Cu-Ni-Al 合金の加工熱処理に及ぼす Ti 添加の影響[†]

津 田 大* 伊 藤 太一郎* 中 山 豊*

The Effect of Titanium Addition on Thermomechanical Treatment in Cu-Ni-Al Alloy

by

Hiroshi TSUDA*, Taichiro ITO* and Yutaka NAKAYAMA*

The improvement of mechanical properties by a thermomechanical treatment (TMT) has been investigated on a Ti-added Cu-Ni-Al alloy. Characteristics in microstructure and rolling texture were examined in relation to the mechanical properties.

In the thermomechanically treated Cu-Ni-Al-Ti alloy, the hardness, 0.2% proof stress and ultimate tensile strength reached the maximum values of 275 Hv, 120 kg/mm² and 121 kg/mm², respectively. These values were much higher than those obtained in similarly treated Cu-Ni-Al alloys. The hardness increment of 100 Hv obtained by cold rolling for the Cu-Ni-Al-Ni alloy was extremely higher than that of 60 Hv for a Cu-Ni-Al alloy.

The transmission electron microscopy of the preaged and cold rolled Cu-Ni-Al-Ti alloy indicated that deformation proceeded only in matrices and the concentrated stress in matrices leads mechanical twinning. X-ray pole figures on {111} reflection showed that the rolling texture was changed into an alloy type from a pure metal type observed in a Cu-Ni-Al alloy.

Key words: Cu-Ni-Al alloy, Ti addition, Precipitation hardening, Thermomechanical treatment, Mechanical properties

1 緒 言

Ni を 5~10 at%, Al を 2.5 at% 含む Cu-Ni-Al 合金では 500°C 前後の時効により, 粒内に均一に分布した球状の析出物 α_1 相 ($L1_2$ 型規則構造) を形成する粒内析出と, 粒界近傍に無析出帯 (Precipitation Free Zone: PFZ) をともなった粗大な棒状・塊状の析出物 (α_1 相と同一の規則構造) を形成する粒界反応型析出の両方が同時に進行する。¹⁾ Cu-Be 合金をはじめ Al-Ag,³⁾ Al-Zn,⁴⁾ Cu-Ti⁵⁾ 合金などにおいては, 粒界反応型析出によって機械的強度が低下することが知られており, 本合金の場合にも機械的性質に好ましくない影響を及ぼすと考えられる。

一般に, 粒界反応型析出を抑制する方法として, 固溶限近くで時効する⁶⁾, あるいは微量の第 3, 第 4 番目の元素を添加することなどが有効であるとされている。著者らは本合金の固溶限近くであると考えられる 650°C でまず時効し続いて 500°C で時効する二段時効を施すことにより粒界反応型析出が抑制されることを, また本合金に第 4 元素として高融点遷移元素である Cr, Co あるいは Ti を添加したところ, Ti を含む合金においてのみ粒界反応型析出がほぼ抑制されることを明らかにした。¹²⁾

一方, 加工熱処理 (Thermomechanical Treatment

: TMT) により析出硬化型合金の機械的性質を改善する試みはこれまでに多くの合金系について行われており, いずれの場合も各合金の強度を高めうる有効な手法であることが報告されている。^{14)~16)} 著者らも Cu-7.5 at% Ni-2.5 at% Al 合金に TMT を施すことにより, この合金の強度は素時効の場合と比較して, 室温のみならず 500°C 程度の高温域においても従来の耐熱銅合金より優れているという結果を得た。¹⁷⁾

そこで本研究においては, Cu-7.5 at% Ni-2.5 at% Al 3 元合金に Ti を添加して粒界反応型析出を抑制した Cu-Ni-Al-Ti 4 元合金に TMT を施し, Cu-Ni-Al 3 元合金に同処理を行って得られた結果とを比較する。また強化機構および変形組織の特徴を調べ, Cu-Ni-Al-Ti 4 元合金の TMT による機械的性質の改善効果を明らかにすることを本研究の目的とする。

2 実 験 方 法

99.99% の Cu, Al, 99.9% の Ni および Ti を大気中で溶解し Table I に示す組成の Cu-Ni-Al-Ti 4 元合金を作製し, 冷間圧延により 2mm の板状試料とした。これを 1000°C において 30 分間溶体化処理し 0°C 氷水中に焼入れた。焼入れ後の平均粒径は ~250 μ m である。研摩後硬質ガラス管に真空封入し,

