純銅圧延板の再結晶集合組織におよぼす 微量添加元素の影響*

牧田 春光** 花田 修治*** 和 泉 修***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 6 (1986), pp. 530-537

Effects of 0.1 mol% Additional Elements on the Recrystallization
Texture of Cold-rolled Pure Copper

Harumitsu Makita**, Shuji Hanada*** and Osamu Izumi***

The rolling texture and the primary and secondary recrystallization texture of copper alloy sheets were measured by X-ray diffraction and electron channeling pattern method. The specimen sheets contain 0.1 mol% additional elements such as Si, Ge, P, In and Ti.

Deformation textures were not affected by all the additional elements and showed the Cu-type texture. The recrystallization texture was found to fall into two types. In case of Si or Ge addition, which slightly raised the recrystallization temperature, the primary recrystallization texture showed a sharp cube orientation and the secondary recrystallization appeared. On the contrary, in case of P, In or Ti addition, which distinctly raised the recrystallization temperature, the primary recrystallization texture showed a weak cube orientation mixed with other orientations and no secondary recrystallization occurred.

The obtained results are discussed in relation to stacking fault energies and grain boundary structures.

(Received December 19, 1985)

Keywords : copper, additional elements, texture, primary recrystallization, secondary recrystallization

I. 緒 言

純銅に極く微量の第 2 元素を添加すると再結晶挙動が大きく変わることが知られている。たとえば、Liu と Richman⁽¹⁾⁽²⁾は純銅に Ge, Sn, P, As や Sb を添加した場合に集合組織が変化することを報告している。また、Liu と Alers⁽³⁾⁽⁴⁾はやはり純銅に Al や Sn を添加した場合について集合組織の変化を確認している。しかし、いずれも圧延および 1 次再結晶についてのみであり、2 次再結晶まで言及していない。近年では堀ら⁽⁵⁾や鈴木ら⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾によって純銅の再結晶温度に及ぼす微量添加元素の影響が多くの元素について調べられているが、集合組織に関する検討はほとんど見られない。

著者らは最近純銅の再結晶、特に 2 次再結晶について調べ、2 次再結晶が発現する条件を明らかにするとともに、1 次再結晶集合組織と 2 次再結晶集合組織の方位関係について検討した⁽⁹⁾。それによれば、2 次再結晶粒の優先成長方位は 1 次再結晶集合組織と密接に関係していることが示

された。従って、極く微量の添加元素は 1 次再結晶のみでなく、2 次再結晶にも大きな影響を与えられ考えられる。そこで、本研究では純銅に微量元素を添加した場合の圧延集合組織、1 次再結晶集合組織および 2 次再結晶集合組織の変化を系統的に調べることににより、これらの集合組織の相互の関連性について明らかにすることを目的とした。

II. 実験方法

堀ら⁽⁵⁾は純銅に微量元素を添加した場合、添加量 - 再結晶温度曲線が約 0.1 mol% で飽和する傾向にあることを示している。また、固溶型と析出型では再結晶機構が異なると考えられるため、本研究では固溶型のものについてのみ着目した。その中で 0.1 mol% 添加した場合、再結晶温度を上昇させる効果の小さい Si と Ge、再結晶温度上昇に効果のある P と In、そして最も効果のある Ti の 5 種類を添加元素として選んだ。これらの元素を 0.1 mol% を目標として無酸素銅に添加した試料を高周波真空溶解にて作製した。この時、Si と In については共晶組成の母合金をアル

** 株式会社河合楽器製作所、現在：東北大学金属材料研究所 (Kawai Musical Instruments Mfg. Co., Ltd., Hamamatsu. Present address: The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1985 年 10 月日本金属学会新潟大会に一部発表

Table 1 Impurities of copper used.

	Fe	As	Sb	Bi	Sn	Ni	Pb	Ag	Si	O	P
mol ppm	9	1	1	<1	1	1	2	5	1	12	4

Table 2 Chemical composition of additional elements.

