

令和 6 年 9 月 17 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H01913

研究課題名（和文）大強度粒子加速器標的材として採用可能な超耐熱タングステン合金の製造法に関する研究

研究課題名（英文）Study for manufacturing method of heat-resistant tungsten alloy applied as target material for high power accelerator

研究代表者

牧村 俊助（Makimura, Shunsuke）

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・素粒子原子核研究所・前任技師

研究者番号：10391715

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,200,000円

研究成果の概要（和文）：TFGR W-TiC合金よりも耐熱性を高めたTFGR W-TaC合金を完成させるための研究を展開した。製造手順の改善、MA処理における合金化過程の最適化を実現できた。一方で、TFGR W-TaCの曲げ強度を十分に高め、室温で延性を示すことは出来なかった。その原因は酸素の混入を低減することができず酸化物が形成されたためと考えられる。TFGR W-ZrCでは、結晶粒の顕著な微細化が実現できることが明らかになった。今後は、酸素の混入の低減、MA処理過程での不純物の混入の低減を目指す。開発の過程において、固溶元素を添加したTFGR W-TiCを製造したところ大きな超塑性を示すことが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

タングステンに炭化チタンを添加し粒界すべり処理によって粒界を強化したW-TiCを開発してきた。さらに耐熱性を向上させるためにW-TaCの開発に着手した。W-TaCでは耐熱性は向上できるが、粒界強化の効果が不十分ではなかった。並行して開発したW-ZrCでは、TiC、TaCと比較して、結晶粒微細化の効果が高く超塑性への応用が可能であることが分かった。一方でZrCでは、酸素を吸着しやすく酸化物が破壊の起点となってしまう室温での機械強度を出しにくい。そのため、用途に応じて製造法を選択することが重要である。これらの成果はタングステン合金の応用範囲を広げる。

研究成果の概要（英文）：The aim of this research was to develop a TFGR W-TaC alloy with higher heat resistance than the TFGR W-TiC alloy. We were able to improve the manufacturing procedure and optimize the mechanical alloying process. On the other hand, we could not sufficiently increase the bending strength of TFGR W-TaC and show ductility at room temperature. In TFGR W-ZrC, it was found that significant grain refinement could be achieved. In the future, we aim to reduce oxygen incorporation and impurities in the MA treatment process. In the process of superplasticity development, it was found that TFGR W-TiC with the addition of solution elements showed large superplasticity when produced.

研究分野：加速器標的

キーワード：タングステン 粒界強化 耐熱合金 超塑性

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

宇宙の起源や物質生命科学の解明を目指す大強度高エネルギー陽子加速器では、J-PARC COMET 第二期計画、J-PARC MLF 第二標的計画、米国フェルミ研究所 Mu2e 計画、欧州 ESS 中性子源計画、米国オークリッジ研究所の SNS 第二中性子源計画などに代表されるように、タングステンは標的材料として期待されている。一方で、タングステンは高温に晒される事やビーム照射によって脆くなる再結晶脆化、照射脆化の課題を抱える。

2. 研究の目的

タングステン(以下 W)が抱えるこれらの課題を解決するために W の弱い粒界を炭化チタン(以下 TiC)で強化した TFGR W-TiC (Toughened Fine-Grained Recrystallized W, TFGR-W-1.2 w%TiC)を更に発展させることによって、TFGR W-TiC 合金よりも耐熱性に優れ、再結晶脆化・照射脆化の課題を解決し耐熱性を高めた TFGR W-TaC 合金を完成させる。

3. 研究の方法

超耐熱高靱性 W は独自に開発した装置を利用した粉末冶金法によって製造する。初めに原材料粉末から酸素や窒素などの不純物を排除するために真空中で 1000 °C までベーキングする。その後、TZM 製容器中に原材料粉末を TZM 製ボールと一緒に封止し、機械的な振動を加える事によって遷移金属炭化物を W 中に遷移金属と炭素として分解・固溶させるメカニカルアロイング(以下 MA)処理を行う。この TZM 容器内を真空雰囲気で行う事によって酸素・窒素の混入を防止している。引き続き、この粉末を熱間等方圧加圧法(HIP)またはプラズマ焼結にて焼結する。その後、W の脆い粒界を強化するために、高温・低速で変形を行う粒界すべり処理(超塑性変形)を行う。

