

研 究

分散強化型 Mo 板の焼鈍集合組織におよぼす圧延率と La_2O_3 添加量の影響

上平 一茂, 本多 均一, 藤井 忠行

金属材料技術研究所, 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.

Effects of Rolling Reduction and Amount of La_2O_3 Dopant on the Development of Annealing Textures in Dispersion Strengthened Molybdenum Sheet

Kazusige Kamihira, Kinichi Honda and Tadayuki Fujii

National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047.

Received October 1, 1999

SYNOPSIS

Effects of rolling reduction and amount of La_2O_3 dopant on the development of annealing textures in dispersion strengthened molybdenum sheet were investigated by means of X-ray diffraction technique. The components of rolling and primary recrystallization textures in the dispersion strengthened molybdenum sheet were substantially similar to those obtained for other refractory b.c.c. metals, i.e. three principal components $\{100\} \langle 011 \rangle$, $\{111\} \langle hkl \rangle$ and $\{112\} \langle 110 \rangle$, regardless of whether rolling reduction of 85 to 95 % or amount of La_2O_3 dopant of 0.01 to 1.0 mass % was incorporated. At a high temperature anneal, however, different components were developed as a result of secondary recrystallization (abnormal grain growth), i.e. one component of near $\{100\} \langle 011 \rangle$ for the sheet rolled to a reduction of 95 % and doped with 0.01 mass % La_2O_3 , and a strong component of near $\{112\} \langle 110 \rangle$ for the sheets doped with 1.0 mass % La_2O_3 and rolled to 85 % and 95 %.

Consequently, the main components of secondary grains developed from dispersion strengthened molybdenum sheets corresponded to weak components in the primary recrystallization textures and were related by a rotation of approximately 20° – 30° about $\langle 110 \rangle$ axis relative to the strong primary $\{100\} \langle 001 \rangle$ and $\{111\} \langle 110 \rangle$ components.

KEY WORDS

Dispersion strengthened molybdenum, rolling texture, annealing texture

1 緒 言

近年, Mo の高温強度の改善や粒界の脆性を克服することを目的として種々の希土類酸化物を添加した Mo 合金の研究や開発^{1,2)}が行われているが, なかでもランタン酸化物を添加した分散強化型 Mo 材は特に高温強度特性や耐衝撃性に優れていることから, 高温炉のヒーター, リフレクタ, セラミックス焼成用敷板などの高温部材に広く適用されている³⁾. また, これら分散強化型 Mo 材も 2400K 以上の高温焼鈍では 1 次再結晶粒の異常結晶粒成長, すなわち, 2 次再結晶現象が認められる. しかしながら, 分散強化型 Mo 材料に関して金属学的な組織の 1 つである集合組織の立場から加工, 焼鈍過程で生じる変化について十分に調べられていない.

そこで, 本研究では, 集合組織に変化を与えると考えられる 2 つの因子, すなわち, 添加量と圧延率が圧延集合組織および焼鈍下で生じる 1 次および 2 次再結晶集合組織にどのよ

うな影響をおよぼすかについて検討した.

2 試料および実験方法

本実験に用いた出発素材はランタン酸化物を 0.01 および 1.0 mass % 添加し, 圧延率をそれぞれ 85 %, 95 % としてストレート圧延 (一方向圧延) により作製された熱延板を用いた.

これらの熱延板を 35 mm × 35 mm 平方に機械的に切断し, 表面層を機械研磨および電解研磨 (濃硫酸中) をすることにより 50 μm 除去して試料とした. これらの試料に対して, 1 次再結晶材を作製するため Ar 雰囲気中にて 1523 K, 2 時間の焼鈍を施した. また, 圧延加工後の圧延集合組織および焼鈍後の 1 次再結晶集合組織についてはシュルツの反射法により極点図を作成することによって解析を行なった. さらに, 複数の 2 次再結晶粒 (単結晶) を同時に作製することを目的に, 圧延方向を長さ方向として幅 15 mm, 長さ 60 mm に切断した試料の端部

に櫛状に切り込みを入れた。この試料に対して著者らが開発した帯域焼鈍法⁹を用いた光ビーム帯域精製装置により、試料端部を Ar 雰囲気中で 2500K、2時間の局所的な集光加熱による高温焼鈍を施した。この結果、試料端部に櫛状に入れた切り込みの数だけ2次再結晶粒を得た。また、得られた2次再結晶粒の結晶方位についてはX線ラウエ回折技法により決定した。

