電解コンデンサ用高純度アルミニウム 熱間圧延板の結晶組織・集合組織

遠藤 誠一*・稲垣 裕輔**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 52, No. 4 (2002), pp. 167-173

Microstructures and textures in hot-rolled sheets of high purity aluminum for electrolytic capacitor

Seiichi ENDOU* and Hirosuke INAGAKI**

In hot-rolled sheets bands of high purity Al used for the fabrication of electrolytic capacitors, textures and microstructures were investigated in detail. It was found that both textures and microstructures were quite inhomogeneous in the thickness direction. Regions just below the surface were completely recrystallized into fine, equiaxed grains, giving $\{111\}$ $\langle 110 \rangle$ textures. These were followed by regions giving $\{113\}$ $\langle 110 \rangle$ textures, which contained a small amount of unrecrystallized grains. Below these, the materials were partially recrystallized up to the 1/2 thickness. With increasing depth, the fraction recrystallized decreased rapidly. Since transition from shear deformation to biaxial deformation occurred in these regions, textures observed in these regions were complex. In the 1/2 thickness, normal β fiber textures were not observed. Although $\{110\}$ $\langle 113 \rangle$ and near $\{123\}$ $\langle 634 \rangle$ orientations were strong, $\{112\}$ $\langle 111 \rangle$ was very weak. Instead, $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ was rather strong. This is because partial recrystallization readily occurred in this high purity material even in the 1/2 thickness.

(Received August 27, 2001)

Keywords: 4N aluminum, electrolytic capacitor, hot band, texture, hardness

1. 緒 言

高圧電解コンデンサ陽極用アルミニウム箔では、直流エッチングを施し、箔の表面から板厚内部に向かってトンネルピットを発生させ、箔の有効表面積を増大させることによって、静電容量を高めている^{1)~5)}。このトンネルピットは、 $\langle 001 \rangle$ 方向、つまり $\{100\}$ 面に垂直に優先成長するため、最終焼なましの段階で $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 立方体方位を強く発達させるほどトンネルピットが板厚方向に深く成長し、有効表面積が増大する。このため、コンデンサ用アルミニウム箔では、 $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位を強く発達させ、 $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位占有率を高めることが最大の技術課題である。その最も効果的な方法として熱間圧延板を強冷間圧延した後、さらに部分焼なまし、軽圧延という二つのプロセスを追加した上で最終焼なましを行うという方法が提案されており^{6)~10)}、実際のコンデンサ用アルミニウム箔の製造において広く実用化されている。この方法によれば、 $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位の占有率を98%程度まで向上しうる。

この方法で $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位が顕著に発達する機構については、すでに多数の研究がなされており^{6)~10)}、一般には $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位粒がひずみ誘起粒界移動によって優先成長するものと考えられている。しかし、このプロセスの特徴で

ある部分焼なましや付加的圧延の条件が $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位の形成過程にどのような影響を及ぼしているか、さらには、 $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 再結晶粒がどのような過程で、どのような位置に核生成し、さらに、どのように優先成長するか等、形成機構の詳細については、十分明らかにされていない。

最近、このような $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位の発達に対して、強冷間圧延したままの冷間圧延板の板厚方向の集合組織の不均一性が重要な役割を果たしている可能性^{11)~14)}や、冷間圧延ままの状態ですでに $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位の領域が存在し、これらが以後の焼なまし過程で $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 再結晶粒となる可能性^{9)~14)}が指摘されている。このような冷間圧延ままの状態での板厚方向の集合組織の不均一は、箔圧延、とくに、その板厚とロール径の比や潤滑と関係して生じる可能性も十分考えられるが、すでに、その素材の熱間圧延板に不均一が存在しており、これが冷間圧延後まで引き継がれている可能性も考えられる。特に、冷間圧延板の $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位領域は、熱間圧延板の $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位領域、いわゆる Cube band に由来する可能性^{15),16)}も考慮すると、最終焼なましで発達する $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位は、本質的には、熱間圧延板中の $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 不均一組織に由来することが考えられる。しかし、従来このような観点から熱間圧延板中の板厚方向の組織の不均一は調べられていない。

* 湘南工科大学大学院工学研究科機械工学専攻 (〒251-8511 神奈川県藤沢市辻堂西海岸 1-1-25)。Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Shonan Institute of Technology (1-1-25 Tsujidounishikaigan, Fujisawa-shi, Kanagawa 251-8511).

