

© 1989 ISIJ

//////////
論 文 ドープ W 線の Ni 誘起再結晶と Ni の浸透挙動
 //////////

板垣孟彦*・木村 隆*・小林敏治*・新井 隆*

Nickel Induced Recrystallization of Doped Tungsten Wire and Diffusion of Nickel to It

Takehiko ITAGAKI, Takashi KIMURA, Toshiharu KOBAYASHI and Takashi ARAI

Synopsis :

Nickel-induced recrystallization of tungsten wire was investigated using a lamp-grade tungsten wire of 1mm diameter having a 40 μm thick layer of nickel formed by electrolytic plating. The wire was exposed to hot argon environments of 1200 to 1300°C and the resulting microstructural changes were examined in correlation with the distribution of nickel atoms detected by electron probe microanalysis (EPMA).

The examination revealed two different microstructural states corresponding to the primary and the secondary recrystallization. In the primary-recrystallized region extending inwards from the wire periphery, the presence of nickel atoms was detected by EPMA. Individual grains therein were hardly visible with standard technique of optical metallography but clearly observed on a room-temperature fractograph of the wire. These grains had the $\langle 110 \rangle$ preferred orientation. The secondary recrystallization, on the other hand, was characterized by a coarse grain structure. By applying an image processing technique to one of the EPMA results, it was demonstrated that nickel atoms were enriched in and around the grain boundaries. Although the high temperature strength of the wire was little affected by the recrystallizations, the ductile brittle transition temperature (DBTT) considerably increased. While DBTT was as low as 200°C for the nickel-free wire even after heat treatment at 1300°C for 100 h, it was around 400°C and 900°C for the nickel-coated wire after the primary and the secondary recrystallization, respectively.

Key words : FRM ; TFRS ; tungsten ; recrystallization ; diffusion of nickel ; grain boundary ; ductile brittle transition temperature.

1. 緒 言

Ni-W は高温構造材料における重要な系の一つである。W は Ni 基耐熱合金の主要な強化元素であり¹⁾²⁾, Ni は W の活性化焼結やろうづけに用いられる³⁾⁴⁾。また超高温用ガスタービン翼材料として期待されている材料に W 繊維強化超耐熱合金 (TFRS) があるが⁵⁾, この TFRS における未解決課題の筆頭に W 強化繊維の Ni 誘起再結晶劣化が挙げられている。これは TFRS の使用中に超耐熱合金から微量の Ni が W 繊維中へ拡散浸透し, それによって強化繊維たる W 線が再結晶劣化する現象である。Ni 誘起再結晶を避けるために超耐熱合金から Ni を追放したり⁶⁾, W 繊維表面に Ni の拡散バリアーとなる物質を被覆したり⁷⁾ するなどの試みが行われている。一方で Ni 誘起再結晶現象およびそれにもなう劣化の機構に関する基礎的研究も各方面で行われており, これまでにもいくつかの報告がある⁸⁾⁹⁾。ド

ープ W に Ni をめっきして加熱すると線材表面で再結晶がはじまり, 次第に中心に向かって拡大, 進行することから再結晶等軸組織の発達は Ni の拡散に依存すると考えられている。しかしその再結晶等軸組織の発達挙動は報告によって微妙に違いがっており, FRIEDMAN ら¹⁰⁾ および著者ら¹¹⁾ は線材の表面から中心部へ向かって発達する再結晶の他に逆に中心部で発生して外側へ向かって発達する再結晶等軸組織も認めている。決め手になる Ni の拡散挙動は分析技術上の制約もあって明確には捉えられていない。最近の報告としては NIEH¹²⁾ によるオージェ分光分析を用いた再結晶ドープ W の結晶粒界における Ni 偏析の観察がある。

ここでは市販のドープ W (直径 1 mm) を用いて Ni の浸透挙動と組織変化および材料強度的特性の変化を調べ, これまでの報告に見られる違いに注意しながら検討した結果について報告する。

昭和 63 年 11 月 29 日受付 (Received Nov. 29, 1988)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

