

洋白の低温焼鈍機構に関する電気抵抗的研究

Resistometric Study of Low Temperature Annealing Mechanism in German Silver

佐藤 喜久治*
Kikuji Satô

内 容 梗 概

バネ用洋白線に関し、その使用特性と密接な関係にある低温焼鈍異常性を主として電気抵抗の測定によって研究した。これらの結果 (1) 加工材は 100~300℃ の等温焼鈍において抵抗は時間とともに増加すること、(2) その反応次数は 2 であり、活性化エネルギーは 100~200℃ で 2.5 kcal/mol, 200~300℃ で 25 kcal/mol であること、(3) 加工材と 500℃ からの焼入材は等時焼鈍の場合 250~450℃ でともに抵抗極大を示し、長時間の等温焼鈍によって過焼鈍現象を示すが抵抗の温度係数は単調に増加すること、(4) 抵抗極大を示す試料についてのみ電子顕微鏡レプリカ法による腐食帯が認められることなどが知られた。これらのことから洋白の異常性は規則化機構のみならず積層欠陥近傍への Zn 原子の偏析機構も関与しているものと考えられることを示した。

1. 緒 言

洋白は電気機器において、おもにバネ材料として使用されている。この合金は Cu-Ni-Zn を主成分とするものであり、成分、加工および熱処理によって必要な特性をうることは他の合金と変わらないが、加工によって電気抵抗が減少したり、500℃ 以上よりの水焼き入れ後 250~450℃ で焼鈍すると、それが著しく増加する、いわゆる低温焼鈍異常性を示すものである。そして、このような異常性は他の多くの物理的、機械的性質にも認められ、矢野、田丸、大沢⁽¹⁾⁽²⁾、Kusmann, Wollenberger⁽³⁾⁽⁴⁾、Köster, Schüle, Kehrer⁽⁵⁾⁽⁶⁾、Phillips, Jones⁽⁷⁾ 氏らによって研究されてきた。これらの結果う余曲折はあったが、規則度の大きいものほど、電気抵抗が大きくなると考えることによって、諸実験事実を定性的に説明できるとし、異常性は不規則→規則変態機構によるものであろうとしている。

他方、銅合金の低温焼鈍異常現象⁽⁸⁾が 10 数年前より採りあげられ、規則化以外の機構も考えられている。本報は日立製作所中央研究所でこれまでなされたバネ用洋白に関する一連の研究と関連して、この種異常性の機構について研究したものの一部である。

2. 実 験 試 料

試料に用いた 18% Ni 洋白線は約 23% 線引加工を行なったものである。

これらの加工素材を 250 mm に切断し、両端からそれぞれ 25 mm のところに同種材料を点溶接、電圧測定端子とした。試料は上記加工後、追加焼鈍したのち炉冷または水焼き入れしたものをとも使用したが、これらの処理はそのつど述べる。試料の化学成分は第 1 表に示す。

3. 実 験 方 法

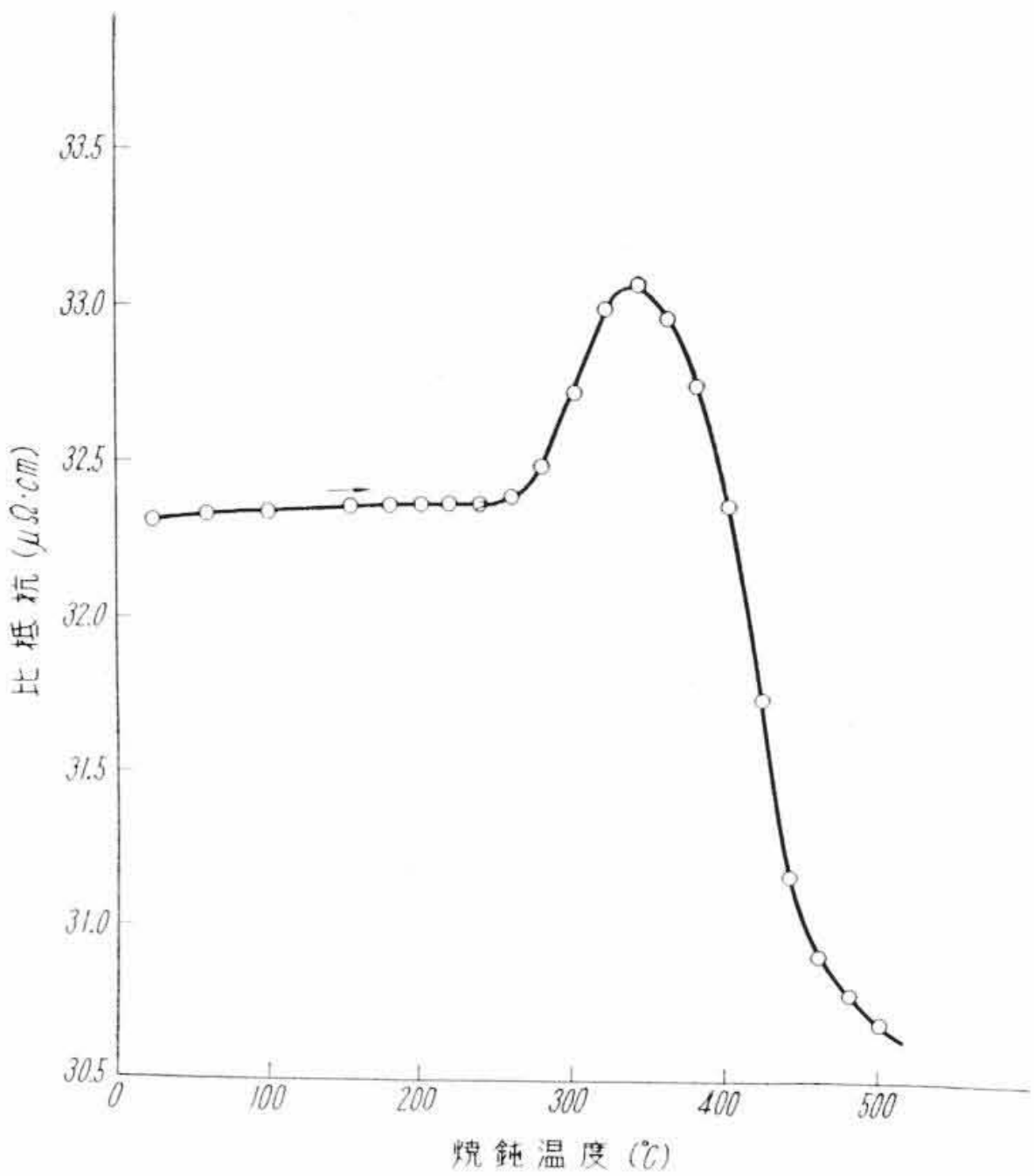
試料と標準抵抗(0.1Ω)を直列に接続し、100 mA の定常電流を流した。試料および標準抵抗の電圧端子間電圧を電位差計を用い数回交互に測定し、測定値が一定になるようになってからの値を読み取った。

測定にあたっては種々の温度における等温(isothermal)焼鈍および等時(isochronal)焼鈍特性を測定した。これらの熱処理はすべてアルゴンふん囲気中で行ない、所定焼鈍後 0.2 秒以内で水焼き入れし、21.1 ± 0.05℃ の油恒温槽中または液体窒素(1 気圧)中で測定した。

