

銅，銅合金の高温酸化過程について（第1報）

— 銅線の高温酸化について* —

谷 岡 守，野 間 資 博**

（昭和45年9月30日受理）

Oxidation Processes of Copper and Copper Alloys at High Temperature (I)

- Oxidation of a Wire of Copper at High Temperature -

Mamoru TANIOKA and Yoshihiro NOMA

(Received September 30, 1970)

In the first step of the investigation with the aim of gaining the materials, for which the change in electric resistance dependent on degree of vacuum is large and the values of electric resistance corresponding to the given value of degree of vacuum agree well with each other, the oxidation processes of wires of copper at various temperature and the dependency of electric resistance of a wire of cuprous oxide on degree of vacuum have been studied. The results are as follows: (1) The activation energy of oxidation of copper at high temperature is 40.5 kcal/mole. (2) As the pressure increases, the value of electric resistance of a wire of cuprous oxide falls as decreasing in exponential function. (3) The width of the above change in electric resistance dependent on pressure narrows as rising temperature. (4) The response time of the above change in electric resistance as changing pressure is below about 5 minutes.

1 緒 言

銅，銅合金の高温酸化過程については，古くから多くの研究が行なわれており^{1),2)}，特に純粋銅の高温酸化機構は比較的によく知られている³⁾。著者らは，銅並びに銅合金を700°C以上融点以下で酸化すればP型半導体である亜酸化銅 Cu₂O が生成されること，並びにこの種の半導体の電気抵抗が真空度に依存すること³⁾などに注目し，電気抵抗の真空度依存性が大きく且つ物質構造が変化しにくい材料を見出す目的で，銅並びに銅合金の高温酸化過程を再検討するものである。

この第1段階として，銅線の高温酸化過程，亜酸化銅線の電気抵抗の真空度依存性を検討したので，これら諸結果を報告する。

2 実験方法および装置

銅線の高温酸化過程の検討には，高温X線回折法と，電気抵抗変化測定に基礎を置く反応速度測定法とを併用し，高温における銅の酸化過程を，X線回折パターンの変化と電気抵抗の変化から追跡する一方，生成した亜酸化銅線の電気抵抗の真空度依存性を検討した。

X線回折実験においては，主装置として，理学電機株式会社製D-1改良X線回折装置—X線発生装置 (Cat.No. 4003A)，ゴニオメーター (Cat.No. 2122)，計数記録装置 (Cat.No. 5022) —並びに試料高温装置 (Cat.No. 2311) を使用し，日立製作所5VP—C型油回転ポンプを用いて試料高温装置内を10⁻²Torrまで排気し，日本真空技術株式会社製CP—2DH型ピラニ真空計で真空度を測定している。

Fig.1にX線回折実験において用いた試料を図示した。これは，ステンレス板(14mm×31mm×0.5mm)に99.9%銅線(直径0.65mm)を圧延して箔にしたものを図のよう

* 第31回応用物理学会講演会(1970,10 岡山大学)に発表

** 金属工学科

に巻いて作られる。

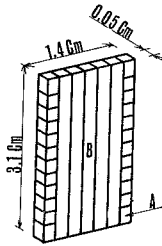


Fig. 1 The sample of X-ray diffraction experiment.
A; The plate of stainless steel.
B; The foil of copper made by rolling wire.

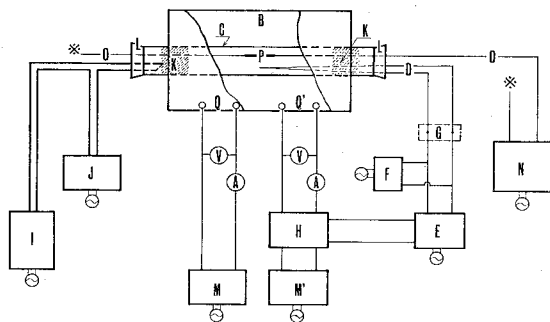


Fig. 2 The schematic representation of the apparatus for measuring electric resistance of a wire at high temperature and low pressure.

- A; Ammeter,
- B; Electric furnace (500°C~1150°C),
- C; Tube of quartz glass,
- D; 13%Rh87%Pt-Pt thermocouple,
- E; Temperature controller, F; mV meter,
- G; Cold Junction, H; Magnetic switch,
- I; Oil rotary pump, J; Pirani gauge,
- K; Asbestos, L; Rubber stopper,
- M; M'; Transformer, N; Electrometer,
- O; Wire of platinum, P; Wire of copper,
- Q; Q'; Heater, V; Voltmeter.

