

Title	Cu-Be系合金およびPb-Cd合金における不連続析出につ いて
Author(s)	椿野, 晴繁
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2430
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

Cu-Be 系合金および Pb-Cd 合金 における不連続析出について

昭和54年9月

ţ

椿野晴 繁

Cu-Be 系合金および Pb-Cd 合金 における不連続析出について

昭和54年9月

椿 野 晴 鰵

序					••••				• • • • • • • • •			1
第	ΙÂ	副田		C	u -	– Be	e系	合金	にお	31;	ける不連続析出	4
	第]	「	<u>i</u>		C	u —	Be	2元	合金	1	こおける不連続析出と連続析出の関係	6
	1	l.	1			緒						6
]	Ŀ.	2			実	験	方	法			7
,	1	l.	3			実	験	結	果	-		8
]	ι.	3	•	1		顕征	散鏡約	組織	観	察	8
	1	l.	3	•	2		硬	度	測	J	定	14
	1	l.	3	•	3		セ	ル半	径と	脵	5効時間の関係	20
	. 1	l.	3	•	4		不	連続	折出	セ	:ルの体積分率と時効時間の関係	22
]	l.	3	•	5		セ	ルの	数と	畉	効温度の関係	24
	1	l.	4			考		察				25
	. 1	l.	4	•	1		不	連続	析出	2	:連続析出の析出順序	25
	_ 1	ι.	4	•	2		不	連続	析出	0)析出速度	26
	1	L .	4	•	3		セ	ル成	長に	. 文	する連続析出の影響	30
	1	Ŀ.	4	•	4		時	効時	間に	魚	長関係に一定であるセル成長速度と	
							時	劾温	度の	関	孫	33
	- 1	•	5			結		論				34
45	第 2	2 章	Ī		Cı	ı —	Be	2元	合金	1	こおけるセル成長について	36
	2	2.	1			緒						36
	2		2			実	験	方	法			36
	2		3			実	験	結	果	•••		37

$2 \cdot 3 \cdot 1$	顕微鏡組織観察	37
2.3.2	時効温度と層間隔の関係	39
2.3.3	時効温度とセル成長速度の関係	40
2.3.4	時効温度とセル内 r 相の体積分率の関係	41
2.4 考	察	43
2.5 結	<u>為</u> 而	- 51
第3章 Cu-	2wt %Be – Co合金における不連続析出セルの体積	
分率に	及ぼす Co 含有量の影響	52
3.1 緒	言	- 52
3.2 実	験 方 法	53
3.3 実験	結果および考察	53
3.3.1	Co含有量と不連続析出セルの体積分率の関係	- 53
3.3.2	Co 含有量とセル半径ならびに結晶粒径の関係	54
3.4 結	論	58
第4章 Coを	約0.2wt %含むCu-2wt %Be合金における不連続析出	59
4.1 緒	言	- 59
4.2 実	験 方 法	- 60
4.3 実	験 結 果	- 61
4.3.1	顕微鏡組織観察	- 61
4.3.2	硬度 測 定	- 63
4.3.3	セルの体積分率と時効時間の関係	- 65
4.3.4	セルの数と時効温度の関係	66
4.3.5	セル半径と時効時間の関係	- 67
4.3.6	セル成長の初期段階でのセル成長速度と時効温度	
	の関係	69

4.3.7	層間隔と時効温度の関係	70
4.4 考	察	
4.4.1	不連続析出速度に対する Co 添加の影響	71
4 . 4 . 2	セル成長に対する Co 添加の影響	
4.4.3	セル成長機構について	
4.4.4	Co添加による不連続析出抑制について	76
4.5 結	<u>為</u> 而	
第5章 第1編	記のまとめ	
• · · · · · · · ·		
第Ⅱ編 Pb - Cc	1合金における不連続析出	
第1章 Pb-	1.5 wt %Cd 合金における析出	
1.1 緒	音	
1.2 実	験 方 法	
1.3 実	験 結 果	85
1.3.1	顕微鏡組織観察	
1 . 3 . 2	硬度 測 定	
1 . 3 . 3	電気抵抗測定	
1 . 3 . 4	析 出 速 度	
1.4 考	察	
1.4.1	析 出 様 式	····· 93 ·
1.4.2	電気抵抗減少曲線に現われる屈曲	95
1 . 4 . 3	析出の活性化エネルギー	
1.4.4	不連続析出の析出速度に対する連続析出の影響	
1.5 結	論	101

第2章	Pb —	1.5 wt %Cd 合金における 2 種の不連続析出	102
2.1	緒	言	102
2.2	実	験 方 法	102
2.3	実	験 結 果	103
2.3.	1	時効時間とセルの体積分率の関係	103
2.3.	2	時効温度 — 時効時間 — 析出分率曲線	103
2.3.	3	等時焼鈍曲線	104
2.3.	4	時効時間とセル半径の関係	105
2.3.	5	時効時間とセル成長速度ならびに層間隔の関係	105
2.3.	6	時効初期におけるセル成長速度および層間隔と	
		時効温度の関係	107
2.4	考	察	109
2.4.	1	セル成長速度	109
2.4.	2	$D_{ m v}$ -支配および $D_{ m b}$ -支配の不連続析出の起こる	
		境界温度	112
$2 \cdot 4 \cdot$	3	セル内層状析出物の層間隔	114
2.5	結	益	117
第3章	第Ⅱ繚	高のまとめ	119
総	括		120
謝	舌	¥ ······	122
発表	論 フ	ż	123
参考	文 南	伏	124

序

合金の析出現象には、個々の析出物が結晶粒内に生成・成長するものと、結 晶粒界に優先的にセル(またはノデュール)が生成し、それが時効とともに粒 内に向って拡大するものとがある。前者の析出現象の場合、生地の溶質濃度は 時効とともに減少するのでX線粉末写真で生地に相当する回折線の位置は連続 的に変化するが、後者の場合では、過飽和固溶体の生地による回折線と並んで セル内の生地の回折線が現われ回折線の位置に不連続な変化が認められる。そ れで前者および後者の析出現象をそれぞれ連続析出および不連続析出と呼んで いる。⁽¹⁾

セルは一般に平衡析出相と平衡溶質濃度の固溶体より成っており、その顕微 鏡組織は、共析合金の層状パーライト組織に類似している場合が多い。その顕 微鏡組織的特徴などから、不連続析出は、セル状析出⁽²⁾、ノデュール状析出⁽³⁾また は粒界再結晶反応(または単に粒界反応⁽⁴⁾と呼ばれる場合がある。

不連続析出は,必らずしも全ての析出型合金において認められているわけで はないが,その様相を示す合金系が意外に多いことが知られてきた。⁽⁵⁾⁽⁶⁾不連続 析出は粒内に生成する連続析出物に伴って生じる生地の歪の解放と関連して起 こる析出現象と,過去には考えられた場合もある⁽⁴⁾。しかし過飽和固溶体からの 析出が不連続析出だけで進行する合金系があることから,不連続析出と連続析 出とは本来別の析出現象と考えられるに到っている。

不連続析出に伴って過時効現象が多くの合金系で認められることから,機械 的性質に及ぼす不連続析出の影響が注目されてきた。特に,非鉄合金の中で代 表的な実用合金である Cu – Be 合金において,不連続析出抑制の重要性が認識 されてきた。

-1 -

Cu - Be 合金の析出は不連続析出と連続析出によって起こり,時効の進行と ともに,不連続析出セルは連続析出の起こった粒内へと成長する。。この不連続析 出セルの成長が起こると機械的性質が著しく損われるため,微量第3元素の添 加などの方法によって不連続析出を抑制する試みが数多く行なわれてきた。 現在のところ不連続析出を完全に抑制する方法は見い出されていないが,Coの 添加が不連続析出の抑制にかなり有効とされている。

このように、Cu – Be 合金の不連続析出の抑制は実用的に極めて重要である。 そのために先ずCu – Be 2元合金における不連続析出を明確に把握して、それ に対するCo添加の影響を系統的にかつ定量的に明らかにする必要があると考え られる。又不連続析出を把握するには、不連続析出のセル成長過程を定量的に 追求することが最も重要であると考えられる。

しかしCu - Be系合金の不連続析出に関する研究は、不連続析出量に注目したものがほとんどであり、Cu - Be 2元合金の不連続析出の析出速度、セル成長挙動、セル成長機構、およびそれらに対するCo添加の影響について定量的な知見は得られていない。

さて上述のように不連続析出は、その抑制という実用的見地から注目されて きたのであるが、一方セル成長速度やセル内層状析出物の層間隔などの不連続 析出における重要な性質を決めているものは何かなど、この析出現象について 不明な点は少なくない。セル成長に関する理論式^(8)~20)がいくつか報告されてお り、セル成長機構についても種々の合金系^{20)~20}で検討されてきた。しかしそれ ら合金系の全てで理論値と実験値の一致がみられたわけではない。

Pb - Cd 合金の析出は,不連続析出によって進行することが知られている²⁰¹⁰⁸ しかしこの合金の不連続析出はまだ十分判明していない。 Pb - Cd 系の平衡状 態図は, Cu - Be 系の場合とは異なり簡単な共晶型である。又 Pb 中のCd の 最 大固溶限を与える温度は, Pb および Cu の融点を1とするとCu 中の Be のそれに

-2 -

おける温度に近似しているが、Pb中のCdの最大固溶限は、Cu中Beの場合よ りかなり小さい。これらより、Pb-Cd合金における析出ならびに析出過程は 比較的単純であると考えられ、Pb-Cd合金における不連続析出の解明は、不 連続析出の本質およびセル成長機構の究明のための重要な知見を提供するもの と考えられる。

以上のような背景から,本論文は, Cu – Be 2元合金およびそれにCoを添加 した合金,さらに Pb – Cd 合金における不連続析出を主として定量金属組織学 的方法によって明らかにしようとするものである。

本論文は第Ⅰ編および第Ⅱ編から構成されている。

第 I 編においては, Cu - Be 2 元合金における不連続析出およびそれに及ぼ す Co 添加の影響を明らかにした。第 1 章では, 2 元合金の不連続析出に及ぼす 連続析出の影響を明らかにした。第 2 章では, 2 元合金のセル成長機構を検討 した。第 3 章では, Cu - Be 合金の不連続析出の抑制に最も有効な Co 添加量を 確認した。第 4 章では, Co 添加による不連続析出抑制の要因をセル成長挙動と いう観点から検討した。

第Ⅱ編においては, Pb - Cd 合金における不連続析出を明らかにした。 第1 章では, Pb - Cd 合金の析出現象を明らかにした。 第2章では, セル成長機構 を検討した。

第1編 Cu-Be 系合金における不連続析出

Cu – Be 合金は、時効処理によって強度や硬度が著しく増加する代表的な時 効硬化型合金である。この合金は、耐摩耗性および耐疲労性にも優れており、 その上電気伝導度もかなり良好なため、主に高性能バネ材料として多方面に使 用されている。^{810~83}

ところが,この合金は時効処理の際に結晶粒界から不連続析出が起こり易い。 時効の進行とともに,不連続析出セルは粒内へ成長し,そのため機械的性質が 著しく劣化する。不連続析出の抑制についてはまだ十分解決していないが,Co の添加が不連続析出の抑制にかなり有効であることから,市販合金にはCoが 添加されている。

Cu - Be 系合金の不連続析出に注目した研究として,2元合金においては, Guy 6⁽⁹⁾ Borchers 6⁽⁶⁾, Kreye¹⁷⁾などによるもの,Coを含む合金においては Entwisle 6⁽⁶⁾によるものがある。しかしそれらのほとんどは不連続析出量に関 するものであり,不連続析出を解明するために必要なセル成長過程についての 詳しい研究は見当らない。したがって不連続析出と連続析出の関係やCo添加に よる不連続析出抑制に関して定量的なことは判明していない。

Cu – Be 系合金の場合,不連続析出と連続析出が重畳して起こる。したがって 不連続析出を定量的に測定するには,従来多くの時効析出の研究によく用いら れた熱膨張測定,比熱測定,電気抵抗測定など時効に伴う合金全体の性質を測 定する方法では困難であり,顕微鏡組織観察による定量金属組織学的方法が必 要となる。

* 市販合金は「ベリリウム銅」と呼ばれる。

第 I 編においては、Cu – Be 2 元合金および Co を含む Cu – Be合金における 不連続析出のセル成長挙動を解明するとともに、セル成長機構ならびに Co 添 加による不連続析出抑制の機構の究明にあたった。

Cu - Be 系平衡状態図を図1.1に示す。 Cu 中 Be の最大固溶限は1139 K (1139/Tm=0.84,Tm:Cu の融点)において2.7 wt %(16.4 at %)である。固溶限 は温度の低下とともに著しく減少する。本研究の時効温度は共析温度(~878K) より低いので、過飽和α固溶体からの平衡析出相はrである。



図1.1 Cu-Be 系状態図

第1章 Cu-Be 2 元合金における不連続析出と 連続析出の関係

1.1 緒 言

Cu – Be 合金の析出は不連続析出と連続析出によって進行する。そのため不 連続析出速度ならびにセル成長速度等は,連続析出の起こらない合金系の場合 に比べ,複雑であろうと考えられる。それらの点に関して,セル成長は連続析 出のため急に遅くなるという報告⁽⁵⁾や強加工を施すと連続析出が促進されてセル 成長が抑制されるという報告^{(5)~10}がある。しかし不連続析出の析出速度やセル 成長速度に関するセル成長過程での系統的な研究は少ない。しかもセル半径の 経時変化が測定されていないため、セル成長速度と連続析出との間の詳しい関 係は判っていない。さらに低温時効の場合は、連続析出が起こったのちに不連 続析出が起こると報告⁽⁷⁾⁶⁴⁽⁵⁰⁾されているが、高温時効の場合、その点は不明である。

そこで本章においては,顕微鏡組織観察ならびに微小硬度測定によって先ず 不連続析出と連続析出の析出順序を明らかにし,つづいて不連続析出の析出速 度およびセル成長の挙動を詳しく調べる目的で,定量金属組織学的方法によっ て,不連続析出セルの体積分率およびセル半径の経時変化,ならびにセルの数 を測定した。そして不連続析出と連続析出の関係について検討を行なった。

なお、Cu - Be 2 元合金の連続析出については、X 線回折、電子線回折等による数多くの研究報告^{(9) (17) (34)}~⁽⁶⁾がある。簡単にその析出過程を要約すると、 $過飽和 <math>\alpha$ 固溶体 \rightarrow G.P.zone \rightarrow r' 中間相 \rightarrow r 平衡相、とされており、G.P.zone の溶解度限以上では、r'相が過飽和 α 固溶体から直接析出するとされている。

1.2 実験方法

試料は,高純度アルミナ坩堝を使用して高周波誘導真空炉にて溶解し金型に 鋳込んで作製した。素材は高純度電解銅(99.995%)と市販のCu−4wt%Be 母合金である。溶製した合金の組成およびその化学分析値を表1.1に示す。

鋳塊は熱間鍛造ののち,適当な熱間ならびに冷間圧延によって約4mm厚の板 にした。本実験の目的が不連続析出の進行状況を知ることなので,結晶粒径を 適当に大きくする必要から,最終冷間圧延率を0.9wt%Be合金については約40 %,その他の合金については約20%とし,そののち,1073Kにて20hの焼鈍 を施した。このようにしてえられた結晶粒の平均大きさが表1.1に示されてい る。試片の大きさは12×10×4mmを標準とした。

表1.1 合金の組成ならびにその化学分析値と平均結晶粒径

Nominal composition (wt%Be)	Chemical composition (wt%Be)	Mean grain diameter (µm)
0.9	0.93	530 ± 45
1.4	1.44	510 ± 60
2.1	2.14	200 ± 15

試料の溶体化焼鈍は、Ar気流中1073Kにて1h行ない、そののち氷水中に 焼入れた。時効処理は所定の温度に保った恒温浴中で行なった。時効温度(T_A) は473から823Kの10種類である。なお恒温浴として塩浴を用いたが、473K だけはシリコンオイル浴を用いた。溶体化焼鈍ならびに恒温浴の温度は±2K 以内に保たれた。

不連続析出と連続析出の析出順序を知るため所定の時間時効した試料につい て,光学顕微鏡組織観察およびカーボン2段レプリカの電子顕微鏡組織観察の 他に硬度測定を行なった。硬度測定は,微小硬度計を用いて粒界硬度および粒 内硬度を求めた。ここに粒界硬度とは、粒界近傍における硬度で、粒界に不連 続析出セルが出現したときはそのセル上へ硬度測定用圧子を落下して求めたも のである。なおセル先進界面近傍のセルの硬度も求めた。粒内硬度とは、粒界 から粒内へ向って成長するセルのまだおよんでいない粒内における硬度である。 測定の際の荷重は100gであった。なお粒内硬度の測定の一部は荷重1kgとし た。

定量金属組織学的測定には光学顕微鏡を用いた。そして不連続析出セルの体 積分率(f), セル半径(R)および単位体積中のセルの数(N)を接眼ミクロメーター (10mm,100等分)で測定した。fは線分析法⁴⁷によって決定した。これは試料 を任意の方向に移動させて,その移動長さに対するセルの長さの合計の比率で 表わしたものである。移動長さの全長は90mmであった。RはBöhm⁶⁹の方法で, すなわちセルの最先端よりもとの粒界に下ろした法線の長さを約50個測定し その平均値に4 $/\pi$ を乗じて決定した。NはTurnbullおよびTreaftis⁶⁹の方法: $N = 256 \overline{p}/(243\pi q^2)$,を用いて決定した。ここで \overline{p} は単位長さがセルを横切 る平均回数, \overline{q} は1個のセルによって横切られる平均長さである。f = 0.5% の場合についてNを求めた。f対時効時間(t)の関係から不連続析出速度を,R, 対tの関係からセル成長速度(G)を求めた。これらf,GおよびNの測定誤差は それぞれ±8,±15および±25%以内であった。

1.3 実験結果

1.3.1 顕微鏡組織観察

等温時効に伴う組織変化は、合金の Be 濃度および時効温度(T_A)によってかなり異なることが判った。先ず 2.1wt % Be 合金の時効に伴う代表的な組織変化を示す。

- 8 --

(1) 2.1wt % Be 合金の顕微鏡組織変化

等温時効に伴う組織変化は約623Kを境にして異なる。

先ずT_A≥623Kの場合の時効に伴う組織変化の一例を写真1.1に示す。時効 の初期段階(写真1.1(a))では、粒界に不連続析出が起こり、ついでこれが粒



写真1.1 Cu-2.1 wt % Be 合金における623K以上で時効した場合の代表的な 顕微鏡組織

- (a) 723K,54s時効(×400), (b) 723K,3min時効(×400)
- (e) 723K,15h時効(×4100), (f) 723K,500h時効(×700)
- (c) 723K, 3min時効(×13000), (d) 723K, 4h時効(×400)

内に成長する。その時粒内には何の析出物も認められない。時効が進むと不連 続析出セルのまだ進行していない粒内に, 亜結晶粒界に析出したと思われる析 出物らしきものが認められる(写真1.1(b), (c))。光学顕微鏡ではセルが黒く 認められるだけだが, レプリカ観察(写真1.1(c))によるとセルは層状析出物 より成っており, その層間隔はかなり小さい。さらに時効が進むと粒内はほぼ 均一に分布した析出物でおおわれる(写真1.1(d), (e))。そして時効が進むと 明瞭に判るように, セル先進界面近傍の層間隔(*l*)は, 漸次増大する(写真1. 1(f))。なお写真1.1(d)において, もとの結晶粒界近傍に白く認められるもの は第2段の不連続析出^範レである。







- (a) 573K,6min時効(×400)
- (b) 473K, 120h時効(×400)
- (c) 523K, 250h時効(×400)

次に, $T_A < 623K$ の場合の時効に伴う組織変化の一例を写真1.2に示す。 短時間の時効で粒内は島に似た組織(以下島状組織と呼ぶことにする)を呈す る(写真1.2(a))。この島状組織は,塩化第二鉄腐食液を用いた場合は認め難 いが,アンモニア水(50%)と過酸化水素水(3%)の腐食液で強く腐食する と認められる。時効時間とともに島の面積が増し,島が粒内全域を占めると粒 内は Cu – Be 合金でよく観察されるリップル組織を呈する(写真1.2(b))。 写真1.2(b)の粒界にそって黒く認められるものは不連続析出セルであり、この 組織はセル成長の比較的初期段階の組織を示す。写真1.2(c)は,不連続析出セ ルが試片を約90%進行したかなり時効後期でのセル先進界面近傍の組織である。 このように長時間の時効ののちにても, $T_A \ge 623K$ の場合で認められたよう なセル先進界面近傍での1の増大は観察されなかった。

(2) 0.9および 1.4 wt % Be 合金の顕微鏡組織変化

0.9 および 1.4 wt % Be 合金の時効に伴う組織変化の内で、 0.9 wt % Be 合金については $T_A \ge ~690$ K の場合、 1.4 wt % Be 合金については $T_A \ge ~740$ K の場合の時効に伴う組織変化の一例を写真 1.3 に示す。

先ず時効の初期段階(写真1.3(a),(b))では,粒界に不連続析出が起こり ついでこれが粒内に成長する。この時粒内には何の析出物も認められない。セ ル内層状析出物は光学顕微鏡にても容易に識別出来る。写真1.3(a)と写真1. 1(a),(b)とを比べて判るように,合金のBe濃度が減少すると1は増大する。なお 写真1.3(a)は偏光照明で観察した場合の0.9wt%Be合金の組織を示す。これよ り,セル内生地の結晶学的方位が隣接結晶粒の方位にほぼ等しいことが判る。 この結果は,1.85 wt%Be合金においてセルを現出している試料を短時間溶体 化処理して大部分の析出物を固溶せしめたのち偏光を用いた顕微鏡観察 によって,また1.79 wt%Be合金における制限視野電子線回折によってえられ た結果と一致する。

-11-



Advancing Interface

- 写真1.3 Cu 0.9 wt % Be 合金の690 K以上, Cu 1.4 wt % Be 合金の740 K以上 で時効した場合の代表的な顕微鏡組織
 - (a) 723K,48h時効(×300)(偏光照明)
 - (b) 798K,0.5h時効(×400), (c) 798K,1.5h時効(×200)
 - (d) 798K, 3.8 h 時効(×1300), (e) 798K, 3.8 h 時効(×1300)
 - (f) 798 K, 8.8 h 時効(×800),
 - (a) : C u 0.9 wt % Be $\triangle \oplus$, (b)~(f) : Cu 1.4 wt % Be $\triangle \oplus$

