Cu-Al 2 元合金の共析変態への Cr, Ti の影響*

堀 真 市**

Masaiti Hori : On the Effects of Chromium and Titanium on the Eutectoid Transformation of Copper Aluminium Binary Alloy. The effects of Cr and Ti on cooling and tempering eutectoid transformation and on the self-annealing of Cu-Al binary alloy were measured by means of differential dilatation, differential thermal analysis and microscopic observation. The results obtained were as follows : (1) The $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ transformation temperature of Cu-11.6 Al-1.5 Cr was higher than that of Cu-Al binary alloy and that of Cu-12.1 Al-1.6 Ti was lower. (2) The processes of cooling and tempering transformations of Cu-11.6 Al-1.5 Cr and Cu-12.1 Al-1.6 Ti alloys were the same as those of Cu-Al binary alloy, but the microstructures of Cu-12.6 Al-1.2 Cr and Cu-12.7 Al-1.4 Ti alloys water-quenched from 800°C were $\beta' + \gamma'$ by phase separation and the Al concentrations in these alloys were lower than in the Cu_3Al type lattice of these alloys. (3) The self-annealing of Cu-Al binary alloy was enhanced by adding Cr and Ti.

(Received May 1, 1969)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において Cu-Al 2 元合金の共析変態の挙動におよぼす Fe, Zr の影響を検討し, Fe, Zr を添加した Cu-Al 合金の冷却および焼戻し共析変態の挙動は, Cu-Al 2 元合金のそれと変わりはないが, Fe は Cu-Al 2 元合金の自己焼鈍を阻止し, Zr はかえってこれを促進することを明らかにした。本報告は前報について Cr, Ti が Cu-Al 2 元合金の冷却および焼戻し共析変態の挙動および自己焼鈍現象にいかなる影響をおよぼすかを, 前報⁽¹⁾と同じく示差熱膨張測定, 示差熱分析測定, 連続冷却試片の顕微鏡組織観察を中心に検討したものである。

II. 供試試料および実験方法

試料は電気銅, 高純度 Al, 5% Cr-Cu 母合金, 25% Ti-Cu 母合金を原料として 1200°C のエレマ炉中で黒鉛粉末でおおって溶解し, 10×10×130 mm の金型に鑄造して 900°C×30 hr の均質化焼鈍を行ない, 前報⁽¹⁾で柱状晶試片は $\beta' \rightarrow \beta_1$ に際し収縮することのあることが明らかにされたので, 中心の微粒晶部より 5φ×80, 5φ×10 mm の試片を作製し, 再び 800°C×½ hr の溶体化処理後水焼入れを行なって示差熱膨張用および示差熱分析用試片とし, 中性体としてはいずれも 18-8 ステンレス鋼を用いた。なお実験には X 線回折, 顕微鏡組織観察を併用し, とくに示差熱分析で熱量を取り上げる場合は, 顕微鏡による組織変化の観察でこれを補った。自己焼鈍現象については直径の大きい短い電気炉で連続冷却した試片の顕微鏡組織の観察によった。

Table 1 に試料の化学成分を示す。

Table 1 Chemical composition of alloys (%)

No.	Element (wt%)		
	Al	Cr	Ti
A1	12.16	—	—
A2	12.46	—	—
C1	11.64	1.49	—
C2	12.17	1.26	—
C3	12.56	1.15	—
C4	11.60	1.06	—
T1	12.11	—	1.61
T2	12.71	—	1.39
T3	11.77	—	1.15
T4	12.22	—	1.50

III. 実験結果と検討

1. 徐冷共析変態におよぼす Cr および Ti の影響

Fig. 1 は C1, T1 の徐熱, 徐冷示差熱膨張曲線で, 比較のため前報で求めた Cu-Al 2 元合金 A1 の示差熱膨張曲線を付記してある。600°~450°C 間の冷却速度と過冷された $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ 温度は A1, T1, C1 の順序にそれぞれ 1.5, 2.1, 3.0°C/min および 500°, 529°, 502°C である。なお X 線回折と顕微鏡組織の観察によると, この程度の Cr, Ti の添加では組織成分は α 晶と γ_2 晶のみよりなることがわかる。ただし初析晶は C1, C2, C4 は α 晶, C3 は γ_2 晶であり, T1, T3, T4 は α 晶, T2 は γ_2 晶であった。 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ 温度の相違は冷却速度が異なるため添加元素にその原因を求めることは出来ない。Fig. 1 の焼入材を 525°C×3 hr 加熱して共析分解させた C1, T1 の 2°~2.5°C/min の速度の徐熱曲線の $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$ 変態付近の加熱速度および温度は, A1, C1, T1 の順序に 0.8°, 0.6°, 0.9°C/min および 565°, 583°, 563°C で, Cr の添加で変態温度は上がり Ti の添加で下がる。さらに冷却速度をあげると Fig. 2 の結果が得られる。600°~450°C の間の冷却速度は A1, C1, T1 の順

** 神奈川大学工学部機械工学科 (Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Yokohama)

* Cu-Al 2 元合金の共析変態への第三元素の影響の研究 (第 2 報)

(1) 堀: 金属学会誌, 33 (1969), 1067.

