

各種耐熱性高導電用銅合金の比較

Comparative Studies of Various Heat Resisted Copper Alloys with High Electric Conductivity

山路 賢吉* 厨川 富保** 吉田 善一**
Kenkichi Yamaji Tomiyasu Kuriyagawa Zen'ichi Yoshida

要 旨

耐熱性高導電用銅合金としては、すでに数多くの研究が行われてきたが、本報告ではこれらの中からその代表として、Cu-0.2% Ag, Cu-0.09% Te-0.05% Ag, Cu-0.2% Cr, Cu-0.6% Cr および Cu-0.3 Zr の5種の銅合金を選び、これら合金の加工工程における諸性質の変化、温度による諸性質の変化などについて比較実験を行なったのでその結果について報告する。

実験結果によれば、上記合金の溶解、鋳造、熱処理、加工ならびにその耐熱性、導電率などを総合して考えてみると、各合金それぞれ得失があり、その使用については適材適所主義を貫く必要はあるが、耐熱性、高導電性兼備という点ではCu-Zr合金が注目される。

1. 緒 言

最近の電気機器の小形化および絶縁材料の耐熱性向上にともない、その最高使用温度も次第に高くなり、従来の電気銅を用いた場合には、その軟化温度が低すぎるために生ずる故障が増加してきた。

したがって導電材料としては、一般の電気銅に比べて、その導電率をあまり犠牲にすることなく耐熱性のすぐれた銅合金が強く要望されている。

このような情勢から日立電線株式会社では従来より各種導電材料の研究に着手し、Cu-Ag合金⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾、Cu-Cr合金⁽⁴⁾、Cu-Ag-Te合金⁽⁵⁾、Cu-Zr合金⁽⁶⁾⁽⁷⁾などについてはすでに研究を発表している。

Cu-Ag系合金の特長は、製造が普通の電気銅と同様に容易で、導電率も良好であり軟化温度は電気銅より約100℃高く、耐クリープ性もきわめて良好である。軟化温度だけからいえば、0.03% Agを含むだけでよいが、耐クリープ性から考えると、200℃の使用温度であるならば、0.2% くらいの Ag を含有することが望ましい⁽²⁾。0.2% Ag を含有すると引張り強さ、かたさが若干電気銅よりも高くなる。またこれ以上 Ag を多く含有させることは高導電性を失うことになるので、Cu-Ag合金の代表例としては、Cu-0.2% Ag合金を選んだ。

Cu-Te系合金の特色は、その軟化温度がCu-Ag合金よりもさらに約100℃高いことである。しかしながら本系合金は、860℃以上の高温から焼入れ処理を施す必要がある。またTe%が多くなると脆性（ぜいせい）の問題を惹起する。この脆性の問題解決には微量のAg添加が効果的である。したがってCu-Te系合金の代表例としては、Cu-0.09% Te-0.05% Ag合金を選んだ。

Cu-Cr系合金の特長は、その時効硬化性が顕著なことおよび耐熱性がきわめてすぐれていることである。しかしながら本系合金は、溶解、鋳造が困難で、導電率が80 IACS%前後で若干低いという欠点がある。その導電率はCrが多いほど低下するので、代表例としては、Cu-0.2% Cr および Cu-0.6% Cr合金を選んだ。

Cu-Zr系合金の特長は、耐熱性がCu-Cr系合金に匹敵するにもかかわらずその導電率が良好で90 IACS%前後であることである。また本系合金の製造もCu-Cr系合金より容易である。その導電率はZr量が多くなるにしたがって低下し、軟化温度はZr 0.18%以上ではやはりZr量の増加するにつれて低下する傾向がある。しかし

表1 供試材および加工熱処理方法

記号	分析値	加工・熱処理方法	
		板 材	線 材
T.P.C.	電気銅 (99.94%)	15mm厚 800℃ 熱間圧延(H.R.)	30mmφ 熱間鍛造(H.F.)
A	Ag 0.2%	8mm厚 (900℃×1h) 焼鈍(A) 75% 冷間圧延(C.R.)	13mmφ 4mmφ (900℃×1h) 焼鈍(A) 75% 冷間伸線(C.D.)
AT	Te 0.09% Ag 0.05%	8 (900℃×1h) 75% W Q C.R.	4φ (900℃×1h) 75% W Q C.D.
C2	Cr 0.2%	8 (800℃×0.5h) 800℃ A H.R.	4φ (1,000℃×1h) 75% W Q C.D.
C6	Cr 0.6%	33% C.R.	2φ (450℃×4h) 焼戻し(T)
Z	Zr 0.3%	8 (800℃×1h) 75% W Q C.R.	4φ (800℃×1h) 2φ (425℃×2h) T

あまりZrが少なすぎると時効硬化を示さないもので、それら諸特性から考えてCu-0.3% Zr合金を代表例とした。

以上述べたように耐熱性高導電用銅合金としては、各種合金の特長を考慮してCu-0.2% Ag合金、Cu-0.09% Te-0.05% Ag合金、Cu-0.2% Cr合金、Cu-0.6% Cr合金およびCu-0.3% Zr合金を選んだ。

2. 供試材の加工および熱処理方法

表1は供試合金およびその加工、熱処理工程を示す。板用鋳塊は15mm×50mm×150mmで、線用鋳塊は30mmφ×230mmである。この表よりわかるように供試板材はC2、C6の場合を除き、冷間加工度を33%にとどめた。ただしこれは75%冷間加工できないことを意味するものではない。

