

導電材料としての銅—クロム合金の諸特性

飯塚 富雄* 栗本 暢夫** 山路 賢吉***

Various Characteristics of Chromium Bearing Copper Alloy

By Tomio Iizuka

Hitachi Research Laboratory

Nobuo Kurimoto and Kenkichi Yamaji

Hitachi Electric Wire and Cable Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

With the progress of electric machinery and equipment the need for superior conductive materials having high mechanical strength has been felt so much these days. The writers' study herein introduced aimed at the development of such metals. In the first stage of their investigation the ageing characteristics and the heat-resisting properties of the copper-chromium binary alloys containing 0.09~0.56% of chromium were studied. The results of the experiment are summarized as follows:

- (1) The hardenability of this alloy was found to be remarkable, reaching the maximum tensile strength after 1 hour ageing at 450~500 °C.
- (2) The effect of cold working before tempering is noticeable; the increase in tensile strength and Vicker's hardness is about 10 kg/mm² and 20 respectively without a sacrifice of electrical conductivity.
- (3) The results of X-ray analysis and the tensile test at high temperatures and softening curve showed that the copper-chromium alloy has higher softening temperature than tough pitch copper and silver bearing copper alloy.
- (4) By the creep rupture test at 250°C, the rupture stress of the alloy for 1,000 hours was determined to be 36~40 kg/mm², much higher value as compared with tough pitch copper.
- (5) As the alloys have very good conductivity and high softening point they are considered suitable for spot welding electrode. The life of electrodes made from these alloys may be much more prolonged than those of electric copper.

〔I〕 緒 言

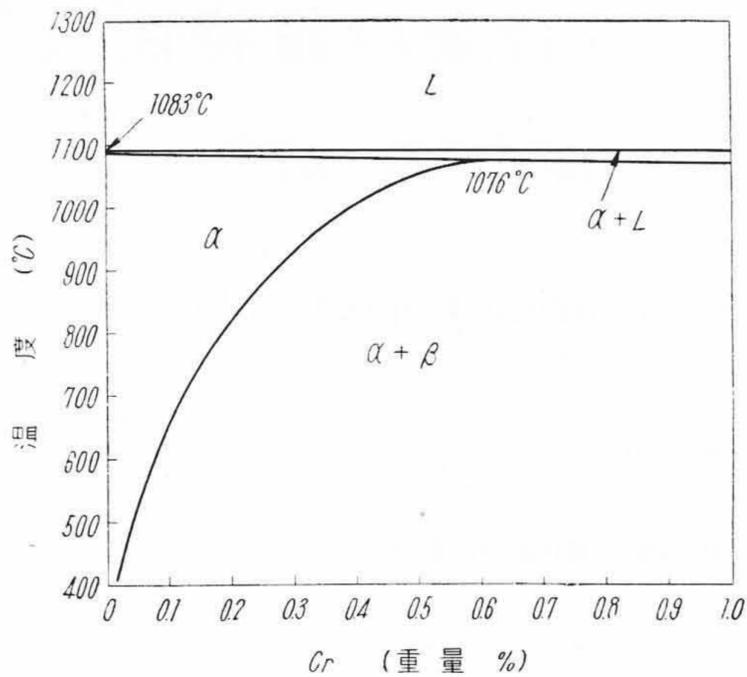
最近の電気機械および絶縁材料の進歩にともなつて、導電材料として従来用いられていた純銅に代つてなるべく導電率を下げないで機械的、熱的諸性質の銅よりすぐれた合金が強く要望されている。このような状勢より日立製作所では高抗張力導電合金の研究を進められ、銀入銅とその応用⁽¹⁾に関してはすでに発表を行つた。

Cu-Cr合金の時効硬化性については、古くから M.G.

* 日立製作所日立研究所

** *** 日立製作所日立電線工場

Corson 氏ら⁽²⁾によつて研究されおりて、その後 W.Q. Alexander⁽³⁾, W.R. Hibbard⁽⁴⁾氏らによつて固溶度の温度変化が測定された。第1図(次頁参照)は Cu-Cr 二元系合金の Cu 側の状態図⁽³⁾⁽⁴⁾を示してしたが、共晶温度は約 1,076°C で、この温度における Cr の固溶限は約 0.7%、500°C では約 0.05% とされている。すなわち温度による Cr の固溶限の変化がいちぢるしいので、他の時効性合金と同様に時効処理による性能向上が期待される。したがつて古くより多くの研究が発表されており⁽²⁾⁽³⁾、最近では I.M. Goryachov 氏ら⁽⁵⁾, G. Bunge 氏ら⁽⁶⁾が本系合金の加工、熱処理およびその応用に関し



第1図 Cr-Cr 二元系平衡状態図
Fig.1. Equilibrium Diagram of the Cu-Cr Binary System

て報告している。また幸田氏ら⁽⁷⁾⁽⁸⁾はCu-Cr母合金の製法,時効性,電線としての性能および本合金線製法上に焼戻処理法や応力時効法を応用した場合の効果などについて研究を行っており, W. Köster 氏ら⁽⁹⁾は本系合金の時効硬化中における諸性質の変化を硬度,電気抵抗,熱起電力およびX線により詳細な報告を発表している。

ひるがえって本系合金の生産について調べてみると,その熔解,鑄造に幾多の困難があるため,欧米においても第二次大戦以降になつてやつと生産化されたようである。日立製作所においても導電材料としてのCu-Cr合金にいち早く着目し,基礎的研究を行うとともにその量産化の研究を進め,1954年頃よりかなりの生産を行つている。

