

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656554

研究課題名(和文) 高熱伝導性を有する鉄系複合材料の創製

研究課題名(英文) Development of Fe-based composite materials with a high thermal conductivity

研究代表者

橋本 直幸 (HASHIMOTO, Naoyuki)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50443974

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高熱伝導性を有する鉄系複合材料の創製を念頭に、鉄及び鋼とカーボンファイバー(CF)、カーボンナノチューブ(CNT)、銅の焼結体を作製した。浸炭を抑制するために銅を拡散障壁とした複合材料の熱拡散率は母相の1.3倍に向上した。さらに、CFが二次元配向した複合材料の熱伝導率は母材の2.5倍を示した。この材料の硬度は母材と比較して高いが、一方で強度の低下が観られ、母相/CF界面の脆弱性が露見した。また、CF及びCNTの結晶構造の照射下安定性は照射温度に強く依存し、低温ほど層間隔の増加とグラフェン層の非晶質化が観られたことから、CNT及びCF結晶構造の照射下安定性には閾温度が存在することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Development of iron-based composite materials with a high thermal conductivity was focused in this study. The powder of pure iron and a ferritic/martensitic steel were sintered with carbon nanofiber (CNF), carbon nanotube (CNT), and Cu. The thermal conductivity of the sintered pure iron with 30wt% CNF exhibited 1.3 times higher than that with no CNF. Furthermore, the use of 2D aligned CNF resulted in 2.5 times higher thermal conductivity. Hardness test revealed relatively higher hardness in this composite material. While, the tensile strength was decreased due to weakness of interface between base metal and CNF. In addition, the stability of CNT under electron irradiation was investigated from RT to 600°C. Structure of CNT seemed to be stable at higher irradiation temperatures. While, the widening of the graphene layer and/or the amorphization was observed at relatively lower temperatures, suggesting that a threshold temperature on stability of CNT would exist under irradiation.

研究分野：核融合炉工学

キーワード：熱伝導性 構造材料 照射効果 複合材料 機械的特性

1. 研究開始当初の背景

核融合装置において、ブランケットおよびダイバータは表面温度が構成材料の融点あるいは昇華点を超える程の高熱負荷を受けるため、その除熱機能が要求される。国際熱核融合実験炉(ITER)のダイバータにおいては一部に炭素繊維強化炭素複合材料(CFC)が採用されるが、CFC材料はITERの開発を通じて飛躍的に熱伝導の高い材料が開発され、常温で純銅の1.5倍を超える熱伝導率を有する高熱伝導性の材料も開発された。一方、ITERと異なり核融合原型炉(DEMO)では中性子を利用して燃料増殖を行うとともに長期的・連続的な発電機能を実証しなければならないため、炉内機器構造材料開発が成功の鍵を握っている。現時点では DEMO 炉用構造材の第一候補として低放射化フェライト・マルテンサイト鋼(RAFM)が提案され、主としてブランケット用あるいはダイバータ用構造材として開発が進められている。ブランケットはコの字型の第一壁、側壁、後壁と呼ばれる冷却材流路を内蔵する壁を接続した筐体構造を持ち、RAFMはこの複雑な接合構造体の主材料であるが、RAFMを DEMO 炉ダイバータおよびブランケット用構造材として採用するに当たり最も難しい点はその熱伝導率の低さにある。RAFMの代表である F82H の熱伝導率は約 30 W/m/K であり、これはステンレス鋼の約 1.5~2 倍に相当するものの純銅(無酸素銅)の約 1/10 に過ぎない。

2. 研究の目的

DEMO 炉用ダイバータの冷却管付近で生ずる 500K の温度勾配はこれまでの工学機器において未経験の巨大熱負荷を与えるが、当該機器の構造が接合体であることを利用して、接合界面にヒートシンクとしての役割を持たせて構造体全体の熱負荷を軽減するという発想はこれまで例がなく、開発に成功すれば、これまで解がなかった DEMO 炉用構造材料の熱伝導性に関する課題をクリアするだけでなく、高熱伝導性を有する鉄鋼複合材料として工学的にも大きな付加価値を持たせることになる。本研究では、DEMO 炉構造材の第一候補である RAFM の低熱伝導性に着目し、ダイバータ及びブランケット筐体全体の熱伝導性を劇的に改善させることを目的とし、鉄系構造材料の溶接・接合界面に高熱伝導性物質(Cu, CNF, CNT)を効率よく配置し、構造材料全体の熱伝導性を RAFM の 3 倍以上に向上させることを目標とする。

