

タングステン線の粗大結晶発生について

Study on Grain Coarsening of Tungsten Wire

渡 辺 潔*
Kiyoshi Watanabe

内 容 梗 概

長時間の、再結晶温度以上の加熱によって生ずる粗大結晶は電子管用タングステンヒータにとって好ましくない。この観点から粗大結晶が発生する時間と温度との関係および加工度と再結晶特性変化との関係を追求した。その結果再結晶特性はある境界加工度を境にして著しく形態が異なることが知られた。一方粗大結晶発生時間は温度の指数関数で近似でき、その活性化エネルギーとして約 97 kcal/mol が得られた。

1. 結 言

傍熱形電子管ヒータに用いられるタングステン線は管球の動作中 1,000°C 以上の高温に点火され、この使用温度がタングステンの再結晶温度範囲であるため線径を占めるような巨大な結晶が発生することがある。この巨大な結晶は粗大結晶または肥大結晶⁽¹⁾と称され室温強度で繊維状組織の 1/2 程度に劣化する。そのため絶縁体との間で熱的に発生する相互力により破断変形などの致命的事故原因となる。電子管の長寿命化を計る一つの方法として良質のタングステン線を使用し、動作温度で粗大結晶の発生を極力長時間側にずらせることが必要である。タングステンは加工度がほかの商用金属に比較してきわめて大きく、不純物残存量の効果とともに加工の影響を著しく受ける。本報では $K_2O-SiO_2-Al_2O_3$ 系ドーブタングステン線の加工度と再結晶特性の変化、粗大結晶発生時間と温度との関係を追求した結果を述べる。

2. 実験試料および実験方法

試料として $K_2O-SiO_2-Al_2O_3$ 系ドーブ剤を添加した同一ロットのタングステンインゴットを用い、加工度の順に組織の観察を行った。組織の検出は、電解研磨を行った試料を主として過酸化水素水の沸騰液中につけて腐食する方法をとり、微細な観察を必要としない場合にのみ苛性ソーダと赤血塩の混液を使用した。観察にはライヘルト金属顕微鏡と日立 HS-5 形電子顕微鏡を用いた。細線の粗大結晶発生時間と温度との関係を求める際には、真空中にタングステン線を張った試験球を作り光高温計で温度を確かめながら加熱した。

3. 実 験 結 果

3.1 加工による副結晶の生成

タングステンインゴット中の空孔はスエーピング加工によって急減し、第 2 レット (第 2 回目の完全焼鈍) が終わった棒 (以下第 2 レット棒と称する) 以下の径では、横断面減少率に見合うだけの長さ方向の増分を伴う。第 2 レット棒以後では、完全焼鈍を加える工程は無いからもし結晶粒が単に延されるだけならば第 2 レット棒の結晶粒を回転だ円体と仮定した場合、第 2 レット棒を基準とした横断面減少率が r の時の結晶粒幅 b は (1) 式で示されるはずである。

$$\frac{b^2}{b_0^2} = (1-r) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし r : 第 2 レット棒からの横断面減少率

