

© 1984 ISIJ

Ti, Zr または V の極微量添加による純銅の再結晶促進現象

論 文

鈴木 壽*・菅野 幹 宏*

Increase of Recrystallization Rate of Pure Copper by the Trace Addition of Ti, Zr or V

Hisashi SUZUKI and Motohiro KANNO

Synopsis :

The present authors previously reported that recrystallization of commercially available pure copper (oxygen free copper) was accelerated by the trace addition of Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, or Fe. This study was undertaken to elucidate this phenomenon more clearly. Three sorts of pure coppers including the above and coppers with the trace addition of Ti, Zr or V up to about 50 mol ppm, etc. were used as specimens. Hardness and electrical resistivity measurements, structural observations, etc. were made mainly for coldworked or finally annealed specimens.

The results of electrical resistivity measurements suggested that the additives should interact with a certain impurity in commercial pure copper. The recrystallization temperature of specially prepared pure copper with a sulfur impurity below 1 mol ppm extremely decreased, i. e. to a value of about 370K. A small number of dispersed fine particles were observed in the specimens containing the additives and a certain amount of sulfur. Based on the result of EDS analysis, they were a sulfide of additives. Therefore, the phenomenon was attributed to the fact that the amount of sulfur impurity dissolved in commercial pure copper was reduced by the trace addition of Ti, Zr or V.

1. 緒 言

純銅加工材の耐熱性と導電性に及ぼす微量添加元素の影響については、従来とも種々検討されてきているが^{1)~3)}、系統的な研究は見られていない。よつて著者らは、無酸素銅（純銅）に 1000 mol ppm 以下の b 族または遷移元素を単独添加した場合を詳しく検討し、以下に示すような多くの結果を得た⁴⁾⁵⁾。すなわち、純銅に In, Sn, Sb, などの b 族元素を約 200 mol ppm 程度添加すると、純銅の高導電性をほぼ保つたままその再結晶温度（ここでは半軟化温度を採用）は約 150K 以上も上昇する⁴⁾；Zr, Hf などの遷移元素を約 200 mol ppm 添加すると再結晶温度はさらに上昇し、しかも導電性はほとんど低下しない⁵⁾；B または、Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe などの各遷移元素を数 10 mol ppm 以下添加（添加量は元素の種類によつて異なる）すると、純銅の再結晶温度は急激に低下し、再結晶が促進されるなどの諸結果を得た。そしてこれらの結果は、純銅加工材の新しい応用に当たつてそれぞれ重要な意味を持つと考えられた。なかでも再結晶温度低下の現象は、一部 Lucci ら⁶⁾、HAESSNER ら⁷⁾の示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) を用いての研究結果に示されてはい

るが、これまで具体的な関係報文がないので、極めて注目すべき現象と思われた。よつて本研究ではこの現象をさらに詳しく検討し、その機構を明らかにすることを目的とした。

2. 試料および実験方法

添加元素としては、上記の諸元素のうち便宜的に Ti, Zr, V の 3 元素を採用し、いずれも約 50 mol ppm 以下の範囲で普通の電解銅（純度 99.996 mass% 以上）に単独添加した試料を高周波真空溶解（0.1 Pa 以下）によつて溶製した。ここで試料の溶製法は、電解銅を溶解後 300 s 保持して無酸素銅（OFC, 純銅）とした後に、各添加元素を銅箔に包んで添加し、180 s 保持後鑄造するという方法をとつた。したがつて各試料の酸素量は、すべて OFC のそれと一致する。標準試料としての純銅は、前記の電解銅（電解液は $H_2SO_4-CuSO_4$ ）を真空溶解したもの（Cu(1)と呼ぶ）の他に、この電解銅をさらに $H_2SO_4-CuSO_4$ または $HNO_3-Cu(NO_3)_2$ の電解液を用いて再電解し、これを真空溶解したもの（それぞれ Cu(2), Cu(3) と呼ぶ）を用いた。鑄塊寸法はいずれも $20 \times 60 \times 120$ mm とし、面削後冷間圧延により、これを 1 mm 厚の板材（加工度 94%, 硬さ測定用お

昭和 58 年 10 月日本金属学会講演大会にて一部発表 昭和 59 年 2 月 15 日受付 (Received Feb. 15, 1984)

* 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

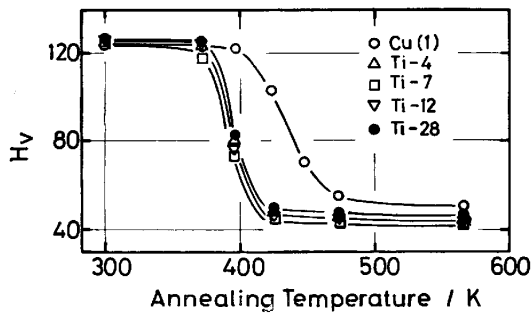


Fig. 1. Hardness (HV) vs. annealing temperature curves of cold-worked copper specimens. In this case, Ti was added to pure Cu(Cu(1)) by the amounts shown in the figure in mol ppm. Specimens were cast, scalped and cold-rolled to 1.0 mm thick sheets (reduction, 94%). Annealing time, 1.8 ks. Impurities of Cu(1) are referred to Table 1.