	Cu-Si	Cu-Ge	Cu-P	Cu-In	Cu-Ti
mol ppm	938	1050	1014	885	1007

ゴン雰囲気アーク炉にて溶製してから、Pについては市販燐銅を用いてそれぞれ所定量を無酸素銅に添加した。

Table 1 には使用した無酸素銅の分析値を、Table 2 には試料中の添加元素の分析値を示す。ほぼ目標の 0.1 mol% が添加されていることがわかる。

この試料を面削後 1073 K で 63% 熱間圧延をした。空冷後更に 40% の冷間圧延をして 823~973 K で焼鈍し、平均結晶粒径を 50 μm に揃えた。次に室温で 2 段(板厚 1 mm まで、ワークロール径 250 mm)および 4 段圧延機(ワークロール径 130 mm)を用いて約 99% の 1 方向圧延を施し、厚さ 0.1 mm の板材とした。これらの板材に対して $4 \sim 6 \times 10^{-2}$ Pa 中 473~1313 K で焼鈍後、マイクロヴィッカースによる微小硬度の測定、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡による組織観察および X 線による集合組織の測定を行なった。用いた X 線は MoK α 線で、Schulz の反射法により {100} 極点図を作製した。また、走査型電子顕微鏡エレクトロン・チャネリング・パターン(SEM-ECP)による結晶方位分布の測定や透過型電子顕微鏡による転位組織の観察も行なった。

III. 結 果

まず、室温(300 K)から 973 K までの種々の温度で 7.2 ks 焼鈍した場合の焼鈍温度と硬度の関係を Fig.1 に示した。このような高加工度圧延材では、室温放置でも回復・再結晶が進行するため、室温での測定値にバラツキが見られている。しかし、加工集合組織はいずれも純銅型を示

Fig.1 Hardness vs. annealing temperature curves of cold-rolled Cu with 0.1 mol% additional elements. Annealed for 7.2 ks at each temperature after 99% cold-rolling.

Fig.2 {100} pole figure for the rolling texture of Cu-Si alloy after 99% cold-rolling (Tube voltage 40 kV; Tube current 25 mA).

し、極点図上での差異はみられなかった。Fig.2 に 1 例として Si 添加材の {100} 極点図を示した。この極点図は (123)[4̄12], (110)[1̄12], (112)[1̄11] 等で説明され、純銅のそれと同じである。

473 K で焼鈍した場合、Si および Ge 添加材は既に軟化がほぼ完了している。これに対して P, In および Ti 添加材では軟化温度が上昇しており、特に Ti 添加材では 673 K まで高い硬度を維持している。これらの変化は堀ら⁽⁵⁾や鈴木ら⁽⁶⁾の結果と大略一致する。

光学顕微鏡による組織観察結果は硬度測定結果と良く対応しており、軟化した試料ではいずれも 1 次再結晶粒が観察された。Fig.3 には 723 K で焼鈍した場合の光学顕微鏡組織を示した。Si 添加材では粒界が不明瞭な組織中に黒く腐食された粒と細かい双晶が点在している。これに対して、その他の試料では粒界が比較的良くわかり、結晶粒内を貫通している双晶が観察される。また Ti 添加材では、硬度測定結果では再結晶が完了しているものの、組織ではまだ未再結晶領域が残っているようである。そこで 773 K で焼鈍した場合の {100} 極点図を Fig.4(a)~(e) に示した。この 1 次再結晶集合組織では、添加元素により大きな差異がみられている。すなわち、これらは鮮鋭な立方体方位が発達する Si, Ge 添加材と立方体方位が抑制される P, In および Ti 添加材に大別される。前者は純銅に対して再結晶温度があまり、あるいはほとんど上昇していない材料であるのに対して(鈴木ら⁽⁶⁾)によれば純銅の再結晶温度は約 440 K である)、後者は再結晶温度が顕著に上昇した材料という点で共通点がみられる。本実験に限っていうなら、再結晶温度を上昇させる効果のある添加元素は立方体方位を抑える効果があることを示している。

これらの試料を更に高温で焼鈍したところ、Si 添加材では 1273 K 以上、Ge 添加材では 1073 K 以上で 2 次再結晶が発現し、約 20 mm × 20 mm × 0.1 mm の試料が 1 個ある

Fig.3 Optical micrographs of Cu alloys annealed for 7.2 ks at 723 K after 99% cold-rolling.
(a) Cu-Si. (b) Cu-Ge. (c) Cu-P.
(d) Cu-In. (e) Cu-Ti.

