

二次再結晶法によるクロム単結晶の育成

國 谷 勉
花 輪 一
及 川 智 之

Preparation of Chromium Single Crystals by Means of Secondary Recrystallization

Tsutomu KUNIYA
Koichi HANAWA
Tomoyuki OIKAWA

Secondary recrystallization phenomenon in chromium has been investigated and by means of this method large single crystals of chromium have been prepared. It is generally accepted that the existence of pinning elements and deformation texture in the metal are vital for secondary recrystallization to occur. We have found that both titanium oxide and calcium oxide function as pinning elements in chromium. However, we also discover that a deformation texture is not necessary to cause the secondary grain growth. Our findings cannot be completely explained in terms of the grain boundary energy. An additional energy term is thought to be necessary to describe the extremely fast grain growth observed during secondary recrystallization.

1. 緒 言

金属の単結晶化には様々な手法が提唱されている。これらを大別すると気相から出発する手法、液相から出発する手法、固相から出発する手法に分類できる¹⁾。1955年前後、ケイ素鋼板の結晶方位がその磁気特性に大きな影響を与えることが知られ、二次再結晶挙動について多くの研究がなされた²⁾。その結果、塑性変形により各結晶粒が回転して作り出される加工集合組織、加工集合組織に焼鈍を施すことにより得られる再結晶集合組織の制御に関して統一の見解が持たれるようになり、現在、ケイ素鋼板は再結晶法により、単結晶材料も得られるまでに至った。固相から出発する方法（二次再結晶法）によれば、試料の形状、サイズに限定を受けず、融点以下で単結晶化が可能で、成長速度が他の手法に比較して著しく速い。さらに無偏析ゆえ、工業的に高融点金属、合金の単結晶製造には極めて有用な手法である。

ケイ素鋼板で得られた知見を基に、モリブデンとタングステンの二次再結晶法による単結晶も達成されている^{3)~7)}。この中で藤井はモリブデン、タングステンの二次再結晶には、

- i) 素材に適切な不純物としての第二分散相を含有させ、一次再結晶を制御すること (Impurity Inhibition)
- ii) 素材に圧延などの強い加工により、焼鈍中に一次再結晶集合組織を生じせしめる加工集合組織を付与すること (Texture Inhibition)

が必要条件であると指摘している⁸⁾。

筆者らはクロムの単結晶も、二次再結晶法により作製し得ることを見出し、先に報告した⁹⁾¹⁰⁾。クロムの再結晶挙動は、報告されているモリブデン、タングステンのそれと類似しており、また周期律表上でも同族に属することから、クロムも同様な機構の二次再結晶により単結晶化すると予想される。しかしながらクロムにおいてはモリブデン、タングステンの場合に必要条件とされてい

る第二分散相の添加，加工集合組織の付与のどちらも必要としなかった。本報告では二次再結晶法によるクロムの単結晶化機構の特徴について議論する。

2. 実験方法

原料は 99.99%(4N), 99.9%(3N), 99.8%(2N8), 99.7%(2N7) の純度を持つ，平均粒径 100 μm の金属クロム粉末を用いた。それぞれ 10 kg ずつ秤量し，2800 気圧，3 分の条件で冷間静水圧プレス (CIP) により成型した。これら成型インゴットをステンレス缶に真空封止し，時間と温度の異なる 2 種の条件 (条件 1: 1230°C, 1200 atm, 30分及び条件 2: 1230°C, 1600 atm, 180分) で，熱間静水圧プレス (HIP) により焼結した。

焼結されたインゴットから，切断面が残留応力の影響を受けないようにワイヤー放電加工 (EDM) によって 80*25*5 mm のサンプルを作製した。これらを Fig. 1 に示すように水素気流中で，700~1600°C の温度範囲で熱処理を行った。金属組織の観察は光学金属顕微鏡で行い，単結晶化した試料については，サンプルの 6 面全部，複数点の背面ラウエ写真を撮影し，その方位関係の一致を確かめた。また内部も EDM で切断後，同様

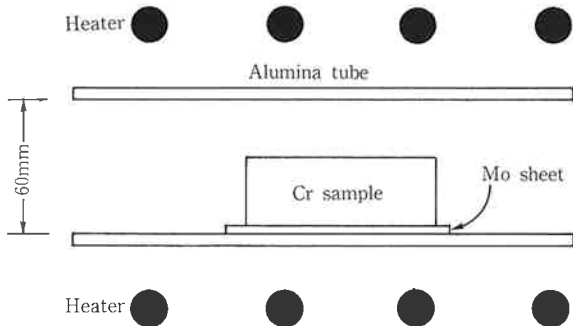


Fig. 1 Furnace and sample setting for the heat treatment.