** 湘南工科大学工学部 (藤沢市)。Department of Mechanical Engineering, Shonan Institute of Technology (Fujisawa-shi, Kanagawa).

本研究では、これらの可能性を明らかにするために、実際にコンデンサ箔製造に使われ最終焼なまし後に立方体方位が強く発達することが確認されている高純度アルミニウムの熱間圧延板を用いて、板厚方向の種々の位置における集合組織、結晶組織、硬さを詳しく調べ、集合組織、結晶組織とその不均一性の形成機構について考察した。

2. 実験方法

本研究で使用した供試材は、純度99.99%の電解コンデンサ用高純度アルミニウムの熱間圧延板であり、軽金属学会・粒界近傍の材料物性部会の共通試料である。この熱間圧延板に冷間圧延、部分焼なまし、付加的圧延、最終焼なましからなる通常のアルミニウム箔の製造プロセスを施すと、極めて強い立方体方位が発達することはすでに報告されている⁹⁾。この熱間圧延板は Si: 8 ppm, Fe: 8 ppm, Cu: 50 ppm を含有しており板厚は6.2 mm である。

まずはじめに、熱間圧延板の板厚方向の各層における集合組織を測定するために縦20 mm、横20 mm の試料を切出し、NaOH 水溶液を用いて化学研磨し、試料の表層から0.5 mm 間隔で種々の位置まで薄くした。それぞれの位置において、{111}面の不完全極点図を測定した。その際、X線の照射面積を増すために試料の45°方向に15 mm のガンマ振動を付与させた。板厚中央部については、圧延面に関する集合組織の対称性が成立つので、{111}, {100}, {110}の3面の不完全極点図を測定しRoeの方法¹⁷⁾を用いて3次元結晶方位解析(ODF解析)を行い、主方位と結晶方位分布を求めた。なお、展開次数は22次であり、Ghost補正を行った。

次に、供試材の圧延直角断面を研磨し、バフ仕上げ後、Barker試薬を用いて陽極酸化処理し、光学顕微鏡を用いて板厚方向の種々の位置における結晶組織を観察、写真撮影した。

さらに、この光学顕微鏡観察を行った試料を用いて圧延直角断面上で表層から種々の位置で、マイクロビッカース硬さ(荷重 98.07×10^{-3} N)を測定し、板厚方向の硬さ分布を求め、顕微鏡組織の変化と対応づけた。(なお、板厚表層では、端から圧痕の対角線長さの2.5倍以上離れた位置まで測定位置を内側にずらして硬さを測定した。硬さ値は5点測定の平均値である。)

3. 実験結果

3.1 結晶組織

熱間圧延板の圧延直角方向断面を表層から板厚中央まで光学顕微鏡を用いて低倍率で連続観察した結果を Fig. 1 に示す。Fig. 2 に特徴的な部分の結晶組織を拡大して示す。

結晶組織は板厚方向に沿って極めて不均一であり、次のような特徴が認められた。

(1) 表層から深さ0.5 mm にかけては、細粒の等軸再結晶粒からなる完全再結晶領域が存在した (Fig. 2(a))。(本研究では、オーバーエッチしてもまったく腐食されずに白いままに残っている結晶粒は、その結晶粒の形状、サイズも考慮して加工ひずみが消失した再結晶粒と判定した。この判定基準は他金属の再結晶粒の場合の判定基準と同じであって、透過電顕観察、微小硬さ測定によってその妥当性は裏付けられている。ただしアルミニウムの場合はSIBMによって形成

Fig. 1 Microstructures of the hot-rolled sheet observed on the longitudinal section at low magnifications.

