



Y. Takayama

# 金属箔材の結晶方位制御を志向した マイクロ CCB 装置の開発

高山 善匡\*

## 1. 緒言

近年、環境負荷低減あるいはエネルギー節減の観点から、材料のリサイクル性を高めることが益々重要となっている。リサイクル性を高める方策として、合金組成の単純化・統合あるいは希少資源元素・毒性元素の非添加の重要性が指摘され、組成調整重視型材料開発から、プロセス制御重視型材料開発への転換が求められている。

著者らは、新しい組織制御プロセスとして、板材表面を超強加工、内部を低加工し得る連続繰り返し曲げ加工 (Continuous Cyclic Bending; CCB)<sup>1,2)</sup> を提案し、その後の焼きなましを組み合わせることにより、Al-Mg 系合金および純アルミニウム板材において表面の粗粒層から内部の細粒層へ傾斜的に組織制御できること、粗粒層が先鋭化された強い優先方位「立方体方位」を呈することを明らかにした<sup>3,4)</sup>。また、工業用純チタン板材に CCB と焼きなましにより表面層に T-texture (TD//<0001>) が形成され<sup>5)</sup>、高純度チタン板材では板幅方向に CCB を施すことにより圧延集合組織成分が発達する<sup>6)</sup>ことが明らかとなっている。さらに、最近では無酸素銅板材に CCB を適用し、表面層の組織および集合組織変化ならびに応力緩和特性に及ぼす CCB の影響が調べられている<sup>7,8)</sup>。Al-Mg 系合金については CCB およびその後の焼きなましを施した材料の引張特性<sup>9)</sup>および疲労特性<sup>9)</sup>が調査され、CCB/ 焼鈍材の疲労寿命は静的強度が等しい受入れ材のそれに比べて 2 から 4 倍程度長いという興味深い結果が得られている。

このように、連続繰り返し曲げ加工 (CCB) は、板材の結晶方位制御に有効であり、材料特性の改善に利用できる。しかしながら、電解コンデンサ箔、超伝導材料基板材料など、電子材料を中心に、板よりも薄い箔材の結晶方位制御が望まれている。

本研究では、厚さ 100 $\mu\text{m}$  程度の箔材を加工する「マイクロ CCB 装置」を開発し、最適なプロセス条件、すなわち 1 パスあたりのひずみ量、CCB 速度等を明らかにする。さらに、CCB とその後の熱処理、(CCB/ 熱処理) プロセスの繰り返しによる結晶方位分布変化を系統的に調べ、結晶方位分布制御のための基礎的知見を得るとともに、工業的な応用の可能性を検討する。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置の概要

図 1 に、本研究で開発した金属箔加工用マイクロ CCB (連続繰り返し曲げ加工) 装置の概観を示す。マイクロ CCB 装置の主要部分 (図 2) は、点対称に千鳥状に配置された 4 つ

のロールよりなり、その間を箔材が通り貫けることにより曲げ加工される。そのロール径は 3mm である。ロール間を通した箔材は、一端をロードセルと結合したつかみ部に固定し、自動位置決め装置により水平方向に駆動させることにより連続的に曲げ加工される。駆動速度は可変である。箔を一回通り抜ける加工を 1 パスと呼ぶ。このパスを繰り返すことにより、箔材表面に原理的に無限大のひずみを導入することができる。

