Cu-Cr 合金の時効硬化挙動に及ぼす錫添加の効果

上 城 太 一* 福 富 洋 志*
荻 野 聡** 清 水 寿 一***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 6 (1987), pp. 569-576

Effect of Tin Addition on Age Hardening Kinetics in Cu-Cr Alloy

Taichi Kamijo*, Hiroshi Fukutomi*, Satoshi Ogino**
and Toshikazu Shimizu***

It has so far been reported that an addition of a small amount of tin makes it possible to omit the solution treatment for the aging of Cu-Cr alloy; i. e. the aging of Cu-Cr-Sn alloy water sprayed after hot rolling causes an increase in hardness comparable with the normal heat treatment. In the present work the effect of 0.16 mass% Sn addition on the age hardening kinetics in a Cu-0.6 mass% Cr alloy was studied using a heat treatment keeping specimens at 1123 K at different exposure times, so as to vary the solute chromium content prior to the aging.

Under a low supersaturated condition nucleation of homogeneous precipitation hardly occurred by aging at 723 K. While, the precipitation of chromium took place on the surface of the dispersed particles formed during hot-rolling, scarcely resulting in any increase in hardness. When the alloy was aged after cold-rolling at the same temperature, a noticeable increase in hardness was observed in the alloy containing tin by inhomogeneous precipitation on dislocations. The contribution to age hardening of work hardening due to the retained deformed matrix was clearly seen. The greater the amount of chromium content dissolved in the matrix after hot-rolling, the higher the increase in hardness after the aging. Retardation of recovery and recrystallization, which greatly affects age hardening, was attributed to the pinning effect of fine precipitates on climbing of dislocations. The addition of a small amount of tin not only retarded the precipitation of chromium occurring during hot-rolling, but also prevented the recovery process by means of segregation of tin to dislocations. Thus, the addition of tin to Cu-Cr alloy contributed simultaneously to the increase in precipitation hardening and improvement of heat resistance.

(Received November 5, 1986)

Keywords: copper-chromium-tin alloy, age hardening, homogeneous nucleation, retained work hardening, precipitation of chromium particles, texture

I. 緒 言

銅-クロム合金は、クロムを時効析出させることによって高導電率と高強度を同時に達成できる、優れた析出硬化型の合金である⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。しかし、Crを微細に析出させ高強度を得るためには高温での溶体化処理が必要であり、リードフレーム材のような薄板を製造することは、工業的には困難であった。最近石田ら⁽⁵⁾は、Cu-Cr合金に錫を少量添加すると、溶体化処理が簡略化できることを見出した。すなわち、Cu-Cr-Sn合金では、熱間圧延後急冷するこ

とにより時効前に溶体化処理を行なった場合と同様な強度が得られ、リードフレーム材としての優れた特性を示す薄板を製造できることがわかった。しかし、Snの添加がどのような役割りを果たしているかは明らかではなかった。

Cu-Cr合金の析出挙動を示すTTT曲線は、約1070 Kと770 Kに2つのノーズを有するε型であることが知られている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。低温側のノーズ付近では均一に分散した多数の微細な析出物が形成され、硬度の上昇に大きく寄与するのに対し、高温側のノーズ付近では不均一に粗大な析出物を生じ、硬度の上昇は見られないことが報告されている。著者ら⁽⁸⁾は、少量のSnを添加すると熱延後の溶体化処理

* 横浜国立大学工学部 (Faculty of Engineering, Yokohama National University, Yokohama)

** 横浜国立大学大学院生、現在：三菱電機株式会社 (Graduate Student, Yokohama National University, Yokohama. Present address: Mitsubishi Electric Corporation, Kakogawa)

*** 住友金属鉱山株式会社中央研究所 (Central Research Laboratory, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Ichikawa)

を省いても高い硬度が得られる現象は、Snの添加により熱延中のCrの析出が抑制され、母相中に多く残留していたCrが時効処理の際に析出硬化を起こすためであろうと考えた。そしてCu-Cr-Sn合金のTTT曲線を定め、Cu-Cr合金の析出挙動と比較した。その結果、低温側では析出の潜伏期にほとんど変化が見られないが、高温側ではSnの添加によりCrの析出が遅れることが確認された。

