

## アモルファス炭素膜との固相反応速度に及ぼす タングステンの微細組織の影響

高森美幸、波多野雄治、渡辺国昭  
富山大学水素同位科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

Correlation between microstructure of tungsten and solid state reaction rate  
with amorphous carbon film

Miyuki Takamori, Yuji Hatano and Kuniaki Watanabe  
Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University  
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received February 4, 2003; Accepted January 23, 2004)

### Abstract

Correlation between microstructure of tungsten and rate of carbide formation was investigated at 800 °C by examining the reaction between amorphous carbon films and tungsten specimens fabricated in different conditions. The carbide formed was  $W_2C$ , and no WC was observed. The growth rate of  $W_2C$  showed no significant dependence on the size and shape of crystal grains. A clear correlation, however, was observed between the hardness of tungsten and the rate of  $W_2C$  growth, and the reaction rate decreased with hardness.

### 1. 緒言

磁場閉じ込め型核融合炉のプラズマ対向材料には炭素やベリリウム、ホウ素などの低 Z 材料と、タングステンやモリブデンなどの高 Z 材料を組み合わせ用いることが考えられている [1-3]。複数の材料を組み合わせ用いる際には、燃料粒子によるスパッタリングや昇華等によって、ある材料が他の材料上に堆積層を形成し、表面状態を変化させる場合がある。これが原因となり、燃料粒子リサイクリング特性やトリチウムインベントリー特性が大きく変化する可能性がある。

これまでに、タングステン板上に水素を含む炭素膜(C(H)膜)を堆積させた試料を用いて、堆積層の水素同位体保持特性をX線光電子分光法と昇温脱離測定法を用いて調べた [4]。その結果、約 750 °C 付近で炭素とタングステンが反応しはじめ、炭化物を形成すると同時に

多量の水素が脱離することがわかった。また、タングステン板上に炭素膜およびC(H)膜を堆積させ反応過程をX線回折法で調べたところ、水素の有無に関わらずこの温度付近ではW<sub>2</sub>Cが形成されることがわかった [5]。しかし、反応速度に及ぼす因子を明らかにするには至っていない。

タングステンと炭素の反応についてはこれまでに多くの報告がなされており、一般に多結晶タングステンの方が、単結晶タングステンよりも速やかに炭化されることがわかっている [6]。Yehら [7] は多結晶ダイヤモンドとタングステン膜の反応を 800~1100 で調べ、炭素がタングステン中に結晶粒界を拡散して侵入し炭化物を形成すること、結晶粒界が炭化物で飽和すると粒内に向かって炭化物の成長が起こることを報告している。これらの報告はタングステンの結晶粒界が炭化反応に重要な役割を果たしていることを示唆している。一方、Tao [8] は 1400 以上の温度領域でタングステン粉末と炭素粉末との反応を調べ、炭化はタングステン粉末粒子表面から中心へと均一に進み、結晶粒界からの炭化は稀であったという、前述の報告とは逆の傾向を見出している。これらの研究では反応温度や試料作成法が著しく異なっており、これらのような一見矛盾する結果が得られる原因はわかっていない。そこで本研究では、炭化反応に及ぼすタングステンの微細組織の影響を明らかにするため、圧延条件および熱処理条件の異なるタングステン板と炭素膜との反応過程を比較的低温(800 )で調べた。

## 2. 実験方法

供試材には厚さ 1 mm(圧延率 95.0 %)と 5 mm(圧延率 81.7 %)の 2 種類のタングステン板材を用いた。これらには応力除去焼鈍あるいは再結晶焼鈍がなされている。前者の条件は、1 mm 厚材については 900 で 0.5 時間、5 mm 厚材については 1200 で 1 時間である。後者の場合には、応力除去焼鈍後に 1 mm 厚材、5 mm 厚材共に 1300 で 1 時間焼き鈍しが行われている。

5mm厚の板材からは圧延面に平行な方向に 10×10×1 mm<sup>3</sup>、圧延面と垂直な方向に 10×5×2 mm<sup>3</sup>、1 mm厚の板材から圧延面と平行な方向に 10×10×1 mm<sup>3</sup>の試料を切り出した。以下、それぞれ圧延面試料、板厚面試料と呼ぶ ( Fig. 1 )。それぞれの試料表面を研磨し鏡面に仕上げた後、真空装置内で非晶質炭素膜(膜厚約 10 nm)を蒸着した。これらの試料を 4.0×10<sup>-5</sup> Pa以下の真空中にて 800 で 10~160 分間加熱し、低入射角X線回折法 ( XRD ) により反応生成物を分析した。入射角は 1.5 ° とした。

