



原子力用SiC基複合材料と金属材料との異材接合に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-05-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 朝倉, 勇貴 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00009189

原子力用 **SiC** 基複合材料と金属材料との
異材接合に関する研究

指導教官 岸本 弘立 教授

工学専攻 14096001

朝倉 勇貴

目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	
1.2 原子力発電システム	
1.3 核融合エネルギーシステム	
1.4 本研究論文の意義	
1.5 本論文の構成	
参考文献	
第2章 概論	29
2.1 緒言	
2.2 SiC、SiC/SiC 複合材料、CFC、タンゲステン及びジルコニウムの基礎	
2.4 異材接合での熱応力及び残留応力	
2.5 接合材料の界面強度及び特性評価	
参考文献	
第3章 固相反応法による W 接合試料の作製および耐熱性評価	49
3.1 緒論	
3.2 ホットプレス法による W-SiC および W-SiC/SiC 接合材料の作製	
3.3 拡散方向の同定	
3.4 高温・短時間での熱曝露試験による界面の耐熱性評価	
3.5 低温・長時間での熱曝露試験による界面の耐熱性評価	
3.6 結論	
参考文献	
第4章 W-SiC、W-SiC/SiC 接合材料の熱伝導度評価	69
4.1 緒言	
4.2 W、SiC/SiC、W-SiC/SiC の熱伝導度特性	
4.3 界面相の熱伝導度の推定	
4.4 結論	
参考文献	
第5章 W-SiC/SiC のプラズマ曝露試験	80
5.1 緒言	

5.2	背景及び目的	
5.3	W-SiC/SiC のプラズマ曝露	
5.4	接合材料のプラズマ曝露時の温度測定	
5.5	結論	
	参考文献	

第 6 章	SiC/SiC 複合材料とジルカロイの接合	98
6.1	緒言	
6.2	SiC/SiC 管へのジルカロイ管接合	
6.3	ロウ付けによる接合	
6.4	レーザー溶接による接合	
6.5	結論	
	参考文献	
第 7 章	総括	95
	研究業績目録	97
	謝辞	99

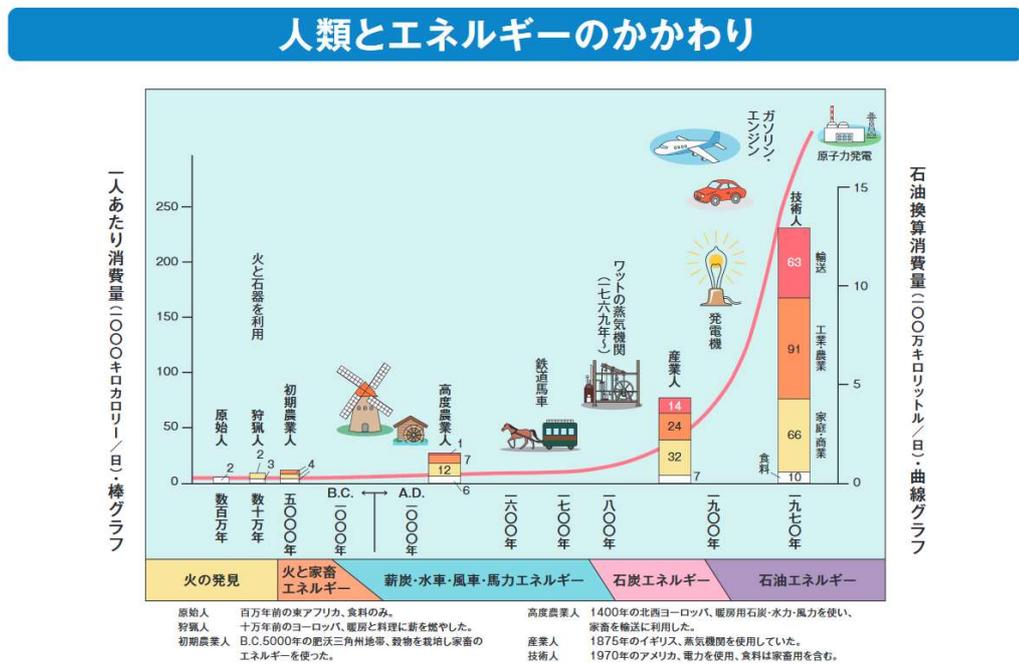
第 1 章 序論

1.1 背景

1.1.1 エネルギーと環境問題の現状 [1、2]

人類の進歩は、エネルギーの生産及びその消費量の増大により達成されてきた。図 1.1.1 に示すように特に 1700 年代後半に起きた産業革命以降、指数関数的にエネルギー消費が増大していることが分かる。加えてエネルギーも木材等の燃焼による火や家畜エネルギーといった小規模なものから水車、風車の利用がされ、産業革命以降は石炭を利用した蒸気機関の開発、発電機の開発による火力発電等といったエネルギーの大規模化が成されてきた。現在は、更に原子力エネルギー(核分裂炉の利用)や太陽光発電などの再生可能エネルギーが加わり、人類にこれまでにない繁栄と快適さをもたらした。

しかし石炭、石油、天然ガスに代表される化石燃料は当然ながら有限であり、将来枯渇することは避けられない。またこれらの化石燃料は、近年の地球温暖化などに代表される環境問題に大きな負の影響を与えることから、環境に適合した新しいエネルギー源の確保は、われわれが現在直面し早急に解決を迫られている重要な課題となっている。このような観点から、核融合反応エネルギーの利用はこのエネルギー問題を解決する一つの切り札とも言え



る。

図 1.1.1. 人類とエネルギーのかかわり[1]

世界の一次エネルギー消費量は経済成長と共に増大し続けており、図 1.1.1 に示すように

原油に換算した重量で見ると 1965 年から 2011 年までの間で約 3.2 倍まで増加している。一方で人口の伸びは 1965 年で約 33 億人、2010 年では約 69 億人で約 2.1 倍の増加であり、このことから一人当たりのエネルギー消費量が増加していることが分かる。また、エネルギー消費量の伸び方には地域によって差が生じており、先進国(OECD 諸国)では伸び率が低く、開発途上国(非 OECD 諸国)では高くなっている。このことにより先進国のエネルギー消費量割合は年々低下して行き 2010 年には 45%まで低下している。そのため今後のエネルギー事情はこれまでの先進国を中心とする問題から開発途上国も含めた全世界的な問題へと発展していく可能性がある。

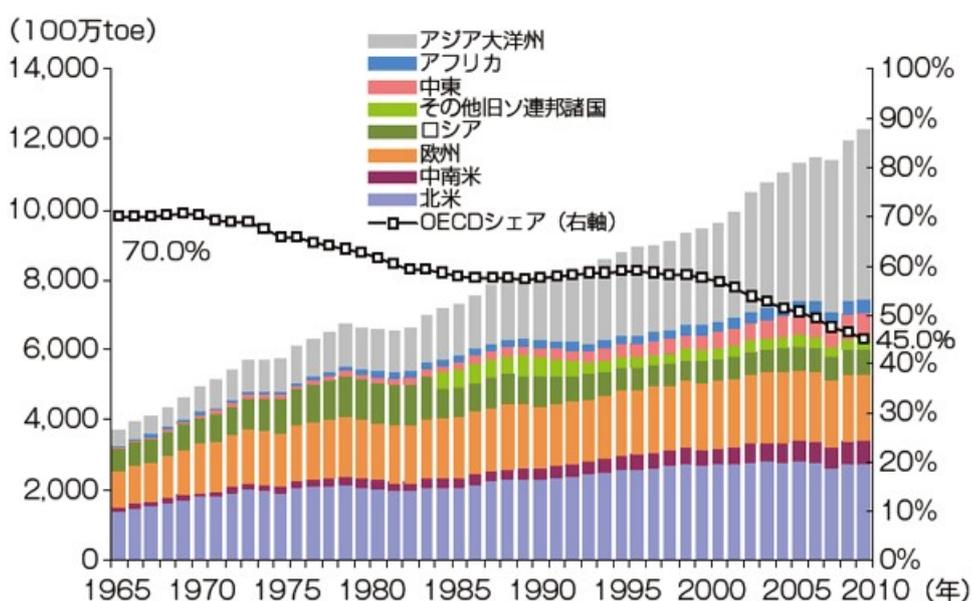


図 1.1.2. 世界のエネルギー消費量の推移[2]

次にエネルギー消費量をエネルギー源別に描いた図 1.1.2 を見ると 2010 年では石炭 27%、石油 32%、ガス 21%と、全体の約 80%が化石燃料を利用していることが分かる。地球温暖化の主たる原因物質である二酸化炭素を大量に排出する化石燃料に依存した経済発展は、過去、現在、将来も劇的には変わらないと考えられる。特に、現在では前述したように開発途上国が急速に経済発展を遂げ、エネルギーを大量に消費している。

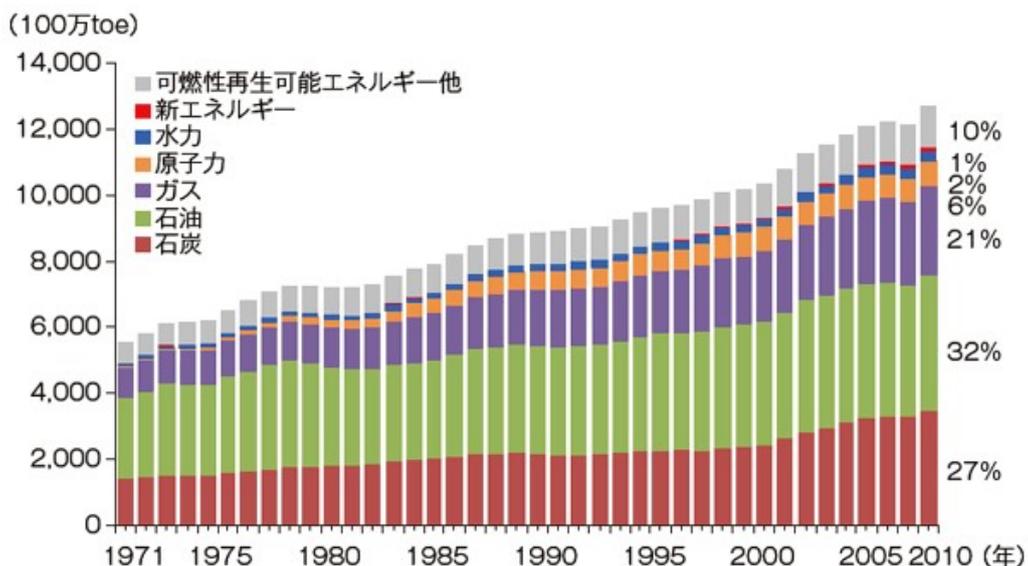


図 1.1.3. エネルギー源別に見た世界のエネルギー消費量の推移[2]

また、世界の一人当たりのエネルギー消費を見ると、カナダが最も多く消費し、アメリカが続くため北米における一人当たりのエネルギー消費量が多いことが分かる。我が国、日本はカナダのおよそ半分であるが全体では 7 位とエネルギー消費量が多い現状である。また、今後は、前述の様に開発途上国を中心にしてエネルギー消費量が増加していくことは明らかであり、かつ人口増加によって加速されると、世界のエネルギー消費量は膨大になると考えられる。

一人あたりの一次エネルギー消費量

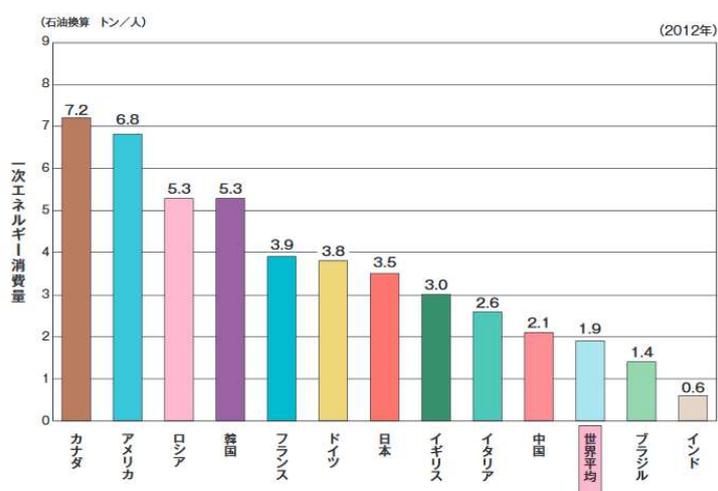


図 1.1.4. 国別に見たエネルギー消費量[1]

現在、世界のエネルギー資源埋蔵量は図 1.1.5 に示すとおりである。化石燃料の資源量は膨大である。加えて近年ではシェールガスといった新たな化石燃料の発見・利用やそれ以外の未確認、或いは未発見の資源、技術革新を考慮すると採掘可能な化石燃料は増加すると考えられる。しかしながら、化石燃料は有限であり、世界が化石燃料に依存し続けると将来的に枯渇するリスクがある。

世界のエネルギー資源確認埋蔵量

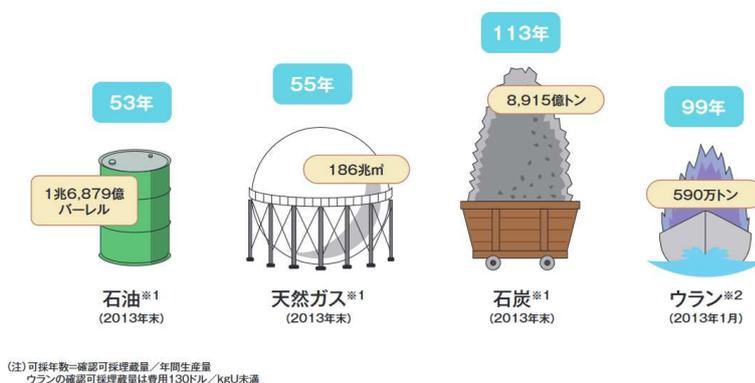


図 1.1.5. 世界のエネルギー資源埋蔵量[1]

また、化石燃料を大量に消費することによる問題として、燃焼させてエネルギーを取り出した際に発生する二酸化炭素(CO₂)に加えて硫黄酸化物(SO_x)や窒素酸化物(NO_x)が放出される。これらが大気中に放出されると地球温暖化、酸性雨、大気汚染に伴う呼吸器疾患の原因となる。

図 1.1.6 は各種発電方法で、1kWh の電気を作る際に何グラムの CO₂ が排出されるかを示している。石炭火力が 943g、石油火力が 738g であり、発電中に CO₂ を排出しない発電方式である太陽光は 38g、原子力は 20g である。火力発電のように CO₂ や SO₂ の発生がないため、気象や生態系に与える影響が比べものにならないくらいに小さいことと、自然エネルギーである太陽光発電や風力発電と比較して、定常的に安定した出力を期待できる基盤エネルギーとしての魅力が数多くあるエネルギーシステムの中でも原子力エネルギーが人類の恒久的かつ環境負荷の理想的なエネルギー源の一つとして精力的に研究開発がなされている理由である。全世界の原子力発電は、全て化石燃料の発電システムで代替した場合と比較して、世界の発電所からの CO₂ 排出量を 17%削減しているとされている[2]。同様に温室効果ガス排出量を分析した結果によれば、原子力は最も炭素との関わりの少ない発電方式の一つと理解されている。

各種電源別のライフサイクルCO₂排出量

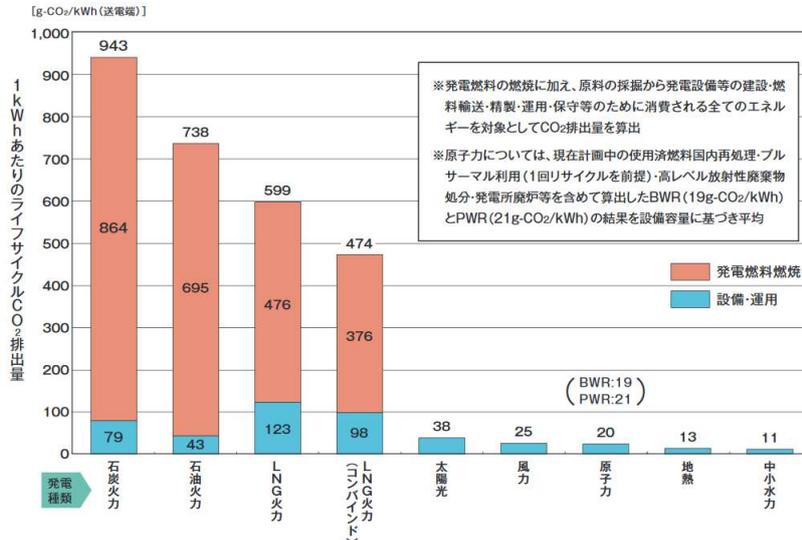


図 1.1.6. 各種電源別のライフサイクル CO₂ 排出量[1]

1.1.2 原子力発電の現状

原子力発電の特性として以下のようなことが挙げられる。

(1) 供給安定性と資源の豊かさ

燃料のエネルギー密度が高いので、原子力発電所の数年分の運転に要する燃料を備蓄することも容易であること、ウラン資源は世界各地の主として政情の安定した国々に分散して賦存し、適切な価格で購入出来ることから、供給安定性に優れている。

(2) 経済性

化石燃料による火力発電に比べて発電コストに占める燃料費の割合が小さいことから、その発電コストは燃料となるウランの価格変動に対して安定性が高いという特徴を有している。

(3) 環境適合性

原子力発電は、二酸化炭素など温室効果ガスの排出量が小さいので、地球温暖化という地球規模の環境問題に関する制約を満たしつつ、大規模なエネルギー供給の確保を可能にする。

しかしながら、リスクも抱えており、2011年3月に発生した福島第一原発での事故では地震および発生した津波により全交流電源喪失事故が発生した。このことにより原子炉内部や核燃料プールへの注水機能が停止し、冷却が出来なくなった。その後、燃料被覆管が溶融したことによる燃料ペレットの落下や温度上昇による水蒸気発生、燃料被覆管であるジルカロイとの反応による水素発生で急激な圧力上昇が起き、格納容器の破損や最終的には水素爆発により放射性物質を広範囲に拡散させる事態になった。[3]

この事故により日本国内では全国の原子力発電所が停止し、現在で新たな規制基準を合格し再稼動している原子力発電所は3基(九電川内原発1号機2号機・四国電伊方原発3号機)である。

一方で世界に目を向けると、急激なエネルギー需要の伸びと中東・来たアフリカ地域の不安定化は化石燃料の依存度が高いアジアを中心としてエネルギー安全保障の観点から原子力の利用拡大を加速させる方向になっている。[4]

また、日本を含めて欧米などの先進国では原子力発電所での過酷事故においても福島第一原発のような事態を防ぐ為に核燃料分野では事故耐性燃料(ATF)の開発が進められている。ATFを導入することで事故の進展に対して有効な手立てを施せる時間的余裕を増大させることが大きな目的である。ATFの中でも燃料被覆管にSiC/SiC複合材料や被覆ジルコニウム合金、改良ステンレス鋼などが、燃料ではTRISOが制御棒では希土類を含んだ材料の研究開発が急ピッチで進められている。[5]

1.1.3 将来エネルギーとしての核融合 [6]

原子力エネルギーの中でも核融合は核分裂に比べ原理的に安全性に優れ、廃棄物や核拡散といった危険の減少を図ることが可能である。プラント事故の原因となりうる危険要因も核融合炉では燃料である重水素や三重水素の供給を止め、プラズマの閉じ込め状態を破ることで回避でき、軽水炉のように暴走することはない。

放射性廃棄物の処理問題に関しても、低放射化材料を選択すること、その中でも特に短い半減期を有する物質を選択することによって十分改善されうるし、リサイクル可能な材料の選択も放射性廃棄物の軽減に有効である。クリーンかつ安全なエネルギーとしての潜在的实现性から、原理的には都市近郊へのプラントの設計も可能で、送電による電力ロスの問題もなくなり、究極的には地域密接型基盤エネルギーの普及につながるものとして期待される。このような観点から、核融合エネルギーの利用は現代社会が抱えるトリレンマ問題を解決する一つの切り札であると言える。

一方で、核融合発電には発電能力の限界、発電単価が高価である等の依然多くの課題も残されてはいるが、これらは発電効率を上げ、長期的周期で定常運行行うことで十分改善されうる。熱の仕事をなし得る潜在能力は高温であるほど大きいため、熱機関の効率向上を図るには、当然のごとく高温を指向することになる。そこで、構成する構造材料には高温での物理的、化学的安定性、高温高強度の達成が主幹をなす技術目標となる。特に耐照射特性など全ての「質」や関連する「技術」において高い水準で改善・改良が達成されねばならない。このような材料の開発によりエネルギー開発は飛躍的に進展することは必至で、究極的には自

給自足型のエネルギープラントの開発が現実味を帯びてくる。しかしながら材料開発において最も重要な点は、環境への影響、安全性、経済性の全ての側面から「社会的な認知」が得られなければならないということにある。近年における原子炉事故や組織的な隠蔽行為、さらには放射性物質の怠慢な取り扱いによる核物質拡散事故は痛恨の極みである。そうは言っても、地球環境の保護とエネルギー安定供給を両立させるための原子力エネルギーシステム構築の必然性は依然重要視されており、このような発電システムの実現に関わる耐熱特性・耐環境性に優れた新たな材料への期待は極めて高い。むしろこのような材料の革新的開発なくして核融合を始めとする先進エネルギーシステムの実現はありえない。

1.2 原子力発電システム

1.2.1 核分裂反応

核分裂反応はウランやプルトニウムなどの原子核が中性子を取り込むことで原子核が分裂し、その際にエネルギーと2個または3個程度の中性子を放出する減少である。放出された中性子は次の核分裂反応を呼び起こし、中性子の消失・発生量の比率が1を超えると臨界となる。



上式は核分裂反応の一例であり、その他にも多くの核分裂反応が存在する。

1.2.2 沸騰水型原子炉

図 1.2.1 に沸騰水型原子力発電の模式図を示す。沸騰水型原子力発電は、炉心で取り出された汽水混合流の蒸気を汽水分離機や蒸気乾燥機を経て直接タービンに送り、発電を行う原子炉である。炉心に接触した水蒸気を直接タービンに送る構造のため、加圧水型原子炉と比較して放射性物質に汚染される領域が広がるため、耐用年数が終了した際の廃炉作業に伴う廃炉コストが工学になる可能性が存在する。

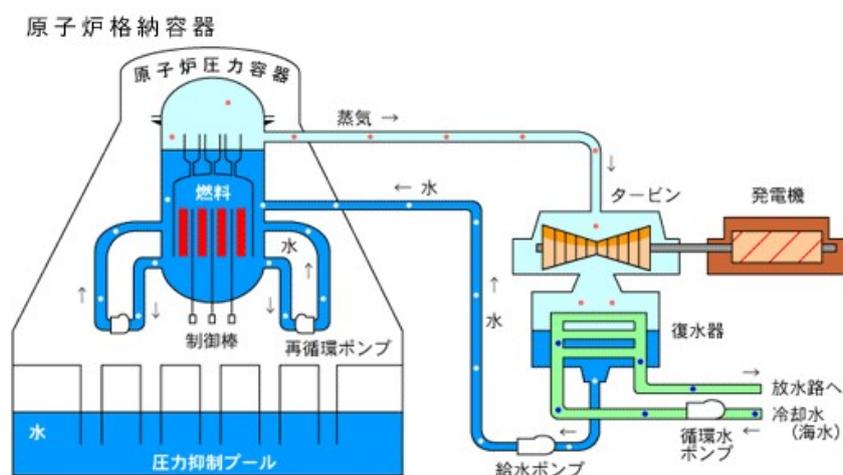


図 1.2.1 沸騰水型原子力発電の模式図[7]

1.2.3 加圧水型原子炉

図 1.2.2 に加圧水型原子力発電の模式図を示す。加圧水型原子力発電では一次冷却材である加圧水を蒸気発生器に通し、そこで二次冷却材に熱を渡すことで発生した蒸気でタービンを回す方式である。沸騰水型原子力発電と比較してタービンや復水器が放射性物質に晒されないため、保守作業時における安全性が高く、廃炉時においても、放射性物質が減らせるというメリットがある。一方で一次冷却材と二次冷却材の間には熱交換のロスが生じることや

構造が複雑であるというデメリットが存在する。

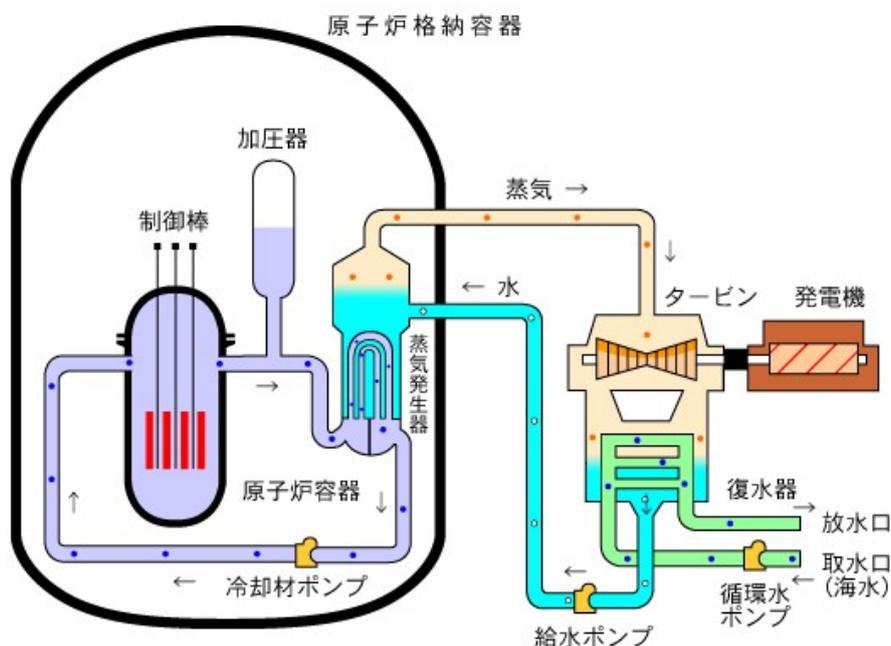


図 1.2.2 加圧水型原子力発電の模式図[7]

1.3 核融合エネルギーシステム [6,8]

1.3.1 核融合反応

核融合の実現は、最も反応断面積が小さい D(重水素)-T (三重水素)反応が注目されている。



この反応のためには、原子間のクーロンポテンシャル(静電的な反発力)を越え、核融合反応を発生させるために、高温・高密度のプラズマを利用する。そして、そのプラズマは、エネルギー利得を損なわず核融合反応を起こさせなければならず、高温・高密度のプラズマがある一定時間保持されなければならない(ローソン条件)。このプラズマを反応が起こるまでいかに閉じ込めておくかが、核融合実現の焦点と言える。このプラズマ保持方式は、磁場を利用した方式(トカマクまたはヘリカル)と短時間に高温プラズマを生成してしまう慣性(レーザー)方式に大別される。

