

ものづくり基礎講座 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

1. はじめに

銅は原子番号が 29 で、地球上で 25 番目に存在量が多い元素です。その特徴は、優れた耐食性、高い電気伝導性と熱伝導性、そして高い加工性などがあげられ、古くから鑄造材として装飾品や貨幣、工具などの道具に使用され、人類の発展にとって鉄と並び称される馴染み深い金属です。昨今は電気や熱を良く通す金属として、電子材料や熱交換器などに多用されています。

銅の歴史は古く、紀元前 6000 年頃までにはすでに溶解鑄造の技術が確立していたと考えられています。そして中東イラン高原で青銅（ブロンズ）の前身である Cu-Sn 合金が確認され、年代測定から紀元前 3000 年頃と推測されています。古代文明が栄えた世界中の至る場所において、銅の痕跡が確認されていますが、その理由は資源である銅鉱石が偏在していないこと、銅の融点が 1083℃と鉄の 1535℃よりも低いこと、鑄造や加工が比較的容易であることが上げられます。なお、現在の銅鉱石の主産国はチリを中心とした南米と北米ですが、アジアやオセアニア、ヨーロッパでも広く産出されています。銅の価格は、2002 年まで 1 トンあたり 1500 ドル台で推移しましたが、2004 年から上昇し、2011 年 2 月、9880 ドルの史上最高値をつけています。埋蔵量は豊富ですが、必須金属であることから投機の対象となりやすい問題を抱えています。

2. 身近な銅合金

私たちの身の回りで使用されている銅合金は列挙にいとまがありませんが、その中から本節では硬貨（コイン）と楽器を取り上げて、なぜ銅が使用されるのかを紐解くことで、銅の魅力を紹介します。

2.1 硬貨に使用される銅

貨幣は古今東西を問わず、人類の営みを持続する上で不可欠です。貨幣としての普遍的価値を保つためには、その素材は熱や水に強く、容易に模倣されず、そして変形や破損されにくい必要があります。こうした要求を満たす素材として金属が選ばれますが、歴史的には、銅以外に金や銀などが使用されてきました。これらの金属は融点が鉄に比べて低いことから製造が容易であり、腐食に対しても抵抗力が高いことに加え、金は黄金色、銀は白色ないしは明るい灰色、銅は銅赤色を発色するという特徴があります。発色については別の機会で説明しますが、金属のほとんどは光沢のあるピカピカな表面ですが、金・銀・銅は上記の色があるため、見分けがつきやすく貨幣には好都合です。そ

してもう一つの理由として鉱物資源としての存在の状態があります。鉱物中の金属はイオンになりやすい金属ほど（イオン化傾向が大きいほど）、酸素と結合した酸化物や硫黄と結合した硫化物として存在しますが、金・銀・銅はイオン化傾向が小さく（イオンになりにくい）、単体金属として自然界に存在することがあります。つまり酸化物や硫化物から酸素や硫黄を取り除くという手間をかけないで、単体のものを掘り出すことができるという利点があります。その中でも銅は、金や銀に比べると資源が豊富なため希少価値が高くなく、古くから貨幣に用いられてきました。表1は我が国で使用されている1円玉（純アルミニウム）以外の硬貨ですが、すべて銅合金で、その成分は硬貨により異なり、色合いも異なることがわかります。

表1 わが国で使用されている銅合金硬貨の一覧

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

2.2 楽器に使用される銅

音楽は私たちの生活に潤いを与えてくれますが、音を奏でる楽器にも金属とりわけ銅が広く使用されています。トランペットやトロンボーンなどの金管楽器は真鍮（Cu-Zn合金）か洋白（Cu-Ni-Zn合金）が利用されています。演奏家によると銅合金の組成によって音の響きや柔らかさが異なるそうです。例えば、ホルンの場合、明るく、張りのある音色にはイエローブラス（Cu-Zn 30%）、幅のある豊かな音色にはゴールドブラス（Cu-Zn 15%）、やわらかく落ち着いた響きにはレッドブラス（Cu-Zn10%）、そして高い応答性と豊かな響きにはニッケルシルバー（Cu-Ni-Zn合金）を使用するそうです。

