クロム銅の焼入性について

佐藤 史郎* 永田 公二*

Shiro Sato and Kōji Nagata : On Quench Sensitivity of Cu-Cr Alloys. A study was made on the quench sensitivity of Cu-0.3~1.5% Cr alloys. The time-temperature-precipitation curve (T-T-P curve) was drawn by plotting the electrical conductivity of specimens which were solution treated and then directly quenched over the temperature range of isothermal heat treatment. The quench sensitivity was estimated by measuring the electrical conductivity, hardness and tensile strength. The following results were obtained :

- (1) The time-temperature-precipitation curve had two noses at 800°~850°C and 500°C.
- (2) As the chromium content increased, the nose of the upper C-curve shifted to the left, but that of the lower C-curve shifted slightly to the right.
- (3) The precipitates at the upper nose had no contribution to strengthening. On the contrary, those at the lower nose had much contribution.
- (4) It is considered that the appearance of two noses on the T-T-P curve is due to the difference of nucleating sites. That is, at the upper nose temperature chromium would precipitate at such crystal defects as boundaries and insoluble chromium, while at the lower nose temperature chromium would precipitate at such lattice defects as vacancy clusters formed by quenching.

(Received May 12, 1969)

I. 緒 言

クロム銅は熱処理によって高い導電率と強度を有する析出型合金として知られており、抵抗溶接用電極材あるいは

接点材として広く実用化されている。その析出過程については Köster⁽¹⁾, Cruhl⁽²⁾, Williams⁽³⁾, 幸田⁽⁴⁾, 近藤⁽⁵⁾,

* 住友軽金属工業株式会社 (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd., Nagoya)

土井⁽⁶⁾、西川⁽⁷⁾の研究があり、過飽和固溶体から溶質元素である Cr が単体の形で均一に析出すると考えられている。また低温時効初期には安定相の前駆段階としてのクラスターが形成されているとも考えられている⁽¹⁾⁽⁷⁾。いずれにしても過飽和固溶体が存在する全温度域にわたって平衡相として単体クロムが析出することに関して異論はない。

最近になって大型のクロム銅板の需要が増加しているが、この製造に際して主として強度不足に基づく性能不良を生じることが多くなった。この原因については十分には解明されていないが、不良品発生時にみられるいくつかの傾向から推察し、溶体化処理特性すなわち焼入性に関するものが最有力と考えられる。一方電極チップ材としての棒材においても寿命の点から従来よりも高硬度を有するものが要求されており、この点からも本合金の焼入性に関する検討が必要となった。クロム銅の焼入性についてはわずかに戸田⁽⁸⁾によるものがあるにすぎない。戸田はジョミニ試験および恒温焼入試験に基づいて検討を加えている。しかしその内容は温度域が高温側にのみ限られていること、クロム量に対する検討がなされていないこと、ならびに焼入された状態を焼戻後の強度、導電率から推察しているのみで、焼入された状態そのものについては評価がなされていないなどの点で必ずしも十分でない。さらにまた恒温試験で得られている高温側での C 曲線から単純に類推した低温側での析出速度は焼入焼戻処理における析出に関するデータ⁽¹⁾と照合すると著しいちがいがみられ、焼入処理における析出挙動をさらに広範な温度域にわたって検討する必要があることがわかる。

このような事情からまず溶体化処理温度以下析出硬化処理温度近傍に至る広い温度域について C 曲線を求めた。つぎに焼入途上における析出現象と焼入焼戻処理における析出現象との対比を試み、クロム銅にみられる焼入特性を明らかにすることに努めた。

II. 試料および実験方法

1. 試料

Cr を 0.29, 0.37, 0.56, 0.90 および 1.54 wt% 含む 5 ケのクロム銅試料をつぎのようにして作成した。電気分銅および電解クロムを高周波電気炉中で黒鉛のつぼを用いて大気中で木炭被覆のもとで溶解し、75 $\phi \times 180$ l(mm) の金型に鋳込んだ。1 回の溶解量は約 8 kg である。この鋳塊の頭尾部を切断し、表面を切削して 65 $\phi \times 100$ l(mm) のビレットとし、900°C で熱間押出をおこない 20 ϕ mm の棒材としてその一部を実験に供した。その後冷間抽伸と中間焼鈍を

