動的に再結晶した銅における静的粒成長とその純度依存性

酒井 拓 徐 洲

電気通信大学機械制御工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 2 (1995), pp. 125-132

Effect of Purity on Static Grain Growth in Dynamically Recrystallized Copper

Taku Sakai and Zhou Xu

Department of Mechanical and Control Engineering, The University of Electro-Communications, Chofu, Tokyo

Effect of purity on static softening and grain growth taking place after dynamic recrystallization (DRX) was studied by means of interrupted compression tests and metallographic observations for the three kinds of polycrystalline coppers, the purities of which were 99.9(3N), 99.99(4N) and 99.9999(6N) mass%. The fractional softening-holding time ($X-t$) curves after dynamic recovery consist of two stages, followed by complete softening. In contrast, the softening curves for DRX matrices consist of three distinct stages accompanied with three plateaus, followed by incomplete softening (stage I, II and III). The $X-t$ curves for DRX 3N and 4NCu are almost the same, but clearly different from that for 6NCu. The static softening for DRX 6NCu takes place one order of magnitude faster than that for 3N or 4NCu and finally approach $X=1$ after a long period of annealing time in stage III. The average rate of grain growth in stage III is always smaller than that for normal grain growth, although both the rates are controlled by grain boundary diffusion irrespective of purity of copper. This results from the stable existence of metadynamically recovered grains which have many-sided irregular shapes as well as high density dislocations. As these grains are metastable in thermodynamics, however, DRX matrices only for 6NCu finally replace fully recrystallized ones, followed by the occurrence of normal grain growth.

(Received September 8, 1994)

Keywords: hot deformation, dynamic recrystallization (DRX), growing DRX grain, metadynamic recovery and recrystallization, static grain growth, copper, purity

I. 緒 言

多結晶金属材料の機械的性質、例えば強度や靱性や塑性加工性などは、結晶粒組織の微細化によって向上する。高温加工下の回復、再結晶とその後の粒成長過程を明らかにし、適切な加工熱処理プロセス下で微細粒組織を作成制御することは材質改善の重要な基本的技術である。鉄鋼やアルミニウム合金などを含む多くの工業材料に関するこの方面の研究は多数報告されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾、それらは加工硬化域の動的回復組織を対象としたものが大部分である。これに対し、高ひずみで生ずる動的再結晶後の静的復旧[†]や粒成長挙動を調査している例は比較的少ない⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。後者に関する著者らの最近の研究では⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾、通常の古典的回復と再結晶に加えて後述するメタダイナミック回復と再結晶の計4種類の復旧機構が働くことが明らかにされている。動的再結晶組織の静的復旧過程で特徴的なのは、動的核が潜伏時間無しに成長するメタダイナミック再結晶によって、静的復旧の1部は急速に起こり短時間で停滞すること(ステージI)、その後静的回復に続いて起こる再結晶により大幅

に軟化が進むがやがて停滞すること(ステージII)、その後の長時間焼なましによっても高密度転位を含むメタダイナミック回復粒は安定に存在するため、完全な再結晶状態には至らないことである(ステージIII)⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾。したがって、メタダイナミック回復と再結晶の果たす役割はこの場合きわめて重要であるが、これらについては実験データの絶対的不足もあって未解明問題が多く残されている。

本研究の目的は、純度の異なる3種類の多結晶Cuを用いて圧縮による中断再負荷試験と組織観察を行い、動的再結晶後の静的復旧過程と不完全軟化段階における粒成長挙動を調査すること、ならびにそれらに及ぼす純度の影響を調査検討することである。これらの結果を動的回復後の結果とも関連させて、動的回復、動的再結晶後の静的粒成長挙動を比較検討することにより、後者の粒成長の主な支配因子を明らかにし、かつその機構を検討した。

II. 実験方法

本研究で用いたCu供試材は、99.97%Cu(3NCu)、99.99%Cu(4NCu)、99.9999%Cu(6NCu)の3種類であり、それらの化学組成はTable 1に示す通りである。3N, 4NCuは供試材を

† 静的回復、再結晶やメタダイナミック回復、再結晶等を総称して静的復旧(static restoration)と呼ぶ。

Table 1 Chemical compositions of the coppers used (mass%).

