

平成 21 年 5 月 19 日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19360412  
 研究課題名 (和文) 核融合炉ダイバータ材料としての超微細粒 W-TiC 合金の高靱性化  
 研究課題名 (英文) Toughness enhancement of ultra-fine grained W-TiC for fusion divertor applications  
 研究代表者：  
 栗下 裕明 (KURISHITA HIROAKI)  
 東北大学・金属材料研究所・准教授  
 研究者番号：50112298

研究成果の概要：先に研究代表者等により開発された超微細粒 W-TiC は、耐照射特性に優れる等の多くの利点をもつが、厳しい熱負荷に晒される国際熱核融合実験炉 (ITER) のダイバータに用いるためには高靱性化が必要である。高靱性化には塑性加工が有効であるので、超微細粒 W-TiC の超塑性発現を塑性加工に適用する。まず、高温引張試験により超微細粒 W-TiC の超塑性挙動を明らかにし、次にその結果を活用して塑性加工法を提案、実施した結果、再結晶・粒成長組織を示すにも関わらず結晶粒界が極めて強く、室温で曲げ延性を示す高靱性 W-TiC の試作に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2008年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：タングステン、炭化チタン、再結晶・粒成長組織、結晶粒界、塑性加工、超塑性、室温延性、微細結晶粒

## 1. 研究開始当初の背景

タングステン (W) は周期律表 VIA 族に属し、他の材料の追随を許さない極めて優れた多くの特性を有する。例えば、炭素に次ぐ高融点 (3410°C)、純鉄の 3 倍もの高熱伝導率、金属では最も低い熱膨張率や蒸気圧、材料の中で最も優れた液体金属との共存性、極めて低いトリチウムインベントリーなどである。このため、極限環境下での材料として注目され、現在、国際熱核融合実験炉 (ITER) 等の最も厳しい熱負荷に晒されるプラズマ対向壁・対向機器 (ダイバーター等) への使用が

計画されている。しかしながら、この W の最大の課題は、VIA 族金属に特有な「脆さ：低温脆化、再結晶脆化、照射脆化」の克服である。ITER 等における W の利用は脆さの改善にかかっており、脆さが改善されれば、その成果は核融合分野にとどまらず広範囲の技術分野に対して極めて大きな波及効果をもつものと期待される。

W の脆さの改善は、研究の困難さゆえに報告例が極めて限られている。その中で研究代表者が 1996 年から行っている W の 3 つの脆さの同時改善を目指した材料開発により、脆さ改

善に最も有効な組織として、「結晶粒が極めて微細で高純度であり、転位密度が低く、粒界にTiCが析出・分散した組織」が提案された。そして、これまでにメカニカルアロイング (MA) 法と熱間等方加圧法 (HIP) により目標組織に近い超微細粒W-TiCが試作された。超微細粒W-TiCの特徴は、平均結晶粒径が50~200nmと極めて微細であること、相対密度99~99.4%の高密度焼結体であること、高速中性子や高エネルギーヘリウムイオン照射に対して優れた耐性を示すこと、高温超塑性を示すことである。また、それらの組織・特性がMA処理時の使用雰囲気 (アルゴン、水素) に強く依存することである。

一方、超微細粒W-TiCは、室温で約2GPaと高い破壊強度を示すが、超微細粒化に伴う降伏強度の著しい増加により降伏する前に破壊するため、室温では延性を示さず、室温付近での靱性が十分でないという問題がある。原子間結合の共有結合性が高く、したがって粒界エネルギーが高く、また転位運動に対するパイエルス応力が極めて高いWでは、弱い粒界にき裂が生じれば、き裂先端を鈍化する塑性変形能に乏しいために破壊に至ってしまう。とくに、厳しい熱負荷に晒されるダイバータでは、熱負荷により再結晶・粒成長が生じて粒界がさらに弱化し、粒界脆化がより顕著になると考えられる。したがって、熱負荷前のみならず、熱負荷後の再結晶・粒成長組織においても粒界が強く、粒界脆化の恐れのないW-TiCを開発する必要がある。

