焼なました銅線の剛性

青山正義* 大貫光明*
三宅保彦* 浦尾亮一**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 5 (1988), pp. 477-484

Stiffness of Annealed Copper Wires

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

Windability of annealed pure copper wires, which depends on its stiffness was studied in relation to the effects of working conditions and other factors. Several kinds of hot-rolled copper wire rods were annealed after 90% cold drawing. Stiffnesses of annealing copper wires were evaluated by the spring elongation number (SEN) which can indicate a precise softening state with high sensitivity. Crystallographic textures of the annealed copper wires were examined by means of the X-ray diffraction method. Crystal grain sizes were measured by the intercepting method. The dislocation distribution of the annealed copper wires were observed by transmission electron microscopy. On the basis of these observations, the stress-strain curves were analyzed in relation to SEN.

It was found that SEN of TPC1 (normal tough pitch copper) was the highest when copper wires were annealed at a lower annealing temperature for a shorter annealing time, and the copper wire specimens can be arranged as follows, according to the order of SEN by annealing:

TPC1 > OFC (Oxygen Free Copper) > SCR (Southwire Continuous Rod) > TPC2 (Tough Pitch Copper with 16 ppm Pb and 11 ppm Sn). The relation between SEN and the reciprocal of the root of mean grain size gives a nearly straight line. On the other hand, the ratio of the texture component of annealed copper wires, $I_r = (111) / \{(111) + (100)\}$, shows a nearly constant value after annealing at various temperatures from 600 to 900 K. This indicates that anisotropic crystal structure does not develop after annealing.

From these experimental results, we may conclude that SEN depends on the resistance of the grain boundary against dislocation movement, and that the higher the annealing temperature, the better becomes the windability of copper wires.

(Received October 22, 1987)

Keywords: copper, spring elongation number, grain size, dislocation, annealing, stiffness, X-ray diffraction, windability

I. 緒 言

各種電気機器の小型化に伴って、コイル巻き性能の優れた銅線が要求されている。優れたコイル巻き特性とは、銅線が与えられた形状に高い占積率でコイル巻きされ、スプリングバックしないことである。銅線のコイル巻き性能を支配する因子の検討は古くから行われ、不純物に関する報告⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾や銅線の長手方向の繊維組織に関する報告⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾がある。しかし、コイル巻き性能に及ぼす製造条件や因子については不明な点が多い。そこで、前報⁽¹⁰⁾ではコイル巻き性能と関連の深い熱間圧延銅線製造条件と冷間伸線後の

銅線の軟化特性の関係について明らかにした。

本報告では極細銅線のコイル巻き特性を理解するための基礎研究として、コイル巻き性能の高感度測定法として採用されている SEN (Spring Elongation Number) 試験⁽¹¹⁾を行い、不純物量および製造履歴の異なる銅線を比較し、SEN を支配する要因を検討した。

II. 試料および実験方法

1. 試 料

本実験では不純物含有量および製造履歴の異なる 4 種類

* 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 (mass ppm).

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

の銅線を用いた。Table 1 に使用した熱間圧延銅線の不純物分析結果を示す。OFC (Oxygen Free Copper), SCR (Southwire Continuous Rod), TPC1 (Tough Pitch Copper) は純度が高く、TPC2 は Pb, Sn がやや多い。OFC は CO ガス中で溶解鑄造し、熱間圧延後水冷した熱間圧延銅線である。SCR はベルト-ホール式連続鑄造圧延により製造した熱間圧延銅線である。TPC1 および TPC2 は棹銅を熱間圧延後水冷した熱間圧延銅線である。これ等熱間圧延銅線の線径は 8.2 ± 0.2 mm であり、冷間伸線した $\phi 2.6$ mm 銅線の加工度は $9.0 \pm 0.4\%$ である。

