Cu-Co₂Si 合金の高温電気抵抗, 高温硬さおよび 溶体化処理における臨界冷却速度

竹内 久祐* 戸田 忠俊*

Hisasuke Takeuchi and Tadatashi Toda: The Electrical Resistivity at High Temperature, Critical Cooling Rate on Solution Treatment, and Vickers Hardness at High Temperature of Cu-Co₂Si Alloys.

The electrical resistivity at high temperature, the effects of cooling rate on the formation of supersaturated solid solution, and the Vickers hardness at high temperature for the Cu-Co₂Si alloys were investigated. The results obtained were as follows. (1) A self-recording apparatus was used to measure the electrical resistivity of the Cu-Co₂Si alloys between room temperature and 600°C. No discontinuous change was found, but smooth changes representing continuous precipitation were observed. (2) In order to find out the critical cooling rate in the solution treatment for the Cu-Co₂Si 4% alloy, C curves were determined by isothermal treatment and aging. The nose of C curve was located at about 950°C. The supersaturated solid solution of this alloy was obtained at room temperature, when the cooling rate between 1000°C and 800°C was higher than 20°C/sec. (3) Vickers hardness measurement at high temperature were made on various copper alloys i.e. tough pitch copper, Cu-Cd, Cu-Ag, Cu-Cr, and Cu-Co₂Si alloy. The Cu-Co₂Si 2.8% and 3.6% alloys showed the highest hardness value of about 95°C among those copper alloys at 500°C, and this value is nearly equal to that of room temperature hardness of quarter-hardened tough pitch copper.

(Received May 4, 1962)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾においては Cu-Co₂Si 合金の銅側状態図, 析出硬化性および添加成分の合金内における形態について考察した。さらに本報告においては Cu-Co₂Si 合金について, 高温電気抵抗測定による析出過程の観察, 本合金の溶体化処理における冷却速度が析出硬化性におよぼす影響, ならびに本合金の高温硬さを各種導電用銅合金と比較した結果を述べる。

II. 試 料

試料は前報における実験に使用したものと同一成分の Cu-Co₂Si 合金で, 2.2 mmφ または 1.0 mmφ の線材を試料とした。Table 1 に試料の分析成分を示す。

Table 1 Chemical composition of the Cu-Co₂Si alloy specimens.

Specimen	Chemical composition (wt %)				Calculated composition Co ₂ Si (wt %)
	Cu	Co	Si	Fe	
No.1	98.97	0.83	0.20	0.02	1.05
No.2	97.96	1.49	0.35	0.01	1.84
No.3	96.89	2.20	0.52	0.02	2.74
No.4	96.01	3.21	0.76	0.02	4.00
No.5	94.81	4.03	0.96	0.03	5.05

III. 実験方法および結果

1. 高温電気抵抗測定による析出過程の観察

* 株式会社日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Hitachi)

(1) 竹内, 戸田, 本誌, 26(1962), 570.

Cu-Co₂Si 合金において過飽和固溶体から析出の起る過程を観察するため, 自動記録式高温電気抵抗測定装置を使用した。本装置の要点を Fig.1 に示す。本装置はトラン

Fig.1 The schematic diagram of apparatus for continuous measuring high temperature electrical conductivity.

ジスター制御の直流定電流装置から試料に定電流を通電し, 試料の電気抵抗による電圧変化を X-Y レコーダの Y 軸に記録し, 温度は試料に近接させた熱電対の起電圧を X 軸に記録するものである。1.2 φ × 240 l の線状試料の両端に電流および電圧用の 0.6 φ の Ni リード線を溶接したもの的一端封じの石英管に挿入し, 石英管内を 10⁻⁴ mmHg 以下の真空に保持した。リード線 4 本と熱電対とは NEC ハーメチックシールによつて石英管から外部に引出した。試料の加熱には, 電気抵抗炉を電位差計式調節温度計によつて 100°C/hr の定速度で昇温し, 冷却は炉冷とした。

No.1~No.5 の各試料を $1000^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ に 1 時間アルゴン雰囲気中に保持後水冷して溶体化処理を行なった。つぎに高温電気抵抗測定装置によって、室温から $600^{\circ}\sim 650^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、以後炉冷した場合の温度 - 電気抵抗曲線を求めた。Fig. 2 に実験結果を示す。本実験において求めた No.1~No.5 の各試料の加熱前後における比抵抗および抵抗の温度係数を Table 2 に、過飽和固溶体からの析出に伴

Fig. 2 Changes of electrical resistivity during heating of supersaturated solid solution of the Cu-Co₂Si alloys. Specimen: $1.2\phi \times 240\text{ mm}$, Solution treatment: for 1 hr at 1000°C in A, Heating rate: 100°C/hr , Cooling rate: 300°C/hr (furnace cool).

Table 2 Electrical resistivity and its temperature coefficient of the Cu-Co₂Si alloys.

