

[論文]

Cu-Ti合金における疲労き裂の発生・進展挙動に及ぼす
Al・Fe添加の影響

DOWA メタルテック株式会社	金属加工事業部	磐田技術センター	橋本 拓也*
DOWA メタルテック株式会社	金属加工事業部	磐田技術センター	鎌田 俊哉
DOWA メタルテック株式会社	金属加工事業部	磐田技術センター	兵藤 宏
DOWA メタルテック株式会社	金属加工事業部	磐田技術センター	渡辺 宏治
		島根大学 材料エネルギー学部	千星 聡
	熊本大学	先進マグネシウム国際研究センター	山崎 倫昭
		東北大学 金属材料研究所	宮本 吾郎

Effect of Al and Fe Additions on Fatigue Crack Initiation and Growth Behavior
of Fatigue Cracks in Cu-Ti alloys

Technology Center, Metal Processing Business Unit, DOWA METALTECH Co.,LTD.	Takuya Hashimoto
Technology Center, Metal Processing Business Unit, DOWA METALTECH Co.,LTD.	Toshiya Kamada
Technology Center, Metal Processing Business Unit, DOWA METALTECH Co.,LTD.	Hiroshi Hyodo
Technology Center, Metal Processing Business Unit, DOWA METALTECH Co.,LTD.	Koji Watanabe
Faculty of Materials for Energy, Shimane University	Satoshi Semboshi
Department of Materials Science and Magnesium Research Center, Kumamoto University	Michiaki Yamasaki
Institute for Materials Research, Tohoku University	Goro Miyamoto

(Received March 11, 2024 ; Accepted May 14, 2024)

Cu-3.2 Ti-1.1 Al-0.1 Fe (wt.%) alloy (Cu-Ti-Al-Fe) exhibits superior fatigue properties compared to Cu-3.2 Ti alloy (Cu-Ti). In this study, the microstructure of the Cu-Ti-Al-Fe alloy was identified, and then investigated the initiation and propagation behavior of fatigue cracks in the alloy. In the solid solution treated Cu-Ti-Al-Fe alloy, granular $(\text{Cu,Fe})_3\text{Ti}_2$ with a size of several tens of nanometers was dispersed overall the alloy. The pinning effect of the $(\text{Cu,Fe})_3\text{Ti}_2$ particles results in a fine matrix grain size of 4 μm . On aging, β - Cu_4Ti continuously precipitates within the grains, and simultaneously Cu_2TiAl with a size of about 1 μm precipitates on the grain boundaries. Note that the cellular structure at grain boundaries in aged Cu-Ti alloy is not formed. During fatigue tests, nucleation and growth of fatigue cracks suppressed in the aged Cu-Ti-Al-Fe alloy due to no weak cellular structure at grain boundaries, and due to the small grain size, resulting in improvement of fatigue properties.

Keywords: Cu-Ti alloy, Micro-alloying, grain boundary precipitate, fatigue property, fatigue crack

1. 緒言

スマートフォンに代表される携帯情報通信機器の小型化、高密度実装化に伴い、ばね・コネクタ材料として使用される銅合金材料では薄肉化、細幅化に対応できるよう、より高い強度、優れた曲げ加工性が求められている。

加えて、繰り返し作動する可動片では高い信頼性、長寿命のニーズがあるため、疲労特性も重要である。

上記の要求特性を満たす有力な候補としてCu-Ti系合金が注目され、更なる特性改善のための研究開発が盛んに行われている。これまでのCu-Ti合金の特性改善に関する研究は、熱処理条件の調整¹⁾と第三元素の添加によるものに大別される。例えば、第三元素としてAlあるいはFeを添加すると、強度、曲げ加工性、疲労特性に

* 〒438-0025 静岡県磐田市新貝2630
Tel : 0538-82-0154 Fax : 0538-32-9961
E-mail : hashimt2@dowa.co.jp

Table 1 Mechanical properties and electrical conductivity of Cu-Ti and Cu-Ti-Al-Fe alloys⁴⁾.

Specimens		0.2% proof	Number of cycles	Vickers	Electrical
		stress	of bending fatigue		
		/ MPa	test at 600 MPa		%IACS
Cu-Ti	LD	867	3.7×10^5	311	12.7
	TD	815	3.4×10^5		
Cu-Ti	LD	917	1.9×10^6	315	12.5
	-Al-Fe	870	6.4×10^6		

悪影響を及ぼすセル状組織（不連続析出 β -Cu₄Tiと α -Cuの積層組織）の生成が抑制される²⁾³⁾。特に、Cu-3.2 Ti合金に1.1Alと0.1Fe (wt.%)を共添加すると強度、曲げ加工性、疲労強度が改善される (Table 1)⁴⁾。これは、AlとFeの共添加によりセル状組織の生成が抑制されたこと、Fe系析出物の分散により結晶粒が微細化したこと、Al系析出物が粒界に高分散したことに起因するとされる。しかし、更に特性改善を進めるには、AlとFeの共添加で生成される析出物の組成や構造を把握し、特性向上のメカニズムを解明する必要がある。

本研究では、電子顕微鏡法及び三次元アトムプローブを駆使して、合金中の幾種類の析出物粒子の同定を試みた。また、ナノインデンテーション試験による局所力学挙動解析、サーボパルサーによる引張疲労試験とアコースティックエミッション (AE) 法による解析を合わせ、Cu-Ti合金での疲労き裂の発生・進展挙動に及ぼすAlとFeの共添加の影響について検討を深めた。

