(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6374333号
(P6374333)

(45)発行日　平成30年8月15日(2018.8.15)　(24)登録日　平成30年7月27日(2018.7.27)

(51)Int.Cl.		F I		
C30B 29/20	(2006.01)	C30B	29/20	
F27B 14/10	(2006.01)	F27B	14/10	
C22C 27/04	(2006.01)	C22C	27/04	101
C22C 1/04	(2006.01)	C22C	27/04	102
		C22C	1/04	D

請求項の数 2　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2015-47202(P2015-47202)
(22)出願日　平成27年3月10日(2015.3.10)
(65)公開番号　特開2015-187067(P2015-187067A)
(43)公開日　平成27年10月29日(2015.10.29)
審査請求日　平成29年10月5日(2017.10.5)
(31)優先権主張番号　特願2014-48979(P2014-48979)
(32)優先日　平成26年3月12日(2014.3.12)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000220103
株式会社アライドマテリアル
東京都港区芝一丁目１１番１１号
(74)代理人　110001195
特許業務法人深見特許事務所
(72)発明者　小林　宜敬
富山県富山市岩瀬古志町２番地　株式会社アライドテック　富山事業所内
(72)発明者　深谷　芳竹
富山県富山市岩瀬古志町２番地　株式会社アライドテック　富山事業所内
(72)発明者　加藤　昌宏
富山県富山市岩瀬古志町２番地　株式会社アライドテック　富山事業所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】坩堝およびそれを用いた単結晶サファイアの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
モリブデンを４０質量％以上含むモリブデン－タングステン合金またはモリブデンの鍛造品の坩堝であって、Ｃ、ＮおよびＯの総含有率が２００質量ｐｐｍ以下であり、底面と側面の境界の角Ｒ部での硬さが１５０ＨＶ以上３００ＨＶ以下であり、Ｃの含有率が３０質量ｐｐｍ以下であり、Ｎの含有率が２０質量ｐｐｍ以下であり、Ｏの含有率が１５０質量ｐｐｍ以下である、坩堝。
【請求項２】
請求項１に記載の坩堝内にアルミナの粉末を充填する工程と、
前記アルミナの粉末を加熱溶融した後に凝固させることで前記坩堝内に単結晶サファイアを形成する工程とを備えた、単結晶サファイアの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
この発明は坩堝およびそれを用いた単結晶サファイアの製造方法に関し、より特定的にはモリブデンを含む坩堝およびそれを用いた単結晶サファイアの製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来、坩堝は、特許文献１（特開平２－２５１０８５号公報）、特許文献２（特開平２

－２５４２８５号公報）、特許文献３（特許第３８２８６５１号公報）、特許文献４（特許第３９１７２０８号公報）、特許文献５（特開２０１１－１２７１５０号公報）および特許文献６（特開２０１２－１０７７８２号公報）に開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】特開平２－２５１０８５号公報

【特許文献２】特開平２－２５４２８５号公報

【特許文献３】特許第３８２８６５１号公報

【特許文献４】特許第３９１７２０８号公報

【特許文献５】特開２０１１－１２７１５０号公報

【特許文献６】特開２０１２－１０７７８２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

特許文献１はモリブデン単結晶坩堝とその製造方法に関する発明を開示しており、第（２）頁左上欄において、「しかしながら、上記の方法で作製されたモリブデン坩堝は、２０００～２２００℃で使用中に再結晶を起こし、その結晶粒が異常に大きくなる。…その結果、坩堝の使用中に溶湯の漏れが発生する。」との記載がある。

【０００５】

特許文献２は、モリブデン坩堝とその製造方法に関する発明を開示しており、第（２）頁左上欄の[発明が解決しようとする課題]に、「ところが、モリブデン坩堝は２０００℃～２２００℃での高温時使用中に、２次再結晶を起こし、その再結晶粒径が数ｃｍ～１０ｃｍ位まで成長してしまうと共に粒界が内壁面から外壁面まで貫通してしまう。その結果、粒界面積が小さくなり」との記載がある。

