

学位論文内容の要旨

学位論文題目 レーザ粉末床溶融結合法で作製したタングステン系材料の高密度化挙動

新エネルギー科学専攻 氏名 山本 貴文

本研究では、高融点金属であるタングステン(W)系材料をレーザ粉末床溶融結合法(LPBF 法)で高品質に調製する取り組みを実施した。LPBF 法は 3D プリンティングと称されるアディティブマニュファクチャリング(AM)手法の一つであり、高融点金属の汎用的工法である粉末冶金法では製造不可能な複雑形状を創出できる特徴から、W 系材料の新たな製造手法として期待されている。しかし、LPBF 法で作製した W の造形体には多くの微小なポアや亀裂(クラック)が観察されており、これらは緻密化の阻害や熱・機械的特性の顕著な劣化を引き起こす。故に、工学的な信頼性の担保が難しく、工業利用の大きな障壁となっている。適用に向けては、従来工法とは根本的に異なる LPBF 法による造形体の特徴を理解すると同時に、上述の欠陥に対する形成メカニズムの理解や抑制手法の確立が重要であり、これが LPBF 法を用いた高融点金属の製品製造を普及させる嚆矢となる。そこで本研究では、LPBF 法で製造される W 系材料の緻密化に向けた方策を示すことを目標に定めた。具体的には、従来の研究で報告されているマクロサイズのポロシティ(マクロポア)、微細組織中に存在するナノサイズのポア(ナノポア)、レーザ照射時の熱応力によって生じるクラックの 3 種類の欠陥に着目し、これらを抑制するための指針や手法を確立することに注力した。本論文は、全 5 章で構成される。それぞれの章の概要を以下に示す。

序論である第 1 章では、本研究の背景、AM 技術の特徴と技術動向について概説し、LPBF 法の原理と緻密化で重要な要素となるレーザ照射パラメータについて述べた。次いで、研究対象とした W の一般的な材料特性、製造工程、用途について整理し、核融合炉部材としての W 利用の現況と、核融合炉部材に AM 技術を適用する意義を述べた。LPBF 法で製造された W 系材料の先行研究に基づき、マクロポアの抑制に向けたレーザ照射パラメータの最適化指針、ナノポアの形成メカニズムの理解、クラック抑制に関する従来の知見を整理し、これらの欠陥を抑制することの重要性を説明したうえで、本研究の目標を LPBF 法で製造される W 系材料の緻密化に向けた方策の確立とした。

第 2 章では、純 W 造形体の緻密化に向けたレーザ照射条件の最適化指針を得ることを目的として、純 W 造形体の密度に及ぼすレーザ照射条件の影響を調べた。その結果、レーザ出力 370 W、走査速度 500 mm/s、走査ピッチ 0.09 mm、積層厚 0.02 mm の条件下において、アルキメデス法で理論密度の $98.6\pm 0.3\%$ 、画像分析法で $99.94\pm 0.03\%$ という世界最高レベルの密度を示す緻密体が形成できた。この緻密化は、主にマクロポア抑制によるものである。従来からレーザ照射条件の指標として用いられている体積レーザエネルギー密度 E_d (J/mm^3) を上述した個々のレーザ照射条件から算出し、密度との相関を調べたが、同程度の E_d の値においてもレーザ照射条件の組み合わせによって密度は大きく異なり、 E_d のみによるレーザ照射条件の最適化は不可能であった。これは、 E_d による整理だけではレーザトラック間の相互作用が考慮

されないためだと考え、1回のレーザー照射で形成される溶融領域の幅と走査ピッチから算出される溶融領域のオーバーラップ率 $OR(\%)$ を新たに導入した。その結果、多様なレーザー照射条件の組み合わせの下でも OR により密度を概ね整理でき、 OR が純 W のレーザー照射パラメータの最適化指針として有効であることを明らかにした。

第3章では、純 W 造形体中のナノポア形成機構とその除去方法について検討した。真空中でドリル加工をしながら放出されるガスを四重極形質量分析計(QMS)で計測するという新たな手法を開発し、造形体中に造形雰囲気ガスとして用いた Ar が捕捉されていることを LPBF 法で作製した W では世界で初めて確認した。最適条件で作製した緻密な造形体を真空雰囲気下で熱処理し、熱処理温度と内在 Ar 量および微細組織の関係を調べた結果、内在 Ar 量は 1300 °C 以下での熱処理温度ではほとんど変化しないが、1900 °C での熱処理により半減することを見出した。このとき、造形体内部の結晶粒界および粒内に存在していたナノポアの数密度が顕著に減少したことから、ナノポア形成には、従来から提唱されてきた W 酸化物の蒸発に加えて、造形雰囲気ガスの捕捉も寄与し、後者により形成されたナノポアの除去には 1900 °C 程度の高温での熱処理が有効であることを見出した。

