

論 文

Cu-15at%Al 強冷延板の再結晶集合組織
の発達

© 1984 ISIJ

岡 田 亜紀良*・中 江 仁*²Recrystallization Texture Formation of a Heavily
Cold Rolled Cu-15at%Al Alloy

Akira OKADA and Hitoshi NAKAE

Synopsis :

On the basis of "TTT diagram for the recovery and recrystallization", the recrystallization process in a heavily cold rolled Cu-15at%Al alloy was studied by measuring X-ray diffraction intensities of the major components in the rolling and recrystallization textures. In order to investigate the effect of recovery, nucleation and short range ordering on the formation of the recrystallization texture, the alloy sheets were annealed with two-step process composed of primary annealing and secondary one at a temperature higher than the primary.

The recrystallization process was retarded at temperatures below 540K. Two different values of the activation energy of the process were obtained in the temperature ranges below and above 540K, presumably due to the order-disorder transition. The two-step process enhanced the development of the major component of recrystallization texture when the primary annealing temperatures were below 600K, and the enhancement became stronger with decreasing the primary annealing temperatures.

These results are discussed from the viewpoint of the competition between recovery, nucleation-growth and short range ordering in recrystallization.

1. 結 言

α -Cu-Al 合金は積層欠陥エネルギーの低い面心立方晶の合金に特有な「合金型」の圧延および再結晶集合組織を形成する。この合金の積層欠陥あるいは規則格子形成に関しては、数多くの報告がなされているが^{1)~8)}、再結晶挙動に関するものは少ないようである。この合金に強度の加工、たとえば圧下率 90% あるいはそれ以上の圧延を施すと、約 570 K で再結晶する⁹⁾。一方、この合金の規則-不規則変態温度は 663 K 以下⁶⁾あるいは 573 K⁷⁾ と報告されており、したがって再結晶過程と規則格子形成過程が重複するので、このことを利用すれば再結晶集合組織の発達を制御し得る可能性が考えられる。この点を考慮しながら再結晶集合組織形成に対して回復および規則-不規則変態がどのように影響するかを調べた。ここで採用した焼鈍方法は、はじめに比較的低い温度で回復および規則化を進めるための予備的な焼鈍（以下 1 次焼鈍）を行い、それに続いて再結晶集合組織を十分に発達させるための焼鈍（2 次焼鈍）を行うもので、いわゆる 2 段焼鈍法である。本研究では、回復あるいは再結

晶の進行の度合いを表現するために、回復・再結晶に関する温度-時間の関係、すなわち「再結晶の TTT 線図」^{10)~12)}を用いた。

2. 実験方法

再電解銅（純度 99.998%）および Al（99.99%）を電気炉により、Ar ガス流中で溶解し、Cu-15at%Al 合金を作製した。この合金のインゴットを厚さ約 10 mm にスライスしたのち、室温で鍛造、圧延し厚さ 5 mm とした。これを 1173 K、86.4 ks（24 h）焼鈍し、次に 2.5 mm まで圧延したのち 1073 K、3.6 ks（1 h）の焼鈍を加えた。この最後の焼鈍では 873 K まで炉中で徐冷後、規則格子形成を抑えるために直ちに水中焼入れを行った。以上の処理をした 2.5 mm の厚さの板を 0.125 mm まで圧延し（圧下率 95%）、出発の試料とした。

1 次焼鈍は、373~653 K の間の種々の温度で行い、それに引き続いて、はつきりとした再結晶集合組織を形成させるための 2 次焼鈍を行った。2 次焼鈍は、X 線測定用試料では 773 K、600 s とし、光学顕微鏡による粒径測定用試料については、結晶粒を見やすくするために

昭和 56 年 10 月第 6 回材料集合組織国際会議にて発表 昭和 59 年 2 月 27 日受付 (Received Feb. 27, 1984)

* 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Nishi 8 Kita 13-jo Kita-ku Sapporo 060)

*² 北海道大学工学部(現: 精研(株)) 理博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)

873 K, 600 s とした。これらの焼鈍は赤外線イメージ炉中に挿入した石英管中で排気しながら行つた。なお昇温速度は 20 K s^{-1} の一定とした。

回復と再結晶の過程は $\text{CoK}\alpha$ 線を用い、試料表面における圧延および再結晶主方位成分からの 220 および 200 反射強度を測定することにより追跡した。220 反射強度の変化は圧延試料からの強度を基準に、それとの比で表した。さらに集合組織の変化を比較するために、各試料の再結晶集合組織について、(200) 極点図を測定した。等強度線は測定範囲内でのバックグラウンド強度を 15 として、5 きざみで表した。

