焼結タングステン細線中のバブルの 幾何学的特性とその異常結晶粒成長に 及ぼす影響に関する計算機実験

田上 耕司 向山 慶彦[†]

九州工業大学工学部物質工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 11 (1997), pp. 1188-1197

Geometrical Properties of Bubbles in P/M Tungsten Fine Wires and Computer Simulation on their Effect on Abnormal Grain Growth

Koji Tanoue and Yoshihiko Mukaiyama[†]

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology,
Kitakyushu 804*

Scanning electron microscopic (SEM) observation is made to examine the geometry of bubbles in P/M tungsten fine wires after their secondary recrystallization is completed. The effect of the geometrical properties of bubbles on abnormal grain growth is then investigated using a Monte Carlo computer simulation technique. While bubbles, with the mean diameter of 23 nm, are present at grain boundaries with a high number density of $\rho = 10^{13} \text{ m}^{-2}$, the number density of bubbles inside a grain is about 5% of ρ . As the specimens are annealed, ρ decreases rapidly and thereby the mean bubble diameter increases after many small bubbles form at grain boundaries. The latter is thought to be the process of bubble formation caused by the increase in the internal pressure of potassium gas, while the former is considered to be the coarsening process of large bubbles caused by the diffusion of potassium along grain boundaries from smaller to larger bubbles. Moreover, it can be concluded from the results of the computer simulation that the final abnormal grain structure is very much influenced by the mutual positional relation between the arrays of bubbles and the potential abnormal grains, being indirectly influenced by the bubble intervals in an array, the growth of bubbles, the number of initial abnormal grains and so on.

(Received March 13, 1997)

Keywords: scanning electron microscopy, bubble, computer simulation, Monte Carlo, particle dispersion, abnormal grain growth, doped wire, tungsten

I. 緒 言

実用のタングステン細線中に存在する微小なバブルは2次再結晶粒の形状の制御⁽¹⁾⁻⁽³⁾や基地の強化⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾等によって高温クリープ抵抗に寄与している。これらは総称してバブル効果と呼ばれて、高温特性改善の主役としてしばしば利用されてきた。例えば、高温クリープ歪みの主因をなす粒界すべりや粒界キャビテーションはバブルが存在する場合にはかなり抑制されることが知られている⁽⁷⁾。即ち、焼結前に少量のK, Al, Si(残留重量濃度約100 ppm以下)を添加(dope)することによって形成されたバブルを有する添加材では結晶粒が入り組んでいるため粒界すべりが起こりにくくなっているの

に対して、無添加材では粒がやや等方的で粒の入り組みが小さいため粒界すべりが起こりやすい。また同じ粒界キャビテーションによって破壊する両材料であってもその機構は本質的に異なる。粒界キャビテーションを引き起こす核は、添加材ではクリープ開始以前から既に粒界(または一部は粒内)に存在するK(カリウム)-バブルであり、無添加材ではクリープ変形中に粒界上に形成される微小亀裂である。後者では添加材に比べて比較的粒径も小さく粒界面積も大きいので原子空孔の供給源が多く粒界すべりによって発生した微小亀裂は成長しやすい。これに対して、前者では変形中に形成された空孔は粒界まで達せずバブルを消滅源(sinks)として粒内で吸収されてしまうので、主に粒界に沿った拡散によってK-バブルは成長する。このため両材料における粒界上のボイドが同一クリープ条件で同一径にまで発達するには前者では後者の約10倍の時間を必要とし⁽⁷⁾、添加材における粒界キャビテーションが抑制される。しかし、このようなバブルの効

[†] 九州工業大学大学院生, 現在: 日本電産(株)(Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, Present address: NIDEC Corp.)

果もバブルの種類によってはクリープ抵抗を著しく損ないかねない。径が $0.08 \mu\text{m}$ 以上のバブルは粒界キャビテーションの核となり、加えてバブルに酸素が存在し、粒界すべりによる応力集中がある場合はボイドの成長が加速されることが知られている⁽⁸⁾。したがって、バブル効果によって優れた高温クリープ抵抗を引き出すためにはバブルの特性を十分に把握しなければならない。

バブルの生成機構としては、(1)基地に固溶した極く微量のドーパ元素が一次再結晶の粒界に濃縮されて、粒界に沿った薄いチューブ(dope tubes)を形成し、その一部がバブルに変化するとするチューブ形成説⁽⁹⁾、(2) K 等の未固溶元素は軸方向に長く非常に微細に分散させられ、熱処理時の蒸気圧によってバブルが形成されるとするガス圧説⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾、(3) K のガス圧は材料中にバブルを形成させるほど大きいものではなく、加工工程中においては K は液体状の帯として存在し、それが再分断することによってバブルが形成されるとする液状説⁽¹⁴⁾等が報告されている。いずれにしてもバブル中には金属 K が検出されており⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、大きなバブルでは K 元素がバブル表面に薄いエピタキシャル層を形成したり⁽¹⁷⁾、透過電子顕微鏡(TEM)観察中にビーム電流を上昇させると液状化した K がバブル中で振動したりする⁽¹⁸⁾ことが確認されている。したがって、実際のフィラメントの点灯状態ではバブル内の K は温度に依存しながら液体から理想気体状態に至るまで様々の状態で分布すると考えられる。

