

日立無酸素銅線の諸特性

Properties of Hitachi Oxygen-Free Copper Wires

皆川 伯夫*
Michio Minakawa

要 旨

従来の無酸素銅は高級銅材として需要が限られていたが現在では低コストで広く工業用銅材として供給できるようになった。日立無酸素銅は純度 99.99% 以上、酸素 0.0010% 以下の高純度銅であり、耐水素ぜい化性のみでなく、電線用銅材としてもすぐれた諸特性をもち、なかでもタフピッチ銅に比べ高い電導率をもちねん回、繰返し曲げ、冷間圧接部の強さなどの実用上重要な機械的性能にもすぐれている。軟化温度もタフピッチ銅に比べやや高く電気用導体として有利な材料である。

1. 緒 言

無酸素銅は 1931 年ごろよりタフピッチ銅を木炭脱酸する方法により生産が開始され、その後逐次改良され最近では低周波誘導炉により還元性ガス中で溶解、連続鋳造が行なわれるようになってきた。わが国においては真空溶解による生産が行なわれ、電子管用材料などの限られた用途にのみ使用されていたが、日立電線株式会社においては昭和 40 年にわが国で初めて高度に自動化された連続溶解、連続鋳造設備による多量生産が行なわれ、すでに製品として累計 20,000 t に達する製造実績をもつにいたった。

これらの無酸素銅はおもに伸銅品類に加工されているが、裸線としてもすぐれた諸特性をもち、多量生産による低コストとあいまって従来のような高級銅としてでなく広く電線類として利用されるようになった。

本文では主として日立無酸素銅線-1 種の生産および試験検査によって得られたデータをもとにしてその諸特性について報告する。

2. 無酸素銅の純度および成分

原料銅には高純度の電解銅（カソード銅）が用いられ、CO ガスふん囲気中で低周波誘導炉により連続溶解および連続鋳造が行なわれ、電線用としてはおもに 125 mm 角、180 kg のさお銅に鋳造される。

連続操業により生産されるので品質は安定し均一なものが得られる。最近生産した無酸素さお銅の分析値は表 1 に示したように銅分 99.993%，その他の不純物の合計 0.0052%（平均）、そのうち酸素は平均 0.0007% という高純度の無酸素銅である。

3. 密 度

無酸素銅は酸素 0.03~0.06% を酸化物の形で含むタフピッチ銅に比べ酸素をほとんど含まないので密度が高い。無酸素さお銅を熱間圧延および冷間加工により 2.6 mm 軟銅線とし、密度を測定した結果は平均値として 8.939 g/cm³ が得られたので、標準値として 8.94 g/cm³ をとっている。この値は純銅の密度 8.96 g/cm³⁽¹⁾ にもきわめ

て近い値である（タフピッチ銅の密度は標準値 8.89 g/cm³ である）。

4. 導 電 率

生産各ロットの無酸素さお銅からとった試料を熱間圧延および伸線して 2.6 mm 軟銅線とし、20℃ における導電率（IACS%）を測定した。図 1 は分布を示している。また比較のために同種の原料銅から製造されたタフピッチ銅の値を同図に示した。無酸素銅ではタフピッチ銅より高い値が得られ、またタフピッチ銅では得がたい 102% オーダーのものも得られている。

銅の導電率に対する不純物の影響については最近では P. Gregory 氏らの報告があるが⁽²⁾、100 ppm 以下の固溶不純物では酸素、リン、鉄などの順で固有抵抗を増加させる。このうち酸素が最も大きな影響をもち、全不純物を固溶しているとみられる無酸素銅においては酸素量が少ないためタフピッチ銅にまさる導電率を有するものと考えられる。一方タフピッチ銅においては含有酸素により不純物が酸化され結晶粒界に析出するため容易に比較的良好な導電率を維持することができるが、無酸素銅の場合は不純物が固溶するので酸素量のみでなく全不純物の厳重な管理が必要である。

銅線の導電率の測定については JIS 規格（JISC 3002 電気用銅線試験方法）などで長さ 1 m の電気抵抗および重量から導電率を算出する方法がとられているが、この場合密度は 8.89 g/cm³ をとっているので無酸素銅線の場合は前述のように 8.94 g/cm³ をとらなければならない。

5. 耐水素ぜい化性

水素ぜい化は結晶粒界に Cu₂O が介在するタフピッチ銅に顕著に現われる。これは 800~850℃ の高温で水素中加熱された場合、結晶粒界に沿って拡散浸入した水素により Cu₂O が還元され高圧水蒸気が発生するためであり、酸素含有量の著しく少ない無酸素銅ではこ

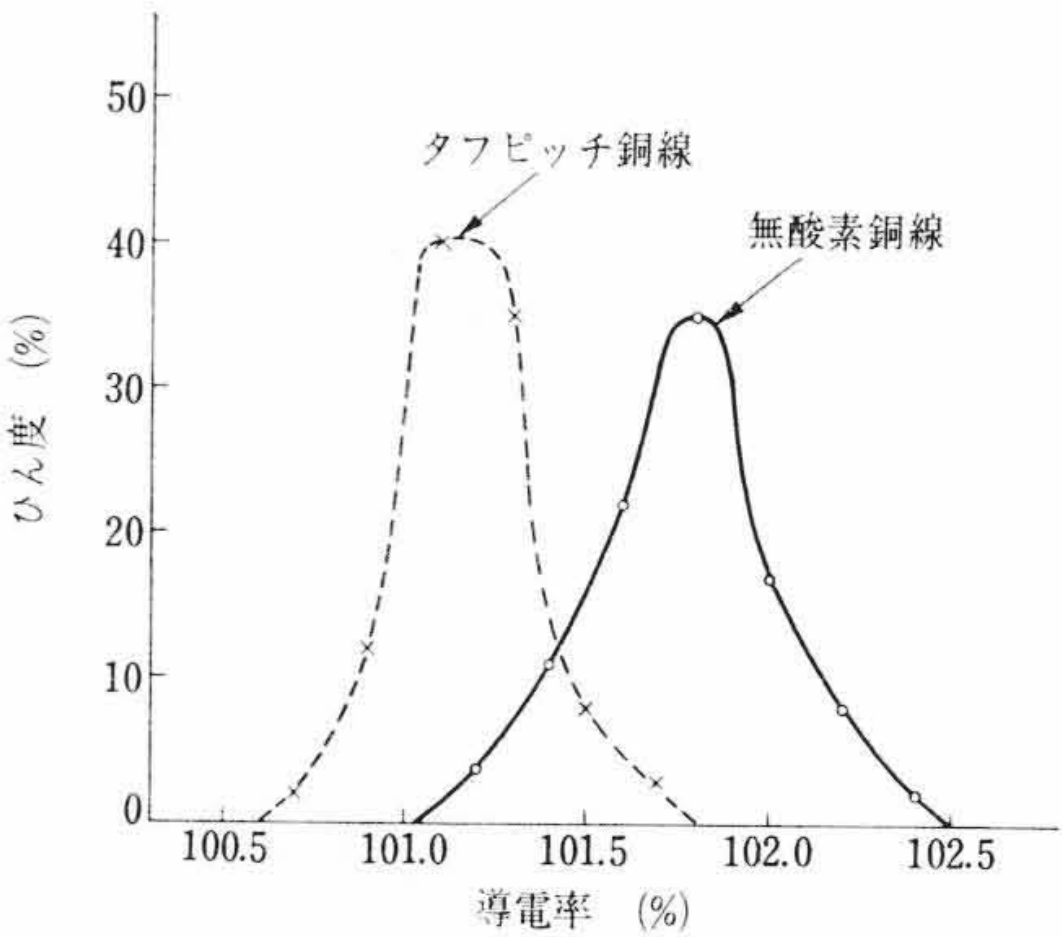


図 1 2.6 mm 軟銅線の導電率（IACS%）の分布

表 1 無酸素銅（1 種）の銅分（%）と不純物（×10⁻⁴%）分析値

Cu	Si	Ag	Ni	Pb	Sn	Bi	Sb	As	O	S	Fe	P
99.992 ~99.994	2~6	10~18	1~3	1~3	1~1以下	1~1以下	2~6	2~3	4~9	4~9	4~18	2~3
	(3)	(12)	(2)	(2)	(1)	(1)	(4)	(2)	(7)	(7)	(9)	(2)

