時効性 Cu-Cr 合金に関する研究 (第 1 報)*

幸 田 成 康** 磯 野 英 二**

Shigeyasu Koda and Eiji Isono: On Heat-treatable Copper-Chromium Alloy (I).

(1) Alloying method. First by sintering process we prepared a mother alloy of 10 per cent of chromium and 90 per cent of copper. Then it was alloyed with copper melt and we obtained copper alloys containing about 0.5 per cent of chromium.

(2) Hot and cold working properties. We could deformed these alloys easily in both hot and cold states.

(3) Age-hardening properties. As in the preliminary experiments, by measuring hardness change we studied age-hardening properties of cast alloys which were quenched from 950° and aged from 300° to 700° for 1 hour. The maximum hardness was obtained with the tempering temperature of 500°. For the temperature of solution treatment, 950° is insufficient and above 1000° is necessary. Next, for the tempering time, treating at 500° for 1 hour or 450° for 3 hours we obtained the maximum hardness.

(4) Properties for electrical conductors. We made three kinds of wires (diameter 2 mm): first, after cold-drawn to 2 mm, solution treated and quenched, then tempered; second, after quenching, cold-drawn to 2 mm and tempered; third, after quenching, cold-drawn to intermediate diameter, tempered and then cold-drawn again. For example, properties obtained are as follows:

	Conductivity	Tensile strength	Elongation
Quenched and tempered at 500° for 1 hr.	91 %	39 kg/mm ²	18 %
Quenched, cold-drawn (75 % reduction) and tempered at 500° for 1 hr.	90 %	49 kg/mm ²	9 %
Quenched, cold-drawn (81 % reduction), tempered at 500° for 1 hr, and then cold-drawn (88 % reduction)	86 %	62 kg/mm ²	2 %

(5) Conclusion. For electrical conductors, this alloy has very good conductivity, but its strength is inferior to that of alloys, such as copper-cadmium or corson alloys. However, we think there is a hope of to improving its tensile properties a little more by the modification of production process.

(Received December 1, 1961)

I 緒 言

Cu-Cr 系の完全状態図には 1908 年 Hindrichs⁽¹⁾, 1923 年 Siedschlag⁽²⁾ のものがあり, 共に Cu 側固溶体の存在を認めているが温度に対する固溶度の変化には何等獨れて

** 北海道大學工學部冶金學教室

* 1951 年 10 月本會神戸大會に發表

(1) G. Hindrichs, Z. anorg. allg. Chem., **59** (1908), 420.(2) E. Siedschlag, Z. anorg. allg. Chem., **131** (1923) 173.

いない。1927 年 Corson⁽³⁾ ははじめて Cu に對する Cr の固溶度が温度によつて變化することを認め, これを利用した熱處理による調質が可能なることを發見した。その後この固溶度の温度變化に對しては 1937 年 Alexander⁽⁴⁾, 1948 Hibbard⁽⁵⁾ の詳細な研究があり兩者の研究結果が一致しているところから見てこれが正しいものと思う。

(3) M. G. Corson, Trans. A. T. M. E., **77** (1927), 435.(4) W. O. Alexander, J. Inst. Metals, **64** (1939), 93.(5) W. R. Hibbard, Trans. A. I. M. E., **175** (1948), 283.

Fig. 1 にそれを示した。

この図から見る如く Cr 0.2~0.5% の合金は焼入焼戻による性能向上が期待される。Corson⁽⁶⁾は Cr 0.6% の合

Fig. 1 Equilibrium Diagram of Cu-Cr Alloy.

金に對しこれを利用して抗張力 39 kg/mm² を得たと述べている。最近の抄録⁽⁶⁾によれば 1948 年 Goryachev & Smirnov は 0.52% Cr の合金を焼入後加工した後焼戻することによつて抗張力 78 kg/mm²、電導率 90% のものを得たという。一方先の Alexander⁽⁴⁾は Cr 添加によつて Cu の再結晶温度を 100° 位上昇し得ることと 900° 以上の高温で結晶粒の異常生長が防止出来ることに Cr の意味を認めている。

以上の如く Cu-Cr 合金は高抗張力、高電導率の電氣導體として興味あるので今までの文献に簡単にしか擧げてない合金の製法、時効性、電線としての性能、添加元素の影響などを調べてみることにした。

