Cu-2.46%Fe 合金の復元現象および冷間加工の影響

長 田 和 雄* 西 川 精 一*

Kazuo Nagata and Seiichi Nishikawa : Reversion Phenomena of Cu-2.46%Fe Alloy and the Effect of Cold Working. The isothermal reversion process of Cu-2.46%Fe alloy, the effect of cold working on the process and the anomalous increase in electrical resistivity introduced by cold working in as-quenched and aged alloys were investigated.

The main results obtained were as follows :

(1) The amount of reversion increased with increasing difference between aging and reversion temperatures and also, with increasing aging time. (2) The critical pre-aging temperature above which reversion phenomena were not observed did not exist. (3) The reversion process was well expressed by the 1st order rate equation and the estimated value of activation energy for reversion (136 kJ/mol) was considerably smaller than that for impurity diffusion in copper. (4) By cold working before aging, the amount of reversion was greatly reduced in the case of reversion at lower temperatures, but increased more than that in an undeformed specimen at higher reversion temperatures. On the contrary, in the case of cold working after aging, the reversion phenomena were not observed. (5) Astonishingly large increase in resistivity was observed, which could not be explained only by the introduction of dislocations or other lattice defects by cold working. The results seemed to be explained by the redissolution of refined precipitates rather than the refinement of precipitates by cross-cutting action of dislocations.

(Received May 21, 1979)

I. 緒 言

本合金系においても、すでに報告した Cu-Cr⁽¹⁾⁽²⁾, Cu-Ti⁽³⁾⁽⁴⁾および Cu-Co⁽⁵⁾合金系と同様に復元現象が観察される。しかし本合金の復元現象についてはほとんど報告がなく、僅かに Schumacher⁽⁶⁾が焼入れクラスターの復元についてふれている程度である。

本報告では最も鋭敏に現象を捉えうる電気抵抗測定により、その復元過程を追求した。さらに冷間加工が復元に及ぼす影響、またその際観察された焼入れおよび時効試料を冷間加工した際の極めて大きな比抵抗増加現象についても追求した。

II. 試料および実験方法

試料は前報と同じ 2.46%Fe 合金の $\phi 1$ mm 線材を用い、溶体化条件も同じであった。予備時効温度は 573~923 K の間の各温度を 50 K 間隔にとり、復元温度はこれより 100 K 高い温度から 1023 K まで時効条件に応じてえらんだ。時効による比抵抗減少量は $\approx 2 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 程度(これは 773 K 時効による比抵抗全減少量の $\approx 1/2$ 程度に相当する)に揃えることにしたが、ある程度の変動はまぬがれ得なかった。

冷間加工はダイスにより線引加工を行ない、加工度は断面収縮率で与えた。試料の電圧端子間距離および測定温度も前報と同じくそれぞれ 40 cm, 303 K であった。

III. 等温復元過程

1. 実験結果

(1) 比抵抗変化による復元曲線

一例として、Fig.1 に 573 K-25 h 時効試料を 673~823 K で復元処理した際の比抵抗変化曲線を示した。図から明らかなように同一時効条件下では、復元温度が高いほど析出物の再固溶による比抵抗増加量が増大するとともに、比抵抗増加のピーク値に達するまでの時間が短くなっている。Fig.1 の結果から見掛け上の復元率を求めてみると、823 K 復元の場合 $\approx 80\%$ にも達する高い値となった。しかし本合金の場合焼入れ中のクラスターないし γ -Fe 形成

Fig.1 Effect of reversion temperature on the amount of reversion in resistivity of Cu-2.46%Fe alloy.

