

氏名	牧 田 春 光
授与学位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和63年9月14日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最終学歴	昭和54年3月 東北大学工学部金属材料工学科卒業
学位論文題目	SEM-ECPおよびX線によるFCC金属の再結晶 集合組織の研究
論文審査委員	東北大学教授 和泉 修 東北大学教授 須藤 一 東北大学教授 花田 修治

論 文 内 容 要 旨

集合組織制御された材料を用いることによって、その機械的性質や磁氣的性質などの異方性を構造材料や機能材料として有効に利用することが可能となっている。このような観点から見ると、単結晶は集合組織制御された究極の材料と言えるが、単結晶には粒界が存在しないという点で、集合組織の研究とは粒界の研究と行うことができる。

1973年のエネルギー危機以来、省エネルギーに関する研究が進展し、特に珪素鋼板の2次再結晶に関する研究の成果が目覚ましい。すなわち Goss 方位 $\{110\} \langle 001 \rangle$ への集積を従来の平均 $7^\circ \sim 10^\circ$ から平均 $3^\circ \sim 4^\circ$ にまで高めることによって、この研究成果は省エネルギーに大きく貢献した。それと同時に粒界の構造・性格と関連させて集合組織形成を議論する気運が高まっている。これは近年の測定装置の発達によってバルク中の個々の結晶粒方位を決定することが可能になったためである。さらに、粒界の性格・構造と関連した強度や破壊の研究も行われるようになってきた。

これに対して、FCC金属におけるこのような研究は上記BCC金属の研究に比べると、極めて乏しいと言わざるを得ない。しかし、FCC金属の粒界の性格・構造と結晶粒成長、強度や破壊の関連を明らかにすることは、基礎研究上のみならず、実用材料開発の観点からも極めて重要な課題である。本研究はFCC金属の集合組織制御を命題に、走査型電子顕微鏡エレクトロン・チャンネルリング・パターン装置 (SEM-ECP) を駆使して、その結晶粒成長と粒界の性格・構造の関連を検討するとともに、集合組織制御した多結晶体において粒界の性格・構造と破壊の関連を明らか

にしたものである。

まず市販純銅を用いて99% 1方向圧延し、KronbergとWilsonの結果を確認する意味で 2×10^{-2} torr真空中で焼鈍して2次再結晶挙動を観察した。彼らは高加工度圧延材の板幅方向両端にできる耳が2次再結晶に影響を与えることを明らかにしたため、耳を取り除いたところ1次再結晶は尖鋭な立方体方位を示し、2次再結晶は生成しなかった。しかし耳をつけると2次再結晶が生成し、彼らの結果を確認した。そのとき得られた2次再結晶粒の方位は立方体方位に対して $\langle 111 \rangle$ 軸回り 22° または 38° 、あるいは $\langle 100 \rangle$ 軸回り 19° の回転関係で説明され、そのような方位を持つ粒が1次再結晶した耳の中に存在することを明らかにした。しかし、板材中央部ではそのような粒は観察されなかった。

次に同一加工度で加工方法を種々変えた場合の2次再結晶の変化を検討するため、圧延方向を試料長手方向に対して1パス毎に $\pm 10^\circ$ 傾けた蛇行圧延、および試料を長手方向に1パス毎に 180° 回転したりバース圧延した試料を作製した。その結果、蛇行圧延、リバース圧延では1次再結晶集合組織で1方向圧延同様の立方体方位を示し、耳を除いても2次再結晶は生成した。その2次再結晶粒方位は1次再結晶立方体方位に対して $\langle 100 \rangle$ 軸回り 19° あるいは $\langle 111 \rangle$ 軸回り 22° または 38° の方位関係で説明された。しかし、蛇行圧延材の1次再結晶組織を詳細に観察した結果立方体方位に対して $\langle 100 \rangle$ 軸回り 19° の方位粒が、周囲より深く腐食されて、板材中央部に観察され、1方向圧延材とは異なった特徴を示した。