2. 実験方法

2.1 供試材料

試料として北海タングステン工業製の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ドープタングステン線を用いた。供試材料の標準分析組成は 40 ppm K, 10 ppm Ca, 5 ppm Na, 10 ppm Al, 20 ppm Si, 30 ppm Fe, 25 ppm Mo, 2 ppm Cu, 2 ppm Ni, 2 ppm Cr, 1 ppm Mg, 線径は 1 mm である。Ni の浸透挙動を調べるためドープタングステン線の表面をアセトンで脱脂して電解研磨した後、厚さ約 40 μm の Ni めっきを行った。電解研磨液は 2% NaOH 水溶液, Ni めっき浴は 6.6% NiSO_4 (NH_4) $_2\text{SO}_4$ -2.5% H_3BO_3 である。加熱保持はアルゴンガスを満たした石英カプセルに試験片 (Ni めっき線, 非めっき線とも) を一本ずつ封入して大気中で行った。タングステン線の引張試験は直径 1 mm, 長さ 160 mm の線材のはぼ中心部を電解研磨し, 平行部直径約 0.9 mm, 平行部長さ約 5 mm の試験片を作製して行った。引張試験片へ Ni を浸透させるために, 平行部表面に厚さ約 10 μm の Ni めっきを行ったが, 断面積の計算では無視した。試験片の金相学的観察は断面を 1 μm のダイヤモンドペーストを用いて機械的に研磨した後, 軽く電解研磨して村上試薬により腐食して行った。

2.2 分析方法

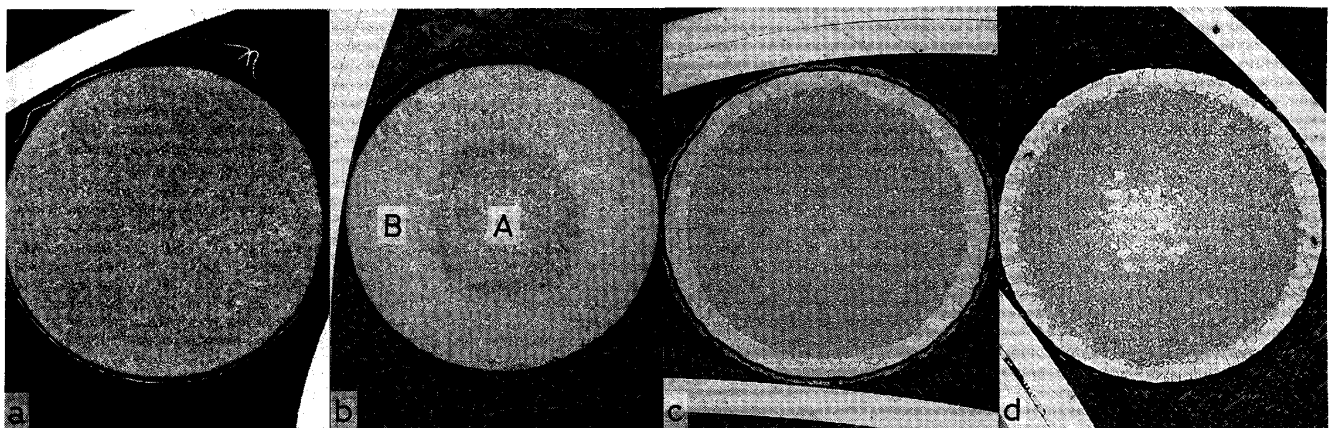
W 線材内へ拡散した Ni の追跡は X 線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて行った。使用した装置は島津製作所製の EMX-2 で, 電子線の加速電圧は 25.0 kV, X 線取出し角は 52.5 度である。得られた結果は ZAF 法により補正した。W への Ni の固溶量はきわめ

て少ないため S/N 比が低く, これまで EPMA によるこの種の分析は困難と考えられてきた。ここでは Ni の 2 次元的な分布を明らかにするために Ni の特性 X 線像をいったん電気信号に変え, コンピューターを用いて平滑化した後, あらためて画像化して観察した。2次元の平滑化処理では取り扱うデータの量が膨大になるため, 画素数 3×3 程度の小さなマスクをかけて移動平均をとるのが普通であるが, ここではとくに S/N 比の低いデータを処理するため画素数 11×11 のマスクをかけ, 処理能力の大きなコンピューターを用いて平滑化処理を行った。

