

工業用純銅の軟化特性

大阪大学 工学部 教授・工博 堀 茂 徳
富山県立技術短期大学 講師 上 谷 保 裕

The effect of solution treatment temperature (T_s) before cold-work on the annealing behavior such as softening temperature (T_A), changes in electrical resistivity and grain growth of commercial pure copper (OFC, ETPC, PDC and 0.32wt. %Sn-ETPC) were investigated by means of tensile test, electrical resistivity measurement and metallographic observation, respectively. The commercial pure copper rods, initially cold-drawn to 7.4mm dia., were solution treated at $400^\circ \sim 950^\circ\text{C}$ for 1hr and quenched into ice water, successively cold-drawn to 1mm dia. wires by 99.2% reduction of area. These specimens were annealed isochronally at $100^\circ \sim 800^\circ\text{C}$ for 30 min.

The values of T_A increased with increasing T_s in all commercial pure copper wires used here.

Grain growth rate in OFC, PDC and 0.32wt. %Sn-ETPC were almost independent of T_s , but in the case of ETPC, growth rate increased with increasing T_s .

In PDC and 0.32wt. %Sn-ETPC, the T_s had a marked influence on the values of specific resistivity during isochronal annealing: the values of specific resistivity increased with increasing T_s in both specimens, and such phenomenon was scarcely observed in OFC and ETPC.

When T_s was constant, the T_A values of OFC were higher than ETPC. The reason for the delay of recrystallization in OFC could be considered that OFC had the higher solute impurity concentration than ETPC, in addition, the preferential recrystallization just near Cu_2O particles were occurred in ETPC.

1. 緒 言

工業用純銅は製造法の違いにより含有する微量元素に差異を生じ、その程度により無酸素銅(OFC)、タフピッチ銅(ETPC)およびリン脱酸銅(PDC)として分類される。これらの軟化特性として冷間加工度が同じであれば、軟化温度はETPC、OFC、PDCの順に高くなることが一般的に知られている。

この場合、PDCにおいてはリン含有量が他に比べて非常に多いために軟化温度がより高温となる。またETPCにおいては酸素含有量が多いが、殆んどが Cu_2O として存在するため軟化温度上昇には寄与しないとされている¹⁾。しかしながら、何故ETPCがOFCより軟化温度が低いかについては井上ら²⁾の報告例はあるが、依然として詳細は不明である。

一方、これまで銅の軟化特性におよぼす添加元素

の影響について数多くの研究がなされており、添加元素の種類や存在状態、すなわち第二相あるいは固溶状態で存在するかにより軟化特性は異なってくるが、いずれにしてもその影響が大きいことは衆知のとおりである。しかし、元素によっては数〜数10 ppmオーダーでも軟化温度を顕著に上昇させる場合があることも報告されており³⁾⁴⁾、極微量の不純物の影響も無視できないと考えられる。この場合、冷間加工前の加熱冷却条件が大きな因子になると考えられるが、従来よりこの点に注目した報告例は比較的少なく、最近の伸線の連続化に対して明確にされねばならない重要な技術的課題と考えられる。

そこで、本研究では冷間加工前の加熱冷却条件として溶体化処理温度がOFCとETPCの軟化特性におよぼす影響を調べ、それらの軟化温度の相違について検討した。また一部の不純物濃度が高い場合については溶体化処理温度を変えた場合の報告例が無いように思われるので、PDCと耐熱、耐摩耗性にすぐれた錫入りETPCについても軟化特性におよぼす溶体化処理温度の影響を調べた。さらに、各場合において軟化後の結晶粒成長、機械的性質および電気抵抗変化についても調べて工業用純銅の特性を総合的に評価するための資料を得ようとした。

2. 実験方法

直径8mmのOFCとETPCおよび直径7.5mmのPDCと0.32wt%錫入りETPCコイルを入手し、供試材とした。これらの分析結果をTable 1に示す。各供試材はTable 2に示すように、いったん直径7.4mmに引抜きして直径をそろえ、石英管に真空封入して400℃〜950℃で主として1hr溶体化処理した後水中焼入れし、直径1mmまで冷間伸線した。また比較用として溶体化処理無しで熱間圧延後直接1mmまで伸線したのも準備した。なお、一部の試料では溶体化処理後空冷したものを追加してその違いを調べた。次に、各線材を90mmに切断し、パイロックス管または石英管に真空封入し、100℃〜800℃で30minの等時焼鈍を施した。熱処理は100℃は沸騰水中で、125℃〜275℃はシリコンオイル中で、それ以上の温度ではマッフル炉中で行なった。これらの線材を試験片とし、引張試験(試片チャック間長さ50mm、引張速度1mm/min)により機械的性質を測定し、軟化挙動を調べた。また引張試験片と同一径の線材について直流4端子法(端子間距離80mm)により、

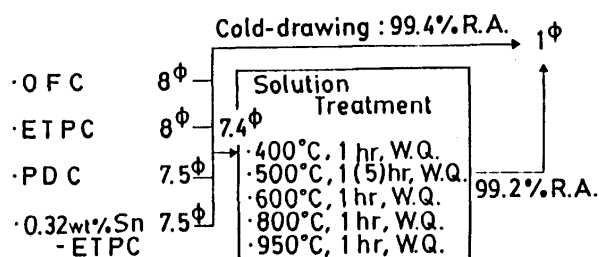
液体窒素中(OFCとETPCの一部試料では氷水中でも)で電気抵抗を測定した。なお、結晶粒径は求積法にて求めた。

Table 1 Chemical composition of specimens (wt. ppm).

