銅の再結晶温度と溶質元素

堀 茂徳* 田井英男* 片山博彰**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 12 (1981), pp. 1223~1228

Recrystallization Temperatures of Dilute Copper Alloys

Shigenori Hori*, Hideo Tai* and Hiroaki Katayama**

Effects of certain solute elements on the recrystallization temperature of copper have been studied by X-ray, micro-hardness and electrical resistivity measurements. Specimens of copper alloys containing solute elements of 0.01-0.3 at% were melted and cast *in vacuo*, and cold rolled to 90% reduction. The recrystallization temperatures (the half softening temperatures) of these alloys were obtained from micro-hardness measurements after annealing for 7.2 ks at various temperatures.

All solute elements raised the recrystallization temperature of copper with increase in their contents. The most pronounced influence on the recrystallization temperature was found to be associated with addition of elements which have the much larger linear size factor and the smaller maximum solid solubility. When the electrical resistivity change with cold rolling, $\Delta\rho_W$, was divided into the two parts of the decrement of resistivity during the recovery process, $\Delta\rho_E$, and the decrement during the recrystallization process, $\Delta\rho_R$, strong correlation between the recrystallization temperature and $\Delta\rho_E/\Delta\rho_W$ was indicated. From these experimental results, the magnitude of the increase in the recrystallization temperature seems to be related to the binding energy of solute atoms with vacancy and dislocation.

(Received May 2, 1981)

I. 緒 言

高純度金属の再結晶温度は低く微量の不純物原子によって際立った影響をうける。Antonione ら⁽¹⁾は鉄に周期律表第4周期元素を添加して再結晶に対する影響を調べて、添加する元素の原子番号が鉄からはなれるほど、再結晶温度は高くなることを示した。しかし、溶媒金属として銅を用いた彼らの類似の研究⁽²⁾においては、必ずしも同様な結果は得られなかった。永井ら⁽³⁾は、銅に6種の元素をそれぞれ1%添加した場合の再結晶温度が、溶媒金属の銅中への最大固溶度とよい相関をもつとしたが、1%添加では銅の最大固溶限を越える元素もあって、固溶原子のみの影響を示したともいえない。古くは、Smart⁽⁴⁾やPhillips ら⁽⁵⁾も銅に数種の元素を添加することによる再結晶速度のちがいを研究したが、系統的にまとめられてはいない。

このように、加工した純銅の軟化温度に対する添加元素、特に溶質原子の影響についての研究は、多くの関心もたれて研究されて来たが、各研究結果はまちまちであり^{(6)~(8)}、結果の解釈も異なり明確になっていないといえ

ない。これは、それぞれの研究における添加元素の種類が限られていること、および添加元素の溶媒金属への固溶と析出とが、からんでいるなどによると思われる。

金属の再結晶温度の資料は加工金属の軟化焼鈍にとって大切であり、特に焼鈍工程の連続自動化に必要である。また加熱に伴う格子欠陥の高温安定性、溶質原子との相互作用の見地からも重要な問題を含んでいる。本研究は溶媒金属として溶質原子の固溶限の広い銅を選び、主として周期律表第4および5周期に属して銅への固溶限の比較的広い元素13種を選んで強加工後の軟化温度を詳しく調べたものである。

II. 試料および実験方法

電気銅と高純度金属とを用いて高周波真空溶解炉で母合金を溶製し、これを用いて周期律表第4、第5および第6周期の13元素を銅中に添加した。試料の調製は真空中で行い、40 mm 厚の铸塊に铸込んだ。この铸塊を1073 Kで7.2 ks均質化のための焼鈍を行い、厚さ15 mmまで熱間鍛造、続いて10 mmまで冷間圧延し、ここで結晶粒度を

* 大阪大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

** 大阪大学大学院、現在：久保田鉄工株式会社 (Graduate School, Osaka University, Suita. Present address: Kubota, Ltd., Amagasaki)

調整した。この焼鈍は真空中で行い、結晶粒径が約100 μm となるように870~970 Kで種々な時間加熱し水冷した。

Table 1は作製した43種の試料のうちそれぞれの添加元素の中で添加量の低い試料について不純物を化学分析した結果である。銅への固溶限が極端に低く、かつ軟化温度への影響の大きいとされているBi, Sb, Pb⁽⁹⁾は可及的に少なく抑えられている。

Table 1 Chemical composition of Cu alloys (at ppm).