* 日立製作所中央研究所

第 1 表 洋白の化学分析結果

元 素 名	Cu	Ni	Zn
重 量 %	55.05	18.98	残
原 子 %	51.59	20.37	残



各温度に 10 min 保持し水焼き入れ後 21℃ で測定したもの
第 1 図 加工材に対する比抵抗の等時焼鈍特性

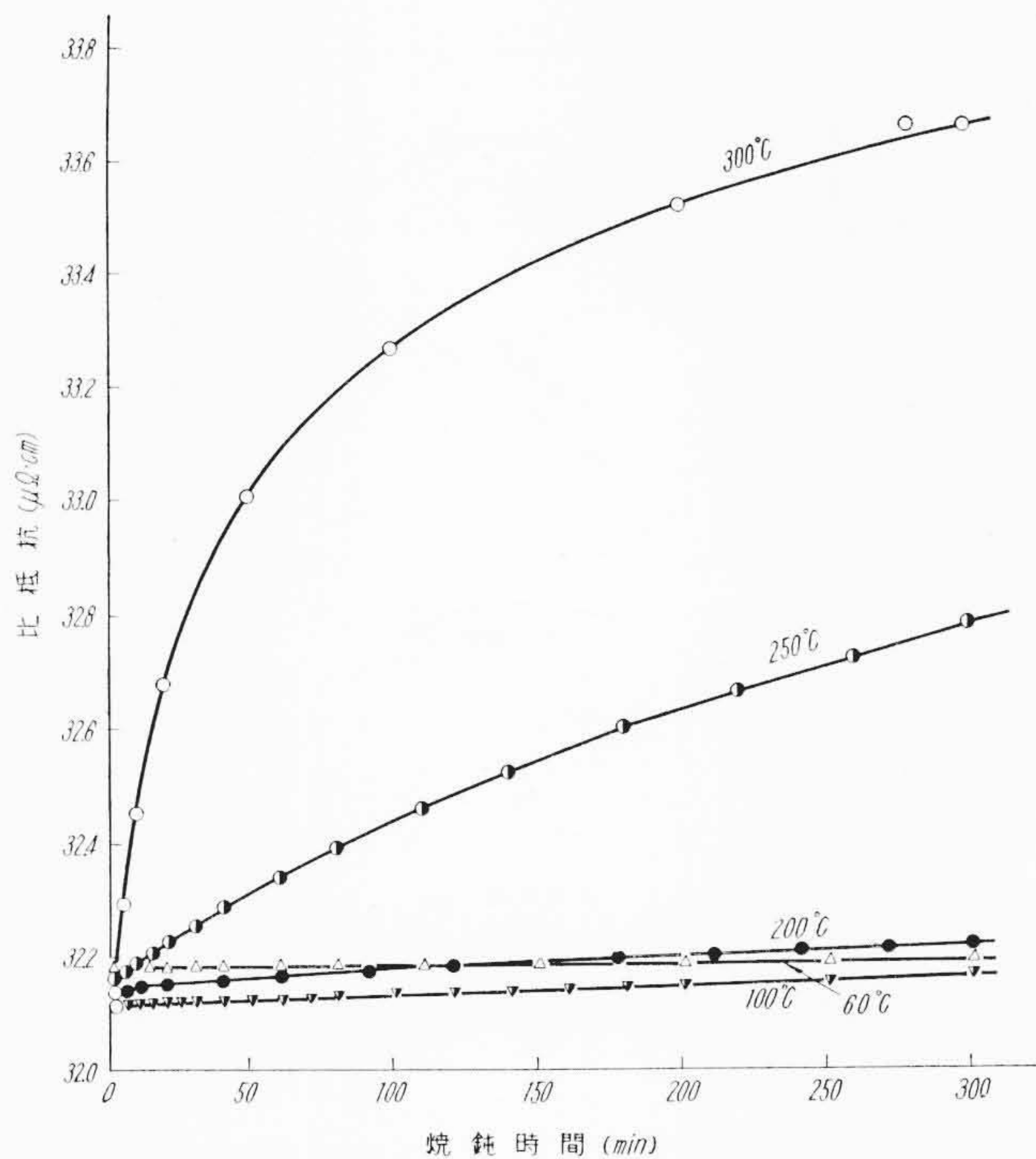
また電気抵抗測定後、二、三の興味ある試料につき電子顕微鏡によるレプリカ観察を行なった。

4. 実 験 結 果

4.1 加 工 素 材

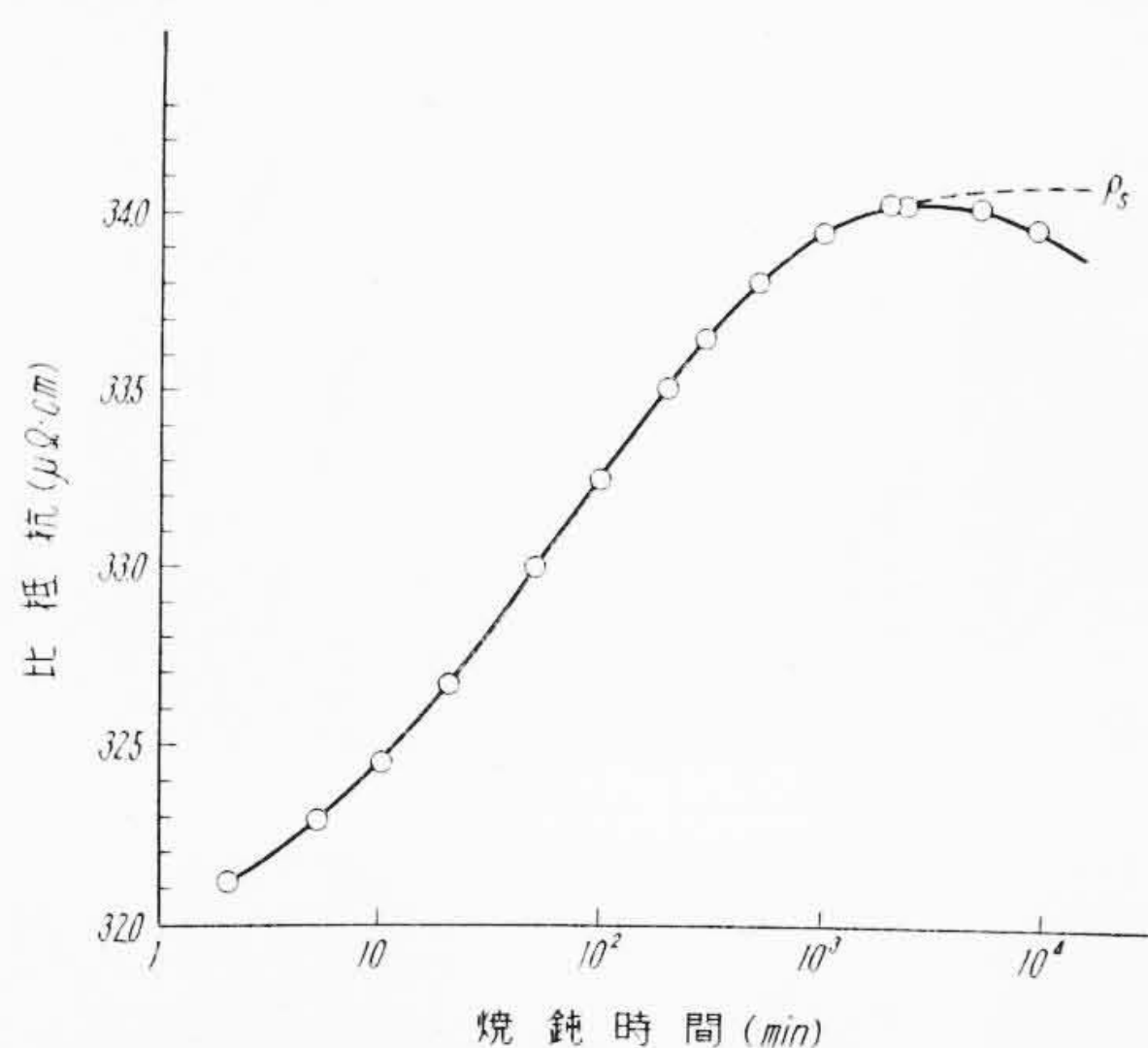
加工素材はそのまま、ばねとして使用されるので、まずそれらの比抵抗の等温および等時焼鈍特性を測定した。第 1 図は各温度に 10 min 保持して測定した等時焼鈍特性であり、260℃ までわずかではあるが徐々に、以後急速に増加し、340℃ で極大となりその後急減する。第 2 図は各温度における等温焼鈍特性で、各曲線は時間とともに増加するが、250℃ 以上ではそれが著しい。これは第 1 図の結果と一致するものであり、第 1 図の保持時間を長くするほど、極大の位置が低温側に移動し、かつ低温側に広がることを示唆する。

