

電子ビーム高熱負荷による高純度CVDタンクステンコーティングモリブデン材の損傷

田村，賢
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

徳永，和俊
九州大学応用力学研究所

吉田，直亮
九州大学応用力学研究所

<https://doi.org/10.15017/16622>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 23 (1), pp.25-29, 2001-06. 九州大学大学院総合理工学府
バージョン：
権利関係：



電子ビーム高熱負荷による高純度CVDタングステンコーティングモリブデン材の損傷

田村 賢*・徳永和俊**・吉田直亮**

(平成13年2月28日 受理)

Modification of high purity CVD tungsten coated molybdenum under high heat load by electron beam

Satoshi TAMURA*, Kazutoshi TOKUNAGA**, and Naoaki YOSHIDA**

In view of the recent interest in high Z metals as plasma facing materials, high heat load experiments by irradiation of electron beam were performed on CVD tungsten coated molybdenum samples in order to prove the suitability and the load limit of such coating materials. Measurements were made with respect to heat load properties, surface modification and structure change of cross section of the samples. These results indicate that the thermal and adhesion properties between the substrate and coating were good under high heat load (peak temperature was 2500°C). It was also shown that embrittlement by recrystallization was suppressed very much in the high purity CVD tungsten.

1. 序

磁場閉じ込め型プラズマ核融合炉におけるプラズマ対向機器のうち、リミター、ダイバータ板は高熱流束機器と呼ばれ、粒子負荷はもとより、最大 100GJ/m^2 ($0.1 \sim 3\text{ ms}$)に達する多大な熱的負荷を受ける¹⁾。したがってこれらの表面材料は、スパッタ率が低く、高融点であり、熱伝導率が高く、加えてトリチウムインベントリが小さいことが望ましい。高熱流束機器の表面候補材料とされてきたものに、低Z材料であるCFC(炭素繊維強化炭素複合材)が挙げられ、高Z材料の代表的なものとして、タングステン、モリブデンが挙げられる。

CFC等の炭素系材料の利点は、昇華温度が高く、熱伝導率も極めて高く(500W/m/deg)、さらに、核融合プラズマ中に炭素原子が混入しても低Z元素ゆえにプラズマの放射損失が少なくて済むこと等である。しかし、致命的な欠点として、トリチウムインベントリが大きく、また、炉内の水素同位体と反応して化学スパッタリングされやすく、さらにD-T核融合反応で発生する 14MeV 中性子による照射損傷で、熱伝導率が大幅に低下する等が指摘される²⁾。このことから、スパッタ率が低く、高融点かつ、熱伝導特性の良い高Z金属材料を使用することが考えられている³⁾。したがって、現在、幾つかのプラズマ実験装置の、リミター及びダイバータ板に高Z金属材料が用いられて

る。

実機で使用された高Z金属材製リミター、ダイバータ板表面には、しばしば、亀裂や溶融痕が観察されている⁴⁾。これらの損傷は、プラズマディスラプション、アーキング等が原因であり、結局は材料表面が高熱負荷を受けることによって形成されたものである。高Z金属材料が、繰り返し高熱負荷環境下でどのような影響を受け、耐熱特性を始めとする諸特性がどのように損なわれるかを明らかにすることが現在の課題である。

高Z金属材料の中で、最も耐プラズマ特性に優れているものは、タングステンである。しかし、タングステン単体で高熱流束機器を作成する場合、その比重の大きさ(19.3g/cm^3)、加工性の悪さ(DBTT: $100 \sim 400^\circ\text{C}$)が問題となる。この解決策のひとつとして、比重が 9.01g/cm^3 と比較的小さい上に、融点が 2610°C と高く加工性の良いモリブデンを基材とし、その表面にタングステンをコーティングして用いることが考えられている⁴⁾。

