

高純度電解析出鉄における塑性異方性

茂木 高志*・増山 真司*²・飯田 薫子*³・鈴木 徹也*⁴
佐藤 英男*⁴・友田 陽*⁴

Plastic Anisotropy in an Electrodeposited Pure Iron

Takashi MOTEGI, Shinji MASUYAMA, Kaoru IIDA, Tetsuya SUZUKI, Hideo SATO and Yo TOMOTA

Synopsis : Deformation behavior of electrodeposited plates of pure iron was studied. The plate consisting of fine columnar grains with $\langle 111 \rangle$ fiber texture was found to show Rankford (r) value as large as 7.6 at 293K. When test temperature was lowered to 77K, the r -value was decreased. The r -value was also decreased when specimens were annealed to enlarge grain size. From observations of surface relieves and substructures of deformed specimens, it is speculated that such an extremely high r -value is mainly caused by grain boundary sliding.

Key words : electrodeposited pure iron; plasticity; r -value; texture; grain shape; grain boundary sliding.

1. 緒言

鉄鋼リサイクルの持続性および経済性を考えると、スクラップを元の性質と同等かそれ以上の特性を有する鋼に再生することが望まれる。我々は、鉄鋼材料のリサイクルを促進する上で問題となっている循環性元素除去の課題を克服し、同時に超微細組織あるいは好ましい集合組織を単純組成鋼で実現し、従来の特性を凌駕する鉄鋼材料を創製することをねらった研究を進めている^{1,2)}。その手法のひとつとして電解析出法に着目し、循環性元素の除去や微細粒子分散等を試みる中で、強い集合組織を有する微細柱状晶材料の利用に着目した。一方、吉永らは板面に $\langle 111 \rangle$ 繊維集合組織が発達した超高純度電解析出鉄の塑性異方性について研究し³⁾、ランクフォード (r) 値が 7.0 を越えることを示した⁴⁾。通常の結晶粒内のすべり変形を考える限りそのような大きな r 値の発現は期待できない。本報告では異常に大きな r 値が発現する機構に関する検討結果を述べる。

2. 実験方法

供試材は残留電気抵抗比 99.995% 以上の純度を有する東邦亜鉛(株)製の高純度電解析出鉄板である。受け入れ状態を試料 A と呼ぶ。試料 A を真空中で 673K、3.6ks 加熱し空冷した試料を B、973K で 3.6ks 加熱し空冷した試料を C と呼ぶ。

インストロン型試験機を用いて、77K、293K および 573K

においてクロスヘッド速度 $8.3 \times 10^{-3} \text{ mm s}^{-1}$ で引張試験を行った。試験片は試験装置および治具の相違により形状が若干異なる。77K と 293K では平行部の幅 5 mm、長さ 30 mm、厚さ 1.5 mm、573K では幅 3.8 mm、長さ 30 mm、厚さ 1.5 mm の試験片を用いた。これら板状試験片は電析(着)面に平行に採取したので引張方向は電析方向に対して垂直である。以後、この面を試験片の上下面と呼び、電析における結晶粒成長方向(試験片の厚さ方向)に平行な面を側面と呼ぶ。

r 値の決定は変形前後の板幅 (w_0 と w)、板厚 (t_0 と t) および標点間距離 (L_0 と L) を測定し、 $\ln(w/w_0)/\ln(t/t_0)$ あるいは $\ln(w/w_0)/\ln(w_0 L_0/wL)$ を用いて算出した。

ミクロ組織および表面起伏観察のため、試料の側面および上下面を耐水研磨紙により機械研磨した後、電解研磨で鏡面状態とした。ミクロ組織観察には光学顕微鏡と透過電子顕微鏡 (TEM) を使用した。TEM 観察は JEOL2000FX を用いて加速電圧 200 kV で行った。試料表面起伏の観察は走査型顕微鏡 (SEM: JSM T-20) を用いて行い、定量的な凹凸測定には共焦点レーザースキャン顕微鏡 (キーエンス社製) を使用した。集合組織は理学電機製 X 線回折装置 (Geigerflex RAD-B) を用いて Shulz 反射法により試料の上面に関して $\{110\}$ 、 $\{200\}$ および $\{211\}$ について極点図を求めた。

平成 14 年 6 月 24 日受付 平成 14 年 8 月 22 日受理 (Received on June 24, 2002; Accepted on Aug. 22, 2002)

* 茨城大学学生 (現: アイシン精機 (株)) (Student, Ibaraki University, now Aisin Seiki Co., Ltd.)

