研究

中間温度域 (0.25-0.36T/T_m) における実用 タングステン線材の変形特性*

田上 耕司**, 石丸 淳一***, 正岡 英二†
藤井 浩二††, 松田日出彦**

Koji Tanoue, Junichi Ishimaru, Eiji Masaoka, Koji Fujii and Hidehiko Matsuda:
Deformation Characteristics of Commercial Tungsten Wires in the Intermediate
Temperature Region (0.25–0.36 T/T_m).

Tensile tests, creep tests and SEM observation of fractured surfaces are made to investigate deformation characteristics of sintered tungsten wires of 1.0 mm in diameter at intermediate temperatures. The failure occurs with no cup-and-cone fracture because of the chisel-edge type failure of individual fibers, giving several microcracks running along the separated fibers in the radial directions at the temperature range of 600 to 800 K. The number of microcracks decreases with increasing temperature and the double cupped fracture is observed at 1300 K. Typical curves are obtained from creep tests and the stress exponent of steady-state creep rate is about 7 characteristic of the sintered materials in which subgrains do not form during creep. The ratio of the activation energy for steady-state creep to the lattice diffusion energy is then calculated to be less than 0.5, which may result from the active short-circuit diffusion through many boundaries of fibers in the present material.

(Received August 6, 1987)

I 緒 言

Mo や W などの VIa 族元素はその大きな共有結合的性質のために粒界強度が著しく低下し、加工時にしばしば粒界破壊する。実用材料ではこのような粒界破壊を防止する目的で、少量の K, Al, Si などが塩の形で添加（ドーパ）される。これらは還元によって酸化物として材料中に存在するが、一連の熱間加工 (1500–1800 K) および熱処理 (2500–3000 K) 工程中に蒸発し線材軸方向に並んだ bubble を形成させ、軸に直角な方向の結晶粒の成長を抑制する。その結果、各結晶粒は線材軸方向に長く発達し、加工によって箔状に延ばされると同時に互いに複雑に入り組んだ繊維組織となる。そのため、各繊維は全体的には interlocked boundary 構造となって粒界破壊を防止していると考えられており¹⁻³⁾、フィラメント点灯状態においては二次再結晶粒が同様の構造に成長し、耐サグ性の向上にも役立っている⁴⁾。前報⁵⁾においては、このような繊維構造を持つ直径 1.0 mm の実用タングステン線材の低温 (77 K～500 K) における変形応力の温度および歪速度依存性を中心とした種々の変形特性について明らかにした。本研究においては、引き続いて硬度試験、引張試験、クリープ試験や破面観察を行っ

て、同一材料の中間温度域 (600 K～1300 K) における変形特性について明らかにすることを目的とした。

II 実験方法

実験に用いた試料は、粉末冶金法によって作製したインゴット (12 mm×12 mm×300 mm) を、スエーデンおよび引き抜き加工することによって得られた公称純度が99.96%以上の W 線材 (φ 1.0 mm) である。これらのインゴットは最も一般的な製造法によるものであり、その詳細については前報³⁾に示されているのでここでは省略する。線材の一部は再結晶温度を知るために、2000 K 以下の各温度で 3.6, 7.2, 10.8 ks の熱処理を行った。そして、線材を樹脂に埋め込んだ後バフ研磨で仕上げて、微小硬度試験と組織観察を行った。微小硬度試験では負荷荷重 2.94 N (300 g) で 30 s 間負荷して、線材の縦断面における微小硬度を各試料につき 50 回以上室温で測定した。組織観察では 10 g NaOH + 10 g K₃Fe(CN)₆ +

* 昭和62年8月6日受理。

** 九州工業大学物質工学科，〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1。

*** 九州工業大学大学院，〔(現)日新製鋼(株)〕。

† 九州工業大学大学院。

†† 日本タングステン(株)，〒815 福岡市南区清水2-20-31。

Photo. 1 The apparatus for tensile tests at elevated temperatures. The specimen is attached to the grips made of Inconel in the center of the quartz tube and heated using an infrared heater in vacuum.

