

タングステン線の延性に与えるルテニウムの効果

Effects of Ruthenium on the Ductility of Nonsag Tungsten Wire

渡 辺 潔*
Kiyoshi Watanabe

要 旨

ルテニウム成分がタングステン線に与える影響を検討した結果、0.1 重量 % のルテニウム成分が 0.2 mmφ タングステン線の焼なまし後の延性を著しく改善することを見いだした。その最大引張伸び率は 35% 程度であった。

1. 緒 言

タングステンは高融点金属であるため電子管などの電極部品材料として欠くことのできない材料である。しかしながら常温近辺に塑(そ)性一脆(ぜい)性遷移温度を有するため、赤熱した状態で加工するかあるいは金属組織を稠密(ちゅうみつ)にすることによって遷移温度を下げ延性のある状態で加工するのが通常である。常温における延性を改善することは複雑な形状を有する電子管部品の整形加工に有利であり、また高温での延性をさらに改善してたとえば X 線管用ターゲットの表面荒れなどの有害なる欠陥の発生を防止することができる⁽¹⁾など、部品製作上また製品品質上きわめて大きな効果をもっている。

この観点から代表的なタングステンの延性改善のための合金元素を眺めると VIIA 族のレニウムが著名である。R. I. Jaffee らの 40 % Re に至る多量成分の検討⁽²⁾や、J. W. Pugh らの約 7 %以下の微量成分についての検討⁽³⁾があって彼らは著しい効果を上げている。またレニウムと同じ 3 周期目の VIII 族元素であるオスミウムについてもモリブデンに添加した際常温の延性を改善することが報じられている⁽⁴⁾。また一方シーメンスの特許⁽⁵⁾に回転陽極 X 線管用ターゲットに W-O₃ 合金を用いたときオスミウムの 1% はレニウムの 5~10% に相当する効果があることを述べている。VIA のタングステンに対して外かく電子が多い VIIA, VIII 族の遷移金属が添加されたとき延性により効果をもたらすことは興味ある問題であって、2 周期目ではあるが VIII 族のルテニウム元素について試みる価値があると考えた。実験装置の関係上この W-Ru 合金を粉末冶金法で作る約 0.2 mmφ (115 MG) まで線引して焼なましを行ないその延性を調べることにした。その結果 0.1 % Ru の添加によってノンサグタングステン線は著しい室温延性を示し最大 35% の引張伸び率を示した。以下その実験内容について述べる。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料 製 作

タングステンに固溶するルテニウムの量は Hansen⁽⁶⁾ が用いた E. Ranb らの 1.5 %と R. P. Elliott⁽⁷⁾ が用いた A. R. Kaufmann らの約 6 % (1,500°C) とでかなりの相違があるが、W-Ru 合金の経済性の観点と前述のタングステンに対するオスミウムの微量効果と同様な結果を期待する観点から本実験ではルテニウムの量を表 1 のように選んだ。

W-Ru 合金の製作方法としては現有設備を使用することにして粉末冶金法を採用した。この場合ルテニウムの添加方法には、金属粉末をタングステン金属粉末に混合する方法とルテニウムを水溶性の化合物に変えてタングステン酸化物に添加する方法とがある。タングステンに対するルテニウムの固溶度がじゅうぶん小さいことが考

* 日立製作所電子管事業部

表 1 試料名と主要製作工程における Ru 量

試 料 名	添 加 量 (w/o)	工 程 名		
		フッ酸洗浄 (w/o)	焼 結 上 り (w/o)	0.7φ 線引上り (w/o)
WR~3 A	0.5	0.51	0.40	*
3 B	0.1	0.12	0.09	0.10
3 C	0.05	0.06	0.04	0.04
3 D	0.01	0.012	0.011	*
3 E	0	0	*	*

* 測定を省略

表 2 6 塩化ルテニウムアンモンの JACO 分光分析値

成 分	Mg	Si	Fe	Al	Mo	Cu	K	Ca	Ni	Ru
品 名										
(NH ₄) ₃ RuCl ₆	+	±	+	±	-	±	-	++	-	≡

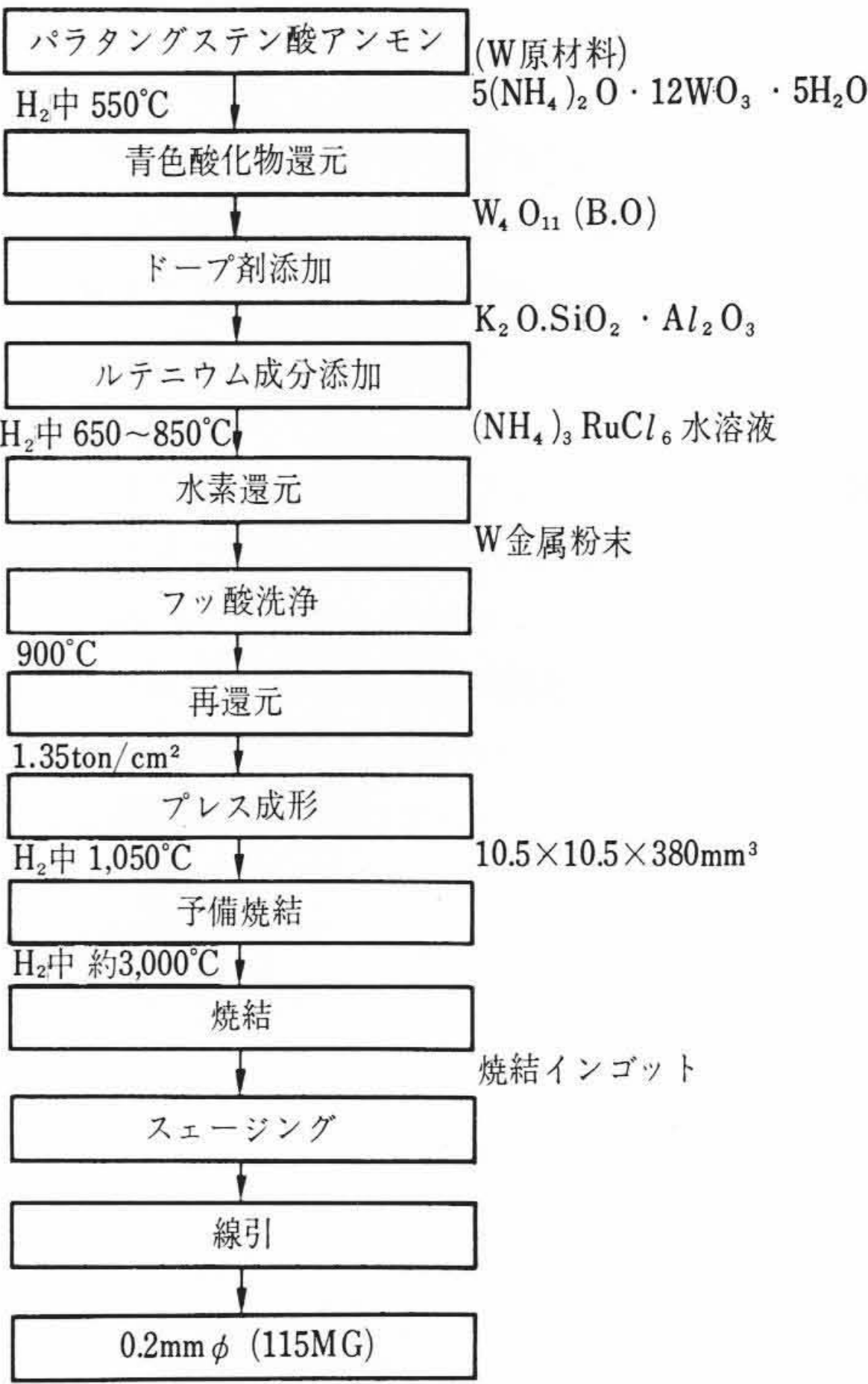


図 1 タングステンルテニウム合金線製作工程

えられるので、なるべく均一に分散しいかなる接触においても常にタングステンに対しルテニウムが微量であるように後者の方法を採用した。用いた 6 塩化ルテニウムアンモンの分光分析成分は表 2 に示すとおりである。

ルテニウム成分が加えられたタングステン青色酸化物を水素炉で還元して金属粉を作り、図 1 の工程を経て W-Ru インゴットを作った。合金インゴットのスエーピング加工はタングステンの加工より