Fig. 2 に高温における銅線の電気抵抗測定に用いた装置の概略を示した。電気炉—B—には6本の炭化珪素発熱体を使用し、炉自体 1500°C まで昇温可能であるが、石英管—C—を炉内に装入するため、1150°C 以下で使用している。炉内温度の調節並びに測定には、13% Rh 87% Pt · Pt 熱電対—D—、千野製作所製 E500 型温度調節器—E—、0.5 級の mV 計—F—、冷接点用魔法瓶—G—などを使用し、6本の内2本の炭化珪素発熱体を流れる電流を電磁開閉器—H—と温度調節器—E—とによって on—off して、温度を設定温度±5°C に調節している。また前述の油回転ポンプ—I—並びにピニラ真空計—J—を用いて、石英管

—C—内を 10⁻² Torr まで排気している。

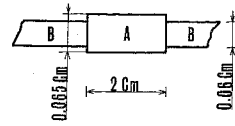


Fig. 3 The sample of electric resistance measurement.
A; The wire of copper,
B; The wire of platinum.

Fig. 3 に電気抵抗測定の試料の概略を示した。これを石英管の中央部分に置き、この両端より白金線を外部に取り出し、白金線の両端の間の電気抵抗を、タケダ理研工業株式会社製 TR-6834 型デジタル電圧抵抗計並びに TR-8651 型エレクトロメーターを用いて測定している。

3 測定操作

X線回折実験の場合も、電気抵抗測定の場合もどちらも、まず、試料を装入してある空間を 10⁻² Torr まで排気し、測定を行なうべき温度まで昇温し、温度が一定値に達した後、塩化カルシウムを通した空気を試料高温装置内あるいは石英管内—試料を装入してある空間—に導入し、空気を導入した時点を経験の原点として、X線回折パターンまたは電気抵抗の時間的変化を測定している。

さらに、電気抵抗測定の場合には、電気抵抗の変化が終わった後で、すなわち高温における銅の酸化反応が完了した後に、再び、油回転ポンプを作用させ、種々の真空度での電気抵抗を測定し、真空度と電気抵抗との関係を探求している。

4 実験結果および考察

Fig. 4 に、2×10⁻² Torr まで排気した後、種々の温度—常温、450°C、660°C、800°C、900°C、1010°C—まで昇温した場合のX線回折パターンを示した。

Fig. 4 は、2×10⁻² Torr —空気を試料高温装置に導入する前の状態—での上記各温度におけるX線回折パターンで、それぞれ昇温に時間を要しているが、2×10⁻² Torr 程度の真空度では、すべて銅のピークであり、亜酸化銅のピークは全く現われていない。温度が高くなるに従って銅の各ピークは低角度側にずれているが、これは周知のように結晶格子の熱膨張に起因するものである。また、低温においては (111), (200), (220), (311) —Miller index—の各面に相当するピークが現われているが、800°C 以上では (220) 面に相当するピークのみで、他のピークは消失している。圧延集合組織、再結晶集合組織に関する多くの資料⁴⁾を基にして考えると、これはX線の照射を受ける領域が一つの単結晶となっていることを暗示している。

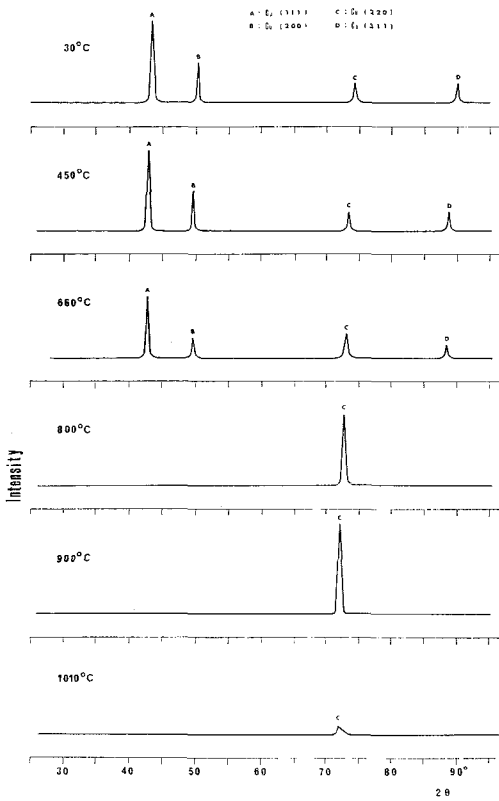


Fig.4 The X-ray diffraction patterns of copper foil at 10^{-2} Torr with $\text{CuK}\alpha$ radiation at various temperature.

