Cu-4% Ti 合金の時効過程の X 線的研究*

辻 本 得 蔵**

Tokuzou Tsujimoto: An X-ray Study on the Aging Process of a Cu-4% Ti Alloy.

The aging process in a Cu-4% Ti alloy during aging at 300~600°C has been studied by means of X-ray small-angle scattering (SAS) and X-ray side-bands.

By the analysis of the SAS data, the aging process was subdivided into the four stages I~IV: In stages I and II, the integrated intensity Q_0 and Guinier's radius of gyration R_g increased with aging time. For stage II the rates of increase in Q_0 and R_g became larger than those observed for stage I. In stage III Q_0 remained constant, but for stage IV it decreased with an increase in aging time. At aging temperatures above 400°C, stage I was not observed.

The corresponding behaviour of the main diffraction lines was as follows: In stage I the main diffraction lines did not move at all but in stage II they moved to a high angle side during aging. In stage III, they disappeared or coincided with the diffraction lines of the α_2 phase.

Models of the concentration variation in the above-mentioned stages are discussed. The relationship between the stage I-II transition and the interdiffusion coefficient is described.

(Received September 4, 1974)

I. 緒 言

著者らはギニエ・カメラを用いた粉末法 X 線回折と X 線小角散乱法により Cu-4% Ti 合金の時効過程を研究した。そして 260°C 以下における初期時効はスピノーダル分解であること⁽¹⁾⁽²⁾、350°C 以上の温度における時効ではサイドバンドを生成することを示した⁽³⁾⁽⁴⁾。また時効初期のサイドバンドに対応する濃度分布モデルを考察した⁽⁵⁾。著者らはさらに、時効後期の回折像に対応する濃度分布モデルおよび時効過程を検討したいと考え、前報に引続き時効温度および時効時間を広範囲に選んで Cu-4% Ti 合金の時効過程の X 線の研究を行なった。実験結果が一応まとまったので報告する。

なお、本報告では実験結果とそれから直接推論される本合金の時効挙動の特徴を述べる。時効後期の回折像の解釈とそれから推論される濃度分布モデル⁽⁶⁾および時効過程の詳細な考察⁽⁷⁾は別報にまとめることにする。

II. 実 験 方 法

1. 試料と実験装置

用いた材料と熱処理法および X 線回折装置は前報に述べたのとほぼ同一である。

すなわち Cu-4 wt% Ti 合金の板材から試片を切り出し、焼入れおよび時効処理をおこなった。熱処理は真空にした石英管またはガラス管に封入しておこなった。

X 線回折は小角散乱法と粉末法によった。小角散乱には銅ターゲットと分解能 2000 Å の Kratky Kammer と波高分析器を用いた。実験には 57.5 kV, 200 mA の管電圧、

管電流で発生する高密度の X 線束を用いた。Kratky Kammer から出る X 線束の一部をアルミニウム箔に当て、回折される X 線強度を計測し、試料に入射する X 線強度のモニターとした。小角散乱強度の測定にはモニターが 2×10^4 カウント計測する間のカウント数をとった。Kratky Kammer および試料からカウンターまでの X 線径路は真空とした。散乱強度の測定はポイント・カウント法によった。測定角度は 2θ で 0.2° から 6° までとった。このうち 0.2° から 0.5° までは 0.05° 間隔、 0.5° から 2° までは 0.1° 間隔、 2° から 5° までは 0.2° 間隔、 5° から 6° までは 0.5° 間隔とした。用いた試料の厚さは 0.07 mm であった。

粉末法 X 線回折にはギニエ・カメラを用い、 $\text{CuK}\alpha_1$ による回折写真を撮った。透過法および反射法の非対称法を多用した。試料の形状は板状とした。

2. X 線小角散乱曲線の解析

観測される散乱強度 $J_0(2\theta)$ は真の散乱強度 $J_T(2\theta)$ とバック・グラウンド $J_b(2\theta)$ から成り立っている (Fig. 1 参照)。この実験では $J_b(2\theta)$ として $2\theta = 6^\circ$ における観測値をとり、 2θ の値にかかわらず一定であるとみなした。 $2\theta = 0.3^\circ$ 以下の低角度側ではこの仮定は正確ではなくなるが、適当な補正方法がないので、一応近似的に成り立つものとした。その代り $2\theta = 0.3^\circ$ 以下の測定値が求めようとするとする数値 (例えばギニエ半径など) を大きく左右する時には、求めた値の信頼度は小さいものと考えた。

