焼結タングステン細線における インターロック組織の最適化

田上 耕 司 渡 邊 和 弘[†] 松田日出彦

九州工業大学工学部物質工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 12 (1995), pp. 1230-1236

Optimization of the Interlocking Grain Structure in P/M Tungsten Fine Wires

Koji Tanoue, Kazuhiro Watanabe and Hidehiko Matsuda

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,
Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu*

The measurement of the three-dimensional shape of secondary recrystallized grains, and delamination, creep and tensile tests are made to clarify the optimum interlocking grain structure which fills such two opposing roles as the improvement of creep resistance and the prevention of grain boundary fracture in P/M tungsten fine wires. Some parameters characteristic of the degree of interlocking among grains are derived and reliably reflect a distinctive change in the contours of grains which are three-dimensionally constructed. The effect of grain configuration to suppress creep rates with an increase in the degree of interlocking is detected in the structure which has a small area of grain boundary. However, the increase in creep rate is confirmed in the structure which has a large area of grain boundary because of an additional interlocking. On the other hand, the tensile strength increases monotonically at room temperature as the grains are interlocked. It is therefore possible to decide the optimum structure which realizes both high tensile strength and high creep resistance at the same time.

(Received March 8, 1995)

Keywords: *interlocking, bubble, grain boundary character, grain boundary fracture, tensile strength, creep, doped wire, tungsten*

I. 緒 言

線材軸方向に列をなして点在するバブルは軸に直角な方向への粒成長を抑制し、その程度はバブルの分布の密度に比例することが報告されている⁽¹⁾。その結果、2次再結晶粒は線材軸方向に長く、かつ互いに入り組んだ(interlocking)組織となり、全体として粒界面積を減少させるため粒界すべりや粒界キャビテーションのような粒界の存在そのものに起因する高温クリープを効果的に抑制する⁽²⁾⁽³⁾。この効果は2次再結晶粒が単結晶に近づくほど大きくなる。しかしながら、あまり長大な2次再結晶粒は幾何学的に入り組んだ組織を取りにくく、フィラメントの消灯時に発生するねじり応力によりしばしば粒界破壊を引き起こす。したがって、粒の形状は長大でかつ入り組んでいるという相反する条件を適度に満足するものでなければならない。このように比較的強い共有結合性のために粒界が弱く、加えて延性-脆性遷移温度が250~500 Kにあるため室温において粒界破壊しやすいタングステン細線ではインターロックした2次再結晶粒を形成させ、一部の弱い粒界強度を補うこと

によって全体の強度を向上させてきた。しかし、インターロック組織を利用した強度の向上はその定量的取り扱いがなされていないために経験的手法に頼っているのが実状である。

そこで本研究においては、先ず2次再結晶粒のどのような性格の粒界が破壊し易いかを明らかにする。そして、粒の3次元的形状の測定からインターロックの程度を示すパラメータを導出し、それと定常クリープ速度や引張破断強度との関係を調べる。それらの結果に基づき、耐クリープ性の向上と粒界破壊防止という相反する2つの役割を満足する最適なインターロック組織を明らかにすることを目的とする。

II. 実 験 方 法

実験に使用した試料は公称純度が99.96%以上の焼結純タングステン細線($\phi 0.13$ mm)である。試料の熱処理はすべて $<10^{-4}$ Paの真空中における直流通電加熱方式によって行った。インターロックの程度の異なる結晶粒を得るため、昇温速度を0.2~880 K/sの範囲内で変化させ2273 Kまで昇温し、同温度で300 s間保持して完全2次再結晶化させた。そして、線材軸方向に約20 μ m間隔で500~1000 μ mにわたって2次元的な結晶粒の形状を測定し、3次元画像解析装置(ニコン社

[†] 九州工業大学大学院生、現在：広島アルミニウム工業(株)