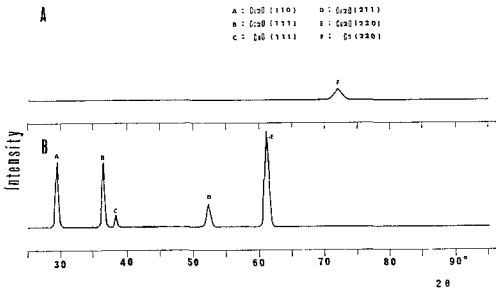


Fig.5 The X-ray diffraction patterns at 1010°C with $\text{CuK}\alpha$ radiation.
A; 10^{-2} Torr (Copper),
B; 760 Torr (Cuprous oxide).

Fig.5-A は Fig.4 に示した 1010°C での X 線回折パターンであり，Fig.5-B は 1010°C で空気を試料高温装置内に導入してから 1 時間後の X 線回折パターンである。この 1 時間と云う時間は直径 0.65 mm，長さ 2cm の銅線の酸化反応を完結するのに要する時間であり，後述の電気抵抗測定によって求めたものであるが，X 線回折試料一直径

0.65mm の銅線を圧延し箔にしたもの一の場合には，試料の表面積が，線の場合より著しく大きいため，さらに短い時間で酸化反応は完結しているので，1 時間後の X 線回折パターンは充分酸化した状態のものである。このため Fig.5-B では銅のピークは完全に消失し，亜酸化銅の，(110)，(111)，(211)，(220) の各面に相当するピークと，酸化銅の (111) 面に相当する小さなピークが現われている。

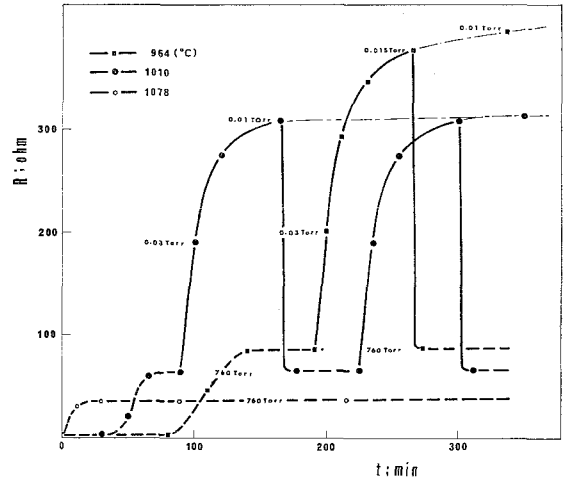


Fig.6 The variation of electric resistance of the sample.
Dotted curve; The variation in the oxidation process.
Solid curve; The variation as changing pressure.

Fig.6 には， 964°C ， 1010°C ， 1078°C の各温度での試料一直径 0.65mm，長さ 2cm の電気抵抗変化を图示した。

Fig.6 において，点線は，酸化反応による試料— Fig.3 参照—の電気抵抗変化を，実線は，酸化反応が完了した

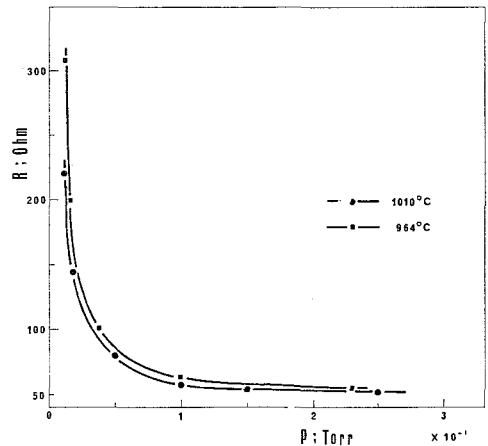


Fig.7 Experimental relation between pressure and electric resistance of the wire of cuprous oxide.