第4章では、クラック発生の抑制を目的に、W の延性を改善する固溶元素として従来から知られるレニウム(Re)に着目し、LPBF では過去に例がない W-Re 合金の作製を試みた。材料粉末として純 W と純 Re の混合粉末を用い、第2章で見出した最適条件を適用することで、W-xRe 合金($x=1,3,10 \text{ mass}\%$)の固溶体を得ることに成功した。純 W および W-xRe 造形体では積層方向に沿ったクラックが形成されるが、Re 添加量を増やすことでクラック密度を減少させ、純 W より高い相対密度 ($98.8\pm 0.2\%$) を持つ W-Re 合金の緻密体を得ることができた。クラック密度が低減した要因を調べるために金属組織を分析し、Re 添加によって結晶粒微細化が発現することを見出した。故に、クラック密度の低減は粒界面積の増加による熱応力の分散効果によって生じたと考えた。W-xRe 造形体の核融合炉環境下での性能把握のために熱・機械的特性を調べたところ、従来工法(圧延や鍛造)で製造した W-Re 合金と同様に、Re による電子・フォノン散乱に伴う intrinsic な熱拡散率の低下、ならびに Re 濃度と温度に依存した固溶軟化(室温付近)と固溶硬化($\geq 200^\circ\text{C}$)が発現することを見出した。上述の intrinsic な熱拡散率の低下は、核融合炉プラズマ対向材料として用いる場合には望ましい現象ではない。しかし、より工学的に重要なのはクラックによる熱拡散率の低下の寄与を含む extrinsic な熱特性である。Re 添加に伴うクラック密度の低減により、造形方向と垂直な方向においては extrinsic な熱拡散率は純 W 造形体と比べかえって増大した。また、造形方向と平行な方向においても、特に高温ではほとんど差が見られなかった。本研究で用いた Re 粉末は W 粉末と比べて高濃度に酸素を含有しており、Re の添加により Re 酸化物の昇華に伴うナノポア密度の増加が起こったが、粒界での凝集は見られなかった。高 Re 濃度ではナノポア密度が増加したにもかかわらず相対密度が純 W よりも高い値を示したのは、クラック密度の減少の寄与が相対的に強く現れたためである。

第5章では、LPBF 法でマクロポア、ナノポア、クラックを抑制した W 系材料の緻密体を得るための指針について総括した。

博士学位論文審査結果の要旨

1. 学位申請者：

山本 貴文

2. 論文題目：

レーザー粉末床溶融結合法で作製したタングステン系材料の高密度化挙動

Densification behavior of tungsten-based materials fabricated by laser powder bed fusion

3. 審査結果要旨：

まず第1章では、マスカスタマイゼーションを実現するための新たな生産手法として注目されているアディティブマニュファクチャリング (AM) の技術動向について概説し、レーザー粉末床溶融結合 (LPBF) 法の原理と特徴を述べた。次いで、研究対象としたタングステン (W) が持つ耐熱材料としての優れた特性を引き出すにはマクロポア、ナノポア、クラック等の欠陥密度の低減が必要であり、本研究の目的が LPBF 法で製造される W 系材料の緻密化に向けた方策の確立であることを示した。

第2章では、純 W の緻密化に向けたレーザー照射条件の最適化指針を調べた。従来より用いられている体積レーザーエネルギー密度のみでは最適化は不可能であることを見出し、新たにレーザートラック間における溶融領域のオーバーラップ率 OR(%)を導入した。多様なレーザー照射条件の組み合わせの下でも OR により W 造形体の密度は概ね整理でき、OR がレーザー照射パラメータの最適化指針として有効であること、体積レーザーエネルギー密度と OR の最適化によりマクロポア密度を大きく低減できることを明らかにした。

第3章では、純 W 造形体中のナノポア形成機構とその除去方法について検討した。これまでは、不純物である W 酸化物が溶融時にガス化することでナノポアが形成されると考えられてきたが、真空中でドリル加工しながら放出ガスを分析するという新たな手法を開発し、造形雰囲気ガスであるアルゴン (Ar) ガスの捕捉もナノポア形成に寄与していることを明らかにした。加えて、1900 °Cでの熱処理により捕捉 Ar ガスを脱離させ、ナノポア密度を低減できることを見出した。

第4章では、クラック発生の抑制を目的に、レニウム (Re) 添加の効果を調べた。材料粉末として純 W と純 Re の混合粉末を用い、第2章で見出した最適条件を適用することで W-xRe 合金 (x = 1, 3, 10 mass%) の固溶体を得た。Re 添加量を増やすことでクラック密度を減少させ、より緻密な造形体を形成できることを見出した。金属組織を詳細に解析し、クラック密度の低減は Re 添加による結晶粒微細化と、それに伴う熱応力の分散効果に起因すると結論した。

第5章では、LPBF 法でマクロポア、ナノポア、クラックを抑制した W 系材料の緻密体を得るための指針について総括した。

最終試験を兼ねた公聴会では、来聴者および審査委員より多くの質問がなされたが、山本氏はいずれにも適切に回答した。また、第 2 章および第 3 章に相当する内容が **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials** 誌第 95 巻論文番号 105410 (2021 年) に、第 5 章に相当する内容が同誌第 100 巻論文番号 105651 (2021 年) に掲載されており、新エネルギー科学専攻における学位授与基準を満たしていることが確認された。さらに iThenticate を用いた剽窃チェックでも問題ないことが報告された。以上により、博士学位論文審査及び最終試験ともに合格と判断した。