

銀入銅の耐クリープ性

A Study on the Creep Resistance of Silver Bearing Copper Alloys

山路 賢吉*
Kenkichir Yamaji

内 容 梗 概

電気機器の発達に伴い耐熱性の良好な導電材料が必要とされている。電気銅に微量の銀を含んだいわゆる銀入銅はこの要望にこたえて登場してきたものである。

電気銅に微量の銀を添加するとその導電率はほとんど低下せず再結晶温度が急激に上昇する効果があることはすでに発表されているが、銀入銅の耐クリープ性についてはあまり知られていないので実際に即応したクリープならびにクリープ破断試験を行つた。

えられた結果を要約すると次のようになる。

- (1) 銀入銅の耐クリープ性はその再結晶温度に著しく関連性がある。したがって電気銅の耐クリープ性も微量銀の添加により改善される。
- (2) 温度 130~200°C, 応力 10~15kg/mm² の使用条件では、大体 0.1% の銀を含有した銀入銅を使用するのが有効である。しかしながらこれら条件よりも苛酷な温度、応力の場合には、さらに銀含有量の多い銀入銅を用いるのが有効である。
- (3) 電気銅、銀入銅のクリープ破断試験結果は、いわゆる Larson-Miller の方法によつてまとめることができる。

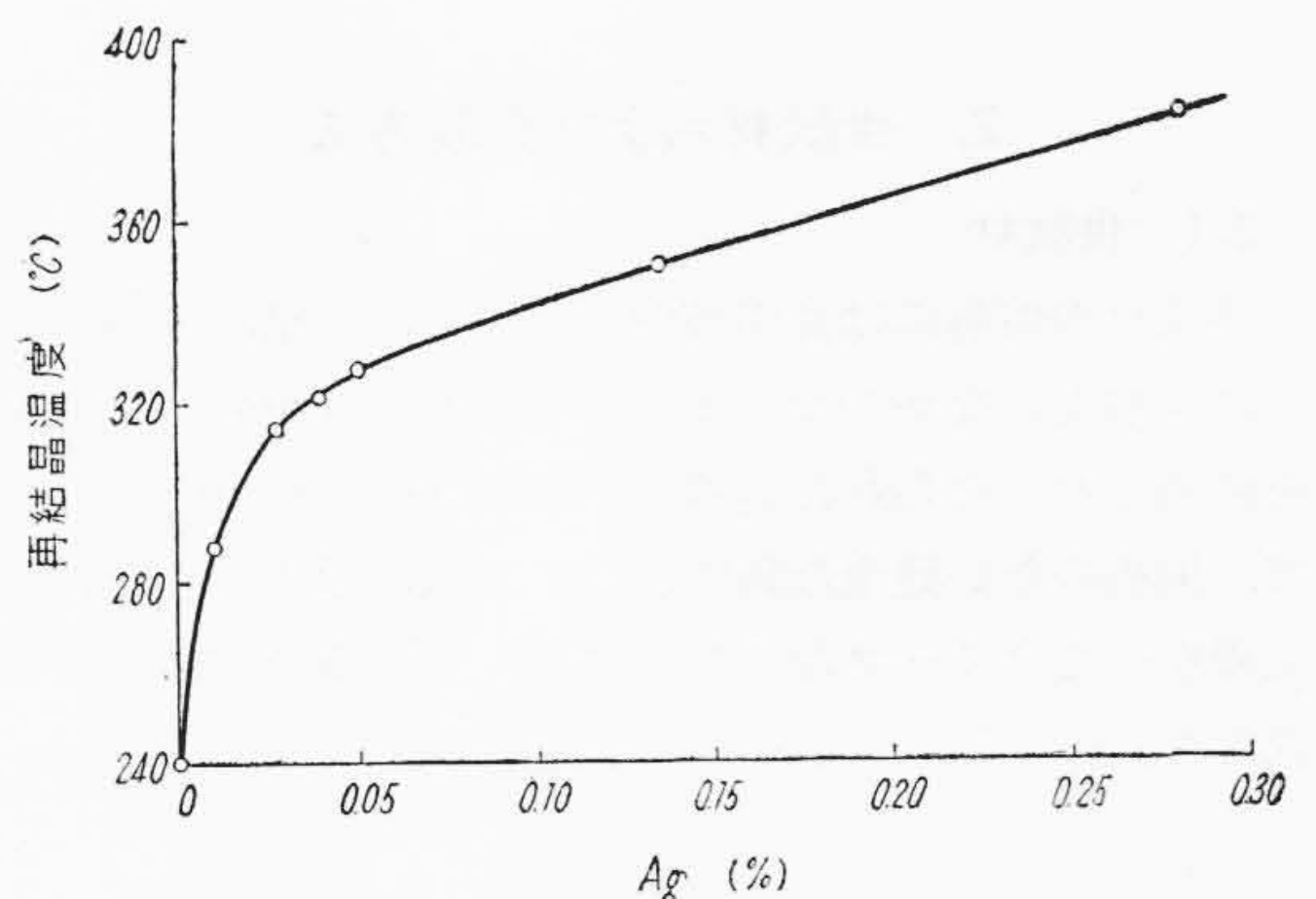
1. 緒 言

最近珪素樹脂、弗素樹脂などの耐熱絶縁材料の急速な進歩により、電動機および発電機は小型で大容量高速のものが造られるようになった。したがってこれに使用する整流子片、ロータコイルなどの導電材料もその寸法精度はもちろん各種性能特にその耐熱性が強く要望されている。また電気鉄道において電車的高速化、あるいは大電流負荷のためトロリ線が温度上昇をきたし機械的強度が低下することが問題となつている。このほか電気機械部品として温度のやや高いところで応力を受ける場合も多い。

以上のような状況から耐熱性が電気銅よりすぐれており同時に導電率の良好な導電材料が要求され過去において種々の銅基合金が発明されている。それらのうち電気銅に微量の銀を添加したいわゆる銀入銅が現状では最も要求に適し欧米においても相当多量に使用されている。

日立電線株式会社においても古くから銀入銅について研究をつづけ⁽¹⁾⁽²⁾、整流子片、ロータコイル、トロリ線などを製作しそのすぐれた性能が実証されている⁽³⁾⁽⁴⁾。

われわれは電気銅の再結晶温度に及ぼす微量銀添加の影響について実験を行い第1図に示すような結果をえている⁽²⁾。この結果より考えると微量銀添加の効果は、0.03重量% (大体 10 oz/t) までは著しいことがわかる。しかしながら耐熱性という問題の中にはもちろん時間の因子が大きく影響してくるものであるから、上述のような再結晶温度のみで実用上の問題を論議するのは危険である。実際の場合には高温で応力が加わつた状態における