本研究では小角散乱曲線を解析して積分強度とギニエ半径を求めた。積分強度 Q_0 としては小角散乱曲線を 0.2° の間隔に分割し、

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

* 1973 年 10 月金属学会福岡大会に発表

Fig. 1 Typical X-ray small-angle scattering curves for the early stage of aging of Cu-4% Ti alloy.

$$Q_0 = \sum_{2\theta=0.2}^{3^\circ} (2\theta) \cdot J_T(2\theta) \quad (1)$$

の値を計算した。

溶媒中に界面の明確な粒子が存在する場合、高角度側でボロド近似

$$(2\theta)^3 \cdot J_T(2\theta) = \text{一定} \quad (2)$$

が成立する。本報告で述べるすべての時効試料では $2\theta = 2.0^\circ$ 以上の角度で式(2)が成立した。すなわち本報告で述べる時効試料は界面の明確な粒子またはクラスターを含むものと考えて差支えない。したがってこの粒子の大きさを表わす尺度として散乱曲線から式(3)で定義されるギニエの慣性半径 R_g を求めた。

$$R_g^2 = \sum_k f_k \cdot |\mathbf{OM}_k|^2 / \sum f_k \quad (3)$$

ここで f_k は M_k 点における原子散乱因子、 $|\mathbf{OM}_k|$ は $\sum f_k \cdot \mathbf{OM}_k = 0$ で定義される O 点から M_k 点までの距離である。過剰電子数 m 、慣性半径 R_g の粒子またはクラスターが不規則に分布している場合、生じる散乱曲線 $J_T(2\theta)$ はギニエ近似

$$J_T(2\theta) = m^2 \exp[-\pi^4 R_g^2 (2\theta)^2 / 16800 \lambda^2] \quad (4)$$

で与えられ、低角度側でよく一致するといわれている。ここで λ は使用X線の波長である。

R_g の値は、Fig. 2 に示したように、 $(2\theta)^2 - \ln J_T(2\theta)$ をプロット(ギニエ・プロット)して、その勾配から式(5)に従って計算した。

$$R_g = [90\sqrt{3}\lambda / (2\theta) \cdot \pi^2] \cdot \sqrt{\ln\{J_T(0)/J_T(2\theta)\}} \quad (5)$$

R_g の値は図中に引かれた直線の勾配が急である程大きい。ここで最も問題になるのは直線の引き方である。Fig. 2 から判るように、式(4)に一致する直線は R_g の小さい間には多くの測定点を含めて相当確からしく引くことができる。しかし R_g が大きくなると多くの測定点を結んで直線を引くことが困難になり、また直線の引き方の正当性が不確かになってくる。 R_g の大きい場合、直線の引き方を少し変更するだけで R_g の値は著しく変化するためこの問題は重大である。したがって現在の実験で R_g が $80 \text{ \AA}$ を越える場合は信頼度が小さいものと考え R_g の値を求めなかった。この程度の大きさの析出物を取り扱うには、スリット

Fig. 2 Typical plot of log intensity of X-ray small-angle scattering, $\log J_s(2\theta)$, vs $(2\theta)^2$.

系・測定角度などに対してもっと精密で詳細な実験を必要とする。

III. 実験結果

1. X線小角散乱

(1) 小角散乱曲線の形状

Fig. 1 から判るように 2θ が 2° を越えると散乱強度の時効に伴う変化は非常に小さい。また 2θ が 3.5° 以上になると散乱強度はほぼ一定の値となる。これは先に述べたバックグラウンド $J_b(2\theta)$ と考えてよい。一般に真の散乱強度 J_T は時効初期には小さく、しかも比較的高角度側で観察されるが、時効の進行とともに散乱強度は大きくなり、かつ低角度側へずれてくる。

ギニエ・プロットが散乱曲線の特徴をよくとらえることがある。Fig. 2 で 300°C および 400°C 時効試料の散乱曲線は a, b, c 三つの部分から成り立っていると考えることができる。a はギニエ近似に一致する部分である。b はギ

