研 究

ドーパングステン粉末の弗酸洗浄

山 本 博 司*

Hiroshi Yamamoto: Washing Treatment to Doped Tungsten Powder by Hydrofluoric Acid.

A tungsten filament of incandescent lamp recrystallizes and becomes brittle when the lamp is first lighted. It has been desired to prevent the filament to become brittle. In order to find the desirable process, effects of the dopant added to tungsten oxide on tungsten powder and the washing treatment of doped or undoped tungsten powder were investigated in the present study.

This study revealed the following facts. (1) Dopant rich layers were deposited on the surfaces of tungsten particles produced through the reduction process of doped tungsten oxide by hydrogen. (2) These dopant rich layers played a role as adhesive and joined primary particles into coalescences. (3) The washing treatment by dilute hydrofluoric acid removed these dopant rich layers, and therefore broke the coalescences into smaller particles. (4) This washing treatment by hydrofluoric acid increased the apparent density of both of green compact and sintered body, and increased the ductility of recrystallized filament.

Furthermore, the effects of the doping and the washing treatment on the ductility of recrystallized filament were discussed.

(Received November 6, 1971)

I 緒 言

白熱電球を点灯すると、フィラメントは再結晶温度以上に加熱され脆化する^{1,2)}。この脆化はある程度避けられない現象であり、白熱電球では普通この脆いフィラメントを保護するため、しなやかなリード線を用いている。しかし白熱電球の耐衝撃性を向上するには、この方法では限界があり、どうしてもフィラメント自体を ductile にしなければならない。

ductile なフィラメントを作るため、著者はすでに線の加工工程に要求すべき条件を検討した。すなわち適度の中間焼鈍を行なうことを前提とした強加工が、再結晶後の脆化を抑制することを示した³⁾。

本研究は、さらに粉末冶金工程にたちもどって、フィラメントの再結晶後の脆化を抑制するのに必要な条件を検討したものである。すなわち予備的に

dope の影響^{4,5)}

弗酸洗浄の影響

を調べ、適量の Al dope と還元粉末の弗酸洗浄によって、フィラメントの ductility は向上することがわかった。そこで弗酸洗浄が、水素還元で生成した粒子と粉体

の性質にどのような影響を及ぼすかを調べた。さらに弗酸洗浄粉末の圧粉性と焼結性を調べ、弗酸洗浄が dope 成分とどのような関係を持ちながらフィラメントの ductility に影響するかを考察した。

II 実験方法

II-1 試 料

再結晶後の ductility を調べるために用いた試料は、0.055 mm 直径の細線で作った 2 重コイルフィラメントである。

弗酸洗浄の影響を調べるために用いた粉末は、 W_4O_{11} に硅酸カリウム、塩化カリウムおよび塩化アルミニウムを添加した後水素還元したドーパングステン粉末である。

II-2 フィラメントの ductility の測定

アルゴンに 10% の窒素を加えた雰囲気でフィラメントを 2500°C に通電加熱し、しかる後室温で引張り試験し、伸びを測定した。すなわち引張り試験前のフィラメントの長さを l_0 、破断したときの長さを l とするとき、伸び

* (株)日立製作所中央研究所 東京都国分寺市東恋ヶ窪1-280

ε は次式で表わされる。

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

この ε を % で表わし, ductility とした。

II-3 粉末の粒度測定

粉末の粒度は一次粒子の平均粒径に近い値⁶⁾ で表示することにした。したがって気体吸着による比表面積測定法 (BET 法⁷⁾) を用いた。ただしこの測定にはかなり時間を要するので, 測定時間を短縮した簡易法を考案⁸⁾ して用いた。

II-4 粒子形状ならびに表面の観察

主に試料粉末のカーボンレプリカを作製し電子顕微鏡で観察した。しかし弗酸洗浄した分解粒子はレプリカに巻き込まれ溶解除去しにくく, したがって低倍率で広い視野にわたってレプリカ像を得ることは困難であった。このような場合は影絵を観察することにした。

