Cu-Ag 合金の析出硬化*

貝 沼 紀 夫** 渡 辺 亮 治**

Toshio Kainuma and Ryoji Watanabe: Precipitation Hardening in Copper-Silver

Alloys. The precipitation hardening process in Cu-4.5, 6.5 and 7.4 wt% Ag alloys has been investigated principally by optical microscope observations and the hardness test. The age hardening of these alloys can be attributed to the general precipitation and the grain boundary reaction type precipitation. The age hardening in coarse grain specimens is almost controlled by the general precipitation, but in fine grain specimens it is controlled by the grain boundary reaction type precipitation. The softening in these alloys originates from the coalescing of general precipitates or from the second grain boundary reaction which produces nodules of very coarse interlamellar spacing. The maximum hardness obtained by ageing is higher in coarse grain specimens than in fine grain specimens. The interlamellar spacing in nodules of the first grain boundary reaction with the degree of undercooling can be expressed by the equation: $l = 2.1 \times 10^{-3} / (T_E - T)$ cm. The 0.2% yield strength of the alloy wholly covered with nodules is inverse proportional to the interlamellar spacings.

(Received August 5, 1968)

I. ま え が き

Cu-Ag 合金の時効硬化についてはすでに, Weinbaum⁽¹⁾, Ageew ら⁽²⁾以来, 多くの研究が行なわれており^{(3)~(11)}, 時効硬化能があまり大きくないこと, および析出過程に粒界反応型析出の認められることなどがわかつている。しかし, これらの研究はかなり以前に行なわれたものであり, その後あまり研究されていない。最近では Turnbull⁽¹²⁾ は Cu-Ag 合金の粒界反応型析出の nodule 成長が Ag 原子の粒界

- (2) N. Ageew, M. Hansen and G. Sachs: *Z. Phys.*, **63** (1930), 293; **66** (1930), 350.
- (3) C.S. Smith and W.E. Lindlief: *Trans. AIME*, **99** (1932), 101.
- (4) P. Wiest: *Z. Phys.*, **74** (1932), 225.
- (5) P. Wiest: *Z. Metallk.*, **25** (1933), 238.
- (6) P. Wiest: *Metallwirtschaft*, **12** (1933), 47.
- (7) H. Pfister and P. Wiest: *ibid.*, **13** (1934), 317.
- (8) P. Wiest and U. Dehlinger: *Z. Metallk.*, **26** (1934), 150.
- (9) C.S. Barrett, H.F. Kaiser and R.F. Mehl: *Trans. AIME*, **117** (1935), 39.
- (10) H. Bumm: *Metallwirtschaft*, **14** (1935), 429.
- (11) H. Bumm and U. Dehlinger: *ibid.*, **15** (1936), 89.
- (12) D. Turnbull: *Defects in Crystalline Solids*, Phys. Soc. London, (1955), p. 203.

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1967 年 10 月本会札幌大会に発表

(1) C. Weinbaum: *Z. Metallk.*, **21** (1929), 397.

拡散によるものとしており、三島⁽¹³⁾は nodule 自体も時効中に硬化している。また Leo⁽¹⁴⁾は薄膜試料による透過電子顕微鏡観察から時効初期に G-P 集合体のような析出前駆状態が認められなかったことを述べている。

本研究は、Cu-Ag 合金の時効中の組織変化についてさらにくわしい観察を行ない、析出硬化過程をいつそう明らかにすることを目的としたものであるが、本報告では主として光学顕微鏡による組織観察と時効硬化との関係について述べることにする。電子顕微鏡による組織観察については一部を示すことにとどめ、くわしくは別に報告することにする。

II. 実験方法

試料は真空溶解銅と電解銀を用いて真空溶解法によってつくった。試料の分析値は 4.5, 6.5 および 7.4 wt% Ag であった。これらのインゴットはあらかじめ 800°C で 100 時間均一化処理を行なつてから、冷間鍛造、冷間圧延によって所定の厚さの板状試片とした。試片は 800°C で溶体化処理を行なつたのち水中に焼入れ、ただちに 250°~700°C の各温度で時効したが熱処理はすべてアルゴン雰囲気中を行なつた。一部の試片についてはあらかじめ、ひずみ-焼なまし法による結晶粒の粗大化を行なつたのち、同様の熱処理を行なつた。これらの試片については以下に微細粒試片(粒径: 約 0.1 mm)および粗大粒試片(粒径: 約 2.3 mm)とよぶことにする。時効処理を行なつた試片について硬さ測定および光学顕微鏡による組織観察を行なつたが、7.4 wt% Ag 合金については一部透過電子顕微鏡観察を行なつたほか、1 mm φ の線をつくり引張り試験をも行なつた。

