

© 1984 ISIJ

再結晶研究手法の最近の進歩



小西元幸*・清水真人*

Recent Development in the Research Technique on Recrystallization

Motoyuki KONISHI and Masato SHIMIZU

1. 結 言

再結晶に関する研究は、材料の格子欠陥消滅過程としての物性面からの研究と、製品の材質制御を目的とする結晶粒径、集合組織の制御等の実用的研究に分けられ、鉄鋼についてはその大部分が後者に属する。再結晶現象は初期には気体から液滴あるいは、液体から固体の核が形成する場合と同様に均一な変形組織から核形成するものとして取り扱われており、その研究手法としても硬度、伸び、衝撃値等の機械的性質および電気抵抗、熱分析、磁気測定等材料の平均的性質の変化が測定されていた。しかし、電子顕微鏡透過観察による格子欠陥の直接観察が可能となり、変形組織はそれまでに考えられていたような均一なものではなく、再結晶は局所的な状態に支配されることが明らかとなった。その結果、再結晶に関する研究には微視的領域での観察が要求され、高倍率での組織観察と同時に微小領域での結晶方位、格子歪み等を測定する手法が発達した。

再結晶の研究手法についてその全貌を述べることはもとより非才な著者等のなし得るところではない。従つて本文では主として筆者等のところで検討された手法について述べるとともに最近文献に報告された幾つかの手法を紹介するとどめたい。

2. KIKUCHI 図形による方位解析

電子回折法により、電顕薄膜上の微小部分の方位解析を行うことができる。電子回折図形を使つて多数の再結晶粒の方位解析を行い、局部における方位分布を測定する試み¹⁾は古くから行われていたが、電子回折図形は、薄膜試料の傾きに対する角度精度が不十分でありよい結果は得られていなかった。

最近の電子顕微鏡装置の進歩により従来の制限視野電子回折法に比べて一桁小さい $0.1 \mu\text{m}\phi$ 程度の領域から、走査装置を使つて、平行電子線に対する電子回折像が得られている。電子線束の平行度が問題にならない場合、電子回折図形は、 $100 \text{ \AA}\phi$ 程度の小さな領域より得

られる²⁾。このような電子回折装置を使うと、試料が適当に厚い場合、回折図形に付随して KIKUCHI 図形が得られることがある。KIKUCHI 図形による方位解析では、 $0.1 \mu\text{m}\phi$ の微小領域の結晶方位を回折図形による場合に比べて高精度で、 0.5 度以内の角度精度で測定できる³⁾。

KIKUCHI 図形はよく知られているように、高速電子が結晶内で非弾性散乱された後、格子面で回折されるために、散漫散乱の強度が変化することに起因する。Fig. 1 に模式的に示されるように、KIKUCHI 図形はフィルム上に散漫散乱強度の減少した白線と、強度の増加した黒線の対となるか、帯として観察される。通常透過電子線に近い線は白く、遠い線は黒くなる。Photo. 1 に鉄の再結晶粒で観察された KIKUCHI 図形の例を示す。写真では試料の (001) 面が電子線束に直角で、この極に関する対称性が現れている。

方位の解析は単純には Photo. 3 と同じ写真のマップ

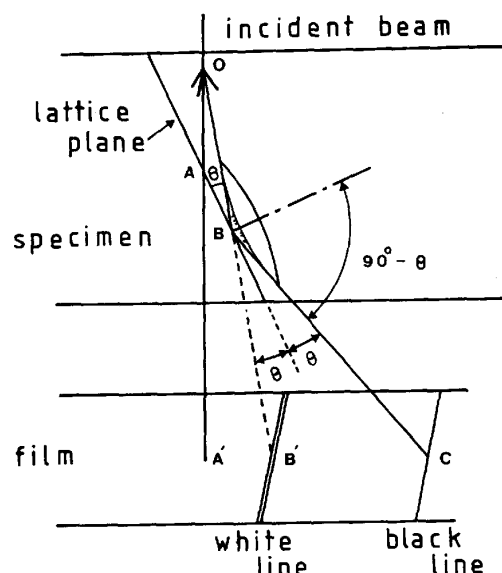


Fig. 1. Reflection of inelastically scattered electrons by crystal planes to form Kikuchi cones.

昭和 59 年 3 月 9 日受付 (Received Mar. 9, 1984) (依頼解説)

* 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho, Chiba 260)

かフィルムと同一倍率の線図におけるFig. 2のようなマップを使つて、得られた図形と比較して行われる。再結晶過程での粒方位分布のように多数の結晶粒について測

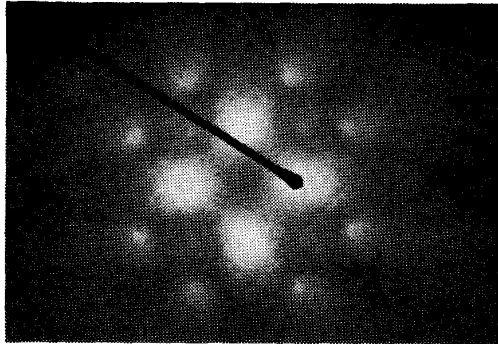


Photo. 1. [001] KIKUCHI line pattern from fully annealed iron.