3. 実験結果および考察

3.1 回復過程

はじめに、試料の圧延および再結晶集合組織を Fig. 1 に示す。それぞれの組織の主方位成分の集積は (110) $[\bar{1}\bar{1}2]$ および (225) $[7\bar{3}\bar{4}]$ にある。

回復過程における変化は (110) $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方位からの 220 反射強度の測定により調べた。Fig. 2 にその結果を示してあるが、220 反射強度は 420~620 K の温度範囲で

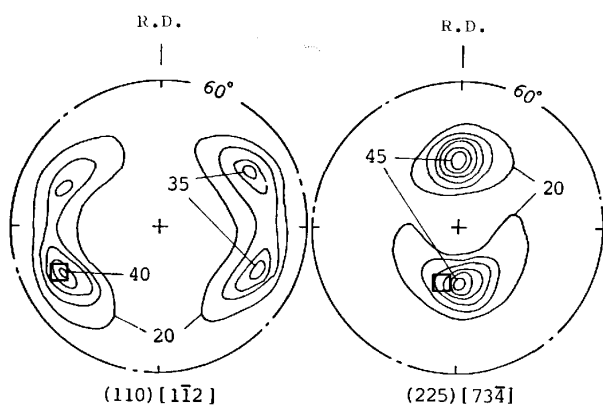


Fig. 1. (200) pole figures of the rolling and recrystallization texture. One of (200) poles of (110) $[\bar{1}\bar{1}2]$ and (225) $[7\bar{3}\bar{4}]$ is shown by open square in each pole figure.

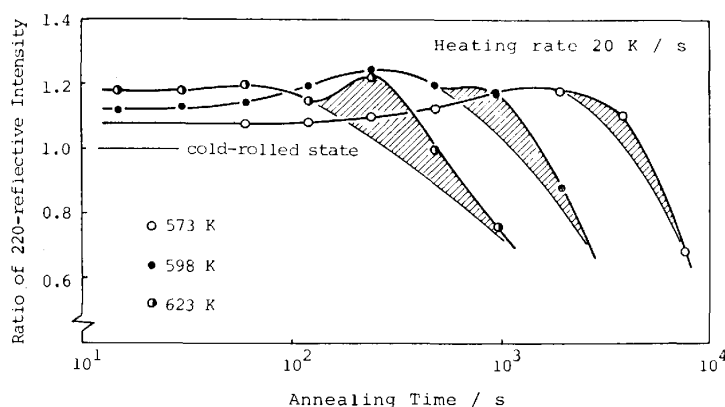


Fig. 2. Variation of the 220-reflective intensity from the major rolling texture component during recovery annealing, showing plateau at the first half of curves.

The plateau is seen to be followed by a gradual increase by recovery and a small peak (shown by hatching) by recrystallization.

の焼鈍で極めて短時間 (10 s 以下) のうちに、各焼鈍温度に応じた一定の強度まで増加しているが、その後同じ温度で焼鈍を延長してもしばらくの間その強度は変化せず、プラトーを呈する。これはおそらく不純物等により固着されていた転位が解放され、すべることによりなされる、いわゆる glide polygonization¹³⁾ によると考えられる。

さらに焼鈍時間を延長すると、220 反射強度は緩慢な増加を示し、焼鈍温度によらずほぼ一定の大きさまで上昇し、次の段階で徐々に減少する。以下、前述の過程を回復 I、後者を回復 II と呼ぶこととする。回復 I すなわちプラトーの長さは、焼鈍温度が高いほど短くまた高さは高くなり、その結果回復 II の過程が不明確となつてくる。回復 II の過程は転位の上昇や消失による通常の回復過程と考えられる。回復 I の過程での 220 反射強度比を焼鈍温度に対してプロットすると Fig. 3 に示すように、420~650 K で単調に増加しているのがみられる。650 K 以上で急激に減少しているが、これはこの圧延主方位成分が再結晶主方位に吸収され始めたことによると考えられる。

220 反射強度がピークに達した後さらに焼鈍を続けると、その強度は一度わずかに減少したのち、再び小さなピークを示してから減少する。これは、ゆるやかに下降する曲線の上に、ハッチングで示すような強度を加えた形となつていていると考えられる。この一時的な強度の増加は、圧延方位の変形マトリックスが再結晶粒に吸収される一方で、他方位よりもわずかに遅れて再結晶を開始したためと推定される。