III 実験結果

III-1 dope および弗酸洗浄とフィラメントの ductility

タングステンに対する dope 量とその弗酸洗浄との組み合わせによる影響を明らかにするため, K_2O , SiO_2 , Al_2O_3 などの dope 量を変えた粉末各々を 2 分し, 一方は弗酸洗浄し, 他は洗浄せずに標準工程に従い圧粉, 焼結, 転打, 伸線, 巻き線を経て 2 重コイルフィラメントにした。

dope は W_4O_{11} に硅酸カリウム, 塩化カリウム, 塩化アルミニウムの形で添加し, K_2O , SiO_2 , Al_2O_3 に換算して W_4O_{11} に対する量を各々 0.2~0.6, 0.3~0.5, 0.05~0.08% とした。

弗酸洗浄は水素還元したタングステン粉末 1kg について 3.32% 希弗酸 1.5ℓ で行ない, 続いて純水で 10 回洗浄した後雷潰機で潰しながら乾燥した。乾燥粉末はもう一度 800°C で水素還元してから圧粉以後の工程に移した。洗浄用希弗酸はこれ以上濃くすると, 粉末がさらさ

Fig. 1 Effect of powder washing by hydrofluoric acid (3.32%) on coil elongation of recrystallized tungsten filament (as heated at 2500°C). A dot is a lot which contains 10 filaments produced under the same condition in doping, washing and working.

Table 1 Tungsten powders used in this study.

Powder	Quantities of dopants (wt.% for W_4O_{11})			Average diameter of particles (μm)
	K_2O	SiO_2	Al_2O_3	
A	0.3	0.3	0.05	2.29
B	0.5	0.2	0.05	2.35
C	0	0	0	0.35
D	0	0	0	2.03

らして見かけ密度が高くなる。このような粉末は圧粉で成形しにくく実用にならない。

以上のようにして作ったフィラメントを, Al_2O_3 dope 量, 弗酸洗浄の有無, さらに加工した日時によって分け, 合計 50 以上のロットとした。伸びはフィラメントを 2500°C に加熱して再結晶させてから測定したが, 1 ロットにつき 10 本前後のフィラメントを引張り, この伸びの算術平均をロットの代表値とした。この結果をまとめたのが Fig. 1 である。すなわち各ロットを洗浄の有無によって 2 分し, 各々について伸びに対するロット数の累積分布曲線を描いた。そして各分布曲線上に Al_2O_3 dope 量の異なる 3 種を区別して示した。

この図から明らかなように, フィラメントを再結晶させた後は, 弗酸洗浄工程を加えたロットの方が ductile であり, また弗酸洗浄の有無にかかわらず, 上記 dope 量の範囲では, Al 量が多いほどフィラメントが ductile になることもわかる。ただし Al dope 量は Al_2O_3 と

Fig. 2 Effect of hydrofluoric acid washing on the diameter ratio of tungsten powders (average diameter of washed powder/average diameter of reduced powder, gas adsorption method)

●A, ○B, ▲C and △D are as indicated in Table 1.

して W_4O_{11} に0.05%程度が最も良く、これ以上は余り効果がないばかりか、焼結のとき割れが発生したり、転打、伸線の工程で断線しやすくなる。しかし Si, K などは上記 dope 量の範囲で変えても、フィラメントの ductility にはほとんど影響しないようであった。

III-2 弗酸および水による洗浄と粒子の性質

(1) 洗浄方法: Table 1 に示した dope 成分, 平均粒径の異なるタングステン粉末4種を, 水あるいは希弗酸で洗浄し, 各々の平均粒径, 粒子表面ならびに不純物含有量の変化を調べた。洗浄はあらかじめ水または希弗酸 70cc を入れた容器に粉末 25g を投入し, よく振盪した後静置し, 上澄液を傾斜法で棄てて行なった。以上の洗浄操作は水の場合は3回, 希弗酸の場合は2回目から水に代えて2回くりかえし, さらにアルコールで1回洗浄し水分を除いた。このあと, 真空中で約 100°C に加熱して乾燥した。

(2) 平均粒径の変化: 4種の粉末 A, B, C, D はいずれも水洗および希弗酸洗浄により平均粒径が減少した。これを洗浄前の平均粒径に対する比で表わし Fig. 2 に示した。この図から, 洗浄で粉末が微細化すること, そしてこの効果はドーピング粉末の方が undoped 粉末よりも大きいこと, およびドーピング粉末の場合弗酸洗浄より水洗による方が微細化することなどが明らかとなった。

Photo. 1 Doped tungsten particles.
(a) As reduced (b) As washed by water
(c) As washed by hydrofluoric acid.

