

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	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2430">https://hdl.handle.net/11094/2430</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

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 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 繁

# 目 次

序 .....	1
第 I 編 Cu - Be 系合金における不連続析出 .....	4
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 .....	6
1.1 緒 言 .....	6
1.2 実 験 方 法 .....	7
1.3 実 験 結 果 .....	8
1.3.1 顕微鏡組織観察 .....	8
1.3.2 硬 度 測 定 .....	14
1.3.3 セル半径と時効時間の関係 .....	20
1.3.4 不連続析出セルの体積分率と時効時間の関係 .....	22
1.3.5 セルの数と時効温度の関係 .....	24
1.4 考 察 .....	25
1.4.1 不連続析出と連続析出の析出順序 .....	25
1.4.2 不連続析出の析出速度 .....	26
1.4.3 セル成長に対する連続析出の影響 .....	30
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 .....	33
1.5 結 論 .....	34
第 2 章 Cu - Be 2 元合金におけるセル成長について .....	36
2.1 緒 言 .....	36
2.2 実 験 方 法 .....	36
2.3 実 験 結 果 .....	37

2.3.1	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 論	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	71
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	73
4.4.3	セル成長機構について	74
4.4.4	Co 添加による不連続析出抑制について	76
4.5	結 論	77
第 5 章	第 I 編のまとめ	79
第 II 編	Pb - Cd 合金における不連続析出	82
第 1 章	Pb - 1.5 wt %Cd 合金における析出	84
1.1	緒 言	84
1.2	実 験 方 法	84
1.3	実 験 結 果	85
1.3.1	顕微鏡組織観察	85
1.3.2	硬 度 測 定	88
1.3.3	電気抵抗測定	90
1.3.4	析 出 速 度	92
1.4	考 察	93
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	96
1.4.4	不連続析出の析出速度に対する連続析出の影響	99
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	$D_v$ - 支配および $D_b$ - 支配の不連続析出の起こる 境界温度	112
2.4.3	セル内層状析出物の層間隔	114
2.5	結 論	117
第 3 章	第 II 編のまとめ	119
総 括		120
謝 辞		122
発 表 論 文		123
参 考 文 献		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（またはノジュール）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がある。前者の析出現象の場合、生地<sup>(1)</sup>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<sup>(1)</sup>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<sup>(1)</sup>。

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。その顕微鏡組織の特徴などから、不連続析出は、セル状析出<sup>(2)</sup>、ノジュール状析出<sup>(3)</sup>または粒界再結晶反応（または単に粒界反応<sup>(4)</sup>）と呼ばれる場合がある。

不連続析出は、必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。<sup>(5)(6)</sup> 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<sup>(1)</sup>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<sup>(4)</sup>。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<sup>(7)</sup>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<sup>(8)</sup>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。<sup>(5)(6)(8)</sup>



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<sup>(9)</sup>。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。<sup>(5)(6)(8)</sup> 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、<sup>(9)(15)~(17)</sup> 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<sup>(18)~(20)</sup>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<sup>(21)~(26)</sup>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。<sup>(27)(28)</sup> 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<sup>(29)</sup>は、Cu - Be 系の場合<sup>(30)</sup>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

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 I 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。<sup>(31)~(33)</sup>

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<sup>\*</sup>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<sup>(9)</sup>ら、Borchers<sup>(15)</sup>ら、Kreye<sup>(17)</sup>などによるもの、Co を含む合金においては Entwisle<sup>(16)</sup>らによるものがある。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たらない。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<sup>(30)</sup>を図 1.1 に示す。Cu 中 Be の最大固溶限は 1139 K (1139/T<sub>m</sub> = 0.84, T<sub>m</sub>: 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  $\alpha$  固溶体からの平衡析出相は  $\gamma$  である。

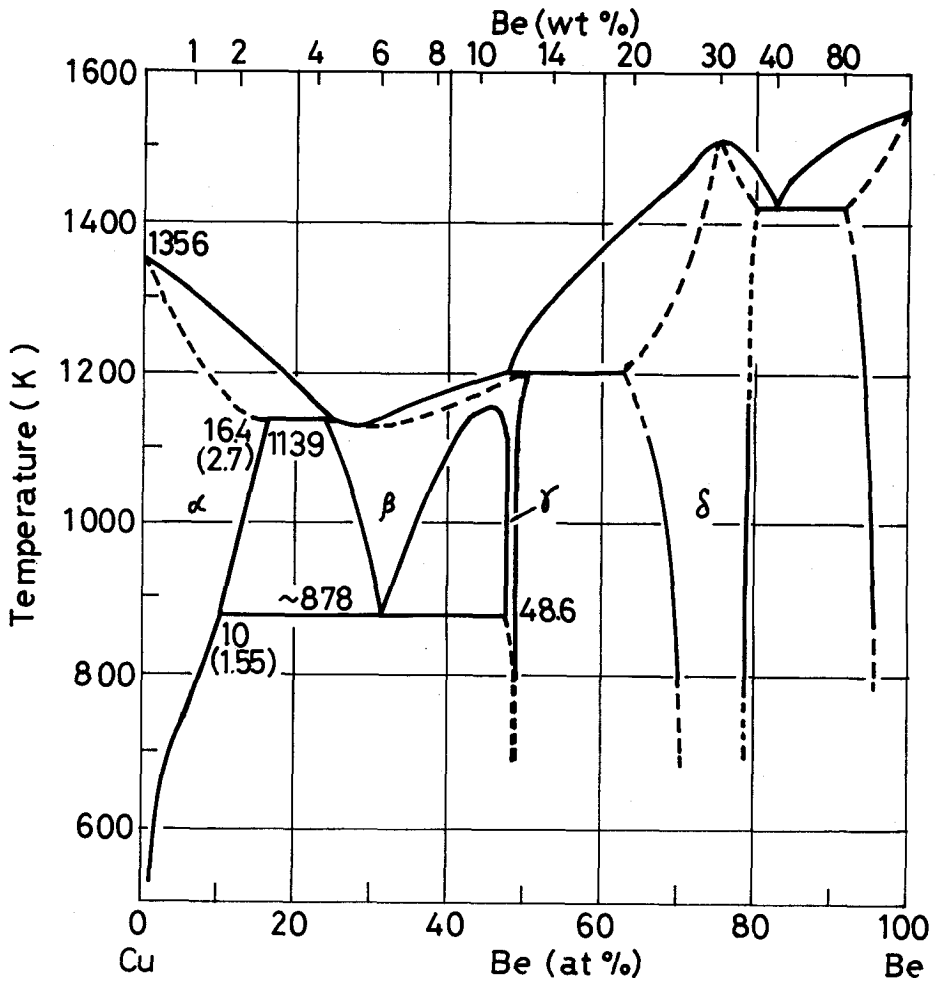


図 1.1 Cu - Be 系状態図<sup>(30)</sup>

# 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<sup>(15)</sup>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<sup>(15)~(17)</sup>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<sup>(17)(34)(36)</sup>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<sup>(9)(17)(34)~(46)</sup>がある。簡単にその析出過程を要約すると、過飽和 $\alpha$ 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 $\alpha$ 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鑄込んで作製した。素材は高純度電解銅（99.995%）と市販のCu-4 wt% 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。

鑄塊は熱間鍛造のち、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0.9 wt% 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 ( $\mu\text{m}$ )
0.9	0.93	530 $\pm$ 45
1.4	1.44	510 $\pm$ 60
2.1	2.14	200 $\pm$ 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 $\pm 2\text{K}$ 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( $N$ )を接眼マイクロメーター(10mm,100等分)で測定した。 $f$ は線分析法<sup>(47)</sup>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Böhm<sup>(48)</sup>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Treafis<sup>(49)</sup>の方法： $N = 256\bar{p}/(243\pi\bar{q}^2)$ を用いて決定した。ここで $\bar{p}$ は単位長さがセルを横切る平均回数、 $\bar{q}$ 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 $\pm 8$ 、 $\pm 15$ および $\pm 25\%$ 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。

(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 623 K を境にして異なる。

先ず  $T_A \geq 623 \text{ K}$  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

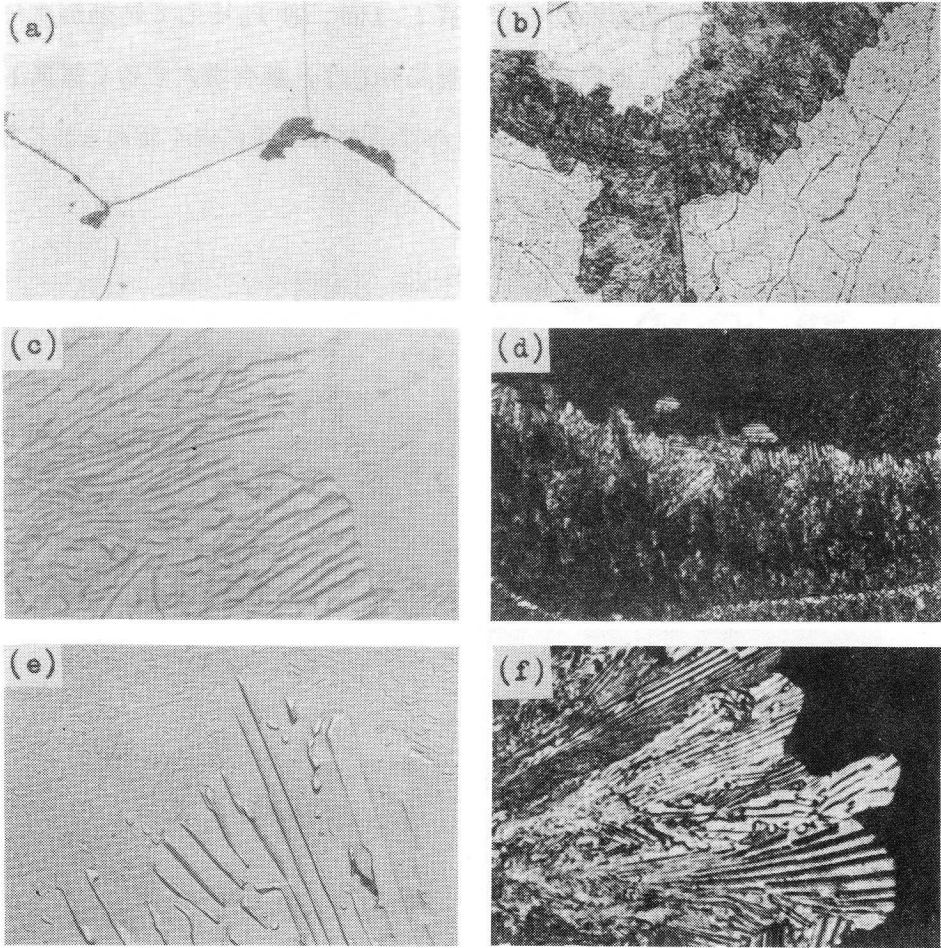


写真 1.1 Cu-2.1 wt % Be 合金における 623 K 以上で時効した場合の代表的な顕微鏡組織

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



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<sup>(50)</sup>セルである。

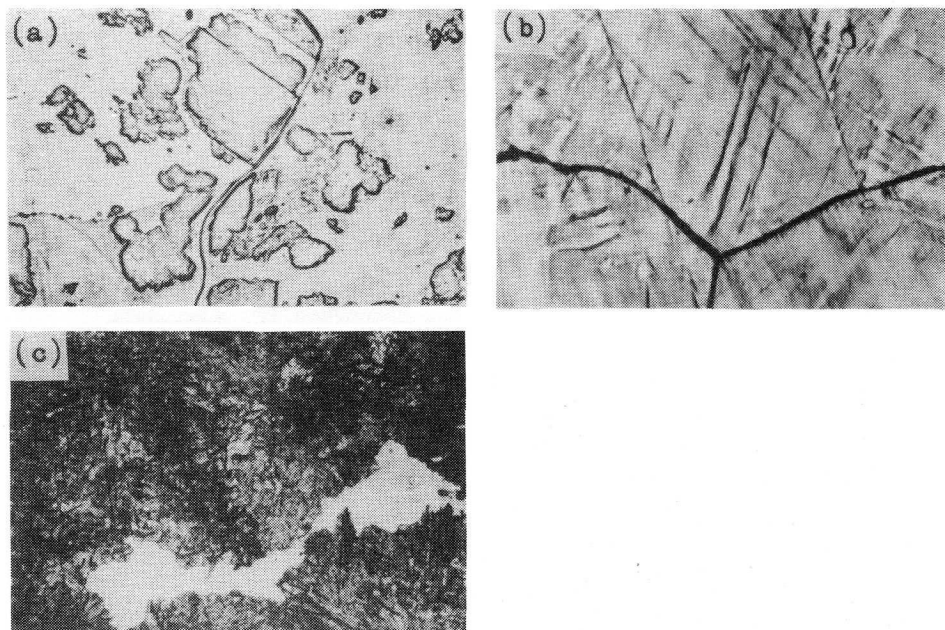


写真1.2 Cu-2.1 wt %Be合金における623K以下で時効した場合の代表的な顕微鏡組織

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

次に、 $T_A < 623\text{K}$  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も、 $T_A \geq 623\text{K}$  の場合で認められたようなセル先進界面近傍での  $l$  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中で、0.9 wt % Be 合金については  $T_A \geq \sim 690\text{K}$  の場合、1.4 wt % Be 合金については  $T_A \geq \sim 740\text{K}$  の場合の時効に伴う組織変化の一例を写真 1.3 に示す。

まず時効の初期段階（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  $l$  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 0.9 wt % 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はほぼ等しい<sup>61)</sup>ことが判る。この結果は、1.85 wt % Be 合金<sup>62)</sup>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<sup>63)</sup>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。

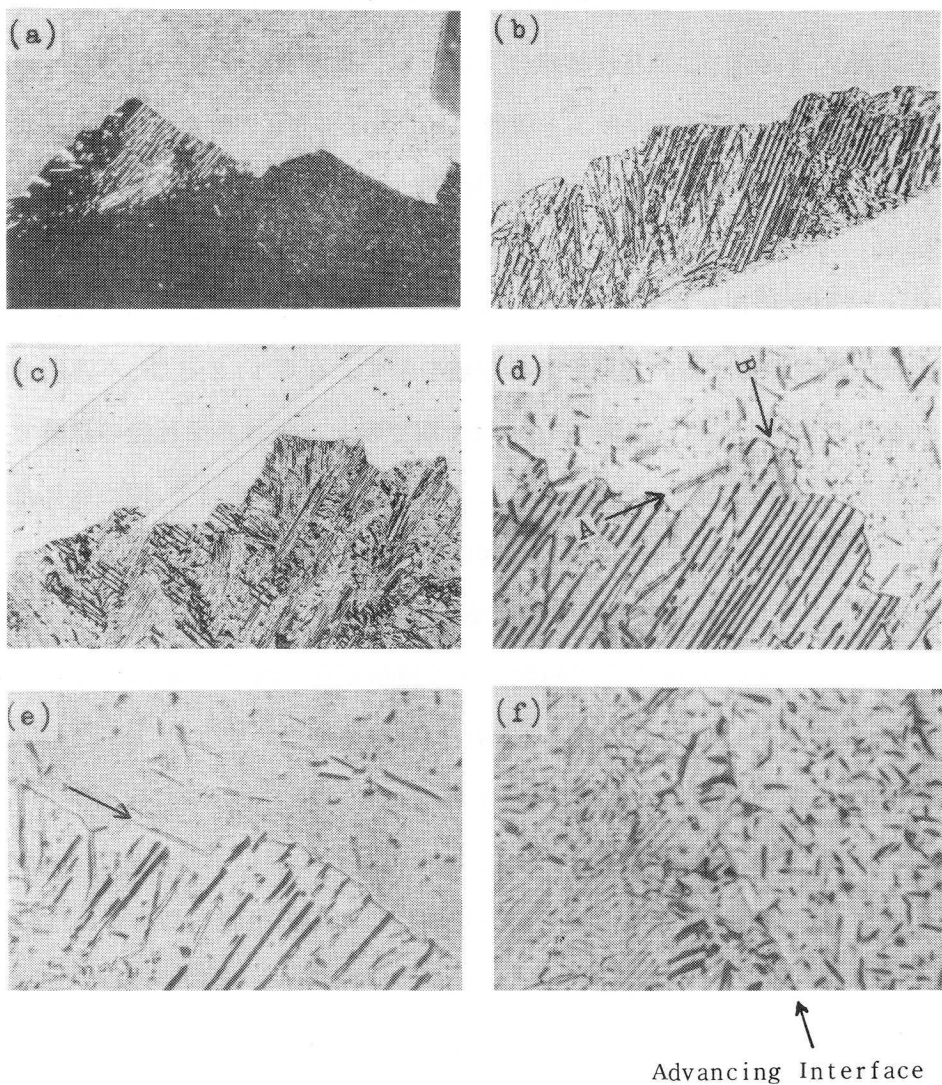


写真1.3 Cu - 0.9 wt % Be 合金の690 K以上, Cu - 1.4 wt % Be 合金の740 K以上で時効した場合の代表的な顕微鏡組織

(a) 723 K, 48 h 時効 ( $\times 300$ ) (偏光照明)