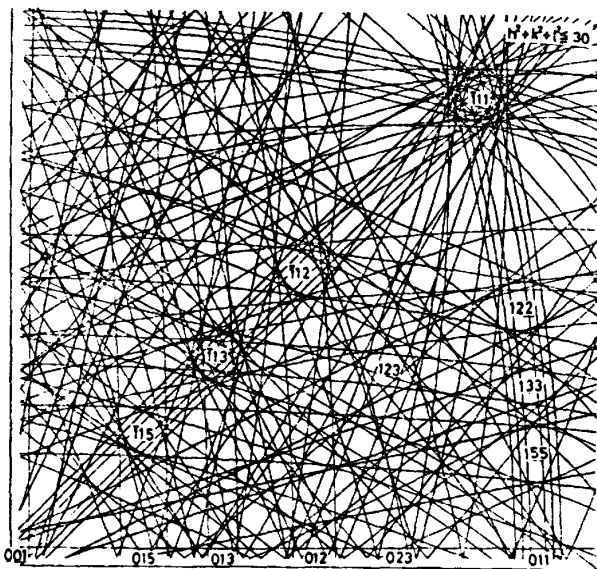


Fig. 2. Map of calculated KIKUCHI lines within unit stereographic triangles.

定する場合には、直接比較法では時間がかかりすぎるため、画像解析により方位が計算される場合が多い。画像解析については後述する。

このように KIKUCHI 図形による方位解析は、変形セルと同程度の大きさの領域における解析が高精度で可能で、また画像解析のような省力化手段の導入により、多数の粒方位解析を簡単に行えるため、再結晶過程の解析に極めて有効であると考えられる。

3. 収束電子回折

収束電子回折法 (CBED : Convergent-Beam Electron Diffraction) は古くから行われていたが⁴⁾、MgO に応用⁵⁾されたのち、群論的、図形的な対称性にもとづく解析法が確立⁶⁾され、最近の電子顕微鏡の進歩とあいまつて応用範囲が飛躍的に増大している。空間群の決定⁷⁾⁸⁾⁹⁾、物質の同定¹⁰⁾、格子定数の決定¹¹⁾、歪みの解析¹²⁾、厚みの計測¹³⁾¹⁴⁾に利用されており、超合金の再結晶¹⁵⁾に応用された例もある。CBED そのものについては詳しい解説¹⁶⁾があるので参照されたい。

制限視野電子回折や前述の微小領域電子回折では、電子回折図形の角度分解能の制約より、広き角が 10^{-5} rad 程度の平行度を持った電子線束が用いられる。CBED では電頭のパフォーマンスにもよるが、照射域が直径 500 \AA 以下、最低 30 \AA まで絞り込める収束電子線束を使い、収束角は 0.8×10^{-2} rad (0.45 度) 程度で回折角は 8 度から 16 度とされている¹⁷⁾。

Fig. 3 に収束電子による回折図形の形成を模式的に示す。(a)では収束角度(ϕ)の範囲内で $\phi/2$ ずつ傾斜した三本の平行電子線束が対物レンズの後焦点面で、それぞれ焦点を結ぶ様子を示す。左右に傾いた平行電子線束の焦点が占めるディスクが後焦点面に現れる。(b)では回折図形の生じ方に関して複数の回折ディスクが現れる様子を示している。

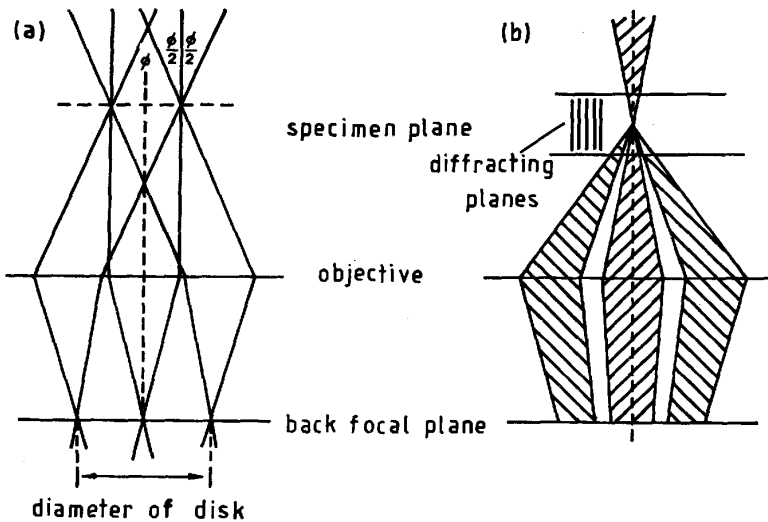


Fig. 3. (a) Formation of an illuminated disk in the back focal plane of the objective lens. (b) Formation of a convergent beam diffraction pattern from a crystalline specimen.¹¹⁾