くり返し 5 ϕ mm の線材を得た。20 mm ϕ 棒材および 5 mm ϕ 線材から、試験片としてそれぞれ高さ 5 mm の円柱および長さ 200 mm の線材を切出し実験に供した。

2. 恒温処理試験

試片を 1000°C の塩浴中で 30 分加熱した後 400°C ~ 950°C の塩浴中に迅速に投入し (1 秒以内) 10 ~ 900 秒の所定の時間保持した後常温の水の中に入れて急冷した。このようないわゆる direct quench によって得られたものを恒温処理材と称す。この材料をその後 475°C で 2 時間焼戻処理した。この条件は本合金にとって最大硬度が得られる焼戻条件である。恒温処理試験の実施要領を Fig. 1(a) に示す。恒温

Fig. 1 The illustrating diagram of direct quench and normal quench

処理材およびこれを焼戻処理した試料について硬さ、引張強さ、導電率を測定した。

なお棒材試料の硬さ測定にはロックウェル硬度計を、導電率測定にはシグマテスターを用い、線材試料の硬さ測定にはマイクロヴィッカース硬度計 (荷重 100 g) を、導電率測定には低電位電位差計を用いた。

3. 焼入・焼戻処理試験

20 mm $\phi \times 5$ mm の円柱状の 0.29, 0.90 wt% Cr 試料について 1000°C の塩浴中で 30 分溶体化処理後水冷し、400°C ~ 950°C で 10 ~ 900 秒の所定の時間時効処理をおこない硬さ、導電率の測定を行なった。焼入・焼戻処理試験の実施要領を Fig. 1(b) に示す。

III. 試験結果

1. 溶体化処理材の組織

Cu 中の Cr 固溶量は測定者⁽³⁾⁽⁶⁾⁽⁹⁾によって若干のちがいがあがるが、本実験の溶体化処理温度である 1000°C では

- (1) W. Köster and W. Knorr: Z. Metallk., **45** (1954), 350.
- (2) W. Gruhl and R. Fisher: Z. Metallk., **46** (1955), 742.
- (3) R. O. Williams: Trans. ASM, **52** (1960), 530.
- (4) 幸田, 磯野: 金属学会誌, **16** (1952), 283; **17** (1953), 140.

- (5) 近藤: 住友金属, **5** (1953), 42.
- (6) 土井: 金属学会誌, **21** (1957), 337, 720; **22** (1958), 313, 356.

0.37~0.41 wt% 程度であり温度降下とともに減少し、600°C 以下では極めて少なく、600°C で 0.02, 500°C で 0.007, 400°C で 0.0015 wt% と報告されている⁽³⁾。溶体化処理材の組織を光学顕微鏡で観察すると、0.37 wt% 試料ではほぼ完全に固溶した均一な組織を呈しているが、0.56 wt% 以上の試料では、かなり多くの未固溶 Cr を残存している。また Cr 量の多い試料ほど結晶粒が微細である。なお未固溶 Cr の大きさを、電子顕微鏡でレプリカ法によって観察したところ 1 μ 程度であった。

2. 恒温処理実験

(1) 焼入材の C 曲線

0.56 wt% Cr 試料に関する恒温処理試験結果を Fig. 2, 3 に示す。Fig. 2 は縦軸を恒温処理温度 T_i (°C), 横軸を恒

Fig. 2 Time, temperature and precipitation curve based on electrical conductivity contours for isothermal treated specimens

Fig. 3 Changes in hardness during isothermal treatment (1000°C→950°C~300°C direct quench)

