

# Step Annealing 法による Cu-0.3% Cr 合金の析出 および復元挙動の研究

A Study on the Precipitation and Reversion Behaviors of Cu-0.3% Cr Alloy by Step Annealing Method

長田 和雄\* 西川 精一\*

Kazuo NAGATA and Seiichi NISHIKAWA

## 1. まえがき

Cu-Cr 合金の析出過程については、従来まで多くの研究報告が発表されているが、その初期段階についてはまだ不明の点も多い。また復元過程については始め Köster<sup>1)</sup>、西川、長田<sup>2)</sup>、鈴木、菅野<sup>3)</sup>らにより研究発表されている程度で、その研究結果についてはまだ不十分な点が多い。

本実験に用いた合金組成程度の溶質濃度では比熱測定による研究はその反応熱が小さいため、その微小な変化を捉えることは期待薄であることが予期されるので、本報告では一定昇温速度に対応する Step annealing による抵抗変化測定によりその析出および復元挙動を追求した結果を速報する。

## 2. 試料および実験方法

a) 母材としては電気銅チップを用い、Cr は 5%Cr-Cu の母合金として添加した。溶解は高周波電気炉を使用して黒鉛ルツボ中でアルゴン雰囲気にて行なった。これを金型 (25×25×200 mm) 鑄造し、このインゴットを 950°C で 3 hr 焼鈍した溝ロールにより 10 mmφ の線材とし、さらに中間焼鈍酸洗いを行なって最終的に 1 mmφ の線材を作製しこれを電気抵抗測定用試料とした。なお試料の分析値は Cr 0.28 wt% であった。

b) 溶体化処理——溶体化処理は 1000°C×1 hr 加熱とし、これを氷水中に焼入れた。この際試料はシリカチューブに 5%H<sub>2</sub> 入りのアルゴンガスを置換封入し、焼入れと同時に衝撃を与えてこれを氷中で破砕した。

c) 析出過程について——溶体化した試料は直ちに液体 N<sub>2</sub> 中に移し、その比抵抗値を測定した。2本の試料はそれぞれ 2°C/min, 20°C/min の 2種の昇温速度に相当する step annealing (Fig. 1 参照) を行ないながら、50°C~650°C までの比抵抗変化を求めた。この際測定は全て液体 N<sub>2</sub> 中で行なった。加熱は 50°C~290°C まではシリコン油、310°C~650°C まではソルト (KNO<sub>3</sub>+NaNO<sub>3</sub>) 中に行なった。なお ≈270°C 位からガラス中にア

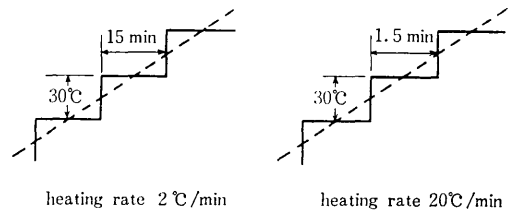


Fig. 1

Table 1

ageing temp.	ageing time				
300°C	50 hr	100 hr	10 day	20 day	30 day
350°C	25 hr	50 hr	5 day	10 day	30 day
400°C	1 hr	5 hr	10 hr	25 hr	

ルゴン置換して加熱した。

d) 復元過程について——復元過程の研究にあたっては、c) の場合と同じ溶体化処理後もって Table 1 に示すような等温時効を与えた。次にこれら各種の等温時効による比抵抗変化を測定後、各試料について 2°C/min の昇温速度にあたる step annealing を行ない、c) の場合と全く同様な方法でその比抵抗値を測定した。

## 3. 実験結果

(1) 析出過程について： Fig. 2 に as quenched 試料を 2°C/min と 20°C/min の 2種類の異なる昇温速度で等時焼鈍した際の比抵抗変化曲線を示した。2°C/min の昇温速度に相当する比抵抗変化曲線から明らかな

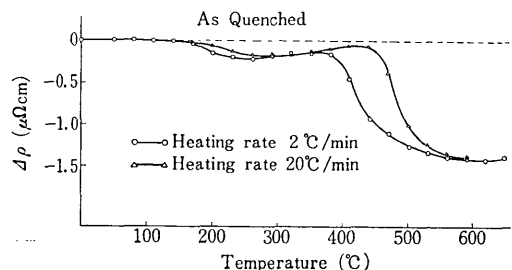


Fig. 2 Electrical resistivity change during step annealing of as quenched specimens at the experimental conditions indicated above.