b_0 : 第 2 レット棒の結晶粒幅

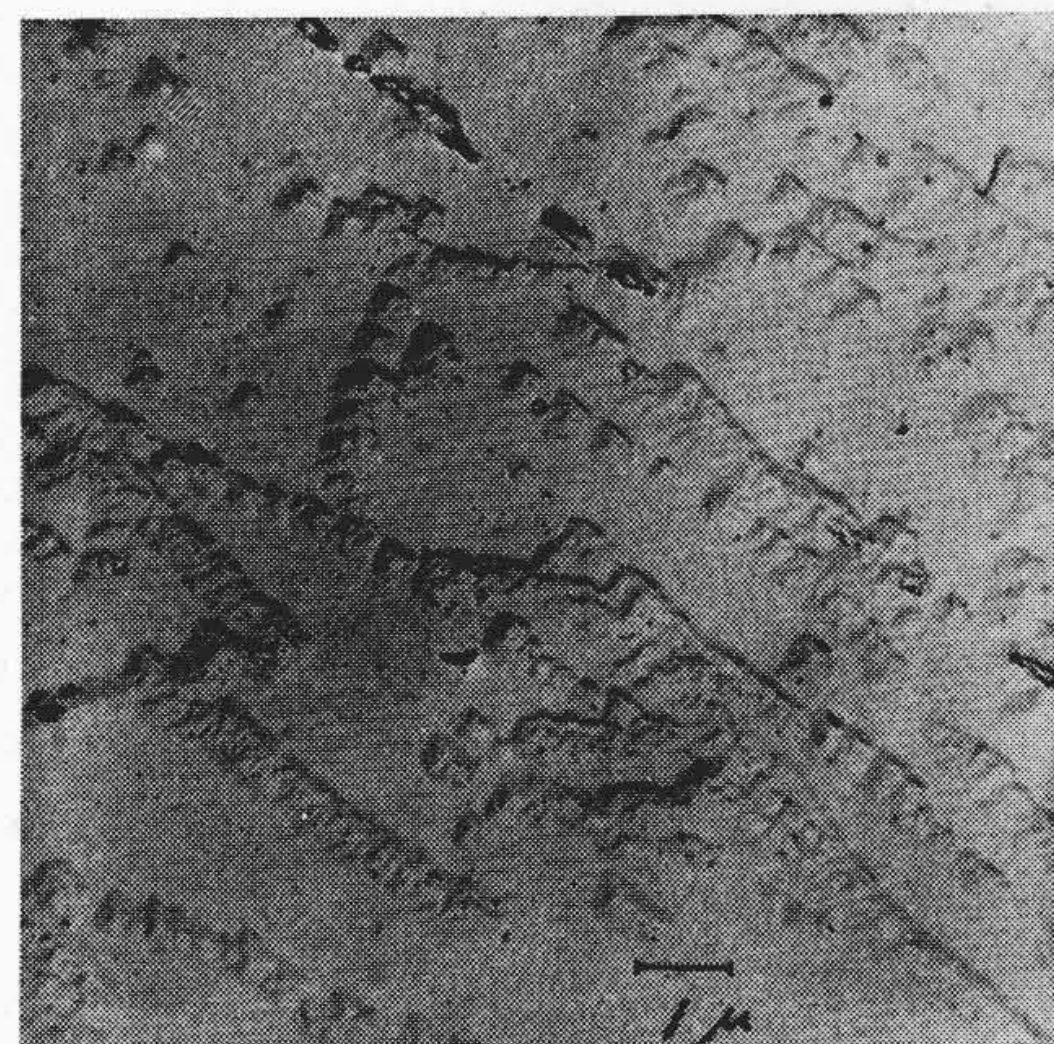
b : r の時の結晶粒幅

しかし得られた値は第 1 表に示すように予想より 1 けた小さい値になっている。

* 日立製作所茂原工場

第 1 表 繊維幅計算値と実測値の比較

試 料	第 2 レット棒の結晶幅 (mm)	加工度 r の計算 繊維幅 (mm)	加工度 r の実測 繊維幅 (mm)	加 工 度 (横断面減少率) (%)
A	0.40~0.10	1.2×10^{-1} ~ 2.3×10^{-2}	1.2×10^{-1} ~ 3.3×10^{-3}	$r=88.0$
B	0.40~0.10	6.9×10^{-2} ~ 1.7×10^{-2}	$10^{-2} \sim 10^{-3}$	$r=97.0$