1.3.2 プラズマ閉じ込め方式

1.3.2.1 慣性閉じ込め方式

慣性閉じ込め方式による核融合は、重水素及び三重水素から成る核融合燃料を直径 1～2mm 程度の小さな球状ペレットに封入し、そのペレットを強力なレーザー光や荷電粒子ビーム等のエネルギー・ドライバーで極めて短時間(ナノ秒=10 億分の1秒以下)集中的に照射し、爆発的に核融合反応を点火させる方式である。図 1.3.1 に慣性核融合炉の原理、図 1.3.2 にレーザーによる燃料ペレットの圧縮・加熱、さらに点火の過程を示す。

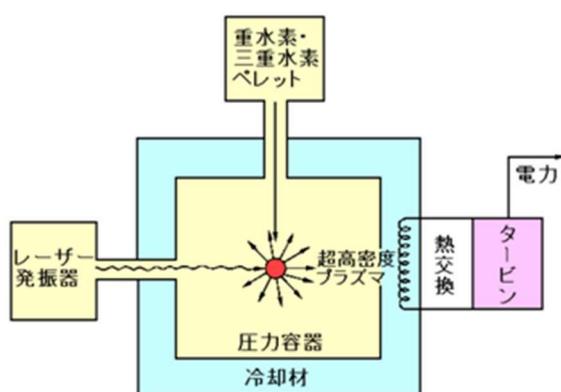


図 1.3.1. 慣性核融合炉の模式図 [9]

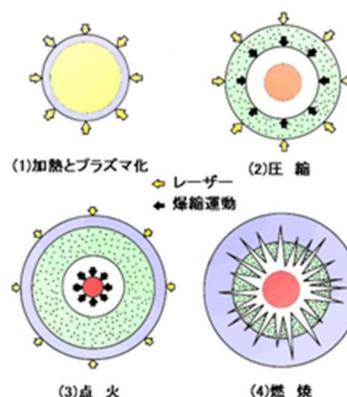


図 1.3.2. 爆縮のしくみ [9]

このような慣性核融合は 1960 年にレーザーが発明された以降に着想されたので、磁気核融合の研究に比べて、約 10 年遅れて発足した。巨大な瞬間的出力をもつパルスレーザーが開発され、慣性核融合のエネルギー・ドライバーに应用が可能になって本格的な研究が始まったのは 1970 年代である。レーザー技術の急速な進展と、ペレット技術、照射過程の物理的研究の進歩に支えられて、慣性核融合の研究は長足の進歩を遂げ、数年後にはレーザー核融合炉に必要なエネルギー利得の爆縮に至ると予想される。

1.2.2.2 磁場閉じ込め方式

磁場閉じ込め方式では、磁力線で編んだ籠のような磁気容器を作り、その中にプラズマを閉じ込める方法で、プラズマの荷電粒子が磁力線に巻きついて運動する性質を利用している。これには、大別して、トーラス方式とミラー方式がある。ちなみにドーナツ型磁気容器を用いた環状方式がトーラス方式(ヘリカル型、トカマク型)であり、直線型の磁気容器を用いた開放端方式がミラー方式である(図 1.3.3)。

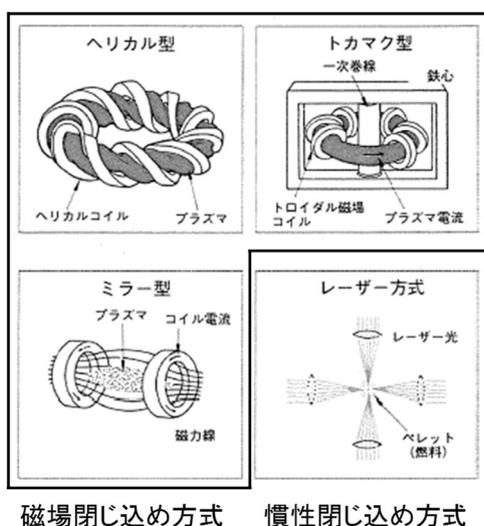


図 1.3.3. プラズマ閉じ込め方式[8]

その中でもトカマク方式は、軸対称なトーラス磁場によるプラズマ閉じ込め方式であり、トロイダル磁場(トーラスの円周方向)に沿ってプラズマを発生、磁場をかけ、プラズマ中に直接電流を流し、プラズマを加熱するとともに、その磁場の力でプラズマを閉じ込めるものである。1970年代以来世界各国で研究が進められ、現在最も進んだ成果を挙げている核融合プラズマ閉じ込め方式であり、最も実用化に近い。トカマク型核融合炉は、先ず、その目的と段階によって、実験炉、原型炉、商用炉の3種に分けられる。また、各々の段階で、その核融合炉の構造用材料と冷却材の組み合わせによって様々な種類があり、また、その設計活動も活発に行われている。トカマク方式を採用した核融合炉研究で、最も精力的に研究・開発が進んでいるのは、日本、欧州連合、ロシア及び米国が共同で次段階の核融合研究開発を目指した国際熱核融合実験炉(図 1.3.4)である。これは、核融合エネルギー利用が科学的・技術的に実現可能であることを実証することで、制御された点火条件(核融合反応の持続条件)の達成、長時間燃焼を実現、核融合炉に必要な技術を実証し、また、その実用化に必要な工学要素の統合的な試験を行うことを計画している。

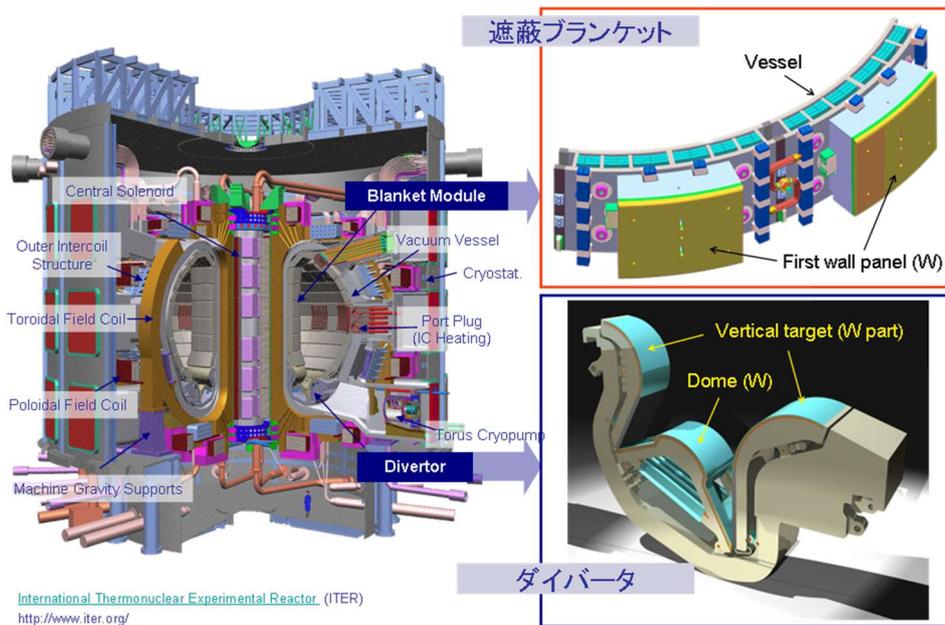


図 1.3.4. 国際熱核融合実験炉 (ITER) の第一壁・ダイバータへのタングステンの利用[10]

1.3.3 プラズマ対向機器

1.3.3.1. 役割

プラズマ対向機器とは、プラズマに直接対向している機器の総称で、第一壁、ダイバータ及びリミターと呼ばれる機器が含まれ、プラズマを取り囲む壁を構成している。プラズマ対向機器の役割は、DT 反応によって生じる熱や下記の粒子

- 1) プラズマからの放射熱
- 2) 中性粒子(原子、分子)
- 3) 荷電粒子(イオン、電子)
- 4) 中性子

から、プラズマ対向機器の外側にあるブランケットや真空容器などを保護することである。第一壁の役割は主にこれに相当する。さらに、ダイバータはプラズマ中の不純物を炉外に排出してプラズマの純度を保つ役割、リミターはプラズマの位置を制御する役割が加わる。上記の負荷のうち 1)、2)、4)は等方的にすべてのプラズマ対向機器に入射するが、3)の荷電粒子は磁力線に巻き付いているため、磁力線と接触しているリミターやダイバータのみに入射する。

1.3.3.2 基本構成

プラズマ対向機器の基本的な構成は、図 1.3.6 に示すようにプラズマに面する側から、プラズマからの粒子や熱から表面を保護するアーマ材料(または“プラズマ対向材料”と呼ぶこともある)があり、その下に熱を除去する冷却構造、そして全体を支える支持構造がある。第一壁、ダイバータ、リミターではその機能や負荷に応じて、それぞれ異なるアーマの形状や材料、冷却構造や冷却条件、支持構造の形状や支持方法などが採用される。以下代表的なプラズマ対向機器としてダイバータについて説明する。

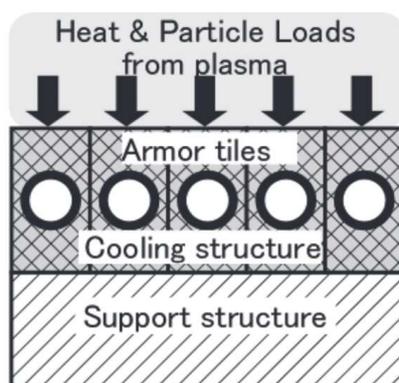


図 1.3.5. プラズマ対向機器の基本的な構造[11]

1.3.3.3 ダイバータの機能

核融合炉では、燃料の重水素とトリチウムが反応し、ヘリウムが生成する。このため、そのままではヘリウム灰がプラズマ中に蓄積してしまうため、これをなんらかの方法でプラズマから取り除く必要がある。また、ヘリウム以外にも周囲の壁などから微量の酸素や水分などがプラズマに入り、プラズマの温度を下げる要因となるので、このような不純物も取り除かねばならない。しかし、プラズマ中にあるこれらのヘリウム灰や不純物は、イオンとなって磁力線に巻きついているため、そのままではプラズマの外へ取り出すことができない。そこで図 1.3.7 のように磁力線を伸ばして固体壁と交差させることにより、磁力線に沿ってプラズマから漏れ出てくるイオンを低温の固体壁に導き、その表面で再結合させて、中性の原子・分子に変換して真空ポンプで外に排気するという方法が考えられた。この目的で磁力線と交わる部分に設置されるプラズマ対向機器のことを“ダイバータ”呼ぶ。

このように、ダイバータの表面にはプラズマ中のイオンなどの粒子が衝突するため、入射する粒子によってアーマ材表面原子が叩き出されるスパッタリング現象が生じる。こうして叩き出された粒子の一部はイオン化されてプラズマに不純物として混入し、プラズマ温度や閉じ込め効率の低下をもたらす。

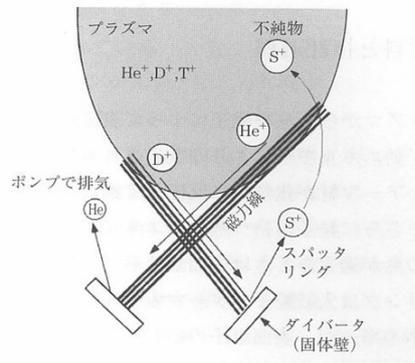


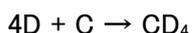
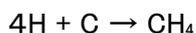
図 1.3.7. ダイバータの概念図[12]

1.3.3.4 アーマ材料と損耗過程

アーマ材はプラズマからの熱や粒子によって表面が損耗する。アーマ材表面は、粒子の持つ運動エネルギーにより叩き出される物理スパッタリング、及び入射する粒子とアーマ材が化学的に反応して損耗する化学スパッタリングによって損耗する。さらに粒子の持つ熱的なエネルギーがアーマ材表面で熱として放出され、この熱が過大なときは表面が熔融、蒸発して損耗を生じる。

物理スパッタリングは入射粒子がアーマ表面原子を叩き出す現象なので、このときの衝突エネルギーが、表面原子の結合エネルギーより大きくなければならない。このため、物理スパッタリングは入射粒子のエネルギーがあるしきい値より大きくなったときに発生する。たとえば重水素イオンが炭素材に入射するときの物理スパッタリングのしきい値は約 10eV、タンゲステンに対しては約 300eV である。

一方、化学スパッタリングは入射粒子とアーマ表面原子の化学反応で生じるため、しきい値はとくにない。炭素材料の場合、化学スパッタリングの代表的な化学反応は以下のようなものである。



以上のようなスパッタリングや蒸発で生じるアーマ材表面原子の一部は、イオンとなってプラズマ中に不純物として混入し、プラズマの放射損失を増大させて、はなはだしいときは核融合反応が停止してしまう。このような状況を避ける対策としてアーマ材料に

- 1) プラズマに混入しても放射損失が小さい
 - 2) スパッタリング損耗が非常に小さい
- ものを使用することが有効である。

放射損失を小さくする観点からは、放射損失パワーが不純物原子の原子量(Z で表記される)に比例することに注目して、低原子番号材料(低 Z 材料)を使うことが考えられる。既存の多くの装置はこの方法を採用しており、ダイバータだけでなく、第一壁やリミターのアーマ材として炭素($Z=12$)やベリリウム($Z=9$)が使用されている。一方、スパッタリング損耗を非常に小さくするという観点では、タングステンのように物理スパッタリングのしきい値が高く、かつ水素などと反応しない(=化学スパッタリングが少ない)材料を採用するという考え方がある。将来的には、中性子に対する材料の照射劣化が少ないタングステンのような材料をアーマ材に採用することが有望であるが、これまでタングステンをアーマ材に使用したときのプラズマ閉じ込めに関する研究は少なく、これから実験データを蓄積する必要がある。

スパッタリングのほかにアーマ材が損耗する要因として、プラズマディスラプションがある。プラズマディスラプションでは、 $1/1000$ 秒程度の短時間にプラズマのエネルギーがアーマ表面に放出され、その熱負荷は $600\sim 10^6\text{MW/m}^2$ に達する。このためアーマ材は熔融、蒸発して損耗する。

最後にアーマ材の損耗量平価の一例として、ITER の設計を紹介する。ITER ではスパッタリングによる炭素アーマ材の損耗量は約 9mm (1000 秒放電を 3000 回行った場合で、約 3 年間の運転に相当する)、ディスラプションによる炭素アーマ材の損耗量も約 9mm (3 年間に約 300 回発生すると反定)と見積もられており、ダイバータの炭素アーマ材は約 20mm の厚さを持っている。また、ダイバータでもディスラプション熱負荷が入らない部分にはタングステンを採用することが検討されており、第一壁のアーマ材にはより低 Z のベリリウムを採用する計画である。

1.3.3.5 プラズマからの熱

これまでの研究によると、プラズマエネルギーの約 20% がダイバータへ入ると想定されており、このエネルギーのほとんどは磁力線に巻きついたイオンによって運ばれてくる。このため、磁力線に垂直な受熱面で受けると約 200MW/m^2 もの高熱流速になってしまう。これはスペースシャトルが大気圏に再突入するときの熱負荷とほぼ同じである。このままでは除熱できないので、図 1.3.8 に示すように磁力線に対して受熱面を傾けて、実効的な受熱面積を増大して熱負荷を下げる方法が採用されている。たとえば ITER では磁力線に対して、約 5° とほとんど平行にダイバータを設置して熱負荷を約 $1/10$ の 20MW/m^2 に低減している。さらに ITER では、ダイバータ領域に不純物ガス(水素、アルゴンなど)を混入することにより、プラズマのエネルギーと運動量を減少させ、プラズマと受熱機器が非接触な状態(これを非接触プラズマ状態という)を形成させて熱負荷を低減している。このときの表面熱流速は、非接触状態の程

度に依存して $5\sim 20\text{MW}/\text{m}^2$ となっている。ちなみに熱流速 $20\text{MW}/\text{m}^2$ はやかんの水を数秒で蒸発させて、さらに数秒経つとやかん自身を溶かしてしまう熱負荷に相当する。このような高熱負荷を定常的に除去できる工学機器は、これまで開発された経験がないものである。そこでこの高熱負荷に耐える材料や構造を開発しなくてはならない。

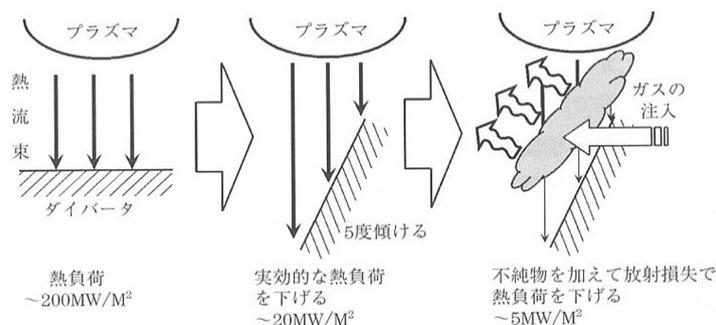


図 1.3.8. ダイバータに入る熱の大きさ[12]

1.3.3.6 冷却構造材料

ダイバータに入る熱は、将来の機器よりはるかに高い熱負荷なので、その冷却管内部には大きな温度勾配が生じて曲げ応力が発生する。したがって冷却管材料はこの熱応力に耐えねばならない。図 1.3.9 は鋼、モリブデン、ステンレス鋼について冷却管肉厚とその許容熱流速を示したものである。将来の原子力機器で使用されているステンレス鋼冷却管では、厚さ 0.5mm にしても $2\text{MW}/\text{m}^2$ の熱流速にしか耐えないため、ダイバータの冷却管に使用するのは困難である。一方、強度に優れたアルミナ分散強化鋼や析出硬化鋼(クロムジルコニウム鋼)では、 1.5mm の厚さで約 $25\text{MW}/\text{m}^2$ の熱流速に耐えることができる。このようにダイバータ冷却管にはステンレス鋼でなく、鋼合金などを使用しなくてはならないことがわかる。一方、第一壁はその表面熱負荷が $0.1\sim 0.5\text{MW}/\text{m}^2$ であるため、厚さ 1mm 程度のステンレス鋼を使用することができる。

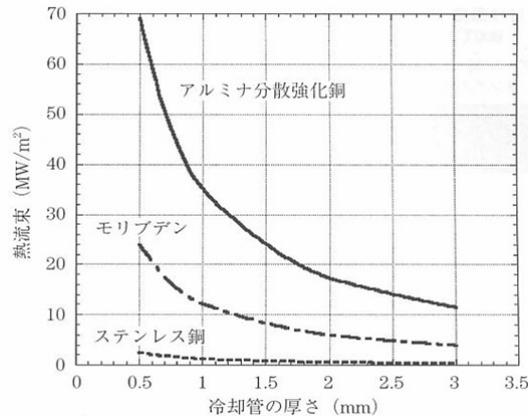


図 1.3.9. 冷却管の厚さと許容熱負荷の関係[12]

1.3.3.7 アーマ材料と冷却構造の接合

ダイバータのアーマ材料と冷却管材料の接合方法について説明する。アーマ材料を冷却構造にボルトなどで固定したとき、その接触熱抵抗はたかだか $5\text{ kW/m}^2/\text{K}$ 程度である。ここを 5 MW/m^2 の熱負荷が通過したとすると、接触部で発生する温度差 ΔT は、

$$\text{通過熱流速} = \text{接触熱抵抗} \times \Delta T$$

から約 $1,000^\circ\text{C}$ となり現実的でない。すなわち、アーマ材と冷却構造は熱抵抗が少ない冶金的な接合方法(たとえばろう付けなど)で接合しなくてはならないことがわかる。従来は炭素材料アーマとの漏れ性がよい銀ろうが使用されていたが、銀は中性子により高度に放射化されるとともに核変換(銀はカドミウムに変換する)して特性が劣化するため、ITER などでは低放射化の観点から Cu-Ti 系や Cu-Mn 系のろう材が使用されている。

アーマ材料である炭素系材料や、タングステンの線膨張率は鋼合金の約 $1/3$ しかないため、冶金的に接合すると線膨張率の差によって接合部に大きな熱応力が発生してアーマが剥離してしまう。このため、アーマ材と冷却構造の間に柔らかな純鋼の層を挿入して、ろう付け温度から室温へ冷却した際、炭素材料やタングステンとともに純鋼が塑性変形する性質を利用して、接合部に発生する応力を緩和する方法が採られている。また、炭素材料アーマでは、炭素繊維を中に入れて強度を上げた炭素繊維強化複合材料(CFC)の開発が進んでいる[17-18]。

1.3.3.8 現時点での技術的総括

以上のようにプラズマ対向機器技術は、熱や粒子負荷に耐えるアーマ材料、アーマ材料と

冷却構造の接合技術、高熱負荷を除去する冷却技術、そして機器の健全性を確保する疲労寿命評価など、材料工学、冶金工学、熱工学、構造工学を含む総合技術である。

これまでにITERの定常熱負荷である $5\text{MW}/\text{m}^2$ に3000回、非定常熱負荷である $20\text{MW}/\text{m}^2$ 、10秒に1000回耐える実規模大のダイバータが開発されている。この試験回数は約3年間の運転期間に相当するもので、ITERダイバータはアーマ材料の損耗などを考慮して3年毎に交換する設計となっている。

将来の核融合原型炉用ダイバータの技術的課題については、原型炉用ダイバータの熱負荷条件はITERとほぼ同じと想定されるため、ITERダイバータで開発した技術をベースにすることが可能である。しかし、発電効率を高めるために冷却水温度をより高温にすることが求められている。たとえば現在進められている原型炉の設計では、約 500°C の超臨界水で機器を冷却することが提案されており、このような条件で高熱負荷を確実に除去できることを技術的に実証する必要がある。また、核融合反応で生じる中性子の量は約100倍に増えるため、中性子による材料の照射劣化などに関するデータを今後蓄積する必要がある。さらに、より環境にやさしく魅力的な炉とするために、機器の低放射化や信頼性向上を目指した開発研究を進める必要がある。

1.3.4 核融合の実現に向けた材料研究・開発 [13-19]

1.3.4.1 プラズマ対向の構造材料としてSiC及びSiC/SiC複合材料

核融合エネルギーの実現に向け、様々な方面の研究開発が進められているが、その中でも核融合プラズマを包み込むブランケット構造材料の開発は、核融合エネルギー実現のキーテクノロジーとされている。優れた核融合炉材料を開発するために、各国において精力的に研究が進められている。現在、核融合炉ブランケット構造材料として、低放射化フェライト鋼、バナジウム合金、炭化ケイ素セラミックス複合材料の3つの先進材料が候補に挙げられている。図1.3.10は各候補材料の使用温度と核融合炉システムの熱効率との関係を示した図で、使用温度の上昇に伴い、熱効率が上昇するため、出来るだけ構造材料の使用温度を上げることが要求されている。そのような意味で、炭化ケイ素複合材料がこれら3つの材料の中でも最も魅力的な材料と言える。

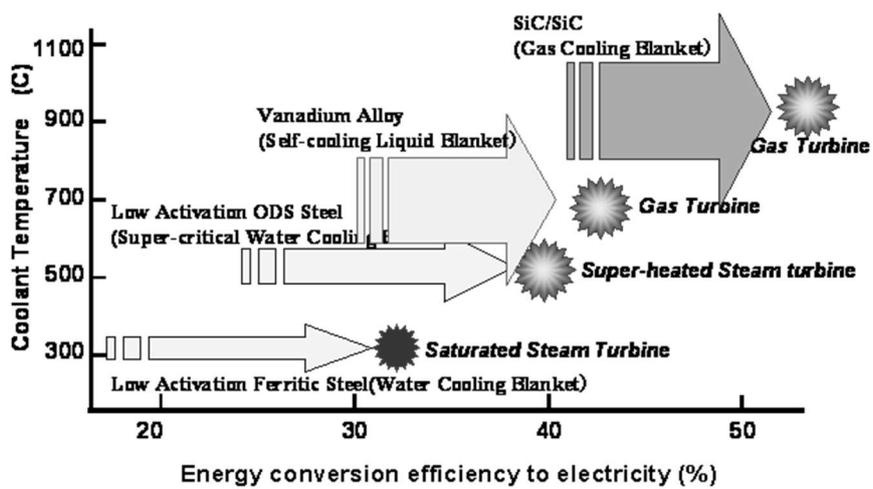


図 1.3.10. 各候補材料の使用温度と熱効率の関係[19]

低放射化フェライト鋼

低放射化フェライト鋼は、既存のフェライト鋼の合金元素を放射化しにくい合金元素に置き換えた新しい鉄鋼材料で、具体的には、モリブデン(Mo)、ニッケル(Ni)、ニオブ(Nb)などの合金元素の代わりに、それぞれ、タングステン(W)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)などを添加している。この合金元素の置換により、放射能の減衰速度が速くなり、環境への負荷が顕著に軽減される。代表的な低放射化フェライト鋼は、日本原子力研究所が開発した F82H 鋼と、大学連合が開発した JLF-1 鋼の 2 鋼種であり、現在、原型炉に向けた低放射化フェライト鋼開発は、その最適な総合特性についての設計・開発がほぼ完了している。

実際に、核融合炉構造用材料として利用される場合、フェライト鋼は強磁性体であるために、非磁性材料のみで構成されてきたトカマク型実験装置(TFTR, JET, JT-60 等)とは異なり、その確実なプラズマ着火、装置の立ち上げ、安定な放電制御等の観点から、プラズマ領域の不整磁場を抑制する設計が必要となる。また、不整磁場発生の可能性は、プラズマ閉じ込め性能そのものにも影響を与える可能性もある。しかし、現在までの研究によっては、その磁気特性を正確に把握し、その影響を最小限に抑えることも可能である。また、ITER 最終報告書においては、トロイダル磁場のリップルを軽減する設計もなされている。

バナジウム合金

バナジウムは、金属材料の中でも融合が 1910°C と比較的高く、かつ、誘導放射能が低いことから核融合炉材料として有望視されている。バナジウム合金は、1960 年代から、高速増殖炉燃料被覆管として利用されており、そのデータを基に、製造加工性、耐食性、耐照射特性の考慮から、V-4Cr-4Ti 合金が候補材料として挙げられている。バナジウム合金は、主に、少量溶解のみのデータが、現在までに蓄積されてきたが、現在、大量溶解の製造方法について研究開発が、進められつつある。バナジウム合金の高純度化は、つまり、炭素、窒素、酸素の除去は、その材料の高性能化と、直接関係する。