製コスモゾーン)を用いて粒の立体像を組み立てた。この立体像から粒の表面積 S を測定して長さ約 500~1000 μm の試料の体積 V 中に存在する全粒界面積を単位体積当たりの粒界面積 S/V として求め、さらに各断面 i における粒の断面積 A_i と周長 P_i から A_i と形状因子 $F_i (=4\pi A_i/P_i^2)$ を線材軸方向に沿って求めた。ここで F_i は周長 P_i を持つ真円の面積 A_i° に対する A_i の割合 A_i/A_i° として求められるので、 $F < 1$ であり、 F が 1 に近づくにつれて真円に近くなる。得られた A と F が軸方向へどのように変化するかを調べてインターロックの程度を示すパラメーターを導出した。また、すべての粒の方位をエッチピット法で決定した。粒界性格の測定に適した大きさまで粒が粗大化する 0.4 K/s で昇温させ 2273 K で焼鈍した試料については液体窒素中で線材軸に直角な方向に単位長さ当たり 75 N/mm の荷重をかけて一部の粒界を圧縮剥離破壊させた。この荷重は全粒界の約 60% が破壊するような荷重である。Fig. 1 に示すように粒界を挟む粒の方位をエッチピット法により求めた。ピットの観察面と粒界のなす角 χ と観察面上の粒界と線

Fig. 1 Determination of the orientation of the grains by the etch-pitting technique taking two departing angles, ϕ and χ , from the normal position of their boundary.

材軸方向のなす角 ϕ が必ずしも零ではないので χ と ϕ の値について補正した。その際に χ と ϕ のどちらか一方でも $\pi/18$ rad (10°) 以上のものは測定から除外した。そして、測定された両方位から共通回転軸の方位分布および Rath-Bernstein⁽⁴⁾ の方法による粒界性格を決定した。

引張およびクリープ試験は自動荷重-歪み制御装置を備えた

Fig. 2 Stereoscopic views of secondary recrystallized grains constructed by a three-dimensional image analyzer for doped tungsten wire annealed for 300 s at 2273 K after heating at each rate.

インストロン型引張試験機(島津製 IS-500)によって行った。両試験ともゲージ長さを 50 mm とした。試験機にセットした試験片に通電し、0.2~880 K/s で昇温させ 2273 K で 300 s の間保持して 2 次再結晶化させた後、各試験を行った。引張試験では試料を室温まで十分に冷却させて $\dot{\epsilon}=10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の歪速度で引張破断させて破断荷重を求めた。なお、コイル状に成形されたフィラメントは自重によるねじり応力のためにしばしば粒界破断することを考慮に入れて、一部の試料には高温の状態で試料に $\pi/2 \text{ rad}(90^\circ)$ ねじりを加えた後に室温まで冷却させて引張試験を行った。クリープ試験では試験温度を 2273 K、負荷応力 σ を $\sigma=28 \text{ MPa}$ として得られたクリープ曲線から定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_m$ を求めた。直流通電加熱方式による引張変形中の試験温度の保持、エッチピット法による結晶粒の方位測定、粒の 3 次元的形状の測定等の方法は前報⁽²⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾に記した通りである。

III. 実験結果

昇温速度を変化させることによって得られたインターロックの程度が異なる 2 次再結晶粒の形状を線材軸に沿って 0.5 と 1.0 mm の長さで測定し Fig. 2 に示す。昇温速度が増加するにつれて、粒の形状は複雑になり粒界面積が増加している。軸方向に平行な断面上で 2 次元的に測定された粒の長さ l とその幅 w は、例えば昇温速度が 880 K/s では $l=500 \mu\text{m}$, $w=50 \mu\text{m}$ となり⁽⁶⁾、Fig. 2 の結果とほぼ一致しているが、昇温速度が遅くなると粒の長さは測定の範囲をはるかに超えることが分かる。エッチピット法によって求められたこれらの粒の軸方位分布を Fig. 3 に示す。分布の昇温速度依存性はほとんど見られないが、殆どのデータ点は $\langle 135 \rangle$ - $\langle 011 \rangle$ の付近に分布している。これは変形集合組織が発達する際の結晶粒の軸方位は大部分が $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 135 \rangle \rightarrow \langle 011 \rangle$ のように回転し、 $\langle 135 \rangle$ 近傍の粒が比較的安定である⁽⁷⁾ のことと、これらの中から 1 次および 2 次再結晶核が発生するためであると考えられる。Fig. 4 は軸方向に測定された形状因子 F の変化を昇温速度別に示したもの

Fig. 3 Effect of heating rate on the orientations of the wire axis for the secondary recrystallized grains of doped tungsten wire.