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報  
 様に、この場合  $\approx 110^{\circ}\text{C}$  付近より比抵抗の減少が現われ始め、 $260^{\circ}\text{C}$  付近で一旦最低値を示し、それ以上温度が上昇すると比抵抗値はわずかであるが上昇し、 $\approx 350^{\circ}\text{C}$  付近でピークを示す。さらに温度が上昇するにつれて最初の比抵抗減少に比べ、はるかに大きい比抵抗の低下が始まり  $620^{\circ}\text{C}$  付近で最低値を示す。

すなわちこの試料では  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で等時焼鈍した場合  $\approx 110^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$  の温度範囲の低温領域での析出反応と、 $350^{\circ}\text{C}$  以上で現われる高温領域での析出反応とが区別され、しかも低温での析出物は完全ではないが一部復元することが観察された。またこれより速い昇温速度  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の際の比抵抗変化曲線は当然のことながら、低温領域減少開始温度、最小値、再増加温度領域、さらに高温での析出反応温度領域が高温側にそれぞれ  $20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$  程度づれている。

この特徴は Fig. 3 の温度微分曲線を見るとさらに明瞭となる。この図で点線以下の領域は析出、点線より上のは復元を示し、それぞれの面積はそれぞれの反応量に対応する。

次にこれらの比抵抗変化曲線より低温度領域における析出反応の活性化エネルギーを求めた。一般に 2 種類の異った昇温速度で加熱した場合、その析出に伴う活性化エネルギーは次式により求められる。

$$\ln(\alpha_2 T_2^2 / \alpha_1 T_1^2) = E/k \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$

ここで、 $\alpha_1, \alpha_2$  : それぞれの昇温速度、 $T_1, T_2$  : 一定の物理量変化（この場合一定の  $\Delta\rho$  に対応する）を与えるそれぞれの絶対温度、 $k$  : ボルツマン常数、 $E$  : 析出のための活性化エネルギー。

この場合  $\Delta\rho = 0.03 \mu\Omega\text{cm}, 0.05 \mu\Omega\text{cm}, 0.09 \mu\Omega\text{cm}$  の

Table 2 Activation energy of the first stage in precipitation process of Cu-0.28% Cr alloy

E	$\Delta\rho = 0.03 \mu\Omega$	1.1eV
	$\Delta\rho = 0.05 \mu\Omega$	1.2eV
	$\Delta\rho = 0.09 \mu\Omega$	1.2eV
	mean	1.2 eV

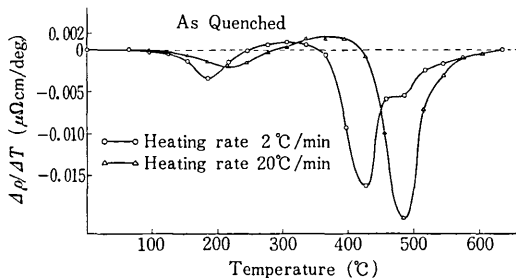


Fig. 3 The differential curves of the results indicated in Fig. 2

3つの場合について、それぞれ上式よりその析出のための活性化エネルギーを求めその平均値として  $E = 1.2 \text{ eV}$  を得た。この結果を Table 2 に示した。

この際の  $\Delta\rho = 0.09 \mu\Omega\text{cm}$  は  $\alpha_2 = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の場合の低温での  $\Delta\rho$  変化の 1/2 に相当する値である。

