

小特集 原型炉級核融合ダイバータおよび先進加速器コンポーネント開発に向けた共通課題と最新研究

3. ダイバータ用 ODS-Cu の開発

3. Development of Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Copper for the Divertor of Nuclear Fusion Reactors

大野直子, Aghamiri S.M.S., 鶴飼重治, 笠田竜太¹⁾,
能登裕之²⁾, 菱沼良光²⁾, 室賀健夫²⁾

OONO-HORI Naoko, AHGAMIRI S.M.S., UKAI Shigeharu, KASADA Ryuta¹⁾,

NOTO Hiroyuki²⁾, HISHINUMA Yoshimitsu²⁾ and MUROGA Takeo²⁾

北海道大学 大学院工学研究院, ¹⁾東北大学 金属材料研究所, ²⁾核融合科学研究所

(原稿受付: 2019年5月23日)

銅は高い熱伝導率を持つためダイバータ用部材として有用であるが強度が低く、照射によって著しく脆化するため単体での使用は難しい。我々のグループでは銅の酸化物分散強化 (ODS 化) と組織制御によって、引張強度と延性を向上させた ODS-Cu を開発した。本章は ODS-Cu の着想に至った経緯・これまでに開発した ODS-Cu の性質、作製に至るまでに駆使した微細組織制御について述べる。

Keywords:

divertor, copper, oxide dispersion, microstructure control, processing, strengthening

3.1 緒言

3.1.1 核融合炉ダイバータとしての銅合金

粒子排気・熱除去・プラズマ閉じ込め改善の3つの機能を担うダイバータは、プラズマの直撃と高い熱負荷を受ける。ダイバータ背面で熱伝達を担うヒートシンクには、適用できる材料の選択肢が狭く、鉄鋼材料による熱除去は不可能であり、熱伝導度の高い銅の利用が望ましいとされている。構造材としての銅は強度を担保するために他の金属との合金化が必要であるが、銅への合金元素の添加は熱伝導率低下を招く上、銅及び銅合金は核融合反応で発生した中性子の照射によって著しい脆化を起こすことが知られている。これまでに原子炉用に開発されてきた銅合金としては、国際熱核融合実験炉 ITER のダイバータ冷却管に適用される CuCrZr 合金、内部酸化法で作製された GlidCop® AL-25、その他 CuNiBe 合金等が挙げられるが、いずれも 1 dpa 程度の照射で延性がほぼ 0 まで低下してしまうことが報告されている [1, 2]。延性低下の原因は、照射欠陥に起因する転位チャネリングであると言われている。

3.1.2 強度・耐照射性の向上をめざした銅の ODS 化

銅の高熱伝導率を維持して強度を向上させ、更に照射脆化を克服する銅のデザインとしては、純銅にナノ酸化物粒子を分散させた酸化物粒子分散強化銅 (ODS-Cu) が有力である。ODS は高速炉用燃料被覆管や核融合炉ブランケット用構造材として鉄基 ODS 合金において30年以上の開発・研究実績があり、母相の強度を向上させ、更に酸化物粒子・母相の界面に照射損傷によって発生した点欠陥を吸

収し照射脆化を抑制することが広く知られている。また ODS では母相に合金化元素を固溶させる必要が無いため、純銅の母相を保つことで高熱伝導率の維持も期待できる。著者らの研究グループは平成28年度から核融合科学研究所の LHD 計画共同研究 (課題番号: NIFS16K0BF035 代表者: 笠田竜太 世話人: 室賀健夫) 及び科研費基盤 A (課題番号: 16H02443 研究代表者: 室賀健夫) の枠組みにおいて北海道大学、東北大学、核融合科学研究所の3グループで ODS-Cu 開発に着手した。3グループともに以後に説明する合金化および焼結手法は、ほぼ同様であるが、それぞれでこれまでの知見を活かし異なる技法を盛り込んでいる。例えば東北大学では、水冷型高エネルギーボールミル合金化プロセスを取り入れ、核融合科学研究所では大型化を狙った熱間等方加圧 (HIP) による焼結プロセスに取り組んでいる [3]。北海道大学のグループでは、潤滑剤の添加や水素雰囲気処理などを取り入れることにより Y₂O₃ ナノ粒子の純銅中への微細分散に成功し、加工熱処理を用いた組織制御によって室温で破断伸び最高19%、引張強さ 491 MPa を達成した。本章では北海道大学のグループにおける ODS-Cu の作製・微細組織・強度を中心に解説する。

