冷間圧延を施した無酸素銅における回復・再結晶機構

梶浦拓也* 塚本雅章 山本厚之

兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 78, No. 3 (2014), pp. 126-131
© 2014 The Japan Institute of Metals and Materials

Recovery and Recrystallization Processes in Oxygen-Free Copper after Cold-Rolling

Takuya Kajiura*, Masaaki Tsukamoto and Atsushi Yamamoto

Division of Materials Science and Chemistry, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji 671-2201

The processes of recovery and recrystallization in oxygen-free copper were observed in detail in the same area of a specimen using an SEM (scanning electron microscopy)-EBSD (electron back scatter diffraction) system. Specimens were solution heat-treated at 823 K for 3.6 ks. Then, the specimens were cold-rolled at a reduction rate of 75%, and subsequently, annealed at 523 K. Intermittent annealing using a salt bath, Ar⁺ ion-polishing and EBSD measurement were repeated. High and low angle boundaries were induced by cold-rolling. Prior grain boundaries were observed with a relatively high contrast, which allows one to observe the strain-induced grain boundary migration (SIBM). Dislocation cells surrounded by high-angle boundaries grew into recrystallized grains without any change in their orientations. In addition, recovery structures grew owing to the migration of high-angle boundaries. The migration of high-angle boundaries did not always lead to the formation of recrystallized grains but resulted in the growth of the recovered region. These behaviors were similar to those observed during recrystallization on an Al-Mg-Si alloy and commercial pure aluminum. Such recrystallization generally occur in metals and alloys in which dislocation cells are formed upon deformation by cold-rolling. [doi:10.2320/jinstmet.J2013067]

(Received October 9, 2013; Accepted December 27, 2013; Published March 1, 2014)

Keywords: copper, cold-rolling, recovery, recrystallization, scanning electron microscope-electron backscatter diffraction (SEM-EBSD), same area observation

1. 緒 言

金属材料において結晶粒の方位や大きさ、結晶粒界の分布などはその特性に影響を与える因子の1つである。広範囲にわたる組織変化の情報は組織制御に有益であり、それらを得ることは重要である。

著者らはこれまでに1000系および6000系アルミニウム合金について、圧延前から試料中の同一視野における焼鈍に伴う組織変化を解析してきた¹⁻¹⁰⁾。しかしアルミニウムの積層欠陥エネルギーは200 erg/cm²とfcc金属と比べ比較的高く¹¹⁾、fccとしてはやや特異な金属である。銅のように積層欠陥エネルギーが55 erg/cm²といった中程度の積層欠陥エネルギー¹¹⁾を持つfcc金属においては、その組織変化に違いがあると考えられる。本研究では、積層欠陥エネルギーが中程度であり、焼鈍双晶が形成される銅における再結晶過程を解析する。

銅および銅合金における再結晶の研究報告は非常に多く、たとえば酒井ら¹²⁾の論文などが挙げられる。しかし、再結晶初期段階における再結晶粒および焼鈍双晶の形成過程を同一視野で観察している報告はほとんどない。また純銅において、せん断帯に再結晶粒が形成されやすいとの報告¹⁰⁾もあ

るが、圧延後からの観察であり、圧延前後の方位関係が微細組織及ぼす影響を知ることができない。圧延前からの観察の重要性は前報⁸⁾に示している。

銅は添加元素の影響によって集合組織および再結晶挙動が大きく変化すると一般的に知られており、純銅の再結晶温度に対する添加元素の影響についての報告¹³⁻¹⁷⁾も多数存在する。本研究では析出物および固溶原子の影響が少ない無酸素銅における組織変化をSEM (Scanning Electron Microscope)-EBSD (Electron Backscatter Diffraction Pattern)を用いて圧延前から同一視野について観察した結果について報告する。