この合金系の析出の活性化エネルギーについては、たとえば 0.6% Cr 合金について Köster<sup>1)</sup> らは硬さおよび電気伝導度から 2.08 eV、熱起電力および磁化率測定からは  $\approx 1.4 \text{ eV}$  を報告している。われわれは 0.3% Cr 合金の等温時効による比抵抗変化曲線からクロスカット法により  $\approx 1.5 \text{ eV}$  を得ている。ここで得られた第 1 段階の活性化エネルギーの値  $\approx 1.2 \text{ eV}$  は 2 種の試料を同時に焼入れなかったことなどの理由もあり、焼入れ状態の最初の比抵抗が少しバラツいたことなどからして実験誤差がある程度あると考えられ、今後再検討する予定であるが、われわれの得た析出の活性化エネルギー 1.5 eV より  $\approx 0.3 \text{ eV}$  小さい値を得た。この第 1 段階の析出が何であるか、また活性化エネルギーの差  $\approx 0.3 \text{ eV}$  の物理的意味については今後さらに検討したい。

(2) 復元過程について： Table 1 に示した等温時効条件で熱処理した試料を、 $\approx 100^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$  まで昇温速度  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  に相当する等時焼鈍を行なった場合の比抵抗変化曲線、およびその温度微分曲線を Fig. 4 ~ Fig. 10 に示した。

Fig. 4 は  $300^{\circ}\text{C} \times 50 \text{ hr}$  等温時効処理を施した試料の比抵抗変化曲線およびその温度微分曲線であるが、図において初めの等温時効による析出のための比抵抗の大幅な減少は最初の点線で示されている。つぎにこの試料を等時焼鈍してゆくと、 $\approx 260^{\circ}\text{C}$  付近から析出物の再固溶と考えられる比抵抗の増加、すなわち復元が現われ始める。比抵抗値は  $\approx 380^{\circ}\text{C}$  付近で最高値を示し、それ以後は析出のために急激な減少を示す。この挙動は温度微分曲線ではさらに明瞭に示され、復元のために  $\Delta\rho/\Delta T$  は  $\approx 260^{\circ}\text{C}$  から (+) となり、復元速度は  $\approx 340^{\circ}\text{C}$  で最高を

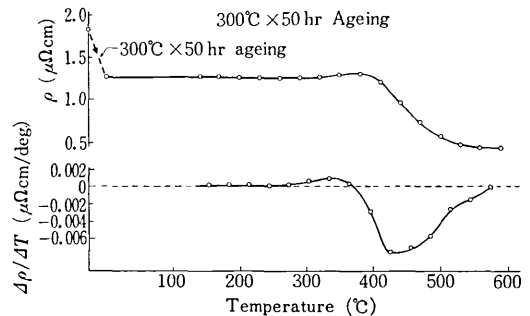


Fig. 4 Electrical resistivity change and its differential curve during step annealing of the specimens aged for 50 hr. at  $300^{\circ}\text{C}$ .

示し、比抵抗値が最高となる  $\approx 380^\circ\text{C}$  では復元は完了して微分曲線は  $\Delta\rho/\Delta T=0$  の点線を切る。それ以後は析出段階に移り析出速度は  $\approx 420^\circ\text{C}$  で最高を示した。

Fig. 5, Fig. 6 に  $300^\circ\text{C}$  時効において時効時間を変えた際の比抵抗変化曲線およびその温度微分曲線をまとめて示した。これらの実験条件下での復元および析出挙動の変化の特徴をまとめてみると、(1) 等温時効時間が長くなるにつれ復元開始温度が少しづつ高温側に移動する。この理由は時効時間が長くなるにつれ析出粒子が次第に生長するためと考えられる。(2) 時効時間が長くなるにつれ復元量は増加する (しかし時効時間が極めて長くなれば復元量は減少すると考えられる)。(3) 温度微分曲線のピーク位置も高温側に少しづつれ、また復元を示す微分曲線の山の形がシャープになる。これは時効時間が長くなるにつれ析出粒子の大きさの分布がかなり揃ってきて、ある温度範囲になると一度に再固溶する結果と考えられよう。(4) 高温領域での析出に伴う比抵抗減少は時効時間が長くなるにつれ減少するが、これは前処理の等温時効による比抵抗減少量が増加するのと、析出粒子の成長より完全な復元が行なわれないための結果である。

Fig. 7, Fig. 8 および Fig. 9, Fig. 10 に  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  時効における同様な比抵抗変化曲線および温度微分曲線をまとめて示した。その挙動は  $300^\circ\text{C}$  時効と類似してい

