

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月13日(13.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/215551 A1

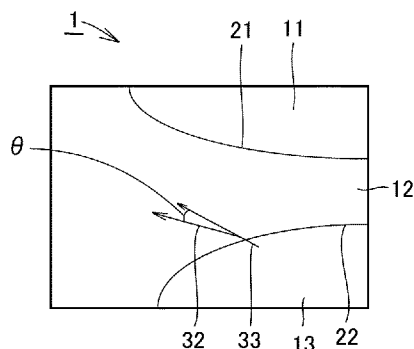
- (51) 国際特許分類:
C22C 27/04 (2006.01) C22F 1/18 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01) B22F 3/10 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01) B22F 1/00 (2022.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/014433
- (22) 国際出願日: 2022年3月25日(25.03.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-064811 2021年4月6日(06.04.2021) JP
- (71) 出願人:株式会社アライドマテリアル(A.L.M.T. CORP.) [JP/JP]; 〒1050014 東京都港区芝一丁目11番11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者:飯倉 武志(IIKURA, Takeshi); 〒9980064 山形県酒田市大浜2-1-12 株式会社アライドマテリアル内 Yamagata (JP). 角倉 孝典(KADOKURA, Takanori); 〒9318543 富山県富山市岩瀬古志町2番地 株式会社アライドマテリアル内 Toyama (JP).
- (74) 代理人:特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: TUNGSTEN MATERIAL

(54) 発明の名称: タングステン材料

FIG.1



(57) Abstract: In an arbitrary surface of this tungsten material, the rate is 50% or greater of the angle formed by a specific crystal orientation of a first crystal grain and the specific crystal orientation of a second crystal grain adjacent to the first crystal grain being 2-15°.

(57) 要約: タングステン材料の任意の面において、第1の結晶粒の特定の結晶方位と前記第1の結晶粒に隣接する第2の結晶粒の前記特定の結晶方位とがなす角度が2~15°である割合が50%以上である。

WO 2022/215551 A1

明 細 書

発明の名称 : タングステン材料

技術分野

[0001] この開示はタングステン材料に関する。本出願は、2021年4月6日に
出願した日本特許出願である特願2021-064811号に基づく優先権
を主張する。当該日本特許出願に記載された全ての記載内容は、参照によっ
て本明細書に援用される。

背景技術

[0002] 従来、タングステン材料は、たとえば特開昭62-146235号公報（
特許文献1）に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭62-146235号公報

発明の概要

[0004] タングステン材料の任意の面において、第1の結晶粒の特定の結晶方位と
前記第1の結晶粒に隣接する第2の結晶粒の前記特定の結晶方位とがなす角
度が2～15°である割合が50%以上である。

図面の簡単な説明

[0005] [図1]図1は、複数の結晶粒を有するタングステン材料の組織図である。

発明を実施するための形態

[0006] [本開示が解決しようとする課題]

従来のタングステン材料においては、短周期で熱衝撃が加えられると、割
れまたは変形が発生するという問題があった。

[0007] [本開示の実施形態の説明]

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。

[0008] （背景技術）

特開昭62-146235号公報においては、タングステン部材はK/S

i を 0.003~0.05 質量%含有し、かつ二次再結晶粒範囲が 100 mm² 当たり 1 個以下の結晶粒を有している。タングステン部材は炉内部品等の高温構造用材料の粒界割れの原因となる結晶粒界を少なくでき、優れた高温クリープ強度を持つ。

[0009] タングステンは高融点材料の一つであり（融点 3422℃）、2000℃を超える温度負荷でも使用できる高温加熱炉で使用できる。しかしながら、長時間使用において変形や割れが起きる。それにより、炉の安定稼働がしにくくなる。

[0010] 炉部材には圧延等により塑性加工されたタングステン材料が使用されるが、一般的に 1200℃を超える温度に晒されると再結晶が起こり、更には熱負荷温度が 1800℃を超えると粒成長が起こるため、より変形や割れが起こりやすくなる。

[0011] タングステン材料は高い融点を持ち高温炉部材として使用される。高温下で使用されるタングステン材料は長年の高温下での使用により結晶粒が粗大化し高温クリープ特性を有する。反面、短周期で繰り返される熱衝撃に対しては弱い側面を持つ。

[0012] 高温雰囲気で使用される炉部材は耐高温変形性を確保するためタングステン等の材料で構成される。高温下で変形しづらいタングステン材料は結晶粒が大きく高いヤング率を持つ。そのため、電源の急激な遮断等の短周期での熱衝撃に対して受ける影響が大きくヒートショックに弱い側面を持つ。

