

# 耐高温酸化性導電用クラッド材の諸特性

## Various Characteristics of High Temperature Oxidation Resistant Clad Material for Electric Conductors

小西健司\* 山路賢吉\*\*  
Kenji Konishi Kenkichi Yamaji

### 要 旨

電気炉配電用導体など、大容量の通電を行ない、さらに高温にさらされる場所で使用される耐高温酸化性導電体を、日立電線株式会社独自のクラッド方式により製造を可能にした。

本研究は、まず被覆材として、Cu-Zn-Al合金の耐高温酸化性について検討し、もっとも良好なものを選び、銅板の両面に薄く接合させたもの（クラッド材）について行なった。

各種の試験によれば、このクラッド材の耐高温酸化性は、従来の銅板に比較してきわめて優秀で、酸化ハク離がおきないため寿命も非常に長い。本報はその諸特性について述べる。

### 1. 緒 言

従来、電気炉の配電用導体など、かなり高温にさらされる所でも、大容量の電流を通す関係上、導電率のみが重視され、純銅板がそのまま使用されている例が多い。しかし、これでは銅の酸化ハク離現象のため消耗がはげしく寿命は非常に短いものとなる。その一例として合金溶解用電気炉の場合をあげることができる。

図1は、通常使用されているフェロアロイ溶解用抵抗加熱式の電気炉である。この場合、電極が上下するため導電板（以下コーベル板と略す）はたわみ性が要求されるので、厚さの薄いものを重ねて使用したわみ性をもたせている。もっとも過酷な所では、800°C くらいの温度にさらされるため、かえって酸化ハク離がはげしくおこり寿命が非常に短くなる。

これら導電体の耐高温酸化性向上策としては、まず導電体そのものを耐高温酸化性（以下耐酸化性と略す）の良好な合金とすることが考えられるが、これは同時に導電率のいちじるしい低下を伴うため、大容量電流の導電体としては好ましくない。したがって、導電体のごく表面だけを合金とすることが考えられる。これには下記の二つの方法がある。

- (1) Cu表面に、Cuと合金することにより耐酸化性を向上する金属を薄くはり合わせ、使用時にさらされる高温により、表面金属をCu中へ固相拡散させ表面を耐酸化性合金とする。中央部は、純Cuの状態に保たれるため、導電率はあまり低下しない。
  - (2) Cu表面に、耐酸化性の良好な合金を薄くはり合わせる。
- コストの点からも(1)が望まれるわけで、実際に、Al-Cu-Al 3層クラッド材を実地試験に供した。しかし、さらされる温度が予想外に高く、表面のAlはCu中へ拡散する以前に溶落した。これでは、溶落したAlが一部にたまり、その部分がAlに富む合金となり、融点が下がって溶断する可能性もあり、CuとAlとの間に、かたくてもろい金属間化合物(CuAl<sub>2</sub>など)が厚く発達し、たわみ性が失われ、繰り返し曲げに対し弱くなる。

そのため、(2)の方法の実用研究が必要になった。それには、まず、被覆合金について研究しなければならない。

被覆合金は、次の条件を満足しなければならない。

- (1) 耐酸化性が良好であること
- (2) 比較的導電率が高いこと
- (3) 融点が少なくとも800°C以上であること
- (4) 冷間圧接法によりCuとクラッド可能なこと。つまり加工

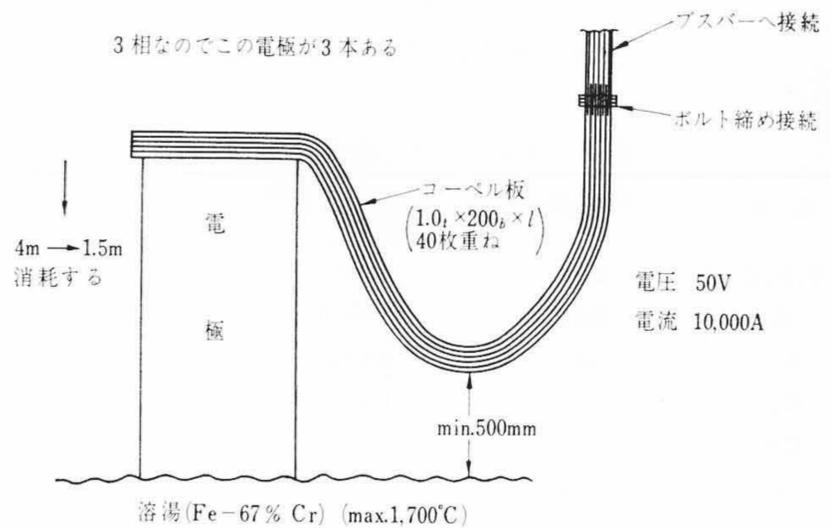


図1 コーベル板を使用した抵抗加熱炉の一例

性の良いこと

- (5) 加熱の際に、Cuとの間に金属間化合物など、もろい第2相ができないこと
  - (6) 製造が容易でコストが安いこと
- 以上の観点から研究に着手した。

