

技術トピックス トピックス

二次再結晶法による任意形状の Mo 巨大単結晶の製造

藤井 忠行*・平岡 裕*

Preparation of Large-scale and Optional Shape Molybdenum Single Crystals by Means of Secondary Recrystallization

Tadayuki FUJII and Yutaka HIRAOKA

1. はじめに

今日多くの金属材料の中で周期律表 Va 族に位置する Cr, Mo, W およびこれらの合金は高温において比強度に優れ、熱膨脹係数が小さく、熱伝導度が大きいという金属学的性質を背景に超高温耐熱材料および高温における高性能機能材料として有望視されているにもかかわらず、有効な用途開発および実用化が十分にはなされていない典型的な金属である。

その原因は上記多結晶金属のもつ結晶粒界の本質的な“脆弱さ”にあり、これら金属の致命的な欠陥とされている。たとえば、上記金属の粒界脆性の問題は機械的性質の観点からみると、延性-脆性の遷移温度が室温以上にあるため、鑄塊、再結晶材¹⁾ および溶接材²⁾ では室温で落とすだけでも容易に粒界割れを生じることにある。粒界脆化はいくつかの冶金学的因子が複合的に働く結果として起こる現象であるため、過去数十年に渡ってその機構解明や脆性改善の努力がなされてきているが、今日においてさえ、実用的な粒界脆性の改善策は実を結んでいないのが現状である。

したがって、これらのアンチテーゼとして、上述金属の粒界脆性の改善策の一つは、結晶粒界の存在しない、いわば実用的規模の任意形状を有する巨大単結晶を得ることであると考えられる。最近、我々はいわゆる二次再結晶現象を利用することにより Mo 巨大単結晶を容易に製造することに成功した。二次再結晶法による単結晶製造は、特徴的な二次再結晶挙動を利用することにはじまる。すなわち、一次再結晶完了後、さらに高温においてみられる粒成長挙動は“正常結晶粒成長”と“異常結晶粒成長”に区分されることが知られている。したがって、二次再結晶法により巨大結晶粒または単結晶を製造する場合、正常結晶粒成長を抑制し爆発的な異常結晶粒成長を促進させることが重要である。しばしば、3%Si-Fe 合金³⁾⁴⁾ の粒成長挙動で示唆されているように、二次再結晶を効果的に生じさせるための最も基本的な因子

は、1) 素材に適切な不純物としての第 2 分散相 (インヒビター) を含有させること (Impurity Inhibition)、2) 素材の強い加工および一次再結晶集合組織を制御すること (Texture Inhibition) が必要条件であると考えられている。

本稿では具体的に Mo の場合について単結晶製造条件と二次再結晶挙動の特徴を簡単に述べる。

2. 単結晶の製造と高温焼鈍後の結晶粒成長挙動

本単結晶製造法では、上述した素材に対する基本的な条件を満足させるために、単結晶用素材として一般的な粉末冶金法に基づき、Ca, Mg を 0.002~0.020 質量% の範囲内で MoO₃ 粉にドーブした後、2 段還元、成型、焼結工程を経て各種熱間、温間成型加工材を作成した。特に板材においては集積度の高い加工集合組織を得るためにクロス圧延を行った。次にこれらの熱間、温間加工材の 2 次再結晶焼鈍について述べる。一例として、Ca, Mg を総量で 0.02 質量% ドーブした焼結 Mo 熱延板 (70% 圧延率) を適当な寸法に切り出したのち、縦型管状のタングステン・メッシュヒーターを備えた超高温真空焼鈍炉に挿入して、1700°C~2300°C の温度に一定時間保持した。Fig. 1 に比較のため用いたドーブなし Mo とドーブした Mo について、焼鈍温度 (保持時間・1 h) と平均結晶粒径との関係を示した。ドーブなし Mo (板厚 2 mm) は 1700°C~2300°C の温度範囲において、結晶粒径が焼鈍温度の上昇とともに徐々に増加して最終的にほぼ板厚に対応した粒径に達し、いわゆる正常結晶粒成長を示す。これに対して、ドーブ Mo (板厚 10 mm) では 2200°C 付近まで結晶粒成長はかなり抑制されるが、それ以上の温度になると急激な粒成長を示した。すなわち、異常結晶粒成長を生じる。この結果、Photo. 1 に示したような Mo 単結晶材料を容易に得ることができた。また異常結晶粒成長が開始する温度 (二次再結晶温度) あるいはそれに要する時間はドーブ量が