[0013] 従来、タングステン圧延材では、2000℃での温度負荷によって結晶粒径が 200 μm を超える結晶粒径に変化する。200 μm を超える結晶粒径のタングステン材料は、2000℃を超える温度での使用時、急激な昇温や電源のオフによるヒートショックで割れを誘発され、炉の安定稼働が継続できない状態になることがあった。

[0014] （隣り合う結晶粒の特定の結晶方位のなす角度）

本開示では、新規な加工条件を採用し、圧延材の結晶粒界特性および、格子歪を制御したタングステン材料とし、耐ヒートショック特性を向上させた

- 。
- [0015] 本開示のタングステン材料は、2000℃での温度負荷における再結晶粒の結晶粒径を200μm以下になるように制御することによって急激な温度変化（繰り返しを含む）に対するクラック耐性が高まり炉の長寿命化に寄与できる。
- [0016] 本開示のタングステン材料は前記特徴により高温加熱炉で使用されるヒータやリフレクターなどの高温熱負荷部材、X線発生装置の陽極固定又は回転ターゲット等の電子ビームの照射を受ける部材、核融合炉のダイバータや内壁材など高温のプラズマに面する箇所や中性子に被ばくされる箇所等の部材に使用する事ができる。
- [0017] 本開示は、タングステン材料の任意の面において、第1の結晶粒の特定の結晶方位と前記第1の結晶粒に隣接する第2の結晶粒の前記特定の結晶方位とがなす角度が2～15°（小傾角粒界）である割合が50%以上である、タングステン材料に関する。
- [0018] この割合が50%未満となると2000℃の熱負荷によって、変形や割れが起きやすい200μmを超えて粒成長を引き起してしまう。より好ましくはこの割合は55%以上である。この明細書において、「小傾角粒界」とは、第1の結晶粒の特定の結晶方位と前記第1の結晶粒に隣接する第2の結晶粒の前記特定の結晶方位とがなす角度が2～15°であることをいう。この小傾角粒界はより好ましくは80%以下である。80%を超える割合にするには難しく、加工により割れが入る場合や精密な条件の制御が必要であるため量産性には不向きである。
- [0019] 図1は、複数の結晶粒を有するタングステン材料の組織図である。図1で示すように、タングステン材料1は複数の結晶粒11, 12, 13を有する。複数の結晶粒11, 12, 13の境界が結晶粒界21, 22である。結晶粒12における特定の結晶方位（たとえば<100>）を矢印32で示す。結晶粒13における結晶方位を矢印33で示し、これは矢印32の結晶方位と同じ方位とする。2つの矢印32, 33がなす角度θが2から15°であ

る小傾角粒界の割合が50%以上である。

[0020] さらに、前記タングステン材料を1500℃で1時間熱処理した時の小傾角粒界の割合が25%以下であることがより好ましい。より好ましくは10%以下である。

[0021] 小傾角粒界の測定方法は、以下の通りである。

タングステン材料の任意の面を測定面とした。測定面に機械研磨を施した後、クロスセクションポリッシャを用いて加速電圧6kV、照射電流130 μ Aで断面加工を行った後に測定した。測定面の測定視野は200 μ m \times 600 μ mで行い図1のように結晶粒が含まれるようにした。結晶粒12は結晶粒11および13と接触する。結晶粒11と結晶粒12の特定の結晶方位がなす角度 θA を測定した。結晶粒12と結晶粒13の特定の方位がなす角度を θB とした。前記方法を用いて視野の中に含まれる結晶粒12を中心とした隣接する結晶粒間のなす角度を測定した。測定は結晶粒12を中心に行った。角度の測定数が200に到達するまで、必要に応じて200 μ m \times 600 μ mの視野の範囲を移動させながら隣接し異なる結晶粒間のなす角度を200測定し、前記200の測定結果を用いて2~15°以下の小傾角粒界の割合を算出した。

[0022] 測定視野における結晶粒界特性は、SEM（ZEISS製 Gemini 450）に付随したEBSDを用いて測定した。SEM条件は加速電圧30kV、照射電流25nA、EBSD条件はWD：13mm、0.5 μ mstepで測定した。

[0023] 測定されたデータの解析はOxford製Symmetryを用いて行った。

（格子歪）

タングステン材料の任意の10の視野において、(100)の格子歪の平均値が0.25%以下であることが好ましい。0.25%を超えても、高温における熱衝撃によって割れが入ることはなかったが、0.25%以下であると、高温における変形もおきることなく炉部材などの用途において優位性