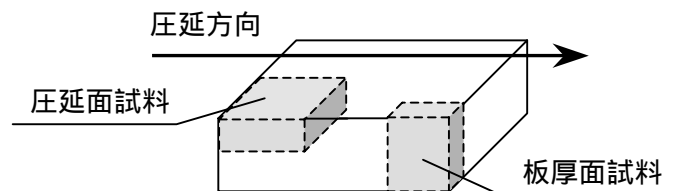


Fig. 1 圧延方向に対する試料の切り出し位置

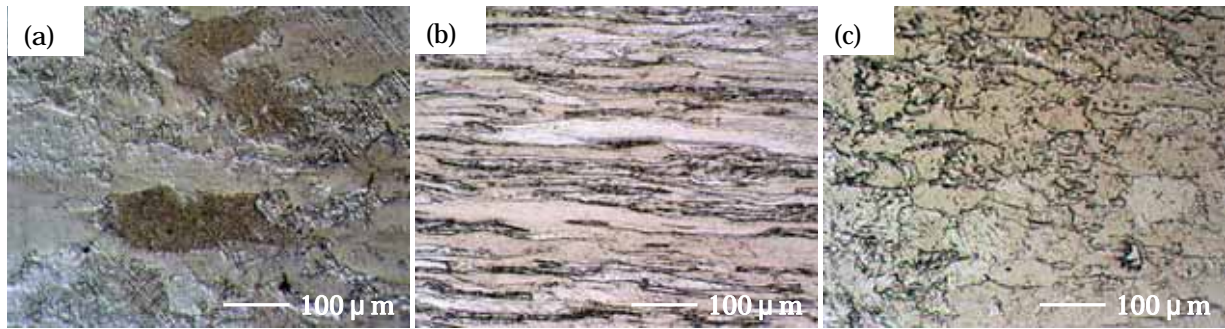


Fig. 2 応力除去焼鈍後のタングステン表面の光学顕微鏡写真(エッチング後)  
 (a) 5 mm 厚材圧延面、(b) 5 mm 厚材板厚面、(c) 1 mm 厚材圧延面

なお、一部の試料については表面を研磨したのち、炭素蒸着を行わずにマイクロビッカース硬度測定機を用いて硬度測定を行った。荷重は 500 g、保持時間は 15 秒とし、試料表面上で無作為に選択した 5 箇所 hardness から平均値を算出した。また、同様に一部の試料についてはエッチングを行ない、タングステンの組織を光学顕微鏡で観察した。エッチング溶液には蒸留水 50 ml に水酸化カリウム 5 g とフェリシアン化カリウム 5 g を加えたものを用いた。この溶液を含ませたガーゼで試料表面を数回こすり、蒸留水で洗浄したのち、表面観察を行った。

### 3. 結果および考察

Fig. 2 に応力除去処理した試料のエッチング後の光学顕微鏡写真を示す。5mm 厚材の圧延面 (a) と板厚面 (b) を比較すると、板厚面の組織は圧延面よりも明らかに伸びていることがわかる。また、5 mm 厚材と 1 mm 厚材の圧延面 ((a) と (c)) を比較すると 1 mm 厚材の結晶粒は 5 mm 厚材の結晶粒よりも小さい。

また、Fig. 3 に再結晶焼鈍した試料のエッチング後の光学顕微鏡写真を示す。Fig. 2 と比較すると、より強く加工されている 1 mm 厚材において、再結晶焼鈍による組織の変化が大きいことがわかる。

