

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4054343号
(P4054343)

(45) 発行日 平成20年2月27日(2008.2.27)

(24) 登録日 平成19年12月14日(2007.12.14)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 2 C 5/06 (2006.01)

C 2 2 F 1/14 (2006.01)

C 2 2 F 1/00 (2006.01)

C 2 2 C 5/06 Z

C 2 2 F 1/14

C 2 2 F 1/00 6 0 4

C 2 2 F 1/00 6 2 3

C 2 2 F 1/00 6 2 6

請求項の数 1 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-166436 (P2005-166436)
 (22) 出願日 平成17年6月7日(2005.6.7)
 (65) 公開番号 特開2006-342366 (P2006-342366A)
 (43) 公開日 平成18年12月21日(2006.12.21)
 審査請求日 平成18年12月26日(2006.12.26)

(73) 特許権者 000217228
 田中貴金属工業株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号
 (74) 代理人 110000268
 特許業務法人 田中・岡崎アンドアソシエ
 イツ
 (72) 発明者 嶋 邦弘
 神奈川県平塚市新町1番75号 田中貴金
 属工業株式会社平塚工場内
 (72) 発明者 星野 博史
 群馬県富岡市一ノ宮字押出820番1号
 田中貴金属工業株式会社富岡工場内

審査官 河野 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 純銀材料及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、銅、マンガン、鉄、鉛、シリコン、パラジウム、希土類金属の少なくともいずれかを合計濃度で5～500ppm含み、残部が銀及び不可避不純物からなる純銀材料を、酸化雰囲気中で内部酸化処理した純銀材料であって、

前記内部酸化処理により、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、銅、マンガン、鉄、鉛、シリコン、パラジウム、希土類金属の一部又は全部が酸化物を形成し、溶存酸素量が3～80ppmである純銀材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、純銀材料に関し、詳しくは、熱処理を受けても結晶粒成長が生じ難く、その後の加工性を損なわれることのない純銀材料に関する。

【背景技術】

【0002】

銀は、熱・電気伝導率が高く、また、延性・展性に富み加工性が良好な金属であり、各種工業用途に供されている材料である。例えば、近年銀はワイヤー状高温超伝導材料の補助材料として使用されている。銀を補助材料とするワイヤー状高温超伝導材料は、まず、銀からなるパイプを成形加工し、これに高温超伝導材料(例えば、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$)からなる粉末又は圧粉体を充填・封止し、銀パ

イブを伸線加工、圧延加工することで製造される。このような補助材料を使用するのは、高温超伝導材料はセラミックスであり、塑性加工による形状制御が極めて困難であることによる。そして、銀は加工性が良好であることから高温超伝導材料の形状制御の補助材料として好適であり、また、高温超伝導材料の特性を損なうこともない。

【特許文献1】特開平07-057569号公報

【0003】

ところで、上記したワイヤー状の高温超伝導材料の製造においては、銀パイプに高温超伝導材料粉末を充填した後、高温超伝導材料粉末及びパイプ内面に吸着するガスを除去するために、減圧下で加熱処理し、その後加工することが一般的となっている。この脱ガスのための熱処理は、その温度が高温であるほど効果的であり、熱処理時間も短縮化される。しかし、その一方で、銀は500以上の高温で熱処理をすると結晶粒成長が生じ、その後の伸線加工の際に加工割れを生じやすくさせてしまう。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

このような、純銀を熱処理した後に加工処理を行う際の問題は、以上説明した高温超伝導材料用の補助材料の他、純銀をクラッド、圧着した後に成形加工する場合等にも生じ得るものである。このような用途では、熱処理温度を低い温度とすることが挙げられるが、熱処理の効率を考慮すれば最善の策ではない。また、材料組織の調整等により、銀の結晶粒成長温度を高温側にシフトさせる試みも行なわれているが、それにも限界があり、安定的なものではない。

20

【0005】

本発明は、以上のような背景のもとになされたものであり、500以上、特に、600以上の高温で熱処理を行なっても結晶粒成長が抑制されており、その後に加工処理による割れが生じ難い純銀材料、及び、その製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、上記課題を解決すべく検討を行い、純銀中の不可避不純物が酸化物を形成することにより、これが粒成長抑制作用を有することを見出し本発明に想到した。

【0007】

30

即ち、本発明は、銀と、金属元素の不可避不純物とからなる純銀材料であって、前記不可避不純物元素の一部又は全部が酸化物を形成しており、500以上、融点以下の温度で加熱後の結晶粒径の平均値が100 μ m以下になる純銀材料である。