III. 実験結果

1. 微細粒試片の硬さ測定と組織観察

4.5 wt% および 7.4 wt% Ag 合金について得られた時効

Fig. 1 Age hardening curves of Cu-4.5 wt % Ag alloy

(13) 三島, 栗原: 綜合試験所年報, 21 (1963), No. 2, 26.
(14) W. Leo: Z. Metallk., 58 (1967), 456.

硬化曲線を Fig. 1 および 2 に示した。

4.5 wt% Ag 合金は 250°C では 500 時間時効でも硬さの

Fig. 2 Age hardening curves of Cu-7.4 wt % Ag alloy

変化が認められなかったが、350°C では 65 時間で硬化が起こり、450° および 500°C ではそれぞれ 60 時間および 8 時間で最高硬さに到達し、のちしだいに軟化する。また、600°, 650°C ではともに到達最高硬さがきわめて低く、その後の軟化によつて焼入れ時の値よりも低くなる。

7.4 wt% Ag 合金は 300°C 時効で長い潜伏期のあとに硬化が起こるが、400°~700°C の時効では硬化がいずれも比較的速かに起こつており、最高硬さに到達したのちしだいに軟化する。到達最高硬さは時効温度とともにしだいに低下する。また、600° および 700°C では過時効による軟化のために焼入れ時の値よりも低くなる。

以上の時効試料について光学顕微鏡による組織観察を行なつた。硬さ変化の認められなかった 250°C 時効の 4.5 wt% Ag 合金では時効中にならぬ組織変化も認められなかった。しかし他のすべての時効試料では硬さの上昇とともに結晶粒界から粒界反応型析出による多角形状の黒く腐食された領域(以下単に nodule (I) とよぶことにする)の成長が認められた(Photo. 1)。nodule (I) は時効とともにしだいに粒内に向かつて成長し、400° および 500°C 時効で最高硬さに到達した 7.4 wt% Ag 合金ではほとんど試片全体が nodule (I) でおおわれていた。しかし、450° および 500°C 時効で最高硬さに到達した 4.5 wt% Ag 合金では nodule (I) は試片全体の約 20% 程度を占めるだけであった。

nodule (I) は一般に黒く腐食されるだけで光学顕微鏡では内部の析出物を識別できない。透過電子顕微鏡観察では大きな析出物の発達が認められるが(Photo. 2)、層状をなした析出物(<1% の Cu をふくむ Ag 固溶体)の層間隔はきわめて小さい。Fig. 3 はこれらの析出物の層間隔と時効温度との関係を示したものであるが、これらについて次式のような関係式が得られた。

$$l = 2.1 \times 10^{-3} / (T_E - T)$$

(ただし, l : 層間隔 (cm), T_E : Ag の固溶限温度, T : 時効温度)

Photo.1 Cu-7.4 wt% Ag alloy, aged at 400°C for 30 hr ($\times 180 \times \frac{3}{5}$)

Photo.2 Cu-6.5 wt% Ag alloy, aged at 350°C for 32 hr (Electron transmission micrograph)

6.5 および 7.4 wt% Ag 合金では, nodule (I) が成長して互いに接触した境界から新たに光学顕微鏡でも識別できる巨大な層状析出物をふくむ領域 (以下単に nodule (II) とよぶことにする) が現われ, 時効とともにしだいに成長す

Fig.3 Effect of temperature on interlamellar spacing of nodules (Cu-7.4 wt% Ag alloy)

るのが認められた (Photo. 3). nodule (II) の析出物の層間隔は nodule (I) にくらべてきわめて大きく, たとえば 450°C で時効した 6.5 wt% Ag 合金では nodule (I) の層間隔が 4.8×10^{-6} cm であるのに対し, nodule (II) では 2.6×10^{-5} cm で約 10 倍であつた. nodule (II) は時効による試片の硬さが最高になるあたりでさかんに認められるようにな

るが, その成長速度は nodule (I) にくらべてきわめて小さい. 7.4 wt% Ag 合金では nodule (I) は 400°C-15 分および 500°C-4 時間の時効処理ですでに試片全体をおお

Photo.3 Cu-7.4 wt% Ag alloy, aged at 400°C for 64 hr ($\times 730 \times \frac{3}{5}$)
a: nodule (I), b: nodule (II)

に対し, nodule (II) はこれらの温度にそれぞれ 250 時間保持しても試片全体の約 50% を占めただけであつた. 本実験の範囲では nodule (II) によつて試片全体がおおわれることがなく, nodule (II) はすべて時効途中で成長が停止した.