従来の不純物を含んだバナジウム合金は、100°C 以下で極端に破断吸収エネルギーが低下し、割れやすくなってしまふ。これに対して、高純度バナジウム合金においては、破断吸収エネルギーの顕著な低下は、-50°C 以下で生じており、非常に割れにくくなっている。現在までに、強加工を施す場合、200°C 程度での温間加工が必要であったものが、冷間加工が可能となった。合わせて、この高純度化にしたがって、溶接材接合部の衝撃特性も非常に改善、溶接性の改善にも成功している。また、バナジウム合金では、その不純物低減側からの高性能化のみならず、イットリア、シリコン、アルミニウム等の添加による性能の向上が図られている。これは、これらの添加によって、侵入型不純物元素の低減を図ったものである。その強度特性が硬度測定によって、報告されているが、イットリア添加量を増加させると、硬度は減少し、シリコン、アルミニウムを増加させると、硬度は上昇する。これは、固溶酸素のイットリアに

よる低減化のための固溶強化の減少、および、シリコン、アルミニウムのマトリクスに対する固溶で説明付けられている。また、イットリアの増加によって、イットリアを主とする金属間化合物の介在(加工中にこれを起点としてクラックを発生)によって、加工性を損なう。このために、イットリアの最適量の調整が図られている。また、これらの強度特性に関する研究開発に加え、耐食性、耐酸化性の改善に関しても、研究が進んでいる。

炭化ケイ素セラミックス複合材料

炭化ケイ素(SiC)は、1500°C以上まで室温とほとんど変わらない強度があつて、化学的にも安定で、放射線に強いと言う性質を持っている。また、中性子を浴びてもほんの僅かしか放射能を持たないので、数あるセラミックスの中でも、原子力や核融合炉に最適な材料である。SiCは、ケイ素系ポリマーを熱分解して作ることができるので、直径が10 μ m程度の細かい繊維を、比較的簡単に作ることができる。このSiC繊維を束にして編むことで布を作り、繊維の隙間にもSiCを緻密に埋め込むことで作る材料が、SiC繊維強化SiC基複合材料、略してSiC/SiC複合材料である。こうすることで、繊維とそれ以外の部分の性質が微妙に異なって、その間には界面があるために、SiCの塊とは違う、とても壊れ難い材料ができるのである。

もともとSiC/SiC複合材料は、航空機や宇宙往還機、先進ガスタービンなどへの利用を目指して開発されて、ここ10年間の間に発展してきた。材料創製、加工技術を基礎として、核融合炉用に新しい設定を見出し、その材料設計プロセス開発から、エネルギーシステムへの応用を経て、体系的な開発研究が進められている。

SiC/SiC複合材料を利用した炉の概念設計は、ARIES-I(米国)、Proto-DREAM(日本原子力研究所)、TAURO(欧州)が、代表的なものである。ただし、これらの設計は、材料開発の進展に伴って、その材料特性が刻々と変化していることを考慮し、その設計を改めることは不可欠である。SiC/SiC複合材料の最大の特徴は、その使用上限温度の高さであり、それは1000°Cを越えるものとされ、高いエネルギー変換効率が期待できる。さらに、誘導放射化の観点からは、炉の運転停止後、誘導放射能は、約1ヶ月程度で、短時間ならば人体に有害でないレベルまで減衰する。しかし、このためには、SiC/SiC複合材料中の不純物元素量を低減する必要がある。特に、プロセス過程における窒素の混入を、抑制しなければならず、この窒素フリーSiC繊維製造技術のさらなる研究・開発が望まれる。

このように、炭素材料が中性子照射下において著しい強度劣化ならびに形状不安定性を示すことや高温での耐酸化性が問題であることは良く知られているが、先進SiC/SiC複合材料においては中性子照射による強度の安定性が従来材料から飛躍的に改善されている。また、従来のセラミックス複合材料の最大の欠点とされてきた気密性に関しても、NITE(Nano Infiltration Transient Eutectic)プロセスによるSiC/SiC複合材料は真空材料として利用可能な水準を達成している。一方、NITEプロセスは接合技術としての利用も可能であり、その他の接合技術や被覆技術(必要に応じて金属被覆も可能)の開発も進展しつつある。

1.3.4.2 高熱・高粒子負荷部の被覆・遮蔽材料としてタングステン及びその合金 [20-38]

核融合炉の中ダイバータの役割は核融合生成物(α 粒子)、反応されてない燃料、プラズマとの対面による侵食から落ちた粒子を除去する機能の装置であり図 1.3.4 に示したように脱着が可能なカセットの形である。ダイバータの熱負荷は $15\sim 20\text{MW}/\text{m}^2$ 程度でありプラズマ炉心から発生する総熱発生の 15% くらいを消去しなければいけない。したがってダイバータは核融合炉の中最も過酷な熱負荷を受ける部分である。ダイバータの設計に関する研究が最近進んでいる。

ダイバータは主にアメリカ、ロシア、日本、ヨーロッパに構成された ITER 研究チームにより多くの研究が行われた。ITER 研究グループは現在工学設計段階から工学設計延長段階の研究が進んでいる。ITER 研究グループでは工学設計段階(Engineering design activity, EDA, 1992-1998)から下記の研究を行った。

対向材料選定: プラズマ対向材料として CFC(carbon fiber composite), タングステン(W)および構造材料として CuCrZr 合金、316 ステンレス鋼に関する研究を行った。

接合技術研究: 対向材料と構造材料の接合部が $15\sim 20\text{MW}/\text{m}^2$ 程度の熱負荷を耐える接合方法の研究および妥当性を検討した。

対向材料冷却方法研究: $20\text{MW}/\text{m}^2$ 程度の熱負荷を消去するため冷却方法を研究した。

ITER 研究グループは工学設計延長段階(Engineering design activity extension, 1998-2001)で次の研究に注目した。

(1) 材料性能評価: 対向材料物性評価および稼動条件(中性子照射および熱負荷)下での材料性能評価

(2) 対向材料(armour material)-冷却材料(heat sink)接合技術開発および特性評価: 核融合炉稼動条件(operation condition)および遷移条件(transient condition)での安定な接合技術評価および最適化

(3) ダイバータ試作品(mock-up)作製デモ: 同一な大きさと設計要件を反映したダイバータ試作品を産業的に作製するための技術開発

(4) ダイバータ部品非破壊検査技術開発

(5) 設計簡素化および費用節減方法開発

プラズマ対向材料

ダイバータ用プラズマ対向材料は高熱、高速のプラズマ粒子と接する部位に使う材料である。対向材料は極高熱負荷および炉心プラズマから発生する高速粒子や中性子による劣化、侵食に耐えないといけない。それに対向材料から出る不純物は炉心プラズマの挙動に影響を与えず TRITIM と作用の際沈積が少なければいけない。したがって対向材料の選定基準はプラズマ熱負荷を耐える程度、侵食寿命、中性子照射下劣化程度、プラズマ—材料相互作用による劣化特性から決められる。

侵食寿命大きく及ぼすものは遷移状態から発生するパルス熱負荷(pulsed heat loads)である。プラズマの Edge localized mode(ELM) activity やプラズマ disruption のような遷移状態では極に高い熱負荷が対向材料に与えられ、材料の薄利(ablation)などのような侵食現象が大きく増加する。

対向材料の選定基準としてプラズマ—材料相互作用も重要な因子である。W のような high-Z material は正常稼動状態でプラズマによる侵食が low-Z material(C, Be)より顕著に小さい。しかしながら high-Z material(W)は対向材料から出る不純物がプラズマに及ぼす影響が大きくプラズマ内に許容される濃度が小さい。そして重要な選定基準としては Tritium(T)と対向材料侵食不純物との共同蒸着(co-deposition)挙動がある。特に侵食され発生する対向材料の炭素(C)は温度が 350°C以下で相互沈積され hydrogenated carbon 皮膜を形成する。この皮膜の除去が不可能な位置に形成され問題になる。CFC の科学侵食により発生された C がこの皮膜の主なる原因になり、ダイバータ部品の場合は CFC の代わりに W にする傾向が支配的である。

タングステンにはスパタリング現象が少なくその理由でプラズマによる不純物生成が少ない。その挙動が原因でトリチウムと再沈積する傾向が制限されるためプラズマが直接当たらない vertical target(VT)上部およびドーム(dome)部に使われる。

Low z material である C を含めている CFC などの材料は多量の Tritium を沈積させるためその代替材料として W がプラズマ粒子から直接当たる部分の対向材料として検討されている。現在純粋な焼結 W、純粋単結晶 W、W-1%Mo、W-1%La₂O₃、W-2%CeO₂ 合金、単結晶 W-0.02%Re 合金、W-5%Re-0.1%ZrC 鑄造合金などの熱サイクル試験およびプラズマ disruption 模擬試験が行われている。

1.4 本研究論文の意義

SiC/SiC 複合材料(SiC 繊維強化型 SiC 複合材料)はその特性から核融合に加えて核分裂炉や航空宇宙材料に応用されつつある構造材料である。しかしながら、核融合炉においては、Si と C のような低原子番号元素を構成要素とした材料(low Z material)を核融合炉の炉心部に適用した場合、3重水素(tritium)の多量な吸蔵の問題、スパッタリングによるプラズマ汚染の問題などが危惧されている。また、核分裂炉への適用においては核分裂生成物(FP)の遮蔽性能が SiC で十分に担保され得るか、ジルカロイからの SiC/SiC 複合材料への切り替えが順調に進むのかが懸念されている。このような状況において優れた SiC/SiC の基本特性を生かしつつ、他の金属材料との接合技術を開発出来れば、金属材料の長所を活かし、それぞれの欠点を補うシステムが構成可能となる。

本研究では、SiC 及び SiC/SiC 複合材料への金属材料との接合技術開発として、核融合炉に向けては、タングステン被覆材料の特性調査を主目的とし、ホットプレス法による材料の作製に加えて熱特性、耐熱性、調査を行った。

また、核分裂炉に向けては NITE 法により作製された SiC/SiC 複合材料をジルカロイと接合し、ノルウェー・ハルデン炉への照射試験に供した。なお、主目的としては核分裂生成物の漏洩を防ぐために気密性の優れた接合技術に主眼を置き、研究を進めた。

本研究で実施した SiC 系材料への金属接合プロセスは核融合炉の炉心構造材料の開発や先進核融合炉、核分裂炉の炉心構造材料への早い時期での実現に大きく寄与することだけでなく、将来的に他分野への SiC 材料への応用を目指したものであり、セラミック構造材料と金属材料の接合分野への科学的および基礎研究の基盤データとしても重要である。

1.5 本論文の構成

本研究では低環境負荷型構造材料として実用化の期待が高い SiC/SiC 複合材料との金属材料の接合に着目し、次世代エネルギーシステムの構築に向けたプロセス開発およびその特性の調査を目的とし、固相反応法、ロウ付け、レーザー溶接を中心に調査を行った。また、作製した材料は界面領域での挙動を中心に評価・検討した。本論文の概要を図 1.4.1 に示すことにする。

具体的には核融合への利用を目指して、タングステン材料の作製価および作製した材料の熱特性、耐熱性の調査をし、使用可能な条件を提示することを目標とする。また、核分裂炉への適用を目指し、気密性に優れ、核燃料を装荷した状態でも可能な簡便な接合方法の提示を試みる。

本研究論文は 7 章から成る。第 1 章および第 7 章はそれぞれ序論および総括にあて、本研究の背景、目的、研究結果の総括についてまとめた。

第 1 章では、次世代基幹エネルギー源の必要性和、そのエネルギー源として魅力的な核融合炉エネルギー、安全性を高めた原子力発電の特長について述べる。そして、セラミック構造材料の原子力分野への早期実現に向けた材料工学研究の現状について述べる。

第 2 章では、W 接合プロセスに関して SiC、SiC/SiC 複合材料、タングステン、ジルカロイ 各々構成要素の特徴、異材(セラミックス/金属)接合面での反応層形成メカニズム、界面での力学的挙動、被覆方法などに関して文献調査し、まとめて述べている。先進 SiC/SiC 複合材料へのタングステン被覆材の開発のための基盤を築くと同時に、実用化を現実的に想定したときの先進 SiC/SiC 複合材料へのタングステン被覆の設計指針を決定するための重要課題を調べ明確に述べている。

第 3 章では、ホットプレス法による W 接合として SiC 系材料のタングステン被覆を実施し、特に界面反応相を解析・評価する。また、作製した W-SiC を真空中に曝露することで耐熱性を調査することを目的とした。特に高温短時間、低温長時間の 2 種類に分けて曝露を行い、微細組織観察と強度特性を測定することで耐熱性の評価とした。

第 4 章では、作製した W-SiC/SiC の熱伝導度測定を行い、接合材料の熱伝導度に加えて反応相の厚さから反応相のみの熱伝導度を推定し、有限要素法により材料の温度の推定を行った。

第 5 章では、作製した接合材の実機プラズマ環境における耐環境性を調査するため、LHD でのプラズマ曝露を実施した。また、曝露時の試料温度を調査するために特殊な治具を設計し、温度の推定を試みた。曝露した試料は組織観察および超音波探傷により界面部の損傷を調査した。

第 6 章では、燃料被覆管への適用を目指した SiC/SiC 管とジルカロイ管の気密性の優れた接合方法の開発を試みた。特に、核燃料を装荷した状態でも接合可能な手法である必要があるため、ろう付けおよびレーザー溶接に着目して調査した。また、接合界面部分の組織観察から接合のメカニズムを調査した。

最終章の第 7 章は、総括を述べる。

参考文献

- [1] 「エネルギー需給の概要」, 経済産業省資源エネルギー庁, <http://www.enecho.meti.go.jp/>, (2016).
- [2] 「原子力エネルギーの現状」, 原子力のページ, <http://www.atom.meti.go.jp/>, (2003).
- [3] 東京電力福島原子力発電所における事故調査・検証委員会 最終報告 平成24年7月23日
- [4] 資源エネルギー庁 H26年4/11 エネルギー基本計画
- [5] 社団法人日本原子力学会 核燃料部会報 2014/7
- [6] プラズマ・核融合学会誌:「21世紀が求めるエネルギー」, 第3回核融合エネルギー連合講演会, 第77巻, 第1号付録, (2001), p.21-84.
- [7] 四国電力株式会社 HP, 原子力発電所の種類
http://www.yonden.co.jp/energy/atom/more/page_01b.html
- [8] プラズマ・核融合学会誌:「新しい展開に向けて」, 第4回核融合エネルギー連合講演会, (2002).
- [9] 一般財団法人 高度情報科学技術研究機構 HP,
http://www.rist.or.jp/atomica/data/dat_detail.php?Title_No=07-05-01-10
- [10] 川崎重工株式会社 HP,
<https://www.khi.co.jp/kplant/business/energy/nuclear/nucleus.html>
- [11] K. Ezato, J. Plasma Fusion Res. Vol.85, No.8, 540-542, (2009)
- [12] 関 昌弘:「核融合炉工学概論(未来エネルギーへの挑戦)」, 日刊工業新聞社, (2001), p.183-195.
- [13] プラズマ・核融合学会誌:「SiC系セラミックス複合材料とその核融合炉応用研究の動向」, 第80巻, 第1号付録, (2004), p.12-42.
- [14] 井形直弘:「核融合炉材料」, 培風館, (1986).
- [15] 室賀建夫, 石塚悦男, 高木郁二:「核燃焼の展望と利用」, 第19回「核融合炉」夏期セミナー, 日本原子力学会, (2003), p.53-76.
- [16] 加藤雄大:「先端原子力 ア・ラ・カルト(21世紀の挑戦)」, 日本原子力学会, (2002), p.149-150.
- [17] 日本学術振興会高温セラミック材料第124委員会編:「SiC系セラミック新材料」, 内田老鶴圃, (2001).
- [18] A. Kohyama, Mater. Trans., 46(3), 384-389 (2005).
- [19] A. Kohyama, M. Seki, K. Abe, T. Muroga, H. Matsui, S. Jitsukawa and S. Matsuda, J. Nucl. Mater., 283-287, 20-27 (2000).
- [20] V. Rohde, H. Maier, K. Krieger, R. Neu, J. Perchermaier, J. Nucl. Mater., 290-293, 317-320 (2001).

- [21] K. Krieger, H. Maier, *J. Nucl. Mater.*, 266–269, 207–216 (1999).
- [22] A. Hasegawa, A. Kohyama, R. H. Jones, L. L. Snead, B. Riccardi and P. Fenici, *J. Nucl. Mater.*, 293–287, 128–137 (2000).
- [23] G. Janeschitz, T. Ando, A. Antipenkov, V. Barabash, S. Chiocchio, G. Federici, C. Ibbott, R. Jakeman, R. Matera, E. Martin, H. D. Pacher, R. Parker and R. Tivey, *Fusion Engineering and Design*, 39–40, 173–187 (1998).
- [24] R. Neu, V. Rohde, A. Geier, K. Krieger, H. Maier, D. Bolshukhin, A. Kallenbach, R. Pugno, K. Schmidtman and M. Zarrabian, *J. Nucl. Mater.*, 290–293, 206–210 (2001).
- [25] H. Maier, J. Luthin, M. Balden, J. Linke, F. Koch and H. Bolt, *Surface and Coatings Technology*, 142–144, 733–737 (2001).
- [26] K. Ashida, K. Fujino, T. Okabe, M. Matsuyama and K. Watanabe, *J. Nucl. Mater.*, 290–293, 42–46 (2001).
- [27] H. Maier, K. Krieger, M. Balden, J. Roth and The ASDEX–Upgrade Team, *J. Nucl. Mater.*, 266–269, 1003–1008 (1999).
- [28] D. Schleußner, H. Maier, P. Franzen, R. Behrisch, M. Balden, The ASDEX–Upgrade Team, M. Perl, W. Knapp and Chr. Edelmann, *J. Nucl. Mater.*, 266–269, 1296–1302 (1999).
- [29] K. Krieger, H. Maier, R. Neu, V. Rohde and A. Tabasso, *Fusion Engineering and Design*, 56–57, 189–193 (2001).
- [30] A. Kohyama, M. Seki, K. Abe, T. Muroga, H. Matsui, S. Jitsukawa and S. Matsuda, *J. Nucl. Mater.*, 283–287, 20–27 (2000).
- [31] T. Noda, *J. Nucl. Mater.*, 233–237, 1475–1480 (1996).
- [32] T. Noda and M. Fujita, *J. Nucl. Mater.*, 233–237, 1491–1495 (1996).
- [33] T. Hino and M. Akiba, *Fusion Engineering and Design*, 49–50, 97–105 (2000).
- [34] C. C. Ge, J. T. Li, Z. J. Zhou, W. B. Cao, W. P. Shen, M. X. Wang, N. M. Zhang, Z. Liu and Z. Y. Xu, *J. Nucl. Mater.*, 283–287, 1116–1120 (2000).
- [35] R. Behrisch, M. Mayer and C. G. Rosales, *J. Nucl. Mater.*, 233–237, 673–680 (1996).
- [36] Z. K. Shang, Z. Y. Xu, X. W. Deng, X. Liu and N. M. Zhang, *Surface and Coatings Technology*, 131, 109–115 (2000).
- [37] E. E. Bloom, *J. Nucl. Mater.*, 258–263, 7–17 (1998).
- [38] D. L. Smith, M. C. Billone, S. Majumdar, R. F. Mattas and D. K. Sze, *J. Nucl. Mater.*, 258–263, 65–73 (1998).

第2章 概論

2.1 緒言

本章では、セラミック構造材料と金属材料の接合プロセスを行う際の基礎的な事項として、本研究で取り扱った SiC、SiC/SiC 複合材料、CFC、タングステン、ジルコニウム合金の構成要素の特徴、異材(セラミックス/金属)接合面での反応層形成メカニズムなどに関して文献調査し、まとめて述べている。セラミック構造材料のより早急な実用化へ向けた研究開発の基盤を築くと同時に、セラミック材料と金属材料の接合の際の設計指針を決定するための課題を調査し、述べている。

2.2 セラミックス材料[1-3]

セラミックス材料は一般的に硬いが脆い、金属と比較して耐熱性が高く、軽量であることが挙げられる。古くは石器・土器時代の土器として作られ、文明の進歩に従って美術品や工芸品との焼き物として作られてきている。近代工業が始まると耐熱性、耐摩耗性、絶縁性、耐腐食性などの優れた材料特性を有する材料として工業を支えてきた。また、技術の進歩に従って、組成や組織、形状、製造工程を精密に制御し、新たな機能や特性を付与したファインセラミックスが登場してきた。本研究で用いる SiC もファインセラミックスの一つである。

2.2.1 セラミックス構造材料[1-3]

セラミックス構造材料は機器や装置、構造物などを構成する部品(構造部品)に使われるセラミックスを示す。構造用セラミックスは特に、機械的、熱的、化学的な特性が重要視される。これに対し、電氣的性質や磁氣的性質、光学的性質などを主として利用するセラミックスを機能性セラミックスと呼び、区別されている。

構造用セラミックスとして古くから使われている例として、耐火物や陶磁器、タイル、レンガなどが挙げられる。今日までの研究で、構造用セラミックスは急速に進歩し、厳しい環境に耐える新しい構造材料として実用化の段階にきている。現に、自動車用のターボロータおよび副燃焼室が窒化ケイ素(Si₃N₄)で実用化されている。また、ボールベアリング、ブロックゲージ、

各種の刃物などとしても実用化されているものや実用化の段階を迎えている。

しかしながら、セラミックス材料を今後さらに広範囲に実用化するためには、解決しなければならない二つの大きな問題が残されている。第一の問題はセラミックス部品のコストダウンであり、第二の問題はセラミックス材料の脆さの克服である。

コストダウンの問題は、原料粉末の新しい合成法、焼結プロセスの改善、新しい製造プロセスの開発、仕上げ加工の改良、品質保証法の改善などを通して信頼性の高い部品を歩留まり良く製造することによって壊滅されるものであり、着実な成果が上がりつつある。

しかし、セラミックス材料の持つ本質的な弱点である「脆さ」に関しては、結晶粒度やその組織を変えるだけでは特性を大きく変えることは不可能であることが現在までの研究で認識されている。このことは、セラミックス単体の破壊靱性が強度の向上とは逆に $\sim 10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ を超えられなかったことから明らかである。

2.2.2 セラミックス複合材料[1-4]

セラミックスの「脆さ」を克服しようと、材料中に様々な形状の粒子や繊維を複合化することや、積層構造にして材料の不均一性を増し、破壊靱性を向上しようとするのが試みられた。このような材料は人工的に第2相を複合化したもので「複合材料」と定義されている。セラミックス系複合材料の複合化思想はプラスチックや金属をマトリックスとする複合材料とは異なっている。複合材料を考えた場合、プラスチック系あるいは金属系複合材料では比弾性率や比強度などの単位質量あたりの特性が重要視されてきた。しかし、セラミックス系複合材料で

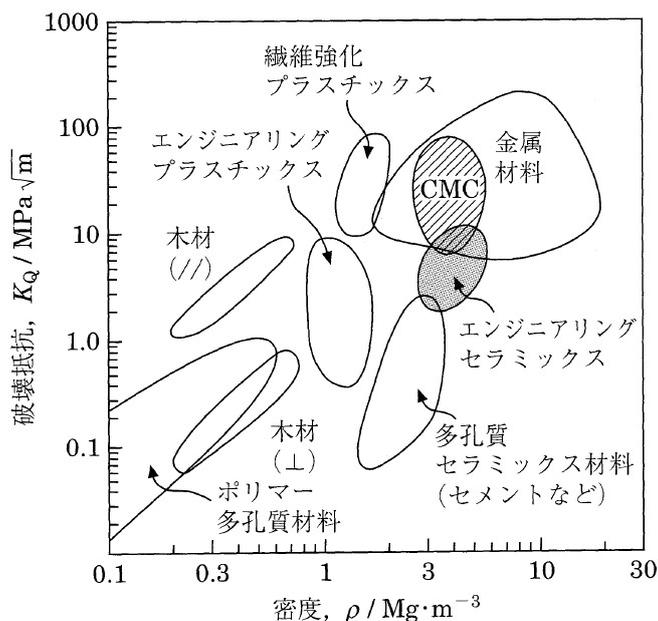


図 2.2.1 エンジニアリング材料の破壊抵抗 (K_{Ic} あるいは K_Q) と密度の関係

は高温特性を重視しているために耐熱性のある素材のみで材料を構成することが必要である。図 2.2.1 は実用的に用いられているエンジニアリング材料の破壊抵抗 (K_Q) と密度 (ρ) の関係を示したものである。図 2.2.1 から明らかなようにマトリックスと強化素材ともに同種のセラミックスであるためにその密度はほぼ同じであり、複合化による比特性の向上は期待できない。図 2.2.1 はその一例として SiC 、 Si_3N_4 単体と代表的なセラミックス系複合材料の比強度の温度依存性を示したものである。そのため、セラミックス系複合材料では複合化によりセラ

ミックス最大の弱点である「脆さ」を向上させるために多くの期待が寄せられていた。すなわち、複合化により材料の微細組織に不均一性を与え、破壊の形態をセラミックス単体のようにカストロフィックにするのではなく、複雑な破壊様式にしようというものである。セラミックス系材料は耐熱金属材料と比較して～1500K 程度の温度までその特性を保持することが可能であり、金属材料にはない特徴を持っている。この特性はセラミックス自身でも同じであるので、もし、セラミックスに信頼性が付与されれば高温まで用いることができる唯一の構造材料となりうる可能性がある。このような考えのもとに、今日までのセラミック系複合材料の歴史は、高靱化の限界の把握、実用的な材料系を探すという淘汰の時期であったともいえる。

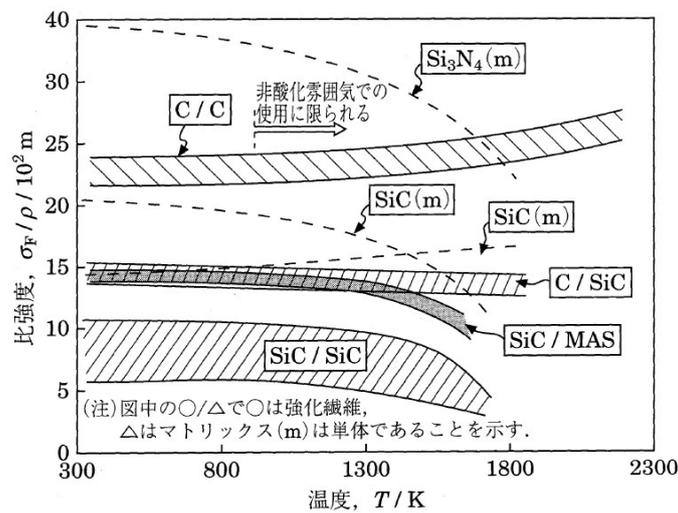


図 2.2.2 高温用エンジニアリング材料の比強度の温度依存性

2.3 SiC、SiC/SiC 複合材料、タングステン及びジルコニウムの基礎 [4-14]

2.3.1 SiC

SiC は耐熱性、高強度、高硬度、高耐食性、化学安定性など優れた特性を持ち、高温材料として用いられている。機能材料としてはワイドギャップの半導体であり、高熱伝導性、抵抗安定性、高電気絶縁性などから、大電力素子や超 LSI 基盤材料として期待されている。本研究の主目的である核融合炉、原子炉材料としての特徴としては上記の高温特性に加えて、低放射化特性、低崩壊熱特性が挙げられる。SiC の結晶系には大きく分けて α 型と β 型が存在する。六方晶または菱面体晶のいずれかの結晶系に属するのが α 型で、閃亜鉛鉱型の構造をとるのが β 型である。SiC/SiC 複合材料のマトリックスとしては主に β 型が生成する。

