Cu-Ni-Si合金の粒界反応型析出とそれによぼすB, P添加の影響

三 木 雅 道* 荻 野 喜 清*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 4 (1984), pp. 347-355

Cellular Precipitation in Cu-Ni-Si Alloys and the Effect of the Addition of B and P on its Precipitation

Masamichi Miki* and Yoshikiyo Ogino*

The characteristics of the cellular precipitation in Cu-10-20 mass%Ni-0.5 mass%Si alloys and the effect of the addition of B and P on its precipitation on aging at 723-873 K were investigated by means of quantitative metallographic methods and X-ray analysis. Results obtained are as follows :

- (1) Precipitates in the cell were of β_1 -(Ni·Cu)₃Si phase with L1₂ type ordered structure.
- (2) The shape of the β_1 phase in the cell changed from a fine long fiber into a thick plate with progress of aging.
- (3) The lattice parameters of the α and β_1 phases in the cell changed gradually to their equilibrium values with progress of aging.
- (4) The area fraction of the cell, X , can be represented by Johnson-Mehl's equation ; $X=1-\exp(-bt^n)$, and 1.1 and 1.0 were obtained as the values of n for the 10%Ni and 20%Ni alloys, respectively.
- (5) The values of apparent activation energy for the intragranular and the cellular precipitations in these alloys are $Q_i=190$ kJ/mol and $Q_c=190$ kJ/mol for the 20%Ni alloy, and $Q_i=190$ kJ/mol and $Q_c=230$ kJ/mol for the 10%Ni alloy.
- (6) The cellular precipitation in these alloys was considerably suppressed by the addition of B and P. The suppressing effect of P was larger than that of B. The addition of B and P little affected the age hardening in the matrix.

(Received November 12, 1983)

Keywords : cellular precipitation, grain boundary reaction, copper-nickel-silicon alloy, addition of boron, addition of phosphorous, aging, modulated structure, precipitation, grain boundary segregation

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

I. 緒 言

従来、粒界反応型析出においては、平衡析出相と平衡 α 相からなるパーライト状セルが粒界に核生成して粒内に進展してゆくものとされていた⁽¹⁾。

ところが、筆者らは、粒内の析出過程において変調構造を有する数種の Cu-Ni 基合金 (たとえば Cu-Ni-Al⁽²⁾⁽³⁾, Cu-Ni-Mn 合金⁽⁴⁾) においては、セル内の析出相および α 相ともにセルの生成当初には平衡組成を有しておらず、時効とともに組成が変化して最終的に平衡値に到達すること、およびセル内の組織もパーライト状を呈しておらず、粒内の変調組織に似かよった組織を呈し、その組織も時効とともに変化してゆくことを報告した。そしてこのような特徴を有する粒界反応型析出は、粒内の析出過程で変調構造を有する合金に特有のものであらうと考えられた。ところが、同じく粒内の析出過程において変調構造を有する Cu-Ni 合金でありながら、Cu-Ni-Sn 合金⁽⁵⁾⁽⁶⁾ においては、セル内の組織はセルの生成初期からほぼ平衡組成の析出相と α 相からなるパーライト状を呈していることを最近見出した。

このように、同じ Cu-Ni 基の変調構造型合金でありながら、その粒界反応型析出の形態は様でない。この相違が何に基因するものかを明らかにするためには、数多くの変調構造型 Cu-Ni 合金について、その粒界反応型析出の特徴を粒内析出との関連において整理する必要があると考えられる。そこで、今回は、Ni を 10 および 20 mass%† 含む Cu-Ni-Si 合金について、その粒界反応型析出の特徴を詳しく調べ、上述の Cu-Ni-Al, Cu-Ni-Mn, Cu-Ni-Sn 合金の場合と比較した。

Ni を 10~30% 含む Cu-Ni-Si 合金は、耐食バネ材料として実用に供されており、その機械的性質⁽⁷⁾⁽⁸⁾、粒内の析出過程⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ についても若干ながら報告がある。それによると、L1₂ 型規則相 Ni₃Si が生成して硬化に寄与するとされている。また、Ni 基の Ni-Cu-Si 合金における粒内変調構造に関しては宮崎らによる報告⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ がある。しかしながら、粒界反応型析出に関する詳しい報告は見当らない。

また、Ni-Sn, Cu-Ni-Sn 合金に B, P を微量添加すると、顕著に粒界反応型析出を抑制することを前報⁽¹³⁾ にて報告したが、今回、Cu-Ni-Si 合金においても同様に有効であるか試した。

II. 実験方法

Table 1 に本実験に用いた試料の組成を示す。これらの試料は、電気銅 (99.9% 以上)、高純度ニッケル (99.95%)、Cu-15%Si 母合金、Ni-15%B 母合金、Ni-14%P 母合金を原材料とし、高純度アルミナルツボを使用してアルゴン雰

† 本論文で用いる組成%は、断らない限り質量%である。

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%).

