

銀入銅の再結晶に関する研究

A Study on the Recrystallization of Silver Bearing Copper Alloys

山路 賢 吉*

内 容 梗 概

電気機器の発達にともない、耐熱性に富む導電材料の必要性が増大しているが、このためにもつとも多く用いられている銀入銅において、添加する銀が微量の場合の等温軟化曲線をもとめ、これより結晶回復、再結晶に必要な活性化エネルギーおよび添加銀量による軟化温度の変化をもとめた。

得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 微量の銀を電気銅に添加すると、その再結晶温度は急激に上昇するが、その増加度は銀 0.028% (重量) 以下でいちじるしく大きい。

(2) 等温軟化曲線からもとめた再結晶過程の活性化エネルギーは、電気銅では 50,800 cal/mol であるが銀が、0.028% (10 oz/t) 添加されると 74,400 cal/mol となり、いちじるしく増大する。

上述の結果より銀入銅を使用するとき (たとえばトロリ線、整流子片など) その使用目的により適当な銀量をもとめる基礎をうることができる。

〔I〕 緒 言

最近の電気機器の大容量化、高速化にともない、それに用いられる各種の導電材料はその寸法精度において、また導電率および機械的性能において従来のものよりもさらに高度のものが要求されている。また一方機械の温度上昇限度もしだいに高く採るようになり、従来の電気銅では軟化温度が低いため長時間高温で使用されるとその常温の機械的性能を失うに至り、重大な故障の危険にさらされる機会が増大してきた。

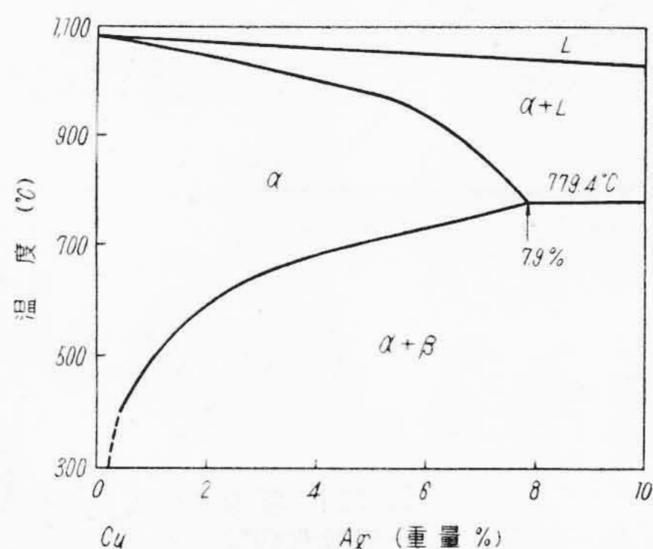
上記のような理由から導電率が電気銅と大差なくかつ電気銅よりも軟化温度が高く比較的高温で長時間使用してもその常温性能を失わない導電材料が要求され過去において種々の銅基合金が発明されているが、それらのうち銀を微量添加したいわゆる銀入銅が現状ではもつとも要求に適し欧米においても相当多量使用されている。

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かさね⁽¹⁾、製品として整流子片、ロータコイル、トロリ線などを製作してすぐれた性能を発揮している。

第1図は C. S. Smith 氏による Cu-Ag 二元系合金の銅側状態図であり⁽²⁾、400°C 以下は不明であるが R. W. Drier 氏が X線分析法で調べた結果として常温では銀の銅に対する溶解度は 0.003% 以下であると述べている⁽³⁾。したがって普通の銀入銅は二相範囲に属するわけであるが、一般的な製造工程をへた微量の銀を含む本供試合金の場合にはその相関係は平衡状態でないから複雑である。それゆえ本系合金の再結晶過程を研究する場合、その固溶体であるかどうかによる再結晶温度の差異が当然かんがえられるが本報告ではこの点には触れないこととする。

電気銅の軟化、再結晶におよぼす微量銀の影響については現在までに数多く報告されている。すなわち J. S. Smart, A. A. Smith 氏らによれば⁽⁴⁾ 1 oz/t の銀は電気銅の再結晶温度を高めないが、2.6 oz/t 銀が入るとその再結晶温度は約 60°C、10 oz/t 入ると約 160°C 高くなる。また V. A. Phillips, A. Phillips 氏らによれば⁽⁵⁾、電気銅の軟化温度は銀 0.01 原子% (6.6 oz/t) 添加まではあまり変化せず、0.02 原子% (12.3 oz/t) 付近から急激に上昇することを見出している。これに対して H. C. Kenny, G. L. Craig 氏らによると⁽⁶⁾電気銅の軟化温度は銀の添加量が 10 oz/t ぐらいまでは、その添加により急激に上昇するが、それ以上添加してもあまり上昇しないということである。