供試線材の場合は、線引きにより冷間加工度を75%とすべて一様にした。また表1においてAT以下の供試材は8mm厚、4mmφまでは、T.P.C.、Aと同様であるので省略した。熱処理工程は実験結果より決定した。すなわちATでは900℃で焼入れを行ない、C2、C6では1,000℃で溶体化処理後焼入れて、冷間加工後450℃×4h焼戻し時効させた。Zについては、導電率の関係上800℃で溶体化処理後焼入れて、冷間加工後425℃×2h焼戻し時効させた。なおこれら合金の作成に使用した銅はすべて電気銅である。

上記の供試材について各加工工程におけるかたさ、導電率を測定するとともに、作成した供試片について高温における諸性質を比較した。

3. 加工工程における諸性質の変化

3.1 製造工程における問題点

T.P.C.、A、ATおよびZの場合は別に問題なかったが、C2、C6

* 日立電線株式会社日高工場 工学博士
** 日立電線株式会社電線工場

表2 加熱による選択酸化層の厚さ

試 番	選択酸化層の厚さ (mm)	
	900°C×1h	1,000°C×1h
C2	0.20~0.25	0.55~0.60
C6	0.10~0.15	0.30~0.35
Z	0 ~0.05	—

表3 供試材の加工工程における諸性質の変化

試番	金 型 鋳 造 材		加 工 材		
	ビッカース かたさ* (20 kg)	導 電 率* (I.A.C.S%)	ビッカース かたさ* (20 kg)	導 電 率* (I.A.C.S%)	引張強さ** (kg/mm ²)
T.P.C	46.6	95.0	116	98.0	39.0
A	53.0	94.5	120	96.5	40.0
AT	47.0	92.0	119	96.0	39.5
C2	63.0	50.5	122	89.0	41.0
C6	96.5	46.5	135	83.0	50.0
Z	57.0	75.0	126	91.0	42.0

(注) *: 板材 **: 線材

すなわち Cu-Cr 系合金においては、1,000°C における溶体化処理の場合大気中で加熱すると供試材表面の Cr 含有量の減少することが見出された。すなわち表面に存在する β 相が選択酸化を受ける。これは V. B. Hysel 氏ら⁽⁸⁾も認めているところであるが、その程度について実用上明らかにしておく必要がある。また Cu-Zr 系合金は、本実験では導電率から考えて溶体化処理温度を 800°C にしたが、かたさを要求する場合には、900°C にする可能性もある。したがって Cu-Cr 系合金、Cu-Zr 系合金について選択酸化の程度を知るために簡単な実験を行なった。供試材は Cu-Cr 系、Cu-Zr 系合金ともに熱間加工材であり、これを木炭被覆して 900°C、1,000°C にそれぞれ 1h 溶体化処理後水焼入れした場合とこれと同じことを大気中で行なった場合について選択酸化層を観察した。

表2は大気中で加熱した場合、Cu-Cr 系合金、Cu-Zr 系合金の選択酸化層の厚さを測定した結果である。この表よりわかるように大気中の加熱では、Cu-Cr 系合金の場合には選択酸化層が明らかに認められる。しかしながら Cu-Zr 系合金の場合には、そのような現象はほとんど認められない。なお木炭被覆中で熱処理した場合は、Cu-Cr 系合金でも選択酸化層はわからなかった。この事実より Cu-Cr 系合金を溶体化処理する場合は、還元性ふん囲気で行なう必要があり、Cu-Zr 系合金の場合はその必要がないものと思われる。したがって溶体化処理は Cu-Zr 系合金の方が Cu-Cr 系合金よりもやりやすいことがわかる。

3.2 加工工程における諸性質の変化

表3は金型鋳造材および加工材（熱処理完了したもの）についてのかたさおよび導電率を測定した結果を示す。この表に示したように金型鋳造材では C6 がもっともかたく、導電率は 50% 以下である。C2 と Z とを比較してみるとかたさに大差はないが導電率は後者のほうがはるかにすぐれている。しかしながら加工材について比べてみると、Cu-Cr 系合金は Cu-Zr 系合金よりも導電率の回復がいちじるしいことがわかる。なお Cu-Cr 系合金のかたさは、溶体化処理後の冷間圧延度が、他の合金の 75% に対し、33% であるため大きな硬化量を示してないが、75% 冷間圧延を行なった場合を考えると C2 で 130 位、C6 で 160 位のビッカースかたさは出るものと思われる。引張り強さは線材について測定したものであるから、すべての供試材は同じ加工度である。これからわかるように C6 の引張り強さは、他のものに比べて非常に高い値を示している。またこの表の加工材の導電率から考えると、A と AT は同じ部類に、

