

強冷間圧延と再結晶・粒成長による 金属間化合物の集合組織制御

～結晶方位はどのように「記憶」されるか?～

出村 雅彦* 許 亜**
岸田 恭輔*** 平野 敏幸****

1. はじめに

金属間化合物は脆い。そのため、加工と熱処理を組み合わせることで集合組織を制御するのは難しいというのが、一般的な理解かもしれない。しかし、結晶構造が比較的単純な金属間化合物の中には、脆さの原因を取り除くことで、塑性加工が可能になるものが存在する。その代表例がNi₃Alである。本稿では、金属間化合物の集合組織制御の例として、強冷間圧延したNi₃Al単結晶の再結晶および粒成長に伴う集合組織の変遷を紹介する。それは、「集合組織記憶効果」⁽¹⁾⁽²⁾とよぶことができる興味深いものである。

2. 集合組織制御によるNi₃Al箔の作製と延性化

Ni₃Alは粒界が脆い⁽³⁾。延性化の手法には、ボロンを微量添加するという有名な方法⁽⁴⁾の他に、集合組織を制御して脆い粒界を排除する方法がある。具体的には、破壊に強い小角粒界や双晶粒界(いわゆるΣ3対応粒界)⁽⁵⁾の頻度を上げればよい。例えば、浮遊帯域溶融法や精密鋳造法で一方向凝固すると、成長方向に結晶方位(多くの場合、〈100〉)がそろい、加工性に優れた状態になる⁽⁶⁾。筆者らは、この加工性に富ん

だ一方向凝固材を用いて、冷間圧延でNi₃Alを箔化することに成功した⁽⁷⁾⁽⁸⁾。Ni₃Al箔は、耐熱性の他に、水素製造反応に対する触媒活性⁽⁹⁾を有することが分かっており、小型水素製造反応装置へ応用するための研究が進められている⁽¹⁰⁾。

Ni₃Al箔の利用を考える上で延性が重要となるが、ここでも集合組織が重要な役割を果たす⁽¹¹⁾。図1は、95%冷間圧延したNi₃Al箔の引張特性を示したもので、横軸は塑性伸びである。圧延ままではほとんど伸びはない。873 K/1.8 ksの熱処理を施すと再結晶が起こり、様々な方位の微細な結晶粒で構成される多結晶組織へと変化する(左挿入図の逆極点図方位マップを参考のこと)。この状態では、粒界で破壊してしまい、非常に脆い。塑性伸びはゼロで、破壊応力も低い。Ni₃Alの欠点が顕著に現れてしまう。ところが、1273 Kの高温で熱処理して粒成長を促進させると、非常に興味深いことに、結晶方位がそろってきて、箔面に{110}に平行なものが多数を占めるようになる(右挿入図)。その結果、破壊に強い小角粒界の頻度が高くなって、延性が著しく改善する(塑性伸びは10%を超える)⁽¹¹⁾。

3. 集合組織記憶効果

集合組織の変遷を詳しく追いかけてみよう。図2は、X

* 独立行政法人物質・材料研究機構燃料電池材料センター主任研究員(〒305-0047 つくば市千現1-2-1)

** 独立行政法人物質・材料研究機構燃料電池材料センター主幹研究員

*** 京都大学准教授; 大学院工学研究科

**** 独立行政法人物質・材料研究機構燃料電池材料センター特別研究員

Texture Development during Recrystallization and Grain Growth in Heavily Cold-rolled Intermetallics; Masahiko Demura*, Ya Xu*, Kyosuke Kishida**, Toshiyuki Hirano* (*Fuel Cell Materials Center, National Institute for Materials Science, Tsukuba. **Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: texture, intermetallics, cold rolling, recrystallization, grain growth, texture memory effect, Ni₃Al, single crystals, electron backscatter diffraction