以上のようにごく微量範囲の銀添加量の影響については研究者により差異があり、また銀入銅の再結晶における活性化エネルギーはまだもとめられていないので、これらについて研究を行つた。



第1図 Cu-Ag 二元系状態図
Fig. 1. Equilibrium Diagram of the Cu-Ag Binary System

* 日立電線株式会社電線工場

〔II〕 試料および実験方法

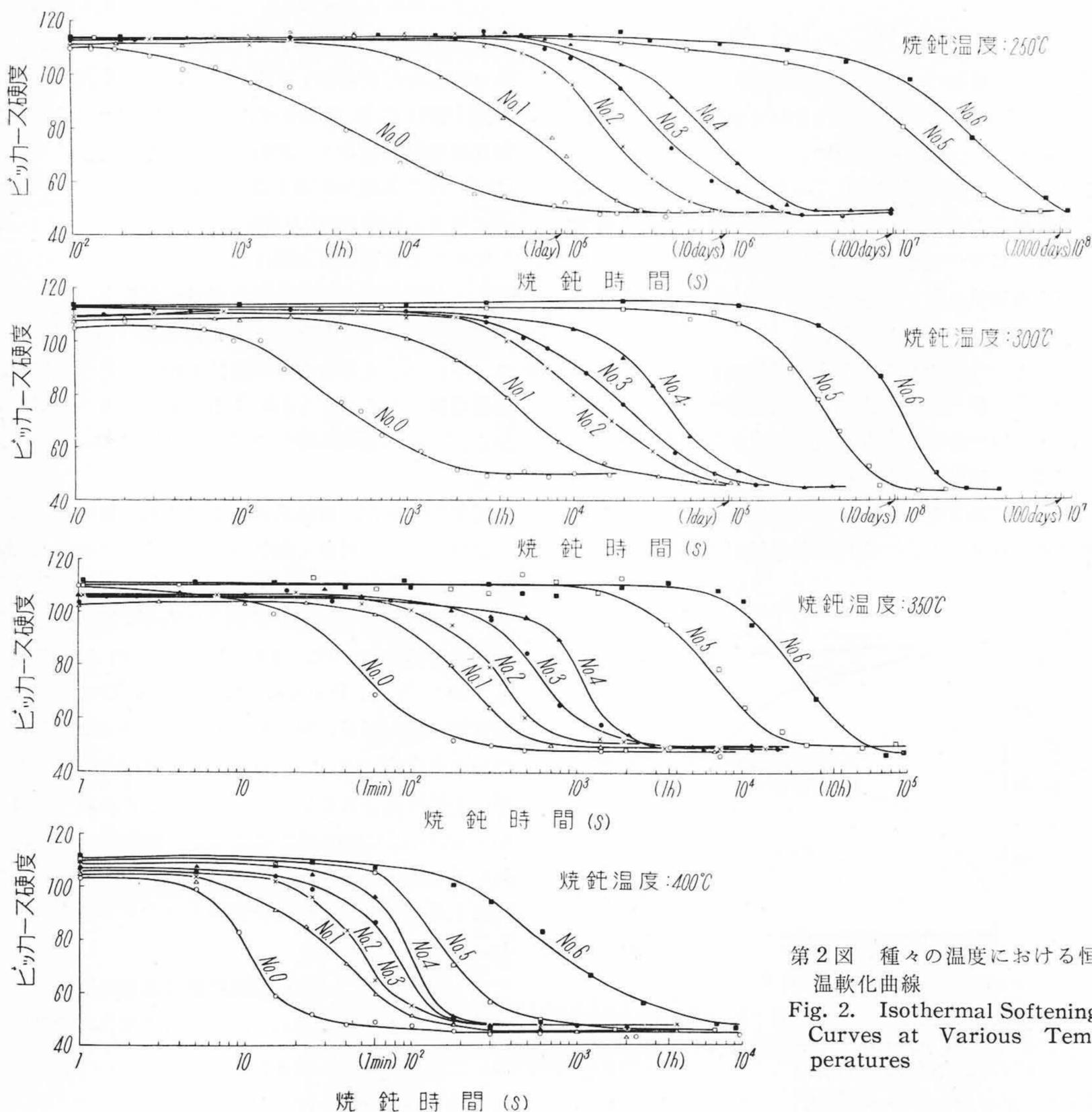
本実験にもちいた試料の熔解には高周波炉をもちい、
第1表 供試合金の組成
Table 1. Compositions of the Alloys Prepared