3 実験結果および考察

3.1 圧延集合組織の発達

Fig.1に添加量および圧延率を変えた試料、すなわち、 La_2O_3 添加量 0.01 および 1.0mass%，圧延率 85%、95%とした試料の圧延集合組織の結果を $\{200\}$ 、 $\{110\}$ 極点図で示す。両極点図から判断して各試料ともに圧延集合組織の各方位成分は高融点 BCC 金属の典型的な圧延集合組織として知られる $\{100\}$ $\langle 011 \rangle$ 、 $\{111\}$ $\langle hkl \rangle$ および $\{112\}$ $\langle 110 \rangle$ 方位成分からなる圧延安定方位成分が発達している⁹。しかしながら、同一な添加量の場合、(a)、(b) および (c)、(d) に示したように圧延率が高まることにより各方位成分の集積度が高まり、同一な圧延率の場合も (a)、(c) および (b)、(d) に示したように La_2O_3 添加量が増加するとともに、さらに各方位成分の圧延集合組織の集積度が高まる傾向を示す。特に各方位成分の中でも添加量の増加および圧延率の高まりとともに $\{111\}$ $\langle hkl \rangle$ 方位成分の増加および集積度は他の2成分 ($\{100\}$ $\langle 011 \rangle$ 、 $\{112\}$ $\langle 110 \rangle$) に比べて相対的に高まっている。一般に、 $\{111\}$ $\langle hkl \rangle$ 方位成分の発達には次の2

つのことが考えられる。1つは第2相分散粒子が存在する場合、分散粒子はマトリックス結晶粒のすべり変形に対して拘束力となり、純金属の結晶粒界における多重すべりと同様な挙動が引き起こされることに起因していると考えられる。事実、BCC 金属の $\{111\}$ $\langle hkl \rangle$ 方位成分の発達は結晶粒界から発達すると考えられている。もう1つは Mo、W では高圧延状態においてのみ急激な $\{111\}$ $\langle hkl \rangle$ 方位成分の発達が認められ、その原因は高融点金属特有のすべりに対する粒界拘束力の大きさに起因しているものと考えられている⁹。

3.2.1 1次および2次再結晶集合組織の発達

Fig.2,3に La_2O_3 添加量 0.01 および 1.0mass%，圧延率を 85%、95%とした試料の1次再結晶集合組織と試料端部を局部加熱することで得られた2次再結晶粒方位を $\{200\}$ 極点図で示す。また、Table 1 には得られた1次および2次再結晶集合組織の主成分、副成分について整理して示す。1次再結晶集合組織は添加量 0.01mass%，圧延率 85%の場合、Fig.2 および Table 1 の結果が示すように主成分として $\{100\}$ $\langle 011 \rangle$ 方位、弱い副成分として $\{111\}$ $\langle hkl \rangle$ 方位成分によって構成され、集積度の極めて低い方位分布を形成している。一方、圧延率 95%の場合には1次再結晶集合組織は主成分として $\{100\}$ $\langle 011 \rangle$ 方位、強い副成分として $\{111\}$ $\langle 112 \rangle$ 方位および $\{111\}$ $\langle 110 \rangle$ 方位を合わせもつ比較集積度の高い方位成分によって構成されている。この結果、圧延率が高まることにより1次再結晶集合組織の各方位成分の集積度は明らかに高まっている。一方、添加量 1.0mass%，圧延率 85% および 95% の場合は Fig.3, Table 1 に示