2009年5月8日受理

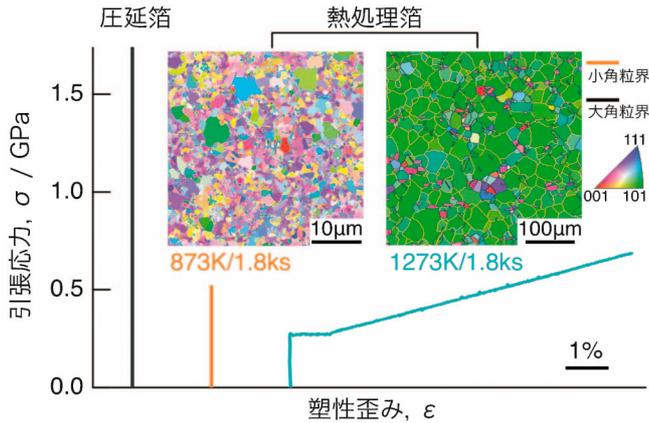


図1 Ni₃Al 冷間圧延箔(圧下率95%)の引張試験結果. 左から, 圧延箔, 873 K/1.8 ks 熱処理箔, 1273 K/1.8 ks 熱処理箔. 挿入図は, 左から 873 K/1.8 ks 熱処理箔, 1273 K/1.8 ks 熱処理箔の逆極点図方位マップ(圧下率84%).

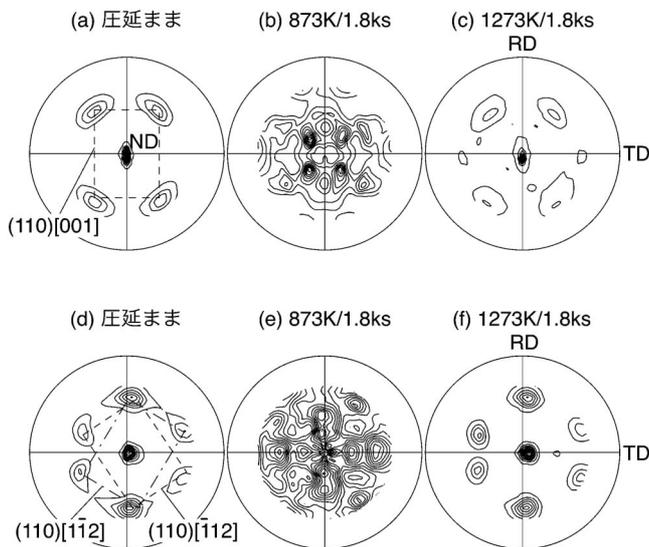


図2 Ni₃Al 冷間圧延箔の熱処理に伴う X 線 {220} 極点図の変化. (a)-(c) Goss 集合組織を有する圧下率84%の箔の場合. (d)-(f) 2重 Brass 集合組織を有する圧下率95%の箔の場合.

線で測定した {220} 極点図である. 図 2(a) の箔は, 圧延方向が $\langle 100 \rangle$ に平行で, 圧延面が $\{110\}$ に平行な, $\{110\} \langle 100 \rangle$, いわゆる Goss 方位の単結晶を圧延したもので, 圧延後も強い Goss 集合組織をもつ.

再結晶が起こると, 集合組織は大きく変化する(図 2(b)). もとの Goss 方位は明瞭には検出できない. かわりに複数の方位成分が現れ, 集合組織は分散化する. そして, 粒成長が進むと, 先述したように方位がそろってくる訳であるが, 驚くことに, 圧延集合組織と同じ Goss 方位にそろっているのである(図 2(c)).