SiC の各物性値は多形毎に異なる。格子定数及び密度は主に X 線回折で評価される。格子定数から密度が容易に計算されるが、格子定数は温度依存があるので注意を要する。SiC の密度は $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 程度であり鉄鋼材料に比べて軽量である点が構造材料としては有利な点に挙げられる。CVD 法で作られたバルクの高純度 SiC の密度は上記の通りであるが、焼結材では助剤の影響により密度はより大きく、ポリマーを前駆体とする SiC 繊維における密度はより小さくなる。

2.3.2 SiC/SiC 複合材料

精力的に開発が進められている SiC/SiC 複合材料は、繊維とマトリックスの両構成要素に SiC を用いており、この SiC はセラミックスの中でも特に優れた耐熱性、高温高強度、高硬度、高耐食性を有することから潜在的には複合化させたときも優れた耐環境特性を示すものとして近年ますます期待されることとなった。実際に SiC セラミックス自身は、その優れた特性を生かして、耐火レンガ、発熱体、保護管等の高温材料や研磨剤として幅広く実用化されている。これらの数多くの利点から SiC/SiC 複合材料は環境調和型構造材料としての優れた資質を有していることが伺える。

特に近年においては、ガスタービン発電機、航空機の推進エンジン用材料などへの実用化を目指し精力的に開発が進められている。このような高温かつ特殊な環境下での応用の際には、想定される使用環境下での物理的性質、化学的性質の評価、さらに構造材料としての応用に極めて重要となる機械特性の評価が必須である。中でも中・長期的な使用を考慮したときにクリープや疲労挙動の理解が非常に重要である。また、SiC/SiC 複合材料の成立に向けては、一義的な高性能化への取り組みだけでなく、これらに関する詳細な理解を通して、用途に応じた適切なプロセス構築ならびに条件設定を行うための方法論の確立が重要である。また、経済性及び用途拡大に向けては多様な形状及びサイズへの適用性にも考慮が必要であ

り、包括的な議論が必要なのは言うまでもない。さらに、作製可能な材料の大きさに制約が加わることを考慮して、実用化には接合や被覆に関する高度な技術開発も必須となる。

2.3.3 タングステンおよびその合金

タングステンは、金属の中では最も融点が高く、モース硬度は 9 にランクされ、比重も 19.3 と重い材料である。用途は主に高速度鋼、氷久磁石鋼、耐熱耐食合金などに添加、純金属としては電球のフィラメントをはじめ電子管の電極、ガラスの封入線として用いられ、焼結炭化物合金として工具に用いる。タングステン合金は、タングステンを主成分とし、バインダー相をニッケル・銅・鉄等で構成したタングステン基焼結合金である。タングステンを主成分とするため高比重であり、純タングステンと比較して切削加工が容易なことから種々のウエイト(おもり)として広く使用されている。高比重特性を生かし放射線の遮蔽能力にも優れており、放射線遮蔽材料としても使用されている。近年は、環境問題等から、これらの用途で従来使用されてきた鉛の代替材として注目されている。その他の用途としては、この材料の持つ低熱膨張、高熱伝導、優れた機械特性等を生かしてダイカスト金型部品、半導体部品、機械部品、各種電極、重り、遮蔽材等にも使用されている。MIM(金属射出成形)法、PIM(粉末射出成形)法による製造も行われている。

2.3.4 ジルコニウムおよびその合金

ジルカロイはチタン族元素の一つで常温では六方最密充填構造をとり、高温においては体心立方構造へと転移する。常温では酸、アルカリに対して安定で、空気中では酸化被膜が生成し耐食性がある。ジルコニウムは金属材料の中でも熱中性子の吸収断面積が最小であるため、ジルコニウム合金(ジルカロイ)は原子炉の燃料被覆管やチャンネルボックスに利用されている。

2.4 接合プロセス

2.4.1 金属-セラミックスの被覆・接合研究の動向

セラミックスと金属の接合技術開発において重要な課題は、(1)どのようにして金属とセラミックスを接合するか (2)金属とセラミックスの熱膨張係数差によって接合後の冷却中や使用中に生じる熱応力をどのように緩和するかである。しかし接合研究の著しい進歩により現在ではほぼ基本的接合技術が確立され、実用段階に入っている。今後、解決すべき課題は多いがセラミックスが将来の材料に期待しえない特性を持っていることを考えると、金属とセラミックスの接合にかかる期待は大きく、今後の発展が望まれる [21]。

2.4.2 被覆・接合技術 [22-27]

2.4.2.1 セラミックスと金属の接合技術

接合手法の分類

セラミックスの接合方法を図 2.4.1 に示す。大きく中間材法、直接的接合法、機械的接合法に分けられ、さらにその手法ごとに細かい分類に分けられる。

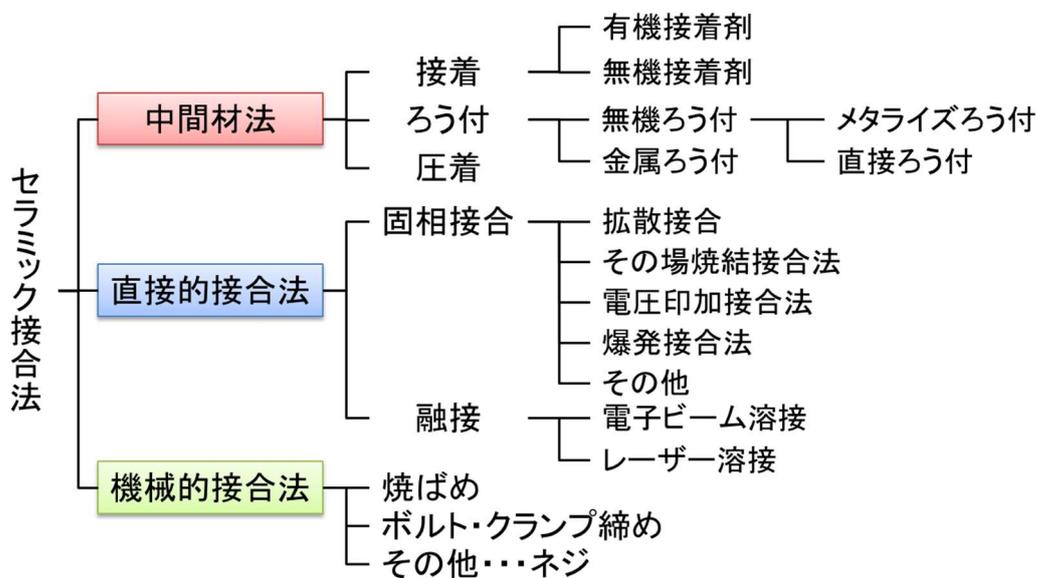


図 2.4.1 セラミック接合法の分類

-中間材法:接合する材料の間に他の材料を挿入し、目的の材料同士を接合する方法である。接着剤を使用する方法や、セラミック表面をメタライズやロウ材にセラミックとの濡れ性が大きい活性金属を混ぜることでロウ付けする技術がある。

-直接的接合法:金属とセラミックを接合する際に中間層を置かず、一般に高温または高圧もしくは両方を材料に加えて接合する方法である。また、材料が固相のまま接合を行った場合には固相接合、材料が熱などによって一時的に液相となり接合する場合には融接といわれる。

-機械的接合法:材料にネジ切りを行うなどして材料同士の接合を行う方法で前述の 2 種類の方法と比較して、反応層がほとんど生じない。

接合機構と接合法

接合を行うとは、異なる材料の間いかにして結合力をもたらすかにかかっている。機械的接合法は、材料のかみあいによってもたらされる最も基本的な接合形態と言える。材質的には、材料同士の化学結合をもたらしことが基本であり、接合にはその実現に色々な手法が用いられている。化学結合をもたらしするためには、①いかに清浄な両表面を原子間距離程度まで近づけるか、②なんらかの反応層、拡散によって結合力を生むか、の二つが考えられる。いずれにしても清浄な接合面を作り、材料同士を結合力が生じる距離に近づけることが必須である。一般に材料の表面には酸化膜などの強固で結合力を生みにくい膜が形成されており、その皮膜を破って清浄にし、表面を活性化させ、原子が近づき結合しやすくすることが必要である。清浄面を作る手法としては、機械的に膜を破る方法と、液相攪拌などによる熱的方法とが用いられる。

材料面を近づける手法としては、液相を利用する方法がもっとも簡単であり、それ以外に、塑性変形を利用する、あるいは原子や界面の拡散を利用する方法などがある。

異材接合とその界面構造

材料の結合機構が異なる材料、たとえば金属とセラミックスのような材料どうしの接合は、結合機構の違いから容易ではない。

金属同士の接合界面は金属結合が形成されるが、金属とセラミックスの接合界面では遷移層もしくはある格子面を介して直接金属接合と共有結合あるいはイオン結合の物質の結合が形成される。金属とセラミックスの結合界面においては、濡れ、相互拡散、反応拡散、界面構造の変化などの現象を伴う。この接合界面の構造形態は接合強度を大きく支配する。特に接合界面での反応層が接合に大きな役割を果たす場合が多いが、界面における反応層が厚くなると脆性層が形成され、一定の反応層厚さで結合強さが最大になることもある。このように接合プロセスは物理的・化学的・力学的問題が複合した複雑な加工技術といえる。

2.4.2.2 固相接合・ろう接

固相接合

固相接合 (solid state bonding) とは、加熱・加圧し、母材を溶融させずに固相の状態のまま で接合する方法である。材料を高温に加熱し、表面を清浄にしてハンマーなどで強圧して接 合する鍛接と呼ばれる方法は、最も古い固相接合の一種である。高温圧接では多少の溶融 層が認められるものもあるが、巨視的には固体のまま接合される。

固相接合では、材料間の結合力をもたすために、接合される材料表面の酸化皮膜や吸着 層からなる汚染層の除去と微視的な凹凸の除去が必要となる。固相接合においては、加圧 によって凹凸の変形と、原子空孔の拡散によるポイドの消滅を促進し、加熱によって吸着層 の脱着や酸化皮膜の熱分解などを助ける。主な接合機構から固相接合を分類すると、拡散 接合、その場焼結法、爆発接合法などに分けられる。図 2.3.1 は加圧力と加熱温度の二つの 点から見た各種接合法の位置づけを示してある。

固相接合は、エネルギー効率がよく、溶融させないので熱影響部が小さい、あるいはない などの特徴をもつ。

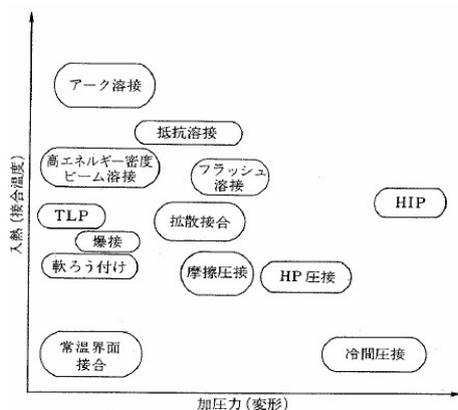


図 2.4.1. 加圧力と接合温度からみた各種接合法の位置づけ

拡散接合 [15-20]

拡散接合 (diffusion bonding) は、真空などの保護雰囲気の中かで、接合する材料同士を突 き合わせ、原子の拡散が活性化する比較的高温で、接合材が大きく塑性変形しない程度 の圧力をかけて、適当な時間保持して接合する方法である。拡散接合における接合プロセス は、金属材料を例にとると、一般には図 2.3.2 に示すような接合過程をへる。通常は材料表面

には微細な凹凸や酸化皮膜の存在のため図(a)のように結合を形成するまでに十分な距離に近づいていない。接合部を加熱・加圧し保持すると図(b)から図(d)のように、接触面の増加→原子拡散→ポイド収縮→結晶粒界の移動→結晶粒成長、のプロセスを経て接合される。接合過程での酸化皮膜の挙動には、①接合初期に消滅する、②初期段階で凝集後、酸素拡散による減少、③皮膜が安定、の三つのタイプがある。これらの挙動は接合性に影響を与える。

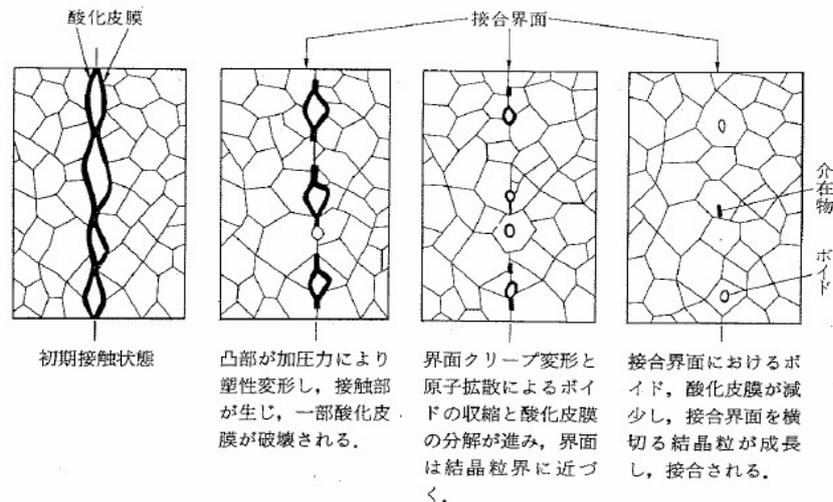


図 2.4.2. 拡散接合過程の模式図

また、異材の接合を行う場合、接合中に界面反応が生じ、反応層が継手の強度に影響を与えることが多い。界面反応の代表的なものは、全率固溶、二相分離、金属間化合物の形成、カーケンダルポイドの生成などがあり、これらの制御が重要である。

拡散接合は、①凝固組織がなく、気孔、割れ、脆化部を生じにくい、②材質特性の変化を生じない、③寸法精度が高い、④高融点材料同士や、金属とセラミックスのような異材の接合が可能である、⑤面と面の接合ができる、⑥ロウ付けのように低融点材料の領域が存在しない、⑦再結晶温度以下でも接合できる、⑧接合と熱処理が同時にできる、⑨作業能率、経済性に劣る、などの特徴をもつ。

拡散接合の適用は増加傾向にあり、ジェット エンジンの中空ハブ、冷凍機用タービン ロータ、ハニカム構造、積層構造体など、特に形状の複雑な中空部品や、溶融接合が困難な異種材料の接合など、精密部品の組立て接合技術として確立されつつある。

変形接合(圧接)(pressure bonding)

固相接合のうち拡散が支配的な接合に対して、加熱して界面を変形させることを主とした接合法を圧接と呼ぶ。主な圧接法は以下のようなものである。

① 常温における圧接

-冷間圧接:接合面をあらかじめ清浄して、2枚の板を重ね合わせて、特殊なダイスで強圧して接合する手法。

② 高温における圧接

-鍛接:二つの金属を融点近くまで加熱し、鍛造するように強圧して接合する手法。

-摩擦圧接:材料の一方を回転し、摩擦熱によって加熱し、加圧力を加えて接合する手法。

-爆発圧接:接合しようとする合せ板の表面で、火薬を爆発させ、合せ板を激突させて強圧により接合する方法。

-超音波圧接:接合部を加圧し、その加圧極に2万サイクル程度の超音波振動を与えて、キャビテーション作用などによって接合する方法。

ろう付け・液相拡散接合

ろう付け(brazing, soldering)とは、接合する母材より低融点の溶加材(金属)を用い、母材を溶融しないで接合する方法をいう。接合にあたっては、一般に非常に狭い間隙を保持し、毛細管現象によって溶加金属を接合面に行きわたらせること、いわゆる‘濡れ’が重要となる。

ろう付けは、溶加金属の融点が450°C以上のものを硬ろう付け(brazing)、450°C以下のものを軟ろう付け(soldering)という。ろう付けは何らかの方法による加熱によって行われ、炉中加熱が流れ作業などにとって便利な方法である。また、ろう材の濡れ性の促進と酸化防止のため、フラックスを使用する場合と、真空中や雰囲気中で行う場合がある。

ろう付けは、薄板の接合とセラミクスを含めた異種材料の接合に適している。接合にあたってはろう材の選択が重要で、両者の材料に濡れ性がよく、もろい層を作らないものを選ぶ必要がある。

高性能新素材のろう接には、酸化や雰囲気ガスと反応が生じやすいものが多く、航空機、電子部品などの分野では、真空ろう付けが多用されている。

液相拡散接合(TLP)は、拡散接合において、拡散を容易にするため、あるいは継手の性能を向上させるために接合材の間にインサート金属を挿入する場合があります。特に拡散接合初期においてインサート金属が液相になるものを液相拡散接合(transient liquid phases:TLP bonding)という。この接合過程は、溶融反応過程、等温凝固過程、均質化過程の3過程から構成される。インサート金属としては、母材に近い基本成分に融点を降下する元素を添加した合金が用いられる。また、母材と共晶反応を生じ、融点を硬化させるようなインサート金属

も考えられる。液相拡散接合では、接合界面近傍が、一度熔融状態となるため、固相拡散接合に比べ接合圧力を非常に小さくすることができ、広範な適用が期待される。

溶射

溶射(thermal spraying)は、ガス プレーンやプラズマ ジェットなどの熱源で加熱、加速され、熔融した高速の液体微粒子が基板表面に衝突、扁平化し、急速に冷却して積層された皮膜を形成するプロセスをいう。溶射の特徴は、①金属、セラミックスなど熔融が可能なほとんどの材料を被膜できる、②膜形成速度が非常に早い、③大気中でも行え、基材寸法や形状に制限がない、④比較的厚膜が形成できる、⑤膜が多孔質で、表面が比較的粗く、耐食性などで問題となることがある、⑥特殊な溶射を除いて設備が簡単で安価である、などがあげられる。溶射の応用分野は多岐にわたるが、現状の用途の大部分は、耐摩耗性を求めたもので、それ以外に断熱、耐熱、耐食、機能性などを求めたものがある。最近ではセラミックス溶射が注目され、多くは酸化物系や炭化物系サーメットなどが用いられている。最近の高機能溶射では、減圧溶射が用いられることも多い。また、溶射のもつ利点を生かしつつ、欠点を補う形で、レーザ照射、アーク、加熱処理、HIP などの他のプロセスと同時、あるいは溶射後に組み合わせた複合溶射技術も開発されてきている。

2.5 接合材料の界面強度及び特性評価

2.5.1 異材接合界面強度の破壊形態と試験法

2.6.1.1 異材接合界面特性からみた強度評価

異材接合界面の特性を評価する手法は、何を解析するかによって、以下のように分けられる。

- ① 化学的解析: 拡散層、界面化学反応など。
- ② 組織学的解析: 結晶構造、結晶成長、結晶粒など。
- ③ 原子構造解析: 界面原子構造、界面結晶機構、界面エネルギー、エピタキシャル界面など。
- ④ 力学的解析: 界面接合強度試験、界面破壊条件など。

ここでは、力学的強度評価法を取り上げる。

異材接合体の変形・強度評価は、不均質接合形態に依存する。図 2.5.1 は金属とセラミックスを例にとり、その複合形態と形成される界面の分類及びそれらの複合体に対する試験法をまとめたものである。異材接合複合体の強度試験に界面強度がどのように関与するかは、図中に示す接合形態に依存する。直接的に界面の破壊強度が関係し、それを求めるための試験法が適用される異材の固相やろう接合体のようなものと、界面強度が破壊・強度特性に間接的に関係する異材の混合に複合材料のようなものがある。

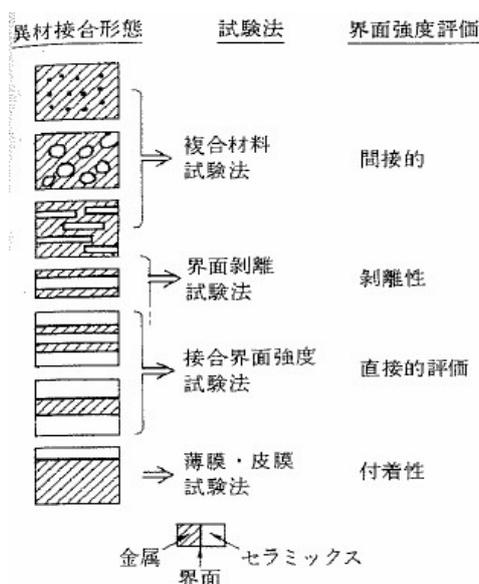


図 2.5.1. 色々な偉材接合形態と界面強度評価(金属とセラミックスの複合化材料の場合)

2.5.1.2 異材接合体の界面破壊形態

界面破壊形態は、注目するスケールによって異なる。図 2.5.2 に示すように、巨視的な接合部から、界面反応層や拡散層を含む微視的な接合界面、更に原子レベルの結合界面まで、色々なレベルが考えられる。異材接合部で界面破壊が生じるとき、極端に接合強度が弱い場合を除いては、一つの種類の界面で生じるようなことはなく、その意味において純粋な界面破壊や界面強度の定義が難しい。図 2.5.3、二つの材料を直接接合した場合、或は中間層を用いて接合した場合を取り上げ、比較的巨視的な観点から破壊形態を分類したものである。接合界面近傍の破壊は、

- ① 接合界面に沿って生じる完全剥離型。
- ② 巨視的には界面に沿うが、界面と脆性材料の混合型。
- ③ 界面あるいはその近傍が起点となるが、破壊は脆性材料内で生じる脆性材料破壊型。

に分類される。実際には①のような破壊は少なく、界面に沿う場合でも、ミクロ的には②の破壊形態であることが多い。③の破壊は、界面近傍に生じる残留応力や熱負荷による応力の主応力方向が関与する。多くの計算から分かるように、界面端部近傍では最大主応力方向が界面と一定の角度を持つことに起因する。一般には明らかに界面から離れて生じる破壊の③の場合を除いて、①、②の両者の場合とも界面破壊と呼ばれることが多い。以下の界面強度の取扱いにおいては、マクロ的界面破壊強度について述べる。

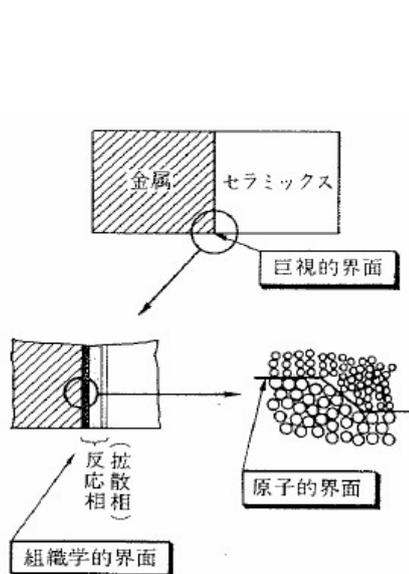


図 2.6.2. 接合界面のスケール

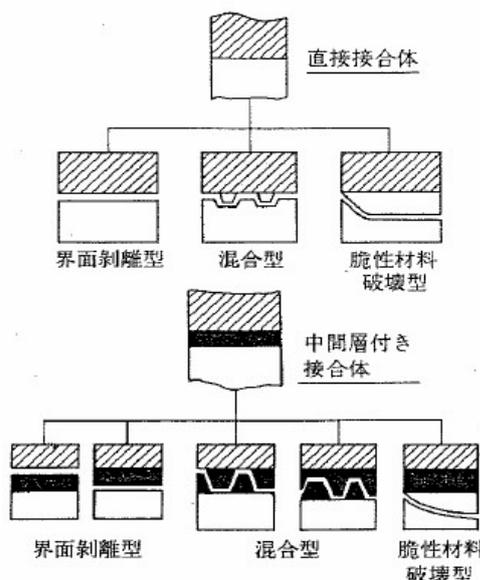


図 2.6.3. 異材接合界面で見られる破壊形態の分類

2.5.1.3 異材接合界面強度試験法の分類

異材接合界面試験法の分類は、何に注目して分類するかによって異なるが、評価対象別に分類すると、

- ① 複合材料に対する試験
- ② 異材接合体に対する試験：融接接合体、固相接合体、ロウ付け接合体
- ③ 積層接合体に対する試験
- ④ 薄膜・皮膜材に対する試験

などに分けられ、それぞれの力学的特性を踏まえた試験法がとられている。

一方、異材接合体に対して行われる試験を目的別に分類すると、

- ① 接合(界面)静的強度評価：引張り、せん断など。
- ② 接合体の破壊挙動評価：割れ発生位置、伝播特性など。
- ③ 接合界面破壊靱性評価：界面切欠き付き試験など。
- ④ 膜剥離強度(付着性)評価
- ⑤ 薄膜・皮膜強度評価
- ⑦ 熱負荷強度試験
- ⑧ 耐食・耐熱・耐摩耗特性評価
- ⑨ 打撃・衝撃特性評価

などに分けられる。たとえば、金属材料にセラミックスを接合した付着するような場合には、接合体の強度特性としては、接合性、付着性を評価するものと、セラミックスのものの特性を評価するものがある。①～④は前者に属し、⑤～⑨は後者に属する。

2.5.2 異材バルク接合体の界面強度特性

2.5.2.1 界面強度支配因子

皮膜や積層材でなく、バルク状の異なる材料が接合された接合界面を考える。材料としては、異種の金属材料同士の接合や金属とセラミックスの接合など多岐にわたり、その界面強度支配因子も異なる。代表例として、金属とセラミックスの接合界面を考えると、その主な強度支配因子は図 2.5.4 に示すように、

- (1) 形状的因子：① 接合界面形状、② 界面端部の存在、③ 接合欠陥(気孔、未接合部など)、④ 材料欠陥
- (2) 材質的因子：① 反応層、拡散層の存在、② 接合界面構造整合性
- (3) 付加応力因子：金属とセラミックスの熱膨張係数の差に起因する残留応力などがあげられる。