3. 実験結果

3.1 Ni の影響による組織変化

ドープ W 素線およびドープ W 線表面に Ni めっきを行い, 1 250°C で 5~500 h 加熱した試料の横断面組織を Photo. 1 に示す。加熱の初期, 光学顕微鏡によってはまだ組織変化が認められない段階でドープ W 線表面と内部で腐食の濃度に差が認められ, 線材表面から一定の深さまで腐食されにくい領域の存在することがわかった (Photo. 1 b)。Photo. 1 b の試料について EPMA 分析を行った結果を Fig. 1 に示す。曲線 A は線材中心の濃く腐食された領域, 曲線 B は外側の淡く腐食された領域における励起 X 線の波長分布である。これから表面の淡く腐食された領域においてのみ微量の Ni が存在することがわかる。なお, ここで認められる Ni- $\text{K}\alpha$ ピークの高さを標準試料と単純に比較すると約 0.02% になる。表面から一定の深さまで存在するこの腐食されにくい領域の幅は Fig. 2 に示すように時間と温度に依存し



(a) As-received wire
 (b) Nickel-plated wire after 5h heating at 1 250°C. For marks A and B see Fig. 1
 (c) Nickel-plated wire after 200 h heating at 1 250°C
 (d) Nickel-plated wire after 500 h

Photo. 1. Cross sections of wires.

て変化し、これから反応の活性化エネルギーを求めたところ 338.5 kJ/mol であった。

加熱時間が長くなると淡色領域は線材の中心まで拡大し、その後、線材の表面で再結晶粒の発生が認められ、

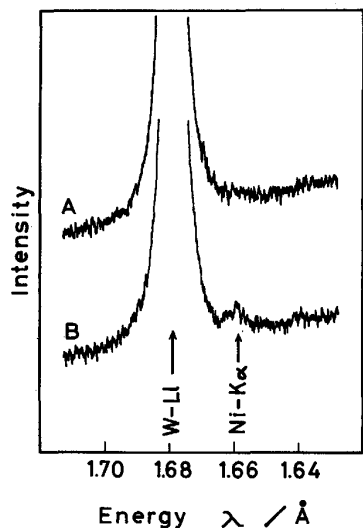


Fig. 1. W-LI and Ni-K α line profiles taken from the inner (A) and outer area (B) in Photo. 1b. Nickel was detected only in the outer area (B).

次いで再結晶組織が表面から内部へ向かって徐々に拡がってゆく (Photo. 1 c). この時の再結晶粒の直径は約 60 μm である。再結晶組織は表面から内部へ向かってのみ発達するとは限らず、並行して線材の中心部で発生し、外へ向かって拡大する再結晶等軸組織が認められることもあるが (Photo. 1 d), 最終的には線材の全領域が再結晶組織で埋めつくされる。この再結晶等軸組織も温度および時間に依存して発達するが、両者との関数関係は明確でなく、その活性化エネルギーを求めることはできな

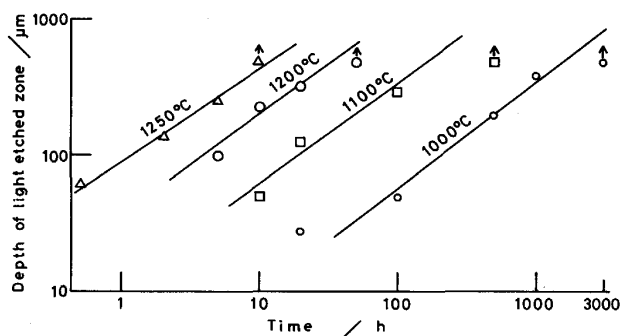


Fig. 2. Plots of the depth of light etched zone (area B in Photo. 1b) against time.

