

© 1984 ISIJ

## Ni 合金の一方方向再結晶組織

技術報告

浜中 人士\*・三浦 維四\*

## Unidirectional Recrystallization in Cold-swaged Ni Alloys

Hitoshi HAMANAKA and Ishi MIURA

## Synopsis :

Unidirectional recrystallization in cold-swaged Ni alloys was investigated at temperature gradients of 900, 450 and 140 K/cm, and the effects of temperature gradient, transfer rate and solute atoms on recrystallized structures were studied. Though highly elongated grain structures were observed in Ni-Cu alloys above 1 at% Cu at a temperature gradient of 900 K/cm, higher temperature gradients were needed for alloys of lower Cu concentration. The temperature gradient needed for unidirectional grain growth, the maximum transfer rate and the grain size decreased with increasing solute concentration. The kind of solute atom was another important factor and much influenced the recrystallized structures. As quenched interfaces reveals the feature of recrystallization processes, the unidirectional recrystallization technique is expected to be useful for study of recrystallization.

## 1. 緒 言

合金の組織は変態のさいの界面付近の温度勾配および界面の移動速度によつても制御することができる。著者らは大きな温度勾配の下での固相変態の一方方向制御について研究を行つてきたが<sup>1)</sup>、その過程で加工した Ni の一方方向再結晶を試みたところ、等温熱処理の場合とはかなり異なつた再結晶組織が得られることを見出した<sup>2)</sup>。

再結晶の研究というと等温かそれに近い熱処理が行われるのが普通であり、温度勾配をつけ一方方向再結晶させるという研究は数が少ない。例えば ALLEN<sup>3)</sup> は加工した TD-NiCr を一方方向再結晶させ、長手方向に伸びた再結晶組織とすることによりクリープ強さが改良できることを報告している。また SCHILLING は<sup>4)</sup> 粉末法により作製した分散強化 FeCrAlY 合金を一方方向再結晶させた例について報告している。しかしこれらはいずれも高周波誘導コイルにより部分的に加熱し一定速度で移動したというだけで、特に大きな温度勾配の下で一方方向再結晶させたというわけではない。

この報告では 900, 450, 140 K/cm の 3 種類の温度勾配の下で、移動速度を 0.03~56  $\mu\text{m/s}$  の間で変化させて、スエージ加工した Ni 合金の一方方向再結晶の研究を行つた。一方方向再結晶の組織に及ぼす溶質原子の影響を調べるために 7 種類の合金元素の Ni 合金を作つたが、Ni-Cu 系合金については溶質濃度を変えて一方方向再結

晶を試みた。

## 2. 実験方法

## 2.1 装置

この研究で用いた大きな温度勾配の得られる装置については、先に Cu-Al 共析合金の一方方向変態の研究<sup>1)</sup>で報告したが、その概略はつぎのようなものである。

まず大きな温度勾配を得るためには一方で加熱しそのすぐ近くで冷却するという方法を採用するが、Photo. 1 はその主要部分を示したものである。うず巻き状の高周波誘導コイルにより集中加熱すると共にそのすぐ下に水冷

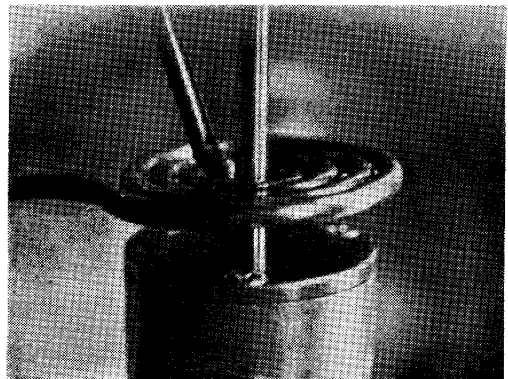


Photo. 1. The main part of the unidirectional recrystallization apparatus used in this study. The specimen is fixed, and the high frequency induction heating coil and water jacket are moved downward at a constant rate.

昭和 53 年 10 月 日本金属学会にて発表 昭和 59 年 3 月 15 日受付 (Received Mar. 15, 1984)

\* 東京医科歯科大学医用器材研究所 工博 (Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University, 2-3-10 Surugadai, Kanda, Chiyoda-ku 101)

