

Cu-0.52 wt% Fe 合金の時効初期における比抵抗増加および Cu-Fe 合金時効材の塑性加工による異常電気抵抗増加について

On the abnormal phenomena observed in the electrical resistivity measurement during the decomposition process of saturated Cu-Fe alloys

長 田 和 雄*・西 川 精 一*
Kazuo NAGATA and Seiichi NISHIKAWA

1. ま え が き

われわれは以前 Cu-Fe に合金の時効に伴う比抵抗変化について報告¹⁾した際に、0.52% Fe 合金においては、ほぼ時効温度を $\approx 550^{\circ}\text{C}$ 以上にあげた場合時効初期に比抵抗の増加現象が観察されること、さらにこの比抵抗増加量は時効温度が高い程大であることを報告した。そしてこの挙動は焼入れ中に析出した Fe クラスターの再固溶によるものと一応推定した。本報告ではこの推定を裏づけるために行なった実験結果の一部と、さらに Cu-Fe 合金の時効試料に塑性加工を与えた場合に観察された比抵抗値の異常増加についての実験結果の一部およびその定性的な解釈について報告する。

2. 試料および実験方法

試料については前報¹⁾と全く同様な 1 mm 中の線材で、その Fe 含有量はそれぞれ 0.52, 2.46 wt% であった。塑性加工は線引により、ダイスからの引抜きは試料の先端をペンチで掴んで手で引抜いた。加工率は断面収縮率によって与えた。また比抵抗測定は 30°C の油槽中に試料を保持して行なった。

3. 実験結果および考察

1) 0.52% Fe 合金の時効初期における比抵抗増加について

本実験では初期の比抵抗増加量に及ぼす焼入れ速度、焼入れ温度、さらに Size effect の影響を追求した。Fig. 1 に 1000°C から水焼入れした際の種々の時効温度における初期比抵抗変化を示した。前述のごとく 550°C 以上の時効温度になると初期比抵抗増加のピークが観察されその増加量は時効温度が高い程増大している。Fig. 2 に 600°C 時効の際における焼入れ速度の影響を示した。図から明らかなように冷却速度の遅い油焼入れ試料の方が明らかに比抵抗増大量は大になっている。Fig. 3 に

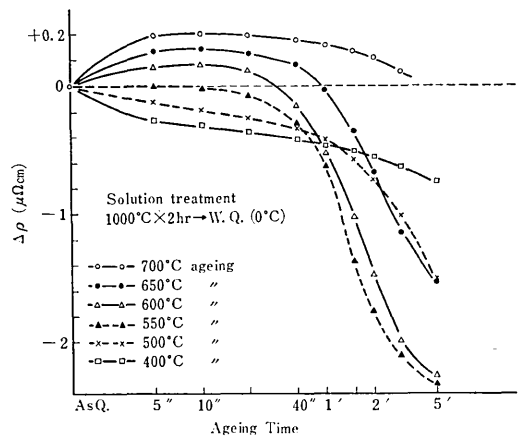


Fig. 1 Electrical resistivity change during ageing at indicated temperatures Specimen: Cu-0.52 wt% Fe alloy

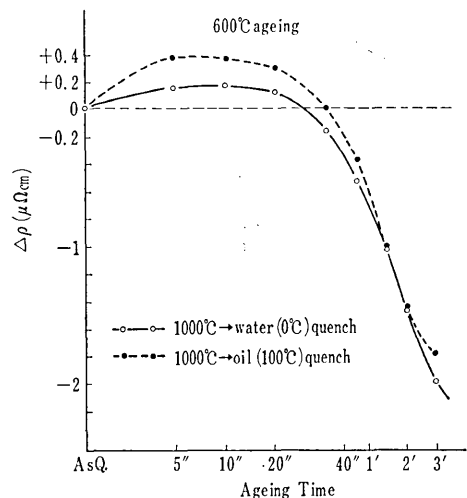


Fig. 2 Effect of quenching rate. Specimen: Cu-0.52 wt% alloy

焼入れ温度の影響を示した。この際 1000°C 焼入れ試料の方が 800°C 焼入れ試料よりも比抵抗増加量は増大している。この現象は Fig. 4 に示す結果と関連してくる。す