表中（ ）内の値は不純物分析値の平均（×10⁻⁴%）

* 日立電線株式会社電線工場

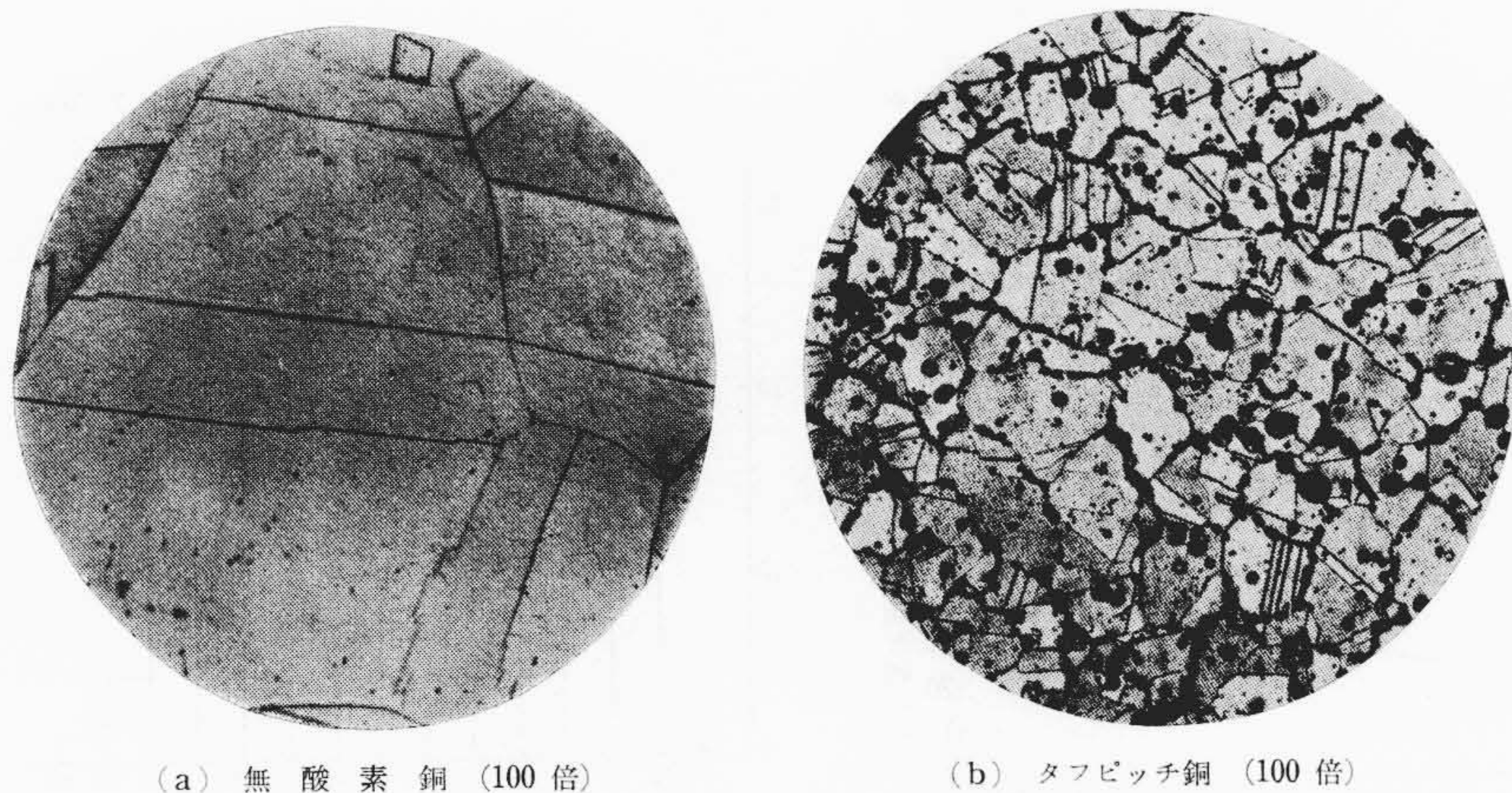


図2 水素中加熱後の顕微鏡組織

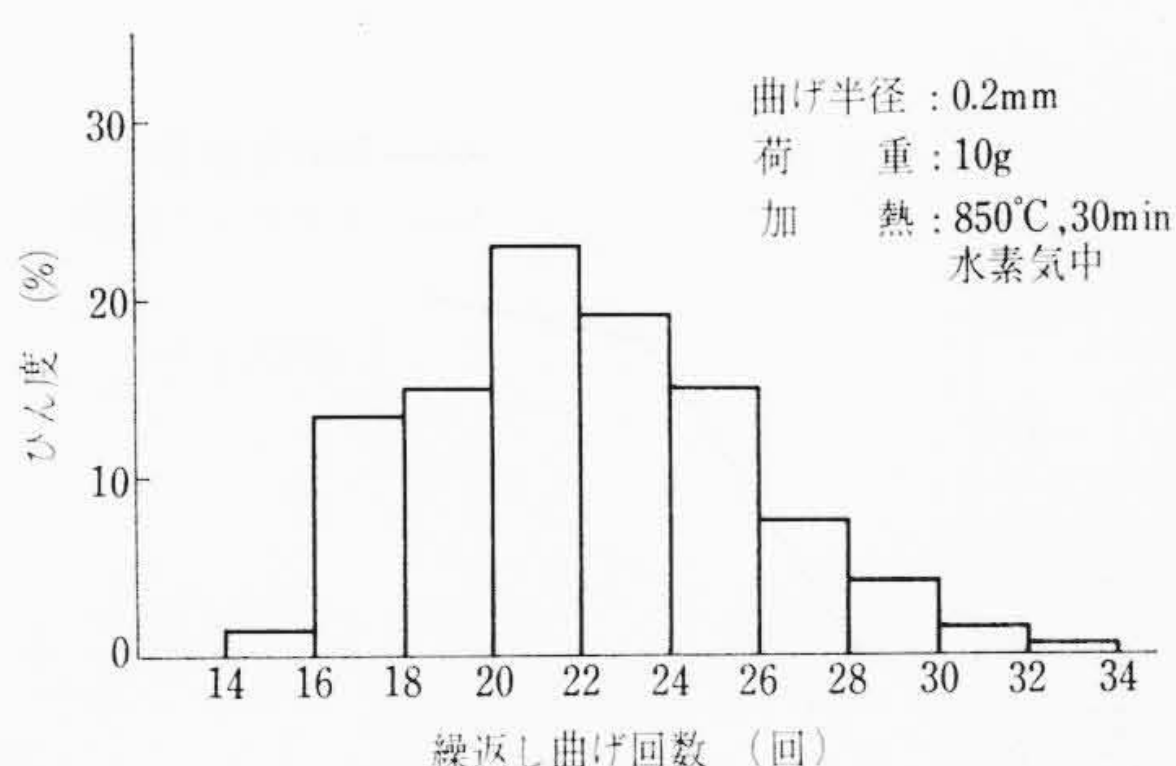


図4 0.08 mm 無酸素銅線の水素中加熱後の耐屈曲性の分布

の現象はみとめられない。図2(a)および(b)に850℃、30 min 水素気中で加熱した5.0 mmの無酸素銅およびタフピッチ銅線の組織像を示した。タフピッチ銅は結晶粒界に点状のいわゆるオープングレインと呼ばれる典型的水素ぜい化組織を示しているが、無酸素銅では粒子の粗大化がみとめられるのみで粒界は健全である。このような水素ぜい化組織がみとめられる限界酸素量は0.0016%と考えられ、日立無酸素銅-1種の管理目標は0.0008%(実績は表1を参照)としている。

