

Cu-Fe 合金の復元現象について

On Reversion Phenomena of Cu-Fe Alloy

西川 精一・長田 和雄

Seiichi NISHIKAWA and Kazuo NAGATA

1. ま え が き

時効性 Al 合金に復元現象が観察されることは古くから知られておりかつ復元に伴って機械的性質も大きく変わることから実用の面でも重要な問題であり、したがってその挙動については詳細に研究されている。ところが Cu-Cr, Cu-Co, Cu-Fe などの時効性 Cu-遷移金属 2 元系合金においても、時効材を時効温度より高い温度にごく短時間加熱することにより、析出相が地に再固溶するいわゆる復元現象が観察されることが明らかになり、われわれはその一部について報告^{1,2,3,4)}してきた。上記 3 合金系のうち実用材としては Cu-Cr 系のみであり、この系の復元についてはほかにわずかに Köster⁵⁾の報告があるが、他の 2 合金系については全く報告をきかない。しかしこれら復元現象は時効初期の析出物の morphology およびその熱的安定性と関連して重要な問題であると考えられる。

ところでこれら合金系の復元の場合、Al 合金と異な

りその機械的性質はほとんど変化せず、最も鋭敏に現象を捕えるのは電気抵抗変化である。また X 線、電子線回折による変化も期待できるが未だ明らかでないので、ここでは電気抵抗変化によって追跡した Cu-Fe 合金の復元挙動について速報する。

2. 試料および実験方法

試料は高周波電気炉黒鉛炉ボ中で大気中溶解した Fe 含有量 2.46 wt % 合金の 1 mmφ 線材である。溶体化処理は真空焼鈍炉を使用し、アルゴン気流中にて 1000°C × 5 hr 加熱しこれを氷水焼入れした。前処理としての時効温度は 300°C ~ 650°C の間の各温度を 50°C 間隔にとり、復元温度は時効温度より 100°C 高い温度から 750°C まで時効条件に応じてとった。時効による比抵抗減少量はほぼ 2 μΩ cm 程度 (これは 500°C 時効による比抵抗全減少量の 1/2 位) にそろえることにしたが、後述の理由からある程度の変動はまぬがれなかった。その理由はこの合金系での Fe の析出速度がきわめて速く、

焼入れ中にすでにかかりの Fe が析出するため、焼入れ試料の比抵抗の絶対値がかなりのバラツキを持つためである。

3. 実験結果

低温度時効試料の復元による比抵抗変化曲線は、Cu-Cr, Cu-Co 系と全く同様な挙動を示す。その一例を図 1 に示した。この図から同一時効条件では復元温度が高いほど復元量を増すことがわかる。ただこれら 2 合金系との相異点は析出物の再固溶による比抵抗増加率が Cu-Fe 系では遥かに大きく、その見掛け上の復元率 (復元による

比抵抗増加量/時効による比抵抗減少量 × 100) は 300°C × 25hr 時効 550°C 復元の場合 80% 位にもおよぶことである。また復元温度を一定とした場合は時効温度が低いほど復元量は多く、これらの様子は図 2 に示される。また図 3 に復元の繰り返し実験の結果を示したが Cu-Fe 合金の場合はかなりの回数まで繰り返しが可能で、Cu-Cr, Cu-Co 系に比しその減衰の度合いが小さいのが特徴である。これらの結果からして Cu-Fe 系の時効初期析出物は、他の 2 合金系に比し熱的に不安定なようである。

