

Cu-Co-Fe 合金の時効特性 (第1報)

Aging Characteristics of Cu-Co-Fe Alloy (1st Report)

三宅 保彦*
Yasuhiko Miyake大貫 光明*
Mitsuaki Onuki山路 賢吉**
Kenkichi Yamaji

内 容 梗 概

真空管グリッド支持材として最近広く用いられている Cu-1% Co-1% Fe 合金の時効特性につき実験を行った。その結果、本合金の熱処理上の若干の特質を知ることができた。それらを総括すると次のとおりである。

- (1) 最高の性能を示す熱処理条件は、900~950°Cで溶体化処理後水冷し、600°C×30~60分または650°C×10分の時効を行なった場合で、導電率を多少犠牲にすれば700°C×5分でもこれに準ずる強さは得られる。これ以上の時効処理を行なえば過時効となる。
- (2) 導電率は各時効温度の場合とも時効時間増加とともに上昇する。またその最高値は時効温度が700°C以上では温度上昇とともに低下する。これは700°C以上になると合金元素の再固溶が行なわれるためであると考えられる。
- (3) 本合金の特長は溶体化処理後の冷却速度の影響に著しく敏感で、そのわずかな差が時効後の性能に微妙にきいてくることである。そのため溶体化処理温度は過飽和固溶体を得るに十分でかつ冷却速度に及ぼす影響の少ないようなものでなければならず、この合金では900~950°Cである。これ以上の温度から冷却すると冷却中に一部析出が行なわれると考えられる。

1. 緒 言

Cu-Co-Fe 合金は真空管グリッド支持用線として近年特に広く使用されはじめた時効硬化性銅合金である。この種の材料に要求される性能としては導電率、熱伝導度が良く、成形加工時には比較的軟らかく成形後硬化すること、耐熱性、耐酸化性にもすぐれていることなどで、従来は広く Cu-Cr 合金線が用いられていた。

本合金は1937年 Westinghouse 社から特許出願⁽¹⁾されたもので、時効時間1hのときを比較すれば、最適時効温度は600°Cで、Cu-Cr合金の450~500°C⁽²⁾にくらべて約100~150°C高く、それだけ耐熱性が良好であるといえる。また Cu-Cr 合金は酸化しやすく、その酸化皮膜が強固なため除去するには化学処理を要するのに対し、本合金は多少の酸化を受けても水素処理により光沢ある表面を現わすことができる。これらの理由により最近わが国でも広く用いられるに至ったが、本合金の研究報告は乏しく、わずかに上述の特許に記載されているデータと Cu-Co および Cu-Fe 二元合金に関するものしか見当たらない。すなわち Cu-Co 系合金に関しては R. B. Gordon 氏⁽³⁾、長崎氏⁽⁴⁾の研究があるが、時効硬化性は少なく工業的に利用できるほどの性能は認められていない。Cu-Fe 系合金では数多くの研究があり⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、電気抵抗、X線および磁気的性質の変化を測定して析出物の様相を明確にし、さらに A. Boltax 氏⁽¹³⁾はこの合金の時効前後における冷間加工による電気抵抗の異常な変化にまで研究を進めている。

一方、Cu-Co-Fe 三元合金については上記特許に時効曲線の一部と Co/Fe≒1 のとき時効硬化性をもっともすぐれていること、熱処理条件については溶体化処理温度1,000~750°C、時効温度400~600°Cが良好なことについて簡単にふれているに過ぎない。

本研究の目的は Cu-1% Co-1% Fe 合金線の製造上あるいは使用上必要な熱処理条件を見出すことにあるが、この合金は普通の時効硬化性合金のように単純ではなく熱処理上のわずかな条件の差により時効性が大きく左右されるらしいことがわかったのでこの点についても若干の検討を加え、本合金熱処理上の特質の概略を知ることをも目的の一部として行なったものである。

第1表 供試材の化学分析結果

分 析 成 分 (%)		
Co	Fe	Cu
0.69	1.03	残

2. 供試材および実験方法

2.1 供 試 材

溶解には高周波溶解炉を用い、まず電気銅を溶解し、Cu-50%Co、Cu-20%Fe 母合金により所定量の Co および Fe を配合した。溶解ふん囲気は木炭被覆で、最高加熱温度1,350°C、 casting 温度1,200°Cとし、45mmφ×210mm l の予熱金型に鋳込んだ。この鋳塊より次の工程で1mmφの線を得、実験に供した。

ソーキング (850°C×4h) → 面削 (40mmφ) → 熱間鍛造 (850°C, 16mmφ) → 冷間圧延 (6mmφ) → 冷間伸線 (1.0mmφ)

第1表はその化学分析値である。

2.2 実 験 方 法

供試材をアルゴンふん囲気中で900°C、950°C および1,000°C で各1h溶体化処理後直ちに水中焼入れし、同一溶体化処理温度のものにつきそれぞれ500°C、600°C、650°C、700°C、750°Cの各温度で1, 5, 10, 30, 60 min 時効処理を行なった (600°C、650°Cのものはさらに2, 3hの時効処理を行なった)。

これらの試料につき導電線および引張試験を行なったが、導電率は標点距離100mmの電気抵抗を20±1°Cにおいて電位差計で測定した結果から算出し、引張試験はテンシロン引張試験機を用い、引張速度20mm/minで行なった。