いは数個の結晶粒となることがわかった。そこで、Si 添加材について焼鈍温度をかえた場合の光学顕微鏡組織観察と $\{100\}$ 極点図の測定をおこなった。結果を Fig.5(a)～(f) に示した。光学顕微鏡観察より、黒い粒と細かな双晶は焼鈍温度の上昇とともに消滅することがわかる。また $\{100\}$ 極点図では焼鈍温度の上昇とともに立方体方位 (ゴーストを含む) 以外の方位が消滅し、立方体方位の分散も小さくなる結果、R.P.N. (Rolling Plane Normal) の強度が上昇している。このことより、この黒い粒は立方体方位以外の方位をもっていると考えられる。

次に、この Si 添加材の 1 次再結晶状態を更に詳細に検討するため、723 K および 1173 K で焼鈍した試料を腐食後走査型電子顕微鏡で観察した。Fig.6(a)～(c) に組織および SEM-ECP による結晶方位分布測定結果を $\{100\}$ 極点図で示した。723 K で焼鈍した試料では、大部分が立方体方位を示しているがそれ以外の方位をもつ粒があることがわかる。写真(a)と対応させた結果、立方体方位以外の方位をもつ粒は写真中では矢印で示したように周囲の粒に対して深く腐食された凹粒であることがわかった。更に

これは、Fig.5(a)～(c) では黒い粒に相当していることが確認された。この凹粒についてのみ結晶方位を測定した結果が Fig.6(c) である。Fig.6(c) にみられる集積は X 線でも検出されており (Fig.4(a), Fig.5(d)～(f))、大略 (135) [475] で表わされる。このような、立方体方位とその双晶方位以外の方位の出現は合金型集合組織への遷移が始まっていることを示していると考えられる。さらに、これらの結果より Fig.4(a) と Fig.5(d)～(f) で立方体方位と (135) [475] 以外がゴーストであると考えられる。これらの解析結果を Fig.4(a) にまとめて示した。ここで、Fig.4(a) と Fig.5(d) は同一処理材であるが、後者には前者では検出されていないピークがある。このことからこれらの検出されていないピークはゴーストであると考えられた[†]。

1173 K で焼鈍した試料 (Fig.5(e)) では大部分の粒が立方体方位から $0.140 \text{ rad} (8^\circ)$ 以内の方位を示し、わずかに凹粒が観察されるのみであった。しかしきわめて稀ではある

[†] Fig.4 と Fig.5 は測定条件が異なるため X 線強度単位が異なる。しかし、いずれにおいても低強度レベルのピークはすべて検出されている。

Fig.4 {100} pole figures for the primary recrystallization texture of Cu alloys annealed for 7.2 ks at 773 K after 99% cold-rolling. There are ghost peaks in (a) and (b). They are analysed as shown in (a). (Tube voltage 40 kV; Tube current 25 mA)
(a) Cu-Si. (b) Cu-Ge. (c) Cu-P. (d) Cu-In. (e) Cu-Ti.