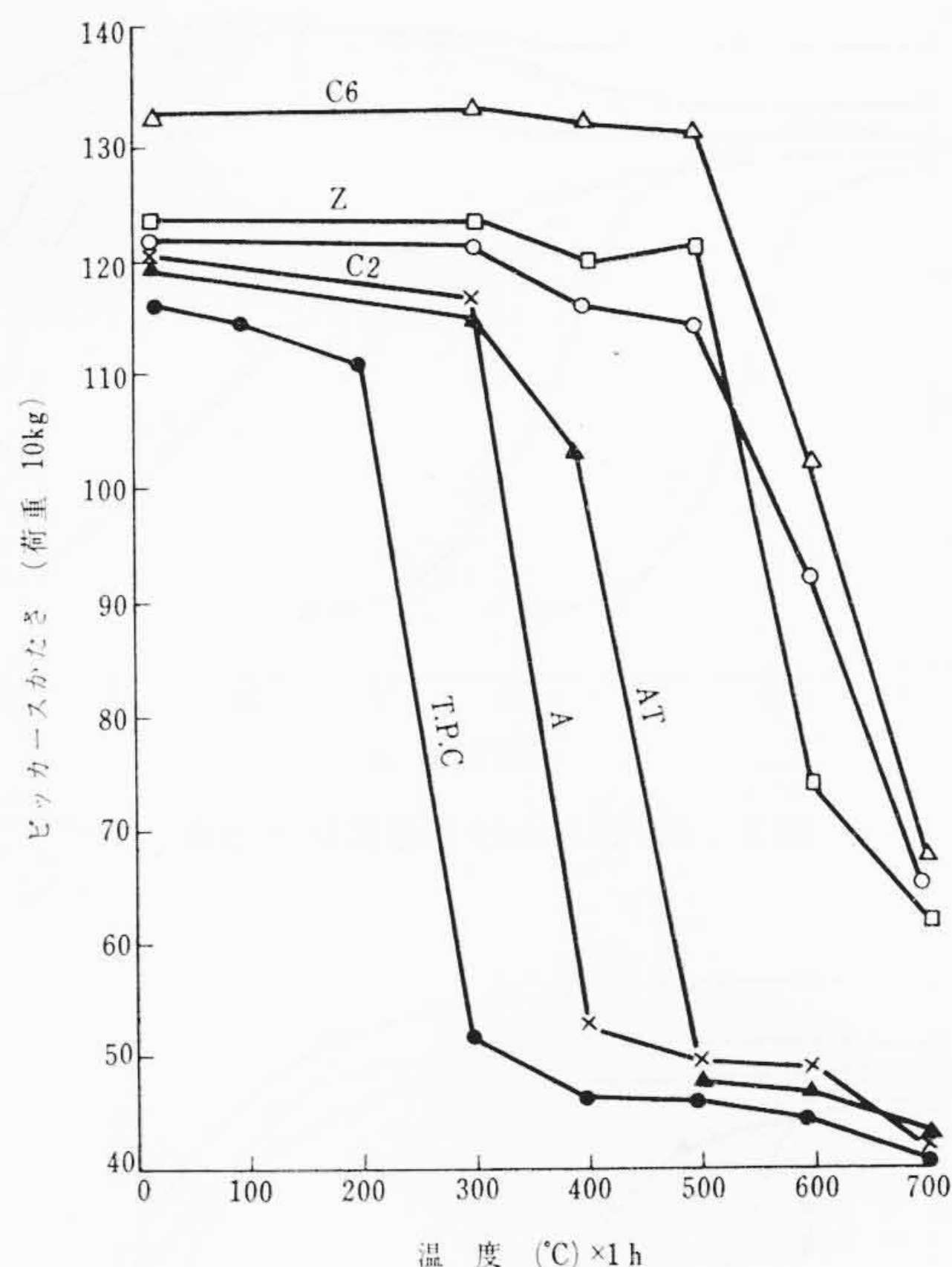


図1 加熱温度によるかたさ変化

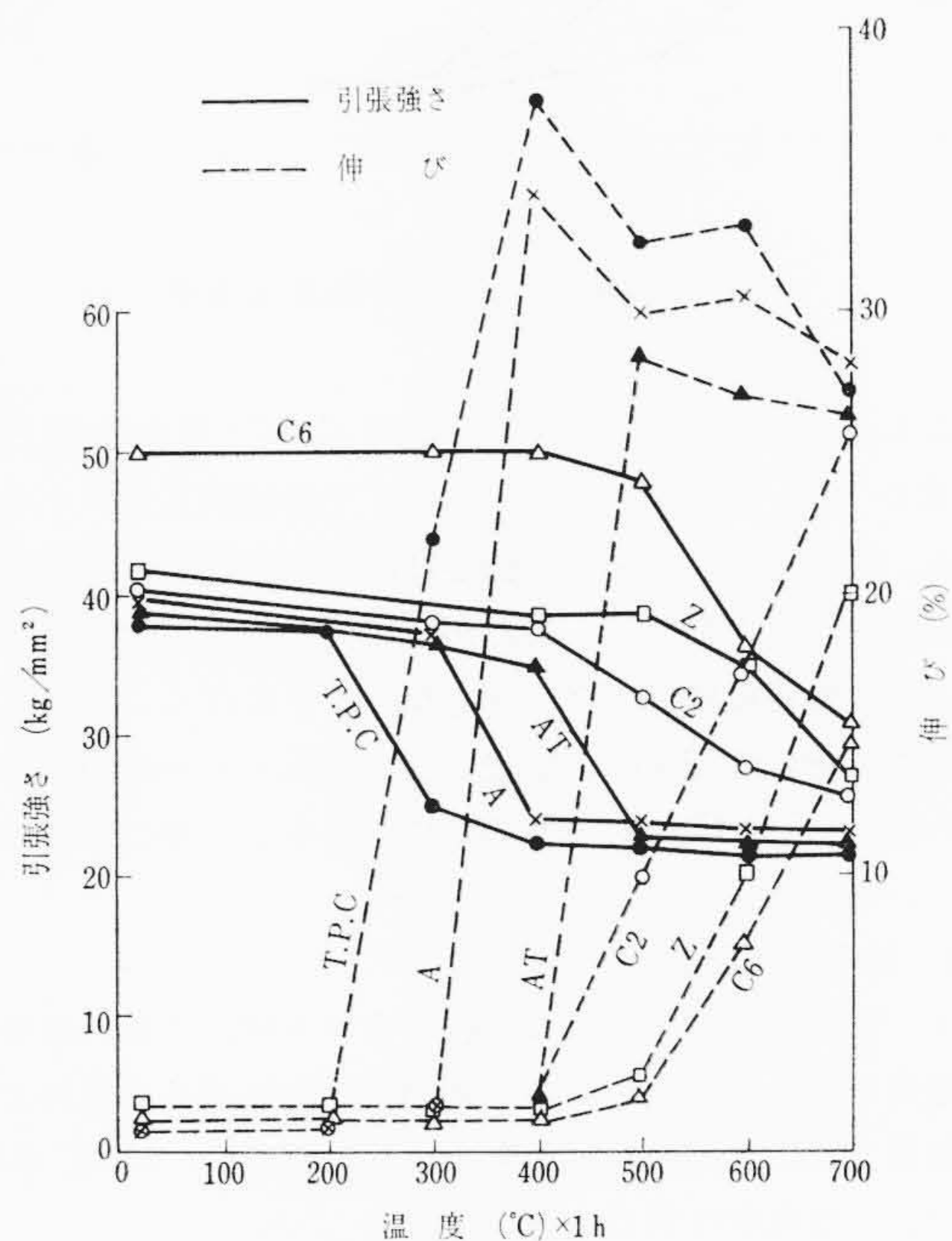


図2 加熱温度による引張強さと伸びの変化

C2、C6 および Z は同じグループに属し、前者は後者に比べて導電率が格段によいことがわかる。

4. 温度による諸性質の変化

4.1 軟化試験

4.1.1 等時軟化試験

図1、図2は、それぞれ加熱温度によるかたさ、引張り強さと伸びの変化を示したものである。図1から軟化温度は C6、C2、Z、AT、A、T.P.C. の順に低くなることがわかる。図2ではこの順序が、軟化温度の高い方で異なり Z は C6 と同じ程度で、C2 よりも高い軟化温度を示している。この理由はかたさ測定は