同じ実験を, 別の圧延集合組織をもつ箔で行ってみよう⁽¹²⁾. 圧延方向は同じ $\langle 100 \rangle$ だが圧延面が $\{210\}$ である単結

晶を圧延すると, 格子回転が起こって $\{110\} \langle 112 \rangle$ という, いわゆる Brass 集合組織が形成する⁽¹³⁾. 図 2(d) がそうであるが, ちょうど鏡面对称の関係にある二つの Brass 方位が重なった集合組織となっている点に注意していただきたい. さて, この 2重 Brass 集合組織をもつ箔に熱処理を施す. まず, 再結晶が起こると, 先の例と同様に, 集合組織は分散化する(図 2(e)). そして, 粒成長が進展すると, なんと圧延集合組織と同じ 2重 Brass 集合組織に戻るのである(図 2(f)). 圧延集合組織をよく見ると中心の $\{220\}$ 極がわずかに右側にずれているが, そこまでそっくり回帰している.

このように, 単結晶を強圧延した Ni₃Al では, 集合組織が再結晶で一時的に分散化した後に, 粒成長でもとの圧延集合組織へと回帰する不思議な現象が起こる. これを集合組織記憶効果と呼ぶことにしたい⁽¹⁾.

これまで, Ni₃Al では, いくつか再結晶集合組織の研究が行われている. しかし, 上述のような集合組織記憶効果は報告されていない. ボロン添加 Ni₃Al 多結晶を用いた Gottstein らの報告⁽¹⁴⁾では, 圧延で形成された $\{110\}$ 集合組織が再結晶で大きく分散化し, 粒成長後に再び発達する傾向がみられる. これは, 記憶効果の発現を示唆する結果に見えるが, Gottstein らはそういう見方には立っていない. 多結晶の圧延集合組織は集積度が弱く, 記憶効果を確認するのが難しかったと思われる. Gottstein のグループでは単結晶を用いた研究も行っている⁽¹⁵⁾が, 熱処理条件の範囲(1073 K/1-10s)が狭く, 十分に粒成長した状態をみていないため, 記憶効果の発現には至っていない.

他の金属の例を調査してみても, 集合組織記憶効果の報告は見当たらない. Cu-30%Zn 多結晶で類似の現象がごく簡単にはあるが報告⁽¹⁶⁾されており, もしかすると Ni₃Al 以外でも起こる現象なのかもしれないが, 詳細は不明である.

このように集合組織記憶効果は新しく見出された現象で, その発現メカニズムは不明である. そこで, 結晶方位の情報がどのように記憶されるのかを中心の問いとして, 発現メカニズムを二つの観点から検討してみたい. まず, 粒成長に伴って回帰するのはなぜか, 回帰のメカニズムを考える. そして, そもそもなぜ再結晶で集合組織が分散するのか, 分散のメカニズムに取り組みたい. 実験には, 単一の圧延集合組織を得られる Goss 方位単結晶を用いた. これを 84% 冷間圧延し, 比較的厚めの箔(厚さ 0.37 mm)としている. これは, 表面の影響を排除するためである. 方位の解析には電子後方散乱回折(EBSD)法を用いた.

4. 回帰のメカニズム

圧延組織は比較的均一で, せん断帯などの不均一変形組織はあまり見られなかった. 光学顕微鏡および透過電子顕微鏡を用いた観察から, 圧延時には主に (111) および (11 $\bar{1}$) ですべり運動が生じていたことが分かっている⁽¹⁾⁽¹⁷⁾. セル化などの転位の再配列は起こっていない. また, インtrinsic 型の積層欠陥が上述のすべり面上に多数観察された.

図3は、本実験中、最も低温で短時間である873 K/1.8 ksで熱処理した組織である。平均粒径0.5 μmの微細な等軸多結晶組織が形成されており、再結晶が完了している。焼鈍双晶が多数見られる(矢印)。より高温、長時間熱処理を施すと、粒成長が生じる。以下、平均粒径0.5 μmから65 μmの範囲で粒成長に伴う集合組織の変遷を調べた。

図4は、粒成長に伴ってGoss粒がどのように発達していくのかを体積率で示したものである。挿入した方位マップではGoss粒をシアン色で表した。再結晶直後、すなわち粒成長初期に、Goss粒が存在していることが確認できる。体積率は6%と低く、そのためX線集合組織測定でははっきり

