

## 第5章 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 冷間圧延箔及び再結晶箔の機械的性質

本章では、第4章で作製した冷間圧延箔および再結晶化させた箔の機械的性質を、硬さ試験、引張試験及び曲げ試験によって研究した。冷間圧延箔はビッカース硬度が560~650 HV、破壊応力も1.0~2.0 GPaと著しく加工硬化していることが分かった。冷間圧延箔は、ほとんど引張延性はないにもかかわらず、曲げ延性を有していることが明らかとなった。箔は823 K以上で再結晶化し等軸な多結晶体となった。再結晶化によって、箔の硬度は軟化し延性は向上した。1273 K以上で再結晶化した箔は、3~15%の引張延性を有することが分かった。

### 5.1 緒言

第4章では、延性に富む一方向凝固材を出発材料とすることで、冷間圧延によって厚さ23~351  $\mu\text{m}$ の $\text{Ni}_3\text{Al}$ 箔を作製することができた。箔を実用化する上で冷間圧延箔の基本的な機械的性質は重要であり、箔を使ってハニカム構造を作製するなど、箔を二次加工する上での基礎的な知見となる。それと同時に、箔の機械的性質は冷間圧延による材料の変化を反映したものであることから、冷間圧延時の塑性変形、特に加工硬化挙動に関する知見が得られると期待される。以上のように、冷間圧延箔の機械的性質を明らかにすることは工業的にも材料学的にも重要な課題であるが、これまでに冷間圧延で $\text{Ni}_3\text{Al}$ 箔を作製した例はなく、当然、機械的性質も明らかになっていない。また、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ は加工が難しいため、冷間圧延に限らず強加工した状態の機械的性質については報告がない。

冷間圧延状態における機械的性質に加え、再結晶後の機械的性質も重要である。冷間圧延箔は高温で使用中に再結晶し、多結晶体になると考えられる。 $\text{Ni}_3\text{Al}$ の場合、粒界脆性の問題があるため、多結晶体は室温延性に乏しいことが一般的である。このため、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 箔を耐熱金属箔として使用する場合、再結晶箔の室温延性を調べることは重要な課題となる。

そこで、本章では、まず、冷間圧延箔の室温における基本的な機械的性質を明らかにすることを第一の目的とした。FZ材から作製した冷間圧延箔について、ビッカース硬さ試験、引張試験及び曲げ試験を行い、圧下率や加工組織の影響を検討した。加工組織とは、第4章で明らかとなったバンド組織とバンドフリー組織を意味する。加えて、今回得られた最も圧下率が高く最も薄い箔（圧下率99%、厚さ23  $\mu\text{m}$ ）についても、同様に機械的性質を調べた。

次に、再結晶箔の機械的性質、特に室温延性を明らかにすることを目的とした。室温延

表 5.1: Cold-rolled foils used for study on the mechanical properties of cold-rolled foils.

Sample No.	Composition (at%)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Reduction (%)	Deformation microstructure
47-1	24.7	302	83	Banded
		95	95	Banded
42-2	24.8	319	83	Band-free
		99	95	Band-free
41-1	24.7	91	95.5	Band-free
DS24-47	24.0	89	95	Banded
		23	99	Banded

表 5.2: Cold-rolled foils used for study on recrystallization temperature and mechanical properties of recrystallized foils.

Sample	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Reduction (%)	Purpose
42-2	319	83	Recrystallization temperature
31-2	315	67	Mechanical properties of recrystallized foils
	73	92	

性については、粒界性格分布との相関を検討した。第3章で確認されたように、 $\Sigma 1$  (小角粒界) や  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  粒界などの特殊な粒界では破壊が起こらない。これら特殊な粒界の割合が高くなれば、多結晶体であっても、本研究の基盤である一方向凝固材のように延性に富むと期待される。加えて、降伏応力について粒径との相関 (Hall-Petch の関係は成立するかどうか) を検討した。

## 5.2 実験方法

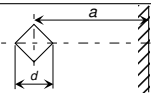
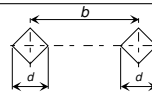
### 5.2.1 箔サンプル

本章で用いた箔を表 5.1 及び表 5.2 にまとめた。冷間圧延箔の機械的性質を調べる実験には、FZ 材及び精密鑄造材から作製した冷間圧延箔を用いた。第4章で述べたように、FZ 材を圧延した箔 (圧下率 83% 及び 95%) のうち、サンプル No. 47-1 はバンド組織を、No. 42-1, 41-1 はバンドフリー組織を有していた (表 5.1)。また、今回得られた最も圧下率が高く最も薄い厚さ箔として、精密鑄造材を 99% 冷間圧延した作製した厚さ 23  $\mu\text{m}$  冷間圧延箔 (サンプル DS24-47) を用いた。比較のために、同じサンプルを 95% 圧延した厚さ 89  $\mu\text{m}$  の冷間圧延箔も一部の実験 (ピッカース試験) に用いた (表 5.1)。

再結晶箔の実験には、サンプル No. 42-2 及び 31-2 を用いた (表 5.2)。No. 42-2 を用いて再結晶開始温度を調べ、No. 31-2 を用いて再結晶箔の組織及び機械的性質を調べた。

なお、第4章で述べたように、箔の化学組成は、FZ 材から作製した冷間圧延箔はほぼ

表 5.3: Recommended minimum values of the distance between the center of Vicker indent and the specimen edge,  $a$ , and the distance of the centers between the neighboring Vicker indents,  $b$  for precise Vickers hardness test [1].

Nation	Standard #		
Japan	JIS Z 2244	$a = 2.5d$	$b = 4d$
UK	BS 427		$b = 4d$
USA	ASTM E 92-57	$a = 2.5d$	$b = 3d$
Germany	DIN 50133	$a = 3d$	$b = 3.5d$
	ISO R-81	$a = 2.5d$	$b = 2.5d$

化学量論組成で、精密鑄造材から作製した冷間圧延箔は Ni-24.0 at% Al と Ni 過剰組成であった。

### 5.2.2 冷間圧延箔の機械的性質

#### ピッカース硬さ試験

冷間圧延箔の縦断面 (RD-ND) においてピッカース硬さ試験を行い、少なくとも 12 点の平均として硬度を求めた。荷重は、FZ 材から作製した箔 (No. 47-1, 42-2) では 100gf、精密鑄造材から作製した箔 DS24-47 では 10gf を用いた。結果で述べるように、箔はピッカース硬度 500 HV 以上と硬くできるだけ荷重を大きくとりたいが、厚痕サイズが大き過ぎると表面や隣接厚痕の影響が現れてしまう。厚痕の対角線長さ  $d$  に対して、厚痕中心と試料の縁 (この場合は箔表面) との距離  $a$ 、及び、隣接する厚痕中心間の距離  $b$  をどの程度以上にしなければいけないかという最小限界値は、表 5.3 のように規定されている [1]。本研究では、JIS 規定を満足するような厚痕サイズとなるように、上記の荷重を選んだ。

FZ 箔から作製した 83% 冷間圧延箔については、図 5.1 に示すように、中心から箔表面に向けて 40  $\mu\text{m}$  間隔にピッカース硬度を計測し、厚さ方向の硬さむらを調べた。ピッカース厚痕がジグザグに打ってあるのは、隣接厚痕間隔を、上で述べた JIS 規定以上 (表 5.3) に広くとるためである。

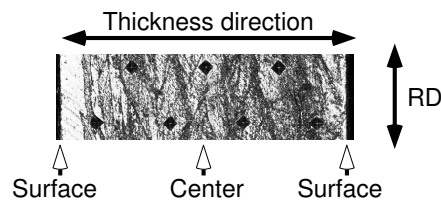


図 5.1: Indentations by micro Veckers hardness tester on the longitudinal sections of the 83% cold-rolled foils.

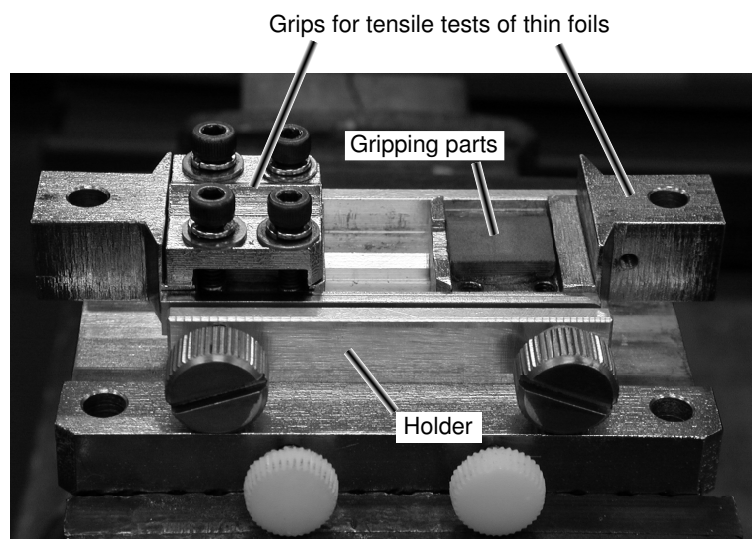


図 5.2: Loading jig for tensile testing of thin foils

### 引張試験

引張試験を、FZ 材から作製した冷間圧延箔 47-1 及び 42-2 については RD に平行に、精密鑄造材から作製した厚さ 23  $\mu\text{m}$  の冷間圧延箔 DS24-47 については RD 及びこれに垂直な TD に平行に行った。長さ 10 mm、幅 5 mm のゲージ部をもつ引張試験片を放電加工機で切り出し、切断したゲージ部側面を #600 以上の耐水研磨紙による機械研磨した。FZ 材から作製した 83% 冷間圧延箔については、表面をフリーラップ研磨によって鏡面まで研磨した。これは、試験後にすべり線観察を行うためである。

箔の引張試験では、治具が問題となる。厚板試験片では、表面に洗濯板のような鋭いみぞが掘られた鱗口グリップタイプの治具を用いる手法がある。第 2 章の単結晶の引張試験では、この手法を用いた。この場合、試験片グリップ面に治具の溝が食い込むことで、荷重を支える。しかし、箔の場合は、治具の溝が食い込んで破断してしまい上手くいかない。

ここでは、箔グリップ面と治具面との間の摩擦力によって、引張荷重を支える方法を採用した。図 5.2 に、本研究で用いた引張治具の写真を示す。治具全体はアルミニウム製ホルダーに固定され、ねじれたり、ずれたりしないようになっている。摩擦力を大きくするには、箔の全面ができるだけ治具のグリップ面と強く接する必要がある。治具の四隅をビスで均等に締めつけていくことで、箔と治具グリップ面が均等に密着するようにした。箔と接するグリップ部材として、軟らかい Cu 合金に硬い粒子 (WC) を電着させたものを用いた。軟らかい母材を用いたのは締め付ける力を強くしても箔が破れないためである。また、硬い粒子は摩擦力を向上させる働きをする。以上の工夫により、箔グリップ面を治具面の間で滑ることなく引張荷重を支えることが出来た。

治具にセットした試験片をホルダーに固定したまま引張試験機（垂直型）まで運び、上側治具を引張試験機に取り付けた後にホルダーから離れた。箔には、引張荷重がかかる直前まで、ねじれや引き裂き応力が発生しないように注意が払われた。

引張試験は、縦型インストロン試験機を用い、大気中、室温にて、歪み速度  $8.3 \times 10^{-4}$  /s で行った。荷重を 5Hz の頻度でコンピュータに取り込み、塑性歪みは破断前、破断後のゲージ部長さの変化から見積もった。測定誤差を考慮すると、本手法における塑性歪みの検出限界は 0.2% 程度である。引張試験後、破面を走査電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。

### 曲げ試験

FZ 材から作製した厚さ約  $90 \mu\text{m}$  の 95% 冷間圧延箔 (長さ 12 mm, 幅 10 mm) 及び精密鑄造材から作製した厚さ  $23 \mu\text{m}$  の 99% 冷間圧延箔 (長さ 80 mm, 幅 50 mm) について、曲げ試験を行った。曲げ試験は、TD 軸廻りに手で曲げるという簡易的な手法で行った。

## 5.2.3 再結晶箔の機械的性質

### 再結晶開始温度の調査

FZ 材から作製した厚さ約  $319 \mu\text{m}$  の 83% 冷間圧延箔 (サンプル No. 41-1) を 673~1273 K の間で熱処理をして、再結晶開始温度を決定した。石英管に真空封入して熱処理した箔について、ビッカース硬度を測定し、光学顕微鏡組織をマーブル化学腐食液 (第 2 章参考) で化学腐食した後に観察した。

### 機械的性質の評価

厚さ  $72 \mu\text{m}$  (圧下率 92%) 及び厚さ  $315 \mu\text{m}$  (圧下率 67%) の箔 (サンプル No. 31-2) を用いて、再結晶箔の機械的性質を調べた。再結晶熱処理は、 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$  以下に保たれた高真空炉で、1273~1573 K, 30 分の熱処理によって行った。再結晶組織を、マーブル腐食液による化学腐食後、光学顕微鏡によって観察した。平均結晶粒径は通常の (補正のない) Line Intercept 法で求めた。再結晶粒の結晶方位を走査電子顕微鏡内後方電子散乱 (SEM/EBSD) 法によって  $1\sim 5 \mu\text{m}$  間隔で測定した。各粒界の  $\Sigma$  値を Brandon の条件 [2] に従って決定した (詳細は第 2 章を参考のこと)。ここでは  $\Sigma$  値が 25 より大きい粒界をランダム粒界とみなした。各粒界性格の面積率を、SEM/EBSD 像において粒界長さを測ることで、2 次元的に見積もった。