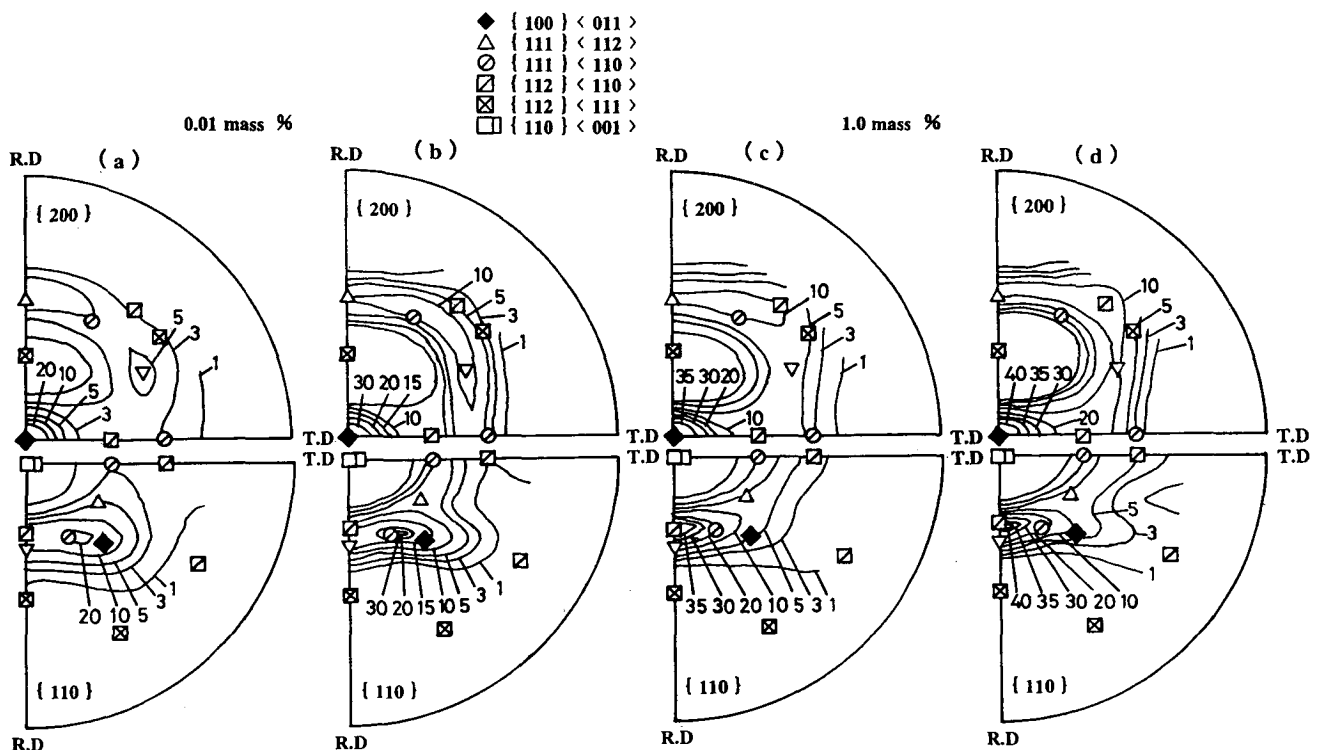


Fig.1 Variation in $\{200\}$ and $\{110\}$ pole figures for deformation textures of molybdenum sheet doped with 0.01 and 1.0 mass% La_2O_3 and straight-rolled to a reduction of 85% (a), (c) and 95% (b), (d).

したように, 1次再結晶集合組織は各試料ともに添加量 0.01mass%, 圧延率 95% の試料と同様な方位成分, すなわち, 主成分として $\{100\}\langle 011\rangle$ 方位, 強い副成分として $\{111\}\langle 112\rangle$ 方位および $\{111\}\langle 110\rangle$ 方位で構成されているが, 各方位成分の集積度は添加量 0.01mass%, 圧延率 95% 試料の場合よりさらに高い集積度を有する方位分布を形成している. この特徴的な挙動は, 添加量 1.0mass%, 圧延率 95% の場合に極めて明白となっている. この結果, 圧延集合組織の場合と同様に各方位成分の集積度は添加量および圧延率の相違が 1 次再結

晶集合組織に対しても強く影響を与えるものと思われる. 次に, 高温焼鈍によって得られた 2 次再結晶粒方位については添加量 0.01mass%, 圧延率 85% の場合, Fig.2(a) に見られるように特定の方位を示さずに広範囲に分散した方位粒が発達した. 一方, 圧延率 95% の場合では Fig.2(b) に示すように $\{100\}\langle 011\rangle$ 方位を中心として分散した $\{100\}\langle 011\rangle$ 近傍方位が出現し, その分散度はややバラつきがあるものの ± 20 度の範囲内に発達し集積した 2 次再結晶粒として表すことができる. このように圧延率の相違によってもたらされた 2 次再結晶粒の

