

真空熔解による無酸素銅の研究

土井俊雄*

The Investigation of Oxygen Free Copper by Means of Vacuum Melting and Casting

By Toshio Doi

Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

Abstract

The production of sound copper castings free from contamination by deoxidants has been a metallurgical problem of long standing. In recent years, in the research works for the development of metals the scientists have been aided by the vacuum melting method which has undergone noteworthy improvement especially in the pumping system. The advantages of the vacuum melting and casting of copper are obvious in the elimination of gases and volatile matter present in the copper structure.

Experiment results have revealed that the low pressure run contains less oxygen than the high pressure run, and that the high vacuum melting and casting helps to improve some of the physical and mechanical properties of copper.

〔I〕 緒 言

約 20 年ほど前に電解銅から純銅を造る新方法が発見された^{(1)~(3)}。この新製品は O.F.H.C. (Oxygen Free High Conductive) 銅として知られており、熔けた電解銅を C で脱酸し、CO ガス雰囲気中で鑄造したものである。この O.F.H.C. 銅は Tough Pitch (普通) 銅に比して密度が大きく、延性が良く、かつ電気伝導性が良い。しかし健全な銅鑄塊を脱酸剤を使わずに造ろうということは、長年にわたる冶金界の課題であつた。

ここにおいて真空熔解が注目されるに至つたのである。

金属の真空熔解は、真空技術の進歩とともに発達してきた。ドイツでは第一次大戦の頃から磁性材料、その他を工業的に真空熔解しているが、熔解時の真空度は数 mmHg~50 mmHg 程度のものであり、高温における酸化防止がその主な狙いであつた⁽⁴⁾。

第二次大戦を契機として真空技術が長足に進歩するとともに、真空熔解における真空度も 10^{-2} ~ 10^{-3} mmHg 程度と格段に向上し、その結果単なる酸化防止のみならず、素材金属中に含まれているガスの除去、ある種の酸化物、窒化物、硫化物などの熱分解による除去、蒸気圧

の高い不純物の蒸発による除去、などによつて高純度の金属および合金をうるという真空熔解の総合効果が期待できる程度にまで進歩してきた⁽⁵⁾。

そこで筆者らは電解銅を真空中で熔解、鑄造する方法によつて無酸素銅を造ることを試み、精錬期における真空度の相違により、その諸性質にいかなる影響をおよぼすかを研究した。

〔II〕 真空熔解装置

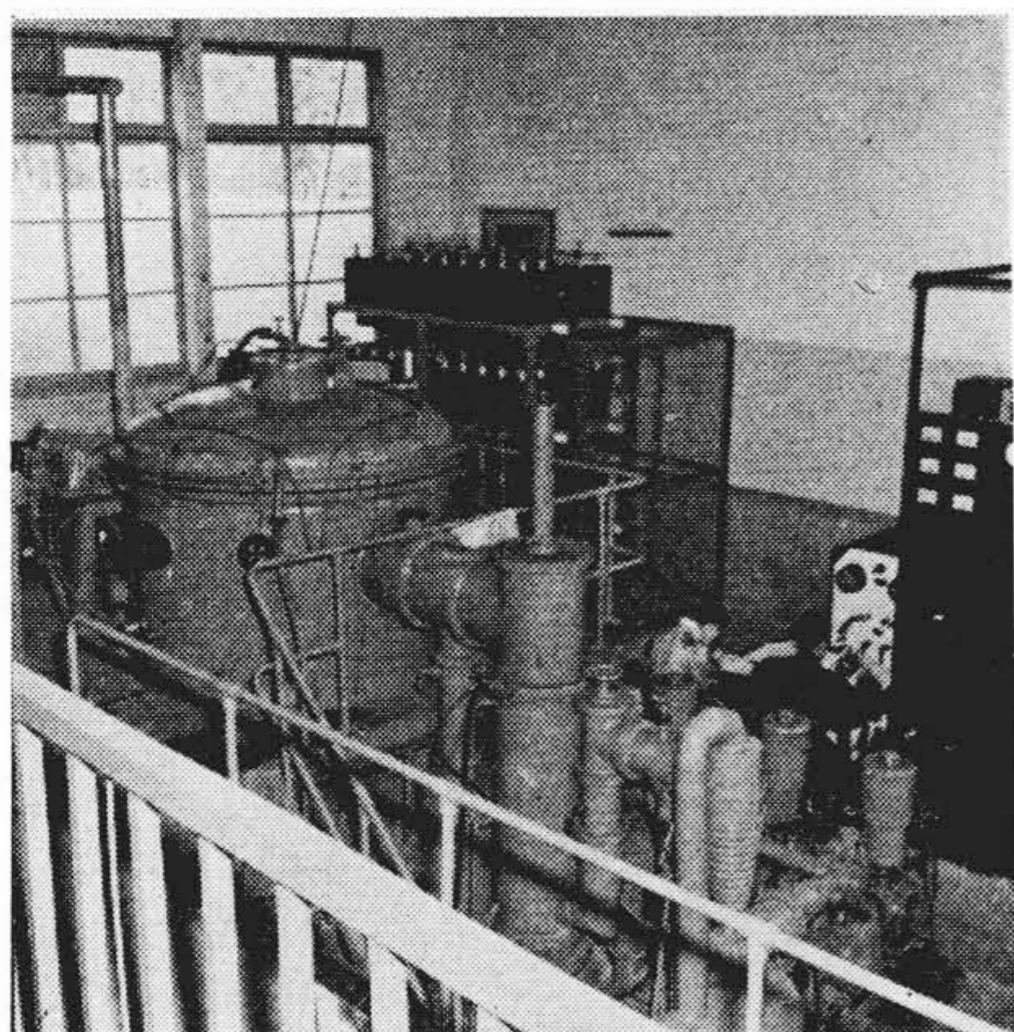
研究に使用した真空熔解装置⁽⁶⁾は熔解量 30 kg であり、その外観を第 1 図(次頁参照)に示す。

真空排気系は 14 吋油拡散ポンプ、6 吋油エゼクターポンプ、キニー型油回転ポンプを直列し、油エゼクターポンプ、油回転ポンプからはそれぞれ真空タンクへ予備排気ラインを附備させた。これらの排気系統を示すものが第 2 図(次頁参照)である。

真空タンクは直径 1.5m、高さ約 2m であり、60kW、400V、1,000~ の電動発電機により誘導加熱を行うようになっている。

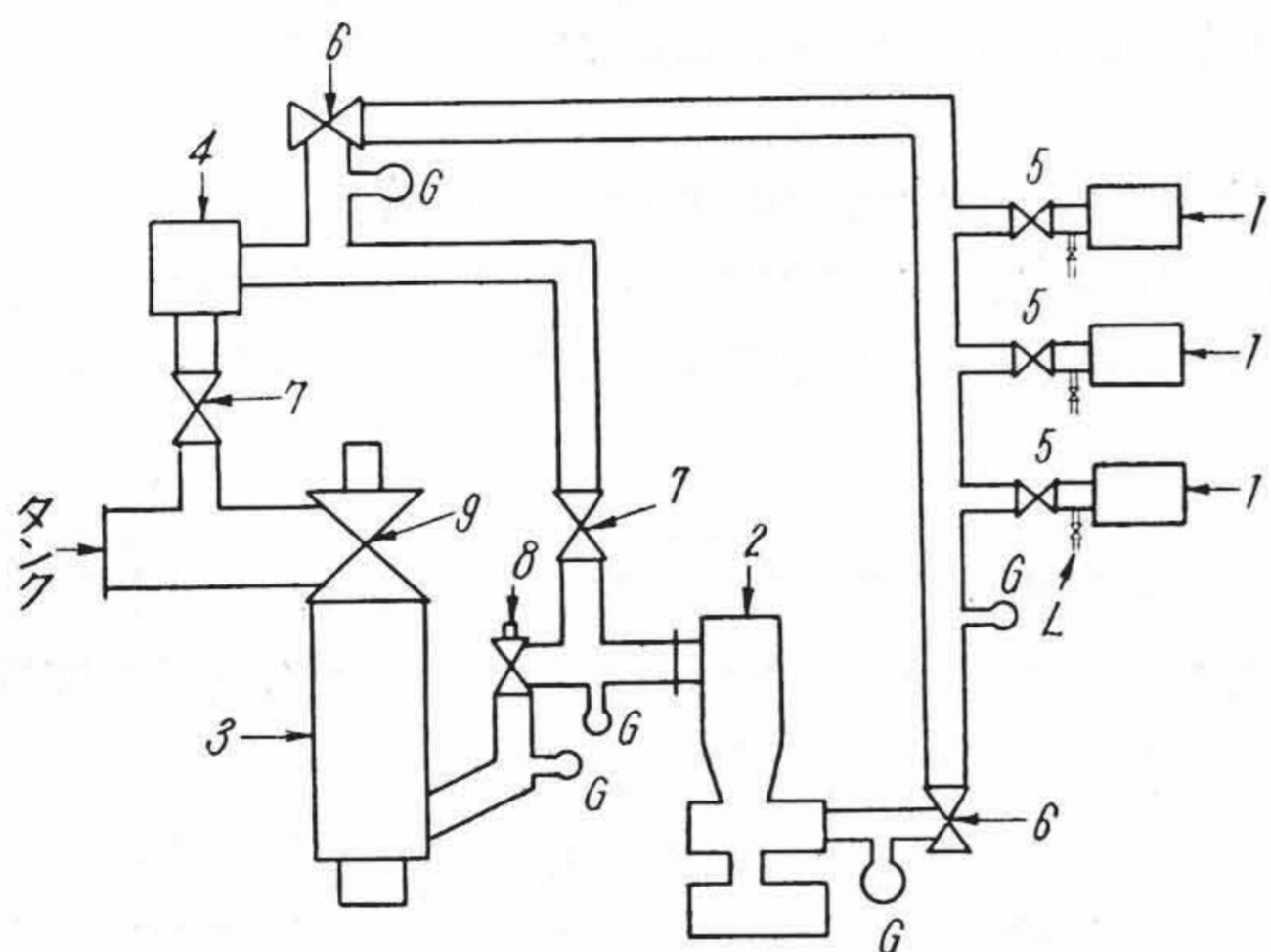
鑄造方式は傾注式により、傾注軸は回転速度が大幅に変化される変速機に直結されており、適当な注湯速度で鑄込むことができる。そして注湯が完了すると、炉の傾倒が自動的に停止する仕組になっている。

