焼結タングステン細線の高温クリープに及ぼす 2次再結晶粒形態の影響†

田上 耕司 緒方 博之††

九州工業大学工学部物質工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 5 (1999), pp. 585-588
Papers from JIM Fall Meeting (1998)

Morphological Effect of Secondary Recrystallized Grains on High-Temperature Creep of P/M Tungsten Fine Wires

Koji Tanoue and Hiroyuki Ogata††

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology,
Kitakyushu 804-8550

It is investigated how the morphological change of secondary recrystallized grains grown in powder metallurgy tungsten fine wires has an effect on creep at high temperatures after it is quantitatively estimated. The quantitative treatment of the grain morphology is possible by using f_1 as the representative one of the grain shape parameters. The optimum interlocked grain structure is defined as the grain morphology in which the grain aspect ratio is minimized under the condition that the area of grain boundaries does not increase drastically. The high-temperature creep can then be characterized by the index $\Delta I (=f_1 - f_1^0)$ which indicates the degree of deviation from the optimum interlocking of grains which is designated by f_1^0 . The region of power law creep in the deformation mechanism maps is minimized at $\Delta I=0$ at which the grains are most favourably interlocked, being extended as ΔI deviates from $\Delta I=0$. It is considered that the deformation in the region is strongly influenced by grain boundary sliding, being further done by grain boundary cavitation with an increase in ΔI at $\Delta I>0$.

(Received November 27, 1998; In Final Form February 10, 1999)

Keywords: bubble, interlocking, non-sag grain structure, deformation mechanism map, activation energy for steady state creep, grain boundary sliding, grain boundary cavitation, doped wire

I. 緒 言

結晶粒が等方的な場合には、結晶粒に起因する材料の物性の変化はほぼ平均結晶粒径に関係付けることができる。しかし、ドーブタングステン細線の2次再結晶粒のようにアスペクト比 R が10~130と非常に大きく⁽¹⁾、粒が互いに入り組む(interlocked)ような場合にはアスペクト比、材料中の全粒界面積やインターロックの程度などによって特徴付けられる組織、いわゆる粒の形態が重要となる。粒のアスペクト比が $R<30$ に小さくなり粒がインターロックされるにつれて粒界面積が増加し、粒界すべりや粒界キャビテーションの発生頻度も増加するためクリープ歪みも増加する⁽²⁾⁽³⁾。一方で、粒のアスペクト比が大きくなり粗大結晶粒に近付けば粒界面積も減少するためクリープ歪みが減少すると考えられる。しかし、実際には $R>30$ では R の増加につれてクリープ歪みが逆に増加する結果が得られ、これは粒界すべりの抵抗となっていた粒の起伏が小さくなるためと考えられてい

る⁽⁴⁾。したがって、高温クリープ歪みを極力抑えるためには適度にインターロックした粒の形態が選択されなければならない。しかし、粒のインターロックや形態についての定義があいまいで定量的な取り扱いがなされていないためそれらと高温クリープとの関連性が定性的にしか把握されていない。

ドーブタングステン細線における2次再結晶粒のような特異な粒の形態は線材中に数多く存在する微小なバブルによって発達させられる。焼結前に添加された少量の K, Al, Si (残留質量濃度約 100 ppm 以下)は焼結時には酸化物としてインゴット中に存在し、その後水素気流中で還元されて加工工程中に微細に分散しながら、線材軸方向に並んだ微小なバブルを形成する。そして、バブルが軸に直角な方向への粒の成長を抑制しその効果もバブルの分散状態によって異なるため、軸方向に長く伸び、かつインターロックした2次再結晶粒が出現する⁽²⁾。したがって、バブルの大きさ、数およびその分散状態が粒の形態を決定する最大の要因となる。他の要因としては、1次再結晶粒と2次再結晶核相互の方位関係によってほぼ決定される2次再結晶粒の成長の駆動力が考えられる⁽¹⁾⁽⁵⁾。このことは最終的に残存する駆動力の大きな2次再結晶粒の数や形は粒成長のために与えられる時間によって左右されるという意味で、粒の形態が昇温速度に強く依存する⁽¹⁾⁽²⁾ ことから明らかである。

† 1998年9月29日日本金属学会秋期大会において発表

†† 九州工業大学大学院生、現在：東芝ライテック(株)(Graduate Student, Kyushu Institute of Technology. Present address: Toshiba Lighting & Technology Corp.)