(b) 798 K, 0.5 h 時効 ( $\times 400$ ), (c) 798 K, 1.5 h 時効 ( $\times 200$ )

(d) 798 K, 3.8 h 時効 ( $\times 1300$ ), (e) 798 K, 3.8 h 時効 ( $\times 1300$ )

(f) 798 K, 8.8 h 時効 ( $\times 800$ ),

(a) : Cu - 0.9 wt % Be 合金, (b)~(f) : Cu - 1.4 wt % Be 合金

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 $l$ 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<sup>64</sup>に見られる。

0.9 wt% Be合金においては $T_A \leq \sim 660$  Kの場合、1.4 wt% Be合金においては $T_A \leq \sim 710$  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。

### 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。

$T_A = 723\text{K}$ の場合(図 1.2(a)), 粒界硬度( $\times$ )は、不連続析出セルの出現には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( $\boxtimes$ )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( $\circ$ )は粒界硬度より遅れて上昇する。

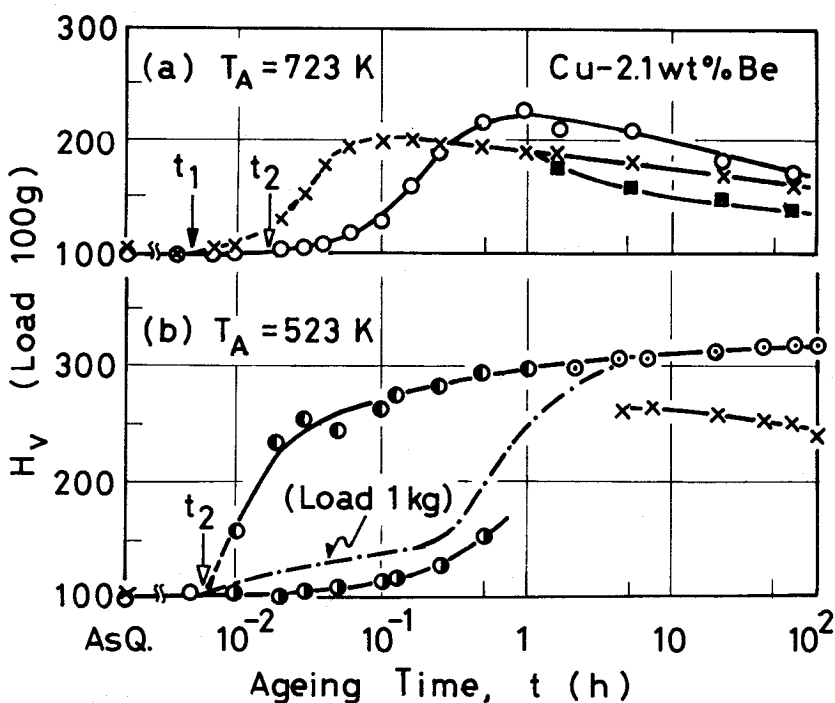


図 1.2 2.1 wt % Be 合金における 623K より高温と低温での代表的な硬度変化曲線  
(a) 723 K, (b) 523 K

$\times$ : 粒界硬度,  $\boxtimes$ : セル先進界面近傍の硬度

$\circ$ : 粒内硬度,  $\bullet$ ,  $\circ$  および  $\odot$ : 粒内硬度 (それぞれ島, 島外およびリップル組織),  $- \cdot - \cdot -$ : 粒内硬度 (荷重 1 kg)

$T_A = 523\text{K}$  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 (●) は島外の硬度 (○) 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<sup>(5)(6)</sup>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 (◎) 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 1 kg 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<sup>(3)(4)</sup>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  $t > 8\text{h}$  の場合および  $T_A = 748\text{K}$  ( 図 1.3(b) ) にて  $t > 5\text{h}$  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 2.1 wt %

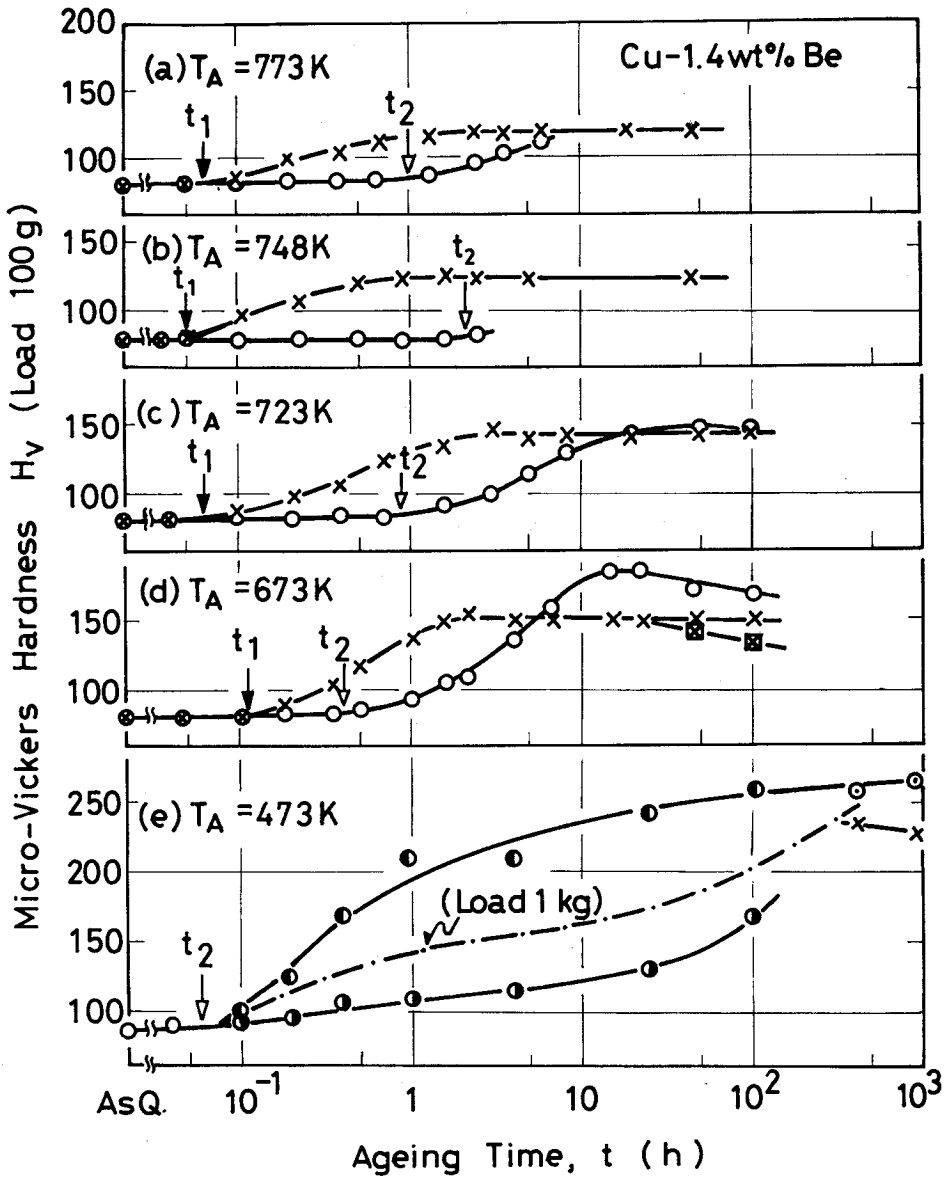


図 1.3 Cu-1.4 wt% Be 合金における代表的な硬度変化曲線  
 ×: 粒界硬度, □: セル先進界面近傍の硬度, ○: 粒内硬度  
 ●, ●および◎: 粒内硬度(それぞれ島, 島外およびリップ組織),  
 - · - · -: 粒内硬度(荷重 1 kg)

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 ○ 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。 $T_1$ ,  $T_2$  とともに 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  $T_1$  および  $T_2$  温度

Alloy	$T_1$ (K)	$T_2$ (K)
0.9wt%Be	545±15	685±5
1.4wt%Be	600±15	735±5
2.1wt%Be	615±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。



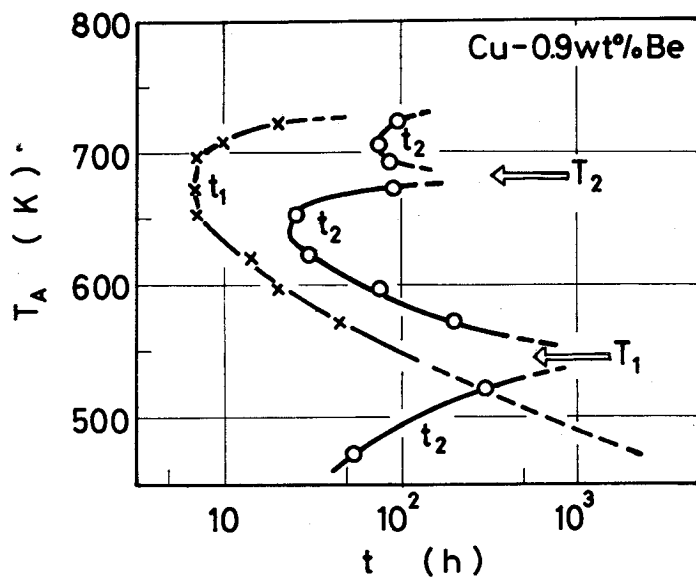


図1.4 粒界硬度および粒内硬度の上昇開始時間と時効温度( $T_A$ )の関係 (Cu-0.9 wt % Be合金)

$t_1$  : 粒界硬度上昇開始時間

$t_2$  : 粒内硬度上昇開始時間

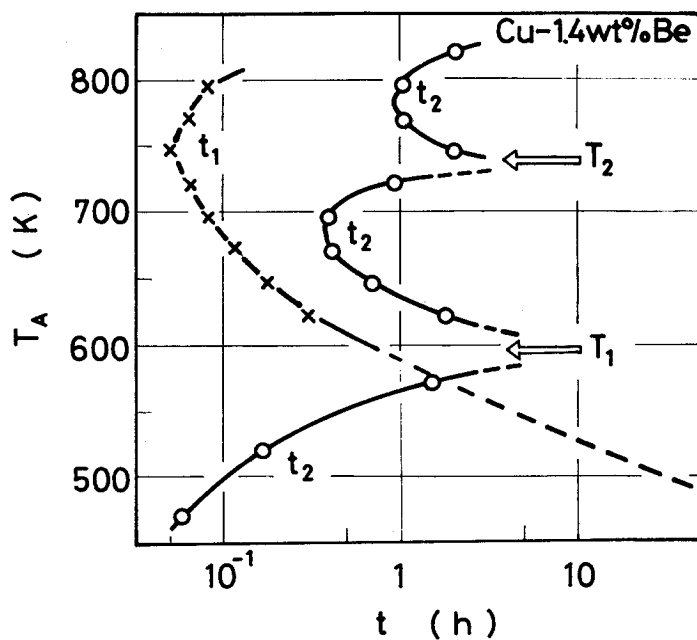


図1.5 粒界硬度および粒内硬度の上昇開始時間と時効温度( $T_A$ )の関係 (Cu-1.4 wt % Be合金)

$t_1$  : 粒界硬度上昇開始時間

$t_2$  : 粒内硬度上昇開始時間

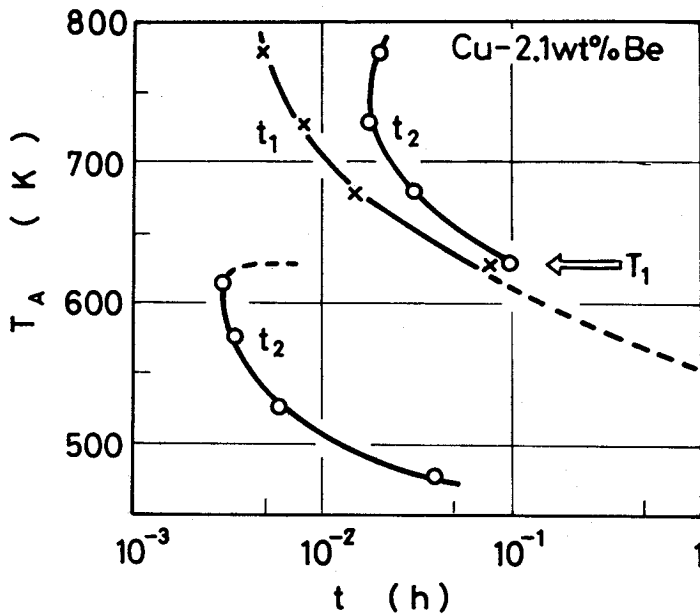


図 1. 6 粒界硬度および粒内硬度の上昇開始時間と時効温度 ( $T_A$ ) の関係 (Cu-2.1 wt % Be 合金)  
 $t_1$ : 粒界硬度上昇開始時間  
 $t_2$ : 粒内硬度上昇開始時間

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、 $\Delta H_v (= H_v^t - H_v^0)$  がえられる。ここで  $H_v^t$  および  $H_v^0$  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  $\Delta H_v$  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、 $T_1$  および  $T_2$  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。