得られた焼結体は不純物濃度測定、曲げ強度測定、走査型電子顕微鏡観察や透過型電子顕微鏡観察を行い、性能を評価する。

これまでの開発では MA 処理の際に容器中に封入するボールから不純物(Ti, Zr, Mo)が混入することが確認されていた。そのため、不純物の混入を低減するために直径 10 mm のボールから直径 5 mm のボールに変更することを計画した。一方で、MA 処理による合金化の進行は確認する必要がある。この進行度合いを確認するために、二つのボール径を用いた MA 処理過程で粉末の X 線回折法(XRD)による格子定数、蛍光 X 線分析法による Mo 濃度変化の時間依存性を比較した。

4. 研究成果

【製造条件の最適化：不純物酸素の排除、MA 処理の最適化】

最初に製造条件の最適化を目指した研究を進めた。研究を開始した当初は、W-TiC への不純物酸素の混入は 380 wppm であり、3 本製造した試料のうち一本が、室温で 2.6 GPa の曲げ強度を示し、わずかな延性を示した。本研究中では、新たに製造工程を見直す事によって、酸素濃度を 240 wppm まで低減することに成功した。結果として室温で 2.7 GPa の曲げ強度、6 本中、全 6 本の試料がより大きな延性を示した[1, 2](図 1)。

引き続き、1.2 重量%の TiC に代わり 1.2 重量%の炭化ジルコニウム(ZrC) 3.3 重量%の炭化タンタル(TaC)をそれぞれ用いた TFGR W-ZrC, TFGR W-TaC の開発を進めた。W-TaC の配合比は TiC とモル比率が同じになるように決定している。

ボール径・MA 時間が合金化に与える影響を評価した。ボール径(A: 5 mm / B: 10 mm)・MA 時間(0~96 h)の格子定数の変化を評価した。試料(A: 5 mm_0~96h, B: 10 mm_0~96h)について混入した不純物の Mo 濃度は、A が約 1 重量%、B が約 1.7 重量%であった。MA 時間に対する格子定数の変化(図 2)を見ると、A の方がかなり大きい。この増加は、原子半径の大きな Ta が MA で強制固溶されたためと考えられる。5 mm の方が不純物も少なく、効率的な合金化が可能であると分かった(図 2)[3]。

【TFGR W-ZrC, TFGR W-TaC の製造と評価】

TFGR W-ZrC (1.2 重量%ZrC)に関しては、直径 10 mm のボールにて 360 r.p.m.で 90 時間の MA 処理を行った粉末を HIP 処理にて焼結を行った。その後の粒界すべり処理によって密度 18.3 g/cc (2 重量%の Mo 不純物を含めた相対密度 98.9 %)を得た。

TFGR W-TaC (3.3 重量%TaC)に関しては、直径 10 mm のボールにて 360 r.p.m.で 90 時間の MA 処理を行った粉末をプラズマ焼結装置にて焼結を行った。その後の粒界すべり処理によって密度 18.6 g/cc (2 重量%の Mo 不純物を含めた相対密度 99.4 %)を得た。TFGR W-ZrC, TFGR W-TaC の密度、酸素・窒素濃度、曲げ強度(1.1 mm x 0.9 mm x 10 mm スパン)を表 1 に示す。現段階では酸素不純物濃度が高く酸化物が形成されているため、曲げ強度が低いと推測できる。特に、TFGR W-ZrC では、酸素濃度が極めて高い。これは、Zr が酸化物を形成しやすいことに起

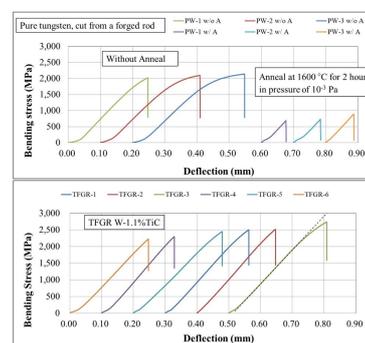


図 1 TFGR の曲げ強度 [1]