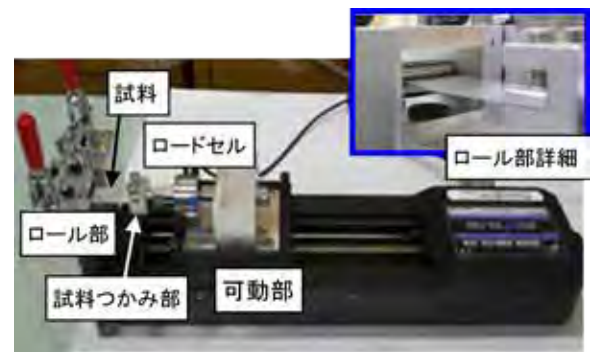


図 1 マイクロ CCB 装置概観

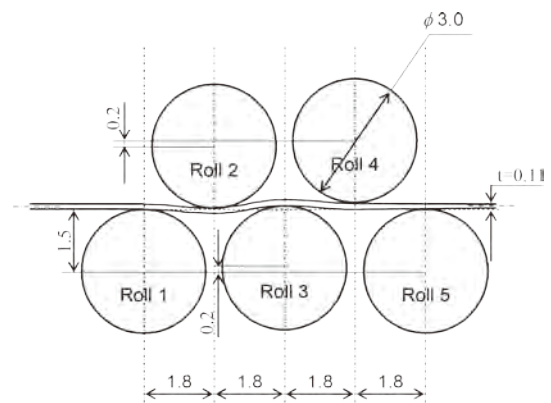


図 2 マイクロ CCB ロール部

### 2.2 試料

供試材には、高純度アルミニウム箔材を用いる。比較のため、厚さ 1.5mm の板材も用いた。表 1 に、供試材として用いた高純度アルミニウム板材および箔材の化学組成を示す。

板材は圧延方向と平行になるように幅 20mm × 長さ 200mm × 厚さ 1.5mm のワークピースに切り出した後、最

表 1 高純度アルミニウムの化学組成 (mass ppm)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al(%)
Sheet	33	28	17	2	Tr.	1	6	0.5	99.99
Foil	8	8	50	-	-	-	-	-	99.99

\*宇都宮大学大学院 工学研究部 教授

大 50 パスの CCB を施し、熱処理を行った。箔材もまた幅 10mm × 長さ 50mm × 厚さ 0.132mm に切り出し、最大 100 パスの CCB を施した。その後、小試験片に切り出しさらにこの小試験片に研磨を施し、SEM/EBSP 法による結晶方位解析を行った。

### 2.3 CCB条件

本研究で用いた CCB 1 パスによって与えられる板材表面における真ひずみは 0.02761 であり、曲げ加工の真ひずみが加算的であるとすれば、連続繰り返し曲げ加工回数  $N_{CCB}=50$  では 1.3804 となる。一方、箔材では  $N_{CCB}=20$  では 3.344 となる強加工である。

### 2.4 エッチング条件およびSEM観察

エッチングは試料表面の酸化皮膜除去後、1L 当たり塩酸 1.0mol + 硫酸 3.5mol + アルミ 0.4mol を含む溶液を作成し、70°C に加温後、直流電流 200mA/cm<sup>2</sup> で 10sec 通電することにより行った。その後にエッチピットの SEM 観察を行った。結晶方位解析は、ワークピースを小試験片に切り出し、電解研磨した後、SEM/EBSD(Electron Back Scatter diffraction) 法を用いて行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 板材のCCB / 熱処理による組織変化

立方体方位集合組織を発達させる方法として部分焼鈍 (Partially Annealing; PA) と付加圧延の工程を最終焼鈍前に行うことが知られている。本研究でも PA の効果を確認するために PA 後 CCB を行い、その後最終焼鈍 (FA) を施した。その結果、図 3 に示されるように受入材では Cube 方位率が 2.9% しか確認できず、解析範囲の多くが S 方位粒などであった。この受入材に CCB/FA を施した場合、Cube 方位率が増加したがそれほど高い値ではない。ところが PA+ CCB/FA 材では著しく Cube 方位が発達し、その解析範囲に占める割合は 75.2% に達した。これは受入材の 26 倍に及ぶものであった。

### 3.2 箔材のCCB / 熱処理による組織変化

結晶粒内の蓄積ひずみを EBSD 法で得られる Kernel Average Misorientation(KAM) により評価した。KAM は、幾何学的必要 (GN) 転位密度に対応し、ひずみ量を評価し得る値である。GN 転位密度を  $\rho$ 、KAM を  $\theta$ 、転位のバーガースベクトルの大きさを  $b$ 、EBSD 解析の解析点間距離 (ステップサイズ) を  $d$ 、転位配列の幾何学に依存する定数を  $\alpha$  とすれば、次式で表される<sup>10,11)</sup>。

$$\rho \approx \frac{\alpha\theta}{bd} \quad (2)$$

ここで、 $\alpha$  は純粋な傾角粒界とねじり粒界に対してそれぞれ 2 あるいは 4 である。さらに、単位体積当たりの蓄積エネルギー  $E$  は、次式で与えられる。

$$E = \frac{1}{2} \rho G b^2 \approx \frac{\alpha\theta G b}{2d} \quad (3)$$

ここで、 $G$  は剛性率である。KAM 値が大きいことは加工時に蓄積ひずみが大きいことを意味する。

Cube 方位粒の蓄積されるひずみを他方位と比較するため、PA 後  $N_{CCB}=3$  行った後の Orientation Map を図 4 に KAM Map を図 5 にそれぞれ示す。前述の通り、KAM Map は蓄積されるひずみに対応し、色が薄いほどひずみが小さいと考えられ

