ドーピングしたタングステン線の加工と焼鈍

山 本 博 司*

Hiroshi Yamamoto : Working and Process-Annealing of Doped Tungsten Wires.

Filaments of incandescent lamps are recrystallized and become brittle when lightened. It is necessary that the brittleness of the filaments has to be decreased in order to improve and stabilize the performance of lamps. In this investigation, the effect of the annealing in the drawing process on the recrystallization of wires was examined to establish the conditions for producing ductile filaments.

Samples used in this investigation were 2 kinds of tungsten wires doped with K, Si and Al. One was drawn to diameters of 0.055 to 0.207 mm without process-annealing. The other was drawn to a final diameter of 0.089 mm by changing the process-annealing. Tensile strength and structure changes of these samples, after recrystallization were investigated.

The experiments revealed that the drawing with a proper process-annealing gave fairly high tensile strength and recrystallization temperature to the drawn wires. The proper process-annealing is the heat treatment which is done twice in the process to reduce the tensile strength of the as-drawn wires by about 10 percent each time. Furthermore, it was shown that the wires with a fairly high recrystallization temperature became rather ductile after recrystallization.

The filaments made from the wires that had been treated under various conditions of process-annealing were subjected to tensile test after heating for recrystallization at higher temperature than the usual lightening temperature of the filaments, and the above-mentioned conclusion was confirmed to be valid.

(Received October 21, 1971)

I. 結 言

白熱電球を点灯すると、フィラメントは完全に再結晶し繊維組織を失う。このようなフィラメントは大きい衝撃で断線し易くなる。また繊維組織のフィラメントは引張って素線の状態まで伸ばすことができるが、再結晶すると、わずかに伸ばしただけで破断するようになる。

上に述べた再結晶に伴うフィラメントのいちじるしい脆化は、これまで避けられないものと考えられていた。したがって製球技術は、フィラメントのこの欠点を、電球の構造で補う方向に進んでいた。たとえば市販されている白熱電球の多くは、しなやかなリード線にフィラメントをつるしている。

ところで白熱電球の原価低減には作業の簡略化と工程の自動化が必要である。しかし、白熱電球の自動化は非常に脆いタングステンを扱っているために、様々な問題がある。周知のように、タングステンは組織変化、合金化、酸化などで金属学的にもまた化学的にも脆化し易い。したがって衝撃に弱い白熱電球の弱点を、電球の構造を工夫して補うだけでは十分ではなく最近ではフィラメントの材質そのものをさらに良くすることが必要になった。

さてタングステン線の脆化の要因のなかで、最も大きい

ものが上に述べた再結晶である^{(1)~(7)}。だが白熱電球の点灯時のフィラメント温度からみて、再結晶は不可避である。したがって再結晶による脆化を最小限度にとどめなければならない。

本研究では、合金化、酸化、異種元素の汚染による脆化などはさておいて、伸線工程の加工と焼鈍が、再結晶とどのように関係し、脆化に影響するかを調べた。

II. 実験方法

タングステン線の再結晶による脆化を調べるため、温度を変えて3分間加熱し、抗張力・伸びの焼鈍曲線をとった。抗張力・伸びはインストロン型の引張り試験機で調べた。試料は標点距離50 mmとし、室温にて速度 $1.67 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ で引張った。

用いた試料は、酸化タングステンに硅酸カリウム、塩化アルミニウムを微量ドーピング⁽⁸⁾、水素還元したタングステン粉末を希弗酸で洗浄した後、圧粉・焼結・鍛造(スウェージ)・伸線の工程を経て作られた線である。試料の伸線工程は2種あり、次のようなものである。

(1) 加工の影響を調べるため、直径0.47 mmで中間焼鈍を行ってから直径0.055 mmまで伸線する工程の途中から、直径0.207, 0.176, 0.142, 0.120, 0.100, 0.085, 0.067,

* 株式会社日立製作所中央研究所(Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji)

(1) G.D.Rieck : Acta Met., **6**(1958), 360.

(2) G.D.Rieck : Acta Met., **9**(1961), 825.

(3) H.Yamamoto and G.Kamoshita : Trans. Japan Inst. Metals, **5**(1964), 204.

(4) G.L.Davis : Metallurgia, **58**(1958), 177.

(5) M.Mannerkoski : Wire Industry, **31**(1964), 702.