そこで本研究においては、種々の昇温速度により変化させた粒の形態の定量化を試み、これらと高温クリープを特徴付ける変形機構図や定常クリープの活性化エネルギーなどがどのように関係付けられるかを明らかにする。

II. 実験方法

実験に使用した材料は公称純度が99.96%以上のドーパングステン細線($\phi 0.13$ mm)である。添加元素としてのK, Al, Siの残留濃度はそれぞれ0.0075, <0.001, 0.001 ± 0.0003 mass%であった。試料の熱処理は全て $<10^{-5}$ Paの真空中における直流通電加熱方式によって行った。結晶粒の形状を変化させるため、昇温速度を $0.2 \sim 985$ K/sの範囲内で変化させ2660 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、線材を常温硬化性樹脂に埋め込み、断面および線材中心部を通る縦断面を研磨後、30 g $K_3Fe(CN)_6 + 2$ g NaOH + 100 cm³ H₂Oの腐食液で粒界を現出させた。縦断面では2次元的な粒のアスペクト比の測定を行い、断面では線材軸方向に約20 μ m間隔で500 μ mにわたって2次元的な結晶粒の形状を測定して3次元画像解析装置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 μ mの試料の体積 V 中に存在する全粒界面積を試料の単位体積当りの粒界面積 S/V として求めた。さらに各断面 i における粒の断面積 A_i と周長 Q_i から A_i と形状因子 $F_i (=4\pi A_i/Q_i^2)$ を線材軸方向に沿って求めた。ここで F_i は周長 Q_i を持つ真円の面積 A_i^0 に対する A_i の割合 A_i/A_i^0 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。そして、得られた A と F が軸方向へどのように変化するかを示すパラメーター $f_1 \sim f_3$ を次式によって導出した。

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

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

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

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 番目の断面における粒の断面積と形状因子であり、 n は線材軸に沿った全断面数で長さが500 μ mの測定では $n=26$ となる。 f_1 と f_3 はそれぞれ A と F の軸方向への変化を示す折れ線の長さに比例するものであり、 f_2 は F の軸方向への平均値 $\bar{F}$ を意味している⁽²⁾。

クリープ試験は自動荷重-歪み制御装置を備えたインストロン型引張試験機によって行った。ゲージ長さを50 mmとして試験機にセットした試験片に通電し、粒形状の測定の場合と同様にして2次再結晶化させた。その後引き続いて、2075~2975 Kの各温度でクリープ試験を行った。また、定常クリープの活性化エネルギー H を求めるため、定常クリープのほぼ中央で応力および温度急変試験⁽⁶⁾を行って H を次式によって求めた。

$$H = kT^2 [(\partial \ln \dot{\gamma} / \partial T)_\tau + (\partial \ln \dot{\gamma} / \partial \tau)_T (\tau_i / G) (dG/dT)] \quad (4)$$

ここで k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 $\tau (= \sigma/2)$ は剪断応力、 $\dot{\gamma}$ は剪断歪速度、 τ_i は内部応力、 G は剛性率である。なお、直流通電加熱方式によるクリープ変形中の試験温度の保持、粒の3次元の形状の測定方法や $f_1 \sim f_3$ の特徴などの詳細については前報⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁷⁾に記した通りである。

III. 実験結果および考察

1. 粒形態の定量的評価

昇温速度を変化させて得られた2次再結晶粒の形状を3次元的に測定し、粒のイメージ像を組み立てた。その結果をFig. 1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軸方向の長さも減少していることが分かる。このような各粒のイメージ像から粒の断面積 A と形状因子 F を求め式(1)~(3)で定義される粒の形状に関するパラメーター $f_1 \sim f_3$ を得た。 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のでここでは f_1 と f_3 を粒の形状に関するパラメーターとして用いた。 f_2 が昇温速度によらずほとんど一定であるということは、Fig. 1からも明らかのように、各断面における粒の形状はほぼ一定であることを意味している⁽²⁾。Fig. 2には f_1 と f_3

Fig. 1 Stereoscopic views of secondary recrystallized grains constructed by a three-dimensional image analyzer for doped tungsten wire annealed for 300 s at 2660 K after heating at each rate.

Fig. 2 The relation between the grain shape parameters f_1 and f_3 which increase as the grains are interlocked.

Fig. 3 The relation between the grain shape parameter f_1 , the grain aspect ratio R and the area of grain boundaries per unit volume of a specimen S/V . The critical value R_0 indicates the minimum grain aspect ratio at which S/V begins to increase with a decrease in R .