金属と音について考えてみます。そもそも音は、金属の振動を通して空気が振動することで発生します。音が遠くまで伝わるということは、途中で音が消えてなくなる、すなわち音のエネルギーが何かに変換されないということです。金属の振動により発生したエネルギーは、熱に変換すると音は伝わりません。この熱エネルギー変換による振動エネルギーの減少を内部減衰率と称し、この値が低い金属ほど音を伝達する道具（楽器であれば打楽器）として相応しいこととなります。その伝搬速度は、金属の縦弾性係

数と密度の比が高いほど速くなります。つまり、軽くて変形しにくいほど金属ほど振動伝達が速くなります。図1は縦軸に縦弾性係数と密度の比を、横軸に内部減衰率をとり、様々な金属についてプロットしたものです。縦軸で上に行くほど音の振動伝達が速く、

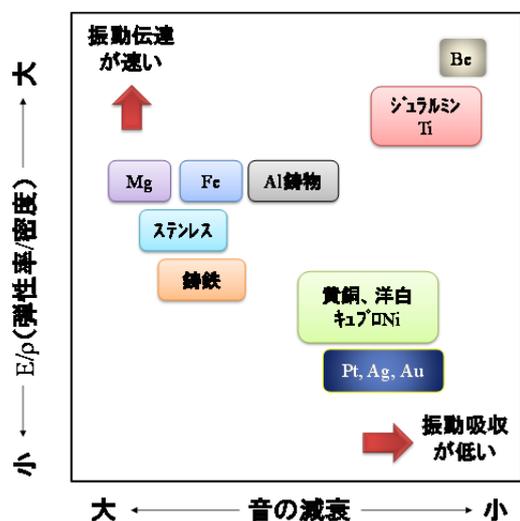


図1 様々な金属の内部減衰率と縦弾性率/密度のプロット

横軸で右に行くほど音が遠くまで伝わりますから、グラフの右斜め上に向かうほど、理想的な材料になります。このプロットから Be や Ti、ジュラルミン（主に Al-Cu 合金）が優れています。Be は毒性があり、Ti はコストが高いという難点があります。銅合金はこれらの金属より性能は劣るものの、縦軸と横軸の指標のバランスが良いことに加え、成形性、接合性、耐食性に優れるため打楽器の材料に使用されます。そして同じ銅でもその合金元素の比率を変えることで、縦弾性係数や内部減衰率が変わり、目的用途に応じた音色を出すことが可能となります。

3. 銅と酸素

銅鉱石からの精錬過程で、電気銅中の不純物をシャフト炉等で除去したものを、タフピッチ銅（酸素を 0.02~0.05% 含み、銅純度は 99.90% 以上）と称します。タフピッチ銅は、高導電率を示すものの還元性雰囲気中で高温加熱すると水素脆性がおこります。これは酸素の銅への固溶度が 0.008% 以下のために、残存する酸素が Cu_2O で存在し、高温で水素が入ると還元されて、 H_2O を生じるためです。そのため、P, Si, Mn 等の脱酸材を添加して酸素量を低減しますが、水素脆性は示さなくなりますが、導電率は低下します。水素脆性を抑制し、高い導電性を得るための銅が無酸素銅（酸素は 0.001% 以下）です。無酸素銅は真空あるいは CO 等の還元性雰囲気中で溶解鑄造して製造し、耐水素脆性・導電率に優れています。銅中の酸素量が高くなると強度は増加し加工性は低下するために、無酸素銅は電子・電気機器の部品に広く利用されています。