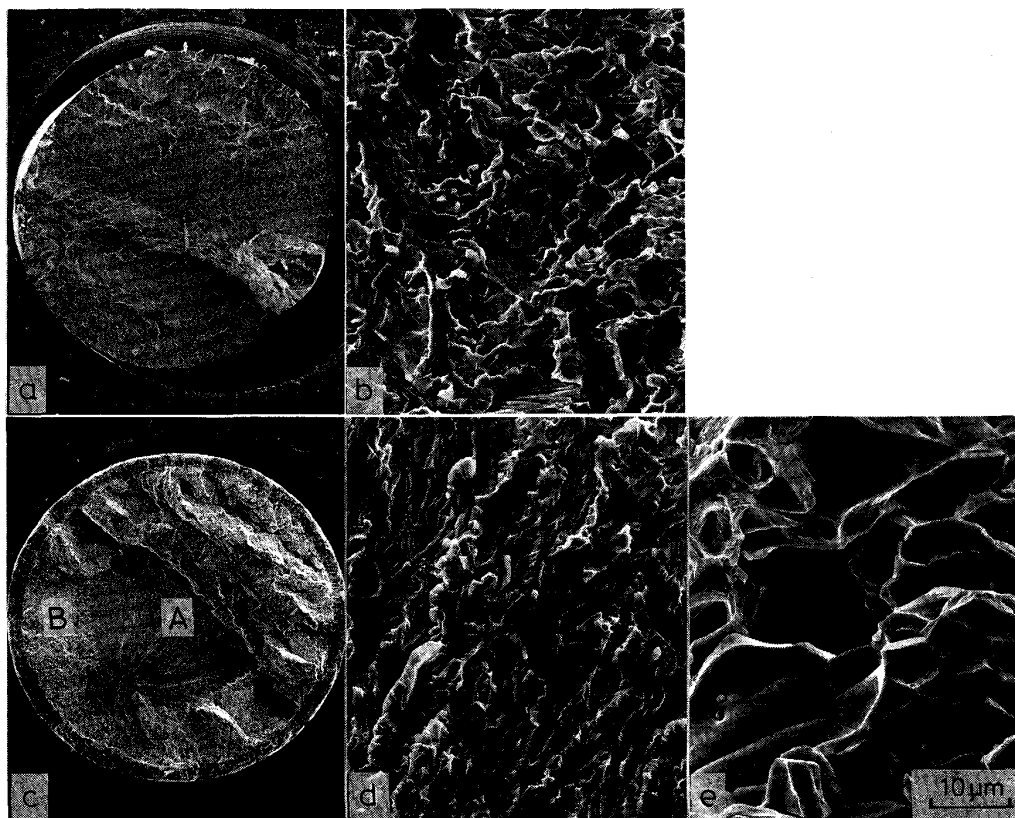
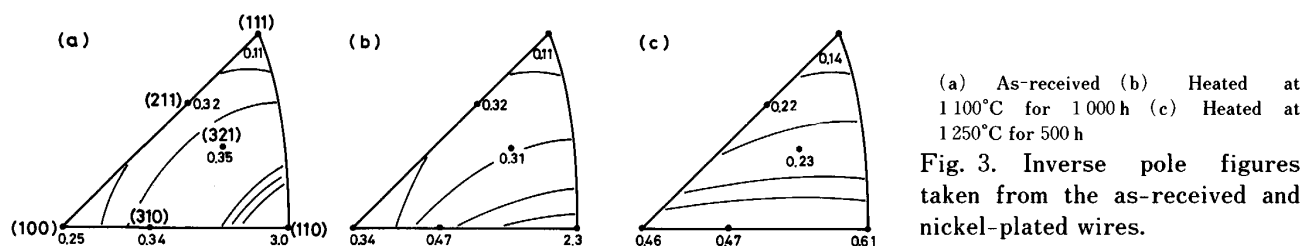


Photo. 2. Fractographs of nickel-free (a and b) and nickel plated (c, d and e) wires. Areas A and B correspond respectively to the areas A and B in Photo. 1b.



(a) As-received (b) Heated at 1100°C for 1000 h (c) Heated at 1250°C for 500 h
Fig. 3. Inverse pole figures taken from the as-received and nickel-plated wires.