* 東京大学生産技術研究所 第4部

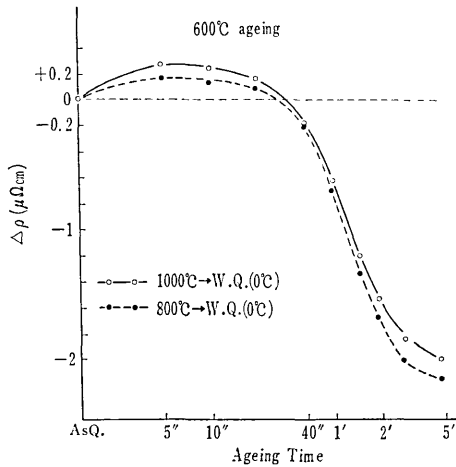


Fig. 3 Effect of quenching temperature
Specimen: Cu-0.52 wt% alloy

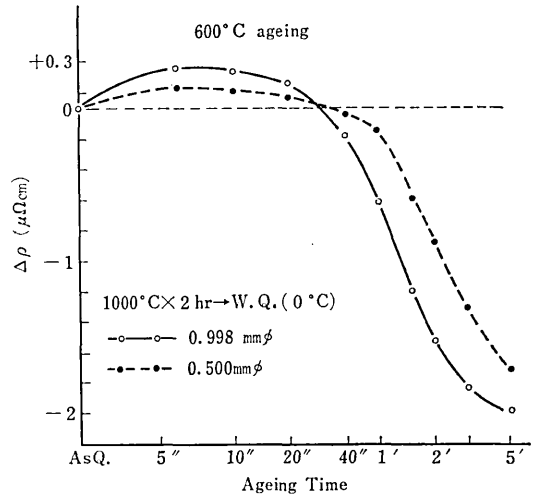


Fig. 5 Electrical resistivity change by size effect
Specimen: Cu-0.52 wt% Fe alloy

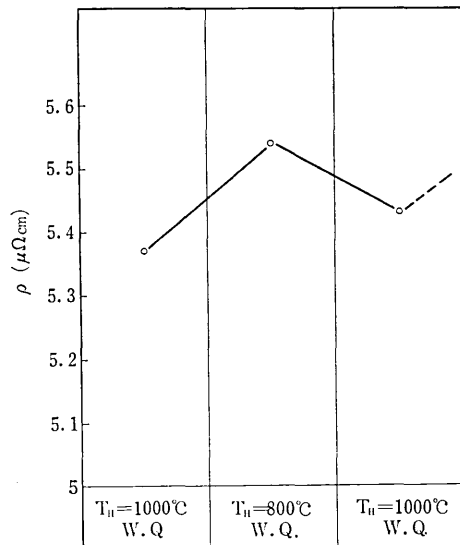


Fig. 4 Absolute values of specific resistivity measured under the as quenched condition indicated above

なわち Fig. 4 は同一試料につき、1000°C および 800°C 焼入れを繰り返した時の焼入れ直後の比抵抗値で 1000°C 焼入れ試料の方が低い結果を示している。この挙動は、Schumacher²⁾ の実験結果と一致している。Fig. 5 は線径の異った 2 種の試料についての結果であって線径の大きい試料の方が比抵抗増加量は大きであった。

以上の挙動は時効温度が異っても全く同様な挙動を示したので、その詳細については省略し、その一部として Table 1 に、1000°C および 800°C 焼入れ試料についての水焼入れおよび油焼入れ時における時効による比抵抗増加量 ($\Delta\rho_{max}$): 焼入れ値 (ρ_0) の比を括めて示した。

この合金については急激な焼入れ操作を行なっても、

Table 1 The values of $\Delta\rho_{max}/\rho_0^*$ (%) under the various conditions

	1000°C→ W. Q	1000°C→ Oil Q	800°C→ W. Q	800°C→ Oil Q
700°C ageing	7.0	8.8	5.8	11.1
650°C "	6.2	9.3	5.4	9.5
600°C "	4.9	7.0	3.0	7.0
550°C "	0	5.0	0	4.7
500°C "	0	1.5	0	0