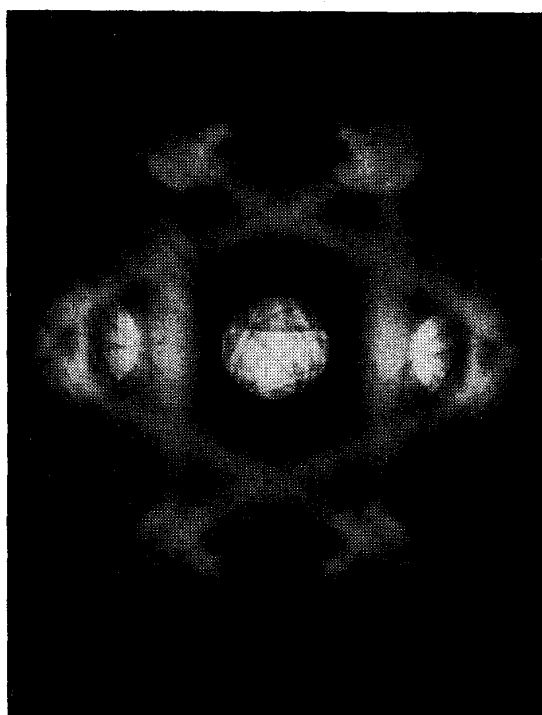


Photo. 2. [120] CBED of iron crystal near grain boundary at 100 kV.

Photo. 2 に鉄の粒界近傍で得られた (120) 面の CBED 図形を示す。ディスク内に高次ラウエゾーン (HOLZ) 線が存在し、収束電子線束が照射している領域の対称性に対応する模様を呈する。個々の HOLZ 線位置は、領域内の格子定数、歪みに依存して動くので、極微小領域についてのそれらの変化が捉えられることになる。

4. チャンネリングパターン (ECP)

走査電子顕微鏡 (SEM) で単結晶の表面を低倍率で観察すると電子回折における KIKUCHI 線によく似た擬 KIKUCHI 線が得られることは、COATS により発見された¹⁸⁾。これを COATS 図形あるいは ECP (Electron Channeling Pattern) とよぶ。この模様は、2次電子、反射電子、吸収電子による走査像に表れ、結晶の回転、傾斜で表面像に対して相対的に位置を移動する。ECP は電子線束の入射方向の結晶方位関係および結晶の完全性に関連する情報を与える。ECP は直径 $10\ \mu\text{m}$ 前後の微小領域から得られ (SACP, Selected Area Channeling Pattern), 微小結晶の方位決定や歪みの測定に利用されている¹⁹⁾。

SEM における試料面上の走査法には基本的に、Fig. 4 に示すように、(a) の一般的な面走査方式と、(b) の角度走査方式がある。(a) では位置と角度の両方のまざったコントラストが得られるが、通常の SEM で像観察に用いられる。(b) は電子線束の照射位置を試料上の一点に止め、角度だけを変化するような走査法で SACP を得るのに用いられ、beam rocking と呼ばれる。

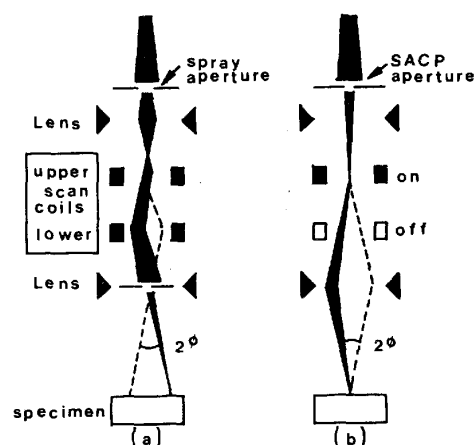


Fig. 4. (a) Conventional scanning for microscopy, both scan coils active. (b) SACP mode scanning, lower scan coil off, crossover at the specimen surface.²⁰⁾

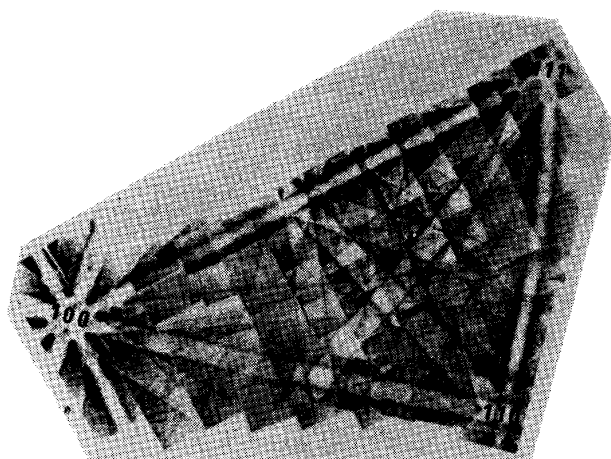


Photo. 3. ECP map for BCC structure.

