Cu-Ni-Ti合金の時効性と耐食性について*

天 野 嘉 次** 三 木 雅 道**

Yoshitsugu Amano and Masamiti Miki : On the Properties of Aging and Corrosion Resistance of Cu-Ni-Ti Alloys. The properties of aging and corrosion resistance of Cu-30~60% Ni alloys containing 2.6~2.7% Ti were studied.

The age hardening of these alloys took place by tempering above 500°C after solution treatment at 1050°C. It is seemed that such hardening is due to the precipitation of the finely dispersed non-equilibrium phase γ' (FCC Ni_3Ti) which is transformed to an equilibrium phase η (HCP Ni_3Ti) in the over-aging stage. Moreover, the denuded zone which is thought to be caused by the denudation of titanium atoms due to the precipitates at the grain boundary was observed at the grain boundary in the over-aging stage above 800°C.

When the Cu-30% Ni-2.6% Ti and Cu-45% Ni-2.7% Ti alloys were cold worked at room temperature, the martensitic transformation was observed. From the results of X-ray analysis and microscopic observation, it is deduced that the transformation is caused by displacement of atoms on the matrix FCC (111) plane which is parallel to the transformed Ni_3Ti HCP (00.1) plane.

Next, the corrosion weight losses of these alloys, Cupro-nickel and Monel metal immersed into 20% HCl, 10% HNO_3 and 10% H_2SO_4 solutions kept at $50^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ were measured. From the present experiment, it was made clear that the corrosion resistance of the alloys is slightly inferior to Monel metal but superior to Cupro-nickel.

(Received July 25, 1968)

I. 緒 言

耐食性非鉄金属材料の中でも、銅およびニッケルを主成分とするキュプロ・ニッケル、モネル・メタルなどは、優れた機械的強度と耐食性を具備しているところから、化学機械材料とか船舶材料をはじめ各種の工業材料に使用されているが、またバネ材料としても着目されている。さらにこれら合金に種々の元素を添加して、再結晶温度を上昇させたり、高温時効硬化性を付与して、耐食性と高温強度を有する材料を得る試みが種々なされており⁽¹⁾、またモネル・

いる合金である。本研究も同様な目的で、キュプロ・ニッケルからモネル・メタルの範囲に入る Cu-Ni 合金に対し、その耐食性を損なうことなく優れた高温時効硬化性を与えるため、Ti を添加した場合の効果について、時効性、耐食性、加工性などから調べたものである。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

Table 1 は本研究に用いた試料の成分(重量パーセント)を示したものである。キュプロ・ニッケル、モネル・メタルは住友軽金属 K K 製の径 15 mm、肉厚 1 mm の管材を

Table 1 Composition of specimens (wt%)

Element Specimen	Ni	Ti	Zn	Pb	Fe	Mn	Al	Si	C	S	Cu
Monel metal	63.0~70.0				<2.5	<1.25	<0.5	<0.5	<0.3	<0.024	R
Cupro-nickel	29.0~33.0		<1.0	<0.05	0.40 ~0.70	<1.0					R
A	30*	2.6**									R
B	45*	2.7**									R
C	60*	2.6**									R

* Fluorescence X-ray analysis

** Chemical analysis

メタルに Al を添加して時効硬化性を与えた K モネルや Ti, Nb, Al を添加した Inconel X などは、一般によく知られて

** 姫路工業大学金属材料工学教室 (Department of Material Science, Himeji Institute of Technology, Himeji)

* 1967 年 4 月本会東京大会に発表

(1) たとえば, F.W.Nothing : Metall, 16 (1962), 1196 ; 村川, 松岡 : 東京大学宇宙航研報告, 1 (1965), 2.

板状に再加工したもので、成分は同社の規格値である。試料 A, B, C は電気銅に 99.95% の Ni, 99.7% の Ti を加え真空溶解炉で約 300 g を溶製し、均一化焼鈍 (1000°C, 60 hr) 後 1100°C からの焼入、冷間圧延をくり返して厚さ 3~4 mm の板材とした。Table 中の Ni の成分は蛍光 X 線定量分析法により、Ti の成分は過酸化水素法による比色分析から求めたものである。試料の組織は光学顕微鏡、電子顕微

鏡(二段レプリカ法), X線結晶分析法により, また硬度は微小硬度計(ピッカース)を用い, 荷重 200~500 g の下で 10 回の測定 of 平均値を採った. 腐食試験は $50^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ の 20% HCl, 10% HNO_3 , 10% H_2SO_4 の浴槽(10 L)中に, 上記 A, B, C の 3 試料と, キュプロ・ニッケル, モネル・メタルの計 5 ケの試料を同時に入れ, 攪拌溶液中同一条件下での腐食減量を, 入念な水洗, 乾燥処理後, 直示天秤(秤量 200 g, 感量 1 mg)で測定し, 耐食性をその減量から比較した. なお試料の表面積はいずれの試料も約 2000 mm^2 程度である.