積層欠陥近傍に固溶原子が偏析しても、または析出初期の状態においても同様な現象が生ずるので、これらの実験結果のみからは不



所定時間、焼鈍後、水焼き入れし、21°Cで測定したもの

第2図 加工材に対する各温度における等温焼鈍特性



極大を示す過焼鈍現象がみられる。所定時間焼鈍後、水焼き入れし、21°Cで測定したもの

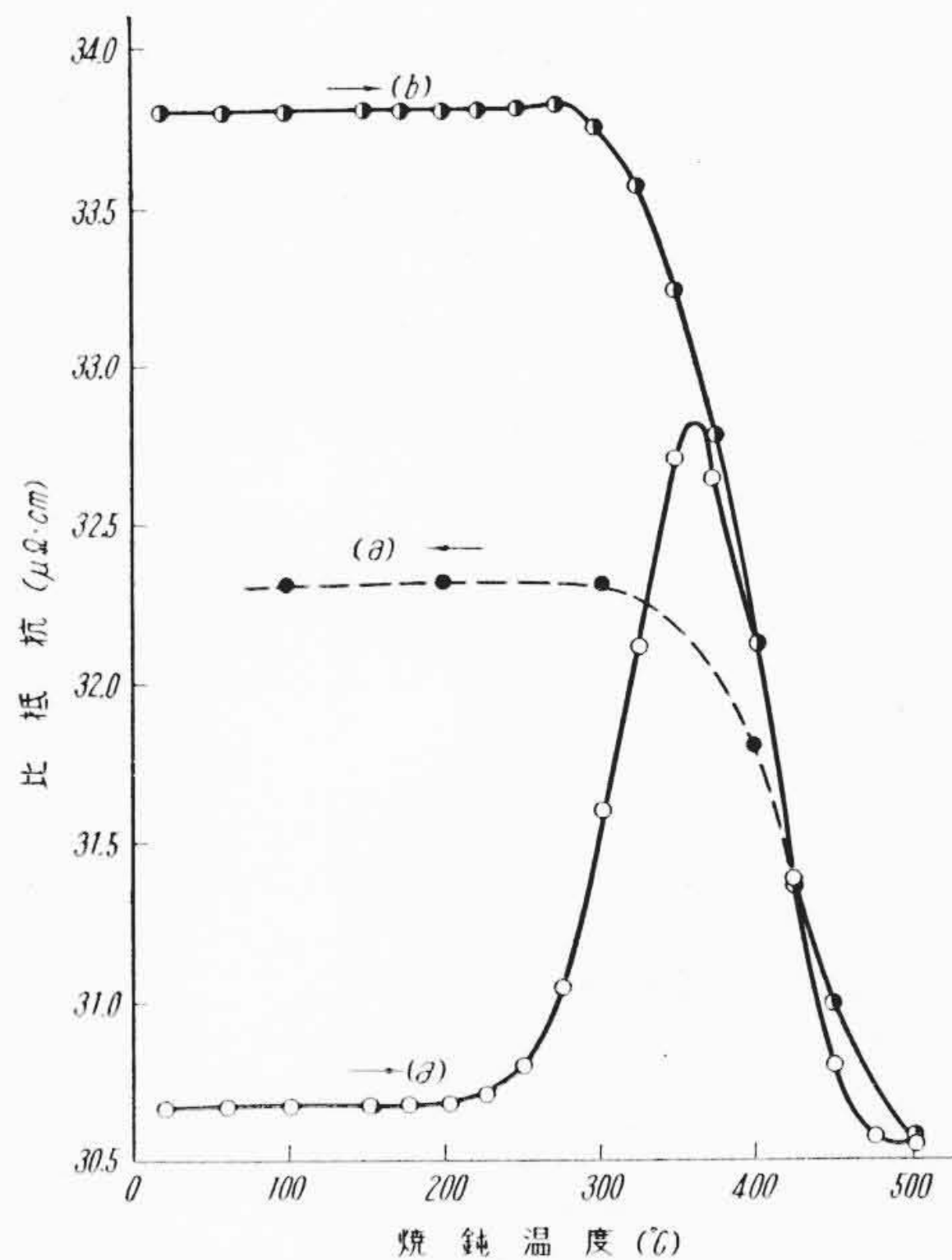
第3図 加工材に対する300°C等温焼鈍特性

規則→規則変態に基因するものとは結論し得ない。もし、不規則→規則変態によるものであるとすれば規則化温度範囲でこれを長時間等温焼鈍しても抵抗特性は極大値を経てのち減少することはないはずである。次にこれを検討した。すなわち第3図は加工素材の300°Cにおける等温特性である。約 10^4 minの測定を行なった結果、約2,000 minのところで極大を示し、その後降下(over age)することが認められた。この事実は規則化変態機構に不利な結果をもたらすものである。

以上の実験結果はすべて加工材について行なったものであり、かなりの加工ひずみが内在しているので、これらの因子を取り除き、その異常性を端的に追究する必要がある。

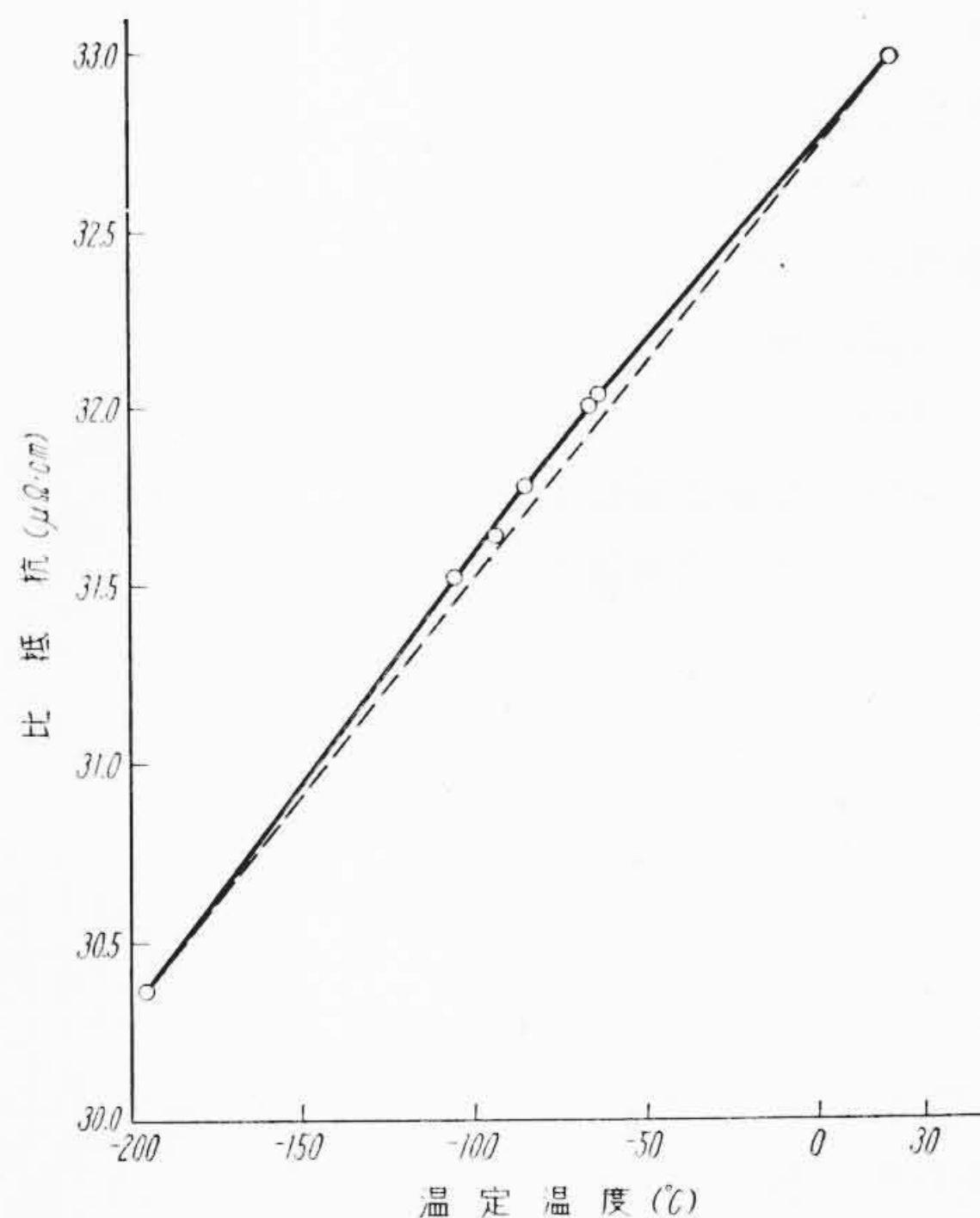
4.2 炉冷および焼き入れ材

加工ひずみを除去するため、まず素材を $\sim 10^{-3}$ mmHgの真空度で石英管に封じ込み500°C×75 minで焼鈍後、一部の試料を水焼き入れ、他の一部を炉冷した。これらの試料に対する比抵抗の等時焼鈍特性をそれぞれ第4図の曲線(a)および(b)に示す。各温度における焼鈍時間は第1図と同様、それぞれ10 minであり所定焼鈍後



