Cu-4 wt% Ti 合金の時効性*

斎藤 一男** 飯田 恵一*** 渡辺 亮治**

Kazuo Saito, Keiichi Iida and Ryoji Watanabe : The Ageing Behavior of Cu-4 wt% Ti Alloy. It is one of the most characteristic behaviors of Cu-4 wt% Ti alloy that a sharp decrease in electrical resistivity and an increase in mechanical strength are observed at the initial stage of ageing. The precipitation sequence from the supersaturated solid solution of Cu-Ti alloy is thought to be: modulated structure $\rightarrow$ intermediate phase (face centered tetragonal, $c/a=0.98$) $\rightarrow$ stable precipitate, Cu_3Ti .

The decrease in electrical resistivity is discussed according to Kolomets' theory which calculates residual resistivity on the assumption of a periodical distribution of solute concentration. The increase in strength, which is expected from the modulated structure, is found to be due to the internal strain hardening mechanism originally suggested by Mott-Nabarro.

An intermediate phase sustains both electrical and mechanical properties of this alloy. The grain boundary reaction type or the Widmanstätten type of precipitate Cu_3Ti , however, leads to softening.

(Received December 3, 1966)

I. 緒 言

Cu-Ti 合金は析出硬化型 高力銅合金として Cu-Be 合金とともによく知られており、その時効性について従来多くの研究がある^{(1)~(6)}。しかしその時効初期に注目したものは少ない。その中で⁽⁶⁾の Cu-4.5% Ti 合金について Nesterenko らが時効初期の X 線解析を行ない、Debye-Scherrer 写真に主反射線の両脇にいわゆる side bands が付随して存在することを認め、Bradley ら^{(8) (9)} が Cu-Ni-Fe 合金で最初に発見した side bands と同種のもので変調構造⁽¹⁰⁾ (Fig.7 参照)の形成に起因するものであろうと報告している。しかしその本質についてはまだ明らかでない点が多い。本研究はとくにこの合金の時効初期に関心を持ち電気抵抗、機械的強度測定と X 線解析および光学、透過電子顕微鏡組織観察を行なうことによつて Cu-Ti 合金の析出過程を究明したものである。

II. 試料および実験方法

真空溶解銅 (99.99%) とスポンジチタン (99.8%) をア-

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

*** 現在、新潟大学理学部 (Faculty of Science, Niigata University, Niigata)

* 1965 年 4 月本会東京大会に一部発表

- (1) 土井: 本誌, **23** (1959), 347, 351.
- (2) 佐藤: 本誌, **29** (1965), 492.
- (3) 佐藤, 土井: 本誌, **29** (1965), 48.
- (4) 佐藤, 土井: 本誌, **29** (1965), 52.
- (5) G. T. Murray: Trans. AIME, **218** (1960), 1059.
- (6) E. G. Nesterenko et al: Fiz. metal metalloved, **9** (1960), 140.
- (7) C. Bückle and J. Manenc: Mem. Sci. Rev. Met., **57** (1960), 435.
- (8) A. G. Bradley: Proc. Phys. Soc., **52** (1940), 80.
- (9) V. Daniel and H. Lipson: Proc. Roy. Soc., **A 181** (1943), 368; **A 182** (1944), 378; **A 192** (1948), 575.
- (10) A. Kelly and R. B. Nicholson: Progress in Materials Science, Vol. **10**, 261.

ク溶解して 30% 母合金をつくり、高周波真空溶解炉で高純度黒鉛のつばを使用し Cu-4 wt% Ti 合金を作製した。試料の分析値は Ti: 3.98% であった。

合金を均一化処理した後鍛造し、圧延により板状試料と線引きにより 1 mmφ 線を作った。試料を 890°C で 3 時間均一化処理して水中に焼入れ、各温度で真空中において時効した (Fig.1 に Cu-Ti 状態図を示す)。これらの 1 mmφ 線

Fig.1 Cu-Ti phase diagram.

