Cu-Ti および Cu-Cr-Ti 合金の時効過程における電気抵抗変化*

佐 藤 喜久治** 土 井 俊 雄**

Kikuji Satō and Toshio Doi : Changes in Electrical Resistivity during the Aging Process of Cu-Ti and Cu-Cr-Ti Alloys. Changes in electrical resistivity of age-hardenable Cu-Ti alloys containing approximately up to 3% Ti and furnace-cooled from 800°C were measured at room temperature and in the temperature range from room temperature up to 870°C with the constant heating rate of 3.7°C/min.

(1) The room-temperature resistivity increased with increasing Ti composition in general, but those of the alloys containing about 1% Ti were anomalously higher than those of the other composition.

(2) At a constant rate of heating, a clear decrease of resistivity in the temperature range between 380°C and 500°C was observed in the alloys containing approximately 1% Ti, but it was no longer observed in the alloys containing more than 1.2% Ti.

These phenomena mean that the rate of precipitation during furnace-cooling is anomalously slow only in the alloys containing approximately 1% Ti.

(3) In Cu-0.54% Cr-Ti alloys cooled from 800°C in the furnace, the same anomalous behavior of electrical resistivity as that of Cu-Ti alloys was also observed at the composition of about 1% Ti.

(Received July 24, 1964)

I. 緒 言

Cu をベースとする Cu-Ti 合金は時効硬化性合金であり、古くは 1930 年代において研究されている⁽¹⁾⁽²⁾。また状態図的には 1950 年代初めにその研究がほぼ完成した^{(3)~(5)}。しかし、その後の詳細な研究により、Cu-3% Ti 合金(以後本報においてはすべて wt%) において α 固溶体から β' 相が析出する過程において高温時効の場合には widmanstätten 型の、低温時効の場合には pearlite 型の析出形態を採ること^{(6)~(8)}および 2.4% Ti 合金の等温時効初期に電気比抵抗の急激な異常減少が認められること⁽⁹⁾などが知られた。また、われわれの本研究中に、Cu 側合金の析出過程に対するかなり立ち入った研究が報告された⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。われわれは前報^{(6)~(8)}に引き続き 0.03~3.0% Ti 範囲の合金について時効過程における電気比抵抗の変化を測定したところ、1% Ti 近傍における合金のみが他の成分のものにくらべ析出速度に対応すると考えられる電気比抵抗の減少速度が非常に遅いという異常現象を見出した。また、0.54% Cr を含む Cu-Cr-Ti 合金においても 1% Ti 近傍の

合金においてのみ、Cu-Ti 合金の場合と同様な電気比抵抗の異常性を認めた。以下これらについて報告する。

II. 実 験 方 法

試料は前報⁽⁷⁾⁽¹²⁾と同様つぎのようにして作製した。すなわち Cu-Ti 合金においては真空溶解銅 (Cu>99.99%, Fe 0.0004%, Si 0.0001%, As 0.0001%, Sb 0.0001%, O₂ 0.0021%) とスポンジ・チタン (Fe 0.02%, Cl 0.03%, N₂ 0.012%, C 0.021%, Mg 0.03%) を原料とし、また Cu-Cr-Ti 合金においてはさらに純度 99.4% の電解クロムを用いた。これらを高純度アランダム坩堝に入れ高周波真空溶解炉で溶解 (1 溶解量, 2.5 kg), 内径 40 mm の水冷銅鋳型中に鋳造した後、焼入、伸線を経て直径 1 mm の線とした。このようにして作った試料の化学分析結果を Table 1

Table 1 Chemical compositions of specimen.

No. of specimen (No.)	Element (wt%)	
	Ti	Cr
1	0.03	0.54
2	0.11	0.54
3	0.33	0.54
4	1.01	0.54
5	3.06	0.54
6	0.61	—
7	0.81	—
8	1.03	—
9	1.23	—
10	1.39	—
11	1.69	—
12	1.99	—
13	2.98	—

** 日立製作所中央研究所 (Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Kokubunji, Tokyo)

* 1960 年 10 月本会札幌大会に発表

(1) W. Kroll: Z. Metallk., **23** (1931), 33.

(2) F. R. Hensel and E. I. Larsen: Trans. AIME, **99** (1932), 55.

(3) N. Karlsson: J. Inst. Metals, **79** (1951), 391.

(4) E. Raub, P. Walter und M. Engel: Z. Metallk., **43** (1952), 112.

(5) A. Joukainen, N. J. Grant and C. F. Floe: Trans. AIME, **194** (1952), 766.

(6) T. Doi: Acta Met., **7** (1959), 291.

(7) 土井: 本誌, **23** (1959), 347.

(8) 土井: 本誌, **23** (1959), 351.