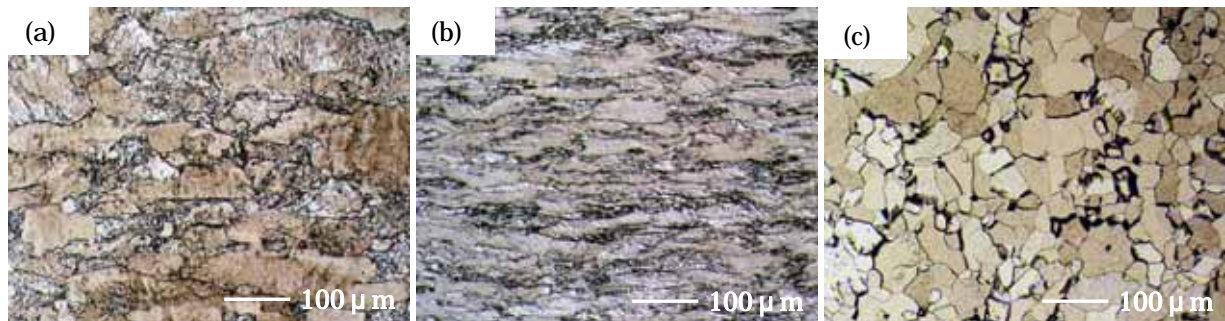


Fig. 3 再結晶焼鈍後のタングステン表面の光学顕微鏡写真(エッチング後)  
 (a) 5 mm 厚材圧延面、(b) 5 mm 厚材板厚面、(c) 1 mm 厚材圧延面

Table. 1 各試料のビッカース硬度

	5mm 圧延面	5mm 板厚面	1mm 圧延面
応力除去材 (Hv)	437 ± 12	440 ± 9	484 ± 6
再結晶材 (Hv)	438 ± 13	453 ± 5	381 ± 3

Table. 1 にビッカース硬度測定の結果を示す。5 mm 厚材では熱処理条件や試料の切り出し方向に関わらず、ほぼ同じ値であった。1 mm 厚材の場合には、応力除去材については 5 mm 厚材よりやや大きい硬度を示したが、再結晶焼鈍することにより硬度が大きく減少していた。

炭素膜と反応させる前の試料における X 線回折パターンの一例として、Fig. 4 に応力除去焼鈍された 5 mm 厚材の圧延面についての X 線回折パターンを示す。Al の回折ピークは試料ホルダーからのものであり、これらのピークを除くとタングステンの回折ピーク [9] のみが見られている。回折ピークの位置および半値幅に及ぼす再結晶処理の影響を調べるために、それぞれの試料について応力除去材と再結晶材の X 線回折パターンを比較した。例として Fig. 5 に 5 mm 厚材 (a) および 1 mm 厚材 (b) の (220) 面のピークについて比較した結果を示す。5 mm 厚材、1 mm 厚材共にピーク位置や半値幅には再結晶に伴う変化はほとんど見られなかった。他の面 ((110)、(200)、(211) 面) についても同様に比較したところ、再結晶焼鈍に伴う変化は見られなかった。

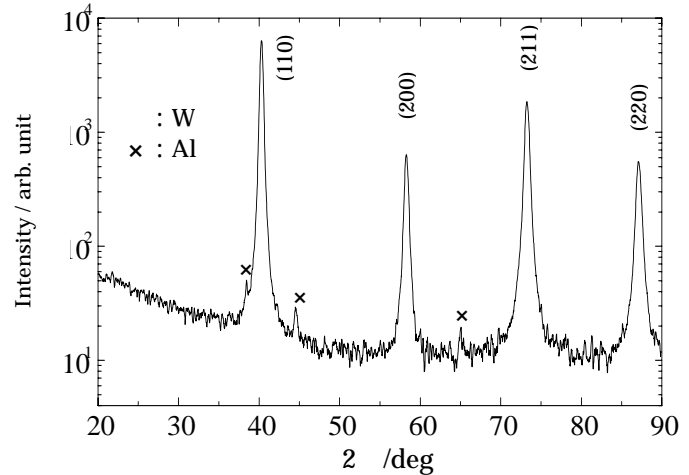


Fig. 4 炭素膜と反応させる前の X 線回折パターンの例  
(5 mm 厚応力除去材、圧延面試料)