Fig. 2 Microstructures of the hot-rolled sheet observed at (a) 0 mm, (b) 0.5 mm, (c) 1.5 mm and (d) 3 mm (1/2 t) from the surface at high magnifications. (e) and (f) illustrate examples of strain induced grain boundary migration.

Fig. 3 Micro-Vickers hardness measured along the thickness direction of the hot-rolled sheets. Load 98.07×10^{-3} N.

する再結晶粒もあるのでこの場合は上記判定基準に加えて、結晶粒界の張出形状も考慮に入れた。）

(2) 深さ0.5 mm より内部では、

(i) 圧延によって変形、展伸した結晶粒の内部に等軸再結晶粒が混在する部分再結晶した状態になっていた。表層に近い部分では、再結晶粒の占める体積率が大きかったが (Fig. 2 (b)), 板厚中央に進むに従って再結晶率が低下し、未再結晶組織の占める割合が急増した (Fig. 2(c))。このため板厚中央 (深さ3.1 mm) では展伸圧延組織が大部分を占めていた。しかし、板厚中央でも再結晶した部分がしばしば認められた (Fig. 2(d))。

(ii) ほぼ同じ深さ位置でも、変形結晶粒ごとに再結晶の進行状態に大差があり、ある結晶粒ではほぼ完全に再結晶しているのに、隣接粒はまったく再結晶していない場合もしばしば認められた (Fig. 2(e))。このことは、圧延結晶粒の方位によって再結晶のしやすさが異なっていることを示唆している。

(3) 深さ1.5 mm ($1/4 t$) よりも内部では、ひずみ誘起粒界移動による再結晶¹⁸⁾が頻繁に起こっており、板厚中央でもしばしば認められた (Fig. 2(d))。深さ1.5 mm から2.0 mm の部分でもっとも顕著に起こっており、極端な場合は、ひずみ誘起粒界移動によって、変形した巨大展伸結晶粒が、そのまま下部組織を含まない単一巨大展伸再結晶粒になっていた (Fig. 2(f))。

このようなひずみ誘起粒界移動も、ある特定圧延結晶粒のみに起こっており、結晶方位依存性があると思われる。

3.2 板厚方向の硬さ分布

熱間圧延板の圧延直角断面で板厚方向の硬さ分布を測定した結果を Fig. 3 に示す。表層では、ロールとの摩擦によりせん断変形を受けたために硬化していた。表層直下の範囲の完全再結晶領域では著しく軟化していた。表層から0.25 mm の位置から1.75 mm の範囲では、深さが増すに従い硬さはほぼ直線的に増加した。しかし、深さ2.25 mm から2.5 mm の範囲ではこの直線関係がくずれ、極小が現れ、軟化が認められた。さらに内側の、深さ2.5 mm から3.5 mm の範囲では、硬さは再び直線的に増加した。このように、全体としては内部に入るに従い硬化し、板厚中央が最も硬化していた。表層

から深さ2.25 mm から2.5 mm の範囲で認められた極小に関しては、その前後の二つの直線部が互いに平行であって、その、不連続としてこの極小が形成されていること、板厚中央をはさんで反対側の対称な深さ3.5 mm から4.25 mm の位置にも同じ極小が現れていること、ここでは報告しないが、冷間圧延後にも対応する位置に硬さの極小が認められたこと等を考慮すると、この極小は、単純な測定値のばらつきに起因するものとは考えがたい。この位置では上述のとおりひずみ誘起粒界移動による再結晶がもっとも顕著に起こっており、これにより軟化したものと考えられる。

3.3 集合組織

熱間圧延板の表層、表層より0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.1 mm (板厚中央) の位置で測定した $\{111\}$ 不完全極点図を Fig. 4 に示す。表層 (0 mm) では、 $\{111\}$ $\langle 110 \rangle$ 方位を圧延直角方向軸 (TD 軸) まわりに約 10° 回転した方位 (図中、黒丸で示した $\{111\}$ $\langle 110 \rangle 10^\circ$ TD 方位) が主方位であった。

表層より0.5 mm の位置では、 $\{111\}$ $\langle 110 \rangle$ 方位が主方位であり、圧延方向 (RD 軸) まわりの大きな分散を伴っていた。この分散の中に副方位として $\{100\}$ $\langle 011 \rangle$ 方位が認められた。