そこで本研究では、種々の熱処理によって変化させたバブルを走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察しバブルの特性を把握した後、前報⁽¹⁹⁾に引き続いてバブルが異常粒の成長にどのような影響を及ぼすか、特にバブルの成長を考慮に入れた影響を計算機実験によって調べることを目的とした。

II. 実験方法

1. バブルの SEM 観察

用いた試料は最も一般的な方法によって作製された公称純度が99.96%以上の添加および無添加の焼結タングステン細線($\phi 0.13 \text{ mm}$)である。試料の加熱はすべて $<10^{-5} \text{ Pa}$ の真空中における直流通電加熱方式によった。試料の完全な2次再結晶化と結晶粒の形状やバブルの大きさを変化させるため、以下のような条件で熱処理を行った。(1) $0.2 \sim 985 \text{ K/s}$ 内の一定の昇温速度で 2660 K まで昇温し、同温度で 600 s 間の保持、(2)粒界破壊が容易なアスペクト比の小さい粒を形成させる 985 K/s の昇温速度で昇温後、 $2075 \sim 2975 \text{ K}$ 内の一定の焼鈍温度で $300 \text{ s} \sim 180 \text{ ks}$ 間の保持、(3)本実験での最高到達温度 3075 K (これ以上の温度では局部的に溶断する)付近での焼鈍。(1)は粒の形状に大きな影響を及ぼす昇温速度を変化させることによって粒形状の変化に伴うバブルの分散状態を把握するため、また(2)と(3)は主にバブルの成長を調べるためである。

熱処理後、試料を粒界で破壊させその面上のバブルを観察

するため、インストロン型引張試験機を用いて試料を液体窒素中で圧縮剥離破壊させた。破壊は 0.25 mm/s のクロスヘッド速度で線材軸に直角な方向に $120 \sim 150 \text{ kN/m}$ の圧縮荷重を試料に加えることによって行った。また粒内のバブルの観察は、長さ 15 mm の試片を樹脂埋めし、線材軸に平行な断面をバフ研磨で鏡面状態まで仕上げた後、表面を $30 \text{ g K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2 \text{ g NaOH} + 100_{\text{cc}} \text{H}_2\text{O}$ の腐食液で 5 s 間腐食して行った。観察にはいずれも走査型電子顕微鏡(JSM-6320F)を使用して、粒界と粒内(観察面)におけるバブルの径 d と面密度 ρ を求めた。

2. 結晶粒およびバブル成長の計算方法

本研究では結晶粒成長の遷移確率 W を通常のマスコフ過程に従う式⁽²⁰⁾⁽²¹⁾に改めたことと、バブルによる粒成長のピン止め過程で新たにバブルの成長も考慮に入れたこと以外は前報⁽¹⁹⁾とほとんど同じなのでこれら以外の計算方法については略述する。

(1) 格子点座標

300×300 の2次元3角格子点座標上に600個の1次再結晶粒をランダムに配置し、この結晶粒内の格子点には最大方位数を48として $1 \leq Z \leq 48$ の範囲内で任意に選んだ結晶方位に対応する整数 Z を割り当てた。通常観察される直径が $10 \sim 150 \text{ nm}$ のバブル⁽¹⁾による粒成長の抑制が座標内で観察できるように、1格子点間隔 A を次式のように拡大した。

$$A = \eta a \quad (1)$$

ここで、 $a (=0.316 \text{ nm})$ はタングステンの格子定数、 η は格子点座標をスケールリングするためのパラメーターであり、ここでは $\eta = 31$ とした。格子点は正六角形セルの中心に位置するので、面積の最小表示単位は一辺が $A = 9.80 \text{ nm}$ の菱形の面積と同等となり、全体として $2.9 \mu\text{m} \times 2.9 \mu\text{m}$ の組織を得た。

(2) 加工歪みに伴う2次再結晶粒核の分布

加工時に導入される歪みは線材表面付近に集中し、異常粒の核の発生を増加させると考えられるので、試料表面($Y=1$)から内部($0 \leq Y < 1$)にかけての異常粒の核の発生頻度 X を次式のように設定した。

$$X = e^Y \quad (2)$$

計算機で発生させた一様乱数を X とし、式(2)に従う X の値が2次再結晶の核の発生頻度となるように Y の値を求めた。そして、異常粒の核の発生頻度 N を試料表面から内部へと変化させて、30または150個の粒を異常粒の核に置き換えた。

(3) 結晶粒の成長

(i) 粒成長の遷移確率

状態 i にある格子点が状態 j に変化するときの系のエネルギーの変化 ΔG が正と負に変化する場合には、モンテカルロ法ではその遷移確率 W は次式で表すことができる⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。

$$W = \begin{cases} \exp(-\Delta G/kT) & (\Delta G > 0) \\ 1 & (\Delta G \leq 0) \end{cases} \quad (3)$$

