EBSP 法による電解コンデンサ用 高純度アルミニウム箔の立方体 集合組織形成機構の検討

吉 田 冬 樹* 池 田 賢 一**
中 島 英 治*** 阿 部 弘****

1. は じ め に

近年，材料の力学的・機能的特性をより向上させるために，集合組織を積極的に利用する試みが盛んに行われている．その中の1つに，本稿で取り上げる電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔⁽¹⁾がある．

このアルミニウム箔で集合組織が必要とされる理由は，立方体集合組織⁽²⁾⁽³⁾((100)[001])を発達させることによりエッチング特性が向上し，その結果として静電容量が増大するためである．ここで，エッチング特性を向上させることにより静電容量が増大するのは，静電容量が実効表面積に比例して増大するからである．

一般にアルミニウムは，立方体集合組織を形成しやすいこ

とで知られている材料である．しかしながら，電解コンデンサで用いられるような厚さ 110 μm 程度の箔となると，再結晶粒が箔を貫通するなどの現象が生じてしまうため立方体集合組織を発達させることは困難とされてきた．ところが近年，図1に示す加工熱処理を施すことにより，その集積度が95%以上にまで向上することが明らかになった⁽⁴⁾．この加工熱処理は，B方位((110)[$\bar{1}\bar{1}2$])，C方位((121)[$\bar{1}\bar{1}1$])およびS方位((123)[$\bar{6}3\bar{4}$])を主方位とする集合組織(β 方位群⁽³⁾)を有する冷間圧延材に，「部分焼鈍」と呼ばれる熱処理と「付加的圧延」と呼ばれる軽圧延を施すことにより，立方体集合組織を鮮鋭化させるというものであり，工業的に広く用いられている．しかしながら，この部分焼鈍と付加的圧延の役割については不明な点が多く，立方体集合組織形成機構について十分な理解が得られていないのが現状である．

図1 電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造工程の説明図。

* 九州大学講師；大学院総合理工学研究院融合創造理工学部 (〒816-8580 春日市春日公園6-1)

** 九州大学大学院生；現在：九州大学助手；大学院総合理工学研究院融合創造理工学部

*** 九州大学助教授；大学院総合理工学研究院融合創造理工学部

**** 九州大学教授；大学院総合理工学研究院融合創造理工学部

Examination of Formation Mechanisms of Cube Texture in High Purity Aluminum Foils for Electrolytic Capacitor by EBSP Technique; Fuyuki Yoshida*, Ken-ichi Ikeda**, Hideharu Nakashima***, Hiroshi Abe**** (*,***,****Department of Electrical and Material Science, Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga. **Graduate Student, Kyushu University, Kasuga. Present address: Department of Electrical and Material Science, Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga.)

Keywords: cube texture, high purity aluminum foil, grain boundary character, residual strain, grain boundary migration, electron backscattering pattern technique

2001年3月23日受理

ところで、我々が注目した電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔で見られるような再結晶集合組織の形成挙動は、再結晶粒成長の素過程である粒界の移動挙動に著しく依存することが知られている。

一方、これまでの粒界移動に関する研究により、粒界の移動速度は、ひずみ、粒界エネルギーおよび表面エネルギーといった粒界移動の「駆動力」と粒界の易動度によって決定され⁽⁵⁾、さらに粒界の易動度はその「粒界の性格」によって大きく変化することが明らかにされている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。したがって、立方体集合組織の鮮鋭化における部分焼鈍と付加的圧延の役割を含めその機構を理解するためには、まず立方体方位粒の成長をになう粒界の「性格」とその移動の「駆動力」の詳細を明らかにする必要がある。

そこで著者らは、近年その発展が目覚ましい局所方位解析技術(EBSP法)を用い、立方体方位粒の成長挙動の観察、立方体方位粒の成長に寄与する粒界の性格の同定および粒界移動の駆動力であるひずみ分布の評価を行ってきた⁽⁸⁾⁽⁹⁾。本稿では、今までに得られている主要な結果を紹介するとともに、電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の立方体集合組織形成における部分焼鈍と付加的圧延の役割について述べる。

2. EBSP法を用いた立方体方位粒の成長挙動の観察

図1に示した加工熱処理の各段階における純度99.99%アルミニウム中の立方体方位粒の形態をEBSP法を用いて観察した結果を図2と3に示す。図2は冷間圧延材(集合組織の主成分は β 方位群)の圧延面のIQ値のマッピング図であり、立方体方位の理想方位から 15° 以内にある結晶粒を立方体方位粒とみなし、赤で塗りつぶしたものである⁽⁸⁾。ここでIQ値とは、測定されるEBSPの鮮明度を評価したもので、EBSPが鮮明なほど、白くマッピングされる。図より、冷間圧延後すでに結晶粒径約 $3\mu\text{m}$ 程度の微細な立方体方位粒が

