Cu-Ti 合金の時効過程中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 of Electrical Resistivity in the Aging Process of Cu-Ti Alloys. A large hysteresis of electrical resistivity has been observed only in the age-hardenable Cu-Ti alloy containing approximately 1% Ti, when measured the Cu-Ti alloys containing up to 3% Ti in the temperature range between room temperature and 870°C with a repetition of heating and cooling.

The detail of this phenomenon was studied here. The electrical resistivities at room temperature and the liquid nitrogen temperature were measured on alloys containing 0.6, 1.0 and 3.0% Ti during isochronal and isothermal agings.

Hysteresis was observed not only in the containing 1.0% Ti but also in those containing 0.6 and 3.0% Ti. In the alloy containing 0.6% Ti, hysteresis was very complex. Hysteresis was observed in the alloys containing 1.0% Ti and 3.0% Ti at 200°~600°C and 400°~750°C respectively. The hysteresis was considered to be due to the different mechanism of precipitation between isochronal cooling and heating processes. The activation energies of nucleation and growth of precipitates are required in the course of isochronal cooling from 800°C, while only the activation energy of growth of precipitates is required in the course of isochronal heating because nuclei have already been created in the cooling process.

In the alloy quenched from the α phase, an increase in electrical resistivity was observed in the early stage of isothermal aging at the temperature just below the solubility-limit-curve. This increase might be due to the formation of clusters of Ti atoms.

(Received July 31, 1964)

I. 緒 言

われわれはさきに、約3%までのTiを含む時効硬化性Cu-Ti合金およびCu-0.54wt%Cr-Ti合金を800°Cから冷却し、これらを室温から870°C(α 単一相)まで3.7°C/minの等速加熱を行ないながら自動記録法による電気比抵抗を測定した。この結果約1%Ti合金のみは等速加熱の場合380°~500°C間で析出に対応する明瞭な比抵抗減少を示すが、Tiが1.2%以上の合金においてはこのような比抵抗減少を示さないという一種の異常現象のあることを報告した⁽¹⁾。約1%Ti合金においては光学顕微鏡によつて析出

物が観察できなかったことおよび自動記録法は測定精度の点で制限を受けることなどの理由から、比抵抗の異常減少に関する機構を詳細に論ずることはできなかった。今回はさらにこの点を立ち入って究明したものである。なお前報⁽¹⁾の結果によれば0.54%Crは本現象に本質的な役割を果さないことが知られたので、本報においてはもつぱらCu-Ti 2元系を取扱うこととした。

II. 実 験 方 法

1. 試 料

800°Cから炉冷したCu-Ti合金を等速加熱した場合380°~500°C間で生ずる比抵抗の異常減少または室温~870°C

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

† 本報ではすべて wt% で表わす。

(1) 佐藤, 土井: 本誌, 29(1965), 48.

間における加熱および冷却の繰返し過程で生ずる比抵抗の大きなヒステリシスは約1%Ti合金のみにおいて認められたのであるが、他成分の合金の比抵抗変化と比較する意味から本報においては0.6%Ti(400°C以下におけるTiの固溶度は0.4%以下⁽²⁾⁽³⁾)、1.0%Tiおよび3.0%Tiを含む3種類のCu-Ti合金を使用した。各試料は前報⁽¹⁾で使用した直径1mmの線状試料をそのまま使用した。これらを150mmに切断し、両端からそれぞれ25mmのところに同成分の線を溶接して電圧測定端子とした。端子溶接後、活性アルミナおよびデイオキソを通した乾燥H₂ガス雰囲気中で900°Cで1hr溶体化処理後、0.2sec以内で水焼入れしこれを素材とした。

2. 電気比抵抗測定

各成分の試料をH₂雰囲気中において所定温度で所定時間等時時効(isochronal aging)または等温時効(isothermal aging)した後、0.2sec以内で水焼入れし20±0.1°Cの油恒温槽および液体窒素中で電気比抵抗を測定した。なお、等時時効を行なう場合、前報⁽¹⁾の測定条件(加熱速度3.7°C/min)との比較を容易にするため、50°C間隔の温度にそれぞれ13.5minずつ保持する方法(平均加熱速度3.7°C/min)を採った。

III. 実験結果

1. 等時時効

900°Cで1hr溶体化処理後水焼入れした3種類の試料に

Fig.1 Cu-0.6% Ti. Isochronal aging curves (13.5 min at each temperature) after quenching from 900°C.

