

NOTICE: This material may be protected
by copyright law (Title 17
U.S. Code)

Cu-Cr 合金の復元現象について*

西川 精一** 長田 和雄** 小林 繁美**

Seiichi Nishikawa, Kazuo Nagata and Shigeyoshi Kobayashi: On Reversion Phenomena of Cu-Cr Alloys. Cu-Cr alloys which were given various ageing and reversion treatments were investigated by electrical resistivity, hardness and transmission electron micrographs. Some results obtained are as follows: (1) The increment of electrical resistivity after the reversion at a constant temperature decreases as the ageing temperature rises, and disappears at about 400°C. (2) In a constant ageing condition, the increment of electrical resistivity after the reversion increases, and the time required for a max reversion becomes shorter as the reversion temperature rises. (3) The reversion phenomena can be repeated, but its amount decreases rapidly by repetition. (4) At first, the amount of reversion increases with ageing time and reaches its maximum, and then tends to decrease again. (5) Hardness changes by the reversion are very small, but the hardness tends to soften slightly. The precipitate responsible for the reversion phenomena seems to make little contribution to mechanical properties of the alloys. (6) Any changes in transmission electron micrographs by the reversion treatment cannot be detected. The above results may be reasonably explained by the reversion mechanism based on the critical size of the precipitate.

(Received April 4, 1966)

I. 結 言

われわれは従来 Cu-Cr 合金の時効過程を追求しており、その一部については本誌上で報告⁽¹⁾した。Köster⁽²⁾はこの合金系において、400°C 以下の時効温度においては復元現象の見受けられること、およびその原因としては析出 Cr 相の再固溶によることを報告している。それゆえこれらの再検討、さらにこの合金の時効析出過程についての研究の一環として、本報においては Cu-Cr 合金の復元現象について報告する。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

実験試料は前報告と同一試料で、母材としては電気銅チップを用い、Cr は 5%Cr-Cu 母合金として添加した。溶解は高周波電気炉を使用してアルゴン雰囲気中に行なつた。1 回の溶解量は 2.5 kg で、これを金型 (1" 角×250 mm 長) に鋳造し、このインゴットを 900°C×1 hr 焼鈍後、圧延引抜きを行なつて 5 mmφ と 1 mmφ の線材にした。5 mmφ 線材はさらに厚さ約 1 mm (硬度測定用) と約 0.15 mm (透過電顕用) の 2 種類に圧延し、また 1 mmφ 線材は電気抵抗測定用とした。

試料の Cr 含有量は溶体化温度 950°C でのおおよそその固溶限にあたる 0.30 wt% をえらんだ。溶体化処理は真空焼鈍炉を使用し、アルゴン気流中で 950°C×1.5 hr 加熱後これを氷水中焼入れした。

時効処理は 300°C×50 hr, 350°C×5 hr, 400°C×45 min 加熱後水焼入れの 3 段階をとつた。この処理による比抵抗

減少量はいずれの場合もほぼ一定で、時効に伴う比抵抗の全減少量はほぼ 1/2 に相当する。復元処理としてはこれらの試料をそれぞれ 400°C, 450°C, 500°C で復元加熱して、その比抵抗、硬度変化および組織変化を調べた。この際同一試料について加熱-焼入れ-測定を繰り返し、加熱時間は加算して与えた。比抵抗測定用試料は電圧端子間距離を 50 cm とかなり長くとり、これをラセン状に巻き、そのままで熱処理-測定を行なつた。なお比抵抗測定は 30°C の油槽中に行ない、硬度測定はマイクロビッカース硬度計を使用した。

復元に伴う組織変化は前記薄板に、Bollmann 法と Window 法とを併用して、電解研磨をほどこして薄片を作製し、透過電顕により直接観察した。電解液組成はつぎのとおりである。

[H₃PO₄ 250 cc, エタノール 250 cc,
H₂O 500 cc, プロパノール 50 cc]