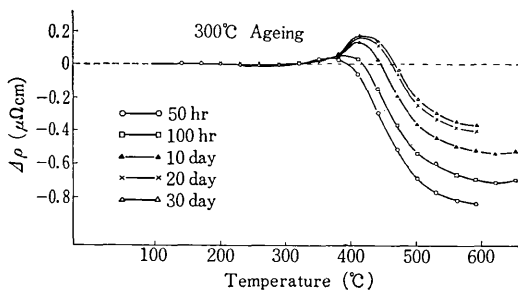


Fig. 5 Electrical resistivity change curves during step annealing of specimens treated at ageing conditions indicated above.

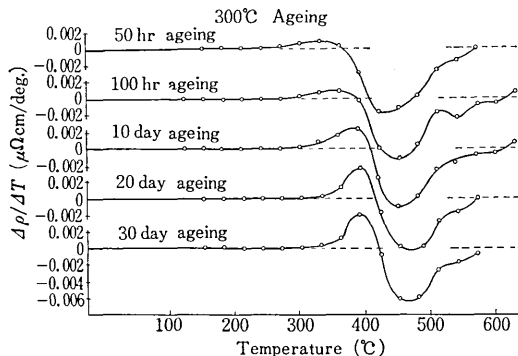


Fig. 6 The differential curves of the results indicated in Fig. 5.

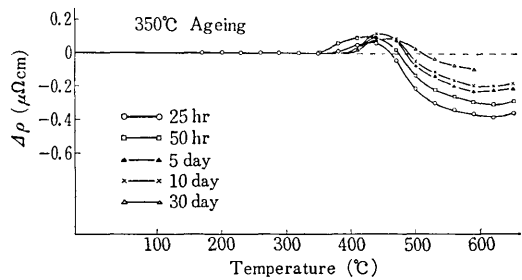


Fig. 7 Electrical resistivity change curves during step annealing of specimens treated at ageing conditions indicated above.

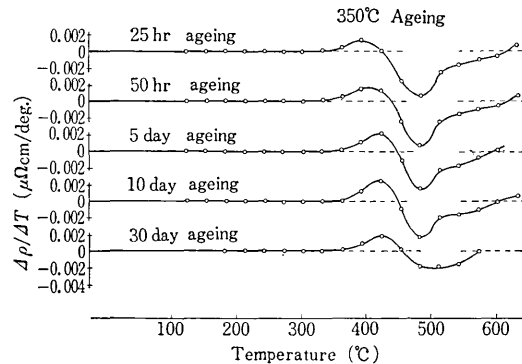


Fig. 8 The differential curves of the results indicated in Fig. 7.

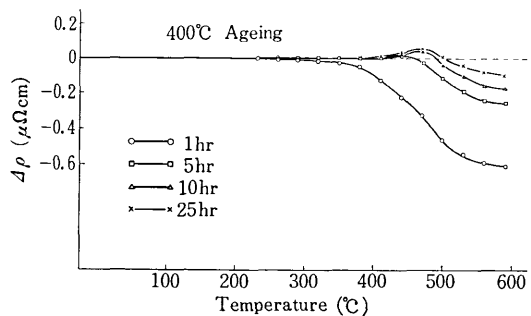


Fig. 9 Electrical resistivity change curves during step annealing of specimens treated at ageing conditions indicated above.

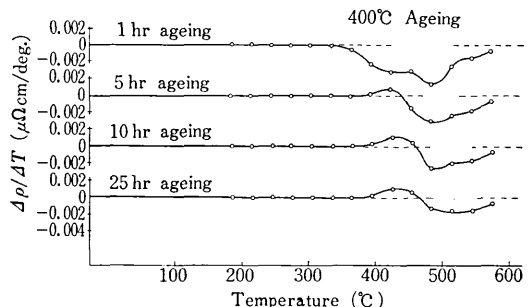


Fig. 10 The differential curves of the results indicated in Fig. 9.

