

Cu-Co 合金の時効について

On the Ageing Phenomena of Cu-Co 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-Co 合金の時効については、この合金は単独な 2 元系として実用に供されることはほとんどないが、Co が他の時効性銅合金の添加元素として重要な役割を演ずること、および析出相が強磁性体のため磁気的方法による時効過程の追求の対象として取り上げられ、今までに種々の報告¹⁻⁴⁾がある。さらに最近透過電顕によりその析出の過程が直接観察されている^{5), 6)}。われわれは Cu-Be 合金の時効にさいし、添加元素としての Co が Cr と対称的な作用を示すことに注目してきたが、これを解明する目的もあって、以前速報^{7), 8)}した Cu-Cr 合金につづいて、今回は Cu-Co 合金の時効、および Cu-Cr 合金と同様にこの合金においても見出された、析出相の再固溶によると考えられる復元類似現象につき速報する。

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して作製した。その Co 含有量は 2.85, 1.05, 0.51 wt% の 3 種類である。溶体化処理はアルゴン気流中で 1000°C × 1 hr 加熱し、これを氷水焼入れした。時効温度は 300°C か 600°C まで 50°C 間隔にとって恒温焼鈍を行ない、その電気抵抗および硬度変化を測定するとともに、その組織変化を光学顕微鏡および透過電顕により観察した。さらに復元現象については、Co 2.85% 合金について主として電気抵抗変化により追求した。

3. 実験結果および考察

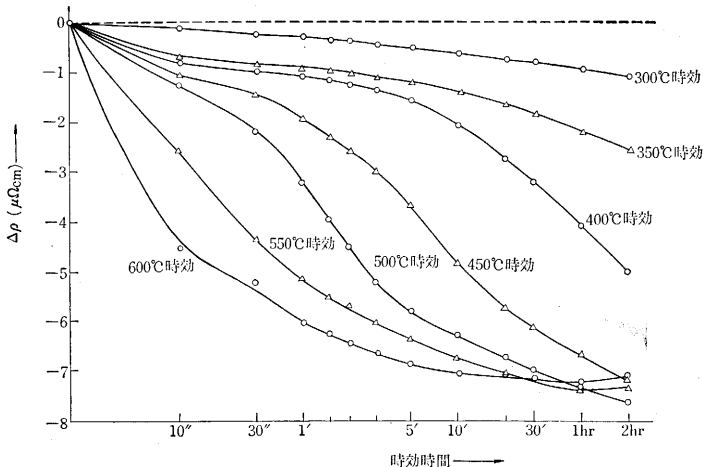
時効による電気抵抗変化図を図・1、図・2 に示す。これからわかるように、一般的傾向としては Co 含有量が減少するにつれて、変化量が著しく減少する。また当然

のことながら、時効温度が高くなるにつれて析出速度は大きくなっている。これらの結果において一応注目すべき点をあげると次のとおりである。(1) 時効初期段階において、他の時効性合金に観察される溶質原子の clustering または zone 形成による比抵抗増加がほとんど認められない。図・2 における 500°C 以上の時効温度における比抵抗増加はおそらく試料の酸化がおもな原因と考えられる。500°C 以下の時効温度においては比抵抗増加が認められないこと、および 500°C 以上の時効曲線において時効時間が長くなると、いったん減少した比抵抗が再び増加する傾向をもつことは、これを裏書きしているように思われる。(2) 図・1 に示されるが、溶質濃度の高い場合時効のごく初期における比抵抗減少速度がきわめて大きく、10秒程度の加熱で比抵抗が大きく減少する特徴をもつ。