第1図 電気銅の再結晶温度に及ぼす銀の影響

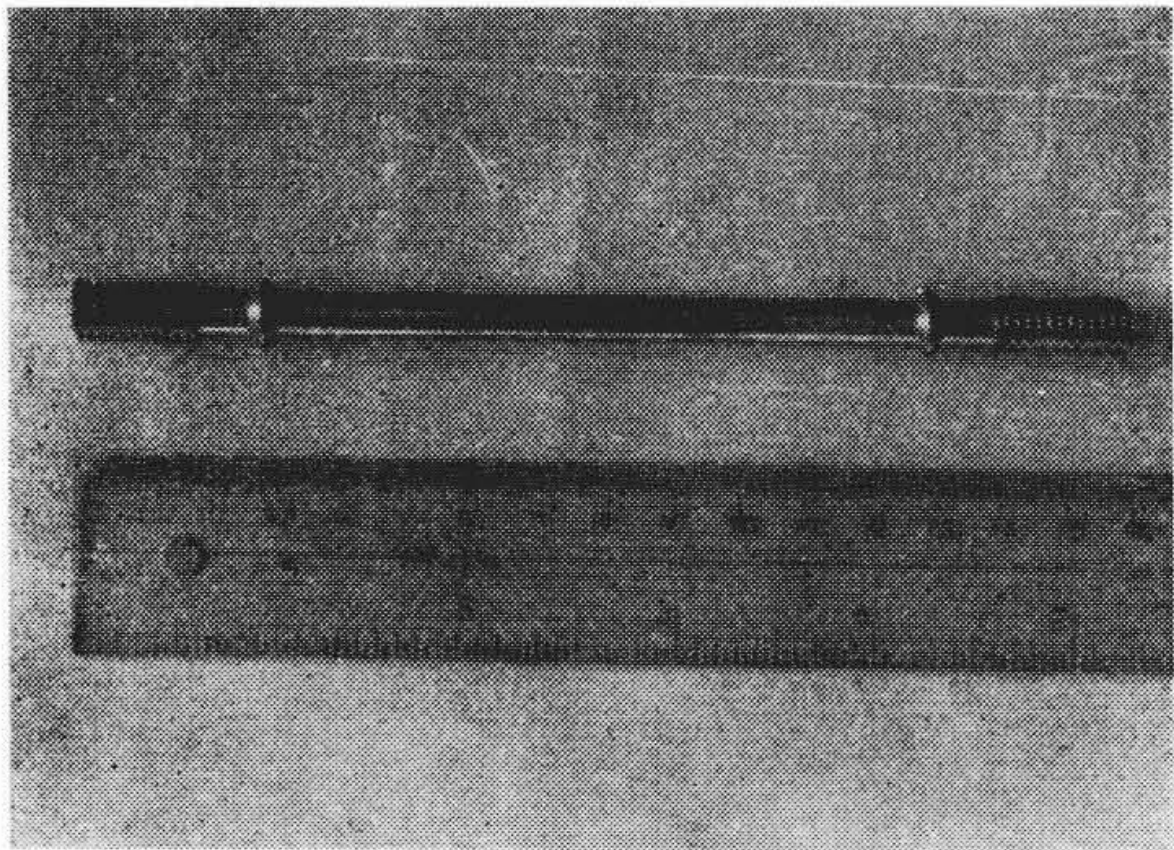
寸法の変化、機械的性質の低下が重要である。したがってわれわれは銀入銅の高温における耐クリープ性について実験を行つた。

銀入銅、無酸素銅および電気銅の耐クリープ性についてはいくつかの研究^{(5)~(9)}が発表されている。これらの実験結果によると、耐クリープ性は銀入銅(Cu-0.1%Ag)が最も良好で無酸素銅、電気銅の順に悪くなる。また銀添加の効果は電気銅でも無酸素銅でも同じ程度であり、Cu-0.1%Ag合金の225°Cにおける耐クリープ性は電気銅の130°Cにおける耐クリープ性とほぼ等しいといわれている。なお上記三種の材料ではその耐クリープ性は加工度の大きい場合に差異が著しいともいわれている。しかしながら従来の研究では銀の添加量を変化させた実験は行われておらず、また温度、応力を種々変化させた実験も少ないので、われわれはこれらの点を考慮

* 日立電線株式会社電線工場

第 1 表 供試材に使用した電気銅の分析結果

元 素	Cu	Sb	Bi	Cd	Ag	As	Cr	Si	Zn	S	Pb	O	Sn	Fe	Ni	P	Al
分析値 (%)	99.94	tr	tr	tr	tr	0.0003	0.002	tr	tr	0.0031	0.001	0.031	0.002	0.0002	0.0008	tr	0.0003