Photo. 3 に、角度走査法による ECP を継ぎ合わせたマップを示す。マップの方位の範囲は標準ステレオ三角形に相当するもので、個々の ECP はけい素鋼の単結晶を傾斜して撮影されており、角度走査範囲に応じて、得られる個々の ECP の角度範囲が決まる。結晶方位は KIKUCHI 図形と同様、画像解析の助けを得て解析されるか、直接マップと比較して得られる。方位精度は KIKUCHI 図形の場合と同様で、 0.5 度が限度と考えられているが²¹⁾、ラウエ法より高精度でかつ、実時間測定が可能である。

5. コッセル法

SEM における電子線束を試料に照射したときにできる X 線発生領域を発散 X 線源として利用し、反射法あるいは薄い試料の場合透過法のコッセル線を得ることができる²²⁾。Fig. 5 に反射法および透過法の場合のコッセル線の形成を模式的に示した。図で実線で示したコッセル線は回折線で強度がバックグラウンドより強く、フィル

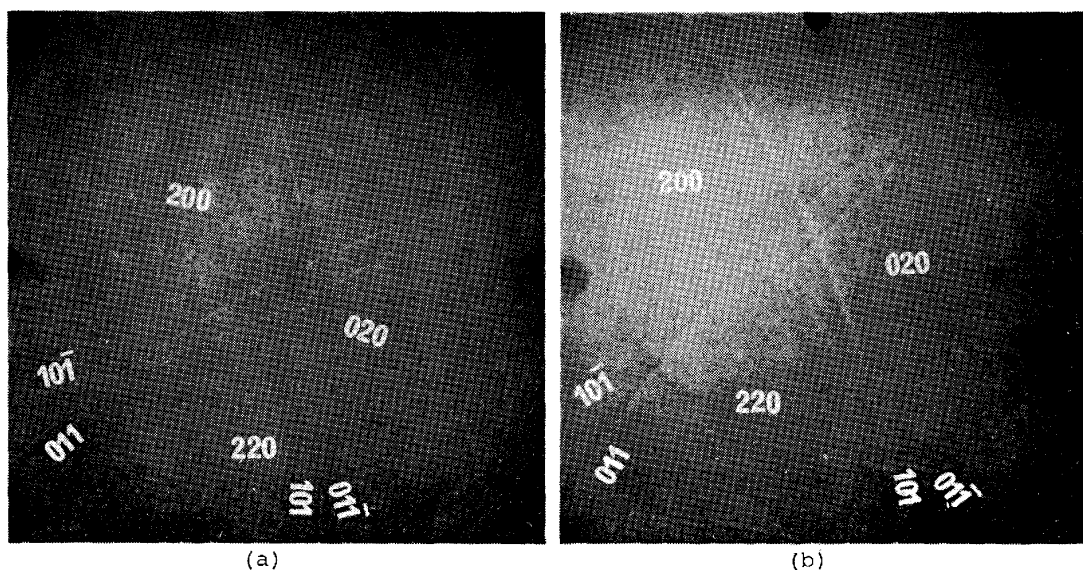


Photo. 4. TK patterns, (a) from a recrystallized grain, and (b) from a deformed grain.

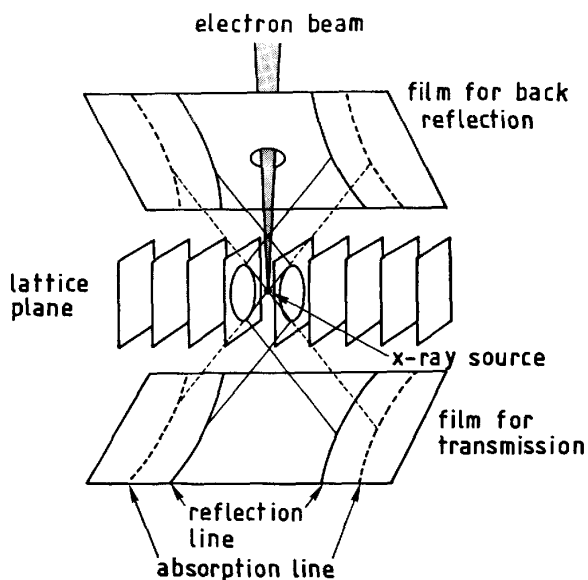


Fig. 5. Kossel pattern generation for back reflection and transmission.