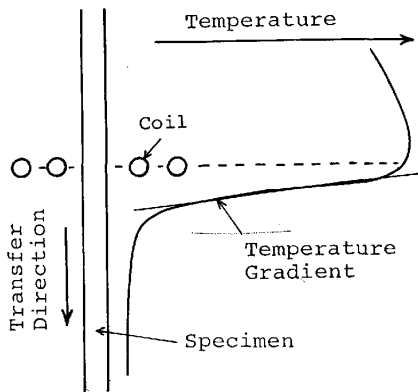


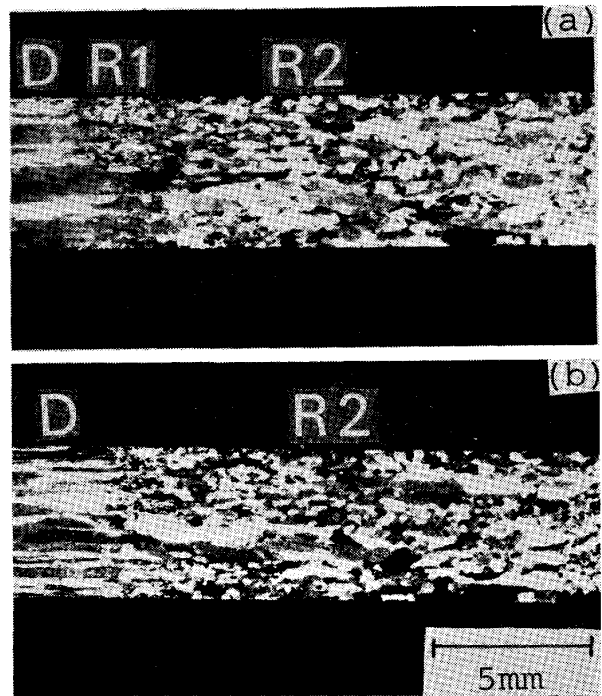
Fig. 1. Schematic drawing of the temperature distribution in the specimen.

筒を取りつけ冷却する。試料は固定しコイルと水冷筒を同時に一定速度で移動するが、一方向再結晶の場合は水冷筒の側、すなわち下方向に移動させる。コイルと水冷筒の間隔を変えることにより温度勾配を変えることができる。また加熱帯の移動速度は  $0.03 \sim 56 \mu\text{m/s}$  ( $0.1 \sim 200 \text{ mm/h}$ ) の間で変化させることができる。

加熱中の雰囲気は  $\text{Ar} : \text{H}_2 = 10 : 1$  の割合の混合ガスを用いた。水素ガスを混入したのはコイルと水冷筒間での放電を防ぐためである。温度制御は高周波電流を制御することにより行つた。予備実験で高周波電流—加熱温度の関係を求め、温度勾配については赤外線フィルムを用いて撮影しフィルム感度を解析して求めた。Fig. 1は試料中の温度分布の説明図であるが、加熱帯の最高温度は  $1123 \text{ K}$  とした。この加熱帯を下に向かって一定速度で移動することにより一方向再結晶させた。

## 2.2 試料

この研究では7種類のNi合金の一方向再結晶を試みたが、溶質原子の濃度による影響を調べるためにNi-Cu合金についてはCu濃度を変えて詳しく検討した。99.97%Ni (Co<0.0005, Cu<0.0008, Fe<0.010, S<0.002, C<0.010%) に0.02~30 at%Cu, 0.02~0.2 at%Zr, 0.02 at%W, 0.2 at%Al, 2 at%Mo, 0.2~7 at%Sn, 1 at%Crを加えて内径18.5 mmの高純度アルミナるつぼ中で真空溶解した。各合金元素はいずれも高純度のもので例えばCuについては99.998%のものである。溶解後急冷し、いったん外径13.5 mmまで室温でスエージした。これらを添加元素がすべて固溶状態にある1123 Kで10 h均質化のため焼鈍した後、外径5 mmまでスエージ加工し、断面減少率86.3%の加工試料を作成した。これを長さ250 mm程度に切断し、動きが滑らかになるように表面仕上げした。一方向再結晶後、試料を切断し、平行断面を研磨し観察した。マクロエッチ



D : unrecrystallized region, R1 : primary recrystallized region, R2 : secondary recrystallized region.

Photo. 2. Quenched interfaces and unidirectionally recrystallized structures in Ni-0.02 at%Cu alloy at a temperature gradient of  $900 \text{ K/cm}$ , (a) at a rate of  $0.56 \mu\text{m/s}$  and (b) at a rate of  $2.8 \mu\text{m/s}$ .

のため99%酢酸溶液と61%  $\text{HNO}_3$  溶液とを1:1に混合したものを用い、室温で数分間腐食した。

## 3. 実験結果

まず、Ni-Cu合金について合金組成の影響についてみていくことにする。Photo. 2はNi-0.02 at%Cuの試料を、 $900 \text{ K/cm}$ の温度勾配の下で一方向再結晶させたときの組織である。途中で高周波電源を切り急冷したため、再結晶の進行してゆく界面の様子がよくあらわれている。左側が冷却筒側で右側が加熱帯側であり、一方向再結晶の方向は右側から左側に向かっている。左側のDと印をつけた部分は加工組織、R1の細かい結晶粒が見える部分が1次再結晶領域、そのさらに左側の結晶粒がやや大きくなつた部分が2次再結晶の領域であると考えられる。(a)は加熱帯の移動速度(以下単に移動速度という)  $0.56 \mu\text{m/s}$  ( $2 \text{ mm/h}$ )、また(b)は  $2.8 \mu\text{m/s}$  ( $10 \text{ mm/h}$ )で一方向再結晶させた組織である。移動速度の小さい(a)では、加工組織に次いで1次再結晶の領域がはつきりあらわれているが、2次再結晶域での結晶の伸びはあまりない。一方(b)では1次再結晶の領域がほとんど認められなくなり、粗大結晶粒が加工組織の近くまで伸びているものもある。しかしNi-0.002 at%Cu