について電気抵抗測定、引張試験を行ない、硝酸で 0.3 mmφ まで細くしたものについて X 線解析を行なった。なお露出条件はロータリーユニットで 30 kV, 50 mA, 4 時間で $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。硬さ測定は荷重 100 g のマイクロビッカース硬度計で行なった。光学顕微鏡組織はリン酸、塩酸、硝酸、酢酸、1:1:3:5 の割合の腐蝕液を用いて観察し、透過電子顕微鏡観察用の薄膜はリン酸クロム酸飽和溶液を電解液としてジェット式研磨法により作製した。

III. 実験結果

1. 電気抵抗測定

Fig.2 に 450°C 以下の時効による電気抵抗の変化を示す。これらの電気抵抗変化の特徴は焼入れ時に 35 $\mu\Omega$ cm

Fig.2 Changes of resistivity with ageing time.

Fig.3 Changes of resistivity with ageing time.

Fig.4 Decrease in resistivity with brief ageing time.

であつたものが時効初期に急激に減少することであり、その後はゆつくりわずかに減少する。とくに 450°C 時効では減少量が焼入れ時の 60% にもおよんでいる。500°C 以上の時効曲線は Fig.3 に示すように減少の様相が反転して

時効温度の上昇にともない電気抵抗の減少量は次第に小さくなる。この急激な減少はすでに Murray⁽¹¹⁾ らによつて見出されており、減少速度は温度によらず一定であり減少量のみが温度依存性をもつのであらうと報告している。しかしその機構については明らかにされていない。われわれの短時間時効測定によれば Fig.4 に示すように減少速度(曲線の勾配)も温度依存性もち、450°C 以下の時効では温度の上昇とともに減少の勾配すなわち減少速度は急速になつていく傾向を示している。

2. 引張強さおよび硬さ測定

さきの電気抵抗変化に対応して降伏応力、硬さなどの機械的強度も変化し、時効初期にやはり急激な強度の上昇が Fig.5, 6 に示すように見られる。450°C 以下では時効温

Fig.5 Changes of 0.1% proof stress with ageing time.

Fig.6 Changes of hardness with ageing time.

度の上昇にともなつて強度は増加し、450°C 以上の時効では逆に時効温度の上昇にともない強度は低下しはじめている。450°C, 3 時間時効で最大強度に到達し、降伏応力はおよそ 60 kg/mm², 硬さは 270 を示した。

3. X 線解析

時効初期にみられる電気抵抗の減少および機械的強度の上昇がいちじるしい試料(450°C, 1 時間時効)からえられる回折像の一部を Photo.1 に示す。マトリックス線の両脇に付随した side bands が明瞭に現われている。したがつ

(11) G.T.Murray et al: Oak Ridge National Laboratory Report, (1959), 1323.

てこの合金の時効初期はいわゆる変調構造によつて支配されているものと考えられる。この構造は合金中の Ti 濃度

る。実際に薄膜による透過電子顕微鏡写真の一例を **Photo. 6** に示すが、粒界を境にして方位を異にした微細組織が観

Photo.1 Aged for 1 hr at 450°C.

Photo.2 Aged for 10 hr at 500°C.

Photo.3 Aged for 10 hr at 600°C.

Photo.4 Aged for 10 hr at 700°C.

が周期的分布をなし Ti rich な領域と Ti poor な領域が周期的に配列したものとして説明されている。500°C 時効では **Photo. 2** に示すようにその初期に side bands の痕跡がみられるが 450°C 以下の時効のものに比較して side bands の位置は非対称となり中間相の線に変化している傾向を示す。600°C 時効では安定相、 Cu_3Ti の線が明瞭に現われ (**Photo. 3**)、700°C 時効でも同じ析出線が認められる (**Photo. 4**)。

4. 顕微鏡組織観察

Photo. 5 は 450°C で 1 時間時効した光学顕微鏡組織であるが何ら特別な組織変化は観察されない。これは時効初期

Photo.5 Aged for 1 hr at 450°C ($\times 250$).

に急激な電氣的、機械的性質の変化をもたらす変調構造が光学顕微鏡では識別できないほど微細構造であるためであ

Photo.6 Transmission electron micrograph of modulated structure. Aged for 3 hr at 450°C

Photo.7 Aged for 10 hr at 500°C ($\times 250$).

Photo.8 Aged for 10 hr at 600°C ($\times 250$).