2. 実験手法

市販の無酸素銅の棒材を15 mm × 15 mm × 4 mmに切り出し、823 Kで3.6 ks溶体化処理を行った。エメリー、バフ研磨後、同一視野観察の目印として0.5 mm × 0.5 mmの正方形の頂点にマイクロビッカース硬度計により圧痕を付し、以後その正方形内を観察部位とした。電解研磨液(磷酸:エタノール=1:9)を用いて電圧1.1 Vで3.6 ksの電解研磨を施し、SEM-EBSDにより組織観察を行った。SEMはJSM-6360、EBSDはTSL社製MSC-2200、解析ソフトはOIMver 5.31である。観察後、室温において圧下率75%の冷間圧延を6パスで試料に施した。圧延後、表面を研磨するためにAr⁺イオンポリッシング装置を用いたが、この

* 兵庫県立大学大学院生 (Graduate Student, University of Hyogo)

装置は本来 TEM 試料作製用のものであるため試料は小片でなければならない。よって試料を観察位置を中心に $6\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 四方に切り取った後、試料表面を加速電圧 4 kV 、照射角度約 5° の条件の下、 7.2 ks の Ar^+ イオンポリッシングを行った。使用装置は Gatan 社製の Model 691D である。イオンポリッシング後再び SEM-EBSD で観察を行った。その後 $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$ を用いた塩浴による 523 K での間歇的焼鈍、超音波洗浄、 300 s 間の Ar^+ イオンポリッシング、SEM-EBSD による同一視野観察を繰り返し行った。EBSD 像は像倍率 500 で行い、その際のステップは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ とした。

3. 結果および考察

3.1 全体の組織変化

溶体化後、 75% 圧延後および 523 K で種々の時間焼鈍を施した後の組織を EBSD の IPF (Inverse Pole Figure) マップで Fig. 1 に示す。(a) は圧延前、(b) は圧延後、(c) ~ (f) はそれぞれ焼鈍時間 30 s 、 60 s 、 180 s 、 1800 s である。これ以降の図も含め、圧延方向 (RD) は図の水平方向、試料の横幅方向 (TD) は図の垂直方向であり、IPF マップの方位は RD 軸に平行な方位を示している。

圧延により観察視野が圧延方向に拡大したため、圧延前の IPF マップ (Fig. 1(a)) は圧延方向に引き伸ばして示した。黒線で示されている粒界は角度差 15° 以上のものであり、白線で示された粒界は 15° 未満のものである。また Fig. 1(a) において $\Sigma=3$ の境界は赤線で示している。以後角度差 15° 以上の粒界を高角粒界、 15° 未満の粒界を低角粒界と記す。また、「転位セル」、「Crystallite」、「サブグレイン」などの術語の定義は前報に従うこととし、本研究においても「転位セル」は、圧延直後の変形組織のみについて用いて、低角および高角粒界に囲まれた小領域を表し、焼鈍を施した試料においても、同様な領域が観察されるが、これらは「サブグレイン」と表す。焼鈍の結果、再結晶粒に成長した転位セルを、特に「Crystallite」と呼ぶ。圧延前の結晶粒界は、Fig. 1(b) に見られるように、圧延によって不鮮明になるが、明瞭に観察されるものもあり、これらについては「旧結晶粒界」と表

すことにする。焼鈍時間 30 s (Fig. 1(c)) の時点で黒矢印で示すように明瞭な再結晶粒が観察され始め、 1800 s (Fig. 1(f)) の焼鈍により観察視野のほぼ全域が再結晶組織となった。後述のように Fig. 1(b) 中に緑枠で囲まれた領域では、歪誘起粒界移動 (Strain Induced grain Boundary Migration: SIBM) による再結晶粒の形成が観察された。

溶体化処理後の組織 (Fig. 1(a)) においては、焼鈍双晶が多数形成されている。Fig. 1(a) では、溶体化前の組織を引き伸ばして示しているため、元のサイズで Fig. 2(a) に示す。また $\Sigma=3$ の境界は赤線で示している。A ~ D は Fig. 1(a) と同じ結晶粒である。fcc の双晶は、 $\{111\}$ 面上の $\langle 112 \rangle$ 方向のせん断で表すことができるので、双晶の関係にある 2 つの結晶粒の 111 極および 112 極を重ねれば、いずれかの

Fig. 1 Microstructures before cold-rolling (a), and after cold-rolling with 75% reduction at room temperature (b). Changes in microstructures during annealing at 523 K for 30 s (c), 60 s (d), 180 s (e), 1800 s (f).