* 2 茨城大学大学院生 (現: 新日鐵ソリューションズ (株)) (Graduate Student, Ibaraki University, now NS Solutions Corp.)

* 3 茨城大学学生 (現: (株) コニカ) (Student, Ibaraki University, now Konica Corp.)

* 4 茨城大学工学部 (Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawa-cho Hitachi 316-8511)

3. 実験結果

3.1 電析状態のマイクロ組織と集合組織およびそれらの焼鈍による変化

試料Aの引張変形前における側面の光学顕微鏡組織および上下面のTEM組織をFig. 1に示す(側面のTEM組織は後出の変形組織の説明で示す)。試料Aの組織は非常に微細な柱状結晶粒からなる。側面では柱状晶の長さは約200 μm であり、上下面から観ると粒径は1 μm 以下であった。試料Aを焼鈍することによって結晶粒が成長した。図は割愛するが、673K焼鈍では結晶粒は柱状のままで半径方向に成長した結晶粒が観察された。ただし、組織は混粒状態であり成長速度が粒によって大きく異なっていた。973K焼鈍では結晶粒成長が著しく進み、大きな等軸粒へ成長した。

試料Aの上面で測定した $\{110\}$ 極点図をFig. 2に示す。引張変形前の試料Aの結果では中心より35度付近に強い回折強度が見られる。すなわち、電析方向に $\langle 111 \rangle$ 繊維集合組織が存在する。試料BおよびCの $\{110\}$ 極点図においても35度付近に強い回折強度が見られた。(200)および(211)に対して得られた極点図と合わせて、試料A, B, Cともに $\langle 111 \rangle$ 繊維集合組織が存在すると結論された。すなわち、焼鈍により結晶粒の大きさと形状が変化しても $\{111\}$ を主成分とする集合組織の先鋭度は若干弱くなるだ

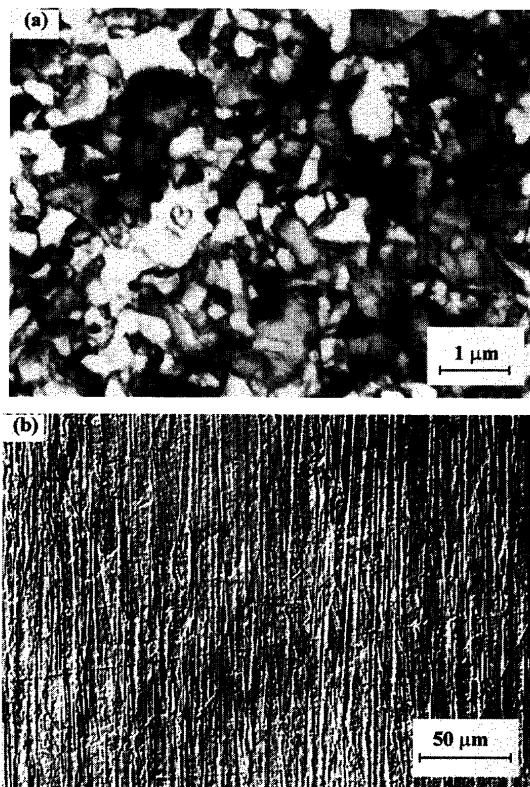


Fig. 1. Microstructure of as-deposited iron (sample A): (a) TEM microstructure of the top surface of a plate and (b) optical micrograph obtained from the horizontal cross section.

けである。焼鈍によって再結晶は起こらず粒成長が起こるだけなので、この結果は当然と思われる。

引張塑性変形によって上述の $\langle 111 \rangle$ 繊維集合組織がどのように変化するかは後出の塑性異方性の考察において重要である。Fig. 2(c)は試料Aの引張変形(ひずみ10%)後の上面で測定して得られた極点図である。変形前のFig. 2(a)と比べて大きな差はなく、他の回折面による極点図からも、引張試験片は上下面に強い $\langle 111 \rangle$ 繊維集合組織を保っていると思われた。

3.2 応力-ひずみ曲線の特徴

573K, 293Kおよび77Kにおける公称応力-ひずみ曲線をFig. 3に示す。いずれの試験温度においても、変形応力は試料A→B→Cの順に小さくなる。293Kにおいて均一伸びおよび全伸びは試料Cが最も大きく、C→B→Aの順に小さくなった。77Kにおいて試料Cは脆性破壊(破面観察によると大部分がへき開破壊で一部粒界破壊)により破壊したが、試料Aは0.2%耐力が約800MPaと高く、かなりの延性を示した。試料BはAより若干強度が低く伸びは少し大きめであった。一方、573Kにおいては、試料AとBは降伏直後にネッキングが始まり大きくびれ変形を示し

