



Title	タンタルの回復および再結晶に関する研究
Author(s)	竹山, 太郎; Takeyama, Taro; 高橋, 平七郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 48, 187-200
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40863
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_187-200.pdf



タンタルの回復および再結晶に関する研究

竹山 太郎*

高橋 平七郎*

(昭和43年1月16日受理)

Recovery and Recrystallization in Tantalum

Taro TAKEYAMA*

Heishichiro TAKAHASHI*

(Received January 16, 1968)

Abstract

The processes of recovery and recrystallization were studied on polycrystalline tantalum by means of a transmission electron microscope.

The dislocation density decreases continuously during annealing and at the same time dislocations are rearranged into a stress-free stable network. Thus the cell structures change to subgrains during recovery.

Isolated initial recrystallized grains are nucleated in small subgrains close to an old grain boundary and the growth of the initial recrystallized grain can be explained by the coalescence model.

This recrystallization phenomenon may be prevented by pre-herthing treatment due to the release of stored energy.

1. 緒 言

再結晶現象の基本的問題である、再結晶核の生成、成長および圧延集合組織と再結晶集合組織の関係については古くから非常に多く研究がなされてきた。集合組織の研究はX線回折法によって明らかにされて来た¹⁾が、前者の核生成、成長機構に関しては透過型電子顕微鏡の発達とともに次第に研究が進められている。

再結晶核の生成については、古くから二つの説が提唱されて来た。すなわち、再結晶核は変形をうけた地の中で特定の方位をもった小領域として存在し優先的に成長すると考えられる、Oriented Nucleation 説²⁾と隣接する結晶の方位差に依存して成長を論ずる Oriented Growth 説³⁾があるが、ともに実証すべき研究に乏しい。また Cahn⁴⁾ は最も歪の大きい場所に再結晶核が生ずることを提唱している。

* 金属化学研究施設

* Metals Research Institute.

再結晶粒の形成機構については、亜結晶粒界の移動による考え方⁵⁾と亜結晶粒の成長による考え方があり、後者の場合、境界の消滅による亜結晶粒の合体モデルを、Hu⁶⁾は提唱している。

回復、再結晶過程における転位組織変化に関する透過電子顕微鏡による研究は、各種金属合金についてなされて来た^{7)~9)}。したがって、再結晶核の発生、成長に関する過程が次第に明らかにされてきたが、金属合金によって挙動が異なり、必ずしも一つのモデルでは説明されていない。

本研究では試料として、再結晶温度の高いタンタルを用い、圧延組織から回復再結晶に到る過程で、セル組織の崩壊による転位の挙動、転位網の形成、とくに孤立した再結晶粒がどのような圧延組織の部分で生成され、どの様にして大きく形成されるかについて、透過電子顕微鏡により観察し、再結晶粒の形成について考察した。

2. 試料ならびに実験方法

用いた試料は、純度約 99.97% の市販のタンタル圧延板である。その化学組成は、Table 1 に示す。試料の加工履歴は明らかでないが厚さ 40 μ まで強圧延されたものである。

Table 1. Chemical composition of a commercial tantalum.

element	Concentration (p.p.m.)	element	Concentration (p.p.m.)	element	Concentration (p.p.m.)	element	Concentration (p.p.m.)
C	<10.0	H	< 1.0	Fe	10.0	Cu	< 2.0
N	10.0	Si	< 8.5	Mo	<10.0	Mn	< 2.0
Q	< 1.0	Ti	< 5.5	Mg	< 1.0	Ni	<30.0

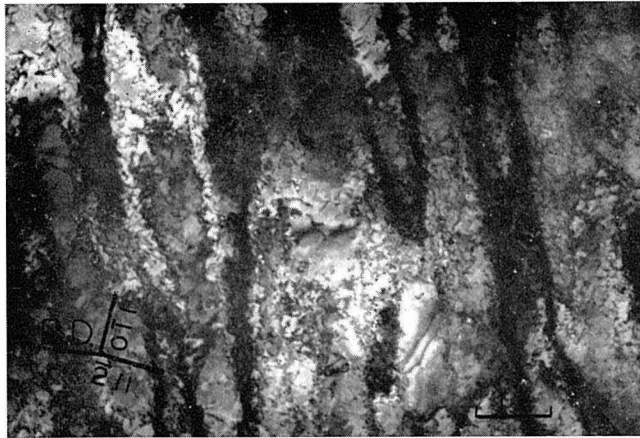
この試料を 4×3 mm の大きさに切斷し、不透明石英管中に、 $\times 10^{-6}$ mmHg の真空度で封じ込んだ。焼鈍条件として、500°C から 1,200°C の温度範囲で 100°C 間隔で 1 時間の等時焼鈍、加熱温度を 800°C に固定して保持時間を 30 分~10 時間まで変化させた等温焼鈍、および再結晶粒の発生しない 500°C から 1,000°C の温度で 1 時間予備焼鈍後、更に 1,200°C で 5 分間加熱する段階焼鈍を行ない、焼鈍による組織の変化過程を、加速電圧 100 kV の透過電子顕微鏡で観察した。

