

極微量元素を制御した純銅から

希薄銅合金線まで

1. はじめに

エネルギーの送・配電や情報メディアを支える導電材料 は、広域の長距離伝送から微小領域の高速伝送に至るまで、 広範囲に使われている.また、地球環境保護の考え方が浸透 してきており、電力節約や環境に配慮しながら材料を開発し 使用していく段階に入っている.銅・アルミ系導電材料の市 場のトレンドは、環境配慮の下でより細く、より薄く、経済 性に優れるものへの要望である.情報通信分野では、医療機 器用可動配線や電子機器内配線等に、電力輸送分野では、自 動車用の導電材料や電池用給電材料などの開発が期待されて いる.経済的な製造プロセス技術開発を軸に開発を志向し、 導電材料の高機能化を目的に、固溶、析出、めっき、拡散等 を制御した純金属、合金材、複合材の開発を進めてきた⁽¹⁾. 本稿では、導電線に絞り、数十 ppm 以下の極微量元素の固 溶、析出現象を制御した純銅から、数%以下の希薄濃度の細 径銅合金線開発に至るまでの導電線の研究経緯を紹介したい.

2. 純銅中の極微量元素の制御

(1) 純銅系導電材料の動向と開発思想の変換

銅は銀に次ぐ高導電性金属であり,展延加工性・接合性な どに優れ,工業材料として幅広く使われている.電線用純銅 の占める割合が多いので,リサイクルに伴う不純物の挙動も 含めて古くから研究が行われてきた.電線用途の工業用電気 銅地金は,JISでは99.96%以上と規定される.工業用電気 銅は硫酸系浴で電解精製され,約10 mass ppm 以下の極微 量の不純物 S 等が含まれる.銅線には,酸素を約200~500 mass ppm 含むタフピッチ銅線(Tough Pitch Copper: TPC)

と酸素を約 10 mass ppm 以下含む無酸素銅線 (Oxygen Free Copper:OFC)がある.TPCの研究は、原料素材や製造工程 に起因する微量不純物を考慮し, 電線や巻線の導電性および 再結晶現象等の研究が行われてきた.純銅の歴史を見ると, TPC に次ぎ、酸素や不純物を低減した OFC が出現し、更に 真空脱ガス利用の高純度 OFC の研究がなされた⁽²⁾.その 後,音響機器等の要求からより高純度を求めて純度6N (99.9999%)級, またそれ以上の高純度化の研究が進んだ. 高純度化に対しては、種々の金属の溶解電位の違いを利用し た金属電解精製法と電解浴成分汚染低減、蒸気圧の高い不純 物除去のための電子ビーム溶解精製、不純物の固相液相分配 を利用した帯溶融精製法がある(3). 高純度銅は導電性と軟ら かさ等優れた特徴を持つが、製造法や複数のプロセスから来 る経済性が用途拡大を躊躇させている.ここで,経済性につ いて考えると、日本は、資源に乏しいので、「資源」をもっ と大切にし、経済的に製造する「省エネルギー生産」への配 慮が必要になっている.

書

Ш

Æ

義*

純銅系材料研究にこの時代が必要とした枠組みは,従来からの不純物を可能な限り低減させる高純度化志向の品質向上研究である.これに対し,筆者らは純銅中の数十 ppm 以下の不純物により変化する再結晶現象の詳細を明らかにし,純銅中の不可避的不純物を制御することで,それを性能向上に生かしたいと考えてきた.即ち,「経済的な生産手法のもとで,不純物を上手に使って純銅を高品質化し,その際不純物と添加元素の反応により形成される微細な反応生成物,即ち副産物を機能向上に利用する」銅資源を大切にする研究開発思想への変換である.

その研究紹介として,まず銅中の極微量元素の固溶・析出 状態の定量的評価分析技術を駆使し,再結晶現象解明に迫る 所から始める.これを基に不純物の固溶・析出の視点から銅

* 日立電線株式会社理事 技術研究所技師長(〒319-1411 日立市川尻町 4-10-1) Pure Copper and Dilute Copper Alloy Wires Being Controlled Trace Impurities and Additive Elements; Seigi Aoyama (Research and Development Laboratory, Hitachi Cable, Ltd., Hitachi) Keywords: *copper, recrystallization, impurity, dilute alloy, dislocation, solid solution, precipitates, hot rolling* 2012年3月8日受理 線製造法を解説した.次に研究の発端となった TPC と OFC の再結晶初期観察結果を述べ,微量元素間相互作用の研究結果を示した.最終的に高純度銅に匹敵する再結晶温度(伸線 加工後の硬質材と焼なました軟質材の強度の中間の強度に対応する温度:T_H)の高品質純銅線と反応生成副産物を利用した結晶粒や分布などの組織制御技術に言及した.