* 日立製作所中央研究所



第1図 高真空熔解装置の外観
(日立製作所中央研究所)

Fig.1. General View of High Vacuum Melting Furnace
(Central Research Lab. Hitachi, Ltd.)



- 1. キニー型油回転ポンプ
- 2. 6"油エゼクターポンプ
- 3. 14"油拡散ポンプ
- 4. トラツプ
- 5. 2" 90°型真空バルブ
- 6. 3" 90°型真空バルブ
- 7. 6" 180°型真空バルブ
- 8. 6" 90°型真空バルブ
- 9. 14" 90°型真空バルブ
- L. リークコック
- G. 真空計

第2図 真空排気系統図
Fig.2. Diagram of Pumping System

〔III〕 研究の方法

原材料には第1表の組成を有する日本鋳業日立鋳山製電解銅を清浄にして用い、これを純度 99.8% の黒鉛坩堝に装入してから、真空タンクの蓋をした後タンク内を真空にしたのであるが、試料 No. 1 は油回転ポンプ 3 台

のみで排気し、試料 No. 2 は油回転ポンプ 3 台および油エゼクターポンプ 1 台で排気し、試料 No. 3 は油回転ポンプ 3 台、油エゼクターポンプ 1 台および油拡散ポンプ 1 台で排気し、それぞれ所望の真空度に到達してから高周波発電機を稼働させて加熱熔解した。

熔解精錬は 1,250°C で 1 時間行い、その後熔湯の温度を 1,200°C に低下させ、高周波発電機を停止するとともに、真空中で黒鉛鑄型に注湯した。注湯後も 2~3 時間真空ポンプを稼働させて真空度の低下するのを防いだ。

精錬期における真空度は試料 No. 1 は $7\sim 9 \times 10^{-2}$ mmHg, 試料 No. 2 は $3\sim 5 \times 10^{-3}$ mmHg, 試料 No. 3 は $1.5\sim 2.5 \times 10^{-4}$ mmHg である。

できた鑄塊を縦半分に切り、その片方の断面を研磨して収縮孔、ピン・ホールおよびマクロ組織を調べ、他方からは、密度測定用、シャルピー衝撃用、無機分析用、分光分析用、ガス分析用試験片を採取した。また前者の一部をつぎの工程を経て、厚さ 1mm の板として抗張力試験片、エリキセン試験片、顕微鏡試験片、剝離試験片および水素脆化試験片を採取した。

鑄塊→熱間鍛造→熱間圧延→6mm 厚→酸洗→水洗→乾燥→冷間圧延→3mm 厚→真空焼鈍→冷間圧延→2mm 厚→真空焼鈍→冷間圧延→1mm 厚

また他の一部をつぎの工程を経て径 1mm の線として電気比抵抗の測定に供した。

棒材→焼鈍→9.0mm→8.0mm→焼鈍→7.0mm→6.0mm→焼鈍→5.0mm→4.0mm→焼鈍→3.4mm→3.0mm→2.5mm→2.3mm→2.0mm→1.8mm→1.53mm→1.38mm→1.24mm→1.11mm→1.0mm

〔IV〕 実験結果と検討

(1) 鑄塊について

(A) 鑄塊の状態

No. 1 の鑄塊は暗銅色を呈していたが、No. 2 は輝銅色であった。一方 No. 3 は金色を呈し、その外観はきわめて綺麗であった。すなわち真空度が高くなるとともに、鑄塊の色は暗銅色から金色に変化している。

鑄塊を切半したものは第3図に示すように、収縮孔はすべて約 10% くらいであり、ピン・ホールは全然認められなかった。

第1表 原料の分析値
Table 1. Analytical Data of Raw Material

成分	Cu	Ni	Fe	As	Sb	S	Pb	Bi
%	99.99	0.0002	0.0007	0.0001	0.0002	0.0009	0.0005	0.0001

(B) マクロ組織

切半した各鋳塊を飽和重クロム酸水溶液と濃硫酸との混合溶液で腐蝕した写真を第4図に示す。

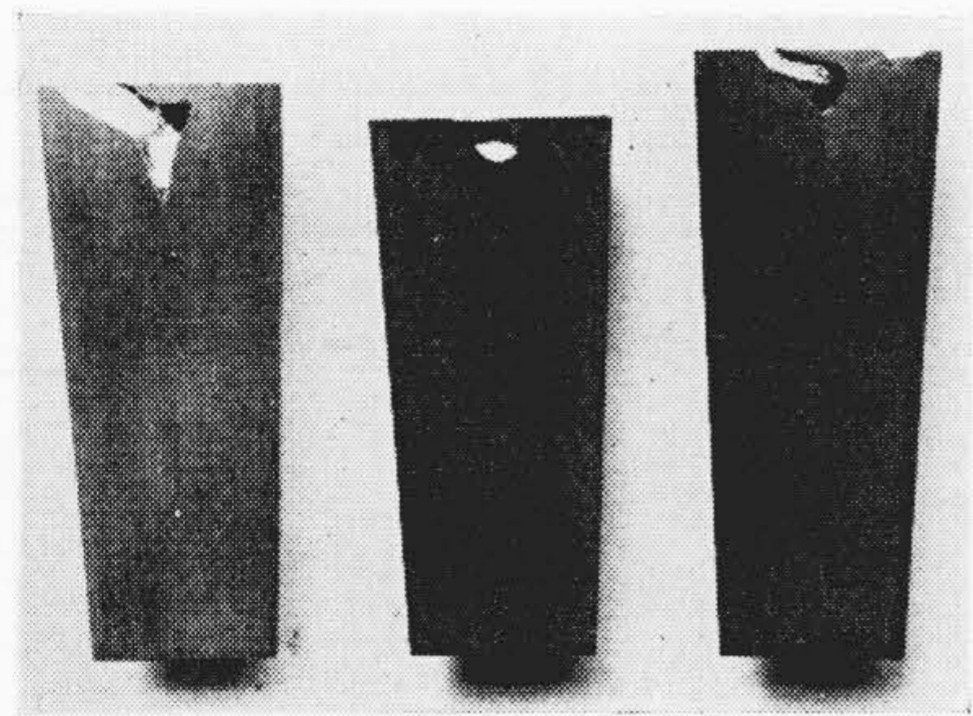
結晶粒の大きさは No. 1 がもつとも小さく, No. 2 はやゝ大きく, No. 3 はもつとも大きくてその大きさは No. 1 の約5倍である。すなわち高い真空度で精錬したものほど, 鋳塊の結晶粒が大きくなる。

