Cu-Ti 合金におけるセルラー析出と粒界無析出帯について

池野 進* 佐治重興** 堀 茂徳*

Susumu Ikeno, Shigeoki Saji and Shigenori Hori : Cellular Precipitation and Precipitate Free Zone in Cu-Ti Alloys. Previously we reported on the changes of aspects of matrix precipitates in Cu-0.5, 1.0, 1.3, 2.0 and 4.0% Ti alloys. In this paper, we studied on precipitation due to grain boundary reaction with the same alloys. The results are summarized as follows:

(1) Cellular precipitates are observed in higher Ti content alloys, and grain-boundary precipitates attend with PFZ are observed in lower Ti content alloys at the same aging temperature.

(2) Width of PFZ observed in Cu-1% Ti alloys during aging at 450~550°C, becomes narrower with aging time and then broader again with preferential growth of grain-boundary precipitates.

(3) Nucleation sites of the cellular precipitates are considered to be the grain boundary surface in 4% Ti alloys and grain boundary edge in 2% Ti alloys in the aging at 450°C by the theory of Cahn. Activation energy for growth of cellular precipitates is about 30 kcal/mol for both alloys.

(Received June 14, 1974)

I. 緒 言

我々は前報で⁽¹⁾ Ti 濃度が4%までの種々の Cu-Ti 合金について、時効中の主として粒内析出の様相の違いを報告した。比較的高 Ti 濃度の本系合金では熱処理によってセルラー析出が出現することが知られているが^{(2)~(9)}, その核生成および成長について定量的検討は行なわれていない。また、Ti 濃度の低い試料では粒界に沿って析出物のみられない領域(PFZ)が形成され、粒界析出物も現われると報告されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。しかし、この粒界析出物と PFZ の関係や PFZ が現われる温度あるいは濃度領域などについてはほとんど知られていない。粒界析出物および PFZ は、強度や応力腐食割れ感受性などと関係し実用上にも重要で、これまで主として Al 合金で研究が多くなされているが、本系合金についての研究は見当らない。

本研究では Cu-0.5~4% Ti 合金の時効中にみられる粒界析出、PFZ およびセルラー析出について、Ti 濃度および時効温度との関係を調べ、その核生成や成長の機構について検討を加えた。

II. 試料および実験方法

本研究は前報で用いたと同じ試料で実験した。すなわち真空溶解、鋳造した Cu-0.5, 1, 2 および 4 wt% Ti の合金を板材にした後、水素気流中で溶体化した。本合金ではセルラー析出が進展し時効硬化に大きな影響をもつので、各試料の溶体化処理後の粒径をそろえるため、Ti 濃度によって溶体化温度および時間を変化させた。比較的高濃度の Ti 合金の場合、350~550°C の時効では時効過程に大きな差異はないとされているので⁽¹²⁾, 時効温度は 450°C とし、必要に応じて 500, 550 および 650°C でも行なった。

時効後、電顕観察用には 0.25 mm 厚の試料を、また硬度測定および光顕観察用には 1 mm 厚の試料をそれぞれ用いた。

III. 実験 結 果

1. Cu-0.5% Ti 合金

Photo.1 にみられるように、450°C の場合、380 hr 時効後で PFZ を伴った粒界析出物が明瞭に認められる。このような光顕写真から時効時間による PFZ の幅の変化を求めると **Fig.1** のようである。PFZ の幅は時効と共にひろがるが約 900 hr を過ぎるとほとんど変化しなくなった。また、PFZ とともに存在する粒界析出物は時効の進行に伴って成長することが観察された。

Photo.1 Micrograph of Cu-0.5% Ti alloy, aged at 450°C for 380 hr.

2. Cu-1% Ti 合金

本合金の 450°C 時効では **Photo.2** にみるように、47 min 時効すると PFZ が観察される。**Photo.3** にみられるように、41 hr 時効では PFZ の幅は非常にせまくなっており、

* 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, Suita)

** 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

Fig.1 Variation of average width of PFZ for Cu-0.5%Ti alloy, aged at 450°C.