ここで, k はボルツマン定数, T は絶対温度である. 即ち, 式(3)は系のエネルギーが減少する場合($\Delta G \leq 0$)はもちろん, 増加する場合($\Delta G > 0$)でも $i \rightarrow j$ への遷移を $W = \exp(-\Delta G/kT)$ の確率で与える過程である. C をある格子点とその周りの最隣接格子点に対して持つ異種結合の数とすると, ΔG は次式で表すことができる.

$$\Delta G = (C_j - C_i)J \quad (4)$$

ここに J は 1 つの最隣接格子点間で同種から異種結合への正のエネルギー変化である. 式(3)と(4)から W は

$$W = \exp[-(C_j - C_i)J/kT] \quad (5)$$

となる. 計算される結晶粒の形状が実際に観察される組織となるべく一致するように $J/kT = 5.0$ とした[†]. ここで, 式(4)は $\Delta G > 0$ での ΔG が $1 \leq \Delta G/J \leq 6$ の範囲内で変化することを示し, また $J/kT = 5.0$ の場合の W の変化は式(5)から $W = \exp[-(1 \sim 6)5]$, つまり $9.4 \times 10^{-14} \leq W \leq 6.7 \times 10^{-3}$ となるので, $\Delta G > 0$ における組織の変化はほとんど無視できる程度であることが分かる.

(ii) 粒成長に及ぼす粒界エネルギーの影響

(a) 1次再結晶粒の粒界エネルギー

細線における 1 次再結晶粒の粒界エネルギー $V(\theta)$ の粒方位差 θ に対する依存性は次式で近似することができる⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾.

$$V(\theta) = \begin{cases} J(\theta'/\theta^*)\{1 - \ln(\theta'/\theta^*)\} & (\theta' < \theta^*) \\ J & (\theta' \geq \theta^*) \end{cases} \quad (6)$$

ここで, $\theta' = |\theta|$ で, θ^* は材料によって決まる方位差パラメーターであり, $\theta^* = 0.5\pi$ とした. 本研究では π を最大方位数 $Z = 48$ とし, $1 \leq \Delta Z < 48$ の範囲内にある相対する粒の方位差 $\Delta Z (= |Z_i - Z_j|)$ を $\theta (= \pi \Delta Z / 48)$ に置き換えた.

(b) 2次再結晶粒の粒界エネルギー

2 次再結晶粒の粒界移動度は 1 次のそれに比べてはるかに大きいと考えられる⁽²⁷⁾ ので, 2 次粒が存在する場合の遷移確率 W' を次式のように定義した.

$$W' = W/\mu \quad (7)$$

ここで μ は粒界移動度に関するパラメーターで, 注目する 1 対の格子点の両方が 1 次再結晶粒の場合には $\mu = 10$, 1 次再結晶粒と 2 次再結晶粒が相対する場合には $\mu = 1$ ⁽²⁷⁾ とした. また, 両方が 2 次再結晶粒の場合には $\mu = 10 - 27\Delta Z' / (2\Delta Z'_{\max})$ に従って変化させた⁽²²⁾. ここで Z' は 2 次再結晶粒の方位として割り当てた番号であり, 30 または 150 以下の正の整数である. したがって, 2 つの粒の方位差 $\Delta Z' (= |Z'_i - Z'_j|)$ の最大値 $\Delta Z'_{\max}$ は $29 (= 30 - 1)$ か $149 (= 150 - 1)$ である. これによって 2 次再結晶粒を含む粒界の方が含まない粒界

より μ だけ移動の確率が高くなる.

(4) バブルと粒成長

(i) バブルの成長機構

Briant⁽²⁸⁾ はラプラス圧 P_L とカリウムの蒸気圧 P_K との釣り合いによるバブルの体積 V の成長速度 dV/dt を次式のよう

$$\left(\frac{dV}{dt}\right) = 2\pi\Omega \frac{D_{gb}\delta}{kT} (P_K - P_L) \quad (8)$$

ここで $\delta (= 10^{-9} \text{ m})$ は粒界拡散に寄与する粒界の幅で, Ω と D_{gb} はそれぞれタングステンの原子体積と粒界拡散係数, P_L と P_K は次式で与えられる圧力である.