(C) 密度

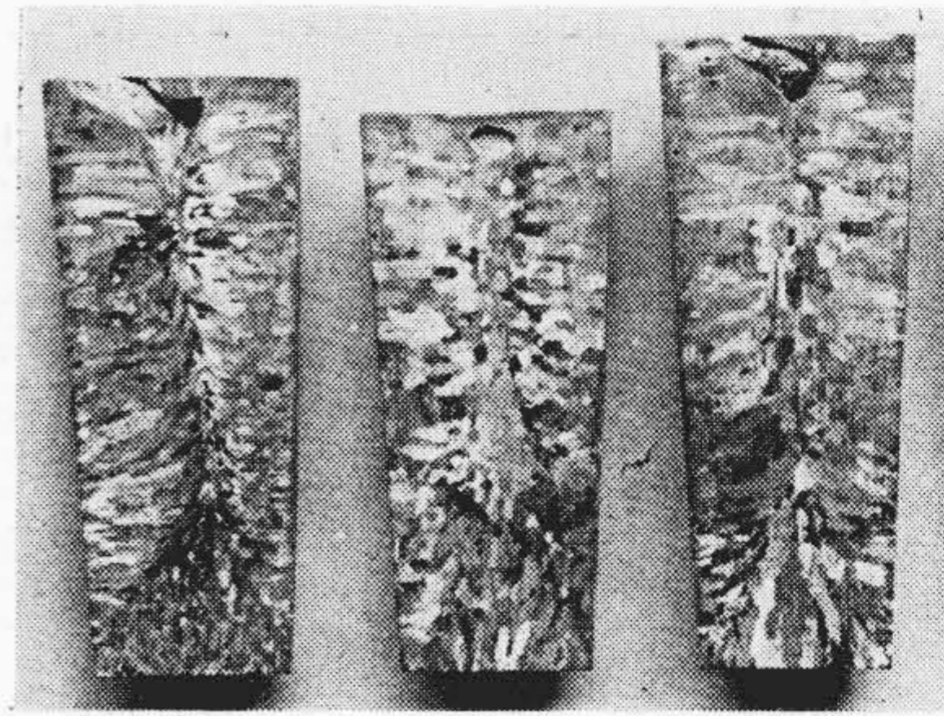
鋳塊の上, 中および下部から径 10mm 長さ 10mm

の試験片をとり, 20°C において密度を測定し第2表の結果をえた。

この結果から, 鋳塊の位置の影響はあまりないので平均値をとって比較すると, 高い真空度で精錬したものほど密度が大きい。O.F.H.C. 銅の密度 8.9310 g/cc にくらべると, 真空熔解した銅は相当に密度が高い。Stauffer⁽⁷⁾は真空熔解した銅の 0°C における密度を 8.9436 g/cc としているが, この値は筆者らの結果と大差ないと考えられる。



No. 1 No. 2 No. 3
第3図 鋳塊の収縮孔
Fig. 3. Shrinkage Cavity of Ingots



No. 1 No. 2 No. 3
第4図 鋳塊のマクロ組織
Fig. 4. Macro-Structure of Ingots

第2表 密度におよぼす精錬期の真空度の影響
Table 2. Effect of Pressure in Refining Period on Density

試料番号	精錬時の真空度 (mmHg)	密度 (g/cc)			
		上部	中部	下部	平均
No. 1	$7 \sim 9 \times 10^{-2}$	8.940	8.938	8.938	8.939
No. 2	$3 \sim 5 \times 10^{-3}$	8.945	8.943	8.945	8.944
No. 3	$1.5 \sim 2.5 \times 10^{-4}$	8.947	8.947	8.949	8.948

(備考) 20°C において

第3表 分光分析結果
Table 3. Result of Spectroanalysis

試料番号	精錬期の真空度 (mmHg)	成分および分析線 (Å)								
		Cu		Ag	Fe	C	Si	Mg		Ca
		3274	3247	3382	2382	2478	2516	2795	2802	3968
No. 1	$7 \sim 9 \times 10^{-2}$	卍	卍	+	tr.	+	tr.	卍	+	±
No. 2	$3 \sim 5 \times 10^{-3}$	卍	卍	+	±	+	±	tr.	tr.	±
No. 3	$1.5 \sim 2.5 \times 10^{-4}$	卍	卍	+	tr.	+	tr.	卍	+	±

第4表 無機およびガス分析結果
Table 4. Result of Inorganic and Gas Analysis

試料番号	精錬時の真空度 (mmHg)	成分 (%)					
		Cu	Fe	S	As	Sb	O ₂
No. 1	$7 \sim 9 \times 10^{-2}$	>99.99	0.0004	0.0001	0.0001	0.0001	0.0038
No. 2	$3 \sim 5 \times 10^{-3}$	>99.99	0.0004	0.0001	0.0001	0.0001	0.0027
No. 3	$1.5 \sim 2.5 \times 10^{-4}$	>99.99	0.0004	0.0001	0.0001	0.0001	0.0021

第5表 Stauffer のデータ
Table 5. Data of Stauffer

脱ガス期の時間 (h)	注湯時の真空度 (mmHg)	O ₂ (%)
1	3.8 × 10 ⁻²	0.000088
1	6.0 × 10 ⁻²	0.000155
3	2.4 × 10 ⁻²	0.000081
3	7.9 × 10 ⁻²	0.000130
5	1.4 × 10 ⁻²	0.000046
5	9.4 × 10 ⁻²	0.000085

第6表 Cu₂O の 解 離 圧
Table 6. Dissociation Pressure of Cu₂O

絶対温度 (°K)	圧 力 (mmHg)
600	4.57 × 10 ⁻²⁰
700	6.17 × 10 ⁻¹⁶
800	7.41 × 10 ⁻¹³
900	2.00 × 10 ⁻¹⁰
1,000	1.48 × 10 ⁻⁸
1,100	5.21 × 10 ⁻⁷
1,200	9.77 × 10 ⁻⁶
1,300	1.15 × 10 ⁻⁴

(D) 分析結果

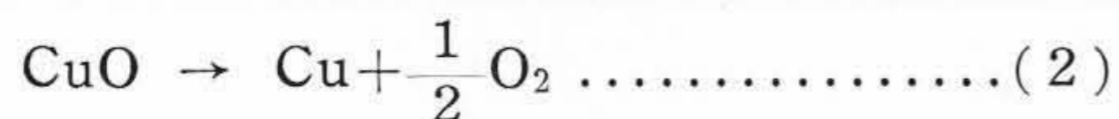
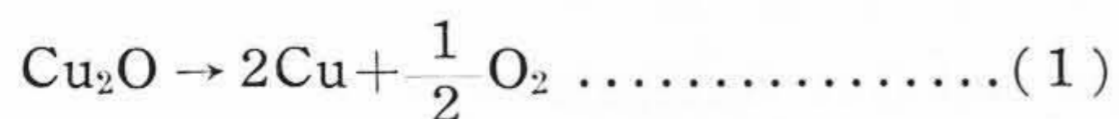
分光分析の結果は第3表(前頁参照)に示す通りで、精錬期の真空度が変わってもあまり変化していない。

無機分析の結果は第4表(前頁参照)に示す通りで、精錬期の真空度が変わっても全然変化していない。第1表の原材料の分析値と比較してみると、Sが非常に少くなっているのが注目される。

水素還元重量法による酸素分析の結果は第4表右欄に示す通りで、高い真空度で精錬したもののほど酸素含量が少い。

Stauffer⁽⁷⁾の実験結果は第5表に示すごとく、真空度を良くし、脱ガスの時間を長くするほど酸素含量が減少している。このことは筆者らの結果と一致しているが、前者の酸素含量が筆者らの結果よりも一桁ないし二桁少いのは分析法の差異によるもので、前者の酸素分析は真空熔融法によっている。

銅酸化物の熱解離反応には (1) および (2) が考えられる。

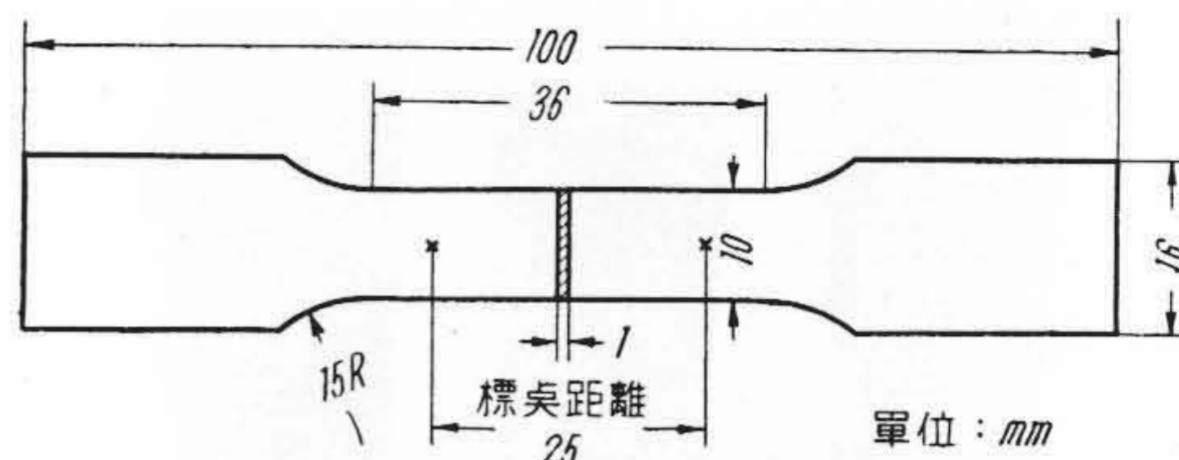


このうち CuO の方が Cu₂O よりも熱解離しやすく、(2) の反応は筆者らの実験したどの条件においても進行する。Dushman⁽⁸⁾によると、(1) の反応における温度と解離圧との関係は第6表の通りで、この表から 1,250