表層から1.0 mm の位置では、 $\{111\}$ $\langle 110 \rangle$ 方位を RD 軸まわりに 29.5° 回転した $\{311\}$ $\langle 011 \rangle$ 方位が主方位であった。この場合の極点図は、RD-ND 面に関する対称性が低く、二つの等価な $\{113\}$ $\langle 110 \rangle$ 方位のうちの片方のみが強かった。

表層から1.5 mm の位置では $\{510\}$ $\langle 156 \rangle$ 方位が主方位であった。この場合の極点図にも ND-TD に関する対称性が認められなかった。

表層から2.0 mm の位置においても極点図の対称性が低く、ピークの位置も不明瞭で主方位は同定できなかった。

板厚中央 (表層から3.1 mm の位置) では、 $\{123\}$ $\langle 634 \rangle$, $\{110\}$ $\langle 112 \rangle$ 方位などの β 繊維集合組織成分からなる圧延集合組織が認められ、同時に $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位も認められた。板厚中央部での集合組織を詳しく調べるために3次元結晶方位解析を行った。Fig. 5 に、主要方位があらわれる三次元結晶方位分布関数の $\phi = 0^\circ, 25^\circ, 45^\circ$ 断面を示す。 $\phi = 0^\circ$ 断面を見ると $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位がかなり強いこと、および $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位を RD 軸まわりに回転した $\{320\}$ $\langle 001 \rangle$ RD rotated cube 方位や $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位を TD 軸まわりに回転した $\{102\}$ $\langle 201 \rangle$ TD rotated cube 方位が形成されていることもわかる。更に、この断面での最強方位は、 β 繊維集合組織の成分である $\{110\}$ $\langle 112 \rangle$ 方位に近い $\{110\}$ $\langle 113 \rangle$ であることがわかる。次に、 $\phi = 25^\circ$ 断面上では、ピークの位置は確かに $\{123\}$ $\langle 634 \rangle$ 方位の近くにあるものの、その強度は冷間圧延集合組織中の $\{123\}$ $\langle 634 \rangle$ 方位に比べて著しく低い。更に、 $\phi = 45^\circ$ 断面上でみると、ピークは $\{112\}$ $\langle 111 \rangle$ 方位からかなりずれており $\{112\}$ $\langle 111 \rangle$ 方位は極めて弱い。これらの結果から板厚中央での集合組織は、通常の β 繊維集合組織から成り立っている冷間圧延集合組織と異なり、 $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ 方位、 $\{110\}$ $\langle 113 \rangle$ 方位、near $\{123\}$ $\langle 634 \rangle$ 方位からなる集合組織であることがわかった。

4. 考 察

4.1 結晶組織

圧延変形における板厚方向の変形の不均一性は、ロールと圧延される板の摩擦係数が大きい場合、またロール径と板厚

Fig. 4 {111} pole figures of the hot-rolled sheet measured at (a) 0 mm, (b) 0.5 mm, (c) 1.0 mm, (d) 1.5 mm, (e) 2.0 mm and (f) 3.1 mm from the surface, respectively.

Fig. 5 $\phi = 0^\circ, 25^\circ$ and 45° sections of the orientation distribution function observed at the mid-thickness of the hot-rolled sheet.

の比がある条件を満たす場合に顕著にあらわれることはよく知られている¹⁹⁾。

変形様式は板の表層近傍ではせん断変形、板厚中央では平面ひずみ変形となるが、上記諸因子の大きさを不均一変形が助長される方向に選ぶと、せん断変形の領域は板の中心部に

向かってより深くまで浸透する。

熱間圧延の場合は、板厚方向に温度勾配が形成されることも結晶組織の不均一性を助長する大きな原因となるであろう。この板厚方向の温度分布の影響は圧延板厚が厚いほど大きくあらわれることが考えられる。この温度勾配の影響だけを見ると、温度の高い板厚中央の方が温度の低い板厚表層よりも変形抵抗が小さく、より変形しやすいことになるが、一方上述した表層部のせん断変形は表層部に近いほどひずみ量が大きい。

