

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17H01369

研究課題名（和文）3Dプリンティング技術と摩擦撹拌処理を用いた耐酸化高強度W皮膜形成手法の開発

研究課題名（英文）Development of oxidation-resistant, high-strength W film formation methodology using additive manufacturing technologies and friction stir processing

研究代表者

谷川 博康（Tanigawa, Hiroyasu）

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・六ヶ所核融合研究所 ブランケット研究開発部・次長（定常）

研究者番号：50354668

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 32,900,000円

研究成果の概要（和文）：不動態膜形成による耐酸化機能を付与された高強度W皮膜を開発することを目標として、摩擦撹拌処理（FSP）による複合W皮膜形成および皮膜強化を試み、Cr炭化物粉末を真空溶射W皮膜の溝または表面割れに充填することで、極表面にCrを混入することが可能である結果を得た。3Dプリンティング技術によるW合金皮膜形成の探求においては、粉末床溶融結合法（SLM法）によるW皮膜形成を試みたが、初層における界面反応抑制が困難であることが確認されたため、前処理としてプラズマ溶射による酸化を抑制したW積層を試み、Cuをボンド層とし、Ar/H<sub>2</sub>のプラズマガスを用いて酸化を抑制したW積層が期待できる結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

摩擦撹拌処理（FSP）による複合W皮膜形成においては、合金粉末によりFSPツールとの摩擦係数が著しく低下し得ること、深いFSP処理には適度な摩擦が必要であることが明らかになった点に学術的意義がある。また、プラズマ溶射法においても、Ar/H<sub>2</sub>のプラズマガスを用いることでWの酸化を抑制しつつ積層が期待できることが見いだされたことは、学術的意義がある。皮膜健全性の非破壊評価法の開発においては、SLM法でW成膜初層に脆い界面相ができることを逆利用して人工欠陥を形成し、この人工欠陥検出に35～50MHz高周波超音波測定が有効であることを確認できたことは、学術的に意義がある。

研究成果の概要（英文）：In order to develop a high strength W coating with oxidation resistance by passive film formation, we tried to form a strengthen W composite coating by friction stir processing (FSP). The result indicated that Cr can be mixed into the surface of VPS-W by filling the grooves or surface cracks of VPS-W coating with Cr carbide powder. In the exploration of W alloy film formation by 3D printing technology, W film formation by the Selective Laser Melting method (SLM method) was attempted, but it was confirmed that it was difficult to suppress the interfacial reaction in the first layer. Thus, we tried W lamination with suppressed oxidation by plasma spraying as a pretreatment, and obtained promising results of W lamination with suppressed oxidation by using Cu as a bond layer and Ar/H<sub>2</sub> gas as the plasma gas.

研究分野：核融合材料開発

キーワード：摩擦撹拌処理 耐酸化皮膜 タングステン 真空溶射 プラズマ溶射 高周波超音波 粉末床溶融結合法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

核融合炉のプラズマ対向面は、耐熱性と耐スパッタ性が良好で、且つ、核融合中性子による重照射に耐えることが求められる。このため、ブランケット第一壁やダイバータのプラズマ対向面の材料として、耐スパッタ性が良好で高融点で熱伝導率がよく、かつ、高融点金属の中でも比較的誘導放射能が低いタングステン（W）が最有力候補として開発研究が進められている。一方、炉内冷却水漏洩事象（Ingress of coolant event: ICE）が起きた場合に高温に加熱された W と冷却水の反応により放射化 W 酸化物ダストが炉内に飛散し、甚大な炉内汚染を起こしえることが課題となっている。この課題に対して、バルク W に Cr や Y 等を添加して合金化することにより不動態膜形成能を付与し W の酸化反応を抑制することが検討されている。しかし W の合金化は熱伝導率等の物理特性の低下を招く等、実用化において技術的困難が予想される。