形状因子のうち、接合欠陥は接合が完全になされているかどうかとともに、接合中に反応ガスあるいはセラミックスと金属の原子拡散速度の大きな差によって生じるカーケンドルポイドなどが強度低下要因となる。材料的因子葉異材接合界面の接合機構に関するもので、反応層や拡散層は原子結合機構の異なる材料間の結合をもたらす遷移層 (transition zone) であるとともに、脆化などによって強度を低下させる要因でもある。残留応力は異材間の接合の致命的な影響因子である。

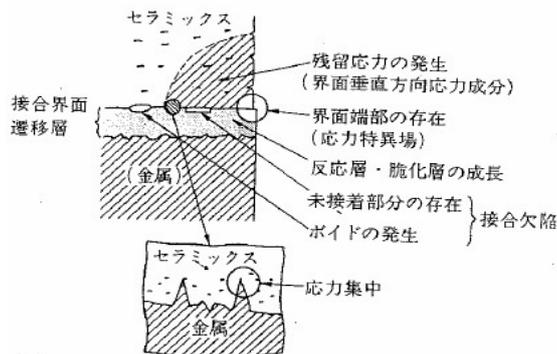


図 2.6.4. 金属とセラミックスの接合界面強度の支配因子

2.5.2.2 界面強度評価に用いられる試験法

固相接合やろう接継手などの接合強度試験法としては、図 2.5.5 に示すように、

- ① 界面引張り強度試験法: 突合せ継手、T型継手
- ② 界面せん断強度試験法: 突合せ型、重ね型
- ③ 曲げ特性試験法: 突合せ継手の3点あるいは4点曲げ、重ね継手の曲げなど
- ④ 引剥し試験(ピール試験)

などに分けられる。

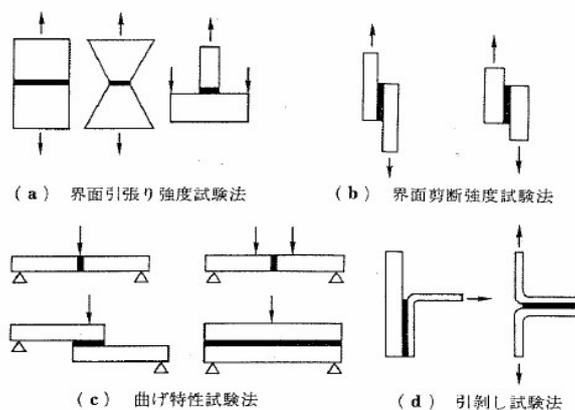


図 2.6.5. 接合強度試験法のいろいろ

2.5.2.3 接合界面強さに及ぼす諸因子の影響

接合界面強さを支配する要因は、

- ① 材料の組合せに関するもの
- ② 接合方法、接合条件に関するもの
- ③ 試験法に関するもの

がある。次に幾つかの代表的因子の影響を示す。

界面反応層

異材接合界面で生じる反応層は接合強度に重要な役割を果たす。界面反応は、材料の組合せに大きく依存する。

金属系異材接合界面反応 異材純金属間の場合、状態図から界面反応は、① 二つの金属が全濃度範囲で固溶する全率固溶型、② あまり固溶せず、広い二相領域をもつ二相分離型、③ 金属間化合物を形成する化合物形成型、の三つに分けられる。金属材料の拡散接合などで金属間化合物などが生じると、継手強度の低下をもたらす、破壊も金属間化合物層内で生じるようになる。

金属-セラミックス接合界面反応 金属とセラミックスの接合体界面は反応層をつくるものが多く、反応生成物は色々な因子の影響を受けるが、界面で生じる反応は大別して、

① 反応金属の窒化物(酸化物、あるいは炭化物)を生成し、セラミックス構成金属が遊離する反応。たとえば、



② 反応金属とセラミックス構成金属の化合物が生成し、窒素(酸素あるいは炭素)を遊離する反応。たとえば、



③ 反応金属の窒化物(酸化物あるいは炭化物)とセラミックス構成金属との化合物の両方を生成する反応。たとえば、



接合界面の強度を確保するためには、界面での結晶格子のマッチングが重要となる。たとえば Si_3N_4 がチタンを含む銀ロウで接合された Si_3N_4 界面で生成される TiN と Si_3N_4 の間には良好な格子マッチングが認められ、エピタキシャル界面が形成される。このような反応生成物は、原子結合機構の異なる金属とセラミックスの間の遷移層としての役割を果たし、結晶格子適合性を確保する。

反応層厚さの影響 界面反応層は一般に脆性材料であることが多く、反応層の生成は界面結合力を増加させる要因であるが、その厚さの増加は継手としての結合強さを低下させる。多くの実験結果をみると、図 2.6.6 に示すように、反応層の果たす二つの役割の総合効果のため、ある反応層厚さのところで接合強度が最大となる。

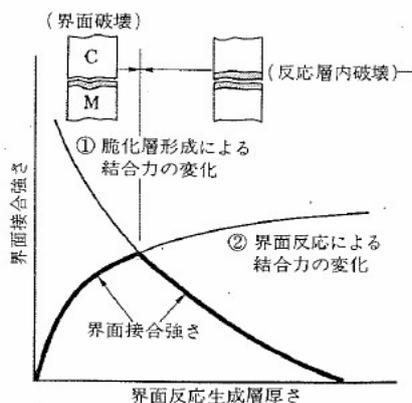


図 2.6.6 接合強さに及ぼす界面反応層厚さの影響

残留応力、熱応力

一般的傾向として、図 2.6.7 にまとめて示してあるように、接合する材料間の線膨張係数の差 $\Delta\alpha$ が大きいほど接合強さは低下する。この傾向は材料の弾性係数の組合せにも依存する。

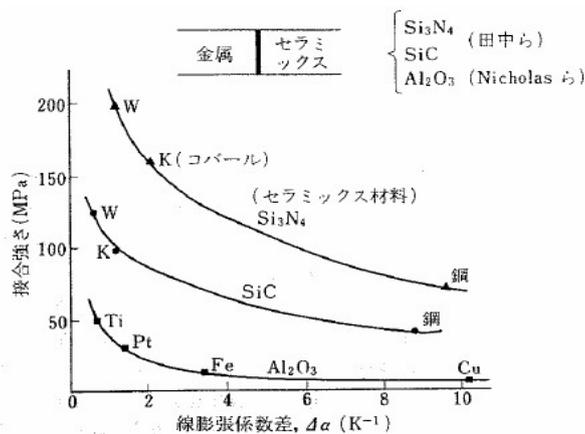


図 2.6.7. 接合強さに及ぼす材料間の線膨張係数の差の影響

中間層

異材の接合に中間層を用いるのは、① 高強度な接合界面の形成、② 異材の接合で生じる残留応力の緩和、の二つの目的のためであり、適切な選択はいずれも接合強度の上昇をもたらす要因となる。

通常の接合では、界面において何らかの反応を伴う‘化学的接合法’が用いられる場合が多く、界面反応に重要な役割を果たす中間層材の適切な選択が重要となる。①の目的のために用いられる中間層は、接合過程で固相のものと液相化するものがある。前者は高温高圧が必要であるのに対し、後者は接合が比較的容易となる。後者に属するものとして、活性金属ロウ付けが注目されている。①の目的のためには、中間層は比較的薄いものでよく、形態としてはシート状、粉体、被膜形態などが用いられる。

一方、②の目的のための中間層については、2.5 節に示されている。中間層厚さの影響は、中間層の使用目的、その種類、接合条件などによって異なるが、中間層が厚くなると強度が上昇する場合と、低下する場合がある。

接合条件

異材、特に金属とセラミックスの接合には、拡散接合やろう接などの固相接合が主たるものであり、その場合の接合条件としての支配要因は、接合温度、接合圧力、接合時間、接合雰囲気などがあげられる。これらの接合条件は、濡れ、物質拡散、反応速度、反応層厚さなどの界面反応に直接関係する。

参考文献

- [1] 香川 豊, 八田 博志 共著, “セラミックス基複合材料”, アグネ承風社 (1990)
- [2] 日本複合材料学会誌, “セラミックス系複合材料を知る事典”, アグネ承風社 (1990)
- [3] 香川 豊, “セラミックス系複合材料へ期待してきたことと現状”, まてりあ, 38(5), p.408-411 (1999)
- [4] 中里直史: 学位論文、室蘭工業大学大学院、(2014)
- [5] 野澤貴史: 学位論文, 京都大学, (2003).
- [6] 小谷政規: 学位論文, 京都大学, (2002).
- [7] 小沢和巳: 学位論文, 京都大学, (2003).
- [8] 杉本孝一, 長村光造, 山根李一, 牧 正志, 菊池潮美, 落合庄製治郎, 村上陽太郎: 「材料組織学」, (1995).
- [9] 日本学術振興会高温セラミック材料委員会: 「SiC 系セラミック新材料(最近の展開)」, 内田老鶴圃, (2001).
- [10] EMIS Datareviews Series No.13: 「Properties of Silicon Carbide」, An inspect publication.
- [11] M. J. Hyatt and D. E. Day, J. Am. Ceram. Soc., 70 [10], 283-287 (1987).
- [12] I. H. Arita, D. S. Wilkinson and G. R. Purdy, J. Am. Ceram. Soc., 75 [12], 3315-3320 (1992).
- [13] J. H. She and K. Ueno, Mater. Chem. Phys., 59, 139-142 (1999).
- [14] 機原雄一: 「セラミック材料の物理」, 日刊工業新聞社, (2000), pp.69-167.
- [15] Paul G. Shewmon: 「DIFFUSION IN SOLIDS」, McGraw-Hill Book Bompany, (1963).
- [16] 向井楠宏: 「化学熱力学の使い方」, 共立出版社, (1992).
- [17] W. F. Seng and P. A. Barnes, Mater. Sci. Eng. B72, 13-18 (2000).
- [18] R. Beyers, J. Appl. Phys., 56(1), 147-151 (1984).
- [19] J. S. Chen, E. Kolawa and M. A. Nicolet, J. Appl. Phys., 76(4), 2169-2175 (1994).
- [20] K. M. Geib, C. W. Wilmsen, J. E. Mahan and M. C. Bost, J. Appl. Phys., 61(12), 5299-5302 (1987).
- [21] 岩本信也, 宗宮重行: 「セラミックスと金属の接合(日本における接合研究の現状)」, 内田老鶴圃.
- [22] 豊田政男: 「インターフェイス メカニクス(異材接合界面の力学)」, 理工学社.
- [23] 岩本信也, 須賀唯知: 「セラミックス接合工学」, 日刊工業新聞社, (1990).
- [24] 日本塑性加工学会: 「接合(技術の全容と可能性)」, コロナ社, (1996).
- [25] K. L. Choy, Progress in Materials Science, article in press.
- [26] J. He and J. M. Schoenung, Mater. Sci. Eng. A336, 274-319 (2002).
- [27] 菅沼克昭: セラミックスと金属の接合, セラミックス材料学, (2000).
- [28] Z. H. Huang, D. C. Jia, Y. Zhou and Y. G. Liu, Ceramics International 29, 13-17 (2003).
- [29] J. H. She and K. Ueno, Materials Research Bulletin, 34, 1629-1636 (1999).
- [30] R. R. Reeber and K. Wang, J. Am. Ceram. Soc., 82[1], 129-135 (1999).

- [31] M. D. Demetriou, N. M. Ghoniem and A. S. Lavine, *Acta Materialia* 50, 1421–1432 (2002).
- [32] W. Lojkowski and H. J. Fecht, *Progress in Materials Science* 45, 339–568 (2002).
- [33] J. S. Park, K. Landry and J. H. Perepezko, *Mater. Sci. Eng. A259*, 279–286 (1999).
- [34] L. Gao and B. H. Kear, *NanoStructured Materials*, 5[5], 555–569 (1995).
- [35] J. W. Park, P. F. Mendez and T. W. Eagar, *Acta Materialia* 50, 883–899 (2002).
- [36] C. Rado, S. Kalogeropoulou and N. Eustathopoulos, *Mater. Sci. Eng. A276*, 195–202 (2000).

第 3 章 固相反応法による W 接合試料の作製および耐熱性評価

3.1 緒論

本章では、ホットプレスを用いた固相反応法による SiC および SiC/SiC 複合材料へのタングステン接合および界面部分の耐熱性評価に関して述べる。これまでに、W と SiC の接合に関しては板材同士の接合、粉末と板材による接合、粉末同士の接合が行われているが、粉末を使用した場合においては界面部分に空孔が確認されている。この空孔は熱伝導度の低下をもたらすことが明らかであり、核融合炉の PFCs には適さないと考えられるため、本研究では板材同士の接合のみに注目して研究を進めた。3.2 章では W-SiC、W-SiC/SiC をホットプレスによる固相反応法で圧力・温度を変えて接合した。作製した材料は界面部の微細組織観察を実施し、界面反応相の状態を明らかにした。3.3 章では板材同士の間に反応性が低いイリジウム粉末を添加し、拡散の進行方向に関して検討を実施した。作製した試料の界面部分の微細組織観察・組成分析から拡散方向の同定を行った。3.4、3.5 章では作製した W-SiC に関して高温・短時間、低温・長時間の熱曝露試験を実施し、界面の耐熱性の評価を実施した。

3.2 ホットプレス法による W-SiC および W-SiC/SiC 接合材料の作製

3.2.1 背景及び目的

W は ITER においてファーストプラズマからダイバータ材料として使用されることが決定しており、最近では数多くの研究が行われている。その利点として高 Z 材料のため、スパッタリング損耗が小さいこと、水素の蓄積量が少ないこと、高融点であることが挙げられる。しかしながら現在の ITER の設計では冷却材の流路は CuCrZr の適用が考えられており、その融点が 1080°C 程度であることから大きな熱負荷には耐えられないことが考えられる。SiC/SiC 複合材料は 1600°C の高温においても強度がほとんど下がらないことから非定常状態の高熱負荷においても前述の CuCrZr と比較して破損の確率は低減が可能であると考えられる。W を SiC 系材料に被覆する方法としては大きく分けて化学的気相反応を利用した蒸着方法、物理的な被覆方法が挙げられるが、それらの問題はコスト面、長いプロセス時間、そして作製後界面近傍の亀裂や W に生じる空孔による熱伝導度の低下などが指摘され新たな概念の被覆プロセスの開発は不可欠である。本研究では、SiC 及び SiC/SiC 複合材料への高性能で簡便かつ安価な W 被覆プロセスとしてホットプレス法を採用した。本章ではホットプレス法を用いた接合材の作製として、SiC、SiC/SiC 板上にタングステン板を置き、ホットプレス法による SiC 系材料とタングステンの固相接合を実施した

3.2.2 実験方法

3.2.2.1 W-SiC、W-SiC/SiC 接合材料の作製

W-SiC、W-SiC/SiC の作製と界面特性評価に関する実験及び分析を下記の手順で実行した；(1)接合材の作製 (2)界面の微細組織観察および組成分析。

ホットプレス法を用いることで SiC 及び SiC/SiC への W 接合を行った。

また、作製された被覆材の評価に関しては、界面反応相の微細組織を観察することと同時に、EDS および EPMA を用いて元素分析を行った。

3.2.2.2 出発原料

出発原料として SiC はヘキサロイ(α -SiC、日立化成株式会社製)を使用した。SiC/SiC は NITE 法により作製された SiC/SiC 板材(焼結助剤として Al_2O_3 、 Y_2O_3 を含む)を使用した。W は板材(3N、アライドマテリアル株式会社製)を使用した。各種試料は所定のサイズに切断した後、接合面を鏡面加工し、接合材を作製した。

3.2.2.3 作製装置

ホットプレス法による材料の作製は多目的高温炉(Model FVPHP-R-5、富士電波工業株式会社)を用いて行われた(図 3.2.4)。ホットプレスの熱源はカーボンヒーターであり、温度測定は 1100°Cまでは白金ロジウム製のR熱伝対を使用し、1100°C以上では放射温度計(試料ケース外壁 3 点、二色温度計)を用いた。真空装置はロータリーポンプと油拡散ポンプの直結式であり、到達真空度は 1.0×10^{-4} Pa(無試料、常温)である。

治具はすべてカーボン製であり、円筒状容器の内側にスペーサ、ライナ、ポンチ、ガイドを配置した。ホットプレス終了後、成形体の治具との容易な分離のためこれらの治具には離型材としてカーボンシート(0.2mm 厚さ、日本カーボン株式会社製)を試料周辺に配置した。

図 3.2.6 には治具にセットされた SiC/タングステン原料を示している。原料はカーボン製のスペーサの間に挟み、ホットプレス装置の内に固定される。



図 3.2.1. 多目的高温炉(FVPHP-R-5 型)の外観および冶具の組み立ての様子

3.2.2.4 W-SiC および W-SiC/SiC の試料作製条件

W-SiC、W-SiC/SiC 接合材は SiC 板とタングステン板を組み合わせた原料をアルゴンガス雰囲気ホットプレスにて加圧焼結することにより作製した。

作製条件は①1100°Cまで 20°C/min 速度で昇温し、②作製温度まで 10°C/min 速度で昇温、②作製時間を維持後、2 段階(③作製温度～1100°C: 10°C/min、④1100°C～常温: 炉冷)にわたった冷却が行われた。加熱中、加圧は作製温度が維持される過程②段階まで 20MPa とし、アルゴンガス雰囲気は③過程が終了するまで供給された。W-SiC/SiC の作製温度は 1600°Cで 1 時間保持、W-SiC は 1600°Cと 1800°Cで 1 時間保持の 2 種類の試料を作製した。

3.2.3 結果

3.2.3.1 W-SiC/SiC の微細構造

図 3.2.1 に W-SiC/SiC の接合界面の微細組織画像を示す。界面部分にはおよそ 6~10 μm の反応相が確認できる。また、界面相には W-SiC と同様にコントラストの異なる部分があり、少なくとも 2 種類の相が存在することが確認できる。

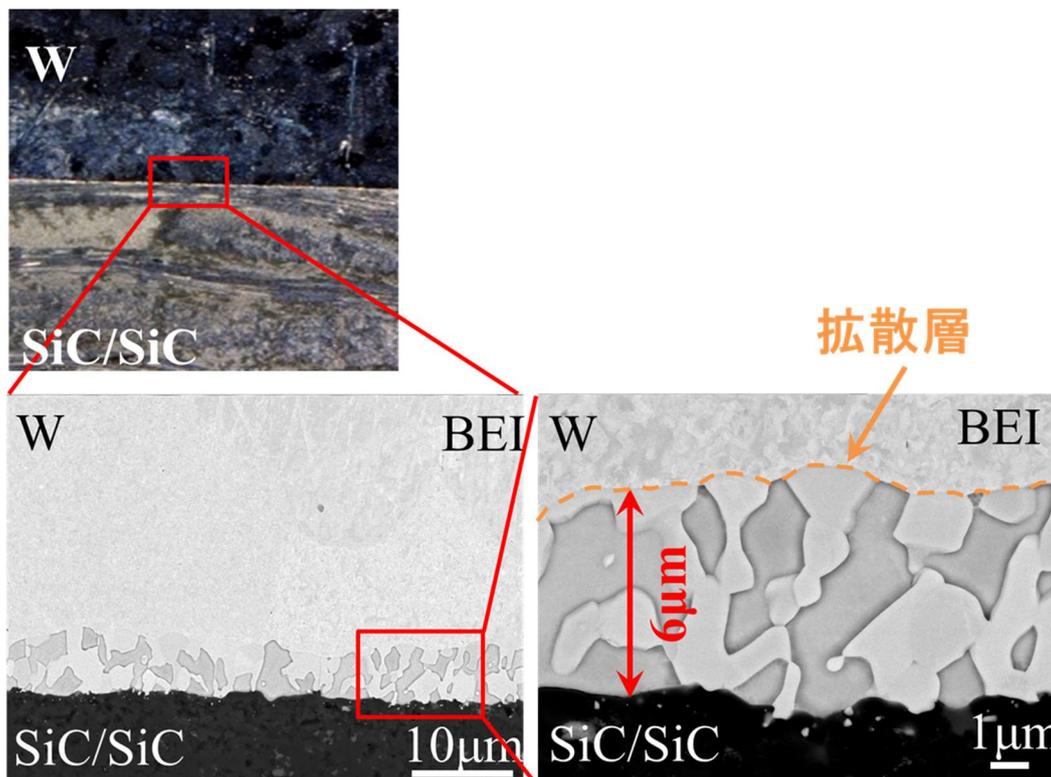


図 3.2.1 W-SiC/SiC の界面近傍の SEM 画像

3.2.3.2 W-SiC/SiC 界面近傍の EPMA 画像

図 3.2.2 に界面近傍の EPMA 結果を示す。SEM で観察された暗いコントラスト部分は W-Si(-O) 相、明るいコントラスト部分は W-C 相であることが分かる。また、界面部分には焼結助剤である Al 酸化物や Y 酸化物の偏析が確認された。

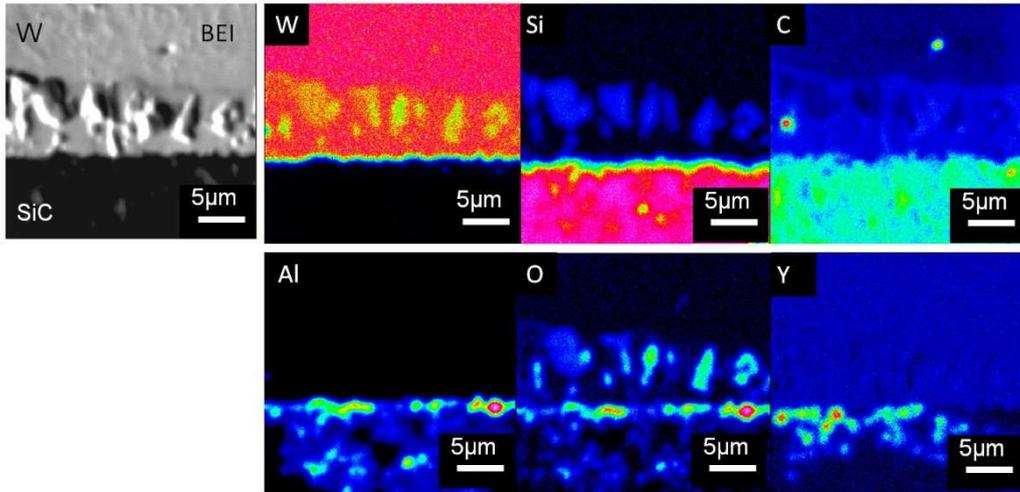


図 3.2.2 W-SiC/SiC の界面近傍の EPMA 画像

3.2.3.2 W-SiC の微細構造

図 3.2.3 に W-SiC の接合界面の微細組織画像を示す。界面部分にはおよそ $10\ \mu\text{m}$ の反応相が確認できる。また、界面相にはコントラストの異なる部分があり、少なくとも 2 種類の相が存在することが確認できる。

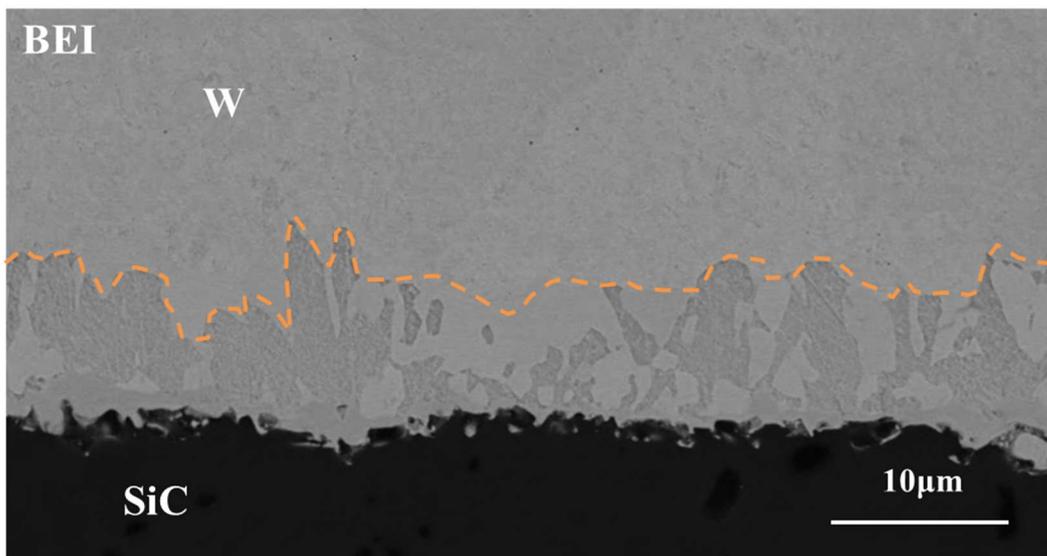


図 3.2.3 W-SiC の界面近傍の SEM 画像

3.2.3.3 接合温度による影響

図 3.2.12 と図 3.2.13 にプロセス条件の変化による SiC 板/W 被覆材の界面近傍反応相の

微細構造を示した。プロセス温度の上昇に伴い界面反応相領域は増加することが確認された。

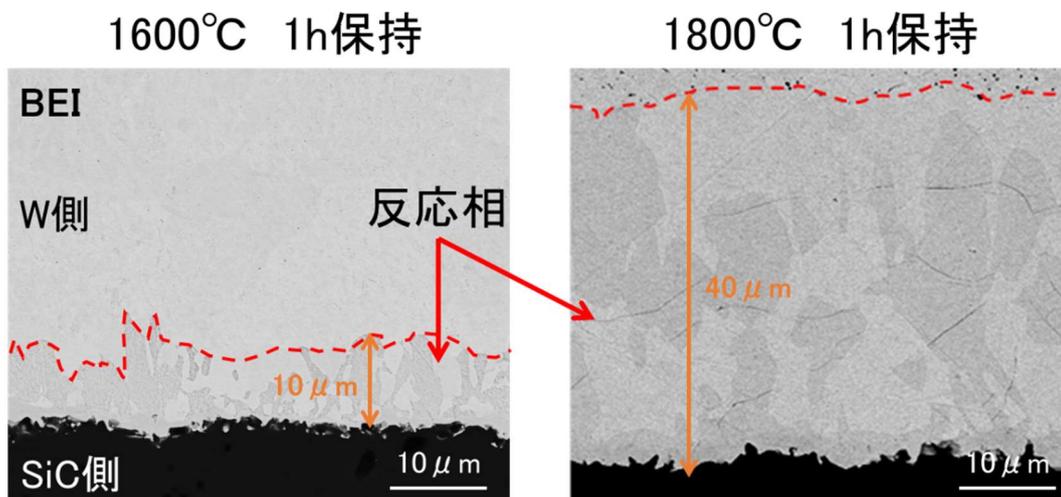


図 3.2.4 接合温度の異なる界面部の SEM 画像

3.3 拡散方向の同定

3.3.1 背景及び目的

これまで、タングステンと SiC 系材料に関する接合では界面に生じる生成物に関する議論は成されてきた。しかしながら詳細な拡散方向に関する議論はされておらず、不明である。そこで、ホットプレスによる接合の際に、タングステンと SiC 間に反応性の低いイリジウム粉末を添加し、微細組織観察によって拡散方向を同定することを試みた。これは将来的に、緻密な材料設計が求められた際に界面や各材料の厚さが細かく定められた際には重要な事柄であると考えられる。