再結晶箔から、ゲージ長さ 10 mm の引張試験片を放電加工機で切り出した。ゲージ幅は、厚さ  $73 \mu\text{m}$  の箔で 3 mm, 厚さ  $315 \mu\text{m}$  の箔で 5 mm である。引張方向は、もとの圧延方向に平行である。引張試験は大気中、室温で、ひずみ速度  $8 \times 10^{-4}$  /s で行った。荷重を 5Hz の頻度でコンピュータに取り込み、均一変形を仮定して真応力を計算した; 試験中、マクロなネッキングは観察されなかった。歪みは、変形速度一定を仮定し、ゲージ長さの変化を試験後に測定することで、校正した。試験後の破断面を SEM によって観察した。引張方向と同じ方向に沿って、これに垂直な方向を軸に、手によって箔を曲げる簡易的な曲げ試験を行った。

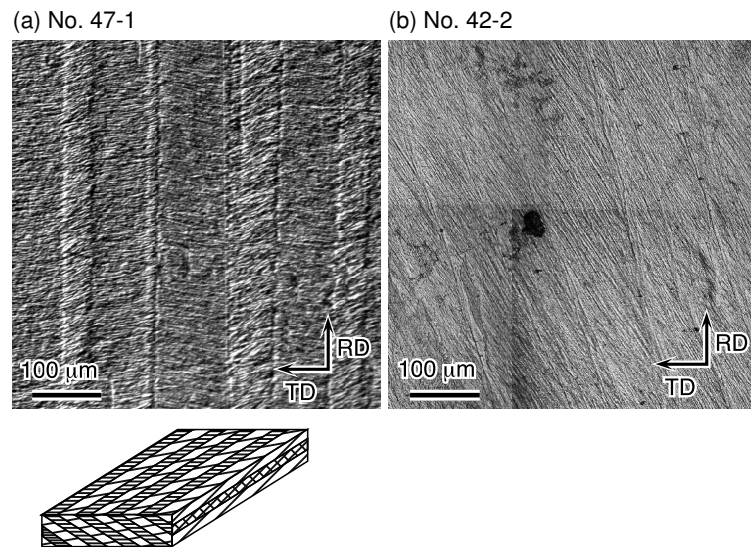


図 5.3: Optical microstructure of the surfaces (RD-TD sections) of the cold-rolled foils: (a) banded structure (No. 47-1) and (b) band-free structure (No. 42-2).

## 5.3 結果

### 5.3.1 冷間圧延箔の機械的性質

第4章で述べたように、冷間圧延箔は初期圧延結晶方位によって、図5.3に再掲したような、バンド組織をもつ場合とバンドフリー組織をもつ場合に分かれる。ここでは、バンド組織としてサンプル No. 47-1、バンドフリー組織として No. 42-2 及び No. 41-1 を使用した。

また、本研究で得られた最も圧下率が高く最も薄い箔である厚さ 23  $\mu\text{m}$ 、99% 冷間圧延箔（サンプル DS24-47）の機械的性質についても調べた。図5.4に加工組織を、比較のために同じサンプルを 95% 冷間圧延して得られた厚さ 89  $\mu\text{m}$  箔のものとともに再掲した。第4章で述べたように、このサンプルは、圧下率 95% 及び 99% のいずれにおいても、バンド組織を有している。

#### ビッカース硬さ試験

図5.5に83%冷間圧延箔のビッカース硬度を、箔厚中心部から箔の両表面に向かっての距離の関数としてプロットしたものである。バンド組織（No. 47-1）、バンドフリー組織（No. 42-2）とも、ビッカース硬度は箔の内部と外部ではっきりとした変化はみられず、厚さ方向でほぼ一定である。これは、箔が、83%の冷間圧延によって断面全体にわたって比較的均等に变形されていることを意味する。箔のビッカース硬度は、バンド組織（No. 47-1）で 649 ( $\pm 22$ ) HV、バンドフリー組織（No. 42-2）で 604 ( $\pm 39$ ) HV である。これは、圧延前の一方向凝固材（260 HV）と比較して非常に高い値であり、冷間圧延によって著しく加工硬化されていることが分かる。また、バンド組織の方がバンドフ

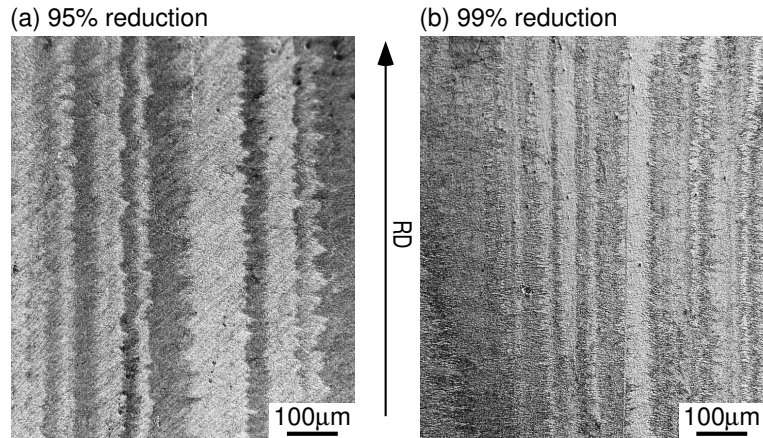


図 5.4: Optical microstructure of the foil surface of the cold-rolled foils fabricated by cold rolling of investment casted ingots (DS24-47) at (a) 95% reduction and (b) 99% reduction .

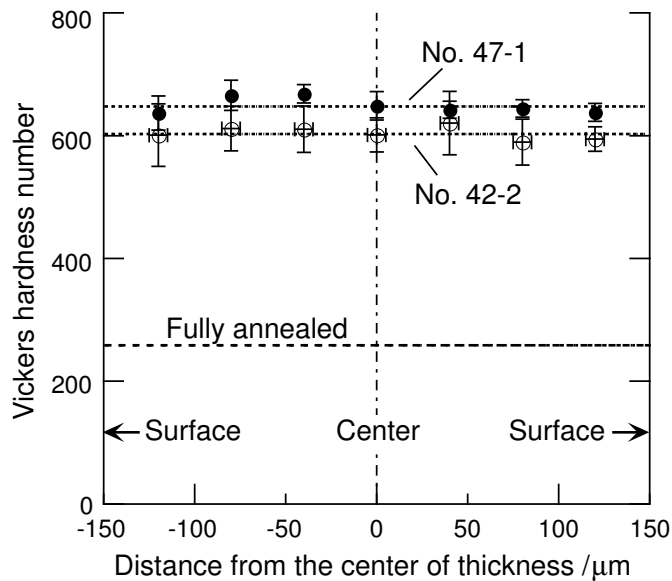


図 5.5: Vickers hardness number of 83% cold-rolled foils with banded structure (No. 47-1) and band-free structure (No. 42-2) as a function of the distance from the center of the thickness toward both the surface.

リー組織に比べて、ビッカース硬度はわずかに高い。

厚さ 23 μm, 99% 冷間圧延箔は, 560 (±30) というビッカース硬度を示した。これは, 圧延前の精密鋳造材が 210 HV であるのと比べると非常に高く, 箔が加工硬化していることを示す。ただし, 同じサンプル (DS24-47) の 95% 冷間圧延箔は 650 HV であり, 圧下率 95% から 99% の間に加工軟化が生じたことがわかる。

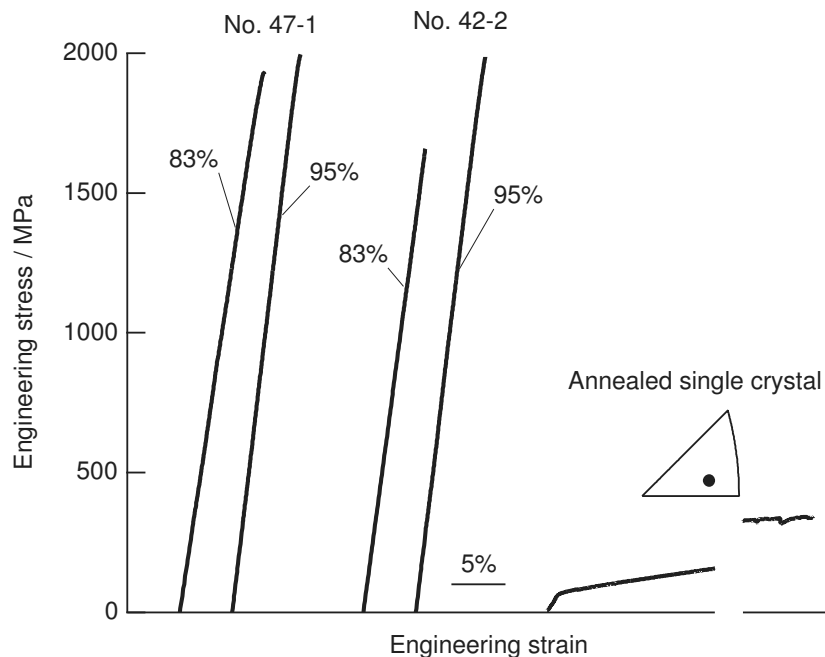


図 5.6: Engineering stress versus engineering strain curves of the 83% and 95% cold-rolled foils with banded structure (No. 47-1) and band-free structure (No. 42-2) tested in tension along RDs, comparing with that of annealed single crystals.

### 引張試験

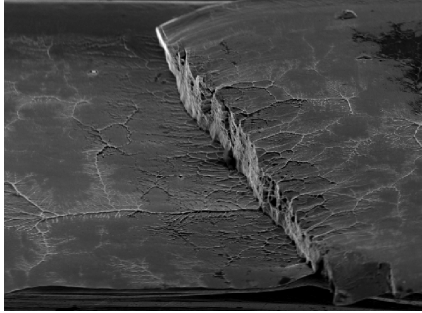
図 5.6 は、冷間圧延箔を圧延方向に引張試験したときの公称応力-公称歪み曲線である。比較のために、FZ 法で育成した Ni<sub>3</sub>Al 単結晶（焼鈍）板材（厚さ 1 mm）についてもプロットしてある。冷間圧延箔は、1.7~2.0 GPa という高い応力で、ほとんど伸びを示すことなく破壊する。破壊応力は、未圧延材の破壊応力 [3] の 2 倍以上に相当し、かなり加工硬化されていることが分かる。95% 冷間圧延箔は、83% 冷間圧延箔に比べてわずかに高い。

図 5.7 に冷間圧延箔を引張試験で破断させた後の、破面の SEM 像を示す。破面は、多少の差異はあるものの、マクロには冷間圧延箔が脆的な破壊様式で破壊したことを示す。圧下率 83% では、バンド組織の破面は比較的平坦で、一部に厚さ方向に貫通した段差がみられる [図 5.7 (a)]。段差の間隔は 400  $\mu\text{m}$  とバンド幅の 4 倍以上で、またその傾きもバンド境界のものとは一致しない。他にも、平坦な部分にはバンド組織に関連するようなコントラストはみられなかった。バンドフリー組織の破面には、劈開のようなファセットが一部に観察される [図 5.7 (b)]。圧下率 95% になると、バンド組織、バンドフリー組織ともにより平坦な破面となり、一部には段差がみられる。これら破面において、バンド組織やせん断帯といった加工組織との明瞭な相関を見つけることはできなかった。

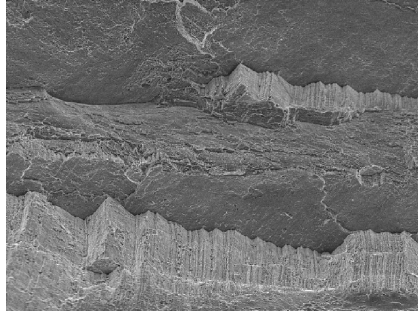
高倍率で観察すると、破壊過程における塑性変形の痕跡とみられる網状パターンが観察される。図 5.8 に示されるように、網状パターンは等軸で大きさは 1~10  $\mu\text{m}$  である。また、網状パターンは、破面の平坦な領域だけでなく、段差や、劈開様のファセット状にも



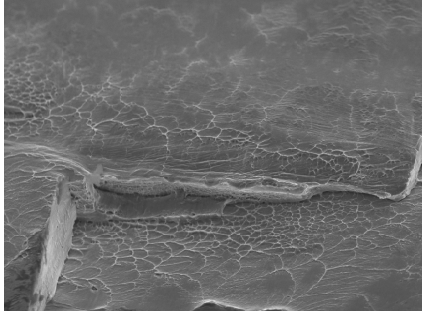
(a) No. 47-1, 83% reduction.



(b) No. 42-2, 83% reduction.



(c) No. 47-1, 95% reduction.



(d) No. 42-2, 95% reduction.

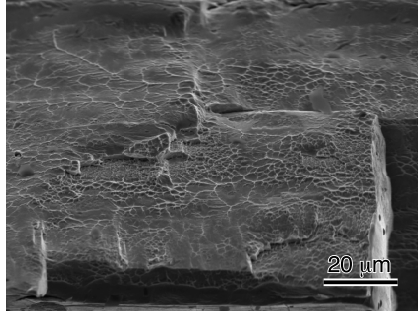


図 5.7: Fracture surfaces after tensile tests of the cold-rolled foils Stress versus strain curves of the cold-rolled foils: (a,c) banded structure (No. 47-1) and (b,d) band-free structure (No. 42-2), (a,b) 83% reduction and (c,d) 95% reduction.