	Cu	Fe	Ni	Ag	Pb	O
3NCu	99.96	0.0002	0.0003	0.0010	0.0002	0.0300
4NCu	99.997	0.0007	0.0001	0.0009	0.0001	0.0008
6NCu	99.9999	<0.000005	<0.000007	<0.00002	<0.000005	—

55%冷間スエージ加工して直径 8.5 mm の丸棒とし, 6NCu は直径 8.1 mm の鍛造状態の丸棒であり, これらから直径 8 mm, 高さ 12 mm の円柱状試験片を切り出した. それらの両端面には潤滑材(グラファイト)を保つための深さ約 0.1 mm の同心円状の溝をつけた. それらを 923 K で 1.8 ks 真空中で焼なましすることにより, 3N, 4NCu の初期粒径を約 46 μm と 52 μm に調整したが, 6NCu の粗大柱状晶粒はそのまま残り, その平均粒径は約 650 μm であった.

真ひずみ速度を一定に制御できる試作の高温圧縮試験機⁽¹⁴⁾を用いて, 試験温度の 723 K に前もって加熱保持した真空ベッセル中へ試験片を挿入し, 約 10^{-1} Pa の真空中で 1.2 ks 保持後真ひずみ速度 $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ でひずみ 0.1 と 0.6 まで圧縮変形した. 除荷後, (1)直ちに水焼入れするか, 同じ温度で任意時間焼なました後, (2)水焼入れするか, (3)同じひずみ速度で再圧縮試験を行った. 本試験機は変形後 1 s 以内に試験片を抽出, 水冷できる装置を備えている⁽¹⁴⁾. (3)の実験で得られる最初と再試験時の 0.005 塑性ひずみのオフセット降伏応力を σ_{y1} , σ_{y2} , 除荷直前のひずみ ϵ における変形応力を σ_ϵ として, 次式で定義する静的軟化率 X を求めた.

$$X = \frac{\sigma_\epsilon - \sigma_{y2}}{\sigma_\epsilon - \sigma_{y1}} \quad (1)$$

(1)で得た試験片を 823 K, 923 K, 1023 K へ再加熱し, $1 \sim 10^5$ s 焼なまし後水冷を施した. それらを(2)の実験で得た試験片と合わせて, それらの中心軸を含む縦断面における組織を光学顕微鏡を用いて観察した.

III. 実験結果

1. 静的軟化率-時間曲線

3 供試材の 723 K における代表的な真応力-真ひずみ (σ - ϵ) 曲線を Fig. 1 に示す. これらの σ - ϵ 曲線は動的再結晶に特有な応力振動を示し, 高ひずみで定常状態変形を生じる. ひずみ速度 $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の σ - ϵ 曲線に注目すると, 1. ピーク応力までの加工硬化域の変形応力は高純度化に伴い減少する. 2. 3NCu, 4NCu の定常状態変形応力はほぼ同じであるが, 6NCu のそれは顕著に低下しており, 4N を超える高純度化の影響はきわめて大きい, ことがわかる. そこで, 変形に伴って蓄積されるひずみエネルギーの大きさを近づけるため, 6NCu を $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ で変形したが, その変形応力は 3N, 4NCu の $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ における値より小である (Fig. 1). 3N, 4NCu に対しては $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ でピーク前のひずみ 0.1 と完全な動的再結晶組織が生じるひずみ 0.6 で, 6NCu に対しては $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ で後者の 0.6 のみ中断再負荷試験を行った. なお, 後者のひずみ 0.6 では

Fig. 1 Effect of purity on the flow curves for three kinds of polycrystalline coppers (3N, 4N and 6NCu) deformed at 723 K and at $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (and $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

Fig. 2 Effect of purity and prior strain on the static softening-annealing time (X - t) curves measured by means of interrupted compression tests at 723 K for the three kinds of polycrystalline coppers. The microstructures evolved at strains of 0.1 and 0.6 are dynamically recovered and dynamically recrystallized matrices, respectively.

粗大な柱状晶粒は完全に消滅し, ほぼ等軸の微細粒組織が生じていた.