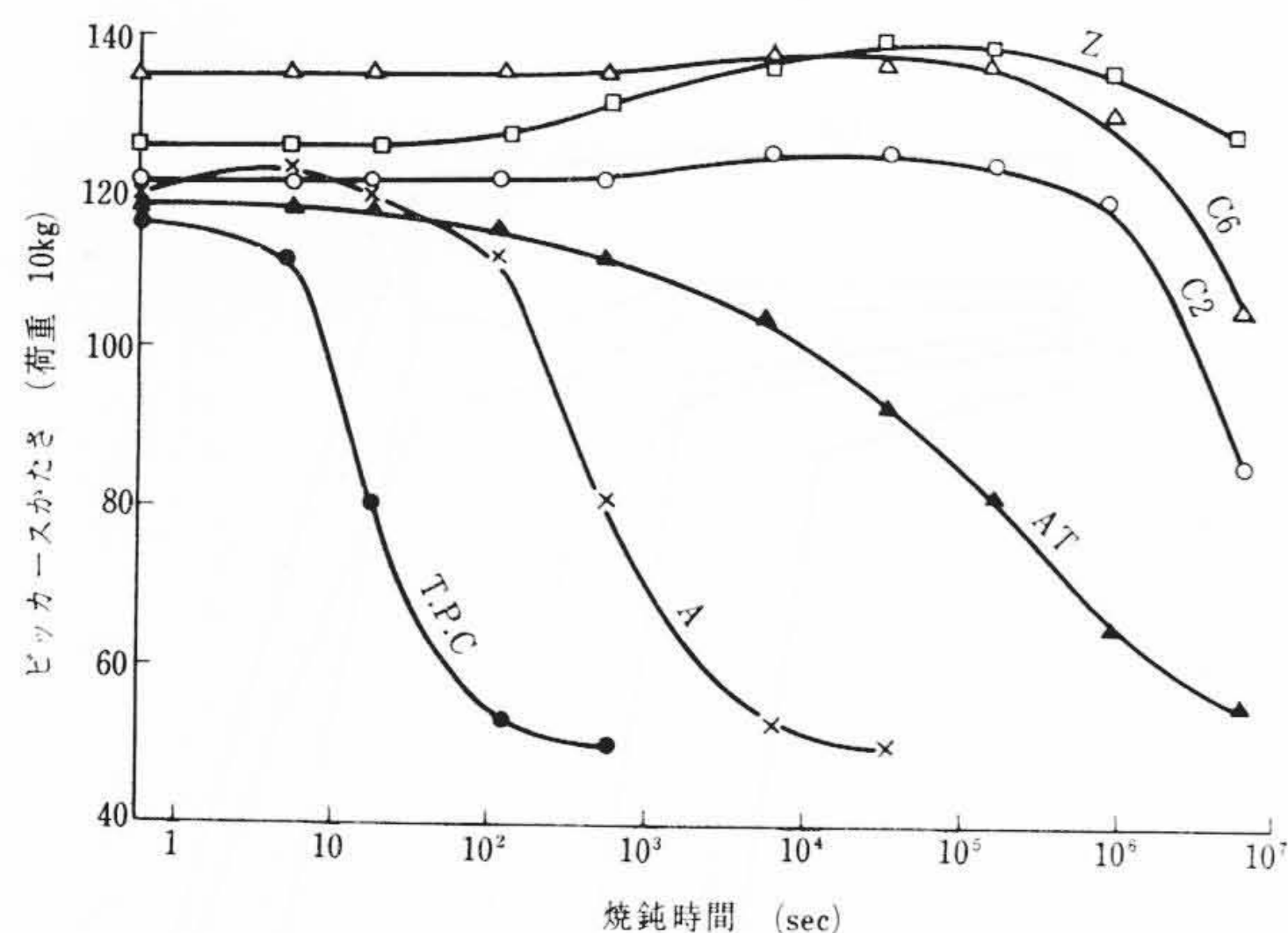


図3 400°Cにおける等温軟化曲線

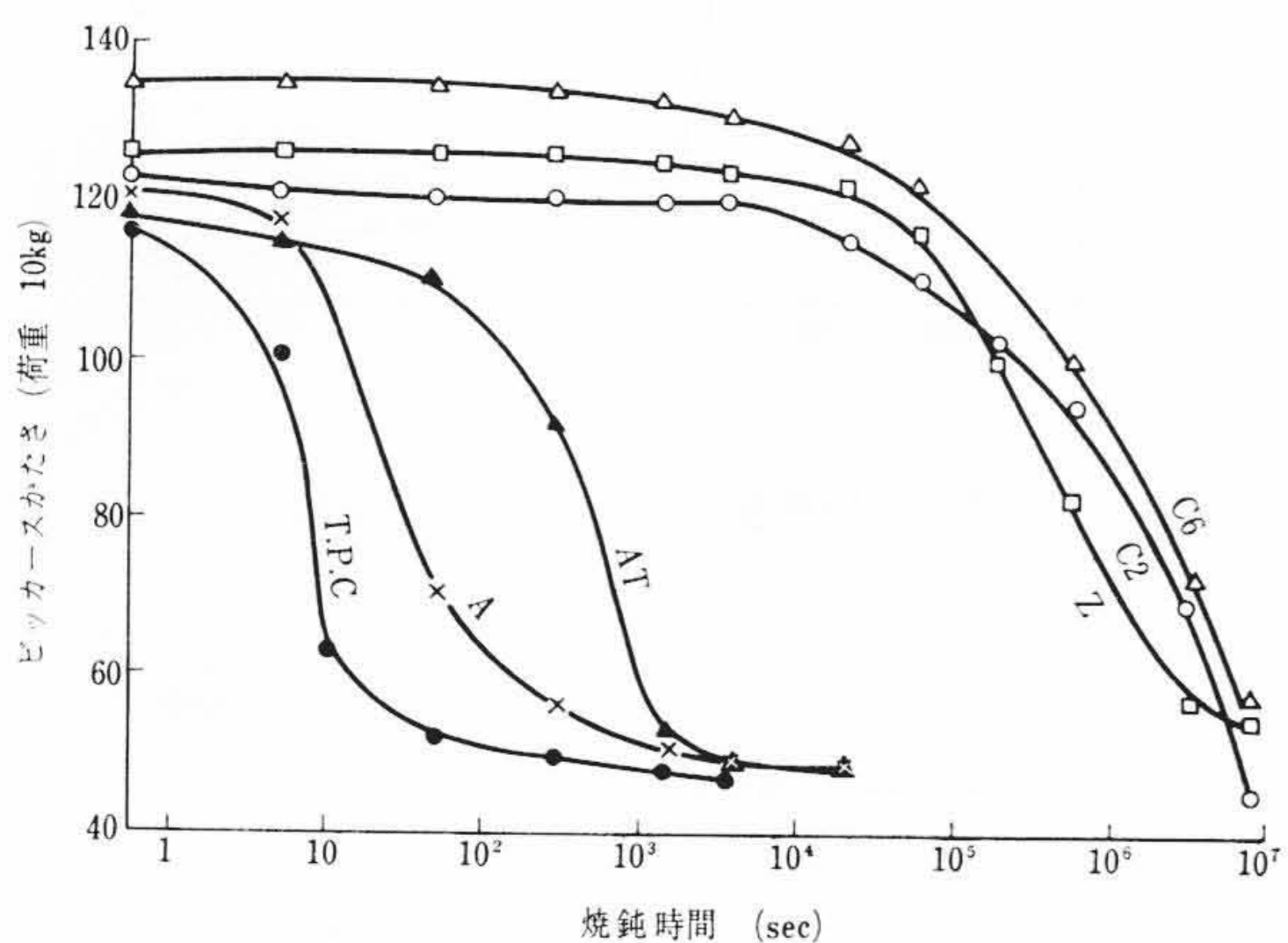


図4 500°Cにおける等温軟化曲線

板材によったものであり、したがってCu-Cr系合金はZの冷間加工度が75%であるのに対し、33%で冷間加工度が小さいためである。図2に示した引張り強さは、冷間加工度の同じ線材について測定したものである。したがって同じ加工工程のもので比較すればZの軟化温度がC2よりも高いことになる。図2に示した加熱による伸びの回復は、引張り強さの低下と一応の対応性が認められるが、T.P.C., A, ATの順に最高を示す伸びの値は小さくなっている。

4.1.2 等温軟化試験

図3、図4は、それぞれ400°Cおよび500°Cにおける等温軟化試験結果を示したものである。400°Cの場合、C2、C6およびZの軟化曲線には析出の傾向が若干認められるが、500°Cの場合にはこのような現象は起こらなかった。

大体の傾向は、前述の等時軟化曲線の場合と同じであるが、400°Cの場合Zは析出現象のためC6よりも軟化しにくいようにみられる。なおこの場合の供試材はすべて板材である。

4.2 高温引張り試験

図5は高温引張り試験結果を示したものである。供試材はC2、C6のみは焼入後75%冷間伸線して焼戻ししないものである。

図5よりわかるようにCu-Cr系合金では500°C付近に析出による変曲点がみられる。これから考えると高温における引張り強さはZがもっとも良好のように思われる。したがって最終加工材について的高温における引張り強さはCu-Cr系合金はあまり良好とはいえず、むしろCu-Zr系合金のほうがすぐれていると思われる。またCu-Ag系合金とCu-Te-Ag系合金とを比べると300°C付近では両者は大体同じくらいの強さであり、400°Cになってははっきりと差が出てくるが、その差は等時軟化曲線の場合(図1、図2参照)より