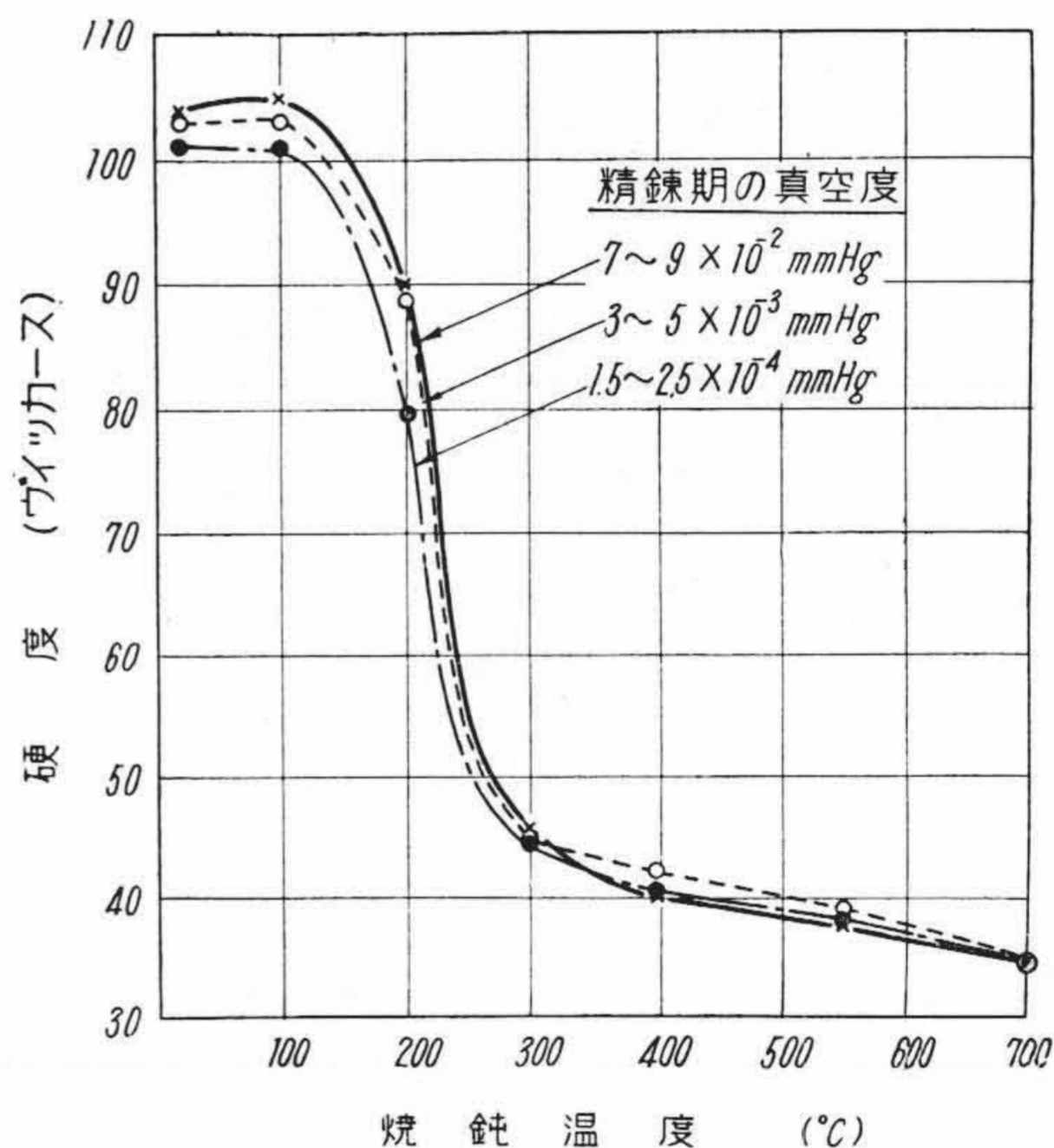
第7表 吸収エネルギーにおよぼす精錬期の真空度の影響

Table 7. Effect of Pressure in Refining Period on Absorption Energy

試料番号	精錬期の真空度 (mmHg)	吸収エネルギー (kg-m)
No. 1	7 ~ 9 × 10 ⁻²	10.9
No. 2	3 ~ 5 × 10 ⁻³	10.8
No. 3	1.5 ~ 2.5 × 10 ⁻⁴	10.8