つき段階加熱および段階冷却(以下それぞれ加熱および冷却という)した場合の等時時効曲線をFig. 1~3に示す。

今後の記述を容易にするため、280°, 480° および 650°C

Fig.2 Cu-1% Ti. Isochronal aging curves (13.5 min at each temperature) after quenching from 900°C.

Fig.3 Cu-3% Ti. Isochronal aging curves (13.5 min at each temperature) after quenching from 900°C.

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

(3) U.Zwicker: Z.Metallk., **53**(1962), 907.

付近に現われる比抵抗の谷または凹部をそれぞれ V_1 , V_2 および V_3 と呼ぶことにする。ただしこれは便宜上の命名であつて、特定な内部構造変化に1対1で対応させているものではない。Fig.1は0.6% Ti 合金についての結果であり、第1回加熱時には析出に対応する明瞭な V_1 および V_2 を示す。このことは水焼入れしたCu-1.72% Ti 合金についての村上⁽⁴⁾らの結果と定性的に一致する。冷却過程(矢印2)においては V_2 の温度における比抵抗の谷は認められないが、250°C以下において V_1 の谷底程度までの比抵抗減少が認められる。その後、加熱および冷却を繰返すと曲線3および曲線2の経路を往復するのみであつた。

1% Ti 合金についての結果はFig.2のようであつた。最初の加熱および冷却時においては0.6% Ti 合金(Fig.1)と定性的に類似した特性を示す。ただ、 V_2 の変化が大きいことに影響されて V_1 は0.6% Ti 合金におけるほど明瞭でない。その後の再加熱(Fig.4, 曲線3)による350°C以上

が認められないのは本質的に存在しないのか、それとも V_2 の谷があまりにも大きすぎるので見掛上これに蔽い隠されているためかは不明である。冷却過程では矢印2の曲線に示すように V_3 または V_2 に対応する著しい比抵抗減少が認められる。その後室温～800°C間で加熱および冷却を繰返すと曲線3および2を往復し、 V_2 または V_3 の析出に対応するヒステリシスを示す。このヒステリシスは1% Ti 合金の V_2 ほど明瞭でない。

以上の結果から、800°Cより3.7°C/minの等時冷却後、再加熱を行なつた場合、または室温～800°C間で加熱・冷却を繰返した場合1% Ti 合金においてのみ明瞭な V_2 または V_3 に関する大きいヒステリシスを示すことが知られる。

このような1% Tiのみに現われる比抵抗の異常現象を詳細に調べるため、冷却および加熱を途中の温度で中止するところのジグザグ等時時効を行なつた(Fig.4)。これから測定温度が20°Cの場合12.1 $\mu\Omega\text{cm}$ (800°Cからの冷却過程で400°C時効のときに示す抵抗値)以下の比抵抗を示す状態、すなわち析出がかなり進行している状態かまたは析出物がかなり残存している状態(曲線11の加熱過程で550°C時効のとき示す状態)から V_2 を示す温度を通過する等時時効を行なえば V_2 の谷底程度までの比抵抗減少を示すことが知られる。したがって1% Ti 合金のヒステリシス現象は析出過程における析出核生成およびその初期成長機構に大きく支配されることが予想される。

2. 等 温 時 効

つぎに等温時効によつて、初期析出機構を立ち入って調

Fig.4 Cu-1%Ti (continued from Fig.2). Isochronal aging curves (13.5 min at each temperature) after quenching from 900°C.

の比抵抗変化は明瞭な V_2 を示し曲線1とほぼ同一の経路をたどる。本合金は以後室温～800°C間で加熱・冷却を繰返しても常に曲線3および2の経路をとり、 V_2 に関する大きいヒステリシスを示す。このことは前報⁽¹⁾の結果と定性的に一致する。

Ti含有量の最も多い3% Ti 合金についての結果はFig.3のようであつた。第1回加熱時には V_2 および V_3 が認められるが V_1 は認められない。 V_3 は0.6% Ti および1% Ti 合金において、または、これまでのCu-Ti 合金に関する比抵抗測定による研究においては認められていない。 V_1

Fig.5 Cu-3%Ti. Isothermal aging curves at various temperatures after quenching from 900°C. ρ_0 and ρ_t are resistivity at the isothermal aging-time of zero min and t min respectively.

(4) 村上, 河野: 本誌, 21(1957), 724.