200 cm³H₂O の腐食液を用いて腐食し、光学顕微鏡と SEM による観察を行った。残りの線材は長さ 80 mm に切断され、機械研削によりゲージ部が $\phi 0.7 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ となるように加工された。そして、エメリー紙による研磨と 10%NaOH を用いた電解研磨によって鏡面仕上げをした後、引き抜きのままの未熱処理材および 10^{-3} Pa の真空中において 1973 K で 10.8 ks 焼鈍した熱処理材の 2 種類の試験片として引張試験とクリープ試験に供した。これらの試験は自動荷重一歪み制御装置を備えた引張試験機（島津製 IS-500）を使用して $6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以上の真空中で行ったが、その際の温度保持には赤外線反射炉（Research Inc. 製 E2-10-1）を使用した。装置の外観を Photo. 1 に示す。石英管とロードセルに直結するロッドとは石英管に取り付けた治具とゴムのパッキンを介して真空を保持するが、クロスヘッド移動時の摩擦抵抗は 3 N 以下に抑えることができた。高温に加熱されるロッドおよびグリップ部には耐熱材料であるインコネルを使用し、硬くて脆い W 線材をグリップするため特にステンレス製の座金とボルトを使用した。また、昇温時にはロッドや試料そのものの膨張のため試料に加わる軸方向の圧縮応力を取り除く必要があるため、昇温速度を 25 K/min として、自動荷重一歪み制御装置によって 5 N の圧縮荷重が加わればクロスヘッドが移動して自動的に除加重を繰り返すように設定した。そして、目的の温度に達してから未熱処理材では 3.6 ks 間、熱処理材では 1.2 ks 間保持した後、引張およびクリープ試験を行った。引張試験はゲージ長さとクロスヘッド速度から計算される公称歪速度 $\dot{\epsilon}_a$ を 10^{-4} s^{-1} とし、未熱処理材では 600 K ~ 1300 K でまた熱処理材では 900 K ~ 1300 K の温度範囲内で 100 K 毎に行った。クリープ試験では差動トランス式変位計をクロスヘッドに取り付けて $1.0 \mu\text{m}$ 以上の精度でクリープ変形中のクロスヘッドの移動量を測定した。クロスヘッドの移動量から計算される見掛け

の歪み ϵ_a と試料の真歪み ϵ を比較するために、室温ではゲージ部に直接伸び計を取り付けて、また 900-1300 K では任意の歪みまで引張した後、除荷重、降温してゲージ部の伸びを測定しながら引張試験を行った。その結果、負荷応力が 1.6 GPa 以下の各温度では $\epsilon = A\epsilon_a$ の比例関係が得られ、室温で $A=0.23$ 、900-1300 K では $A=0.39-0.45$ となった。したがって、クリープ試験ではこの応力を越えない範囲で一定の負荷荷重を自動荷重一歪み制御装置によって与え、クリープ中の ϵ_a の変化を測定して ϵ に換算した。そして、1300 K では 280-500 MPa の範囲内で両材料の応力を変えて、また 442 MPa では 900-1200 K の範囲内で熱処理材のみの温度を変えてクリープ試験を行った。引張試験によって破断した試料は、破断部の直径を測定して断面減少率 Φ を求めた後、SEM による破面観察を行った。

III 実験結果および考察

III-1 破面観察と強度特性

微小硬度試験の結果を Fig. 1 に示す。焼鈍時間の増加による HV の減少傾向は必ずしも明確ではないが、約 1000 K から焼鈍温度の上昇による急激な HV の減少が見られる。各温度で 10.8 ks 間焼鈍した試料を樹脂に埋め込み、腐食後 SEM で繊維の幅の増加を観察したのが Photo. 2 である。 $\phi 0.2 \text{ mm}$ ドープ W 線材の場合⁶⁾と同様に焼鈍温度の上昇につれて繊維幅が増加しており、Fig. 1 の温度による HV の減少からも明らかのように 1973 K で一次再結晶がほぼ完了していることが分かる。Fig. 2 は未熱処理材の引張試験結果を公称の応力一歪み曲線で示したものである。最大荷重点付近でくびれが発生し、その後急激に荷重が低下する特徴ある形状を示したが、熱処理材ではこのような形状はほとんど見られなかった。未熱処理材の SEM による破面の観察結果を Photos. 3~7 に示す。試験温度が 600-800 K ではクラックが通常 3~6 本観察され 600 K 以下の低温変形におい

Fig. 1 Variation of micro Vickers hardness with annealing time and annealing temperature.

Photo. 2 Change in width of fibers at a longitudinal section of tungsten wires with a diameter of 1.0 mm (a) as-received and annealed at (b) 1500 K and (c) 1973 K for 10.8 ks, respectively.