ところで時効温度を次第に上げて 600°C 時効、700°C 復元になると、図 4 に示されるように復元曲線の初期に

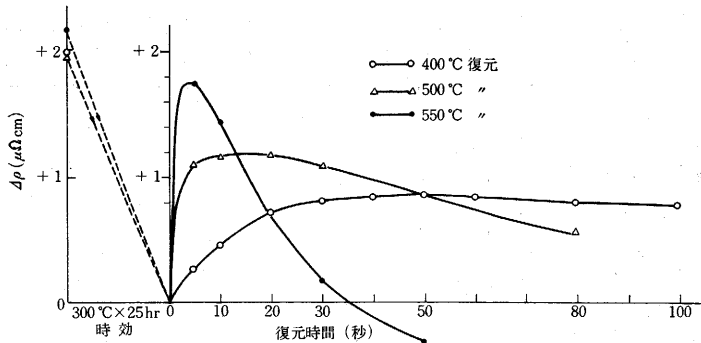


図 1 300°C 時効試料の各復元温度における比抵抗変化曲線

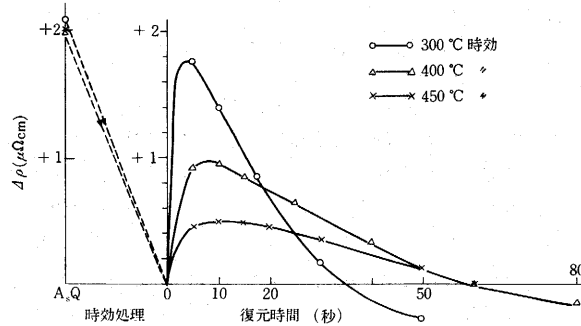


図 2 550°C 復元処理による比抵抗変化に及ぼす時効温度の影響

研究速報

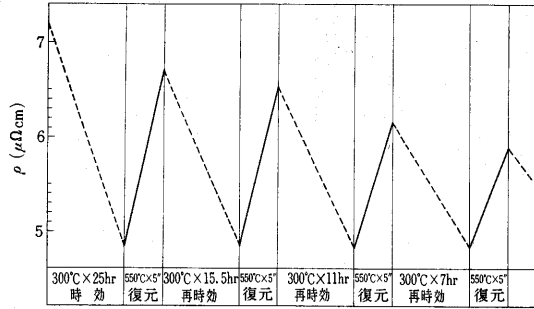


図3 時効-復元処理の繰り返しによる比抵抗変化

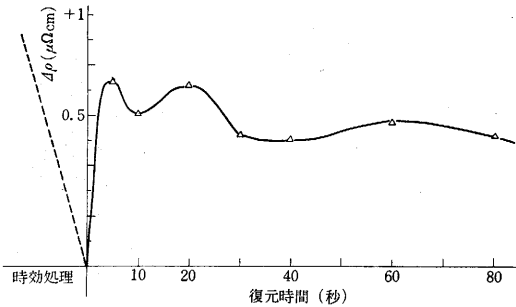


図4 600°C×15' 時効 700°C 復元による比抵抗変化曲線

複数の比抵抗増加の山が現われる。これについてはさらに詳しい検討が必要であるが今までのところではCu-Fe合金にだけ見られる現象のようである。このように一定時効条件のもとで複数の山と単一の山が現われる熱処理条件をまとめてみると表1のようになる。この場合時効条件をかえると表が幾分変化する可能性はある。これで見ると時効温度が高かったが復元温度が高くなると復元曲線に複数の山が現われやすい傾向がうかがえる。

表1 所定条件での復元曲線の形についてのまとめ

時効温度 復元温度	300°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C
400°C	単						
450°C	単						
500°C	単						
550°C	単	単	単				
600°C			単	単			
650°C				単	≒単		
700°C	単			≒単		複	
750°C							複

ところでこのような復元による比抵抗変化曲線は、析出溶質原子の再固溶による比抵抗増加の寄与と、析出による比抵抗減少の寄与との差引によるものと考えられよう。ここで再固溶反応をかりにその反応速度が析出相の量に比例する一次反応と考へても差支えないだろうから、再固溶による比抵抗増加量は

$$\Delta\rho_1 = A\{1 - \exp(-k_1 t)\}$$

となる。ここでAは析出相のうち再固溶できるものが全部溶け込んだ時の比抵抗変化量であり、 k_1 は速度恒数、 t は時間である。次に析出による比抵抗減少には二つの寄与が考えられる。一つは地の中から新たに析出してくるものの寄与と他は存在する析出物のうち溶け込まずに単純に成長するものの寄与とである。前者は核形成・成長の機構によつてとするとその反応量はよく用いられるAvramiの式により記述でき、後者はこの式において、

