電極消耗に及ぼす焼結温度の影響*

—酸化性雰囲気用プラズマアーク電極の開発研究 (第2報)—

松田 福久**, 牛尾 誠夫***, 楠元 一臣****

Effect of Sintering Temperature on Electrode Consumption*

—New Cathode Material for Air Plasma Cutting (Report II)—

by Fukuhisa Matsuda**, Masao Ushio*** and Kazuomi Kusumoto****

This study has been carried out to explain the effect of sintering temperature on life time of cathode for air plasma cutting.

Zr-Y₂O₃, Hf-Y₂O₃ and Ru-Y₂O₃ systems were studied and compared. It was concluded that ; in the cases of Zr-Y₂O₃ and Hf-Y₂O₃ electrodes, the sintering temperature was a little effect on the electrode consumption. Also, the erosion resistance during discharge was not improved by adding Y₂O₃.

On the other hand, in Ru-Y₂O₃ electrode, the erosion resistance during discharge was remarkably improved by adding Y₂O₃. Its different property is related to the high density of sintered body which is sintered at comparatively high temperature, 2373 K.

Key Words: Air-Plasma Cutting, Cathode, Consumption, Zirconium, Hafnium, Ruthenium, Yttrium Oxide, Sintering Temperature

1. 緒 言

前報にて、著者らはエア・プラズマアーク (APA) 切断用の電極として、ルテニウム (Ru) 金属に酸化イットリウム (Y₂O₃) を約10~35 wt %添加した焼結体電極が、連続及びON/OFF点弧消耗試験 (最大65 A) の結果、従来から用いられているジルコニウム (Zr) やハフニウム (Hf) 電極に比べ優れた耐久性を有することを報告した¹⁾。この優れた耐消耗性はRuの優れた熱・電気伝導性と添加したY₂O₃の熱電子放出性により陰極の熱的損傷が低減したためと考えられた。しかし、この耐消耗性は焼結型電極では電極材質の組成の外、原料粉末の形状、粒径、粒度分布、混合状態及び焼結温度などが大きく影響すると思われる。

そこで本研究では、消耗特性に及ぼす基本金属へのY₂O₃の添加効果並びに焼結体の密度比の影響を検討した。すなわち、Ruに所定量のY₂O₃を添加した圧粉体を焼結温度を変化させて密度比の異なった電極を、また同時に従来から単体で用いられているZr及びHf電極も焼結法でY₂O₃を添加して作成した。その後、消耗試験を行い各電極系の消耗特性について材料学的検討を行なった^{2,3)}。

2. 実験方法

2.1 試料作製

電極の試作は、Table 1に示すようにRu (純度99.99%, 平均粒径3 μm), Zr (98%, 5 μm) 及びHf (99.9

Table 1 Experimental materials and sintering conditions.

Metal	Y ₂ O ₃ content (wt%)	Sintering temperature (K)	Sintering time (ks)	Atmosphere
Zr	0, 5, 10, 20, 30	1373, 1573, 1773	3.6	Vacuum
Hf	0, 5, 10, 20, 30	1573, 1773, 1973	1.8	Vacuum
Ru	0, 5, 10, 20, 30	1573, 1773, 2373	1.8	Hydrogen

%, 6 μm) にY₂O₃ (99.9%, 平均粒径2 μm) を30 wt %まで添加し、混合・成形・焼結を行なった。Ru-Y₂O₃系電極は水素雰囲気中で1573, 1773, 2373 Kの各温度で1.8 ks間の焼結を、またZr-Y₂O₃系は真空中 (1.3×10⁻³ MPa) で1373, 1573, 1773 Kの各温度で3.6 ks間の焼結を、Hf-Y₂O₃系電極は真空中 (1.3×10⁻³ MPa) で1573, 1773, 1973 Kで1.8 ks間の焼結を行なった。真空中で行なった理由はこれらの金属は水素化合物を形成し易いためである。出来上がった焼結体チップ (約2 φ×4 mm) を前報¹⁾と同形の銅製シースに圧入して実験用電極とした。密度は焼結体の寸法及び重量測定値から求めた。

2.2 消耗試験

消耗試験は前報¹⁾と同様に作動ガスに圧縮空気を用い、アーク電流25 Aにて試験時間300 sの条件下で水冷銅製陽極にアークを発生させる連続消耗試験である。電極の消耗量は試験前後の電極重量測定より求めた。