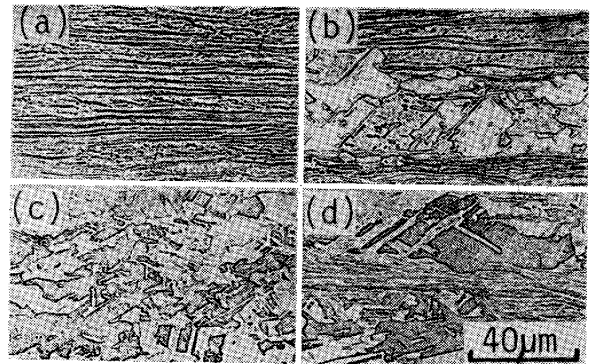
び組織観察用)とした。1 mm 厚板から断面が1×1mmの角材を切り出し、これを冷間引き抜きによつてφ0.5 mmの線材(加工度 99%, 電気抵抗測定用)とした試料も作った。また必要に応じては、Cu(3)を基とする種々の鋳塊を調製し、またある種の鋳塊については1073 K または 773K で焼鈍を行い、上記と同様な方法により作った冷間引き線材も試料として用いた。

以上の冷間加工試料のうち、Cu(1)を基とする試料については、まず念のため300~600Kで1.8 ksの等時焼鈍を行った後、硬さ測定(HV, 荷重 4.9N)を行った。次に各試料につき、373~473Kでの等温焼鈍を施し、電気抵抗測定および光顕、SEM、TEMによる組織観察などに供した。Ti, Zr, V 添加試料中にはしばしば分散相が観察されたので、エネルギー分散型X線分析装置(EDS)によつて、分散相の定性分析を行った。なお比抵抗は四端子法により、77Kで測定した。

3. 実験結果

各元素を標準試料のCu(1)に添加した各冷間加工材の等時焼鈍による硬さ変化をまず調べ、Cu(1)にTiを添加した試料の結果をFig. 1に示す。図中のTi-4, Ti-7, ……などの記号はTiの含有量†(mol ppm)を示す(添加元素の含有量の表示は以下も同様)。Fig. 1によると、Tiを4~28 ppm添加した各試料は等時焼鈍による軟化がいずれもCu(1)より速くなり、Cu(1)の再結晶温度(T_R)約430 Kに対しTi-7試料では約390Kと最も T_R が低くなる。約30 ppm以下のZrまたはVを添加した試料の結果は略したが、この場合も T_R がCu(1)より低くなることが確かめられ、 T_R の最

† 分析は以下も同様、ICP (Inductively Coupled Plasma) 分光分析法によつて行つた。分析誤差はこの場合添加量が少ないので約5%である。



(a) Cu(1), (b) Ti-7, (c) Zr-5, (d) V-10 specimen
Photo. 1. Optical micrographs of specimens cold-rolled and then annealed at 398K for 1.8ks.

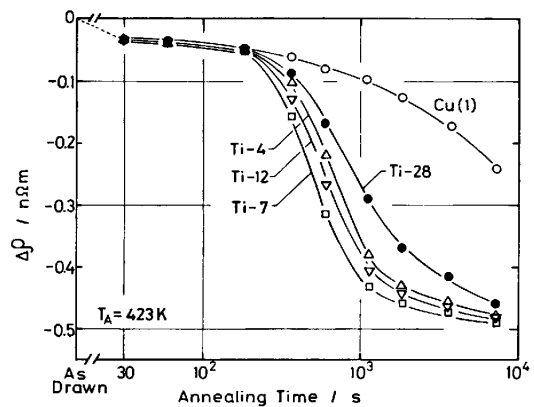


Fig. 2. Electrical resistivity Change ($\Delta\rho$) vs. annealing time curves of cold-worked specimens. Refer to Fig. 1. Cold-drawn wires of 0.5mm dia. (reduction, 99%) were annealed at 423K. Electrical resistivity measurements were made at 77K.