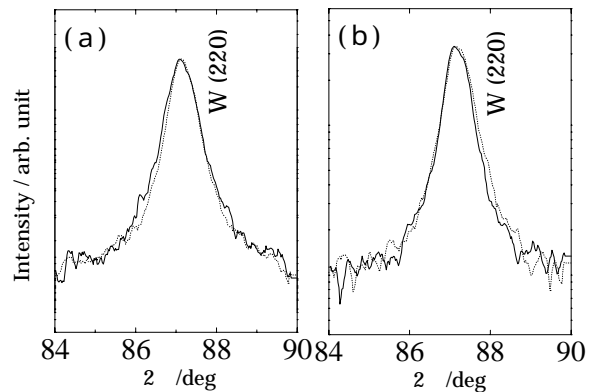


Fig. 5 再結晶焼鈍前後でのピーク位置および半値幅の比較 (圧延面試料)  
(a) 5 mm 厚材 (b) 1 mm 厚材  
(実線：応力除去材、点線：再結晶材)

Fig. 6 に炭素膜と反応させた後の X線回折パターンの一例として、応力除去焼鈍した 5 mm厚材の圧延面に炭素を蒸着し、800 °C で 100 分間加熱した後の結果を示す。タングステンの回折ピークに加えて新たに  $W_2C$  の回折ピークが見られた。また、 $WC$  の回折ピークは見られなかった。 $W_2C$  には (六方晶)、 $\gamma$  (斜方晶)、 $\beta$  (六方晶) の 3 つの相があるが、ピークが重なり X線回折パターンからは区別が付きにくい。今回は最も低温相である  $\beta$ - $W_2C$  の面指数 [10] を用いた。

$W_2C$  の生成速度を調べるため、他のピークと重ならない  $W_2C$  (300) 面について、タングステンの (110)、(200)、(211)、(220) 面に対するピーク強度比の時間変化をそれぞれ調べた。どの面からのピークと比較しても定性的に同様の傾向が見られたため、以下ではタングステン (220) 面に対する  $W_2C$  (300) のピーク強度比の時間変化を示す。以下、このピーク強度比を  $I(W_2C)/I(W)$  と記す。

まず、5 mm厚材における試料の切り出し方向および再結晶焼鈍の影響について述べる。Fig. 7 は応力除去焼鈍した 5 mm厚材について、試料切り出し方向による影響を見るために圧延面と板厚面の  $W_2C$  生成速度を比較したものである。1 つの試料について各反応時間に 2 つずつ点があるが、一点は X線を圧延方向に対して平行に入射させた場合の結果、もう一点は垂直に入射させた場合の結果である。集合組織があるため、X線の入射方向によって差はあるが、両者とも灰色で示す範囲内に点が分布しており、切り出し方向が異なっても  $W_2C$  生成速度に顕著な違いがないことがわかる。再結晶処理した場合にも同様に切り出し方向による違いは見られなかった

また、Fig. 8 に再結晶処理の影響を圧延面の場合を例として示す。再結晶焼鈍後、X線入射方向による点のばらつきはやや減少したが、応力除去材、再結晶材共に灰色で示す範囲

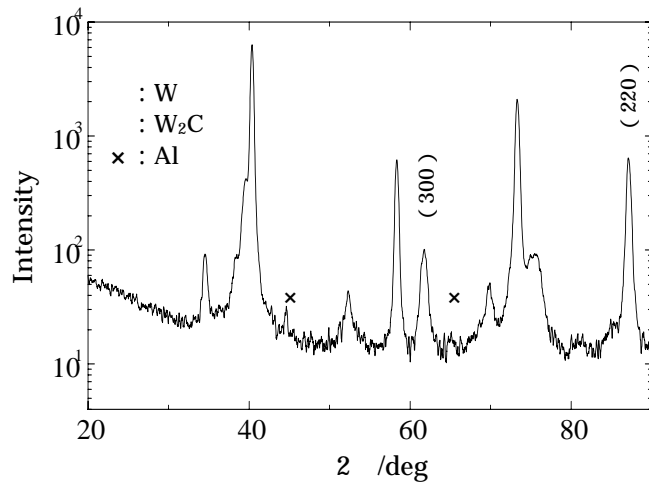


Fig. 6 炭素膜と反応させたのちの X線回折パターンの一例 (5 mm厚応力除去材、圧延面試料)