試 番	銀 含 有 量				
	配 合 値		分 析 値		
	重 量 (%)	oz/t	重 量 (%)	oz/t	原 子 (%)
0	0	0	—	—	—
1	0.014	5	0.012	4.3	0.0071
2	0.028	10	0.028	10.0	0.0165
3	0.042	15	0.041	14.6	0.0242
4	0.056	20	0.051	18.2	0.0300
5	0.140	50	0.134	47.8	0.0788
6	0.282	100	0.280	99.4	0.1650

この場合溶剤は用いながつた。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 10mm×50mm×150mm のもので、偏析のない健全な鑄物を実験に供した。つぎに鑄塊を 850°C に加熱し熱間圧延により7mm厚の板材とし、さらにこれを 800°C で30分間焼鈍した後、2mm厚まで冷間圧延し(加工度:71.4%)、これよりそれぞれ 24mm×15mm×2mm の試片を切りとつた。

第2表 試料作成に使用した電気銅の分析結果
Table 2. Analyses of Tough Pitch Copper Used in the Preparation of Samples

元 素	Au	Ag	Cu	Pb	Ni	Fe	S	O ₂	Bi
分析値 (%)	0.00001	0.0008	99.96	0.0019	0.0006	0.0007	0.0016	0.027	tr.



第2図 種々の温度における恒温軟化曲線
Fig. 2. Isothermal Softening Curves at Various Temperatures

第1表は供試合金の銀配合量およびその分析結果を示したもので、第2表は使用した電気銅の分析結果である。なお使用した銀地金は99.99%の純度で、供試合金の酸素量はすべて0.03%~0.04%の範囲内にあつた。また再結晶速度に対し冷間加工前の結晶粒度がいちじるしい影響をおよぼすことが知られているので⁽¹²⁾ 本実験にいおても冷間加工前の結晶粒度について測定を行つたが、その粒平均直径はすべて約0.04mm~0.05mmで、銀添加による結晶粒の微細化または粗大化はみとめられなかつた。

250°C, 300°C, 350°C および 400°C における等温軟化曲線をもとめるための焼鈍には塩浴炉 (50% KNO₃+50% NaNO₃, 融点: 218°C) をもちい、温度変化は±1°C以内にとどめた。所定時間焼鈍した試片はただちに水焼入れした後、りん酸系の溶液を用いて電解研磨し、明石製の微小硬度計 (荷重1kg, 荷重保持時間20秒) で硬度測定を行つた。なお硬度値としては、3測定点の平均をとつた。

〔III〕 実験結果

第2図は、それぞれ250°C, 300°C, 350°C および 400°C の各温度で No. 0~No. 6 の試料についてもとめた恒温軟化曲線を示す。

これらの図からわかるように、No. 0 すなわち電気銅に比べて微量の銀を含有する No. 1~No. 6 の試料ではその軟化時間がいちじるしく長くなつており、この傾向は銀含有量の増加とともに増大している。また同一組成のものでは焼鈍温度が低いといちじるしく軟化が遅れ、この傾向は銀含有量の増加とともに増大する。なおこの軟化曲線において軟化開始の直前でその硬度が若干高くなる傾向があり、これは銀含有量の多いものであきらかであつた。また焼鈍前の各試料の硬度値はあまり大差なく、本供試組成範囲内では銀添加による硬化は微少であることがわかる。

〔IV〕 活性化エネルギーの算出

一般に金属の軟化過程は、焼鈍時間、温度、結晶粒度および冷間加工度などの因子に支配され、これらについて多くの研究結果が発表されている^{(7)~(13)}。Van Liempt⁽⁷⁾, A. Krupkowski, M. Balicki 氏⁽⁸⁾ らの研究によれば、焼鈍による熱起電力の変化測定結果より焼鈍過程は単純な Rate Process であらわされると述べている。(Single Process Theory) しかしながら M. Cook, T. LL. Richards 氏⁽⁹⁾ はこのような単純な理論は銅の熱処理の場合の硬度変化を説明するには不適當であり、焼鈍過程ではまず結晶の回復が起り、その後再結晶過程