上述の実験条件の中断再負荷試験から得られる軟化率 X と保持時間 t との関係 (X - t 曲線) を Fig. 2 に示す. 静的軟化特性に及ぼす純度の影響は, 動的再結晶に対するそれ (Fig. 1) とほぼ類似している. すなわち, 3N, 4NCu の各 X - t 曲線は前ひずみの 0.1 と 0.6 によらず実験誤差内で一致するのに対し, 6NCu の 0.6 における X - t 曲線は前者に比べて 1 桁以上短時間側に移動している. そこで, 3N, 4NCu の結果に注目すると, まず前ひずみ 0.1 の動的回復組織に対する X - t 曲線は, 保持時間とともに緩やかに増加する 10^2 s 附近までの段階とその後 X が急増し完全軟化に至る段階が続く, いわゆる S 字型の形状を呈する. これに対し, 前ひずみ 0.6 の動的再結晶後の静的軟化挙動は前者のそれと明らかに異なり, 短時間焼なましによる急速軟

化後($X=0.18$)棚を生じるステージⅠ, そこから約0.8まで大幅に軟化し再び停滞するステージⅡ, その後若干軟化は進むが今回の実験範囲では完全軟化には至らないステージⅢに分けられる. このような3段階からなる軟化曲線は, これまで報告されている他の動的再結晶組織に関する実験結果と酷似している⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾.

これに対し, 6NCuの動的再結晶後の静的軟化曲線は, 3N, 4NCuのそれと比較して1桁以上短時間側に移動するため, 今回の実験ではステージⅡ以後の軟化挙動しか測定できなかった. 6NCuの静的軟化速度は非常に大きく, ステージⅡの軟化の棚($X \approx 0.9$)へ約10 sで達した後は軟化がほとんど進まずステージⅢに入る. このステージⅢでの不完全軟化は 10^4 s以上の焼なましによって消滅し, X は1に近づくことがFig. 2よりわかる. この6NCuの結果は, 動的再結晶後の静的軟化挙動に関する著者らのこれまでの研究では見出されていない⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾.

2. 静的粒成長に及ぼす前組織と純度の影響

723 Kで0.1と0.6まで変形後急冷し, その後723~1023 Kで再加熱保持した3種類のCu試験片について, 双晶境界を含めた平均結晶粒径 D_T とそれを含まない真の平均結晶粒径 D を直線横断法を用いて測定した. 3NCuの前ひずみ0.1における D と D_T の焼なましに伴う変化をFig. 3に示す. Fig. 2で完全軟化に達する際に生じる平均粒径は約60 μm であるので, それ以上の D - t 関係は正常粒成長の範囲と判断される. 粒径の増加速度は短時間側では大きく, 焼なまし時間とともに減少するが, これらに及ぼす温度の影響は大きい.

次に, $\varepsilon=0.6$ における動的再結晶後に現れる粒成長挙動を

Fig. 3 Effect of holding time and temperature on the average grain sizes, D and D_T , for 3NCu deformed to a strain of 0.1 at 723 K and at $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. D and D_T are the average linear intercept lengths excluding and including twin boundaries, respectively.

Fig. 4に示す. 動的再結晶後のステージⅢにおける復旧機構は, 主にメタダイナミック回復と新結晶粒の粒界移動と考えられる(後述)⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾. ステージⅢが始まる際の平均粒径は約45 μm であるので, これ以上の範囲の D - t 関係をここでは検討することにする. 結晶粒径は焼なまし時間に対してほぼ直線的に増加するが, その成長速度はFig. 3の結果と比べて明らかに小さく, 特に D_T のそれは小さく測定誤差を含みやすい. 4NCuに関する同様の実験結果は他で詳しく報告している⁽¹³⁾. それは3NCuに関する実験結果と誤差内で大体同じである(Fig. 7参照).

一方, 6NCuの動的再結晶後の粒成長挙動は, Fig. 5に示すように, Fig. 4の結果と比べて明らかに異なる. Fig. 2の6NCuの結果より, ステージⅢが始まる際の平均粒径は約100 μm であり, また完全軟化に近づく際のそれは約150 μm である. これより, 不完全軟化が続く間の粒成長速度と比較して完全軟化後のそれは明らかに大であること, それは焼なまし温度の増加に伴い短時間側でより顕著に現れることが注目される. 不完全軟化の消滅と同時に現れる粒成長速度の増加は, 3N, 4NCuでは全く観察されない.

3. 静的粒成長に及ぼす温度の影響

結晶粒の平均成長速度はある粒径 D に達する焼なまし時間の逆数 $1/t$ に比例するとし, 一般には次式で近似的に表せる⁽¹⁵⁾.

$$1/t = A \cdot \exp(-Q_g/RT) \quad (2)$$

ここで, A は実験定数, Q_g は粒成長のための活性化エネルギー, R と T は通常の意味を有する. 3N, 4NCuの $\varepsilon=0.1$ に対

Fig. 4 Effect of holding time and temperature on the average grain sizes, D and D_T , for 3NCu deformed to a strain of 0.6 at 723 K and at $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. D and D_T are the average linear intercept lengths excluding and including twin boundaries, respectively.