Fig. 2 Microstructures before cold-rolling (a). 111 poles and 112 poles of grains A and B; (b), 111 poles and 112 poles of grains C and D; (c). Black solid triangles $\{111\}$ and black solid circles $\{112\}$: the grain A, black open triangle $\{111\}$ and black open circles $\{112\}$: the grain B in (b), and those for the grain C and D in (c), respectively.

111 極が 1 箇所重なり、そこから 90° にある 3 つの 112 極がいずれも重なる。結晶粒 A の 111 極(▲)および 112 極(●)と、結晶粒 B の 111 極(△), 112 極(○)を Fig. 2(b)に重ねて示す。Fig. 2(c)は、結晶粒 C(▲, ●)と D(△, ○)について Fig. 2(b)と同様に示している。Fig. 2(b)および(c)において、いずれもそれぞれ白および黒矢印で示されたように 1 つの 111 極と 3 つの 112 極が重なっており、A と B、および C と D は互いに双晶の関係にあり、焼鈍双晶である。圧延後の組織中で A~D に対応する結晶粒をそれぞれ A'~D' とする。圧延変形によって結晶回転が生じ、A と B はともに赤色(A'および B')に変化し A-B 間の双晶境界が不鮮明となり、A' と B' を明確に区別することができなくなった。一方で C-D 間の双晶境界は消滅せず、それぞれが変形した(C'-D'間)。一般に教科書では、焼鈍双晶境界は動かない¹⁸⁾とされるが、本研究では、表面のみに注目しているため、圧延によるせん断応力が働き、その方向と双晶境界の幾何学的関係によって、移動することもありうると考えられる。

3.2 再結晶粒および焼鈍双晶の形成

Fig. 1(b)中の黒枠に囲まれた領域の拡大図を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a)は圧延直後の組織であり、低角粒界(白線)が多数観察され、転移のセル組織が形成されていると考えられる。一つのセル組織内の方位差は少ないが、他のセル組織との間の方位差は大きくなる場合もあり、Fig. 3(a)中に黒線で示されるように、高角粒界が形成される。Fig. 3(b), (c)はそれぞれ圧延後、523 K で 20 s および 30 s 焼鈍を施した後の組織であり、Fig. 3(c)中の再結晶粒 No. 1 の 001 極を Fig. 3(d)中に赤丸で示す。Fig. 3 中、白矢印で示された転

位セルは、セル組織間の境界にあたるため、一部に高角粒界が形成されている。この転位セルの 001 極を Fig. 3(d)中に黒丸で示す。再結晶粒 No. 1 の 001 極とはほぼ同じ位置にあり、このセルの高角粒界が移動して再結晶粒が形成されたと考えられる。著者らは 1000 系および 6000 系アルミニウム合金において、再結晶粒の起源は圧延直後から観察される一部、もしくは全周を高角粒界に囲まれた転位セル(Crystallite)であると報告してきた^{5,8)}。積層欠陥エネルギーがアルミニウムに比べ低く、中程度である無酸素銅においても同様の結果が得られた。