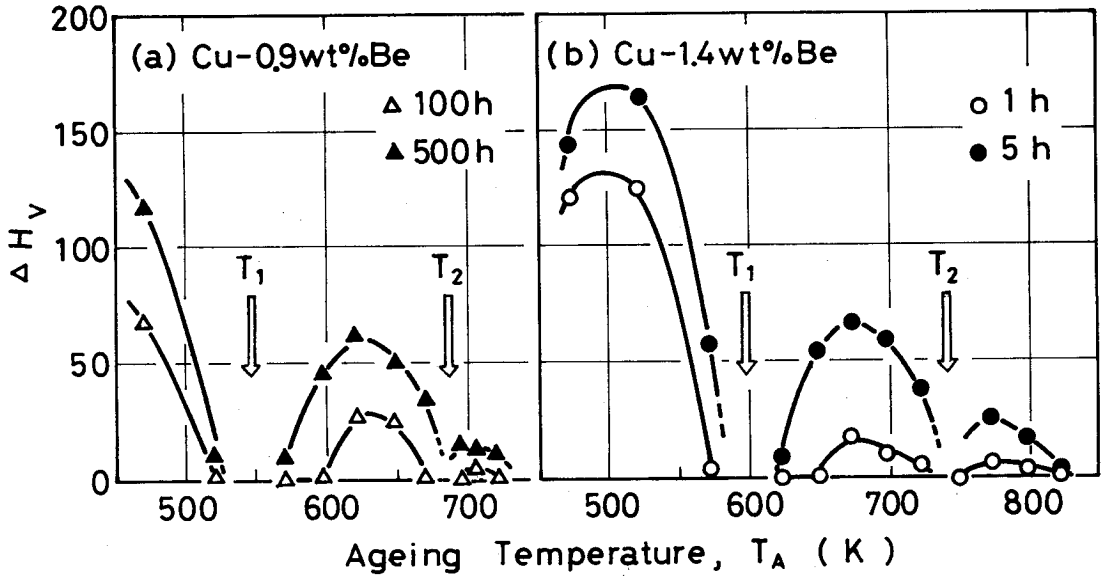


図1.7 種々の $T_A$ での粒内硬度の変化曲線からえられた粒内の等時硬化曲線，

$$\Delta H_V = H_V^t - H_V^i$$

$H_V^t$  :  $t$  h 時効した試料の粒内硬度

$H_V^i$  : 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1.4 wt% 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 $T_A > T_2$ 、 $T_2 > T_A > T_1$ と $T_1 > T_A$ 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きているが、 $G$ 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。

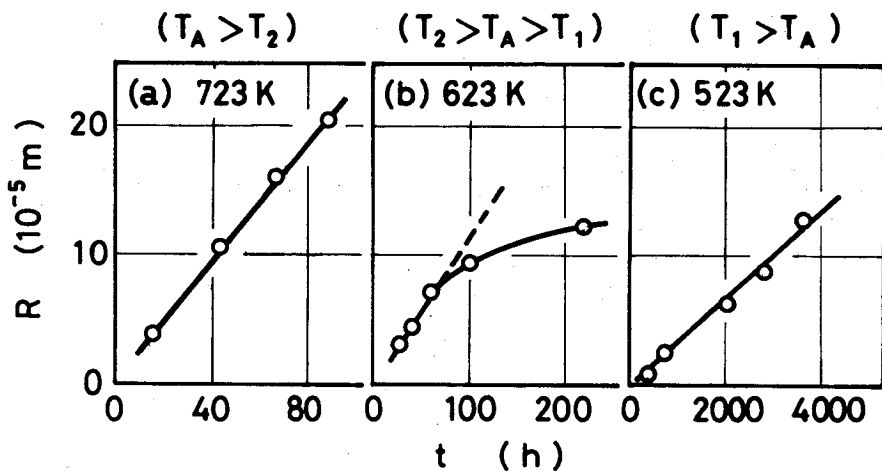


図1.8 セル半径( $R$ )と時効時間( $t$ )の関係 (Cu-0.9wt%Be合金)

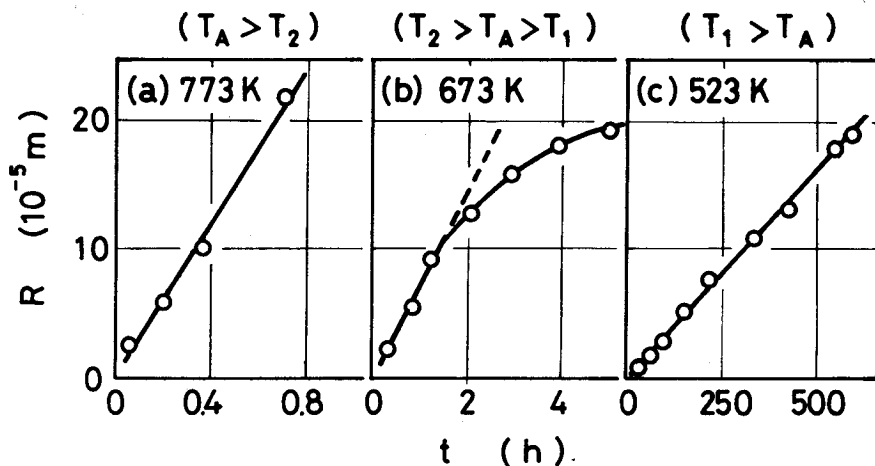


図1.9 セル半径( $R$ )と時効時間( $t$ )の関係 (Cu-1.4wt%Be合金)

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、 $T_A \approx \bar{T}_1$  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。

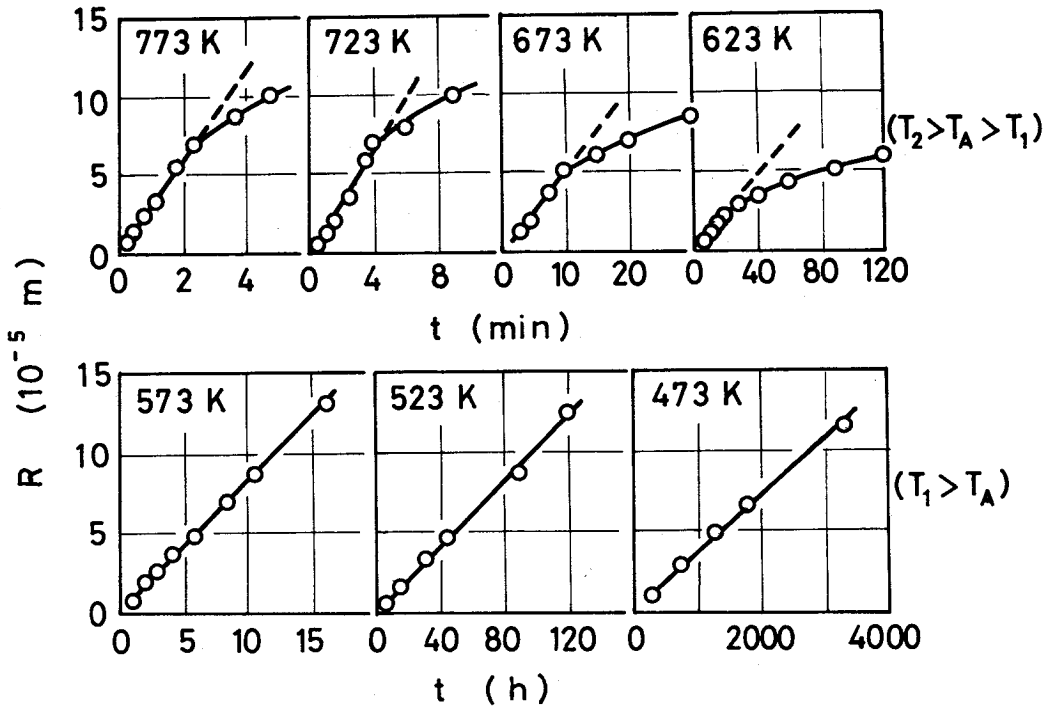


図1.10 セル半径 ( $R$ ) と時効時間 ( $t$ ) の関係 (Cu-2.1wt%Be 合金)

### 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  $T_A = 723\text{ K}$ , (b)の  $T_A = 773, 798\text{ K}$  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  $T_A = 623\text{ K}$ , (b)の  $T_A = 673\text{ K}$  の場合) 曲線の上昇はゆるやかであるが、時効の比較の後期まで上昇は続くようである。図1.12の  $T_A \geq 623\text{ K}$  ( $\sim T_1$ ) の場合の  $f$  対  $t$  曲線を見ると、 $T_A$  の上昇とともに、 $f$  が小さい場合に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ず。  $T_1 > T_A$  の場合 (図1.11(a), (b)の  $T_A = 523\text{ K}$ , 図1.12の  $T_A \leq 573\text{ K}$  の場合), 曲線は比較的大きな  $f$  値までか

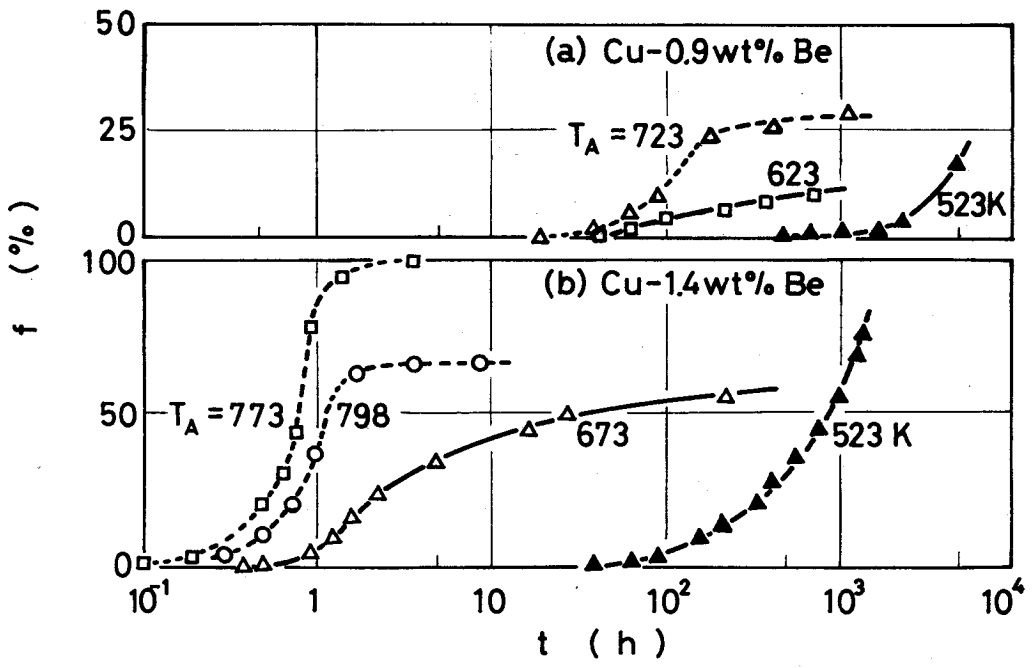


図1.11 セルの体積分率( $f$ )と時効時間( $t$ )の関係  
 (a) (Cu-0.9wt%Be合金) (b) (Cu-1.4wt%Be合金)

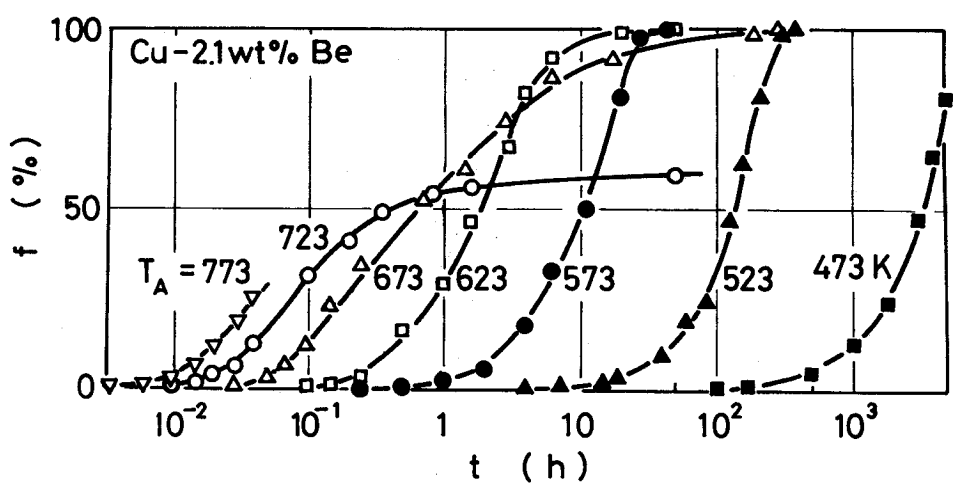


図1.12 セルの体積分率( $f$ )と時効時間( $t$ )の関係  
 (Cu-2.1wt%Be合金)

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  $f \approx 100\%$  までつく。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  $T_2$  温度は、本実験の  $T_A$  範囲ではえられない。)  $T_A > T_1$  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<sup>(49)</sup> 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  $T_1$  以下になると  $N$  は急激に増加する。 $T_A < T_1$  での  $N$  は、 $T_A > T_1$  での  $N$  の数倍またはそれ以上となる。

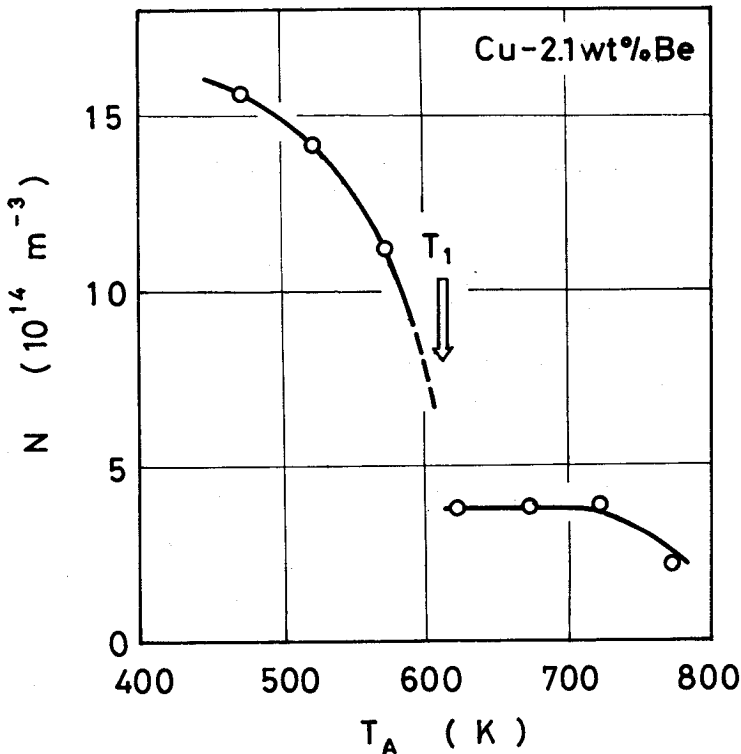


図 1.13 セルの数 ( $N$ ) と時効温度 ( $T_A$ ) の関係  
( $f = 0.5\%$ , Cu-2.1wt%Be 合金)

## 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<sup>(30)</sup>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(▲) および $r'$ 中間相(●)の復元温度<sup>(40)(44)</sup>、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<sup>(43)</sup>(■)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 $\alpha$ 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。

$T_A < T_1$  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



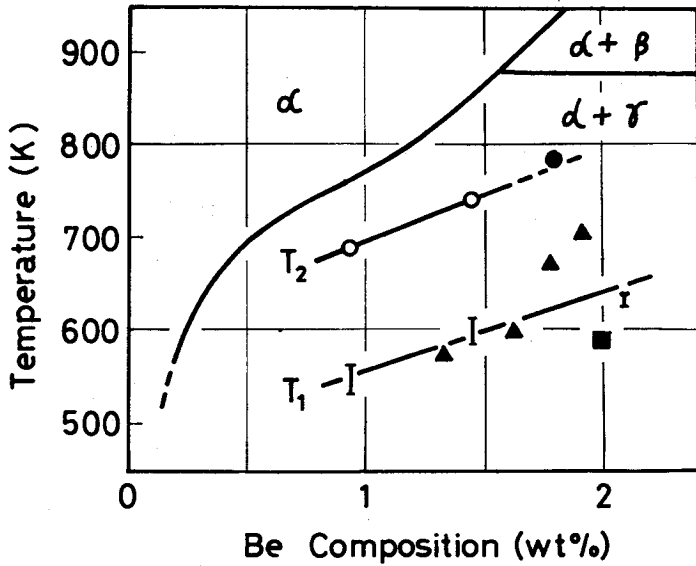


図 1.14 Cu側Cu - Be系平衡状態図にプロットした $T_1$  および $T_2$   
 ● :  $r'$ 相の復元温度<sup>(40)(44)</sup>  
 ▲ : G.P. zoneの復元温度<sup>(40)(44)</sup>  
 ■ : G.P. zoneの溶解度温度<sup>(43)</sup>