Fig.1 Differential dilatation curves of A1, C1 and T1 on slow cooling and heating

Fig.2 Differential dilatation curves of A1, C1 and T1 on slow cooling

序に $2.0^\circ, 3.0^\circ, 4.2^\circ\text{C/min}$ で、 $495^\circ, 516^\circ, 510^\circ\text{C}$ にそれぞれ $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$, $\beta \rightarrow \beta_1$ の重なった収縮が認められる。また同図に示すように C1 は 3°C/min , T1 は 4.2°C/min の冷却速度で 280°C 付近に $\beta_1 \rightarrow \text{Martensite}$ 変態が認められる。よってもし、TTT 曲線を求めると⁽²⁾, Cr, Ti は Cu-Al2 元合金の $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ 変態を促進することが推定される。

2. 焼戻し共析変態におよぼす Cr および Ti の影響

C1, T1 の 800°C より全膨張油冷曲線にはいずれにも約 465°C に $\beta \rightarrow \beta_1$ に伴う収縮が認められ, Cr, Ti を加え

Fig.3 X-ray diffraction patterns of heat treated C3, T1 and T2

Fig.4 Differential dilatation curves of water-quenched C3 and T2 on thermal cycling

(2) 相山, 小林: 金属学会誌, **25** (1961), 393; 堀: 金属学会誌, **32** (1968), 1003.

ても Cu-Al 2 元合金の $\beta \rightarrow \beta_1$ 変態は急冷によって阻止できないことがわかる。800°C 水焼入れ組織は X 線回折によると C1, C2, C4 は β' , C3 は $\beta' + \gamma'$, T1, T3, T4 は β' , T2 は $\beta' + \gamma'$ である。X 線回折結果の一部を Fig. 3 に示す。水焼入れ Cu-Al 2 元合金は Al 12.9~13.1%⁽³⁾ で $\beta' + \gamma'$ 組織を示し, Cr, Ti の添加で $\beta' + \gamma'$ 組織は低 Al 濃度側に移行することがわかる。Fig. 4 は C3, T2 の繰返し加熱冷却曲線で Martensite $\rightarrow \beta_1$ の可逆性が認められ, 2 度目の変態温度は 1 度目のそれと異ならない。C3 は 25.3 at%, T2 は 25.5 at% であるが, 繰返し加熱冷却した試片には Photo. 1 に示すように, α 晶の初析出と共析分解が認められる。

Photo.1 Microstructures of (a) C3 and (b) T2 water-quenched and subjected thermal cycling ($\times 720$)

よって Cr, Ti 入りの Cu_3Al 型格子は Cu-Al 2 元合金のそれより高 Al 濃度側に移行し, また Phase separation による $\beta' + \gamma'$ 組織の形成はこれら合金の Cu_3Al 型格子より低 Al 濃度側で行なわれることになる。高 Al 濃度側に移行することから, Cr, Ti を加えた合金に形成される Cu_3Al 型格子では Al 原子が Cu 原子を置換すると考えられ, Cr, Ti は Al と中間相を形成するので何らかの影響をおよぼすかも知れないが, その原因は明らかでない。なお繰返し加熱冷却した試片の末分解部は Cr, Ti 入り合金の Cu_3Al 型格子組成になると考えられるが, この末分解部は X 線回折によると γ' である。Fig. 3 には C3 の末分解部の X 線回折結果と変態の可逆性を示す焼入れ T2 の 480°C の X 線回折にみられた β_1 line を示す。C3 の 480°C の回折結果についても同じ結果が得られる。繰返し加熱冷却で α 晶を初析出するにもかかわらず 2 度目の変態温度が 1 度目と異ならないことから, $\beta' + \gamma' \rightarrow \beta_1$ は $\gamma' \rightarrow \beta_1$ とこれにつづくより高温の $\beta' \rightarrow \beta_1$ より成立つものと考えられる。

Fig. 5 および 6 は 800°C 水焼入れ試片を 5°C/min で焼戻した示差熱膨張曲線で, 比較のため前報の A1 の焼戻し曲線を付記してある。A1 との比較から Cr, Ti の添加でとくに変化はみられず, 510°~520°C に $\beta_1 \rightarrow \beta$ と $\beta_1, \beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ による膨張, 600°C 前に $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$ による膨張が認められる。Fig. 5 によると C1, C2, C4 の $\beta' \rightarrow \beta_1$ 温度は約 390°C で Cr の添加で上昇するが, C3 の $\beta' + \gamma' \rightarrow \beta_1$ 温度は約 310°C で $\gamma' \rightarrow \beta_1$ のため低温化する。また Fig. 6 の T1, T3,

T4 の $\beta' \rightarrow \beta_1$ 温度は約 370°C で Ti の添加で A1 より低温化し, T2 の $\beta' + \gamma' \rightarrow \beta_1$ 温度は約 320°C で $\gamma' \rightarrow \beta_1$ のため Cr 入りの場合と同じく低下する。

Fig.5 Differential dilatation curves of water-quenched A1, C1, C2, C3 and C4 on heating at 5°C/min

Fig.6 Differential dilatation curves of water-quenched A1, T1, T2, T3 and T4 on heating at 5°C/min

Fig.7 Differential thermal analysis curves of water-quenched C1, C2, C3 and C4 on heating at 5°C/min

(3) A.B.Greninger: Trans.AIME, 133(1939), 204.