W-TiCの室温延性の改善に対して、研究代表者等は、超微細粒ではないが、微細結晶粒 (粒径: 0.6~2ミクロン) W-TiCの室温靱性が塑性加工により改善されること、またその改善の程度は結晶粒が微細であるほど顕著になる傾向があることを明らかにしている。しかしながら、超微細粒W-TiCは、通常W材料で行われている高温 (1500~1600°C) 塑性加工法 (鍛造・圧延等) では塑性変形が起る前にき裂が導入され、破壊する。したがって、超微細粒W-TiCに対して有効な塑性加工法を開発して室温靱性を向上させることが必要である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、再結晶・粒成長組織においてきわめて強い粒界を持ち、室温で延性を示す高靱性W-TiCを開発することである。

## 3. 研究の方法

上述した高靱性を達成するためには、再結晶・粒成長組織においてきわめて強い粒界を持つとともに、結晶粒径の調整により適正な降伏強度を持つことが必要である。この組織を得るために、超微細粒W-TiCの超塑性挙動

を明らかにし、超塑性発現を活用した新たな高温塑性加工法を提案し実施する。以下に具体的な方法を列挙する。

(1) 雰囲気制御グローブボックス中で市販の純W (アライドマテリアル提供) と純TiCの粉末を W-(0~1.5)% (mass%) の組成に調合し、純化处理した水素あるいは Ar ガス雰囲気下で MA 処理を行った後、HIP 処理 (温度: 1350~1400°C、使用ガス: Ar) により相対密度 99% 以上の緻密体を作製する。HIP は通常圧力 (0.2GPa) 下での HIP とともに、超高压 (1GPa) 下での HIP も実施する。それらの HIP 体から微小引張試験片 (ゲージ部寸法: 1.2 x 0.5 x 5 mm) を作製し、1400~1700°C の温度範囲、 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  の初期歪速度範囲、 $2 \times 10^{-6} \text{ torr}$  以下の真空下で高温引張試験を行って、超塑性挙動に及ぼす TiC 添加量、MA 雰囲気 (H<sub>2</sub>, Ar)、HIP 圧力、試験温度、塑性歪速度の効果を明らかにする。特に、塑性加工に強く関わる機械的性質 (伸び、変形抵抗、その歪速度感受性指数 (m)) や変形の活性化エネルギーに及ぼす効果を明らかにする。

(2) 得られた超塑性挙動に関する結果に基づき、塑性加工に有利な TiC 添加量、MA 雰囲気、試験温度、塑性歪速度を選択し、それについて種々の塑性加工を検討・提案し、実施する。

(3) 塑性加工材から作製した試験片について、3点曲げ試験により室温での強度と延性を評価するとともに、室温延性を示した塑性加工材について組織のTEM、SEM等の観察・評価を行い、室温延性の発現機構を調べる。

## 4. 研究成果

### (1) 超塑性挙動

超微細粒 W-(0~1.5)%TiC について高温引張変形を行い、超塑性の発現とその変形挙動に及ぼす TiC 添加量、MA 雰囲気 (H<sub>2</sub>, Ar)、HIP 圧力の効果、および試験温度と塑性歪速度の効果を調べ、以下の結果を得た。

1、塑性加工に必要な 1400~1700°C における引張特性 (破断伸び、変形抵抗、m 値) は、TiC 添加量と MA 雰囲気 (H<sub>2</sub>, Ar) の選択による最適化が可能である。

