

| | |
|-----------|---|
| 氏名 | いし わた ゆたか 石 渡 裕 |
| 授与学位 | 博士（工学） |
| 学位授与年月日 | 平成9年6月11日 |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第4条第2項 |
| 最終学歴 | 昭和57年3月 早稲田大学 大学院 理工学研究科 資源及金属工学専攻 修士課程 修了 |
| 学位論文題目 | Y ₂ O ₃ 粒子分散タングステン焼結合金の作製と耐食・耐アーク特性に関する研究 |
| 論文審査委員 | 主査 東北大学教授 渡辺 龍三 東北大学教授 杉本 克久 東北大学教授 粉川 博之 |

論 文 内 容 要 旨

タングステン（W）は金属材料の中で最も融点が高く、かつ、熱電子放出特性や耐アーク特性にも優れた金属であり、従来からフィラメント、電子管部品、X線ターゲット、溶接用電極等に用いられている。一方、現在開発が進められている、核融合炉、MHD発電機、再処理機器等の作動温度は2000 K以上と高く、Wはこのような新エネルギー機器の構造材料、電極材料、溶融金属耐食性材料として不可欠な材料になっている。

特に、Wは化学的に活性なランタン系やアクチニド系溶融金属に対して優れた耐食性を示すことから、高純度希土類金属の溶解・蒸発用ろつば材料や、21世紀のウラン濃縮技術として開発が進められている原子レーザー法ウラン濃縮機、および原子力発電用核燃料の再処理機器用ろつば材料として期待されている。

しかしながら、Wは焼結性や加工性に劣るため、上記の新エネルギー機器に要求されるような大形で複雑な形状の製品を製造することが困難であり、また、溶融金属中においては結晶粒界が選択的に侵食されるという問題も有している。

本研究は、このような新エネルギー機器における活性金属溶解用ろつば材料としてWの適用を図るため、高温強度、溶融金属耐食性および焼結性を兼ね備えたW合金を開発することを目的として行ったものである。具体的には、溶融金属耐食性に優れ、かつ、複酸化物を形成し焼結性をも向上できる可能性がある添加材として酸化イットリウム（Y₂O₃）を選定した。このY₂O₃とWを粉末焼結プロセスにより複合化したY₂O₃粒子分散W焼結合金について、焼結性、溶融金属耐食性、高温強度および耐アーク性を評価し、Y₂O₃の添加による特性向上のメカニズムを明らかにした。以下に本論文で得られた成果をまとめて示す。

第1章「序論」では、WおよびW合金の焼結性、溶融金属耐食性、高温強度および耐アーク性に関する従来の研究をまとめるとともに、各種エネルギー機器に要求される特性とWの適用性について示した。

第2章「 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金の焼結機構」では、粉末焼結プロセスによる大形、複雑形状製品の製造に不可欠な Y_2O_3 粒子分散W焼結合金の焼結特性を、純W、純 Y_2O_3 および ThO_2 粒子分散W合金と比較して検討した。その結果、5~20vol%の Y_2O_3 の添加によりWの焼結特性を著しく向上でき、2000 K程度の常圧焼結により、相対密度が99%以上の緻密な焼結体が得られることが明らかになった。また、X線回折により Y_2O_3/W 焼結体には複酸化物($Y_2(WO_4)_3$)の形成が確認され、この複酸化物の融点(1713 K)は Y_2O_3/W 混合粉末で急激な焼結密度の上昇が認められた温度とほぼ一致した。したがって、 Y_2O_3 の添加によるWの焼結性向上は Y_2O_3/W 混合粉末の焼結過程で形成される、この低融点の複酸化物による液相焼結であると結論付けられた。なお、この複酸化物のX線回折強度は焼結温度の上昇に伴って徐々に低下することから、 Y_2O_3/W 混合粉末の焼結過程で生成する中間相と考えられた。

一方、 Y_2O_3 と同様に低融点の複酸化物($Th(WO_4)_2$, 融点: 1633 K)を形成する ThO_2/W 混合粉末では、このような焼結性の向上や複酸化物の形成は全く認められなかった。オージェ電子分光分析により Y_2O_3/W 焼結体中の Y_2O_3 粒子には明瞭にリンが検出された。状態図から Y_2O_3 とリン酸化物(PO_4)は融点が約1100 Kのガラス相($Y_5P_5O_{14}$)を形成するが、 ThO_2 はこのような低融点ガラス相を形成しない。したがって、 Y_2O_3/W 混合粉末の優れた焼結性の主要因と考えられた複酸化物($Y_2(WO_4)_3$)は、より低融点のガラス相($Y_5P_5O_{14}$)を介して形成されるものと推定された。