Photo.2 Electron micrograph of Cu-1% Ti alloy, aged at 450°C for 47 min.

Photo.3 Electron micrograph of Cu-1% Ti alloy, aged at 450°C for 41 hr.

Photo.4 Electron micrograph of Cu-1% Ti alloy, aged at 450°C for 576 hr.

Photo.5 Micrograph of Cu-1% Ti alloy, aged at 450°C for 60 hr.

Photo.6 は 550°C 時効の電顕組織である。Photo.6(a) は 23 min 後の組織であるが、450°C 時効とは異なり粒界に近づく程転位上の析出物の数は多くなっており均一析出物は少ない。この傾向は時効が更に進んでも変わらない (Photo.6(b) 参照)。

また、550°C 時効ではセルラー析出はみられなかった。

Fig.2 に電顕および光顕写真から決定した PFZ の幅の変化を示す。時効初期の PFZ の幅は析出物が微細でまばらであるため測定値はかなりばらついた。時効初期の幅の減少速度は時効後期の速度に比べて著しく大きいといえる。

3. Cu-2% Ti 合金

Photo.7 にみられるように、450°C 1 hr 時効後では、粒界からセルラー析出物が帯状に析出しており、時効とともに粒内へ向かって成長していく。また、Photo.7(b) にみられるセルラー析出物の左、右の結晶粒 (A および B) の制限視野回折をおこなった結果、セルラー析出領域の母相の方位と結晶粒 (B) の方位とが一致しており、結晶粒 (A) とは異なっていた。同様の方位関係が 4% Ti 合金のセルラー析出物についても確認された。450°C 時効では PFZ を伴った粒界析出物はみられなかったが、時効温度が上昇し、

PFZ 近傍の析出物と粒内の析出物には、大きさ、形状および分散間隔などにほとんど差は認められない。しかし、Photo.4 にみられるように、PFZ は 576 hr 時効後では、再び幅がひろがっており、粒界析出物も成長している。また、PFZ 近傍に非常に小さい析出物 (矢印) がみられる。Photo.5 に示したように、PFZ を伴う粒界析出物のみられないごく一部の粒界からセルラー析出物が成長しているのがみられる。セルラー析出物の量は時効が進んでもほとんど増加せず、450°C 時効ではその面積割合は 1% 程度である。

Photo.6 Electron micrographs of Cu-1% Ti alloys, aged at 550°C (a) for 23 min (b) for 13 hr.

Fig.2 Variation of average width of PFZ for Cu-1% Ti alloy, aged at 450, 500 and 550°C.

650°Cになるとセルラー析出物は認められなく、Photo.8にみるように、PFZを伴った粒界析出物が存在している。また、土井⁽²⁾が認めたと同様に粒内にはWidmanstätten状の析出物がみられる。

4. Cu-4% Ti 合金

450°C時効では、2% Ti 合金と同様、粒界からセルラー析出物がはじまり、粒内へ成長してゆき試料全体をおおって

Photo.7 Electron micrographs of Cu-2% Ti alloy, aged at 450°C (a), (b) for 1 hr.

Photo.8 Micrograph of Cu-2% Ti alloy, aged at 650°C for 6 hr.

しまうが、それに要する時間は2% Ti 合金の450°C時効におけるよりも短い。また、PFZはみられなく粒界析出物も認められなかった。

Fig.3は土井⁽³⁾によって示されたTi濃度、時効温度および組織の関係を示す状態図である。本実験の結果を図中に示したが、セルラー析出の現われる領域については彼の結果とよく一致している。Widmanstätten状の析出物は1% Ti 合金の550°C時効および2% Ti 合金の650°C時効でみられ、彼の結果と一致するがそれ以下の温度ではみ

られなかった。また、本実験で PFZ を伴った粒界析出物が現われた領域はセルラー析出物の領域より低濃度側にあり、彼の示した Widmanstätten 状析出の領域と重なった。

Fig. 4 は 2 および 4% Ti 合金の 450°C 時効におけるセルラー析出の面積占有率と硬度の変化をプロットしたものであり、硬度は試料全域の平均硬度とセルラー析出のない領域の硬度をそれぞれプロットしてある。セルラー析出領域の硬度は時効によって変わらないと仮定すると、面積占有率の増加と共に平均硬度が減少している。従って、過時効段階での平均硬度の減少は主にセルラー析出物の増加に支配されるものと結論できる。

Fig. 3 Phase diagram of Cu-Ti from Doi⁽³⁾, our results represented by ○ widmanstätten precipitates, ● grain-boundary precipitates + PFZ and × cellular precipitates.