時効が進むとセルがまだ進行していない粒内に板状らしき析出物が出現する (写真1.3(c))。さらに時効が進むと粒内はこの析出物でおおわれ,セルの成 長は極端に遅くなる。セル先進界面近傍(写真1.3(d),(e))においては,写真 1.1(d),(f)にみられたような1の増大は観察されず、セル先進界面および先進 界面の後方に板状らしき析出物が観察される。この析出物は次の2つの観察結 果からセル内の層状析出物ではなく,連続析出物であろうと考えられる。(i): 板状析出物(写真1.3(d)の矢印A)は,セル内およびセルの外の両領域にまたが っているのが観察され、しかもその析出物はセル先進界面で分離されていない ようである。(ii):板状析出物の長さ方向(写真1.3(d),(e)の矢印の方向)は,セ ル内層状析出物の方向とは異なりセルがまだ進行していない粒内の連続析出物 の方向に近似している。これらより、例えば写真1.3(d)の矢印Bの析出物は、 セル内に包含された連続析出物であろうと考えられる。写真1.3(e)は,連続析 出物(矢印)がセル先進界面の粒内への進行を阻げる様子を示す。さらに時効 が進行してもセルの成長はほとんど認められないが、極く短い距離を成長した 先進セル領域には、連続析出物が包含されているようであり、析出物の層状配 列の規則性は非常に悪い(写真1.3(f))。連続析出物をそのまま包含しながら セルが成長する現象は, Cu - In 合金に見られる。

0.9 wt % Be 合金においては $T_A \le ~ 660$ K の場合, 1.4 wt % Be 合金 において は $T_A \le ~ 710$ K の場合の時効に伴う組織変化は(1)の 2.1 wt % Be 合金 の場合に 似ていた。ただし, 0.9 および 1.4 wt % Be 合金でそれぞれ約 550 K および約 600 K が時効に伴う組織変化の異なる T_A であった。

-13-

1.3.2 硬度測定

種々のT_Aにおける時効時間(t)に伴う硬度変化を測定した。時効に伴う組織変 化との対応を見るため、先ず 2.1 wt % Be 合金の場合の結果の代表例を示すと図 1.2のようになる。

 $T_A = 723K$ の場合(図1.2(a)),粒界硬度(×)は、不連続析出 セルの出現に ほぼ対応して上昇しはじめ最高硬度に到達後ゆるやかに降下する。その際、粒 界硬度よりセル先進界面近傍のセルの硬度(図)の方が早く降下する。これは 組織観察で認められたように、 lが時効とともに増大する現象に関係あると考 えられる。一方粒内硬度(〇)は粒界硬度より遅れて上昇する。



 図1.2
 2.1 wt % Be 合金における 623 Kより高温と低温での代表的な硬度変化曲線
 (a) 723 K, (b) 523 K
 ×:粒界硬度, 図:セル先進界面近傍の硬度
 ○:粒内硬度, ①, ①および⊙:粒内硬度(それぞれ島,島外および リップル組織), -・-・-:粒内硬度(荷重1 kg)

-14-

T_A =523Kの場合(図1.2(b)),粒内に島状組織が出現するので,その際の粒内硬度は島内と島外領域で測定した。島の硬度(①)は島外の硬度(①)よりかなり大きい。このように同じ粒内に硬い領域と軟かい領域が共存する現象について他にも報告⁶⁹⁶⁶⁶がある。しかし現在のところ島状組織のように不均一な組織を呈する原因などは判っていない。島の硬度は時効の初期で急激に上昇したのちtとともにゆるやかに上昇しリップル組織を呈する粒内硬度(①)へつながるようである。又島外の硬度は島の場合より遅れて上昇するが,この上昇は島が占める領域の増大に関連するようである。図中一点鎖線は荷重1kgで測定した際の粒内の硬化曲線である。この硬化は従来報告されている2段硬化現象⁽³⁾⁴⁴を示す。次にセルが硬度計の圧子の圧痕の大きさより大きい時,粒界硬度には粒内硬化の影響が少ないため、セルが圧痕の大きさより大きくなってから測定された粒界硬度の変化を示すと極めてゆるやかに下降するようである。なおセル先進界面近傍のセルの硬度は粒界硬度とあまり違わなかった。

1.4 wt % Be 合金の時効に伴う硬度変化の測定結果の一例を図 1.3 に示す。 1.4 wt % Be 合金における Hv 値,最大硬化量ならびに硬化速度等は 2.1 wt % Be 合 金の場合に比べるといずれも小さいが,図 1.3(a)~(d)の曲線の形は図 1.2(a) の場合に,又図 1.3(e)の曲線の形は図 1.2(b)の場合に大体似ている。なお, $T_A = 773 \text{ K}$ (図 1.3(a))にて t > 8 hの場合および $T_A = 748 \text{ K}$ (図 1.3 (b))にて t > 5 hの場合には,セルが粒内全域を占めるため粒内硬度はえられ なかった。

なお 0.9 wt % Be 合金の場合, Hv 値や硬化速度等は 1.4 wt % Be 合金の場合より 小さかったが, 1.4 wt % Be 合金に似た結果がえられた。

図1.2および図1.3中矢印↓および↓はそれぞれ粒界および粒内の硬化開始時間を表わしそれらを各々 t_1 , t_2 とする。種々の T_A での t_1 , t_2 を各合金について求め,それらを T_A に対してプロットすると, 0.9, 1.4および 2.1wt %

-15-



図1.3 Cu-1.4 wt % Be 合金における代表的な硬度変化曲線
 ×:粒界硬度, 図:セル先進界面近傍の硬度, ○:粒内硬度
 ●,●および④:粒内硬度(それぞれ島,島外およびリップル組織),
 -・-・-:粒内硬度(荷重1kg)

Be 合金の場合それぞれ 図 1.4, 図 1.5 および図 1.6 の×および〇 印になる。いずれの合金の場合も低温部では t_1 が求められなかったので後述の fの測定結果をもとにして高温部での t_1 曲線を外挿した。 t_1 対 T_A 曲線は, いずれの合金の場合も簡単な C 曲線をなしている。一方 t_2 対 T_A 曲線は, 0.9 wt % Be 合金(図 1.4)および 1.4 wt % Be 合金(図 1.5)の場合 3つの曲線に 分かれる。今これらの 3つの曲線の境界温度を T_1 および T_2 ($T_1 < T_2$)とする。 T_1 および T_2 は時効に伴う異なった組織変化が観察された境界温度に対応 して いる。2.1 wt % Be 合金(図 1.5)の t_2 対 T_A 曲線は 2 つの部分よりなっている。 他の Be 濃度の合金の時効に伴う組織変化との類似性から2.1 wt % Be 合金の場合 の境界温度は T_1 とみなされる。各合金における境界温度, T_1 および T_2 , を表1. 2 にまとめて示す。 T_1 , T_2 とも Be 濃度の増加とともに高温側へ移行する ことから, 2.1 wt % Be 合金における T_2 は本実験温度内ではとらえられなかった ものと考えられる。 t_2 対 T_A 曲線は, $T_A < T_1$, $T_1 < T_A < T_2$, $T_2 < T_A$ へと T_A が上昇すると, その順に長時間側へ移行する。

表1.2 各合金におけるT₁およびT₂温度

Alloy	Т ₁ (К)	Т ₂ (К)
0.9wt%Be 1.4wt%Be 2.1wt%Be	545±15 600±15 615±5	685±5 735±5

図1.4~1.6より、 $T_A > T_1$ の場合は粒界が先に硬化し、 $T_A < T_1$ の場合 は粒内が先に硬化する。すなわち $T_A < T_1$ の場合、粒内が硬化したのちに不連 続析出が生じるのである。



図1.4 粒界硬度および粒内硬度の上昇開始時間と時効温度(T_A)の 関係(Cu-0.9 wt %Be合金) t₁:粒界硬度上昇開始時間 t₂:粒内硬度上昇開始時間

Cu-1,4wt%Be 800 **-T**, ¢ (Y) 700 τ, ⊢[▼] 600 T₁ t₂ 500 Ø 10⁻¹ 10 1 (h) t

図1.5<
 粒界硬度および粒内硬度の上昇開始時間と時効温度(T_A)の
 関係(Cu - 1.4 wt % Be 合金)
 t₁:粒界硬度上昇開始時間
 t₂ 粒内硬度上昇開始時間



図1.6
 粒界硬度および粒内硬度の上昇開始時間と時効温度(T_A)の
 関係(Cu - 2.1 wt % Be 合金)
 t₁:粒界硬度上昇開始時間
 t₂:粒内硬度上昇開始時間

0.9 および 1.4 wt % Be 合金における種々の T_A での粒内硬度の変化曲線から, ある一定時間時効した時の硬化量, 4 Hv (= Hv - Hv)がえられる。ここで Hvおよび Hv は各々 t h 時効した時および溶体化焼鈍温度から焼入した 時 の粒内 硬度である。 0.9 および 1.4 wt % Be 合金におけるその 4 Hv 値と T_A の関係 から 図 1.7(a) および(b)に示されるような等時硬化曲線がえられる。 ここである一 定の時効時間としては 0.9 wt % Be 合金の場合 100 および 500 hを, 1.4 wt % Be 合金の場合 1 および 5 h を選んだ。等時硬化曲線も 2 つの温度 T_1 , T_2 を 境にして異なった 3 つの曲線に分離される。

以上の結果より、粒内には、T₁およびT₂を境にして性質の異なった3種の 析出が起こるものと推測される。



$$\Delta H_{V} = H_{V}^{t} - H_{V}$$

 H_v^t : th時効した試料の粒内硬度

Hⁱ: 焼入直後の試料の粒内硬度

1.3.3 セル半径と時効時間の関係

図1.8および図1.9にそれぞれ0.9および1.4wt % Be 合金における R対t の関係を示す。いずれの場合もRはtとともに増大するが,その増大の仕方は $T_A > T_2$, $T_2 > T_A > T_1 \ge T_1 > T_A$ の場合で異なる。R対t曲線の勾配を セル成長速度(G) とした。 $T_A > T_2$ の場合(図1.8(a),1.9(a)), Gは測定 範囲内でtに関係なく大体一定である。 $T_2 > T_A > T_1$ の場合(図1.8(b), 1.9(b)),セル成長の初期段階ではGはtに関係なく大体一定,そののちt とともにGは減少する。このGの減少は連続析出によるものであろう。 $T_A < T_1$ の場合(図1.8(c)、1.9(c)),不連続析出に先立って連続析出が起こっ ているが,Gは $T_A > T_2$ の場合と同様,tに関係なく大体一定である。図1.8 および1.9におけるR対tの関係は代表的な T_A での結果であった。



図1.8 セル半径(R)と時効時間(t)の関係(Cu-0.9wt%Be合金)



図1.9 セル半径(R)と時効時間(t)の関係 (Cu-1.4wt %Be 合金)

種々の T_A でのR対 tの関係を 2.1 wt % Be 合金について測定した。 その結果 を図 1.10 に示す。R対 tの関係は, $T_A \simeq T_1$ を境にしてそれより高 温と低 温の場合で明瞭に異なることが判る。



図1.10 セル半径(R)と時効時間(t)の関係(Cu-2.1wt%Be合金)

1.3.4 不連続析出セルの体積分率と時効時間の関係

図1.11 および図1.12 に f 対 t の関係を示す。f 対 t の関係も $T_A > T_2$, $T_2 > T_A > T_1$ および $T_1 > T_A$ の場合で異なるようである。 $T_A > T_2$ の場合 (図1.11(a)の $T_A = 723$ K, (b)の $T_A = 773$, 798 K の場合) f 対 t 曲線は,比 較的大きな f 値まで上昇したのち急激にその上昇を停止し、その後ほぼ水平に なる。 $T_2 > T_A > T_1$ の場合(図1.11(a)の $T_A = 623$ K, (b)の $T_A = 673$ K の 場合)曲線の上昇はゆるやかであるが、時効の比較的後期まで上昇は続くよう である。図1.12の $T_A \ge 623$ K ($\sim T_1$)の場合のf 対 t 曲線を見ると、 T_A の 上昇とともに、f が小さい場合では曲線は短時間側に移るがf が大きくなると逆 に長時間側に移行し曲線は交さする。 $T_1 > T_A$ の場合(図1.11(a), (b)の T_A = 523 K, 図1.12の $T_A \le 573$ K の場合)、曲線は比較的大きなf 値までか



図1.11 セルの体積分率(f)と時効時間(t)の関係
 (a) (Cu-0.9wt%Be合金)(b) (Cu-1.4wt%Be合金)



図1.12 セルの体積分率(f)と時効時間(t)の関係 (Cu-2.1wt%Be合金)

なり急激に上昇し、しかもその上昇は図1.12に見られるように $f \simeq 100\%$ までつづく。なおこの T_A 範囲では T_A が上昇しても曲線は短時間側に移行するだけである。

1.3.5 セルの数と時効温度の関係

図1.13は、2.1 wt % Be 合金における NをT_A に対してプロットしたもので ある。NとT_A との関係は、RとT_A、fとT_A との関係における場合と同じく、 $T_A > T_1$ の場合と $T_A < T_1$ の場合で異なる。(2.1 wt % Be 合金のT₂ 温度は、 本実験のT_A範囲ではえられない。)T_A > T₁の場合、773 Kから723 KにT_A が減少するとNは増加するが、さらにT_Aが減少してもNは大体一定である。 これに似たNとT_Aとの関係がPb-Sn合金において報告されている。しかし本合 金の場合、T_Aがもっと減少してT₁以下になるとNは急激に増加する。T_A < T₁ でのNは、T_A > T₁でのNの数倍またはそれ以上となる。



図1.13 セルの数(N)と時効温度(T_A)の関係 (f=0.5%, Cu-2.1wt%Be合金) -24-

1.4 考 察

1.4.1 不連続析出と連続析出の析出順序

本実験における硬度測定法から考えて図1.2ならびに図1.3における粒 界硬度および粒内硬度の上昇開始はそれぞれ不連続析出および連続析出の開始 によるものである。従って図1.4~1.6に示された t_1 (粒界硬度上昇開始時 間)および t_2 (粒内硬度上昇開始時間)と T_A との関係から, $T_A > T_1$ の場合 は不連続析出が先に起こり, $T_A < T_1$ の場合は連続析出が先に起こることが判 明した。

ところで t_2 対 T_A 曲線は温度 T_1 , T_2 を境にして3つの曲線に分離した。 このことは, T_1 および T_2 を境にして性質の異なった3種の連続析出物が生成 することを示唆する。表1.2に示された T_1 および T_2 をCu – Be 合金系 Cu 側 平衡状態図⁶⁰にプロットすると図1.14のようになる。 T_1 および T_2 曲線はほぼ 平行で,しかもそれら温度は Be 濃度の増加とともに高温側へ移行する。又同図 中には,硬度測定と電子顕微鏡的観察によって求められた G.P. zone(\bigstar) お よびr'中間相(\bullet)の復元温度⁶⁰ ⁶⁰ ならびに電子顕微鏡的観察からえられたG.P. zoneの溶解度温度⁶³(\blacksquare)が示されている。これら黒印の温度と T_1 , T_2 温度を 比べると, T_1 はG.P. zoneの復元温度ならびにG.P. zoneの溶解度温度に近 接しているし, T_2 の外挿温度はr'相の復元温度にほぼ一致している。これら より T_1 はG.P. zone 生成の上限温度, T_2 はr'相析出の上限温度と考えられ る。従って, $T_A < T_1$ ではG.P. zone が, $T_1 < T_A < T_2$ ではr'中間相が, $T_2 < T_A$ ではr平衡相が,過飽和 α 固溶体から析出するものと考えられる。 しかしこれらが析出するのは,連続析出の時効の初期段階においてであり, T_A < T_1 の場合は不連続析出セルの成長段階においてではない。

T_A < T₁の場合,連続析出はセル成長に先立って起こる。図1.2(b)および
 図1.3(e)を見るに,荷重1kgの硬化曲線は2段硬化現象を示す。その第1段

-25-



図1.14 Cu 側Cu - Be 系平衡状態図にプロットした T_1 および T_2 ●:r'相の復元温度⁽⁴⁰⁾⁽⁴⁴⁾ ▲:G.P.zoneの復元温度⁽⁴⁰⁾⁽⁴⁴⁾ ■:G.P.zoneの溶解度温度⁽⁴³⁾

はG.P. zone によって, 第2段は r'相の析出によるものとされている⁽³⁾⁽⁴⁾最近 G.P. zone 生成と r' 相析出の間の時効において, 透過電子線回折像の ストリ ーク上に極大点をもつ時効段階があり, それをG.P.II zon⁶⁰, 規則相⁵⁰, r" 相⁶⁰ の生成段階としている。本実験の島状組織と電子顕微鏡的観察による研究報告 との関連については判らないが, 定量金属組織学的測定のためのセル成長の観 察は, 例えば 2.1 wt % Be 合金で $T_A = 523$ Kの場合,およそ t = 5 h 以後であり この t では 2 段目の硬化がかなり進行しているのでセル成長段階での粒内は r'相の析出段階ということになる。

1.4.2 不連続析出の析出速度

析出速度を表わす式として Johnson-Mehl の式⁵⁷:

 $f = 1 - \exp\left(-b t^n\right)$

(1.1)

がある。ここでfは析出分率,b,nは常数である。式(1.1)を変形して両辺の対数をとると式(1.2)になる。

$$\log \log \left(\frac{1}{1-f} \right) = n \log t + \log \left(\frac{b}{2.3} \right)$$
 (1.2)

図1.12の結果を用いて loglog $\{1/(1-f)\}$ 対 log tの関係を示すと図1. 15となる。いずれの T_A の場合も log log $\{1/(1-f)\}$ と log tの間 にほぼ直 線関係がある。各直線の勾配からn値を求めると $T_A \ge 623$ Kの場合で約2.2 $T_A \le 573$ Kの場合で約1.4となった。 $T_A \le 573$ Kでの測定点はかなり時効の 後期まで n \simeq 1.4の直線に乗るが $T_A \ge 623$ Kの測定点はfが大きくなる比較 的時効後期で n \simeq 2.2の直線からずれる。このずれはじめるt は図1.10 に おいて,Gが小さくなりはじめるtにほぼ対応していることから,n \simeq 2.2 の直線からのずれはGの減少のためと考えられる。



図1.15 $\log \log \{1/(1-f)\} \ge \log t$ の関係(Cu-2.1wt%Be合金)

-27--

さて、Cahm によると、n値はセルの核生成位置によって異なり、

$$0.1 < \frac{G t_{0.5}}{1.67D} < 0.5$$

の場合,式(1.1)は次のように表わされるとした。ここで $t_{0.5}$ はf = 0.5なる時間, Dは平均結晶粒径である。結晶粒界面核生成の際はn = 1となり

 $f = 1 - e x p (-2SGt) \qquad (1.4)$

結晶粒の稜に核生成する場合は, n = 2となり

$$f = 1 - \exp(-\pi L G^2 t^2) \qquad (1.5)$$

ここでSは単位体積中の粒界面の面積,S = 3.35/d,Lは単位体積中の 粒界稜の長さ, $L = 8.5/d^2$,dは結晶粒を14面体とした際の向い合った正 方形の面間距離で $d \simeq 1.67D$ になる。

 $T_A \ge 623$ Kの場合, n値が2に近いことから式(1.1)中のbと式(1.5)中のπLG²が等しいとすると $G = (b/\pi L)^{1/2}$ となり,図1.15の直線からえられるbを用いてGが計算出来る。このようにして計算されたGと実測値の比較およびGt_{0.5}/(1.67D)の値が表1.3に示される。なおt_{0.5} は図1. 15の直線を外挿してえた。表1.3からわかるように,Gt_{0.5}/(1.67D)が式(1.3)の条件を満足し,bから計算したGは実測値とほぼ一致する。したがって $T_A \ge 623$ Kでの不連続析出の析出速度に式(1.5)が適用出来るよう

表1.3 式(1.3)の検討ならびにGの計算値と実測値の比較(T₂ > T_A > T₁, Cu - 2.1 wt % Be 合金)

Т <u>а</u>	Gt ₀₅ /(1.67D)	Calculated G	Observed G
(К)		(m/s)	(m/s)
773	0.23	$4.3 \times 10^{-7} 2.4 \times 10^{-7} 8.6 \times 10^{-8} 1.6 \times 10^{-8} $	4.71×10 ⁻⁷
723	0.22		2.40×10 ⁻⁷
673	0.20		8.25×10 ⁻⁸
623	0.17		1.44×10 ⁻⁸

であるから、 $T_A \ge 623$ K(すなわち $T_2 > T_A > T_1$)の場合の不連続析出は 粒界稜に核生成すると考えられる。

さて図1.13を見るに $T_A > T_1$ の場合のNは, $T_A = 773$ Kの場合を除いて ほぼ同じ値である。このことは粒界稜のほぼすべてがセル核で満されている ことを意味するだろう。 $T_A < T_1$ の場合のNはその粒界稜核牛成の場合よ り,数倍またはそれ以上大である。よってTA < T1の場合のセルの核生成位置 は、粒界稜以外の例えば粒界面の可能性がある。しかもn値は2よりかなり小 さい1.4となる。ところで核生成位置が時効の極く初期に飽和していると考え られるので、セルが成長すると隣のセルと衝突しみかけのセルの数は減少する だろう。本実験でえたNは,f = 0.5%の際のセルの数であり核の数を表わして いるわけでない。したがって n 値の定量的取扱いは困難であるが,図1.13の 結果とn値が2より1に近いことから、セルは粒界稜に加うるに粒界面にも核 生成するものと考えられる。写真1.1(a)と1.2(b)を見るに上記の核生成位 置の違いを肯定していると思われる。本章の考察のはじめ(1.4.1)にて記 述したように $T_A < T_1$ の場合,粒内の硬化ののちにセルが現われる。透過電子 顕微鏡的観察によると、セル発生時の粒内にはG.P.zone または r' 相 が 生成している。 G.P. zone およびそれに続いて生じる r'相は非常に 微細で母格 子と整合なため、それらの生成に伴って粒内に大きな弾性歪が生じる。 ところで粒界面は粒界稜に比べるとセルの核生成のために大きなエネルギーを 要する位置とされている。しかし粒内の歪エネルギーがセルの核生成のための 駆動力に寄与すると考えられるので、駆動力が増加し起こりにくい粒界面核生 成が可能になったものと思われる。

なお 0.9 および 1.4 wt % Be 合金でえられた $T_A > T_2$ の場合における 不連続 析出の析出速度について Cahn 式の適用性の有無を検討してみた。えられた n値, $G t_{05} / (1.67 D)$ の値ならびに $G = (b/\pi L)^{\frac{1}{2}}$ から計算された G と実測

-29-
値が表1.4にまとめて示してある。表1.4からわかるように 0.9 wt % Be合 金の場合 $G_{f_{05}}$ (1.67D)が式(1.3)の条件を満足しない。又1.4 wt % Be合 金の場合は式(1.3)の条件を満足しているが,Gの計算値と実測値の一致 は表1.3の場合ほど良くない。これら結果は,T_Aが高くなると又は Be 濃 度が減少すると、すなわち過飽和度が小さくなると不連続析出の析出速度に式 (1.5)が適用出来なくなることを意味する。式(1.5)は粒界稜の全てが セル核で満されていると仮定して導かれたものである。しかじ過飽和度が小さ い場合、その仮定が満されず、実際にセル核で満されている粒界稜の長さは式 (1.5)中のLより小さくなるため計算G値と実測値が一致しなかったものと 考えられる。