図2は銅と酸素の二元系状態図です。上述のように酸素は銅にほとんど固溶しないために、微量の酸素は Cu_2O として消費されます。 Cu_2O は赤褐色を呈し、銅の腐食を抑制する保護層として知られていますが、さらに酸素が供給されると、図2からわかるように黒色の CuO へと変遷します。そして酸化がさらに進むと、 CuO_2 などの過酸化銅に変わりますが、 CuO_2 は銅イオンとスーパーオキシドアニオンとの錯体 $\text{Cu}^+(\text{O}_2)^-$ と考えられています。「緑青」という言葉を聞いたことがあると思います。銅の酸化により生成する青緑色の錆を称し、塩基性炭酸銅 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ を代表に、塩基性硫酸銅

$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ や塩基性酢酸銅 $\text{Cu}(\text{CHCOO})_2\text{Cu}(\text{OH})_2$ などを含む総称です。水に不溶で着色、防食、抗菌などを示します。その昔、緑青は有毒物質と誤解されていましたが、その後の研究で、無害であることが証明されました。

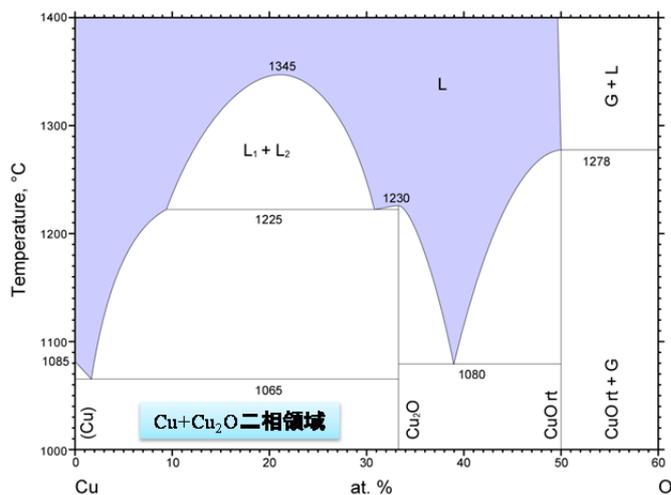


図 2

Cu-O 二元系状態図

4. 銅の物理的性質

銅は電気伝導率や熱伝導率の高い金属として知られています。前者の特性は電子・電気機器の部材に、後者の特性は熱交換器や調理道具などにそれぞれ利用されています。図3は比抵抗（低いほど電気が流れやすい）と熱伝導率を主要金属に対しプロットした図ですが、他の金属に比べ Cu の熱伝導が高く、比抵抗が小さいことがわかります。