= π 近似に従う直線より散乱強度が小さい部分である。c は非常に低角度で散乱強度が急に増加する部分である。

a はゾーンコンプレックス[†]の中央ゾーンから生じた散乱強度と考えることできる⁽³⁾。時効の進行と共に勾配は大きくなるが、これは中央ゾーンの体積が増加したことに対応している。

b は中央ゾーンから生じた散乱強度と外周ゾーンから生じた散乱強度が重複し、互いに相殺したものと考えられることができる。散乱曲線に b の領域が存在することは、後に述べるように、濃度分布が Fig. 8(a), (b) 型であることと一致している。b の領域は時効の進行と共に低角度側にずれ、かつ散乱強度低下量は小さくなる。そして 400°C 35 hr, 500°C 1 hr 程度の時効では全く消失してしまう。これは外周ゾーンが消失した濃度分布 Fig. 8(c) に対応する。このような散乱曲線の変化は、後に述べるように、溶質原子濃度分布の時効に伴う変化と一致するものである。

c における散乱強度に対しては、直射光の周りの汚れ散乱、結晶粒の大きさの影響などが原因として挙げられるが、あまり明確でない。この散乱強度は値としては小さいので、時効が進行して全体の散乱強度が増加すると、c に対応する部分は見かけ上消失する。

散乱曲線の形状の他の種類の変化が時効後期におこる。通常 2θ が 1° 以下の散乱強度は時効の進行と共に増加する一方であるが、500°C で 3 hr, 550°C で 0.5 hr 以上時効すると Fig. 3 に示すように低下を始める。その低下量は $2\theta = 0.3^\circ$ 以下でも可成りの大きさになるが、それより $2\theta = 0.4 \sim 0.6^\circ$ 近傍で著しいので、散乱曲線は 0.4° 近傍で角張る傾向がある。いい換えれば、散乱角の大きい所で

は散乱強度は小さく、 0.4° 以下の角度から急激に立ち上がる傾向をもつ。この原因は現在明確でない。しかし、溶質原子濃度の高い部分、すなわちクラスターが β' に変態することに関連して析出粒子の形状に著しい異方性を生じるためと推測される。

(2) 積分強度

時効に伴う積分強度 Q_0 の変化を Fig. 4 に示す。図中の値はいくつかの試料に対する測定値と一緒に書いたものであり、ある程度のばらつきを含んでいる。しかしこれらの図から時効挙動のいくつかの特徴が明らかになる。

Fig. 4(a) においてまず注目されるのは、350, 400°C における積分強度増加曲線はそれぞれ 34 hr および 14 hr 程度のところに遷移点をもつことである。この遷移点は時効時間の対数をとったグラフ Fig. 4(c) の折点に対応している。一方 300°C における積分強度増加曲線は遷移点を含まない。これは実験を行なった時効時間では遷移点に達しなかったと考えることが可能であろう。したがって 300°C における時効過程、および 350 と 400°C における遷移点までの時効過程は同一であると仮定し、これを stage I と名付ける。

一方 Fig. 4(a), (b) から判るように 450°C 以上の時効では、積分強度増加速度がある時効時間から大きくなるという意味での遷移点は認められない。この原因は遷移点が非常に短時間側にあるため観察されなかったか、または遷移点の前段に対応する時効過程は消失しているものと推定する。すなわち 450°C 以上における時効過程は、350 および 400°C における後段の時効過程から始まると仮定する。そしてこの時効過程を stage II と名付ける。

次に 450°C 以上における時効では、積分強度は最大値に達した後やがて減少する。積分強度が最大値に達した後 Q_0 = 一定という時効段階が存在するかどうかは必ずしも明確でないが、ここでは Q_0 = 一定という時効段階が存在すると考え、これを stage III と名付ける。さらに時効を続けると積分強度は減少するが、この時効過程を stage IV と名付ける。

Fig. 4(c) は時効過程をいくつかの時効段階に区分することの正当さを明瞭に示している。図から判るように Q_0 の値と $\log t$ の間には直線関係が成り立つが、その勾配は上述した時効の各段階によって全く異なる。そして図中に引かれた直線の折点はそれぞれ Fig. 4(a), (b) における遷移点に対応している。ここで特に注目すべきことは、stage I に比べて stage II における積分強度増加速度が著しく大きいことである。

前報でも述べたが、Fig. 4(b) から判るように、初期の 1 min 時効で積分強度は著しく増加する。初期のこのような急激な増加過程を stage I' と名付けておく。stage I' における積分強度増加量は時効温度が高い程大きい。

Fig. 3 Typical X-ray small-angle scattering curves for the later stage of aging of Cu-4% Ti alloy.