がつづくという二段的な過程をたどるものとかがえて回復ならびに再結晶の場合の活性化エネルギーそれぞれ P および Q を含む式を導出している。(Double Process Theory)

上記のような2種の理論に対し、その後G.W. Brindley 氏⁽¹⁰⁾が種々論議しているが明確な結論はえられてない。しかしN. Thorley 氏⁽¹¹⁾は M. Cook, T. LL. Richards 氏の提出した式を種々検討した結果 P と Q をそれぞれ別個に取り出すことを見出し、 P と Q を M. Cook, T. LL. Richards 氏の実験データよりもとめてそれらはほぼ同じくらいの活性化エネルギーであることを報告している。著者は M. Cook, T. LL. Richards 氏の式にしたがつて本実験結果より $P+Q$ をもとめることとした。なおM. Cook, T. LL. Richards 氏の実験が比較的低い温度で行われたのに対して本実験では250°C~400°Cの高温で行つたので、また軟化前に硬化現象があり、硬度のばらつきも若干あるので回復現象を明確に把握することは困難であつた。

M. Cook, T. LL. Richards 氏⁽⁹⁾は顕微鏡的に観察、算定した再結晶量 x とビッカース硬度との関係をもとめ次式が成立することをみとめている。

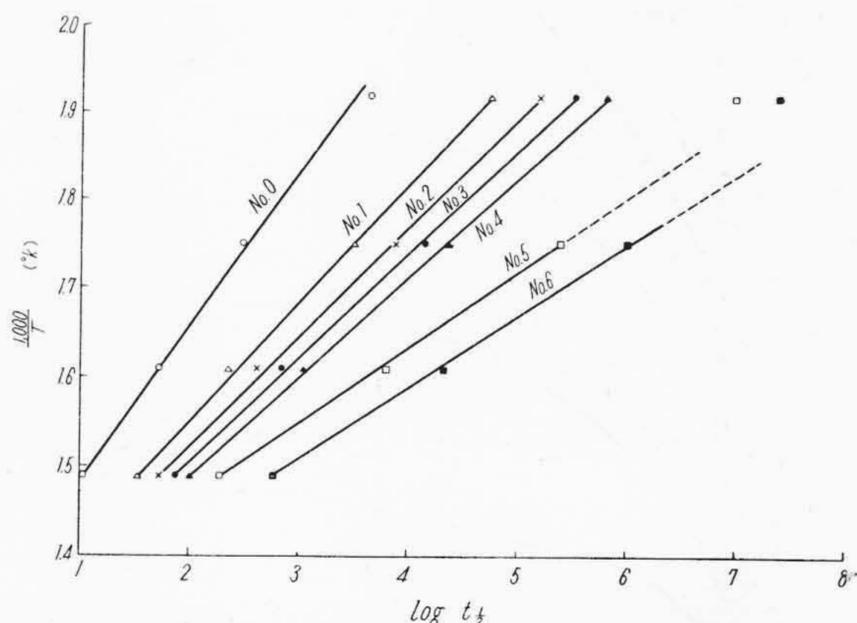
$$x = 0.1 + 0.9 \frac{H_0 - H_x}{H_0 - H_1} \dots\dots\dots (1)$$