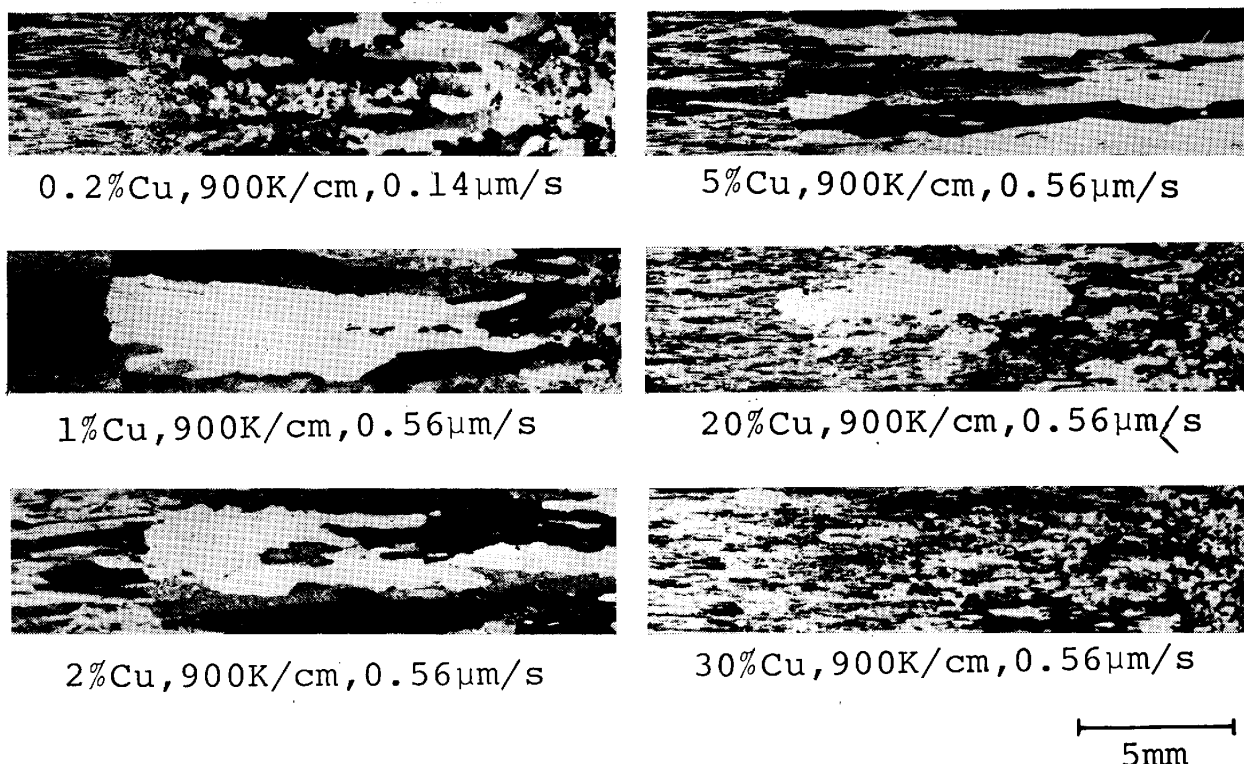


Photo. 3. Effect of Cu concentration on unidirectionally recrystallized structures in Ni-Cu alloys at a temperature gradient of 900 K/cm.

の合金ではこれ以上移動速度を大きくしても再結晶粒の伸びはこれ以上長くならない。

ところが合金元素の濃度を増すと再結晶粒は長手方向に伸びるようになる。Photo. 3 は温度勾配 900 K/cm の下で一方方向再結晶させた組織に対する合金元素濃度の影響を示したものである。これらの写真は試料部分だけを切り取り並べたものであるが、Photo. 2 の場合と同様に右側から左側へ向けて一方方向再結晶している途中で急冷したものであり、左端には加工組織が残っている。左上の 0.2 at%Cu の場合だけが移動速度 0.14  $\mu\text{m/s}$  (0.5 mm/h) で、他はすべて移動速度 0.56  $\mu\text{m/s}$  (2 mm/h) である。0.2 at%Cu になると再結晶粒がかなり伸びるようになる。しかし移動速度の小さい範囲では、Photo. 3 左上に見られるように加工組織の右側に近接して1次再結晶の領域があらわれる。1 at% 以上になると、Photo. 3 左中央に見られるように再結晶粒は急に大きく、しかも長く伸びるようになる。それと共に加工組織から直接大きな再結晶粒が成長するようになり、900 K/cm の温度勾配の下では移動速度を小さくしても1次再結晶領域のようなものは現れない。この研究では 0.06  $\mu\text{m/s}$  の場合についてまで検討したが、やはり加工組織から直接粗大な再結晶が成長した。1 at%Cu の場合が再結晶粒が最も大きく成長し、それ以上合金元素濃度を増すと再結晶粒はしだいに細長くなる。また合金元素濃