† 本報告では、簡便のため 3 相に分かれた濃度変動をゾーン・コンプレックスと名付け、チタン濃度の高い領域と低い領域をそれぞれ中央ゾーンおよび外周ゾーンとよぶ。ここでいうゾーン・コンプレックスは必ずしも典型的な球状ゾーン・コンプレックスでなくともよい。

Fig.4 Change in the integrated intensities Q_0 with aging time. The Roman numerals in the figure represent the aging stages.

また前報では、400°C 以下の時効では 1 min 時効後の積分強度増加速度が小さいにもかかわらず、450°C 以上では増加速度が大きいことを述べた。本研究も同じ結果を示している。この原因は 450°C 以上の時効では stage I' の後直ちに stage II が始まることに基づくと考えられる。

(3) 析出粒子の大きさ

II・2 で述べたように 300°C 以上では 1 min 時効後の散乱曲線はポロド近似に従う。この結果は 1 min 時効ですでに界面の明確な粒子が形成されていることを意味しており、式(5)によりギニエの慣性半径 R_g を求めることができる。時効に伴う R_g の変化を Fig.5 に示す。

Fig.5(a) から判るように、450°C 以上の時効では R_g 増加速度は温度上昇と共に急激に増加し、550°C では 25 min 時効で約 100 Å に達する。一方 400°C 以下の時効曲線では、一見 R_g に飽和値が存在するように見える。しかし Fig.5(b) は R_g の値が時効の進行と共に大きくなり続けることを明瞭に示している。特に 400°C では 50 hr 以上の時効でもほぼ直線的に R_g は増加し続ける。

時効時間の対数と R_g の値の関係を示した Fig.5(c) は時効後期、または R_g の大きい所における R_g 増加速度の変化を端的に表わしている。例えば 300°C における R_g の値はこのプロットにおいて 1 本の直線で表わし得る。しかし 350°C 時効では測定した R_g のすべてを 1 本の直線で表わすことにやや疑問を生じる。そして 400°C 時効においては、時効後期の R_g の値は大きく、このグラフで 1 本の直線で表わすのは明らかに困難となる。

そこで 350 および 400°C における実験結果を 2 本の直線で近似した。その際 Fig.4(c) に示されたのと同じ時効時間に勾配の変化点をもつと仮定した。そしてそれぞれの直線部分は積分強度に関して定義した stage I, stage II に対応すると考えた。一方 450, 500, 550°C 時効においても時効初期には直線部分を得る。そしてこの直線部分は積分強度に対する時と同様に、stage II に対応する部分と考えることができる。

Fig.5(c) においては stage II から得られる直線部分を延長して stage III として点線で示してあるが、実験値は点線より大きいことが多い。しかし II・2 で述べたように、ギニエ半径が大きくなると測定精度が低下するので、80 Å を越える値に対しては現在の実験ではあまり信頼がけない。したがってこのような測定値から stage III における R_g の値について結論を引き出すことは危険であると思われる。

2. 粉末法による X 線解析

粉末法による X 線回折結果を Fig.6 に示す。図中の各記号に対応する回折像を模式的に Fig.7 に示す。×印は焼入試料と同様に α 相の回折像のみを示した試料である。○と◎印の試料ではサイドバンドを伴っている。サイドバンド

は初期には主回折線から離れており、強度も弱い、時効の進行と共に sharp になりながら主回折線に近づく。高角度側サイドバンドと低角度側サイドバンドを比べると位置・強度・半価幅が非対称であり、この非対称性は時効の進行と共に著しくなる。○印の試料では主回折線の位置は焼入試料と同じであるが、◎印の試料では高角度側へ移動しており、その移動量は時効の進行と共に大きくなる。

hr	0.008	0.017	0.042	0.083	0.133	0.167	0.25	0.50	1	2	3	4	5	8	16	24	32	50
°C	0.5	1	2.5	5	8	10	15	30	60	120	180	240	300	480	960	1440	1920	3000
250								X										○
300								X										○
350								○										○
400								○	○									○
450								○	○	○								○
500								○	○	○	○							○
550								○	○	○	○	○						○
600								○	○	○	○	○	○					○
650								○	○	○	○	○	○	○				○
700								○	○	○	○	○	○	○	○			○
750								○	○	○	○	○	○	○	○	○		○

Fig.6 Aging conditions and X-ray diffraction patterns of Cu-4% Ti alloy. The symbols are illustrated in Fig.7. Low angle side-bands were remarkably broad on diffraction patterns denoted by the symbols with *.