察される。この写真は最大強度を示す 450°C、3 時間時効試料からえられたものであるが、X 線解析から求められる値とはほぼ一致する 250 Å の周期で配列する微細組織が見られるから、この組織自体が変調構造に対応しているものと考

† Zwicker⁽¹²⁾ は Cu_7Ti_2 としている。

(12) U. Zwicker: Z. Metallk., **53** (1962), 709.

えられる。時効とともにこの周期は $500 \text{ \AA}$ 程度まで増加すトリックス線に近づくことは、その周期 A が増大するため。Photo.7 は 500°C の組織であり、結晶粒界から粒界と解釈されている。しかし Cu-Ti 合金の場合には時効に

Photo.9 Aged for 10 hr at 700°C ($\times 250$).

反応型の析出物が発生しはじめてくる。 600°C 時効では Photo.8 のようにこれが試料全体を覆うほどまでに成長している。 700°C 時効では Photo.9 のごとく 600°C 時効にみられる粒界反応型析出はほとんど認められず、粒内に方向性を持った針状の Widmanstätten 型の析出物が形成され時効の進行とともにその割合も増してくる。ここで注目すべきことは、X線解析の結果、同じ安定相 (Cu_3Ti) の析出線を示しながら、 600°C 時効でみられる析出と 700°C でみられる析出の様相が全く異なることである。すなわち 600°C では粒界反応型析出物が認められ、より高温の 700°C では Widmanstätten 型析出物が観察されることである。

IV. 考 察

1. 450°C 以下の低温時効

Cu-4%Ti 合金の時効初期にみられる急激な電気抵抗の減少とそれともなう機械的強さの上昇は光学顕微鏡では観察されない微細構造に起因することはすでに知られていたが、その存在の実験的証拠としては X 線回折図形における side bands の出現であろう。しかし最も直接的な証拠としては薄膜による透過電子顕微鏡像である。Photo.6 の変調構造と考えられた組織はごく最近になって Ni-Ti 合金⁽¹³⁾の side bands 構造として観察された透過電子顕微鏡写真と全く同様なものであることから変調構造の存在はまちがいない。従来この構造については Fig.7 に示すようないくつかのモデル^{(14)~(18)}が提唱されているが、いずれも溶質原子濃度の周期的分布という点で共通した特徴を持っている。また時効の進行とともに side bands がマ

Fig.7 Models for modulated structure.

よつて side bands のマトリックス線への接近の仕方は side bands のうち高角側の band はマトリックス線に近づくが、小角側の band はむしろ中間相の線に移行する傾向を示している。したがつて変調構造は時効の進行とともに中間相に変態していく過程をとるものと考えられる。

(1) 時効初期の電気抵抗減少

一般に時効による電気抵抗の減少の機構としてつぎのようなものが考えられる。すなわち、(a) 焼入れ時にすでに小さな析出核 (溶質原子の cluster も含めて) が存在して、それらが時効により分解する、(b) 析出によるマトリックスの溶質原子濃度の減少、(c) 溶質原子濃度の周期的変動あるいは ordering の形成などである。しかしこの Cu-Ti 合金の場合、(a) (b) は硬さの回復がみられないこと、このように急速な拡散過程が支配しているとは考えにくいから、適当ではないだろう。

(c) については Kolomets⁽¹⁹⁾らの溶質原子が周期的分布をするときの電気抵抗減少理論がある。それは溶質原子の周期的分布による摂動ポテンシャルから一電子近似にもとづき残留抵抗の減少量を計算したものである。この理論にしたがつて、結晶中の Cu 原子と Ti 原子の濃度分布を C_{Cu} 、 C_{Ti} とすれば

$$C_{\text{Cu}} = C_{\text{Cu}}^0 + \Delta d \cos 2\pi x / A$$

$$C_{\text{Ti}} = 1 - C_{\text{Cu}} = C_{\text{Ti}}^0 - \Delta d \cos 2\pi x / A$$

変調構造の形成による残留抵抗はその周期 A に依存せず、濃度振幅 Δd のみに依存する (1) の結果がえられる。

$$\rho = A [C_{\text{Cu}}^0 \cdot C_{\text{Ti}}^0 - (\Delta d)^2 / 2] \quad (1)$$

ここで C_{Cu}^0 、 C_{Ti}^0 は Cu あるいは Ti 原子の平均濃度、 Δd は

(19) I. D. Kolomets et al: Fiz. Metal Metalloved, 14 (1962), 161.