ム上では黒い、破線は消滅線で白く抜ける。適当な解析方法により、ECPと同程度の精度の結晶方位解析が可能であり、さらにECPでは不可能であつた高歪み領域での格子歪みの異方性、歪み分布、格子定数を測定できるために、回復再結晶過程の解析に使われている²³⁾。

Photo. 4はけい素鋼の再結晶粒(a)および冷延板(b)でのコッセル線を示す。冷延板ではコッセル線の幅が広く、面方位により歪み量が異なる。歪みの異方性が冷延板で見られるのに対し、再結晶粒ではシャープなコッセル線が得られている。

6. 直視式ラウエ法

X線ラウエ法による方位解析は、最近のECP法、コッセル法の実用化までは、基本的な手法であるため、広

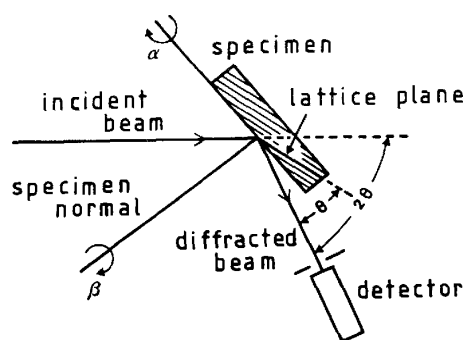


Fig. 6. Reflection at a Bragg angle θ from crystal planes in specimen.

く行われてきた。古くから写真法における種々の欠点が認識されており、それらの問題を解決するとともに、方位をポーラネットを具備したブラウン管上で極点図として直接読みとるか、写真上に記録する装置が開発されている²⁴⁾。単結晶や集合組織としては結晶粒径が大きすぎるけい素鋼について、方位分布を測定する場合、現在でも有効である。

Fig. 6のような計数管付のX線回折装置が基本となっている。X線回折装置に試料を固定し、一定波長のX線を照射し、結晶中特定格子面に対するブラッグ角(2θ)位置に検出器を設定し、ブラッグ反射を検出する。試料を面法線回りの回転(β 回転)、および試料面と θ 軸との交線の回りの回転(α 回転)が可能な回転台を設ける。検出器で得られたX線信号により、ステレオ投影図と対応する角度にブラウン管上で、輝点として残る工夫がしてある。設定された面方位のあらかじめ決められた圧延方向、板幅方向との相対的な角度が直接得られる。0.2 mm ϕ 程度以上の領域で測定可能で、特定面についての投影図が2 min前後の時間で得られる。Photo. 5に(110)[001]方位に近い単結晶の{100}および{110}極点図

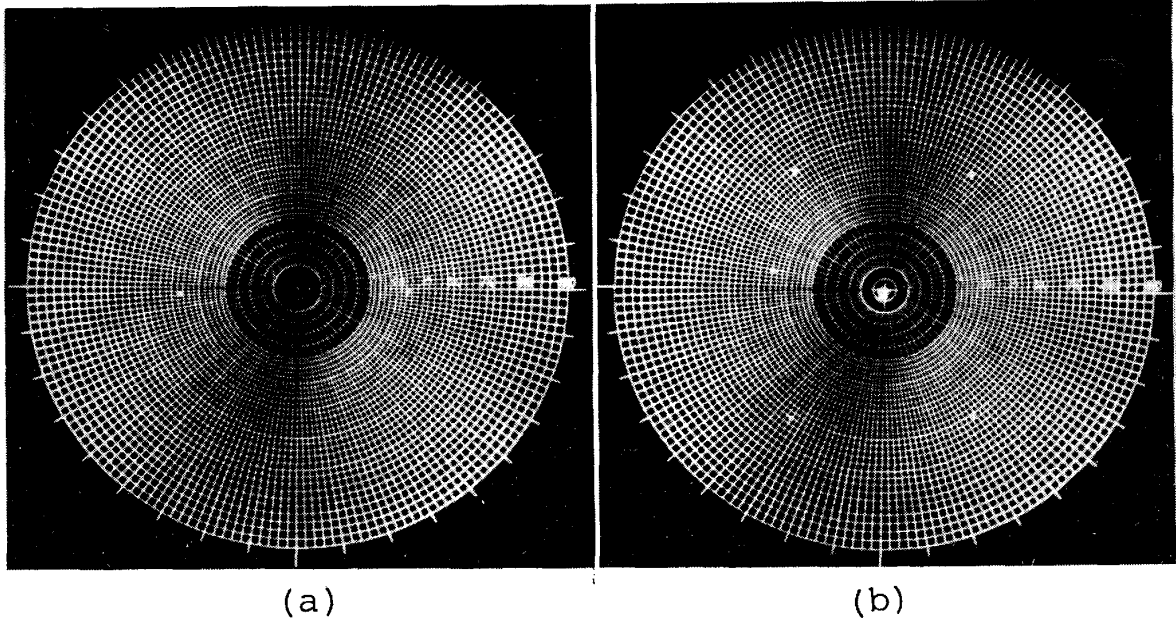


Photo. 5. (a) (100), (b) (110) pole figures of (110) [001] silicon iron single crystal.

