Cu-Ni-Ti 3元系の Cu 隅の室温における平衡および Cu-T 準2元系状態図について*

薬師寺正雄** 近藤喜之** 亀井 清**

Masao Yakushiji, Yoshiyuki Kondo and Kiyoshi Kamei: Phase Equilibria in the Cu Rich Region of the Cu-Ni-Ti System and Constitution of the Cu-T Quasi-binary System.

The Cu rich Cu-Ni-Ti ternary alloys containing up to 45%Ni and 35%Ti were examined to clarify the phase relationship by means of X-ray diffraction technique and electron probe microanalysis. The constitution of Cu-T quasi-binary system was also investigated. The results are summarized as follows:

(1) In the Cu rich region, the T phase based on the ternary compound CuNiTi is in equilibrium with α , Cu₃Ti, Cu₃Ti₂ and CuTi, respectively.

(2) The homogeneity range of T, 35~43%Cu, 29~36%Ni and 25~35%Ti, at room temperature is in the shape of an ellipse.

(3) The solubility of α at room temperature is about 5%Ti at 50%Cu-50%Ni, and it decreases to below 0.4%Ti in a Cu-Ti binary system.

(4) The eutectic composition and temperature of the Cu-T quasi-binary system were found to be 18%T and 1343 K.

(5) In the Cu-T quasi-binary system, α dissolves T about 10% at the eutectic temperature, and the solid solubility of α for T decreases with falling temperature to below 2%T at room temperature. On the other hand, the solubility of T for α is about 92%T at the eutectic temperature, and decreases with falling temperature to about 97%T at room temperature.

(Received December 27, 1979)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾においては銅-ニッケル-チタン3元系のニッケル45%以下、チタン35%以下の範囲の銅隅における液相の関与する反応について述べた。引続き同じ範囲内の室温における平衡関係および3元金属間化合物CuNiTi(以後これをT化合物と呼ぶ)の固溶体範囲について、粉末法によるX線回折試験およびX線マイクロアナリシスによって検討した。その結果、本3元系の銅隅においてCuとTとが準2元系を構成していることが明らかになったので、融点測定、示差熱分析、X線マイクロアナリシスおよび光学顕微鏡組織観察などの結果にもとづいてCu-T準2元系状態図を作成した。

Cu-Ti 2元系状態図としてはJoukainenら⁽²⁾の提案した状態図を、またCu-Ni 2元系状態図はHansen⁽³⁾の結果をそれぞれ使用した。

II. 試料および実験方法

本研究には前報⁽¹⁾で述べた試料の一部、および新たに作製したCu-T準2元系合金を使用した。前者は高純度スポンジチタン、高純度電解ニッケルおよび99.99%の電解銅を用い、アルゴン・アーク炉で20gのボタンとして作

製した合金であって、その組成をTable 1に示す。またCu-T準2元系合金は、あらかじめアーク溶解によって作製した3元化合物Tの小片と電解銅の削片とを配合し、再度アーク溶解を行なって作製した。

Table 1 Chemical composition of the alloys (mass%).

Alloy	Nominal			Analyzed		
	Cu	Ni	Ti	Cu	Ni	Ti
No.1	80	10	10	79.4	10.1	9.9
No.2	70	10	20	69.7	9.8	19.8
No.3	55	15	30	54.3	14.9	29.7
No.4	50	15	35	49.8	14.9	34.6
No.5	60	30	10	59.5	29.8	10.0
No.6	35	30	35	34.8	30.0	34.8
No.7	45	40	15	45.0	39.6	14.9

熱処理はアルゴンとともに石英管中に封入して行なった。1273 K に 360 ks 保持した後、温度を 50 K 下げるたびにその温度で 360 ks 保持しながら焼入温度まで降温し、焼入温度でさらに 360 ks 保持した後、氷水中に投入すると同時に石英管を破って焼入した。したがって、例えば 1173 K から焼入した試料の熱処理はつぎのとおりである。1273 K で 360 ks 保持→1223 K まで徐冷→1223 K で 360 ks 保持→1173 K まで徐冷→1173 K で 360 ks 保持→焼入。なお融点の低い合金の場合は最高加熱温度を 1123 K とした。焼鈍の場合は 773 K まで焼入の場合と同様の処理