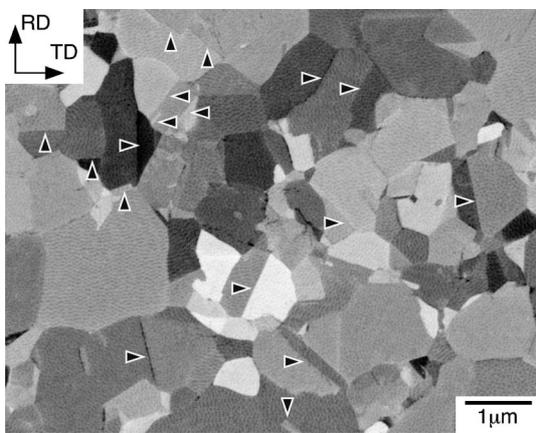


図3 873 K/1.8 ks 熱処理して得られた再結晶組織。

とその存在をとらえられなかったのだろう。Goss粒の平均粒径は1.4 μmで、全体の平均粒径(0.5 μm)より大きい。この段階で既に、Goss粒の優先的な成長が認められる。

Goss粒は他に比べて速く成長し、体積率は粒成長とともに増大していく。方位マップを見ると、Goss粒が優先成長して、まわりを浸食していく様子が分かる。1573 K/1.8 ksで熱処理した最終段階では、ほぼ全てがGoss粒と判定された。

Goss粒が優先成長する鍵は、再結晶直後の組織にある。図5は、再結晶直後の状態に最も近い873 K/1.8 ks熱処理材について、Goss粒とそれ以外の大多数の再結晶粒との間の結晶方位関係を解析したものである。EBSD法で測定した{111}集合組織に、Goss方位の{111}極(白三角)を重ねてみる。すると、{111}極がピークの位置と一致する。これは、Goss粒と再結晶粒が<111>まわりの回転関係にあることを示唆する。

実際に、例えば[111]まわりにGoss方位を40°回転すると、残りの3つの{111}極が別のピークと一致する(破線)。反対方向に40°回転しても一致するピークが見つかる(一点鎖線)。Ni₃Alには等価な<111>が4つあり、また回転方向は2方向あるので、<111>まわり40°の回転関係によって作られる方位には8つのバリエーションが存在する。これら全ての方位の{111}極(黒三角)を再結晶直後の集合組織に重ねてみると、分散化した再結晶集合組織が見事に再現できることが分かる。