なお測定値は各3本の平均値である。

3. 実 験 結 果

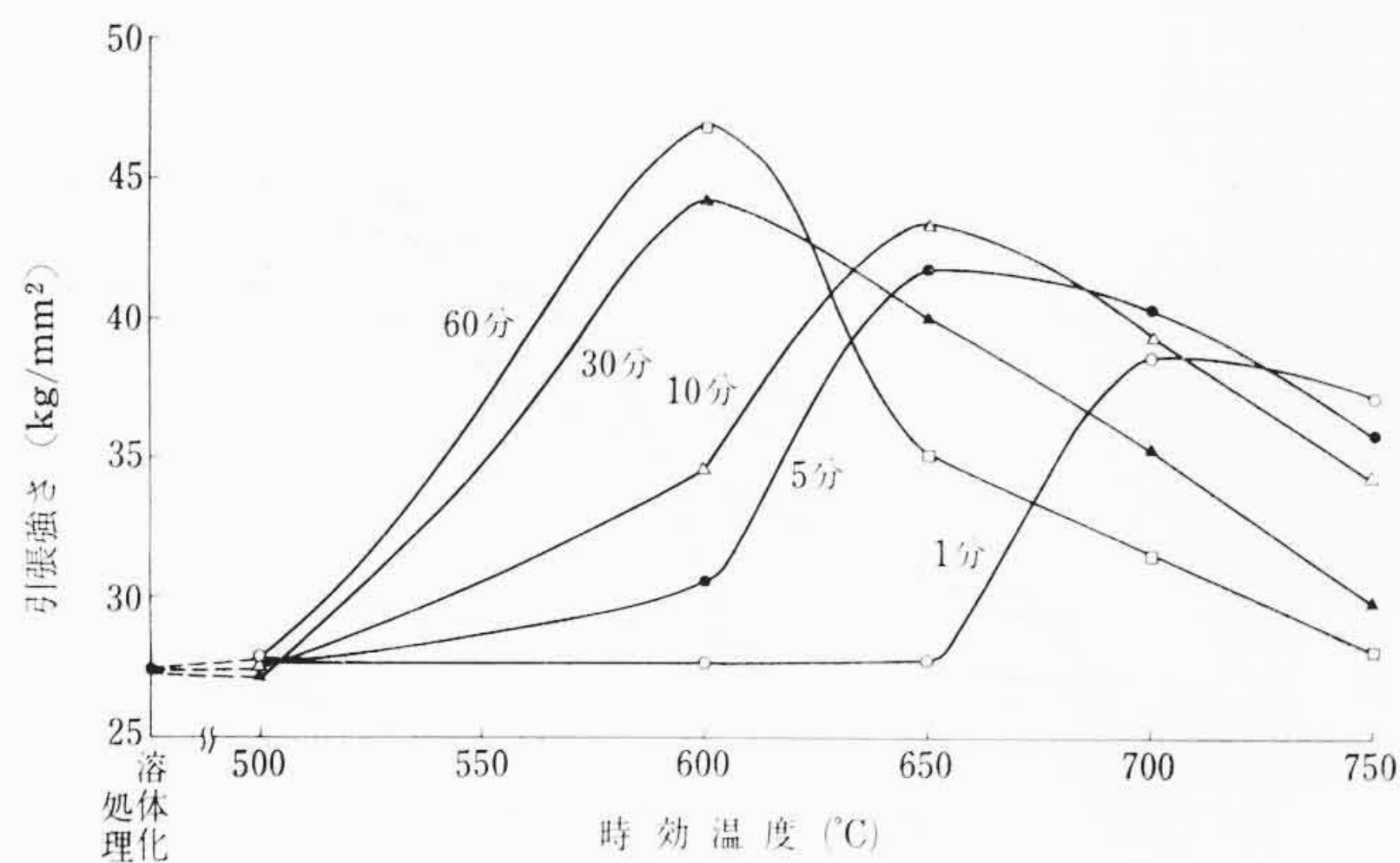
3.1 時 効 曲 線

引張強さおよび導電率につき時効温度および時間の影響を調べられるように等時および等温時効曲線をとった。

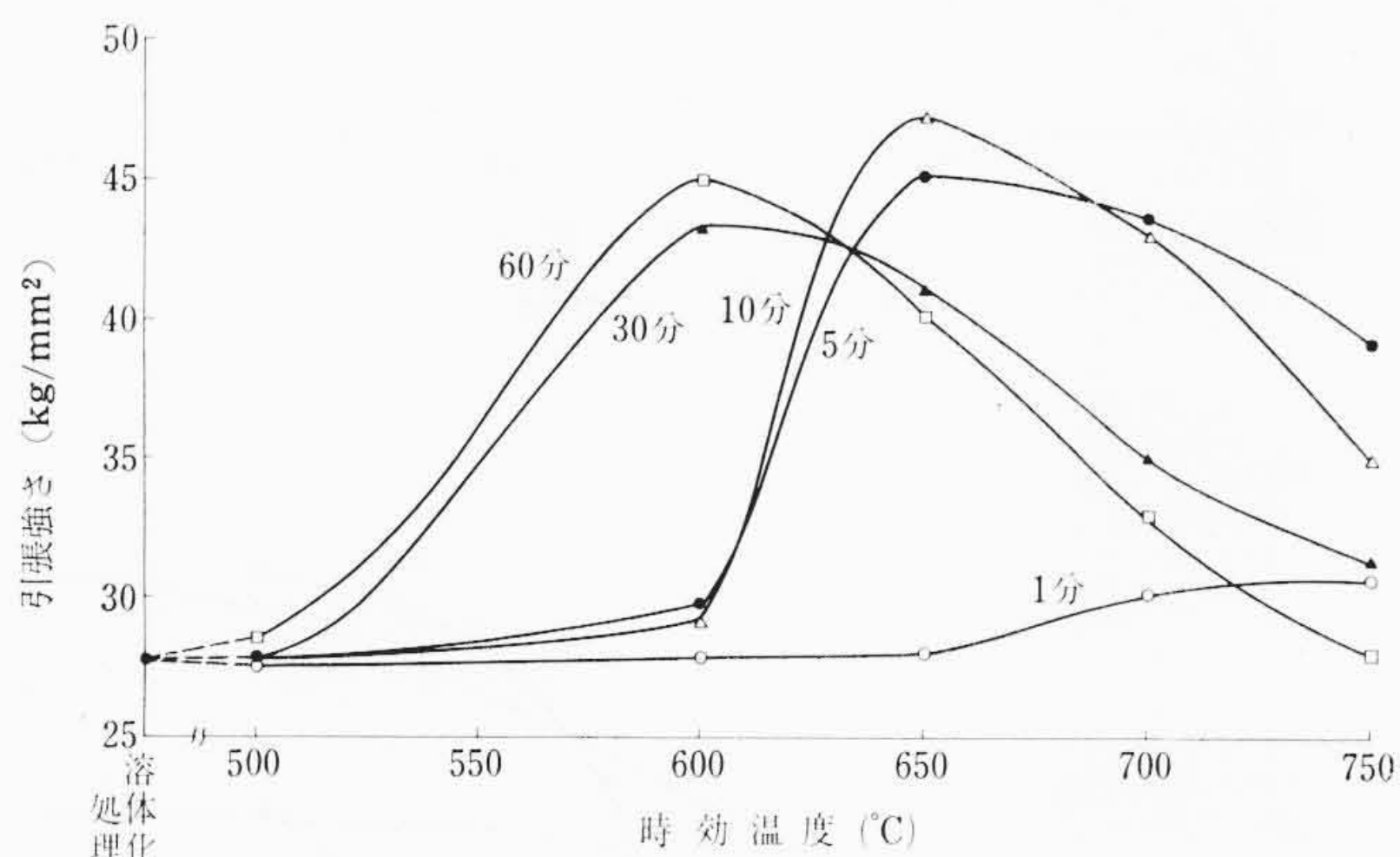
第1図(a), (b), (c)はそれぞれ溶体化処理温度が900°C、950°C、1,000°Cの場合につき求めた引張強さ—時効温度曲線である。時効

* 日立電線株式会社日高工場

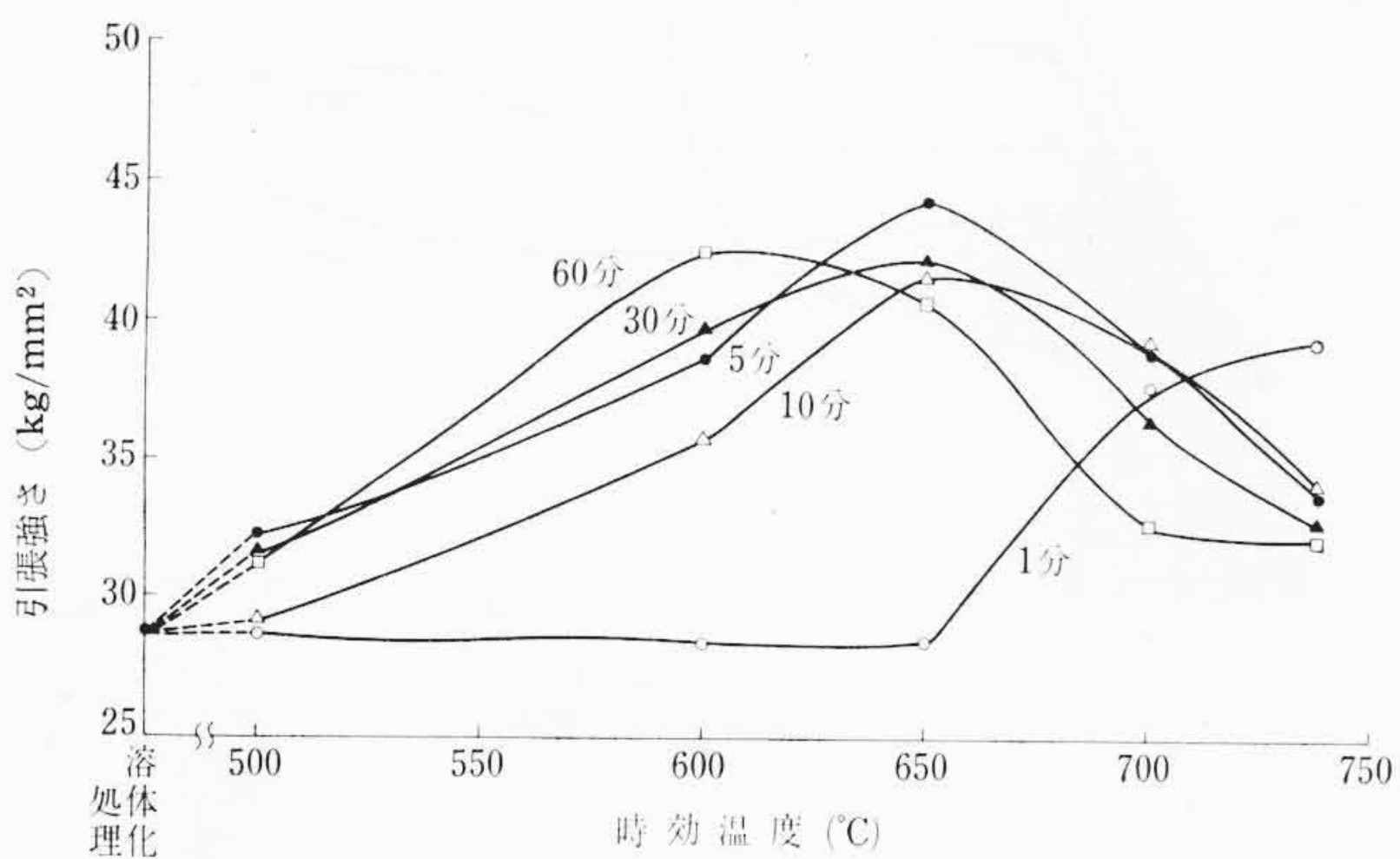
** 日立電線株式会社日高工場 工博



(a) (900°C×1h→WQ)



(b) (950°C×1h→WQ)



(c) (1,000°C×1h→WQ)