この課題を克服する手法として、摩擦攪拌処理（Friction Stir Processing, FSP）による W と自己不動態化が期待できる金属元素（Cr, Y 等）との複合化を着想した。すなわち、平成 26-28 年基盤 B 研究「摩擦攪拌処理強化高強度 W 皮膜形成の基礎的研究」において見出した、FSP により真空溶射 W をバルク W 並の熱伝導率と高強度を有する W 皮膜に強化する技術、および粉末床溶融結合法（SLM: Selective Laser Melting）による W 皮膜形成技術を併用することにより、Cr 等不動態皮膜形成金属元素を含む酸化物等の粉体を SLM 法で形成した溝付き W 被膜に充填し FSP 処理により複合化することで、耐熱負荷性能に優れた耐酸化機能付与高強度 W 皮膜を形成することを試みた。

### 2. 研究の目的

本研究では FSP 技術と SLM 皮膜形成技術による耐酸化機能付与高強度耐熱皮膜の形成に要する基盤技術を開発することを目的として研究開発活動を行った。具体的には、以下の 4 項目の開発を目的とした。

- (1) 不動態表面皮膜形成が期待できる金属酸化物等粉末と W 皮膜の FSP 処理による複合皮膜の設計
- (2) 粉体との複合化に適した SLM 法による W 皮膜形成手法の開発
- (3) 非破壊試験法による皮膜健全性評価法の開発
- (4) 熱負荷試験による皮膜の耐熱負荷機能評価、および ICE 試験による不動態膜の機能健全性評価

### 3. 研究の方法

(1) FSP 処理による不動態皮膜形成金属元素-W 皮膜複合化試行においては、FSP による粉末複合化を検証すべく、プラズマ真空溶射（VPS）法によって製作された 1mm 厚さ W 皮膜に対して不動態膜形成を期待できる Cr 等酸化物、窒化物、炭化物の粉体を、放電加工によって W 皮膜に作成した幅 0.25mm の溝に装填し、大阪大学接合科学研究所が有する摩擦攪拌装置を利用して FSP ツールによる攪拌処理を実施した。

(2) SLM 法による W 皮膜形成手法の開発においては、物質・材料研究機構が有する SLM 装置を用いて、SLM 法による W 皮膜の高密度皮膜形成を目標とした条件検討を、W 粉末粒度、レーザ光出力、スキャン方法をパラメータとして実施した。

(3) 非破壊試験法による皮膜健全性評価法の開発においては、直径 0.1, 0.5, 2.0, 5.0 mm の人工欠陥を界面に導入した FSP 強化 VPS-W 皮膜を製作し、東北大学が有する高周波超音波頭微鏡およびサーモグラフィを用いて、最大 200MHz の範囲での最適周波数評価および検出結果検証を実施した。

(4) 熱負荷試験および ICE 試験による皮膜評価においては、熱負荷試験は W 皮膜表面が 550℃ になる熱負荷条件で最大 1,000 回の繰り返し熱負荷試験を計画した。ICE 試験は水蒸気雰囲気化で 1200℃ まで加熱しながら発生物の分析を実施する試験を計画した。これらの試験実施にむけて量研の有する電子ビーム熱負荷試験装置 JEBIS および ICE 試験装置に対し、試験実施に要する分析装置やホルダー等の設備追加を行い、さらに試験体を設計・製作し、評価に備えた。

### 4. 研究成果

(1) FSP 処理による不動態皮膜形成金属元素-W 皮膜複合化試行においては、不動態膜形成が期待される元素（Ta, Ti, Cr, Y, Al）を含む酸化物、窒化物、および炭化物の粉末を調達し、これらを VPS-W 皮膜に作成した溝に充填し、溝をツール前進側に維持しつつ FSP ツールにより攪拌した。その結果、1mm 厚の VPS-W 皮膜が十分に攪拌される FSP 条件（2t/600rpm, 1.2t/400rpm）であっても、粉体がある場合は期待する攪拌効果が表面から 100 μm 程度の表面に限定され、深い領域は十分に攪拌できないことが明らかになった（図 1）。これは、混入を試みた粉体により WC 製 FSP ツールと W 皮膜の摩擦係数が低下したためと推定される。一方、攪拌効果が表面に限定されるものの、粉末元素が表面に塗布できる傾向が確認できたことから（図 1）、VPS-W 皮膜に対し FSP 処理を行うと後退側で表面割れが発生しやすい傾向を利用し、1 回目 FSP 箇所表面割れが発生した後退側に粉末を塗布したうえで 2 回目 FSP を実施する