Photo. 2 Undoped tungsten particles.
(a) As reduced (b) As washed by water
(c) As washed by hydrofluoric acid

Fig. 3 Cumulative distribution about number of primary tungsten particles included in a particle decomposed by hydrofluoric acid washing.

(3) 粉末の形状および粒子の表面状態: (2) 項で述べた洗浄による平均粒径の減少などの原因を電子顕微鏡によって調べた。すなわちドーピング粉末の代表として試料A, undoped 粉末の代表として試料Cを電子顕微鏡で観察し, それぞれ Photo. 1, Photo. 2 に示した。還元したままの粉末はそれぞれ形骸粒子となっていて, その内部は Photo. 1-(a), Photo. 2-(a) のように一次粒子がかなり強固に接着して寄り集まっていることがわかる。これを水洗あるいは弗酸洗浄すると, Photo. 1-(b), (c), Photo. 2-(b), (c) のように, 形骸がこわれて細かい凝集粒子に分かれる。しかしながらドーピング粉末Aと undoped 粉末Cとを Photo. 1, Photo. 2 で比較すると, 形骸粒子のこわれ方に差のあることがわかる。これを定量化するため, 2.63%希弗酸による洗浄で細くなった粒子(以後分解粒子と言う)1個に含まれる一次粒子の数を測定した。すなわち試料AとCについて測定し, その結果を累積分布として Fig. 3 に示した。この図からドーピング粉末の場合, 分解粒子を構成する一次粒子の数が少なく, 平均2個であるが, undoped 粉末にはこれが非常に多く, 10個以上となる。このようにドーピング粉末の形骸は洗浄で undoped 粉末よりこわれやすいので, BET 法による平均粒径もよけいに小さくなるのであろう。しかしながら単なる形骸粒子の分解のみでは平均粒径の著しい減少を伴うものではなく¹⁰⁾, 次に詳述するように洗浄に伴って大きな粒子から離れた微細粒子とタングステン粒子相互の分離により生じた表面の凹凸によるものであろう。

弗酸洗浄したドーブ粉末や、還元したままの undoped 粉末の粒子表面には、Photo. 3 のような成長らせん模様が時々観察される。Verma によると成長らせんが形成されるのは、気相または液相よりの結晶成長が、下地のらせん転位を媒介として進行するからであると言う⁹⁾。これをタングステン粉末の場合にあてはめると、還元過程で酸化タングステン蒸気が水素により還元され、タングステン粒子を生成するか、すでにあるタングステン粒

子の表面に蒸着し、ラセン転位により一次粒子は成長し、互いに相接するに至ると考えられる。この場合相接した一次粒子はさらに蒸着層によって結合され、二次粒子がこのような過程で形成されるだろう。このときドーブ粉末では dope 成分が何らかの形で同時に蒸着するので、表面は純タングステンではなくなる。電子顕微鏡観察によるとドーブ粉末の粒子表面は Photo. 4-(a) のように非晶質のようなものでおおわれた状態である。これに

対し undoped 粉末あるいはドーブ粉末でも弗酸洗浄したものは、各々 Photo. 5-(a)、4-(c) のように、さきほど述べた成長らせんすらみせて、タングステンの金属層がそのまま表われているようである。したがって undoped 粉末の場合、粒子はほとんど純粋なタングステンの蒸着層で相互に結合されているのに対し、ドーブ粉末の粒子は dope 成分の多い非金属層によって結合されている。dope 成分の多い層は脆く、洗浄のとき機械的に破壊されやすく、また弗酸に侵されやすいであろう。これがドーブ粉末が洗浄によって微細化される根本的な原因と考えられる。