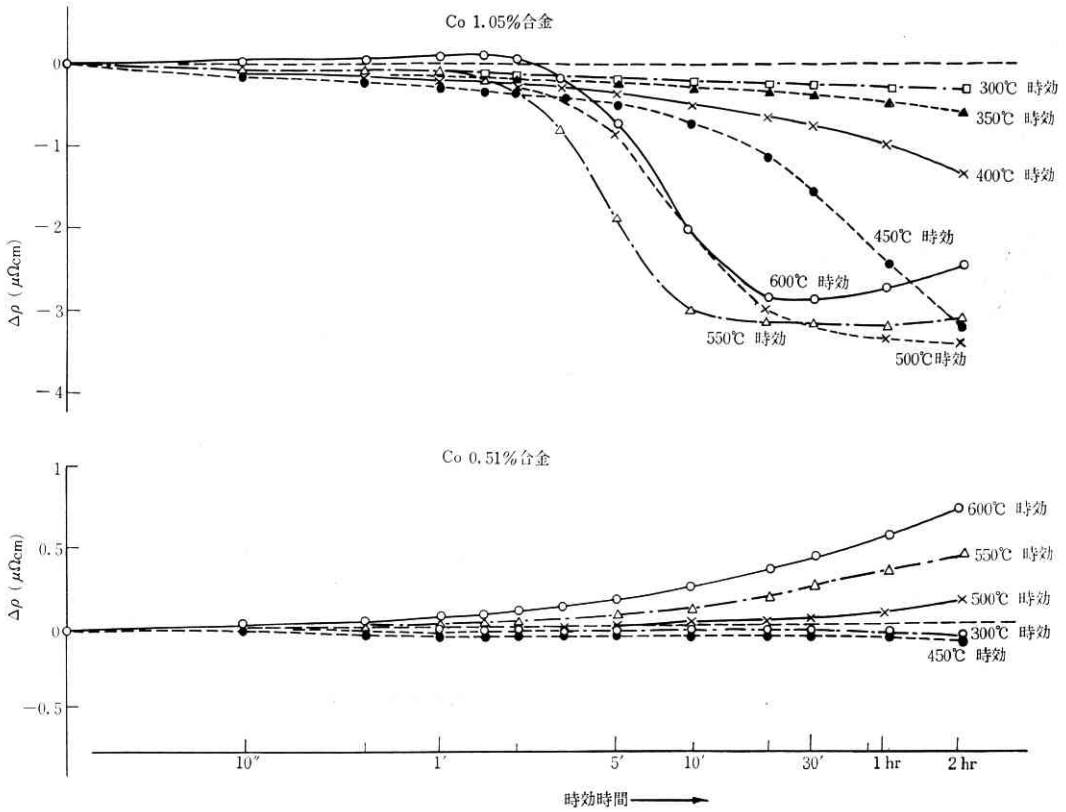
硬度測定の結果については 1 例として 600°C 時効の場合の硬度変化曲線を図・3 に示す。図に示されるように硬化曲線は単一の硬化の山を示し、Co 2.85% 合金においては 600°C × 4 hr 程度の時効で最高硬度値に達し、ほぼ V. H. N. 99 の値をうるが、Co 0.51% 合金になるとほとんど硬化せず、かえって軟化の傾向すらあらわれる。

時効に伴う組織変化を検討してみると、その析出反応は、比較的初期の時効段階においても光学顕微鏡によって認めうる粒界反応と、その初期段階は透過電顕によらなければ認めえない粒内における均一析出反応から成ることがわかる。写真・1 は Co 2.85% 合金の 600°C × 15hr 時効における非常に成長した粒界反応域、写真・2 は Co 1.05% 合金の 600°C × 4 hr 時効による粒界反応域の光学顕微鏡写真である。溶質濃度の差が粒界反応域によくあらわれている。写真・3 は比較的初期段階の 600 × 5 分時効による粒界反応の始まりを示し、写真・4 は硬度の最高を示す 600°C × 4 hr 時効により粒内に均一に析出した Co 粒子の模様を示す透過電顕写真である。写真・4 の段階では析出粒子はまだマトリックスと完全な整合を保っていて、写真にみえるところの黒いコントラストは整合はずみによるものと考えられ粒子の大きさはおよそ 100~120 Å 程度である。

次にこの合金においても Cu-Cr 系と同様に復元類似現象が認められた。この実験では時効温度は 300°C から 500°C ま



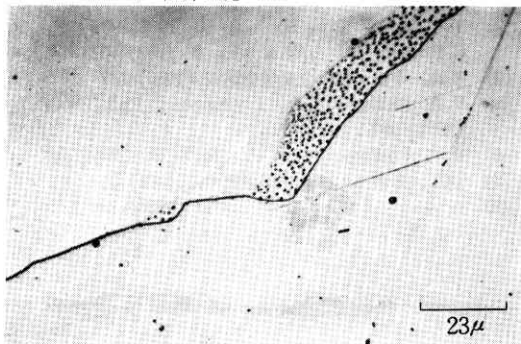
図・1 Co 2.85%合金の時効に伴う比抵抗変化曲線 (at 30°C)



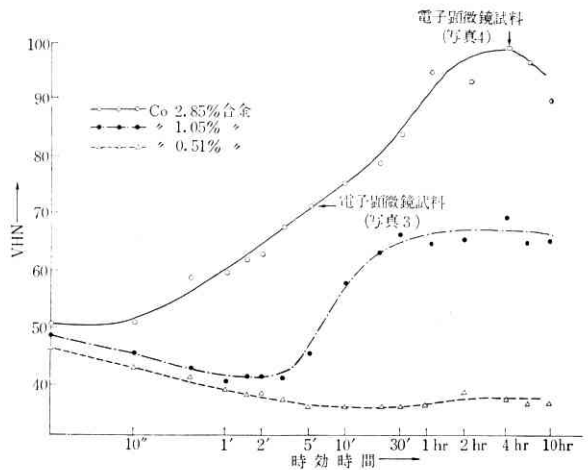
図・2 Co 1.05%, 0.51 合金の時効に伴う抵抗変化曲線 (at 30°C)