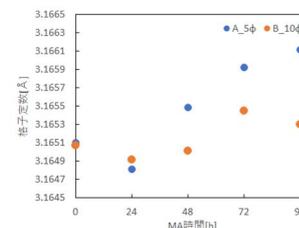


図 2 格子定数の変化 [3]

因している。今後、どのように酸素濃度を低減させるかが課題となる。

表 1：TFGR W-ZrC, TFGR W-TaC の密度、酸素・窒素濃度、曲げ強度

	密度	相対密度	酸素濃度	窒素濃度	平均 3 点曲げ強度
	g/cc	%	wppm	wppm	MPa
TFGR W-1.2 w%ZrC	18.3	98.9	1500	210	1140
TFGR W-3.3 w%TaC	18.6	99.4	703	24	1290

走査型電子顕微鏡 SEM によって TFGR W-ZrC, TFGR W-TaC の結晶粒径を評価した。TFGR W は 1600 , 20 分加熱を行うと Thermal etching の効果で粒界が腐食されるため、表面に現れている粒界を観測し、切断法にて評価を行った。結果として、TFGR W-ZrC で $0.49 \mu\text{m}$ (交点数 $N=263$) , TFGR W-TaC で $0.90 \mu\text{m}$ (交点数 $N=266$) となった。これらの値は典型的な TFGR W-TiC の $1-2 \mu\text{m}$ と比較して小さく、特に ZrC ではモル比率が低いにも関わらず、結晶粒の顕著な微細化の効果を示している (図 3)。

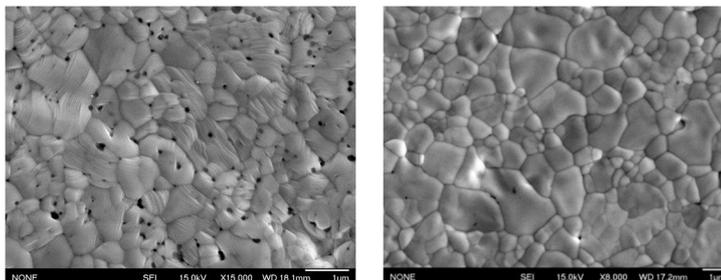


図 3 TFGR W-ZrC (左), TFGR W-TaC (右) の SEM 像

次に透過型電子顕微鏡によって TFGR W-TaC の観察を行った。STEM 像中の赤矢印で示した粒子からは Ta と Ti の X 線スペクトルが検出されているが、C と O は検出されない (黄矢印)。SEM 像によると、矢印の粒子は全て電子線照射面の裏側に露出している粒子であることが分かった。C $K\alpha$ と O $K\alpha$ は低エネルギーの X 線のため、W を透過し難いと思われる。焼結時に再析出した粒子は現時点では Ta-Ti-O-C 系の酸炭化物であると考えられる (図 4)。

次に透過型電子顕微鏡によって TFGR W-TaC の観察を行った。STEM 像中の赤矢印で示した粒子からは Ta と Ti の X 線スペクトルが検出されているが、C と O は検出されない (黄矢印)。SEM 像によると、矢印の粒子は全て電子線照射面の裏側に露出している粒子であることが分かった。C $K\alpha$ と O $K\alpha$ は低エネルギーの X 線のため、W を透過し難いと思われる。焼結時に再析出した粒子は現時点では Ta-Ti-O-C 系の酸炭化物であると考えられる (図 4)。

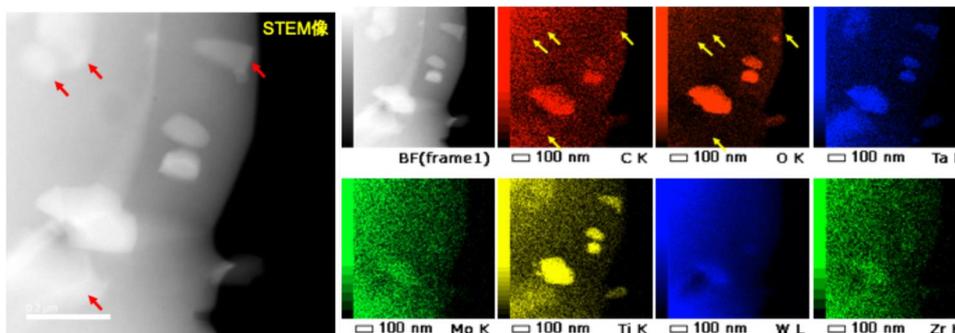


図 4 TFGR W-TaC の STEM 像 DF (左) Elemental mapping (右)

