無酸素銅のクリープ

Creep of Oxygen-Free High-Conductive Capper

大原秀晴*

内 容 梗 概

4 種類の無酸素銅について窒素雰囲気中で、 $1 \sim 5 \text{ kg/mm}^2$ の定応力で $193 \sim 767^\circ \mathbb{C}$ の温度範囲内で 9 - 7試験を行つた。この結果、塑性においては、真空熔解によるものがすぐれていることが示された。また、結晶粒度の影響についても実験した。データの解析においては、9 - 7曲線を両対目盛にとつた場合は上に凸なる初期の部分と下に凸なる爾後の部分とがあり、本質的には彎曲点をもつた逆 S字状となることを示唆した。これにより後期の部分には潜伏期のあることが考えられ、さらにこの部分はいくつかのそれぞれ潜伏期をもつ曲線群の集りと考えることができるようである。9 - 7曲線を ε - $\varepsilon_0 = Ctn$ で近似した場合には $C = D \exp(-x\sigma) \exp\{-(Q_0 - m\sigma)/RT\}$ であつて、 Q_0 は 39.4 Kcal/molであつた。これは9 - 7が応力依存型速度過程にしたがうもので、その活性化エネルギーは構造敏感量であることを示すものである。

〔1〕緒 言

無酸素銅は真空管用金属材料の一つとしてガラスとの 熔封にさいして用いられる。これは銅はその酸化被膜に よつてよくガラスと接着し,またガラスと熔封後の冷却 過程において,膨脹係数の差によつて生ずる応力に対し て塑性流動を起してこの応力を緩和するためである。こ のゆえに銅の高温における塑性変形は熔封部の設計に際 して問題となる。したがつて,高温において,一定応力

第 1 表 供試無酸素銅の諸試験結果 Table 1. Properties of OFHC Tested

		Α	В	С	v	JIS
抗張力(kg/r	nm²)	18.2	21.9	22.5	20.5	<25
伸	(%)	30~35	46	45	57	>40
酸化膜剥離	試驗	剥離せず	剥離せず	65%剥離	剥離せず	剥離せず
水素脆化	試験	クラック なし	クラック なし	クラックなし	クラックなし	クラックなし

または荷重を加えたときの歪の時間的変化,すなわちク リープに関する特性をしることが必要となる。

無酸素銅のクリープに関しては従来もかなりのデータ があるが⁽¹⁾,融点 $T_m(^{\circ}K)$ の 0.45 以上の温度のデータ はない⁽²⁾。しかるに管球の場合には高温のデータが必要 とされるので、実験を行うこととしたが、そのデータは 熔封後の冷却過程に適用されるのであるから、長時間の クリープ試験は必要とせず、銅に要求せられる性質もク リープしやすいことである点が本実験の一般のクリープ 試験と異る点である。

これらの目的のためには,炉を窒素雰囲気として高温 における酸化を防止し,また大きな伸を測定するのであ るから伸による試験片の断面積縮少に対応して荷重を逓 減せしめ,単位面積当り常に一定の応力が加わるよう荷 重装置を考慮しなければならない。

[II] 試 料

実験に供された無酸素銅は A, B, C および V の 4 種類で, このうち, V は当所において真空熔解により製 作したものである。これらの諸試験結果は第1表の通り である。

全実験を一貫せる試料としては A を用い, ほかはこれと比較するに止めた。分光分析によれば A は Ca,

* 日立製作所中央研究所



第1図 AM の X 線 回 折 写 真 Fig. 1. X-ray Diffraction Pattern of AM

Mg, Si, Al, C および Mn を含み, その量はこの順に 少くなつている。V は化学分析によれば Fe: 0.0004; S: 0.0001; As: 0.0001; Sb: 0.0001 および O₂: 0.0038 %を含む。