度が増すと共に再結晶の界面において細かい凹凸を生じるようになり、それが結晶粒内に細かいしま構造を残すようになる。合金元素濃度が高くなるに従って再結晶粒は細かくなり、あまり伸びなくなり再結晶の界面がしだいはつきりしなくなる。それでも 30 at%Cu においても長手方向に再結晶粒が伸びている。

つぎに移動速度の影響について見てゆくことにする。前述のように合金元素濃度の低い範囲では一方方向再結晶させても再結晶粒はあまり伸びず、移動速度を増してもあまり大きな変化はない。Cu の濃度が 1 at% 以上になると再結晶粒は移動方向に大きく成長するようになるが、このように再結晶粒が移動方向に成長できるのはどの移動速度まで可能であるかについて検討した。Photo. 4 は Ni-2 at%Cu および Ni-5 at%Cu の合金について、900 K/cm の温度勾配の下での移動速度による再結晶組織の変化について示したものである。移動速度が大きくなるに従って再結晶粒は細くなると同時にあまり伸びなくなってくる。2 at%Cu の場合、Photo. 4 左中央に見られるように移動速度 28  $\mu\text{m/s}$  (100 mm/h) ではまだ再結晶粒は長手方向に伸びているが、56  $\mu\text{m/s}$  (200 mm/h) ではもう再結晶の界面移動が追従できず細かい等軸の再結晶組織となつている。実際にどの移動速度まで再結晶の界面移動が追従できたかを定めることは難しいが、2 at%Cu の場合およそ 42  $\mu\text{m/s}$  (150 mm/h) ま

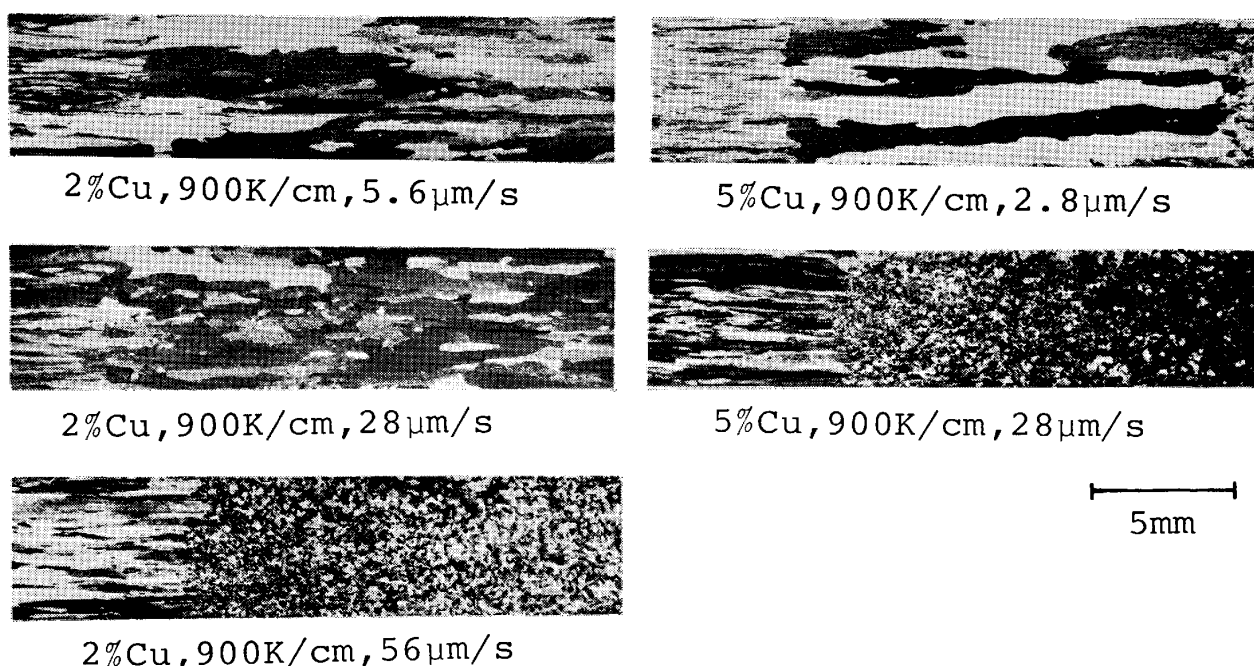


Photo. 4. Effect of transfer rate on unidirectionally recrystallized structures in Ni-Cu alloys at a temperature gradient of 900 K/cm.