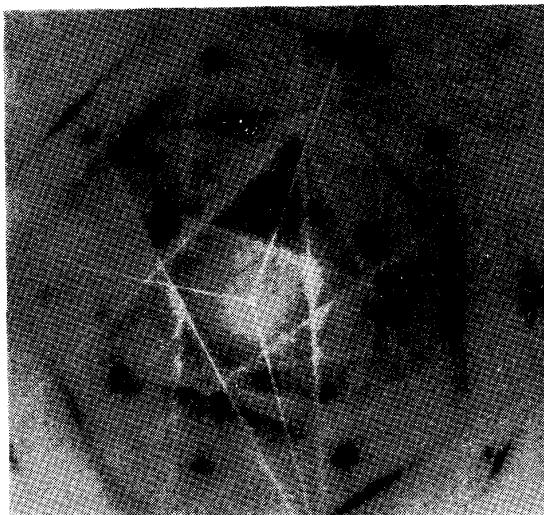


Photo. 6. Kikuchi pattern on the CRT of an image analysis system.

を示す。

7. 画像解析

前述の種々の方法により得られた各種図形はそれぞれに適切な解析法により、方位が解析されるが、多数の図形について精度よくその方位を割り出す作業は、観察測定そのものよりも時間を要する場合が多い。Kikuchi 図形や、ECP で示されたマップとの対応や、コッセル図形の方位の読みとりは解析数が少ない場合に行われる。定量組織学的な画像解析が行える装置を使って、電子回折像、Kikuchi 図形、ECP、コッセル図形を解析することは、これ等の方位図形を得ることとともに実用上重要である。ここでは市販の画像解析装置に Kikuchi 図形を撮影したネガフィルムを撮像できる装置により、理論的

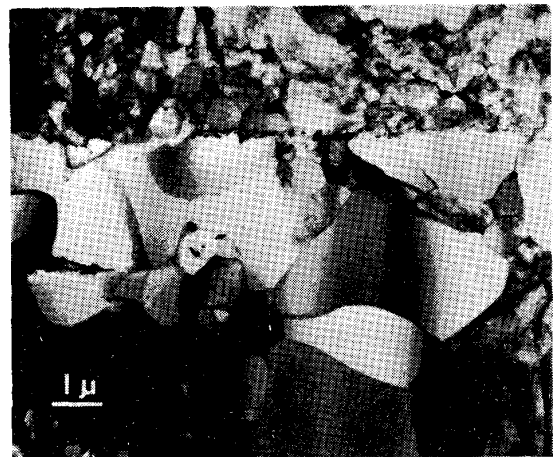


Photo. 7. Transmission electron micrograph of iron sheet in the early stage of recrystallization.

面方位を出力した例を示す²⁵⁾。

テレビカメラで得られた映像信号を適当な処理後、解析装置の CRT に写し出し、Kikuchi 図形の解析に使われる理論²⁶⁾に従って、三組の平行な対の交点の極方位を計算し、中心方位を数字で打ち出すか、ステレオ投影図上に点として出力される。Photo. 6 は解析装置の画面上に表れた Kikuchi 図形を示す。

このような方式の画像解析装置を使って Photo. 7 のような鉄の再結晶初期の再結晶粒方位を Kikuchi 図形を解析した例を Fig. 7 に示す。セメントイト近傍で再結晶が起こっており、粒状セメントイト列の近傍の粒径が大きい。この場合、変形セルとはほぼ同程度の大きさの再結晶についても方位解析が可能である。再結晶粒の方位は場所的に偏在して、いわゆるコロニーを形成しており、介在物等で圧延方向が確認できる場合は、三次元結晶方

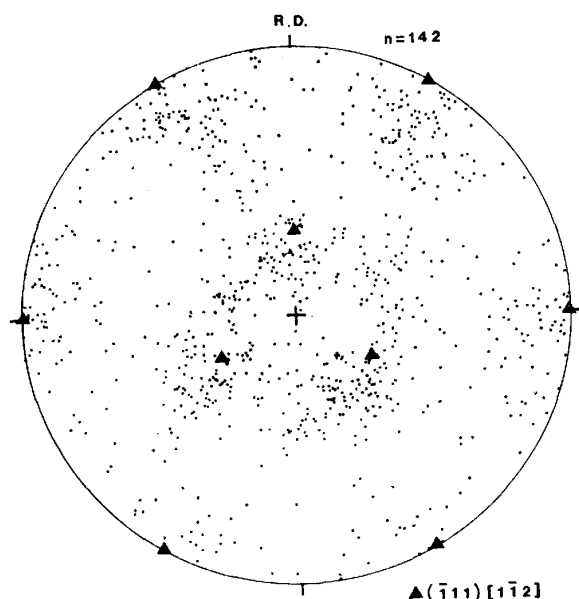


Fig. 7. (110) pole figure of recrystallized crystal grains in Photo. 7.