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。<sup>(13)(14)</sup>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 zone<sup>(46)</sup>、規則相<sup>(35)</sup>、 $r''$ 相<sup>(40)</sup>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 $T_A = 523\text{ K}$ の場合、およそ $t = 5\text{ h}$ 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<sup>(57)</sup>：

$$f = 1 - \exp(-bt^n) \quad (1.1)$$

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。

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

図 1.12 の結果を用いて  $\log \log \{1/(1-f)\}$  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  $\log t$  の間にはほぼ直線関係がある。各直線の勾配から  $n$  値を求めると  $T_A \geq 623\text{K}$  の場合で約 2.2  $T_A \leq 573\text{K}$  の場合で約 1.4 となった。  $T_A \leq 573\text{K}$  での測定点はかなり時効の後期まで  $n \approx 1.4$  の直線に乗るが  $T_A \geq 623\text{K}$  の測定点は  $f$  が大きくなる比較的時効後期で  $n \approx 2.2$  の直線からずれる。このずれは始める  $t$  は図 1.10 において、 $G$  が小さくなり始める  $t$  にほぼ対応していることから、 $n \approx 2.2$  の直線からのずれは  $G$  の減少のためと考えられる。

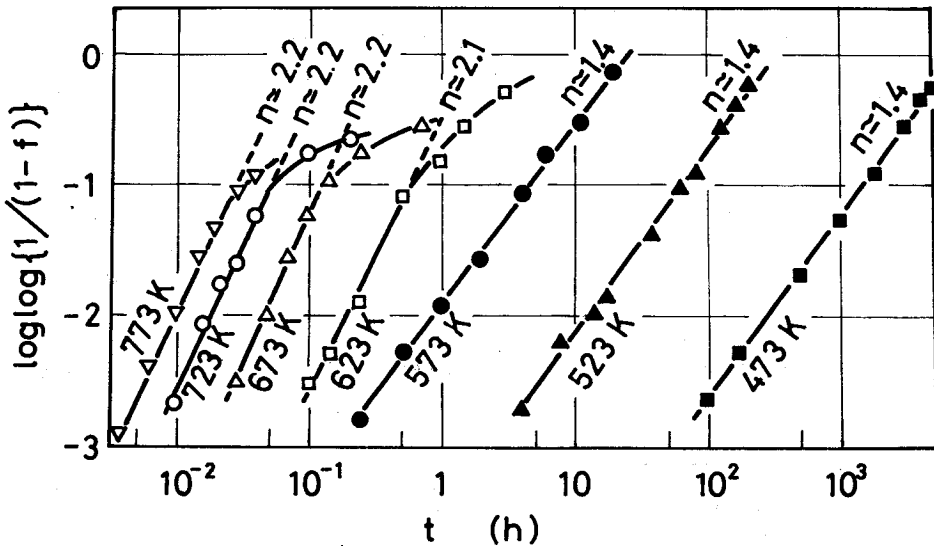


図 1.15  $\log \log \{1/(1-f)\}$  と  $\log t$  の関係 (Cu-2.1 wt % Be 合金)

さて、Ca hn<sup>(68)</sup>によると、 $n$ 値はセルの核生成位置によって異なり、

$$0.1 < \frac{G t_{0.5}}{1.67D} < 0.5 \quad (1.3)$$

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

$$f = 1 - \exp(-2SGt) \quad (1.4)$$

結晶粒の稜に核生成する場合は、 $n = 2$ となり

$$f = 1 - \exp(-\pi LG^2 t^2) \quad (1.5)$$

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。

$T_A \geq 623\text{K}$ 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 $\pi LG^2$ 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 $G t_{0.5}/(1.67D)$ 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、 $G t_{0.5}/(1.67D)$ 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 $T_A \geq 623\text{K}$ 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( $T_2 > T_A > T_1$ , Cu - 2.1 wt % Be合金)

$T_A$ (K)	$G t_{0.5} / (1.67D)$	Calculated $G$ (m/s)	Observed $G$ (m/s)
773	0.23	$4.3 \times 10^{-7}$	$4.71 \times 10^{-7}$
723	0.22	$2.4 \times 10^{-7}$	$2.40 \times 10^{-7}$
673	0.20	$8.6 \times 10^{-8}$	$8.25 \times 10^{-8}$
623	0.17	$1.6 \times 10^{-8}$	$1.44 \times 10^{-8}$

であるから、 $T_A \geq 623\text{K}$  (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、 $T_A = 773\text{K}$  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  $N$  はその粒界稜核生成の場合より、数倍またはそれ以上大である。よって  $T_A < T_1$  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もある。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<sup>(34)(35)</sup> または  $r'$  相<sup>(47)</sup> 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。<sup>(35)(37)~(39)</sup>

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。<sup>(53)</sup> 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、 $G t_{0.5} / (1.67 D)$  の値ならびに  $G = (b / \pi L)^{1/2}$  から計算された  $G$  と実測

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  $Gt_{0.5}/(1.67D)$  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。しかし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	$1.3 \times 10^{-8}$	$6.58 \times 10^{-8}$
1.4wt%Be	798	2.0	0.44	$3.0 \times 10^{-6}$	$7.67 \times 10^{-6}$
	773	2.2	0.28	$4.9 \times 10^{-6}$	$8.33 \times 10^{-6}$

#### 1.4.3 セル成長に対する連続析出の影響

セル成長理論<sup>(18)~(20)</sup>によると  $T_A$  一定なる時、 $G$  および  $l$  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、 $l$  は増大という  $G$ 、 $l$  の  $t$  依存性をえた。

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<sup>(43)</sup> は、2 wt% 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 Kreye<sup>(17)</sup> は 2 wt% Be 合金について 743 K にて 1.7 h の時効で、Yamamoto<sup>(36)</sup> は 2.01 wt% Be 合金について 723 K 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

$$G \propto M |\Delta F|^{(20)} \quad (1.6)$$

$$l \propto 1/|\Delta F|^{(18)(19)} \quad (1.7)$$

と表わされる。ここで  $M$  は粒界の易動度、 $\Delta F$  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、<sup>(37)~(39)(46)</sup>  $r'$  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<sup>(17)</sup> 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、 $M$ ,  $|\Delta F|$  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  $t_2$  (すなわち連続析出開始時間) は一致せず  $t_2$  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  $T_2 > T_A > T_1$  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  $\Delta F$  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、

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、ま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  $r$  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  $T_A = 723\text{K}$ 、(b) の  $T_A = 798\text{K}$  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  $r$  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 of 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

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 $t$ に無関係に一定である $G$ 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 $T_A \leq 723\text{K}$ 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。

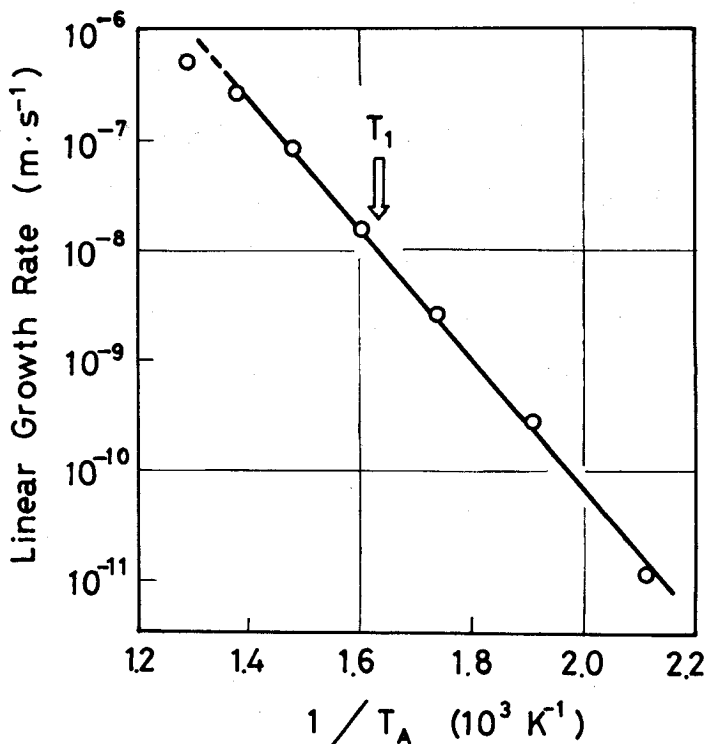


図1.16 一定セル成長速度と時効温度の逆数( $T_A^{-1}$ )の関係  
(Cu-2.1 wt % Be合金)



## 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。

(i)  $T_A < T_1$  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

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)  $T_A < T_1$  での  $n$ ,  $N$  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、<sup>(5)(6)</sup>その内いくつかの合金系<sup>(21)~(28)</sup>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ーター<sup>(18)~(20)</sup>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<sup>(9)(60)(61)</sup>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 ( $\alpha$ )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同様である。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1 h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	0.93	6.2
1.4%Be	1.44	9.3
2.1%Be	2.14	13.4

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 ( $f^r$ ) 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 Treafis<sup>(49)</sup> の方法によって求めた。すなわち、平行性の良いラメラの方向に対して垂直な長さをラメラ数で割ったみかけの層間隔 ( $l_a$ ) を約 50 個測定し、 $l_a$  と  $n_a$  (セルの総数) の間でもっともよい直線関係を外挿して  $l_a$  軸と交わる値を  $l$  とした。 $f^r$  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  $f^r$  の測定精度はそれぞれ  $\pm 10$  および  $\pm 5$  % 以内であった。

その他、 $\alpha$  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  $T_A = 823\text{ K}$  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 48 h 時効した場合の組織であるが、この  $T_A$  でさらに長時間 (112 h) の時効ののちに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  $823\text{ K}$  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<sup>(9)</sup>にプロットすると図 1.17 に○印で示したようになる。ここで斜線は Böhm<sup>(6)</sup>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○印をつなぐ点線の間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  $T_A$  はなかった。合金の固溶限温度を  $T_L$  とした場合に、Böhm は、 $(0.8 \sim 0.9) T_L$  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

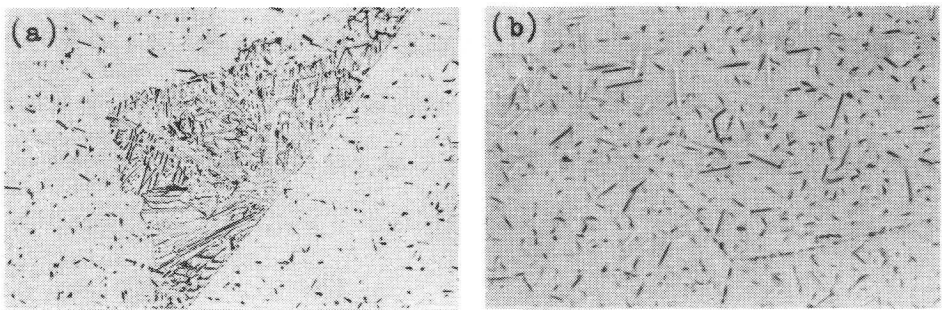


写真 1.4 Cu - 1.4 wt% Be 合金の顕微鏡組織  
 (a) 813 K, 3.8 h 時効 ( $\times 200$ )  
 (b) 823 K, 48 h 時効 ( $\times 400$ )

( $0.95 \sim 0.97$ )  $T_L$  となった。このような Böhm<sup>1)</sup> の上限温度からのずれは Cu - Sb<sup>(2)</sup>, Cu - In<sup>(6)</sup> 合金においても認められている。

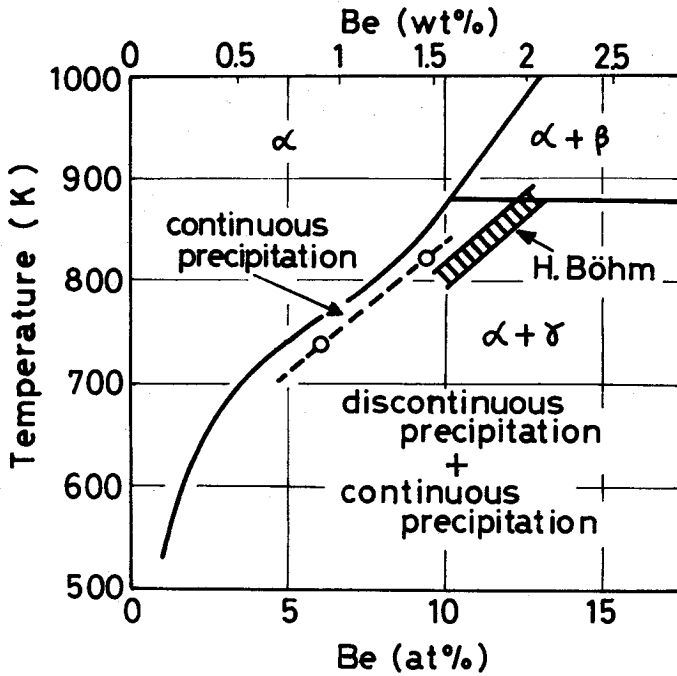


図1.17 Cu - Be 系状態図の一部と不連続析出が起こる上限温度

### 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  $1/l$  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 合金のおおのこ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○印で示した温度に大体一致している。

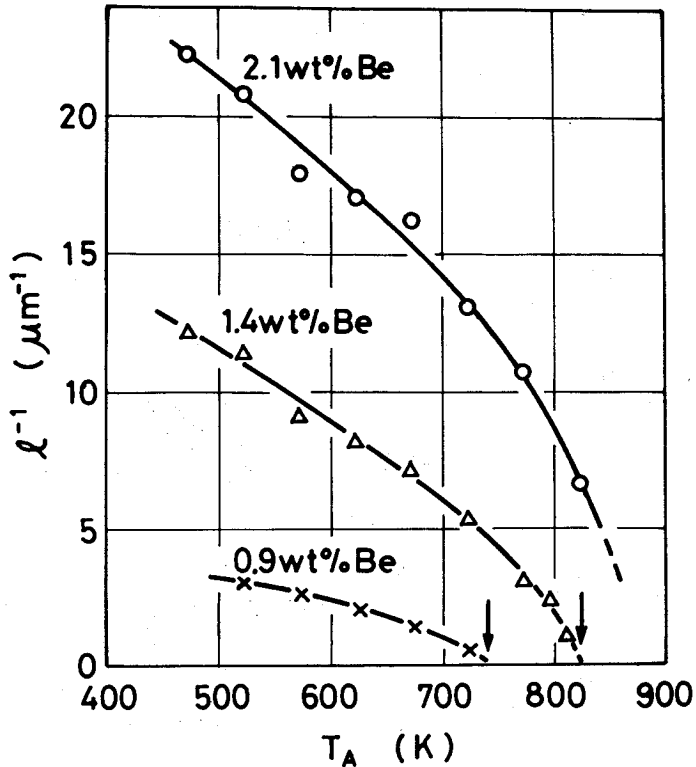


図1.18 層間隔の逆数 ( $l^{-1}$ ) と時効温度 ( $T_A$ ) の関係

### 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  $T_A$  がさらに高くなると  $G$  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<sup>[66]</sup> およびGuyら<sup>[9]</sup> 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