(2) 極微量元素を含む銅の分析評価方法

微量元素の固溶・析出状態の評価として,精度向上のため 主に細径の1mmのサイズにて,液体窒素中で測定する四端 子法を採用した.一方,純銅の金属組織中の1µm程度の分 散粒子の観察は容易であるが,試料調整時の多数の研磨剤粒 子が観察を妨害し,1µm以下の微細析出物の検出を難しく していた.そこで,70%燐酸水溶液を用いた電解研磨の後, SEM 観察や EDS 分析に供した.これを用いた理由は,検 討試料中の微細析出相の分布密度が著しく小さく,透過型電 子顕微鏡(TEM)では全体の分布や酸化物粒子端部等の観察 が困難であるためである⁽⁴⁾.

(3) 純銅線の製造方法

既に純銅線の製造法の総合報告⁽⁵⁾⁽⁶⁾がある. TPC 製造に は、20世紀末までは棹銅(鋳造バー)の熱間圧延法も使われ たが、その後、図1に示すベルト・ホイール方式 SCR法 (South wire continuous rod system)と双ベルト方式即ち Hazelett 連続鋳造機と連続圧延機を組合せたコンチロッド 法(Contirod system)が主流である. 製造プロセスは, 順に 溶解,鋳造,熱間圧延,冷却・還元,ワイヤロッドである. 一方, OFC に関しては, 電気銅板を CO 還元雰囲気中で連 続溶解鋳造後熱間押出しによる銅線製造法の他,芯となる銅 線を溶融銅中下方から上方に引き上げながら被覆して太らせ る Dip forming system や溶銅に浸漬した黒鉛鋳型から溶融 銅を固化しながら銅線を引き上げる Up cast system がある. OFC は押出しあるいは鋳造上がりで製造され, TPC は連続 鋳造圧延により、比較的低温の加工熱処理を受ける. そのた め連続鋳造圧延法は他の製法に比べ、固溶不純物元素析出の 駆動力が大きく,不純物の状態を制御し易い.

(4) 純銅の再結晶挙動

(a) 純銅の再結晶とは



図2は純銅の再結晶説明図である.図2(a)に示すように

(b) タフピッチ銅と無酸素銅の再結晶挙動

図3はCu(6N), TPC⁽⁸⁾(Hazelett 法で製造), OFCを用 い, 直径8mmのワイヤロッドを加工度90%の直径2.6mm に伸線し, 再結晶挙動を調べた結果である.比較材Cu (6N), TPC, OFCの順に再結晶温度が高くなっている. TPCの再結晶温度がOFCに比べて低いが, これは分散する 亜酸化銅Cu₂Oの近傍で加工組織の不均一性による再結晶促 進効果が大きいためと考えられている⁽⁹⁾.研究当初, TPC の再結晶初期の再結晶核発生の状況を調べると, 図4のよう に再結晶粒はCu₂O粒子の近傍から発生していたが, これら 粒子の存在しない生地部分にも多数観察された.これより, Cu₂O粒子等の硬質酸化物だけでなく, 不純物元素の固溶状 態の影響の可能性が示唆された⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.





252

解

熱間圧延材に結晶粒が観察され,加工で結晶は伸び,硬質の 高歪エネルギーを有する高転位密度の冷間加工材になる.銅 線の加熱に伴い歪エネルギーが解放され,これに伴い再結晶 の核発生と成長が起こる.図2(b)のように,焼なまし温度 が高くなるのに伴い引張り強さは低くなり,再結晶は進行す る.この再結晶曲線の中で,A点とB点に関してミクロレ ベルの説明をする.図右下に示すようにA点では新結晶の 生成や転位の集合した亜粒界の発生が観察され,途切れたリ ング状回折像から多くの方位を持つ結晶の存在が分る.B点 では転位が認められず,かつ斑点の回折像から完全に再結晶 が完了した結晶から成る組織であり⁽⁷⁾,純銅の再結晶の進行 挙動が理解できる.

(5) 金属の再結晶に及ぼす微量元素と元素間相互作用

(a) 金属の再結晶に関する要因などの概要

金属の再結晶過程は、①含有する極微量不純物の種類, 量,存在状態,②結晶粒のサイズ,③塑性変形様式,加工 度,加工温度,④単結晶では塑性変形を行う結晶方位,等の 諸条件により大幅に変わる(12).銅の再結晶素過程は、通常 は再結晶核発生と結晶粒界移動に分けて取り扱われる. 再結 晶の核発生サイトとして,旧粒界,変形帯および粗大分散相 等があげられる.一連の研究に用いた TPC 中の比較的粗大 な Cu₂O 粒子も再結晶の核発生サイトとして作用する筈であ るが、加工度が約90%以上と高いと、変形帯等からの核発 生も重要となり、Cu₂O 粒子の再結晶への寄与が小さい可能 性もある.結晶粒界移動には、固溶原子により拘束される Impurity drag 効果があり、銅中の極微量不純物元素により 結晶粒界移動が拘束される(13).極微量不純物による粒界移 動の拘束の基礎的知見として、不純物固溶限が低い場合、金 属生地の10²~10⁴倍もの溶質原子が粒界に偏析するとした Seah の報告がある⁽¹⁴⁾.以下に純銅再結晶に及ぼす元素単 体・相互作用に関し説明する.

