銅 単 結 晶 の 熱 サ イ ク ル 焼 鈍

長谷川 正* 石井良知** 辛島誠一*

Tadashi Hasegawa, Yoshitomo Ishii and Seiichi Karashima : Thermal Cyclic Annealing of Copper Single Crystals. Copper single crystals grown in vacuum (10^{-4} ~ 10^{-5} mm Hg) by the Bridgman method were annealed in vacuum ($\sim 2 \times 10^{-5}$ mm Hg) under three conditions; (1) isothermal annealing, (2) thermal cyclic annealing by a moving furnace, and (3) thermal cyclic annealing by a fixed furnace. Changes in the dislocation distribution, dislocation density and length of sub-boundaries with annealing were examined by means of the etch-pit technique.

The dislocation density and the length of sub-boundaries were decreased more significantly by thermal cyclic annealing than by isothermal annealing. The effects of thermal cyclic annealing by a moving furnace were of the same order as those of thermal cyclic annealing by a fixed furnace. In a specimen with small subgrains, the effects of annealing were smaller than in a specimen with large subgrains.

In copper single crystals with subgrains larger than a few milimeters, the dislocation densities of the order of $10^5/\text{cm}^2$ could be decreased to $\sim 10^3/\text{cm}^2$ by thermal cyclic annealing for more than 100 hr with a period of 15~30 min.

(Received June 20, 1969)

I. 緒 言

最近、北島ら⁽¹⁾は温度勾配をもつ電気炉を往復運動させ、試料内に温度勾配が存在する状態で試料を焼鈍することにより(北島ら⁽¹⁾に従ってこのような焼鈍を熱サイクル焼鈍と呼ぶことにする)、銅単結晶内の転位密度を効果的

に減少させることができることを明らかにしている。

著者らも銅単結晶の高温クリープ変形組織を調べる目的で⁽²⁾⁽³⁾種つけ Bridgman 法によって育成した銅単結晶を熱サイクル焼鈍し、転位密度の低い単結晶試料を作製した。本報ではどのような条件で焼鈍した場合にもっとも有効に転位密度を低下させることができるかということに注目しながら、熱サイクル焼鈍による転位密度の低下、およびサブ・バウンダリーの消滅の様子を調べた結果について報告する。

* 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学工学部金属材料工学科、現在：株式会社神戸製鋼所 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai. Present address : Kobe Steel Ltd., Kobe)

(1) 北島, 太田, 海江田 : 金属学会誌, **32** (1968), 164.

(2) 長谷川, 長谷川, 辛島 : 金属学会誌, **33** (1969), 185.

(3) 長谷川, 佐藤, 辛島 : 金属学会誌, **33** (1969), 1239, 1334.

II. 実験方法

市販の高純度銅(三菱金属鉱業製; 公称純度: 99.999%)から断面 5 mm×12 mm の角材を切り出し、単結晶作製用素材とした。これを高純度黒鉛鋳型(0.015% 灰分)中に埋め込んだ後、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mm Hg の真空中で種つけ Bridgman 法によって単結晶とした。結晶成長速度は 25 mm/hr, 14 mm/hr の 2 種類である。

このようにして得た単結晶から自家製の無ひずみ切断器を用いて (111) 面に平行な観察面を切り出し、つぎに切り出した観察面を約 $\pm 2^\circ$ の精度で (111) 面に平行になるように平滑に仕上げた。そのことは後述のエッチ・ピットの形がほぼ正三角形になることにより確認した。

このようにして得た単結晶試料を 3 種類の焼鈍法、すなわち、(1) 定温焼鈍、(2) 温度勾配をもつ電気炉を往復運動させる熱サイクル焼鈍(以下「移動炉熱サイクル焼鈍」と呼ぶ)、および (3) 電気炉を固定しておいて炉の温度を周期的に上下させる熱サイクル焼鈍(以下「固定炉熱サイクル焼鈍」と呼ぶ)により焼鈍した。なお、(1) および (3) の焼鈍においては、試料は電気炉の均熱部においた。使用した焼鈍炉は北島ら⁽⁴⁾が使用したものとはほぼ同様であり、焼鈍は約 2×10^{-5} mmHg の真空中で行なった。

Fig. 1 には熱サイクル焼鈍における試料内の温度変化を周期 30 min の場合について示す。最高および最低温度はそれぞれ、1050°C および 850°C であり、採用した周期は移動炉熱サイクル焼鈍で 15 min, 30 min, 120 min の 3 種

Fig. 1 Temperature change in the specimen during the thermal cyclic annealing with a period of 30 min