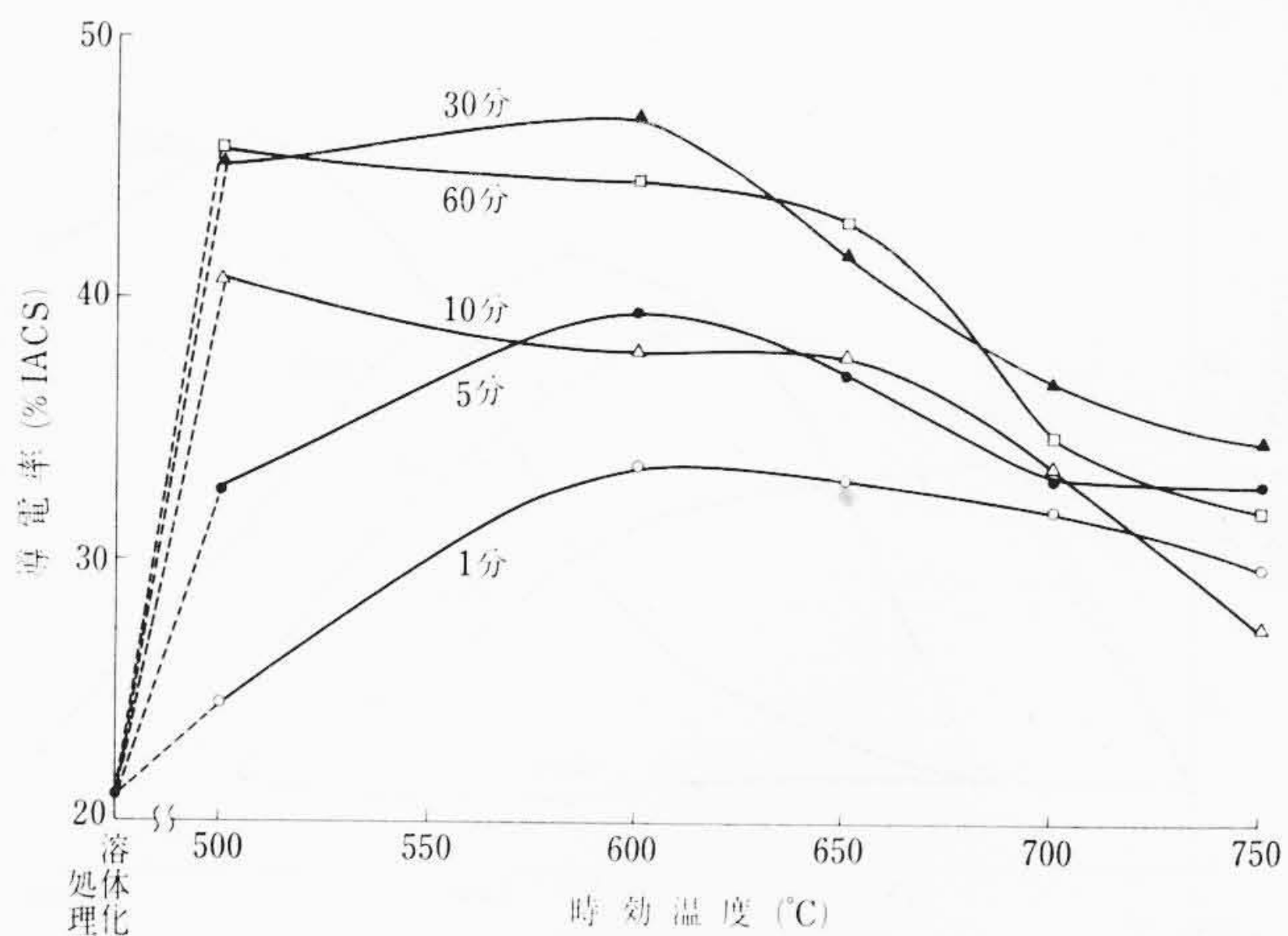
第1図 時効温度による引張強さの変化

時間が長いほど低温側で引張強さの最大値が得られるのは当然の結果であるが、どの溶体化処理温度の場合も時効時間が1h 以内では500°C でほとんど硬化しない。600°C で30~60 min で最高の強さを示し、650°C になると5~10 min 時効のものが最高強さを示すというように変化する。

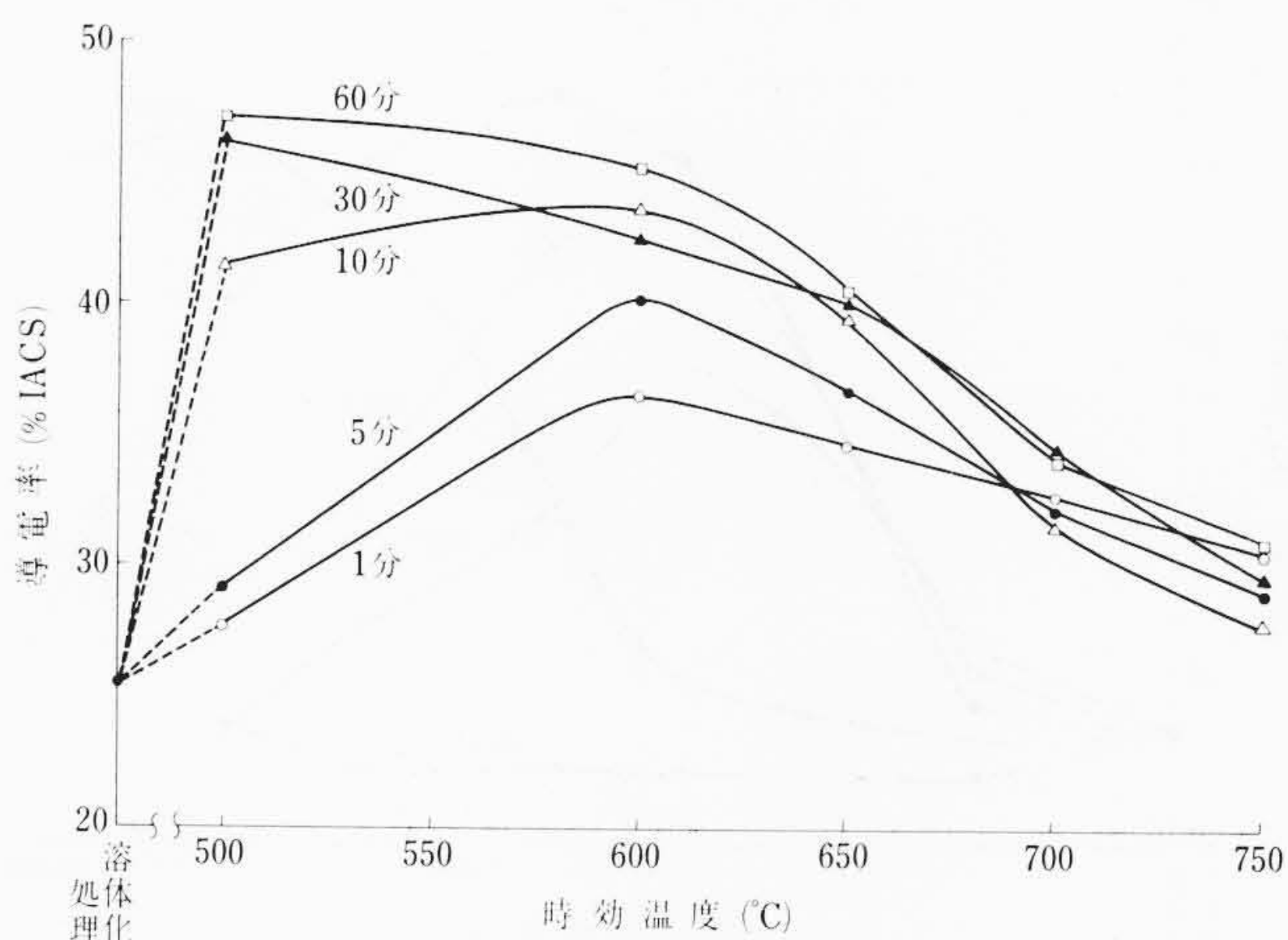
第2図(a), (b), (c)は上記と同様な導電率—時効温度曲線である。この曲線では500°C ですでにかなりの導電率の回復がみられ、導電率の最高値は引張強さの場合よりいずれも低温側に移行している。またいずれの曲線においても600~650°C を超えると温度の上昇とともに導電率はかえって低下している。