ここに日立製作所で行つた研究の一端を発表して需要家の御参考に供する次第である。

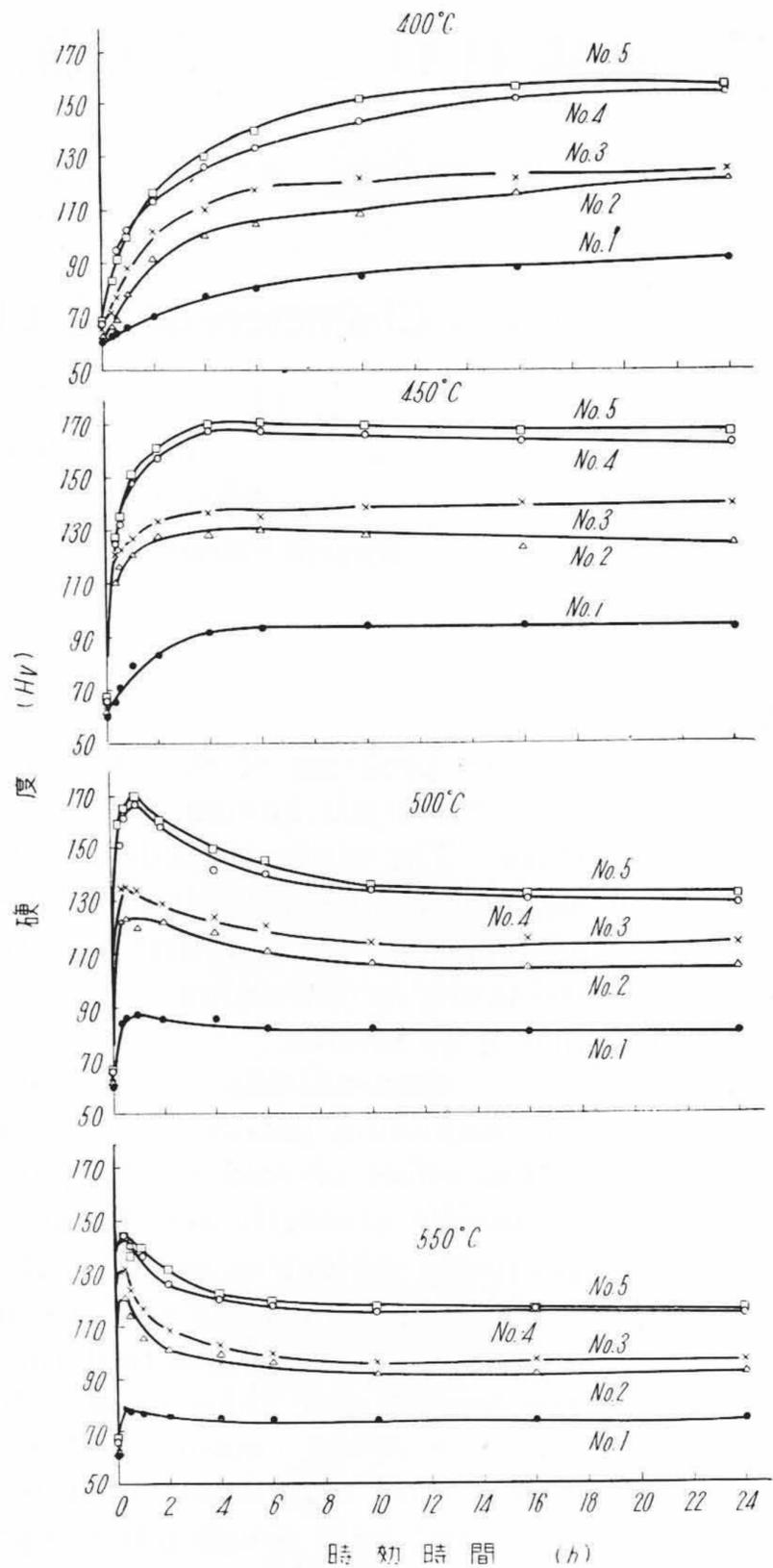
〔II〕時効特性

前述のようにCr-Cu合金は時効硬化性を有しており,適当な時効処理によつて性能が向上する。そこで筆者らは時効の諸条件を検討するため,および従来あまり知らない時効性におよぼす添加Cr量の影響をあきらかにするため,第1表に示したような5種類のCu-Cr合金を同一条件で熔製して各種試験に供した。

実験としては上記の試料を用いて,まず熔体化処理後時効させた場合の各種性質の変化を調べ,つぎに熔体化処理と時効処理の間に冷間加工を行つた場合の効果について検討を加えた。

(1) 時効による諸性質の変化

10 mm角棒の各試料を用いすべて1,030°C×1h 熔体化処理をほどこし,時効処理の温度および時間を変化さ



第2図 種々の温度における時効曲線
Fig.2. Aging Curves at Various Temperatures

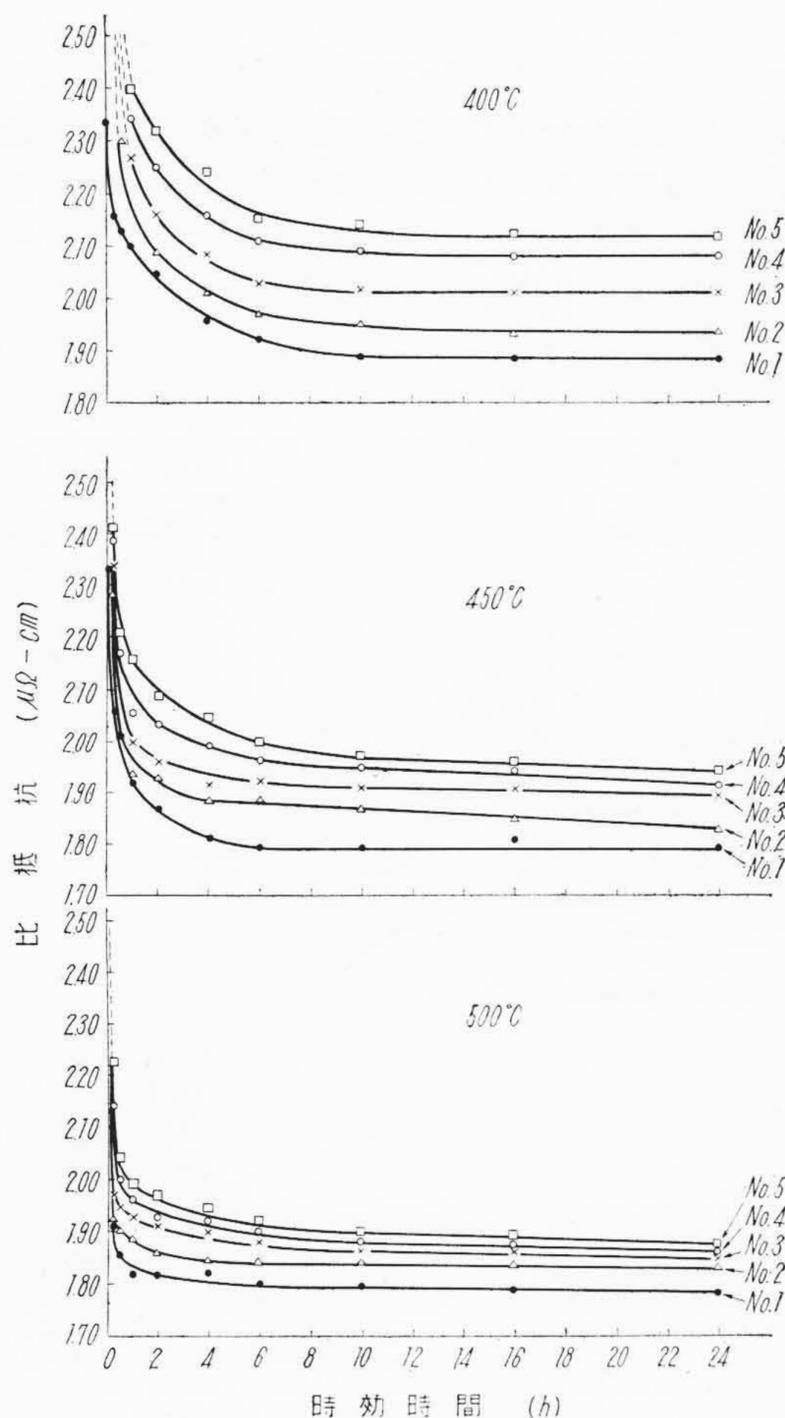
第1表 供試材の化学成分
Table 1. Chemical Composition of Specimens Prepared