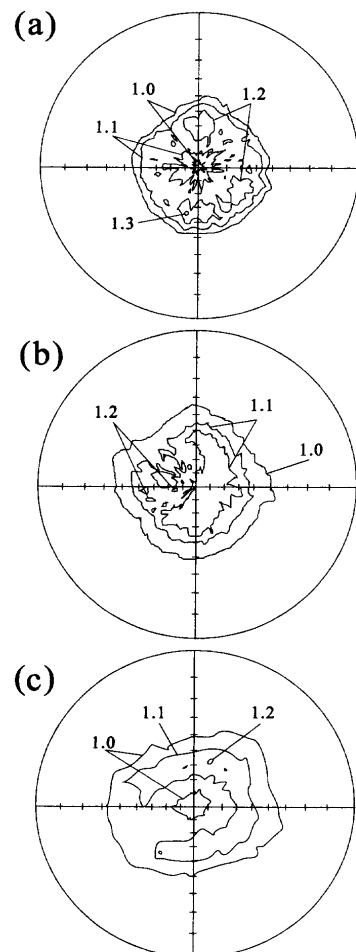


Fig. 2. $\{110\}$ pole figures: (a) sample A before tensile test, (b) sample C (annealed at 973K) before tensile test and (c) sample A subjected to 10% tensile deformation.

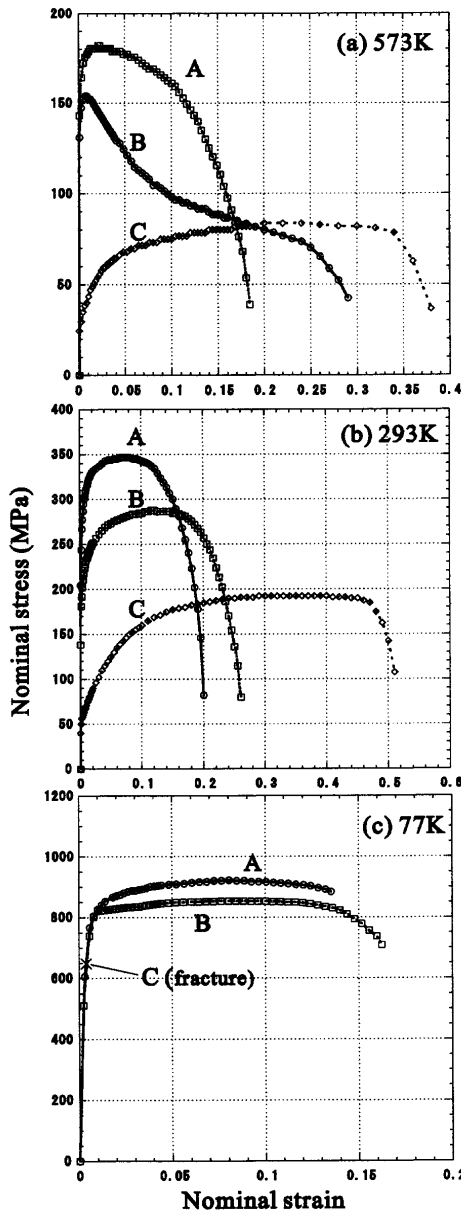


Fig. 3. Nominal stress-strain curves obtained from tensile test: (a) at 573K, (b) 293K and (c) 77K.

た後に破断した。これに対して試料 C は 0.2% 耐力が約 30 MPa で、大きな加工硬化を示し均一伸びは 25% に達した。各試料ともに変形応力は試験温度に大きく依存し、その傾向は市販の IF 鋼で測定された傾向⁵⁾ とよく似ている。縦軸のスケールに注意して比較すると、0.2% 耐力に及ばず結晶粒径の影響は試験温度によってはあまり変化しないことがわかる。すなわち、焼鈍によって粒を粗大化させると変形応力の非熱的応力成分が小さくなるが熱的成分はほとんど変化しない。

3.3 ランクフォード (r) 値

r 値の測定結果を Table 1 に示す。試料 A の 293K における r 値は 7.6 を示し深絞り用鋼板の r 値 (1.5~2.5 程度) に比べてはるかに高い値であった。この値は吉永らの報告⁴⁾ とほぼ同じである。試験片破断部の外観を Fig. 4 に示す。破断部近傍でも板厚がほとんど減少せず幅が小さくなって

Table 1. Rankford (r) values measured.