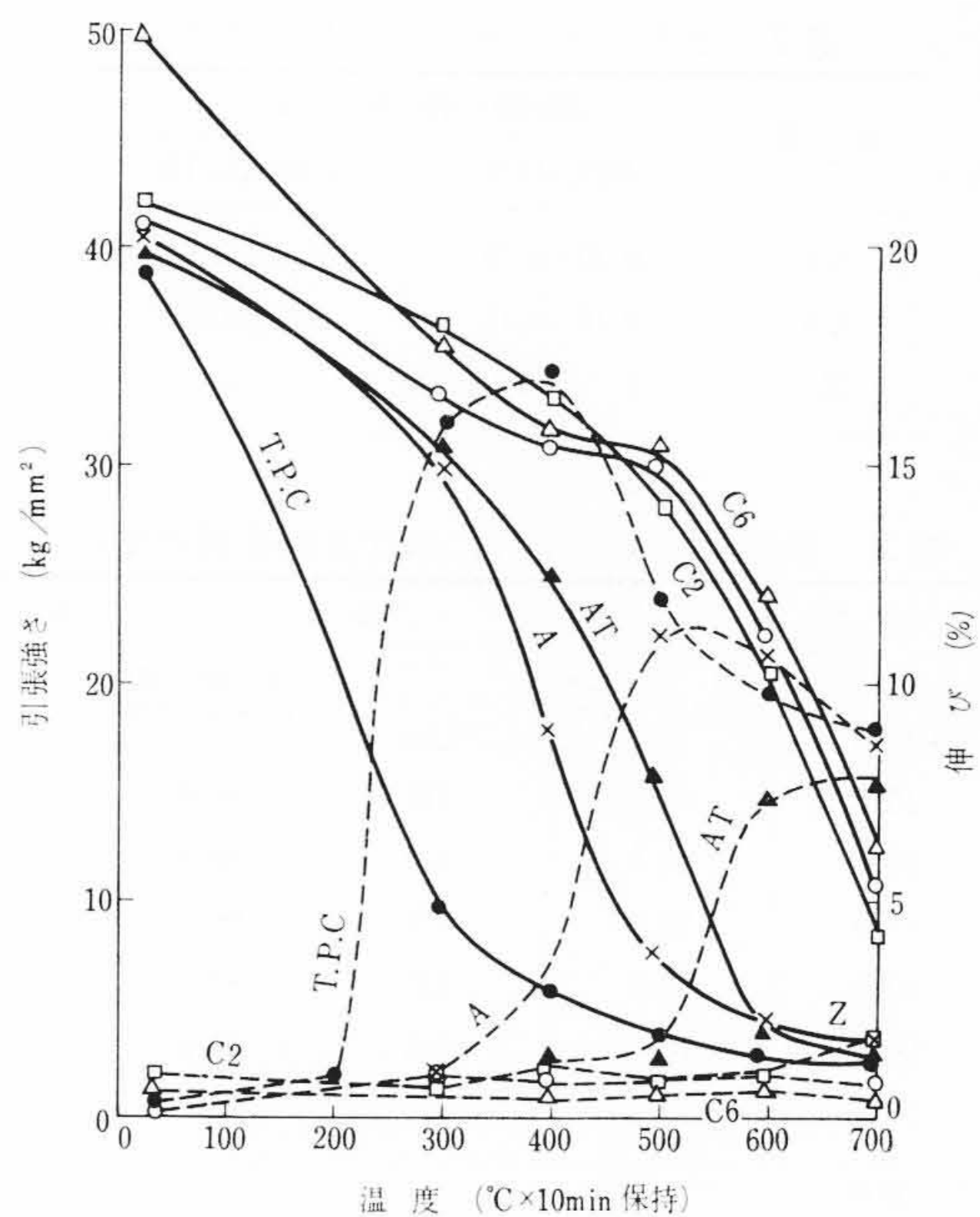


図5 高温引張り試験結果

も小さい。すなわちCu-Ag系合金の高温における強さは、普通の軟化試験から推察した場合よりもすぐれている。

耐クリープ性は、その軟化温度にいちじるしい依存性があり、この点より考えるとA, ATは同じグループに属し、同様にC2, C6およびZは別のグループに属するものである。これについては前述したのでとりあげないが、前記高温引張り試験結果にあらわれたような傾向があると考えられる。すなわち前者のグループでは、Cu-Ag系が良好であり、後者のグループではCu-Zr系が優秀ようである。Cu-Te系合金の耐クリープ性がCu-Ag系合金よりも良好でないのは、粒界に析出するβ相が比較的小さな応力で変形流動するためと思われる。

なおCu-Zr系合金の軟化温度はZr 0.18%ぐらいで最高を示し、これよりもZrが多くなると若干軟化温度が低下する傾向がある。これは検鏡の結果析出しているβ相の形状、大きさおよび分布などによるものであることがわかった。Cu-Cr系合金の微量な析出物は、Cr%によりあまり変化せず、固溶液以上にCrを含む場合、溶体化処理によって溶け込まないβ相も微細なため、析出物が転位の移動を妨げる効果はCrが多いほど大きい。これに対しCu-Zr系合金では、Zrが0.18%以上になると析出しているβ相が粗大化し、その数も減少する傾向が認められる。このため析出粒子間隔は、転位の移動を妨げるに効果的な間隔より大きくなり、軟化しやすい傾向を帯びてくるものと思われる。

4.3 耐酸化性

図6は各温度における酸化減量を測定した結果である。供試材は2mm×15mm×25mmのもので、これらを普通のふん囲気中各温度に5h加熱させた後スケールを注意深く除去し秤量した。この図よりわかるように酸化減量は各温度ともT.P.C.がもっとも大きく、つぎにAT, A, C6, C2, Zの順となる。

4.4 高温における諸性質の比較

表4は高温における諸性質を本実験結果から求め表示したものである。この表よりわかるようにかたさが半減する温度すなわち半軟化温度はC6が最高で、ZがこれにつづきC2, AT, Aの順に低くなる。この傾向は500°Cの等温軟化曲線から求めた半軟化時間からもうなずけるところである。