各温度に10 min保持後、水焼き入れし、21°Cで測定したもの

第4図 500°Cから水焼き入れしたもの(a)と500°Cから炉冷したもの(b)に対する等時焼鈍特性



各温度に保持しながら測定したもの

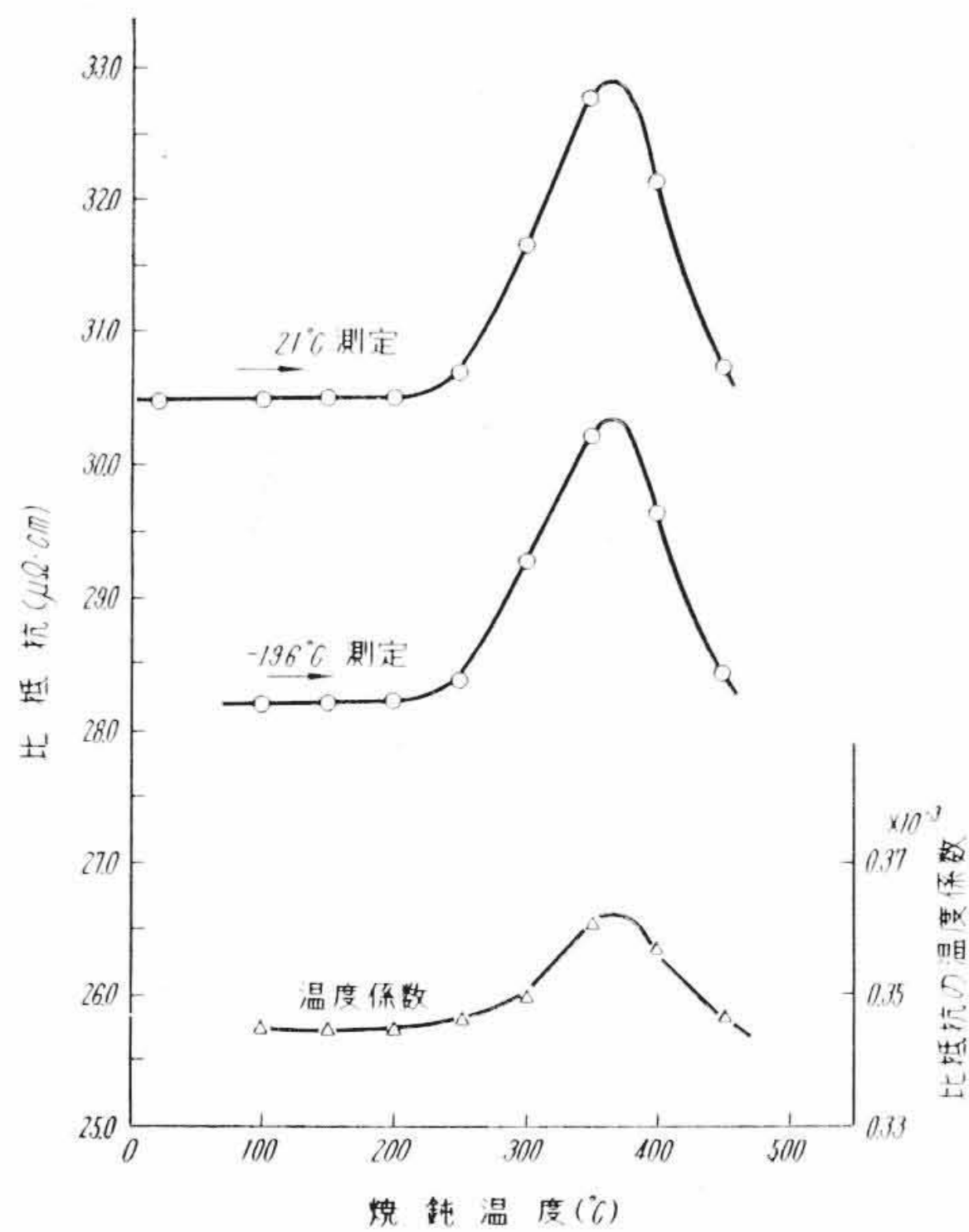
第5図 等時焼鈍特性において、比抵抗極大を示す熱処理を行なった試料に対する抵抗～温度特性

水焼き入れし21°Cで測定したものである。焼入材は第1図と同様明りょうな極大をもつ特性を示すが、出発時の比抵抗はかなり低い値を示している。温度降下過程では約300°Cまで急速に増加し、以後単調にわずかに増加するのみである。

炉冷材は最初著しく高い比抵抗を示しており、300°C付近より急減する。温度降下過程は焼入材とほぼ同様であった。

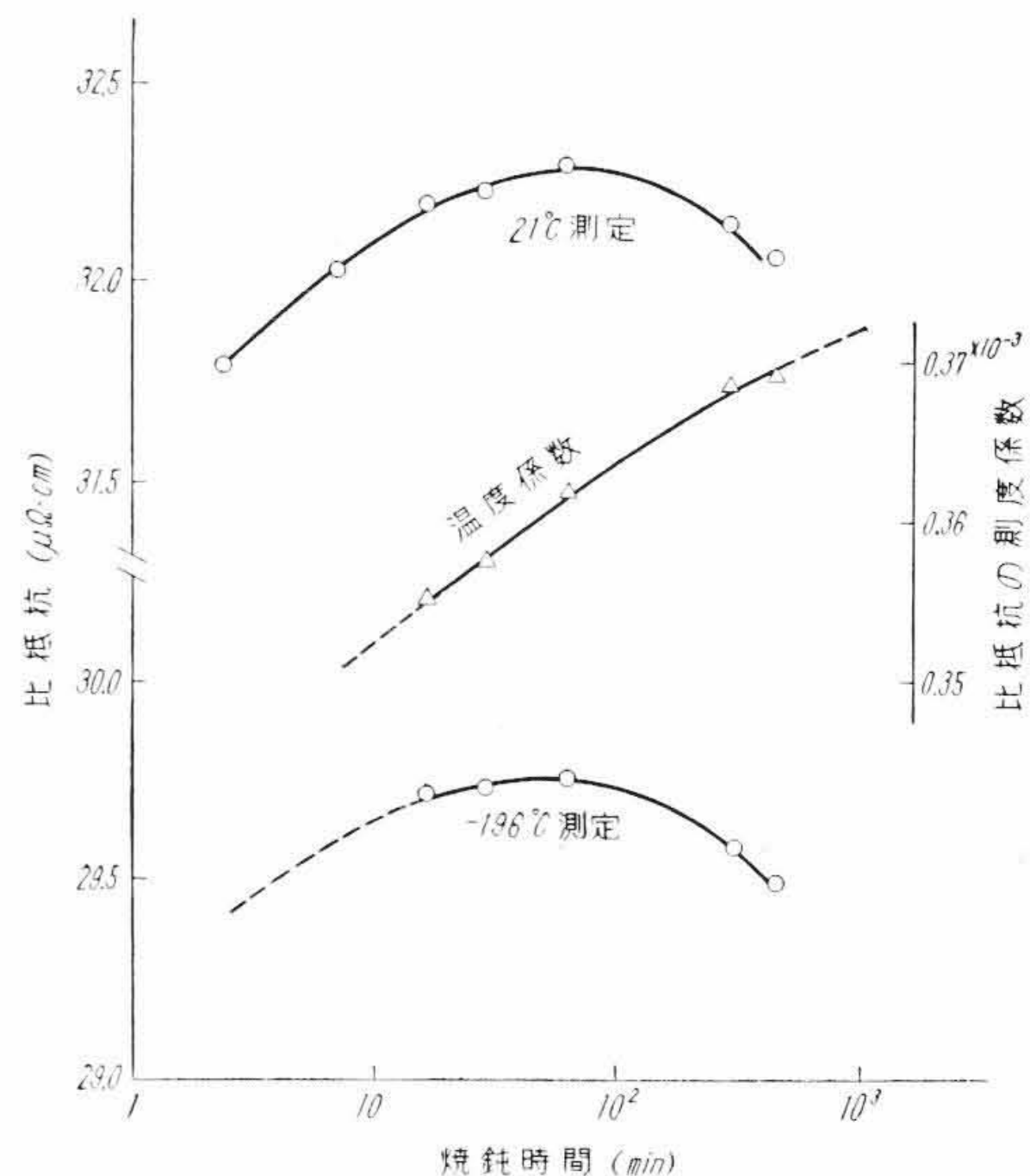
温度降下過程における測定温度間隔が上昇過程のそれに比べ、広いために曲線(a)の最終値は曲線(b)の最終値よりかなり低くなっているが、測定温度間隔を十分狭めれば、両者は接近するものと考えられる。

これらの結果より第4図曲線(a)および第1図の300~400°C範囲の比抵抗極大は500°Cより炉冷したときに生ずる内部構造に遷移するために現われるものと考えられる。このような内部構造に立ち入って議論する場合には残留抵抗(ρ_0)と温度依存部抵抗(ρ_T)に分け