Fig. 4 Changes of microhardness and transformation curves, aged at 450°C for 2 and 4% Ti alloys.

IV. 考 察

Cu-1% Ti 合金の 450°C での粒界析出物および PFZ の幅の変化を要約すると次の如くである。時効初期には幅のひろい PFZ が存在し、粒界析出物は非常に小さい。時効と共に PFZ の幅は減少し、PFZ 近傍と粒内における析出物の大きさあるいは間隔にほとんど差はない。さらに時効

が進むと、幅は再びひろがるが時効初期の幅に比べるとせまく、粒界析出物は大きく成長しており、同時に PFZ 近傍では非常に小さな析出物がみられる。

時効初期の PFZ は時効時間とともに幅がせまくなる。溶質原子が枯渇してできた PFZ では新たな析出は起らないと考えられる。したがって、時効初期にみられた PFZ に溶質原子が枯渇していたとは考え難い。そこで過剰空孔が均一析出を促進すると考えると^{(13)~(15)}、粒界近傍の空孔分布のプロファイルによって PFZ が支配されることになる。すなわち、焼入れ時の過剰空孔が焼入れ中もしくは時効のごく初期に粒界に吸収されるために、粒界に近いほど空孔濃度が減少しているような空孔分布のプロファイルは充分考えられる⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。従って、粒界近傍では粒界に近いほど均一析出の核生成の潜伏時間が長くなると考えられるので⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾、時効の進行に伴って PFZ の幅は減少してゆくことになる。

一旦減少した PFZ の幅が再び増加することについては、同時に粒界析出物が大きく成長していること、また、PFZ 近傍の粒内析出物が粒内中央部のそれとくらべてとくに粗大化している様子はみられないことから粒界析出物の優先的成長によって PFZ 中の Ti 原子濃度が粒内より低くなるため、PFZ 近傍の均一析出物が再固溶するためと考えられる。Photo. 4 にみられる PFZ 近傍の非常に小さな析出物(矢印)は再溶解して析出物が小さくなっている事実を示している。

550°C 時効では、450°C 時効と異なり、PFZ 近傍の析出物は不均一に析出しており、粗大化している。このような PFZ 近傍での不均一析出と粗大化については、時効温度が高くなったために過剰空孔が大きな集合体を作りやすくなり、それが不均一析出の核となると考えることができる。また、すでに報告⁽¹⁾したように、過飽和度が小さい 0.5% Ti 合金では粒内析出物が転位上に不均一析出していることから、時効温度が高く、過飽和度が低いことが不均一析出を助長していると考えられることもできる。

0.5% Ti 合金の 450°C 時効における PFZ は析出粒子がまばらであるため比較的時効後期になって観察されるようになり、その幅は時効時間と共に増加している。また、幅の増加と同時に粒界析出物も優先的に大きく成長しており、この段階では PFZ 中は Ti 原子の枯渇した状態になっていると考えられる。Fig. 1 からわかるように、幅は約 900 hr 以上ではほぼ一定の値をとる。村上ら⁽²⁰⁾は Al-Mg-Zn 系合金で、PFZ の幅がある程度の大きさになった後は PFZ を横切って溶質原子が移動するのが困難になるため、粒界析出物同志の凝集でそれ以上の成長が起り、PFZ の幅の増大を伴わないと述べている。一方、Fig. 2 からわかるように、Cu-1% Ti 合金では PFZ の幅は時効後期においてもなお増加し続けている。これは、1% Ti 合金では PFZ 近傍に 0.5% Ti 合金に比べ、微細な

