Pd-Cu 合金の規則-不規則変態，規則化過程の アコースティック・エミッション

吉田 憲一* 浅岡 憲三**
山中 雅史*† 坂巻 清司*

*徳島大学工学部機械工学科

**徳島大学歯学部歯科理工学講座

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 9 (1994), pp. 989-993

Acoustic Emission Measurements during Order-Disorder Transformation and Isothermal Ordering Process of Pd-Cu Alloys

Kenichi Yoshida*, Kenzo Asaoka**,
Masafumi Yamanaka* and Kiyoshi Sakamaki*

*Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Tokushima University, Tokushima

**Department of Dental Engineering, School of Dentistry, Tokushima University, Tokushima

The acoustic emission (AE) method was applied to the determination of the transformation temperature and the level of dispersed elastic energy during isothermal aging of the alloy. The binary alloys of Pd-30, 45 and 50 mass%Cu were prepared as the specimens and were heat-treated in the following procedures; that is, the first group was homogenized at 1000°C after alloying and cooled slowly in a furnace. The other group of the alloys was heated up to 950°C after the same homogenization annealing as the first group and quenched into ice-water (solid solution heat treated). AE signals from the alloy which was placed in an electric furnace were passed through the wave guides (SUS304 rod) to the outside of the furnace, and were detected by the AE sensor. The signals were converted to electrical pulses by the AE sensor and amplified. Detected data showed that AE events were high at the temperatures where the order-disorder transformation and the precipitation of the β phase into the solution treated alloy structure took place. These results were confirmed by differential thermal analysis and the change in hardness. Activation energy for the precipitation of the β phase in the disordered matrix of the solid solution-treated alloy was estimated to be 140 kJ/mol from the Arrhenius plots on the detected time of AE events versus isothermal aging temperature of Pd-45 mass%Cu alloys. This is consistent with the values reported previously on the measurements of electrical resistance and hardness changes for similar compositional alloys. It is suggested that the AE method is a helpful technique to investigate the mechanisms of phase transformation of the alloy because the AE signals can be picked up in a dynamic temperature field.

(Received February 25, 1994)

Keywords: acoustic emission, order-disorder transformation, isothermal ordering, aging, palladium-copper alloy, activation energy

I. 緒 言

相変態は結晶構造の変化であることから、ひずみエネルギーの放出を伴う。したがって、合金の相変態と関係してAE (Acoustic emission)波が発生する。AE波は動的な温度場でモニタリングできることから、AE測定により相変態を変動する温度場で調べることができる可能性をもっている。すなわち、電気抵抗の測定、熱測定、X線回折、機械的性質(硬さ)の測定、磁気測定、光学および電子顕微鏡による組織観察等により調べられてきた合金の相変態に関するこれまでの実験的な

研究を、新しい面から捉えなおすことができ、相変態の速度論的な機構の解明に寄与できると考えられる。

本研究では、Pd-Cu合金の相変態時のAE挙動を測定し、AE法により規則-不規則変態，規則化過程が調べられることを示し、変態の活性化エネルギーが推定できることを明らかにした。

II. 実験方法

実験に用いた合金は、99.9%純度のパラジウムと99.99%の銅を秤量後、水冷銅のつば内でアルゴン雰囲気中でアーク溶解し、Pd-30, 45, 50 mass%Cu合金を作製した。溶解後の合金を再度、アルゴン雰囲気中でアルミナるつぼを利用して高周波