Fig. 1(c)中の青枠に囲まれた領域における組織変化を Fig. 4 に示す。(a)~(d)はそれぞれ焼鈍時間 25 s, 30 s, 50 s, 60 s である。旧結晶粒近傍に白矢印で示す再結晶粒 No. 4 が形成され(a)、その後 No. 4 に接して別の再結晶粒が形成された(c)。これを No. 5 とする。その後、No. 5 に接して再度、再結晶粒が形成された(d)。これを No. 4' とする。Fig. 4(e)に、No. 4, 4', 5 の 111 極を、それぞれ、白抜き黒三角、青三角、赤三角で示す。No. 4 と No. 4' の 111 極は 4 点とも互いに重なり合う。No. 4 と No. 4' は同じ方位の結晶粒である。No. 4 と No. 5 については、1 つの 111 極が重なる。Fig. 4(e)中の赤矢印で示されている箇所は白抜き黒三角、青三角、赤三角がすべて重なっている箇所である。Fig. 4(f)に、No. 4 と No. 5 の再結晶粒の 111 極および 112 極を重ねて示す。111 極は上記同様とし、112 極は、No. 4 を白抜き黒丸、No. 5 を赤丸で示した。111 極が 1 つ重なることは上に述べたが、その 111 極から 90° の位置にある 112 極が 3 つ重なる。Fig. 2 の説明で述べたように、No. 4 と No. 5 は双晶の関係にある。No. 4' は No. 4 と同じ方位なので、No. 4' と No. 5 も双晶の関係にあり、最初に形成された No.

Fig. 3 Microstructures around the recrystallized grain No. 1. As cold-rolling (a) and after annealing at 523 K for 20 s (b) and 30 s (c). (d) 001 poles for the subgrain indicated by the white arrow in (a) and these for the recrystallized grain No. 1: black solid circles and red one, respectively.

4に接してそれと双晶関係にあるNo. 5が形成され、さらにNo. 5と双晶関係のNo. 4'が形成されたことになる。

これまで、Al合金について、再結晶粒は転位のセルが成長して形成されたものであることを示してきた。銅においても、Fig. 3に示したように、転位セルが成長して再結晶粒となった。しかし、Fig. 4(a)に示したNo. 4と双晶関係にあるNo. 5はFig. 4(c)に示されるように初期から高角粒界で囲まれている。そのような転位セルはFig. 4(b)には観察されない。No. 4'についても同様であり、転位セルと関連付けることができない。Fig. 4(f)中に破線で示したのは、双晶

Fig. 4 Changes of microstructures in the area indicated by the blue rectangle in Fig. 1(c). After annealing at 523 K for 25 s (a), 30 s (b), 50 s (c), 60 s (d). (e) Black open triangles, blue solid triangles and red ones show 111 poles for grain No. 4, 4' and 5, respectively. (f) 111 poles and 112 poles for the grain No. 4 and 5. Black open triangles {111} and black open circles {112}: the grain No. 4, red solid triangles {111} and red solid circles {112}: the grain No. 5 in (f).

面となる(111)面のトレースであり、これを平行移動させて(d)中にも示した。No. 4とNo. 5の間、およびNo. 5とNo. 4'の間の境界は(111)面にほぼ平行であり、Mahajanら¹⁹⁾が提唱している{111}面上での部分転位の生成によって双晶が形成されるとする説を支持する組織変化である。

Fig. 1(b)中の緑枠に囲まれた領域における焼鈍に伴う組織変化をFig. 5示す。(a)~(c)はそれぞれ圧延直後、焼鈍時間6 s、25 sである。Fig. 5(a)中の黒矢印に示されている旧結晶粒界近傍に形成された転位セルの成長によって旧結晶粒界が移動し、SIBMによってNo. 10が形成された。Fig. 5(c)において、No. 10と母結晶粒である領域Fの間に白矢印で示す低角粒界が形成されている。焼鈍を継続したところ、領域Fは周囲の再結晶粒に侵食され、No. 10は全周を高角粒界に囲まれた再結晶粒となった。

再結晶粒No. 10が形成された同一箇所の圧延前後の001極をFig. 6に示す。黒点がFig. 5において旧結晶粒界を押し出している側である領域(結晶粒)Fの001極、黒丸が結晶粒Fの圧延前に相当する結晶粒の001極、白丸が再結晶粒No. 10の001極である。これら対応する極が同じ緯線上

Fig. 6 Lattice rotations due to cold-rolling and orientations for the recrystallized grains No. 10. The black solid circles, black dots and black open circles indicate 001 poles before cold-rolling, after cold-rolling and recrystallized grain No. 10, respectively.

