

銅の基礎

ものづくり基礎講座（第28回技術セミナー）

『金属の魅力をみなおそう 第二回 銅』

東北大学金属材料研究所

正橋直哉、千星 聡

masahasi@imr.tohoku.ac.jp, semboshi@imr.tohoku.ac.jp

2012. Feb. 8 14:00~16:10

クリエイション・コア東大阪 北館3階 309号室



1
東北大学

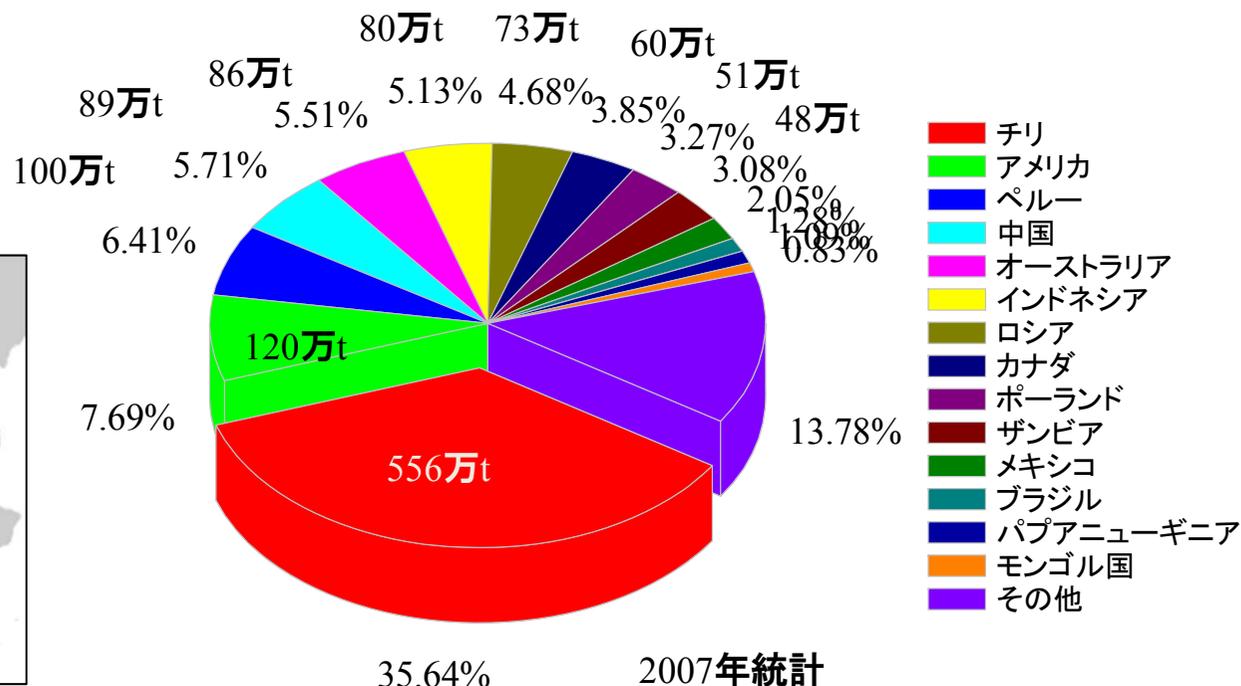
Cuの生産国



クラーク数:0.01(25位)
埋蔵量:6億5千万t
生産量:1534万t(2008年)



<http://resource.ashigaru.jp/copper.html>



- ① Cu資源はチリを中心とした南米と北米が主産だが、アジア、オセアニアでも産出
- ② 副産物として得られるMoの生産量も世界第三位(2010年)
- ③ 銅地金は2002年まで1トンあたり1500ドル台で推移したが、2004年から上昇し、2011年2月、9880ドルの史上最高値をつけた

Cuの用途先

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第二回 銅』
2012. Feb. 8 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉、千星 聡



銅鐸



梵鐘



仏像



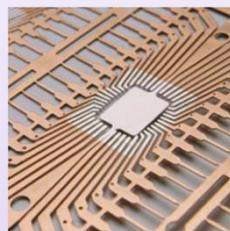
銅鏡



銅剣



貨幣



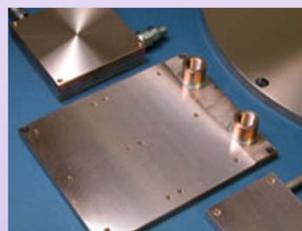
リードフレーム



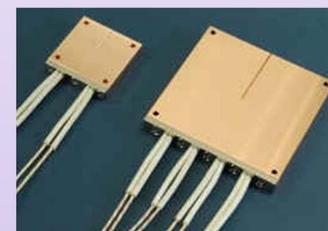
電子部品



圧縮端子



水冷ヒートシンク



ヒータープレート



水熱交換器



耐孔食性被覆銅管



ろう材



抗菌銅生地



銅イオン発生器



調理道具



シュガーポット・クリーマー



マグカップ

Cuの代表的用途:貨幣

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第二回 銅』
2012. Feb. 8 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉、千星 聡



東北大学

硬貨	500円	100円	50円	10円	5円
組成	Cu-20%Zn-8%Ni	Cu-25%Ni		Cu-(3-4)%Zn-(1-2)%Sn	Cu-(30-40)%Zn
名称	ニッケル黄銅 (Cu-Ni-Zn)	白銅(Cu-Ni)		青銅(Cu-Sn)	黄銅(Cu-Zn)
画像	 2000年より	 1967年より	 1967年より	 1959年より	 1959年より
重量	7 g	4.8 g	4 g	4.5 g	3.75 g
枚数	4,823,234,000	11,496,234,000	4,750,839,000	30,885,634,000	14,145,139,000
Cu量	24310 ton	41386 ton	14253 ton	132036 ton	34479 ton
備考	 1999年まで白銅	 1959年よりAg-30%Cu-10%Zn	 1959年よりNi	 1950-1年に洋白	

Cuの代表的用途: 楽器

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第二回 銅』
2012. Feb. 8 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉、千星 聡



ホルトンフレンチホルンのマウスパイプとベルの材質は、**ニッケルシルバー**、**イエローブラス**、**ローズブラス**と多種多様です。ニッケルシルバーは、抜群のレスポンスと豊かな響きが魅力、また非常に耐久性に優れています。イエローブラスは、明るく輝けるような響きとあらゆる音に溶け込む柔軟性が持ち味です。ローズブラスは、より深く暖かい、落ち着いた響きを生み出します。それぞれの良さが混じり合い、またそれに最も相性の良いサイズのマウスパイプ、ベルスロートなどが選ばれ設計されています。

http://www.nonaka.com/holton/instruments/frenchhorn/index_holtonmodel.html



ニッケルシルバー(洋白)