3.2 再結晶過程

再結晶集合組織の発達過程は、(200) 極点図上で (225) $[7\bar{3}\bar{4}]$ の集積を通るような円周上の 200 反射強度を測定することによつて追跡した。

500~600 K での等温焼鈍による再結晶過程を Fig. 4

および 5 に示してある。Fig. 5 にみられるように、550 K 以上で焼鈍したすべての試料について、その反射強度はほぼ等しい大きさを示しているが、540 K 以下では焼鈍温度の低いものほど大きくなっており、この温度付近において再結晶主方位の発達に著しい変化が認められ

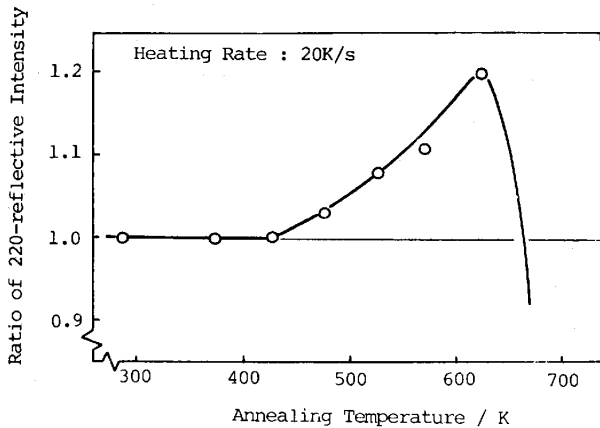


Fig. 3. Ratio of the 220-reflective intensity, i. e., the plateau height in Fig. 2, plotted against temperatures.

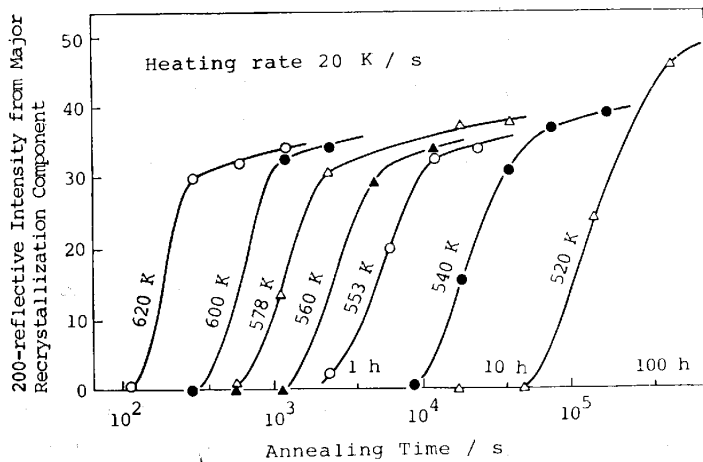


Fig. 4. Course of the development of the major recrystallization texture component by isothermal annealing.

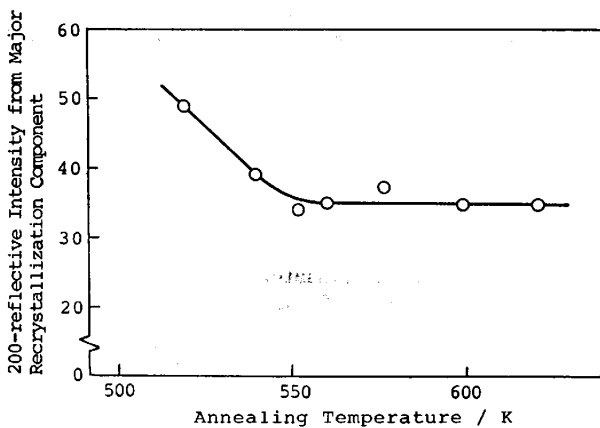


Fig. 5. The 200-reflective intensity at a shoulder of curves in Fig. 4, plotted against annealing temperatures.