減面率で1/2,加工温度で約50°C高めで行なわれたがWR-3A試料のみ8.1mmφで破壊した。他の試料はスエーピングおよび線引ともに問題なく0.7mmφおよび0.2mmφの試料を得ることができた。ルテニウム成分の変化がインゴットまでの工程で生じやすいことが予想できるので主要工程位置でルテニウム量を分析した。その結果は表1に示すとおりで添加した量はほとんど失われていない。

2.2 測定方法

試料製作のための測定は通常のタングステン製作に準じて行なわれた。すなわち粉末粒度の測定には島津式通気粒度測定器を用い、インゴット比重測定には水銀浴を用いた。ルテニウムの成分分析で定量値が必要なときは東京原子力産業研究所に放射化分析を依頼しチェック分析にはJACO分光分析を用いる程度とした。また粉末の形状、破面観察などには立体的に観測が可能な走査形電子顕微鏡(日立製形HSM-II)を使用し、金属組織観察にはカールツァイス製光学顕微鏡を用いた。

延性測定には東洋測器製テンシロン引張試験機(UTM-II形)を室温25°C±3°Cで使用したが測定試料の焼なましは 2×10^{-5} Torrの真空中で3分間通電加熱で行なわれた。試料は200mm長さの0.2mmφ線をV字形に曲げ焼なまし後に100mmの長さに切って使用した。温度測定にはルテニウム量が微量であるためタングステンの輝温度補正を用い、Pyro-Werk社製マイクロオプティカルパイロメーターによって測定した。一度通電電流と温度との関係を求めたあとは通電電流で温度を制御することとした。0.7mmφの線は装置の関係上水素ベルジャー中で溶断電流(F.C.)に対する一定比率の電流を用いて3分間加熱した。

線の破壊面観察のための試料作りには手動ロール器を用いて圧延破壊した。ロールとしては焼入れしたダイス鋼製のものを用いた。電気抵抗の測定は0.2mmφ,200mm長さの線を電子管ステムにV字形に張り、0°Cの水中で横河電気製ダブルブリッジを用いて行なった。

3. 実験結果

3.1 ルテニウム成分がタングステン冶金工程に与える影響

ルテニウム成分を添加したタングステン青色酸化物を650°Cから850°Cまで5段階に分れた水素炉内を同一スケジュールに合わせて還元した金属粉末のデータは表3に示すとおりで、それから明らかなようにルテニウム成分が多いほど通気粒度は小さな値を示している。これは図2(a)(b)(c)(d)(e)で明らかなようにルテニウム成分が増加するほど細かい粒子が量的に増し同時にその微粒の径がいっそう小さくなるために生じた結果である。タップ密度は粒径と逆比の関係にあり、タップ密度とプレス体密度とは増減の傾向が一致している。この結果は当然である。

WR-3A試料を除いて焼結インゴットの密度はタップおよびプレス密度とは逆の傾向で増加している。これはルテニウム成分がニッケルその他のVIIAもしくはVIII族の元素⁽⁶⁾のように粒子の焼結を促進したものか、あるいは微細粒子が焼結を促進せしめたものかいずれとも決めがたい。WR-3Aの焼結密度低下は焼結が内部のガス放出の完了前に進んだ結果として図3にみられるような大きな穴を作ったためであって、逆説的であるが焼結が他の試料より促進されたものと考えてよい。この空孔はスエーピング加工によっても改良されず図4のように加工方向に連なる巣状のクラックとして内部に存在し、W-Ru合金棒の破壊の原因となっている。

3.2 ルテニウム成分がタングステン線の機械的性質に与える効果

0.7mmφまで加工した線をF.C.80%の電流で水素中で3分間通電加熱した後ロールで圧壊しその破面を走査形電顕で観察した結果

表3 還元金属粉末の粒度など

試料名	粉末粒度		プレス前 タップ密度	プレス体密度	焼結イン ゴット密度 *1
	還元上り	フッ酸洗浄後			
WR-3A	1.8μ	2.2μ	5.3g/cc	8.5~9.3 g/cc	1.70g/cc
3B	2.4	2.6	5.6	8.5~9.3	17.4~17.5
3C	2.6	2.8	6.1	8.5~9.4	17.5~17.6
3D	2.8	2.9	6.3	8.7~9.6	17.3~17.4
3E	3.1	3.2	6.4	9.8	17.2

*1 焼結法はインゴットの溶断電流(F.C.)の一定比率を温度条件として定め、FC40%×15分、FC50%×15分、FC88%×10分の3段階スケジュールで、水素ベルジャー中で行なった。

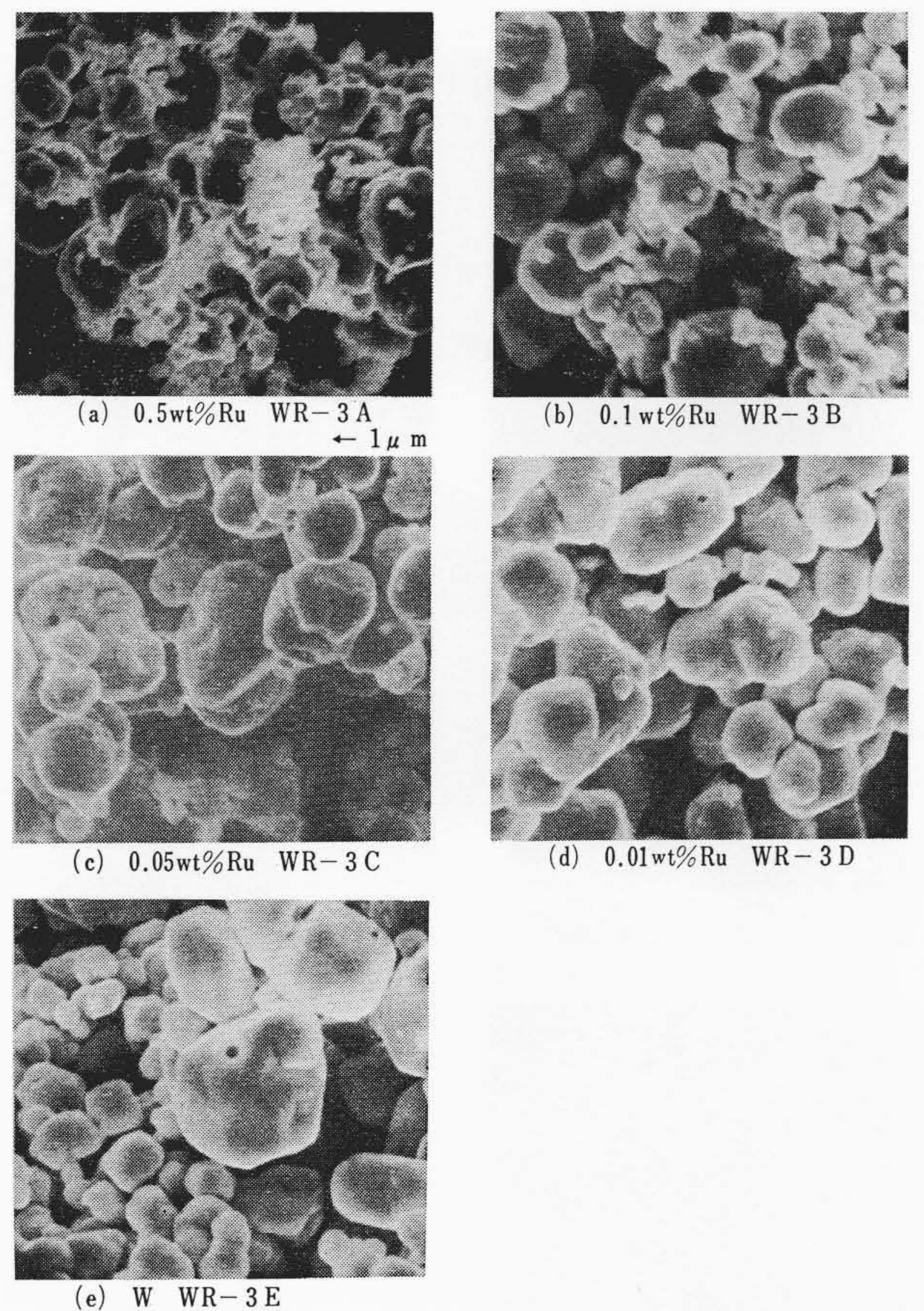


図2 ルテニウム成分がタングステン還元粒子の大きさに与える影響(×6,700×1)