(13) D.H. Ben Israel et al: Acta Met., 11 (1963), 1051.

(14) V. Daniel and H. Lipson: Proc. Roy. Soc., A 181 (1943), 368.

(15) T.J. Tiedema et al: Acta Met., 5 (1957), 310.

(16) E. Biedemann et al: Z. Metallk., 47 (1956), 289, 760.

(17) A. Guinier: Acta Met., 3 (1955), 510.

(18) M. E. Hargreaves: Acta Cryst., 2 (1949), 259; 4 (1951), 301.

濃度振巾, Δ は変調構造の周期, x は距離をあらわす. (1) 式は短時間時効曲線 Fig. 4 にみられる電気抵抗の初期減少の様相が放物線の一部で表わされることを示している. (1) 式から, 電気抵抗減少率 $\Delta R/R$ はつぎのように与えられる.

$$\Delta R/R = \Delta\rho/\rho = (\Delta d)^2/2 \cdot C_{Cu}^0 \cdot C_{Ti}^0 \quad (2)$$

Fig. 2 のごとく電気抵抗測定の結果は 450°C 時効で時効初期に 60% におよぶ急激な減少を示し, その後は比較的变化しない. そこで 60% の最大減少量に達したときの変調構造の最大濃度振幅 $(\Delta d)_{\max}$ を (2) 式にしたがつて Cu-4%Ti 合金の場合, $C_{Cu}^0 = 0.95$, $C_{Ti}^0 = 0.05$, $\Delta R/R = 0.6$ から $(\Delta d)_{\max} \approx 0.20$ と求められる. これは Cu と Ti の濃度がちょうど 3:1 の組成になる. この理論にしたがえば時効による変調構造の変化は時効とともに振幅が増大し, (それにとりあわせて周期も増大するであろう) その振幅が $(\Delta d)_{\max}$ すなわち Cu:Ti=3:1 に達したときに電気抵抗の減少量が極大を示すものと考えられる. さらにこの濃度振幅をもつた変調構造が時効の進行とともに中間相に移行し, 電気抵抗をそのまま維持して, ゆつくり平衡状態に落ち着くものと思われる. 一方, Nesterenko⁽⁶⁾ は side bands の回折強度の解析から Ti rich な領域での Ti 濃度が 25% に近いことを算出している. したがってわれわれの推察では中間相も同じ組成であつて, Cu_3Ti 組成の変調構造から同組成の中間相 face centered tetragonal への変態が起つていると思われる. この過程は side bands の時効による非対称化が中間相の線の出現となることを説明する. また中間相の出現と同時にしばしば小角側に未知の線が現われる. これらのくわしい解析はまだ行なっていないが Cu_3Ti 組成の中間相形成が, 部分的に Cu_3Au 型などのある種の ordering 過程を含んでいるためではないかと思われる.

(2) 時効初期の強度上昇

時効の進行とともに周期が 500 Å 程度まで成長する変調構造にもなる降伏応力および硬さの上昇については様々な硬化機構が関与しているであろう. しかしそれらの硬化機構の中で最も主要なものとして, この構造が結晶内に形成する elastic strain field と転位との相互作用による硬化機構が考えられる. 実際に, Mott-Nabarro の内部歪み硬化理論を⁽²⁰⁾⁽²¹⁾適用するところの合金の硬化をよく説明できる. この理論は時効性 Al-Cu 合金の G.P. zone 形成による硬化現象を説明して, 一般的によく知られている. すなわち変調構造の形成によつて Ti cluster が周期的に分布するから結晶内には Cu 原子と Ti 原子との原子半径の差にもとづく弾性的応力場が周期 Δ をもつて存在するであろう. 一方, 合金中を転位が動く際に彎曲しうる曲率半径は内部応力を σ_i とすれば

$$r = \mu b / 2 \sigma_i \quad (3)$$

で与えられる. 内部応力 σ_i は溶質原子濃度 c のとき

$$\sigma_i = 2 \mu \epsilon c \quad (4)$$

であるから, (3), (4) 式から次式をうる.