Nominal	Cu	Ni	Si	B	P	Fe	Co, Al, Ti
Cu-10Ni-0.5Si	bal.	10.11	0.51	—	—	0.006	trace
Cu-20Ni-0.5Si	bal.	19.51	0.47	—	—	0.004	trace
Cu-20Ni-0.5Si-0.05B	bal.	19.82	0.47	0.05*	—	0.004	trace
Cu-20Ni-0.5Si-0.05P	bal.	19.64	0.48	—	0.048	0.005	trace

* not analyzed

囲気中で溶製した。Cu-10%Ni 基合金インゴットを 1223 K にて、また Cu-20%Ni 基合金インゴットを 1173 K にて 8.6 × 10⁴ s (24 h) 均一化焼鈍後切断し、板状の試片を作成、それに冷間圧延を施こして後、所定の形状とした。それらの試片を溶体化処理 (10%Ni 合金は 1223 K にて、20%Ni 合金は 1173 K にて) 後、水焼入れし、723~873 K にて等温時効を施こした。その後、光学顕微鏡††、電子顕微鏡††観察 (TEM, SEM) を行なうとともに、X線回折、硬度測定を行なった。X線回折にはディフракトメーターを用い、銅ターゲットを使用した。硬度測定には、ビッカース微小硬度計を用い、荷重は 2.94 N で行なった。セルの面積占有率の測定には 150 倍の光顕写真を用い、点数法により行なった。セルの面積占有率は粒径の影響を受けるので、粒径を約 150 μm に揃えて後、時効した。また、セル幅の測定は、約 50 個の粒界について測定を行い、その平均値を採用した。

III. 実験結果

1. Cu-Ni-Si 合金の粒界反応型析出の特徴

(1) 光顕観察

Fig. 1 に、Cu-20%Ni-0.5%Si 合金を 823 K で時効した場合の組織変化を示す。時効の初期から粒界にセルの生成が観察され (a)、時効とともにそのセルは粒内に進展し (b)、最終的に試料全面を覆うに到る (c)。写真 (b) は、粒内硬度がほぼ最高値を示す時点での組織である。このような組織変化の傾向は他の温度においても同様であり、また 10%Ni 合金においても同様であった。なお、本合金のセルの特徴は、Cu-Ni-Sn 合金⁽⁵⁾⁽⁶⁾ の様にその成長が粒界の 3 重点から優先的に起こるということではなく、各粒界から比較的均一に成長しているのがわかる。

(2) セル量の測定

このような写真を用いて測定した時効にともなうセル量の変化を Fig. 2, 3 に示す。Fig. 2 に示したごとく、20% Ni 合金の場合は、いずれの温度においてもその曲線の変化傾向は似かよっており、セルは時効の初期から徐々に増加して最終的に試料全面を覆うと考えられる。一方、Fig. 3 に示すように、10%Ni 合金においては、823 K 以下の時効では、20%Ni 合金の場合と同様の変化を示すが、873 K

†† 以後、光顕、電顕と略すことにす。

Fig.1 Microstructures of the Cu-20%Ni-0.5%Si alloy aged at 823 K for 300s (a), 1.2×10^4 s (b) and 3×10^5 s (c).

Fig.2 Cell growth in the Cu-20%Ni-0.5%Si alloy aged at various temperatures after quenching from 1173 K.

Fig.3 Cell growth in the Cu-10%Ni-0.5%Si alloy aged at various temperatures after quenching from 1273 K.