Fig. 5 Effect of holding time and temperature on the average grain size, D and D_T , for 6NCu deformed to a strain of 0.6 at 723 K and at $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. D and D_T are the average linear intercept lengths excluding and including twin boundaries, respectively.

Fig. 6 Temperature dependence of the rate of static grain growth ($\propto 1/t$) for a grain size of 80 μm at a strain of 0.1 and for a grain size of 55 μm at a strain of 0.6 for 3N and 4NCu, and also for a grain size of 150 μm at a strain of 0.6 for 6NCu.

しては $D=80 \mu\text{m}$, $\epsilon=0.6$ では $55 \mu\text{m}$, 6NCu の $\epsilon=0.6$ では $150 \mu\text{m}$ を選び, これらの D を生じる際の t と T との関係を図. 6 にアーレウスプロットして示す. 3N, 4NCu の $\epsilon=0.1$ と $\epsilon=0.6$ における $1/t \cdot 1/T$ 関係は実験誤差内で一致しており, これらの直線関係は 6NCu のそれともほとんど平行していると見なせる. これらの結果に式(2)を用いて求まる定数 $Q_g=124 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ は, Cu の純度によらず, またそれらの動的回復後の正常粒成長と動的再結晶後のステージⅢでの粒成長の違いによらずほぼ同じ値であることがわかる. この Q_g は多結晶 Cu における自己拡散のための活性化エネルギー約 200 kJ/mol よりもその粒界拡散のための値約 100 kJ/mol ⁽¹⁶⁾ に近い値である. これより, 動的回復組織における正常粒成長と動的再結晶後のステージⅢにおける粒成長は, とともに粒界拡散により支配されるものと判断される.

Fig. 6 で求めた Q_g を用いて, 次式で定義する温度を補償した焼なまし時間 t' が計算できる.

$$t' = t \cdot \exp(-Q_g/RT) \quad (3)$$

3N, 4NCu の前ひずみ 0.1 と 0.6 における D と t との関係を, D と t' との両対数座標で再整理した結果を図. 7 に示す. 各材料の各ひずみごとの D と t' との関係は, いずれも一義的関数関係にあると見なせる. $\epsilon=0.1$ における $D-t'$ 関係には若干の純度依存性が認められ, 特に焼なまし後期の粒径は 4NCu の方が大である. これに対し, $\epsilon=0.6$ の $D-t'$ 関係には純度依存性は実験誤差内で認められない. $\epsilon=0.1$ における正常粒成長と $\epsilon=0.6$ のステージⅢの軟化が始まる際の焼なまし時間はほぼ 600 s で同じであり (Fig. 2), これは Fig. 7 では $t'=5 \times 10^{-7} \text{ s}$ に対応する. 動的再結晶後の粒成長速度は動的回復後

Fig. 7 Relationship between average grain size and temperature compensated holding time, $t' = t \exp(-Q_g/RT)$, for 3N and 4NCu deformed to strains of 0.1 and 0.6 at 723 K and at $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

のそれに比べて常に小さく, 今回の実験から推察すると両者の粒径が近づくことは無いように見られる.

$t'=5 \times 10^{-7} \text{ s}$ 以後の $D-t'$ 関係は, いずれもともに 2 本の直

線によって近似的に表示できる。結晶粒成長の時間則として、次の式(4)または(5)が近似式として用いられることが多い⁽¹⁵⁾。

$$D^n = B \cdot t \quad (4)$$

$$D^n - D_0^n = C \cdot t \quad (5)$$

ここで、 B, C は粒界エネルギーや粒界の移動度と関連性を持つ定数、 n は粒成長の機構に依存する指数、 D_0 は最初の粒径を示す。Fig. 7の結果に式(4)を適用して指数 n を求めると、 $\varepsilon=0.1$ では粒成長初期で8.2(3NCu)と6.3(4NCu)、後期の n は純度によらず約23である。これに対し、 $\varepsilon=0.6$ の場合、粒成長初期の $n=14.3$ は前者に比べて大であり、後期における $n=23$ は前者とほぼ同じである。これらの n 値は純金属材料に対してこれまで報告されている $n=3\sim 8$ ⁽¹⁷⁾より明らかに大であり、特に動的再結晶後のステージⅢで生じる粒成長は小さく押えられることがわかる。