Cu - Ni (5~30%) - Zn (10~30%)、比重=8.5g/cm³

イエローブラス(黄銅): 明るく、張りのある音色

黄色、Cu - Zn 30%、比重=8.4g/cm³

ゴールドブラス(丹銅3種): 幅のある豊かな音色

金色に近い黄色、Cu - Zn 15%、比重=8.7g/cm³

レッドブラス(丹銅1種、2種): やわらかい

強い赤、Cu - Zn 10%、比重=8.8g/cm³

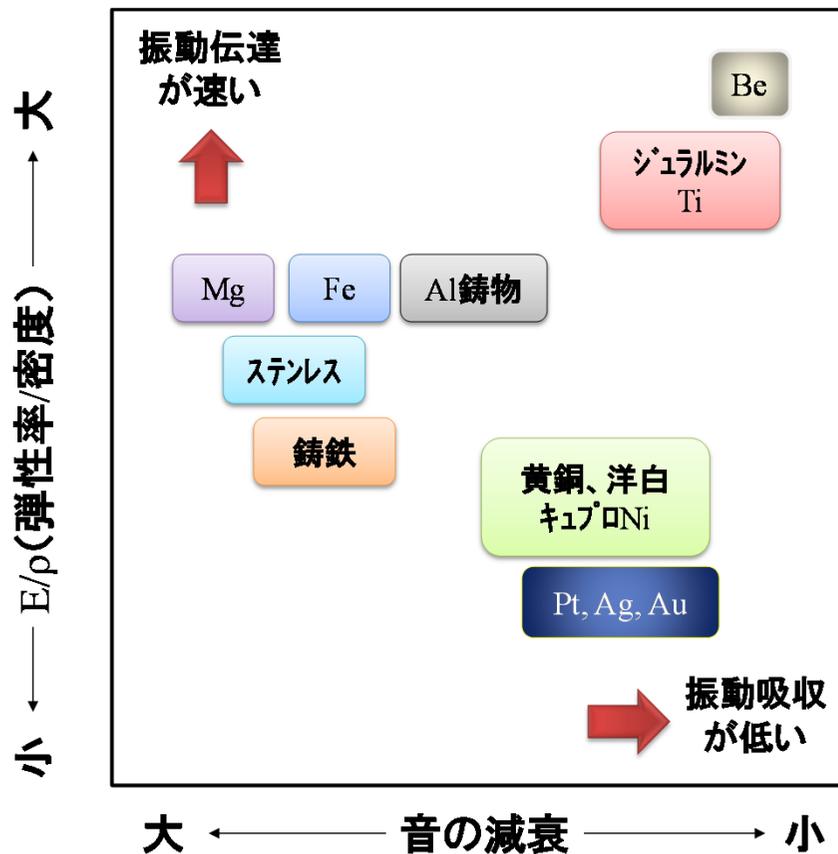
Cuの代表的用途: 楽器

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第二回 銅』
2012. Feb. 8 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉、千星 聡



音: 金属の振動を通して空気が振動することで音が発生する

- ① 内部減衰率が低い(原子振動の熱エネルギー変換(振動吸収)が小さいと振動が吸収されにくく、大きいと振動が吸収されやすく伝達しづらい)。
- ② E (縦弾性係数) / ρ (密度) 値が高い(軽くて変形し難いほど音速が速くなる)。



銅合金が楽器に使用される理由

- ① 内部減衰率が低い
- ② 成形性に優れる
- ③ 接合性に優れる
- ④ 耐食性に優れる

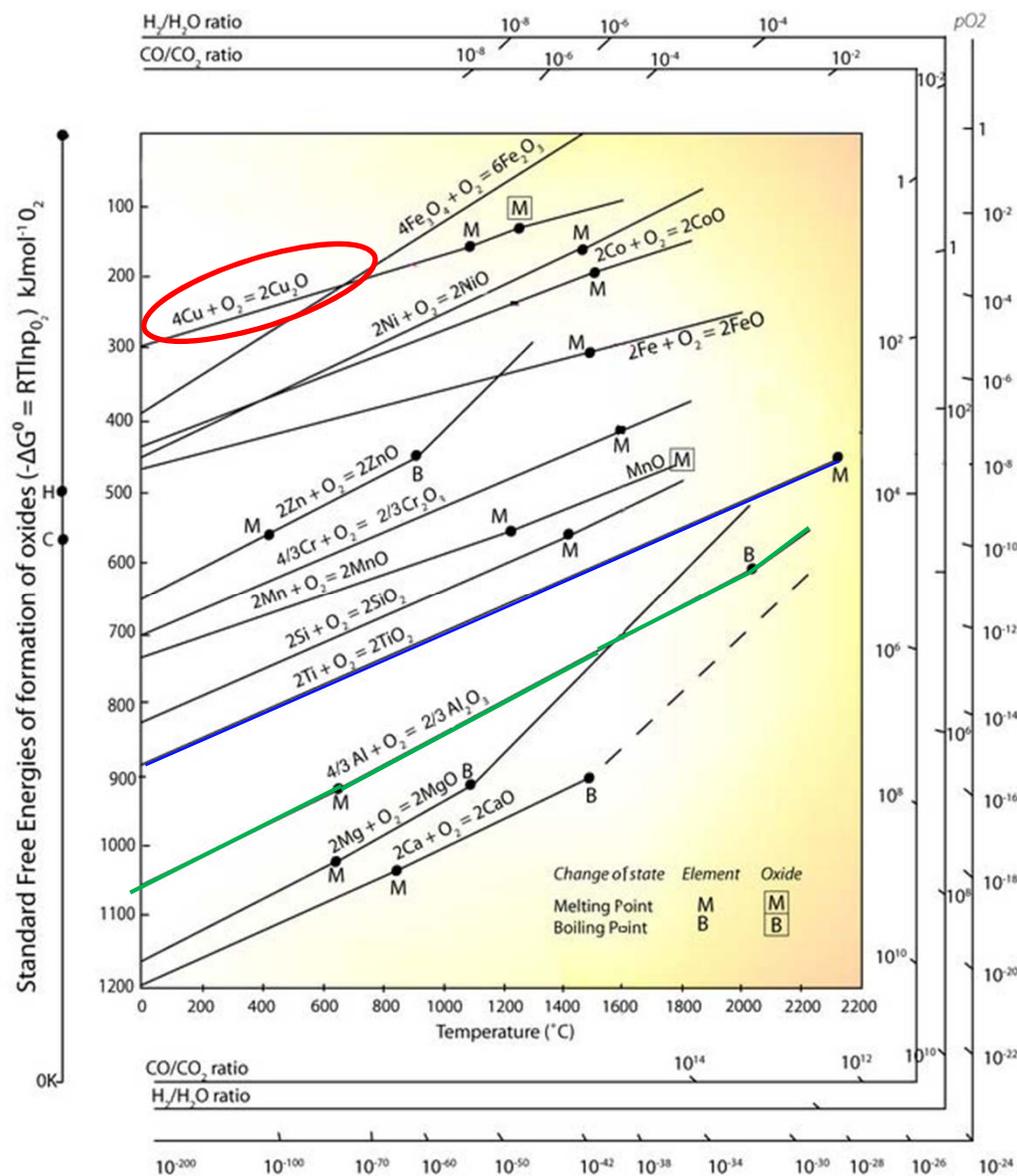


トランペット
(イエローブラス)



テナートロンボーン
(ローズブラス)

Cu酸化物の安定性



【Cuの酸化】Cuの酸化物生成自由エネルギーは低く、他の金属と比べて酸素との親和性が高いわけではない。

【脱酸】Cuよりも酸化物生成時自由エネルギーの高い金属で、Cuの脱酸が可能だが、脱酸材の混入による特性劣化に注意が必要。

【P脱酸銅】P添加により酸素を0.02%以下にする。微量の固溶Pが導電率を低下させる。

Cuと酸素



CuへのOの固溶度は0.008%以下のため酸素はCu₂Oで存在するが、高温で水素が入ると還元されて、H₂Oを生じ水素脆性を起こす。そのため脱酸銅か無酸素銅が使用される。