Fig.5 Change in the Guinier's radius of gyration R_g with aging time. The transition in aging stages is shown by the vertical dotted lines. The dotted lines in (c) represent stage III.

る。△印の試料ではサイドバンドに代って α_1 および α_2 相の回折線が現われる。この時主回折線の強度は弱く、また高角度側へ移動している。△印の試料ではもはや主回折線は観察できない。▲印の試料では β' 相の回折線が現われており、 α_2 相の回折線の強度は減少している。

Fig.6 から判るように、時効挙動は 400°C を境に異なる。すなわち、主回折線は 450°C 以上では時効初期から移動を開始するが、400°C 以下では時効後期になってはじめて移動を開始する。

最近、著者らは Ni-10% Ti 合金の粉末状試料を用い、サイドバンドから α_2 相の回折線が分離する様子を明らかにした⁽⁸⁾。その結果によると、ある時効段階で低角度側サイドバンドの幅は著しく広くなり、これが α_2 相の回折線と新しい低角度側サイドバンドに分離する。そしてこの新しい低角度側サイドバンドは高角度側サイドバンドと比較的良好な対称性をもっている。

板状試料の場合、低角度側サイドバンドから α_2 相の回

Fig.7 Schematic illustration of the symbols shown in Fig.6.

折線が分離する過程の詳細は粉末状試料に対する程明確にはあてできない。しかし粉末状試料に対する上記の知識をもって Cu-4% Ti 合金時効試料の回折写真を検討すると、 α_2 相の回折線が出現する寸前の時効段階では低角度側サイドバンドの幅は確かに広がっている。この現象は特に (113) 回折線に付随する低角度側サイドバンドにおいて著しい。また Cu-4% Ti 合金においては Ni-10% Ti 合金と異なり、この現象は主回折線の移動を伴う試料でも、主回折線の移動を伴わない試料でも観察された。Fig. 6 においてこれらの試料には星印を付した。

高角度側サイドバンドも低角度側サイドバンドと同様な分解過程をたどると予想されるが、いくつかの原因のため粉末状試料においても明瞭にはあてし難い。しかし主回折線の高角度側に存在し、位置を固定した回折線はサイドバンドでなく α_1 相の回折線と受けとるのが正しいと思われる。

著者達は先にサイドバンドを前期サイドバンドと後期サイドバンドに分けた。そして後期サイドバンド過程はサイドバンドがその位置を固定し、主回折線のみが高角度側に移動する時効過程であると定義した。しかし上述の結果、特に粉末状試料に対する実験結果を勘案すれば、位置を固定した回折線はサイドバンドではなく、 α_1 と α_2 相からの回折線であると考えるのが妥当であろう。ここで α_1 相および α_2 相は別報⁽⁶⁾に詳しく述べるように準安定平衡相である。

IV. 考 察

1. 積分強度とギニエ半径

X 線小角散乱法によって求められる積分強度 Q_0 は

$$Q_0 = k \cdot \int_V (c - c_0)^2 dV \quad (6)$$

によって与えられ、平均濃度 c_0 からのずれの量、すなわち析出量に対応する量を表わす。ここで k は常数である。

今 Fig. 8 に示すような濃度変動を考えよう。Fig. 8(a),

Fig. 8 Models of solid solution with the variations of solute concentration c and lattice parameter a .

(c) において濃度 c_2 の部分の体積を V_2 、濃度 c_1 の部分の体積を V_1 としよう。その時は

$$Q_0 = k \{ (c_2 - c_0)^2 V_2 + (c_0 - c_1)^2 V_1 \} \quad (7)$$

一方 Fig. 8(a), (c) においては

$$(c_2 - c_0) V_2 = (c_0 - c_1) V_1$$

が成立するから、これを適用すれば式(7)は

$$Q_0 = k (c_2 - c_0) (c_2 - c_1) V_2 \quad (8)$$

となる。

また Fig. 8(b) で濃度 c_0 の部分の体積を V_3 とすると

$$Q_0 = k \{ (c_0 - c_1)^2 V_1 + (c_2 - c_0)^2 V_2 + (c_0 - c_0)^2 V_3 \} \quad (9)$$