$$r = b / 4 \epsilon c$$

ここで b は Burgers vector, ϵ は母体原子と溶質原子の原子半径の差から生ずる size factor であり, $\epsilon \approx 2/3 \cdot (d_{Ti} - d_{Cu}/d_{Cu})$ で与えられる. 実際に Cu-4%Ti 合金の場合について, $b = 2.56 \text{ Å}$, $\epsilon = 0.10$, $c = 0.05$ の値を代入すると, $r = 130 \text{ Å}$ をうる. 一方, X線解析および透過電子顕微鏡観察の結果, 最大強度を示すときの変調構造の周期 Δ は 250 Å 程度になる. したがって, Mott-Nabarro 理論における最大硬化条件,

$$2r \sim \Delta$$

を満たしている. この関係式が成り立つときには転位線が変調構造の周期的な内部応力場を Fig. 8 のごとく彎曲して

Fig. 8 Schematic representation of the interaction between a moving dislocation and modulated structure.

独立に越えて移動していかなければならないから, 内部応力の阻止効果を最も強く受けることになつて, 合金の強さは最大になる. この場合, 降伏応力への寄与は

$$\tau = 2 \mu \epsilon c = 45 \text{ kg/mm}^2$$

となり実測値とよく対応している. (ただし剛性率 μ は Cu の値, $4.5 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ を使つた.)

この変調構造の形成による時効硬化は非常に顕著なもので, 450°C, 1 時間以上時効した 1 mmφ 線を引張変形すると室温においても tin cry をともなつた急激な応力降下が観測され, その変形機構が双晶変形によるものであることが最近わかつた⁽²²⁾. 一般に面心立方金属は低温で応力レベルが上昇する状態にならなければ双晶変形しないと考えられていることからこの合金の変調構造による時効硬化現象は特徴があり, 興味深いものであろう.

2. 500°C 以上の高温時効

(20) N.F.Mott: Imperfections in Nearly Perfect Crystals, (1952), 173.

(21) N.F.Mott and F.R.N. Nabarro: Proc. Phys. Soc., 52 (1940), 86.

(22) K. Saito and R. Watanabe: J. Phys. Soc. Japan, 21 (1966), 2413.

500°C 以上の高温時効では電気抵抗の変化が低温時効の場合と逆に時効温度の上昇とともに減少量は小さくなる。これは Murray も指摘しているように過飽和度の減少にもとづく変調構造 および中間 相形成の抑制によるのであろう。一方機械的強さの低下は粒界反応型の安定析出物と、より高温であられる Widmanstätten 型の析出物によるものである。Photo. 8, 9 でわかるように 600°C 時効でみられる粒界反応型析出物と 700°C でみられる針状の析出物は、X線解析の結果、同一構造 (Cu_3Ti) を持ちながら光学顕微鏡組織は全く異なつた様相を示していることは興味深い。この組織上の差異は土井が⁽²³⁾すでに述べているが、前者の粒界反応型析出物は主に粒界拡散により成長する析出過程であるのに対して、高温で現われる Widmanstätten 型の析出物は粒内拡散による析出過程であるために、同一の析出構造を持ちながらその成長機構が異なつているものと思われる。

(23) T. Doi: Acta Met., 7 (1959), 291.

V. 結 言

Cu-4%Ti 合金の時効初期にみられる電気抵抗、機械的強さなどの物理的性質の変化は、光学顕微鏡では見えない微細組織-変調構造の形成に起因している。この構造は X線解析、透過電子顕微鏡観察によつて存在が明らかにされた。変調構造の形成にともなう時効初期の電気抵抗および機械的強度の変化を検討した結果、電気抵抗の減少については Kolomets らの溶質原子濃度の周期的分布による残留抵抗理論にもとづいて、変調構造における濃度振巾の時効による増大が電気抵抗の急激な減少をもたらすことを明らかにした。また変調構造による機械的強度の上昇については、Mott-Nabarro の内部歪み硬化機構で説明できた。

終りに東京大学鈴木秀次教授、北海道大学東 見教授には、いろいろと御討議いただきましたことを深く感謝いたします。