工業用純銅の高温圧縮時に生ずる析出物の観察*

稲田 貞俊** 上崎 孝一***

Sadatoshi Inada and Koichi Uesaki: Surface Observations of Precipitates in Commercially Pure Copper Compressed at Elevated Temperatures. Behaviors of precipitates around inclusions and along grain boundaries on the free surface of phosphor-deoxidized copper compressed at elevated temperatures between 650° and 770°C have been reported in the previous paper. In the present work, behaviors of precipitates in commercially pure copper compressed at elevated temperatures between 650° and 830°C are studied, using furnace-cooled and water-cooled specimens.

The results are as follows:

(1) Precipitates around inclusions as observed in phosphor-deoxidized copper are not observed in the present specimens.

(2) Precipitates along grain boundaries are not observed in the specimens which are not compressed, but they are observed in the compressed specimens along the direction not parallel to the direction of compression and they cause the crack formation. The silicon content which is found to be very low by chemical analysis segregates from the matrix into the grain boundaries and precipitates. It appears that silicon acts on the crack formation. In the furnace-cooled specimens, there are some differences in cracking behaviors between the specimens which are compressed constantly and rapidly. The results mentioned above are similar to those observed in phosphor-deoxidized copper.

(3) In phosphor-deoxidized copper, silicon and silver segregate along grain boundaries, but in commercially pure copper, silicon and zinc segregate along grain boundaries.

(Received June 20, 1966)

I. 緒 言

高温において、リン脱酸銅に急速に圧縮力を加えた場合⁽¹⁾、および小さい圧縮力を一定に数時間保持した場合⁽²⁾、ならびに工業用純銅に急速に圧縮力を加えた場合⁽³⁾、それらに発生したクラックおよび生じた析出物の挙動などにつ

いてはすでに報告した。本論文では、工業用純銅について、主として、小さい圧縮力を一定に数時間保持した場合、結晶粒界に沿う析出物の挙動について既報のリン脱酸銅と比較しながら述べる。

II. 試料および方法

本実験に使用した市販の工業用純銅の化学成分を Table 1 に示す。試料は 900°C, 1.5 hr 保持後炉冷および水冷の 2 種の熱処理を行ない、その寸法を 3×3×5 mm とした。試料の高温圧縮試験にはユニオン光学株式会社製 HM-321 型高温圧縮顕微鏡を使用した⁽³⁾。なお圧縮方向はすべて、試料の長手方向であつた。炉冷試料について、エメリーペーパー研摩および酸化クロム液使用バフ研摩後十分水洗乾

** 徳島大学工学部機械工学科 (Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Tokushima University, Tokushima)

*** 阿南工業高等専門学校機械工学科 (Department of Mechanical Engineering, Anan Technical College, Tokushima)

* 1965 年 10 月本会九州大会に発表

(1) 稲田, 上崎: 徳大工研究報告, 10 (1965), 11.

(2) 稲田, 上崎: 本誌, 29 (1965), 1081.

(3) 稲田, 上崎: 本誌, 29 (1965), 567.

燥した後、約 10^{-4} mmHg の真空中、 650° 、 710° および 770° $^{\circ}\text{C}$ でそれぞれ約 60 min 保持し (その間急速に昇温) 650°C

Table 1 Chemical composition of specimen (wt%).

Sb	Pb	Fe	S	As	Bi	Zn	O ₂	Si	Cu
0.018	0.02	0.01	0.009	0.002	0.013	Tr.	0.055	0.008	Rest

以上では圧縮応力をそれぞれ 0, 0.11, 0.27, 0.38, 0.55, 1.11 および 1.56 kg/mm^2 に保ちながら検鏡した。また 0.38 kg/mm^2 に保ったとき、さらにその応力のまま 830°C に 17 min 保持し、その後急速に圧縮しながら検鏡した。水冷試料についても、炉冷試料と同様に研摩乾燥後、炉冷試料とほぼ同様な加熱ならびに圧縮方法により、 650°C または 710°C 以上では圧縮応力をそれぞれ 0.27, 1.56 および 1.98 kg/mm^2 に保ちながら検鏡した。また水冷試料については 830°C で長手方向に毎分わずみ量約 1.0% の圧縮速度で圧縮しながら検鏡した。検鏡位置は圧縮応力 0 の場合を除き、いずれの場合にも試料の長手方向の中心線上において、圧縮面か