Cu-Cr合金の時効硬化挙動に及ぼすSn添加の効果は、最終時効処理前に母相中に固溶しているCr量を高めるという間接的效果と、時効現象に及ぼす直接的効果に分けられる。熱延中の温度低下によって生ずるCrの溶解度の減少は、Crの固溶量を減少させる。しかし、SnがTTT線図の高温側ノーズを長時間側へずらすことから、Snを添加した場合には熱延終了時に過飽和のCrが母相中に固溶している可能性が高い。それゆえ、Cu-Cr合金の時効硬化挙動に及ぼすSn添加の効果を解明するには、過飽和に固溶したCrが時効後の硬度上昇をいかに高めるか、ならびにSnの直接的効果がそれにどのように重畳するかを明らかにすることが必要である。そのためには、固溶量の異なるCu-Cr合金とCu-Cr-Sn合金の時効挙動を比較しなければならない。本研究では、Snを添加したCu-Cr合金としない合金を、熱延の温度でありかつ高温側析出の速い1123 K付近に保持した塩浴中に種々の時間保持して、母相中に溶けているCr量の異なる各種試料を作成する。

そのような試料に時効処理を施せば、固溶Cr量の違いによるCrの析出形態と析出粒子の数の変化がもたらす硬度の上昇率の変化ならびに組織変化に対する抵抗の相違等を明らかにできるであろう。リードフレーム材の製造工程では、熱延急冷後冷延が行なわれる。それゆえ、時効後の硬さには、Crの析出による硬化とともに加工組織の残留による加工硬化の寄与がある。したがって、Snの添加は固溶Cr量の増加のみならず、冷延組織、回復と再結晶の挙動等に影響を及ぼすことによって、時効後の硬さを増加させているものと考えられる。そのような観点から、本研究では硬さと導電率の測定以外に微視的組織と集合組織の変化についても詳細に調べ、Cu-Cr合金にSnを添加すると、なぜ溶体化処理を省いても時効後に高い硬度が得られるかを明確にする。

II. 試料の作成と実験方法

1. 試 料

電気銅、Cu-10 mass%Cr母合金と粒状錫を用い、フラックス被覆下の大気溶解によって組成の異なる3種の合金を溶製した。マイクロアナライザー分析によるその組成をTable 1に示す。

鋳塊を面削後熱延と面削を行い、10 mmから84%の冷延を施して得た1.6 mm板から、15 mm×15 mmに切り出して試料とした。1223 K-3.6 ksの溶体化処理を行ない、

Table 1 Composition of Alloys.

Alloy No.	1	2	3
Cr Content(mass%)	0.60	0.60	—
Sn Content(mass%)	—	0.16	1.0

種々の温度に保持した塩浴中に焼入れて恒温変態させた後、導電率の変化を測定し、TTT線図を作成した。それにより高温側ノーズが1123 K付近にあることを確かめた。溶体化処理後固溶Cr量を変化させるために、1123 Kに保った塩浴中に60 s, 300 s, 1.8 ks, 10.8 ksの各時間保持する恒温保持処理を行ない、水中に焼入れた。

熱処理を施した試料は0.26 mmと0.10 mmまでそれぞれ84%と94%の冷延を行なった。後者は圧延集合組織決定、再結晶温度の測定、組織観察等に供した。恒温保持処理を行なった試料および引き続いて84%の冷延を行なった各試料について、主に723 K-3.6 ksの時効処理を行ない硬さを測定した。

2. 実 験 方 法

導電率と硬さの測定は、誘電型導電率測定器およびマイクロビッカース硬度計を用いて行なった。溶体化処理および恒温保持処理を行なった試料におけるCrの分散状態の観察は、光学顕微鏡と走査電子顕微鏡にて行ない、同一視野でのマイクロアナライザーによる面分析でCrの特性X線像を撮り、析出物を同定した。冷延状態および時効後の転位組織の透過電顕観察のための薄膜試料は、Struers社の電解液D2を用いてジェットポリッシング法で作成した。