(b) 純銅の再結晶に及ぼす微量元素単体の影響

工業規模の純銅の焼なましは、電気炉や通電加熱により行 われ、 $T_{\rm H}$ の制御は重要である. 銅の $T_{\rm H}$ に関して、Smart らによる体系的研究,即ち高純度銅 Cu(5N)に P, As, O, S, Se, Fe, Co, Ni, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Pb, Bi, Cr, Si, Zn を単独添 加した OFC 基の銅線と、上記元素の中で Si, Co, Cr, Zn 以外 の元素を添加した TPC 基銅線の研究⁽¹⁵⁾, 堀らによる酸素濃 度の低い 100 at ppm 以下を含む銅 Cu(4N)に比較的固溶限 の広い13元素 Zr, Ti, In, Cd, Sn, Cr, Ag, Sb, Au, As, Ge, Ga, Zn を0.01~0.3 at%添加した研究⁽¹⁶⁾,鈴木らの OFC に Al, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Se, Te, Ti, V, Cr, Fe, Zr, Hf を添加した研究⁽¹⁷⁾,井上らの固溶限の低い元素 Pb, Bi, S 添 加の研究⁽¹⁸⁾がある.これらの研究からO,NiはT_Hに影響 を及ぼさず、T_Hはそれ以外の固溶不純物やある種の析出相 に影響され、 $T_{\rm H}$ は高まるが、Fe, Sn, Pb などの酸化物には 影響されない⁽¹⁵⁾.また T_Hは最大固溶限の小さい元素ほど 高く⁽¹⁶⁾,鈴木らの検討では Fe, V 以外の元素は T_Hを上昇 させる⁽¹⁷⁾.これらの詳細は原論文を参照願いたい.TPC 中



図4 タフピッチ銅の再結晶初期の再結晶核発生例(11).

の微量元素はその挙動が複雑で,研究が難しいが,5N級純 度の銅を用いた二つの研究,即ちBigelowらのS,Se,Ag, Pbの研究⁽¹⁹⁾, CoutsouradisらのAg,As,Bi,Pb,S,Sb,Se, Teの研究⁽²⁰⁾がある.今後,酸素含む多元系での元素相互作 用の解明が課題である.

(c) 純銅の再結晶と微量元素間相互作用

(i) 微量不純物相互作用の研究状況

銅の $T_{\rm H}$ は銅中の単独元素濃度の増加につれ上昇する傾向 にある.しかし銅中に単独で存在するより他の元素と共存す ることで,再結晶が促進される現象も報告されている⁽¹³⁾.

まず、OFC 中の微量元素相互作用例を挙げる. 和泉 ら⁽²¹⁾⁽²²⁾は OFC 中に微量の Ca を添加し、再結晶の促進を確 認し、Lucci ら⁽²³⁾は OFC に Ti, Mn, Fe などの添加で $T_{\rm H}$ が 低下し、Haessner ら⁽²⁴⁾は Co、Fe、Ni、Pt、Ti、Zr 等を添加 し、熱分析で $T_{\rm H}$ が純銅より低下するとしている. 鈴木 ら⁽¹³⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾は、OFC 中に Sc、Y、La、Ce、Sm、Ti、Zr、Hf、Cr、 Mn、Fe の微量添加で発現した再結晶促進現象が、添加元素 と S による硫化物形成にあることを解明した. Müller ら⁽²⁷⁾ は Cu(5N)に Pb-S、Fe-S、Pb-Se を添加する時、存在する 化合物の化学量論的組成の割合で添加すれば、 $T_{\rm H}$ が低くな るとしている.

次に TPC 中の 微量元素相互作用の例を挙げる. Lundquist $6^{(28)}$ は, 20 mass ppm 以下の S 含有 TPC において $T_{\rm H}$ が低い現象を確認し、これを Pb と S の相互作用とした. Bigelow $6^{(19)}$ は、予備熱処理で $T_{\rm H}$ が下がる現象を Pb と O の相互作用とした.

以上のように OFC および TPC 中の微量元素の相互作用 に関する研究は多いが、相互作用により晶出あるいは析出し た第二相の構成元素の確認と $T_{\rm H}$ を決める固溶・析出状態を 示す電気抵抗測定を合せた検討は、極微量で検出が難しいこ ともあり、鈴木らの研究⁽¹³⁾を除き行われていない.一方、 原子のサイズや拡散の視点からも研究され、堀ら⁽¹⁶⁾は、銅 の $T_{\rm H}$ は、銅と溶質元素の原子サイズの差の大きいものほど 高くなり、鈴木ら⁽¹⁷⁾は、銅原子よりも原子半径ができるだ け大きく、銅中の拡散係数の小さい元素ほど $T_{\rm H}$ を上昇させ るとしている、銅の $T_{\rm H}$ は、主に銅に添加する元素の原子半 径に依存するようである.