かった。

加熱処理を経た後、室温で曲げて折った試験片の破面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を Photo. 2 に示す。Photo. 2 a は Ni めっきを行わないで 1250°C, 200 h の加熱を行った材料, Photo. 2 b はその拡大写真である。Photo. 2 c は表面に Ni めっきを行って 1000°C, 500 h の加熱を行った材料で, これは Photo. 1 b と同様に表面から一定の深さまで淡色領域が広がった組織をしている。領域 A が中心部の濃く腐食された領域, 領域 B が表面の淡く腐食された領域に対応しており, 領域 B の外側に認められるのは Ni めっき層である。Photo. 2 d 及び e は領域 A 及び B の拡大写真である。この二つの領域は光学顕微鏡的にはいずれとも区別をつけにくい, 破面を見るとその違いは明らかで, 領域 B は粒界脆性破壊を起こしており, 明らかに再結晶組織と認められる。このときの再結晶粒径は $< 10 \mu\text{m}$ である。領域 A は粒内へき開破壊を起こしており, ここでは加工繊維状組織が保全されている。Ni めっきを行わない材料では, 1250°C で加熱した後も全領域にわたって領域 A と同じ粒内へき開破面が認められるのみであり, 領域 B にみられるような粒界破壊の痕跡は認められなかった。

Fig. 3 に示したのは W 線線軸方向から測定した逆極点図である。図中の数字は粉末 W の X 線回折強度に対する各試験片の回折 X 線の強度比を示す。(a) は受入状態, (b) は Photo. 1 b に対応する腐食濃度の変化のみが認められる試験片に関する結果であり, 図からこれらの試験片において (110) 面からの回折強度の大きいことが読み取れる。これに対し, (c) は Photo. 1 d に見られるような粗大な再結晶粒が大きく発達した試料の回折結果であるが, この場合は (100) 面からの回折強度と (110) 面からの回折強度とが同程度になっている。つまりドープ W 線は加工状態で $< 110 \rangle$ 集合組織を示し, それは Ni めっき, 加熱処理を経て Photo. 1 b に示したような腐食濃度の淡い組織が形成された後も変わらない。しかし, 熱処理による組織変化がさらに進んで Photo. 1 d に示したような粗大再結晶等軸組織が形成さ

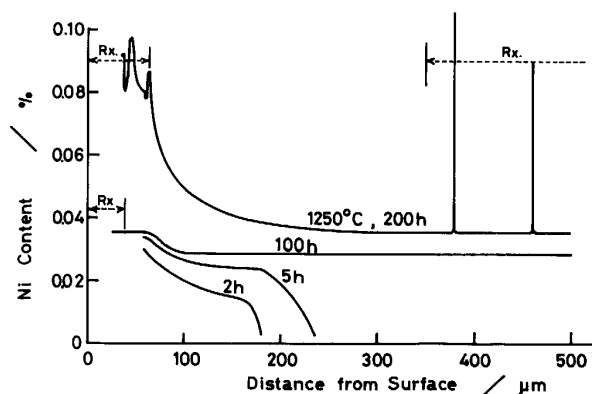


Fig. 4. Nickel distribution of nickel-plated wires heated at 1250°C. Rx refers to the area of re-crystallized coarse grain structure.

れるようになる, この加工集合組織は消滅する。

3.2 熱処理と Ni の分布の変化

Ni めっき線を 1250°C で加熱したときの加熱時間による Ni の分布の変化を Fig. 4 に示す。加熱の初期に Ni の拡散フロントが認められる (2 h で表面から約 180 μm , 5 h で約 200 μm) が, これは Photo. 1 b に示した腐食の濃度境界に一致する。100 h の加熱ですでに Ni の拡散フロントは線材の中心にまで達しており, この時, 線材表面においては深さ約 40 μm の粗大再結晶領域が認められる。Ni 量は表面近傍でわずかに高いことを別にすれば, 約 0.03% と, 半径方向にほぼ一定の値となっている。200 h の加熱を行った試料では表面層に深さ 60 ~ 80 μm , 線材中心部に直径約 320 μm の粗大再結晶組織が認められる。Ni 濃度は表面再結晶組織において 0.8 ~ 1.0% と著しく高くなっているが, 内部の濃度は 0.04% 程度とさほど高くない。線材中心部の等軸晶領域で極端に Ni 濃度の高くなっている点 (~ 1.0%) が不連続に認められるが, その部分において化合物など, 第 2 相の存在を認めることはできなかった。

Photo. 3 に示すのは EPMA で分析した Ni の特性 X 線像を画像処理して得た Ni の 2 次元的分布の様子である。試料は Ni めっきしたドープ W を 1250°C で 1000 h 加熱したもので, 観察表面は村上試薬を用いて軽く腐