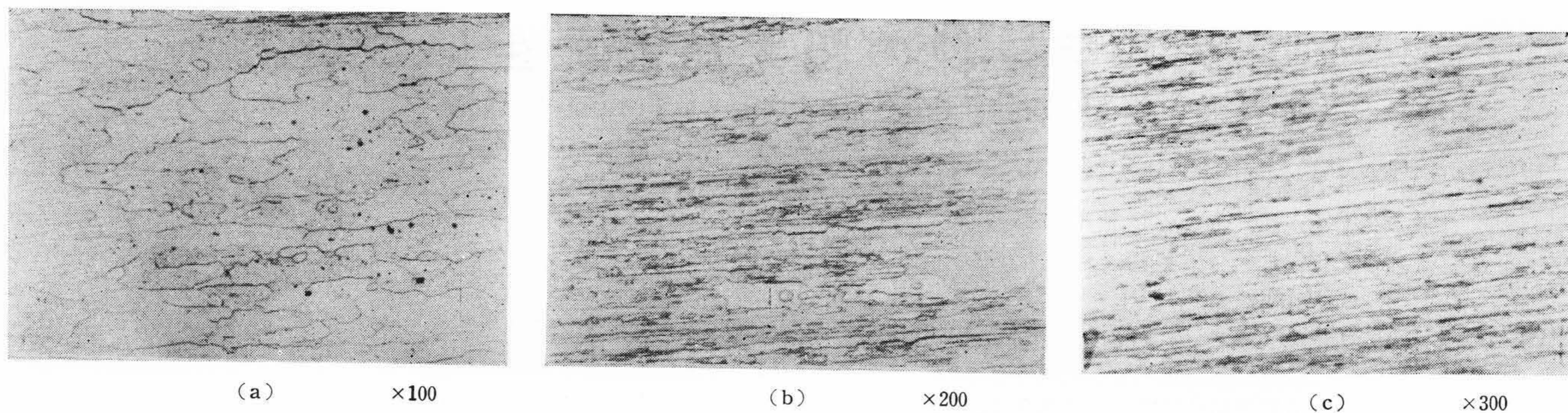


第 1 図 $r=88\%$ 棒の副結晶形式状態

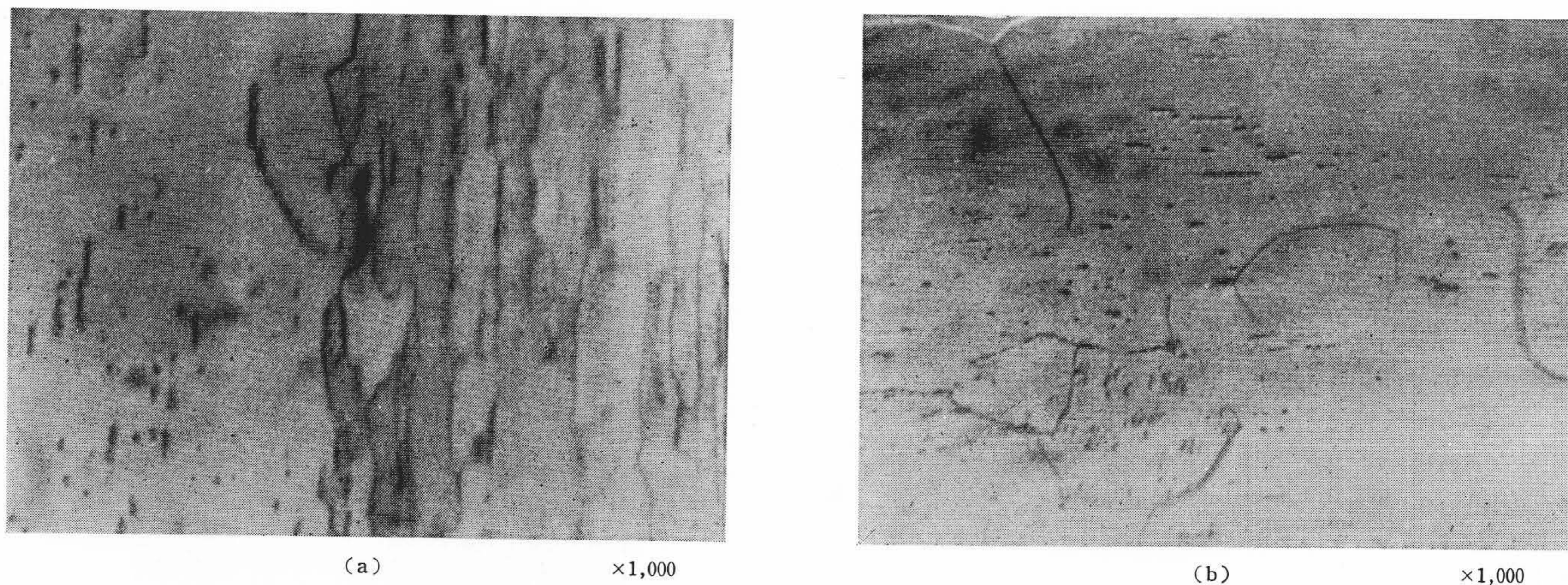
これは加工による結晶粒界の増加を示すものであって、小笹氏⁽²⁾の観察と同様、加工によって生じた転位がその加工温度でポリゴン化し副組織を形成することにほかならない。第 1 図は A 試料の 1 部で副結晶が漸次形成されつつあることを示す。

3.2 結晶成長に及ぼす加工度の影響

加工が進むにつれ副組織は発達し繊維状組織を形成する。この繊維状組織が同一焼鈍条件で加熱された場合加工度のある範囲を境にして結晶成長の状態が著しく変化することが認められた。加工のパラメータとして横断面減少率 r をとれば 1,700°C 5 分の焼鈍で第 2 図(a), (b), (c)に明らかなように $r=97.47\%$ では繊維状組織は消滅し結晶粒成長が認められる。ところが $r=99.60\%$ では繊維状組織と成長した結晶粒が共存する状態で、 $r=99.87\%$ ではやや肥大した繊維状組織のみとなる。この傾向は $r=99.60\%$ の加工度範囲を境界にしていずれの試料についても認められた。 $r > 99.60\%$ の結晶成長は Meijering⁽³⁾らのリークモデルと同様の形態を取っているが、その成長は第 3 図(a)に示すように副組織を形成するポリゴンウォールの破壊によって行われている。3,000°C 以上で数分焼鈍すると 1,700°C 焼鈍で知られた境界加工度を境に結晶粒の大きさの著しい変化が見られる。第 4 図(a), (b), (c)に明らかなように境界加工度より小なる範囲では個々の結晶粒は小さく、大なる範囲では個々の結晶粒は著しく大で中間の境界加工度では 2 者が混合した組織を示している。 $r=88\%$ の 3,000°C 焼鈍後の組織を拡大する