次に、2次再結晶に与える初期結晶粒径の影響について検討するため、初期結晶粒径を 0.5mm に調整して1方向圧延を施し、その2次再結晶について調べた。圧延集合組織では細粒材との間に差異が認められなかったが、1次再結晶集合組織は細粒材と大きく異なり、立方体方位への集積が低下した。2次再結晶温度も細粒材に比べて低く、その結果2次再結晶粒方位も細粒材と異なり、全てが立方体方位に対して $\langle 111 \rangle$ 軸回り 22° または 38° の回転関係で説明された。また1次再結晶組織は立方体方位のみからなる部分と、立方体方位とそれ以外の方位が混在した部分が圧延方向に伸びて縞模様をなし、後者の組織中に2次再結晶粒と同様の方位を持つ粒が存在していることを明らかにした。

最後に焼鈍条件の影響について検討を加えた。すなわち、上記までの焼鈍はすべて 2×10^{-2} torr真空中で行ったが、真空度を 2×10^{-5} torrにすることによって細粒1方向圧延材の耳を除いても2次再結晶が生成することを明らかにした。この時得られた2次再結晶粒方位は立方体方位に対して全て $\langle 100 \rangle$ 軸回り 19° の方位であった。以上の純銅の結果をもとに、以後の実験では全て試料の耳を除き、 $2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}$ torrの真空中で焼鈍した。

次に、純銅の再結晶に及ぼすもう1つの要素である微量添加元素の影響について検討した。堀らの結果を参考に、まず固溶型添加元素で再結晶温度に種々影響を与えるSi、Ge、P、InおよびTiを純銅に0.1at%添加して、その集合組織変化を調べた。その結果、圧延集合組織はいずれも純銅型集合組織を示したが、1次再結晶集合組織は立方体方位が生成するCu-SiおよびCu-Geと、立方体方位が全くあるいはわずかにしか生成しないCu-P、Cu-InおよびCu-Tiに大別された。前者は純銅に対して1次再結晶温度があまり上昇しない一方、後者では1次再結晶温度

が顕著に上昇した。さらに前者では2次再結晶が生成したが後者では2次再結晶は生成しないという共通点が見られた。このとき前者でえられた2次再結晶粒の方位は、ほとんどすべて立方体方位に対して $\langle 100 \rangle$ 軸回り 19° の方位であった。またCu-Siの尖鋭な1次再結晶立方体方位中に2次再結晶粒と同様の方位を持つ粒がやはり存在していることを確認した。

以上より、2次再結晶生成には1次再結晶で尖鋭な立方体方位が生成することが必要であることが結論される。また、従来より添加元素による集合組織変化の原因は積層欠陥エネルギーの変化により説明されているが、X線や透過型電子顕微鏡による観察では積層欠陥エネルギーに差異は認められなかった。添加量が微量であることが原因と考えられる。

次に析出型微量添加元素としてジルコニウムを取り上げ、固溶型銅合金に準じるため添加量を0.1at%とした銅合金を作製した。従来の報告では、溶体化による結晶粒粗大化の集合組織形成におよぼす影響については一切の考慮が払われていないが、純銅での結果を参考に、ここでは圧延前から析出物があるものの初期結晶粒径を純銅や固溶型銅合金に合わせて約0.05mmに調整して、その集合組織について調べた。その結果、加工集合組織は純銅型を示したが、1次再結晶方位である立方体方位も弱いながらみられた。1次再結晶集合組織では立方体方位が発達したが、立方体方位以外の方位も現れ、2次再結晶は生成しなかった。圧延前から存在する微細な析出物とその周囲の変形様式を変え、その結果1次再結晶が立方体方位以外の方位が生成したものと考えられる。また析出物が粒界移動を抑えたことも2次再結晶で生成しなかった原因と考えられる。これは1次再結晶組織観察で粒界が析出物によってピンニングされていたことから示唆される。