Element at ppm	Sn	Pb	Fe	Bi	Ni	Ag	Sb	As	Si	S	O	N
Cu (Vacuum melted)	<1	0	2	<1	2	4	0	0	2	18	48	9
Cu-0.007 Zn	0	0	7	<1	1	3	0	0	11	—	20	2
Cu-0.052 Sb	1	<1	9	<1	4	4	520	2	5	—	91	9
Cu-0.024 Ag	<1	<1	6	<1	3	240	<1	0	7	—	—	9
Cu-0.051 Cd	<1	0	7	<1	2	5	<1	<1	9	—	52	5
Cu-0.022 In	<1	0	8	<1	2	3	<1	0	7	—	—	5
Cu-0.093 As	0	0	2	<1	3	3	0	930	0	—	—	—
Cu-0.034 Sn	340	0	6	<1	2	4	0	0	2	—	—	13
Cu-0.028 Zr	<1	<1	14	<1	1	1	0	0	0	—	—	—

これらの試料は1パスの圧下率をすべて5%と決めて室温で90%まで冷間圧延したあと、約200 Kのドライアイス中で保存した。次にこれらを種々な温度で7.2 ks焼鈍し、微少硬度測定を行った。加熱は520 Kまではシリコン油中で、それ以上の温度は塩浴を用いた。電気比抵抗は厚さ0.3 mm、幅3 mm、長さ100 mm (加工度90%)の試片を4端子法で液体窒素温度で測定した。圧延後の集合組織はシュルツ法(反射法)により、全自動極点図型記録装置(理学電機製)を用い測定した。

III. 実験結果

1. 冷間加工状態の性質

純銅および銅に0.2%程度までの種々の溶質原子を添加したものを90%加工して組織観察したが溶質原子のちがいによる差異は見られなかった。硬度は純銅がわずかに低く微量の溶質原子の種類および量によりわずかに変化した。各試料の加工硬化量についてみるとほとんど差がなかった。引張性質には試料による有意な差が現われな

った。焼鈍状態の比抵抗値は各溶質原子の量に対してNordheimの法則を満たして変化し、加工硬化状態の比抵抗値も元素により異なり、加工硬化状態と焼鈍状態との差、つまり加工により増加した比抵抗値は添加した溶質原子の種類により著しく異なった。これは微量の溶質原子を添加すると加工により導入される格子欠陥に大きな差異を生ずることを示すものである。これと各溶質原子による再

結晶温度との関連についてはあとで考察する。

つぎに圧延集合組織のちがいが再結晶の進展に影響するといわれるので⁽¹⁰⁾、純銅および銅にGa, Ge, In, AuおよびSnを添加した試料の集合組織を調べた。Fig.1はその例で極点図は対称性がよく、いずれの試料でも(123)[$\bar{2}11$]の優先方位をもち、本実験の範囲内では添加溶質原子による差異はみられなかった。

2. 再結晶温度と添加元素の物性値との関係

はじめに等時焼鈍による軟化曲線を求めた。すべての試料について軟化率と顕微鏡組織から求めた再結晶率とはよく対応した。いま各曲線の1/2軟化の温度を求めて再結晶温度とし、これを添加量に対して示すとFig.2となる。再結晶温度は実験したすべての試料で銅の再結晶温度である427 Kよりも高く、かつ、どの元素の場合も添加量が増すと高くなった。Zn, Crなどのように再結晶温度は添加量とともにほぼ直線的に高くなるものがあるが、微量の添加で再結晶温度は著しく高くなるが、その後は変化の少ない

Fig.1 (111) pole figures of cold rolled (90%). (a) Cu, (b) Cu-0.044 at% Ge and (c) Cu-0.034 at% Sn alloys.

ものもある。ここで0.05および0.1%添加したときの再結晶温度と純銅のそれとの差(ΔT_R)と、添加各元素と純銅との原子サイズ(最近接原子間距離)の差との関係を調べたところ相関係数は0.65および0.59と低かった。ただしZrを添加した試料の ΔT_R については外そうした値をとった。King⁽¹¹⁾は2元素について格子定数の組成依存性のデータから、固溶体中での溶質の原子サイズを求めて Linear Size Factor (LSF) としてまとめた。Fig.3は各溶質の LSF と ΔT_R との関係で、相関係数は原子サイズの場合より高

Fig.2 Effect of solute elements on recrystallization temperature of Cu.