試番 (No.)	Cr (%)
1	0.09
2	0.23
3	0.30
4	0.45
5	0.57

せた場合の硬化過程を調べた。時効温度は400, 450, 500および550°Cの4段階とし,時効時間は15分より24時間までとした。なお硬度測定にはピッカース硬度計(荷重:10 kg)を使用した。第2図はその実験結果を示す。

400°C 時効の場合には各試料とも、時間の経過とともに硬度を増加しており、10~24時間附近で最高硬度に達している。また Cr 量の多い程硬化度も大きいことがうかがわれる。450°C 時効では 400°C の場合より硬化速度は早く、ほぼ 4 時間ぐらいで最高硬度に達し、その値も 400°C の場合の最高値に比べて高くなっている。500°C 時効の場合には硬化は 450°C の場合より一段と早くなり、その硬化曲線は尖頭極大形で約 1 時間で最高硬度に達し、各試料ともその最高値はほぼ 450°C の場合と同程度である。550°C 時効の場合には最初からオーバー・エージング (Over-Aging) の状態で、時効時間とともに軟化の一途をたどる。

つぎに同様な時効処理条件による電気抵抗の変化を 1 mmφ の線材を用いて実験した。第 3 図にその場合の実験結果を示す。電気抵抗の時効による変化過程は各温度



第 3 図 種々の温度における時効による比抵抗の変化

Fig. 3. Change in Specific Resistance during Aging at Various Temperatures

とも時間の経過にしたがって最初急激に、以後ゆるやかに低下し、ある時間後には準平衡状態に達している。この場合の抵抗値は温度の低い程高く、また Cr 量の増加により抵抗値も高くなっている。

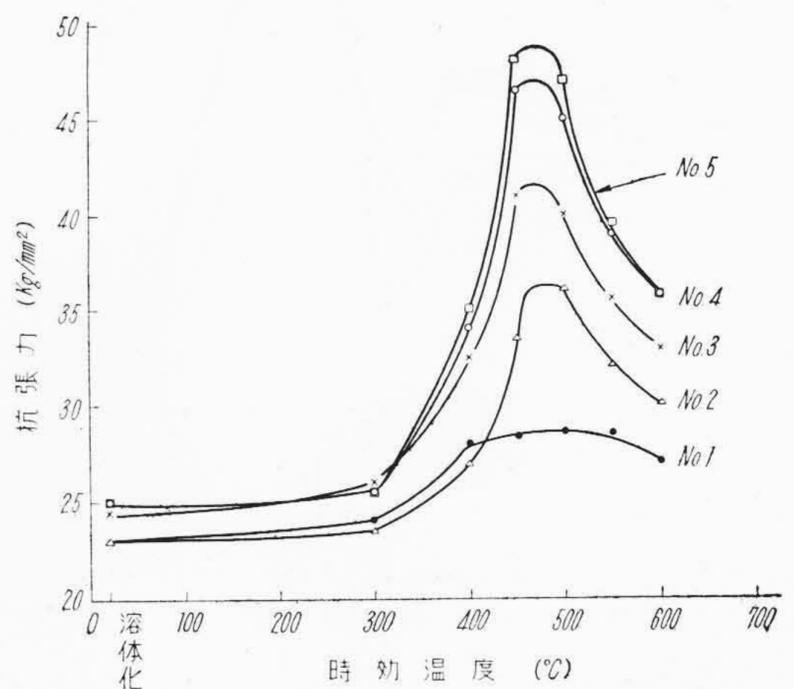
第 4 図は 300, 400, 450, 500, 550 および 600°C の各温度に 1 時間時効処理をほどこした 1 mmφ の線材の抗張力について実験した結果を示す。この図よりわかるように 450°C または 500°C 時効の場合に抗張力は極大値を示して、やはり Cr 量の増すにしたがって高い値になつている。

(2) 冷間加工の効果

時効硬化性の合金において冷間加工を時効処理の途中に適当に配することによつてその性能が向上することはよく知られているところで、Be-Cu 系合金、コルソン系合金、Cu-Fe-P 系合金などには有効に用いられており⁽¹⁰⁾、また Cu-Cr 合金についても幸田氏ら⁽⁸⁾により機械的性能の向上が報告されている。

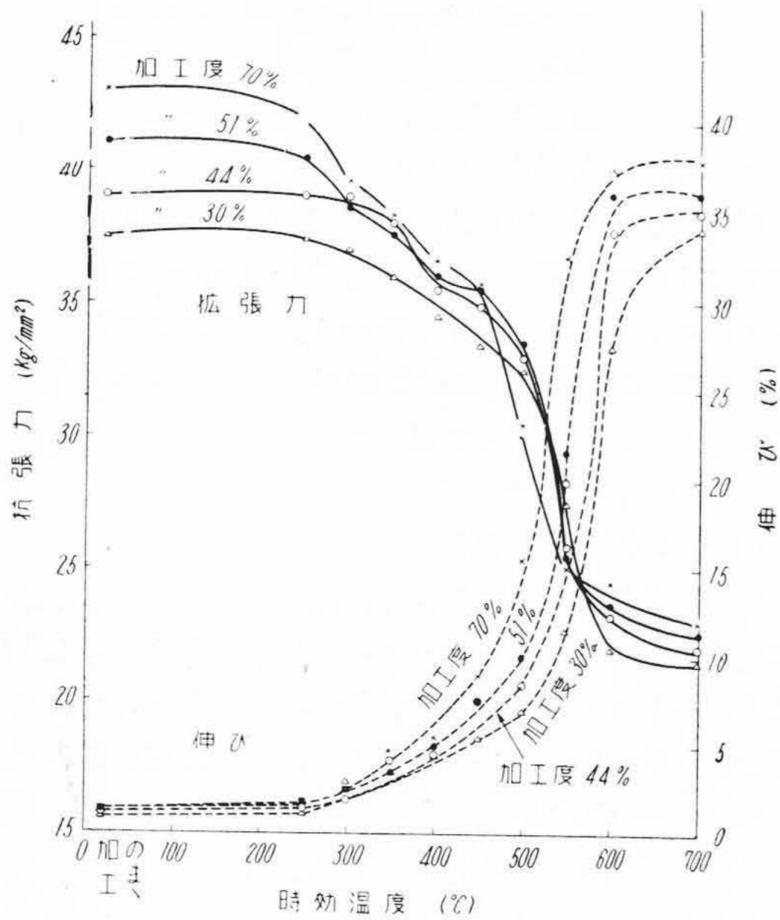
筆者らもこの点を確認するために前記各試料を使用して熔体化処理後の冷間加工の効果調べた。試料は 9 mmφ に鍛造し、伸線途中において適当な線径で 1,000°C×1h 熔体化処理を行い、その後冷間伸線によつてそれぞれ 30, 44, 51 および 70% の各加工度で最終的に 2 mmφ の線材に仕上げた。これらを 250°C より 700°C まで 50°C 間隔に各 1 時間時効し諸性質を測定した。