[†] 原稿受理 昭和62年11月14日 Received Nov. 14, 1987

* 正 会 員 大阪府立大学工学部 堺市百舌鳥梅町, Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture, Mozu-Umemachi, Sakai

Table I. Chemical composition of Cu-Ni-Al-Ti alloy. (wt%)

Cu	Ni	Al	Ti
bal	7.27	1.14	0.54

塩浴中で前時効した。前時効は短時間の時効で最高硬度値が得られる温度すなわち 4 元合金では 550°C とした。つづいてロール径 5 cm の二段圧延機を用い圧延速度 0.8mm/s にて室温で 25%, 50% および 75% まで圧延加工した。圧延後ゲージ長さ 20mm, 幅 3 mm の形状に機械加工し, 再び硬質ガラス管に真空封入後, 450°C ~ 550°C で最終時効を行った。

光学顕微鏡観察には $\text{NH}_4\text{OH}(50\%): \text{H}_2\text{O}_2(3\%) = 1:1$ の溶液で腐食した試料を供した。硬度はマイクロピッカース硬度計 (荷重 300g) を用い, 10 回の測定を行いその平均値を硬度値とした。硬度値のばらつきは $\pm 3\%$ 以内であった。

引張試験はインストロン型引張試験機を用いて, ひずみ速度 $4.2 \times 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ で室温から 600°C の温度範囲で Ar ガス雰囲気中で行った。0.2% 耐力, 抗張力は 5 本の試料の引張試験による測定値の平均で表し, $\pm 5\%$ のばらつきが見込まれる。

圧延集合組織の特徴を調べるために Fe フィルターを通した $\text{CoK}\alpha$ 線を用いて $\{111\}$ 極点図を作成した。

化学研摩後 $\text{CH}_3\text{OH}:\text{HNO}_3 = 7:3$ の溶液による電解研摩法により薄膜試料を作製し, 加速電圧 100kV で内部組織を透過電顕観察した。

3 実験結果

3・1 Cu-Ni-Al-Ti 4 元合金の素時効による硬度と組織の変化

Fig. 1. Hardness change of simply aged Cu-Ni-Al-Ti alloy.

まず最初に 4 元合金を素時効し, 硬度測定ならびに光学顕微鏡観察, 透過電子顕微鏡観察により本合金の時効特性を明らかにした。

溶体化処理後, 500, 550, および 600°C で時効した場合の時効時間に対する硬度値の変化を Fig. 1 に示す。いずれの温度による時効においても硬度値は焼入れ時の値から上昇し, 600°C 時効では 100hr, 550°C 時効では 500hr で硬度値は最高値に達し, その後減少する。しかし 500°C 時効では 1000hr 時効後も硬度値は上昇し続けている。Fig. 1 の結果から 550°C で時効すれば比較的短時間で最高硬度値が得られることが判明したので, 4 元合金の TMT における前時効温度は 550°C とした。

4 元合金を 550°C で時効後, 腐食し光顕観察した。その結果を, 3 元合金の結果とあわせて Fig. 2 に示す。3 元合金を 500°C で時効すると Fig. 2(a) に示すように時効初期から粒界反応型析出が起り, 母相に対し

(a) Aged at 500°C for 0.1 hr. (b) Aged at 500°C for 1 hr.
(c) Aged at 500°C for 5 hr. (d) Aged at 500°C for 200 hr.

Fig. 2. Optical micrographs of Cu-Ni-Al alloy (a), (b) and Cu-Ni-Al-Ti alloy (c), (d).

て黒くコントラストがついて観察される粒界反応型析出物 (nodule) が形成される. Fig. 2 (b) に示す 1hr 時効後には試料表面全域が nodule に覆われる.

一方, 4 元合金では 5 hr 時効後の Fig. 2 (c) で観察される nodule の量は 3 元合金に比べ極めて少なく, また Fig. 2 (d) の 200hr 時効後においても nodule の成長はほとんど認められない.