タングステンは、再結晶時に不純物を粒界に偏析させ、粒界脆化を起こす。このことからコーティングは純度の高いものが望まれる。幾つかのコーティング方法の中でも、化学気相析出(CVD)法は 99.99998% の高純度コーティングを実現している。

こうした背景から本研究では、CVD法によってタングステンをモリブデン基材表面にコーティングした試料を作製し、その耐熱負荷特性を明らかにすることを目的に、電子ビームを用いた熱負荷実験を行った。

*先端エネルギー理工学専攻博士後期過程

**応用力学研究所

2. 実験方法

2.1 試 料

本研究に用いた CVD タングステンコーティングモリブデン試料は、東京タングステン(株)から提供された。本試料は、CVD 法によって 99.99998% の高純度タンゲスチンを厚さ 5 mm の焼結モリブデンの表面に析出させ、厚さ 1 mm のコーティングを施したものである⁵⁾。縦横 10mm × 10mm の寸法に切断後、1000°Cで 1 時間の真空脱ガス処理を行った。これらの試料の内、9 個に No. 1～No. 9 という識別番号を付けた。

本材料を実機で使用する場合、当然受けるであろう突発的な高熱負荷によって、コーティングの接合界面部でモリブデンの溶融が起きることが想定される。勿論、この溶融モリブデンは、CVD タングステン表面に噴出することになる。したがって、接合界面から溶融を起こした試料が、その後の繰り返し熱負荷によって受ける変化についても調べる必要がある。このような理由から、接合界面の一部を溶融させることにより CVD タングステン表面に溶融凝固部分を持つ試料を作製した。これらの試料を No. 10, No. 11 とした。

2.2 電子ビーム照射

電子ビーム熱負荷実験は、九州大学応用力学研究所の熱負荷模擬装置を用いておこなった。試料への熱負荷は、CVD タングステンコーティング表面に電子ビームを均一に照射することによって与えられた。加熱された温度に対応する試料の形状及び、組織の変化を調べる目的で、各試料の最高到達温度を 1050°C から 2500°C までそれぞれ設定した。60 秒間の照射で各試料が、室温からそれらの設定温度に到達するように熱流束をそれぞれ調整した (Fig. 1, a)。さらに、一回目と同様な照射条件でそれぞれの試料に繰り返し熱負荷をかけた (Fig. 1, b)。試料の表面温度は二色放射温度計を用いて測定した。また、熱負荷後の表面形状変化を光学顕微鏡 (OM) 及び、走査型電子顕微鏡 (SEM)

を用いて観察した。タングステンとモリブデンの接合界面部分及び、CVD タングステン表面溶融凝固部分の組成変化については、X 線エネルギー分散分光器 (EDS) を用いて調べた。

3. 結果と考察

3.1 热負荷前の組織

電子ビーム未照射試料の研磨断面の SEM 写真を Fig. 2 に示した。CVD 法により形成されたタングステン層は柱状組織を成していた。コーティング状態は良好であり、空隙等の欠陥は観察されなかった。また、CVD タングステンコーティング表面での結晶粒径は約 2 μm であることを確認した。

3.2 CVD タングステン表面組織の熱負荷による変化

Fig. 3 に試料の到達温度と結晶粒径の関係を示した。CVD タングステンが結晶粒成長を起こす温度は、1200°C 以下であった。CVD タングステンの再結晶温度が一般の焼結タングステン (1300°C 前後) のそれよりも低い原因是、純度の高さにあると思われる。

低い再結晶温度を持つにも関わらず、10 回熱負荷後

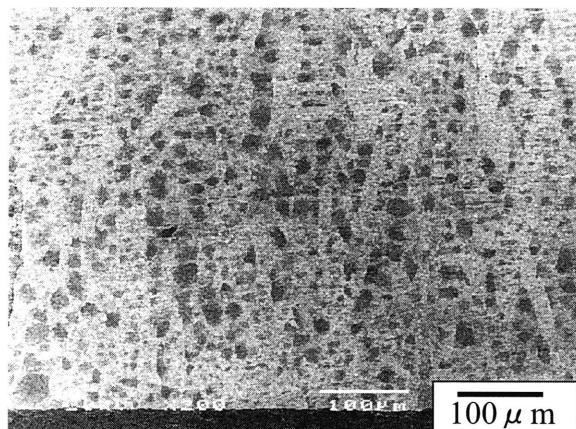


Fig. 2 Scanning electron image of cross-sectional view of CVD tungsten coating.