【０００６】

特許文献３はモリブデン鍛造成形部品およびその製造法に関する発明を開示しており、段落番号[００２１］に、「また材料流れをスムースにするには、焼結体での酸素含有量が通常４０～８０ｐｐｍであるのに対し３０ｐｐｍ以下に、しかも総炭素量が１０ｐｐｍ以下、結晶粒径が８０μｍ以下」との記載がある。

【０００７】

特許文献４は、タングステン-モリブデン合金製坩堝とその製造方法に関する発明を開示しており、請求項２において「……前記歪取りアニール処理の後に、さらに、真空中２０００℃以上の温度条件で熱処理を施して前記モリブデンの結晶粒の粒径を１ｍｍを越えて１５ｍｍ以下の範囲として構成する第７の工程とを含むことを特徴とするタングステン-モリブデン合金製坩堝の製造方法」との記載がある。さらに、段落番号［０００３］に「ところが、……素材の結晶粒界の脆弱化により粒界に割れやひびが生じ、こうした部分から坩堝中の被溶解物が漏れ出して使用不能となってしまう」の記載がある。段落番号［０００６］に、「坩堝外壁の熱による亀裂等の損傷の発生に関しては十分に対策されておらず、被溶解物の粒界への溶入を回避することができないという問題がある。」と記載されている。請求項３に、「前記第４の工程での前記加熱保持の温度範囲は、９００℃～９５０℃である」の記載がある。請求項４に、「前記第６の工程での前記歪取りアニール処理では、温度条件を水素雰囲気中８００℃～９００℃の範囲、或いは真空中１０００℃以上とする」の記載がある。段落番号［０００８］に、「さらにこのモリブデン坩堝の場合、最近実際に必要とされる坩堝のサイズとして、例えば直径（内径）で６０ｍｍ～２２０ｍｍの範囲程度、高さで３０ｍｍ～１００ｍｍの範囲程度とかなり大型のものまであり、」の記載がある。段落番号［００１９］に、「尚、絞り工程等はガス分吸蔵の機会を生じる工程であり、使用前に真空加熱処理するのも良い。これは割れとは別の要因として発生が危惧される膨れ防止の対策に有効である。」の記載がある。段落番号［００３３］に、「加えて、第７の工程として、先の第６の工程での歪取りアニール処理の後、タングステ

ン-モリブデン合金製坩堝に対して温度２０００℃、真空度１０-６Ｔｏｒｒ（１０$^{-6}$×１３３Ｐａ）の条件下で真空高温熱処理を施した。」の記載がある。

【０００８】

特許文献５は、タングステン－モリブデン合金製坩堝とその製造方法に関する発明を開示している。請求項５に、「単位面積５００μｍ×５００μｍにおける酸素分布が、モリブデン結晶領域よりもタングステン結晶領域に多く分布していることを特徴とする。」の記載がある。段落番号［００１７］に、「また、タングステン及びモリブデン以外の不純物成分は０．１質量％以下、さらには０．０５質量％以下と少ないほど良い。代表的な不純物成分は、鉄が０．０１ｗｔ％（１００ｗｔｐｐｍ）以下、それ以外の金属成分は合計で０．０４ｗｔ％（４００ｗｔｐｐｍ）以下が好ましい。不純物成分は少ないほどよいことは言うまでもない。」の記載がある。段落番号［００３３］に、「坩堝の寿命が低下する理由の一つに、酸素がモリブデン結晶表面に進出してきておきる「ふくれ」現象がある。膨れが発生する」の記載がある。