Fig. 2 で示したように 4 元合金を時効し, 光顕観察を行ったところ nodule はほとんど形成されず, 粒界反応型析出はほぼ抑制されていた. そこで, 3 元合金と 4 元合金を時効後, 薄膜とし内部の微細組織を透過電顕観察した. Fig. 3 (a) は 3 元合金を 500°C・100hr 時効後の硬度が最高値を示した状態であるが, 粒内には微細な球状粒子が, また粒界近傍には棒状, 塊状の析出物が確認できる. Fig. 3 (b) は Fig. 3 (a) の粒内から得られた制限視野電子回折 (SAD) 像である. 母相の fcc 回折スポットの他に $L1_2$ 型規則構造を有する α_1 相の存在を示す extra spot が認められる. Fig. 3 (c) は 4 元合金を 550°C, 100hr 時効した試料の透過電顕像であり, 3 元合金で観察された粒子よりさらに細かい粒子が粒内に均一に分布している. また粒界近傍には球状の粒子以外の析出物あるいは PFZ は存在しない. Fig. 3 (d) に示した SAD 像から, 4 元合金を時効した場合も析出する粒子は 3 元合金と同様 $L1_2$

型規則構造を有する α_1 相と考えられる.

3・2 TMT による硬度変化

つぎに, 4 元合金の TMT による機械的性質の変化を調べた. まず硬度変化の結果について述べる. Fig. 4 はあらかじめ 550°C で前時効し (○印), 続いて 50% 冷間圧延を行い (●印は圧延直後の硬度値を示す), さらに 550°C で最終時効した時の硬度値 (●印) の変化を示している. 前時効の長さにかかわらず, 50% 圧延後に 0.5hr の最終時効を行うと硬度は最高値に達し, その後硬度値はゆるやかに低下する. 550°C 時効, 50% 圧延では 5 hr の前時効, 0.5hr の最終時効で硬度値が 274Hv, 20hr の前時効, 0.5hr の最終時効で 275Hv を示し, この値は 3 元合金を TMT して得られた最高到達硬度値 255Hv より著しく高い.

続いて, 圧延加工率が最高到達硬度値に及ぼす影響を調べた. Fig. 5 には 5 hr の前時効後, 圧延率を 25%, 50% および 75% に変化させ 550°C で最終時効した場合の硬度変化を示す.

圧延率が高いほど加工硬化量は大きく, また最終時効後の最高到達硬度値も高い. 50% 圧延では 0.5hr, 75% 圧延では 1 hr の最終時効で硬度値は最高となり, その後の時効により硬度値は減少している. 一方, 25% 圧延の場合最終時効による硬度の変化には明瞭

(a) Aged at 500°C for 100 hr. (b) SAD of (a).
(c) Aged at 550°C for 100 hr. (d) SAD of (c).

Fig. 3. Transmission electron micrographs of Cu-Ni-Al Alloy (a), Cu-Ni-Al-Ti alloy (c) and selected area diffraction patterns (b), (d)

Fig. 4. Hardness change of TMT specimens for Cu-Ni-Al-Ti alloy.

Fig. 5. The change in hardness with final ageing time at various reductions of area.

な極大値は出現しない。

ついで、5 hr の前時効を行い続ける圧延加工の圧延率は 50% として、最終時効を 450, 500 および 550°C とした場合の硬度変化を調べた。その結果を Fig. 6 に示す。いずれの最終時効温度においても硬度値は圧延直後よりも増大する。最終時効温度が低いほど最高到達硬度値は高い。そして硬度が最高値に達するまでの時間は 450°C 時効で 5 hr, 500°C 時効で 3 hr および 550°C 時効 0.5hr と時効温度が高いほど短時間となっている。

Fig. 6. The change in hardness with final ageing time at various ageing temperatures.

3・3 引張試験

硬度測定の結果から、4 元合金に TMT を施すと 3 元合金を同じ処理して得られた硬度値よりも最高到達値は高くなることが明らかとなった。そこで、室温において引張試験を行い、4 元合金の TMT による 0.2% 耐力、抗張力および伸びの改善効果を調べた。550°C で 5 hr 前時効し、50% の冷間圧延を行い 450 および 550°C で最終時効した試料の引張試験結果を Fig. 7 に示す。

Fig. 7. Changes in 0.2% proof stress, ultimate tensile strength and elongation with final ageing time at various ageing temperatures.