を示すことが分かった。より好ましくは0.20%以下である。

[0024] 格子歪の測定方法は、以下の通りである。

タングステン材料の、任意の面を測定面とする。測定面に機械研磨を施した後に、液温22℃、1規定KOH溶電解液を使用し、10Vの直流電解研磨を施して、機械研磨による硬化層を20μm除去したものを測定面とした。

[0025] 測定面において任意の10の視野を選択した。格子ひずみは、X線回折装置 (Malvern Panalytical製 Empyrean、DY1204) を用いて測定した。測定条件として、管球はCu、電圧45kV、電流40mA、10mmのスリット使用、スキャン速度は0.11°/sとして2θ:35~135°まで測定した。測定されたデータの解析はHigh score plusを用い、Rietveld methodに基づいて(100)の格子ひずみを計算した。10視野の格子歪みの平均値を求めた。

[0026] (タングステン材料の純度)

タングステン材料の純度は、99.9質量%以上が好ましい。

[0027] 99.9質量%を下回ると、特に真空雰囲気による使用によって、内在する不可避不純物が揮発し炉内を汚染させ、炉の寿命低下につながるおそれがある。なお、「おそれがある」とは、僅かながらそのようになる可能性があることを示し、高い確率でそのようになることを意味するものではない。

[0028] タングステン材料の純度は以下のようにして規定する。純度の分析方法はJIS H1402(2001)、JIS H1403(2001)に準じて行い、板材のMo、Fe、Al、Ca、Mg、Siの含有量を化学分析にて測定し、Al、Ca、Mg、Siについては全量酸化物(Al₂O₃、CaO、MgO、SiO₂)として存在していると仮定して酸化物換算する。100からMo、Fe、酸化物換算したAl₂O₃、CaO、MgO、SiO₂を引いた数値をタングステンの純度とした。

[0029] しかしながら、水素などの還元雰囲気、あるいはアルゴンなどの不活性雰

囲気下における使用においては、タングステン以外の元素を含有したタングステン合金でも使用できる。前記タングステン合金は、2000℃を超える温度負荷においても結晶粒径が200μm以下であるだけでなく、添加元素の固溶・分散強化による高強度化も期待できる。

[0030] タングステン合金は、タングステンのほかに、Re（レニウム）、Ta（タンタル）、Cr（クロム）、K（カリウム）、Mo（モリブデン）、Ti（チタン）、およびZr（ジルコニウム）からなる群より選ばれた少なくとも1つの元素を合計20質量%以下含有する。このようなタングステン合金は2000℃の熱負荷における粒成長を抑制するだけでなく、高強度化が期待できる。各元素の総添加量が20質量%を超えると、圧延時に加工割れが起きるおそれがあるため合計の添加量を20質量%以下に抑えることが好ましい。

[0031] 添加物の形態は純金属だけでなく、酸化物、水素化物、炭化物でも良い。
(熱処理後の結晶粒径)

タングステン材料を温度2000℃で1時間熱処理した後の結晶粒径は、200μm以下が好ましい。200μmを超えると、熱衝撃により割れたり、変形が起きるおそれがある。より好ましくは100μm以下である。

[0032] 結晶粒径の測定に関しては、任意の面において倍率200倍の拡大写真を撮影する。この写真上において任意の粒子の長径を最低50個測定し、その平均値を結晶粒径とした。

[0033] (形状)

タングステン材料は上記特徴を有していれば、板厚は何mmでも同様の効果を得ることができる。製造条件についても制限はなく、焼結は高温プレス（HIP、HP）を使用しても良い。塑性加工方法についても、鍛造、圧延や押出など制限はない。

[0034] タングステン材料は単純な形状だけでなく、機械加工により穴を開けたり、曲げ加工などを施しても同様の効果を得ることができる。さらには、ステンレスや銅、あるいは銅合金などタングステン以外の材料とロウ付けや圧接

により接合を施しても同様の効果を得ることができる。

[0035] タングステン材料の板厚は、タングステン材料の厚みを任意の10箇所
マイクロメータで測定して、その平均値を用いた。

[0036] [本開示の実施形態の詳細]

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

[0037] (実施例1)