また冷却後、結晶粒界に沿う析出物の分布および組成をしらべるため、電子顕微鏡および X 線マイクロアナライザーを使用した。

III. 実験結果および考察

1. 炉冷試料

炉冷試料を約 10^{-4} mmHg の真空中、圧縮力を加えないまま、 650° 、 710° および 770°C にそれぞれ約 60 min 保持した。 650°C に達したとき、 710°C に 60 min 保持したときおよび 770°C に 60 min 保持したときの顕微鏡写真を Photo. 1 (a) ~ (c) に示す。(a) は 650°C に達したときの顕微鏡写真を示す。結晶粒界の一部が観察される。(b) は 710°C に 60 min 保持したときの顕微鏡写真を示す。粒界は (a) よりあきらかに観察される。(c) は 770°C に 60 min 保持したときの顕微鏡写真を示す。(b) とほとんど変化がない。

炉冷試料を約 10^{-4} mmHg の真空中、 650° 、 710° および 770°C にそれぞれ約 60 min 保持し、 650°C 以上では圧縮応力を 0.11 kg/mm^2 に保った。 650°C に達したとき、 710°

(a) Arrived at 650°C . (b) After keeping 60 min at 710°C . (c) After keeping 60 min at 770°C .

Photo. 1 Photomicrographs without compression at elevated temperatures of the commercially pure copper, annealed at 900°C -1.5 hr. ($\times 320 \times 2/3$)

(a) Arrived at 650°C . (b) After keeping 60 min at 710°C . (c) After keeping 60 min at 770°C .

Photo. 2 Photomicrographs under 0.11 kg/mm^2 compressive stress at elevated temperatures of the commercially pure copper, annealed at 900°C -1.5 hr. ($\times 320 \times 2/3$)

ら 2.0 mm へだたつたところ⁽³⁾であつた。また高温における組織はすべて熱腐食によつて^{(4)~(8)}現われた組織を観察した。以下に示す高温顕微鏡写真において、圧縮方向はすべて水平の方向である。

(4) 上崎, 秋園: 本誌, **28** (1964), 833.

(5) A. P. Greenough and R. King: J. Inst. Metals, **79** (1951), 415.

(6) A. J. W. Moore: Acta Met., **7** (1959), 163.

(7) W. W. Mullins and P. G. Shewmon: Acta Met., **7** (1959), 163.

(8) C. Herring: J. Appl. Phys., **21** (1950), 437.

Photo. 3 Precipitates around inclusions of P-deoxidized copper. ($\times 400$)

°C に 60 min 保持したときおよび 770°C に 60 min 保持したときの顕微鏡写真を **Photo. 2** (a) ~ (c) に示す. (a) は 650°C に達したときの顕微鏡写真を示す. ここに観察される結晶粒界は Photo. 1 (a) の粒界より幅が広く, また粒内の素

地も Photo. 1 (a) の素地と様相を異にする. この原因は, Photo. 1 (a) と Photo. 2 (a) とでは熱腐食の程度を異にするためと考えられる. 以下 Photo. 1 (b) および (c) と Photo. 2 (b) および (c) との間にも同様なことが考えられる. (b)

(a) Arrived at 650°C,
under 0.38 kg/mm²
compressive stress.
(×320×2/3)

(b) After keeping 60
min at 710°C under
0.38 kg/mm² com-
pressive stress.
(×320×2/3)

(c) After keeping 60
min at 770°C under
0.38 kg/mm² com-
pressive stress.
(×320×2/3)

(d) After 6 min at
830°C under 0.38
kg/mm² compressive
stress.
(×320×2/3)

(e) After 9 min from (d),
compressed with 0.64 kg/
mm² stress at 830°C.
(×720×2/3)

(f) After 9 min from (e),
compressed to 0.6 %
strain with 0.89 kg/mm²
stress at 830°C.
(×720×2/3)

(g) After 1 min from (f),
compressed to 0.8 %
strain with 1.11 kg/mm²
stress at 830°C.
(×720×2/3)

(h) After 1 min from (g),
compressed to 1.0 %
strain with 1.37 kg/mm²
stress at 830°C.
(×720×2/3)

(i) After 1 min from (g),
compressed to 1.8 %
strain with 1.61 kg/mm²
stress at 830°C.
(×720×2/3)

(j) After 5 min from (h),
compressed to 3.2 %
strain with 1.72 kg/mm²
stress at 830°C.
(×720×2/3)

(k) Same part as (j),
(×320×2/3)

Photo. 4 Photomicrographs under 0.38 kg/mm² compressive stress (a, b, c and d) 0.64 kg/mm² (e), 0.89 kg/mm² (f), 1.11 kg/mm² (g), 1.37 kg/mm² (h), 1.61 kg/mm² (i), and 1.72 kg/mm² (j) respectively at elevated temperatures of the commercially pure copper, annealed at 900°C-1.5 hr.