0.2% 耐力、抗張力は硬度測定の場合と同様に前時効後の圧延および短時間の最終時効で著しく上昇する。550°C で 0.2hr の最終時効、450°C で 0.5hr の最終時効を行うと 0.2% 耐力、抗張力は最高値を示した。また、450°C で最終時効した試料で得られる 0.2% 耐力および抗張力の最高到達値は 550°C の最終時効で得られる値よりも高くなる。450°C・0.5hr の最終時効を行えば 0.2% 耐力は 120kg/mm²、抗張力は 121 kg/mm² に達している。伸びは 5 hr の前時効後に約 30% であったが冷間圧延後には 4～5% へと減少する。

3・4 高温変形特性

つぎに、TMT した 4 元合金を室温から 600°C までの温度域において引張試験し機械的性質の変形温度依存性を調べた。Fig. 8 には 550°C・5 hr 前時効、50% 圧延および 550°C・0.2hr, そして 450°C・0.5hr の最終時効を施した試料と 550°C・1000hr 素時効した試料の 0.2% 耐力、抗張力および伸びの変化を示した。

変形温度が 450°C あたりまでは、TMT した試料の 0.2% 耐力、抗張力は素時効した試料のそれらを上ま

Fig. 8. The variations in 0.2 % proof stress, ultimate tensile strength and elongation with deformation temperature.

わっている。また 450°C で最終時効を行った試料は 550°C で最終時効した場合の試料よりも得られる 0.2% 耐力、抗張力の値は高い。しかし変形温度が上昇するにつれてその差は小さくなっている。一方伸びについては、素時効した試料を室温で変形すると 12% 程度であるが、200°C 以上で変形した場合には 5% 前後に減少している。また TMT 材における伸び (450°C・0.5hr 最終時効した試料の結果を代表として示す) は室温から 600°C の温度域で変形を行った場合 5% 程度ではほぼ一定値を示しており、変形温度依存性は小さい。

3・5 透過電子顕微鏡観察

前時効に続いて 50% 冷間圧延した試料と、その後に最終時効した試料から薄膜を作成し、圧延により形成された変形組織を透過電子顕微鏡観察した。

Fig. 9 (a) は 550°C・5 hr 前時効し 50% 圧延した直後の状態であるが、非常に転位密度が高く個々の転位を識別するのは困難である。また、圧延中にすべり変形ばかりでなく、双晶変形も起こると考えられ、双晶の依存を示すと思われる直線状のコントラストが観察される。

3 元合金を 50% 圧延した試料の透過電子顕微鏡観察ではセル状の転位組織だけが観察され¹⁷⁾、75% 圧延した試料においても双晶変形が起こったと考えられる組織は存在しなかった。

しかし 4 元合金の場合、圧延初期には 3 元合金で観察されたのと同様のセル状の転位組織が形成されるが、圧延途中に双晶変形が起こり、セル状組織が分断された組織になると推測される。

Fig. 9 (b) は前時効および圧延後さらに 550°C・0.5hr 最終時効した場合であり、Fig. 9 (a) と組織上に著しい差異は認められない。また、ここには示していないが 100hr 最終時効後も加工組織は保持されていた。これは前時効により析出した微細な粒子が圧延中に導入された転位の最終時効中の移動を妨げ、加工組織の回復を遅らせる働きをなすためと考えられる。

3・6 圧延集合組織

本実験で用いた TMT は焼入れに続き前時効を行い、その後に 50% の冷間圧延を施す処理である。一般に金属材料を圧延すると圧延集合組織が形成され、この集合組織は材料特性に影響を与えと考えられる。そこで、3 元合金は 500°C・1 hr 前時効後、4 元合金は 550°C・5 hr 前時効後にそれぞれ 50% 圧延し、それらの試料の X 線回折を行い $\{111\}$ 極点図を作成した。その結果を Fig. 10 に示す。Fig. 10 (a) の 3 元合金の場合には、 $(112)[\bar{1}1\bar{1}]$ 優先方位を持つ純金属型圧延集合組織が形成されている。これに対し Fig. 10 (b) の 4 元合金で得られたのは $(110)[\bar{1}12]$ 優先方位をもつ合金型圧延集合組織である。fcc 金属、合金を圧延した場合、純金属型と合金型の圧延集合組織が形成されることはよく知られている。圧延集合組織が純金属型から合金型に変わるのは、圧延時にすべり変形に加えて双晶変形が寄与すると Wassermann¹⁸⁾ が述べている。本合金でも透過電子顕微鏡により体積率は小さいが一定方向に並んだ双晶と思われる組織が観察された。このことより Cu-Ni-Al-Ti 合金では圧延時の変形はすべ