図2 純度99.99%アルミニウム冷間圧延材中の立方体方位粒の存在分布⁽⁸⁾。

わずかではあるが存在していることが分かる。図3は、部分焼鈍(503 K-6 h)のみを施した試料(部分焼鈍材)、部分焼鈍+付加的圧延を施した試料(付加的圧延材)および部分焼鈍+付加的圧延+熱処理(573 K-180 s)を施した試料(最終焼鈍材)について得られた観察結果を図2と同様に示し、比較したものである。部分焼鈍材と付加的圧延材では冷間圧延材に比べ立方体方位粒が約 $30\mu\text{m}$ 程度と成長しているが、依然としてその占有率は20%以下と低い(図4参照)。ところが、付加的圧延材に573 K-180 sの最終焼鈍を施すことで立方体方位粒が試料の表面を埋め尽くすまでに著しく成長し、その占有率も90%に達している(図4参照)。

図4は、図3で示した部分焼鈍材と付加的圧延材を温度573 Kで熱処理した場合の立方体方位粒の占有率の熱処理時間に対する変化を比較したものである⁽⁸⁾。また図中には、各熱処理時間における立方体方位粒の平均直径(d_w)も同時に示してある。図中丸印で示した付加的圧延材では、120 s程

図3 部分焼鈍(a)、付加的圧延(b)および最終焼鈍(c)に伴う純度99.99%アルミニウム中の立方体方位粒の形態の変化。

図4 純度99.99%アルミニウムの熱処理に伴う立方体方位粒の占有率の変化⁽⁸⁾。

の潜伏期間を経た後、立方体方位粒の成長による占有率の著しい上昇が認められ、その上昇量は120 s～180 sのわずか60 s間で約50%にも達している。これに対して、図中三角印で示した部分焼鈍材では、付加的圧延材で認められたような立方体方位粒の著しい成長は生じておらず、1 hと長時間の熱処理を行っても立方体方位の占有率は30%程度にしか上昇しないことが分かる。この結果より、付加的圧延の有無により立方体方位粒の成長挙動が大きく異なることが分かる。

3. 立方体方位粒周りの粒界性格

図5は純度99.9%のアルミニウム箔の付加的圧延材(部分焼鈍条件: 523 K-6 h, 圧延率15%)に、573 K-120 sの熱処理を行った試料中の立方体方位粒周りの粒界性格について解析を行った結果である。ここで、純度99.9%のアルミニウムを用いたのは、純度が低下するほど対応粒界とランダム粒界の粒界移動速度に大きな差が生じることが知られており⁽⁶⁾、立方体方位粒の成長に及ぼす粒界性格の影響が顕著に現れるものと考えたからである。また、この純度でも、573 K-600 sの熱処理を施すことにより、立方体方位粒の占有率が90%を大きく上回ることを確認している。

図中赤で塗りつぶした立方体方位粒周りの粒界性格の多くは、黄色で示したランダム粒界[†]によって占められていることが分かる。

一方、これまでの立方体集合組織形成に関する研究によれば、 $\langle 111 \rangle$ 軸周りに40°の回転関係を持つ $\Sigma 7$ 対応粒界の易動度が大きいとされ⁽¹⁰⁾、この粒界の優先的な移動が立方体集合組織の鮮鋭化に重要な役割を果たしていると考えられてきた。しかしながら、本稿をはじめ、これまでの著者らの研究結果では、 $\Sigma 7$ 対応粒界の存在はほとんど確認されなかった。このような相違が生じた原因は、これまでの解析が材料内における結晶粒の位置関係の情報が失われたX線回折法による集合組織の測定結果をもとに行われてきたためと考えられる。

以上の結果より、高純度アルミニウム箔の立方体集合組織の鮮鋭化は $\Sigma 7$ 対応粒界といった特殊な粒界の優先的な移動ではなく、主にランダム粒界の移動によって生じることが明らかとなった。

4. 微小方位差を用いたひずみ分布の評価

図6の(a)と(b)は、図3に示した部分焼鈍材と付加的圧延材の方位像中に測定点間の方位差を細線および太線で示し、比較したものである。細線は測定点間の方位差が1°から15°であることを、太線は方位差が15°以上であることを示している。ここで、注目するのは細線で示した微小方位差で、この方位差は結晶粒内のサブグレイン等の下部組織に対応していると考えられる。したがって、太線で囲まれた結晶粒内に細線が密に存在するほど、その結晶粒内には発達した