** 関西大学工学部金属工学科 (Department of Metal Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

* Cu-Ni-Ti 3元系状態図に関する研究(第2報)

† 本報告ではすべて質量%を使用する。

を行なった後、室温まで炉冷した。

本研究に用いた実験方法のうち、融点測定、X線回折試験および光学顕微鏡観察についてはすでに前報⁽¹⁾に記したので、ここでは示差熱分析と EPMA による定量分析について述べる。

示差熱分析にはサーモフレックス型自記式示差熱分析装置を使用した。直径約 4 mm、高さ約 2 mm に成形した試料を、これと同じ形状の石英中性体とともに高アルミナ質の試料ホルダーに装入しアルゴンを流しつつ加熱冷却した。降温速度は約 0.04 K/s とした。

EPMA による特性 X 線強度の測定はつぎのような手順にしたがって行なった。まず分析しようとする相について線分析を行ない濃度の不均一がないことを確かめた後、その相内の任意の点に電子プローブを静止させ CuK α , NiK α および TiK α の強度をスケーラーによってそれぞれ 30 s 測定した。このような測定を同一相内の 3 点について行ない、その平均値を測定値とした。加速電圧は 30 kV、プローブ電流は 0.1 μ A とした。標準試料として純銅、純ニッケルおよび純チタンを使用し、試料の場合と同じ条件で特性 X 線強度を測定し、試料の特性 X 線強度との比を補正して分析値を算出した。Cu-Ni-Ti 3 元系合金の X 線マイクロアナリシスにおける補正方法については著者ら⁽⁴⁾によって検討され、原子番号効果、吸収効果および特性 X 線による蛍光効果の補正にそれぞれ Duncumb, Reed⁽⁵⁾, Heinrich⁽⁶⁾ および Reed⁽⁷⁾ によって提案された方法を用いると最も良好な補正値が得られることが明らかにされている。それゆえ本研究においても上記の方法を用いて補正を行なった。

III. 実験結果および考察

1. 室温における平衡

X 線回折試験および X 線マイクロアナリシスの結果を Table 2 に示す。これらの結果から Cu-Ni-Ti 3 元系の Cu 隅では従来考えられていたような α 相と Ni₃Ti との平衡⁽⁸⁾⁽⁹⁾は成立せず、 T 相が α , Cu₃Ti および CuTi の各相とそれぞれ平衡していることが明らかになった。また T 相が Cu₃Ti および CuTi と平衡関係にあることから、 T 相は必然的にこれら二つの相の中間の相である Cu₃Ti₂ とも平衡していることになる。

Table 2 に示した T 相の X 線マイクロアナリシスの結果をまとめて図示すると Fig. 1 のようになり、 T 相は室温において Cu35~43%, Ni29~36%, Ti25~31% の範囲のほぼ楕円形の相領域を有していると考えられる。

一方、Cu-40%Ni-15%Ti 合金、Cu-30%Ni-10%Ti 合金および Cu-10%Ni-10%Ti 合金では α 相と T 相が平衡しているから、これら 2 相の組成を結ぶ線分は tie line であり、また α 相の組成を連ねた線は α 相の固溶度線をあらわしている。室温における α 相の固溶度は、Cu50%-

Table 2 Results of X-ray diffraction and EPMA analysis of Cu-T quasi-binary alloys.

Alloy	Phase identified by X-ray diffraction	Composition determined by EPMA analysis (mass%)		
		Ti	Ni	Cu
No.1	α T	0.63 26.1	0.81 32.4	98.6 41.5
No.2	α T Cu ₃ Ti	27.2	30.5	42.3
No.3	T	29.2	30.2	40.6
No.4	T CuTi	31.1	28.9	40.0
No.5	α T	3.2 25.6	28.5 32.9	68.3 41.5
No.6	T	30.2	33.3	36.5
No.7	α T	4.7 26.2	42.4 34.2	52.9 39.6

Fig.1 Homogeneity range of T at room temperature.