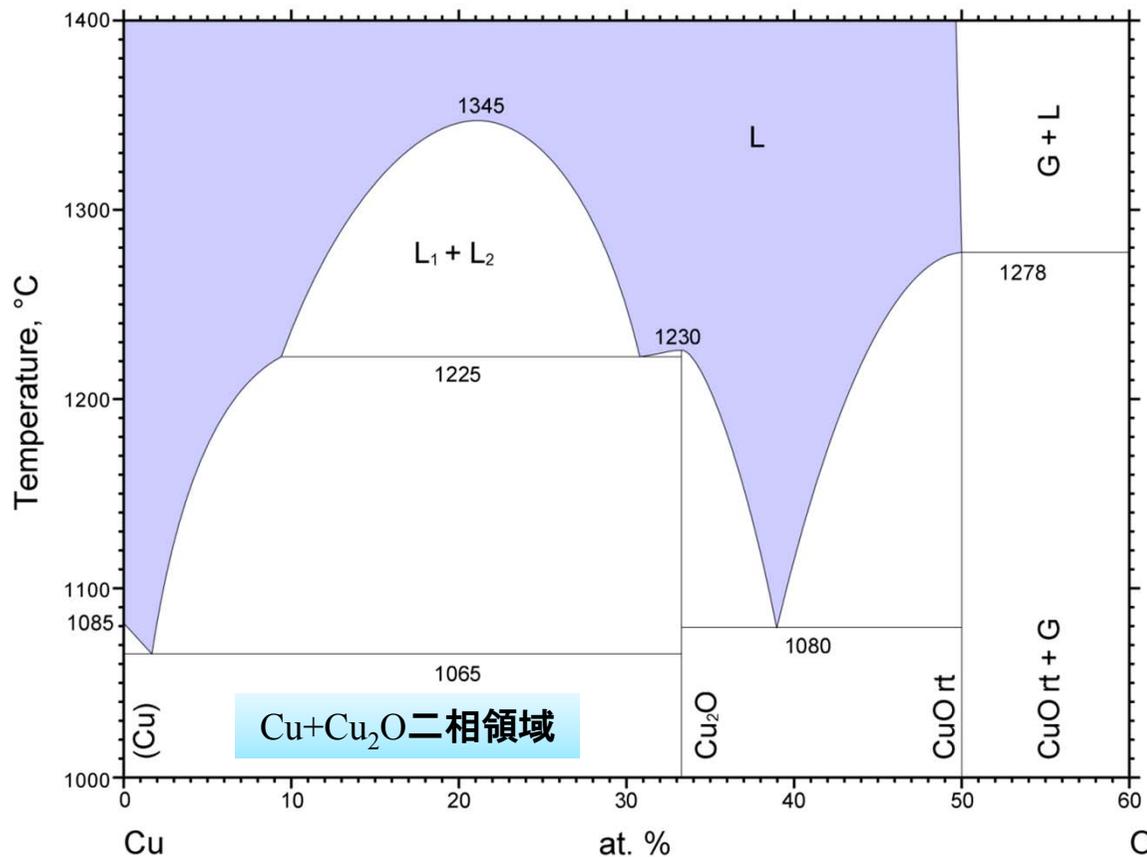


図 Cu-O二元系状態図

【タフピッチ銅】

電気銅中不純物をシャフト炉等で酸素を低減し不純物を除去。高導電率だが水素脆性を示す。

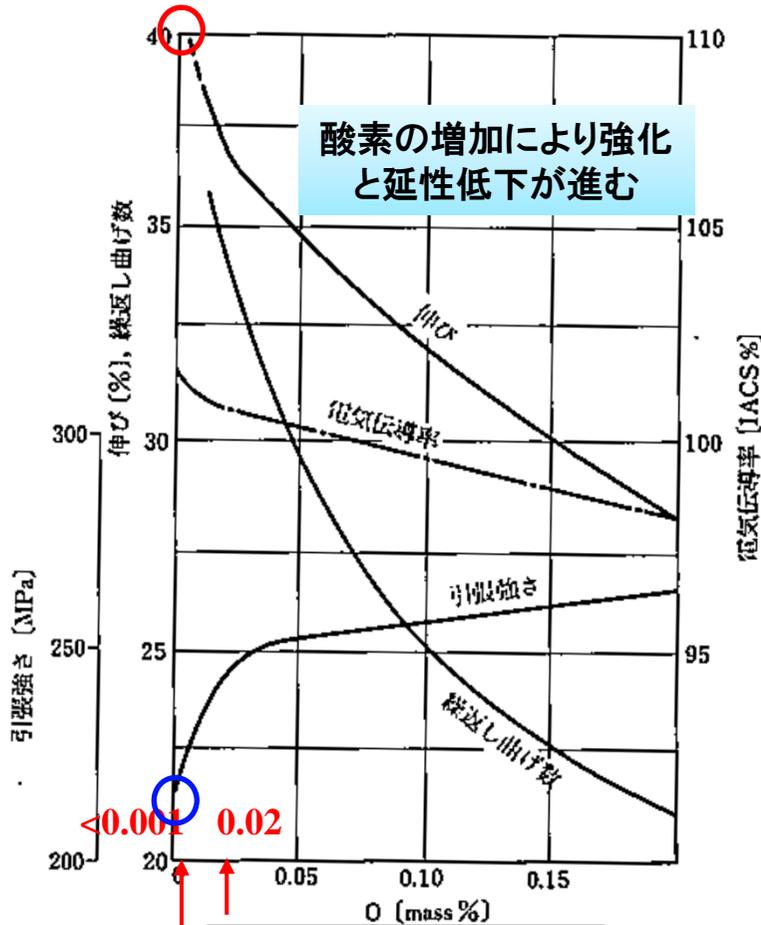
【脱酸銅】

P, Si, Mn等の脱酸材を添加し酸素量を低減する。水素脆性は示さないが、導電率は低下。

【無酸素銅】

真空あるいはCO等の還元性雰囲気中で溶解鑄造し、酸素量を0.001%以下にする。耐水素脆性・導電率に優れる。

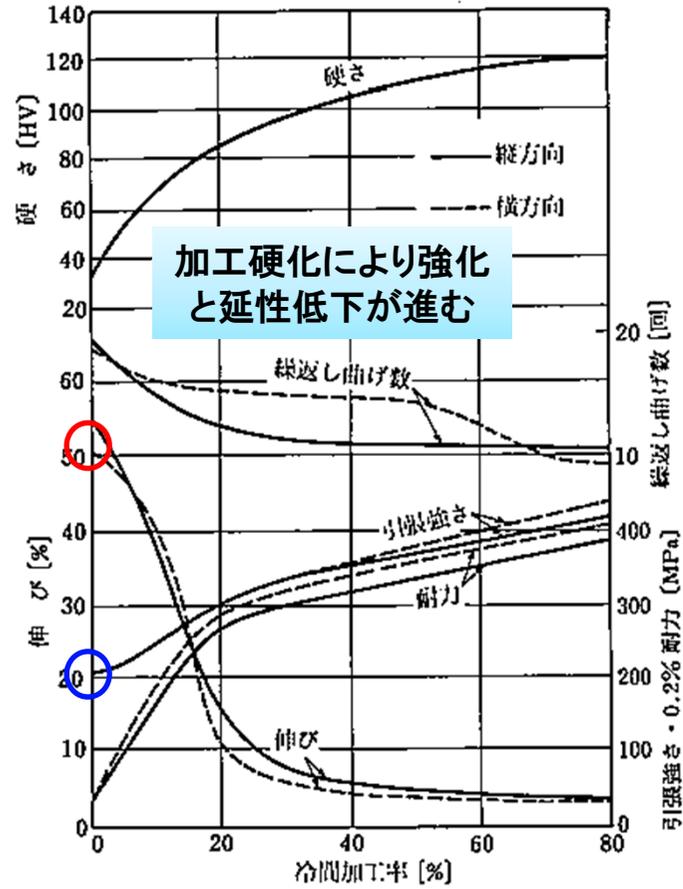
純銅への酸素の効果



P脱酸銅の酸素量上限

Oxygen Free High Conductivity

真空あるいは還元雰囲気中で溶解鑄造→OFHC



ただし導電率はあまり変化しない

図 純銅の機械的性質および電気伝導率に及ぼす酸素量の効果

F.L. Antisell, Trans. AIME 64 (1941) 432

図 無酸素銅の機械的性質に及ぼす冷間加工の効果
田中浩、佐藤信、古河電工時報 14 (1957) 6

Cuの物理的性質

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第二回 銅』
2012. Feb. 8 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉、千星 聡



性質	数値
密度 / 10^6 g/cm^3	8.990
融点 / K	1356
熱膨張率 / $\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	16.5
電気抵抗率 / $\text{n}\Omega\cdot\text{m}$	16.78
熱伝導率 / $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	401
ヤング率 / GPa	110 – 128

