銅線の軟化特性に及ぼす熱間圧延銅線製造方法と不純物の影響

青山 正義* 大貫 光明*
三宅 保彦* 浦尾 亮**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 9 (1987), pp. 858-863

Effects of Hot-Working Processes and Impurities on the Properties of Cold-Drawn Cu Wires

Seigi Aoyama*, Mituaki Onuki*, Yasuhiko Miyake*
and Ryoichi Urao**

The softening characteristics of cold-drawn pure copper wires were studied in relation to hot-working processes and impurities of hot worked Cu wire rods. The characteristics of several kinds of hot-rolled wire rods were examined by means of structural observations, tensile tests and electrical resistivity measurements. The softening characteristics of cold-drawn copper wires were obtained from spring elongation tests and electrical resistivity measurements of 90% cold-drawn wires.

It was found that the grain size and Cu_2O particle size of the continuous casting and rolling rod (SCR: Southwire Continuous Rod) were the smallest and its Cu_2O particle distribution was uniform. On the other hand, the grain size of Oxygen Free Copper (OFC) wire rod was the largest and its electrical conductivity was the highest. SCR cold-drawn copper had the lowest softening temperature. Specimens of copper wires could be arranged according to the order of softening tendencies by annealing: $\text{SCR} > \text{TPC 1 (normal Tough Pitch Copper)} > \text{OFC} > \text{TPC 3 (Tough Pitch Copper with 16 ppm Pb and 11 ppm Sn)}$.

A large amount of annealing twins was observed in the SCR wires.

From these experimental results, the softening characteristics of the cold-drawn copper wires are considered to be related to metallurgical structure which depends on the hot-working processes and purities.

(Received April 21, 1987)

Keywords: copper, softening temperature, recrystallization, impurities, conductivity, grain size, wire rod

I. 緒 言

一般に金属材料の諸性能が、最終の熱処理工程だけでなく中間の加工および熱処理によって変化することはよく知られている。電線の素材である銅線についても製造時の casting 条件および熱間圧延銅線の熱間加工条件によってその性能が異なる⁽¹⁾。そこで、熱間圧延銅線製造条件と伸線後の銅線の軟化挙動との関連性についていくつかの検討が行われている⁽²⁾⁽³⁾。また、銅線の軟化特性に及ぼす微量元素の影響について古くから多くの研究がある⁽⁴⁾⁻⁽¹⁰⁾。しかし、 casting および熱間圧延等の製造履歴に基づく不純物と軟化挙動の関係については不明な点が多い。また、銅線の軟化特性は、連続焼なまし工程の高速化並びに銅線のコイル巻き

性能の向上の観点から工業上重要な特性である。そこで本研究では、ベルト・ホイール式連続 casting 圧延材である SCR 材 (Southwire Continuous Rod Process)、OFC 材 (Oxygen Free Copper) および棒銅圧延による TPC 材 (Tough Pitch Copper) の諸性質を比較し、製造履歴の異なる熱間圧延銅線の特性と冷間伸線後の軟化特性との関係を明らかにすることを目的とした。

II. 試料および実験方法

1. 試 料

供試材として不純物含有量および製造履歴の異なる 5 種類の熱間圧延銅線 (以下 WR と記す.) を用いた。Table 1 に WR の不純物分析結果を示す。Pb, Sn, Sb のやや多い

* 日立電線株式会社金属研究所 (Metal Research Laboratory, Hitachi Cable Ltd., Hitachi)

** 茨城大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi)

Table 1 Chemical composition of Cu wire rods (at mass ppm).

Specimen	O	S	Fe	Ag	Bi	Ni	Pb	Sn	Si	Se	Te	P	As	Sb
SCR	370	11	8	6	1	1	1	1	1	0.6	<0.5	<0.5	<1	2
OFC	3	13	10	7	1	1	2	1	1	0.6	<0.5	3	1	2
TPC1	300	9	10	6	1	1	2	1	1	0.6	<0.5	<0.5	2	3
TPC2	350	9	12	7	1	1	1	1	1	0.6	<0.5	<0.5	1	2
TPC3	410	8	10	9	1	2	16	11	1	1.5	<0.5	<0.5	1	6

* OFC, TPC1 and TPC3 wire rod coils were water cooled after hot rolling. TPC2 wire rod coil was air cooled after hot rolling.