$\text{kJ/mol}$  に近似している。

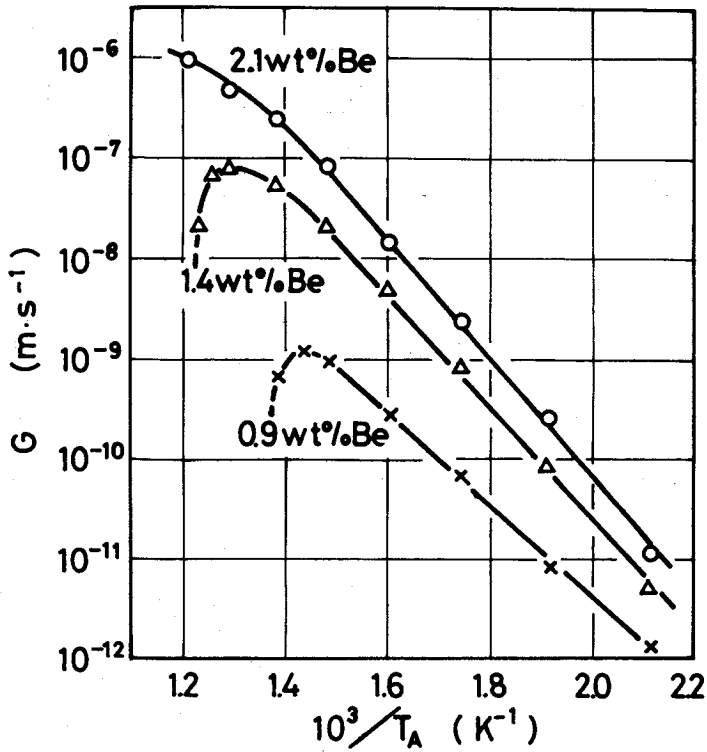


図1.19 セル成長速度( $G$ )と時効温度の逆数( $T_A^{-1}$ )の関係

#### 2.3.4 時効温度とセル内 $r$ 相の体積分率の関係

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

$$X^\alpha = X_0 + (X_0 - X_e^r) \frac{V^\alpha}{V^r} \cdot \frac{f^r}{1 - f^r} \quad (1.8)$$

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



表 1.6 セル内  $r$  相の体積分率 ( $f^r$ ) と  $W$  値 (式 (1.9))

$T_A$ (K)	0.9wt%Be		1.4wt%Be		2.1wt%Be	
	$f^r$	$W$	$f^r$	$W$	$f^r$	$W$
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  $\alpha$  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<sup>(30)</sup>における  $(\alpha + r) / r$  相境界での Be 濃度 (0.485),  $V^\alpha$  および  $V^r$  はおのおの  $\alpha$  および  $r$  相のモル体積でそれぞれ  $6.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  および  $5.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  とした。式 (1.8) からえた  $X^\alpha$  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  $X^\alpha$  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) ( $X_e^\alpha$ ) に達しているが,  $T_A$  が低い程また  $X_0$  が大きい程,  $X_e^\alpha$  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  $\alpha$  相の格子定数から求めた  $X^\alpha$  である。試料は 2.1 wt % Be 合金,  $T_A = 673 \text{ K}$  の場合である。その際 Tanimura<sup>(62)</sup> 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  $X^\alpha$  と点算法によって求めた  $X^\alpha$  はほぼ一致する。これら  $X^\alpha$  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。

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

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。

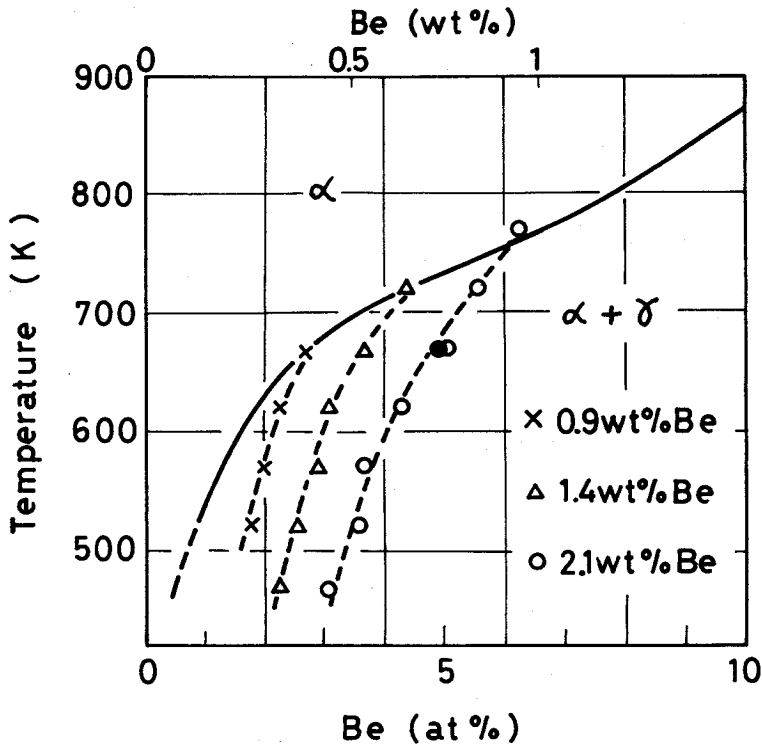


図 1.20  $\alpha$  相の平衡 Be 濃度とセル内  $\alpha$  相の Be 濃度  
 ● : 格子定数から求めた  $\alpha$  相の Be 濃度 (Cu - 2.1% Be 合金)

## 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<sup>(18)</sup> の式によって表わされる。

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

ここに  $D_v$  は溶質原子の体積拡散係数である。Co - Ta<sup>(63)</sup> および Ta - Cr<sup>(64)</sup> 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  $D_v$ <sup>(65)(66)</sup> を本実験温度に外挿してえた  $D_v$  を用いた。このようにして計算された  $G$  と実測値との

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<sup>(19)</sup> を与えている。

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

ここで  $\lambda$  はセル先進界面の厚さ、 $D_b$  は溶質原子の粒界拡散係数である。

Aaronson<sup>(67)</sup> 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。

$$G = \frac{4 \lambda D_b}{l^2} \quad (1.12)$$

Cahn<sup>(20)</sup> 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  $\alpha$  相の濃度とその位置での先進界

表 1.7 式 (1.10) から計算した  $G$  と実測値の比較

$T_A$ (K)	0.9wt%Be		1.4wt%Be		2.1wt%Be	
	$G_o$	$G_c^*$	$G_o$	$G_c^*$	$G_o$	$G_c^*$
473	--	--	$4.86 \times 10^{-12}$	$2.3 \times 10^{-17}$	$1.01 \times 10^{-11}$	$4.3 \times 10^{-17}$
523	$7.85 \times 10^{-12}$	$3.6 \times 10^{-16}$	$8.69 \times 10^{-11}$	$1.5 \times 10^{-15}$	$2.78 \times 10^{-10}$	$2.8 \times 10^{-15}$
573	$6.39 \times 10^{-11}$	$9.9 \times 10^{-15}$	$8.33 \times 10^{-10}$	$3.6 \times 10^{-14}$	$2.58 \times 10^{-9}$	$7.6 \times 10^{-14}$
623	$2.97 \times 10^{-10}$	$1.3 \times 10^{-13}$	$5.00 \times 10^{-9}$	$6.4 \times 10^{-11}$	$1.44 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-12}$
673	$9.56 \times 10^{-10}$	$7.3 \times 10^{-13}$	$2.04 \times 10^{-8}$	$6.2 \times 10^{-12}$	$8.25 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^{-11}$
723	$6.58 \times 10^{-10}$	$1.8 \times 10^{-12}$	$5.14 \times 10^{-8}$	$3.2 \times 10^{-11}$	$2.40 \times 10^{-7}$	$8.7 \times 10^{-11}$
773	--	--	$8.33 \times 10^{-8}$	$5.6 \times 10^{-11}$	$4.71 \times 10^{-5}$	$3.9 \times 10^{-10}$

o:observed, c:calculated

\* Reinbach<sup>(65)</sup> の  $D_v$  を用いた。Fogel'son<sup>(66)</sup> の  $D_v$  を用いるとさらに  $10 \sim 10^2$  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、

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

$\alpha$  は式 (1.9) の  $W$  とつぎの関係にある。

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

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、 $\lambda = 0.5 \text{ nm}$  とし、式 (1.13) を用いる場合は Tu<sup>ら</sup><sup>(68)</sup> の取扱いと同様に  $k = 1$  とした。図 1.21(a) の  $D_b^T$  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。

$$D_b^T = 6.6 \times 10^{-3} \exp \left( - \frac{130000}{RT} \right) \text{ m}^2/\text{s} \quad (1.15)$$

$$D_b^{MT} = 5.9 \times 10^{-4} \exp \left( - \frac{120000}{RT} \right) \text{ m}^2/\text{s} \quad (1.16)$$

$$D_b^C = 6.4 \times 10^{-4} \exp \left( - \frac{120000}{RT} \right) \text{ m}^2/\text{s} \quad (1.17)$$

ここで  $R$  は気体常数 ( $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ )、 $T$  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つた。そこで Austin<sup>ら</sup><sup>(69)</sup> がえた Cu 中 Au の  $D_b$  値を表わす式、

$$D_b = 9.3 \times 10^{-5} \exp \left( - \frac{105000 \pm 8400}{RT} \right) \text{ m}^2/\text{s} \quad (1.18)$$

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 ( $(0.1 \sim 10) \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ )を比較して、その $D_b$ 値の妥当性を論じる場合がある。<sup>(22)(70)</sup>しかし拡散実験による $D_0$ の全てが必ずしもZener rangeに入っていない<sup>(71)</sup>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。

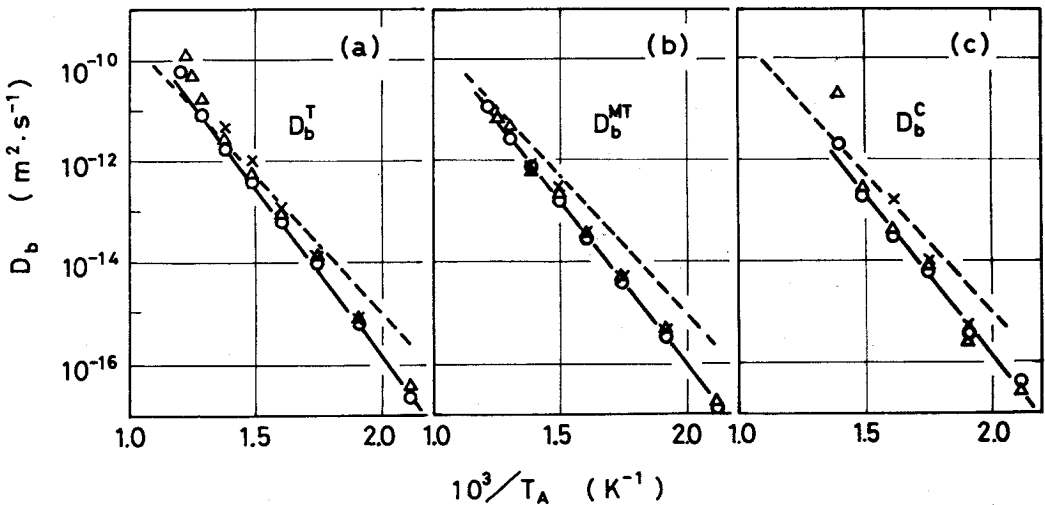


図1.21 種々のセル成長理論式から計算した粒界拡散係数( $D_b$ )のアレニウスプロット

- (a) Turnbull式(式(1.11)), (b) 修正Turnbull式(式(1.12))  
(c) Cahn式(式(1.13)), ----- Cu中Auの $D_b^{(69)}$   
×: 0.9% Be, △: 1.4% Be, ○: 2.1% Be

$T_A$ が高い場合の $D_b^T$ 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 $D_b^T$ 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<sup>(69)</sup>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、 $T_A$ が同じ値ならば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 $G$ がBe濃度に著しく相違するけれども、 $G l^2$ 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<sup>(23)</sup>。

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 $\alpha$ 固溶体から平衡濃度の $\alpha$ と $r$ 相に分解する際の化学的自由エネルギー変化( $\Delta F_c^\circ$ )は次式で与えられる<sup>(72)</sup>。

$$\Delta F_c^\circ = -RT \left\{ X_0 \ln \frac{a_{Be}^\circ}{a_{Be}^e} + (1-X_0) \ln \frac{a_{Cu}^\circ}{a_{Cu}^e} \right\} \quad (1.19)$$

ここで  $a_{\text{Be}}^{\circ}$ ,  $a_{\text{Cu}}^{\circ}$  はおのおの過飽和  $\alpha$  相中の Be と Cu の活量,  $a_{\text{Be}}^{\circ}$ ,  $a_{\text{Cu}}^{\circ}$  はおのおの平衡濃度の  $\alpha$  相中 Be と Cu の活量である。Gavrilenko ら<sup>(73)</sup> は, 1000~1135 K で Cu - Be  $\alpha$  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  $\Delta F_c^{\circ}$  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  $\alpha$  相の Be 濃度は平衡値に達していない。それで  $\Delta F_c^{\circ}$  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ー変化 ( $\Delta F$ ) は, Cahn<sup>(20)</sup> によってつぎのように与えられている。

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

ここで  $\Delta F_{\sigma}$  はセル内  $\alpha/\gamma$  相ラメラ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

$$\Delta F = (P - R) \Delta F_c^{\circ} \quad (1.21)$$

となる。 $P$  および  $R$  は  $\alpha$  とおのおの次の関係にある<sup>(20)</sup>。

$$P = \frac{3}{\sqrt{\alpha}} \tanh\left(\frac{1}{2\sqrt{\alpha}} - \frac{1}{2} \operatorname{sech}^2 \frac{1}{2\sqrt{\alpha}}\right) \quad (1.22)$$

$$R = \frac{3}{\sqrt{\alpha}} \tanh \frac{\sqrt{\alpha}}{2} - \frac{3}{1 + \cosh \sqrt{\alpha}} - \frac{\sqrt{\alpha} \sinh \sqrt{\alpha}}{(1 + \cosh \sqrt{\alpha})^2} \quad (1.23)$$

式 (1.14) からえた  $\alpha$  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  $\Delta F$  がえられその値も表 1.8 に載せてある。

Cahn は  $\Delta F$  と  $G$  との間に次の関係があるとした。

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

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

$X_0$	$T_A$ (K)	$-\Delta F_c^\circ$ (kJ/mol)	P	R	$-\Delta F$ (kJ/mol)	$\delta$ (J/m <sup>2</sup> )
0.062	523	2.56	0.97	0.098	2.23	6.14
	573	2.08	0.98	0.067	1.90	3.75
	623	1.54	0.99	0.026	1.48	1.44
0.093	473	6.54	0.95	0.15	5.23	5.88
	523	6.03	0.95	0.16	4.77	5.94
	573	5.13	0.95	0.16	4.06	6.49
	623	4.18	0.96	0.12	3.54	4.24
	673	2.88	0.96	0.13	2.39	3.81
0.134	473	12.42	0.96	0.13	10.31	5.32
	523	11.31	0.95	0.15	9.04	5.95
	573	9.96	0.96	0.13	8.27	5.35
	623	8.23	0.95	0.15	6.58	5.32
	673	6.31	0.95	0.16	4.98	4.52
	723	4.32	0.99	0.056	4.03	1.35