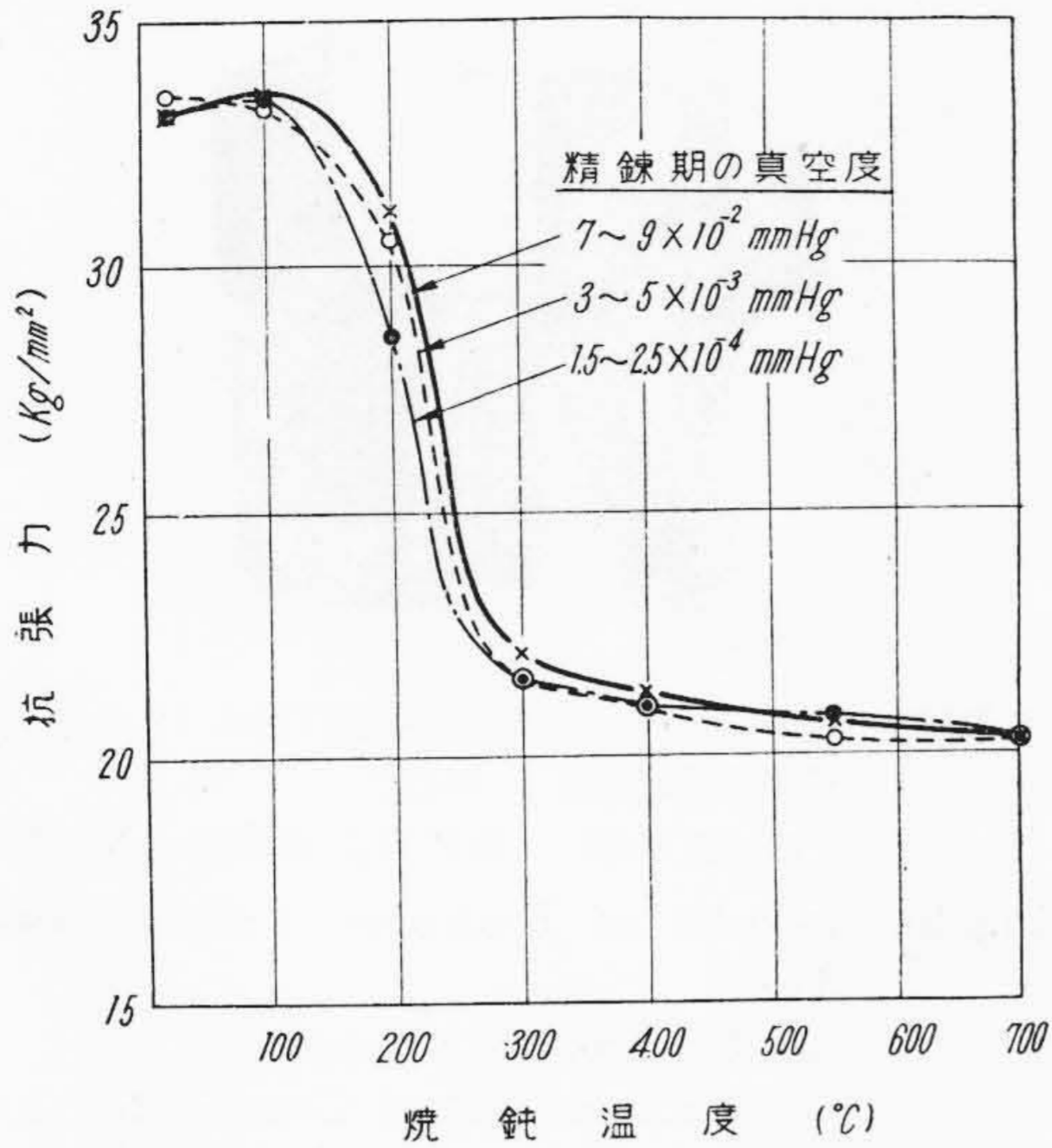


第5図 引張試験片
Fig. 5. Tension Test Piece

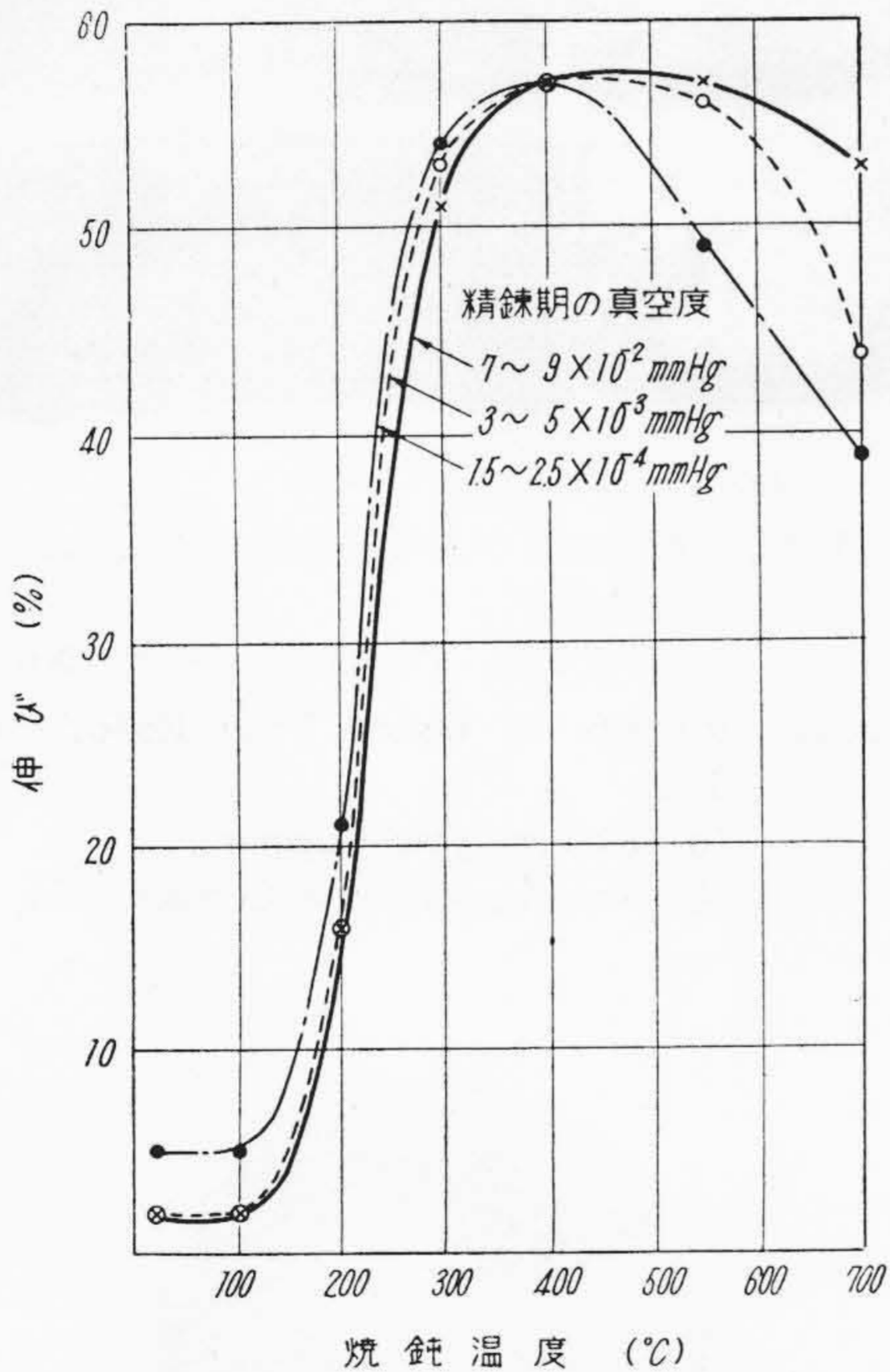


第6図 硬度におよぼす精錬期の真空度の影響
Fig. 6. Effect of Pressure in Refining Period on Hardness

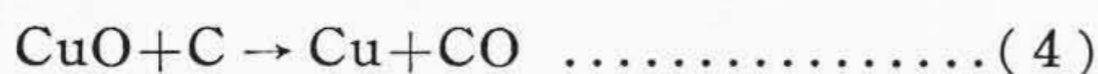
°C における解離圧を求めると 8.4 × 10⁻³ mmHg となる。すなわち熔湯中の銅酸化物が熱解離反応で分解して酸素が除去されると考えるならば、試料 No. 1 では Cu₂O が分解しないが、No. 2 および No. 3 では Cu₂O が分解するから、No. 1 が酸素をもつとも多量に含むことになる。しかし本実験では黒鉛坩堝を使用したもので、酸素は熱解離反応で除去されるのみではなく、つぎの (3) および (4) の反応が酸素の除去に大いに役立つものと考えられる。



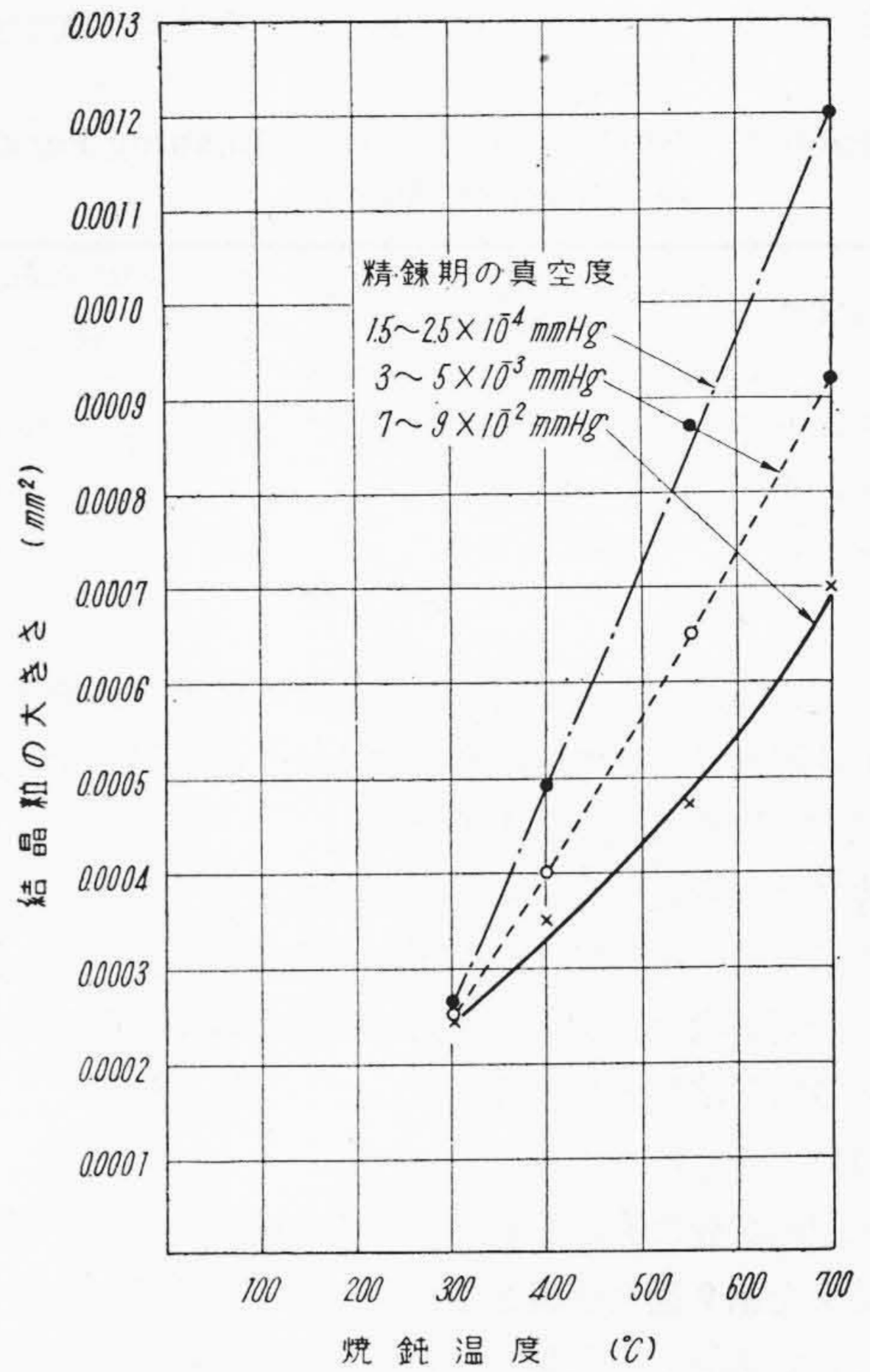
第7図 抗張力におよぼす精錬期の真空度の影響
Fig. 7. Effect of Pressure in Refining Period on Tensile Strength