外に加熱温度673 K, 758 K, 773 Kおよび加熱時間600 s, 1.8 ks, 7.2 ksの試料も作成した。

0.16 mass%のSnの添加が、Cu-Cr合金の積層欠陥エネルギーをどの程度低下させるか調べるために、Decker-Asp-Harker法⁽⁹⁾とSchulzの反射法⁽¹⁰⁾を用いて圧延集合組織の(111)極点図を作成した。銅型と黄銅型の集合組織の特徴を示す極点図上の特定位置間の強度比を測定し、これをパラメーターとして積層欠陥エネルギーの変化を評価した。またSnの添加による再結晶温度の変化は、X線ピンホール写真によって調べた。写真撮影の際には、試料を1次X線に垂直な位置から、圧延方向のまわりに25°だけ傾けた。加工組織はばやけた濃淡を有するデバイリングを形成し、再結晶粒はスポッティな黒化となる。それゆえ、斑点の出現から再結晶の開始が、そしてディフューズした黒化の消失から再結晶の完了がそれぞれわかる。同時に立方体方位粒の形成にも注目した。

III. 実験結果、および考察

1. 高温における析出

合金1と2のTTT線図を50%IACSにおいて比較すると、両者の曲線の形は類似し、高温側ノーズはいずれも

1100 K 付近にあるが, Sn を含む合金 2 の曲線の方がわずかに長時間側に位置していた. それゆえ, Sn の添加による析出の遅滞は 0.53 mass% Sn を含む前論文⁽⁸⁾の試料よりは小さかった. 両合金は 1223 K-3.6 ks の溶体化処理状態においても, 未溶解の分散粒子を多数含んでいた. 1123 K の恒温保持処理を行なうと, 合金 1 では 60 s で分散粒子の数が増した. 300 s 以上になると, 分散粒子は両合金ともその数が非常に多くなった. Fig.1 は 300 s 間保持した合金 1 の走査電顕像である. Sn を添加していない合金 1 では微細な粒子が粒内だけでなく粒界に沿って多数析出している. これらすべての析出粒子は Cr の特性 X 線による X 線像との対比から, Cr 主体であることがわかった. 1223 K-3.6 ks の加熱では完全には溶体化しておらず, 写真による Cr の析出状態の比較と判定には不確かさはあるが, 導電率の変化の結果と併せ考えると, Sn の添加は熱延温度での Cr の析出を遅滞させるといえる.

添加 Sn 量が 1123 K における空孔濃度より遥かに多いにもかかわらず, Sn の効果が添加量に依存していたこと, ならびに 773 K 付近における低温析出の潜伏期には Sn 添加の影響が見られないことの 2 つの理由から, 溶媒の Cu より少し原子半径の大きな Sn 原子が空孔と結合して, Cr

の拡散を抑制しているとは考えられない. Sn は粒界や転位に偏析すると予想されるので, Sn による熱延中の Cr の析出の抑制作用は, Sn の偏析によって不均一核生成のサイトが減少することに起因すると考えられる.

2. 時効析出による硬度変化

1123 K において恒温保持処理を施した試料, 処理後直接 723 K-3.6 ks の時効処理を行なった試料, 恒温保持処理後冷延した試料, ならびに恒温処理・冷延後更に時効を行なった試料の硬さの変化を恒温保持処理時間の関数として Fig.2 に示す. 恒温処理状態の硬さは, 60 s から 10.8 ks の範囲では処理時間によらず, ビッカース硬さ H_v 約 60 で一定である. すなわち熱延温度で析出する Cr は硬度の上昇に寄与しない. 合金 2 の方が少し硬いのは Sn の固溶体硬化によると解される. 恒温処理後直接時効した場合には, 処理時間 60 s の試料では, 両合金とも硬さが H_v 100 以上になった. この結果は, Sn の添加がこの合金の熱延後の焼入感受性に影響を及ぼさないことを示唆している. 処理時間が 1.8 ks 以上になると, Sn を含む試料も硬さが時効前よりも却って低くなっている. これは Cr が時効中に析出し地の Cr 量が減少したためであろう. また時効による新たな析出物の形成はなく, Cr は時効前から分散している Cr 粒子上に析出したものと考えられる. なお, 0.85 mass%Cr, 0.53 mass%Sn の合金を用いた以前の研究結果⁽¹¹⁾では, 恒温処理時間 300 s の場合には, Sn 添加合金の方が硬さが H_v 30 近く高くなったが, 今回の結果では Sn の有無による違いは, 60 s の試料と同様 H_v 10 程