Fig. 5 Changes of microstructures in the area indicated by the green line rectangle in Fig. 1(b) as cold-rolling (a) and after annealing at 523 K for 6 s (b), 25 s (c).

に乗る傾斜ウルフネット²⁰⁾を選び、重ねて示している。圧延による結晶回転により、それぞれの極は、 $30^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 程度の範囲に分散した。再結晶粒 No. 10 の 001 極は分散範囲内にあり、圧延前の結晶粒 F の方位からは 20° 程度離れている。一般的に「SIBM で形成された新しい粒は、それが生じた結晶粒と類似した方位を持つ」とされている。Fig. 5 に示すように、再結晶粒は転位セルが成長したものであり、転位セルは圧延変形によって母結晶粒の結晶回転が生じた後のものである。その結果、再結晶粒の方位は、圧延変形組織の方位を継承することになる。

3.3 回復組織の成長

Fig. 1(d) 中の赤枠に囲まれた領域における焼鈍に伴う組織変化を Fig. 7 に示す。(a)~(f) はそれぞれ焼鈍時間 6 s, 20 s, 25 s, 40 s, 60 s, 100 s の組織である。本研究における

「回復組織」とは、再結晶粒と比べて転位密度が高く、低角粒界(一部高角粒界を含む)に囲まれ、互いに方位が近い複数のサブグレインからなる領域(組織)のことである。高角粒界の移動により回復組織 G (赤色部) が回復組織 H (緑色部) を侵食し、成長した。Fig. 7(b) 中の黒矢印に示された高角粒界は焼鈍により移動したが、移動途中で他の高角粒界に遭遇し、互いに打ち消しあって Fig. 7(c) 中の黒矢印で示された低角粒界を形成している。また Fig. 7(e) 中の白矢印で示された高角粒界も同様に Fig. 7(f) 中の白矢印で示されている低角粒界に変化している。

一般的に再結晶粒の形成は高角粒界の移動によるとされ、前報¹⁻⁸⁾でもそのように述べてきた。しかし高角粒界の移動により掃かれた領域においても転位密度が高い領域が形成されること⁹⁾がある。また、SIBM により高角粒界である旧粒界が移動した領域でも、IPF マップに色のグラデーション

Fig. 7 Changes of microstructures in the area indicated by the red rectangle in Fig. 1(d). After annealing at 523 K for 6 s (a), 20 s (b), 25 s (c), 40 s (d), 60 s (e), 100 s (f).

Fig. 8 Microstructures in the area indicated by the black broken rectangle in Fig. 1(b). As cold-rolling (a) and after annealing at 523 K for 60 s (b), 600 s (c), 1800 s (d).

(方位傾斜)がある,つまり転位密度が高い領域が形成されるだけで,再結晶粒が形成されない場合⁴⁾もある.高角粒界の移動は必ずしも転位密度の低い領域を形成し,再結晶粒の形成に結び付くとは限らない. Fig. 7 に示した回復組織 G, H は,さらに焼鈍を続けるとともに周囲の再結晶粒に侵食され消滅した.

Fig. 7 では高角粒界の移動による回復組織の成長と消滅を示した.次に高角粒界が形成されていない領域における回復について述べる. Fig. 1(b)中の黒破線枠内の領域を Fig. 8 に示す. (a)~(d)はそれぞれ圧延直後,焼鈍時間 60 s, 600 s, 1800 s の組織である.白矢印で示された転位セルが焼鈍により,青矢印に示されたサブグレインへと変化した.また Fig. 8 中に黒枠で示した領域に見られるように,低角粒界が徐々に消滅した.この領域中の低角粒界(白線)の一例を Fig. 8(c)中に黒矢印で示す. (d)中の黒矢印は同一箇所を示しているが,低角粒界は消滅している.このような低角粒界の消滅は一般的な回復による転位の消滅および再配列の結果と考えられる.1000 系アルミニウムにおいて,このような領域では再結晶粒は形成されにくいことは前報⁸⁾に示した.本研究においても同様な結果であり, Fig. 8 中の回復組織(赤色部)は焼鈍時間 1800 s まで残存した(d).回復により転位密度が減少し,周囲の再結晶粒に侵食されにくくなるため,焼鈍終盤まで残存したと考えられる.