第8図 伸びにおよぼす精錬期の真空度の影響
Fig. 8. Effect of Pressure in Refining Period on Elongation



(1), (2), (3), (4) の反応では反応速度が問題となり、また(1), (2)の反応では特に熔湯の圧力をも考慮しな



第9図 結晶粒の大きさにおよぼす精錬期の真空度の影響
Fig. 9. Effect of Pressure in Refining Period on Grain Size

ればならぬが、高い真空度で精錬するほど、酸素含量が少くなることは容易に了解されるのであつて本実験の結果もよくこの事実を示している。

(E) 衝撃値

第7表にシャルピー衝撃試験の結果を示す。試験片はいずれも破断されなかつたので、その吸収エネルギーを示してある。精錬期の真空度が変わっても吸収エネルギーはほぼ同一である。

(2) 圧延材について

(A) 硬度、抗張力および伸び

50%加工した厚さ1mmの板から第5図のごときJIS 6号試験片を作り、これを種々の温度に焼鈍して、その“つかみ”の部分で硬度を測定してから引張試験にかけた。焼鈍は真空中で行い、100~700°Cの温度に1時間保持して炉冷した。試験の結果を第6図、第7図および第8図に示す。

100°C附近から軟化し始め、300°C附近で再結晶が完了して、硬度約45、抗張力約22 kg/mm²、伸び約53%となり、さらに焼鈍温度が高くなるとともに結晶成長を起して抗張力も硬度も徐々に低下するが、伸びは400°Cで最大となり、以後急激に減少している。

第8表 エリキセン値におよぼす精錬期の真空度の影響

Table 8. Effect of Pressure in Refining Period on Erichsen Value

試料番号	精錬期の真空度 (mmHg)	エリキセン値 (mm)	
		加工材	焼鈍材
No. 1	$7 \sim 9 \times 10^{-2}$	7.80	13.3
No. 2	$3 \sim 5 \times 10^{-3}$	7.85	13.5
No. 3	$1.5 \sim 2.5 \times 10^{-4}$	7.90	13.7

硬度および抗張力に対する真空度の影響は、焼鈍温度 300°C 附近では真空度の高いものほど低い値を示し、それ以上の焼鈍温度では大差ない。

伸びは真空度の高いものほど再結晶完了までは大きい値を示すが、それ以上の温度では結晶の成長による伸びの減少度が大きい。すなわち精錬期において真空度の高いものほど結晶成長が著しいことが知られる。

(B) 結晶粒の大きさ

上記の試験における各試料の結晶粒の大きさを測定した結果を第9図(前頁参照)に示す。再結晶の開始とともに、焼鈍温度の上昇にしたがって結晶粒の大きさが増大するが、その程度は真空度の高いものほど大きく、上記の伸びの試験結果を裏書きしている。 700°C 焼鈍では No. 3 の結晶粒は No. 1 の約2倍大である。

(C) エリキセン値

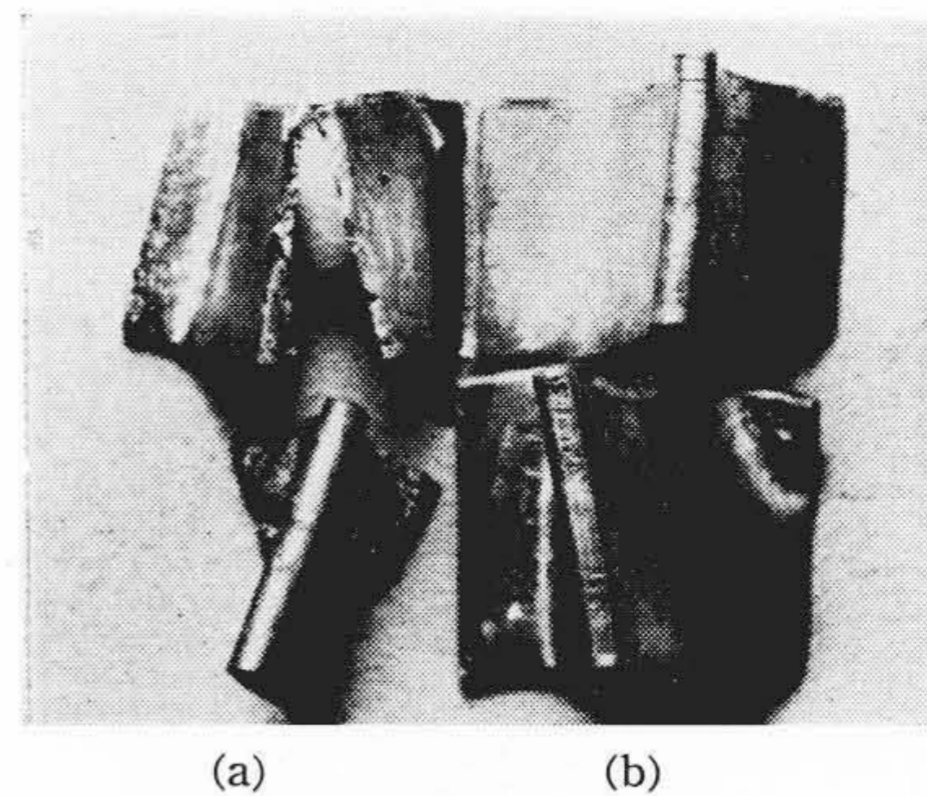
50% 加工した厚さ 1mm の板を 60mm 角に切断して、エリキセン試験片とした。加工のままの板と、 550°C に1時間真空焼鈍した板とのエリキセン値を第8表に示す。いずれの場合も精錬期における真空度の相違による変化はほとんど認められず、加工のままでは約 8mm, 焼鈍したものでは約 13.5mm である。これらの値は清住⁽⁹⁾の値 (10.26mm) にくらべると相当に良好である。

(D) 水素脆化試験

真空管用無酸素銅板の日本工業規格にしたがって、試験片を水素気流中で $800 \sim 875^{\circ}\text{C}$ に30分加熱後空冷して 180° 曲げ、水素脆化試験を行った。その結果はいずれも折曲げ面は亀裂を生ずることなく規格に合格した。これらを電解銅に比較したのが第10図である。この図において、右側の真空熔解銅 (No. 1) は折り曲げ部に全然疵を生じていないが、左側の電解銅は割れを生じており、前者は水素処理を行っても脆化することなくその性能の向上を示している。

(E) 剥離試験

真空管用酸素銅板の日本工業規格に、厚さ 2mm 以下の試験片を硫酸、硝酸の混合稀薄溶液で洗滌し、ついで



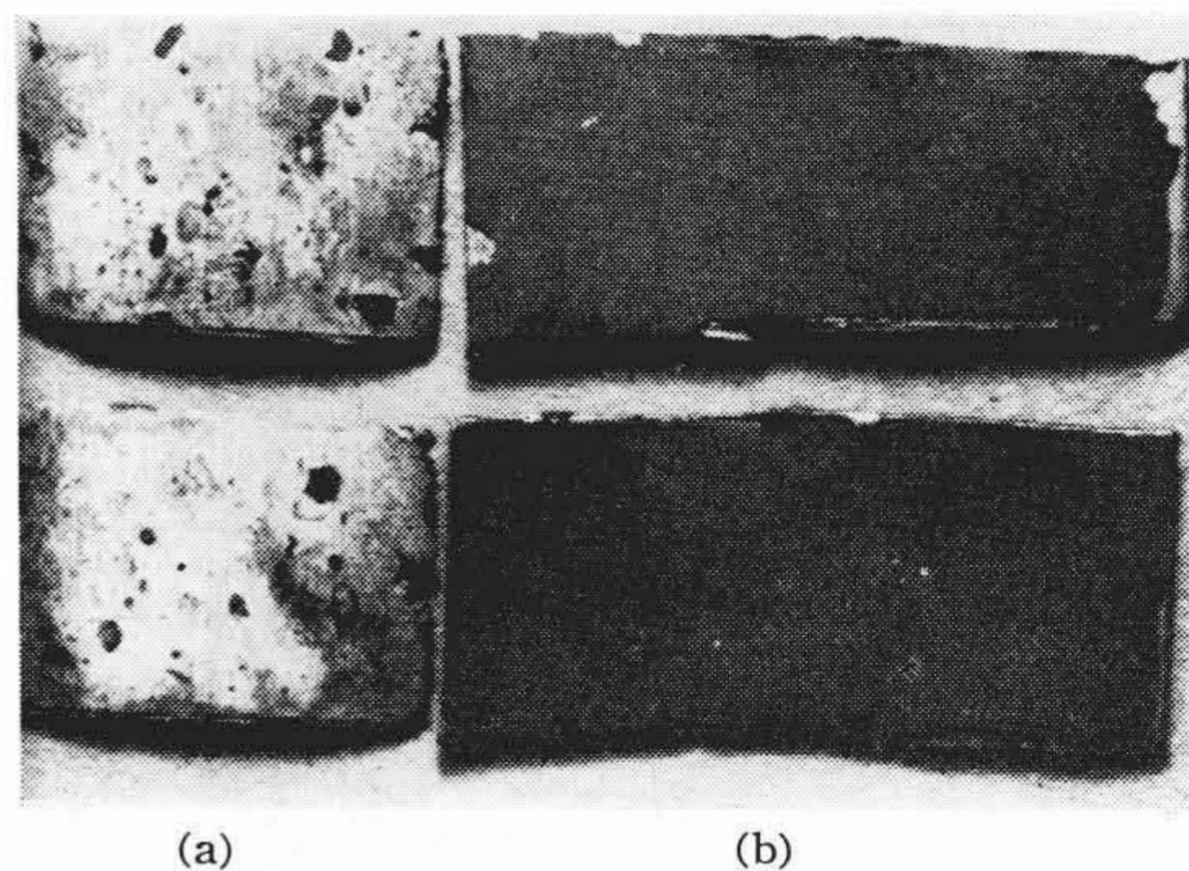
第10図 電解銅および真空熔解銅 (No. 1) の水素脆化試験結果

(a) 電解銅 (b) 真空熔解銅 (No. 1)