(9) G. T. Murray: Trans. (Met. Sci.) AIME, **218** (1960), 1059.

(10) U. Heubner und G. Wassermann: Z. Metallk., **53** (1962), 152.

(11) U. Zwicker: Z. Metallk., **53** (1962), 709.

(12) 土井: 本誌, **23** (1959), 477.

に示す。

これらのものを 200 mm に切断し、900°C～1000°C の水素雰囲気中で 1 hr の溶体化処理を行なった後水焼入し、次章以下にのべる各種試料の素材とした。

電気比抵抗測定はつぎのような自動記録方式を採用した。すなわち試料の両端より 25 mm および 50 mm のところに直径 0.5 mm の純ニッケル線を点溶接し、それぞれ電流供給リード線および電圧測定リード線（試料の測定有効長さ 100 mm）となし、これを真空電気炉（内径 40 mm、長さ 600 mm）の中央部に挿入した。電圧測定リード線は X-Y 自動記録計の X 軸に（Ni リード線は試料、記録計間では無切断。）電流供給端子には定電流安定回路を通して 200 ± 0.1 mA の一定電流を流した。測温は Pt-Pt·Rh 熱電対を用い測定端を試料の中央部近傍（真空中）に挿入し他端を X-Y 記録計の Y 軸に接続した。電気炉の入力端子には on, off なしに一定速度で昇圧（13 V/hr）した電力を供給した。本条件の場合の温度対時間特性は優れた直線性を有するものであり、加熱速度は室温～870°C 間で 3.7°C/min であった。このようにして記録紙上に得られた温度（mV）対試料電圧（mV）曲線を温度対電気比抵抗の関係に直してデーターとした。なお自動記録による電気比抵抗の温度変化測定を行なう前に電位差計を用い各試料の室温における電気比抵抗を測定し正確さを期した。

Fig.1 Changes in the electrical resistivity of Cu-Cr-Ti alloys during heating at a rate of 3.7°C/min after water-quenching from 1000°C (No. 1~3) or 900°C (No. 4, 5).

また、次章以下に炉冷した試料についてのべてあるが、その場合の冷却速度はとくに明示しない限りつぎのごとき

ものであった。800°C→(1 hr)→583°C→(1 hr)→463°C→(1 hr)→381°C→(1 hr)320°C→(1 hr)→267°C。

Fig.2 Changes in the electrical resistivity of Cu-Cr-Ti alloys during heating at a constant rate of 3.7°C/min after furnace-cooling from 800°C.

III. 実験結果

試料 No.1, No.2, No.3 を 1000°C で、No.4, No.5 を 900°C でそれぞれ 1 hr (水素雰囲気中) で加熱後水焼入し等速加熱による測定を行なった。これらの結果を Fig. 1 に示す。No.3, No.4, No.5 においてはいずれも約 500°C に明瞭な比抵抗の谷が認められ、さらにそれよりも 70°~140°C 低温側に副谷が認められる。これらの谷は No.5 に対する前報⁽¹³⁾の extraction replica 観察結果より β' -Cu₃Ti および γ -TiCr₂ の 2 段析出に対応するものと考えられる。また、No.1, No.2 における約 400°C よりの比抵抗減少は Cu に対する Ti の固溶度が 0.4% (400°C)⁽¹⁴⁾、Cu に対する Cr の固溶度が約 0.05% (600°C)⁽¹⁴⁾であることを考えれば Cr₂Ti-Cr の析出と考えられる。しかし Cu-Cr-Ti 3 元系に関する詳細な研究は他にほとんど見当らずその正確なことは不明である。本報の目的とすることは Fig.2 以後の結果にあるので、その詳細を省略する。

一方、試料 No.1~No.5 を 800°C で 1 hr 加熱後炉冷（真空中）し、等速加熱測定を行なった結果が Fig.2 である。試料 No.1~3 および No.5 においては前処理としての炉冷中に Fig.1 の約 500°C 以下で認められた程度の析出は完了

(13) 土井：本誌，23 (1959)，482。

(14) 土井：本誌，21 (1957)，337。

しているため、炉冷後の等速加熱測定中にはもはや析出はほとんど進行せず、比抵抗の谷は認められない。No. 5 は常温から約 460°C まで固溶体中の溶質原子濃度変化は少ないが、460°C ころからは溶質原子の拡散が早くなるとともに固溶体の溶質濃度が増加し、約 750°C では溶解度曲線に到達し、これより高温では固溶体の濃度変化が起らないために Fig. 2 のような結果になったものと考えられる。No. 1 ~ 3 においては析出量が少ないため No. 5 ほど著しい変化は認められず、見掛け上は温度上昇とともに単調に増加するものと考えられる。

