^2 , 1 s 照射が正常運転の上限であり、本研究で行った約 50 MW/m^2 , 2.5 s までの照射はディスラプション時の熱負荷には及ばないが、軽度の異状熱負荷を模擬している。

高熱流束照射試験の概略は以下の通りである。試験片を水冷試験台に圧着後、ビーム電流を 70 $\sim$ 200 A の間で所定の値に設定する。その際の電圧は 50 V 一定であった。HCD ガン作動用の Ar ガス流量は自動質量流量計により $1.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 一定とした。試験中のチャンバー内圧力は 1.1×10^{-1} Pa であった。

ガンと試料ステージの間には直径 180 mm, 厚さ 8 mm の Mo 製回転アパーチャ盤を設けた。それには $\phi 22 \text{ mm}$ の円形スリットが開けられており、回転スピードコントロールおよびポジションコントロール系により、ビームがスリッ

Fig.2 Pulsed EB heating apparatus and its control system diagram.

トに完全に入ると同時に回転が停止し、同時に電子ビーム発生系と同期させたタイムコントロール系が時間(t)カウンタを開始し、所定の時間照射した後ビームが消滅するようにした。

試験中 HCD ガンの 1 次電流(I_c)、回転アパーチャ盤に流れる電流(I_a)、および試料に流入する電流(I_s)を計測記録した。計測誤差範囲内で常に $I_c = I_a + I_s$ の関係がなりたっていた。

ビーム照射面積は予めグラファイト板にビームを照射し、表面に生じた円形の変色領域から求めた。試料表面に投入された熱量は試料電流-時間曲線をチャート上で面積分することにより求めた。また、試料表面が溶融し始めると試料電流(I_s)が急上昇する。これは揮発原子の電離により放電空間のインピーダンスが減少すること起因するものと思われる。実験では、試料電流-時間(I_s - t)曲線の電流の立ち上がり点を表面溶融開始時間とした。

予備実験として被覆材料試験片と同一寸法の Mo 板を用い、同一条件で照射実験を繰り返し、照射条件とその時に記録された I_s - t 曲線、表面損傷を比較検討し、試験機の再現性を確認した。

III. 実験結果および考察

1. 表面溶融開始時間におよぼす W 中間層の効果

熱衝撃試験後の試験片の表面状態の観察結果を Fig.3 に示す。熱流束照射条件は、53 MW/m²、1.5 s の一定条

件に保ち、各被覆材料の損傷状態を比較した。Mo 基材に直接 TiC を被覆(a)したものは電子ビーム照射部のビームスポットに対応して表面溶融が生じ Mo が露出している。W 中間層を挿入したもの(b)では、電子ビーム照射部に TiC の金属光沢が失われた変色域が生じ、その中心に $\phi 1$ mm 程度の溶融痕跡が認められたが、TiC/Mo に見られた顕著な溶融損傷は生じていなかった。一方、W 中間層の真空熱処理を行った後に TiC を被覆した試料(c)では、表面の変色も殆ど認められず、熱的に極めて安定な被覆材料であることがわかった。

熱衝撃試験中の代表的な試料電流(I_s)-時間(t)曲線を Fig.4 に示した。熱流束 53 MW/m² に固定されているが、W 中間層の有無により、 I_s - t 曲線に顕著な差異が見られる。TiC/Mo ではビームが回転アパーチャ盤のスリットを完全に貫通してから 1.3 s 後に表面損傷が生じている(a)。これに対し、TiC/W/Mo では 1.5 s の照射終了直前にわずかな I_s の立ち上がりが見られるにすぎない(b)。このことは照射試験後の TiC/W/Mo 試料表面に、Fig.3 (b)と同様に極く小さい溶融痕跡が観察されることとよく一致している。これらのことは、本装置で表面損傷を感度よく検出できることを示している。

Fig.5 には、Mo 基材のみ(a)、TiC/Mo(b)、TiC/HT-W/Mo(c)の 3 種類の試験片について、熱流束 53 MW/m² でビーム照射を行ったときの表面溶融の始まるまでの時間を示した。被覆をしていない Mo 板(a)では 2.1 s まで溶融を起こさなかったが Mo に直接 TiC を被覆したもの(b)

Fig.3 Damage caused by an electron beam density of 53 MW/m^2 for 1.5 s. (a) TiC was deposited directly onto the molybdenum substrate. (b) TiC was deposited onto the molybdenum substrate precoated with a thin tungsten layer. (c) TiC was deposited on vacuum-heat-treated molybdenum with a tungsten intermediate layer.

Fig.4 Change in specimen current with EB exposure time during a pulsed electron beam heating test. Pulse was 53 MW/m^2 for 1.5 s. (a) TiC/Mo, (b) TiC/W/Mo.

Fig.5 Time to surface melt in electron beam heating tests. The heat flux was 53 MW/m^2 . (a) bare molybdenum substrate, (b) TiC/Mo, (c) TiC/HT-W/Mo.

は 1.2 s 以下の短時間照射で溶融損傷が生じている。この傾向は、高エネルギー水素イオンビームを熱源に使った TiC/Mo 系被覆材料の熱衝撃試験結果とよく一致している⁽¹⁵⁾。Mo 上に TiC を被覆すると、被覆していない場合に比べ短時間で表面が溶け出す。このことは照射による局所的な温度上昇で界面に低融点の化合物層が形成されたことを示唆している。真空熱処理で、スパッタ時に混入した Ar ガスを脱気した W 中間層を用いた TiC/HT-W/Mo 被覆材料 (c) では、プリスタによる W 中間層の劣化が生じないため、W 中間層が TiC-Mo 界面の拡散障壁として優れた効果を示す。 53 MW/m^2 の熱流束で 2.0 s までの照射試験では、TiC 被膜に目視による損傷は認められなかった。

Fig.6 Relation between melt area and total energy deposited on the specimen surface in EB heating tests. ○ : bare molybdenum substrate, ■ : TiC/Mo △ : TiC/W/Mo, □ : TiC/HT-W/Mo.

