

た冷間加工度の高いものほどすぐれることがわかった。

(2) Sn, Mn, Al, Si をそれぞれ約 2.5%, 5%, 0.9%, 0.3% 以下含む合金の  $K_1$  値は低温焼鈍により, また上記成分以上に多量含む合金のそれは時効硬化によりそれぞれ改善できる。とくに後者の場合に著しい改善が認められた。

(3) 耐応力腐食性は, いずれの合金系も第3元素の添加

量が多くなるほど低下するが, 洋白に比べれば相当にすぐれる。Mn 添加のものはとくに優秀であった。

(4) 以上により, ばね特性とともに耐食性が現行の洋白よりもすぐれる Cu-20% Ni 系合金をうるには, Sn ならば数%以上, Mn ならば 20 数%以上, また Al では 2~3% 添加して時効硬化型合金とすることにより, 一応の目的が達せられると思われた。

FILE COPY

7-711791  
(102-338)

## Zr-Cr 銅の復元現象について\*

NOTICE: This Material  
may be protected by copyright  
law. (Title 17 US. Code)

TEL: 6206834

鈴木 寿\*\* 北野 均\*\* 菅野 幹宏\*\*

Hisashi Suzuki, Hitoshi Kitano and Motohiro Kanno: Reversion Phenomena in Cu-Zr-Cr Alloys. Reversion phenomena in aged Cu-0.12% Zr-0.28% Cr alloy have been investigated by means of resistivity measurement and transmission electron microscopy, comparing with those of Cu-0.30% Zr and Cu-0.26% Cr alloys. Specimens in the form of a 0.5 mm sheet were solution-treated at 950°C for 1 hr, water-quenched, aged and finally reversed.

Main results obtained were as follows:

(1) The reversion phenomena were confirmed to exist in Cu-Zr and Cu-Zr-Cr alloys as well as Cu-Cr alloys, at aging temperatures between 300° and 500°C. The critical aging temperature for the reversion was not observed in all the alloys.

(2) The reversion behavior was commonly observed in each alloy: the greater the difference between aging and reversion temperatures, the larger the amount of reversion and the shorter the time to reach the maximum amount of reversion. Split aging increased the amount of reversion particularly in Cu-Zr and Cu-Zr-Cr alloys, compared with that by conventional aging. The amount of reversion in Cu-Zr-Cr alloy was greatly affected by the resolution of Cr precipitate formed by pre-aging.

(3) Structural changes in Cu-Zr-Cr alloy due to the reversion were hardly observed by transmission electron microscopy.

(4) The above results should be explained on the assumption that the size of the precipitate is below the critical size for growth at the reversion temperature.

(Received July 23, 1968)

### I. 緒 言

著者らはこれまで高 Zr-高 Cr 銅合金の時効および時効に伴う諸性質の変化を詳しく検討してきた<sup>(1)(2)</sup>。その結果, たとえばこの系合金は, 銅基合金中高力, 高導電性, 耐熱性をもつともすぐれると考えられ, また本合金は時効時に  $\text{Cu}_3\text{Zr}$  と Cr との 2 種の析出物を生じることがわかった。しかしこの系合金の復元に関する報告はまだ見られていない。Cr 銅については一, 二の報文<sup>(3)(4)</sup>があるが, Zr 銅についても報告がない。したがって, Zr 銅に対してはもちろん Cr 銅(時効時に生じる安定析出相はそれぞれ  $\text{Cu}_3\text{Zr}$ <sup>(1)</sup>

<sup>(5)</sup>および Cr<sup>(3)(4)(6)</sup>とも比較して, Zr-Cr 銅の復元現象を以下に検討した。

### II. 試料および実験方法

試料は 0.30% Zr 銅, 0.26% Cr 銅および 0.12% Zr-0.28% Cr 銅の 3 種とし, いずれも既報<sup>(1)(2)</sup>同様にして 0.5 mm 厚の板状とした。10×170 mm の試片を圧延方向に切り出し, これを  $\sim 10^{-3}$  mmHg の真空中で 950°C×1 hr の溶体化処理後水冷し, つぎに 300°~500°C の温度範囲で各時間の時効をまず行なった。これを 350°~650°C までの所定温度で各時間復元処理し, そのときの比抵抗変化と復元温度・時間との関係を室温 20°C でしらべた。同一試片につき復元加熱, 焼入れ, 測定をくり返したので, それら各加熱時間の合計をもつて復元時間とした。復元に伴う組織変化をしらべるための薄膜は, はじめ各試料を硝酸・りん酸・