温処理時間 t_i (sec) とした図上に導電率測定値を記入し、等高曲線の形式で両要因相互間の関係を示したものである。850°C と 500°C にノーズを有する double C 曲線が得られている。導電率は固溶クロム量に依存すると考えられるから、この図における等高曲線のノーズは恒温処理中の析出速度が早くなる温度域を示すものと考えられる。Fig. 3 は恒温処理時間に伴う硬さの変化を示したものである。300°C ~ 600°C の温度範囲では、焼入れ、焼戻し材におけるほぼ同じような時効硬化特性を示し時間の経過とともに硬化しているが 700°C 以上では時効硬化性を示していない。Fig. 2 に示したように本試料は 850°C にノーズを有し、この温度では析出速度が大きく、たとえば 15 分間処理した場合には導電率 65% (I.A.C.S.) を示す。つまり 850°C 15 分間の恒温処理中に 25% I.A.C.S. に相当する量のクロムが析出しているのである。にもかかわらず Fig. 3 に示したように 850°C では全く硬化していない。このように恒温処理中に高温側で析出する析出物は、普通の焼入焼戻し処理による高温側での析出物とは材料の硬化に対する寄与の仕方が異なっている。この原因については後で触れる。

(2) 焼戻材の C 曲線

恒温処理を行なった 0.56 wt% Cr 試料について 475°C × 2 hr なる時効処理を行ない、硬さ、引張強さ、導電率を求めた。その値を Fig. 2 と同様恒温処理温度 (T_i), 恒温処理時間 (t_i) 図上に記入し、等高線図を求めた。結果を Fig. 4, 5 に示す。Fig. 2 と同様高温側 (800°C ~ 850°C) と低温側 (500°C) にノーズを有する double C 曲線が得られた。Fig. 4, 5 は硬度、引張強さに関する結果である。Fig. 3 から類推されるように 700°C 以上における硬度の上昇は恒温処理後の時効処理によって析出したクロム量だけに依存するものであり、一方 600°C 以下における硬度値は、恒温処理時に析出したクロム量と時効処理によって析出したクロム量の両方に依存するものである。Fig. 6 は時効処理後の導電率と恒温処理時の導電率の差を示したものである。ここで示

Fig. 4 Time, temperature and precipitation curve based on hardness contours for aged specimens

- (7) 西川, 長田, 小林: 金属学会誌, **30**(1966), 302, 760.
 (8) 戸田: 金属学会誌, **29**(1965), 237.
 (9) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York (1958), 524.

した両導電率の差は時効処理によって析出したクロム量すなわち恒温処理時に未析出の状態で固溶されていたクロム量に依存するとみなすことができ、Fig.2と一致した傾向を示すことは容易に肯定される。つぎに恒温処理後の導電

Fig.5 Time, temperature and precipitation curve based on tensile strength contours for aged specimens

Fig.6 Time, temperature and precipitation curve based on increment contours in electrical conductivity during subsequent ageing

率と時効処理後の導電率および硬さの関係を Fig.7 に示す。恒温処理温度 700°C 以上の高温側で処理した場合には、恒温処理後の導電率と時効処理後の導電率、硬さとの間には強い相関関係があり、恒温処理後の導電率が大きいものは時効処理後の硬さ、導電率は小さくなっている。たとえば恒温処理中の析出量が導電率 60% 以上に相当する場合には、その後の時効処理において析出が著しく阻害され、導電率は 70% 以下、硬さは Hv : 85 以下にとどまっている。このように恒温処理中高温側で析出物を生じた場合は、Fig.3 に示したようにその析出物が硬化に寄与しない上、Fig.7 にみられるようにその後の時効処理時の析出速度が低下するので、焼入途上で高温側ノーズにかかった場合には、その後の時効処理によって高硬度高導電率が