表1.4 *T*_A > *T*₂ の場合の*n* 値,式(1.3)の検討,および*G*の計算値と実測値の比較

Alloy	T _A (K)	n	Gt _{0.5} /(1.67D)	Calculated G (m/s)	Observed G (m/s)
0.9wt%Be	723	2.1	0.61	1.3×10 ⁻⁸	6.58×10 ⁻⁸
1.4wt%Be	798 773	2.0 2.2	0.44 0.28	3.0×10^{-6} 4.9×10^{-6}	7.67×10 ⁻⁶ 8.33×10 ⁻⁶

1.4.3 セル成長に対する連続析出の影響

セル成長理論^{$U_8 \sim Q_1}}によると<math>T_A$ 一定なる時,GおよびIはtに依存せず一定と されている。ところが本実験の $T_2 > T_A > T_1$ の場合,セル成長の初期ではtに関係なくGは一定であるが,時効が進むにつれてGは減少,Iは増大という G,Iのt依存性をえた。</sup>

さて $T_2 > T_A > T_1$ の場合は、組織観察、硬度測定により示されたように、 まず粒界に不連続析出が起こり、時効が進むとセルの粒内への進行中にまだセ ルが進行していない粒内に連続析出物が生じる。この析出物は、1.4.1で述 べられたように r'中間相と考えられる。Wilkes 6¹⁸³は, 2wt % Be 合金で 593 K以上の温度での時効の際,板状 r'相が過飽和固溶体から直接生じると報告し ている。またKreye¹¹⁷は 2wt % Be 合金について 743K にて 1.7 h の時効で, Yamamo to 6¹⁸⁹は 2.0 1 wt % Be 合金について 723K にて 15 h の時効で大きく成 長した板状 r'相を報告している。この r'相の析出によって tに伴うG, lの変 化が現われたと考えられる。不連続析出の駆動力という観点から定性的考察を 進めてみる。G, l はそれぞれ

$$G \propto M \left| \Delta F \right|^{(20)} \tag{1.6}$$

$$l \propto 1 / \left| \Delta F \right|^{(10)(19)} \tag{1.7}$$

と表わされる。ここでMは粒界の易動度、4Fは析出に伴う化学的自由エネル ギー変化で固溶体の過飽和度に依存する量である。r'相の組成はCuBe と考え られているから^{MT~(M) MM} r'析出物の量が増加すると粒内の生地の 過飽和度 が減少 するはずである。またKreye^Nはr'析出粒子が発達して大きくなるとMが 減少す るとしている。r'析出物の量ならびに大きさはtに依存するので、M, |4F| がtとともに減少する。そのためG, lのt依存性が現われたものと考えられ る。ところで図1.8~1.10でGが減少しはじめるtと図1.4~1.6 に示される各合金のt₂(すなわち連続析出開始時間)は一致せずt₂が小であ る。一般に連続析出物の析出速度ならびにその成長速度はT_Aが小なる程小さい と考えられる。しかもT₂ > T_A > T₁の連続析出物はr'相で準安定相なので r'析出粒子の小さい段階, すなわち連続析出の初期段階では, Mおよび4Fの 変化は小さく無視出来るだろう。

 $T_A < T_1$ の場合,連続析出が不連続析出より先に起こる。1.4.1で述べら れたようにセル成長段階での粒内はr'相の析出段階である。しかし図1.8~ 1.10で示されたようにGはtに関係なくほぼ一定である。図1.8~1.10では、セル同志の衝突のないセル成長の初期段階のRしか測定出来なかったが。

-31-

図1.15の結果からセル成長のかなり後期でもGのtに伴う変化はない模様で ある。その上tに伴うlの目立った変化も観察されなかった。したがって T_A $< T_1$ でのr'相の析出はセル成長に対して影響を及ぼさないものと考えられる。 G.P.zoneに続いて生じるr'相は非常に微細であり、セル先進界面でのr'相 の溶解は比較的容易であろう。

つぎに 0.9 および 1.4 wt % Be 合金でえられた $T_A > T_2$ の場合は, $T_2 > T_A > T_1$ の場合と同じく,先ず不連続析出が起こり,セルの粒内への進行中にまだ セルが進行していない粒内に連続析出物が生じる。この析出物は 1.4.1 で 述べられたように τ 平衡相と考えられる。図 1.8(a)および図 1.9(a) に示さ れたように G は t に依存せず一定であった。これは,図 1.4又は図 1.5の t_2 (連続析出開始時間)がかなり大であり,図 1.8(a)又は図 1.9(a)に示され ている t ではまだ連続析出が起こっていないためである。図 1.11(a)の $T_A = 723$ K, (b)の $T_A = 798$ K の場合の f 対 t 曲線は,比較的大きな f 値まで上昇 後急激に上昇を停止する。この上昇の停止は連続析出によるものと考えられる。 しかも f 対 t 曲線の上昇停止は G の大巾な減少に対応すると考えられるので, 粒内の τ 相の析出のため G は大巾に減少するものと考えられる。写真 1.3 (e) に見られたように連続析出物はセル界面の移動を阻げる。また T_A が高いため に連続析出に伴う粒内生地の過飽和度の減少は比較的早く終了するであろう。 これらのために G が大巾に減少するものと考えられる。

なお, $T_2 > T_A > T_1$ の場合で観察された t に伴うlの増大現象が $T_A > T_2$ の場合も期待されるはずである。だが連続析出が起こるとセル先進界面の移動 速度が非常に小さくなることとセル先進界面近傍での層状配列の規則性が悪く なることのため,lのt依存性は判明しなかった。

連続析出物を包含しながらセルが成長する現象について詳しくは調べなかった。この現象は,連続析出の初期段階でのGがかなり大きいということ,連続

-32-

析出物が平衡相でありしかもその寸法が大であるということ、に関係あるので あろう。

1.4.4 時効時間に無関係に一定であるセル成長速度と時効温度の関係

図1.10から種々の T_A におけるtに無関係で一定であるGがえられ,そ れらを T_A の逆数に対してプロットすると図1.16になる。 $T_A > T_1$ での測定点 は粒内にまだ連続析出が生じてない段階でのGとみなされ, $T_A < T_1$ での測定 点は微細なr'相が粒内に生じたのちのGである。図を見るに $T_A \leq 723$ Kの場 合の測定が大体1本の直線に乗るようである。従ってセル成長に先立って生じ る微細なr'相のGに対する影響は無視出来る程小さいと考えられる。このこと は前述の考察を肯定するものである。



図1.16 一定セル成長速度と時効温度の逆数(T_A⁻¹)の関係 (Cu-2.1wt % Be合金)

1.5 結 論

本章においては, Cu – Be 2元合金における不連続析出と連続析出の析出順 序ならびに不連続析出に対する連続析出の影響について検討した。えられた結 果は次のようである。

(1) 不連続析出開始時間対時効温度 (T_A) 曲線は簡単な C 曲線をなすが,連 続析出開始時間対 T_A 曲線は 2 つの温度, T_1 および T_2 $(T_1 < T_2)$,を境にして 3 つの曲線に分かれる。ここに 0.9 および 1.4 wt % Be 合金の T_1 , T_2 は,約545, 685 K および約 600, 725 K であった。 2.1 wt % Be 合金の場合の T_1 は約 623 K であった。

(2) 不連続析出と連続析出の析出順序は, $T_A > T_1$ の場合と $T_A < T_1$ の場合 で異なった。 $T_A > T_1$ の場合,先ず不連続析出が起こりついでセルの進行し ていない粒内に連続析出が起こる。 $T_A < T_1$ では逆に連続析出が先に起こる。 (3) セル成長挙動は次の3つ T_A の場合で異なった。

(j) $T_A < T_1$ の場合,時効時間(t)に伴うセル成長速度(G),セル内層状析 出物の層間隔(l)の目立った変化は観察されなかった。セル成長に先立って 起こる微細な r'相の析出はセル成長に影響を及ぼさないと考えられる。

(ii) $T_1 < T_A < T_2$ の場合, tに関係なく一定速度のセル成長ののちtとと もにGは減少し, lは増大する。これは粒内に生じる板状 r'相がセル 成長に 対して影響を及ぼすためと考えられる。

(iii) $T_A > T_2$ の場合, tに関係なく一定速度のセル成長ののちGは急に小 さくなりセル成長は停止するようである。これは粒内に生じるr相がセル成長 に対して影響を及ぼすためと考えられる。

(4) 不連続析出セルの体積分率(f)は Johnson-Mehl の式:

 $f = 1 - \exp(-bt^{n})$ (ここでb, nは常数)で表わすことが出来てGが tに関係なく一定である時, n値は $T_{A} > T_{1}$ の場合 2.2, $T_{A} < T_{1}$ の場合 1.4に

-34-

なった。

(5) Cu - 2.1 wt % Be 合金の $T_A > T_1$ の場合の不連続析出速度は Cahn の粒界稜 核生成の速度式でほぼ表せうることから、セルの核生成位置は粒界稜と考えられ る。

(6) 単位体積中のセルの数 (N) は $T_A > T_1$ の場合より $T_A < T_1$ の場合の方が数倍又はそれ以上大きい。

(7) $T_A < T_1 \ con n$, Nが $T_A > T_1$ の場合のそれらと異なるのは, $T_A < T_1$ で は不連続析出より先に粒内に生じる G.P. zone および微細な r' 相の生成に伴 って弾性歪が生じ, それがセルの核生成に影響を及ぼすためと考えられる。

第2章 Cu-Be 2元合金におけるセル成長について

2.1 緒 言

不連続析出現象は数多くの合金系で見い出されており⁽⁶⁾⁽⁶⁾その内いくつかの 合金系^{(2)~10}で不連続析出のセル成長機構が検討されて来た。

ところで Cu – Be 2 元系合金については、セル成長に関する基本的なパラメ -ター^{(1)の~00} であるセル成長速度、セル内層状析出物の層間隔、不連続析出に伴う過 飽和固溶体の分解の度合、等についての報告は見当らない。また不連続析出の 活性化エネルギーにしても不連続析出量から評価されたもの⁽⁹⁾⁶⁰⁶⁰しか報告され ていない。

前章においては、不連続析出に対する連続析出の影響について検討した。

本章では, セル成長に対して連続析出の影響がないと見なされるセル成長段 階でのセル成長の速度論的パラメーターを定量金属組織学的方法で求め,本系 合金のセル成長機構を検討する。合わせて不連続析出に伴う自由エネルギー変 化について若干の考察を試みる。

なお、本系合金の不連続析出セルは、安定析出物(r)と depleted matrix (α)の層状配列したものから成っている。

2.2 実験方法

用いた合金は前章のものとまったく同じである。以後の記述では, Be 濃度 を原子分率で表わす場合が多いため,合金の組成を重量%と原子%で対比させ て表1.5に再掲する。

溶体化処理ならびに時効処理の方法は,前章と同じである。Ar 気流中1073 Kにて1hの溶体化焼鈍ののち氷水中に焼入れ,その後所定の温度に保った恒

表1.5 合金の組成

Alloy	Be(wt%)	Be(at%)
0.9%Be 1.4%Be 2.1%Be	0.93 1.44	6.2 9.3

温浴中で時効せしめた。時効温度(T_A)は473~823Kである。

.所定の時効処理ののち,光学顕微鏡組織観察ならびにカーボン2段レプリカ の電子顕微鏡組織観察を行ない,セル成長速度(G),セル内層状析出物の層間 隔(l)およびセル内r相の体積分率(f')を測定した。Gはセル半径対時効時 間曲線の勾配から求めた。セル半径の測定方法は前章の場合と同じである。 l は,主にレプリカの電子顕微鏡写真からTurnbullおよびTreaftis⁶⁰の方法によ って求めた。すなわち,平行性の良いラメラーの方向に対して垂直な長さをラ メラー数で割ったみかけの層間隔(la)を約50個測定し, la と na (セルの総 数)の間でもっともよい直線関係を外挿して la 軸と交わる値を l とした。 f' はさらに高倍率に引伸ばした電子顕微鏡写真を用い点算法によって求めた。 l および f'の測定精度はそれぞれ± 10 および±5%以内であった。

その他, αおよび r 相の格子定数をえるためディフラクトメーターを用いて X線回折も行なった。X線回折に用いた試料は200meshのふるいを通した粉 末であり,それを石英管に真空封入して熱処理した。なおX線回折装置の幾何 学的誤差は Si 粉末を用いて補正した。対陰極にはCuを用いNiフィルターを使 用した。

2.3 実験結果

2.3.1 顕微鏡組織観察

前章で述べたように本系合金の析出は、不連続析出と連続析出によって進行 する。その代表例として、1.4 wt % Be 合金で $T_A = 813 \text{ K}$ の場合の組織を写真 1.4 (a)に示す。ところが T_{A} が高くなると、たとえばこの合金で $T_{A} = 823$ K の場合(写真1.4(b)),連続析出物しか出現しない。写真1.4(b)は48h時 効した場合の組織であるが,このTAでさらに長時間(112h)の時効ののち にても不連続析出セルの出現は認められなかった。したがって 1.4 wt % Be 合 金の $T_{A} = 823 \text{K}$ での析出は、連続析出によって進行すると考えられ、 $T_{A} =$ 813と823Kの間にセル出現の上限温度があると考えられる。 同様な組織観 察の結果から 0.9 wt % Be 合金のセル出現の上限温度と Be 濃度の関係を Cu -Be 合金系 Cu 側平衡状態図 にプロットすると図1.17 に〇印で示したように なる。ここで斜線は Böhm によって報告された Cu - Be 合金における不連続析 出の起こりうる上限温度である。溶解度曲線を表わす実線と〇印をつなぐ点線 の間の温度で時効した場合は連続析出のみが起こり、点線以下の温度での場合 は不連続析出と連続析出が起こる。なお 2.1 wt % Be 合金では, すべての時効温 度において不連続析出セルが観察されて連続析出物だけが出現するTAはなかっ た。合金の固溶限温度をTLとした場合に,Böhmは、(0.8~0.9)TLをその 合金で不連続析出の起こりうる上限温度としたが、本実験における上限温度は



写真1.4 Cu-1.4 wt % Be 合金の顕微鏡組織
(a) 813K, 3.8 h時効(×200)
(b) 823K, 48 h時効(×400)

(0.95~0.97) T_L となった。このような Böhm の上限温度からのずれはCu - Sb^(M), Cu - In 合金においても認められている。



図1.17 Cu - Be 系状態図の一部と不連続析出が起こる上限温度

2.3.2 時効温度と層間隔の関係

 $l の逆数を T_A に対してプロットすると図 1.18 のようになる。各合金に お$ ける <math>1/lは T_A が上昇するに従い減少する。同じ T_A の場合では 1/l は Be 濃 度が増加すると増大する。図中矢印は 0.9 と 1.4 wt % Be 合金のおのおの の曲線 を高温へ外挿してそれらが横軸(1/l=0)と交わる温度を示す。 その温度 は各合金におけるラメラー形成のための上限温度と考えられる。この温度は図 1.17 に〇印で示した温度に大体一致している。



図1.18 層間隔の逆数 (l^{-1}) と時効温度 (T_A) の関係

2.3.3 時効温度とセル成長速度の関係

Gの対数を T_A の逆数に対してプロットすると図1.19のようになる。ここで 2.1 wt % Be 合金については,前章の図1.16で示したものと同じである。各合 金におけるGは T_A の上昇とともに増大し,0.9 wt % Be 合金では約700 Kにて, 1.4 wt % Be 合金においては約770 K にて最大となり T_A かさらに高くなると G は逆に減少する。さて比較的高温域でのGを除くと、各合金のG はおのおの直 線に乗るようである。各直線の勾配から0.9,1.4 および2.1 wt % Be 合金でそれ ぞれ95,105 および115 kJ/molの活性化エネルギー(Q_G)がえられる。こ の Q_G 値はKunze 6 および Guyらがそれぞれ1.45 および1.92 wt % Be 合金におい て不連続析出量から評価した不連続析出の活性化エネルギー,106および122 kJ/mol に近似している。



図1.19 セル成長速度 (G) と時効温度の逆数 (T_A^{-1}) の関係

2.3.4 時効温度とセル内 r 相の体積分率の関係

f'の測定結果を表1.6に示す。このf'を使って次式からセル内 α 相の平均 Be 濃度(X^{α})(原子分率)を求めた。

$$X^{a} = X_{0} + (X_{0} - X_{e}^{r}) \frac{V^{a}}{V^{r}} \cdot \frac{f^{r}}{1 - f^{r}} \qquad (1.8)$$

* X線回折によってえられた γ相の格子定数から γ相は平衡濃度に達していると考えた。

表1.6 セル内ア相の体積分率	(f ^T)とW値(式(1.9))	
-----------------	------------------------------	--

	0.9wt%Be		1.4w	t%Be	2.lwt%Be	
(K)	f	W	fð	W	f	W
473			0.131	0.80	0.201	0.81
523	0.081	0.84	0.126	0.79	0.194	0.80
573	0.078	0.87	0.121	0.79	0.195	0.81
623	0.074	0.93	0.118	0.83	0.181	0.80
673	0.066	1.01	0,104	0.81	0.173	0.79
723			0.094	0.97	0.159	0.89

ここで X_0 は過飽和 α 相における Be の最初の濃度(原子分率), X_e^r は r 相に おける平均 Be 濃度(原子分率) すなわち平衡状態図 における($\alpha + r$)/r 相 境界での Be 濃度(0.485), V^a および V^r はおのおの α およびr相のモル体 積でそれぞれ 6.9×10⁻⁶ m³/mol および 5.9×10⁻⁶ m³/mol とした。式(1.8) からえた X^a を T_A に対してプロットすると図 1.20 の点線のようになる。なお 実線は Cu 中 Be の溶解度曲線である。この図より各合金での X^a は, 固溶限温 度に比較的近い T_A の場合のみ, ほぼ平衡濃度(原子分率)(X_e^a)に 達してい るが, T_A が低い程また X_0 が大きい程, X_e^a からのずれが大きいことがわかる。 なお同図中 ● 印は X線回折によってえられた α 相の格子定数から求めた X^a で ある。試料は 2.1 wt % Be 合金, $T_A = 673$ K の場合である。その際 Tanimura e^{60} による格子定数対 Be 濃度の関係を利用した。格子定数から求めた X^a と点 算法によって求めた X^a はほぼ一致する。これら X^a を用いて次式による Wを求めた結果は表 1.6 のようである。

$$W = \frac{X_0 - X^a}{X_0 - X_e^a}$$
(1.9)

すなわちWは、平衡状態までの分解に対する不連続析出による実際の分解の割 合を表わす。Wの値は固溶限温度に比較的近いT_Aの場合を除くと0.79~0.87 となる。





2.4 考 察

セル成長が溶質原子の体積拡散によって律速される場合のGは,次のZener の式によって表わされる。

$$G = 2 \frac{X_0 - X_e^a}{X_0} \cdot \frac{D_v}{l}$$
 (1.10)

ここにDvは溶質原子の体積拡散係数である。Co - Ta⁶⁹およびTa - Cr⁶⁹合金の 場合におけるGは式(1.10)で表わされるとする報告がある。そこで本 系合 金についても先述Gの実測値と式(1.10)から計算されるGとを比較してみ た。その計算には、実測のlおよび拡散実験によるCu中 Be のDv⁶⁹⁶⁹を本実験 温度に外挿してえたDvを用いた。このようにして計算されたGと実測値との

-43-

比較が表1.7に示される。計算値は実測値より $10^2 \sim 10^7$ 倍小さくなる。その結果,本合金におけるGは式(1.10)で表わされないことが判明した。

セル成長がセル先進界面での溶質原子の粒界拡散によって律速される場合の Gに対して, Turnbullは次式⁽⁹⁾を与えている。

$$G = 2 \frac{X_0 - X_e^a}{X_0} \cdot \frac{\lambda D_b}{l^2}$$
 (1.11)

ここで A はセル先進界面の厚さ, Db は溶質原子の粒界拡散係数である。

Aaronson 6^{67} は、Pb - Sn 合金の不連続析出において式(1.11)から求めら れた D_b が拡散実験でえられた D_b と一致しないことから、式(1.11)の 濃度 項を修正して次式を与えた。

$$G = \frac{4 \lambda D_{b}}{l^2} \qquad (1.12)$$

Cahn[®]は、セル成長が先進界面での*D*b と先進界面の易動度の両方に依存するものと考え、また先進界面中の溶質濃度が定常値に達しているとして拡散式を立て、先進界面にそったある位置でのセル内α相の濃度とその位置での先進界

m.	0.9wt	:%Be	1.4wt	:%Be	2.lwt%Be	
(K)	Go	Gc*	G。	G _c *	Go	Gc*
473			4.86×10 ⁻¹²	2.3×10^{-17}	1.01×10 ⁻¹¹	4.3×10^{-17}
523	7.85×10 ⁻¹²	3.6×10 ⁻¹⁶	8.69×10 ⁻¹¹	1.5×10 ⁻¹⁵	2.78×10 ⁻¹⁰	2.8×10 ⁻¹⁵
573	6.39×10 ⁻¹¹	9.9×10 ⁻¹⁵	8.33×10 ⁻¹⁰	3.6×10 ⁻¹⁴	2.58×10 ⁻⁹	7.6×10 ⁻¹⁴
623	2.97×10 ⁻¹⁰	1.3×10 ⁻¹³	5.00×10 ⁻⁹	6.4×10 ⁻¹¹	1.44×10 ⁻⁸	1.3×10^{-12}
673	9.56×10 ⁻¹⁰	7.3×10 ⁻¹³	2.04×10 ⁻⁸	6.2×10 ⁻¹²	8.25×10 ⁻⁸	1.4×10 ⁻¹¹
723	6.58×10 ⁻¹⁰	1.8×10 ⁻¹²	5.14×10 ⁻⁸	3.2×10 ⁻¹¹	2.40×10 ⁻⁷	8.7×10 ⁻¹¹
773			8.33×10 ⁻⁸	5.6×10 ⁻¹¹	4.71×10 ⁻⁵	3.9×10 ⁻¹⁰

表1.7 式(1.10)から計算したGと実測値の比較

o:observed, c:calculated

* Reinbach ら⁶⁶の Dv を用いた。Fogel'sonら⁶⁶⁹のDv を用いるとさらに 10 ~ 10² 倍小さい値 となる。 面中の濃度の比(k)が一定であると仮定してその拡散式を解いた。Cahn 理論 におけるGは次式中に含まれており,

$$\alpha = \frac{k G l^2}{D_b \lambda} \qquad (1.13)$$

 α は式(1.9)のWとつぎの関係にある。

$$W = \frac{2}{\sqrt{\alpha}} \quad \tanh \frac{\sqrt{\alpha}}{2} \qquad (1.14)$$