(まとめと今後の展望)

TFGR W-TiC 合金よりも耐熱性を高めた TFGR W-TaC 合金を完成させるための研究を展開した。製造手順の改善、MA 処理における合金化過程の最適化を実現できた。一方で、TFGR W-TaC の曲げ強度を十分に高め、室温で延性を示すことは出来なかった。その原因は酸素の混入を低減することができず酸化物が形成されたためと考えられる。また、MA 処理過程で洗浄不足または TZM 合金からの Ti の混入によって Ta-Ti-O-C 系の炭酸化物が形成されていることが明らかになった。TFGR W-ZrC では、結晶粒の顕著な微細化が実現できることが明らかになった。今後は、酸素の混入の低減、MA 処理過程での不純物の混入の低減を目指す。

開発の過程において、クリープ耐性を向上させるために、固溶元素を添加した TFGR W-TiC を製造したところ大きな超塑性を示すことが明らかになり、知財申請を行った。TFGR W の超塑性現象の解明も今後の大きな研究テーマである。

[1] MAKIMURA Shunsuke et al., "Development of Toughened, Fine Grained, Recrystallized W-1.1%TiC", Materials Science Forum, Spallation Materials Technology, Vol. 1024, pp 103-109, ISSN: 1662-9752, Online: 2021-03-15

[2] K. Niikura, S. Makimura et al., "Development and Manufacture of Innovative Toughened Fine-Grained Recrystallized Tungsten Alloy", Hot Isostatic Pressing - HIP '22, Materials Research Forum LLC, Materials Research Proceedings 38 (2023) 85-90, <https://doi.org/10.21741/9781644902837-13>.