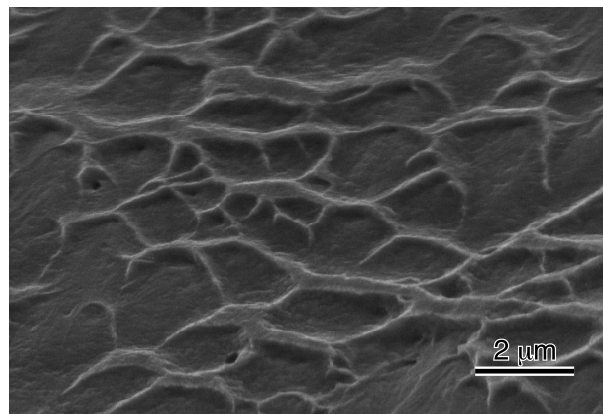


図 5.8: A typical SEM image of dimple-like network patterns on the fracture surfaces after tensile tests for cold-rolled foils.

観察される (図 5.9). 図 5.10 に, 一個の試験片における破断後の両破面 [(a) 及び (b)] において, 対応する場所 (破断前は同じ場所であったところ) を探し, 観察した様子を示す. 対応する網状パターンはどちらの破面においてもつきだしており, これは網状パターンが破壊時に (飴のように) 引っ張られてできたことを意味する. 以上の特徴は, 延性破壊でしばしば観察されるディンプルと似ている. この網状パターンは, 破壊過程で微視的な塑性流動が起こったことの痕跡と考えられる.

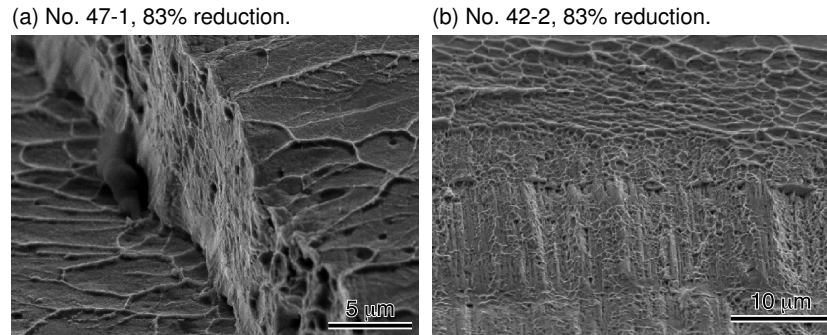


図 5.9: SEM images of dimple-like network patterns on the fracture surfaces after tensile tests for the 83% cold-rolled foils of (a) sample No. 47-1 and (b) No. 42-2.

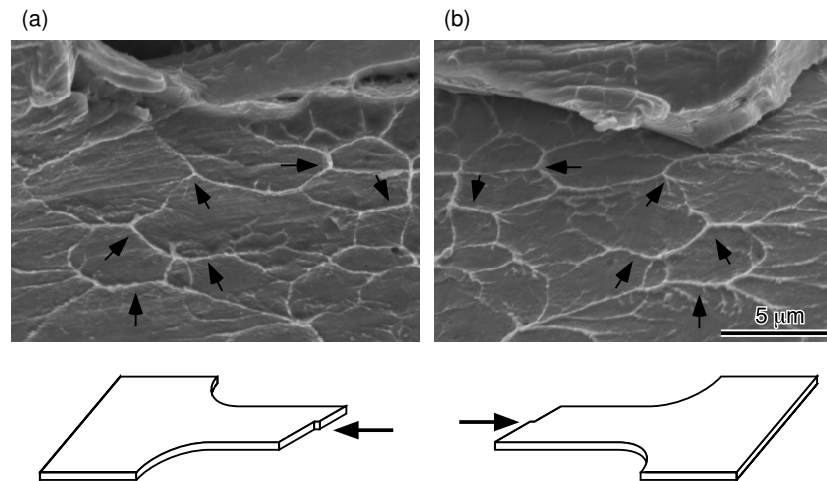


図 5.10: SEM images of dimple-like network patterns on the fracture surfaces after tensile tests for the 95% cold-rolled foils of sample No. 47-1: (a) and (b) are taken from the same places in both the fracture surfaces of a single specimen.

箔の表面には引張試験後にすべり線が現れ、わずかながら塑性変形していることが確認できる。図 5.11 は、バンド組織をもつ 83% 冷間圧延箔 (No. 47-1) の、破断部近傍の箔表面を引張試験後に観察したものである。箔表面は試験前にあらかじめ機械研磨によって鏡面に仕上げている。写真の組織は試験後、化学腐食しないで観察したものである。破断部近傍の箔表面にはすべり線が明瞭に観察され、バンド組織に対応してすべり線は異なる方向を向いている。同様に、バンドフリー組織をもつ 83% 冷間圧延箔においても、破断部近傍にすべり線が観察された。これは、引張試験の間にある程度のすべり変形が起こったことを意味する。このように、冷間圧延箔はある程度の塑性変形能を有するといえる。ただし、すべり線は破断部近傍に集中しており、ゲージ部全体にすべり変形が伝播した様子はみられなかった。このため、すでに述べたように、測定できるほどのマクロな引張伸びは示さなかった。

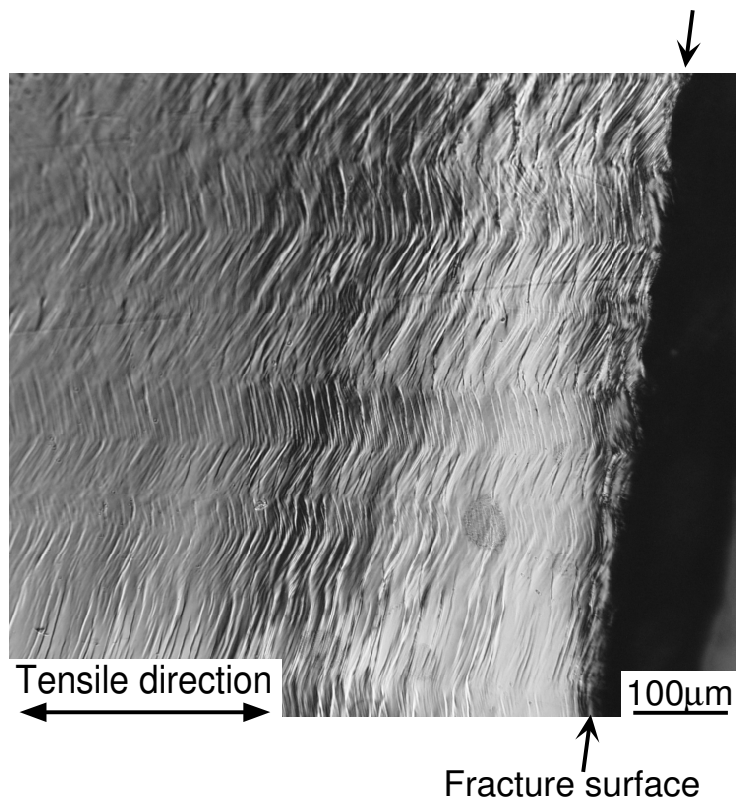


図 5.11: An optical micrograph of the foil surface near the fracture surface after tensile tests, showing slip traces. The sample is 83% cold-rolled foils with banded structure (No. 47-1).

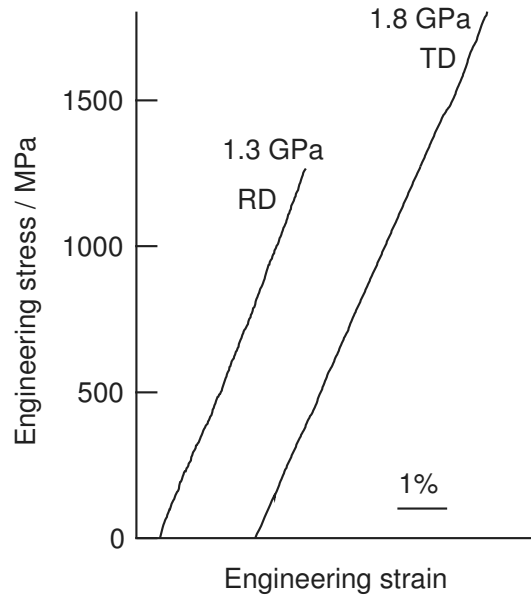


図 5.12: Engineering stress versus engineering strain curves of the 99% cold-rolled, 23  $\mu\text{m}$ -thick foils (DS24-47) tested in tension along the RD and TD.

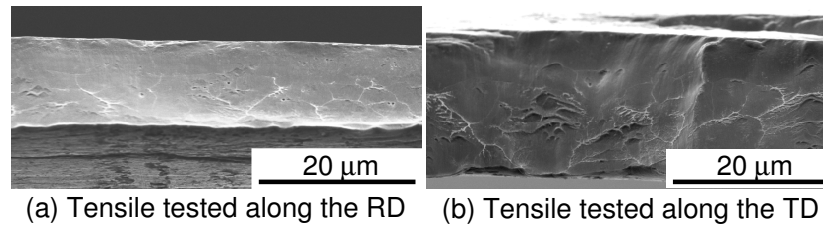


図 5.13: Fracture surfaces of the 99% cold-rolled, 23  $\mu\text{m}$ -thick foils (DS24-47) after tensile tests along (a) the RD and (b) the TD.

図 5.12 に、厚さ 23  $\mu\text{m}$  冷間圧延箔を RD 及び TD に平行に引張試験して得られた公称応力-公称歪み曲線を示す。箔は著しく加工硬化しており、上述の FZ 材から作製した 83% 及び 95% 冷間圧延箔と同様、いずれの引張方向においてもほとんど引張伸びを示すことなく破壊する。図 5.13 に示すように、破面は脆性破壊の様相を示している。FZ 材から作製した 83% 及び 95% 冷間圧延箔の破面（図 5.7）と比べるとより平滑で、塑性変形の証拠と考えられるデンプル様の模様も少ない。このような破面の特徴には、引張方向によって、大きな差は見られない。

表 5.4 に各方位について 4 回ずつ行った引張試験の結果をまとめた。平均破壊応力は非常に高く、RD と TD にわずかな異方性が見られる。破壊応力はかなりばらつき、その度合いは TD の方が RD よりも大きい。FZ 材から作製した 83% 及び 95% 冷間圧延箔では、RD においてばらつきは見られなかった。RD と TD のいずれにおいても、破壊応力の最小値は、圧延前の一方向凝固材の破壊応力が 0.5~0.6 GPa であるのに比べて、高い。

表 5.4: Results of four tensile tests parallel to the RD and TD for the 23  $\mu\text{m}$ -thick foils (DS24-47).

Tensile direction	Average fracture stress (GPa)
RD	$1.0 \pm 0.25$
TD	$1.2 \pm 0.6$

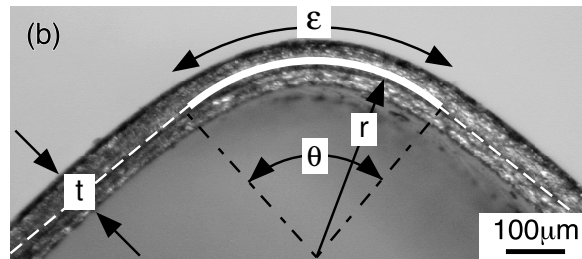
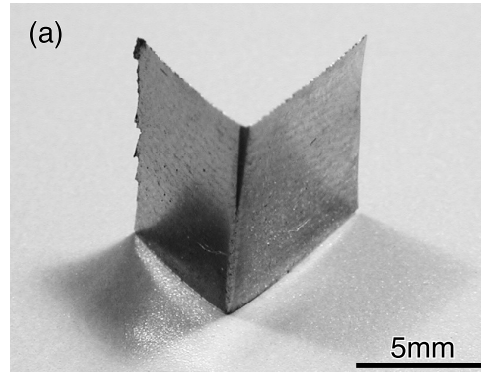


図 5.14: Bending test of the 96% cold-rolled foils (No. 41-1): (a) external view and (b) side view.

### 曲げ試験

冷間圧延箔は曲げ延性を有することが分かった。図 5.14 は、バンド組織をもつ 95% 冷間圧延箔 (No.47-1) を TD を軸に 86 度曲げたものである。箔表面には、引張側、圧縮側の両表面ともクラックの発生は認められない。この曲げ延性は、バンド組織、バンドフリー組織で差はなかった。

また、厚さ 23  $\mu\text{m}$  冷間圧延箔も、同様に曲げることができた。図 5.15 は、TD を軸に、90 度以上の塑性曲げを施した箔を示したものである。表面には、亀裂は観察されない。

引張側の表面における伸びを、曲げ角  $\theta$  および曲率半径  $r$  から見積もった。曲げた箔を横から観察し、箔の中央部で  $\theta$  及び  $r$  を測定する [図 5.14 (b)]。この中央部を曲げ変形における中立面と仮定すると、箔表面の引張伸び  $\epsilon$  は、以下の式で計算される。

$$\epsilon = \frac{(r + t/2)\theta - r\theta}{r\theta}$$

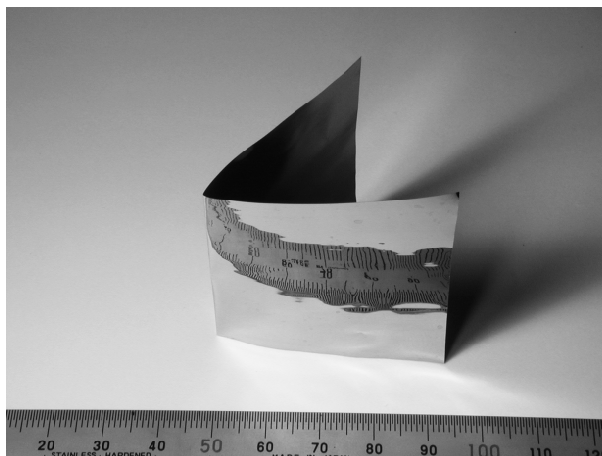


図 5.15: Bending test of the 99% cold-rolled, 23  $\mu\text{m}$ -thick foils (DS24-47).