* 東京大学生産技術研究所(Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo)

が急激であるので、それによる比抵抗低下の寄与を考慮すれば実際の値はより小さくなることが考えられる。

また Fig. 2 に、予備時効による比抵抗低下量を一定に揃えた場合の 823 K 復元に及ぼす予備時効温度の影響を示した。このように復元温度を一定とした場合は、時効温度が低いほど復元量は増加した。以上の比抵抗変化にあらわれた復元結果を Table 1 に示した。なお図は省略したが、少なくとも 823 K までの温度範囲で時効した試料ではすべて復元が観察され、復元のための臨界時効温度は見出されなかった。

つぎに Fig. 3 に復元の繰り返し実験の結果を示した。

Fig. 2 Effect pre-aging temperature on the amount of reversion in resistivity of Cu-2.46%Fe alloy.

Table 1 Numerical relations between apparent amount of reversion, reversion time and reversion temperature.

Aging temp.	573 K		673 K	
	*Apparent amount of reversion (%)	**Reversion time (s)	Apparent amount of reversion (%)	Reversion time (s)
723 K reversion	45	50	60	10
773 K reversion	62	20		
823 K reversion	79	<5		

* Apparent amount of reversion=Increment of electrical resistivity during reversion/Decrement of resistivity during aging×100.

** Reversion time=Time required to reach the maximum reversion.

Fig. 3 Cyclic aging-reversion experiment of Cu-2.46%Fe alloy.

図に示されるように、本合金の場合かなりの回数まで復元の繰り返しが可能で、その減衰の割合も小さかった。

Fig. 4 に 573 K 時効 973 K 復元の場合の予備時効時間が復元量に及ぼす影響を示した。図からこの条件下では、100 h までは時効時間とともに復元量は増加している。しかしより長時間時効になると析出物の成長による安定化のため復元量の減少が予想される。

(2) 等温復元の速度論

復元反応過程が 1 次反応速度式によって記述されるのは妥当と思われる。実際 Cu-Ti, Cu-Cr 合金のそれはこの式にのる。1 次反応速度式は

$$df/dt = K(1-f) \quad (1)$$

Fig. 4 Effect of pre-aging time on the maximum increase in resistivity during reversion of Cu-2.46%Fe alloy.

時間 $t=0$ で $f=0$ の初期条件から

$$\ln(1-f) = -K \cdot t \quad (2)$$

ここで f は反応分率(ここでは $\Delta\rho/\Delta\rho_m$ で与えた。 $\Delta\rho_m$ は復元による最大比抵抗増加量)、 K は速度恒数である。それ故 $\ln(1-f)$ 対 t のプロットをした場合直線関係が得られ、その傾きは $-K$ に等しい。

本合金の復元の初期過程も本式によって記述されることを示したのが、Fig. 5 および Fig. 6 である。Fig. 5 は 573 K-26 h 予備時効した後 673~748 K で復元した際の比抵抗変化曲線であり、Fig. 6 は Fig. 5 から求めた 1 次反応プロットである。図から明らかなように、 $\log(1-f)$ 対復

Fig.5 Reversion behaviour of Cu-2.46%Fe alloy pre-aged at 573 K for 26 h.

Fig.6 Relation of $\log(1-f)$ vs t obtained from the results shown in Fig.5.

Fig.7 Arrhenius plot obtained from the temperature dependence of rate constant K .

元時間 t との直線関係は復元の後期ではずれるが、初期ではかなりよく満されている。

復元の活性化エネルギー：

$$\text{式(1)において, } K = A \exp(-Q/kT) \quad (3)$$

ここで A は頻度因子, Q は反応の活性化エネルギー, k はボルツマン恒数である。また K は規格化した復元曲線の初期勾配 $\lim_{f \rightarrow 0} (df/dt)$ でもある。Fig.7 に $\ln K$ 対 $1/T$ のアーレニウスプロットを示したが、これより復元の活性化エネルギーとして 136 kJ/mol を得た。この値は Cu 中 Fe の不純物拡散の活性化エネルギー 217 kJ/mol⁽⁷⁾ にくらべいじむしく小さかった。

なおここで得られた復元曲線は部分復元によるものであり、析出物の再固溶反応だけでなく残存析出物の成長および復元温度での新たな析出反応などの重畳したものと考えられる故、得られた活性化エネルギーは見掛け上のものである。