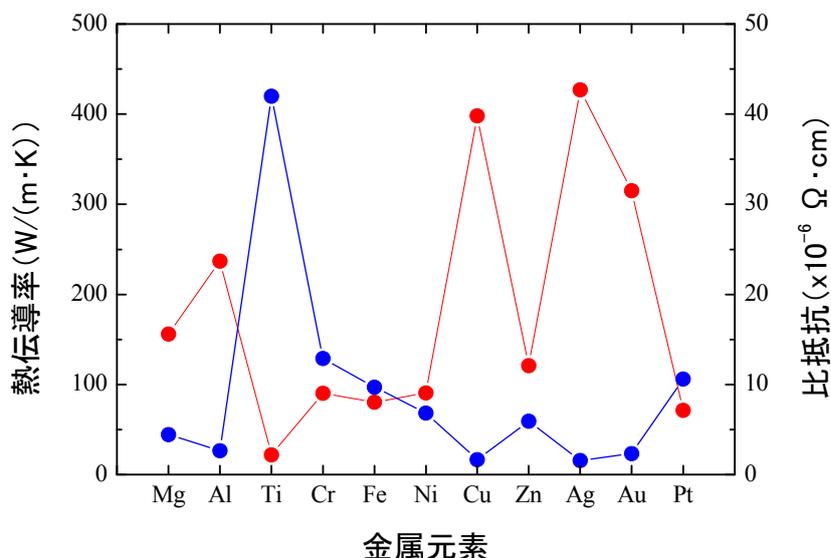


図3 主な金属元素の熱伝導率（赤丸）と比抵抗（青丸）

4.1 電気伝導率

電気抵抗の原因は、金属中の電子が振動によって散乱され、電子の運動量が変化させられることに起因します。この振動は主として結晶中の振動ですが、物理学ではわかりやすいようにこの数値は整数倍に処理（量子化と言います）して扱い、これをフォノン（phonon）と称します。電子はフォノンにより運動が妨げられて電気抵抗値が増加しますが、それ以外に不純物原子や格子欠陥（原子があるべきところがない空孔や、格子の乱れの転位等）によっても電気抵抗値は増加します。ヘリウム温度（4K）などの低温の電気抵抗値は、フォノンの影響は小さくなり後者が反映されます。材料を使用する環境（通常は室温近傍）では、前者の寄与が大きいいため、電気抵抗は結晶の規則性（周期性）の乱れによる電子の散乱に依存し、その乱れは原子の熱振動によっておこります。銅の電気抵抗がなぜ低いのかは、この電子とフォノンの衝突による相互作用にまで遡りますが、これ以上の議論は難解になりますので省略します。

電気抵抗は断面積に反比例して長さに比例するため、寸法によらない指数として電気抵抗率が用いられます。電気抵抗 R は、電気抵抗率を ρ 、導体の長さを L [m]、導体の断面積を A [m²] とすると、次式(1)と(2)が成立します。

$$R = \left(\frac{\rho \cdot L}{A} \right) \dots \dots \dots (1)$$

$$\therefore \rho = R \cdot A / L \dots \dots \dots (2)$$

電気抵抗率 ρ は、一般に温度に依存しない項 ρ_D と依存する項 $\rho(T)$ に分けることができ、前者はさらに不純物に依存する項 ρ_{chem} と、転位等の結晶欠陥 ρ_{phys} に依存する項に分けることができます ((3)式)。 $\rho(T)$ は前段落のフォノンによる電子の散乱項で、高温では T に比例し、低温では T^5 に比例します。

$$\rho = \rho_D + \rho(T) = \{\rho_{Chem} + \rho_{Phys}\} + \rho(T) \cdot \dots \dots \dots (3)$$

そして ρ の逆数を電気伝導率（導電率） σ と称し、物質の電気の伝導のしやすさの指標として、学術的にも工業的にも多用されています。

$$\sigma = 1/\rho \dots \dots \dots (4)$$

一般的には、電気伝導度は IACS（International Annealed Copper Standard）で記載されますが、IACS とは標準焼きなまし銅線の電気伝導度を 100%（体積低効率は $1.7241 \times 10^{-2} \mu\Omega \cdot m$ ）とした時の、材料の電気伝導率が何%かを示す値です。無酸素銅で 100~103% IACS、純度の低いタフピッチ銅で 96~101% IACS、りん脱酸銅で 83~88%程度です。