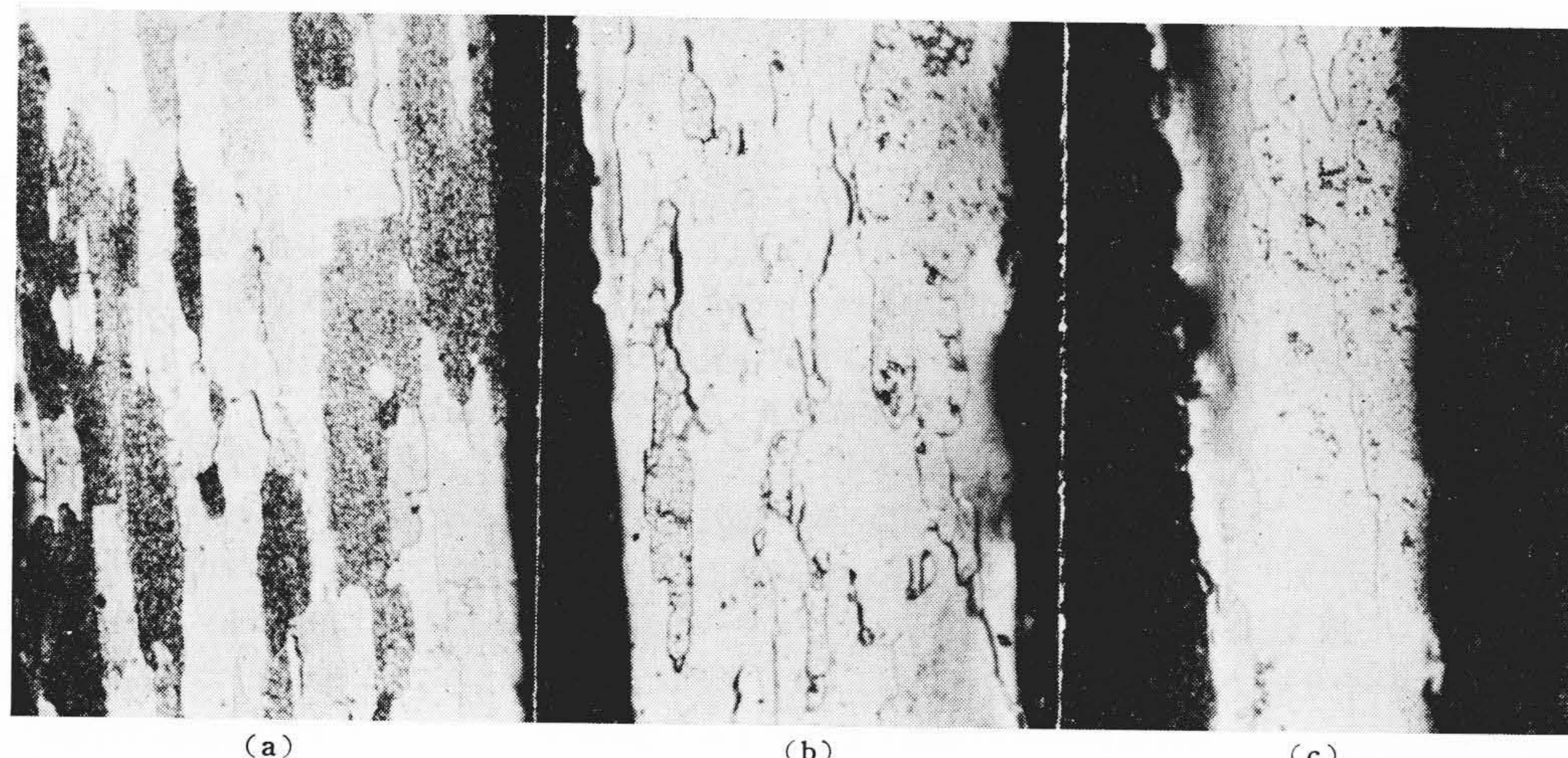


(a)は $r=97.47\%$, (b)は $r=99.60\%$, (c)は $r=99.87\%$ である
第 2 図 1,700°C 5 分焼鈍による各加工度繊維組織の変化



(a)は $r \geq 99.60\%$ 副組織の 1,700°C 5 分焼鈍後の組織, (b)は $r=88.0\%$ 副組織の 3,000°C 焼鈍後の組織

第 3 図 焼鈍による副結晶の成長および粒界破壊状態



(a)は $r=97.47\%$, (b)は $r=99.60\%$, (c)は $r=99.87\%$ の試料である。99.60%を境にして結晶粒の大きさに変化が認められる。ただし(a)(b)(c)とも等倍率。

第 4 図 3,000°C 焼鈍による各加工度試料の再結晶粒の大きさ

と第 3 図(b)のように再結晶核が成長した小結晶粒と副結晶粒界の成長と破壊が観察される。この共存の状態は第 4 図(a)にも認められる。ここに焼鈍後の結晶粒の大きさは副結晶粒界の存在によってタングステンにあたえられた加工量との間になんらかの関係が成立することが予想される。そこで完全焼鈍体の結晶粒を回転た円体と仮定すれば体積 V 中に含まれる結晶粒数 N_G は(2)式で示され、加工が r から dr だけ進んだ場合に焼鈍後の結晶粒数に dN_G の増加をきたし、さらに dN_G は r の時の N_G に対し $f(r)$ なる確率で増加