(a) Aged at 550°C for 5 hr + 50 % C. R. (b) Aged at 550°C for 5 hr + 50 % C. R. + aged at 550°C for 0.5 hr.

Fig. 9. Transmission electron micrographs of Cu-Ni-Al-Ti alloy.

(a) Aged at 500°C for 100 hr + 50% C.R. (b) Aged at 500°C for 5 hr + 50% C.R.
Fig. 10. X-ray pole figures on [111] reflection of Cu-Ni-Al alloy (a) and Cu-Ni-Al-Ti alloy (b).

り変形だけでなく双晶変形も関与すると考えると圧延集合組織が合金型へ遷移したことを定性的に説明できる。

4 考 察

Cu-Ni-Al-Ti 4 元合金に 550°C 前時効, 50% 冷間圧延そして 550°C 最終時効を行う TMT を施すと, Cu-Ni-Al 3 元合金を TMT として得られた硬度値, 0.2% 耐力および抗張力をうまわるこれらの値が得られた。そこで以下に 4 元合金の TMT による強化機構の特徴を 3 元合金と比較しながら検討する。

4・1 圧延による硬化量

Fig. 11 に 3 元および 4 元合金の圧延による加工硬化量 (圧延後の硬度値 - 前時効後の硬度値) を前時効時間別に示す。

4 元合金の加工硬化量は前時効が 5 hr までの試料については約 100Hv でほぼ一定値を示している。この値は 3 元合金の最大硬化量約 60Hv に比して著しく高い。TMT を行った結果, 最高到達硬度値は 4 元合金で 275Hv, 3 元合金で 255Hv であった。前時効後の 4 元合金および 3 元合金の硬度値は 144Hv と

Fig. 11. Increase of hardness by 50% cold rolling.

160Hv であり, 後述の最終時効による硬化量 (最終時効後の硬度値 - 圧延後の硬度値) はそれぞれ 30Hv と 35Hv でいずれも 3 元合金の方が高い値を示している。しかし, 4 元合金の加工硬化量は 3 元合金のその値を 40Hv 上回り, 最終的に 4 元合金の TMT 後の最高到達硬度値は 3 元合金よりも高くなる。

同一の圧延率 (50%) であるにもかかわらず 4 元合金と 3 元合金とは加工硬化量に有意の差が生じた。透過電顕観察によると 4 元合金では粒界反応型析出は抑制され, 微細な粒子が粒内に均一に分布しており, 粒界に塊状ある

いは棒状の析出物または PFZ は存在しない。しかし, 3 元合金では前時効すると PFZ が出現する。3 元合金を圧延する際, この付近は粒内より軟らかいため変形が著しくなることが予想される。しかし 4 元合金では 3 元合金とは異なり均一な組織となっているため, 同様の圧延を行う場合粒内での変形が 3 元合金以上に著しくなると考えられる。したがって 4 元合金の加工硬化率は大きく, すべり変形と双晶変形により圧延が進行する。

このように考えると透過電顕像に変形双晶が出現し, 圧延集合組織は合金型へと遷移することを一応説明することができる。

4・2 最終時効による硬化量

最終時効による硬化量を前時効時間別に示し, Fig. 12 に掲げた。ここで注目されることは 3 元合金の最終時効による硬化量は前時効時間の増加とともに急激に減少し 20hr 前時効後では約 10Hv の硬化しか示さないことである。これは前報で述べたように前時効により過飽和溶質原子である, Ni, Al 原子が α_1 粒子として析出し残存過飽和溶質原子が欠乏するためである。

しかし, 4 元合金の場合には 100hr 前時効した試

Fig. 12. Increase of hardness by final ageing.