Test temperature / Sample	77K	293K	573K
A	2.5 (7%)	7.6 (8%)	{19.2 (13%)}
B	2.2 (7%)	5.2 (13%)	{11.6 (13%)}
C	Brittle fracture	2.2 (18%)	1.5 (18%)

(): tensile strain where r value was measured.

{ }: measured after necking.



Fig. 4. Overview of a fractured specimen of sample A.

いる、すなわち r 値が高いことを目視で確認できる。 r 値は集合組織の影響を強く受けることが知られているが、試料 B および試料 C の r 値は試料 A に比べ低くなり各々 5.2 (B) と 2.2 (C) であった。

試料 A を用いて 77K で引張試験すると r 値は 2.5 となり 293K における値より小さくなった。一方、試料 A と B の 573K では Fig. 3(a) にみられるように降伏直後にネッキングが開始する。ネック部で試験片の幅と厚さをポイントマイクロメータで測定したところ Table 1 のような異常に大きい値が測定された。ただし、実験誤差が大きく変形後の組織を観察すると結晶粒が成長していたので Table 1 には参考値として { } で示した。他の測定値と比較するには問題がある。試料 C の値は均一変形部分における測定値で 1.5 と低い値であった。

4. 考察

4.1 r 値の再現性

電解析出における柱状晶や集合組織の発達状態は同じ電析板内であっても場所によって電流密度や電解液の流れの相違等に起因して変化するようである⁶⁾。本実験では製造時の異なる 3 種類の電析板を用いて実験を行った。それらの間で応力-ひずみ曲線には良好な再現性がみられたが r 値は再現性があまり良くなく試料 A で 2.5 程度に出ることもあった。ただし、同じ板から試料を採取した試験片の結果を比較する限り、 r 値は常に試料 A → B → C の順に小さくなり、293K よりも 77K の値が小さかった。そこで、

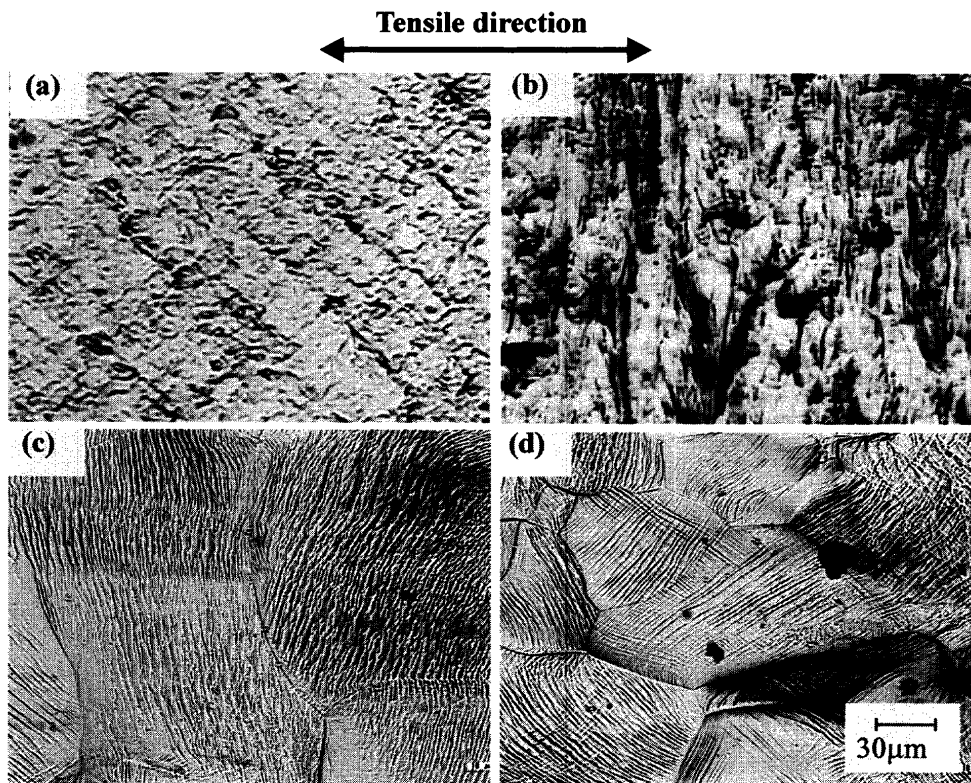


Fig. 5. Surface relieves of deformed specimens observed with a confocal laser scanning microscope (CLSM): (a) the top surface of a specimen of sample A, (b) the side surface of the same specimen with (a), (c) the top surface of a specimen of C and (d) the side surface of the same specimen with (c).