方位マップ上で確認すると、再結晶粒の大半(80%)が

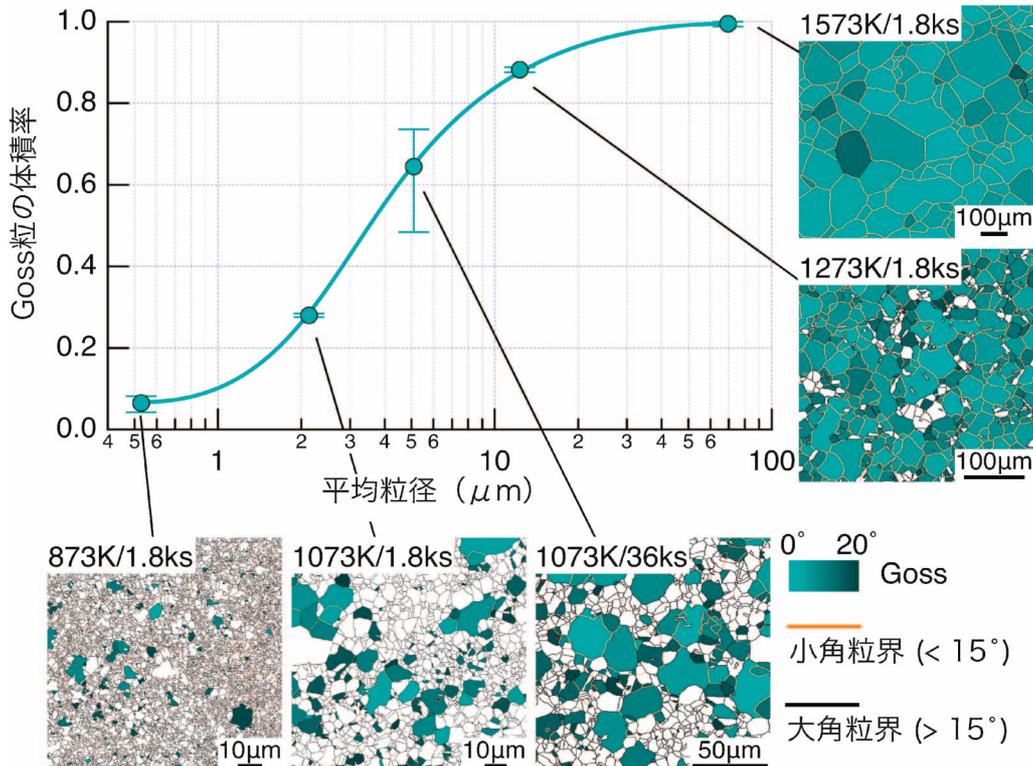


図4 粒成長に伴うGoss粒の体積率変化。

40°〈111〉回転粒(橙色)である(図6). このように, 無関係に様々な方位を有しているかにみえた再結晶粒のほとんどが, Goss 方位と単一の回転関係を持っていることが明らかとなった. これは Escher らの報告⁽¹⁵⁾とも整合する.

fcc 金属では, 40°〈111〉回転関係にある結晶粒界が他に比べて高い移動度をもつことが知られている⁽¹⁸⁾. Ni₃Al は fcc が規則化した L1₂ 構造を有する. 今回の解析結果や, Escher らの先行研究⁽¹⁵⁾を合わせて考えると, Ni₃Al においても 40°〈111〉粒界が高い移動度をもつと仮定できそうである. 同じ L1₂ 化合物である Co₃Ti でも, 圧延集合組織と再結晶集合組織の間に類似の回転関係が報告されている⁽¹⁹⁾, これも仮定の妥当性を支持しているように思える. そこで, 40°〈111〉粒界が高い移動度をもつと考えると, 回帰のメカニズムを検討してみよう.

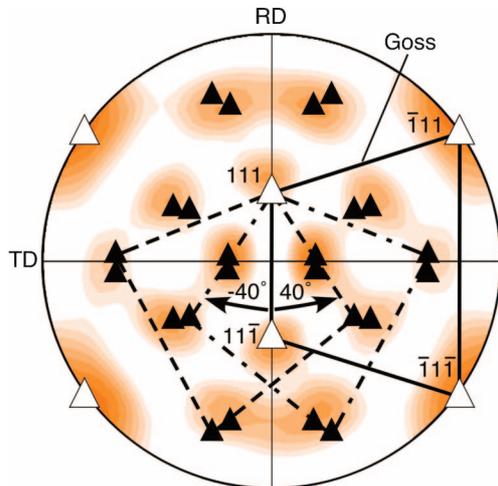


図5 再結晶直後の{111}極点図と Goss 粒(白三角)および40°〈111〉回転粒(黒三角)の{111}極.

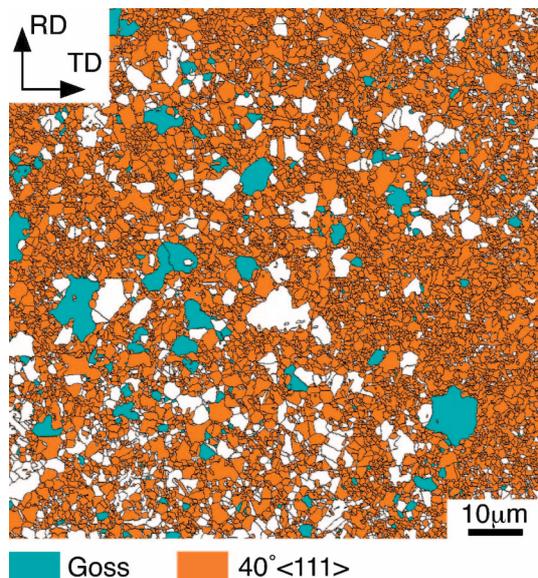


図6 再結晶直後の方位マップ: Goss 粒(シアン色)と40°〈111〉回転粒(橙色).

