帯熔融精製銅の引張試験と常温再結晶*

奈良 富三郎** 山 田 義 人**

Tomisaburo Nara and Yoshito Yamada: Tensile Tests and Room Temperature Recrystallization of Zone-Melted Copper (Study of Zone-Refined High Purity Copper, 2nd Report). The tensile properties and microscopic structures were investigated with copper wires prepared from zone-refined ingot by 16 passes through the molten zones, by drawing of 99% reduction. The results obtained were as follows: (1) Large recrystallized grains were observed in the refined portions aged at room temperature, but no recrystallization was observed in the impurity-concentrated portions, crude copper, and commercial vacuum-melted copper. (2) According to the progress of recrystallization, remarkable reductions in ultimate tensile strength and micro-Vickers hardness values were also observed in the refined specimens aged at room temperature; these reductions are in clear relations with the decrease in the impurity content resulting from zone melting. (3) It has been found that the half-annealing time of the most refined specimen was much shorter than that of OFHC and almost similar to that of the spectroscopically pure copper (99.999%). Accordingly, the measurement of half annealing time may be one of the valuable methods to estimate the purity of copper.

(Received April 20, 1950)

I. 結 言

帯熔融法によつて精製した超高純度金属の性質として、結晶粒の成長速度が大きい⁽¹⁾ことや、極低温(4.2°K)においてすら柔軟である⁽²⁾という特徴のほか、より低い温度で再結晶が起るといふことも指摘できる特徴の一つである。Alに関するDemmler⁽³⁾, Albert および Dimitrov⁽⁴⁾の研究や、京谷⁽⁵⁾による Zn の研究はいずれも常温以下で再結晶が進行することを示している。

著者らは超高純銅の特性を調べるため市販電解銅の帯熔融精製を行つたが、その結果の一部についてはすでに発表⁽⁶⁾した。本報告はこのような帯熔融精製を行うことによつて Al, Zn より融点の高い銅においても常温で再結晶が顕著に進むことを見出したもので、引張性質、顕微鏡組織、微小硬さなどの測定結果を述べ、これまで発表されている無酸素銅や分光用高純銅の再結晶実験と比較検討した結果を報告する。

II. 試 料 の 作 製

市販電解銅を真空熔解し、えられた銅を長さ 30 cm の高

** 日本電信電話公社電気通信研究所

* 1960 年 4 月本会東京大会に発表: 帯熔融精製銅の研究 (第 2 報)

- (1) G.F. Bolling and W.C. Winegard: Acta Met., **6**(1958), 283; **6**(1958), 288.
- (2) R.L. Smith and J.L. Rutherford: J. Metals, **9**(1957), 478; **9**(1957), 857.
- (3) A.W. Demmler Jr.: J. Metals, **8**(1956), 958.
- (4) P. Albert et O. Dimitrov: Compt. rend., **245**(1957), 681; **245**(1957), 2275; Rev. Mét., **56**(1959), 267.
- (5) 京谷: 本誌, **23**(1959), 79.
- (6) 奈良, 山田: 本誌, **24**(1960), 460.

純度黒鉛ボートに入れ、Ar + H₂ の混合洗滌気流中で 16 回帯熔融精製したものを実験試料とした。粗材として使用した電解銅の真空熔解後の化学分析値は Table 1 に示す如くである。また、帯熔融精製の装置並びに精製条件は前報

Table 1 Chemical composition (%) of vacuum melted copper used for zone refining.