II. 合金の熔製

古い文献⁽⁷⁾によると「酸化クロムに Cu を混じ、C とともに電氣爐にて熔解する時は約 3% の Cr を含む合金を得べく、また Thermit 法により Al を用いて酸化銅および酸化クロムを還元する時は Cr の含有量多きものを得べし」と述べられているが本実験では金属 Cr を用いることにした。用いた Cr は純度 97% と稱するもの、Cu は電氣銅である。

實驗 1: 白金電氣爐あるいはコークス爐で木炭被覆のもとに溶した Cu に 40 mesh の Cr 粉を添加したが、Cr の酸化はげしく成功しなかつた。文献によれば Cr 10% の母合金を使用したと記されているが、その作り方が問題で普通のやり方では難しいようであることが判つたので次の方法を考案した。

實驗 2: Cr 粉と Cu 粉とを Cr 10% の割合によく混じ

(6) I. M. Goryachov, E. A. Smirnow, Avtrog. Delo. (1948, 11) 20. from the Abstract of J. Inst. Metals, (1950), April, 568.

(7) 後藤, 「合金學」(銅および銅合金) 1927 年, 383. 記載。

た後容器に入れ、10 t の試験機で加壓して 20 mm φ×10 mm 位のブリケットを作り、それを真空中で加熱焼結せしめて母合金を作つた。加熱温度としては 950°, 時間は 5~7 hr で行つたが、ブリケットを顯微鏡で觀察したところでは未だ温度時間共に不足のようである。しかし一應容易に破壊しない塊を得たのでこれを母合金として用いることにした(この點についてはさらに詳細な實驗を量ねる豫定でいる)。

實驗 3: 熔解量が少量であつたので白金電氣爐で弗化物被覆のもとに Cu を溶かし、Cu-P (10%) で脱酸した後、前述の母合金を入れ、10 min 後に 1200° から 12 mm φ の金型に鑄造した。熔解量 220 g Cu 配合量 1% に對し約 0.5% Cr の合金が得られた(試料 A1)。

實驗 4: Cr の損失が多いので、急速に熔解しようとして高周波電氣爐を用いたところ、攪拌作用のためスラッグを多量に生じて失敗に終つた。

實驗 5: 多量の試料を作るためコークス爐を用い、黒鉛ルッポで木炭被覆のもとに Cu を溶かし、Cu-P で脱酸した後、前述の Cu-Cr 母合金を入れ途中一度だけ攪拌

Table 1 Samples Prepared. し⁽⁸⁾、豫熱した 20 mm 角金型に鑄造、約 1 kg の試料 2 本を得た(試料 A2, A3)。分析結果は矢張り Cr 1% になる配合量に對して 0.5% 位しか入らず Cr の損失約 50% となつたが、兎に角試料を得たので熔製法については追つて研究することにした。なお合金の鑄造性は良好であつた。Table 1 に各試料の分析結果を擧げる。

III. 試料の加工

20 mm 角棒のインゴットを、920~980° で 2 hr 加熱後、3 回のパスで 12.8 mm φ とし、これを 910° で 1 hr 加熱後水焼入してから冷間線引により 2.0 mm φ に仕上げた。従つて加工度は 97%、加工性は熱間、冷間共に極めて良好であつた。

IV. 時効性

1. 豫備實驗

緒言に述べたように Cu-Cr 合金は時効性のあることを Corson⁽³⁾が述べているが、具體的なデータが擧げられておらないのでまずこの點を確めるため、12 mm φ に鑄造した A1 合金 (Cr 0.49%) を用いて 950° 1 hr 加熱後水中焼入したものを 300~700° に 1 hr 焼戻して硬度變化をしらべてみた。その結果 Fig. 2 の如く 500° の焼戻で最高硬度を示した。

2. 焼入温度の影響

A2 合金 (Cr 0.49%) について 950°, 1000°, 1040°, A3 合金 (Cr 0.51%) については 950°, 1040° に共に 1 hr 加

(8) A. B. Kinzel, Metal Ind., 54 (1939), 539.