る。Fig. 4 の結果をもとにして、再結晶の開始 (R_s) と終了 (R_f) の時期を時間-温度についてプロットし、いわゆる再結晶に関する TTT 線図を画いた。Fig. 6 にその結果を示すが、2本の曲線 R_s と R_f はともに 540 K で屈曲しているのがみられる。GOLDENBERG ら¹⁴⁾ によっても報告されているが、規則格子の形成が再結晶の進行を抑えることが知られており、また前節で触れたように、規則-不規則変態点が 550 K 付近にあるという報告をもとに考察すると、上述の曲線の屈曲は明らかに規則格子形成によるものと考え得る。

再結晶の活性化エネルギー Q は、Fig. 6 の結果を用いて求めることができる¹⁵⁾。全体積のうち x だけ再結晶が進むに要する時間 t_x と焼鈍温度 T の間に次の関係がある。

$$1/t_x = A \exp(-Q/RT)$$

ここで、 R は気体定数、 A は定数である。Fig. 6 で R_s , R_f が屈曲する温度 T_c の上下の各温度範囲のそれぞれの Q の値は、140 および 240 kJ/mol となる。これ

らの値は、LI ら¹⁶⁾ および TRIEB ら⁸⁾ がこの合金について求めた自己拡散の活性化エネルギーの値、175 および 191 kJ/mol と比べ妥当な大きさと考えられる。 T_c 以下で 240 kJ/mol となっているが、DAVIES ら¹⁷⁾ が規則度にもなつて Q が増加するとしていることを考慮すると、やはり妥当な値として良いであろう。

さて、合金元素濃度が低い合金における短範囲規則がどのような機構によつて再結晶に影響を与えているのであろうか。再結晶の初期には成長しつつある再結晶粒は、その成長の前線にある高い転位密度の変形マトリックスを吸収しながら粒界移動を進めていくものと考えられる¹⁸⁾。またそのような成長前線では原子の移動が容易であり Al の偏析あるいは規則格子形成に有利な場所と考

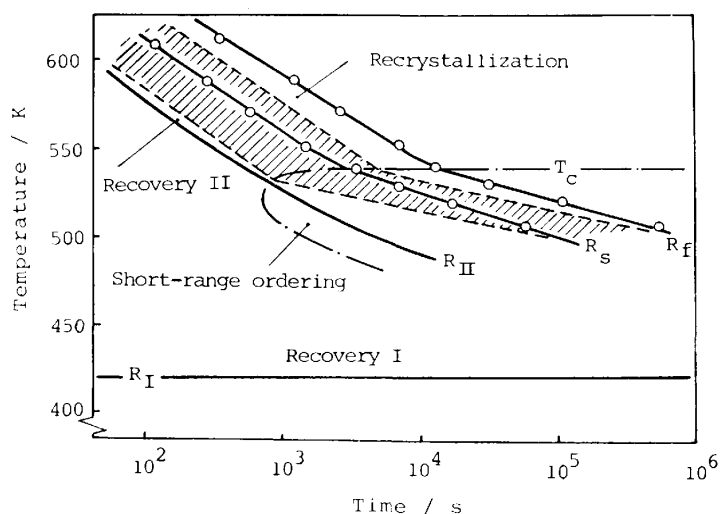


Fig. 6. TTT diagram for the recovery and recrystallization in Cu-15at%Al alloy. The hatched region shows beginning and saturation of the two-step annealing effect on the texture development.

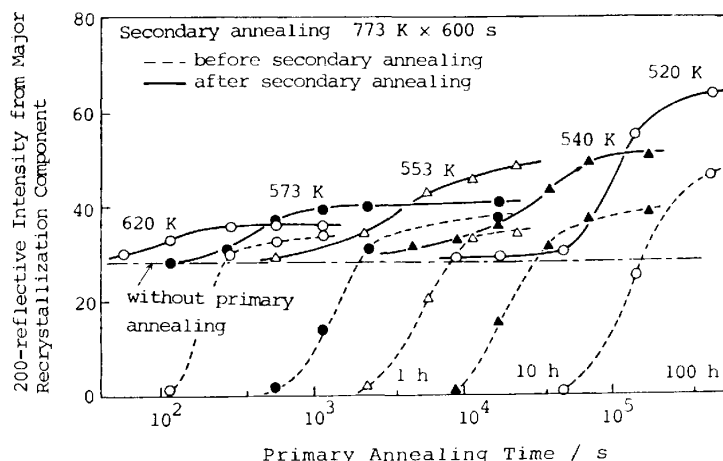


Fig. 7. Change in the strength of the major texture component before and after the two-step annealing.