Fig. 10. Results of Hydrogen Embrittleness Test

(a) Electrolytic Copper

(b) Vacuum-Melted Copper (No. 1)



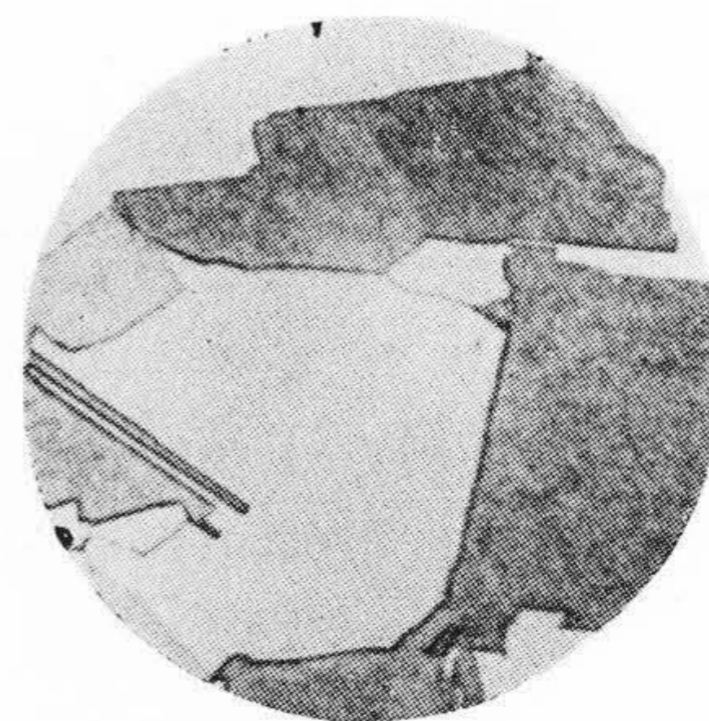
第11図 電解銅および真空熔解銅 (No. 1) の剥離試験結果

(a) 電解銅 (b) 真空熔解銅 (No. 1)

Fig. 11. Results of Oxide Film Exfoliation Test

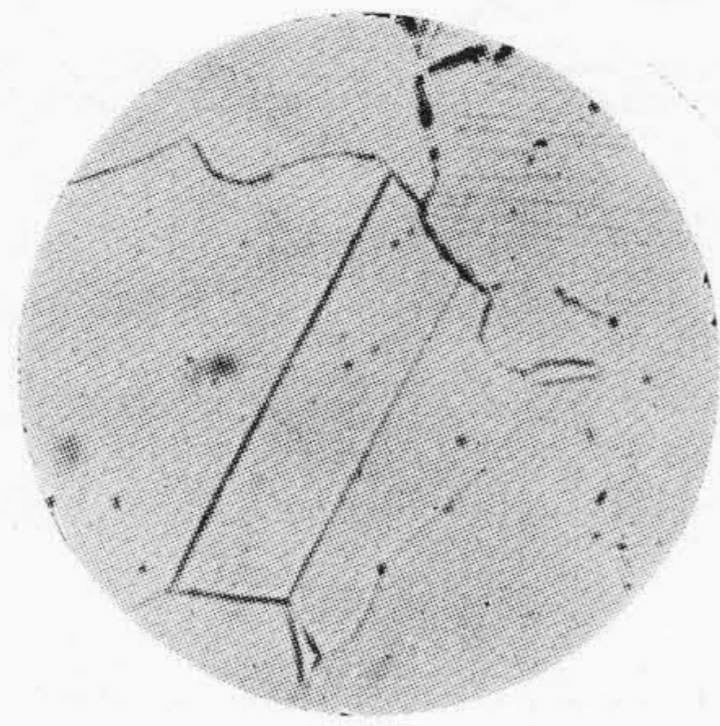
(a) Electrolytic Copper

(b) Vacuum-Melted Copper (No. 1)



第12図 真空熔解銅 (No. 1) の顕微鏡組織 $\times 400$

Fig. 12. Microstructure of Vacuum-Melted Copper (No. 1) $\times 400$



第13図 電解銅の顕微鏡組織 ×400
Fig.13. Microstructure of Electrolytic Copper ×400

流水で洗い、乾燥後 $850 \pm 10^\circ\text{C}$ の炉中の台上におき 30 分加熱酸化後、ただちに水中に投入した場合黒色の CuO が 70% 以上銅に附着していなければならぬとされている。この試験を行ったところ、いずれも剥離せず規格に合格した。電解銅と比較のためにその写真を第11図に示す。この図において、右側の真空熔解銅 (No. 1) はほとんど全面にわたって CuO の被膜で黒色を呈しているのに対して、左側の電解銅は黒色の CuO 被膜の大部分が剥離している。

(F) 顕微鏡組織

厚さ 1mm の板を 550°C で 1 時間真空焼鈍した No. 1 の顕微鏡組織を第12図に示す。No. 2 および No. 3 も同様な組織であり、結晶粒界その他に全然 Cu_2O が認められない。これに反し電解銅の顕微鏡組織は第13図に示すごとく、相当量の Cu_2O が結晶粒界および基地中に認められる。

(3) 線材について

約 94% 加工した径 1mm の線を 550°C で 1 時間焼鈍した後、 19.5°C における電気比抵抗を測定した結果を第9表に示す。すなわち精錬期の真空度が高いほど電気比抵抗が小さい。

[V] 結 言

以上の結果を総括すればつぎの通りである。

- (1) 無酸素銅を真空熔解法によつて製造する場合に、その精錬期における真空度が高いものほど、酸素の含有量が少い。
- (2) 精錬期の真空度が高いほど、鑄塊の結晶粒が大となり、密度も増大する。しかしシャルピー衝撃試験における吸収エネルギーにはほとんど影響がない。
- (3) 板材の再結晶による結晶の成長は、精錬期の真空度が高いものほど大きく、したがつて焼鈍温度

第9表 電気比抵抗におよぼす精錬期の真空度の影響

Table 9. Effect of Pressure in Refining Period on Resistivity

試料番号	精錬期の真空度 (mmHg)	電気比抵抗 ($\mu\Omega\text{-cm}$)
No. 1	$7 \sim 9 \times 10^{-2}$	1.673
No. 2	$3 \sim 5 \times 10^{-3}$	1.667
No. 3	$1.5 \sim 2.5 \times 10^{-4}$	1.664

(備考) 19.5°C において

400°C 以上における伸びの低下度が大きい。再結晶後の硬度および抗張力は、真空度によつて大差ない。

- (4) 加工度 50% の板材を 550°C に 1 時間焼鈍したときのエリキセン値は、精錬期の真空度の相違による変化が認められない。
- (5) 電気比抵抗は精錬期の真空度が高くなるとともに、小さくなる。
- (6) $1.5 \sim 2.5 \times 10^{-4}$ mmHg で精錬したものは、鑄塊の密度は 8.949 g/cc であり、焼鈍した線材の電気比抵抗は、 19.5°C において $1.664 \mu\Omega\text{-cm}$ である。