である。昇温速度の上昇とともに F の変化が激しくなり Fig. 2 の結果と良く対応している。このような形状の変化を定量的に把握するため前報⁽²⁾と同様に $f_1 \sim f_3$ のパラメーターを次式で定義する。

$$f_1 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{\sum_{i=2}^n |A_i - A_{i-1}|}{n-1} \sum_{i=1}^n A_i \quad (1)$$

$$f_2 = (\bar{F}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{\sum_{i=1}^n F_i}{n} \quad (2)$$

$$f_3 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{\sum_{i=2}^n |F_i - F_{i-1}|}{n-1} \quad (3)$$

ここで $N(=4 \sim 8)$ は測定された結晶粒の個数、 A_i と F_i はそれぞれ i 番目の割断面における粒の断面面積と形状因子であり、 n は線材軸に沿った全割断面数で長さが 500 と 1000 μm の測定ではそれぞれ $n=26, 51$ となる。 f_3 は Fig. 4 中の、また f_1 は A の表示での折れ線の長さに比例するものである。 $f_1 \sim f_3$ の昇温速度に対する変化は Fig. 5 に示されている。 f_1 と f_3 が昇温速度の上昇につれてほぼ同様の増加を示す一方、 f_2 はほとんど一定であった。

液体窒素中で圧縮剥離破断試験を行い一部の粒を破断させた後、粒界を挟む 2 つの粒の方位をエッチピット法によって決定した。これらの粒の方位から求められた共通回転軸の方位分布を Fig. 6 に示す。Fig. 6 では軸が $[001]$ に近づくにつれて粒界破壊を示す粒界の頻度が高くなっている。図において (a) ~ (f) に示される半径 $\pi/36 \text{ rad}(5^\circ)$ 以内の共通回転軸はほぼ同一方位であると見なして Rath-Bernstein⁽⁴⁾⁽⁸⁾ の方法によって決定した粒界性格分布を Fig. 7 に示す。破壊した粒界が傾角成分の強い領域で見られる一方で、 $\omega = \pi/18 \text{ rad}(10^\circ)$ 以下では粒界の形成そのものが見られない。また、粒界が共通回転軸の

Fig. 4 Variation of the shape factor of secondary recrystallized grains with the cross section number along the wire axis for doped tungsten wire heated to 2273 K at each rate and annealed for 300 s.

Fig. 5 Variation of the parameters, f_1 to f_3 , with heating rate for doped tungsten wire heated at each rate and annealed for 300 s at 2273 K.

Fig. 6 Effect of orientations of the common rotation axis on the grain boundary fracture of the wire annealed for 300 s at 2273 K after heating at the rate of 0.4 K/s.

周りの回転角 θ 方向にランダムに分布していることから、粒界破壊が生じるか生じないかは θ に依存しないと思われる。

Fig. 8 は引張破断強度 σ_t の昇温速度依存性を示す。図中に示される延性の領域の (a) では十分な延性を示してしぼり切れているが、脆性の領域の (b), (c) では引張時に弾性域内で破断した。すべての σ_t は破断荷重を線材の初期断面積で除したものである。 σ_t は昇温速度の増加につれて、すなわち主要因としての粒の形状が複雑になるにつれて単調に増加しており、ねじり後の引張試験によって得られた σ_t もばらつきの範囲内でこれらの結果と一致した。

IV. 考 察

1. 粒界性格と破壊

Fig. 6 では共通回転軸が、 $\langle 011 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ にかけて密に分布しているが、このような分布は Fig. 3 の軸方位分布からの制約

Fig. 7 Distribution of grain boundary orientations in Rath-Bernstein's expression obtained from the specimens with the common rotation axes shown in the circles (a) to (f) of Fig. 6, respectively.