類、固定炉熱サイクル焼鈍で 30 min, 120 min の 2 種類である。なお、定温焼鈍は焼鈍炉の中央に試料を固定し、1050°C で行なった。

焼鈍後の試料は炉中冷却し、リン酸-クロム酸電解液で電解研磨した後、Livingston 液⁽⁴⁾で腐食した。そして (111) 面におけるサブグレイン内およびサブ・バウンダリーでの転位の分布状態とその密度、ならびにサブ・バウンダリーの長さの焼鈍時間に対する変化を検討した。観察視野の面積は約 5 mm×17 mm である。

Table 1 には本実験で用いた単結晶試料の番号、焼鈍方法、焼鈍前のサブグレインの大きさ、サブグレイン内の転位密度 ρ_s 、ならびに全転位密度[†] ρ_a を示す。試料番号を示す記号のうち最初の M, F, I はそれぞれ移動炉熱サイクル焼鈍、固定炉熱サイクル焼鈍および定温焼鈍を、つぎの 15, 30, 120 はそれぞれ熱サイクル周期(単位は min)を、最後の L, S はそれぞれサブグレインの大小を示している。

III. 実験結果ならびに考察

1. 定温焼鈍と熱サイクル焼鈍との比較

Photo. 1 (a) ~ (d) には試料 I-L の同一視野における転位分布の定温焼鈍による変化を示す。写真 (a) は焼鈍前の腐食写真であり、転位密度は $\rho_s = 4.6 \times 10^4/\text{cm}^2$, $\rho_a = 6.2 \times 10^4/\text{cm}^2$ である。写真 (b), (c), (d) はそれぞれ、5, 10, 50 hr 焼鈍後の腐食写真を示すが、転位密度はそれぞれ $\rho_s = 3.9 \times 10^4/\text{cm}^2$, $\rho_a = 4.6 \times 10^4/\text{cm}^2$; $\rho_s = 3.0 \times 10^4/\text{cm}^2$, $\rho_a = 3.8 \times 10^4/\text{cm}^2$; $\rho_s = 2.3 \times 10^4/\text{cm}^2$, $\rho_a = 2.7 \times 10^4/\text{cm}^2$ である。このように焼鈍によってサブグレイン内転位密度および全転位密度いずれも減少しサブ・バウンダリー量も減ってゆくが、それらの減少の割合は後述の熱サイクル焼鈍の場合にくらべて小さい(Figs. 2, 3, 4 参照)。また、写真 (a) において矢印で示したサブ・バウンダリーはその後の焼鈍によって消滅しているが、一方、北島らの報告⁽⁴⁾にもあるように、写真 (c) の矢印で示したようなサブ・バウン

Table 1 Annealing conditions and specimens used in the experiments

Annealing method	Designation	Subgrain size (mm)	Dislocation densities before annealing (cm^{-2})		Type of furnace	Period (min)
			ρ_s	ρ_a		
Thermal cyclic annealing	M- 15-L	1	5.5×10^4	6.6×10^4	moving	15
	M- 30-L	7	7.1×10^4	8.2×10^4	moving	30
	M- 30-S	0.15	3.8×10^5	7.3×10^5	moving	
	F- 30-L	12	5.8×10^4	6.5×10^4	fixed	
	F- 30-S	0.15	4.2×10^5	7.2×10^5	fixed	120
	M-120-L	0.7	5.1×10^5	5.5×10^5	moving	
	F-120-L	1.5	4.4×10^5	4.9×10^5	fixed	
Isothermal annealing	I - L	1.5	4.6×10^4	6.2×10^4		

ρ_s : dislocation density within subgrains, ρ_a : average density of dislocations within subgrains and those in sub-boundaries

(4) J.D.Livingston: *Direct Observation of Imperfections in Crystals*, Interscience, New York, (1962), p.115.

† サブグレイン内の転位とサブ・バウンダリーを構成している転位とを加えた場合の転位密度。

Photo.1 Micrographs showing the change in the distribution of etch-pits in specimen I-L (isothermally annealed). Each photograph shows the same area

(a) Before annealing	$\rho_s = 4.6 \times 10^4/\text{cm}^2$, $\rho_a = 6.2 \times 10^4/\text{cm}^2$
(b) After annealing for 5 hrs	$\rho_s = 3.9 \times 10^4/\text{cm}^2$, $\rho_a = 4.6 \times 10^4/\text{cm}^2$
(c) After annealing for 10 hrs	$\rho_s = 3.0 \times 10^4/\text{cm}^2$, $\rho_a = 3.8 \times 10^4/\text{cm}^2$
(d) After annealing for 50 hrs	$\rho_s = 2.3 \times 10^4/\text{cm}^2$, $\rho_a = 2.7 \times 10^4/\text{cm}^2$

