電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔における 粗大結晶粒発生に及ぼす不純物水素の影響

泉 孝裕*・伊藤 吾朗**
亀谷 一広***・渡辺 英雄***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 58, No. 6 (2008), pp. 229-235

Influence of impurity hydrogen on coarse grain evolution in high purity aluminum foils for electrolytic capacitors

Takahiro IZUMI*, Goroh ITOH**
Kazuhiro KAMETANI*** and Hideo WATANABE***

Two aluminum plates with 99.99 mass% purity with different hydrogen contents of 0.17 and 0.41 mass ppm were hot-rolled to 10 mm in thickness, cold-rolled by 99% to 130 μm in thickness, annealed at 250°C for 2 h, cold-rolled by 15% to 110 μm in thickness and finally annealed, which is similar to commercial processes of high purity aluminum foils for electrolytic capacitors. The foils were subjected to optical macro- and micro-scopies, thermal desorption spectroscopy (TDS), hydrogen micro-print technique (HMPT) and electron back-scattering diffraction pattern (EBSP) analysis and the effect of impurity hydrogen on the growth of off-cube grains in a recrystallized microstructure with a strong cube texture was investigated. It was confirmed that abnormal grain growth of off-cube grains becomes more conspicuous with the increase in the amount of impurity hydrogen in the original ingot. The HMPT analysis showed that hydrogen concentration in the cube-oriented region was larger than in the off-cube grain. The grain size in the cube-oriented region decreased with decreasing hydrogen content. From these facts and the result of TDS, supersaturated hydrogen atoms were presumed to segregate to low angle grain boundaries, the boundaries between cube-oriented grains, which can provide the driving force for the abnormal grain growth.

(Received October 12, 2007 Accepted March 2, 2008)

Keywords: high purity aluminum foil, impurity hydrogen, abnormal grain growth, low angle grain boundary, cube texture

1. 緒 言

電解コンデンサ用の高純度(約99.99%)アルミニウム箔では、静電容量向上のために、直流エッチングにより箔に高密度のトンネル状エッチピットを形成させて、表面積の拡大を図っている。このエッチピットの成長方向は〈100〉であるから、箔の立方体集合組織(〈100〉〈001〉)の集積度が高ければエッチング特性の向上に繋がる。そのため、コンデンサ用箔は、冷間圧延、部分焼なまし、付加圧延、最終焼なましの順で作製され、立方体集合組織が鮮鋭化される¹⁾。しかし、この加工・熱処理が施された箔において、最終焼なまし時に非立方体方位粒の異常粒成長が生じ、1 mm以上の粗大粒が出現する場合があります、立方体方位粒の集積度を低下させる問題となっている²⁾。

一般に、粒界の移動速度は、粒界の易動度と駆動力の積で表される³⁾。易動度は、粒界性格や溶質原子の種類と量などに依存する。また、駆動力は、隣接粒内の局所的蓄積エネ

ギーや粒界エネルギー、表面エネルギーに依存する。高純度アルミニウム箔における異常粒成長については、駆動力としては、転位による蓄積エネルギーが考えにくいことから、粒界エネルギーおよび表面エネルギーのどちらとなるのが論点となっている²⁾。一方、易動度を左右する因子として、おもに粒界性格が注目されている²⁾。しかし一般には溶質(不純物)原子や第二相粒子による粒界移動の抑制力が焼なましにより減少することが異常粒成長の原因であるともいわれている^{3),4)}。アルミニウムにおいては、これまでにFeやSi, Cu, Mg, Mn, Crの粒界移動への関与が調査されている^{3),5)}が、不純物には水素もあり、鋳造時の水素含有量は報告されている溶解度よりも高いといわれ⁶⁾、最終焼なまし箔になっても過飽和に水素が存在していれば、それが粒界に偏析または微小ポア⁷⁾のような状態で存在し、粒界の易動度に影響を及ぼす可能性がある。

本研究では、まず、鋳造時にアルミニウム中へ混入する不純物水素の量が増加すると粗大粒が発生しやすくなる現象を

* 茨城大学大学院生 [現在：(株)神戸製鋼所]。Graduate student, Faculty of Engineering, Ibaraki University [Present: Kobe Steel, Ltd.]