【０００９】

特許文献６は、坩堝及びそれを用いたサファイア単結晶の製造方法に関する発明を開示している請求項６に、「酸素含有量が１０～２０００ｗｔｐｐｍであることを特徴とする請求項１ないし請求項５のいずれか１項に記載の坩堝」と記載されている。段落番号［０００４］に、「高温中で高融点金属坩堝を使用していると、不純物酸素が焼結体内部で膨張する“ふくれ”と呼ばれる現象が起き、坩堝の寿命が短いといった不具合が起きていた。」との記載がある。段落番号［００１３］に、「また、タングステンおよびモリブデン以外の不純物成分は、０．１質量％以下、さらには０．０５質量％以下と少ないほどよい。代表的な不純物成分は、鉄が０．０１ｗｔ％（１００ｗｔｐｐｍ）以下、それ以外の金属成分は合計で０．０４ｗｔ％以下、窒素は０．０１ｗｔ％以下が好ましい。不純物成分は少ないほどよいことは言うまでもない。」との記載がある。段落番号［００１７］に、「また、坩堝は酸素含有量は１０～２０００ｗｔｐｐｍであることが好ましい。この酸素含有量は不純物酸素および酸素吸着金属酸化物の酸素の両方を合計した値である。」の記載がある。段落番号［００２１］に、「高融点金属粉末は酸素の含有量が１０～１０００ｗｔｐｐｍのものを使う。酸素の含有量が１０ｗｔｐｐｍ未満のものであっても原料粉末としては使用できる」の記載がある。

【００１０】

しかしながら、特許文献１から６に記載された坩堝では、高温で使用された場合に坩堝内の融液が漏れるという問題があった。

【００１１】

そこで、この発明は上記の問題を解決するためになされたものであり、融液の漏れを防止することが可能な坩堝およびそれを用いた単結晶サファイアの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

この発明に従った坩堝は、モリブデンを４０質量％以上含む、鍛造で製造された坩堝であって、Ｃ、ＮおよびＯの総含有率が２００質量ｐｐｍ以下であり底面と側面の境界の角Ｒ部での硬さが１５０ＨＶ以上３００ＨＶ以下であり、Ｃの含有率が３０質量ｐｐｍ以下であり、Ｎの含有率が２０質量ｐｐｍ以下であり、Ｏの含有率が１５０質量ｐｐｍ以下である。

【発明の効果】

【００１３】

この発明に従えば、融液の漏れを防止することが可能な坩堝およびそれを用いた単結晶サファイアの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１４】

【図１】実施の形態に従った坩堝の断面図である。

【発明を実施するための形態】
【００１５】
［本願発明の実施形態の説明］
最初に本願発明の実施形態の内容を列記して説明する。
【００１６】
坩堝は、モリブデンを４０質量％以上含む、鍛造で製造された坩堝であって、Ｃ、ＮおよびＯの総含有率が２００質量ｐｐｍ以下であり底面と側面の境界の角Ｒ部での硬さが１５０ＨＶ以上３００ＨＶ以下であり、Ｃの含有率が３０質量ｐｐｍ以下であり、Ｎの含有率が２０質量ｐｐｍ以下であり、Ｏの含有率が１５０質量ｐｐｍ以下である。
【００１７】
好ましくは、鍛造加工の前後に熱処理が施されている。
好ましくは、熱処理は真空雰囲気で行われる。
【００１８】
単結晶サファイアの製造方法は、上記のいずれかに記載の坩堝内にアルミナの粉末を充填する工程と、アルミナの粉末を加熱溶融した後に凝固させることで前記坩堝内に単結晶サファイアを形成する工程とを備える。
【００１９】
［本願発明の実施形態の詳細］
本発明の実施形態にかかる坩堝の具体例を、以下に図面を参照しつつ説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって示され、特許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。
【００２０】
本発明者は、モリブデンを含む坩堝においてなぜ融液漏れが発生するかについて調べた。
【００２１】
サファイア単結晶育成にモリブデン坩堝が多用されている。アルミナ融点（２０５０℃）以上の高温環境下での使用であるために、再結晶粒成長に伴い粗大化したモリブデン結晶粒界面の滑りに伴うアルミナ融液の漏れ、あるいは膨れに伴う破裂部からの融液漏れなどの不具合が生じている。
【００２２】
モリブデン金属を高温環境下で使用すると再結晶粒成長現象を生じ、結晶粒の粗大化が起こる。当初数μｍ程度から数百μｍ程度の大きさであった結晶粒が、高温下において使用されると数ｍｍ程度から数ｃｍ乃至十数ｃｍ程度の大きさの結晶粒に変貌してしまう。この要因としては、塑性加工に伴って蓄積された残留歪の影響、あるいは含有不純物の影響であると考えられている。
【００２３】
本発明者は含有不純物の内の、ガス不純物特に酸素不純物に着目した。酸素が膨れの起因の一つであるとされている（特許文献５）。この酸素含有量を減少させることで膨れ不具合を低減できると考え、酸素含有量を簡便に低減できる手法として、真空中高温熱処理に着目した。この処理を適用して結晶粒径を調整する技術が開示されている（特許文献４）が、酸素不純物を積極的に減少させる技術開示ではない。真空中高温熱処理により、酸素含有量を１５０質量ｐｐｍ以下とすることによって、膨れ不具合を低減できることを見出した。
【００２４】
特許文献１ではこの解決方法として、坩堝全体が実質的に一つの結晶で構成されるモリブデン単結晶坩堝とその製法を開示している。この方法は口径数ｃｍ×高さ数ｃｍ程度の小型の坩堝に応用するには適した技術であるが、近年の大型化した坩堝（例えば、口径２０ｃｍ～５０ｃｍの範囲程度、高さ２０ｃｍ～６０ｃｍの範囲程度）に応用するには難がある。
【００２５】