2. 実験方法

2.1 試料作製

真空溶解-鋳造にて公称組成がCu-3.2 Ti、Cu-3.2 Ti-1.1 Al-0.1 Fe (wt.%)となる合金鑄塊を得た。以後、それぞれの合金を単にCu-Ti、Cu-Ti-Al-Feと表記する。これを熱間圧延し、厚さ $t=0.096$ mmまで冷間圧延に供した後、溶体化処理 (800°C × 60 sec/水中に急冷)を施した (SS材)。次に、溶体化後にピーク時効処理 (430°C × 9 h)を施した (PA材)。PA材に仕上圧延 (加工率15%)、低温焼鈍 (475°C × 100 sec)を施し、厚さ $t=0.08$ mmの板材を作製した (LA材)。また、比較のため、溶体化後に過時効処理 (450°C × 164 h)した厚さ $t=0.096$ mmの板材も作製した (OA材)。

2.2 組織観察

合金組織を電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。FE-SEM観察には電解研磨で表面処理した試料を用いた。TEM観察用試料は二段レプリカ法にて作製した。具体的な手順は以下の通りである。①電解研磨した試料表面に酢酸メチルを滴下後、アセチルセルロース (AC) フィルムを載せて乾燥させる。②ACフィルムで試料表面から析出物を剥がし取る。③剥がし取ったACフィルム表面に膜厚約10 nmのカーボン蒸着を行う。④これを酢酸メチルに浸漬させ、ACフィルムのみを溶解させる。⑤これを新し

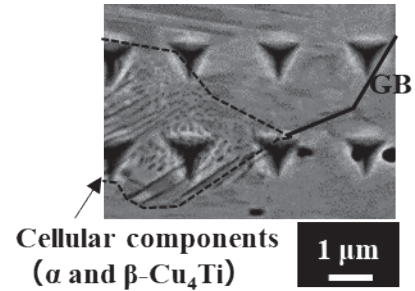


Fig. 1 Microstructure of Cu-Ti LA after nanoindentation test applied with 2.0 mN load.

い酢酸メチルで洗浄した後、TEM観察用Mo支持メッシュで掬い上げて、乾燥させる。上記で得られたレプリカ試料では析出物のみを抽出できるため、析出物の直接的な観察や解析が可能となる。

原子レベルの組織解析を三次元アトムプローブ (3DAP)で行った。3DAP解析用試料は東束イオンビームにて作製した。3DAP測定はCAMECA社製のLEAP-4000HRを用いて、試料温度130 K、パルスフラクション20%、パルス周波数200 kHzの条件で行った。

2.3 ナノインデンテーション試験

合金中の局所領域における機械的特性を評価するためにナノインデンテーション試験を行った。試験機にはエリオニクス社製ENT-5YMを用いた。試料はTD (圧延直角方向)面が底面となるように樹脂埋めした後、機械研磨及びコロイダルシリカ鏡面仕上げ研磨を行った。試験は室温における荷重制御方式とし、Berkovich型圧子を用いた。ミクロン、サブミクロンスケールの局所領域に対して硬さ測定を行うために (最大荷重、負荷・除荷速度) = (2 mN、0.2 mN/s)、(0.4 mN、0.04 mN/s) の2条件で試験を行った。この時、圧痕の押し込み深さはそれぞれ、0.2 μm (Fig. 1)、0.1 μm以下であった。圧痕間隔は圧痕の塑性域が重複しないように押し込み深さの10倍以上 (最大荷重2 mNのときは2 μm、0.4 mNのときは1 μm) に設定した⁵⁾⁶⁾。最大荷重における保持時間は5 sとした。

2.4 引張疲労試験、き裂観察

Cu-Ti、Cu-Ti-Al-Fe LA材に対し、サーボパルサー (島津製作所社製EHF-EM100k1-020-1A) で引張疲労試験を行った。試験片はLD (圧延平行方向) にレーザー加工で切出したもの (試験片:幅9 mm、長さ65 mm、平行部:幅1 mm、長さ2 mm、肩部半径1 mm)を用いた。試験は応力振幅制御とし750、700、600 MPaの引張応力 (最小荷重は最大荷重の1/10、非圧縮)で行った。試験片にAEセンサーを取付け、疲労き裂からのAE波の検出を試みた (Fig. 2)。AE法では疲労試験中での転位の運動、き裂の伝ばなど弾性エネルギーの解放がある場合に発生するAE波を検出する⁷⁾。また、疲労試験時に形成したき裂をFE-SEMで観察した。FE-SEM観察用試料には試験前に電解研磨による表面処理を施した。

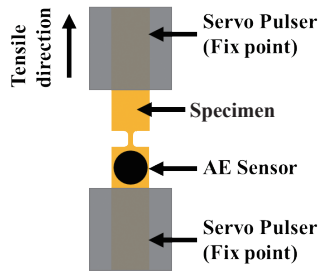


Fig. 2 Schematic illustration of tensile fatigue tests with AE sensor.