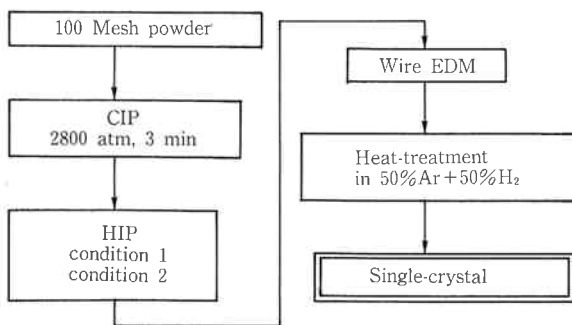


Fig. 2 Flow chart of preparation for chromium single crystal by means of secondary recrystallization.

に表面との方位関係の一致を確認した。試料作成の流れ図を Fig. 2 に示す。

試料の分析には高周波誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP), 酸素分析には LECO を用い，母相及び結晶粒界に析出した第二分散相の分析にはエネルギー分散型 X 線分析 (TEM-EDX) を用いた。

3. 実験結果

クロム焼結材の密度，平均結晶粒径及び組織写真を Table 1 に示す。HIP 条件 1 及び 2 により得られたクロムの密度にも，それぞれの金属顕微鏡組織にも大きな変化は見られない。Fig. 3 に二次再結晶法により得ら

Table 1 Density, average grain size and microstructure dependence on HIP conditions.

	HIP condition 1 1230 °C 1200 atm 30 min.	HIP condition 2 1230 °C 1600 atm 180 min.
Density (%)	100.0	100.0
Average grain size (μm)	100	100
Microstructure		

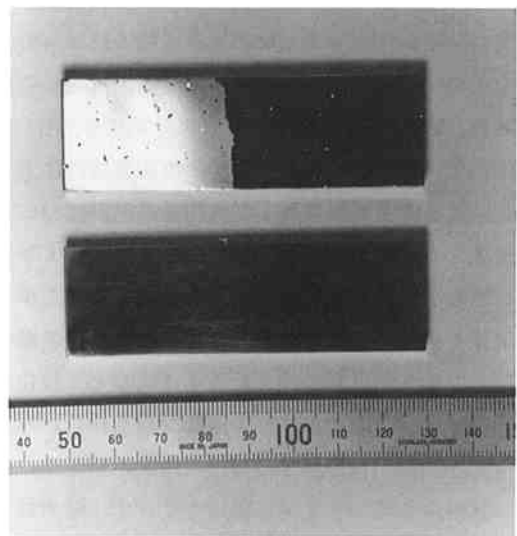
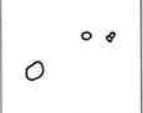
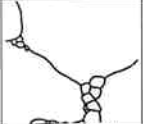




Fig. 3 Typical macrostructure of chromium single crystals produced by means of secondary recrystallization.

れた試料のマクロ写真を示す。単結晶化したサンプル表面に存在する斑点状のものは、母相と異なった方位を持つ残留結晶（島結晶）である。Fig. 4 にクロムおよび比較のためにモリブデン、タングステンの再結晶挙動と熱処理温度の関係を示す³⁾⁴⁾。クロムの再結晶挙動を見

Table 2 Macrostructure of different-purity samples after heat treatment.