### 2. 耐高温酸化性合金

表面被覆合金として、上記の諸条件を満足するものとしては、やはりCu合金が考えられる。この場合、耐酸化性を向上させる合金元素としては、Be, Al, Zn, Siが考えられる<sup>(1)</sup>。Cu-Be合金は少量のBeで効果は大きいですが、析出硬化形合金で強度が大きいたわみ性が失われるし、Beは高価である。Cu-Al, Cu-Zn合金は、もろい第2相があらわれるまで、Al, Znを添加しなければ大きな効果は得られない。Cu-Si合金の場合は融点の低下が大きく、十分な耐酸化性が得られるまでSiがはいると、約800°Cで融液相があらわれる。いずれも二元合金では十分なものは得られない。

J. S. Dunn氏<sup>(2)</sup>によれば、Cu-30% Zn合金に少量のAlを添加すると、その耐酸化性は非常に向上する。すなわち、合金元素の複合効果が認められるのである。そこでCu-Zn-Al合金について研究を始めた。

Cu-Zn-Al合金のCu richなものは、α相という加工性の良い固溶体であるが、Zn+Alの量が多くなるともろいβ相があらわれる。これが出ると冷間加工性が阻害されるため、α単一相のものが望ましい。そのため、α単一相範囲内の合金について検討した。

\* 日立電線株式会社日高工場

\*\* 日立電線株式会社日高工場 工学博士

表1 供試材の化学組成

試料番号	分析値			試料番号	分析値		
	Zn	Al	Cu		Zn	Al	Cu
1	—	—	99.9	8	27.3	—	bal.
2	—	2.1	bal.	9	2.9	6.3	bal.
3	—	3.9	bal.	10	8.3	2.0	bal.
4	—	5.7	bal.	11	10.2	4.5	bal.
5	—	7.8	bal.	12	18.4	2.0	bal.
6	10.9	—	bal.	13	19.3	4.4	bal.
7	20.7	—	bal.	14	27.5	2.8	bal.

表2 Cu-Zn-Al 合金の機械的、物理的特性

試料番号	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	導電率 (%)	固相線 (°C)	液相線 (°C)	熱膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /°C)
11	44.3	62.0	17.3	987	1009	16.9
13	39.7	51.8	18.4	927	942	17.7
14	41.9	75.5	18.4	956	971	18.4

2.1 実験方法

表1は、供試材の化学組成を示す。

これらの合金を高周波炉で溶解し、熱間圧延、冷間圧延で1.0 mm<sup>2</sup>の板に加工した。その後650°C×1h焼鈍し、20 mm×30 mmに切断し、表面をエメリー紙(#1000)で研磨後、トリクレンで脱脂し、アルコールで洗浄した。これについて、800°Cの酸素気流中加熱による酸化増量を10, 30分, 1, 2, 3, 4時間ごとに測定した。酸化増量とは酸化生成物による重量の増加量で、これが少なければ耐酸化性は良好と言える。

なお、特に耐酸化性の良好なものについては、引張強さ、伸び、導電率、熔融温度、熱膨張係数について検討した。引張試験片は0.5 mm<sup>a</sup>×20 mm<sup>b</sup>で、標点距離は50 mmである。導電率はポテンシオメータによる抵抗測定値から算出した。

2.2 実験結果

図2は酸化増量曲線を示す。これによると、Cu-Zn, Cu-Al二元合金よりCu-Zn-Al三元合金のほうが耐酸化性が良好である。特にNo. 11, 13, 14は、加熱後も合金特有の黄金色に変化はなかった。これら合金の耐酸化性が良好なのは表面にZnOや緻密なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜ができて、それ以後の酸化の進行をくいとするためであるが、詳細については本報告の目的でないので省略する。

さて、被覆材として特に要求されるのは、耐酸化性であるから、もっとも酸化増量の少なかったNo. 11, 13, 14を使用して、耐酸化性導電用クラッド材を試作することにした。