は 710°C に 60 min 保持したときの顕微鏡写真を示す。(a)より粒界はあきらかになり、また粒界に沿って小斑点(矢印で示す)が観察される。(c)は 770°C に 60 min 保持したときの顕微鏡写真を示す。圧縮方向に平行でない粒界に沿って多数の小斑点が観察される。Photo.1 と Photo.2 とを比較してみると、工業用純銅の熱腐食の程度は一樣でないことがわかる。しかし、Photo.2(c)の斑点は非常にあきらかなので、これらの斑点は、既報のリン脱酸銅の場合と同様に⁽²⁾、粒界に沿う析出物であり、また幅の広い粒界はクラックであると考えられる。このことから、工業用純銅の析出物は、リン脱酸銅の場合と同様に、圧縮力を加えなかった場合には析出せず、圧縮力を加えた場合に、圧縮方向に平行でない粒界に沿って主として析出し、その付近からクラックが発生することがわかる。析出物およびクラックの確認については既報のリン脱酸銅の場合⁽²⁾に行なったので省略する。

また、この場合、既報のリン脱酸銅に認められた⁽¹⁾⁽²⁾、**Photo.3**に示すような、介在物の周囲の円形の析出物は観察されなかった。この原因については、目下検討中である。

炉冷試料を約 10^{-4} mmHg の真空中、 650° 、 710° および 770°C にそれぞれ約 60 min さらに 830°C に 36 min 保持し、 650°C 以上 830°C に 17 min 保持するまでの間は圧縮応力を 0.38 kg/mm^2 に保ち、その後圧縮応力を増加したときの顕微鏡写真を **Photo.4(a)~(k)** に示す。(a)は 650°C に達し、 0.38 kg/mm^2 の圧縮応力を加えたときの顕微鏡写真を示す。結晶粒界の一部が観察される。(b)は 0.38 kg/mm^2 の圧縮応力のまま、 710°C に 60 min 保持したときの顕微鏡写真を示す。(a)では観察されなかった粒界Mが観察される。(c)は 0.38 kg/mm^2 の圧縮応力のまま、 770°C に 60 min 保持したときの顕微鏡写真を示す。粒界Mに沿ってわずかに析出物が観察され、また(b)では観察されなかった粒界Nが観察される。しかし、同一温度、同一保持時間でしかも圧縮力の小さいPhoto.2(c)よりはるかに析出物の量が少ない。このことから工業用純銅の場合、前述のように熱腐食の程度が一樣でないことのほかに、粒界に沿う析出物の量は必ずしも、圧縮力に比例しないことがわかる。(d)は 0.38 kg/mm^2 の圧縮応力のまま 830°C に 6 min 保持したときの顕微鏡写真を示す。これと(c)とでは、ほとんど変化が認められない。(e)は(d)から 9 min 後、 0.64 kg/mm^2 の圧縮応力を加えたときの顕微鏡写真を示す。これと(d)とではほとんど変化が認められない。(f)は(e)から 9 min 後、 0.89 kg/mm^2 の圧縮応力を加えたときの顕微鏡写真を示す。(e)より粒界Mがあきらかに観察される。(g)は(f)から 1 min 後、 1.11 kg/mm^2 の圧縮応力を加えたときの顕微鏡写真を示す。(f)より粒界はあきらかになり、粒界Mに沿う析出物は増加し、また粒界Nに沿う析出物があきらかに観察される。(h)は(g)から 1 min 後、 1.37 kg/mm^2 の圧縮応力を加えたときの顕微鏡写真を示す。主と

して圧縮方向に平行でない粒界に沿う析出物が増加し、その付近からクラックが発生していることが観察される。(i)は(h)から 1 min 後、 1.61 kg/mm^2 の圧縮応力を加えたときの顕微鏡写真を示す。双晶境界が観察されはじめ、また粒界に沿う析出物は(h)より増加し、その粒界付近からクラックが発生していることがあきらかに観察される。(j)は(i)から 5 min 後、 1.72 kg/mm^2 の圧縮応力を加えたときの顕微鏡写真を示す。双晶境界はクラックとして観察され、また粒界に沿う析出物およびその付近のクラックは(i)よりいつそうあきらかに観察される。

炉冷試料を約 10^{-4} mmHg の真空中、 830°C に保持しながら毎分約 1.0% のひずみ速度で急速に圧縮した場合、圧縮開始から 9 min 後、 8.89 kg/mm^2 の圧縮応力を加えたときの顕微鏡写真を **Photo.5** に示す(既報⁽³⁾)。Photo.5 と、