これらの結果は前報^{6,9)}で示した 1000 系および 6000 系アルミニウム合金と同様であり,上記の挙動は一般的な回復過程であると考えられる.

4. 結 言

無酸素銅を室温において圧下率 75%で冷間圧延を施した後, 523 K で焼鈍を行った際の組織変化を観察した結果,以下の知見が得られた.

(1) 圧延直後から観察される転位セルが焼鈍に伴って成長し,再結晶粒を形成した.その成長過程において方位の変化はほとんどなかった.

(2) 焼鈍双晶は再結晶粒と同時に形成されるのではなく,再結晶粒が形成された後に形成され,その後ともに成長する.

(3) SIBM によって形成された再結晶粒は母結晶粒とは低角粒界で接している.低角粒界は周囲の別の再結晶粒が成長して接することにより消滅し,全周を高角粒界に囲まれる.また,その方位は圧延変形による方位分散内に存在するが,圧延前の結晶粒の方位は継承しない.

(4) 回復組織中に高角粒界が存在している場合,その移動によって回復組織は成長するが,再結晶粒形成に結び付かないことがある.高角粒界が存在しない場合,転位の消滅および再配列のみが生じる.両者とも最終的に周囲の再結晶粒に侵食され消滅する.

文 献

- 1) A. Yamamoto and S. Fukumoto: J. JILM **59**(2009) 479-485.
- 2) A. Yamamoto: J. JILM **60**(2010) 68-74.
- 3) A. Yamamoto: J. JILM **60**(2010) 124-128.
- 4) A. Yamamoto, M. Tsukamoto and D. Okai: Mater. Trans. **52**(2011) 876-881.
- 5) A. Yamamoto, M. Tsukamoto and D. Okai: J. Japan Inst. Metals **75**(2011) 575-581.
- 6) A. Yamamoto, M. Tsukamoto and D. Okai: J. Japan Inst. Metals **75**(2011) 582-591.
- 7) A. Yamamoto, M. Tsukamoto and D. Okai: J. Japan Inst. Metals **76**(2012) 295-301.
- 8) T. Kajiura, M. Tsukamoto and A. Yamamoto: J. Japan Inst. Metals **76**(2012) 407-413.
- 9) T. Kajiura, M. Tsukamoto and A. Yamamoto: J. Japan Inst. Metals **76**(2012) 528-534.
- 10) T. Kajiura, M. Tsukamoto and A. Yamamoto: J. JILM **63**(2013) 101-105.
- 11) I. L. F. Ray and D. J. H. Cockayne: Proc. R. Soc. Lond. A **325**(1971) 543-554.
- 12) T. Sakai: J. JRICu **46**(2007) 1-6.
- 13) H. Mikita, S. Hanada and O. Izumi: J. Japan Inst. Metals **50**(1986) 530-537.
- 14) S. Hori, H. Tai and H. Katayama: J. Japan Inst. Metals **45**(1984) 1223-1228.
- 15) H. Suzuki, M. Kanno and T. Maeda: J. Japan Inst. Metals **47**(1983) 794-801.
- 16) H. Suzuki, M. Kanno and T. Maeda: J. Japan Inst. Metals **48**(1984) 209-213.
- 17) H. Suzuki, M. Kanno and T. Oosako: J. Japan Inst. Metals **48**(1984) 854-860.
- 18) The Japan Institute of Metals (Ed.): *Tenni-ron*, (Maruzen, 1971) p. 378.
- 19) S. Mahajan, C. S. Pande, M. A. Imam and B. B. Rath: Acta Mater. **45**(1997) 2633-2638.
- 20) A. Yamamoto, T. Kajiura, M. Tsukamoto and D. Okai: J. Japan Inst. Met. Mater. **77**(2013) 121-130.