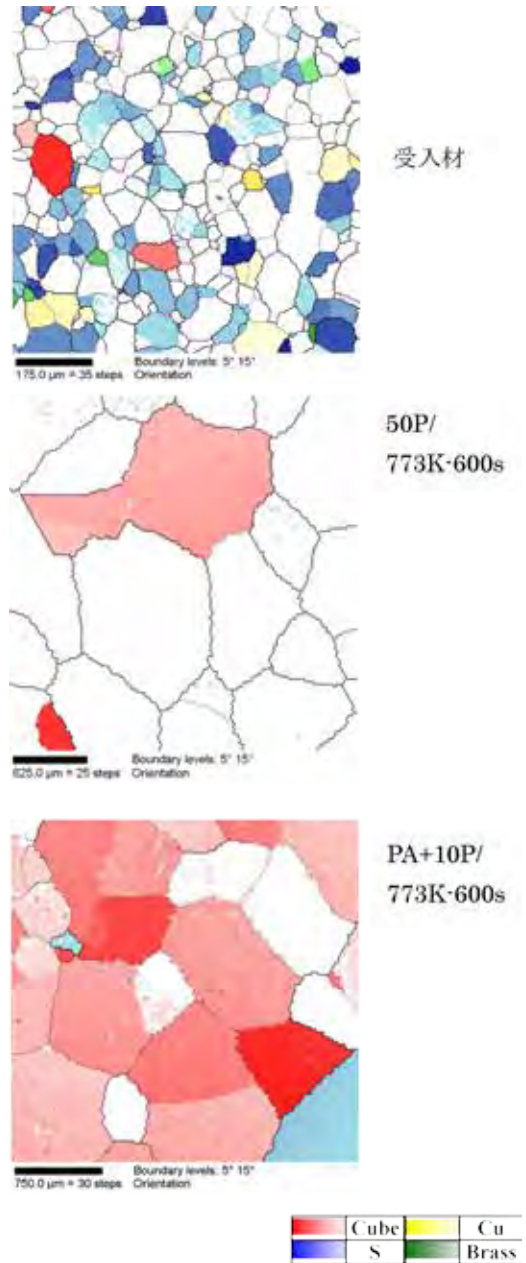


図 3 Al 板材の CCB/ 熱処理後の結晶方位マップ (注 1)

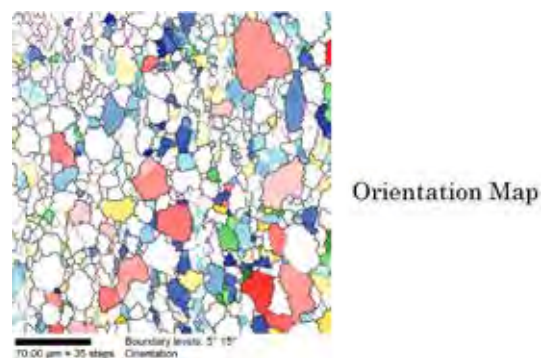


図 4 Al 箔材の結晶方位マップ (注 2)

る。その結果、PA 温度 503K では Cube 方位粒は他方位に比べ色が薄くひずみが少ないことが明瞭に判る。これは Cube 方位粒がひずみを蓄積しにくいことを表している。そのために FA 時に Cube 方位粒は優先的に試料表面を覆うことがで

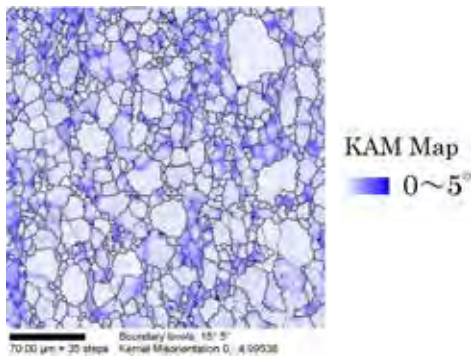


図5 Al箔材のKAMマップ

きると考えられる。

高純度Al箔材に483K, 503K, 523Kの3種類の温度でPAを施し, 1Passの付加的CCBとその後773K-3.6ksの最終焼鈍(FA)をした後, 結晶方位解析を行った。その結果, 上記の結果と合致し, 最も低い483KのPA条件においてFA後のCube方位率99.2%が達成された。この結果はマイクロCCBの工業的な応用の可能性を示すものとして興味を持たれる。