(ii) 伸線前予備熱処理による再結晶挙動と不純物相互作用

過去の研究から、冷間加工前の予備熱処理の導入により、 伸線後の純銅線の $T_{\rm H}$ を工業的に制御できる可能性がある. そこで熱間圧延した直径 8 mmの酸素 300 mass ppm 含む TPC⁽²⁹⁾を用いたモデル実験として、 $673 \sim 1073$ K, 86.4 ks (24時間)の極めて長時間の真空加熱処理の後直径 2.6 mm に 伸線し、 $T_{\rm H}$ を求めた.その結果、熱処理温度 873 K の場合 に最も $T_{\rm H}$ が低く、Cu(6N)級の $T_{\rm H}$ 約 406 K⁽⁴⁾近くに低減 できた⁽²⁹⁾.また、熱処理温度 873 K 以上でも以下でも $T_{\rm H}$ は高くなった.873 K 熱処理で発現するこの再結晶促進現象 は、一般の銅合金の析出挙動同様、微量の不純物元素でも低 温では拡散し難く、高温では固溶量が増加するためで、中間 温度で析出することによる.しかし、この現象発現のための 加熱時間は長く、実用的ではない.

このような微量不純物の挙動の真実を追究するために、モ

デル試料である17 at ppm Pb, 18 at ppm S を含む棹銅を熱間 圧延した直径 8 mm の TPC ワイヤーロッドを用い,873 K, 36 ksの予備加熱を施し直径 2.6 mm に伸線し T_Hを調べ た. その結果,予備加熱材の T_H が 417 K であり,予備加熱 無しの場合のT_Hの504Kに比べて87K低下する大幅な再 結晶促進現象を確認した⁽³⁰⁾. Pb を 1 at ppm 以下, S を 20 at ppm 含む比較材の OFC では、予備加熱前後の $T_{\rm H}$ がそれ ぞれ 509 K に対し 500 K であり、わずか 9 K の低下である. $T_{\rm H}$ が低いほど低い電気比抵抗を示したので、 $T_{\rm H}$ が低い理 由は,S等不純物の固溶量の減少のためである(10).一方, Smart $\dot{b}^{(15)}$, Bigelow $\dot{b}^{(19)}$ \ddot{a} \downarrow \ddot{U} Coutsouradis $\dot{b}^{(20)}$ c \downarrow る TPC の研究では、数十 ppm 以下の極微量でも T_H を上昇 させる害ある元素として Pb, S, Te, Se, Bi が挙げられ、純銅 の再結晶挙動に及ぼす Pb の影響は複雑である.そこで,詳 細解明のため再結晶促進が認められた Pb とSを含有するモ デル試料の金属組織を調べ,図5に示した.結晶粒界,結晶 粒内および Cu₂O 粒子端部に Pb とS を含有する析出物が確 認できた⁽¹⁰⁾. そこでCu(6N)を原料とし,Sが18 at ppm, Pb が 17 at ppm, 酸素は TPC 相当の基本組成として, Cu, Cu-O, Cu-S, Cu-Pb, Cu-Pb-O, Cu-Pb-S, Cu-Pb-S-O 系試 料を調整し、微量元素の種類、固溶・析出状態、転位密度の 3条件を変え、 $T_{\rm H}$ および電気比抵抗測定の研究⁽⁴⁾を進め、 加えてより詳細な現象究明のため、伸線上がりの高転位密度 Cu-S 熱処理材の結晶粒界,結晶粒内の微細析出物のサイズ 観察や192個の微粒子のサイズ分布解析並びに Cu-Pb, Cu-Pb-O 材の固溶度と析出物の種類や存在形態の関係解明研 究⁽³¹⁾を行い体系的解明を試みた.その結果を総合すると, Oを含む銅Cu−OのT_Hは純銅と同程度で、Cu₂O粒子およ び約1 at ppm 以下の固溶 O の影響を受けない. そして熱力 学的考察から酸化物端や結晶粒内に観察された析出物は, PbS が Cu₂S より不安定であるため, 他元素(O 又は Cu)を



図 5 S 及び Pb の析出のための核発生場所の検証⁽¹⁰⁾.

含む Pb-S 系複合析出物である. そして Pb と O 共存下の S 析出は,S単独存在の場合に比べ促進され,析出サイトとし ての結晶粒界や Cu₂O 粒子への析出ばかりでなく,高転位密 度ほど結晶粒内に分布する微細粒子の析出が著しかった.即 ち,結晶粒界,転位,酸化物が析出サイトの役割を果してい た.これ等の $T_{\rm H}$ は電気比抵抗とよく対応した.次に,Cu, Cu-O, Cu-Pb, Cu-Pb-O を用いた 873 K および 1073 K の 86.4 ks(24時間)長時間加熱後の電気比抵抗測定から,加熱 温度の低下や銅中の酸素により PbO が形成され銅中の Pb の固溶限が低下し,析出の駆動力が高まることが分った.こ の Cu-Pb-S-O の 4 元系純銅に観察された極微量元素間の相 互作用現象は,有害元素 S を有害元素 Pb で無害化する興味 深い結果になった.