低値は上記とほぼ同様となつた。Photo. 1には398K, 1.8 ks 焼鈍後の光顕組織例を示したが、Cu(1)はまだ再結晶粒を生じていないのに対し、Ti-7, Zr-5, V-10試料ではすでに再結晶が進行しており、これら試料では T_R の低いことが裏づけられる。

そこで、Cu(1)の硬さ変化が急になろうとする423 K (Fig. 1)に注目し、Ti添加の冷間引き線材をこの温度で等温焼鈍した時の比抵抗変化($\Delta\rho$, 負)を調べ、Fig. 2を得た。約200 sまでの焼鈍では、各試料間で $\Delta\rho$ にほとんど差が見られないが、それ以降ではTi添加試料の方がCu(1)よりも $|\Delta\rho|$ が大となる。そして同じTi添加試料の場合でも、等時焼鈍による硬さ変化が速い試料(Fig. 1)ほど、 $|\Delta\rho|$ が大きくなる。ここで比抵抗の急激な変化は再結晶軟化現象に対応するので、このような観点からFig. 2を見ると、Ti添加量が7 ppmの場合に再結晶速度が最も速くなり、それ以下またはそれ以上の添加で、再結晶が遅くなるがよくわかる。

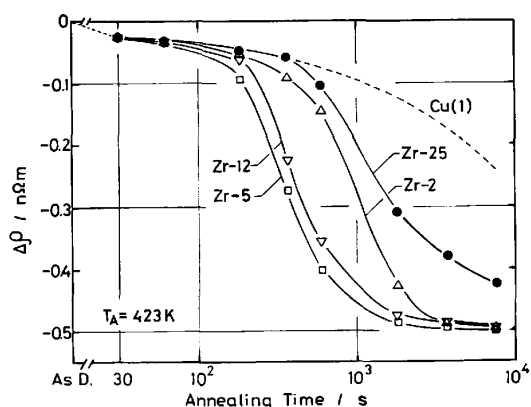


Fig. 3. The $\Delta\rho$ vs. annealing time curves of cold-worked specimens with additional Zr.

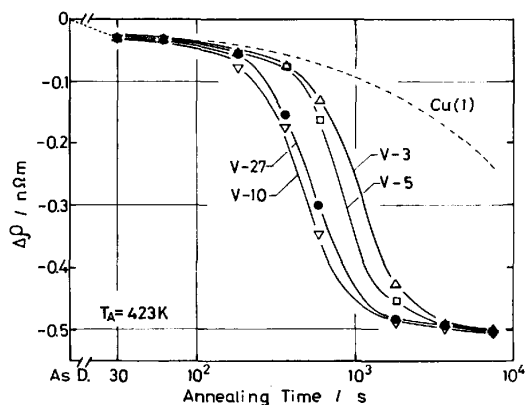


Fig. 4. The $\Delta\rho$ vs. annealing time curves of cold-worked specimens with additional V.

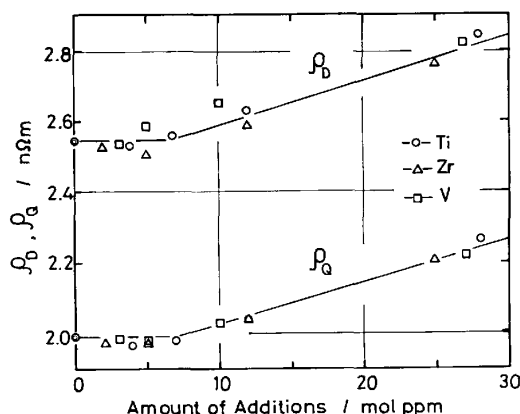


Fig. 5. Electrical resistivity of copper (Cu(1)) as a function of additional amounts of Ti, Zr or V. The ρ_D , as cold-drawn; ρ_Q , full-annealed at 1073 K and then quenched.

Zr, V 添加試料について Fig. 2 と同様に $\Delta\rho$ を測定した結果はそれぞれ Fig. 3, Fig. 4 のとおりである。Zr, V 添加の場合も, Ti 添加試料の場合と同様な傾向を示し, 5~10 mol ppm の添加で再結晶が最も速くなる。473K 等温焼鈍の結果は略したが, 全体的に変化が短時

間側にずれるだけで, Ti, Zr, V を微量添加した試料の再結晶が Cu(1) よりも速くなることは, 423 K 焼鈍の場合と同様であつた。

そこで上記各試料の加工直後の比抵抗 (ρ_D) および 1073K で完全焼鈍 (1.8 ks 焼鈍) 後急冷したときの比抵抗 (ρ_Q) を添加量との関係で調べ, Fig. 5 を得た。添加元素の種類によらず, ρ_D , ρ_Q はほぼ同様な挙動を示し, 添加量が約 10 ppm 以下の各試料の値は純銅 (Cu(1)) の値とほとんど変わらず, それ以上ではそれぞれ添加量と共に増加する。既報⁵⁾でも述べたが, このような現象を生じるのは, 約 10 ppm 以下添加の各元素が純銅中のある種の不純物元素と何らかの相互作用を呈したためであり, 各添加元素は固溶状態にないことを示唆する。ゆえに, Ti, Zr, V など純銅に極微量添加した場合に生じる再結晶促進現象 (Fig. 1~Fig. 4) も, そのような相互作用が原因で生じたと思われる。