次に時効時間による引張強さおよび導電率の変化を調べる。

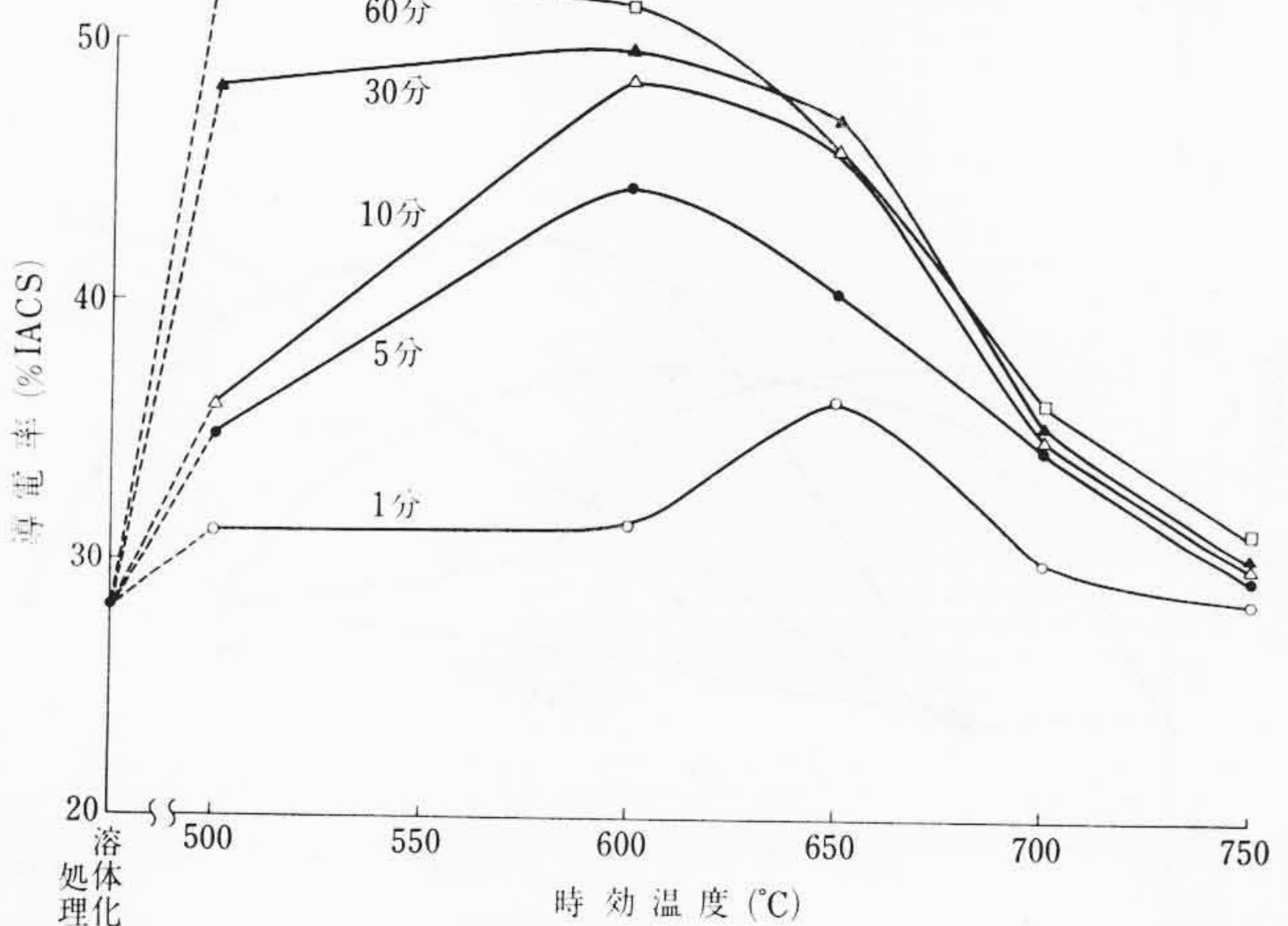
第3図(a), (b), (c)は引張強さ—時効時間曲線である。この図から引張強さの最高値は一般に時効温度の上昇とともに短時間側に移行することが明瞭にわかる。また、最高の引張強さを与える時効温度が600~650°C にあることも明らかとなり、この付近の温度が時効の限界と思われる。



(a) (900°C×1h→WQ)



(b) (950°C×1h→WQ)

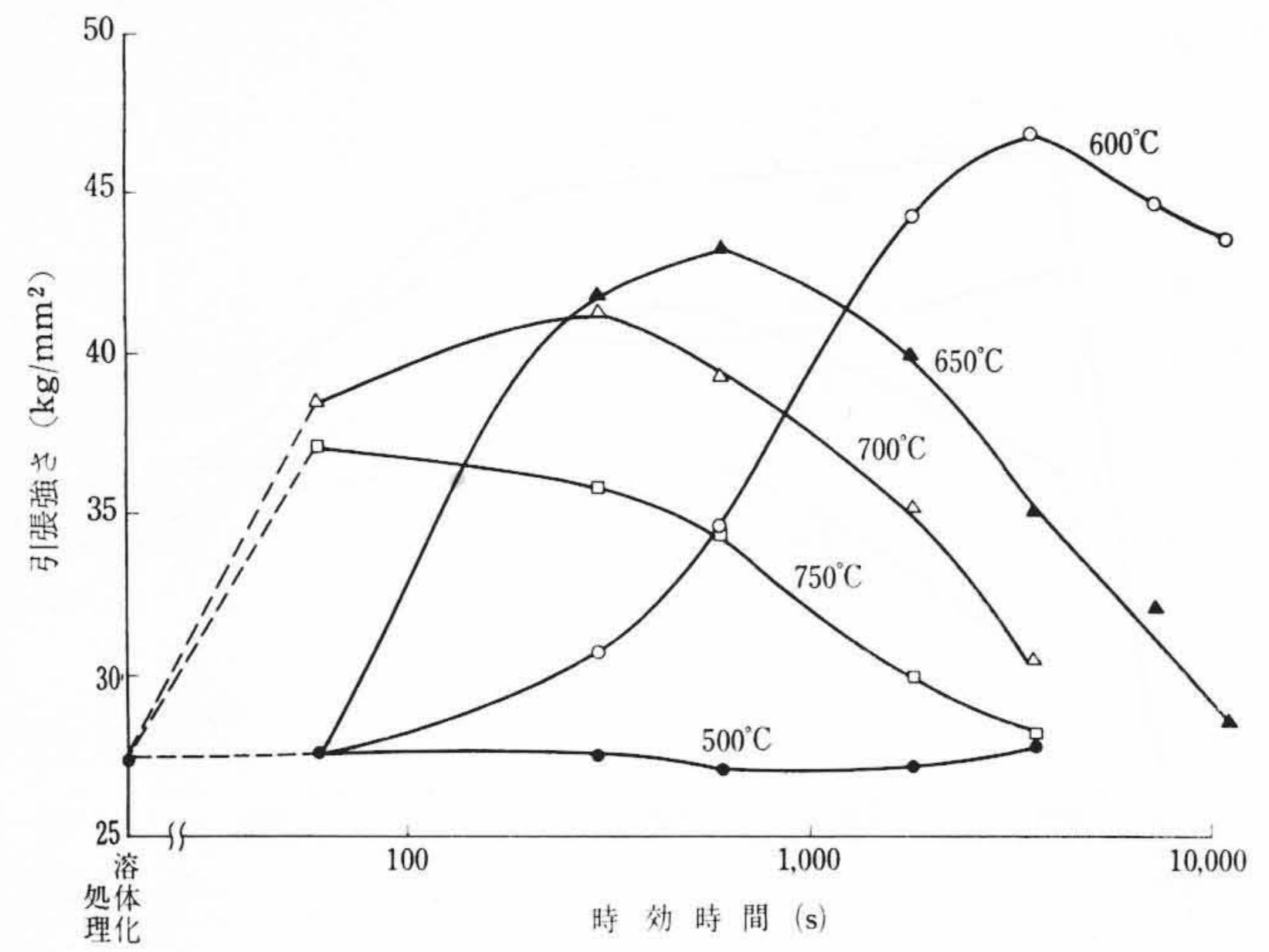


(c) (1,000°C×1h→WQ)

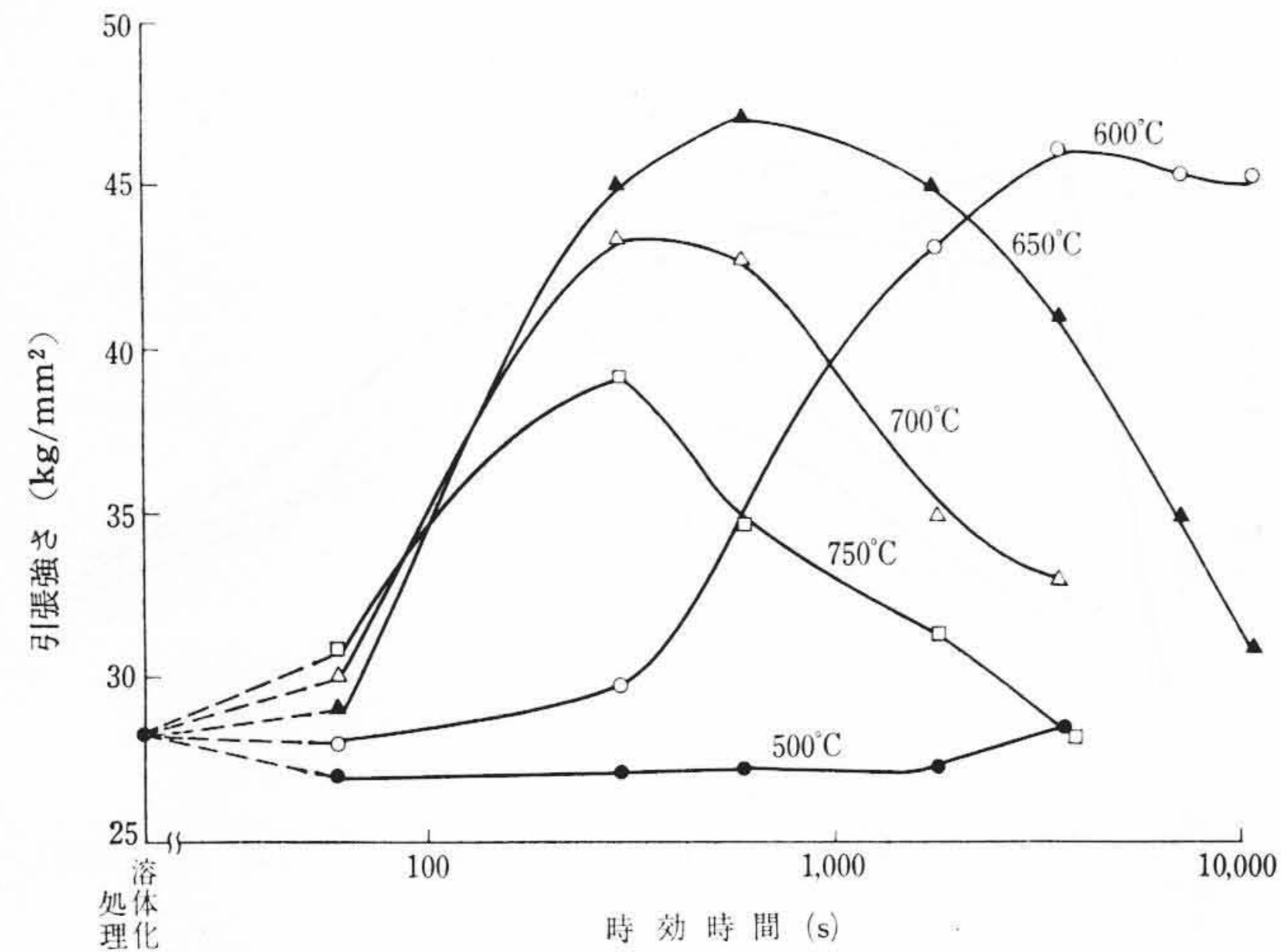
第2図 時効温度による導電率の変化

この時効曲線からみると時効に適する時間範囲が特に短いようにみえるが、これは本実験で選んだ時効温度が高いためで、たとえば500°C のような比較的低温で時効処理を行なえばこの時間範囲はかなり長い⁽¹⁾ものとなり、ほかの合金と特に変わっているとは言えない。