3.2 ODS-Cu の作製

3.2.1 メカニカルミリングによる Y₂O₃ の微細分散

図1に ODS-Cu の作製手順を示す。Y₂O₃ を銅中に分散させるため、純銅粉末および 0.5 mass% の Y₂O₃ 粉末を遊星型ボールミルに投入し、Ar 雰囲気にて48時間のメカニカル

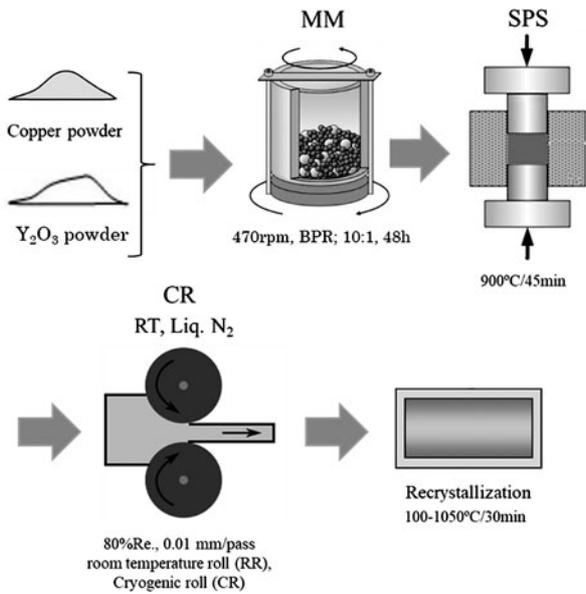


図1 ODS-Cuの作製手順.

ミリング (Mechanical milling: MM) を行った. 純銅は延性が高いため, ミリング中に粘って MM 不良を招き, ボールミルの壁面にこびりついて粉末の回収率を悪化させる特徴がある. 本研究では 0.5–2 mass% のステアリン酸を MM 潤滑剤として添加し, 420–470rpm の範囲で MM 後の粉末回収率・粉末形状及び Y₂O₃ の分解を調査した.

図2はMM条件とMM後の粉末概観である. ①–③のSEM像より, 同じボールミル回転速度420rpmではステアリン酸の量が多いほど粉末回収率が上昇するが, 2 mass%では過剰添加による粉末の汚染が目立つ. 粉末回収率は回転速度を470rpmまで上昇させることで向上し, 1 mass%のステアリン酸添加で94%の粉末回収率を得ることに成功した(図2④). 図3は1 mass%ステアリン酸・ボールミル回転速度470rpmの条件で, 最高96時間までMMをした粉末のXRDプロファイルである[4]. グラフの一番下はMM無しのもので, 下から上に1h, 6h, 12h, 24h, 48h, 60h, 70h, 96hとMM時間が長くなる. 図3よりMM時間が長くなるにつれて銅のピーク幅が広がることが見てとれるが, これはMMの強加工によって銅中に大量の転位が導入され, 結晶子が小さくなることに由来する. Y₂O₃の銅中への分解はMMによって銅マトリクスに導入される歪に依存しており, Y₂O₃のピークは24時間のMMではほぼ消失する. 銅マトリクスに導入される歪量が飽和するのはおよそ48時間以降である[4]. また, 炭素または炭化物のピークがすべての条件において存在するが, これはステアリン酸由来のものである. MMの潤滑剤としてステアリン酸を用いることで, 炭素のほかに酸素も粉末に多く混入してしまう(1 mass%のステアリン酸添加によってMM後に0.26 mass%が含まれる). この「過剰な酸素」は焼結時に母相の銅と反応し粗大なCu₂Oとなり, 介在物として圧延加工時の割れの原因となる. 本研究では焼結前に水素気流下で600–1000°Cの熱処理を施すことによって過剰酸素濃度の低減を試みた. He/5%H₂の混合気流と純H₂気流の両