するものと仮定すると(3)式が成立する。

$$N_G = \frac{4V}{3tab^2} \dots\dots\dots (2)$$

ここに

a : 結晶粒長軸
 b : 結晶粒短軸

$$\frac{dN_G}{dr} = f(r)N_G \dots\dots\dots (3)$$

(3)式を積分することにより(4)式が得られる。

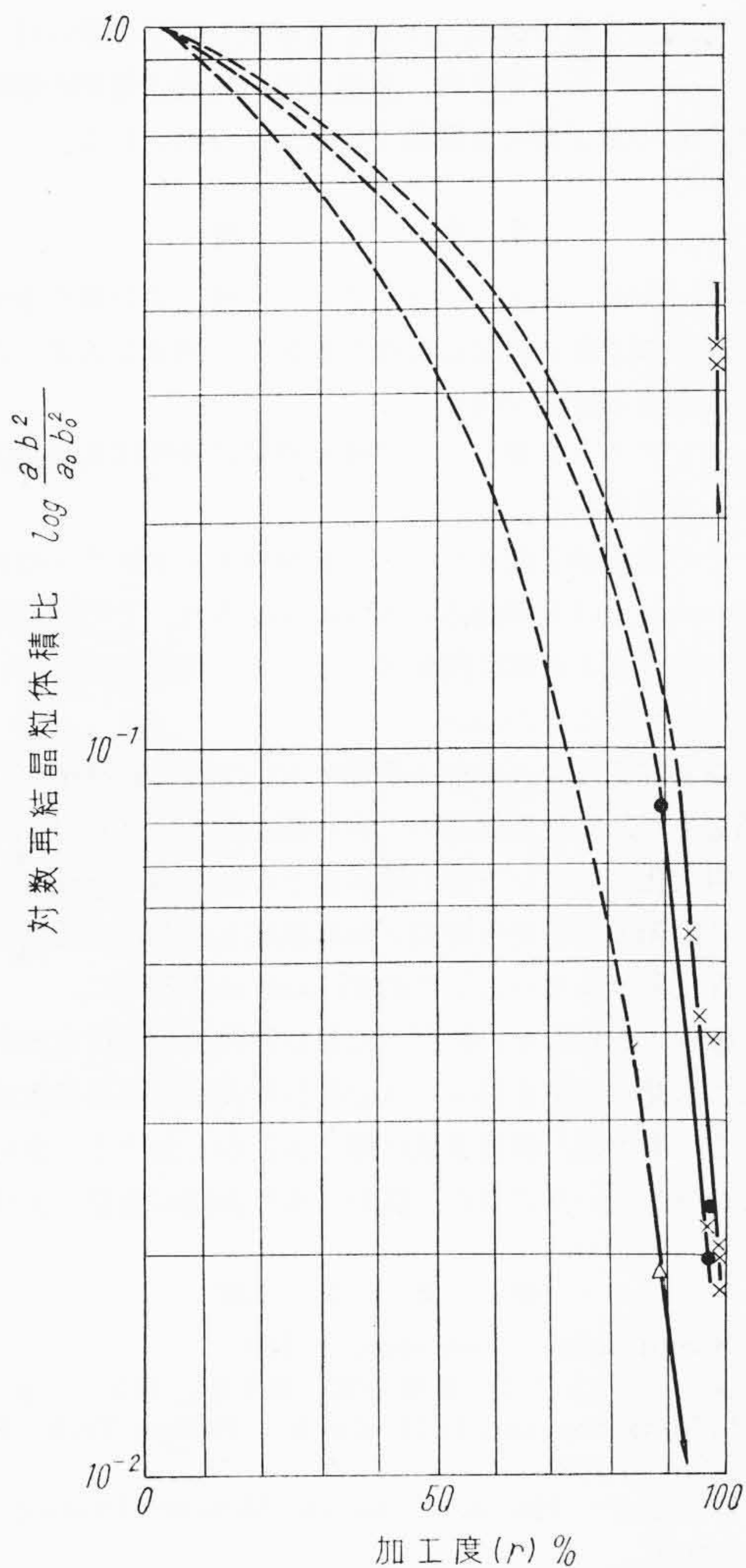
$$\ln \frac{ab^2}{a_0b_0^2} = -F(r) \dots\dots\dots (4)$$

a_0 : 最初の結晶粒長軸

b_0 : 最初の結晶粒短軸

3,000°C 焼鈍で得られた結晶粒の大きさと加工度との関係を第 2 レット棒の結晶粒を基準にして求めると第 5 図のとおりである。境界加工度より小さい範囲では(4)式は成立し、 $88.0\% \leq r \leq 99.2\%$ の限定された範囲では加工度が定まると線径にかかわらず(5)式が成立することが知られた。