べるため、900°C で 1 hr 溶体化処理後水焼入れした合金を 300°, 400° および 500°C で等温時効を行なった。測定は 20°C および液体窒素室温で行なつたが、いずれの場合も定性的に同様であつたので、以下前者の場合のみについての結果を記す。

Fig. 5 は 3%Ti 合金についてのものであり、一見単一緩和機構に基づく反応速度に似た挙動を示す。しかし 300°C と 400°C の差が大きすぎ、かつ Murray⁽⁵⁾ が Cu-2.4%Ti 合金について指摘しているように各時効温度において、最初の数分間における比抵抗変化があまりにも急速なものである。**Fig. 6** は 1%Ti 合金の結果であり 500°C

Fig. 6 Cu-1%Ti. Isothermal aging curves at various temperatures after quenching from 900°C. Increase of resistivity is observed in the early stage of isotherm at 500°C.

Fig. 7 Cu-0.6%Ti. Isothermal aging curves at various temperatures after quenching from 900°C. Increase of resistivity are observed in the early stage of isotherms at 400°C and at 500°C.

曲線のみは時効初期に比抵抗の増加を示す。0.6%Ti 合金においては(**Fig. 7**) 300°, 400° および 500°C 時効の初期における比抵抗の大小関係が Fig. 5 の関係と逆転している。また 400° および 500°C 曲線は Fig. 6 の 500°C 曲線と同様に時効初期に比抵抗の上昇を示す。このような初期比抵抗上昇は Cu-Ti 合金に関してこれまで報告されていない。

以上のことから、本合金の析出過程は単一緩和機構にしたがわない複雑な過程であることが知られる。また Fig. 1~3 に示したように Cu-Ti 合金は V_1 , V_2 および V_3 に対応する複雑な析出を示すが、本報の主目的はとくに V_2 のヒステリシスに着目しているので、さらに V_2 にしぼった等時時効を行なった。すなわち、Fig. 1~3 における V_2 の現われ方を参考にして 900°C から水焼入れしたものをそれぞれの成分合金につき室温から V_1 を経過したと思われる温度(3%Ti 合金については 250°C, 1%Ti 合金については 350°C, 0.6%Ti 合金については 400°C)まで等時時効した後、さらに 400°, 425° および 450°C で等温時効を行なった。この他 1%Ti 合金については 800°C から 550°C まで等時冷却した後 450°C で等温時効したものを加えた。

3%Ti 合金に対する結果を **Fig. 8** に示す。これらの曲

Fig. 8 Cu-3%Ti. Isothermal aging curves at various temperatures after quenching from 900°C and isochronal pre-aging up to 250°C. ρ'_0 is initial resistivity of isotherms after isochronal pre-aging.

線は V_2 の析出のみに対応する単一緩和機構と考えられるので、(1) 式を用い活性化エネルギー(E)を求めた。この結果は 1.0 eV (23 kcal/mol) であつた。

$$E = k \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \right) \ln \left(\frac{S_1}{S_2} \right) \quad (1)$$

ここで k は Boltzman 常数; T_1, T_2 はそれぞれ異なる時効温度(°K); S_1, S_2 は時効温度がそれぞれ T_1 および T_2

(5) G. T. Murray : Trans. (Met. Soci.) AIME, 218 (1960), 1059.

のときの時効時間零における等温時効曲線の勾配である。
1%Ti 合金においては(Fig. 9), Fig. 6 で認められたよう

Fig. 9 Cu-1%Ti. Isothermal aging curves at various temperatures. Full lines were observed after quenching from 900°C and isochronal pre-aging up to 350°C. Dotted line was done after isochronal pre-aging down to 500°C from 800°C.

な時効初期の比抵抗増加は認められないが、拡大図に示すように厳密には単一緩和機構ではない。また時効温度に対する曲線の下上関係(6 min 以後)は Fig. 8 のそれと逆関係にある。0.6%Ti 合金においては Fig. 10 に示すように、450°C 時効の場合依然として比抵抗の初期増加を示す。こ

Fig. 10 Cu-0.6%Ti. Isothermal aging curves at various temperatures after quenching from 900°C and isochronal pre-aging up to 400°C.