### 3.3 マイクロCCB装置の荷重変化

図6にマイクロCCB加工における引張荷重とCCBパス回数の関係を示す。アルミニウム箔材はCCBにより表面層が硬化し, 結果としてマイクロCCB時の荷重も増加している。箔材の断面は15mm×0.132mmであり, 加わる引張応力は, 約1.3MPaから1.9MPa程度に増加していることになる。図のような引張荷重の穏やかな増加は, Al箔にマイクロCCBが良好に施されていることを示すものと考えられる。

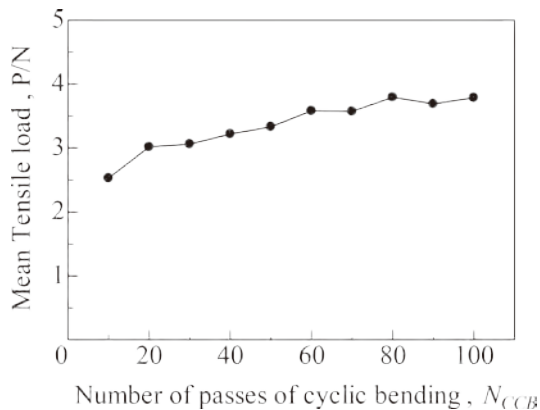


図6 マイクロCCB加工時の引張荷重とCCB回数の関係

### 3.4 マイクロCCBによる硬さ変化

前節のように, 本実験では連続繰り返し曲げ加工中に加わる荷重は, CCB回数の増加とともに増加する傾向を示した。そこで, アルミニウム箔材にCCBによる加工硬化が生じているかどうかを確認するために, ビッカース硬さ試験を行った。なお, 本実験では, 圧痕の深さが箔厚110 $\mu$ mの1/5以下になるように, 負荷荷重を0.49N(50gf)に設定した。

図7に各連続繰り返し曲げ加工回数におけるビッカース硬さを示す。図のように, CCB回数が増加するに伴い硬さも増加していることがわかる。しかしながら, その増加はCCB加工時の引張荷重の増加に比べると小さい。4Nのアルミニウム板材では連続繰り返し曲げ加工回数の増加に伴っ

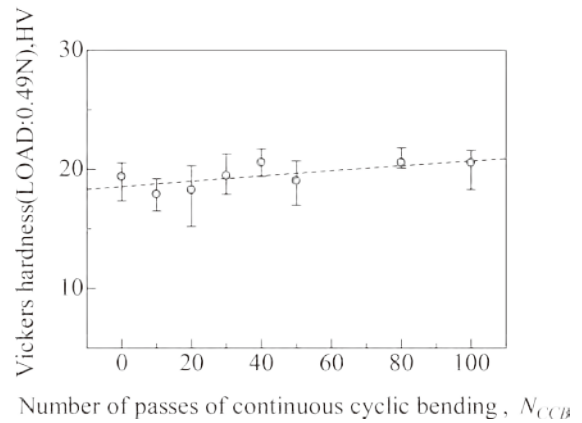


図7 マイクロCCB後のAl箔のビッカース硬さ

て硬さも増加し, ビッカース硬さが20HV程度まで増加すると, その後は一定値となった<sup>12)</sup>。これは高純度アルミニウムの結果であるが, 転位密度が飽和状態に近づいたためと考えられる。このことから本研究で用いる箔材では, 板材と比較して圧延による圧下率が非常に高く, さらにマイクロCCBでは板材でのCCBよりも与えられるひずみ量が大きい。すでに転位密度が飽和状態になっているものと考えられる。つまり, 室温(25 $^{\circ}$ C;298K)は純アルミニウムの融点 $T_m$ (660 $^{\circ}$ C;933K)により表せば0.32 $T_m$ と高く, 室温でも回復が起こる可能性がある。よって, 飽和状態は, 加工硬化と回復が釣り合った状態と考えられる。