\*\* 東京大学工学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

\* 1968 年 4 月本会東京大会に発表

- (1) 鈴木, 川勝, 北野: 本誌, 31(1967), 342.
- (2) 川勝, 鈴木, 北野: 本誌, 31(1967), 1953.
- (3) W. Köster und W. Knorr: Z. Metallk., 45(1954), 350.
- (4) 西川, 長田, 小林: 本誌, 30(1966), 760.

(5) M. J. Saarivirta: Trans. AIME, 218(1960), 431.

(6) R. O. Williams: Trans. ASM, 52(1960), 530.

酢酸の混液中で約0.1mmまで化学研磨し、つぎにこれをクロム酸飽和のりん酸液中で電解研磨して作った。

### III. 実験結果および考察

Zr-Cr 銅の復元現象を検討するにさきだち、析出物の種類が共通であるZr銅, Cr銅をまずしらべることにした。したがって以下Zr銅, Cr銅そしてZr-Cr銅の順に主として実験結果をのべ、その後まとめて考察を行なうことにした。

#### 1. Zr 銅の復元現象

300°Cおよび500°Cにおいてそれぞれ時効を行なつた後、各温度で復元させたときの結果例はFig.1のとおりで

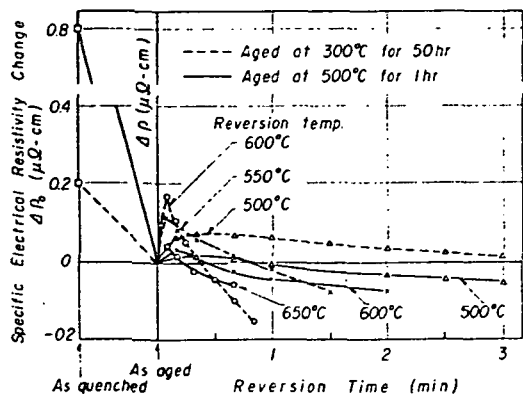


Fig.1 Changes in specific electrical resistivity during reversion treatment of Cu-0.3% Zr alloy. Specimens were solution-treated at 950°C for 1 hr, water-quenched, then aged at 300°C for 50 hr or at 500°C for 1 hr, and finally reversed at various indicated temperatures for various times

あり、Zr 銅において復元現象のあることがまず明らかにされた。また図によると、復元量は復元温度が高いほど増加し、また復元量が最大となる時間は高温復元ほど短時間側に移る。300°C×50 hr 時効の場合は、600°C×5 sec の復元で最大復元量を示し、その復元率(復元による比抵抗変化 $\Delta\rho$ と時効時の比抵抗変化 $\Delta\rho_0$ との比、 $\Delta\rho/\Delta\rho_0$ )は約80%に達した。

一方500°C×1 hr 時効の場合は、300°C時効に比べて復元率および量が少ない。500°Cで1 hr以上の時効を行なつた場合は図示しなかつたが、さらに復元率および量が減少した。300°C~500°Cの中間温度で時効すると、上記した300°Cと500°Cとの中間的復元現象を示した。

つぎに2段時効の復元現象におよぼす影響をしらべた。時効性Al合金については、2段時効がクラスタ、GP相の大きさ、分布、量などに影響し、したがって性質に影響することがわかっているからである<sup>(7)(8)</sup>。ただしZr銅にお

いてはまだGP相は知られていず、析出の初期からおそらくCu<sub>2</sub>Zrないしこれに近いものを生じると考えられている<sup>(9)</sup>。(300°C×50 hr)+(350°C×50 hr)の2段時効後に復元させた場合の例をFig.2に示す。なおここでは参考のため