Fig. 2 Nominal stress-nominal strain curves as a function of temperature for as-received tungsten wires deformed in tension at the strain rate of $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Photo. 3 SEM photographs of a fractured surface with several radial microcracks at 600 K.

て見られる 6~8 本⁵⁾ に比べてやや減少しているが、これらのクラックはくびれ発生に伴う円周方向の引張応力によって繊維が剥離するためであると考えられている²⁾。また、[110] 集合組織が形成される W 線材では<111> 方位を持つ厚さ方向のすべりが制限されるため各繊維はチーゼル型に破壊する^{2,5)} が、このような破壊は 1200 K 以下の繊維に見られ、さらに温度が上昇するとディンプル型破壊様式に近付いていることが分かる (Photo. 7(c)). ここで Fig. 6(a) と Fig. 7(b) のくびれの円周部に見られ

Photo. 4 SEM photographs of a fractured surface at 800 K: (a) the overall view and (b) the details of fractured fibers.

Photo. 5 SEM photographs of a fractured surface at 1000 K: (a) the overall view and (b) the chisel-edge type fracture in individual fibers.

Photo. 6 SEM photographs of a fractured surface with no radial microcracks at 1200 K: (a) the overall view, (b) the details of fractured fibers and (c) the chisel-edge type fracture in individual fibers.

Photo. 7 SEM photographs of a fractured surface at 1300 K for as-received tungsten wires: (a) the overall view, (b) the double-cupped type fracture and (c) the details of the dimples.

Fig. 3 True stress-true strain curves as a function of temperature for as-received and annealed tungsten wires.

る平滑な黒い部分は 1100 K 以上のいずれの試料においても観察され、破断時に赤外線加熱によって局部的に温度が上昇したためにできたと考えられるがその確かな成因については明らかでない。また、前報⁵⁾において m 値が最大となる 300 K 付近で60%の頻度で観察されたくびれの最小断面積部以外での破断は本実験では見られず、全て最小断面積部で破断した。くびれ開始までに得られる真応力-真歪み曲線を各温度で求めて Fig. 3 に示す。未熱処理材では大きな加工硬化を示し変形応力が非常に大きくなっている。したがって、未熱処理材の応力-歪み曲線が Fig. 2 のような特徴ある形状を示したのは、くびれ開始時の応力が高く、いったんくびれが発生すると大きな円周方向の引張応力によって容易に繊維が剥離すると同時に各繊維のチーゼル型破壊が進行して急激に荷重が低下したためであると考えられる。1300 K の試験温度における熱処理材の破面を Photo. 8 に示す。繊維幅の増加に伴ってディンプルの径も大きくなっているが、ディンプルの底にはボイドの発生源となるような析出物

Photo. 8 SEM photographs of a fractured surface at 1300 K for annealed tungsten wires: (a) the overall view and (b) the large dimples.

や介在物は特に見られないので繊維の境界を通しての空孔の拡散（粒界拡散）がディンプル形成に大きな役割を果たしていると思われる。そして、熱処理材と未熱処理材のいずれの材料とも二重カップ型の破壊様式を示している。

くびれ後破断した試料は破断時の荷重をくびれ部の最小断面積で除して破壊応力 σ_t を求めた。Fig. 4 の (a)~

Fig. 4 Temperature dependence of (a) the fracture stress (σ_F), the ultimate tensile strength (σ_{UTS}), the proportional limit (σ_{PL}), (b) the total (e_T) and the uniform elongation (e_U), and (c) the reduction in area (Φ) for as-received tungsten wires.