昭和 60 年 2 月 26 日受付 (Received Feb. 26, 1985) (依頼技術トピックス)

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

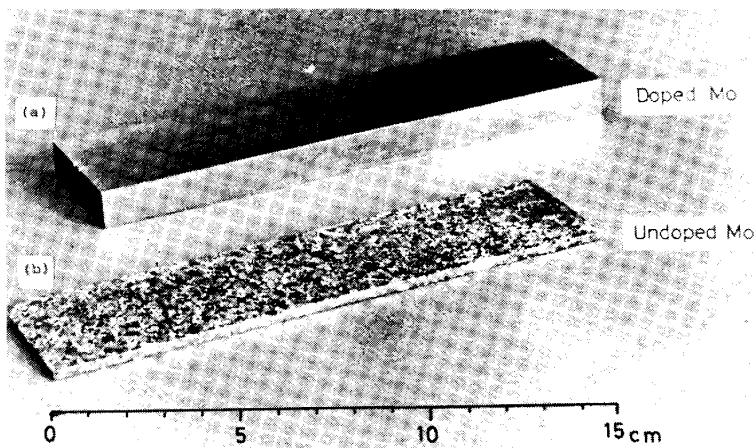


Photo. 1. Typical macrostructures of undoped and doped Mo sheets, which were 70% hot-rolled to 2 mm and 10 mm thick, respectively, and annealed for 1-3 h at 2300°C. (a) and (b) are single crystal and polycrystal, respectively.

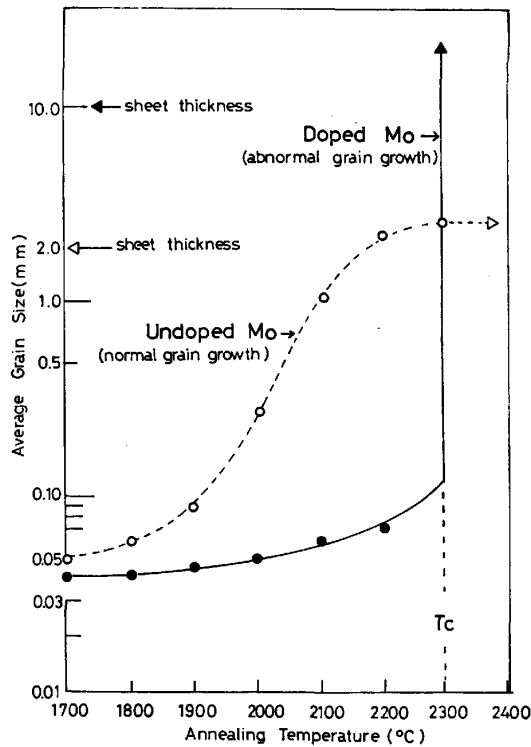


Fig. 1. Variation of grain size with annealing temperature for undoped and doped Mo sheets, which were 70% hot-rolled to 2 mm and 10 mm thick, respectively. The annealing time is 1 h.

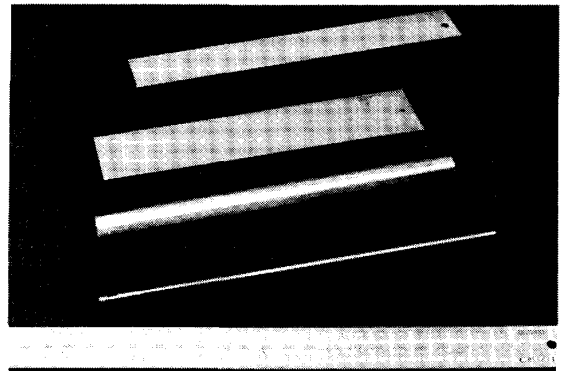


Photo. 2. Typical macrostructures of doped Mo sheets, pipe, and bar single crystals.