Fig.2 Effects of the total time of thermal cyclic annealing on the dislocation density within subgrains

Fig.3 Effects of the total time of thermal cyclic annealing on the average dislocation density

ダリーが新たに形成されているのが認められる。また、正負の刃状転位に対応する白と黒のエッチ・ピット対⁽⁴⁾は50 hr 焼鈍後においても多く認められる(写真(d)の矢印)。

Photo.2 (a) ~ (d) には試料 M-30-L の同一視野における転位分布の移動炉熱サイクル焼鈍による変化を示す。写真(a)は焼鈍前の腐食写真であり、 $\rho_s = 7.1 \times 10^4/\text{cm}^2$, $\rho_a = 8.2 \times 10^4/\text{cm}^2$ である。写真(b), (c), (d) はそれぞれ、10, 25, 105 hr 焼鈍後の腐食写真であるが、転位密度はそれぞれ、 $\rho_s = 2.6 \times 10^4/\text{cm}^2$, $\rho_a = 3.1 \times 10^4/\text{cm}^2$; $\rho_s = 1.2 \times 10^4/$

cm^2 , $\rho_a = 1.6 \times 10^4/\text{cm}^2$; $\rho_s = 1.9 \times 10^3/\text{cm}^2$, $\rho_a = 1.9 \times 10^3/\text{cm}^2$ である。このように、熱サイクル焼鈍による転位密度の減少の割合は前述の定温焼鈍の場合にくらべて極めて大きい(Figs.2, 3 参照)。また、焼鈍前から存在していたサブ・バウンダリーは熱サイクル焼鈍によって急速に崩壊し(写真中矢印, Fig.4 参照)、定温焼鈍でみられたようなサブ・バウンダリーの新たな形成はほとんど認められなかった。また、白と黒のエッチ・ピット対は焼鈍初期においては比較的多く認められたが、50 hr 以上焼鈍が進行した状態ではほとんど認められなかった。

Fig. 4 Effects of the total time of thermal cyclic annealing on the total length of sub-boundaries

2. 焼鈍条件および焼鈍前のサブグレインの大きさと転位密度の低下

Figs. 2, 3, 4 はそれぞれ、サブグレイン内の転位密度、全転位密度、ならびにサブ・バウンダリーの長さの焼鈍時間に対する変化を、本実験で用いたすべての試料について示したものである。

まず初めに、移動炉熱サイクル焼鈍と固定炉熱サイクル焼鈍とを比較する。Figs. 2, 3, 4 においてそれぞれ、M-30-L と F-30-L, M-30-S と F-30-S, M-120-L と F-120-L とを比較するとわかるように、移動炉、固定炉いずれの焼鈍

Photo. 2 Micrographs showing the change in the distribution of etch-pits in specimen M-30-L (annealed by thermal cyclic annealing). Each photograph shows the same area

(a) Before annealing	$\rho_s = 7.1 \times 10^4 / \text{cm}^2$, $\rho_a = 8.2 \times 10^4 / \text{cm}^2$
(b) After annealing for 10 hrs	$\rho_s = 2.6 \times 10^4 / \text{cm}^2$, $\rho_a = 3.1 \times 10^4 / \text{cm}^2$
(c) After annealing for 25 hrs	$\rho_s = 1.2 \times 10^4 / \text{cm}^2$, $\rho_a = 1.6 \times 10^4 / \text{cm}^2$
(d) After annealing for 105 hrs	$\rho_s = 1.9 \times 10^3 / \text{cm}^2$, $\rho_a = 1.9 \times 10^3 / \text{cm}^2$

以上述べた結果から熱サイクル焼鈍は定温焼鈍にくらべ転位密度の低下、ならびにサブ・バウンダリーの消滅に対して有効な焼鈍方法であることがわかる。また、定温焼鈍においては長時間焼鈍後においても安定配列をとった正負の刃状転位対が認められたのに対し、熱サイクル焼鈍ではそれらがほとんど認められなかった。したがって、北島ら⁽¹⁾も指摘しているように、熱サイクル焼鈍においては結晶内に過剰空孔が形成され、それによって転位の上昇運動が活発に起こり、転位密度が急速に低下するものと考えてよからう。

においてもすべての観測量はほぼ同様に变化している。また、固定炉熱サイクル焼鈍におけるサブグレイン内およびサブ・バウンダリーでの転位の分布状態の変化は前節の試料 M-30-L の場合とほぼ同様であり、両焼鈍方法で特に異なっている点は認められなかった。