第 5 図 (次頁参照) および第 6 図 (次頁参照) はこれらの測定結果中の代表的な例としてそれぞれ試番 1 と 5 の試料の機械的性質におよぼす時効前の加工の影響を示した。試番 1 の場合は焼鈍による軟化のため硬化は見ら



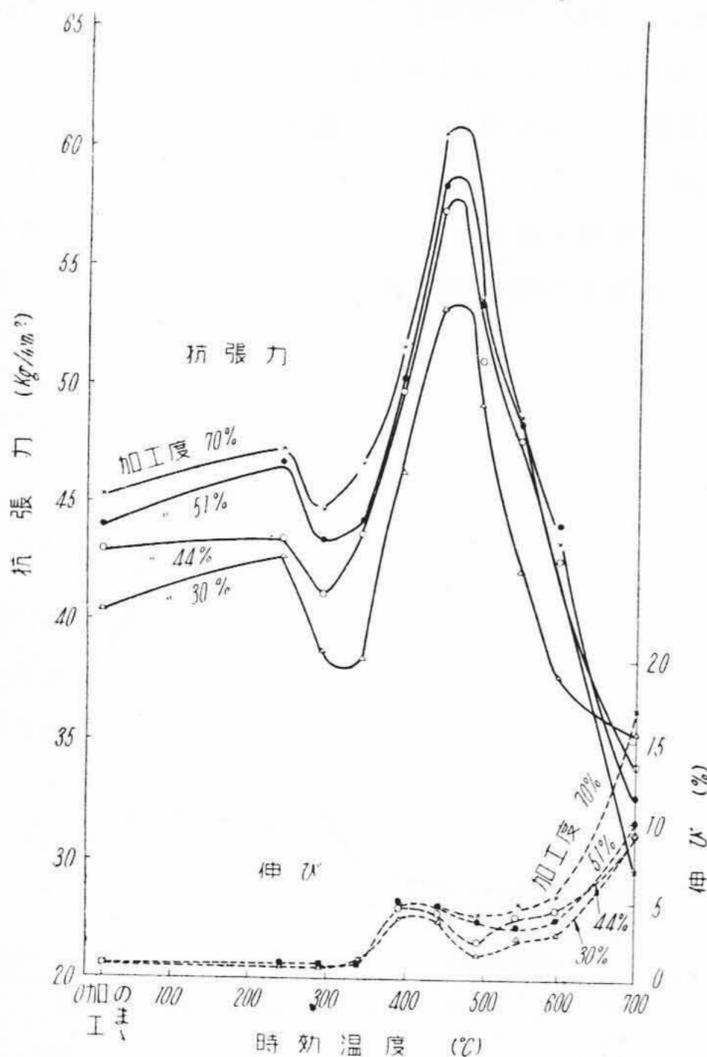
第 4 図 1 時間時効による抗張力の変化 (Cu-Cr 合金)

Fig. 4. Variation of Tensile Strength with Aging Treatment for 1 Hour (Cu-Cr Alloys)



第5図 抗張力、伸びにおよぼす冷間加工の影響 (試番 1: Cr 0.09%)

Fig.5. Effect of Cold Working on the Tensile Strength and Elongation of the Cu-0.09 Cr Alloys



第6図 抗張力、伸びにおよぼす冷間加工の影響 (試番 5: Cr 0.57%)

Fig.6. Effect of Cold Working on the Tensile Strength and Elongation of the Cu-0.57% Cr Alloy

れないが、その他の試料では試番5の試料と同様に450°Cの時効温度で最大になる析出硬化による抗張力の山が観察される。伸びもまたこの点で若干回復している。

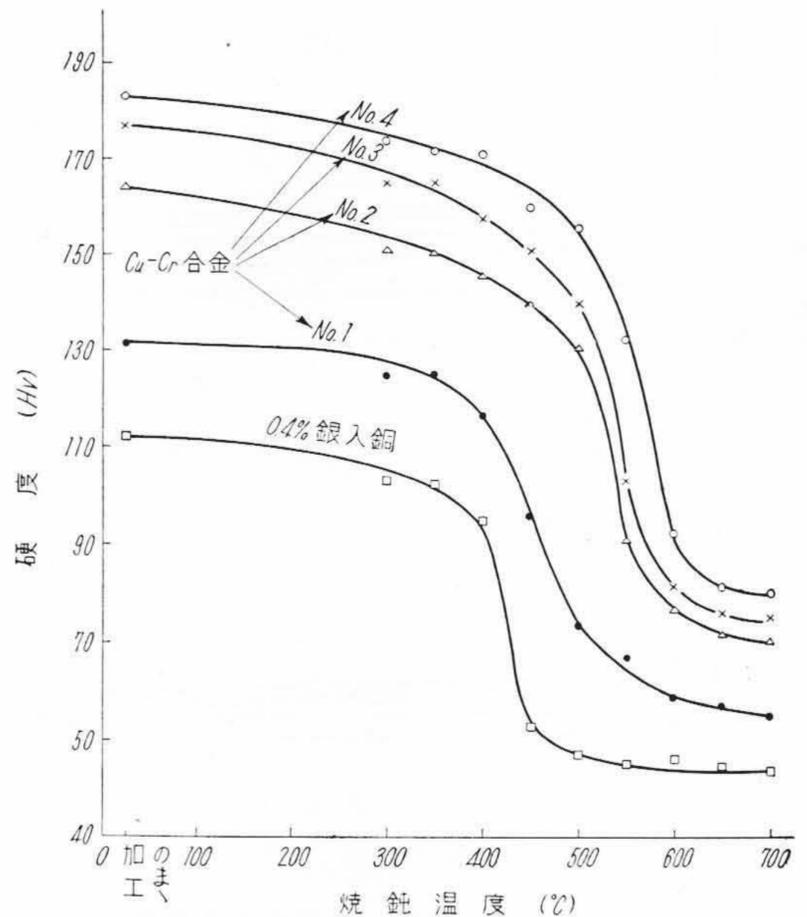
上述の実験結果から熔体化処理後の加工によつて時効の際β相の析出が促進されることがわかり、またこの範囲の加工度の変化では加工度の増加するにしたがつて時効後の機械的強度が増し、熔体化処理後の冷間加工は性能向上に非常に効果的であることがわかつた。