増すにつれて高温側に、また長時間側に移行した。現在、製造可能な単結晶の最大寸法は板材の場合、幅 40 mm、長さ~200 mm、厚さ~20 mm であるが、これは用いた焼鈍炉の加熱部の内容量によって制限されたものである。また焼鈍法として、上記の間接加熱方式によらず、直接通電加熱方式でも上述した単結晶化が可能であった。Photo. 2 に 2300°C、1~3 h 焼鈍後の棒板、各種板材、パイプ材単結晶を示す。また、本製造法によれば、熱間加工後の各種形状素材だけでなく、加工素材に穴あけ、打ち抜き、曲げの成型加工を施した任意形状素材を焼鈍することによっても単結晶化が可能であること

が実証された⁵⁾。

本法による Mo 単結晶製造は、ほぼ均熱焼鈍条件のもとで容易に達成できるが、このような二次再結晶粒の成長が爆発的に生じる過程にみられる核発生と成長の段階の様相は従来の 3%Si-Fe 合金⁶⁾で報告されているものと一致している。すなわち、板材の場合、最初に複数の一次再結晶粒が合体して、あるいはある特定の一次再結晶粒の粗粒化により圧延表面直下に成長可能な二次再結晶粒が核生成する。次にこの粒が周囲の細粒の一次再結晶粒を侵食して圧延表面に沿って成長する (1 mm 以上の厚板の場合)。最後に板厚方向に成長して単結晶化が計られる⁷⁾。ここで成長する二次再結晶粒、すなわち、最終的に得られる単結晶の結晶方位は圧延材の場合、次の二つのタイプに大別できた⁸⁾。一つはほぼ {127}〈11.91〉方位、他の一つはほぼ {235}〈551〉方位であった。これらの方位は B.C.C 金属のクロス圧延後の一次再結晶集合組織である強い {001}〈110〉方位成分をマトリクスとして〈110〉軸まわりにそれぞれ約 15° あるいは 30° だけ回転した方位関係に相当している。すなわち、優先二次再結晶粒方位 (単結晶方位) は一次再結晶集合組織の弱成分から出現して発達することに対応している。一方、二次再結晶粒の核生成のための活性化エネルギーは

核生成に要する時間の対数を焼鈍温度の逆数に対してプロットすることにより見積もつた⁷⁾. その値は $4.52 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\{127\}\langle 11.91 \rangle$ 方位に対して) および $4.90 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\{235\}\langle 551 \rangle$ 方位に対して) が得られた. また, 二次再結晶粒の成長のための活性化エネルギーを見積もつたところ $3.10 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\{127\}\langle 11.91 \rangle$ 方位) および $3.43 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\{235\}\langle 551 \rangle$ 方位) を得た. これらの値は Mo の粒界自己拡散のための活性化エネルギーである $3.86 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ に比べて若干低い値であり, ドープ元素が粒界移動に影響した結果であると考えられる.

3. 二次再結晶粒成長におよぼすドープ元素の役割

上述したように, Ca および Mg をドープした Mo 加工材は高温焼鈍において異常粒成長挙動を示すことが明らかである. そこで, 二次再結晶初期段階の一次再結晶粒成長に対するドープ元素の抑制の役割を詳細に解明するために, 2000°C でドープ Mo (Ca および Mg の総量 0.002 質量%) の試料を等温焼鈍し, ある所定時間保持後, ウッド合金 (Wood's metal) 浴中に焼入れて, 全相, 電顕, SEM による破面観察と不純物量の変化を焼鈍時間の関数として調べた. 一例として, Fig. 2 に焼鈍時間とガスおよびドープ元素量 (Ca および Mg) の関係を検討した結果を示す. 図から明らかなように, ガス不純物中酸素のみが焼鈍時間によって大きく減少し, 特に単結晶化直後において著しい減少を示している. 一方ドープ元素である Ca および Mg はほとんど減少することなく単結晶化状態でも残留することが示されている. したがって, Ca および Mg は酸化物の形態で二次再結晶開始時間まで粒界のピンニング作用としての役割を果たしているが, 二次再結晶粒の発生および成長と共に分解し, 酸素のみが一次再結晶粒の粒界を通して拡散し放出されるものと考えられる. これら一連の過程, すなわち, ドープ元素が二次再結晶初期段階で一次再結晶粒の粒界駆動力を抑える役割を果たす中で二次再結晶粒の発生と成長が進行する素過程を模式図で示すと Fig. 3 のようになる. すなわち, 第 1 素過程では一次再結晶粒界はそこに存在する CaO および MgO の微細粒子によってピンニングされている. その結果一次再

結晶粒自身の成長に対してバックストレス (Back Stress) が働く⁹⁾. 次に第 2 素過程では特定の一次再結晶粒 (一次再結晶粒中弱方位成分を持つ粒—マトリクスに対して大傾角粒界の関係にある方位粒) が微細粒子の分解により幾何学的合体を起こす. 第 3 素過程では一次再結晶粒の合体によりある一定の大きさ (少なくとも一次再結晶粒の平均粒径の 2 倍以上) をもつ 2 次再結晶核粒は, 分解した Ca および Mg がマトリクスの Mo 中に固溶し, 一方解離した酸素は粒界を通して放出されることによつて一次再結晶粒によつて包囲された粒界のピンニング作用が減少すると同時に急激かつ律速段階的に成長する. したがって, 上述のモデル化した素過程によつてドープ元素が高温焼鈍中二次再結晶粒の成長を促進させる役割を果たしているものと考えられる.