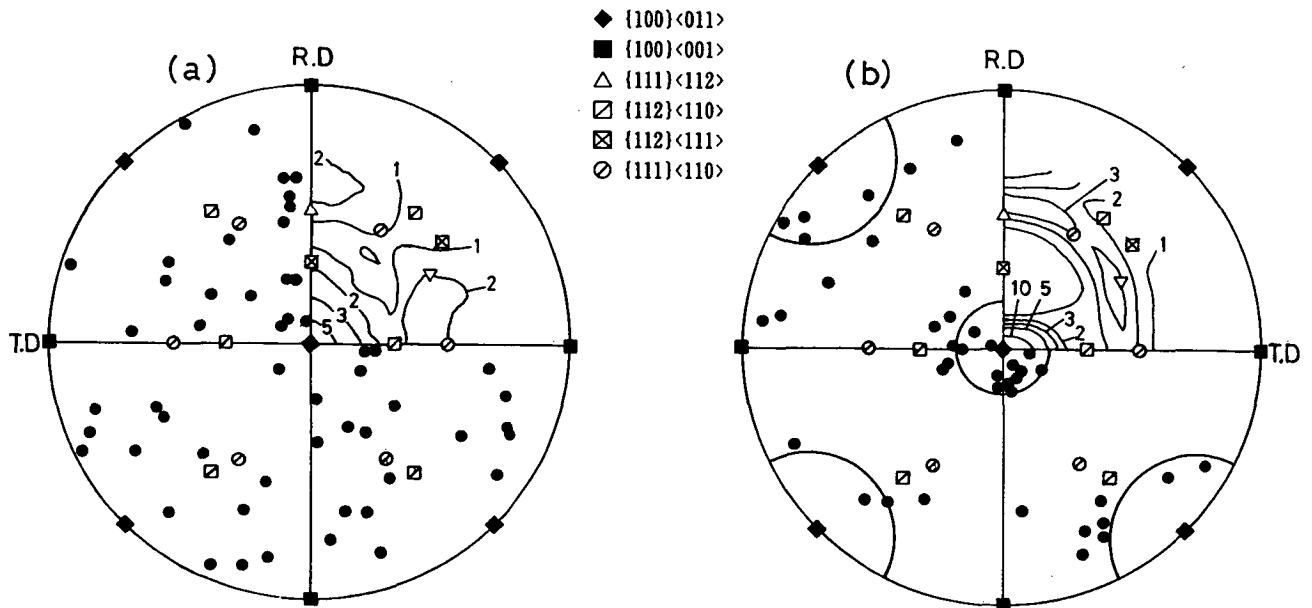


Fig.2 $\{200\}$ pole figures for recrystallization textures of molybdenum sheets doped with 0.01 mass% La_2O_3 and straight-rolled to a reduction of 85% (a) and 95% (b) and annealed at 1523K (—) or 2500K (●).