(1) タングステン材料の製造

(1-1) タングステン焼結体製造工程

W酸化物を還元して、原料としての純W粉末を得た。純W粉末において、
フィッシャー法によるFSSS平均粒子径が $2.5\mu\text{m}$ である。純W粉末に
、必要に応じてFSSS平均粒子径 $4.0\mu\text{m}$ のRe粉末、 $20\mu\text{m}$ のTa
およびCr粉末、FSSS平均粒子径 $4.2\mu\text{m}$ のMo粉末、 $20\mu\text{m}$ のTi
H₂粉末、FSSS平均粒子径 $3.0\mu\text{m}$ のZrC粉末を準備し、純W粉末
に一定量添加し、乳鉢を用いて混合することにより混合粉末を得た。KはK
OH水溶液をW酸化物に噴霧して還元することによってK入りW粉末を得た
。これにより表1から表3に示す試料番号1から24、31から54および
61から80の粉末を得た。試料番号61から80は純Wの粉末である。

[0038]

[表1]

表1 試料番号	組成(質量%)	板厚 (mm)	小傾角粒界の 割合(%)	熱処理後の小傾角 粒界の割合(%)	熱処理後の 結晶粒径 (μm)	試験結果 (熱衝撃割れ)	試験結果 (熱変形)
1	W-0.003K	1.0	63.5	11.6	92	A	A
2	W-0.1Cr		73.5	14.9	88	A	B
3	W-1Cr		54.6	12.1	80	B	B
4	W-5Re		76.9	13.3	82	A	B
5	W-10Re		53.6	12	78	B	B
6	W-20Re		76.1	10.3	93	A	A
7	W-5Re-0.003K		63.1	13.9	88	A	A
8	W-10Re-0.003K		76.9	13.3	82	A	A
9	W-10Re-0.005K		73.6	12	75	A	B
10	W-5Ta		74.9	13.1	72	A	B
11	W-10Ta		61.8	12.6	70	A	B
12	W-20Ta		71.2	10.8	62	A	B
13	W-0.003K	15.0	64.8	8.2	69	A	A
14	W-0.1Cr		74.8	9.2	70	A	B
15	W-1Cr		79.9	9.8	68	A	B
16	W-5Re		76.8	12.8	65	A	B
17	W-10Re		66.1	10.3	70	A	B
18	W-20Re		72.0	9.9	62	A	B
19	W-5Re-0.003K		69.6	8.7	68	A	A
20	W-10Re-0.003K		73.0	10	65	A	A
21	W-10Re-0.005K		60.3	7.8	63	A	A
22	W-5Ta		77.9	9.5	70	A	B
23	W-10Ta		64.5	8.2	69	A	B
24	W-20Ta		50.0	6.8	68	A	B

[0039]

[表2]

表2 試料番号	組成(質量%)	板厚 (mm)	小傾角粒界の 割合(%)	熱処理後の小傾角 粒界の割合(%)	熱処理後の 結晶粒径 (μm)	試験結果 (熱衝撃割れ)	試験結果 (熱変形)	
31	W-0.003K	1.0	55.3	15.1	192	B	B	
32	W-0.1Cr		53.9	16.7	170	B	B	
33	W-1Cr		54.2	14.8	168	B	B	
34	W-5Re		51.0	14.0	166	B	B	
35	W-10Re		50.5	14.4	180	B	B	
36	W-20Re		50.1	15.6	178	B	B	
37	W-5Re-0.003K		51.7	18.3	170	B	A	
38	W-10Re-0.003K		60.4	17.9	159	A	A	
39	W-10Re-0.005K		59.3	16.4	160	A	A	
40	W-5Ta		60.1	19.2	164	A	B	
41	W-10Ta		62.1	18.4	158	A	B	
42	W-20Ta		63.0	17.1	164	A	B	
43	W-0.003K		15.0	49.2	24.4	242	C	C
44	W-0.1Cr			47.2	19.1	240	C	C
45	W-1Cr	47.1		22.1	220	C	C	
46	W-5Re	47.3		22.2	215	C	C	
47	W-10Re	46.8		24.1	225	C	C	
48	W-20Re	46.6		18.8	228	C	C	
49	W-5Re-0.003K	45.5		22.9	240	C	A	
50	W-10Re-0.003K	45.2		23.2	222	C	A	
51	W-10Re-0.005K	46		24.9	210	C	A	
52	W-5Ta	45.1		19.3	223	C	C	
53	W-10Ta	48		18.2	230	C	C	
54	W-20Ta	47.4		19.0	228	C	C	

[0040]

[表3]