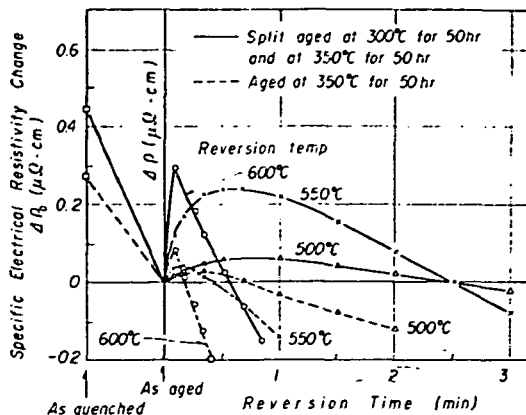


Fig.2 Effects of split-aging on the changes in specific electrical resistivity during reversion treatment of Cu-0.3% Zr alloy, comparing with the case of ordinary aging. Reversion temperatures, indicated

350°C×50 hrの普通時効の結果を併示した。普通時効試料では600°Cで復元しても復元率は約30%と小さいが、2段時効試料は同じく600°Cの復元で、復元量が増加し復元率は約65%と著しく増加する。他の条件で2段時効処理を行なつた場合も同一傾向を示した。すなわちZr銅の復元率は2段時効により著しく増加することがわかつた。もちろん復元率におよぼす2段目の時効温度、復元温度・時間などの影響は、普通時効の場合とほぼ同じ傾向にあつた。

#### 2. Cr 銅の復元現象

著者らの結果は、従来<sup>(3)(4)</sup>の結果と必ずしも一致しなかつたので以下に略記したい。各種時効条件下での時効量(比抵抗変化量にして約0.7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )を一定とし、つぎに350°C~600°Cの各温度で5 sec 復元させたときの復元率と復元および時効温度との関係をFig.3に示した。すなわち時効温度が低く、復元温度が高いほど復元率が大きい。この傾向はおよそ従来<sup>(3)(4)</sup>の結果と一致し、前述のZr銅とも一致する。ただし相違点がある。従来は400°C以上の時効温度に対して復元現象を生じないとされてきたが<sup>(3)(4)</sup>、300°C~500°Cの各時効温度に対して本実験では連続的に復元現象が認められた。

Zr銅の場合と同様にして、2段時効の影響をしらべFig.4をえた。これは(300°C×20 hr)+(350°C×15 hr)の2段時効と350°C×15 hrの普通時効とを比較したものである。なおこの場合はZr銅の場合に比べて時効量が多いので、より短時間の時効を行なつている。図によると、Cr銅における2段時効はZr銅の場合と異なり、ほとんど復元率に影響しないことがわかる。もちろん他の2段時効条件下においても同様であつた。

(7) 村上：軽金属, 86(1967), 53; 平野：軽金属, 86(1967), 57.

(8) D.W. Pashley, J.W. Rhodes, et al: J. Inst. Metals, 94(2) (1966), 41.

MICHIGAN TECHNICAL LIBRARY

## 3. Zr-Cr 銅の復元現象

Zr 銅, Cr 銅の復元現象がほぼ明らかになったので, 以下に主目的とする Zr-Cr 銅の復元現象をしらべた. Fig.5

Cr 銅の復元量は Cr 銅のそれよりやや大きい復元率ではやや小さくなり, そしてその復元量または率に対しては Cr 銅におけるそれが大きな影響を与えており, Zr 銅のそれは

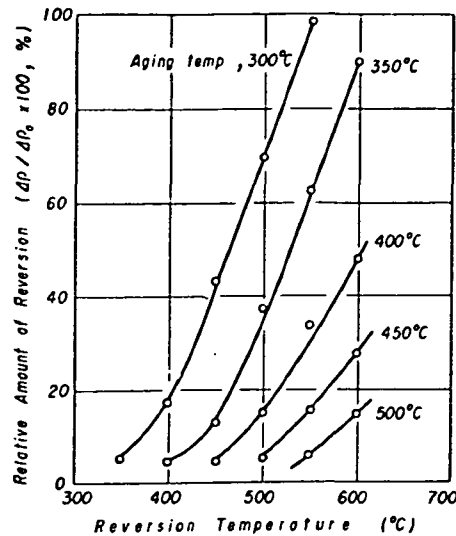


Fig. 3 Effects of reversion temperature and aging temperature on the relative amount of reversion in Cu-0.26% Cr alloy.  $\Delta\rho_0$  and  $\Delta\rho$  are defined as follows:  $\Delta\rho_0$ , decrement in specific electrical resistivity due to aging after solution-treatment;  $\Delta\rho$ , increment in specific electrical resistivity due to reversion treatment on aged specimens

