

## Cu-Fe 合金の時効について

On the Ageing Phenomena of Cu-Fe Alloy.

西川 精一・長田 和雄・小林 繁美

Seiichi NISHIKAWA, Kazuo NAGATA and Shigeyoshi KOBAYASHI

## 1. まえがき

Cu-Fe 合金の時効析出については、主としてX線回折、電気抵抗、機械的性質、顕微鏡組織、磁気的性質測定などの手段により研究され、今までに種々の報告<sup>1-7)</sup>が発表されている。また最近 Mossbauer 効果<sup>8)</sup> また透過電顕による組織観察<sup>9)</sup> による研究報告も発表されている。これらの結果ではこの合金の析出過程は、多少の異論はあるにしても析出する Fe のほとんど大部分は地に整合な中間相の  $\gamma$ -Fe として析出し、これらは冷間加工することにより一種の martensitic な変態により  $\alpha$ -Fe に変態するか、またはきわめて長時間時効することにより  $\alpha$ -Fe に変移してゆくことが知られている。今までの研究では時効の初期段階についてのデータは比較的少ないので、われわれは時効の初期段階に重点をおいて研究を進めているが、ここではその中の比抵抗および硬度変化のみについて速報する。

## 2. 試料および実験方法

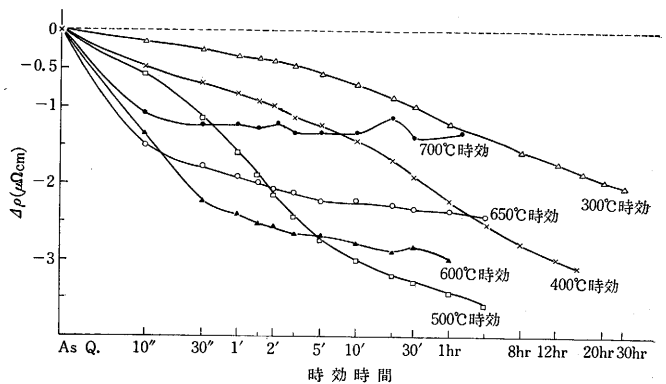
試料は高周波電気炉黒鉛ルツボ中で大気中溶解鑄造し、980°C×1 hr の中間焼鈍後、最終的に 1 mm  $\phi$  の線材と 1 mm 厚の板材とを作製し、それぞれ電気抵抗および硬度測定用試料とした。その Fe 含有量は 2.46, 0.99, 0.52 wt% の 3 種類である。溶体化処理は真空焼鈍炉を使用し、アルゴン気流中で 1000°C×5 hr 加熱し、これを水焼入れした。時効温度は 300°C から 700°C まで、100°C および 50°C 間隔にとって恒温焼鈍を行ない、その比抵抗および硬度変化を測定した。なお時効時間は累積加熱時間を加算して与えた。

## 3. 実験結果および考察

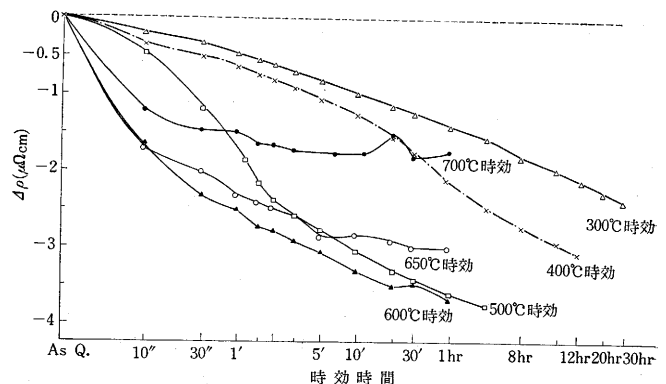
a) 時効に伴う比抵抗変化 図・1 は Fe 2.46% 合金の比抵抗変化を示す。これからうかがえるように、その析出速度は当然のことながら時効温度が高くなるにつれて大になるが、時効時間 10 秒までの初期析出速度を比較すると 650°C 時効で最大となり、700°C 時効になるとかえって減少する。これは過飽和度の減少が一つの原因と考えられる。また時効による全変化量は時効温度が高くなるにつれて小さくなり、比抵抗値は高い平衡値におちつく。これも Cu 中への Fe の溶解度が、高温ほど増加することからの当然の結果である