特許文献２では、再結晶粒成長を防止するために平打ち鍛造加工方法に工夫を凝らし、数ｍｍ程度の粒成長に収まるモリブデン坩堝を開示している。本法は簡便な平打ち鍛造加工によって鍛造素材を得ることができるが、鍛造素材を旋盤切削やミーリングなどの機械加工によって坩堝形状に仕上げる後工程が必須であり、モリブデン材料を多く消費する必要があり、製造コスト大となる。

【００２６】

特許文献３では、型鍛造加工法によるモリブデン坩堝とその製法を開示している。雄型と雌型を備えた鍛造装置でモリブデン粉末焼結素材を鍛造することで坩堝形状に成型する方法であり、ニアネット加工ともいえるとともに坩堝の寿命を延伸できる技術を提供するものである。本法、即ち据え込み鍛造加工法は実施例に記載（厚さ１５ｍｍ）されているような比較的厚さを有する坩堝に適した製法と言える。

【００２７】

特許文献４では、坩堝形状に仕上げた坩堝製品に対し、２段階の熱処理技術により結晶粒の大きさを制御した長寿命の坩堝を開示している。第１段階では比較的低い温度条件（水素雰囲気では８００℃～９００℃、真空中では１０００℃以上）とし、第２段階では真空中２０００℃以上としている。含有するガス不純物が及ぼす寿命への影響について定性的な考慮はしているが、定量値についての示唆はない。絞り加工前の平円板の脱ガス真空熱処理の是非に関する言及もあるが、坩堝製品の結晶粒制御に主眼を置いた雰囲気熱処理の発明である。

【００２８】

特許文献５では、使用中の不具合の原因を含有酸素、含有金属不純物とするとともに、モリブデンにタングステンを合金化することで結晶粒の粗大化を防止している。さらに、モリブデンをベースにし、結晶内に酸素を取り込みやすいタングステンを合金化することで、結晶表面に進出する酸素を特性する役役割を持たせている。寿命と酸素量の定量的関連に関する開示はない。

【００２９】

特許文献６では、高融点金属製坩堝中に酸素吸着金属粒子又はその酸化物粒子を分散させることで粒成長を防止し、高融点金属内の含有酸素量を減少させる発明である。

【００３０】

本発明者は、２０００℃以上の高温下で使用される坩堝の角Ｒ部に頻発する膨れ不具合の低減を達成するために、坩堝中に含有されるＣ、Ｎ、Ｏの各種ガス不純物の含有量、並びに、角Ｒ部の残留歪（代用特性としてビッカース硬度を採用）に着目した。