3.3.2 実験方法

3.3.2.1 試料作製

W-SiC の界面部の拡散方向同定の為に接合前界面部分にイリジウム粉末を添加し、試料作製後、界面の微細組織観察および組成分析を行った。

3.3.2.2 出発原料

出発原料として SiC はヘキサロイ (α -SiC、日立化成株式会社製)を使用した。W は板材 (3N、アライドマテリアル株式会社製)を使用した。各試料は所定のサイズに切断した後に、接合面を鏡面加工したものをを使用した。

3.3.2.3 作製装置および試験条件

3.2.2.3 および 3.2.2.4 と同様であり、接合温度は 1600°C および 1800°C とし、保持時間は 1h とした。

3.3.3 実験結果

図 3.3.1 に

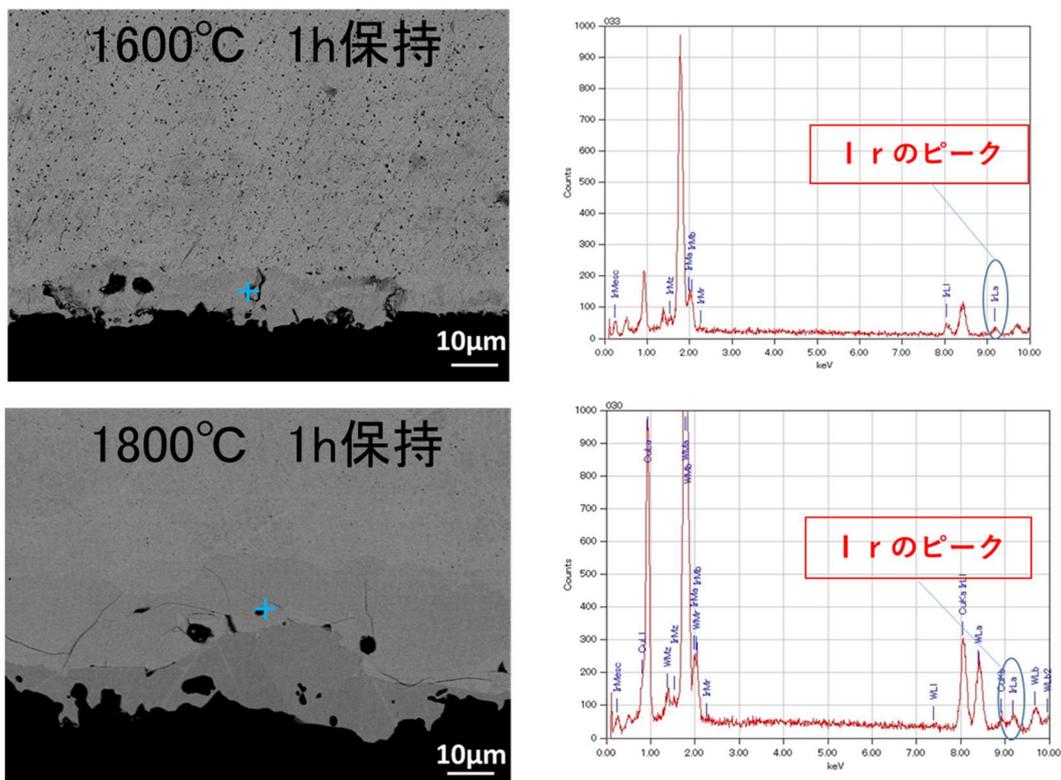


図 3.3.1 Ir 添加し作製した接合材の界面部 SEM 画像および EDS による点分析結果

3.3.4 まとめ

本節では低温プロセスで問題点として挙げられた W 側の非緻密化を解決するため低温でのプロセス時間、圧力維持時間、焼結助剤の影響を調べ、データを構築した。その結果、最適なプロセス温度や時間下焼結助剤の使用によって良好な微細組織と高い強度のタングステンが得られた。そして SiC-W システムの反応生成相に関して解決すべき最大課題である多数の気孔生成も焼結助剤添加によって得ることができた。これら結果は今後プロセス開発において基礎データとしても重要である。

3.4 高温・短時間での熱曝露試験による界面の耐熱性評価

3.4.1 背景及び目的

W-SiC 接合材料はダイバータへの適用を考え研究しているが、W 単体、SiC または SiC/SiC の耐熱性に加えて接合界面部の耐熱性を調査する必要がある。特に界面部分では W-C 相や W-Si 相が確認されており、その影響を調査することはダイバータへの適用に向けて重要である。そのため本節では熱曝露を実施し、界面部分の耐熱性を調査することを目的とする。

3.4.2 実験方法

3.4.2.1 試料作製

タングステン板材およびヘキサロイの板材を用い、接合材の作製を行った。作製条件は温度:1600°C、保持時間:10h または 20h、圧力:20MPa、雰囲気:Ar 中とした。

3.4.2.2 高温短時間での曝露試験

作製した W-SiC 接合材は $2 \times 2 \times 3$ mm に加工し、その後、6 面を鏡面に加工した。なお、試料は保持時間 10h で作製したものを使用した。作製した試料はホットプレス中で温度:1400-1600°C、保持時間:1-20h、雰囲気:真空中で保持した。取り出した試料は FE-SEM、EPMA による組織観察、元素分析を行い、カンチレバーせん断試験により、界面部分の機械特性を調査した。図 3.4.1 にカンチレバーせん断試験の模式図を示す。クロスヘッド速さは 0.05mm/s とし加重と試験片の断面積からせん断応力の算出を行った。

Cantilever Shear Test

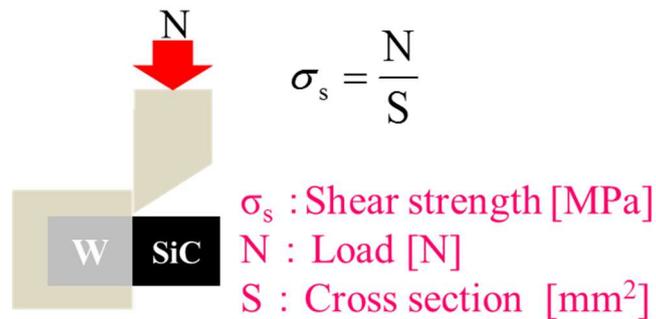


図 3.4.1 カンチレバーせん断試験の模式図

3.4.2.3 W-C および W-CFC の試料作製条件

W-C、W-CFC 接合材は各種板とタングステン板を組み合わせた原料をアルゴンガス雰囲気中でホットプレスにて加圧することにより作製した。加えて NITE 法に用いる SiC グリーンシートを接合面に挿入しての焼結接合も実施した。作製時の条件は温度:1900°C、圧力:20MPa、雰囲気:Ar で実施した。

3.4.3 結果及び考察

3.4.3.1 W-SiC の曝露試験前後の微細組織変化

図 3.4.2 に曝露前後の微細組織を示す。曝露試験前の微細組織では界面相が約 30~40 μ m にわたって存在しており、コントラストの異なる相が存在することが分かる。3 章での作製と異なり、界面相が広いのは作製条件で保持時間が異なるためだと考えられる。

次に曝露試験後の微細組織を見てみると、界面近傍には微細な組織が存在しており、少しタングステン側には粗大な結晶粒が存在していることが分かる。また、明確なコントラストが消失しており、界面部分に何らかの変化が生じていることが分かる。

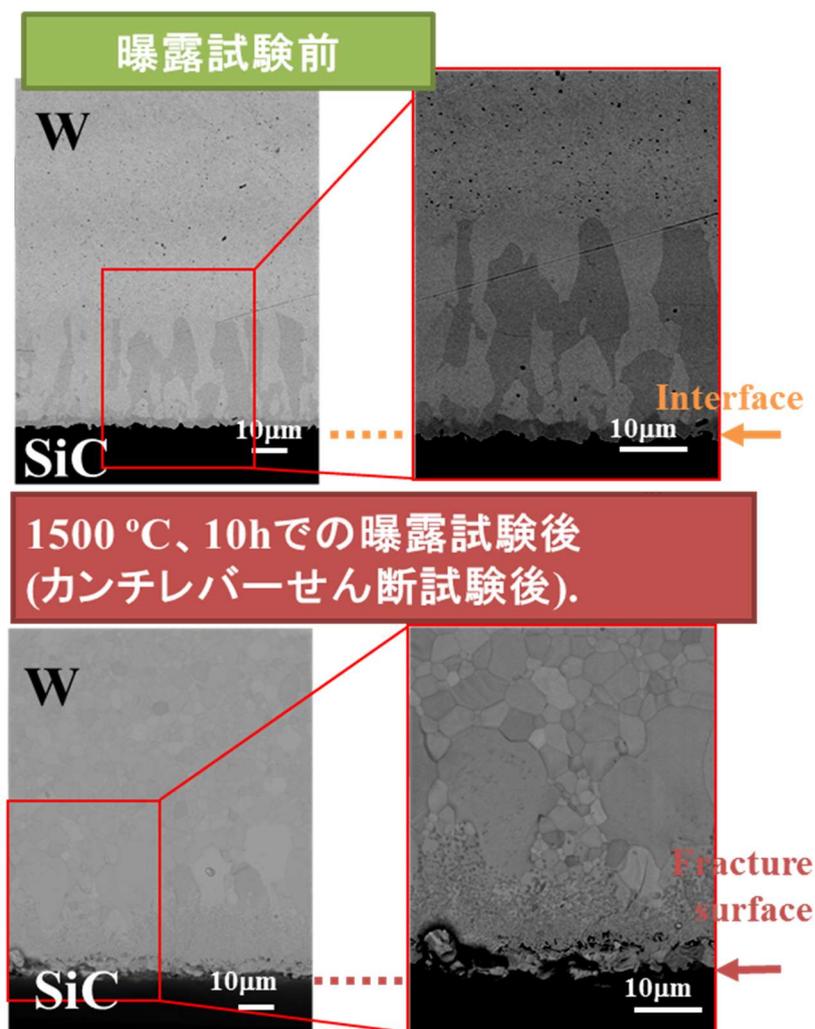


図 3.4.2 曝露試験前後の界面部分の微細組織

3.4.3.2 曝露試験前後の EPMA 結果

図 3.4.3 に曝露試験前後の EPMA 結果を示す。曝露試験前では界面からタングステン部分に W-Si 相と W-C 相が分かれて生成していることが確認できる。拡散距離は Si と C でほぼ同じであった。

曝露試験後では Si のピークが消失し、界面部分には C が比較的高濃度に検出していることがわかる。また、C の検出領域は試験前と比較して、界面近傍に移動していることがわかる。

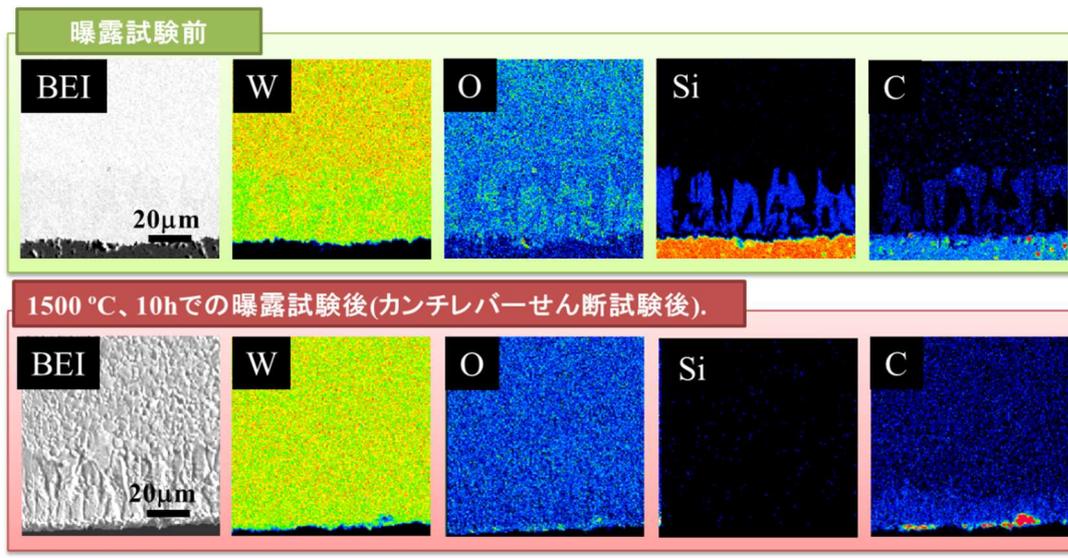


図 3.4.3 曝露試験前後の EPMA 結果

3.4.3.3 W-SiC のカンチレバーせん断試験結果

図 3.4.4 に W-SiC のカンチレバーせん断試験結果を示す。作製したまま材では保持時間を長くしたほうがせん断強度は大きくなる傾向が確認された。また、1400°C、20 時間では作製時に比べ強度が高くなる傾向が確認された。更に 1500°C、10 時間と 1600°C、1 時間では作製まま材(1600°C、10 時間)とほぼ同じ強度が得られた。一方で 1600°C、10 時間で曝露した試料に関しては取り出し時に剥離していた。

このことから、1600°C、1 時間までは接合を維持していることが確認された。

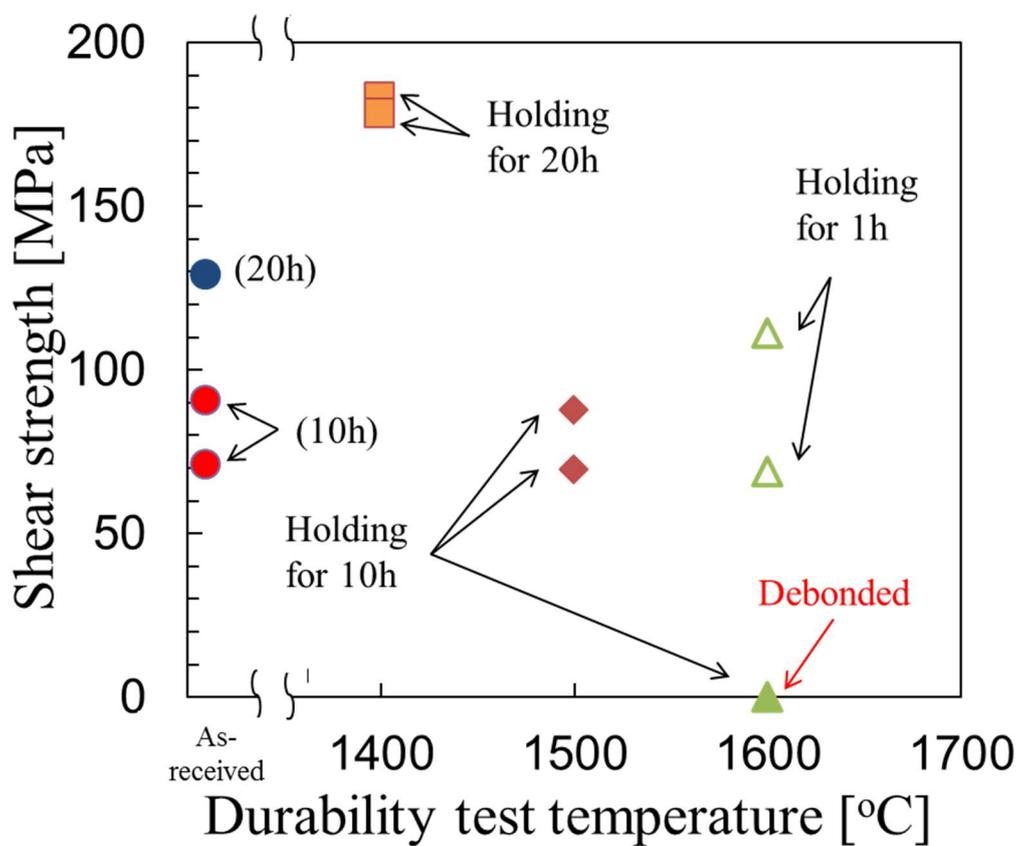


図 3.4.4. W-SiC のカンチレバーせん断試験結果

3.4.4 まとめ

本節では W-SiC において接合材の高温短時間曝露に関して記載した。その結果、曝露後には界面部分に変化し、コントラストが消失して主として W-C が界面部分に析出していることが明らかとなった。また、せん断強度は 1600°C、1 時間まではまま材と比較して強度を維持していた。この結果は今後のダイバータ設計において有効であると考えられる。

3.5 低温・長時間での熱曝露試験による界面の耐熱性評価

3.5.1 背景及び目的

3.4 節では非定常状態における状況を模擬し、高温短時間の熱曝露試験を調査した。本節では定常状態においても発生する熱負荷を模擬し、低温長時間での W-SiC 界面部分の耐熱性を調査した。今後、設計により非定常状態を減らすことは可能であると考えられるが、定常状態における材料の寿命を知ることはマシンタイムやメンテナンス期間等を設定する上で重要であると考えられる。

3.5.2 実験方法

3.5.2.1 試料作製

タングステン板材およびヘキサロイの板材を用い、接合材の作製を行った。作製条件は温度:1600°C、保持時間:1h、圧力:20MPa、雰囲気:Ar 中とした。

3.5.2.2 低温長時間での曝露試験

作製した W-SiC 接合材は 2×2×3mm に加工し、その後、6 面を鏡面に加工した。作製した試料は石英ガラス中に入れられ真空封入を行った。その後、電気炉で温度:800-1000°C、保持時間:100-200h で保持した。取り出した試料は FE-SEM による組織観察を行い、ナノインデントを用いて界面部分の機械特性を調査した。図 3.5.1 にナノインデント試験の模式図を示す。最大荷重は 10mN、負荷加重速度は 1mN/s、保持時間は 0s として実施した。

Nano indentation hardness

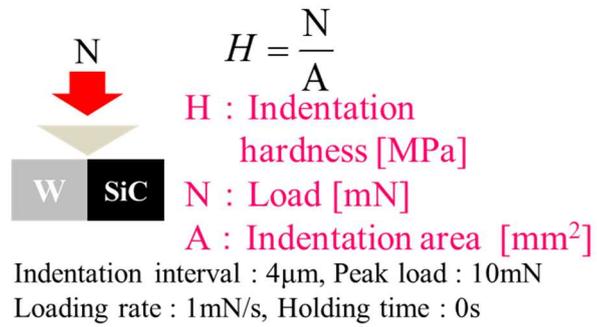


図 3.5.1 ナノインデント試験の模式図

3.5.3 結果及び考察

3.5.3.1 W-SiC の曝露試験前後の微細組織変化

図 3.5.2 に曝露前後の微細組織を示す。曝露試験前の微細組織では界面相が約 $10\mu\text{m}$ にわたって存在しており、コントラストの異なる相が存在することが分かる。また、曝露試験後でも 800°C 、100 時間を除いて界面部分の厚さは変化しておらず、コントラストが存在していることも確認できる。 800°C 、100 時間保持の試料に関しては真空封入の際の真空度が不十分または、封入の際の熱により界面部が酸化してしまったためだと考えられる。これらのことから、 1000°C 、200 時間までは微細組織において大きな変化は確認されなかった。

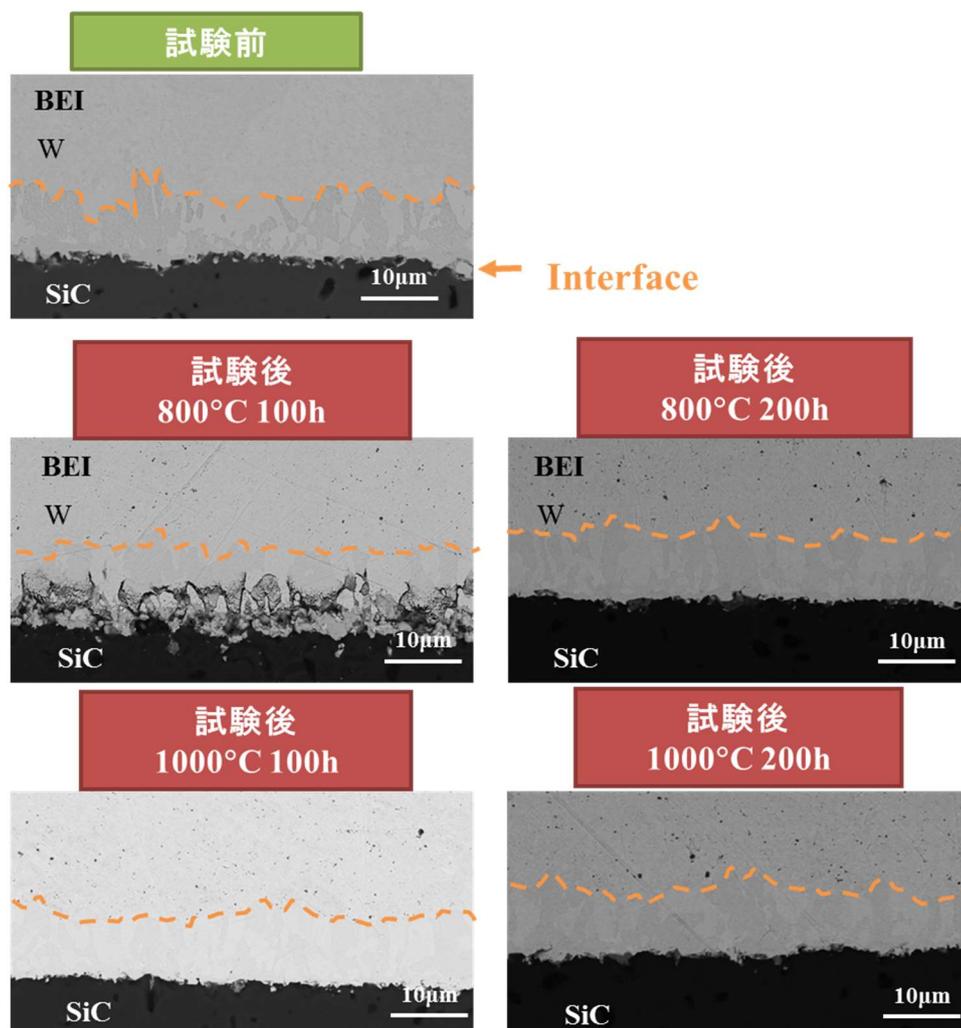


図 3.5.2 曝露試験前後の界面部微細組織

3.5.3. W-SiC の界面部分のナノインデンテーション試験

図 3.5.3 に曝露試験前後のナノインデンテーション試験結果を示す。試験前では SiC はヤング率 250GPa、インデンテーション硬さ 35GPa で、タングステンはそれぞれ 200GPa、5GPa と安定した数値を示していた。また、界面部分は主に W-C 相、W-Si 相が有る為、本実験では詳細は不明だが W と SiC のヤング率、インデンテーション硬さと異なる値を示していた。

曝露試験後では W はほとんど変化していないことが確認できる。一方、反応相では試験前と比較してインデンテーション硬さのブレが小さくなっており、微細組織では判明していない何らかの変化が生じている可能性がある。また、SiC 側においても測定ブレが大きくなっており、表面状態が変化していることが示唆された。

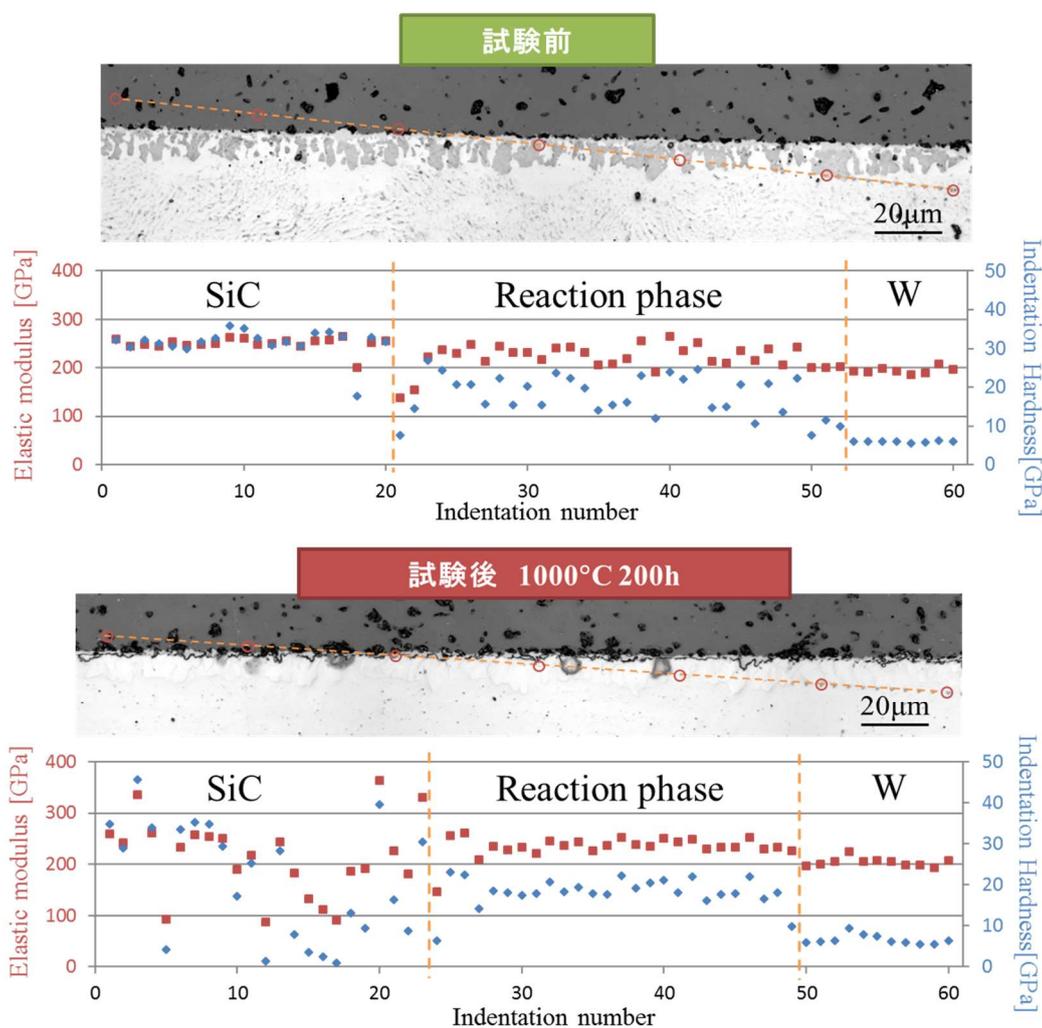


図 3.5.3 界面部分のナノインデンテーション試験と微細組織

3.5.4 まとめ

本節では低温長時間での W-SiC 界面部分の微細組織、強度特性を調査した。その結果、微細組織からは 1000°C、200 時間までにおいて大きな組織の変化は確認できなかった。一方でナノインデンテーション試験結果から、W に関しては大きな強度特性変化は確認できなかった。また、反応相では強度特性のばらつきが小さく、SiC 側ではばらつきが大きくなった。これらのことから SiC 表面および反応相で微細組織からは確認できない何らかの変化が生じていることが示唆された。