* $\Delta\rho_{max}$: Increment of electrical resistivity by ageing
 ρ_0 : Absolute value of electrical resistivity under the as quenched condition

焼入れ中にすでに過飽和の Fe 原子の一部がクラスタの形に集合していることがメスbauerの実験^{3,4)} から確認されている。これらのクラスタの熱的安定性については、Becker らの古典的な臨界核と類似した考え方を採用しても妥当と考える。そうした場合高温になる程クラスタが安定であるための臨界核径は大きく、従ってそれより小さい径をもつクラスタは再固溶すると考えられる。この考え方によれば Fig. 1, Fig. 2, Fig. 5 の実験結果は理解しうる。Fig. 2, Fig. 5 において、それぞれ油焼入れおよび線径の大きい試料程冷却速度は遅く、それ故焼入れ中に生じるクラスタも他の条件に比し多く、従って時効初期のクラスタの再固溶量も多くなる。Fig. 4 の実験結果については Schumacher²⁾ は高い溶体化温度から焼入れた場合、より多くの過飽和の空孔が焼入れ中に Fe の clustering に有効に作用し、その結果より多くの Fe のクラスタが生じるために焼入れ直後の比抵抗値は低い温度から焼入れた場合よりも低くなるとしている。

研 究 速 報

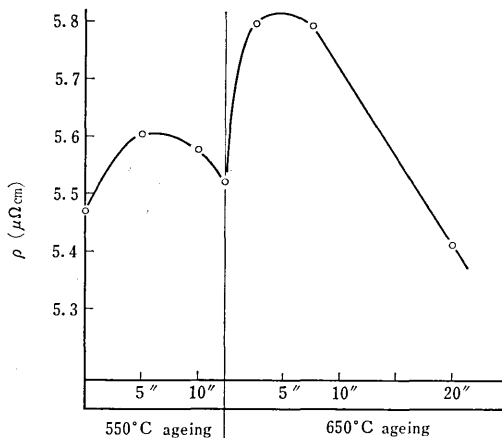


Fig. 6 Electrical resistivity change by two step ageing Specimen: Cu-0.52 wt% Fe alloy

本実験での 1000°C および 800°C における平衡空孔濃度は合金中での単一空孔の形成エネルギーは求っていないので、その一応の目安として純 Cu での各々の平衡空孔濃度比を求めると $C_{v 1000^\circ\text{C}}/C_{v 800^\circ\text{C}} \approx 4.6$ であり、 $C_{v 1000^\circ\text{C}} \approx 2.7 \times 10^{-4}$ となる。固溶体中の Fe 原子の濃度は 10^{-3} の桁数であり、空孔濃度に対し 1 桁ないし 2 桁多い。それ故、もし Fe 原子と空孔との間に binding energy があればほとんどの Fe 原子は空孔との対の形で存在することが考えられる。それ故 ≈ 4.6 倍程度空孔濃度の高い 1000°C 焼入れ試料が焼入れ中に多量のクラスタが形成される可能性は高い。しかしこの結果は空孔濃度の差のみに原因を求めることは危険で、クラスタ形成速度の一番大である C 曲線の nose 付近の温度領域を如何なる冷却速度で切ったかを併せ考慮する必要がある。本実験では焼入れ速度を測定できなかったで、これについては検討できなかった。しかしいづれにせよ Fig. 3 および Fig. 4 は 1000°C 焼入れ試料の方が焼入れ中多量の Fe クラスタが形成されると考えることにより説明できる。Fig. 6 は Fe クラスタ再固溶を裏づけるもう一つの実験結果で、焼入れ試料を 550°C で時効し比抵抗値がピークを通過してほぼ焼入れ値に達した所で、100°C 高い 650°C で再時効すると比抵抗値は再び増加して前よりも高い極大値を示した。

2) 焼入れ、および時効試料の塑性加工による電気抵抗増加について

われわれは以前本合金の時効および復元過程について実験中、本合金の焼入れおよび時効試料を線引した場合極めて大きい比抵抗増加があることを認めた。そしてその原因として塑性加工による析出物の微細化、あるいは微細化された析出粒子の一部の再固溶を考えていた。この現象については別に Boltax⁵⁾ も報告している。彼は