実際の熱間圧延における板厚方向のひずみ分布には、これら二つの因子の影響が重畳した形であらわれてくるので、板厚方向の変形の不均一性、すなわち、結晶組織の不均一性は、かなり複雑なものとなり、これら二因子の条件次第では厚さ方向に変形が極度に集中する部分とあまり変形しない部分が生じる。

Fig. 1 および Fig. 2 に示す結晶組織は、このような状況下で形成されたものと考えられ、板厚中央部から板厚表層に向かうにつれて再結晶した部分が多くなり、軟化が進み、表層直下では細粒の等軸再結晶組織が得られていることから判断すると、板の表層部に近いほどより大きな変形ひずみを受けたものと理解される。

これらの結果から、この熱間圧延板は再結晶温度前後で仕

上げ圧延されたものと考えられる。

4.2 硬さ分布

熱間圧延後には、すでに Fig. 3 に示したように、板厚方向に顕著な硬さの不均一分布が形成されており、完全再結晶している表層直下では軟化しているのに対して、加工組織の領域が多い板厚中央では硬化している。そして、これら二つの領域の間では表層から内部に入るに従って加工組織の増加に伴い硬さは直線的に増加している。このような結晶組織、硬さがともに不均一な板を冷間圧延すると、変形も不均一に起こり、硬さが低く変形抵抗の小さい表層直下に集中して起きることが考えられる。したがって、再結晶もこの部分から優先的に起こる可能性^{11)~14)}は十分考えられる。

4.3 集合組織

従来、コンデンサ用箔の{100} <001>方位の発達に及ぼす熱間圧延条件の影響については、2, 3 の研究が行われているにすぎない^{20)~22)}。

これらの従来の研究では、熱間圧延板の板厚方向の集合組織の不均一についてまったく言及していない。本研究の供試材はすでに述べたとおり、再結晶温度近傍で熱間圧延されたものであり板厚方向に著しい結晶組織、集合組織の不均一性が生じている。

アルミニウムの表層部に形成されるせん断変形集合組織については、多数の研究があり、冷間圧延の場合は{100}<011>方位が主方位であり、これを RD 軸まわりに回転した{111}<110>方位に至るまでの方位分散が副方位であるといわれている^{23)~26)}。

温間、熱間圧延で形成されるせん断変形集合組織^{27), 28)}に関しては、圧延温度を高くするほど、その形成領域が板の内部へ向かってより深く浸透することが知られている²⁴⁾。Kamijo, Fukutomi²⁸⁾は、280℃で85%温間圧延した Al-5.5% Mg 合金の場合、このせん断変形集合組織の主方位は{111}<110>方位であり、これに{100} <011>方位へ向かう RD 軸まわりの方位分散が付随していることを報告している。この結果は本研究で表層から0.5 mm の等軸再結晶粒組織の位置で得た集合組織と一致している。したがって、{111}<110>方位は、せん断変形後再結晶した部分の主方位であると考えられる。Kamijo らは板厚の20%深さでは{112} <110>方位が主方位であることを見出しているが、本研究ではこの方位に近い{113} <110>方位が表層から1.0 mm の位置で主方位であることを見出した。この部分は部分再結晶の状態にあり、せん断変形成分{100} <011>方位とその再結晶成分{111} <110>方位の重畳、およびその構成比率の差異によって{112}<110>方位または{113} <110>方位にピークが形成したのと考えられる。Kamijo らは、板厚の25%深さの位置で{112} <110>方位にβ繊維集合組織が重畳した集合組織を見出したが、本研究ではこれは認められず、その代わりに{510} <156>方位が認められた。この差異には、5.5%の Mg 添加の有無が再結晶の難易に関係し、本研究の高純度材の場合、通常の再結晶やひずみ誘起粒界移動による再結晶が起こりやすいことが大きく寄与しているものと考えられる。