本実験でえられた*G*,*l*および*W*の値を使って,式(1.11),(1.12) および(1.13)から計算してえた*D*_bをおのおの*D*_b^T,*D*_b^{MT}および*D*_b^Cとし, それらの対数を*T*_Aの逆数に対してプロットすると図1.21のようになる。 な お計算の際, $\lambda = 0.5$ nm とし,式(1.13)を用いる場合は*Tu ら[®]*の取扱いと 同様に*k* = 1とした。図1.21(a)の*D*_b^Gは*T*_Aが高い場合,また図1.21(c)の *D*_b^Cは表1.7*にW*>0.9である*T*_Aの場合,の測定点がアレニウスの関係からずれる が,図1.21(b)の*D*_b^{MT}はすべての測定点がアレニウスの関係によく適合する。 図中の各直線は次の式(1.15)~(1.17)で表わされる。

$$D_{b}^{T} = 6.6 \times 10^{-3} \text{ exp} \left(-\frac{130000}{RT} \right) \text{ m}^{2} \text{ s} \quad (1.15)$$
$$D_{b}^{MT} = 5.9 \times 10^{-4} \text{ exp} \left(-\frac{120000}{RT} \right) \text{ m}^{2} \text{ s} \quad (1.16)$$
$$D_{b}^{C} = 6.4 \times 10^{-4} \text{ exp} \left(-\frac{120000}{RT} \right) \text{ m}^{2} \text{ s} \quad (1.17)$$

ここでRは気体常数(J・(mol・K)⁻¹), Tは温度である。えられた D_b 値を 文献による値と比較するに拡散実験による Cu 中 Be の D_b 値は,著者の調査範 囲内で見当らなかった。そこで Austin 6⁶⁹がえた Cu 中 Au の D_b 値を表わす式,

$$D_{\rm b} = 9.3 \times 10^{-5} \, {\rm exp} \, \left(-\frac{105000 \pm 8400}{RT} \right) \, {\rm m^2/s} \, (1.18)$$

$$-45-$$

と比較する。この D_b を図1.21に書き加えると、同図中点線のようになる。 本実験でえられた D_b 値は式(1.18)によるそれらに大体近い位数である。

さて,式(1.11),(1.12)および(1.13)のいずれの式からえた D_b 値がより妥当なものであるかを検討するに, D_b を表わす式の指数項の前の定 数 D_0 と体積拡散の際の Zener range((0.1~10)×10⁻⁴ m²/s)を比較して, その D_b 値の妥当性を論じる場合がある。 しかし拡散実験による D_0 の全 てが 必らずしも Zener range に入っていない⁽¹⁾し,また現在のところ粒界拡散機構 について定説となるモデルはないようであるから,上記の比較が妥当かどうか いまのところ判らない。

図 1.21において,同じ T_A での D_b^T , D_b^{MT} および D_b^C 値を比べてみると, T_A が高い場合を除く D_b^C と D_b^{MT} 値はかなりよく一致し,また D_b^T 値もそれらの値に近いが, T_A が高い場合の D_b^T と D_b^{MT} の値にはかなりの相違があることがわかる。



```
図1.21 種々のセル成長理論式から計算した粒界拡散係数(D<sub>b</sub>)の
アレニウスプロット
(a) Turnbull式(式(1.11)), (b) 修正Turnbull式(式(1.12))
(c) Cahn式(式(1.13)), ----- Cu中AuのD<sub>b</sub><sup>(69)</sup>
```

 \times : 0.9 % Be , \bigtriangleup : 1.4 % Be , \bigcirc : 2.1 % Be

 T_A が高い場合の D_b^{Γ} 値は Cu 中 Au の D_b 値に比べて大であり、その差は T_A が高 い程また合金の Be 濃度が小さい程大きい。しかも、この温度領域での D_b^{Γ} 値は アレニウスの関係からずれる。一方同じ高温域での D_b^{MT} 値は、Cu 中 Au の D_b 値にかなり近接しており、その上アレニウスの関係によく適合する。なお、 D_b^{C} 値は T_A が高くなると Cu 中 Au の D_b 値からもアレニウスの関係からもずれる傾 向がある。これらの結果は、 T_A が高い場合、式(1.11)、(1.13)よりも 式(1.12)の方がより合理的な D_b 値を与えることを意味する。その他の T_A の場合、式(1.11)、(1.12)および(1.13)から求めたそれぞれの D_b 値に高温の場合程の差が認められず、Cu 中 Au の D_b 値の誤差⁶⁰を考慮すると、 いずれの値も大体妥当なものとみなしうる。したがって、修正 Turnbull 式 (式(1.12))から求めた D_b 値が T_A のもっとも広い範囲にわたって妥当なもの と考えられ、本合金のセル成長は、セル先進界面での Be の粒界拡散によって起 こると結論される。

図1.21において式(1.12)から求めた D_b^{MT} は, T_A か同じ値ならば Be 濃 度に関係なくほぼ近い値となっている。これは、図1.18および1.19で 見 たように同じ T_A においても*l*および*G*か Be 濃度に著しく相違するけれども、 *Gl*²は Be 濃度に依存しないでほぼ一定であることを意味する。なお、 D_b が溶 質濃度にあまり依存しないという実験結果は他の合金系の不連続析出において も報告されている。

つぎに,不連続析出に伴う自由エネルギー変化を評価してみる。過飽和 α 固溶体から平衡濃度の α と r 相に分解する際の化学的自由エネルギー変化($4F_c^{\circ}$) は次式で与えられる⁷²。

$$\Delta F_{\rm c}^{\circ} = -RT \left\{ X_{\rm o} \ln \frac{a_{\rm Be}^{\circ}}{a_{\rm Be}^{\circ}} + (1 - X_{\rm o}) \ln \frac{a_{\rm Cu}^{\circ}}{a_{\rm Cu}^{\circ}} \right\} \qquad (1.19)$$

-47-

ここで a_{Be}° , a_{Cu}° はおのおの過飽和 α 相中の Be と Cu の活量, a_{Be}° , a_{Cu}° はおの おの平衡濃度の α 相中 Be と Cu の活量である。Gavrilenko $6^{(7)}$ は, 1000~1135 K で Cu - Be α 相中の Be の活量を起電力法で測定した。彼らの起電力値を本 実験温度に外挿して Be の活量をえた。また Cu の活量は Gibbs-Duhem 式を図 式積分してえた。そのようにしてえられた活量を用いて式(1.19)から計算 された $4F_{c}^{\circ}$ の値が表 1.8 にまとめられている。ところで図 1.20 に示された 如く, セル内 α 相の Be 濃度は平衡値に達していない。それで $4F_{c}^{\circ}$ の内実際に 不連続析出に費やされた割合を P とすると不連続析出反応に伴う自由エネルギ -変化(4F)は, Cahn^{⁽²⁾}によってつぎのように与えられている。

$$\Delta F = P \Delta F_{c}^{\circ} + \Delta F \sigma \qquad (1.20)$$

ここで $\Delta F \sigma$ はセル内 α / r 相ラメラー形成に伴って増加した自由エネルギー変
化であり、 $\Delta F \sigma / (-\Delta F_{c}^{\circ}) = R$ とおかれて

$$\Delta F = (P - R) \ \Delta F_{c}^{o} \qquad (1.21)$$

となる。PおよびRはαとおのおの次の関係にある。

$$P = \frac{3}{\sqrt{\alpha}} \tanh\left(\frac{1}{2\sqrt{\alpha}} - \frac{1}{2}\operatorname{sech}^2 - \frac{1}{2\sqrt{\alpha}}\right) \qquad (1.22)$$
$$R = \frac{3}{\sqrt{\alpha}} \tanh\frac{\sqrt{\alpha}}{2} - \frac{3}{1+\cosh\sqrt{\alpha}} - \frac{\sqrt{\alpha} \sinh\sqrt{\alpha}}{(1+\cosh\sqrt{\alpha})^2} \qquad (1.23)$$

式(1.14)からえたα値を式(1.22)および(1.23)に代入して求めた PおよびRの値が表1.8にまとめられている。さらに,式(1.21)から4Fがえられその値も表1.8に載せてある。

 $Cahn は 4F \\ e G \\ e o 間に次の関係がある \\ e した。$

$$G = M (-\Delta F) \qquad (1.24)$$

Xo	Т _А (К)	$-\Delta F_c^{*}$ (kJ/mol)	Р	R	-∆F (kJ/mol)	δ (J/m ²)
0.062	523 573 623	2.56 2.08 1.54	0.97 0.98 0.99	0.098 0.067 0.026	2.23 1.90 1.48	6.14 3.75 1.44
0.093	473 523 573 623 673	6.54 6.03 5.13 4.18 2.88	0.95 0.95 0.95 0.96 0.96	0.15 0.16 0.16 0.12 0.13	5.23 4.77 4.06 3.54 2.39	5.88 5.94 6.49 4.24 3.81
0.134	473 523 573 623 673 723	12.42 11.31 9.96 8.23 6.31 4.32	0.96 0.95 0.96 0.95 0.95 0.95 0.99	0.13 0.15 0.13 0.15 0.16 0.056	10.31 9.04 8.27 6.58 4.98 4.03	5.32 5.95 5.35 5.32 4.52 1.35

表1.8 Cu-Be 合金の不連続析出のための熱力学的パラメーター

ここで*M*は先進界面の易動度である。そこで実測の*G*の対数を 4Fの対数に対してプロットしてみると図1.22のようになる。測定点が少ないからはっきりしたことは言えないが、*T*A一定の際、測定点は勾配が約2の直線に乗るようであり、*G*と 4Fの関係は式(1.24)とは異なって式(1.25)で表わされるようである。

 $G \propto (-\Delta F)^{\sim 2} \qquad (1.25)$

Shapiro $6^{(2)}$ は, Cu - In 合金において式(1.24)から求めた*M* は別に評価した Cu 合金の massive 変態や再結晶の際の*M* とかなり異なるとした。また Speich ⁽²⁾は, Fe - Zn 合金における*G* と *4F* の間には式(1.24)と異なる $G \propto (-4F)^3$ の関係があるとしている。最近 Frebel $6^{(2)}$ は Mg - Al 合金において式(1.25)と同じ関係式を見い出している。

さてα/rラメラー間の単位面積当りの界面エネルギーωは Cahn^{®®} によって 次式のように表わされる。

$$\alpha = -\frac{l R \Delta F_{\rm c}^{\circ}}{2 V} \qquad (1.26)$$



図1.22 セル成長速度(G)と不連続析出に費やされる自由エネルギー変化 (ΔF)の関係

ここでVは合金のモル体積である。式(1.26)から計算されたσ値が表1. 8に載せてある。えられたσ値は通常Cu合金において採用される粒界エネルギーの値,約0.4 J/m⁹⁴のおよそ3~15倍になった。これよりα/rラメラー間の界面の構造と結晶粒間のそれは異なるのかも知れない。しかしこれは現段階では推測である。このような不一致は多くの合金系で報告されているが,まだ未解決の課題である。Cahn⁹⁰はセル先進界面を平面と仮定したが,Sundquist⁷⁰は σの評価に際して先進界面の形状を考慮する必要があると仮定して新しいセル成長理論を提出した。Frebel 6^{73} は,Mg – Al 合金における先進界面の形状はSundquist のこのセル成長理論の概念にかなりよく合うとしている。本研究では先進界面の形状はわかっていないのでSundquist 理論の検討は出来ない。

2.5 結 論

本章においては, Cu – Be 2 元合金のセル成長に関する速度論的パラメータ ーを求め、セル成長機構を検討した。えられた結果は次のようである。

(1) 時効温度(T_A)の上昇とともに,層間隔(1)は増大するがセル成長速度(G) は増大ののち最大値を経て減少する。

(2) 同じ T_A の場合, Gおよび1/lは Be 濃度が増加すると増大するが, Gl^2 は Be 濃度に関係なくほぼ一定である。

(3) セル内α相のBe濃度は,T_Aが固溶限温度に近い場合を除くと平衡値に達しておらず,平衡状態までの分解に対する不連続析出による実際の分解の割合は0.79~0.87である。

(4) セル成長に関する Turnbull の式, H.I.Aaronson の修正 Turnbull 式およ び Cahn の式へ本実測値を代入してえた粒界拡散係数 (D_b)の内, 修正 Turnbull 式から求めた D_b 値が, もっとも広い時効温度範囲で妥当な値であった。したが って,本系合金におけるセル成長は Be の粒界拡散によって起こると結論される。 (5) T_A 一定の際, G は不連続析出反応に費やされる自由エネルギー変化の約2 乗に比例する。

(6) Cahn 理論から求めた $\alpha / r = \gamma = 1$ 間の界面エネルギーは通常 Cu 合金で 採用される粒界エネルギーの値 (~0.4 J/m²)の約3~15 倍になる。

第3章 Cu-2wt % Be-Co合金における不連続析出 セルの体積分率に及ぼすCo含有量の影響

3.1 緒 言

第1章および第2章においては, Cu – Be 2元合金の不連続析出のセル成長 挙動ならびにセル成長機構について調べてきた。

このセル成長が起こると合金の機械的性質が著しくそこなわれるため,実用 的には不連続析出の抑制が極めて重要である。不連続析出の抑制にはCoの添加 が有効であることが知られており、 市販の-Cu – Be 合金(ベリリウム銅)に は Co が添加されている。

しかしながら,不連続析出セルの体積分率が Co 添加量とどのような関係にある のかについて,定量的かつ系統的に調べた報告は見当らない。そこで本章にお いては,Be 含有量として高強度ベリリウム銅の Be 組成の範囲内にある 2 wt %を選び,それに種々の Co 量を添加した合金について不連続析出 セルの体積 分率と Co 含有量の関係を求めた。

なお,各種ベリリウム銅の中でもっとも多量使用されている高強度ベリリウ ム銅の標準組成を表1.9に示す。

	表 1	ι.	9	高強度ベリ	IJ) ウム銅の標準組成
--	-----	----	---	-------	----	------------

Be	1.80 ~ 2.05wt%
Со	0.18~0.30wt%
Cu	Bal.

3.2 実験方法

本実験に用いた試料は, Be 含有量を 2 wt % 一定として, Co を 0.0 5 , 0.1 0.2, 0.2 6, 0.4, 0.6, 1 wt % 含む 7 種の合金である。

これら合金は,高純度電解銅(99.995%),市販のCu - 4 wt %Be 母合金お よびCu - 3 wt %Co 母合金を母材とし,それらを石英管に真空封入して溶製し た。溶解は約1420Kにて30min行なった。その溶解の時間中,合金組成が 均一になるように石英管を激しく揺動させた。強制空冷してえた鋳塊は,石英 管に封入したまま1073Kにて50hの均質化焼鈍を施し,その後熱間ならび に冷間圧延によって約2mm厚の板にした。なお最終冷間圧延率は10%としそ の後1073Kにて20hの焼鈍を施した。試料の溶体化処理ならびに時効処理 の方法は第1章の2元合金の場合と同じである。ただし時効温度(T_A)は573 および723Kとした。

所定の時間時効した試料について不連続析出セルの体積分率(f)およびセル半径(R)を測定した。それら測定方法は第1章と同じである。

その他試料の平均結晶粒径(D)を切片法によって求めた。すなわち,試料を任意の方向に移動させ結晶粒界の数で移動長さを割った値をDとした。移動長さの 全長は90mmであった。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 Co含有量と不連続析出セルの体積分率の関係

合金のCo含有量対fの関係の代表例を図1.23に示す。図中の(a)は573
Kにて20hの時効を,(b)は723Kにて6minの時効を行った場合である。(a),
(b)いずれの場合も、Co含有量とfの関係は、fが0.2wt%近傍のCo含有量で

^{* 99.995%} Cu と99.99% Coを母材として高純度黒鉛坩堝を用いて高周波真空溶解 炉にて溶製した。



図1.23 不連続析出セルの体積分率(f)とCo含有量の関係

最低となる曲線で表わされる。これより,約0.2 wt %のCo 添加で不連続析出が 最も抑制されること,およびそれ以上の量の Co 添加では, Co 添加による不連 続析出抑制の効果が劣化することが確認される。なお,f が最低になる Co含 有量が表1.9中の Co 組成に合致するのは注目される。

3.3.2 Co含有量とセル半径ならびに結晶粒径の関係

不連続析出セルは結晶粒界に生じて粒内へ成長するものであるから, f はセ ル半径(R)および結晶粒径(D)に依存すると考えられる。そこで, Co 含有量に対し て R および D を プロットするとそれぞれ図 1.24 および図 1.25 がえられる。 図 1.24 中(a)は573Kにて1および20hの時効を, (b)は723K にて2およ び 6 min の時効を行った場合である。図 1.24 (a), (b)の4曲線における R はい ずれも約 0.3 wt %までのCo 含有量で減少し, それ以上の Co 含有量ではほとんど



図1.24 セル半径とCo含有量の関係

変化しない。しかるに図1.25のDはCo含有量の増加とともに双曲線的に減少し、定性的な過去の報告。と一致する。

以上の結果より,図1.23(a),(b)の低Co側におけるfの下降曲線は,図1. 24のRの減少に対応すると考えられる。しかるに高Co側におけるfの上昇曲 線は,図1.24の平行部に対応するので図1.25のDの減少が支配的であ ったものと考えられる。

つぎにCo含有量とRおよびDの関係について若干考察してみる。



図1.25 平均結晶粒径とCo含有量の関係

写真1.5は溶体化処理した合金の顕微鏡組織を示す。写真1.5中(a),(b), (c)および(d)はおのおの0.05,0.2,0.6および1wt%Co合金の場合である。 いずれの合金にも,溶体化処理によっても未固溶の黒い小さい粒子が認められ る。その粒子の量はCo含有量の増加とともに増大する。

さて、Cu - Be - Co 3 元 系合金の平衡状態図⁷⁷ の1073K(本実験の溶体化焼鈍温度)での等温断面図(図1.26(a))および0.25wt %Coでの垂直断面図(図1.26(b))から、1073KでしかもBe 組成が2wt %と一定の場合、Co組成が小である時はCu - Be αと BeCo相の2相が、Co 組成が増えて0.25wt%の時は α, BeCo と CuBe 相の3相が、又さらに Co 組成が大きい時もその 3相が共存するものと推測される。2wt %Be の場合の(α+BeCo)/(α+BeCo+CuBe)相境界での Co 組成についての詳細は判らないが、写真1.5で 認められ

-56-



写真1.5 焼入直後の試料の顕微鏡組織(×400) (a) 0.05%Co合金,(b) 0.2%Co合金 (c) 0.6%Co合金,(d) 1%Co合金



図1.26 Cu側 Cu - Be - Co 3元系平衡状態図⁽⁷⁷⁾

(a) 1073 Kでの等温断面図

(b) 0.25 wt %Coでの垂直断面図

る未固溶粒子は、Co含有量の小さい合金の場合 BeCo相、Co含有量の大きい 合金の場合 BeCo と CuBe 相であると考えざるをえない。

Dか Co 含有量の増加とともに減少するのは、この粒子の量の増加にも関係 ある^{rag}だろう。

Rは約0.3 wt % までのCo 含有量で減少する。このRの減少はセル成長速度 (G)の減少に対応するものと考えられる。さて第1章の式(1.6) に 示されたように G は固溶体の過飽和度と密接な関係があって,過飽和度が減 少するとG は減少する。図1.26 (c)によると Co 含有量の増加とともに Cu -Be 系のα相領域が狭くなる。これは、Co 含有量の増加とともに固溶体中のBe の過飽和度が減少することを意味し、したかってG が減少したものと考えられ る。G の減少には、さらに連続析出の影響によることも考えられる。その点に ついては次章にゆずることにする。

*R*が約0.3 wt %以上のCo含有量にほとんど依存しないという点については, Co含有量が大きい時,1073Kにてα, BeCoとCuBe相の3相が共存すると いう前述の推測と関係あると考えられる。

3.4 結 論

Cu - 2 wt % Be - Co 合金における不連続析出セルの体積分率 (f) と Co 含有量の関係は、 0.2 wt % 近傍の Co 含有量で f が最低となる曲線で表わされた。これより、 <math>Cu - 2 wt % Be 合金における不連続析出は約 0.2 wt % の量の Co 添 加で最も抑制されることおよびそれ以上の量の Co 添加では、 Co 添加による不 連続析出抑制効果は劣化することが判明した。

なお,低Co側のfの下降曲線はセル半径の減少に,また高Co側のfの上昇 曲線は結晶粒径の減少に対応することが判った。

第4章 Co を約0.2wt%含むCu-2wt%Be合金における不連続析出

4.1 緒 言

前章において, 0.2 wt % 近傍の Co の添加が Cu - 2 wt % Be 合金の不連続析 出の抑制にもっとも有効であることが判明した。

-そこで本章においては,約0.2 wt %のCo を含むCu - 2 wt %Be 合金におけ る不連続析出を調べることにする。

Co添加による Cu – Be 合金の不連続析出抑制の機構に関して次のようないくつ かの考えが提出されている。

Kunze ら¹⁷は,不連続析出が起こるには粒界に向って十分な Be の拡散が起こ らなければならないと考えて, Co を添加すると Be が Co の周囲を迂回して拡 散するとした"迂回拡散モデル"を考えている。

Thomas $G^{(II)}$ は、Co が Cu より原子半径が小さいことおよび Cu より 原子半径 の小さい Be を多く含む r'中間相の析出に伴って容積減少が起こることに 注目 して、Co を添加すると生地の格子定数が減少するため、r'相の形成が容易に なり不連続析出が抑制されるのであろうと推論している。

村上ら⁽¹³⁾⁽⁴⁾は、添加した Co が r[']相の核になる可能性があり、したがって r[']相の形成が促進されて不連続析出が抑制されるのであろうとしている。

また木村^{®9}は, Cu – Be 合金でr'相のない zone が粒界近傍に存在 すると仮定して,不連続析出に対する Co 添加の効果に試論を与えている。

以上のように Co 添加による不連続析出抑制の機構は明確になっていない。

ところで、Coを含むCu – Be 合金における不連続析出に関する研究は、主 に電気抵抗測定によるもの⁽¹¹⁾⁽¹³⁾⁽⁴⁾であり、顕微鏡的研究は少ない。不連続析出量あ

-59-

るいはセル成長速度に触れた研究報告⁶⁶はあるが,不連続析出の析出速度やセ ル成長速度に関するセル成長過程での系統的な研究やそれらと連続析出との関 連についての研究報告は見当らないようである。したがって, Cu – Be 合金の不連 続析出の析出速度やセル成長速度に Co の添加がどのように影響を及ぼすのか に関してまだ明らかになっていない。