TPC 3 以外は、純度が高い。SCR は連続鍛造した約 600 mm² のキャストバーを約 ϕ 8 mm に 873–1073 K で連続的に熱間圧延、水冷した WR である。OFC は CO ガス中で電気銅を溶解鍛造後圧延したいわゆる無酸素銅である。TPC は断面積約 17000 mm² の棒銅を約 ϕ 8 mm に 973–1173 K で熱間圧延した WR である。TPC 1 と TPC 3 は熱間圧延後水冷して得た WR であり、TPC 2 は熱間圧延後空冷して得た WR である。これ等の WR の直径は 8.2 ± 0.2 mm とし、WR を冷間伸線した ϕ 2.6 mm 銅線の加工度は $90 \pm 0.4\%$ にした。

2. 実験方法

5 種類の WR の機械的性質は引張試験(標点距離 250 mm, 引張速度 $0.3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$)により測定した。WR の結晶粒径は光学顕微鏡による横断面写真から切断法で測定した。また結晶粒内に観察される Cu₂O 粒子の形状は、WR 横断面から粒子短径(d_s)、WR 縦断面から粒子長径(d_l)を

測定することにより定量化した。Cu₂O 粒子の分布は 400 倍に拡大した WR の組織写真上の $30 \times 30 \text{ mm}^2$ 内に観察される判定可能な $1 \mu\text{m}$ 以上の粒子の数を測定し求めた。

WR の導電率は四端子法により測定した(電圧端子間距離は 500 mm, 293 K で測定)。

WR を伸線した ϕ 2.6 mm 銅線に対し、塩浴または油浴を用い 293–673 K, 3.6 ks の等時焼なまし並びに 573 K, 86.4 ks 以内の等温焼なましを行った。これ等の銅線の軟化特性を調べるために引張試験(標点距離 250 mm, 引張速度 $0.3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$)と SEN 試験(Spring-Elongation Test)を行った。SEM 試験は Schückher 等⁽¹¹⁾の方法に従って行った。すなわち焼なましした銅線(標点距離 1000 mm)に 6.87 MPa の分銅をかけ銅線径の 10 倍のマンドレルに密に巻き付けてコイルを作製する。次にコイルを鉛直にするし、再び 6.87 MPa の分銅を付加し、 $50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下の速度で下降させた後に 120 s 間保持した。その後、平面上に 60 s 間自然放置後に標点距離を測定し、始めに密巻きしたコイルの標点距離を減じることで SEN(Spring Elongation Number; mm)を求めた。更に導電率(電圧端子間距離 350 mm, 293 K で測定)も測定した。

III. 実験結果および考察

1. 各種 WR の諸特性の比較

(1) 製造方法の異なる WR の金属組織の比較

Fig.1 は各種 WR 縦断面の組織観察結果である。結晶

Fig.1 Optical micrographs of the cross section of hot-rolled wire rods, etched in $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2$ aqueous solution.

粒界，双晶粒界および酸化粒子が観察される．結晶粒径および析出粒子の大きさ，形が異なることがわかる．Fig.2 は各種 WR の平均結晶粒径を Fig.1 のような組織写真から求めたものである．SCRWR の結晶粒径は同程度の不純物を含むタフピッチ銅(TPC1 および TPC2)に比べて著しく小さい．この理由は，SCR が他の棹銅に比べて凝固が早いので鍛造組織が細かい上，圧延温度が低いので圧延加工による欠陥が多く導入され熱間加工中再結晶の核の発生が多くなるためである．更に，圧延後直ちに水冷されるので結晶粒の成長のための時間が少ないためでもある．一方，OFCWR の結晶粒径が他の WR に比べ著しく大きい理由は，酸素をほとんど含まないことにある．すなわち，Cu₂O の量が極めて少なく鍛造時の結晶粒も大きいので，圧延後の再結晶の核発生点が少なく結晶粒の成長が起り易いためと考えられる．棹銅を圧延した TPC1~TPC3 の結晶粒径は同程度であった．これ等の結果から TPC 銅においては，本実験に用いた程度の不純物量の違いによって WR の結晶粒径は変化しないと考えられる．Fig.3 は WR 中の Cu₂O 粒子の形を楕円球に近似して測定結果をまとめたものであり，Fig.4 は Cu₂O 粒子数測定結果である．SCRWR 中には微細な Cu₂O 粒子が均一に数多く存在している．この理由は SCR 製造プロセスにおいて鍛造時にキャストバーが強制急冷されるためと考えられる．鍛造時に微細な Cu₂O 粒子が生ずることは Chia 等⁽¹²⁾によっても確かめられている．棹銅を加熱圧延した WR については，TPC3，TPC2，TPC1 の順に Cu₂O 粒子が小さくなっている．また酸素含有量が少ないほど Cu₂O 粒子が小さい．ただし Cu₂O 粒子の数は，TPC2，TPC3，TPC1

Fig.2 Comparison of mean grain size of hot-rolled wire rods.

