

Cu-Cr 合金の復元現象について

On Reversion Phenomena of Cu-Cr Alloy

西川 精一・長田 和雄・小林 繁美

1. ま え が き

われわれは従来 Cu-Cr 合金の時効過程を追求しており、その一部を本誌上で速報¹⁾してきたが、今回はこの合金にみられる復元現象について速報する。

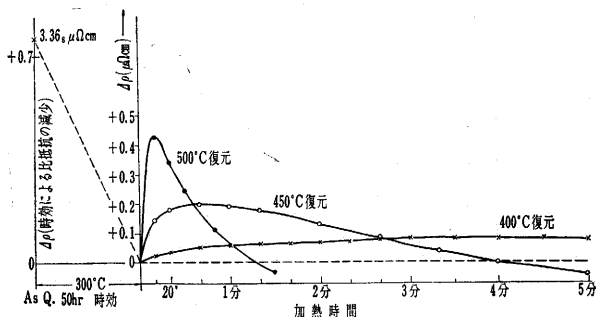
Köster²⁾はこの合金において、400°C 以下の時効温度においては復元現象が見受けられること、およびその原因としては析出 Cr 相の再固溶によることを報告している。

この復元の機構が何であるかは、この合金の時効析出の機構の問題とも関連してくるので、その問題をも含めて Cu-Cr 合金の復元現象を、電気比抵抗および硬度測定さらに透過電顕による組織観察により追求した。以下そのおおよそについて速報する。

2. 実験試料および方法

実験試料は前報告と同一試料で、その Cr% は溶体化温度 950°C でのおおよそ固溶限にあたる Cr 0.30 wt% 合金 1 種類のみとした。溶体化処理は真空焼鈍炉を使用し、アルゴン気流中で 950°C × 1.5 時間加熱後水焼入れした。

時効処理は 300°C × 50 時間、350°C × 5 時間、400°C × 45 分加熱後水焼入れの 3 段階をとった。この処理による比抵抗減少量はいずれの場合もほぼ一定で、時効に伴う比抵抗の全減少量のほぼ 1/2 に相当する。これらの試料をそれぞれ 400°C、450°C、500°C で加熱してその特性変化を測定した。このさい同一試料について、加熱焼入れ測定を繰り返し、復元時間は加算して与えた。さらに復元の繰返し実験、および 300°C 時効 500°C 復元のさいの時効時間が復元量に及ぼす影響等を調べた。

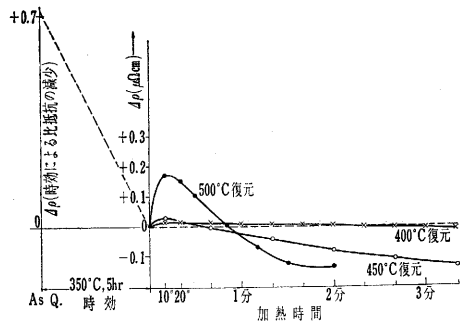


第 1 図 300°C × 50 時間時効試料を各復元温度で加熱したときの比抵抗変化曲線

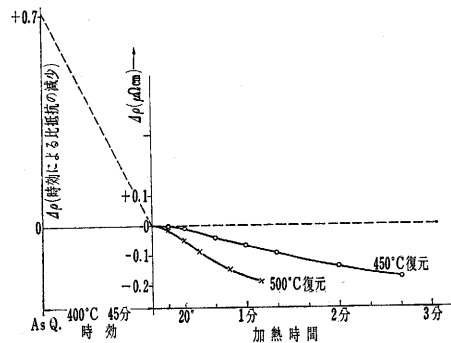
また復元に伴う組織変化を前報告と同一の方法で、薄膜を作製して透過電顕により直接観察した。

3. 実験結果および考察

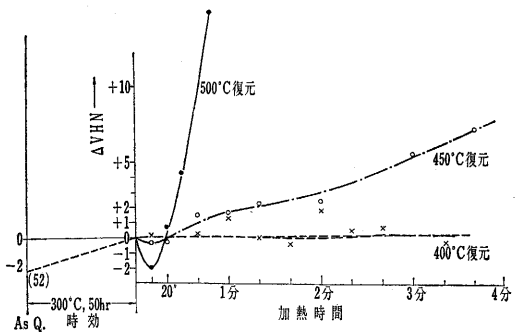
得られた結果を第 1 図～第 7 図および第 1 表に示す。これらの結果から次のことがわかる。すなわち、(1)同



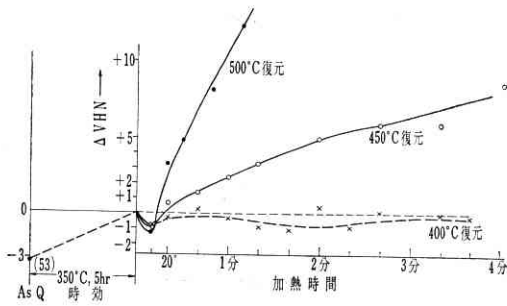
第 2 図 350°C × 5 hr 時効試料を各復元温度で加熱したときの比抵抗変化曲線