表3 試料 番号	板厚 (mm)	小傾角粒界の 割合(%)	熱処理後の小傾角 粒界の割合(%)	熱処理後の結晶 粒径(μm)	試験結果 (熱衝撃割れ)	試験結果 (熱変形)
61	0.5	52.1	14.8	100	B	B
62	1.0	77.9	13.3	95	A	B
63	1.0	79.9	9.8	78	A	A
64	3.0	58.3	13.6	93	A	B
65	5.0	57.4	11.4	88	A	B
66	8.0	68.3	10.7	82	A	B
67	10.0	59.3	10	75	A	A
68	15.0	76.8	9.4	72	A	A
69	15.0	64.2	7.2	70	A	A
70	18.0	82.5	5.1	62	A	A
71	20.0	80.4	4.8	58	A	A
72	0.5	47.3	25.2	250	C	B
73	1.0	49.2	26.7	230	C	B
74	3.0	58.1	23.5	180	B	B
75	5.0	65.4	23.3	155	B	B
76	8.0	73.2	22.5	140	B	B
77	10.0	80.1	20.3	120	B	B
78	15.0	69.3	19.0	115	B	B
79	18.0	61.1	15.5	105	B	B
80	20.0	55.6	15.3	103	B	B

組成は純タンガスチン

[0041] この粉末を、プレス機を用いて、金型プレスによりプレス成形体を作製した。

このプレス成形体を、焼結炉を用いて、水素雰囲気中、2200℃-30時間で焼結し、W焼結体を得た。

- [0042] この時の焼結体のサイズは100mm×100mm×厚さ100mmであった。焼結後の密度は18.2g/cm³であった。
- [0043] FSSS平均粒子径は、焼結体の密度が17.5g/cm³以上であれば焼結方法に制限はない。種々のテストの結果、W粉末のFSSS平均粒子径は、1μm以上、10μm以下が好ましい。FSSS平均粒子径が10μmを超えると、圧延加工に耐えられる密度に上がらないおそれがある。FSSS平均粒子径が粒径が1μm未満であると、焼結体内で密度バラツキが起こるおそれがある。
- [0044] 焼結雰囲気は、水素雰囲気他に、アルゴンなどの不活性雰囲気、真空雰囲気を選択することができる。焼結後の密度が17.5g/cm³以上になれば焼結雰囲気は複数の組み合わせ（例えば1200℃までは水素雰囲気、1200～2000℃は真空雰囲気など）も可能で、かつ焼結温度、焼結時間も任意に選択することができる。
- [0045] また、HIP、HP等の加圧焼結をすることで比重の高い焼結体を得ることが出来るが、加圧焼結中にカーボン部材等と接触しタングステン材料を脆化させる恐れもある為、これらの工程を選択する場合は十分に配慮する必要がある。
- [0046] (1-2) 鍛造工程
このW焼結体を、加熱炉温度1800℃で加熱した後、1トンエアハンマーを用いて、1ヒート目で厚さ70mmまで鍛造加工を繰り返し、試料番号13～24、43～54、67～71、77～80用として準備した。試料番号1～12、31～42、61～66、72～76用としてはこの材料を更に1800℃まで加熱した後、1トンエアハンマーを用いて加工し2ヒート目で厚さ50mmまで鍛造した。
- [0047] (1-3) 圧延工程
この70mm又は50mmまで鍛造された材料を、加熱炉温度1800℃で加熱し、圧延と加熱を繰り返しながら厚さ約10mmとなるまで圧延した。この時、厚さ20～10mmの範囲でサンプリングしながら圧延した。こ

れにより試料番号13から24、43から54および67から71、77から80を作製した。

[0048] 圧延時の加熱雰囲気は、窒素雰囲気他に、アルゴンや水素雰囲気中でもよい。

圧延時の加熱温度は、1800℃以上2000℃以下が好ましい。2000℃を超えると、加熱炉の寿命が短くなるため生産性には優れない。1800℃未満であると、結晶粒界特性や格子歪の制御が難しい。温間圧延の圧下率は、5%以上15%以下が好ましい。5%未満または15%を超えると、結晶粒界特性および格子歪の制御が難しい。

[0049] 次に加熱温度を1600℃とし、先の圧延工程で作製した約10mmの厚さの材料を加熱し、圧延と加熱を繰り返しながら厚さ0.5mmまでサンプリングをしながら圧延した。

[0050] これにより試料番号1~12、31~42、61~66、72~76の試料を作製した。圧延時の加熱雰囲気は窒素雰囲気他に、アルゴンや水素雰囲気でもよい。

[0051] 圧延時の加熱温度は1600℃以上1800℃以下が望ましい。加工が進むと結晶粒の成長が起こりやすくなり1600℃未満であれば結晶粒界特性や格子歪みの制御が難しく、1800℃を超えると結晶粒の成長が起こりやすくなるためである。