$$\ln \frac{ab^2}{a_0b_0^2} = -kr \dots\dots\dots (5)$$



×, •, △印はインゴット別試料を示す。△印は異常値を示したが(5)式を満足している。

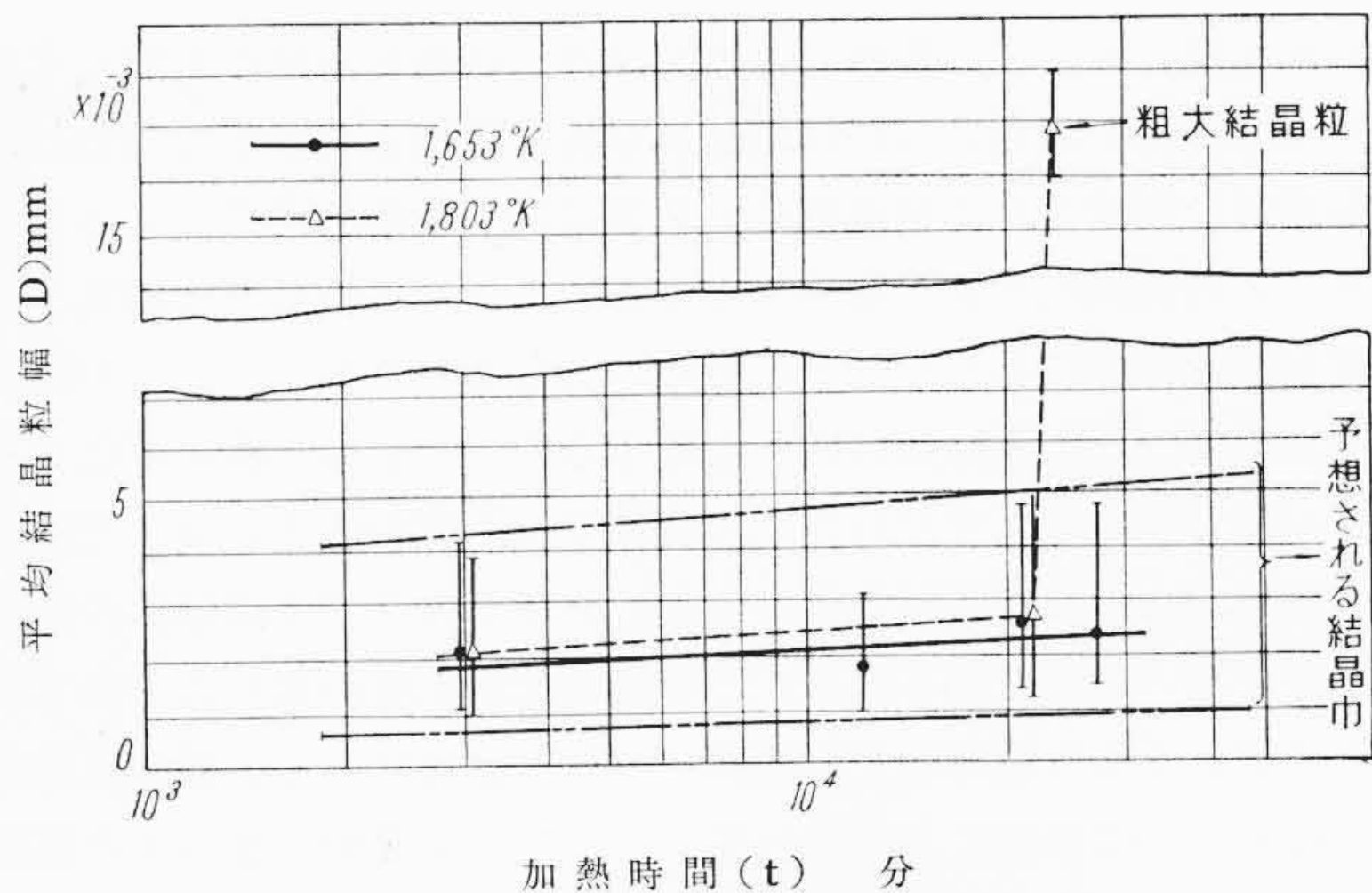
第5図 加工度と再結晶粒体積比の関係

k : 19~14 の数値をもつ常数

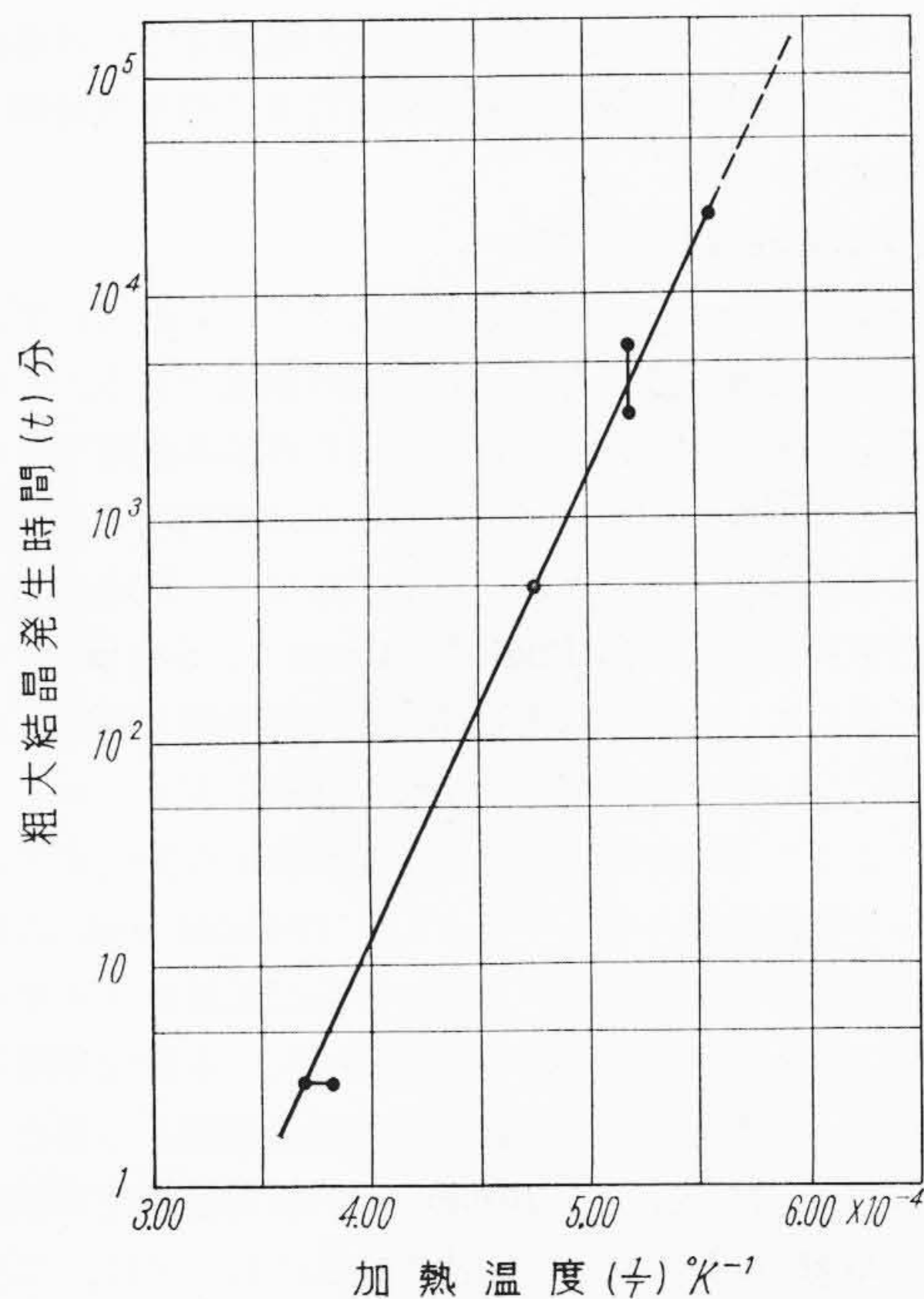
ここに境界加工度より小さい範囲では、結晶粒の大きさは加工度によって支配され、副結晶粒の成長がその重要な役割を占めていることがわかる。境界加工度より大なる範囲では(4)式は成立せず、加工とは無関係に再結晶粒は第2レト棒の結晶粒の大きさに近い。ここに細線で見られる粗大結晶粒は加工度の小さい太棒もしくは線で見られる結晶成長と性質を異にしたものであって組織依存性をもっていることが知られる。