さらに、 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金の組織は Y_2O_3 粒子のピン止め効果により、純Wに比べて著しく微細になる傾向を示した。また、 Y_2O_3 粒子と2つのW結晶粒がなす二面角の測定結果から、10vol% Y_2O_3 粒子分散W焼結合金では Y_2O_3 粒子の一部が、20vol% Y_2O_3 粒子分散W焼結合金ではほとんどの Y_2O_3 粒子が三次元的に連結したネットワーク構造をとることが推定された。

第3章「 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金の溶融金属耐食性」では、 Y_2O_3 分散粒子の溶融金属耐食性に及ぼす影響を明らかにするため、るつぼ状試験片を用い、代表的な希土類金属としてイットリウム(Y)、ディスプロシウム(Dy)およびネオジウム(Nd)の溶解試験を実施した。本結果から、Wの結晶粒界に Y_2O_3 粒子を微細に分散させることにより、溶融金属によるW結晶粒界の侵食を著しく改善し、腐食量を大幅に低減できることが明らかになった。また、オージェ電

子分光分析により、溶融希土類金属によるW結晶粒界の選択的侵食が、主として粒界に偏析したリンによるものであることを示した。さらに、 Y_2O_3 粒子の分散による粒界侵食の抑制が、W結晶粒の微細化による粒界表面積の増大と、 $Y_2O_3-P_2O_5$ 系複酸化物の形成によるW結晶粒界に偏析したリン濃度の低減に加え、るつば表面での Y_2O_3 の成長による粒界被覆現象により、W結晶粒界への溶融金属の浸透抑制によるものであることを明らかにした。

第4章の「 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金の熱的・機械的特性」では、 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金の高温構造材料としての適用性と、機器設計に不可欠な熱的・機械的特性を評価した。 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金の熱伝導率は Y_2O_3 添加量の増加に伴い低下し、逆に熱膨張係数は上昇する傾向を示したが、本研究の範囲内の Y_2O_3 添加量においては、いずれの値も提唱されている複合則で概ね近似可能なことを明らかにした。また、 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金の常温曲げ強度に関しては、 Y_2O_3 添加量が多く、かつ、焼結温度が高い場合程低下する傾向を示し、その挙動が Y_2O_3 粒子径と良い相関関係があることを示した。。

一方、金属/セラミック接合体におけるセラミック層の破壊挙動は、有限要素法による残留応力解析とセラミック焼結体の4点曲げ強度から精度良く予測できることを示した。このような観点から、 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金の Y_2O_3 粒子近傍における残留応力分布を解析した結果、 Y_2O_3 粒子には焼結時に曲げ強度を遥かに超える高い引張り残留応力が発生し、 Y_2O_3 粒子は亀裂または剥離等の損傷を受け、欠陥として作用することが予測された。さらに、 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金および純W焼結体の常温曲げ強度と、 Y_2O_3 粒子径（純W焼結体の場合は気孔径）との関係は、焼結温度や Y_2O_3 添加量に依存せず一本の直線で表された。したがって破壊力学的見地から、 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金の強度は、 Y_2O_3 粒子を欠陥と見なすことで、定量的な評価が可能であると結論付けられた。以上の結果から、強度の観点からは Y_2O_3 粒子径を小さくすることが有効であり、そのためには、少量の Y_2O_3 添加と低温焼結が適していることが示唆された。

一方、高温（973 K～1573 K）における Y_2O_3 粒子分散W焼結合金の4点曲げ強度は常温に比べて高く、また、その値は純Wに比べて3～4倍程度高いことが明らかになった。このような高温における曲げ強度の向上は、マトリクスであるWの延性向上による破壊限界ひずみ量の増大によるものであり、また、純Wに比べて高い高温強度は Y_2O_3 分散粒子による変形抑制効果とHall-Petchの式で表される結晶粒の微細化効果によるものと考えられ、 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金が高温強度材料としても有望なことが確認された。

第5章「 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金の耐アーク特性」では、種々の温度でアーク放電試験を実施し、走査型電子顕微鏡によるアーク放電面の観察と、表面粗さにより損傷挙動を評価した。そ