Fig.2 Phase equilibria in the Cu rich region of the Cu-Ni-Ti system at room temperature.

Ni50%近傍では約5%Tiであるが、Cu濃度の増加にともなって次第に減少しCu-Ti2元系では0.4%Ti以下⁽¹⁰⁾となる。以上述べた結果をまとめて室温における平衡関係を図示するとFig.2のようになる。

2. Cu-T 準2元系

前述のごとくCuとTはたがいに平衡しており、ともに独立の融点を有している。したがってこれら両者は準2元系を構成する。また前報⁽¹⁾で述べた液相の関与する反応についての結果から、Cu-T準2元系のCu側に共晶反応 $L \rightleftharpoons Cu + T$ の存在が予想された。そこでCu-T準2元系合金のうち、T含有量が20%以下の合金については示差熱分析を、その他の合金については融点測定を行なった。その結果をTable 3に示す。化学量論的組成を有するT相の融点は1463 Kであって、この点から液相線はCu側に向ってゆるやかに降下している。一方、Cu-12%T合金およびCu-25%T合金の示差熱分析曲線においては、初晶の晶出に対応する発熱がそれぞれ1350 Kおよび1359 Kから始まり、引続き不変系反応によると考えられる大きい熱変化がそれぞれ1341 Kと1343 Kに生じているが、Cu-18%T合金では1343 Kの熱変化だけがあらわれている。またPhoto.1はCu-18%T合金の示差熱分析後室温まで

Table 3 Results of melting point measurement and thermal analysis of Cu-T quasi-binary alloys.

T content (mass%)	Liquidus temperature (K)	Invariant temperature (K)	Melting point (K)
12	1350	1341	
18	—	1343	
25	1359	1343	
30			1361
40			1393
50			1410
60			1416
70			1423
80			1438
90			1455
100			1463

Photo.1 Microstructure of Cu-18%T alloy, slowly cooled from melt. ($\times 100$)

徐冷した組織を示したもので、初晶はまったくみられず微細な共晶のみからなる組織である。以上のことから、Cu-T準2元系は共晶系であり共晶点の組成はT18% (Cu 88.7%, Ni 6.2%, Ti 5.1%), 共晶温度は1343 Kであることが明らかになった。

Table 4はCu-30%T合金を1273, 1173, 1073 Kの各温度から焼入した試料および焼鈍試料中に共存する α 相とT相の組成をEPMAによって定量した結果を示したものである。なおX線マイクロアナリシスによって求められた組成がCu-T準2元系からはずれている場合は、その点からCu-T準2元系へ下した垂線の足の組成としてT含有量を推定した。Table 4に示されているT含有量はこのようにして推定された値である。X線マイクロアナリシスの結果によると、 α 相は1273 KにおいてTを約10%固溶するが、温度の低下にともなって固溶度は著しく減少し室温においては約3%T程度となる。またT相の固溶度は1273 Kにおける約90%Tから室温における約93%Tまでわずかに減少すると考えられる。

Table 4 Composition of the α and T phases in Cu-30%T quasi-binary alloy at various temperature (mass %).

Temperature (K)	α phase				T phase			
	Cu	Ni	Ti	T	Cu	Ni	Ti	T
1273	94.4	3.6	2.1	9.1	43.5	30.7	25.8	90.1
1173	96.3	1.5	2.3	5.9	40.8	31.5	26.3	92.2
1073	96.8	2.1	1.1	5.2	42.7	30.6	26.7	91.4
Room temperature	97.9	1.1	1.0	3.3	41.5	32.4	26.1	93.3

X線マイクロアナリシスによって求められた α 相およびT相の固溶度に近い組成をもつ合金、2~10%T合金および90~98%T合金を1273, 1173, 1073 Kの各温度から焼入した試料、および1273 Kから段階的に徐冷した焼鈍試料の組織観察の結果をFig.3に、また組織のいくつかをPhoto.2~Photo.5に示す。Photo.2はCu-2%T合金を1073 Kから焼入した組織であって α 単相組織である。

Fig.3 Cu-T quasi-binary diagram.

