

超高純度鉄の高清浄圧延技術の確立

東北大学多元物質科学研究所

教授 鈴木 茂

(平成 19 年度一般研究開発助成 AF-2007020)

キーワード： 超高純度鉄、加工、焼鈍、再結晶

1. 研究の目的と意義

超高純度鉄は高機能素材としての応用^{1,2)}が期待されているが、通常のプロセスにより超高純度鉄板を圧延・熱処理を行うと、表面層で炭素などによる汚染が起りやすい。このため、清浄雰囲気における塑性加工技術や熱処理技術の確立が求められている。また、超高純度鉄の塑性変形挙動における微量添加元素（マイクロアロイング）の役割を解明するためには、清浄雰囲気で作製した超高純度の試料について材料組織や力学特性を明らかにすることが不可欠になっている。

そこで本研究では超高純度鉄の力学特性や組織を制御するために、その圧延技術を確立するとともに、汚染が生じない水素雰囲気中での焼鈍技術を確立することにより、超高純度鉄の力学特性、回復・再結晶におよぼす添加元素や不純物元素の影響を明らかにすることを目的とした。これにより、鉄本来の塑性変形における微量元素の作用について検討した。

本研究では超高純度金属の純化法により作製した純度 99.997%の超高純度鉄、および純度 99.998%の超高純度銅から、0.5、1.0 および 1.5mass%の銅を含む Fe-Cu 合金を清浄雰囲気下で作製した。その後、これらの合金を清浄雰囲気下で冷間圧延する方法を確立し、酸化しない雰囲気下において 380°C から 800°C の温度範囲で回復・再結晶実験を行なった。圧延、再結晶過程による組織学的変化と硬さ測定による強度の変化を調べることにより、超高純度鉄の圧延に伴う塑性変形および回復・再結晶に及ぼす Cu（微量元素）の添加の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材の作製

実験に供した超高純度鉄および Fe-Cu 合金試料は、打越らの方法³⁾による純度 99.997%の超高純度鉄（以降 UHP-Fe と表記）超高純度銅（99.998%）を用いて Ar-H₂ プラズマアーク溶解によって作製した。溶解にあたって、超高純度鉄は 10 x 10 x 10mm に切断したのち、HF+H₂O₂ 水溶液で化学研磨を行った。さらに塩酸による洗浄、純水中で超音波洗浄を行い試料の汚染を極力少なくした。GDMS（グロー放電質量分析法）による超高純度鉄の主要な不純物の分析値を表 1 に示した。UHP-Fe で最も多い不純物は Cu であり約 20 mass ppm である。一方超高純度銅は硝酸による酸洗いを施したのち、純水による超音波洗浄を行った。超高純度銅中の最も多い不純物は Cu であり約 20 mass ppm である。これらの UHP-Fe および超高純度銅を用いて、Cu 濃度が 0.5、1.0

および 1.5mass%で、全量が約 50g となるよう秤量した後、プラズマアーク溶解を行った。溶解は次の手順で行った。炉内を真空にした後、Ar ガスを導入し、プラズマ生成した後 H₂ ガスを 10% 添加した。溶解の最終段階では H₂ ガス添加を止め、アルゴンガスのみで溶解した。試料組成を均一化するためにこの溶解を 3 回繰り返す、直径約 50mm、高さ約 5mm のボタン形状の試料を作製した。組成分析は、まずボタン状試料の底面をファインカッターでスライスした後、分析面をエマー紙および上で述べた化学研磨を施し、GDMS 法によって分析した。各合金の Cu の分析値はそれぞれ 0.46、0.91 および 1.58mass%であった。

表 1 本研究で用いた超高純度鉄中の主要元素の分析値

元素名	mass ppm	元素名	mass ppm
C	<2.6	Co	2.0
N	<2.4	Ti	0.59
O	<2.4	Se	0.53
Si	0.41	Mo	0.37
P	0.28	Nb	0.19
S	0.31	Ni	0.15
Mn	0.036	Sr	0.15
Cu	22	Cr	0.013