[0052] (1-4) 機械加工

鍛造及び圧延の終わったそれぞれの試料は切削および研磨等を行いそれぞれの厚み、幅、長さになるよう仕上げ加工をおこなった。

[0053] (2) 評価結果

(2-1) 組成の特定

各試料(試料番号1から24、31から54および61から80)について、JIS H1402(2001)、JIS H1403(2001)に準じた分析を用いて組成を特定した。たとえば、試料番号1において組成が「W-0.003K」とあるのは、0.003質量%のKを含み残部がWで

あることを示す。

[0054] (2-2) 板厚の特定

各試料について、板厚 (mm) を測定した。その結果を表中の「板厚 (mm)」の欄において示す。

[0055] (2-3) 小傾角粒界の割合 (%) の特定

各試料について、小傾角粒界の割合 (%) を測定した。その結果を表中の「小傾角粒界の割合 (%)」の欄において示す。

[0056] (2-4) 熱処理後の小傾角粒界の割合 (%) の特定

各試料において、温度 1500℃ で 1 時間熱処理後の小傾角粒界の割合 (%) を測定した。その結果を表中の「熱処理後の小傾角粒界の割合 (%)」の欄において示す。

[0057] (2-5) 熱処理後の結晶粒径 (μm) の特定

各試料において、温度 2000℃ で 1 時間熱処理後の結晶粒径 (μm) を測定した。その結果を表中の「熱処理後の結晶粒径 (μm)」の欄において示す。

[0058] (2-6) 熱衝撃割れ試験

各試料を、水素雰囲気中の炉内でそのまま帯ヒーター (幅 10mm × 長さ 100mm × 各厚さ mm) として通電し、放射温度計で 2000℃ になるまで出力 ON し、直ちに出力を OFF とする。OFF としてから 10s 経過後に、また 2000℃ になるまで出力 ON とする。このサイクルを 1000 回繰り返した。

[0059] その後、各試料の割れおよび変形の有無を調べた。試験後の割れについては、×5 倍のルーペを用いて割れが確認されなかったものは評価を A、1 および 2ヶ所割れが観察され、それぞれの割れが表面のみにとどまっているものの評価を B とした。3箇所以上割れまたは、割れが内部まで観察されたら評価を C とした。

[0060] その結果を表中の「試験結果 (熱衝撃割れ)」の欄において示す。

(2-7) 熱変形試験

(2-6) の評価後の各試料 (試験後のヒーター) の 10 mm × 100 mm の面を平坦な台板の上に置き、隙間ゲージを用いて、反り量 (各試料と台板との間の隙間) を測定した。隙間が 3 mm 以下であれば評価を A とした。隙間が 3 mm を超えて 10 mm までは評価を B とした。隙間が 10 mm 以上あるいは、割れが入った材料は評価を C とした。

[0061] 小傾角粒界の割合が 50% 以上であれば熱衝撃割れにおいて A または B の評価が得られ、かつ、熱変形において A または B の評価が得られることが分かった。

[0062] 1500°C で 1 時間の熱処理をすることで小傾角粒界の割合は 25% 以下になることが分かった。2000°C で 1 時間の熱処理後の結晶粒が 200 μm 以下であれば熱衝撃割れの評価は A 又は B となることが分かった。

[0063] (実施例 2)

純 W 粉末を用いて上記実施例 1 における「(1) タングステン材料の製造」に従い、表 4 における試料番号 81 から 87 を得た。

[0064]

[表4]

表4 試料 番号	板厚 (mm)	小傾角粒界 の割合(%)	格子歪 (%)	熱処理後の小傾角 粒界の割合(%)	熱処理後の 結晶粒径(μm)	加熱条件 ($^{\circ}\text{C}$)	試験結果 (熱衝撃割れ)	試験結果 (熱変形)
81	15.0	78.2	0.23	9.4	72	1800	A	A
82	15.0	74.2	0.18	7.2	70		A	A
83	15.0	76.3	0.24	9.8	80		A	A
84	15.0	79.2	0.25	10.1	94		A	A
85	15.0	79.8	0.26	13.2	95		A	B
86	18.0	80	0.30	14.6	99	A	A	B
87	18.0	74.0	0.41	15	120	1740	B	A

