クロム銅の研究(第4報)クロム銅の諸性質 におよぼすSiとFeの影響について*

土 井 俊 雄*

Toshio Doi : Studies on Copper Alloys Containing Chromium (4th Report). On the Effects of Silicon and Iron Upon the Properties of Copper Alloys Containing Chromium.

Samples of Cu-0.54 % Cr alloys containing silicon and iron up to 0.12 % respectively were prepared by vacuum melting and casting. With these samples the author studied the effects of silicon and iron additions upon the softening, the age-hardening and the high temperature strength. Silicon and iron contents slightly raised increased softening temperature and high temperature strength. According to M.G. Corson, the precipitation in Cu-Cr alloys containing silicon was much easier to control than in Cu-Cr alloys, but the author found that the aging rate and the maximum tensile strength decreases and the precipitation became less easier to control with rise in silicon content. Therefore the author thinks that a silicon content of above 0.08 % is highly objectionable in Cu-0.54 % Cr alloy. On the otherhand, addition of iron had little effect upon the aging of Cu-Cr alloys. The activation energy of precipitation of these alloys were all constant and its value was 65,300 cal/mol.

(Received March 27, 1958)

I. 結 言

クロム銅を工業的規模で溶解する場合に Si と Fe が不純物として混入することが多い。また、これは一定量添加することによつてかえつてクロム銅の性能向上を期待出来るかもしれないので、その影響を調べることは極めて有意義である。しかるにこれに関する報告は極めて少ない。僅かに古く Corson がクロム銅に Si を添加すると chromium silicide が析出するので、クロム単体が析出するよりも析出の制禦が容易であると報告している⁽¹⁾以外目星しいものがない⁽²⁾。そこで著者はクロム銅の焼鈍軟化性、時効硬化性、高温強度などにおよぼす微量の Si と Fe の影響につき検討を加え、さらにこれら合金の析出の活性化エネルギーを求めることとした。

II. 試料および実験方法

Cr 含有量 0.54 % のクロム銅に Si と Fe とをそれぞれ単独に 0.04, 0.08, 0.12 % 添加した合金をつつた。合金は純度 99.99 % 以上の真空熔解銅⁽³⁾、純度 99 % の電解クロム、純度 99 % のシリコン、純度 99.9 % の電解鉄を高純度ランダム坩堝中に適量配合し、10⁻⁴mmHg 程度の真空中で熔解し、さらに真空中で水冷銅鋳型に注入して Table 1 に示す7種のインゴットにした。

40 mm φ×240 mmL の7種のインゴットを鍛造、伸線した後 980° で 1 hr 水素気流中で加熱後水焼入して冷間伸線を行い、加工度(断面減少率) 0, 49, 75 および 99 % の 1 mm φ の線とした。

Table 1 Chemical compositions of samples.

Sample No.	0	S 4	S 8	S 2	F 4	F 8	F 2
Cr (%)	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
Si (%)	0	0.04	0.08	0.12	0	0	0
Fe (%)	0	0	0	0	0.04	0.08	0.12

上記の方法で得た各種の線を長さ 100 mm に切断し、水素気流中で 200~1000° の各温度で 1 hr 焼鈍し、電気比抵抗、抗張力の測定と顕微鏡組織の観察を行つて焼鈍軟化性におよぼす Si と Fe の影響を調べた。

一方、時効硬化性の実験として、時効におよぼす加工度の影響は焼入後 0, 49, 75 および 99 % 冷間加工した 1 mm φ の線を各温度で 1 hr 時効して抗張力の測定により、時効温度と時間の影響は 1 mm φ の線を 1000° で 1 hr 水素気流中で加熱後水焼入し、アルゴン気流中で 384°, 405°, 427° および 450° の各一定温度で 100,000 min まで時効したものにつき、電気比抵抗と抗張力の測定によりそれぞれ調べた。

また高温における抗張力は加工した 0.5 mm φ×300 mmL の線をアルゴン気流中で 300~800° の各温度で 10 min 加熱して求めた。

III. 実験結果

1. 焼鈍による電気比抵抗と抗張力の変化

Fig. 1 は焼入後 99 % 加工したクロム銅の軟化におよぼす Si の影響を図示したものである。Si の含有量が増すとともに 700° 以下の電気比抵抗が増加し、かつ 500° 近辺で抗張力の低下が少い。一方、Fe の含有量が増すと Fig. 2 の如く、抗張力の変化は極めて少いが電気比抵抗の増大が顕著である。

2. 焼鈍組織

** 日立製作所中央研究所

* 1957 年 4 月本会東京大会に発表

(1) M. G. Corson : Iron Age, **142**(1938), 78.

(2) 本論文発表と同時に水野の発表があつた。水野 : 日本金属学会講演概要, (1957-4 月), 107.

(3) 土井 : 日立評論, 別冊 No. 11 (1955), 97.

Fig.1 The effects of addition of silicon upon the softening of Cu-0.54% Cr alloys.

Fig.2 The effects of addition of iron upon the softening of Cu-0.54% Cr alloys.

ても組織がほとんど変化しないが、Siを添加すると結晶粒界に带状に第2相が現われる。

3. 時効におよぼす加工度の影響

焼入後 0, 49, 75 および 99% 加工した線を種々の温度で 1 hr 加熱した No. S2 の抗張力を Fig. 3 に示した。焼入後加工すると硬化が速やかに起り軟化が早い。そして 500° までと 800° 以上では加工度が大きい程抗張力が大である。以上の現象は他の Si 入並びに Fe 入の試料においても同様に現われた。

Fig.3 The effect of cold reduction upon the age-hardening of S2 alloy.