結晶粒度の影響を見るために試料は加工のまゝのもの と焼鈍したものおよび二次再結晶によつて結晶粒を粗大 化させたものの3種を用い,おのおのの符号を -F,-M および -C として品種記号 A, B, C または V のつぎに これを附した。すなわち, AM とは A 試料の焼鈍材の 意で,この焼鈍は 700°C×4 hr vac. である。AM は標 準試料として全実験範囲にわたつて用いられたものであ つて,この X 線回析写真を第1図に,顕微鏡写真を第



第2図 AMの結晶粒度 (×60) Fig. 2. Grain Size of AM (×60)





第3図 AM の 顕 微 鏡 組 織 (×400) Fig. 3. Micro Structure of AM (×400)

第	2	表	実	Į	澰	範	ī 囲	
Ta	ble	2.	Range	of	the	Test	Condition	

試験温度(の)(数/mm)	1	2	3	4	5
193					
346					
460		XIIII		XIIII	
568			X		
670					
767		XIIII			

2000 実験された條件



2図および第3図に示した。これによれば本試料の焼鈍 材は再結晶聚合組織をとり、その結晶粒径は 0.05~0.06 mmでほぼ均一であり、酸化物は認められない。



第6図 クリープ 試験設備 Fig. 6. Creep Testing Equipment

試験片寸法は第4図に示すごとくである。

〔III〕 試験装置および方法

窒素気流中で試験を行えるよう,上端をゴム,下端を シリコン・オイルで封じた炉を持つ第5図のごとき試験 機を自作し,除震のためにゴムのダンパーを敷いたコン クリート台上に設置した。その状況を第6図に示す。ま た伸びが大きく,断面積が縮少するので,単位面積あた りの応力を不変とするために Ward & Marriott⁽³⁾の





Time



酸 素 銅 無 プ 0 n IJ



第10図 品種および粒度によるクリープ曲線の相 異 (346°-3 kg/mm²)

D: 第5番目の品種

- Fig. 10. Difference in the Creep Curves of Four Kinds of OFHC and Their Grain Sizes at 346°-3 kg/mm²
 - D: the fifth kind of OFHC



度に保持してより開始し、試験時間は150時間を予定し た。

実験領域は第2表の通りである。

なお,試験片はあらかじめ電解研磨を行つてより,試 験機に設置し,試験終了後ただちに表面を検鏡しうるよ う意図した。

〔IV〕 実 験 結 果

(1) クリープ曲線

第7図は伸一時間曲線の一部を等間隔の尺度で示した もの, 第8図は時間軸の単位を切換えて示したもので ある。全実験結果は第9図に両対数目盛によつて示して ある。

品種および結晶粒度の影響 (2)

第10図に品種および結晶粒度の影響を示してある。

(3) 顕微鏡組織

試験片は試験機に設置する前に電解研磨を行い, 試験 後ただちに検鏡しうるようにし,多数の写真撮影を行つ たが、多少の酸化はまぬがれず、ときにはかなり酸化が

> 進行している場合もあつて, 組織的な結果は えられなかつた。そのうちで、多少興味があ ると思われるものを以下に掲げる。



クリープによる亜 第11 図 結晶粒界の形成 (×400) Fig. 11. Sub-boundaries produced by creeping $(\times 400)$

第12図 双晶の平行な境界 における亡り (×400) Fig. 12. Distortions at the Coherent Grain Boundaries $(\times 400)$



第13図 クリープによる粒 界の移動(×1,250) Fig. 13. Grain Boundary Migration by Creep $(\times 1,250)$

第14図 クリーブ後の粒界 $(\times 3,000)$ Fig. 14. Grain Boundany after Creep $(\times 3,000)$

第11図は亜結晶粒界を示すもので、これ は結晶粒中に白く光つて見える⁽⁴⁾。452℃で 5.18 kg/mm² の応力で 47 時間クリープして 2.3%の歪に達した試験片である。

第12図は 330°C で 1 kg/mm² の応力でク リープしたAC試験片であり、きわめて安定 といわれている双晶の coherent boundary がたがいに亡つているところが見られる。