【0008】

銀に限らず、一般的な金属材料は、精錬を経た純金属と称せられるものであっても、残留回避不可能な不純物がppmオーダーで存在する。ただ、この不可避不純物は、材料全体の特性に影響を及ぼすことなく、純金属は実質的にその金属本来の特性を発揮している。本発明者は、この不可避不純物を酸化物として積極的に利用するものである。純銀中に微細に分散する金属酸化物は、いわゆるピン止め効果を有し、加熱下に生じる結晶粒成長を妨げることができる。そして、本発明に係る純銀材料では、500以上で融点以下の温度で加熱されても、結晶粒径の粗大化は生じず、その平均値は100 μ m以下を維持することができる。従って、本発明によれば、熱処理後に加工処理を施しても、加工割れを生じさせることなく歩留良好な製品加工を行うことができる。

40

【0009】

本発明において、不可避不純物の濃度は5～500ppmであるものが好ましい。5ppm未満のものは、分散する酸化物量が少なくなり、十分な粒成長抑制効果を示さないからであり、また、500ppmを超えると酸化物による硬度上昇が著しく、純銀に比して機械的性質が大きく変化することとなり加工性が悪化するからである。特に好ましい、不可避不純物濃度は、10～100ppmである。尚、これらの不可避不純物の濃度は、ICP発光分析によりえられる分析結果に基づく。

50

【 0 0 1 0 】

また、不可避不純物の種類は、酸化し難い金属元素以外のものであれば、特に限定されるものではない。但し、本発明者等の検討により、結晶粒抑制の観点から効果的な不可避不純物元素は、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、銅、マンガン、鉄、鉛、シリコン、パラジウム、希土類金属の少なくともいずれかを含むものである。特に、銅、マンガン、パラジウムを含むものは、目的とする効果が顕著である。

【 0 0 1 1 】

そして、本発明に係る純銀材料では、酸化物を包含するものであることから、酸素含有量が通常の純銀よりも高いことが特徴となる。この酸素含有量としては3 ~ 80 ppmのものが好ましい。3 ppm未満の酸素量では、十分な酸化物が形成されておらず、粒成長抑制効果を示さないからである。また、酸素含有量が80 ppmを超えると、不可避不純物の酸化に必要な量以上の酸素が導入されていることとなり好ましくない。尚、特に好ましい酸素含有量は、5 ~ 20 ppmである。

10

【 0 0 1 2 】

本発明に係る純銀材料の製造方法としては、不可避不純物を含む純銀を内部酸化処理によるものが好ましい。内部酸化処理とは、処理対象材料を酸化雰囲気中で加熱処理し、材料内部の添加元素（不純物）を酸化し酸化物とする処理である。本発明においては、結晶粒成長の抑制に十分な酸化物を形成するために不可避不純物を酸化させることが求められる。

【 0 0 1 3 】

本発明において、内部酸化処理の加熱温度は、300 ~ 700 とすることが必要である。300 未満では内部酸化の進行が遅くなり、表面酸化が優先的となり、効果的に酸化物を形成させることができないからである。一方、700 を超えると、内部酸化と同時に結晶粒成長が生じ、材料組織が不均一となるからである。

20

【 0 0 1 4 】

そして、上記温度範囲において、過不足なく不可避不純物を酸化させるためには、加熱温度と加熱時間とのバランスが重要となる。この熱処理時間は、下記式に従って設定するのが好ましい。

【 0 0 1 5 】

【 数 1 】

$$D = D_0 \times \exp(-Q / (R \cdot T))$$

$$t = X^2 / (8 \cdot D)$$

30

【 0 0 1 6 】

ここで、 D_0 は振動数項 (mm^2 / s)、 Q は活性化エネルギー (kJ / mol)、 R は気体定数 ($\text{J} / \text{K} \cdot \text{mol}$)、 T は熱処理温度 (K) を示し、 X は熱処理を受ける銀の肉厚を示し、 t は熱処理時間 (sec) を示す。例えば、熱処理雰囲気が大気である場合、 D_0 は340 (mm^2 / s)、 Q は96000 (kJ / mol) となる。 D_0 及び Q は熱処理雰囲気により変化する数値であり、酸素分圧が高くなることで熱処理時間は短縮化される。尚、酸素分圧を調整する場合、その範囲は0.02 MPa ~ 1 MPa とするのが好ましい。0.02 MPa 未満の酸素分圧は大気より低い値であり、熱処理時間を短縮できないからであり、1 MPa を超えても熱処理時間短縮の効果は少ないからである。尚、上記条件式は試料の形状に依存することなく適用でき、板状のものでもパイプ状のものでも上記式が適用できる。

40

【 0 0 1 7 】

内部酸化処理を行なうタイミングは特に限定されるものではないが、インゴットから使用する形状に加工する工程において、仕上げ加工を行なう前に行なうことが好ましい。例えば、上記高温超伝導補助材料用途ではパイプ形状に成形加工する工程の間で行なうことが好ましい。

