W/Cu 傾斜組成材料の開発

Development of Tungsten/Copper Gradient Material

伊藤 義康^A 高橋 雅士^A 高野 廣久^B

Yoshiyasu Itoh, Masashi Takahashi and Hirohisa Takano

A sintering and infiltration technique to manufacture functionally gradient materials has been developed. This technique consists of two steps and is suitable for manufacturing a tungsten (W)/copper(Cu) gradient material. The first step is to make a sintered tungsten with the gradient pore distribution. The second step is to infiltrate a molten copper into the pores. In this technique, capsule-free HIP(Hot Isostatic Pressing)treatment is effectively used for fully densifying the surface tungsten layer and for eliminating only closed pores in the other layers. Capsule HIP treatment is effective to fully infiltrate a molten copper into open pores of the sintered tungsten.

The tungsten/copper gradient material has an excellent ability to reduce thermal stress and has good thermal conductivity from the tungsten layer to the copper. It is because of continuous microstructure change from one layer to another. The results of heating tests using electron beam irradiation equipment successfully showed that the tungsten/copper gradient materials can endure a stationary heat flux of up to 15 MW/m², which is necessary for divertor plate as a plasma facing component in the ITER(International Thermonuclear Experimental Reactor).

1. はじめに

大気汚染、酸性雨、オゾン層破壊に次いで、現在、炭酸ガス(CO₂)による温暖化が、地球規模で環境を損なう可能性があるとして、世界中の関心を集めている。この地球温暖化対策としては、CO₂の排気量の規制が最重要課題として取り上げられ、主要各国において独自に排出抑制目標が出され、種々の施策が施されようとしている。特に、CO₂排出総量の約1/3が電力エネルギー供給のために消費される化石燃料からの排出であることから、化石燃料への依存度を下げ、原子力、自然エネルギーとのベストミックスを構成することが、今後のエネルギー供給の面から重要と考えられている。一方、火力発電所などから排出されたCO₂の分離・固定化に関しても研究が開始されている。また、エネルギー変換効率向上に関する研究開発についても、従来以上にその重要性が認識され、推進されているのが現状である[1]。

このような状況の中で、核融合開発は人類究極のエネルギー源として大きな期待を集め、主要先進国を中心に進められている。現在、日本のJT-60を始めとする大型トカマク装置により臨界プラズマ条件がほぼ達成されており、次のステップである国際熱核融合実験炉の工学設計が1992年より開始されている。ところで、ガスタービンや燃料電池など現在進められているエネルギー機器開発において、それらの実用化の鍵を握っているのはそれぞれの機器特有の苛酷な環境に耐え得る材料の開発である。核融合炉開発においても、今後解決しなければならない多くの技術課題が山積みされている中で、プラズマ対向機器材料の開発は核融合炉開発の鍵を握ると言っても過言ではないほどの重要課題である。プラズマ対向機器では、高い熱負荷、粒子負荷などを受け、材料にとっては極めて苛酷な使用環境下にある[2]。

一方、宇宙往還機(スペースプレーン)をターゲットとして、耐熱、耐酸化性、熱応力緩和などの諸機能

A: (株)東芝 重電技術研究所 Heavy Apparatus Engineering Laboratory, Toshiba Corporation

B: (株)東芝 京浜事業所 Keihin Product Operations, Toshiba Corporation

A, B: 〒230 横浜市鶴見区末広町 Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama 230

を同時に満足させる高機能、多機能材料として、材料の表面から裏面にかけて組成を連続的に変化させた傾斜機能材料の概念が考え出されている[3]。この新しい材料の概念は宇宙往還機に限らず、前述のように苛酷な環境下で運転されるエネルギー機器においても当然有効と考えられる。著者らはこのような観点から核融合プラズマ対向機器への傾斜機能材料概念の適用について検討を進めてきた[4]。その結果、受熱面のタングステン(W)から、冷却側の銅(Cu)まで組成が段階的に変化したW/Cu傾斜組成材料の創製プロセスを確立し、さらに 15 MW/m^2 の定常熱負荷に耐え得ることを電子ビーム照射試験により確認した[5]。