** 茨城大学工学部 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1)。Faculty of Engineering, Ibaraki University (4-12-1 Naka-Narusawa, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511).

*** 三菱アルミニウム(株)(裾野市)。Mitsubishi Aluminum Co., Ltd. (Susono-shi, Shizuoka).

示し、この水素誘起異常粒成長の機構解明を最終目的として、最終焼なまし時の箔中水素の量と存在位置について調査した。水素分布の概略について、昇温脱離法 (TDS, Thermal Desorption Spectroscopy) および水素マイクロプリント法 (HMPT, Hydrogen Micro-Print Technique) により解析するとともに、SEM/EBSP (Electron Back-Scattering diffraction Pattern) 法により結晶方位解析を行った。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

試料は、溶解、半連続 DC 鋳造 (鋳塊サイズは、60mm 厚×200mm 幅×約 300mm 長さ)、均質化処理 (590°C, 6h)、面削 (各面 5mm ずつ)、熱間圧延 (10mm 厚まで)、冷間圧延 (約 130 μm まで)、中間焼なまし (250°C, 2h)、付加圧延 (約 110 μm まで)、そして主に 560°C で 1h の最終焼なましを経て作製された 99.99% の高純度アルミニウム箔である。本研究では、鋳造時に混入する水素量を 0.17 および 0.41 massppm (0.19 および 0.46 ml $[\text{H}_2]/100\text{g} [\text{Al}]$) と変えた二種類の箔を用意した (それぞれ A 箔および B 箔とよぶ)。なお、水素含有量を変えるために、A 箔は溶解時に Ar ガスによる脱ガス処理を施したのに対し、B 材は脱ガス処理せず、かつ、溶湯にガス発生物質 (じゃがいも) を添加した。鋳塊の水素量は不活性ガス溶融抽出法に基づき、ストレートライン社製の固体試料用燃焼型ガス分析装置 (H-MAT) で測定した。なお、A, B いずれの箔にも場所によりブリストが見られたが、測定・観察はすべてブリストのない領域で行った。Fig. 1 に、560°C で 1h 焼なました試料を、体積比が硝酸：塩酸：蒸留水：ふっ酸 = 33.3:33.3:33.3:1 の水溶液 (以下、便宜上、王水と略す) に約 2min 浸漬することで得られた ND 面 (圧延面) のマクロ組織写真を示す。いずれの箔においても、黒色領域は立方体方位粒であり、これ以外の領域は非立方体方位粒である。A 箔では、直径が 100 μm 程度の微細な非立方体方位粒が圧延方向と平行に列をなして無数に存在しているのに対し、B 箔では、圧延方向に伸張した粗大粒 (圧延方向

Fig. 1 Macrostructure of the two foils etched with aqua regia.

の長さが 1mm を越える) も観察される。この粗大粒は、最終焼なまし時に異常粒成長した非立方体方位粒であり、鋳造時の水素含有量が多い B 箔では、その占有率は 14.5% である。この異常粒は、Fig. 2 に示したように、最終焼なまし温度が高くなるほど面積率が増える。このことを踏まえて、本研究で用いた試料の最終焼なまし条件は、異常粒が成長段階にある 560°C, 1h (一部の試料は 540°C, または 580°C) とした。

2.2 実験方法

まず、電子科学(株)製の EMD-WA1000S/W を用い、TDS による水素分析^{8),9)}を行った。すなわち、超高真空中での加熱により試料から放出される水素を四重極質量分析計により検出・定量化した。王水によりエッチング処理した箔から、粗大粒が含まれないように、一辺が 10mm の正方形試料を切出した。そして、この試料を 1.0×10^{-7} Pa 以下の真空槽内に移動し、試料表面に付着した水分を除去する目的で 100°C で 30min 保持した後に、610°C まで昇温速度約 24.5°C/min で加熱し、この間に放出される水素を分析した。

HMPT は、写真用乳剤中の臭化銀粒子が水素原子により還元されて銀粒子になることを利用して、試料から放出される

Fig. 2 Relationship between final annealing temperature and area fraction of off-cube-oriented grains in foil B. Final annealing time is 1 h. The broken line corresponds to the expected values.

Fig. 3 Principle of investigating the distribution of impurity hydrogen by using HMPT.

Fig. 4 Morphology and dimension in mm of the test piece with 0.11 mm in thickness.