(6) M.Mannerkoski : Acta Met., **10**(1962), 982.

(7) S.Friedman and J.Brett : Trans. Met. Soc. AIME, **1**(1970), 3225.

(8) A.Pacz : USA Patent 1, 410, 499.

0.055 mm の線をおのおの一部採取したもの。

(2) 直径 0.47 mm から 0.089 mm まで伸線したもの。ただし中間焼鈍の影響を調べるため、伸線工程の途中直径 0.207, 0.185, 0.105, 0.089 mm のいずれかで 1 回中間焼鈍を行なった。

中間焼鈍は、抗張力の 10% 減少を目標とした。そのほか、試料 (1) の直径 0.207 mm 線について加工組織による X 線 {110} 反射強度の変化を調べ、抗張力・伸びの変化と比較した。

最後に伸線工程の異なる直径 0.055 mm の線を二重コイルにし、これを白熱電球 (100 V-60 W) の通常の点灯時より高い温度で通电加熱し、再結晶後の脆化をコイルの伸びで調べ、伸線工程の影響を検討した。

III. 実験結果と結果の検討

1. 加工の影響

再結晶した線の抗張力と伸びを測定したが、測定温度の室温が脆性領域であるため、伸びは小さく、かつ値が分散して、温度との間に明確な関係が得られなかった。しかし抗張力については 5~10 本の試料の算術平均値を用いると比較的明瞭な関係が得られる。Fig. 1 にこれを示す。

焼鈍温度が高くなると抗張力は減少するが、どの試料においても階段状に減少し、第 1 段目が約 200 kg/mm²、第 2 段目は約 100 kg/mm² となる。

Fig. 1 Annealing curves of tensile strength for wires of various sizes

直径 0.207 mm 線を例として、焼鈍による光学顕微鏡組織の変化を Photo. 1 に示した。まず伸線直後は (a) のように細かい繊維副結晶からなる組織であり、焼鈍すると第 1 段目の抗張力降下をしたにもかかわらず (b) のように (a) とほとんど変わらない繊維状の組織を示す。さらに高温で焼鈍し第 2 段目の抗張力減少をしたものは (c) のように粗大化した結晶の組織となっている。

体心立方晶のタングステン伸線は単純な [110] 繊維組織を持つ⁽⁹⁾。上と同じ直径 0.207 mm の線の X 線 {110} 反射強度を繊維試料台を用いて測定し、タングステン線の繊維組織の挙動を調べた。回折に使用した X 線はフィルターに Ni

Photo. 1 Structures of the wires of 0.207 mm in diameter. (a) as drawn, (b) annealed at 2000°C for 3 min, (c) annealed at 2800°C for 3 min

を用いた CuK α 線で加速電圧は 40 kV、電流は 15 mA であった。えられた Photo. 2 の各ピークは Fig. 2 の矢印の方向の反射強度で、図の P₁, P₂, P₃, P₄ に対応する。200°C 加熱では (a) 繊維組織が明瞭に残っているのに反して、2000°C では (b) 回折ピークが分裂し、再結晶が起きていることを示した。また 2500°C では (c) この分裂が明瞭になりピークの多い回折線が得られた。再結晶方位はこの回折像からみても繊維集合組織と大体同一の方位を継承して発生していることが認められる。この段階は上に述べたように第 1 段目の抗張力減少に対応し一般に 1 次再結晶⁽³⁾⁽⁴⁾と称するものである。2800°C 以上 (d) で加熱すると 1 次再結晶粒による回折がほとんど消失する。加熱温度が高いほど (e) (f) 粗大結晶となり特定の方位に向いてしまう。この段階は上で述べた抗張力が第 2 段目の減少をしたところに対応し、一般に 2 次再結晶⁽³⁾⁽⁴⁾と称するものである。

Fig. 1 の線径を直径 0.47 mm からの断面減少率におきかえて加工度として表わし、これと 1 次再結晶・2 次再結晶温度 (抗張力の急激に減少する温度)、無焼鈍線の抗張力ならびに 2 次再結晶前 (1 次再結晶後) と後の抗張力との関係を調べて Fig. 3 に示した。すなわち加工度が増すと線の抗張力が顕著に高くなるのに対して、焼鈍による 2 次再結晶前の抗張力は多少大きくなり、2 次再結晶後のそれはわずかに小さくなっている。また 1 次・2 次再結晶温度とも加工度が増すにつれて低温へ移る。

次に問題としている脆性に直接関連する 2 次再結晶の問題を検討する。2 次再結晶線の応力-伸び曲線には、Fig. 4 のように 3 種の形がある。試料がかなり塑性変形し

(9) J. W. Pugh : *Plansee Proceedings*, 3rd Plansee-Seminar, (1958), 97.

