高 Zr - 高 Cr 銅合金の性質について*

鈴木 寿** 川勝 一郎** 北野 均**

Hisashi Suzuki, Ichiro Kawakatsu and Hitoshi Kitano : Some Properties of Copper-High Zirconium-High Chromium Alloys. Studies on the properties of copper-high zirconium-high chromium alloys containing 0.73~1.46% Zr and 0.77~1.93% Cr were carried out comparing with those of copper-high zirconium and copper-high chromium alloys. Results obtained were as follows:

(1) The temperatures of 950° and 450°C were found to be best suited for solution-treatment and aging of Cu-Zr-Cr alloys, respectively. Their mechanical properties such as hardness and tensile strength were extremely superior to Cu-Zr and Cu-Cr alloys. The reason may be due to the increased solid-solubility in Cu-Zr-Cr alloys.

(2) Electric conductivity of the alloys was somewhat lower than the others; however, it was found that conductivity increased remarkably by prolonged aging, affecting almost no reduction in strength.

(3) The sequence of precipitation in Cu-Zr-Cr alloys appeared to be a combination of Cu-Zr and Cu-Cr alloys. Heat resistivity and electric conductivity of the alloys could be explained in relation to those of Cu-Zr and Cu-Cr alloys.

(4) As the results, the characteristic properties of Cu-Zr-Cr alloys which are more than 60 kg/mm² in strength and more than 80% IACS in conductivity were easily obtained.

(Received September 26, 1966)

I. 緒 言

高 Zr 銅は普通の Zr 銅よりも高力かつ導電性もかなりすぐれ⁽¹⁾, またその特性におよぼす添加元素(約 0.5% 以下)のうちでは, Cr, Ni, Co, Si などがとくに有効であった⁽²⁾. よつてここでは有効添加元素の一つである Cr に着目し, Zr-Cr 銅の諸性質を詳しく検討した. 低 Zr-低 Cr 銅の結果⁽³⁾⁽⁴⁾はすでに示されているので, ここでは高 Zr 高 Cr 合金をしらべた. その結果, 本系合金は種々の高力高導電性銅合金中, 今後はもつとも有望視される合金の一つになるうと考えられた.

II. 試料および実験方法

試料および実験方法は既報⁽¹⁾⁽²⁾同様であるので詳細を略すが, 試料は高周波溶解後, 約 7.5 kg の鋳塊に急冷し, 後熱間鍛造, 圧延をへて加工度約 83%, 0.5 mm 厚の板材に調整したものである. Cr 入りであるので土井の結果⁽⁵⁾を参考にし, 900°~1000°C の各温度で溶体化処理(時間 40 min)を行なつた. 主な試料は Zr 0.73~1.46%, Cr 0.77~1.93% の範囲(組成比は便宜上原子比で Zr/Cr ≒ 1/2)にあり, 比較試料としての Zr 銅 (Zr 0.72~1.59%) および Cr 銅 (Cr 0.69~1.43%) も同一条件下で調整した.

種々時効処理を行なつた試料につき, 機械的性質, 導電率, 組織などを検討した.

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

* 1966 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 梶山, 鈴木, 北野, 佐藤: 本誌, **30** (1966), 32.

(2) 鈴木, 川勝, 北野: 本誌, **31** (1967), 14.

(3) 水野: 住友軽金属技報, **3** (1962), 55.

(4) 太郎良, 丸田: 本誌, **25** (1961), 615; 伸銅技研誌, **2** (1963), 89.

(5) 土井: 本誌, **21** (1957), 720.

III. 実験結果および考察

まず, Zr 1.13-Cr 1.51 合金について諸性質と時効温度(時間 1 hr), 溶体化処理温度(以下 STT と略記) との関係 を Fig. 1~3 に例示する. 併示した 1.07 Zr 銅と 1.05 Cr

Fig. 1 Hardness vs. aging temperature curves of Cu-1.13 Zr-1.51 Cr alloy in comparison with Cu-1.07 Zr and Cu-1.05 Cr alloys. Specimens, cold-reduced about 83% in thickness after solution-treatment at temperature shown in the figure.

銅との結果は比較用である. これら各図からただちにすることが判る. (1) 機械的性質は Cr 銅よりも Zr 銅の方がすぐれ Zr-Cr 銅はもつとも優秀(この場合引張強さ約 70 kg/mm², Hv 210)である. (2) STT が高くなるほど普通みられるように各合金ともすぐれる傾向にあるが, Zr-Cr 銅は 950° と 1000°C とでほとんど差がない. (3) 最適時効温

度は Zr 銅, Cr 銅については STT が高くなるほど高くなるが, Zr-Cr 銅は STT によらず 450°C である。それ故

Fig. 2 Tensile strength and elongation vs. aging temperature curves of the specimens, similar to those in Fig. 1.