III. 実験結果

試料 A, B, C を 1050°C , 1 hr アルゴン気流中で保持後水焼し, $300^{\circ}\sim 900^{\circ}\text{C}$ の各温度で 1 hr 焼戻しを行なった場合の硬度の変化を Fig.1 に示す. 各試料とも焼戻し温度

Fig.1 Hardness of specimens aged at each temperatures for 1 hr after water quenched from 1050°C

500°C あたりより硬度が上昇しはじめ, 700°C において最高硬度を示し, 以後軟化して 900°C では, ほぼ焼入時の硬さに復するようになる.

Fig.2 は Fig.1 で最高硬度の現われた 700°C における等温時効硬化曲線を示したものである. 3 種の試料とも約 2.5 hr 位の焼戻しで, 焼入時の硬度の 2~2.5 倍の硬さに達し, 以後 10~13 hr 程度一定硬度を保った後軟化していつている. 最高硬度は試料 A, B では, あまり差は認められないが, Ni 含有量の多い, 換言すれば Ni に対する Ti の見かけ含有量の少ない試料 C では, 前二者に比して

常に低く, 軟化の程度も大のようである. なお, 試料 A, B の Fig.1 と 2 における最高硬度の順位が逆となつている

Fig.2 Isothermal age hardening curves at 700°C

が, 約 3% 程度の二乗平均誤差を考慮すると両者は同程度の硬度を示していると考えてよい.

Photo.1, 2, 3 は, これら A, B, C 3 試料の焼戻しに伴う組織変化の光学顕微鏡写真である. 試料の腐食には硝酸(比重 1.38):1, 氷酢酸:1, 水:1 の混合液を用いた. 試料 A, B, C とも Fig.1 で最高硬度を示した 700°C , 1 hr の焼戻しでは, 粒界, 粒内に微細な析出物が現われており, 過時効状態を示す 800°C , 1 hr の焼戻しでは, 方向性を有する棒状析出物が観察され, さらに試料 A, B の粒界には, かなり明瞭な denuded zone がみられる. Photo.4 は試料 B の 800°C , 1 hr 焼戻しにみられるこのような denuded zone の電子顕微鏡写真, Photo.5 はさらにこれを 900°C , 1 hr 焼戻した場合の粒内組織の電子顕微鏡写真である. denuded zone は粒界の塊状析出物を包むがごとくに伸びており, 粒内よりも滑らかな素地で帯状をなしている. また 900°C , 1 hr 焼戻しの写真では, 粒内の微細析出物は針状

- (a) Water quenched from 1050°C (b) Aged at 700°C for 1 hr (c) Aged at 800°C for 1 hr. denuded zone is observed at grain boundaries

Photo.1 Microstructures of Cu-30% Ni-2.6% Ti alloy

- (a) Water quenched from 1050°C (b) Aged at 700°C for 1 hr (c) Aged at 800°C for 1 hr. Denuded zone is observed at grain boundaries

Photo.2 Microstructures of Cu-45% Ni-2.7% Ti alloy

- (a) Water quenched from 1050°C (b) Aged at 700°C for 1 hr (c) Aged at 800°C for 1 hr

Photo.3 Microstructures of Cu-60% Ni-2.6% Ti alloy

Photo.4 Microstructure of Cu-45% Ni-2.7% Ti alloy aged at 800°C for 1 hr

Photo.5 Microstructure of Cu-45% Ni-2.7% Ti alloy aged at 900°C for 1 hr

析出物に、針状析出物は棒状析出物に変つていついてると推定される組織が観察される。

この析出物を明らかにするため、棒状析出物が多数現われている 800°C, 12 hr 焼戻した試料 A を X 線ディフラクトメーターを用いて調べてみた。その結果、Fig.3 にみられるように、Cu-Ni-Ti 3 元均一固溶相(焼入組織)よりの FCC(111) Co K α , (200) Co K α 線の外に格子面間距離 $d=2.13, 1.95, 1.72$ を有する格子面からの 3 本の回折線が現われた。これは Table 2 に示すごとく、Ni₃Ti 化合物(HCP 格子)における (20.1), (20.2), (20.3) 面の面間距離とよく一致し、X 線回折強度も大体よく一致している。これよりこの合金の高温安定析出相は Ni₃Ti 化合物であるといえる。