Photo.2 Microstructure of Cu-2%Ti alloy, water quenched from 1073 K. ($\times 100$)

Photo.3 Microstructure of Cu-6%Ti alloy, water quenched from 1173 K. ($\times 100$)

Photo.4 Microstructure of Cu-94%Ti alloy, water quenched from 1273 K. ($\times 100$)

Photo.3 は Cu-6%Ti 合金を 1173 K から焼入した組織で、 α 相の地に T 相が Widmanstätten 状に析出しており、より高温では α 単相であったことを示している。また Photo.4 および Photo.5 は T 相の固溶限に近い組成の合金の組織であって、Photo.4 では極く少量の第 2 相が認められるが Photo.5 は単相組織と考えられる。

融点測定、示差熱分析、X 線マイクロアナリシスおよび組織観察の結果とともに、それらにもとづいて作成した Cu-T 準 2 元系状態図を Fig.3 に示す。液相の関与する部分についてはすでに述べたので、ここでは α 相と T 相の

Photo.5 Microstructure of Cu-98%Ti alloy, step-annealed from 1273 K. ($\times 100$)

固溶度について考察する。Fig.3 から明らかなように、X 線マイクロアナリシスの結果と組織観察の結果とは若干の相違が認められる。X 線マイクロアナリシスによって求められた α 相の固溶限を共晶温度まで延長すると約 15%Ti となり、示差熱分析の結果と矛盾することになる。これは Cu-30%Ti 合金の熱処理が不十分であったためであると考えられる。それゆえ α 相および T 相の固溶限は組織観察の結果にもとづいて決定した。それによると α 相は共晶温度で約 10%の T 相を固溶するが、温度の低下にともなって 1273 K では約 7%、1173 K では約 4%、1073 K では約 3%と次第に減少し、室温では 2%以下となる。一方、 T 相の固溶限は共晶温度では約 93%Ti であり、温度が低下するにしたがってわずかに減少し、室温では約 97%の T となる。

IV. 結 言

銅-ニッケル-チタン 3 元系のニッケル 45%以下、チタン 35%以下の範囲内の室温における平衡関係を検討するとともに、Cu-T 準 2 元系の状態図を作成した。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) Cu-Ni-Ti 3 元系の Cu 隅では T 相が α 、 Cu_3Ti 、 Cu_5Ti_2 および CuTi の各相と平衡している。従来考えられていたような α 相と Ni_3Ti との平衡は存在しない。

(2) T 相は室温において Cu35~43%、Ni29~36%、Ti25~31%の範囲のほぼ楕円形の固溶体領域を有している。

(3) 室温における α 相の固溶度は、Cu50%、Ni50%の近傍では約 5%Ti であるが、Cu 濃度の増加にともなって次第に減少し Cu-Ti 2 元系では 0.4%Ti 以下となる。

(4) Cu-T 準 2 元系は共晶系であり、共晶温度は 1343 K、共晶点の組成は 18%Ti である。

(5) Cu-T 準 2 元系において、 α 相は共晶温度で約 10%の T を固溶するが、温度の低下にともなって固溶限は著しく減少し室温では 2%Ti 以下となる。一方、 T 相の固溶限は共晶温度で約 93%Ti であり、温度が低下するにしたがって減少し室温では約 97%Ti となる。