時効では、その増加は時効とともに緩やかになっており、セルの成長が時効とともに急激に緩慢になったことを示している。これは粒内析出の影響を大きく受けた結果と考えられる。

一般に析出速度を表わす式として、Johnson-Mehl の式がよく知られている。今、析出分率を X とし、時効時間を t とすると、その式は、

$$X = 1 - \exp(-bt^n) \quad (1)$$

と表わされる。ここで、 b, n は定数である。式 (1) を変形し、両辺の対数をとると、

$$\log \log \{1/(1-X)\} = n \cdot \log t + \log(b/2.303) \quad (2)$$

となる。この式に、Fig.2, 3 の測定値 (X, t) を代入して得られた $\log \{1/(1-X)\}$ と $\log t$ との関係は、Fig.4, 5 のごとくとなり、ほぼ直線関係にあることがわかった。それぞ

Fig.4 Relations between $\log \log \{1/(1-X)\}$ and aging time for the cell of the Cu-20%Ni-0.5%Si alloy aged at various temperatures after quenching from 1173 K.

Fig.5 Relation between $\log \log \{1/(1-X)\}$ and aging time for the cell of the Cu-10%Ni-0.5%Si alloy aged at various temperatures after quenching from 1273 K.

れの直線の傾斜から n の値を求めると、20%Ni 合金については約 1.0、10%Ni 基合金については 873 K の 0.8 を除けば約 1.1 の値を有することがわかった。これらの値は、Cu-Ni-Mn 合金の場合⁽⁴⁾ ($n=0.7 \sim 1.2$) に近い。

(3) 硬度測定

Fig.6, 7 に、20%Ni 合金、10%Ni 合金の粒内およびセル内の時効ともなう硬度変化を示した。20%Ni 合金、10%Ni 合金のいずれにおいても、その粒内の硬化挙動はほぼ同様であり、時効の初期から単調に硬化し、最高硬度

Fig. 6 Hardness of the Cu-20%Ni-0.5%Si alloy aged at various temperatures after quenching from 1173 K.

Fig. 7 Hardness of the Cu-10%Ni-0.5%Si alloy aged at various temperatures after quenching from 1273 K.

に達して後徐々に軟化する。一方、セル内の硬度は、セルのみの硬度測定が可能な程度にその幅が成長した時点(粒内硬度がほぼ最高値を示す時点)では、粒内硬度より低く、時効とともにさらに低下してゆく傾向にあった。このような硬度変化の傾向は、Cu-Ni-Sn 合金⁽⁵⁾⁽⁶⁾の場合とよく似かよっている。

(4) X線回折

Fig. 8 に、Cu-20%Ni-0.5%Si 合金の 823 K 時効にともなう X 線回折図形の変化を示す。水焼入れ時では、粒内 α 相の回折線のみが観察されるが、時効にともない新たに数本の回折線が現われ、その強度は増すとともに、わずかであるが高角度側へ移行する傾向にあった。この新しく現われた回折線についてその相を同定したところ、 $L1_2$ 型規則相 β_1 -Ni₃Si 相 (ASTM カード 3-1048) とはほぼ一致した。それ故、本合金系では時効によって最終的に β_1 相が析出することがわかる。ただ、本合金の場合は、Ni-Si 2 元系と異なり、80-90% の Cu を含む 3 元系である為、この β_1 相は Cu を固溶した $(\text{Ni} \cdot \text{Cu})_3\text{Si}$ 相であると考えられる⁽¹⁴⁾。今回の測定には、X 線が粒内とセル内の双方に照射されている為、セルが試料全面を覆うまでこの β_1 相からの回折線がセル内の β_1 相のみからのものとはいきれないが、この β_1 相からの回折線の強度の増加の傾向がセル量の増加の傾向とはほぼ対応していることから判断して、ほとんどはセル内の β_1 相からのものではないかと考えられる。また、セルが 100% になって後も β_1 相からの回折線の強度が増加していることから、セル内の β_1 相の体積はセルが 100%

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of the Cu-20%Ni-0.5%Si alloy aged at 823 K after quenching from 1173 K.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of the Cu-20%Ni-0.5%Si alloy aged at 723 K after quenching from 1173 K.

になって後も増加していると考えられる。

Fig. 9 には、Cu-20%Ni-0.5%Si 合金の 723 K 時効にともなう粒内 α 相の (200) 面からの回折線の変化を示す。時効の初期から粒内の硬化に対応してサイドバンドが観察され、時効とともにそのサイドバンドの強度が増すとともに、主回折線に近づいた。このことから、本合金の硬化は変調構造にもとづくものと考えられる。ただ、本合金のサイドバンドの特徴は、左右非対称であり、低角側サイドバンドの強度が高角度側に較べ大であった。この特徴は、Ni-38 at%Cu-5.7 at%Si 合金の場合⁽¹²⁾と同様であり、Cu-Ni-Sn 合金の場合⁽⁵⁾⁽⁶⁾とは逆であった。このような X 線サイドバンドの変化は 10%Ni 合金においても同様であった。