まず, 圧延状態では, 全体が Goss 方位である. そのなかに, 様々な方位をもつ再結晶粒が現れる(再結晶粒の形成については, 次節で詳しく検討する). このうち40°〈111〉回転粒は, Goss 集合組織のなかで常に移動度の高い粒界に囲まれるため, 他に比べて早く成長する. その結果, 40°〈111〉回転粒が大半を占める状態となる. すると, 今度は Goss 粒が少数派で, 多数の40°〈111〉回転粒に囲まれる状態となる. この状況で粒成長が起こると, Goss 粒だけが移動度の高い粒界に囲まれるため優先的に成長し, その結果, もとの Goss 方位へと回帰する. これは再結晶集合組織の形成機構として古くから提案されてきた配向成長説(Oriented growth theory)や選択成長説>Selective growth theory)と呼ばれる考え⁽²⁰⁾に近い.

5. 分散のメカニズム

次に, 新しい方位がなぜ発生するのか, 再結晶で集合組織が分散するメカニズムを検討する. 強冷間圧延した Ni₃Al では, 873 K という比較的低温でも, 再結晶は早期に完了し, 再結晶粒の形成過程を観察するのは困難である. そこで, 再結晶が完了した直後の組織に, 形成過程の痕跡が残っていると仮定して, 検討をすすめる.

再結晶直後は大半が, 40°〈111〉回転粒であった. 40°〈111〉回転粒には8つのバリエントがある. 表1は, 各バリエントの体積率, サイズ, 数密度をまとめたものである. 各バリエントの体積率は全てが同じという訳ではなく, 体積率の大小で, 二つのグループに分かれることが分かった. 体積率の小さいグループ(1-4)は, 大きいグループ(5-8)のほぼ半分の体積率しかない. 数密度も同様に半分で, 体積率の違いは数密度の差に由来する. 一方, 粒径には顕著な違いが見当たらず, バリエント間で成長速度に差はない. このように, 再結晶直後のバリエント選択から, 再結晶粒が形成される頻度が2つのグループで異なっていたことが推定できる.

さらに, 興味深いことに, 形成頻度によるグループ分け

表1 再結晶直後の40°〈111〉回転粒バリエントの体積率, 数密度, 平均密度と圧延時に働いたすべり面との関係.

バリエント	回転		体積率	数密度*1	平均粒径(μm)	すべり面*2
	軸	角度				
1	[111]	40	0.07	1263	0.49	一致
2	[111]	-40	0.07	1261	0.49	一致
3	[111̄]	40	0.07	1307	0.50	一致
4	[111̄]	-40	0.07	1216	0.47	一致
5	[1̄11]	40	0.13	2151	0.53	不一致
6	[1̄11]	-40	0.14	2251	0.54	不一致
7	[1̄11]	40	0.13	2289	0.56	不一致
8	[1̄11]	-40	0.13	2239	0.55	不一致

*1 100×100 μm² 中の数.

*2 回転軸が圧延時に働いたすべり面に垂直な場合に「一致」, そうでない場合に「不一致」と表記.