試料番号	①	②	③	④
回転速度(rpm)	420	420	420	470
ステアリン酸濃度(mass%)	0.5	1.0	2.0	1.0
概観				
粒子形状 (SEM) ※全て同じ縮尺				
粉末回収率(%)	54	82	95	94

図2 MM後の粉末概観と回収率.

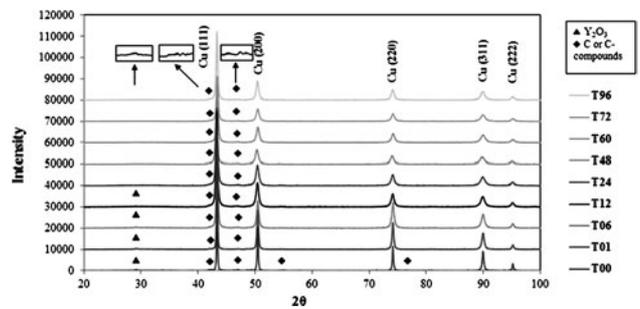


図3 MM後の粉末XRDプロファイル[4].

方で熱処理を試みた結果, 純H₂気流によって0.17 mass%まで過剰酸素濃度を低減した.

3.2.2 焼結後の微細組織

MM後の粉末を放電プラズマ焼結により900°C, 45分の条件で焼結した. 図4は焼結後のODS-Cu中に含まれる酸化粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像で, 図の矢印の先は酸化粒子を示している[4]. 酸化粒子の平均サイズは10.8 nm, 体積率は0.0075で, 内部酸化法によって作製された市販の酸化粒子分散強化合金であるGlidCop® AL-25の酸化粒子(三角平板の一辺10 nm, 厚さ2.5–5 nm, 数密度4.5×10²² m⁻³より体積率約0.01と見積もる[5])と同程度の分散である. しかし三角平板状のGlidCop® AL-25中の酸化粒子に対して本研究で開発した材料(以下, 開発材)の酸化粒子はほぼ球形であり, 照射によって生じ

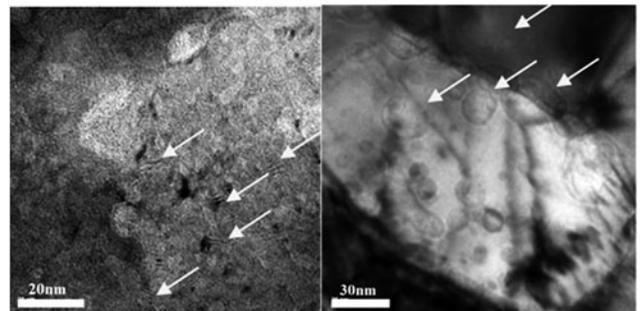


図4 焼結後 ODS-Cu 中の酸化粒子概観[4].

た点欠陥を等方的に捕獲できると考えられる。左側の写真で示した酸化物粒子には細かいモアレ縞が見られ、銅の格子と酸化物粒子の格子が半整合であることが示唆される。右側の写真に示した酸化物粒子は非整合である。モアレ縞の見られる酸化物粒子のサイズは5–15 nmであり、非整合の酸化物粒子は15 nm以上である。