第13図は 346°C で 3 kg/mm² の応力で 15 時間クリープして2%伸びたVM 試験片の粒 界の移動の模様で,曲線でなく,折線であた らしい粒界が形成されており,これは粒界近 傍の亜結晶粒形成による多角化とも, また写 真の一部にあらわれているように双晶の発生 とも考えられ, さらに検討を要する興味を引 く現象である。

第14図は第13図と同一の試験片のほかの部 分の粒界の電子顕微鏡写真である。

〔V〕 検 討

(1) 品種および粒度

第10図によれば4種類の無酸素銅のうち, 塑性に関しては V がもつともよい。また, 結晶粒度については,二次再結晶を起した粗



大結晶粒Cのものが最大の伸を示している。加工のまま の微細結晶粒Fのものは初めの伸は小さいが以後のクリ ープ速度は大きい。これに反して,焼鈍材 M は初めの 伸びは大きいが以後のクリープ速度は小さい。これはF は試験中に再結晶をおこすからである。またCは一試験 片中に数箇の結晶粒を含むにすぎず,試験温度は粒界に おける変形が全伸中の大きな部分を占めるような温度領 域であるので,試験片によつてはクリープ速度が M よ りも小さい場合もある。

(2) クリープ曲線の形状

第7図からわかるように 10⁻¹~10⁵ 秒にわたるクリー プ曲線を正規の方眼で示すことはきわめて困難である。 そこで、片対数目盛によつて時間軸を、あるいは両対数 目盛によつて時間軸および伸軸を縮尺することが考えら れる。両対数にとつた場合は前掲の第9図、片対数の場 合は第15図のごとくになる。

この2つの場合のクリープ曲線の試験温度または試験 応力に対する依存性を定性的に示すと第16図のごとくに なる。この図からクリープ曲線を両対数または片対数目 盛にとつた場合は本質的には逆S字状になるものである が,応力,温度,伸測定開始の時刻および間隔,さらに 試験時間のいかんによつて,実測された曲線には上に凸 または下に凸のもの,あるいは弯曲点を持つものの3つ の場合のあることがわかる。

第17図にさらにこの逆S字状曲線を分解したものを示 すが、はじめにあらわれるのは上に凸なる曲線1であ り、これは漸次水平に近づき、ある時間を経過したあと は飽和値 ε_0 に達するものと考えられる。逆S字状曲線

プ 酸 素 y 無 銅 0 ク





 $log(\varepsilon-\varepsilon_0)-log t$ 曲線の分解 第19 図 Fig. 19. Decomposition of $\log(\varepsilon - \varepsilon_0)$ -log t Curves into Curves each having Induction Periods Respectively













 $C_0 \ge T \ge 0$ 関係 Fig. 21. Relation between C_0 and T with σ as the Parameter

第22図 Tをパラメータとし た $C_0 \ge \sigma \ge \sigma$ 関係 Fig. 22. Relation between C_0 and σ with T as the Parameter

からこの上に凸になる曲線1を差引けば、初めより暫く の間は伸はきわめて少く,ほとんど時間軸に一致し,曲 線1が飽和するころより漸次上昇して下に凸なる曲線2 があらわれるものと考えられる。従つて第2の曲線はあ る潜伏期間をもつことになる。

Hazlett, Parker は第1の曲線を無視し、この飽和値 に相当する伸の値を €0 として全伸 € より差引き, 第2 の曲線のみを扱つている(5)。筆者が第1の曲線の存在を

指摘したのに対し,かれらはこれを荷重がかゝりきるま での伸であるとした⁽⁶⁾。しかしながら,鉄合金において は,試験時間によつてはには上に凸なる曲線のみで終つ ている場合もあることから,この形状は本質的なもので あると考えられる。