は、圧延時のすべり面ときれいに対応している。圧延時に働いたすべり面は、先述したように(111)と(11 $\bar{1}$)であるが、これらのすべり面に垂直な回転軸まわりのバリエーション(1-4)は、そうでないもの(5-6)に比べて、半分の発生頻度しかない。この事実、圧延で導入された転位や積層欠陥が再結晶粒の形成に関与していることを示唆する。

再結晶粒は、加工で入った欠陥が再配列する過程を通じて形成される⁽²¹⁾。従って、再結晶粒は加工組織の方位を継承するという理解が、現在の主流であろう⁽²²⁾。

それでは、圧延集合組織と異なる方位をもつ再結晶粒はどうやって形成されるのか。二つの考えが提案されている。

最近熱心に検証されているのは、加工組織中の不均一な領域、例えば、せん断帯や粒界近傍などから発生するという仮説である⁽²²⁾。しかし、Ni₃Al単結晶を圧延した今回の材料は、先に述べたように、比較的均一な加工組織を有しており、不均一領域の影響は小さいと考えられる。再結晶直後の平均粒径は0.5 μm であったが、これに対応するほど高密度に分布する不均一組織は存在していなかった。従って、不均一領域の方位分散に起源を求める説明は妥当しない。

分散化を説明するもう一つの考え方に、焼鈍双晶が多数回繰り返して起こる多重双晶を重視する立場がある⁽²³⁾⁽²⁴⁾。形成したばかりの再結晶粒は加工組織の方位を継承するものの、その後、それが成長する過程で多重双晶が生じて方位が変わるという考えである。多重双晶は、fcc金属で良く観察されている⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾。比較的焼鈍双晶の発生頻度が少ないとされるアルミニウムでも、6回以上の多重双晶が観察されているほどである⁽²⁷⁾。Ni₃Alも、再結晶組織(図3)で示したように、焼鈍双晶が高い頻度で発生する。そこで、多重双晶による方位発生について、可能性を検討する。

双晶は $\langle 111 \rangle$ まわり60°の回転であり、等価な回転軸が4つあるために、一回双晶が起こると4つの新しい方位が生成できる可能性をもつ。さらに引き続いて焼鈍双晶が起こると、その数は飛躍的に増加し、例えば6回連続で双晶が起こると、1456個の新しい方位が生成しうることになる。

問題は、40° $\langle 111 \rangle$ 回転方位に近いものが生成するのかわりかである。Goss方位を出発方位として多重双晶で生成する方位を計算して、この点を確かめてみた。すると、6回多重双晶に、40° $\langle 111 \rangle$ 回転方位と2.7°しかはなれていないものが24個存在していることが分かった。これらの24方位は、40° $\langle 111 \rangle$ 回転方位と見なせる。表2に、24方位について、多重双晶の組み合わせと対応する40° $\langle 111 \rangle$ 回転方位のバリエーションをまとめた。この結果はRaeらの解析⁽²³⁾と一致する。

表2の24方位を詳しく見てみよう。40° $\langle 111 \rangle$ 回転粒の各バリエーション毎に数を数えると、それぞれ3回ずつ登場する(8つバリエーションがあり、8×3=24)。従って、ここにあげた全ての多重双晶の組み合わせが同じ確率でおこった場合、バリエーションは同じ頻度で発生することになる。しかし、実際には、表1で説明したように、回転軸が圧延時に活動したすべり面に垂直なバリエーションの発生頻度は、それ以外のものの半分であった。この発生頻度の違いを説明するには、表2