2、破断伸びは、Fig. 1 に示すように、TiC 無添加材では MA 雰囲気によらず極めて小さいが、TiC 添加により著しく増加し、1.0~1.3%TiC 添加量で最大となる。これは、粒界すべり (超塑性の変形機構: 後述) により生じるき裂の形成・連結を TiC が抑制するためと考えられる。また、MA 雰囲気から混入した Ar は HIP 体ではナノサイズのバブルとして残存し、き裂の形成・連結を促進する。そのため Ar 雰囲気 MA 処理材は水素雰囲気 MA 処理材に比べて破断伸びが小さい。但し、Ar 雰囲気 MA 処理材の HIP 圧力を増加 (0.2 → 1.0

GPa) すると相対密度が増し、破断伸びが増加する。これはナノサイズの Ar バブルの減少により、き裂の形成・連結が抑制されるためと考えられる。

### Total elongation (%)

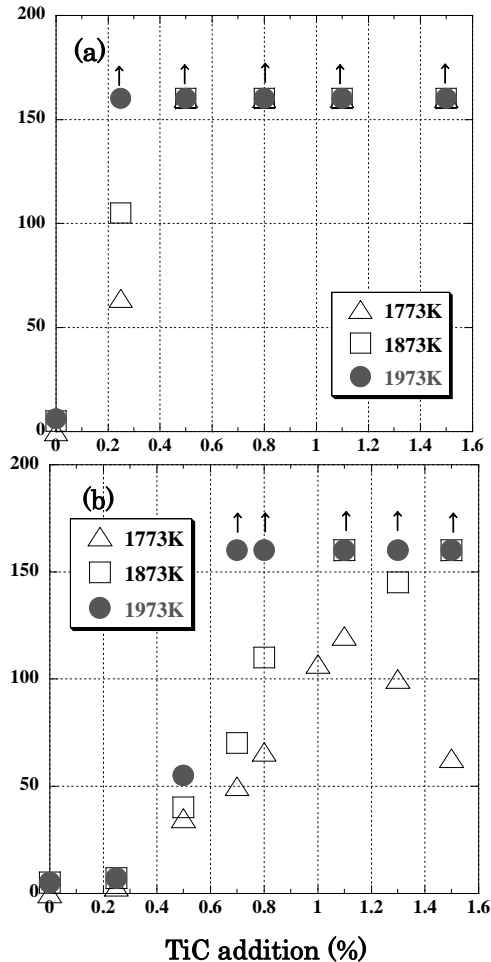


Fig. 1 Tensile elongation at 1773, 1873 and 1973K for (a) W-TiC/H<sub>2</sub> and (b) W-TiC/Ar as a function of TiC content. Initial strain rate:  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . The arrows indicate the elongation exceeding 160%: the maximum obtainable elongation is 160% with the present fixture.

3、変形抵抗（ここでは、加工硬化率ゼロになる変形応力と定義する）は1600℃以上ではMA雰囲気とTiC添加量にあまり依存せずほぼ一定である。一方、1500℃以下では変形応力はMA雰囲気に強く依存し、水素雰囲気MA処理材の強度の方が高かったが、これは主に結晶粒径の違いによるものと考えられる。（水素雰囲気MA処理材の結晶粒径はAr雰囲気MA処理材の約2倍である。これは、ナノサイズArバブルの付加的なピン止め効果による。）

4、変形応力と塑性歪速度の両対数プロットの間には良い直線関係が成り立ち、その勾配で定義される変形応力の歪速度感受性指数 ( $m$ ) はMA雰囲気に依存し、水素雰囲気の場合には  $m = 0.4 \sim 0.5$  であるが、Ar雰囲気の場合には、 $m = 0.2 \sim 0.3$  と半減する。これらの  $m$  値は試験温度やTiC添加量にあまり依存しない。