表 5.5: Result of bending tests (FZ materials).

Sample No.	Reduction (%)	Deformation microstructure	Bending angle (degree)	Elongation on the tension-side (%)
47-1	95	Banded	86	12
41-1	96	Band-free	86	13

$$= \frac{t}{2r} \quad (5.1)$$

ここで、 $t$  は箔の厚さである。

求めた結果を表 5.5 にまとめた。バンド組織、バンドフリー組織に関わらず、12% もの大きな伸びが見積もられた。このように冷間圧延箔は塑性変形を有することが確認された。第 5.3.1 項 (114 ページ) で述べたように、引張試験ではマクロな伸びは検出されなかったものの、破断部近傍にはすべり線 (図 5.11) が、破面にはディンプル模様 (図 5.8) が観察されている。この箔の塑性変形能が曲げ試験の場合には明瞭に現れた。

### 5.3.2 再結晶箔の機械的性質

#### 再結晶開始温度

$\text{Ni}_3\text{Al}$  冷間圧延箔の再結晶開始温度は 773~823 K である。図 5.16 に、83% 冷間圧延箔 (サンプル No. 42-2) における熱処理に伴う硬度変化を示す。773 K 以下では 10 時間熱処理してもほとんど硬度が変わらず、光学顕微鏡による組織観察からも再結晶化は確認されなかった。823 K 以上では、熱処理時間の増加とともに急速に硬度が低下する。光学顕微鏡観察によって、823 K で 4 時間熱処理すると試料全面が再結晶化し一次再結晶が完了していることが認められた。さらに熱処理をつづけると再結晶粒は成長し、硬度は低下する。これまでに、ボロン添加  $\text{Ni}_3\text{Al}$  では、80% 冷間圧延材が 900 K、1 時間の熱処理で再結晶することが報告されている [4]。本研究で用いたボロンを添加していない化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  は、より低温で再結晶が開始した。

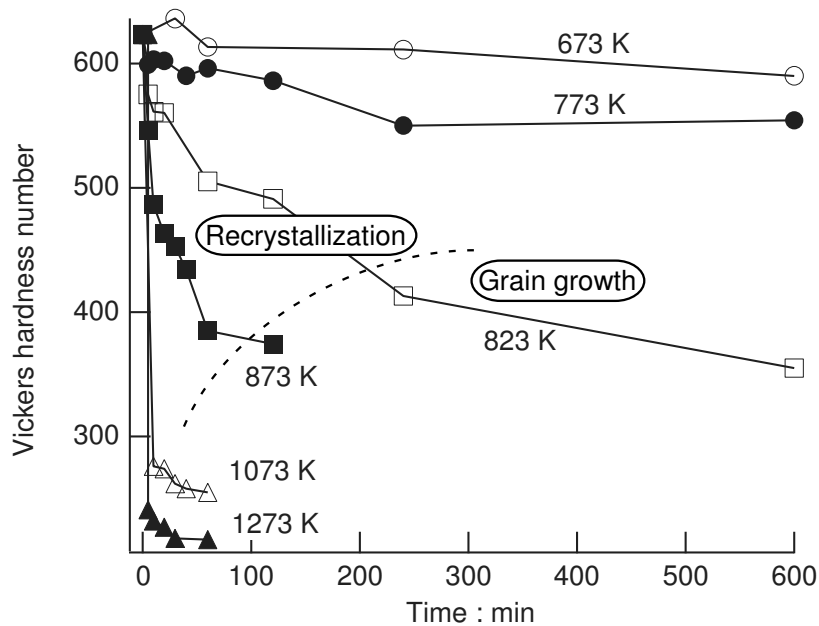


図 5.16: Vickers hardness number as a function of heat treatment time for different temperatures ranging from 673 K to 1273 K in the 83% cold-rolled foil (No. 42-2).

以下では、1273~1573 K とより高温で再結晶化させた  $\text{Ni}_3\text{Al}$  箔 (サンプル No. 31-2) について、その機械的性質を評価する。

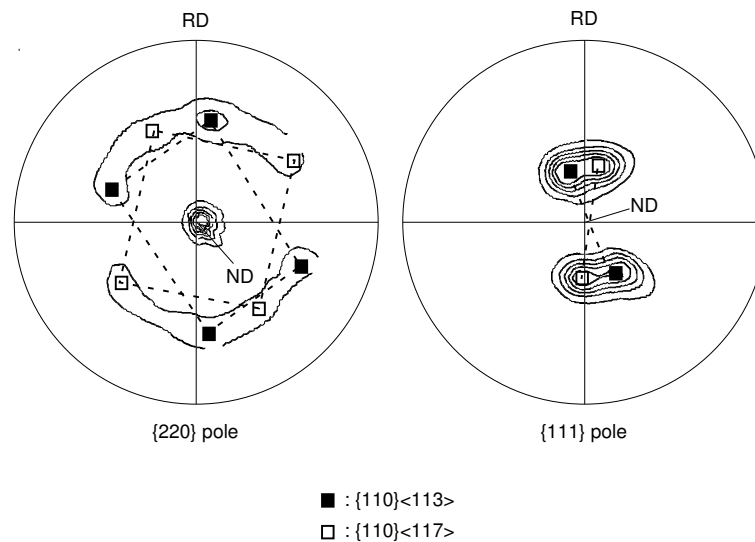


図 5.17: Rolling texture of the 92% cold-rolled foil: (a) {220} and (b) {111} pole figures.

### 圧延集合組織

本章で使用した厚さ  $73 \mu\text{m}$  の冷間圧延箔（サンプル No. 31-2）の圧延集合組織を，図 5.17 に示す．第 4 章で述べたように，2 つの {110} 集合組織で構成され，加工組織はバンド構造を有していた（表 4.5 を見よ）．

### 再結晶組織

図 5.18 に厚さ  $73 \mu\text{m}$ ，圧下率 92% の箔を 1273 K で 30 分熱処理した後の光学顕微鏡組織を示す．典型的な再結晶組織で，等軸結晶粒で構成され粒径は一様である．同様の均質な再結晶組織が，厚さ  $315 \mu\text{m}$ ，圧下率 67% の箔においても観察された．図 5.19 は平均粒径を熱処理温度（熱処理時間 30 分）に対してプロットしたものである．平均粒径は熱処理温度とともに大きくなる．圧下率の大きい厚さ  $73 \mu\text{m}$  の箔の方が，圧下率の低い厚さ  $315 \mu\text{m}$  の箔に比べて，平均粒径が小さい．圧下率が大きいほど蓄積された歪みエネルギーが大きくなり，再結晶核の発生頻度がより高くなるために，より微細な再結晶粒となると考えられる．

### 粒界性格分布

図 5.20 は 1273~1573 K で再結晶化した箔について， $\Sigma 1\sim 25$  の対応粒界とランダム粒界の面積率を棒グラフで示したものである．再結晶箔は  $\Sigma 1$ ， $\Sigma 3$  粒界及びランダム粒界の 3 つの粒界で主に構成されている．1273 K で再結晶化した箔には，わずかに  $\Sigma 5\sim 25$  の対応粒界が存在する．表 5.6 に，各粒界性格の面積率をまとめる．注目すべきことは， $\Sigma 1$  や  $\Sigma 3$  粒界の比率が高いことである．これらの粒界は，第 3 章で明らかにしたように，破壊に対する抵抗が強い．熱処理温度が高くなるにつれて， $\Sigma 1$  と  $\Sigma 3$  粒界を合わせた面積率が高くなり，これに伴って粒界破壊を起しやすいたランダム粒界の比率が減少す



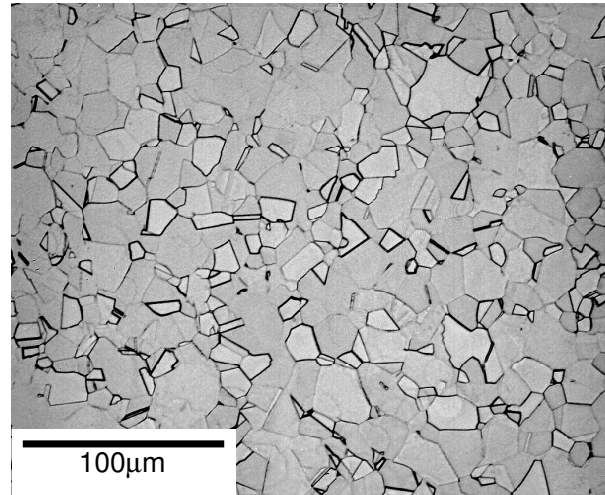


図 5.18: Microstructure of 73  $\mu\text{m}$ -thick foil recrystallized at 1273 K for 1.8 ks.

る傾向がみられる。一般に、 $\Sigma 1$  や  $\Sigma 3$  粒界の粒界エネルギーは低く移動度が小さく、これに対して  $\Sigma$  値の高い対応粒界やランダム粒界の粒界エネルギーは高く移動度が大きいと考えられる。図 5.20 や表 5.6 から、粒成長が主に高い  $\Sigma$  値の対応粒界やランダム粒界が移動することで起こり、その結果として  $\Sigma 1$  や  $\Sigma 3$  粒界の面積率が高くなったと考えられる。

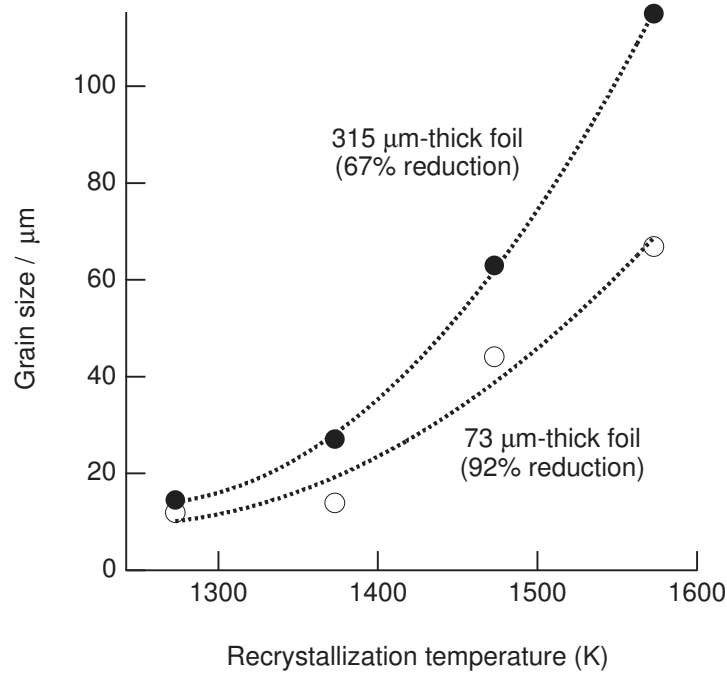


図 5.19: Average grain size as a function of recrystallization temperature for 73  $\mu\text{m}$ - (92% cold-rolled) and 315  $\mu\text{m}$ -thick (67% cold-rolled) foils.

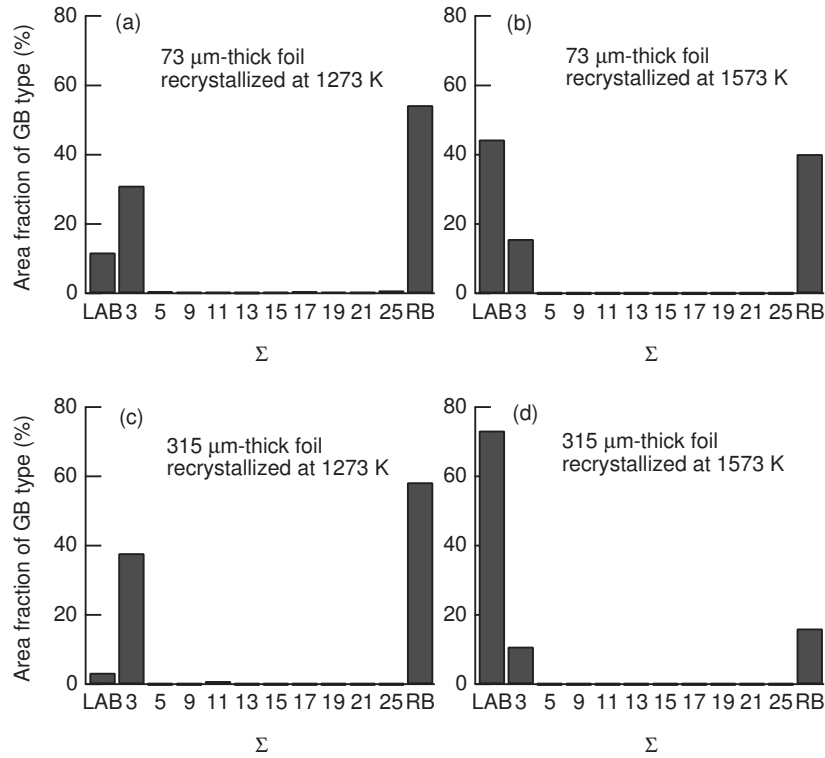


図 5.20: Area fraction of CSL boundaries between  $\Sigma$  1 (low angle boundary, LAB) and  $\Sigma$  25, and random boundaries (RB) in the recrystallized foils: (a) 73  $\mu\text{m}$ -thick, recrystallized at 1273 K, (b) 73  $\mu\text{m}$ -thick, recrystallized at 1573 K, (c) 315  $\mu\text{m}$ -thick, recrystallized at 1273 K and (d) 315  $\mu\text{m}$ -thick, recrystallized at 1573 K.