さらに復元の繰り返し実験、および 300°C~500°C 復元加熱の際時効時間と復元量の関係をも調べた。

III. 実 験 結 果

1. 復元に伴う比抵抗変化

時効処理により減少してきた比抵抗は、試料を時効温度よりやや高い温度に短時間加熱することにより、再び増加する挙動を示す。これらの結果を Fig. 1~5 に示した。Fig. 1, Fig. 2 はそれぞれ 300°C 時効, 350°C 時効の場合であるが、復元加熱温度が上昇するにつれて比抵抗増加量を増すとともに、これが最大に達するまでの時間が短くなる。また Fig. 4, Fig. 5 に示されるごとく復元加熱温度を一定とした場合には、時効温度が高くなるにつれて比抵抗増加量が減少するとともに、これが最大に達するまでの時間が短くなる。そしてついに 400°C 時効になると比

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

** 1964 年 10 月本会富山大会に発表

(1) 西川, 長田, 小林: 本誌, 30 (1966), 302.

(2) W. Köster, W. Knorr: Z. Metallk., 45 (1954), 350.

Nishikawa, Nagata, Kobayashi - this journal 30 (1966) 301

抵抗増加
Fig. 5 参

Electrical Resistivity Change
Δρ (μΩ cm)
+0
+0
+0
+0
+0
+0

Fig. 1

Electrical Resistivity Change
Δρ (μΩ cm)
+0
+0
+0
+0
+0
+0
-0
-0

Fig. 2

Electrical Resistivity Change
Δρ (μΩ cm)
+0.7
+0.1
+0.1
+0.1
+0.1
+0.1
+0
-0
-0

Fig. 3

以上比:
てみると
つぎに
ので、こ

抵抗増加はほとんど観察されなくなる。[Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 参照]

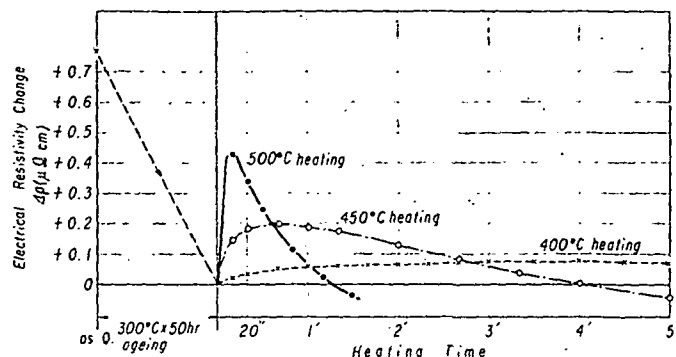


Fig. 1 Electrical resistivity change during reversion treatment at indicated temperatures.
Specimen: Cu-0.3 wt%Cr alloy aged at 300°C for 50 hr.

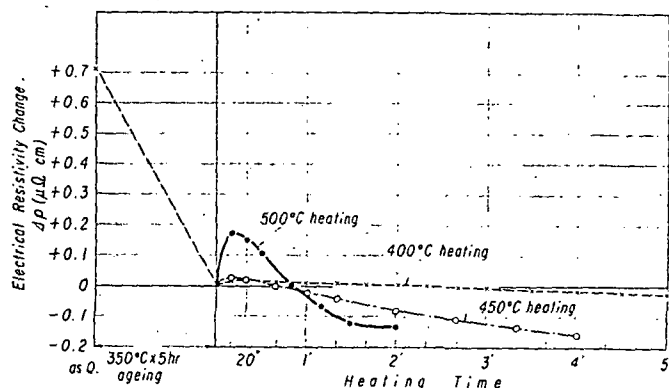


Fig. 2 Electrical resistivity change during reversion treatment at indicated temperatures.
Specimen: Cu-0.3 wt%Cr alloy aged at 350°C for 5 hr.