各温度に 20 min 保持後、水焼き入れして測定したもの

第 6 図 500°C から水焼き入れした試料に対する 21°C および -196°C 測定の等時焼鈍特性および -196°C ~21°C 間の平均温度係数



第 7 図 500°C から焼き入れした試料に対する 400°C における等温焼鈍特性および -196~20°C 間の平均温度係数

て考える必要がある。これには Mattiessen の法則 (次式) が成立するものとして、便宜上、温度係数を測定した。

$$\rho_{obs} = \rho_0 + \rho_T \dots \dots \dots (1)$$

測定温度範囲は -196~21°C (液体窒素沸点) である。比抵抗極大を示す処理をした試料 (350°C × 30 min) について得られた比抵抗 ~ 測定温度特性を第 5 図に示す。ただし、温度による寸法変化は無視してある。図よりほぼ $\rho_T \propto T$ であり、Debye 温度 (θ_0) は -196°C 以下であることがわかる。したがって、液体 He 温度までの測定が必要であるが、今後に譲ることとし、今回は -196°C までとした。

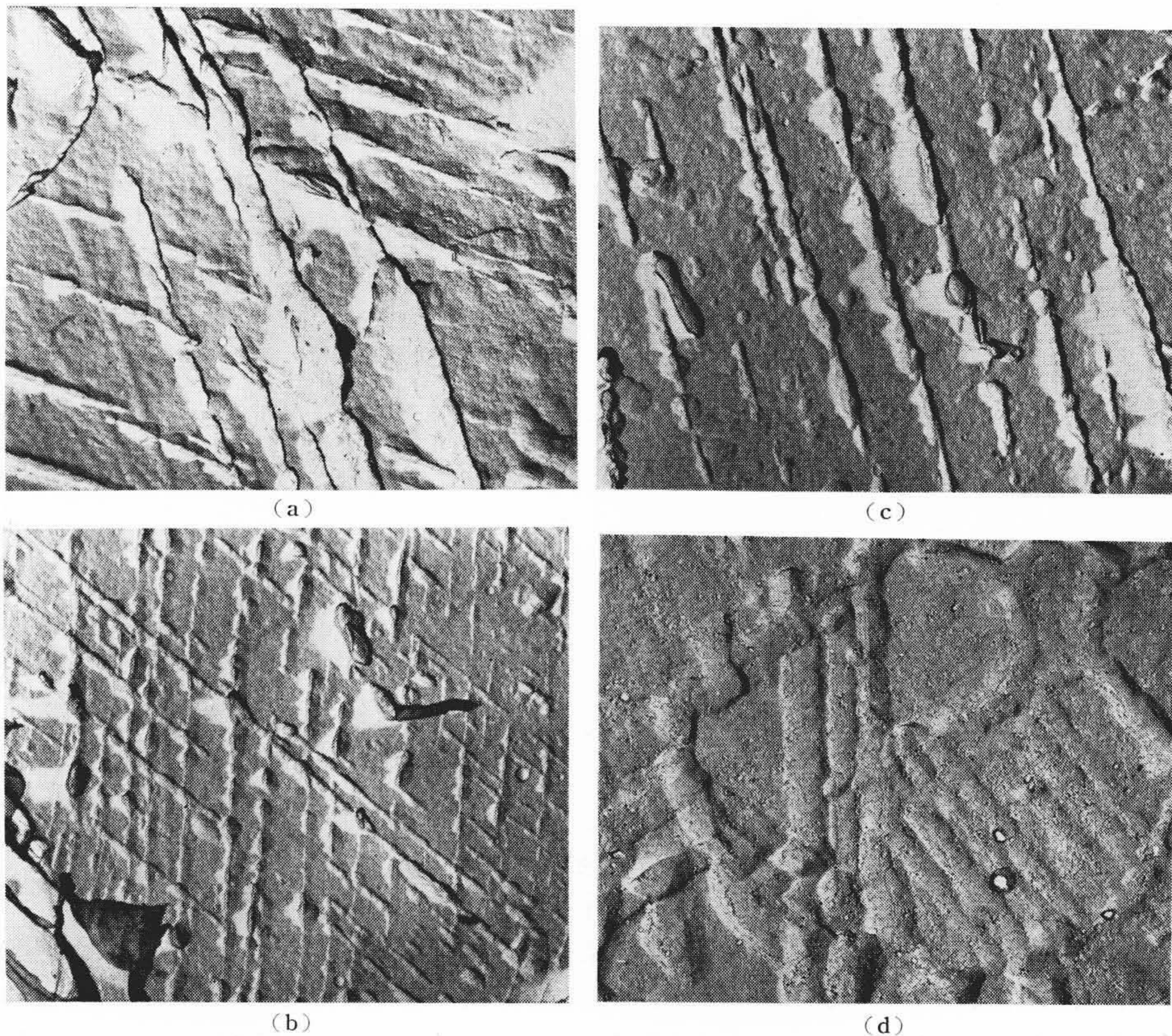
500°C × 95 min 焼鈍後水焼き入れした試料につき 21°C および -196°C の 2 点において等時焼鈍特性を測定し、それらの抵抗差から平均温度係数を算出した。これらの結果を第 6 図に示す。ただし温度係数 α は次式の関係より求め、第 5 図に示す直線性からのずれは無視した。

$$\alpha = (\rho_{21} - \rho_{-196}) / \rho_{21} \cdot (21 + 196) \dots (2)$$

等時焼鈍特性は 300~400°C 間で、両測定温度においてともに極大を示し、かつ抵抗の温度係数も極大を示す。したがって、(1) 式において ρ_T が ρ_{obs} に大きく影響を

及ぼしていることがわかる。このことは Schüle⁽⁶⁾ 氏らの結果と定性的に一致するものであり不規則 → 規則変態説 (ρ_0 は 300~400°C で減少するはずであるが、 ρ_T の影響が大きいので ρ_{obs} は見かけ上極大を示す) に有利のように思われる。しかし各焼鈍状態における θ_0 は不明であり、 θ_0 以上の温度における測定値を $\rho \propto T^3$ なる温度範囲の低温部まで単純に外そうし ρ_0 を算出することはできない。

次に 500°C × 75 min 焼鈍後焼き入れした試料につき over age の有無を調べるため等温焼鈍特性を測定した。比較的短い時間でこれを知るため保持温度を 400°C とし、各所定焼鈍後水焼き入れして、



第 8 図 (a)(b)(c) は加工素材を 300°C × 9.500 min 焼鈍焼き入れしたもの (d) は 500°C で 90 min 焼鈍後焼き入れしたのものに対するレプリカ法電子顕微鏡写真 (×10,000)

21°C および -196°C で測定した。これらの結果を第 7 図に示す。両測定温度の場合、ともに 64 min で極大を示し、第 3 図と定性的に一致する。他方 (2) 式により求めた比抵抗の温度係数は比抵抗極大を示す焼鈍時間範囲で増加の一途をたどっている。洋白の異常性を解釈するにあたり、これらの結果はまた規則格子説をともに不利にするものである。

4.3 電子顕微鏡組織

4.1 および 4.2 節で測定した試料につき電子顕微鏡を用いレプリカ法によって表面観察を行なった。表面仕上げは機械研磨後アンモ

ニアと過酸化水素の混合溶液により化学腐食を行なったものである。これらの代表的な結果を第8図の(a), (b), (c)および(d)に示す。(a), (b), (c)は比抵抗体極大を示す処理(加工素材を300°C×9,500 min 焼鈍)を行なった試料であり, 観察視野の随所に多くの凹腐食帯が認められる。これに反し第4図, 曲線(a)のpeakの“すそ”部に相当する比抵抗の小さい処理(500°C×90 min→水焼き入れ)を行なった試料においては写真(d)に示すとおりのものであり, 観察視野において腐食帯は認められなかった。

6. 実験結果の考察

前章の実験結果より, 洋白の低温焼鈍異常性は不規則～規則変態に基づくものであるとただちに断言できないものであることが知られる。したがって, まず本実験結果を説明できる機構を考える。

最初に等温焼鈍の場合における比抵抗上昇過程の反応次数および反応活性化エネルギーを検討する。いま, 比抵抗変化とこれに寄与している内部構造変化の素因とに対応があり, かつ素因の等温変化が反応速度論に従うとすれば次式が成立する。

$$\frac{d(\rho_s - \rho)}{dt} = -A(\rho_s - \rho)^\gamma \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \dots\dots\dots (3)$$