2. 表面熔融域の伝播速度におよぼす W 中間層の効果

被覆材に電子ビームによる高熱流束を照射し続けるとビームスポット中心から表面熔融が始まり、照射時間とともに熔融域が同心円状に広がっていく。TiC 被覆が熔融消失した場合高原子番号を有する Mo の露出する面積が小さい程プラズマを取り囲む第一壁材料としては好ましい。

熔融面積と入射熱量との関係は Fig.6 に示した。TiC/Mo は 80 MJ/m^2 で熔融部が 0.3 cm^2 に達する。W を中

間層に用いた TiC/W/Mo は 80 MJ/m^2 以上で熔融が始まる。これに対し真空熱処理を施した W 中間層を用いた TiC/HT-W/Mo では、 130 MJ/m^2 の熱流入でも熔融面積が約 0.15 cm^2 の低レベルに抑えられる。

TiC/Mo 被覆材の電子ビーム照射試験後の熔融部断面の EPMA 観察をおこなった。SEM 像および各元素の濃度分布の測定結果を Fig.7 に示す。SEM 像は Mo 基材の熔融部とその周囲の熱影響部の TiC 被膜を示している。電子ビームスポットの周囲および拡散層中に空洞がみられ

Fig.7 SEM and X-ray image micrographs for a damaged region of TiC/Mo. An electron beam power density was 53 MW/m^2 for 1.5 s. (a) SEM, (b) Ti, (c) Mo and (d) C.

Fig.8 SEM and X-ray image micrographs for a damaged region of TiC/W/Mo. An electron beam power density was 53 MW/m^2 for 2.4 s. (a) SEM, (b) Ti, (c) Mo and (d) W.

る。空洞生成の原因は明らかでないが界面反応の結果を生成する $(\text{Ti}, \text{Mo})_x\text{C}_{1-x}$ 層から Ti が揮発していく際に生じたものと思われる。高温下で Ti が蒸発していくことは実験後の被膜の組成分析で Ti 濃度が著しく低下している事実⁽⁶⁾と矛盾しない。溶融部は偏平で光沢があり、界面層に成長した低融点の反応生成物が、あたかもろう材のように溶融し濡れ広がったように見える。

TiC/HT-W/Mo 被覆材の同様な観察結果を Fig.8 に示す。この場合は、照射時間を 2.4 s まで長くして表面溶融がおこるまで熱流束照射を行った。界面の空洞、反応層の生成は認められず、TiC 層の溶融部と未溶融部の境界にはっきりした段差が生じている。また、TiC と W 層間に拡散反応層が認められず、W 層が残っていることから、この場合の表面溶融は界面層からではなく TiC 膜表面から始まるものと思われる。

IV. 結 言

中空陰極電子ビーム銃を使用して高熱流束照射装置を試作した。

本装置を使って、TiC を被覆した Mo 材料の熱衝撃特性に及ぼす W 中間層の影響を明らかにした。W 中間層を挿入することにより TiC-Mo 界面反応が抑制され低融点反応層が生じないため高熱流束照射でも表面溶融に到る照射時間が長くなる。Mo 基材に W 層を作製し、真空熱処理を加えた後、TiC を被覆したものは、 53 MW/m^2 高熱流束下で 2.0 s までの照射に耐えた。更に W 中間層の存

在は表面溶融部の広がり速度を抑え、TiC の溶融消失部を狭い領域にとどめた。

文 献

- (1) P.W.Trester, G.R.Hopkins and J.L.Kaae: J. Nucl. Mater., 122 & 123(1984), 1298.
- (2) J.Bohdanski and J.Roth: J. Nucl. Mater., 85 & 86(1979), 1145.
- (3) M.Kaminski: Thin Solid Films, 73(1980), 117.
- (4) Y. Murakami, T. Abe and H. Nakamura: J. Nucl. Mater., 111 & 112(1982), 861.
- (5) M.Fukutomi, M.Fujitsuka, H.Sinno, M.Kitajima, T.Shikama and M.Okada: Proc. 7th Int. Conf. on Vacuum Metallurgy, 日本鉄鋼協会, (1982), 711.
- (6) M.Okadb: Thin Solid Films, 108(1983), 373.
- (7) M.Fukutomi, M.Fujitsuka, T.Shikama and M.Okada: J. Vac. Sic. Technol., A3(6) (1985), 2650.
- (8) 諸住正太郎, 菊池迪夫, 菅井晋三, 林 正明: 日本金属学会誌, 44(1980), 1404.
- (9) 村上義夫: 原子力工業, 28(1982), 30.
- (10) M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada: Thin Solid Film, 120(1984), 283.
- (11) D.W.Hoffman and J.A.Thornton: Thin Solid Films, 45(1977), 387.
- (12) D. W. Hoffman and J. A. Thornton: J. Vac. Sic. Technol., 20(1982), 355.
- (13) 田中義久: FAPIG, 110(1985), 3.
- (14) G. Hopkins, P. Trester and J. Kaae: GA-A17265.
- (15) K.Nakamura, R.Yamada, M.Saidoh and Y. Murakami: J. Nucl. Mater., 111 & 112(1982), 852.