3. 研究の方法

DEMO 炉構造材の第一候補である RAFM の低熱伝導性に着目し、ダイバータ筐体全体が受ける熱を効率よく逃がすヒートシンクとしての役割を有する複合材料を創製するため、以下の方法で研究を進める。また、図1に試料作製手順を示した。

(1) 鉄系試料

接合用純鉄試料は購入し、F82Hは日本原子力開発機構から提供された。各試料を10mmx5mmx5mmに加工成形し、接合面を洗浄・研磨し鏡面とした。

(2) 高熱伝導試料

CNT(10nm-20nmφ), CNF(100nm-200nmφ)を作製あるいは購入した。

(3) 接合・焼結

接合・焼結には、真空ホットプレス(VHP)あるいは放電プラズマ焼結(SPS)を用いた。

(4) 熱伝導率測定

熱伝導率測定にはレーザーフラッシュ法を用いた。直径10mm、厚さ1mmの円盤状試料にレーザー光を照射し、裏面の温度履歴曲線を解析することにより熱伝導率を算出した。

(5) 組織観察

熱伝導率測定済みの複合材料を3mmディスクに切り出し、電解研磨により薄膜化、あるいは集束イオンビーム加工装置(FIB)により薄膜化後、透過型電子顕微鏡(TEM)および走査型電子顕微鏡(SEM)により微細組織観察を行った。

(6) 機械的特性評価

ナノインデント及びビッカース硬度計を用いて複合材料の母相とCF(CNT)近傍の硬度測定を行うことにより、CFからの浸炭を評価した。さらに、接合・焼結体から微小引張試験片を加工成形し、引張試験から引張強度を評価した。

(7) 電子線照射下安定性試験

CNT、CNF、および熱伝導率が向上した良好な複合材料について、室温から500°Cの温度範囲で電子線照射その場観察を行い、各試料の照射下における構造変化を詳細に解析した。