後、排気したり、空気を導入したりした場合の試料—亜酸化銅線—の電気抵抗変化を示している。また Fig.7 は、亜酸化銅線について、964°C, 1010°C の各温度で求めた真空度—電気抵抗関係を図示したものである。

以上の実験結果を基にして、銅の酸化過程についての検討を行なうには、酸化反応が一樣に進むと仮定して、試料の電気抵抗が近似的に

$$R = \frac{L}{\pi} \cdot \left\{ r^2 \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) + \frac{a^2}{\rho_2} \right\}^{-1} \quad (1)$$

で表わされるとし、未反応領域—銅—の半径 r の時間的变化を算出しておく必要がある。ここで、 ρ_1 , ρ_2 は銅並びに亜酸化銅の抵抗率、 a は反応前の銅線の半径、 L は試料の長さ、 R は試料の電気抵抗である。

Table 1 Resistivity of copper and cuprous oxide.

Temperature (°C)	Resistivity of copper: ρ_1 (Ohm.cm)	Resistivity of cuprous oxide: ρ_2 (Ohm.cm)
964	9.04×10^{-6}	1.44×10^{-1}
1010	9.34×10^{-6}	1.04×10^{-1}
1078	1.00×10^{-5}	5.80×10^{-2}

Table 1 は、964°C, 1010°C, 1078°C の各温度における ρ_1 , ρ_2 を表にしたもので、 ρ_1 は文献⁵⁾の諸定数を用いて算出した値であり、 ρ_2 は Fig.6 の酸化反応が完了した後の電気抵抗値より求めた値である。ただし、 $a=0.0325$ [cm] $L=2$ [cm] である。

ところで、(1) 式を r について解けば、

$$r = \left\{ \left(\frac{L}{\pi R} - \frac{a^2}{\rho_2} \right) \cdot \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right)^{-1} \right\}^{1/2} \quad (2)$$

となり、この式に、 L , a , ρ_1 , ρ_2 , π などの数値と Fig.6 の各時間値に対応する電気抵抗値 R とを代入すれば、それぞれの時間値に対応する r 値が求められる。

Table 2 は、上記の手続きに従って求めた t と r との関

Table 2 The variation of radius of copper region.

964°C

Time: t (sec)	4800	6000	7200	8400	9600
Radius: r (cm)	1.68×10^{-3}	3.68×10^{-4}	1.62×10^{-4}	7.13×10^{-5}	3.39×10^{-5}

1010°C

Time: t (sec)	2400	3000	3600	4200	4800
Radius: r (cm)	1.27×10^{-3}	2.50×10^{-4}	1.15×10^{-4}	6.60×10^{-5}	3.30×10^{-5}

1078°C

Time: t (sec)	240	300	600	1200
Radius: r (cm)	4.65×10^{-4}	3.08×10^{-4}	1.74×10^{-4}	4.00×10^{-5}

係を示したもので、これを見れば、電気抵抗変化の測定によって検討できるのは、銅線の酸化反応の末期の過程であることが判る。

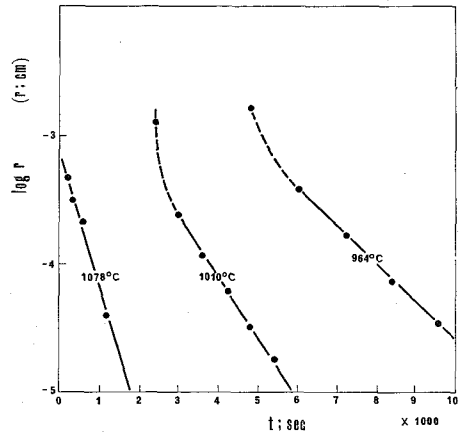


Fig.8 Experimental relation between time and logarithm of radius of copper region.

Fig.8 に、それぞれの温度についての、時間 t と未反応領域の半径の対数 $\log r$ との関係を図示した。この図より、酸化反応末期については、実験式

$$r = A \exp(-kt) \quad (3)$$

が成り立つことが判る。ただし、 k は反応末期での速度定数である。

Table 3 The rate constant of oxidation and the activation energy of oxidation of copper.