[0065] 試料番号81から86においては製造時に圧延時の加熱条件をそれぞれ変更した。

実施例1の「(2) 評価結果」に従い、各種物性を評価するとともに、格

子歪みを測定した。その結果を表4に示す。

[0066] 表4から、格子歪が0.25%以下であれば、熱衝撃割れおよび熱変形においてAの評価が得られることが分かった。

[0067] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

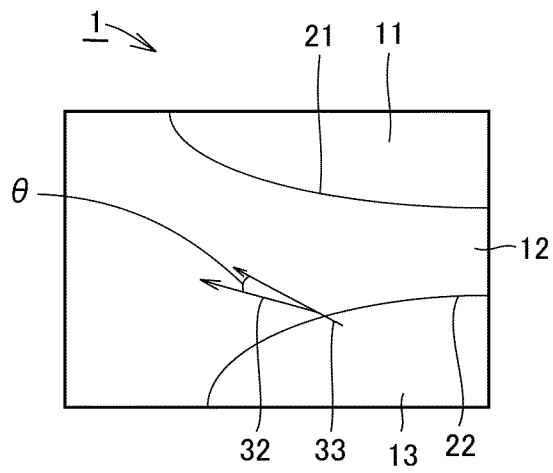
[0068] 1 タングステン材料、11, 12, 13 結晶粒、21, 22 結晶粒界、32, 33 矢印。

請求の範囲

- [請求項1] タングステン材料の任意の面において、第1の結晶粒の特定の結晶方位と前記第1の結晶粒に隣接する第2の結晶粒の前記特定の結晶方位とがなす角度が $2 \sim 15^\circ$ である割合が50%以上である、タングステン材料。
- [請求項2] 前記タングステン材料の任意の10の視野において、(100)の格子歪の平均値が0.25%以下である、請求項1に記載のタングステン材料。
- [請求項3] 前記タングステン材料の純度は99.9質量%以上である、請求項1または2に記載のタングステン材料。
- [請求項4] 前記タングステン材料を 2000°C で1時間熱処理した後の結晶粒径が $200\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項1から3のいずれか1項に記載のタングステン材料。
- [請求項5] 前記タングステン材料を 1500°C で1時間熱処理した後の前記角度が $2 \sim 15^\circ$ である割合が25%以下である、請求項1から4のいずれか1項に記載のタングステン材料。
- [請求項6] Re、Ta、Cr、K、Mo、Ti、およびZrからなる群より選ばれた少なくとも1つの元素を合計20質量%以下含有する、請求項1から5のいずれか1項に記載のタングステン材料。

[図1]

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/014433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C22C 27/04</i>(2006.01)i; <i>C22C 1/04</i>(2006.01)i; <i>C22F 1/00</i>(2006.01)i; <i>C22F 1/18</i>(2006.01)i; <i>B22F 3/10</i>(2006.01)i; <i>B22F 1/00</i>(2022.01)i</p> <p>FI: C22C27/04 101; B22F1/00 P; B22F3/10 F; C22C1/04 D; C22F1/00 604; C22F1/00 621; C22F1/00 623; C22F1/00 628; C22F1/00 650A; C22F1/00 650C; C22F1/00 683; C22F1/00 685A; C22F1/00 687; C22F1/00 694A; C22F1/00 694B; C22F1/18 B</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C22C27/04; C22C1/04; C22F1/00; C22F1/18; B22F3/10; B22F1/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2022</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2022</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/097393 A1 (PLANSEE SE) 26 July 2012 (2012-07-26)	1-6
A	JP 6-116077 A (TOKYO TUNGSTEN CO LTD) 26 April 1994 (1994-04-26)	1-6
A	JP 2-9786 A (NATL RES INST FOR METALS, TOKYO TUNGSTEN CO LTD) 12 January 1990 (1990-01-12)	1-6
A	JP 58-133356 A (TOKYO TUNGSTEN CO LTD) 09 August 1983 (1983-08-09)	1-6
A	WO 2005/073418 A1 (NIPPON TUNGSTEN CO., LTD.) 11 August 2005 (2005-08-11)	1-6
A	CN 102796977 A (ADVANCED TECHNOLOGY & MAT CO) 28 November 2012 (2012-11-28)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
01 June 2022		14 June 2022
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
<p>Japan Patent Office (ISA/JP)</p> <p>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915</p> <p>Japan</p>		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/014433

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111136264 A (XI'AN REFRA TUNGSTEN & MOLYBDENUM CO LTD) 12 May 2020 (2020-05-12)	1-6
<hr/>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/014433