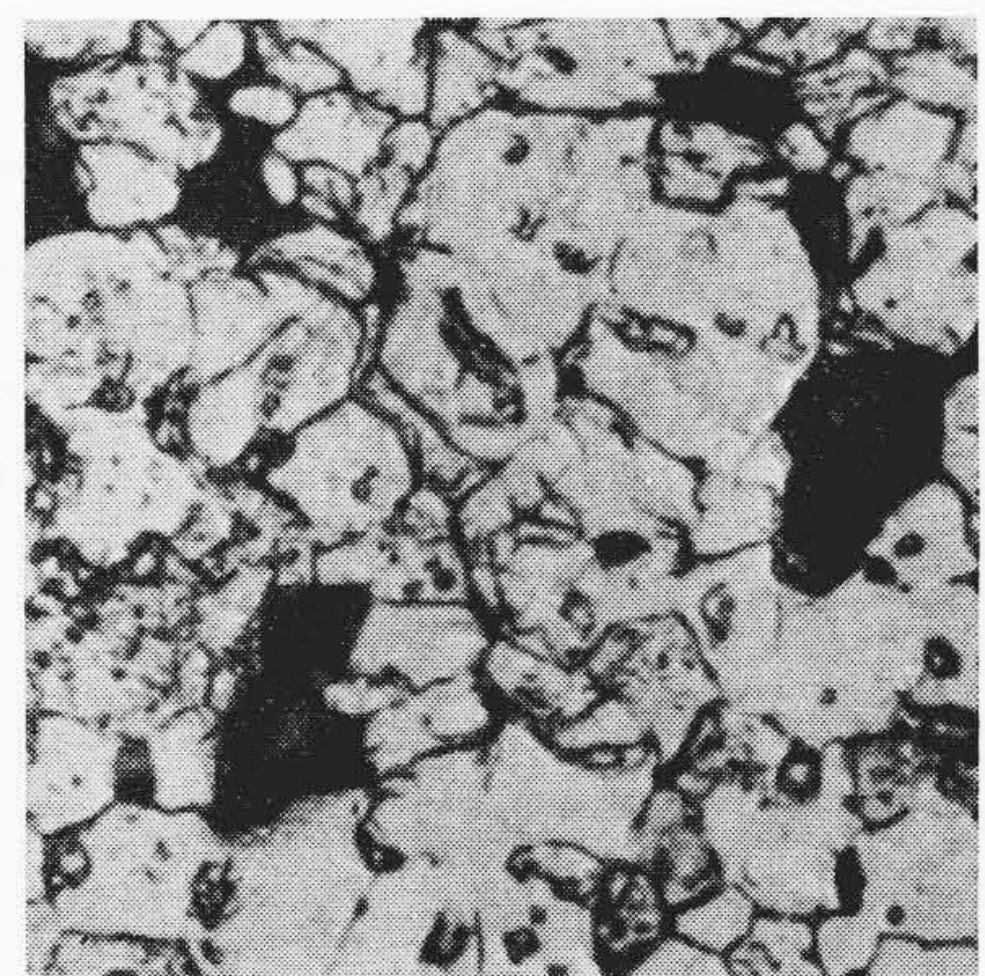


図3 WR-3A (0.5wt% Ru) インゴットの空孔(×660)