Fig. 6 には, 冷間加工した 3 種の標準試料を 423K で焼鈍した時の $\Delta\rho$ を示し, Table 1 には各標準試料の不純物の分析値を掲げた。Fig. 6 には Fig. 2 に示した Cu(1) の結果も併示したが, Cu(1) と Cu(2) の比抵

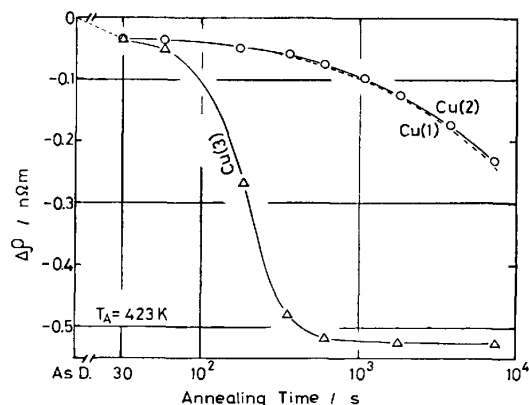


Fig. 6. The $\Delta\rho$ vs. annealing time curves of three sorts of pure coppers. The curve of Cu(1) is referred to Fig. 2. Impurities of Cu(2) and Cu(3) are shown in Table 1.

Table 1. Impurities in three sorts of pure coppers (mol ppm).

Cu(1): commercially available electrolytic copper, melted in vacuum.
Cu(2): Cu(1) was re-electrolyzed using H_2SO_4 - $CuSO_4$ solution, melted in vacuum.
Cu(3): Cu(1) was re-electrolyzed using HNO_3 - $Cu(NO_3)_2$ solution, melted in vacuum.

	Ag	Fe	S	Ni	O	Others
Cu(1)	5.0	2.0	4.0	<1	8	*
Cu(2)	2.4	0.6	4.4	<1	8	*
Cu(3)	1.0	1.8	<1	<1	8	*

* The amount of any impurity such as P, As, Sn, Si, Al, Sb, Te, Pb and Bi is less than 1 ppm.

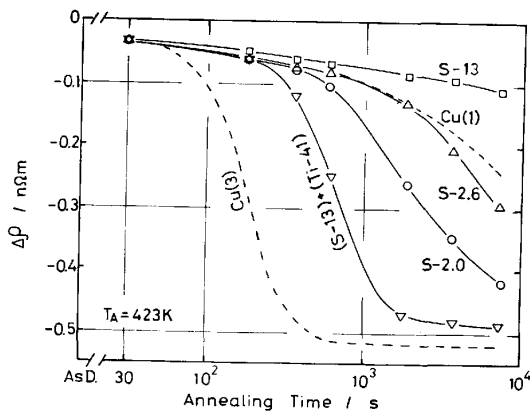


Fig. 7. The $\Delta\rho$ vs. annealing time curves of cold-worked specimens. In this case, a small amount of S or S and Ti was added to Cu(3).

抗の変化速度がほぼ同様であるのに対し、Cu(3)ではそれらに比べて著しく速くなり(Cu(3)の T_R は約370K)、既述のTi, Zr, V添加試料より速くなる。そこでTable 1の不純量を見ると、Cu(2)はCu(1)に比べAg, Fe量がかなり少ないが、S量は同等である。これに対しCu(3)はS量が1ppm未満と低い。ゆえに H_2SO_4 -CuSO₄溶液を電解液とする普通の純銅中には4~6ppmのSが不純物として存在する(本試料のCu(1), Cu(2)では約4ppm)ことにより純銅の再結晶温度が高くなるが、Ti, Zr, Vなどを微量添加すると不純物Sと添加元素とが相互作用を呈し、固溶S量が減少するために、純銅の再結晶温度が低下したのではないかと考えられた。

この点を調べるため、Cu(3)にCu₂Sを添加して真空溶解しS量を増加させた試料、およびCu₂SとTi(Zr, V)とを同時添加した試料を溶製し、冷間加工後423Kで焼鈍した際の $\Delta\rho$ を測定した。Fig. 7には、S単独添加とSとTiとを同時添加の場合の結果を掲げた。図中の数字は試料中のSまたはTiの分析値を示すが、これより純銅中のS量が増加するほど、比抵抗の変化が遅れること；SとTiをそれぞれ13および41ppm含む試料は、Cu(1)やS-13試料などより比抵抗の変化が著しく速くなることがわかる。Cu(3)にSとZrまたはSとVを同時添加した試料についても、SとTiを同時添加した場合と同様の結果が得られた。すなわち、これらの結果は、上記の考えが妥当であることを示す^{†2}。