本章では、Coを 0.1~0.267 wt %含む Cu - 2 wt % Be 合金における不連続析 出速度ならびにセル成長の挙動を詳しく調べ、それらと第1章および第2章で えられた2元合金の場合とを比較して、Cu - Be 合金における不連続析出に対 する Co 添加の影響を明らかにすることを目的とした。

なお, Coを含む Cu – Be 合金の時効析出過程は,基本的には2元合金の場合 と同じとされている。⁽³⁹⁾⁽³⁹⁾

4.2 実験方法

実験に用いた合金の組成を表1.10に示す。その内, 0.267%Co 合金を主 に用いた。 0.1 および 0.2%Co 合金は前章のものを用いた。

溶体化処理ならびに時効処理の方法は前章と同じである。ただし時効温度 (*T*_A)は473~823Kであった。

所定の時間時効した試料について,光学顕微鏡組織観察ならびにカーボン2 段レプリカの電子顕微鏡組織観察を行ない,不連続析出セルの体積分率(f),単

表1.10 合金の組成

Alloy	Be(wt%)	Co(wt%)
0.1%Co alloy 0.2%Co alloy 0.267%Co alloy*	2.0 2.0 2.04	0.1 0.21 0.267

* Commercial alloy

位体積中のセルの数(N), セル半径(R)およびセル内層状析出物の層間隔(1)を測定 した。これら定量金属組織学的測定の方法は,第1章および第2章におけるCu - Be 2元合金の場合と同じである。

その他,不連続析出と連続析出の関係等を知るため,微小硬度計を用いて粒 界硬度および粒内硬度を求めた。これら硬度の測定方法も第1章の場合と同じ である。

4.3 実験結果

4.3.1 顕微鏡組織観察

等温時効に伴う組織変化はいずれの合金においても大体同じであった。その 組織変化は T_A ≃ 623Kを境にしてそれより高温と低温の場合で異なった。

 $T_A \ge 623 K$ の場合の時効に伴う組織変化の一例を写真1.6に示す。時効の 初期段階(写真1.6(a))では,粒界に不連続析出が起こり,ついでこれが粒内 に成長する。その時粒内には第3章で述べた未固溶の粒子以外に析出物は認め られないようである。光学顕微鏡では不連続析出セルは黒く認められるだけで セル内析出物は識別出来ない。これは1が小さいためと考えられる。時効が進 むとセルがまだ進行していない粒内において,亜結晶粒界および析出粒子らし きものが認められる(写真1.6(b))。さらに時効が進むと粒内はほぼ均一に 分布した析出物でおおわれる。また T_A が特に高い場合($T_A \ge 773 K$)を除くと, セル先進界面近傍は腐食され難くなり,光学顕微鏡にても層状析出物が認めら れるようになる(写真1.6(c))。これより,1がセル成長とともに増大するこ とが判明する。時効に伴うこのような組織変化は,第1章のCu - Be 2元合金 の場合とほぼ同じである。しかし,セル成長に伴う1の増大は2元合金の場合 より著しいようである。なお T_A が特に高い場合は、セルと連続析出物との判 別が困難になるため時効に伴う1の変化は判明し難かった。

-61-



(b)

写真1.6

623 K以上で時効した場合の代表的な顕微鏡組織
(0.267%Co合金)
(a) 673 K,0.04h時効(×400)
(b) 673 K,0.1 h 時効(×400)
(c) 673 K,310h 時効(×400)

次に $T_A < 623$ Kの場合の時効に伴う組織変化の一例を写真1.7に示す。短時間の時効で粒内は島に似た組織を呈する(写真1.7(a))。 この組織はアン モニア水(50%)と過酸化水素水(3%)の腐食液で強く腐食しなければ認められない。 そのため粒界付近が浸食されて黒く認められるが,この時粒界には不連続析出 セルの出現はない。時効の進行とともに島の面積が増大し,島が粒内全域を占 めると粒内はリップル組織を呈する(写真1.7(b))。写真1.7(b)の粒界にそって黒 く認められるのは粒界に生じた不連続析出セルである。セルは層状析出物より 成っている(写真1.7(c))。このような組織変化も2元合金の場合に似てい る。ところが粒内へのセルの成長の様子は2元合金の場合とかなり異なる。2 元合金の場合,時効が進むとセルは試料全域を占めるようになるし,*1*におい ては時効に伴う目立った変化はなかった。しかし Coを含む合金の場合,セル成 長は極めて遅く,長時間の時効ののちにてもセルが占める領域は小さい(写真 1.7(b))。しかもセル先進界面近傍の*1*は,時効とともに著しく増加する(写 真1.7(d),(e))。

-62-



写真1.7 623 K以下で時効した場合の代表的な顕微鏡組織

- (a) 0.267%Co合金 573K, 0.2h時効 (×400)
- (b) 0.267%Co合金 573K, 1050h時効(×400)
- (c) 0.1%Co合金 523K, 27h時効 (×9500)
- (d) 0.2%Co合金 523K, 98h時効 (×4800)
- (e) 0.1% Co 合金 573 K , 2300 h 時効 (×2200)

4.3.2 硬度測定

0.267% Co合金においてえられた種々の T_A での硬度変化曲線の内その代表 例を図1.27に示す。 $T_A = 723$ Kの場合(図1.27(a)),先ず粒界硬度(×) が不連続析出セルの出現にほぼ対応して上昇をはじめる。一方粒内硬度(〇)は 粒界硬度に遅れて上昇する。 $T_A = 523 K$ の場合(図1.27(b)),粒内を島内 と島外に分けて硬度を測定した。島の硬度(①)と島外の硬度(①)にはかなり 差があるが,その差は2元合金の場合より小さい。図中一点鎖線は荷重1kgで 測定した際の粒内硬度の変化曲線である。この曲線は1段階で上昇し2段硬化 現象を示した2元合金の場合と異なる。この結果は村上らの報告と一致してい $a_0^{(13)(4)}$ 一方セルの出現が認められた(検鏡倍率×400)時効時間後での粒界硬度 を示すとそれは徐々に上昇するようである。この上昇は、セルの大きさが硬度 計の圧子の圧痕より小さいことに関係があると思われる。図中 t_1 および t_2 は



図1.27 0.267%Co合金における623Kより高温と低温での代表的な硬度変化曲線, (a) 723K, (b) 523K
 ×:粒界硬度, ○:粒内硬度
 ,①および⊙:粒内硬度(それぞれ島,島外およびリップル組成),
 -・-:粒内硬度(荷重1kg)

それぞれ粒界および粒内硬度の大体の上昇開始時間を示す。7種類の T_A での t_1 および t_2 を求めそれらを T_A に対してプロットすると図1.28のそれぞれ×お よび〇印になる。図1.28より、 $T_A \simeq 623$ Kを境にして高温では粒界が先に 硬化し、低温では粒内が先に硬化する。この結果はCu - 2.1%Be 2元 合金の 場合と同じである。



図1.28 粒界硬度および粒内硬度の上昇開始時間と時効温度(T_A)の関係
 (0.267%Co合金)
 t₁:粒界硬度上昇開始時間
 t₂:粒内硬度上昇開始時間

4.3.3 セルの体積分率と時効時間の関係

0.267%Co合金における各 T_A でのf対時効時間(t)の関係を図1.29 に示 す。これより、セルが粒内全域へ行きわたり難いこと、および T_A が低い場合ほ どtに伴うfの増加が小さいことが知られる。


図1.29 セルの体積分率(f)と時効時間(t)の関係(0.267%Co合金)

4.3.4 セルの数と時効温度の関係

0.267% Co合金におけるN対 T_A の関係を図1.30に示す。Nはf = 0.5%



図1.30 セルの数(N)と時効温度(T_A)の関係 (f = 0.5%, 0.267%Co合金)

の場合について求められた。 $N \ge T_A \ge 0$ 関係は $T_A \ge 623 \text{ K} \ge T_A \le 573 \text{ K}$ の 場合で異なる。 $T_A \ge 623 \text{ K}$ の場合, T_A の減少とともにNはわずかに増加する。 しかしさらに T_A が減少して 573 K以下になると、Nは急激に増加して, $T_A \le$ 573 K でのNは $T_A \ge 623 \text{ K}$ でのNの数倍以上となる。

4.3.5 セル半径と時効時間の関係

0.267%Co合金における各 T_A でのR対tの関係を図1.31に示す。いずれの T_A の場合でもRはtとともに増加する。そのR対tの関係は、時効初期のほぼ原点を通る直線部分とtとともに勾配が小さくなる部分より成っているようである。なお $T_A \leq 573$ Kの場合、いずれの T_A においてもRが小さかったので縦軸を $T_A \geq 623$ Kの場合より拡大して示した。 $T_A \leq 573$ Kの場合のR対t曲。線の勾配は、Rの比較的小さい時効段階から減少するようである。ここでは比較的時効初期の測定点と原点とを直線で結んでみた。このR対t曲線の勾配を



図1.31 セル半径(R)と時効時間(t)の関係(0.267%Co合金)

-67-

セル成長速度(G)とすると、セル成長の初期段階ではGはtに関係なくほぼ一定、 そののちGはtとともに減少することになる。

R対tの関係におけるCo含有量の影響を見るため、0.1、0.2%Co合金にお ける代表的な T_A でのR対tの関係を示すと図1.32および図1.33のように になる。比較のために0.267%Co合金におけるその関係を再掲し、また第1章 で示されたCu - 2.1%Be合金におけるその関係を点線で示した。 $T_A = 673$ K の場合(図1.32)、Coを含むいずれの合金の場合もtに伴うGの変化の様 子は、2元合金の場合に大体似ている。ただしtが大きい場合、Coを含む合金 のGは2元合金の場合よりかなり小さいようである。 $T_A = 573$ Kの場合(図 1.33)、Coを含む合金のtに伴うGの変化の様子は2元合金の場合とまっ たく異なる。2元合金におけるGは測定t内でtに依存せずほぼ一定であるが、 Coを含むいずれの合金においてもGはセル成長の比較的初期段階からtととも



図1.32 セル半径(R)と時効時間(t)の関係(673K時効)

-68-

に著しく減少する。例えば 0.267%Co 合金における t = 20 h でのGは,セル 成長の初期段階でのGの 1/20 以下であった。



図1.33 セル半径(R)と時効時間(t)の関係(573K時効)

4.3.6 セル成長の初期段階でのセル成長速度と時効温度の関係

各合金におけるセル成長の初期段階での $G \& T_A$ の逆数に対して プロットすると図1.34のようになる。同図中点線はCu - 2.1%Be合金の場合である。 0.267%Co合金における T_A の高い場合を除くと、各合金におけるGは T_A の上昇とともに増大する。同じ T_A の場合では、GはCo含有量の増加とともに減少する。ちなみに T_A の高い場合を除くと、0.267%Co合金のGはCu - 2.1%Be合金のGの1/4~1/3であった。比較的高温域の場合を除くと、各合金における測定点はおのおの直線に乗るようである。その直線の勾配はCo含有量の増加とともに緩やかになる傾向がある。直線の勾配から活性化エネルギー



図1.34 セル成長の初期段階でのセル成長速度(G)と時効温度(T_A)の 逆数の関係

 (Q_G) として, 0.267%Co合金の場合約110 kJ/mol がえられた。この Q_G は 第2章で求めたCu - 2.1%Be 合金における Q_G (約115 kJ/mol)に近い値で あるが, Entwisle ら¹⁶が報告したCu - 1.77%Be - 0.24%Co合金における Q_G (146 kJ/mol)よりかなり小さい。

4.3.7 層間隔と時効温度の関係

組織観察で判明したように、同一のセルであってもlはセル成長とともに増大する。そこでセル成長の比較的初期段階のセルからlを求めることにした。その際 $T_A \leq 573$ Kの場合には、さらにセル先進界面近傍を避けてもとの結晶粒界近傍の領域からlを求めるように心掛けた。そのようにしてえられたlの

の逆数を T_A に対してプロットすると図 1.35のようになる。同図中点線はCu 2.1% Be 合金の場合である。いずれの合金においても 1/lは T_A の上昇とともに 減少する。同じ T_A の場合では、1/lはCo含有量の増加とともに減少する。



図1.35 層間隔の逆数 (l^{-1}) と時効温度 (T_A) の関係

4.4 考 察

4.4.1 不連続析出速度に対する Co 添加の影響

析出速度を表わす式として Johnson-Mehl の式⁵⁷(式(1.2))がある。 図 1.29の結果を用いて log log { 1/(1-f) } 対 log t の関係を示すと図 1.

-71-

36のようになる。いずれの T_A の場合も、 $\log \log \{1/(1-f)\}$ と $\log t$ の間 にほぼ直線関係がある。なお各直線から測定点がずれはじめるtは図1.31に おいてGが小さくなりはじめるtに大体対応している。各直線の勾配からn値 を求めると、 $T_A \ge 623$ Kの場合で約2.2、 $T_A \le 573$ Kの場合で1.3になった。 これらn値はCu - 2.1%Be 合金の場合の値($T_A \ge 623$ Kで約2.2、 $T_A \le 573$ Kで約1.4)によく一致している。従って不連続析出速度にはCo添加の影響は ないものと考えられる。

図1.30に示された $N \ge T_A$ との関係が $T_A \simeq 623$ K を境にして異なるのも 2元合金の場合に類似している。

組織観察ならびに硬度測定より判明した不連続析出と連続析出の析出順序は $T_A \simeq 623 \text{ K}$ を境にして異なり、 $T_A \ge 623 \text{ K}$ の場合は不連続析出が先に起こり、 $T_A < 623 \text{ K}$ の場合は連続析出が先に起こる。この結果も2元合金の場合と同じ である。



図1.36 $\log \log \{ 1/(1-f) \} \ge \log t$ の関係(0.267%Co合金)

したがって第1章で考察したようにn, N値が $T_A \simeq 623$ Kを境にして異なるのは, $T_A \ge 623$ Kにてはセルが粒界稜に, $T_A < 623$ Kにてはセルは 粒界稜に加うるに粒界面にも核生成するためと考えられる。これよりセルの核生成位置に関して, Co 添加の影響はないと考えられる。

4.4.2 セル成長に対する Co 添加の影響

 $T_A \ge 623 \text{ K}$ の場合,セル成長の初期段階ではGはtに関係なく一定である が,時効が進むにつれてGは減少,lは増大というG,lのt依存性がえられ た。このようなG,lのt依存性は2元合金の場合と大略同じである。したが ってこのG,lのt依存性は2元合金の場合と同様,セルのまだ進行していな い粒内に連続析出が起こるためと考えられる。すなわちGおよびlは式 (1.6)および式(1.7)に示された様に4Fと密接な関係があるので,粒内 に連続析出物(板状r'相と考えられる)が生成すると粒内の生地の過飽和度が 減少し,|4F|が減少して,Gは減少,lは増大というG,lの変化が現われた ものと考えられる。しかし,そのG,lの変化が2元合金の場合より著しいこ とから,連続析出に伴う|4F|の変化は2元合金の場合より大きいようである。 したがって、Co添加によって連続析出が促進されるものと推測される。

 $T_A \leq 573$ Kの場合, Gはセル成長の比較的初期段階からtとともに大きく 減少し,しかも1はtとともに増大する。tに伴うこのG,1の変化も,tに 伴う |4F|の減少によるものであろう。 $T_A < 623$ Kの場合,セル成長に先立っ て連続析出が起こっている。この連続析出に伴って |4F|の減少が起こったも のと考えられる。ところで2元合金の場合もセル成長に先立って連続析出が起こっ ているが,G,1においてtに伴う変化は観察されなかった。このセル成長挙 動の違いの原因を解明するには、セル成長の駆動力である |4F|に対する Co 添加の影響,すなわち連続析出に対する Co 添加の影響を明確にする必要がある。

-73-

図1.27(b)における荷重1kgの硬化曲線は、2元合金の場合と異なり1段で 上昇しているようである。2元合金の場合は、G.P.zoneの生成による硬化 とr'相の析出による硬化か分離されて硬化は2段で起こる。この違いはCo添 加によってG.P.zoneの生成が抑制されるためと言われている。だがr'相の析 出に対するCo添加の影響の詳細は現在まだ判明していない。しかし、Co添加 によって,r'相の形成が容易になるとするThomas $ら^{(1)}$ やr'の形成が促進されるとす る村上 $ら^{(3)04}$ の推測と、Co含む合金でえられたセル成長挙動とは対応していると 考えられる。又Coを含む合金のr'相は2元合金の場合に比べ復元し難いとす る報告⁽²³⁾かある。これよりCo添加によってr'相が安定化すると考えられ、した かってCoを含む合金のセル先進界面でのr'相の溶解は2元合金の場合より困 難になると考えられる。

4.4.3 セル成長機構について

図1.34における $T_A \ge 623$ Kでの測定点は連続析出の影響がないと見なされるセル成長段階でのGであり, $T_A \le 573$ Kでの測定点は連続析出が起 こったのちのGである。比較的高温域での測定点を除くと、いずれの合金の測定点も大体直線に乗るようである。したがって $T_A \le 573$ Kにおけるセル成長の比較的初期段階では、セル成長に先立って起こる連続析出のセル成長に対する影響は、無視出来る程小さいものと考えられる。

Kunze ら^{⁷⁹は、Co 添加による不連続析出抑制の原因を "迂回拡散モデル" で 説明している。}

そこで,連続析出の影響がないと見なされるセル成長段階でのセル成長機構 を検討する。

第2章において, Cu – Be 2元合金のGは, Aaronson らの修正 Turnbull式 (式(1.12))で表わされることが判明した。本実測値のG, *l*を式(1.12)

-74-

に代入してえた D_b 値を T_A の逆数に対してプロットすると図1.37 のように なる。測定点は、Co含有量にほとんど関係なく大体1本の直線に乗るようであ る。その直線の勾配から活性化エネルギー値は約120kJ/mol となった。なお 同図中点線は同じく式(1.12)からえられた2元合金の D_b 値を表わす。図1. 37より、Coを含む合金の D_b 値ならびに活性化エネルギー値は2元合金の場 合の値によく一致することが判る。したがって、Coを含む合金のセル成長は2 元合金の場合と同じくBeの粒界拡散支配で起こると結論される。Entwisle c^{10} は、Cu - 1.77%Be - 0.24%Co合金におけるセル成長の際の活性化エネルギ ー値を146kJ/mol と評価した。彼らはGの T_A 依存性からこの値を評価した のであるが、この値は本研究でえた粒界拡散のための活性化エネルギー値とか



図1.37 修正Turnbull式(式(1.12))から計算された
粒界拡散係数(D_b)のアレニウスプロット

なり差がある。しかし, Entwisle らが*G*を求めた実験温度は2つだけであること, しかもその温度範囲が65Kと狭いこと,および彼らがえた*G*と連続析出との関係が明確でないことから, 彼らの評価にはかなり誤差が含まれていると考えられる。

4.4.4 Co 添加による不連続析出の抑制について

図1.37より、Coを含む合金のセル成長機構はCu – Be 2元合金の場合と 同じであると考えられるので、Kunzeらの"迂回拡散モデル"ではCo 添加に よる不連続析出の抑制を説明出来ない。

図1.37において D_b 値は同じ T_A ならば Co含有量に関係なくほぼ近い値と なっている。これは図1.34および1.35に見られたように同じ T_A において も $G_{,1}/l$ は Co含有量の増加とともに小さくなるか Gl^2 はCo含有量に 関係な く一定であることを意味する。これに似た結果が T_A 一定の際の Cu - Be 系 2元 合金におけるG, lおよび Gl^2 の Be 濃度依存性に見られた(第2章)。 今同 じ T_A の場合で, 0.267%Co合金におけるG, l値と Cu - Be 系 2元合金にお けるG, l値をおのおの比較すると, 0.267%Co合金のG, lのいずれも が約 1.7% Be 又はそれ以下の Be 濃度の2元合金の場合に相当するこ とが判 った。 Cu - Be - Co 3元系平衡状態図¹⁰における1073K(本実験の 溶体化 処理温度) での等温断面図によると, Cu - Be 系のα相領域は Co% ととも に狭くなる。また前章における写真1.5で示されたように溶体化処理した試 料に, Be Co 化合物と考えられる¹⁶⁰⁷⁸粒子が認められた。又この粒子の量は Co 含有量の増加とともに増大した。したがって Co含有量の多い合金程セル成長 に有効にはたらくBe 濃度が減少しているものと考えられ,そのためGおよび 1/lが Co含有量の増加とともに減少したものと思われる。

しかし、セル成長初期段階では 0.2 6 7 % Co 合金の G は Cu - 2.1 % Be 合金の 場合のせいぜい½~½ であるが、セル成長の後期段階でのそれは $\frac{1}{60}$ 以下にも

-76-

なる。しかもセル成長の後期段階での1は,2元合金の場合に比べ著しく大き いようである。したがって1およびGに及ぼす Co添加の影響は,連続析出の影響が ないと見なされるセル成長段階に対してよりも連続析出の影響があると見なさ れるセル成長段階に対する方がはるかに大きいことが判明した。

以上のセル成長の駆動力という観点から, Co 添加による Cu-Be 合金の不連続析出の抑制は, Co 添加によって連続析出が促進され連続析出物がより安定化するためであると考えられる。

4.5 結 論

本章においては、Coを 0.1, 0.2 および 0.2 6 7% 含む Cu - Be 合金におけ る不連続析出セルの体積分率(f),セルの数(N),セル半径(R)および層間隔(l)を求 め、それらを第1章および第2章の Cu - Be 2元合金の場合と比較して、Cu-Be 合金の不連続析出に対する Co 添加の影響を明らかにした。

(1) **f**から求めた不連続析出速度ならびにNと時効温度の関係は,2元合金の場合と同じである。したがってセルの核生成位置にはCo添加の影響はないものと考えられる。

(2) 時効時間(1)に関係なく一定速度でセルが成長したのち、セル成長速度(G) および1/1はtとともに著しく減少する。これは連続析出がセル成長に対して 顕著な影響を及ぼすためと考えられる。

(3) 連続析出の影響がないと見なされるセル成長段階でのGおよび1/1は, Co含有量の増加とともに減少するがG1²はCo含有量に関係なくほぼ一定である。

(4) Aaronson らの修正 Turnbull 式へ本実測値を代入してえた粒界拡散係数
(*D*_b)は2元合金の場合にえられた*D*_bに一致する。したがって,セル成長は2
元合金の場合と同じ Be の粒界拡散によって起こると考えられる。

-77-

(5)セル成長の駆動力という観点から, Co添加によるCu – Be合金の不連続析出の抑制は, Co添加によって連続析出の促進と連続析出物の安定化が起こるため と考えられる。