次に、動的再結晶組織におけるステージⅢ以後の粒成長特性に及ぼす純度の影響を調べるため、3N, 4N, 6NCuの各 $D-t'$ 関係をまとめてFig. 8に示す。変形直後の動的再結晶粒径は、3N, 4NCuの約40 μm に対して6NCuの98 μm は遙かに大きく、動的再結晶組織に及ぼす高純度化の影響は大きいことがわかる。このことは他の機会に報告する。Fig. 8では、6NCuのステージⅢは t' で 10^{-8} sから約 10^{-3} sの間続くが、その間の $D-t'$ の両対数関係は3N, 4NCuの結果と同じく2本の直線で近似的に表すことができ、それから求まる n 値は3N, 4NCuの値とほぼ一致していることは興味深い。しかし、 $t'=10^{-3}$ s以上の長時間焼なましになると6NCuの粒成長速度は急増し、そこでの $D-t'$ 関係から求まる n 値は約6.6へ減少する。この値は3N, 4NCuの $\varepsilon=0.1$ における正常粒成長の初期段階におけ

Fig. 8 Relationship between average grain size and temperature compensated holding time, $t' = t \exp(-Q_g/RT)$, deformed to a strain of 0.6 at 723 K and at $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for 3N and 4NCu and at $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ for 6NCu.

る8.2または6.3にはほぼ等しい、 n が粒成長機構に依存する指数であることを考えれば⁽¹⁵⁾、ステージⅢの不完全軟化段階で働く粒成長機構は純度によらず同じであり、その後の粒成長は粒界エネルギーを駆動力とする正常粒成長であろうと判断される。

4. 動的に再結晶した6NCuの静的焼なまし組織

動的に再結晶した6NCuの代表的静的焼なまし組織をFig. 9に示す。Fig. 9(a)は $t'=10^{-7}$ sにおける不完全軟化段階の、Fig. 9(b)は粒成長の急増段階に入る $t'=4.5 \times 10^{-2}$ sの代表的組織である。不完全軟化段階の組織(Fig. 9(a))では、多角形状の結晶粒は凹凸化した粒界と粒内では多数の変形帯を含んでいることから、加工組織である動的再結晶組織の特徴が明瞭に残っている。なお、3N, 4NCuに関するステージⅢの焼なまし組織は、今回の実験範囲ではすべてFig. 9(a)に類似する組織であった⁽¹³⁾。これに対し、粒成長が急増する領域の組織(Fig. 9(b))では、ほぼ等軸の結晶粒はほぼ直線状または滑らかな粒界と粒内には多数の明瞭な双晶を含んでおり、これらは一般の静的再結晶組織の特徴と酷似している。

ところで、結晶粒当たりの平均双晶密度 N_G は次式で表される⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

$$N_G = (D - D_T) / D_T \quad (6)$$

これまでの3供試材の D と D_T に関するデータを用いて計算される N_G を平均粒径 D に対し整理した結果をFig. 10に示

Fig. 9 Typical microstructures statically annealed (a) for 10^2 s at 723 K (corresponding to $t'=10^{-7}$ s) and (b) for 10^5 s at 1023 K (corresponding to $t'=4.5 \times 10^{-2}$ s) for 6NCu deformed to a strain of 0.6 at 723 K and at $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Fig. 10 Relationship between twin density per grain, N_G , and average grain size, D , for three kinds of coppers annealed at temperatures from 723 K to 1023 K. 3N and 4NCu were deformed to strains of 0.1 and 0.6 at 23 K and at $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, while 6NCu was deformed to a strain of 0.6 at 723 K and at $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. (Δ) indicates the data for 4NCu recrystallized statically after cold rolling.

Fig. 11 Three types of dislocation density distribution developed in the DRX grain structure (full lines), and the post-dynamic restoration behaviors in each of the three regions (broken lines). The vertical straight lines from ρ_0 to ρ_c indicate the edges of each DRX grain boundary (After Sakai *et al.*⁽⁹⁾).