光学顕微鏡によるマトリックスの組織変化については, 時効中に試片全体が nodule (I) でおおわれるものではあま

Photo.4 Cu-6.5 wt% Ag alloy, aged at 700°C for 8 hr ($\times 800 \times \frac{3}{5}$)

Photo.5 Cu-6.5 wt% Ag alloy, aged at 700°C for 500 hr ($\times 800 \times \frac{3}{5}$)

り明らかではなかつたが、その他のものでは nodule の成長が停止するあたりから均一な析出 (以下単に粒内析出とよぶことにする) が認められる。粒内析出としてははじめに微細な粒状のもの、および特定方位をもつ針状のものの 2 種類が観察されるが (Photo. 4), 時効とともにしだいに Widmanstätten 状のものに変化するようである (Photo. 5)。

2. 粗大粒試片の硬さ測定と組織観察

粗大粒試片を用いて時効中の硬さ変化を nodule (I), nodule (II) およびマトリックスのそれぞれについて測定した。Fig. 4 および 5 は 6.5 wt% Ag および 7.4 wt% Ag 合金についてそれぞれ 350° および 400°C 時効で得られた結果を示したものであるが、図には比較のために同一時効処理を行なつた微細粒試片の時効硬化曲線も示してある。なお、nodule の硬さについては、硬さ測定が可能な大きさにまで成長したときに測定を開始しており、現出時期とは関係がない。

Fig. 4 Precipitation-hardening behavior of Cu-6.5 wt% Ag alloy at 350°C

Fig. 5 Precipitation-hardening behavior of Cu-7.4 wt% Ag alloy at 400°C

マトリックスについては Fig. 4 では 60 時間の時効でも硬化が起こっていないが、Fig. 5 では約 1 時間の潜伏期ののちに急激な硬化が認められ、最高硬さに到達したのちゆるやかに軟化している。これに対し、nodule (I) および nodule (II) の硬さは時効中にほとんど一定の値を維持するが、nodule (II) の硬さは nodule (I) にくらべてかなり低く、焼入れ時の値に近い。

光学顕微鏡によるマトリックスの観察から、硬さの潜伏期ではなんらの組織変化も認められなかつたが、硬化の起

Photo. 6 Cu-7.4 wt% Ag alloy, aged at 400°C for 4 hr ($\times 730 \times 36$)

こるあたりから Photo. 6 のように Widmanstätten 状の析出物が認められた。またマトリックスの硬化曲線の過時効軟化はこれらの析出物の凝集粗大化によることがわつた。

IV. 考 察

本合金の時効中の組織変化はかなり複雑であり、粒内での連続的な析出と、粒界から不連続的に nodule (I) が発達する粒界反応型析出のほか、さらに巨大な析出物をふくむ nodule (II) が発達する 2 次的な粒界反応が認められる。これらの nodule の成長は合金の濃度、時効温度および試片の結晶粒度に強く依存している。本研究では nodule (II) は 4.5 wt% Ag 合金では認められなかつた。また、400° および 500°C で時効した 7.4 wt% Ag 合金では nodule (I) は試片全体をおおつたが、4.5 wt% Ag 合金では試片の一部をおおつたにすぎなかつた。

