高 Zr の 高 力 高 導 電 性 Cu-Zr 合 金 の 性 質*

梶 山 正 孝** 鈴 木 寿**
北 野 均** 佐 藤 鉄 男**

Masataka Sugiyama, Hisashi Suzuki, Hitoshi Kitano and Testuo Sato : Properties of High Zirconium Wrought Copper Base Alloys. For the purpose of developing high strength and high conductivity Cu-Zr alloys, high zirconium Cu base binary alloys containing 0.3 to 3.0% Zr were studied from the viewpoint of dispersion and age hardenability. Two kinds of chill cast and water-cooled chill cast ingots (80 mm ϕ ×170 mm) were prepared. They were at first hot-rolled at about 850°C, subsequently solution-annealed at 880° to 890°C for 40 min, and finally 83% cold-reduced to plates 0.5 mm in thickness. Properties of these two series of specimens were examined as a function of aging conditions.

The results obtained are as follows: (1) Maximum values of hardness and tensile strength obtainable after aging at 400°C for 1 hr increase remarkably with increasing of the Zr content, but the softening temperature and the electrical conductivity decrease slightly. (2) Compared with chill casting, water-cooled chill casting can reduce the Zr content in the alloys to attain definite properties, and also improves their heat resistivity. Accordingly, the water-cooled chill casting is essential in making high zirconium copper alloys. For example, properties of the alloys containing 1.14 and 2.24% Zr and aged at 400°C are: 170 and 180 Hv in hardness, 55 and 60 kg/mm² in tensile strength, 80 and 75% IACS in electrical conductivity. (3) The reason why this method is so effective may be explained by the fact that the refinement of the casting structure takes place during casting, namely, the dispersion of Cu₃Zr is improved with the reduced grain size. The dispersed particles are almost stable at a temperature below 900°C.

(Received July 22, 1965)

I. 緒 言

Zr 銅が高力高導電性材料として注目されるようになったのは比較的近年のことであるが、多彩な研究^{(1)~(7)}により現状ではすでに研究が終了したかの感がある。この結果によると添加 Zr の適量はほぼ 0.15~0.35% の間にあり、それ以上多量に Zr を添加してもほとんど諸性質に効果がないとされており、一方 2 元合金の性質としては耐熱性、導電性がすぐれるとしても、たかだか 50 kg/mm² 程度の引張強さのために実用上強度不足のうらみを残している。

この点に対し著者らはつぎのように考える。(1) Cu に対する Zr の固溶量は Ag 銅, Cd 銅, Cr 銅, Ti 銅などの場合に比べてもつとも少ない。たとえば 400°C で Zr のそれは 0.02 wt% (0.015 at%) またはそれ以下であり⁽³⁾⁽⁷⁾, 他の合金中固溶量が最小である Cr でさえ 0.03 wt% (0.04 at%) である。(2) したがって高導電性が目的ならば, Zr 銅は以上の合金中もつとも有利なわけであるが, 固溶量が

少ないために時効性が低下し, 他に比して強度が低いことにもなりかねない。(3) 故に高導電性の Zr 銅に高力を期待するのは所詮無理なことなのかも知れない。しかし Cu-Zr 系には少量の Zr 添加により比較的少量の化合物 Cu₃Zr (または Cu₄Zr⁽⁹⁾) を生じる。(4) それ故 Zr 量を普通組成以上に増加させ, 化合物の粒度, 分散を調節すれば, 分散硬化と時効硬化とを同時に実現することが出来, 導電性をあまり損わない一層高力な合金が得られるのではないかと期待される。

従来の Zr 銅に以上の考えを入れて, まず Cu-Zr 2 元合金につき検討したのが本報である。この結果は従来の結論に反し Zr の多量添加はほぼ予期通りの効果のあることが判つた。なおこの種溶製法による分散硬化型合金は, 大形製品の量産性, 靱性などの点で粉末冶金法よりもすぐれるが, この詳細は他報文にゆずる⁽¹⁰⁾。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

試料の製法は普通つぎの通りとした。すなわち 99.99% Cu 地金と 14~15% Zr の Cu-Zr 母合金とを原料とし, アルゴン気流を吹きつけての高周波溶解を行ない, これを金型に鋳込んで重量約 7.5 kg (寸法約 80 mm ϕ ×170 mm) の鋳塊とする, つぎにこれを約 850°C で 30 mm 厚まで熱間

** 東京大学工学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

* 1965 年 10 月本会九州大会に発表

(1) W.Hodge: J. Metals, **9** (1957), 408.