次にCu(3)にSとTi(Zr, V)を同時添加した各試料について、鑄塊の組織を調べた。Photo. 2には、S 13

^{†2} 添加元素が添加Sと結合し、硫化物を形成する(後述)ために、母相中の固溶S量が減少し、その固溶量が少なくともCu(1)のS量4ppm以下になっていることを示す。13ppmSと41ppmSとを同時添加した場合はTi量が多いので、Tiの残分は母相中に固溶すると考えられるが、Cu(1)にTiは110ppm固溶しても T_R はCu(1)より低くなることわかつて⁵⁾。

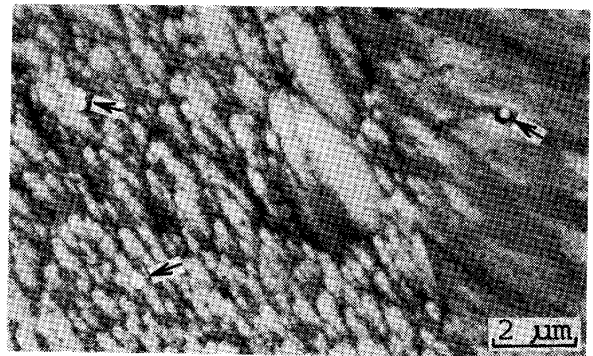


Photo. 2. SEM image of cast specimen having 13ppm S and 41ppm Ti (refer to Fig. 7). Specimen was electropolished and then etched in $NH_4OH-H_2O_2$ aqueous solution.

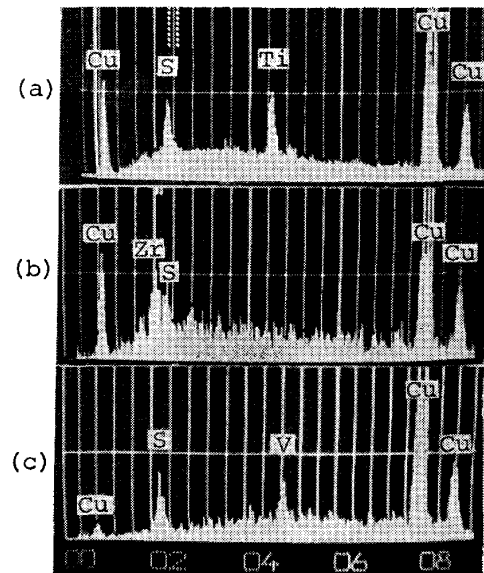


Fig. 8. The results of EDS analysis on dispersed particles appearing in the specimens in which S was added to Cu(3) together with Ti, Zr and V, respectively. Refer to Photo. 2. (a) 13ppm S plus 41ppm Ti, (b) 16ppm S plus 16ppm Zr, (c) 14ppm S plus 12ppm V.

ppmとTi 41ppmとを含む試料を電解研磨後食刻した場合のSEM組織を示す。矢印で示すように、ほぼ球状の分散粒子がみられ、その数は極めて少なく、寸法はほとんどが0.2~0.3 μm である。これら分散粒子をEDS分析した。結果をFig. 8(a)に示すが、分散粒子からはTiとSとが検出され、分散粒子はTiの硫化物と判断される。SとZrまたはSとVを同時添加した試料にもほぼ同じ寸法の分散粒子が観察され、それらはFig. 8(b), (c)に示したように、ZrまたはVの硫化物である。Cu(1)にTi, Zr, あるいはVの単独添加の各試料(Fig. 1~Fig. 4)についても、添加元素を含む硫化物粒子が認められた。Fig. 2~Fig. 4の結果によると、S 4ppm含有のCu(1)に対して5~10ppmの添加元

素 (M) を添加した時に比抵抗の変化が最も速くなつたことから、硫化物の組成は MS または M_2S に近いものと思われた。しかし硫化物の詳しい組成は、明らかにすることができなかつた。

以上により、Ti, Zr, V などの添加元素は脱硫作用を呈するために、純銅の再結晶温度を低下させると考えられた。しかし、それら元素は酸素との親和力の強い元素でもあるので、それら元素の脱酸効果もここで無視できないと思われた。試料の含酸素量と、再結晶速度との関係を検討するため、溶解時の真空度を調節して Cu(3) 中の酸素量を約 500, 1000 mol ppm と著しく増加させ、加工材の比抵抗の変化速度を調べた。これによると、両試料とも酸素量 8 mol ppm の Cu(3) よりもわずかに遅くなるだけであり、既述の Ti-7, Zr-5, V-10 試料などよりその変化は速やかであつた。このことは、純銅中の酸素量が再結晶温度にほとんど影響しないことを意味し、99.999% の高純度銅に 1400 mol ppm の酸素を添加しても加工材の再結晶温度は数 K しか上昇しないとする BIGELOW らの結果⁸⁾と一致する。すなわち Cu(1) に Ti, Zr, V を添加した場合、純銅中の酸素量がある程度減少したとしても、添加によつて生じる再結晶促進現象は、脱硫効果に基づく結論された。