Purity	Macro-structure	Observation of sample surface
4N		Single crystal with some island grains
3N		Mostly large secondary recrystallized grains
2N8		Partly large secondary recrystallized grains
2N7		100% primary recrystallized grains (fine grains)

1mm

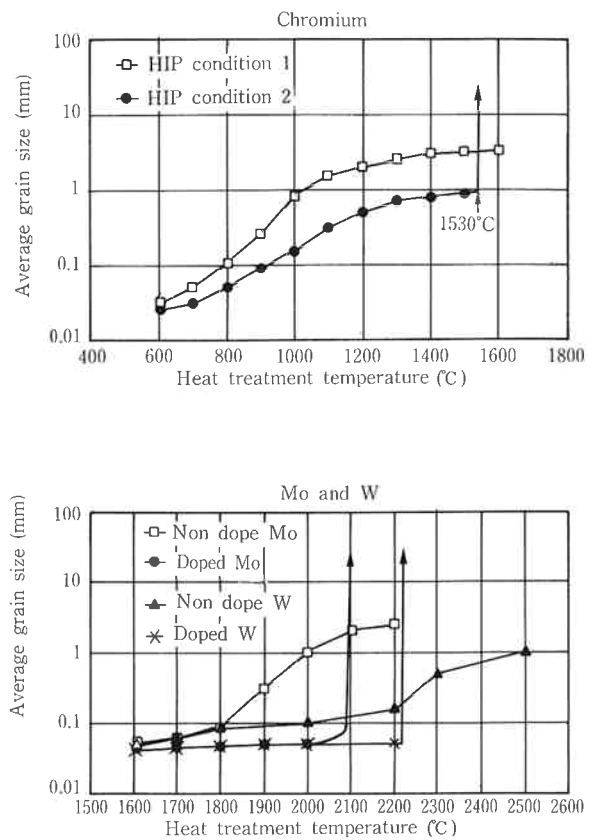


Fig. 4 Grain growth behaviors of chromium, molybdenum* and tungsten*. (*:by Fujii)

Table 3 Chemical compositions of (a) starting chromium powder, (b) sintered compacts and (c) heat treated compacts.

(a) Starting Cr powder																		unit: wt ppm	
	Na	K	Cu	Ni	Fe	Mg	Si	Ti	Zr	P	B	Pb	Al	Ca	O	C	S		
4N	—	—	<5	—	20	—	30	13	—	<10	—	<5	30	7	60	80	<5		
3N	—	—	<5	—	900	—	40	5	—	18	—	<5	10	22	320	<5	<5		
2N8	—	—	8	—	1900	—	300	<5	—	<10	—	6	200	18	290	250	10		
2N7	—	—	6	—	1100	—	20	<5	—	11	—	18	10	48	5600	380	250		

(b) Sintered compacts																		unit: wt ppm	
	Na	K	Cu	Ni	Fe	Mg	Si	Ti	Zr	P	B	Pb	Al	Ca	O	C	S		
4N	<5	<5	<5	<6	90	<1	60	9	<5	<10	<5	<5	8	23	210	60	30		
3N	<5	<5	<5	10	990	<1	110	11	<5	10	9	<5	<5	38	370	100	40		
2N8	<5	<5	8	16	1900	<1	460	<5	<5	<10	<5	<5	6	20	260	100	70		
2N7	<5	<5	5	9	1100	<1	40	<5	<5	<10	<5	17	<5	24	5700	100	220		

(c) Heat treated compacts																		unit: wt ppm	
	Na	K	Cu	Ni	Fe	Mg	Si	Ti	Zr	P	B	Pb	Al	Ca	O	C	S		
4N	<5	<5	<5	<6	70	<1	40	12	<5	<10	<5	<5	10	21	80	20	30		
3N	<5	<5	<5	10	970	<1	130	10	<5	<10	<5	<5	<5	38	130	20	50		
2N8	<5	<5	7	18	1900	<1	440	<5	<5	<10	<5	<5	12	21	130	20	40		
2N7	<5	<5	<5	14	1100	<1	50	<5	<5	<10	<5	16	<5	18	3200	30	160		

ると HIP 条件 1 により得られた材料の場合、結晶粒成長は約 800 度ぐらいで徐々に始まり、約 1600 度までの温度範囲では二次再結晶は起こらなかった。一方、HIP 条件 2 では、1000 度近傍でわずかな粒成長が観察され、1530 度で一気に巨大粒となっており、モリブデン、タングステンの再結晶挙動に類似している。