	OFC	ETPC	PDC	0.32Sn
O	6	315	38	272
S	5	4	7	4
Ag	6	9	3	8
Fe	3	3	17	8
Ni	2	2	1	4
Sn	1	1	4	0.32%
Zn	1	1	1	1
Pb	< 0.5	< 0.5	5	4
Cd	< 1	< 1	< 1	2
Bi	< 0.1	< 0.1	< 1	1
As	0.2	0.7	-	-
Sb	0.1	2	-	-
In	< 1	< 1	-	-
Se	0.5	< 0.5	-	-
Te	0.6	0.1	-	-

P: 240 ppm

Table 2 Working process of specimens.



3. 実験結果

3.1 焼鈍に伴う引張強さの変化

Fig 1〜4にそれぞれ、OFC、ETPC、PDCおよび0.32wt%錫入りETPCについて、冷間伸線前の溶体化処理温度を種々変化させた場合の等時焼鈍に伴う引張強さの変化を示す。またFig.5にFig. 1〜4の軟化曲線から求めた1/2軟化温度と溶体化処理温度との関係を示す。これらの図からわかるように、OFCとしたETPCのいずれにおいても溶体化処理温度が高くなるのに伴ない軟化温度がそれぞれ50°および40°上昇している。また溶体化処理温度がOFCでは、500℃、ETPCでは600℃以下になるといずれも軟化温度に殆んど差が無くなり、軟化温度上昇に寄与しなくなる下限の溶体化処理温度が存在する。このことは銅に対して固溶限の非常に小さい不純物の固溶量が溶体化処理温度の上昇に伴って増加することによるものと考えられ、従来からの報告^{2), 3)}と一致する。一方、溶体化処理温度

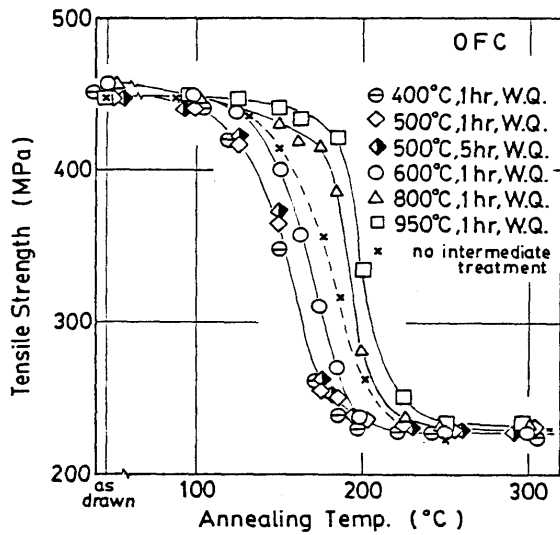


Fig. 1 Tensile strength vs. annealing temperature curves of OFC specimens. The specimens were cold-drawn after solution treatments at various temperatures and then hold at each annealing temperature for 30 min.

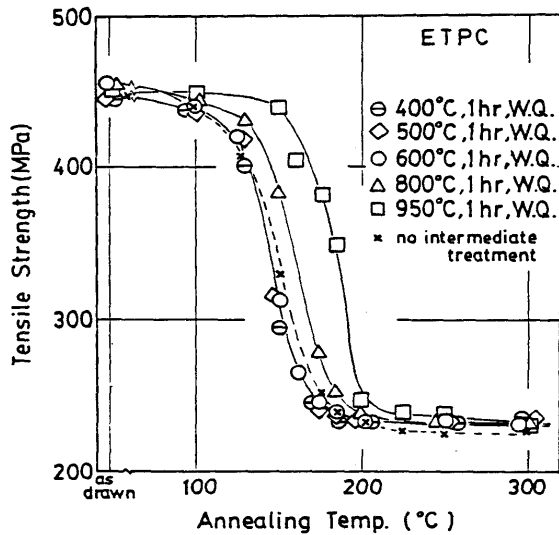


Fig. 2 Tensile strength vs. annealing temperature curves of ETPC specimens. The specimens were cold-drawn after solution treatments at various temperatures and then hold at each annealing temperature for 30 min.

が同じであれば、かねてより知られるようにETPCの方がOFCよりも軟化温度が低いこともわかる。しかし、両者の最終熱間加工温度の選択によっては従来のような軟化温度の相違は無くなるか、もしくは逆転する可能性も生じることが考えられる。

PDC と錫入りETPCの場合においてもOFCあるいはETPCと同様に溶体化処理温度を高くすると軟化温度も高くなる。しかし、PDCと錫入りETPCの軟化曲線はOFCとETPCのそれに比べていくつかの差異がある。先ず第1に伸線のままの引張強さがPDCと錫入りETPCにおいて溶体化処理温度の低い方が高くなっており、特に錫入りETPCではこの傾向が顕著である。さらに錫入りETPCの熱間加工に引きつづいて伸線したものは高温で溶体化処理したものより約10%も引張強さが高い。第2に錫入りETPCでは溶体化処理温度による軟化温度の差がかなり小さくなり、添加元素の濃度が高くなれば溶体化処理温度の軟化温度におよぼす影響は小さくなるといえる。第3にPDCにおいて軟化後の引張強さが800°C以上と600°C以下の溶体化処理温度で異なり、前者が後者よりも高くなっている。