下部組織が存在し、またこれに対応した大きなひずみが蓄積されていると考えられる。図6(a)の部分焼鈍材では、細線が密に存在する冷間圧延組織中に細線がほとんど存在しない再結晶、または回復粒が認められる。これらの結晶粒には、Wで示した立方体方位粒のみならず、それ以外の方位を有する結晶粒も数多く存在している。この結果は、部分焼鈍の段階で、立方体方位粒のみが優位性を持って生じるわけではないことを示すものである。一方、図6(b)に示した付加的圧延材では、部分焼鈍材に比べ細線の密度が増加している。この結果は、図6(c)に示した各工程における硬度の変化からも知られるように、付加的圧延材には部分焼鈍材に比べより大きなひずみが蓄積されていることを示している。ところが、この細線の密度は全ての粒で同一ではなく、Wで示した立方体方位粒のみが、周りの結晶粒に比べ明らかに低いことが分かる。すなわちこの結果は、立方体方位粒の優先的な成長が、立方体方位粒内にひずみが蓄積されにくいことに起因する粒界移動の駆動力の差によって生じることを明瞭に示している。

ここで、立方体方位粒内にひずみが導入されにくい原因については、田上ら⁽¹¹⁾が指摘しているように立方体方位粒の動的回復が交差すべりの影響により他の方位粒に比べ早いことが考えられるが、これ以外の説⁽¹²⁾も多くあり統一的な見解は得られていない。この問題は今後の重要な検討課題である。

以上の結果に基づくと、高純度アルミニウム箔の立方体集合組織形成における部分焼鈍と付加的圧延の役割は、以下のように理解することができる。

部分焼鈍: 付加的圧延後の熱処理において、十分に成長できる大きさを持った立方体方位粒を生成する。

付加的圧延: 部分焼鈍によって生成した立方体方位粒以外の再結晶および回復粒にひずみを導入し、これらの成長を抑制するとともに、立方体方位粒の成長を促進する。

5. お わ り に

以上述べてきたように、局所方位解析技術の発展により、電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の立方体集合組織形成機構に関する理解が飛躍的に高まっている。近い将来には、本稿では取り上げなかった、立方体集合組織形成に及ぼす冷間圧延集合組織の影響や板厚方向の立方体方位粒の分布⁽¹³⁾の影響等も解明され、高純度アルミニウム箔の立方体集合組織形成機構が確立されるものと期待される。

最後に、本研究に協力された本学学部生 高田尚記氏、本学大学院生 津曲兼一郎氏(現: ソニー長崎㈱)に深く感謝する。また、本研究は軽金属学会・粒界近傍の材料特性部会の研究の一部として頂いた共通試料を用いて行われたものである。部会関係者に深く感謝の意を表す。なお、本研究の一部は、(財)軽金属奨学会および平成12年度文部省科学技術研究補助金・奨励研究(A)(課題番号12750624)の援助により行われたものであることを付記し、合わせて感謝の意を表したい。

[†] 本稿では、 Σ 値が27以上の粒界をランダム粒界と定義した。

図5 573 K-120 sの熱処理を施した純度99.9%アルミニウム付加的圧延材の立方体方位粒周りの粒界性格分布.

図6 純度99.99%アルミニウム部分焼鈍材(a)と付加圧延材(b)の方位像, 各工程における硬度の変化(c)および標準ステレオ三角形(d).

文 献

- (1) 例えば, 山口謙四郎: 軽金属, **35**(1985), 365.
- (2) 福富洋志, 上城太一: 軽金属, **47**(1997), 285.
- (3) 伊藤邦夫: 軽金属, **43**(1993), 285.
- (4) 高橋恒夫, 村上 雄, グエン・コン・ダン: 軽金属, **28**(1978), 35.
- (5) R. C. Sun and C. L. Bauer: Acta Met., **18**(1970), 639.
- (6) K. T. Aust and J. W. Rutter: Trans. AIME, **215**(1959), 119.
- (7) 中島英治, 上田利行, 連川貞弘, 市川活之, 吉永日出男: 鉄と鋼, **82**(1996), 238.
- (8) 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.
- (9) 池田賢一, 高田尚記, 吉田冬樹, 中島英治, 阿部 弘: 軽金属学会第100回春期大会概要, (2001), 317.
- (10) 上城太一: 金属学会セミナー・多結晶の結晶方位分布の制御と材料特性, 金属学会, (1992), 53.
- (11) 田上 稔, 樫原恵蔵, 岡田達也, 猪子富久治: 日本金属学会誌, **64**(2000), 535.
- (12) 例えば, 関 史江, 上城太一: 軽金属, **48**(1998), 507.
- (13) 関 史江: 日本金属学会誌, **64**(2000), 218.