Fig.1 SEM photograph(A) and CrK α X-ray image(B) of alloy 1 after 300 s exposure at 1123 K.

Fig.2 Variations in hardness with exposure time at 1123 K of alloy 1 and 2 after various thermal and mechanical treatments.

度で小さい。これは Sn 添加の効果が Sn 量に依存することを示唆している。

冷延後 723 K-3.6 ks の時効を行なった場合には、恒温保持処理 60 s の試料では合金 1, 2 も硬さが H_v 150 もあり、直接時効した試料および冷延状態の硬さ H_v 135 より更に上昇している。恒温保持処理時間が長くなると、Sn を含む合金 2 はゆるやかに、合金 1 は初め急激に硬さが低下する。そして 10.8 ks では両合金の硬さはそれぞれ H_v 125 と H_v 85 まで低下している。前者の H_v 125 は、60 s の恒温処理後直接時効した試料の硬さ H_v 110 よりなお高い。それゆえ合金 2 の硬さには、加工硬化の寄与があると予想される。

冷延状態の試料の TEM 観察から、加工組織には Sn 添加の影響が見られないこと、ならびに圧下率が 84% から 94% に増加すると、セル構造が発達することがわかった。5 分の恒温処理後冷延と時効を行なった試料の TEM 写真の 1 例を Fig.3 に示す。視野による相違が大きいが、Sn を添加していない合金 1 では回復、すなわち、転位の再配列と合体による転位密度の減少が進み、転位密度の高い領域が減っている。転位密度の低い領域には焼純双晶とみられる直線的境界とコントラストが存在していることから、この試料では再結晶が進んでいるといえる。そして再結晶

した領域には、微細な析出物が一面に分散している。一方 Sn を添加した合金 2 では、加工組織が殆ど回復しておらず、転位密度が高い。そのため析出物の存在は明確ではない。

以上の観察から、300 s の恒温処理、冷延および時効を施した合金が、 H_v 約 110 と直接時効した場合よりビッカース硬さで 40 以上硬いのは、加工組織の残留の寄与に加え、恒温処理後残留していた Cr が、転位線に微細に析出したためと考えられる。同様に 10.8 ks の恒温処理を行なった合金 1 が、中間に冷延を入れることによって硬さが H_v で 35 上昇したのも、転位線への Cr の析出が寄与していると解される。長時間の恒温保持処理を行なえば、過飽和の Cr は全部析出してしまうが、その温度での溶解度分の Cr は固溶している。これを急冷後直接時効した場合は、時効温度での過飽和度が小さいから、Cr 析出の均一核生成は困難である⁽¹²⁾。そのため Cr が分散している Cr 粒子上に析出してしまえば、硬さの増加は見られない。しかし、時効前に冷延すれば、転位線が不均一核生成のサイトを提供する上、加工による溶解度の減少も期待できるので、微細な析出物が形成され、硬さが増加すると考えられる。

一方 Sn を添加した合金を冷延後時効した場合には、長時間の恒温処理を行なった試料においても、その硬さは殆ど恒温処理を行わずに直接時効した試料の硬さより高くなっている。これは転位線への不均一析出に加え、回復せずに残留している転位に起因する、加工硬化の残留成分の寄与が大きいためであろう。723 K における時効時間を 2 倍の 7.2 ks にした場合には、硬さの変化は Fig.2 と同様であり、半分の 1.8 ks にした場合には硬さが全体として高くなった。硬度の増加は加工組織の回復と再結晶が進んでいないためであり、硬度変化の挙動には、時効時間の短縮による本質的相違はないと考えられる。