2. 考 察

本実験で得られた等温復元挙動のうち主な点をあげるとつぎの通りである。(1)同一時効条件下では、復元温度が高いほど復元量が増加する。(2)予備時効中の比抵抗低下量および復元温度が一定の条件下では、時効温度が低いほど復元量が多い。(3)それ以上では復元が観察されない臨界時効温度は観察されなかった。(4)復元曲線はほぼ1次反応速度式により記述される。(5)復元の繰り返しは幾回も可能でその減衰度も小さい。(6)時効温度一定の場合、時効時間が長くなるにつれて復元量は増大するが、やがては極大を経て減少する傾向がある。これらの一般的挙動は Cu-Cr, Cu-Ti, Cu-Co 合金のそれとよく似ている。

ところで本合金における通常の時効処理による析出物が、ほとんど擬安定相の γ -Fe 相であることは種々の実験手段からも確められている。また復元後の析出段階における析出物も同じく γ -Fe 相である。

ここで本合金の復元機構について論議する場合、とくに実験結果(3)などを考慮すれば、本合金のそれは擬安定相の固相線に沿っての再固溶反応でなく、復元温度においてそれ以上の大きさをもつ析出物が安定に成長しうる臨界粒子径 r^* の温度依存性により解釈するのが妥当と考える。事実前者の機構による場合、それ以上の温度では完全復元し従って復元量も一定となり、その後の析出過程では別の相が析出してきくような臨界復元温度が存在するはずであるが、そのような実験結果は得られていない。後者による場合、 r^* が温度の上昇とともに急激に増大することは古典的な核形成理論からも類推される。得られた実験結果はこの機構によりほぼ無理なく説明しうる。すなわち結果(1)および(2)は、復元および時効温度の差が大きいほど r^* の差も大きく、従って再固溶する析出物の量も増大するためと解される。結果(6)は時効時間の増加とともに r^* 以下の大きさをもつ析出物の量が増すために復元量が増加するものと解される。なお Fig.4 では 573 K-100 h 時効までしか示されていないが、さらに長時間時効になると Cu-Cr 合金系⁽¹⁾⁽²⁾と同様に成長による析出物の安定性の増加のためやがて復元量は減少するものと思われる。この結果は前者の機構では説明しにくい。

ところで III.1. でもふれたように、ここで得られた復元曲線は単一の析出物の再固溶反応でなく、残存析出物の成長および復元温度での新たな析出反応などの重畳したものと考えられる。そしてこれらの反応間には相関関係があり実際は極めて複雑であるが、これを無視すると定性的には次のように取り扱えられよう。析出物の再固溶反応は1次

反応速度式で記述するのは妥当と思われる故、再固溶による比抵抗増加量は

$$\Delta\rho_1 = A[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (4)$$

ここで A は r^* より小さい r をもつ全析出物が完全に再固溶した時の比抵抗増加量であり、 k_1 は速度定数、 t は復元時間である。

析出に伴う比抵抗減少量 $\Delta\rho_2$ は 2 つの寄与 $\Delta\rho_2'$ および $\Delta\rho_2''$ からなる。 $\Delta\rho_2'$ は母相中で新たに析出に伴う比抵抗減少量であり、 $\Delta\rho_2''$ は $t=0$ で r^* より大きい径をもつ析出物の成長に伴うものである。本合金の析出反応が核形成および成長型であるとする、前者は Avrami の式により記述でき、後者はこの式において核形成速度 $\forall I=0$ 、時間指数 $n=3/2$ (本合金の析出物は球状状) の特別の場合に対応する。

$$\begin{aligned} \therefore -\Delta\rho_2 &= -(\Delta\rho_2' + \Delta\rho_2'') \\ &= -B[1 - \exp(1 - k_2' \cdot t^n)] \\ &\quad - [C\{1 - \exp\{-k_2''(t + t_0)^{3/2}\}\} - \rho_0] \end{aligned} \quad (5)$$

