時効性合金の析出におよぼす冷間加工の影響 (第 1 報) 銅合金について

村上陽太郎* 河野 修*

Yôtarô Murakami and Osamu Kawano: Effects of Cold Working on Precipitation in Age-hardenable Alloys (1 st Report). On the Copper Alloys. Experiments

have been carried out to examine the effects of cold-working on the rate of precipitation in binary polycrystalline Cu-Ti, Cu-Cr and Cu-Fe alloys by measurements of electrical resistance, microhardness and thermoelectromotive force. In Cu-Ti alloys (1.72 % Ti), in which the existence of the intermediate phase in precipitation process was suggested from our previous experiments, the electrical resistance measurements provided evidence that at lower aging temperature (220°) the rate of precipitation of cold-worked specimens is less than that of unworked specimen, and that at higher temperature cold working accelerates the process. In either Cu-Cr alloys (0.30 % Cr) or Cu-Fe alloys (1.29 % Fe), such a suppressive effect of cold-working is found at lower aging temperature, too, although not so remarkable as in the Cu-Ti alloys. On the other hand, in copper of high purity, such an effect is not found. It is suggested that the rate of precipitation at lower temperature in cold-worked specimens is retarded by the stronger binding interaction between solute atoms and lattice defects, and this interaction effect is more remarkable in the Cu-Ti alloys. These results have been confirmed by the calculations of the interaction energies between solute atoms and dislocations.

(Received September 2, 1957)

I. 緒 言

析出におよぼす冷間加工の影響に関して、焼入後の加工、あるいは焼戻中の加工の影響など研究は多いが^{(1)~(5)} 一貫した理論はない。従来この影響については、一般に加工によ

り析出相の核の生成が容易になり、また生じた格子欠陥により拡散が促進され、時効速度は増すと考えられて来たが、また一方ではとくに析出過程に中間相のある場合には反対の現象が認められ⁽⁶⁾⁽⁷⁾、この影響は複雑であると考えられる。これらに関して系統的な研究を行い、これらを解明するため、すでに我々の実験により時効過程に中間相の存在することが確かめられた⁽⁸⁾ Cu-Ti 合金と、従来の文献によれば析出機構が単純であると考えられている Cu-Cr 合金、さらに平衡状態の析出相が化合物でない Cu-Fe 合金の 3

* 京都大学工学部冶金学教室

(1) B. L. Averbach: *Gold Working of Metals* (ASM), (1949), 262.

(2) D. Turnbull, H. N. Treafis: *Acta Met.*, **3** (1953), 43.

(3) W. Dahl, K. Lücke: *Arch. Eisenhütt.*, **25** (1954), 241.

(4) R. H. Harrington: *Age Hardening of Metals* (ASM), (1952), 314.

(5) 幸田 磯野: 本誌, **16**(1952), 213; **17**(1953), 140.

(6) D. V. Wilson: *J. Iron Steel Inst.*, **176**(1954), 28.

(7) W. Gruhl, G. Wassermann: *Metall*, **5**(1951), 93; 141.

(8) 村上, 河野: 1955 年 4 月本会東京大会に発表.

種類の合金について水焼入後の冷間加工が焼戻時効速度におよぼす影響につき、電気抵抗、微小硬度および熱起電力測定により検討し、これらの結果について、冷間加工により生じた格子欠陥と溶質原子との相互作用に着目し、そのエネルギーの近似的計算をおこない検討をおこなった。

II. 試料および実験方法

高純度の合金をもちいるため、無酸素銅 (99.997%) 約 800 g を純黒鉛坩堝で高周波炉で、アルゴン雰囲気中で急速に溶解し、添加元素を加えて金型に鋳造した。添加元素は鉄は水素精製の純鉄をそのままもちい、Ti, Cr については各々 Ti 25%, Cr 7.6% の中間合金をもちいた。試料の分析値とし、Ti 1.72 wt % (2.27 at %), Cr 0.30 wt % (0.37 at %) および Fe 1.29 wt % (1.46 at %) を得た。鋳塊を冷間加工と焼鈍を繰返して 1.4 mm φ の線に加工した。熱処理は酸化を防止するためすべてアルゴン中でおこなった。固溶処理は Cu-Ti 合金では 850°, Cu-Cr および Cu-Fe 合金では 1000° で各 48 hr 焼鈍後常温水に焼入した。冷間加工は焼入試料を順次一定の加工度まで極めて緩やかな速度で線引き加工した。加工直後各焼戻温度で焼戻した。電気抵抗は約 20 cm の長さの試料の両端に純銅線を銀接着し、各焼戻温度に保持しつつ、或いは毎分 2° の定速加熱を行いつつ、電位差計 2 台を用い、電圧と電流を精密に測定した。微小硬度はライツ社製のピッカー微小硬度計で荷重 500 g にて試料の断面につき、4 ケ所測定し平均値をとった。熱起電力は約 1 m 長さの試料につき各焼戻温度より空冷した試料を十分に焼鈍した純銅線と対にして、0° と 70° の温度差における熱起電力を電位差計により求めた。