一方、板厚中央では、Kamijo らはβ繊維集合組織を認めているが、本研究の場合は完全なβ繊維集合組織は認められなかった。Fig. 4 に示すとおりこれに近い{110} <113>方位、{123} <634>方位は確かに強かったが{112} <111>方位は

極めて弱かった。その代わりに、かなり強い{100} <001>方位が認められた。この相違も供試材の純度、再結晶の進行の程度の差異と関係しているものと考えられ、本研究で用いた高純度材では Fig. 2 に示すとおり板厚中央でも容易に再結晶が起こり、{100} <001>方位が形成したのと考えられる。

次に、Fig. 4 に示した極点図において、試料軸座標系に関する対称性が低い場合があることについて考察する。このような極点図の非対称性は再結晶温度以下の温度域で潤滑の悪い状態で中程度の圧延率の圧延を行った場合に、アルミニウムに限らず低炭素鋼、制御圧延鋼、チタン、純銅でごく一般的に認められる。従来、この場合の集合組織に関する論文は多数発表されているが、示されている極点図にこのような非対称性が明瞭に認められているにもかかわらず、これに言及し、その原因について系統的に議論した論文はほとんどない。この非対称性には以下に述べる2種類がある。

(1) ND-TD 面に関する鏡面对称性

一般に、熱間圧延のように表面での潤滑が悪い場合は、ロールと板の間の摩擦のために、表面近傍にはせん断変形が誘起される。せん断変形は方向性の変形であるため、極点図は ND-TD 面に関して非対称となる。李ら²⁷⁾の測定結果をみると A1050の方が A5052よりもこの非対称性が顕著に現れており、材料の変形抵抗の大小も関係していると思われる。一般に強圧延するとこの非対称性は解消する。圧延の方法も関係し、一方向タンデム圧延ではこの非対称性は強調され、レバース圧延のように、1パスごとに圧延の向きを変えたと、さらには1パスごとに板を裏返しにして圧延するとこの非対称性は減少する。

(2) ND-RD 面に関する鏡面对称性

この非対称性も再結晶温度以下で中程度の圧延率で潤滑の悪い状態で熱間圧延した場合にしばしば認められ、珍しくない。ごく最近の研究では、田中ら²⁹⁾は、7000系アルミニウム合金をロール加熱温度を変えて350℃で板厚30 mm から1 mm まで温間圧延し、板厚7 mm, 1 mm での集合組織を調べている。彼等の極点図を見ると、ND-TD 面に関する非対称性は板厚表面のみで認められるのに対し、ND-RD 面に関する非対称性は板厚表面のみならず、板厚中央でも顕著に認められる。

この ND-RD 面に関する非対称性は冷間圧延でも認められている。純アルミニウムを無潤滑で95%往復冷間圧延した上城ら²⁵⁾の極点図を見ると、表面では対称性の高い剪断集合組織が得られているが、板厚内部に入るに従って ND-RD 面に関する対称性が崩れている。この場合も結晶粒径の効果は考えにくく、これらの結果を考慮すると、この非対称性は、結局、変形様式が表面のせん断変形から板厚中央での純粋平面ひずみ変形へと遷移する調整過程で形成するものと考えられる。

本研究の試料は、圧延組織と同時に再結晶組織もかなり多量に共存すること、ガンマ振動により極点図の測定面積を多くとってはいるものの圧延組織の結晶粒が大きいことがこの非対称性を助長している可能性は否定できない。

4.4 ひずみ誘起粒界移動

Fig. 1 および Fig. 2 に示したとおり表層から1.5 mm より内部の位置では、ひずみ誘起粒界移動¹⁸⁾が認められた。これは熱間圧延で形成された加工組織中の結晶粒界が冷却中のま

Fig. 6 Grain boundaries showing frequent bulging.

Fig. 7 Micro-Vickers hardness measured within the bulging grain and its neighboring grain. Load 98.07×10^{-3} N.