熱後水焼入した後、200~700° に 1 hr 焼戻して硬度變化をしらべた。Fig. 3~4 がその結果で焼入温度は 950° では不十分で 1000° 以上を必要とすることが判つた。また共に最高硬度には 475~500° の焼戻で達している。

Fig. 2 Hardness Change "A 1" Alloy Quenched from 950° and Tempered at Various Temperatures for 1 hr.

Fig. 3 Effect of Quenching Temperature. Hardness Change of "A 2" Alloy Quenched from 1040°, 1000° or 950° and Tempered at Various Temperatures for 1 hr.

Fig. 4 Effect of Quenching Temperature. Hardness Change of "A 3" Alloy Quenched from 1040° or 950° and Tempered at Various Temperatures for 1 hr.

3. 焼戻時間の影響

12 mm φ の Al 合金の試料が少いため線引途中の 7.3 mm φ の A 2, A 3 合金より試片を採取し、焼入後 500°, 450°, 400° に時間を變えて焼戻を行った。焼戻時間は 1 min より 10 hrs に至る。焼入温度としては 990° 1 hr, ただし A 3 合金の 500° 焼戻のもののみは 1040° 1 hr 加熱

後焼入している。Fig. 5~6 はその結果でいずれも 500° ならば 1 hr 450° では 3 hr で最高硬度が得られている。

Fig. 5 Effect of Tempering Time. The Result of "A 2" Alloy.

Fig. 6 Effect of Tempering Time. The Result of "A 3" Alloy.

V. 焼鈍軟化温度

緒言で述べたように Alexander⁽⁴⁾が Cu-Cr 合金の加工材では焼鈍に際しての軟化温度が非常に高められるとあつたのでこの點を硬度でしらべてみた。A 3 合金の 12.8 mm φ で焼入したものからの線引途中の 8.2 mm φ のところで、520° 1 hr 焼戻をし再び線引して 5.6 mm φ に仕上げたものから硬度試片を採取し、100~700° の各温度に 1 hr 焼鈍してみた (加工度 53%)。その結果は Fig. 7 の

Fig. 7 Effect Annealing. The Samples are Cold-worked "A 3" Alloy. (The reduction percentage is 53 %).

如く 1 hr 加熱では 500° までほとんど軟化が見られない。

VI. 電線としての性能

以上の結果を基礎として、冷間加工と熱処理との組合せ

によつて電線として良い性能のものを得ようと試みた。製造法としては次の三方法を実験した。いずれも A2 合金を用いた。

1. Q-T 法: 所要の線径に仕上げた後焼入焼戻をする。
2. Q-W-T 法: 焼入後冷間線引してから焼戻をする。
3. Q-W-T-W-T 法: 焼入後冷間線引の途中で焼戻をしてさらに冷間線引してから焼戻す。

1. Q-T 法

A2 合金を冷間線引によつて 2 mm ϕ に仕上げた後、1000° に 1 hr 加熱後水焼入し、100~660° に各 1 hr 焼戻した。普通の焼入焼戻であつて、Fig. 8 はその結果であ

Fig. 8 Properties of "A2" Alloy Wires which were Quenched and Tempered at Various Temperatures for 1 hr (Q-T treatment).

る。傾向は前の硬度変化と大體似ている。抗張力の最高値よりも電導率の最高値が 50° ほど高温側にずれている。

2. Q-W-T 法

焼入と焼戻の間に冷間加工を加えたもので、その第一法は 12.8 mm ϕ で 910° 1 hr 加熱後水焼入し冷間線引で 2 mm ϕ に仕上げた後 100~800° で各 1 hr 焼戻を行った。Fig. 9 がその結果で抗張力の曲線において軟化途中

Fig. 9 Properties of "A2" Alloy Wires which were Quenched, Cold-drawn (reduction, 75%) and Tempered for 1 hr (Q-W-T1 treatment).

に特長的な焼戻硬化の山があらわれている。その山の頂上と電導率の最高値との喰違いはかなり多い。

第二法は 4.2 mm まで線引したところで 981° 1 hr 加熱後水焼入し、さらに冷間線引をして 2.0 mm ϕ に仕上げてから 100~800° で各 1 hr 焼戻をした。第一法の加工度が 97.6% の強加工度であるに對し、第二法は 75% の加工度である。Fig. 10 がその結果でこの圖にも抗張力曲線に

Fig. 10 Properties of "A2" Alloy Wires which were Quenched, Cold-drawn (reduction 97.6%) and Tempered for 1 hr (Q-W-T2 Treatment).