表2は耐酸化性の良好な合金の機械的、物理的特性を示したものである。

熔融温度はいずれも900°C以上であり、溶落のおそれはまずないであろう。

3. 耐高温酸化性クラッド材

3.1 クラッド材の製造

クラッド材の製造工程は次のようなものである。

Cu-Zn-Al }  
Cu } クラッド圧延→拡散加熱→仕上げ圧延→焼鈍  
Cu-Zn-Al }

最終板厚は、通常のコペル板の厚さが1.0 mmなので、同じく1.0 mmとした。

クラッド材の場合、表面被覆材の厚さをどのくらいにするかが問題となる。板厚比を決定するには次のようなことが因子となる。

(1) 被覆材はCuベースの合金であり、金属組織的に中心材で

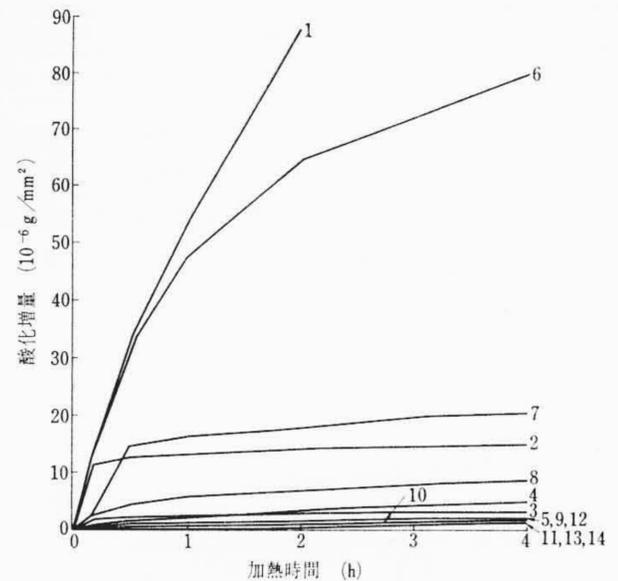


図2 Cu-Zn-Al合金の酸化増量曲線

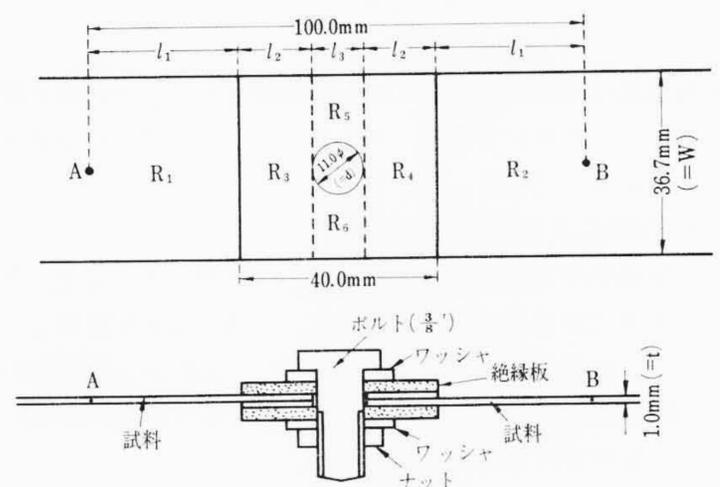


図3 接触抵抗測定試料

あるCuとは同質のものであるため、加熱されるとZn, Alは中心のCu中へ拡散し、被覆材中のZn, Alの濃度は減少し、耐酸化性も低下すること(2)被覆材をあまり厚くすると、導電率は低下し機械性質的にも被覆材の要素が多分にはいつてくるため、従来の作業方法をそのままあてはめられないということである。したがって適当な板厚比の決定のため、被覆合金がNo. 11の場合に、板厚比を1:4.5:1, 1:7.5:1, 1:10:1とする3種のクラッド材を作った。その他の場合は1:7.5:1である。

3.2 諸性能の検討、実験方法

このクラッド材は、従来のCu板に代わるものであるから、すべての点でCuとの比較が必要である。検討事項は次のとおりである。

3.2.1 接触抵抗

図1からわかるようにコペル板は多数重ねて使用される。そのため板間の接触抵抗を考慮しなくてはならない。クラッド材の被覆合金が良好な耐酸化性を持つのは、表面のZnOやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜が酸化の進行を妨げるためであるが、これらは絶縁体でもある。したがってクラッド材の接触抵抗は大きいことが予想され、通電時に発生する抵抗熱のため、使用条件の過酷さはそれだけ増すわけである。