5、変形応力の温度依存性と歪速度依存性から評価した変形の活性化エネルギー ( $Q$ ) は、TiC添加量とMA雰囲気に依存する。水素雰囲気MA処理材では  $Q$  はTiCの増加とともに増加して  $Q = 360 \sim 420 \text{ kJ/mol}$  の範囲にある。一方、Ar雰囲気MA処理材では  $Q$  はTiCの増加とともに減少して  $Q = 470 \sim 600 \text{ kJ/mol}$  の範囲にある。TiCが0.8~1.5%の範囲では両者の  $Q$  は互いに接近してそれぞれ一定値の  $420 \text{ kJ/mol}$  と  $470 \text{ kJ/mol}$  を示す (Fig.2 参照)。ところで、Wにおける自己拡散の活性化エネルギーは  $610 \text{ kJ/mol}$  であるから、 $420$  と  $470 \text{ kJ/mol}$  の値は粒界拡散の活性化エネルギーに対応している。このことは、超微細粒W-TiCの超塑性変形が粒界すべりにより説明可能であることを示している。

### Activation energy for deformation $Q$ (kJ/mol)

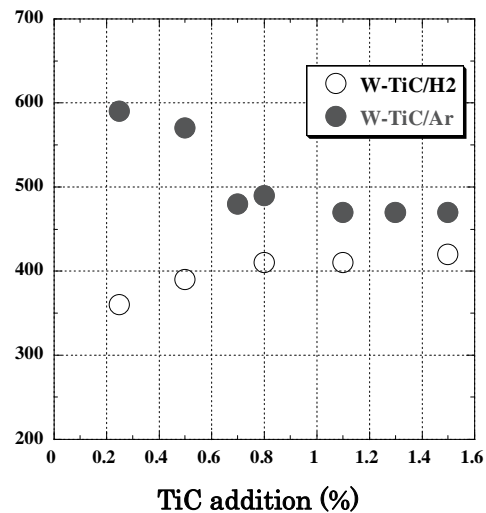


Fig. 2 Activation energy for deformation,  $Q$ , for W-TiC/H<sub>2</sub> and W-TiC/Ar as a function of TiC content.

### (2) 塑性加工材の機械的性質と組織

上述した超微細粒W-TiCの超塑性挙動に関する結果から、塑性加工に最も適したTiC添加量として1.1%を選択した。W-1.1%TiCの混合粉末を、水素雰囲気MA処理後、通常の圧力(0.2GPa)でHIP処理した緻密体をW-1.1TiC/H<sub>2</sub>-NHと呼ぶ。また、Ar雰囲気でMA処理後、超高压(1GPa)でHIP処理した緻

密体を W-1.1TiC/Ar-UH と呼ぶ。これらの HIP 緻密体について、超塑性の発現する温度と歪速度で高温塑性加工を施した後、室温で 3 点曲げ試験を行うとともに、破面の SEM 観察、組織の TEM 観察を行い、以下の結果を得た。

1、室温での 3 点曲げ試験結果は塑性加工時の温度と加工率に依存し、1650°C で約 80% の加工率を与えた場合に最も大きな破壊強度の上昇が認められた。例えば、W-1.1TiC/Ar の通常圧力での HIP 体の破壊強度は約 1.3GPa であるが、その塑性加工材（温度：1650°C、加工率：81%）の破壊強度は最大 3.4GPa に達する。また、超高压 HIP の場合、HIP 体では 2.3GPa 程度であった破壊強度は、塑性加工により実に 4.4GPa まで上昇している（Fig. 3 参照）。

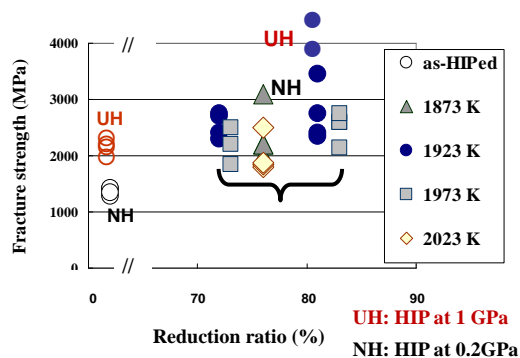


Fig. 3 Fracture strength of W-1.1TiC/Ar with plastic working at 1873, 1923, 1973 and 2023K together with the as-HIPed compacts of W-1.1TiC/Ar-NH and W-1.1TiC/Ar-UH.