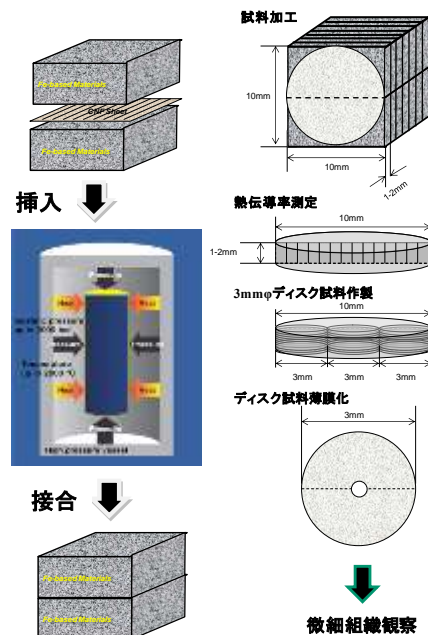


図1 接合材料および組織観察試料の作製

4. 研究成果

(1) 複合材料の作製と熱伝導性の評価

図 2 に複合材料作成に用いた原材料を示す。接合体として純鉄及び低放射化フェライト・マルテンサイト鋼(F82H)を用意し、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を接合面へ配置し真空ホットプレス(VHP)で接合させた。接合方法や条件による熱伝導率の変化は観られず、接合面におけるMWCNTの量と配向性の制御が課題となった。また、接合界面に炭化物が散見され、MWCNTから鉄系材料への浸炭を抑制する拡散障壁が必要となったため、鉄とMWCNTとの間に銅を挟んだ鉄-銅-CNTの複合材の開発を目標に設定した。銅を接合面に配置しVHPで作製した複合材料は良好な接合界面を有し、熱拡散率は1.3倍に向上した。また、鉄系MWCNT複合材料及び銅-MWCNT材料における母相への浸炭は最大3ミクロンであり、CNTと銅の間に3ミクロン程度の銅層を導入することで、鉄中への浸炭を抑制できる。複合材料の熱伝導率が母材の3~5倍となる基本組成を複合側により算出し、Fe-30%CF-0.2%CNTを得た。この複合材料をCFが圧力方向と垂直な面に二次元配向するよう焼結したところ、鉄及びF82H複合材料の熱伝導率はそれぞれ母材の2.5倍、1.4倍となった。表1に作製した複合材料の熱伝導率を示す。

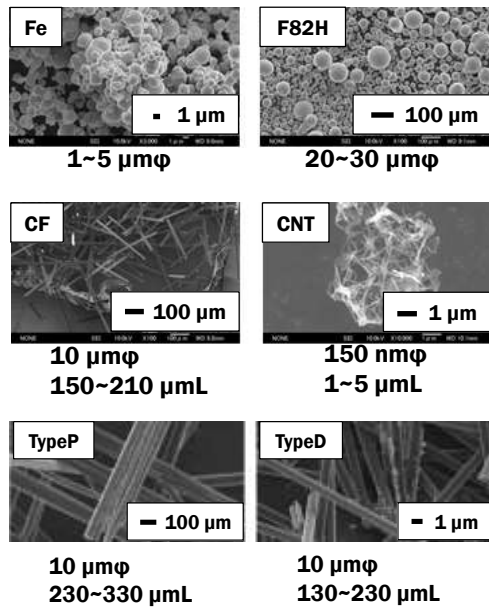


図 2 複合材料作製に用いた種々の材料

表 1 作製した複合材料の熱伝導率

Direction	Fe		F82H	
	A	B	A	B
No addition	45.8		22.5	
30% TypeP + 0.2% CNT	54.0	115.5	18.5	29.0
	1.2 times	2.5 times	0.82 time	1.3 times
30% TypeD + 0.2% CNT	57.1	115.0	14.6	31.9
	1.3 times	2.5 times	0.65 time	1.4 times

(2) 複合材料の機械的特性評価

図 3 に作製した複合材料の概略図と表面の組織写真(SEM)を示す。この鉄複合材料は焼結中の浸炭により純鉄と比較して高い硬度を示した。図 4 に作製した複合材料のビッカース硬度と各材料における測定点の組織写真を示す。また、図 5 に Fe-30%CF-0.2%CNT 複合材料のA, B面における測定点の組織写真を示す。