ところで北島ら⁽¹⁾は、遠く離れた (たとえば転位密度が $10^4 / \text{cm}^2$ のときには 100μ 程度) 異符号の刃状転位同士が合一消滅するためには転位同士の相互作用、あるいは熱応力に起因する転位の迂り運動のほか、長距離にわたっての転位の上昇運動の方向を規定している因子が必要であると考

えている。そして、それらの因子として電気炉を往復運動させることによって生じる試料内の温度勾配および温度変化などを挙げている。ところが本実験においては、前述したように移動炉と固定炉で結果にほとんど差異が認められなかった。したがって、転位同士の相互作用、あるいは焼鈍中における熱応力に起因する転位のじり運動とともに、試料の温度変化⁽¹⁾⁽⁴⁾それ自体が転位の上昇運動を媒介として転位密度の低下に有効に作用しているものと考えてよからう。

さて熱サイクル周期についてであるが、Figs.2, 3, 4 において M-15-L, M-30-L および M-120-L, あるいは F-30-L と F-120-L とを比較すると明らかなように、同じ焼鈍時間に対して実験の範囲内では周期を短くし、できるだけ多くの熱サイクルを与えることが転位密度の低下およびサブ・バウンダリーの消滅に対して有効である。

つぎに、焼鈍前に存在していたサブグレインの大小が転位密度の低下にどのように影響しているかについてみる。

Photo.3 (a) ~ (d) には最初のサブグレインが小さい試料 M-30-S の同一視野における転位分布の熱サイクル焼鈍による変化を示す。写真 (a) は焼鈍前の腐食写真であり、 $\rho_s = 3.8 \times 10^5/\text{cm}^2$, $\rho_a = 7.3 \times 10^5/\text{cm}^2$ である。写真 (b), (c), (d) はそれぞれ、10, 25, 100 hr 焼鈍後の腐食写真であり、

サブグレインによって転位密度の減少の程度はかなり異なっているが、平均的な転位密度はそれぞれ、 $\rho_s = 1.0 \times 10^5/\text{cm}^2$, $\rho_a = 4.0 \times 10^5/\text{cm}^2$; $\rho_s = 5.5 \times 10^4/\text{cm}^2$, $\rho_a = 3.4 \times 10^5/\text{cm}^2$; $\rho_s = 3.2 \times 10^4/\text{cm}^2$, $\rho_a = 3.4 \times 10^5/\text{cm}^2$ である。Photo.2 の場合とくらべて転位密度の低下の割合は小さい。また、100 hr 焼鈍後においても極めて多くのサブ・バウンダリーが認められる。すなわち、Figs.2, 3, 4 の M-30-L と M-30-S, F-30-L と F-30-S とを比較してもわかるように、最初のサブグレインが小さい試料においては、それが大きい試料におけるよりも転位密度の低下の割合は小さく、さらにサブ・バウンダリーの消滅も起りにくい。

Photo.3 (b), (c) において白あるいは黒のエッチ・ピットがある一定の領域にかたまっていることから、サブグレインの大小によるこのような差異は結晶育成時に試料内に導入された転位の性質に起因し、14 mm/hr で成長させたサブグレインの大きい試料では異符号の転位がほぼ同数ずつ試料内に導入されるのに対して、25 mm/hr で成長させたサブグレインの小さい試料では同符号の過剰転位が多数導入されるためとも考えられるが、詳しいことは現在のところ不明である。

Photo.3 Micrographs showing the change in the distribution of etch-pits in specimen M-30-S (annealed by thermal cyclic annealing). Each photograph shows the same area

- (a) Before annealing $\rho_s = 3.8 \times 10^5/\text{cm}^2$, $\rho_a = 7.3 \times 10^5/\text{cm}^2$
- (b) After annealing for 10 hrs $\rho_s = 1.0 \times 10^5/\text{cm}^2$, $\rho_a = 4.0 \times 10^5/\text{cm}^2$
- (c) After annealing for 25 hrs $\rho_s = 5.5 \times 10^4/\text{cm}^2$, $\rho_a = 3.4 \times 10^5/\text{cm}^2$
- (d) After annealing for 100 hrs $\rho_s = 3.2 \times 10^4/\text{cm}^2$, $\rho_a = 3.4 \times 10^5/\text{cm}^2$