以上, 二次再結晶法による高融点金属 Mo 単結晶の

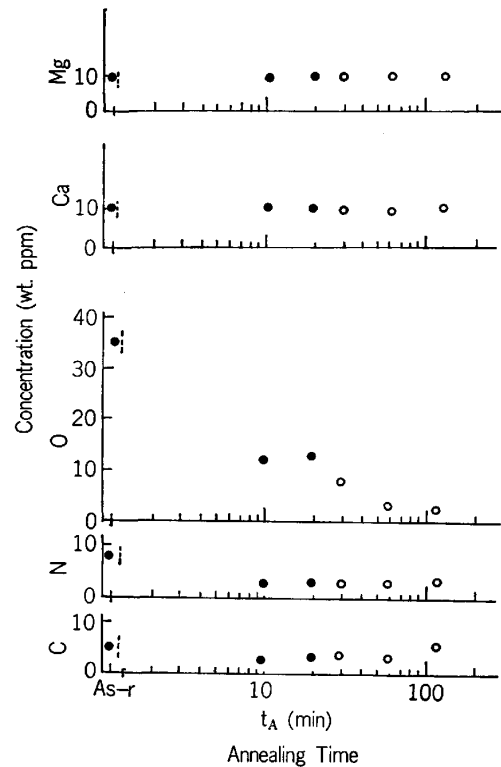


Fig. 2. Changes in the concentration of gaseous impurities and doped elements during annealing of doped Mo at 2000°C. Full and open circle denote polycrystalline and single-crystal states, respectively.

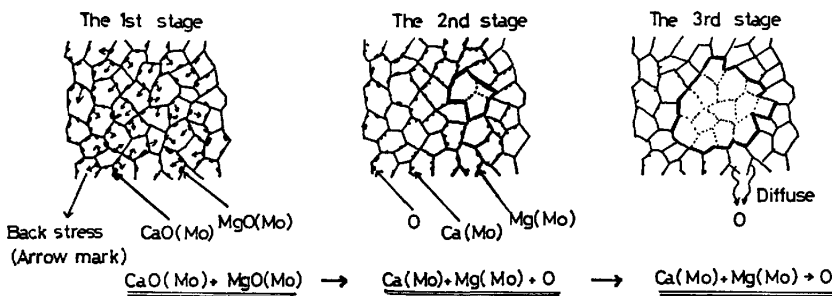


Fig. 3. Schematic representation of the roles of doped elements in the preferential grain growth process in the initial stage of secondary recrystallization.

製造¹⁰⁾について、製造条件と2次再結晶挙動の特徴を概説した。二次再結晶法による単結晶化は再結晶の研究にとっては古くて新しい問題であり、十分に予測できる製造技術である。しかし、具体的に大型の任意形状の高融点金属単結晶を得ようと考え実行する場合、多くの複雑な要因をさらに金属学的に確立していかなければならないであろう。

文 献

- 1) J. H. BECHFOLD: Trans. ASM, 46 (1954), p. 1449
- 2) W. N. PLATTE: Weld. J., 35 (1956), p. 369-S
- 3) J. E. MAY and D. TURNBULL: Trans. AIME, 212 (1958), p. 769
- 4) J. E. MAY and D. TURNBULL: J. Appl. Phys., 30 (1959), p. 210 S
- 5) T. FUJII, R. WATANABE, Y. HIRAOKA and M. OKADA: Materials Letters., 2 (1984), p. 226
- 6) Y. INOKUTI: Proc. 6th Int. Conf. on Texture of Materials, Tokyo (1981), p. 948
- 7) T. FUJII, R. WATANABE, Y. HIRAOKA and M. OKADA: J. Less-Common Met., 99 (1984), p. 77
- 8) 同上, 97 (1984), p. 163
- 9) M. HILLERT: Acta Metall., 13 (1965), p. 227
- 10) T. FUJII, Y. HIRAOKA and R. WATANABE: U. S. patent 4491560 号