3.2 軟化後の結晶粒成長および引張強さ、破断伸びの変化

Fig. 6~9にそれぞれ、OFC、ETPC、PDCお

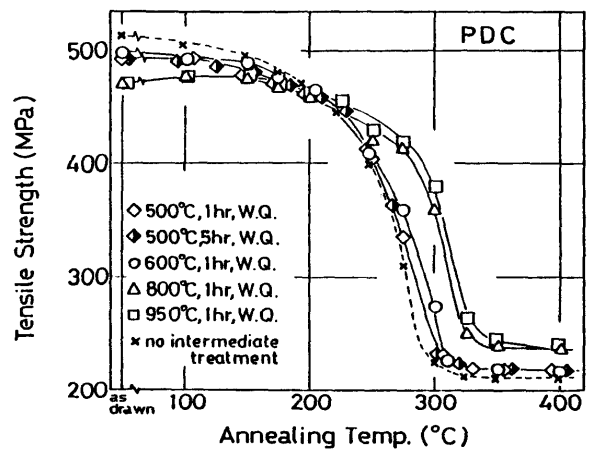


Fig. 3 Tensile strength vs. annealing temperature curves of PDC specimens. The specimens were cold-drawn after solution treatments at various temperatures and then hold at each annealing temperature for 30 min.

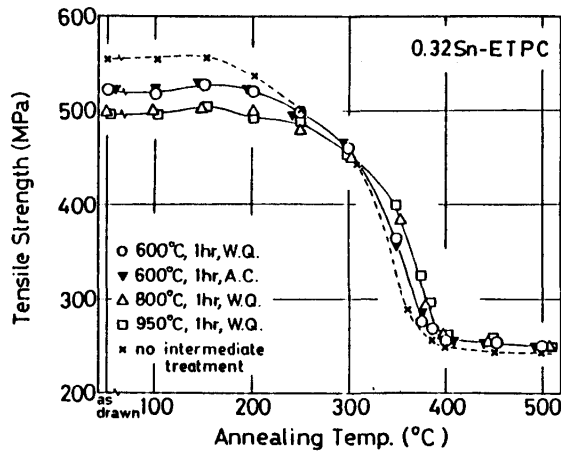


Fig. 4 Tensile strength vs. annealing temperature curves of 0.32wt.%Sn-ETPC specimens. The specimens were cold-drawn after solution treatments at various temperatures and then hold at each annealing temperature for 30 min.

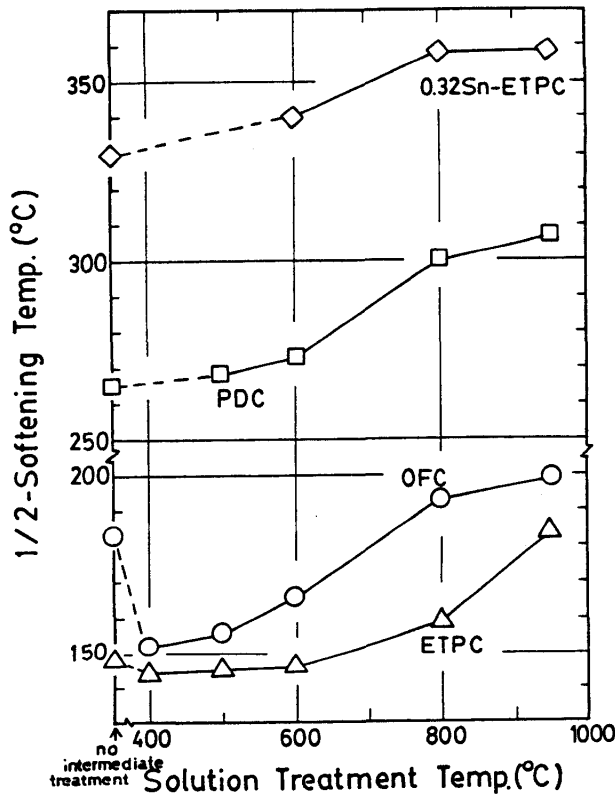


Fig. 5 Dependences of 1/2-softening temperature on solution treatment temperature in OFC, ETPC, PDC and 0.32wt.%Sn-ETPC.

および錫入りETPCを600°、800°および950°Cで溶体化処理し、伸線後に800°Cまで焼鈍した時の引張強さ、破断伸びおよび結晶粒成長の変化を示す。これらの図よりわかるように、OFC、ETPCおよび錫入りETPCでは焼鈍温度を次第に高くしていくと再結晶に伴って引張強さが急激な低下を示し、それ以上温度を高くしても殆んど変わらないか、またはわずかに低下する傾向を示す。ところが、PDCでは溶体化処理温度が600°Cのものでは焼鈍温度500°Cあたりから再びわずかに増大しているが、この理由は明らかでない。