研究速報

るが、時効温度が高くなるにつれ復元温度領域が 300°C 時効の場合に比し次第に高温側にずれること、復元量が減少すること、および時効時間が長くなるとかえって復元はピークを通過して減少する傾向が観察されること、さらに 400°C×1 hr 時効試料では見掛け上復元が観察されなかったことなどが特徴づけられる。このように短時間時効で復元が観察されないのは、この復元現象が復元と析出の重複した見掛け上の現象であることを意味し、析出の寄与により復元による比抵抗増加が打消されてしまった結果と考えられる。

Fig. 11 に各時効条件における復元による比抵抗増加の絶対量  $\Delta\rho_{rev}$  の時効時間依存性を、Table 3 に見掛

Table 3 Numerical relation between apparent amount of reversion\* and reversion time.

Ageing temp.	Ageing time				
	300°C	50 hr	100 hr	10 day	20 day
	4.8	6.1	14.5	16.6	15.6
350°C	25 hr	50 hr	5 day	10 day	30 day
	5.8	8.4	7.8	9.0	6.5
400°C	1 hr	5 hr	10 hr	25 hr	
	—	1.0	2.7	3.9	

\* Apparent amount of reversion=Increment of electrical resistivity by reversion/Decrement of electrical resistivity by ageing×100

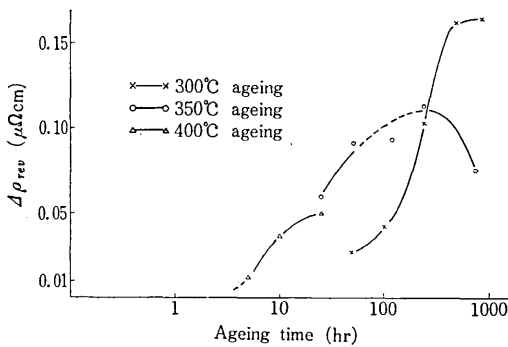


Fig. 11 The increment of electrical resistivity by reversion-ageing time curves at ageing conditions indicated above.

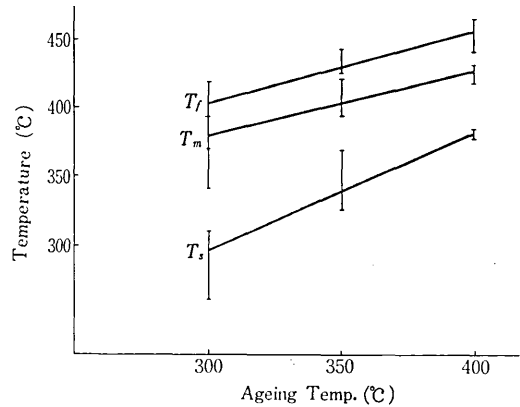


Fig. 12 The ageing temp. dependence of  $T_s, T_m, T_f$

け上の得元率を  $\Delta\rho_{rev}/\Delta\rho_{age}\times 100(\%)$  で示した (ここで  $\Delta\rho_{age}$ : 等温時効による比抵抗減少量)。

Fig. 12 に  $T_s, T_m, T_f$  の時効温度依存性を示した。ここで  $T_s$  は復元開始温度、 $T_m$  は復元速度最大の温度、 $T_f$  は復元終了の見掛け上の温度である。これらの温度はある程度時効時間依存性をもつが、いずれも時効温度が高くなると高温へずれる。とくに  $T_s$  の時効温度依存性が  $T_m, T_f$  に比し高温側へのずれが大きい。

本実験では 400°C 時効までのデータしかないが、これら 3 本の線は復元が観察されなくなる温度で一点に収斂(しゅうれん)するものと考えられる。その温度がこの合金の平衡状態図における溶解度曲線を切る点か、あるいは準安定平衡状態図における溶解度曲線を切る点になるかは、これだけの結果からでは判らない。今後さらに高温時効試料についての復元実験を行ないこれを明らかにする予定である。

おわりに本実験を行なうにあたり比抵抗測定に御助力頂いた久保田茂氏(当時東海大機械科学生)に深く感謝致します。

(1971年4月23日受理)

文 献

- 1) W. Köster und W. Knorr: Z. Metallk., 45 (1954) 350.
- 2) 西川, 長田, 小林: 日本金属学会誌 30 (1966) 760.
- 3) 鈴木, 北野, 菅野: 日本金属学会誌 33 (1969) 335.