表 5.6: Area fraction of grain boundary types in the recrystallized foils of No. 31-2.

Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Heat treatment temperature (K)	Area fraction (%)				
		LAB	$\Sigma$ 3	LAB+ $\Sigma$ 3	$\Sigma$ 5-25	RB
73	1273	11.7	31.0	42.7	3.1	54.2
73	1573	44.3	15.6	59.9	0	40.1
315	1273	3.2	37.8	41.0	0.8	58.2
315	1573	73.2	10.8	84.0	0	16.0

### 引張特性

図 5.21 は 1273~1573 K で再結晶化させた箔の、室温における引張試験で得られた真応力-真歪み曲線である。全ての再結晶箔は、降伏後、ある程度の延性を示す。1573 K で再結晶化させた箔が最も高い延性を示し、破断伸びは厚さ 73  $\mu\text{m}$  の箔で 5.6%、厚さ 315  $\mu\text{m}$  の箔で 14% である。延性は再結晶温度の低下とともに低くなるが、1273 K で再結晶化させた箔でも 3% の破断伸びが得られている。このような引張延性ととも、図 5.22 に示すように、曲げ延性も有している。以上のように、本研究で作製した箔において

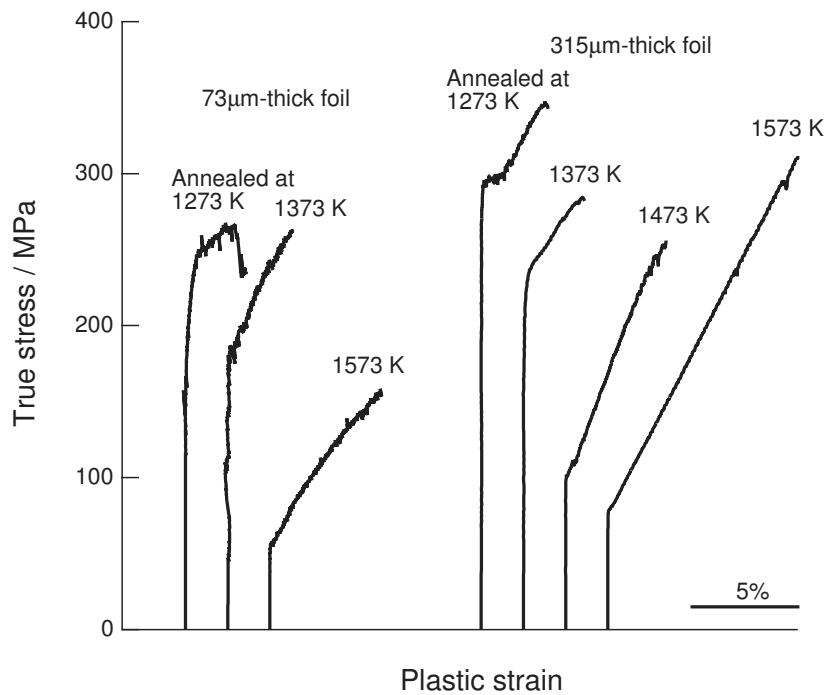


図 5.21: Stress versus strain curves for the foils recrystallized at temperatures ranging from 1273 K to 1573 K.

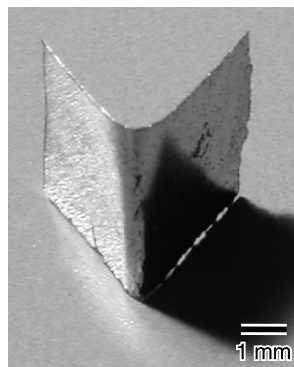


図 5.22: Photograph of 73  $\mu\text{m}$ -thick foil recrystallized at 1273 K, showing bending of more than 100 degrees.

は、再結晶化による脆化は大きな問題とならない。ここで得られたような延性は、通常、ボロンを添加しない多結晶体においては期待できないものである。

降伏応力は、再結晶温度が高くなるにつれて、低下した。これは、再結晶粒の平均粒径が再結晶温度とともに大きくなったためと考えられる。

図 5.23 に引張試験後の破面を示す。1273 K で再結晶化させた箔は、厚さ 73  $\mu\text{m}$  の箔及び厚さ 315  $\mu\text{m}$  の箔の両者とも、粒界破壊が主であった [図 5.23 (a), (c)]。1573 K で再結晶化させた箔では、粒内破壊している部分が観察される。この破壊様式の変化は、破断伸び (図 5.21) や  $\Sigma 1$  と  $\Sigma 3$  粒界の割合 (表 5.6) とよく対応している。つまり、再

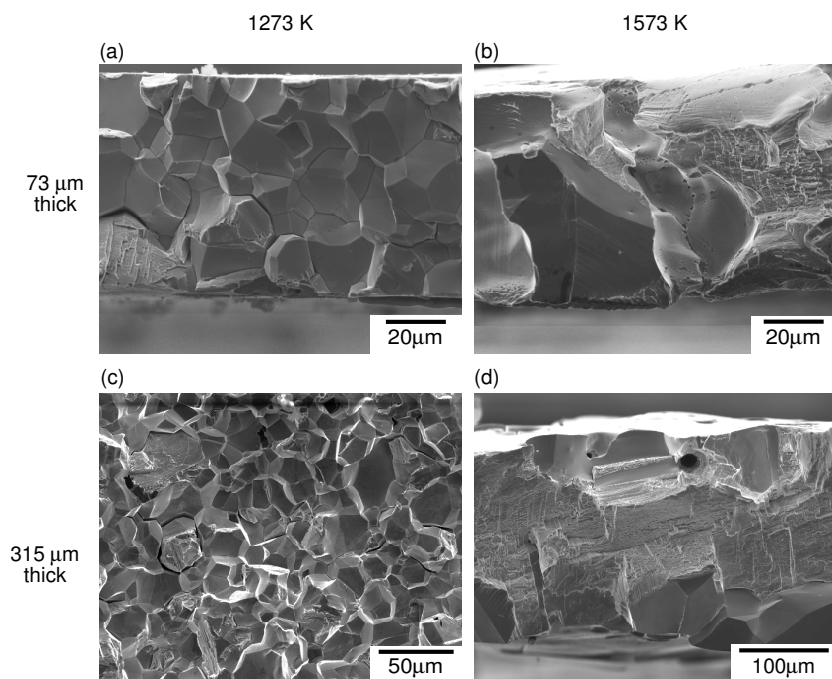


図 5.23: Fracture surfaces of the foils recrystallized at (a,c) 1273 K and (b,d) 1573 K: (a,b) 73  $\mu\text{m}$  (92% reduction) in thickness and (c,d) 315  $\mu\text{m}$  (67% reduction) in thickness.

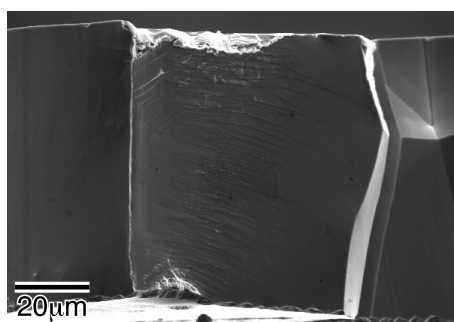


図 5.24: Fracture surfaces of the 73  $\mu\text{m}$ -thick (92% cold-rolled) foil recrystallized at 1573 K, showing an intergranular fracture of partial bamboo structure.

結晶温度が高くなると  $\Sigma 1$  と  $\Sigma 3$  粒界の割合が増えて粒界破壊が抑制され、それゆえに高い破断伸びが得られたものと結論される。

箔はバルクとは異なり、厚さ方向の再結晶粒の数が限られる。特に 1573 K で再結晶化させた厚さ 73  $\mu\text{m}$  の箔では平均粒径と厚さが同程度であり、厚さ方向に結晶粒が一つしかないというバンブー組織が形成されていると考えられる。この再結晶箔では実際に、図 5.24 の破面に示すように、クラックが箔の表面から裏面まで一つの粒界を伝播している部分がある。このような状況であっても、5.6% の破断伸びが得られていることは注目に値し、これは、最終的には破壊するような弱い粒界においても粒界脆性がある程度までは抑制されていたと云うことを意味する。

## 5.4 考察

### 5.4.1 冷間圧延箔の機械的性質

FZ 材冷間圧延箔を用いた研究から、冷間圧延箔が著しく加工硬化されていること、それにもかかわらず曲げ延性などのある程度の塑性変形能を有していることが明らかとなった。以下ではこの2点について考察する。また、本研究で得られた最も圧下率が高く最も薄い箔の機械的性質について調べた結果についても考察する。

#### 冷間圧延による著しい加工硬化

表 5.7 に本研究で得られたビッカース硬度及び引張破壊強度をまとめる。冷間圧延箔は、バンド組織、バンドフリー組織を問わず、圧延前の一方向凝固材と比べると高いビッカース硬度、高い破壊応力を有し、著しく加工硬化されていることが明らかとなった。95% 冷間圧延箔は 83% 冷間圧延箔に比べて破壊応力がわずかに高いことから考えると、少なくとも圧下率 95% までは加工硬化し続けているといえる。第 4 章で議論したように、冷間圧延においても引張試験と同様の  $\{111\}\langle 110 \rangle$  すべりによって塑性変形が進行する。そこで、ここでは冷間圧延による著しい加工硬化を第 2 章で議論したバルクの塑性変形機構をもとに議論する。

表 5.8 は、第 2 章で調べた化学量論組成及び非化学量論組成単結晶の加工硬化率を示したものである。加工硬化率は、化学量論組成である Ni-25Al において 274 MPa と最も大きい。Ni 過剰組成である Ni-24.5Al では 244 MPa とわずかに低く、さらに Ni 過剰組成である Ni-24Al では 2 段階の加工硬化を示すようになり (図 2.7)、加工硬化率は第 1 領域で 141 MPa、第 2 領域で 263 MPa であった。このように化学量論組成からのずれに従って加工硬化挙動は変化するものの、いずれの組成においても加工硬化率は、fcc 合金と比較して高い。例えば、Ni の加工硬化率は最も値が大きい第 2 領域においても 195 MPa に過ぎない (表 5.8)。これまで 3 元系  $\text{Ni}_3\text{Al}$  においても高い加工硬化率が報告されている [5]。

$\text{Ni}_3\text{Al}$  の高い加工硬化率は、第 2 章で議論した不動化-増殖律速型の塑性変形機構をもとに次のように理解できる。 $\text{Ni}_3\text{Al}$  では、KW 機構による不動化とこれを補う増殖が、室温における変形を律速すると考えられる。筆者が提案したモデルでは、図 2.21 に示したように、KW 機構による不動化と、superkink 張り出しによる増殖を繰り返して、塑性変形が進行する。この過程では、変形に伴って大量の不動転位が発生する。実際に、引張試験後の変形組織においては、KW 機構によって不動化したと考えられる直線状のらせん転位が多数観察される (図 2.16)。この変形とともに増加する不動転位が、著しい加工硬化を引き起こしていると考えられる。

化学量論組成においては、室温で引張試験をすると、ネッキングすることなく均質変形し、破壊するまで直線状に加工硬化する (図 2.3, Ref. [3,6,7])。Ni 過剰組成においても、化学量論組成からずれるに従って変形初期に容易すべり領域 (第 1 領域) は観察されるようになるものの、その後は化学量論組成と同様に直線的に加工硬化する (図 2.7)。ま

表 5.7: Cold-rolled foils for mechanical testing.

Sample No.	Al content (at%)	Reduction (%)	Deformation microstructure	Vickers hardness (HV)	Fracture strength (GPa)
47-1	24.7	83	Banded	649	1.9
		95	Banded	—*	2.0
42-2	24.8	83	Band-free	604	1.7
		95	Band-free	—*	2.0
DS24-47	24.0	95	Banded	650	—*
		99	Banded	560	1.0~1.2**
As grown (FZ)	25			260	0.5~0.6 [3]
As grown (IC)	24			210	—*

\* unmeasured.

\*\* Average values.