位の解析が可能である。Fig. 7の方位分布例では従来電子回折で得られていた方位分布に比べて方位の分散が大きく出ておりX線による方位分布に近いものが局部でも得られることを示している。

8. その他の方法

再結晶の素過程で、核生成、粒界移動などを直接観察する方法の一つに電顕内その場加熱実験がある。バルク中での現象を再現させるためには厚い ($\geq 1 \mu\text{m}$) 試料を用いる必要があり、超高圧電顕が使用されることが多い^{3)27)~34)}。通常の電顕の観察視野範囲 ($\sim 0.1 \text{mm}^2$) を超えるような現象の直接観察には、X線トポグラフィが用いられる^{35)~38)}。この方法には完全度の高い試料が要求され、撮影に長時間を要する。最近シンクロトロン放射を利用したX線トポグラフィが行われるようになり^{39)~42)}、撮影時間が数秒間に短縮されたため、再結晶過程の連続観察も可能となつている。格子欠陥密度の低い半導体の再結晶挙動の観察には通常のX線トポグラフィが有効に用いられている³⁵⁾³⁷⁾。

中性子回折は、通常のX線では透過しないような数cm程度の厚みの試料に応用できる。結晶粒の大きな試料、および集合組織の弱い試料について正確な集合組織が測定されている⁴³⁾⁴⁴⁾。

陽電子消滅の測定により、空格子、ポイド、転位などの格子欠陥の密度が検出できるので、これを回復、再結晶の研究に用いることが可能で、硬度変化と比較した報告がある⁴⁵⁾。

高温内部摩擦曲線のバックグラウンドは粒径依存性を示すので、これを用いて粒成長の活性化エネルギーを求めることができる⁴⁶⁾。

9. 結 言

以上、再結晶の研究手法として最近用いられている方法について概説した。理論的には古くから知られていても取り扱いが面倒なため従来あまり用いられていなかった手法も、周辺機器および画像処理技術の進歩によつて容易に利用できるようになつている。それぞれの特徴を活かした研究の進歩が期待される。

文 献

- 1) K. LÜCKE, H. PERLWITZ and W. PITSCH: Phys. Stat. Sol., 7 (1964), p. 733
- 2) 小池紘民: 日本結晶学会誌, 21 (1979), p. 126
- 3) A. BERGER, P. J. WILBRANDT and P. HASEN: Acta Metall., 31 (1983), p. 1433
- 4) W. KOSSEL and G. MÖLLENSTEDT: Ann. der Physik, 36 (1939), p. 113
- 5) P. GOODMAN and G. LEHMPFUHL: Acta Cryst. A, 24 (1968), p. 249
- 6) B. F. BUXTON, J. A. EADES, J. W. STEEDS and G. M. RACKHAM: Phil. Trans. Roy. Soc. London, 281 (1976), p. 171
- 7) J. W. STEEDS: Introduction to Analytical Electron Microscopy, ed. by J. J. HREN, J. I. GOLDSTEIN and D. C. JOY (1978), p. 387 [Plenum Press]
- 8) J. W. STEEDS: Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution (1981), p. 210 [Metals Society]
- 9) L. P. STOTTER: J. Mater. Sci., 16 (1981), p. 1356
- 10) M. RAGHAVAN, J. Y. KOO and R. PETKOVIC-LUTON: J. Metall., 35 (1983), p. 44
- 11) P. M. JONES, G. M. RACKHAM and J. W. STEEDS: Proc. R. Soc. Lond. A, 354 (1977), p. 197
- 12) R. W. CARPENTER and J. C. H. SPENCE: Acta Cryst. A, 38 (1982), p. 55
- 13) P. M. KELLY, A. JOSTSONS, R. G. BLAKE and J. G. NAPIER: Phys. Stat. Sol. (a), 31 (1975), p. 771
- 14) S. M. ALLEN and E. L. HALL: Phil. Mag. A, 46 (1982), p. 243
- 15) A. J. PORTER, M. P. SHAW, R. C. ECOB and B. RALPH: Phil. Mag. A, 44 (1981), p. 1135
- 16) 田中通義: 電子顕微鏡, 17 (1982), p. 195
- 17) 田中通義: 日本結晶学会誌, 21 (1979), p. 121
- 18) D. G. COATS: Phil. Mag., 16 (1967), p. 1179
- 19) D. C. JOY and D. E. NEWBURY: J. Mat. Sci., 7 (1972), p. 714
- 20) D. E. NEWBURY and H. YAKOWITZ: Practical Scanning Electron Microscopy, ed. by J. I. GOLDSTEIN and H. YAKOWITZ (1975), p. 149 [Plenum Press]
- 21) D. C. JOY, G. R. BOOKER, E. O. FEARON and M. BEVIS: Scanning Electron Microscopy Symposium (1971), p. 497 [IITRI, Chicago]
- 22) D. L. VIETH and H. YAKOWITZ: Rev. Sci.