Specimen	Condition	Specific resistance ($\mu\Omega\text{-cm}$ at 20°C)	Conductivity (I. A. C. S. % (at 20°C))	Temperature coefficient of electrical resistivity ($20^{\circ}\sim 200^{\circ}\text{C}$)
No.1	S.S. P.P.T.	7.26 3.06	23.8 56.3	9.03×10^{-3} 2.31
No.2	S.S. P.P.T.	9.06 3.27	19.1 52.8	7.54 2.33
No.3	S.S. P.P.T.	10.12 3.08	17.0 56.0	10.58 3.51
No.4	S.S. P.P.T.	11.58 3.79	14.9 45.5	8.63 2.83
No.5	S.S. P.P.T.	10.08 3.29	17.1 52.4	7.60 2.09

S.S.: Solution treated, P.P.T.: precipitated.

なう比抵抗の減少を Co₂Si % に対して表わした図を Fig. 3 に示す。

Fig. 2 において、試料 No.1 は 375°C 、No.2 は 350°C 、

No.3~No.5 は 345°C 付近から析出に伴う電気抵抗の減少を示し、No.1, No.2, No.5 は 530°C 、No.3 は 510°C 、

Fig. 3 The decrement of specific electrical resistivity between supersaturated solid solution specimens and precipitated specimens of the Cu-Co₂Si alloys.

No.4 は 450°C 付近で析出が完了し、さらにその温度以上では電気抵抗の増加を示している。No.3~No.5 の析出硬化が大きい試料の析出開始温度が低いのは、前報⁽¹⁾で述べたとおり最大の析出硬化をもたらす時効処理温度が Co₂Si 含有量の高いほど低めになると類似した傾向である。Fig. 2 の電気抵抗 - 温度曲線の変化は連続的であつて、均一な析出を表わすめらかな変化を示している。Table 2 の各試料の比抵抗値についてみるに、溶体化処理材では Co₂Si 量の増加につれて比抵抗も増加しているが、析出完了後にはほぼ一定の抵抗値になつている。これは電気抵抗の値が α 相に対する Co₂Si の常温における固体溶解度によつてほとんど支配されず、すでに No.1 の試料がその固溶限に近い成分であることを意味している。抵抗の温度係数については、溶体化処理材が析出完了材に比べて 3~4 倍高くなつている。Fig. 3 においては試料 No.4 と No.5 とにばらつきはあるが、溶体化処理材と析出完了材との比抵抗の差、すなわち析出に伴う比抵抗の変化量は、 α 相に対する Co₂Si の固体溶解度に対応し Co₂Si 3% までは増加しているが、それ以上では変化量が少なくなつている。

2. 溶体化処理における冷却速度が析出硬化性におよぼす影響

析出硬化型合金を溶体化処理温度に加熱後冷却する場合に、冷却速度が小さいと α 相に固溶していた成分が一

Fig. 4 The illustrating diagram of the isothermal and aging treatment for specimens. C curves of the Cu-Co₂Si 4% alloy were determined by this method.

部析出し、固溶曲線のある温度以下で析出物の生成速度が最大になることが推察される。著者らも実験的にクロ

ム銅合金⁽²⁾およびベリリウム銅⁽³⁾について証明することができた。そこで Cu-Co₂Si 合金についても、C 曲線を求める一連の実験を行なった。

恒温処理実験方法を Fig. 4 に示す。Cu-Co₂Si 4% 合金(試料 No. 4)の 1.0 ϕ $\times$ 250 l の線材をアルゴン雰囲気中で 1050°C に 1 時間保持し、Co₂Si を Cu 相に最大限まで固溶させた。つぎに温度 T_i (1000°, 950°, 900° および 850°C) に保持した塩浴中に急冷し、それぞれ時間 P_i (5, 10, 30, 60, 90, 300, 600 および 900 秒) 保持した後、氷水中に急冷する恒温処理を行なった。さらに試料を 500°C $\pm$ 3°C に 1 時間アルゴン雰囲気中で時効させた後、ビッカース硬さ、引張強さおよび導電率を求めた。これらの実験結果を、縦軸に恒温処理温度 (°C)、横軸に恒温処理時間 (sec) をそれぞれ示す図上に記入した。恒温処理したままの試料では同一の硬さまたは導電率を示す点を結んでも、C 曲線となるような一定の関連性は得られないが、恒温処理後時効処理を行なった試料では同一の硬さ、導電率あるいは引張強さを示す点を結ぶと C 曲線が得られる。Fig. 5 ~ 7 に恒温処理および時効処理後の等硬度、等抗張力および等導電率曲線図をそれぞれ示す。

Fig. 5 ~ 7 に示されるように、Cu-Co₂Si 4% 合金の C 曲線のノーズは 950°C 付近にあり、1000° ~ 900°C 間の冷却速度が約 20 °C/sec 以上なら、最大限に過飽和固溶体を常温まで持来することができ、時効処理によって最大の析出硬化を得ることができる。他方多少析出硬化が劣るのを許すならば、1000° ~ 900°C 間の冷却速度が約 3°C/sec 程度でよく、このことはクロム銅やベリリウム銅と比べ溶体化処理における冷却作業上の要求がゆるやかであつて、mass effect の大きい大型材でも溶体化処理のできることを意味している。Fig. 5 および Fig. 6 において測定点に傍記した上の数字は、恒温処理材の硬さおよび導電率の測定値であるが、溶体化処理のままでは等硬度または等導電率の値を結んだ線図は C 曲線とはならない。これは溶体化処理の冷却途中における過飽和固溶体の生成の度合を、硬さおよび導電率から直接探知することができないことを意味している。そこで恒温処理後、時効処理を行な