破断伸びに関しては、いずれの試料においても再結晶の進展につれて急激に増大し、さらに焼鈍温度を高くすると伸びが減少する傾向が見られる。これらの傾向は溶体化処理温度を変えても殆んど変わらない。ただETPCでは溶体化処理温度が600°Cのものでは800°および950°Cのものに比較して伸びが全体的に大きい。またETPCでは軟化後の破断伸びの値そのものがどの溶体化処理温度においてもOFC、PDCおよび錫入りETPCの各試料よりもわずかに高いようである。本研究に用いた4種類の工業用純銅ともに引張強さでみられた軟化が完了する焼鈍温度は伸びでみられたそれとほぼ一致した。これは引張

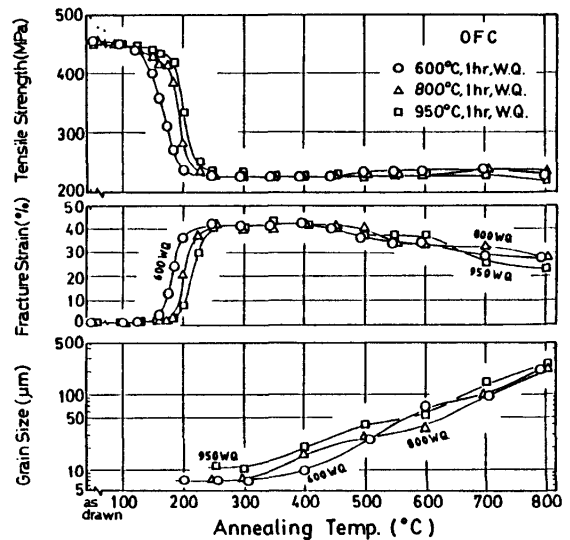


Fig. 6 Tensile strength, fracture strain, grain size vs. annealing temperature curves of OFC specimens. The specimens were cold-drawn after solution treatments at 600°, 800°, 950°C and then hold at each annealing temperature for 30 min.

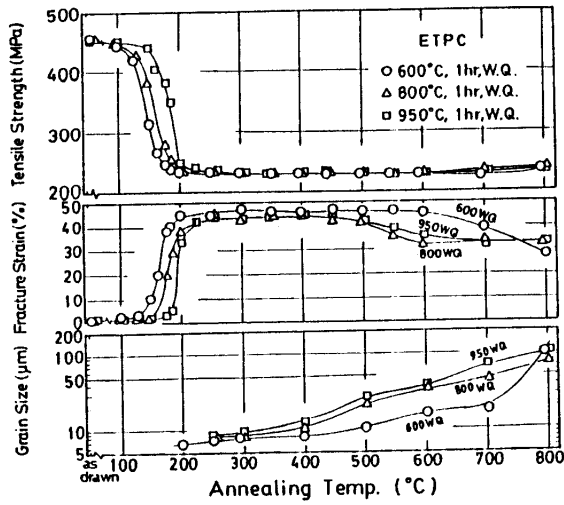


Fig. 7 Tensile strength, fracture strain, grain size vs. annealing temperature curves of ETPC specimens. The specimens were cold-drawn after solution treatments at 600°, 800°, 950°C and then hold at each annealing temperature for 30 min.

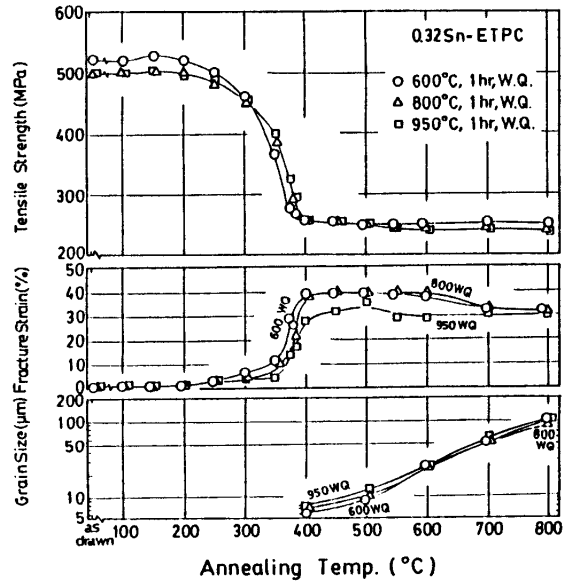


Fig. 9 Tensile strength, fracture strain, grain size vs. annealing temperature curves of 0.32wt.%Sn-ETPC specimens. The specimens were cold-drawn after solution treatments at 600°, 800°, 950°C and then hold at each annealing temperature for 30 min.

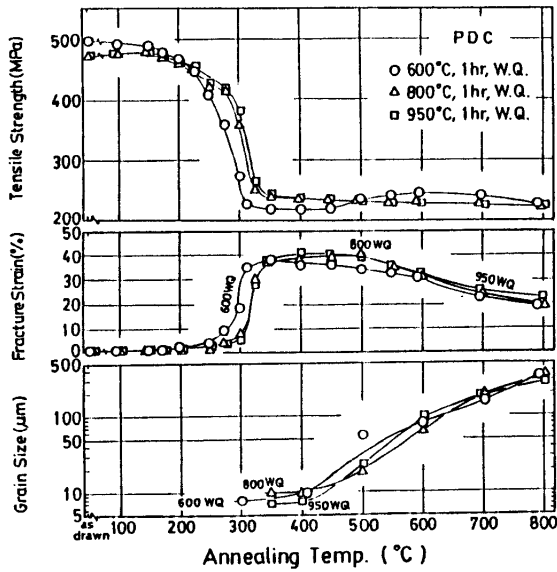


Fig. 8 Tensile strength, fracture strain, grain size vs. annealing temperature curves of PDC specimens. The specimens were cold-drawn after solution treatments at 600°, 800°, 950°C and then hold at each annealing temperature for 30 min.