Temperature (°C)	964	1010	1078
Rate constant of oxidation of copper (sec ⁻¹)	6.58×10^{-4}	1.18×10^{-3}	2.49×10^{-3}
Activation energy of oxidation of copper (kcal/mole)	40.5		

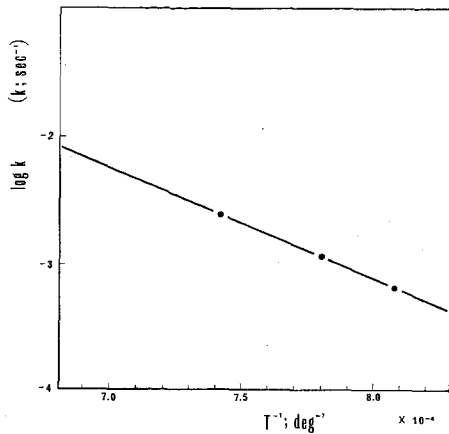


Fig.9 Experimental relation between reciprocal of absolute temperature and logarithm of rate constant.

Table 3 は, Fig.8 に (3) 式を適用して求めた各温度での速度定数を示したもので, Fig.9 は, 絶対温度の逆数 T^{-1} と速度定数の対数 $\log k$ との関係を示したものである。

さらに, Fig.9 に, Arrhenius の式⁹⁾

$$k = B \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad , (4)$$

を適用すれば, 反応末期の活性化エネルギー E が求められる, この値を Table 3 に示した。この E の値は, 本間ら²⁾ が用いている反応初期の活性エネルギー値 40 kcal/mole にはよく一致している。本間らの値は反応初期の放物線則が適用できる領域での値であり, 著者らの値は反応末期の指数則—(3)式—が適用できる領域での値である。この2つの値が大体一致したことは, 著者らの用いた方法自身に問題がないことを意味している。さて, 著者らが, これまで述べてきた方法を採用した理由の1つは, 1つ1つの試料について, 酸化過程の検討で得られた種々の数値と, これから述べる電気抵抗の真空度への依存性ととの間の関連を明確にできる点であり, この点については目下検討を行なっている。

最後に, Fig.7 に示した亜酸化銅線の電気抵抗の真空度依存性の考察を行なっておく。真空度に依存した電気抵抗変化は, 温度が低い程大きく, どの場合も, 気圧が高くなるに従って指数関数的に減少している。また, 同じ温度で, 排気と空気の導入を交互にしなから, 真空度と電気抵抗の測定を行なうと, それぞれの真空度に対応する電気抵抗の値は, わずかずつ減少し, 徐々に安定化している様である。この外, 真空度を変化させた場合の電気抵抗の応答時間は, Fig.6 に示した 10^{-2} Torr の状態へ空気を導入し

た時の電気抵抗の時間的变化から求められ, 5分以内である。

5 結 論

緒言で述べた様に, 前節の最後に示した亜酸化銅の電気抵抗の真空度依存性に焦点を合わせ, この変化が大きく, 且つ変化の再現性が良い材料を見出す目的で, 銅並びに銅合金の高温酸化過程を検討しようとするものであるが, 本報においては, この目的に合う様に工夫された実験方法, 測定装置, 測定操作などを, 充分研究されている銅の酸化によって吟味するとともに, 半径 0.0325cm, 長さ 2cm の銅線を高温酸化して得られた亜酸化銅線について, その電気抵抗の真空度依存性を検討し, 次の結果を得た。

- (1) 964°C, 1010°Cのどの温度においても, 電気抵抗は, 気圧が上がると指数関数的に減少している。
- (2) 真空度に依存した電気抵抗変化は低温度程大きい。
- (3) 真空度を変化させると, それに従って電気抵抗が変化するが, 真空度を変化させた場合の電気抵抗変化の応答時間は5分以下である。

終わりに, 本研究と関連して多くのご助言を賜りました岡山大学理学部, 森本哲雄教授並びに本校校長, 坂手邦夫博士に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 山科俊郎, 佐藤教男, 小林晴夫; 日本金属学会誌, 24 (1960), 320
- 2) 本間禎一, 一色貞文; 日本金属学会誌, 28 (1964), 494
- 3) A. Cimino, E. Molinari and F. Cramarossa; J. Catalysis, 2 (1963), 315
- 4) 橋口隆吉; 金属工学ハンドブック, (1958), 189~195, 朝倉書店
- 5) National Academy of science; International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, VI, (1929), 136, Mc Graw-Hill
- 6) H. Eyring and others; The Theory of Rate Processes, (1941), 1, Mc Graw-Hill