Fig. 10 は、Cu-20%Ni-0.5%Si 合金の 723 K および 823 K 時効にともなう粒内 α 相、およびセル内 α 相、セル内 β_1 相の格子定数変化を示したものである。粒内の α 相の格子定数は時効とともに徐々に低下して、粒内の硬度がほぼ最高値に達する時点(図中の矢印)から再び上昇する傾向にあった。一方、セル内の α 相の格子定数は時効とともに徐々に上昇した。しかし、セルが試料全面を覆う時点以降は、その増加は緩やかとなった。また、セル内の β_1 相の

Fig.10 Lattice parameters of the Cu-20%Ni-0.5%Si alloy aged at 723 K and 823 K after quenching from 1173 K.

格子定数もセル内の α 相の格子定数に対応して徐々に低下し、セルが試料全面を覆った時点以降はほぼ一定値を保った。

(5) 電顕観察

Fig.11 に、Cu-20%Ni-0.5%Si 合金を 723 K で 6×10^3 s 時効した場合の粒内の透過電顕組織(a)，および電子線回折図形(b)を示す。この時効時間は、この合金の硬化中期にあたり、明瞭なサイドバンドが観察されはじめる時点に対応している。(a)よりわかるごとく、変調組織と考えられる濃度コントラストが観察され、電子線回折図形には規則格子反射斑点が観察されている。それ故、この時点での変調組織中には、すでに規則相が生成していると考えられる。ところで、この規則相は Gupta と Kodali⁽⁸⁾や北風⁽⁹⁾らの報告から判断して L_{12} 型規則相 β_1 と考えられる。しかし、Fig.11(b)の電子線回折図形には $\{100\}$ 斑点が明瞭に現われていない。Cu-20%Ni-0.5%Si 合金を 723 K で 3.6×10^3 s 時効した場合⁽⁹⁾にも同様の回折図形が観察されている。一方、Cu-30%Ni-1%Si 合金を 873 K で 7.2×10^3 s 時効した場合⁽⁸⁾(粒内硬度が最高値を示す時点に対応)や、Cu-20%Ni-0.5%Si 合金を 923 K で 3.6×10^3 s 時効した場合⁽⁹⁾には $\{100\}$ 斑点も明瞭に観察され完全な L_{12} 型回折図形となっている。これらの事実および Fig.10 における粒内 α 相の格子定数変化、セル内の β_1 相の格子定数変化等から判断して、時効初期に生ずる粒内の β_1 相は準安定相であり、時効とともに組成が変化し、安定な β_1 相に成長するものと推定される。

Fig.12 は、Cu-20%Ni-0.5%Si 合金を 823 K で時効した場合のセル内部の組織変化を走査電顕により観察したものである。セルの成長開始時においては、セル内の析出相(β_1)は細長い繊維状を呈し、セルの進行方向へ波うっているのが観察される(a)，さらに時効が進行してセルが試料全面を覆う時点になると、その析出相の形状も変化し、リボン状となるとともに粗大化している(b)，さらに長時間時効すると2次のセルが現われ、その中の析出相は粗大な板状となっているのが観察される(c)。Fig.10 のセル内の α 相、 β_1 相の格子定数変化から判断して、セルの生成初

Fig.11 Electron microscopic observation of the Cu-20%Ni-0.5%Si alloy aged at 723 K for 6×10^3 s. (a) The microstructure in the matrix, (b) the diffraction pattern of (a) and (c) the key diagram of (b).

期においては繊維状の β_1 相は平衡組成を有しておらず、時効とともに粗大化するとともに組成も平衡濃度に近づくものと考えられる。

Fig.13 は、Fig.12 の(a)に対応する時点での別のセル内の組織を倍率を上げて観察したものである。細長い繊維状の β_1 相が波うって進行している状況がよくわかる。10%Ni 基合金も 20%Ni 基合金とほぼ同様の組織変化を示したが、10%Ni 基合金の方がセル内の β_1 相の形状が 20%Ni 合金にくらべ全般的に粗大であった。

Fig.14 には、Cu-10%Ni-0.5%Si を 873 K で 6×10^5 s 時効した走査電顕組織を示した。Fig.3 におけるセル量の増加曲線において、873 K 時効の場合のみ挙動が異なり、セルの増加が緩慢であった。この写真からわかるように、この合金のこの温度では、セル内の β_1 相は板状になっており、セル中部から先端部へ行くにしたがい粗大化するとともに、層間隔も広がっているのがわかる。これは、時効とともに粒内析出が活発となり、セルの移動のための化学的駆動力が急速に低下した結果と考えられる⁽¹⁵⁾。

Fig.12 Scanning electron micrographs of the cell in the Cu-20%Ni-0.5%Si alloy aged at 823 K for 6×10^3 s (a), 6×10^4 s (b) and 1.2×10^6 s (c).