Fig.3 Relation between linear size factor of solute atom and increment of recrystallization temperature.

くなり0.05%添加したときの ΔT_R をとると0.79を与えた。永井ら⁽³⁾はCuにZr, Cr, Cd, Ag, Co およびNiを1%添加して再結晶温度を調べ、銅中への最大固溶度の小さい溶質を含む合金では ΔT_R が高いとした。Zr, Cr, Cd, Agの本実験の0.1%添加時の ΔT_R と最大固溶度の対数との関係では相関係数-0.89であった。しかしFig.4で示す試験したすべての元素についての相関係数は約-0.74とやや低くなった。永井らのデータから求めた相関係数は

Fig.4 Relation between maximum solid solubility of solute atom and increment of recrystallization temperature.

Fig.5 Increment of recrystallization temperature of Cu alloys plotted as a function of the atomic number of the solute elements. (Fe, Co and Ni: J.S. Smart Jr.⁽⁶⁾, 75% reduction.)

約 -0.93 で本結果とは異なるが、これは用いた添加元素の数が異なることおよび添加量が 1% と大きな差があることによるとと思われる。

Fig. 5 は ΔT_R を添加元素の原子番号によって図示したものである。鉄に第 4 周期元素を加えた結果⁽¹⁾と類似して、溶媒金属が銅の場合にも第 4 周期元素では、上に凹形の傾向をもつ。第 5 周期元素ではその傾向が異なる。

以上のように微量の元素添加による銅の再結晶温度の上昇は、添加した金属元素のある種の物性値とはかなりの程度の相関があることが知られた。これらの相関係数から考えて ΔT_R を決めるものにいくつかの因子のあることが考えられる。

3. 電気抵抗測定

冷間加工によって導入された空孔、転位などの格子欠陥は合金の電気抵抗を増大させる。**Fig. 6** は加工による比抵抗増大量 ($\Delta\rho_w$) を液体窒素温度で測定したものである。銅について加工度 70% と 90% でみると加工度の高い方が $\Delta\rho_w$ が大となり、それにつれて再結晶温度も低くなっている。Cu-Ge, Cu-Sn 合金についても同様である。しかし同一加工度の合金についてみると $\Delta\rho_w$ の大なるものほど再結晶温度は高く、 $\Delta\rho_w$ が大きい場合に再結晶温度は低くなると単純にはいえない。加工金属の加熱においては回復過程と再結晶の過程に分けて考えることができる。前者に相応する抵抗変化 $\Delta\rho_E$ と再結晶中に变化する抵抗値 $\Delta\rho_R$ とすると

$$\Delta\rho_w = \Delta\rho_E + \Delta\rho_R \quad (1)$$

とすることができ、この両者は厳密に分離して測定することはできないが、等温焼鈍における比抵抗の時間に対する減少は **Fig. 7** のように表わされる。図から直線領域では

$$\Delta\rho = n \log t + \rho_0 \quad (2)$$

n の値は焼鈍温度が高くなるとやや大きくなる。この直線関係が成立している範囲内では顕微鏡的には再結晶粒がみ

Fig. 6 Relation between change in electrical resistivity with cold rolling ($\Delta\rho_w$) and recrystallization temperature.

られなかった。いま比抵抗の変化が直線的である範囲が回復の段階で、はずれるところが再結晶の開始とすると、このときの比抵抗値は焼鈍温度によってほとんどかわらず一定であるといえる。この再結晶の開始の焼鈍時間と温度の関係から銅の活性化エネルギーを求めると 118 kJ/mol となり、従来の結果⁽⁵⁾⁽¹²⁾と一致する。本研究で再結晶温度は 7.2 ks の焼鈍時について求めたが、再結晶の活性化エネルギーを 118 kJ/mol として 3.6 ks または 1.8 ks としたときの再結晶温度は 9 K または 20 K 上るにすぎない。

Fig. 8 (a), (b) に Sn および Ge 添加合金の結果を例示し

Fig. 7 Change in electrical resistivity of Cu during isothermal annealing at various temperatures after cold rolling.