析出物が均一に分散するため、粒界析出物の優先成長に伴いこれらが再溶解して消失し易い状態にあると考えられる。

土井⁽³⁾は、Cu-3% Ti 合金について、低温では粒界拡散が体拡散に対して優勢であるのでセルラー析出が起こると述べ、また、セルラー析出の成長に要する活性化エネルギーの値として 48 kcal/mol⁽²⁾を求めている。この値は Korotaev⁽²¹⁾が求めた 20 kcal/mol よりも高い。一方、Cornie⁽²²⁾は Cu-3% Ti 合金における変調構造の成長に要する活性化エネルギーを 48 kcal/mol と報告しており、我々の研究⁽¹⁾でも、1% Ti 合金の粒内析出物の成長に要する活性化エネルギーは約 49 kcal/mol であった。そして、セルラー析出に対しては 2 および 4% Ti 合金ともに約 30 kcal/mol であり Korotaev の値に近い値となった。30 kcal/mol という値は本合金の粒界拡散の活性化エネルギーに近い値ではないかと思われる。また、セルラー析出領域の母相の方位が隣接する結晶粒の方位と一致することは、粒界移動が何らかのかたちでセルラー析出の生成、成長に寄与していることを示唆している。Hornbogen⁽²³⁾は粒界拡散支配型のセルラー析出の成長速度を $G = mP$ (G : セルラー析出の成長速度, m : 粒界の易動度, P : 駆動力) であらわしており、 P は過飽和度によって支配されると述べている。本合金でも Ti 濃度が低いほど G は小さくなった⁽²⁴⁾。

2 および 4% Ti 合金の 450°C 時効におけるセルラー析出の様相をほぼ同じ面積占有率の試料で比べると **Photo. 9**

Photo. 9 Micrographs of aged specimens (a) Cu-4% Ti alloy aged at 450°C for 47 min (b) Cu-2% Ti alloy aged at 450°C for 280 hr.

の如く異なっている。すなわち 4% Ti 合金の 450°C-90 hr 時効後では粒界に出現したセルラー析出が粒界全体から一様に粒内へ進行しているが、2% Ti 合金の 450°C-280 hr 時効後では一部の粒界から粒内深く成長している。セルラー析出は、一般に $X = 1 - \exp(-bt^n)$ (X : セルラー析出の割合, b : 係数, t : 時効時間, n : 指数) とあらわされる⁽²⁵⁾。Cahn⁽²⁶⁾はセルラー析出の生成場所が粒界面、粒界エッジおよび粒界コーナーにわけられるとし、粒界面に生成した場合は n は 1 であり、粒界エッジで生成した場合は n は 2 であり、粒界コーナーで生成した場合は n は 3 であると述べている。2 および 4% Ti 合金について、 $\log \ln 1/(1-X)$ の値を縦軸に、 $\log t$ の値を横軸にとってプロットしてみると **Fig. 5** の如くになり、各直線の勾配から、4% Ti 合金の場合は n が 1.18 となり 2% Ti 合金の場合は n が 1.8 となった。従って、Cahn の理論によると、4% Ti 合金では核生成の場所が粒界面であり、2% Ti 合金では粒界エッジであることになる。また、Malhotra⁽²⁷⁾は Cahn の理論に従えば、 Sv (単位体積中のセルラー析出の表面積)⁽²⁸⁾ の値は粒界面が核生成場所となる場合は時効時間に対して

Fig. 5 Time dependence of x the volume fraction of material under going cellular precipitation, as a function of ageing time.

Fig. 6 Changes of Sv for Cu-2 and 4% Ti alloys, aged at 450°C.