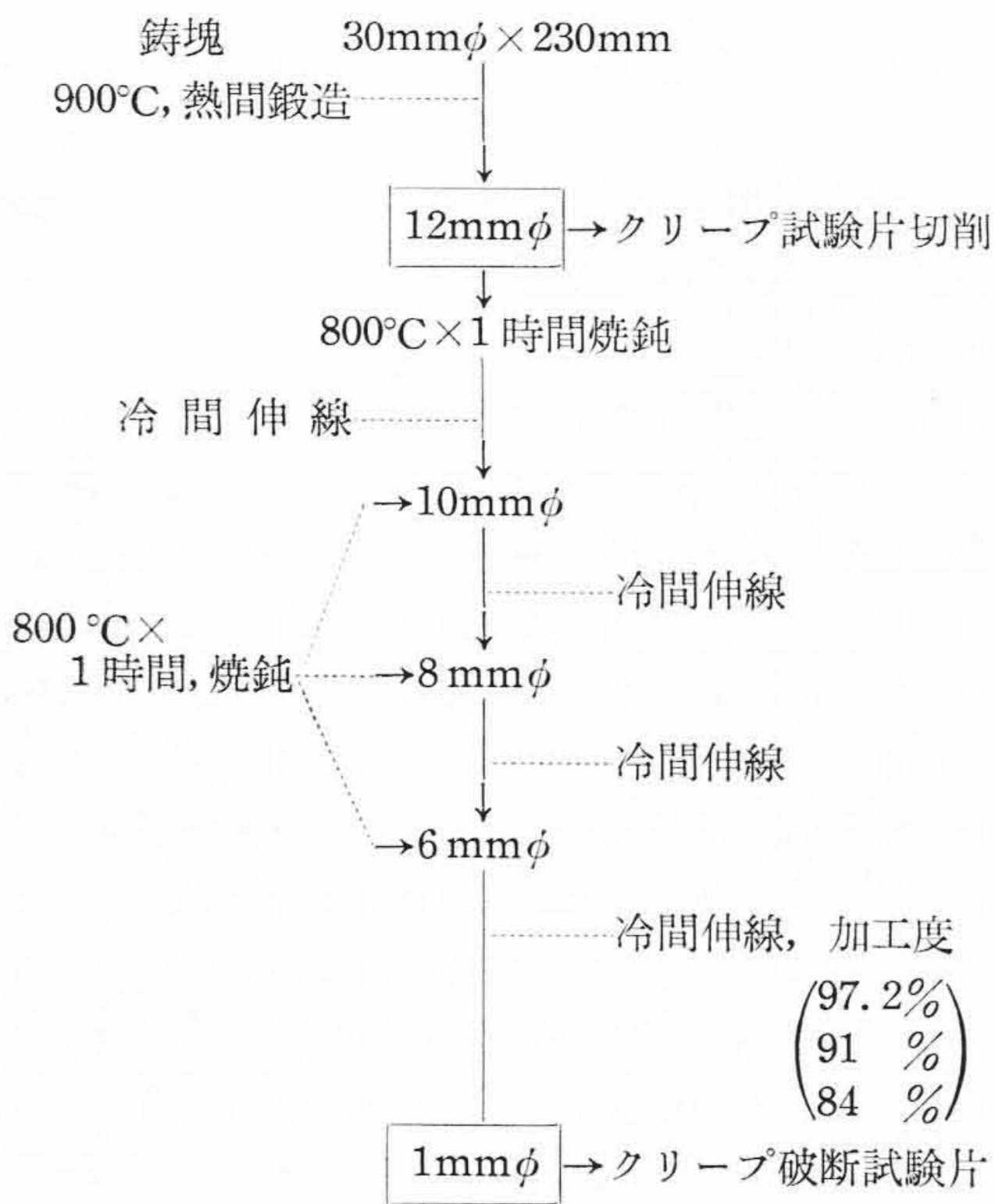
第 2 図 クリープ試験片外観

して実用上問題になる範囲の因子を包含する研究を行つた。

2. 供試材および実験方法

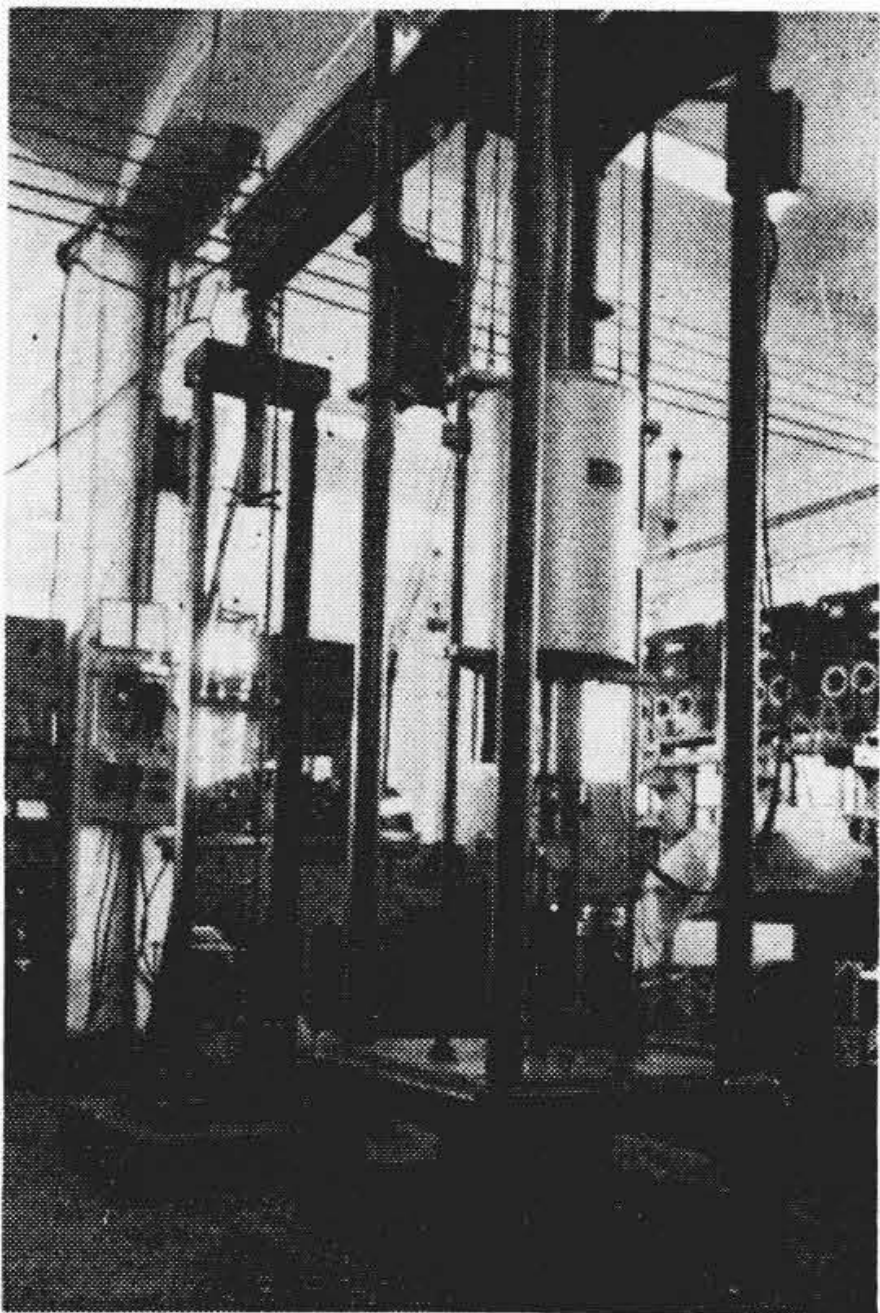
2.1 供試材

供試材の熔解には高周波炉を使用し、溶剤、脱酸剤などは全然用いなかつた。また鑄造の際には予熱した金型を使用した。えられた鑄塊は 30mmφ×230mm のもので、偏析のない健全な鑄物について次に示すような加工工程をへてクリープならびにクリープ破断用試験片を作成した。