2、このような破壊強度の著しい上昇の結果、W-1.1TiC/Ar-UHの塑性加工材では破断する前に塑性変形が生じており、室温で延性が認められた。W-1.1TiC/H<sub>2</sub>-NHの塑性加工材（温度：1650°C、加工率：80%）でも同様である。

3、塑性変形の程度は、W-1.1TiC/H<sub>2</sub>-NHの方が W-1.1TiC/Ar-UH より大きかったが、これは、降伏強度の差によると考えられる。すなわち、W-1.1TiC/H<sub>2</sub>-NH の降伏強度（比例限）は約 2.3GPa であるのに対し、W-1.1TiC/Ar-UH の降伏強度は約 3GPa とかなり高い。透過電子顕微鏡による組織観察の結果、結晶粒径は、W-1.1TiC/H<sub>2</sub>-NH が W-1.1TiC/Ar-UH の約 2 倍の大きさを持つことから、降伏強度の差は結晶粒径の違いによると考えられる。

4、W-1.1TiC/H<sub>2</sub>-NHとW-1.1TiC/Ar-UHの塑性加工材の破面をFE-SEMにより観察した結果、破壊は主に結晶粒内で起きていた。これは塑性加工材の粒界が極めて強化されていることを示している。

5、W-1.1TiC/H<sub>2</sub>-NH と W-1.1TiC/Ar-UH の塑性加工材はいずれも再結晶・粒成長組織を呈していた。このことは、再結晶・粒成長組織であるにも拘らず、粒界が極めて強いことを示している。

6、塑性加工材の再結晶・粒成長組織には加工組織は認められなかった。一方、TiC 粒界析出物のサイズと密度が塑性加工により増加していたことから、TiC の粒界析出により粒界が強化され、室温靱性が改善されたものと考えられる。

7、再結晶・粒成長組織での粒界強化を実現できたことは、再結晶脆化に関する現在の認識（再結晶温度をできる限り高め再結晶させないことが唯一の再結晶脆化の防止策）に代わり、再結晶しても脆化しない W 材料を開発可能であることを示唆する。これは画期的なことであろう。W 材料は 3410°C もの高融点と多くの優れた特性をもちながら、1000~1500°C の低い温度で再結晶して著しい脆化（再結晶脆化）を示すために再結晶温度以上での高温での使用が極めて限られているからである。

8、粒界強度を維持した状態での結晶粒径の調整により、室温延性のさらなる向上が期待される。したがって、延性脆性遷移温度（DBTT）を室温以下にもち、低エネルギープラズマに対する表面損傷や熱サイクルにきわめて強い高靱性 W 材料開発の見通しが得られた。

9、この高靱性 W-TiC を ITER のダイバータに使用するために残された課題は、ダイバータタイルに必要な寸法（31.3 x 28 x 12 mm<sup>3</sup>）にスケールアップ（大型化）し、さらにそのタイルを多量に作製するための材料製造プロセス技術の確立である。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 5 件）

① Observations of suppressed retention and blistering for tungsten exposed to deuterium-helium mixture plasmas, M. Miyamoto, D. Nishijima, Y. Ueda, R. P. Doerner, H. Kurishita, M. J. Baldwin, S. Morito, K. Ono, J. Hannam, Nucl. Fusion 49 (2009) in press. (査読あり)

② High temperature tensile properties and their application to toughness enhancement in ultra-fine grained W-(0-1.5)wt%TiC, H. Kurishita, S. Matsuo, H. Arakawa, M. Narui, M. Yamazaki, T. Sakamoto, S. Kobayashi, K. Nakai, et. al. (12), J. Nucl. Mater. 386-388 (2009) 579-582 (査読あり)

③ Development of nanostructured W and Mo materials, H. Kurishita, S. Matuso, H. Arakawa, H. Hirai, J. Linke, M. Kawai, N. Yoshida, Advanced Materials Research 59(2009)18-30. (査読あり)