2.3 X線粉末回折

焼結温度並びにY₂O₃添加量変化による焼結生成物の同定をX線粉末回折法で行なった。焼結体約0.2 mgを硬質アルミナ乳鉢で粉末とし、CuKαを用い加速電圧40 kV, フィラメント電流20 mA, 走査速度1/4 (°/min) で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 密度及び密度比

Ru-Y₂O₃, Zr-Y₂O₃ 及び Hf-Y₂O₃ 系焼結体の焼結温

*原稿受付 平成3年5月24日 平成元年度秋季全国大会で発表

**正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member, Welding Research Inst., Osaka Univ.

***正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member, Welding Research Inst., Osaka Univ.

****学 生 員 大阪大学大学院 Student Member, Graduate Student of Osaka Univ.

度と密度及び密度比(実際の密度÷理論密度)の関係をFig. 1に示す。Ru-Y₂O₃系は焼結温度が1573から2373 Kに上昇すると、密度比は各組成の試料とも増加傾向を示した。いま2つの焼結温度での密度をD_{T1}、D_{T2}とし、理論密度をD_cとして緻密化率 ρ を

$$\rho = (D_{T2} - D_{T1}) / D_c \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

と表すと、1573と2373 K間での緻密化率 ρ は、100Ruで6.7%、90Ru-10Y₂O₃で19.4%、70Ru-30Y₂O₃で28.7%となり緻密化率はY₂O₃添加量の増加に伴い上昇した。Zr-Y₂O₃系の場合、100Zrの密度比は1373 Kでの92%から1773 Kでの73%と減少したが、Y₂O₃を添加した焼結体では約80から83%と殆ど変化がなかった。1373 Kでは100Zrの密度比の方がY₂O₃を添加した焼結体より高いが、焼結温度の上昇に伴い100Zrの密度比はY₂O₃を添加した焼結体より低い値を示した。

Hf-Y₂O₃系の場合、焼結温度が1573から1973 Kと上昇し100Hfの密度比は約84%と変化がないのに対し、Y₂O₃を含んだ焼結体は1573 Kでの70Hf-30Y₂O₃の密度比82%を最高に全て減少傾向を示した。今回の焼結温度範囲では100Hf焼結体の方がY₂O₃を添加した焼結体より高く、Y₂O₃添加による緻密化は見られなかった。

3.2 消耗特性

3.2.1 Ru-Y₂O₃系電極

Ru-Y₂O₃系電極の消耗量と焼結温度の関係をFig. 2に示す。Y₂O₃を10及び20 wt %添加した電極の消耗量は焼結温度の上昇に伴い急激に減少した。そして2373 Kでは最小値の0.1 mg付近に収束したのに対し100Ruの消耗量はY₂O₃を添加した電極に比べ数十倍高かった。これは耐消耗性の向上にY₂O₃の添加効果が焼結温度の影響よりも顕著に出現したことを示唆している。本系の中で耐久性の優れた組成比の電極の一つである80Ru-20Y₂O₃電極の消耗試験後の断面形状をFig. 3に示す。焼結温度が上昇するにつれ消耗した体積が小さくなる傾向はFig. 2の消耗特性を裏付け、同時に放電面を起点とした割れやHf電極でみられるような白色の分厚い酸化物は観察されなかった。次に消耗量に及ぼす焼結組織の影響すなわち緻密化の様子をSEMで検討した。Fig. 4

は各温度で焼結した80Ru-20Y₂O₃の破面SEM像である。焼結温度が1573 Kの場合は密度比が約70%と低いため小さな一次粒子が多数見られる。焼結温度の上昇に伴い粒成長が進行し、2373 Kでは密度比が97%と理論密度に近づき、大きな気孔は見られず一次粒子が凝集した二次粒子の集合した緻密な組織を呈した。次に各焼結温度での生成物をX線回折法にて調べた。この結果より類推すると、Fig. 2の各組成のRu-Y₂O₃電極が焼結温度1573 Kで消耗量が増加する理由は焼結不十分で緻密化がそれ程進行せず、未溶融の一次粒子がアーク放電に伴う高温下で塊の状態で脱落したものと推測された。

3.2.2 Zr-Y₂O₃系電極

Zr-Y₂O₃系電極の消耗量と焼結温度との関係をFig. 5に示す。100Zrの1773 Kでの消耗量の急増はFig. 1で述べたように密度比の低下すなわちバルク材中の気孔の影響によるものと考えられる。また90Zr-10Y₂O₃電極の1373 Kでの消耗量がRu-Y₂O₃系電極と同程度の0.1 mgを示し、Y₂O₃添加による耐消耗性の向上が見られたが、これは電極先端部の周囲に白色の氧化物(ZrO₂)が

Fig. 2 Relationship between sintering temperature and electrode weight loss of Ru-Y₂O₃ system.