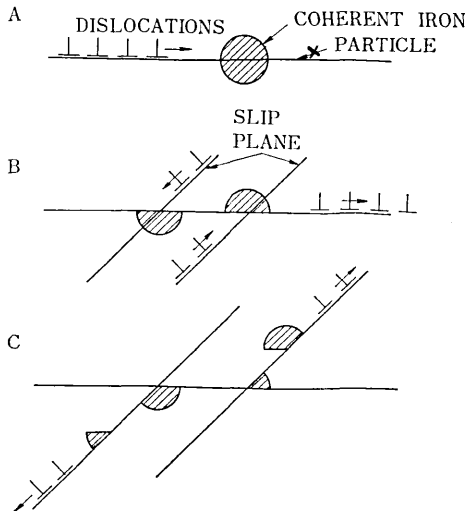


Fig. 7 Schematic illustration of interactions between dislocations and coherent iron particles (From Boltax's paper⁵⁾)

Table 2 Increment of electrical resistivity by plastic deformation

- (a) Specimen: Cu-2.46 wt% Fe alloy solution treatment: 1000°C × 5 hr → W.Q
- (b) Specimen: annealed Cu

	ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	ρ standard specimen	Increment of ρ by drawing
As Q	6.375	1.823	0.629 $\mu\Omega\text{cm}$
50% drawing	7.004	1.827	
As Q	6.578	—	1.572 $\mu\Omega\text{cm}$
80% drawing	8.150	—	

Percent of plastic deformation	Decrement of conductivity	ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	Increment of ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)
annealed Cu		1.69	
50%	1.5%	1.71	0.02
75%	2.0%	1.72	0.03
87.5%	2.6%	1.73	0.04

低温度時効で析出した整合析出粒子を転位が切断することにより、伝導電子の異常散乱をおこす臨界径まで大きさが減少するためであろうと考えている。(Fig. 7 参照) われわれの実験結果の一部はその微細化粒子が再固溶するのではないかと考えられそうな結果も得ているので、次にこれについて報告及る。

Table 2 (a) に Cu-2.46 wt% Fe 合金の焼入れ試料を線引加工した際の比抵抗増加量を示した。これらの値は塑性加工により導入された種々の格子欠陥のみでは説明できない桁数の増加量である。すなわち強加工によ

Table 3 Increment of electrical resistivity by plastic deformation

Ageing condition	Percent of deformation	$\Delta\rho$ by plastic deformation	$\Delta\rho_p/\Delta\rho_a \times 100^*$
300°C × 15 hr	50%	0.86 $\mu\Omega\text{cm}$	58
	80	1.42	96
300°C × 25.5 hr	50	1.02	50
	80	2.44	132
300°C × 50 hr	80	1.80	89

* $\Delta\rho_p$: Increment of ρ by plastic deformation
 $\Delta\rho_a$: Decrement of ρ by ageing

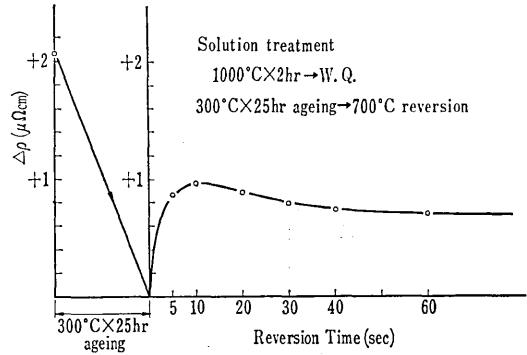


Fig. 10 Electrical resistivity change by reversion at 700°C after 300°C×25 hr ageing
 Specimen: Cu-2.46 wt% Fe alloy