Fig.13 Scanning electron micrograph of the cell in the Cu-20%Ni-0.5%Si alloy aged at 823 K for 6×10^3 s.

(6) 粒内析出および粒界反応型析出に要する見かけの活性化エネルギー

Fig.15 に、本合金の粒内析出および粒界反応型析出に

Fig.14 Scanning electron micrograph of the cell in the Cu-10%Ni-0.5%Si alloy aged at 873 K for 6×10^5 s.

Fig.15 Determination of apparent activation energy for the intragranular and the cellular precipitation from hardness data (Figs.6 and 7) and cell growth data (Figs.2 and 3).

要する見かけの活性化エネルギーの測定結果を示した。粒内析出に要する見かけの活性化エネルギーの算出は、Fig.6, 7 の硬度曲線において、粒内の硬度が最高値に達するに要する時間(図中の矢印の時点)とその時効温度の逆数との関係から、また粒界反応型析出に要する見かけの活性化エネルギーの値は、Fig.2, 3 のセルの増加曲線において、セル量が15%に達するに要する時間と時効温度の逆数からそれぞれ求めた。その結果、粒内析出の活性化エネルギーとして、20%Ni 合金、10%Ni 合金とも 190 kJ/mol の値が得られた。また粒界反応型析出に要する活性化エネルギーとして、20%Ni 合金では 190 kJ/mol、10%Ni 合金では 230 kJ/mol の値が得られた。

2. Cu-20%Ni-0.5%Si 合金の粒界反応型析出におよぼす B, P 添加の影響

Fig.16 には、無添加材、B および P 添加材を 823 K で 1.8×10^4 s (無添加材がほぼ最高硬度を示す時点) 時効した場合の光顕組織を示す。この時点で無添加材は約 20% 程度セルが成長しているが、B を添加するとかなり抑制効果

Fig.16 Microstructures of the Cu-20%Ni-0.5%Si-X alloys aged at 823 K for 1.8×10^4 s.
(a) Non, (b) -0.05%B, (c) -0.05%P.

Fig.17 Cell growth in the Cu-20%Ni-0.5%Si-X alloys aged at 823 K after quenching from 1173 K.

Fig.18 Growth rate of the cell in the Cu-20%Ni-0.5%Si-X alloys on aging at 823 K.

Fig.19 Hardness of the Cu-20%Ni-0.5%Si-X alloys aged at 823 K after quenching from 1173 K.

がみられ、P を添加するとほとんどセルが観察されていない。

このような写真を用いて測定した 823 K 時効にともなう各試料のセル量の変化を Fig.17 に示す。B, P 添加によって曲線の立上り時点が長時間側にずれるとともに、曲線の傾きもゆるやかとなり、さらに試料全面を覆うまでの時間が長くなっていることがわかる。このグラフからわかるように、セルの成長抑制効果は B より P の方が大きい。

Fig.18 には、セルの成長速度におよぼす B, P の効果を測定した結果を示した。無添加材、添加材共、セルの成長は、時効初期では時効時間とほぼ直線関係にあり、その傾斜より成長速度を求めることが出来た。B, P 添加材の成長速度は、無添加材にくらべそれぞれ約 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ 程度に減少しており、B, P はセルの成長速度を大幅に低下させていることがわかる。

次に、B, P が粒内の硬化におよぼす影響を調べた結果を Fig.19 に示す。このグラフからみてわかるように、B, P の添加は粒内の硬化挙動には大きな変化を与えていないように思われる。