3.3 加工熱処理による ODS-Cu の特性向上

3.3.1 圧延→再結晶による強度と伸びの飛躍的向上

3.2で説明した焼結材に最高80%までの冷間圧延を施した後、100–1050℃までの範囲で再結晶熱処理を行い、微細組織と強度の関係を調査した。図5は作製した試料の引張応力-ひずみ曲線で、焼結後加工無し (as-SPS) [4]、焼結後80%冷間圧延 (80%CW) [5]、冷間圧延後700–900℃の間で15–60分再結晶熱処理を行った試料[5]を比較している。表1に冷間圧延後及び再結晶熱処理後の0.2%耐力 ($\sigma_{0.2}$)、最大引張強度 (σ_u)、一様伸び (el_u)、全伸び (el_t)を示す。焼結後加工しないままの開発材の0.2%耐力は272 MPa、全伸びは12%で、市販材の GlidCop® AL-25 (0.2%耐力: 296 MPa、全伸び: 19%) に匹敵する性能を持つが、伸びがやや小さい[4]。80%の冷間圧延を施すと、強度は焼結材の2倍以上に上昇するが、伸びが数%まで落ち込む。しかし、冷間圧延後に適切な温度で熱処理を行うことにより、80%冷間圧延と同程度の強度を保ったまま、伸びを GlidCop® AL-25 と同程度まで向上させることに成功した。

3.3.2 引張強度と集合微細組織の関係

3.1で引張強度を示した開発材について SEM-EBSD による結晶方位解析を行い、集合微細組織の引張強度への寄与を調査した。図6に焼結後の冷間圧延による集合組織の変化を示す[5]。逆極点図方位マップを見ると、圧延率の上昇に伴い緑色の結晶粒が増加・成長し、80%圧延においてはほぼ全面が緑色の結晶粒に覆われる。図6dに示される

目盛の大きさが1 mmであることを考慮すると、60%→80%圧延に移行する際の緑色結晶粒の成長は極めて異常である。同組織の方位分布関数(図6 a-d 下)から、逆極点図方位マップで見られた緑色結晶粒は {011} <211>の黄銅方位であることがわかる。圧延による黄銅方位の形成は合金型の FCC 金属に一般に見られる事象であり、純銅の圧延において優先される銅方位 {112} <111>とは異なる。黄銅方位が形成される理由としては、①せん断帯の蓄積②双晶変形による {112} <111>からの結晶の回転が挙げられるが、開発材の微細組織観察では両方とも殆ど観察されなかった。代わりに $a/6\langle 112 \rangle$ で表されるショックレーの部分転位が多数観察されたことから、我々は黄銅方位は部分転位の移動によって形成されたと考えている[5]。酸化物粒子によって $a/2\langle 101 \rangle$ 完全転位がピン留めされ、その結果 $a/6\langle 112 \rangle$ の部分転位に分かれた後、それらの転位が {111} すべり面上を移動すると、{110} 面が <211> 方向に回転し、黄銅方位が形成される。TEM 観察から、この単結晶の様相を呈する結晶粒は、同じ方向を持つ無数の微結晶によって構成されていることが判明した[5]。微結晶の亜粒界による結晶粒界強化および圧延によって導入された転位による強化が、80%冷間圧延後の引張強度の著しい向上に寄与したと考えられる。

図6dで示した80%冷間圧延材に800℃/30分の再結晶熱処理を施した後の集合組織を図7に示す[5]。80%冷間圧延後はまるで単結晶のように広がった黄銅方位が出現したが、800℃/30分の再結晶熱処理後は Goss 方位

表1 圧延・再結晶熱処理後試料の引張試験結果。

加工熱処理条件	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_u (MPa)	el_u (%)	el_t (%)
80%圧延	460	550	2.3	3.2
700℃/30 min	460	528	4.2	13
800℃/30 min	430	491	3	19