電気抵抗 $R(\Omega)$ は、電気抵抗率を ρ 、導体の長さを $L(\text{m})$ 、導体の断面積を $A(\text{m}^2)$ とすると、

$$R = (\rho L/A) \quad (1) \quad \rho = RA/L \quad (2)$$

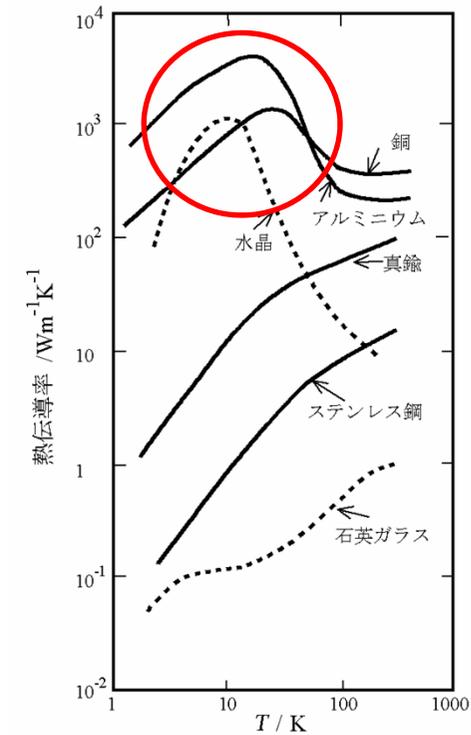
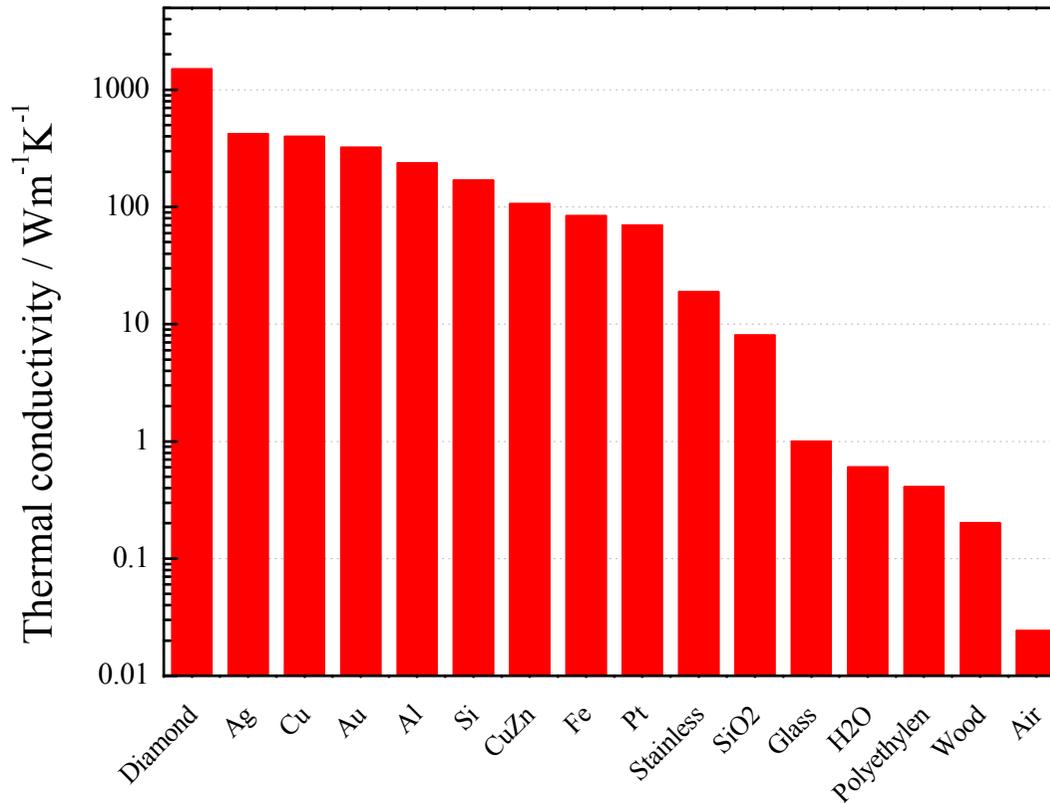
$$\rho = \rho_D + \rho(T) = \{\rho_{chem} + \rho_{phys}\} + \rho(T) \quad (3)$$

ρ_{chem} : 不純物等化学的欠陥による抵抗、 ρ_{phys} : 転位等物理的欠陥による抵抗

$\rho(T)$: 格子振動による抵抗(高温では T に比例し、低温では T^5 に比例)

$$\sigma = 1/\rho \quad (4) : \text{電気伝導率(導電率)}$$

Cuの熱伝導度



金属の熱伝導率の温度依存性

金属の熱伝導率 K と電気伝導率 σ の比は、温度に比例する。

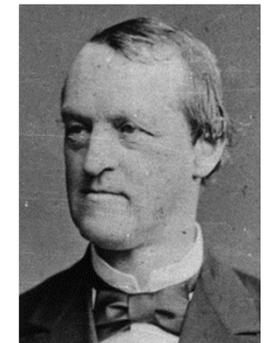
熱伝導率 K は低温で極大値を示す

$K/\sigma = L \cdot T$ (5) ヴィーデマンフランツ Wiedemann-Franz則

$L = K/(\sigma \cdot T) = 2.44 \times 10^{-8} \text{ (W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2})$ (6) ローレンツ数

$K = (L \cdot T) / \{\rho_D + \rho(T)\}$ (7) ρ_D が小さいとき $\rho(T) \propto T^n$ より $K(T) \propto T^{n+1}$ ($n=2-5$)

純金属



Gustav Wiedemann



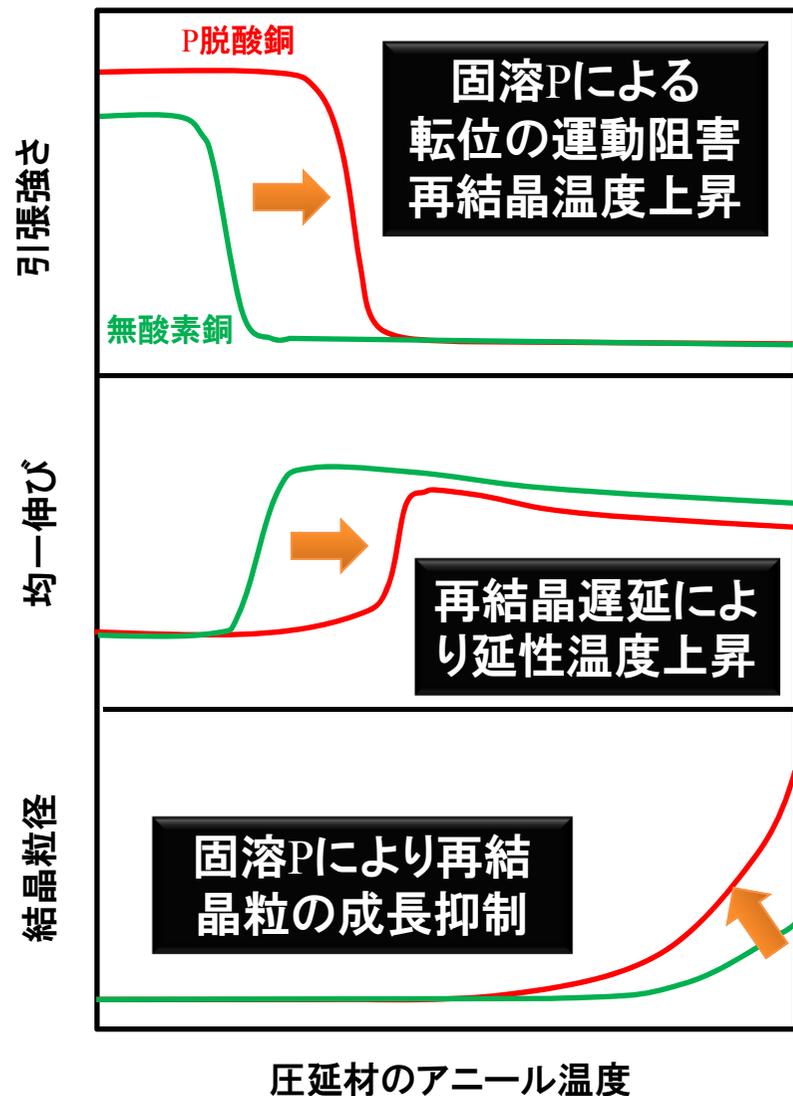
- ① 銅の標準電極電位0.34Vのため、水素と反応しても銅イオンが還元されるのみ。
(Feは-0.44Vのため、水素と反応すると鉄が溶ける)
- ② 水中に溶存酸素や塩素(強い酸化剤)があると腐食する。
- ③ Cu^+ は酸素の存在下で Cu^{2+} になる。
- ④ 淡水中では Cu_2O (赤褐色)を形成し、酸化性が強いと外層に CuO (黒色)を形成する。
- ⑤ 水中では炭酸銅 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ や硫酸銅 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ などの緑青を生成する。
- ⑥ Cu_2O は酸素還元反応の障壁となり腐食を抑制する。

【 Cu_2O 】希塩酸、希硫酸、塩化アンモニウム溶液、アンモニア水に可溶だが、有機溶媒には不溶。融点は 1232°C で、 1800°C で分解して酸素を失う。乾燥空気中で安定だが湿潤空気中では徐々に酸化され CuO に変わる。