えられる。すなわち、密集した転位に向かつてははじめに Al が拡散、偏析し、局所的な Al 濃度の上昇により積層欠陥エネルギーを低下させ、転位幅を拡張させ、さらに濃化した Al 原子はそこで短範囲規則格子を形成するよう配列することによってエネルギーを低下させるであろう。もしこのような状況が起これば、規則-不規則変態点以下の温度に加熱された合金においては、規則格子形成により変形マトリックスの転位が固着され、回復の進行さらに再結晶核形成と成長を妨げられることになると思われる。再結晶粒が成長するためには、このような安定化した領域を吸収しなければならないが、その際に規則格子を一度破壊し不規則状態にしてから原子を粒内にとり込み、粒界を前進させるものと考えられるが、不規則化の過程はいうまでもなく吸熱反応である。一方、とり込まれた原子は再び規則格子を形成するように動くとするれば、この過程では発熱が伴うことになる。これら 2つの過程が移動する粒界をはさんで隣接して行われるとすれば、結果的には粒界の移動方向に対して逆向きの

温度勾配を形づくると考えられる。したがって、もし不規則状態において辛うじて再結晶粒の成長ができるような極めて勢力の弱い方位成分があつたとすれば、それは規則温度範囲ではその発達が抑制されるであろう。

次の節では、上述のようなことがらを念頭におきながら、種々の温度で 1 次焼鈍を加えた時の再結晶集合組織形成への影響について述べる。

3.3 2 段焼鈍による再結晶集合組織の発達

はじめに試料に 520~620 K で種々の時間の 1 次焼鈍を加え、このあと 2 次焼鈍として 773 K, 600 s の焼鈍を施し再結晶集合組織を十分に発達させ、その主方位成分からの 200 反射強度を測定した。その結果を Fig. 7 に示す。図で 1 点鎖線は試料に直接 2 次焼鈍と同じ条件の 773 K, 600 s の焼鈍を加えた時の水準を示したもので比較のためのものである。破線は 1 次焼鈍後の、また実線はさらに 2 次焼鈍を加えた後の 200 反射強度である。

この図より 520 K では 2 段焼鈍効果の現れる時期と 1 次焼鈍において主方位成分の発達しはじめる時期とが

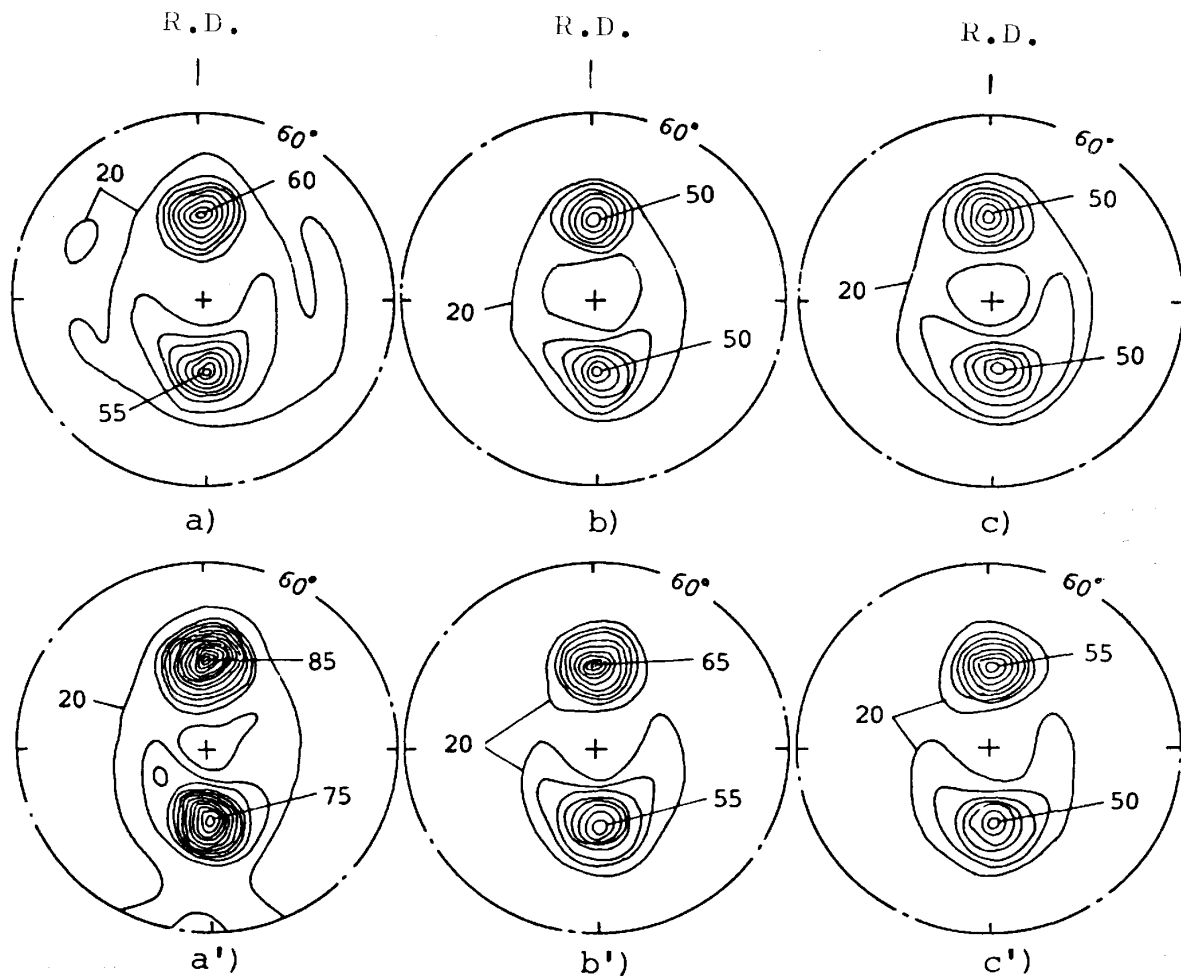
一致しているとみることができる。また一方、2段焼鈍の効果は1次焼鈍が高温ほど早い時期に現れる。すなわち実線の立ち上がりが破線のそれより早くなっているのがみられる。