ここで B, C, k_2', k_2'', n および t_0 は正の常数である。式 (5) の右辺第 2 項で t_0 を t に加算したが、 r^* より大きい径をもつ析出物の全成長時間は復元温度に換算すると $(t + t_0)$ に相当する。また ρ_0 は $t=0$ で $\Delta\rho_2''=0$ にするために附加された。

復元に伴う比抵抗変化は次式で示される。

$$\Delta\rho = \Delta\rho_1 - \Delta\rho_2 = \Delta\rho_1 - [\Delta\rho_2' + \Delta\rho_2''] \quad (6)$$

この曲線の種々の条件下での形は数値解析すればよいわけだが、ここでごく定性的に考えると、 $\Delta\rho_1 - \Delta\rho_2''$ は Fig. 8(b) に示されるように、条件によっては (その一つとして $\Delta\rho_2''$ が $t=0$ で変曲点をすぎているような場合)、途中一つの極大点をもって $(A - C + \rho_0)$ に漸近するか、また $(A - C + \rho_0)$ に漸近する単調増加関数となりうる場合も考えられる。 $\Delta\rho_2'$ は S 字形曲線であるので、模式的には (c) に示されるように $\Delta\rho$ はある時間 t において最大値をもつ曲線となることが予測される。しかしその形は各項の大小関係に依存し、予備時効がごく短時間の場合には $\Delta\rho_1$ の寄与が他より小のため復元が観察されない (事実 Cu-Cr⁽¹⁾⁽²⁾, Cu-Ti⁽³⁾ 系では確められている) こともありうる。また時効時間が長くなりすぎると、析出物の安定化のため $\Delta\rho_1$ の

寄与が減少しかえって復元量が低下することが考えられる。

復元の活性化エネルギーについて：ここで得られた復元の活性化エネルギーは Cu 中 Fe の不純物拡散のそれよりもいちじるしく小さかったが、前述したように復元曲線は単一の再固溶反応のみによるものとはいいがたく、従ってこの値は見掛け上のものであり立ち入った論議はできない。

しかし Al-Cu 合金においても、復元のごく初期の活性化エネルギーは 96 kJ/mol で Al 中 Cu の不純物拡散の活性化エネルギーの 125 kJ/mol よりも小さいという報告⁽⁸⁾ があり種々論議されている。本合金系においてこのような小さい復元の活性化エネルギーが得られた理由の 1 つとして、母相と整合な γ -Fe 粒子と空孔の間の結合力の存在が考えられるかも知れない。

IV. 冷間加工が復元挙動に及ぼす影響

1. 実験結果

(1) 焼入れおよび時効試料の冷間加工に伴う電気抵抗増加について

本実験中本合金の焼入れおよび時効試料を線引きした場合、極めて大きな比抵抗増加を伴うことを認めた。

Table 2(a) に Cu-2.46%Fe 合金の焼入れ試料を線引き加工した際の比抵抗増加を示した。これらの値 $0.63 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ (50%加工), $1.57 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ (80%加工) は、室温における塑性加工により導入された種々の格子欠陥のみでは説明できない桁数の増加量である。すなわち強加工により導入される転位密度は $N \approx 10^{12}/\text{cm}^2$ が大体の限度であり、また加工により導入される空孔濃度は 10^{-4} 程度でありこれによる比抵抗増加量は多くて $10^{-8} \Omega\text{cm}$ の程度である。比較のために (b) に純 Cu 焼鈍材の線引き加工による比抵抗増加量を示したが、上述の如くに 87.5% 加工の場合でも $0.04 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ に過ぎない。