の結果、低温域 (<923 K) では仕事関数の小さい Y_2O_3 粒子にアークの陰極点が集中し、 Y_2O_3 粒子が選択的に損耗する傾向を示すことが確認された。一方、高温域 (>923 K) ではアークによる損傷がほとんど認められず、また、表面粗さもアーク放電試験前に比べて小さくなる傾向を示し、 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金が高温電極材料としても有望であることを確認した。

アーク放電面のオージェ電子分光分析結果から、高温でアーク放電試験を行った Y_2O_3 粒子分散W焼結合金電極の表面は、厚さ約 10Å の Y と O を主成分とする物質で覆われていることが確認された。したがって、高温域におけるアーク損傷の低減メカニズムは、電極表面が Y_2O_3 もしくは Y_2O_3 よりも仕事関数の小さい物質で覆われることによる、アーク電流密度の低下に起因するものと推定された。

第6章「 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金のエネルギー機器への適用」では、 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金の優れた特性を活かした、各種エネルギー機器への適用状況をまとめた。

まず、 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金の優れた焼結性と耐食性から、高周波を用いた希土類金属溶解用のるつぼや、EB-PVD用の希土類金属蒸着用大形るつぼのニアネット・シェイプでの製造例について述べた。次に、 Y_2O_3 粒子分散W焼結合金が熱伝導率と高温強度に優れ、かつ、高温の耐アーク特性にも優れていることから、MHD発電実験用電極の製作例について述べるとともに、活性金属ろう材を用いることにより水冷用銅ブロックとの接合についても良好なことを示した。

以上、本論文の成果を総括すると、従来、Wの適用に際しては製造性や特性の面でかなり大きな制約を受けていたが、 Y_2O_3 との複合化により熔融金属耐食性、高温強度および耐アーク特性等の機能性の向上が図れるとともに、常圧焼結によりほぼ真密度の緻密な焼結体が得られ大形部材の製造も可能なことが明らかになった。その結果、各種エネルギー機器へWの適用が可能になり、その開発に大きく寄与することができた。

審査結果の要旨

核融合やMHD発電などの新エネルギー機器用の構造材料、電極材料あるいは熔融金属耐食性材料としてのW合金への期待は大きい。本論文はWにY₂O₃を添加混合すると耐食性が向上する現象に着目し、焼結プロセスによるY₂O₃粒子分散W合金の製造条件、ならびに得られた合金の熔融金属耐食性、高温強度および耐アーク特性を明らかにしたものであり全編6章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第2章では、粉末焼結プロセスによる大形、複雑形状製品の製造に不可欠なY₂O₃粒子分散W焼結合金の焼結特性を検討し、5~20vol%のY₂O₃の添加によりWの焼結特性を著しく向上でき、2000 K程度の常圧焼結により、相対密度が99%以上の緻密な焼結体が得られることを明らかにしている。

第3章では、Y₂O₃分散粒子の熔融金属耐食性に及ぼす影響を明らかにするため、るつば状試験片を用い、代表的な希土類金属としてY、DyおよびNdの溶解試験を実施し、Wの結晶粒界にY₂O₃粒子を微細に分散させることにより、熔融金属によるW結晶粒界の侵食を著しく抑制し、腐食量を大幅に低減できることを明らかにしている。

第4章では、Y₂O₃粒子分散W焼結合金の高温構造材料としての適用性と、機器設計に不可欠な熱的・機械的特性を評価している。高温(973 K~1573 K)におけるY₂O₃粒子分散W焼結合金の4点曲げ強度は常温での値に比べて高く、また、その値は純Wに比べて3~4倍程度高いことを明らかにし、本W焼結合金が高温強度材料としても有望であることを確認している。

第5章では、走査電顕によるアーク放電面の観察と、表面粗さによる損傷挙動の評価について述べている。低温域(<923 K)では仕事関数の小さいY₂O₃粒子にアークの陰極点が集中し、Y₂O₃粒子が選択的に損耗する傾向を示すことが確認され、一方、高温域(>923 K)ではアークによる損傷はほとんど認められず、また、表面粗さもアーク放電試験前に比べて小さくなる傾向を示し、Y₂O₃粒子分散W焼結合金が高温電極材料としても有望であることを確認している。

第6章では、本開発合金の希土類金属溶解用るつば、およびMHD発電実験用電極などへの応用およびその有用性の実証について述べている。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、新エネルギー機器材料として不可欠な耐食・耐アーク特性に優れたW合金の作製条件および諸特性を明らかにしたもので材料加工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。