### 3.5 マイクロCCB後の試料表面状況

図8にマイクロCCB後のアルミニウム箔の表面状況を示す。図のように, 10パス, 50パス, 100パスとCCBを繰り返すことにより, 箔表面に線状の変形模様が形成され, 表面の凹凸が激しくなっている。板材のCCBでもみられるように, CCB回数が少ない場合は板厚方向表面近傍にひずみが集中するが, CCB回数が進むとひずみが内部まで進行するものと考えられる。このため, CCB回数が大きい場合には箔全体の反りを伴い, 表面の凹凸が激しくなるものと考えられる。さらに, 100パスの場合には, 幅方向端部に1.5mm程度の細かい線状のしわが形成されている。以上のように, マイクロCCB装置により, 箔材に加工を施すことが可能であることが確かめられた。

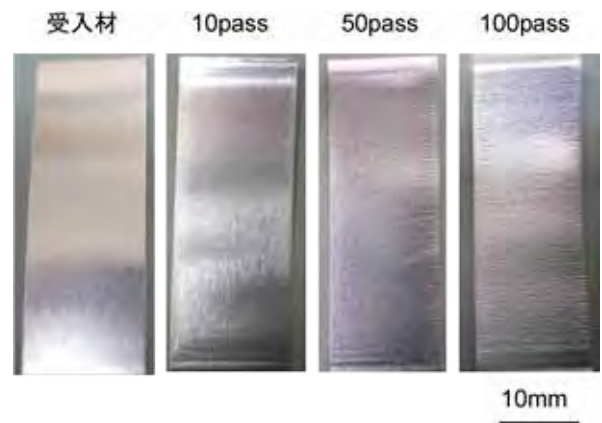


図8 マイクロCCB後のAl箔の表面状況

### 3.6 マイクロCCBによる試料寸法変化

図9はワークピースのマイクロCCBによる試料寸法変化

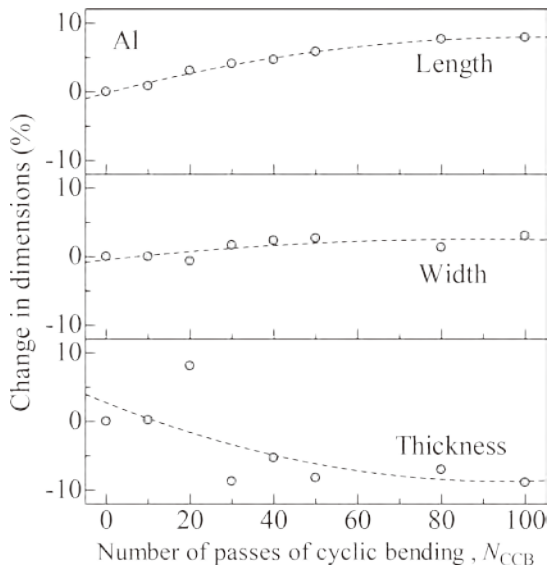


図9 マイクロ CCB 加工に伴う試料寸法の変化

を元の長さに対する割合として表したものである。なお、長さ変化は箔材表面に 100mm 間隔の 2 標点を設け、標点間距離の変化から算出した。厚さと幅は、両標点での測定値の平均とした。図のように、板材の長さは連続繰り返し曲げ加工回数  $N_{CCB}$  の増加に伴い増加し、 $N_{CCB}=100$  で約 7.5% になっている。板幅の変化は 3% 程度であり、相対的に小さい。一方、板厚は比較的大きく減少し、その変化は  $N_{CCB}=50$  で約 9% に達している。高純度アルミニウム箔は、強度が低く、マイクロ CCB 時の引張により幾分塑性変形するといえる。しかしながら、加工ひずみの大きさと比べると、全体的には形状変化小さく、マイクロ CCB の特徴が現れているといえる。

### 3.7 CCB パス回数と蓄積ひずみの関係

CCB 加工された試料を SEM/EBSP 法により結晶方位分布解析することにより、結晶粒内方位差を調べることができる。この結晶粒内方位差は、加工による GN(geometrically necessary) 転位の密度に対応するため、蓄積ひずみの指標として用いることができる。ここでは、結晶粒内方位差として、KAM(Kernel Average Misorientation) を用いる。