3. 結果および考察

3.1 組織・構造解析

Cu-TiおよびCu-Ti-Al-Feの溶体化材(SS材)、低温焼鈍材(SS→PA→仕上圧延→低温焼鈍、LA材)、過時効材(OA材)のFE-SEM像をFig. 3に示す。Cu-Ti SS材はCu固溶体単相(結晶粒径12 μm)であった⁴⁾。LA材では、粒界上に数μmのセル状組織が形成されていた。なお、結晶粒内には数10 nmの針状β-Cu₄Tiが析出していることも確認している⁴⁾。OA材ではセル状組織が全面を占有した。このようなCu-Tiでの組織形成はこれまでの報告と一致する⁸⁾。

一方、Cu-Ti-Al-Fe SS材では、母相の結晶粒径は4 μmであり、Cu-Tiと比較して小さい。また、Cu母相中に数10 nm~100 nmの生成物(以後、生成物A)が分散していた。これは、溶体化処理前には見られなかったため、溶体化処理中に形成された可能性が高い。LA材、OA材では、生成物Aに加えて粒界上に1 μm程度の析出物(以後、析出物B)が分散したが、セル状組織の形成はLA材ではみられず、OA材では極僅かだった。

Cu-Ti-Al-Feで見られた生成物A、析出物Bを同定するために二段レプリカ膜試料にてTEM観察を行った。その明視野像をFig. 4に示す。SS材では、数10 nm~100 nmの生成物Aに対応する粒子が、LA材では1 μm程度の析出物Bに対応する粒子が観察された。生成物A及び析出物Bから撮影された制限視野電子回折図形(SAED)をFig. 5に示す。これを解析すると、生成物AはCu₃Ti₂(Tetragonal, *I4/mmm*, *a*=0.314 nm, *c*=1.401 nm)、析出物BはCu₂TiAl(Cubic, *Fm* $\bar{3}$ *m*, *a*=0.596 nm)と同定された。

生成物A、析出物Bそれぞれ10点以上のEDS分析による組成分析を行った。その結果をTable 2に示す。生成物AはCu₃Ti₂構造のCuサイトにFeを置換し、Alを少量含有した組成であり、(Cu,Fe)₃Ti₂と表記できる。析出物BはCu₂TiAlにFeを少量含んでいる。Cu:Ti:Alは凡そ60:25:15であり、化学両論組成比(50:25:25)からずれているが、Cu-Ti-Al三元系状態図⁹⁾によれば、Cu₂TiAlは比較的組成領域が広く、本組成がCu₂TiAlと同じ構造をとることに矛盾はない。

Fig. 6にCu-Ti-Al-Fe PA材の3DAPによるTi分布図(Ti濃度10 at.%の等濃度面)を示す。Cu-Ti-Al-Fe LA材のα-Cu母相中には、Cu-Ti PA材と同様に、β-Cu₄Tiが~10 nmのサイズで連続析出していることが示され

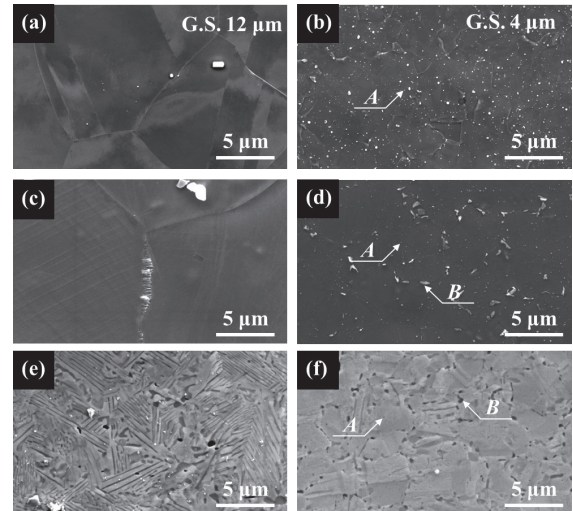


Fig. 3 FE-SEM images of Cu-Ti ((a), (c), (e)) and Cu-Ti-Al-Fe ((b), (d), (f)) alloys: (a), (b) solution-treated (SS), (c), (d) low temperature annealed (LA), and (e), (f) over-aged (OA). (a)~(d): Electropolished. (e)~(f): Mirror-finished with colloidal silica.

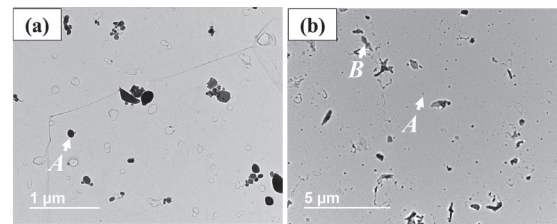


Fig. 4 Low-magnified TEM images taken from replica films of Cu-Ti-Al-Fe alloys: (a) SS and (b) LA.

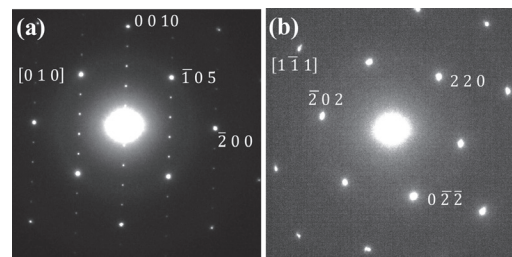


Fig. 5 Selected area electron diffraction (SAED) patterns taken from (a) product A and (b) precipitate B.

る。この結果は、先行文献とも整合する⁴⁾。α-Cu母相/β-Cu₄Ti界面近傍におけるTi、Al、Fe元素の濃度分布をFig. 7に示す。Feはα-Cu母相よりもβ-Cu₄Tiに濃化しやすく、Alはα-Cu母相側に分配されやすいといえる。なお、β-Cu₄TiでのTi濃度が20 at.%を超えるのは、高電界によりCuが優先的に蒸発し、相対的にTi濃度が高く見積もられたためである。

以上より、Cu-Ti-Al-Feの溶体化-時効に伴う組織形成は下記のようにまとめられる。溶体化時にはα-Cu固溶体母相中に数10 nm~100 nmのサイズの(Cu,Fe)₃Ti₂粒子が分散した組織となる。溶体化時には(Cu,Fe)₃Ti₂

Table 2 Compositions of the products *A* and precipitates *B*, analyzed by TEM-EDS measurements from the replica films of Cu-Ti-Al-Fe specimens after solution-heat treatment and low temperature annealing, respectively.