だ温度が高い状態で張出したものと考えられる。同じ試料中の結晶粒界でもひずみ誘起粒界移動による張出し (bulging) の起こる粒界と起こさない粒界があり、Fig. 6 に結晶粒の両側の粒界のどの部分でも頻繁に外側に向かって張出しが起きている例を拡大して示す。これらの事実、ひずみ誘起粒界移動が結晶粒の方位か、あるいはさらに隣接結晶粒との方位関係、つまりは粒界の性格に依存することを示唆している。Fig. 7 は、張出される側の結晶粒 1 と張出す側の再結晶粒 2 のマイクロビッカース硬さを測定した結果を示す。前者の方が硬さは、やや高い値になっており、ひずみの高い方向に向かって粒界の張出しが起きていることがわかる。ひずみ誘起粒界移動は加工度が高い場合よりも中程度の場合に起こりやすいことが知られているが¹⁸⁾、Fig. 3 においても硬さが高い板厚中央よりも、硬さが中程度の表層から 1.5~2.0 mm 前後の部分でもっとも頻繁に起きていることはひずみ誘起粒界移動における臨界ひずみ量の存在を示唆しており興味深い。

コンデンサ用高純度アルミニウムは、このように容易にひ

ずみ誘起粒界移動を起こしやすいために、部分焼なまし、付加圧延後の最終焼なまし過程で{100}〈001〉方位再結晶粒がひずみ誘起粒界移動によって急速成長するのであろう。その場合、上述したとおり、ある臨界ひずみ量の範囲でひずみ誘起粒界移動がもっとも促進されるために、付加圧延において圧延率に最適値が存在するのであろう。供試材に添加されている 50 ppm の Cu はマトリックスの回復を防止してひずみ誘起粒界移動の駆動力を保持する役割を果たしていると考えられる。

4.5 {100}〈001〉立方体集合組織の起源

冷間圧延、焼なまし後に形成する{100}〈001〉方位の起源を、この熱間圧延板中に求めるとすれば、表層直下の等軸の細粒再結晶粒からなる完全再結晶領域か、あるいは{100}〈001〉方位を比較的多量に含む板厚中央のいずれかとなる。量的な面と Nes ら^{15),16)}の熱間圧延板中の{100}〈001〉方位領域が冷間圧延後も残存し、最終焼なまし時に{100}〈001〉方位再結晶粒の核となるという説を考慮するならば、板厚中央の可能性が高い。一方、最近、関らはEBSPを用いて{100}〈001〉再結晶粒の核となる部分は冷間圧延板の板表面と板厚中央の間の中間部^{11)~13)}もしくは板厚表層部¹⁴⁾に存在することを見出している。熱間圧延板の硬さ分布は Fig. 3 のとおり表層直下で極小値を示している、冷間圧延した場合には変形がこの部分に集中して起こり、再結晶過程ではこの部分が最初に再結晶することが予測される。したがって、この部分に形成する再結晶核の方位が再結晶集合組織の主方位となることは十分考えうる。

5. 結 言

実際に電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の製造に用いられ、最終焼なまし後に高い立方体方位占有率が得られる熱間圧延板の結晶組織、集合組織を調べた結果、これらは、以下に述べるとおり、板厚方向に不均一であることを見出した。

(1) 表層直下から深さ方向 0.5 mm までの範囲は細粒の等軸再結晶粒からなる完全再結晶組織であった。この部分の集合組織の主方位は{111}〈110〉方位であった。

(2) 表層から深さ約 1 mm の部分は大部分再結晶していたが、若干の未再結晶域も認められ、集合組織の主方位は{113}〈110〉方位であった。これは、せん断変形集合組織成分{100}〈011〉方位と、これが再結晶して生成した{111}〈110〉方位成分が重畳して形成したピークに対応する。

(3) 表層から深さ約 1.5 mm の位置より内部の領域は部分再結晶の状態にあり、深さが増すにつれて展伸加工組織の占める体積率が増加した。この部分では、このように部分再結晶の状態にあることと変形様式がせん断変形から等 2 軸平面ひずみ変形へ遷移して行く領域であることが原因となって集合組織は複雑であり、かつ対称性が低かった。このため、その主方位は同定できなかった。