恒温保持処理と冷延後の 723 K での時効中に起こる硬さの変化は、回復と再結晶による軟化と、Cr の析出による硬化が重なるため複雑である。この硬さの変化挙動を、時効時間の関数として、各合金試料について表わした結果を Fig.4 に示す。恒温処理 60 s の試料は、時効時間 3.6 ks まで硬さが増加し続けている。これは明らかに、微細な Cr の析出のためであろう。また Sn を添加していない合金も軟化しないのは、多数の析出物が転位の上昇運動を抑え、加工組織の回復と再結晶を抑制するからであろう。すなわち、微細な Cr 粒子の析出は、材料の耐熱性を改善する。300 s 以上の恒温保持を行なった合金 1 は、加熱時間が長くなるにつれて軟化しており、析出硬化より、回復と再結晶による軟化の寄与の方が大きいことを示している。保持時間の長い試料ほどその傾向が顕著である。これは析出硬化量だけでなく、回復の抑制作用も析出した Cr 粒子数に依存することを示唆している。時効前の固溶 Cr 量の減少に伴い両者がいずれも小さくなるからである。それゆえ、時効後の高い硬度の達成と耐熱性の改善には、できるだけ

Fig.3 TEM photographs of alloys cold-rolled 84% and aged 3.6 ks at 723 K. (a) Alloy 1 and (B) alloy 2

多くの Cr を熱延後母相中に固溶させておき、時効時に微細に析出させることが必要である。

時効温度を 758 K に高めた場合の加熱時間に対する硬さの変化を Fig.5 に示す。恒温処理 60 s の試料だけが時

Fig.4 Variations in hardness with aging time at 723 K of alloy 1 and 2 cold-rolled 84% after different time exposure at 1123 K.

Fig.5 Variations in hardness with aging time at 758 K of alloy 1 and 2 cold-rolled 84% after different time exposure at 1123 K.

効時間 600 s の場合に、723 K で時効した試料と同様の高い硬度を得ている。しかし時効時間が長くなるにつれて軟化し、3.6 ks では恒温処理時間の長い試料と変わらない硬さになってしまっている。恒温処理時間が 300 s 以上の試料では、600 s の時効で H_v 90 前後にまで軟化し、それ以上時効時間が増しても硬さにはあまり変化が見られない。時効温度を 773 K にした場合にも同様の結果が得られた。このように短時間の時効では硬化しても、その後は却て軟化の傾向が見られるのは、時効温度が高くなると析出が短時間で完了し同時に凝集が進むので、析出物が細かく分散した状態は得られ難いからであろう。このように時効温度が高いと硬化は速やかに始まるが、十分硬化する前に軟化する現象は、しばしば観察される時効挙動である。時効中に析出物の凝集が急速に進むだけでなく、それに伴って加工組織の回復と再結晶も短時間に進行するから、時効温度が 773 K 近くまで上昇すると、時効処理による高い硬度は得られなくなる。なお時効温度 758 K および 773 K の場合には、恒温処理 300 s 以上の試料に対する Sn 添加の効果は殆ど見られない。

3. 積層欠陥エネルギーおよび回復に及ぼす Sn の影響

84% と 94% 圧延した合金 1, 2, 3 の圧延集合組織の (111) 極点図を描いたが、いずれも純銅のそれに非常に類似しており、黄銅型への遷移は認められなかった。したがって Sn の添加による積層欠陥エネルギーの低下はほとんどないものと考えられる。Fig.6 に 1 例として合金 2 を 94% 冷延した板の (111) 極点図を示す。純銅の圧延集合組織は

Fig.6 (111) pole figure for the rolling texture of alloy 2 cold-rolled 84%. A, B, C, and D are the typical high intensity areas showing texture transition from Cu type to brass type.