薄膜試料の作成は、噴射研磨法、および仕上げ研磨法を併用した¹⁰⁾。

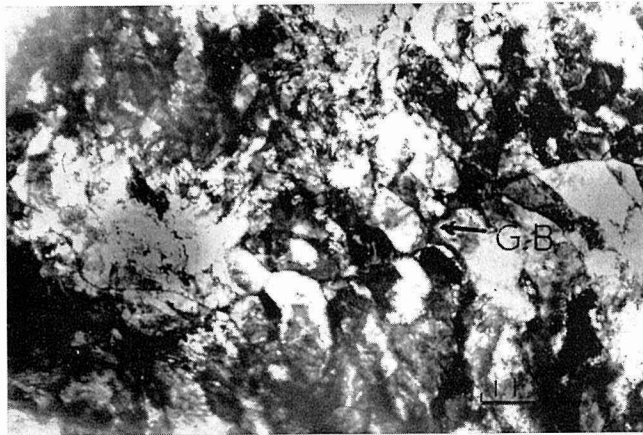
3. 実験結果

3-1 加工組織

冷間圧延状態の組織は発達したセル組織を示す。その一例を Fig. 1(a) に示す。セル組織内部の転位密度は約 $1.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であるが、セル壁では約 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 以上の高い転位密度を示している。これは Hull¹¹⁾ らが多結晶タンタルを 90% 圧延加工したときの転位密度、 $2 \times$



(a) elongated cell structure.



(b) cell structure near a grain boundary.

Fig. 1. Cell structure in coiled-rolled tantalum.

10^{10} cm^{-2} と同程度である。セル組織の形状は一般に細長く、幅 0.5μ 、長さ数 μ 前後のものが多く、もとの結晶粒界近傍には直径約 0.3μ の細かいセル組織が観察される (Fig. 1 (b))。

セル組織の実際の大きさや形状について詳しく調べることが出来なかった。制限視野回折から求めた結晶方位とセル組織との間に、明確な方位関係は認められなかった。また圧延集合組織は、 $\{111\}$ 面を圧延面とする場合がほとんどであり、圧延方向は $\langle 112 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 方向のものが多く認められた。

3-2 回復過程

(a) 等時焼鈍

500°C 1時間焼鈍した組織を、Fig. 2 (a) に示す。転位の分布状態は加工組織と比べて、ほとんど変化がない。 600°C (Fig. 2 (b)) ないし 700°C (Fig. 2 (c)) で1時間焼鈍した場合のセル組織を示す。