Product /Precipitate	Phase	Composition (at. %)			
		Cu	Ti	Al	Fe
A	(Cu,Fe) ₃ Ti ₂	46.0±2.2	39.3±2.7	2.5±1.6	12.2±1.4
B	Cu ₂ TiAl	57.8±1.5	25.9±1.5	16.1±0.6	0.3±0.1

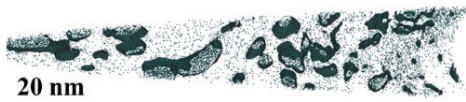


Fig. 6 3DAP Ti map with the 10 at% Ti isoconcentration surface of the Cu-Ti-Al-Fe PA alloy.

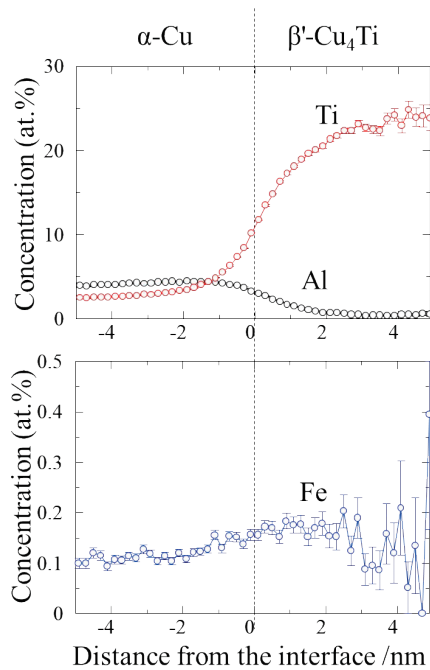


Fig. 7 Concentration of Ti, Al and Fe atoms in the α -Cu matrix phase and in the vicinity of β -Cu₄Ti for the Cu-Ti-Al-Fe PA alloy.

粒子によるピン止め効果により結晶粒の成長が抑制され、結晶粒径が微細となる。これを時効すると、 α -Cu母相中では β -Cu₄Tiが連続析出し、同時に結晶粒界では大きさ1 μ m程度のCu₂TiAlが析出する。Cu-Tiとは異なり、 β -Cu₄Tiを含むセル状組織はLA材ではみられず、OA材でも極僅かである。これは、Al、Fe添加により結晶粒界上でCu₂TiAlが β -Cu₄Tiよりも優先的に生成されるためである。

3.2 ビッカース硬さ、導電率

Cu-Ti、Cu-Ti-Al-Fe PA材及びOA材におけるビッカース硬さ及び導電率をTable 3に示す。Cu-Ti、Cu-Ti-Al-FeのPA材の硬さ、導電率は同程度だった。一方、OA材ではCu-Ti-Al-FeはCu-Tiと比較して硬さが高

Table 3 Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-Ti PA, Cu-Ti-Al-Fe PA, Cu-Ti OA and Cu-Ti-Al-Fe OA.

Property	Cu-Ti PA	Cu-Ti-Al-Fe PA	Cu-Ti OA	Cu-Ti-Al-Fe OA
Vickers Hardness	267	270	197	221
Electrical conductivity /%IACS	13.0	12.6	21.6	14.5

かった。

Cu-Ti PA材では、 α -Cu母相中に β -Cu₄Tiが高密度で微細分散することにより顕著な硬化が起こる。OA材では、 β -Cu₄Tiと α -Cuとが積層したセル状組織が試料全面に発達する。これに伴い、強化に貢献していた β -Cu₄Tiが消失するため硬さは著しく低下する。また、セル状組織発達前の α -Cu母相よりも、セル状組織での α -Cuの方がTi固溶量は低いため、OA材では導電率が向上する。

一方、Cu-Ti-Al-Fe PA材では、Cu-Ti PA材と同様に α -Cu母相中に β -Cu₄Tiが微細分散することにより析出硬化が起こる。OA材では、結晶粒界に大きさ1 μ m程度のCu₂TiAlが析出するものの、その析出量はPA材と同程度であり、セル状組織の形成は極僅かである。そのため、試料の大部分は α -Cu母相中に β -Cu₄Tiが分散した領域であるため、Cu-Ti OA材と比べて硬さの低下が少なく、導電率も低いと説明できる。

3.3 局所領域の硬さ (ナノインデンテーション)

Cu-Ti LA材の α -Cu母相 (β -Cu₄Tiを含む)、セル状組織 (β -Cu₄Ti + α -Cu)、セル状組織を含まない粒界、セル状組織と母相との界面、およびCu-Ti-Al-Fe LA材の α -Cu母相、粒界析出物Cu₂TiAlを含まない粒界、Cu₂TiAlと母相との界面に対してナノインデンテーション試験 (最大荷重2 mN) を行った。その結果をFig. 8に示す。Cu-Ti LA材とCu-Ti-Al-Fe LA材の α -Cu母相および析出物を含まない粒界のナノインデンテーション硬さはどちらも同程度だった。 α -Cu母相よりも粒界のナノインデンテーション硬さが若干高いのは、粒界と転位の相互作用の寄与による¹⁰⁾。Cu-Tiでは α -Cu母相と比べてセル状組織及びセル状組織と母相との界面でナノインデンテーション硬さが1.5~2.0 GPaほど低い。一方、Cu-Ti-Al-Feはどの組織もナノインデンテーション硬さは同程度であった。