図3は8.3 mm 荒引線を5.0 mm～0.8 mmに冷間線引を行ない、水素気流中で850℃、30 min 加熱したのち常温において線の機械的性能を測定したもので、タフピッチ銅線の機械的性能は著しく低下するが、無酸素銅線の性能低下はほとんどない。このような水素ぜい化は試料の表面層から進行するため線径が細いほど顕著に現われ、特に繰返し曲げの低下に現われる。0.08 mmの線について850℃、30 min 水素中加熱を行なったタフピッチ銅線は取り扱いが困難なほどもろくなるのに対し無酸素銅線は図4に示したように高い耐屈曲性を維持している。

6. 機械的諸特性

6.1 加工硬化性と引張性能

高純度の無酸素銅と多くの酸化物を含むタフピッチ銅の冷間線引加工による引張性能の変化を検討するため、8.3 mm 荒引線から10～60%の断面縮小率を与えた場合およびさらに加工を進め0.8 mmまで伸線したときの各サイズごとの引張性能をみた。この結果は図5および図6に示したようにタフピッチ銅と無酸素銅の間にはほとんど差がみとめられず、工業的には同一の加工によってJIS規格(JISC3101 電気用硬銅線)などに定められた硬銅線または半硬銅線の引張強さおよび伸びを容易に得ることができる。