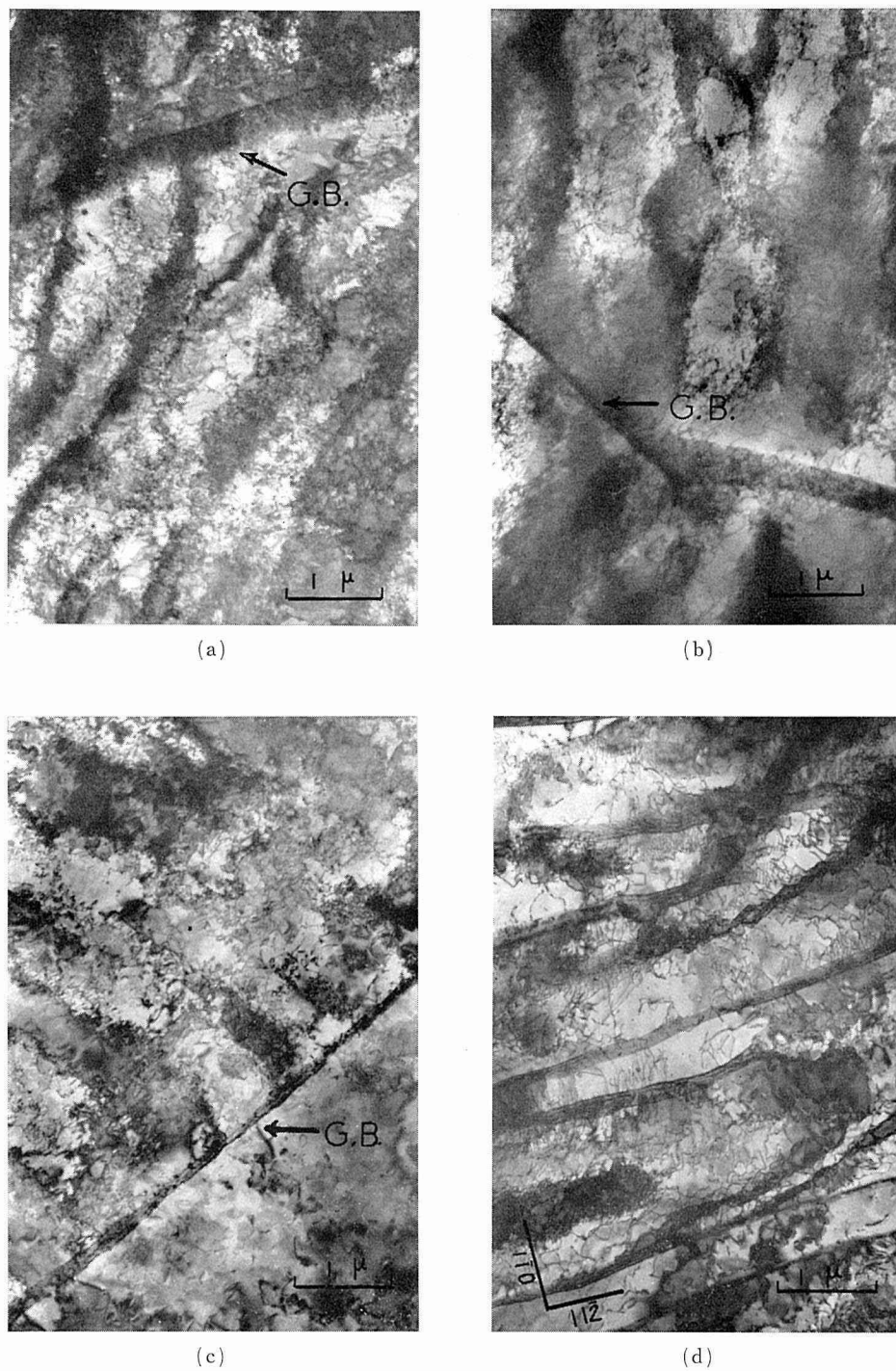
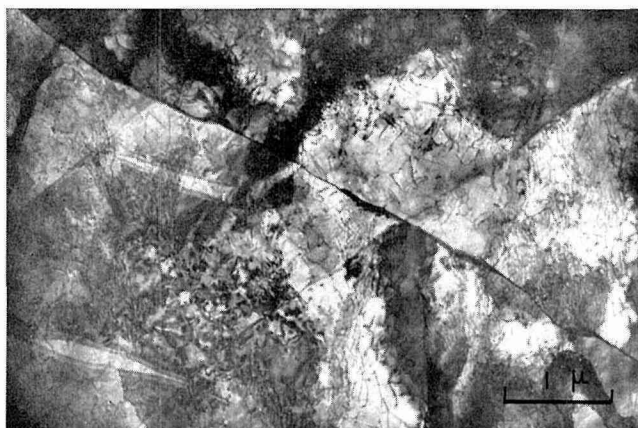
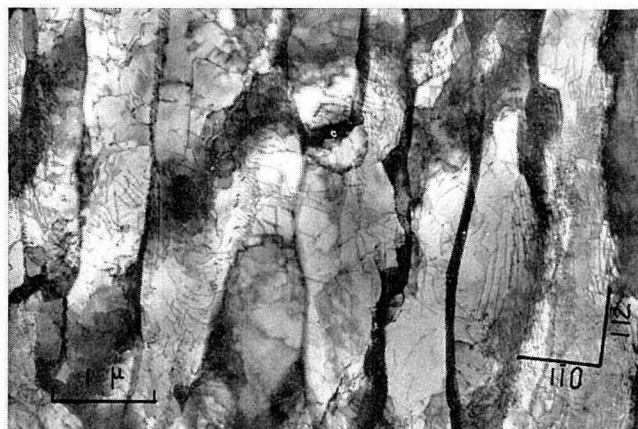


Fig. 2. Effect of annealing on cell structure.
(a) 1 hr at 500°C, (b) 1 hr at 600°C, (c) 1 hr at 700°C
and (d) 1 hr at 800°C.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Effect of annealing on cell structure.
(a) 1 hr at 900°C, (b) 1 hr at 1000°C and (c) 1 hr at 1,100°C.