が、その平衡値のレベルがかなり大きく異なることが注目される。また 600°C 以上の時効曲線においては、比抵抗が連続的に減少してゆく途中において不連続的な増加の山を示す現象が観察された。これについてはなお再検討を要するが、600°C 以上の高温の時効になると、本実験程度の時効時間においても、 $\alpha$ -Fe の形成・成長がおり、そのため周囲の  $\gamma$ -Fe の再固溶がおこる結果によるのではないかと考えられる。また時効初期における比抵抗増加は時効時間 10 秒では観察されなかった。

図・2 は Fe 0.99% 合金の比抵抗変化を示すが、その挙動は図・1 とほとんど大差ない。しかしその全変化量は溶質原子の大幅の減少にもかかわらず、かえってやや増加する結果がえられた。この理由についてもさらに検討を要するが、この合金の初期析出がきわめて迅速であるため完全な過飽和固溶体をうるることがきわめて困難であることが一つの原因となっているように考えられ



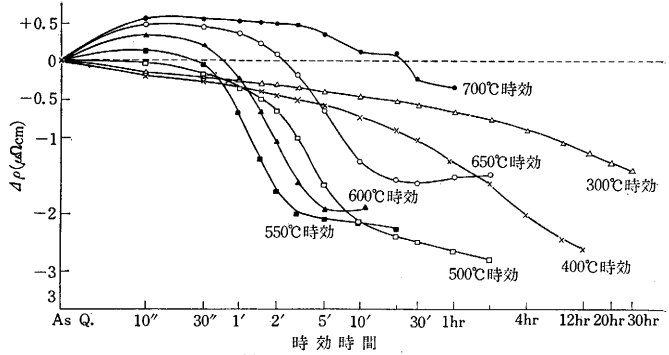
図・1 Cu-2.46% Fe 合金の時効に伴う比抵抗変化曲線



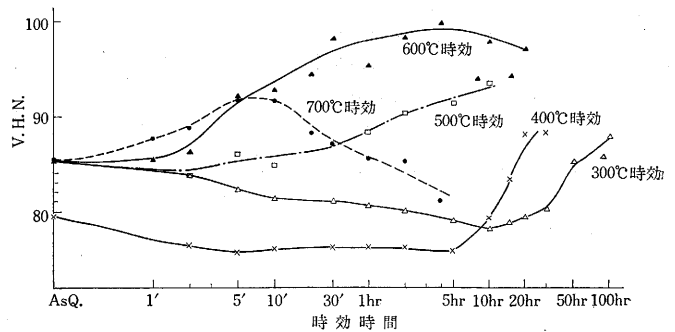
図・2 Cu-0.99% Fe 合金の時効に伴う比抵抗変化曲線

る。事実焼入れ途中にすでに析出のおこっていることを示す実験結果が他の報告<sup>5)8)</sup>にもある。われわれが実験に用いた焼入れ試料では、溶質濃度が高い Fe 2.46% 合金試料の比抵抗値の方が、Fe 0.99% 合金試料よりもやや低い値をえた。これは過飽和度の高い Fe 2.46% 合金の方が焼入れ中により急激な析出を行なう結果、見掛け上低い比抵抗値を与え、そのため上記の結果となったものと考えらる。