第5章 第 | 編のまとめ

本編で得られた結果を要約すると次のようになる。なおここでは,2元合金 と Co を含む合金の各々の結果を対比させてまとめてみた。

(1) 不連続析出に及ぼす連続析出の影響を明確にするため,先ず不連続析出と 連続析出の析出順序を明らかにした。その結果を表1.11にまとめて示す。低 温度範囲においてのみ,不連続析出に先立って連続析出が起こるが,それ以外 の温度範囲では不連続析出が先に起こる。

〒LII 个連続灯田と連続灯田の灯田唄

T _A range	0.9%Be	1.4%Be	2,1%Be	2%Be- 0.267%Co	Sequence of occurrence of dis-pptn and c-pptn
Low temp.					c-pptn — dis-pptn
Intermedi- ate temp.	545K	- 600K	623K+	623K	dis-pptn — c-pptn
High temp.	005X	- /2JK			dis-pptn → c-pptn
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	dis-ppt	h: disconti	nuous precipitation

dis-pptn: discontinuous precipitation c-pptn: continuous precipitation

(2) セル成長速度(G)とセル内層状析出物の層間隔(1)のセル成長に伴う変化を まとめると表1.12のようになる。なお,2元合金の中,高温,ならびにCo を含む合金の中温度範囲におけるセル成長の初期段階では,G,1の変化は観 察されなかった。表1.12に示されたG,1の変化は,セル成長に及ぼす連続 析出の影響のために起こると結論された。なお低温度範囲における2元合金と Co含む合金のG,1の変化に著しい相違が認められた。

(3) セル成長に対する連続析出の影響がないと見なされるセル成長の初期段階でのG, 1/l は, T_A 一定の時, Be 濃度の減少あるいは Co 含有量の増加 とともに減少した。しかし, Gl^2 は Be 濃度, Co 含有量に関係なく一定であっ

-79-

Alloy	T_A range	G	1	continuous-ppt
Cu-Be binary alloy	low temp.	no	no	fine Y
	intermedi- ate temp.	decrease	increase	plate-like γ'
	high temp.	decrease remarkably		plate-like 🗴
Cu-Be alloy containing Co	low temp.	decrease remarkably	increase remarkably	fine Y'
	intermedi- ate temp.	decrease remarkably	increase remarkably	plate-like ኛ'

表1.12 セル成長に伴うG, l の変化と連続析出物

た。

(4) 不連続析出セルの体積分率(f)は Johnson – Mehl 式: $f = 1 - exp(-bt^n)$ (tは時効時間,b,nは常数), で表わすことが出来て,Gがセル成長に関係 なく一定の時(fなわちGがtに依存しない時)にえられたn値を表1.13に まとめた。n値に対する Co 添加の影響は認められない。なお低温度範囲でのn値が他の温度範囲でのn値と異なるのは,低温では不連続析出に先立って連続 析出が起こっており(表1.11), この連続析出がセルの核生成に影響を及ぼす ためとみなされた。

T _A range	Cu-Be binary alloy	Cu-Be alloy contain- ing Co
low temp.	~ 1.4	~ 1.3
intermedi- ate temp.	~ 2.2	~ 2.2
high temp.	~ 2.2	

(5) 2元合金および Co 含む合金におけるセル成長の初期段階でのG, *l* 値をセル成長速度に対する理論式に代入してえられた両合金の粒界拡散係数はほぼ 一致し、又それらは粒界拡散に妥当な値とみなされた。したがって両合金とも

-80-

セル成長はBeの粒界拡散によって起こると結論され,セル成長機構に対するCo 添加の影響はないことが判明した。

(6) Cu - 2 wt % Be - Co 合金における f と Co 含有量の関係から,約0.2 wt
の Co の添加が不連続析出の抑制にもっとも有効であること,およびそれ 以上
の量の Co の添加では Co 添加による不連続析出抑制の効果が劣化することが確認された。

(7) Co 添加によって, G, 1/1 は減少する。その減少は, セル成長に対して 連続析出の影響のないセル成長の初期段階におけるよりも,連続析出の影響が あるとみなされるその後期段階における方がはるかに大きかった。この結果よ り, Co 添加による不連続析出抑制は, Co 添加によって連続析出が促進され, 連続析出物がより安定化するためであると考えられる。

第Ⅱ編 Pb-Cd 合金における不連続析出

Pb に Cd を 0.5 wt %添加した合金はケーブルの鉛被として使用されたことが ある。又 Cd を少量添加した Sb と Sn を含む Pb 合金が海底ケーブルに, Cd を含 む Pb - Sn 合金が低融点ハンダとして使用されている。^{88 MA}

Pb - Cd 合金の時効析出については、次のような報告がある。野里²⁴は、1、2 および 3 wt % Cd を含む 3 種類の Pb 合金について、顕微鏡組織観察、微小硬度測定および比熱測定を行ない、Pb - Cd 合金の析出は不連続析出によって起こるとしている。また 3 wt % Cd を含む合金の常温における、すなわち過飽和度の大なる時の不連続析出は 2 段階で起こり、Pb - Cd 合金の不連続析出の様相は過飽和度によってかなり異なるとしている。Livingston¹²は、顕微鏡組織 観察 によって、Pb - 1.5 3 wt % Cd 合金の常温での析出は不連続析出によって起こる と報告している。

しかし、本合金の不連続析出について定量的な測定は行なわれていない。

そこで第 II 編においては, Pb − Cd 合金について,先ず時効析出過程を詳細 に調べ,ついで不連続析出の速度論的パラメ – ターを定量金属組織学的方法で 測定し,本合金の不連続析出のセル成長機構を解明し,不連続析出の本質究明 にあたった。

Pb - Cd 系平衡状態図²⁰(図2.1) は簡単な共晶型である。共晶温度(521K, 521/Tm = 0.87, Tm: Pb の融点)における Pb 中 Cd の最大固溶限は約3.3 wt %(5.9 at %),又常温における Cd の固溶限は約0.3 wt % とされている。なお Cd 中 Pb はほとんど固溶しないとされている。





第1章 Pb-1.5 wt %Cd 合金における析出

1.1 緒 言

Pb - Cd 合金からの Cd の析出について,顕微鏡組織観察,微小硬度測定および 比熱測定による報告がある。⁶⁷¹ それによると, Pb - Cd 合金からの Cd の析出は不 連続析出によって進行し,そしてその不連続析出の様相は過飽和度,すなわち 合金の濃度および時効温度,によって異なるとされている。しかしその析出過程 の詳細については,実験温度が少ないため,判明していない。

そこで本章においては, 1.5 wt % Cd の組成の合金について, 種々の時効温度 における Cd の析出過程を, 顕微鏡観察, 微小硬度測定および電気抵抗測定に よって詳細に調べることを目的とした。

1.2 実験方法

99.95%純度のPbとCdから1.5 wt %Cdの組成をもつPb合金を黒鉛坩堝 を用いて溶製し金型に鋳込んで鋳塊(25×25×70mm)を作った。鋳塊の均 質化のためN2ガス気流中で518Kにて120h焼鈍した。化学分析によると鋳塊 の実際の組成は1.49 wt %Cdであった。この鋳塊から種々の測定に供する 試 料を切り出した。

試料を 518K にて 1h , 10⁻³mmHg 程度の真空中にて溶体化焼鈍したのち, 所定の時効温度に保持した恒温浴中へ直接焼入れし,そのままその恒温浴中に て時効せしめた。時効温度 (T_A) は 248 ~ 423K の 12 種類である。 恒温浴と してはシリコンオイルを用いた。ただし 248K のみはアルコールを用いた。

所定の時間時効した試料について光学顕微鏡組織観察,微小硬度測定および 電気抵抗測定を行なった。顕微鏡観察および微小硬度測定は,過塩素酸溶液 (60%)を用いた電解研磨ののち行なった。微小硬度測定の方法は第 I 編のCu
Be 系合金の場合と同じである。ただし測定の際の荷重は 25 g であった。な お測定試料の大きさは 10 × 10 × 5mmを標準とした。電気抵抗測定は四接点 電位差計法によった。その測定には直径 1.5mm,長さ約 50mmの線状試料を用い た。なお電気抵抗測定の精度は±0.02%以内であった。

1.3 実験結果

1..3.1 顕微鏡組織観察

時効の初期段階(写真2.1)で,結晶粒界から不連続析出セルが出現し ついでこれが粒内に成長する。セルは層状析出物より成っている(写真2.2)。 これら観察結果は,Pb固溶体からの析出が不連続析出によって起こるという 過去の報告^{約20}と一致する。しかし次の諸点においてCdの析出はすでに知られた より複雑なしかたで進行することが明らかになった。まず第1に,写真2.3 および2.4に見られるように析出セルの成長とともにセル内層状Cdの層間隔 が漸次増してくる。第2に,結晶粒界から起こる不連続析出とは別に,写真2. 5および2.6に見られるように,粒内にも析出粒子らしきものが認められ,と



写真2.1 323K,0.5h時効 (×400)



写真2.2 303K,14h時効 (×1240)





写真2.4 323K,219h時効 (×100)

写真2.3 323K,27h時効 (×400)



写真2.6 423K,3h時効 (×400)



写真2.5 373K,0.6 h時効 (×400)

くに写真2.6では粒内に亜結晶粒界が出現している。これら粒内における析出 粒子らしきものおよび亜結晶粒界の出現から,本合金におけるCdの析出は不連 続析出のみならず連続析出によっても進行することが明らかになった。しかし 写真2.1~2.4から知られるようにTAか低い場合においては粒内に析出粒子 らしきものを認めることは困難であった。これはTAが低いほど連続析出粒子の 寸法が小となるためと思われる。

粒界における不連続析出のセルおよび粒内の粒子を最初に認めうる時間を, ×400の検鏡倍率の範囲内にて求め,これら時間をそれぞれ t₁および t₂とし, T_Aに対してプロットすると図2.2中それぞれ×および○印のようになった。





t₁:不連続析出開始時間

t2: 連続析出開始時間

これら時間の決定精度は $\pm 20\%$ 程度であった。 $T_A < 323K$ の場合には,連続析出粒子を認め始めうる時間を決定出来なかった。その理由は、前述の理由 および検出可能なほど粒内における連続析出粒子が十分成長するより以前に、 粒界から粒内へ進行してくる不連続析出セルが粒内のほぼ全域へ広がってしま うからである。 $T_A > 348K$ の場合には、不連続析出は連続析出より早く開始す るけれども粒内への進行が遅いため、不連続析出セルは粒内全域へ広がり難い。 それで連続析出を認め始めうる時間の決定が可能であった。

1.3.2 硬度測定

263~423Kの間の10種類のT_Aにおける時効時間(t)に伴う硬度変化を微小硬度計によって測定した。結果の代表例は図2.3および2.4のようである。



-88-



図 2 . 4 硬度変化曲線
※:粒界硬度, 〇:粒内硬度

図中×および〇印は、それぞれ粒界硬度および粒内硬度である。ここに粒界硬度および粒内硬度とは、第 I 編、第 1 章において記述した硬度である。この図2.3 および2.4 において粒界および粒内における大体の硬化時間を示したのかそれぞれ矢印↓および↓である。これらの硬化開始時間をそれぞれ いおよび 1_{2} とし T_{A} に対してプロットすると図2.5 中それぞれ×および〇印のようになる。これら時間の決定精度は±15%程度であった。

なお,図2.3中矢印 ↓ は,粒界から粒内へ成長するセルがほぼ粒内全域へ行きわたったときの時間で,顕微鏡観察によって求めたものである。*T_A* > 323Kの場合には図に示された最大時効時間でもセルが粒内全域へ行きわたりがたいので,この矢印が記されていない。



 図2.5
図2.3および図2.4よりえられた粒界と粒内硬度の 上昇開始時間と時効温度(T_A)の関係
×:粒界硬度上昇開始時間(t₁)
〇:粒内硬度上昇開始時間(t₂)

1.3.3 電気抵抗測定

248~423Kの間の11種の T_A における等温時効時間に伴う電気比抵抗(ρ)の変化を測定した。結果の代表例を図2.6に示す。ただし,図の縦軸には ρ の代りに ρ/ρ_0 をとった。ここに、 ρ_0 は試料を焼入した直後でまだ ρ 変化の起こっていないtにおける ρ 値である。図から判るように、 ρ はtとともに減少する。 $T_A < 323K$ の場合には、 ρ 減少曲線が単調であり ρ の減少は1段で終了する。 $-5T_A > 323K$ の場合には、 ρ 減少曲線が単調でなく ρ 減少の途中に屈

-90-





曲が見られる。この図2.6の結果より、析出分率(f)を、

 $f = (\rho_0 - \rho_t)/(\rho_0 - \rho_f)$ によって求めることが出来る。ここに ρ_0 は前 述のもの、 ρ_t はある t における ρ の値、および ρ_f は ρ 減少が終了したときの ρ 値である。図2.6中、矢印↓および \ddagger はそれぞれ f = 0.005 および 1.0 に なったときの時間である。これら矢印の時間をそれぞれ ρ 減少第1段階開始時 間(t_0 および ρ 減少終了時間と呼ぶことにし、これらと T_A の関係を図示すると、 図2.7 中それぞれ×および Δ 印のようになる。これら時間の決定精度は \pm 10 %程度であった。なお $T_A > 348$ K の場合の ρ 減少曲線において屈曲の現われる 時間はこの図2.6 からは決定し難い。



図2.7
図2.6からえた比抵抗減少開始および終了時間と時効温度(T_A)の関係

×:比抵抗減少の第1段階開始時間, t₁

〇:比抵抗減少の第2段階開始時間,t₂

△:比抵抗減少の終了時間

1.3.4 析 出 速 度

多くの時効性合金において $f \ge t$ の関係は Johnson – Mehl の式:

 $f = 1 - \exp(-bt^{n})$ (式(1.2))によって表わすことが出来るとされている。⁶⁶ここにnの値は析出過程によって異なった特定の値をもつ。⁶⁶図 2.6 の結果より求めたfを用いて, $\log \log \{1/(1-f)\}$ 対 $\log t$ の関係を図示すると図 2.8 がえられた。図を見るに $\log \log \{1/(1-f)\}$ と $\log t$ の間に直線関係のあること、すなわち式(1.2)の成り立つことが知られる。この直線の勾配から式(1.2)中の常数nの値がえられる。しかし、 $T_{A} > 348$ Kではこの $\log \log \{1/(1-f)\}$ 対 $\log t$ 関係は一つの直線にならないで、折点が現われた二つの直線になっている。この折点は、図 2.6 における $T_{A} > 348$ Kの場合の ρ

減少曲線に現われる屈曲に対応するものである。折点より短時間の時効段階で はnが T_A に関係なくほぼ一定の3で、一方折点より長時間の時効段階ではnが3より小さい0.5~1.1の値になっている。図2.8から折点の時間を決定す ることが出来る。これを ρ 減少第2段階開始時間(は)と呼び、これと T_A の関係 を図示すると図2.7中〇印のようになった。ここで、折点の時間より小およ び大なtにおける ρ 減少をそれぞれ ρ 減少の第1段階および第2段階と呼ぶこ とにする。



図2.8 比抵抗変化曲線からえた log log { 1/(1-f) } と log t の関係 ↓:比抵抗減少の第2段階開始時間, t₂

1.4 考 察

1.4.1 析出様式

本研究の硬度測定法から考えて図2.3または図2.4における粒界硬度およ

び粒内硬度の上昇開始はそれぞれ不連続析出および連続析出の開始によるもの である。図2.5または図2.3から判るように, $T_A < 323$ Kでは粒界硬度と粒 内硬度の上昇開始時間($f_A \ge f_a$)がほぼ同じである。実験誤差を考えに入れる と両硬度はほとんど同時に上昇開始すると考えられる。このことから, $T_A < 323$ Kでは不連続析出と連続析出がほとんど同時に開始すると思われる。そし て同時に開始した不連続析出と連続析出はその後重畳して進行することが図2 .3から知られる。図2.5または2.4からわかるように, $T_A > 348$ Kでは不 連続析出の方が連続析出より早く開始しており,これは実験誤差以上のもので ある(このことは図2.2からも確められる)。すなわち, $T_A > 348$ Kでは, *t* とともにまず初めにfuct不連続析出が粒界から開始し,そのとき粒内には 何の析出も起こらない。その後時間が経過したになると粒内において連続析出 が開始する。そして, f_a よりあとの*t*においては不連続析出と連続析出が重畳 して進行することを図2.4から知られる。

っぎに,図2.5におけるれおよびた対TAの関係をみるに,た(粒内硬度上 昇開始すなわち連続析出開始の時間)対TA曲線は簡単なC曲線をなしている。 一方,た(粒界硬度上昇開始すなわち不連続析出開始の時間)対TA曲線は約 338Kに屈曲点を有し,簡単なC曲線になっていない。この結果は,不連続析 出についてのC曲線が約338Kを境にして2つの曲線に分離することを暗示し, かつ本合金における不連続析出には約338Kを境にしてそれより高温と低温で 性質の異なった2種のものがあることを示していると思われる。

以上の結果より,本合金における Cd の析出は、上に述べた2種の不連続析出 と1種の連続析出,さらには第2段不連続析出²⁰¹を入れると合計4種の析出様式 によって起こることになる。このように Cd の析出が単一の過程のみでは進行し ないことから,析出生成相として安定 Cd 相以外の何らかの準安定相が形成され る可能性も考えねばならない。そこで本研究範囲内のT_A にていろいろ な時効段

-94-

階にある多結晶試料について X線回折図形を調べてみた。しかし今までのところ,安定析出相Cd以外の何らの準安定相による回折線も認められていない。また室温におけるいろいろの時効段階にある試料について比熱対温度曲線を測定した野里の報告⁵⁰⁷によっても安定 Cd 以外の何らの準安定相の形成も認められない。したがって研究の現段階では,安定析出相 Cd が 4種の異なった析出様式で析出してくると結論される。

1.4.2 電気抵抗減少曲線に現われる屈曲

図2.6のところで記述したように, $T_A < 323K$ では ρ 減少曲線が単調であ るのに対して, $T_A > 348K$ では ρ 減少曲線に屈曲が現われる。この屈曲を, 現 在のところ,時効の初期に生じていた安定度の低い析出生成物が tの増大とと もに安定度の高い析出相へ変化することに起因するものと考えることは出来な い。その理由は次の2つである。(i)現在のところ, $T_A > 348K$ にて何らの準安 定相の形成も実験的に認められない。(ii)安定度の低い析出生成物は一般に, 過 飽和度の大なる場合,すなわち合金組成が一定ならば T_A の低いときに現われる ものである。故に,析出生成物の安定度の変化に起因する屈曲が現われるとす れば,それは T_A の低いときである。しかるに,本合金では T_A の高いときに屈曲 が現われている。

この屈曲の現われる時間は,図2.8における直線の明瞭な折点の時間として 求めることができる。各*T*_Aにおける折点の時間が図2.7に示されている。

図 2.7を図 2.5 と比較すると、折点の時間は粒内硬度上昇開始(連続析出 開始)時間に対応することがわかる。それではじめにたにて開始した不連続析 出によって ρ 減少が起こっていたところへ t_2 にて連続析出が開始することによ って ρ 減少曲線に屈曲を生じると思われる。 $T_A < 323K$ の場合に屈曲または 折点が現われないのは、この場合には不連続析出と連続析出かほとんど同時に

-95-

開始するからであると思われる。

1.4.3 析出の活性化エネルギー

本合金における不連続析出には,約338Kを境にしてそれより高温と低温で 性質の異なる2種があると思われる。両不連続析出の性質の相違について詳し いことは次章にゆずることにする。しかし性質の相違のうち活性化エネルギー 値の大体の相違ならば,本章の実験結果からでも調べることができると思われる。

図 2.2 において t_1 は倍率 400 の顕微鏡下にて不連続析出が粒界に 認められ 始める時間である。もし顕微鏡の倍率を×400より大きくすれば, t_1 の値は この t_1 値より小さくなるであろう。顕微鏡の倍率が一定であれば,初めに認め られる析出物の大きさもほぼ一定であると思われる。それで,便宜上図 2.2 における t_1 の逆数を析出の速度に対応するものと考えた。そこで, t_1 の逆数を T_A の逆数に対して図示するアレニウス型のプロットを行なった。その結果は図 2 .9のようである。各測定点は $T_A \simeq 338$ Kを境にして異なった別の直線上に乗 ってくる。これら直線の勾配から活性化エネルギーを求めると, $T_A > 338$ K に $\tau_5 9 \pm 13$ kJ/molおよび $T_A < 338$ Kにて 25 ± 8 kJ/molとなった。

図 2.7 における f_h は,電気抵抗測定結果から求めた析出分率 f がf = 0.005になるときの時間である。それで,図 2.7 における f_h の逆数は時効初期におけ る析出速度に対応すると考えられる。この f_h の逆数を用いてアレニウス型のプ ロットをすると図 2.10 のようになる。各測定点は $T_A \simeq 338 \text{K}$ を境にして異な った別の直線上に乗ってくる。各直線の勾配から活性化エネルギーとして, T_A > 338 K にて $63 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ および $T_A < 338 \text{ K}$ にて $25 \pm 4 \text{ kJ/mol}$ がえられ る。図 2.7 における $T_A > 338 \text{ K}$ の場合, f_h なる時間にては不連続析出のみが 進行している。故にこの場合にえられた活性化エネルギー 63 kJ/mol は不連 続析出のためのものと思われる。この値は図 2.9 において求めた $T_A > 338 \text{ K}$

-96-



図2.9
図2.2の不連続析出開始時間(*t*₁)の逆数と時効温度(*T*_A)
の逆数の関係



図2.10 図2.7の電気比抵抗減少開始時間(*t*₁)の逆数と 時効温度(*T*_A)の逆数の関係

-97-

における不連続析出の活性化エネルギーとよく近似している。一方,図2.7に における $T_A < 338 K$ の場合は、 t_1 なる時間にて不連続析出のみならず連続析出 も進行していると考えられる。それでこのときにえられた活性化エネルギーは 不連続析出と連続析出の両方が進行している過程に対するものである。

一般に,2つの異なった過程が重畳して進行する場合は,アレニウス型のプロ ットをしても各測定点は1つの直線上に乗ってこないで曲線になり,活性化エ ネルギーがえられないことが多いはずである。⁶⁰しかるに,いまの場合各測定点 が1つの直線上に乗ってくるのみでなく,この直線の勾配から求めた活性化エ ネルギー25kJ/molは2つの過程の内の一方の過程(不連続析出)の活性化エ ネルギーと同じ値である。このことから,いま重畳して進行している2つの過 程の活性化エネルギーは大体似た値であろうと考えられる。そして又,本実験 範囲内では,連続析出の活性化エネルギーが約338Kを境にしてそれより高温 と低温で異なると考えられるような実験的証拠はない。