4.2 熱伝導率

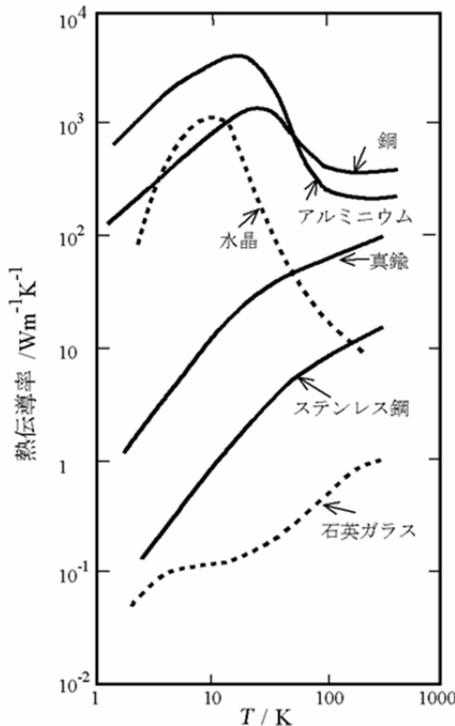
前節で電気伝導は、電子とフォノンの相互作用にまで遡ると紹介しましたが、熱伝導はどうでしょうか？室温では金属の熱伝導率は誘電体の熱伝導率よりも一桁か二桁大きい値をとります。つまり電気を流しやすい物質である誘電体の熱伝導率よりも、金属の熱伝導率ははるかに高い値を示します。誘電体とは電気を通さない絶縁体で、電場をかけるとプラスとマイナスの電荷が生じる「分極」という現象が現れる物質を称します。分極とはローカルな電荷の不均一分布ですが、金属のように物質内部を自由に動く電子の寄与はありません。このことから、金属の高い熱伝導率は電子の寄与が支配的であるということになります。金属中の伝導電子数は原子数と同じ程度存在しますが、金属の中を運動して電気だけでなく熱を運びます。電子の動きが自由であるほど熱伝導率も大きく、電気伝導率の大きい金属ほど熱伝導率も大きくなります。

金属の熱伝導率 K と電気伝導率 σ の比は、極低温を除いて(5)式のように温度に比例し、ヴィーデマンフランツ Wiedemann-Franz 則とされています。

$$K/\sigma=L\cdot T \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\therefore K = \frac{L\cdot T}{\rho_D + \rho(T)} \dots\dots\dots(6)$$

この比例定数 L はローレンツ数と称し、 $2.44 \times 10^{-8} (W \cdot \Omega \cdot K^{-2})$ 程度ですが、極低温では電子の衝突過程が熱伝導と電気伝導で異なるために、 L の値は減少します。



(6)式の右辺の分母と分子は、共に温度に依存して変化するため、簡単のために温度領域を分けて考えます。高温では $\rho(T) \propto T \gg \rho_D$ ですから、 K は一定値に近づきます。 ρ_D が十分小さいと、 $\rho(T)$ は極低温を除き、 $\rho(T) \propto T^n$ となりますから、 $K \propto T^{n+1}$ となります。つまり温度と共に K は減少し、熱伝導率は低温で極大値を示します。図 4 は実験値ですが、銅やアルミニウム、水晶などの K は低温で極大値を示すのがわかります。

図 4 金属や合金の熱伝導率の温度依存性
(朝倉書店 「物質の電氣的性質」 より抜粋)

5. 様々な銅合金

身の回りの銅合金はいろいろな元素を添加して、目的用途に応じた特性を得ています。3章で紹介したように、銅の機械的性質は酸素に強く依存しますが、無酸素銅に合金元素を添加すると、合金元素の効果が明らかになります。合金元素が銅に固溶しないほど、再結晶温度が増加します。再結晶温度とは溶解鑄造して製造したインゴットに圧延などの加工を施し、その加工組織に熱処理を施すことで、再結晶組織を得る時の温度をさします。図5は様々な元素について固溶限と再結晶温度の増加分をプロットしたのですが、固溶限の小さい元素ほど再結晶温度の増加が大きいことがわかります。これは固溶限が小さい元素は、転位との相互作用が強く転位の運動を阻害するためです。そのような元素は延性化の温度を遅らせたり、粒成長を遅延させる効果を及ぼします。