Fig. 8 Change in electrical resistivity of (a) Cu-0.034at%Sn and (b) Cu-0.044at%Ge during isothermal annealing at various temperatures after cold rolling.

た。Sn 添加合金では $\Delta\rho_E$ は大きい Ge 添加合金では $\Delta\rho_E$ が小さく $\Delta\rho_R$ が大きいことがわかる。そして両合金とも直線からはずれる抵抗値、および再結晶後の抵抗値は、純銅の場合と同様にいずれも焼鈍温度に依存せずほぼ一定値を示した。そこで回復および再結晶過程の抵抗変化量を各添加元素の量に対して示すことができる。Fig. 9 は Ge, Au, In および Sn 添加の場合についての結果を示す。図からわかるように、Ge 添加によっては加工によって増大する抵抗値 $\Delta\rho_W$ はわずかに増加する。そして $\Delta\rho_E$ はほとんどかわらず、 $\Delta\rho_R$ が Ge 量ともやや増すようである。Au, Sn 添加の場合には、 $\Delta\rho_W$ は添加量が高いと高くなり、 $\Delta\rho_E$ も同様に増大し、 $\Delta\rho_R$ は添加量にほとんど依存しないことがわかる。このようにして各添加元素、各添加量について $\Delta\rho_W$, $\Delta\rho_E$ および $\Delta\rho_R$ を求めることができる。Fig. 10 には加工による全抵抗増加量 ($\Delta\rho_W$) に対する回復過程で放出される抵抗 ($\Delta\rho_E$) の比、すなわち $\Delta\rho_E/\Delta\rho_W$ を再結晶温度に対して示したものである。図中には加工度

Fig. 9 Change in electrical resistivity of Cu alloys as a function of solute content. $\circ, \Delta, \nabla, \square, \diamond$: $\Delta\rho_W$ (Change in electrical resistivity with cold rolling.) $\bullet, \blacktriangle, \blacktriangledown, \blacksquare, \blacklozenge$: $\Delta\rho_R$ (Change in electrical resistivity during recrystallization.) $\Delta\rho_E (= \Delta\rho_W - \Delta\rho_R)$ indicates change in electrical resistivity during recovery.

Fig. 10 Relation between $\Delta\rho_E/\Delta\rho_W$ and recrystallization temperature.

90%の合金のみでなく、加工度 70%の合金についても●印で記入した。添加元素の種類、量および冷間加工度のちがいによらず再結晶温度の変化量は $\Delta\rho_E/\Delta\rho_W$ によって一義的に決まりそうである。

IV. 考 察

以上のように、微量の元素を添加することによる銅の再結晶温度の上昇は、添加した金属元素のある種の物性値とはかなり良い相関をもつことが知られた。しかしこれまでの結果によれば、特定の物性値が再結晶温度の上昇と厳密に対応するというものではなかった。これまででも多くの研究において再結晶温度におよぼす溶質元素の効果を添加金属の物性値で整理した研究はあったが、良好な相関関係の存在する理由についてはほとんど考察されていない。

金属を塑性変形すると多数の格子欠陥が導入され比抵抗は増大する。これらの格子欠陥は焼鈍により、回復と再結晶の過程を経て消失し、 $\Delta\rho_W$ は失われる。この導入された欠陥は原子空孔と転位であると考えられる。すなわち、加工後の焼鈍により空孔は熱エネルギーを得て Sink で消えようとし、つづいて転位も上昇運動によって減少するであろう。このとき原子空孔の助けを必要とし、ここで原子空孔と結合する溶質原子があれば空孔をとらえ、したがって転位の上昇運動、再配列もおくれ再結晶温度もより高温となるであろう。それゆえ銅中での原子空孔と溶質原子との結合エネルギーの正確な値を知る必要があるが、本研究で用いた各元素について現在までに実測されたものはない。Hasiguti⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾は Al 中の Si, Cu, Zn, Ge などとの結合エネルギー (E_b) について次式で与えられるとした。

$$E_b = E_0 + (Z_i - Z_{Al}) E_z + \frac{d_i - d_{Al}}{d_{Al}} \cdot E_d \quad (3)$$