を受ける結果である。また、図では $\langle 001 \rangle$ に近付くにつれて粒界破壊を示す粒界の頻度が高くなる傾向が認められる。モリブデンやタングステン等では軸方位が $\langle 001 \rangle$ に近付くにつれて粒界エネルギーが増加するためと思われる。Wolf⁽⁹⁾ は BCC 金属の対称傾角粒界のエネルギーを計算し、Mo の $\langle 011 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ 対称傾角粒界では、大きなカスプが生じる $\langle 011 \rangle$ の $\Sigma 3$ と $\Sigma 11$ を除いて、 $\langle 011 \rangle$ の方が $\langle 111 \rangle$ よりも 1~1.2 倍エネルギーが大きいことを示している。Fig. 7 中の傾角成分が強くなる $\omega > \pi/3$ rad (60°) では $\langle 011 \rangle$ 近傍の共通回転軸を持つ (d) のグループの粒界の 8 つの内の 7 つが粒界破壊を生じており、また $\langle 111 \rangle$ 近傍の共通回転軸を持つ (a) のグループの粒界では粒界破壊を示すものの割合が 9 個中 2 個と少ない。これは一般に $\langle 011 \rangle$ 回転軸の粒界の粒界エネルギーが $\langle 111 \rangle$ 回転軸と比べて大きいためと推量される。Fig. 6, 7 のような粒界性格は昇温速度が 0.4 K/s と小さく、粒の形状が単純な場合において得られた結果である。これよりも大きな昇温速度になるとインターロックの程度が進み、粒界性格が激しく変化する。したがって、粒界性格の制御による実用のタングステン細線の粒界破壊の防止は不可能に近く、むしろ粒界形状による制御による方がより効果的であるように思える。

2. 耐クリープ性と粒界破壊とを改善するインターロック組織

式 (1)~(3) で定義される $f_1 \sim f_3$ と粒形状との関係を模式的に示したのが Fig. 9 である。(a) には $f_3 = 0$ (または F が一定) で f_1 が $0 < f_1 < 1$ (または A が変化する) である場合の一例が、また (b) では $f_1 = 0$ で $0 < f_3 < 1$ の場合が示されている。 $f_1 = f_3 = 0$, $0 < f_2 < 1$ である (c) の場合には、 F の軸方向の平均値 (f_2) が小さい時 (i) と大きい時 (ii) とで、粒界形状には模式的に示したような差異がある。Fig. 5 で示したように昇温速度の増大につれて f_1 と f_3 はほとんど同様の増大を示す。これは昇

Fig. 8 Heating rate dependence of the tensile strength for doped tungsten wire tested at the nominal strain rate of $\dot{\epsilon}=10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and room temperature.

温速度の増加につれて粒の断面形状は徐々に起伏を増し、急激な断面減少(f_1 の増加)が起こるような昇温速度では粒の形状が非常に複雑になることを示している。このように Fig. 5 の 220 K/s 以上で見られるように f_1 と f_3 がともに増加する場合には粒界の入り組み(インターロック)が激しくなり、Fig. 2 中の 880 K/s の粒の形状に最も良くその特徴が現れている。また、 f_1 と f_3 の変化に対して f_2 がほぼ一定であるということは各断面における形状は、ほぼ一定で昇温速度によっては大きくは変化しないことを意味しており、Fig. 2 の各断面の形状からも明らかである。そこでインターロックの程度を表すパラメーターとして f_1 と f_3 の積 $f_1 \cdot f_3$ を定義し、昇温速度を介して定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_m$ と粒界面積 S/V との関係調べたのが Fig. 10 である†。