水素を可視化する手法である¹⁰⁾。本研究では、Fig. 3に示したように、乳剤を被覆した箔に対して引張変形を与えることにより水素を放出させた。これは、運動転位が不純物水素を捕捉（トラップ）し引きずりながらすべり運動し、自由表面まで移送する^{10),11)}ことを応用したものである。引張試験片は、エッチング処理した箔から圧延方向と試験片の長手方向が平行となるように採取した。試験片の形状・寸法をFig. 4に示した。試験片の機械加工は、最終的にアクリル板をはさんだ状態でフライス加工により行った。このとき、試験片の平行部に非立方体方位粒と立方体方位粒が混在するようにした。得られた試験片の片面のみを電解研磨により鏡面に仕上げ、アセトン洗浄により脱脂した。そして暗室にて、電解研磨面にHMPTのための写真用乳剤をワイヤーループ法¹²⁾により被覆した後、破断するまで引張変形を与えた。この変形中に材料中から水素が放出されると、これにより乳剤中の臭化銀粒子が還元反応を起こして銀粒子となる。未反応の臭化銀粒子は破断後の定着処理により溶解・除去されるので、乳剤被覆面をSEM観察して銀粒子が観察されれば材料中から水素が放出されたことになる。観察される粒子が銀であるかどうかは、EDX分析結果から判断した。観察場所は、①非立方体方位粒領域中央、②非立方体方位粒側の立方体方位粒/非立方体方位粒境界（以下単に境界と呼ぶ）近傍、③立方体方位粒側の境界近傍、④境界から300 μm 程度離れた立方体方位粒内の計4箇所とした。ここで各箇所での変形量をそろえて比較すべきであるが、HMPTとは別に測定した結果では、立方体方位粒、非立方体方位粒の塑性変形量はそれぞれ1.8%, 2.5%であった。①と②、③と④の比較はそれぞれすべり線の密度が等しくなるような場所で行った。各場所での水素放出量は、以下の手順で算出した。まず、 $3.35 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ のSEM観察領域を各観察場所で3枚ずつ写真に収めた。確認された銀粒子の面積 A を解析ソフトで求め、 $V = (4A^{3/2}) / (3\pi^{1/2})$ により体積 V を算出した。そして、銀粒子の体積から銀結晶の原子体積を用いて銀原子の個数に換算し、HMPTの原理から、これを放出された水素原子の個数とした。最終的に、各SEM写真から得られた水素原子数の平均をとり、モル単位で試験片単位面積当たりの値として求めた。

最後に、試料のND面およびTD面（圧延方向に平行な断面）をSEM/EBSP法により結晶方位解析を行った。電子線の加速電圧を20kVとし、解析にはTSL社製OIMシステムを用いた。走査ステップ幅は、ND面では4 μm 、TD面では2 μm とした。観察領域は、ND面では1.4mm $\times$ 2mm、TD面では500 μm $\times$ 90 μm であり、それぞれ3箇所とした。得られた逆極点図（IPF, Inverse Pole Figure）マップから立方体方位粒の平均結晶粒径を切断法により測定した。

Fig. 5 Desorption spectra of the two foil specimens annealed at 560°C for 1h and subsequently tested at a heating rate of 25°C/min. Total amount of impurity hydrogen obtained from each spectrum is indicated.

3. 実験結果および考察

既述したように、鋳造時の水素含有量が増加すると、最終焼なまし時に非立方体方位粒が粗大化しやすくなることが明らかとなった（Fig. 1）。そこで、まず、最終焼なまし後の箔における不純物水素の残存量および存在位置をTDS分析により調査した。Fig. 5は、前処理（100°C, 30min）後から610°Cまで試料を加熱したときの昇温脱離スペクトルである。ここで用いた試料は、560°Cで1hの最終焼なましを施した後、エッチング処理した箔であり、粗粒部は含まれていない。110~610°CまでのスペクトルからA, B箔の全水素量を算出した結果、それぞれ0.056および0.073 mass ppmであり、鋳造時の水素含有量が多いほど、最終焼なまし後の箔においても水素量が多いことがわかる。市村らは、真空溶解によって作製された99.99%の純アルミニウム中への平衡水素溶解度を真空抽出法により測定し、溶解度は560°Cでたかだか0.015 mass ppm程度であると報告している¹³⁾。これを踏まえると、本研究では、いずれの箔においても溶解度以上の水素が残存していることになる。