Ag	Pb	Sb	Bi	As	Fe	P	Sn	Si	Mn
0.002 ~0.004	0.0001	0.001	0.0008	0.001 ~0.002	0.001 ~0.002	trace	0.0007 ~0.001	trace	trace

⁽⁶⁾に述べた通りである。帯熔融精製して得られた ingot は熔融帯の進行方向に沿つて不純物濃度を異にしており、銅の場合熔融帯の終端が最も不純であることはすでに報告⁽⁶⁾した。この 1 本の ingot より純度の異なる 10 種類の試験試料を得るために述べる加工方法を行つた。すなわち、長さ 285 mm の ingot を金鋸で切断して 10 等分し、熔融帯の出発端から順次 No. 1, 2, ……10 と試料番号を附した。また個々の試料中の不純物濃度を均一にするためおよび精製中吸収した水素を除去するため真空中で再熔解した後、Table 2 に示す仕上り寸法まで常温加工を行つた。加工中

Table 2 Program of cold working.

	Method	Finishing dimension
1	Forging	12 × 12 mm
2	Rolling (grooved roll)	8 × 8 mm
3	Drawing	1 mmφ

最も注意した点は汚染をできるだけ防ぐことであつて、そのため酸洗いの繰返し、また試料と接触するハンマー面、ロール面、およびダイス面はベンチンで充分洗滌してから行つた。加工の途中焼鈍を行わなかつたのは、これらの加工行程による表面汚染を内部に拡散させないためであ

- (7) R.A. Stauffer, K. Fox and W.O. Dipietro: Ind. Eng. Chem., **40**(1948), 820.

つて、試料の加工度は結局 99% になった。

以上 10 種類の試料のほか真空熔解しただけの粗材を R-2 とし、さらに市販真空熔解銅を R-3 として上記の加工を行い比較試料とした。各試料の分光分析結果は前報⁽⁶⁾で報告した通りである。

III. 実験結果

1. 引張試験

1 mm ϕ ×150 mm の寸法の試料について、東京衡機製

Fig. 1 Stress-strain diagrams of zone-melted copper wires after vacuum annealing (740°C×1 hr). Those of vacuum-melted copper as starting material (R-2) and commercial vacuum melted copper (R-3) are also shown for comparison.

Fig. 2 Stress-strain diagrams of zone-melted copper wires aged at room temperature for 144 days after cold drawing. Those of vacuum-melted copper as starting material (R-2) and commercial vacuum-melted copper (R-3) are also shown for comparison.

air micro 式自動制御引張試験機を用いて行つた。試料は上に述べた 12 種類について 740°C 1 時間真空焼鈍 (3.5×10⁻⁵ mmHg) した状態のものと、線引加工後 144 日室温に放置した状態のものである。引張試験の標点距離は 80mm, チャック間距離 90 mm, 引張速度はすべて 8 mm/min である。自動記

Fig. 3 Ultimate tensile strength as plotted against the sample number. Those of vacuum-melted copper as starting material (R-2) and commercial vacuum-melted copper (R-3) are also shown for comparison.

Fig. 4 Elongation as plotted against the sample number. Those of vacuum-melted copper as starting material (R-2) and commercial vacuum-melted copper (R-3) are also shown for comparison.

Fig. 5 Stress-strain diagrams of zone-melted copper wires tested immediately after cold drawing.

録した応力-歪曲線の一例を Figs. 1 および 2 に示した。Fig. 1 は真空焼鈍試料, Fig. 2 は加工後 144 日室温に放置した試料である。また, すべての測定値について試料番号と引張り強さの関係を Fig. 3 に, 伸びの関係を Fig. 4 に示した。さらに, 線引加工直後の引張性質を調べるため 740°C 1 時間真空焼鈍した 1 mm 線を 0.5 mm まで常温加工し, 線引終了と同時に引張試験を行つた。試験条件は前と同様であるが, 試料の加工度は 75% である。

Fig. 5 に得られた結果を示した。

一般に帯熔融精製法は 1 本の ingot に不純物の濃度勾配をつける方法であるため, このようにして得られた測定結果に系統的な変化があるかどうか問題である。以上の測定

値からみれば、(1) 加工後室温に放置した試料は、引張強さ伸びともに試料番号に対応して顕著な傾向が認められる。(2) これに反し、焼鈍試料並びに加工直後に試験した場合には(1)ほどの明瞭な変化がない。従って、Fig.2に現われた引張強さ、伸びの大きな変化は常温放置中に起つたものと考えられる。