3.6 結論

本章ではSiC系材料とタングステン板を出発原料とし、ホットプレス法を用いてW接合材料を作製し、界面状態を調査した。また、接合した試料の界面部分に関して熱曝露試験を実施し、耐熱性を評価した。

- (1) WとSiC系材料の接合の結果、ホットプレスによる固相接合が可能であった。
- (2) W-SiC系接合材料の界面部分にはW-Si相とW-C相が確認された。また、SiC/SiCとの接合では界面近傍に接合助剤であるAl酸化物、Y酸化物の偏析が確認された。
- (3) W-SiC接合で界面の拡散方向の同定を試みた結果、イリジウムは反応相に埋め込まれており、WがSiC側に拡散していることが示唆された。
- (5) 高温短時間の曝露試験では 1600°C、1 時間までせん断強度が維持していることが確認できた。また、1400°C、20 時間ではままた材と比較して強度が上昇していることが確認された。
- (6) 低温長時間の試験では 1000°C、200 時間まで微細組織に大きな変化は確認できなかった。また、強度特性では W に関しては大きな強度特性変化は確認できなかった。また、反応相では強度特性のばらつきが小さく、SiC 側ではばらつきが大きくなった。

第 4 章 W-SiC、W-SiC/SiC 接合材料の熱伝導度評価

4.1 緒言

本章では、第 3 章で作製した W-SiC/SiC 接合材料に関して、W、W-SiC/SiC、SiC/SiC の熱伝導度を評価することで界面部分の熱伝導度を推定することを目的とした。第 3 章で実施した微細組織観察、元素分析で確認された界面部分の反応生成物による熱伝導度を調査することでダイバータへの設計に資する基礎的なデータを得る。界面相の厚さは保持温度および保持時間が支配的だがコントロール可能であり、目的とした熱特性に近づけることは可能である。加えて、界面相の熱伝導度を得ることは今後のダイバータ設計に向けた FEM 等による熱解析等において非常に重要であり、シミュレーションの結果を基にした接合材の熱伝導度から、実際の作製プロセスへの還元が可能である。

このことから 4 章では作製した各種材料の熱特性データの取得および界面部分の熱伝導度を推定することを目的とした。

4.2 章ではレーザーフラッシュ法による各種材料の熱特性データを調査した。その結果を基に、4.3 章では界面部分の見掛けの熱伝導度を推定し、界面部分の見掛けの熱伝導度の考慮の有無による材料中の温度変化を FEM の温度解析を実施した。

4.2 W、SiC/SiC、W-SiCSiC の熱伝導度特性

4.2.1 試料作製方法

SiC/SiC は NITE 法により作製し、繊維配向は 0° 、 90° の CP 材とした。作製した SiC/SiC は接合面を鏡面加工後、ホットプレスで温度: 1600°C 、圧力: 20MPa 、保持時間: 1 時間、雰囲気: Ar 中にてタングステンと接合を実施した。

4.2.2 レーザーフラッシュ測定方法

W 板、W-SiC/SiC 接合材、SiC/SiC、ヘキサロイをそれぞれ約 $10 \times 10\text{mm}$ のサイズに加工した。各試料は表面を黒化させるためにカーボンスプレーを吹きつけ乾燥させた。その後、熱電対をレーザーが照射する裏側に接着剤もしくは銀ペーストを用いて固定した。最後に試料を測定装置にセットし、室温から 500°C の範囲で測定を行った。

4.2.3 レーザーフラッシュ法の原理[1]

図 4.1 に示すように均質な円板試料(直径 1cm、厚さ約 1mm)の片面にパルスレーザーを均一照射して瞬間加熱すると、裏面の温度変化は一次元の熱伝導方程式により表され、解析解がえられ、式によって与えられる。

$$T(t) = T_m \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left[-n^2 \cdot t \cdot (\pi^2 \alpha) / L^2 \right] \right\} \quad \dots(1)$$

ここで、

$$T_m = Q / (LC\rho) \quad \dots(2)$$

Q : 試料表面の単位面積が吸収したレーザーパルスのエネルギー

L : 試料の厚さ C : 試料の比熱

ρ : 試料の密度 α : 試料の熱拡散率

T : 温度 t : パルス照射の瞬間からの時間

(1)式の(T/T_m)を縦軸に、t を横軸にとると図 4.1(b)が得られ、最大温度上昇 T_m の半分 T_m/2 に到達するのに要する時間 t_{1/2} を求めると、(3)式より試料の熱拡散率が求められる。

$$\alpha = 1.370 \cdot L^2 / (\pi^2 \cdot t_{1/2}) \quad \dots(3)$$

さらに熱伝導率 λ は(4)式で求めることが可能である。

$$\lambda = \alpha C_p \cdot \rho \quad \dots(4)$$

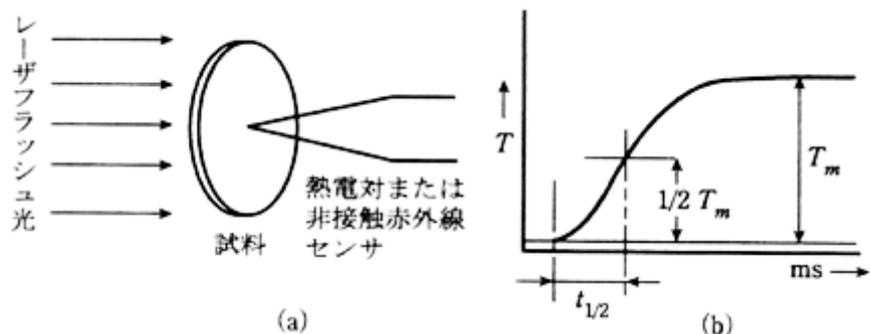


図 4.1 レーザーフラッシュ法の測定原理[1]

4.2.4 結果および考察

表 4.1 に測定した試験片の情報を示す。また、表 4.2 に室温で測定した熱拡散率、比熱、熱伝導度を示す。熱伝導率はタングステンが最も高く、W-SiC/SiC が低くなった。SiC/SiC は繊維配向が熱の拡散に対して垂直方向であり、繊維配向を熱の拡散に対し平行にすることで上昇させることが可能であると考えられる。

表 4.1 測定試料情報

	重量 [g]	試料面積 [mm ²]	厚さ [mm]	体積 [cm ³]	密度 [g/cm ³]
W/SiC/SiC	2.244	105.8	2.44	0.258	8.69
SiC/SiC	0.5575	95.0	1.88	0.179	3.12
W	1.625	96.7	0.86	0.083	19.5
Hexalloy SiC	0.5186	101.8	1.6	0.163	3.18

表 4.2 室温での測定結果

	密度 [kg/m ³]	熱拡散率 [m ² /s]	比熱 [J/kg/K]	熱伝導度 [W/K/m]
W/SiC/SiC	8688.5	2.17E-05	2.20E+02	41.4
SiC/SiC	3121.1	2.33E-05	6.64E+02	48.3
W	19534.9	6.14E-05	1.28E+02	153.8
Hexalloy SiC	3183.4	6.59E-05	6.70E+02	140.6

表 4.3～5 に各試料の測定データ、図 4.2、4.3 に各試料の高温熱伝導度および変化率をプロットしたものを示す。タングステンは温度が上昇すると急激に熱伝導度が上昇するが、その後、変化率は小さくなることが確認できる。SiC/SiC は熱伝導度が上昇し、その後減少するような挙動が確認された。W-SiC/SiC は熱伝導率が高い W の影響を受けて、熱伝導率が低下するが、573K 以降は安定していた。

表 4.3 タングステンの高温熱伝導度

測定温度 [K]	熱拡散率 [m ² /s]	RCP [1/ΔT]	ΔT	Cp[J/kg/K]	熱伝導度 [W/K/m]
300.9	6.140E-05		2.57	1.2800E+02	153.5
367.1	6.074E-05	3.034E-01	3.30	9.9806E+01	118.4
473.6	5.575E-05	3.143E-01	3.18	1.0339E+02	112.6
573.3	5.212E-05	3.301E-01	3.03	1.0859E+02	110.6
673.4	4.888E-05	3.335E-01	3.00	1.0971E+02	104.8
773.4	4.606E-05	3.415E-01	2.93	1.1234E+02	101.1

表 4.4 SiC/SiC の高温熱伝導度

測定温度 [K]	熱拡散率 [m ² /s]	RCP [1/ΔT]	ΔT	Cp[J/kg/K]	熱伝導度 [W/K/m]
298	2.333E-05		1.68	6.636.E+02	48.3
305.8	1.833E-05	5.320E-01	1.88	5.9310E+02	33.9
370.4	1.994E-05	5.460E-01	1.83	6.0871E+02	37.9
473.5	1.612E-05	7.472E-01	1.34	8.3301E+02	41.9
573.4	1.388E-05	7.775E-01	1.29	8.6678E+02	37.5
673.4	1.251E-05	5.979E-01	1.67	6.6657E+02	26.0
773.5	1.112E-05	8.639E-01	1.16	9.6312E+02	33.4

表 4.4 W-SiC/SiC の高温熱伝導度

測定温度 [K]	熱拡散率 [m ² /s]	RCP [1/ΔT]	ΔT	Cp [J/kg/K]	熱伝導度 [W/K/m]
298	2.17E-05		1.27	2.2000E+02	41.5
297.9	2.523E-05	7.253E-01	1.38	2.2016E+02	48.3
370.7	2.281E-05	6.859E-01	1.46	2.0820E+02	41.3
473.4	1.921E-05	7.824E-01	1.28	2.3749E+02	39.6
573	1.584E-05	6.399E-01	1.56	1.9420E+02	26.7
673.3	1.524E-05	6.728E-01	1.49	2.0242E+02	26.8
773.1	1.398E-05	7.09E-01	1.41	2.1527E+02	26.1

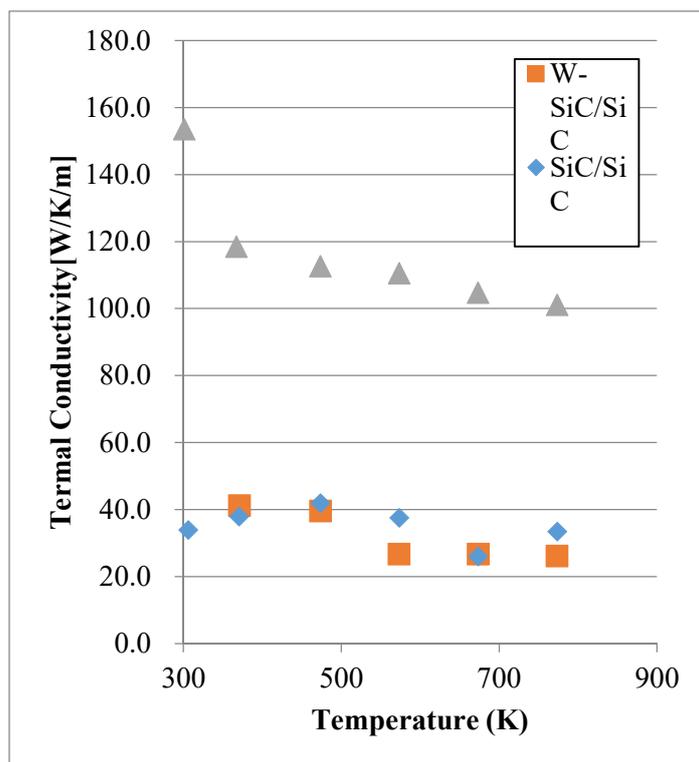


図 4.2 各試料の熱伝導度

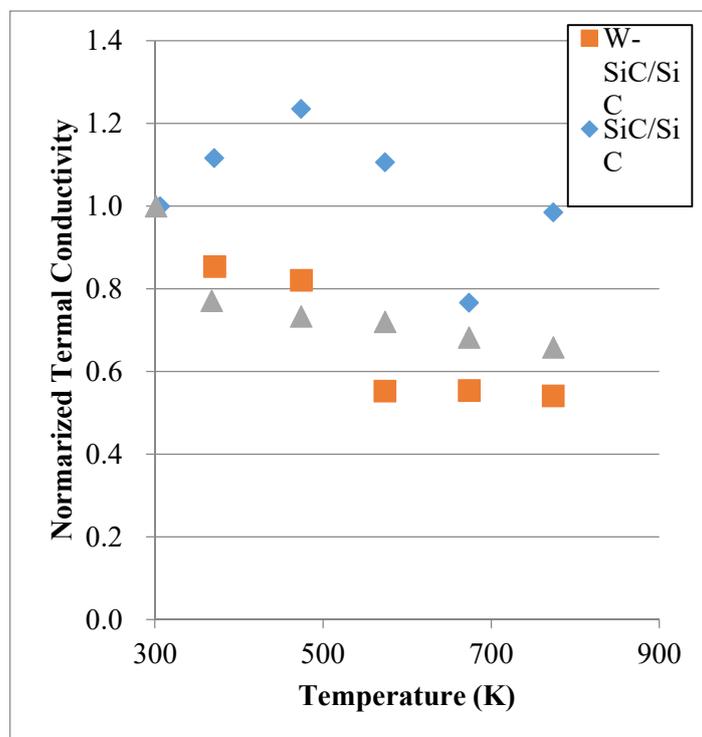


図 4.3 各試料の熱伝導度の変化率

4.3 界面相の見掛けの熱伝導度の推定

4.3.1 背景及び目的

界面部分の熱伝導度はこれまで特に考慮されてきておらず[2,3]、W 単体と SiC/SiC 単体の熱伝導度のみで有限要素法による解析が進められてきていた。しかしながら拡散接合で作製した界面部分には明らかな反応相が形成されており、正確な熱解析の為には界面部分の熱抵抗を推定することは重要である。そこで本章ではW、SiC/SiC、W-SiC/SiCの熱伝導度測定結果を基に界面部分の見掛けの熱伝導度を推定し、表面温度の解析を試みた。

4.3.2 実験方法

界面部分の熱抵抗および熱伝導度は

$$(W-SiC/SiC \text{ 接合材熱抵抗}) = (SiC/SiC \text{ 熱抵抗}) + (\text{界面相熱抵抗}) + (W \text{ 熱抵抗}) \dots \textcircled{1}$$

$$(W-SiC/SiC \text{ 接合材厚さ}) / (W-SiC/SiC \text{ 接合材熱伝導度}) =$$

$$(SiC/SiC \text{ 厚さ}) / (SiC/SiC \text{ 熱伝導度}) + (\text{界面相厚さ}) / (\text{界面相熱伝導度})$$

$$+ (W \text{ 厚さ}) / (W \text{ 熱伝導度}) \dots \textcircled{2}$$

の2式から導出することが可能である。

この中で界面相厚さを仮定することで未知の界面相の見掛けの熱伝導度を推定することが可能である。

また、推定された見掛けの熱伝導度を基に、W 厚さ 3.5mm、SiC/SiC 厚さ 0.5mm、界面 or SiC/SiC 厚さ 0.1mm とした 30×10×4.1mm の FEM モデルを作製した。作製したモデルの W 表面に熱流速 5MW/m²、SiC/SiC 裏面温度を 950°C と設定し、解析を行った。

4.3.3 結果及び考察

表 4.5 に界面相厚さを 10 または 20 μm で推定した見掛けの熱伝導度を示す。界面相の熱伝導度は W-SiC/SiC と比較しても 2 桁ほど小さいことが示唆された。

表 4.5 厚さの変化に伴う界面部分の見かけの熱伝導度

界面の厚さ(μm)	見掛けの熱伝導度 (W/m·K) at RT
10	1.3
20	2.4
40	4.7
100	10.4

図 4.4 に 500°Cまで測定した W、SiC/SiC、W-SiC/SiC の熱伝導度を基に算出した界面部分の見かけの熱伝導度の温度変化を示す。300°Cまでに急激な低下を示すがその後は緩やかな減少傾向を示した。本測定範囲内では初期の見かけの熱伝導度からおよそ 25%まで低下すると示唆される。

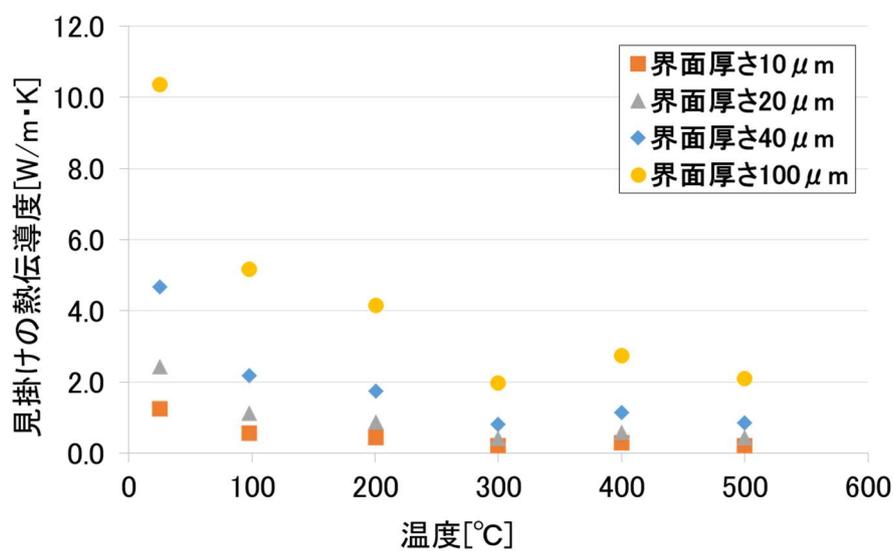


図 4.4 温度変化に伴う界面部分の熱伝導度変化

続いて図 4.5 に FEM により解析した界面の有無による材料中の温度変化を示す。界面無しでは表面温度は W の再結晶温度(1300°C以上)を超えておらず、緩やかな現象を示していることがわかる。

一方で界面を考慮した場合には、表面温度が 2000°Cを超え、界面部分の温度差は約 800°Cと大きいことが確認できる。この温度差は界面部分への大きな熱応力が生じることを示唆しており、材料への負担は大きなものと推測できる。

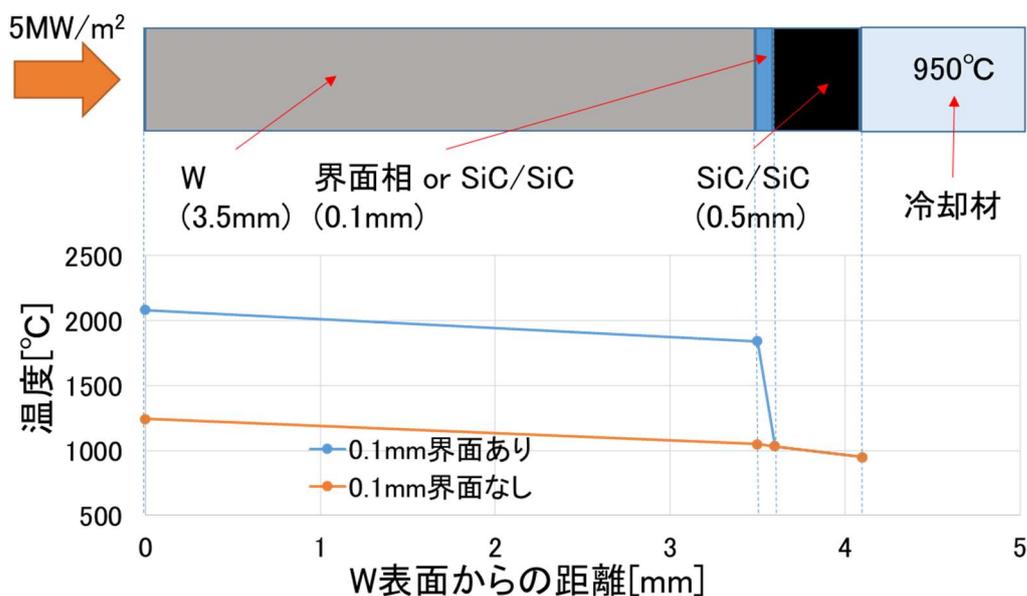


図 4.5 界面の有無による材料中の温度変化

4.4 結論

本章では W-SiC 接合材料において重要な課題である接合材料の熱伝導度および反応相の熱伝導度を実験とシミュレーションを絡めて、推定を行った。それらを下記のようにまとめる。

- (1) W の熱伝導度は 100°C までに急激に低下し、その後緩やかな現象を示し、SiC/SiC は不規則な温度による熱伝導度の変化を、W-SiC/SiC は 300°C まで低下を示すがその後横ばいになる傾向が確認された。
- (2) 界面の見かけの熱伝導度は W-SiC/SiC の熱伝導度と比較して 2 桁低いことが計算により導出された。
- (3) 界面の見かけの熱伝導度は 300°C までに急激な低下を示し、その後は緩やかな減少傾向になることが示唆された。
- (4) 界面部分の熱伝導の考慮の有無は材料中に与える影響が大きく、これを度外視した設計は予期せぬ破綻を生じる恐れがある。

参考文献

- [1] 日本規格協会, JIS R161 1, ファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の測定, (2011).
- [2] W. F. Seng and P. A. Barnes, Mater. Sci. Eng. B72, 13-18 (2000).

第 5 章 LHD を用いた実機プラズマ環境評価

5.1 緒言

本章では作製した W 接合材料を LHD の実機プラズマを模擬した環境で曝露し、健全性の調査を目的とした。具体的には NIFS の保有する LHD に W-SiC/SiC または W-C 材料を装荷し、プラズマ曝露を実施することで W 表面の状態変化、裏面における熱の分布、界面部分の変化を調査し、基礎的データを得ることである。

5.2 背景及び目的

W 接合材料は核融合炉のダイバータを目的としたものであり、実機に近いプラズマに曝露することによる材料の損傷や評価を行う必要がある。LHD は現時点において国内で稼動している最大のヘリカル型炉で、軽水素によるプラズマに曝露することが可能である。本研究では材料を無冷却状態で曝露し、材料に生じる変化を組織観察や超音波探傷を用いて調査することを目的とした。

5.3 W-SiC/SiC のプラズマ曝露

5.3.1 試料作製

SiC/SiC は NITE 法を用いて作製し、繊維配向は UD とした。作製した SiC/SiC は鏡面研磨を行い、ホットプレスで温度 1600°C、保持時間:1 時間、雰囲気:Ar 中で接合を行った。接合した試料は 20×30×2mm に加工し、W および SiC/SiC の厚さはそれぞれ 1mm とした。

5.3.2 LHD でのプラズマ曝露

作製した試料は図 5.3.1 に示す模式図のようにモリブデンのプレートで固定し、LHD の 10.5L ポートから LHD 内部に装荷した。その後、プラズマを 1 ショット、5 秒間の曝露を行った。曝露

の際のプラズマの状態変化を図 5.3.2 に示す。

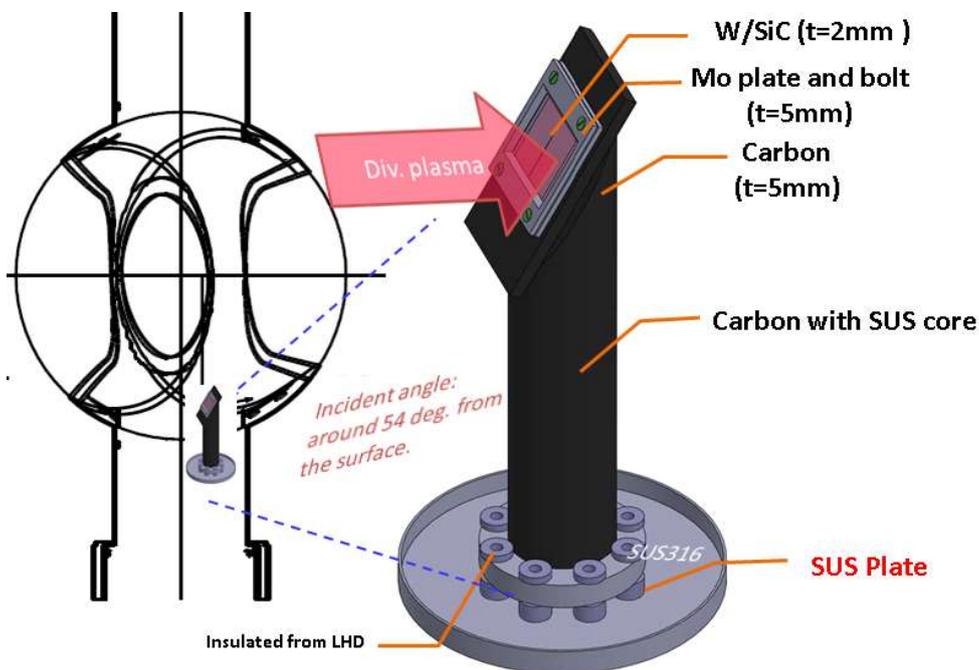


図 5.3.1 LHD でのプラズマ曝露模式図

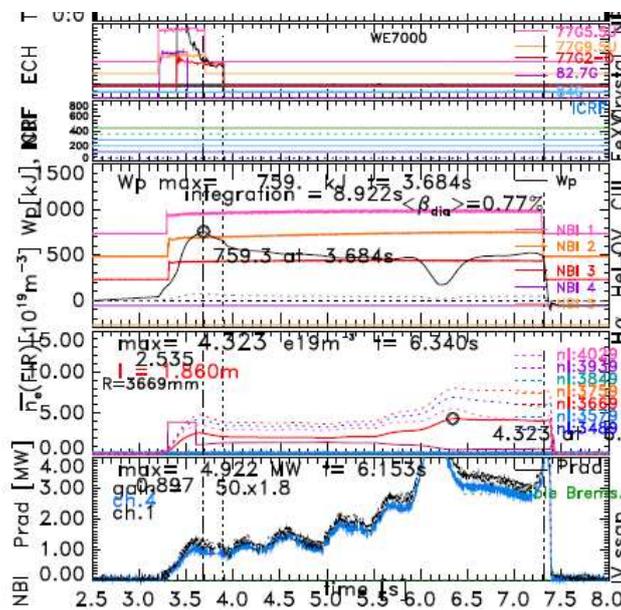


図 5.3.2 プラズマ曝露時の情報

5.3.3 結果及び考察

5.3.3.1 プラズマ曝露後のマクロ組織

図 5.3.2 にプラズマ曝露後の表面外観を示す。タングステンおよびモリブデンホルダーの溶融が確認された。特にモリブデンホルダーの溶融により、試料とホルダーが固着している状態であった。そのため、プラズマのストライクポイントでは 3,400°C を超える温度であったことが推定される。また、表面には電子が動いた痕跡が認められ、方向は W の溶融場所付近から外に流れていると考えられる。