ここで ρ_s は等温焼鈍における最終飽和比抵抗, ρ は各焼鈍時刻 t における比抵抗, γ は反応次数, E は活性化エネルギー, k は Boltzmann 常数, T は絶対温度, A は常数である。いま $\gamma \neq 1$, $T = \text{const}$ として, (3)式を積分すれば次式が得られる。

$$(\rho_s - \rho)^{1-\gamma} = C(t + M) \dots\dots\dots (4)$$

ただし C は温度に依存する常数, M は積分常数である。(4)式より

$$(1-\gamma) \ln(\rho_s - \rho) = \ln C + \ln(t + M) \dots\dots\dots (5)$$

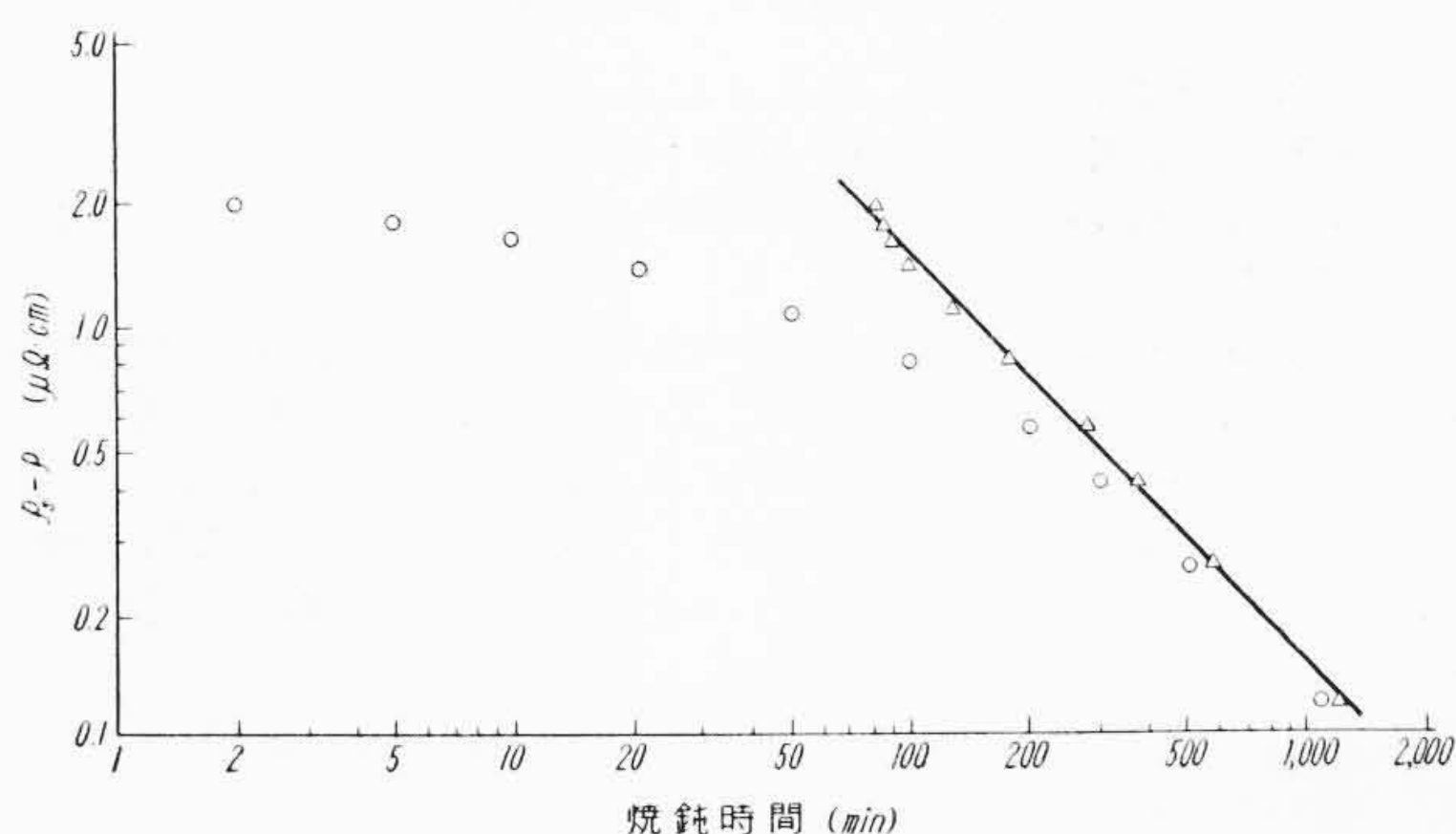
したがって M を適当に選び $\ln(\rho_s - \rho)$ 対 $\ln(t + M)$ を図示すれば直線関係が得られ, そのこう配から反応次数が決定できる。これを第3図の結果に適用するわけであるが, 第3図は飽和曲線とならず over age を示すので, 比抵抗上昇過程のみについて検討する。また, 比抵抗極大のところでは over age 機構が重複しはじめているものと考え, 多少の任意性はあるが, 図の点線に示す最終値(ρ_s)となるべきものと仮定する。これらの結果を第9図に示す。直線のこう配(m)は $m = -1.00 \pm 0.02$, したがって反応次数は次のように $\gamma = 2$ の反応に相当する。

$$\gamma = 1 - \frac{1}{m} = 2.00 \pm 0.02$$

いま, $p \equiv (\rho - \rho_0) / (\rho_s - \rho_0)$ なる値 (ただし ρ_0 は $t=0$ における ρ の値) を定義し, $\gamma=2$ として(3)式を積分すれば次式が得られる。

$$\frac{1}{1-p} = A \cdot \exp(-E/kT) \cdot t + 1 \dots\dots\dots (6)$$

第3図の結果を(6)式に従って図示すると第10図のようになり, かなり良い直線性を示すことが知られる。三島, 橋口, 大日方⁽⁹⁾, 橋



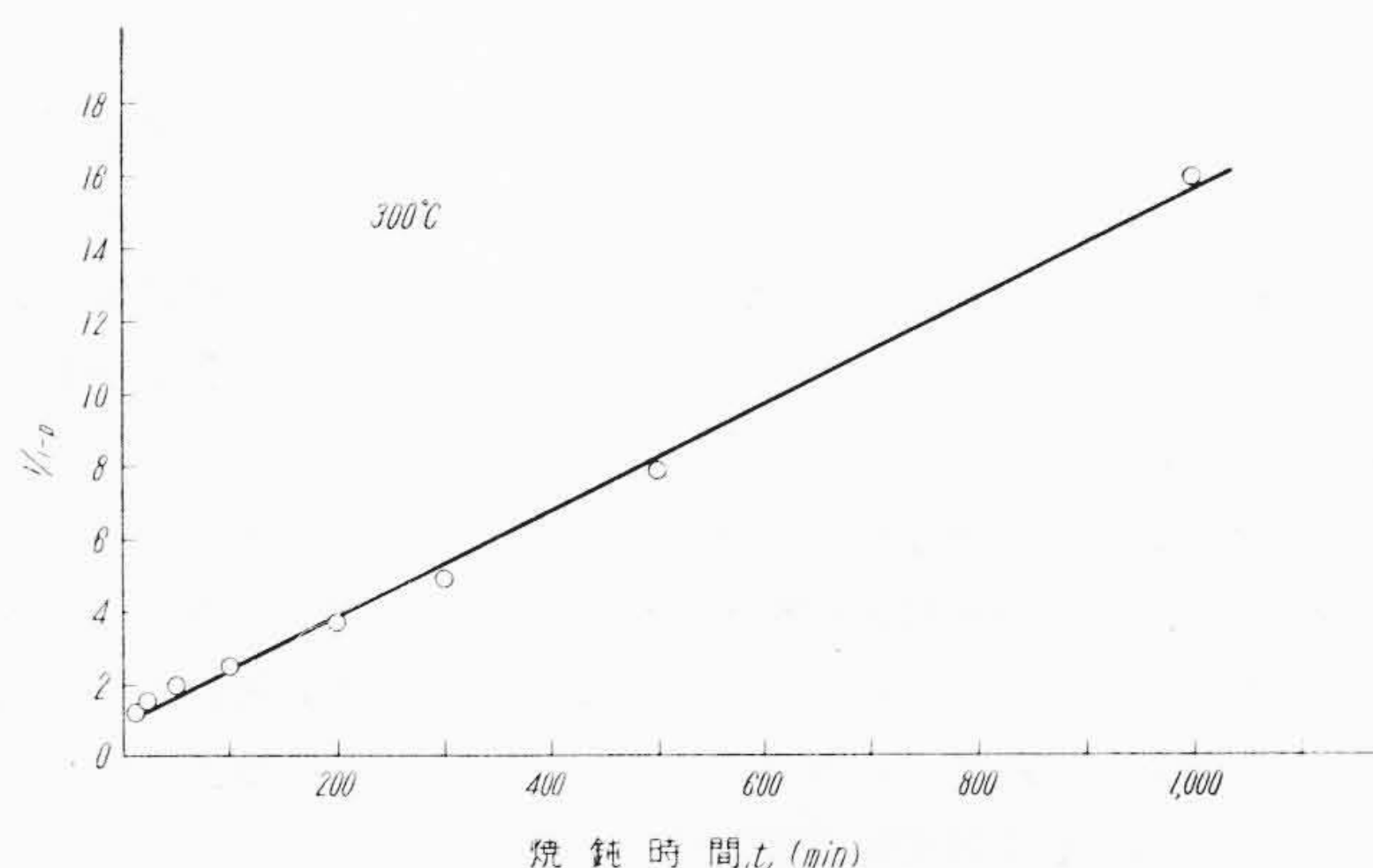
○印は測定値そのものより求めたもの
△印は(4)式において $M=80$ とした場合