す。 N_G と D とは焼なまし温度によらずほぼ一義的関数関係を示すが、その関係は前ひずみによって変化している。 $\varepsilon=0.1$ の動的回復組織における正常粒成長時の N_G は、細粒側では D とともに増加し、100 μm 以上ではほぼ一定値に近づく。この N_G の D 依存性は冷間加工材の再結晶組織から得られる結果とほぼ一致する⁽¹⁹⁾。これに対し、 $\varepsilon=0.6$ の動的再結晶組織の焼なまし組織では、1. N_G は D が 200 μm 以下の範囲では D とともに増加してある一定値に近づくが、その絶対値は $\varepsilon=0.1$ の N_G に比べて常に小さいこと(これは、動的再結晶組織に特有なものと考えられる⁽²⁰⁾)、2. この N_G - D 関係は Cu の純度によってはほとんど変化しないこと、3. D が 200 μm 以上に成長すると、 N_G は再び増加し出し、 $\varepsilon=0.1$ における N_G の飽和値に接近すること、がわかる。動的に再結晶した 6NCu を長時間焼なますことにより、 X は 1 に近づき (Fig. 2)、粒成長速度が急増し (Fig. 4, Fig. 8)、 N_G が静的再結晶組織の値に近づく (Fig. 10)、ことなどを総合すると、動的再結晶組織に特有

な不完全軟化現象⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾はそこでは消滅しており、正常粒成長が起きていると結論される。

IV. 考 察

1. 動的回復組織における静的復旧過程

動的回復組織に対する静的軟化 (X - t) 曲線は、焼なまし初期の緩やかな軟化段階に続いて X が急増し完全軟化に至る 2 段階からなるとして解析され、第 1 段階の軟化は静的回復、第 2 段階のそれは静的再結晶によって起こると考えられる⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。3N, 4NCu の $\varepsilon=0.1$ における X - t 関係 (Fig. 2) とそれらの粒成長初期の D - t' 関係 (Fig. 7) には、純度の影響はほとんど現れていない。しかし、3NCu のピーク前の変形応力は 4NCu のそれより大であり (Fig. 1)、したがって蓄積されるより大きなひずみエネルギーによって静的復旧過程は促進することが予想される[†]。一方、3NCu の酸素含有量 0.03 mass% は 4NCu の値より 38 倍程大であり、これによって主に生じる酸化物粒子 Cu_2O は結晶粒界、粒内により多く分散していると考えられる⁽²¹⁾。これが焼なまし初期に生じる静的復旧を遅延させることで、上述の促進効果が相殺される結果、問題の X - t 関係と D - t' 関係には明瞭な純度依存性は現れないだろうと考えられる。

一方、完全な正常粒成長を起こす焼なまし後期になると、粒内の転位密度は焼なまし状態に近づき、粒界エネルギーを減少させようとする駆動力によって粒成長が起こると考えられる。このような場合は粒界に対して微細分散粒子による妨害力 (Zener drag) が顕著に働くことになる⁽²²⁾。 $\varepsilon=0.1$ における 3NCu の粒成長は 4NCu のそれに比べて焼なまし後期で押えられるのは (Fig. 7)、この理由によると考えられる。これに対し、 $\varepsilon=0.6$ の動的再結晶後のステージ III における D - t' 関係 (Fig. 7) には、純度の影響はほとんど現れない。これは、高転位密度を有するメタダイナミック回復粒と再結晶粒とが混在するステージ III では粒成長に対して転位密度差に基づく駆動力が主に働き (後述)、それに比べて分散粒子による妨害力はきわめて小さいからであると考えられる。

2. 動的再結晶組織における静的復旧過程と粒成長

動的再結晶組織は結晶粒ごとに異なる不均質な転位下部組織を有するが、それは Fig. 11 に実線で模式的に示すように、3 種類の代表的結晶粒を含む領域によって構成されと考えられる⁽²³⁾。すなわち、転位をほとんど含まない微細粒 A (動的再結晶核)、粒界近くでは転位を含まず粒中心部で高密度転位を含む成長途中の動的粒 B、それらが成長して互いに衝突し、ほぼ均質で高密度の転位組織を有する動的粒 C、である。このような特徴的な組織を有する各領域では、したがって Fig. 11 の破線で表すようなそれぞれ異なる復旧機構が働くはずである⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾。すなわち、動的核 A を含む領域ではメタダイナミック再結晶⁽⁶⁾⁽⁷⁾、成長途中の動的粒 B 内ではメタダイナミック回復⁽⁹⁾、均質な転位下部組織を有する結晶粒 C では通常の静

[†] Fig. 1 の σ - ε 曲線において、3N, 4NCu の変形応力の差は変形とともに減少して高ひずみではほぼ零に近づくことから、3NCu 中の Cu_2O 粒子は高温下の転位運動には大きな影響を及ぼさないだろうと仮定される。