Table 1では「組織制御によって可能性がある」ことを重視して r 値の最も高かった電析板の結果を示した。

4・2 表面起伏変化と塑性異方性の関係

試料Aの293K引張変形後の上面と側面および試料Cの293K引張変形後の上面と側面のレーザー顕微鏡観察結果をFig. 5に示す。変形後、試料Aの上面では引張方向に対して45°方向に巨視的なすべりの痕跡が見られる(a)。一方、側面には引張方向に対して90°方向に平行な凹凸が現れている(b)。試料Cでは上面(c)、側面(d)のどちらにも結晶粒内に明瞭なすべり線が観察され多重すべりを起こしていることがわかる。

試料表面起伏の変化を詳細に観察するため、レーザー顕微鏡を用いて観察面の粗さ測定を行った。その結果得られた三次元画像をFig. 6に、また、図中に記した走査線(破線)上における表面高低図をFig. 7に示す。Fig. 7(b)は試料Aの側面における結果で大きなうねりに加えて微細な激しい凹凸が重なっている。細かな凹凸の幅はほぼ結晶粒径程度(柱状晶の直径(1 μ m程度))の大きさである。Fig. 6(a)とFig. 7(a)では(b)で見られるような大きなうねりはなく微細な凹凸が観察されるのみで巨視的にみると平滑である。微細な凹凸の幅が柱状晶の直径にほぼ等しいということは、凹凸は粒界すべりにより形成された可能性を示唆している。一方、Fig. 7(c)に示す試料Cの上面では、結晶粒単位の大きなうねりに(a)や(b)よりもさらに微細

な凹凸が観察される。これらはすべり線(帯)発生により形成された段差と考えられる。試料Cでは側面を観察しても上面の観察結果とほとんど同じであり、試料Aの場合と大きく異なる。

上記の考察で示唆された結晶粒界すべりの証拠を得ようとして、試料に研磨傷をつけた後に引張変形を与えて表面をSEMで観察した。Fig. 8に示す観察例のように、直線状の研磨傷が大きくずれている個所が観察された。この段差は粒内すべり主体の塑性変形よりも粒界すべりを主体とする巨視的なすべり変形(Fig. 5(a)参照)により生じたと思われる。

4・3 集合組織変化

試料には強い<111>繊維集合組織が存在する。試料Aにおいて引張試験による変形が転位によるすべり変形ならば、すべり面の多くは上面に対して傾斜していると考えられるので集合組織が変化するはずである。一方、結晶粒界すべりによる変形ならば柱状結晶粒は試料表面法線を軸にして回転するので板面方向で測定される極点図は<111>繊維集合組織を保つはずである。Fig. 2(c)に示した引張変形後の試料Aの{110}極点図を見ると、変形前後であまり変化が認められない。引張試験によるひずみが10%と少なかったので集合組織変化から変形機構を詳細に議論するのは困難であるが、少なくとも得られた結果は粒界すべりによる変形を否定するものではない。