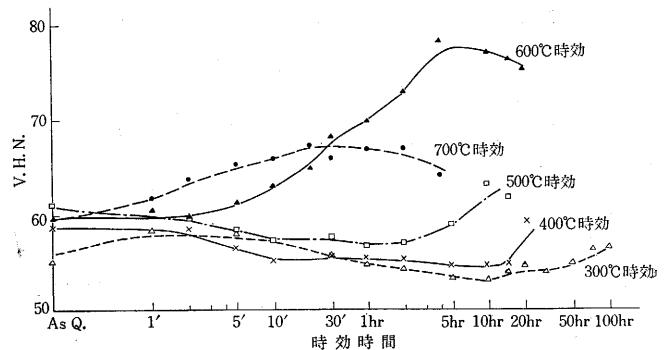
図・3 は Fe 0.52% 合金の比抵抗変化を示すが、この場合は図・1 および図・2 と著しく異なった挙動を示す。すなわち 550°C 以上の時効温度になると、時効初期に図・1、図・2 においては観察されなかった比抵抗増加が明瞭に観察され、しかもその変化量はかなり大きい。この比抵抗増加は Schumacher<sup>5)</sup> も 0.47 at% Fe 合金の 650°C 時効で観察しているが、その増加量は 700°C 時効の場合が最大で、時効温度が低下するとともに減少し、500°C 時効になると観察されなくなる。しかしこの影響のために時効温度 10 秒および 30 秒における 500°C 時効での比抵抗減少量は、400°C 時効でのそれよりも小さい結果となっている。この比抵抗増加が何に起因するかは興味深い問題である。通常時効性合金の時効初期における比抵抗増加の原因としてまず考えられるのは、溶質原子の clustering または zone formation であるが、本実験においては高温において比抵抗増加が観察されるにもかかわらず低温での時効では観察されないことからして、上記の原因によるとは考えられない。次に焼入れによる凍結格子欠陥の挙動が考えられるが、その変化量の大きさからいってこの原因によると考えるのは不自然である。事実溶質原子がないため欠陥を捕えにくい点はあるが、純銅によるブランケットでは全く変化は認められなかった。それゆえこの比抵抗増加は Schumacher<sup>5)</sup> も考えているように、またわれわれの実験結果に示されている初期析出速度のきわめて大きいことからして、焼入れ中に析出した  $\gamma$ -Fe の Cu 中への再固溶によるものと考えるのが妥当と思われる。生成核が安定に成長しうる臨界半径は加熱温度が高いほど大となるゆえ、実験結果の示すように、再加熱温度すなわち時効温度が高いほど不安定となって再固溶する析出物も多く、したがって比抵抗増加量も大となると考えられる。500°C



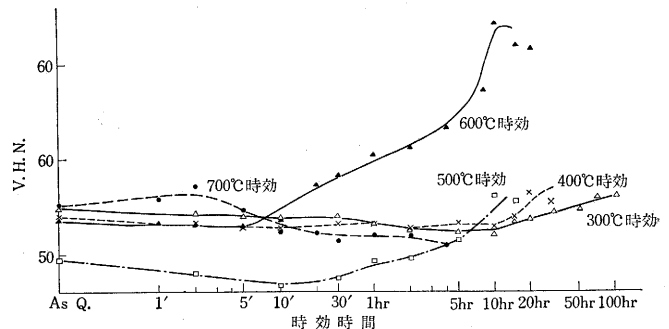
図・3 Cu-0.52% Fe 合金の時効に伴う比抵抗変化曲線



図・4 Cu-2.46% Fe 合金の時効に伴う硬度変化曲線



図・5 Cu-0.99% Fe 合金の時効に伴う硬度変化曲線



図・6 Cu-0.52% Fe 合金の時効に伴う硬度変化曲線

研 究 速 報

以下でこの比抵抗増加が観察されないのは、析出物の成長による比抵抗減少の寄与の方が再固溶による抵抗増加より大きい結果であろう。また Fe 2.46%, Fe0.99% 合金において観察されないのも同様の理由によるものであろう。なお 0.55%合金においても全体の比抵抗変化はかなり大きいことが注目される。