との関係を、また Fig. 3 には f_1 と粒界面積 S/V および粒のアスペクト比 R との関係を示す。これらの関係はいずれも図中の実験式で示されるように互に関連し、 f_1 , f_3 , S/V , R のパラメーターのうちいずれか1つが決定されれば昇温速度によらず全てがほぼ決定される。つまりこのことは実験誤差の範囲内で粒の形態が決定されることを意味している。ただしこれらの関係は本実験に用いた材料のみに有効であり、加工工程や添加剤の濃度が変われば当然変わってくるであろうということに留意しなければならない。いま、粒の形態を定量的に取り扱うため4つのパラメーターを f_1 で代表させて、粒形態指数として定義して用いることにする。Fig. 1 に示されるような粒を持つ試料を用いてクリープ試験を行い、得られた最小クリープ速度 $\dot{\epsilon}_m$ と剛性率 $G^{(8)}$ で規格化した応力とを f_1 とともに示したのが Fig. 4 である。2975 K 未満の温度ではいずれもベキ乗則クリープであり、応力指数 n_s は低応力側で $n_{s1}=2\sim5$ に、高応力側で $n_{s2}=5\sim\infty$ に変化する一方で、2975 K では $n_s=1$ の拡散クリープの特徴を示している。また、 $\dot{\epsilon}_m$ を同一の温度と応力で比較した場合、そのほとんどが $f_1=3.1\times10^{-3}$ のとき小さい値を示していることが分かる。ここで図中の塗りつぶしたデータ点(▲と▼)はそれぞれ 2330 K と 2975 K の各温度における $\sigma=30$ MPa の点であり、2, 3 のクリープ特性の粒形態依存性が調べられた条件を示している。また、同一応力でありながらこれらの点には横軸に沿って差が生じているのは、 G の温度依存性によるものである。

2. インターロック粒組織の最適状態指数 I_m

昇温速度の増加による粒組織の変化は、Fig. 5 にも模式的に示されているように、粒形態指数 f_1 によって定量的に取り扱うことができた。通常、白熱球が 3.6×10^6 s 以上の耐寿命を達成するためにはクリープ速度は 10^{-9} s $^{-1}$ 以下でなければならないといわれている⁽⁹⁾ので、クリープ歪みは可能な限り抑制されることが望ましい。 f_1 が増加し粒の形状が複雑になるにつれて、粒界面積が増加し粒界キャビテーションや粒界すべりが起こりやすくなるため $\dot{\epsilon}_m$ は増加する⁽²⁾⁽⁴⁾。一方で、 f_1 が減少し粒が粗大になりすぎると粒界の起伏が小さくなるため、あるいは伸びた粒の両端での入り組

Fig. 4 Logarithmic plot of the minimum creep rate against the modulus corrected stress for the doped wires with the different grain morphologies which are characterized by f_1 .

Fig. 6 Deformation mechanism maps for the doped tungsten wires with the different degrees of interlocking which is characterized by ΔI .

Fig. 5 Schematic representation of the change of the grain morphology with an increase in heating rate and its characterization by using the grain shape parameter f_1 . The indices I_m and ΔI indicate the optimum interlocked grain structure, which is characterized by f_1^0 (or R_0) in Fig. 3, and the degree of deviation from I_m , respectively.

みが小さくなって線材を横断しての粒界すべりが容易になるため $\dot{\epsilon}_m$ が再び増加する⁽⁴⁾。したがって、 $\dot{\epsilon}_m$ を最小とするような最適なインターロック状態にある粒の形態を定量的に求める必要がある。しかし、粒には「粒は粗大化してアスペクト比も大きく、粒界面積はなるべく小さい方が望ましい」と「粒のアスペクト比は小さく、粒は複雑でなるべくインターロックするほうが望ましい」というように互いに相反する条件が要求される。そこでここでは Fig. 3 において、インターロック粒組織の最適状態として「粒界面積 S/V の急激な増加を伴わない最小のアスペクト比 R_0 を有する粒の形態」を定義した。そして R_0 に対応する f_1^0 を、Fig. 5 に示すように最適状態指数 I_m とし、またその状態からのズレの度

Fig. 7 Variation of the minimum creep rate $\dot{\epsilon}_m$ with ΔI .

Fig. 8 Variation of the activation energy for steady state creep H with ΔI .

合いを $\Delta I (=f_1 - f_0^*)$ として用いてクリープ特性と粒形態の変化を関連付けた。つまり、高温クリープ歪み抑制のための粒のインターロックは $\Delta I = 0$ で最適の状態であり、 ΔI が正と負にズレるにつれて、粒同士の入り組みとそれからの解放がそれぞれ増加することを意味している。