料でも約 30Hv 硬化した。これは 4 元合金の 550°C・100 hr 前時効は Fig. 1 に示した通りまだ亜時効段階であるためと考えられる。

Cu-Ni-Al-Ti 4 元合金を 550°C 前時効, 50% 圧延後に最終時効するとごく短時間で硬化量は最大値に達した。このことは前時効で析出した粒子が圧延により細分化され粒子が高密度に分布すること, またこれらの粒子が再成長すること, よび圧延時に導入された過剰空孔の助けにより新たに粒子が核形成・成長すること, さらに空孔が移動する際に溶質原子が転位付近に凝集しいわゆるコッレル雰囲気を形成することにより転位の移動を阻害することなどの可能性を考慮することが必要であると考えられる。

5 結 論

粒界反応型析出を抑制するために Cu-Ni-Al 3 元合金に Ti を添加した Cu-Ni-Al-Ti 4 元合金に加工熱処理 (TMT) を施し, TMT による本合金の機械的性質の改善効果を調べた。さらに変形組織, 圧延集合組織および強化機構の特徴を調べ, これらの結果と 3 元合金の TMT 結果とを比較検討した。得られた結果は次の通りである。

(1) Cu-Ni-Al 3 元合金に Ti を添加すると粒界反応型析出は抑制された。時効後の試料を透過電顕観察したところ, 析出粒子は 3 元合金を時効して得られたものより微細・均一かつ高密度であった。

(2) Cu-Ni-Al-Ti 4 元合金を TMT して得られた硬度値, 0.2% 耐力および抗張力は Cu-Ni-Al 3 元合金を TMT した場合よりも優れている。

(3) 4 元合金における圧延加工の加工硬化量は 100 Hv であり, 3 元合金の場合の 60Hv よりも著しく大きい。このことが 4 元合金の TMT による機械的性質改善効果に大きく寄与していると考えられる。

(4) 粒界近傍に PFZ や粗大な棒状・塊状の析出物が存在しない Cu-Ni-Al-Ti 4 元合金においては, 圧延に際し変形は粒内においてのみ起こる。したがって 4 元合金の加工硬化率は大きく, すべり変形と双晶変

形で圧延変形が進行する。また, 圧延集合組織は 3 元合金では純金属型であったが 4 元合金では合金型に遷移する。

参 考 文 献

- 1) 津田 大, 伊藤太一郎, 中山 豊, 材料, **32**, 723 (1983).
- 2) H. Thomas and U. W. Dorfort, Z. Metallk., **50**, 466 (1959).
- 3) 三島良績, 日本金属学会誌, **18**, 165 (1954).
- 4) 渡辺亮治, 泉 總一, 幸田成康, 日本金属学会誌, **20**, 707 (1956).
- 5) G. T. Murray, Trans. AIME, **218**, 1059 (1960).
- 6) H. Böhm, Z. Metallk., **52**, 564 (1964).
- 7) W. Gruhl and G. Wasserman, Metall., **52**, 93, 141 (1951).
- 8) 西村秀雄, 日本金属学会誌, **29**, 454, 460 (1965).
- 9) 天野嘉次, 三木雅道, 伸銅技術研究会誌, **18**, 88 (1979).
- 10) 三木雅道, 北山孝司, 天野嘉次, 日本金属学会誌, **44**, 170 (1980).
- 11) 池野 進, 佐治重興, 堀 茂徳, 日本金属学会誌, **40**, 1105 (1976).
- 12) H. Tsuda, T. Ito and Y. Nakayama, Scripta Met., **20**, 1555 (1986).
- 13) 津田 大, 伊藤太一郎, 中山 豊, 伸銅技術研究会誌, **25**, 49 (1986).
- 14) M. Conserva and M. Leoni, Met. Trans., **6**, 189 (1975).
- 15) J. M. Oblak and W. A. Owazarski, Met. Trans., **3**, 617 (1972).
- 16) 池野 進, 佐治重興, 堀 茂徳, 日本金属学会誌, **42**, 275 (1978).
- 17) 津田 大, 伊藤太一郎, 中山 豊, 材料, **35**, 761 (1986).
- 18) H. Hu, R. S. Cline and S. R. Goodman, Recrystallization, Grain growth and Textures, ASM Seminar, p. 295 (1965).
- 19) G. Wassermann, Z. Metallk., **54**, 61 (1963).