Cu-Ti OA材において、セル状組織を構成する β -Cu₄Ti、 α -Cuの硬さをナノインデンテーション試験 (最大荷重0.4 mN) で評価した。その結果をFig. 9にまとめる。 β -Cu₄Tiでナノインデンテーション硬さが高く、 α -Cu相のナノインデンテーション硬さは β -Cu₄Tiの半分程度であった。

以上から、Cu-Tiでは、 α -Cu母相粒内や粒界部のナノインデンテーション硬さと比較して、セル状組織のナノインデンテーション硬さが顕著に低い。特に、セル状組織内でも β -Cu₄Tiと α -Cuのナノインデンテーション硬さは差が大きい。一方、Cu-Ti-Al-Feでは、どの組織

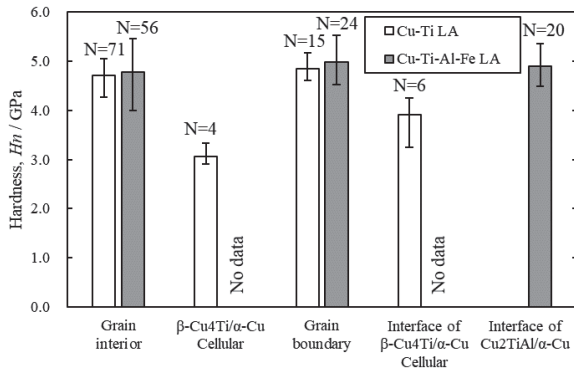


Fig. 8 Nanoindentation hardness of each microstructural component of the Cu-Ti LA and Cu-Ti-Al-Fe LA specimens during nanoindentation test at 20 mN.

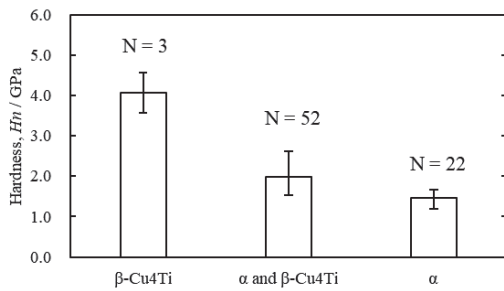


Fig. 9 Nanoindentation hardness of each microstructural component of the Cu-Ti OA specimen during nanoindentation test at 0.4 mN.

もナノインデンテーション硬さは4.5~5.0 GPaの範囲内であり、組織内に相対的に弱い箇所はなかった。

3.4 疲労強度及び疲労挙動

3.4.1 引張疲労試験

Cu-Ti, Cu-Ti-Al-Fe LA材のLD引張疲労試験で得られたS-N曲線をFig. 10に示す。引張疲労強度はCu-TiよりもCu-Ti-Al-Feの方が大きくなった。先行研究では、Cu-TiよりもCu-Ti-Al-Feの方が曲げ疲労強度も改善された⁴⁾。このように、Al, Feの共添加はCu-Tiの疲労特性向上に有効であることがわかった。

3.4.2 AE波プロファイル

700 MPaでの引張疲労試験における疲労回数に対する検出AE波の最大振幅値の変化をFig. 11に示す。本実験においてはノイズの最大振幅は約25 dBであり、これを閾値とした。疲労回数-AE振幅グラフ上に見られる閾値を超えるピークには、30 dBを下回る比較的AE振幅の小さいピークと30 dBを超える大きなAE振幅のピーク、極めて大きなAE振幅を持つ破断ピークに大別され、更に単独で発生するもの (single peak) と連続して発生するもの (group peak) が観察された。Cu-Tiでは30 dBを超える単独および連続ピークが多数確認できたが、Cu-Ti-Al-Feでは30 dB未満の単独ピーク及び破断時のピークしか確認できなかった。これより、Cu-TiとCu-Ti-Al-Feで生じるAE波の傾向は異なっており、疲労破

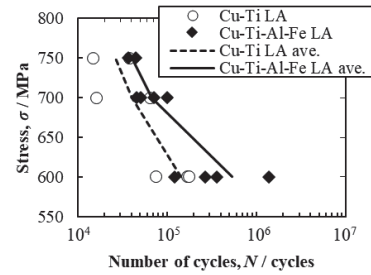


Fig. 10 S-N curves for the Cu-Ti LA and Cu-Ti-Al-Fe LA specimens of tensile fatigue test (LD).

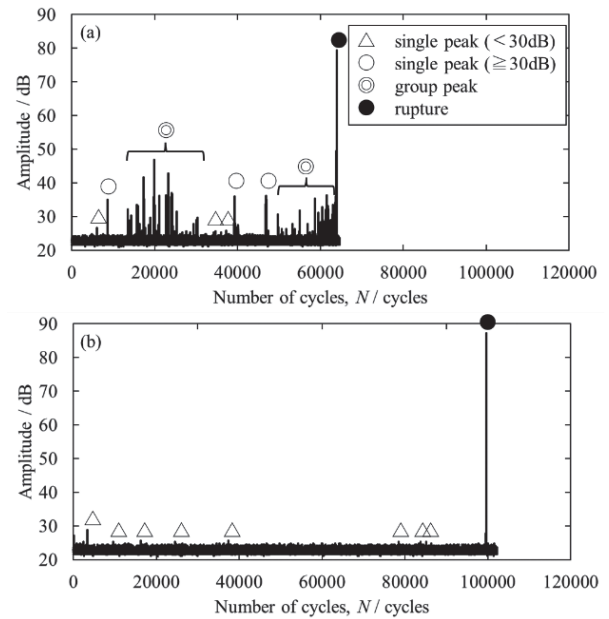


Fig. 11 Changes in AE amplitude with increasing number of fatigue cycles during fatigue tests at 700 MPa for (a) Cu-Ti LA and (b) Cu-Ti-Al-Fe LA specimens.