† 徳島大学大学院生，現在：神戸製鋼所

溶解し、均一な固溶体とした。その後、圧延加工して板厚を 1.0 mm とし、10.0 mm×10.0 mm の板を切り出し、1000°C で 8.64×10^4 s アルゴン雰囲気中で真空焼鈍し、炉冷して AE 測定用試料とした。また、前記の合金を大気中で 950°C に 1.08×10^4 s 保持後、水中急冷して溶体化処理した。焼鈍、炉冷した合金と溶体化処理した合金を Fig. 1 に示す電気炉内で、 0.3°C s^{-1} で 700°C まで加熱後、 $0.13^\circ\text{C s}^{-1}$ で炉内冷却し、加熱/冷却過程で AE 発生頻度を測定した。計測には 2 チャンネル AE 計測装置を利用した⁽¹⁾。AE 計測ブロックダイアグラムを Fig. 2 に示した。電気炉内の試料で発生した AE 波は SUS304 製の導波棒(直径 4 mm で、長さ 330 mm)を伝わり、共振周波数 200 kHz の共振型 AE 変換子で電気信号に変換され、プリアンプ、メインアンプで増幅され、0.1~1.0 MHz のバンドパスフィルターにかけ、エンベロープ電圧およびプリアンプ入力換算で 20 μV を超え、双方の変換子へ 8 μs 以内に到着した信号を検出波として、その電圧、振幅、イベントの数を計算機に取り込んだ⁽²⁾。

また、AE 波の発生頻度を合金の組織変化、示差熱測定、熱膨張測定の結果と比較し、相変態との関係について検討した。

III. 実験結果および考察

1. AE 発生頻度

Fig. 3 および 4 に炉冷した合金と溶体化処理した合金の再加熱過程で測定した AE 波の検出頻度を示した。Hansen と Anderko⁽³⁾によれば、Pd-Cu 2 元合金には最高臨界温度を 600°C 付近にもつ規則-不規則変態をする組成域がある。実験に供した合金組成は状態図によれば、Pd-30 mass%Cu 合金では相変態はなく、Pd-45 mass%Cu 合金は高温で α 相(A1)が安定であり、変態温度以下では β 相(B2)が安定な相として存在する規則-不規則変態をする。また、Pd-50 mass%Cu 合金は変態温度以下で規則相と不規則相が共存する温度域をもつ合金である。

Pd-30 mass%Cu 合金で観察された AE 頻度は、いずれの熱処理を施した合金でも低かった。熱膨張の測定⁽⁴⁾、硬さの測定、組織観察の測定結果からも状態図に示されているように相変態は確認できなかった。

Pd-45 mass%Cu 合金の加熱過程では、炉冷した合金では 620~650°C にピークが、溶体化処理した合金では 440~480°C

Fig. 1 System of suspending the specimen for detecting AE signals in an electric furnace.

Fig. 2 Instrument arrangement for AE measurements. Here the abbreviated words in diagram are as follows: Pre-amp. is pre-amplifier; BPF is band-pass filter; Log is logarithmic amplifier; RMS is detector of root-mean-square voltage; Pen-rec. is pen recorder; Temp. is temperature; Peak hold is detector for peak signal of AE; A/D is analog-to-digital converter and GP-IB is general purpose interface bus.

Fig. 3 AE activities of Pd-30, 45 and 50 mass%Cu alloys which had been cooled in a furnace. AE signals were counted at 10°C intervals during heating from room temperature to 700°C.

付近に温度幅の広い第 1 ピーク、630~640°C に第 2 ピークが測定され、また、250°C 付近から低い頻度ではあるが AE が測定された。田中、神沢⁽⁵⁾のほぼ同じ組成をもつ溶体化処理した合金の $0.03^\circ\text{C s}^{-1}$ の昇温時効過程での硬さの変化を調べた報告によれば、250°C からわずかな硬化段階があらわれ、350~400°C に顕著な硬化が、そして 590~620°C に急激な軟化が生じ

Fig. 4 AE activities of Pd-30, 45 and 50 mass%Cu alloys which had been quenched into ice-water from 950°C. AE signals were counted at 10°C intervals during heating from room temperature to 700°C.