- Instr., 39 (1968), p. 1929
- 23) Y. INOKUTI and R. D. DOHERTY: Acta Metall., 26 (1978), p. 61
- 24) 鶴岡一夫, 安倍忠広, 深尾良郎: 川崎製鉄技報, 1 (1969), p. 290
- 25) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 86 回計測部会 (1984 年 3 月) 川崎製鉄(株) (私信)
- 26) M. von HEIMENDAHL, W. BELL and G. THOMAS: J. Appl. Phys., 35 (1964), p. 3614
- 27) W. ROBERTS and B. LEHTINEN: Phil. Mag., 26 (1972), p. 1153
- 28) P. J. WILBRANDT and P. HAASEN: Z. Metallkd., 71 (1980), p. 385
- 29) H. K. SEHGAL, E. P. BUTLER and P. R. SWANN: Script. Met., 9 (1975), p. 165
- 30) N. HAASEN and B. BAY: Acta Metall., 29 (1981), p. 65
- 31) R. K. RAY, W. R. HUTCHINSON and B. J. DUGGAN: Acta Metall., 23 (1975), p. 831
- 32) B. BAY and N. HANSEN: Metall. Trans. 10A, (1979), p. 279
- 33) H. FUJITA: Japan. J. Appl. Phys., 5 (1966), p. 729
- 34) R. SANDSTRÖM, B. LEHTINEN and R. LAGNEBORG: Scand. J. Met., 4 (1975), p. 17
- 35) M. KINOSHITA and G. CHAMPIER: Mat. Sci. Eng., 47 (1981), p. 29
- 36) B. PICAUD and F. MINARI: J. Cryst. Growth, 43 (1978), p. 273
- 37) E. ZIELINSKÁ-ROHOZINSKA and L. GERWARD: Phil. Mag. A, 41 (1980), p. 321
- 38) V. V. MAKAROV, T. TUOMI, K. NAUKKARINEN, M. LUOMAJÄRVI and M. RIIHONEN: Appl. Phys. Lett., 35 (1979), p. 922
- 39) C. JOURDAN and J. GASTALDI: Phys. Stat. Sol. (a), 43 (1977), p. 425
- 40) J. GASTALDI and C. JOURDAN: J. Cryst. Growth, 52 (1981), p. 949
- 41) C. JOURDAN and J. GASTALDI: Script. Met., 13 (1979), p. 55
- 42) J. GASTALDI and C. JOURDAN: Phys. Stat. Sol. (a), 49 (1978), p. 529
- 43) N. HANSEN, T. LEFFERS and J. K. KJEMS: Acta Metall., 29 (1981), p. 1523
- 44) V. SCHLÄFER and H. J. BUNGE: Texture, 1 (1971), p. 31
- 45) G. DLUBEK, O. BRÜMMER and A. ALAM: Phys. Stat. Sol. (a), 52 (1979), p. 217
- 46) 岩崎義光, 藤元克己: 材料科学, 17 (1980), p. 212

コ ラ ム

研究と予算

最近の研究は一面ではますます大型の設備, 精密な分析装置が必要とされている。いくつかの学会誌に発表される論文においても, 最新の分析装置を用いた研究の比率は高まっているように思われる。エレクトロニクスを駆使した装置は研究能率の点からも魅力がある。1年半前に筆者の所属する学科で, X線回折の共同利用設備としては 14 年振りに新しい装置が入った。それに伴って旧装置の使用頻度は減少し, 今ではまれにしか使われていない。研究の効率から言えば新しい装置が次々と入って, 高精度, 多彩なデータを瞬時に出力してくれるのが望ましい。しかし実際には, “幸”か“不幸”か予算の関係でそのようなことはあり得ない。これに関しては小規模利用設備の整理と, 広範囲な共同利用設備の充実・効率的運用の検討が必要であろうが, ここであえて“幸”を出したのは, 不足から生ずるメリットを考えてみたいと思つたからである。たとえば

(1) 手作り装置でできそうな, オリジナリティーのある研究テーマを考える活力が保存される。

(2) 共同研究の体制が促進される。

(3) 理論的な研究が促進される。

……その他, 大学における研究には教育的側面もあることを考慮する必要がある。たとえば材料の溶製から出発して目的の実験研究を行うまでには種々の工程を経る。研究費用の点から外注はままならず, 通常は工程の大部分を研究者が既存の設備を活用したり, 他から教わって進めていく。研究効率の点からは企業の研究所等で行われているように, 各工程をそれぞれの専門家が行う方が望ましいのであろうが, 研究者養成という点からすれば, 実際に物に触れ, 実験・研究に伴う様々なレベルの悩みを経験することもある期間が必要なように思われる。

最後に筆者は決して大学における研究予算の削減を望んでいないことを付け加えておく。

(東京大学工学部 鈴木竹四)