$$P_L = 2\gamma/r \quad (9)$$

$$P_K = nRT/V = 3nRT/4\pi r^3 \quad (10)$$

ここで, n はカリウムのモル数, R は気体定数, r はバブルの半径である. 式(8)は一定温度でのバブルの成長は P_K と P_L の差のみに依存していることを示しており, バブルの成長に伴いカリウムの蒸気圧 P_K が低下し, 相対的にラプラス圧 P_L が大きくなると $P_L = P_K$ となりバブルの成長は停止することが分かる. その際の臨界半径 r_c は式(9)と(10)より

$$r_c = \left(\frac{3nRT}{8\pi\gamma}\right)^{1/2} \quad (11)$$

となる. 焼結孔内に閉じこめられたカリウムのモル濃度 n は熱処理中にもほぼ一定に保たれるとすると, 最初に分散させたバブル中の n が分かればそれぞれのバブルの臨界半径 r_c を式(11)から計算することができる. 1673~2073 K の焼鈍温度ではバブルの径 d は $d = 10 \sim 40 \text{ nm}$ である⁽¹⁾ ことと, 本研究での格子点座標の大きさを考慮に入れて最初に液体状態で存在すると仮定したバブルの径 d_0 を $d_0 = 10.3, 20.6, 25.2 \text{ nm}$ の 3 種類としたので, それぞれの n は $n = 0.20, 0.92, 2.3 \text{ amol}$ となる⁽¹⁴⁾⁽²²⁾. これらの n と $T = 1873 \text{ K}$, $\gamma = 2.3 \text{ J/m}^2$ ⁽²⁹⁾ を式(11)に代入して臨界半径 r_c を求めた.

Fig. 1 には各サイズのパブルが d_0 から平衡径 d_c まで成長する様子が示されている. いま, 遷移点としてバブルに接する格子点が任意に選ばれたとすると, 先ずその点がバブルの一部として成長した場合のパブルの半径 r が計算され, 式(9)と(10)より $(P_K - P_L)$ の値が求められる. そして, 式(8)に従って $P_K - P_L > 0$ でのみバブルを成長させ, 平衡径 d_c 以上のバブルの成長は起こらないようにした. ここでバブル成長の遷移確率 W_B は $W_B \propto dV/dt$ であると考えられるが, その具体的な関係は明らかではないので, $W_B \propto (P_K - P_L)$ となるようにするとともに $W_B/W_B^* = 0.1, 1, 10$ と変化させて粒成長に対するバブルの成長速度の影響も調べた. ここに W_B^* は粒とバブルの成長速度が同程度となるような W_B を与えるバブル成長の遷移確率である. さらに, 粒界上に存在するバブルは粒内のそれよりも粒界 (D_{gb}) と粒内 (D_L) の拡散係数の比, $T = 1873 \text{ K}$ で $D_{gb}/D_L \approx 10^3$ ⁽³⁰⁾ だけ遷移確率が増加するように設定した.

径が約 150 nm 以上の大きなバブルは主ファセット面が $\{110\}$ より成る 12 面体を形成するが, それより小さいバブル

[†] $T = 1873 \text{ K}$ ⁽²²⁾ と粒界エネルギー σ を $\sigma = 1.08 \text{ J/m}^2$ ⁽²³⁾ とした場合には, $J = \sigma/(Z'N')$ の式⁽²⁴⁾ は $Z' = 2$ と $N' \approx 10^{19} \text{ m}^{-2}$ を用いて $J/kT = 2.1$ を与える. ここで Z' は 2 次元 3 角格子点での最隣接原子の配位数で, N' は粒界の単位面積当たりの原子数である. しかし, $J/kT < 3$ では, 繊維状の初期 1 次再結晶粒が微細化したり ($J/kT < 0.5$), 粒内から新たに粒が発生したり ($0.5 \leq J/kT < 1.5$), 粒の凹凸が多く形状が不自然である ($1.5 \leq J/kT < 2.0$) か, またはごく一部の粒内に新たな粒の発生が残存したり ($2.0 \leq J/kT < 3.0$) するので, 正常な粒組織は得られなかった.

Fig. 1 Illustration of K-bubbles coarsening from the initial (d_0) to the equilibrium sizes (d_c) at the three initial bubble sizes (a) 10.3 nm to (c) 25.2 nm.

はほぼ球状であることが確かめられている⁽¹⁷⁾。本研究では3角格子点を用いているので最小の表示単位はFig. 1に示される6角形に囲まれた部分により表される。よって、なるべくバブルが球状となるようにFig. 1(c)のA→Dの順に殻が満たされるように成長させた。

(ii) 粒成長に及ぼすバブルの影響

半径 r のバブルが粒界に1個存在することによる粒界エネルギーの減少量 ΔG_p は $\Delta G_p = \pi r^2 \sigma$ で与えられるので、 ΔG_p と式(6)から式(5)の W は次式となる。

$$W = \exp \left[- \left\{ (C_j - C_i) V(\theta) - \pi r^2 \sigma \right\} / kT \right] \quad (12)$$