4. 考 察

本研究により、無酸素銅に Ti, Zr, V などを極微量添加した場合に生じる純銅加工材の再結晶促進現象は、各添加元素が純銅中の固溶不純物 S と結合して硫化物を作り、固溶 S 量が減少することにより生じることが明らかになつた。

ところで LUCCI ら⁶⁾は純銅加工材の再結晶が Ti, Mn, Fe などの微量添加によつて促進されることを DSC によつて示したが、その原因は溶質原子が変形の中心 ("deformation center") として作用し、加工による蓄積エネルギーが増加したことにあると考えた。他方 HAESSNER ら⁷⁾も Fe, Ni, Zr などを微量添加すると銅単結晶加工材の再結晶が促進されることを同じく DSC によつて示し、原因はやはり蓄積エネルギーの増加にあるとした。これらの結果に対し、WILLIAMS⁹⁾はそれ以前に、回復段階での熱放出量を考慮すると、再結晶時の放出熱量は加工時の蓄積エネルギーに対応しないとしている。そこで本研究結果である Fig. 5 を見ると、再結晶促進現象を示した Ti, Zr, V などを添加した各試料の $(\rho_D - \rho_Q)$ 値は、純銅の $(\rho_D - \rho_Q)$ 値と変わらない。このことは、加工によつて導入された欠陥量 (蓄積エネルギー) が、再結晶促進を示した各試料と、純銅との間

で差のないことを示唆する。

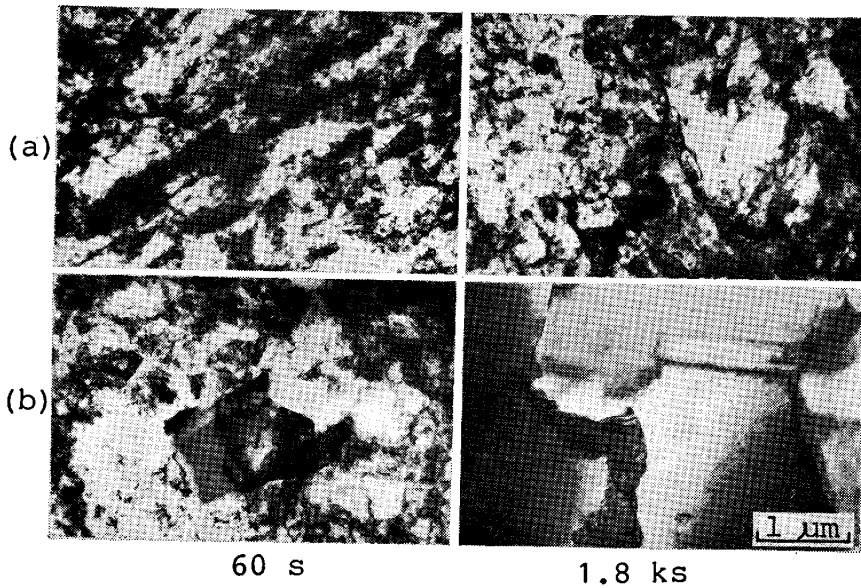
そこで、硫化物の形成について考える。ここで用いた Ti, Zr などの遷移元素は硫化物を作りやすく、その生成自由エネルギーの絶対値は例えば Cu_2S などの値より大きく¹⁰⁾¹¹⁾¹³⁾、かつ硫化物の融点¹²⁾はいずれも 1500K 以上と高く、安定である。したがつてこの場合、硫化物の形成は合理的と思われた。Ti, Zr, V 以外の遷移元素 (Cr, Mn, Fe) についても、Ti, Zr と同様に硫化物の形成傾向が大 (Hf についてはデータがない) である¹⁰⁾¹¹⁾ので、それら元素を添加した場合の純銅加工材の再結晶促進現象は上記と同様、硫化物の形成によると考えられた。既報の B 添加の場合⁴⁾や、IIIa 族元素添加の場合¹³⁾に、純銅の再結晶が促進されたが、この機構も上記と同様と思われた。

ところで上記の諸結果は、鋳塊を熱処理せずに直ちに冷間加工した場合の結果であつた。そこで各鋳塊を 1073K で長時間 (74 ks) 焼鈍し、冷間圧延、引き抜き後、423K 焼鈍による比抵抗の変化速度を検討した。これによると、Ti-7, Zr-5, V-10 などの比抵抗変化はいずれも上記の焼鈍により加速され、Cu(3) とほぼ同程度となることが示された。この結果は、1073K の熱処理によつて鋳塊中に未反応状態で存在していた S および添加元素がさらに硫化物を形成し、それによつて固溶 S 量が約 1 ppm 以下になつたことを示す。