(a)



(b)

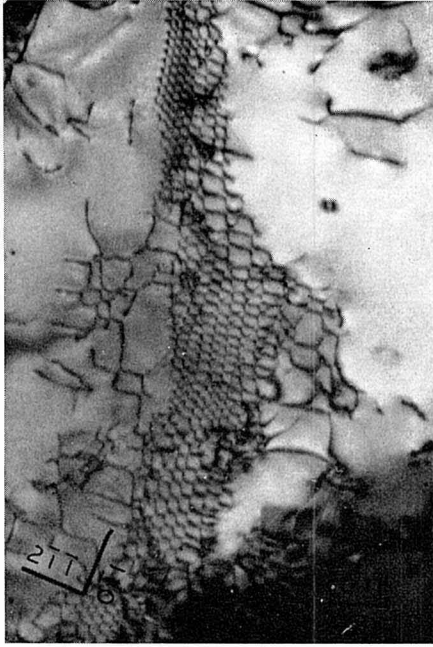


(c)

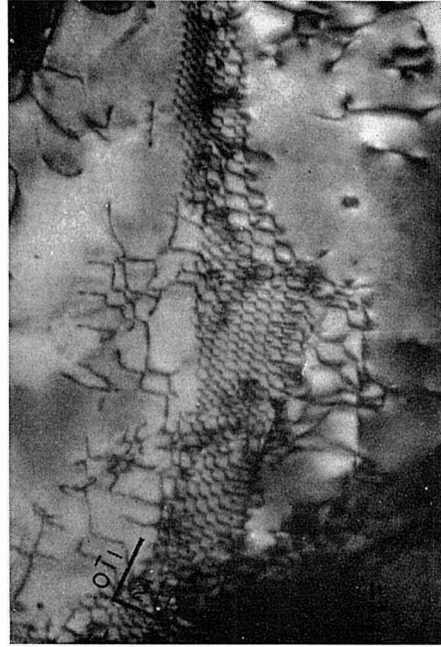


(d)

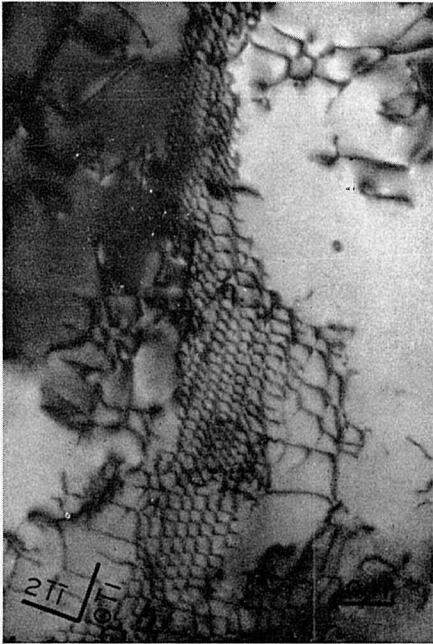
Fig. 4. Isothermal annealing at 800°C.
(a) 30 min, (b) 1 hr, (c) 5 hr and (d) 10 hr.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. Dislocation network formed after 10 hr. at 800°C.
 (a), (b), (c) and (d) are taken with different type reflections
 using a goniometer stage.

セル壁は加工したままの組織に比べて次第に幅が増加し、転位密度が減少する。セル組織部の転位は一層はっきりと判別出来る様になる。

焼鈍による組織の顕著な変化は、800°C 1時間の焼鈍で認められる (Fig. 2 (d))。すなわち、強くからみ合っていたセル壁は回復によって次第に再配列し、より安定な転位網へと変化している。また、セル内部においても同様に、転位は安定化への傾向を示す。この様に変形によって生じたセル組織は焼鈍温度の上昇にしたがって、安定な転位配列への傾向を早め、亜結晶粒に変化する (Fig. 3 (a), (b))。1,100°C (Fig. 3 (c)) の温度で1時間焼鈍すると亜結晶粒界は安定な転位配列をなす転位網から構成される。

上記の等時焼鈍でセル組織から亜結晶粒の集合した組織に変化する過程で、セル組織と亜結晶粒の大きさはほぼ同一である。この場合、亜結晶粒界は転位網からなる、ねじり境界と考えられる¹²⁾。

(b) 等温焼鈍

焼鈍温度を800°Cとして保持時間を、30分、1時間、5時間および10時間と変化させた場合の回復過程を Fig. 4 (a), (b), (c), (d) に示す。30分後にすでに転位の局所的な再配列がみられる。1時間では試料全面にわたって再配列の傾向が観察される。5時間後には、一層安定な配列に変化し、10時間焼鈍ではすべて安定な、規則正しい転位網として観察されるが、再結晶はまだ起っていない。