**b) 時効に伴う硬度変化** 図・4, 図・5, 図・6 に時効に伴う各試料別の硬度変化を示す。焼入れ時の硬度がかなりずれた試料が一, 二あったが, これらを検討するとおおそ次の結果がえられる。

測定値の多少のバラツキはあるが, 硬化曲線は単一ピークを示している。時効による硬度変化の開始は比抵抗変化にくらべてかなり遅れる。各試料とも時効温度が高くなるにつれて硬化の立上りは当然早くなり, また同一時効温度で比較した場合溶質濃度の低いほど立上りの時期が遅れる。700°C 時効になるといずれの場合も硬化量が急激に減少する。この傾向は特に Fe 0.52% 合金において顕著であり電気抵抗の測定結果と合わせ考える

と, 析出する Fe 量の少なくなることを示している。また各試料とも 500°C 以下の時効において硬化の立上りの前に, かなり長時間にわたっての軟化が認められた。

以上時効に伴う比抵抗および硬度変化の挙動についての大略を報告したが, その組織変化およびこの合金においても Cu-Cr, Cu-Co 合金同様に観察される復元類似の再固溶反応については次の機会にゆずりたい。

(1966 年 8 月 31 日受理)

文 献

- 1) F. Bitter and A. R. Kaufmann: Phys. Rev. 56, p. 1044 (1939)
- 2) J. Reekie 外: Proceedings Phys. Soc. B 66, p. 1101 (1953)
- 3) R. E. Cech and D. Turnbull: J. Metals. January, p. 45 (1954)
- 4) J. M. Denney: Acta Met. 4, p. 586 (1956)
- 5) V. Schumacher: Z. Metallk. 50, p. 81 (1959)
- 6) J. B. Newkirk: J. Metals p. 1 Oct. (1957)
- 7) 三井: 日本金属学会誌, 23, p. 731 (1959)
- 8) V. Gonsler: Acta Met. 14, p. 259 (1966)
- 9) 美馬外: 日本金属学会発表 (1966)

次 号 予 告

研究解説

板を伝わる超音波.....	尾 高 守 夫 上 木 幹 雄
PN 符号の循環検出による遠距離コマンド方式.....	安 田 靖 彦 村 田 悠 紀 夫
第 11 回国際自動車技術会議.....	平 尾 収 巨 理 厚 石 原 智 男

研究速報

超音波鑄造について.....	鳥 飼 安 生 朴 鎮 黙
タンデム圧延機におけるパススケジュールの新しい計算法 (第 2 報).....	鈴 木 弘 鎌 田 正 誠
MOS 型 FET の静特性に対するバルクバイアスの影響.....	安 達 芳 夫 上 村 幸 守
2,5-ジブロムヒドロキノンよりラダーポリマーの合成.....	浅 原 照 三 橋 啓 日 井 三 了 璋

(p. 30 よりつづく)

PVAC の感度の測定については種々の報告があるがそれらを表・2 にまとめて示した。量子感度とは量子収率  $\phi$  と吸収光子数  $I$  の積  $\phi I$  で, これは PVAC の架橋数に比例する値である。表・1, 2 から異性化反応と架橋反応における増感剤の効果には類似性のあることがわかる。すなわち, PVAC の増感剤として非常に有効な 5-ニトロアセナフテンや 2-ニトロフルオレンは, 異性化反応においてもその効果が大きい。このことは異性

化反応におけるエネルギー伝達の機構が PVAC の増感機構と類似していることを暗示している。

(1966 年 8 月 22 日受理)

文 献

- 1) 沈貞燮, 加藤日出夫, 吉永忠司, 菊池真一: 工化, 68, 1002 (1965)
- 2) B. K. Vaidya: Proc. Roy. Soc. (London) A 129, 299 (1930)
- 3) L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. Van Deusen, J. F. Wright: J. Appl. Polym. Sci., 2, 302 (1959)
- 4) 中村賢市郎, 菊池真一: 日化, 87, 930 (1966)