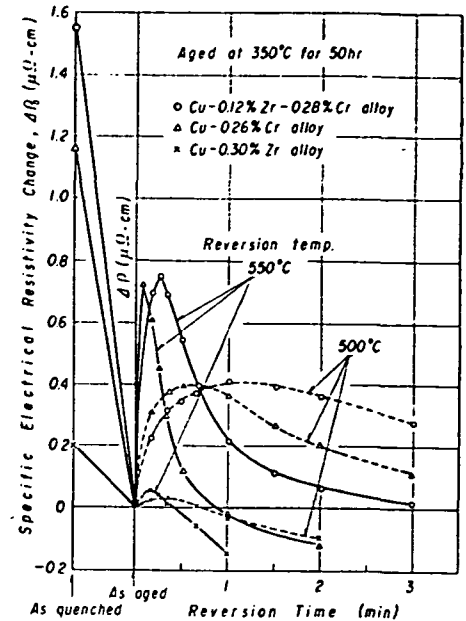


Fig. 5 Changes in specific electrical resistivity during reversion treatment of Cu-0.12% Zr-0.28% Cr, Cu-0.26% Cr and Cu-0.3% Zr alloys. All alloys, aged at 300°C for 50 hr. Reversion temperatures, indicated

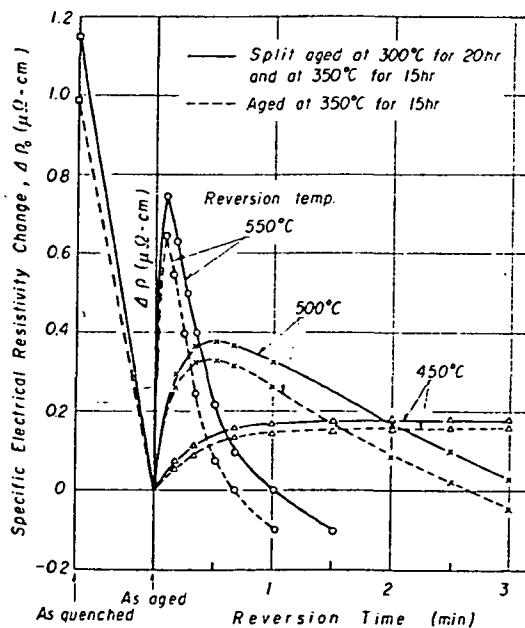


Fig. 4 Changes in specific electrical resistivity during reversion treatment of Cu-0.26% Cr alloy. Specimens were split aged or ordinarily aged, and subsequently reversed at indicated temperatures

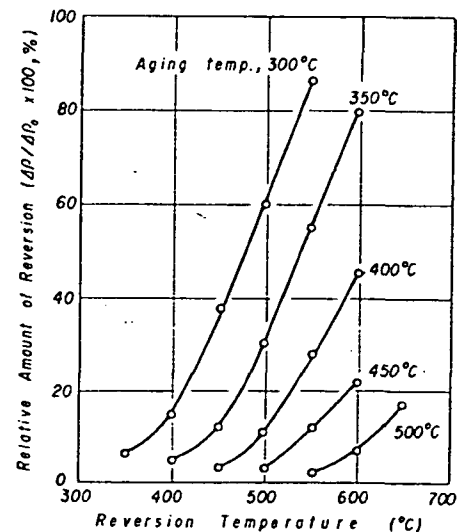


Fig. 6 Effects of reversion temperature and aging temperature on the relative amount of reversion in Cu-0.12% Zr-0.28% Cr alloy.  $\Delta\rho_0$  and  $\Delta\rho$  are defined the same as in Fig. 3

は3種の合金を同一条件下で時効・復元させたときの結果例である. これより Zr-Cr 銅にも復元現象が存在し, Zr-

ほとんど影響しないと判断された. Zr-Cr 銅の復元速度が Cr 銅より遅れているのは, 溶質 Zr の影響であろう. しかしこの機構の詳細は明らかでない.