2.2 試験試料の作製と圧延

ボタン状に溶解した試料から、以下に示す方法によって試験用の試料を作製した。ボタン状の試料がほぼ角型となるようにファインカッターを用いて、周辺を切り落とした後、厚さ約 4mm の試験片を切出した。試験片の両側の断面をエマー紙による研磨を行った後、さらに化学研磨を施した。圧延による汚染を避けるために、各試験片は化学研磨を施した 99.9%の高純度鉄の薄板にサンドイッチ状に挟んで圧下率 50%まで圧延を行った。また UHP-Fe については圧下率 90%のものも作製した。この圧延過程では試験片には割れを生じることなく、繰返して圧延を行うことができた。また、圧延は常に試験片の長さ方向に行った。圧延を施した試験片から長さ約 5mm に切り出し、洗浄、化学研磨を行った後に、実験に供した。

2.3 回復・再結晶実験

試料の焼鈍は (Ar+10%H₂) の混合ガス雰囲気で行った。熱処理過程における試料の汚染を極力避けるため超高純度鉄でポートを

作製し、化学研磨を施したボートに試料を置き石英管中に挿入した。十分なガス置換を行い、比較的急加熱や急冷却が可能な二分型横型炉を用いて試料の焼鈍を行った。炉に設置してから試料が所定温度に達する時間は、600°Cで約5分、800°Cで約10分間であった。所定時間加熱後、炉から試料の入った石英管をとりはずし、混合ガスを流しながら室温まで冷却した。この混合ガスによる焼鈍過程で肉眼的には試料の酸化を確認することはできなかった。また、長時間の焼鈍については1mPa以下の真空中で実験を行った。

実験は380°Cから800°Cの温度範囲で、試料が設定温度に達してから最長1020 minまでの焼鈍を行った。

2.4 硬さ測定および組織観察

試料の硬さは、マイクロピカース硬さ試験機により、荷重100gあるいは200gで測定した。各試料の圧延面について10点の測定を行い、最上位と最下位の値を除いた平均の値を求めた。組織観察には光学顕微鏡、SEMおよびBEIを用いた。またEDS分析による結晶粒界近傍あるいは粒内の分析をおこなった。さらにEBSD測定や極点図法を用いた集合組織の観察を行った。これらのSEM、EDSおよびEBSDの測定は、いずれも加速電圧15から20kVで行った。

3. 実験結果および考察

3.1 組織観察

(1) 溶解試料の macroscale 組織

図1は、プラズマアーク溶解後の0.5%Cu試料のボタン状試料(as melted)から切り出した試料断面の macroscale 組織を示したものである。銅製のハースに接触していたボタンの底面や冷却速度の速い表面では結晶粒の小さい柱状晶となっている。中心部には粒状の結晶粒が存在するが、全体的に上部方向に成長した大きな柱状晶からなっている。1.5%Cu試料のas melted試料のEBSD測定の結果を図2に示した。極点図のカラーと対応させると、一部異方位の結晶粒も存在するが、おおむね[101]方位を持っていることが分かる。圧延方向はこの面の矢印の方向に行ったことになる。

as melted試料について、FE-SEMによって粒界や粒内の5万倍までの高倍率でBEI観察やEDS分析を行ったが、粒界、粒内ともにCuの偏析や析出を確認することは出来なかった。as meltedでは、Cuは過飽和固溶体で存在していると考えられる。

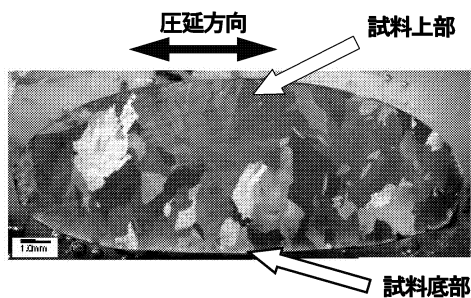


図1 0.5%Cuのas melted試料の macroscale 組織

(2) 圧延後の macroscale 組織と再結晶後の macroscale 組織のEBSDによる観察

UHP-Fe試料における50%圧延を行った圧延面に垂直(長さ方向)なas rolled試料および600°Cで8時間焼鈍を行った試料のEBSDによる観察結果を、それぞれ図2(a)および(b)に示した。as rolledの圧延材の観察結果から、結晶粒が圧延方向に伸びた集合組織を形成している様子が観られた(図中RD方向が圧延方向である)。また結晶の方位は全体的に[001]である。600°Cで8時間加熱処理した試料では、再結晶粒と思われる粒径の小さい結晶粒が観察された。この場合、結晶方位はほぼ[001]を示していた。Ogawaraらの研究⁴⁾により、超高純度鉄の990°Cにおける鍛造加工(動的再結晶)では結晶方位は種々の方位を示すことが報告されている。このため、本研究のような冷間圧延後の静的再結晶と動的再結晶において得られる組織はやや異なっていると考えられる。