2. 実験方法

冷間伸線した $\phi 2.6$ mm 銅線に対し、塩浴、油浴あるいは窒素ガス雰囲気にて 973 K 以下、86.4 ks (24 h) 以内で焼なましをした。これ等の試料に対し次に示す実験および観察をした。

SEN 試験は、Schückher らの方法⁽¹⁾に従って次の様に行った。Fig. 1 は SEN 試験法の説明図である。まず、1300 mm に切り出した銅線の標点距離を 1000 mm とし、Fig. 1(a) に示すように銅線端に 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、Fig. 1(b) に示すよう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、Fig. 1(c) に示すように平面上に 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により SEN (mm) を求めた。

これ等の焼なまし銅線の結晶粒径は、横断面写真から切断法で求めた。銅線の繊維組織の検討は次のように行った。X 線ディフラクト法により銅線の横断面に対して、 2θ (回折角) - I_r (強度) の関係を測定し、重量法で (111) 面と (100) 面による強度比を求め、銅線の異方性の変化を調べた。なお、 2θ の変化に伴う X 線照射面積の補正を行い強度補正した。透過型電子顕微鏡用の $\phi 2.6$ mm の銅線横断面薄片は、ジェット研磨により作製した。透過像および回折像の観察は、加速電圧 200 kV で行った。また、機械的性質を調べるため、標点距離 250 mm、引張速度 $0.3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ で引張試験を行った。

III. 実験結果

1. 各種銅線の SEN 特性

Fig. 2(a)~(d) は、OFC, SCR, TPC1, TPC2 の焼なまし時間と SEN の関係である。焼なまし温度が高い程 SEN が高く、SEN がほぼ 500 以上の場合に焼なまし時間の対数に対して直線的な SEN の増加が認められる。(d) に示す TPC2 は 673 K 以下の熱処理で SEN が低い値を示している。これは TPC2 に Pb, Sn がやや多いため再結晶が遅れたものと考えられる。Fig. 3 は各種銅線の SEN 特性を比較するために Fig. 2 に示した曲線から図に示す SEN を得るための焼なまし温度と時間の関係を求めたものである。Fig. 2 から再結晶が完了したと考えられる SEN520 を選び、再結晶完了後の銅線の材質の比較を行った結果を以下に示す。SEN520 を得るための加熱条件を比較すると、TPC1, OFC, SCR, TPC2 の順に高温長時間側にあり、TPC1 が最も低温短時間の加熱で SEN520 に達することがわかる。Fig. 4 は SEN520 に達する焼なまし温度と時間に関するアレニウスプロットである。用いたアレニウスの式を次に示す。

$$t_{520}^{-1} = A \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

ここで、 t_{520} は SEN520 に達する時間 (s), R は $8.3143 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, T は絶対温度 (焼なまし温度, K), A は頻度因子 (s^{-1}), Q は見かけの活性化エネルギー ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) であ

Fig. 1 Explanation of SEN test.
(a) Coiling around the mandrel.
(b) Loading.
(c) Measurement of SEN test.

Fig.2 SEN vs annealing time curves of cold-drawn Cu wires.

(a) OFC, ϕ 2.6 mm. (b) SCR, ϕ 2.6 mm. (c) TPC1, ϕ 2.6 mm. (d) TPC2, ϕ 2.6 mm.

Fig.3 Comparison of SEN of annealed Cu wires.

(a) TPC1, ϕ 2.6 mm. (b) OFC, ϕ 2.6 mm. (c) SCR, ϕ 2.6 mm. (d) TPC2, ϕ 2.6 mm.

る。

OFC, SCR (623 K 以上), TPC1 の見かけの活性化エネルギーは約 $85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で同じであり, SEN は同じ機構により増減すると考えられる. TPC2 の見かけの活性化エネルギーが $197.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と高いのは Pb, Sn 等の不純物がやや多いことにあると考えられる. SCR は 623 K を境に直線が折れており, 低温側で焼なましした場合, 見かけの活性化エネルギーが低く, 温度が低下しても SEN が低下しにくい. これは SCR が他の銅線に比べて最も低温側から再結晶が開始するため⁽¹⁰⁾である.