さて、TRIEB ら⁸⁾によれば、Cu-15at%Alでの規則化の緩和時間は523 Kで約250 sである。この時期を先のTTT線図上でみると、回復Ⅱのはじまる直前に相当している。これを考慮して短範囲規則格子の形成される条件を推定し図に加えてある。次に、Fig. 7をもとにして1次焼鈍の効果の現れははじめるところからそれが飽和に達するまでの区間をFig. 6に破線とハッチングで示してある。540 K以上の1次焼鈍の効果が見られる時期は、回復Ⅱの過程とほぼ一致していると考えられるが、この温度より下では破線の勾配はゆるやかとなり、再結晶開始を示す線 R_s に近づく傾向を示している。

上述の結果は、おそらく1次焼鈍において他の方位より早く形成された再結晶主方位の核が、2次焼鈍によってその成長を助けられているものと考えられる。もしそ

うであれば、主方位以外の方位成分の核形成と成長は、1次焼鈍温度が低いほど少なくなり、主方位の発達はずますます有利となろう。Fig. 6で破線と実線が低い温度範囲で接近する傾向がみられるのは、このことを示唆している。

通常行われるような比較的遅い昇温速度による焼鈍においては、方位ごとにそれぞれ程度の異なる回復が進むであろうが、本実験のように昇温速度の早い加熱操作においては、昇温中の回復はある程度抑えられ、従って回復を経てサブグレインが合体粗大化し結晶成長するような方位成分の発達には不利となり、一方サブグレインがそのまま歪み粒界移動のようなかたちで成長する¹⁸⁾方位成分には有利な条件が与えられることになろう。もし個々の方位成分が、HUTCHINSON ら¹⁹⁾およびHAESSNER ら²⁰⁾の報告のように、それぞれに固有な温度以上にならなければ成長できないものとするれば、発達する方位成分の数は温度上昇とともに増加し、ついには試料中にゆるされるすべての方位成分の核が成長できる状態にもち来



a)~c): after primary annealing, a) 503K, 33 lks(92 h), b) 553K, 24ks(67 h), c) 603K, 1.2ks(3.3 h).

a')~c'): after secondary annealing at 773K for 600 s, a), b) and c), respectively.

Fig. 8. (200) pole figures of the Cu-15at%Al alloy annealed by the two-step annealing.