(6) 熱間圧延中の極微量元素析出による再結晶温度の制御

Carlén ら⁽³²⁾は熱間圧延での最終圧延前の TPC 試料温度 の低い場合に再結晶が促進されること,Reid ら⁽³³⁾は 623~ 1023 K の熱間圧延銅線の中で再結晶が促進されるのは,中 間の 773 K であると報告した.筆者らは SCR 法や Hazelett 鋳造機による純銅線の $T_{\rm H}$ は,棹銅の鋳造材を熱間圧延した 銅線に比べて低くなる経験をした⁽⁸⁾⁽³⁴⁾.そこで Hazelett 双 ベルト鋳造機を用いた鋳造圧延冷却強化モデル実験により熱 間圧延条件の制御による析出促進の可能性を検討した. $T_{\rm H}$ の低下や電気比抵抗の低下と図 6 に示す不純物元素 S の Cu₂O 粒子表面への析出が確認され⁽³⁵⁾,析出サイトとしての 酸化物粒子の役割を確認した.

(7) 高純度銅に匹敵する再結晶温度を有する高品質純銅線

再結晶温度を低く制御するには、純銅中の不純物元素Sの固溶量減少が一つの解である.OFCへの微量 Ti 添加の結果, $T_{\rm H}$ の低下には限界があった.そこで、高純度銅と同程度の $T_{\rm H}$ を目標に研究を進めた.この課題実現のため液相中では、エネルギー的に安定な多元系化合物晶出のために微量の酸素が有効⁽⁴⁾と予想される.固相中では、転位はSの拡散速度を早くする役目をし、サイズの小さな酸化物あるいは硫化物もまた析出サイトの役割を果たすことが期待できる.そこで、この具現化のため次の2項目を検討した.①液相の溶融銅では、不純物元素Sと反応し晶出させる.②固相の銅では、液相で晶出しきれなかった固溶不純物元素Sを製造プロセス内で析出させかつ微量添加元素の固溶も極力抑制する.

鋳造圧延の条件制御による銅中のSや添加元素の過飽和 度の増大による析出の駆動力増大を狙いとして,Cu-O-S-



図6 圧延条件制御による酸化物粒子への硫黄の析出⁽³⁵⁾.

解



図7 高品質純銅線,OFC 及び高純度銅の再結晶挙動⁽³⁶⁾. (a) 引張り強さ(実線)と伸び(点線)の変化. (b) 組織写真:773 K 加熱材の金属組織.

Ti 系を選び, SCR 実機にて直径 8 mm の銅線 (O 約 10 mass ppm 以下, S約10 mass ppm 以下, Ti約30 mass ppm 以 下)を製造した.図7(a)に,それを伸線加工した直径2.6 mmの銅線(以下高品質銅線と表す)の再結晶挙動例をCu (6N)および OFC と比較して示した⁽³⁶⁾. 驚くべきことに高 品質銅は Cu(6N)に匹敵する再結晶挙動を示した. 高品質銅 線の金属組織には,数百 nm サイズで粗に分布する硫化物 TiS 粒子や Ti-S-O 系粒子を確認した. さらに,再結晶後の 高温領域でもCu(6N)やOFCに比べ、広い温度領域に亘り 高い伸び特性を示した.図7(b)に773K加熱の場合の金属 組織例を示した⁽³⁶⁾が、Cu(6N)が極めて巨大結晶であり、 OFC も約 100 µm の大きな結晶サイズであったが, 高品質 銅では約20µm以下の微細結晶であり、これが優れた伸び 特性に対応した. この結晶微細化現象は微量元素から成る数 百 nm サイズの粒子によると思われる.図8は、実用サイズ の直径 0.26 mm の Cu(6N)および OFC の 873 K 加熱材に於 いて、高品質銅には表面に微細結晶が存在するが、OFC で は観察されない例である. この微細結晶粒界には数百 nm サ イズの硫化物粒子等を確認した.また,高品質銅はOFCに 比べ同条件加熱で,軟らかい特徴を示した.この高品質銅の 屈曲疲労寿命は Cu(6N)や OFC の約 2~3 倍であり特徴的で ある.この素材は、水素脆化試験や TIG 溶接試験でも酸化 物が分解せず, OFC と同等以上の優れた性能を示しかつ導 電率も低下せず 101% IACS 以上を示した⁽³⁶⁾.