写真・1 Co 2.85% 合金, 600°C x 15 hr 時効後の粒界反応 ×520



写真・2 Co 1.05% 合金, 600°C x 4 hr 時効後の粒界反応 ×520

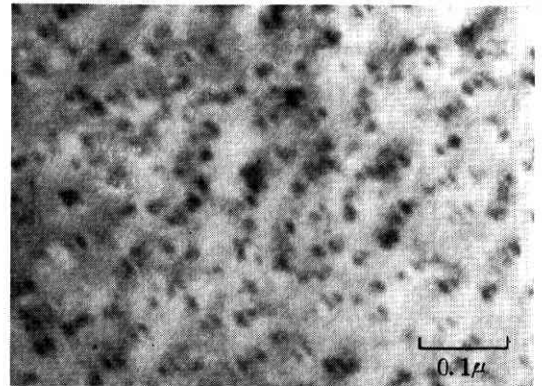


図・3 600°C時効に伴う硬度変化曲線

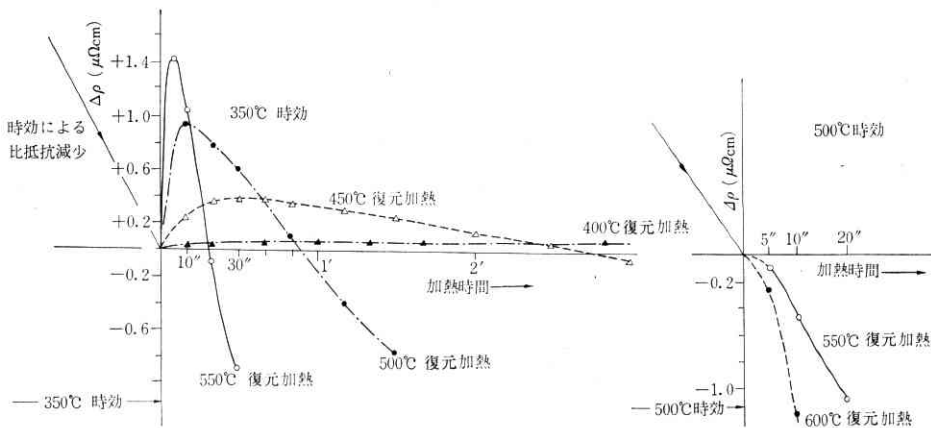
で 50°C 間隔にとり、時効処理に伴う比抵抗減少量は時効に伴うおおよその全比抵抗減少量のほぼ 1/2 をねらった。復元処理は時効温度より 50°C ずつ高い温度に加熱して、その比抵抗変化を測定した。1 例として図・4 は 350°C および 500°C 時効の場合の比抵抗変化曲線であるが、350°C 時効においては時効によりいったん減少した比抵抗は復元処理により再び増加するが、500°C 時



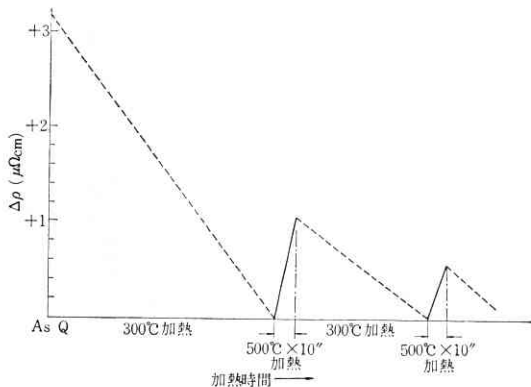
写真・3 Co 2.85% 合金, 600°C×5 分時効後の粒界反応



写真・4 Co 2.85%合金 600°C×4 hr 時効後の粒内均一析出×120,000



図・4 復元処理に伴う比抵抗変化曲線



図・5 復元の繰返しによる比抵抗変化図

効になると増加せずにさらに減少し復元を示さない。これらの実験結果を要約すると次のようになる。(1) 再固溶による比抵抗増加量は加熱温度が一定の場合時効温度が上昇するにつれて減少し、500°C 以上になると復元は認められなくなる。(2) 時効温度が一定の場合、加熱温度が高いほど比抵抗増加量が大きく、またそれが最大に達する時間が短い。(3) この復元現象を繰り返すことは

可能であるが、その減衰の度合いが大きい。図・5はこの模様を示している。(4) 復元に伴う硬度および透過電顕による組織変化は不明瞭であった。このことからして復元処理により再固溶する広義の Co 析出相はきわめて微細な状態のものであることが推測される。

(1966年2月3日受理)

文 献

- 1) J. D. Livingston, J. J. Becker: Trans. A. I. M. E (1958) 316
- 2) T. Mitui: J. Phys. Soc. Jap 10 (1955) 905
- 3) C. P. Bean ほか: Acta. Met. 5 (1957) 682
- 4) 長崎, 幸田: 日本金属学会誌20 (1956) 142
- 5) V. A. Phillips, J. D. Livingston: Phil. Mag. 7 (1962) 969
- 6) V. A. Phillips: Trans. A. I. M. E 230 (1964) 967
- 7) 西川, 長田, 小林: 生産研究 16 (1964) 56
- 8) " " 17 (1965) 189