TDSスペクトルを解析することにより水素の存在位置に関する知見も得られるので、ここでその解析を行った。B箔においては、250°C, 420°C, 500°C以上でそれぞれピークが認められ、以下、低温側から順に第一、第二、第三ピークと呼ぶことにする。まず、第一ピークは両箔ともに認められ、ピーク形状はB箔で低温側への広がりがわずかに大きくなるが、全体としてピーク強度（水素放出量）に大差はない。一方、第二ピークについては、B箔では明瞭なピークが認められるが、A箔には見られない。第三ピークについては、両箔ともに高温になるにつれて水素検出量が著しく増加するが、その増加量はB箔のほうが顕著である。Youngらは、99.999 mass% アルミニウムをTDS分析し、本研究とほぼ同様の三つのピークを見出し、昇温速度を変えた実験から活性化エネルギーを求め、それぞれ格子間位置に固溶する水素、転位、空孔にトラップされた水素の放出に起因すると考察している⁸⁾。第一、第三ピークについては後報で詳しく検討したいが、固溶水素や空孔の易動度は大きく、それぞれはるかに低温で検出されるべきものと考えられる。しかし、転位へのトラップは非常

Fig. 6 HMP/SEM images of the foil B stretched to failure. (a) low magnification, (b) high magnification of the squared area indicated in (a).

Fig. 7 Molar quantity of emitted hydrogen, n , in the two foils affected by metallographic location.

①: Center of off-cube-oriented grains, ②: Edge of off-cube-oriented grains, ③: Edge of cube-oriented grains, ④: Inside cube-oriented grain about 300 μm away from the edge.

に可能性が高いと思われる。このことから、本研究では、格子間位置の水素量や空孔にトラップされた水素量の試料間の差はわからないが、転位にトラップされた水素の量は、鋳造時の水素含有量が多いほど多くなると考えられる。

ところで、TDS 分析で用いた試料は、粗大な非立方体方位粒が含まれないように切出したが、立方体方位粒以外に微細な非立方体方位粒が混在しており、水素が立方体方位粒と非立方体方位粒のどちらの粒に多く存在するのかについては把握することができなかった。そこで、最終焼なましを施した箔中の水素の分布を HMPT により解析した。Fig. 6 は、破断するまで引張った B 箔における HMP/SEM 像の一例である。すべり線上に白色の銀粒子が多数観察され、箔中の不純物水素が運動転位とともに移動し、放出されたことがわかる。観察された銀粒子の量から水素放出量を求め、観察場所との関係で整理した結果を Fig. 7 に示す。どの観察場所においても水素放出量は B 箔の方が多い。このことは、TDS 分析で得られた結果と同様に、鋳造時の水素含有量の差が圧延箔となっても残存していることを意味する。次に、B 箔における水素放出量に着目すると、立方体方位粒内（観察領域③、④）の

ほうが非立方体方位粒内（観察領域①、②）よりも多い。実験方法で述べた通り、変形量は立方体方位粒内のほうが少ないので、実際の（変形を与える前の）水素量の差は Fig. 7 の差よりも大きいといえる。すなわち、水素は立方体方位粒内に濃化しているものと考えられる。一方、A 箔では、どの場所においても水素放出量にほとんど差はなく、水素が均一に分散しており、B 箔とは明らかに異なる。したがって、鋳造時の水素含有量が多くなると、立方体方位粒内での水素量が増す。