50

【発明の効果】

【0018】

以上説明したように、本発明に係る純銀材料は500以上の熱処理を受けても結晶粒成長が抑制されており、その後の加工に際しても加工割れが生じ難い。従って、高温超伝導補助材料として使用する場合、高温超伝導材料充填後の脱ガス熱処理の温度を500以上にすることができ、その効率化を図ることができる。尚、本発明に係る純銀材料の形態については特に限定されることはなく、パイプ状、板状等種々の形状で使用可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。本実施形態では、まず、表1に示した不純物濃度の異なる種々の純銀材料を、直径20mmのパイプに加工成形した後、内部酸化処理し、更に、直径5mmのパイプに加工した。そして、加工したパイプを600の熱処理を行い、その材料組織の変化及び結晶粒成長の有無を検討した。

【0020】

【表1】

	不可避不純物濃度 (ppm)														
	Al	Bi	Ca	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Pd	Sb	Si	Zn	計
試料1	0.1	1.1	0.3	0.1	7.3	4.2	0.1	0.7	0.5	0.8	0.8	0.3	0.3	0	16.5
試料2	0	0.1	0.3	0.5	4.2	1.1	0.1	0.7	0.4	0.4	3.0	0.1	2.1	0	13
試料3	0	0.1	0.2	0.4	2.7	2.6	0.1	0.8	0.1	1.8	0.7	0	0.6	0.1	10.2
試料4	0	0.1	0.3	0.1	3.1	2.6	0.1	0.9	0.3	1.8	0.8	0.1	1.3	0.1	11.7
試料5	0.1	0.1	0.2	0.4	1.2	1.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.3	0	0.4	0.1	4.6

* 濃度は全て ICP にて測定

【0021】

ここで行なった内部酸化処理は、加熱温度500、加熱時間を5時間とし、大気雰囲気中にて行った。そして、パイプ成形後の熱処理は加熱600、10時間として真空中で行なった。熱処理後の結晶粒成長の有無は、熱処理後の材料組織を顕微鏡にて観察し、熱処理前後の外観、平均粒径により評価した。また、内部酸化処理後の酸素含有量を酸素分析計により測定した。

【0022】

そして、材料組織観察等を行なった後の試料について、直径1mmとする伸線加工を行い、加工による割れ発生の有無を評価した。表2はこれら粒成長、割れ発生の検討結果を示す。尚、表2では、試料1について内部酸化処理を行わずに熱処理を行なった試料を比較として試験した結果を併せて示した。

【0023】

【表 2】

	不純物濃度 (ppm)	酸素濃度 (ppm)	熱処理後 平均粒径 (μm)	粒成長 抑制効果	加工割れ の数
試料 1	16.5	9.4	25	○	0
試料 2	13	5.2	30	○	0
試料 3	10.2	7.5	30	○	0
試料 4	11.7	6.0	30	○	0
試料 5	4.6	3.0	200	△	2
内部酸化無 (試料 1)	16.5	0.7	500	×	多数

10

※熱処理前の材料組織は繊維状であり粒径の測定は不可能であった。

※加工割れの数、パイプ材 1 m 当たりの数を示す。

20

【0024】

表 2 からわかるように、内部酸化処理を行った各試料では、その後の熱処理による結晶粒成長が抑制されていることが確認できた。また、図 1 は、試料 1 及び内部酸化処理を行わなかった試料 1 の熱処理前後の材料組織を示すが、この写真からも内部酸化処理を行った試料は、その後の熱処理による結晶粒成長が生じないことが確認できる。そして、表 2 からは、加工割れの抑制効果も確認できる。但し、不可避不純物濃度の低い試料 5 では、結晶粒成長抑制効果が不均一なものとなり、平均粒径は大きく、わずかながら加工割れが発生した。従って、十分な効果を期待するためには、不可避不純物が 10 ppm 以上であることが確認された。一方、内部酸化処理を行わない比較試料では、熱処理による結晶粒成長が著しいことが確認された。

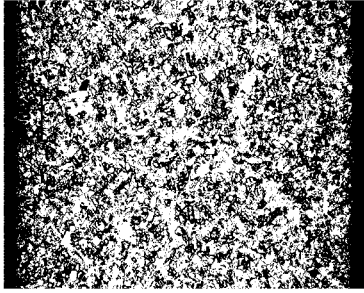
30

【図面の簡単な説明】

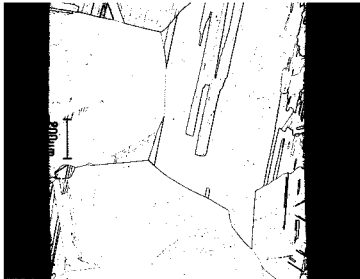
【0025】

【図 1】試料 1 及び内部酸化処理を行わなかった試料 1 の熱処理前後の材料組織を示す写真

【図 1】



試料1 (内部酸化有)



試料1 (内部酸化なし)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 2 F 1/00 6 6 1 A
C 2 2 F 1/00 6 9 1 B
C 2 2 F 1/00 6 9 1 C

(56)参考文献 特開平 0 6 - 2 7 9 9 6 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 2 C 1 / 0 0 - 4 9 / 1 4
C 2 2 F 1 / 0 0 - 3 / 0 2