Photo.2 {110} diffraction profiles from the wires 0.207 mm in diameter, annealed at various temperatures for 3 min. (a) 200°C, (b) 2000°C, (c) 2500°C, (d) 2800°C, (e) 3000°C, (f) 3300°C

Fig.2 {110} pole figure of a drawn wire

てから破断する場合はその抗張力は高い。しかし測定を室温で行なっているため脆性領域にあり、多くの場合(B)または(C)の形となり、抗張力は低い。数多くの試料を引張って平均として得られる抗張力の値は、(A)、(B)、(C)の三つの形のうちのどの形をとって破断したものが多いかで決まる。すなわち抗張力の大きいものは(A)形の破断が多くて比較的靱性がよいが、抗張力の小さいものは(C)形の破断が多く比較的脆い。したがって Fig.3 でみたように、加工度の高い線の2次再結晶後の抗張力が低いのは、それだけ脆いと解釈してよい。少なくともこのデータだけでは、2次再結晶温度の低いものほど2次再結晶して脆くなる。

2. 中間焼鈍の影響

中間焼鈍を4種の異なる線径で行なった直径0.082 mm線を各々3分間焼鈍し、焼鈍温度と抗張力との関係を調

Fig.3 Effect of drawing on the recrystallization temperature and tensile strength

Fig.4 Patterns of stress-strain diagrams of secondarily recrystallized wires

べて Fig. 5 のような焼鈍曲線を得た。すでに述べた Fig. 1 の焼鈍曲線と細かい点では異なるが、大体似た形になる。

さて最終線径を決め伸線工程の種々の線径で中間焼鈍を 1 回だけ行なうとき、焼鈍による抗張力の減少率を一定にすれば、最終加工度は焼鈍した線径が太いほど大きくなる。Fig. 5 に示した実験結果から抗張力と中間焼鈍した線径との関係をとると、Fig. 6(a) のように、一応太いところで中間焼鈍した線の抗張力が高い傾向がある。値の分散が大きいのがその原因は、中間焼鈍と加工の条件を完全に制御できず、4 試料ごとに異なったことにあると考えられる。実際に現われた抗張力の差はわずかに 10 kg/mm^2 程度に過ぎず、この程度の差を中間焼鈍と加工で調節するのはきわめて困難なことがわかる。抗張力はこのような中間焼鈍

Fig. 5 Annealing curves of tensile strength of the wires that have been process-annealed at various sizes

Fig. 6 Effect of process-annealing on the properties of the as drawn and recrystallized wires 0.082 mm in diameter. D_a : diameter at which wires are process-annealed, S_0 : tensile strength of the as-drawn wire, S_1 : tensile strength of the primarily recrystallized wire, S_2 : tensile strength of the secondarily recrystallized wire and T_2 : temperature of secondary recrystallization

と加工を含めて実際に線に加えられた有効加工度を表わしているものと考えてもよい。

Fig. 6(c) には、2 次再結晶温度と加工線の抗張力との関係を示した。ここでは、加工度が増すと 2 次再結晶温度が高くなり、前節の無焼鈍伸線のときと全く反対の結果となった。

Davis⁽⁴⁾によると無焼鈍で伸線したときは、加工度とともに再結晶温度が高くなるが、伸線の途中で抗張力の約 30% を減少するような焼鈍を入れると、その後加工の進むにしたがって再結晶温度が低くなると報告している。しかし本実験では線径 0.47 mm で焼鈍してから無焼鈍で 0.055 mm まで伸線すると、加工が進むにしたがって再結晶温度は降下するばかりであった。

結局再結晶は、伸線工程だけ考えても、単に加工度のみならず焼鈍をも含め加工歴全体に影響されて、相当に複雑なことがわかる。そしてここで行なった実験から考えると、線径 0.207 mm からの伸線工程で適当な中間焼鈍(抗張力で 10% を減じる程度)を施し、かつ最終加工度を高くする(できるだけ太いところで中間焼鈍する)と、2 次再結晶温度が高くなることがほぼあきらかとなった。またこのようにして 2 次再結晶温度を高くした線は、2 次再結晶しからの靱性も優れるというのが、ここで得た重要な結論である。