[III] 高温特性

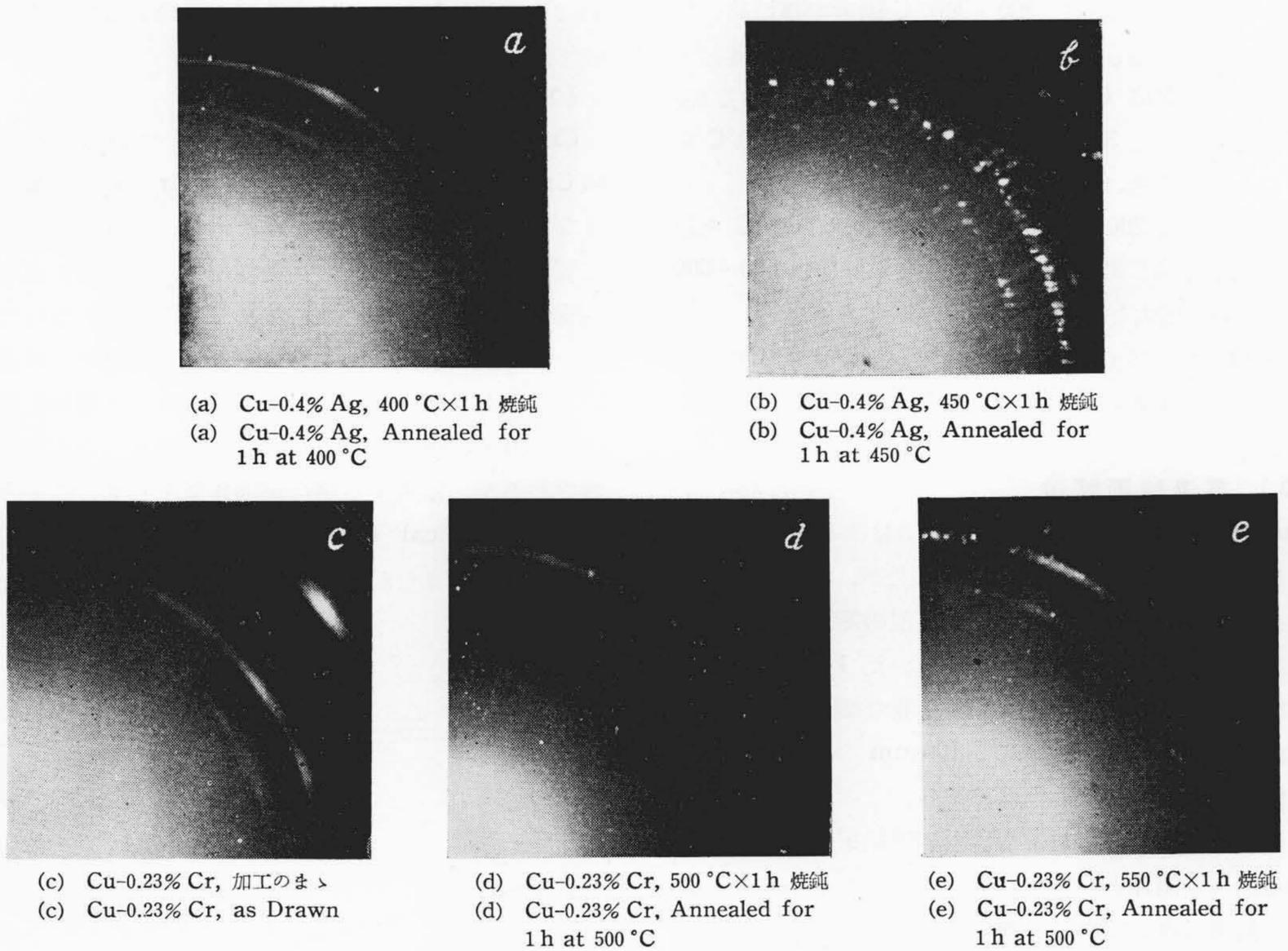
Cu-Cr合金はBe-Cu合金などと比較して時効温度が高いので耐熱性がすぐれていることがわかる。この点を検討するために軟化試験、高温引張試験ならびに高温破断試験を行った。

(1) 軟化試験

試料としては前記の試番1, 2, 3および4と比較のため0.4%銀入銅を使用した。Cu-Cr合金試料は2.85mmφの線を1,000°C×1h熔体化処理しその後51%冷間伸線して2mmφの線とし、ここで450°C×1h時効を行い、さらに75%加工して1mmφの線とした。また銀入銅は40%加工して1mmφの線とした。これら試料を300°Cより700°Cまで50°C間隔に各1時間焼鈍し、軟化状態を硬度測定によつて調べた。焼鈍は温度および時間の適正を保つため低温塩浴槽を自動温度調節計で制御して使用し、硬度測定には明石製微小硬度計(荷重, 500g)を用いた。



第7図 1時間焼鈍による軟化 Fig.7. Softening due to Annealing for 1 Hour



第8図 Cu-Ag および Cu-Cr 合金の X線写真

Fig.8. X-Ray Photographs of Cu-Ag and Cu-Cr Alloys

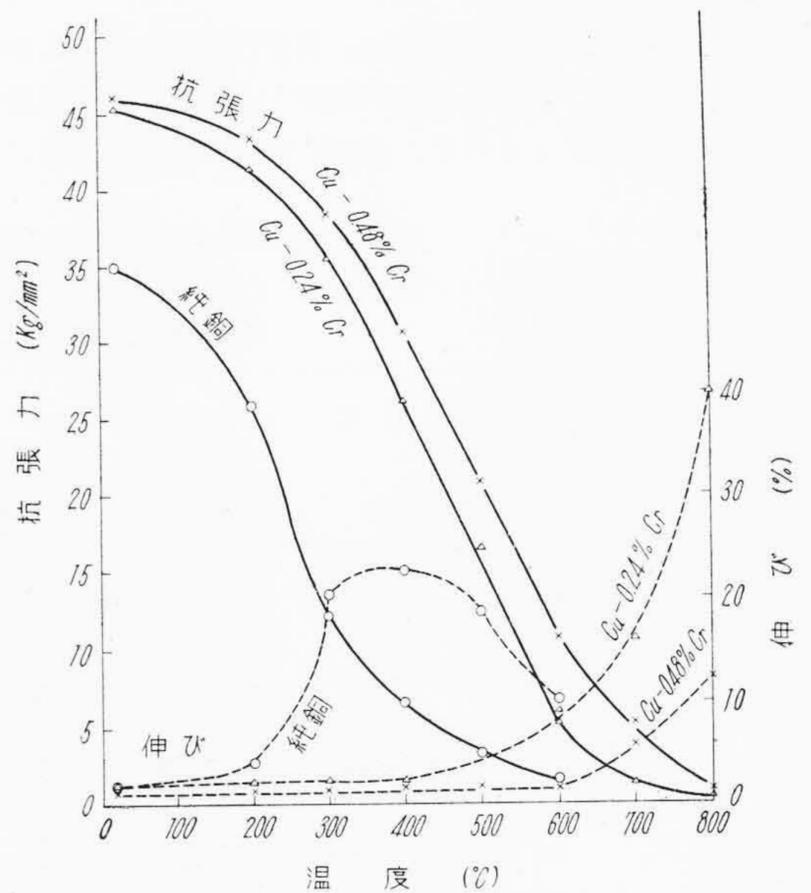
第7図はこの場合の実験結果を示したもので、試番2~4は500°Cまでは急激な軟化が起らず、その軟化温度は純銅、銀入銅に比べていちぢるしく高いことがうかがわれる。