【００３１】

図１は、実施の形態に従った坩堝の断面図である。図１を参照して、坩堝１は、モリブデンまたはその合金製であり、上部が開口形状である。上部には円筒の外周方向に延在する、円周方向に連続するフランジ部１２が設けられている。

【００３２】

坩堝１は有底形状であり、底面１５と側面１３との境界部分が角Ｒ部１６である。坩堝１の側面１３が鉛直方向に対してなす角度θは様々に設定することが可能である。

【００３３】

坩堝１にサファイアの原料粉末（アルミナ）を充填し、これを加熱、溶融および凝固させることで単結晶サファイアを製造することができる。単結晶サファイア製造後は坩堝１を破壊することで、坩堝１内の単結晶サファイアを取り出すことができる。

【００３４】

加熱溶融により原料粉末間の隙間が埋まるので、原料粉末を坩堝１の内容積と同じだけ充填しても、坩堝１の内容積よりも小さな単結晶サファイアを製造できるだけであり、坩堝１の内容積と同じ体積の単結晶サファイアを製造することはできない。より大きな単結晶サファイアを製造するために、坩堝１の上部に円筒状のガイド部材を設け、このガイド部材を坩堝１に係合させる。坩堝１内だけでなくガイド部材内にも原料粉末を充填する。

【００３５】

ガイド部材は耐熱性の材料で構成され、好ましくは、坩堝と同じ材料で構成される。坩堝１およびガイド部材内の原料粉末は加熱および溶融されることで坩堝１内に移動し、坩堝１内に大きなサファイアの単結晶を製造することが可能となる。ガイド部材は坩堝に着脱自在に設けられる。

【００３６】

１．物の説明

坩堝１では、Ｃ、Ｎ、Ｏの総和が２００質量ｐｐｍ以下であり、底面と側面の境界の角Ｒ部１６のビッカース硬度が１５０ＨＶ以上、３００ＨＶ以下であり、モリブデンを４０質量％以上含む。残部はタングステンと不可避不純分である。好ましくは、含有するガス不純物のＣが３０質量ｐｐｍ以下、Ｎが２０質量ｐｐｍ以下、Ｏが１５０質量ｐｐｍ以下、である。

【００３７】

Ａ：ガス不純物含有量の定義

（１）Ｃが３０質量ｐｐｍ以下；３０質量ｐｐｍを越えると、モリブデン或いは不純物元素への固溶量、合金化量が多くなっていると考えられる。その結果、結晶粒界の脆弱化に結びつき、膨れ不具合の発生確率が高くなる。

【００３８】

（２）Ｎが２０質量ｐｐｍ以下；２０質量ｐｐｍを越えると、Ｃと同様の現象が起こっていると考えられ、膨れ不具合の発生確率が高くなる。

【００３９】

（３）Ｏが１５０質量ｐｐｍ以下；１５０質量ｐｐｍを越えると、Ｃ、Ｎと同様の現象のほかに、結晶粒界面にわずかに存在するボイド内に集積する量が増加するために、膨れ発生が生じ易くなる。

【００４０】

（４）Ｃ、Ｎ、Ｏの総和が２００質量ｐｐｍ以下；脱ガス処理後の含有ガス不純物として最も量の多いＯを主体とした、３種類のガス不純物の総量を規定している。

【００４１】

ガス不純物の化学定量方法は、ＣおよびＯがともに赤外線吸収法であり、Ｎが熱伝導度法である。

【００４２】

Ｂ：角Ｒ部のビッカース硬度値の定義

（１）モリブデン（理論密度１０．２ｇ／ｃｍ^3）；本願の真空高温熱処理によって残留する塑性加工歪は解放され、真空高温熱処理後のビッカース硬度は１５０ＨＶから２００ＨＶである。

【００４３】

（２）７０質量％モリブデン-３０質量％タングステン合金（略称７ＭＷ、理論密度１１．８８ｇ／ｃｍ^3）；タングステン含有量の増大とともにビッカース硬度は高くなる。真空高温熱処理後のビッカース硬度は、１７０ＨＶから２４０ＨＶである。