である。しかし V_1, V_2, V_3 の間には

$$(c_2 - c_0) V_2 = (c_0 - c_1) V_1 + (c_0 - c_0) V_3$$

の関係があるから式(9)は

$$\begin{aligned} Q_0 &= k \{ (c_2 - c_0) (c_2 - c_1) V_2 + (c_0 - c_1) \\ &\quad \{ (c_0 - c_1) V_1 - (c_2 - c_0) V_2 \} \} \\ &= k \{ (c_2 - c_0) (c_2 - c_1) V_2 - (c_0 - c_1)^2 V_3 \} \end{aligned} \quad (10)$$

となる。式(10)は Fig. 8(a) 型の濃度変動による散乱強度から、 V_3 の領域の散乱強度を差し引いたものと見なすことができる。

今濃度分布が Fig. 8(a) から (c) へ連続的に移行する場合を考えると、(a) と (c) では式(8)で与えられる値をとり、(b) ではそれより式(10)の第2項で与えられる量だけ小さい値となる。しかしこの項は(a)から(b)へ移行した直後、および(b)から(c)へ移行する寸前には小さい値となる。また第2項が大きい値をもつ時には、 V_3 の領域から生じる散乱強度は非常に低角度側に生じるので、通常小角散乱の観測にかからない。したがって、結局、実験で得られた Q_0 は中央ゾーンの量 nV_2 のみによってきまる値であると考えて差支えない。ここで n はゾーンの偶数である。

一方ギニエ半径は前報で述べたように中央ゾーンの大きさ(半径 R_1)に対応する量を直接表わしている。このことは Fig. 2 において R_g の値が外周ゾーンから生じる散乱強度があまり影響を及ぼさないような高角度側で求められたことから明らかである。

したがって小角散乱法で求められる積分強度とギニエ半径は $Q_0 \propto nV_2$ 、 $R_g^2 \propto R_1^2 \propto V_2$ の関係にあると考えることができる。

Cu-4% Ti 合金の時効に伴う組織変化は次の二つの機構に大別できる。

- (1) ゾーン・コンプレックスの合体
- (2) 母相からゾーン・コンプレックスへの溶質原子の流れ込み

2 番目の機構は別報⁽⁷⁾で詳しく検討された。その際、ゾーン・コンプレックスの外周ゾーンへ流れ込んだ溶質原子は非常に速い速度で中央ゾーンに吸収されると考えた。このように考えると、 Q_0 は中央ゾーンの量 nV_2 を表わすから、その増加速度は外周ゾーンへ溶質原子が流れ込む速度 J を示していることになる。一方 R_g は個々のゾーン・コンプレックスの中央ゾーンの大きさ R_1 を直接測っている。 Q_0

と R_g 増加速度は stage I-stage II 遷移において同時に上昇するが、これは上述の推論、すなわち Q_0 の増加速度が J の大きさの尺度になること、および流入した溶質原子は直ちに中央ゾーンへ吸収されるという考え方を支持している。したがって stage I-stage II 遷移はゾーン・コンプレックスへの溶質原子流入量増加に対応することが判る。

2. 粉末法と小角散乱法によるX線解析結果の比較

先に時効に伴う積分強度およびギニエ半径の変化を調べ、時効過程をいくつかの段階に分類した。これを Table 1 にまとめる。Table 1 と Fig.6 を比べてみよう。

Table 1 Classification of aging behaviour based on informations obtained by X-ray small-angle scattering analysis.

(°C)	Stage I	Stage II	Stage III	Stage IV
300	$t < 200$	—	—	—
350	$t < 34$	$t > 34$	—	—
400	$t < 14$	$14 < t < 60$	$t > 60$	—
450	—	$t < 6$	$6 < t < 13$	$t > 13$
500	—	$t < 1.5$	$1.5 < t < 3$	$t > 3$
550	—	$t < 0.2$	$0.2 < t < 0.3$	$t > 0.3$

