析出強化型Cu-Ti合金における時効熱処理に伴うミクロ構造因子変化

概要原稿見本

※佐藤成男（東北大学金属材料研究所准教授），長谷川啓史（東北大学金属材料研究所院生）

千星聡（東北大学金属材料研究所准教授），我妻和明 (東北大学金属材料研究所教授)

**1.　緒言**

　析出強化型Cu-Ti合金において、時効処理前に冷間加工を施すと、時効硬化の時間依存性に顕著な変化が生じる1)。この現象のメカニズムを理解する場合、機械的特性に寄与する時効中のスピノーダル分解の進展、析出物形成・成長、さらに転位の再配列などの現象を詳細に解析する必要がある。従来、このようなミクロ構造に関する情報は電子顕微鏡観察をもとに議論されている2, 3)。しかし、得られる情報は局所的となるため、その組織パラメーターを定量値として議論することは困難である。一方、析出物形成やスピノーダル分解などの現象は小角・広角X線散乱として捉えることができる。X線散乱法は組織を直接観察できないが、試料の全体情報を反映するため、ミクロ構造について定量的な視点を提供する。そこで本研究では、Cu-Ti合金の時効中のミクロ構造因子変化に対する冷間加工の効果をX線散乱法から解析することを目的とした。

**2.　実験方法**

Cu-4 mol% Ti合金板はDOWAメタルテック(株)より提供された。この合金板を1223 Kにて溶体化処理を行った（solution treated: ST試料）。引き続き、一部の試料については時効処理前に60%の冷間圧延を施した（cold rolled: ST+CR試料）．等温時効処理は723 Kにて真空下で行った．試料強度変化はビッカース硬さ試験により評価した．

析出物サイズはX線小角散乱法を用いて解析した．Cross coupled Göbel mirrorで単色化したCu K線を試料に入射し，試料からの散乱X線を二次元検出器で観測した．得られた散乱プロファイルはGuinier解析より析出物サイズを評価した。

Fig. 1 Variations in the Vickers hardness of the ST and ST+CR specimens aged at 723 K.

スピノーダル分解はFCC－銅のX線回折線の両側に現れるサイドバンドピークを用いて解析した。サイドバンドピークは微弱であり、また、銅の主ピークに近接しているため、実験室X線源のCu K線を利用した場合、Cu K2線による回折が妨害線となり、精確な解析を困難にする。そこで、高分解能かつ高フラックスを可能とするJohanssonモノクロメーターを入射光学系に搭載し，Cu K1線のみを入射した．なお、試料は希硝酸により表層を除去し、測定試料とした。銅母相からのFCC-220回折を測定し，サイドバンドピークの位置をもとにスピノーダル変調の長さを求めた。

1. **結果と考察**

**3.1　ビッカース硬さの時効変化**

　Fig.1にSTおよびST+CR試料のビッカース硬さの時効変化を示す．ST試料は144 hまでの長時間の時効でも硬さが増加し続けた。一方、ST+CR試料では時効時間6 hで最大硬さを示し、その後、緩やかに硬さは減少した。なお、時効処理前の硬さを比較すると、ST+CR試料の硬さは、ST試料より86大きい。これは冷間加工により結晶粒が微細化と転位導入による加工硬化の寄与とみなすことができる。

**3.2　析出物サイズの時効変化**

時効に伴う硬さ変化は析出物の形成・成長が寄与する。そこで、X線小角散乱法により析出物サイズの時効変化を解析した。Fig. 2は小角散乱プロファイルに対し、Guinier解析を行い、析出物サイズを求めた結果である。ST試料、ST+CR試料のいずれも、1 hの時効初期で約2 nmの析出物が形成され、緩やかにサイズが増加することが確認された。また、その成長速度に明確な差は確認されなかった。

Fig. 2 Variations in precipitate size of the ST and ST+CR specimens with aging time.