ている。そして、低温での硬化を α 相への β 相の析出、高温での軟化を β 相から α 相への変態とX線回折ならびに組織観察の結果から確認している。また、250°Cからのわずかな硬化を析出の前駆現象と推論している。AsaokaとKuwayama⁽⁴⁾の 0.08°Cs^{-1} での昇温、降温過程で調べた示差熱分析、熱膨張の測定結果では、炉冷試料では590~607°Cに発熱反応が、溶体化処理した合金では350~392°Cに吸熱反応が、590~608°Cに発熱反応が測定されている。また、発熱反応に対応して体積膨張が、吸熱反応に対応して体積収縮が測定されている。ここでのAE測定の加熱速度が、それらの実験よりも速いことを考慮すると、AE頻度の測定結果は、他の方法で測定された相変態温度と良く一致しており、AE測定により相変態がモニタリングできたことを示している。

Pd-50 mass%Cu合金は、状態図によれば α , β 相が共存する温度域をもつ。したがって、その加熱/冷却過程での相反応は複雑である。ここでのAE頻度の測定結果では、炉冷した合金では610~630°Cで β 相から α 相への相変態と考えられるAE頻度の高い温度域があらわれた。溶体化処理した合金では410~470°CにAE頻度の高い温度域があり、620°C付近までAEの発生がみられた。これは、溶体化処理によりもたらされた α 相の組織に、より安定な β 相が析出するに際して生じた弾性波と、その後の α 相への再変態に伴うエネルギーの解放が測定されたと推定した。

Fig. 5 AE activities of Pd-30, 45 and 50 mass%Cu alloys which had been cooled in a furnace. AE signals were counted at 10°C intervals during cooling from 700°C to 100°C.

Fig. 5に炉冷した合金のAE測定の冷却過程での結果を示した。Pd-30 mass%Cu合金では低い頻度のAEが650°Cからみられた。Pd-45 mass%Cu合金では、 α 相から β 相への変態に対応する560~590°Cで顕著なピークが測定された。示差熱分析の結果からの相変態温度は、双方の熱処理した合金での違いは少なく、540~560°Cであり、冷却速度の違いを考慮すれば良く一致している。Pd-50 mass%Cu合金では広い温度幅のピークが測定された。溶体化処理した合金についても、冷却過程についてはFig. 5と同様な結果が得られた。

また、Fig. 3~5で、顕著なAE頻度のピーク以外に測定されたAEは結晶成長、粒界反応、相分解などに起因して生じたと考えられるが、そうした現象は顕著な組織の変化や著しい物理的性質の変化に直接結びついていないため、他の実験的手法により明確にするには至っていない。

以上の結果から、規則-不規則変態、析出に伴い生じる弾性エネルギーの放出をAE法によりモニターできることが明らかにされた。

2. 相変態とAE強度

放出/吸収されるエネルギーを見積もるために、Pd-45 mass%Cu合金の再加熱過程についてAE波の振幅分布を測定し、Fig. 6に示した。炉冷した合金、溶体化処理した合金の600~650°Cでの検出されたAEイベントのほとんどは70 dB

Fig. 6 Amplitude of detected AE signals at transformation temperature ranges of Pd-45 mass%Cu alloys. (a): Heating process of the alloy which had been cooled in a furnace. (b) and (c): Heating process of the alloy which had been quenched into ice-water.

以下であり、溶体化処理した合金の430~480°Cでは69~81 dBであった。すなわち、構造が不規則化(β 相の α 相への変態)するときの弾性エネルギーよりも溶体化処理した合金(α 相)に β 相が析出するときのAE波の方が、頻度は少ないが、強度は高いことが示された。

3. 加熱速度とAE信号

Fig. 7に加熱速度とAE波が検出された温度、RMS(root mean square)電圧の強度の関係を示した。(a)は昇温速度が 0.17°Cs^{-1} 、(b)は 0.08°Cs^{-1} の結果である。加熱速度が速いほど変態温度は高温側に移り、AEのピークも高くなる。すなわち、AEの測定結果も規則-不規則変態の協力現象の一般則と合致した。したがって、Fig. 3, 4でAE頻度の高い温度域が昇温時効による硬さの変化、示差熱分析の結果より高く測定されたのは、昇温速度の違いに起因していると考えられる。