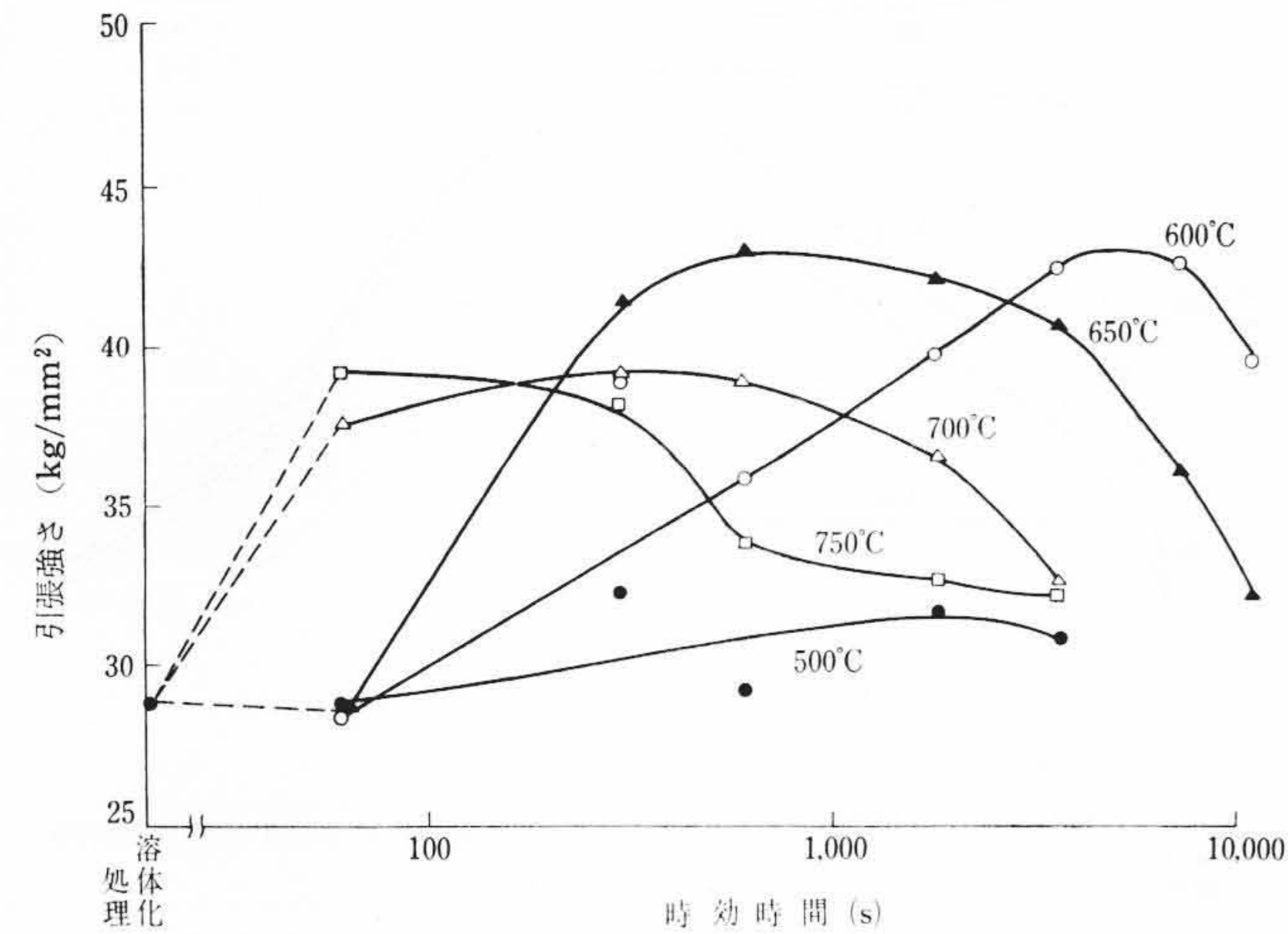
第4図(a), (b), (c)は導電率—時効時間曲線である。時効温度の低い500°C では約10 min までは徐々に上昇し、それ以上になって急上昇して一定値に近づく傾向がうかがわれ、600°C になると1~10 min の時効時にかなりの急上昇があり、あとはほぼ一定になる。



(a) (900°C×1h→WQ)



(b) (950°C×1h→WQ)



(c) (1,000°C×1h→WQ)

第 3 図 時効時間による引張強さの変化

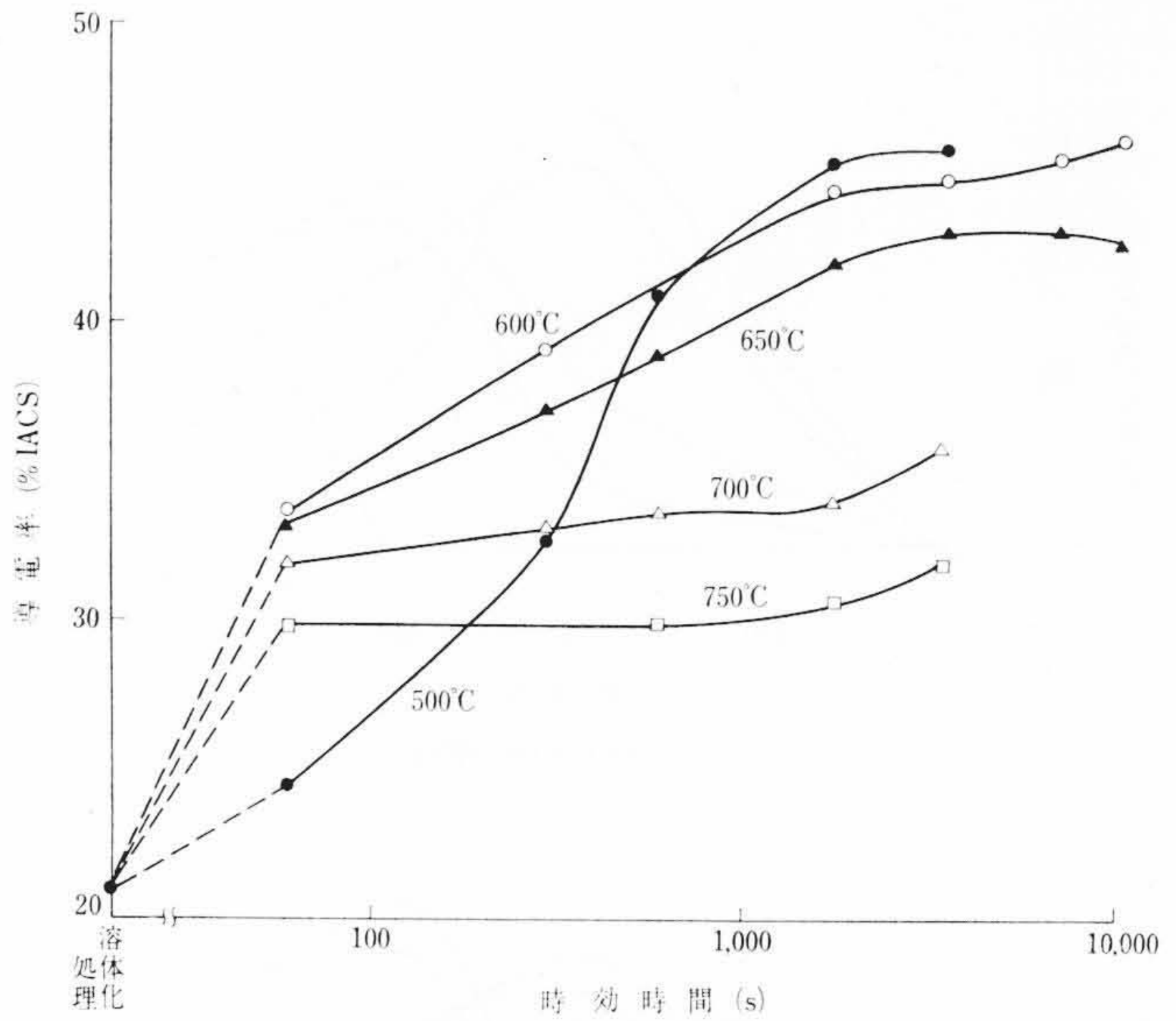
650°C 以上になると曲線の様相はかなり複雑になるが、これらの一様でない変化は時効過程に起こる内部微細構造変化とは無関係なものと考えられる。