(011)[$\bar{2}11$] から (123)[$\bar{2}11$] に近い方位を経て (112)[$\bar{1}11$] に至るほぼ同じ強さの方位分散を有する。一方 7-3 黄銅の圧延集合組織は、板面に (111) 面が平行に配列した方位成分も持っているが、その主成分は (011)[$\bar{2}11$] から (011)[$\bar{3}11$] へ向かう方位分散によって大略記述できる。Fig. 4 の A 点には (112)[$\bar{1}11$] 方位の 4 つの (111) 極の 1 つが存在する。(011)[$\bar{2}11$] 方位の 4 つの (111) 極のうち 2 つは外周上の B と C にある。また銅型では TD 近傍の集積ピークは、C から中心に向かって 10° 程度入った D にある。このような関係から A, B, C, D における集積の高さを a, b, c, d とし、 $b/a, b/c, d/c$ の 3 つの強度比を、集合組織の銅型から黄銅型への遷移の目安として選んだ。Table 2 に各試料の (111) 極点図より求めた測定結果を示す。これら強度比は両タイプの集合組織でそれぞれ特有の値を有するので、Cr と Sn の添加により集合組織に黄銅型への遷移が起こればこれらの比が変化する。これが積層欠陥エネルギーの変化と直線関係があると仮定すれば、Sn の添加による積層欠陥エネルギーの変化が定性的に評価できる。Sn を 1.0 mass% 添加した合金 3 で、積層欠陥エネルギーの減少は 10% 程度であると見られる。合金 2 ではそれより遥かに小さく、合金 1 ではほとんど変化が認められない。

積層欠陥エネルギーが小さくなり、拡張転位の幅が広がれば、転位の上昇運動が阻害される。しかし、Sn の添加による積層欠陥エネルギーの低下は極めて僅かであっても、Sn が積層欠陥に偏析するか、コトレル雰囲気を作って転位自身に偏析すれば、転位の上昇には溶質のドラッグを伴うので、その分だけ加工組織の回復が遅れ、その結果再結晶核の生成も遅滞する。そして再結晶温度が上昇すると考えられる。このようにして Sn の添加は Cu-Cr 合金の耐熱性を改善する。

Table 2 Changes in rolling texture by the addition of alloy elements.

Alloy No.	1	2	3	pure Cu	7-3 Brass
Rolling Reduction	94%				
b/a	2.3	2.5	2.7	2.3	6.7
a/c	1.2	1.2	1.2	1.2	0.2
b/c	2.5	2.0	2.1	2.6	0.5

Alloy No.	1	2	3	pure Cu
Rolling Reduction	84%			
b/a	2.0	2.3	2.5	2.2
a/c	1.3	1.2	1.2	1.3
b/c	2.5	2.7	2.1	2.4

4. 再結晶温度と再結晶集合組織

X 線ピンホール写真を撮り、再結晶温度と再結晶集合組織を評価した。94% の冷延後 723 K にて 600 s 焼鈍した純銅の再結晶状態の写真を Fig. 7 に示す。試料は 1 次

Fig. 7 X-ray pin hole photograph of copper cold-rolled 94% and annealed 600 s at 723 K.

X 線に垂直な位置から上下方向に平行な圧延方向のまわりに 200 回折線のブラッグの角 25° だけ、X 線源から見て右側が手前に来るように回転した。それゆえ、200 デバイリングの右横、および 111 リングの左側にある 1 対の黒化は、いずれも (001)[100] 方位の再結晶粒からの回折線によるものである。すなわち、圧下率 94% の純銅板は鮮鋭な立方体集合組織を有するといえる。圧下率 84% の試料では、立方体方位の黒化はあるが、小さな斑点がデバイリングに沿って広く分散しており、ランダム方位粒(ディフラクトメーターを用いて極点図を描けば指数付けができるかもしれないが、(001)[100] の双晶(122)[$\bar{2}12$] でも、圧延集合組織が残留したように見える方位成分でもない方位分散の大きな再結晶粒)が多く見られた。