Fig. 6 は Zr-Cr 銅の復元率と復元および時効温度との関

係である。この場合はとくに Cr 銅との比較が興味深いと思われたので、Cr 銅について示した Fig.3 と同一条件と

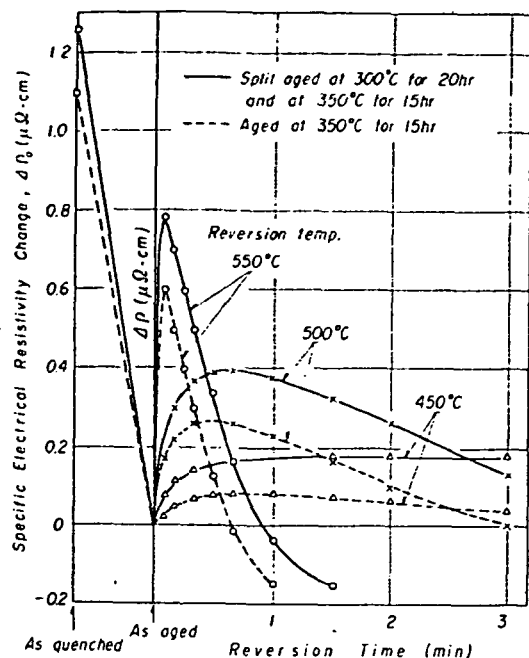


Fig. 7 Changes in specific electrical resistivity during reversion treatment at indicated temperatures of Cu-0.12% Zr-0.28% Cr alloy

し、350°~650°Cの各温度で5 sec 復元させた。傾向はCr銅と全く同様であるが、復元率はCr銅より小さく、曲線全体が高温側にずれる。もちろん本合金においても復元に対する臨界時効温度は認められなかった<sup>1</sup>。

Fig. 7に2段時効の結果を掲げる。条件はCr銅について示したFig. 4と同様にした。したがってこれより、1段および2段時効による復元量の差はZr-Cr銅の方がCr銅よりも大となることが明らかである。これはFig. 2からただちに、Zr-Cr銅中に生じたCu<sub>3</sub>Zrの2段時効による寄与と考えられる。

つぎに復元のくり返し実験を行なった。

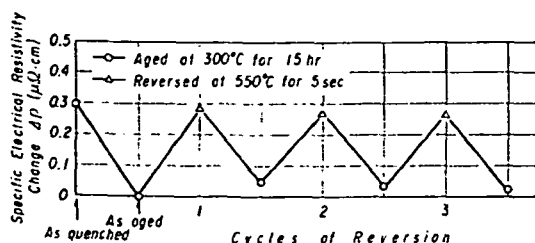


Fig. 8 Changes in specific electrical resistivity of Cu-0.12% Zr-0.28% Cr alloy, caused by cycling the reversion treatment

↑ 各合金につき時効温度の上限を500°Cにしたが、この温度はこれら合金においてすでに過時効の温度である。

Fig. 8はその結果例である。かなり復元率の高い条件での実験であるが、緩慢ながら減衰が認められた。Cr銅についても同様な結果がえられた。Al合金などではGP相が直接復元に関与するので、減衰なしの復元が認められているが<sup>(9)</sup>、本合金では後述のように他の機構が考えられるので、上記のごとき減衰は当然ありうると思われる。