しかし、時効温度上昇とともに最高導電率が低下していることは上述のとおりである。

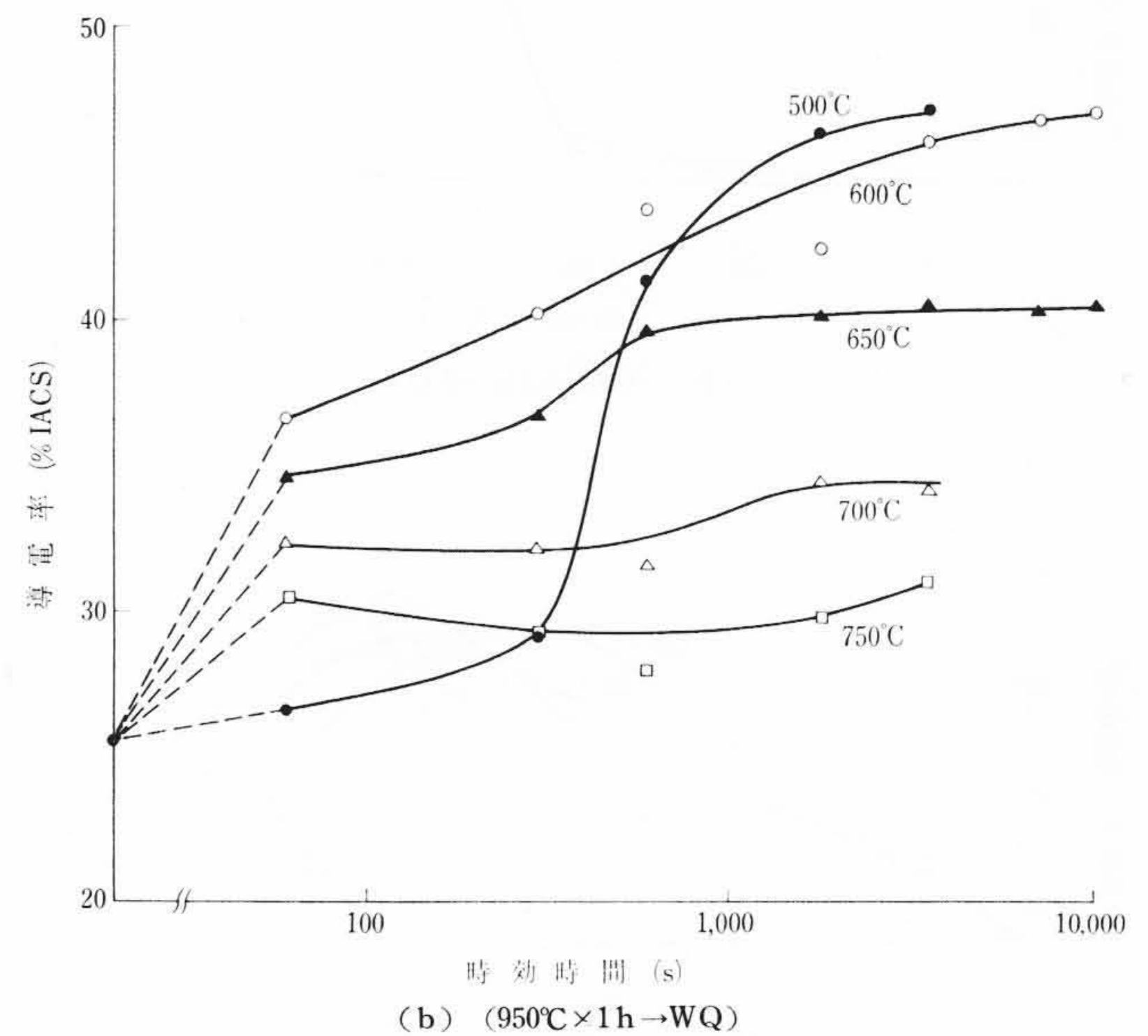
4. 考 察

4.1 溶体化処理条件の時効特性に及ぼす影響

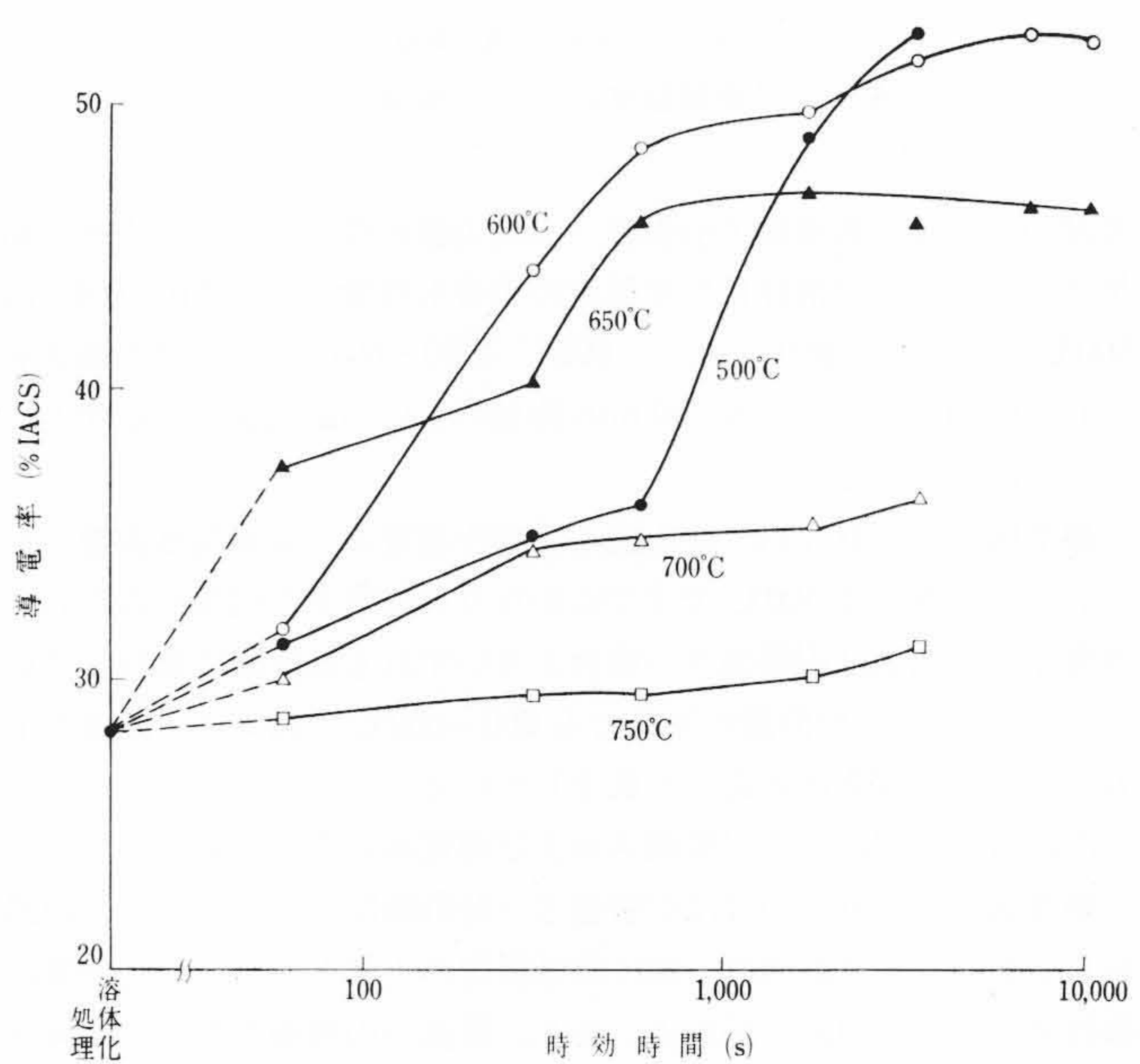
第 1～4 図の結果から明らかなように溶体化処理材の引張強さお



(a) (900°C×1h→WQ)