のような比抵抗増加および Fig. 1 の曲線 1 で V_1 の谷がほぼ消滅してから新たに V_2 が表われることは V_1 に対応する析出相は V_2 に対応する析出相に先行して表われるが、後者は前者を析出核としないで独立に生ずることを意味する。

IV. 結果の検討

実験結果のすべてを考察するのは非常に複雑であるので本章においては主に 1%Ti 合金の V_2 のヒステリシスおよび等時時効初期に認められる比抵抗の上昇について述べることとする。

これがためまず等時時効に現われた V_1 , V_2 および V_3 について検討する。0.6%Ti および 1%Ti 合金においては析出量が少なく研究が困難なためか、これまで詳細なデータは見当たらない。土井⁽⁶⁾ および Zwicker⁽³⁾ によつて Fig. 11 のような状態図が示されているのみである。これによれば焼入れ α 相を時効した場合 0.6 および 1%Ti 合金における析出相は中間析出相 (tetragonal ppt) と Widmanstätten 状 β' -Cu₃Ti (または Cu₇Ti₂) 相 (continuous ppt) しか取り得ない。したがつてわれわれは現段階において 0.6%Ti および 1%Ti 合金の V_1 および V_2 はそれぞれ中間析出相および Widmanstätten 状 β' -Cu₃Ti の析出に対応する比抵抗減少と考える。他方 4.3%Ti を含む合金に対

Fig. 11 New phase diagram of Cu-Ti⁽³⁾⁽⁶⁾. This is not equilibrium diagram, but obtained in aging-process after quenching from α -phase.

しては Zwicker⁽³⁾ の詳細な研究があり、焼入 α 相を等温時効していくと順次中間相, pearlite 状 β' -Cu₃Ti (discontinuous ppt), Widmanstätten 状 β' -Cu₃Ti と析出物の形態変化が生ずると報告されている。したがつて、本報で利用した 3%Ti 合金の V_1 (Fig. 3 では V_2 に覆われているため認められないと仮定した場合), V_2 および V_3 はそれぞれ中間相, pearlite 状析出相および Widmanstätten 状析出相の析出に対応する比抵抗減少と考えられる。しかし、Heubner⁽⁷⁾ が 3.3~3.8%Ti を含む合金について報告しているように焼入れ α 相を時効した場合, pearlite 状の析出形態を採らず中間相から直接 Widmanstätten 状析出相に

(6) 土井: 本誌, **23** (1959), 351.

(7) V. Heubner: Z. Metallk., **53** (1962), 152.

変化する場合も考えられ、Fig. 3 の V_2 は中間相、 V_3 は Widmanstätten 状析出相の析出に対応し、 V_1 の温度では特定の析出に対応する比抵抗の谷は本質的に存在しないのかも知れない。したがって 3%Ti 合金の V_2 および V_3 については今後さらに組織観察が望まれる。

つぎに 1%Ti 合金の V_2 のヒステリシスとくに Fig. 4 矢印 2~12 の曲線群の挙動について検討する。測定のための水焼入れ操作を行わず、加熱・冷却しながら測定した結果①も Fig. 2 と同様であること、炉冷した合金については中間相の存在がこれまで報告されていないことおよび中間相は高温における等温時効すなわち炉冷過程の析出初期に相当する条件下で短時間しか存在しない (4.3% Ti 合金の場合 725°C で 30 sec⁽³⁾) ことなどから、Fig. 4 矢印 2~12 曲線群の比抵抗変化は $\alpha \rightleftharpoons \alpha + \text{Widmanstätten 状析出相}$ の相変化のみと仮定して hysteresis の機構を議論する。冷却曲線 2, 4, 6, 8, 10 の 600°→300°C 間における比抵抗減少は同温度範囲を通過する曲線 12 に比べ著しく小さい。このことは Ti 原子の拡散による析出相の成長過程のみでは説明がつかず、核生成過程の有無が大きく影響しているとするのが妥当である。すなわち核生成の活性化エネルギーを ΔF 、Ti 原子の拡散活性化エネルギーを E とした場合析出の初期析出速度 (曲線 2, 4, 6, 8, 10 の場合)、 dI/dt は (2) 式のようになる。ここで A は常数、 T は絶対温度である。

$$\frac{dI}{dt} = A \cdot \exp\left[-\frac{(\Delta F + E)}{kT}\right] \quad (2)$$

$$\frac{dI}{dt} = A \cdot \exp\left[-\frac{E}{kT}\right], (\Delta F = 0) \quad (3)$$

これに反し曲線 3 および 12 においては析出核がすでに生成されているかまたは残存しているので析出速度は (3) 式にしたがうことになる。したがって析出速度は大きくなる。