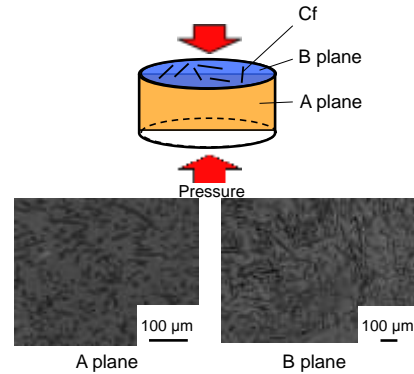


図 3 作製した複合材料の概略図と表面の組織写真

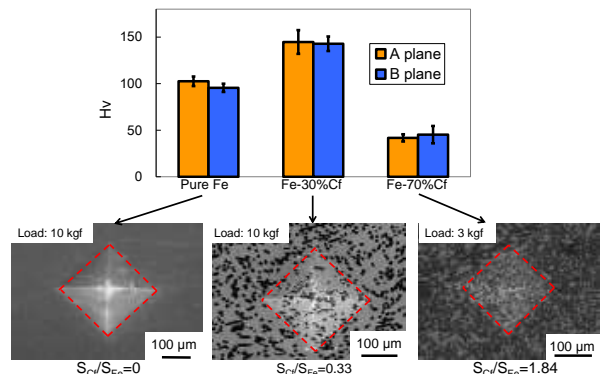


図 4 各種複合材料のビッカース硬度と測定点の組織写真

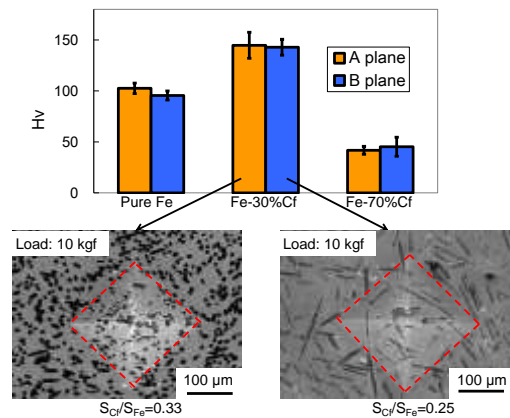


図 5 Fe-30%CF-0.2%CNT 複合材料のA, B面における測定点の組織写真

図 6 に複合材料および複合材料から加工成形した微小試験片の概略図を示す。複合材料の引張特性については、僅かな伸びの増加と強度低下が観られ、組織観察結果と併せて母相/CF 界面の脆弱性が明らかとなった。図 7 に、複合材料の応力 - ひずみ曲線と破断面の組織写真 (SEM) を示す。

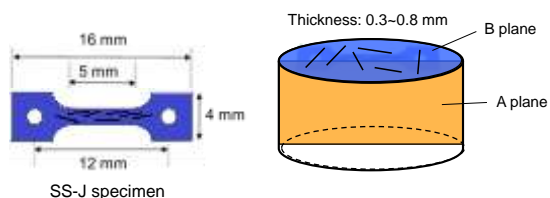


図 6 複合材料および複合材料から加工成形した微小試験片の概略図

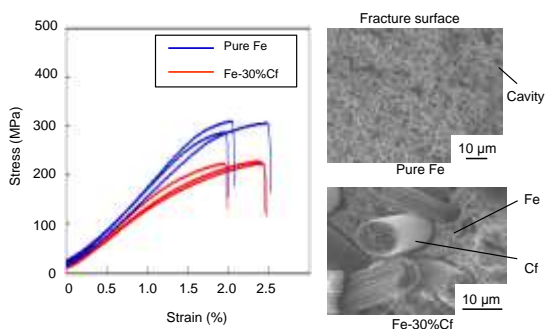


図 7 複合材料の応力 - ひずみ曲線と破断面の組織写真 (SEM)

(3) CNT, CNF の電子線照射下安定性評価
作製した複合材料に対し電子線照射実験を行い、CF 及び CNT の照射下安定性について評価した。図 8 及び図 9 に電子線照射下における CNT の結晶構造変化を示す。