4. 時効温度と時間の影響

焼入後 384°, 405°, 427°, および 450° で時効したときの電気比抵抗と抗張力の変化を Fig. 4, 5, 6 および 7 に示した。電気比抵抗は初め急激について徐々に減少し遂に一定値に達する。いかなる時効条件においても No. 0 が一番電気比抵抗が小さく Si, Fe の量が増すほど大となる。

No. 0

No. S4

No. S2

No. S8

No. F4

No. F8

No. F2

Photo. 1 Microstructures of Cu-0.54% Cr alloys containing silicon and iron annealed at 700° after quenched and cold rolled. (×400)

焼入後 99% 加工した線を 700°×1 hr 加熱したときの組織写真を Photo. 1 に示した。クロム銅に Fe を添加し

ほど抗張力が低下しないけれども、Si 0.12% では低下が甚しい。

時効初期においては概して Fe を含むクロム銅の電気比抵抗が Si を含むクロム銅に比して大であるが、時効後期においてはこの関係が逆となる。抗張力の変化は Fe の添加によつてそれほど影響ないが、Si を添加すると 384° 時効で 2 段硬化の傾向を示す。

Si 0.08% までの添加はそれ

Fig. 4 The effects of Si and Fe content and ageing time upon the tensile strength and electrical resistivity of the Cu-0.54 % Cr alloy aged at 384°.

Fig. 5 The effects of Si and Fe content and ageing time upon the tensile strength and electrical resistivity of the Cu-0.54 % Cr alloy aged at 405°.

Fig. 6 The effects of Si and Fe content and ageing time upon the tensile strength and electrical resistivity of the Cu-0.54 % Cr alloy aged at 427°.

Fig. 7 The effects of Si and Fe content and ageing time upon the tensile strength and electrical resistivity of the Cu-0.54 % Cr alloy aged at 450°.

Fig. 8 The effect of silicon content upon the tensile strength of Cu-0.54 % Cr alloys at elevated temperature.

Fig. 9 The effect of iron content upon the tensile strength of Cu-0.54 % Cr alloys at elevated temperature.

5. 高温抗張力

高温における抗張力の測定結果を Fig. 8 および 9 に示した。Si または Fe の添加によつて僅か抗張力が増大する。

IV. 考 察

クロム銅に Si や Fe を添加した場合には Fig. 3 で明らかなように焼入後の加工によつて抗張力の増加が極めて大きいのでクロム銅の場合と同様に焼入後強加工して適当な時効を行えば電気比抵抗が小さく抗張力の大きな材料を作り得る。加工試料の加熱による軟化、高温における抗張力の低下は Si または Fe の添加により多少遅れるが、焼入後の時効では Si や Fe の添加はよい結果を与えない。焼入後 384°, 405°, 427° および 450° で時効したときに到達する最大の抗張力とそのときの電導率とを示した Fig. 10 で明らかなように、Si を 0.12 % も添加すると抗張力、電導率の低下が甚しい。Corson はクロム銅に Si を添加することにより析出を制御し易く出来る効果があるから、Cu-0.6 % Cr に対して 0.07~0.13 % Si を加えるべきだとしている⁽⁴⁾が、著者の実験では Cr 含有量が 0.54 % ではあるが上述の如く電導率、抗張力が減少するのみならず、析出硬化が Si 0.08 % 以上ではかえつて遅くなり、かつ析出の制御が容易であるとは考えられないので、Si の添加または混入は Cu-0.54 % Cr に対して 0.08 % 程度 (Cor-

son の報告による Cu-0.6 % Cr に対しては約 0.09 %) にとどめるべきである。それ故、Corson の提案は修正されるべきである。一方、Fe の影響は極めて少い。それは電導率や抗張力の変化が少いというばかりでなく、Photo. 1 の組織で明らかなように、Fe の添加によつて組織が変化しないのである。

Fig. 11 Logarithms of ageing time, of Cu-0.54 % Cr alloys containing Si and Fe, as a function of reciprocals of absolute temperatures of ageing.

Fe を添加したクロム銅は無添加のクロム銅と同様に時効温度を下げると Fig. 10 の如く電導率がかなり増加する。この現象は Si を添加したクロム銅の場合には極く少い。これは Fe を添加したクロム銅の方が Si を添加したクロム銅に比べて温度による固溶度の変化が大きいと考えられる。

クロム銅に Si を添加した試料の組織で結晶粒界に現われているのは chromium silicide であると考えられる。判然とはしないが Cr も地に析出しているものと考えられるので、Fig. 4 で示した 2 段硬化はそれぞれ chromium silicide と Cr の析出を意味するものと考えられる。

クロム銅の析出過程の活性化エネルギーを最大抗張力を示す時間の対数と絶対温度の逆数とから求めると 65,300 cal/mol であることは第 3 報⁽⁴⁾で述べたが、Si または Fe を添加したクロム銅でも Fig. 11 の如くすべて 65,300 cal/mol である。それ故クロム銅に Si や Fe を微量添加しても析出の活性化エネルギーが変わらない。

終りに臨み本研究遂行に当り御便宜を与えられた日立製作所茂原工場久保工場長、伊地山研究課長に感謝の意を表します。

(4) 土井：本誌，22(1958)，313。

Fig. 10 Maximum tensile strength and electrical conductivity by ageing of Cu-0.54 % Cr alloys containing Si and Fe after quenching from 1000°.