④ Deformability enhancement in ultra-fine grained, Ar-contained W compacts by TiC additions up to 1.1%, S. Matsuo, H. Kurishita, H. Arakawa, T. Takida, M. Kato, Y. Yamamoto, K. Takebe, M. Kawai, N. Yoshida, Mater. Sci. Eng. A492(2008)475-480. (査読あり)

⑤ Superplastic behavior of W-0.5wt%TiC with approximately 0.1  $\mu\text{m}$  grain size, H. Kurishita, S. Matsuo, H. Arakawa, S. Kobayashi, K. Nakai, T. Takida, K. Takebe, M. Kawai, Mater. Sci. Eng. A, 477(2008)162-167 (査読あり)

[学会発表] (計9件)

① 栗下裕明、第52回テキサトル国内技術委員会、タングステン開発研究(高靱性W-TiC開発の現状と平成21年度の計画)、平成21年4月17日、核融合科学研究所

② 栗下裕明、超微結晶粒タングステン開発の現状、PWI合同研究会、平成20年12月25-26日、核融合科学研究所

③ H. Kurishita, H. Arakawa, S. Matsuo, T. Sakamoto, S. Kobayashi, K. Nakai, T. Takida, M. Kato, T. Yamamoto, K. Takebe, M. Kawai, N. Yoshida, Development of Ultra-fine Grained W-TiC with Improved Toughness and Radiation Performance, 9th Inter. Workshop on Spallation Materials Technologies, October 19 to 24, 2008, Sapporo, Japan

④ 梶岡道生、阪本辰顕、仲井清真、小林千悟、栗下裕明、松尾悟、荒川英夫、メカニカルアロイング法により作製したW-TiC合金の微細組織、日本金属学会2008年秋期大会、2008年9月23~25日、熊本大学

⑤ H. Kurishita, S. Matuso, H. Arakawa, H. Hirai, J. Linke, M. Kawai, N. Yoshida, Development of nanostructured W and Mo materials, 1st Inter. Conf. on New Materials for Extreme Environments, June 2 to 4, 2008, San Sebastián, Spain

⑥ 栗下裕明、超微細粒W-TiCの高靱性化、第9回核破砕材料の科学と技術の研究会、2008年3月11-12日、日本原子力研究開発機構

⑦ H. Kurishita, S. Matsuo, H. Arakawa, M. Narui, M. Yamazaki, T. Sakamoto, S. Kobayashi, K. Nakai, et. al. (12), High Temperature Tensile Properties

and Their Application to Toughness Enhancement in Ultra-Fine Grained W-(0-1.5)wt%TiC, 13th Inter. Conf. on Fusion Reactor Materials, December 10 to 14, 2007, Nice, France

⑧ 栗下裕明、超微細結晶粒W-TiCの超塑性発現と高靱性化、日本原子力学会2007年秋の大会、2007年9月29日、北九州国際会議場

⑨ H. Kurishita et al. Superplasticity and its Application to Toughness Improvement in Ultra-fine Grained W-TiC, 2007 Japan-US Workshop on Heat Removal and Plasma Materials Interactions for Fusion, Fusion High Power Density Components and System, and IEA Workshop on Solid Surface Plasma Facing Components, July 25-27, Nara Japan

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

栗下 裕明 (KURISHITA HIROAKI)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号：50112298

### (2) 研究分担者

仲井 清真 (NAKAI KIYOMICHI)  
愛媛大学・理工学研究科・教授  
研究者番号：60038114

小林 千悟 (KOBAYASHI SENGO)  
愛媛大学・理工学研究科・准教授  
研究者番号：10304651

阪本 辰顕 (SAKAMOTO TATSUAKI)  
愛媛大学・理工学研究科・助教  
研究者番号：80403848

畠山 賢彦 (HATAKEYAMA MASAHIKO)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号：30375109

### (3) 連携研究者