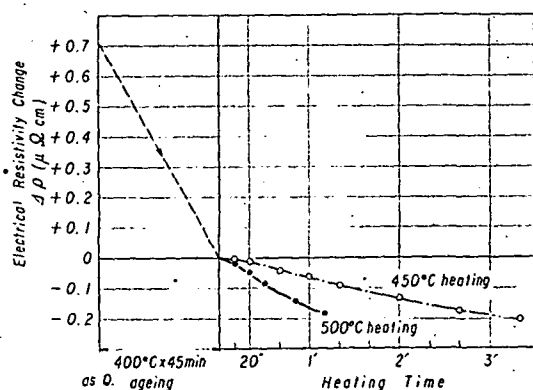


Fig. 3 Electrical resistivity change during reversion treatment at indicated temperatures.
Specimen: Cu-0.3 wt%Cr alloy aged at 400°C for 45 min.

以上比抵抗変化にあらわれた復元結果を数値的にまとめると Table 1 のようになる。

つきにこのような復元現象は繰り返しが可能と考えられるので、この繰り返し実験も行なった。その結果は Fig. 6

に示される。Fig. 6 (a) についてのべると、300°C×50 hr 時効により減少してきた比抵抗は、これを 500°C×10 sec 復元加熱することにより増加する。さらにこれを 300°C×45 hr 再時効することにより再び前の値まで比抵抗は減少するが、もう一度 500°C×10 sec 加熱することによりまた抵抗は増加する。しかし二度目の増加量は最初の増加量に比べて小さい。このように復元の繰り返しの減衰の度合はかなり大きいことがうかがえる。(c) は 350°C 時効における復元の繰り返しである。

時効時間の復元量におよぼす影響は Fig. 7 に示される。復元による比抵抗の増加は時効時間が増加するにつれて増加し、極大を通つてやがて減少する傾向を示すとともに、再固溶に要する時間が長くなる。図中破線に沿つて記入されている時間は、比抵抗変化曲線において抵抗極大に達するまでの時間である。図には比較のため時効による比抵抗の減少を鎖線で記入した。300°C×75 hr, 100 hr, 250 hr 時効における見掛上の復元率は、それぞれおよそ 63%, 63%, 43% を示した。また 300°C×250 hr 時効による比抵抗減少量は、時効に伴う比抵抗の全減少量の約 70% に相当する。このように 300°C 時効においては比抵抗減少がかなり進行した状態においてもかなりの復元を示す。なお図中の矢印の意味は、50 hr 時効試料は途中加熱焼入れを

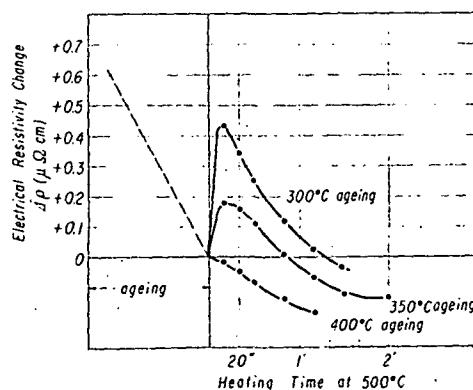


Fig. 4 Effect of ageing temperature on electrical resistivity increment during reversion treatment at 500°C.

繰り返したため、連続的に 50 hr 加熱した状態よりもかなり析出の進むことが考えられ、測定値は矢印の方向にずれることが予想されることを示す。

2. 復元に伴う硬度変化

300°C 時効および 350°C 時効試料に復元処理を行なった

場合の硬度変化は、それぞれ Fig. 8, Fig. 9 に示される。この結果からして復元処理により、わずかながら軟化の傾

す。Photo. 2 は $300^{\circ}\text{C} \times 50 \text{ hr}$ 時効試料の組織であるが、少なくともこの程度の倍率では析出を暗示するようなコントラストは認められない。また制限視野回折像においても zone あるいは中間相の存在を暗示するパターンは得られなかった。それ故にこれを $500^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ sec}$ 復元加熱した場合の組織を示す Photo. 3 においても全く組織変化は認められない。このことからこの現象にあづかる析出物は極めて微細な段階にあることが推測される。Photo. 4 は復元を示さない $400^{\circ}\text{C} \times 45 \text{ min}$ 時効試料の組織で幾分地にコントラストが見受けられる。このことからして、この場合復元をおこす試料よりも析出物が大きいのではないかと推測されるが、この