Fig. 3 Electric conductivity vs. aging temperature curves of the specimens, similar to those in Fig. 1. Solution-treatment temperatures are shown in the figure.

Zr-Cr 銅は STT 約 950°C, 時効温度約 450°C が最適である。(4) Zr-Cr 銅の伸び値は Cr 銅の約 1/2 程度である。(5) 導電率は高力合金ほど低くまた STT が高いほど低くなり普通の傾向である。(6) Zr-Cr 銅の機械的性質, 導電率の曲線はそれぞれ Cr 銅, Zr 銅のそれに似ている。

以上により Zr-Cr 銅のあらましが判つたが, 各種合金の強度, 導電率と STT との関係を一括展望してみると Fig. 4 のごとくである。ここに掲げた数値は, STT 900°, 950°, 1000°C に対し Cr 銅ではそれぞれ 350°, 400°, 450°C, Zr-Cr 銅ではすべて 450°C, Zr 銅では STT 900°~980

°C に対し 350°~400°C で各 1 hr の時効を行なつた後のものである。硬度は強度とよく対応するので割愛した。ところで Fig. 1~4 の各図を併せ検討すると, Zr-Cr 銅が Cr 銅, Zr 銅のいずれよりも高力かつ導電性もかなり優秀であると結論できよう。なお Zr-Cr 銅の強度が成分元素量の増加とともに向上することも示され, これは他方低 Zr, 低 Cr 合金 (0.3 Zr-0.4 Cr) の強度約 56 kg/mm²⁽⁴⁾ に比べても明らかである。試料中もつとも低 Zr, 低 Cr の Zr-Cr 銅 (0.73 Zr-0.77 Cr) の特性例を示すと, Fig. 4 から引張強さ 56~66 kg/mm² 導電率 80~70% IACS がえられる。

Fig. 5 は強度と時効温度との関係曲線例 (STT は Zr 銅で 980°C, その他はすべて 1000°C) である。これより Cr 銅のみは成分量により曲線の位置がほとんど変わらないことが判り, このことは他性質を示す曲線についてもまた STT が変わっても同様であつた (Cr 銅における Cr の溶解限は約 0.65%)。

さて以上の諸結果中もつとも重要なことは, Zr-Cr 銅が他のいずれよりも時効後の機械的性質がすぐれ, その割には導電率の低下が少ないということであろう。この現象を説明しようとするにはまず Cr 銅, Zr 銅の時効過程をよく認識する必要がある。しかし結果的にはいずれもよく判っていない現状であり, たとえば Zr 銅については関係報文が見当らず, Cr 銅については Köster⁽⁶⁾ら, そして最近 Williams⁽⁷⁾, 西川⁽⁸⁾⁽⁹⁾のものがわずかにみられる程度である。そして Cr 銅の析出機構といえば, 析出が 2 段に分れ第 1 段では母格子の (111) 面に整合な Cr (bcc) を板状かつ極めて微細に生じ, これによつて比抵抗を減じ, 第 2 段ではこれが成長して均一析出に至り, その間に機械的性質が大巾に変化するという。もちろん初段の過程では普通知られている溶質のクラスタ, G.P. 帯の形成などはまだ知られていない。時効時に抵抗は減少のみを示すからである。Zr 銅, Zr-Cr 銅についても時効時の抵抗の挙動は Cr 銅とはほぼ同様であることが, 筆者らの他実験で判つているので, これら合金においてもクラスタの形成はなさそうである。この理由が Cu-Co 合金⁽¹⁰⁾と同様であるとすれば, Cu と溶質との原子径がほとんど等しい (Zr 銅では Cu 原子 4 ケと Cu 原子 3 ケプラス Zr 原子 1 ケとを比較する) ために, クラスタの生成速度が速やかで, 時効前の溶体化処理中または焼入れ時にすでに少なくとも 10~20 Å 以上のかなり大きな溶質の集合を生じてしまつているためと考えられる。ところで一方試料の組成比を原子比では Zr: 2Cr にしたのは状態図的⁽¹¹⁾⁽¹²⁾に Cr₂Zr の出現を期待したわけで

(6) W. Köster and W. Knorr: Z. Metallk., **45** (1954), 350.

(7) R.O. Williams: Trans. ASM, **52** (1960), 530.

(8) 西川, 長田, 小林: 本誌, **30** (1966), 302.

(9) 西川, 長田, 小林: 東大生産研究, **17** (1965), 189.

(10) J.D. Livingston: Trans. Amer. Inst. Met. Engers., **215** (1959), 566.

(11) M.V. Zakharov and M.V. Stepanova: Metallovedenie i obrabotka Metallov, **3** (1956), 23.

(12) R.F. Domagala, D.J. McPherson and M. Hansen: Trans. AIME, J. Met., (1953), 279.