図3は、接触抵抗の測定試料を示したものである。

中央のボルトの締め付けによるAB間の抵抗を測定し接触抵抗を算出した。接触抵抗は図3において次のように示される。

$$R_T = R_0 - \left( R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + \frac{R_5 R_6}{R_5 + R_6} \right)$$

ここで、R<sub>T</sub>: 接触抵抗

R<sub>0</sub>: AB間の実測抵抗

表3 Cuおよび耐酸化性クラッド材の接触抵抗

試料	接 着 面 処 理		
	トリクレン洗滌	ワイヤブラッシング	ハンダメッキ
Cu	$5.93 \times 10^{-6} \Omega$	$4.70 \times 10^{-6} \Omega$	$5.75 \times 10^{-6} \Omega$
11-クラッド材	$19.48 \times 10^{-6} \Omega$	$6.73 \times 10^{-6} \Omega$	$6.58 \times 10^{-6} \Omega$
13-クラッド材	$33.45 \times 10^{-6} \Omega$	$9.11 \times 10^{-6} \Omega$	$10.02 \times 10^{-6} \Omega$
14-クラッド材	$30.21 \times 10^{-6} \Omega$	$7.18 \times 10^{-6} \Omega$	$8.71 \times 10^{-6} \Omega$

$$R_1 = R_2 = \rho \frac{l_1}{tw}$$

$$R_3 = R_4 = \rho \frac{l_2}{2tw}$$

$$R_5 = R_6 = \frac{\rho}{t} \int_0^{d/2} \frac{dx}{\frac{w}{2} - \sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - x^2}}$$

$$= \frac{\rho}{t} \left\{ \frac{w}{\sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 - \left(\frac{d}{2}\right)^2}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{w+d}{w-d}} - \frac{\pi}{2} \right\}$$

$\rho$ : 比抵抗

接触抵抗は接触面の状態に大いに影響される。そのため表面条件としてトリクレンで脱脂，ワイヤブラッシング，ハンダメッキの3種類について検討した。

### 3.2.2 加熱による導電率の変化

被覆金属中のZn, Alが中心のCu中へ拡散していくと，その部分の導電率は非常に低下する。また，端面はCuが露出しているため，ここからの酸化は防ぎようがない。したがって端面の酸化による断面積の減少も導電率の低下をもたらす。これらはいずれも高温に加熱される時間に依存する。

試料は，1.0 mm × 20 mm × 120 mmの短冊形で，500, 650, 800°Cで，最高150時間まで加熱し，その間の導電率の変化を測定した。なお，純粋に合金元素の拡散による導電率変化をみるため，加熱後，端面の酸化層を除去したのものについても測定した。

### 3.2.3 機械的物性的特性

コーペル板の使用状況からみて，引張り，繰返し曲げなどの変形をうけることは明白であり，これらについても検討しておく必要がある。引張試験片は，1.0 mm × 10 mmで標点距離は50 mm，繰返し曲げ試験片は，1.0 mm × 10 mm × 140 mmである。繰返し曲げ試験は，2 mmRの角のダイスではさみ，左右に90度ずつ曲げる。回数は90度曲げごとに1回と数え破断するまでの回数を測定した。

なお，被覆合金がNo. 11，板厚比1:7.5:1のものについては，高温引張試験を行なった。

また，使用中高温にさらされるので，熱膨張も相当なものと予想されるので熱膨張係数を測定した。これは，本多一佐藤式デラトメータで室温から200°Cまで測定した。

## 3.3 実験結果

表3は，ボルトの締め付けトルクが200 kg-cmのときの接触抵抗を示したものである。

ただ接触面を脱脂しただけでは，クラッド材の抵抗はCu板に比較してかなり高いが，ワイヤブラッシング，ハンダメッキにより大幅に改善され，Cu板の場合と大差なくなる。これは，クラッド材の接触面にあるZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が抵抗を増大させるほかに，被覆合金の機械的強度が高いため，ボルトの締め付けによる接触面積の増加がCuほど大きくないことも原因となっていることを示すものである。