the values represent aging time t in hour

300°C 以下では時効初期にはサイドバンドを観察できない。しかし 50 hr 時効をおこなうと 250°C でもサイドバンドが観察されるようになる。250~350°C で生じるサイドバンドは○印で示されている。350°C 50 hr 時効試料を除いて、これらは stage I の時効過程で生じるサイドバンドと考えることができる。次に 400°C における実験結果を検討すると、stage I はほぼ○印に、stage II はほぼ△印に対応すると考えられる。また 450, 500°C における時効挙動を比較すると、stage II は◎印と△印に対応していると考えられる。一方△印の記号は stage II の末期から現われ始め、stage III, stage IV の時効段階にかけてよく出現する。したがって△印の回折像は stage III の時効過程に対応するものと推測する。550°C で 0.5 hr 時効した試料は Table 1 では stage IV の時効段階にあると識別されている。先に述べたように、散乱曲線の形状から見て stage IV では β' 相が析出している可能性が強いと考えられるが、粉末法では β' 相の回折線を検出できなかった。しかしこの原因は β' 相の量が僅少であるため粉末法では検出されなかったものと見て、stage IV は▲印の回折像を生じる時効過程であると考ええる。

時効過程と回折像に関する上述の対応関係を Table 2 にまとめる。しかし、このような簡単な対応関係を仮定すると見かけ上いくつかの例外が存在する。例えば 400°C 50 hr および 450°C 5 hr 時効試料は stage II の時効段階にあるにもかかわらず、移動途上にある主回折線は観察されなかった。また 350°C 50 hr および 400°C 16 hr 時効試料では主回折線の移動を明確にはあくできなかった。しかし

Table 2 Correlation between informations for aging process obtained by X-ray small-angle scattering method (1) and powder method (2).

(1)	(2)
stage I	○
stage II	◎, △
stage III	△
stage IV	▲

前者に対しては主回折線の強度が弱く観察できなかったものと考えられ、後者に対しては主回折線の移動が少量であるため検出できなかったと考えることができる。

Table 2 に示した対応関係におけるもう一つの例外は stage III である 500°C 2 hr 時効試料に主回折線が観察されたことである。しかしここで観察された主回折線は非常に diffuse したものであった。

Table 2 と Fig.7 を比較すれば、各 stage における時効過程の特長として次のことが明らかになる。すなわち、stage I は主回折線が固定している時効過程であり、stage II は主回折線の移動を伴う時効過程である。また stage III は主回折線が消失するか、主回折線が α_1 回折線と一致してもはや移動しなくなった時効段階にある。これらの結果はまた、積分強度およびギニエ半径増加速度と主回折線の挙動の間の密接な関係を示している。

3. 各時効過程の解析

粉末法で得られるX線回折像に対応する濃度分布モデルは別の報告で検討された⁽⁶⁾。それによれば上記各種の回折像を生じる濃度分布は模式的に Fig.8 で与えられる。ここで(a)は主回折線が移動する前の回折像(Fig.6 の○印)に対応し、主回折線は格子常数 a_0 の領域から生じる回折線であると考えられた。(b)は主回折線が高角度側に移動した回折像(◎, △印)に対応するもので、主回折線は格子常数 a'_0 の領域から生じたものと考えられた。(c)は主回折線が α_1 回折線と一致した時効段階、もしくは主回折線が移動途上で消失した時効段階における回折像(▲印)に対応するもので、準安定な2相組織であると考えられた。

本論文に示した実験結果、考察結果、および本合金に対してこれまでに得られた知見のいくつかを一括して Table 3 に示す。初期の 1 min 時効における積分強度の急激な増加、すなわち stage I' は前報⁽³⁾に述べたようにゾーン・コンプレックス形成反応であり、この段階ではサイドバンドは観察されない。

本合金の時効過程を考える上で最も問題になるのが stage I-stage II という遷移である。この遷移によりゾーンへ流れ込む溶質原子の流量 J は増加する。また主回折線は高角度側へ移動を開始し、Fig.8(a)型の濃度分布から Fig.8(b)型の濃度分布へ移行する。この遷移の詳細な考察は別報⁽⁷⁾にゆずるが、相互拡散係数 $\tilde{D}$ の濃度依存性を考慮

Table 3 Correlation between informations obtained for aging processes of a Cu-4 wt% Ti alloy.