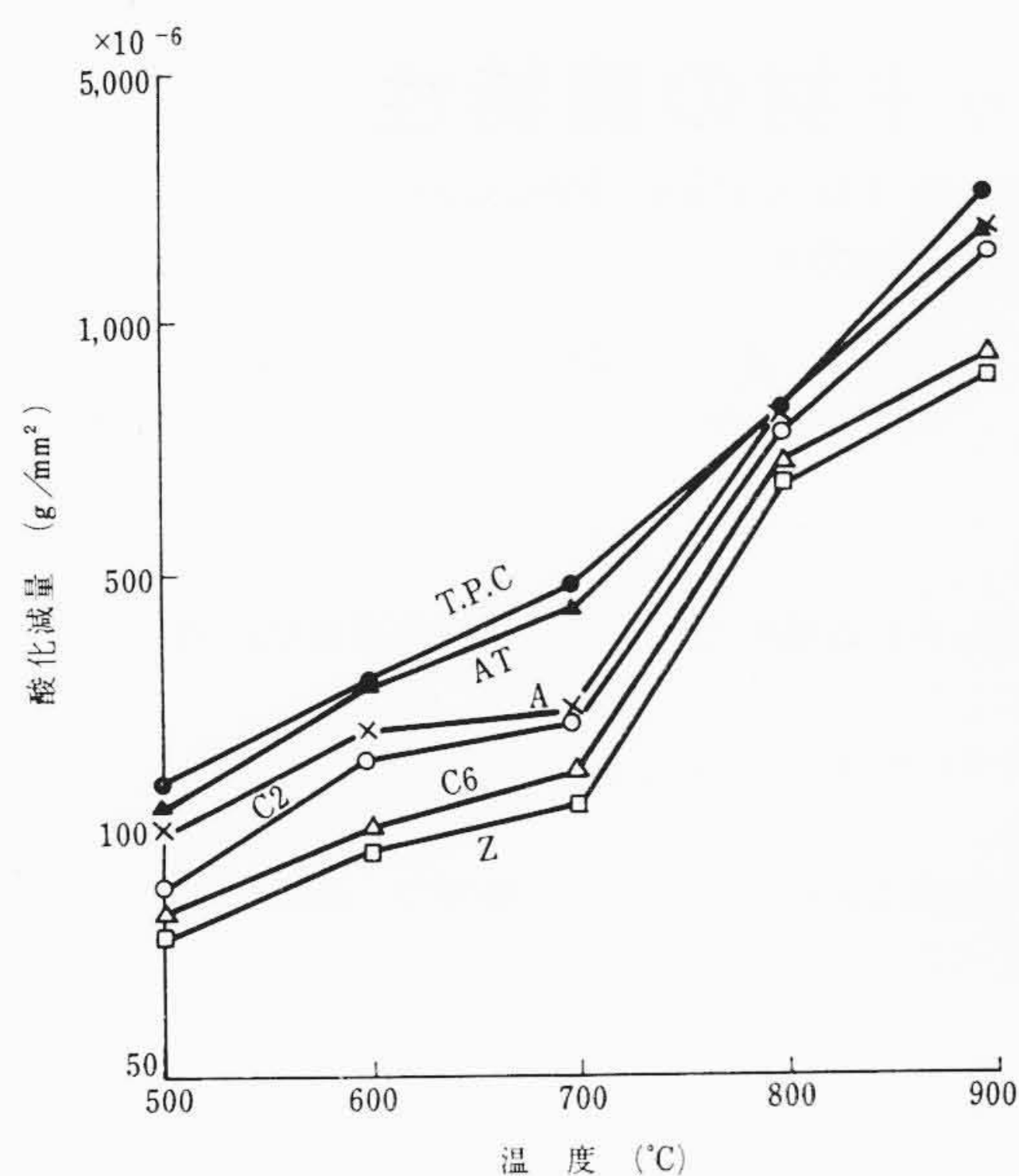


図6 各温度における酸化減量

表4 高温における諸性質の比較

試 番	半 軟 化 温 度* (°C)	半 軟 化 時 間** (s)	耐 酸 化 性***
T. P. C.	250°C	7	VI
A	355°C	3.4×10	IV
AT	440°C	4.4×10^2	V
C 2	550°C	1.5×10^5	III
C 6	615°C	9×10^5	II
Z	610°C	7×10^5	I

(注) * 各温度に 1h 加熱した場合より求めた。
 ** 500°C における等温軟化試験より求めた。
 *** 耐酸化性の良好なものより順位をつけた。

5. 結 言

著者らが実験を行なった Cu-Ag 系, Cu-Te 系, Cu-Cr 系および Cu-Zr 系合金からそれぞれの代表的例として Cu-0.2% Ag 合金, Cu-0.09% Te-0.05% Ag 合金, Cu-0.2% Cr 合金, Cu-0.6% Cr 合金および Cu-0.3% Zr 合金の 5 種を選び, これに比較のため普通電気銅を加えた 6 種の供試材について冷間加工度を一定としそれら合金についてもっとも適当と思われる熱処理を行なった板材ならびに線材について諸性質を比較した。

供試合金の製造はいずれも比較的容易であるが, 特に Cu-Ag 合金がもっとも容易である。これに対し Cu-Te-Ag 系合金は高温からの焼入れを必要とする。また Cu-Cr 系および Cu-Zr 系合金は, 焼入れ, 焼戻し処理を必要とする。特に Cu-Cr 系合金は溶体化処理