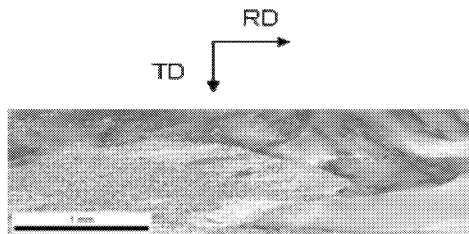


図2 圧下率50%のUHP-Fe(as rolled試料)のEBSD像(実際の像はカラーにより表示)

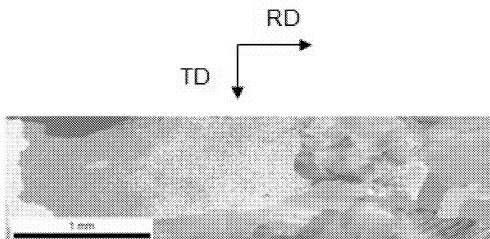


図3 圧下率50%のUHP-Feを600°Cにて8時間焼鈍した試料のEBSD像(実際の像はカラーにより表示)

Fe-Cu系の二元系状態図⁵⁾によれば、Fe-Cu合金系においては850°C付近に共析変態点があり、本実験の温度範囲では α -Feの母相中から少量(最大1.1mass%)のCuが析出することが可能である。このため次節の硬さ測定で述べるように、回復・再結晶あるいは析出が生じたと考えられる試料について、FE-SEMによる粒界や粒内の5万倍までの高倍率でBEI観察やEDS分析を行ったが、粒界、粒内ともにCuの析出を確認することは出来なかった。これらの微細な析出物を観察するには、さらに高倍率で観察できる透過電子顕微鏡やAFMなどによる観察が必要であると考えられる。

3.2 回復・再結晶過程における硬さ測定

図4は、50%圧下率試料を600°Cにおける焼鈍したときの時間とマイクロビッカース硬さの関係を示したものである。図中には as melted および as rolled の硬さも示してある。焼鈍時間が0時間における硬さは、試料が室温から加熱して600°Cに達した直後に焼鈍を止め室温まで冷却し、室温における硬さを測定した値である。as melted での各試料のビッカース硬さは、UHP-Fe が約60であり、0.5%Cu、1.0%Cu および1.5%Cuのそれはそれぞれ約76、83 および100であった。Cu含有量の増加と共に、固溶硬化により硬さの増加が認められる。また50%圧下率の as rolled の状態では、UHP-Fe、0.5%Cu、1.0%Cu および1.5%Cuの硬さはそれぞれ約110、120、134 および160であり、加工硬化も加わり各試料の硬さはかなり増加していると考えられる。Ogawaraらは99.993%Feのビッカース硬さを測定し、その値は60と報告しており、本研究のUHP-Feの as meltedの硬さとほぼ同じである。

焼鈍したUHP-Fe試料の硬さは、0時間(600°Cに達するまで加熱し直ぐに冷却)ですでに圧延時の硬さより減少し、1時間後にはほぼ as melted の硬さになっていた。この結果は、UHP-Feでは室温から600°Cまでの昇温過程で、すでに回復・再結晶が起きていることを示している。一方、Cuを添加した合金では、昇温過程において硬さが増加し、その後時間と共に硬さが減少し、徐々にほぼ一定の硬さとなった。この昇温過程における硬さの増加には、Fe中における微量のCuが析出したことが寄与していると考えられる。Fe-Cu系の二元系状態図⁴⁾によれば、 α -Fe中のCuの最大固溶度は850°Cで2.2 mass%である。また、状態図から800°Cで約1.7mass%、700°Cでは約0.7mass%、600°Cでは約0.3mass%と見積もられ、温度の低下とともに固溶限は著しく減少すると考えられる。したがって、600°Cにおいて0.5mass%以上のCuを含む合金では、Cu濃度が固溶限を超えており、Cuの析出が起こる可能性がある。また、これらの結果から、Cu濃度の増加とともに硬さの最大値は増加していることが分かる。これらの硬化には、固溶硬化や析出硬化が複雑に寄与しているものと考えられる。図中には、600°Cにおける1.5mass%Cuの as melted 試料の硬さの変化を示している。この試料でも0時間でかなり硬さが増し、その後時間と共に硬さは減少した。この焼鈍に伴う硬さの変化は、圧延を施したFe-Cu合金と同様である。この結果は、as meltedのFe-Cu合金試料でも昇温過程において、析出硬化が起こっていると考えられる。しかし、as meltedのFe-Cu試料の最高硬さは、圧延を施した同じCu濃度のFe-Cu合金試料の硬さよりやや低かった。このため、Cuの析出物の形態は、試料の塑性変形によって影響を受けていると考えられる。特に、圧延による塑性変形では試料中に多くの転位が導入され、圧延したFe-Cu合金試料では、その変形で導入された転位のために析出物が微細に分散するため、析出硬化の寄与が大きくなっているものと考えられる。以上のように、超高純度Fe-Cu合金の特性は、600°C付近での焼鈍によって微妙に変化することが判明した。