$$t=0 \text{ において } I=0 \quad n = \frac{3}{2} \quad (I: \text{単位体積中に単位時間内に発生する核の数})$$

$$\text{の場合に相当し、しかも incubation がないと考えると、析出による比抵抗減少の寄与は}$$

$$-\Delta\rho_2 = -(\Delta\rho_2' + \Delta\rho_2'') = -B\{1 - \exp(-k_2' t^n)\} - \left\{ C\left[1 - \exp\{-k_2''(t+t_0)^{\frac{3}{2}}\}\right] - \rho_0 \right\}$$

となる。ここでB、C、 k_2' 、 k_2'' 、 n 、 t_0 は正の常数、 $-\rho_0$ は $t=0$ で $\Delta\rho_2''=0$ にするための付加項であり、観察される復元曲線は $\Delta\rho_1 - \Delta\rho_2$ の変化である。この曲線の種々の条件下での形は、数値解析すればよいわけだが、ここでごく定性的に考えると、 $\Delta\rho_1 - \Delta\rho_2$ は模式的図5(b)に示されるように、条件によっては、(その一つとして $\Delta\rho_2''$ が $t=0$ で変曲点をすぎているような場合)、途中一つの極大点をもって $(A - C + \rho_0)$ に漸近するか、または $(A - C + \rho_0)$ に漸近する単調増加関数となりうる場合も考えられる。 $\Delta\rho_2'$ はsigmoidal curveであるので、模式的には図5に示すように $\Delta\rho_1 - \Delta\rho_2$ は条件によりある時間 t において $\Delta\rho_{\max}$ をもつ曲線も考えられ、復元曲線の一般的な形は定性的に理解できそうである。

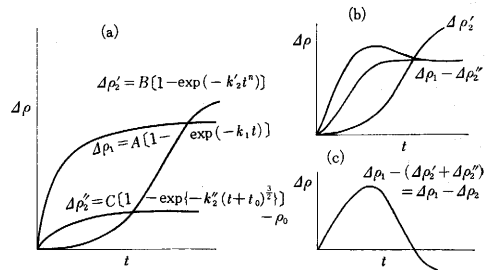


図5 復元曲線の一般的形の模式的説明

つぎに高温時効・復元処理で現われる複数の山についてであるが、最初の山はこの合金系の初期析出順序からして地に整合なきわめて微細な γ -Fe粒子の再固溶によるものであることは間違いない。問題は第2の山であるが、まず考えられることは異なった相(当然この場合は α -Fe)の再固溶と、つぎに析出場所が最初固溶するものと異なる析出物(たとえば転位線または粒界などへの優先析出。この場合析出物は α -Feである可能性もある)の再固溶である。ところで今までの研究結果では

上記のとおり最初 γ -Feが析出するがこれを冷間加工すると、一種の martensitic な変態により常磁性の γ -Feは強磁性の α -Feになることが主として磁気測定により知られている。それで第1の可能性を調べるためわれわれは次の実験を行なった。図6(a)に示すようにこの合金は300°C×25hr 時効、700°C 復元処理では復元曲線は単一の山しか示さない。それ故300°C×25hr 時効の中間に冷間加工をそう入することにより700°Cの復元曲線がいかに変わるかを調べてみた。もちろん冷間加工を中間に入れたのは、それまでの300°C 時効で析出してきた γ -Feを α -Feにかえるためである。その結果は図6(b)に示すように初期にわずかであるが第2の山を生ずるような結果が得られた。このことから復元曲線の第2の山は α -Feの再固溶と考えられそうで、したがってこの合金系の析出過程は高温時効の場合時効のごく初期においても γ -Fe以外にすでにいくらかの α -Feが析出していることになりそうである。これは通常考えられている析出過程とやや異なるのと、またたとえば前記 $\Delta\rho_2'$ が $t=0$ で変曲点前の場合には $\Delta\rho_1-\Delta\rho_2$ が二つの山をもつ可能性もありそうなので、今後さらに詳しい検討が必要であるとする。また転位への優先析出は今のところ透過電顕