第9図 第3図に対する反応次数決定法

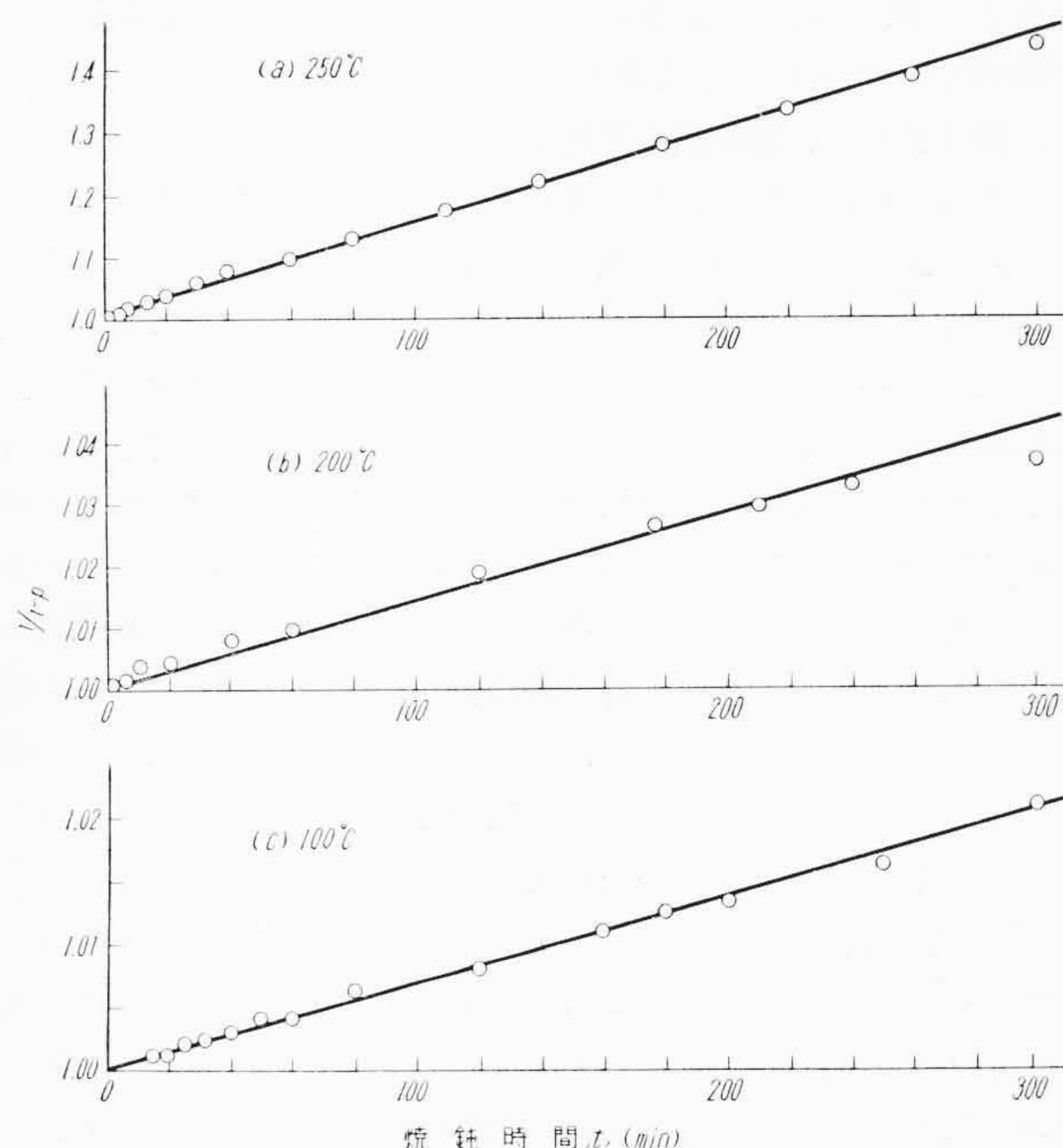
口⁽¹⁰⁾氏らによれば擬析出が起こる過程において硬度～時間特性は(6)式を満足するとされている。

次に等温焼鈍過程の活性化エネルギーを求める。(6)式に示されている $A \cdot \exp(-E/kT)$ はいわゆる速度恒数であり, 第10図の直線こう配より決定されるものである。したがって各保持温度における等温焼鈍特性から求めた速度恒数の対数対 $1/T$ の図示から E が決定できる。250°C 以下の等温焼鈍結果に対し, 300°C 等温焼鈍特性より得られた($\rho_s - \rho_0$)の値を用い, 各温度に対して求めた(6)式の関係は第11図(a), (b), (c)に示すとおりである。第10図および第11図の直線のこう配から得られた $A \cdot \exp(-E/kT)$ の対数と $1/T$ の関係を第12図に示す。図から知られるように200°C を境として活性化エネルギー(E)が異なることがわかる。高温側における E は 25 kcal/mol (1.1 eV), 低温側におけるそれは 2.5 kcal/mol (0.11 eV) である。

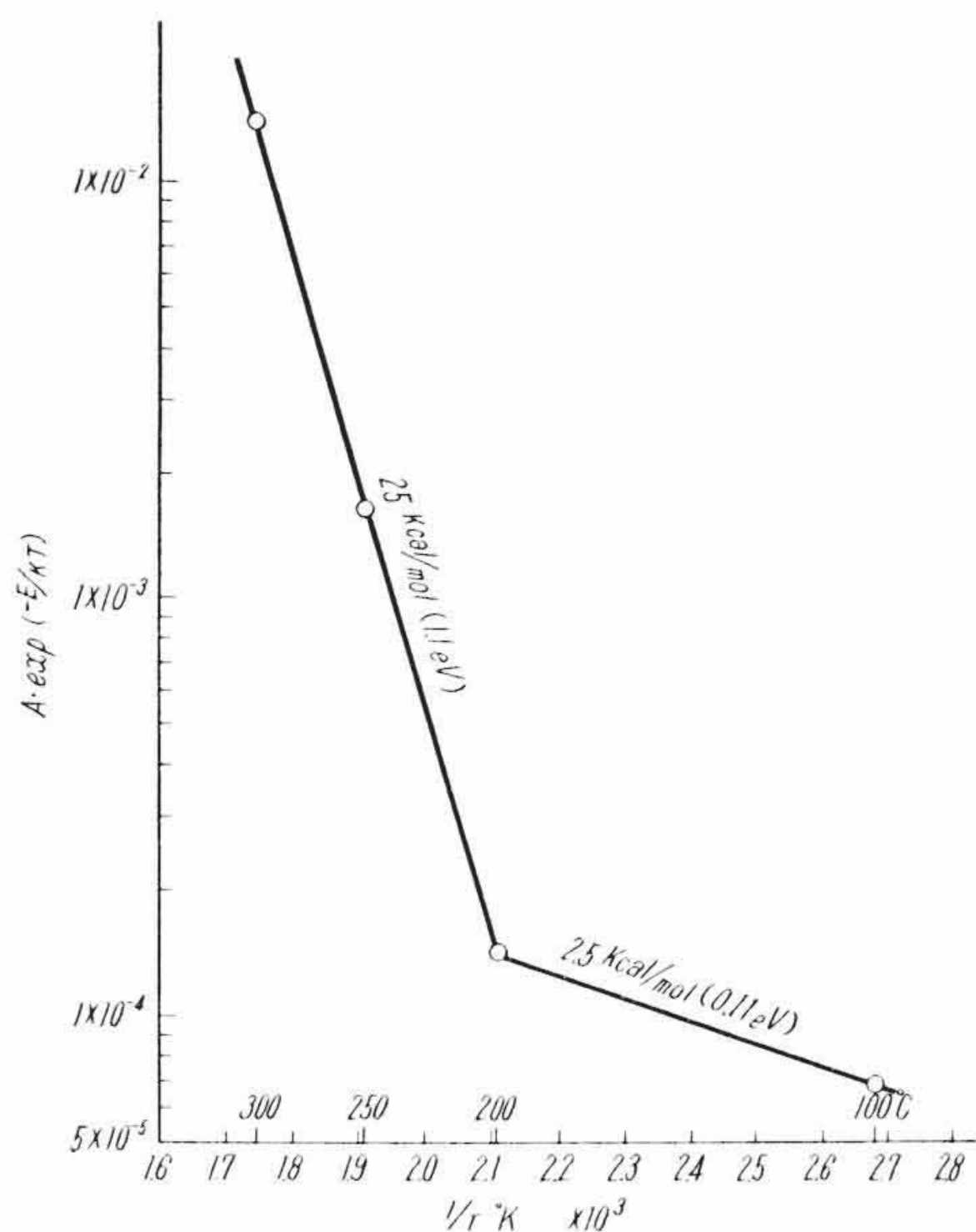
これまで, 洋白中の各成分原子に関する拡散活性化エネルギーを求めたデータは見あたらないが, Cu-Zn 合金中における Zn の拡散活性化エネルギーは Cu に対して 38 kcal/mol, Cu+20% Zn に対して 31 kcal/mol⁽¹¹⁾である。また, Ni, Cu, Zn の原子直径はそれぞれ 2.49, 2.55, 2.66 であるから, 洋白の場合 Ni の存在によって Zn の活性化エネルギーはいくぶん低下することが考えられる。他方, 一般的に固溶原子の拡散活性化エネルギーは加工状態において約20%