た、図 5.6 に示したように、加工軟化は見られない。これらの結果は、2 元系 Ni<sub>3</sub>Al がかなりの程度の歪みを蓄積できることを示唆する。以上の加工硬化挙動が、高いビッカース硬度、高い破壊応力をもたらしたものと考えられる。これは、冷間圧延箔ではセル化などの転位の再配列が見られないという第 4 章の結果からも支持される（第 4 章の図 4.7）。

加工組織の影響は余り大きくはないものの、83% 冷間圧延箔では、バンド組織をもつ方がバンドフリー組織をもつ方よりも、わずかに高いビッカース硬度及び破壊応力を示した（表 5.7）。第 4 章で明らかにしたように、バンド組織においては、隣接するバンド間に、RD 結晶方位が連続的に変位する遷移領域が存在する（図 4.7）。この遷移領域はバンド内に比べて歪みの蓄積が高いと考えられ、それゆえにバンド組織はバンドフリー組織に比べてより加工硬化していると考えられる。ただし、その差は小さい。また、圧下率 95% になると消えてしまう（表 5.7）。これは、後で議論するように、圧下率 95% 付近で蓄積できる歪み量が飽和し始めるためではないかと考えられる。

### 冷間圧延箔の塑性変形

Ni<sub>3</sub>Al 冷間圧延箔は曲げ延性を有していた（図 5.14）。引張試験ではマクロな伸びは見られなかったものの、試験後の破断部近傍には明瞭なすべり線（図 5.11）が、破面にはデンプル模様（図 5.8 – 5.10）が観察された。これらの結果は、冷間圧延箔はある程度の塑性変形能を有していることを意味する。以下では、曲げ変形の場合について、冷間圧延箔の変形機構を検討する。

曲げ変形など不均一な塑性変形を受けた結晶中には、統計的に蓄積される転位 (Statistically stored dislocations) の他に、幾何学的に要請される転位 (Geometrically Necessary

表 5.8: Work hardening rate (WHR) at room temperature in tension along near [001] in Ni<sub>3</sub>Al and Ni.

Alloy	WHR, $d\tau/d\gamma^a$ (MPa)	$(d\tau/d\gamma)/\mu^b$	Ref.
Ni <sub>3</sub> Al (Ni-25Al)	274	0.0036	2nd chapter
Ni <sub>3</sub> Al (Ni-24.5Al)	244	0.0032	of this study
Ni <sub>3</sub> Al (Ni-24.5Al)	1st stage: 141	0.0018	
	2nd stage: 263	0.0034	
Ni	1st stage: 110	0.0014	Haasen 1958 [8]
	2nd stage: 195	0.0024	

<sup>a</sup>  $\tau$  and  $\gamma$  represent resolved shear stress and shear strain.

<sup>b</sup>  $\mu$  represents shear modulus: 77 GPa for Ni<sub>3</sub>Al [9] and 80 GPa for Ni.

dislocations: 以下, GN 転位) が存在する [10–12]. 例えば, 曲げ変形を受けた結晶中には, 同符号の GN 刃状転位が過剰に存在しなければならない. 例えば, 図 5.25 に示すように, 厚さ  $t$  の箔を引張側表面で  $\varepsilon$  の伸びとなるように曲げ変形を受けた結晶中に存在しなければならない GN 刃状転位密度  $\rho_{GN}^e$  は, 以下のように見積もることができる. 図 5.25 (b) のように, 厚さ方向を  $z$  軸に引張・圧縮方向を  $x$  軸にとると,  $x$  軸方向の塑性歪み量  $\varepsilon_x$  は,

$$\varepsilon_x = \frac{2\varepsilon}{t}z \quad (5.2)$$

とかける. ここでは中立面を箔中央 ( $z = 0$ ) とした. 図 5.26 に  $\varepsilon_x$  の  $z$  依存性をプロットした. 曲げ変形をうけた結晶では, 厚さ方向で歪み量  $\varepsilon_x$  が一定ではなく傾斜している. 簡単のために, 箔表面は (111) 面に平行で引張・圧縮 ( $x$  軸) 方向は  $[\bar{1}10]$  とし, この (111) 面上にバーガスベクトル  $\vec{b} = a/2[\bar{1}10]$  ( $a$  は格子定数) をもつ箔の幅と同じ長さの刃状転位が存在する場合を考える. この刃状転位がある面に一つ存在すると, 存在する面より上の部分が下の部分に比べてバーガスベクトル長さ  $b$  だけ延びていることになる. つまり, 厚さ方向の歪み量変化が GN 刃状転位密度  $\rho_{GN}^e$  とバーガスベクトル長さ  $b$  の積と等しくなる. これを式で書くと, 以下のような\*1.

$$\rho_{GN}^e b = \frac{d\varepsilon_x}{dz} \quad (5.3)$$

式 5.3 に式 5.2 を代入することで, GN 刃状転位密度  $\rho_{GN}^e$  を以下のように求めることができる.

$$\rho_{GN}^e = \frac{2\varepsilon}{tb} \quad (5.4)$$

ここで,  $b = a/\sqrt{2}$  で Ni<sub>3</sub>Al の格子定数  $a$  は 0.3564 nm である [13]. 箔の厚さ  $t$  が 100  $\mu\text{m}$ , 引張側表面での伸び  $\varepsilon$  が 0.1 (10%) の場合, 式 5.4 より, 曲げ変形を受けた結晶中に存在する GN 刃状転位密度  $\rho_{GN}^e$  は  $7.94 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$  となる.

\*1 ここでは, 式 5.2 で与えられる歪み量  $\varepsilon_x$  が厚さ方向の位置  $z$  の連続関数であると取り扱った.

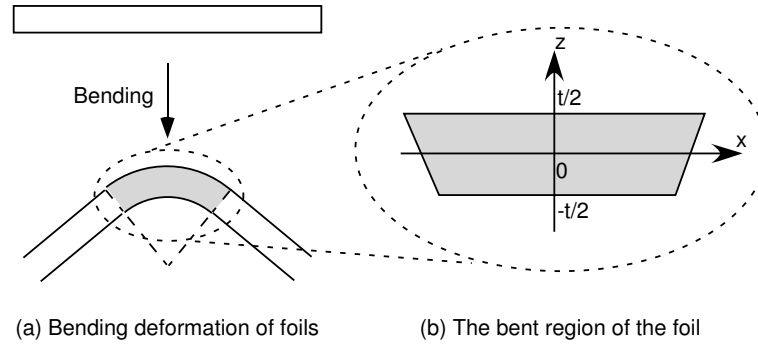


図 5.25: Schematic drawing of bending of foils: (a) bending deformation and (b) bent parts of dislocation.

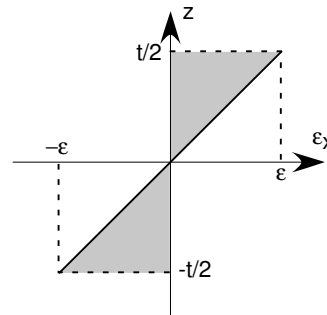


図 5.26: Schematic plots of bending strain as a function of distance from the center along the thickness direction.

実際には、箔表面は  $\{111\}$  ではなく  $\{110\}$  に平行であり、引張（圧縮）方向は  $\langle 110 \rangle$  ではなく  $\langle 112 \rangle$  に近い（第4章，表 4.1）。そのため刃状転位が存在する  $\{111\}$  面は箔表面と平行ではなく、またバーガースベクトルも引張・圧縮方向に平行ではない。ある  $\{111\}$  面上に任意のバーガースベクトルをもつ刃状転位が存在する場合、引張・圧縮方向すなわち  $x$  軸方向の歪み量  $\varepsilon_x$  は、バーガースベクトル長さに Schmid 因子をかけたものに等しい。言い換えれば、前段で見積もった GN 刃状転位密度  $\rho$  に Schmid 因子の逆数をかければ、結晶方位の違いを補正できることになる。引張（圧縮）方向が  $\langle 112 \rangle$  の場合に最も高い Schmid 因子は 0.408 であり、このとき GN 刃状転位密度  $\rho_{GN}^e$  は  $1.9 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$  となる。また、上の見積もりでは Ni<sub>3</sub>Al が L1<sub>2</sub> 規則構造を有することを考慮していない。L1<sub>2</sub> 規則構造においては、上で仮定したバーガースベクトル  $\vec{b} = a/2\langle 110 \rangle$  をもつ刃状転位は不完全転位であり、完全転位はその 2 倍となる。しかし、第 2 章で述べたように、Ni<sub>3</sub>Al の完全転位は逆位相境界をはさんで 2 つの不完全転位（バーガースベクトル  $\vec{b} = a/2\langle 110 \rangle$ ）に分解していることが知られている。すなわち、曲げ変形を受けたという形態から要請される GN 刃状転位密度を計算する場合には、前段で行ったように、この不完全転位を仮定すればよいことになる。

本研究における曲げ変形は外力によるものであり、転位のすべり運動によって変形したと考えられる。実際に、最近、筆者らのグループが行った実験によって、曲げ変形がす



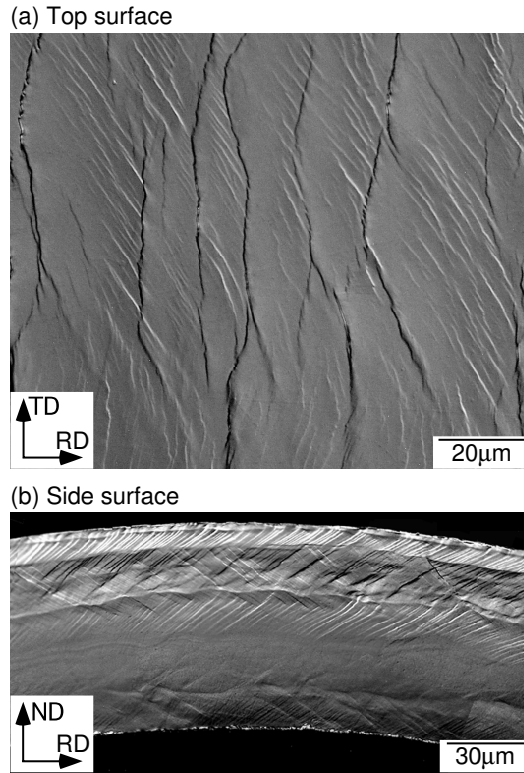


図 5.27: Slip traces of the 95% cold-rolled  $\text{Ni}_3\text{Al}$  foil appered after bending deformation ( $\epsilon=6.0\%$ ): (a) on the top surface; (b) on the side surface [14].

べり変形によって起こっていることが明らかとなった [14]. あらかじめ表面と側面を鏡面研磨した箔を曲げ変形したところ、表面及び側面に明瞭なすべり線が観察された (図 5.27). 2 面トレース解析の結果、すべり面は通常の変形と同様に  $\{111\}$  面であることが分かった. 側面におけるすべり線のコントラストは、引張及び圧縮側の両表面近傍で強く、箔の中央付近では弱い. これは、曲げ変形の中立面が箔の中央付近にあることを意味している. 第 2 章で述べたように、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  変形組織にはらせん転位が多数観察されることから、冷間圧延箔の曲げ変形においてもらせん転位の存在を仮定するのが妥当と考える. そこで、ここではらせん転位のすべり運動によって刃状転位が導入される過程を以下のように考察した (図 5.28). 単純化のために、図 5.28 (a) に示したような、箔の厚さ方向を貫通する一本のらせん転位におけるすべり運動を考える. 曲げ変形を起こすような外力が働くと、バーガースベクトル  $\vec{b}$  に平行ならせん転位が引張側と圧縮側で反対方向に動く (図 5.28 (b)). その結果、図 5.28 (c) に “e” で示したように、刃状転位が導入される. ここで、箔表面におけるらせん転位の移動距離を  $l_s$  とすると、導入された刃状転位の長さ  $l_e$  は

$$l_e = \frac{2b}{z} l_s \quad (5.5)$$

とかける. ここでも  $z=0$  を中立面と仮定した. 式 5.5 から、らせん転位がすべり運動することで、刃状転位が導入されることが分かる.

以上から、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  冷間圧延箔は圧下率 95% 以上の著しい圧延変形を受けた後であるに

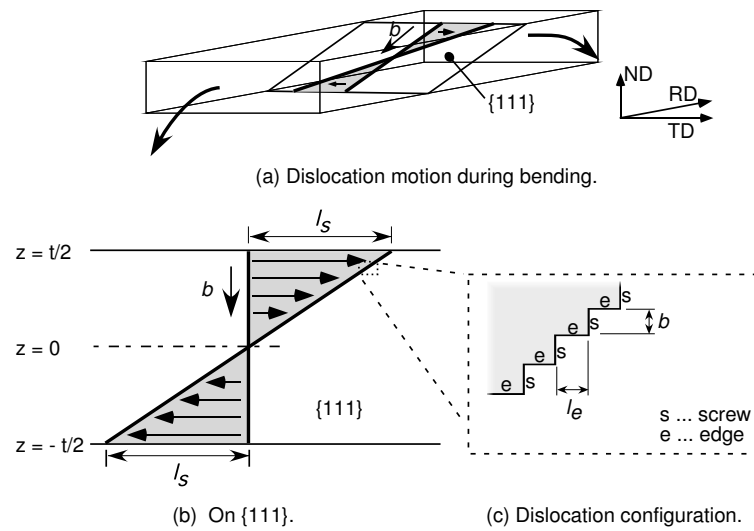


図 5.28: Schematic illustrations of (a,b) screw dislocation's motion during bending deformation and (c) dislocation configuration after bending.