ドーブ粉末の場合、弗酸洗浄するより水洗のみの方が平均粒径が微細になった。しかし電子顕微鏡で観察したところでは、Photo. 1-(b)、(c) のように、分解粒子の大きさはあまり変わっていない。したがってこの原因は分解粒子の大きさ以外にあると考えられる。試料 A, B の水洗粉末を25000倍で観察すると、Photo. 4-(b) のように極端に微細な粒子が相当数点在するのに対して、弗酸洗浄した粉末には Photo. 4-(c) のように微細粒子が極めて少ない。この微細な粒子は還元粒子の表面をおおっていた dope 成分の多い脆い層が、洗浄による不完全な溶解作用や機械的な力で破壊されて生じたものであろう。この微細粒子はタングステン粒子の表面から脱落するとともに、表面に微細な凹みを作り、ともに平均粒径の減少によっていると考えられる。弗酸で洗浄したときは、これらの微細粒子は溶解して少なくなり、またタングステン粒子表面の凹凸は滑らかになる。したがって弗酸洗浄は水洗より大きい平均粒径を与えるのが当然と言える。

洗浄のときの攪拌すなわち機械的な力でタングステン粉末表面の脆い層が破壊され、微細粒子となって脱落することが推察できたが、もしそうであれば水洗のとき長時間機械的な力を加えれば平均粒径はさらに減少するであろう。そ

Photo. 3 Screw patterns on the surface of tungsten particles.

(a) Doped particles washed by hydrofluoric acid (sample B)
(b) Undoped particles (sample C).

Photo. 4 Surface of doped tungsten particles.

(a) As reduced (b) As washed by water
(c) As washed by hydrofluoric acid.

Photo. 5 Surface of undoped tungsten particles.

(a) As reduced (b) As washed by water
(c) As washed by hydrofluoric acid.

Fig. 4 Effect of ultrasonic washing on tungsten particle size.
(20 KHz, gas adsorption method)

こでドーピング粉末 A および B を水中に入れ、20 KHz の超音波をかけて洗浄した結果を Fig. 4 と Photo. 6 に示した。平均粒径は超音波洗浄時間とともに明らかに減少し、単に超微細粒子の生成のみならず、Photo. 6-(d) に示す超音波洗浄前の凝集粒子は分解して、大部分の粒子が Photo. 6-(b), (c) に示す 2~4 個の一次粒子がつながった二次粒子となり、(a) のような 1 個の一次粒子からなる粒子も存在し、これらが混じった状態となる。

(4) 不純物：すでに述べた実験からドーピング粉末の粒子表面は dope 成分の多い脆い層でおおわれていると推定した。これを裏づけるため、粉末の dope 成分すなわち Al, Si などが洗浄によってどのように変わるかを分光分析で調べた。Table 2 にこの結果を示す。還元した粉末どうして比べると、当然ではあるが undoped 粉末 C の Al, Si などはドーピング粉末 A, B よりも少ない。また弗酸洗浄した粉末をみると、ドーピング粉末 A および B の Al が減少しているが、Si は特に減少していない。しかしドーピング粉末を水洗した廃液を濃縮乾固して分光分析すると、Si が多量検出されているので、事実減少しているといなされる。以上のような定性的とも言える分

Photo. 6 Comparison of the particles of tungsten powders between before and after ultrasonic washing.
after: (a) Primary particle
(b)(c) Secondary particles
before: (d) Agglomerate particles.

析結果からではあるが、水洗で落とされ、弗酸で溶解されるタングステン粒子の表面層には、Al, Si などの dope 成分を多く含有していることは明瞭である。なお洗浄で Mg 量が増加し、ドーピング粉末で Ni が微量検出されているが、これらはそれぞれ洗浄水と還元用ボートなどから混入したものと思われる。

IV 弗酸洗浄と圧粉性・焼結性

III-1, で述べた方法で弗酸洗浄したドーピング粉末 (dope

Table 2 Impurity contents in reduced and washed tungsten powders doped and undoped (wt. %). A, B and C are as indicated in Table 1.