(2) K.Dies: Metall, **11** (1957), 933.

(3) M.J.Saarivirta: Trans. Met. Soc. AIME, **218** (1961), 431.

(4) 梶山, 牧野, 設楽: 本誌, **25** (1961), 489.

(5) 丸田: 本誌, **25** (1961), 531.

(6) 水野: 住友軽金属技報, **3** (1962), 55.

(7) U.Zwicker: Metall, **16** (1962), 409.

(8) M.J.Saarivirta: Met. Ind., **103** (1963), 685, 716.

(9) M.J.Donachie: J. Inst. Met., **92** (6) (1963~64), 180.

(10) 梶山, 鈴木ら: 本誌, **27** (1963), 90; **28** (1964), 86, 843.

鍛造し、引続いて同温度で 3mm 厚さまで熱間圧延し、その後は $(880^{\circ}\sim 890^{\circ}\text{C})\times 40\text{ min}$ の溶体化処理、水冷をへて、表面のバフ研磨、きず取り、耳切断を行なつてから冷圧延により 0.5mm 厚の薄板試料 (加工度約 83%) とした。試料の Zr 濃度は普通の 0.3% を規準として最高約 6% までの間で種々変化させた。Zr 約 4% 以上となると冷圧延性が劣化するので、ここでは一応 3% までの試料についての結果を掲げることにした。

つぎに各試料の硬度、引張性質、導電率などを測定し、これらと時効条件、Zr 量との関係を追求した。また試料は分散硬化型合金の立場にも立つので、性質と組織との関係、組織の安定性などについても検討を加えた。

III. 実験結果および考察

1. 普通の金型鑄造試料の場合

Zr 銅の溶湯を鑄造するとき、金型を空冷状態にして鑄込んだ普通の金型鑄造の場合をまずのべる。Fig.1 (a) (b)

Fig.1(a) (b) Effects of Zr content and aging on hardness of Cu-Zr alloys. (a) aged for 1 hr; (b) aged at 400°C.

は硬度と時効温度、時効時間との関係である。(a) 図によるといずれの試料も時効温度 (1 hr 時効) 約 400°C で最高硬度に達し、Zr 量の増加とともに初期硬度が上昇するとともに時効量も大きくなり、2.97% Zr のものは時効温度 300°C~400°C において Hv 185 にも達する。Zr 量がさらに増加すると一層硬化するが、これは同図に示されていない。一方軟化点は Zr 量の増加とともに低温側へずれるが、この傾向は従来も低 Zr 合金において知られている⁽³⁾⁽⁶⁾。ところで多量の Zr を含む本試料でこの現象を生じる理由は、同一冷間加工度であつても Zr 量が多いほど後述のように化合物量が多いので、素材中の歪エネルギーがより増加

するためと思われる。時効量が高 Zr 合金ほど大きくなるのも同様に説明されよう。他方時効温度約 600°C 以上の完

Fig.2 Effects of Zr content and aging temperatures on tensile properties of Cu-Zr alloys. Aging time, 1 hr.

Fig.3(a) (b) Effects of Zr content and aging on electrical conductivity of Cu-Zr alloys. (a) aged for 1 hr; (b) aged at 400°C.

全軟化後の硬度を見ると、標準試料の Hv 約 60 に対して Zr 約 3% のものは Hv 約 90 と高い値を示す。組織は後述するが、この理由は分散粒子が多量に存在するために素材の再結晶が抑制されるとともに素材の塑性も抑えられる

からであろう。

400°C×1 hr の時効で各合金ともほぼ最大硬度に達することから、同温度で 5 hr までの時効を行なった結果が(b)図である。これによると各試料とも 2 hr 以上の時効でやや過時効の傾向が見られるが、5 hr の時効を行なっても硬度の低下はわずかであり、400°Cの時効温度は相当に安定と見なされる。