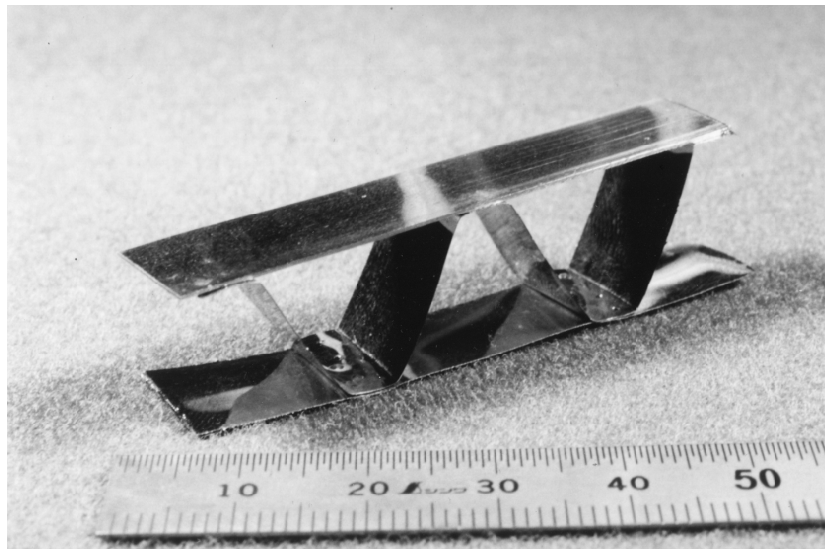


図 5.29: Honeycomb structure using Ni<sub>3</sub>Al cold-rolled foils. The corrugated core is formed by cold press working.

も関わらず、転位のすべり運動が可能で、それによってさらに約  $2 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$  のGN刃状転位が導入できるということが分かった。この塑性変形能は、箔を様々な形状に加工する上で望ましい性質である。例えば、箔の曲げ延性を活かすと、図 5.29 に示すように、ハニカム構造をつくることができる。図 5.29 は、箔を曲げ加工することによって角形のコアを作製し、上下 2 枚の箔にレーザー溶接したものである。この構造によって比強度をバルク材より高くすることができ、Ni<sub>3</sub>Al の優れた高温特性を活かして軽量耐熱合金として使用できると期待される。

### 厚さ 23 $\mu\text{m}$ 箔の機械的性質

99% 冷間圧延して作製した厚さ 23  $\mu\text{m}$  箔は著しい加工硬化や曲げ延性など、上で議論した 83% 及び 95% 冷間圧延箔と同様の機械的性質を有していた。ただし、同じサンプルを 95% 冷間圧延した箔と比較するとビッカース硬度は小さく、加工軟化する傾向が見られた (表 5.7)。引張破壊応力はばらつくものの最大でも RD で 1.3 GPa, TD で 1.8 GPa であり、化学量論組成 95% 冷間圧延箔の 2.0 GPa と比べると小さい (表 5.7)。以上の比較から、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  では圧下率 95% 以上において加工軟化が生じるといえる。先に議論したように  $\text{Ni}_3\text{Al}$  は相当の歪みを蓄積できる能力を有しているが、それにも限界があり、圧下率 95% 付近で飽和するものと考えられる。Al や Ni などの fcc 合金では、セル化などの転位の再配列によって加工軟化する。しかし、第 4 章で議論したように、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  では、KW 不動化機構によって転位運動が 2 次的に制限されるために転位の再配列が起こりにくく、これによる加工軟化は考えにくい。おそらく、塑性変形によって増殖した転位の一部が箔表面から抜けてしまうために加工軟化したのではないかと考えられる。

## 5.4.2 再結晶箔の機械的性質

### 引張延性

冷間圧延によって作製した箔は、再結晶後も比較的高い延性を持つことが明らかとなった。これは、結果でも述べたように、 $\Sigma 1$  および  $\Sigma 3$  粒界の割合が高いことによる。第 3 章の双結晶引張試験片を用いた研究で明らかになったように、これらの特殊な粒界は単結晶と同程度の破壊応力を有する。他にも、これらの特殊粒界の破壊に対する高い抵抗力を示唆する結果が、Hanada ら [15] や Lin&Pope [16] によって報告されている。これらの結果から、 $\Sigma 1$  や  $\Sigma 3$  粒界が存在することで  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の延性は増加するといえる。

これまでの報告をみると、鑄造—均質化材がほとんど延性を示さないのに対して、再結晶材は 3~15% の延性を示す場合がある [15, 17-21]。Ni 過剰側に組成がずれるほど高い延性を示す傾向にあるが、化学量論組成においても 5~7% の延性が報告されている [15, 19]。延性の違いは、鑄造、冷間圧延という過程に由来するよう見える。通常は  $\text{Ni}_3\text{Al}$  を冷間圧延することは難しいが、一旦、この壁を乗り越えることができれば、再結晶箔はある程度の引張延性を示すことができるのかもしれない。本研究の場合は、一方向凝固が鍵であり、これによって強冷間圧延が可能となって、強い圧延集合組織が形成された。この強い圧延集合組織が、再結晶における  $\Sigma 1$  や  $\Sigma 3$  粒界の高い割合をもたらした可能性が考えられる。今後、圧延集合組織及び再結晶集合組織の詳細な解析が必要である。

箔では厚さ方向にわずかな数の結晶粒しか存在せず、場合によっては表面から裏面まで弱い粒界すなわち高  $\Sigma$  値粒界やランダム粒界がつながる可能性がある。この弱い粒界のつながりによって、延性が制限されることが考えられる。特に、バンブー構造の箔では他の粒界によってクラックの進行が止められることがなく、一個の最も弱い粒界によって延性が支配される。これはまさに図 5.24 に示されている場合である。この図に示されている粒界は、破壊様式が粒界破壊であることから考えて、 $\Sigma 1$  や  $\Sigma 3$  粒界ではなく、高  $\Sigma$  値粒界やランダム粒界などの弱い粒界である。この様に弱い粒界が表面から裏面まで突っ切っ

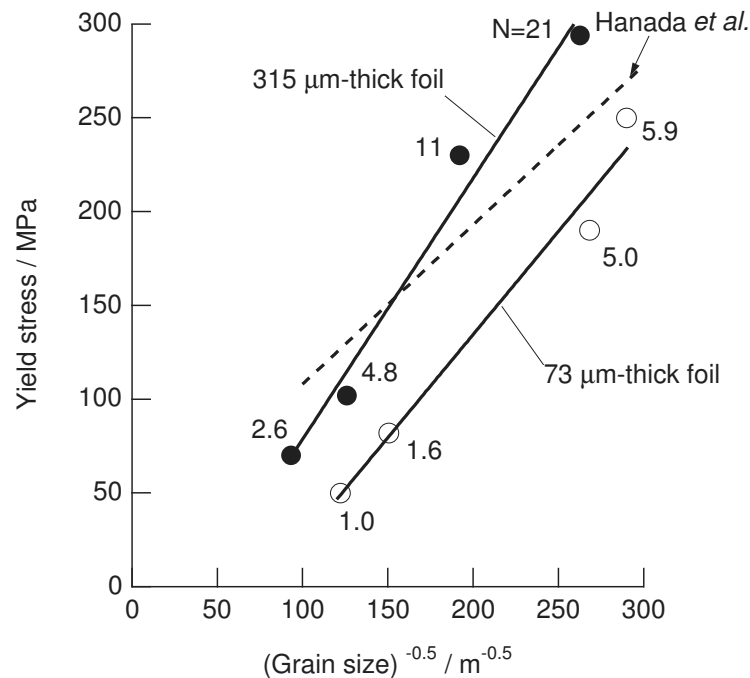


図 5.30: Yield stress as a function of the inverse of the square root of grain size in 73  $\mu\text{m}$ - (open circle) and 315  $\mu\text{m}$ -thick (solid circle) foils recrystallized at temperatures higher than 1273 K foils. Numbers adjacent to the data points show the numbers of grains across the foil thickness, which is calculated by dividing the thickness by the grain size. Dashed line represents the results of recrystallized Ni<sub>3</sub>Al sheet (1.5 mm in thickness) reported by Hanada et al. [15].

ている部分があるにもかかわらず、箔はある程度の延性を示した。これは、 $\Sigma 1$  や  $\Sigma 3$  粒界以外の粒界もある程度のクラック進展に対する抵抗力を持っていることを意味する。第 3 章では、最も脆いランダム粒界でも 2% 程度の延性を持つことを明らかにした。以上より、冷間圧延-再結晶箔は、粒界性格分布によらず、2% 以上の延性をもつと結論される。

### 降伏応力

図 5.30 に降伏応力と平均結晶粒径の関係、いわゆる Hall-Petch プロットを示す。再結晶箔の降伏応力は、平均結晶粒径の減少とともに増加し、一般の金属と同様に、粒界が転位運動の障害として働いていることがわかる。この点では、本研究における再結晶箔は、Hanada らが報告した厚さ 1.5 mm のバルク再結晶材 (図 5.30 の点線) と変わらない。

しかし、本研究における再結晶箔では、厳密には Hall-Petch の関係が成り立たないという違いがある。例えば、より薄い厚さ 73  $\mu\text{m}$  箔は厚さ 315  $\mu\text{m}$  箔に比べて降伏応力が低い。また、この 2 つの箔では、Hall-Petch プロットにおける傾きも異なり、厚さ 73  $\mu\text{m}$  箔で  $1.10 \text{ MPa m}^{1/2}$ 、厚さ 315  $\mu\text{m}$  箔で  $1.39 \text{ MPa m}^{1/2}$  である。

Hall-Petch の関係が厳密に成り立たない理由として、2 つ考えられる。一つは、粒径の大きい 1573 K 再結晶箔では  $\Sigma 1$  の割合が多く (表 5.6)、これらの粒界が転位運動の障害としては、ランダム粒界などと比べてそれほど効果的に働かず、そのため、降伏応力が小さくなるということが考えられる。ただし、これだけでは、同程度の粒径をもつ箔におい

て、厚さの小さい方が降伏応力が小さい理由を説明できない。薄箔において Hall-Petch の関係が成り立たないもう一つの理由として、厚さ方向の結晶粒の数が少ないことが挙げられる。図 5.30 に示してあるように、厚さ方向の結晶粒系の数  $N$  は、特に厚さ  $73 \mu\text{m}$  箔において特に小さく、全てにおいて 10 に満たない。Miyazaki らによる報告によると、一般に、 $N$  が 5~20 というある臨界数を下回ると、隣接する結晶粒からの拘束が弱くなって、降伏応力が  $N$  とともに減少する [22]。おそらくこの効果が  $\text{Ni}_3\text{Al}$  箔においても現れたものと考えられる。

## 5.5 結言

まず、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  冷間圧延箔の室温における機械的性質について調べた結果、以下のことが分かった。

1. 冷間圧延箔のビッカース硬度は 560~650 HV、破壊応力は 1.0~2.0 GPa であり、焼鈍材と比べて非常に高い。これは冷間圧延によって著しく加工硬化されたことを意味する。圧下率が 95% を超えると加工軟化する傾向がみられた。
2. 圧下率 83% においては、バンド組織の箔はバンドフリー組織の箔に比べてわずかに硬度及び破壊応力が高いが、このわずかな差は圧下率 95% では消えてしまう。
3. 引張伸びはほとんどないが、曲げ延性はある。曲げ変形による引張側表面の塑性伸びは、95% 冷間圧延箔において 12% と見積もられた。これは、バンド組織の有無によらない。以上の塑性変形能を有することによって、冷間圧延箔はハニカム形状などへ加工が可能である。

次に、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  再結晶箔の室温における機械的性質について調べた結果、以下のことが分かった。

1. 83% 冷間圧延箔は 823 K 以上で再結晶化する。
2. 再結晶箔は 3.0~14.6% の引張延性及び曲げ延性をもつ。これは、通常凝固で得られた  $\text{Ni}_3\text{Al}$  多結晶がほとんど延性が示さないこととは対照的で、強圧延された箔においては再結晶化による粒界脆化は問題とならないことが確認された。
3. 高い延性は、 $\Sigma 1$  および  $\Sigma 3$  粒界の割合が多いことによる。
4.  $\Sigma 1$  や  $\Sigma 3$  粒界以外の弱い粒界が延性を制限するような場合でも、再結晶箔は少なくとも 2% 程度の延性を有すると考えられる。
5. 降伏応力は粒径に反比例して高くなるが、厳密には Hall-Petch の関係が成立しない。

## 第5章の参考文献

- [1] 川田, 松浦, 水野, 宮川 (編) . 材料試験. 共立出版株式会社, 1967.
- [2] D. G. Brandon. *Acta metall.*, **14**, p. 1479, 1966.
- [3] T. Hirano and T. Kainuma. *ISIJ International*, **31**, pp. 1134–1138, 1991.
- [4] G. Gottstein, P. Nagpal, and W. Kim. *Mater. Sci. Eng. A*, **108**, pp. 165–179, 1989.
- [5] P. Veysseyre and G. Saada. In F. R. N. Nabarro and M. S. Duesbery, editors, *Dislocations in Solids*, **10**, chapter 53, pp. 254–441. Noth-Holland, Amsterdam, 1996.
- [6] T. Hirano. *Scripta Metall. Mater.*, **25**, pp. 1747–1750, 1991.
- [7] T. Mawari and T. Hirano. *Intermetallics*, **3**, pp. 23–33, 1995.
- [8] P. Haasen. *Phil. Mag. A*, **3**, p. 384, 1958.
- [9] M. Nakamura. In J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, editors, *Intermetallic compound*, **1**, p. 873. John Wiley, Chichester, UK, 1994.
- [10] J. F. Nye. *Acta metall.*, **1**, pp. 153–162, 1953.
- [11] M. F. Ashby. *Phil. Mag.*, **21**, pp. 399–424, 1970.
- [12] N. A. Fleck, G. M. Muller, M. F. Ashby, and J. W. Hutchinson. *Acta metall. mater.*, **42**, pp. 475–487, 1994.
- [13] K. Aoki and O. Izumi. *Phys. stat. sol. (a)*, **32**, pp. 657–664, 1975.
- [14] S. Kobayashi, M. Demura, K. Kishida, and T. Hirano. **753** of *MRS Symp. Proc.*, pp. BB5.20.1–BB5.20.6, Boston, MA, 2003. MRS.
- [15] S. Hanada, T. Ogura, S. Watanabe, O. Izumi, and T. Masumoto. *Acta metall.*, **34**, pp. 13–21, 1986.
- [16] H. Lin and D. P. Pope. *Acta metall. mater.*, **41**, pp. 553–562, 1993.
- [17] K. Aoki and O. Izumi. *Trans. JIM*, **19**, pp. 145–151, 1978.
- [18] E. P. George, C. T. Liu, and D. P. Pope. *Scripta Metall. Mater.*, **28**, pp. 857–862, 1993.
- [19] S. Hanada, S. Watanabe, and O. Izumi. *J. Mater. Science*, **21**, pp. 203–210, 1986.
- [20] A. Chiba, S. Hanada, S. Watanabe, T. Obana, K. Tanosaki, and M. Fujita. *Mater. Trans. JIM*, **33**, pp. 503–508, 1992.
- [21] A. Chiba, S. Hanada, S. Watanabe, T. Abe, and T. Obana. *Acta metall. mater.*, **42**, pp. 1733–1738, 1994.
- [22] S. Miyazaki, K. Shibata, and H. Fujita. *Acta metall.*, **27**, pp. 855–862, 1979.