2. 核融合炉開発と傾斜機能材料の適用

1992年は核融合開発において一つのエポックとなる年であった。すなわち、わが国の原子力委員会で、今後はトカマク型の核融合炉開発に取り組むとの基本方針が打ち出された。さらに国際原子力機関(IAEA)のもとで日本、米国、EC、ロシア連邦が共同して概念設計を進めていたトカマク型の国際熱核融合実験炉ITER(International Thermonuclear Experimental Reactor)の工学設計が6年計画で開始されたのである。Fig.1にはこの実験炉ITERの概念図を示す。核融合出力1GW、プラズマ電流22

Fig.1. International thermonuclear experimental reactor(ITER).

MAを目指しており、DTプラズマ(重水素Dと三重水素Tとの燃焼反応)の制御された自己点火と長時間燃焼を実証し、システムとしての核融合技術をも実証するのが目的である。さらに、プラズマ対向機器や、核工学機器の総合的な試験も実施される予定である。

プラズマ対向機器とは、文字どおりDTプラズマに直接面している機器で、第一壁やダイバータ板がそれである。第一壁はプラズマを封じ込める磁力線と平行に設置されており、プラズマからの放射熱や中性粒子による負荷を受ける。磁力線と直角に設置されたダイバータ板は、磁力線に沿ってプラズマ中の荷電粒子が直接入るために、特に高い熱負荷(実験炉ダイバータ板で表面熱流束 $15\sim 30\text{ MW/m}^2$ 以上)と粒子負荷を受け、材料にとっては極めて苛酷な使用環境に置かれる。従来より、プラズマ対向機器としては、耐熱性に優れた受熱面材料と、Cuなどの熱伝導性に優れた熱シンク材料を接合して用いることが考えられており、既に炭素繊維強化炭素複合材料(C/C composite)とCuの接合により 15 MW/m^2 の定常熱負荷に耐える小型試験体が開発されている[2, 6]。炭素系材料は低原子番号でありプラズマに混入した場合の影響は小さいものの、粒子負荷によるエロージョン損傷量が大きく、高温で熱伝導率が顕著に低下するなどの問題がある[7]。さらなる熱負荷、粒子負荷に対する耐性の向上と、長期運転における信頼性向上を考えた時、W/Cu傾斜組成受熱板の開発が有効と考えられる。すなわち、受熱面材料に耐熱性とエロージョン特性に優れたW、熱シンク材料にCu、その中間を傾斜組成化することで熱応力緩和を狙った傾斜機能材料の適用である[4]。

ところで、傾斜機能材料は機能の異なった材料間の組成を連続的に変化させ、複合化したものである。これにより、従来、単一の材料では得られなかった複数の機能を、単一の材料に有効に併せ持たせることができる。この新材料が従来の複合材料の概念と明らかに異なるのは、材料的に多くの問題点を含む接合界面を、基本的に有さない点にあると言える。傾斜機能材料の創製プロセスとしては、CVD・PVD法、溶射法、焼結法、自己燃焼焼結法などが検討されている[8]。CVD・PVD法はミクロな組成制御が可能なプロセスであるが、成膜速度が遅く厚板、厚膜材料を創製するのは困難である。溶射法は成膜速度が速く、厚板、厚膜大型部材を創製するのに比較的適したプロセスと言えるが、ミクロ組織につい

ては制御が困難である。焼結法と自己燃焼焼結法は、厚板、厚膜材料を創製するのに適したプロセスであるが、複雑形状、大型部材の創製には問題がある。このように、各プロセスによって長所、短所があり、現時点で必ずしも最良の傾斜機能材料の創製プロセスというものは開発されてはいない。また、WとCuのように著しく異なる材料物性を有する材料間の傾斜複合化は極めて困難であり、上述した単一のプロセスでは、必ずしも良好な傾斜機能材料が実現出来ないのが現状である。