3.3 長時間加熱による粗大結晶の発生

傍熱形電子管に使用されるタングステン線に発生する結晶粒は $r=99.60\%$ の境界加工度よりかなり大きい加工度であって粗大結晶粒である。前節における $1,700^{\circ}\text{C}$ 5分焼鈍の結果から加工度の増加によって粗大結晶の発生が抑制されていることが知られ、また粗大結晶の成長が副結晶界の破壊もしくは成長によって支配されていることが第3図(a)に認められる。このように副結晶の状態によって粗大結晶発生成長が支配されるならば、発生は温度と時間の関数で示されることが予想される。そこで $r \geq 99.60\%$ の 20.7 MG 線を用いて $1,653 \sim 2,450^{\circ}\text{K}$ の任意の温度を選び、等温加熱で粗大結晶が発生するまでの時間を求めた。第6図に粗大結晶発生の状況を示す。測定値にはかなりのバラツキが認められるが粗大結晶の発生成長は副組織幅の成長速度とは一致せず急速であって、粗大結晶粒は副結晶の成長結果ではない。粗大結晶核発生の検出はきわめて困難であるから、粗大結晶が線径の $1/2$ 以上を占める最短の時間をもって粗



第6図 加熱時間と結晶粒幅との関係



図中同温もしくは同時間に2個の打点があるものは、各々の条件で、粗大結晶発生時間がその範囲にあることを示す。

第7図 粗大結晶発生時間と温度との関係

大結晶発生時間とすると第7図のような関係が求められた。第7図より(6)式が導かれる。

$$t = t_0 \exp \frac{Q}{RT} \quad \dots \dots \dots (6)$$

ここに t : $T^{\circ}\text{K}$ における粗大結晶発生時間
 t_0 : 常数
 T : 絶対温度
 R : ガス常数
 Q : 活性化エネルギー

また Q および t_0 の値は各々 97.4 kcal/mol , $4.27 \times 10^{-8} \text{ min}$ が得られる。ここに境界加工度より大なる範囲の線の粗大結晶発生時間は温度の指数関数であることがわかった。

4. 考 察

4.1 加工度による再結晶特性の相違について

完全焼鈍の第2レト棒を基準とした横断面減少率を加工度のパラメータとすると、タングステン棒および線の再結晶特性は、ある境界加工度によって二つに大別される。加工法の相違、ドープの種類および量によってこの境界加工度の値が変化することはありうる。

境界加工度より小さい範囲では再結晶は一次再結晶核の生成とその成長も副結晶の成長あるいは副結晶粒界の破壊と共存して行われ、高温焼鈍で形成される結晶粒の大きさは加工量の大きさによって定まる。この範囲内の加工度が大なるところで対数結晶粒体積比が加工度と直線関係にありかつその傾斜が大なるところから、この範囲内の加工度の線の再結晶特性を支配する因子の主体が漸次変化することが考えられる。すなわちこの範囲で加工度が小さいほうでは再結晶核生成とその成長が主体をなし、大なるほうでは副結晶の成長が支配することが予想される。この傾向は加工度が進むにつれてますます著しくなり境界加工度範囲を超えた線はほとんど副結晶粒界の成長もしくは破壊に支配されている。また境界加工度以上の範囲の線の焼鈍後の組織が二次再結晶粒で占められる。一方境界加工度範囲以上で加工度が大きいほど副結晶の成長が起りがたい傾向は加工による副組織の密度、副結晶粒の方向、ひずみなどが関係するものと推定される。これらが副結晶粒界の熱的破壊あるいは移動を起りがたくして、同温度では副結晶粒界の変化までの潜伏時間を長くするためと考えられる。