Fig.3 Comparison of maximum Cu₂O particle size of hot-rolled wire rods.

Fig.4 Comparison of number of Cu₂O particles of hot-rolled wire rods (Observed area: 0.0056 mm²).

の順に少なくなっている．これは，Cu₂O の析出量が TPC2 については多いことを意味する．加熱圧延後空冷した TPC2 に Cu₂O 粒子が多いのは，後に示すように導電率が他の二者に比べてやや高いことから推定できる．OFC 中には Cu₂O 粒子はほとんど観察されなかった．

(2) 各種 WR の機械的特性および導電率の比較

Fig.5 に各種 WR の引張強さ，伸び，0.2% 耐力，絞り，0.2% 耐力を示す．各種 WR 間に引張強さおよび伸びに著しい差は認められない．しかし SCRWR の耐力は他の WR に比べ著しく高い．この理由は，SCRWR の結晶粒径が小さく残留格子欠陥が多いためであると考えられる．絞りについては，最も高い WR は OFC，次いで SCR であり，TPC1~TPC3 は最も低い．絞りは銅中の空洞の体積や銅マトリックスと結合の弱い銅中の Cu₂O 粒子の大きさに影響される⁽¹³⁾ので，OFC の絞りが高い理由は Cu₂O 粒子が極めて少ないことにあると考えられる．Cu₂O 粒子径が最も大きい TPC3 の絞りが最も低く，微細な Cu₂O 粒子を含む SCR は TPC と OFC の中間の絞りを示している．

Fig.6 に各種 WR の導電率を示す．SCR の導電率が最

Fig.5 Comparison of mechanical properties of hot-rolled wire rods.

Fig.6 Comparison of electrical conductivity of hot-rolled wire rods.

も低い。これは、凝固速度が早いいため不純物が強制固溶状態にあること並びに低温圧延でかつ急冷されるために結晶粒内に残留格子欠陥が多いことにあると考えられる。TPC 3の導電率が低いのは Table 1のごとく含有不純物量が他より特に多いためである。

2. 各種伸線銅線の焼なまし特性の比較

各種 WR の特性と伸線後の銅線の焼なまし特性の関連性について検討するため、機械的特性、導電率、金属組織等を調べた。Fig.7は伸線した各種銅線の焼なまし温度と SEN および引張強さの関係を示したものである。Fig.8に573 Kで焼なましした銅線の SEN 試験後の外観写真を示す。Fig.9に各種伸線銅線の焼なまし温度と伸びの関係を示す。これ等の結果より SCR 伸線銅線が最も軟化し易く、次いで TPC1 および TPC2 の軟化が速く、OFC と TPC3 は軟化が遅れていることがわかる。

SCR 伸線銅線の軟化が最も低温で起っているが、SCR の軟化が低温で起こる原因として結晶粒径が小さいこと並びに Cu_2O 粒子数が多いため、伸線中の格子欠陥の増大とそれにとまう内部ひずみの増加が大きいたことが考えられる。逆に OFC 伸線銅線は、WR の結晶粒径が大きくかつ含まれる Cu_2O 粒子は極めて少ないため低温での再結晶の核発生が困難で軟化が遅れている。一方、TPC3 伸線銅線の軟化は最も高温で起っている。この理由は Fig.

Fig.7 Changes in SEN and tensile strength of cold-drawn Cu wires as a function of annealing temperature. Annealing time, 3.6 ks.

Fig.8 Some examples of Cu wires after SEN-Test. Annealed at 573 K for 3.6 ks before SEN testing.

Fig.9 Elongation vs annealing temperature curves and tensile strength vs annealing temperature curves of cold-drawn Cu wires. Annealing time, 3.6 ks.

Fig.10 Electrical conductivity vs annealing temperature curves of cold-drawn Cu wires. Annealing time, 3.6 ks.

Fig.11 Change in SEN of cold-drawing wires after annealing at 573 K.

10に示すように導電率が低いことから多量の不純物が銅マトリックス中に固溶されていることは明らかで、再結晶粒の成長のための粒界の移動が抑制されているためであろう。また、TPC3においてはFig.9にて高温側で焼きなました場合に伸びが少ない現象が認められた。

高温側で焼きなました各種銅線の軟化挙動をより詳細に比較するために、感度の良い試験法であるSENの測定並びに導電率の測定を行った。Fig.11は各種銅線の573 Kでの焼きなまし時間とSENの関係である。焼きなまし時間の増加にともなってSENは増大している。SENはTPC1が最も高い値を示し、SCR、OFC、TPC3の順に低くなっている。TPC3のSENが低いのは不純物が多く再結晶が他の銅線に比べて遅れるためである。Fig.12は各種銅線の573 Kでの焼きなまし時間と導電率の関係である。TPC3伸線銅線を10.8 ks(3 h)焼きなますと導電率は回復しSCR

Fig.12 Change in electrical conductivity of cold-drawing wires after annealing at 573 K.