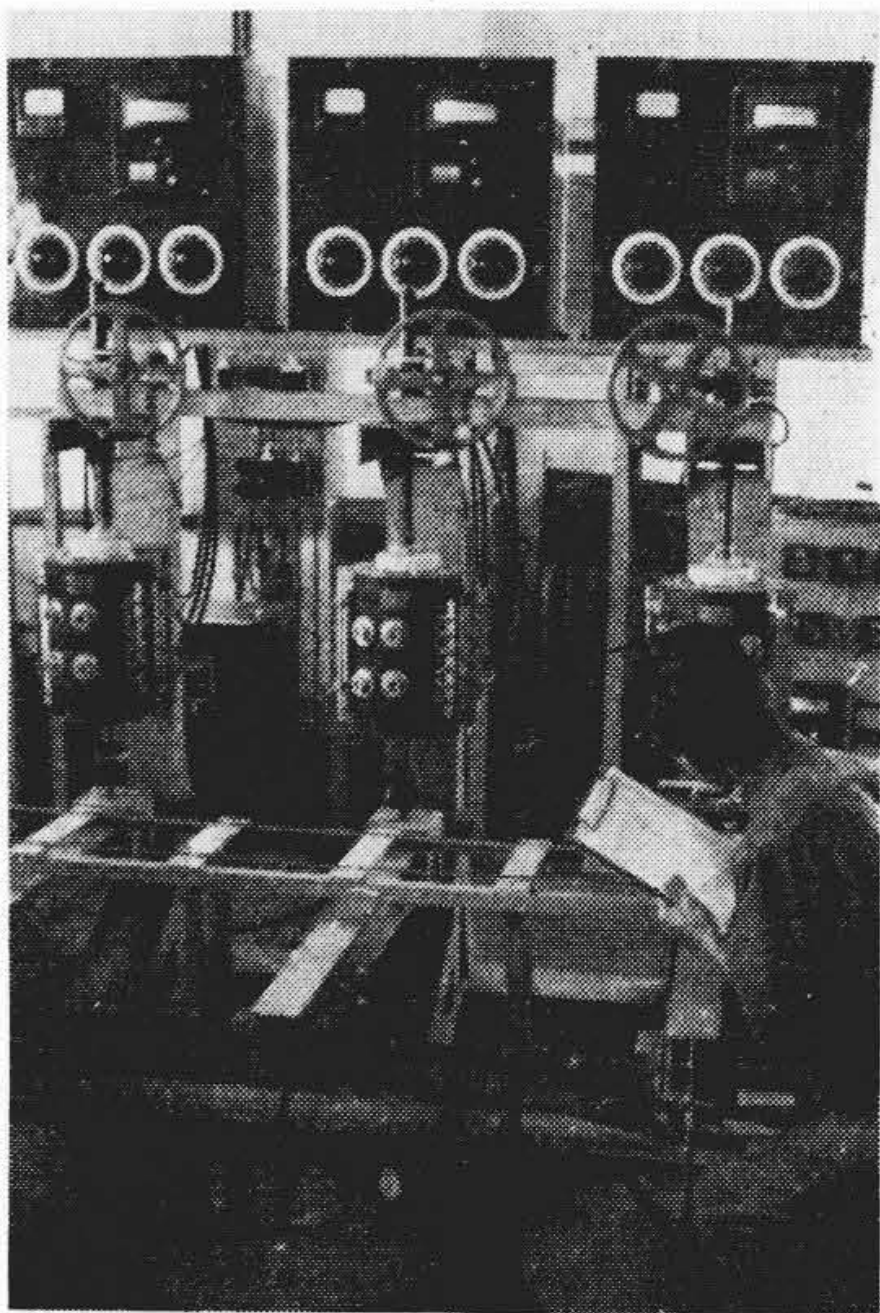


第 2 表 供試合金の組成

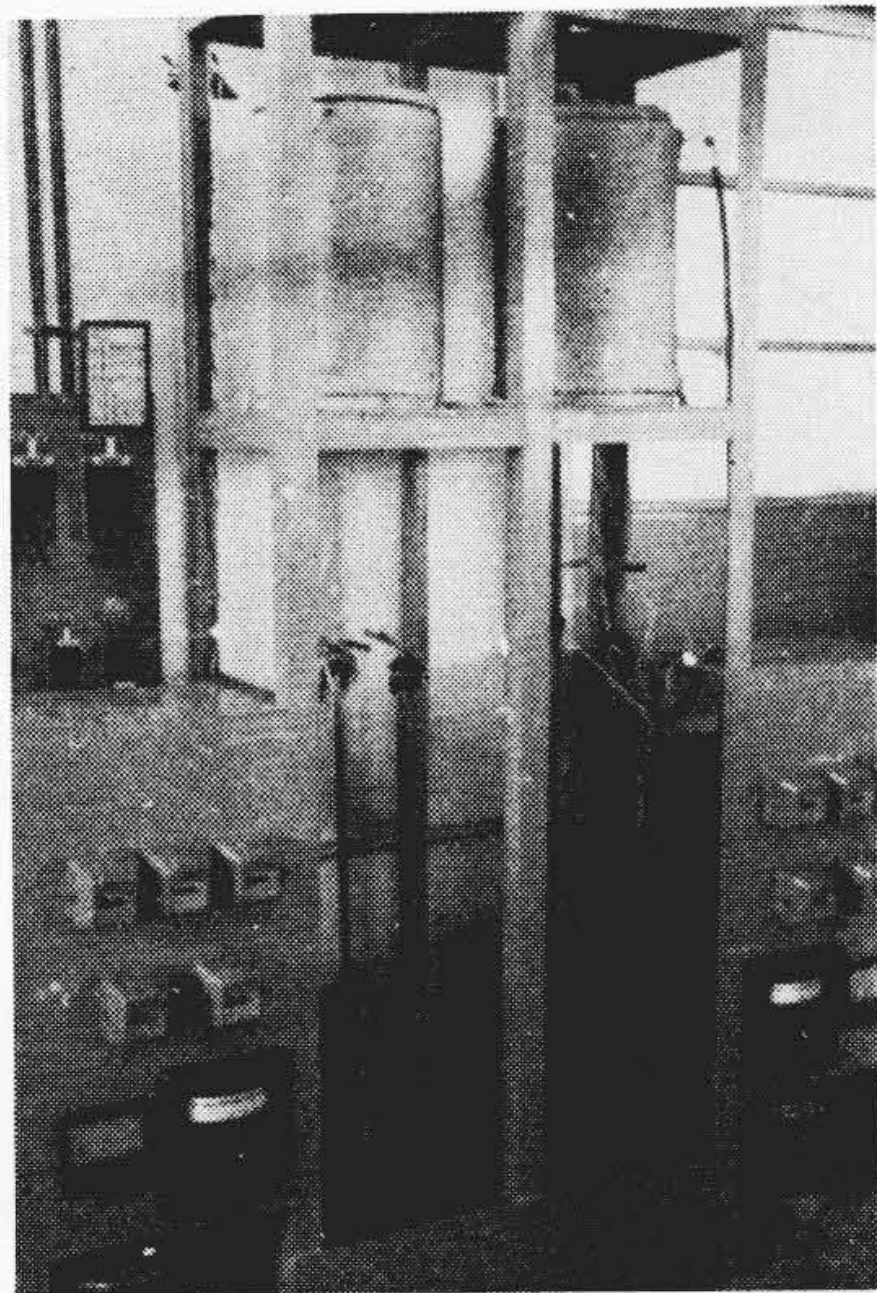
試 番	Ag (%)	
	配 合 値	分 析 値
0	—	—
1	0.014	0.014
2	0.028	0.027
3	0.042	0.037
4	0.140	0.124
5	0.250	0.240
6	0.282	0.267



第 3 図 NPL 型 クリープ試験機



第 4 図 自家製 3 連式クリープ試験機



第5図 クリープ破断試験装置

第3表 クリープ破断実験条件

温 度(°C)	応 力 (kg/mm ²)		
	4.5	8.4	12.3
290	—	○	○
340	○	○	○
385	○	○	—

注: ○: 実験を行ったもの

第2図はクリープ試験片の外観を示したもので直径7 mmφ、標点距離100mmで全長は170mmである。

第1表は使用した電気銅の分析結果で、第2表は供試合金の組成を示した。また使用した銀地金は99.99%の純度で、供試合金の酸素量は0.03~0.04%の範囲内にあつた。なおクリープに対し結晶粒度の影響も大きいので⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、鑄造、加工に対しては十分留意したが、銀添加による電気銅の結晶粒度の変化は前実験⁽²⁾と同じく認められなかつた。

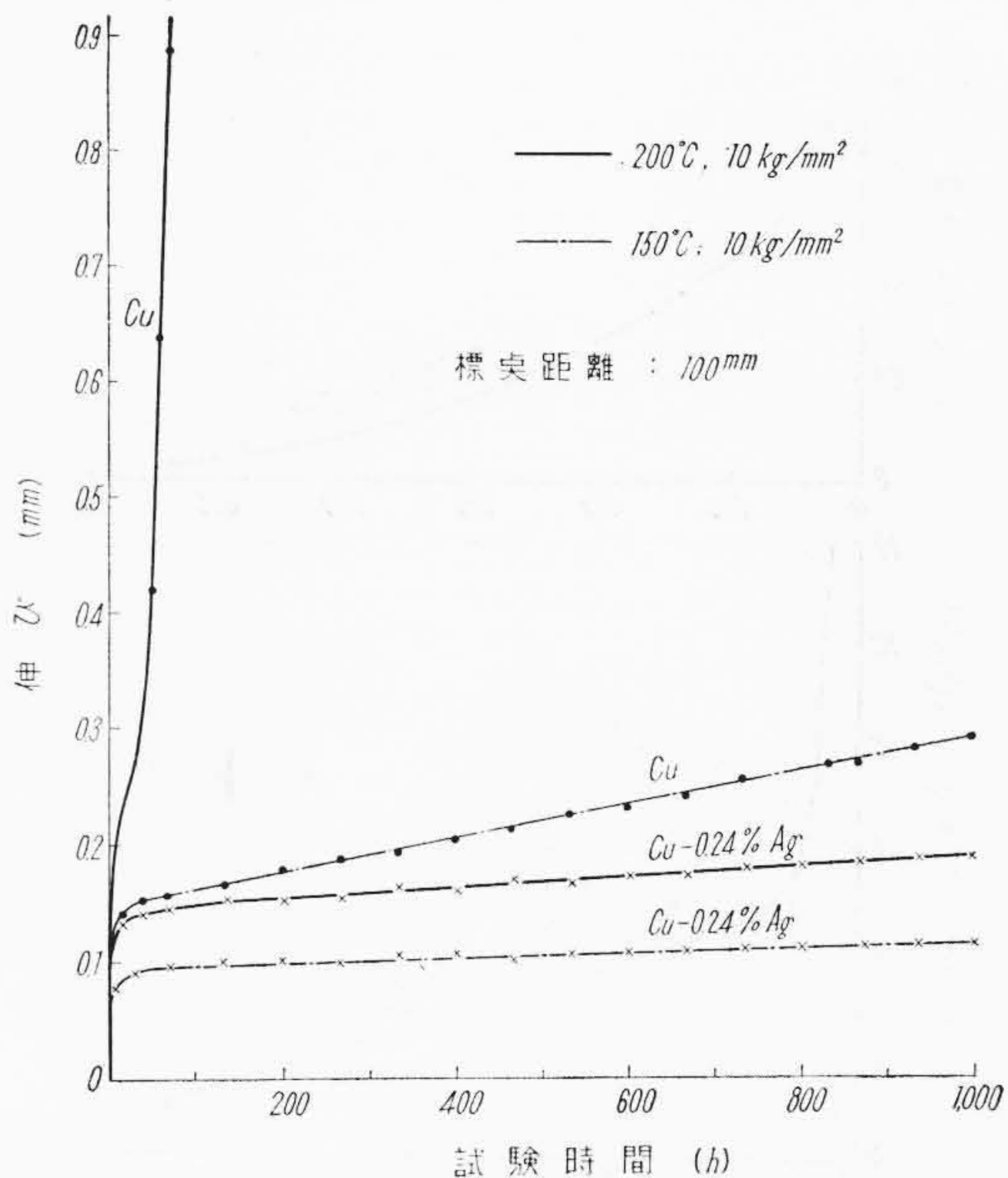
2.2 実験方法

2.2.1 クリープ試験方法

整流子片、ロータコイルおよびトロリ線として使用される実際の場合を考慮して130~250°C、10~20kg/mm²における定荷重の引張クリープ試験を行った。

第3図および第4図は実験装置の一部を示す。

第3図は島津製のNPL型クリープ試験機であり、第4図は自家製の3連式クリープ試験機である。供試片はともに第2図に示すような形状のもので、自家製のものは炉についている右側の窓より光を入れ左側の窓より読取顕微鏡によつて直接試験片の伸びを測定するようになつている。また第4図の中央下部に示してあるようにダイヤルゲージで大体の伸びも測定できる