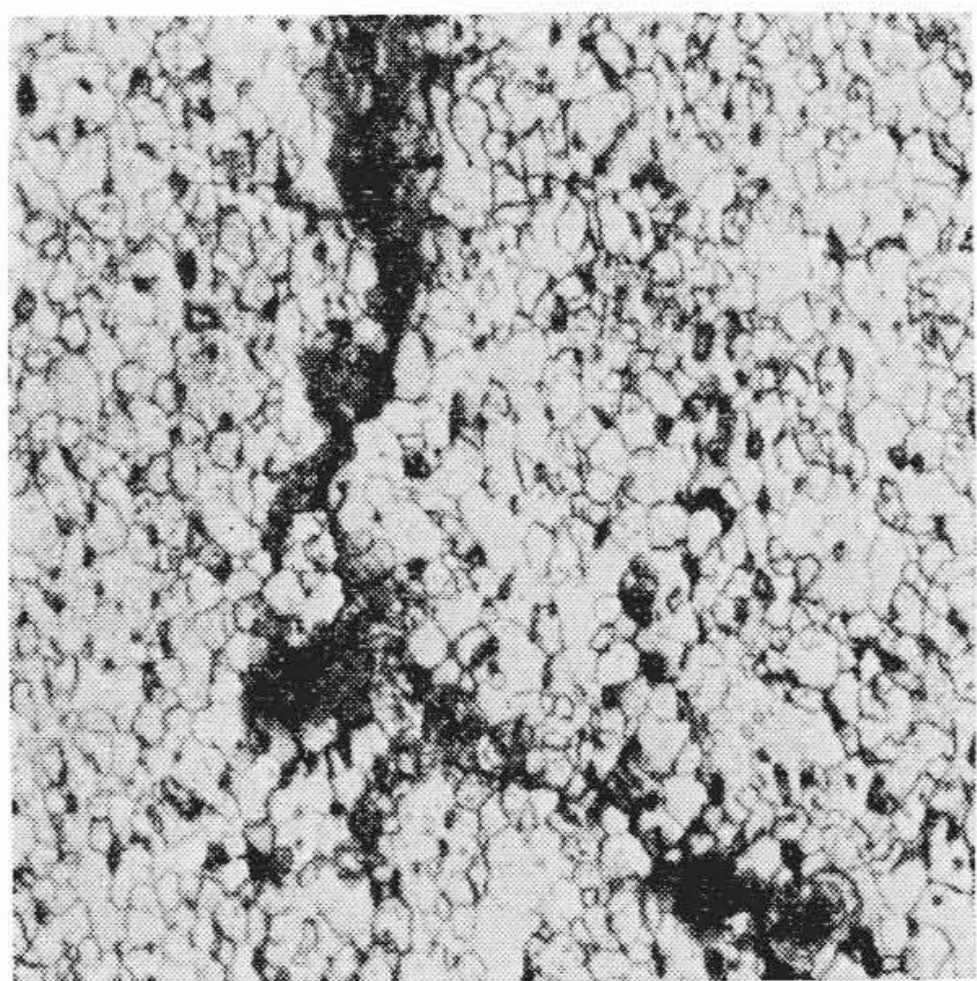
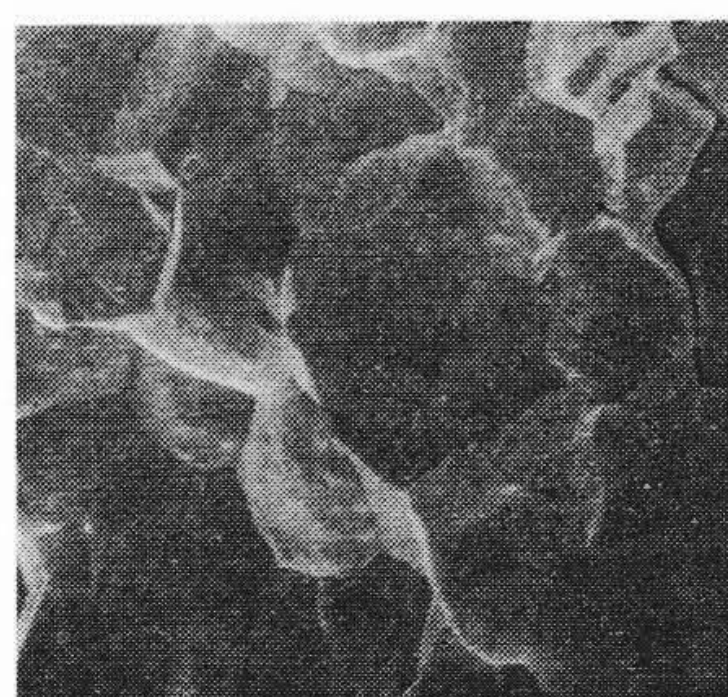
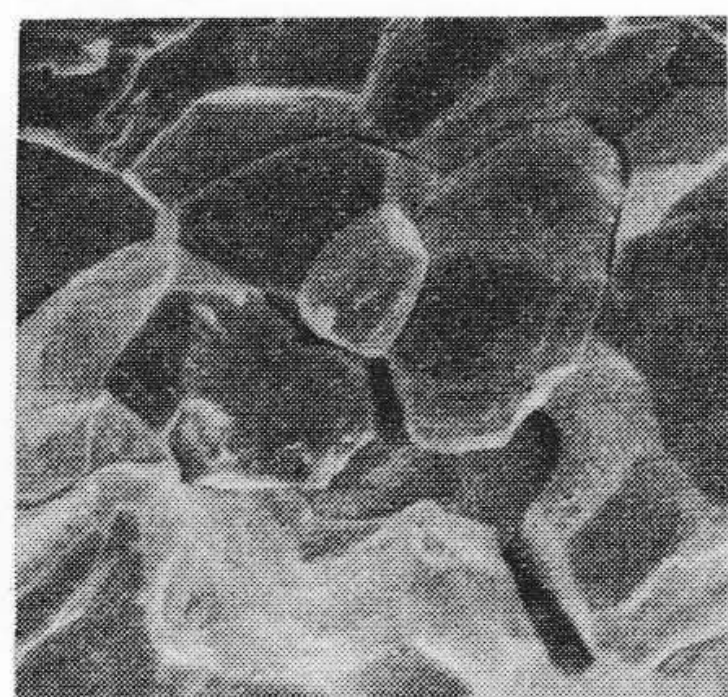
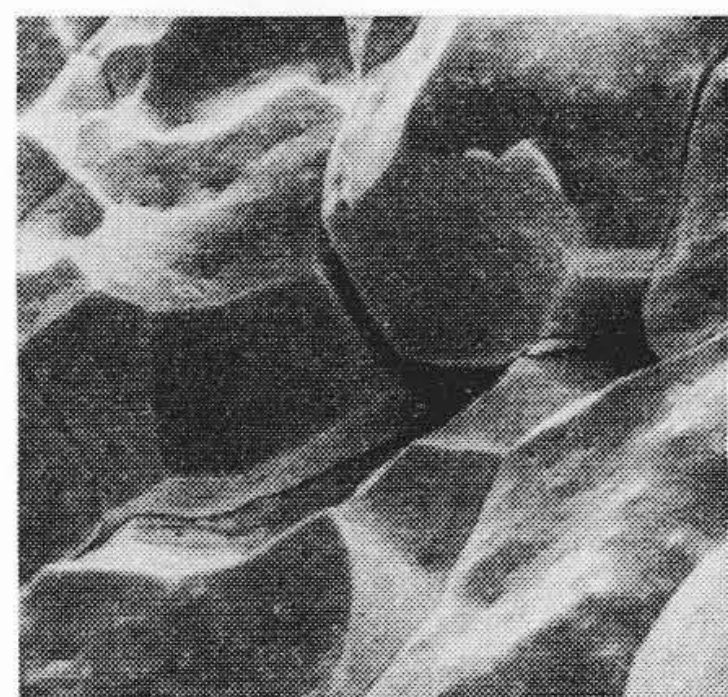
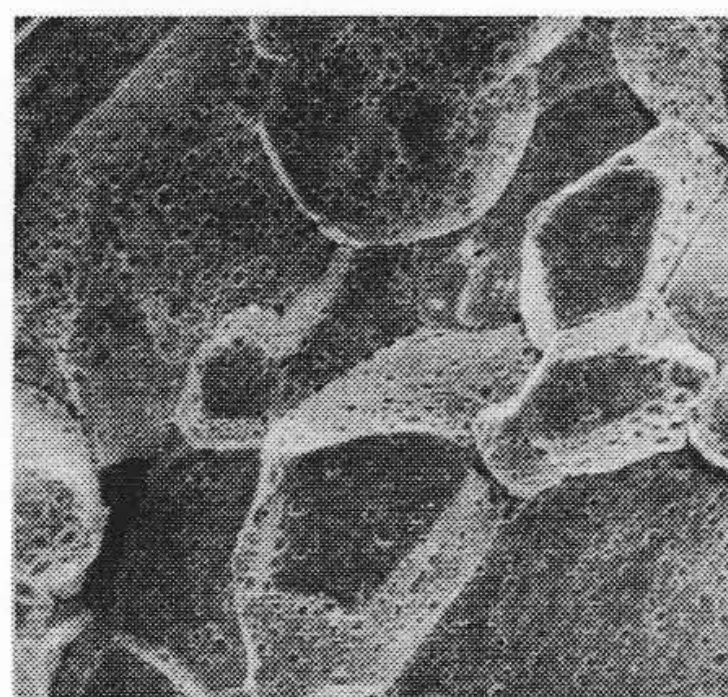
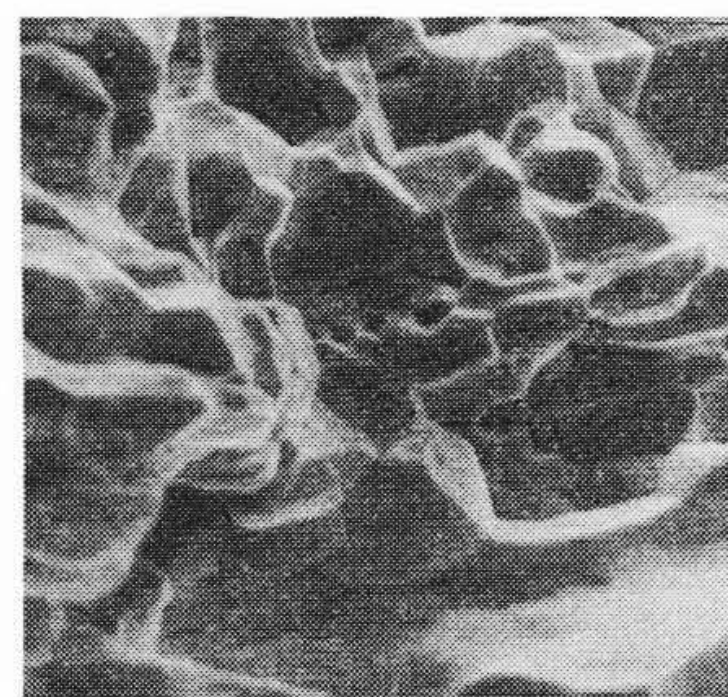
図4 紙面縦方向が加工方向 ($\times 262$)(a) WR-3B $\times 2240 \times \frac{1}{2}$ (b) WR-3C $\times 2240 \times \frac{1}{2}$ (c) WR-3E $\times 2240 \times \frac{1}{2}$ (d) アルミナ 0.05% $\times 1340 \times \frac{1}{2}$ (e) W-1% Re $\times 2240 \times \frac{1}{2}$

図5 水素ベルジャー中でF.C. 80%の通電焼鈍を行なった後ロールで線軸方向に圧延して破壊した破面

が図5である。比較のために同様処理を行なったW-1% Re合金およびアルミナドーパ分を0.05%添加したノンサグタングステン線の結果も示してある。試料が圧壊されたときすべての試料は粒界が破壊される。しかしルテニウム添加試料とW-1% Re試料に共通してのみ粒内破壊も生じている。一方、F.C. 80%は約3,000°Cに相当するためノンサグタングステン内のアルミナシリカ系のドーパ剤残留成分はガス状となって相当な内圧を引き起こしタングステン地に線軸に平行な穴の配列を生ずる。典型的な例が図5(d)のアルミナ成分0.05%の試料である。この空孔をよく観察すると図6に示すように結晶方位によって変位量が違うため穴の形状が幾何学的になっているのがわかる。この空孔は粒内破壊が行なわれた破面には観察されない。この点からアルミナシリカ系の不純物は結晶粒界に存