IV. 考 察

1. Cu-Ni-Si 合金の粒界反応型析出の特徴

以上の結果から本合金の粒界反応型析出の特徴を要約すると次のごとくなる。セルの生成初期においては、セル内の析出相 (β_1)、 α 相ともに平衡濃度に達しておらず、セルが試料全面を覆う時点ではほぼ平衡濃度に到達する (Fig. 10)。また、セル内の β_1 相の形状も、セルの生成当初では繊維状を呈しているが、時効とともに粗大化し、セルが試料全面を覆う時点ではリボン状となり、さらに長時間時効後では板状となった (Fig. 12, 13)。このような特徴は、従来知られているパーライト状セルの特徴⁽¹⁾とは非常に異なっており、Cu-Ni-Al 合金⁽²⁾⁽³⁾、Cu-Ni-Mn 合金⁽⁴⁾に見られるセルの特徴に類似している。しかしながら、Cu-Ni-Al 合金、Cu-Ni-Mn 合金の場合は、粒内の硬化に先立ち

セル内が硬化し、最高硬度値に達した後徐々に低下したが、本 Cu-Ni-Si 合金では、セル内の硬度は、硬度測定が可能な程度にセルが成長した時点では、すでに粒内硬度に較べ低く、さらに時効とともに低下した。このような硬度変化の特徴は、パーライト状セルを有する Cu-Ni-Sn 合金⁽⁵⁾⁽⁶⁾と類似している。

このように、本合金は Cu-Ni-Al, Cu-Ni-Mn 合金に見られるセルの特徴(変調構造型セル†)と、Cu-Ni-Sn 合金に見られるセルの特徴(パーライト状セル)の中間的な性質を有することがわかった。そこで、粒内の析出過程で、同じ変調構造を有する Cu-Ni 基合金でありながら、なぜその粒界反応型析出の形態にこのような差異を生ずるのか検討した。

本合金のセルの成長(増加)は、Johnson-Mehl の式で表わすことが出来、その時間指数 n は、20%Ni 合金において $n=1.0$ 、10%Ni 合金において $n=1.1$ を示した。Cahn⁽¹⁶⁾によると、粒界反応型析出の場合はセルの核生成の位置によって $n=1\sim3$ の値をとるとしている。つまり、 $n=3$ の時は粒界の3重点より、 $n=2$ の場合は粒界のエッジから、 $n=1$ の場合は粒界面から核生成して成長するとしている。一般に粒界の3重点、粒界のエッジ、粒界面と後者になる程セルの核生成は困難になるものと考えられるが、それにもかかわらず n が1に近い値をもつということは、その合金がセルの核生成をおこしやすい(核生成に要する活性化エネルギーの小さい)合金であることを意味していると思われる。Cu-Be 合金⁽¹⁵⁾、Cu-Ti 合金⁽¹⁷⁾においては、それぞれ $n=1.4\sim2.2$ 、 $n=1.2\sim1.8$ の値が得られており、Cu-10%Ni-Sn 合金⁽⁵⁾においては $n=2.2\sim2.6$ の値が得られている。これに反して、変調構造型セルを有する Cu-30%Ni-Al 合金⁽³⁾、Cu-26%Ni-8%Fe 合金⁽¹⁸⁾、Cu-20%Ni-20%Mn 合金⁽⁴⁾においては、それぞれ $n=0.6$ 、 $n=0.8\sim1.0$ 、 $n=1.2$ と1以下あるいは1に近い小さな値を有している。このことから、これらの合金はセルの核生成が非常に容易であろうと考えられる。本合金の場合も $n=1.0\sim1.1$ という1付近の小さな値をとっていることから、核生成は比較的容易であろうと推定される。

ところが、本合金のセル内の組織は上述の Cu-Ni-Al 合金⁽³⁾、Cu-Ni-Mn 合金⁽⁴⁾と較べると、組織がやや荒く、セル内の硬度も粒内に較べて低い。それ故、本合金のセルの核生成は Cu-Ni-Al 合金、Cu-Ni-Mn 合金における程容易ではないのではないかと推定される。そこで、それぞれの合金における粒内析出、粒界反応型析出に要する見かけの活性化エネルギーを比較してみた。本合金における粒界反応型析出に要する活性化エネルギーの値は、粒内析出に要する活性化エネルギーの値にほぼ等しい(20%Ni 合金)か、