Photo.5 Photomicrograph compressed to 10.8% strain with 8.89 kg/mm^2 stress, 9 min after beginning of compression, keeping temperature at 830°C . The commercially pure copper, annealed at 900°C -1.5 hr. ($\times 320 \times 2/3$)

これと同一倍率の Photo.4(k) とを比較すると、Photo.4(k)には粒界に沿って析出物が析出しているため、粒界のクラックの様相が異なっていることがわかる。また以上のことから、高温において小さい圧縮力を一定に数時間保持した後、急速に圧縮した場合にも、圧縮方向に平行でない粒界に沿って析出物が析出し、その付近からクラックが発生することがわかる。

炉冷試料を約 10^{-4} mmHg の真空中、 650°C 以上では圧縮応力を 1.11 kg/mm^2 に保ちながら、 650°C および 710°C にそれぞれ約 60 min 保持し、さらに 770°C に 67 min 保

Photo.6 Photomicrograph under 1.11 kg/mm^2 compressive stress after keeping 67 min at 770°C of the commercially pure copper, annealed at 900°C -1.5 hr. ($\times 320 \times 2/3$)

持したときの顕微鏡写真を **Photo.6** に示す。Photo.2 および Photo.4 に示したと同様に、圧縮方向に平行でない粒界

に沿って析出物が析出し、その付近からクラックが発生することがわかる。

したがって以上のことから、工業用純銅の高温圧縮時における炉冷試料の場合、(1)リン脱酸銅の場合と異なり、介在物の周囲の析出物は認められなかった。(2)リン脱酸銅の場合と同様に、粒界に沿う析出物は、圧縮力を加えない場合には析出せず、小さい圧縮力を一定に数時間保つた場合、またはその後急速に圧縮した場合に、圧縮方向に平行でない粒界に沿って析出し、その付近からクラックが発生した。この原因は圧縮応力が粒界に沿う析出物の析出およびその成長に影響をおよぼすためと考えられる。固溶限以内の微量な溶質原子が、高温において圧縮力を受けるとき、粒界に偏析する理由については、つぎのように考えられる。本実験の場合、既報のように⁽³⁾高温において一定応力下でひずみが時間とともに変化するので、クリープ現象であると考えられる。Herring⁽⁸⁾ および Nabarro⁽⁹⁾ によつて、クリープの際、空孔の拡散は空孔の流れと逆方向の物質の輸送に結びつき、また多結晶中の結晶粒界が空孔発生および消滅の場所として働くといわれている。さらにこの説は Greenough⁽¹⁰⁾ によつて、Cu などの多結晶について確かめられている。また空孔は高温圧縮により多量に生産されるので、空孔の流れと逆方向の物質の輸送の際、微量な溶質原子の輸送も十分考えられる。その溶質原子が空孔発生および消滅場所としての粒界に偏析するものと考えられる。(3)リン脱酸銅の場合と同様に、炉冷試料に圧縮力を急速に加えた場合と、小さい圧縮力を一定に保つた場合とでは、粒界のクラックの様相が異なっていた。この原因は粒界に沿って析出物が析出するためと考えられる。

2. 水 冷 試 料

水冷試料の場合、炉冷試料と同様な傾向は認められたけれども、炉冷試料ほどあきらかではなかった。この原因は、高温検鏡のための熱腐食の進行の程度が、水冷試料は炉冷試料よりもおそいため、および水冷試料は炉冷試料よりも析出が容易でないためと考えられる。

その理由はつぎのように考えられる。炉冷試料は冷却速度が十分におそいので、空孔は冷却途上の各温度で熱平衡濃度を保ちつつ低温にまで到達する。この場合余剰の空孔はシンクとしての粒界に消滅するといわれている⁽¹¹⁾。また水冷試料は冷却速度が十分に速いので、余剰の空孔のほとんどは冷却途上でシンクとしての粒界に到達する時間がなく、そのまま低温に持ち来されるといわれている⁽¹¹⁾。したがって炉冷試料の粒界付近の空孔濃度は水冷試料のそれよりも大であると考えられる。粒界付近の空孔濃度が大きいということは、高温圧縮により移動してきた溶質原子と位置交換すべき場所が多いということであり、そのため粒

界付近へ溶質原子が移動しやすいと考えられるので、炉冷試料は水冷試料よりも析出が容易であると考えられる。

3. 電子顕微鏡による観察およびX線マイクロアナライザーによる解析

結晶粒界部の析出物について、さらにくわしくしらべるため、電子顕微鏡による観察およびX線マイクロアナライザーによる解析を行なった。830°CのときのPhoto.4(j)の顕微鏡組織とこれを室温に冷却したときの顕微鏡組織とはほとんど同様であつた。冷却後の試料のPhoto.4(j)の矢印Aに示す部分の電子顕微鏡写真をPhoto.7に示す。粒界に