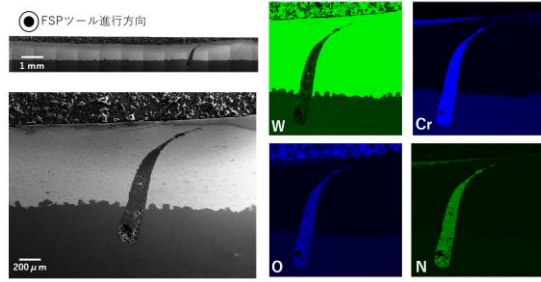


図1 1mmVPS-W の溝に CrN 粉末を充填し、1t/400rpm 条件で FSP 処理した、複合化 W 皮膜の断面 SEM 観察結果および EDS 分析結果。FSP ツールは時計回りに回転

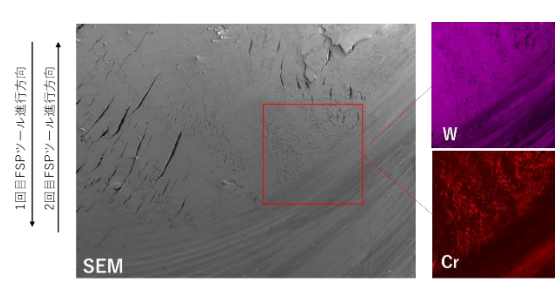


図2 VPS-W に対し 1 回目 FSP 処理の後、ゲル状にした  $Cr_3C_2$  粉末を塗布して 2 回目 FSP 処理を行った複合化 W 皮膜の表面 SEM 観察結果および EDS 分析結果。FSP ツールは時計回りに回転

ことで、VPS-W を 1 回目の FSP 処理で強化し、2 回目の FSP 処理で表面への粉末混入を試みた。その結果、Cr 炭化物 ( $Cr_3C_2$ ) 粉末において、最も広範囲にわたって一様に表面を Cr で被覆できる可能性を見出した (図 2)。

以上から、本手法においては、2 回 FSP 処理による Cr 炭化物粉末と VPS-W の複合化が最も有望であると結論した。

(2) SLM 法による W 皮膜形成手法の開発においては、SLM 法による W 皮膜の高密度皮膜形成を目標とした条件検討を実施した。粉末粒度、レーザー光源出力、スキャン間隔、一層あたりの厚さをパラメータとして入熱量を調整して実施したところ、照射エネルギーを大きくすることで緻密化が進む結果は得られたものの、界面反応相の拡大抑制が困難であることが確認された (図 3)。以上から、最適条件を見出すことが困難であることが明らかになった。

そこで、前処理としてプラズマ溶射による酸化を抑制した W 積層を行うことを検討した。具体的には界面反応層の抑制には低温で溶射する必要があることから、W 初層形成において、径の小さいノズルを利用することで低温高速フレーム状態とした三電極プラズマ溶射装置を用いて反応層を形成しないタンゲステンの成膜を試みた。実験では飛行粒子温度速度の計測を行うことで、低温高速フレームの飛行粒子への影響を調査した。その結果、適用した溶射条件および溶射距離では、粒子温度は最大で約 2900 度、速度は約 320 m/s 程度であり、温度はタンゲステンの融点以下に保持出来ていたことが確認できた。XRD 分析結果では酸化物ピークがほとんど検出されず、タンゲステン粒子の飛行中の酸化抑制に成功していた。一方で、得られた皮膜は基材との密着性が弱く、成膜直後の冷却過程で剥離が生じた。成膜条件解析より剥離の主要因が皮膜と基材の熱膨張差に起因する熱応力と考えられたことから、対応としてボンド相を適用すること、および基材背面および皮膜表面を同時に冷却することが有用であることがわかった。その実験検証として、ボンド相モデル材として銅基材を用いて W 皮膜形成を試みたところ、厚さ 200  $\mu m$  の W 皮膜を成膜することに成功した。この結果に基づき、銅ボンドコートを施工後、W 皮