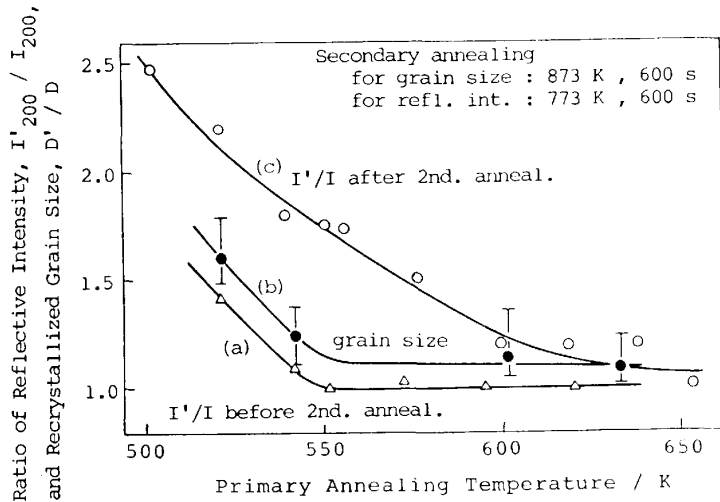


Fig. 9. Ratio of strength of the texture and grain size developed by the two-step annealing process to those without primary annealing.

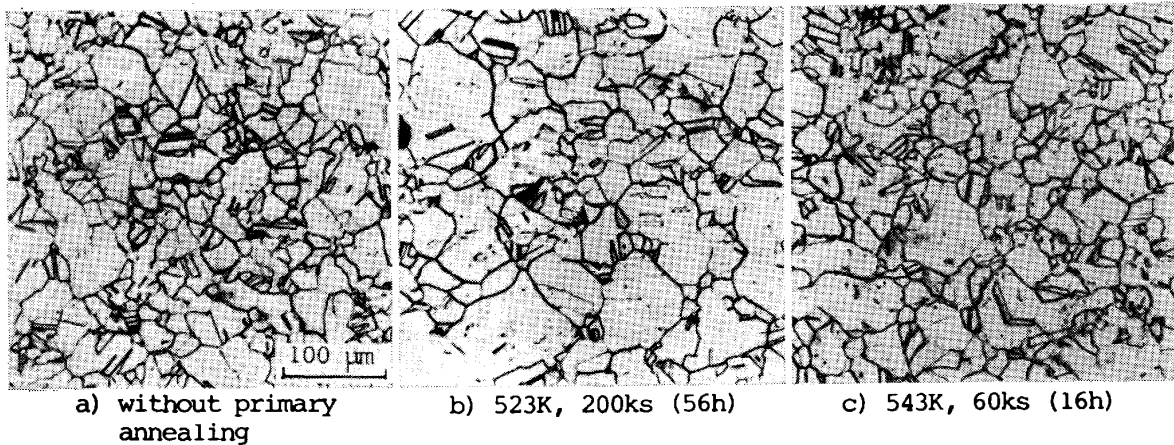


Photo. 1. Optical micrographs of recrystallized structures by a) one-step, b) and c) two-step process. Primary annealing conditions are shown under each photograph. Secondary annealing is at 873K for 600 s.

たらされるであろう。しかし、このようにして次々に形成された再結晶核がすべて十分に成長し得るとは限らないし、また1次焼鈍が終了した時点で十分に成長できる状態に達しているとも限らないと思われる。

ここでもし前節で述べたような事情が成長する再結晶前線で起こり得れば、いろいろある再結晶核のうちその成長の勢力の弱い方位ほど成長を抑えられ、結果的には主方位の成長を有利に導くであろう。

次に2次焼鈍による再結晶集合組織の変化について考察することとする。比較のために(200)極点図をFig. 8に示す。図から明らかなように、1次焼鈍が503Kの場合に、1次および2次焼鈍後ともに再結晶集合組織が最も強くなっている。光学顕微鏡観察によれば、Fig. 9のように2次焼鈍後の結晶粒径(b)とFig. 6の R_f まで1次焼鈍を加えた後の200反射強度(a)とは良く対応している。しかし2次焼鈍を加えた後は、200反射強度(c)は、約630Kから低い温度に向かつて直線的に

増加を示すのみで、前の2本の曲線とは対応していない。

HUTCHINSONら²¹⁾は、Au-Cu系で回復および小傾角粒界の移動の活性化エネルギーは規則、不規則両状態がちがいはないが、大傾角粒界では規則状態で大きくなることを見出している。したがって、 T_c 以下では粒界移動の容易さから方位差の小さい結晶粒どうしでの食い合いに好都合と思われ、それは主方位成分の結晶粒群およびその他の方位の結晶粒群のそれぞれの群の中で行われるであろう。その結果、方位成分間の量的な割合を一定に保つたまま結晶粒径のみが増加した組織となるであろう。これと同様のことは珪素鉄においても観察されている²²⁾。