さて、高田らは、粗大化した非立方体方位粒を SEM/EBSP 法によって解析し、非立方体方位粒の異常粒成長の駆動力は、立方体方位粒間の小角粒界（立方体方位粒同士は方位差が小さいので互いの粒界は小角粒界）のエネルギーであると結論付けている²⁾。本研究では、①最終焼なまし時での箔中の水素が主に転位にトラップされていると考えられること、②一般に、小角粒界は転位で構成されているといわれていること、③鋳造時の水素含有量が多いと、最終焼なまし箔において立方体方位粒内の水素濃度が高まること、の三点を踏まえると、水素と立方体方位粒間の小角粒界の相関を明らかにする必要がある。そこで、SEM/EBSP 法により、各試料を結晶方位解析した。Fig. 8 および Fig. 9 は、それぞれ圧延面および圧延断面における IPF マップである。図中の緑色および黒色の線は隣接粒との方位差 θ がそれぞれ $2^\circ \leq \theta < 15^\circ$ および $15^\circ \leq \theta$ の境界であり、前者は小角粒界、後者は大角粒界とみなされる。どちらの箔および観察面においても、立方体方位粒（赤色の領域）間の小角粒界との三重点において大角粒界が小角粒界に引張られており、境界の立方体方位粒側への移動が進行している。この現象は高田ら²⁾が観察しており、本研究でも、立方体方位粒間の小角粒界エネルギーが、非立方体方位粒の異常粒成長の駆動力として働いていることが示唆された。次に、圧延面における立方体方位粒の平均結晶粒度を平均切片長法により測定した結果、A 箔が 165 μm 、B 箔が 127 μm であった。このことから、水素含有量の多い B 箔は、立方体方位粒間の小角粒界の体積率が A 箔よりも大きいことがわかる。

一方、箔における異常粒成長の駆動力が、表面エネルギーの方位依存性によってもたらされるとの考えがある³⁾。これが本研究にも当てはまるかどうかは、最終焼なましを施した箔の圧延断面における粗大粒と立方体方位粒の境界形状を調

Fig. 8 IPF maps of the RD-TD planes in foil A (a) and foil B (b) finally annealed at 580°C for 1 h.

Fig. 9 An IPF map of the RD-ND plane in foil A finally annealed at 540°C for 1 h.

査することで、判断が可能であると考えられる。境界の形状は、その湾曲方向の観点から、Fig. 10に模式的に示した2通りが想定される。仮に、表面エネルギーの差が異常粒成長の駆動力であるならば、Fig. 10(a)のように、境界は非立方体方位粒側に湾曲するであろう。異常粒成長の駆動力がほかにあり、表面はピンギング効果をもって粒成長を抑制するならば、Fig. 10(b)のように、境界が立方体方位粒側に湾曲するであろう。Fig. 11は、540°Cで1hの最終焼なましを施したB箔の圧延断面組織写真である。境界は、わずかながらFig. 10(b)に示した形状を有しており、写真は省略したが、580°Cで1hの最終焼なましを施したB箔を含めた16箇所の観察場所でもすべて同様の形状となっていた。したがって、本研究では、表面エネルギーの方位依存性が異常粒成長の駆動力として働かず、表面はむしろピンギング効果をもつと推察される。

一般的に、不純物元素は、粒界に偏析した状態で、もしくは第二相粒子（ポア・ボイドを含む）を形成した状態で、ピン留めにより粒界移動を抑制し、その抑制力が焼なましにより減少する過程で異常粒成長を引き起こすことが知られている^{3),4)}。まず固溶水素については、その拡散がアルミニウムの自己拡散はもとより空孔の拡散よりも速いという事実を考えると、粒界と強い相互作用があり粒界に偏析するとしても、ピン留めすることはできないと考えられる。純銅の一次再結晶においても拡散の速い不純物元素は粒界との相互作用が強いと推定される場合でも再結晶抑制効果をほとんど示さない

Fig. 10 Morphology of high angle grain boundaries between cube-oriented grain, C, and off-cube-oriented grain, O, in RD-ND planes of thin films.

Fig. 11 A microstructure of the RD-ND plane of foil B finally annealed at 540°C for 1 h. The foil was etched by a Barker's solution.

ことが知られている¹⁴⁾。一方、ポアが立方体方位粒の成長を抑制するかどうかについて、最終焼なまし時のポアの数と粒界三重点の数を以下で比較検討する。まず、試料はプリスタの見られない領域から採取したので、プリスタを作らないポアの半径 r は、

$$\sigma_f = \frac{3}{2} P \left[1 - \left\{ \frac{r}{(r+t)} \right\}^3 \right]^{-1} \quad (1)$$