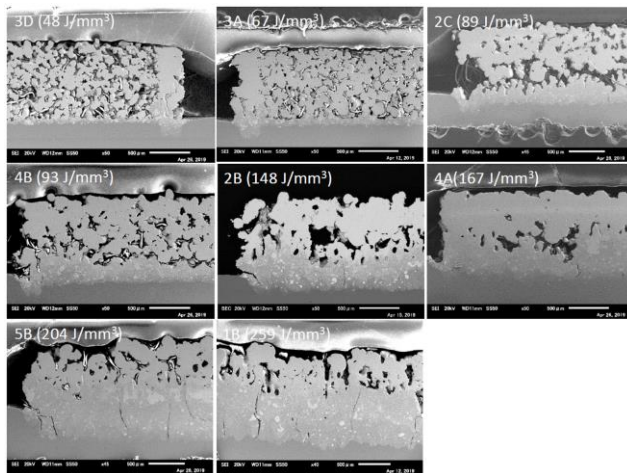


図3 異なるエネルギー密度で SLM 法により積層した W 皮膜の断面組織。

エネルギー密度  $E$  ( $J/mm^3$ ) =  $P/vst$

P:レーザー出力 (W)、v:スキャン速度 (mm/s)、

s: スキャンピッチ(mm)、t: 一層厚さ(mm)

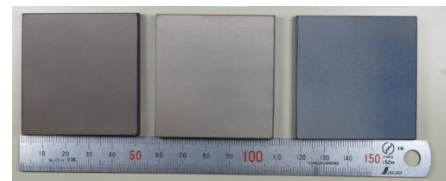


図4 左から、それぞれ Ar/He、Ar、Ar/H<sub>2</sub> プラズマガスを適用して成膜した W の表面写真。酸化が進むほど、W 表面は明るい色を示す。Ar/H<sub>2</sub> では酸化を大きく抑制できていることが示唆される。



膜の成膜実験を Ar/He, Ar, Ar/H<sub>2</sub> の 3 種類のプラズマガスを用いて実施した結果、Ar/H<sub>2</sub> のプラズマガスを用いた場合に、溶射効率が低いものの酸化を大きく抑制できていることを示唆する結果が得られた (図 4)。

以上から、前処理として銅ボンドコートを施工後、Ar/H<sub>2</sub> のプラズマガスで低温高速フレーム状態とした三電極プラズマ溶射装置により W 皮膜初層を形成し、然る後に高照射エネルギーの SLM 法で W 皮膜を積層していくことで、界面反応相形成を抑制した SLM 法による W 皮膜形成が有望であると結論した。

(3) 非破壊試験法による皮膜健全性評価法の開発においては、既知の寸法の欠陥に対して評価法の有効性を検討することが肝要である。本研究では SLM 法による W 皮膜形成において初層形成時に界面反応相が形成され、かつ割れが導入されやすい傾向にあることを利用し、これを人工欠陥として利用することを着想した。基板上に直径が 0.1, 0.5, 2.0, 5.0 mm、厚さ 0.01 mm のタンゲステン円柱パターンを SLM 法で作製し、これに VPS 法により 0.5mm の W 皮膜を製作した上で、FSP により攪拌処理を施した。これに対して 15、35、50、100、および 200MHz 用プローブを用いて超音波顕微鏡によるパターン検出の可否を評価した。その結果、35~50MHz 程度のプローブによって、約 0.5mm 下からの反射波のみを抽出することで、大きな雑音源である摩擦攪拌処理表面部の凹凸からの反射波を避けつつ、パターンを比較的良好に検出しえることを確認した (図 5 左列)。結果検証のため同一試験体に対するサーモグラフィー試験を実施したところ、その結果は高周波超音波測定結果と整合性があり、高周波超音波による熱輸送阻害欠陥検出の妥当性を支持するものであった (図 5 右列)。

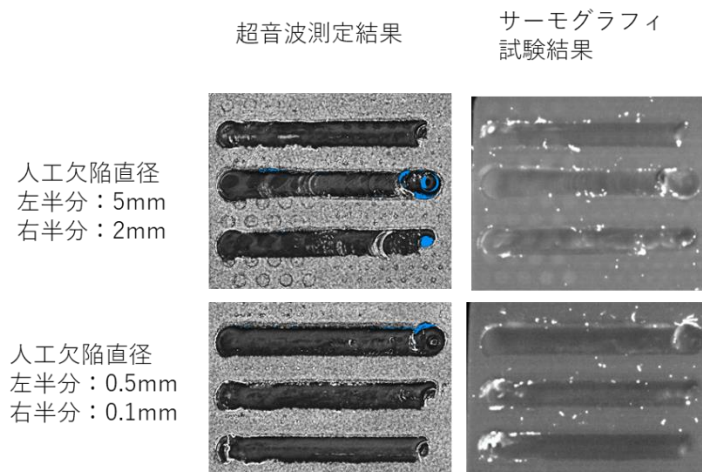


図 5 水浸式のパルス反射法により行った高周波超音波測定結果 (左列)、およびロックインサーモグラフィーにより行ったサーモグラフィー試験結果 (右列)