2. SEN と結晶粒径の関係

Fig.2 に示したように, SEN は焼なまし温度が高くなるにつれ増加する. また一般に, 焼なまし温度が高くなると 2 次再結晶粒の成長が起こることが知られている. そこで, 各種銅線の焼なまし後の平均結晶粒径を調べた. Fig.5 は各種銅線の焼なまし温度と平均結晶粒径の関係である. OFC, SCR, TPC1 はいずれも 673 K 以上で焼なましした場合に急激な再結晶粒の成長が認められる. しかし, Pb, Sn のやや多い TPC2 の再結晶粒の成長は遅い.

Fig.4 Arrhenius plots for determination of activation energy for recrystallization.

Fig.5 Mean grain size vs annealing temperature curves of cold-drawn Cu wires. Annealing time, 3.6 ks.

Fig.6 Mean grain size vs SEN curves of annealed Cu wires.

Fig.6は SEN と平均結晶粒径の関係を示したものである。銅線の種類によりばらつきはあるが、SEN と結晶粒径は相関関係があり、 $SEN > 500$ では急激な結晶粒径の粗大化が起きている。 $SEN 500$ 以下は回復および再結晶の進行にともない転位や点欠陥が急激に減少する領域にあたる。そのため SEN の増加は、転位や点欠陥の消滅に大きく依存していると考えられる。

3. SEN と再結晶した銅線の軸方向異方性の関係

銅線の焼なまし温度が高い場合、再結晶粒の成長とともに再結晶繊維組織が発達し軸方向に結晶異方性を持つ銅線に変化する可能性がある。そこで、結晶異方性に基づくヤング率の変化の観点から、コイル巻き性能を支配する要因の1つである再結晶繊維組織について検討した。銅に関して、 $\langle 100 \rangle$ 方向のヤング率は最も小さく、 $E_{100} = 6.67 \times 10^4$ MPa、 $\langle 111 \rangle$ 方向のヤング率は最も大きく、 $E_{111} = 20.59 \times 10^4$ MPa であることが報告⁽¹²⁾されている。銅線の軸方向に $\langle 100 \rangle$ 方向の繊維組織が存在するとヤング率が小さいので塑性変形後の銅線の弾性回復が大きくなると考えられる。そこで、最も高い SEN 値が得られた TPC1 を用いて、X 線により繊維組織を調べた。Fig.7 は TPC1 の焼なまし温度と回折 X 線強度比 ($I_r = (111) / \{(111) + (100)\}$) の関係を示したものである。SEN は P 点以上の焼なまし温度に対し直線的に増加しているのに対し、X 線強度比 I_r は焼なまし前には高く、473 K で焼なましした場合には低く、573 K 以上で焼なましした場合にはほぼ一定となる。故に、573 K 以上で焼なましした場合の銅線軸方向

Fig.7 Ratio of texture component and SEN as a function of annealing temperature. Annealing time, 3.6 ks.

のヤング率は大きく変化しないと考えられる。従って、573 K 以上における焼なまし温度の上昇に伴う SEN の直線的増加は、再結晶繊維組織の発達による異方性のためでなく、結晶粒径の変化あるいは結晶粒内の組織の変化のためと考えられる。なお、475 K で焼なましした銅線には比較的(100)面の強度が強い傾向が認められた。以上 90% の加工度の銅線についての SEN 測定結果について述べたが、極細銅線になるとさらに強加工がほどこされる。この場合、繊維組織発達のための影響が大きくあらわれてくる可能性もありうる。

4. SEN と結晶粒内の組織の関連性

SEN と焼なましした銅線の結晶粒内の組織の関係を明らかにするために、SEN 試験前の銅線の透過型電子顕微鏡観察を行った。観察は、Fig.7 において SEN が低い場合