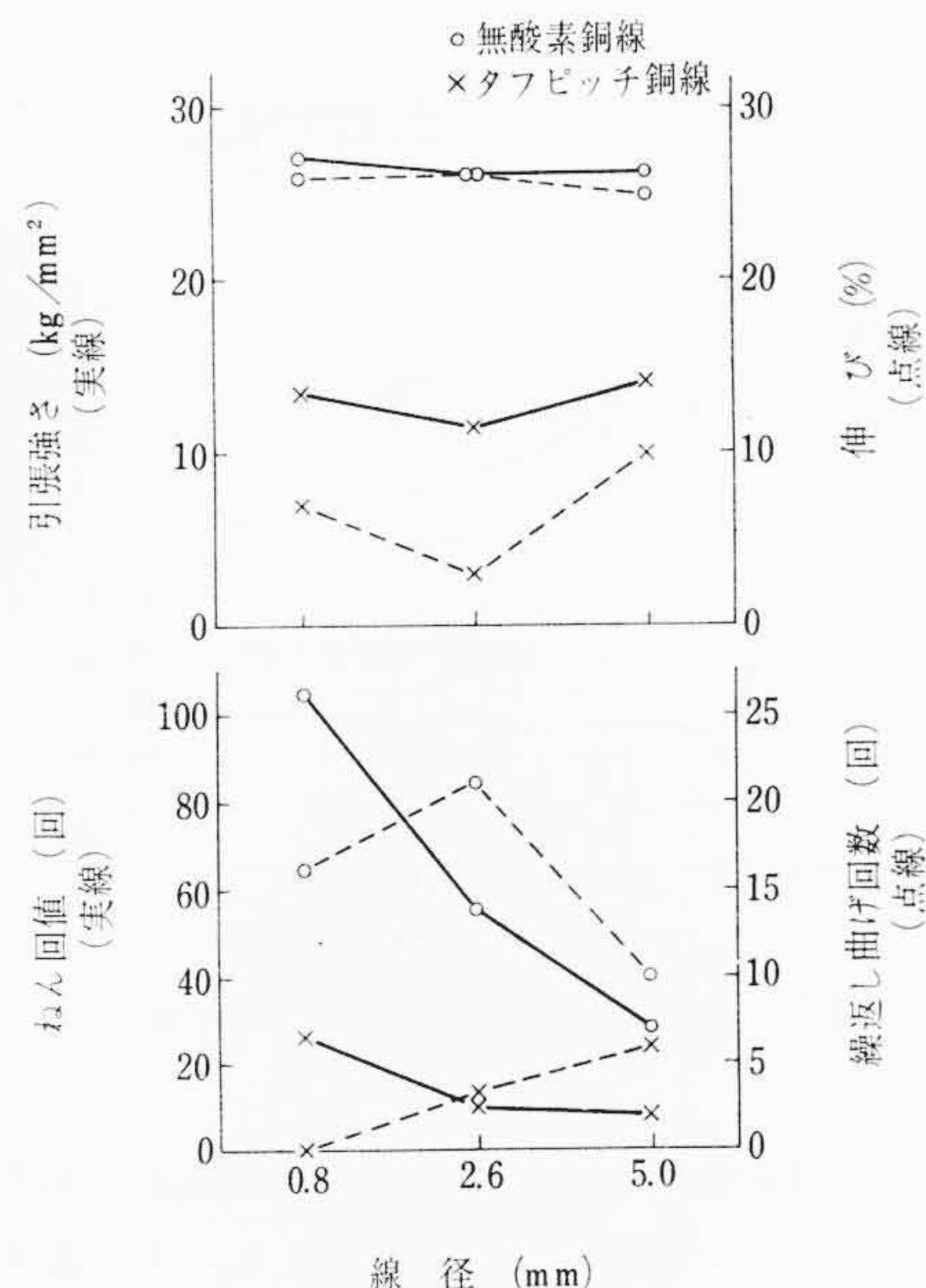


図3 水素中加熱後の機械的性能

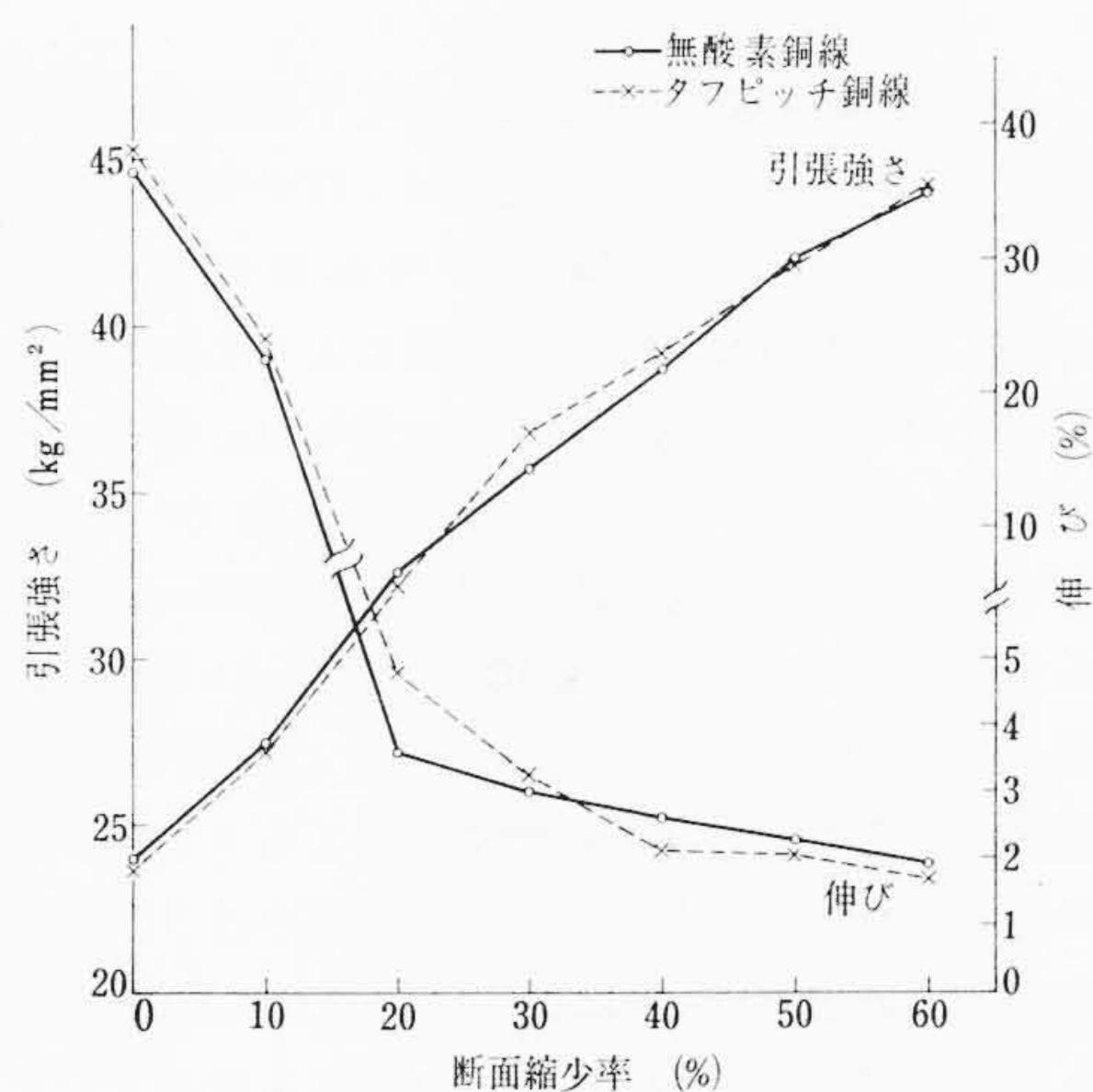


図5 冷間加工度と引張性能の関係

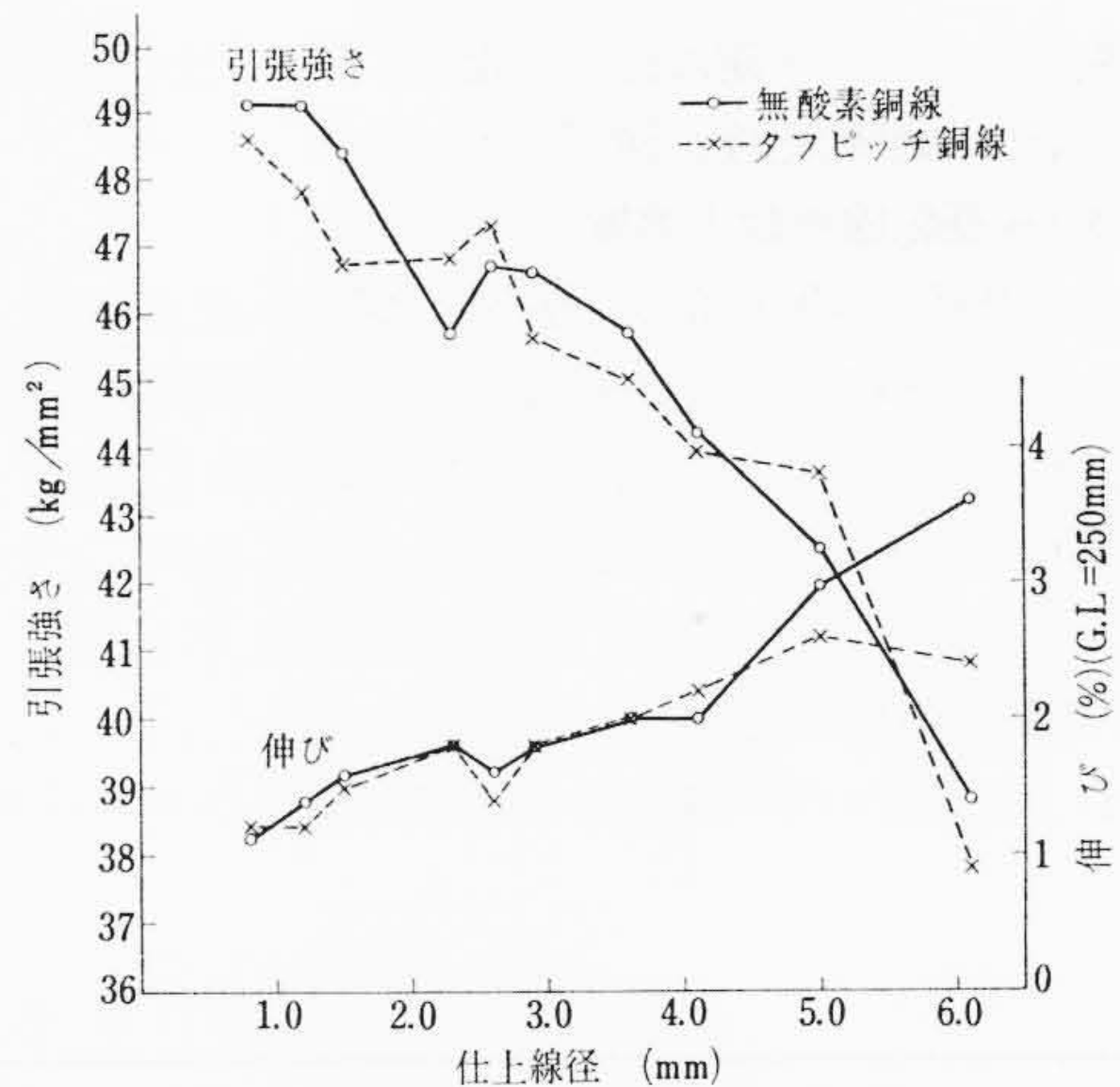


図6 硬銅線の引張性能

6.2 ねん回および屈曲特性