第6図 電気銅、銀入銅のクリープ曲線

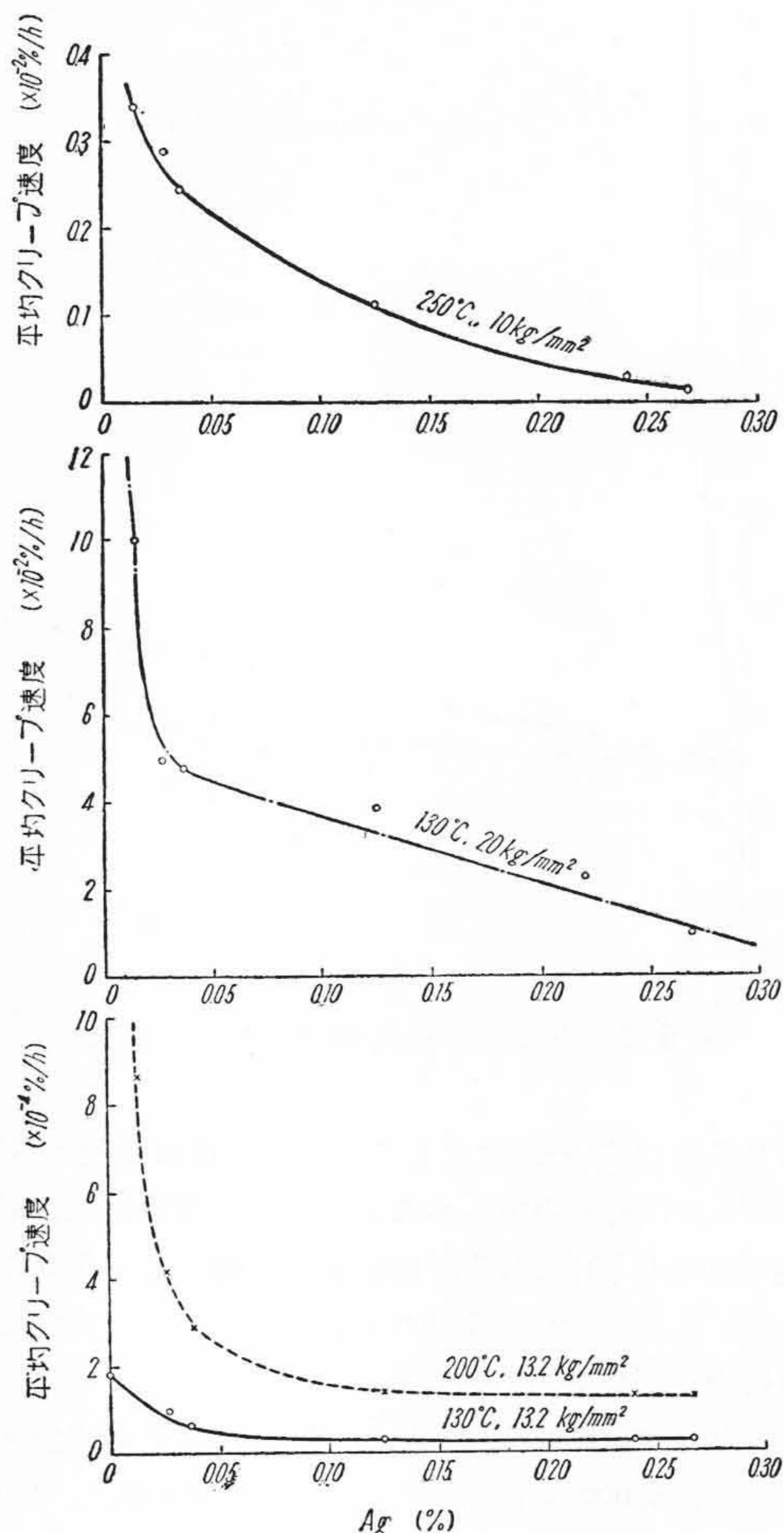
ようになつている。ただしこの場合の読取精度はNPL型が1μに対し10μしかない。なお温度誤差は、NPL型では±0.5°Cであるが自家製試験機では±1.5°Cである。しかしながら1,000時間クリープでは自家製試験機でも好結果がえられる。

クリープ試験時間は、N. D. Benson氏らの実験⁽⁶⁾によれば、5,000時間から求めたクリープ速度は、1,000時間から求めたクリープ速度とほぼ一致する値が得られているので、本実験では1,000時間単位の試験を行った。

2.2.2 クリープ破断試験方法

第5図はクリープ破断試験装置を示す。供試材は1 mmφの線材で所定温度に保持した電気炉内に線を入れその下端に直接荷重をかけておく。1炉には同種の5本の線を同温度になるような位置につるすようになつている。装置は時間計を利用し供試線が断線すると時間計が停止する。これによつてクリープ破断時間を読み取る。また破断時の伸びは水ガラスと黒鉛を混合した粘液によつてマークした250mmの標点間距離の破断後における伸びから求めた。この場合炉長は400mmあり、標点間距離における温度誤差は±2°Cである。クリープ破断値としては5本の平均値で示した。

第3表は本実験における温度ならびに引張応力の組合せを示したものである。この表に示すように実験温度として比較的高い温度を選んだのは軟化後のクリープに対する供試線の挙動を調べ後述するようなCreep Master Curveを求めるためである。