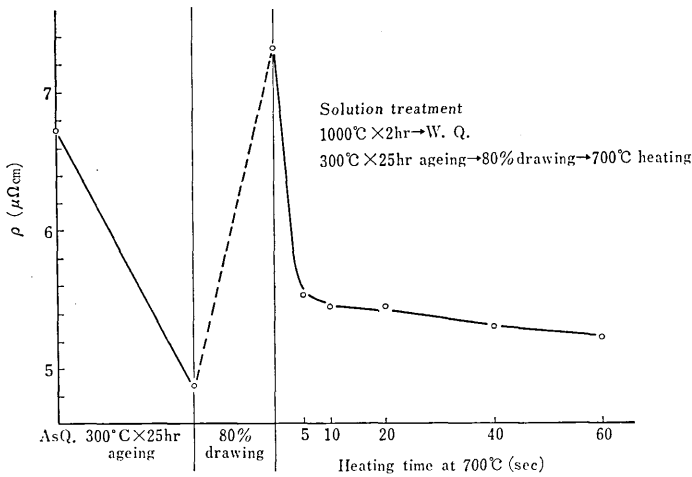


Fig. 8 Electrical resistivity change under the experimental condition indicated above
 Specimen: Cu-2.46 wt% Fe alloy

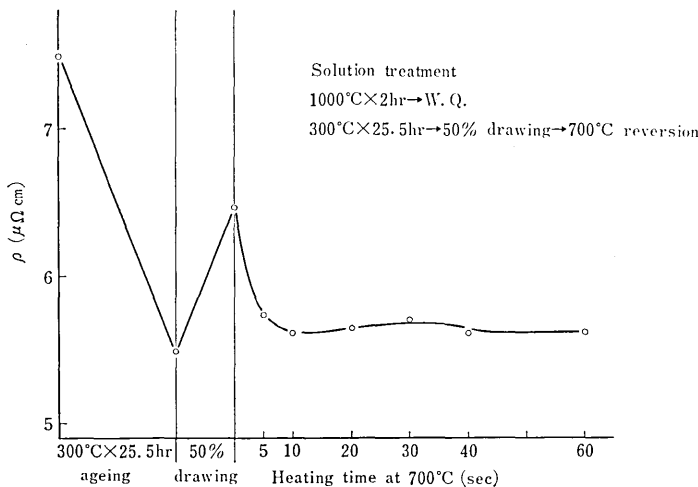


Fig. 9 Electrical resistivity change under the experimental condition indicated above
 Specimen: Cu-2.46 wt% Fe alloy

り導入される転位密度は $N \approx 10^{12}/\text{cm}^2$ が大体の限度でありこれによる比抵抗増加の寄与は $10^{-3} \mu\Omega\text{cm}$ の程度ある。また加工により導入される空孔濃度は $\approx 10^{-4}$ の程度でありこれによる比抵抗増加の寄与は多くて $10^{-2} \mu\Omega\text{cm}$ の程度である。比較のために Table 2 (b) に純 Cu の塑性加工による比抵抗増加量を示した。したがってこの場合の比抵抗増加は焼入れ中に生じた Fe クラスターと転位との間のなんらかの相互作用を考える必要がある。

Table 3 に種々の時効条件下での時効試料に、それぞれ 50、および 80% の線引加工を与えた際の比抵抗増加量、およびそれと時効による比抵抗減少量との比を示した。

このように 300°C 時効の場合は、同一時効条件下では加工率の増加とともに異常増加量は大きくなっている。また同一加工率の場合は、時効時間が長くなるにつれて比抵抗増加量は増大し、やがてピークを通過して減少する傾向がありそうである。これらの結果は析出物微細化の考え方も加工率が增加するとともに散乱中心の数が増加することと、時効時間が長くなると微細化されにくくなることとをより説明づけられる。

Fig. 8, Fig. 9 に 1000°C から水焼入れ後 300°C×25 hr の予備時効したあと、それぞれ 80%、および 50% の線引加工した試料を 700°C で等温加熱し