食してある。Photo. 3 a は再結晶フロントであるが、図の白枠で囲まれた部分について分析を行った。Ni の濃度が非常に低いため、測定電流を限界まで大きく取ったが、それでも得られた信号は S/N 比が低く、X 線像からなんらかの情報を読み取ることは不可能であった。そこで Ni の特性 X 線像をいったん電気信号に変えてコンピューターに取り込み、11×11 のマスクをかけて2次元の移動平均を取り、さらに一定水準以下の信号を切り捨てるという処理を行った。Photo. 3 b はその結果を5段階のカラー表示にしたもので白色の部分がかつても Ni 濃度の高い部分に対応しており、赤、黄、緑、青となるにしたがって Ni 量は少なくなる。測定電流を大きく取ったため電子ビーム径はかなり拡大していると考えられ、この結果について定量的な論議を行うことはできないが、粒界に Ni が濃縮していることは十分に証明できる。

3.3 組織変化にともなう機械的性質の変化

Ni めっき及び非めっき材を熱処理した後、1100°C で引張試験した結果を Fig. 5 に示す。実線で示したのが Ni めっき材で、1300°C-2h と 1200°C-50h が Photo. 1 b に示した腐食の濃度変化のみが認められる条件、1300°C-100h は Photo. 1 d に示した再結晶材料に対応する。点線で示したのは、Ni めっき材と同じ熱処理をほどこした非めっき材の引張試験結果である。これから、受入材料と比較して熱処理材料の UTS が 20~30% 低いこと、同一熱処理を経た材料では Ni めっきの有無にかかわらず UTS にほとんど差が認められないことなどがわかる。ただ引張延性に対する Ni の影響は大きく、Ni めっき材の破断伸びは非めっき材に比べ約 50% 大きい。いずれにしても組織変化は高温強度にあまり影響を与えておらず、高温強度に関する限り Ni 誘起

再結晶の影響は、さほど大きいものでない。

Fig. 5 と同じ熱処理をほどこした材料の曲げ試験による遷移温度 (DBTT) を Fig. 6 に示す。これは、それぞれの熱処理をほどこした材料を半径 6 mm で 90 度まで曲げられる最も低い温度で示したものであり、白抜きの棒グラフが非めっき材、ハッチしたものが Ni めっき材である。受入材料の遷移温度は室温よりも低い、非めっき材を 1300°C で 100 h 加熱すると約 200°C まで

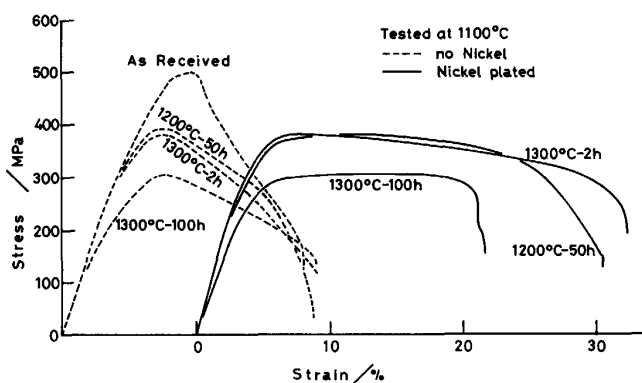


Fig. 5. Stress-strain curves at 1100°C of the as-received and of heated wires. Note that the UTS of nickel-plated wires is comparable to that of nickel-free wires.

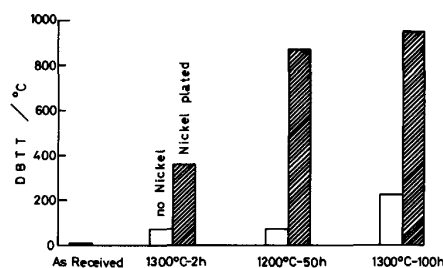


Fig. 6. Ductile Brittle Transition Temperatures (DBTT) of heated wires.