試験時のチャック間距離を 50 mm と短くしたことによると考えられる。

再結晶完了後の結晶粒径をみると、溶体化処理温度の違いによる値は各試料まちまちであるが、PDC

を除けば OFC、ETPC および 錫入り ETPC では溶体化処理温度の低い方が粒径は小さいようである。また総じて 錫入り ETPC の値は各溶体化処理温度ともに低い。焼鈍温度が高くなると溶体化処理温度の異なる各試料とも著しい粒成長を示している。すなわち対数で表わした粒径(d)は温度(T)とともにほぼ直線的に増大するとみなすことができる。従って再結晶直後の温度を T_R 、その時の結晶粒径を d_0 とすると、 $\text{Log}d = \text{Log}d_0 + n(T - T_R)$ と表わされる。ここで n の値をみると PDC が大きく、ETPC が最も小さい。すなわち、 $n_{\text{PDC}} > n_{\text{Sn-ETPC}} \approx n_{\text{OFC}} > n_{\text{ETPC}}$ である。次に、Fig. 7 に見られるように、ETPC については溶体化処理温度 600°C のものが 800° および 950°C のものに比べて粒成長が一段と小さいことが指摘される。この結果は前述した ETPC の焼鈍温度の増大による破断伸びの変化とも対応している。なお、焼鈍温度が高くなると結晶粒径が著しく大きくなることが知られたが、引張強さは温度によってわずかに低下するだけであった。これは結晶粒径の違いは耐力に大きく影響するけれども、その後の加工硬化が大きいので引張強さに大きな差異

を生じなかったものと考えられる。

3.3 電気抵抗変化

Fig. 10にみるように、伸線のままではOFCの比抵抗値が高いが、焼鈍温度を高くすると回復過程に対応して比抵抗はわずかに減少し、続いて再結晶による大きな減少を示している。この比抵抗の変化曲線はFig. 1の軟化曲線とよく対応している。加工のままの状態での比抵抗値は溶体化処理温度によってあまり大きく変わっていない。一方、主として転位密度の減少に起因すると考えられる比抵抗の大きな低下を示す焼鈍温度は溶体化処理温度が高いほど高くなっている。再結晶後の比抵抗値については本測定条件下では溶体化処理温度による差異が表われていない。ETPCについてのFig. 11の結果もOFCの場合とほぼ類似して回復過程につづく再結晶で大きな比抵抗低下を示している。この大きな比抵抗変化をあらゆる温度も溶体化処理温度の高いものが高い。

これらに対してPDCについてのFig. 12の結果はOFCおよびETPCのそれとかなり異っている。はじめに、加工状態では溶体化処理温度の高いものが600℃のそれよりも0.15nΩmも高くなっている。これらを焼鈍すると、溶体化処理温度800°および950℃の場合、比較的低温側で比抵抗値がわずかに増大している。Fig. 3でみるように、800°および950℃で溶体化処理したものでは100°および150℃でわずかに強度上昇を示している。この低温焼鈍硬化現象と低温焼鈍時にあらわれた比抵抗増とが互いに関連しているか否かについては明らかでない。さらに焼鈍温度を上げると再結晶による転位密度の

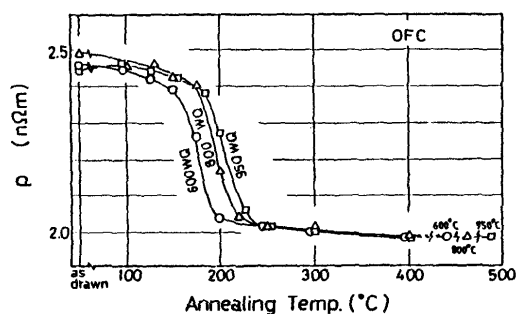


Fig. 10 Specific resistivity vs. annealing temperature curves of OFC specimens, measured at -196°C . The specimens were cold-drawn after solution treatments at 600° , 800° , 950°C and then hold at each annealing temperature for 30 min.

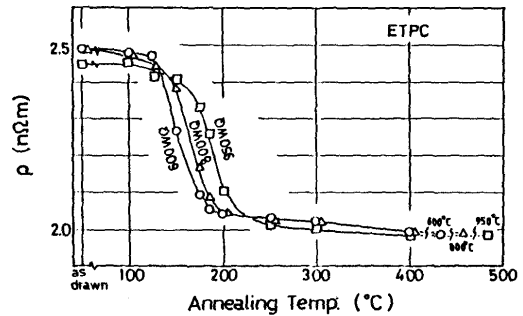


Fig. 11 Specific resistivity vs. annealing temperature curves of ETPC specimens, measured at -196°C . The specimens were cold-drawn after solution treatments at 600° , 800° , 950°C and then hold at each annealing temperature for 30 min.