Fig. 7, 8 は 5°C/min の速度で焼戻した C1~C4, T1~T4 の示差熱分析曲線で, Fig. 9 の前報の A1 の焼戻し曲線の形と比較すると Cr, Ti の添加で変化はみられず, 変態のピークの温度は図示のごとく異なるが, 低温から順次 Martensite $\rightarrow\beta_1$ の吸熱, $\beta_1\rightarrow\beta$ の吸熱, $\beta_1, \beta\rightarrow\alpha+\gamma_2$ の発熱, $\alpha+\gamma_2\rightarrow\beta$ の吸熱が認められる。しかし $\beta_1\rightarrow\beta$ の吸熱は Al 濃度の高い C3, T2 を除けば A1 より小さく, $\beta_1, \beta\rightarrow\alpha+\gamma_2$ が盛んでその発熱で打消されたとみられる。ところ

Fig. 8 Differential thermal analysis curves of water-quenched T1, T2, T3 and T4 on heating at 5°C/min

で C3, T2 の $\beta_1\rightarrow\beta$ の吸熱は大きくて $\alpha+\gamma_2\rightarrow\beta$ の吸熱の山は小さいが, $\beta_1, \beta\rightarrow\alpha+\gamma_2$ の発熱の山は大きいので少なくとも C3, T2 の $\beta_1\rightarrow\alpha+\gamma_2$ は遅滞していると考えられ, Fig. 9 の A1, A2 の焼戻し示差熱分析曲線との比較から Al 濃度の影響とみられ, 三谷ら⁽⁴⁾ の得た焼戻し恒温変態の結果と合致する。Photo. 2 に 5°C/min の速度で 550°C

Fig. 9 Differential thermal analysis curves of water-quenched A1 and A2 on heating at 5°C/min

Photo. 2 Microstructures (a) C1, (b) T1 and (c) T2 water-quenched and tempered to 550°C at 5°C/min ($\times 720$)

Photo. 3 Microstructures of (a) A2, (b) C1, (c) C3, (d) T1 and (e) T2 slow-cooled at 20°C/min (a) and 25°C/min (b)~(e) ($\times 720$)

(4) 三谷, 中西: 金属学会誌, 25(1961), 742, 746.

に焼戻した C1, T1, T2 の顕微鏡組織を示す。β₁→β の吸熱の山の大きさに対応して T2 は T1 より分解が遅れているが、A2, C3 も A1, C1 より同様に分解が遅れ C1, T1 は A1 よりやや分解の程度は大きい。

Al 濃度の高い C3, T2 の規則格子化反応による焼戻し初析 α 晶の量は少なく比較的 Cu₃Al 型格子に近い組成とみられ、また A2 の Al 濃度も 12.5% に近く α 晶の析出量は C3, T2 と同程度であり、これら試料は Al 濃度に関して同状態に近いとみられるので、他の Cr, Ti 入り試料の示差熱分析曲線を加えて検討すると、Cr, Ti は Cu-Al2 元合金の α+γ₂ への分解を促進する傾向があると予想される。よって 600°~450°C 間を連続冷却した試片の顕微鏡観察を行なった。A1, A2 を 20°C/min で冷却すると γ₂ 晶を初析出し同程度の自己焼鈍を示す。これに対し C1, C3; T1, T2 は 25°C/min の冷却速度で初析晶を析出して Al 濃度にかかわらず同程度の自己焼鈍現象を示し、Cr, Ti は Cu-Al2 元合金の自己焼鈍を促進することがわかる。

Photo.3 にその結果の一部を示す。A2, C3, T2 には γ₂ 初析晶の析出が認められ粒界で共析分解がわずかに進行してい

る。すなわち連続冷却では焼戻し示差熱分析におけるような Al 濃度の相違は初析晶の析出のため無視しうる程度と考えられ、いままでの実験結果からの推定と合致して Cr, Ti は Cu-Al2 元合金の自己焼鈍現象を促進する作用のあることがわかる。

IV. ま と め

(1) Cu-Al2 元合金に少量の Cr を加えると、Cu-Al2 元合金の β→α+γ₂ 温度は上昇するが少量の Ti では低下する。

(2) Cu-Al2 元合金に少量の Cr, Ti を加えても冷却および焼戻し変態の過程は Cu-Al2 元合金のそれと異ならないが、Phase separation による β'+γ' 組織はこれら合金の Cu₃Al 型格子より低 Al 濃度側でみられる。

(3) Cu-Al2 元合金の自己焼鈍現象は少量の Cr, Ti の添加で促進される。

終りに御指導をいただいた軽金属協会顧問森永卓一博士に感謝の意を表します。