3. フィラメントの靱性と加工工程

(1) フィラメントの靱性表示法

フィラメントの靱性は白熱電球の耐衝撃性につながる。白熱電球の耐衝撃性を調べる方法はいくつかあるが⁽¹⁰⁾、Fig. 7 に図示したのはこの一例である。すなわち電球を長さ 1 m のコードに吊し、これを振り上げて放しゴム板に衝突させる。耐衝撃性はフィラメントが断線したときの振り上げ角度で表示する。この試験にはフィラメントの金属学的性質だけでなく、製球工程の影響が加わっていて、前者のみを分離することができない。そこでフィラメントのみの靱性をみるために、これを白熱電球に封入するアル

Fig. 7 Schematic representation of a shock test for an incandescent lamp and the relation between drop angle of the lamp and coil elongation at room temperature

(10) E. W. Heuven: Philips Technical Review, **24** (1963), 199.

ゴン・10% 窒素の雰囲気 で通電加熱し (2500°C), その後室温引張試験で伸びを調べた。伸びは

$$\epsilon = (l - l_0) / l_0$$

とし%で表わした。\$l_0\$は引張試験前のフィラメントの長さである。

フィラメントの伸びと電球の耐衝撃性との相関関係を知っておくために、市販されている直径 0.055 mm のタングステン線でフィラメントを作り、一部を上記の熱処理後引張り試験を行ない、残りを 100 V-60 W の白熱電球にして点灯後衝撃試験をした。

測定値は特に製球工程の影響を受けているためかなりばらついた。しかし Fig.7 に示したように 74 ロットの多数の試料から得たデータを整理すると、フィラメントの伸びと白熱電球の耐衝撃性との間に、比較的あきらかな相関関係のあることがわかった。すなわち耐衝撃性のある白熱電球のフィラメントは、伸びも大きいことがわかる。

以上の検討の結果、フィラメントの脆性を定量的に表わす尺度として引張試験の伸びを用いることにした。

(2) 線の加工条件とフィラメントの伸び

前章で述べたように、線の再結晶を調べて伸線工程で適当な中間焼鈍(抗張力を 10% 程度減少する焼鈍)を行ない、しかも最終線の加工度を高くする(できるだけ太い線で中間焼鈍する)と、2 次再結晶温度が高くなりかつ 2 次再結晶後の靱性が増す。この結果をもとにして、伸線工程で中間焼鈍する線径を変え、これがフィラメントの伸びにどのように影響するかを調べた。中間焼鈍は実際の伸線工程と余り大きく違わないよう考慮して 2 回行なった。また併せて鍛造(スウェージ)から伸線に切替える線径の影響も検討することにした。中間焼鈍は抗張力を 10% 減少させる程度に行なった。実験結果を Table 1 に示す。

Table 1 Effects of swaging and drawing processes on the ductility of the coils

Final size of swaging process(mm dia.)	Annealing size in drawing process (mm dia.)		Coil elongation (%)	Number of lots (samples)
1.8	0.117,	0.080	132	11 (110)
1.8	0.207,	0.110	220	3 (30)
2.7	0.117,	0.080	230	3 (30)
2.35	0.117,	0.080	190	3 (30)

最終の試料に至るまでに、相当長い加工工程を通るので、色々な因子が影響し、結果が不明確になることは避けられない。したがってここでは、Table 1 に示したように大量の試料を用いて算術平均して異なった加工条件のものを相互に比較した。この結果によると、鍛造から伸線に直径 1.8 mm で切替えた試料のなかでは、中間焼鈍を直径 0.117, 0.080 mm で行なったものより、直径 0.207, 0.110 mm で行なったものの方が靱性がよい。あきらかに太い線で中間焼鈍したものがよい。また中間焼鈍を直径 0.117, 0.080 mm で施した試料のなかでは、鍛造から伸線に切替