でであると考えられる。5 at%Cu の場合は Photo. 4 の右側に見られるように 28  $\mu\text{m/s}$  ではもう再結晶の界面移動が追従できず、等軸の結晶粒となつている。5 at% Cu の場合は、追従できる限界の移動速度は 22  $\mu\text{m/s}$  (80 mm/h) あたりである。高周波加熱コイルと水冷筒の間の温度の最も高い部分の移動に再結晶の界面移動が追従できなくなると、高温帯で新たな再結晶の核を発生することになり、その付近だけで再結晶するという繰り返しになるため等軸の再結晶組織になると考えられる。そこでこの加熱コイルの移動に追従できなくなる限界の移動速度がその合金の再結晶の界面の移動速度ということになると考えられる。合金元素の濃度を増していくと次第に再結晶の界面の移動速度が低下していくが、合金元素の濃度と再結晶の界面の移動速度との関係については次の考察のところで述べることにする。

つぎに温度勾配の一方再結晶組織に及ぼす影響についてみてゆくことにする。Photo. 5 は左側が温度勾配 450 K/cm、右側が温度勾配 140 K/cm の下で一方再結晶させた時の組織である。Photo. 3 の温度勾配 900 K/cm の場合と比較すると興味深いのは、2 at%Cu では大きな結晶粒が成長したのに対して、温度勾配が低下すると 450 K/cm では再結晶粒が細くなりあまり伸びなくなり、さらに 140 K/cm の下ではほとんど等軸晶に近いものになつていることである。Photo. 5 右上の 2 at%Cu の写真は移動速度 1.4  $\mu\text{m/s}$  の場合の写真を取り上げたが、移動速度 0.56  $\mu\text{m/s}$  の場合はもちろ

んのこと、また移動速度を増しても再結晶粒は伸びなかつた。この場合に比較して 5 at%Cu および 10 at%Cu の場合は温度勾配が小さくなつても再結晶粒は移動方向に伸びており、10 at%Cu では温度勾配の小さい方がむしろ再結晶粒は大きく成長するという結果となつた。10 at%Cu の場合のように合金元素濃度が高いと、温度勾配が大きい場合は成長界面において細かい凹凸を生じ、それが再結晶粒内にしま構造を残すが、温度勾配の小さい場合は温度勾配によつて成長方向が決められる度合いが少なくなり、結晶は温度勾配の垂直方向にも成長するため界面における凹凸は大きくなるが結晶粒内のしま構造は減少する。

Photo. 6 は添加合金元素による一方再結晶組織への影響について示したものである。これらはすべて温度勾配 900 K/cm、移動速度 0.56  $\mu\text{m/s}$  の条件の下での組織である。ここでは Cr については省略したが、1 at% Cr の場合、1 at%Cu と似たような再結晶組織となる。Zr の場合 0.02 at%Zr では一方再結晶により再結晶粒は細長く成長するが、0.2 at%Zr ではもう伸びなくなり等軸晶となる。2次再結晶により再結晶粒はかなり大きく成長しているが長手方向には伸びていない。Wの場合、わずか 0.02 at%W でもすでに再結晶粒は細かくなつており、温度勾配の方向には伸びない。Al の場合は一応温度勾配の方向に伸びるが等軸晶と混ざつたような組織になる。2 at%Mo の場合、温度勾配の方向に沿つて再結晶組織はよく成長する。Sn の場合についても一方