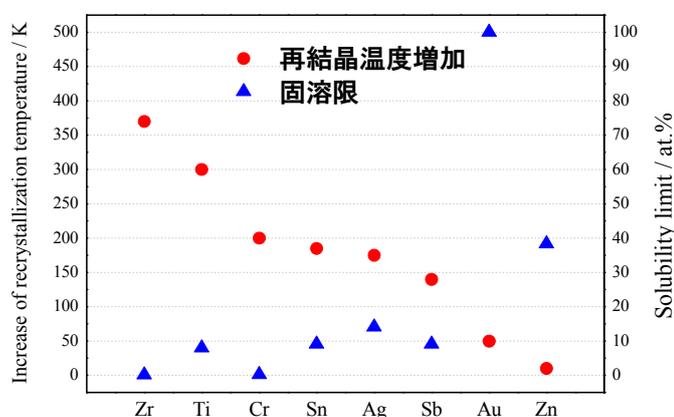
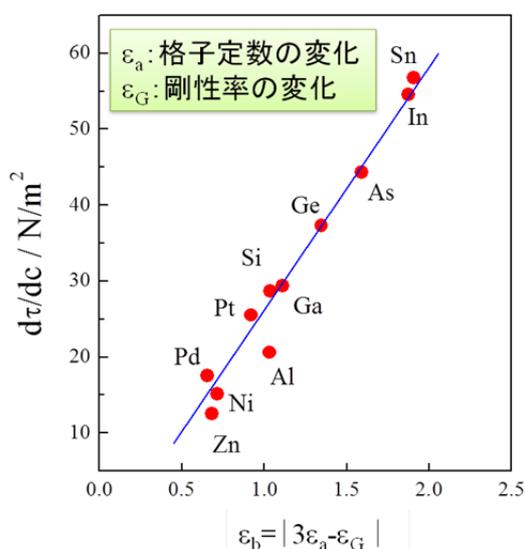


図5 無酸素銅に添加した合金元素の固溶限と合金の再結晶温度



また銅合金の固溶強化については、固溶原子と銅原子の原子サイズの差によって生じる歪場による寄与と、剛性率の寄与によって理解されています。Fleisher は、強度の単位原子あたりの増加分が、格子定数の変化項 (ϵ_a) と剛性率の変化項 (ϵ_G) の関数で変化することを実験的に示しました (図6)。

図6 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の相関

主な銅合金の組成、用途、特徴を表2に纏めます。この中でも黄銅は、強度と展延性のバランスが良く、多くの分野で用いられています。Zn量が30%の場合は7/3黄銅、40%の場合は6/4黄銅と称し、前者は熱間加工性に劣り、後者は優れます。そのため7/3黄銅はプレス成型用に、6/4黄銅は鋳物や熱間加工材に使用されます。

表2 主な銅合金の組成と特徴、用途

名称	組成	特徴	用途
青銅	Cu-Sn	展延性・低融点・流動性	武器・通貨
りん青銅	Cu-(3.5-9.0)Sn-(0.03-0.35)P	ばね性・耐応力腐食割れ	導電材料
アルミ青銅	Cu-(6.0-12.0)Al-Fe-Ni-Mn	強度・耐食性・耐摩耗性	車両、船舶部品
黄銅	Cu-(5-40)Zn	展延性・耐食性	伸銅品・鋳物
白銅	Cu-(10-30)Ni	耐海水性・高温強度	伝熱管
洋白	Cu-(10-30)Zn-(5-30)Ni	柔軟性・屈曲加工性・耐食性	抵抗線・パネ材料

実用的に重要な銅合金である、Cu-Ni, Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn 合金について、二元系状態図と機械的性質の概要を図7に示します。図7からわかるように、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、耐食構造用材料として使用されています。一方、Cu-Sn 合金は、Sn 添加により伸びが低下するために、鍛錬材として鋳造合金に使用され、その錆色が好まれています。