6.1 で使用したと同一の試料および400℃、1 h 無酸化焼鈍を行な

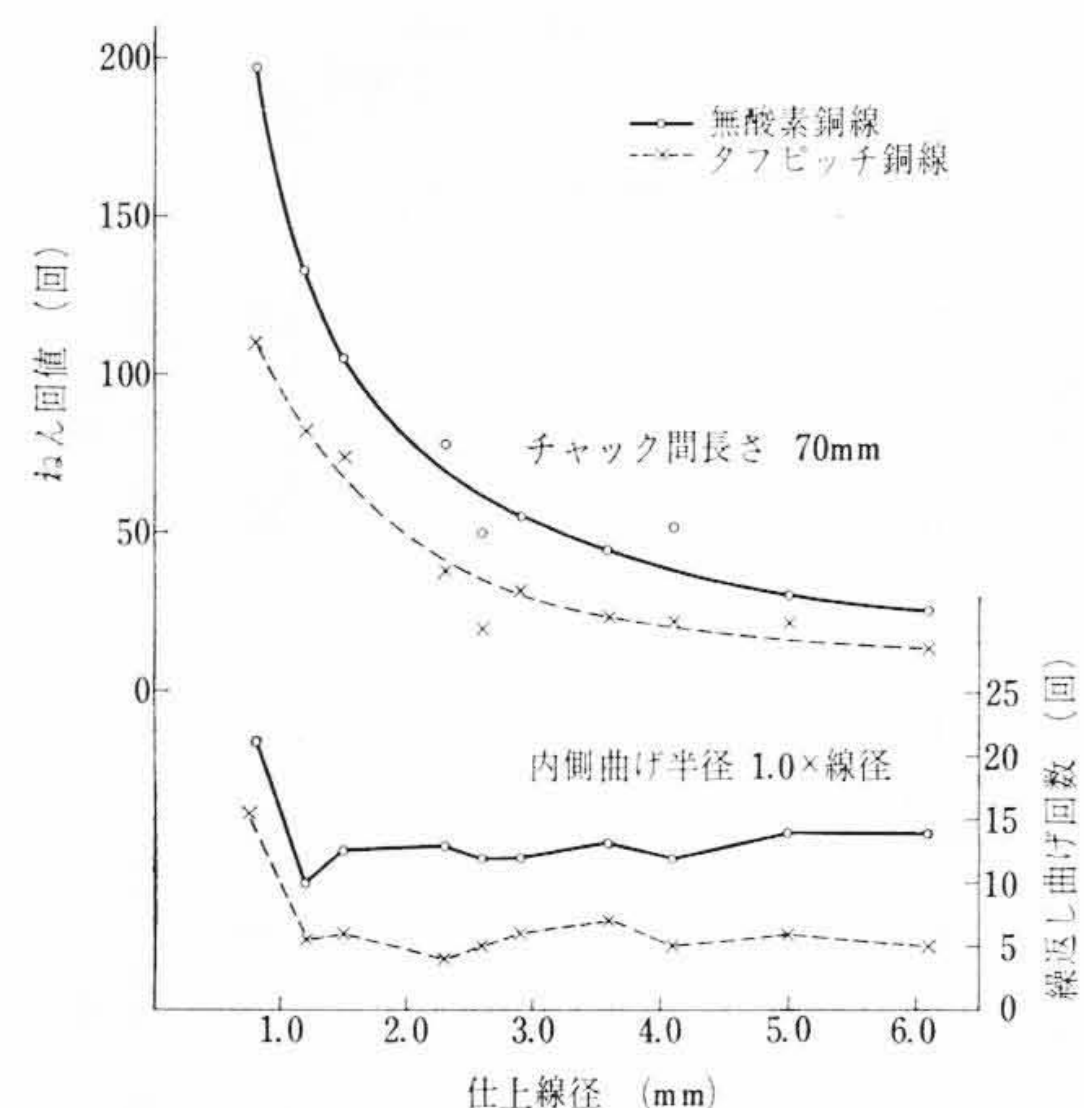


図7 硬銅線の耐ねん回、屈曲特性

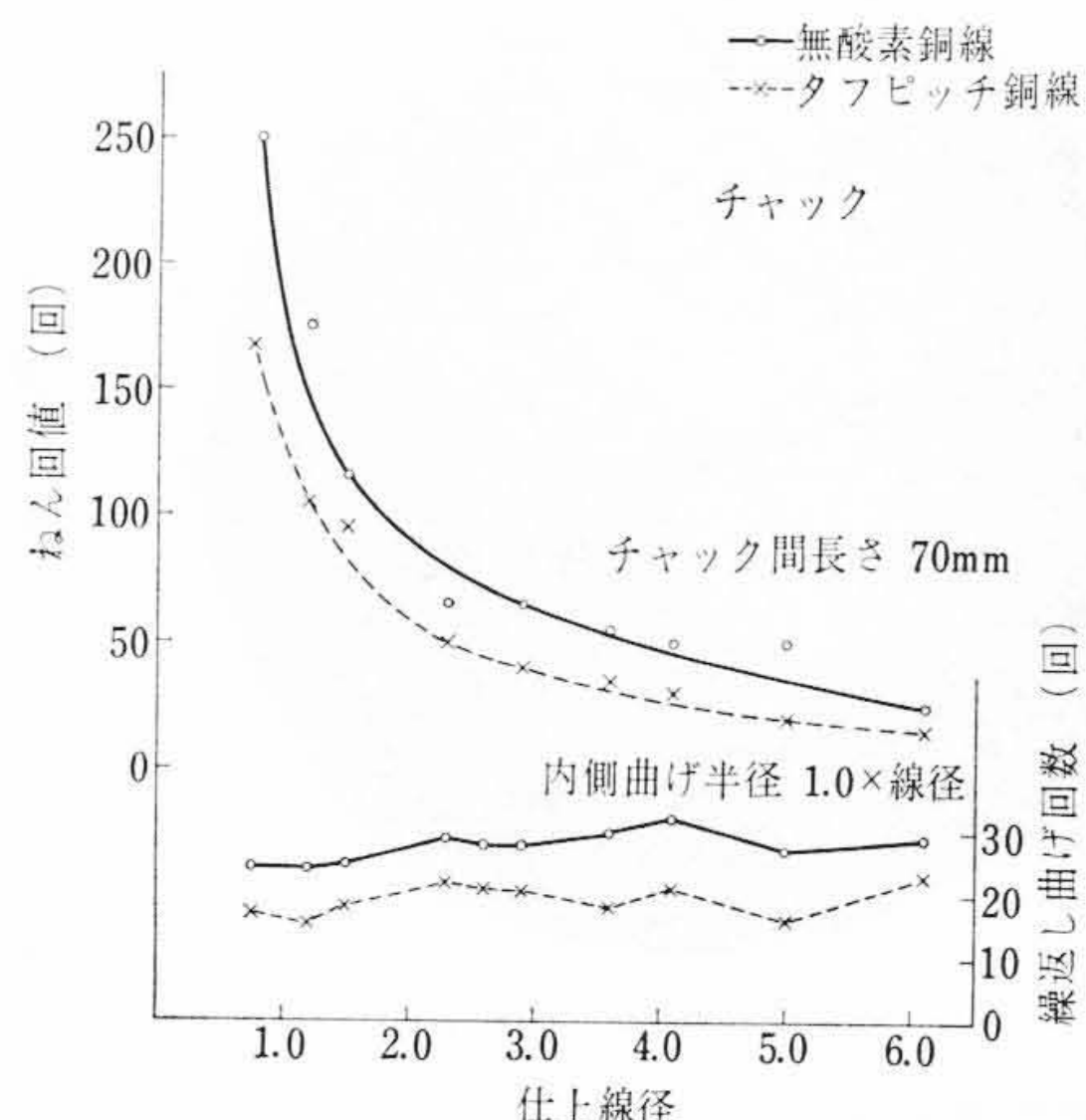


図8 軟銅線の耐ねん回、屈曲特性

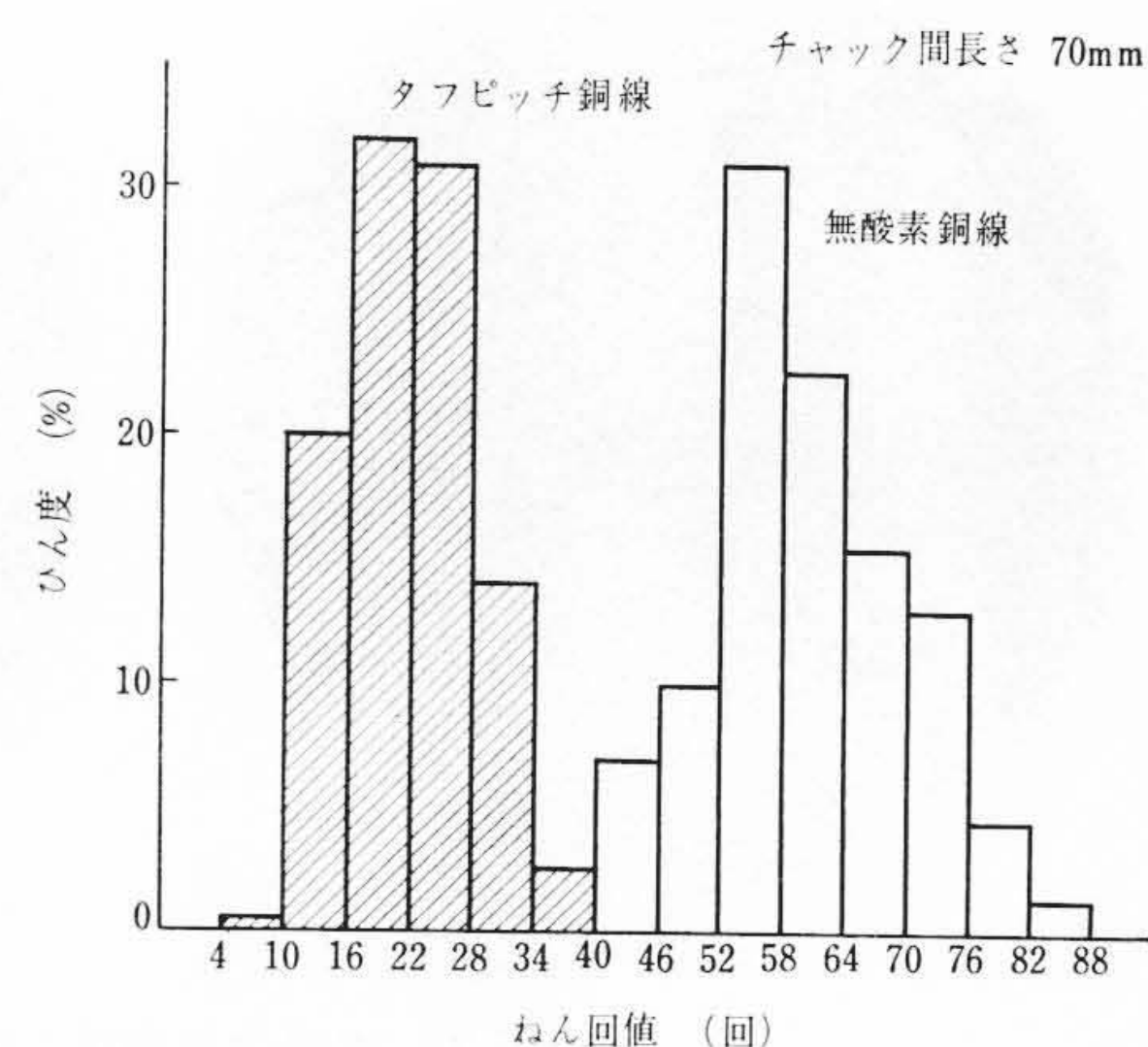


図9 2.6mm 硬銅線のねん回値の分布

ったものを試料とし、ねん回および繰返し曲げ試験を行なった結果を示したのが図7および図8である。また図9には2.6mm硬銅線のねん回値の分布を示した。このように無酸素銅線のねん回屈曲特性はタフピッチ銅に比べ著しく高い値を示すが、この原因は組織内に酸化物を含まないのでひずみ硬化が均一に進み、また破断の切欠けが生じにくいことによるものと考えられる。