ただし H_x : 再結晶量 x の場合の硬度

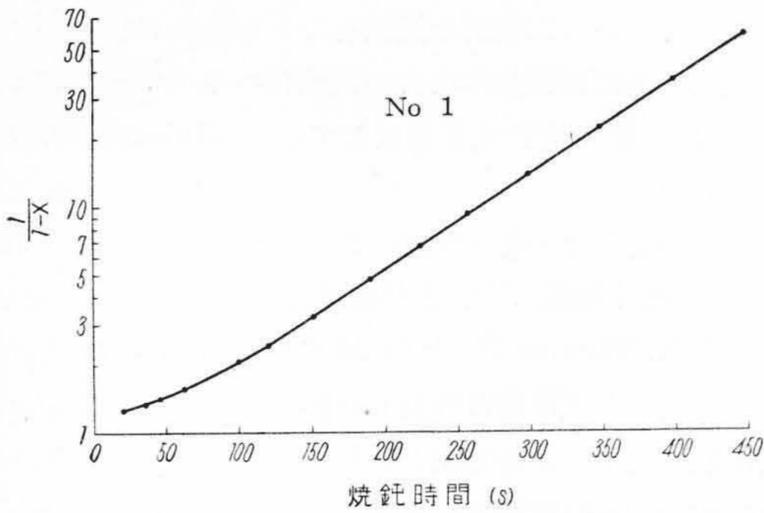
H_0 : 加熱前の硬度

H_1 : 完全に軟化した場合の硬度

したがつて上式を用いて再結晶量 x をもとめることができる。また M. Cook, T. LL. Richards 氏⁽⁹⁾によれば等温軟化曲線をもとめた実験から次式をだしている。

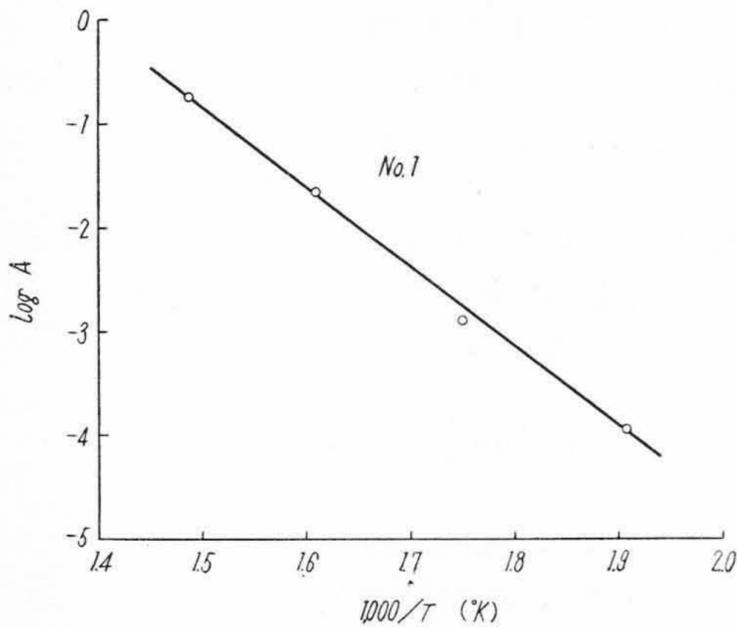


第3図 50% 軟化するに要する時間と焼鈍温度の逆数との関係
Fig. 3. Log. of Half-Softening Time (Log $t_{1/2}$) VS. Reciprocal of Annealing Temperature