Table 2(c) に種々の条件下において 2.46%Fe 合金試料を線引き加工した際の比抵抗増加についてまとめて示した。このように同一時効条件下では加工率の増加とともに比抵抗増加量は大きくなっている。また同一加工率の場合は、時効時間が長くなるにつれて比抵抗増加量は大きくなるが、やがてはピークを通過して減少する傾向がありそうである。本実験条件下での最大の比抵抗増加は 573 K-25 h 時効 + 80% 冷間加工の際に得られ $2.44 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ に達した。その増加率は加工前の残留抵抗値の 97.4%、時効による比抵抗減少量の 132% に達し、また加工時の比抵抗値は焼入れ値よりも $\approx 9\%$ 高かった。

(2) 冷間加工が復元挙動に及ぼす影響

溶体化試料を冷間加工後、時効 - 復元処理した際の比抵抗変化曲線と、無加工試料の同一条件下でのそれとの比較例を Fig. 9 および Fig. 10 に示した。

Fig. 8 Schematic diagram of the qualitative explanation of reversion curve.

Table 2 Electrical resistivity increase by drawing at room temperature of Cu-2.46%Fe alloy and annealed Cu.

(a) Cu-2.46%Fe alloy solution treated at 1273 K for 5 h
(b) annealed Cu
(c) Cu-2.46%Fe alloy aged at 573 K for various times

(a)

Specimen	Residual resistivity ($10^{-6} \Omega\text{cm}$)	Resistivity increment by drawing ($10^{-6} \Omega\text{cm}$)	Percentage increase in residual resistivity ($10^{-6} \Omega\text{cm}$)
As Q.	4.68		
As Q. +50% reduction	5.31	0.63	13.5
As Q.	4.89		
As Q. +80% reduction	6.46	1.57	32.1

(b)

Specimen	Resistivity ($10^{-6} \Omega\text{cm}$)	Increase in resistivity by drawing ($10^{-6} \Omega\text{cm}$)	Percentage increase in resistivity
annealed	1.69		
50% reduction	1.71	0.02	1.18
75% reduction	1.72	0.03	1.77
87.5% reduction	1.73	0.04	2.37

(c)

Experimental condition	Residual resistivity ($10^{-6} \Omega\text{cm}$)	Resistivity increase by drawing ($10^{-6} \Omega\text{cm}$)	Percentage increase in residual resistivity	$\Delta\rho_p/\Delta\rho_a^*(\%)$
573 K-15 h aging+50% reduction	4.13	0.86	26.3	58
573 K-15 h aging+80% reduction	4.53	1.41	45.2	96
573 K-25 h aging+50% reduction	4.77	1.02	27.2	50
573 K-25 h aging+80% reduction	5.08	2.44	97.4	132
573 K-50 h aging+80% reduction	4.65	1.80	63.2	89

* $\Delta\rho_p$: Increment of resistivity by drawing $\Delta\rho_a$: Decrement of resistivity during aging

Fig.9 Effect of cold working before aging on the amount of reversion at 823 K.

Fig.9 は 2.46%Fe 合金の 80% 線引試料と無加工試料を、573 K-25 h 時効 - 823 K 復元処理した際の比抵抗変化曲線である。溶体化試料を冷間加工した場合、Table 2(a) に示されるように大きな比抵抗値の増加が観察される。図に示されるように 823 K 復元の場合は、加工試料における時効中の析出促進(時効終了時の比抵抗値が加工材: $4.42 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ 、無加工材: $4.99 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ と加工材の方が低

Fig.10 Effect of cold working before aging on the amount of reversion at 973 K.

いことから伺える)にもかかわらず加工材の方が復元量が小さかった。

一方 Fig.10 に示すように、150 K 高い 973 K 復元の場合は加工材の方が無加工試料よりも復元量が大きくなる。しかし図は省略したが同じ 973 K 復元でも、時効時間の長い 573K-50 h 時効の場合には再び加工試料の復元量の方が無加工試料のそれよりも小さくなる。

Fig.11(a)に溶体化のままの試料を 573 K-25 h 時効後

Fig.11 (a) Electrical resistivity change during reversion at 973 K after aging (Cu-2.46%Fe alloy). (b) Effect of cold working after aging on the reversion behaviour shown in (a).