【緑青】Cuの酸化により生成する青緑色の錆で、水に不溶で着色、防食、抗菌などを示す。



Cuの機械的性質



- 純銅の機械的性質は純度に依存する(左図)が、 Cu_2O の固相反応への影響に起因
- 銅とサイズが異なり、固溶限の低い元素ほど再結晶温度を増加させる

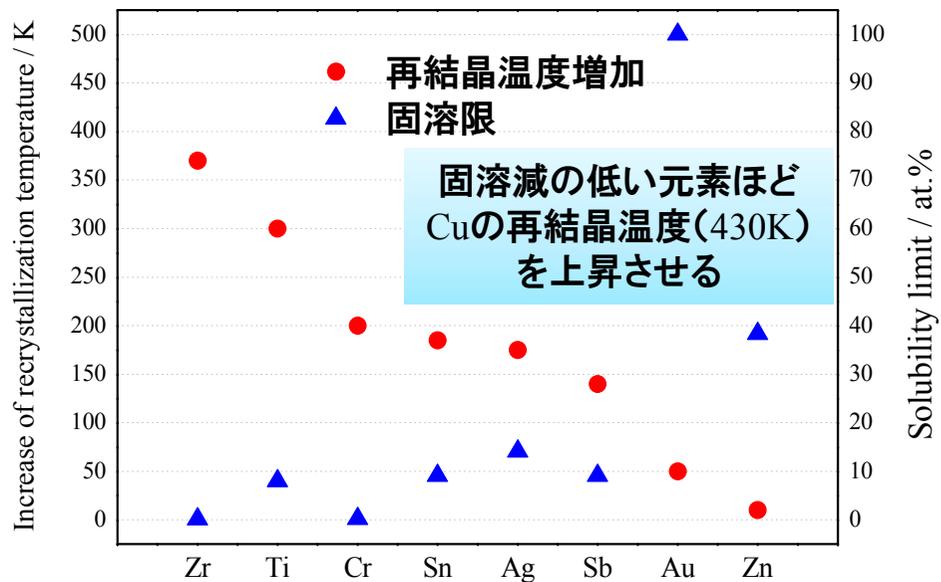
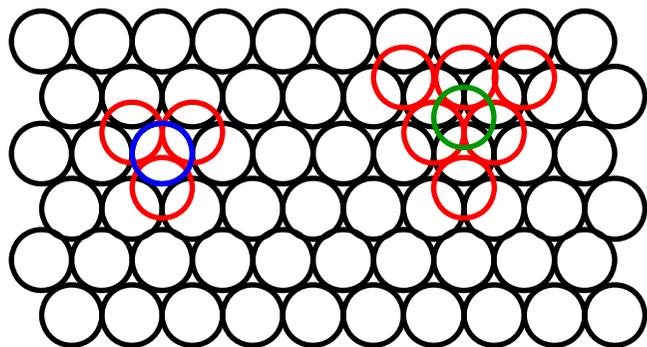
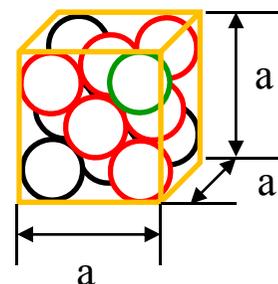
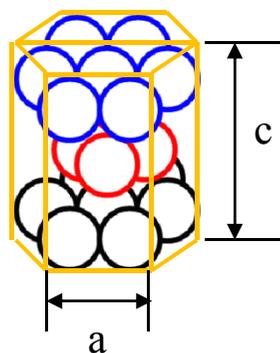
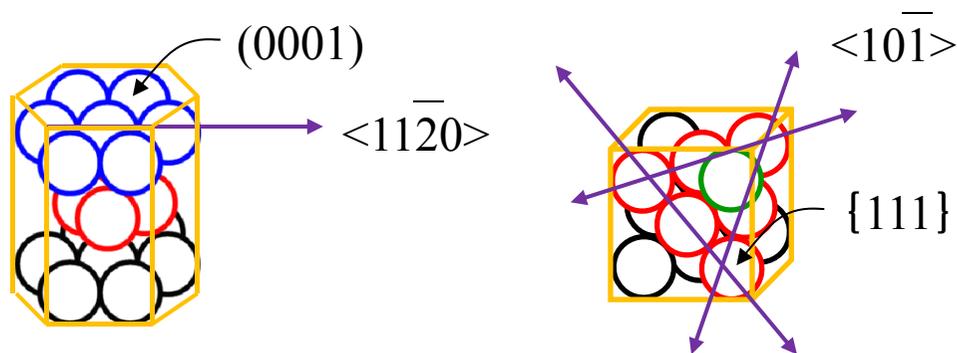
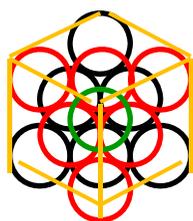
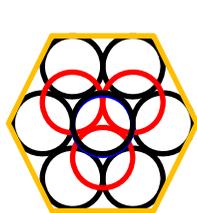


図 純銅の機械的性質に及ぼす酸素量の影響

結晶異方性



結晶は最密面ほど凹凸が少なく滑り抵抗が小さく滑り面となる。また滑り面内で、最も密に原子が並んだ方向に滑りやすい。



六方最密充填構造 (HCP)

面心立方格子構造 (FCC)

HCPの滑り面は1種類しかないがFCCは4種類あるため、滑りの頻度は高い

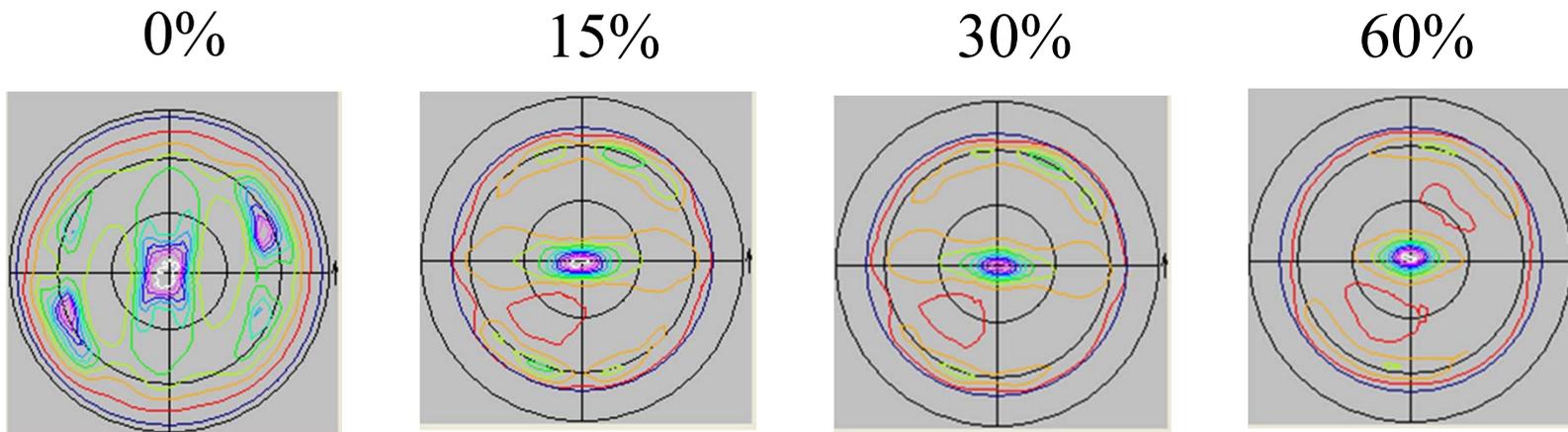
FCCは変形させやすい

集合組織の発達

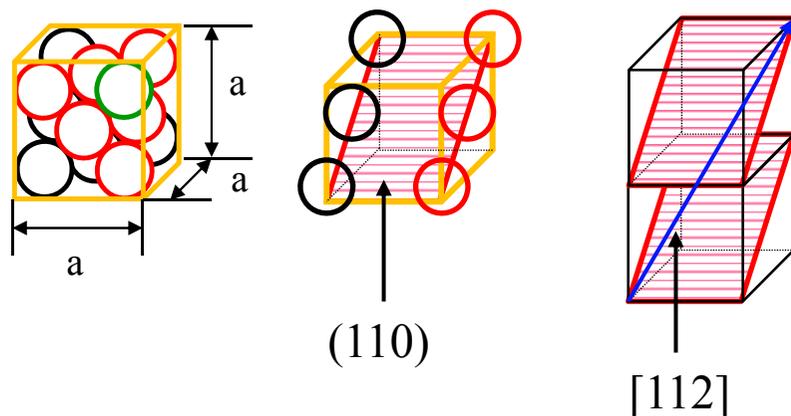
ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第二回 銅』
2012. Feb. 8 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉、千星 聡