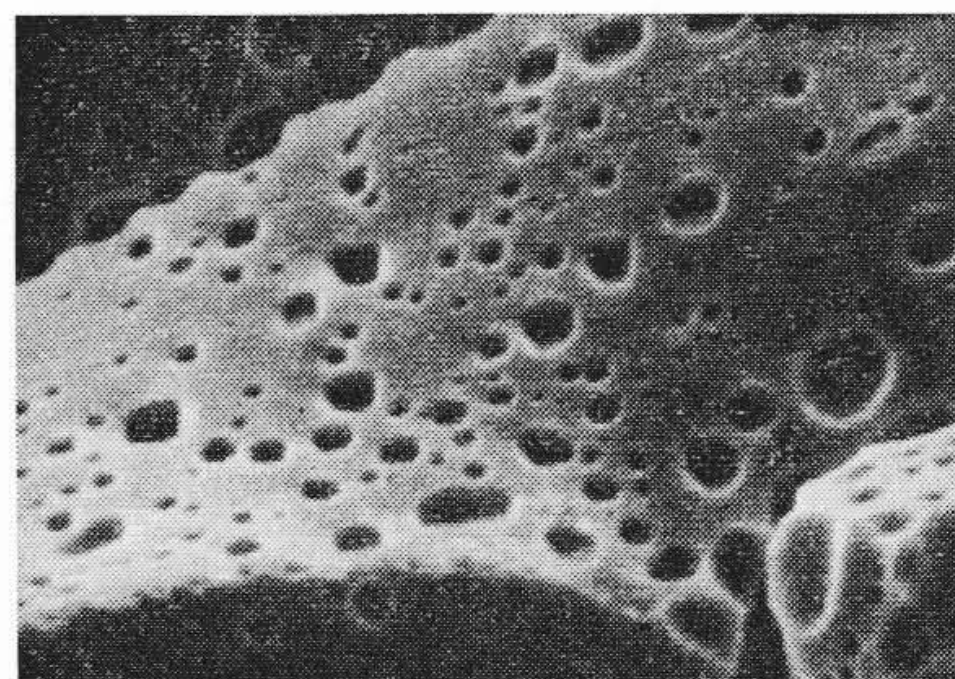


図6 F.C. 80%で現われた粒界の空孔

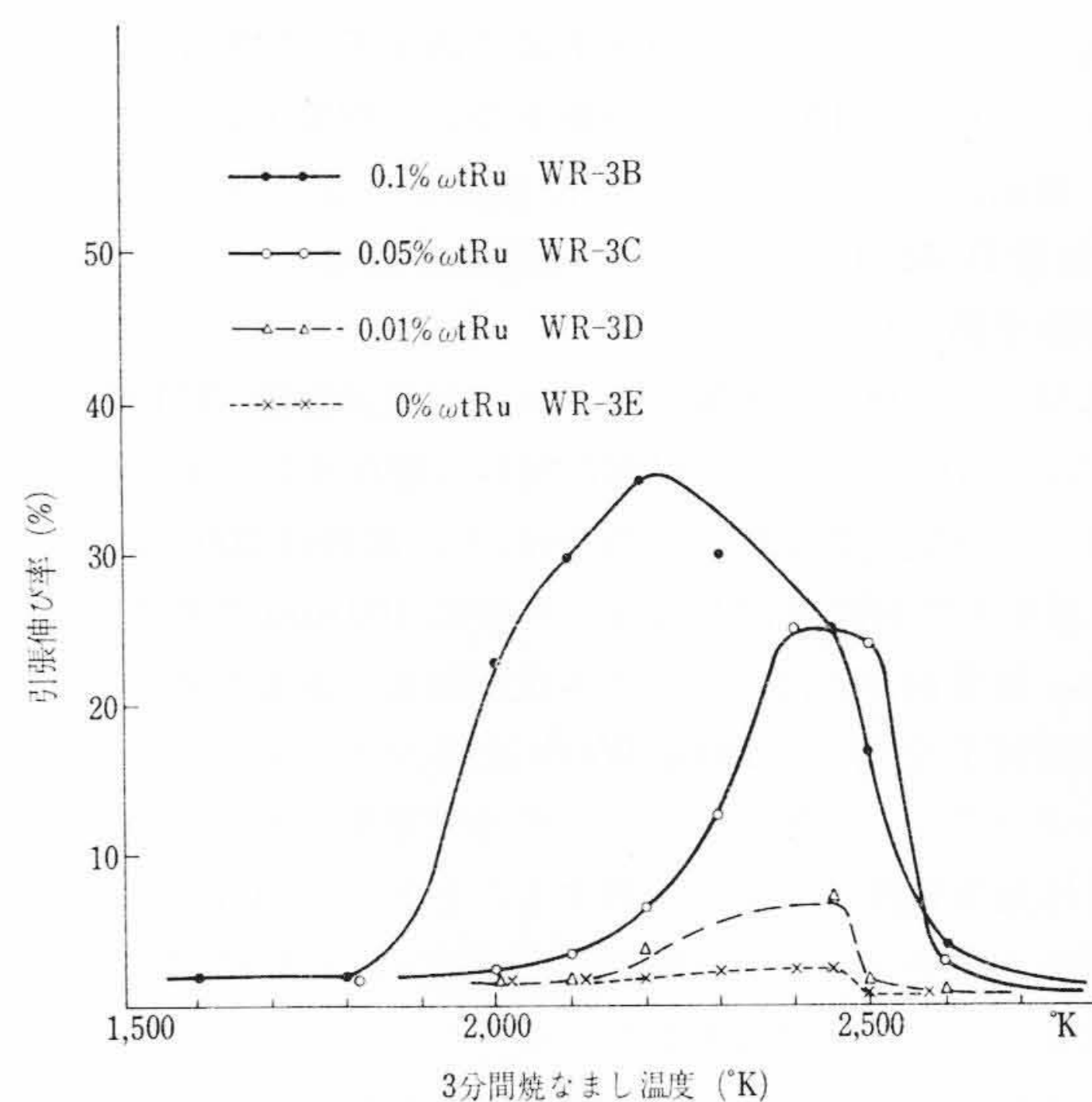
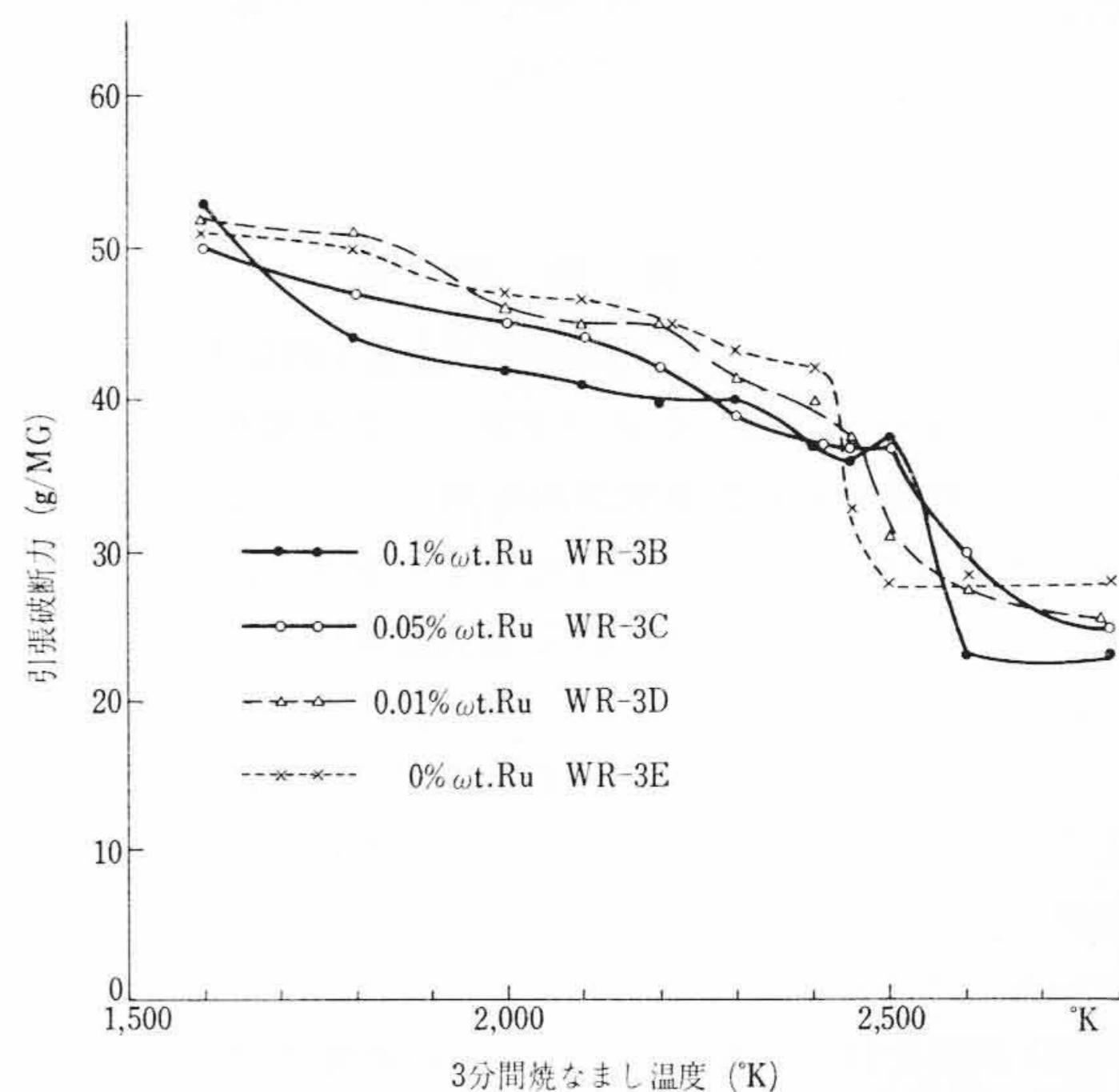