4.2 粗大結晶発生について

傍熱形電子管ヒータに用いられるタングステン線はいずれも再結晶特性変化の境界加工度より大なる範囲の細線である。この線に発生する粗大結晶の発生時間が比較的低温の再結晶温度でも(6)式で示されるような温度の関数で示されることは実用面でも品質保障の点から見ても重要であることはいままでの間。細線の二次再結晶粒の結晶方位の研究は既に Pugh⁽⁴⁾, Rieck⁽⁵⁾, Swalin⁽⁶⁾ らによって明らかにされているが、二次再結晶の発生時間と温度、および加工度の関連についてはまだ明らかでない部分がある。エミッション像の観察によって Robinson⁽⁷⁾ は再結晶小粒子の発生までの時間と温度とからその活性化エネルギーとして 194 kcal/mol に相当する値を求めたが、その値がタングステンの自己拡散エネルギー約 140 kcal/mol⁽⁸⁾ よりかなり高い点に疑問がある。本研究で得られた活性化エネルギーは Pugh が副結晶成長の組織観察から得た 100 kcal/mol にほとんど等しく、また Robinson が粗大結晶粒界移動速度から得た 110 kcal/mol に近い。二次再結晶においては、二次再結晶核発生のためのエネルギーを必要としない点を考慮すると、本報で

求めた粗大結晶発生の駆動力は副結晶成長および破壊に伴う粒界面張力であることが推定され、発生までの時間は最初の副結晶組織の状態すなわち加工度にも関係することが理解される。

5. 結 言

$K_2O-SiO_2-Al_2O_3$ 系ドーパタングステン棒および線の金属組織の観察によって加工度と再結晶特性の変化との関連を追求した結果、次のような事実と結論を得た。

- (1) タングステン線もしくは棒の再結晶特性はある境界加工度によって大別される。
- (2) その境界加工度より小さい範囲のタングステンの再結晶は加工度が大なるほど副結晶の成長に支配され、その対数再結晶粒体積比と加工度との間に関係式が成立し、狭い範囲においては一次式で示されることがわかった。
- (3) 境界加工度より大なる範囲においては、組織依存性の二次再結晶を生じ、完全焼鈍後の二次再結晶粒子の体積は加工度と無関係に粗大化し第 2 レット棒の結晶粒子の大きさに近づく。
- (4) この粗大結晶発生時間と加熱温度との間に指数関数が成立し、活性化エネルギーとして約 97 kcal/mol を得た。

終りに臨み、ご指導をいただいた日立製作所中央研究所伊地山博士、またご援助ご激励を賜った日立製作所茂原工場長橋本博士をはじめとする工場幹部、関係各位に厚くお礼申しあげる。さらに実験にご尽力をいただいた岩瀬氏、関野、水野両嬢に謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) C. S. Smithells: Tungsten, p. 139
- (2) 小笹稔: 粉末冶金技術協会誌 第 7 巻, 第 2 号, p. 41
- (3) J. L. Meijering and G. D. Rieck: Philips Tech. Rev. 19 (57/58) p. 109
- (4) J. W. Pugh: Hochschmelzende Metalle (Plansee seminar) p. 97
- (5) G. D. Rieck: ibid p. 108
- (6) R. A. Swalin and A. H. Geisler: J. Inst. Metals 86 (57/58) p. 129
- (7) C. S. Robinson: J. App. Phys. 13 (1942) p. 647
- (8) J. E. Dorn: J. Mech. Phys. Solid. 3 (1954) 85

日 立 評 論

別冊 45 号ポンプ特集号

- ・最近の低揚程ポンプの動向
- ・最近の高圧ポンプの動向
- ・諸塚揚水発電所ポンプのモデル実験
- ・諸塚揚水発電所用ポンプの吐出し弁閉鎖速度の決定について
- ・諸塚揚水発電所 56,500 kW ポンプ現地試験
- ・エルメックス納斜形軸流ポンプ
- ・揚水発電所用ポンプ水車

- ・揚水発電所用ポンプ起動時のサーシタンクの水位変化
- ・ポンプの吸水槽について
- ・家庭用ジェットポンプ
- ・管路により粒群の水力輸送に関する研究と応用
- ・岩手県電力局逆川納ポンプの自動運転
- ・ポンプ制御方式
- ・最近のポンプ用三相誘導電動機の動向

発行所 日立評論社

取次店 株式会社オーム社書店

東京都千代田区丸の内 1 丁目 4 番地
振替口座東京 71824 番
東京都千代田区神田錦町 3 丁目 1 番地
振替口座東京 20018 番