減少に対応する比抵抗値の大きな低下を示し、再結晶の完了に対応して比抵抗の低下もとまる。さらに焼鈍温度を高くすると、600℃溶体化処理のものでは再びわずかに増大するようである。再結晶直後の比抵抗値をみると、950℃溶体化処理のものが高く、600℃のものは低い。これはTable 1にみられるようにPDC中の不純物は銀を除いてOFCやETPCよりも概して高いので、これらの中のある種の元素あるいはまだ検知されていない不純物元素が溶体化処理温度を高くすると固溶する結果、溶体化処理温度の高いものが比抵抗を高くしている可能性が考えられる。

錫入りETPCの結果はFig. 13に示すように、伸線時の比抵抗値はPDCの場合と同様に溶体化処理温度の高いものの方が高い。これを焼鈍するとPDCの場合と違って150℃から比抵抗値が低下し始め、ほぼ、400℃とされる再結晶温度までつづいている。組織観察の結果によると、PDCの再結晶開始は250℃あたりであるので、回復段階でかなり大きな比抵抗減少を示していることになる。また再結晶完了時にも溶体化処理温度による差異が明瞭で、その差は600℃と950℃とで約0.3nΩmと加工時のそれと大差ない。この錫入りETPCの場合もある種の不純物元素が溶体化処理温度を高くすることにより固溶することが考えられる。再結晶完了温度よりも高温側では比抵抗値は950℃溶体化処理のものが少し低下した後高くなり、600℃溶体化処理のものでは次第にわずかに高くなる。そして、さらに焼鈍温度を高くするといずれの溶体化処理温度のものも高くなる傾

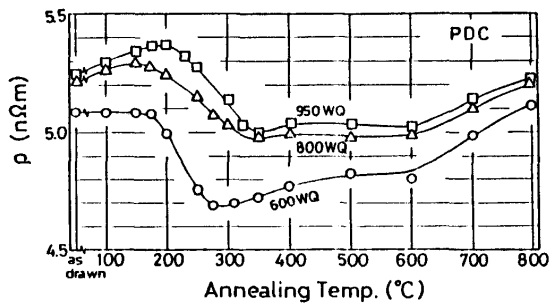


Fig. 12 Specific resistivity vs. annealing temperature curves of PDC specimens, measured at -196°C . The specimens were cold-drawn after solution treatments at 600° , 800° , 950°C and then hold at each annealing temperature for 30 min.

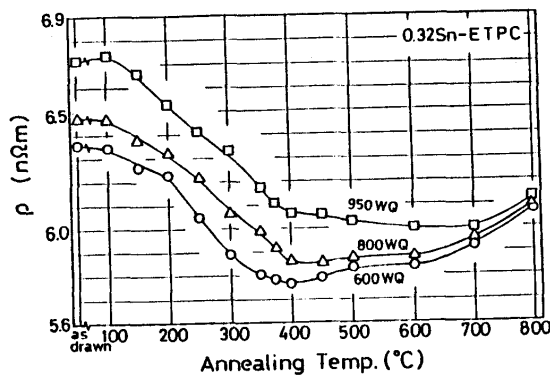


Fig. 13 Specific resistivity vs. annealing temperature curves of 0.32wt%Sn-ETPC specimens, measured at -196°C . The specimens were cold-drawn after solution treatments at 600° , 800° , 950°C and then hold at each annealing temperature for 30 min.

向があり、 800°C 焼鈍では溶体化処理温度の違いによる比抵抗値の差異が小さくなっている。伸線前の溶体化処理温度が高いと比抵抗値が高くあらわれたが、この主な原因は前にも述べたように、溶体化処理温度が高くなると不純物の固溶度が増すためと考えた。しかし、溶体化加熱時間1 hr程度では各溶体化温度での平衡濃度までに固溶できず、その後の冷間加工後の再加熱によってさらに未固溶であった不純物元素の固溶が進むと考えれば、焼鈍温度 800°C における比抵抗値が類似してくる現象が説明できようである。

4. 考 察

4.1 OFCとETPCにおける軟化温度の相違について

Table 1よりわかるように、OFCとETPCにおける不純物濃度はETPCの酸素を除けば、硫黄、銀および鉄が少し高く、その他はほんのわずかしが存在していない。また、それらのOFCとETPCにおける濃度差は非常に小さい。Fig. 1、2からわかるように、OFCとETPCのいずれにおいても溶体化処理温度が上昇すれば軟化温度も上昇しており、含有する不純物元素の固溶量が増大していると思われる。この場合、井上²⁾が指摘しているように、平衡状態⁵⁾からみて、 800° と 950°C での軟化温度の上昇は硫黄によるものではなく、その他の不純物の固溶によるものと考えられる。ただし、今の場合、溶体化処理温度が同じであればOFCとETPCでの軟化温度は両者の不純物濃度に差が小さいことから再結晶温度の差も小さいはずであるが、実際には 30° ~ 40°C の差が生じている。液体窒素中での比抵抗値ではOFCとETPCの違いが殆んどわからなかったので、 0°C での比抵抗を測定し、液体窒素温度での比抵抗値との比をとったものがFig. 14であり、加工直後と軟化の後を通じてETPCの方がほんの少しであるが、その値が高く、OFCの方がETPCよりも全体的に固溶不純物濃度が高いか、あるいは抵抗比を高める特定の不純物元素量が多いかによると思われる。Smart⁶⁾はETPCにおいて酸化物形成があり、それらは比較的の高い温度で不安定となると述べており、これにより固溶不純物濃度は低下し、溶体化処理温度が高くなるとOFCの軟化温度に接近する現象 (Fig. 5参照) が理解できよう。