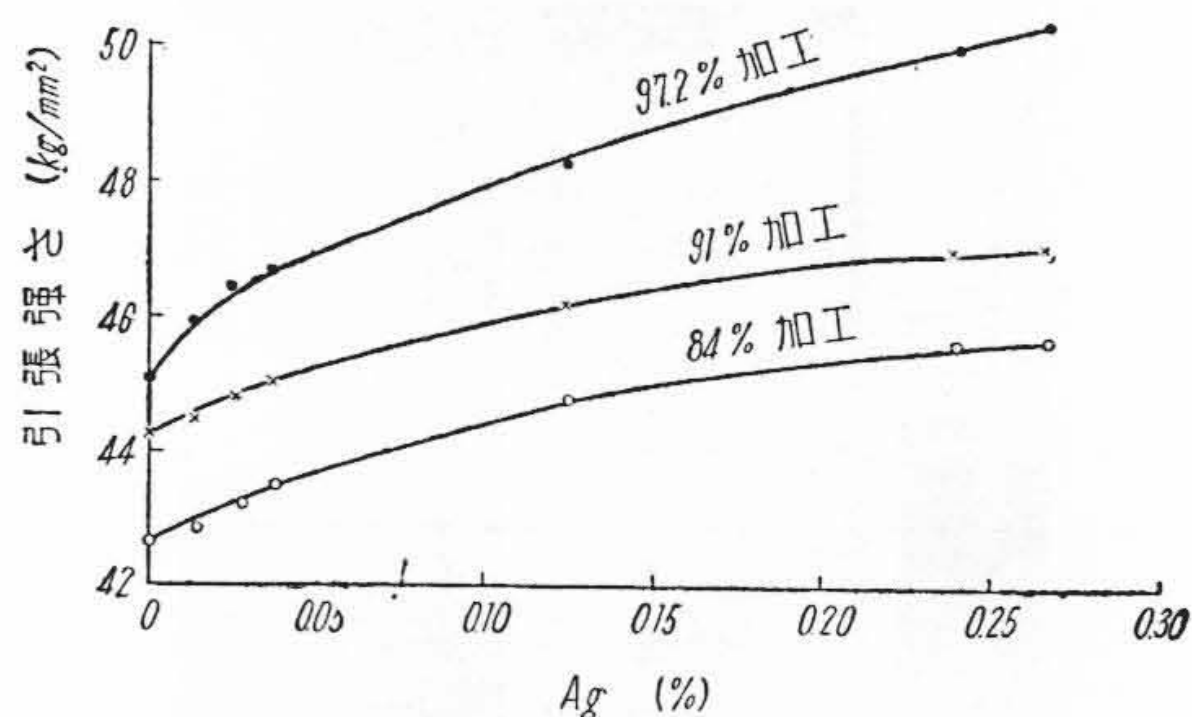
第 7 図 電気銅の平均クリープ速度に及ぼす銀の影響

3. クリープ試験結果

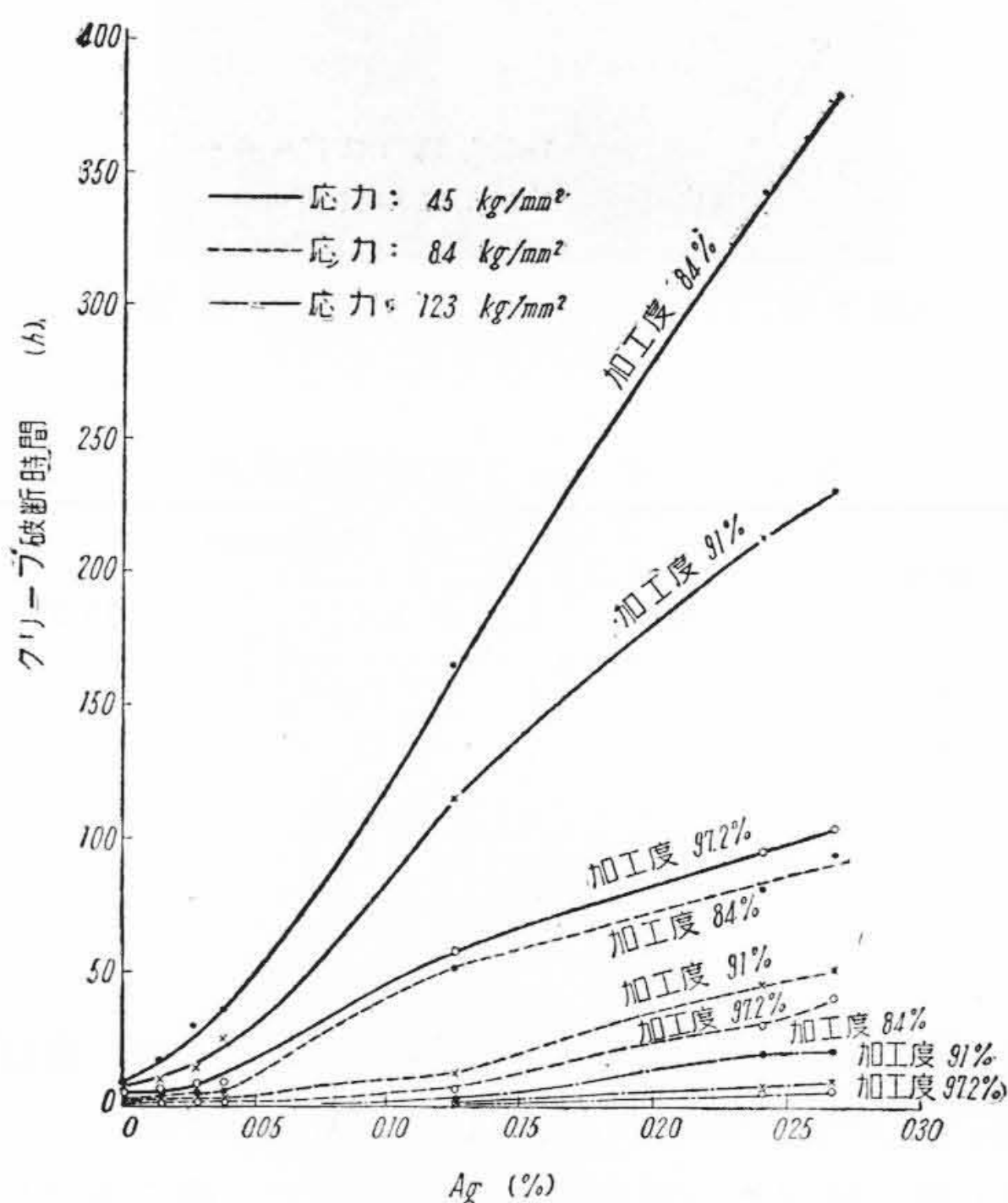
第 6 図はクリープ試験結果の一例を示す。この図よりわかるように電気銅と銀入銅の差異は著しく温度に依存し、150°C, 10kg/mm² の場合の両者の差は同じスケール上に画くことができる範囲であるが、200°C, 10kg/mm² では電気銅は約 130°C でクリープ破断するが銀入銅のクリープは電気銅の 150°C, 10kg/mm² の場合よりもさらに小さい。

1,000 時間にわたるクリープ曲線において銀入銅では Ag % により若干の差異はあるが大体 200 時間から定常クリープ (Steady Creep, Constant Rate Creep) の段階に入るようである。したがって実際上問題となる平均クリープ速度は本クリープ曲線について 200 時間から 1,000 時間までのひずみから求めることとした。

第 7 図は上記のようにして求めた平均クリープ速度と

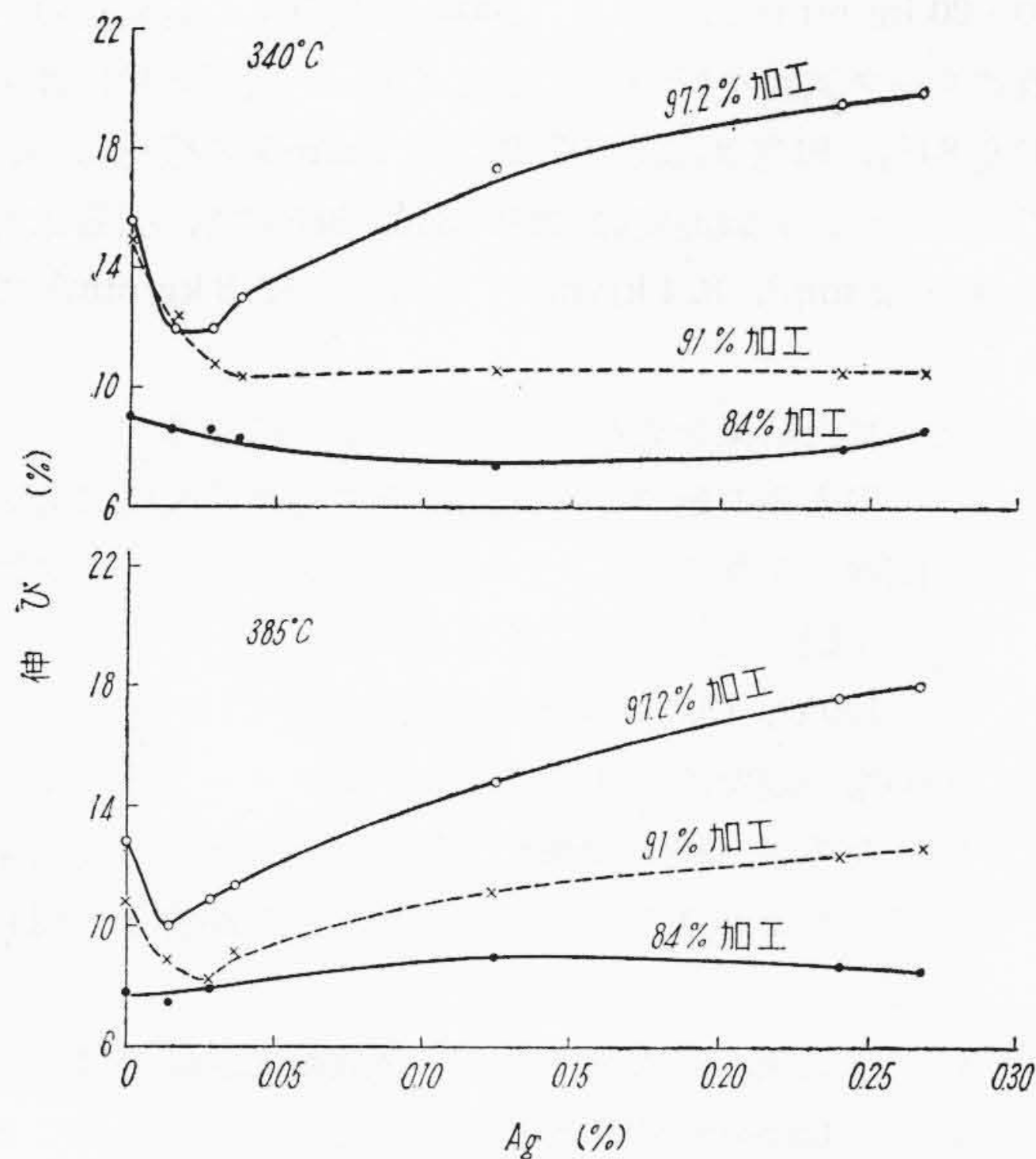


第 8 図 各加工度における銀入銅の引張強さ



第 9 図 クリープ破断時間に及ぼす銀添加量の影響 (340°C)