† ここで図中には 2273 K 以外の焼鈍温度の粒の測定結果についても参考までに示されている。また、 S/V は Fig. 2 に示されるように昇温速度が遅くなると測定範囲 L ($=500 \sim 1000 \mu\text{m}$) が実際の粒の長さより短くなるため過小評価される。そこで粒を長さ l_t で直径 w_t の円筒で近似すれば S/V に両端の断面積 ($\pi w_t^2/2$) が含まれる長さ L にまで測定が理想的に行われた場合 ($L \approx l_t$) と断面積が含まれないで測定の長さが不十分である場合 ($L < l_t$) の差、すなわち粒 1 個についての過小評価量は $(\pi w_t^2/2)(1-L/l_t)$ となるので、線材の直径を d とすれば断面に含まれる $(d/w_t)^2$ 個の粒では過小評価量 $\Delta S/V$ は $\Delta S/V = \pi d^2(l_t - L)/2l_t$ となる。 $d=0.13 \text{ mm}$, $l_t \approx l$ と $w_t = w/(2/3)^{1/2}$ の関係および 2 次元的な測定から求められる l と w を用いて $\Delta S/V$ を計算し、図中 2273 K の S/V は $\Delta S/V$ を含むように補正されている。しかし、 $\Delta S/S (= \Delta S V^{-1}/S V^{-1})$ は約 15% 以下と小さく、上のような補正を施していない他の温度でのデータとの関係にも大きな影響は与えていない。

(a) $0 < f_1 < 1$ at $f_3 = 0$ (b) $0 < f_3 < 1$ at $f_1 = 0$ (c) $f_1 = f_3 = 0$ (i) small f_2 (ii) large f_2

Fig. 9 Schematic representation of the characteristic change of grain morphologies in the cases of (a) $0 < f_1 < 1$ at $f_3 = 0$, (b) $0 < f_3 < 1$ at $f_1 = 0$ and (c) f_2 having (i) small and (ii) large values within the range of $0 < f_2 < 1$ at $f_1 = f_3 = 0$.

いずれの焼鈍温度でも昇温速度が増し $f_1 \cdot f_3$ が増加すると S/V も増加するが、昇温速度や焼鈍温度は S/V と $f_1 \cdot f_3$ を一義的に関係づける一因子にすぎない。 S/V が大きくなならない組織では $f_1 \cdot f_3$ は $\dot{\epsilon}_m$ に対して負に寄与し、粒の形状によるクリープ速度の抑制効果⁽²⁾⁽¹⁰⁾が認められる。しかし、 S/V が大きくなると粒界すべりや粒界キャビテーション⁽³⁾のような粒界の存在そのものに起因するクリープのために $\dot{\epsilon}_m$ が再び増加することが分かる。このように $\dot{\epsilon}_m$ が粒の形状(組織)の影響を受けながら変化する様子を模式的に示したのが Fig. 11 である。 $\dot{\epsilon}_m$ は主に粒界面積によって支配される領域と粒形状によって支配される2つの領域に分けられ、いずれの領域においても $1/(f_1 \cdot f_3)$ と S/V のパラメーターのうち片方が一定で他方が増加するにつれて $\dot{\epsilon}_m$ は増加するような曲面を形成する。そして、 $\dot{\epsilon}_m$ は昇温速度の変化に対しては底面上の破線で示されるように $1/(f_1 \cdot f_3)$ と S/V が反比例的な関係を保ちながら変化する⁽²⁾ため、両領域の境界において最小値をとる。一方、室温での σ_f は昇温速度の増加とともに単調に増加する (Fig. 8 参照) ので、 $\dot{\epsilon}_m$ が最小に近い範囲でかつ σ_f が小さくならないような最適条件を決定することができる。ここで、 Fig. 11 の底

Fig. 10 Heating rate and annealing temperature dependence of $f_1 \cdot f_3$, S/V and $\dot{\epsilon}_m$.

Fig. 11 Schematic representation of the relation between $1/(f_1 \cdot f_3)$, S/V and $\dot{\epsilon}_m$.

面に与えられる S/V と $f_1 \cdot f_3$ の関係は昇温速度と焼鈍温度によって一義的に与えられるが、それに対する $\dot{\epsilon}_m$ は温度、応力、組織に依存するので図中の2つの曲面の形状は変形条件によって変化する。同一組織に対する $\dot{\epsilon}_m$ 、温度、応力の互いの関係は変形機構図によって知ることができ、例えば0.83と880 K/sの昇温速度で昇温し2373 Kで300 s間焼鈍された試料に対する変形機構図⁽⁵⁾は Fig. 12と13にそれぞれ示される。剪断応力を $\tau (= \sigma/2)$ として図中に示される $\sigma = 28 \pm 8$ MPaで2673 K(Δ 印)の変形条件では Fig. 10の $\dot{\epsilon}_m$ がほぼ満足されていることが分かる。

Fig. 12 Deformation mechanism map for doped tungsten wire heated at 0.83 K/s and annealed for 300 s at 2373 K. The mark of Δ indicates the testing condition of $\sigma=28$ MPa and 2673 K.