3. 細径希薄銅合金線の開発

(1) 細径導電用銅合金線と研究開発思想の転換

先端医療機器や先端情報通信機器では,細径線のニーズが 大となってきたが,従来の純銅線では細サイズへの伸線加工



図8 表面結晶を微細化した高品質銅線の金属組織例⁽³⁶⁾. 銅線直径:0.26 mm 加熱温度:873 K(3.6 ks) 銅線中央部の硬さ(Hv):(OFC:56 高品質銅:48)

性や特性が十分では無く,新たな合金線が必要になった.銅 合金線の市場は大きいとはいえず,多用途に利用可能な希薄 銅合金線を開発した.元素添加による導電率の低下を抑制 し,細サイズ加工性能,耐屈曲疲労寿命,強さ,耐熱性を備 えた素材を開発した.既に析出型合金線のCu-Zr,Cu-Cr, Cu-Zr-Cr,Cu-Be系等が実用材料として紹介されてい る⁽³⁷⁾.既合金製品Cu-Zr系およびCu-Cr系を中心に多元系 析出強化型合金の開発を進めてきたが,諸特性は容易に目標 を満足するものの極細サイズ加工性に難があった.追究する とµmオーダーの金属間化合物粒子が形成され易く,これが 伸線加工性向上の障害であった.そこで,特性の大幅向上が 期待されるものの製造工程の多い析出型合金開発思想から転 換し,連続鋳造圧延可能で経済性と加工性に優れる面心立方 構造の固溶型合金線の開発に大きく舵をきった.

(2) 市場要求の屈曲疲労寿命等の諸性能と因子

広範囲に適用可能な細径銅合金線の目標を,連続鋳造圧延可能であり,直径 0.1 mm では引張り強さ 883 MPa 以上,曲げ歪 1%での屈曲疲労寿命が純銅線の10倍以上,導電率75%IACS 以上,耐熱性(T_H)573 K 以上の性能とした.

まず,導電率に及ぼす希薄濃度領域での添加元素濃度の関係を見ると,鈴木ら⁽¹⁷⁾, Gregory ら⁽³⁸⁾のデータ並びに純銅 の電気抵抗への Ag から Ti までの26種類の不純物元素単独 の寄与として原子%当たりの比抵抗を纏めたデータがあ る⁽⁹⁾.実用的には, Ag, Zn, Mg, In, Ni, Sn 等が候補であ る⁽³⁹⁾.

次に固溶強化に関する因子として,溶媒と溶質の原子寸法 の差,溶媒と溶質の剛性率の差,溶質原子の価電子数に基づ く電気的相互作用がある.電気的相互作用の影響は小さく原 子寸法に基づく剛性率変化が加工硬化強化に大きな影響を与 える⁽⁴⁰⁾.Fleischer の研究⁽⁴¹⁾によれば,サイズ効果と剛性 率変化がともに溶質1原子%あたりの流動応力増加に関係 することが示されている. Mott-Nabarroの理論では,溶質 原子と銅原子の寸法差が降伏強さを高めるとされ、このサイ ズ効果は、King⁽⁴²⁾により原子半径データを基に検討され た. これらより, 銅に比べて原子半径の大きな元素が合金化 の候補となる.

次に,屈曲疲労寿命への影響因子を検討した.純銅を含め 16種類の直径 0.1 mm の硬質銅合金線を用いた検討で, 屈曲 疲労寿命は引張り強さが高いほど優れている事が分かっ た⁽³⁹⁾. また, 軟質の OFC と希薄 Cu-Sn 合金線にて, 屈曲 疲労寿命は引張り強さ、0.2%耐力が、それぞれ高いほど優 れている事を解明した⁽⁴³⁾.これより,屈曲疲労寿命向上に は,耐力・引張り強さの向上が有効である. さらに既銅合金 の溶質元素濃度と耐熱性に関しては、T_Hのデータがあ り⁽¹⁶⁾⁽⁴⁴⁾,不足分を補い整理した⁽⁴⁵⁾.これにより,約500 mass ppm の添加で耐熱性(T_H)が573 K 以上である元素 Mg, Sn, In, Sb, Ag, P 等を候補とした.

(3) 極細導電線向け固溶強化型希薄銅合金線

目標特性達成のため、無酸素銅中への元素の微量添加を考 え, 導電率の低下を抑制し, 強度と耐屈曲疲労寿命向上に有 効な元素として、原子半径の大きな In, Mg, Sn を選択した. Cu-Sn, Cu-In, Cu-Mg いずれの場合も 400 mass ppm 以上 添加した場合,再結晶温度約573K以上が期待でき,開発 に有望な元素の条件を備えていた.実験室および連続鋳造圧 延機にて、組成と条件の適正化を検討し、経済性、表面品質 からCu-Sn-In系合金を選定した.特に,Sn添加による導 電率の低下度合いは In 添加に比べ大きいので, 高価な In と 経済的な Sn の複合配合にて性能と経済性のバランスをとっ た. この固溶強化型合金では、単独元素添加による導電率変 化の重ね合せにより,所望の導電率と強度をバランスよく設 計できる. **図9**は本銅合金線の加工硬化性能である⁽⁴⁶⁾.本 開発 Cu-0.19 mass % Sn-0.2 mass % In 合金に低酸素化技術 を適用し、数十トン/時間で SCR 連続鋳造圧延可能とし た. 直径 0.1 mm にて導電率76% IACS, 引張り強さ約 900 MPa, 屈曲疲労寿命は純銅線の約10~12倍, 耐熱性 573 K で,所望の特性が得られた.本素材では粗大な酸化物や化合 物粒子が抑制され、その結晶構造が面心立方結晶であるが故



Cu-Sn-In 合金線とOFC の加工硬化性能の比較⁽⁴⁶⁾.