2. 顕微鏡組織

Photo.1 に 99 % 線引加工した後 220 日室温に放置した 1 mm 線の線軸に沿った断面の顕微鏡写真を示した。使用した腐食液は No.4 solution⁽⁸⁾ である。得られた模様は線軸に対してほぼ対称であり、写真に見える上部の黒い帯は使用した埋込み樹脂である。顕微鏡組織から判明したことを列挙すると次の如くである。(1) 線引加工直後の組織はすべての試料について Photo.1 の No.R-2 と同じである。(2) 220 日放置した場合は No.1~7 までは再結晶粒が明瞭にあらわれている。(3) 加工組織の matrix 中に占める再結晶粒の割合は試料番号が大きくなるにつれて小さくなっている。(4) No.8~10 並びに粗材、市販真空熔解銅には再結晶粒が全然認めら

現われない。

以上の事実から判断して Fig.2 にあらわれた加工試料の

Photo.1 Microstructures of longitudinal sections of zone-melted copper wires aged at room temperature for 220 days after cold drawing. Those of vacuum-melted copper as the starting material (R-2) and commercial vacuum-melted copper (R-3) are also shown for comparison. ($\times 125$)

Photo.2 Microstructures of longitudinal sections of zone-melted copper wires aged at room temperature for 440 days after cold drawing. Those of vacuum-melted copper as the starting material (R-2) and commercial vacuum-melted copper (R-3) are also shown for comparison. ($\times 125$)

れない。従って、常温再結晶粒の出現は純度と密接な関係を持つ。(5) いずれの試料でも線の中心部には再結晶粒が

引張性質の系統的变化はこのような常温再結晶の結果であろう。加工後 440 日放置した顕微鏡写真を **Photo.2** に示したが、Photo.1 よりさらに再結晶が進行していることが

(8) ASM: *Metals Handbook*, (1948), 901. Table 1.

知られる。

3. 微小硬さの測定

上記の現象を確認し、合せて再結晶の進行過程を調べるため微小硬さを測定した。使用した試験機は Leitz 製 Du-

Fig. 6 Change of Micro-Vickers hardness due to aging at room temperature. ●-230 days, □-330 days, △-full annealing (740°×1hr)

状態について測定したものである。帯熔融精製によって純度が向上した試料では軟化の程度が著しい。Fig. 7 は線径に沿った硬さ変化を示し、加工後 230 日より 430 日まで 50 日毎に測定した 5 回の測定値を group 別に平均したものであ

rimet で、荷重は 50 g を使用した。測定箇所は 1 mm の線径に対し 100 μ 毎に 9 箇所を測定を行い、さらに加工試料はその外に表面から 50 μ 入った位置についても測定した。Fig.

6 は試料番号と硬さとの関係を焼鈍試料および加工後 230 日、330 日、および 430 日置いた

系統的変化は、これら不純物群の減少に伴う総合的効果であると考えられ、そして加工によって導入された格子欠陥の消失特性が純度に著しく依存することを端的に示しているものと思われる。

Fig. 7 Change of Micro-Vickers hardness along wire diameter. ●-mean of No. 1~4, △-mean of No. 5~9, □-No. 10, ●-No. R-2, ○-full annealing (740°×1hr).

用いて、これまでの文献にあらわれた純銅につき比較的強加工した実験結果から、20° に外挿した $t_{1/2}$ を求めて比較

一般に冷間加工した金属の等温焼鈍曲線において、再結晶が半分進行するまでに要する時間 (half annealing time) $t_{1/2}$ と焼鈍温度 $T^{\circ}K$ の間には次の関係⁽⁹⁾がある：—

$$1/t_{1/2} = A \exp (-Q/RT)$$

ここで A は常数、 Q は再結晶の活性化エネルギー、 R は気体常数である。この関係式を

Table 3 Comparison of the data on the half annealing time at 20°.