が立方体方位から $0.174 \sim 0.262 \text{ rad}$ ($10^\circ \sim 15^\circ$) 離れた方位が観察され、そのような方位は次に示す2次再結晶粒の方位と大略一致するような結果が得られた。Fig.6(b)に実線で示した観察例は、立方体方位を $\langle 100 \rangle$ 軸まわりに $0.209 \sim 0.227 \text{ rad}$ ($12^\circ \sim 13^\circ$) 回転した方位である。

P, In および Ti 添加材では、1次再結晶後立方体方位

が強く抑制され、特にP添加材では全く検出されない。P添加銅についてはPhillipsら⁽¹⁰⁾や鈴木ら⁽¹¹⁾の報告がある。鈴木らはP添加量が0.04 mol%以上では95%以下の圧下率で立方体方位が無視できる程度の微弱方位となることを示している。しかし、InやTiを添加した場合についての報告はみあたらない。InやTiは0.1 mol%程度の添

Fig.5 Optical micrographs and their {100} pole figures of Cu-Si alloy annealed for 7.2 ks at each temperature after 99% cold-rolling. There are ghost peaks in {100} pole figures.

(a), (d) 473 K. (b), (e) 773 K.

(c), (f) 1173 K.

(Tube voltage 40 kV; Tube current 20 mA)

加でも立方体方位を抑制する効果のあることがわかった。

Si および Ge 添加材でみられた 2 次再結晶粒の結晶方位分布を {100} 極点図で Fig.7 (a), (b) に示した。いずれも高加工度圧延によって生じる幅方向両端の数 mm の耳に相当する部分を除いた場合の結果を主にしている。(a) は Si 添加材の結果で、試料 15 枚中 7 枚が 2 次再結晶しており、

その 2 次再結晶粒は立方体方位に対して $\langle 100 \rangle$ 軸まわり $0.157 \sim 0.279 \text{ rad} (9^\circ \sim 16^\circ)$ 回転した方位をもっている。ここで、この方位粒は 1 次再結晶粒中に既に存在していることを Fig.6 (b) で確認している。Fig.7 (b) は Ge 添加材

Fig.6 Scanning electron micrograph and stereographic projections of (100) poles.

(a) Cu-Si alloy annealed for 7.2 ks at 723 K after 99% cold-rolling.

(b) Stereographic projections of (100) poles obtained from the grains in the picture (a). The orientations indicated by solid line are observed in the sample annealed for 7.2 ks at 1173 K after 99% cold-rolling. There correspond to the secondary recrystallization orientation.

(c) Stereographic projections of (100) poles obtained from the grains indicated by arrows in the picture (a). The orientations indicated by solid line nearly coincide with $\Sigma 7$ in relation to cube orientation.

Fig.7 Stereographic projections of (100) poles obtained from the secondarily recrystallized grains. Annealed for 3.6 ks at 1313 K after 99% cold-rolling. The orientations indicated by solid line were found in the sample annealed with ear. (a) Cu-Si. (b) Cu-Ge.

Fig. 8 Stereographic projections of (100) poles obtained from the grains of Cu-In alloy annealed for 3.6 ks at 1313 K after 99% cold-rolling. The pole figure is identical to Fig. 4(d). Secondary recrystallization cannot be detected.

の結果で 18 枚の試料すべてが 2 次再結晶し、ほとんどの方位が立方体方位に対して $\langle 100 \rangle$ 軸まわり $0.157 \sim 0.436$ rad ($9^\circ \sim 25^\circ$) 回転した方位となっている。これらは Si 添加材の場合に較べて分散がわずかに大きい、大略同じ方位と考えられる。

Si および Ge のこのような結果に対して、P, In および Ti 添加材では 1313 K での焼鈍でも通常の粒成長がみられるのみであった。Fig. 8 には In 添加材の SEM-ECP 観察結果を 1 次再結晶集合組織の極点図とともに示した。これより結晶方位分布にほとんど変化がおこっていないことがわかる。

IV. 考 察

Ge⁽¹⁾, P⁽²⁾ や Zn⁽³⁾ を純銅に添加した場合、加工集合組織が純銅型から黄銅型に変化しはじめる添加量がそれぞれ 1.0 mol%, 0.43 mol%, 3.8 mol% といわれている。従って、0.1 mol% 程度の添加で加工集合組織に変化がみられなかったという本実験結果は、従来の結果と照らし合わせても妥当なものと考えられる。