この Ni₃Ti 化合物は、方向性を有する棒状形をとつて顕微鏡下にみられるので、これらの化合物と FCC 格子を有する母相との方位

関係を調べてみた。Fig. 4 は 1000°C より水焼入後、800°C、20 hr 焼戻した試料 A 中の 1 粗大結晶表面の極図形で、

Fig. 3 X-ray diffractometer record of Cu-30% Ni-2.6% Ti alloy aged at 800°C for 12 hr (Wave length : Co Kα)

Table 2 Result of X-ray crystal analysis

Ni ₃ Ti (ASTM card 5-0723)			Observed	
<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>
2.13	50	20.1	2.13	w
1.95	100	20.2	1.95	s
1.72	20	20.3	1.72	w

s : strong w : weak

Fig. 4 Stereographic projection figure for determination of orientation relation between the rod like Ni₃Ti precipitates and matrix Specimens : Cu-30% Ni-2.6% Ti alloy aged at 800°C for 20 hr

実線はこの粗大結晶表面で観測された Ni₃Ti 化合物の棒状配列方向を示したものである。N 極点よりこの棒状配列方向へ点線のごとく引いた垂線は、いずれも約 5° の位置誤差を考慮すると、FCC (111) 面の極点を通つていると考えることが出来る。これより粗大結晶表面に棒状断面 (矩形断

面) を現わす HCP Ni₃Ti 板状晶の底面は母相 FCC (111) 面と同一品帯軸を有する面群内にあるといえる。Fig. 5 は

Fig. 5 Change of hardness to degree of cold rolling

1050°C で 1 hr 保持後水焼入した試料 A, B, C (溶体化処理材) の冷間圧延度に対する硬度変化を示したものである。いずれの材料も約 15% 程度の圧延度まで硬度は大体直線状に上昇し、以後ゆるい拋物線状の変化を示しており、一般にみられる加工硬化曲線と大差はない。試料 A, B は大体類似の加工硬化曲線を示しているが、Ni 量の多い試料 C は、加工による硬度の上昇が前二者にくらべてかなり低くなっている。

この A, B 両試料は冷間加工を与えると、その後の研磨仕上げによつても消えない方向性を有する条痕が現われる。

Photo. 6 (a) は試料 A を 1050°C で溶体化処理した後、表面をバフ研磨し、側面よりバイスにより圧縮加工を加えたものの表面のり帯を示したもので、この表面をさらにバフ研磨すると、り帯の方向と同一方向をとっているが、間隔のやや広い条痕が明瞭に現われてくる (Photo. 6 (b))。

ただし、試料 C では同一手段の圧縮によつて現われたり帯のみられる表面は、その後のバフ研磨で光沢面を呈し、条痕はみられない。Photo. 6 (b) の状態の試料 A の表面を腐食すると、Photo. 6 (c) のごとくさらに明瞭な条痕がみられる。この条痕は、ある程度幅を有し、かつ長さの短かく途切れたものも多数あり、一般にみられるエッチバンドとはおもむきを異にしている。この試料を安定析出相 Ni₃Ti の棒状晶の多数みられる温度、800°C で 2.5 hr 加熱すると、Photo. 6 (c) にみられた直線状条痕は Photo. 6 (d) にみられるような wavy となり、その幅もやや増して針状晶を呈してくる。また圧縮加工のままの試料を X 線ディフラクトメーターによつて調べてみると、Fig. 6 にみられるように、溶体化処理状態のときには現われなかつた Ni₃Ti 化合物 (HCP 格子) の (20.2) 面からの回折線 (*I*/*I*₀=100) の位置に回折ピークが現われている。すなわち 1050°C で溶体化処理した Cu-Ni-Ti 3 元固溶体 (FCC 格子) に冷間加工を

施すと、無拡散変態が起こり不平衡な HCP 格子の Ni_3Ti が生じたものと考えられる。Fig.7 は溶体処理した試料 A

Fig.8, 9, 10 は、それぞれ $50^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ に保つた 20% HCl, 10% HNO_3 , 10% H_2SO_4 浴槽中で同時腐食した試料 A, B, C

Photo.6 Striations appeared on the buffed surface of cold worked Cu-30% Ni-2.6% Ti alloy

- (a) Slip bands on the specimen surface compressed its side planes by means of vise after water quenched from 1050°C
- (b) Striations appeared on the buffed surface after compression
- (c) Etched surface after compression
- (d) Etched surface of specimen heated at 800°C for 2.5 hr after compression