Fig. 2 は引張り性質と時効温度(1 hr 時効)との関係である。結果はすでに硬度変化から推定される通りで、Zr 量が多いほど時効強度はすぐれ、時効による強度の上昇量も大きく、標準試料の時効強度約 50 kg/mm² に対して 2.97% Zr 合金は 60 kg/mm² 以上と極めて高力なことが判った。このことは Zr 量を増加しても高力化しないとする一般通念を否定する結果といえよう。Zr の最高量を 1.0~1.11% まで上昇させた最近の Saarivirta の研究⁽⁸⁾ を見ても、単に Zr を増加させるだけでは不十分で、高力化のた

化点以上の高温時効により Zr 量が多いほど低い傾向にあり当然と思われるが、低温では逆となつている。この理由は明らかでない。400°C 長時間時効後の引張り性質を調べた結果は、硬度の場合と同じくほとんど変化が認められなかった。以上のべた硬度、引張り性質を時効温度について一括すると、約 450°C 以上の時効で過時効が明瞭となり、500°~520°C 前後で性質が急変し、完全軟化後の硬度、強度は Zr 量の多いものほどすぐれる。

Fig. 3(a) (b) は導電率の測定結果である。(a) の各温度で 1 hr 時効の場合を見ると、導電率の変化は約 200°C 以上で急激となり、機械的性質の変化よりも低温ではじまり、最大導電率は Zr 量に応じて 500°~600°C で達せられ、さらに高温になると Zr の再固溶により導電率が低下してくる。400°C 時効の結果は Zr 量によつて IACS 86~74% の範囲にあり、Zr が多いほど低値を示す。この導電率の低下が多少でも抑えられないかと考え、機械的性質にほとん

Photo.1 Microstructures of Cu-Zr alloys. As rolled, non etched; Others, etched in FeCl₃+HCl solution. (×300)

めには低 Zr とし、さらに As 添加が有効としている。

一方伸び値は強度変化とよく対応し、約 300°C までの時効後の値は 2~4% と低いが高温時効を行なうほど増加し、軟化温度以上で急増する。伸び値と Zr 量との関係は、軟

† 400°C×1 hr 時効後の引張り強さは 0.3, 1.0% Zr でそれぞれ 50 kg/mm², 53.5 kg/mm² を示し、これは Fig. 2 の結果と同等である。しかし彼はこの数値変化に注意を払わず、さらに高 Zr 合金をしらべようとしない。

ど影響のない 400°C 長時間の時効を行なつてみた。これは (b) 図に示す通りで導電率の回復は望めなかつた。その温度では析出が終了しているためであろう。またつぎにのべるが微粒子の凝集も起らないためであろう。

ところで Zr 量が増加しても溶解度が変らないのに、上述のように導電率が低下するのは、分散粒子の存在により結晶中の歪量が増加し主としてこれによつて電導電子が散乱されるためであろう。これは組織中に存在する粒子がかなりの分散度にあることを暗示し、したがつて前述のように機械的性質も向上したのと考えられる。この推論のほぼ正しいことについては次項でのべるが、そうすると本論文の主旨に沿う高力 Zr 銅が得られたにしても、その導電率は必然的にある量は低下しなければならないことになる。したがつて本研究におけるもつとも興味ある事柄は、その限界を見出し、結果の実用性を明確にすることにあるといえる。

しかし以上の諸結果から判るように、約 3% Zr 合金の 400°C 時効後の性質は硬度、強度、導電率それぞれ Hv 180, 60 kg/mm², 74% IACS であり、軟化後の強度もすぐれることを考え合えると、高 Zr 合金の利点がかがわれよう。

Photo. 1 は Zr 0.33, 1.15 および 2.97% の試料について圧延状態、400°C および 600°C で 1 hr 時効後の組織例である。各圧延状態の組織は研摩のままの組織であるが、一見粗粒子に見えるものは Cu-Cu₃Zr の共晶組織の残留である。しかしこれより Zr 量の増加とともに分散粒子の増加が明らかであろう。時効後の組織については地の組織変化が判るようとくに食刻した。これによると 400°C 時効では、微細な析出物を生じる以外はいずれの試料も全体として再結晶の形跡がない。600°C の時効を行なうと低 Zr 合金は地の再結晶が著しくなり、高 Zr 合金はそれが大巾に抑えられている。分散粒子の安定度についてはいずれの試料も同程度に安定と判断される。なお食刻組織中に見える黒点は、分散粒子の大きさを正確に示さないので注意されたい。過時効後の機械的性質が高 Zr 合金ほどすぐれる可能性のあることはこれらの組織からもほぼ推定できよう。