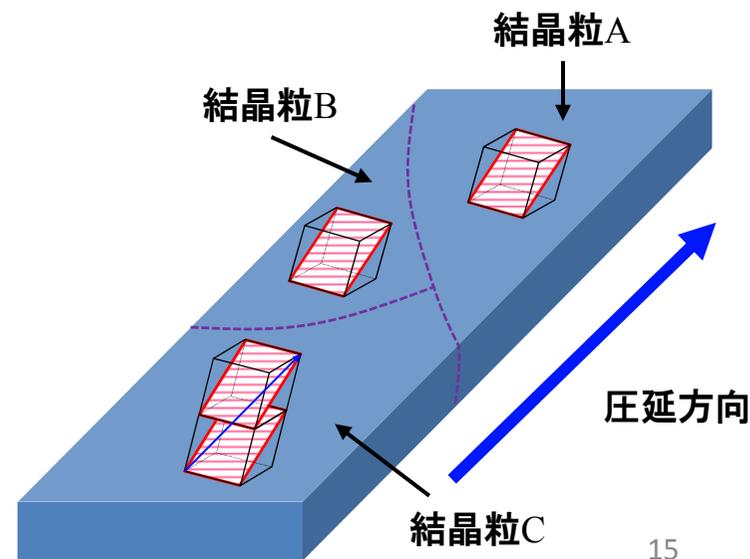
Cu 110



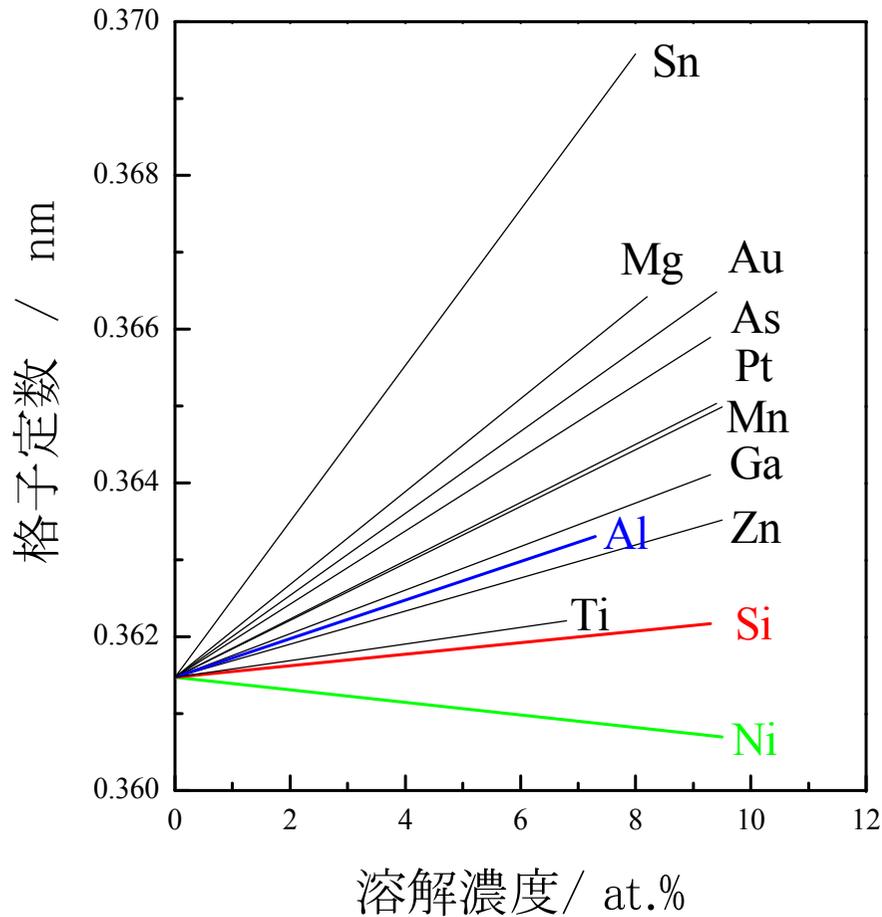
冷間圧延を施していくと加工度と共に中心部の集積が発達→ (110)結晶粒が増加



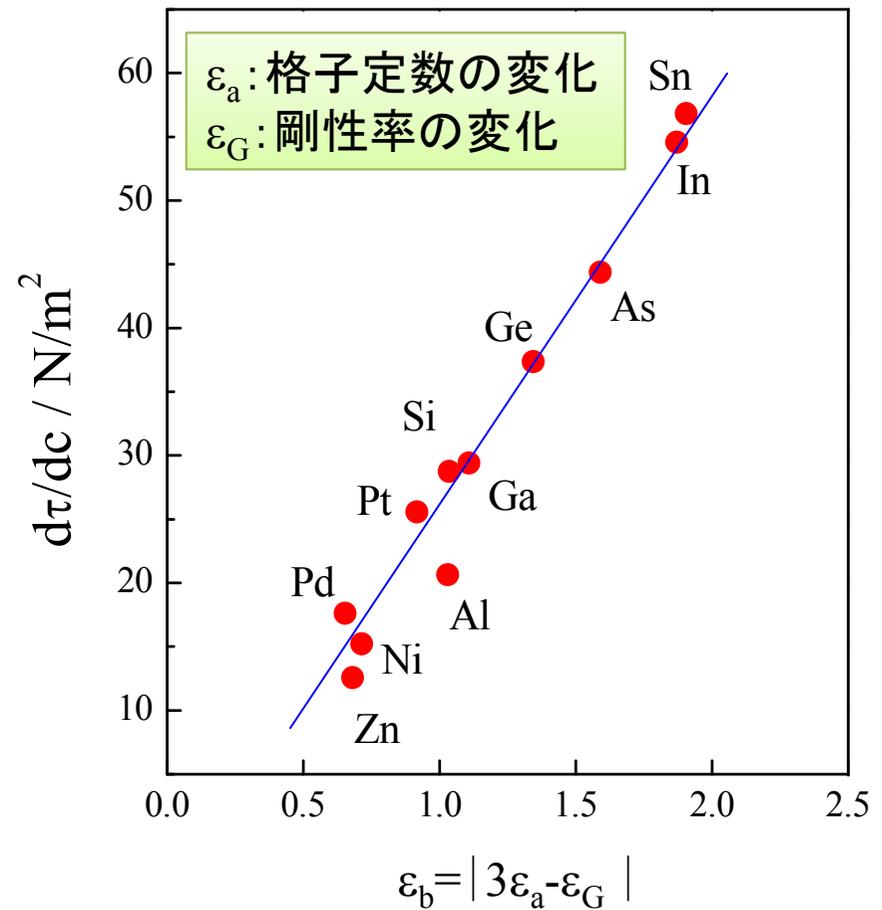
(110)[112]集合組織とは結晶粒の110面が圧延面に平行で、圧延方向が[112]となるような組織を称する(右図)。