### 3.3.1 加熱による導電率の変化

図4はCu板および3種のクラッド材の800°C加熱による導電率の変化を示したものである。

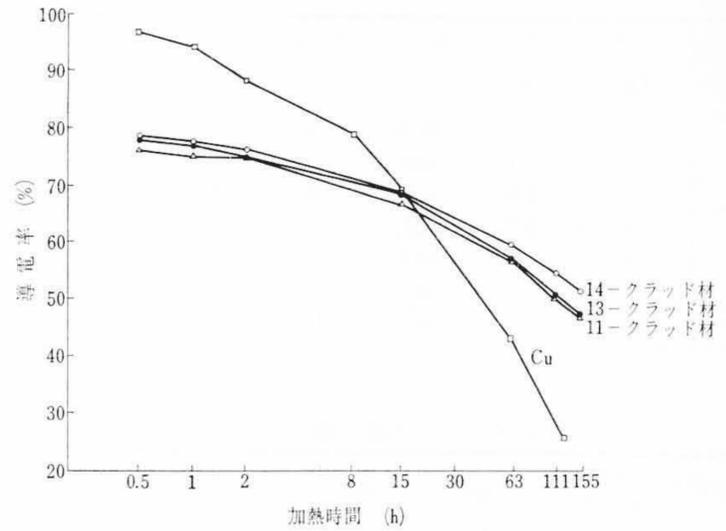


図4 800°C加熱による各種クラッド材の導電率変化

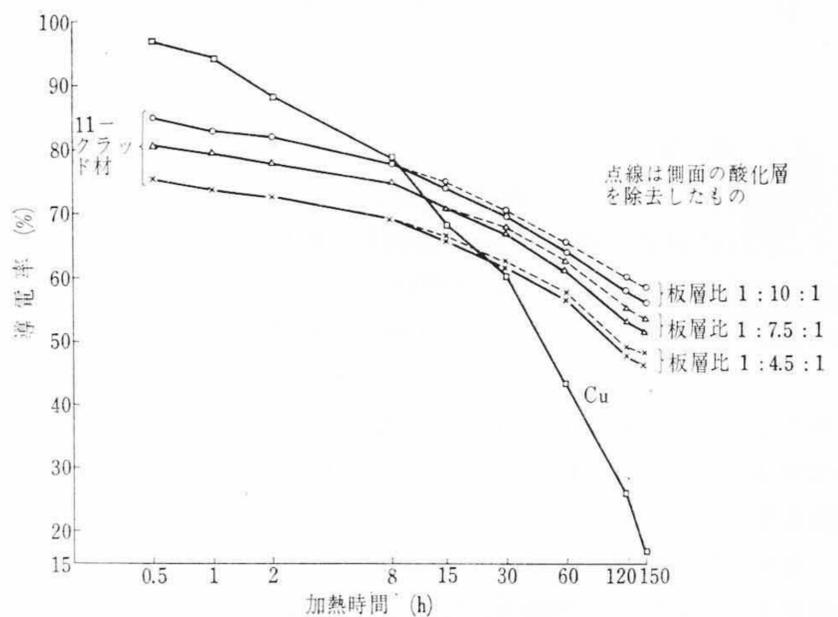


図5 800°C加熱によるクラッド材の導電率変化

800°C加熱の場合，15時間でCu板とクラッド材との導電率が逆転する。Cu板は酸化進行のため，どんどん断面積が減少していくのである。500, 650°Cでは，逆転こそしないが，Cu板の導電率の低下はクラッド材に比べて大きい。被覆材の違いによる差は加熱時間によってほとんど変化しない。

この実験では各温度に試料を静置したものであり，Cu表面の酸化層はハク離さない。Cu酸化層はCuO, Cu<sub>2</sub>Oであるが，これはZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ほどではないがやはり酸化の進行を防止する。すなわち，時間に対し，いわゆる放物線則 ( $X^2 = 2At$ , X: 酸化層厚さ, t: 時間, A: 比例定数) によって酸化が進行し酸化層の厚さが厚くなってくると酸化速度は低下する。したがって，Cu表面の酸化層を常に除去してやれば，酸化の進行はそれだけ速く，導電率の低下もさらに大きくなる。実際に操業する場合は，図1からわかるように，むしろそういう状態にある。なぜなら，Cuの酸化層は，きわめてハク離しやすく少しの変形によってもハク離するし，コーペル板は常に変動変形するものだからである。一方，耐酸化性クラッド材では，変形してもZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はハク離さないから，実操業の場合には図4に示した結果よりもCu板は不利であると思われる。

図5は，被覆合金がNo. 11で，板厚比を種々変えた場合の導電率の変化を示したものである。

板厚比の差による導電率の違いは，加熱時間によってほとんど変化しない。また，端面の酸化による影響は15~30時間以上であらわれてくるが，150時間後でも2%程度の減少にすぎないから，板幅が大きければ，端面酸化による導電率の低下は無視できるであろう。