(c) には未熱処理材の (a) σ_f , 引張り強さ σ_{UTS} , 比例限での応力 σ_{PL} , (b) 全伸び e_T と最大荷重点までの均一伸び e_U および (c) 断面減少率 Φ を求め, それぞれ低温における結果⁵⁾ とともにまとめて示している. Fig. 4 の (a) では約 500 K 以下で σ_{PL} と σ_{UTS} が非常に大きな温度依存性を示しており, 大きな摩擦応力の存在に対応していることが分かる⁷⁾. また同図では σ_f が 300 K でやや減少しており, (b) では e_U が 1000 K までわずかにしか増加しないのに対して, e_T は約 300 K で極大となっている. これは同温度で変形の一様性を表すパラメーターの一つである $m(=d\ln\sigma/d\ln\dot{\epsilon}_p)$ 値が最大となる⁵⁾ ためであり, ここではくびれが緩やかに進行していることを意味している. さらに温度が増加すると, 約 1000 K から一次再結晶の開始によって e_U と e_T が急激に増加する. そして Fig. 4 の (c) において, $\Phi=40\%$ での延性-脆性遷移温度は 300 K となって, 平均結晶粒径が 20 μm の多結晶材の 600 K⁸⁾ よりかなり低くなっている. これは本実験において, 材料の平均繊維幅が約 2 μm 以下と非常に小さく (Photo. 2(a)), interlocked boundary 構造の特長がより強く現れているためであると思われる.

III-2 クリープ試験

熱処理材を用いて 442 MPa の応力下で温度を変えて, また 1300 K で応力を変えて得られた代表的なクリープ曲線を Fig. 5 と 6 にそれぞれ示す. いずれも典型的なクリープ曲線の形状を示しているが, 未熱処理材では定

Fig. 5 Typical creep curves at the stress of 442 MPa as a function of temperature for annealed tungsten wires.

Fig. 6 Typical creep curves at the temperature of 1300 K as a function of stress for annealed tungsten wires.

Fig. 7 Logarithmic dependence of steady-state creep rate ($\dot{\epsilon}_s$) on stress at 1300 K for as-received and annealed tungsten wires.

常クリープ変形領域がやや狭くなる傾向にあった. クリープ曲線から定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ を求め, 応力との両対数表示をしたのが Fig. 7 である. 熱処理材と未熱処理材を通して一本の直線で表すことができ, 傾きの逆数 n は $n=6.6$ となった. Robinson と Sherby⁹⁾ は多結晶 W 材料での定常クリープの歪速度 $\dot{\epsilon}_s$ は次式で与えられることを示した.

$$\dot{\epsilon}_s = S\lambda^2 D_{\text{eff}} (\sigma/E)^n \quad (1)$$

ここで S は $S \approx 3 \times 10^{10} \text{cm}^{-4}$ となる定数, λ は亜結晶粒径, E はヤング率であり, D_{eff} は次式で与えられる有効拡散係数である.

$$\begin{aligned} D_{\text{eff}} &= D_L f_L + D_D f_D \\ &= f_L D_0 \exp(-Q_L/RT) \\ &\quad + f_D D_0 \exp(-Q_D/RT) \end{aligned} \quad (2)$$

ここに D は拡散係数, D_0 は振動数因子, f は各拡散過程に関与する原子の割合, Q は活性化エネルギー, R は気体定数, T は絶対温度であり, 添字の L と D はそれぞれ格子拡散と粒界拡散および転位芯拡散を含む短回路拡散 (short-circuit diffusion) に対応している. アーク溶解材または電子ビーム溶解材のように亜結晶粒が形成される場合には $\lambda \propto 1/\sigma$ となるので $\dot{\epsilon}_s$ の応力指数 n は式(1)から $n=5$ となる^{10,11)} が, 焼結 W 材料のクリープ変形中には亜結晶粒は形成されず $n=7$ となることが報告されており^{12,13)}, 本実験結果の $n=6.6$ と良く一致している.

応力一定の条件下で $\dot{\epsilon}_s$ の温度依存性から定常クリープ変形の活性化エネルギー Q_c を次式によって求めることができる.

$$\begin{aligned} Q_c &= -Rd \ln \dot{\epsilon}_s / d(1/T) \\ &= [f_L D_0 Q_L \exp(-Q_L/RT) \\ &\quad + f_D D_0 Q_D \exp(-Q_D/RT)] / D_{\text{eff}} \end{aligned} \quad (3)$$

Fig. 8 Logarithmic plot of steady-state creep rate ($\dot{\epsilon}_s$) against the reciprocal of temperature at 442 MPa to obtain the activation energy for creep.