得られない。したがって焼戻処理後高硬度高導電率（たとえば Hv : 120, I.A.C.S. : 88%）をうるためには、溶体化処理後の 850°C~750°C 間の冷却速度を 10~20°C/sec 程度以上にしノーズにかからないようにすることがまず必要である。一方 550°C 以下の低温で恒温処理した場合には、恒温処理中の析出物が不完全ながらも硬化に寄与するばかりでなく、その後の時効処理時の析出速度に影響をおよぼさないで、恒温処理直後の状態に関係なくかなりの高硬度高導電率が得られている。しかし恒温処理中の析出量が多いものは少ないものに比べ、時効後の硬度が Hv で 10~15 劣っている。したがって十分な硬度が要求される場合には焼入れに際し低温側のノーズの作用も無視できず、5~10°C/sec 程度以上の冷却速度を必要とする。

Fig.7 Influence of direct quench on subsequent ageing at 475°C for 2 hr

(3) クロム量の影響

前節で詳述した要領で 0.29~1.54 wt% Cr の 5 種類の試料の焼入れ性に関する実験を行ない、その結果を整理し Fig.8~10 に示した。Fig.8 は恒温処理材の導電率測定値のうち 50% I.A.C.S. を示す恒温処理温度-時間図における等高曲線をまとめたものである。いずれの試料も 800°C~850°C, 500°C の 2ヶ所にノーズを有す。高温側ノーズ出現までの時間はクロム量 0.29, 0.37, 0.56, 0.90 および 1.54% のものにつき、それぞれ 1000, 180, 70, 40 および 20 秒であり、低温ノーズについては 50, 75, 120, 160 および 200 秒である。すなわち高温側ノーズの位置はクロム量

に著しく依存しており、クロム量の少ないものほど長時間側に位置している。低温側ノーズはクロム量の少ないものほどわずかながら短時間側に位置している。Fig.9は時効処理材の硬度測定値のうち Hv:120 を示す恒温処理温度-時間図における等硬度曲線をまとめたものである。高温側ノーズについては Fig.8 の恒温処理材の場合と同様クロム量の少ないものほど長時間側に位置する。低温側ノーズについてはほとんどクロム量の影響が現われていない。引張強さについても、硬度と同様の結果が得られた。このようにクロムを未固溶クロムとして多量に含む試料ほど、冷却途中での高温側温度域における析出速度が早くなり、冷却速度によっては冷却中に析出物が多量に析出することが考えられる。さらに前節で述べたようにこの温度域で析出した析出物は硬化に寄与しないばかりでなく、析出を遅らせる作用もあるので高クロム含有試料ほどその後の時効処理によって高硬度、高導電率が得られがたい。

Fig.8 Influence of chromium content on the time, temperature and precipitation curve based on electrical conductivity contours for isothermal treated specimens

Fig.9 Influence of chromium content on the time, temperature and precipitation curve base on hardness (D.P.H.) contours

Fig.10 Changes in electrical conductivity and D.P.H. during ageing treatment of normally quenched specimens (1000°C W.Q. 400°C~900°C ageing)

IV. 考 察

以上述べた恒温処理時の析出特性、すなわち焼入途上の析出挙動は Kösterら⁽¹⁾が示している 焼入焼戻処理によるデータとは著しく異なっている。この点を明らかにし恒温処理の状況をより一層明白なものとするために通常の焼入焼戻処理を同一試料について行ない恒温処理試験の結果と比較した。Fig.10に0.29 wt% Cr 試料の時効曲線を示している。いずれの曲線も1000°C×10分溶体化処理後水冷し直ちに400°C~900°Cで10~900秒時効し、導電率、硬度を測定して得たものである。400°C~900°Cの全温度域にわたって通常の析出型合金と同様の傾向を示している。すなわち溶体化処理後水冷し、焼戻処理した場合には温度上昇とともに析出速度は単調に増大し、導電率はより短時間でその温度の飽和値に達し、また硬度値もより短時間で最大値に達している。0.90% Cr 試料についてもほぼ同様の結果が得られた。0.90% クロム試料について両熱処理法によるちがいを析出比(f)と硬化量で比較し Fig.11, 12に示した。析出比とは、各熱処理温度での過飽和固溶クロム量に対する析出クロム量の比であり、次式で表わされるものを用いた。 $f = (C_0 - C_t) / (C_0 - C_i) \times 100 (\%)$ 。ここで C_i は溶体化処理後水冷した状態(時効時間0)における導電率、 C_0 は溶体化処理後 t 時間の恒温処理あるいは時効処理を行ってから水冷した状態における導電率、 C_t は各熱処理温度の平衡状態における導電率である。処理温度500°C以下では両者にちがいはないが、550°C以上とくに550°C~750°Cの温度域では恒温処理法における析出速度が著しく