Fig. 13 Deformation mechanism map for doped tungsten wire heated at 880 K/s and annealed for 300 s at 2373 K. The mark of Δ indicates the testing condition of $\sigma=28$ MPa and 2673 K.

コイル状に成形されている実際のフィラメントの断面には自重によるねじり応力がかかり、白熱球が通常 3.6×10^6 s 以上の耐用寿命を達成するためにはクリープ速度は $\dot{\epsilon}_m < 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ でなければならない⁽¹¹⁾ ので、その使用は図示される範囲内に

制限される。このように実際にはさらに低いねじり応力であるのに加えて粒形状のクリープに対する抑止効果⁽²⁾⁽¹⁰⁾が重要な役割をはたす。したがって、ねじり応力に関する $\dot{\epsilon}_m$ の等高線は高応力側へ移動する⁽¹¹⁾ものと考えられる。以上のことから結論として、昇温速度と焼鈍温度とを適当に組合せることにより、 $\dot{\epsilon}_m < 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ を容易に満足し、消灯時の粒界破壊をも防止することができると考えられる。

V. 結 論

タングステン白熱球フィラメント材における耐クリープ性の向上と粒界破壊防止という相反する2つの役割を満足する最適なインターロック組織を明らかにするため、2次再結晶粒の粒界性格と粒界破壊との相関、インターロックの程度を示すパラメーターと定常クリープ速度ならびに引張破断強度との関係を調べた。以下に得られた結果を要約する。

(1) インターロックの程度を示すパラメーターとして定義した $f_1 \cdot f_3$ は3次的に測定された粒の形状の変化の特徴を良く表す。

(2) 粒界を挟む2結晶粒の共通回転軸の方位分布は方位が $\langle 001 \rangle$ に近付くにつれて粗になり、同時に粒界破壊を示す粒界の頻度が高くなる。

(3) 2次再結晶粒の粒界はほとんどが混合粒界で、その破壊の頻度は共通回転軸の周りの回転角とは無関係に傾角成分が増加するにつれて増加する傾向がある。

(4) 粒界面積があまり大きくならないような昇温速度の範囲(組織)ではインターロックの程度が増加するにつれてクリープ速度を抑制する粒界形状の効果が認められる。一方、粒界面積が大きくなると粒界の存在そのものに起因する粒界すべりと粒界キャビテーション等のためにクリープ速度が増加する。室温での引張破断強度はインターロックの進行とともに単調に増加するのでクリープ速度を最小限に押さえかつ破断強度があまり低下しないような最適な組織を決定することができる。

文 献

- (1) 田上耕司, 岡田道治, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **58**(1994), 1103.
- (2) 田上耕司, 桜井裕士, 藤井浩二, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **57**(1993), 14.
- (3) K. Tanoue, Y. Ohtani and H. Matsuda: Mater. Trans., JIM, **34**(1993), 1177.
- (4) B. B. Rath and I. M. Bernstein: Met. Trans., **2**(1971), 2845.
- (5) 田上耕司, 米田博之, 藤井浩二, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **54**(1990), 991.
- (6) 陳樹繁, 米田博之, 藤井浩二, 田上耕司, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **53**(1989), 1198.
- (7) I. L. Dillamore and H. Katoh: Met. Sci., **8**(1974), 73.
- (8) 田上耕司, 有井初志, 甲斐安直, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **51**(1987), 1003.
- (9) D. Wolf: Phil. Mag., **62**(1990), 447.
- (10) R. Raj and M. F. Ashby: Met. Trans., **2**(1971), 1113.
- (11) H. J. Frost and M. F. Ashby: *Rate Processes in Plastic Deformation of Materials*, Ed. by J. C. M. Li and A. K. Mukherjee, ASM, (1975), 70.