(3) クリープ曲線の構成

いま,第1の曲線は初期にあらわれるのであるから, Parker, Hazlett の所説のごとくこれをクリープ曲線よ り除外することとし,その飽和値 ε_0 を ε より差引いた ものを両対数目盛に入れたものを第18図に示す。第18図 には Parker, Hazlett のデータも上軸および右軸の尺 度で示してある。これによればいずれのデータもほぼ直 線で近似しうるが,実測値はこの直線を中心に上下にう ねつており,これは実験誤差よりははるかに大きい。こ のことから第2の曲線は単一の曲線ではなく,それぞれ 潜伏期をもつた曲線群の集りと考えることができる。あ たかも第19図に図式的に示すごとくである。

このように潜伏期を経たのち、漸次変化を起し最後に 飽和値に達する曲線は歪速度を $\hat{\epsilon}$,時間を t, A, α , kを常数として $\hat{\epsilon} = Ae^{-\alpha t} t^{k}$ の型で書くことができるから クリープ曲線はこれらの曲線群の集りとして $\hat{\epsilon} - \hat{\epsilon}_{0} = \sum_{i} A_{i}e^{-\alpha_{i}t} t^{k_{i}}$ として表現することができる。 デ



ータにこの式を適用した所では適否相半ばするが,計算 はきわめて煩雑となる。

かくのごとき潜伏期は単結晶の場合には報告⁽⁷⁾⁽⁸⁾され ているが、いまの場合は多結晶体であり、箇々の結晶の 変形がたとえ潜伏期を示しても、全体としては滑らか曲 線に集成されるものと考えられるので、上記の現象はさ らに検討を要するが、クリープ曲線はかなり複雑な性格 のものであることが考えられる。

片対数目盛においても、第1の曲線を差引けば、クリ ープ曲線は単調に増加する下に凸な曲線に近似すること ができ、したがつてさらに $\log(\epsilon - \epsilon_0)$ vs. $\log(\log t)$ を とれば、第20図のごとく直線に近似しうるが、これは対 数の対数をとることになり、精度が乏しい。

(4) クリープの式

前節で $\log(\varepsilon - \varepsilon_0)$ vs. $\log t$ が第1次近似としては直線と見做しうることを示した。したがつてnをこの直線の勾配, C を常数とすればクリープ曲線は $\varepsilon - \varepsilon_0 = Ctn$ で近似されることになる⁽⁵⁾。

この常数 ε_0 , *C*および *n* が試験温度 *T*(°K), 試験応 力 α (kg/mm²) といかなる関係を有するかを検討した が、 ε_0 および *n* に関しては首肯しうるような関係を見 出すことができなかつた。 ε_0 がばらつくのは純金属のよ うにきわめて塑性に富む材料において ε_0 を決定する要 素は材質的には結晶粒の大さ、結晶粒および結晶粒界の 方位が主たるものであり,これら自身ばらつきをもつ量 であるためであろう。

n は線図から求められる量であり、これの決定に対し て s_0 が大きな作用をもつため n もまたばらつくことに なる。

なお、合金の場合には ε_0 は主として存在する各相の 格子歪と析出物などによつて定まり、結晶の大さや結晶 および粒界の方位の影響はこれに陰蔽されるため、ばら つきが少くなるものと考えられ、純金属の場合には ε_0 は 統計的に決定しなければならないようである⁽⁹⁾。 C については C_0 として 1,000 秒における $\varepsilon - \varepsilon_0$ 楚 とり、これを T および σ に対してとると**第21**図および