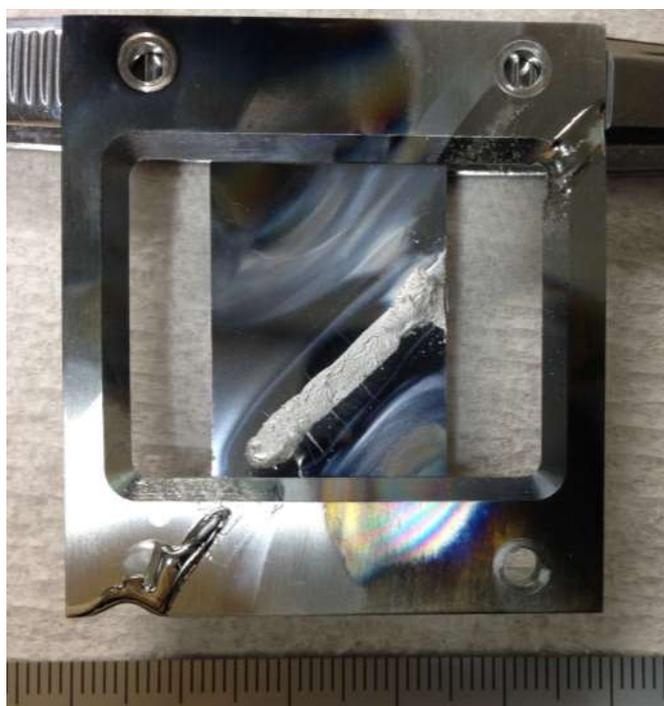


図 5.3.3 プラズマ曝露後の外観

5.3.3.2 プラズマ曝露後の超音波探傷試験

図 5.3.4 に超音波探傷試験の結果を示す。黄色い部分は波形 1 のような形状で接合が維持している部分、青い部分は波形 2 のような形状で接合が維持されていない部分である。青い部分はプラズマのストライクポイントを中心として幅約 14mm にわたって存在していることが確認された。また、溶融した W 近傍は接合界面部が溶融した後に再結合したと考えられる波形 1 のパターンが得られた。過去の研究[1]においては試料サイズが小さく、プラズマストライクによる顕著な溶融域の特定は困難であったが、本研究においては表面の溶融領域および超音波測定結果からプラズマストライク位置や溶融域の特定が可能であることが示された。

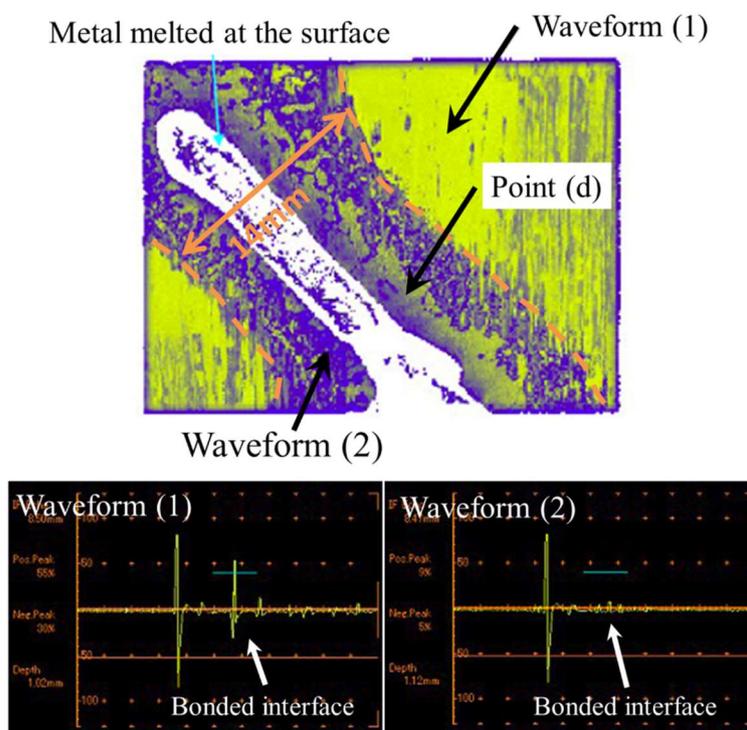


図 5.3.4 プラズマ曝露後の超音波探傷試験結果

5.4 接合材料のプラズマ曝露時の温度測定

5.4.1 試料作製

SiC/SiC は NITE 法を用いて作製し、繊維配向は UD とした。作製した SiC/SiC は鏡面研磨を行い、ホットプレスで温度 1600°C、圧力:20MPa 保持時間:1 時間、雰囲気:Ar 中で接合を行った。また、W-C 接合材は W と C の間に SiC ナノシートを一枚挿入し、ホットプレスで温度 1600°C、圧力:20MPa 保持時間:1 時間、雰囲気:Ar 中で接合を行った。接合した試料は 20 × 30 × 2mm に加工し、W および SiC/SiC の厚さはそれぞれ 1mm とした。

5.4.2 LHD でのプラズマ曝露

作製した試料は図 5.4.1 に示すように底部に SiC/SiC に穴を開け、アルミニウムと銅を交互に配置した上に、モリブデンのプレートで固定し、LHD の 10.5L ポートから LHD 内部に装荷した。その後、プラズマを 1 ショット、5 秒間の曝露を行った。曝露の際のプラズマの状態変化を図 5.4.2 に示す。

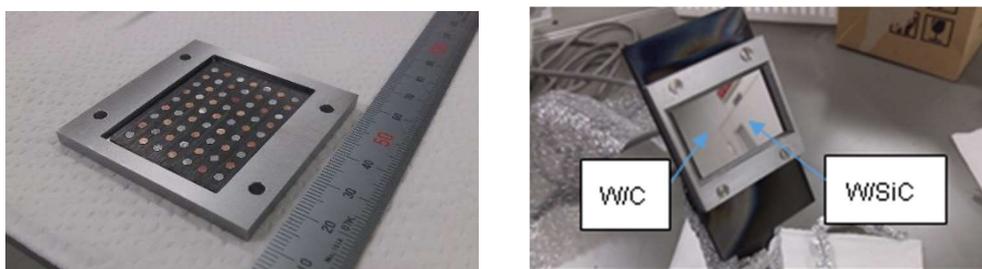


図 5.4.1 プラズマ曝露時の試料のセット方法

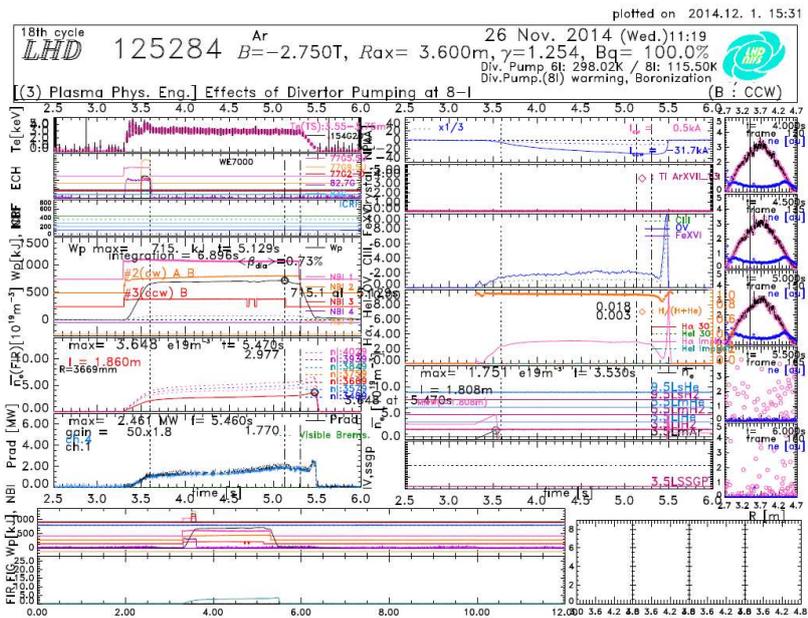


図 5.4.2 プラズマ曝露時の情報

5.4.3 結果及び考察

5.4.3.1 プラズマ曝露後のマクロ組織

図 5.4.3 にプラズマ曝露後の表面外観を示す。モリブデンホルダーの溶融が確認されるが試料側に明確な損傷は確認されなかった。また W-SiC/SiC と W-C の間からアルミニウムが溶融したと考えられる噴出物が発生していた。



図 5.4.3

5.4.3.2 プラズマ曝露後の温度分布推定

図 5.4.4 にプラズマ曝露後の底面に埋め込んだ金属の溶融状態を示す。中央から左は W-C、中央から右は W-SiC/SiC が存在していた箇所である。W-C 側は銅まで溶融しているが、W-SiC/SiC 側はアルミニウムまでしか溶けていない。また、範囲も C 側が広いことから、W-C の熱伝導度が大きいことが分かる。また、C 側は銅が広い範囲で溶融しており、少なくとも 1100°C 以上の温度になっていることが推測される。

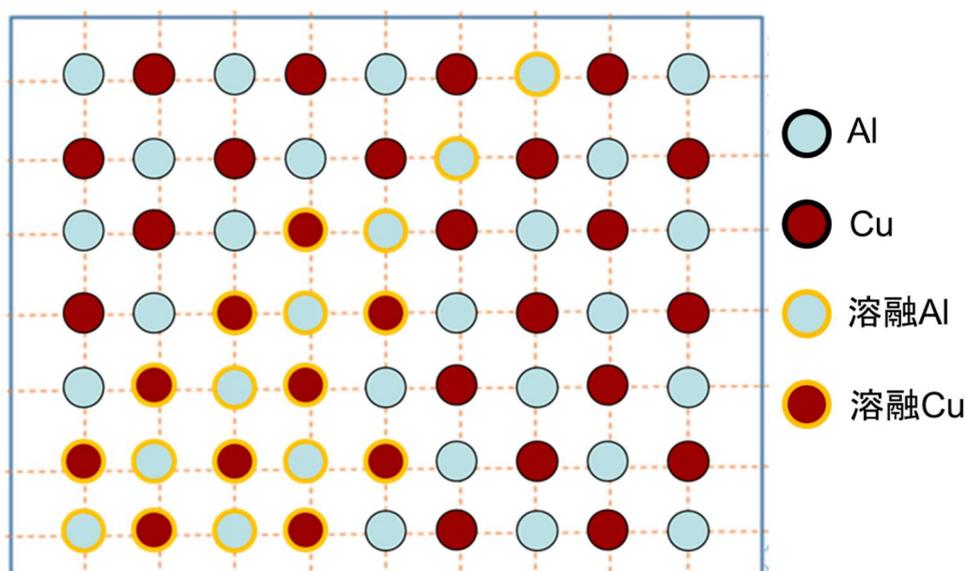


図 5.4.4 プラズマ曝露後の金属溶融状態

5.5 結論

本章では、接合材料の実機規模におけるプラズマ曝露を無冷却の状態で行って実施した。

- (1) W-SiC/SiC は無冷却においても大きな剥離は生じず、タングステン表面が溶融したが、SiC/SiC 側に明確な損傷は確認されなかった。
- (2) W-C は W-SiC/SiC よりも熱伝導度が高いと推定される。

参考文献

- [1] Waleed A. Mohrez, et al. Journal of Nuclear Materials, Volume 442, Issues 1-3, Pages 382-388 (2013).

第 6 章 SiC/SiC 複合材料とジルカロイの接合

6.1 緒言

第 6 章では、原子力発電への SiC/SiC 被覆管の早期適用を目指して、現在使用されているジルカロイと SiC/SiC 被覆管の接合プロセスの開発を試みる。被覆管の端栓技術では核燃料物質を外部に漏らさない気密性、核燃料を装荷した状態でも可能な接合技術であることが求められる。本章ではろう付けとレーザー接合に着目して接合プロセスの開発を進めている。また、接合後試料の断面の微細組織観察および気密性試験から接合の健全性を評価した。

6.2 SiC/SiC 管へのジルカロイ管接合

6.2.1 背景及び目的

福島第一原子力発電所の事故以降、軽水炉型原子力発電所にたいして、様々な事故を想定した調査研究が進められている。その一つとして、燃料被覆管用の材料を、現在のジルカロイから、SiC/SiC 複合材料に代えることで、事故時の燃料管の安全性を高める研究が進められている。SiC/SiC 複合材料を燃料被覆管として用いる場合には、SiC/SiC 複合材料の気密性に加えて、円管の端部での封止技術の確立が必要不可欠である。本研究ではロウ付けおよびレーザー溶接による端栓の封止を試みる。6.3 章ではロウ付けによる接合、6.4 章ではレーザー溶接による接合に関して記述する。

6.3 ロウ付けによる接合

6.3.1 実験方法

HIP 法で作製された SiC/SiC 複合材料管とジルカロイ管を用い、インロー形状とした。ロウ材は活性金属である Ti を含んだものを Ag-Cu-Ti-In 系ロウ材を使用した。焼成温度は 790°C とし、真空度 10~100Pa でキャリアガスは Ar を使用した。なお、焼成時は試料を直立とした。

本研究でロウ材として使用した Ag-Cu-Ti-In は東京ブレイズ株式会社製の材料で、活性金属である Ti を含んだセラミックと金属への接合が可能であると推測される。

6.3.2 結果及び考察

図 6.3.1 にろう付け後試料を、図 6.3.2 に切断した試料の接合界面部分の SEM および EDS 観察結果を示す。SiC/SiC と Zry の間にわずかに空孔はあるものの、緻密なろう材層があることが確認できる。ろう材は主に Ag-In 相と Cu 相が分かれて存在していることが確認できる。また、SiC/SiC 表面に Ti が偏析していることが確認された Zry 近傍では Cu が偏析していることが分かる。これらのことから SiC/SiC とろう材を接合しているのは Ti、Zry を接合しているものは Cu であることが推測される。



図 6.3.1 ろう付け後の試料外観

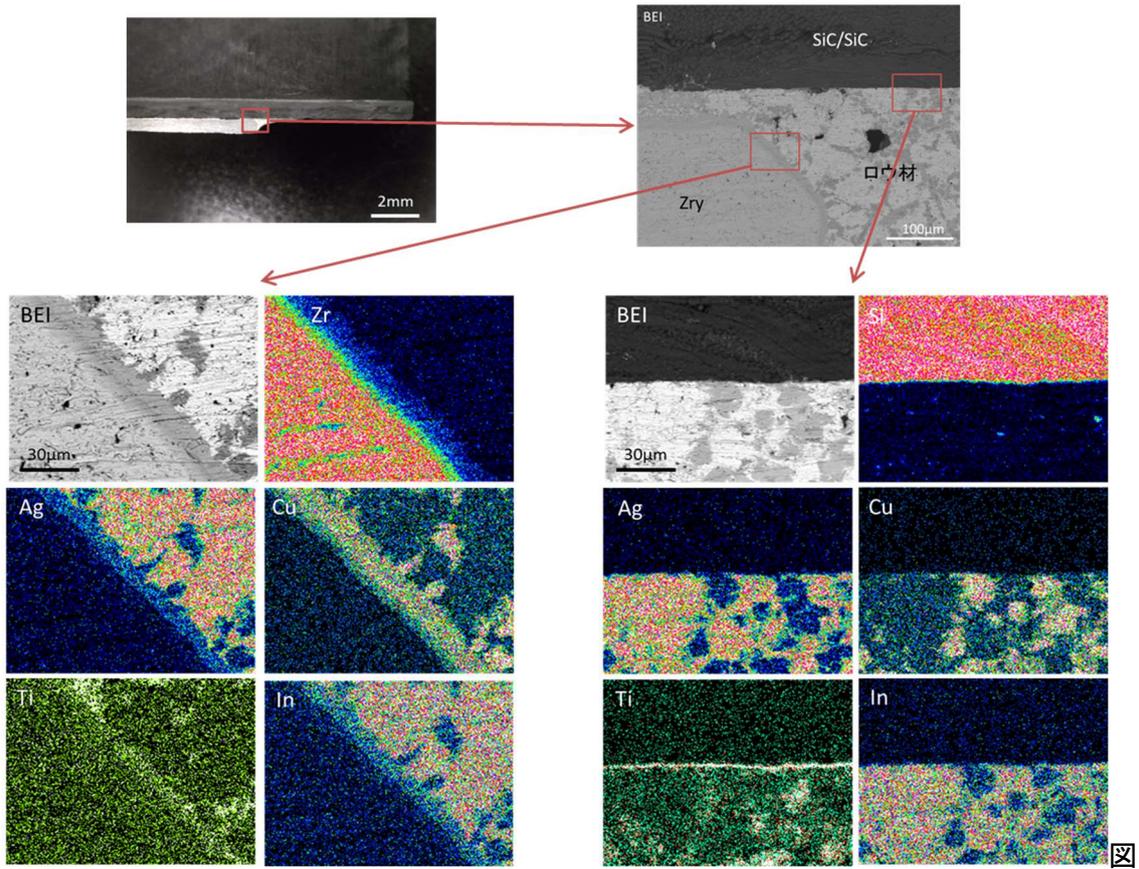


図 6.3.2. 接合界面部分の SEM および EDS 結果

6.4 レーザー溶接による接合

6.4.1 実験方法

HIP法で作製されたSiC/SiC複合材料管とジルカロイ管を用い、機械加工でインロー形状、ノッチ形状、ネジ切加工のいずれかを施した。溶接の際に試料は回転する冶具に固定され、回転数、回転速度、照射時間を変更して、条件の選定を行った。また、接合性を高めるために、Ti粉末を添加して実施した試料もあるが詳細は別途記述する。溶接後は気密性試験および断面の組織観察を実施した。



図 6.4.1.溶接前の SiC/SiC 管およびジルカロイ管

6.4.1 結果及び考察

図 6.4.2 にレーザー溶接後の試料を示す。この試料はインロー加工によって接合した材料である。レーザー照射条件は全て回転速度 60 rpm、出力 350 W、照射時間 1.2 秒とした。その後、気密性試験を実施したが、SiC/SiC とジルカロイの隙間から激しくリークする結果となった。そのため、樹脂埋め後に断面を研磨し、組織観察を実施した。



図 6.4.2 レーザー溶接後の SiC/SiC-Zry 接合試料外観

参考文献

- [1] Hisashi Serizawa, Yuuki Asakura, Joon-Soo Park, Hirotatsu Kishimoto and Akira Kohyama, Ceramic Transactions, Volume 255, p177-184 (2016).

第7章 総括

本論文では、新しい核融合、原子力エネルギー利用システムにおける要求に応え得るセラミック構造材料と金属材料の接合を主目的とし、ホットプレスを用いた W-SiC 系材料、W-C 系材料の接合を行った。接合条件はこれまでに研究されている内容を主として進め、作製した材料の熱特性、耐熱性の評価を行った。また、原子力発電の燃料被覆管への適用を目指して、SiC/SiC 管とジルカロイ管のロウ付けおよびレーザー溶接による接合を試みた。

本論文は7章から構成される。第1章は序論、第2章は概論及び文献調査の要約である。第3章では、ホットプレスによる W-SiC 材料の作製および耐熱性評価である。W-SiC 系材料はこれまでの研究を基に条件を決定し作製を行った。また、耐熱性の評価は高温・短時間、低温・長時間を実施した。第4章では、W-SiC/SiC の熱伝導度調査を目的とし、レーザーフラッシュを用いた熱伝導度の測定および作製した接合材料の界面厚さから界面部分の熱伝導度を推定し、シミュレーションにより実用性に関して議論した。第5章では、作製した W-SiC/SiC を LHD でのプラズマ曝露試験に供し、実機を模擬した環境での耐環境性を調査した。第6章では、SiC/SiC とジルカロイの接合に関して核燃料を装荷した状態での接合が可能な手法を検討し、ロウ付けおよびレーザー溶接を用いての接合を試みた。第7章は本論文の総括である。

本研究で得られた主な成果は以下の通りである。

1. W-SiC 材料の熱曝露試験による界面部分への影響

真空中での高温・短時間および低温・長時間の熱曝露試験を実施し、界面部分への影響を調査した。本試験により、高温・短時間では界面部分に存在した Si が消失し、W-C 相のみに変化することを明らかにした。加えて低温・長時間の試験では 1000°C、200 時間まで顕著な影響は確認されなかった。これらの結果から界面部分の耐熱性の基礎的データを取得した。

2. W-SiC/SiC 材料の熱伝導度特性評価

これまでに一体である熱伝導度の評価は成されているが、界面部分に着目しての熱伝導度評価はされていなかった。本研究では作製した接合材、W、SiC/SiC のそれぞれの熱伝導度をレーザーフラッシュ法により調査することで界面部分の見掛けの熱伝導度を推定し、熱伝導度に関する基礎的なデータを取得した。

過去のダイバータ研究において界面部分の熱伝導度は無視されてきた可能性が高いことが考えられる。本研究の結果から示された内容はシステム設計に大きな影響を与えられ、有益なデータであると思われる。

3. SiC/SiC 管へのジルカロイ管接合プロセスの開発

被覆管への適用を目指した SiC/SiC 管にジルカロイ管を接合するプロセスを開発した。管形状である材料、核燃料が装荷された状態、核分裂生成物を閉じ込める気密性が求められる接合技術であり、可能な限り簡易化が求められている。本研究ではロウ付け、レーザー溶接に着目して研究を進め、ロウ付けによって気密性の優れる接合方法を開発した。これにより、試験炉等への装荷が可能になり、実際にノルウェー・ハルデン炉での照射試験に供された。

これらの接合技術の開発、反応界面部の熱特性の評価に基づき、W-SiC 接合材料の核融合炉材料への適用に向けた基礎データや、被覆管への適用を目指した SiC/SiC 複合材料の照射試験に向けた接合技術を取得したことは、科学的な基盤データに加えて今後の SiC/SiC の適用範囲を広げる上でも貴重な研究成果である。

研究業績

査読論文

1. Microstructural modification of W-SiC bonded plate during high temperature exposure, Yuuki Asakura, Hirotatsu Kishimoto, Naofumi Nakazato, Joon-Soo Park, Akira Kohyama, Fusion Engineering and Design, Volumes 109–111, Part B, Pages 1678-1681 (2016).

口頭発表

1. タングステン/SiC 拡散接合材の接合界面近傍の微小硬さと微細組織、朝倉勇貴、廣瀧周文、岸本弘立、香山晃、タングステン/SiC 拡散接合材の接合界面近傍の微小硬さと微細組織、2014/1/24
2. タングステン/SiC 接合材料の界面微細組織と微小硬さ、朝倉勇貴、廣瀧周文、岸本弘立、香山晃、日本セラミックス協会 2014 年 年会、2014/3/18
3. 原子炉照射実験用 SiC/SiC 管アッセンブリ技術の研究、朝倉勇貴、中里直史、神田千智、早坂大輔、岸本弘立、香山晃、柴山環樹、日本原子力学会 2014 年春の年会、2014/3/26
4. SiC/SiC 燃料被覆管アッセンブリの接合界面微細組織、朝倉勇貴、朴峻秀、岸本弘立、柴山環樹、香山晃、日本原子力学会 2014 年秋の大会、2014/9/9
5. NITE-SiC/SiC と 金属の接合技術に関する研究開発、朝倉勇貴、岸本弘立、朴峻秀、柴山環樹、香山晃、日本原子力学会 2015 年春の年会、2015/3/20
6. NITE-SiC/SiC 複合材料および W-SiC/SiC 接合材料の開発、朝倉勇貴、岸本弘立、中里直史、朴峻秀、香山晃、平成 27 年度第 1 回ダイバータ物理・工学合同研究会、2015/7/30
7. NITE-SiC/SiC 被覆ピンの 端栓処理技術の予備的検討、朝倉勇貴、岸本弘立、朴 峻秀、中里直史、香山 晃、柴山環樹、日本原子力学会 2015 秋の年会、2015/9/11
8. W/SiC 接合材の熱特性と微細組織の評価、朝倉勇貴、岸本弘立、朴 峻秀、中里直史、香山晃、柴山環樹、日本原子力学会 2016 秋の年会、2016/9/7

ポスター発表

1. NITE-SiC/SiC 燃料被覆管端栓技術の基礎的検討、朝倉勇貴、岸本弘立、幸野豊、香山晃、柴山環樹、日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同平成 25 年度サマーセッション、2014/1/24
2. W/SiC 接合材料のプラズマ暴露評価と組織安定性、朝倉勇貴、岸本弘立、朴 峻秀、増崎貴、香山晃、第 10 回核融合エネルギー連合講演会、2014/6/19
3. Thermal durability of bonded interface between SiC and tungsten for nuclear application, Y. Asakura, H. Kishimoto, J.S. Park, A. Kohyama、東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター 2014 年度大洗研究会、2014/12/13

4. Microstructural Modification of W-SiC Bonded Plate during High Temperature Exposure, Y. Asakura, H. Kishimoto, N. Nakazato, J.S. Park and A. Kohyama, ISFNT-12, 2015/9/17

謝辞

本研究を遂行するにあたって、多大で、有益なご指導および、助言をいただきました室蘭工業大学材料物性工学科、材料強度学研究室 岸本 弘立 教授、中里 直史 助教、環境・エネルギーシステム材料研究機構(OASIS) 香山 晃 機構長、朴峻秀 准教授に深く感謝の意を表します。

また実験の御協力、御助言をして頂いた OASIS 職員の早坂 大輔氏、神田 千智氏、本間 将人氏、高山 直之氏、堀口 友梨氏、櫻庭 希望氏、柳谷 絵里氏、材料強度学研究室、材料組織学研究室の卒業生達に厚く御礼申し上げます。

加えて実験の遂行に際し、レーザーフラッシュ装置をお貸しいただいた、北海道大学エネルギー・マテリアル融合領域研究センター 柴山 環樹 教授、LHD でのプラズマ曝露試験に御協力頂いた核融合化学研究所 増崎 貴 教授、時谷 政行 助教、レーザー溶接による接合研究に御協力頂いた大阪大学接合科学研究所 芹澤 久 准教授に深く感謝の意を表します。

最後に、精神面・経済面など私の生活を支えてくださった母、祖父母、弟、また、今まで支えてくださった小学、中学、高校の仲間たち、そして、この室蘭という土地で出会い、私の成長を手助けしてくださった方々全ての人に心から厚く感謝の意を表します。

平成 29 年 3 月 朝倉 勇貴