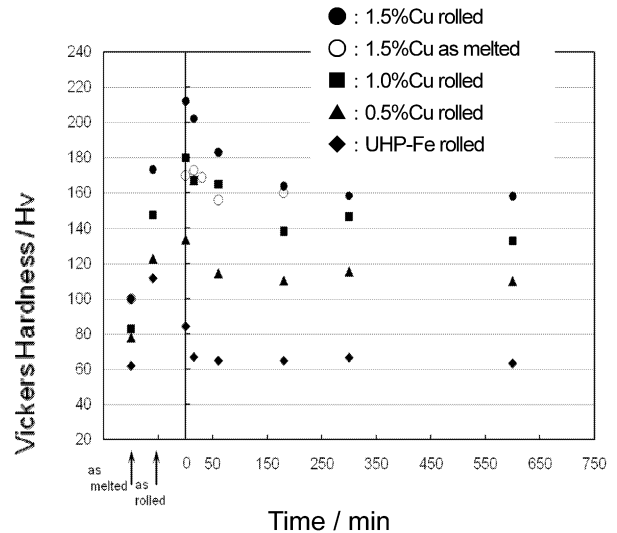


図4 50%圧下率で圧延した各試料を600°Cにおいて焼鈍したときの硬さの変化

次に、高温での焼鈍による硬さの変化を調べた結果を示す。図5には700°Cおよび800°Cにおける硬さの変化を示した。700°Cでの焼鈍初期には、硬さの増加は見られず、硬さは急激に減少した。0.5mass%Cu試料は α -Feの固溶領域にあるため、析出による硬化が生じない。このため、回復・再結晶によりこの試料の硬さが減少したものと考えられる。また、800°Cにおいて1.0mass%Cuと1.5mass%Cuを焼鈍しても、焼鈍時間に伴う硬さの変化ほとんど認められずほぼ一定の値となっていた。700°Cの0.5mass%Cuと同様に、800°Cではこれらの合金はいずれも α -Fe固溶体の固溶限以内であり、析出による硬化は生じていないと考えられる。また、これらの焼鈍では、硬さの減少が見られないことから昇温過程で回復・再結晶は終了しているものと考えられる。しかし、一定の硬さとなる硬さの値は、as meltedよりやや高かった。これは、高温から室温までの冷却過程における析出により、as meltedより硬さが高くなったためと考えられる。

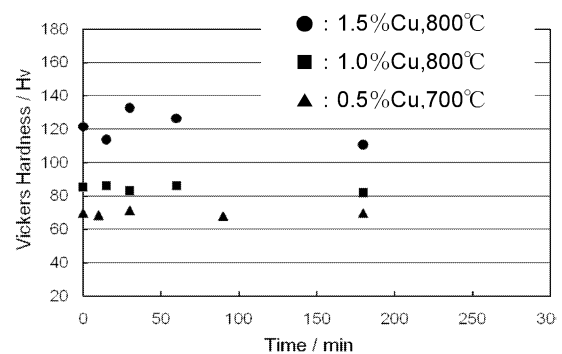


図5 50%圧下率の0.5%Cu、1.0%Cu および1.5%Cu試料の700°Cまたは800°Cにおける焼鈍に伴う硬さの変化

最後に、UHP-Fe の軟化がどの程度の温度で起こるかを調べるために、低温での焼鈍を行った試料の硬さ変化を調べた。図 6 には 380°C および 500°C における UHP-Fe の硬さの時間変化を示した。90% 圧下率の試料の硬さは、50% 圧下率の試料と比較してやや高かった。加工度が増すと硬さが増加する一般的な傾向が現れていた。500°C で 5 時間の焼鈍をした試料では、ほぼ as melted まで硬さが減少し、これは回復・再結晶はその後ほとんど進行しないことを示している。一方、380°C では短時間の焼鈍でやや硬さが減少するが 48 時間後も硬さは一定の値である。この温度では最長 1020min までの焼鈍を試みたが硬さの変化は見られなかった。短時間における硬さの減少は回復現象によると考えられる。本研究で用いた UHP-Fe は 380°C では再結晶は起こっていないものと考えられる。