それではなぜこのようなヒステリシスが約 1%Ti 合金のみに生ずるのかについて考える。Becker の析出論にしたがえば、過飽和固溶体からの析出現象は時効条件 (時効温度および合金成分) が溶解度曲線から $\alpha +$ 析出相側に離れるにしたがって ΔF は著しく小さくなるためといえよう。このような考えからすれば 3%Ti 合金にあつても溶解度曲線近くでは当然ヒステリシスが期待される。Fig. 3 の曲線 2 と 3 のヒステリシスはこのためと考えられ、Fig. 11 の状態図からすれば 1%Ti の場合と同様 Widmanstätten 状析出相の生ずる温度範囲で hysteresis の原因となる核生成がはじまることになる。したがってヒステリシスは ΔF の寄与に大きく依存するために生ずるものといえる。 ΔF は溶解度曲線の勾配に大きく関係するので 1%Ti と 3%Ti 合金においてはおのずとヒステリシスの大きさは異なる。

つぎに等温時効初期に表われる比抵抗上昇について考える。これは状態図的には $\alpha +$ 析出相中でも溶解度曲線に近い高温時効の場合のみ認められる。これは伝導電子を散乱する程度の微小析出核または Ti 原子のクラスターの発

生によるものと考えられる。すなわち、溶解度曲線より離れている等温時効条件 (3% Ti 合金に対する 500°~300°C 時効, Fig. 5; 1%Ti 合金に対する 300° および 400°C 時効, Fig. 6; 0.6%Ti に対する 300°C 時効, Fig. 7) では (2) 式で表わされる ΔF が小さくなり、析出が急速に進行するのに較べ、溶解度曲線に接近した時効条件では ΔF が大きくそれが緩慢に進行することとなる。他方、一度生成された核は (3) 式にしたがって時効温度が高いほど急速に成長するので等時時効初期に表われる比抵抗上昇は安定な微小核析出というよりはむしろ核生成に至る前の Ti クラスターによると考えるのが妥当である。したがって厳密に α 単一相から炉冷または段階冷却する過程において Ti クラスター→中間相→Widmanstätten 状析出相と変化することになり、前にのべた 1%Ti 合金の V_2 のヒステリシスの説明にクラスターを考慮した修正を要するようになる。しかし、Fig. 11 の溶解度曲線の形からもわかるように、高温部における温度変化に対して Ti の溶解度の変化割合が大きく、炉冷または段階冷却の場合クラスターとして存在する時間は非常に短いものと考えられること、および冷却初期に比抵抗上昇が積極的に認められない (Fig. 1~3 の液体窒素測定曲線) ことなどから、クラスター形成過程を無視しても大勢に影響しないものと考えられる。

今後においては電子顕微鏡による透過観察を行ない、クラスターおよび中間相などの挙動に関するより豊富な知識を得る予定である。

V. 結 論

(1) 水焼入れした α 相の Cu-Ti 合金を等時時効 (13.5 min / 50°C) した場合 0.6% Ti 合金と 1% Ti 合金においてはともに約 280° および 480°C にそれぞれ中間相および Widmanstätten 状 β' -Cu₃Ti の析出に対応する比抵抗の谷を示す。3%Ti 合金においては約 480° および 650°C に析出に対応する比抵抗の谷を示す。3%Ti 合金の約 480°C に生ずる析出の活性化エネルギーは 23 kcal/mol であった。

(2) 少なくとも 0.6%Ti 合金の場合、上記中間相は β' -Cu₃Ti の析出に先行して現われるが、 β' -Cu₃Ti は中間相を核として成長するのではなく独立に析出するようである。

(3) 1%Ti 合金の約 450°C における比抵抗の谷は、冷却および加熱による等時時効の繰返しにおいて大きなヒステリシスを示す。このヒステリシスは冷却時には析出核生成と成長の両活性化エネルギーを必要とするのに対し、加熱時にはすでに核が存在するので、成長のみに要する活性化エネルギー (Ti 原子の拡散活性化エネルギー) のみでよいために生ずると考えられる。

(4) 焼入れした α 単一相合金を溶解度曲線直下の温度で等時時効を行なうと、時効初期に比抵抗の増加が認められる。これは Ti 原子のクラスター形成によるものと考えられる。

本研究に対し多大の御指導を賜われた伊地山昇博士、大原秀晴博士、および測定に協力された中川進君、上山紀彦君に感謝する。