えた線径の太いものほど(直径 1.8 mm → 直径 2.7 mm)靱性を増した。これらの結果は、前章で述べた線の再結晶を調べて得た結果と完全に一致する。

(3) 1 次再結晶したフィラメントの脆性

これまで問題にしていたのは 2 次再結晶後(白熱電球にして点灯後)の脆性であった。ところが電球の製作工程で取扱うのは 1 次再結晶したフィラメントと考えてよい。もしここで脆いものが多数混入すると工程はいちじるしく乱されることになる。ここでは 1 次再結晶したフィラメントの脆性を取上げることとする。

1 次再結晶脆性(以後こう呼ぶことにする)は、フィラメントを室温で引張り、素線まで伸び切らないで破断した試料数の総試験試料数に対する割合(%)で表わすことにする。前節で行なったように、伸線工程で行なう中間焼鈍の線径を変えて 1 次再結晶脆性を調べた。試料は直径 0.207, 0.165, 0.144, 0.118, 0.105, 0.079 mm のいずれかで 1 回中間焼鈍したもの、直径 0.207 mm で 1 回さらに上記線径のいずれかでもう 1 回焼鈍したもの、無焼鈍のものの合計 3 種 12 通りある。実験値はいちじるしく分散したが、これを整理して 1 次再結晶脆性と中間焼鈍回数との関係にまとめると Fig.8 に示すようになった。またフィラメントにする前の線、直径 0.055 mm の抗張力とフィラメントの 1 次再結晶脆性との関係にまとめて Fig.9 に示した。図の各点に付した数字は、この点を算術平均値として出すのに用いた試作ロット数である。なお 1 ロットについての値は 10~30 この試料の算術平均とした。これらから、中間焼鈍回数が増え、しかもフィラメント原線の抗張力が高いほど 1 次再結晶脆性が減る傾向があきらかである。抗張力是有効加工度を示していると考えられるから、有効加工度が増すほど

1 次再結晶脆性の発生は減少する。しかし焼鈍をはさまずに極度に強加工するとたとえば微細なクラックのような欠陥を与え、かえって 1 次再結晶脆性の原因となるおそれがある。したがって、伸線工程の中間で度々焼鈍して局所的な応力を除きつつ強加工することが、1 次再結晶脆性を軽減するための必要条件と言いうことができよう。

ここで得られた結果と前節で得られた結果をあわせて考えると、伸線工程の中間焼鈍数は少なくとも 3 回までなら多いほどよいが、できるだけ太い線で施し、かつ抗張力の 10% 以下を減少する程度とすべきことがわかる。

Fig.8 Effect of process-annealing on brittleness of the coils primarily recrystallized

IV. 結 言

白熱電球用のドープタングステン線について、伸線工程の加工と焼鈍が再結晶とどのような関係にあり、脆化に影響するかを調べ、次の結論を得た。

(1) 直径 0.47 mm を過ぎてから無焼鈍で伸線を継続すると、線径 0.207 mm 以降加工度が増えるに伴って抗張力は高くなり、2 次再結晶温度が低下する。

(2) 線径 0.207 mm 以下で中間焼鈍を施したときは、抗張力の高いもの(有効加工度が高い)ほど、2 次再結晶温度が上昇する。

(3) 上記の伸線条件が異なった 2 種の線に共通して、2 次再結晶温度の高いものほど、2 次再結晶後靱性がよく抗張力が高くなる。

Fig.9 Effect of tensile strength of the as-drawn wire on the brittleness of the primarily recrystallized coil

(4) したがって線径 0.47 mm で焼鈍してから、直径 0.207 mm 以下の伸線工程で、適当な中間焼鈍を施しかつ最終加工度を高くすると、2 次再結晶温度が高くなり靱性がよくなると考えられる。

(5) 適当な中間焼鈍とは、抗張力の 10% 程度を減少する焼鈍であり、最終加工度を高くするためには、できるだけ太い線で焼鈍を施せばよい。

(6) 伸線工程で、直径 0.207 mm 以下 2 回中間焼鈍を施したときのフィラメント靱性についても(4)と同じ結論が得られた。

(7) またフィラメントの 1 次再結晶脆性も実際には問題になる。これを減少させるためには、中間焼鈍回数を増やし(ただし ≤ 3 回)かつ加工度を高くするべきと考えられる。

最後に本研究に多大の御協力を戴いた、東京理科大学伊地山教授、日立電子前田副技師長、日立製作所青梅工場真島工場長、茂原工場渡辺主任技師、当研究所鴨下第 2 部長に深謝いたします。