(c) 転位網について

亜結晶粒の形成によって最も特徴的な転位配列は転位網である。転位網形成に関しては、Carrington ら¹³⁾ が鉄について幾何学的に転位網を解析した詳細な研究がある。すなわち、2組の $a/2 <111>$ 転位が次式のごとく、 $a/2 [111] + a/2 [1\bar{1}\bar{1}] \rightarrow a [100]$ 、の転位反応の結果、六角形の転位網が形成されるとしている。

本研究においても同様の転位反応で生じた六角形の転位網が多く観察された。その他、四角形や複雑な形状をもつ転位網も認められた。

反応転位のパーガスベクトルを決めるため試料を傾斜させ転位の消滅条件、 $g \cdot b = 0$ を求めることを試みたが、 $\pm 6^\circ$ の傾斜ではその条件を見出すことはできなかった。

Fig. 5 に 800°C で10時間焼鈍した試料の転位網の拡大組織を示す。これらは同一視野を、(a), (b) (c), (d) の順に、電子顕微鏡の試料傾斜装置を用い連続的に観察したものである。転位網は最初六角形を示しているが、傾斜によって、次第にその形状が変化する。とくに (d) では複雑なコントラストを示している。

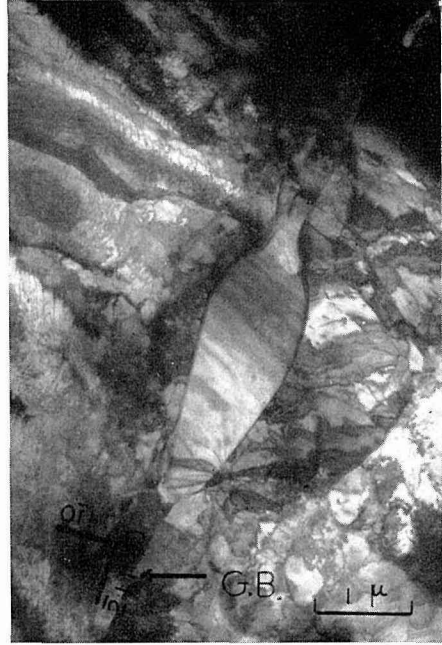
3-3 再結晶粒の形成

1,200°C 1時間の焼鈍によって、亜結晶粒界をなす転位網は消滅して試料はほとんど再結晶化する。したがって、1200°C で短時間焼鈍による再結晶初期の状態の観察を試みた。

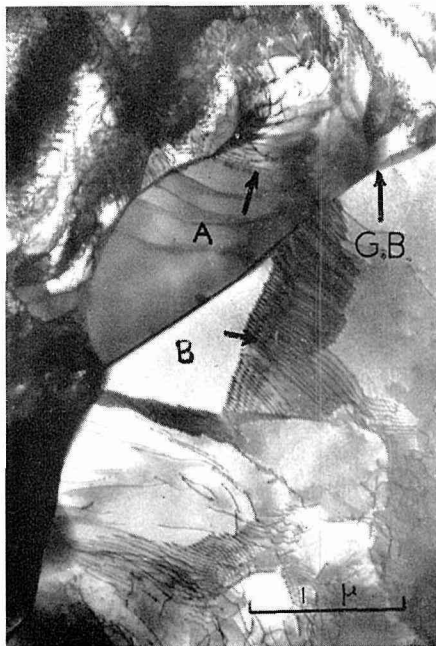
焼鈍時間が1~2分では再結晶粒はまだみとめられないが、5分後には孤立した初期の再結



(a)



(b)

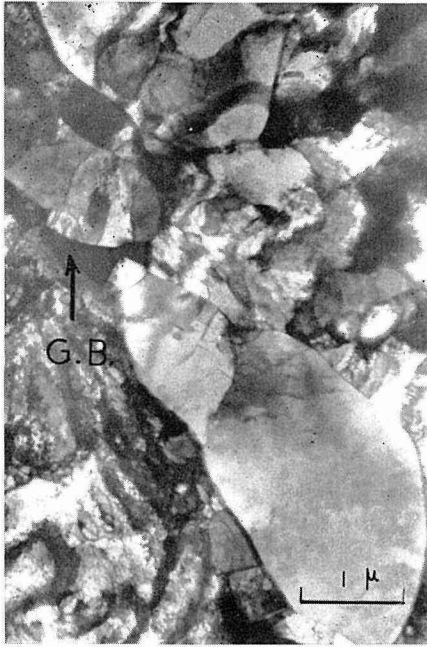


(c)



(d)

Fig. 6. Initiation of recrystallization annealed for 5 min. at 1,200°C at a grain boundary.



(a) 1 hr. at 500°C and 5 min. at 1,200°C



(b) 1 hr. at 700°C and 5 min. at 1,200°C.