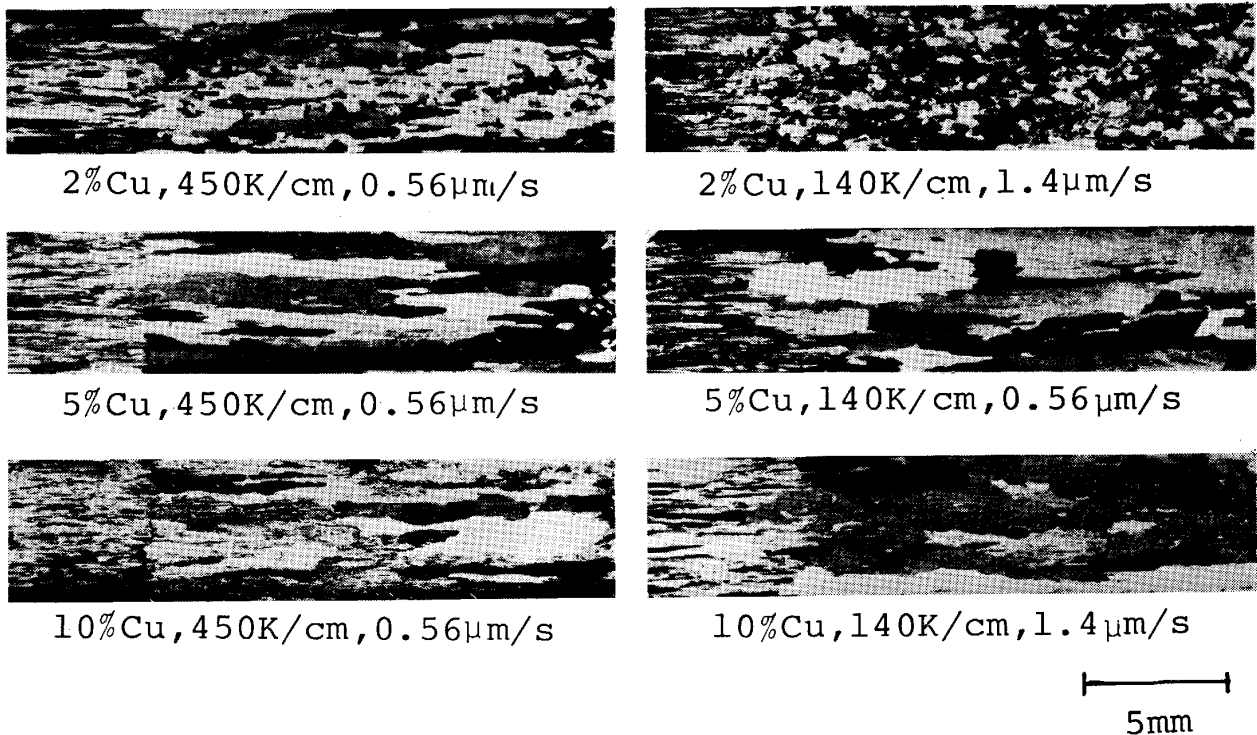


Photo. 5. Effect of temperature gradient on unidirectionally recrystallized structures in Ni-Cu alloys.

向に再結晶粒はかなり成長する。この研究ではこの他にも 2 at% Sn および 7 at% Sn についても実験を行ったが 7 at% Sn になると再結晶粒はほとんど伸びなくなる。

#### 4. 考 察

このように温度勾配をつけ一方方向に再結晶させると、普通の等温熱処理の場合とはかなり異なった再結晶組織が得られる。著者らは先に純 Ni (99.97%) の一方方向再結晶について報告したが<sup>2)</sup>、予加工率 81%、温度勾配 900 K/cm の場合、移動速度 0.56  $\mu\text{m}/\text{s}$  で一方方向再結晶させると単結晶となつた。これ以下の移動速度では様々な方位の結晶が互いにぶつかり合い結晶粒はあまり大きく成長しない。また移動速度 0.83  $\mu\text{m}/\text{s}$  以下では加工組織 → 1 次再結晶 → 2 次再結晶という過程を経るが、これ以上の移動速度になると加工組織から直接粗大な結晶粒が成長し長手方向に細長く伸びる。

この研究では合金元素を加えた場合、温度勾配の下でのどのような再結晶挙動を示すかについて検討した。合金元素が Cu の場合、添加量が 0.02 at% と少量の場合は純 Ni の場合と同じ条件でも再結晶粒はあまり伸びない。これは溶質原子が加わることにより結晶粒界の移動が困難になるためと思われるが、それでもこの組成範囲ではまだ溶質原子による回復あるいは再結晶への影響は比較的少なく、加工組織から回復あるいは 1 次再結晶を

を経て 2 次再結晶が起きることが出来る。しかし、このように回復あるいは 1 次再結晶が起きることがその後の結晶成長につながらなくなる原因であると思われる。純 Ni の場合には回復あるいは 1 次再結晶でひずみエネルギーを解放しても粒界移動が容易であるためその後の結晶粒の成長が可能であるが、溶質原子が加わるとひずみエネルギーを解放してしまうとその後には純 Ni ほど容易には粒界が移動しない。

溶質原子の濃度がある程度増えると、すなわち Cu の場合は 1 at% 以上になると、回復あるいは 1 次再結晶によるひずみエネルギーの解放は高温、長時間側へずれる。この場合高い温度勾配で高温帯が押し寄せてくると、ひずみエネルギーは解放されないままいきなり再結晶が起きることになる。この状態では一挙にひずみエネルギーが解放されるために粒界移動の駆動力は大きく、再結晶粒は大きく成長することができると共にかなりの移動速度に達することができる。しかし溶質原子の濃度が増えると、今度は結晶粒の成長速度は次第に低下していく。Fig. 2 はこの研究で得られた温度勾配 900 K/cm の下での Cu の濃度と再結晶粒界の移動速度の関係を示したものである。再結晶粒界の移動速度は粒界の駆動力と溶質原子の拡散速度に左右されるといわれるが<sup>5)</sup>、HOLMES らによると<sup>6)</sup>、ある程度以上の溶質の濃度範囲では再結晶粒界の移動速度は  $C^{-1/2}$  に比例するといわ