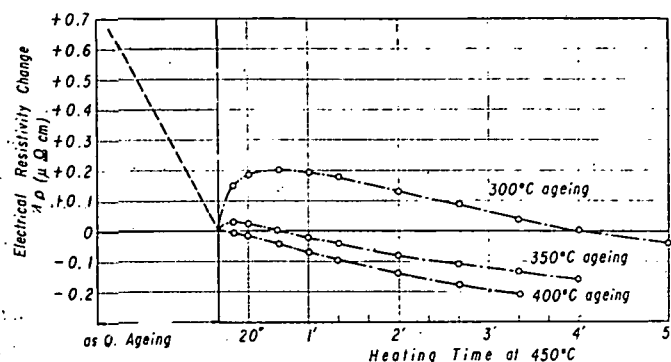


Fig. 5 Effect of ageing temperature on electrical resistivity increment during reversion treatment at 450°C .

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

	300°C ageing		350°C ageing	
	Apparent amount of reversion* (%)	Reversion time** (sec)	Apparent amount of reversion (%)	Reversion time (sec)
500°C Reversion	56	<10	24	<10
450°C Reversion	25	40	4	<10
400°C Reversion	10	160	2	<10

* Apparent amount of reversion = Increment of electrical resistivity by reversion / Decrement of electrical resistivity by ageing $\times 100$.

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

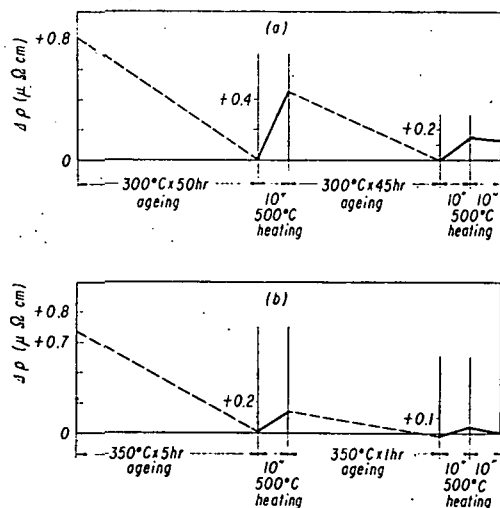


Fig. 6 Electrical resistivity change by repetition of reversion treatment.

向が見受けられるようであるが、その変化量からいってあまり明瞭でない。

以上電気抵抗変化と硬度変化を比較してみると、復元に関係する析出物は強度的にはほとんど寄与のないことが判る。

3. 復元に伴う組織変化

Photo. 1 は溶体化試料の透過電顕写真で均一の α 相を示

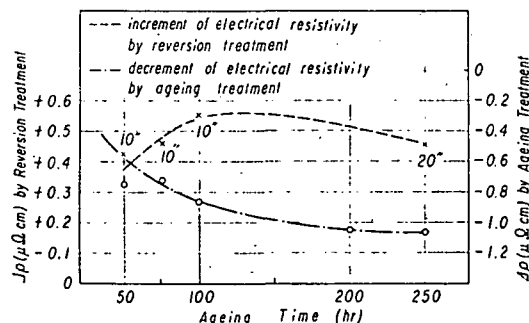


Fig. 7 Effect of ageing time at 300°C on the maximum electrical resistivity increment by reversion at 500°C .

コントラストがただちに析出によるものかどうかはなお検討を要する。比較のために Photo. 5 に 500°C 時効による生長した析出相の組織を示した。この段階ではもちろん何らの復元も示さない。この大きさでもはば 130 \AA 程度の微細なものである。

IV. 考 察

以上得られた実験結果から示される復元現象は、広い意味での析出物の母相への再固溶反応であることには間違いないが、再固溶するものが G-P 帯であるか安定相であるかは、この合金の時効析出の機構ともからんで一つの重