3. W/Cu 傾斜組成受熱板の創製プロセス

3.1 焼結溶浸法の開発

著者らはW/Cu 傾斜組成材料を創製するために、新しく焼結溶浸法と呼ぶ複合プロセスを開発した[4]。Fig.2には、その焼結溶浸プロセスの概要を示す。このプロセスは焼結法と、溶浸法とを組み合わせた方法である。すなわち、焼結工程では金型の中にW粉末のみを粉末粒度を変えて順に積層し、プレス成形後に焼結して、気孔率が積層方向に傾斜変化したW焼結体(スケルトン)を作る。このW焼結

Fig.2. Sintering and infiltration technique for manufacturing W/Cu gradient material.

《カプセルフリーHIP》粉末をHIPで焼結する際に、圧媒ガスが粉末成形体の中に入ってしまうと、加圧焼結ができない。そこで、粉末をカプセル内に真空封入してからHIP処理する方法と、あらかじめ大気圧や真空中で成形体を焼結して90～96%の相対密度とし、したがって残留気孔を独立気孔にしてからHIP処理する方法とがある。前者をカプセルHIP法、後者をシンターHIP法またはカプセルフリーHIP法という。

体にカプセルフリーHIP(熱間等方圧加圧)処理(脚注)を施し、Cu溶浸に必要な開気孔を残し、閉気孔のみを除去する。溶浸工程では、このW焼結体の開気孔中にCuをHIP処理を利用して溶浸し、WからCuに組成が連続的に変化した傾斜組成体を創製する。本手法は、従来の焼結法では困難であったWとCuのように、焼結温度が顕著に異なる材料の組み合わせにおいても適用が可能である。さらに、溶浸によって作られた傾斜組成部組織が、網目状に連結した(ネットワーク)構造を形成している点に特徴がある。当然のことながら、WとCuの直接接合体と比較すると、接合界面の傾斜組成化により熱応力緩和は有効に生じる[9]。また、溶浸によりW焼結体中に網の目状に入り込んだCuは繊維状に連結しており、W焼結体の脆さを見かけ上改善する作用があり、WからCuへの熱伝導特性を著しく向上させる。

Fig.3には種々の粒径のW粉末をプレス成形圧を変えて、水素炉0.1 MPaで焼結した場合の収縮率と相対密度の関係を示す。ただし、焼結条件は2073 K, 8 hと一定の場合である。図から明らかなように、Wの粉末粒径を0.5～9 μmと変えることにより、W焼結体の相対密度を60～95%の範囲で変化させ

Fig.3. Effect of tungsten powder size on shrinkage for sintering and relative density (Sintering condition: 2073 K, 8 h, H₂ atmosphere).

られることが分かる。すなわち、使用するW粉末の粒径を変えることにより、焼結体の気孔率を任意に制御できる。しかし、同時に焼結時の収縮率も5～30%の範囲内で変化しており、割れや変形のない気孔率の変化したW積層焼結体を得るためには、この収縮率の制御が極めて重要であることが分かる。また、実験の範囲内では常圧焼結では必ずしも高密度のW焼結体を得られないことが分かる。

次にカプセルフリーHIP処理によるW焼結体の高密度化について検討した実験結果をFig.4に示す。

Fig.4. Effect of capsule-free HIP treatment on densification of sintered tungsten (HIP condition: 2273 K, 196.1 MPa, 3h).