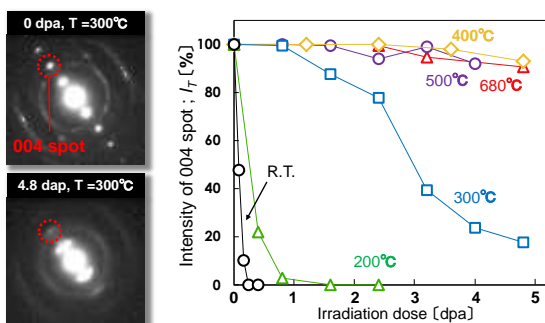


図 8 電子線照射下における CNT の結晶構造変化。照射下においても 400°C 以上の照射温度で結晶構造は安定性を保つ。

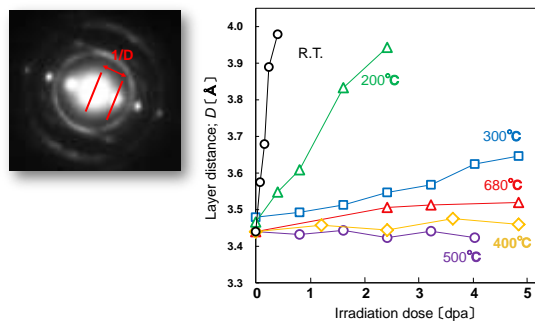


図 9 電子線照射下における CNT の C 面構造の継時変化。400°C 以上の照射温度において、CNT におけるグラファイト構造の面間隔は安定性を保つ。

CF 及び CNT の結晶構造は照射温度に強く依存し、低温電子線照射下で急速な層間隔の増加とグラフェン層の非晶質化が観られた。一方、比較的高温で電子線照射の場合、CNT および CF の結晶構造は 400°C 以上で安定性を保つ。この結果は、照射によって生成したフレンケル対が 400°C 以上の温度で回復したことを示しており、フレンケル対の生成速度が消滅速度を下回る閾温度が存在することを示唆している。

総じて、低熱伝導性を有する鉄系構造材料の熱伝導性を改善させるため、接合界面あるいは焼結体に高熱伝導性物質 CF が圧力方向と垂直な面に二次元配向するよう効率よく配置したところ、鉄及び F82H 複合材料の熱伝導率はそれぞれ母材の 2.5 倍および 1.4 倍に向上した。この結果は、当初の目標値 3 倍には及ばないが、今後の研開発に資する重要な成果と言える。機械的特性、特に引張強度の減少については、CNF と母材との界面の密着性を改善する方策が必要である。

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 1 件)

- ① N. Hashimoto, S. Oie, H. Homma, S. Ohnuki, In-Situ Observations of Microstructure Evolution in Electron-Irradiated, Multi-Wall Carbon Nanotubes, Materials Transactions, Vol. 55, No. 3 (2014) 458-460. (査読有)

[学会発表] (計 8 件)

- ① 趙笑宇、橋本直幸、大貫惣明、炭素繊維を用いた DEMO 炉用鉄系複合材料の熱的性質、日本金属学会 2015 年春期大会、2015 年 3 月 20 日、東大・駒場、東京

- ② N. Hashimoto, A. Kakitsuji and T. Imanishi, Development of Fe-based composite materials for diverter by sintering with carbon nanofiber, The Nuclear Materials Conference 2014, Clearwater Beach, FL, USA, 2014年10月27日
- ③ S. Ohie, N. Hashimoto, S. Isobe and S. Ohnuki, Stability of MWCNT in a high thermal conductive composite material under electron irradiation, The Nuclear Materials Conference 2014, Clearwater Beach, FL, USA, 2014年10月28日
- ④ X. Zhao, N. Hashimoto, S. Isobe and S. Ohnuki, Quantitative analysis of carburization in high thermal conductive composites with carbon nanotube, The Nuclear Materials Conference 2014, Clearwater Beach, FL, USA, 2014年10月28日
- ⑤ 大家彰悟, 趙笑宇, 橋本直幸, 大貫惣明
電子線照射下における複合材料中カーボンナノチューブの安定性; 照射欠陥の熱処理による回復、日本原子力学会 2014 秋の年会、2014年9月8日、京都大学・吉田、京都
- ⑥ 趙笑宇, 本間寛尚, 橋本直幸, 磯部繁人, 大貫惣明、カーボンナノチューブを用いた高熱伝導性複合材料での浸炭の評価、日本金属学会・日本鉄鋼協会北海道両支部合同サマーセッション、2014年7月28日、北海道大学、札幌
- ⑦ 本間寛尚, 橋本直幸, 大貫惣明、高熱伝導性を有する DEMO 炉用鉄系複合構造材料の創製(4)、日本金属学会・日本鉄鋼協会北海道両支部合同講演大会、2014年1月24日、室蘭工業大、室蘭
- ⑧ H. Honnma, N. Hashimoto, and S. Ohnuki, Development of iron-based composite Materials w/ high thermal conductivity for DEMO, The Materials Research Society 2013 Fall Meeting, Boston MA, USA, 2013年12月5日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋本 直幸 (HASHIMOTO, Naoyuki)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：50443974

(2) 研究分担者

佐々木 克彦 (SASAKI, Katsuhiko)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：90215715

(3) 連携研究者

向井 紳 (MUKAI, Shin)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：70243045