やや高い(10%Ni 合金)値を示した。上述の Cu-Ni-Al 合金、Cu-Ni-Mn 合金、Cu-Ni-Fe 合金では、粒界反応型析出に要する活性化エネルギーは、粒内析出に要する活性化エネルギーの60~80%程度と低い。一方、Cu-10%Ni-8%Sn 合金⁽⁵⁾においては、逆に粒界反応型析出に要する活性化エネルギーの方が約40%程度高い値を示した。これらの相違は次のように説明できる。粒内で変調構造を示す合金が必ずしもスピノーダル分解をおこしているとはいえないが、一応スピノーダル分解によってそのような変調構造が生じたものと仮定し⁽¹¹⁾、その粒界反応型析出も核生成が容易で、そのセルの成長が主として溶質原子および溶媒原子の粒界拡散によって支配されているとすると、上述の Cu-Ni-Al 合金、Cu-Ni-Mn 合金、Cu-Ni-Fe 合金の場合の粒界反応型析出に要する活性化エネルギーの値が粒内析出に要する活性化エネルギーの値の60~80%程度になる理由がよく説明出来る。また、Cu-Ni-Sn 合金においては、粒内析出には核生成を要しないが、粒界反応型析出には核生成を必要とし、しかもその核生成が困難で大きな活性化エネルギーを必要としたと考えると、粒内析出に要する活性化エネルギーの値にくらべ粒界反応型析出に要する活性化エネルギーの値の方が大きくなった理由をよく説明できる。本実験における Cu-Ni-Si 合金においては、これら2種の合金の中間的な性質を有しているものと考えられる。つまり、Cu-Ni-Sn 合金に較べればセルの核生成が容易であったため、粒内析出および粒界反応型析出に要する活性化エネルギーの値がほぼ同程度になったのではないかと考えられる。

そこで、そのようなセルの核生成の難易がどのような因子に依存しているかを検討するために、各合金における粒内の析出相(あるいは準安定相)とセル内の析出相の結晶型の相違、セル内の α 相とセル内の析出相の結晶型の相違や格子定数差(ミスフィット)を調べた。まず、セルの核生成の困難な Cu-10%Ni-Sn 合金⁽¹⁵⁾においては、粒内の準安定相が DO_{22} 型規則相であり、セル内の析出相が DO_3 相と異なっていること、およびセル内の α 相とセル内の析出相の格子定数差が約3.5%と非常に大きいことがわかった。一方、Cu-30%Ni-3%Al 合金⁽³⁾の場合では、粒内の析出相とセル内の析出相が同じ結晶型($L1_2$)を有しており、またセル内の α 相とセル内の析出相との格子定数差も約0.5%と非常に小さい。本実験における Cu-Ni-Si 合金の場合は、粒内とセル内の析出相は同じく β_1 相($L1_2$)であったが、セル内の α 相とセル内の析出相の格子定数差は0.8%と Cu-Ni-Al 合金の場合に較べやや大きい値を示すことがわかった。これらのことから、セルの核生成の難易は、粒内とセル内の析出相の結晶型の相違、セル内の析出相とセル内の α 相の格子定数差に大きく依存しているのではないかと考えられる。

結局、セルの核生成の容易な合金においては、セルが時効のごく初期において核生成するため粒内の変調組織に似

† Cu-Ni-Al, Cu-Ni-Mn 合金のセルに見られるごとき組織的、硬度的特徴を有するセルを、的確に表現する適当な言葉が見当たらないので、典型的パーライトセルと対比する意味で便宜的に変調構造型セルと名付けることにする。

かよった組織を呈し、時効とともにそのセル内の α 相、析出相の組成、形状、硬度ともに変化する。ところが、セルの核生成の困難な合金では、セルの核生成時期が遅く、析出相も層間隔も粗大となりパーライト状を呈するのではないかと考えられる。

2. Cu-20%Ni-0.5%Si 合金の粒界反応型析出におよぼす B, P 添加の影響

Cu-20%Ni-8%Sn 合金に 0.05% B および 0.05% P を添加した場合⁽¹³⁾と較べ、その抑制効果はやや劣るが、Cu-20%Ni-0.5%Si 合金に B, P を添加すれば顕著に粒界反応型析出を抑制することがわかった。Fig.19 の硬度曲線からもわかるごとく、B, P は Cu-20%Ni-0.5%Si 合金の粒内析出には顕著な影響をおよぼしていないと考えられるので、B, P は Ni-Sn 合金、Cu-Ni-Sn 合金への添加と同様、主として粒界に偏析し、セルの核生成を遅らせるとともに、セルの先進粒界の移動を妨げるような方法によって粒界反応型析出を抑制しているのではないかと考えられる。そのことは、B, P の添加によって Fig.17 のセルの増加曲線の立ち上り時点が長時間側にずれること、および Fig.18 のセルの成長速度が低下していることから推定できる。偏析した B, P がセルの核生成を抑制する機構として、粒界のレッグ等に偏析した B, P が粒界の溶質 Si 濃度を低下させるとともに β_1 相-(Ni-Cu)₃Si の析出のサイトを奪い、セルの核生成を困難にすることが考えられる⁽¹⁹⁾。また、セルの成長を抑制する機構として、粒界に偏析した B, P が溶質原子である Si、あるいは溶媒原子である Cu, Ni 原子の粒界拡散を抑制し、先進粒界後方のセル内の α 相および β_1 相への各原子の分配を遅らせること⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、および drag 効果⁽²¹⁾などが考えられる。