これまで検討した結果を他のFCC金属と比較するため純ニッケルを用いた。純ニッケルでは初期結晶粒径を変えて調べた。加工集合組織では初期結晶粒径による差異は見られなかったが、1次再結晶後には純銅同様粗粒材で細粒材ほど立方体方位が発達しなかった。この時、細粒材では等軸粒組織となったが、粗粒材では双晶が良く観察される領域と観察されない領域が圧延方向に交互に伸びて縞状組織を示し、やはり粗粒純銅と同じ特徴を示した。2次再結晶直前では細粒材、粗粒材いずれにおいても尖鋭な立方体方位を示した。2次再結晶は細粒材では1573K、粗粒材では1273K以上で生成したが、その2次結晶粒方位は初期結晶粒径によらず、1次再結晶立方体方位に対して $\langle 100 \rangle$ 軸回り 19° あるいは $\langle 111 \rangle$ 軸回り 22° または 38° 回転関係で説明され、細粒純銅と粗粒純銅の2次再結晶で見られたほどの差異は認められなかった。また、細粒材、粗粒材いずれにおいてもその尖鋭な1次再結晶立方体方位中に2次再結晶粒と同様の方位を持つ粒が存在していた。

次に工業的にも重要なニッケル合金であるパーマロイについて、その細粒材の集合組織変化を調べた。その結果1次再結晶で立方体方位が発達するものの、2次再結晶粒方位はほとんど $\langle 111 \rangle$ 軸回転 22° または 38° 方位であり、細粒純銅や細粒純ニッケルなどとは大きく異なることが明らかとなった。また、圧延前の規則度は再結晶に影響し、規則材は不規則材に比べて1次再結晶立方体方位への集積が低く2次再結晶粒が小さい。しかしその2次再結晶粒方位はいずれも $\langle 111 \rangle$ 軸回転 22° または 38° 方位であった。このパーマロイでもその尖鋭な立方体方位組織中に2次再結晶粒方位と同じ方位を持つ粒が存在していることを確認した。

上述のような材料によって異なる2次再結晶挙動を説明するため、更に詳細に検討した結果、

1次再結晶温度が1次再結晶立方体方位への集積および2次再結晶粒の回転軸と密接な関係になることを明らかにした。すなわち、1次再結晶温度が相対的に室温に近い純銅、Cu-SiおよびCu-Geでは圧延中の発熱によって部分的な回復が起こり、立方体方位への集積が高まる結果2次再結晶の回転軸は $\langle 100 \rangle$ となる。これに対して1次再結晶温度がこれよりわずかに高いニッケルでは、圧延中の発熱による回復があまり進まず立方体方位への集積も高まらない結果、2次再結晶の回転軸が $\langle 100 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ となる。パーマロイの1次再結晶温度はこれらに対してはるかに高く、立方体方位への集積が低下し2次再結晶の回転軸も $\langle 111 \rangle$ のみとなる、と解釈すると以上の結果がよく説明される。この解釈の妥当性を検討するため、次の実験を行った。

- (1) 細粒純銅を97.5%圧延してその集合組織を検討した。圧延加工度低下のため1次再結晶後の立方体方位への集積が低下し、その結果2次再結晶の回転軸は $\langle 111 \rangle$ のみとなった。
- (2) 細粒純銅Cu-SiおよびCu-Inを用いて圧延中の回復を抑えるため77Kで圧延した。その結果、1次再結晶後の立方体方位への集積が低下しランダム方位も容易に観察される程度に現れる結果、2次再結晶は生成しなかった。
- (3) 細粒純ニッケルを用い、圧延中の回復を促進させるため433Kで圧延したところ、1次再結晶後の立方体方位の分散が室温で圧延した試料に比べ 8° から 6° と小さくなり、その結果2次再結晶粒の方位も $\langle 100 \rangle$ 軸回転方位のみとなった。

以上3種類の結果から解釈の妥当性が示された。

次に、これまで得られた2次再結晶粒の方位を対応方位関係で説明すると $\Sigma 7$ 、 $\Sigma 13b$ 、 $\Sigma 21a$ 、 $\Sigma 13a$ 、 $\Sigma 25a$ および $\Sigma 37a$ となること、およびその分散は対応方位関係からのずれ角および立方体方位の分散の和で説明されることを示し、鋭な1次再結晶立方体方位組織中にそのような対応粒界の存在を確認した。