つて求めた C 曲線は、溶体化処理の冷却途中における析出物の生成過程を直接観察したものではないが、最大の析出

Fig. 5 C curves of the Cu-Co₂Si 4% alloy determined by measuring Vickers hardness. The process of heat treatment for these specimens was illustrated in Fig. 4. The upper and lower numbers at each point indicate respectively the Vickers hardness for the isothermally treated specimens and for the isothermally treated and aged specimens.

Fig. 6 C curves of the Cu-Co₂Si 4% alloy determined by measuring electrical conductivity. The treatment of specimens and the designation of results are the same as that in Fig. 5.

Fig. 7 C curves of the Cu-Co₂Si 4% alloy determined by measuring tensile strength. Specimens were subjected to the isothermal and aging treatment as shown in Fig. 4.

硬化が得られる溶体化処理における冷却条件を間接的に表わしていることになろう。

(2) 未発表

(3) 竹内、戸田：日立評論，43 (1961)，2084.

3. 高温硬さ

Cu-Co₂Si 2.8% および 3.6% 合金ならびに比較のために各種の導電用銅合金について、室温から 600°C までの高温ビッカース硬さを測定した。試料は 21×10×3.25 t の板状のものを用いた。測定法は高温硬度計の試料室内を 3×10⁻³ mmHg の真空中に保持して、試験片の酸化を防ぎながら所定の温度に加熱し、ビッカース硬度計用ダイヤモンドで圧痕をつけ、試料の温度がさがってから試料室から取出し、圧痕の対角線長さからビッカース硬さを求めた。試料の加熱速度は約 200°C/hr である。同一の試料について室温から 600°C まで温度範囲において 50°C 間隔の各温度で 5 回ずつ測定した。

Fig. 8 High temperature Vickers hardness for the Cu-Co₂Si alloys and the various copper base alloys used for electrical conductor. Specimen size: 21×10×3.5t, Heating rate: about 200°C/hr.

Cu-Co₂Si 2.8% 合金, Cu-Co₂Si 3.6% 合金, タフピッチ銅, Cu-Ag 2% 合金, Cu-Ag 3.2% 合金, Cu-Cd 1.64% 合金および Cu-Cr 0.72% 合金のそれぞれについて、高温ビッカース硬さを測定した結果を Fig. 8 に示す。

タフピッチ銅および Cu-Cd 合金の加熱による軟化にくらべて Cu-Ag 合金および Cu-Cr 合金は硬さの低下がなだらかである。Cu-Ag 合金は室温では Cu-Cr 合金より硬さが低いが、150°~400°C 間では Cu-Cr 合金とほぼ等しい硬さを有する。さらに Cu-Cr 合金は Cu-Ag 合金が完全に軟化する 600°C でも未だビッカース硬さ 65 程度を保持している。Cu-Co₂Si 合金は時効処理温度が 550°C ときわめて高いことから、Cu-Cr 合金より耐熱性のあることが予想される材質であり、本実験に用いた各種の導電用銅合金のなかではもつとも高温硬さの高いことが明らかになった。すなわち Cu-Co₂Si の高温硬さは 500°C で、ビッカース 95 程度であつて室温における 1/4 硬質銅材の硬さに匹敵している。

IV. 総 括

Co₂Si をそれぞれ 1.05, 1.84, 2.74, 4.00 および 5.05 % 含有する 5 種の Cu-Co₂Si 合金を試料とし、高温電気抵抗測定による析出過程の観察、溶体化処理における冷却速度が析出硬化性におよぼす影響、ならびに高温硬さ測定を行ない、つぎの結果を得た。

- (1) Cu-Co₂Si 4% 合金の電気抵抗-温度曲線には不連続な曲線の変化が現われず、均一な析出を表わす連続的变化がみられた。
- (2) 恒温処理法によつて求めた Cu-Co₂Si 合金の C 曲線のノーズは 950°C 付近にあり、1000°~900°C 間の冷却速度が約 20°C/sec 以上の場合には、最大限に過飽和固溶体を常温まで持来することができる。
- (3) Cu-Co₂Si 合金は Cu-Cr 合金や Cu-Ag 合金などの導電用銅合金と比較してもつとも高温硬さが高く、500°C でビッカース 95 程度すなわち室温における 1/4 硬質銅材に匹敵する硬さを有することが判明した。

終りに臨み日立研究所小野健二博士のご指導に感謝するとともに、実験を担当した鈴木秀夫、荒川英夫、蘭部勝弘の諸氏に謝意を表する。