最後に復元に伴う組織変化を透過電顕(150 kV)によって比べた。しかし結果的には復元前後の組織変化を明瞭にとらえることができなかった。よって時効組織例をPhoto. 1 (a), (b), (c)に示すことにした。(a)の350°Cの時効では、15 hrもの長時間の時効を行なつてもとくに析出物が認められないが、(b)の400°C×1 hrの時効では、きわめて微細な析出物(約70 Å以下)が認められるようになる。よって復元にあずかる析出物の大きさはたかだか数10 Å以下であろう。(c)の500°C×1 hr時効では、析出物が粗大化し、一見針状のコントラストをもつものと、球または円板状と思われるコントラストを示すものとの2種の析出物を生じていることがわかる。Photo. 2 (a), (b)はZr銅とCr銅との過時効組織例であるが、これとPhoto. 1 (c)とを比較すると、これからもZr-Cr銅に生じる安定析出相は、針状のCu<sub>3</sub>Zrと他のCrとの2種であることがわらう。Zr-Cr銅にこれら析出物を生じることについてはすでに述べている<sup>(2)</sup>。よってZr-Cr銅の復元現象には、これら2種の

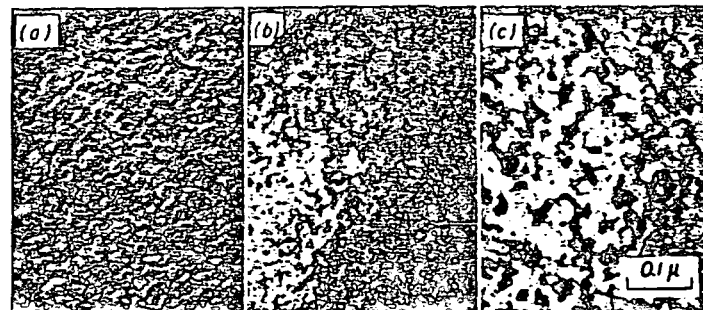


Photo. 1 Transmission electron micrographs of Cu-0.12% Zr-0.28% Cr alloy. (a) aged at 350°C for 15 hr after solution-treatment at 950°C for 1 hr; (b) aged at 400°C for 1 hr after the same solution-treatment as (a); (c) aged at 500°C for 1 hr after the solution-treatment

微細析出物(Cr銅についてもGPはまだ見出されていない。むしろGPを生じないと考えられている<sup>(5)(6)</sup>)が関与することが組織的にも一応明らかになった。換言すればZr-Cr銅の復元現象は、Zr銅とCr銅との両者が重なり合ったものとして理解できる。時効現象ももちろんそうであつた。

#### 4. 考 察

すでに述べたように、Zr-Cr銅の復元現象に対しては、Cu<sub>3</sub>ZrとCrとの2種の析出物が影響するので、Zr銅およびCr銅のそれが上記現象に密接に関係する。すなわちZr-

(9) V. Gerold: Z. Metallk., 46(1955), 623.

MAGNAN TECH LIBRARY

Cr 銅の復元率は主として Cr 粒子の再固溶 (Cr 銅の復元) によつて支配されており、また 2 段時効の場合は  $\text{Cu}_3\text{Zr}$  の

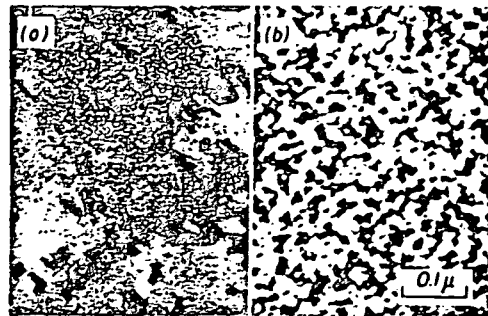


Photo. 2 Transmission electron micrographs of Cu-0.30% Zr alloy (a) and Cu-0.26% Cr alloy (b). Both specimens were solution-treated at 950°C for 1 hr, water-quenched, and finally aged at 500°C for 1 hr

再固溶 (Zr 銅の復元) の影響が付加的に認められるようになった。

ところでこれら 3 種の合金の復元挙動は、(1) 300°~500°C の温度範囲で時効した場合に、連続的な復元現象が認められ、復元に対する臨界温度が存在しない。(2) 復元温度が高いほど復元量または率が増加するとともに、最大復元量に達するまでの時間が短くなる。(3) 2 段時効によりともかくも復元量が増加するなどの諸点において共通であった。