## 第6章 総括

本研究では、FZ法を応用して作製した2元系化学量論組成単結晶及び双結晶を用いて、これまで第3元素添加合金を用いた研究では分からなかった $\text{Ni}_3\text{Al}$ のマクロな機械的性質を明らかにした。さらに、FZ法によって一方向凝固した2元系化学量論組成合金が高い延性を有することに着目し、冷間圧延によって、これまでボロン添加合金では実現できていない箔を作製し、その機械的性質を評価した。以下に各章の総括をまとめた。

第1章序論では、従来の研究では2元系化学量論組成 $\text{Ni}_3\text{Al}$ の性質が十分に分かっていないことを指摘し、2元系化学量論組成合金に関して単結晶の塑性変形及び双結晶の粒界破壊を研究から $\text{Ni}_3\text{Al}$ のマクロな基機械的性質を明らかにするという本研究の第一の目的について説明した。また、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ の新しい用途開発の一例として耐熱金属箔について検討し、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 箔の作製と評価という第2の目的を説明した。これらの目的を達成するためにFZ法による一方向凝固技術が有効であることを述べ、本研究の方法を説明した。

第2章では、FZ法で育成した2元系化学量論組成及びNi過剰組成の単結晶を用い、単結晶の塑性変形を研究した。様々な結晶方位による圧縮・引張試験の結果、2元系化学量論組成単結晶においては降伏応力の結晶方位異方性や圧縮-引張異方性が存在しないことが明らかとなった。従来の3元系単結晶を用いた研究で報告されてきた降伏応力の異方性は、第3元素の影響によって現れた外因的なもので、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 単結晶本来の性質ではないと結論した。得られた結果は $\text{Ni}_3\text{Al}$ の塑性変形が(111)面上のせん断応力のみによって支配されることを意味しており、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ の逆温度依存性が(010)面のせん断応力や複雑な転位芯構造によってもたらされたものではないことが明らかとなった。ここでは、逆温度依存性が、(010)面上と(111)面上の逆位相境界エネルギーの差を駆動力とする転位不動化機構(KW機構)によって定性的に説明できることを示した。さらに、歪み速度急変試験によって、2元系化学量論組成及びNi過剰組成単結晶においては、定常状態の変形応力が歪み速度に依存しないことを見出した。この結果から、従来、3元系合金において報告されたわずかな歪み速度依存性については、第3元素の影響によって現れたものであると考察した。歪み速度に依存しない変形応力は、塑性変形の律速過程が転位の増殖過程と考えれば理解できることを示した。ここでは、KW機構による不動転位間に存在するsuperkinkの張り出しによって転位が増殖すると考え、この増殖過程が定常的に起こるために必要な臨界応力によって変形応力が支配される新しい塑性変形モデルを提案した。このモデルによって、2元系化学量論組成 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 単結晶の塑性変形に関する本研究で得られ

た実験結果を定量的に記述できることが明らかとなった。本モデルを用いた定量解析から KW 不動化の駆動力は  $126 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  と見積もられ、これは TEM 観察や計算によって求められた (010) 面及び (111) 面上の逆位相境界エネルギーを用いた計算値と良い一致を示した。

第3章では、FZ法で育成した延性のある一方向凝固材をスキンプラス圧延-再結晶することで粗大結晶粒板材を作製し、そこから切り出した双結晶引張試験片を用いて  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の粒界破壊特性を研究した。その結果、ランダム粒界双結晶を含む全ての双結晶は、ある程度の延性を示してから破壊することが分かった。破壊様式は粒界性格に依存し、 $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$  粒界は粒内破壊するのに対して、 $\Sigma 5$ 、 $\Sigma 7$ 、 $\Sigma 13a$  粒界及びランダム粒界は粒界破壊することが明らかとなった。この結果から、 $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$  粒界は、バルクと同程度以上の破壊応力を有すると結論した。破壊応力及び破断伸びを、隣り合う結晶粒の最小回転角 disorientation の関数としてプロットすることで、各粒界性格における粒界結合力を以下のように見積もった。 $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$  粒界の粒界結合力は、バルク単結晶と同程度に高い。これに比べると、 $\Sigma 5$ 、 $\Sigma 7$ 、 $\Sigma 13a$  粒界の粒界結合力は小さく、ランダム粒界の粒界結合力はさらに小さい。ここで見積もられた粒界結合力の傾向は、既報の粒界エネルギーに関する傾向と定性的に一致することを確認した。このようにマクロな破壊特性が粒界性格に強く依存することが明らかとなった。以上の研究はボロン添加によらなくとも粒界性格制御によって延性化できることを裏付けた。具体的には、本研究で用いた一方向凝固材の高い延性が、 $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$  粒界といった結合力の高い粒界が多く存在しているためであるということをはっきりさせることが出来た。

第4章では、一方向凝固によって延性が改善された  $\text{Ni}_3\text{Al}$  を用いて、冷間圧延による箔の作製について研究した。その結果、一方向凝固した  $\text{Ni}_3\text{Al}$  は、99% まで冷間圧延が可能で、 $23 \sim 351 \mu\text{m}$  厚さの箔を作製することができた。一方向凝固材はほとんどが単結晶であり、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  単結晶が従来の報告（圧下率 80%）よりもさらに強圧延が可能であることが分かった。一部の FZ 材には柱状組織が含まれていたが、冷間圧延能には影響しなかった。この FZ 材の柱状組織には  $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$  粒界の頻度が高いことが知られている。また、第3章において明らかになったように、これらの粒界は単結晶と同程度の破壊応力を有する。以上より、FZ 材に含まれていた柱状組織は  $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$  粒界などの強い粒界で構成されていたために、単結晶と同様の高い冷間圧延能をもつに至ったと考察した。冷間圧延箔は強い  $\{220\}$  集合組織を形成し、TEM による加工組織観察ではセル化などの転位の再配列や双晶変形はみられなかった。以上は、第2章で議論したのと同様な  $\{111\}\{110\}$  すべりによって、塑性変形した結果と理解できた。

第5章では、第4章で作製した冷間圧延箔及び再結晶箔の機械的性質を研究するために、硬さ試験、引張試験及び曲げ試験を行った。冷間圧延箔はビッカース硬度が  $560 \sim 650 \text{ HV}$ 、破壊応力も  $1.0 \sim 2.0 \text{ GPa}$  と著しく加工硬化していることが分かった。この著しい加工硬化は、第2章で明らかとなった増殖過程律速型の塑性変形機構に帰因すると考



察した。冷間圧延箔は、ほとんど引張延性はないにもかかわらず、曲げ延性があり、ハニカム形状などへの加工が可能であることを示した。2元系  $\text{Ni}_3\text{Al}$  箔の再結晶開始温度は、773~823 K であった。1273~1573 K で再結晶させた箔は、 $\Sigma 1$  や  $\Sigma 3$  粒界の割合が高い等軸多結晶組織を有していることが分かった。再結晶箔は 3~15% の引張延性を示し、粒界脆性は問題とならないことを確かめた。延性の発現要因を第 3 章の研究をもとに検討した結果、15% という高い延性は、 $\Sigma 1$  や  $\Sigma 3$  粒界といった強い粒界の割合が高いことによると結論した。また、ランダム粒界のような弱い粒界で延性が支配される場合でも 2% 程度の延性が確保されることが分かった。

第 1 章序論で述べたように、2元系化学量論組成についてはこれまで余り研究が進んでいない状況にあった。本研究で得られた知見をもとに、ボロンを添加しない 2元系化学量論組成合金を中心として、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  に関する新たな研究領域が開かれることを期待したい。特に  $\text{Ni}_3\text{Al}$  箔については新しい応用の可能性が期待されることから、これから圧延工程の最適化や再結晶組織の制御、箔の加工性評価など多数の研究課題に取り組む必要がある。本研究は、このような新しい研究課題に取り組む際の基盤となると考えている。



## 関連原著論文

### 第 2 章

1. M. Demura and T. Hirano. Stress response by the strain-rate change in a binary stoichiometric Ni<sub>3</sub>Al single crystal. *Phil. Mag. Letters*, Vol. 75, pp. 143–148, 1997.
2. T. Hirano, M. Demura, and D. Golberg. Compliance to schmid's law in the stress anomaly regime of binary stoichiometric Ni<sub>3</sub>Al. *Acta mater.*, Vol. 47, pp. 3441–3446, 1999.
3. M. Demura and T. Hirano. Stoichiometric effect on the strain-rate dependence of flow stress in binary Ni<sub>3</sub>Al. *Intermetallics*, Vol. 8, pp. 1005–1011, 2000.

### 第 3 章

1. J.-Q. Su, M. Demura, and T. Hirano. Grain-boundary fracture strength in Ni<sub>3</sub>Al bicrystals. *Phil. Mag. A*, Vol. 82, pp. 1541–1557, 2002.

### 第 4 章, 第 5 章

1. M. Demura, Y. Suga, O. Umezawa, K. Kishida, E. P. George, and T. Hirano. Fabrication of Ni<sub>3</sub>Al thin foil by cold-rolling. *Intermetallics*, Vol. 9, pp. 157–167, 2001.
2. M. Demura, K. Kishida, Y. Suga, M. Takanashi, and T. Hirano. Fabrication of thin Ni<sub>3</sub>Al foils by cold rolling. *Scripta Mater.*, Vol. 47, pp. 267–272, 2002.
3. M. Demura, K. Kishida, Y. Suga, and T. Hirano. Room-temperature mechanical properties of cold-rolled thin foils of binary, stoichiometric Ni<sub>3</sub>Al. *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 33A, pp. 2607–2613, 2002.



## 謝辞

本研究の遂行，本論文の作成及び審査に関しまして，東京大学大学院工学系研究科佐久間健人教授には，暖かいご指導とご鞭撻とともに大変なご尽力を賜りました．ここに，心より感謝いたします．また，本論文の作成，審査に関しましてご助言，ご尽力くださいました東京大学大学院工学系研究科菅野幹宏教授，幾原雄一教授，榎学助教授，山本剛久助教授に心より感謝いたします．

本研究は，独立行政法人物質・材料研究機構（旧科学技術庁金属材料技術研究所）において行われたものです．物質・材料研究機構理事長 岸輝雄博士，旧科学技術庁金属材料技術研究所元所長 新居和嘉博士，同前所長 岡田雅年博士，物質・材料研究機構理事 吉原一紘博士，同元材料研究所所長 佐藤彰博士，同材料情報基盤ステーション長 八木晃一博士，同前材料研究所高比強度材料グループリーダー 松本武彦博士，旧金属材料技術研究所部長 河部義邦博士，福澤章博士，入江宏定博士には，研究遂行及び論文完成の機会を与えていただくとともに，ご指導とご鞭撻をいただきましたことを深く感謝いたします．

本研究を遂行し論文をまとめるにあたり，物質・材料研究機構主席研究員 平野敏幸博士には，研究の課題設定，進め方，実験手法をご教授いただき，また共同研究者として常に有益な議論をしていただきました．その暖かく粘り強いご指導とご鞭撻に対しまして，衷心より深く感謝いたします．本研究の遂行にあたり，同主幹研究員 今井基晴博士，元研究員 廻 俊夫氏には，様々なご協力，貴重なご助言とご討論をいただきました．ここに深く感謝いたします．また，同主席研究員 Dmitri V. Golberg 博士，同研究員 岸田恭輔博士，同技術職員・株式会社アミル技師 高梨基宏氏，米国プリンガムヤング大学研究員 Jianqing Su 博士，米国オークリッジ国立研究所研究員 Easo P. George 博士，株式会社日本クロス圧延取締役副社長 菅洋三氏，横浜国立大学 梅澤修助教授には，共同研究を通じ様々なご協力，貴重なご助言とご討論をいただきました．ここに深く感謝いたします．また，物質・材料研究機構元高度技術専門職 齊藤正氏，同高度技術専門職 魚津良雄氏，同重点研究支援協力員・株式会社神戸工業試験場グループリーダー 岸数彦氏には，圧延，研磨などの実験に関しましてご協力と便宜を図っていただくとともに，適切なご助言をいただきました．ここに心より感謝いたします．以上に加えて，ご協力と便宜を図って下さいました物質・材料研究機構の関係諸氏に感謝の意を表します．