3. サブ・バウンダリーの消滅について

Photo. 4 (a) ~ (d) は試料 M-15-L の観察面全面を示す合成写真である。写真 (a), (b), (c), (d) はそれぞれ焼鈍前, 12.5, 25, 100 hr 焼鈍後の腐食写真である。焼鈍前にみられるサブ・バウンダリーにはエッチ・ピットの並びが不揃いなものが多いが、焼鈍によってそれらは一列に規則正しく配列するようになると同時に、サブ・バウンダリーの長さも減少する。

Photo. 4 Micrographs showing the disappearance of sub-boundaries⁵ due to thermal cyclic annealing in specimen M-15-L. Each photograph shows the same area
(a) Before annealing; (b) After annealing for 12.5 hr
(c) After annealing for 25 hr; (d) After annealing for 100 hr

Photo. 5 Enlarged photograph of Photo. 4 showing the distribution of etch-pits near sub-boundaries indicated by A and B in Photo. 4

Photo. 5 は Photo. 4 (c) 中で記号 A, B をつけた崩れかかったサブ・バウンダリーおよびその周辺の拡大写真である。Livingston 液⁽⁴⁾および Young 液⁽⁵⁾の組成を少し変えた腐食液⁽⁶⁾の 2 種類を併用することによって、各エッチ・ピットに対応する転位の種類を決定することができるということが報告されている⁽⁶⁾。本実験においてもこの方法を利用することにより、Photo. 5 に現われているエッチ・ピットに対応する転位の種類を決めることができた。すなわち、記号

A をつけた崩れかけたサブ・バウンダリーの中央部に存在する黒いエッチ・ピット (たとえば写真中記号 b で示したものは負の刃状転位に、その周囲に分散している白いエッチ・ピット (たとえば写真中記号 W₁ 近傍に存在するものは正の刃状転位、あるいはラセン転位に近い転位に対応している。一方、記号 B をつけた白いエッチ・ピットから成るサブ・バウンダリーは正の刃状転位から成る小傾角境界であり、サブ・バウンダリー B の上端からサブ・バウンダリー A に向かって放射状に散らばっている白いエッチ・ピット (写真中記号 W₂ 近傍に存在するもの) の多くは正の刃状転位に対応するものと思われる。したがって、Photo. 4 におけるサブ・バウンダリー A と B との消滅は、負の刃状転位から成るサブ・バウンダリー A と正の刃状転位から成るサブ・バウンダリー B との相互作用によって起ったと考えるのが妥当なように思われる。また、Photo. 4 (b) 中のサブ・バウンダリー C と D とはその後の焼鈍により合体し、Photo. 4 (c) ではサブ・バウンダリー E になったように思われる。

このように、サブ・バウンダリーの消滅には個々のサブ・バウンダリーが単独で崩壊していく過程 (たとえば Photo. 2 (a), (b) の矢印) だけではなく、サブ・バウンダリー間の相互作用の結果、サブ・バウンダリー同士が合体したりあるいは消滅したりしていく過程も実際に起っているものと推定される。このようなサブ・バウンダリーの相互作用については、最近透過電子顕微鏡観察による結果が報告されているが⁽⁷⁾、さらに詳しいことについては今後の研究にまたなければならない。

IV. 総 括

転位密度が $10^4 \sim 10^5/\text{cm}^2$ の銅単結晶を作製し、それらの単結晶について定温焼鈍、移動炉熱サイクル焼鈍および固定炉熱サイクル焼鈍を行なった。そして、転位の分布状態とその密度、ならびにサブ・バウンダリーの長さの焼鈍時間に対する変化を腐食法を用いて調べた。転位密度の低

(5) F. W. Young, Jr. : J. Appl. Phys., **32** (1961), 192.

(6) K. Marukawa : Jap. J. Appl. Phys., **6** (1967), 944.

(7) H. Fujita : J. Phys. Soc. Japan, 投稿中.

下およびサブ・バウンダリーの消滅に関して得られた主な結果はつぎのとおりである。

- (1) 熱サイクル焼鈍は定温焼鈍にくらべて著しい効果がある。
- (2) 移動炉熱サイクル焼鈍と固定炉熱サイクル焼鈍とでは、その効果にほとんど差異は認められない。
- (3) 小さいサブグレインをもつ試料における効果は、大

きいサブグレインをもつ試料の場合にくらべて小さい。

- (4) サブグレインの大きさが数 mm 以上の単結晶を製作し、そのような単結晶に周期が 15~30 min の移動炉あるいは固定炉による熱サイクル焼鈍を 100hr 以上行なうことによって、転位密度が $\sim 10^3/\text{cm}^2$ 程度の銅単結晶を得ることができた。