対象視野全体の平均 KAM と CCB 回数の関係を図 10 に示す。多少のばらつきは見られるものの、CCB 回数の増加に伴い、KAM が増加することがわかる。CCB 回数が 50 パスあるいは 100 パスと大きくなった場合には、高純度 Al では室温での回復が避けられないと考えられる。したがって、

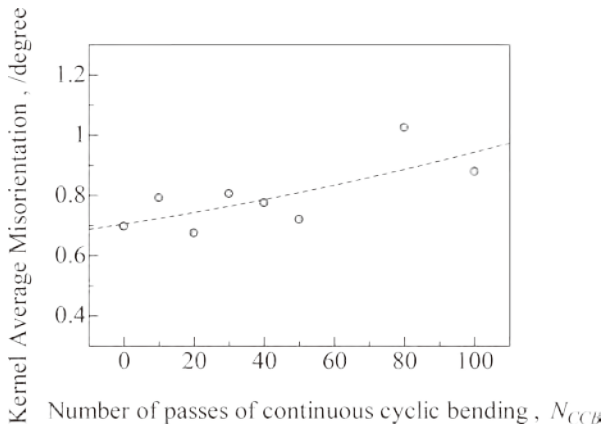


図10 結晶粒内方位差と CCB 回数の関係

CCB 回数が多い試料の KAM は幾分過小評価されている可能性がある。その点を考慮すれば、CCB 回数の増加に伴う KAM の増加は明白であるといえる。

### 3.8 CCB 後のエッチング特性

受入材、CCB 材に対してそれぞれエッチング処理し、表面の SEM 観察を行った。図 11 に受入材、6 パスおよび 100 パス CCB 材の SEM 写真を示す。図のように、CCB によりひずみが蓄積された試料は連結したエッチピットが広い領域で観察された。受入材と比較すると、CCB 材のエッチピットの量が多いことは明らかである。また 100 パス CCB では、エッチピットが密集しており、加工により蓄積された転位がエッチピットの起点になることが確かめられた。以上のように、CCB を施すことによって試料表面にひずみを与え、それがエッチング後の表面組織に強く影響を及ぼすことが示された。