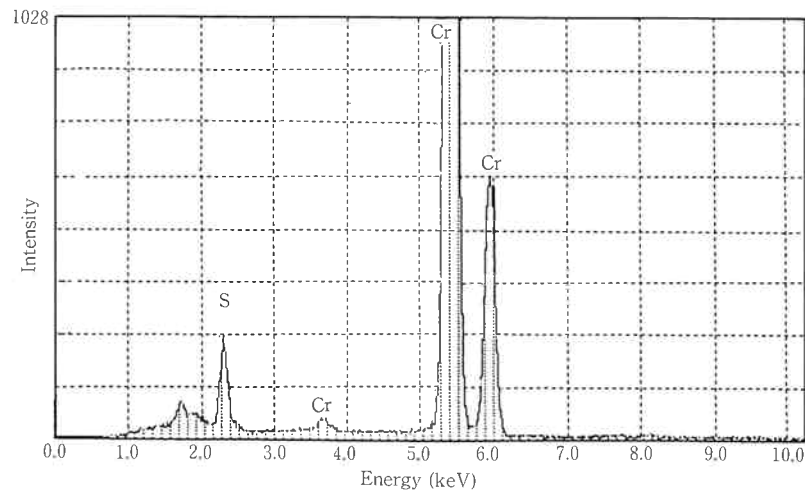
Table 2 には 4N, 3N, 2N8, 2N7 の各原料が示した再結晶結果を示す。これら全てのサンプルは HIP 条件 2 の同じバッチにより得られたもので、原料の純度以外の条件は全て同じである。またそれぞれの原料粉、焼結後、熱処理後の分析値を Table 3 に示す。最も純度の高い 4N は完全な単一結晶となり、3N サンプルもそれに近い挙動を示している。2N8 は一部に二次再結晶が見られた。2N7 の純度を持つサンプルは全部の結晶粒に粒成長は見られたものの、爆発的な二次再結晶は観察されなかった。

Fig. 5(a) にクロム結晶内部、5(b) は結晶粒界に介在する第二分散相の TEM-EDX チャートである。双方に硫黄のピークが見られるが、これは TEM サンプル作製時のエッチング液によるものである。クロム結晶内部から不純物は検出されていない。一方、第二分散相粒子はカルシウム、チタン、ケイ素及び微量のアルミニウムから成り、なかでもカルシウムとチタンの含有量が多いことが分かる。

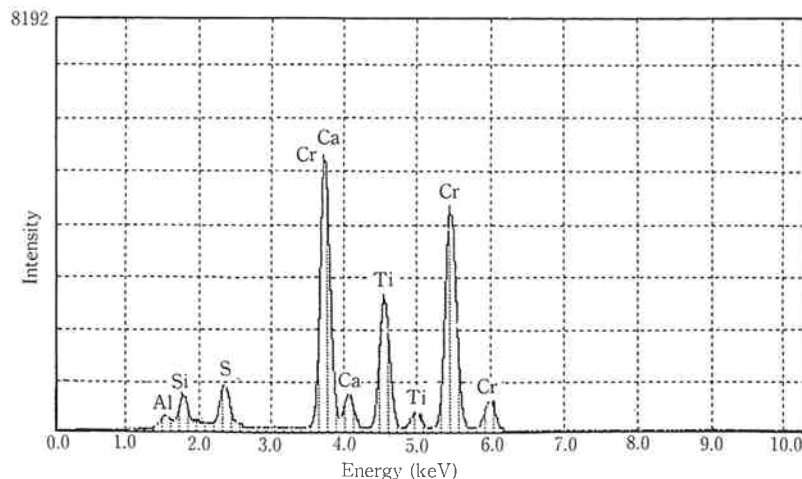
4. 考 察

一般に述べられている二次再結晶を引き起こすための必要条件は次の通りである。

第一に単結晶化には結晶粒界に第二分散相（ピンニングエレメント）が析出していることが必要である。ピンニングエレメントは、結晶粒界に均一に分散し、かつ、再結晶温度以下では安定に存在すること、さらに一次再



(a): Matrix of a chromium grain (VFS=1028)



(b): Second phase on a grain boundary (VFS=8192)

Fig. 5 TEM-EDX charts analyzing components of matrix of a chromium grain and a second phase on a grain boundary.