III. 実験結果

1. Cu-Ti 二元系合金の析出におよぼす冷間加工の影響

Cu-Ti 合金における平衡析出相は、E. Raub⁽⁹⁾ らによれば歪んだ稠密六方晶構造の Cu_3Ti である。Fig. 1 および 2 は 850°, 48 hr 焼鈍後水焼入し、0~90% の加工度 (以後すべて減面率で示す) で冷間加工し、520~220° で恒温時効させた時の電気抵抗および微小硬度をそれぞれ示したものである。抵抗の減少率は試料を各焼戻温度の炉に入れ、その温度まで達せしめ、抵抗変化の起る前における値を基準にして減少量をパーセントで示した。高温時効の場合の基準値は低温での実験値を外

(9) E. Raub: Z. Metallk., 43 (1952), 112.

押して求めた。Fig. 1 によれば 520° では加工度が増すほど電気抵抗が早く減少し、減少量も多い。420° では初期における減少は逆に加工した方が少くなり、320° ではこの現象がさらに顕著になり、水焼入ままのものの減少速度が大きい。220° ではさらに著しい。低加工度のものが一番少なく、加工度の大きいものでは減少量も多くなっている。高温焼戻では回復、再結晶による電気抵抗変化を析出によるものに加えて考えねばならないが、この合金では析出と電気抵抗の減少とが対応すると考えられるから、加工による回復を考えても、320° 以下では加工が析出を妨げていると考えられる。Fig. 2 では 520° では加工度がますます短時間で最高に達し、また焼入ままのものに見られる 2 段の硬化が不明瞭になる。420° では Fig. 1 に共通であるが、加工した方が初期の硬化がややおそい。これは 520° の場合と比較すれば明らかである。220° では加工した方がやや硬化がおそいようであるが明らかでない。以上の結果から硬度変化の著しくないような低温では、電気抵抗の変化より加工によつて析出が妨害されていることが認められた。さらに Fig. 3 に毎分 2° の定速加熱をおこない、電気抵抗を測定した結果を示したが、Cu-Ti 合金では水焼入ままでは 150° 附近より第一段の抵抗減少を示し (中間相の析出による)、270° に折点を生じ第二段の減少 (平衡相の析出による) に移ることを示しているが、加工試料では第一段の減少がない。これは上述の恒温測定の結果と対比出来る。さらにくわしく調べるため、Fig. 1 にて一定の抵抗減少率 (5%, 10% および 25%) に達するに要する時間の対数と、絶対温度の逆数の関係をグラフにしたのが Fig. 4 である。図を簡単にするため焼入まま、15% および 90% 加工試料についてのみ掲げた。得られた直線の勾

Fig. 1 Effect of cold working on the electrical resistance change in isothermal ageing of Cu-Ti alloys.

Fig. 2 Effect of cold working on the microhardness change in isothermal ageing of Cu-Ti alloys.

Fig. 3 Effect of cold working on the electrical resistance change in heating at constant rate ($2^{\circ}/\text{min}$) of the copper alloys.

Fig. 4 Logarithms of time for decrement of electrical resistance in Fig. 1 (5%, 10% and 25%) vs. reciprocal of absolute temperature at each degrees of cold working in Cu-Ti alloys.

Fig. 5 Effect of cold working on the electrical resistance change in isothermal ageing of Cu-Cr alloys.

Fig. 6 Effect of cold working on the microhardness change in isothermal ageing of Cu-Cr alloys.