ここでバブルによる粒界のピン止め効果は $\Delta G / \Delta G_p$ の値によって決定されるが、 $\sigma = 1.08 \text{ J/m}^2$ ⁽²³⁾ とした場合には $(\Delta G - \Delta G_p) / kT < -3000$ (または $\Delta G / \Delta G_p < 10^{-3}$) により $W \gg 1$ となるため、バブル周辺で微細粒が発生したり、不規則な形状の粒がバブルの周りに残存したりする。このような異常が無くなるのは $(\Delta G - \Delta G_p) / kT \geq 0$ (または $\Delta G / \Delta G_p \geq 10$) つまり $W \leq 1$ となる場合であるので、 σ の値を $\sigma_0 = 1.08 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ に対して $1/2 \sim 1/100$ 倍に変化させて粒やバブルの成長に対する σ の影響を調べた。バブルの分散は実際のタングステン細線におけるバブルの観察結果⁽³¹⁾と大きく違わないようにバブルの列を数十列配置した。 $d_0 = 10.3, 20.6,$

25.2 nm の3種類のバブルを20.6 nmを幾何平均とした対数正規分布となるように発生させ、列内にランダムに分布させた。バブルの面積率 f は $f = 0.4\%$ と 0.8% (標準)に、また分散はランダムな場合と列をなす場合に分けた。

式(7)と(12)から任意の格子点の $i \rightarrow j$ への確率 W' を計算し、 $0 \leq \Omega \leq 1$ の一様乱数 Ω を発生させて、 $W' \geq \Omega$ の時新しい状態 j が選ばれ、 $W' < \Omega$ の時には状態 i のままとした。このような操作を全格子点の数 (9×10^4) と同じ回数だけ繰り返すことによって、近似的に全格子点について計算が行われたものとみなし結晶粒を成長させた。その際の 9×10^4 回の操作を1 Monte Carlo step (MCS) と定義して粒成長の時間 t の単位とした。

III. 実験結果および考察

1. バブルの分布と成長

試料を 985 K/s の昇温速度で加熱し、3075 K (最高到達温度) で 600 s 間保持して完全2次再結晶化させた。その後液体窒素中で圧縮剥離破断させ、破断面のSEM観察を行った。その結果の一例をFig. 2に示す。破面はいずれも粒界面であり、バブルの列の方向は線材軸方向とはほぼ一致している。粒界面上に数多くのバブルが見られるがすべてのバブルが列として存在するわけではなく、むしろ列をなす方が少ないように思われる。Fig. 3にはバブルの径 d の分布が示されている。ここで、 Q は測定されたバブルの数であり、またSEMの分解能を越えるためバブルとして識別できない6 nm未満の径は0~6 nmの測定値から除外されている。2330 K→2975 Kでは $d = 12 \sim 18 \text{ nm}$ の小さな径の数の増加し、 $d \geq 24 \text{ nm}$ の大きな径の割合が減少するため、分布は径の小さい方へずれる傾向がある一方で、2975 K→3075 Kではその逆の傾向が認められる。Fig. 4は昇温速度を985 K/sとし、2660 Kで36 ks間保持して焼鈍時間 t とともにバブルがどのように成長するかについて調べたものである。Fig. 4の中央に見られる約50 nm径のバブルの列以外はほとん

Fig. 2 SEM observation of bubbles at the grain boundaries of the secondary recrystallized wire annealed for 600 s at 3075 K after heating at the rate of 985 K/s.

Fig. 3 Variation of the bubble diameter distribution with annealing temperature. The letter Q indicates the number of bubbles measured.

Fig. 5 Variation of the bubble diameter distribution with annealing time.

Fig. 4 SEM observation of bubbles at the grain boundaries of the secondary recrystallized wire annealed for 36 ks at 2660 K after heating at the rate of 985 K/s.

Fig. 6 An example of large bubbles observed at a grain boundary of secondary recrystallized wires annealed for 36 ks at 2660 K after heating at the rate of 985 K/s.

どが $d \leq 30$ nm の小さなバブルであり、焼鈍に伴うバブルの成長は Fig. 5 の分布から知ることができる。ここでは t とともに分布は径の大きい方へ移動し、バブルが成長していることを示している。また t が大きくなると $d > 90$ nm の大きなバブルも観察されるようになり、Fig. 6 には $d = 210$ nm まで成長した最大のバブルの例が示されている。このようなバブルの径の変化を調べるため平均直径 $\bar{d}$ を求め焼鈍温度と時間に対してそれぞれプロットしたものが Fig. 7 と 8 である。ここで $\bar{d}_L$ は列をなすバブルのみの平均径である。いずれも焼鈍の進行とともに $\bar{d}_L$ は増加しながら $\bar{d}_L/\bar{d} = 1.2 \sim 2.0$ となって列をなすバブルが平均的に大きく、焼鈍温度が 3075 K になると $\bar{d}_L$ は $\bar{d}$ の約 2 倍にまで増加している。同様に焼鈍の温度と時間が粒界上のバブルの面密度 ρ に及ぼす影響を調べたのが Fig. 9 と 10 である。ここで ρ_L は列を