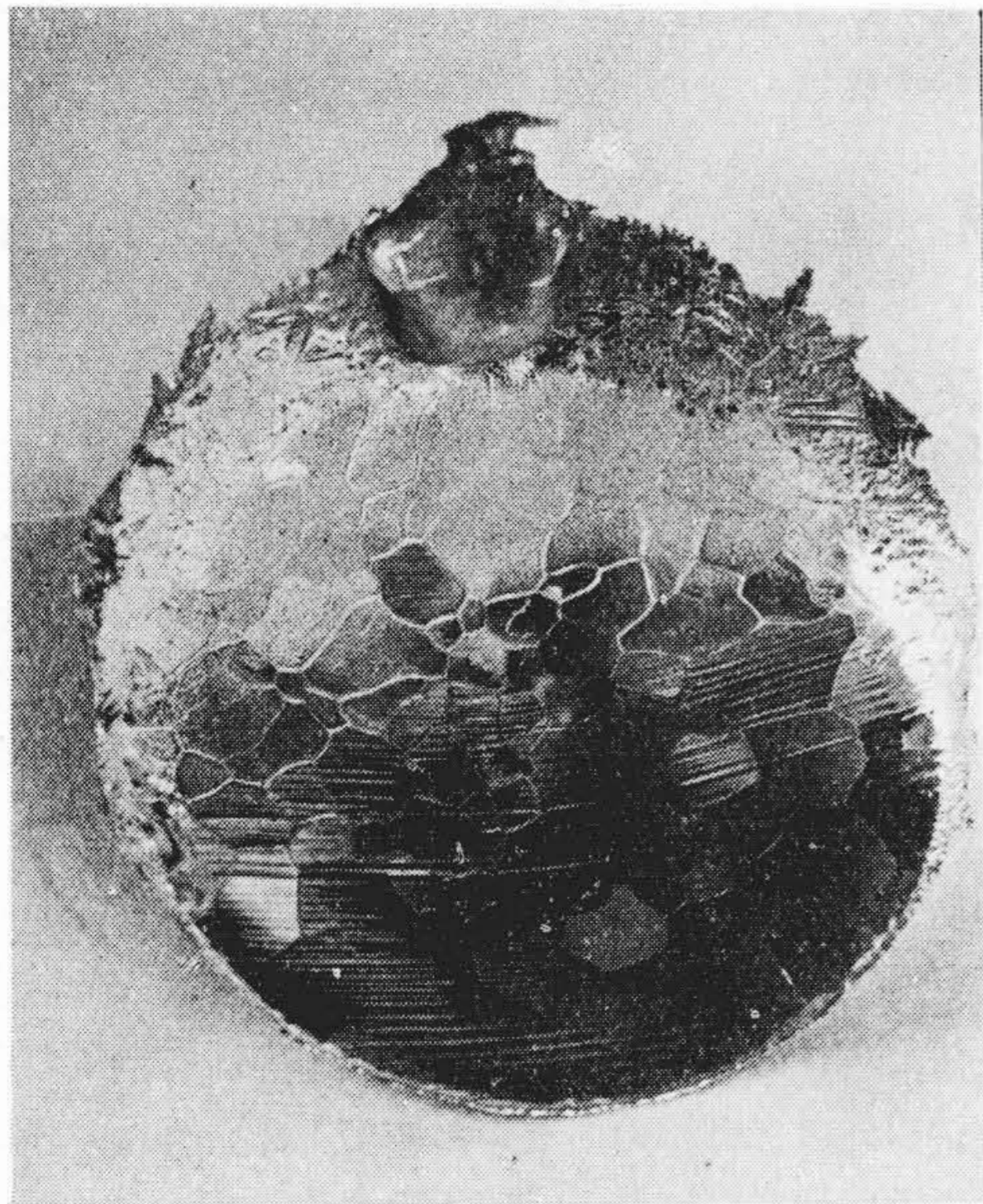
本研究について終始懇切な指導を賜つた日立製作所日立研究所菊田所長、浜田、湯本、南波主任研究員、岩田係主任、小林研究員、茂原工場伊地山主任に、また真空熔解炉の建設に御尽力下さつた明山主任研究員、須藤係主任、近藤研究員に謹んで感謝の意を表するとともに、実験に種々御協力を賜つた第3研究室および試験室の関係各位に深厚なる感謝の意を表す。

参 考 文 献

- (1) Cone: Metals and Alloys. 8, 33 (1937-2)
- (2) Rolle and Brace: Mining and Met. 14, 340 (1933)
- (3) Webster, Christie and Pratt: A. I. M. M. E. 104, 166 (1933)
- (4) Rohn: J. Inst. Metals. 42, 203 (1929)
- (5) Moore: Metal Progress. 64, 103 (1953)
- (6) 近藤, 須藤, 土井: 日立評論 36, 65 (昭 29-10)
- (7) Stauffer: Ind. Eng. Chem. 40, 820 (1948-5)
- (8) Dushman: Scientific Foundation of Vacuum Technique (1949)
- (9) 清住: 真空用金属研究委員会研究報告 No. 2 (昭-26)

高真空中で凝固した純銅の表面組織
Surface Formation of Pure Copper solidified
under High Vacuum

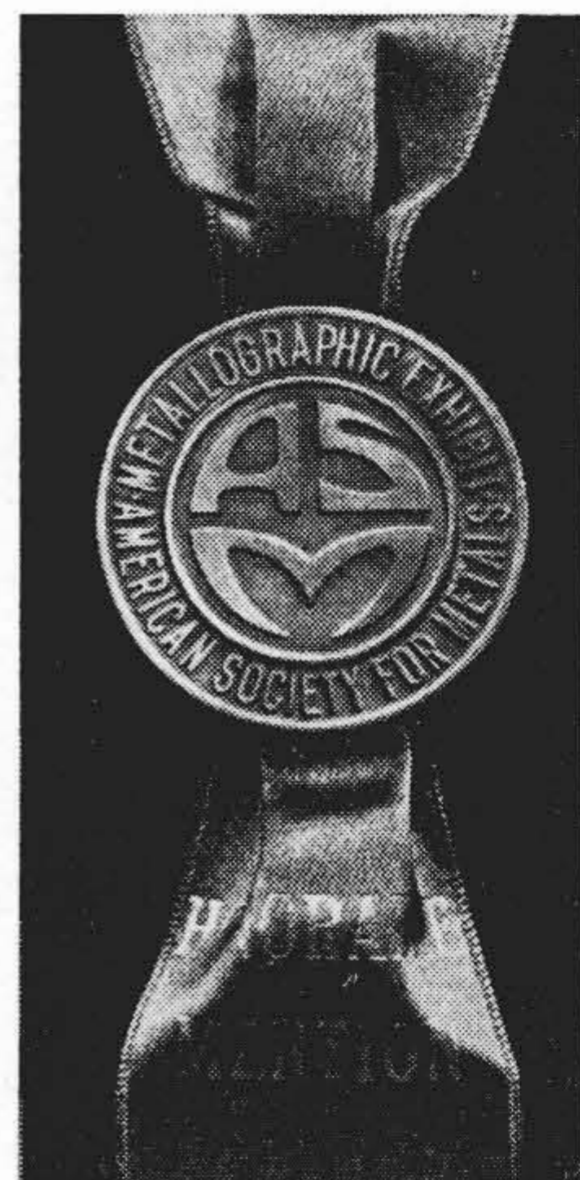
無酸素銅の製造過程において、高度の真空中で、ルツボを傾倒して銅の熔湯を注入しつゝ、その一部をルツボに残して凝固させたときにえられた表面組織を第1図に示す。



第1図 無酸素銅の表面組織
Fig.1. Surface Formation of Non-Oxygen Copper

この写真は研磨や腐蝕を行つたものではなく、えられた実体そのままの表面の写真であつて、樹状晶から多角形結晶粒にいたるまでの、凝固の過程が詳細に現われており、かゝる一連の組織をえたことは世界的にも珍しい。

この写真は、日立製作所中央研究所において撮影したもので、昭和29年度の日本金属学会の金属学会の金属組織写真展で佳作賞に入選し、ついで米国A.S.M.主催の1954年度のMetallographic Exhibitにおいて“Honorable Mention”を授賞されたものである。



第2図 米国A.S.M.入賞メダル
Fig.2. Medal awarded from A.S.M., U.S.A.

第37巻 日 立 評 論 第10号

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ◎超高压新北陸幹線の人工故障試験における搬送保護継電装置および高速度再閉路型制弧遮断器 ◎封じ切り風冷エクサイトロン整流器 ◎不燃変圧器 ◎最近の高電圧コイル絶縁ワニスについて ◎導水管内の圧力波の伝わり速度について ◎坑内排水ポンプを対象とした水撃防止法の研究と実績 | <ul style="list-style-type: none"> ◎クロスバー交換機 (第1報) ◎クロスバースイッチの特性 ◎アルミ被ケーブルの蠟接法 ◎合成ゴムの絶縁電線への応用 (第5報)
——電線被覆用ネオプレンの耐候性—— ◎アニリン樹脂成型材料 CP-10N ◎鋳物砂粘結剤の配合比決定に対する統計的研究 |
|---|--|

東京都千代田区丸の内1ノ4
(新丸の内ビルディング7階)

日 立 評 論 社

誌代 { 1箇月分 ¥100 ㊦12
6箇月分 ¥430(送料共)
12箇月分 ¥840(送料共)