HIP処理条件は2273 K, 3 h, Ar雰囲気196.1 MPaと一定の場合の結果である。W粉末の粒径を変えたり、異なった粒径のW粉末を混合して焼結することにより初期相対密度が異なるW焼結体を作成し、カプセルフリーHIP処理前後の相対密度の変化を測定した結果である。図から明らかなように、初期のW焼結体の相対密度が90%程度以上であれば、カプセルフリーHIP処理によりW焼結体は十分に緻密化できることが分かる。このようなW焼結体の緻密化条件は、W/Cu傾斜組成受熱板の受熱表面材料であるW 100%層に使う粉末粒径選択のために必要であり、W 100%層の緻密化は受熱面材料強度と熱伝導特性の向上のために重要である。W表面層の緻密化が不十分であると、高熱負荷を受けた時に溶浸したCuが、傾斜組成材料内部から溶出・蒸散することがある。

一方、W焼結体の初期相対密度が90%程度以下の場合には、カプセルフリーHIP処理により若干の密度向上が認められるものの、緻密化は不十分であることが分かる。Fig.5には一例として、初期相対密度が76.6%のW焼結体のカプセルフリーHIP処理についてまとめて示す。(a)にはW焼結体のHIP処理前後の気孔率を、水浸法と水銀圧入法を用いて測定した結果を示す。焼結体中の気孔は外部に通じた開気孔と、焼結体内部に孤立した閉気孔に分けられる。W焼結体中の開気孔はCu溶浸のために必要であるが、閉気孔の存在は内部にCuが入り込まないことから、材料強度の低下と熱伝導特性低下の原因となり好ましくない。しかし、カプセルフリーHIP処理を施すことにより、必要な開気孔のみを残し、閉気孔のみを選択的に消滅させることが可能である。Fig.5(b)には、水銀圧入法を用いて測定した開気孔径の分布を示す。測定に供したW焼結体に存在する開気孔の平均半径は0.54 μm であるが、カプセルフリーHIP処理を施した後も0.52 μm であり、開気孔分布についてもほとんど変化していないことが明らかである。

3.2 W/Cu傾斜組成受熱板

焼結溶浸法により創製されたW/Cu傾斜組成材料

(a)

(b)

Fig.5. Effects of capsule-free HIP treatment for eliminating closed pores. (a) Ratio of open pore and closed pore. (b) Pore size distributions by mercury porosimeter.

の組織写真の一例をFig.6に示す。W/Cu 傾斜組成材料は、純度99.9%で、1.0, 2.0, 3.0 μm の3種類の平均粒径のW粉末を順に混合しながら6層に積層し、W焼結体を作製した。この時の焼結は2043 K, 8 h, 水素雰囲気0.1 MPaにより実施した。次に、W焼

Fig.6. Macro and micro structure of W/Cu gradient material manufactured by sintering and infiltration technique.

結体中の閉気孔を取り除くためにカプセルフリーHIP処理を、2073 K, 4 h, Ar 雰囲気181 MPa で実施し、W層中の気孔率が1.3, 6.5, 9.9, 14.1, 21.9%と段階的に積層方向に変化したW焼結体を得た。W焼結体中の気孔へのCuの溶浸は、SUS 316Lカプセルの中にW焼結体と純度99.99%の無酸素銅板(真空溶解材)とを真空状態に封じ込め、1373 K, 2 h, Ar 雰囲気98 MPaの条件でHIP処理を施すことにより実施した。マクロ組織写真からは、傾斜組成させた各層が約4 mm厚さで構成されていることが分かる。また各層のミクロ組織写真からは、受熱表面層には全くCuが認められないが、冷却側のCu 100%層に向かってCuの比率が徐々に増加している様子が明らかである。

ところで、著者らは既にW/Cu 傾斜組成材料がW表面に熱負荷を受け、Cu側が水冷されている場合の熱分布、熱応力分布について有限要素法解析を実施している。その結果、W/Cu ろう付け接合体と比べて熱応力緩和が有効に生じていること、最大応力の発生位置は受熱面であるW表面であることなどを明らかにしている[5]。これらの結果から、高熱負荷を受けるW表面層を、高強度・高じん性化し、耐熱衝撃特性の向上を計ることが、W/Cu 傾斜組成