表4 Cuおよび耐酸化性クラッド材の機械的、物理的特性

試料	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	くり返し曲げ回数 (回)	熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	
Cu	22.0	48.4	21	16.5	
11-クラッド材	1:4.5:1	29.0	52.0	23	16.8
	1:7.5:1	28.7	48.2	21	16.8
	1:10:1	28.0	48.7	18	16.8
13-クラッド材	28.3	50.0	21	17.0	
14-クラッド材	27.9	48.0	17	17.0	

板厚比1:10:1のもの、つまり被覆合金の薄いものは、800°C、150時間加熱後、表面にハク離性の厚い酸化膜が斑点状にあらわれた。これは、被覆合金中のZn, Alの濃度が拡散により低下し、結晶方位の関係で、それが特にはげしい所の耐酸化性が低下し、局部的に酸化が進行したためであろう。

このように被覆材がうすければ、その耐酸化性も比較的早期に失われる。

### 3.3.2 機械的、物理的特性

表4は、Cuおよびクラッド材の引張強さ、伸び、繰返し曲げ回数、熱膨張係数を示す。

クラッド材の引張強さが、被覆合金の影響で約6 kg/mm<sup>2</sup>上昇するほかはCuと大差ない。

図6は、被覆材No. 11、板厚比1:7.5:1のクラッド材の高温引張試験の結果を示したものである。

引張強さは一様にCuより大きく、伸びは400°C付近でかなり低くなっているが、低温、高温では大差ない。しかし、実際の場合、伸びが問題となることはない。

以上の実験により、耐酸化性クラッド材が純Cuに比較して、その耐酸化性はきわめて優秀であり、したがって高温下における寿命は非常に長いことが予想される。接触抵抗はいくぶん高いが、これはワイヤブラッシングやハンダメッキすることにより解決できる。また、機械的、物理的性質も、実用上支障となるほどCu板と差があるとは思われないので、従来のCuコーペル板の代用として実用性の高いものと思われる。板厚比としては、1:10:1では耐酸化性が早期に失われるし、1:4.5:1では導電率が低くなるので1:7.5:1程度が適当であろう。

## 4. 実装試験

基礎的な検討を終了したので、図1に示したようなFe-Cr合金溶解用電気炉の三相のうち一相を、耐酸化性クラッド材におきかえ、実用的に試験することにした。この場合、被覆合金としては、もっとも熔融温度の高いNo. 11を使用することにした。

### 4.1 製造工程

3.1に示した工程により長尺コイルの素材で連続的に製造した。仕上り寸法は、操業状況に合わせて、1枚当たり1.0 mm<sup>2</sup>×100 mm<sup>2</sup>×2,700 mm<sup>2</sup>とした。被覆合金と中心材との板厚比は約1:7.5:1である。Cuコーペル板の場合、幅は200 mmで40枚重ねであるが、クラッド材の場合には、製造設備の関係で200 mm幅のものができないので、100 mm幅のものを2列並行して使用することにした。なお、クラッド材の導電率はCuの約80%であるから、導電率を同じにするために50枚重ねとした。