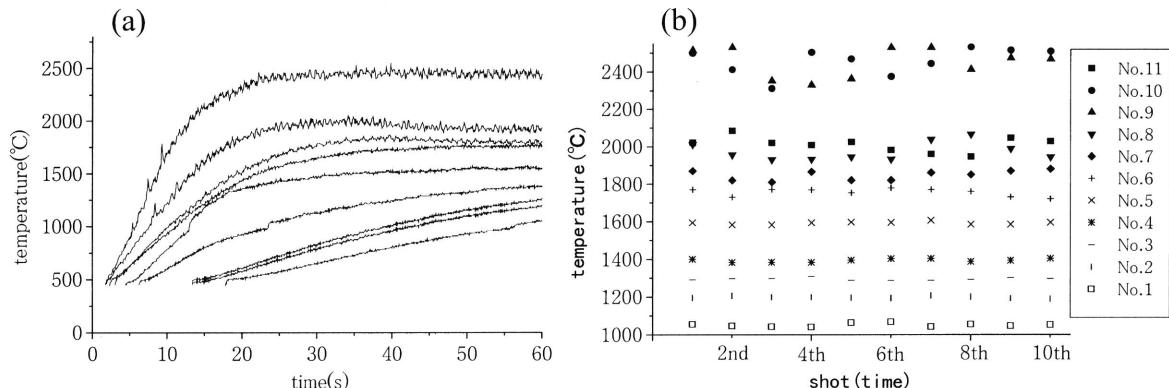


Fig. 1 (a) Time evolution of sample temperature at the first irradiation, (b) peak temperature of the individual samples.

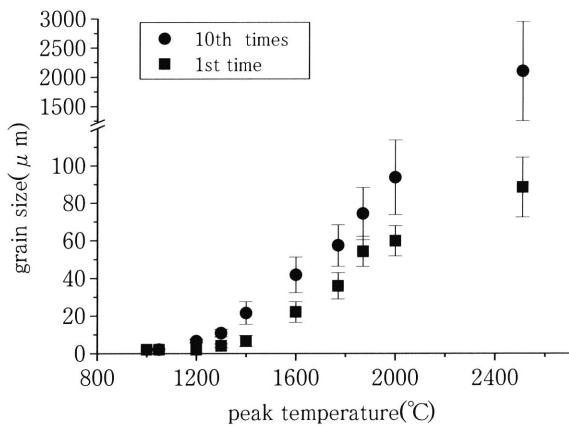


Fig. 3 Grain size of CVD tungsten as a function of peak temperature.

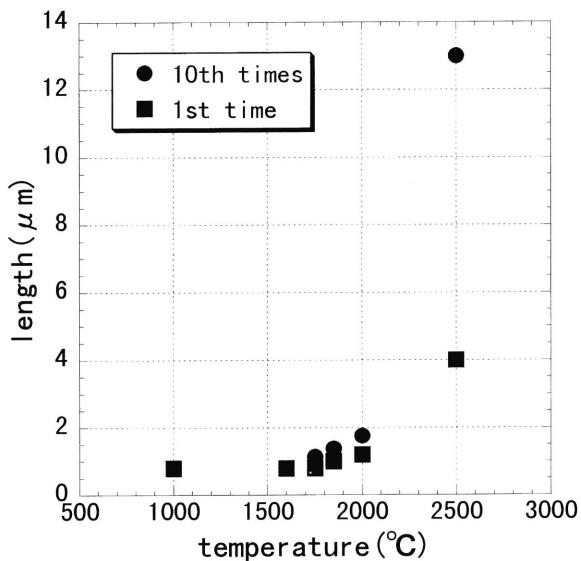


Fig. 4 Changes of the thickness of diffusion layer at the joint interface with peak temperature.