10.8 ks と 300 s の恒温処理後 84% の冷延を行ない、それぞれ 723 K-3.6 ks の加熱を行なった合金 1 と 2 のピンホール写真を Fig. 8 と 9 に示す。10.8 ks の恒温処理を行なった合金 1 では大部分再結晶しているのに対し、合金 2 では再結晶粒が出現し始めた状態である。恒温処理 300 s の場合には、合金 1 にも加工組織が相当量残留している。合金 2 は再結晶の極く初期である。この結果は Fig. 3 に示した TEM 写真とよく対応している。ピンホール写真の方が試料の広範囲に関する情報を提供するが、再結晶率を定量的にピンホール写真から評価することは困難である。再結晶粒の方位はほぼランダムで立方体方位の集積はない。一般に再結晶前に微細な析出物が形成されると、大角粒界の移動が妨げられるため、オリエンテッドグロース⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾による再結晶集合組織の発達は抑制される。ピンホール写真に見られるランダム方位の再結晶粒が“*in situ*”⁽¹⁵⁾的に形成されたとは思えない。というのは、加工組織の強い

Fig.8 X-ray pin hole photographs of alloy 1 cold-rolled 84% after 10.8 ks (A) and 300 s (B) exposures at 1123 K and aged 3.6 ks at 723 K.

Fig.9 X-ray pin hole photographs of alloy 2 cold-rolled 84% after 10.8 ks (A) and 300 s (B) exposures at 1123 K and aged 3.6 ks at 723 K.

黒化の集積があったデバイリングの領域に、再結晶粒からの斑点が高い密度で存在してはいないからである。

300 s の恒温処理後 94% 冷延し種々の温度で 3.6 ks 加熱した場合には、合金 1 では 673 K で極く僅か再結晶粒が現われ、723 K で大部分再結晶し、758 K では完全に再結晶していた。一方合金 2 は 673 K では再結晶せず、723 K で再結晶粒が相当形成され、758 K では大部分再結晶した。このように圧下率が増すと再結晶が促進されるが、Sn の添加が再結晶を抑制する点では 84% 冷延の場合と同様である。なお圧下率 94% の試料を 758 K で再結晶させた場合には、両合金とも立方体方位に弱い集積がみられた。

Sn を 1 mass% 添加した合金 3 を同様に 1123 K に 300 s 間保持した後 94% 冷延し、673 K-3.6 ks の焼鈍を行った試料は完全に再結晶していた。これから、Sn 単独添加による回復と再結晶の抑制効果はあまり大きくないことがわかった。それゆえ、Sn を少量添加した Cu-Cr-Sn 合金が再結晶し難いのは、転位線に微細に析出した Cr によるピンニング作用と、偏析した Sn のドラッグ作用の相乗効果によると解される。したがって、Sn を添加すると Cu-Cr 合金が熱延後溶体化処理を施さなくても時効処理によって高い硬度が得られるのは、2 種の硬化機構の重畳によると考えられる。すなわち、熱延の際に析出せずよ

り多くマトリックス中に固溶していた Cr の転位線への微細な不均一析出による硬化量の増大, ならびに冷延の際に導入された転位の密度の, 焼戻しによる低下に対する抑制作用に基づく残留加工硬化の寄与の増加, の両者の重畳に起因すると考えられる。

IV. 総 括

Cu-Cr 合金の時効硬化機構ならびに硬化特性に及ぼす Sn 添加の効果について調べ, 以下のことが明らかになった。

(1) Sn の添加は熱延中に生ずる Cr の析出を抑制する。Sn の添加による Cr 析出の抑制効果は, Sn が粒界や転位線に偏析して, Cr の析出の不均一核生成を困難にすることにあると思われる。

(2) 熱延後の 723 K-3.6 ks の時効により, 熱延温度での平衡 Cr 量より多くの Cr を過飽和に時効前に固溶している場合には, 硬度が上昇するが, 過飽和度が小さくなると時効硬化が見られなくなる。熱延後冷延せずに時効した場合硬度の増加が少ないのは, Cr が既存の Cr 粒子上に主として析出することに起因する。これは時効温度での Cr の過飽和度が小さいと, 新たな析出の均一核生成が困難であるからである。