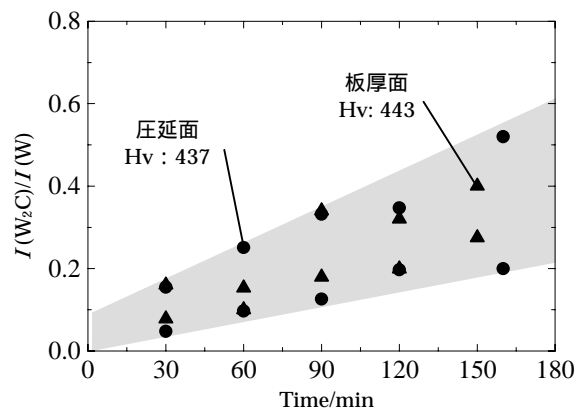


Fig. 7 5 mm厚材の圧延面、板厚面試料での  $W_2C$  生成量の比較(応力除去材)

内に点が分布しており、 $W_2C$ 生成速度に顕著な違いは見られなかった。板厚面においても同様に再結晶焼鈍の影響は見られなかった。

以上のように、結晶粒の形や大きさが異なっている各試料の間に $W_2C$ 生成速度に大差がないということから、本実験条件下では結晶粒界が $W_2C$ の核形成や成長に及ぼす影響は小さいと結論した。

次に1 mm厚材の結果を述べる。圧延率の影響を見るため、応力除去処理した1 mm厚材と同5 mm厚材を比較

したものがFig. 9である。1 mm厚材では5 mm厚材よりも $I(W_2C)/I(W)$ が若干高い所に分布しており、 $W_2C$ の生成速度は1mm厚材の方がわずかながら大きいことがわかる。また、再結晶材と応力除去材を比較したのがFig. 10である。1 mm厚材では再結晶処理に伴い $W_2C$ の生成速度が明らかに小さくなった。

結晶粒界が及ぼす影響が小さいにも関わらず、 $W_2C$ 生成速度に差が出た原因を調べるため、 $W_2C$ の生成速度と硬度の関係を整理した。 $W_2C$ 生成速度に差がなかった5 mm厚材各試料（応力除去材および再結晶材の圧延面試料ならびに板厚面試料）の間では硬度にもほとんど差がなかった。これに対し、やや大きな $W_2C$ 生成速度を示した1 mm厚材は硬度もわずかに大きくなっており、一方、明らかに小さな $W_2C$ 生成速度を示した再結晶焼鈍1 mm厚材では硬度も小さくなっている。すなわち、硬度と $W_2C$ 生成速度の間には明らかな相関があり、硬度が小さい場合に $W_2C$ 生成速度も小さくなっている。

硬度測定時の変形挙動は複雑であり、 $W_2C$ 生成速度が硬度に依存する理由を解明するに

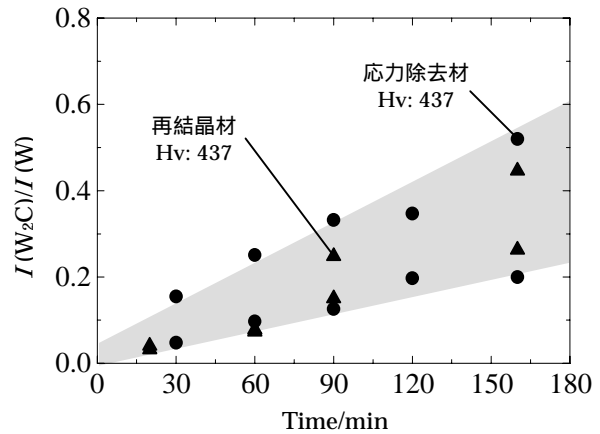


Fig. 8 5 mm厚材の再結晶材と応力除去材での $W_2C$ 生成量の比較(圧延面)

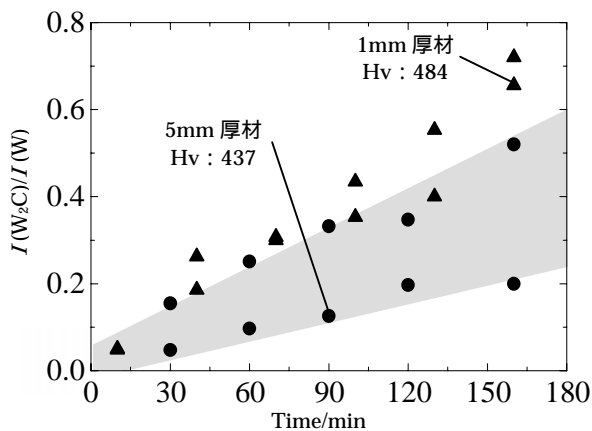


Fig. 9 5 mm厚材と1 mm厚材での $W_2C$ 生成量の比較(応力除去材圧延面)