しかるに No. 4 (1%Ti) においては室温の比抵抗が No. 5 のそれより高いばかりでなく、Fig. 1 にみられたと同程度の一段の谷が認められるのである。この理由は No. 1 ~ 3, No. 5 に対する上述の検討をもつてしては説明できない一種の異常現象である。この異常性をさらに検討するにあたり Cu-Cr-Ti 系よりも単純な Cu-Ti 系においてはどうかをつきに測定した。

Cu-Ti 系試料 No. 8, No. 12, No. 13 を 800°C で 1 hr 加熱後炉冷(真空中)したものにつき Fig. 2 と同様、等速加熱測定を行なった。これらの結果を Fig. 3 に示す。Cu-Cr-Ti 系の場合と同様 No. 8 (1%Ti) においてのみ、450°C 付

Fig. 3 Changes in the electrical resistivity of Cu-Ti alloys during heating at a rate of 3.7°C/min after furnace-cooling from 800°C.

近の比抵抗変化に異常な減少が認められる。したがって Fig. 2 および Fig. 3 に示した比抵抗の異常性は 1%Ti 成分付近においてのみ生ずるものである。また Cr は異常性の直接原因となるものではなく、異常性にはほとんど影響を

与えないものと考えてよい。このような考えのもとに以後 Cu-Ti 合金のみを取扱うこととし、とくに約 1%Ti 成分の試料につき立ち入って実験を行なった。

前述の結果はすべて等速加熱の場合についてのみであったが、つぎに冷却過程の測定をも含めて測定することにした。800°C より炉冷した No. 8 につき等速加熱、および炉冷を繰返ししながら比抵抗変化を測定した (Fig. 4)。図中矢印番号は加熱冷却の繰返し順番を表わす。冷却は等速でないため(炉冷)、多少の差はあるとしても加熱・冷却による比抵抗変化はあまりにも大きいヒステリシスを描く。矢印

Fig. 4 Change in the electrical resistivity of a Cu-1% Ti alloy (No. 8) during heating and cooling after furnace-cooling from 800°C. Heating and cooling were repeated in turn as show with numbered arrows.

3 の加熱曲線には比抵抗の異常性は認められない。これらのことから約 1%Ti 成分の場合のみ他成分のものにくらべ炉冷過程に析出が起りにくく、著しい過飽和状態で室温に達すると考えるべきであろう。しかるにそれを再加熱した場合、400°C ころより容易に析出が進行しはじめるのである。なぜこのようなことが 1%Ti 成分のものみに生ずるのだろうか。

この解釈にあたり何らかの手掛を得るため、No. 8 の光学顕微鏡による組織観察を行なった。すなわち 800°C で 1 hr 真空中加熱後炉冷したもの、それをさらに加熱し 310°, 435°, 570° および 870°C の各温度まで加熱し、その後ただちに炉冷および水焼入したものにつき 460~600 倍で検鏡した。ただしこの場合抵抗測定用の等速加熱炉ではなく他の炉を使用したため厳密には加熱・冷却条件は Fig. 4 の結果を測定したときのそれと異なる。いずれの検鏡結果においても析出物は認められず、それらの組織は 800°C から炉冷した出発状態の組織と変わらないものであった。このことは約 450°C の抵抗の谷は析出現象に一見対応しないように思われるが、800°C から水焼入した Cu-3%Ti 合金の場合の析出が約 470°C で最も顕著であり、析出物が β' -Cu₃Ti であること⁽⁸⁾⁽¹⁵⁾の結果から類推してわれわれはこの場合においても析出物が検鏡出来ない程度に小さいものである

と考える。

つぎに検鏡用試料と同時処理を行なった No.8 の各処理

Fig.5 Changes in the electrical resistivity and tensile strength of a Cu-1% Ti alloy (No.8) at room temperature. The alloy was initially furnace-cooled from 800°C and then heated up to each temperature and water-quenched or furnace-cooled for measurement.

状態のものにつき、室温における引張強さを測定した。これらの結果を室温における比抵抗とともに Fig.5 に示す。電気比抵抗の谷を示す状態では引張強さはピークとなり、その他の状態においても比抵抗と引張強さの大小が逆関係となっている。このことはたとえ検鏡で析出物が認められなかったとしても、比抵抗の増減は析出量の減増に対応する一つの裏づけをなすものである。

以上は主として約 1% Ti のものについて検討して来たわけであるが、果して比抵抗の異常性が Ti 成分のいかなる範囲にわたって認められるかを調べてみることにした。