要な誤
従い

+1

Hardness Change, J VHN

+1

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

要な課題となる。

従来復元現象を説明する場合に2つの機構が考えられて

れ、それゆえこの機構によると復元はG・P・帯つみならず安定相にも起りうることとなる。

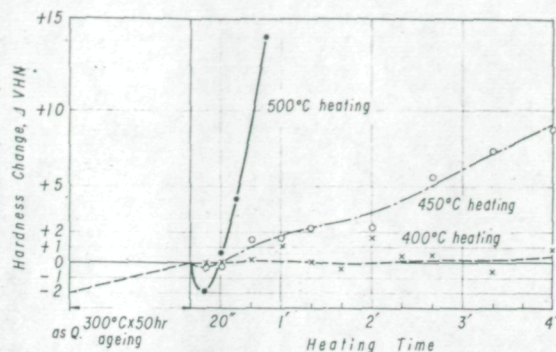


Fig. 8 Hardness change during reversion treatment at indicated temperatures.
Specimen: Cu-0.30 wt% Cr alloy aged at 300°C for 50 hr.

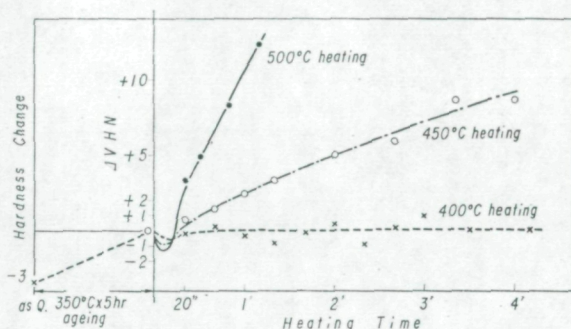


Fig. 9 Hardness change during reversion treatment at indicated temperatures.
Specimen: Cu-0.30 wt% Cr alloy aged at 350°C for 5 hr.

きた。第1はAl-Cu系あるいはAl-Ag系などにおけるごとく、G・P・帯あるいは中間相の溶解度曲線を考えた擬安定平衡状態図を描き、復元現象はこの溶解度曲線内に生ずる擬安定相の温度による量的変化とする考え方であり、第2は広い意味での析出物の核生長のための臨界半径が温度とともに変化することから復元現象を説明する考え方である。後者の場合高温になるほど核生長のための臨界半径が

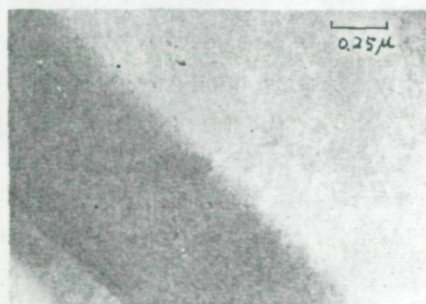


Photo. 1 Transmission electron micrograph of Cu-0.30% Cr alloy quenched after solution treatment (950°C x 1.5 hr).

大きくなり、したがって温度をあげた場合今まで安定であった析出物は不安定となつて母相中に再固溶すると考えら

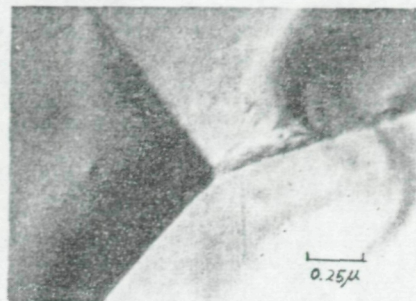


Photo. 2 Structure of Cu-0.30% Cr alloy aged for 50 hr at 300°C after the same solution treatment as Photo. 1.

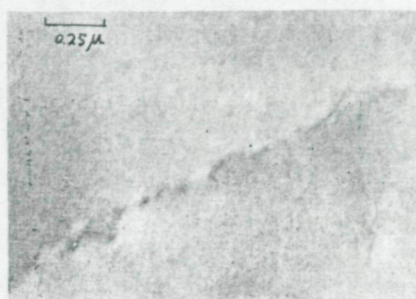


Photo. 3 Structure of Cu-0.30% Cr alloy heated for 10 sec at 500°C after the same solution treatment and ageing treatment as Photo. 2.