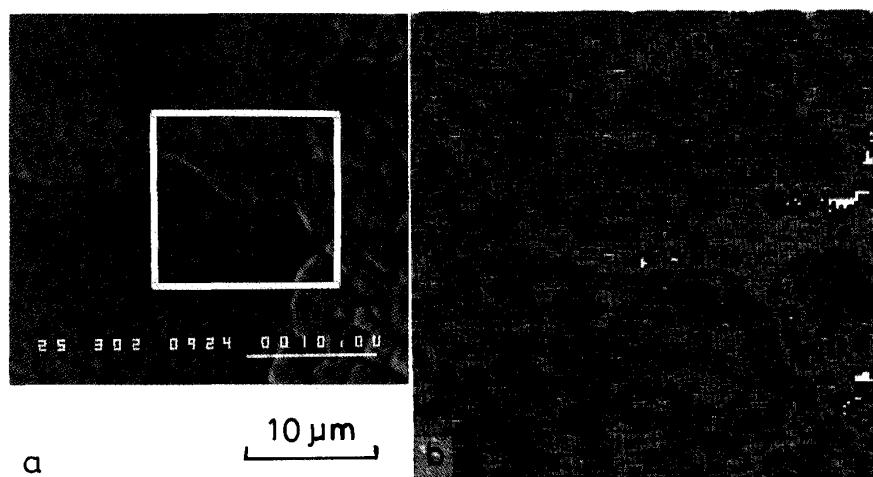


Photo. 3. Two dimensional distribution of nickel in the nickel-plated wires heated at 1250°C for 1000 h. Nickel content decreases in the order of white → red → yellow → green → blue.

上昇する。これに対して Ni めっき材料では加熱による遷移温度の上昇が著しく、1300°C-2h 加熱の 400°C から 1300°C-100h 加熱の 1000°C まで、急上昇する。高温強度の場合と異なり、遷移温度に対する Ni の影響はあきらかである。

4. 考 察

我々は前報において Ni めっきした W 線の加熱の初期に見られる初期の腐食の濃度変化について報告し、それが Ni の拡散と関係のあることを示した¹¹⁾。加熱の初期に見られる腐食の濃度変化については Nie¹²⁾ も報告しており、彼はこの淡く腐食される領域を Ribbon like structure と呼んでいる。この組織は非常に微細で、金相顕微鏡観察によっては腐食の濃度以外の組織的变化は判別できない。しかし Photo. 2 に示したように破面観察によってこれはあきらかな再結晶組織と認められ、この再結晶領域から微量の Ni が検出される (Fig. 1 および Fig. 4)。またこの再結晶領域の拡大の活性化エネルギー 338.5 kJ/mol は MUSTER ら¹³⁾の報告にある W 中の Ni の拡散の活性化エネルギー 360 kJ/mol にきわめて近いことから、この再結晶の律速段階はドープ W 線表面からの Ni の拡散と考えられる。これに対して加熱の後期になって認められる Ni めっき W 線表面からの粗大再結晶粒の成長は時間の対数に対して直線的な関数関係を持たず、温度への依存性もはっきりしないため、活性化エネルギーを求められる状態になかった。粗大再結晶等軸組織は表面から中心へ向かって発達するばかりでなく、線材の中心部から外へ向かって発成長する場合もあることから Ni の拡散以外の機構に支配されている可能性が高い。以上のことを総合するとドープ W 線の Ni 誘起再結晶は一次および二次再結晶の 2 段階から成ると推定される。一次再結晶は線材表面からの Ni の拡散に依存しておこり、村上試薬による腐食の濃度変化として捉えることができる。二次再結晶は一般に Ni 誘起再結晶として理解されている線材表面からの粗大再結晶粒の成長に対応するが、こちらは Ni の拡散とは別の機構に律速されて進行すると推定される。

BCC 金属を線引加工すると一般に $\langle 110 \rangle$ 加工集合組織をとると言われており、W の場合、一次再結晶後もこの $\langle 110 \rangle$ 集合組織は保全される¹⁴⁾。Fig. 3 に示した結果はこの一般的知見と一致しており、この点からも、腐食の濃度変化が一次再結晶に対応することが裏付けられる。

加熱にともなって W 線表面から拡散浸透した Ni は直ちに W 線の一次再結晶を引き起こし、その固溶限界

まで飽和する。一次再結晶時の Ni 固溶量は加工組織より低いと考えられ、その値は約 0.03% である。W-Ni 系には金属間化合物が存在しないので固溶量を超えた Ni は再結晶粒界などの欠陥部分に析出すると考えられる。一次再結晶の段階では組織が細かいため EPMA 分析で Ni の析出を確認するのは難しいが、二次再結晶後は組織の粗大化にともなって析出 Ni も検出可能な大きさにまで凝集する。再結晶した W 線の中心部に認められる微細な Ni の濃縮点群 (Fig. 4) および Photo. 3 に示した粒界 Ni はこのような過程によって形成されると推定される。また Ni への W の固溶量は $> 15.8 \text{ at\%}$ であり¹⁵⁾、析出 Ni にはこの程度の W が含まれているものと推定される。