Elements			Al	Si	Mg	Fe	Ni
A	As reduced		0.01-0.1	0.001-0.01	0.0001-0.001	0.001-0.01	0.0001-0.001
	Washed by	H ₂ O	0.01-0.1	0.001-0.01	0.001-0.01	0.001-0.01	0.0001-0.001
		Dil.HF*	0.001-0.01	0.001-0.01	0.001-0.01	0.001-0.01	0.0001-0.001
B	As reduced		0.01-0.1	0.001-0.01	0.0001-0.001	0.001-0.01	0.0001-0.001
	Washed by	H ₂ O	0.01-0.1	0.001-0.01	0.001-0.01	0.001-0.01	0.0001-0.001
		Dil.HF*	0.001-0.01	0.001-0.01	0.001-0.01	0.001-0.01	0.0001-0.001
C	As reduced		<0.0001	<0.001	0.0001-0.001	0.001-0.01	<0.0001
	Washed by	H ₂ O	<0.0001	<0.001	0.001-0.01	0.001-0.01	<0.0001
		Dil.HF*	<0.0001	<0.001	0.001-0.01	0.001-0.01	<0.0001
Waste water**			0.001-0.01	>0.1	0.001-0.01	0.001-0.01	0.01-0.1

* Concentration was 2.36 wt. %.

** This water was used for washing the powder A.

量は W_4O_{11} に対して K_2O , SiO_2 , Al_2O_3 として各々 0.5, 0.3, 0.05% を、寸法 10mm 角・300mm 長の押し型に充填し、 $0.2 \sim 1.2 \text{ t/cm}^2$ で圧縮成形し、圧粉密度を調べ、弗酸洗浄しない粉末と比較した。結果は Fig. 5 のように、弗酸洗浄した粉末の圧粉性がかなりよいが、これは凝集粒子が弗酸洗浄によって分解され、かつ粒子表面が滑らかになっているからである。

この圧粉体をあらかじめ 1050°C で仮焼結した後、 $2600 \sim 3100^\circ\text{C}$ で水素雰囲気において通電加熱し、焼結性を調べ、弗酸洗浄の有無による違いを検討した。結果は Fig. 6 のように、弗酸洗浄した粉末の方が焼結性がかなりよく、特に低温における焼結性がよくなる。これは圧粉密度が高いので圧粉体における粒子相互の接触点が多くなり、焼結の初期における拡散が容易になるためと

Fig. 5 Effect of hydrofluoric acid washing on green density of tungsten powder compacts. HF concentration was 3.32%. The size of green compact was about $10 \times 10 \times 300 \text{ mm}$.

Fig. 6 Effect of hydrofluoric acid washing on sintered density of doped tungsten compact. Doping quantity of K_2O , SiO_2 and Al_2O_3 was 0.5, 0.3 and 0.05% respectively. HF concentration was 3.32%, size and density of green compact were $10 \times 10 \times 300 \text{ mm}$ and 11 g/cc . The green compacts was sintered for 10 minutes.

Photo. 7 Effect of hydrofluoric acid washing on the structure of tungsten sintered compacts. (a) Unwashed (b) Washed.

考えられる。 3100°C の焼結体の顕微鏡組織は Photo. 7 のように弗酸洗浄の粉末を用いた方が結晶が大きく成長し、かつ closed pore が少ない。この closed poreの中には、dope 成分を多く含む物質が焼結時に蒸発して生じるものも多いと考えられ、弗酸洗浄しないものにはこれが多く焼結の緻密化作用を妨げる結果となる¹¹⁾。

V 結果の検討

加工のとき支障をきたさない程度に Al を多く dope し、かつ水素還元後希弗酸で洗浄した粉末が、圧粉性・焼結性ともに良く、焼結体の結晶粒も大きくなった。またこれを転打伸線を経て細線とし、巻線で 2 重コイルフィラメントとして再結晶させると、弗酸洗浄しないものよりも ductile になった。

以上の事実から、ドーパングステンフィラメントの再結晶後の ductility に必要なものは、Al を主とした dope 成分であるが、細線またはフィラメントに含まれている Al 化合物の種類やその存在形態にも問題のあることが推察される。また還元粉末粒子の表面には dope 成分の多い非金属層らしいものが存在し、このまま圧縮成形すると、還元で形成された凝集粒子のため圧粉性が悪く、圧粉体内の粒子同志の接触が妨げられるのでこれを加熱しても焼結性は劣る。かつ焼結体には dope 成分の多い非金属物質と思われる微粒子が分散することになると考えられる。