Fig. 1 Density and density ratio of the sintered metal-Y₂O₃ system at various sintering temperatures.

Fig. 3 Cross sectional appearance after consumption test (25 A, 0.3 ks) for 80Ru-20Y₂O₃ electrode sintered at 1573, 1773 and 2373 K.

Fig. 4 Scanning electron micrographs for the fractured surface of 80Ru-20Y₂O₃ sintered at 1573, 1773 and 2373 K.

Fig. 6 Scanning electron micrographs for the fractured surface of 100Zr sintered at 1373, 1573 and 1773 K.

Fig. 5 Relationship between sintering temperature and electrode weight loss of Zr-Y₂O₃ system.

多量に生成したために消耗量が低く評価されたものと思われる。

次に消耗量に及ぼす焼結体の微細組織の影響について述べる。消耗試験後の消耗度合いの少なかった 100Zr 焼結体の微細組織を Fig. 6 に示す。焼結温度が 1373 から 1773 K と上昇すると小さな気孔の点在した組織から成長した気孔を含んだ組織を呈した。焼結温度 1773 K での消耗量の急増の理由は、この多量に成長した閉気孔の存在によるもので陰極表面での熱電子放出に必要な温度場にさらされた気孔内のガスが爆発的に膨脹し、バルク材が粒子状で飛散したものと思われる。

3.2.3 Hf-Y₂O₃ 系電極

Hf-Y₂O₃ 系電極の消耗量と焼結温度との関係を Fig. 7 に示す。1573～1773 K の焼結温度範囲では 100Hf 電極の消耗量は Y₂O₃ を含んだ電極より少なかった。また Y₂O₃ を添加した電極の消耗量は焼結温度の上昇に伴い増加傾向を示した。外観観察によると Zr-Y₂O₃ 系電極と同様に電極先端部に白色の酸化物 (HfO₂) が観察され、酸化物の重さを考慮しても耐消耗性の向上に Y₂O₃ の添加効果は期待できなかった。焼結温度 1773 K での各組成の電極の消耗試験後の断面形状を Fig. 8 に示す。100Hf では消耗は焼結体内で留まっているが、80Hf-20Y₂O₃ 及び

Fig. 7 Relationship between sintering temperature and electrode weight loss of Hf-Y₂O₃ system.

Fig. 8 Cross sectional appearance after consumption test (25 A, 0.3 ks) for Hf-Y₂O₃ system electrode sintered at 1973 K.

70Hf-30Y₂O₃ 電極では先端部の焼結体が完全に損傷し、多数のクラックが見られた。特に 70Hf-30Y₂O₃ の 1973 K での消耗量が急増したのは、クラックによる熱・電気伝導の低下に伴う放熱効果の減少も理由の 1 つであろうが、Fig. 9 の X 線回折結果からみて Y₂O₃ 添加量の多い場合 (30 wt % 含有) は、熱・電気伝導率の低い HfO₂ の生成によるものと考えられる。以上のことから、Ru に 10~35 wt % Y₂O₃ を添加した電極が優れた耐消耗性を示す材料学的理由の一つは、Ru に適度の Y₂O₃ を添加した焼結体中に熱・電気伝導率の低い反応生成物が無く、出発原料の電子放出を容易にする Y₂O₃ 成分の役割と、アーク放電に伴う焼結体チップの加熱を低減する高熱・電気伝導率の Ru 成分の役割とがうまく相乗的に作用したものと考えられる。

3.3 消耗量に及ぼす密度比の影響

これまで Ru-Y₂O₃ 系、Zr-Y₂O₃ 系及び Hf-Y₂O₃ 系電極の焼結温度をパラメータとして密度の異なる焼結型電極の消耗特性を材料学的に検討してきた。ここで各電極系の消耗量を密度比で整理した。Fig. 10 (a), (b), (c) に Ru-Y₂O₃ 系、Zr-Y₂O₃ 系及び Hf-Y₂O₃ 系電極の密度比と消耗量との関係を焼結温度の区別無くプロットした。(a)

Fig. 9 X-ray diffraction patterns for 70Hf-30Y₂O₃ which were starting powder and sintered at 1573 and 1973 K.