このような結果からも明らかであるように、要するに純銅中の固溶不純物 S 量を添加元素との相互作用によつて低減させれば、純銅の再結晶温度が低下するというのが、本研究の骨子となるが、そうすると純銅の再結晶温度低下に対しては、さらに検討が必要となる。純銅中の S の固溶度は現在必ずしも明らかでないが、ELLIOTT¹⁴⁾によれば、99.999%Cu に対する S の固溶度は、1273, 1173, 1073, 973K でそれぞれ 140, 52, 18, 6 mol ppm とされるので、773K では約 1 ppm 以下となる。よつて普通の純銅を 773K で長時間焼鈍すれば、凝固時固溶していた約 4 ppm の S は 1 ppm 以下に減少し¹⁴⁾、Cu(3) と同程度に再結晶温度が低下すると思われるからである。そこで Cu(1), Cu(3) の鋳塊を 773K で 86~760 ks 焼鈍後、冷間圧延、引き抜きによつて $\phi 0.5$ mm の線材を作り、423K 焼鈍による比抵抗変化を調べ、Fig. 9 を得た。これによると、その変化速度は

¹³⁾ V についてはデータが見当たらないが、1400K における生成自由エネルギーの値は、 Cu_2S の -21300 cal/mol に対し、TiS では -35940 , ZrS_2 は -107400 cal/mol。

¹⁴⁾ 上記の結果によると、約 4 ppm の S は凝固温度で完全固溶状態にある。そして S 量が僅少のため、鋳塊の冷却過程では S の析出は生じず、室温でも S の固溶量は変わらない。低温焼鈍を行つても平衡溶解度に達するには、極めて長時間を要すると考えられる。



(a) Cu(1), (b) Cu(3)
Photo. 3. TEM structures of specimens cold-rolled and then annealed at 373K for indicated times.

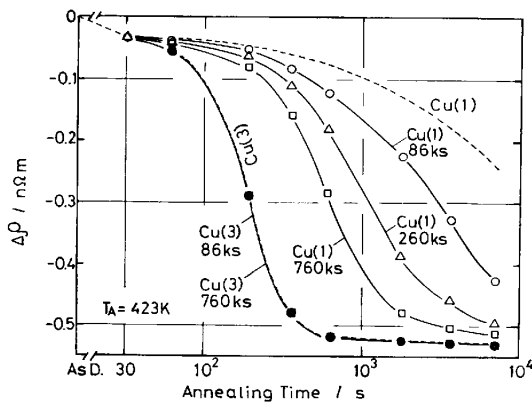


Fig. 9. The $\Delta\rho$ vs. annealing time curves of pure coppers. Specimens of Cu(1) and Cu(3) were cast, aged at 773K for indicated times, cold-drawn by 99% and then subjected to isothermal annealing at 423K. Broken lines are referred to Fig. 2 and Fig. 6.

Cu(3)では焼鈍によつて変わらず、Cu(1)では焼鈍時間と共に速くなる。773K、760 ksの焼鈍ではまだCu(3)に及ばないが、さらに長時間の焼鈍を行うと、Cu(3)に近づくとおもわれた。

次に、純銅の再結晶温度が極微量の不純物Sによつて大幅に上昇していたことの原因について考える。これは、既報⁴⁾のb族元素などの場合と同様、固溶状態のSが、転位の回復、再結晶粒の核生成、粒界移動などを抑制するからではないかと思われる。Photo. 3には、Cu(1)とCu(3)試料について、373K焼鈍後のTEM組織例を示した。Cu(1)では60s焼鈍後はほとんど加工組織のままであり、1.8ks焼鈍後も再結晶粒を生じないが、Cu(3)では60s焼鈍の段階ですでに1~2 μ mの微細な再結晶粒を生じる。そして1.8ks焼鈍では再結

晶粒が粗大化し、試料の約1/2が再結晶組織となる。398K焼鈍後のTEM組織観察結果によると、Cu(1)は1.8ks焼鈍で再結晶粒を生じており、それはほとんど成長していなかった。しかしCu(3)はもちろんのことCu(1)にTi(Zr, V)を添加した各試料は、上記の焼鈍で粗粒の再結晶組織となつている(Photo. 1参照)。すなわち、固溶Sは再結晶の核生成ばかりでなく、粒界移動も抑制することがわかる。しかしその詳細は今後検討が必要である。