(X)と SEN が高い場合(Y)について行った。X は SEN の増加が始まる 453 K で焼なましした銅線であり、Y は SEN が直線増加域に入る 673 K の焼なましを行った銅線である。Fig.8 は TPC1 を 453 K で 3.6 ks 焼なましした銅線横断面の TEM 像(a), (b)と(b)の回折像(c)である。(a)には、伸線加工により導入された転位の移動と消滅により形成された亜粒界と亜粒界が変化した転位の少ない再結晶粒が観察される。(b)には(a)と同様に加工による転位と再結晶粒が観察される。亜粒界と接している再結晶粒端の回折像(c)から転位の再配列が起きていることがわかる。Fig.9 は TPC1 銅線を 673 K で 3.6 ks 焼なましした銅線横断面の TEM 像(a), (b)と(b)の回折像(c)である。転位の少ない成長した再結晶粒が観察され、回折像が斑点を示していることから結晶性の良い再結晶粒となっていることがわかる。以上の結果から、約 500 K 以下の焼なまし温度では、主に銅線内部の転位の放出と再結晶粒への変化により SEN

Fig.8 Transmission electron micrographs of Cu wire annealed for 3.6 ks at 453 K (TPC1 ϕ 2.6 mm, SEN=78).
 (a) Formation of new grains and dislocation sub-boundary.
 (b) Rearrangement of dislocation and growth of new grains.
 (c) Diffraction pattern of (b).

Fig.9 Transmission electron micrographs of Cu wire annealed for 3.6 ks at 673 K (TPC1 ϕ 2.6 mm, SEN=540).
 (a) Completely recrystallized copper wire (1).
 (b) Completely recrystallized copper wire (2).
 (c) Diffraction pattern of (b).

が増大し、約 500 K 以上の焼なまし温度では再結晶粒の成長により SEN が増大していることが知られる。

IV. 考 察

Ⅲ. の 2 および 4 から、 $SEN > 500$ の場合に SEN と結晶粒径の間に深い関連性が認められた。そこで銅線のコイル巻き性能を支配する因子の検討を行うために SEN と結晶粒径の関係を考察した。

一般に、結晶粒径と応力-ひずみ曲線の関係については、(a) 降伏点と引張強さが結晶粒径によって異なる軟鋼等の型と (b) 引張強さは一定だが、降伏点が結晶粒径によって異なる黄銅等の型に分類できる⁽¹³⁾。本実験で用いた銅線を 623 K 以上で焼なましした場合、引張強さおよび伸びが一定になり⁽¹⁰⁾、その応力-ひずみ曲線の形は結晶粒径に依存して変化した。そこで、焼なまし処理により異方性に大きな変化が無いことを考慮し、Fig. 10 に再結晶した銅線の応力-ひずみ曲線をモデル的に示した。このモデルにより、銅線のコイル巻き性能について考察する。曲線 1(T1) および曲線 2(T2) は、焼なまし温度が低い場合 (T1) および高い場合 (T2) の応力-ひずみ曲線である。T1 および T2 で焼なました銅線の結晶粒径 d および SEN をそれぞれ d_1, d_2, SEN_1, SEN_2 とすると、 $d_1 < d_2, SEN_1 < SEN_2$ となる。Fig. 10 において示した 2 種類の銅線をコイル巻きすることを想定する。その場合、単純曲げ変形により銅線最表面に弾性域を越えた $X0\%$ のひずみが与えられると仮定する。その際必要な応力はそれぞれ σ_{x1}, σ_{x2} である。Fig. 11 は Fig. 10 を使って求めた単純曲げ変形時の銅線内部のひずみと応力の分布モデル図である。結晶粒径 d_1 および d_2 の焼なまし銅線内部の応力分布は、曲げ変形時にそれぞれ $S(T1)$ および $S(T2)$ となる。銅線断面中の領域 $E1$ および $E2$ は、Fig. 10 に示した 2 種類の応力-ひずみ曲線を用いて求めた弾性変形している範囲であり、 $E1 > E2$ の関係がある。したがって、より高温で焼なまし銅線の曲げ変形時の弾性変形領域 ($E2$) は低温で焼なまし銅線の領域 ($E1$) に比べて、曲げ拘束を解いた場合の弾性的な回復量も小さい。銅線をコイル巻きする際に

Fig. 10 Stress-strain curves model of annealed Cu wire.