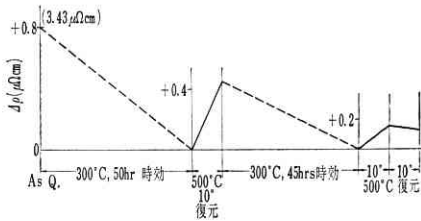
第 3 図 400°C × 45 分時効試料を各復元温度で加熱したときの比抵抗変化曲線



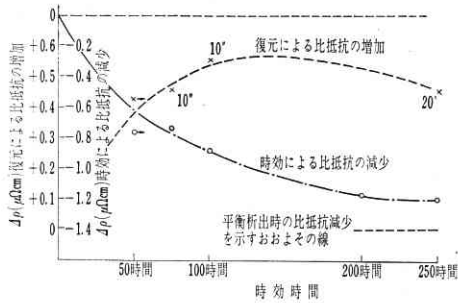
第 4 図 300°C × 50 時間時効試料を各復元温度で加熱したときの硬度変化



第5図 350°C×45分時効試料を各復元温度で加熱したときの硬度変化



第6図 復元の繰返しによる比抵抗変化



第7図 時効時間の復元量に及ぼす影響 (300°C 時効, 500°C 復元)

一の時効処理の場合は、復元温度が高いほど復元量が多い。またそれとともに比抵抗増加が極大に達する時間が短くなる。これは復元温度が低い場合は、析出物が再固溶する速度が小になる結果である。(2)復元温度を一定とした場合には、時効温度が低いほど復元量が多くなる。また再固溶に要する時間も長くなる。(3)400°C 時効になると復元はほとんど認められない。(4)硬度変化においてもわずかながら軟化が認められる。(5)復元は繰返しを行なうが、減衰の度合が急激である。(6)第7図に第1表

	300°C 時効		350°C 時効	
	復元量*(%)	復元所要時間(秒)	復元量(%)	復元所要時間(秒)
500°C 復元	56	10>	24	10>
450°C 復元	25	40	4	10>
400°C 復元	10	160	2	10>

* 復元量 (%) は復元による比抵抗の増加量/時効による比抵抗の減少量 ×100 にて示す。

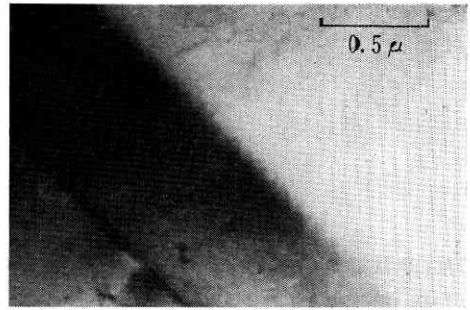


写真1 Cu-Cr (0.30%) 合金 950°C×1.5 時間加熱後、水焼入れしたままの組織 ×30,000

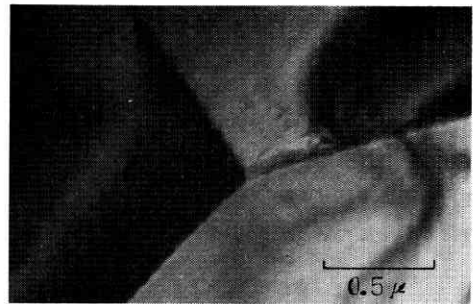


写真2 同一試料、同一溶体化処理後、300°C×50 時間時効した組織 ×30,000

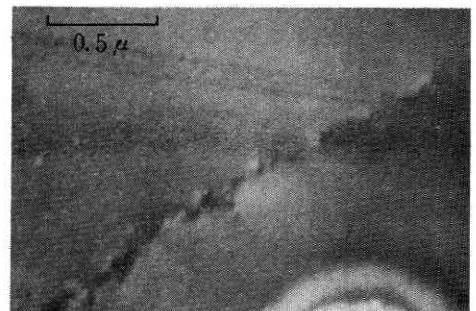


写真3 同一試料、溶体化処理および時効処理は写真2と同じ。これを 500°C で 10 秒間復元した後の組織

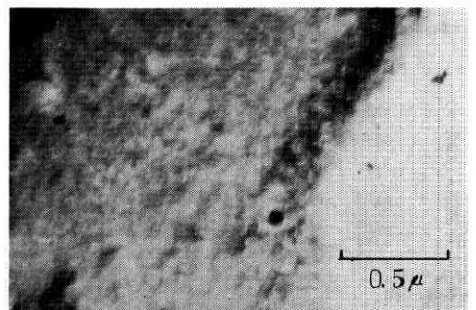


写真4 同一試料、溶体化処理は前と同じ、これを 400°C×45 分時効した後の組織



写真5 Cu-Cr (0.49%) 合金, 同一溶体化処理後,
500°C×30 分時効した後の組織

示されるように, 復元による比抵抗の増加は時効時間が増加するにつれて増加し, 極大をとってやがて減少する傾向を示すとともに, 再固溶に要する時間が長くなる. これは析出物の数の増加と成長のためと考えられる. なお平衡析出に近い 300°C×250 時間時効においても極大の復元量と大差ない復元量を示すことが注目される.