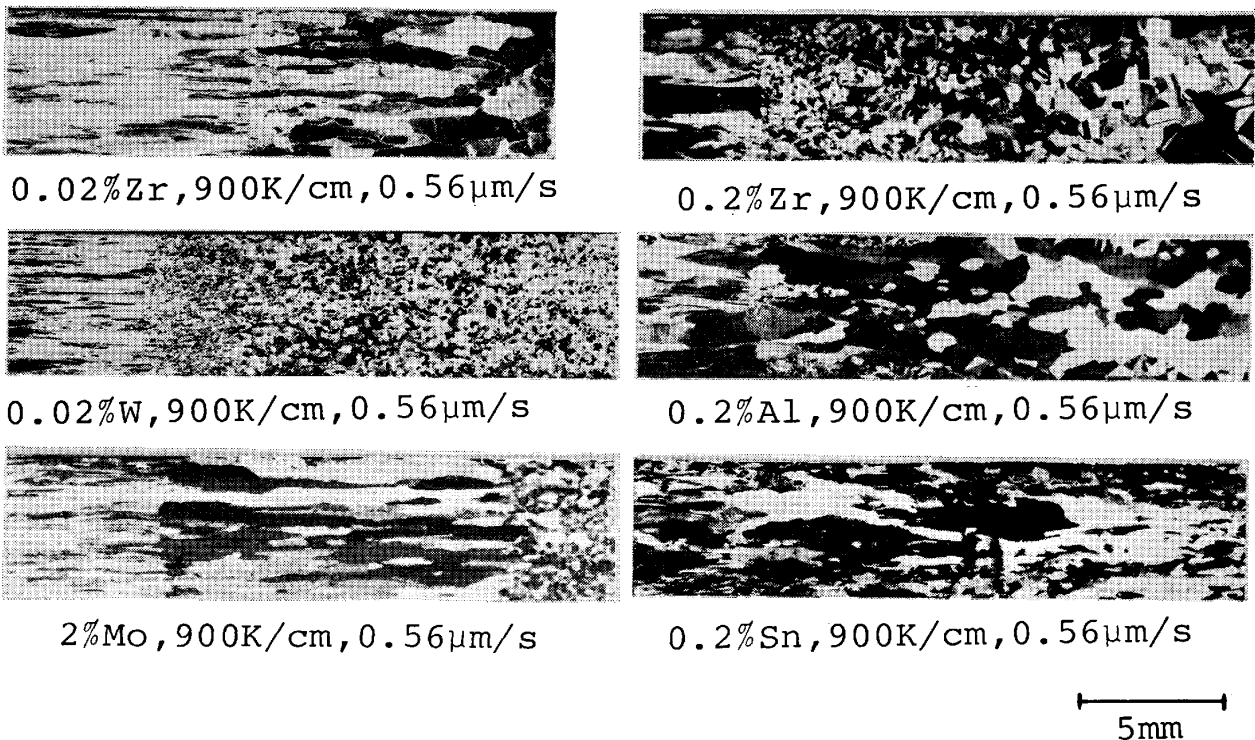


Photo. 6. Effect of solute atoms on unidirectionally recrystallized structures at a temperature gradient of 900 K/cm and at a rate of 0.56  $\mu$ m/s.

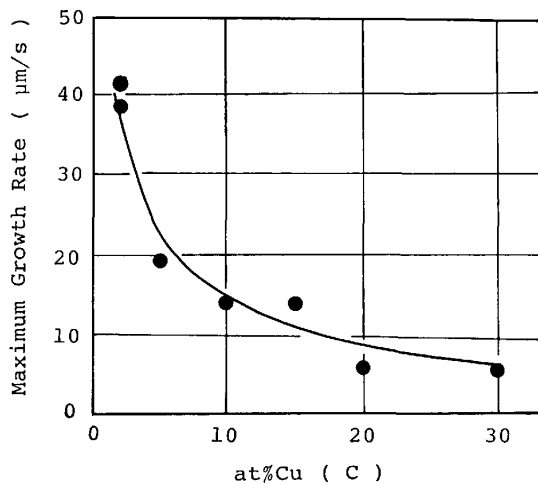


Fig. 2. Maximum growth rate in Cu-Ni alloy as a function of Cu concentration.

れる。Fig. 2 はおおよそこのような関係が成り立っていることを示している。

つぎに温度勾配の影響についてみていくことにする。この研究では 900 K/cm の他にも 450 K/cm および 140 K/cm の下でも一方向再結晶させてみた。2 at%Cu の合金では温度勾配 900 K/cm の下では再結晶粒は大きく成長したが、温度勾配 450 K/cm の下ではあまり大きく成長しなくなり、140 K/cm の下ではほとんど結晶粒は伸びなくなった。これに対して溶質原子濃度が高くなると温度勾配が小さくても再結晶粒は成長し、温度