そのような状態で2次焼鈍が加えられると、各結晶粒は不規則状態におかれるので、大傾角粒界移動の拘束がとかれ、それまでに大きく成長していた結晶粒はより大きく発達し得ると考えられる。Fig. 9の曲線(b)およびPhoto. 1(b)の結果にみられる550K以下の結

晶粒の大きな発達は、この理由によると推定される。このような機構は、あたかも2次再結晶現象における不純物効果と類似のものともみることができよう。

4. 総 括

Cu-15at%Al 合金に2段焼鈍法による熱処理を加え、それが再結晶集合組織形成に及ぼす効果について調べた。その結果を要約すると次のようである。

この合金を1度の焼鈍だけで再結晶させると、約550 K以上では主方位成分の強度に差は認められず、それ以下の温度では温度の低いものほど大きく発達するのが観察された。550 K付近を境界とする主方位成分の発達の程度のちがいの原因は規則格子形成にあると推定される。さらに、このあとより高い温度での2次焼鈍を加えることにより、あらかじめ加えておいた焼鈍の温度が650 K以下のすべての条件で主方位の発達を促進する効果がみられ、同一の2次焼鈍の条件で約2.5倍まで増加した。一方、このような2段階の焼鈍を加えた場合の再結晶粒径は、1次焼鈍温度が550 K以下で温度が低いほど増大する傾向を示し、それ以上の温度ではほぼ一定であった。これは、上述の現象と同様に規則格子形成の影響によるものと思われる。

以上のように、あらかじめやや低目の温度で焼鈍を加えて核形成を制御、また T_c 以下については規則格子形成により結晶成長を制御することによって初期条件を与えておき、次により高い温度で焼鈍を加え、これらの再結晶粒を同時に成長させることにより、再結晶主方位成分の発達を制御し得ると考えられる。

文 献

- 1) T. J. KOPPENAAL and M. E. FINE: Trans. Metall. Soc. AIME, 221 (1961), p. 1178
- 2) J. M. POPPLEWELL and J. CRANE: Metall.

- Trans., 2 (1971), p. 3411
- 3) R. O. SCATTERGOOD and M. B. BEVER: Phil. Mag., 22 (1970), p. 501
- 4) N. KUWANO, Y. TOMOKIYO, C. KINOSHITA and T. EGUCHI: Trans. JIM., 15 (1974), p. 338
- 5) Y. TOMOKIYO, K. KAKU and T. EGUCHI: Trans. JIM., 15 (1974), p. 39
- 6) R. O. SCATTERGOOD, S. C. MOSS and M. B. BEVER: Acta Metall., 18 (1970), p. 1087
- 7) S. MATSUO and L. M. CLAREBROUGH: Acta Metall., 11 (1963), p. 1195
- 8) L. TRIEB and G. VEITH: Acta Metall., 26 (1978), p. 185
- 9) 岡田亜紀良, 田中和裕, 中江 仁: 日本金属学会講演概要 (1975・10月), p. 171; (1976・10月), p. 213
- 10) E. NES: Aluminium, 52 (1976), p. 560
- 11) J. DUCKIEWICZ: Metall. Trans., 8A (1977), p. 751
- 12) W. H. HILDEBRANDT: Metall. Trans., 10A (1979), p. 1045
- 13) J. D. LIVINGSTON: J. Appl. Phys., 31 (1960), p. 1070
- 14) A. A. GOLDENBERG and Y. P. SELISSKII: Fiz. Metall. Metalloved, 15 (1963), p. 717
- 15) C. H. PITT, P. L. TAYLOR and D. L. van WAGONER: Metall. Trans., 10A (1979), p. 809
- 16) C. Y. LI and A. S. NOWICK: Phys. Rev., 103 (1956), p. 294
- 17) R. G. DAVIES and N. S. STOLOFF: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1605
- 18) H. NAKAE and A. OKADA: Trans. JIM., 10 (1969), p. 85
- 19) W. B. HUTCHINSON: Met. Sci., 8 (1974), p. 185
- 20) F. HAESSNER, G. HOSCHEK and G. TÖLG: Acta Metall., 27 (1979), p. 1539
- 21) W. B. HUTCHINSON, F. M. C. BESAG and C. V. HONESS: Acta Metall., 21 (1973), p. 1685
- 22) 中江 仁, 岡田亜紀良: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 1086