図7 W-Ru合金の焼鈍後の引張び率

図8 破断力を kg/mm^2 に換算するには g/MG 表示の破断力に3.86を掛けた数値を kg/mm^2 で読めば良い

在しやすいものと推定され、ルテニウムやレニウムはなんらかの作用で粒界の強度を改善することが考えられる。

図7は0.2mm ϕ (115MG)の試料を3分間焼なまししたときの室温における引張伸び率を示したものである。ルテニウムの添加はタングステンの室温延性を著しく改善することがわかる。ルテニウムの量が多いほど延性をもたらす焼なまし温度の範囲が広がっている。その広がり方はWR-3E(Ru, 0%)を基準にしたとき高温側および低温側ともに広がるが、特に低温側にルテニウムの効果の著しいのが特長である。図7の高温側の延性の終止点は図8に示す最大

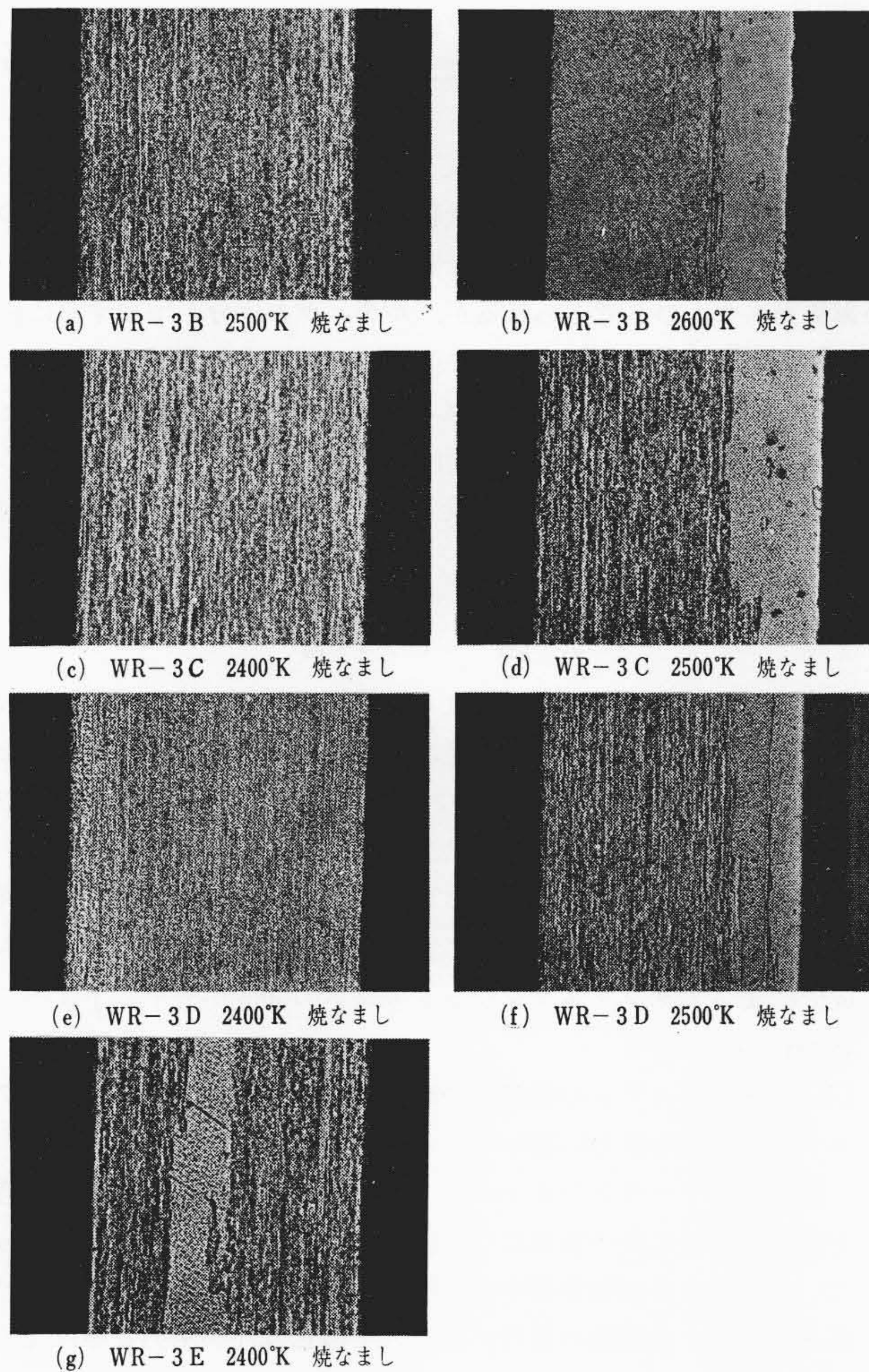


図9 破断力変化時の金属組織

破断力の $2,450^{\circ}\text{K}$ から $2,600^{\circ}\text{K}$ に至る温度範囲で生ずる急激な低下と対応している。この急激な破断力の低下は図9に明らかなように二次再結晶粒の混在によってもたらされたものである。これはタングステンの延性—脆性遷移が結晶粒径に依存する⁽⁹⁾性質のためであり、ノンサグタングステン線にルテニウムを加えたとき粗大結晶の延性を改善する効果⁽³⁾とは違っている。

各試料ともに延性を示す $2,400^{\circ}\text{K}$ の温度で3分間焼なまししたのち、ロールによって圧壊し作ったせん断破面は図10に示すとおりである。すべての試料について破壊は副結晶粒界に沿って行なわれており、WR-3Bの副結晶粒の幅が他の試料より小さいほかは、ルテニウム添加の試料に特別な破壊の様態はない。WR-3Eに空孔が並んでいるのが観察されたが、他の試料については倍率を高めても発見できなかった。これは、ルテニウムが空孔を改善することを示すのではなく、副結晶粒界は空孔に対して独立に存在することを示すものと考えられる。

WR-3BとWR-3Dについて $2,400^{\circ}\text{K}$ 焼なましロール破壊の破面を3,000倍の視野で斜めに観察した結果は図11に示すとおりである。破面に丘陵状の副結晶粒の一部が観察される。この副結晶粒は線軸に垂直な方向に成長した部分であって、この大きさは好ましくない副結晶粒の成長の大きさを示すものである。同温の焼なましではルテニウム成分の多いほうが副結晶粒の成長が起こりがたいことを示している。図8においてWR-3BおよびWR-3Cのルテニウム成分の多い試料に $2,400^{\circ}\text{K}$ から $2,500^{\circ}\text{K}$ に至る破断力のプラトーが存在する。これもルテニウム成分の副結晶の成長の阻止の働きを示すものである。