勾配が大きい場合よりもむしろ結晶粒の幅は広くなる。Fig. 3 は一方向再結晶の界面における温度勾配の説明図である。(a)の温度勾配が大きい場合は低い温度から急に高温まで押し上げられるため途中でエネルギー解放が起こり難いのにに対して、(b)のように温度勾配が小さい場合は再結晶粒界が移動してくるまでには徐々に温度上昇するためひずみエネルギーの解放が起こることが考えられる。2 at%Cu の合金の場合、温度勾配 900 K/cm の下では再結晶粒界が移動してくるまでほとんどひずみエネルギーは解放されなかつたのに対して、450 K/cm では途中でかなりエネルギーが解放され、140 K/cm の下ではほとんどエネルギーが解放されてしまい再結晶粒があまり成長しなかつたものと思われる。これはちょうど 1 at%Cu 以下の合金において、900 K/cm の温度勾配の下では再結晶粒があまり成長しなかつたのと同じであると考えられる。5 at%Cu の合金では温度勾配 140 K/cm の下でも途中でエネルギーの解放が起こらず、この程度の温度勾配でも再結晶粒の成長は可能である。溶質原子の濃度が増すほど温度勾配が小さくても一方向に伸びた再結晶粒が出現するが、温度勾配が変わっても結晶粒の成長速度にはほとんど変化はない。

以上 Cu を溶質原子とした場合について見てきたわけであるが、溶質原子の種類によっても一方向再結晶の組織は変化する。Cu と同じような傾向を示すものに Cr

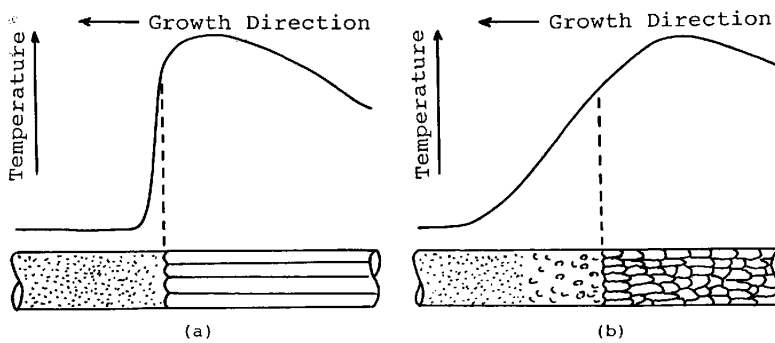


Fig. 3. Schematic drawing of the temperature gradient at the growing interface. (a) High temperature gradient, (b) low temperature gradient.

と Mo があるが, Mo の場合はやや結晶粒が細くなる。Al や Sn の場合は結晶粒は熱流方向に伸びるが, Cu の場合とは少し異なった成長をする。Zr の場合はごく少量の場合は結晶粒は伸びるが, 少し溶質原子の濃度が増えたと等軸晶となってしまう。W や Ti の場合は少量加えただけでも再結晶粒は伸びなくなる。

温度勾配の下での一方方向再結晶は, これまでの等温熱処理により得られる組織とはかなり異なった組織が得られるが, このような再結晶組織の制御により材料の性質の改良に役立つものと思われる。

## 5. 結 論

冷間スエージ加工した Ni 合金について 900, 450, 140 K/cm の温度勾配の下で一方方向再結晶を行い, 再結晶組織について検討した。この研究では Ni-Cu 合金を中心に, 溶質原子濃度, 加熱帯の移動速度, 温度勾配の影響について調べた。この研究で得られた主な結果はつぎのとおりである。

(1) 溶質原子として Cu を加えた合金でも, 大きい温度勾配の下で一方方向再結晶すると長手方向に成長した結晶粒が得られる。一方方向再結晶の途中で急冷すると再結晶の界面が進行してゆく様子が観察される。

(2) 一方方向再結晶においては温度勾配が重要な要因である。溶質原子の濃度が低い場合は再結晶粒を成長させるためには大きな温度勾配が必要である。溶質原子の

濃度が増えるにつれて温度勾配が小さくても再結晶粒の一方方向成長が可能になる。

(3) 溶質原子の濃度が増すにしたがつて, 一方方向再結晶による再結晶粒の成長速度は減少する。再結晶粒の成長速度は  $C^{-1/2}$  ( $C$  は溶質原子の濃度) にほぼ比例する。

(4) 溶質原子の種類によつても一方方向再結晶組織は大きく影響される。溶質原子, 温度勾配, 移動速度の三つの要因を変えることにより再結晶組織を一方方向成長させることができ, 材料開発の可能性を示唆するものと思われる。

## 文 献

- 1) 浜中人士, 高橋和子, 三浦維四: 日本金属学会誌, **38** (1974), p. 1097
- 2) 三浦維四, 浜中人士: 日本金属学会誌, **42** (1978), p. 260
- 3) R. E. ALLEN: Proc. Second Int. Conf. Superalloys Metals and Ceramics Inf. Center, Columbus, Ohio (1972), Section X
- 4) W. F. Schilling: Proc. Third Int. Conf. Superalloys Claitor's Publishing Division, Louisiana (1976), p. 373
- 5) K. T. AUST and J. W. RUTTER: Recovery and Recrystallization of Metals, [Interscience Publisher, New York] (1963), p. 131
- 6) E. I. HOLMES and W. C. WINEGARD: Trans. Metall. Soc. AIME, **224** (1962), p. 945