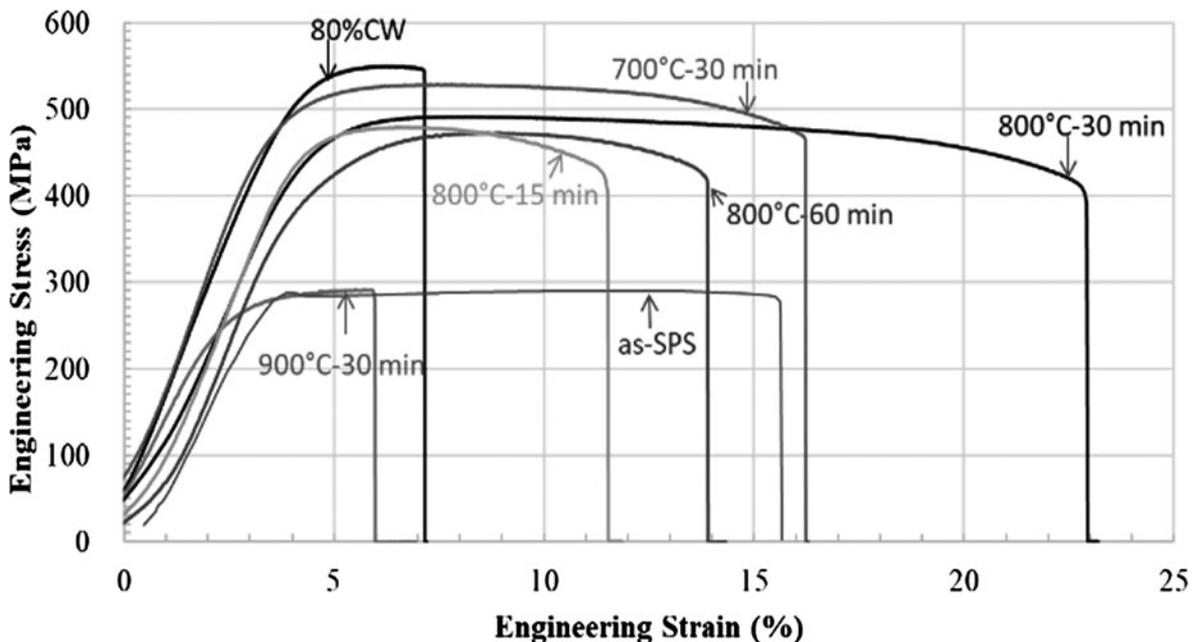


図5 焼結・圧延→再結晶後の ODS-Cu の引張応力-ひずみ曲線。

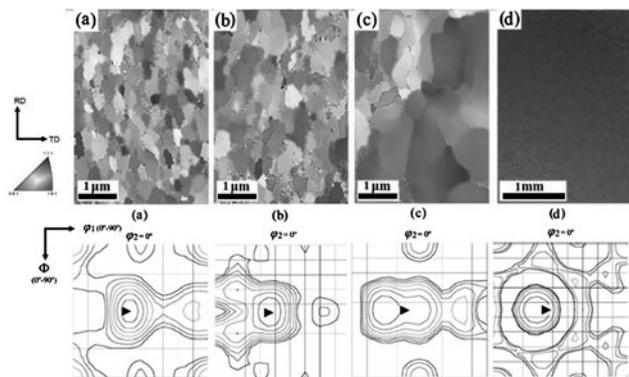


図6 (a-d)20%, 40%, 60%, および80%冷間圧延後 ODS-Cu の逆極点図方位マップおよび各集合組織のφ2=0°における方位分布関数[5].

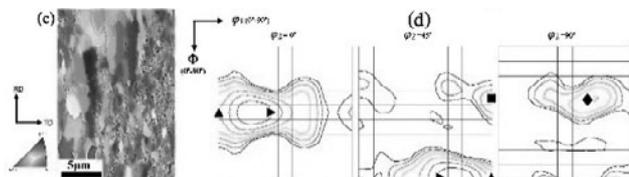


図7 80%冷間圧延→800℃/30分再結晶熱処理後の逆極点図方位マップおよび集合組織のφ2=0°, 45°, 60°における方位分布関数[5].