Fig.6 X-ray diffractometer record of Cu-30% Ni-2.6% Ti alloy compressed at room temperature after water quenched from 1050°C (Wave length : Co $\text{K}\alpha$)

の 1 粗大結晶粒表面の極図形で、実線は側面より圧縮加工を加えたときに現われた条痕の方向を示したものである。点線は Fig.4 の場合と同じく N 極点より各条痕へ引いた垂線であるが、いずれも母相 FCC (111) 面極を通つていると考えてよい。このことは、条痕がなり帯の方向と同一方向にあることと考えあわせると、この無拡散変態は母相の (111) なり面内で起こつたものと思われる。

とキュープロ・ニッケルおよびモネル・メタルの腐食時間に対する腐食減量を示したものである。Fig.8 のごとく非酸化性酸である 20% HCl 浴中では、試料 A, B, C とモネル・メタルとの間に腐食減量差はほとんど認め難いが、 700°C , 1 hr 焼戻した B 試料およびキュープロ・ニッケルでは、これらに比べてかなりの減量差を示している。見方を換えれば、 700°C , 1 hr の焼戻しにより相当量の微細な析出物を内蔵する試料 B でも、キュープロ・ニッケルと同程度か、やや良好な耐食性を示しているといえる。酸化性酸の 10% HNO_3 浴中では、Fig.9 のごとく試料 A, B, C および 700°C , 1 hr 焼戻した試料 B と腐食時間 20 hr 位までは、モネル・メタルと同程度の腐食減量を示しているが、さらに腐食時間が経過すると徐々にモネル・メタルとの減量差を増して行くようである。しかしキュープロ・ニッケルよりは耐食性は良好である。

10% H_2SO_4 浴中では Fig.10 のごとく Fig.9 と似た傾向を示し、腐食時間の経過とともにモネ

Fig.7 Stereographic projection figure for determination of orientation relation between the striations and matrix
Specimen : Cu-30% Ni-2.6% Ti alloy quenched into water from 1050°C

ル・メタルとの減量差は増して行っているが、キュプロ・ニッケルとその差はほとんどないといつてよい。

Fig. 8 Corrosion weight loss of specimens immersed into 20% HCl solution maintaining $50^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$

Fig. 9 Corrosion weight loss of specimens immersed into 10% HNO_3 solution maintaining $50^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$

Fig. 10 Corrosion weight loss of specimens immersed into 10% H_2SO_4 solution maintaining $50^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$

IV. 考 察

Ni を 30%, 45%, 60% を含む Cu-Ni 合金に 2.6~2.7 wt % の Ti を添加した Cu-Ni-Ti 合金を、 1050°C から焼入し、各温度で 1 hr の焼戻しを行なった場合、 Ni_3Ti 化合物の析出による時効硬化が、約 600°C から 750°C の範囲にわたつ

て顕著に起こることがわかつた。この合金は、 400°C で 10 hr, 500°C で 6 hr の焼戻しを行なつても明らかな硬度の上昇が認められなかつたので、時効硬化は 500°C 以上の温度で起こると考えてよい。この実験で最高時効硬化を示した 700°C の焼戻しでは、析出物は Photo. 1~3 の顕微鏡写真にみられるように、ほとんどが微細な粒状析出物である。これより、この時効硬化に寄与する析出物は Mihalisin らや Clark らの報告⁽²⁾⁽³⁾にみられるように、母相と coherent な関係にある unstable な FCC Ni_3Ti (γ') で、これが過時効の段階に至つて HCP Ni_3Ti (η) なる安定な棒状析出物に成長したものと思われる。またこの方向性を有する棒状 Ni_3Ti 析出物の棒状配列方向から、HCP Ni_3Ti 板状晶の底面が、母相の FCC (111) 面といずれも同一晶帯軸を有することがわかつたが、これは Mihalisin らの報告⁽²⁾のごとく、HCP (00.1) // FCC (111) なる関係にあると考えるとよく説明がつく。

さらに試料 A, B を過時効状態の 800°C , 1 hr 焼戻した場合、結晶粒界に denuded zone が現われた。この denuded zone に関しては、析出に寄与する過飽和の原子空孔濃度が、この個所でとくに低くなっているために生ずるとの説⁽⁴⁾もあるが、この合金では、zone の内部および周囲の析出物の形状、分布の状態 (Photo. 1, 2, 4), 焼戻し温度などから考え、粒界における Ni_3Ti の優先析出、成長に伴ない、その周囲の Ti 濃度が低下したことによつて、このような zone が生じたものと思われる。