Fig. 11 Strain and stress distributions of annealed Cu wire after bending.

は、軸方向に更に引張応力が加わるが、単純曲げの場合と同様に高温で焼なまし銅線ほどコイルの形状に低応力で巻きつけることができ、弾性回復であるスプリングバックが少ない。以上の考察から、より高温で焼なまし銅線ほど定められた形状 (永久ひずみ $\epsilon\%$) に低応力で巻きつけることができかつ弾性的回復量が小さいといえる。そこで次に、4 種類の銅線について SEN と $\epsilon\%$ 永久変形を起こすための流動応力との関係を調べた。Fig. 12(a), (b) にそれぞれ OFC と TPC1, SCR と TPC2 について $\epsilon\%$ 永久変形する流動応力と SEN の関係を示す。流動応力と SEN が直線関係を示し、その直線の傾きは ϵ が大きいほど小さくなる。流動応力と SEN の関係は式 (2) のように近似的にすることができる。

$$\sigma_e = \alpha - \beta \cdot S \quad (2)$$

ここで、 σ_e は永久ひずみ $\epsilon\%$ を得るための流動応力、 α , β は永久ひずみ一定のときの材料定数、 S は SEN 値である。

一方、種々の多結晶金属についての結晶粒径と流動応力に関する実験結果から⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁹⁾、本実験で使用した焼なまし銅線について、永久ひずみ $\epsilon\%$ を得るための流動応力と結晶粒径の間には次の Hall-Petch の式が成立することが予想される。

$$\sigma_e = \sigma_u + K d^{-1/2} \quad (3)$$

ここで、 σ_u は結晶粒内を転位が動く抵抗、 K は永久ひずみ一定のときの材料定数、 d は平均結晶粒径である。そこで、実験に用いた銅線の結晶粒径と流動応力の関係について調べた。Fig. 13(a), (b) は、それぞれ OFC と TPC1, SCR と TPC2 についての平均結晶粒径の平方根の逆数と流動応力の関係を示したものである。比較的結晶粒径の測定が容易である 30 μm 以上の結晶粒径の場合に、近似的に式 (3) が成立しているとみることができる。また、結晶粒径が小さい場合、流動応力増大の傾向がある。SCR の流動応力が高いのは、前報⁽¹⁰⁾で観察されたように低温で焼なまし SCR 銅線中に、他種の銅線に比べ双晶が非常に多く存在したためと考えられる。次に、SEN を支配する因子を明らかにするため、式 (2) と式 (3) から式 (4) を得た。

Fig.12 Relation between flow stress and SEN of annealed Cu wires. (a) OFC and TPC1. (b) SCR and TPC2.

Fig.13 Relation between mean grain size and flow stress of annealed Cu wires. (a) OFC and TPC1. (b) SCR and TPC2.

$$S = \beta^{-1}(\alpha - \sigma_\mu - Kd^{-1/2}) \quad (4)$$

式(4)は、SENが平均結晶粒径の平方根の逆数と直線関係にあることを示している。そこで、各種銅線のSENと平均結晶粒径の平方根の逆数の関係を調べ、更に結晶粒を成長させたOFC(973 K, 3.6 ks)のデータも合せてFig.14に示した。結晶粒径が大きい場合には直線関係が成立している。しかし、結晶粒径が小さい場合にはSENが直線より下側にばらついている。この原因として、転位密度および双晶等の影響があげられる。結晶粒径が一定の場合に、SCR