($\{011\} \langle 100 \rangle$)・S方位 ($\{123\} \langle 634 \rangle$)・銅方位が再び現れ、1 μm以下の小さな結晶粒と数μmの転位の少ない大きな結晶粒で構成される二相組織に変化している。80%冷間圧延後のものに匹敵する強度を保ちながら19%の全伸びを確保できた理由はこの二相組織に由来し、小さな結晶粒によって強度を、大きな結晶粒（再結晶粒）によって伸びを確保していると考えられる。また、開発材の再結晶熱処理温度は一般的な冷間圧延後の銅の熱処理温度（200℃程度[6,7]）よりも数百度高く、~700℃程度から開始する[5]。これは母相中に緻密に分散された酸化物粒子の粒界ピン留め効果によるもので、ダイバータの使用温度（熱負荷 20 MW/m²、銅の熱伝導率 350 W/m/K、冷却水温度を 100℃、板厚を 1 mm として 150℃程度[8]）では開発材の熱負荷による再結晶等の組織変化は起こらず、結晶粒界強化が有効であるといえる。

3.4 今後の課題

本章では核融合科学研究所の LHD 共同研究及び科研費基盤 A による共同研究の枠組みで、北海道大学において実施した ODS-Cu の開発成果の一部を示した。潤滑剤にステ

アリン酸を用いた ODS-Cu の作製に成功し、その後の冷間圧延→再結晶熱処理を用いた組織制御によって、高強度と高延性の両立を達成できた。本開発材は現在 BR-2 において中性子照射実験に供しており、次年度以降に照射後の引張試験を行う予定である。ODS 化の最大の目的は照射後延性を維持することであり、それがどの程度達成されているかを見極める予定である。併せて、同じ共同研究の枠組みにおいて、熱伝導率の測定やマイクロピラー試験によるイオン照射材の評価を行う予定である。また、開発材の更なる強度と延性の向上を目的とし、液体窒素温度による圧延加工を試み、室温圧延に比べて結晶粒の微細化を促進させ引張強度を向上させることにも成功している（論文執筆中）。

ODS-Cu の冷間圧延・再結晶熱処理が強度・延性を確保するための有力な製造方法と考えられるが、その場合、実用的には冷間圧延時に割れが発生しないための改善が不可欠である。割れの原因は、MM 中にステアリン酸の分解で生成した酸素の混入による Cu₂O の生成にある。Cu₂O 存在物を起点にして冷間圧延中に亀裂が入ることが知られている。水素気流下での粉末の熱処理によってある程度は酸素を低減できるが、これには限界がある。MM 中に酸素を混入させないためには、潤滑材（ステアリン酸）を用いないことであるが、そうすると粉末同士がくっ付き Y₂O₃ の微細分散が達成できない。そこで、ステアリン酸を添加せず、H₂/He 雰囲気中の MM を試したが [9]、Y₂O₃ の微細分散は実現できるものの焼結に適した細かい粉末を得ることが難しかった。ステアリン酸を添加せずに MM 処理する他の方法は、水冷ポットを用いて十分冷却することにより粉末の粗大化を抑制する方法である。この場合はステアリン酸を添加しないので酸素混入はなく、かつ微細な酸化物粒子を得られる可能性がある。実用的には、このようにして製造した MM 粉末から固化成型体を作製し冷間圧延と再結晶処理で冷却パイプに加工する方法が現実的と考えられる。

参考文献

- [1] S.A. Fabritsiev *et al.*, Nucl. Mater. **233-237**, 127 (1996).
- [2] S.J. Zinkle, J. Nucl. Mater. **449**, 277 (2014).
- [3] B. Huang *et al.*, Nucl. Mater. Energy **16**, 168 (2018).
- [4] S.M.S. Aghamiri *et al.*, Nucl. Mater. Eng. **15**, 17 (2018).
- [5] S.M.S. Aghamiri *et al.*, Mater. Sci. Eng., A **749**, 118 (2019).
- [6] Y. Wang *et al.*, Nature, **419**, 912 (2002).
- [7] L. Lapeire *et al.*, Acta Mater. **95**, 224 (2015).
- [8] 鈴木 哲 他：プラズマ・核融合学会誌 **82**, 699 (2006).
- [9] S.M.S. Aghamiri *et al.*, J. Alloy. Comp. **783**, 674 (2019).