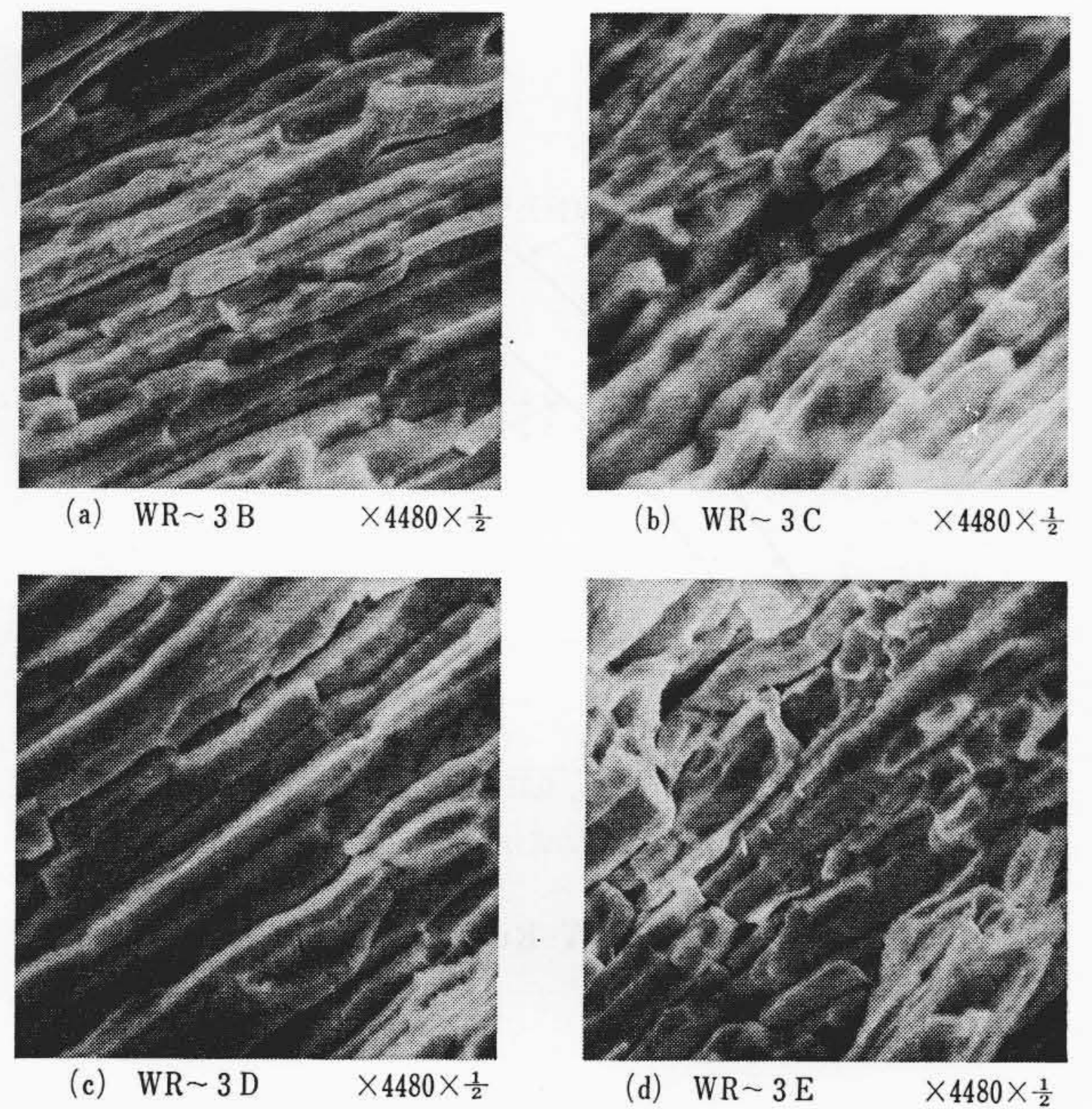
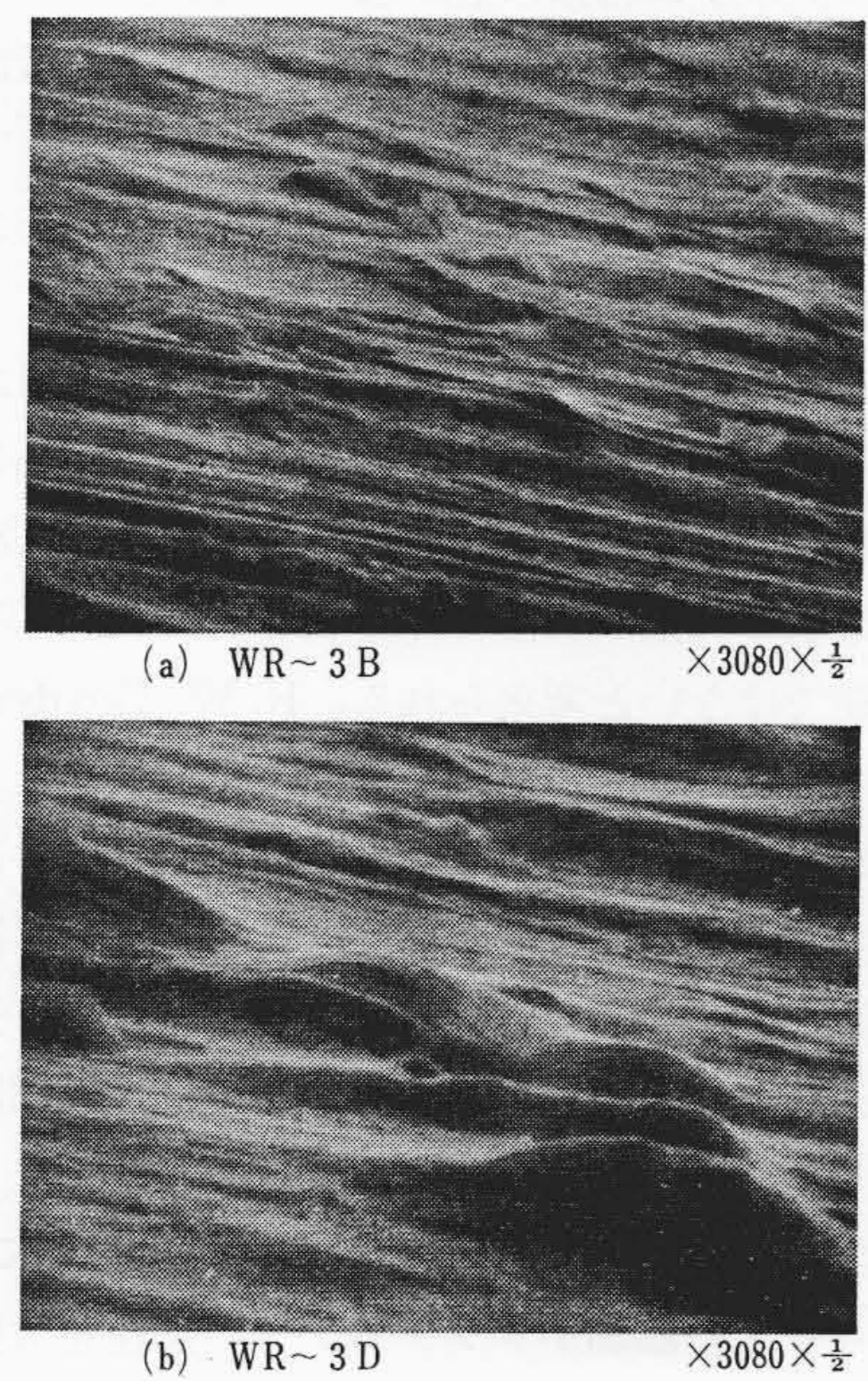

 図10 $0.2\text{ mm}\phi$, $2,400^{\circ}\text{K}$ 3分焼なまし試料のせん断破面


図11 破面上の成長した副結晶粒

図12はルテニウム成分量と $0.2\text{ mm}\phi$ で測定したW-Ru合金の電気抵抗との関係を示したもので、ルテニウムの量と電気抵抗との間にノルトハイムの規則が成立している。これはルテニウムが固溶されていることを示すもので、図8に示された最大破断力の変化を成分的に均質な焼なまし体の変化として考えてよいことを示している。W-Ru合金のマトリックスの強さは $1,800^{\circ}\text{K}$ 以上で焼なまししたときに現われている。図8のその温度範囲でルテニウムの量が増すにつれて強度が弱くなっている。