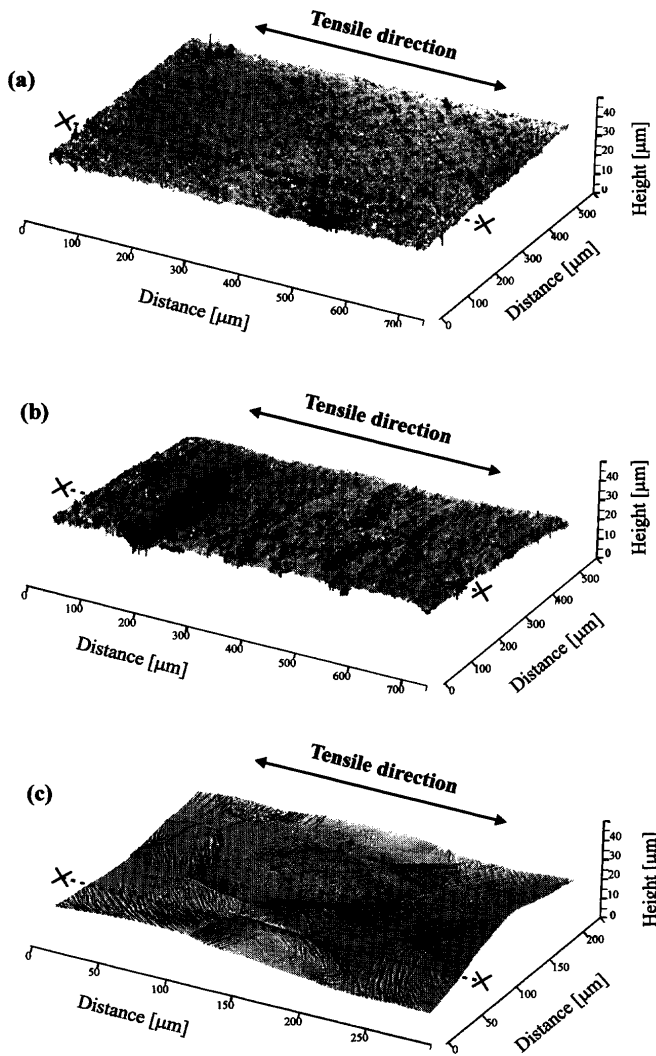


Fig. 6. Three dimensional views of Fig. 5: (a) the top surface of the specimen of sample A (corresponding to Fig. 5(a)), (b) the side surface of the same specimen with (a), (Fig. 5(b)), and (c) the top surface of the specimen of C (Fig.5(c)).

4.4 引張変形による転位組織の発達

Fig. 9 は 293K 引張変形後の試料Aの側面および試料 B の上面に平行に採取した薄膜を用いて観察した TEM 組織の例である。試料 A の側面は Fig. 1(b) の光学顕微鏡組織同様に板厚（電析）方向に結晶粒が細長く伸びている。(a)の一部を高倍率で観察した結果が(b)である。電析状態の試料 A は残留応力が大きいようでひずみコントラストが激しくて見にくい、粒界近傍に転位線がしばしば確認された。一方、試料 B の成長した結晶粒内では Fig. 9(c) のように粒の内部にも多くの転位の存在が確認された。試料Cでは転位はセル化して、通常のフェライト鋼の常温変形組織と同じような組織であった。これらの観察結果より試料Aにおいては粒内で転位によるすべりがほとんど起きていない可能性が高い。結晶粒界近傍で見られる転位は粒界すべりにより発生する空隙や重なりを調整するために局所的に転位によるすべりが生じた結果と解釈できるであろう。

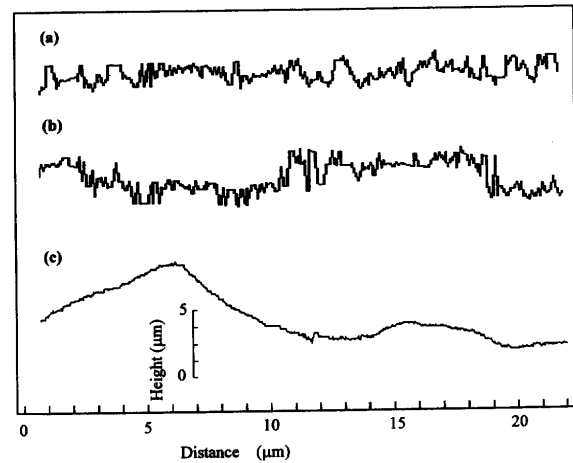


Fig. 7. Roughness profiles along the scanning lines drawn in Fig.6: (a) the top surface of the specimen of sample A, (b) the side surface of the same specimen with (a) and (c) the top surface of the specimen of C.

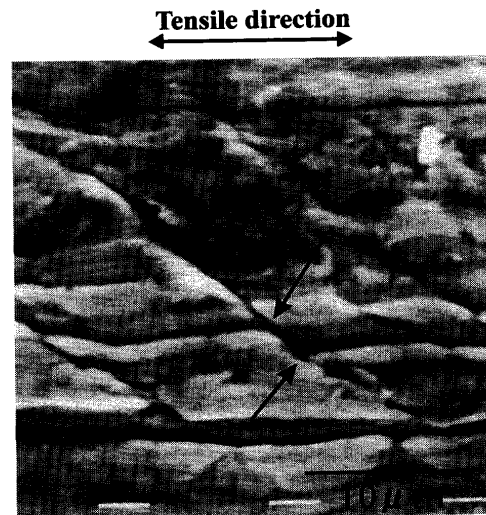


Fig. 8. Steps (see arrows) appeared on pre-scratched lines on the top surface of a specimen of sample A by tensile deformation (SEM micrograph).