このような無酸素銅線の応用例として平編組線の耐伸縮曲げ回数、みぞ付トロリ線のねじりと屈曲性および平角銅線の耐屈曲性などについて検討した。表2は30mm²平編組線をチャック間長さ300mm、伸縮区間120mmとし破断に至るまでの伸縮回数を測定した結果で、タフピッチ銅心線との比較で示した。表3は85mm²および110mm²みぞ付硬銅トロリ線のねじり試験(チャック長さ300mm、180度往復)および繰返し曲げ(内側半径25mm、90度左右)試験の結果を示したものである。図10には厚さ6.5mm、幅18mmの軟質および硬質平角銅線のフラットワイズの繰返し曲げ試験(90度左右)結果を示した。いずれの例においてもタフピッチ銅に比べ無酸素銅がすぐれた値を示し、その差は硬質のほうが大きい。この例のみでなくねん回屈曲特性はいずれの場合でも確実に良い値が得られ、しかもタフピッチ銅の1.5~2.0倍にも及ぶということは重要な特性の一つである。

7. 加熱軟化特性

無酸素銅はタフピッチ銅に比べ軟化しにくい⁽³⁾といわれており、硬銅線について加熱軟化性を検討した。

7.1 2.6mm 硬銅線の軟化温度

断面縮小率90%の冷間加工を与えた2.6mm硬銅線を100~500℃のソルトバス中1hの加熱を行ない、常温で引張強さを測定した結果を図11に示した。この図から無酸素銅線およびタフピッチ銅の半軟化温度を求めるとそれぞれ270℃および200℃となり無酸素銅はタフピッチ銅に比べ約70℃高い軟化温度を示した。

7.2 平角銅線の軟化温度

半硬質および硬質の平角銅線を150~500℃のソルトバス中1h加

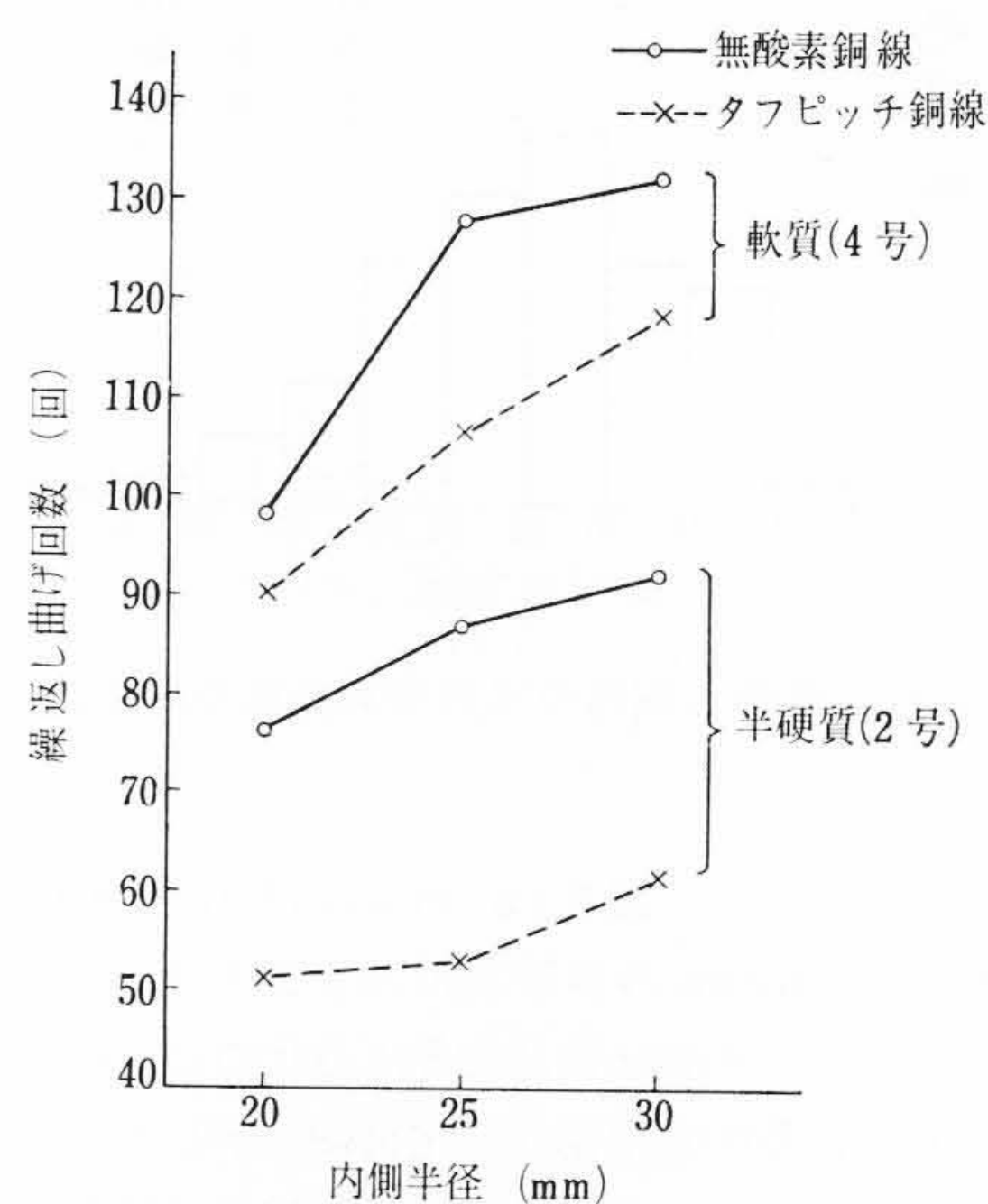


図10 平角線の耐屈曲性(フラットワイズ曲げ)

表2 30mm²平編組線の伸縮曲げ回数

銅材 素線の質別		無酸素銅線			タフピッチ銅線	
		軟質	軟質	硬質	軟質	硬質
構造	素線本数/径(本/mm)	1,216/0.18	576/0.26	576/0.26	576/0.26	576/0.26
	編組線幅(mm)	26.3	23.2~25.5	25.4~26.8	23.1~23.7	24.9~25.6
	編組線厚(mm)	2.5	2.32~2.72	2.40~26.2	2.32~2.58	2.48~2.62
伸縮回数 (回)	第1回	126,000	89,441	49,400	31,704	17,723
	第2回	134,250	69,810	42,231	32,364	20,180
	第3回	143,600	70,490	48,100	34,263	26,700
	平均	134,617	76,580	46,577	32,777	21,534

表3 みぞ付硬銅トロリ線の諸性能

特性値 銅材	ねじり(回)		繰返し曲げ(回)		引張荷重(kg)		伸び(%)	
	無酸素銅	タフピッチ銅	無酸素銅	タフピッチ銅	無酸素銅	タフピッチ銅	無酸素銅	タフピッチ銅
85mm ² みぞ付トロリ線	1,850~2,550	740~990	29~32	20~25	3,330~3,400	3,200~3,450	3.0~3.4	2.6~4.8
110mm ² みぞ付トロリ線	1,150~1,800	310~760	26~30	16~23	4,300~4,430	4,150~4,450	3.6~4.2	3.4~4.6