Fig. 6 は Frost and Ashby⁽⁹⁾ のデータを参考にしながら Fig. 4 を変形機構図に書き直したものである。Fig. 4 の $\dot{\epsilon}_m$ からその等高線が得られ、応力指数 n_s の逆数 $1/n_s$ (歪速度感受性指数) は応力軸に沿った等高線の間隔を決定している。そして、ベキ乗則クリープの領域は $\Delta I = 0$ で最も狭くなっており、 $\Delta I = 0$ からズレるにつれて正負いずれにおいても拡大していることが分かる。図中に▲と▼で示される条件でクリープ試験および応力-温度急変試験を行って $\dot{\epsilon}_m$ と H を求めそれぞれ、Fig. 7 と 8 に示す。Fig. 7 では $\dot{\epsilon}_m$ は $\Delta I = 0$ で最も抑制されていることが示されている。つまり、 $\Delta I > 0$ ではいずれの温度でも粒界キャビテーションが多く観察されている⁽³⁾ことから、これは ΔI の増加に伴って応力軸と直角に近い大きな角度で交わる粒界、あるいは粒界3重点の数が増加して粒界キャビテーションの頻度を増加させるために $\dot{\epsilon}_m$ が増加すると考えられる。また、 $\Delta I < 0$ ではその逆で粒界キャビテーションは起こりにくく、 ΔI の減少につれて粒界の起伏が減少し、粒界すべりが起こりやすくなるため⁽⁴⁾と考えられる。このことは Fig. 8 に示される H の ΔI に対しての依存性からも支持される。Fig. 8 における、2975 K の条件 (Fig. 4 と 6 中の▼印) では H は ΔI にはほとんど依存せず $H = 620 \pm 120 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。この値はタングステンの自己拡散の活性化エネルギー H_L の $H_L = 640 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁽¹⁰⁾ と

ほぼ一致するので、 $n_s = 1$ であることも考慮すればこの変形条件は拡散クリープ領域に位置すると思われる。一方、2330 K の条件 (Fig. 4 と 6 中の▲印) では H は H_L と一致せず小さく、 $\Delta I \leq 0$ では粒界拡散の活性化エネルギー H_{GB} の $H_{GB} = 390 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁽¹⁰⁾ に近い値を与えており、さらに $\Delta I > 0$ になるとパイエルス機構に対しての活性化エネルギー H_{PN} の $H_{PN} = 150\text{--}200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁽¹¹⁾ にまで減少している。 $\Delta I > 0$ の粒では H に及ぼす粒界キャビテーションの影響もまた考慮されなければならない。2975 K では温度が高いため粒界にボイドが発生してもその成長は $\Delta I \leq 0$ の拡散クリープの場合と同様に粒内拡散によって律速されていると思われる。しかし、2330 K ではいずれの粒形態においても粒界拡散によって律速される粒界すべりが支配的であるが、 $\Delta I > 0$ において粒界キャビテーションの影響が強くなると、粒界ボイドの成長がそれを取り囲む粒のマトリックスにおける変形によって律速される、いわゆる拘束されたボイドの成長 (constrained cavity growth) 機構⁽¹²⁾ によってクリープが律速されるため H が H_{PN} まで減少すると考えられる⁽²⁾⁽¹³⁾。

IV. 結 論

焼結タングステン細線中に発達する2次再結晶粒の形態を定量化し、それらの変化が高温クリープにどのような影響を及ぼすかについて調べた。以下に得られた結果を要約する。

- (1) 2次再結晶粒の形態を粒形状に関するパラメータの1つ f_1 で代表させることにより定量的に表すことができる。
- (2) 粒の最適なインターロック状態にある組織を「粒界面積の急激な増加を示さない最小のアスペクト比を有する粒の形態」と定義し、その状態 f_1^0 からのズレ指数 $\Delta I (=f_1 - f_1^0)$ によって高温クリープを特徴付けることができる。
- (3) 変形機構図中のベキ乗則クリープ領域は粒が最適にインターロックされている状態の $\Delta I = 0$ で最も狭く、それからズレるにつれて拡大した。また、同領域の変形は粒界すべりによって強く影響を受け、 $\Delta I > 0$ では ΔI が増加するにつれてさらに粒界キャビテーションによる影響が加わると考えられる。

文 献

- (1) 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.
- (2) 田上耕司, 渡邊和弘, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **59**(1995), 1230.
- (3) K. Tanoue, Y. Ohtani and H. Matsuda: Mater. Trans., JIM, **34**(1993), 1177.
- (4) K. Tanoue: Met. Mater. Trans., **29A**(1998), 519.
- (5) Y. Ohba: Acta Met., **34**(1986), 1329.
- (6) H. Conrad and H. Wiedersich: Acta Met., **8**(1960), 128.
- (7) 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.
- (8) S. W. H. Yih and C. T. Wang: Tungsten, Plenum Press, New York, (1979), p. 270.
- (9) 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), p. 70.
- (10) S. L. Robinson and O. D. Sherby: Acta Met., **17**(1969), 109.
- (11) H. Conrad: The Relation Between the Structure and Mechanical Properties of Metals, HMSO, London, (1963), p. 475.
- (12) A. C. F. Cocks and M. F. Ashby: Progress in Materials Science, Vol. 27, Pergamon Press, New York, (1982), p. 189.
- (13) K. Tanoue and H. Matsuda: Scripta Met. et Mater., **33**(1995), 1469.