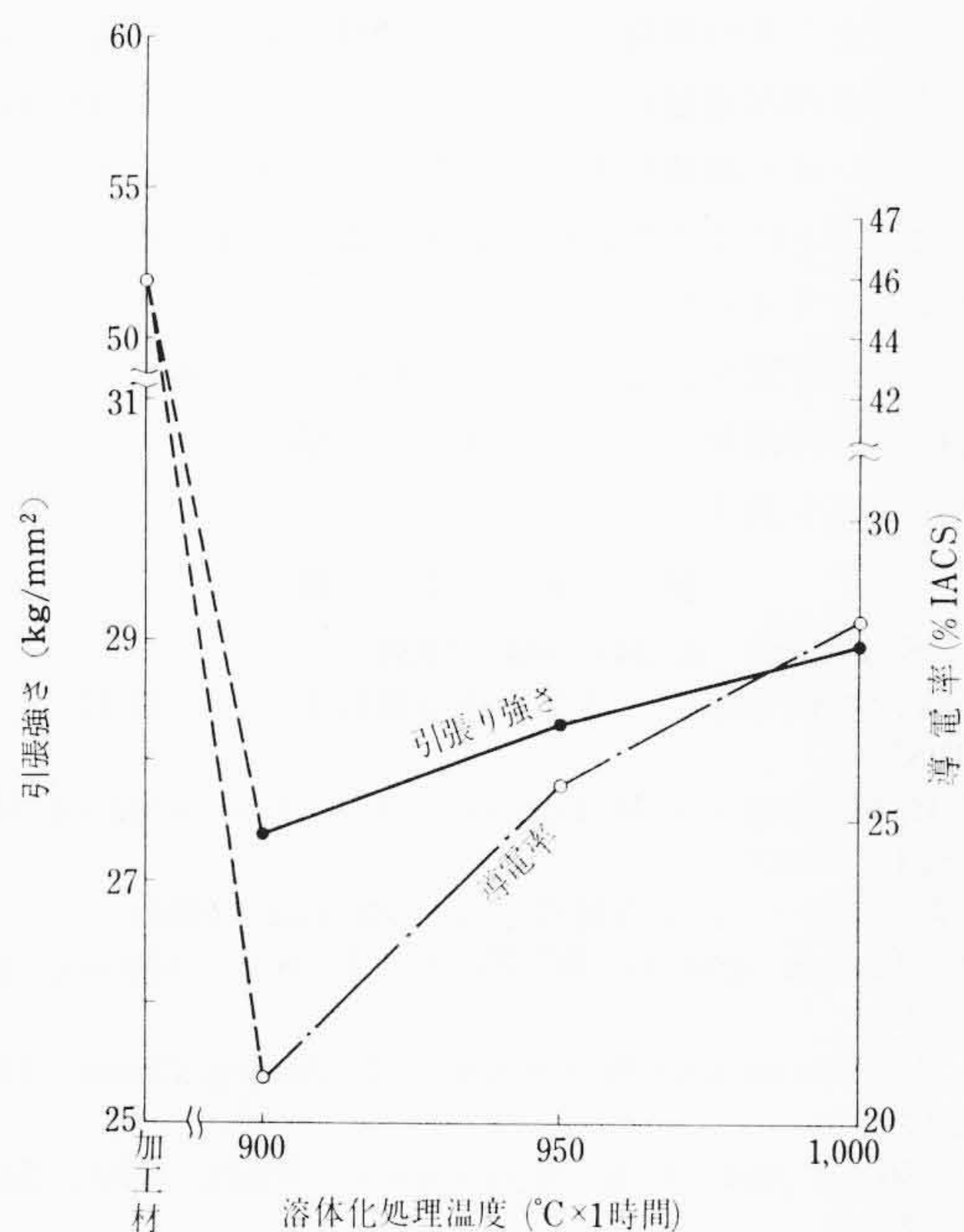


(b) (950°C×1h→WQ)



(c) (1,000°C×1h→WQ)

第 4 図 時効時間による導電率の変化

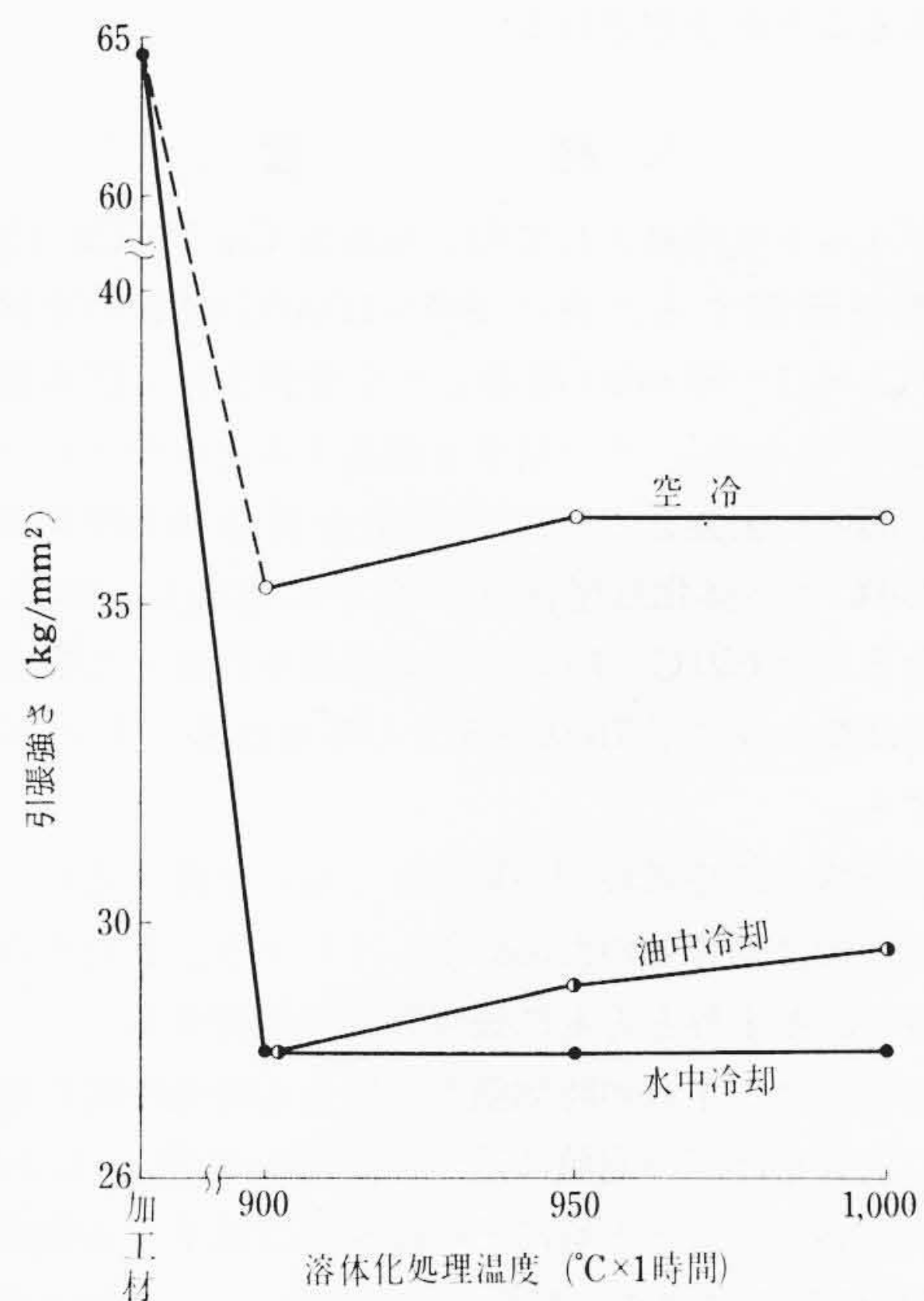


第5図 溶体化処理材の引張強さおよび導電率に及ぼす溶体化処理温度の影響

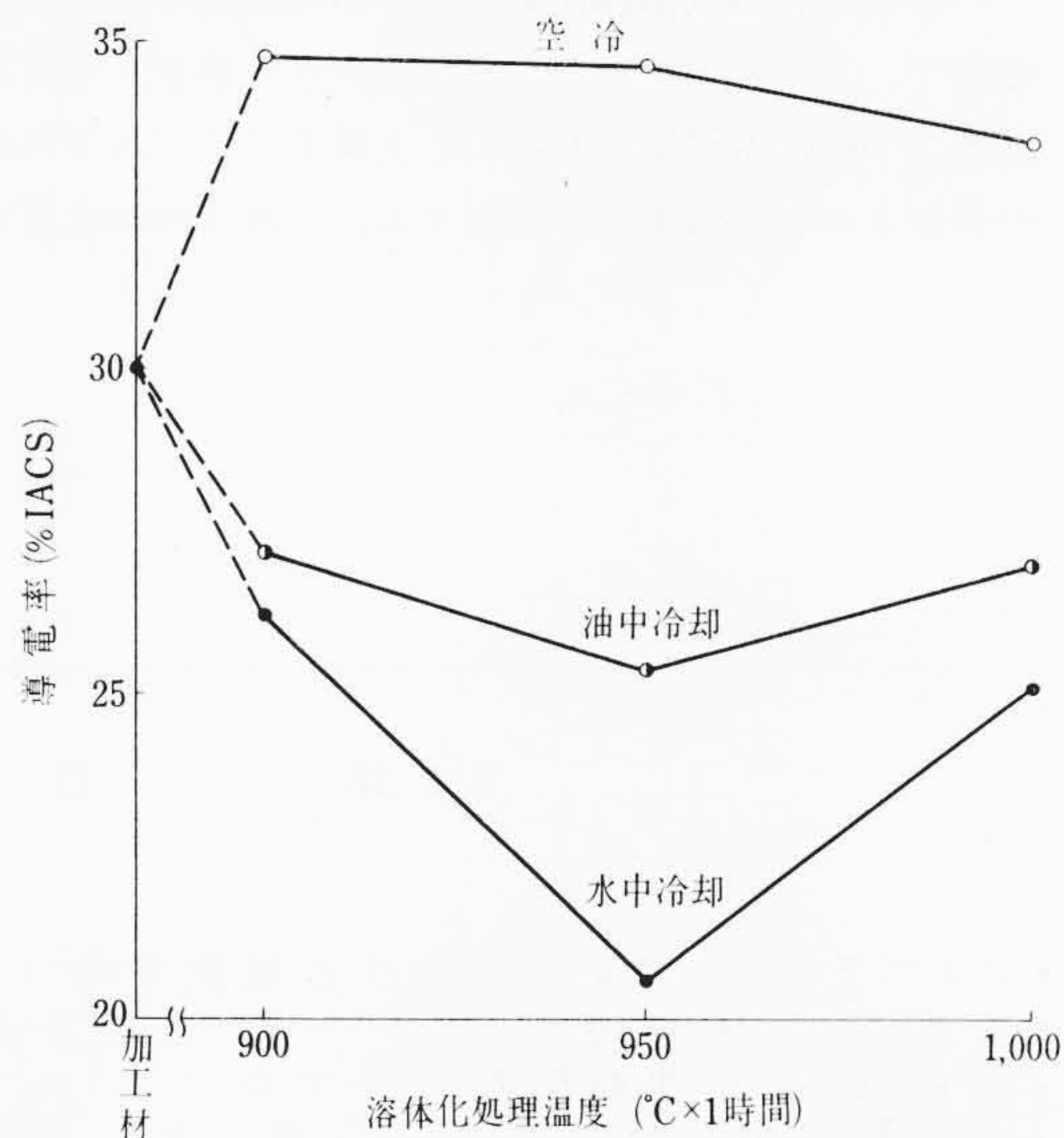
よび導電率が溶体化処理温度によって異なり、その後の時効特性にも影響を及ぼしているらしいことがわかる。