の各試料 (No. 1～No. 9) の CVD タングステン表面に亀裂の発生は認められなかった。純度の高い試料では、不純物偏析による粒界脆化が起こり難いことが確認された。

3.3 接合界面における変化

全ての熱負荷条件で、接合界面における CVD タングステンコーティングの剥離は、起きなかった。試料内部にも損傷は観られなかった。タングステンとモリブデンの接合界面部の組成変化について EDS の線分析機能を用いて調べた結果を Fig. 4 に示した。1750°C以上の温度域でタングステン層とモリブデン層の接合界面において顕著に拡散が起きていた。タングステンとモリブデンの合金は全率固溶体を形成することから、接合界面における相互拡散は、コーティングの健全性に悪影響を及ぼすものではなく、むしろコー

ティングの接合性を向上させると考えられる。

3.4 CVD タングステン表面に溶融凝固部分を形成した試料

接合界面から溶融を起こさせた試料表面には、溶融凝固部分が形成されていた。EDS の点分析機能を用いて、その組成について調べた結果を Fig. 5 に示した。試料表面の溶融凝固部分は、タングステンとモリブデンの合金であった。表面に溶融凝固部分を形成した試料のうち、その後、最高到達温度が2500°Cの繰り返し熱負荷をかけた試料 (No. 10) では、溶融凝固部分の組成及び、組織に変化が見られた。溶融凝固部分の繰り返し熱負荷による表面組成及び、形状変化を Fig. 6 に示した。溶融凝固部分表面は、繰り返し熱負荷を加えるに従って、タングステンに富む組成に変化し、微細な組織を形成していた。10回の繰り返し熱負荷を加えた後の溶融凝固部分に幅 40μm ほどの亀裂が形成されていた。この亀裂の底部の組成を調べたところ、表面の微細な組織と比較してモリブデンの含有量が多いことが判った。

熱負荷中の試料 (No. 9、到達温度2500°C) における Mo 原子の放出挙動について四重極質量分析器 (QMS) を用いて定性的に調べ、Fig. 7, a にその結果を示した。Mo 原子の放出は、2300°C以上で急激に増加していることが判る。ここで、測定結果と対比させる為、Fig. 7, b に試料温度から計算した Mo の放出原子数を示した。これは、平衡状態における蒸気圧 P を

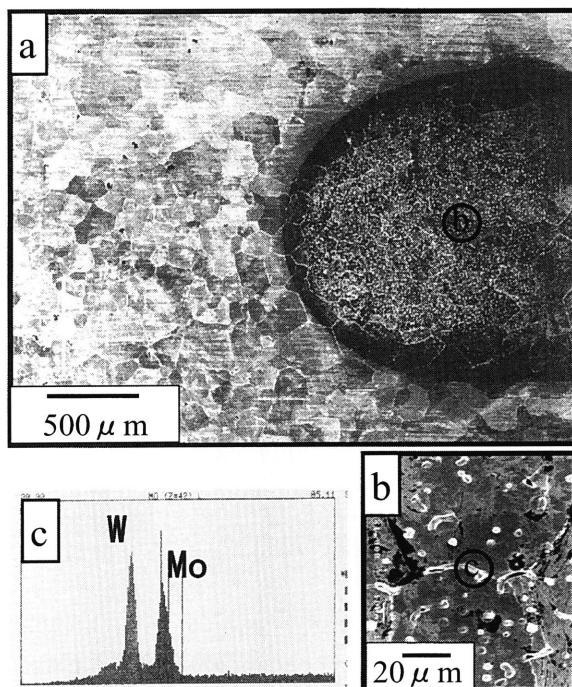


Fig. 5 (a) SEM images of the surface of the sample No. 9, (b) high magnification image of the resolidified part, (c) result of EDS analysis.