壊に至るまでの機構が大きく異なることを示唆する。

3.4.3 疲労き裂の観察

AE法では、疲労き裂発生時には散発的に振幅の大きいAE波が検出され、き裂成長時には振幅の大きいAE波が増加するとの報告がある¹¹⁾¹²⁾。これを確認するため、Cu-TiおよびCu-Ti-Al-Fe LA材に対し、引張疲労試験にてAE波ピークが発生した直後に試験を中断して、FE-SEMにより試料表面を観察した。

Cu-Ti LA材において、疲労回数-AE振幅グラフ上に最初のピークが発生した際の組織をFig. 12に、連続ピークが発生するまで疲労試験を継続した際の組織をFig. 13に示す。Cu-TiのAE測定で30 dBを超えるピークが初めて検出された試料においては (Fig. 12 (a) ▼位置)、セル状組織内部や、セル状組織に沿った数μm程度のき裂が観察された。また、粒内にはすべり帯が発生し、き裂形成に至るものもあった。これに対し、AE測定で連続ピークが発生したのものでは (Fig. 13 (a) ▼位置)、セル状組織だけでなく、すべり帯に沿った数10 μmの大き

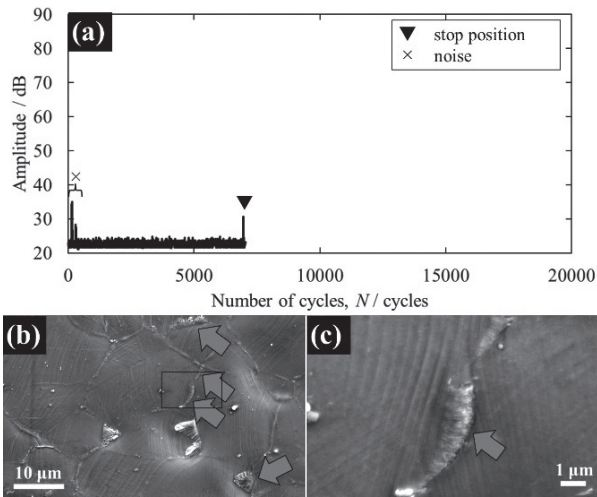


Fig. 12 (a) Changes in AE amplitude with increasing number of fatigue cycles during fatigue tests at 700 MPa for the Cu-Ti LA specimen. (b) and (c) SEM images after the tensile fatigue test. Gray arrows indicate cracks at the cellular components.

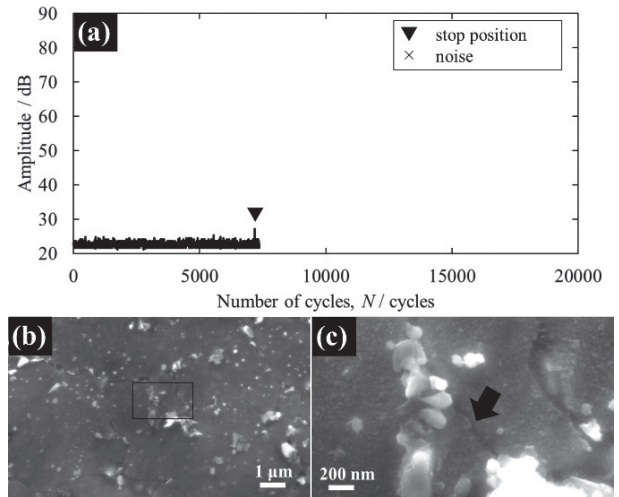


Fig. 14 (a) Changes in AE amplitude with increasing number of fatigue cycles during fatigue tests at 700 MPa for the Cu-Ti-Al-Fe LA specimen. (b) and (c) SEM images after the tensile fatigue test. Black arrow indicates a crack at the grain boundary.

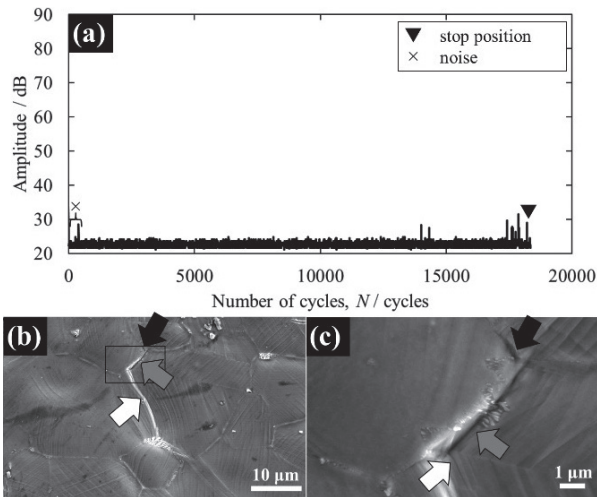


Fig. 13 (a) Changes in AE amplitude with increasing number of fatigue cycles during fatigue tests at 700 MPa for the Cu-Ti LA specimen. (b) and (c) SEM images after the tensile fatigue test. Black, gray and white arrows indicate cracks near the grain boundaries, at the cellular components and at grain interior, respectively.