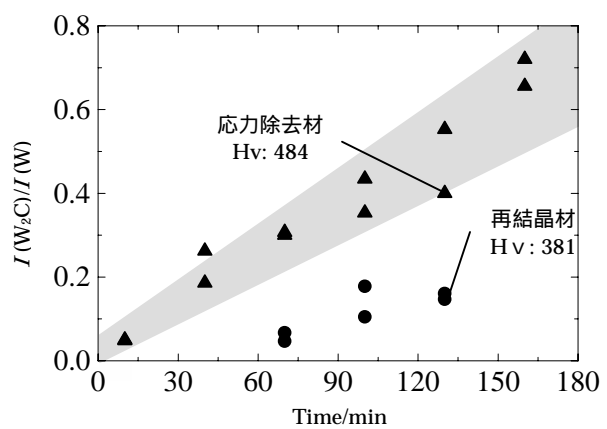


Fig. 10 1 mm厚材の再結晶材と応力除去材での $W_2C$ 生成量の比較(圧延面)

は更なる研究が必要である。硬度に影響を及ぼす結晶粒界以外の欠陥（転位や空孔、介在物）が $W_2C$ の生成反応にも影響を与えている可能性がある。また、タングステンが $W_2C$ に変化すると体積膨張が起こるため、 $W_2C$ 層内には圧縮応力が、下地のタングステン中には引張応力が形成される。下地の硬度が異なると、発生する応力にも差が生じ $W_2C$ 層中の微細組織や炭素の拡散挙動が変化する可能性もある。今後これらを解明するために、タングステンや $W_2C$ 層のより詳細な微細組織の観察などが必要である。

#### 4. 結論

圧延条件及び熱処理条件が異なるタングステン板材に非晶質炭素膜を堆積させ、800 で加熱した場合の反応を調べることにより、炭化物（ $W_2C$ ）の生成速度に及ぼすタングステンの微細組織の影響を調べた。タングステンの結晶粒の形状や大きさの違いによる $W_2C$ の生成速度の差は見られなかった。一方、 $W_2C$ の生成速度はタングステンの硬度に依存しており、硬度が小さい方が小さな $W_2C$ 生成速度を示した。

#### 謝辞

供試材として用いたタングステン板材は核融合科学研究所 LHD 計画共同研究「高 Z プラズマ対向壁材料の開発と総合的評価」共通試料として提供を受けた。また、実験の進め方について東北大学金属研究所の栗下裕明先生、ならびに株式会社アライドマテリアルの加藤昌宏氏のご助言をいただいた。なお、ビッカース硬度測定機は富山大学工学部材料物性工学講座のものをお借りした。ここに心よりお礼申し上げる。

#### 参考文献

- [1] R. Behrisch, A. P. Martinelli, S. Grigull, R. Grotzschel, U. Kreissig, D. Hildebrandt and W. Schneider, *J. Nucl. Mater.*, **220-222** (1995) 590-594.
- [2] A. Sagara et al, *J. Nucl. Mater.*, **241-243** (1997) 972-976.
- [3] N. Noda, V. Philipps, and R. Neu, *J. Nucl. Mater.*, **241-243** (1997) 227-243.
- [4] K. Ashida, K. Fujino, T. Okabe, M. Matsuyama and K. Watanabe, *J. Nucl. Mater.*, **290-293** (2001) 42-46.
- [5] Y. Hatano, M. Takamori, K. Matsuda, S. Ikeno, K. Fujii and K. Watanabe *J. Nucl. Mater.*, **307-311** (2002) 1339-1343.
- [6] E. Lassner and W. -D. Schubert, *Tungsten*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999, pp.114-119.
- [7] J. J. Yeh, R. L. Pfeffer, M. W. Cole, M. Ohring and J. E. Yehoda, *Diamond Relat.Mater.*, **5** (1996) 1195-1203.
- [8] Z. Tao, *J. Refract. Met. Hard Mater.*, **6** (1987) 221-225.
- [9] JCPDS-International Center for Diffraction Data (1999) 04-0806.
- [10] JCPDS-International Center for Diffraction Data (1999) 79-0743.