配より活性化エネルギーを求めたこれを Table 1 に示した。焼入ままの試料では減少初期に $12,300 \text{ cal/mol}$ なる値を得たが、これは中間相の析出に相当すると考えられ、この値が加工試料では得られず上述の考察より、Cu-Ti 合金では冷間加工により中間相の析出が妨害されることがわかった。

2. Cu-Cr 二元系合金の析出におよぼす

冷間加工の影響

Cu-Ti 合金における結果をさらに検討するため、平衡析出相が化合物でなく純金属相であり、析出機構も単純であるとされている (10) (11) Cu-Cr 合金について同様実験した。W. Gruhl ら (11) はこの合金の析出におよぼす冷間加工の影響について、硬度測定より研究して、影響は何等認めないと報じている。Fig. 5 は 1000°C , 48hr 焼鈍後水焼入し、 $0 \sim 50\%$ の加工度で繰引加工し、 $420 \sim 175^{\circ}$ で焼戻した時の電気抵抗変化を、Fig. 6 は $470 \sim 320^{\circ}$ で焼戻した時の微小硬度変化を示す。Fig. 5 で 420° では焼入のままのものより加工したもの σ 減少速度が大きい、 50% 加工のものでは後に減少量が少なくなっている。 320° でも加工度の大きい試料ほど減少速度が大であり、この場合も析出と抵抗減少とが対応すると考えられるので加工が析出を促進することがわかる。一方低温では加工試料の抵抗減少が少く、Cu-Ti 合金の場合ほど顕著ではないが、同様の効果が認められた。 Fig. 6 では加工したものがいずれも早く最高硬度に達し、かつ加工度が高いほど早い。毎分 2° の定速加熱をおこなったときの電気抵抗値は Fig. 3 より、加工度が高いほど減少が低温より起っており、Cu-Ti 合金ほどには妨害現象が示されなかつた。以上 Cu-Cr 合金においても低温ではわずかに加工が析出を妨害することにより、これらの現象は中間相の性格によるがもつと以前の溶質原子と格子欠陥との相互作用によるものと考えられる。

3. Cu-Fe 二元系合金の析出におよぼす冷間加工の影響

Cu-Fe 合金の析出については R. B. Gordon ら (12) は磁性測定より、面心立方格子を持つ鉄の中間相を見出して

- (10) W. Köster, W. Knorr: Z. Metallk., **45** (1954), 350.
- (11) W. Gruhl, R. Fisher: Z. Metallk., **46** (1955), 742.
- (12) R. B. Gordon, M. Cohen: Age Hardening of Metals (ASM), (1952), 161.

Table 1 Activation energies (cal/mol) for the precipitation of Cu-Ti alloys calculated from the electrical resistance measurements.

Degree of work Dec. of resis.	As quenched	15 % red.	30 % red.	90 % red.
5 %	—	31,500	31,700	32,600
10 %	12,300	—	32,300	35,800
25 %	31,600	34,300	35,100	35,800

いる。この合金について上述の合金に類似の現象があるかを確かめた。Fig. 7 は 1000°, 48hr 焼鈍後水焼入し、0~50% で線引加工して 420°, 220° で焼戻し、各時間ごとに取出して空冷し、0° と 70° の温度差で十分焼鈍した純銅線とに対して、熱起電力を測定した結果と、170° における恒温電気抵抗変化を示す。焼入したものを加工しても熱起電力はわずかに増加するのみで、焼戻につれて加工の影響が顕著に示され、420° では加工した方が減少著しいが 220° では 14% 加工のものは焼入ままのものより小さい値を示すことなく、加工状態における差よりも大きい差を生ずることからも低温では析出が妨害されていることがわかる。50% 加工試料では 30min 時効より急激に減少する。170° 時効で電気抵抗の測定より、14% 加工試料では焼入ままのものより減少が少い。毎分 2° の定速加熱をした時の変化を示す Fig. 3 では、加工度が大きいほど低温から減少を示している。

Fig. 7 Effect of cold working on the thermoelectromotive force of Cu-Fe alloys paired with pure copper at 70° temperature difference and the electrical resistance change of these alloys.