ここで Z_{Al} および Z_i は Al および溶質原子の価電子数、 d_{Al} および d_i は Al および溶質原子の原子直径、 E_0, E_z および E_d は定数である。銅を溶媒金属とした場合にもこの式が成立するとしても、 E_0, E_z および E_d の定数が与えられないと E_b は求められないが、溶媒原子と価電子数および原子直径の差の大きい溶質原子の E_b は大きいということができよう。Fig. 3 の溶質原子の寸法の差および Fig. 5 の原子番号に対する整理である程度のよい関連がみられたのは、これら原子と原子空孔の結合エネルギーの大きさにもとづいているのではないと思われる。ここで溶媒、溶質原子の大きさおよび価電子数の差が大きいと溶質原子の最大固溶度が小さくなることは Hume-Rothery 則として知られており、再結晶温度と本実験で得られた再結晶温度と溶質原子の原子番号、LSF および最大固溶度との間には互いに深い関係があるといえる。

Cottrell⁽¹⁵⁾によれば、寸法効果による刃状転位と溶質原子との結合エネルギーは溶媒原子と溶質原子の大きさの差に比例し、電気的相互作用にもとづく溶質原子と転位との結合エネルギーは、溶媒原子と溶質原子の価電子数の差に

比例するとした。これらの転位との結合エネルギーの大きな溶質原子はサブグレインの形成、合体およびそれらの成長を抑制し、銅の再結晶温度を高めることになると考えられる。ここで Fig.10 でみたように、再結晶温度が高いものでは回復中の比抵抗変化量が大きい。これは現象的には再結晶核の生成し難いことを示し、その結果、再結晶の駆動力は一層低減することになる。

V. 結 言

銅に 13 種の元素を約 0.2% まで添加して圧延後の再結晶温度を調べ再結晶温度に対する溶質元素による変化を求めた。各元素を 0.05 あるいは 0.1% 添加した銅の再結晶温度は銅と溶質原子サイズのちがいが大きいもの、最大固溶限の小さいものほど高くなった。また、これらの再結晶温度は加工によって導入された比抵抗値のうちで回復過程で放出される比抵抗値の比の大きいものほど高くなった。これらのことは溶質原子と空孔または転位との結合エネルギーの大きさに関連すると思われる。

試料の化学分析について、住友電気工業株式会社の高橋雄二氏ならびに㈱タツタ電線分析センターの松井 稔氏、集合組織測定について㈱神戸製鋼所浅田基礎研究所 柚島登明氏のご協力を深謝する。

本研究は文部省科学研究費の補助によって行われた、記して謝意を表わす。

文 献

- (1) C. Antonione, G. Della Gatta, A. Lucci, G. Riontino and G. Venturello : *Acta Met.*, **18** (1970), 1169.
- (2) A. Lucci, G. Riontino, M. C. Tabasso, M. Tamanini and G. Venturello : *Acta Met.*, **26** (1978), 615.
- (3) 永井 武, 辺見善三, 山本隆一, 幸田成康 : 日本金属学会誌, **39** (1975), 477.
- (4) J. S. Smart, Jr. and A. A. Smith, Jr. : *Trans. AIME*, **152** (1943), 103.
- (5) V. A. Phillips and A. Phillips : *J. Inst. Metals*, **81** (1952), 185.
- (6) J. S. Smart, Jr. and A. A. Smith, Jr. : *Trans. AIME*, **147** (1942), 48.
- (7) E. C. W. Perryman : *Trans. AIME*, **203** (1955), 369.
- (8) J. C. Blade : *Rev. Metall.*, **56** (1959), 229.
- (9) 井上定雄, 宇野直樹, 小沼 稔 : 古河電工技報, (1979), No. 66, 49.
- (10) H. J. Kestenbach : *Met. Trans. A*, **8A** (1977), 213.
- (11) H. W. King : *J. Mat. Sci.*, **1** (1966), 79.
- (12) B. F. Decker and D. Harker : *Trans. AIME*, **188** (1950), 887.
- (13) R. R. Hasiguti : *J. Phys. Soc. Japan*, **20** (1965), 625.
- (14) R. R. Hasiguti : *J. Phys. Soc. Japan*, **21** (1966), 1223.
- (15) A. H. Cottrell, S. C. Hunter and F. R. N. Nabarro : *Phil. Mag.*, **44** (1953), 1064.