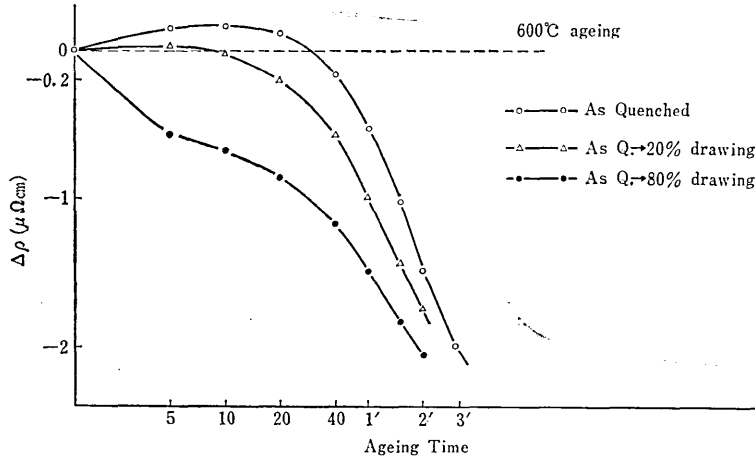


Fig. 11 Electrical resistivity change during 600°C ageing under the condition indicated above.
Specimen: Cu-0.52 wt% Fe alloy

た結果を示した。このように予備時効により低下した比抵抗値は線引により極めて大きな比抵抗増加を示すが、これを700°Cで加熱すると比抵抗値は急激に減少する。Fig. 10に水焼入れ後300°C×25hr時効を与え、そのあと加工を加えずに700°Cで等温加熱した際の比抵抗変化を示した。この場合明らかに予備時効中での析出物は復元し、復元による比抵抗の増加が観察される。それ故、Fig. 8, Fig. 9の場合塑性加工により析出物が単に微細化されるだけならば微細化された析出物は不安定となり、加工を加えない場合よりも多くの析出物が700°C加熱により再固溶し、それに伴う比抵抗増加が期待される。しかし実験結果は700°C加熱により比抵抗値は急激に減少している。もちろん復元加熱過程において回復再結晶に伴う比抵抗減少の寄与はあるが、それは極めて小さくほとんど無視しうる。この結果は、1) 前述のごとく塑性加工により析出粒子は微細化されるのみならず再固溶すると考えることにより説明されるが、他に、2) 微細化された析出粒子が極めて安定化されて復元しない場合、3) 微細化粒子は再固溶するが、復元による比抵抗増加の寄与が加工により導入された格子欠陥により助長された析出過程に伴う比抵抗減少により打消されて、見掛け上復元が観察されないことなども考えられる。

しかし2) 3)の場合、本実験における焼入れ速度はそう大ではなかったが、Fig. 8において80%加工により比抵抗値が焼入れ値よりもかなり高い値が得られていることが析出粒子微細化だけで説明されなければならない。Boltax⁵⁾はG.P.形成による電気抵抗増加に関するMott⁶⁾の理論をとっているものと思われるが、これを

本合金に適用する場合析出過程において途中電気抵抗増加現象が観察されなければならない。しかし現在の所本合金において、焼入れにより完全な均一固溶体を得ることが困難であることによるのかも知れないが、この現象はまだ報告されていない。(0.25% Fe合金の高温時効初期における電気抵抗増加現象は前述のごとくFeクラスタの再固溶によるものでこれと別な現象である)

これと類似したもう一つの実験結果をFig. 11に示した。これは0.52 wt% Fe合金をそれぞれ焼入れたまま、次に焼入れ後20%および80%線引後600°Cで等温時効した際の比抵抗変化曲線である。焼入れまま試料では初期に比抵抗増加の山が観察される。20%加工試料では比抵抗増加は極めて小さく、80%加工試料になると比抵抗増加は全く観察されず、比抵抗は減少するのみである。このように強加工によりこの合金の低温での析出物が再固溶するという考えは、現在のところこれを裏づけるにはデータが不足している。補足としてはより低温での復元実験、さらに他の実験手段たとえばメスbauer効果による確認などより直接的な裏づけが必要であろう。

(1973年3月29日受理)

参考文献

- 1) 西川, 長田, 小林: 生産研究 18 (1966) 312
- 2) V. Schumacher: Z. Metallk. 50 (1959) 81
- 3) V. Gonser: Acta. Met. 14 (1966) 259
- 4) B. Window: Phil. Mag. (1972) 681
- 5) A. Boltax: Trans. Metall. Soc. A. I. M. E. 224 (1962) 281
- 6) N.F. Mott: J. Inst. Metals, 60 (1937) 267