Cuの固溶強化



置換型固溶元素の格子定数変化

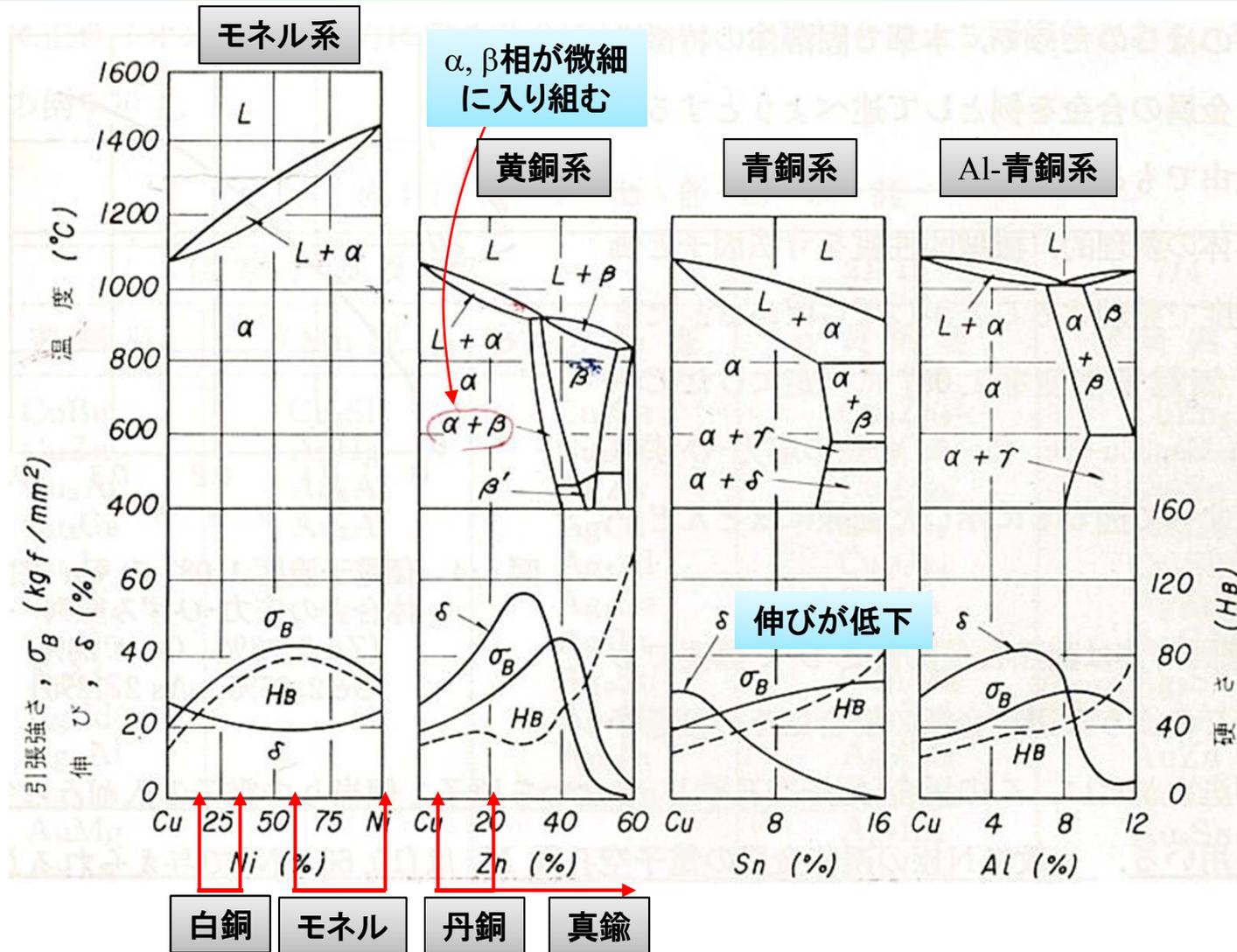


1at.%単位添加元素あたりの降伏応力の増加と弾性パラメーターの相関

溶質原子の周囲には原子サイズの差によって生じる歪場の効果は格子定数の変化(ϵ_a)と剛性率の変化(ϵ_G)の関数となる (Fleisherの関係)

主なCu合金の機械的性質

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第二回 銅』
2012. Feb. 8 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉、千星 聡



- ① Cu-Ni, Cu-Zn, Cu-Al合金は固溶体を形成し強靱化に有効なため耐食性構造材に使用
- ② Cu-Sn合金は伸びが低下するために鍛錬材として鑄造合金の錆色が好まれる

Cu-Zn合金(黄銅) 1

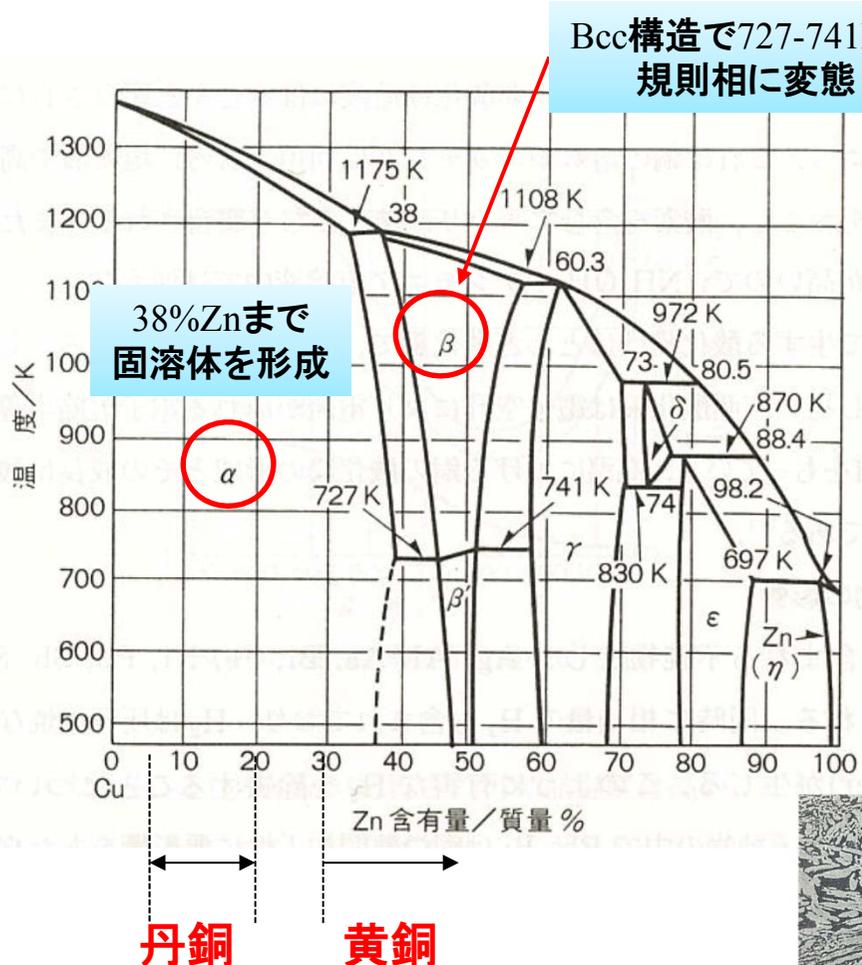


図 Cu-Zn二元系状態図

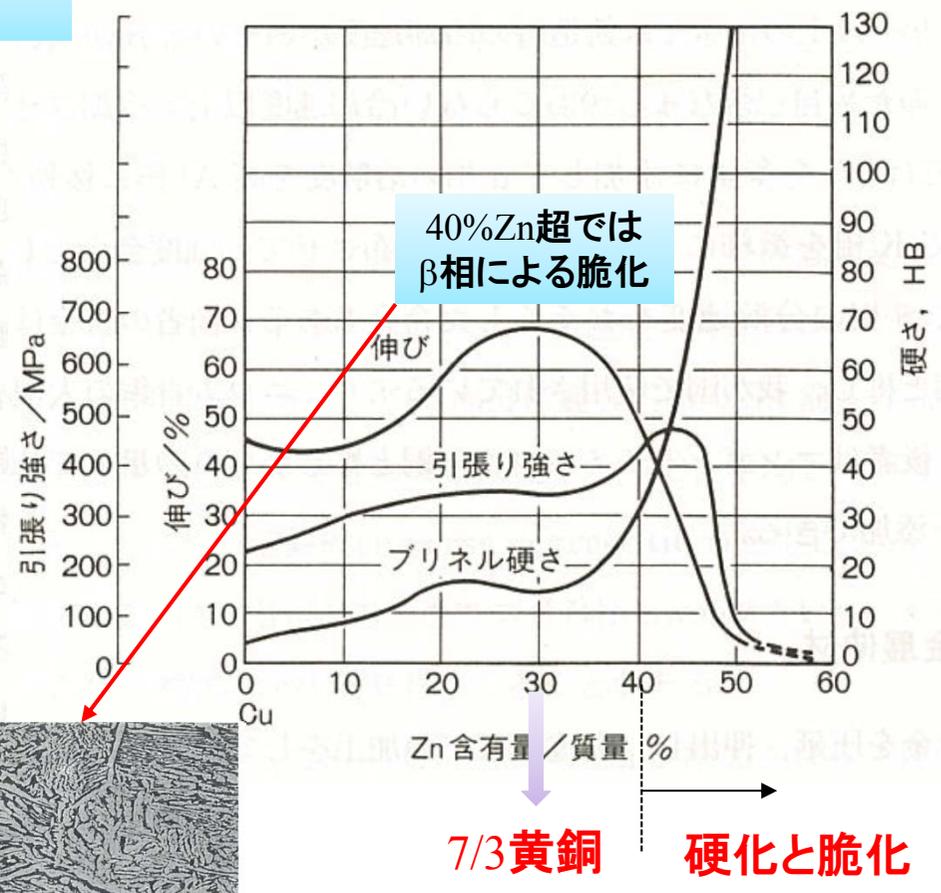


図 4/6黄銅の組織写真(黒:α相, 白:β相)