4. 結果の検討

4.1 ルテニウム成分がタングステン粉末冶金に与える影響

ルテニウム成分の添加が焼結までの工程で大きな減量を示さずほとんどねらったとおりにできたのは、ルテニウムが還元工程で粉の

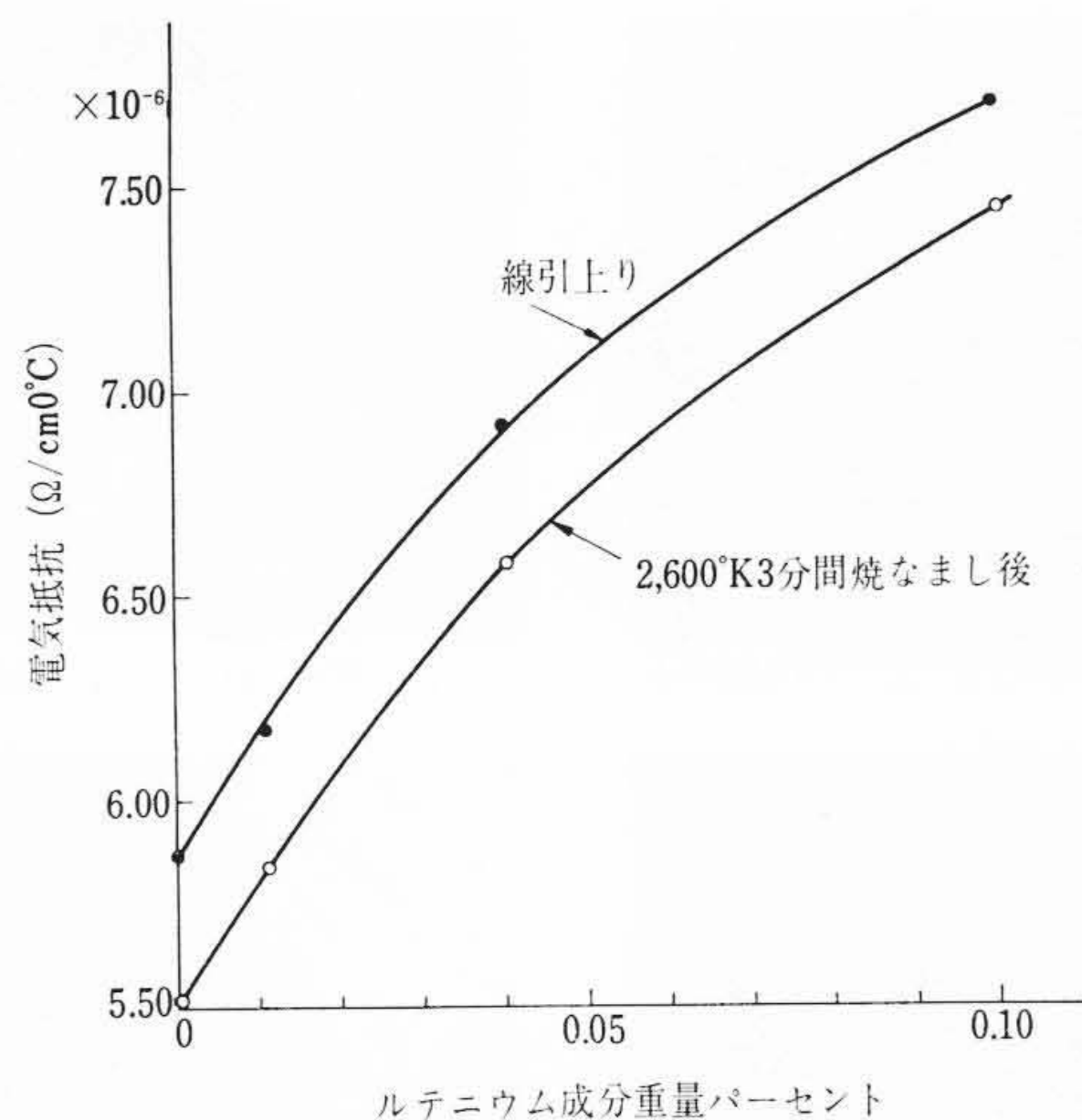


図 12 ルテニウム成分と W-Ru 合金の電気抵抗との関係

状態でタングステンと合金化したか、あるいはタングステン粉にルテニウムの微粉が強く焼結したためであろう。6 塩化ルテニウムアンモンは 225°C で分解⁽¹⁰⁾ するが、おそらくルテニウムは酸化物の形で存在し、ルテニウム粉末の製造法⁽¹¹⁾ と同じくその後水素還元されたものと考えられる。還元時にタングステンの微細粉末粒子を増加させる理由は Smithells⁽¹²⁾ の蒸気サイクルのみでは説明がつかない。還元時の一次粒子の成長機構に関する問題であって今後の検討を要するものである。

0.5% Ru でインゴットの加工ができなかった理由は EPMA による観察でも組織上ルテニウムの偏析らしきものが認められず、しかも他試料よりも大きな空孔が認められたこと、さらに 8.1 mmφ まで加工した棒に巣状の欠陥が明らかに存在したことから W-Ru 合金の本質的な問題ではないと考えられる。H. W. Hayden らは⁽⁸⁾ タングステン粉末にルテニウムを添加して活性化焼結したとき焼結収縮が 0.5% Ru まで一次的に大きくなることを報じている。またドーパ剤を含むタングステンの焼結があまりに早い場合、閉じこめられたガスが気泡となって大きな空孔をつくるというよく知られた事実とあわせて考えたとき 0.5% Ru の失敗はプロセス上の問題と信じられる。

4.2 ルテニウム成分がタングステンの機械的性質に与える影響

少量のルテニウムの添加がタングステンの延性を大幅に改善する割合は、既に知られているレニウムやオスミウムの効果に比較してまったく著しいものがある。W-Ru 合金の延性を示す試料の破壊は副結晶粒界に伝わる延性破壊を示し、二次再結晶の発生に伴う粗大結晶粒の存在によって脆性破壊に変じている。この様態は純タングステンの基本的性質と変わっていない。組織観察の結果からルテニウム成分は副結晶粒の幅を小さくする効果をもっていることが認

められ、レニウムと同じく粒界の強度を改善する微向をみせている。この効果はクラックの伝搬によって破壊の様態が決まるタングステンの性質からみて好ましいものである。

ルテニウムはタングステンの原子半径に対し約 3.6% 小さい。小さなルテニウムの溶質原子が刃状転位の圧縮側に固着されて転位の弾性エネルギーを下げる働きをなし副結晶粒の成長抑止になんらかの影響をもつものと考えられるが、ルテニウム成分が増加するに従ってタングステンマトリックスの強度が下がる現象はよく説明できない。この強度の低下はルテニウムの量があまにも微量であるところから、原子間の結合力が相対的に小さいルテニウム元素によるタングステンの結合強度の希薄現象のみとは考え難い。今後の検討を必要とする。

5. 結 言

(1) 微量のルテニウム成分はタングステン線の延性を著しく改善することを見いだした。延性に有効な上限固溶量は明らかでないが、0.1% Ru 程度でタングステン線の室温での引張伸び率が 35% もの値を得ることができた。

(2) ルテニウム成分はタングステン線の副結晶粒の成長を押さえ、粒界の強度を改善することが認められる一方、ルテニウム成分によってタングステンマトリックスの強度が若干低下することがわかった。

(3) タングステンの粉末冶金においてルテニウム成分はタングステンの細粒をさらに細かくする働きが認められた。

最後にルテニウムがタングステンに与える効果についての予想を筆者と同時にかつ独立に立て、実験の進行に協力と関心を払っていただいた日立製作所中央研究所嶋下博士に厚くお礼申し上げるとともに、本実験の遂行にあたって惜しみない努力を捧げてもらった当時茂原工場原料課の宮本懿章君に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) K. Sedlatschek und A. Elsas : Z. Für angewandte Physik XV Band Hrft 2 (1963) S 176
- (2) R. I. Jaffee, C. T. Sims and J. J. Hardwood : 3rd Plansee Seminar P. 380
- (3) J. W. ほか : Transaction of The Asm 55, 451 (1962)
- (4) J. D. Baird, G. A. Geach and A. G. Knapton : 3rd Plansee Seminar p. 371
- (5) 特許公報 昭 42-5983
- (6) Hansen : Constitution of Binary Alloys, 2nd Ed. McGraw-Hill
- (7) Rodoney, P. Elliott : Constitution of Binary Alloys, 1st Supplement, McGraw-Hill
- (8) H. W. Hayden and J. H. Brophy : J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 805
- (9) R. C. Koo : J. Less-Common Metals, 3 (1961) p. 412
- (10) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, S. 106
- (11) D. W. Rhys : J. Less-Common Metals, 1 (1959) p. 269
- (12) C. J. Smithells : Tungsten, p. 64 (1952)