Photo.7 Electron micrograph of a grain boundary, slip lines and precipitates on the specimen, cooled to room temperature from Photo.4(j). (Two stage replica of cellulose acetate and shadowed carbon. $\times 9100 \times 3/5$)

沿ってすべり線および析出物が観察される。レプリカはセルロースアセテートカーボンシャドウイング2段法を採用した。さらにPhoto.4(k)に示す線B-Bに沿ってX線マイクロアナライザー(加速電圧25 kV, 取出角15°)で走査した結果をFig.1に示す。図にはX線の強度差のかなり著しいCu, Si および Zn を示した。計数したX線の種類はCuK α , SiK α および ZnK α であつた。リン脱酸銅の場合と同様に、粒界においてCuのX線強度が減少し、SiのX線強度が増加している。またリン脱酸銅の場合、粒界にAgのX線強度が増加したことがあつたのに対して⁽²⁾、この場合は粒界付近にZnのX線強度が増加している。なお、鉛は結晶粒界に集まるといわれている⁽¹²⁾けれども、リン脱酸銅の場合と同様に、この場合もほとんどX線強度差が認められなかった。計数したX線の種類はPbL α であつた。つぎに

(12) たとえば金属便覧, (1960), 872.

(9) F. R. N. Nabarro: Strength of solids, Phys. Soc. London (1948), 75.

(10) A. P. Greenough: Phil. Mag., 3 (1958), 1032.

(11) たとえば吉田: 金属学会セミナー, 格子欠陥と金属の機械的性質, (1966).

Photo.4(k)に示す, 粒界付近の析出物を含む線 C-C に沿ってX線マイクロアナライザー (加速電圧 25 kV, 取出角 15°)

Fig.1 Line analysis for commercially pure copper, along the line (B-B) as shown in Photo.4(K).

Fig.2 Line analysis for commercially pure copper, along the line (C-C) as shown in Photo.4(K).

で走査した結果を Fig.2 に示す。析出物上においてケイ素のX線強度が増加し, 粒界において銅のX線強度が減少している。

以上のことから, リン脱酸銅, および工業用純銅のいずれの場合にも, 結晶粒界に沿って析出物が析出し, 粒界および析出物中には, 化学分析では極めて微量のケイ素が偏析していること, およびリン脱酸銅の場合には化学分析ではほとんど認められなかった銀, 工業用純銅の場合には化学分析ではトレース程度の亜鉛が粒界付近に偏析することがわかった。したがって既報のリン脱酸銅の場合と同様に, 工業用純銅の場合にも, 高温における圧縮力が結晶粒界に沿う析出物の析出および成長に影響をおよぼすことがわかった。一般に銅の結晶粒界には, 鉛が偏析しやすいといわれているけれども, リン脱酸銅および工業用純銅について行われた本実験の範囲内では, 結晶粒界には鉛は偏析せず, いずれの場合にもケイ素が偏析し, また銀および亜鉛などが偏析することがわかった。

IV. 結 言

工業用純銅の高温圧縮時に生ずる析出物について研究を行ない, つぎの結論を得た。

- (1) リン脱酸銅の場合と異なり, 介在物の周囲の析出物は認められなかった。
- (2) リン脱酸銅の場合と同様に, 粒界に沿う析出物は圧縮力を加えなかった場合には析出せず, 圧縮力を加えた場合に, 圧縮方向に平行でない粒界に沿って析出し, その付近からクラックが発生した。この原因は圧縮力が析出物の析出およびその成長に影響をおよぼすためと考えられる。
- (3) リン脱酸銅の場合と同様に, 粒界に沿う析出物中には, 化学分析では極めて微量であったケイ素が偏析していた。なお, 粒界に沿って, リン脱酸銅の場合には銀, また工業用純銅の場合には亜鉛の偏析が認められたけれども, 銅の粒界に偏析しやすいといわれる鉛の偏析は認められなかった。
- (4) リン脱酸銅の場合と同様に, 圧縮力を急速に加えた場合と, 小さい圧縮力を一定に保った場合とでは, 粒界のクラックの様相が異なっていた。この原因は粒界に沿って析出物が析出するためと考えられる。

終りに, 本研究に終始有益な助言を賜わり, またX線マイクロアナライザーによる実験に当つては御好意を賜つた名古屋大学工学部益本 功教授および坂尾 弘教授に厚く感謝の意を表します。