あつたが、後述のように組織中にはそれらしい相を検出できなかった。よつて Zr-Cr 銅の時効においては、素材内で

できる。ところで Cu-Zr-Cr 3 元状態図⁽¹¹⁾ (等温断面図) の Cu 隅を検討してみると、 α 相の溶解限を示す曲線が Cu 隅

Fig.4 Tensile strength and electric conductivity of specimens as a function of solution-treatment temperatures. Values obtained after aging for 1 hr are plotted. Aging temperature, 450°C for all Cu-Zr-Cr alloys, 350°C for Cu-Zr alloys; 350°, 400° and 450°C for Cu-Cr alloys corresponding to solution-treatment temperature of 900°, 950° and 1000°C, respectively.

に対し凹になっている。すなわち Zr-Cr 銅では Zr, Cr 単独の場合よりも溶質の固溶量が増加する。よつて Zr-Cr 銅の強時効性はおそらくまずこの点に大きな原因があると思われる。他の可能な理由については今後検討を要する。つぎに Zr-Cr 銅の時効後の性質が STT 950° と 1000°C とでほとんど変わらないのは、1000°C 焼入れを行なうと凍結空格子にクラスタを生じやすくなり、その有効濃度が低温の 950°C の場合とほぼ同程度になるためであろうか。一方曲線の形状についてはよく判らないが、Cr 銅以外の合金系でとくに Zr 量の増加とともに高力となつていいるのはおそらく既存の Cu_3Zr による分散硬化の影響と思われる。

つぎに再び実験結果をのべたい。Zr-Cr 銅の硬度、強度は他のいずれの合金よりも極めて優秀である代りに、伸び、導電率が比較的に低かつた。よつてそれらの回復、とくに導電率の回復を期待しての長時間時効を行なつ

Fig.5 Tensile strength vs. aging temperature curves of Cu-Zr-Cr alloys in comparison with the other alloys. Solution-treatment temperature, 1000°C for Cu-Zr-Cr and Cu-Cr alloys; 980°C for Cu-Zr alloys.

Cr 銅と Zr 銅との時効がそれぞれ独立に行なわれるものと推測される。しかしそのようなことでは Zr-Cr 銅の著しい時効性の説明ができない。いま考えられる理由としては (1) Cu_3Zr と Cr との析出物間に何らかの相互作用が働くのか、(2) この合金ではさる理由により凍結空格子濃度がとくに大きくなるのか、(3) Cr, Zr 同時添加の場合は単独の場合よりも溶質の固溶量が増加するのかなどを挙げることが

Fig.6 Tensile strength vs. aging time curves of Cu-0.73Zr-0.77Cr alloy in comparison with the other alloys. Solution-treatment temperature, 950°C for Cu-Zr-Cr and Cu-Zr alloys; 1000°C for Cu-Cr alloy. Aging temperatures are shown in the figure.

た。その前に強度と時効時間との関係を Fig.6 に示す。これによると Cr 銅は長時間の時効により容易に軟化し、Zr 銅は軟化しにくく、Zr-Cr 銅はとくに耐熱性がすぐれる。すなわち従来はややもすれば Cr 銅の高力高導電性そして耐熱性が高く評価されてきているが、高力耐熱性の点ではとにかくも訂正が必要であろう。Fig.7 は前図に対応する導電率の変化である。これより Zr 銅の値は 1 hr 以上の時効でほとんど変化しないが、他は時間とともに回復する。これ

Fig. 7 Electric conductivity vs. aging time curves of specimens, similar to those in Fig. 6. Solution-treatment and aging temperatures are shown in the figure.

についてはつぎのように考えられる。一般に強度低下に対しては、析出物の型の変化もあるが主として析出粒子の粗大化が、他方導電率の回復については溶質の析出とともに溶質集合体あるいは粒子の粗大化が大きく影響するようである。いま Fig. 6 をみると Cr 銅の強度は長時間の時効で

Fig. 8 High temperature hardness of Cu-Zr-Cr alloys in comparison with the other alloys. Aging conditions of specimens, 450°C×1 hr for Cu-Zr-Cr alloy; 400°C×1 hr for Cu-Zr alloy; (400~450°C)×1 hr for Cu-Cr alloy. Solution-treatment temperatures of specimens are shown in the figure.