さのき裂が見られた。

Cu-Ti-Al-Fe LA材において、疲労回数-AE振幅グラフ上に最初のピークが発生した際の組織をFig. 14に示す。Cu-Ti-Al-Feにおいて30 dB未満の単発ピークが発生したものは(Fig. 14 (a) ▼位置)、粒界に沿って数100 nmの小さなき裂が見られるだけで、粒内やCu₂TiAl内部やその周囲にき裂は見られなかった。また、粒内に明確なすべり帯は確認できなかつた。これより、検出されたAE波の最大振幅の大きさとき裂のサイズには相関がみられ、30 dBを超えるピークは数μm程度のき裂形成、及び30 dB未満のピークは数100 nm程度のき裂形成に対応し、連続ピークは数10 μmのき裂の進展を示すことがわかった。

き裂の発生・進展に関与する粒界を{(1)析出物のな

い粒界、(2)セル状組織を含む粒界、(3)Cu₂TiAlが存在する粒界}の3種類に分類し、粒界及び粒内におけるき裂の存在比率を算出した。その結果をTable 4に示す。Cu-Tiにおいて、セル状組織を含む粒界でのき裂の存在比率は40%以上となった。結晶粒内のき裂の割合は、疲労初期(7387回)は11%と低かったが、疲労回数が増加すると(19499回)25%まで増加し、析出物のない粒界のき裂の割合よりも高くなった。これは、セル状組織で優先的にき裂の起点が発生し、疲労回数の増加に伴い、セル状組織で形成されたき裂が粒内へ進展することを示す。一方、Cu-Ti-Al-Feにおいては、析出物のない粒界上にしかき裂が見られなかつた。

これより、今回のAE法と組織観察から、Cu-Tiではセル状組織で優先的にき裂が形成され、そこで形成されたき裂が、粒内への進展の起点となることがわかった。

3.4.4 疲労き裂発生・進展の機構

以上で得られた知見から、Cu-TiおよびCu-Ti-Al-Fe LA材の疲労き裂の発生・進展の挙動を組織学的に考察したい。Cu-Ti LA材は、β-Cu₄Tiの微細分散で強化された母相に、強度の小さいセル状組織を部分的に含んだ組織となる。セル状組織内部ではβ-Cu₄Tiよりもα-Cuで強度が特に低いことが示される。よって、Cu-Tiではセル状組織内のα-Cuで優先的に塑性変形が進み、ポイドが生成しやすくなるため、疲労き裂の起点となりやすい(Fig. 12)。また、Cu-Ti LA材は結晶粒径も大きく、疲労回数が増加すると、すべり帯に沿って結晶粒内を進展するき裂の割合が増加した。これは、SUF銅でみられる、結晶粒径が大きいと粒内のすべり帯で発生した微小き裂が結合し、成長する傾向と合致している¹³⁾。Cu-Tiでは時効後に粒界に沿った無析出帯(PFZ)は形成されないため¹⁴⁾、結晶粒界の強度は高いものの(Fig. 8)、粒界上にあるセル状組織の強度が低い。そのため、セル状組織が疲労き裂の起点となり、そこから進展したき裂

Table 4 Ratio of fatigue cracks at grain boundary and grain interior for Cu-Ti LA, and Cu-Ti-Al-Fe LA alloys.

Specimens	Number of cycles	Types of AE	Types of Grain boundary (GB)	Number of		B/A [%]	Observation area [μm^2]	Remarks	
				GBs/Grains: A	Cracks: B				
Cu-Ti LA	7387	single peak	GB	No precipitation	38	5	13.2	3754	Fig. 12
				$\beta\text{-Cu}_4\text{Ti}/\alpha\text{-Cu}$ Cellular	30	12	40.0		
				Cu_2TiAl precipitation	N.D.	N.A.	N.A.		
				Grain interior	36	4	11.1		
Cu-Ti LA	19499	group peak	GB	No precipitation	47	9	19.1	4910	Fig. 13
				$\beta\text{-Cu}_4\text{Ti}/\alpha\text{-Cu}$ Cellular	31	17	54.8		
				Cu_2TiAl precipitation	N.D.	N.A.	N.A.		
				Grain interior	40	10	25.0		
Cu-Ti-Al-Fe LA	8575	single peak	GB	No precipitation	59	3	5.1	104	Fig. 14
				$\beta\text{-Cu}_4\text{Ti}/\alpha\text{-Cu}$ Cellular	N.D.	N.A.	N.A.		
				Cu_2TiAl precipitation	60	0	0		
				Grain interior	26	0	0		

が、粒界及び粒内のすべり帯で疲労負荷による転位の蓄積から形成された微小き裂と連結することで、長いき裂が形成されやすくなり、疲労強度は芳しくない。

一方、Cu-Ti-Al-Fe LA 材は、数 10 nm~100 nm の $(\text{Cu,Fe})_3\text{Ti}_2$ 粒子の生成によって結晶粒径が小さい。母相は $\beta\text{-Cu}_4\text{Ti}$ の微細分散で強化されており、結晶粒界には比較的小さな (~1 μm) Cu_2TiAl が分散する。母相でも粒界析出物 (Cu_2TiAl) 付近でもナノインデンテーション硬さは 4.5~5.0 GPa であり、セル状組織 (~3.0 GPa) よりも高い。つまり、Al、Fe の共添加によりき裂の起点となるセル状組織を抑制できたことが疲労強度改善に直結する。Table 4 によれば、き裂の発生は結晶粒界であることが示される。これは、疲労により結晶粒界付近に転位が蓄積されることに起因しており、SUF 鋼でみられた傾向とも合致している¹³⁾。Fe 添加によって結晶粒径が小さくなるため、転位の蓄積は分散され、き裂の発生は抑制され疲労強度は高くなる¹⁵⁾。き裂発生後には結晶粒界に沿ってき裂が進展するが、結晶粒径が微細であるためき裂進展経路が分散されること、結晶粒界上に比較的硬質な Cu_2TiAl (~410 HV¹⁶⁾) が高分散することでき裂の進展が阻害されることも、疲労特性改善の要因となる。