以上の諸結果をまとめると、再結晶温度が低い(軟化特性の優れる)純銅を得るためには多くの方法があることがわかる。それは、(i)通常の無酸素銅にTi, Zr, Vなどを極微量添加する、そしてできれば1073K程度の高温で焼鈍する、(ii)通常の純銅を低温(例えば773K)で長時間焼鈍し、固溶Sを析出させる、(iii)HNO₃-Cu(NO₃)₂溶液を用いて再電解し、含有S量の低い純銅を得る、などの方法である。しかしこのうち(iii)の方法はH₂SO₄-CuSO₄電解液を用いる場合に比べ電流効率が低い、PHの管理が難しいなどの欠点があるので、実際的でないようである。(ii)の方法は、純銅(無酸素銅でなくともよい)を熱処理するだけでよいので簡単ではあるが、焼鈍に長時間を要するし、また低温焼鈍後に高温に加熱するとSが再固溶する恐れがある。これらに対し(i)の方法は、溶解時に極微量の元素を添加するだけですむるので、工業的にはもつとも有用な方法といえそうである。

5. 結 言

普通の電解銅を真空溶解して得られる無酸素銅(純銅)

に, Ti, Zr, V などの遷移元素を極微量添加した場合に生じる銅加工材の再結晶促進現象を主として検討し, 以下の諸結果を得た.

(1) 純銅に数 mol~10 mol ppm の Ti, Zr, V を添加した場合に再結晶が最も促進されることが明らかとなり, 94% 冷間加工材の再結晶温度は純銅の約 430K から約 390K に低下した. 比抵抗測定の結果によると, この現象は銅中の不純物元素と添加元素との相互作用によつて生じたと考えられた.

(2) 電解銅を $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4$ 電解液を用いて再電解し, 不純物の Ag, Fe などを減少させても, 純銅の再結晶温度は変わらないが, $\text{HNO}_3\text{-Cu(NO}_3)_2$ 電解液を用いて再電解すると不純物の S 量が 4→1 mol ppm 未満と減少し, 再結晶温度は約 430→370K へと著しく低下した.

(3) S 量 1 mol ppm 未満の純銅に S を添加すると, 添加量と共に再結晶は遅れるが, これに Ti(Zr, V) を添加すると, 再び再結晶が速くなった. S と Ti(Zr, V) を複合添加したこれら試料からは, 常に添加元素の硫化物が検出された. また, 純銅に極微量の Ti(Zr, V) を添加した試料からも, 添加元素の硫化物が検出された.

(4) 以上により, 純銅に極微量の Ti, Zr, あるいは V を添加した場合に生じる再結晶促進現象は, 純銅中の不純物 S と添加元素とが結合して硫化物を形成し, 固溶 S 量を減少させるために生じた結論された. 添加元素によつて純銅中の含酸素量が減少したとしても, これは上記の現象に影響しない.

(5) 普通の純銅に比べて著しく再結晶温度の低い純

銅を得ようとするには, 純銅に Ti, Zr, V などの遷移元素を極微量添加する, 通常の純銅を長時間焼鈍する, $\text{HNO}_3\text{-Cu(NO}_3)_2$ 電解液を用いた電解銅を用いるなどの方法のあることを示した.

文 献

- 1) J. S. SMART and A. A. SMITH: Trans. Metall. Soc. AIME, 152 (1943), p. 103
- 2) V. A. PHILLIPS and A. PHILLIPS: J. Inst. Met., 81 (1952~53), p. 185
- 3) 堀 茂徳, 田井英男, 片山博彰: 日本金属学会誌, 45 (1981), p. 1223
- 4) 鈴木 壽, 菅野幹宏, 前田貴雄: 日本金属学会誌, 47 (1983), p. 794
- 5) 鈴木 壽, 菅野幹宏, 前田貴雄: 日本金属学会誌, 48 (1984), p. 209
- 6) A. LUCCI, G. RIONTINO, M. C. TABASSO, M. TAMANINI and G. VENTURELLO: Acta Metall., 26 (1978), p. 615
- 7) F. HAESSNER, G. HOSCHEK and G. TÖLG: Acta Metall., 27 (1979), p. 1539
- 8) L. S. BIGELOW and H. CHEN: Metall. Trans., 7B (1976), p. 661
- 9) R. O. WILLIAMS: Scripta Metall., 10 (1976), p. 661
- 10) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, vol. 1, American Iron and Steel Inst. (1960) [Addison Wesley Pub. Co.]
- 11) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1979) [Academic Press]
- 12) G. V. SAMSONOV and I. M. VINITSKII: Handbook of Refractory Compounds (1980) [IFI/Plenum, New York-Washington-London]
- 13) 鈴木 壽, 菅野幹宏, 大迫敏行: 日本金属学会誌, 48 (1984), p. 854
- 14) R. P. ELLIOTT: Constitution of Binary Alloys, First Supplement (1964) [McGraw-Hill]