銀添加量との関係を示したものである。これらの曲線からわかるように 130°C, 13.2kg/mm² のクリープでは電気銅のクリープ速度は Ag 0.025% (約 10 oz/t) の添加により半減することがわかる。また上記のような使用条件では Ag 0.05% ぐらいの添加量で十分であることがうかがえる。上記と同じ温度で 20kg/mm² の応力の場合には電気銅ではクリープ破断し、銀添加量と平均クリープ曲線は Ag 0.025% 付近に折点を示すようになる。しかしながら、この折点は試験温度の上昇にしたがつて銀添加量の多い側に移行することがわかる。すなわち 200°C, 13.2kg/mm² の試験条件ではこの折点は Ag 0.04~0.05% となる。また試験温度が 250°C になると明確な折点は示さなくなるようである。これらの試験に用いた試料はいずれも前述したように熱間加工しかうけていないものであるから、クリープに及ぼす加工工程、結晶粒度、素材中の酸素量、不純物量そのほかの因子を考えると 130~200°C

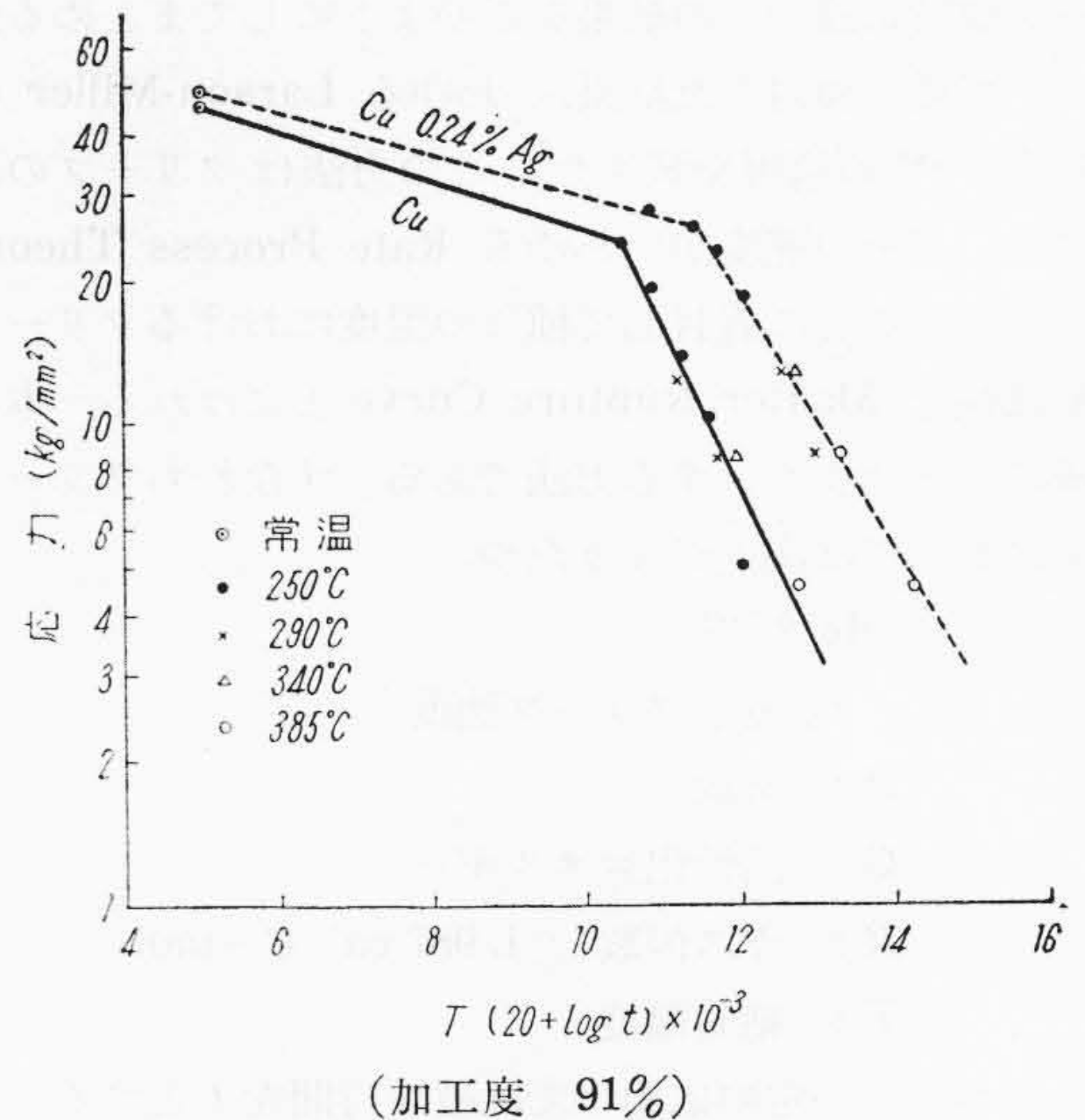
第 10 図 破断時の伸び (応力 4.5 kg/mm²)

10~15kg/mm² の使用状態では電気銅の耐クリープ性を改良するためには Ag 0.1% の添加が適当であろうと推定される。また第 7 図の曲線群と第 1 図に示した再結晶温度と銀添加量との関係曲線を照合してみると銀入銅の耐クリープ性はその再結晶温度に著しい関連性をもつことがわかる。なお電気銅の 130°C, 13.2kg/mm² の平均クリープ速度は、同じ応力で 200°C における Cu-0.1% Ag 合金の平均クリープ速度よりも若干大きいことがわかる。

4. クリープ破断試験結果

第 8 図はクリープ破断試験に用いた供試線の引張強さを示したものである。この図より銀添加による電気銅の引張強さの増加度は強加工 (97.2% 加工) の場合に大きい。それにしてもあまり大きな硬化度は示さないことがわかる。

第 9 図はクリープ破断試験結果の一例を示す。この図に示した値は 5 本の供試線についての平均値であり使用した電気炉の構造そのほかからクリープ破断時間、破断時の伸びには若干のばらつきはさけられないが、銀添加量によりクリープ破断時間は著しい増加を示す。たとえば 4.5 kg/mm² の応力の場合加工度 84% の Cu-0.24% Ag 合金では、同条件の電気銅の約 35 倍のクリープ破断時間を示す。また 340°C の場合、前項のクリープ試験の場合と異なり微量銀たとえば 0.05% 以下の銀添加ではその耐クリープ性はあまり改善されない。これは試験温度がその再結晶温度以上であるためと思われる。この現