結晶温度以上で、分解、もしくは母相中に溶解する必要がある。この第二分散相の存在により、二次再結晶の初期段階において、結晶粒自体がバックストレスを受け、爆発的な二次再結晶の駆動力となる⁴⁾。

第二に強加工の履歴を持ち、加工集合組織が形成されていることが必要である。加工集合組織は焼鈍により再結晶集合組織を形成する。加工集合組織中は焼鈍により再結晶集合組織を形成するが、再結晶集合組織中には主方位から外れた方位粒が存在し、それが二次再結晶の核となる¹¹⁾。

我々の見出したクロムの単結晶化機構を、この考えを基に考察する。

(1) ピンニングエレメント

従来報告されているモリブデン、タングステンの場合、ピンニングエレメント (CaO, MgO) 添加量に最適値が存在し、少なすぎる時はピンニング作用が不足し、多過ぎると二次再結晶を阻害すると言われている³⁾。一方、クロムの場合、ピンニングエレメントの添加は必要としなかった。これは原料中に存在していた不純物が、ピンニングエレメントとして作用したものと思われる。

再結晶挙動と不純物の関連を見ると種々の純度のサンプルの挙動は2つに大別される。単結晶化したサンプル(4N, 3N)は、単結晶化しないサンプル(2N8, 2N7)に比較して、鉄、銅、酸素が少なく、チタンの含有量が多い。また単結晶化しなかった2N8, 2N7のサンプルにおいても再結晶挙動に違いがみられたが、これは酸素の含有量に起因しているものと思われる。

次に二次再結晶において重要な働きをする第二相の解析を行った。第二相のEDX分析結果から、チタン、カルシウム、ケイ素、アルミニウムが主な不純物として検出されたが、サンプルのICP分析結果に比較して第二相から検出されたケイ素、アルミニウムの強度が弱い。このことからケイ素、アルミニウムは比較的クロム中への固溶が容易であると考えられ、ピンニングエレメントと考え難い。一方、チタンとカルシウムは、第二相への凝集が確認されていることから、クロム中への溶解度は極めて低いと予想でき、これらがピンニングエレメントであると考えられる。またピンニングエレメントは粒界に酸化物の形で存在していると考えられる。なぜならこれらサンプルは粉末冶金法によって作製されているので、準備段階で原料粉末が大気に晒されており、不純物、特にガス成分が金属粉末の表面に吸着しており、焼結後も結晶粒界にそのまま残存する。一般的に不純物としての酸素は、クロム母相中に固溶しているものと、酸化物

生成自由エネルギーのより大きな金属と結合しているものがある。母材がクロムの場合、それ自体が非常に酸素と活性であるが、チタンやカルシウムは、酸化物生成自由エネルギーの観点から、クロムの母相内でも酸化物を形成し得る。さらにサイズ因子によって、それらは結晶粒界に存在することになる。

(2) 集合組織

クロムの場合には、加工集合組織の付与は必要としなかった。また、他金属の単結晶に現れやすい方位、面も、クロムには発見できなかった。Fig. 2中のクロムの再結晶挙動の相違は、HIP条件に因るものである。HIP条件1と2の違いは、時間と圧力(1200 atm, 30分及び1600 atm, 180分)であり、HIP条件1では二次再結晶を生じるだけの、十分な焼結が得られなかったものと考えられる。この事実を考えるとモリブデン、タングステンはクロムに比べ融点が高く、一般のHIP条件では十分な焼結が得られておらず、焼結性を高めるために圧延が必要となったと予想できる。従って、モリブデン、タングステンの場合にも、加工集合組織の付与は必要条件ではない可能性がある。また単結晶の優先方位についても現れやすい方位が指摘されているが、再結晶集合組織上に現れる、二次再結晶核となる異方位粒も自ずと可能な方位が限られているための結果であろう。ケイ素鋼板では圧延による加工集合組織の付与を必須条件とした上で、二次再結晶成長を再結晶集合組織の対応格子(Σ 値)の観点から論議している。原勢等の研究ではエレクトロチャネリングパターン(ECP)を駆使し、 $\Sigma 7$ や $\Sigma 9$ が二次再結晶に重要な役割を果たしていることを突き止めており¹²⁾¹³⁾、対応粒界の論議には疑問の余地がない。しかしながら、一般に、ケイ素鋼板の実験には薄板が用いられており、成長する結晶粒の直径が直ちにサンプルの板厚を上回るため、その成長は二次元的である。厚さを持ったサンプルの場合、結晶成長は三次元であり、一般に、再結晶粒の粒界の三次元網目構造には、界面張力の力学的釣り合いが成立し難く、粒界は移動しやすい¹⁴⁾。従って、バルクサンプルの場合には薄板と別の議論が必要であろう。さらに、クロム、ケイ素鋼板、モリブデン、タングステン以外に巨大な単結晶を達成した報告は、松沢等のMn-Znフェライトに見ることが出来る¹⁵⁾。この中で松沢は酸化ケイ素及び酸化カルシウム濃度が二次再結晶温度に影響を与えることを指摘しているが、集合組織の必要性に関しては何等言及していない。以上の事から、二次再結晶現象に集合組織は、基本的に必要ないと考えられる。