に、細サイズ伸線性に優れる. また無塵室導入を図り、潤滑 油や伸線条件等総合的に検証しつつ直径 16 µm の超極細線 の量産製造を可能にした(46)(47). これより医療用超音波診断 用内視鏡用ケーブルなどを実用化した⁽⁴⁶⁾⁻⁽⁴⁹⁾.現在は直径 13 µmの超極細線の量産が可能であり、図10は、その高い 伸線性の特長を示す単相組織の超極細合金線(直径 10 µm) の開発例(46)(49)(50)である.

(4) 固溶三相組織を有する高導電性高強度極細銅合金線

既に述べたように細サイズ加工の基本原理は、粗大な金属 間化合物や酸化物の少ない理想的な固溶体の実現である.二 つの固溶相を有する共晶型 Cu-Ag 状態図では、銅基および 銀基固溶体の共存が可能である.銅に数%のAgを添加し鋳 造すると,まず銅基の一次固溶体の初晶が形成され,次に偏 析にて Ag が濃縮し、共晶成分の二相が生ずる. これら三相 は化合物ではない固溶相であると共に、面心立方構造である が故に基本的に加工性に優れる.これ等の伸線加工により, 図11に示すように異なる組成の固溶体から成る多相複合材が 製造できる. Ag 濃度は数%であり経済的とは言えないが, 比率や加工熱プロセスにより導電率約85%IACS 以上も可能



開発品の例(超極細合金線,直径10 µm)⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾. $\boxtimes 10$



解

であり、必要に応じ濃度決定できる.この素材は、大型の連続鋳造ではない少量製造に有用である⁽¹⁾⁽⁵¹⁾.

4. おわりに

純銅中の微量不純物の制御と固溶強化型銅合金による加工 性能の追究の視点で研究開発を進めてきた.高純度銅を目標 に優れた導電性と軟らかさの確保に努め,経済的に製造でき る高品質銅を開発した.その手法は,連続鋳造圧延技術と極 微量不純物利用の金属組織の制御である.この高品質銅は, 高純度銅利用領域ばかりでなく無酸素銅利用領域の先端技術 の課題解決への貢献を期待している.一方,極細加工性や電 気・機械的特性に優れた固溶強化型銅合金線は,連続鋳造圧 延法で経済的に生産可能なので,超極細合金線の医療用超音 波内視鏡等への利用と併せて,携帯電話,デジタルビデオカ メラ等の情報通信機器用途に貢献している.さらに優れた耐 熱性を利用した精密加工分野の放電加工用電極線にも用途が 拡大している.以上のように,これらの素材は,昨今の技術 の進歩に伴う諸問題解決の要素素材として応用が期待される.

古典的で地味な純銅と銅合金研究を紹介したが,社会の変 化に伴いその必要性も進化している.本稿の開発経緯の視点 が,次世代新素材創造の礎となりえれば幸いである.

本研究開発の推進にあたり,共に努力した日立電線株式会 社の皆様に御礼申し上げます.そして,極微量元素研究のご 指導を頂きました菅野幹宏東京大学名誉教授,浦尾亮一茨城 大学名誉教授に深く感謝致します.

文 献

- (1)青山正義:日立電線, No. 26(2007), 1-10.
- (2) 西山進一:日本金属学会会報,28(1989),137-145.
- (3) 一色 実:金属, 72(2002), 21-24.
- (4) S. Aoyama and M. Kanno: J. Mater. Sci., 31(1996), 2393– 2399.
- (5) H.-D. Hirschfelder: Wire, March/April (1978), 48-54.
- (6)村田謙二,澤田和夫:日本金属学会会報,12(1982),980-987.
- (7)青山正義,大貫光明,三宅保彦,浦尾亮一:日本金属学会誌, 52(1988),477-484.
- (8)市川貴朗,青山正義,田村幸一:日本金属学会春期大会講演 概要,(1996),84.
- (9) 現代の金属学 非鉄材料,日本金属学会編:(1997),61-66.
- (10) 青山正義, 菅野幹宏:日本金属学会誌, 58(1994), 1126-1132.
- (11) 青山正義:東京大学博士論文,(1995),109.
- (12) 阿部秀夫: 再結晶, 共立出版, (1969), 4, 7.
- (13) 鈴木 寿, 菅野幹宏: 鉄と鋼, 70(1984), 1977-1983.
- (14) M. P. Seah: J. Phys. F: MetalPhs., 10(1980), 1043-64.
- (15) J. S. Smart: The Effect of impurities in Copper, Copper: The Metal its Alloys and Compounds, Ban Nostrand Reinhold, New-York, (1954), 410–416.
- (16) 堀 茂徳,田井英男,片山博彰:日本金属学会誌,45(1981), 1223-1228.
- (17) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 前田貴雄:日本金属学会誌, 47(1983), 794-801, 48(1984), 209-213.
- (18) 井上定雄, 字野直樹, 小沼 稔:古河電工時報, 第66号 (1979), 49-55.
- (19) L. K. Bigelow and H. H. Chen: Physical metallurgy of Coppers session of the CDA–ASM Conference of Copper, Cleverland,

(1972), 16-19.