時効硬化におよぼすこれらの各組織の影響については粗大粒試片について得られた硬化曲線 (Fig. 4 および 5) から明瞭であり、これによつて微細粒試片の時効硬化の過程を明らかにすることができる。すなわち、Fig. 4 では試片の時効硬化がもつばら nodule (I) の発達によるものであり、マトリックスは時効硬化にほとんど寄与していない。したがつてこの場合の最高硬さは試片全体が nodule (I) でおおわれたときに得られる。これに対し、Fig. 5 では試片の時効硬化が nodule (I) の成長によるもののほかに、マトリックスでの析出による硬化も寄与している。しかしこの場合に、マトリックスの硬化には長い潜伏期があるために時効初期の硬化はもつばら nodule (I) の成長に依存している。また試片の最高硬さはマトリックスではさらに硬化が期待されるにもかかわらず nodule (I) の成長のために頭打ちとなる。Fig. 6 は 400°, 500° および 600°C で時効し、試片全体が nodule (I) でおおわれた 7.4 wt% Ag

合金[†]について析出物の層間隔と 0.2% 耐力との関係を示したものであるが、これから、nodule (I) の機械的強さは

Fig. 6 Effect of interlamellar spacing on strength of Cu-7.4 wt% Ag alloy

析出物の層間隔に逆比例していることがわかる。これと Fig. 3 に示した層間隔と時効温度との関係から結局低い時効温度で生成した nodule (I) は機械的強度が大きいことになる。

最高硬さに到達したのちの時効軟化については組織観察の結果から、nodule (I) が試片の一部しかおこわれないものでは粒内析出物の凝集粗大化によるものであるが、nodule (I) が試片の大部分をおこわうものではひきつづいて起こる nodule (II) の成長によることが明らかにされた。

以上の考察に基づいて Cu-Ag 合金について微細粒試片、粗大粒試片、単結晶試片ごとの時効硬化曲線の模式図を Fig. 7 に示した。この場合、到達最高硬さは単結晶試片 (A 曲線) > 粗大粒試片 (B 曲線) > 微細粒試片 (C 曲線) の順に

Fig. 7 Schematic illustration of the effect of grain size on age hardening curve of Cu-Ag alloys
A: Single crystal specimen, B: Coarse grain specimen, C: Fine grain specimen

[†] 試片の結晶粒度は溶体化温度、溶体化時間の調整により $< 0.1 \text{ mm}$ とした。

なるが、到達時間はその順序が逆になる。これは、微細粒試片では硬化過程がもつばら nodule (I) の成長によるのに対し、単結晶試片では硬化過程がもつばら粒内での連続析出によるためである。また過時効軟化は前者では nodule (II) の成長によるのに対し、後者では粒内析出物の凝集粗大化によるものである。したがって一般の試料ではこれらの組織量の相対関係によつて時効硬化曲線の形状が決まることになる。さきに Wiest⁽⁵⁾ は Cu-Ag 合金では多結晶試料よりも単結晶試料の時効硬化能が大きいことを指摘したが、本研究の結果と一致している。

nodule (I) の成長のあとにひきつづき nodule (II) が現出することについては、すでに三島⁽¹³⁾ および Leo⁽¹⁴⁾ も認めており、Leo はこれを nodule (I) の析出物の単なる凝集反応によるものとしているが、類似の現象は他の合金系においても認められており⁽¹⁵⁾、これについては透過電子顕微鏡観察の結果とともに別に報告する⁽¹⁶⁾。

V. ま と め

本研究によつて得られた結果の主なものはつぎのとおりである。

(1) 本合金の析出過程には連続析出および粒界反応型析出のほかに 2 次的粒界反応が認められる。

(2) 時効硬化過程には硬化が主として連続析出によるものと粒界反応型析出によるものとがあり、粗大粒試料においては前者が、また微細粒試料においては後者がそれぞれ支配的である。

(3) 過時効軟化には連続析出による析出物の凝集粗大化によるものと、2 次的粒界反応によるものとがあり、粗大粒試料においては前者が、また微細粒試料においては後者がそれぞれ支配的である。

(4) 時効硬化による到達最高硬さは粒界反応型析出によるものよりも、連続析出によるものが大きい。到達最高硬さは一般に微細粒試料よりも粗大粒試料において大きい。

(5) 粒界反応型析出による析出物の層間隔と時効温度の関係について、7.4 wt% Ag 合金において次式が得られた。

$$l = 2.1 \times 10^{-3} / (T_E - T) \text{ cm}$$

(6) 全体が nodule でおおわれた試料の 0.2% 耐力は析出物の層間隔と逆比例する。

終りに、実験に協力された高崎省一、中村是之の両君に厚く感謝する。

(15) 渡辺：金属学会会報，6 (1967)，435。

(16) 貝沼，渡辺：本誌，投稿中。