Cu-Al 合金では、固溶 Al 量が増加するほど固溶 Al が転位を固着させるため、疲労強度が上がる報告されている¹⁷⁾。つまり、Cu-Ti-Al-Fe LA 材では $\alpha\text{-Cu}$ 母相中に Al が濃化することも、疲労特性改善に影響を与えている可能性がある。Al、Fe の共添加による Cu-Ti 合金の疲労特性向上の機構を厳密に把握するためには、更に、結晶粒径の効果や Cu_2TiAl の数密度の影響、 $\alpha\text{-Cu}$ 母相の Al 濃度依存性などを検討する必要がある。

4. 結言

Cu-3.2 wt.% Ti 合金に 1.1 wt.% Al と 0.1 wt.% Fe を共添加した Cu-Ti-Al-Fe 合金において、ナノインデンテーション試験、AE 法を適用した引張疲労試験、さらに二段レプリカ法により作製した試料への TEM 分析及び

3DAP により、疲労き裂の起点及び進展への Al・Fe 添加の影響について検討した。本研究にて得られた結果を以下に要約する。

- (1) Cu-Ti-Al-Fe 溶体化材では大きさ数 10 nm~100 nm の粒状 $(\text{Cu,Fe})_3\text{Ti}_2$ (Tetragonal) が試料全体に形成される。 $(\text{Cu,Fe})_3\text{Ti}_2$ 粒子のピン止め効果で母相結晶粒径は 4 μm と微細になる。時効によって結晶粒内では $\beta\text{-Cu}_4\text{Ti}$ が連続析出する。連続析出反応では Al は母相に、Fe は $\beta\text{-Cu}_4\text{Ti}$ に分配される傾向にある。 $\beta\text{-Cu}_4\text{Ti}$ の連続析出と同時に、結晶粒界上には大きさ 1 μm 程度の Cu_2TiAl が析出する。Cu-Ti 時効材でみられるセル状組織の生成量は極僅かである。
- (2) Cu-Ti 低温焼鈍材では、母相粒内や粒界部のナノインデンテーション硬さと比較して、セル状組織のナノインデンテーション硬さが顕著に低い。Cu-Ti-Al-Fe 低温焼鈍材では、母相粒内や粒界、 Cu_2TiAl と母相との界面のいずれもナノインデンテーション硬さは 4.5~5.0 GPa の範囲内であり、組織内に相対的に弱い箇所はない。
- (3) 疲労試験時には、Cu-Ti 低温焼鈍材では硬さの低いセル状組織がき裂の発生源となりやすい。一方、Cu-Ti-Al-Fe 低温焼鈍材では、組織内に相対的に弱い箇所がないため、き裂は容易に形成されない。また、き裂の起点及び経路は粒界が支配的だが、き裂が形成されても、結晶粒径が小さいこと、比較的強固な Cu_2TiAl 粒子が粒界上に高分散することで、き裂が進展しにくく、疲労強度は向上する。

謝辞

熊本大学先進マグネシウム国際研究センター 西本宗矢助教には、ナノインデンテーション試験及びサーボバルサーでの疲労試験の際に、丁寧なご指導を賜り厚く御礼申し上げます。また、組織観察は東北大学金属材料研究所 伊藤俊氏及び DOWA メタルテック (株) 磐田技術センター 岩田茉莉氏のご協力によるものであり、ここに謝意を示します。

参考文献

- 1) 鎌田俊哉, 佐々木史明, 菅原章: までりあ, **55** (2016), 15-17.
- 2) T. K. Vaidyanathan and K. Mukherjee. : Mater. Sci. Eng., **24** (1976), 143-152.
- 3) 菅原保孝, 深町一彦: 銅と銅合金, **44** (2005), 140-143.
- 4) 橋本拓也, 依藤洋, 兵藤宏, 渡辺宏治, 千星聡: 銅と銅合金, **62** (2023), 35-41.
- 5) 糸数真哉, 村上敬宜: 日本機械学会論文集 (A編), **59** (1993), 2560-2568.
- 6) 中野克哉, 竹田健悟, 井誠一郎, 大村孝仁: 日本金属学会誌, **85** (2021), 40-48.
- 7) 岸輝雄: 材料, **29** (1980), 765-775.
- 8) S. Semboshi, S. Amano, J. Fu, A. Iwase and T. Takasugi: Metall. Mater. Trans. A, **48** (2017), 1501-1511.
- 9) Y. Xu, M. Yamazaki and P. Villars: Jpn. J. Appl. Phys., **50** (2011), 11RH02.
- 10) 大村孝仁: 軽金属, **63** (2013), 65-72.
- 11) 岸輝雄: 材料, **29** (1980), 908-915.
- 12) 丹後公一, 小野芳樹, 杉山充弘, 阿久津忠良, 綾田倫彦: ばね論文集, **47** (2002), 21-25.
- 13) 木村英彦, 秋庭義明, 田中啓介, 近藤淳, 石川忠: 材料, **51** (2002), 801-807.
- 14) 池野進, 佐治重興, 堀茂徳: 日本金属学会, **38** (1974), 1186-1191.
- 15) 戸梶恵郎, 小川武史, 原田行雄, 安藤善司: 材料, **34** (1984), 1160-1166.
- 16) X. J. Liu and C. P. Wang: J. Mater. Res., **23** (2008), 2674-2684.
- 17) 西村禎人, 小野長門, 三浦精: 材料, **57** (2008), 794-799.