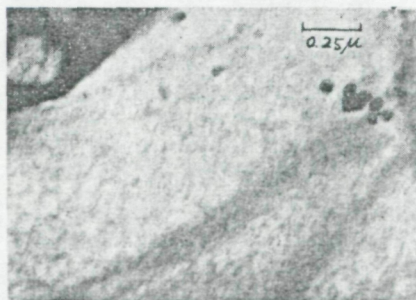


Photo. 4 Structure of Cu-0.30% Cr alloy aged for 45 min at 400°C after the same solution treatment as Photo. 1.

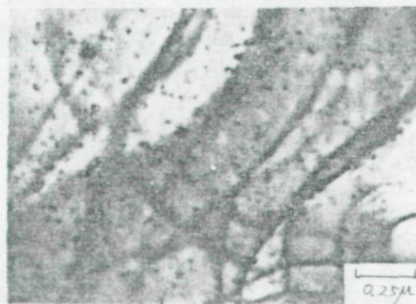


Photo. 5 Structure of Cu-0.30% Cr alloy aged for 30 min at 500°C after the same solution treatment as Photo. 1.

上記の実験結果に第1の考え方を適用する場合、400°C以下で復元がおこることから400°C以下でのG・P・帯形成

が考えられる。したがって得られる模式的な擬安定平衡状態図は Fig. 10 に示されるようなものとなる。この図から

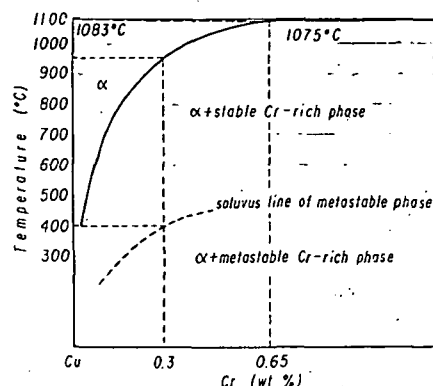


Fig. 10 Schematic metastable equilibrium phase diagram.

復元を考察する場合、時効条件(400°C以下)が一定であれば形成される G・P・帯の量は一定と考えられ、したがってこれを 400°C 以上の種々な温度で復元加熱した場合復元量はほぼ一定と考えられる。それゆえ復元温度の上昇とともに復元量が大きく増加するというわれわれの実験結果を、この機構だけで説明することはむづかしい。また Cu-Cr 合金の時効析出過程についてのわれわれの報告⁽¹⁾によっても、400°C を境にして析出のタイプが本質的に異なるような結果は得られなかつたし、また他にもそのような報告は見当たらない。

つぎに析出核の臨界半径に基づく第 2 の機構を適用した場合には、つぎに述べるようにより妥当な説明が得られる。すなわち一定の時効条件の下で復元温度が高いほど復元量が増加するのは、復元温度が高いほど生長の臨界半径が大きくなり、したがって不安定となつて再固溶する広義の析出物の数が増加するためであり、復元温度が一定の場合時効温度が低いほど復元量の多いのは、両者の温度差が大きいほどそれぞれの臨界半径の差も大きくなり再固溶する析出物の量が増す結果と考えられる。

つぎに Fig. 7 における時効時間による復元量の変化は、最初は時効時間の増加とともに臨界半径以下の析出物の量が増加することにより復元量は増加するが、やがてこれが成長することにより臨界半径をこえるものを生じるために復元量は極大をとつて減少の傾向を持つと考えられる。

400°C 以上で時効した試料において復元が観察されないのは、この場合も一部復元類似の再固溶反応はあるのだが、高い復元温度のために析出速度が大きくなり、析出による比抵抗減少が再固溶による比抵抗増加の寄与を打消し、測定可能な時間範囲内では見掛け上復元は観察されないものとする。

以上の考察からして、上記の実験結果は臨界半径に基づ

く復元機構により説明するのが妥当と考えるが、再固溶にあつかるものが何であるかは断定されない。ただ G・P・帯が関係する復元現象に対しては臨界半径の考え方を適用することは正しくないという考え⁽²⁾にしたがえば、たとえ G・P・帯形成があつたにせよこの復元に対する寄与は安定相の方が格段に大きい比重を占めているものと考えられる。そうした場合この現象を厳密な意味で復元と呼ぶことは不適當のように思える。