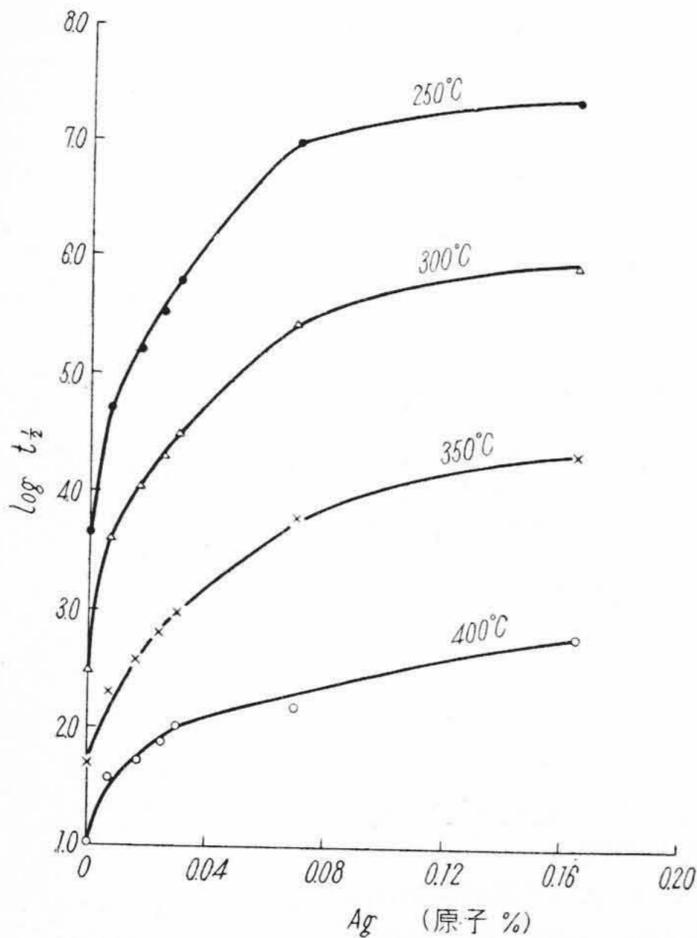


第4図 試料 No. 1 の 350°C における焼鈍時間による $\log \frac{1}{1-x}$ の変化

Fig. 4. Variation of $\log \frac{1}{1-x}$ with Time at 350°C for Sample No. 1



第5図 試料 No. 1 における Log A と $1/T$ との関係
Fig. 5. Relation between Log A and $1/T$ for Sample No. 1



第6図 各温度における銀添加量と $\log t_{1/2}$ との関係
Fig. 6. Relation between Addition Percentage of Silver at Various Temperature

$$\ln t = \frac{1}{2} \ln \ln \frac{1}{1-x} + \frac{1}{2} \ln \frac{2}{C} + \frac{1}{2} \left(\frac{P+Q}{RT} \right) \dots \dots \dots (2)$$

ただし t : 焼鈍時間
 C : 冷間加工度, 初期結晶粒度に関する常数
 T : 絶対温度 (°K)
 R : ガス恒数 (=1.987 cal/°C-mol)

したがって $x=1/2$ となる時間 $t_{1/2}$ の対数と絶対温度の逆数 $1/T$ との関係から $P+Q$ の値をもとめることができる。第3図は 50% 再結晶するに要する時間と絶対温度の逆数との関係を示したものである。この図から $P+Q$ の値をもとめ第3表に示した。

また N. Thorley 氏⁽¹¹⁾ によれば再結晶過程において次式が成立つ。

$$\ln \frac{1}{1-x} = A(t-t_0) \dots \dots \dots (3)$$

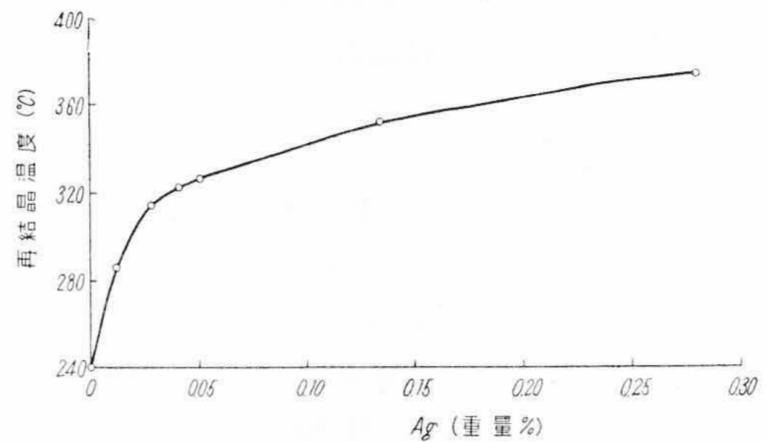
ただし

$$A = a e^{-\frac{Q}{RT}} \dots \dots \dots (4)$$

第3表 再結晶過程から計算された活性化エネルギー

Table 3. Activation Energies Calculated for Recrystallization Process

試 番	活性化エネルギー (cal/mol)		
	$P+Q$	P	Q
0	50,800	22,800	28,000
1	62,800	28,500	34,300
2	72,000	28,000	40,000
3	74,400	29,400	45,000
4	79,800	29,800	50,000
5	108,900	46,400	62,500
6	114,300	45,300	69,000



第7図 電気銅の再結晶温度におよぼす銀の影響
Fig. 7. Influence of Silver on Recrystallization Temperature of Tough Pitch Copper

a : 焼鈍時間に関係ない定数

t_0 : 結晶回復に関する項

(3)式から $\ln \frac{1}{1-x}$ と t の関係をもちいて A をもとめることができる。第4図はその一例で No. 1 の試料の 350°C 焼鈍の場合の関係図である。また (4) 式の両辺の常用対数をとると次式のようなになる。

$$2.3 \times \log A = \ln a - Q/RT \dots\dots\dots (5)$$

したがって $\log A$ と $1/T$ との関係より再結晶のみによる活性化エネルギー Q をもとめることができる。第5図はその一例で No. 1 の試料について $\log A$ と $1/T$ の関係を示したものである。第3表の Q は上記の方法によりもとめたもので、この表よりわかるように微量銀の添加により $P+Q$ ならびに Q の値はいちじるしく上昇することがわかる。なお P の値は $P+Q$ の値から Q を引いてもとめたものである。