表2 6回多重双晶で発生する24個の40° $\langle 111 \rangle$ 回転方位。

多重双晶の組み合わせ	バリエーション	回転	
		軸	角度
111→11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$	8	[1 $\bar{1}$ 1]	-40
111→11 $\bar{1}$ →11 $\bar{1}$ →11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$	7	[1 $\bar{1}$ 1]	40
111→11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$	6	[1 $\bar{1}$ 1]	-40
111→11 $\bar{1}$ →11 $\bar{1}$ →11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$	5	[1 $\bar{1}$ 1]	40
111→11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$	4	[11 $\bar{1}$]	-40
111→11 $\bar{1}$ →11 $\bar{1}$ →11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$	3	[11 $\bar{1}$]	40
11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$ →111	7	[1 $\bar{1}$ 1]	40
11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$ →11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$	8	[1 $\bar{1}$ 1]	-40
11 $\bar{1}$ →11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$	5	[1 $\bar{1}$ 1]	40
11 $\bar{1}$ →11 $\bar{1}$ →11 $\bar{1}$ →111→111→111	6	[1 $\bar{1}$ 1]	-40
11 $\bar{1}$ →11 $\bar{1}$ →111→111→111→111	1	[111]	40
11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$ →111→111→111	2	[111]	-40
1 $\bar{1}$ 1→111→1 $\bar{1}$ 1→111→1 $\bar{1}$ 1→111	5	[1 $\bar{1}$ 1]	40
1 $\bar{1}$ 1→111→1 $\bar{1}$ 1→111→1 $\bar{1}$ 1→111	6	[1 $\bar{1}$ 1]	-40
1 $\bar{1}$ 1→11 $\bar{1}$ →1 $\bar{1}$ 1→111→1 $\bar{1}$ 1→111	1	[111]	40
1 $\bar{1}$ 1→111→1 $\bar{1}$ 1→111→1 $\bar{1}$ 1→111	2	[111]	-40
1 $\bar{1}$ 1→111→111→11 $\bar{1}$ →1 $\bar{1}$ 1→111	3	[11 $\bar{1}$]	40
1 $\bar{1}$ 1→111→111→11 $\bar{1}$ →1 $\bar{1}$ 1→111	4	[11 $\bar{1}$]	-40
1 $\bar{1}$ 1→111→11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$ →111	4	[11 $\bar{1}$]	-40
1 $\bar{1}$ 1→111→111→111→111→111	3	[11 $\bar{1}$]	40
1 $\bar{1}$ 1→11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$ →111→111	7	[1 $\bar{1}$ 1]	40
1 $\bar{1}$ 1→11 $\bar{1}$ →111→11 $\bar{1}$ →111→111	8	[1 $\bar{1}$ 1]	-40
1 $\bar{1}$ 1→111→11 $\bar{1}$ →111→111→111	2	[111]	-40
1 $\bar{1}$ 1→111→111→111→111→111	1	[111]	40

の24組の多重双晶が全て同じ確率でおこるのではなく、選択性があると考える必要がある。その選択性は、活動すべり面と関係するはずである。

ところで、焼鈍双晶は、再結晶粒が加工組織を浸食しながら成長する際に、{111}面の積層が誤って生じると考えられている⁽²⁸⁾。この積層の誤りは、ちょうどイントリンジック型の積層欠陥に現れる誤りと類似している。先述したように、強冷間圧延したNi₃Al単結晶には、2つのすべり面、(111)と(11 $\bar{1}$)に、高密度の積層欠陥が存在していた。この積層欠陥が焼鈍双晶の発生を加速させた可能性がある。

最も極端な場合として、(111)と(11 $\bar{1}$)だけで、最初の焼鈍双晶が起こったと考えてみよう。2回目以降の双晶は、加工組織とは異なる方位が起点となるので、加工組織の影響を受けず同じ確率で起こると仮定する。表2で、最初の双晶が(111)や(11 $\bar{1}$)で起こる多重双晶の組み合わせは、上半分の12組である。これらが同じ確率で起こったと考えてみよう。

表3に、(111)か(11 $\bar{1}$)で最初の双晶が起こった12組について、各バリエーションの登場回数を、最初の双晶面面で整理してある。例えば、バリエーション1は、(11 $\bar{1}$)で最初の双晶が起こったもののなかに1回登場するが、(111)で最初の双晶が起こったもののなかには登場しないので、合計で1回の登場となる。バリエーション2-4も同様に合計の登場回数は1回である。これに対して、バリエーション5-8は、最初の双晶面が(111)の場合と(11 $\bar{1}$)の場合の双方に1回ずつ登場するので、合計2回の登場となる。結局、バリエーション1-4の登場