Photo. 1 Microstructures of Cu-0.73 Zr-0.77 Cr and Cu-1.13 Zr-1.51 Cr alloys comparing with Cu-1.05 Cr alloy. (a), (b) and (c), as cold-rolled; (a'), (b') and (c'), as aged at 450°C for 1 hr. Cu-Zr-Cr and Cu-Cr alloys, solution-treated at 950° and 1000°C, respectively. non etched. (×600)

容易に低下する。すなわち Cr 粒子の成長は 450°~500°C の時効において、かなり速いようであるが、その径は 400 °C×500 hr 時効した 0.75 Cr 銅についてもたかだか 100 Å 以下とされる⁷⁾から、おそらく 100~200 Å 程度と小さい

ものであろう。したがってこの程度の粒度はまだ抵抗に影響し、徐々に導電率を上昇させると考えられる。このように考えると Zr-Cr 銅はおそらく Cu_3Zr の析出により Zr 銅と同様耐熱性(長時間時効で強度低下が少ない)を保ち、一

方では Cr の析出すなわち Cr 粒子の成長により Cr 銅と同様導電率を回復するものと思われる。Fig.7 にみられるように Zr-Cr 銅の導電率の曲線が Cr 銅のそれと同じく 2 段に変化するの、両合金において Cr の析出が共通であることを支持するようである。つぎに Zr-Cr 銅は時効前すでに Cr, Cu_3Zr 粒子を含むので急冷時に粒子の周りに転位ループを形成する可能性があり、また組織が微細なために粒界密度が高い。よつてこれらにより時効時に空格子濃度が低下するとすれば、高濃度の合金ほど時効がおくれるはずである。しかし高濃度合金ほど時効がおくれるという事実はなく、むしろ逆の傾向さえみられた。

いずれにせよ Zr-Cr 銅は長時間の時効により大巾に導電率を回復し、強度はその処理によりほとんど影響されないことが判つた。これは実用上とくに重要な結果と思われる。450°C×1 hr の時効を行なうと、0.73 Zr-0.77 Cr 合金については強度 $> 60 \text{ kg/mm}^2$ 、導電率 $> 80\%$ また 1.46 Zr-1.93 Cr 合金については強度 $> 68 \text{ kg/mm}^2$ 、導電率 $> 75\%$ がえられ、これは明らかに従来の高力高導電性銅合金にはみられなかつた特筆すべき性質といえよう。

Zr-Cr 銅の耐熱性についてはすでにふれたが、改めて高温硬度の結果を Fig.8 に示す。これからも Zr-Cr 銅の耐熱性が他合金に比べていかに優れるかが判るであろう。STT の影響も示したが、Zr-Cr 銅では STT が高くなるほど約 400°C 以上の硬度が改良される。他は全体的にわずかに改善される。

Photo.1 に 0.73 Zr-0.77 Cr, 1.13 Zr-1.51 Cr および 1.05 Cr 銅の組織例を掲げる。参照用の Cr 銅の組織中には加工方向にのびた既存の Cr がみられ、これと同じ組織は Zr-Cr 銅にも認められる。他組成の Zr-Cr 銅についてしらべると、この細長い Cr 相は Zr 量によらず Cr 約 0.3% 以上の合金に認められる。よつて Zr-Cr 銅の組織は一般に Cr, Cu_3Zr および α 相の 3 相からなると思われる。

Zakharov ら⁽¹¹⁾ および Domagala ら⁽¹²⁾ によると Zr-Cr 銅では Cr_2Zr の生成が期待されるが、これは X 線的にも組織的にも見出せなかつた。詳細は次報でのべる。

IV. 結 論

高 Zr 銅の特性改善から出発して、ここでは高 Zr-高 Cr 銅合金 (Zr 0.73~1.46%, Cr 0.77~1.93%) の諸性質を高 Zr 銅、高 Cr 銅と比較して種々検討した。えられた結果はおおよそ以下のとおりである。

(1) Zr-Cr 銅の溶体化処理温度は約 950°C、時効温度は約 450°C が適切であり、これによつてえられる常温および高温の機械的性質は Zr 銅、Cr 銅のいずれよりも極めてすぐれる。Zr-Cr 銅がとくに高力化する理由としては、Zr または Cr の単独添加の場合よりも複合添加において溶解度が増加するのが主因と思われた。

(2) 一方 Zr-Cr 銅の伸び、導電率は Zr 銅、Cr 銅よりも低い。しかしそれらのうち導電率は長時間時効により大巾に回復し、この処理により強度はあまり低下しない。長時間時効によりたとえば強度 $> 60 \text{ kg/mm}^2$ 、導電率 $< 80\%$ IACS の高力高導電性合金がえられる。

(3) Zr-Cr 銅の時効過程は、Zr 銅のそれと Cr 銅のそれとの重り合いとして理解できそうである。そして本合金の耐熱性は局所的に Zr 銅の時効を行なつた要素 (部分) により、また高導電性は Cr 銅の時効要素によりそれぞれ達せられると思われる。この点は今後追求する。

(4) Zr-Cr 銅の組織は、Cr, Cu_3Zr および α 相からなり、 Cr_2Zr は見当らなかつた。

最後に試料の調整その他において御協力を願つた日本鉱業株式会社関係各位に深甚の謝意を表する。