以上の結果から、本合金における不連続析出は $T_A \simeq 338 \text{K} を境にして高温 と 低温でそれぞれ約 63 kJ/molおよび 25 kJ/molと異なった活性化エネルギー 値をもち、連続析出は<math>T_A$ に関係なく 25 kJ/molなる活性化エネルギーをもつ と思われる。文献によると、Pb 中 Cd の体積拡散の活性化エネルギー として 64.4 kJ/mol⁶⁰⁰, 75 kJ/mol⁸⁰⁰および 88.3 kJ/mol⁶⁰¹ などか与えられている。 Pb 中 Cd の粒界拡散の活性化エネルギーについては報告が見当らない。しかし 一般に粒界拡散の活性化エネルギーは体積拡散のそれよりかなり小さいとされ ている。⁷¹¹それで本合金における高温および低温における不連続析出の活性化エネルギー に相当していると考えられる。すなわち、両不連続析出を支配する拡散過程が 異なることになる。

連続析出の活性化エネルギーとして推定された25kJ/molも, Pb中Cdの

-98-

体積拡散のそれより著しく小さい。この25 kJ/mol なる値は, Pb 中原子空 孔の移動の活性化エネルギー値44 kJ/mol⁹⁰にかなり近いから, 粒内における 連続析出のために必要な Cd の拡散が焼入れによって生じた過剰原子空孔によっ て助長されているのではないかと考えられる。

1.4.4 不連続析出の析出速度に対する連続析出の影響

図 2.8 における常数 n の値を見るに, $T_A > 338 K$ の場合で不連続析出のみ が進行する析出段階(ρ 減少の第1段階)にえられた n = 3は, Turnbull $G^{(2)}$ によって Pb - Sn 合金における不連続析出に対してえられた値と同じである。 Turnbull d, n = 3という値を析出開始のときすでにすべてのセル が核生成 していること, すなわちセルの成長中において核生成速度が 0 であること, お よびセルの成長速度は一定であることを仮定して説明した。セルの成長中に核 生成速度が 0 より小になることは考えにくいから, セルの成長中に成長速度が 一定であるという条件さえ満足していれば t が大になってもn = 3のままのは ずである。

しかるに本合金の場合,連続析出が重畳してくると,すなわち ρ 減少第2段階では,nが減少する。連続析出と不連続析出が重畳して起こる析出段階において,いまのように試料全体にわたっての性質変化のみを与える電気抵抗測定によって求めた析出速度には連続析出および不連続析出の両析出が寄与するため,この段階でえられたn値について定量的考察を加えることは困難である。しかし,いまのようにnが3より小さい値に減少するには,連続析出の重畳によって少なくとも不連続析出セルの成長速度が減少しなければならないと思われる。一方,連続析出と不連続析出がほぼ同時に開始する $T_A < 338$ K の場合には,loglog {1/(1-f)}対 log t 関係が時効初期から1つの直線になり,かつnが3より小の1.4~2.1になっている。この場合は,同時に開始する連

-99-

続析出によって不連続析出セルの成長速度が時効初期から減少させられている と思われる。

このように不連続析出セルの成長速度は連続析出の影響によって減少すると 考えられる。その原因を解明するには、不連続析出セルの成長に 関わる諸因 子^(1)~20)の連続析出による変化を取扱う必要がある。ここではセル成長中にセル 内層状析出物の層間隔(*l*)が増大するという現象(写真 2.3 および 2.4)に基づ いて定性的考察をするにとどめる。

セル成長速度(Gについてのいずれの理論^{18~99}によってもGは1の大なる 程小 になる。又1は, $l \propto 1 / | 4F |$ (式(1.7))と表わされる。不連続析出の 進行中に, すなわちセルが粒界から粒内へ前進しているときに, 粒内で連続析 出が起こると, 粒内生地における | 4F |が減少し, その様な生地中へ前進して 生じる不連続析出のセル内では式(1.7)によって1か大になるであろう。こ の大きい1か小さいGをもたらすことになる。したがって, 写真2.3 および2. 4において観察されたセル内Cd ラメラーの1の増大が不連続析出速度の減少に 対応すると考えられる。

このように Pb - Cd 合金では,安定相の連続析出のために I が増大したのに 対して,第 I 編の Cu - Be 合金の場合,粒内に安定相が析出する温度領域(T_A > T_2)では Iの明瞭な増大は観察されなかった。これは,Cu - Be 合金の場合過 飽和固溶体からの連続析出物として安定相が析出するのは,高い T_A の場合に限 られるため連続析出物の成長が早く起こり連続析出物の寸法が比較的短時間で 大きくなることに関係あると考えられる。Pb - Cd 合金の写真 2.6 と Cu - Be 合金の写真 1.3 (c)を比べると Pb - Cd 合金の連続析出物の寸法より Cu - Be 合 金の場合のその寸法ははるかに大きいことが判る。

1.5 結 論

本章においては, Pb – 1.5 wt %Cd 合金について Cd の析出過程を調べた。 えられた結果をまとめると次のようになる。

時効温度(T_A) < 338Kでは, 焼入後粒界にて不連続析出が始まるとほとんど同時に粒内にても連続析出が開始する。この不連続析出の活性化エネルギーとして 25 kJ/mol がえられた。連続析出の活性化エネルギーも 25 kJ/mol 位と推定された。

(2) $T_A > 338 K$ では、焼入後まず粒界にて不連続析出か始まる。 その時粒 内には何の析出も起こらない。その後、不連続析出セルのまだおよんでいない 粒内にて連続析出が開始し、不連続析出と重畳して進行する。この場合の不連 連析出の活性化エネルギーとして、 $T_A < 338 K$ の場合の不連続析出のそれの 2 倍以上の 63 k J/mol がえられた。

(3) 338Kより高温および低温における不連続析出は、それぞれ異なった拡 散過程すなわち Pb 中 Cd のそれぞれ体積拡散および粒界拡散によって支配され ると思われる。

(4) 析出速度はどのT_Aにおいても Johnson-Mehlの式で表わすことが出来る。
しかし式中の常数nは析出段階によってn = 0.6~3.0の異なった値をもつ。
不連続析出のみが進行する析出段階ではn = 3.0である。不連続析出に連続析出が重畳してくると, nが減少する。すなわち,不連続析出の析出速度は連続析出の影響によって減少する。

(5) 不連続析出セルの成長中に粒内で連続析出が起こると、セル内層状析出 物の層間隔が増大する。この現象は粒内に連続析出物(安定相)が生じること によって粒内α固溶体の過飽和度が低下するために起こると解釈される。
第2章 Pb-1.5 wt%Cd 合金における 2種の不連続析出

2.1 緒 言

前章において, Pb - Cd 固溶体からの Cd の析出は不連続析出と連続析出に よって起こること,および本合金の不連続析出には時効温度約 338 Kを境にし てそれより高温と低温でその性質を異にする 2 種類のものがあること,等が判 明した。しかし前章においてはその 2 種の不連続析出の性質のうち活性化エネ ルギーの相違のみが知られたにすぎない。

本章の目的は,定量金属組織学的方法によって不連続析出の速度論的パラメ ーターを測定し,両不連続析出についてこれらパラメーターの相違を調べるこ とである。さらに得られたパラメーターを用いて,不連続析出に関する二,三 の問題点に若干の考察を加えることを試みる。

2.2 実験方法

試料の作製および熱処理の方法,ならびに時効温度($T_A = 248 \sim 423 \text{K}$) は、前章と同じである。

所定の時間時効した試料について光学顕微鏡観察を行ない,不連続析出セルの体積分率(f),セル半径(R)およびセル内層状析出物の層間隔(l)を測定した。これら定量金属組織学的測定の方法は,第I編のCu – Be 系合金の場合と同じである。

なお試料の化学分析値は 1.51 wt % (2.74 at %) Cd で, 試料の平均結晶粒 径は 550 ± 60 µm 程度であった。

2.3 実験結果

2.3.1 時効時間とセルの体積分率の関係

248~393Kの各 T_A における時効時間(t)に伴うfの変化を求めた結果は図 2.11のようである。 $T_A > 323$ Kでは不連続析出が結晶粒内全域へ行きわたり 難いことおよび T_A が2種の不連続析出の起こる境界温度約338Kに近いときは不連 続析出の進行がとくに遅いことなどが知られる。



図2.11 不連続析出セルの体積分率(f)と時効温度(t)の関係

2.3.2 時効温度 — 時効時間 — 析出分率曲線

図 2.11の結果から、f = 2および 10%に到達するに要する時間を求め、それを T_A に対して図示すると図 2.12のようになった。前章で結論された境界温度 338 K に近い $T_A \simeq 343$ K を境にして明瞭に分離された 2つの曲線 がえられた。



図2,12 $f = 2 \, \text{および10} \, \%$ に達するための $T - T - T \, 曲線$

2.3.3 等時焼鈍曲線

図 2.11 の結果から,各 T_A においてある一定の時間時効した時に到達するfを求めた。そのf値を T_A に対して図示すると図 2.13 のような等時焼鈍曲線が得られた。ここである一定のtとしては,1,20 および 100 hを選んだ。等時焼鈍曲線も $T_A \simeq 343$ Kを境にして異った 2 つの曲線に明瞭に分離されている。以上の結果によって,本合金における不連続析出はある境界温度を境にしてそれより高温と低温範囲で性質の異なった2種のものが進行するという前章の結論が確認される。ただし前章で約 338Kと推定された境界温度が図 2.12 および 2.13 では約 343Kとなっている。図 2.13を見るに図 2.11 のところでも述べたように, T_A が境界温度付近である場合にはt = 100 h でも不連続析出はほとんど進行しない。しかし前章における電気抵抗測定によると、 T_A が境界温度付近の場合でも電気抵抗が著しく減少しt = 100 h ではほとんど減少を終了

-104 -



図2.13 *t*=1,20ならびに100hの際の等時曲線

している。それで T_A か 34 3Kに近い 場合の電気抵抗の減少はほとんど 全て連続析出によって起こることになる。

2.3.4 時効時間とセル半径の関係

各 T_A におけるtに伴うRの変化を $T_A > 343$ Kの場合と $T_A < 343$ K の場合 について別々に図示するとそれぞれ図2.14および2.15のようになった。

2.3.5 時効時間とセル成長速度ならびに層間隔の関係

図2.14および2.15における曲線の勾配をセル成長速度(G)とした。 これ ら図2.14および2.15からも分るように, Gはtに無関係ではない。それで Gとtの関係を求めた。その代表例として303Kにおける結果を図示すると図 2.16中の下の曲線のようになった。

次に *t* と *l* の関係を求めた。前章で知ったように、本合金の場合は、同一セ ル内においてもセル先進界面付近における *l* は大であり、一方先進界面から離 れた後方のもとの結晶粒界付近における *l* は小である。セルの成長は結晶粒**内**

-105-



図2.14 セル半径(R)と時効時間(t)の関係 (343K以上の温度で時効の場合)



図2.15 セル半径(R)と時効時間(t)の関係 (343K以下の温度で時効の場合)



図2.16 層間隔(l)ならびにセル成長速度(G)と時効時間(t)の
 関係(303K時効)

への先進界面の前進によって行われる。すなわち,ある t において測定した G に対応する l は先進界面付近における l でなければならない。それで本研究ではなるべくセル先進界面付近における l を求めるように心掛けた。 l と t の関係の代表例として 303Kにおける結果を示すと図 2.16 中の上の曲線のようになる。 t が大になると l が増大している。

2.3.6 時効初期におけるセル成長速度および層間隔と時効温度の関係

図2.16において、T_A 一定でもGおよび *l*か*t* とともにそれぞれ減少および 増大している。このGの減少および *l*の増大の原因は,前章で述べたように, 不連続析出に重畳して結晶粒内に起こる連続析出の進行による粒内 α 固溶体の 過飽和度の減少であると考えられる。

一般にセルの成長は定常状態過程,すなわちGおよび l かt に無関係で一定 である過程,として取扱われる。本合金でも,時効初期ではGおよび l かほぼ一 定になっている。これは,この時効段階ではまだ粒内における連続析出の進行 が少なく粒内 α 固溶体の過飽和度があまり低下していないためであると思われ る。一方, G および l が一定でなくなった時効段階において測定されたG およ び l は,実験上の困難のため,相互の対応が必らずしも十分でなかった。それ で,本章では時効初期段階であってG および l が一定である t 範囲におけるG および l をそれぞれ Go および lo とし,これらのみを取扱う。これらをTA に対 して図示するとそれぞれ図 2.17および 2.18のようになった。図 2.17を見 るに,Go は最初 323Kまでは TA の増加とともに増大するけれども、それ以上の TA ではGo が反対に減少する傾向にある。もっとTA が増加して 343K 以上に なると再び TA とともに増大し、373K以上になるとまた増加しなくなる。この ように Go と TA の関係も~343Kを境に 2つの異なった曲線に分離している。 図 2.18を見るに、Io は最初~343KまでTA の増加とともに増大する。しか



図2.17 時効初期段階でのセル成長速度(Go)と時効温度(TA)の関係



図2.18 時効初期段階での層間隔(l_o)と時効温度(T_A)の関係

し、この温度を越えてさらに T_A が大になると I_0 が一旦 飛躍的に減少し、その後また T_A とともに増大する。このように I_0 と T_A の関係も $T_A \simeq 343$ Kを境にして2つの異なった曲線に分離している。 ~ 343 K直下の T_A における大なる I_0 は、この温度付近にて不連続析出がはとんど進行しない事実に対応している。

2.4 考 察

2.4.1 セル成長速度

セル成長は、セル先進界面における界面反応を支配する溶質原子の拡散が体 積拡散および粒界拡散のいずれによって起こるかによってそれぞれ Zener 式 (式(1.10): $G = 2(X_0 - X_e^a)/X_0 \cdot D_v/l$), および Turnbull 式(式 (1.11): $G = 2(X_0 - X_e^a) / X_0 \cdot \lambda D_b / p^2$), で表わされている。式(1. 10)および式(1.11)のGは, 各々 D_v - 支配および D_b - 支配のセル成長速 度と呼ばれる。

この式(1.10)および式(1.11)へ実験による G_0 および I_0 を代入してそ れぞれ D_V および D_b を得た。ここで各 T_A における X_e^{α} としては、Pb中Cdの 固体溶解度曲線についてのRollasonおよびHysel⁶⁹の実験データーのうち~473 K以下の温度範囲におけるものに近似する式として次式

$$\log X_e^a = 0.739 - \frac{1080}{T} \qquad (2.1)$$

を採用した。ここにTは温度である。なお、式(2.1)中の X_e^{α} へ本合金の組成 0.0274を代入すると本合金の固溶限温度 (T_e)は469Kになる。

得られた D_v および D_b 値の対数を T_A の逆数に対して図示すると図2.19 中 それぞれ白丸および黒丸印のようになる。これら D_v および D_b 値を文献による値 と比較するに、まず D_b については、著者の調査範囲内では、拡散実験から得 られた値を見い出すことが出来なかった。それで Pb - 1.55 at % Sn 双結晶に おける Pb²¹⁰ の粒界拡散係数として Stark および Up the grove⁹⁴ が得た結果を表 わす式⁸⁷

 $D_{\rm b} = 1.3 \times 10^{-8} \, {\rm exp} \, (-\frac{21000}{RT}) \, {\rm m^2/s} \, (2.2)$

と比較する。ここに、Rは気体常数である。

この D_b を図2.19に書き加えると、同図中点線のようになる。 $T_A < 343$ Kに おける本析出実験による D_b 値は式(2.2)によるそれとよく近似しており、こ の温度範囲における不連続析出に対しては式(1.11)(Turnbull式)を適用し 得ることが知られ、かつこの不連続析出は D_b 一支配のものであることが確か められる。この温度範囲における本 D_b 値は大体次式、



図2.19 Zener式(式(1.10))およびTurnbull式(式(1.11)) から計算された体積拡散係数(D_V)および粒界拡散係数(D_b) のアレニウスプロット ----- : Pb-1.55 at % Sn 合金における Pb²¹⁰の D_b ⁽⁹⁵⁾

$$D_{\rm b} = 2.9 \times 10^{-6} \, {\rm exp} \, \left(- \frac{35700}{RT} \right) \, {\rm m^2/s}^*$$
 (2.3)

で表わされる。式(2.3)における粒界拡散の活性化エネルギー値は前章で 338Kより低温範囲における不連続析出のためのそれとして得た値25kJ/mol に近似している。

* 修正 Turnbull 式 (式 (1.12))からえられた D_b は, $D_b = 1.6 \times 10^{-6} \exp(-\frac{36000}{R T})$ m²/s となり,これは式(2.3)の D_b に近接している。 一方、 D_V については、従来からも拡散実験による測定がある。しかし、Cd 含有量の小なる合金(1.0 at %Cd) または純Pb 中へのCd の拡散^{(M)(M)} についての ものであり、かつ測定温度範囲も423Kより高温である。これら高温度範囲に おける従来の D_V 値を本析出実験の温度範囲へ外挿してみると、得られた D_V 値 は本 Pb - 1.5 wt %(2.74 at %) Cd 合金における D_V 値より 2 ~ 3 桁程小であ る。しかし Cd 含有量の増加とともに D_V が増大するであろう^(M)ことから、現在得 られた D_V 値はほぼ合理的なものであると思われる。この D_V 値は、とくに温度 の高い領域を除くと、 $T_A \simeq 343$ Kを境にして図2.19中の太い実線と細いそ れの異なった2本の直線上に乗る二つのグループに分けられ、 D_V 値 そのもの からはいずれのグループの D_V がより合理的であるかを判別しがたい。しかし活 性化エネルギー値を考慮すると、 $T_A > 343$ Kにおけるグループの D_V がより合 理的であると考えられ、これらが乗ってくる太い方の直線が大体次式で表わさ れる。

$$D_{\rm v} = 1.1 \ {\rm exp} \ (-\frac{91000}{RT}) {\rm m}^2/{\rm s}$$
 (2.4)

この式における体積拡散の活性化エネルギー値は文献に与えられている値, 64.4⁸⁹, 75⁸⁹および88.3⁹⁰kJ/molにかなり近いかまたはほとんど一値している。 かくて, $T_A > 343$ Kの温度範囲における不連続析出に対しては式(1.10)を 適用し得ることが知られ, この不連続析出は D_v -支配のものであることが確か められる。

2.4.2 *D*_v - 支配および *D*_b - 支配の不連続析出の起こる境界温度

Turnbull[®]は式(1.11)が成立つためまたは D_b -支配の不連続析出が起こ るための条件として次式を与えた。

$$\frac{D_{\rm b}}{D_{\rm v}} > \frac{l}{\lambda}$$

Cahn間は同じ条件式として次式を与えた。

$$\frac{D_{\rm b}}{D_{\rm y}} > \frac{l}{2\pi\lambda} \tag{2.6}$$

(2.5)

なお、Cahn は D_b – 支配の不連続析出のみを考えている。本実験で えられた $D_{\rm b}$, $D_{\rm v}$ および $l_{\rm o}$ を用いて、また通常のように $\lambda = 0.5$ nm として、各 $T_{\rm A}$ に ついて式(2.5)および(2.6)の条件の充足の有無を検討とした。その結果 は表2.1のようであり、TAの増加とともにそれぞれ338および373K以上 の T_A において式(2.5)および式(2.6)の条件が充足されない。本実験に よる2種の不連続析出の起こる境界温度343Kは,式(2.5)が満足されなく なる温度 338Kの方によりよく近似している。 2.4.1 で判明したように本合 金では、式(1.11)の成立しないような高いT_Aにおいては式(1.10)が成 立したのである。すなわち、TAが低くて式(1.11)によるGが式(1.10)に よるそれより大なる温度範囲では Db - 支配の不連続析出が起こるけれども, TA が高くなって式(1.10)によるGが式(1.11)によるそれより大になるとDv - 支配の不連続析出が起こるという結果になっている。よって,ある与えられ た温度にていずれの不連続析出が起こるかは、Gの大小によって支配され、G の大なる方の不連続析出が起こることになる。Dv - 支配の不連続析出が起こる こと, すなわち式 (1.10) が成立つこと, について Hirschhorn "らは 次のよう な経験則を述べている。すなわち,合金の液相線温度をTmとすればホモローガ ス(homologous)温度 $T_{\rm H}$ (= $T_{\rm A}/T_{\rm m}$)が 0.6より大なる $T_{\rm A}$ において不連続析 出は D_v - 支配によって起こるとしている。本合金の場合,状態図³⁰⁸³より T_m = 589 K と得られるから、 $T_{\rm H} = 0.6$ なる $T_{\rm A}$ は 353 K となる。 この温度は、本実 験における境界温度343Kにかなり近い値である。

Т _А (К)	D _b /D _v (eq.(2.3)/eq.(2.4))	l_o/λ	l _o /2πλ
303	9946	970	154
313	4821	1030	164
323	2645	1160	185
338	1053	1360	217
348	564	1020	162
363	263	1120	178
373	158	1160	185
383	101	1200	191
403	42	1320	210

表2.1 D_b-支配のセル成長のための基準の検討

2.4.3 セル内層状析出物の層間隔

Zener が鋼のパーライト変態における / を表わす式として用いたものは,一般に不連続析出に対しても適用されている。すなわち,

$$l = -\frac{4\sigma V}{4F_0} \qquad (2.7)$$

ここに、 $4F_0$ は析出に伴う化学的自由エネルギー変化、 σ はセル内溶質原子に 富む析出相と過飽和度の減少せる α 相の間の相間界面エネルギー、およびVは 合金のモル体積である。ここで、一般に行なわれるように、析出に伴うエント ロピー変化 $4S_v$ と過冷 $4T(=T_e - T_A)$ を用いかつ $4S_v$ は温度に依存しな い と仮定して $4F_0 \simeq | 4S_v | 4T$ と表わすと、式(2.7)は

$$l = \frac{4 \sigma V}{|\Delta S_{\rm V}| \Delta T} \qquad (2.8)$$

となる。一般に、 ΔS_V のみならず σ およびVも T_A に依存しないとされ、式(2.8)によるとIは T_A の増加とともに単調に大きくなる。このことは実験的にも広く観察されている。しかるに本合金では、図2.18のところで述べたよう

に、 $l_0 \ge T_A$ の関係は複雑であって l_0 は $T_A \simeq 343$ Kにて不連続的に変化する。 すなわち、 $l_0 \ge T_A$ の関係を4Tのみの関数とする式(2.8)によって表わすこ とが出来ない。いま、図 2.18の l_0 対 T_A 関係を $1/l_0$ 対4T関係に図示し直す と、図 2.20のようになる。 T_e 付近を除くと、約343K(4T = 126K)を境 にしてそれより高温と低温範囲で異なった別の2つの直線上に各測定点が大体 乗ってくる。それで本合金においても個々の不連続析出に対しては式(2.8)が 成立つのであろうと思われる。もしそうならば、 T_A によって変らないと仮定さ れて来た諸因子 $|4S_V|$ 、Vおよび σ の内 どれか1つが不連続析出の種類によ って異なった値を持ち~343Kにて急変することになる。これら因子の内Vが 不連続析出の種類によって異なり~343Kにて急変することは考え難い。Cahn によると、 $4F_0$ は

$$\Delta F_{0} = 2.3 RT \left\{ X_{0} \log \frac{X_{e}^{a}}{X_{0}} + (1 - X_{0}) \log \frac{1 - X_{e}^{a}}{1 - X_{0}} \right\}$$
 (2.9)

