

氏 名	薬 師 寺 正 雄 やく し じ まさ お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 1355 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	銅-ニッケル-チタン 3 元系合金の平衡状態図および時効硬化性に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 村上陽太郎 教 授 森山徐一郎 教 授 盛 利 貞

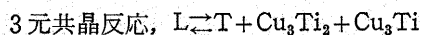
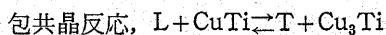
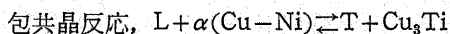
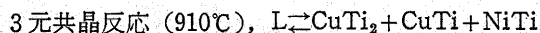
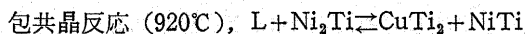
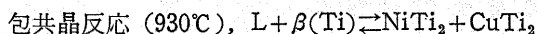
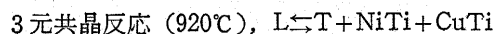
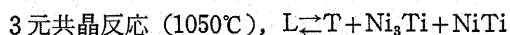
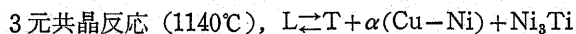
論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、Cu-Ni-Ti 3 元系合金の平衡状態図を決定し、次に得られた状態図的知見の中で、Cu-T 相準 2 元系の固体溶解度曲線に着目して、Cu-T 準 2 元系合金の時効硬化性を究明した結果をまとめたもので 9 章からなっている。

第 1 章は緒言で、本研究の動機と目的とを述べ、本 3 元系合金状態図の研究の基礎となる各 2 元系状態図の従来の研究結果を検討している。

第 2 章では本研究に使用した試料と実験方法を述べているが、相平衡の決定には、従来から用いられている融点測定、示差熱分析、X 線解析及び組織観察などの方法の外に EPMA によって平衡する各相の組成を直接に定量分析する方法を採用し、この場合の分析値の補正方法に就いて検討を行い、精度のよい結果が得られる方法を見出している。

第 3 章は Cu-Ni-Ti 3 元系のほぼ全域に亘る 167 個の組成の合金について融点測定ならびに光学顕微鏡による組織観察を行い本 3 元系の液相面の形状と液相が関与する平衡関係を明らかにし、次の 9 個の不変系反応が存在することを見出している。



第 4 章では本 3 元系の室温における平衡関係について述べている。まず 3 元金属間化合物 T 相の結晶構

造は $a=3.11\text{\AA}$, 軸比 $c/a=0.86$ の体心正方晶であること, 基本組成は CuNiTi に相当するが, 固溶範囲は室温において $\text{Cu } 36\sim 43\%$, $\text{Ni } 29\sim 36\%$, $\text{Ti } 26\sim 31\%$ に及ぶこと, 次に EPMA によって存在する相の確認を行って NiTi は準 2 元系を形成することを見出し, 本 3 元系はこの準 2 元系によって二つの領域に別けられること, この準 2 元系より Ti 量の多い領域では, CuTi_2 と NiTi_2 および CuTi_2 と NiTi とにおいてそれぞれの平衡が成立すること, またそれより Ti 量の少ない領域においては T 相が存在し, T 相は Ni_3Ti , NiTi , CuTi , Cu_3Ti_2 , Cu_3Ti および $\alpha(\text{Cu-Ni})$ の各相とそれぞれ平衡関係にあること, Cu-Ti 2 元系の CuTi_2 および CuTi は 3 元系における固溶度は極めて小さいこと, Ni-Ti 2 元系の NiTi_2 および Ni_3Ti は約 7%, NiTi は約 33% の Cu を固溶することなどを示し, $\alpha(\text{Cu-Ni})$ 全率固溶体の固溶度などを明らかにしている。

第 5 章では本 3 元系の Ti 隅の平衡関係を明らかにするため Ti 量 78% 以上の組成範囲の合金について等温断面状態図を決定するとともに $\beta(\text{Ti})$ 相と平衡する NiTi_2 および CuTi_2 の組成を求めて固溶度などを明らかにしているが, 3 元共析反応 $\beta(\text{Ti}) \rightleftharpoons \alpha(\text{Ti}) + \text{NiTi}_2 + \text{CuTi}_2$ が約 738℃ で, $\text{Cu } 2\%$, $\text{Ni } 5\%$, $\text{Ti } 93\%$ 近傍の組成で起こることなどを見出している。

第 6 章は, CuTi-NiTi 準 2 元系および Cu-T 準 2 元系状態図を決定した結果である。前者の準 2 元系では共晶点は NiTi 約 16%, 共晶温度 1070℃, CuTi の固体溶解度は殆んど変化しないが, NiTi ではその変化は大きいこと, 後者の準 2 元系では, 共晶点は T 相 18%, 共晶温度 1070℃ で, α 相中の T 相の固溶度は共晶温度で約 10% T であるが, 温度低下とともに減少し, 室温では 2% 以下になり, 時効硬化性の可能性があることなどを明らかにしている。