から算出できる¹⁵⁾。ここで、 σ_f は材料の変形抵抗 (Pa)、 t は金属部の厚さ (m) である。 P はポア内の水素の内圧 (Pa) であり、母材の表面エネルギー γ と平衡するとき、

$$P = \frac{2\gamma}{r} \quad (2)$$

と表される。ここで、 γ は1.16 N/mである。いま、試料を560°Cで最終焼なましすることで、ポアが板厚の中心部で生成される場合を考えると、 σ_f は0.73 MPa¹⁶⁾、 t は55 μmであることから、式 (1) および (2) より r は約4.3 μmと求まる。一つのポア内の水素量 C_p は、理想気体の状態方程式および式 (2) から

$$C_p = \frac{8\pi r^2 \gamma}{3RT} \quad (3)$$

と表される。また、水素溶解度 C_l (mol/m³) が

$$C_l = 2.4 \times 10^{2.22 - 3340/T} \quad (4)$$

である¹³⁾。ここで、 T は温度 (K) である。いま、最終焼なまし後のB箔の水素量は0.073 mass ppmであり、式 (4) から560°Cでの C_l は0.015 mass ppm (0.039 mol/m³) であることを踏まえ、ポア内の水素量 C が0.058 mass ppmであると仮定すると、ポアの数 N_p は、

Fig. 12 Schematic diagram of grain growth controlled by pores.

$$N_p = \frac{\rho V_s C}{C_p} \quad (5)$$

である。ここで、 ρ はアルミニウムの密度 (2.7 Mg/m^3)、 V_s は試料の体積 ($1.1 \times 10^{-8} \text{ m}^3$) であるので、 N_p は 2.7×10^4 個と見積もられる。一方簡便化するため、結晶粒が Fig. 12 のように薄い六角形柱形状で板厚を突き抜けて存在し、異常粒成長を抑制するのに、ポアがすべての粒界三重点に一個以上必要と仮定する。そうすると、Fig. 12 の三重点の数 N_t 、すなわち最低限必要なポアの数

$$N_t = 2 \times \frac{A_s}{3\sqrt{3}d^2/8} \quad (6)$$

で表される。ここで、 A_s は試料の圧延面の面積 (10^{-4} m^2) であり、 d は結晶粒径 (六角形の外接円の直径) (m) であり、最終焼なまし後の試料 (B 箔) の立方体方位粒の直径が $127 \mu\text{m}$ であることから、 N_t は 2.1×10^4 個と見積もられる。これはポアの数 N_p よりも若干少ないが、最終焼なまし開始時の結晶粒は $127 \mu\text{m}$ よりもかなり微細であると考えられ、粒界三重点の数はポアの数よりもはるかに多いと推察される。したがって、ポアが立方体方位粒の成長を抑制しているとは考えにくい。以上のことから、粒界に偏析した水素およびポアは立方体方位粒の正常粒成長に関与していないと考えられる。

以上の結果を総合すると、鋳造時に混入した水素は、最終焼なまし時の箔中でも残存し、Fig. 13 に模式的に示したように分布していると推察された。一方、水素の存在状態およびトラップ水素の有無による小角粒界のエネルギーについて模式的に Fig. 14 のように考えた。すなわち、水素は、一部は立方体方位粒および非立方体方位粒中の格子間位置に固溶するが、固溶しきれない多くの水素は、立方体方位粒間の小角粒界にトラップされて (偏析して) 存在すると考えられる (Fig. 14(a) で $E_{TH} < E_{IH}$)。そうすると過飽和水素が小角粒界に偏析することにより、合計で Fig. 14(c) の ΔE の分だけ、エネルギーが低下することになる。しかし一方で、水素が偏析した小角粒界は全体で $E_{TH} + E_{SB}$ のエネルギーをもち、これが異常粒成長の駆動力となる。水素偏析のない (A 箔のような) 小角粒界のエネルギー E_{FB} は E_{SB} よりも大きい、 $E_{SB} + E_{TH}$ よりも小さいので、異常粒成長の駆動力が小さくなり、実験結果を説明できる。換言すれば、鋳造時に混入する水素の異常粒成長に対する役割は、粒成長の駆動力となる小角粒界の体積率を焼なましの後期まで高めることにあるといえる。最終的には、異常粒成長により小角粒界密度が低減するとともに、小角粒界に偏析した水素が成長境界 (大角粒界) を通って箔表面から放出され、安定化される (Fig. 14 の基底状態) と考えられる。水素マイクロプリント法の適用限

Fig. 13 Schematic illustration for the distribution of impurity hydrogen in foil B.