これに対して弗酸洗浄した粉末では、粒子の表面をおおう dope 成分の多い層は溶解除去され、かつ凝集粒子が細かく分解されるため、圧粉性、焼結性とも良くなるであろう。このような焼結体を転打・伸線・巻線を経てフィラメントにすると、再結晶後の ductility が良くなったが、この現象から、還元や焼結工程で形成される

dope 成分の多い化合物あるいは混合物は、かなり強加工を経て微細な粒子となってもこれらの加工で得られる程度の細さでは、再結晶後の ductility に役立たないかあるいは害になることもあると思われる。このような dope 成分の多い物質はむしろ除去する方が ductile になることから、ductility に効果をもたらすのは水素還元過程で生成するタングステン粒子の内部に、含まれている Al ではなからうか。

最近微細粒子となってタングステン線に分散した dope 物質が、高温加熱で蒸発して線内に微細な気泡の列を形成し、これが粒界移動（再結晶）を阻止するとの報告^{12,13)}がある。粒子の表面に析出している dope 成分の多い物質は焼結工程で大部分気化し、空隙を通して逸散するであろうが、焼結の進行に伴い空隙が閉鎖されると、比較的大きい粒子として焼結体に残されるであろう。粒界移動を阻止するほどの微細な気泡と適当な分散度を得るためには、気泡のもととなる dope 物質は超微細でなければならない。したがって弗酸洗浄で、余分なもののすなわち dope 成分の多い物質はあらかじめ除去しておく方がよい。

上記のように、溶質となっている Al あるいは Al を含む超微粒子が、強加工の相乗効果を得て加熱されたとき、間接的に再結晶を抑制し、一度再結晶するとその後の ductility を大きくするものと思われる。

VI 結 論

弗酸洗浄によるドーピングタングステン粉末の粒子の変化、圧粉性・焼結性ならびにフィラメントの再結晶後の ductility に対する影響を調べた。その結果明らかにしたことを以下に示す。

(1) ドーピングタングステン粉末を弗酸洗浄すると平均粒径が減少する。

(2) この減少は粒子表面をおおっているドーピング成分の多い非金属と思われる層が除かれ、この層により結合し形成されていた凝集粒子がより細かく分解されるからである。

(3) ドーピングタングステン粉末を弗酸洗浄すると、圧粉性・焼結性ともに良くなり、焼結体の結晶粒が著しく大きくなる。

(4) K, Si, Al を適量 dope したタングステン粉末を弗酸洗浄すると、圧粉・焼結・転打・伸線・巻線を経て作られたフィラメントの再結晶後の ductility が増加する。dope 成分で特に影響を及ぼすものでは Al ある。

(5) フィラメントの再結晶後の ductility を向上させるのは還元で生成する粒子の内部に、溶質あるいは超微粒子として含まれる Al を主とした dope 物質であると推定する。

本研究を進めるにあたり並々ならぬ御援助を下された東京理科大学理工学部伊地山教授、(株)日立電子前田副技師長、(株)日立製作所真島青梅工場長、ならびに有益な御教示をいただいた(株)日立製作所渡辺茂原工場主任技師、鴨下中央研究所第2部長、矢島中央研究所研究員に、心から御礼を申し上げる。

文 献

- 1) H. Yamamoto, G. Kamoshita: Trans. Japan Inst. Metals, 5 (1964), 204.
- 2) G. L. Davis: Metallurgia, 58 (1958), 177.
- 3) 山本: 日本金属学会誌, 36 [4] (1972).
- 4) A. Pacz: USA Pat. 1,410,499.
- 5) J. C. Lokker: Philips Technical Review, 25 (1963/64), 1.
- 6) 水渡, 荒川, 小笹: 粉体の物性と測定・検査, 日刊工業新聞社, 東京 (1964), 119, 135.
- 7) B. C. Lippens, M. E. Hermans: Powder Metallurgy, 7 (1961), 66.
- 8) 山本: 粉体および粉末冶金, 16, (1969), 23.
- 9) 山本: 転位論の金属への応用, 丸善, 東京 (1957), 49.
- 10) 小笹: 粉体および粉末冶金 6, (1959), 105.
- 11) 小笹: 粉体および粉末冶金 6, (1959), 213.
- 12) S. Friedman, J. Brett: Metallurgical Transaction, 1 (1970), 3225.
- 13) K. Farrel, A. C. Schaffhauser, J. T. Houston: Metallurgical Transaction, 1 (1970), 2899.