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  $\Delta F$  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  $\Delta F$  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。

$$G \propto (-\Delta F)^{\sim 2} \quad (1. 25)$$

Shapiro<sup>(23)</sup> 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<sup>(24)</sup> は、Fe - Zn 合金における  $G$  と  $\Delta F$  の間には式 (1. 24) と異なる  $G \propto (-\Delta F)^3$  の関係があるとしている。最近 Frebel<sup>(73)</sup> 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  $\alpha/\gamma$  ラメラ間の単位面積当りの界面エネルギー ( $\sigma$ ) は Cahn<sup>(20)</sup> によって次式のように表わされる。

$$\alpha = - \frac{l R \Delta F_c^\circ}{2 V} \quad (1. 26)$$



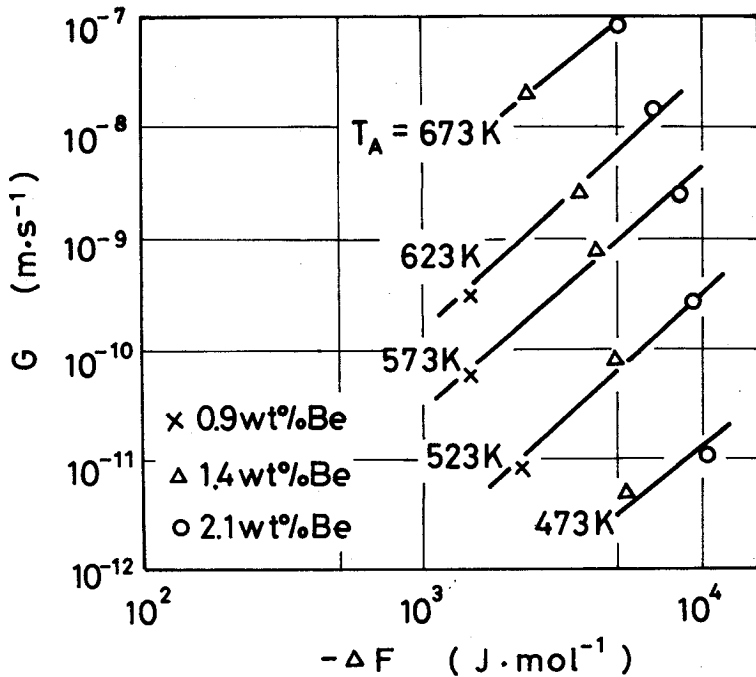


図1.22 セル成長速度( $G$ )と不連続析出に費やされる自由エネルギー変化( $\Delta F$ )の関係

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 $\sigma$ 値が表1.8に載せてある。えられた $\sigma$ 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 $0.4 \text{ J/m}^2$ <sup>[74]</sup>のおよそ3~15倍になった。これより $\alpha/r$ ラメラ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。Cahn<sup>[20]</sup>はセル先進界面を平面と仮定したが、Sundquist<sup>[70]</sup>は $\sigma$ 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ら<sup>[73]</sup>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 ( $l$ ) 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、 $G l^2$  は Be 濃度に関係なくほぼ一定である。
- (3) セル内  $\alpha$  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  $\alpha/r$  ラメラ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 ( $\sim 0.4 \text{ J/m}^2$ ) 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、<sup>(10)~(14)</sup>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たらない。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2wt %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<sup>(3)</sup>を表1.9に示す。

表1.9 高強度ベリリウム銅の標準組成

Be	1.80 ~ 2.05wt%
Co	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0.05, 0.1, 0.2, 0.26, 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<sup>\*</sup>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。強制空冷してえた鑄塊は、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<sup>(7)</sup>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573K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。

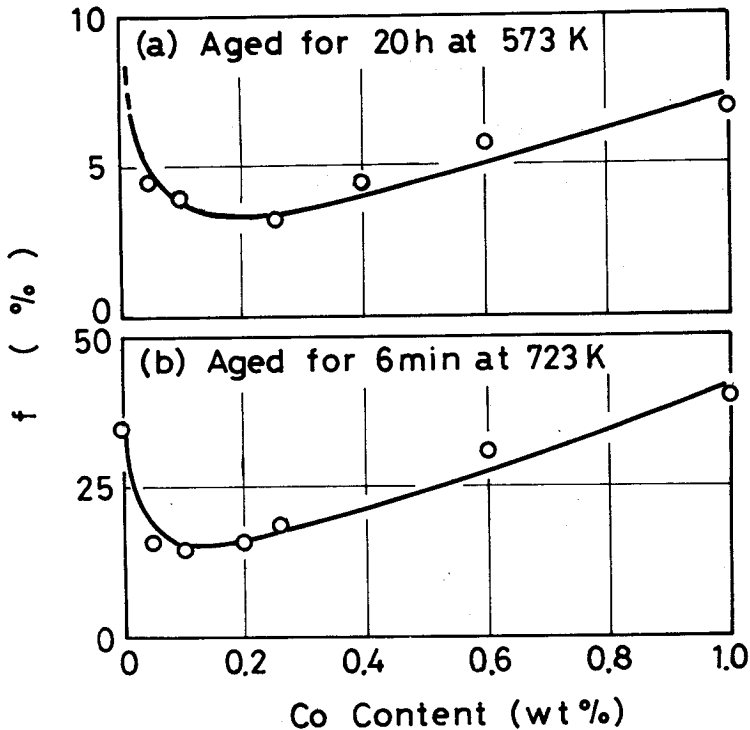


図1.23 不連続析出セルの体積分率( $f$ )とCo含有量の関係

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6min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

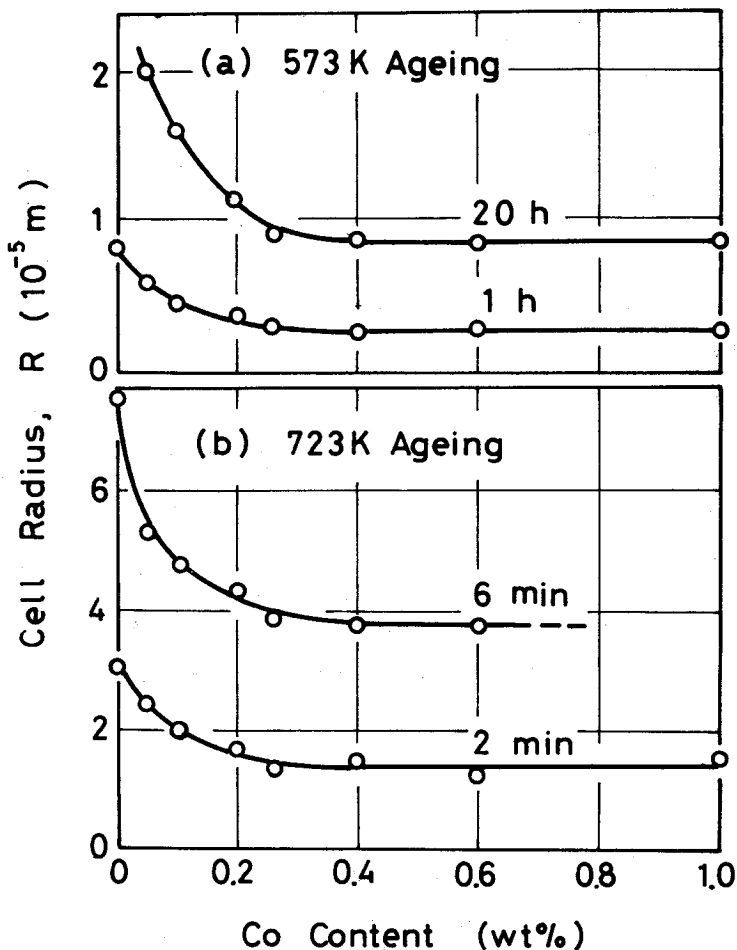


図1.24 セル半径とCo含有量の関係

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<sup>(13)(39)(44)(76)</sup>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。

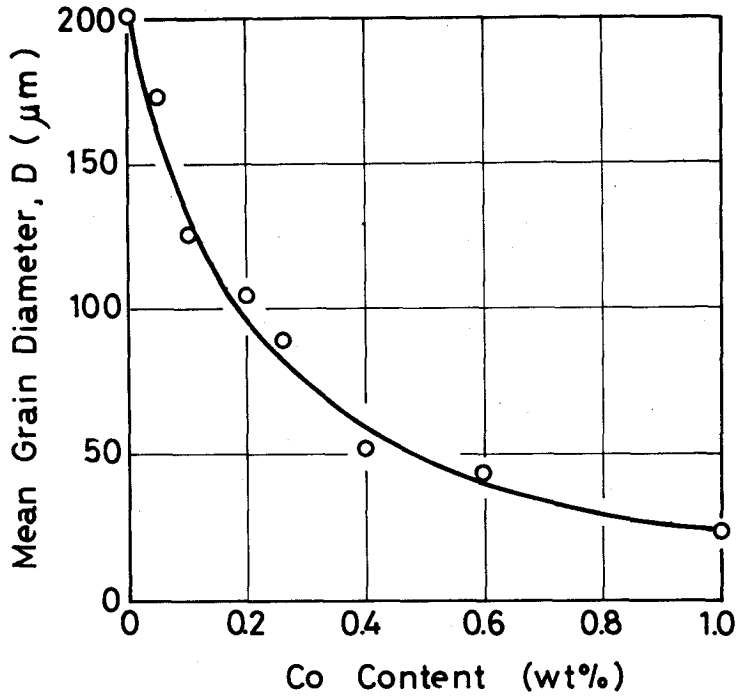


図 1 . 25 平均結晶粒径と Co 含有量の関係

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 1 wt % 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<sup>77)</sup> 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 0.25 wt % Co での垂直断面図 (図 1.26 (b)) から、1073K でしかも Be 組成が 2 wt % と一定の場合、Co 組成が小である時は Cu - Be  $\alpha$  と BeCo 相の 2 相が、Co 組成が増えて 0.25 wt % の時は  $\alpha$ , 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。2 wt % Be の場合の  $(\alpha + \text{BeCo}) / (\alpha + \text{BeCo} + \text{CuBe})$  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

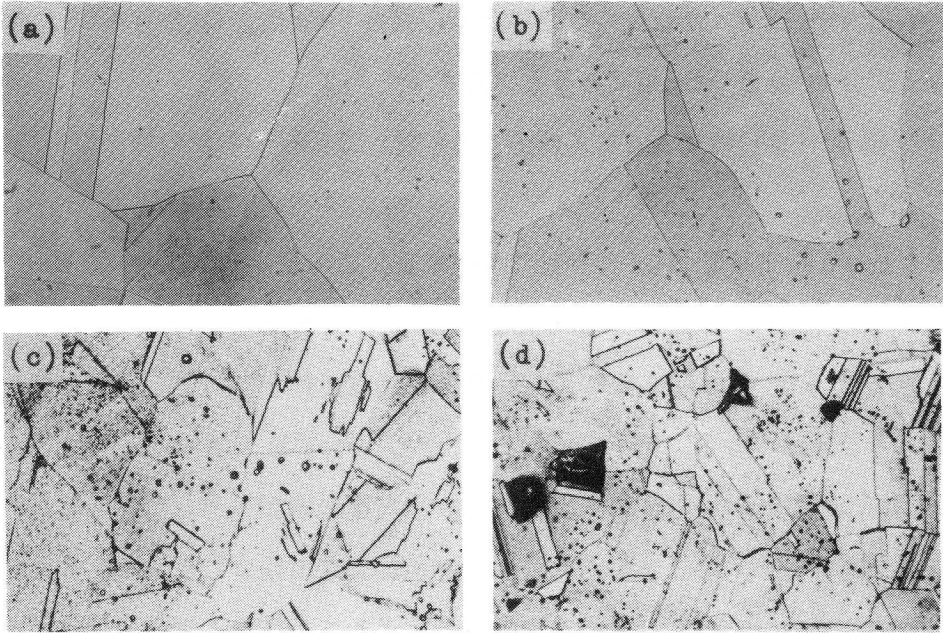


写真1.5 焼入直後の試料の顕微鏡組織 ( $\times 400$ )  
 (a) 0.05% Co 合金, (b) 0.2% Co 合金  
 (c) 0.6% Co 合金, (d) 1% Co 合金

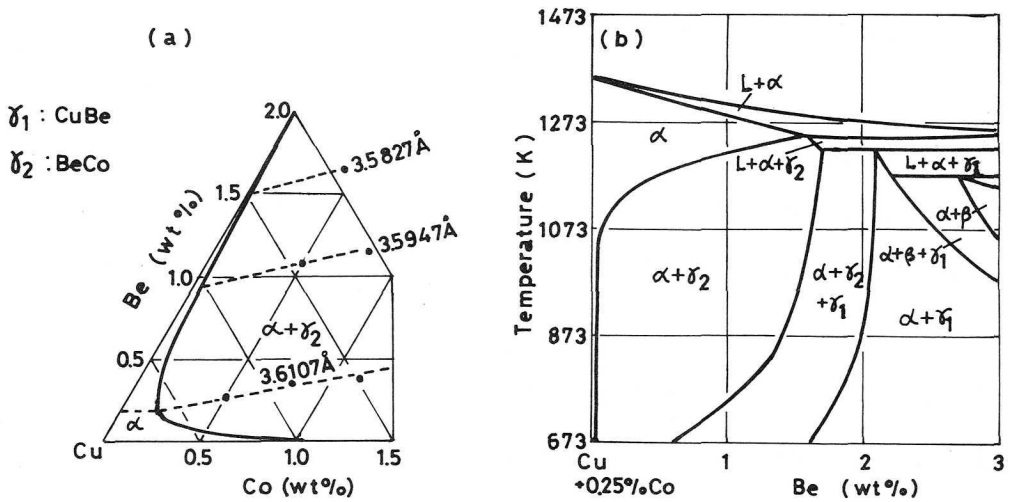


図1.26 Cu側 Cu - Be - Co 3元系平衡状態図<sup>(77)</sup>  
 (a) 1073 Kでの等温断面図  
 (b) 0.25 wt% Coでの垂直断面図



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。

$R$ が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<sup>78</sup>あるだろう。

$R$ 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つて、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  $\alpha$  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、したがつて  $G$  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  $\alpha$ 、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、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<sup>(79)</sup>は、不連続析出が起こるには粒界に向かって十分な 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<sup>(11)</sup>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<sup>(13)(4)</sup>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<sup>(80)</sup>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<sup>(11)(3)(4)</sup>であり、顕微鏡的研究は少ない。<sup>(16)(81)</sup> 不連続析出量あ

るいはセル成長速度に触れた 研究報告<sup>(16)</sup>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たらないようである。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。<sup>(38)(39)</sup>

## 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	2.0	0.1
0.2%Co alloy	2.0	0.21
0.267%Co alloy*	2.04	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( $l$ )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 $T_A \simeq 623\text{K}$ を境にしてそれより高温と低温の場合で異なった。

$T_A \geq 623\text{K}$ 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 $l$ 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( $T_A \geq 773\text{K}$ )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,  $l$ 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 $l$ 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 $l$ の変化は判明し難かった。

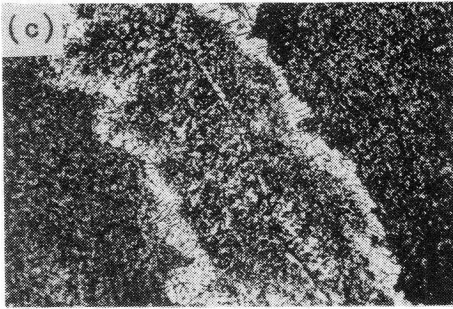
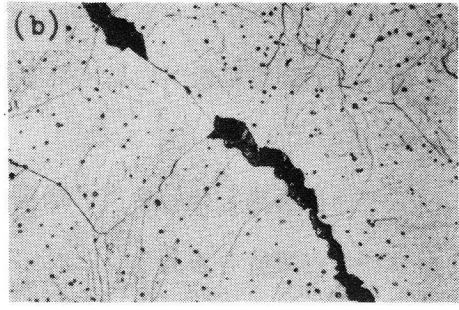
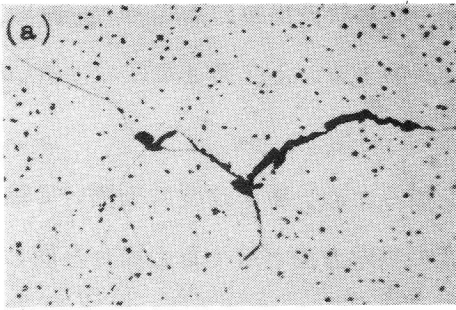