【００４４】

（３）４０質量％モリブデン-６０質量％タングステン合金（略称４ＭＷ、理論密度１４．２２ｇ／ｃｍ^3）；真空高温熱処理後のビッカース硬度は１９０ＨＶから２６０ＨＶである。

【００４５】

（４）３０質量％モリブデン-７０質量％タングステン合金（略称３ＭＷ、理論密度１５．２３ｇ／ｃｍ^3）；真空高温熱処理後のビッカース硬度は２００ＨＶから３００ＨＶである。

【００４６】

硬度測定はビッカース硬度計を利用し、荷重は１０ｋｇとした。

これらの好適硬度範囲は、各材質によって異なるが、それぞれの硬度下限を下回る数値の場合、再結晶が進み結晶粒界強度の低下、粒界面の剥離および膨れに繋がるため、部分

的な再結晶は許されるが上記下限値を下回るほどの再結晶は避ける必要がある。一方、硬度が高すぎると塑性歪が多く残っているため加工性が悪く、鍛造加工での歩留まりが極端に下がるため、上記硬度上限を超えないことが望ましい。

【００４７】

Ｃ：モリブデンの含有量範囲の定義

坩堝を構成する材料としてはサファイア溶融温度に耐える融点を持ち、高温強度が高いモリブデン、タングステン並びにモリブデン－タングステン合金が用いられている。モリブデン－タングステン合金中のタングステン含有量が６０質量％を越えると、合金化技術が高度になる上に、成形鍛造加工も難となる。さらにコストアップとなるだけでなく、性質がタングステンに近似してくるため、採用するメリットは少ない。

【００４８】

２．物の製造方法の発明

＜工程の詳細＞

工程１；原料

ＦＳＳＳ（Fisher sub-sieve sizer）粒度が１μｍ～１０μｍ、好ましくは２μｍ～６μｍ、純度９９．５質量％のモリブデン金属粉末、およびＦＳＳＳ粒度が１μｍ～１０μｍ、純度９９．５質量％のタングステン金属粉末を準備する。粉末粒度が細かすぎると成形割れなどの欠陥が生じやすく、粗すぎると焼結密度が低くなるためである。

【００４９】

工程２；混合

所要重量の粉末をＶ型ミキサーで０．５時間～３時間混合する。混合はダブルコーンミキサー、ボールミルなどの一般的な混合機を用いても所望の混合粉末が得られる。

【００５０】

工程３；成形

所要の秤量を終えた粉末をラバーケースに投入し、静水圧プレス（ＣＩＰ）にて１から３ｔｏｎ／ｃｍ^{2}の圧力で成形した。

【００５１】

工程４；焼結

粉末成形体は水素焼結炉で焼結される。モリブデン坩堝用粉末成形体は１６００～２０００℃、モリブデン‐タングステン合金坩堝成形体は１８００～２２００℃、時間はそれぞれ５～２０時間焼結した。

【００５２】

工程５；真空脱ガス処理工程

Ｃ、Ｎ、Ｏガス不純物含有量を減少させるために、１５００～２２００℃で１～１０時間の真空高温脱ガス処理を５×１０$^{-6}$ｔｏｒｒ（５×１０$^{-6}$×１３３Ｐａ）以下の真空下で行う。この高温処理によって焼結密度は約１％以上向上した。

【００５３】

工程６；鍛造成形工程

熱間鍛造装置を用いて、成形鍛造を行った。１１００～１４００℃の加熱炉の中に焼結体を投入し、３０分間加熱した後、鍛造装置にセッティングした熱間鍛造金型の中心部付近に置く。金型には事前に炭素潤滑材を塗布した後、２００℃程度に加熱しておく。鍛造初期は２ＴＯＮｍから３ＴＯＮｍで数回鍛造し、続いて９ＴＯＮｍ～１０ＴＯＮｍで５回乃至６回鍛造して坩堝状素材に荒仕上げした。この間は再加熱は行わなかった。粗坩堝の大略寸法は、底厚さが１４ｍｍ、開口部直径が２２８ｍｍ、総高さ７９ｍｍであった。鍛造後の粗坩堝の密度はそれぞれの理論密度に対し、約９８．５％乃至９９％に到達していた。しかしながらまだ多くのガス不純物を内包している。