Fig. 8に溶体化処理した合金を340~360°Cで定温時効したときに検出されるAE波のRMS電圧の時間変化を示した。時効温度が高いとRMS電圧は高く、発生時間が短い。ここでの結果は田中⁽⁶⁾による等温時効の温度、時間と硬さの変化、X線回折による α , β 相の同定結果と定性的には一致した。

Fig. 7 Detected AE RMS voltages for the Pd-45 mass%Cu alloys which had been cooled in a furnace. (a) and (b) are the RMS voltages measured at the heating rate of 0.17 and 0.08°Cs^{-1} , respectively.

Fig. 8 Detected AE RMS voltages during isothermal aging of the solution treated Pd-45 mass%Cu alloys.

4. 相変態の活性化エネルギー

1次の相変態では変態速度は次式で表すことができる。

$$c = c_0 \exp(-kt) \quad (1)$$

ここで、 c_0 は変態前の相の量、 c は変態した相の量、 t は時間、 k は

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

ここで、 E は活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は温度。クロスカット法によれば、変態した相の量がある値、 Y 、に到達するまでに要した時間を t_Y とすると、

$$\ln F(Y) = \ln k_0 - E/RT + \ln t_Y \quad (3)$$

で表される。ここで、 $F(Y)$ は変態した相の量に関係した関数。

したがって, 時効温度を変えて, AE 波が検出できた時間を測定し, アレニウス・プロットすることにより, 析出の活性化エネルギーが計算できる⁽⁷⁾.

Fig. 9 は Pd-45 mass%Cu 合金の AE 測定から求めたアレニウス・プロットであり, 活性化エネルギーが 140 kJ/mol と計算された. この結果は, 電気抵抗の測定と硬さの変化から, 同じ合金について求めた報告⁽⁶⁾⁽⁸⁾の 138~154 kJ/mol とよく一致した.

IV. 総 括

炉冷, 溶体化処理した Pd-Cu 2 元合金の加熱/冷却過程で発生する AE 波を測定した. また, Pd-45 mass%Cu 合金の規則-不規則変態, 溶体化処理した合金の規則化過程についても AE 法により調べた. その結果, 以下のことが明らかにされた.

(1) AE の発生頻度を計測することにより, Pd-Cu 合金の規則-不規則変態, 溶体化処理した合金の時効・析出現象がモニタリングできた.

(2) AE 波の振幅分布の測定結果から, 規則-不規則変態時に生じる弾性波よりも α 相の地に β 相が析出するときの弾性エネルギーの方が高いことが示された.

(3) Pd-45 mass%Cu 合金の定温時効による規則化に伴い発生する AE 波の測定から, 析出の活性化エネルギーが 140 kJ/mol と見積もられた.

以上の結果から, AE 法が, 動的な温度場での合金の相変態機構の解明に, 発展的に利用できる可能性をもつことが示唆された.

文 献

- (1) K. Sakamaki, K. Yoshida, H. Takagi and M. Yoshida: JSME Int. J., **33**(1990), 326.
- (2) K. Asaoka, K. Yoshida and K. Sakamaki: J. Mater.

Fig. 9 Arrhenius plots for detected time of AE signals vs. isothermal aging temperature of the Pd-45 mass%Cu alloys which had been solid solution heat treated.

- Sci., **27**(1992), 3118.
- (3) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, (1958), 612.
- (4) K. Asaoka and N. Kuwayama: Dent. Mater. J., **9**(1990), 47.
- (5) 田中志津子, 神沢康夫: 日本金属学会誌, **44**(1980), 973.
- (6) 田中志津子: 日本金属学会誌, **44**(1980), 979.
- (7) 藤田英一: 金属便覧, 日本金属学会編, 改訂4版, (1982), 324.
- (8) 白石孝信: 齒科理工学雑誌, **22**(1981), 119.