4. 純銅についての検討

高純度銅につき 850°, 30hr 焼鈍後、水焼入し、0~50% 加工して、170° で焼戻した場合の電気抵抗変化を Fig. 8 に示す。これより明らかな如く、上記析出型合金とは異なり、加工度の大きいほど抵抗減少量が多い。

Fig. 8 Effect of cold working on the electrical resistance change in 170° ageing of the copper of high purity.

IV. 考 察

以上の実験より析出におよぼす冷間加工の影響は、促進という単純なものでなく、低温時効の場合、合金により差があるが、冷間加工を受けた試料が受けないものよりも時効がおくれることを見出した。低温では加工による転位などの格子欠陥が安定性を持ち、それと溶質原子との相互作用が強い場合、溶質原子の特殊な分布が起り、析出相の生成が妨害されることが考えられる。溶質原子と転位との相互作用については、A. H. Cottrell⁽¹³⁾ の研究があり、相互作用のエネルギーについても S. Weinig⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ らの研究がある。S. Weinig⁽¹⁴⁾ らはこのエネルギーを弾性的なものとしてゴールドシュミットの原子半径を用いてこの方法により各銅中の Ti, Cr, Fe について相互作用のエネルギーを計算し Table 2 に示した。低温における上述の現象と

Table 2 Interaction energies between solute atoms (Ti, Cr and Fe) and dislocations in Cu.

Solute element	Gold-schmidt's atomic radius (Å)	Elastic inter-action (eV)	Electric inter-action (eV)	Total inter-action (eV)
Ti	2.93	0.259	0.051	0.310
Cr	2.57	0.016	0.088	0.104
Fe	2.54	0.008	—	0.008

Table 2 のエネルギー値とを比較するためにまず Ti, と Cr の場合につき Fig. 1 および 5 より 50% 加工, 220°, 10 日焼戻につき各々焼入ままの試料の抵抗減少量を 100% とし、これより加工を受けた試料の減少量を % にしたものを引算し比較した。(1) 式の如き比を得た。

$$\text{Ti} : \text{Cr} = 3.2 : 1.0 \quad (1)$$

Table 2 にてエネルギー値の比と極めてよく一致する。また Cr と Fe につき同様 Fig. 5 および 7 より、14% 加工, 170°, 10 日焼戻につき (2) 式の如き比を求めた。

$$\text{Cr} : \text{Fe} = 3.8 : 1.0 \quad (2)$$

Table 2 におけるエネルギー比に一致はしないが、この

- (13) A. H. Cottrell : *Report of a Conference of Strength of Solids*, (1948), 30.
- (14) S. Weinig, E. S. Machlin : *Acta Met.*, **4** (1956), 262.
- (15) S. Weinig, E. S. Machlin : *J. Appl. Phys.*, **27**(1956), 734.

不一致の原因として銅中の転位が拡張転位であること、本実験では溶質濃度につき考慮してない点もあげられる。しかし加工を受けた場合の時効のおくれは溶質原子と転位との相互作用によるものであることは定量的にもほぼ正しいと解釈できる。

V. 結 言

時効性 Cu-Ti, Cu-Cr および Cu-Fe 合金につき水焼入後の冷間加工が焼戻時効におよぼす影響につき、電気抵抗、微小硬度および熱起電力測定により検討し次の結果を得た。Cu-Ti 合金では 320° 以下での時効では、高温の場合とは反対に焼入後冷間加工した場合、時効に伴う電気抵抗の減少も少くなり、硬化もややおくれ析出が妨害されることが認められ、Cu-Cr 合金、Cu-Fe 合金についても Cu-

Ti 合金ほど顕著でないが同様な効果を出した。純銅についても検討したところ析出合金とは反対の結果であつた。そこで上述の現象の原因は加工による格子欠陥と溶質原子との相互作用によるものであると考え、高温時効ではそのような欠陥も不安定で冷間加工により析出が促進されるが、低温時効ではこの相互作用に基づいて多数の欠陥の下に溶質原子の特殊な分布を起し、第二相の析出がおこりにくいと考えられる。それ故 Cottrell の理論に基づいて溶質原子と転位との相互作用のエネルギーの近似的な計算をおこなつたところ、エネルギー値の大きい溶質原子を持つ合金ほど析出を妨げる度合いが大きいことを認めた。なおこの問題については加工度が少い場合この効果が最も著しいこと、溶質元素の濃度の影響あるいは析出相の結晶構造との関連についても研究を要すると思う。