(c) 1 hr. at 900°C and 5 min. at 1,200°C.



(d) 1 hr. at 1,000°C and 5 min. at 1200°C.

· Fig. 7. Effect of pre-annealing for recrystallization.

晶粒が各所に観察される。その代表的な例を Fig. 6 (a), (b), (c), (d) に示す。この再結晶粒は一般に、もとの結晶粒界 (矢印) 近傍の小さな亜結晶粒の集合したところに観察される。Fig. 6 (c) は旧結晶粒界 (矢印) をはさんで二つの再結晶粒, A, B がみとめられる。A 粒では矢印の方向にある亜結晶境界の一部が消滅しつつある。また B 粒では矢印に示すような直線状の転位が境界を形成している。これは、多分刃状転位による単純小傾角境界であろう¹⁴⁾。

Fig. 6 (d) に示す比較的大きい再結晶粒は数個の亜結晶粒が合体して大きくなったものであろう。粒内にみとめられる転位の集団は、個々の粒界が消滅する過程を示していると考えられる。再結晶粒の方位関係は、その近傍の亜結晶粒と同じ {111} 面の方位を有している。

500~600°C の比較的低い温度で、1 時間予備焼鈍した後、1,200°C 5 分間加熱すると孤立した再結晶粒が、旧粒界近傍の小さい亜結晶集合体の中にみとめられる (Fig 7 (a))。しかし予備焼鈍処理を行わない場合に比較して、再結晶粒の数が少ない。

700~1,000°C の高い温度で予備焼鈍し、1,200°C 5 分間の段階焼鈍した場合は Fig. 7 (b), (c), (d) に示す様に、再結晶粒は認められなくなる。

4. 考 察

4-1 回復過程

500~1,100°C の焼鈍温度で 1 時間加熱したときの転位密度変化を、Fig. 8 に示す。転位密度はセル壁においては、700°C 焼鈍で約半分 ($2.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)、900°C で約 1/3 ($1.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) 以下まで急激に減少しているが、セル組織内部においては徐々に低下している。

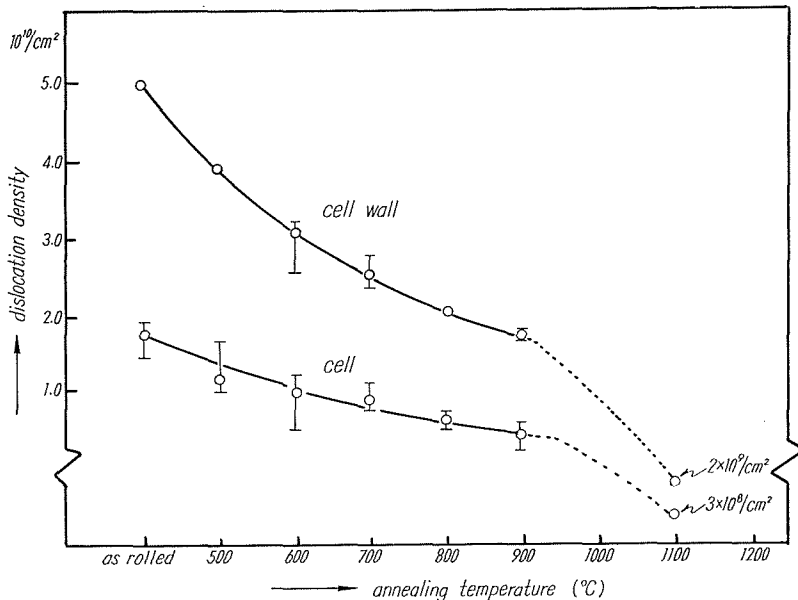


Fig. 8. Change in dislocation density as a function of annealing temperatures.

・ 転位の消滅は転位の移動によるもので、高温になるにつれ転位相互の反応ならびに上昇運動が活発に行なわれるため転位密度の低下と同時に再配列、つづいて転位網が形成される。

500~600°C 焼鈍では比較的乱れた分布状態が続いているがこれはこの温度では転位の移動が充分行なわれないことを示している。

転位網のような安定配列は、800°C から現われ、次第に発達した転位網が多くなり、1,100°C においては亜粒界はほとんど転位網からなり、境界の転位密度は、 $3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ まで減少している。この安定な転位配列は温度上昇につれて崩壊消滅する。これは Stiegler らがニオブウムについて¹⁵⁾、600~900°C の各温度で1時間の等時焼鈍で得た組織変化と良く一致している。

また、Fig. 4 に示したごとく一定温度で種々の時間加熱したときに観察された回復による変化は、 α 鉄を 550°C で等時焼鈍した場合¹⁶⁾ の変化過程と非常に良く類似している。