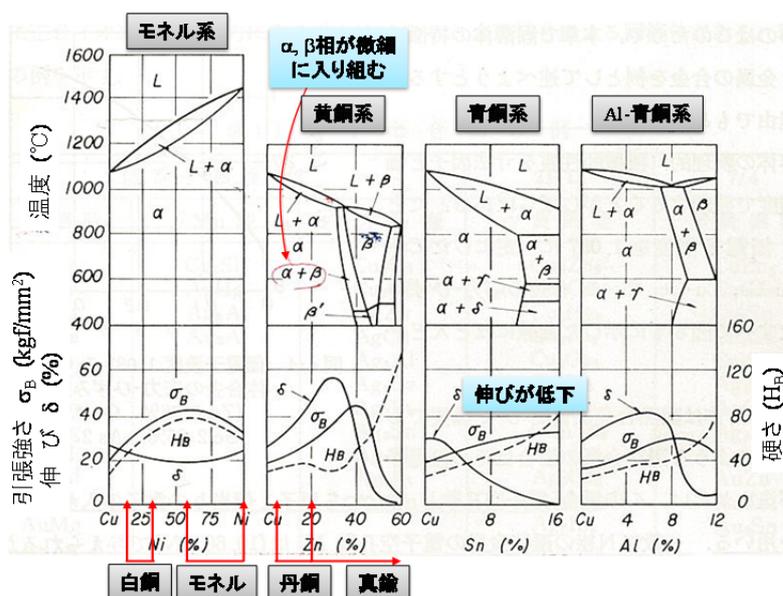


図7 主な銅合金の二元系状態図と機械的性質

(日本金属学会 金属工学シリーズ「構成金属材料とその熱処理」より抜粋)

4章で記載した高い電気伝導性から、銅は多くの電気・電子部品に利用されています。しかし電気を通すだけでは実用に使用できず、適当な強度を持たせる必要があります。銅の導電性は非常に高いのですが、強度を上げるために添加元素による合金化を施すと、銅に固溶した元素により伝導電子が散乱され、導電性は低下します。そのためできるだけ銅に固溶しないで強度を高める添加元素が望まれます。図8は引張強度と導電率を銅合金に対してプロットしたものです。これまではCu-Be合金が多用されてきましたが、Beの毒性とコストの面から代替合金が期待されています。

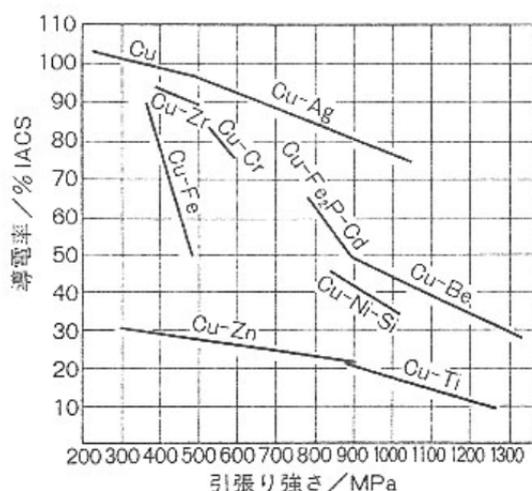


図8 銅合金の引張強度と導電率

(日本金属学会 講座・現代の金属学材料編5 「非鉄材料」より抜粋)

6. 最後に

以上のように、銅は産業用・民生用を問わず、多くの分野で長年にわたり使われてきたため、学術的にも鉄と並んで研究報告の多い金属と言えます。合金における添加元素の溶解度と金属間化合物の形成に関する経験則を見出した、Hume Rothery は銅合金のデータを整理して、合金に関する普遍的な法則を見出しました。また L. Nordheim や J.O. Linde は銅の電気抵抗測定から、合金の電気抵抗を理論的に解釈しました。一方、実用的には銅は機能の更なる向上を目指して、研究開発が盛んな金属と言えます。とりわけ電気を伝える導体としての銅合金の開発は、昨今のエネルギー問題と連動して活発な分野です。また古くから知られていた抗菌作用は、細菌だけでなくウイルスに対しても効果があることが報告され、鳥インフルエンザウイルス等への効能も期待されています。

本稿では、銅の基礎を駆け足で紹介しましたが、更に興味のある読者の皆様には、社団法人日本銅センターのホームページ (<http://www.jcda.or.jp/index.html>) の一読をお勧めします。