なすバブルのみの面密度であり、Fig. 10 の $\rho \approx 2 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ (面積率では $f_{gb} \approx 1\%$) は $\phi 0.2$ mm 線材の 2173 K における測定値 $\rho \approx 1.6 \times 10^{13} \text{ m}^{-2(1)}$ と良く一致している。いずれの図においても $\rho_L/\rho < 0.5$ であること、また焼鈍によって ρ はいったん増加した後減少しており、特に焼鈍温度に対する変化が顕著であることが分かる。このように多くのバブルが粒界に高密度に存在する一方で、粒内の観察面で測定されるバブルの面密度は非常に少なく、粒界での面密度の約 5% であった。これは、基底に固溶した極く微量のドーパ元素(主に K)が刃状転位のコッレル雰囲気として引きずられながら 1 次再結晶核の粒界に集まり、それらはさらに 1 次から 2 次への再結晶の進行につれての拡散と粒界移動によって粒界に濃縮されるためと考えられている⁽⁹⁾。この考えは焼鈍に伴う ρ の増加、特に Fig. 9 の 2660 K $\rightarrow$ 2975 K での急激な増加 (Fig. 7 では $\bar{d}$ の減少) によって間接的に支持される。つま

Fig. 7 Variation of the mean bubble diameter with annealing temperature for the wires annealed for 600 s at each temperature.

Fig. 9 Variation of the number density of bubbles with annealing temperature for the wires annealed for 600 s at each temperature.

Fig. 8 Variation of the mean bubble diameter with annealing time for the wires annealed for each time at 2660 K.

Fig. 10 Variation of the number density of bubbles with annealing time for the wires annealed for each time at 2660 K.

り粒界全面に濃縮された $d < 6$ nm の微量の K が焼鈍によって $d \geq 6$ nm の測定可能な径(主に $d = 12 \sim 18$ nm)にまで成長する過程である。この過程では式(9)と(10)から明らかのように温度の増加が直接 $P_K > P_L$ の条件を加速するので、 ρ は焼鈍の時間(Fig. 10)よりも、温度(Fig. 9)に強く依存することになる。

K のガス圧による小さいバブルの成長が完了した後は、Fig. 7 の $\bar{d}_L$ の増加や Fig. 9 と 10 の ρ の減少によって示されるように、新たなバブルの発生なしに主に列状の大きなバブルが小さなバブルの消滅を伴って成長する過程であると考え

られる。Fig. 8 の $t = 300$ s での $\bar{d}_L / \bar{d} = 1.2$ のように焼鈍の初期においても列状に存在するバブルがランダムな他のバブルより大きい。これはそれらの生成時期に起因しているように思われる。後者は加工工程の初期から既に微細に分散した K が球状→扁平化→再分断→粒界集積を繰り返しながら微細化し最終工程では粒界にランダムに濃縮されるのに対して、前者では最終工程またはそれに近い工程によって再分断されたバブルがそのまま残存したものであろう。即ち、両者とも液体状⁽¹⁴⁾またはそれに近いガス圧状態の K バブルが加

Fig. 11 Relation between the spacing and the mean diameter of the two adjacent bubbles in an array.

工熱処理中に楕円体状になりそれが再分断されてさらに小さなバブルを形成する機構⁽²⁸⁾は同じであるがその時期に違いがあると思われる。このように列状のバブルがランダムなものより平均的に大きい。一方で、列内で径の異なるバブルが隣り合う場合にはバブル界面の基底側でのガス濃度はバブル径に反比例する⁽³²⁾ので、小さなバブルの周りには高いガス濃度が形成される。そうすると、主に列内(一部は列外)の小さなバブルから大きなバブルへの粒界に沿ったKの拡散が起こるため小さなバブルが消滅しながら大きなバブルが成長すると考えられる⁽³²⁾。このようにして小さなバブルが消滅するとバブル間の平均間隔は増加する。Fig. 11は列上の隣り合うバブルの中心間距離 L を両バブルの平均径 $d[(d_1 + d_2)/2]$ として求めたもので、 L と d の関係は実験的に次式で表すことができる。

$$L = (42 \pm 20)d^{0.6} \quad (13)$$

Fig. 11から L は d とともに増加するが平均の $\bar{d}_L = 23$ nmに対しては L は d のおよそ10倍であることが分かる。また図中において、焼鈍が高温で長時間になるにつれて L と d が式(13)の関係を満たしながら増加する傾向にあることは、これらが拡散による過程であることを示唆している。したがって、式(13)の関係はより大きなバブルが、小さなバブルに対して大きなKの濃度差を持つために、より遠くの小さなバブルを吸収しながら成長した結果であると考えられる。Fig. 12には中央の列内で消滅しつつある小さなバブルが示されており、さらに焼鈍が進むと列状の大きなバブルのみが広い間隔を持って残存するようになる(Fig. 2の中央)。

2. 粒成長のシミュレーション

(1) バブルが成長しない場合

列内のバブル間の間隔 L/d が $L/d=5$ で、 $N_{s0}=30, f=$

Fig. 12 Two small bubbles about to disappear in an array at a grain boundary of the wire annealed for 300 s at 3075 K.

Fig. 13 Evolution of the microstructure with bubbles set in array under conditions of $N_{s0}=30, f=0.8\%, \sigma=\sigma_0$ and $L/d=5$, where f is the area fraction of bubbles.