(4) 板厚中央 (1/2 t) は、結晶粒が圧延方向に著しく展伸した加工組織から成り立っていたが、高純度材であるために再結晶した部分もかなり認められた。このため集合組織はβ繊維集合組織と異なり{110}〈113〉方位、near {123}〈634〉方位は比較的強いが{112}〈111〉方位が弱く、その代わりに{100}〈001〉方位が比較的強い集合組織になっていた。

最後に、本研究は財軽金属奨学会の奨学金を用いて行われたものであり、同会に心から感謝いたします。

また、本研究は軽金属学会・粒界近傍の材料物性部会の共通試料を用いて行われた共同研究の一部であり、討論頂いた委員各位に深く感謝します。

参 考 文 献

- 1) 新井浩三, 鈴木崇生: 軽金属, **31** (1981), 675.
- 2) 山口謙四郎: 軽金属, **35** (1985), 365.
- 3) 永田伊佐也: 軽金属, **38** (1988), 552.
- 4) 福井康司, 清水 遵, 牧本昭一: 軽金属, **40** (1990), 712.
- 5) 山ノ井智明: 第50回シンポジウムテキスト, 軽金属学会, (1996), 62.
- 6) Francoia Regie Boutin (Pechiney 社): 日本国特許庁特許公報 (B2), 昭54-11242, (1979).
- 7) 村上 雄, グエン・コン・ダン, 高橋恒夫: 軽金属, **28** (1978), 267.
- 8) 関 史江, 上城太一: 軽金属, **48** (1998), 507.
- 9) 池田賢一, 津曲兼一郎, 吉田冬樹, 中島英治, 阿部 弘: 軽金属, **51** (2001), 119.
- 10) 梶原 桂, 徳田健二, 杉崎康昭, 関 勇一: 軽金属, **51** (2001), 182.
- 11) 関 史江, 柴柳敏哉, 伊藤邦夫: 軽金属学会第96回春期大会講演概要, (1999), 313.
- 12) 関 史江, 柴柳敏哉, 菅野幹宏: 軽金属学会第98回春期大会講演概要, (2000), 212.
- 13) 関 史江: 日本金属学会誌, **64** (2001), 218.
- 14) 関 史江, 菅野幹宏: 軽金属学会第100回春期大会講演概要, (2001), 321.
- 15) O. Daaland and E. Nes: Acta Metall., **44** (1996), 1389.
- 16) J. Hjelen, R. Orsund and E. Nes: Acta Metall., **39** (1991), 1377.
- 17) J. R. Roe: J. Appl. Phys., **37** (1965), 2069.
- 18) P. A. Beck, P. R. Sperry and H. Hu: J. Appl. Phys, **21** (1950), 420.
- 19) W. Truszkowski, J. Krol and B. Major: Metall. Trans, **11A** (1980), 749.
- 20) 新井浩三, 鈴木崇生: 軽金属, **31** (1981), 334.
- 21) M. Y. Huh, J. H. Kim, K. Y. Ha and S. Lee: Mat. Sci. Forum, 217-222 (1996), 571.
- 22) J. Hasenclever and G. Scharf: Mater. Sci. Forum, 217-222 (1996), 565.
- 23) G. vonVargha and G. Wassermann: Metallwirtschaft, **12** (1933), 511.
- 24) I. L. Dillamore and W. T. Roberts: J. Inst. Met, 92 (1963-1964), 193.
- 25) 上城太一, 関根和喜, 松川 靖, 野口延夫: 日本金属学会誌, **36** (1972), 669.
- 26) C. H. Choi and D. N. Lee: Met. Trans, **28A** (1997), 2217.
- 27) 李星熙, 左海哲夫, 斎藤好弘: 日本金属学会春季講演概要, (1995), 322.
- 28) T. Kamijo and H. Fukutomi: Microstructural and Crystallographic Aspects of Recrystallization. ed. by N. Hansen, D. J. Jensen, Y. L. Liu and B. Ralph. Riso National Laboratory, Roskilde, (1995), 377.
- 29) 田中宏樹, 江崎宏樹, 箕田 正, 渋江和久, 吉田英雄: 軽金属学会第100回春期大会講演概要, (2000), 147.