的回復に続き再結晶が起きると考えられる。

動的再結晶後の静的軟化過程において、第1段階の急速軟化は主にメタダイナミック再結晶により、第2段階での大幅な軟化は結晶粒Cを含む領域での通常の回復に続く再結晶と動的粒B内で生じるメタダイナミック回復が加わり、そしてステージIIIでは新しい2種類の再結晶粒が転位を含むメタダイナミック回復粒を食って成長する過程であると考えられる⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾(Fig. 13 参照)。Fig. 12(a)の模式図で示すように、再結晶粒がメタダイナミック回復粒と衝突すれば、両者の粒界附近における転位密度差はほとんど無いため、前者の成長は一時的に停止する可能性が高い。一方、高密度の転位組織を有するメタダイナミック回復粒の粒界は多角形の不規則形状を示し、周囲の再結晶粒側に曲率中心があるように凹状を呈していることが4NCuに関するTEM観察によって実証されている⁽¹³⁾。このようなメタダイナミック回復粒は、転位を含むにもかかわらず、粒界エネルギーを駆動力として周囲の領域に向かって成長する可能性が考えられる(Fig. 12(b))。したがって、ひずみエネルギーに基づく新粒成長の駆動力 P_1 と粒界エネルギーに基づくメタダイナミック回復粒の粒界移動の駆動力 P_2 が平衡すれば、転位を有する後者の結晶粒は安定に存在できることになる。Cuに関する粗い計算によると、 $10^{13}/\text{m}^2$ 程度の転位密度を有するメタダイナミック回復粒は、再結晶粒に食われることなく安定に存在できる⁽¹³⁾。その結果、ステージIIIでは不完全軟化が必然的に生じ、そこでの粒成長速度は小さく押えられることになる。

Fig. 12 Schematic illustration showing (a) the dislocation density distribution across boundaries of recrystallized and metadynamically recovered grains in softening stage I and II, (b) the dislocation density distribution in the grain interior and the grain shape of metadynamically recovered grain in softening stage III.

今回の3N, 4NCuの結果から判断して、通常レベルの不純物を含む材料の動的再結晶組織では、一般に用いられる焼なまし時間(例えば、今回の 10^5 s 以下)では、その1部は高密度転位を有したまま残存することになる。動的再結晶組織の1部が高温下で安定に存在できることは、金属材料の高温加工熱処理下の組織制御の観点からはきわめて重要である。例えば、高温下高速加工によって微細な動的再結晶粒を作れば、その後の熱処理によっても組織の粗大化は阻止でき、微細粒組織が比較的容易に作製制御できると考えられる。

ところで、上述の高密度転位と多角形の不規則形状粒界を有する結晶粒は、熱力学的にはやはり不安定な存在であり、長時間の焼なましによってやがては消滅することは、今回の超高純度材料である6NCuの結果によって実証された。高密度転位を含むメタダイナミック回復粒が消滅すれば、軟化率 X は1に近づき、再結晶粒の成長は妨害されることなく、通常の粒界エネルギーだけを駆動力とする正常粒成長を示すことになる。3N, 4NCuの不純物原子の含有量は酸素を除けばほとんど同じレベルであるが、それらは6NCuのレベルに比べれば1~2桁程大である。これらの不純物原子がメタダイナミック回復粒内の転位組織の安定化と粒界移動の遅延に大きな影響を及ぼすと推察される。

最後に、これまでの検討結果に基づき動的再結晶後の各静的軟化段階で働く復旧機構をまとめてFig. 13に示す。第I、

Fig. 13 Schematic illustration showing the relationship between each of the softening stages and restoration processes operated mainly after dynamic recrystallization.

II, III段階の軟化過程で主に働く復旧機構については, 本節の文頭ですでに説明している. 通常レベルの不純物を含む材料の動的再結晶組織では, 長時間の焼なましを施しても第3段階までしか静的復旧は進まない. 今回の6NCuのような超高純度材の動的再結晶組織は, 長時間の焼なましによって完全な再結晶組織へ変化し, その後は正常粒成長を示すことになる.

V. 結 論

純度の異なる3種類の多結晶Cu(3N, 4N, 6NCu)を用いて高温圧縮変形による中断再負荷試験と組織観察を行い, 動的再結晶後の静的復旧および静的粒成長特性を詳しく調査した今回の結果は, 次のようにまとめられる.

(1) 3N, 4NCuの動的回復後の静的軟化曲線はS字形を示して完全軟化に達するのに対し, 動的再結晶後の静的軟化挙動は明瞭な3段階過程を示して完全軟化には達しない. これらの静的軟化特性に及ぼす純度の影響は, 3N, 4NCu間では現れない. これに対し, 6NCuの動的再結晶後の静的軟化は1桁以上短時間側で生じ, また高温度で長時間の焼なましによって完全軟化に近づく.