図での 100Ru は密度比の増加にもかかわらず消耗量はむしろ増加傾向を示したが、Y₂O₃ を添加した電極では密度比の増加に伴い消耗量は減少傾向を示した。特に密度比が 90% 以上の電極は最小の消耗値に収束し、焼結体の密度比と消耗量との間にはきわめて良好な相関性を示した。また (b), (c) 図の Zr-Y₂O₃ 系や Hf-Y₂O₃ 系電極でも純金属および Y₂O₃ を添加した電極のいずれも密度比の増加と共に消耗量の減少傾向は見られたが、バラツキが大きく明確な定量的評価はできなかった。この理由は陰極表面に生成した酸化物並びに焼結時の反応生成物 (ZrO₂, HfO₂ など) の出現等によるものと思われる。

4. 結 言

以上、Ru-Y₂O₃ 系複合焼結型電極の消耗量に及ぼす焼結温度の影響を Zr-Y₂O₃ や Hf-Y₂O₃ 系電極と比較しながら検討した。結果を要約すると以下のようなものである。

(1) Ru-Y₂O₃ 系焼結体の密度比は焼結温度が 1573 から 2373 K に上昇するにつれ増加傾向を示し、2373 K では Y₂O₃ 添加量が増加するに伴い増加し 90% 以上を示した。

(2) 酸化性雰囲気での消耗試験の結果、Zr や Hf に Y₂O₃ (30 wt %) を添加した電極では、電子放出面に多量の酸化物 (ZrO₂ や HfO₂) が生成した。しかし Ru-Y₂O₃ 系電極では陰極の表面には顕著な酸化物の生成は見られなかった。

Fig. 10 Relationship between the density ratio of sintered body and electrode weight loss. (a) : Ru-Y₂O₃ system, (b) : Zr-Y₂O₃ system and (c) : Hf-Y₂O₃ system.

(3) ミクロ組織観察及びX線回折分析の結果, Zr-Y₂O₃ 焼結体では高 Y₂O₃ 添加 (20, 30 wt %) , 高焼結温度 (1573, 1773 K) の条件下で, ZrO₂ または Zr, Y の複合

酸化物が生成することが分かった。また Hf-Y₂O₃ 焼結体でも 1973 K で HfO₂ または Hf, Y の複合酸化物が生成した。一方, Ru-Y₂O₃ 焼結体では高 Y₂O₃ 添加 (30 wt %) 及び高焼結温度 (2373 K) でも焼結生成物は見られず, Ru と Y₂O₃ の 2 成分の混合組織であった。

(4) Zr-Y₂O₃ 系及び Hf-Y₂O₃ 系電極において, 消耗量と密度比との間には明確な相関性は見られなかったが, Ru-Y₂O₃ 系電極の中で耐消耗性の優れた Ru-5 ~ 20 Y₂O₃ 電極は良好な相関性を示し, 密度比の増加と共に消耗量は減少した。

(5) 以上のことから Ru-Y₂O₃ 系電極が優れた耐消耗・耐久性を有するのは Ru と Y₂O₃ のそれぞれの特性を有効に生かすことができたことと Zr-Y₂O₃ 系や Hf-Y₂O₃ 系のように焼結生成物 (酸化物) を作らず, 理論密度に近い緻密 (90% 以上) な組織が得られたことによるものと考えられる。

5. 謝 辞

本研究の遂行に当り, 試料の提供を頂いた東邦金属㈱に感謝の意を表します。尚, 本研究の一部は文部省科学研究費補助金 (奨励研究, 特別研究員) によることを付記する。

参 考 文 献

- 1) 松田ら: 溶接学会論文集, 第 8 号 (1990), p. 132-136.
- 2) 松田, 牛尾, 楠元: 溶接学会概要集, 46 巻 (1989).
- 3) F. Matsuda, M. Masao and K. Kusumoto: Trans. of JWRI, Vol. 18 No. 2 (1989), p. 49-54.
- 4) R.L. O'Brien, R.J. Wickham and W.P. Keane: Welding Journal, December (1964), p. 1015.