試料 No.6~12 および真空溶解銅 (0% Ti) を 800°C で 1 hr 加熱後炉冷および水焼入れしたものにつき室温における比抵抗を測定した (Fig. 6)。焼入状態のものは Ti 濃度増加とともにほぼ 2 次曲線的に増加する。一方、炉冷状態のものは 0.6~1.2% Ti 合金において 1.2% 以上の Ti 成分の合金より大きい比抵抗を示す。Fig. 6 の縦軸目盛の精度で議論した場合、比抵抗は主として固溶 Ti 量によつて影響され析出量にはあまり因らないとし、かつ、0.6~2.0% Ti 成分のものが、すべて同一の析出速度過程にしたがうと仮定すれば、炉冷試料にあつては Fig.6 の点線のようにならなければならないはずである。したがって炉冷中に析出が著しくおくれるという異常性を示す範囲は 0.4%

(固溶限) ~1.2% Ti 範囲すなわち固溶限近くにおける低 Ti 濃度範囲であることがわかる。

Fig.6 Effect of cooling-rate (from 800°C) on the electrical resistivity of Cu-Ti alloys. Resistivity was measured at room temperature.

IV. 検 討 お よ び 結 論

Ti 濃度が 0.03~3.0% の Cu-Ti 合金および Cu-0.54Cr-Ti 合金を 800°C から炉冷し室温から 870°C まで 3.7°C/min の等速加熱を行ない、それらの比抵抗変化を測定すると Ti 成分が 1% 近傍の合金のみが 380~500°C で析出に対応する比抵抗の減少を示し、0.33% 以下および 1.2% 以上の Ti 濃度をもつ合金ではそれが認められない。

このような現象はつぎのように考えられる。すなわち Ti が 1.2% 以上の合金を 800°C から炉冷した場合は、その後の定速加熱中に生ずる析出量以上に β' 相 (Cu_3Ti) が炉冷中にすでに析出してしまっているが、Ti が 1% 程度の合金のみにおいては炉冷によつても過飽和度の大きい状態で室温に達する。光学顕微鏡組織 (倍率 460~600 倍) では確認できなかったが、室温まで保持された過飽和な約 1% Ti 合金は再加熱によつて 380°C より析出が著しく活発になるものと考えるのが妥当である。

しかし、1% 付近の成分の合金においてのみこのような過飽和現象がなぜ起るのか、同様に 1% Ti の試料を定速加熱および炉冷したときに電気比抵抗の大きなヒステリシス (Fig.4) がなぜ生ずるのかなどが問題である。1% Ti 合金に対する Fig.4 矢印 1 曲線の昇温時における 590°C のクニックは Cu-Ti 状態図において溶解度曲線を切る温度に相当するのであるが、降温時におけるクニックは 460°C とあまりにも低い。この温度差 130°C は加熱と冷却における速度差を考慮してもあまりにも大きすぎる。

Ti 濃度が 0.4~1.2% の範囲でのみこのような異常現象が起るのは Ti 含有量の多いものほど、すなわち過飽和度の高いものほど平衡状態に達しやすいが、低いものは達しにくいとして一応理解出来る。すなわち析出現象に対する核生成および成長理論⁽¹⁶⁾からするならば、過飽和度の小さい状態から析出が生ずる場合の核生成のための活性化エネルギーは、過飽和度の大きいものに対するそれより大きくなり、核生成速度が遅れることに原因するものと考えら

(16) H.K. Hardy and T. J. Heal: *Progress in Metal Physics*, 6 (Vol.5), p.143 (1954).

れる。他方、Ti 量が Cu に対する溶解限、0.4% 以下の試料 (No.1~3) において当然このような異常性は認められなくともよい。

しかし厳密にいつて析出速度を支配しているのは、Ti 濃度差による核生成の活性化エネルギーの大小なのか、核生長の活性化エネルギー (拡散活性化エネルギー) の大小なのかは不明である。

また緒言にも述べたように 3~8% Ti の Cu-Ti 合金^{(6) (8) (11)}においては時効温度が 700°C 以上の場合には widmanstätten 型 700°C 以下の場合には pearlite 型 β' 相 (Cu_3Ti または Cu_7Ti_2) を析出し、Ti が 2% 以下の Cu-Ti 合金⁽¹¹⁾ を時

効した場合は widmanstätten 状 β' 相のみを析出するというような非常に複雑な析出の形態をとる。したがって、本報にのべた比抵抗の異常性は析出物の形態の差も大きく影響しているものとも考えられる。これらを総合した検討はさらに複雑であるため次報⁽¹⁵⁾ 以下にゆずることとし、本報においては、一般時効性合金にはあまり認められていない電気比抵抗測定に表われた異常現象の詳細を報告するに止める。

本研究に対し御指導を賜わった日立製作所中央研究所伊地山博士、大原博士、鷹合氏、および実験に協力された梅沢君に感謝する。