およびTPC1と同程度になる。しかしこの時のTPC3のSENは極めて低い350 mmである。組織について検討するために573 Kで86.4 ks(24 h)の焼きなましを行った後の銅線横断面の光学顕微鏡観察を行った。Fig.13に組織写真を示す。軟化が最も低温から起ったSCR伸線銅線は、Fig.11に示したようにTPC1に比べてSENの値がやや小さい。この原因は、Fig.13(a)に示すように粗大結晶粒中に多くの焼きなまし双晶が発生しているため、その双晶が変形のための抵抗を増大させているためであろう。また、TPC3はTPC1に比べてSENが低い。この場合、TPC3の結晶粒内に亜粒界が観察されかつFig.10および12から固溶不純物が多いと考えられたので、固溶不純物に起

Fig.13 Optical micrographs of the transverse section of cold-drawn Cu wires after annealing at 573 K for 86.4 ks.

(a) SCR, SEN=530. (b) OFC, SEN=523. (c) TPC1, SEN=531. (d) TPC3, SEN=506.

因する亜粒界が SEN 試験における変形の抵抗になった結果と考えられる。OFC 伸線銅線の SEN は Fig.11 に示すように TPC 1 および SCR よりも低い値を示している。この OFC 伸線銅線の焼なまし後の結晶粒径は Fig.13 に示すように大きい。

IV. 結 言

不純物含有量および製造履歴の異なる 5 種類の熱間圧延銅線の特徴と冷間伸線後の銅線の焼なまし軟化特性の関係を調べ次の知見が得られた。

(1) 各種熱間圧延 WR の特徴は次のとおりである。SCRWR は結晶粒径が小さく、 Cu_2O 粒子が微細均一に分布している。この組織をもつ SCRWR は耐力が高くかつ絞りも OFC に次いで高いが、導電率は比較材中最も低い。OFCWR の結晶粒径、絞り、導電率は比較材中最も大きい値を示した。TPC 1 に比べて、不純物量のやや多い TPC 3 WR は、結晶粒径、 Cu_2O 粒子の大きさと分布および機械的性質は同等だが、導電率が低い。

(2) 伸線後の各種銅線の焼なまし軟化特性は次のとおりである。SCR 伸線銅線が最も軟化し易く、次いで TPC 1、酸素含有量の少ない OFC、不純物量のやや多い TPC 3、の順に軟化し難くなっている。

(3) SCR 伸線銅線を焼なましした場合、結晶粒径が大きいかつ焼なまし双晶が多いことが観察された。

(4) 熱間圧延後水冷したタフピッチ銅 WR の金属組織、

機械的性質、導電率は熱間圧延後空冷したタフピッチ銅 WR と同程度であり、伸線後の両者の軟化挙動に有為差は認められなかった。

文 献

- (1) 柳田節郎, 池田 博, 増井 勉: 日本金属学会会報, 18(1979), 419.
- (2) Horst-Dieter Hirschfelder: Wire, March / April, (1978), 48.
- (3) S.A.Reid and C.J.Ball: Metals Technology, September (1974), 412.
- (4) J. S. Smart, A. A. Smith and A. J. Philips: Metals Technology, AIME, T.P. 1289(1941), 272.
- (5) J.S.Smart and A.A.Smith: Metals Technology, AIME, T.P. 1434(1942), 1.
- (6) J.S.Smart and A.A.Smith: Trans. AIME, 152 (1943), 103.
- (7) J.S.Smart and A.A.Smith: Trans. AIME, 166 (1946), 144.
- (8) J.S.Smart: *The Effect of Impurities in Copper, The Metal its Alloys and Compounds*, New-York, (1954), 410.
- (9) 堀 茂徳, 田井英男, 片山博彰: 日本金属学会誌, 45(1981), 1223.
- (10) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 大迫敏行: 日本金属学会誌, 48(1984), 854.
- (11) F.Schückher and R.Nilsson: J.Inst. Metals, 88(1959-60), 7.
- (12) E. Henry Chia and Ronald D. Adams: J. Metals, 32(1981), 68.
- (13) H. Tanaka and K. Yoshida: Trans. JIM, 21 (1980), 152.