二次再結晶の駆動力については、Ostwald 成長との関係付けも試みられてはいるが¹⁶⁾、現段階では十分な説明が成されていない。現在の粒界エネルギーだけのアプローチであると、成長する結晶粒が大きくなればなるほど成長に対する抵抗は大きくなり、大きなバルク試料が単一結晶となる説明がつかない。二次再結晶の爆発的な成長を説明するためには母相の平均結晶粒径と成長する結晶粒径がある比率を越えたところで、別なエネルギーが働くと考えべきである。可能性のあるエネルギー源として、結晶化熱が考えられる。本実験のクロムにおいて、1550°Cに保持されたサンプルに結晶化熱と思われる測温可能な発熱があった。このエネルギー放出は、バルクサンプル全体に起こるのではなく、成長する粒界で直接発生するため、二次再結晶の駆動力となり得る。詳しい解析は、今後の課題である。

4. 結 論

- i) 二次再結晶法によりクロムの巨大単結晶が短時間に簡便に作製できるようになった。
- ii) チタン及びカルシウムの酸化物が結晶粒界に析出し、ピンニングエレメントとして働く。
- iii) 二次再結晶には、再結晶集合組織の存在は、必ずしも必要条件ではない。

5. 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、多くの有益な助言を戴き、

さらに TEM 及び EDX 測定をお願いしました、東北大学金属技術研究所の花田修治教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) 山本; “日本物理学会誌”, 18, 439 (1963)
- 2) 例えば J. May and D. Turnbull; *Trans. Met.*, 212, 769 (1958)
- 3) T. Fujii and R. Watanabe; *J. Less-com. Met.*, 96, 297 (1984)
- 4) 藤井, 岡本; “粉体および粉末冶金”, 36, 7 (1989)
- 5) T. Fujii et al.; 米国特許4491560
- 6) 藤井, 平岡, 渡辺; 特開昭59-141498
- 7) 藤井ら; 特開昭61-6197
- 8) 藤井; “金属”, 55, 9 (1985)
- 9) 國谷, 花輪, 及川, 花田; “日本金属学会秋期大会講演概要集”, 105, 638 (1989)
- 10) T. Kuniya, K. Hanawa and T. Oikawa; 米国特許4917722
- 11) J. Nielsen; *Trans. AIME*, 200, 1084 (1954)
- 12) 原勢ら; “日本金属学会誌”, 54, 517 (1990)
- 13) 原勢ら; “日本金属学会誌”, 54, 1 (1990)
- 14) 伊藤; “集合組織”, p. 31, (日本金属学会編, 1981)
- 15) S. Matuzawa and Y. Kozuka; *Adv. Ceram.*, 15, 527 (1985)
- 16) W. Swift; *Met. Trans.*, 4, 841 (1973)



著 者

氏名 國 谷 勉
Tsutomu KUNIYA
入社 昭和61年4月1日
所属 TOSOH SMD, INC.
PROJECT ENGINEER



著 者

氏名 花 輪 浩 一
Koichi HANAWA
入社 昭和62年4月1日
所属 研究本部
新材料研究所
第1研究室



著 者

氏名 及 川 智 之
Tomoyuki OIKAWA
入社 昭和60年3月16日
所属 電子事業部
MOプロジェクト
製造チーム