ここで、この場合の酸化物形成が考えられるのはTable 1の分析結果から、鉄、錫、鉛、亜鉛等⁶⁾であって非常に少量しか含まれていないので、総合的にみてもこれらの軟化温度上昇寄与はあまり大きくないと思われ、固溶不純物濃度の相違による単独要因とは言い難いと考えられる。Photo 1は溶体化処理温度 950°C のETPCの再結晶が少し進行した焼鈍状態における光顕組織である。Cu₂O粒子に隣接する領域に再結晶粒が見られる。これは強加工中にCu₂O粒子近傍のマトリックスに変形の不均一領域が生じたため⁷⁾と考えられる。このような事例は多く観察された。従って、溶体化処理温度が同じ場合

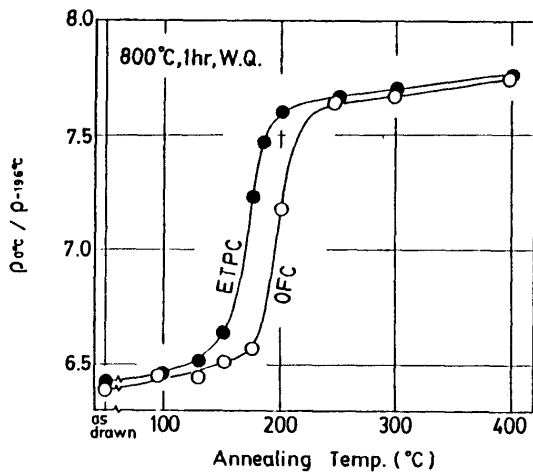


Fig. 14 Resistivity ratio ($\rho_{0^{\circ}\text{C}}/\rho_{-196^{\circ}\text{C}}$) vs. annealing temperature curves of OFC and ETPC, respectively. The specimens were cold-drawn after solution treatment at 800°C and then hold at each annealing temperature for 30 min.

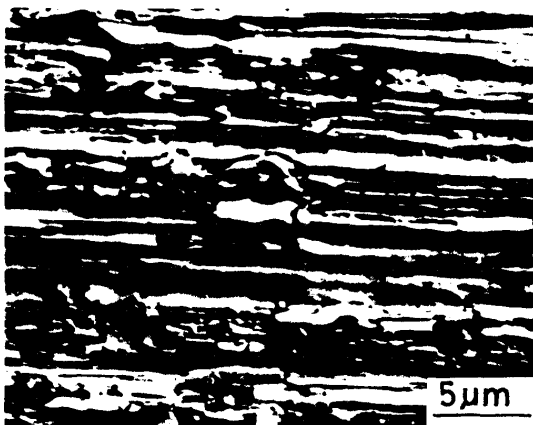


Photo. 1 Optical micrograph of ETPC specimen. The specimen was cold-drawn after solution treatment at 950°C and then annealed at 175°C for 30 min.

にOFCよりもETPCの方が軟化温度がより低い点については、固溶不純物濃度の違いに加えて Cu_2O 粒子近傍における再結晶の促進も要因の一つであろうと考えられる。

4.2 PDCと錫入りETPCの軟化挙動について

Fig. 3 および4 にみられるPDCおよび錫入りETPCの軟化曲線とOFCおよびETPCのそれらとを比べると、いくつかの違いが指摘できる。それは、(1)PDCおよび錫入りETPCでは溶体化処理温度の高いもの

の方が伸線のままにおける引張強さが低い。(2)OFCおよびETPCでは回復過程に相当する温度でわずかに引張強さも下がるようであるが、錫入りETPCでは強度低下を示さないし、PDCでは溶体化処理温度が高い場合ではむしろ低温焼鈍硬化を現わす。(3)PDCおよび錫入りETPCでは溶体化処理温度が伸線後の軟化温度におよぼす影響は比較的小さいなどであろう。

(1)については種々の理由が考えられるけれども現在のところ確定できない。ここで溶体化処理温度が低い方が伸線時の引張強さが高くて、最終冷間伸線工程の前に特に溶体化処理を行なわなかったものが破線の曲線で示すように最も高い引張強さを示すことは興味深い。ただし、軟化完了後の引張強さをみると、最終伸線工程の前で溶体化処理を行なった方が軟化後の引張強さが高くなっていることは注目値する (Fig. 3、4 参照)。PDCと錫入りETPCとを比べると錫入りETPCの方が軟化温度が数 10°C 高くっており、かつ引張強さは加工硬化状態および軟化完了後とも高くなっている。さらに錫入りETPCでは高温における結晶粒成長が抑制されており、他の工業用純銅に比べて際立って高温特性がすぐれているといえることができる。