Fig. 25. Strain vs Temperature Compensated Time θ

第22図のごとくになる。第21図における勾配を Q_{σ} として 0.434 Q_{σ} と σ との関係をとると第23図のごとくになる。したがつて

 $C_0 = A \exp\{-(Q_0 - m\sigma)/RT\}$

なる関係がえられる。こゝに Q₀ は活性化エネルギーで 39.4 Kcal/mol, R は気体恒数, m は 3.3×10³ c. c/mol と なる。

更に A として $1/r = 0.9 \times 10^{-3}$ の C_0 をとり、 σ との関係を求めれば第24図のごとくになるから

 $C_0 = D \exp(-x\sigma) \exp\{-(Q_0 - m\sigma)/RT\}_0$ 一方,第21図からは

 $C_0 = B \exp\{\alpha(T)\sigma\}$

影響を受けないとした。これはクリープの活性化エネル ギーが構造鈍感量であることを主張するものである。 かく Dorn のいう活性化エネルギーは Hollomon の それとは異るが, Dorn のとなえる θ なる量は状態方 程式にもとづいて,計算しても導出されるものであつ て,状態方程式そのものの存在を否定するものではない。 本実験によれば, $Q_{\sigma} = Q_0 - m\sigma$ であつて,これは実質

的には Hollomon の活性化エネルギーの式と変らない。

さらに Dorn の方法にしたがつて $\log \varepsilon - \log \theta$ 線図 において、同一応力のクリープ曲線がなるべくよい一致 をみるよう Q をえらぶと第25図のごとく 2 Q $_D$ ⁽¹²⁾とな る。

なる関係がえられ,第22図の各直線の勾配 $\alpha \geq 1/r \geq$ の間に直線的関係を認めれば

 $C_0 = B \exp(-x'\sigma) \exp(m'\sigma/RT)$ と書くことができる。ただし、x'および m'は常数である。この m'は 1.4×10³ c.c/mol で m と同一桁にある。

 $Q_{\sigma} = Q_0 - a \log \sigma$

なる関係を有することとなり,これは活性化エネルギー は構造敏感量であることを示している。

一方, Dorn はクリープした材料の X 線解析を根拠と して, temperature compensated time $\theta(\varepsilon = f(\theta),$ $\theta = \int \exp(-Q/RT) dt)$ なる量を定義し, $\log \varepsilon - \log \theta \varepsilon$ とれば, これは同一応力に対しては試験温度のいかんに かかわらず一致し, この際の Q はその金属の自己拡散 のエネルギー Qp と一致し, 応力および少量の不純物の 以上の2点から本実験結果はクリープの活性化エネル ギーが構造敏感量であるとする説を支持するもののよう である。

〔V〕 結 言

無酸素銅4種類を193~767℃の温度で,1~5kg/mm² の一定応力で窒素雰囲気中で約150時間引張りクリープ 曲線を求めた。これにより真空管熔封部設計の資料とし てのデータをうるとともに下記のごとき結果をえた。

- (1) 4種類の無酸素銅のうち,もつとも塑性に富むものは真空熔解によるものであつた。
- (2) 加工のまへのものと焼鈍材とでは初期の伸は前者 の方が少く、以後のクリープ速度は後者が小さい。
- (3) クリープ曲線は両対数に目盛れば、本質的には逆 S字状を示すものであるが、温度、応力、測定開始の 時刻および測定の時間間隔ならびに試験時間により、 上に凸あるいは下に凸、または弯曲点をもつ曲線とし て実測される。
- (4) 上に凸なる曲線は実験開始後漸時飽和に達し、これに対して下に凸なる曲線は実験開始後ある程度の潜伏期間を経てあらわれ、さらにこの曲線は種々の潜伏期間と飽和値を有する曲線群に分解しうる可能性がある。
- (5) クリープ曲線は $\varepsilon \varepsilon_0 = Ctn$ なる式を以て近似され