第10図 第3図に対する $1/1-p = A \cdot \exp(-E/kT) \cdot t + 1$ の関係



第11図 第2図に対する $1/1-p = A \cdot \exp(-E/kT) \cdot t + 1$ の関係



第12図 加工材の等温焼鈍特性に対する活性化エネルギーの決定法

減少することが知られている⁽¹¹⁾。したがって第12図から求めた高温側活性化エネルギー25kcal/molは加工された洋白中におけるZn原子の拡散に対するものとして妥当な値であろう。

H. Suzuki⁽¹²⁾氏によればCuの高濃度α固溶体の場合、積層欠陥に偏析が起こると積層欠陥のエネルギーは負になる場合もあり得、積層欠陥が無限に広がる可能性が示されている。またかれはCu-30原子%Znを加工し150°C×4hの焼鈍ですべての積層欠陥が数μに成長していることを観察している。

以上のようなことから洋白とCu-Zn合金を同一視することはできないが、洋白の等温焼鈍機構は積層欠陥付近へのZn原子の偏析として考えることである。また、第3図および第7図において比抵抗に極大が現われることおよび比抵抗の温度係数に極大が生じないことは規則～不規則変態機構では説明が困難なものであり、Zn原子の偏析が長時間焼鈍によって抵抗の減少をもたらす程度に大きくなったものと考えられる。すなわち一種の擬析出が生じたものと考えられる。第12図の低温側活性化エネルギーは転位の移動に要するPeierl's potentialとして妥当な値であろう。

次に第1図および第4図の等時焼鈍特性は矢野⁽²⁾、Schüle⁽⁶⁾氏らにより不規則～規則変化として説明が試みられたのであるが偏析機構によって説明できないかを検討する。

積層欠陥にZn原子が偏析した場合または析出の初期において当然比抵抗は上昇する。しかし純析出形の場合は加熱測定を行ない、比抵抗極大を経過した直後、冷却を行なっても抵抗は上昇することはない。したがって純析出形では説明がつかない。他方、偏析の場合には析出のように結合力の強い相ではないから300～400°Cの加熱により熱じょう乱のためZn原子の偏析は消滅することが考えられる。したがって加工材を等時焼鈍加熱した場合、当然比抵抗の極大が生ずることになる。しかし、500°C、75min焼鈍したものの積層欠陥密度は一般的にいて減少していると考えられるにもかかわらず、炉冷および等時焼鈍冷却の場合抵抗値が増加し、急冷材の等時焼鈍加熱の場合極大が生ずることは説明しにくく規則構造導入の理由がこの辺に原因するものと考えられる。しかし、第8図からも知られるとおり腐食帯がZnの偏析に対応するとすれば、500°C×75minの焼鈍によっても、かなりの積層欠陥が存在しており、かつ、比抵抗の大きい状態でのみ腐食帯が認められることなどは第1図および第4図の特性を定性的にはあるがZn原子の偏析による

ものとして説明できる。

他方、Phillips⁽⁷⁾氏らの引張試験結果に対しても偏析帯が変形障害物として作用するとして、また、矢野氏らが行なった格子常数、線膨張係数の異常減少およびThompson氏の焼鈍異常硬化も擬析出または偏析として、析出の場合と同様に考えることである。

以上のように洋白の低温焼鈍硬化現象をZn原子の偏析機構とすることによって本実験結果および従来の研究結果の大部分を定性的に説明できる。しかしCu₂NiZn組成のところで異常性が最も大きい⁽²⁾ことに対する説明が困難である。また、偏析量の比抵抗に及ぼす定量的割合、偏析およびその分解温度などの直接的裏づけが今後に残される問題である。これらの結果両機構の折衷されたものが洋白の異常現象の真の機構と結論されるのではないと思われる。

6. 結 言

以上、洋白線の低温焼鈍異常機構を加工素材、500°Cよりの焼き入れおよび炉冷材について電気抵抗および電子顕微鏡レプリカ法などにより研究した。これらの結果を要約すれば次のとおりである。

- (1) 加工材および500°Cよりの水焼入材はともに等時焼鈍加熱過程において250～450°Cで明りょうな比抵抗極大を示し、500°C炉冷材は初め高い比抵抗を示すが300°Cより急速に減少する。前二者の冷却過程は炉冷材の加熱特性を定性的に逆行する。
- (2) 各種処理材の-196～21°C間における等時焼鈍加熱時の平均温度係数はそれぞれ前項の比抵抗と同様な定性的特性を示す。
- (3) 加工、水焼き入れ、炉冷材の21°Cにおける比抵抗はそれぞれ32.1～32.3, 30.5～30.7, 33.8 μΩcmである。
- (4) 加工材および焼入材はそれぞれ300°Cおよび400°Cの等温焼鈍によってともにover age現象を示す。しかし、この場合における-196～21°Cの間の平均温度係数は単調に増加するのみである。
- (5) 加工材の等温焼鈍による比抵抗上昇過程は二次反応類似の特性を示し、その活性化エネルギーは100～200°Cで2.5 kcal/mol (0.11 eV)、200～300°Cで25 kcal (1.1 eV)である。
- (6) 電子顕微鏡レプリカ法観察によれば、比抵抗の大きい状態を示す熱処理材に数多くの腐食帯がみられ、比抵抗の小さいものについてそれが認められない。

これらの結果から洋白の低温焼鈍機構は、単に不規則～規則変態のみとするのは危険であり、固溶Zn原子の偏析機構によっても本実験結果および従来の実験結果の大半が説明できるものと考えられる。

終わりにのぞみ本研究遂行の機会を与えられた日立製作所中央研究所星合所長、伊地山部長、有益なご討論とご指導を賜った大原主任研究員および実験にご協力くださった桜井堯君に心から感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 田丸, 大沢, 矢野: 金属学会誌, 2, 579 (1938)
- (2) 矢野: 金属学会誌, 4, 163 (1940)
- (3) A. Kussmann & H. Wollenberger: Z. Metallkunde, 50, 94 (1959)
- (4) A. Kussmann et al: Naturwissenschaften, 47, 81 (1960)
- (5) W. Köster & W. Schübe: Z. Metallkunde, 48, 595 (1957)
- (6) W. Schüle & H. P. Kehrer: Z. Metallkunde, 51, 711 (1960)
- (7) V. A. Phillips & R. B. Jones: Trans. ASM, 53, 775 (1961)
- (8) 三島, 川崎: 金属学会誌, 16, A-16, A-100, A-142, A-187, A-209 (1952)
- (9) 三島, 橋口, 大日方: 金属学会誌, 12, 16 (1948)
- (10) 橋口: 金属学会誌, 14, 36 (1950)
- (11) B. Chalmers: Progress in Metal Physics III, 53 (1950)
- (12) H. Suzuki: J. Phys. Soc. Japan, 17, 322 (1962)