これまでの諸結果は、すべて空気中時効の結果であるが空気中で約 200°C 以上の時効を行なうと試片が酸化汚損する。これは結果の定量化に不利であるので、全くスケールを生じない約 10⁻² mmHg の真空時効の場合も上記同様に検討した。しかし結果は大気中時効の場合と全く一致することを確かめた。時効中の脱 Zr 層についてもしらべたが、400°C 内外の温度では雰囲気による差は認められず、またその量は観測不可能な程度であつた。したがつて時効時の脱 Zr 層は測定値に影響しないとしてよからう。

2. 水冷金型鑄造試料の場合

以上の結果によると Zr 量の増加により高力、高導電性 Zr 銅の得られることが判つた。しかし多量の Zr は経済的でない。したがつて同一の効果に対して Zr 量を削減出来れば都合がよい。これには他元素添加法も考えられるが、

その前に分散粒子の微細化法を考えるべきであろう。故に水冷金型を用いて鑄造組織および Cu-Cu₃Zr の共晶を微細化した急冷鑄塊を溶製し、これより出発した各圧延試料の諸性質を以下に検討することにした。本試験における鑄塊の冷却速度は冷却水量により調節したのでその定量値は求めていない。しかしある速度以上で鑄造組織の微細度がほぼ一定になるので、このような条件下で鑄塊を作つた。その後の熱圧延、溶体化処理条件、冷圧延度などはすべて前試験と同様とした。ただしすでにのべた結果にしたがい約 10⁻² mmHg の真空時効を行なつた。

Zr 量は 0.30, 0.69, 1.14 および 2.24 wt% の 4 通りとし、同様硬度、引張性質、導電率の測定を行なつた。結果はそれぞれ Fig. 4, 5, 6 の通りである。これによると高 Zr 合金

Fig. 4 Effects of Zr content and aging temperatures on hardness of Cu-Zr alloys prepared from water-cooled chill cast ingot. Aging time, 1 hr.

Fig. 5 Effects of Zr content and aging temperatures on tensile properties. Aging time, 1 hr. Specimens, same as Fig. 4.

ほど急冷効果が明瞭となり、Zr それぞれ 1.14 および 2.24 % の試料は前回の Zr それぞれ 2.12 および 2.97% の試料

に対応する性質を示し、急冷により約1%と大巾な Zr 量の節減が可能なが判る。もちろんこの結果は鋳塊の冷

れは既述の諸性質の結果とよく対応がつく。

本節の結果によると Zr 1.14 および 2.24% のものの硬

Fig. 6 Effects of Zr content and aging temperatures on electrical conductivity. Aging time, 1 hr. Specimens, same as Fig. 4.

却速度がある値以上で変らない。一方合金の軟化点および最大導電率が得られる時効温度は前試料に比べ約40°~50°C高温側にずれ、合金の耐熱性が向上することも注目される。

Photo. 2は鋳塊の組織と冷却速度との関係を示し、急冷の方が铸造組織および共晶が細い。**Photo. 3**は急冷鋳塊から出発した試料の圧延状態の組織例である。Photo. 1に比

Photo. 2 Casting structures of Cu-1.15% Zr ingot. (a) chill cast; (b) water-cooled chill cast. Etched electrolytically in H_3PO_4 solution.

度、引張強さ、導電率はそれぞれ 170, 185 Hv; 55, 60 kg/mm²; 80, 75% IACS であり、相当にすぐれる値と思われる。したがって高 Zr 合金の実際の製造は本節の方法にしたがうべきであるといえよう。

顕微鏡組織に 関連して 溶体化処理条件の 適否も しらべ

Photo. 3 Microstructures of Cu-Zr alloys prepared from water-cooled chill cast ingot. Non etched. ($\times 300$)

Photo. 4 Microstructures of Cu-2.24% Zr alloys annealed at 850° to 950°C for 50 min, show the thermal stability of dispersed particles at the temperature below about 900°C. Non etched. ($\times 300$)

べると粒子径および分布が一段と改良されているのが判るう。もちろん高 Zr 合金ほど冷却効果が現われており、こ

た。铸造組織および共晶組織が微細化しても、これが溶体化処理中に粗粒化したのでは意味がなくなるからである。