973 K で復元した際の比抵抗変化を ρ/ρ_0 (ρ_0 : 焼入れ比抵抗値) の比で示した。Fig.11(b)に同じ時効処理後それぞれ 50% および 80% の線引加工を加え、さらに同じく 973 K 加熱を行なった際の比抵抗変化を ρ/ρ_0 で示した。図および Table 2(c)にも示されるように、時効試料をとくに強加工した場合には極めて大きな比抵抗増加を伴い、80% 加工後の比抵抗値は焼入れ値よりもかなり高い値が得られたことは注目される。またその後の 973 K 加熱によりいずれの加工度でも、無加工試料と異なり復元による比抵抗増加は

Fig.12 Effect of cold working on the reversion of quenching clusters in Cu-0.52%Fe alloy.

観察されず比抵抗値は低下するのみであった。そしてとくに 80% 加工の場合その初期減少速度は急激であった。

これと類似した結果は、Fig.12 に示す 0.52%Fe 合金の 873 K 等温時効初期の焼入れクラスターの復元の場合にも観察される。20% 線引材の場合はまだ僅かに復元による比抵抗増加が観察されるが、80% 線引材になると比抵抗値は低下するのみであった。

2. 考 察

実験結果 (1)

Table 2 に示された本合金の焼入れおよび時効試料の異常ともいえる大きな比抵抗増加は、前述のように加工により導入された種々の格子欠陥の寄与のみでは説明できない桁数であり、焼入れクラスターおよび析出 γ -Fe 整合粒子と転位間のなんらかの相互作用を考えざるを得ない。この現象については Boltax⁽⁹⁾も報告しており、彼はその主な理由として整合析出粒子を転位が切断することにより、伝導電子の異常散乱をおこす臨界径程度まで微細化されるためであると考えている。しかし後述するように(2)に示された実験結果なども考慮すると、析出粒子は微細化されるのみならず、その一部は再固溶する可能性が強いと考えられる。

実験結果 (2)

Fig.9 によれば、溶体化後の強加工による時効処理中の析出促進にもかかわらず、加工試料の 823 K での復元量は無加工試料のそれに比し極めて小さい。この結果は、加工試料の場合冷間加工により導入された多数の転位線その他の格子欠陥上への不均一析出のため析出物が熱的に安定であり、823 K 程度の復元温度では再固溶しにくいことを示している。

一方 Fig.10 に示されるように、973 K 復元の場合には逆に加工試料の復元量の方が多くなる。この結果は、復元温度がさらに 150 K 高くなるために、無加工試料よりも量的に多い加工試料の不均一析出物も不安定となり復元し易くなることによると考えられる。さらに 50 h 時効の場合再びその復元量は逆転するが、これも無加工試料の場合にはなお時効時間の増加とともに析出量が増大しその結果復元量も増すのに対し、加工試料では急激な成長のため析出物の熱的安定性を増し復元量が減ずるためと解される。

これに対し Fig.11(b) に示されるように、同じ 573 K-25 h 時効条件でも時効後に線引加工を加えた場合には、加工により極めて大きな比抵抗増加を伴うとともに、その後の 973 K 加熱によっても復元が観察されない。

このように復元に伴う比抵抗増加が観察されない理由として次のことが考えられる。(1)微細化された析出粒子(安定相の α -Fe 粒子)は熱的に極めて安定で復元しない。(2)微細化 α -Fe 粒子は復元するが、加工による復元加熱中の析出促進効果によりその比抵抗増加が打消されて、見掛け上復元が観察されない。(3)加工により析出粒子は微