しかし Cu-Cr 合金の時効析出の機構についてはまだ不明の点も多い。Williams⁽⁴⁾は Cr の析出機構を 2 段階に分けて考え、第 1 段階で母相の {111} 面に整合な Cr 相がきわめて微細な平板状に体心立方格子の形で析出することにより、比抵抗が大きく減少し、第 2 段階ではこれが competitive growth することにより機械的性質が大きく変化し、この間にかかりの時間的ずれのあることを報告している。これによれば復元は第 1 段階にある時効段階で起こり、400°C 付近からはこの時間的ずれがなくなるために復元が起らないという推論も成り立つが、本実験のみでは結論出来ない。また近時 Phillips⁽⁵⁾は Cu-Co 合金の時効析出過程を透過電顕により追求し、この合金系においては安定析出相の前駆段階としてのクラスターまたは G・P・帯の形成を考えている。われわれの実験によると Cu-Co 系にも Cu-Cr 系と全く同様な復元現象を示す⁽⁶⁾こと、また Photo. 5 に示す Cu-Cr 合金の析出物の写真が Cu-Co 合金のそれと類似している点などからして、Cu-Cr 合金においても安定相の前駆段階としてのクラスターまたは G・P・帯の形成の可能性も考えられる。しかしこの場合は擬安定平衡状態図に基づく復元機構は当然考えられなくなる。

いずれにせよ透過電顕によつて捉えられなかつた析出物の大きさの点などになお問題も残り、再固溶する実体については今後の検討を要すると考える。

V. 総 括

Cu-0.30 wt% Cr 合金に、それぞれ 300°C×50 hr, 350°C×5 hr, 400°C×45 min の時効処理をほどこした後、400°C, 450°C, 500°C の復元処理を加え、これに伴う比抵抗および硬度変化さらに組織変化を調べた結果を得た。

(1) 析出物の再固溶による比抵抗増加量は復元加熱温度が一定の場合、時効温度が上昇するにつれて減少し約 400°C 以上になると認められなくなる。

(2) 時効条件が一定の場合、復元加熱温度が高いほど比

(3) Guinier: Solid State Physics, 9(1959), 294.

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

(5) V.A. Phillips: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), 967.

(6) 西川, 長田, 小林: 生産研究, 18(1966), 96.

Nishikawa, Nagata, Kobayashi, Seigoh Kenkyu

抵抗増加量が短い。

(3) 復元

急激である

(4) 復元

つれて増加

ともに、再

(5) 復元

H
in N
studi
NaCl
befor
simila
α or
in Cu
a gre
was l
deduc
with

前報⁽¹⁾に
極準動を調
化現象と、pl
金の腐食に
ルミニウム
れているが
の開発を望
含む水溶液中

** 東北大学
for Iro
versity

* 第 8 回

(1) 菅原,

(2) G. D.

(1924)

(3) R. Ma

(4) H.H. U

Tohn

(5) U.R. E

(1960)

(6) B. Upio

(7) J. Serra

135.

(8) A.W. T

(1945)

抵抗増加量が大きく、また比抵抗増加が極大に達する時間が短い。

(3) 復元を繰り返すことは可能であるが、減衰の度合が急激である。

(4) 復元による比抵抗の増加量は時効時間が増加するにつれて増加し、極大を通つてやがて減少する傾向を示すとともに、再固溶に要する時間も長くなる。

(5) 復元に伴う硬度変化はあまり明瞭でないが、わず

かながら再固溶による軟化の傾向がうかがえる。

(6) 復元に伴う組織変化は十分解明出来なかつた。

以上の結果は析出核の生長のための臨界半径に基づく復元機構により説明しうるが、再固溶反応にあづかる実体は G・P・帯か安定相であるかは断定出来る段階ではない。しかしいずれにしても非常に微細なものであり、この合金の強度にはほとんど関係のないものであることだけは考えられる。