おそくなっている。また III.2. (3) に記したように恒温処理法では固溶量以上に含まれる未固溶クロムの析出速度、硬化量への影響が著しいのに対し、普通の焼入焼戻処理では、クロム量の影響がほとんどみられない。このような事実から、両熱処理法のちがいは析出核のちがいに起因すると考えた。すなわち溶体化処理後水冷した場合には、水冷によって形成される格子欠陥、たとえば過剰空孔の集合体が析出物の核作用をなすものと考えられる。このような焼入時に形成される欠陥は試料の全域にわたってほぼ均一に存在するものと考えられる。一方恒温処理法において処理

温度が高い場合には、この種の欠陥が形成されにくいいため、主として結晶粒界とか未固溶クロムなどの不均質部が析出核として作用するであろう。したがってこの場合には析出核の数は前者に比べ著しく少なくかつその分布は不均一である。時効処理時の析出速度は溶質原子の析出核への拡散距離と溶質原子の過飽和度に依存するところが小さいので、核の数が少ない恒温処理法の場合には析出速度が小さくなる。また本合金系においては析出硬化量は析出物の大きさとその間隔に依存すると考えられるから、析出物の分散が粗である恒温処理法の場合には、析出硬化量は小さい。このような析出核の相違という観点から恒温処理法で得られた結果を考察すると、T-T-P 曲線における高温側ノーズは、結晶内にすでに存在する光学顕微鏡的組織の不均質部を核とする析出現象に関連したものであり、一方低温側ノーズは、溶体化処理温度から低温恒温処理温度への急冷中に形成される均一に数多く分散した格子欠陥への析出に関連したものと考えられる。

V. 総 括

Cu-0.3~1.5 wt%-Cr 合金について焼入時の冷却過程における温度、時間、析出量の関係を示す曲線 (T-T-P 曲線) を導電率、硬さ、引張強さの測定から作製し、本合金の焼入性および焼入性におよぼす Cr 量の影響を検討した。得られた結果はつぎのようである。

(1) 溶体化処理温度 (1000°C) からの冷却途上で、析出速度を大きくする領域 (T-T-P 曲線におけるノーズ) が高温側 (800~850°C) と低温側 (500°C) とに存在する。

(2) クロムを未固溶クロムとして多量に含む試料ほど、高温側ノーズが短時間側に明瞭に現われる。またこの温度域での析出物は硬化に寄与しないため、冷却途上でこのノーズにひっかかった場合には焼戻処理後高硬度が得られない。

(3) 低温側ノーズに対するクロム量の影響は、高温側に比べ顕著でないが、高温側の場合とは逆にクロム量の多い試料ほど長時間側に現われる。またこの温度域での析出物は硬化寄与するが、十分でないのでこのノーズにひっかかった場合も焼戻処理後硬度が若干低下する。

(4) 恒温処理材の T-T-P 曲線において高温側と低温側にノーズが現われるのは析出核のちがいによるものと考えられる。すなわち高温側では、結晶内にすでに存在する結晶粒界とか未固溶クロムなどの不均質部を核として析出が進行するのに対し、低温側では冷却中に形成される空孔のクラスターなどの格子欠陥を核として均一に析出が進行するのであろう。

Fig. 11 Difference between normal quench and direct quench on the ratio of precipitated chromium to super-saturated for Cu-0.9%Cr alloy

Fig. 12 Difference of hardness between normal quench and direct quench for Cu-0.90%Cr alloy