0.8%(標準), $\sigma=\sigma_0$ であるとしたときの組織の変化をFig. 13に示す。上部が試料表面で下部が内部、左右が線材軸に相当する組織であり、塗りつぶした粒が異常粒である。試料表面近くに多く分布した異常粒も $t=10000$ MCSになると数個しか存在しなくなっており、初期異常粒の径が大きいものが粗大化していることが分かる。このようにバブルの成長がない場合には前報⁽¹⁹⁾とほとんど同じ結果が得られ、再確

認された結果は以下の通りである。

① 異常粒のほとんどは成長中に消滅し、核の径が大きなものが残存する傾向にある。そして、異常粒の核の数が少なくなると最後まで残存する最大の異常粒はより大きくなる。

② バブルのピン止め力が大きくなり 1 次再結晶粒の成長が強く抑制されると、異常粒の成長は逆に促進される

③ 異常粒の核が多くなると、一部の異常粒が内部で粗大化したり、特定の異常粒がバブルが存在しない場合よりも大きく成長する場合がある。

ここで、①の「核の径が大きなものが残存する傾向にある」という結果は、初期異常粒の形状が線材軸に細長いという特殊な条件のためによるものだと考えられる。以下①～③以外の新たに得られた結果のみについて考察する。

バブルの SEM 観察では $L/d \approx 10$ であったが、 $L/d=10$ とした計算では Fig. 14 に示されるように、バブルの異常粒成長に対するピン止め効果はほとんど期待できない。Fig. 15

Fig. 14 An example of the microstructures with bubbles set sparsely in array under conditions of $N_{s0}=30$, $f=0.8\%$ and $\sigma=\sigma_0$. The relation between the spacing L and the average diameter d of the two adjacent bubbles in an array is given by $L=10d$.

Fig. 15 Time dependence of the ratio β of the number of bubbles pinning the grain boundaries to the one of bubbles left behind the moving grain boundaries under the conditions of $f=0.4\%$ and $\sigma=\sigma_0$.

は粒界上のバブル数の全バブル数に対する割合 β の時間変化を示したものである。 $t=0$ MCS において約 0.5 である β は主に 1 次再結晶粒の成長につれて急激に約 0.8 まで上昇し、その後は異常粒の成長とともに緩やかに減少している。特に $L/d \geq 7$ の時にその減少が著しいことが分かる。したがって、Fig. 11 の結果は粒界移動に対して強いピン止め効果を表す列状のバブルが、焼鈍中の K の拡散によって数を減少させながら成長するために列としてのピン止め力が衰えつつある状態であると考えられる。同様に β の時間依存性に対するバブルの分散方法や σ_0 と N_{s0} の値の影響について調べられた。列状のバブルはランダムなバブルよりピン止め効果は大きかったが、 σ_0 と N_{s0} の影響はほとんど見られず、これらは異常粒の形状の制御には決定的な役割は果たしていないように思われる。したがって、以後組織図中に特に表示がない限り L と σ はそれぞれ $L=5d$ と $\sigma=\sigma_0$ によって計算されているものとする。

(2) バブルが成長する場合

バブルがランダムにまた列状に分布し、かつ成長する場合の組織の変化をそれぞれ Fig. 16 と 17 に示す。いずれも、

Fig. 16 Evolution of the microstructure with bubbles distributed randomly under the conditions of $N_{s0}=30$ and $f=0.4\%$.

Fig. 17 Evolution of the microstructure with bubbles set in array under the conditions of $N_{s0}=30$ and $f=0.4\%$.

粒とバブルの成長が同時に組織内で観察できるように $W_B = W_B^*$ によってバブルの成長に適度な遷移確率を与えたもので、バブルの成長に伴いバブルの面積率 f が $t=0$ MCS での $f=0.4\%$ から $t=10000$ MCS での $f=1.25$ と 1.54% までそれぞれ増加する例である。ランダムな場合には異常粒の核が比較的大きくまたその周りにバブルが少ない粒が成長している。そして、粒の成長方向には特定がなく粒の曲率とバブルの分布によって決定されているように思われる。また、粒界に存在するバブルは粒界拡散のため粒内のバブルよりも成長が速く、多くの大きなバブルは粒界をピン止めしているが粒内に取り残されているバブルも一部に見られる。一方、バブルが列状に存在する場合には粒成長に対するバブルの列としてのピン止め力がある成長によってさらに強化され、線材軸に直角な方向への粒成長が強く抑制されていることが分かる。しかし、この場合でもバブル間隔の粗なところから、またはバブルの列の端からピン止めがはずされながらも、大きなバブルが粒成長に抵抗していることが分かる (Fig. 17 中の A 印)。

バブルの成長速度が粒成長に比べて遅い場合 ($W_B = W_B^*/10$) にはバブルが成長しない場合と同様に異常粒に対するピ

ン止め効果が弱く、より等方的な粒成長が見られた。一方、バブルの成長速度が速い場合 ($W_B = 10 \cdot W_B^*$) には成長したバブルによってピン止めされた粒界はそのバブルから離れることはほとんどなく粒成長が強く抑制された。