なお上記の点を確認するためにこれら焼鈍試料の再結晶状態をX線廻折写真で観察した。第8図はその代表的なもので0.4%銀入銅は450°Cで完全に再結晶しているが、試番2のCu-Cr合金(Cr:0.23%)は500°Cではほんのわずかな再結晶組織が見出される程度である。

(2) 高温引張試験

Cu-Cr合金と純銅との高温における機械的性質を比較するため常温より800°Cまでの各温度で引張試験を行った。合金試料は熱間加工によつて7mm厚とし、1,000°C×1h熔体化処理した後冷間圧延し、450°C×3h焼戻し冷間圧延して1mm厚とした条物である。なお純銅は冷間圧延により同じ板厚としたものである。供試片は長さ500mm、幅10mm、厚さ1mmで標点距離は250mmであり、実験値としては2~3本の平均値をとつた。

第9図はこの場合の実験結果を示す。図からわかるようにCu-Cr合金、純銅ともに温度が高くなるにしたがつて抗張力はいちぢるしく減少する。温度による抗張力



第9図 種々の温度における抗張力、伸びの変化

Fig.9. Change of Tensile Strength and Elongation at Various Temperatures

の低下度は純銅の場合は 250~300 °C 附近で再結晶のため急激に軟化する。これに対し Cu-Cr 合金は温度とともに抗張力は 200 °C 附近よりほぼ直線的に低下するが、純銅に比較すると 3~4 倍の値を示す。ただし 600 °C をこえると両者の差は接近する。

純銅の伸びは 200 °C 附近から回復し始め 500 °C を超えると低下しはじめるが Cu-Cr 合金の伸びは 500~600 °C 附近から増大し始める。

以上 (1) および (2) の結果よりわかるように Cr を少量添加すると Cu の耐熱性をいちぢるしく向上させることがわかる。

(3) 高温破断試験

Cu-Cr 合金は軟化点が高く高温における機械的性質が良好なことについてはすでに述べたが、さらに実際の導電材料としての使用状態に近い高温破断強度を測定した。試料は前記軟化試験において用いた 1 mmφ の線材を使用し、試験機は 6 本同時測定可能な簡易破断試験機を用いた。なお炉内の試料長は 100 mm である。また炉内の温度変化は ±3 °C 程度である。

第10図は 250 °C における破断試験結果を破断応力と破断時間との関係として示した。図よりわかるように長時間の荷重に対してもその機械的強度はほとんど低下せず、1,000 時間の破断応力は 36~40 kg/mm² で純銅に比べてきわめて強いことがわかる。

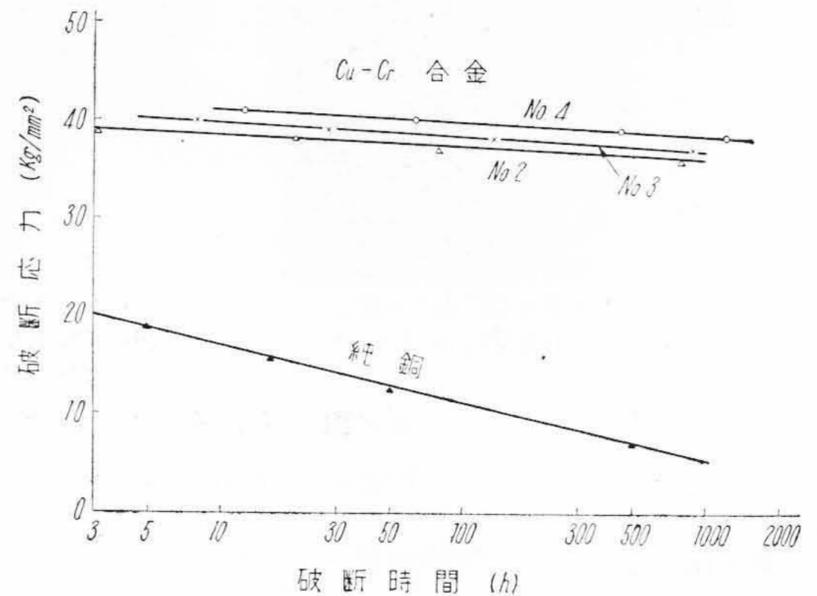
[IV] Cu-Cr 合金の応用

Cu-Cr 合金を量産し、これをコンミュテーターバー、スイッチバー、抵抗熔接電極材、真空管材料など各方面に応用する場合、上記の基礎的研究とともにその製造過程が問題となってくるので、本項においては製造過程に

おける性能比較ならびに点熔接電極材としての性能について述べる。

(1) 製造過程における性能比較

Cu-Cr 合金の実際製品化にあつての最大難関は金属 Cr 表面の強固な酸化被膜および Cr に対する酸素の大きな親和力を打ち破つていかに均質、良好な鑄塊を大量に製造するかにある。日立製作所ではこれらの点を一応克服して製品を出すことに成功しているが、さらにその後の加工、熱処理条件も実験室における場合とは違っている。(11)たとえばその熱処理工程において熔体化処理には 1,030~1,050 °C がその特性を発揮するのに最適の温度であるが、量産する場合現場作業としてこのような臨界温度 (Critical Temperature) ではとかく熔損のおそれがあり、また結晶粒粗大化の危険がある。したがつ



第10図 Cu-Cr 合金と純銅の高温破断試験結果 (試験温度: 250 °C)

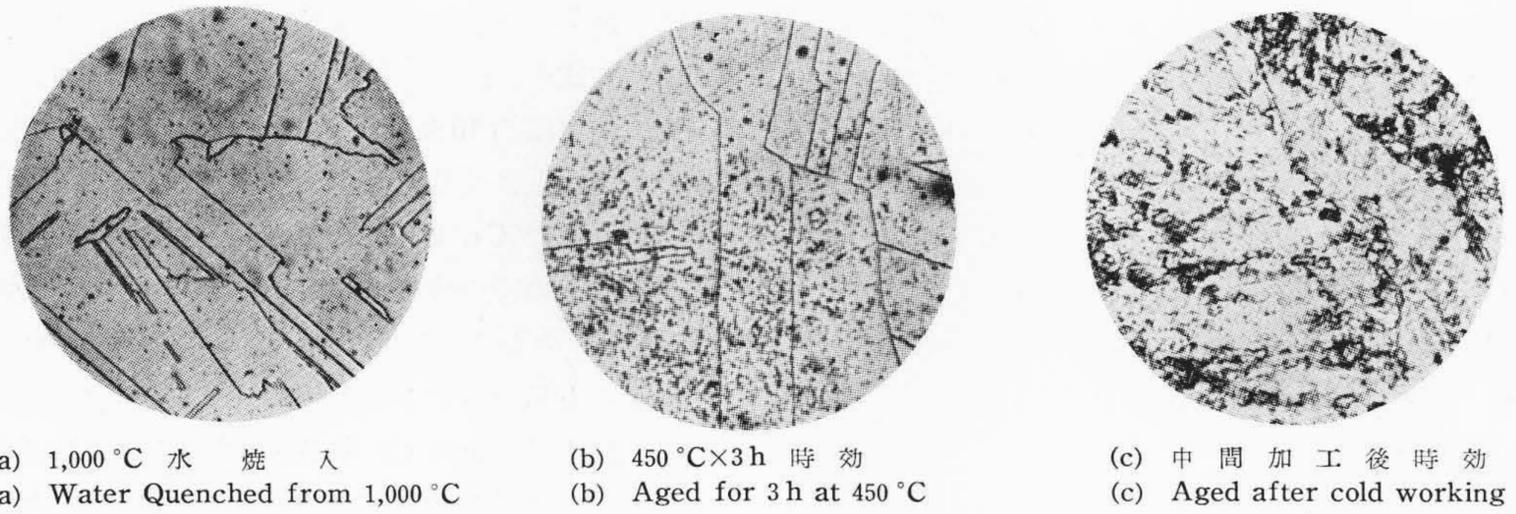
Fig. 10. Results of Rupture Test on Cu-Cr Alloys and Tough Pitch Copper at 250 °C