Cu-30% Ni-2.6% Ti の試料 A, Cu-45% Ni-2.7% Ti の試料 B は、Fig. 2 にみられるように、ほぼ同程度の時効硬化量を示すが、Cu-60% Ni-2.6% Ti の試料 C では、その硬化量ははるかに低い。これらの試料の時効前の状態 (焼入のまま) では、試料 C は、Ni に対する Ti の過飽和度が、試料 A, B にくらべて低いはずである。ゆえに、これに起因する析出量の不足と、析出核の形成に寄与すると考えられる積層欠陥の量が、Cu-Ni 合金では、Ni 38~40% の点で最大であるとの結果⁽⁵⁾をあわせ考えると、試料 C のみこのような硬化量を示すことが理解出来る。これら 3 種の試料を 1050°C で溶体化処理し、冷間加工を施すと、試料 A, B では、無拡散変態したと考えられる HCP の Ni_3Ti に相当する条痕が現われ、これを高温で焼戻すと、HCP の安定棒状 Ni_3Ti に変化して行く。しかし試料 C にはこの現象はみ

(2) J.R. Mihalisin and R.F. Decker: Trans. AIME, **218** (1960), 507.

(3) C.C. Clark and J.S. Iwanski: Trans. AIME, **215** (1959), 648.

(4) J.D. Embury and R.B. Nicholson: Acta Met., **13** (1965), 403.

(5) B. Henderson: J. Inst. Metals, **92** (1963~4), 55.

られない。これは 1050°C で溶体化処理した試料 A, B では前述のごとく試料 C よりも, Ni に対する Ti の過飽和度が大きいので, 熱的に不安定であり, β 相から焼入した Cu-Zn, Cu-Al 合金などの冷間加工にみられるように, 加工によつて容易に無拡散変態が起こつたものと思われる。この条痕の方向が, 送り帯の方向と同一方向にあること, 母相 FCC(111) 面と条痕面とが同一品帯軸を有することから, この変態は母相の送り面 (111) 内での原子の変位により FCC(111) $\rightarrow$ HCP(00.1) へと変態し, その後の高温焼戻しにより, 安定相 Ni_3Ti へと C 軸方向の成長を伴なつて発達し, 顕微鏡上棒状析出物を呈して行くものと考えられる。この加工による無拡散変態は, 当然加工硬化能にも寄与し Fig.5 にみられるように, 無拡散変態を起こす試料 A, B では, 変態を起こさない試料 C よりも加工に伴なう硬度の上昇が大になつているものと考ええる。

つぎにこの合金の耐食性では, キュプロ・ニッケルとこれと同程度の Ni を含む試料 A の 20% HCl, 10% HNO_3 浴中での腐食減量を比較してわかるごとく, 両者の間に相当の相違が認められ, また 700°C, 1 hr の焼戻しで微細な Ni_3Ti の析出している試料でも, キュプロ・ニッケルよりやや良好な結果がみられる。ことに 20% HCl 浴中では, その相違が大である。さらに 10% HNO_3 浴中では, 700°C, 1 hr 焼戻した試料でも, モネル・メタルとあまり相違のない耐食性を示しており, この場合には, TiO_2 による不動

態作用が大きく作用しているものと思われる。

V. 総 括

Ni 30~60% を含む Cu-Ni 合金に 2.6~2.7% の Ti を添加した Cu-Ni-Ti 3 元合金において,

(1) 約 500°C 以上の焼戻しで, Ni_3Ti 化合物の析出による時効硬化性が現われ, 700°C, 1 hr の焼戻しで, 焼入時 (1050°C から水焼入) の硬度の 2~2.5 倍に達する。

(2) 溶体化処理した試料 A, B のごとく Ni に対する Ti の過飽和度の大なるものでは, 冷間加工によつて母相 FCC(111) 面内の原子の変位により FCC(111) $\rightarrow$ HCP(001) なる HCP Ni_3Ti への無拡散変態が起こる。

(3) 50°C $\pm$ 1°C に保つた 20% HCl, 10% HNO_3 浴中での耐食性については, モネル・メタルに近い耐食性を示し, 微細析出物を内蔵する試料でも, キュプロ・ニッケルよりやや良好であり, 10% H_2SO_4 浴中でもキュプロ・ニッケルに劣らない。

(4) Cu-30~60% Ni 合金への Ti の添加は, 高温時効硬化性, 耐食性とも良好な結果を与えた。

終りにのぞみ本研究に用いたキュプロ・ニッケル, モネル・メタルの試料につき, 御高配いただいた住友軽金属株式会社 畑 栄一氏に対し厚く感謝の意を表する次第である。