### 4.2 端末処理

コーペル板で接触抵抗が問題となるのは2箇所ある。図1でわかるように、配電用ブスバー側の接続部および電極との接続部である。

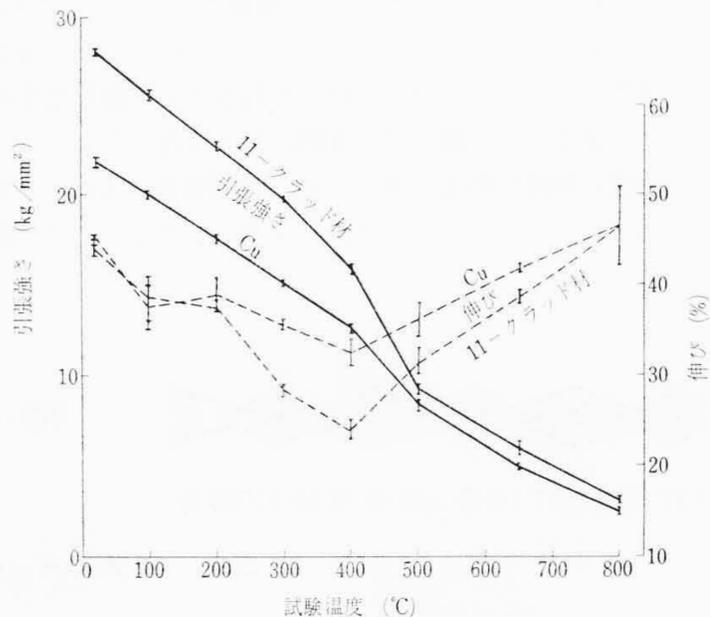


図6 11-クラッド材の高温引張特性

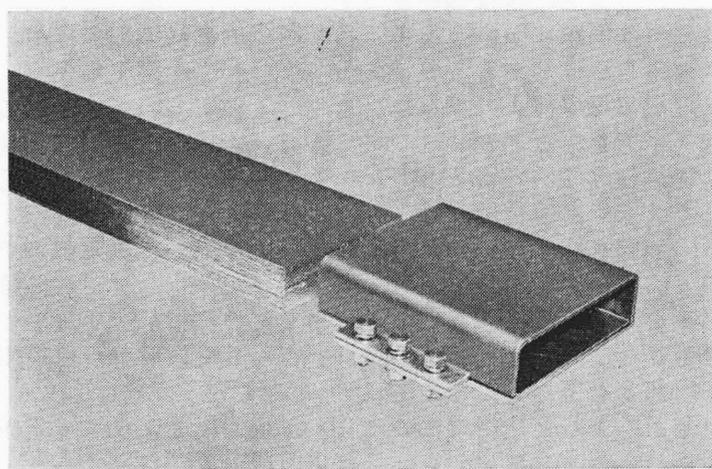


図7 耐酸化性導電用クラッド材の完成状態

前者は高温にさらされることもなく、一度取り付けるとコーペル板の寿命が尽きるまで取りはずししないから比較的問題はない。しかし後者は、溶湯からのふく射熱、電極からの伝導熱、抵抗によるジュール熱で加熱されるし、電極が変わるごとに(1回/日)取りはずしをしなければならぬから、条件はいっそう過酷である。

接触抵抗は、3.3.1で示したようにワイヤブラッシングやハンダメッキで減少させることができる。この場合は、端末をハンダメッキして50枚を一体化し、さらにCuボックスで固定し、それを電極上にすえつけるようにした。

図7は耐酸化性クラッド導電材の完成状態を示したものである。

現在これを図1のように据え付けて試験中であるが、並行して取り付けられたCuコーペル板に比較して耐酸化性が非常に良好である。

## 5. 結 言

高温にさらされ大容量の通電を行なう導体として、耐酸化性の良好な合金をCu板の両面にクラッドした耐酸化性導電材を試作した。

その特性は下記のとおりである。

- (1) 被覆材と中心のCuとの板厚比は1:7.5:1くらいが適当である。
- (2) 機械的性質としては、従来使用されているCu板より引張強さが約6 kg/mm<sup>2</sup>高く伸びはほとんど変わらない。高温においては、400°C付近で伸びが少し低いが、その前後ではほぼ同じである。繰返し曲げ試験ではCu板とほとんど差がない。また、導電率はCu板の約80%、熱膨張係数はCuと実質的な差はない。
- (3) 耐酸化性は非常に良好でスケールオフがないため、800°C

に加熱した場合、約15時間で導電率はCuを上回り、以後その差は大きく開く。Cuのスケールオフが起こるような条件の下では、クラッド材の有利さはより顕著なものとなる。端面からの酸化は実質的に害とはならない。

(4) 表面の保護性酸化皮膜のため、接触抵抗はCuより大きい。ワイヤブラッシング、ハンダメッキなどにより軽減できる。

(5) Cuとの機械的、物理的性質がほとんど同じであるから、従来の操業方法をなんら変える必要もなく、寿命は大幅な伸びが期待できる。現在実用試験中のFe-Cr合金溶解用電気炉でも、その耐酸化性の良好さが注目されている。

参考文献

(1) 梶山：金属材料の加熱と酸化，142（昭30，誠文堂新光社）  
(2) J. S. Dunn：J. Inst. Met., 46, 25（1931）



特許の紹介



特許第462710号（特公昭40-15786号）

佐藤祈美男

ゴム、プラスチック絶縁ケーブル終端部の製造方法

最近、応急移動用ケーブルとして、ゴム、プラスチック絶縁ケーブルが盛んに使用されているが、この終端部は軽量で運搬が容易であり、しかも電気的機械的特性のすぐれたものが要求されている。