これに対して、1 次再結晶集合組織は添加量に敏感になる傾向にある。たとえば、Ge⁽¹⁾ では 0.20 mol% 添加で立方体方位(その双晶を含む)以外の方位が出現しはじめ、P⁽¹¹⁾ では 0.02 mol% 添加で立方体方位が抑制されるといわれている。しかし本実験では Ge 0.1 mol% 添加でも立方体方位以外の方位が観察された。

このように添加元素によって集合組織が変化する原因として積層欠陥エネルギーの変化が考えられている。光学顕微鏡による 1 次再結晶後の組織観察で (Fig. 3) 双晶形態に大きな違いがみられ、やはりこれが 1 次再結晶集合組織の差異に関係しているように思われる。すなわち、Si 添加

材においては白い地中に細かい双晶が見られるが、これは圧延方向に対して約 0.785 rad (45°) 傾いており、立方体方位の双晶⁽¹²⁾と考えられる。その他のものについても粒内を貫通した大きな双晶が数多く観察されるが、Ge 添加材では圧延方向に対して約 0.785 rad (45°) 傾いた立方体方位の双晶が大部分であるのに対し、P, In および Ti 添加材では双晶方向はランダムである。さらに Fig. 5(a) ~ (c) で示した通り、双晶(頻度)は焼鈍温度にも依存し、Si 添加材、Ge 添加材いずれも 2 次再結晶直前の温度で焼鈍した場合には双晶がほとんどみられなくなる。これに対し P, In および Ti 添加材では、1313 K で焼鈍しても双晶が数多くみられるという共通点がみられた。純銅においても焼鈍温度が高くなると双晶はみられなくなり、立方体方位への集積が高まることが確認されている⁽¹³⁾。このように微量元素の添加による積層欠陥エネルギーの変化とともに、積層欠陥エネルギーの温度依存性⁽¹²⁾も 2 次再結晶出現の有無と関連していると考えられた。

添加元素による積層欠陥エネルギーの変化を直接測定する方法として、X 線や透過型電子顕微鏡を用いた方法が確立されている^{(14)~(16)}。そこで In 添加材の加工および 673 K-7.2 ks 焼鈍材の (111) および (200) X 線回折角 (2θ) を測定したが⁽¹⁵⁾、回折角の移動は観察されなかった。さらに Si 添加材および In 添加材を室温で約 10% 圧延後透過型電子顕微鏡で転位組織を観察したが、いずれもセル構造を示し両者の間に相異がみられなかった。添加量が少ないゆえに、いずれの方法においても積層欠陥に関する情報が得られなかったものと考えられる。

2 次再結晶においてはさらに隣接粒の方位関係も重要である。Fig. 9 は Fig. 6 と Fig. 8 のデータを隣接粒の対応格子関係についてまとめたものである。いずれも 1 次再結晶状態での測定結果であるが、Si 添加材では低角度粒界が大部分であるのに対し、In 添加材では低角度粒界の割合

Fig. 9 The frequency of grain boundaries after primarily recrystallized grains as a function of Σ values.

Fig.10 Optical micrograph of Cu-In alloy annealed for 7.2 ks at 1173 K after 99% cold-rolling.

が小さくランダム粒界の割合が増大している。Fig.10 には In 添加材を 1173 K で焼鈍した場合の 1 次再結晶状態での光学顕微鏡組織を示した。Si 添加材を同一条件で焼鈍した場合 (Fig.5(c)) と較べて、In 添加材では結晶粒が成長している。これは低角度粒界の方がランダム粒界より移動しにくいことを示している。このような粒界構造の違いが 2 次再結晶挙動に大きな影響をおよぼしている。また、珪素鋼などにおいて 2 次再結晶を発生させるためのインヒビターとして重要な働きをしている MnS 等の役目をこの低角度粒界が果たしていると考えられる。