終りに、本稿をまとめるにあたって有益な助言をいただいた京都大学工学部 村上陽太郎教授に深く感謝します。

文 献

- (1) 薬師寺正雄, 近藤喜之, 亀井 清: 日本金属学会誌 **44**(1980), 615.
- (2) A. Joukainen, N. J. Grant and C. F. Floe: Trans. AIME, **194**(1952), 766.
- (3) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill Book Company, Inc., (1958), 601.
- (4) 薬師寺正雄, 近藤喜之: 関西大学工学部誌, **6** 19(79), 4, 75.
- (5) P. Duncumb and S. J. B. Reed: Proc. of Seminar on "Quantitative Electron Microanalysis", (1968), 133.
- (6) K. F. J. Heinrich: Proc. of 2nd Nat. Conf. on Electron Microprobe Analysis, (1967), 135.
- (7) S. J. B. Reed: Brit. J. Appl. Phys., **16**(1965), 913.
- (8) 平井重吉, 根岸 朗: 古河電工時報, **24**(1960), 27.
- (9) 前田良一, 石部 浩: 日本金属学会誌, **29**(1965), 177.
- (10) E. Raub, P. Walter and M. Engel: Z. Metallk., **43**(1952), 112.

Al-4.6%Cu 合金の延性と破壊特性におよぼす 冷間加工と時効の影響

宇 野 照 生* 馬 場 義 雄*

Teruo Uno and Yoshio Baba: Influence of Cold Work and Aging on the Ductility and the Fracture Behaviour of Al-4.6%Cu Alloy. The influence of cold work and aging on the ductility and the fracture behaviour of high purity Al-4.6%Cu alloy has been investigated to improve the low ductility of the alloy. Marked improvement in the ductility of coarse grained Al-4.6%Cu alloy can be attained by proper cold working and aging after solution treatment, and fracture mode changes from brittle grain boundary fracture to ductile transgranular fracture. These phenomena can be observed if cold work were immediately carried out after solution treatment. Preaging treatment after quenching is undesirable because of a marked decrease of ductility. The cause of the marked improvement in ductility is attributed to the absence of precipitate-free zones along grain boundaries, suppression of coarse grain boundary precipitates and the precipitation of coarse intermediate precipitates(θ' phase) in the matrix.

(Received December 27, 1979)

I. 緒 言

高純度の時効硬化型アルミニウム合金は溶体化処理時に結晶粒が粗大化するため、最高強度を与えるような時効条件のもとではしばしば顕著な粒界破壊が生じ、伸びが著しく低下することはよく知られている。前報⁽¹⁾ではこのような延性に乏しい粗大結晶粒を有する合金でも、焼入後に適度な条件のもとで加工と時効を行なうことにより伸びの増加が可能であるばかりでなく、破壊様式も粒界破壊タイプから粒内破壊タイプに変化することを Al-6%Zn-1.5%Mg 系合金について報告し、加工と時効による伸びの増加は延性に有害な PFZ の形成の抑制、顕著な粒界析出の抑制、粒内への粗大な中間相析出物の析出等に起因することを明らかにした。Al-Cu 系合金についてはその析出過程とか、析出挙動や機械的性質におよぼす加工と時効の効果については詳細に検討されているが^{(2)~(6)}、延性や破壊特性におよぼす加工と時効の効果に関する研究はほとん

どない。わずかに Welpmann ら⁽⁶⁾による Al-4.4%Cu 合金の 473 K 時効材の研究がみられるのみであり、加工と時効の効果についても明確ではない。

そこで本研究では高純度の Al-Cu 2 元合金について、加工と時効を行なうことにより Al-Zn-Mg 系合金と同様な延性の改善が可能かどうかを検討した。

II. 実験方法

実験に使用した合金は高純度地金を使用して溶解鋳造した Al-4.6%Cu 合金であり、その化学成分を Table 1 に示す。この合金を 25 mm 厚×150 mm 幅×180 mm 長さの圧延用鋳塊に切断し、773 K で 86.4 ks(24 h) の均質化処理後に 713 K で 8~4 mm 厚まで熱間圧延し、その後 50% の冷間圧延を行ない最終板厚 4~2 mm の板に圧延した。また電子顕微鏡組織観察用として 0.6 mm 板を別途圧延した。このように調整した板を 803 K で 10.8 ks(3 h)

* 住友軽金属工業株式会社技術研究所 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Light Metal Ind. Ltd., Nagoya)