材料の特性向上のために有効であることがわかる。Fig.7には、以上の観点からWへのRe添加による高強度化について、実験的検討を加えた結果を示す。使用したReは純度99.9%で、1.0 μm の平均粒径の粉末である。W粉末に添加したReはWと固溶して強度・じん性の向上を可能とするが、多量に添加すると強度低下と共に、熱伝導特性が低下する傾向にある。そこで著者らはFig.6に示したW/Cu 傾斜組成材料の最表面層に10 wt%Reを添加したW-Re合金を採用している。

Fig.8には、15 MW/m²の定常熱負荷に耐えることを目標性能として設計し、創製したW/Cu 傾斜組成受熱板を示す[5]。幅25 mm、長さ50 mm、傾

Fig.7. Effect of rhenium content on four point bending strength of sintered tungsten (Sintering condition: 2073 K, 8 h, H₂ atmosphere).

Fig.8. W/Cu gradient material brazed on a cooling swirl tube for electron beam irradiation test.

斜組成部厚さ 12 mm の W/Cu 傾斜組成体の Cu 部分を鞍型に加工した後に、直径 20 mm の冷却管とろう付け接合した。接合には Ag-Cu-Ti ろうを用い、1107 K、1 h 真空中の条件で行った。また、冷却管には管内部にねじれたテープを入れて、冷却特性を高めたスワール管を用いた。

4. 電子ビーム照射による熱負荷試験

著者らは焼結溶浸法により創製された W/Cu 傾斜組成体の、熱応力緩和特性を明らかにするため、有限要素法解析と均一加熱冷却の熱サイクル試験を実施している[9]。その結果、最高温度 1073 K、最低温度 773 K の熱サイクルを 10 回繰り返すと、W/Cu ろう付け接合体の W には加熱過程で生じる引張り熱応力により亀裂が生じるが、傾斜組成体は健全であることを確認している[4]。

一方、国際熱核融合実験炉 ITER のプラズマ対向機器、特にダイバータ板では 15~30 MW/m² の高い定常熱流束に耐える必要がある。日本原子力研究所ではこのような高熱負荷に耐えるダイバータ試験体を製造し、電子ビーム高熱負荷試験装置 (JEBIS) を用いて特性の評価を実施している[6, 10]。そこで、Fig.8 に示した W/Cu 傾斜組成受熱板についても、電子ビーム照射による熱負荷試験を実施した。得られた結果を以下に示す。

試験にはリニアフィラメント型の 50 kW 電子ビーム発生装置 (東芝製) を用いた。電子ビームの照射領域は、W/Cu 傾斜組成受熱板の W 表面において幅 20 mm、長さ 50 mm である。加速電圧は 15 kV 一定で、ビーム電流を変えることにより 5~15 MW/m² の範囲で供試体に熱負荷を与えた。Fig.9 と Fig.10 には、得られた試験結果について示す。Fig.10 の図中に示すように、W/Cu 傾斜組成材料の側面には T1, T2, T3 の三カ所に穴あけ加工を行い、W-Re 熱電対を挿入して電子ビーム照射試験中の温度測定を実施した。また、W/Cu 傾斜組成材料とスワール管のろう付け接合部 T4 にも熱電対を挿入することにより、温度測定を実施した。

Fig.9 の温度チャートから明かなように、電子ビーム照射時間が 30 秒程度で、供試体の熱流はほぼ定常状態になっているのが分かる。そこで、電子ビーム照射時間を 40 秒一定とし、熱負荷を 5 MW/m² から 15 MW/m² まで順に 5 段階に変化させた場合の、入熱密度と各測定箇所の最高温度との関係を Fig.10 にまとめて示す。当然のことながら、入熱密度

が高くなるほど各部の最高温度も上昇する傾向にあることが分かる。しかし、入熱密度が 15 MW/m² の場合においても、T1 部の温度は 970 K (外挿により求めた W 表面温度は約 1200 K) であり、特に定常熱負荷においても異常のないことは明かである。また、試験後の W 表面観察結果からは、電子ビーム照射による割れ、局部溶融などの損傷も認められず、15 MW/m² の熱負荷に十分耐え得ることが確認された。

Fig.9. Time history of temperature during electron beam irradiation test.