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2012/097393	A1	26 July 2012	US	2013/0308758	A1	
				CN	103329239	A	
				KR	10-2014-0020850	A	
				JP	2014-506711	A	

JP	6-116077	A	26 April 1994	(Family: none)			

JP	2-9786	A	12 January 1990	(Family: none)			

JP	58-133356	A	09 August 1983	(Family: none)			

WO	2005/073418	A1	11 August 2005	US	2007/0172378	A1	

CN	102796977	A	28 November 2012	(Family: none)			

CN	111136264	A	12 May 2020	(Family: none)			

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C22C 27/04(2006.01)i; C22C 1/04(2006.01)i; C22F 1/00(2006.01)i; C22F 1/18(2006.01)i; B22F 3/10(2006.01)i; B22F 1/00(2022.01)i FI: C22C27/04 101; B22F1/00 P; B22F3/10 F; C22C1/04 D; C22F1/00 604; C22F1/00 621; C22F1/00 623; C22F1/00 628; C22F1/00 650A; C22F1/00 650C; C22F1/00 683; C22F1/00 685A; C22F1/00 687; C22F1/00 694A; C22F1/00 694B; C22F1/18 B</p>																																			
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C22C27/04; C22C1/04; C22F1/00; C22F1/18; B22F3/10; B22F1/00</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年																									
日本国実用新案公報	1922-1996年																																		
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																																		
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																																		
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																																		
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012/097393 A1 (PLANSEE SE) 26.07.2012 (2012-07-26)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 6-116077 A (東京タングステン株式会社) 26.04.1994 (1994-04-26)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2-9786 A (科学技術庁金属材料技術研究所長; 東京タングステン株式会社) 12.01.1990 (1990-01-12)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 58-133356 A (東京タングステン株式会社) 09.08.1983 (1983-08-09)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2005/073418 A1 (日本タングステン株式会社) 11.08.2005 (2005-08-11)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102796977 A (ADVANCED TECHNOLOGY & MAT CO) 28.11.2012 (2012-11-28)</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2012/097393 A1 (PLANSEE SE) 26.07.2012 (2012-07-26)	1-6	A	JP 6-116077 A (東京タングステン株式会社) 26.04.1994 (1994-04-26)	1-6	A	JP 2-9786 A (科学技術庁金属材料技術研究所長; 東京タングステン株式会社) 12.01.1990 (1990-01-12)	1-6	A	JP 58-133356 A (東京タングステン株式会社) 09.08.1983 (1983-08-09)	1-6	A	WO 2005/073418 A1 (日本タングステン株式会社) 11.08.2005 (2005-08-11)	1-6	A	CN 102796977 A (ADVANCED TECHNOLOGY & MAT CO) 28.11.2012 (2012-11-28)	1-6	* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																																	
A	WO 2012/097393 A1 (PLANSEE SE) 26.07.2012 (2012-07-26)	1-6																																	
A	JP 6-116077 A (東京タングステン株式会社) 26.04.1994 (1994-04-26)	1-6																																	
A	JP 2-9786 A (科学技術庁金属材料技術研究所長; 東京タングステン株式会社) 12.01.1990 (1990-01-12)	1-6																																	
A	JP 58-133356 A (東京タングステン株式会社) 09.08.1983 (1983-08-09)	1-6																																	
A	WO 2005/073418 A1 (日本タングステン株式会社) 11.08.2005 (2005-08-11)	1-6																																	
A	CN 102796977 A (ADVANCED TECHNOLOGY & MAT CO) 28.11.2012 (2012-11-28)	1-6																																	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																																		
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																																		
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																																		
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																																		
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																																			
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																																			
国際調査を完了した日	01.06.2022	国際調査報告の発送日	14.06.2022																																
名称及びあて先	日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）	小川 進 4K 8414 電話番号 03-3581-1101 内線 3435																																

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/014433

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2012/097393	A1	26.07.2012	US	2013/0308758	A1	
				CN	103329239	A	
				KR	10-2014-0020850	A	
				JP	2014-506711	A	
JP	6-116077	A	26.04.1994	(ファミリーなし)			
JP	2-9786	A	12.01.1990	(ファミリーなし)			
JP	58-133356	A	09.08.1983	(ファミリーなし)			
WO	2005/073418	A1	11.08.2005	US	2007/0172378	A1	
CN	102796977	A	28.11.2012	(ファミリーなし)			
CN	111136264	A	12.05.2020	(ファミリーなし)			