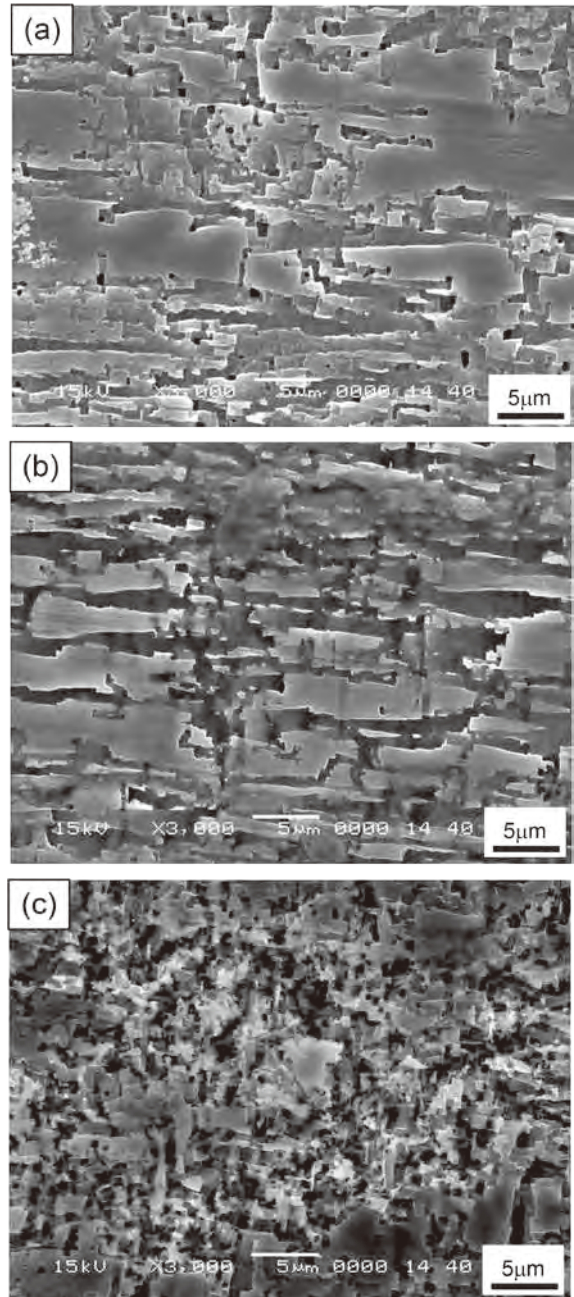


図11 エッチング後の表面 SEM 写真

(a) 受入材, (b) 6 パス CCB 材, (c) 100 パス CCB 材

## 4. 結言

本研究では、厚さ 100 $\mu$ m 程度の箔材を加工する「マイクロ CCB 装置」を開発し、CCB とその後の熱処理、(CCB/熱処理) プロセスによる結晶方位分布変化を調べ、結晶方位分布制御のための基礎的知見を得るとともに、工業的な応用の可能性を検討した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) アルミニウム (Al) 箔材の熱処理において、Cube 方位粒の優先成長が確認された。また、部分焼きなまし (PA) 温度が低い場合には Cube 方位粒と他の方位粒の間にひずみの差が現れたのに対し、高い PA 温度では大きな差は見られなかった。
- (2) 高純度 Al 箔材に PA 後 1Pass/773K-3.6ks の付加的 CCB を施し、その後最終焼鈍することにより、Cube 方位率 99.2% が達成された。この結果はマイクロ CCB の工業的な応用の可能性を示すものである。
- (3) マイクロ CCB 装置により高純度 Al 箔を加工する際の引張荷重は CCB パス回数の増加に伴って増加し、表面状況から箔材表面にひずみが蓄えられることが分かった。また、SEM/EBSD 解析により、結晶粒内方位差 KAM を求めた結果、CCB パス回数の増加に伴って、GN 転位密度、すなわち蓄積ひずみが増加することが確かめられた。
- (4) 高純度 Al 箔材の CCB 後のエッチング特性を調べた結果、受入材に比べ、CCB 材ではエッチピットの量が増加することが分かった。また、6 パス CCB 材に比べて 100 パス CCB 材ではエッチピットが高密度に形成されることが明らかとなった。よって、CCB により導入される転位を制御することにより、Al 箔のエッチピット形成状態を制御できる可能性が示唆された。

## 謝辞

本研究は、財団法人天田金属加工機械技術振興財団（現公益財団法人天田財団）の一般研究開発助成のもとに遂行され

た。同財団の助成に対し、心よりお礼申し上げる。また、試料を提供された東洋アルミニウム株式会社ならびに三菱アルミニウム株式会社に感謝の意を表す。

## 参考文献

- 1) Y. Takayama, M. Yamaguchi, T. Tozawa, H. Kato, H. Watanabe and T. Izawa, Proc. fourth Intern. Conf. Recrystallization and Related Phenomena (JIMIS10), JIM, (1999), pp.321-326.
- 2) 高山善匡：塑性と加工，45(2004), 507-512.
- 3) Y. Takayama, J. A. Szipunar and H.T. Jeong, Mater. Trans. 42(2001), 2050-2058.
- 4) Y. Takayama, Y. Uchiyama, T. Arakawa, M. Kobayashi and H. Kato, Mater. Trans., 48(2007), 1992-1997.
- 5) 高山善匡，西郷宜恭，高橋隆一，加藤一，軽金属，52(2002), 566-571.
- 6) Y. Takayama, T. Miura, H. Kato and H. Watanabe, Mater. Trans., 45(2004), 2826-2831.
- 7) Sharifah Norhafizah, 高山善匡，渡部英男，銅および銅合金，51(2012), 37-41.
- 8) Sharifah Norhafizah, 高山善匡，渡部英男，銅および銅合金，52(2013), 103-108.
- 9) Y. Takayama, J. Sasaki, H. Kato, and H. Watanabe, Mater. Trans., 45(2004), 1833-1838.
- 10) Q. Liu, D.J. Jensen and N. Hansen: Acta Mater., 46 (1998), 5819-5838.
- 11) Y. Takayama and J.A. Szipunar: Mater. Trans. 45(2004), 2316-2325.
- 12) 荒川剛：宇都宮大学修士論文 (2003).

(注 1) (注 2)：本論文は、天田財団のホームページにカラー版で掲載されます。