は低SEN側に位置している。これは、SCRが他種の銅線と比較し双晶を多く含むので式(4)において、見掛け上転位が粒内を動く抵抗 σ_μ を大きくしているためと考えられる。以上の考察から銅線のコイル巻き性能を示すSENの主なる支配要因は、SEN500以上の場合には、SENの結晶粒径依存性が高いので転位が粒界を介して動く抵抗にあると考えられ、SEN500以下の場合には、加工により導入された転位が多く残留していると考えられるので、これに抗して転位が粒内を移動する抵抗にあると考えられる。

Fig.14 Relation between SEN and grain size.

V. 結 言

不純物量、製造履歴および金属組織の異なる銅線の SEN 特性を比較検討し、次の知見が得られた。

(1) 銅線の焼なまし条件と SEN の関係を調べた結果、TPC1 が最も低温短時間で高 SEN が得易く、次いで、OFC, SCR, TPC2 の順に得難い。

(2) より高温で焼なましした銅線ほどコイル巻き性能が良い。すなわち定められた形状に低応力で巻きつけることができかつ弾性的な回復量が少ない。

(3) 最も SEN の高い TPC1 について、573 K 以上で焼なましした場合に、 $\langle 111 \rangle$ 方向と $\langle 100 \rangle$ 方向に対応する (111) 面と (100) 面の回折強度比に差は認められず、銅線軸方向の異方性の変化は少ない。573 K 以下では相対的に (100) 面の回折強度が強い傾向が認められた。

(4) SEN の主な支配要因は、SEN500 以上の場合には、転位が結晶粒界を介して動く抵抗にあると考えられ、SEN500 以下の場合には、残留転位に抗して転位が粒内を移動する抵抗にあると考えられる。

文 献

- (1) S. Carlen, R. Kihlberg and S. Lundquist : J. Inst. Met., 88(1959-60), 15.
- (2) G.A.Smith : J. Inst. Met., 99(1971), 325.
- (3) S. Murphy and C. J. Ball : J. Inst. Met., 100(1972), 225.
- (4) F.Schückher, A.Kosonen and L.M.Liljenvall : Scand. J. Metall., 9(1980), 159.
- (5) H.S.Wallbaum : Z. Metallk., 42(1951), 207.
- (6) G.Bassi : Trans. AIME, 191(1951), 533.
- (7) S.Harper, A.R.Garehem and J.Willmott : J. Inst. Met., 93(1964-65), 409.
- (8) J.Moss and R.Parker : Wire J., 10(1977), 115.
- (9) M.Cielinski, H.Morawiec, M.Woch, J.Przybyla and A.Sokolowski : Met. Technol., 7(1980), 420.
- (10) 青山正義, 大貫光明, 三宅保彦, 浦尾亮一 : 日本金属学会誌, 51(1987), 858.
- (11) F.Schückher and R.Nilsson : J. Inst. Met., 88(1959-60), 7.
- (12) 辛島誠一 : 金属・合金の強度, 日本金属学会, (1972), p.6.
- (13) 五弓勇雄 : 金属塑性加工の進歩, 五弓勇雄編著, コロナ社, (1978), p.348.
- (14) A.A.Johnson : Philos. Mag., 4(1959), 194.
- (15) M. A. Adams, A. C. Roberts and R. E. Smallmann : Acta Metall., 8(1960), 328.
- (16) R.Armstrong, I.Codd, R.M.Douthwaite and N.J.Petch : Philos. Mag., 7(1962), 45.
- (17) M. J. Marcinkowski and H. A. Lipsitt : Acta Metall., 10(1962), 95.
- (18) J.C.Lindley and R.E.Smallmann : Acta Metall., 11(1963), 361.
- (19) 小沼 稔 : 日本金属学会誌, 29(1965), 12.