Fig. 13 Schematic illustration for the distribution of impurity hydrogen in foil B.

Fig. 14 Schematic diagram of energies involved in abnormal grain growth. Energies of trapped hydrogen, E_{TH} , interstitial hydrogen in super-saturated, E_{IH} , hydrogen-segregated low angle boundary, E_{SB} , and hydrogen free low angle boundary, E_{FB} .

界温度は約 80°C であり¹¹⁾、この水素放出については検出できないため直接的な証拠はないが、大角粒界は、水素の高速拡散路になることが知られている¹⁰⁾ ことから、小角粒界に偏析した過飽和水素は異常粒成長時に境界 (大角粒界) に接し粒界拡散により箔表面から放出されると考えられる。今後は TDS などにより詳細な検討の必要があろう。

なお、最終焼なまし時において、一つの非立方体方位粒が周りの立方体方位粒を食って成長するのに対し、一つの立方体方位粒が周りの立方体方位粒を食って成長しないのは、成長境界 (大角粒界もしくは小角粒界) の性状の違いによると考えられる。すなわち、非立方体方位粒の成長境界は大角粒界であり、上述のように、この境界を通じて成長先の小角粒界にトラップされていた水素が成長に伴い箔表面に放出されエネルギーが低下するが、立方体方位粒の成長境界は小角粒界であり、成長しても成長先の水素は放出されないため、立方体方位粒は成長しないものと思われる。

4. 結 言

電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔において、非立方体方位粒の異常粒成長に及ぼす不純物水素の影響について調査し、以下の結果を得た。

- (1) 最終焼なまし時の非立方体方位粒の粗大化は、鋳造時に混入する不純物水素の量が多くなるほど生じやすくなることが明らかとなった。
- (2) 鋳造時の水素含有量が多くなると、圧延箔においても残存水素量は多くなった。
- (3) 最終焼なましにおいて格子間に固溶しきれない水素

は、主に立方体方位粒間の小角粒界に濃化していると考えられた。

(4) 鋳造時の水素含有量が増加すると、非立方体方位粒の粗大化の駆動力となりうる上記小角粒界の体積率が増えた。これは、最終焼なまし中も残存していた過飽和水素が小角粒界を安定化するためと考えられた。

謝 辞

本研究の一部は、社団法人日本アルミニウム協会研究助成事業、および財団法人軽金属奨学会の教育研究資金によって行われたことを記し、ここに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 高橋恒夫, 村上 雄, ゲン・コン・ダン: 軽金属, **28** (1978), 35-40.
- 2) 高田尚記, 吉田冬樹, 池田賢一, 中島英治, 阿部 弘: 軽金属, **54** (2004), 573-578.
- 3) F. J. Humphreys and M. Hatherly: Recrystallization and related annealing phenomena 2nd edition, Elsevier, (2004), 123, 145-147 and 368-378.
- 4) 伊藤邦夫: 軽金属, **31** (1981), 497-507.
- 5) R. M. K. Young and T. W. Clyne: Scripta Met., **15** (1981), 1211-1216.
- 6) 大西忠一: 軽金属, **39** (1989), 235-251.
- 7) 日高達真, 戸田裕之, 小林正和, 小林俊郎, 上杉健太郎, 堀川敬太郎: 軽金属学会第 113 回秋期大会講演概要, (2007), 121-122.
- 8) G. A. Young and J. R. Scully: Acta Mater., **46** (1998), 6337-6349.
- 9) S. Hayashi: Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998), 930-937.
- 10) 伊原智章, 伊藤吾朗: 軽金属, **53** (2003), 575-581.
- 11) 小山克己, 伊藤吾朗, 菅野幹宏: 日本金属学会誌, **62** (1998), 790-795.
- 12) 岡田 浩, 伊藤吾朗, 菅野幹宏: 軽金属, **42** (1992), 112-120.
- 13) 市村 稔, 今林 守, 早川政広: 日本金属学会誌, **43** (1979), 876-883.
- 14) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 前田貴雄: 日本金属学会誌, **43** (1983), 794-801.
- 15) H. Kostron: Z. Metallk., **43** (1952), 373-378.
- 16) 丸山公一, 中島英治: 高温強度の材料強度ークリープ理論と実用材料への適用, (1997), 35-36.