以上の結果から、冷間圧延による転位導入は、その後の時効の析出物成長に差異をもたらさないことが明らかになった。

**3.3　サイドバンドピークによるスピノーダル分解の評価**

　スピノーダル分解に伴い主相（FCC-銅）の回折の両側にサイドバンドピークが現れる。その例として、ST試料のFCC-銅の220回折のサイドバンドピークを示す。時効に伴い、サイドバンドピークの位置が主相のピーク位置に近づいていることがわかる。これはスピノーダル変調の長さの増加を示唆している。また、サイドバンドピークの増加はスピノーダル領域の増加を示唆している。Fig. 3のような主ピークとサイドバンドピークに対し、Pseudo Voigt関数でピーク分離を行う。そのピーク位置からスピノーダル変調の長さ（*L*0）を次のDaniel-Lipsonの式から求める4)。
$$L\_{0}=\frac{a}{\sqrt{h^{2}+k^{2}+l^{2}}}\frac{g\_{m}}{g\_{m}-g\_{sb}} \left(1\right)$$

ここで、*a*は格子定数、*h k l*は回折指数である。また、*g*は散乱ベクトル（$=2sinθ/λ$）であり、添え字の*m*、*sb*はそれぞれ主ピーク、サイドバンドピークを表す。なお、スピノーダル分解は<100>方向に進展することが報告されている5)。従って、220回折から導かれた値は<110>方向に対して見積もられているため、実際のスピノーダル変調の長さ（*L*）は$L\_{0}/\sqrt{2}$となる。

　Fig. 4にスピノーダル変調の長さの時効変化を示す。STおよびST+CR試料の長さに有意な差はないことがわかる。また、サイドバンドのピーク面積についても差がないことが確認された。この結果から、冷間圧延による転位の導入はスピノーダル分解に対し、作用しないことが明らかになった。

Fig. 3 Sideband peaks of 220 reflection of FCC-Cu for the ST specimen at the aging times of 1, 6, and 12 h.

　以上の結果から、冷間圧延が与える時効硬さの変化の差異はスピノーダル分解や析出物成長以外の構造因子に起因することを示唆する。本研究で行った時効処理の温度（723 K）では再結晶はほとんど進展しないため、12 h以降の軟化は主に転位の再配列により生じたと推定された。

**4.　結論**

　析出強化型Cu-Ti合金について、時効処理前の冷間圧延による時効硬化特性への影響をX線散乱法から解析した。冷間圧延により転位が導入されるが、時効に伴うスピノーダル分解や析出物形成には作用しないことが明らかになった。冷間圧延を施した試料では、比較的早い時効時間で軟化が進むが、この現象は転位の再配列に起因すると推定される。

Fig. 4 Variations in modulation length of the spinodal decomposition of the ST and ST+CR specimens with aging time.

**謝辞**

　本研究は日本銅学会平成２４年度研究助成金による研究である。試料を提供いただいたDOWAメタルテック(株)殿に感謝申し上げます。

**参考文献**

1) S. Nagarjuna, K.K. Sharma, I. Sudhakar, D.S. Sarma: Age hardening studies in a Cu–4.5Ti–0.5Co alloy, Mater. Sci. Eng. A, **313** (2001), 251–260.

2) W.A. Soffa, D.E. Laughlin: High-strength age hardening copper–titanium alloys: redivivus, Prog. Mater. Sci., **49** (2004), 347–366.

3) S. Semboshi, M. Ishikuro, S. Sato, K. Wagatsuma, T. Takasugi: Extraction of precipitates from age-hardenable Cu–Ti alloys, Mater. Charact., **82** (2013), 23–31.

4) J.A. Cornie, A. Datta, W.A. Soffa: Electron microscopy study of precipitation in Cu-Ti sideband alloys, Metal. Trans., **4** (1973), 727–733.

5) T. Ungár, M. Lambrigger, G. Kostorz: Decomposition of dilute Ni–Ti alloys studied by high resolution X-ray diffractometry, Mater. Sci. Eng. A, **138** (1991), 147–154.