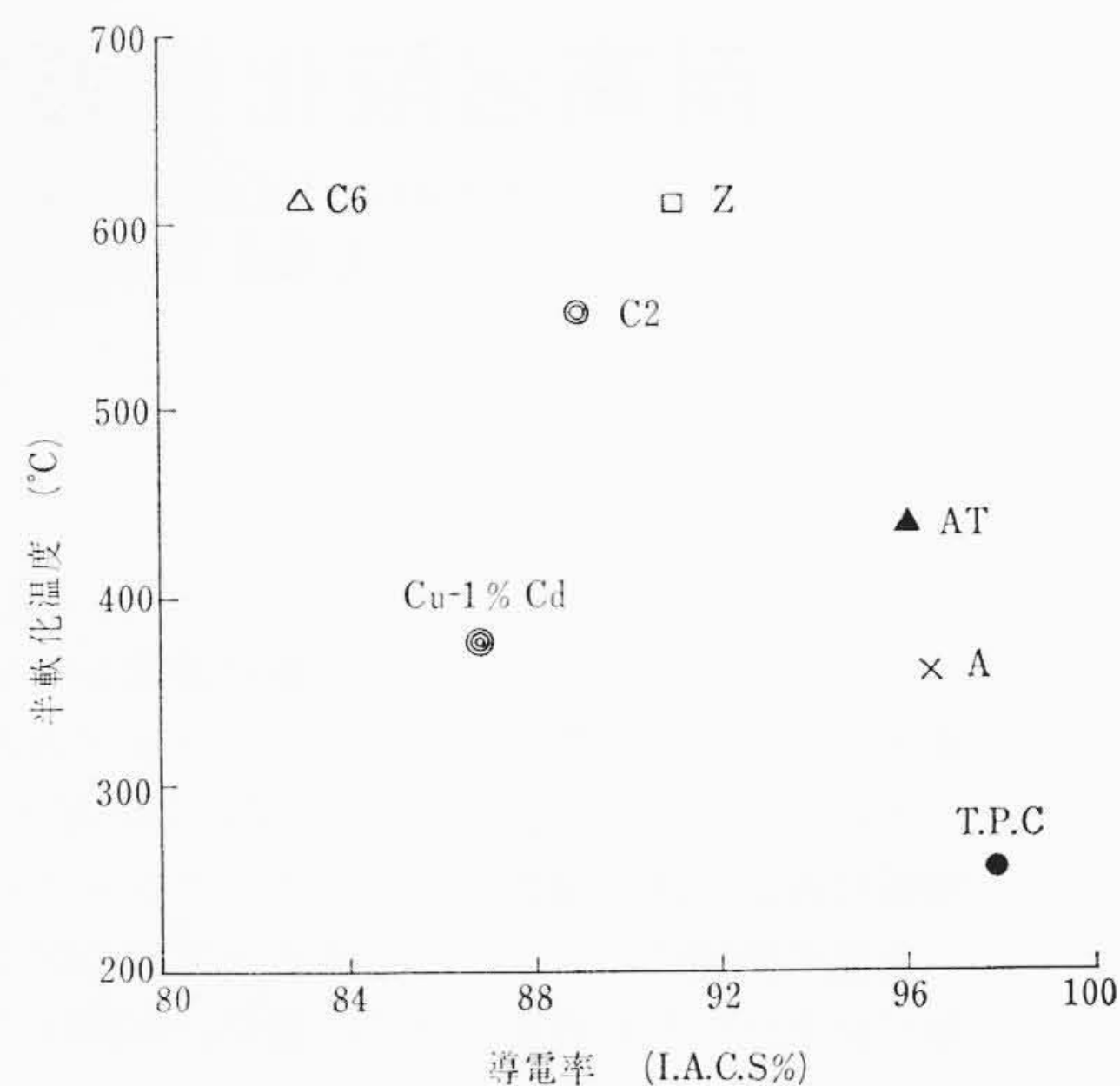


図7 半軟化温度と導電率との関係

温度を高くしなければ時効硬化性が良好とならず, この処理温度がその合金の融点に近いこと, 母合金の製造の困難さが製造上の難点である。これに対し Cu-Zr 系合金は Cu-Cr 系合金に比べて耐熱性は同等で導電率にすぐれ製造は容易である。

耐熱性高導電用銅合金としてもっとも必要な諸性質は, 軟化温度の高いことおよび導電率の良好なことであるので, これら合金について導電率と半軟化時間との関係を求めてみると図7のようになった。この図において Cu-1% Cd 合金に関するデータは, 参考のため石川氏ら⁽⁹⁾の 70% 冷間加工したを材料の等時軟化曲線より推定して求めたものである。

大体の傾向としては, 著者らが実験した合金群においても導電率の高いほど半軟化温度は低くなっているが, これは定性的な観点に立つものである。詳細にながめると A に対し AT はその導電率はあまり変化なく半軟化温度が 100°C くらい高いことおよび Z は C6 に対し, 半軟化温度は同等であるが導電率が良好であることがわかる。

終わりに臨み本研究にご協力いただいた研究部 4.1 系の各位に深甚な謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- (1) 山路: 日立評論, 別冊-15, 27 (昭 31-10)
- (2) 山路: 日立評論, 40, 543 (昭 33-4)
- (3) 栗本, 飯塚: 日立評論, 別冊-9, 125 (昭 30-3)
- (4) 飯塚, 栗本, 山路: 日立評論, 別冊-11, 105 (昭 30-9)
- (5) 山路, 吉田, 森田: 特許番号 250536
- (6) W. Hodge: Trans. AIME, 209, 408 (1957)
- (7) 山路: 日本金属学会昭和 33 年春期大会発表
- (8) V. B. Hysel, T. W. Collier: J. Inst. Metals, 83, 233 (1954-1955)
- (9) 石川, 田中, 沼田: 日本金属学会誌, 8, 94 (昭 19-3)