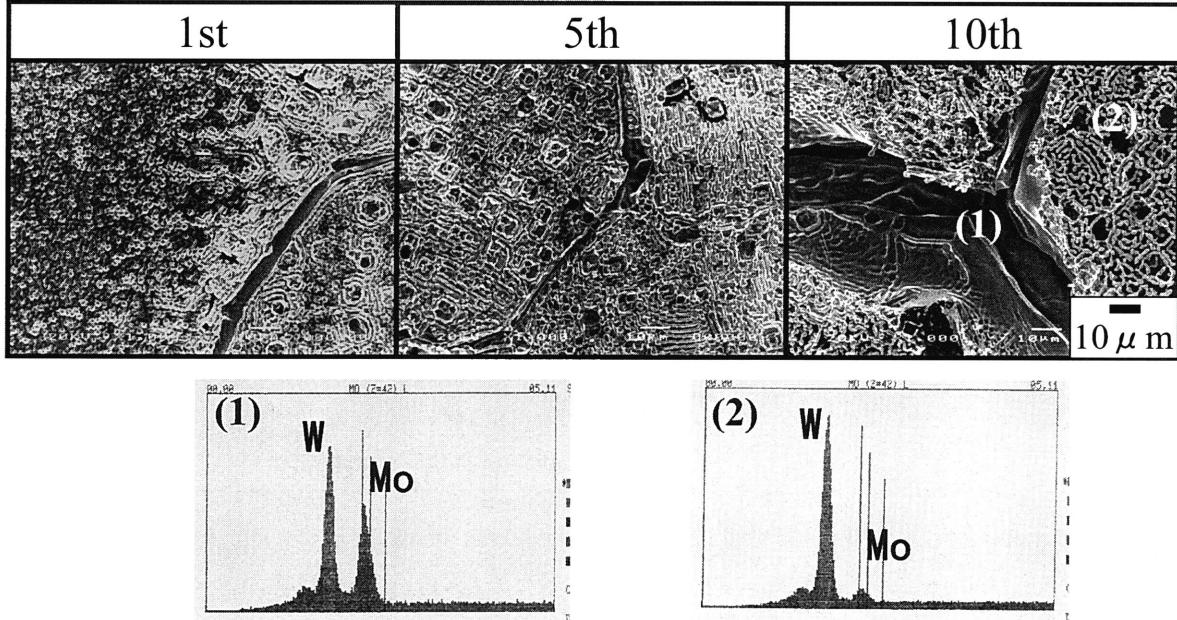


Fig. 6 Structure change of the surface of the resolidified part by repetition of heat load. (1), (2), Results of EDS analysis.