Classification of aging behaviour		Informations obtained by X-ray small-angle scattering		Informations obtained by powder method X-ray analysis		Results of discussion		
Aging process	Condition of formation	Increasing rate of integrated intensities $dQ_0/d \ln t$	Increasing rate of Guinier's radius $dR_g/d \ln t$	Diffraction patterns	Behaviours of main diffraction line	Types of concentration variation (Fig.8)	Inter-diffusion coefficient $\tilde{D}$	Rate of solute atom flow into zone J
Stage I'	1 min aging at initial stage	high	high	×	fixed at the same position as quenched	(a)		
Stage I	Early stage at low temperature aging	low	low	○			$\tilde{D}(c_0) < 0$	low
Stage II	Early stage at high temperature aging. Middle stage at low temperature aging	middle	middle	◎, △	movement to high angle side	(b)	$\tilde{D}(c_0) > 0$ $\tilde{D}(c_0) > 0$	high
Stage III	Later stage of aging	zero		△	disappearance	(c)		
Stage IV	Over aging	decrease		▲				

することにより解明できる。今簡単に結論のみ述べれば、stage I は $\tilde{D}(c_0) < 0$ の時起こる時効挙動であり、stage II は母相濃度が c_0 から c_0 に減少した結果 $\tilde{D}(c_0) > 0$ となった時生じる時効挙動である。そして stage I-stage II 遷移は拡散係数の符号の変化に対応している。Cu-4% Ti 合金の化学スピノーダル温度 T_{ss} は整合スピノーダル温度 $350^\circ\text{C}^{(2)}$ より少し高いと考えられるが、 $\tilde{D}(c_0) > 0$ は T_{ss} 以上の温度で実現される。その結果、例えば 450°C 時効のように時効初期から stage II が始まる。

stage III は Fig.8(c) の濃度分布に対応する。この状態では試料は一応準安定状態にあるので IV.1 で述べた機構の 1 番目の項目、すなわち濃度 c_2 のクラスターの合体が反応の主過程となるであろう。この時効過程では $Q_0 = \text{一定}$ が成立するはずである。実験結果は $Q_0 = \text{一定}$ の時効過程の存在をそれ程明瞭に示していないが、この研究では一応 stage III が存在するものと仮定した。

さらに時効を続けると積分強度は見かけ上減少する。これは均一固溶体の方向へ濃度変動が逆戻りすることを意味する。しかしこのような現象が実際に起こっているとは考え難い。多分測定困難な低角度側で回折強度が増加したこと、析出物の形状に強い異方性が生じたことなどが影響して見かけ上積分強度が減少したと思われる。しかしこのように強い異方性がある場合の散乱曲線の正確な解析は現状では困難である。

V. 総 括

X線小角散乱法およびギニエ・カメラを用いた粉末法 X線解析により Cu-4% Ti 合金の時効過程を研究した。時効

温度と時効時間は比較的広範囲に選んだ。

積分強度とギニエ半径はゾーン・コンプレックスの中央ゾーンの量と大きさを表わすと考えた。これらの値の時効に伴う変化から、時効過程を stage I~IV の四つの段階に分けた。 400°C 以下の時効では四つの過程をすべて経過するが、 450°C 以上における時効過程は stage II から始まった。 stage II における積分強度およびギニエ半径増加速度は stage I よりも大きい。 stage III においては積分強度は一定であり、 stage IV では積分強度は減少した。

一方粉末法による X線回折の結果によると、 stage I はサイドバンドを伴う時効過程であり、主回折線の位置は固定している。 stage II はサイドバンドを伴うか、またはそれに代って α_1 相または α_2 相の回折線が出現している時効段階であり、主回折線は時効の進行に伴って高角度側に移動する。 stage III は主回折線が消失するか、 α_1 相の回折線と一致した時効段階である。 stage IV は α_2 相が β' 相に変態する時効過程である。

また各時効段階に対応する濃度分布、組織変化の機構、 stage I-stage II 遷移と相互拡散係数 $\tilde{D}$ との関係、各時効過程の特徴などが実験結果の説明のため述べられた。

文 献

- (1) 斎藤一男, 辻本得蔵: 金属学会誌, **35** (1971), 764.
- (2) 辻本得蔵, 斎藤一男, 橋本健紀: 金属学会誌, **37** (1973), 61.
- (3) 辻本得蔵, 橋本健紀, 斎藤一男: 金属学会誌, **37** (1973), 67.
- (4) 辻本得蔵, 斎藤一男: 金属学会誌, **37** (1973), 173.
- (5) 辻本得蔵, 斎藤一男: 金属学会誌, **37** (1973), 179.
- (6) 辻本得蔵, 橋本健紀: 金属学会誌, 投稿予定.
- (7) 辻本得蔵: 金属学会誌, 投稿中.
- (8) 橋本健紀, 辻本得蔵: 金属学会誌, 投稿中.