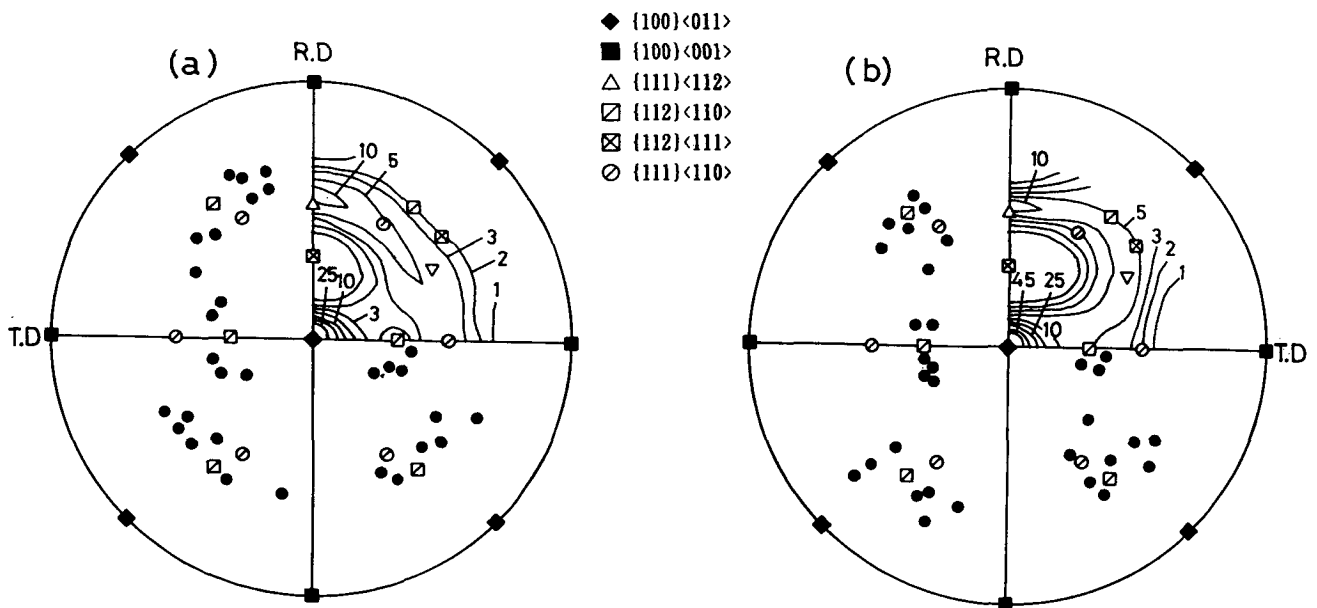


Fig.3 $\{200\}$ pole figures for recrystallization textures of molybdenum sheets doped with 1.0 mass% La_2O_3 and straight-rolled to a reduction of 85% (a) and 95% (b) and annealed at 1523K (—) or 2500K (●).

Table 1 Classifications of primary and secondary recrystallized textures developed from the straight-rolled molybdenum sheets doped with 0.01 and 1.0 mass% La_2O_3 and rolling reduction of 85 and 95%.

		Amounts of La_2O_3 dopant (mass%)	
		0.01	1.0
85% rolled	P.R ^a	Strong { 100 } < 011 > Weak { 111 } < 112 >	Stronger { 100 } < 011 > Strong { 111 } < 112 > { 111 } < 110 >
	S.R ^b	Much scattered	Near { 112 } < 110 >
95% rolled	P.R ^a	Stronger { 100 } < 011 > Strong { 111 } < 112 >	Strongest { 100 } < 011 > Stronger { 111 } < 112 > { 111 } < 110 >
	S.R ^b	Near { 100 } < 011 >	Near { 112 } < 110 >

a: P.R : Primary recrystallization (Polycrystal)

b: S.R : Secondary recrystallization (Single crystal)

Table 2 Relations between primary and secondary recrystallized textures developed from the La_2O_3 dispersion strengthened molybdenum sheets.

Orientations in the primary recrystallized texture	Orientation relationships	Orientations in the secondary recrystallized texture
{ 100 } < 011 >	Rotation of $0^\circ \pm 20^\circ$ about < 110 > axes // R.D • T.D	Near { 100 } < 011 >
{ 111 } < 110 >	Rotation of $20^\circ \pm 10^\circ$ about < 110 > axes // R.D	Near { 112 } < 110 >

方位成分および分布の出現は1次再結晶集合組織成分の集積度および分散度による相違と直接関係したもの考えることができる。一方、添加量1.0mass%, 圧延率85%の場合はFig.3(a)に示したように1次再結晶集合組織の集積度はさらに高まっており、出現した2次再結晶粒方位成分としてやや圧延方向に対する分散度の高い{112}<110>近傍方位粒が出現した。また、圧延率95%の場合はFig.3(b)に示したように2次再結晶粒方位は85%の場合と同様{112}<110>近傍方位粒が出現しているが、その分散度は ± 20 度の範囲内に集積した2次再結晶粒として表すことができる。

上記のように添加量および圧延率を変えて作製した分散強化型Mo材料の高温焼鈍後の2次再結晶粒は以下の2つの特徴的な優先2次再結晶集合組織が発達したものとして記述でき

る。1つは{112}<110>系集合組織、もう1つは{100}<011>系集合組織である。これら2つの系の2次再結晶粒の発達については以下のように考えることができる。{112}<110>系の2次再結晶集合組織の発達は添加量が多く、高圧延率により形成された先鋭な{111}<112>+<110>方位の1次再結晶集合組織をマトリックスとした場合に出現すると考えられる⁷⁾。本実験試料の添加量1.0mass%, 圧延率85%および95%の場合、すでに述べたように1次再結晶粒がより先鋭な{111}<112>+<110>方位集合組織を有することから、1次再結晶粒方位成分中弱成分として存在している{112}<110>1次再結晶粒が周辺マトリックス粒を喰って発達したものと考えられる。また、本系の{112}<110>優先2次再結晶粒近傍方位はTable 2が示すように結晶学的な関係から{111}<110>優先1次再結晶粒