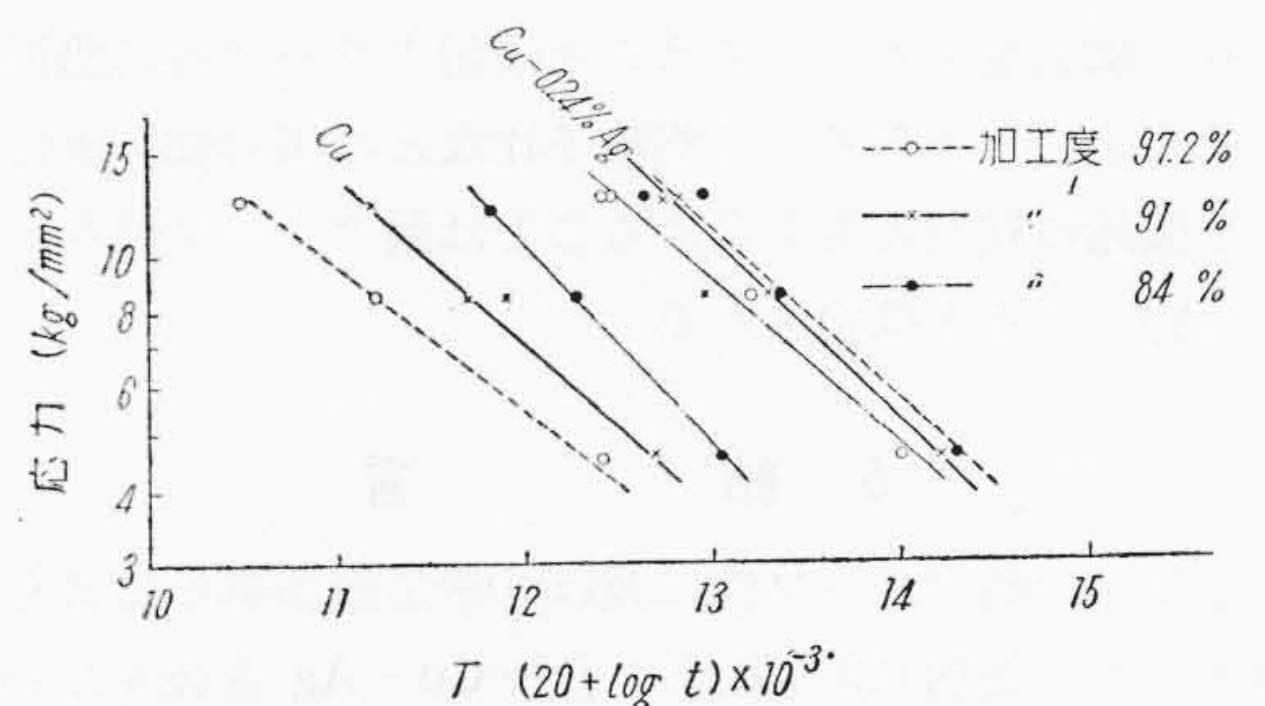


第 11 図 電気銅および銀入銅の Master Rupture Curve

象は 290°C, 385°C のクリープ破断試験からも推定される。また第 9 図から供試線の加工度によりクリープ破断時間は大きな影響を受けることがわかる。すなわち加工度の増加とともにクリープ破断時間は急激に減少する。したがってクリープ破断試験において応力の因子とともに加工度の因子は重要である。

第 10 図は破断時の伸びを測定した一例を示す。この図よりわかるように破断時の伸びは温度ももちろん影響するが加工度の影響が大きい。すなわち加工度の大きい方が破断時の伸びは大きく、また加工度の大きい場合には極小点ができる傾向が認められる。たとえば 97.2% 加工した供試線の場合 385°C では 0.02% Ag 付近に最も伸びの少ない点ができ、これより Ag が多くなると破断時の伸びは増大する。これはその試験温度では 0.02% Ag を含有する合金は固溶体であるが銀含有量の多い合金では、 α 相⁽¹²⁾ (Cu-Ag 二元素状態図における銀側固溶体) が結晶粒界に析出するためと考えられる。

第 3 表に示した試験ならびに 250°C において行つたク



第 12 図 加工度による Master Rupture Curve の変化

リープ破断試験⁽¹³⁾の結果をどのようにしてまとめるかについて種々検討した結果、いわゆる Larson-Miller の方法^{(14)~(16)}の適用を試みた。この方法はクリープの現象においてその速度がいわゆる Rate Process Theory にしたがうことに着目して種々の温度におけるクリープ破断曲線を Master Rupture Curve とよばれる一本の曲線にまとめようとする方法である。すなわちクリープ現象においては次式がなりたつ。

$$r = Ae^{-Q/RT}$$

ただし r : 最小クリープ速度

A : 常数

Q : 活性化エネルギー

R : ガス恒数 (= 1.987 cal/°C-mol)

T : 絶対温度

したがって一定の応力下では破断時間を t とすると

$$1/t = Ae^{-Q/RT} \dots\dots\dots (1)$$

(1)式を変形すると

$$T(C + \log t) = Q/2.3R = \text{Const} \dots\dots\dots (2)$$

ただし $C = \log A$

この C の値については、種々の鉄鋼について実験した結果と理論的考察から 20 の値をえている⁽¹⁴⁾。したがって一定の応力に対し $T(20 + \log t)$ は一定となる。そこで応力の対数と $T(20 + \log t)$ の関係を種々の炭素鋼および特殊鋼について求めてみると折点のある曲線 (Master Rupture Curve) としてみごとに統一される。

われわれは上記の方法を電気銅および銀入銅の場合に導入した。第 11 図はその結果の一例を示す。この図よりわかるように測定点が少ないためあまり明確にはいえないが、Larson-Miller の方法は電気銅、銀入銅の場合にも適用できると考えられる。この場合の Master Rupture Curve は 1 個の折点をもっているがこれは再結晶によるためと思われる。

第 12 図は加工度による Master Rupture Curve の変化を示した一例である。この図から加工度の増加にしたがって Master Rupture Curve は左方にずれることがわかる。しかしながら Cu-0.24% Ag 合金ではこの傾向は電気銅よりも小さいことがわかる。しかしいづれにせよ加工度を大きくすることは耐クリープ性に悪影響を及ぼすことから考えて整流子片などの場合加工硬化により製品の初期硬度を高めることは耐クリープ性をかえって悪くすると推定される。

5. 結 言

電気銅の耐クリープ性に及ぼす微量銀添加の影響を検討するため銀約 0.3% 以下を含む Cu-Ag 合金すなわち銀入銅についてクリープおよびクリープ破断試験を行つた。クリープ試験は実際の場合を考慮して 130~250°C,

10~20 kg/mm² における 1,000 時間単位の定荷重の引張クリープ試験を行つた。またクリープ破断試験には加工度 84%, 91% および 97.2% の 1 mmφ の線材について行つたが、試験温度は 290, 340, 385°C で、引張応力は 4.5 kg/mm², 8.4 kg/mm² および 12.3 kg/mm² である。

えられた結果を要約すると次のようになる。

- (1) 銀入銅の耐クリープ性はその再結晶温度に著しい関連性がある。したがって電気銅の耐クリープ性も微量銀の添加により改善される。
- (2) 130°C, 13.2 kg/mm² の使用条件では、電気銅に 0.05% の銀を添加するとその平均クリープ速度は約 1/4 となるが、130~200°C, 10~15 kg/mm² の使用条件ではおよそ 0.1% の銀を添加するのが有効と思われる。
- (3) 電気銅、銀入銅のクリープ破断試験結果は、いわゆる Larson-Miller の方法によつてまとめることができる。すなわち試験結果は炭素鋼、特殊鋼の場合と同様に折点をもつた Master Rupture Curve に統一できることがわかつた。

終りにのぞみ御鞭撻をいただいた日立電線株式会社電線工場岩田伸線部長、久本研究部長、山本第二研究課長ならびに実験に協力された金属係の杉野君、吉田君に特に深謝するしだいである。

参 考 文 献

- (1) 栗本, 飯塚: 日立評論, 別冊(9)125(昭 30-3)
- (2) 山路: 日立評論, 別冊(15)27(昭 31-10)
- (3) 久本, 橋本: 日立評論, 別冊(9)133(昭 30-3)
- (4) 武政: 日立評論, 別冊(21)85(昭 32-12)
- (5) H. Voss kühler: Z. Metallk., 46, 525 (1955)
- (6) N.D.Benson, J. Mckeown, D.N. Mends: J. Inst. Met., 80, 131(1951)
- (7) E. R. Parker, C. Ferguson: Trans ASM, 31, 699 (1943)
- (8) 幸田: 金属, 27, 641(昭 32-8)
- (9) 大原: 日立評論, 別冊(16), 110(昭 31-10)
- (10) A. H. Sully: Metallic Creep and Creep Resistant Alloys, p. 127(1949)
- (11) E. G. Stanford: The Creep of Metals and Alloys, p. 54(1949)
- (12) ASM 篇: Metals Handbook, P. 1148 (1948)
- (13) 昭和32年度日本金属学会秋季大会で発表(昭 32-10)
- (14) F. R. Larson, J. Miller: Trans. A. S. M. E. 74, 765(1952)
- (15) 末沢: 材料試験, 3, 166(昭 27-10)
- (16) E. E. Underwood: Materials and Methods, 46, 127(1957)