加工によって生じた、セル組織は焼鈍によって亜結晶粒になり、セル壁は転位網に変化する過程を良く示している。

転位網を構成する転位間の間隔は、焼鈍温度の上昇によって、次第に広くなることが報告されている¹⁷⁾。この現象は本試料ではあまり顕著でないが、1,100°C で焼鈍した場合の転位網は、800°C のそれよりも幾分粗い傾向が認められる。

4-2 再結晶粒発生場所

孤立した再結晶粒が生成されている場所として、旧結晶粒界近傍で、とくに比較的小さい亜結晶粒の集合している所が多い。このような場所は、試料内で大きな変形を受けやすい場所で、Cahn⁴⁾ によって示されたごとく再結晶核の発生するのに好都合な場所であることを示している。本研究ではシリコン-鉄合金⁶⁾ などにみられる、マイクロバンドは認められなかった。Fig. 8 に示すように転位密度の減少割合は高温で焼鈍するほど顕著であり、蓄積エネルギーも急減に低下する。段階焼鈍で指摘したごとく、再結晶前の予備焼鈍温度の高低が、再結晶核の発生に大きな影響をあたえている。

前述のように、高い温度での焼鈍では、回復によって試料は亜結晶粒界からなる安定な転位配列となるため、1,200°C の再結晶温度でも、再結晶粒の発生が遅れる。

4-3 再結晶粒の形成

前節で述べたごとく、再結晶粒は旧結晶粒界付近の、強く変形を受けた小さなセル組織の部分に形成される。焼鈍によって、セル組織が回復し亜結晶粒に変化する過程で再結晶核はその回りにある、方位の似ている亜結晶粒を次第に統合し、一つの大きな再結晶粒となるであろう。従って再結晶粒形成は、Hu によって示された、亜結晶粒界の消滅による合体モデル⁶⁾ によって説明される。

Li¹⁸⁾ はこの合体機構を、転位の移動に伴う亜結晶粒の回復および原子の拡散によって説明している。この理論から考えて、再結晶核発生付近の小さな亜結晶粒は拡散距離も短いため、

合体を容易にするであろう。また、これら亜結晶粒間の方位差が余り大きくないことが合体を早くするだろう。Fig. 9に再結晶粒(B)をはさんで、上下の結晶粒(A), (C)との間の方位関係を示す。(B)と(C)の間は旧結晶粒界で、(A)と(B)の間は新しく生じた結晶粒界である。試料面はすべて $\{111\}$ であるが、 $[01\bar{1}]$ の方位差は各々、 17° 、 2° であり新しく形成した結晶粒界は方位差が小さい(Fig. 9)。このことは(B)結晶粒が(A)側の亜結晶を容易に統合し更に大きい再結晶粒を形成し得ることを示す(矢印の部分の境界コントラストが次第に消失している)。

また、Fig. 6(d)に示したごとく、再結晶粒内に転位が残存しているのは、合体中に転位の消滅が充分なされないためであり、次第にこれら転位は消滅し大きな再結晶粒に成長するであろう。