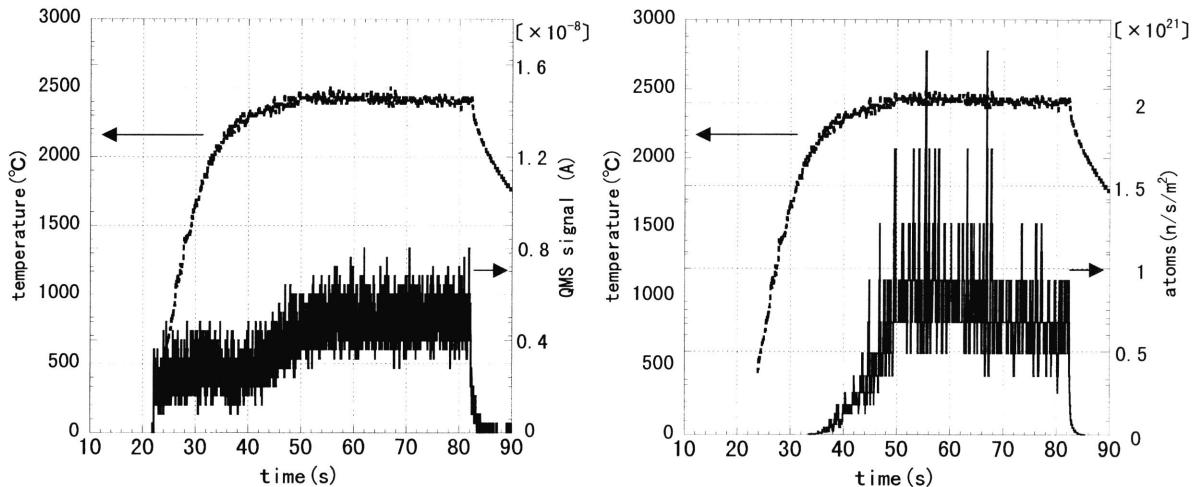


Fig. 7 (a) Relations between sample temperature and QMS signal intensity for Mo ($m/e = 96$), (b) relations between sample temperature and emission of Mo atoms.

温度の関数として求め、この値から単位時間当たりのおよその蒸発原子数 $n(T)$ を算出したものである^{6,7)}。
 $P(T)$, $n(T)$ を以下に示す。

$$P(T) = P_0 \exp(-\Delta H/kT)$$

$$n(T) = \alpha P S (2\pi mkT)^{-1/2}$$

ここで、 P_0 は蒸発定数、 α は凝縮係数、 S は表面積、 ΔH は凝集エネルギー、 m は蒸発原子の質量、 k はボルツマン定数である。

この計算結果が示す原子の放出挙動は、QMS による測定結果と良く一致している。溶融凝固部分表面の

タングステンを主成分とする微細な組織は、溶融凝固部分の合金元素の一つであるモリブデンが選択的に昇華されることにより形成されたものと言える。

微細な組織は、熱負荷時に著しい温度上昇を起こすことが 2 色放射温度計により観測された。これを Fig. 8 に示した。熱負荷中の目視観察においても、溶融凝固部分にて輝点の生成と飛散が多数観られた。輝点の生成は、微細な組織の急激な加熱に対応し、輝点の飛散は過加熱された微細な組織の一部が消失したことに対応していると思われる。

初期の試料の重さに対する繰り返し熱負荷後の損耗の割合を Fig. 9 に示した。溶融凝固部分の有る試料 (No. 10) の 10 回熱負荷後の損耗量は 28.5mg であり、

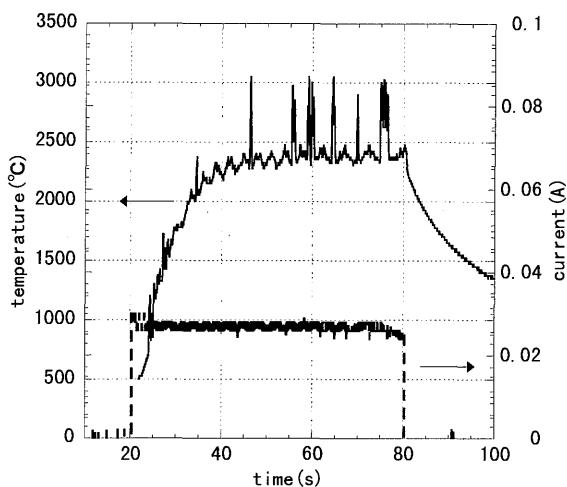


Fig. 8 Time evolution of surface temperature of the resolidified part during irradiation.