次に焼鈍に伴う電気比抵抗変化をみると、PDCでは 600°C で溶体化処理したもので再結晶開始が約 200°C 、終了する温度が 300°C であるから、回復過程での抵抗減少がOFCやETPCよりも大きいことになる。このことは錫入りETPCではさらに顕著である。すなわち錫入りETPCの再結晶開始は約 250°C であるので、この焼鈍温度までの抵抗値の低下は約 0.3 n m に達する。これはPDCの再結晶に対応する抵抗減少量とほぼ等しい値である。冷間圧延した純銅ですでに明らかにしているように、冷間加工後の加熱によって変化する比抵抗 $\Delta\rho_{\text{W}}$ は回復過程に相応する比抵抗変化 $\Delta\rho_{\text{E}}$ と再結晶中に変化する比抵抗値 $\Delta\rho_{\text{R}}$ との和で示される⁸⁾。 $\Delta\rho_{\text{E}}$ と $\Delta\rho_{\text{R}}$ とは厳密に分離して測定することはできないが、ここでは顕微鏡的に再結晶の開始する温度までに変化した抵抗値を $\Delta\rho_{\text{E}}$ として、 $\Delta\rho_{\text{R}} = \Delta\rho_{\text{W}} - \Delta\rho_{\text{E}}$ から求めると、本実験に用いた4種類の工業用純銅については再結晶温度は $\Delta\rho_{\text{E}}/\Delta\rho_{\text{W}}$ に対してFig. 15のようになった。これまでの研究によれば純銅および純銀について両者は良い相関があることが知られている^{8)、9)}。すなわち、加工によって導入された全

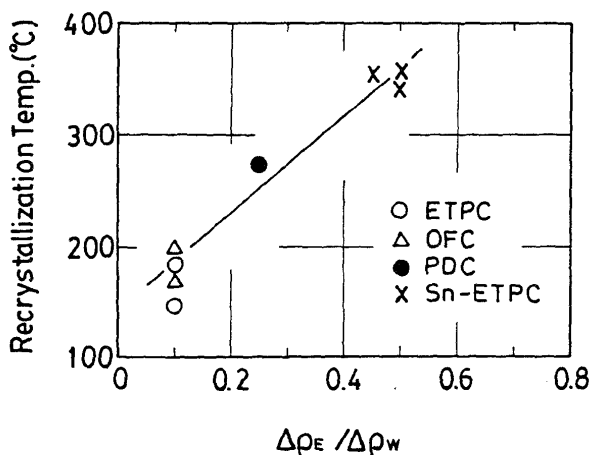


Fig. 15 Relation between $\Delta\rho_E/\Delta\rho_W$ and recrystallization temperature in OFC, ETPC, PDC and 0.32wt%Sn-ETPC.

格子欠陥のなかで回復中に放出される格子欠陥の割合の高いものが再結晶温度が高いと言われ、本研究結果もこのような関係が成立つことが確かめられたわけである。殊に錫入りETPCでは再結晶温度が高く、また回復過程中に主として点欠陥と思われる抵抗変化が大きい。

5. 結 言

工業用純銅と言われる OFC、ETPC、PDC および 0.32wt.% 錫入り ETPC に対して冷間伸線前に種々の温度で溶体化処理を施して、加工後の軟化挙動、結晶粒成長あるいは電気抵抗に溶体化処理がどのような影響をおよぼすかを調べた。またこれから OFC と ETPC における軟化温度の相違について検討した。得られた結果をまとめると以下のようになる。

1) 溶体化処理温度が高くなると、いずれの試料においても軟化温度は上昇した。また従来より知られていた OFC と ETPC における軟化温度の相違は両者の最終熱間加工温度の選択によっては無くなるか、もしくは逆転する可能性も生じる。

2) 軟化後の結晶粒成長は ETPC を除いて溶体化処理温度によって大きな相違は認められなかった。ETPC では全般的に他に比べて結晶粒成長が遅く、特に 600°C 溶体化処理では顕著であった。

3) OFC、ETPC とともに軟化前後において電気比抵抗には溶体化処理温度による差異は殆んどみら

れず、軟化曲線と良く対応した。しかし、比抵抗の比でみれば OFC の方が ETPC よりもわずかに低く、固溶不純物濃度が高い結果が得られた。一方、PDC と 0.32wt.% 錫入り ETPC では溶体化処理温度が高いほど比抵抗値は高く、それらの差が保たれたまま焼鈍温度の上昇に伴ない低下した。

4) 溶体化処理温度が等しい場合の OFC と ETPC の軟化温度の相違は、固溶不純物濃度が前者の方がわずかではあるが高いことと ETPC における Cu_2O 粒子近傍の促進された再結晶との相乗効果によるものと考えられた。

参 考 文 献

- 1) S. Murphy and C. J. Ball: J. Inst. Met., 100 (1972), 225.
- 2) 井上定雄、宇野直樹、小沼稔: 古河電工時報、(1979) 第 66 号、49.
- 3) L. K. Bigelow and J. H. Chen: The Physical Metallurgy of Copper session of the CDA-ASM Conference on Copper, October 16-19, (1972), Cleveland, Ohio.
- 4) R. Dierckxens: Erzmetall, 28 (1975), 496.
- 5) M. Hansen and K. Anderko: "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill London, (1958).
- 6) J. S. Smart, Jr.: "The Science and Technology of the Metals, its Alloys and Compounds", Ed. A. Butts, Reinhold Pub. Co., (1954).
- 7) J. G. Byrne: "Recovery, Recrystallization and Grain Growth" (1965), The Macmillan Co.: 小原嗣朗訳、"回復および再結晶", p98 (1968)、丸善.
- 8) 堀茂徳、田井英男、片山博彰: 日本金属学会誌、45 (1981), 1223; 伸銅技術研究会誌、20 (1981), 205.
- 9) 堀茂徳、田井英男、豊田真彦、川口清一: 材料、33 (1984), 1451.