(4) 熱負荷試験による皮膜の耐熱負荷機能評価、および ICE 試験による不動態膜の機能健全性評価においては、熱負荷試験にむけた試験準備として、熱負荷試験時のクラック発生解析に必須となる高解像度可視画像観察システムを熱負荷試験装置に導入した。さらに (3) 非破壊試験法による皮膜健全性評価法の開発において解析を行った 4 種の人工欠陥を含む試験体を加工して、冷却水チャンネルを有する繰り返し熱負荷試験体を作成した。また、ICE 試験においては、FSP 処理された試験体を保持試験できる試験片ホルダー、および水蒸気との接触時における W 合金皮膜成形による酸化抑制効果を確認する為の放出ガス分析装置を導入した。さらに、(1) FSP 処理による不動態皮膜形成金属元素-W 皮膜複合化試行において作成に成功した、Cr 炭化物 (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) 粉末を VPS-W 皮膜表面に混入複合化した試験片から、ICE 試験用の試験体を切り出した。COVID の影響により 2020 年度中に熱負荷および ICE 試験を実施することはできなかったため、2021 年度中に実施する予定である。

これらの実験準備に並行して、平成 26-28 年基盤 B 研究「摩擦攪拌処理強化高強度 W 皮膜形成の基礎的研究」において FSP 強化真空プラズマ溶射 W 皮膜に対して繰り返し熱負荷試験を実施した試験体について、超音波顕微鏡による熱負荷試験後欠陥評価を実施した。100MHz 音響レンズによる解析を実施したところ、FSP 処理前側では熱負荷前には無欠陥の良好な皮膜が形成されており、1.8MW/m<sup>2</sup> の熱負荷を 300 サイクル負荷した試験体においても剥離や割れによる欠陥が形成されていないことを確認した。一方、FSP 処理後側では熱負荷前にすでに縦方向の割れが形成される箇所が多く、また熱負荷後には界面と平行な剥離欠陥が形成されていることも確認された。この結果から、FSP 処理進行側の条件が理想であることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岸本 哲, 渡邊 誠, 谷川 博康
2. 発表標題 レーザー積層造形法を用いたポーラス構造金属材料部材の作製
3. 学会等名 日本機械学会 2020年度 年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 遊佐 訓孝, 谷川 博康, 岸本 哲, 渡邊 誠, 藤井 英俊, 森貞 好昭
2. 発表標題 高周波超音波による摩擦攪拌処理を施した高強度タングステン被膜下欠陥検出の試み
3. 学会等名 日本原子力学会 2020年 春の年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	渡邊 誠  (Watanabe Makoto)  (00391219)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・分野長   (82108)	
研究分担者	野上 修平  (Nogami Shuhei)  (00431528)	東北大学・工学研究科・准教授   (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	江里 幸一郎  (Ezato Koichiro)  (30354624)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・那珂核融合研究所 ITERプロジェクト部・上席研究員（定常）    (82502)	
研究分担者	遊佐 訓孝  (Yusa Noritaka)  (60466779)	東北大学・工学研究科・准教授    (11301)	
研究分担者	福田 誠  (Fukuda Makoto)  (70757666)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・那珂核融合研究所 ITERプロジェクト部・研究員（定常）    (82502)	
研究分担者	岸本 哲  (Kishimoto Satoshi)  (10354169)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・主席研究員    (82108)	
研究分担者	関 洋治  (Sekii Yohji)  (00469793)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・那珂核融合研究所 ITERプロジェクト部・主幹研究員（定常）    (82502)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	藤井 英俊  (Fujii Hidetoshi)  (00247230)	大阪大学・接合科学研究所・教授    (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------