4.5 高 r 値の発現機構

bcc 金属における低温のすべり面は $\{110\}$, $\{112\}$ および $\{123\}$ の3種類で、すべり方向はいずれも $\langle 111 \rangle$ である。 $\{110\}$ からなる12面体を Fig.10(a) に示す。 $\langle 111 \rangle$ 繊維集合組織を有する板において、図からわかるようにすべり面 $\{110\}$ は板面法線に対して傾いている。すなわち、板面に $\langle 111 \rangle$ 結晶方位を持つ bcc 金属がこのようすべりによって変形した場合、 r 値の上限は高々3.0と考えられる⁷⁾。したがって、本実験で r 値が7以上を示したということは、転位運動以外の塑性変形、すなわち粒界すべりが起こっている可能性が高い。高 r 値を発現する試料Aの結晶粒が粒界ですべる様子を Fig.10(b) に模式的に示した。結晶粒が板幅方向の引張応力によって、柱状結晶粒群の粒界ですべると巨視的には矢印の方向（45度方向）にすべると考え

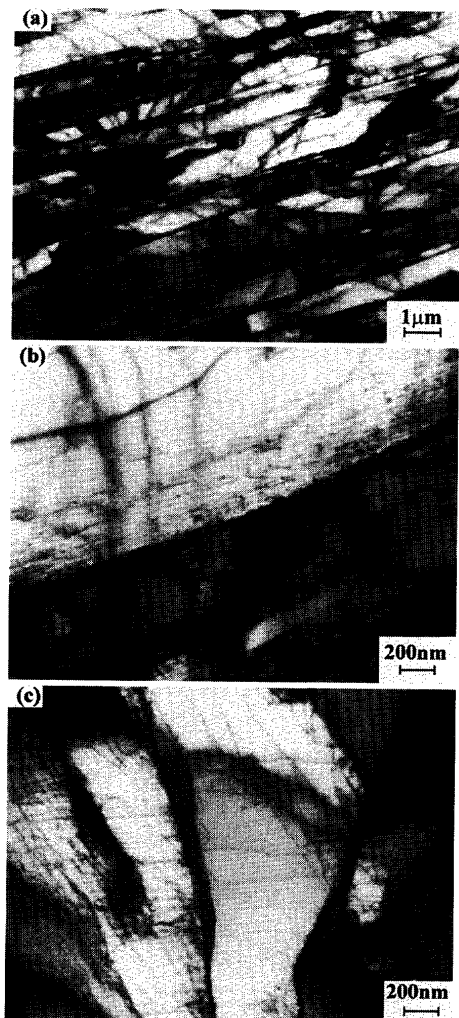


Fig. 9. TEM microstructures obtained from specimens deformed by 8%: (a) and (b) the side surface of a specimen of sample A where (b) was observed with a higher magnification and (c) the top surface of a specimen of B.

られる。このような痕跡は Fig. 5(a) の表面起伏に明瞭にみられる。柱状多結晶体で粒界すべりが起こると、板幅が小さくなり板厚がほとんど変わらない変形が起こり、高い r 値を発現する。Fig.10(c) は引張変形後の試料 A の側面をレーザー顕微鏡により観察した例 (Fig. 5(b) より高倍率の観察結果) である。微細な直線状の凹凸は Fig.10(b) のような粒界すべりに対応すると思われる。

粒界すべりは細粒であるほど支配的になる。したがって、結晶粒が成長すると粒内すべりの割合が増えて r 値は低下すると思われる。また、低温の方が粒界すべりは抑制されるであろう。試料 A や B において 77K の r 値が 293K より小さいのは粒界すべりが抑制された結果と考えられる。以上のような r 値の結晶粒径依存性と試験温度依存性の傾向、表面起伏、変形組織および集合組織に関する実験結果より、試料 A の常温における高 r 値の原因は粒界すべりに起因すると思われる。ただし、「なぜ変形応力の温度依存性が IF 鋼と同程度なのか」、「なぜ電解析出鉄の粒界が