第 7 章は前章までの結果をまとめて本 3 元系の総合状態図を決定した結果を述べたものである。

第 8 章は Cu-T 準 2 元系状態図を基にして, 時効硬化性を研究した結果で, 2~6% T を含有する合金について, 硬さ及び導電率の測定, 透過電子顕微鏡観察, 電子線回析, 酸化試験を行い, 各温度における等温並びに等時時効曲線を求め, 時効挙動の詳細を明らかにしている。特に $\text{Cu-4\%T}$ 合金は, 600℃, 1 時間の時効処理によって, ビッカース硬さ 178, 引張強さ 68kgf/mm², 導電率 37% IACS が得られること, さらに冷間加工後時効を行うと析出が加速されるが, 加工熱処理や 2 段時効処理の効果は比較的小さいこと, Al , Cr , Sn などの添加元素の影響も大きな期待は得られないことなどを見出している。

第 9 章は本論文の総括である。

論文審査の結果の要旨

Cu-Ti 合金は従来から導電用ばね材料として注目され, これに Ni を添加した 3 元系合金は耐熱性にも優れていることが知られていたが, 詳細な研究はなかった。この論文は Cu-Ni-Ti 3 元系合金状態図を決定し, 得られた知見の一部を利用して, 3 元系合金の時効硬化性を研究した結果をまとめたもので, 得られた主な成果の中で先ず状態図に関するものは次の通りである。

(1) CuNiTi に相当する 3 元金属間化合物 T 相が存在し, T 相は体心正方晶, 格子定数 $a=3.11\text{\AA}$, 軸比 $c/a=0.86$, 融点 1190℃, 室温において $\text{Cu } 36\sim 43\%$, $\text{Ni } 29\sim 36\%$, $\text{Ti } 26\sim 31\%$ の範囲に固溶域を有

している。

(2) T相は、 $\alpha(\text{Cu})$, Ni_3Ti , NiTi , CuTi , Cu_3Ti , Cu_3Ti_2 の各相との間に単純共晶型の準2元系を構成する。

(3) 液相が関与する不変系反応として、5つの3元共晶反応と4つの包共晶反応を見出し、各反応の温度と不変点の位置を確定した。

(4) CuTi_2 及び CuTi は3元系ではNiを少量固溶するが、 NiTi_2 , NiTi 及び Ni_3Ti のCu固溶量は多く、 NiTi は CuTi に向って大きな固溶域を形成する。

(5) $\beta(\text{Ti})$ は高温で広い固溶域を示すが、温度低下とともに減少し、738℃で3元共析反応 $\beta(\text{Ti}) \rightarrow \alpha(\text{Ti}) + \text{CuTi}_2 + \text{NiTi}_2$ が起こる。

(6) CuTi と NiTi は準2元系を形成して本3元系状態図を二分し、共晶型で、共晶組成は NiTi 16%、共晶温度は1070℃で、 CuTi 及び NiTi のそれぞれの側で、約3%及び約65%の最大固溶度を示す。

(7) $\alpha(\text{Cu})$ と T相は、18% Tの組成に共晶点を有し、共晶温度1070℃の準2元系を構成し、特に $\alpha(\text{Cu})$ 中のT相の固溶度は最大約10%から室温の2%以下まで温度低下とともに減少し、時効硬化の可能性を示唆した。

次にCu基3元系合金の時効硬化性に関する成果は次の通りである。

(1) 2~6%のT相を含む組成のCu-Ni-Ti合金では300℃以上の温度の時効によって硬化が起こることを見出し、650℃までの各時効温度における時効挙動を明らかにした。

(2) 透過電子顕微鏡的観察と制限視野電子線回折法によって、T相の均一微細な分散が時効硬化に寄与することを確認した。

(3) T相の容積率を増大させると強度は上昇するが、導電率は低下するため、導電材料として、Cu-4%Tの組成で、600℃、1時間の時効処理によって、ビッカース硬さ178、引張強さ68kgf/mm²、導電率37% IACS が得られることを示した。

(4) 上記の特性を向上させる方策として、焼入後の冷間加工とその後の時効処理、予備時効後の冷間加工とその後の時効処理などの加工熱処理、さらに2段時効処理などの検討を行っているが、その効果は顕著でなかった。しかし、冷間加工と時効処理を繰返す階段加工時効処理は特性の改善に効果があることなどを見出した。

以上要するにこの論文は、従来研究されていなかったCu-Ni-Ti 3元系合金の平衡状態図を、通常の実験手法に加えてX線マイクロアナライザーを利用する新しい方法を活用して部分的には精密な決定も行ない、さらに得られた状態図的知見の一部を活用してCu-Ni-Ti合金の時効硬化性を明らかにしたもので、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、この論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。