図 Cu-Zn合金の機械的性質

7/3黄銅:展延性・深絞り性に優れ、常温加工で複雑形状に加工可能
6/4黄銅:常温加工性は低い熱間鍛造性に優れ強度が高いため押し出し材に使用

Cu-Zn合金(黄銅) 2



【熱間加工性】

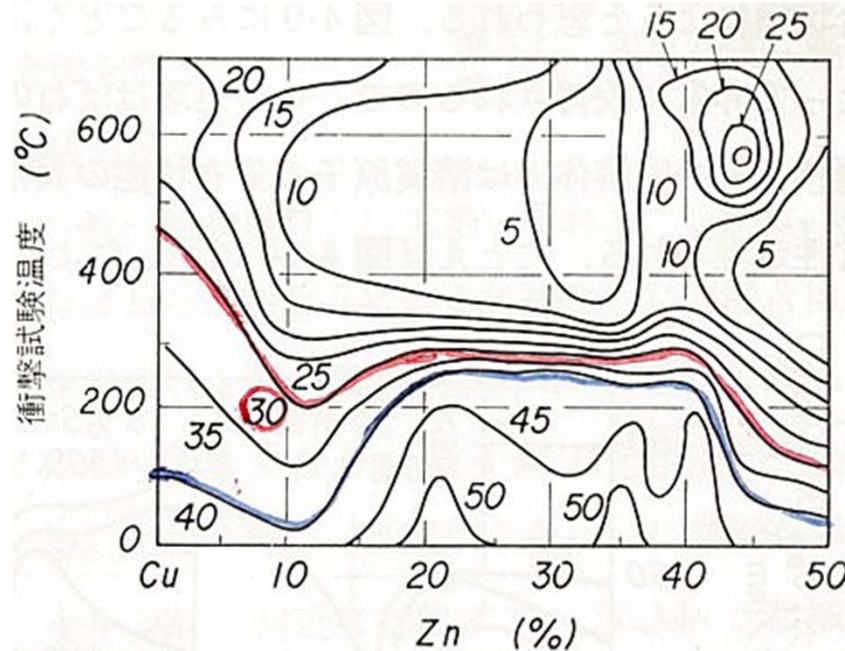


図 Cu-Zn合金の高温衝撃値:数字はアイゾット衝撃値(ft·lb)

- ① 7/3黄銅は粒界破壊のため熱間で脆くなる
- ② 6/4黄銅は α と β の微細化により改善する
- ③ 7/3黄銅はプレス成型、4/6黄銅は熱間加工、鋳物用に使用される

【応力腐食割れ】

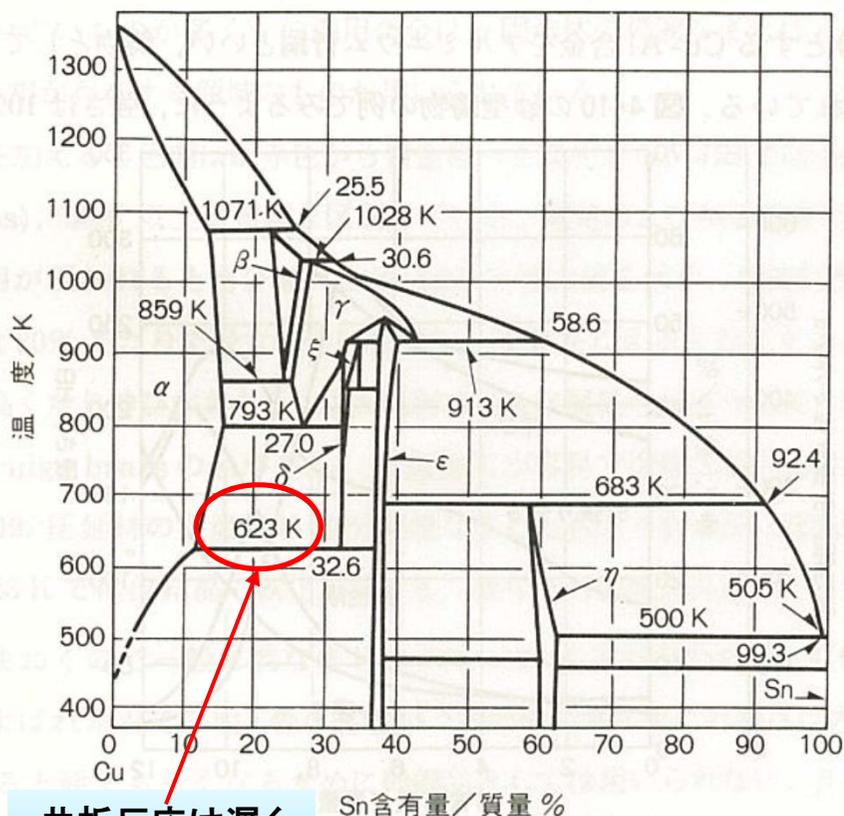
15%以上のZnを含有するCu-Zn合金は冷間加工を施したまま大気中に放置しただけで割れる → 時期割れ(season cracking)
引張残留応力と環境の腐食作用による応力腐食割れ現象(粒界腐食)

20%以上のZnを含むCu-Zn合金では、割れは粒界から粒内を貫通する

残留応力を除去することが必要

Cu-Sn合金(スズ青銅)

ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第二回 銅』
2012. Feb. 8 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉、千星 聡



共析反応は遅く
10%Snでも α 単相

図 Cu-Sn二元系状態図

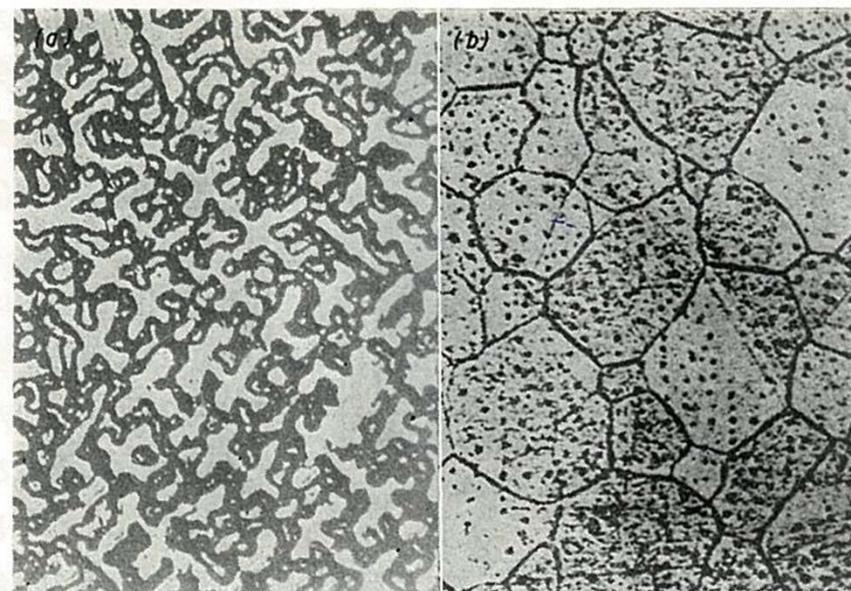


図 Cu-8Sn合金の鑄放し(a)と焼鈍し(b)組織

- ① 鑄放しでは偏析が多く、焼鈍で均一化する
- ② Sn3~7%の α 固溶体は展延性があり耐食性に優れるが、コスト高のため展伸材には不可
- ③ P添加により酸化物を還元して強靱としバネ材・軸受等に使用(P-青銅)。

Thank you for attentions.