細化されるのみならずかなりの粒子が再固溶する。従ってその後の復元加熱中急激な析出に伴う比抵抗減少がおこる。

(1)については、Fig.10 に示されるように溶体化後冷間加工した試料におけるかなり安定な析出物も、973 K ではかえって無加工試料よりも多量に復元すること、さらに同一時効処理の 573 K-25 h 加熱の中間に冷間加工をはさみ析出粒子を一旦 α -Fe 化した後成長させた場合でも復元による比抵抗増加が観察される実験結果をえていることから、(1)の可能性は小さい。(2)の可能性はかなりあるが、析出物が単に微細化されるのみであれば、微小析出物の復元による比抵抗増加による寄与はかなり大きくなることも考えられる。また本実験における焼入れ速度はそう大ではなかったが、Fig.11(b) に示される 80%加工後の比抵抗値が焼入れ直後の比抵抗値よりもかなり高くなる実験結果が、析出粒子の微細化だけで説明されなければならない。

本合金では他の GP 形成系合金におけるような等温時効中の比抵抗増加現象は観察されないこと、また銅中への Fe 固溶による比抵抗増加の寄与が大きいことなどを併せ考えると、本合金の焼入れクラスターおよび初期析出物は強加工により微細化されるのみならず再固溶する可能性が強い。

最近の Ron⁽¹⁰⁾、Hornstein および Ron⁽¹¹⁾⁽¹²⁾らのメスバウアー測定による実験結果もこの推定を支持するものと思われる。

V. 総 括

本研究では Cu-2.46%Fe 合金の等温復元過程、冷間加工が等温復元に及ぼす影響、さらに焼入れおよび時効試料を冷間加工した際の異常ともいえる比抵抗増加について追索した。

得られた結果をまとめるとつぎの通りである。

(1) 一定時効条件下では復元温度の高いほど、また時効による比抵抗減少量および復元温度を一定とした場合は予備時効温度が低いほど復元量は増加した。さらに時効温度一定の場合は時効時間の延長とともに復元量は増加する。

(2) それ以上では復元が観察されなくなる臨界時効温度は存在しなかった。

(3) 復元の繰り返しは幾回も可能であり、その減衰度も小さかった。

(4) 本合金の復元過程は 1 次反応速度式により記述され、復元の活性化エネルギーとして 136 kJ/mol を得た。この値は銅中 Fe の不純物拡散のそれに比しいちじるしく小さかった。

(5) 溶体化試料を線引き後 573 K-25 h 時効し 823 K で復元した際の復元量は、無加工試料のそれに比し小さかった。これに反しより高い 923 K 復元の場合はその復元量が逆転した。さらに線引き加工を時効処理の後に加えた場合には、923 K 復元で復元による比抵抗増加は観察されなかった。

(6) 本合金の焼入れおよび時効試料を冷間加工した場合、異常に大きい比抵抗増加が観察された。その理由として析出粒子の微細化のみならず、その一部は再固溶する可能性があると考えられた。

文 献

- (1) 西川精一、長田和雄、小林繁美：日本金属学会誌，**30**(1966)，760.
- (2) K.Nagata and S.Nishikawa : Rept.of the Inst. of Ind. Sci.Univ.of Tokyo, **24**(1975)，No.3.
- (3) 長田和雄、梅津 清、西川精一：日本金属学会誌，**34**(1970)，1253.
- (4) S.Nishikawa and K.Nagata : Trans. JIM, **17**(1976)，277.
- (5) S.Nishikawa and K.Nagata : Rept.of the Inst. of Ind.Sci.Univ.of Tokyo, **27**(1979)，No.6.
- (6) V.Schumacher : Z.Metallk., **50**(1959)，81.
- (7) C.A.Mackliet : Phys.Rev., **109**(1958)，1964.
- (8) H.Shimizu and H.Kimura : Mater.Sci.Eng., **5**(1969)，127.
- (9) A. Boltax : Trans. Met. Soc. AIME, **224**(1962)，281.
- (10) M.Ron: International Atomic Energy Agency, Vienna IAEA-SM-759/8, 531.
- (11) F.Hornstein and M.Ron : Proc. Inst. Conf. on Applications of the Mössbauer Effect, Ayeleth Hashacher, Israel, (1972).
- (12) F.Hornstein and M.Ron : Acta Met., **22**(1974)，1537.