第5図は溶体化処理材の引張強さおよび導電率を溶体化処理温度に対してプロットしたものであるが、900°Cで溶体化処理したものは引張強さ、導電率ともに最低で溶体化処理温度が上昇するとともに両性能とも増加している。この現象は溶体化処理温度そのものによる変化とは考えにくく、冷却時の冷却速度によるもので、この冷却速度が溶体化処理温度により影響されたと考えれば説明できる。この点を明らかにするために次の実験を行なった。すなわち、冷却速度を大にするため、これまでの実験における1回の溶体化処理量を約250gとしていたのに対し、約25gの束を作り、700, 800, 900, 1,000°C×1hの溶体化処理後、それぞれ水焼入、油焼入および空冷して引張強さおよび導電率の測定を行なった。

第6図(a), (b)はそれぞれ引張強さ、導電率と溶体化処理温度の関係を示したものである。水焼入すると高温になるとともに引張強さは低下し、導電率も1,000°Cではやや上昇するが900°Cまでは低下する。これが冷却速度のやや遅い油冷却となると900°Cでの引張強さは変化しないが、導電率は水焼入したものより高くなっており、1,000°Cになると水焼入のとき900°Cと同じであった引張強さが油焼入では上昇し、導電率は水焼入でも900°Cのときより上昇している。この傾向は空冷のときはさらに著しい。すなわち、溶体化処理温度が900°Cから1,000°Cに上がったときの変化は、同じ900°Cの場合について考えれば冷却速度が減少したのと同じ結果を示し、さらにこれが高温(1,000°C)になるとこの差はますます著しくなることがわかる。引張強さと導電率がともに上昇するのは広汎な意味での析出が進行していることを意味するもので、第6図の実験結果は水中冷却→油中冷却→空中冷却の順に、すなわち冷却速度の減少とともに析出が進行していることを意味する。また溶体化処理温度が高いほど過飽和度の高い固溶体になっていて析出しやすい状態になっているから、冷却速度がおそく冷却途中で析出する機会があるとすれば析出進行速度は速くなると考えられ、そのために溶体化温度の上昇、および冷却速度の低下とともに冷却中に過飽和固溶体の一部が析出して引張強さおよび導電率が上昇し、そのうえ以後の時効性にも影響を及ぼすものと考えられる。



第6図(a) 溶体化処理材の冷却方法による引張強さの変化



第6図(b) 溶体化処理材の冷却方法による導電率の変化

A. Boltax 氏⁽¹³⁾は種々な組成の銅基 Cu-Fe 合金を 1,040°C から、水銀中、水中、空中などで焼入れして電気抵抗を測定しているが、そのうち冷却速度の最も速い水銀中への焼入れ材が最も抵抗値が高く、冷却速度のおそくなる順に小さくなり、それらの間の差は Fe 含有量が大きいほど大きくなっている。Cu-Co 合金についてこの種の実験はないが、この Cu-Fe 合金の結果と同様なことが本実験合金についても起こっているものと考えられる。

第3図(a)または(b)と(c)を比較すればわかるように、1,000°Cで溶体化処理を行なったものについては1~5min 付近の時効硬化の進行がやや早く、引張強さの最高値がいずれの時効温度の場合もほかより低くなっており、第4図の導電率も同様な傾向を示している。これらはいずれも上記のような冷却速度の差異に起因するものであると考えればよい。

このように溶体化処理後の焼入れ冷却速度の影響が著しいのは本合金の大きな特長であり、したがって以後の時効特性にも影響を及ぼすので、まったく同一条件での熱処理を行なったつもりでもわずかな相違からかなり大きな機械的あるいは物理的性能の差異を生ず

る場合があることが予想される。

5. 結 言

真空管グリッド支持材として用いられる Cu-1% Co-1% Fe 合金の時効特性を研究するために 900~1,000°C×1 h の溶体化処理後 (500~750°C)×(1~60 min) 時効して引張強さおよび導電率について時効曲線を求めた。その結果を総括すると次のとおりである。

- (1) 最高の引張強さおよび導電率を得る熱処理条件は 900~950°C で溶体化処理後すみやかに水冷し、600°C×30~60 分または 650°C×10 分の時効処理を行なった場合で、導電率は減少するが 700°C×5 分の時効処理のものがこれに準ずる。
- (2) 引張強さは時効時間の増加とともに上昇するが、最高値に到達後は過時効のため低下してしまう。またその最高値は時効温度上昇とともに短時間側に移行する。
- (3) 導電率はいずれの時効温度の場合も時効時間の増加とともに上昇しほぼ一定値に近づく傾向を示す。しかし時効温度が高くなるとともにその飽和値は低下する傾向にあり、700°C 以上ではこの傾向は特に著しい。これは合金元素が時効処理後の冷却時に再固溶するためと思われる。
- (4) この合金の特長は溶体化処理後の冷却速度の影響に著しく敏感で、そのわずかな差が性能に大きく響き、溶体化処理温度が 900°C, 950°C, 1,000°C と上昇するにつれて冷却後の引張強さおよび導電率が増加する。これは冷却速度を減少

させたときの傾向とまったく同様であり、高温から冷却するほど冷却速度がおそくなりやすいことと溶体化処理温度が高いほど溶体化が完全になるため析出の推進力が大きくなることにより冷却中に合金元素の一部が析出するためであると考えられる。

終わりに、本研究を行なうにあたり終始ご指導賜わった日立電線株式会社山本研究部長、ならびに実験にご協力いただいた五十嵐巖氏に深甚の謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) U. S. Patent 2, 147, 844 (1939)
- (2) 飯塚, 栗本, 山路: 日立評論金属特集号 (別冊 11 号), 105, (1955)
- (3) R. B. Gordon and M. Cohen: Age Hardening of Metals, ASM, (1940)
- (4) 長崎, 幸田: 日本金属学会誌 20, 142 (1956)
- (5) D. Hanson and G. W. Ford: J. Inst. Metals, 32, 335 (1924)
- (6) G. Tammann and W. Oelson: L. Anorg. Chem., 186, 267 (1930)
- (7) F. Bitter and A. R. Kaufmann: Phys. Rev., 56, 1034 (1939)
- (8) F. Bitter, A. R. Kaufmann, C. Starr and S. J. Pan: Phys. Rev., 60, 134 (1941)
- (9) C. S. Smith: Phys. Rev., 57, 337 (1940)
- (10) J. M. Denney: Acta Met., 4, 586 (1956)
- (11) J. B. Newkirk: Trans. AIME, 209, 1214 (1957)
- (12) A. Boltax: Trans. AIME, 218, 812 (1960)
- (13) A. Boltax: ibid., 224, 281 (1962)

Vol. 26

日立造船技報

No. 1~2

目 次

- プロペラによってかじが受ける起振力について
- 二重吸入口つきアングル弁の抵抗測定
- 冷蔵庫防熱壁の伝熱に関する二、三の考案
- 進水用コロの強さ (第1報)
- 球形タンク支持脚付近の局部応用
- 高張力鋼のカセイソーダ水溶液中における耐食性
- 原油燃焼の前処理法 (第3報)
——各種原油の処理試験——
- PS 連続合成げたの終局強度に対する基礎実験

- タッピング作業における切削トルクとめねじ拡大量
- 波形マンホールカバーの強さ
- 3.5% Ni 鋼の熱間加工法
- コルモノイ合金の吹付溶接の実地適用のための実験 (第2報完)
- ヘリアークスボット溶接施工法
- 水圧鉄管組立中における X 線散乱線量率の分布測定
- ぎ装工作への接着剤の利用

………本誌に関する照会は下記に願います………

日立造船株式会社技術研究所
大阪市此花区桜島北之町 60