写真1.6

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, 0.04 h 時効 ( $\times 400$ )

(b) 673 K, 0.1 h 時効 ( $\times 400$ )

(c) 673 K, 310 h 時効 ( $\times 400$ )

次に  $T_A < 623\text{ K}$  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、 $l$ 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 $l$ は、時効とともに著しく増加する(写真1.7(d), (e))。

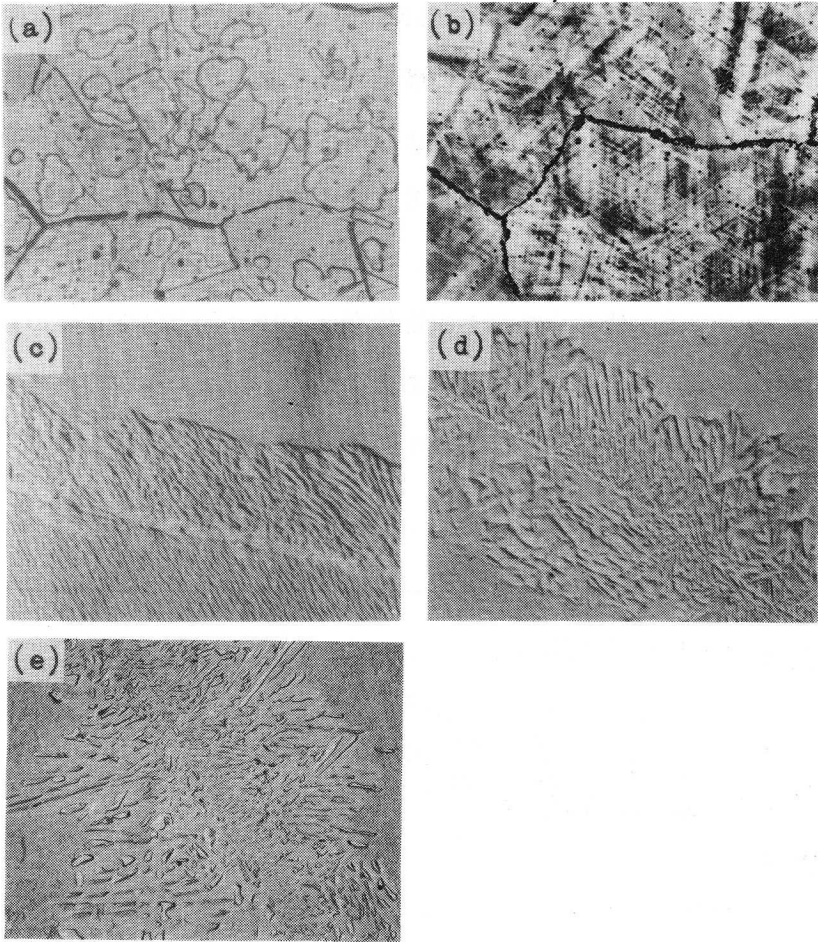


写真 1.7 623 K 以下で時効した場合の代表的な顕微鏡組織  
 (a) 0.267% Co 合金 573 K, 0.2 h 時効 ( $\times 400$ )  
 (b) 0.267% Co 合金 573 K, 1050 h 時効 ( $\times 400$ )  
 (c) 0.1% Co 合金 523 K, 27 h 時効 ( $\times 9500$ )  
 (d) 0.2% Co 合金 523 K, 98 h 時効 ( $\times 4800$ )  
 (e) 0.1% Co 合金 573 K, 2300 h 時効 ( $\times 2200$ )

#### 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。 $T_A = 723\text{K}$  の場合 (図 1.27 (a)), 先ず粒界硬度 ( $\times$ ) が不連続析出セルの出現にほぼ対応して上昇をはじめ。一方粒内硬度 ( $\circ$ ) は

粒界硬度に遅れて上昇する。 $T_A = 523\text{ K}$ 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(●)と島外の硬度(○)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段階硬化現象を示した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る。<sup>(314)</sup>一方セルの出現が認められた(検鏡倍率 $\times 400$ )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

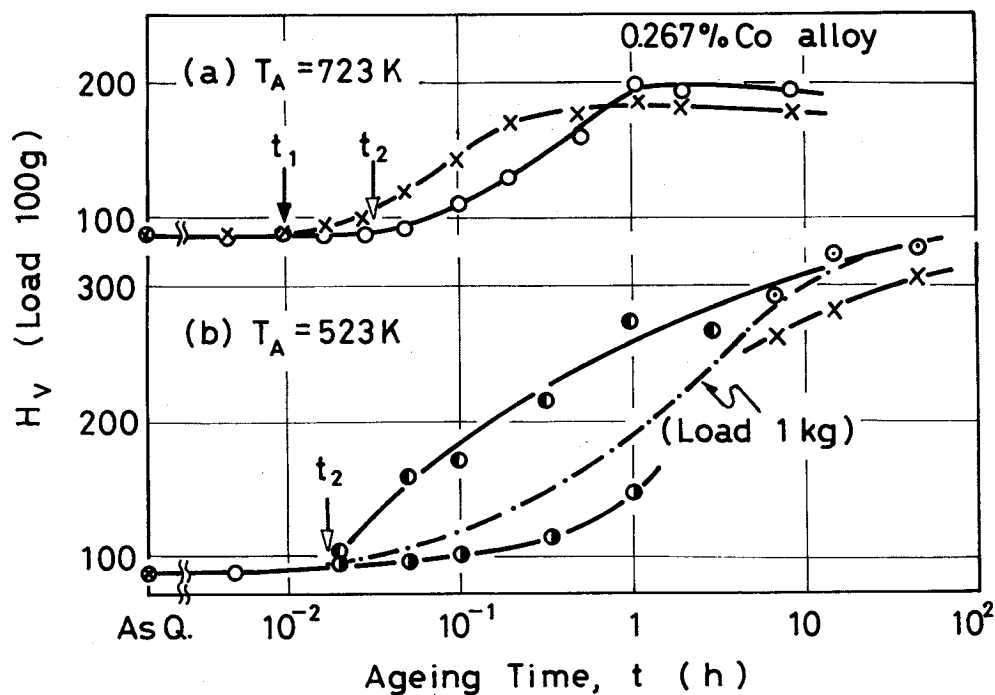


図1.27 0.267%Co合金における623 Kより高温と低温での代表的な硬度変化曲線, (a) 723 K, (b) 523 K  
 ×: 粒界硬度, ○: 粒内硬度  
 ●, ○および◎: 粒内硬度(それぞれ島, 島外およびリップル組成),  
 - · - : 粒内硬度(荷重1 kg)

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○印になる。図1.28より、 $T_A \approx 623\text{K}$ 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。

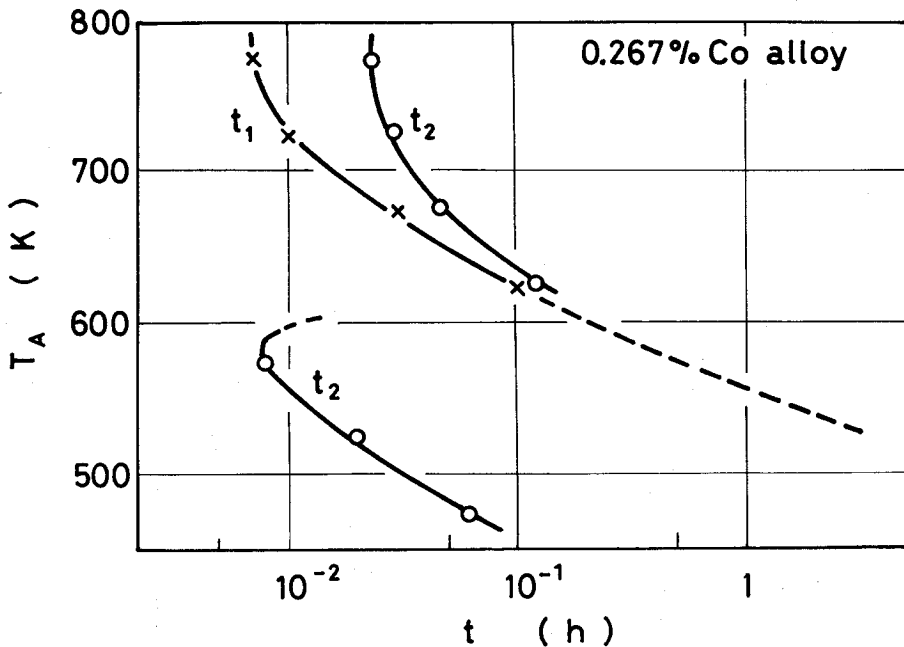


図1.28 粒界硬度および粒内硬度の上昇開始時間と時効温度( $T_A$ )の関係  
(0.267% Co合金)  
 $t_1$ : 粒界硬度上昇開始時間  
 $t_2$ : 粒内硬度上昇開始時間

#### 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。



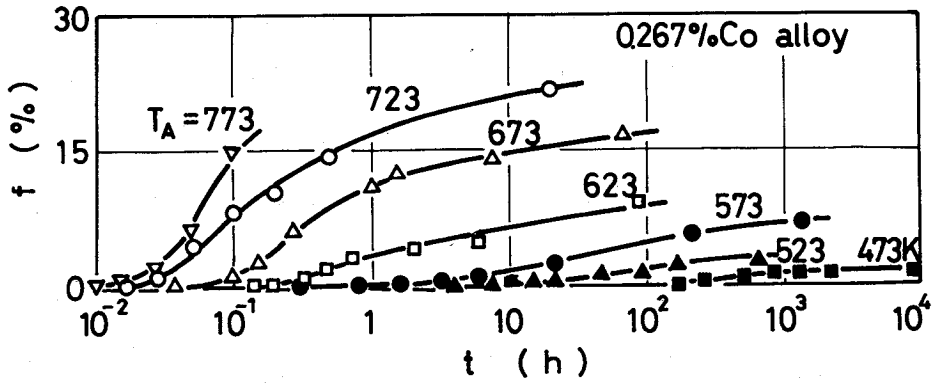


図1.29 セルの体積分率( $f$ )と時効時間( $t$ )の関係(0.267%Co合金)

#### 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 $f = 0.5\%$

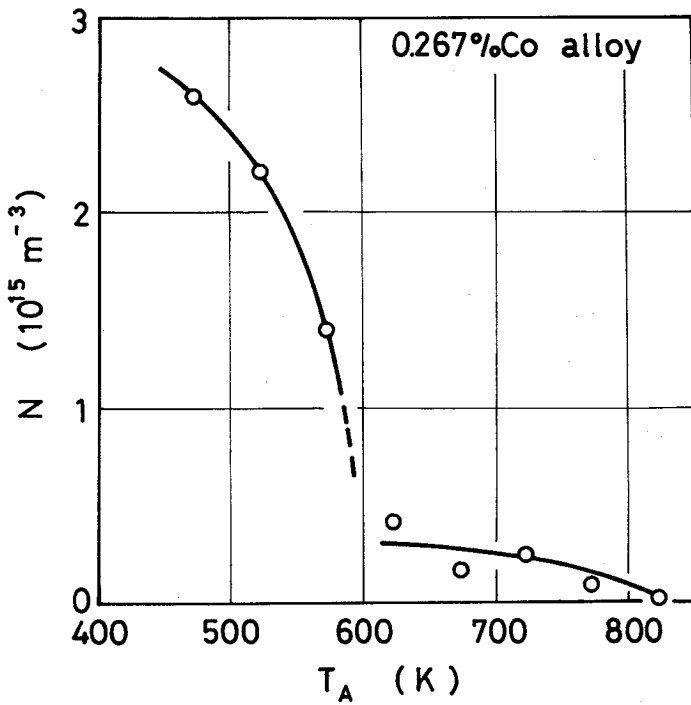


図1.30 セルの数( $N$ )と時効温度( $T_A$ )の関係  
( $f = 0.5\%$ , 0.267%Co合金)

の場合について求められた。 $N$ と $T_A$ との関係は $T_A \geq 623\text{K}$ と $T_A \leq 573\text{K}$ の場合で異なる。 $T_A \geq 623\text{K}$ 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 $573\text{K}$ 以下になると、 $N$ は急激に増加して、 $T_A \leq 573\text{K}$ での $N$ は $T_A \geq 623\text{K}$ 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 $T_A \leq 573\text{K}$ 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 $T_A \geq 623\text{K}$ の場合より拡大して示した。 $T_A \leq 573\text{K}$ 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。ここでは比較の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

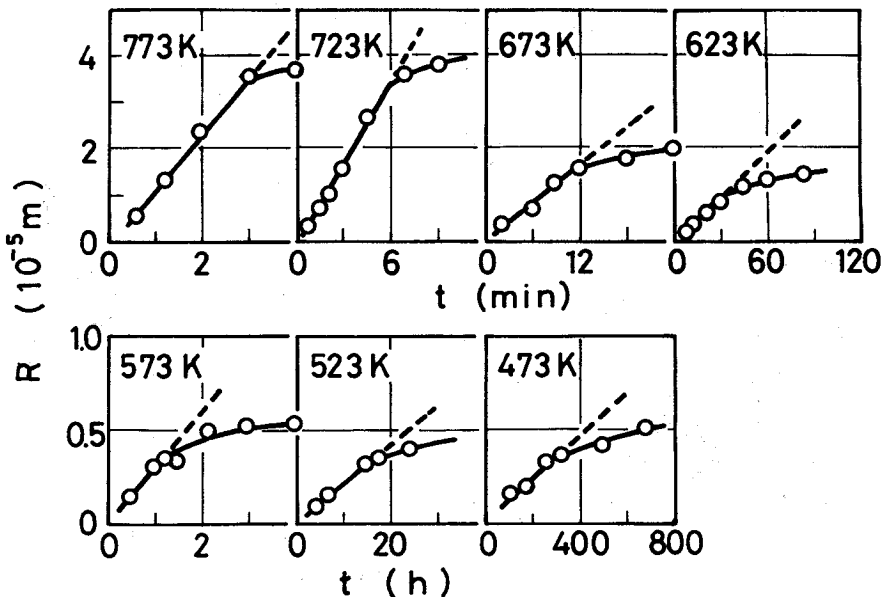


図1.31 セル半径( $R$ )と時効時間( $t$ )の関係(0.267%Co合金)

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。 $T_A = 673\text{K}$ 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。 $T_A = 573\text{K}$ 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 $t$ とともに