ここに W においては $Q_L=585 \text{ kJ/mol}^{9)}$ と $Q_D=380 \text{ kJ/mol}^{14)}$ が得られており、 Q_L が Q_D よりかなり大きい。規格化温度 T/T_m が $T/T_m > 0.65$ の高温では試料は単結晶化し転位密度も減少して $f_L \gg f_D$ となるため、式(2)と(3)より $Q_c/Q_L \approx 1$ となるが、 $0.25 < T/T_m < 0.6$ の中温度域では式(2)の右辺第2項は無視できず $Q_c/Q_L = 0.6 - 0.8$ となることが知られている^{9,15)}。 Q_c を求めるため、 $\sigma=442 \text{ MPa}$ で得られた $\dot{\epsilon}_s$ を温度の逆数 $1/T$ に対して片対数プロットしたのが Fig. 8 である。プロットの傾きから $Q_c=200-250 \text{ kJ/mol}$ が得られ $Q_c/Q_L=0.3-0.5$ となった。このように本実験の $T/T_m=0.25-0.36$ の温度範囲で Robinson らの Q_c より更に小さい値が得られたのは、用いられた本実験の試料がクリープ試験温度において多くの繊維を含むものであり (Photo. 2)、短回路拡散の寄与がかなり大きかったためであると考えられる。

IV 総 括

直径 1.0 mm の焼結純 W 線材を用いた低温変形の研究に引き続いて、同材料の中間温度域における種々の変形特性を微小硬度試験、引張試験、クリープ試験や破面観察によって調べた。以下に得られた結果を要約する。

(1) 熱処理材の通常の荷重-伸び曲線の形状とは対照的に、未熱処理材のそれはくびれ発生と同時に荷重が急激に低下する特徴ある形状を示した。そして、いずれの材

料とも試験温度が 600-800 K における破壊面では剥離した繊維面に沿って微小亀裂が3-6本観察され、同時に各繊維がチーズ型に破壊するため全体としてはカップ・コーン型破壊様式を示さなかった。さらに温度が上昇すると亀裂の数は減少し 1300 K では破面に大きなディンプルを持つ二重カップ型の破壊様式を示した。

(2) 一次再結晶開始温度に相当する約 1000 K までは、均一伸びが温度の増加とともにわずかにしか増加しないのに対して、全伸びが約 300 K で最大値を示す特異な現象が確認された。これは変形の一様性を示す m 値が同温度で最大となるためであると考えられる。

(3) クリープ試験ではいずれの材料においても典型的なクリープ曲線が得られたが、未熱処理材では定常クリープ変形領域がやや狭くなる傾向にあった。そして、定常クリープの応力依存性指数 n は熱処理に関係なく $n=6.6$ となり、また活性化エネルギー Q_c は熱処理材で $Q_c=200-250 \text{ kJ/mol}$ となった。 Q_c がこのようにかなり小さな値になったのは、多くの繊維境界 (粒界) を通しての短回路拡散による影響が大きかったためであると考えられる。

終わりに、意欲的に研究を行った卒論生の渡辺美樹雄 (現在九州工業大学大学院)、板倉賢 (現在九州大学大学院) の両氏に心から感謝します。

文 献

- 1) J. F. Peck and D. A. Thomas: Trans. Met. Soc., AIME, **221** (1961), 1240.
- 2) D. Lee: Met. Trans., **6A** (1975), 2083.
- 3) 田上, 中野, 森, 松田: 日本金属学会誌, **48** (1984), 618.
- 4) H. P. Stüwe: Met. Trans., **17A** (1986), 1455.
- 5) 田上, 八尋, 森, 松田: 日本金属学会誌, **49** (1985), 187.
- 6) H. Warlimont, G. Necker and H. Schultz: Z. Metallk., **66** (1975), 279.
- 7) A. S. Argon and S. R. Maloof: Acta Met., **14** (1966), 1449.
- 8) J. H. Bechtold and E. T. Wessel: The Metal Molybdenum, American Society for Metals, Cleveland, Ohio, (1958), p. 241.
- 9) S. L. Robinson and O. D. Sherby: Acta Met., **17** (1969), 109.
- 10) W. D. Klopp, W. R. Witzke and P. L. Raffo: Trans. AIME, **233** (1965), 1860.
- 11) H. Carvalhinhos and B. B. Argent: J. Inst. Metals, **95** (1967), 364.
- 12) W. V. Green: Trans. AIME, **215** (1959), 1057.
- 13) E. C. Sutherland and W. D. Klopp: NASA TND-1310, NASA Cleveland, Ohio, (1963).
- 14) K. G. Kreider and G. Bruggemann: Trans. AIME, **239** (1967), 1222.
- 15) H. E. Evans and G. Knowles: Acta Met., **25** (1977), 963.