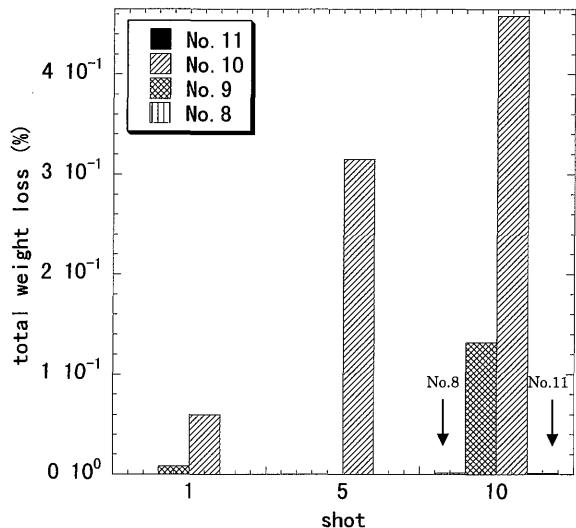


Fig. 9 Total weight loss as a function of the number of shots.

これは同じ条件の繰り返し熱負荷を溶融凝固部分の無い試料に加えた場合のおよそ3.5倍であった。溶融凝固部分の無い試料（No. 9）の損耗の主原因は、試料の側面及び、裏面からの Mo の昇華によるものである。溶融凝固部分の有る試料（No. 10）の著しい損耗は、試料 No. 9 について述べたことに加えて、溶融凝固部分表面の W を主成分とする微細な組織が熱負荷によって過加熱され、脱落したことが原因と観られる。一方、最高到達温度が2000°Cになる条件で10回の繰り返し熱負荷を加えた溶融凝固部分の有る試料（No. 11）及び、溶融凝固部分の無い試料（No. 8）の損耗は、

いずれも微量検出限界付近であった。試料 No. 11 の溶融凝固部分には、試料 No. 10 で観察されたような微細な組織は形成されていなかった。

「被覆タングステンの損耗」という観点から、本材料を実機に用いた場合にあえて懸念されることは、再堆積物⁸⁾と熱負荷の複合的な影響による被覆タングステンの「腐食」である。

例えば、被覆タングステン表面にモリブデンの再堆積層が形成された後、その表面温度が1750°C以上になる熱負荷を受けると拡散による合金化が進む。合金化した表面が2300°C以上になれば、その表面にタングステンを主成分とする微細な組織が形成される。この材料表面の微細な組織は、その形状によって入射粒子の反射を妨げ、熱負荷量を増大させる。微細な組織では、巨視的に見て熱の伝達が1～2次元的であるので、本質的に過加熱されやすい。被覆タングステン上にできた微細な組織は、熱負荷量の増大と微細な組織自体の熱特性により、過加熱されて飛散する。こうした過程で被覆タングステンの損耗が生じると予想される。

4. まとめ

最高温度がそれぞれ1050°Cから2500°Cに到達した各試料（No. 1～No. 9）の CVD タングステン表面に亀裂の発生は認められず、再結晶後も粒界割れが起こらない事が明らかになった。

1750°C以上で CVD タングステン層とモリブデン層の接合界面で拡散が起きることが判明した。この結果は、接合状態の向上を示唆するものである。

2300～2500°Cで、基材のモリブデンの昇華による損耗を防ぐのに有效であることが実証された。

被覆タングステン表面に堆積物とタングステンの合金を形成させない為にも、炉内において再堆積物の発生源となる個所にタングステンコーティングを施す必要がある。

参考文献

- 1) 中村和幸, 秋場真人 プラズマ・核融合学会誌 No. 6 (1997) 594-599
- 2) M. I. Budd et al; J.N.M. 170 (1990) 129-133
- 3) N. Yosida; 13th PSI (May 18-22, 1998, San Diego) I-23
- 4) G. Maddaluno et al; J.N.M. 241-243 (1997) 908-913
- 5) T. Hayasi et al; TOTAN Technical Review No. 4 (1993)
- 6) 金原, 藤原; 薄膜 装華房
- 7) K. Tokunaga et al; J.N.M. 196-198 (1992) 1008-1012
- 8) 平井武志 等; 九州大学応用力学研究所所報 No. 82 179-195 (1997)