Fig. 5 および Fig. 6 に示したように W の高温強度は Ni 誘起再結晶によりあまり影響を受けないが、遷移温度 (DBTT) は大きな影響を受ける。冷間加工状態の W の遷移温度は室温以下であるが、一次再結晶により 350°C 以上、二次再結晶により 900°C レベルにまで上昇し、二次再結晶の影響がとりわけ大きい。Ni めっきしない W 線を同じ温度で加熱した場合の遷移温度の上昇はせいぜい 200°C ほどであり、Ni 誘起再結晶、とりわけ二次再結晶が W 線の靱性を大きく損なうことが理解される。

5. 結 論

市販のドープ W 線に Ni めっきを行い 1200 ~ 1300°C で加熱して再結晶挙動を観察し、以下の結論をえた。

1) 加熱の初期に、線材表面から中心へ向かって Ni が拡散浸透するのにともなって W 線の一次再結晶が進行する。この一次再結晶組織は非常に微細で光学顕微鏡的には腐食の濃度変化としか認められないが、室温で折った線材の破面を走査型電子顕微鏡で観察するとあきらかに再結晶と認められる。これに対して、一般に Ni 誘起再結晶として知られている線材表面から発生進行する粗大再結晶組織は二次再結晶に対応すると考えられる。

2) 再結晶後の Ni は結晶粒界、3 重点などの結晶の欠陥部分に析出するが、金属間化合物などは形成しない。

3) W の高温強度は Ni 誘起再結晶によりあまり大きな影響を受けない。しかし、曲げ遷移温度は大きな影響を受け、加工状態で室温以下だったドープ W の遷移温度は一次再結晶で 350°C 以上まで上昇し、二次再結晶後は 900°C レベルにも達する。なお、Ni めっきを行わないドープ W 線を 1300°C で 100h 加熱しても再結

晶は認められず, このとき遷移温度は 200°C まで上昇するにすぎない。

文 献

- 1) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 118
- 2) 梶原正憲, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 862
- 3) I. J. TOTH and N. A. LOCKINGTON: *J. Less-Common Met.*, 12 (1967), p. 353
- 4) *Metals Handbook*, 9th edition, 6 (1983), p. 1054 [American Society for Metals]
- 5) I. AHMAD and J. BARRANCO: *Advanced Fibers and Composites for Elevated Temperatures*, ed. by I. AHMAD and B. R. NORTON, USA (1980), p. 183 [The Metallurgical Society of AIME]
- 6) L. J. WESTFALL and R. A. SIGNORELLI: 同上, p. 136
- 7) J. A. CORNIE, J. J. SCHREURS and R. W. PALMQUIST: *Proc. ICCM-2*, ed. by B. R. NORTON, R. A. SIGNORELLI, K. N. STREET and L. N. PHILLIPS, Canada (1978), p. 858 [The Metallurgical Society of AIME]
- 8) T. MONTELBANO, J. BRETT, L. CASTLEMAN and L. SEIGLE: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 242 (1968), p. 1973
- 9) R. H. JONES: *Metall. Trans. A*, 8 (1977), p. 378
- 10) S. FRIEDMAN and J. BRETT: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 242 (1968), p. 2121
- 11) 板垣孟彦, 小林敏治, 新井 隆: 日本金属学会誌, 51 (1987), p. 561
- 12) T. G. NIEH: *Scr. Metall.*, 18 (1984), p. 1279
- 13) W. J. MUSTER, D. N. YOON and W. J. HUPPMANN: *J. Less-Common Met.*, 65 (1979), p. 211
- 14) 長嶋晋一: 集合組織 (1984), p. 119 [丸善]
- 15) R. P. ELLIOTT: *Constitution of Binary Alloys, First Supplement* (1965), p. 677 [McGraw-Hill Inc.]