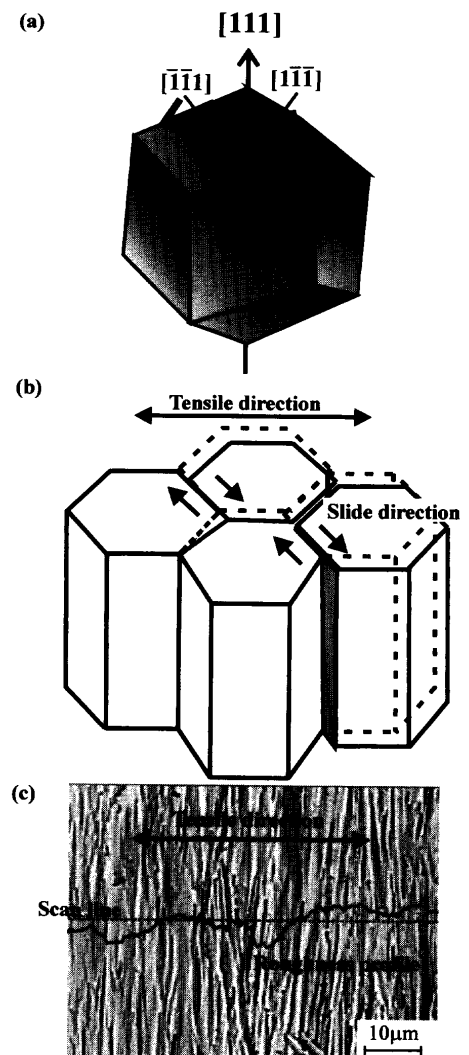


Fig. 10. Schematic illustration to explain grain boundary sliding: (a) a dodecahedron showing $\{110\}$ planes of a b.c.c. crystal with $\langle 111 \rangle$ orientations, (b) schematic drawing of grain boundary sliding postulated and (c) a roughness profile on the side surface of a deformed specimen of sample A observed with a CLSM.

常温ですべり易いのか」という疑問が残されている。

5. 結論

(1) 超高純度鉄電解析出板は板面に強い $\langle 111 \rangle$ 繊維集合組織を有し、直径 $1 \mu\text{m}$ 、長さ $200 \mu\text{m}$ 程度の柱状晶からなる。焼き鈍しにより粒成長が起こり混粒状態が激しくなるが集合組織はあまり変化しない。

(2) 電解析出鉄板の r 値は 293K で 7 以上という大きな値を示すことが多い。バラツキの原因は柱状結晶粒の状態や集合組織が製造条件に敏感に依存するためと思われる。 r 値は焼鈍による結晶粒成長に伴って小さくなる。また、77K での変形では r 値は小さくなる。

(3) レーザー顕微鏡による変形後の表面起伏より、 r 値の高い電析状態の試料では電析面に平行な面 (上面) で

は引張方向に対して45度方向に巨視的な粗大すべりの痕跡が現れ、垂直な面（側面）には柱状晶の粒界に平行なすべりの痕跡が観察された。垂直面では大きな凹凸のうねりがあり、それに1 μm 幅程度の微細な凹凸が重なっている。焼鈍して結晶粒を粗大等軸化させた試料では両面ともに波状の粒内すべりの痕跡が見られ、電析状態とは大きく異なる様相を示した。

(4) 変形後の試料を透過電子顕微鏡で観察すると、 r 値が大きい試料では結晶粒界近傍にのみ転位が確認された。一方、粒成長をさせた r 値の低い試料では転位セルの発達を観察された。

(5) 上記の実験結果から、電析鉄における高 r 値の発現は〈111〉繊維集合組織の存在よりも微細な柱状晶組織に起因する粒界すべりの発生が原因と思われる。

超高純度電析鉄の塑性に関する知見および実験試料を提供してくださった吉永直樹博士（新日本製鐵（株））、電析出鉄の試料提供および製造方法に関してご指導いただ

いた東邦亜鉛(株)研究所の方々、一連の研究にご援助いただいた武田 誠技官（茨城大学工学部）、および足立吉隆博士（住友金属工業（株））に謝意を表す。また、本研究に対して文部科学省より平成13年度科学研究費補助金（萌芽の研究）の資金援助をいただいたことを記し関係者各位にお礼申し上げる。

文 献

- 1) エコスティールの材料学 Part I, 日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会自主フォーラム「エコスティールの材料学」編, 日立, (2000).
- 2) エコスティールの材料学 Part II, 日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会自主フォーラム「エコスティールの材料学」編, 日立, (2001).
- 3) N.Yoshinaga, D.Vanderschueren, L.Kestens, K.Ushioda and J.Dilewijn: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 610.
- 4) N.Yoshinaga, S.Hiwatari, K.Ushioda and O.Akisue: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1277.
- 5) J-H.Park and Y.Tomota: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1213.
- 6) 東邦亜鉛(株)電子部品事業本部藤岡テクニカルセンター：私信
- 7) H.Kitagawa and M.Katamichi: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 1339.