復元現象の説明には周知のとおり現在二つの考えがある。一つは時効性 Al 合金などについてなされているものであり、GP、中間相などを考慮した擬安定平衡状態図による説明であり、他は広義の析出物に対しその成長のための臨界径が温度に依存するという考え方である。いま本実験の各試料がゾーン生成を行なうと仮定し、第一の考えにしたがつて、上記した共通現象のうちとくに (1)、(2) を検討してみると、まず復元に対する臨界時効温度が存在すべきであるが、事實はそうではなかつた。また復元率は温度に依存すべきでないが、これもそうではなかつた。したがつて上記の考えによつては本結果の説明が不可能である。

他方臨界径の考えに立つと、仮に高温時効によつて析出粒子径が大きくなつても復元温度さえ高めれば (ただし復元温度が高いことにより析出速度が速すぎて測定にかからない場合は別) 常に復元するはずであり、上記の矛盾は解消する。またこの場合は時効温度と復元温度との差が大となるほど復元率が増加するはずであり、実験結果と一致する。また復元率が最大となる時間についても矛盾しない。2 段時効の結果については、この処理により普通時効の場合よりも微細析出物の数ないし量が増加したためとしてよからう。1 段および 2 段時効の条件いかんによつては、そのようになることが Al 合金などについて知られている<sup>(6)</sup>

9)。以上により 3 種の合金について得られた本実験結果は、共通にかつ矛盾なく臨界径にもとづく考えにより説明できると思われた。

すなわち Zr 銅、Cr 銅、Zr-Cr 銅の復元機構が、たとえば Al 合金、Fe 銅<sup>(10)</sup> など異なることがわかつたが、これはすでにふれているように、これらの合金はすべて時効時に擬安定析出相を生じないことにあると考えられる。Zr 銅、Cr 銅、Zr-Cr 銅についてはまだ GP、中間相などが報告されていないのはもちろん、従来の関係論文はすべてそれら擬安定相の生成に対し否定的である<sup>(11)(12)(13)</sup>。

最後に本実験を行なうに当りやむをえなかつた点は、(1) 同一試験片でくり返し復元を行なわないと結果がばらついて整理できなかつたこと、(2) いかに注意しても、とくに溶体化処理中に試片に脱 Zr または脱 Cr 現象を生じるため、0.5 mm 以下の試料を用いることができなかったことである。前者は試料に違つた形の焼入れ歪を生じさせ、またおそらく点欠陥にも影響をおよぼし、後者は主として質量効果の点でそれぞれ本実験結果に何らかの影響を与えていると思われる。これらについて今後の問題にしたい。

#### IV. 結 論

Zr-Cr 銅の復元現象を Zr 銅、Cr 銅と比較して検討しおよそ以下の諸結果を得た。

(1) Zr 銅および Zr-Cr 銅には復元現象のあることがわかつた。そして Zr 銅、Cr 銅および Zr-Cr 銅のいずれの合金も、300°~500°C の時効温度に対して連続的な復元現象 (復元に対する臨界時効温度なし) を示した。

(2) いずれの合金も時効条件一定ならば、復元温度が高いほど復元率が大きく、より短時間で最大復元率を示すようになる。

(3) Zr 銅、Zr-Cr 銅では 2 段時効により、2 段目と同一温度の普通時効の場合よりも復元率が増加する。この増加は Zr 銅においてとくに著しい。

(4) Zr-Cr 銅の復元現象は、析出物の  $\text{Cu}_3\text{Zr}$  と Cr の再固溶によるものであり、したがつて Zr 銅および Cr 銅の復元現象の重ね合せとして理解できる。Zr-Cr 銅の復元率に対しては、Cr 粒子の再固溶が大きく影響する。

(5) 復元前後の組織変化は 150 kV 透過電顕によりとらえることができなかった。復元に寄与する析出物の大きさはおよそ数  $10^4 \text{ \AA}$  以下であろう。

(6) いずれの合金についても、その復元現象は共通的であり、析出物の成長に対し温度依存の臨界径が存在するという考えから説明できると思われた。

終りに試料を提供して下さつた日本鉱業株式会社中央研究所関係各位に厚く感謝する。

(10) W. Grnbl: Metal, 5(1951), 231.