この発明は簡単な製作技術によって経済的に終端部を提供しようとする製造方法に関するものである。すなわち、図1に例示するように、終端部用導体1の周上にブチルゴム、ポリエチレンあるいは架橋ポリエチレンなどのゴム、プラスチック絶縁テープを円柱状に気密に巻き付けて絶縁層2とし、この絶縁層2の内部には前記と同一材質のテープに導電性を付与した電極用テープ3をコンデンサコーン形に形成し、さらに外部押えテープ4を施して終端部素子5とし、つぎに素子5を加熱加硫して内部層を一体化してから外部押えテープ4を除去し、さらに切削、研磨などの機械加工を施して図2に示すようなひだ7を形成し、ターミナル6を取り付けて所望の形状の終端部8を得るものである。

この発明によると、終端部のモールド金型はひだなしの安価な金型でよく、またコンデンサコーン形電極の埋設が容易であり、しかも機械加工によって最終仕上げを行なうため、仕上寸法が正確であるととも、任意の形状に形成できるなどの利点がある。（斎藤）

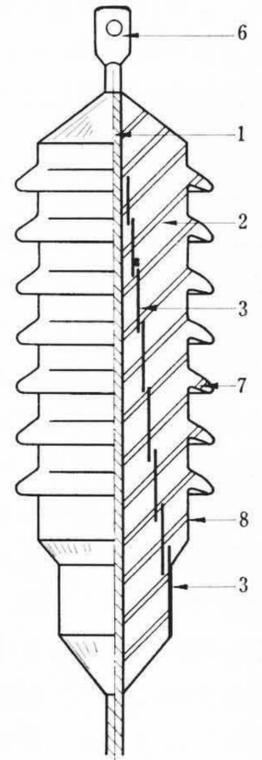
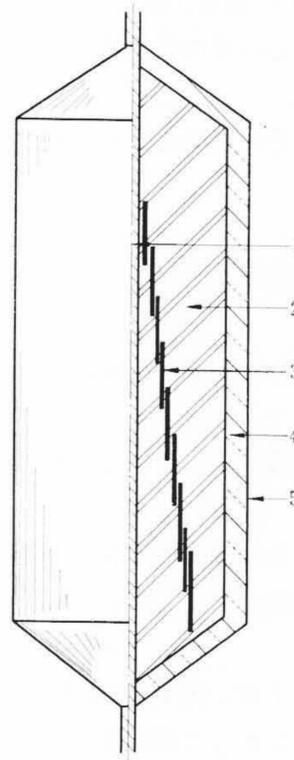


図1

図2

ゴムプラスチック絶縁ケーブル終端部の製造方法



新案の紹介



登録実用新案第772665号

森屋克男・村松勇治

冷却ケーブル端末部

この考案は、中空導体内部に水のような冷却媒体を流通させて使用する冷却形ケーブルの端末部に関するもので、その構成は図面に例示するように、スリーブ部4とテーパ部5とネジ部6とターミナル7と中央軸方向通路8とを有するラップ状端子本体3の導体差込穴に、あらかじめ端末を露出させた冷却ケーブルの中空導体1を差し込んで固着し、ケーブル絶縁層2とテーパ部5をゴムモールド絶縁体10で包囲したのち、ネジ部6に取り付けた締付金具11により絶縁体10の一部をテーパ部5に密接させてなるものである。

このように構成した端末部によると、中空導体1に固着したスリーブ部4の周上は、ゴムモールド絶縁体10により包囲してあるから導体1と外部とは気密に隔離され、しかもその絶縁耐力は完全に維持される。また導体1にはスリーブ部4が固着されているから、電気的機械的接触の点でも十分であり、全体として構造が簡単でしかも取付施工の容易な端末部を安価に提供できる実用価値がある。（斎藤）

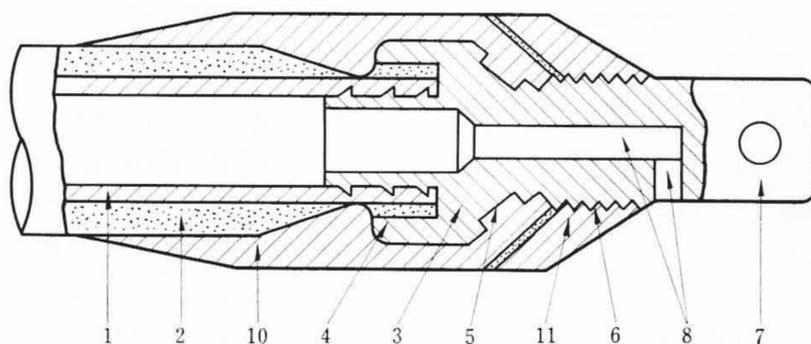


図1 冷却ケーブル端末部