[3] 石田正紀他 「X 線分析法による超耐熱高靱性タングステン合金の製造過程の評価」第 84 回分析化学討論会要旨 2024 年 5 月 18 日

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Niiura K.	4. 巻 38
2. 論文標題 Development and Manufacture of Innovative Toughened Fine-Grained Recrystallized Tungsten Alloy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Hot Isostatic Pressing - HIP ' 22, Materials Research Forum LLC, Materials Research Proceedings	6. 最初と最後の頁 85-90
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.21741/9781644902837-13	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 MAKIMURA Shunsuke	4. 巻 65
2. 論文標題 Frontiers of Target, Beam Window, and Its Materials in the Proton Accelerator Field	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 577 ~ 582
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.65.577	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Makimura Shunsuke, Kurishita Hiroaki, Niiura Koichi, Jung Hun Chea, Ishizaki Hiroyuki, Kimura Atsuro, Onoi Masahiro, Nagasawa Yutaka, Sakamoto Tatsuaki, Ohfuji Hiroaki	4. 巻 1024
2. 論文標題 Development of Toughened, Fine Grained, Recrystallized W-1.1%TiC	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 103 ~ 109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4028/www.scientific.net/msf.1024.103	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 牧村俊助, 栗下裕明, 原田正英, 河村成肇, 的場史朗, 三原智, 牧宗慶, 新倉高一, 鄭憲採, 長澤豊, 尾ノ井正裕	4. 巻 Vol. 95. No.8
2. 論文標題 大強度陽子加速器標的材・遮へい体として 期待されるタングステン	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Plasma and Fusion Research Vol.95, No.8 August 2019	6. 最初と最後の頁 365-369
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Makimura Shunsuke, Kurishita Hiroaki, Niikura Koichi, Jung Hun-Chea, Onoi Masahiro, Nagasawa Yutaka, Ishida Taku, Calviani Marco, Torregrosa Claudio, Descarrega Josep B.	4. 巻 31002
2. 論文標題 Tungsten Alloy Development as Advanced Target Material for High-Power Proton Accelerator	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc. , 031002 (2020)	6. 最初と最後の頁 031002-2-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.28.031002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計12件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Shunsuke Makimura
2. 発表標題 Developments in Toughened Fine-Grained Recrystallized Tungsten for High Intensity Proton Production Targets
3. 学会等名 5th Symposium of the US-Japan Science and Technology Cooperation Program, Venue : Hawaii , USA, Date 20/05/23 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shunsuke Makimura
2. 発表標題 Recent Progress in development of Toughened, Fine Grained, Recrystallized Tungsten
3. 学会等名 21st International Conference on Fusion Reactor Materials, Granada, Spain, Oct. 26, 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shunsuke Makimura
2. 発表標題 Quick introduction in RaDIATE collaboration at J-PARC & Mechanical properties of Toughened, Fine Grained, Recrystallized Tungsten
3. 学会等名 The 15th International Workshop on Spallation Materials Technology (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 牧村俊助他
2. 発表標題 最先端加速器技術で産業を革新する - 超耐熱高靱性・高電気抵抗率タングステン合金
3. 学会等名 つくばサイエンスアカデミー SATテクノロジー・ショーケース2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 牧村俊助他
2. 発表標題 超耐熱高靱性・高電気抵抗率タングステン合金の開発
3. 学会等名 経済産業省 中小企業 研究開発 (サポイン・サビサポ) 展
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 牧村俊助他
2. 発表標題 粒界強化再結晶ナノ組織タングステン合金の加速器科学への応用
3. 学会等名 日本金属学会 (タングステン材料科学シンポジウム) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 牧村俊助他
2. 発表標題 再結晶脆化しない超耐熱高靱性・高電気抵抗率タングステン
3. 学会等名 イノベーションジャパン2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 SHUNSUKE MAKIMURA
2. 発表標題 Demands for Thermal Shock Experiments of Pulsed-Muon-Production Target Materials
3. 学会等名 HIRADMAT WORKSHOP AT CERN (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牧村俊助
2. 発表標題 次世代中性子源・ミュオン源としての等軸微細粒タングステン合金の開発
3. 学会等名 MLFシンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牧村俊助
2. 発表標題 知らぬが仏で突き進む高エネルギー加速器標的材料研究
3. 学会等名 2019年度第17回日本原子力学会材料部会夏期セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牧村俊助、栗下裕明、三原智、新倉高一、猪爪正志
2. 発表標題 再結晶脆化しない超耐熱高靱性タングステン
3. 学会等名 つくばサイエンスアカデミーテクノロジーショーケース2020
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Shunsuke Makimura, Hiroaki Kurishita, Koichi Niikura, Hun-Chea Jung, Masahiro Onoi, Yutaka Nagasawa, Tatsuaki Sakamoto, Hiroaki Ohfuji
2. 発表標題 DEVELOPMENT OF TUNGSTEN ALLOY, TFGR W-1.1%TiC, AS ADVANCED TARGET MATERIAL FOR HIGH-POWER PROTON ACCELERATOR
3. 学会等名 The 19th International Conference on Fusion Reactor Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 特許権	発明者 牧村俊助他	権利者 高エネルギー加速器研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-154014	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<ul style="list-style-type: none"> ・つくばサイエンスアカデミー SATテクノロジー・ショーケース2023ベスト産業実用化賞 「最先端加速器技術で産業を革新する - 超耐熱高靱性・高電気抵抗率タングステン合金」 ・つくばサイエンスアカデミー SATテクノロジー・ショーケース2020ベスト新分野開拓賞 「タイトル再結晶脆化しない超耐熱高靱性タングステン」
--

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	能登 裕之 (Noto Hiroyuki) (50733739)	核融合科学研究所・ヘリカル研究部・助教 (63902)	
研究分担者	長江 正寛 (Nagae Masahiro) (60304341)	公益財団法人応用科学研究所・その他部局等・主任研究員 (74301)	

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	阪本 辰顕 (Sakamoto Tatsuaki) (80403848)	愛媛大学・理工学研究科（工学系）・講師 (16301)	

	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 協 力 者	栗下 裕明 (Kurishita Hiroaki) (50112298)	高エネルギー加速器研究機構・素粒子原子核研究所・研究員 (82118)	
研究 協 力 者	石田 正紀 (Ishida Masaki)	高エネルギー加速器研究機構・放射線科学センター・准技師 (82118)	

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		
米国	フェルミ国立加速器研究所	Pacific North National Laboratory	
スイス	CERN		