【００５４】

工程７；旋盤切削加工

ＮＣ縦型旋盤に粗坩堝をセットし、超硬バイトで開口部端面の余剰部分やバリを切削除去して坩堝製品に仕上げた。仕上がり寸法は、壁部厚さが７ｍｍで、底部の厚さ９．５ｍ

ｍ、開口部内径２００ｍｍ、総高さ２００ｍｍである。切削除去面のＲａは２～３μｍで、割れ、ボイドなどの欠陥は目視検査、超音波探傷検査で共に認められず良好であった。

【００５５】

工程８；真空脱ガス処理工程

熱間鍛造工程において吸着したガス不純物の低減を目的に、仕上げ加工を終了した坩堝に真空高温脱ガス処理を行った。加熱温度はモリブデン坩堝の場合は１８００℃～２０００℃、モリブデン‐タングステン合金坩堝の場合は２０００℃～２２００℃でそれぞれ１時間行った。到達真空度は５×１０$^{-6}$ｔｏｒｒ（５×１０$^{-6}$×１３３Ｐａ）以下であった。

【００５６】

なお、前記工程４の焼結工程は、他の焼結方法に置き換えることが可能である。例えばＨＩＰ処理においてカプセル化する際、温度５００℃から～１０００℃でベーキングしながら真空排気した後封止する。その後、温度１１００℃から～２０００℃にて３時間から～１０時間程度ＨＩＰ焼結処理しても良い。

【００５７】

また、前記工程４の焼結工程において大気圧水素雰囲気炉で焼結温度、時間および水素流量、水素流入口の配置などにより水素露点を適宜調整し焼結しても良い。

【００５８】

なお、前記の焼結工程で、ガス不純物Ｃ，Ｎ，およびＯの総含有率が１００質量ｐｐｍ以下であり、Ｃの含有率が３０質量ｐｐｍ以下、Ｎの含有率が２０質量ｐｐｍ以下、Ｏの含有率が５０質量ｐｐｍ以下、純度および底面と側面の境界の角Ｒ部での硬さが１５０ＨＶ以上３１０ＨＶ以下の坩堝が得られるならば、前記工程の５および８の真空脱ガス処理工程は省略することが出来る。

【００５９】

＜実施例＞

単結晶サファイア育成装置を利用して、膨れ不具合の発生状況について調査した。製作したそれぞれの坩堝の中にアルミナ粉末を充填し、２１００℃に加熱融解後１０時間保持、そして５００℃までの冷却を１サイクルとして、５サイクル終了後の状況を目視にて観察した。本願発明坩堝並びに比較例の坩堝、は同様の冷熱負荷を与えて評価した。高温加熱とともに冷熱負荷を与えた目的は、熱膨張・収縮が坩堝を構成する多結晶材料の結晶粒界面への熱ストレスを加速することで、膨れ不具合の発生頻度を高めることにある。評価結果を表１で示す。