Fig.10. Relationship between electron beam power density and temperature up to a stationary heat flux of 15 MW/m².

5. まとめ

これからのエネルギー機器開発において高効率化は必須課題である。これは、必然的に機器の作動温度の高温化を招くことから、耐熱材料開発が鍵(キー)となる。したがって、本稿で示した核融合機器を始め、現在開発中のガスタービン、燃料電池などエネルギー機器のほとんど全てについて、熱応力緩和を主目的とした傾斜機能材料適用の可能性があるということが出来る。特に使用条件、使用環境の厳しいエネルギー機器においては、傾斜機能材料の適用により、実用化が一層促進されるものと考えられる。

ところで、現在の材料開発は単相材料から、粒子分散、ウィスカ強化、繊維強化といった複合材料に向っている。これはマイクロ組織的には、均質材料から不均質材料に向かっていえる。このような材料開発の方向は、材料機能の尖鋭化を目指したものである。一方、マクロな観点からも同様に、均質材料から不均質材料に向かう、複合部材化の方向がある。これもコーティング、接合というプロセスにより、単相材料では発揮し得ない機能を発現させている。傾斜機能材料はこの両方の組織不均質化を指向した新材料と言える。今後、より高いレベルでの機能の尖鋭化を狙い、ウィスカ強化、繊維強化を基本にした傾斜組成材料、傾斜組成コーティング、傾斜組成継手開発が行われていくであろう。

参考文献

- [1] 伊藤義康: 機械の研究, 44, 913-924, 1023-1030, 1136-1142(1992), “地球環境問題とエネルギー動向(1), (2), (3)”
- [2] 戸田三郎, 吉川潔, 高木敏行, 秋場真人, 山崎誠一郎, 関村直人, 橋爪秀利, 上坂充, 高津英幸: 日本原子力学会誌 34, 918-930(1992), “核融合炉における極限工学課題 高熱流束, 電磁構造, 材料”
- [3] 新野正之, 平井敏雄, 渡辺龍三: 日本複合材料学会誌, 13, 257-264(1987), “傾斜機能材料-宇宙往還機用超耐熱材料を目指して”
- [4] 伊藤義康, 高橋雅士, 柏谷英夫: 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会研究報告, 32, 65-71(1990), “W/Cu 傾斜組成材料の開発”
- [5] 高橋雅士, 伊藤義康, 宮崎松生, 高野廣久, 池田三郎, 奥村利久: 第5回傾斜機能材料シンポジウム論文集, 165-171(1992), “W/Cu 傾斜組成材料の受熱特性”
- [6] S. Suzuki, M. Akiba, M. Araki, K. Yokoyama: Fusion Technology, 21, 1858-1862(1992), “Thermal cycling experiments of monoblock divertor modules for fusion experimental reactors.”
- [7] 関昌弘: セラミクス, 25, 627-635(1990), “核融合とセラミクス”
- [8] 伊藤義康, 高橋雅士, 柏谷英夫, 高野廣久, 立川信夫, 足立茂: 原子力工業, 37, 59-65(1991), “傾斜機能材料のエネルギー機器への応用”
- [9] Y. Itoh, H. Kashiwaya: Journal of the Ceramic Society of Japan, 100, 476-481(1992), “Residual stress characteristics of functionally gradient materials.”
- [10] 多田栄介, 吉田清, 柴沼清, 秋場真人, 奥村義和: 核融合研究, 68, 249-267(1992), “核融合炉工学技術の開発”

(1992年12月21日受理)

揭示板

International Conference “Hot Isostatic Pressing”
(1993. 4. 21 ~ 23; Antwerp, Belgium)
詳細は事務局までお問い合わせ下さい。