第2表 Cu-Cr 合金の加工過程における性能の変化

Table 2. Change of Various Properties on the Cu-Cr Alloys on Working Process

測定状態	抗張力	伸び	硬度	導電率
	(kg/mm ²) 10 20 30 40 50 60	(%) 10 20 30 40 50 60	(Hv) 40 60 80 100 120 140 160 180	(IACS %) 10 20 30 40 50 60 70 80 90
HW-CW	[Bar chart]	[Bar chart]	[Bar chart]	[Bar chart]
HW-CW-Q	[Bar chart]	[Bar chart]	[Bar chart]	[Bar chart]
HW-CW-Q-CW	[Bar chart]	[Bar chart]	[Bar chart]	[Bar chart]
HW-CW-Q-CW-T	[Bar chart]	[Bar chart]	[Bar chart]	[Bar chart]
HW-CW-Q-CW-T-CW	[Bar chart]	[Bar chart]	[Bar chart]	[Bar chart]

註 HW: 熱間加工 CW: 冷間加工 Q: 水焼入 T: 焼戻
 □ : Cr 0.24%
 ▨ : " 0.48%
 ▩ : " 1.10%



第11図 Cu-0.48% Cr 合金の種々の処理による顕微鏡組織の変化 ×200
 Fig.11. Change of Microstructure on the Cu-0.48% Cr Alloy due to Various Treatment ×200

てこの焼入温度も若干低目にとり温度管理を適正にする必要がある。

鑄塊の熱間圧延，冷間加工はいずれも大して問題にはならない。加工工程の性能管理は英，独で行われているように導電率測定によることが最も効果的であろう。

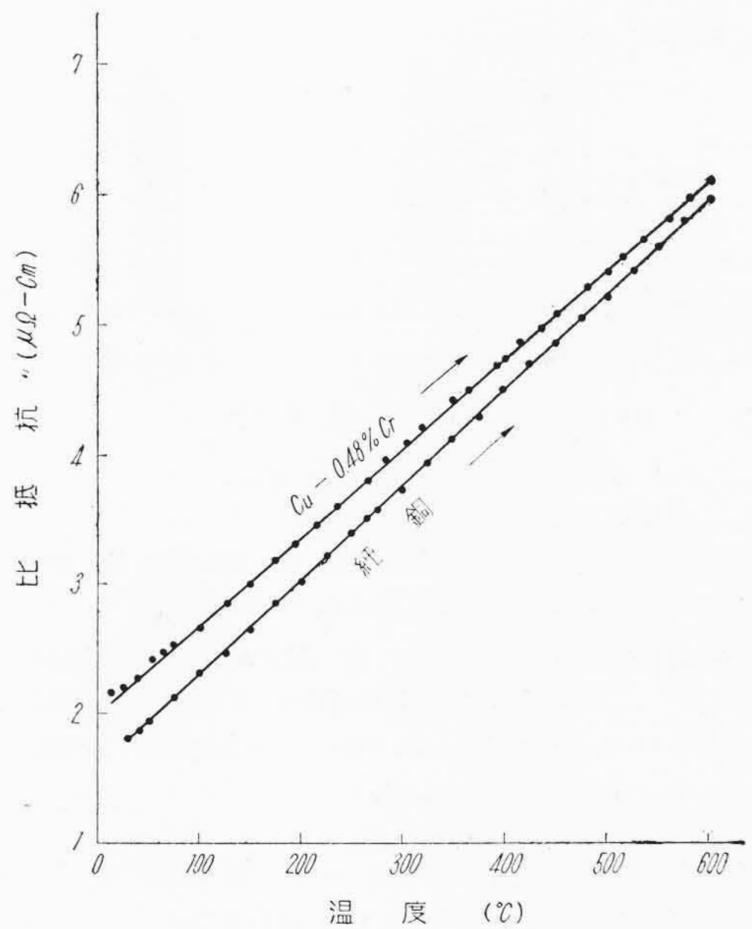
つぎに一例として Cr: 0.24%, 0.48%, 1.10% を含む3種の工業的規模で生産した Cu-Cr 合金についてその加工過程における性能の変化を第2表に示す。この表よりわかるように Cu-Cr 合金の特長は導電率，抗張力ともに良好なことである。

第11図にこの場合の Cu-0.48% Cr 合金について 1,000°C から焼入れた場合(a)とこれを 450°C × 3h 焼戻した場合 (b)，ならびに焼入—加工—焼戻処理をした場合 (c) の顕微鏡組織を示す。この写真よりわかるように 1,000°C から焼入するとほとんど過飽和の α 相のみであるが，焼入温度がやや低いために溶体化が完全に行われず，若干 β 相が残存している。これを焼戻すと β 相の微細な全面的析出が見られる。なお焼入後加工して焼戻処理をほどこした場合は，加工により β 相の析出が促進せられ，組織は前者の場合と異なり析出物は大きく黒斑状となる。

第12図は上記の工業的規模で生産した Cu-Cr 合金 (Cr 0.48%) と比較のため用いた純銅との電気抵抗の温度による変化を示した。図よりわかるように抵抗の温度係数は Cu-Cr 合金の場合が純銅よりも小さく，したがって高温になるほど両者の抵抗の差異は小さくなる。また実験によれば Cr 量が増加すると抵抗の温度係数は小さくなり，たとえば Cr 1.10% を含む Cu-Cr 合金の 600°C における抵抗値は純銅のその温度における値にほぼ等しい。このことは高温で使用する電気機器の部品として本合金が非常に有利であることを示している。