【００６０】

【表１】

試験力 98.07N

試料No.	坩堝材質	製品坩堝中ガス成分(質量 ppm)				角 R 部硬度 (HV10)	熱処理の実施 (温度℃×時間 h)	成形工法	2100℃×50 時間後の膨れ発生
		C	N	O	C, N, O 合計				
1	100Mo	20	10	120	150	200	1 次; 2000×10 2 次; 1800×1	鍛造	膨れなし
2		10	≦10	100	≦120	160	1 次; 2000×10 2 次; 2000×1	鍛造	膨れなし
3		≦10	≦10	90	≦110	150	1 次; 2000×10 2 次; 2000×1	鍛造	膨れなし
4		40	20	190	250	280	……	鍛造	膨れあり
5		40	20	170	230	270	……	鍛造	膨れあり
6	7MW	30	10	140	180	240	1 次; 2000×10 2 次; 2000×1	鍛造	膨れなし
7		30	10	120	160	190	1 次; 2000×10 2 次; 2100×1	鍛造	膨れなし
8		30	≦10	120	≦160	170	1 次; 2000×10 2 次; 2200×1	鍛造	膨れなし
9		40	20	170	230	380	……	鍛造	膨れあり
10		40	20	160	220	420	……	鍛造	膨れあり
11	4MW	30	20	120	170	260	1 次; 2000×10 2 次; 2000×1	鍛造	膨れなし
12		20	10	110	140	200	1 次; 2000×10 2 次; 2200×1	鍛造	膨れなし
13		20	≦10	110	≦140	190	1 次; 2000×10 2 次; 2200×1	鍛造	膨れなし
14		40	20	180	240	470	……	鍛造	膨れあり
15		40	20	170	230	440	……	鍛造	膨れあり
16	3MW	20	20	160	200	400	1 次; 2000×10 ……	鍛造	……
17		30	10	160	200	380	1 次; 2000×10 ……	鍛造	……
18		30	10	170	210	310	1 次; 2000×10 ……	鍛造	……
19		40	20	190	250	490	……	鍛造	……
20		40	20	180	240	500	……	鍛造	……

【００６１】

ここで表中の試料Ｎｏ．１～３、６～８、１１～１３および１６～１８は実施例であり、Ｎｏ．４，５，９，１０，１４，１５，１９，２０は工程７までの切削加工までの工程

で製作した坩堝から切り出した試験体による比較例である。表から膨れを防止するには、ガス成分の量を真空脱ガス処理によって減少させる必要があることが判明した。

【００６２】

また、Ｎｏ．１６～１８は１次真空脱ガス処理によってガス成分の量をある程度減少させても不十分であり、かつ硬度が高く鍛造成形工程にて加工性に問題を生じ角Ｒ部のクラック発生頻度が高く、２次真空脱ガス処理を施すレベルではなく、工業的な製造は不可でありモリブデンに対するタングステンの添加量は６０質量％以下に制限される。

【００６３】

真空加熱処理条件と、真空加熱処理後の硬度のバランスを取ることが重要である。真空加熱処理の温度、時間が過剰であると再結晶化が進み、ガス成分の残留量は減少するが、再結晶による粒界強度の低下に伴い膨れが発生する。

【００６４】

逆に、真空加熱処理の温度、時間が不十分であれば、残留歪減少も脱ガス量も不十分であり、素材が脆く加工時に内部クラックが発生しやすくなる。残留ガス成分が粒界を通した拡散により集中し易くなり、結果的にガス成分が溜まり、クラック発生頻度を高くし、最終的には膨れにつながることになる。

【産業上の利用可能性】

【００６５】

この発明は、坩堝の分野で用いることができる。

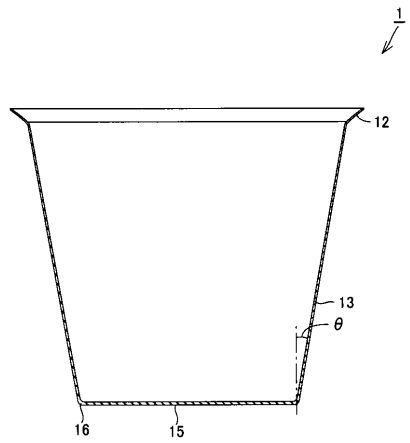
【符号の説明】

【００６６】

１　坩堝、１２　フランジ部、１３　側面、１５　底面、１６　角Ｒ部。

【図１】

図1



フロントページの続き

(72)発明者　岡本　謙一
富山県富山市岩瀬古志町２番地　株式会社アライドテック　富山事業所内

審査官　宮崎　園子

(56)参考文献　特開平１１－１６９９９３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１１４９３５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－１２７１５０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－０６０３４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３１７６８１（ＪＰ，Ａ）
特許第６２２００５１（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ３０Ｂ　２９／２０
Ｃ２２Ｃ　１／０４
Ｃ２２Ｃ　２７／０４
Ｆ２７Ｂ　１４／１０