方位をマトリックスとしてRD (圧延方向)軸に平行な約20度の回転関係で表示できる。

一方, $\{100\}\langle 011\rangle$ 系優先2次再結晶集合組織の発達については, 特に $\{100\}\langle 011\rangle$ 近傍方位粒の場合, 1次再結晶集合組織が強い $\{100\}\langle 011\rangle$ 方位を有する場合に出現している⁹⁾。したがって, $\{100\}\langle 011\rangle$ 近傍2次再結晶粒の発達は強い $\{100\}\langle 011\rangle$ 1次再結晶集合組織をマトリックスとして結晶学的には $\{100\}\langle 011\rangle$ 方位から20度前後隔てた位置に分布している弱方位成分が周辺マトリックスを喰って発達したものと考えられる。また, 本系の $\{100\}\langle 011\rangle$ 優先2次再結晶粒近傍方位はTable 2が示すように結晶学的な関係から $\{100\}\langle 011\rangle$ 優先1次再結晶粒方位をマトリックスとしてRD (圧延方向)およびTD (板厚方向)軸に平行な約20度の回転関係で表示できる。以上のように, 優先2次再結晶粒方位の発達に関してはよく知られているように1次再結晶集合組織中の弱方位成分が優先1次再結晶集合組織との間に大傾角粒界を構成できる条件にある場合に発達すると考えることができる。

4 ま と め

本実験では, La_2O_3 分散強化型Mo材について添加量と圧延率を変えることによって, 圧延および1次再結晶集合組織と高温焼鈍下で生じる2次再結晶粒方位成分がどのような影響を受けるか検討し, 以下の結果を得た。

- (1) 圧延および1次再結晶集合組織は La_2O_3 添加量が増加し, 圧延加工率が高まることによりBCC金属として知られている典型的な圧延安定方位成分および1次再結晶方位成分である($\{100\}\langle 011\rangle$, $\{111\}\langle hkl\rangle$, $\{112\}\langle 110\rangle$)が発達し, 同時に各方位成分の集積度が高まった。
- (2) 高温焼鈍により出現した2次再結晶優先方位は添加量および圧延率に影響を受けるばかりでなく, 出現した $\{100\}\langle 011\rangle$ 近傍方位および $\{112\}\langle 110\rangle$ 近傍方位は1次再結晶集合組織の方位成分と直接関係し, 1次再結晶集合組織の弱方位成分に相当していた。

- (3) 高温焼鈍により出現した2次再結晶優先方位成分は1次再結晶集合組織の主成分および強い副成分との間に結晶学的な方位関係として, 圧延方向(ND), 板厚方向(TD)に対して平行な $\langle 110\rangle$ 軸20度から30度の回転関係にあった。

謝 辞

本研究を行うにあたり, ランタン酸化物を添加した分散強化型Mo熱延板を提供していただいた東京タングステン(株)に謝意を表します。

文 献

- 1) M.Endo, K.Kimura, T.Udagawa, S.Tanabe and K.Sato: "The Effects of Doping Molybdenum Wire With Rare Earth Elements", Proc. 12th Inter. Plansee Sem., vol.1, (1989)37-52.
- 2) 瀧田朋広, 武部克嗣, 五十嵐廉: " La_2O_3 添加Mo板における長大結晶粒積層組織の形成と機械的性質", 粉体および粉末冶金, 45(1998)453-458.
- 3) 武部克嗣, 瀧田朋広, 田辺成光, 五十嵐廉, 田辺龍彦, 武藤功: "耐熱性モリブデン板(TEM板)の特性", 東タングステン技報, 4(1993)24-29.
- 4) 上平一茂, 本多均一, 藤井忠行: "帯域焼鈍法による所望方位を有するMo単結晶の作製", 粉体および粉末冶金, 44(1997)770-774.
- 5) T.Fujii, R.Watanabe, Y.Hiraoka and M.Okada: "Effects of Rolling Procedures of the Development of Annealing Textures in Molybdenum Sheets", J. Less-Common Met., 97(1984)163-171.
- 6) Y.Ohba and T.Fujii: "Cold Rolling Texture of Pure BCC Polycrystal Metals", Proc. 6th ICOTOM, vol.1, (1981)291.
- 7) 武部克嗣, 藤井忠行: "2次再結晶法によるMo巨大双晶板の製造", 粉体および粉末冶金, 36(1989)284-291.
- 8) 上平一茂, 本多均一, 藤井忠行: "Mo板の2次再結晶粒に及ぼす圧延率の影響", 粉体および粉末冶金, 42(1995)1190.