(2) 点熔接電極材としての性能

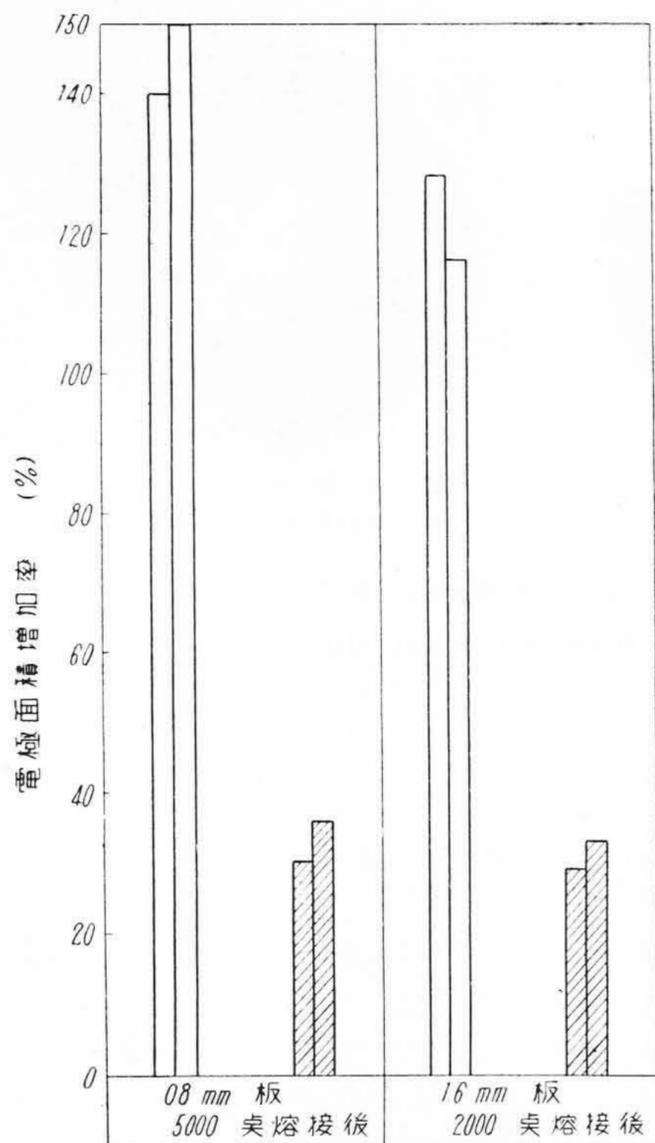
近時熔接作業において抵抗熔接 (点または継目熔接)



第12図 電気抵抗の温度による変化
 Fig.12. Change of Electrical Resistance due to Increases of Temperature

の適用範囲がますます増大して作業の合理化に大きな役割を果している。しかし抵抗熔接作業において電極の磨耗が大きな問題で，電極材としては従来一般に純銅が用いられているが，磨耗および変形が早く整形に手間どり機械稼働率を低下させ，また寿命も短い。諸外国においては電極材の一種として Ampcoloy などの Cu-Cr 系合金が用いられ高性能を発揮している。日立製作所においても Cu-Cr 合金を点熔接電極材として試用し好結果をうる事ができた。

第13図 (次頁参照) は電気銅との電極性能比較の一例で，0.8 mm および 1.6 mm 厚の仕上鋼板をそれぞれ 5,000 および 2,000 点熔接を行つた後の電極面積増加率



(註) 1 □ 電気銅
 ▨ Cu-Cr 合金
 2 □ 中左側は上部電極
 右側は下部電極を示す。

第13図 点溶接電極の磨耗比較
 (日立栃木工場における実測値)

Fig. 13. Comparison of Abrasion on Spot Welding Electrodes (Experimental Results at the Tochigi Works, Hitachi, Ltd.)

を示したものであり、Cu-Cr合金は電気銅に比べてはなはだ良好な電極材料であることがわかる。

[V] 結 言

導電材料としてのCu-Cr合金の諸特性を研究するため主としてCr 0.09~0.57%を含むCu-Cr合金についてその時効特性、高温特性を研究するとともに、実際の製造過程における性能ならびに点溶接電極材としての性能について実験した結果を要約するとつぎのとおりである。

- (1) Cr量の多い程硬度および抗張力は高く導電率は低下している。
- (2) 時効処理にともなう諸性質の変化中抗張力、硬度、電気抵抗の順に変化速度が大きい。
- (3) 300~600°Cの各温度に1時間時効させた場合の実験結果より450°Cまたは500°C時効において抗張力は極大値を示す。

- (4) 焼入—冷間加工焼戻法の処理により焼入—焼戻方式と比較して導電率をほとんど変化させないで抗張力は約10 kg/mm²、ビッカース硬度は約10~20程度向上させることができる。
- (5) 一般にCu-Cr合金は熔体化処理後の冷間加工によりその後の時効処理の場合の析出が促進される。
- (6) Crの少量添加により再結晶開始温度はいちぢるしく上昇することがX線廻析より判明した。
- (7) 軟化試験よりCrを0.23%以上含む場合500°Cまでは急激な軟化が起らず、その軟化温度は純銅、銀入銅に比べていちぢるしく高いこと、すなわち耐熱性の良好なことが判明した。またこのことは高温引張試験結果よりも実証された。
- (8) 250°Cにおける破断試験結果より、本系合金の1,000時間の破断応力は36~40 kg/mm²で純銅に比べてきわめて強いことがわかった。
- (9) 本系合金を工業的に生産する場合Crと酸素の親和力の大きいため多くの困難があるが、適切な熔解、鑄造、熱処理を行うと良好な製品がえられる。
- (10) 本系合金の電気伝導度は高温においては純銅と大体同程度となり高温使用の電気機器部品として非常に有利である。
- (11) 本系合金を点溶接電極用に用いると、電気銅を使用する場合に比べてはるかにその寿命を延長させることができる。

なお我国における本合金の使用はいまだ試験的な範囲を脱しない程度であるが、電極材、特殊整流子片、開閉器部品など漸次その用途が拡大、増加しつつあり近い将来導電材料として相当大量に使用されうる有望な合金であると信じている。終りにのぞみ御指導を戴いた日立製作所日立研究所小野(健二)博士、日立電線工場岩田伸線部長、久本博士に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- (1) 栗本, 飯塚: 日立評論別冊(9) 125 (昭30.3)
- (2) M.G. Corson: Trans. A.I.M.E. 77 435 (1927)
- (3) W.Q. Alexander: J. Inst. Metals 61 93 (1939)
- (4) W.R. Hibbard: Trans. A.I.M.E. 175 283 (1948)
- (5) I.M. Goryachov, E.A. Smirnow: Met. Abstract of J. Inst. Metals, 17 568 (1950)
- (6) G. Bunge, E. R. Honak, W. Nielsch: Z. Metallkunde 44 71 (1953)
- (7) 幸田, 磯野: 日本金属学会誌 16 213 (1952)
- (8) 幸田, 磯野: 日本金属学会誌 17 140 (1953)
- (9) W. Köster, W. Knorr: Z. Metallkunde 45 350 (1954)
- (10) 小西, 樫淵, 榊原: 日本金属学会誌 7 532 (1943)
- (11) V.B. Hysel, T.W. Collier: J. Inst. Metals, 83 233 (1955)