次に、2 次再結晶でみられた方位について検討する。著者らは、純銅の初期結晶粒径が約 50 μm の素材に 1 方向圧延を施し、耳を除いて焼鈍すると、得られる 2 次再結晶粒は立方体方位に対して $\Sigma 37$ の方位が大部分であることを報告した⁽⁹⁾。一方、今回の Si 添加材および Ge 添加材で得られた 2 次再結晶粒は立方体方位に対してやはり $\Sigma 37$ の方位関係をもつ粒が大部分であった。このことは、Si 添加材や Ge 添加材においても 1 次再結晶集合組織と 2 次再結晶集合組織の間には、純銅の場合と同様に密接な方位関係が保たれていることを示している。

V. 結 論

純銅に Si, Ge, P, In および Ti を 0.1 mol% 添加した場合の加工および再結晶集合組織を調べた結論を得た。

- (1) 加工集合組織はいずれも純銅型を示し、(123) $[\bar{4}12]$, (110) $[\bar{1}12]$, (112) $[\bar{1}\bar{1}1]$ 等で表わされる。
- (2) 純銅に対して再結晶温度を上昇させる効果の小さい Si および Ge 添加材では、1 次再結晶集合組織で鮮鋭な立方体方位が発達するのに対して、再結晶温度を上昇させる効果の大きい P, In および Ti 添加材では 1 次再結晶集合組織で立方体方位が抑制される。

(3) Si および Ge 添加材では鮮鋭な立方体方位中に立方体方位以外の方位がわずかに観察された。焼鈍温度が高くなるとこの方位は消え、それとともに立方体方位の分散も小さくなる結果、立方体方位の集積が高まる。

(4) P 添加材の 1 次再結晶集合組織では立方体方位は検出されない。In および Ti 添加材ではわずかに立方体方位がみられるが、Si 添加材や Ge 添加材に較べて集積はるかに低い。

(5) Si 添加材および Ge 添加材では 2 次再結晶がみられたのに対して、P, In および Ti 添加材では 2 次再結晶はみられない。このことから、鮮鋭な 1 次再結晶集合組織が発達しない限り 2 次再結晶は発現しないといえる。

(6) Si 添加材においては、その 1 次再結晶粒中に 2 次再結晶粒と同様の方位をもつ粒が存在していることを確認した。

終りに、試料作製においては東北大学金属材料研究所 渡辺貞夫氏に多大な御協力をいただきました。また、X 線測定では東北大学電気通信研究所 宮本信雄教授、相原政志助手および赤間洋助技官に多くの御協力を賜りました。ここに記して感謝の意を表します。また、本研究に対して有益な議論および助言をして下さった 榎河合楽器製作所 福田 弘氏に謝意を表します。

文 献

- (1) Y.C.Liu and R.H.Richman : Trans. AIME, **218** (1960), 688.
- (2) R.H.Richman and Y.C.Liu : Trans. AIME, **221** (1961), 720.
- (3) Y.C.Liu and G.A.Alers : Trans. AIME, **236** (1966), 489.
- (4) Y.C.Liu and G.A.Alers : Trans. AIME, **245** (1969), 1857.
- (5) 堀 茂徳, 田井英雄, 片山博彰 : 日本金属学会誌, **45** (1981), 1223.
- (6) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 前田貴雄 : 日本金属学会誌, **47** (1983), 794.
- (7) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 前田貴雄 : 日本金属学会誌, **48** (1984), 209.
- (8) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 大迫敏行 : 日本金属学会誌, **48** (1984), 854.
- (9) 牧田春光, 花田修治, 和泉 修 : 日本金属学会誌, **49** (1985), 1027.
- (10) V.A.Phillips and A.Phillips : J.Inst.Metals, **81** (1952), 185.
- (11) 鈴木敬治郎, 上田喜三郎, 辻 正博 : 塑性と加工, **21** (1980), 961.
- (12) Hsun Hu and S.R.Goodman : Trans. AIME, **227** (1963), 627.
- (13) 著者ら : 未発表.
- (14) 中島耕一 : 日本金属学会会報, **5** (1966), 149.
- (15) B. E. Warren and E. P. Warekois : Acta Met., **3** (1955), 473.
- (16) 幸田成康 : 日本金属学会会報, **5** (1966), 146.