V. 結 言

Cu-10~20%Ni-0.5%Si 合金を 723~873 K で時効し、その粒界反応型析出の特徴およびそれにおよぼす B, P 添加の効果を定量組織学的に調べ、次のことがわかった。

- (1) 本合金のセル内の析出相は、L1₂ 型規則構造をもつ β_1 -(Ni-Cu)₃Si 相であった。
- (2) セル内の析出相 β_1 の形態は時効とともに変化した。時効初期においては繊維状を呈し、時効とともに粗大化しリボン状となり、最終的に板状となった。
- (3) セル内の α 相および β_1 相の格子定数も時効とともに変化した。最終的に平衡値に落付いた。
- (4) セルの成長は Johnson-Mehl の式にあてはまり、その時間指数 n は、10%Ni 合金においては $n=1.1$ 、20%Ni 合金においては $n=1.0$ であった。

(5) 粒内析出および粒界反応型析出に要する見かけの活性化エネルギーは、20%Ni 合金においては、それぞれ、 $Q_M=190$ kJ/mol、 $Q_c=190$ kJ/mol であり、10%Ni 合金においてはそれぞれ $Q_M=190$ kJ/mol、 $Q_c=230$ kJ/mol であった。

(6) Cu-20%Ni-0.5%Si 合金に B, P を添加すると、粒界反応型析出を抑制する効果があった。その効果は B より P の方が大きかった。B, P は粒内析出には顕著に影響しなかった。

終りに臨み、本実験に用いた試料の分析に御便宜頂きました日本伸銅株式会社の定 幸生氏はじめ分析室の皆様へ深甚の謝意を表します。

文 献

- (1) 渡辺亮治：合金の析出，幸田成康監修，丸善，(1972)，223。
- (2) 三木雅道，天野嘉次：日本金属学会誌，**40**(1976)，243。
- (3) 三木雅道，天野嘉次：日本金属学会誌，**43**(1979)，551。
- (4) 三木雅道，堀 茂徳：日本金属学会誌，**46**(1982)，301。
- (5) 三木雅道，曾我部卓三，堀 茂徳：日本金属学会誌，**46**(1982)，307。
- (6) 三木雅道，荻野喜清：日本金属学会誌，**47**(1983)，602。
- (7) 西畑三樹男，熊倉保夫，実 博司：材料，**18**(1969)，965。
- (8) S.P.Gupta and S.P.Kodali: Trans. JIM, **17**(1976), 261。
- (9) 北風敬三：伸銅技術研究会誌，**12**(1973)，43。
- (10) S.P.Gupta, A.A.Johnson and K.Mukherjee: Mater. Sci. Eng., **9**(1972)，97。
- (11) T.Miyazaki, T.Shinozawa, H.Murayama and H.Mori: Trans. JIM, **17**(1976)，181。
- (12) 宮崎 亨，村上 博，森 博太郎：日本金属学会誌，**40**(1976)，673。
- (13) 三木雅道，荻野喜清：日本金属学会誌，**47**(1983)，983。
- (14) 岡本正三：日本金属学会誌，**3**(1939)，365，411。
- (15) 萩原久人，椿野晴繁，野里僚一：日本金属学会誌，**41**(1977)，1310。
- (16) J.W.Cahn: Acta Met., **4**(1956)，449。
- (17) 池野 進，佐治重興，堀 茂徳：日本金属学会誌，**40**(1976)，1105。
- (18) 曾我部卓三，堀 茂徳：日本金属学会誌，**44**(1980)，1024。
- (19) E.Hornbogen: Met. Trans., **3**(1972)，2717。
- (20) D.F.Stein and L.A.Heldt: *Interfacial Segregation*, Ed. by W.C.Johnson and J.M.Blakely, ASM, (1977)，239。
- (21) C.J.Simpson, W.C.Winegard and K.T.Aust: *Grain Boundary Structure and Properties*, Ed. by G.A.Chadwick and D.A.Smith, Academic Press, (1976)，201。