日 立 評 論 金 属 特	集 号	第2集 別冊第16号
る。こゝで $C_0 = D \exp(-x\sigma) \exp\{-(Q_0 - m\sigma)/RT\}$ ただし、 ε は全伸、 ε_0 は初期の伸(常数)、 t は時間、 n, D, x, m は常数、 σ は応力、 R は気体恒数、 Q は		 E. Schmid, G. Wasserman: Z. Metalk., 23 (1931) 242 O.H.Wyatt: Proc. Phys. Soc., (London) 66B (1953) 459
39.4 Kcal/mol である。 (6) 上式はクリープの活性化エネルギーが構造敏感量 であることを示している。		 N.P.Benson, D.N.Mends, J.Mc. Keown: J. Inst. Metals, 80 (1951) 131 W.D. Jenkins, T.G.Digges: J. Research N.B. S., 47 (1951) 272
本実験は日立製作所茂原工場の慫慂によりはじめられ	(2)	O.D. Sherby, R.L. Orr, J.E.Dorn: J. Metals,
たもので同工場橋本部長,伊地山課長に深く感謝するも のである。	(3)	6 (1954) 71 A.G. Ward, R.R. Marriott: J. Sci. Instr., 25 (1948) 147
また,日立製作所中央研究所馬場名誉所長,菊田所	(4)	D. Mclean: J. Inst. Metals, 80 (1951) 507
長, 湯本, 南波両主任研究員ならびに岩田研究主任の日	(5)	T.H. Hazlett, E.R. Parker: J. Metals, 5
頃の御指導と所内各位の御援助に深謝するとともに、種	(6)	Private Communication from T.H. Hazlett
々有益なる御指導と御示唆を賜わつた東京大学芥川,橋 ロ両教授にも深く感謝の意を表するしだいである。	(7)	H. Burghoff, C.H. Mathewson: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 143 (1941) 45
	(8)	A.H. Cottrell, V. Aytekin: J. Inst. Metals, 77 (1950) 194
参考文献	(9)	大原: 高純度ニッケルのクリープ 未発表
(1) E.A. Davis: J.Appl. Mechanics, 10 (1947) A 101	(10)	J.H. Hollomon, J.D. Lubahn: Gen. Elec. Rev. Feb & April (1947)
H.L. Burghoff, A.T. Blank: Proc. Amer. Soc. Test. Materials. 46 (1946) 725	(11)	J.E. Dorn: J. Mechanics & Phys. Solid, 3 (1954) 85
A.D. Schwope, K.F. Smith, L.R.Jackson: J. Metals, 185 (1949) 409	(12)	M.S. Mainer, H. R. Nelson: Trans Amer. Inst. Min. Met. Eng. 147 (1942) 39

電線ケーブル特集号 第2集 別冊 No. 15 日立評論

本誌では昭和30年3月別冊 No.9 として, 電線ケーブル特集号を発行し当時の最新の技術紹介を行い, 各方面より絶讃をえた。

その後新材料の出現,新技術の開発などにより性能の進歩向上は特に目覚しく,幾多の研究成果をあげる とともに多くの記録製品,新製品の完成を見た。

弊社はこムに電線ケーブルに関する最近の技術の成果中より下記題目を選び日立評論別冊 No.15 電線ケ ーブル特集号第2集とし、10月上旬発行した。なにとぞその御愛読をこう。

\bigcirc	ローラダイス伸線法の特長	◎ 不均等通信線路における伝送方程式の解法
\bigcirc	ACSR の 防 蝕 処 理	◎各種局内ケーブルの諸特性
O	チャンネルブス設計上の二三の問題	◎ カッド遮蔽市外ケーブルの諸特性
\bigcirc	銀入銅の再結晶に関する研究	◎ 着色ビニル電線用混和物の耐候性
\bigcirc	ケーブル油の放電による劣化	◎ ケルーF系弗素樹脂被覆電線の特性
\bigcirc	低ガス圧ケーブルの構造に関する一考察	◎ 耐熱マグネットワイヤの諸問題
\bigcirc	高電圧ブチルゴム絶縁電力ケーブルの設計	◎各種エナメル線の諸特性
	東京都千代田区丸の内11.4 日立評	論社 誌代特集号1冊¥100 〒 16 (振替口座東京71824番)
		2012년 - 1912년 - 2017년 - 2017년 - 1917년 - 1919년 - 1918년 - 1918
~~~~	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~