(3) 時効前に冷延を行なった場合には, 冷延により導入された転位が不均一核生成のサイトを提供するので, 微細な析出物が多数形成される。時効処理の際には同時に, 回復と再結晶が起こる。転位線上の微細な Cr 粒子は, 時効による硬度の大きな上昇に寄与するだけでなく, 転位の上昇運動をピンニングして回復と再結晶を遅滞させ, 耐熱性を改善する。それゆえ, 冷延後の 723 K-3.6 ks の時効によって得られる著しく高い硬度は, 過飽和 Cr による析出硬化と残留加工硬化成分の重畳したものであると考えられる。Cr の析出による硬度の上昇は熱延後の固溶 Cr 量に依存し, これが大きいほど大きい。

(4) 時効温度を 723 K から 758 K または 773 K まで高めると, 固溶 Cr 量が特に多い場合を除き, 硬さが冷延せずに時効した時の硬度までも上昇せず, 時効時間の増加に伴う軟化が速い。これは時効温度が高いと, 微細な析出物が多数形成される前に析出物の凝集が起こるためである。

同時に析出物の回復と再結晶に対する抑制効果が減少し, 硬度上昇への残留加工硬化の寄与も従って小さくなる。

(5) 少量の Sn を添加すると, (1) で述べたような現象により, 熱延後に固溶している Cr 量が増し, それだけ時効後の硬度上昇が著しくなる。再結晶温度が上昇し, 耐熱性が改善される。Sn の添加による積層欠陥エネルギーの減少は極めて僅かであり, 2 元系 Cu-Sn 合金の再結晶温度は Cu-Cr 合金に比して低い。したがって, Sn の添加による回復と再結晶の遅滞は, 転位に偏析する Sn のドラッキングと, 転位線上に析出した微細な Cr 粒子のピンニングの相乗作用によって, 転位の上昇運動が著しく阻害されるためであると考えられる。

(6) Cu-Cr 合金に少量の Sn を添加すると, 熱延後の溶体化処理を省いても時効によって高い硬度が得られるのは, 熱延後より多く固溶していた Cr による析出硬化量の増加, ならびに, 転位に偏析した Sn による残留加工硬化の寄与の増大の重畳に起因すると結論できる。

文 献

- (1) R.O.Williams: Trans. ASM, 52(1960), 530.
- (2) 西川精一, 長田和雄, 小林繁美: 日本金属学会誌, 30(1966), 302.
- (3) 鈴木 寿, 菅野幹宏: 日本金属学会誌, 37(1937), 13.
- (4) G.C.Weatherly, R.Homble and D.Borland: Acta Met., 27(1979), 1815.
- (5) 石田光司, 加藤 豊, 花田 実: 伸銅技術研究会誌, 22(1983), 216.
- (6) 佐藤史郎, 永田公二: 日本金属学会誌, 33(1969), 1155.
- (7) 鈴木 寿, 菅野幹宏: 日本金属学会誌, 35(1971), 434.
- (8) 清水寿一, 山崎信介, 樋口伸一, 上城太一: 伸銅技術研究会誌, 24(1985), 225.
- (9) B.F.Decker, E.T.Asp and D.Harker: J. Appl. Phys., 19(1948), 388.
- (10) L.G.Schulz: J. Appl. Phys., 20(1949), 1033.
- (11) 清水寿一, 山崎信介, 荻野 聡, 木村裕治, 上城太一: 日本金属学会一般講演概要, (1984・10 月), 210.
- (12) 山城太一, 福富洋志: 日本金属学会誌, 投稿中.
- (13) C.S.Barrett: Trans. AIME, 137(1940), 128.
- (14) P.A.Beck and H.Hu: Trans.AIME, 185(1949), 627.
- (15) C.Crussard: Revue Metallurgie, 41(1944), 140.