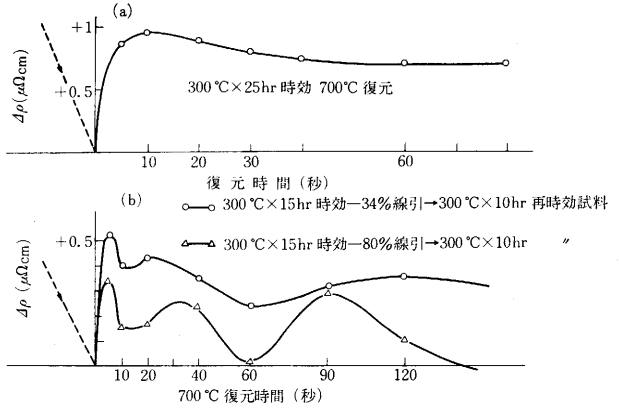


図6 時効の中間に冷間加工を入れた場合の復元曲線の形の変化

によってもあまり観察されないよう⁶⁾である。

(1968年7月29日受理)

文 献

- 1) 西川, 長田, 小林: 日本金属学会誌 30 (1966) 760
- 2) " : 日本金属学会講演発表 (1965.10)
- 3) " : " (1966.10)
- 4) " : " (1968.4)
- 5) W. Köster u. W. Knorr: Z. Metallk. 45 (1954) 350
- 6) 美馬外: 日本金属学会講演概要 (1966.4)

(p. 42 よりつづく)

酸アジドは光によっても熱分解反応と同じ機構で分解するが、この反応はカルボニルニトレンが転位する段階までに律速段階が有る1次反応である。最後に p 位に導入した置換基の効果について述べる。置換基による吸収波長の変化は表1に示したとおりであるが、ハロゲン置換体の λ_{max} における波数と

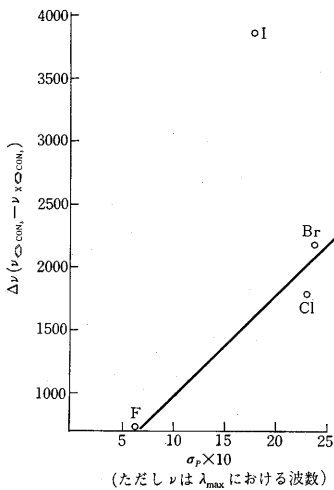
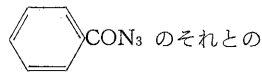


図4 σ_p と波数との関係

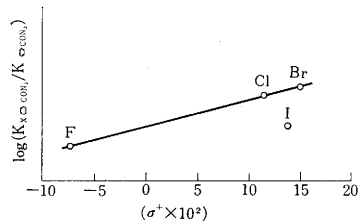


図5 $\log \left(\frac{K_x \text{ (with substituent)}}{K \text{ (with H)}} \right)$ と σ^+ との関係

差 $\Delta\nu$ と σ_p との関係は図4に示される。 I が置換基である場合を除いて直線関係が成立しているが、これは導入した置換基の $-M$ 効果が電子遷移の場に対し負の擾動を与えるようなものであることを示している。また反応速度定数と σ^+ との関係を図5に示す。 p 置換体酸アジドの熱分解反応では、図5のごとき関係の成立はなく光分解反応でのみハメット則の成立があることは、酸アジドの光による分解と熱による分解とに相違がある、すなわち光分解は励起状態でおこなうことを示唆しているようであり興味深い。また前述した三重項状態は反応速度が系内に溶存している O_2 の影響を受けないことから光分解生成物のものであると考えられる。現在これらの点については、量子収率の測定を行ない別の見地より検討をしている。

(1968年7月26日受理)