- (20) D. Coutsouradis, E. Diderrich, J. Smets, G. Corocqand and L. Pauwels: C. R. M., 39(1974), 73–84.
- (21) 和泉 修, D. Oelschlägel, 今井甲一:日本金属学会春期大会 講演概要, (1970), 187.
- (22) 和泉 修,永田明彦,前田良文:日本金属学会春期大会講演 概要,(1973),156-157.
- (23) A. Lucci, G. Riontino, M. C. Tabasso, M. Tamanini and G. Venturello: Acta Metall., 26(1978), 615–622.
- (24) F. Haessner, G. Hoschek and G. Tölg: Acta Metall., 27 (1979), 1539–1548.
- (25) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 大迫敏行:日本金属学会誌, 48(1984), 854-860.
- (26) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 前田貴雄, 山崎伸介:伸銅技術研究会 誌, 23 (1984), 25-35.
- (27) D. Müller, F. Pawlek und H. Wever: Z. Metallkde, 57 (1966), 175–180.
- (28) S. Lundquist und S. Carlén: Erzmetall, B & K (1956), S145– 151.
- (29)青山正義,大貫光明,三宅保彦,浦尾亮一:日本金属学会誌, 53(1989),452-457.
- (30) S. Aoyama, M. Onuki, Y. Miyake and R. Urao: J. Mater. Sci., 26(1991), 3775–3779.
- (31)青山正義,菅野幹宏:伸銅技術研究会誌,35(1996),110-117.
- (32) S. Carlén, R. Kihlberg and S. Lundqist: J. Inst. Metals, 88 (1959–60), 15–23.
- (33) S. A. Reid and C. J. Ball: Metal Technology, 9(1974), 412–417.
- (34) 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), 858-863. (35) 渡部雅人,市川貴朗,青山正義,角田博昭:銅と銅合金,43 (2004), 188-191.
- (36) 鷲見 亨,青山正義,黒田洋光,佐藤隆裕,安部秀則:日本 金属学会秋期講演大会概要 DVD,(2011),281,日立電線ホ ームページ,(2011.1.21,2012.2.10)
- (37) 銅及び銅合金銅の基礎と工業技術(改訂版),日本伸銅協会 編,(1994),430.
- (38) P. Gregory, A. J. Bangay and T. L. Bird: Metallurgia, 71 (1965), 207–214.
- (39) 青山正義, 市川貴朗, 田村幸一, 高橋 勉:日立電線, No. 14(1995), 43-46.
- (40) 辛島誠一:金属合金の強度,日本金属学会編,(1972),94-107.
- (41) R. L. Fleischer: Acta Metall., 9(1961), 996–1000.
- (42) H. W. King: J. Mater. Sci., 1(1966), 79-90.

1978年

- (43) 青山正義, 浦尾亮一: 日本金属学会誌, 74(2010), 49-54.
- (44) 銅と技術, 饳日本伸銅センター編, 6, No. 5(1970), 1-13.
- (45)青山正義,市川貴朗,田村幸一,梶川裕二,蛭田浩義:日立 電線, No. 12(1993), 109-112.
- (46) 青山正義, 瀬谷 修, 松井 量, 岡田良平, 蛭田浩義:大河 内賞受賞業績報告書, 財大河内記念会, (2010), 59-79.
- (47)青山正義,黒田洋光,瀬谷 修,木村孝光,佐藤隆裕:まて りあ,47(2008),102-104.
- (48)市川貴朗,松井 量,青山正義,瀬谷 修:銅と銅合金,42
 (2001),300-304.
- (49) 青山正義:発明 THE INVENTION, How to 発明 全国発明表 彰受賞者にきく, No. 10(2009), 31-33.
- (50) 青山正義:月刊研究開発リーダー,平成21年度文部科学大臣 発明賞受賞者に聞く,6(2010),46-51.
- (51) 黒田洋光, 熊谷幸治, 黄得天, 岡田良平, 瀬谷 修, 青山正 義: 銅と銅合金, 47(2008), 218-222.



青山正義

大学) 専門分野:Cu 及び Al の組織制御

2005年 同 材料技術研究開発センタ長

日立電線㈱入社

◎GaAs 結晶成長と物性制御,高機能配線材,純銅線 及び極細銅合金線と製造技術に従事.X線,電子 線利用の研究開発.

2010年 同 理事 技師長(現職),博士(工学)(東京