によって表わされる。この式へ本合金の $X_0 = 0.0274$ と式(2.1)による X_e^{α}



図2.20 時効初期段階での層間隔の逆数($1/l_o$)と 過冷($4T = T_e - T_A$)の関係

値を代入して得た各 T_A における $4F_0$ は表 2.2 中第 2 欄のようである。この結 果によると、 $4F_0$ は 34 3K にて急変しないし、したがって $| 4S_V |$ を全 T_A に わたって T_A に依存しないと仮定出来る。次にこの $4F_0$ と実測の I_0 を式 (2.7) へ代入して σ を算出してみると、結果は同表中第 3 欄のようになる。ここに、 $V = 18.2 \times 10^{-6}$ m²/mol とした。 D_b - 支配の不連続析出に対しては T_A に関 係なくほぼ同じ $\sigma = 0.87$ J/m² 前後の値がえられ、 D_V - 支配の 不連続析出に 対しては T_A の低い程大なる σ の値となり $\sigma = 0.180 \sim 0.559$ J/m² である。 すなわち σ が約 34 3K にて急変することになり、 D_b - 支配の不連続析出と D_V - 支配のそれとでその値が異なっている。これは、 D_b - 支配の不連続析出と D_V - 支配のそれとで層状析出物(Pb と Cd)の間の界面の構造が異なることを 暗示しているのかも知れない。

これら σ 値を従来の文献による値と比較するに,固体 Pb と Cd の間の σ については,著者の調査範囲内では,実測値の報告が見当らなかった。しかし Turnbull²⁰¹および Cahn²⁰¹または Aaronson および Liu²⁰¹⁰は Pb - Sn 合金における 固体 Pb と Sn の間の界面エネルギーを~ 0.15 または 0.125 J/m² と見積ってい

T _A (K)	ΔF_{o} (J/mol)	$\sigma (J/m^2)$
303	-136.2	0,909
313	-121.5	0.860
323	-109.9	0.874
338	-91.8	0.858
348	-79.9	0.559
363	-63.9	0.492
373	-54.9	0.437
383	-44.6	0.368
403	-26.9	0.244
413	-20.5	0.250
423	-14.5	0.180

表2.2 平衡析出のための自由エネルギー変化(*4F*_o)と 界面エネルギー(σ)

る。また Pb の大傾角粒界の粒界エネルギーは~ 0.2 J/m^eと知られている。^約 本合金の D_v – 支配の不連続析出に対して得られた σ値は大体これらの値にか なり近似しているので, D_v – 支配の不連続析出に対する式(2.7)又は(2.8) の適用はほぼ妥当な σ値を与えることになり, 理論と実験の一致は比較的良好 であることを示している。

一般に多くの合金系において、実測のlに式(2.7)を適用しても合理的な 値の10倍前後又は10倍以上の σ 値しか得られないことが多く、この理論と実 験の不一致は未解決の課題である。しかし多くの実験は D_b –支配の不連続析 出に対して行なわれたものである。本合金でも D_b –支配のそれに対する式(2 .7)の適用は妥当な値の約6倍の値を与える。

前編において, Cu - Be 合金の不連続析出は D_b - 支配のものであることが 判明した。又平衡状態までの分解に対する不連続析出による実際の分解の割合 を測定して Cahn 式(式(1.26))から求めた σ 値も通常 Cu 合金で採用される 粒界エネルギー値の約3~15倍大きい値になった。又式(2.7)から σ 値を見 積ると粒界エネルギー値の15~70倍大きい値になり,理論と実験の不一致は Pb - Cd 合金の場合より一層大きい。

本研究において σ 値に関して理論と実験の一致が比較的良好な不連続析出が 見い出された。このことは,未解決の課題である理論と実験の不一致に関して, ある解決の指針の糸口を示唆するものと考えられる。

2.5 結 論

本章においては,定量金属組織学的方法で Pb - 1.5 wt % Cd 合金の不連続析 出セルの体積分率(f),セル成長速度(G),およびセル内層状析出物の層間隔(l)を 測定して,前章でえられた 2 種の不連続析出の 相違を検討した。

(1) **T** – **T** – **T** 図は時効温度(*T*_A) ≃ 343Kを境にして2つのC – 曲線に分

- 117 -

離される二重C曲線になっている。等時焼鈍曲線も約343Kを境にして2つの 曲線に分割される。これらは、約343Kより高温および低温度範囲にてそれぞ れ性質の異なった不連続析出が起こることを確かめている。

(2) 高温および低温度範囲における両不連続析出ともに,等温時効の初期におおいては, Gおよび1かほぼ一定に留まる。しかし,さらに時効時間が経つと Gは減少し1は増大する。時効初期にて一定値を保っているときのGおよび1 をGoおよび1oと記号した。Goおよび1oのTA依存性も両不連続析出におい て異なっている。

(3) セル成長速度に対する Zener 式および Turnbull 式へ実測の Go および lo
 を代入して得られるそれぞれ体積拡散係数 (Dv) および粒界拡散係数 (Db)の
 うち,

 $T_{\rm A} > 343 {\rm K} \, \tilde{c} \, {\rm d} \, , \qquad D_{\rm V} = 1.1 \, {\rm exp} \, (-91000 \, R \, T) \, {\rm m}^2 \, {\rm s}$

 $T_A < 343 \text{K}$ では, $D_b = 2.9 \times 10^{-6} \exp(-35700/RT)$ m²/s がほぼ合理的なものと思われる。すなわち、高温および低温度範囲における各 不連続析出はそれぞれ D_v 一支配および D_b 一支配のものと結論される。

(4) ある温度にて2種の不連続析出のうちいずれが起こるかは、その温度に おける両不連続析出のセル成長速度の競合による、すなわちセル成長速度の大 なる方の不連続析出が起こると結論される。

(5) 層状析出物の層間隔に対する Zener 式へ実測の l_0 を代入すると, D_b -支配の不連続析出の場合には固体 Pb と Cd の異相間界面エネルギー(σ)の合理 的 な値(0.15又は0.125J/m²)の約6倍の値がえられるが, 一方, D_v - 支配 のそれの場合には合理的な値にかなり近い値がえられる。この結果は, 未解決 の課題である σ 値に関する理論と実験の不一致について, ある解決の指針の糸 口を示唆するものと考えられる。

- 118-

第3章 第Ⅱ編のまとめ

本編で得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) Pb - 1.5 wt % Cd 合金における Cd の析出は,1種の連続析出と時効温度 (T_A) \simeq 343K を境にしてそれより高温および低温度範囲に起こるそれぞれ性 質の異なった2種の不連続析出によって進行する。

(2) 不連続析出に重畳して連続析出が起こると,高温および低温度範囲にお ける両不連続析出のセル内層状析出物の層間隔(1)は増大し,セル成長速度(G)は 減少する,また不連続析出速度も減少する。

(3) 連続析出の及ぼす影響がないとみなされるセル成長の初期段階でのG,
 *l*をセル成長速度に対する Zener 式および Turnbull 式に代入してえられた結
 果をまとめると表2.3のようになる。

(4) ある**T**_Aにおいて2種の不連続析出のうちのいずれが起こるかは,その温 度における両不連続析出のGの競合による,すなわちGの大なる方の不連続析 出が起こると結論される。

(5) 層間隔に対する Zener 式に実測の lを代入してえられたセル内層状析出 物の異相間界面エネルギー(σ)値を表 2.3 にまとめた。 D_b – 支配の 不連続析 出の場合の σ 値は合理的な値(0.15又は0.125 J/m²)の約6倍となるか, D_v ー支配のその場合には合理的な値にかなり近い値がえられた。これより,未解 決の課題であった σ 値に関する理論と実験の不一致について,ある解決の指針 の糸口が示唆されたものと考えられる。

TA	Q for cell growth	Cell growth mechanism	σ (J/m ²)
<~343K	36kJ/mo1	D _b -control	~0.9
>~343K	91kJ/mo1	D _v -control	0.2 ~ 0.5

表2.3 2種の不連続析出の性質の違い

総

括

時効硬化性の実用合金には,硬化に寄与する連続析出以外に,軟化をもたら す不連続析出が起こる場合がある。連続析出についての詳細な研究は数多く行 なわれてきたが,不連続析出についての系統的な研究が少なく,不連続析出セ ルの成長機構や不連続析出抑制の機構など不明な点が多い。そこで本論文では, 実用合金として代表的な Cu - Be 合金における不連続析出を系統的にかつ定量 的に追求した。なお不連続析出の本質究明のため,平衡状態図の単純な Pb - Cd 合金における不連続析出をも解明した。

本論文の第 I 編では, Cu - Be 2 元合金および Co を含む Cu - Be 合金におけ る不連続析出を, 第 II 編では, Pb - Cd 合金における不連続析出を,主に定量 金属組織学的方法によって明らかにした。

第Ⅰ編および第Ⅱ編の各章を要約すると次のようになる。

第 I 編, 第 1 章では, Cu – Be 2 元合金における不連続析出と連続析出の析 出順序, セル成長挙動ならびに不連続析出速度を明らかにして,不連続析出と 連続析出の関係を検討した結果,低,中,高温度の 3つの時効温度範囲で不連 続析出に及ぼす連続析出の影響は異なることが判明した。すなわち,低温度範 囲で生じる微細な r'中間相(連続析出物)はセル成長には影響しないがセルの 核生成に影響を及ぼす,中温度範囲では板状 r'相(連続析出物)の生成のため にセル成長速度は減少しセル内層状析出物の層間隔は増大する,高温度範囲で は r 平衡相(連続析出物)の生成に伴ないセル成長速度は急激に減少する,こ とが明らかとなった。

第2章では,連続析出の影響の認められないセル成長段階でのCu - Be 2元 合金のセル成長機構を検討し,セル成長はBeの粒界拡散によって起こることを

- 120-

明らかにした。

第3章では,系統的にCo含有量を変えたCu-2wt%Be-Co合金における不 連続析出量とCo含有量の関係から,Cu-2wt%Be合金の不連続析出の抑制に は,約0.2wt%のCo添加が最も有効であり,それ以上Co添加量が超過すると Co添加量の増加とともに不連続析出抑制の効果は下向することを確認した。

第4章では,約0.2wt%のCoを有するCu-2wt%Be合金とCu-2wt%Be2元 合金の不連続析出を比較した結果,不連続析出速度およびセル成長機構につい ては,両者の差はほとんど認められなかった。しかるに前者の層間隔は後者よ り大きく,セル成長速度は後者より小さいことが判明した。これらセル成長に 関わる差異は,連続析出の影響が認められるセル成長段階において特に顕著に なることが判明し、Co添加による不連続析出抑制の挙動が明確となった。

第Ⅱ編,第1章では, Pb - 1.5 wt % Cd 合金における Cd の析出過程を詳細に 追求した結果, この合金の不連続析出も連続析出とともに進行し,時効温度約 343 Kを境にして不連続析出の性質が異なることを見い出した。

第2章では、上記不連続析出における速度論的パラメーターを求めて、両不連続析 出の性質の相違を検討した結果、約343K以上の不連続析出は体積拡散支配の ものであるが、それ以下の温度における不連続析出は粒界拡散支配のものであ ることが判明した。さらに両不連続析出のうちいずれが起こるかは、両不連続 析出のセル成長速度の競合によることが明らかとなった。

-121 -

謝

辞

本論文をまとめるに当り, 懇篤なる御指導と御鞭撻を賜わ った大阪大学工学部三谷裕康教授に衷心より感謝の意を表し ます。また本論文に対し種々の御教示と御助言を賜わった大 阪大学工学部堀茂徳教授ならびに藤田広志教授に深謝いたし ます。

さらに,本研究の遂行にあたって終始変らぬ御指導を賜わ った大阪府立大学工学部助教授野里僚一博士に深甚なる謝意 を表します。

発表 論 文

本論文に関係ある発表論文は次のとおりである。

(1) Pb - 1.5 wt % Cd 合金における析出

日本金属学会誌, 37(1973), 571.

(2) Pb - 1.5 wt % Cd 合金における 2 種の不連続析出の顕微鏡的研究

日本金属学会誌, 41(1977), 244.

(3) Cu - 2.1 wt % Be 合金における不連続析出

日本金属学会誌, 41(1977), 1310.

- (4) On the Relationship between the Discontinuous Precipitation and Continuous Precipitation in Cu - Be Alloys.
- Bull. Univ. of Osaka Pref., A27(1978), 149.
 (5) Cu Be 合金における不連続析出のセル成長について

日本金属学会誌, 43(1979), 42.

(6) [·] Co を含む Cu – Be 合金における不連続析出

日本金属学会誌,投稿中

その他参考論文として,

(7) A Resistometric Study of the Early Stage of Ageing in Lead-Magnesium Alloy.

Trans.JIM, **10**(1969), 91.

-123 -

参 考 文 献

- R.F.Mehl and L.K.Jetter : Age Hardening of Metals,
 ASM, Symp. Cleveland, (1940), 342.
- (2) D.Turnbull and H.N.Treaftis : Acta Met., 3(1955), 43.
- (3) A.H.Geisler : Metal Interfaces, ASM, (1952), 269.
- (4) A.H.Geisler : Phase Transformations in Solids, JohnWiley & Sons, New York, (1951), 432.
- (5) 渡辺亮治: 日本金属学会会報,6(1967), 435.
- (6) 渡辺亮治: 合金の析出,幸田成康監修,丸善,(1972), 223.
- (7) 野里僚一: 日本金属学会誌, 19 (1955), 740.
- (8) 村上陽太郎 : 合金の時効過程とその解釈,日本金属学会セミナー,(1968), 74.
- (9) 例えば, A.G.Guy, C.S.Barrett and R.F.Mehl: Trans.
 AIME, 175(1948), 216.
- (10) P.A.Beck : J.Appl. Phys., 20(1949),666.
- (11) H.Thomas and U.Wilke-Dörfurt : Z.Metallk., 50 (1959),
 466.
- (12) 和泉 修,福田 弘 : 日本金属学会誌, 25(1961), 84
- (13) 村上陽太郎,吉田博行,川島敏彦,山本 悟:ibid., 30(1966), 508.
- (14) Y.Murakami, H.Yoshida and S.Yamamoto : Trans. JIM,9(1968),11.
- (15) H.Borchers and H.Schulz : Z.Metallk., 66(1975), 525;
 Acta Met., 24(1976), 639.
- (16) A.R.Entwisle and J.K.Wynn : J.Inst.Metals, 89(1960-61), 24.

-124 -

- (17) H.Kreye : Z.Metallk., 62(1971), 556
- (18) C.Zener : Trans. AIME, **167**(1946), 550
- D.Turnbull : Defects in Crystalline Solids, Report of Bristol Conference, Phys.Soc., London, (1955), 203.
- (20) J.W.Cahn : Acta Met., 7(1959),18.
- (21) 渡辺亮治,幸田成康 : 金属材料技術研究所研究報告, 8(1965),
 167.
- (22) Y.C.Liu and H.I.Aaronson : Acta Met., 16(1968), 1343.
- (23) J.M.Shapiro and J.S.Kirkaldy : ibid., 16(1968), 1239.
- (24) G.R.Speich : Trans.Met.Soc.AIME, **242**(1968), 1359.
- (25) B.Predel and W.Gust : Met.Trans., A, 6A(1975), 1237.
- (26) M.Frebel, B.Predel and U.Klisa : Z.Metallk., 65(1974)
 469.
- (27) 野里僚一: 日本金属学会誌, 24(1960), 196.
- (28) J.D.Livingstom : J.Appl.Phys., **34**(1963), 3028.
- (29) M.Hansen and K.Anderko : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, (1958), 432.
- (30) M.Hansen and K.Anderko : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, (1958), 281.
- (31) ベリリウム銅懇話会編 : ベリリウム銅,アグネ,(1956).
- (32) 原子力金属懇話会編: ベリリウム,原子力金属懇話会発行,(1961).
- (33) 実 博司,我妻 隆 : 金属, 36(1966), 42.
- (34) M.Nakagawa : Jap. J.Appl.Phys., 4(1965), 760.
- (35) S.Yamamoto, M.Matsui and Y.Murakami : Trans. JIM, 12
 (1971),159.
- (36) K.Tanaka, M.Mannami, K.Izumi and K.Marukawa : Acta Met., 11(1963), 79.
- (37) I.Pfeiffer : Z.Metallk., 56(1965), 465.

-125 -

- (38) 辺見善三,永井 武 : 日本金属学会誌, 30(1966), 400, 857.
- (39) Z.Henmi and T.Nagai : Trans. JIM, 10(1969), 166.
- (40) 白水竜介,三島良績 : 日本金属学会誌, 35(1971), 183.
- (41) 貝沼紀夫,渡辺亮治: ibid., 35(1971), 1126.
- (42) 山本 悟,山本義治,村上陽太郎 : ibid., 37(1973), 1268.
- (43) P.Wilkes and M.M.Jackson : Metal Sci.J., 3(1969), 130.
- (44) Y.Mishima, T.Okubo and R.Shiromizu : Trans. JIM,10(1969), 73.
- (45) K.Shimizu, Y.Mukai, H.Mitani and K.Otsuka : ibid.,
 12(1971), 206.
- (46) A.H.Geisler, J.H.Mallery and F.E.Steigert : Trans. AIME, **194**(1952), 307.
- (47) R.T.Howard and M.Cohen : ibid., 172(1947), 413.
- (48) H.Böhm : Z.Metallk., **50**(1959), 87.
- (49) D.Turnbull and H.N.Treaftis : Trans.Met.Soc.AIME,214(1958), 33.
- (50) R.Nozato and H.Tsubakino : The World through the Electron Microscope, Metallurgy V, Compiled by S.Koda, JEOL LTD., (1971), 66.
- (51) C.S.Smith : Trans.ASM, **45**(1953), 533.
- (52) R.Watanabe and S.Koda : J.Hokkaido Gakugei Univ.,A11(1960), 38.
- (53) Y.Mishima and R.Shiromizu : Trans. Met.Soc.AIME,
 242(1968), 751.
- (54) 貝沼紀夫,渡辺亮治: 日本金属学会講演大会(1967年4月)に発表.
- (55) R.Reinbach and H.Hornbogen : Z.Metallk., 59(1968), 814.
- (56) G.Kunze and P.Wincierz : ibid., 52(1961), 186.

- (57) W.A. Johnson and R.F. Mehl : Trans. AIME, 139(1939),416.
- (58) J.W.Cahn : Acta Met., 5(1957), 169.
- (59) 永倉和郎 : 材料科学, 5(1968), 37.
- (60) H.Böhm : Z.Metallk., **52**(1961), 564.
- (61) B.Predel and W.Gust : Mater.Sci.Eng., 17(1975), 41.
- (62) H.Tanimura and G.Wassermann : Z.Metallk., 25(1933),
 179.
- (63) M.Korchynsky and R.W.Fountain : Trans.Met.Soc.AIME,215(1959), 1033.
- (64) E.Gebhardt and J.Rexer : Z.Metallk., 58(1967), 611.
- (65) R.Reinbach and F.Krietsch : ibid., 54(1963), 173.
- (66) R.Fogel'son, Ya.A.Ugay, A.V.Pokoyev, I.A.Akimova andV.D.Kretinin : Phys.Met.Metallog., 35(1973),176.
- (67) H.I.Aaronson and Y.C.Liu : Scripta Met., 2(1968),1.
- (68) K.N.Tu and D.Turnbull : ibid., 1(1967), 173.
- (69) A.E.Austin, N.A.Richard and Van E.Wood : J.Appl. Phys., 37(1966), 3650.
- (70) B.E.Sundquist : Met.Trans., 4(1973), 1919.
- (71) H.Geiter and B.Chalmers : Grain Boundary Diffusion,
 (Prog.Materials Sci., Vol.16, Ed. by B.Chalmers
 et al.) Pergamon Press, London, (1975), 77.
- L.S.Darken and R.W.Gurry : Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill, New York, (1953), 326.
- (73) M.Frebel and K.Behler : Met.Trans. A, 8A(1977), 621.
- (74) M.C.Inman and H.R.Tipler : Met.Rev., 8(1963), 105.
- (75) F.Schückher : Quantitative Microscopy, Ed. by R.T.DeHoff and F.N.Rhines, McGraw-Hill, New York,

-127 -

(1968), 201

- (76) 三島良績,大久保忠恒: 伸銅技術研究会誌, 5(1966), 122.
- (77) R.Reinbach and H.G.Baer : Z.Metallk., 60(1969), 453.
- (78) 例えば,阿部秀夫: 再結晶,共立出版, (1969).
- (79) G.Kunze and P.Wincierz : Z.Metallk., 56(1965), 421.
- (80) 木村 宏 : 日本金属学会会報 , 4(1965) , 513 ; 5(1966) , 690.
- (81) 森永卓一,後藤武夫,高橋恒夫 : 日本金属学会誌, 24(1960),
 777.
- (82) 三島良績: 伸銅技術研究会誌, 9(1970), 117.
- (83) 小野健二 : 鉛および鉛合金,山海堂, (1942), 92.
- (84) W.Hofmann : Lead and Lead Alloys, Springer-Verlag, Berlin, (1970).
- (85) M.E.Fine : Introduction to Phase Transformations in Condensed Systems, Macmillan, New York, (1964).
- (86) J.W.Christian : The Theory of Transformation in Metals and Alloys, Pergamon Press, London, (1965).
- (87) A.C.Damask and G.J.Dienes : Point Defects in Metals,
 Gordon and Breach, New York, (1963); 平野賢一:
 材料科学の基礎,朝倉, (1968), 208.
- (88) W.Seith, E.Hofer and H.Etzold : Z.Elektrochem., 40 (1934), 322.
- (89) R.F.Mehl : J.Appl.Phys., 8(1937), 174.
- (90) J.W.Miller : Phys.Rev., 181(1969), 1095.
- (91) R.Nozato and H.Tsubakino : Trans.JIM, 10(1969), 91.
- (92) D.Turnbull : Acta Met., **3**(1955), 55.
- (93) E.C.Rollason and V.B.Hysel : J.Inst.Metals, 63 (1938),
 191.
- (94) J.P.Stark and W.R.Upthegrove : Trans.ASM, 59(1966),

-128 -

479.

- (95) J.W.Cahn and W.C.Hagel : Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, Ed. by V.F.Zackay and H.I.Aaronson, John Wiley & Sons, New York, (1962), 131.
- (96) J.S.Hirschhorn and R.A.Gregg : Acta Met., 12(1964), 120.
- (97) K.T.Aust and B.Chalmer : Metal Interface, ASM, Cleveland, (1952).