(2) 動的に再結晶したCuの不完全軟化段階における粒成長速度は, 正常粒成長のそれに比べて小さい. これは, 高密度転位を含むメタダイナミック回復粒が安定に存在できるからである.

(3) 超高純度の6NCuの動的再結晶組織は, 長時間の焼なましによりメタダイナミック回復粒を消滅させて完全な再結晶組織へと変化し, その後は正常な粒成長を示すと結論される.

(4) 動的回復組織における正常粒成長と動的再結晶後のステージIIIでの粒成長のための活性化エネルギーは, 純度の違いによらず約124 kJ/molである. これはCuにおける粒界拡散のための値約100 kJ/molに近いことから, これらの粒成長は粒界拡散により支配されると判断される.

(5) 双晶密度 N_G は粒径 D のみの関数として整理され, 静的焼なまし材の N_G は動的再結晶材のそれより常に大である. 動的再結晶組織の N_G は焼なましによって D とともに増加しながら一度ある値で飽和するが, その後再び D とともに増加しながら静的再結晶組織における飽和値へ近づく.

おわりに, 本研究で用いた3N, 4NCu丸棒は藤倉電線㈱で, また6NCu丸棒は日鉱金属㈱でそれぞれ作製され化学分析されたものであり, ここに厚くお礼申し上げます.

文 献

- (1) *Annealing Processes-Recovery, Recrystallization and Grain Growth*, Ed. by N. Hansen *et al.*, Risø, (1986).
- (2) *Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals*, Ed. by I. Tamura, Iron Steel Inst. Jpn., (1988).
- (3) Recrystallization '92, Material Science Forum, Trans. Tech. Pub., **113-115**(1993).
- (4) *Advances in Hot Deformation Textures and Microstructures*, Ed. by J. J. Jonas *et al.*, TMS-AIME, (1994).
- (5) C. Rossard: *The Microstructure and Design of Alloys* (ICSM-3), Inst. Metals and Iron Steel Inst., Cambridge, (1973), 175.
- (6) R. A. P. Djaic and J. J. Jonas: *Metall. Trans.*, **4**(1973), 621.
- (7) R. A. Petkovic, M. J. Luton and J. J. Jonas: *Can. Metall. Quart.*, **14**(1975), 137.
- (8) R. A. Petkovic, M. J. Luton and J. J. Jonas: *Acta Metall.*, **27**(1979), 1633.
- (9) T. Sakai, M. Ohashi, K. Chiba and J. J. Jonas: *Acta Metall.*, **36**(1988), 1781.
- (10) 徐 洲, 酒井 拓: 日本金属学会誌, **53**(1989), 1161; *Mater. Trans. JIM*, **32**(1991), 174.
- (11) 徐 洲, 酒井 拓: 鉄と鋼, **77**(1991), 462.
- (12) 徐 洲, 酒井 拓: 日本金属学会誌, **55**(1991), 1182.
- (13) 徐 洲, 酒井 拓: 日本金属学会誌, **55**(1991), 1298.
- (14) 井上栄治, 酒井 拓: 日本金属学会誌, **55**(1991), 286.
- (15) P. Cotterill and P. R. Mould: *Recrystallization and Grain Growth in Metals*, Surrey Univ. Press, (1976), 1.
- (16) Landolt-Börnstein, Vol. 26, Diffusion in Solid Metals and Alloys Springer-Verlag, (1990), 648.
- (17) G. T. Higgins: *Metall. Sci.*, **8**(1974), 143.
- (18) E. Furubayashi, M. Nobuki and H. Miyaji: *Recrystallization '90*, Ed. by T. Chandra, AIME, (1990), 123.
- (19) W. Form, G. Gindraux and V. Mlynar: *Metall. Sci.*, **14**(1980), 16.
- (20) H. J. McQueen and S. Bergersen: *Metall. Sci. J.*, **6**(1972), 25.
- (21) 佐々木 元: 銅および銅合金の基礎と工業技術, 日本伸銅協会, (1988), 418.
- (22) H. P. Stüwe: *Recrystallization of Metallic Materials*, Ed. by F. Haessner, Dr. Riederer-Verlag GmbH, (1978), 11.
- (23) T. Sakai and M. Ohashi: *Mater. Sci. Tech.*, **6**(1990), 1251.