つぎに復元に伴う組織変化を写真 1~5 に示す. これらの示すとおり, その組織変化は捉えられなかった. このことから復元によって再固溶する析出物は, それが何であるにせよ非常に微細な段階にあることが推察される. 復元をおこさない 400°C×45 分時効試料の組織を示す写真 4 では, マトリックスに微細なコントラストがうかがえた. これからして復元をおこす 300°C 時効試料にくらべて, 復元をおこさない場合は析出物が大きいのであろうと考えられる. 写真 5 は析出 Cr 相を示す.

つぎに, この合金の復元現象の機構について考えてみる. 第 1 に 400°C 以下のみで復元のおこることから, この温度を境として析出の型が異なる可能性がある. すなわち Al-Cu, Al-Ag 系などのようにこの合金系においても 400°C 以下での zone 形成が考えられる. この場合の復元の考え方は, zone に関係した擬安定平衡の溶解度曲線を考え, 復元現象はこの溶解度曲線内で生ずる擬安定相の温度による量的変化と考える. そして zone に対しては, 他の実験結果からして critical size 的な考え方は適用できないとされている. それゆえ, この合金の復元を zone の再固溶によって説明する場合, 前述の実験結果の (1) すなわち同一時効処理の試料の復元量が, 復元温度により大きく変わることが説明しにくい. 上記の考え方からすれば, 復元量はほぼ一定と考えられる. また復元の繰返しに減衰の大きいこと, さらに通常 zone の再固溶の場合は本実験の場合と異なり比抵抗が, 減少することも, 上記の考え方にとって不利である.

第 2 に, 安定析出相の核形成がおこり, これが成長する途中の段階において critical size 的な機構によって再固溶をおこすことが考えられる. すなわち, 成長のため

の critical 半径が大きくなる高温に短時間加熱されることにより, それまで安定であった析出相が不安定となりマトリックス中に再固溶する. この考え方によると, 前記の実験結果の (3) を除いてほとんど全部をだいたいの無理なく説明できる. (3) すなわち 400°C 以上で時効処理をした場合は, この温度以下の時効処理の場合よりその critical 半径は大であるが, 400°C よりかなり高い温度で加熱すれば, 不安定となる析出粒子が当然あるはずであり, したがって復元をおこすべきと考えられるが, この場合は加熱温度が高いために析出速度が大となり, 析出による比抵抗減少が再固溶粒子による比抵抗増加を打ち消してしまうためと考えられる.

第 3 に zone と安定 Cr 相との両者の寄与がある場合を考える. この場合も実験結果を無理なく説明するには, 安定 Cr 相の再固溶による寄与の方が格段に大きいと考えるのが妥当と思われる.

実際 Cu-Cr 合金の時効析出の機構については, まだ不明の点も多く低温の時効において zone 形成を行なうというような報告もない. われわれの研究結果³⁾でもこの可能性はうすいように思われる. Williams⁴⁾は Cr の析出機構を 2 段階にわけて考え, 第 1 段階でマトリックスの {111} 面に coherent な Cr 相がきわめて微細な平板状に体心立方格子の形で析出することにより比抵抗が大きく減少し, 第 2 段階ではこれが competitive growth することにより機械的性質が大きく変化し, この間にかんがりの時間的ずれのあることを報告している. これによれば復元は第 1 段階にある時効段階でおこり, 400°C 付近からはこの時間的ずれがなくなるため, 復元が起らないという推論も成り立つが, 本実験のみでは結論できない.

いずれにせよ, この実験結果からして, この合金の復元は大部分安定 Cr 相のマトリックスへの再固溶によると考えられるが透過電顕により捉えられなかった点などになお問題が残る, 今後ともさらに検討したい. だいたいの以上の結論からして Köster が使用している復元という語は不適當であるかも知れない.

(1965 年 4 月 30 日受理)

文 献

- 1) 西川, 長田, 小林: 生産研究 16 (1964) 56
- 2) W. Köster, W. Knorr: Z. Metallk. 45 (1954)
- 3) 西川, 長田, 小林: 日本金属学会誌 (1965) 発表予定
- 4) R. O. Williams: Trans. ASM. 52 (1960) 530