単調に減少するが、粒界エッジが核生成場所となる場合は一旦増加して後減少すると述べている。本実験では Fig. 6 に示す如く、 $n \approx 1$ となった 4% Ti 合金の場合は単調に減少しているが、 $n \approx 2$ となった 2% Ti 合金の場合は一旦上昇して後減少している。さらに、Photo. 9(a) は粒界面が核生成場所となり、粒界全体にセルラー析出が生成して、粒内へ成長してゆく様相を示し、また、Photo. 9(b) は粒界エッジが核生成場所となり、粒界の一部から析出が始まって粒内へ成長してゆく様相を示しているように思われる。

V. 結 論

Cu-0.4~4% Ti 合金の粒界反応型析出におよぼす Ti 濃度および時効温度の影響を調べ、つぎの結果を得た。

(1) 450°C 時効では、Ti 濃度が高くなるにつれて粒界反応型析出の形態が PFZ を伴った粒界析出からセルラー析出へと移行し、2% Ti 合金では時効温度が 450°C から 650°C へと高くなるに従ってセルラー析出から PFZ を伴った粒界析出へと移行する。

(2) 1% Ti 合金の 450~550°C 時効で出現する PFZ の幅は時効とともに一旦せまくなり粒界析出物の優先的成長に伴って再びひろがる。一定の時間で比べた場合、時効温度が高いほど PFZ の幅はひろい。

(3) 2 および 4% Ti 合金の 450°C 時効で現われるセルラー析出の様相の相違は、核生成の場所の相違に起因すると思われる。また、いずれの合金でもセルラー析出の成長に要する活性化エネルギーは約 30 kcal/mol であった。

文 献

- (1) 池野 進, 佐治重興, 堀 茂徳 : 金属学会誌, **38** (1974), 446.

- (2) 土井俊雄 : 金属学会誌, **23** (1959), 347.
(3) 土井俊雄 : 金属学会誌, **23** (1959), 351.
(4) G. T. Murray : Trans. Met. Soc. AIME, **218** (1960), 1059.
(5) 佐藤喜久治 : 金属学会誌, **29** (1965), 492.
(6) U. Zwicker : Z. Metallk., **53** (1962), 709.
(7) U. Heubner and G. Wasserman : Z. Metallk., **53** (1962), 152.
(8) H. T. Michels, I. B. Cadoff and E. Levine : Met. Trans., **3** (1972), 667.
(9) 堀 茂徳, 佐治重興, 岡本俊樹 : 伸銅技術研究会誌, **10** (1971), 80.
(10) K. Sato : Trans. JIM, **7** (1966), 267.
(11) R. Knight and P. Wilkes : Acta Met., **21** (1973), 1503.
(12) 辻本得蔵, 橋本健紀, 斎藤一男 : 金属学会誌, **37** (1973), 67.
(13) J. D. Embury and R. B. Nicholson : Acta Met., **13** (1965), 403.
(14) P. N. T. Unwin, G. W. Lorimer and R. B. Nicholson : Acta Met., **17** (1969), 1363.
(15) E. Ozawa and H. Kimura : Acta Met., **18** (1970), 995.
(16) R. N. Wilson : J. Inst. Metals, **97** (1969), 80.
(17) T. R. Anthony : Acta Met., **18** (1970), 471.
(18) 藤川辰一郎, 平野賢一 : 金属学会会報, **10** (1971), 667.
(19) D. W. Pashly, M. H. Jacobs and T. Vietz : Phil. Mag., **15** (1967), 51.
(20) 宮本 学, 村上陽太郎 : 金属学会誌, **37** (1973), 394.
(21) A. D. Korotaev, O. V. Tsinenko and A. T. Protasov : Fiz. Metal. Metalloved., **26** (1968), 789.
(22) J. A. Cornie, A. Datta and W. A. Soffa : Met. Trans., **4** (1973), 727.
(23) E. Hornbogen : Met. Trans., **3** (1972), 2717.
(24) 池野 進, 佐治重興, 堀 茂徳 : 未発表.
(25) W. A. Johnson and R. F. Mehl : Trans. AIME, **160** (1939), 416.
(26) J. W. Cahn : Acta Met., **4** (1956), 449.
(27) U. K. Malhotra and K. B. Rundman : Met. Trans., **3** (1972), 1521.
(28) C. S. Smith and L. Guttman : Trans. AIME, **174** (1953), 81.