V. 結 論

完全 2 次再結晶化させた焼結タングステン細線におけるバブルの形状および分布状態を走査型電子顕微鏡により観察し、それらの特性が異常粒成長にどのような影響を及ぼすかをモンテカルロ法による計算機実験によって調べた。得られた観察結果を以下の(1)~(3)に、また計算機実験の結果を(4)~(5)に要約する。

(1) 粒界には直径 $10 \sim 90$ nm (平均径は 23 nm) のバブルが $2 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ の高密度で存在し、線材軸方向に列をなすだけでなくランダムに分散する。その一方で、粒内のバブルの密度は粒界の約 5% にしか過ぎない。

(2) 列状のバブル内のバブルの平均間隔は式(13)で表すことができ、相隣接するバブルの平均径の約 10 倍である。

(3) 焼鈍の進行、特に焼鈍温度の増加につれて小さいバブルが粒界に数多く形成された後、面密度を急激に減少させながらバブルの平均径は増加する。前者はカリウムのガス圧の上昇によるバブルの生成過程であり、後者は小さなバブルから大きなバブルへの粒界に沿ったカリウムの拡散による大きなバブルの成長過程であると考えられる。

(4) バブルが列状に存在する場合には粒成長に対するバブルの列としてのピン止め力がある成長によってさらに強化され、線材軸に直角な方向への粒成長が強く抑制される。

(5) 最終的に得られる粒の形状はバブルの列と初期異常粒の相互の位置関係(分布状態)に最も強く影響され、列内のバブル間隔、バブルの成長や初期異常粒数等はこの結果に 2 次的な影響を与えるだけである。

文 献

- (1) H. Warlimont, G. Necker and H. Schultz: Z. Metallk., **66**(1975), 279.
- (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) 田上耕司, 渡邊和弘, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **59**(1995), 1230.
- (4) E. Pink and I. Gaál: *The Metallurgy of Doped/Non-sag Tungsten*, Ed. by E. Pink and L. Bartha, Elsevier, (1989), 209.
- (5) K. Tanoue, Y. Ohtani and H. Matsuda: Mater. Trans., JIM, **34**(1993), 1177.
- (6) K. Tanoue and H. Matsuda: Scripta Met. et Mater., **33**(1995), 1469.
- (7) O. Horacek: Z. Metallk., **65**(1974), 318.
- (8) C. L. Briant and J. L. Walter: Acta Met., **36**(1988), 2503.
- (9) M. Mannerkoski: Acta Met., **10**(1962), 982.
- (10) R. C. Koo: Trans. Met. Soc. AIME, **239**(1967), 1996.
- (11) G. Das and S. V. Radcliffe: Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 2191.
- (12) D. M. Moon and R. C. Koo: Met. Trans., **2**(1971), 2115.
- (13) D. B. Snow: Met. Trans., **5**(1974), 2375.
- (14) H. P. Stüwe: Met. Trans., **17A**(1986), 1455.

- (15) H. G. Sell, D. F. Stein, R. Stickler, A. Joshi and E. Berkey: J. Inst. Metals, **100**(1972), 275.
- (16) A. Pebler, G. G. Sweeney and P. M. Castle: Met. Trans., **6A**(1975), 991.
- (17) J. L. Walter, P. Rao and R. R. Russell: Met. Trans., **6A**(1975), 1775.
- (18) D. B. Snow: Met. Trans., **3**(1972), 2553.
- (19) 田上耕司, 古田賢治: 日本金属学会誌, **60**(1996), 1064.
- (20) M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest and P. S. Sahni: Acta Met., **32**(1984), 783.
- (21) P. S. Sahni, G. S. Grest, M. P. Anderson and D. J. Srolovitz: Phys. Rev. Lett., **50**(1983), 263.
- (22) 田上耕司, 岡田道治, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **58**(1994), 1103.
- (23) E. N. Hodkin, M. G. Nicholas and D. M. Poole: J. Less-Common Metals, **20**(1970), 3.
- (24) Y. Saito and M. Enomoto: ISIJ International, **32**(1992), 267.
- (25) W. T. Read and W. Shockley: Phys. Rev., **78**(1950), 275.
- (26) G. S. Grest, D. J. Srolovitz and M. P. Anderson: Acta Met., **33**(1985), 509.
- (27) A. D. Rollett, D. J. Srolovitz and M. P. Anderson: Acta Met., **37**(1989), 1227.
- (28) C. L. Briant: Met. Trans., **24A**(1993), 1073.
- (29) A. Calverley: Proc. Phys. Soc., **B70**(1957), 1040.
- (30) S. L. Robinson and O. D. Sherby: Acta Met., **17**(1969), 109.
- (31) D. B. Snow: Met. Trans., **7A**(1976), 783.
- (32) G. W. Greenwood: Phil. Mag., **31**(1975), 673.