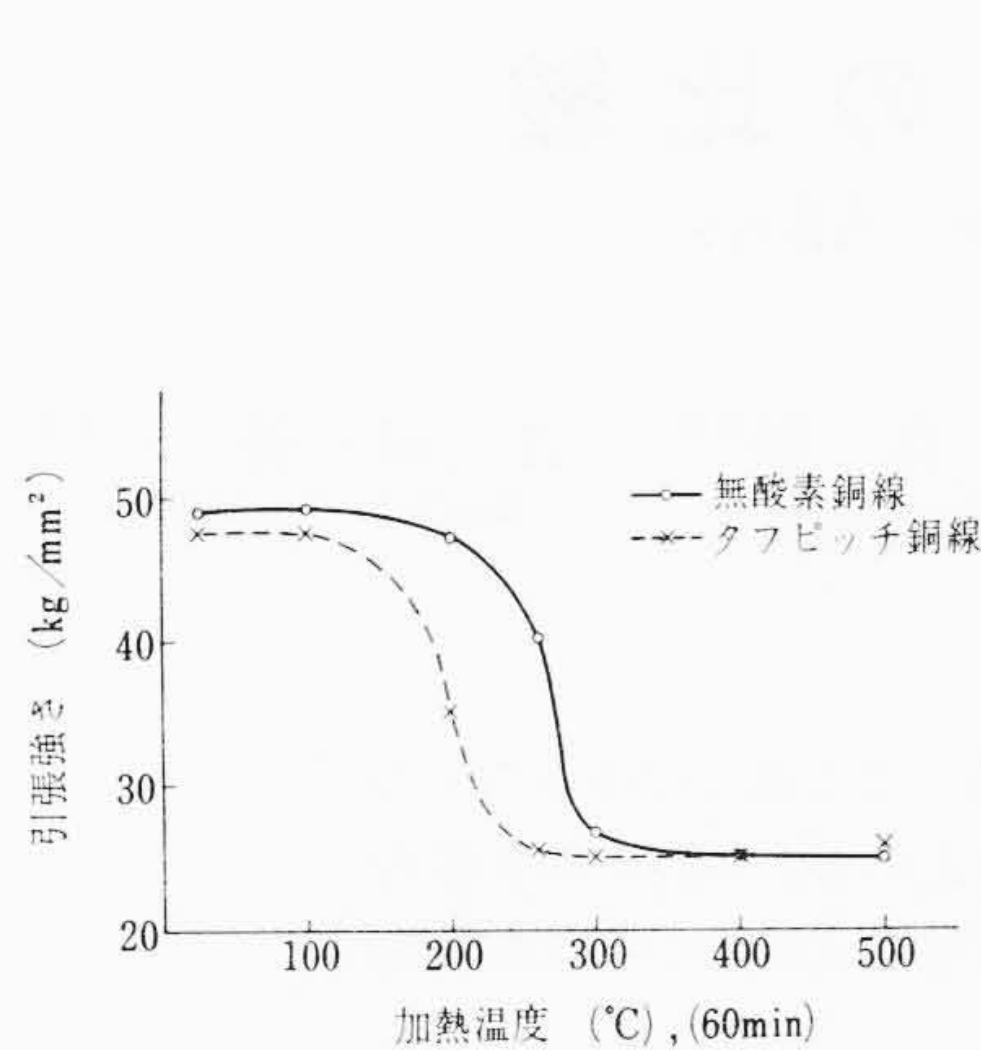


図 11 硬銅線の加熱軟化曲線

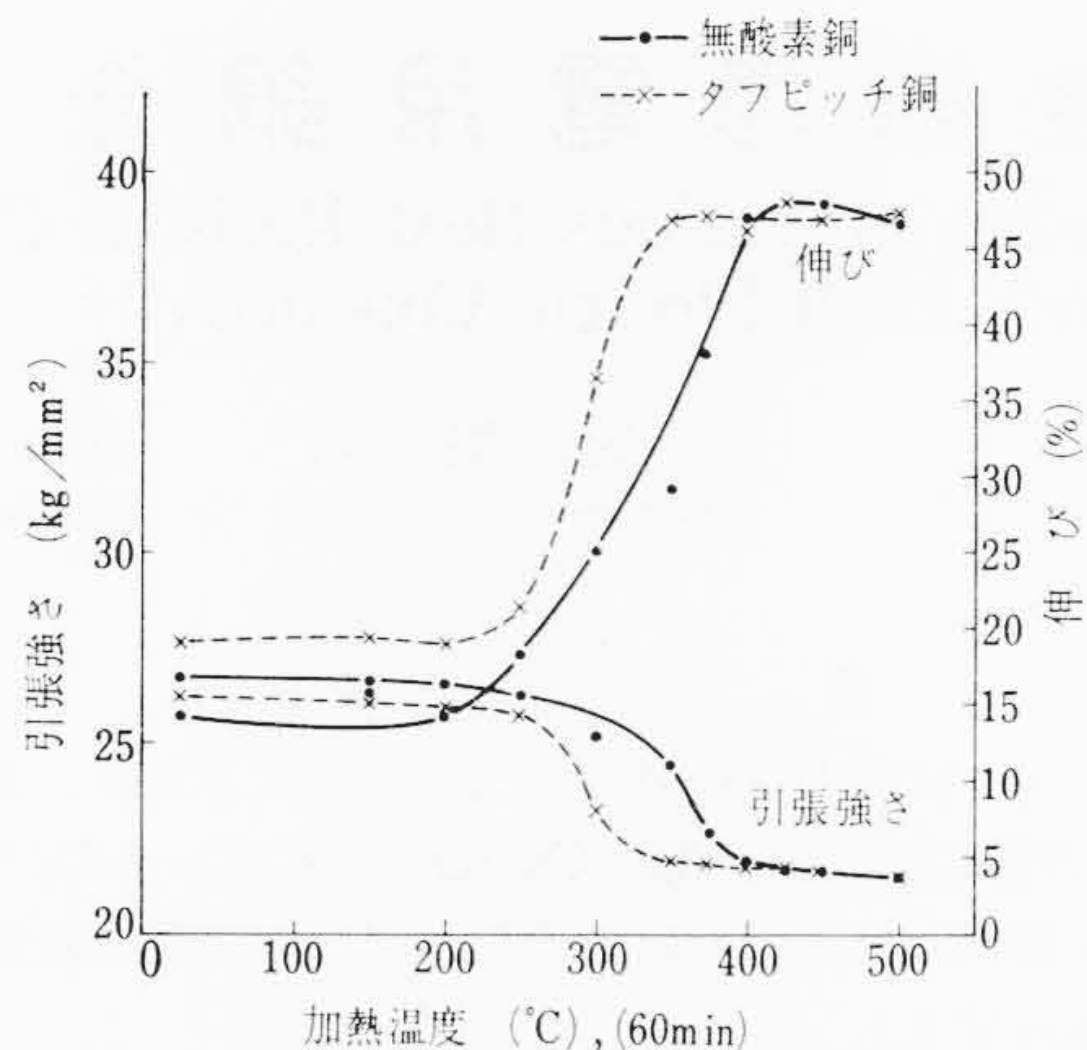


図 12 半硬質平角銅線の加熱軟化曲線

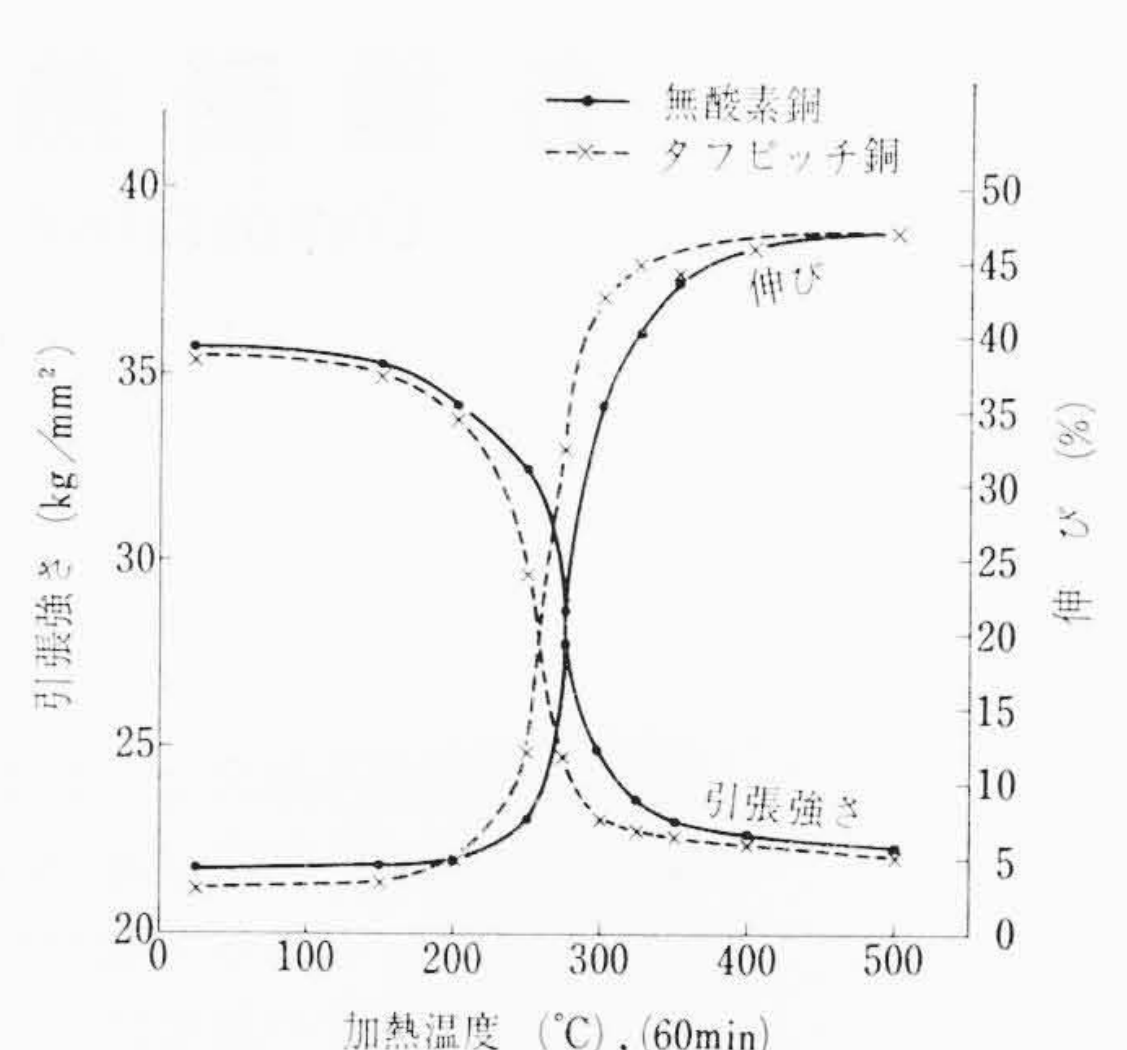


図 13 硬質平角銅線の加熱軟化曲線

熱を行ない、常温で引張強さおよび伸びを測定しそれらを図 12 および図 13 に示した。この図から半軟化温度を求めると表 4 の値が得られ、加工度の高い硬質のほうがタフピッチ銅との温度差は小さいが無酸素銅のほうがタフピッチ銅に比べかなり高い軟化温度を示した。

7.3 無酸素銅の軟化温度

7.1 および 7.2 に示したように無酸素銅はタフピッチ銅に比べかなり高い半軟化温度をもつことが明らかである。無酸素銅の軟化の様相は図 11～図 13 に示したように軟化の開始がタフピッチ銅より遅れ、高温側へずれたような軟化曲線を示している。タフピッチ銅は無酸素銅より低温側から軟化がはじまる傾向がみられる。タフピッチ銅においては組織中に酸化物を含み、冷間加工により酸化物周辺の不均一ひずみを生ずるとともに、酸化物自体が再結晶の核として働くため無酸素銅よりも早く、低温側で再結晶が開始されるものと考えられる。このように無酸素銅はタフピッチ銅に比べ軟化しにくく、導電率も高いので硬銅線の架空送電線の導体としては温度上昇による軟化やクリープなどに対しても安全側にありむしろ好ましい特性である。

8. 冷間圧接性

冷間圧接法はすべての作業が常温で行なわれ、加熱軟化することがないので強さの高い接続部が得られるが、接続部は高度の変形をうけ線軸に直角の方向にメタルフローが生ずる。タフピッチ銅の場合、このメタルフローにともない介在酸化物も流動し、接続面内に繊維状に分布する⁽⁴⁾ため屈曲に強い接続部を得にくい欠点を有している。他方無酸素銅においては酸化物がないため耐屈曲性の向上が期待されるので、成形加工および実用条件の過酷な 85 mm² および 110 mm² みぞ付硬銅トロリ線について冷間圧接を検討した。

85 mm² トロリ線の場合は材料荒引線の冷間圧接を行ない十分焼鈍してから冷間伸線により 85 mm² みぞ付トロリ線に仕上げ、接続部を試料とした。110 mm² トロリ線の場合は 110 mm² みぞ付トロリ線を圧接し試料とした。各接続部はねじり試験（チャック長さ 300 mm, 180 度往復）および繰返し曲げ試験（内側曲げ半径 25 mm, 90 度左右往復）に供した。表 5 はその結果を示したものである。無酸素銅はタフピッチ銅に比べいずれの場合でも良好な値を示した。特に耐屈曲性の向上が著しい。しかしながら接続部は強度の変形加工を受け、また線軸方向に直角の方向に繊維組織が発達しているため 110 mm² の場合は母材の値（表 3 を参照）よりもかなり低下してい

表 4 平角銅線の軟化温度

項 目	半 軟 化 温 度 (°C)	
	硬 質	半 硬 質
無 酸 素 銅	275	350
タフピッチ銅	255	295

表 5 みぞ付硬銅トロリ線の圧接部の諸性能

	ね じ り (回)		繰 返 し 曲 げ (回)		備 考
	無酸素銅	タフピッチ銅	無酸素銅	タフピッチ銅	
85 mm ² みぞ付トロリ線	1,029 ～4,809	500～1,200	15～32	0～5	荒引線で圧接ねじりは開口までの値
110 mm ² みぞ付トロリ線	698～851	⁽⁴⁾ 650～830	18～21	⁽⁴⁾ 7～12	トロリ線で圧接ねじりは破断までの値

る。実用上からみた場合、トロリ線の JIS 規格 (JISE 2101 みぞ付硬銅トロリ線) では母材の繰返し曲げを 8 回以上、接続部のねじりを 100 回以上と規定しており、無酸素銅トロリ線のねじりは規格値の 7～10 倍、繰返し曲げ回数は接続部でも約 2 倍というすぐれた値を得ている。このように無酸素銅は実用条件の過酷なトロリ線用銅材としても有効な材料である。

9. 結 言

無酸素銅は高純度の工業用銅材であり、裸線としても高導電率、耐水素ぜい化性、耐ねん回、屈曲性、冷間圧接部の強さなどの特性がタフピッチ銅に比べ著しくすぐれており、軟化温度も高いので有効な材料である。日立電線株式会社は現在低コストで広く供給できる態勢を整えており、今後の工業材料の進歩にともないさらに広い需要に応ずるため研究を進めている。

終わりにのぞみ諸データを提供された社内各工場の諸氏に厚くお礼申し上げる。

参 考 文 献

- (1) ASM. Metals Handbook (1948) 903
- (2) P. Gregory, A. J. Bangay, T. L. Bird: Metallurgia 71, 207 (May. 1965)
- (3) 中島, 小松, 外村, 神林, 黒柳: 古河電工時報 41, 27 (昭 41-6)
- (4) 山路, 中村: 日立評論 45, 340 (昭 38-2)