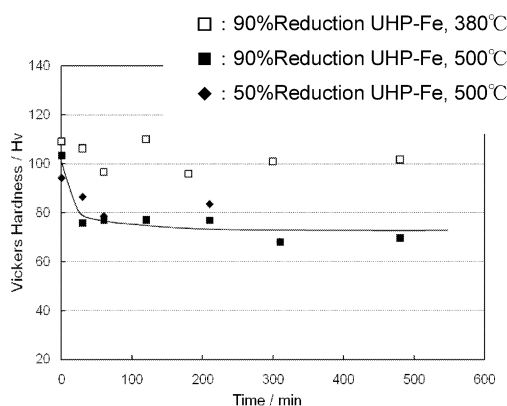


図 6 90% および 50% 圧下率の UHP-Fe の 380°C または 500°C における焼鈍に伴う硬さ変化

Ogawa ら⁶⁾は硬さが50%減少する温度を再結晶温度と定義し、99.993%Fe では430°Cとしている。L. Lesne ら³⁾は、C、N、Oの総量が8.3mass ppmのUHP-Feについて再結晶温度として670°Cの高い値を報告している。また、阿部ら⁷⁾は純度99.97mass%の純鉄について400°Cで再結晶粒の発生を報告している。本研究で用いたUHP-Feでも、これらと同様な温度付近に再結晶温度があるものと考えられる。これまでの研究では、大きめの試料を用いて表面の影響の少ない試料内部の力学特性を評価した例が多かった。しかし、本研究のように表面汚染を抑えた圧延方法の確立等により、超高純度鉄の特性に関する研究が進むことが期待される。

4. まとめ

著者らによる純度99.997%の超高純度鉄および純度99.998%の超高純度銅を用いて、超高純度鉄および0.5、1.0 および1.5mass %のCuを含むFe-Cu合金を清浄雰囲気下において作製した。それらを、極力試料汚染を避けるように制御した雰囲気中で冷間圧延する方法を確立した。それとともに、回復・再結晶実験を行い、次のような結果が得られた。

- 1) 圧延後の焼鈍によって生成した再結晶粒は、圧延による結晶粒とほぼ同じ方位を有する。
- 2) 超高純度鉄にCuを添加すると、Cu量の増加とともに硬さは増加し、この傾向は圧延加工後も維持される。
- 3) α -Fe固溶体のCuの固溶限を超える温度での焼鈍では、焼鈍温度までの昇温過程で硬さが著しく増加し、その後硬さは減少し、やがて一定の値となる。昇温過程においてCuの析出が速やかに進行するが、その後の回復・再結晶により軟化が起こると考えられる。
- 4) 今回の研究において、力学特性を調べる程度の超高純度鉄を作製する圧延技術および焼鈍技術を確立することができた。これにより、以上のような超高純度鉄合金に関する幾つかの基礎的知見を得ることができた。

謝辞

本研究の共同研究者である宮城工業高等専門学校 田口収名誉教授、東北大学多元物質科学研究所 打越雅仁助教、一色実教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Suzuno, Y. Ugajin, S. Murase, T. Suemasu, M. Uchikoshi and M. Isshiki: *Journal of Applied Physics*, 102(2007), 103706.
- 2) K. Gotoh, H. Sizuki, H. Udono, I. Kikuma, F. Esaka M. Uchikoshi and M. Isshiki. *Thin Solid Films*, 515(22) (2007), 8263.
- 3) M. Uchikoshi, J. Imaizumi, H. Shibuya, T. Kekesi, K. Mimura and M. Isshiki: *Thin Solid Films*, 461(2004), 94.
- 4) T. Ogawa, N. Harima, S. Takaki and K. Abiko: *Mater. Trans. JIM*. 41(2000), 95.
- 5) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, (1990), 1408.
- 6) L. Lense, H. Regle and J. H. Driver: *Mater. Trans.*, 41(2000), 91.
- 7) 阿部光延, 小甲康二, 林 征夫, 速水哲博: *日本金属学会誌*, 44(1980), 84.