特長的な上昇が見られる。これで興味深いのは抗張力最高點が電導率の最高値に近く、たゞの焼入焼戻の Q-T 法に比してほぼ同一電導率に對して抗張力が 10 kg/mm² ほど大になつている。また伸もそこで若干回復を示して 9% 位になつている。

3. Q-W-T-W-T 法

途中で焼戻を入れる方法でその第一法では 12.8 mm ϕ の時 910° 1 hr 加熱後水焼入し、8.2 mm ϕ まで冷間線引(加工度 59%)した時に 550° 1 hr 焼戻した後再び冷間線引して 2.0 mm ϕ に仕上げ、さらに 100~800° で 1 hr 焼戻したものである。Fig. 11 がその結果で最後の焼戻前の

Fig. 11 Properties of "A2" Alloy Wires which were Quenched, Cold-drawn to Intermediate Diameter (reduction, 59%), Tempered, at 550° for 1 hr Cold-drawn Again (reduction, 94%) and Tempered (Q-W-T-W-T1 treatment).

線においては伸こそ少しか抗張力高くまた電導率も高くなつている。中間の焼戻温度が高すぎたせいか、最後の焼戻

において Q-W-T 法で見られた如き性能向上の 上に都合のよい傾向が現われなかつた。

第二法は中間焼戻を 5.6 mm ϕ で 550° 1 hr 行つたもの、第三法は同じく 500° 1 hr で行つたものである。Fig. 12, 13 がその結果でいずれも中間焼戻で電導率の向上をね

Fig. 12 Properties of "A 2" Alloy Wires which were Quenched, Cold-drawn to Intermediate Diameter (reduction 81%), Tempered at 550° for 1 hr, Cold-drawn Again (reduction 87.5%) and Tempered (Q-W-T-W-T2 treatment).

Fig. 13 Properties of "A 2" Alloy Wires which were Quenched, Cold-drawn to Intermediate Diameter (Reduction, 81%), Tempered at 500° for 1 hr, Cold-drawn Again (reduction, 87.5%) and Tempered. (Q-W-T-W-T3 treatment).

らい過ぎたため最後の焼戻で析出硬化の作用があらわれていない。この所を注意すれば、Q-W-T 法の結果より推察してさらに高性能のものが得られるのではあるまいか。

最後にこれら色々な方法で得られる中で特長ある性能のものを一括 Fig. 14 に示そう。

Fig. 14 Comparison of Properties of "A 2" Alloy Wire Which Made by Various Processes.

VII. 考 察

以上の結果より本合金の特長を考察するに、導電用材料として優秀な C 合金 (Cu-Ni₂Si 系) や Cu-Cd 系合金よりも抗張力においては劣っているが導電率ははるかによい。しかしこの抗張力も Q-W-T 処理の第 2 法の結果から見ると Q-W-T-W-T 処理の中間および最終の焼戻前の加工と焼戻処理をもつと工夫することによつて (本実験の中間焼戻処理は over-age になっている)。さらに向上出来るのではあるまいか、今後の実験においてこの點をさらに究めてゆきたい。

VIII. 結 論

Cr~0.5% を含む Cu-Cr 合金を焼結法によつて得た Cu-Cr 母合金 (Cr 10%) より熔製し、その時効性、電線としての性能をしらべた。

その結果、焼入温度は 1000° 位がよく、焼戻温度は 500° 1 hr または 450° 3 hr がよいこと、また電線としての性能は焼入後加工-焼戻あるいは加工-焼戻-加工-焼戻などを行ふことによつて次の如きものが得られた。導電率 90%、抗張力 49 kg/mm²、伸 9% あるいは導電率 86%、抗張力 62 kg/mm²、伸 2% など、また加工性は熱間冷間などに極めて容易であつた。

本合金の導電用材料としての特長は、導電率のよい點にある。強さは C 合金や Cu-Cd 合金に比して劣るが、製法を工夫すればもう少しは向上し得る見込はある。