NaCl 水溶液中における Cu-Zn 合金の電気化学的性質*

菅 原 英 夫** 下 平 三 郎**

Hideo Sugawara and Saburo Shimodaira: Electrochemical Behaviors of Cu-Zn Alloys in NaCl Solutions. The electrochemical behaviors of copper-zinc alloys in NaCl solutions were studied by means of a potentiodynamic method. The anodic polarization curves of α -brass in the 3% NaCl solution were similar to those of copper. The anodic current density observed in the active region before the first passivation of $\alpha + \beta$ brass was higher than α -brass but the other anodic behaviors were similar to those of α -brass. The anodic polarization of β -brass in the NaCl solution was smaller than α or $\alpha + \beta$ brass. The corrosion potential shifts to the less noble direction with increasing zinc contents in Cu-Zn alloys and the decrease of anodic polarization were observed. In the Cu-Zn coupling electrode, a great part of the anodic current were distributed over the zinc and the anodic current density on copper was low. The mixed potential change by dezincification layer formation during the corrosion of brass is deduced to explain the increase of corrosion velocity of brass. The cathodic polarization of brass increased with the zinc contents.

(Received April 22, 1966)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において NaCl 水溶液中における銅のアノード分極挙動を調べ、Cu₂O および CuCl 皮膜の生成による不働態化現象と、pH-電位図との関係を示した。一般に実用銅合金の腐食については多くの研究がなされている^{(2)~(8)}、アルミニウム黄銅はコンデンサーパイプの材料として使用されているが、汚濁水による異常腐食が認められ、耐食合金の開発を望まれている。また Cu-Zn 合金は Cl⁻イオンを含む水溶液中で脱亜鉛腐食が観察され、これの原因につい

ては多くの説が提唱されている。笹木⁽⁹⁾は真鍮の高温における合金成分の蒸気圧から、熱力学的計算によつて常温の遊離エネルギー変化を求め、真鍮の腐食を考察し、大谷⁽¹⁰⁾は Cu-Zn 合金の組成と腐食度との関係を水素過電圧の測定値から求め、水素電極反応における標準活性化熱と単極標準電位とから算出した Cu-Zn 合金の腐食度と実測値との一致をみている。本報告は 3% NaCl 水溶液中における Cu-Zn 合金の電気化学的性質を調べ、これらから脱亜鉛反応の腐食機構について若干の考察を行なつた。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

実験に用いた試料の化学組成を Table 1 に示す。Cu-(10~47%)Zn 合金は溶解、鍛造、圧延後 20×60×2 mm の形状に切断し、Cu-(50~90%)Zn 合金は溶解後 20×40×5 mm の砂型に鋳造し、化学分析は行なわなかつた。試料はエメリー紙 #0 にて研摩し、電極表面積が 1 cm² になるようにポリビニールアセテートにて試料を皮覆した。25°C の 3% NaCl 水溶液 1 L を電解液とし、Pt を対極、飽和甘汞電極を照合電極とし、ポタシヨダイナミック法により分極曲

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 第 8 回腐食防食討論会に発表

(1) 菅原, 下平: 本誌, 30(1966), 626.

(2) G. D. Bengough and R. May: J. Inst. Metals, 32(1924), 81.

(3) R. May: ibid, 40(1928), 141.

(4) H. H. Uhlig: Corrosion Handbook. (1948), New York Tohn Wiley and Sons Press.

(5) U. R. Evans: The Corrosion and Oxidation of Metals (1960), London: Edward Arnold Press.

(6) B. Upton: Corrosion, 19(1963), 204 t.

(7) J. Serre and J. Laureys: Corrosion Sci., 5(1965), 135.

(8) A. W. Tracy and R. L. Hungerford: A. S. T. M., 45(1945), 591.

(9) 笹木, 向坊: 電気化学, 29(1954), 59. (9)
(10) 大谷: 本誌, 19(1955), 729.

(10) Otani: Nihon Kagaku Kaishi 19(1955) 729

Denki Kagaku 29(1954)