最後に本研究で得られた結果を近年の珪素鋼板の結果と比較した。

- (1) 2次再結晶生成に対応粒界の存在が必要である
 - (2) 2次再結晶の核はサイズ効果を示さない
- の2点で共通していることを示した。しかし
- (3) 珪素鋼板では板厚方向での集合組織変化がある

点は本研究で認められなかった。これは本研究ではすべて99%という高加工度圧延をしているため板厚方向歪分布の不均一が小さくなったためと考えられる。

最後に粒界構造と破壊の関連を明らかにするため、パーマロイの1次再結晶集合組織と機械的性質に関して調べた。0.5%耐力、破壊応力に異方性は見られないが、伸びで圧延 45° 方向に大きく、圧延方向および板幅方向が小さいという異方性が見られた。加工硬化係数でも 45° 方向が大きく、圧延方向および幅方向が小さいという異方性が見られた。上記の特徴は規則-不規則変態に依存しないが、規則材ではさらに降伏直後に1%程度の降伏伸びが見られた。立方体方位を鋭に発達させた試料の引っ張り試験より、低角度粒界はその他の粒界に対して割れにくいことを明らかにした。また、粒界の性格・構造によって熱処理雰囲気中の酸素や水素から受ける影響が異なる事を明らかにし、熱処理雰囲気の改善によっても脆性材料に延性を付与出来る可能性があることを指摘した。

本研究はFCC金属の再結晶集合組織を統一的に解釈する方法を示し、集合組織制御が可能であることを示した。また、集合組織制御による材料特性改善を示し、さらなる改善の可能性も指摘した。

審 査 結 果 の 要 旨

集合組織を制御することによって材料の異方性を有効に利用することが可能となっている。本論文はFCC金属の再結晶集合組織をSEM-EDP及びX線により観察し、再結晶集合組織形成及び集合組織制御による材料特性改善について示したもので、全編9章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章は純銅についての結果で、初期粒径や加工方法などは加工集合組織に影響を与えないが、一次及び二次再結晶集合組織に影響を与えること、ならびに一次立方体方位と二次粒方位の回転軸関係を明らかにしている。さらに二次粒の核は寸法効果を示さず、尖鋭な一次再結晶組織中に既に存在していることの確認は新しい知見である。

第3章では0.1at%のSi, Ge, P, In及びTiを添加した銅合金の集合組織を検討している。加工集合組織に差異は認められないが、Si及びGe添加材でのみ一次再結晶で尖鋭な立方体方位が生成し、二次粒が生成することを示している。そして、二次粒の生成には一次再結晶で尖鋭な立方体方位の生成が必要であることを明らかにしている。この場合も寸法効果を示さない二次粒の核が一次再結晶組織中に存在していることを確認している。

第4章では0.1at%のZrを添加した銅合金について調べ、圧延前の微細な析出物が一次再結晶で立方体方位以外の方位粒を生成させるが、粒界をピンニングするため二次粒は生成しないことを明らかにしている。

第5章では純Niについて調べ、初期粒径の影響を検討したうえで一次立方体方位と二次粒方位の回転軸関係を明らかにしている。

第6章ではパーマロイの集合組織について調べ、一次再結晶では尖鋭な立方体方位を示し、やはり二次粒の成長を抑制することを明らかにしている。

第7章では、これら金属の再結晶方位が圧延中の回復量の大小と関係あることを明らかにし、二次粒生成に対応粒界が重要な役割を果たすことを示している。

第8章はパーマロイの集合組織と機械的性質の関係を調べ、集合組織制御により延性の改善が可能であることを指摘している。

第9章は総括である。

以上要するに本論文は、FCC金属の再結晶現象を統一的に解釈し、集合組織制御が可能であることを示した。また集合組織制御により材料特性の改善の可能性も指摘したものであり、得られた知見は材料工学の発展に寄与することが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。