〔V〕 銀添加量と軟化時間、温度との関係

50% 再結晶するに要する時間 ($t_{1/2}$) の対数と銀添加量 (原子%) の関係をもとめると第6図となる。この図からわかるように微量の銀添加により軟化時間は 250°C 焼鈍ではいちじるしく大きくなるが、焼鈍温度が上昇するにしたがい電気銅の軟化時間との差は小さくなってくる。この関係曲線の形は Phillips 氏らの実験結果⁽⁵⁾と若干ことなり、かれらの場合は 215.8°C では銀の添加量が 0.01原子% ぐらいまでは $t_{1/2}$ は電気銅とあまりかわらないが著者の場合は 0.01% ぐらい添加するとその $t_{1/2}$ は電気銅にくらべていちじるしく大きくなっている。

第2図の曲線から1時間焼鈍した場合の軟化度と温度との関係をもとめ、その曲線から 50% 軟化した場合の温度をもとめてこれを再結晶温度とすると銀含有量と再結晶温度との関係は第7図のようなになる。この図からもわかるように微量の銀添加により電気銅の再結晶温度は急激に上昇し、その再結晶温度、銀添加量関係曲線は 0.028% 銀付近に折点が存在する。すなわち電気銅の再結晶温度を上昇させるための銀の効果は 0.028% (10 oz/t) ぐらいまでがいちじるしい。

〔VI〕 結 言

電気銅の再結晶過程におよぼす微量銀の影響を検討するため銀 0~0.287% を含む 71.4% 加工した7種の Ag-Cu 合金について 250°C~400°C における恒温軟化曲線をもとめた。その実験結果について要約すると下記のとおりである。

- (1) 微量の銀添加は電気銅の再結晶温度をいちじるしく高めるが、その増加度は銀 0.028% (10 oz/t) 付近までがいちじるしい。

- (2) 得られた恒温軟化曲線より M. Cook, T. LL. Richards 氏の式にしたがつて再結晶過程の活性化エネルギーをもとめると電気銅の場合は約 50,800 cal/mol, であるが、銀が0.012%添加されると約63,000 cal/mol, 0.28% の場合は 114,000 cal/mol となる。

- (3) N.Thorley 氏の式にしたがつて再結晶だけの活性化エネルギーをもとめると電気銅の場合約 30,000 cal/mol であるが、これも微量銀添加により急激に増大する。

なお本実験結果より銀入銅を使用するとき (たとえばトロリ線、整流子片など) その目的により適当な銀量をもとめる基礎をうることができる。

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久本博士、実験に協力された日立製作所日立工場谷口君ならびに当金属係の人々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) C.S. Smith: Trans, AIME. 99 101 (1932)
- (3) R.W. Drier: Ind. Eng. Chem., 23 404 (1931)
- (4) J.S. Smart, A.A. Smith: Trans. AIME. 152 103 (1943)
- (5) V.A. Phillips, A. Phillips: J. Inst. Metals 81 185 (1952~53)
- (6) H.C. Kenny, G.L. Craig: Trans. AIME 111 196 (1934)
- (7) Van Liempt: Z. Anorg. Chem. 195 366 (1931)
- (8) A. Krupkowski, M. Balicki: Revue de Metallurgie Mémoires, 36 21 (1939)
- (9) M. Cook, T. LL. Richards: J. Inst. Metals, 73 1 (1947)
- (10) G.W. Brindley: Report of a Conference of Strength of Solids. 95 (1948)
- (11) N. Thorley: J. Inst. Metals, 77 141 (1950)
- (12) 美馬: 日本金属学会誌 8 635 (1944)
- (13) B.F. Decker, D. Harker: Trans. AIME, 188 887 (1950)

「日立評論」 綴込みカバー

特価1組 ¥ 100 (送料共)

「日立評論」の綴込み用として美しい綴込みカバーを発売致しております。

御希望の方には実費でお願ひ致しておりますから下記に御申込み下さい。

日 立 評 論 社

東京都千代田区丸の内1の4 (新丸ビル7階)
振替口座 東京 71824