Authors	Purity (%)	Cold work (%)	Half annealing time at 20°C	Method of measurement	Annealing temp. range (°C)	Activation energy (kcal/mol)
J.S.Smart, et al ⁽⁹⁾	99.999*	drawing 87.5	9 years	Tensile strength	70~170	22.9
B.F.Decker, et al ⁽¹⁰⁾	99.999*	rolling 98	240 days	X-ray	43~135	22.4
V.A.Phillips, et al ⁽¹¹⁾	99.999*	rolling 95	116 days(b) 320 days(t)	Vickers hardness	35.6~400	21.5 22.5
Present writers ⁽¹²⁾	zone melting	drawing 99	90~130 days	Tensile strength	room temperature	—
B.F.Decker, et al ⁽¹⁰⁾	99.98**	rolling 99.7	5.7×10^4 years	X-ray	208~245	29.9
J.T.Michalak, et al ⁽¹³⁾	99.985**	rolling 96.4	1.8×10^7 years	Vickers hardness	233~300	36.6 ± 0.6
H.Koto, et al ⁽¹⁴⁾	99.988**	— 82	2×10^3 years	Vickers hardness	r.t.~700	24

* Spectroscopically pure copper. ** OFHC. (b)=bottom of the ingot. (t)=top of the ingot.

る。顕微鏡組織にあらわれた再結晶粒の出現が周辺から起り、中心部が容易に再結晶しにくいこととよく対応している。

IV. 考 察

前報で述べた如く、この実験試料の純度は正確には不明である。しかし最も精製された部分すなわち No. 1~4 が Johnson Matthey 社の分光用標準銅 (99.999%) よりも不純物が少ないことは判明している。また、ingot の不純物分布については Fe, Al は殆んど均一であるが、Ag, Si, Mn, Pb, As, Sn 等は末端 (No. 9, 10) に集積する傾向を示している⁽⁶⁾。従つて、この実験で見出された常温再結晶粒出現の

したもののが Table 3 である。冷間加工の程度や方法によって、また再結晶を何で測定したかによって相違があるが、一応の比較は出来ると思われる。OFHC に比較して spectroscopically pure の試料は遙かに $t_{1/2}$ が短かいこと、および帯熔融精製条件を吟味してより高純度試料を作りえ

(9) J.S.Smart, A.A.Smith and A.J.Phillips: Trans. AIME, **143** (1941), 272 Discussion 参照。

(10) B.F.Decker and D.Harker: Trans. AIME, **188** (1950), 887.

(11) V.A.Phillips and A.Phillips: J.Inst. Metals, **81** (1952/53), 185.

(12) No. 1~No. 4 がこの range に入る。

(13) J.T.Michalak and W.R.Hibbard: J. Metals, **9** (1957), 101.

(14) 小藤, 渡辺, 加藤: 本誌, **22** (1958), 493.

た場合 $t_{1/2}$ はさらに短縮するであろうという見透しから、一定温度における half annealing time の比較は純度判定の有力な補助手段を提供するものと考えられる。

V. 総 括

帯熔融精製銅線の引張性質と顕微鏡組織並びに微小硬さを調べて次の結果を得た。(1) 99% 線引加工した精製銅線では室温放置に伴って再結晶粒が現われる。(2) 常温再結

晶の進行過程は帯熔融精製の ingot の位置に著しく敏感であり、明白な純度依存性を示した。(3) half annealing time の測定が銅の場合純度判定の有力な手がかりを与えらるゝとえられる。

本研究を行うにあたり懇切な御指導と御鞭撻をいただいた東京大学橋口隆吉教授、並びに電気通信研究所一宮次長、七条磁性材料研究室長にお礼申し上げますと共に、実験に協力された西畑三樹男氏、山浦将甫氏に厚く感謝いたします。