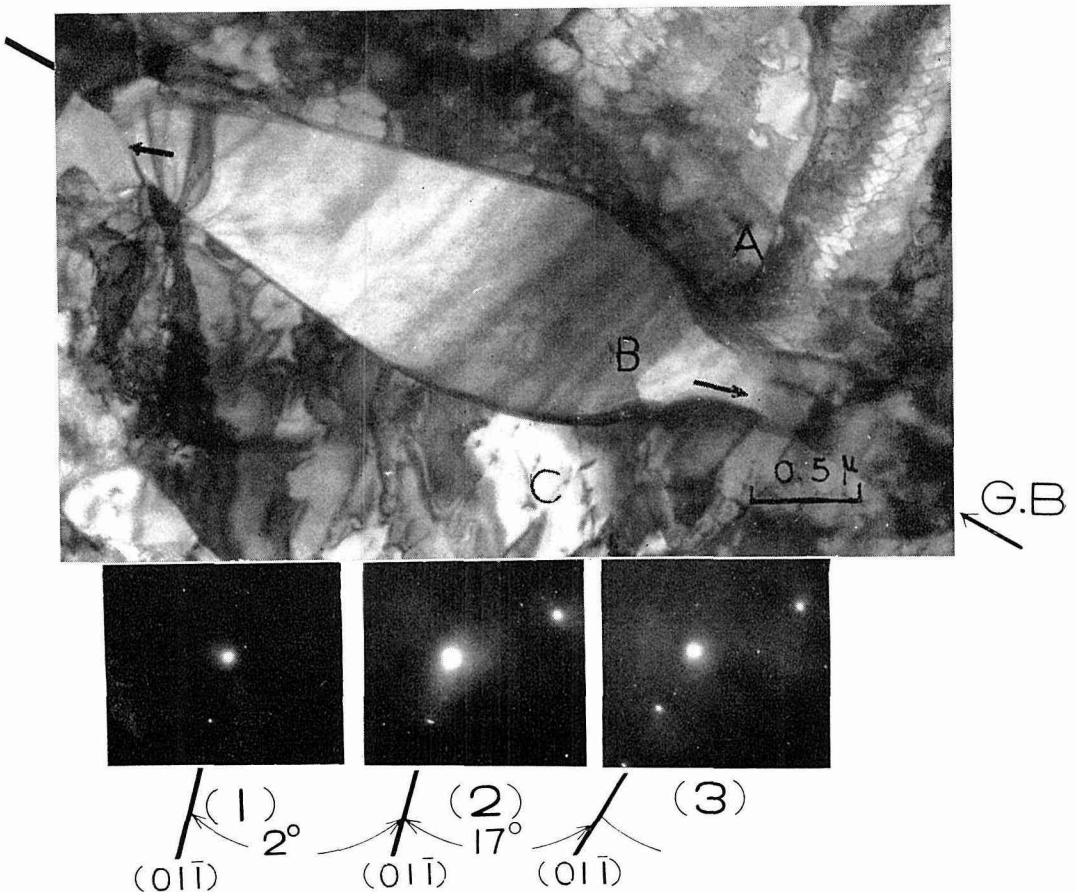


Fig. 9. Typical example of the orientation variation across a recrystallized grain near a grain boundary. The selected area diffraction pattern (1) and (3) are taken from the matrix (A) and (C). The diffraction pattern (2) is taken from a recrystallized grain (B).

5. 結 言

以上述べたごとく、タンタルの回復および再結晶過程に関する観察結果から次のことが明らかにされた。

(1) 圧延による加工組織はセル組織を示し、とくに旧結晶粒界近傍は比較的細いセル組織からなる。

(2) セル組織は焼鈍温度の上昇および焼鈍時間とともに亜結晶粒に変化し、セル壁は安定な転位網に再配列する。

(3) 孤立した初期の再結晶粒は、旧結晶粒界近傍で、小さい亜結晶粒にかこまれた領域内に認められる。

(4) 予備焼鈍によって、転位密度を減少させると再結晶粒の生成は遅れる。

(5) 再結晶粒は小さな亜結晶粒を合体して成長する。再結晶粒の面方位は圧延状態と変わらず、ともに $\{111\}$ 面のものが多い。

文 献

- 1) 長島晋一： 集合組織, (1966), 日本金属学会.
- 2) Burgers, W. G. and Louwse, P. C.: *Z. Physik*, **61** (1931), p. 605.
- 3) Brrett, C. S.: *Trans. AIME*, **137** (1940), p. 128.
- 4) Cahn, R. W.: *Proc. Phys. (London)*, A. **63** (1950), p. 323.
- 5) Ballmann, W.: *J. Inst. Metals*, **87** (1958), p. 439.
- 6) Hu, H.: *Recovery and Recrystallization of Metals*, Interscience, New York, (1963).
- 7) Bailey, J. E.: *Phil. Mag.*, **5** (1960), p. 833.
- 8) Nielson, J. P.: *Trans. AIME*, **200** (1954), p. 1084.
- 9) Fujita, H.: *J. Phys. Soc. Japan*, **16** (1961), No. 3, p. 397.
- 10) 竹山・八戸・佐藤: *J. Electron Microscopy*, **15** (1966), p. 269.
- 11) Hull, D., McLuor, I. D. and Owen, W. S.: *The Relation between Structure and Mechanical Properties of Metals*, Vol. II London, H.M.S.O. (1963), p. 476.
- 12) Read, W. T. Jr.: *Dislocations in Crystals*, (1953).
- 13) Carrington, W., Hale, K. F. and McLean, D.: *Proc. Roy. Soc. (London)*, A. **259** (1960), p. 203.
- 14) Keh, A. S. and Weissmann, S.: *Electron Microscopy and Strength of Crystals*, Interscience, New York (1963), p. 231.
- 15) Stiegler, J. O., Dubose, C. K. H., Read, R. E. Sr. and McHargue, C. J.: *Acta Met.*, **11** (1963), p. 851.
- 16) Keh, A. S.: *Direct Observation of Imperfections in Crystals*. Interscience, New York (1962), p. 213.
- 17) Hull, D.: *Electron Microscopy and Strength of Crystals*. Interscience, New York (1963), p. 291.
- 18) Li, J. C. M.: *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), p. 2958.