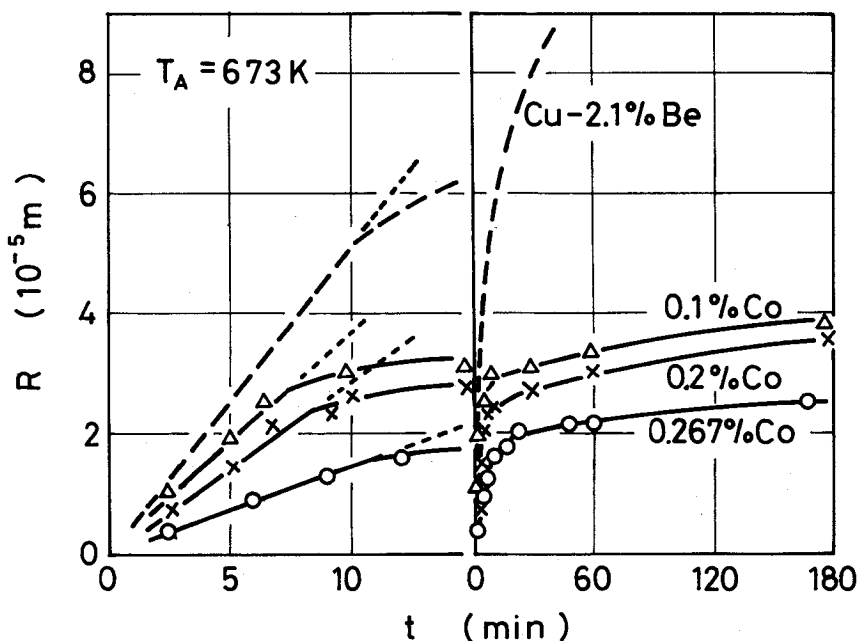


図1.32 セル半径( $R$ )と時効時間( $t$ )の関係(673K時効)

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。

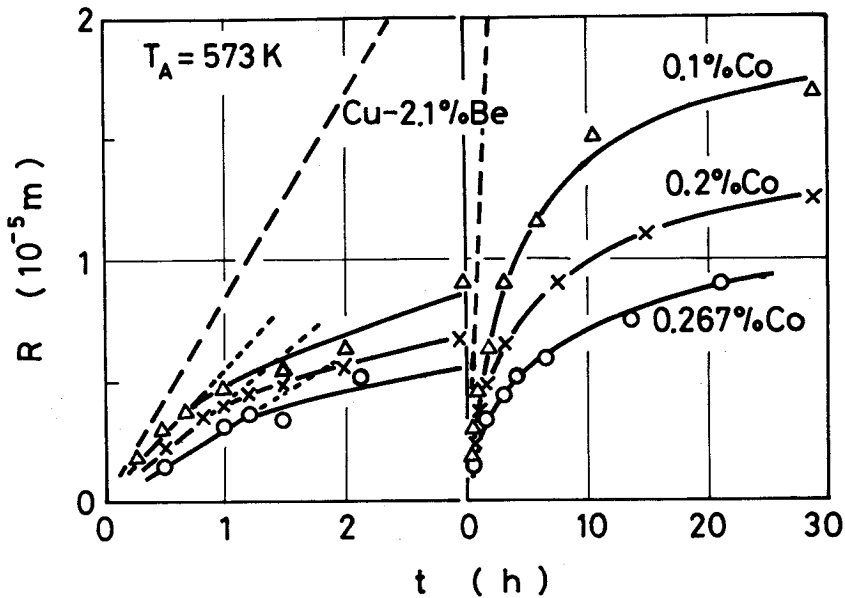


図1.33 セル半径 ( $R$ ) と時効時間 ( $t$ ) の関係 (573 K 時効)

#### 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  $G$  を  $T_A$  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  $\text{Cu} - 2.1\% \text{Be}$  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  $\text{Cu} - 2.1\% \text{Be}$  合金の  $G$  の  $1/4 \sim 1/3$  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

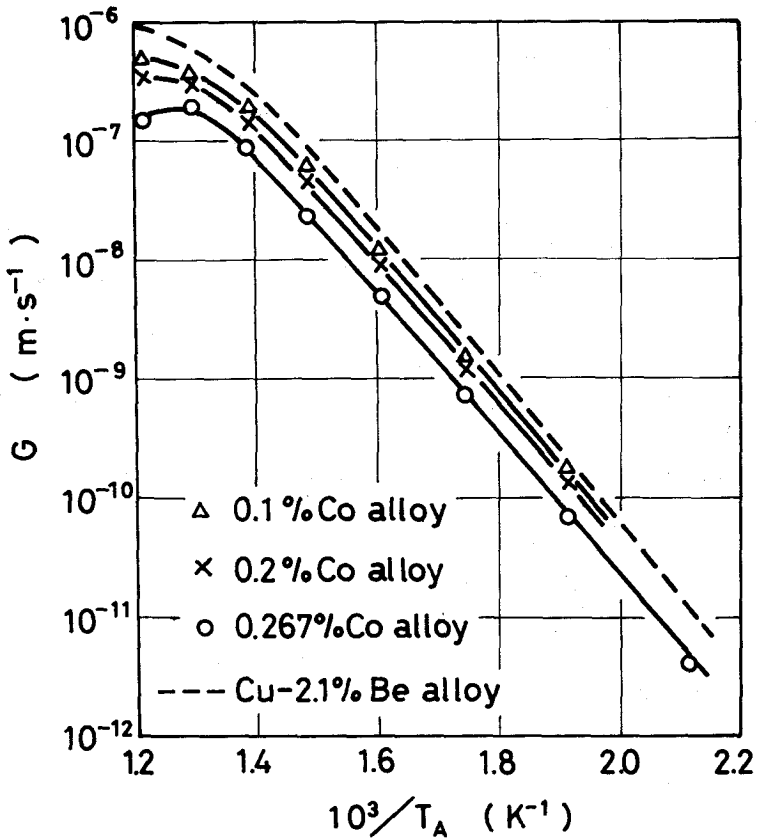


図 1.34 セル成長の初期段階でのセル成長速度 ( $G$ ) と時効温度 ( $T_A$ ) の逆数の関係

( $Q_G$ )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<sup>(16)</sup>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 $T_A \leq 573\text{K}$ 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。

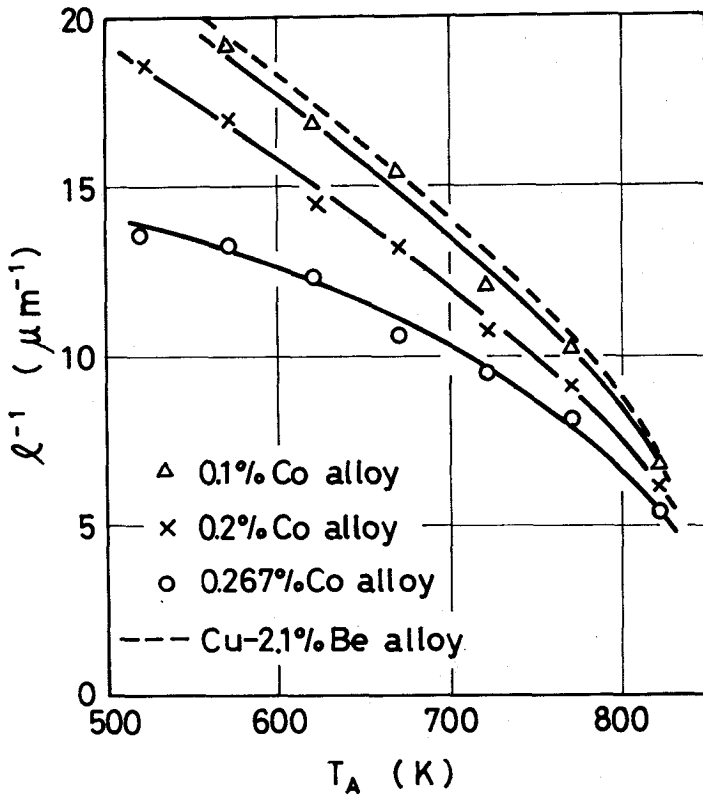


図 1.35 層間隔の逆数 ( $l^{-1}$ ) と時効温度 ( $T_A$ ) の関係

#### 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<sup>67)</sup> (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.

36 のようになる。いずれの  $T_A$  の場合も、 $\log \log \{1/(1-f)\}$  と  $\log t$  の間には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、 $T_A \geq 623\text{K}$  の場合で約 2.2、 $T_A \leq 573\text{K}$  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 ( $T_A \geq 623\text{K}$  で約 2.2、 $T_A \leq 573\text{K}$  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  $N$  と  $T_A$  との関係が  $T_A \approx 623\text{K}$  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  $T_A \approx 623\text{K}$  を境にして異なり、 $T_A \geq 623\text{K}$  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。

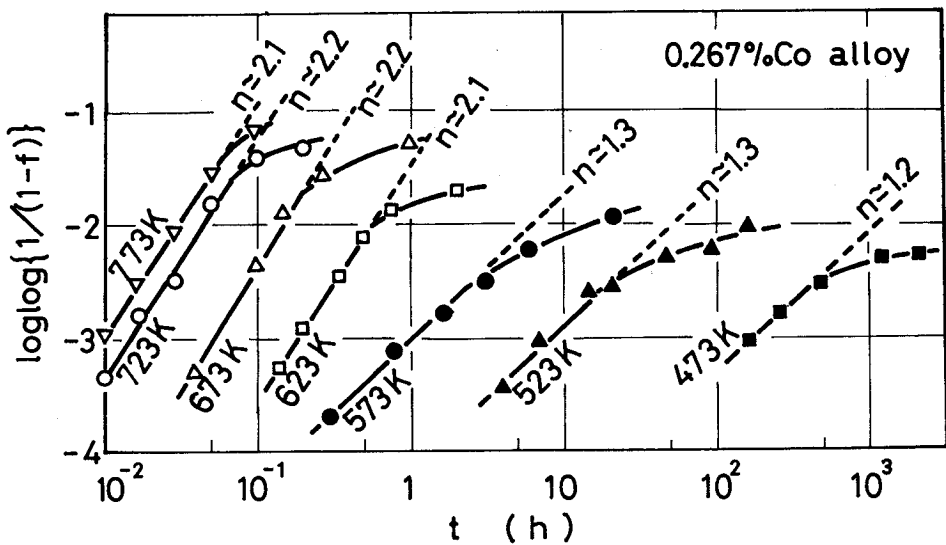


図 1.36  $\log \log \{1/(1-f)\}$  と  $\log t$  の関係 (0.267% Co 合金)

したがって第1章で考察したように  $n$ ,  $N$  値が  $T_A \approx 623\text{K}$  を境にして異なるのは,  $T_A \geq 623\text{K}$  にはセルが粒界稜に,  $T_A < 623\text{K}$  に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

$T_A \geq 623\text{K}$  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  $\Delta F$  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 of 過飽和度が減少し,  $|\Delta F|$  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  $|\Delta F|$  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。

$T_A \leq 573\text{K}$  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  $l$  は  $t$  とともに増大する。  $t$  に伴うこの  $G, l$  の変化も,  $t$  に伴う  $|\Delta F|$  の減少によるものであろう。  $T_A < 623\text{K}$  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  $|\Delta F|$  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,  $G, l$  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  $|\Delta F|$  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。



図 1.27(b)における荷重 1 kg 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が分離されて硬化は 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<sup>(6)(7)</sup>。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<sup>(11)</sup> や  $r'$  の形成が促進されるとする村上ら<sup>(13)(14)</sup> 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<sup>(8)</sup>がある。これより Co 添加によって  $r'$  相が安定化すると考えられ、したがって 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  $T_A \geq 623\text{K}$  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、 $T_A \leq 573\text{K}$  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  $T_A \leq 573\text{K}$  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<sup>(79)</sup> 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<sup>(87)</sup> (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)

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  $120 \text{ kJ/mol}$  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<sup>(16)</sup> 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  $146 \text{ kJ/mol}$  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

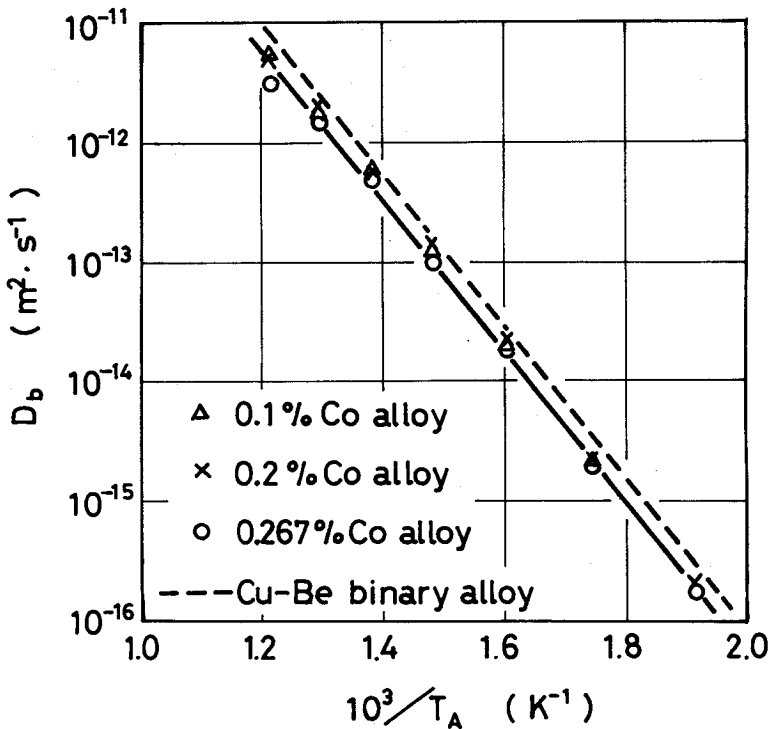


図 1.37 修正Turnbull式(式(1.12))から計算された粒界拡散係数( $D_b$ )のアレニウスプロット

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が $G l^2$ 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 $G l^2$ 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<sup>78)</sup>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 $\alpha$ 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、BeCo化合物と考えられる<sup>16)78)</sup>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0.267%Co合金の $G$ はCu-2.1%Be合金の場合のせいぜい $1/4 \sim 1/3$ であるが、セル成長の後期段階でのそれは $1/60$ 以下にも

なる。しかもセル成長の後期段階での  $l$  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  $l$  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 0.267% 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( $t$ ) 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  $1/l$  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  $1/l$  は、Co 含有量の増加とともに減少するが  $G l^2$  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。

(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 I 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。

表 1.11 不連続析出と連続析出の析出順序

T <sub>A</sub> 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.	685K	723K	--	--	dis-pptn → c-pptn

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( $l$ )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、 $G$ 、 $l$  の変化は観察されなかった。表 1.12 に示された  $G$ 、 $l$  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  $G$ 、 $l$  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、 $G l^2$  は Be 濃度、Co 含有量に関係なく一定であっ

表 1. 12 セル成長に伴う  $G$ ,  $l$  の変化と連続析出物

Alloy	$T_A$ range	$G$	$l$	continuous-ppt
Cu-Be binary alloy	low temp.	no	no	fine $\gamma'$
	intermediate temp.	decrease	increase	plate-like $\gamma'$
	high temp.	decrease remarkably	--	plate-like $\gamma$
Cu-Be alloy containing Co	low temp.	decrease remarkably	increase remarkably	fine $\gamma'$
	intermediate temp.	decrease remarkably	increase remarkably	plate-like $\gamma'$

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(すなわち  $G$  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。

表 1. 13 Johnson-Mehl 式中の  $n$  値

$T_A$ range	Cu-Be binary alloy	Cu-Be alloy containing Co
low temp.	~ 1.4	~ 1.3
intermediate 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

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、 $G$ 、 $1/l$ 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。<sup>(83) (84)</sup>

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<sup>(87)</sup>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きく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。Livingston<sup>(28)</sup>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ー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<sup>(28)</sup> (図 2.1) は簡単な共晶型である。共晶温度 (521K,  $521/T_m = 0.87$ ,  $T_m$ : 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。

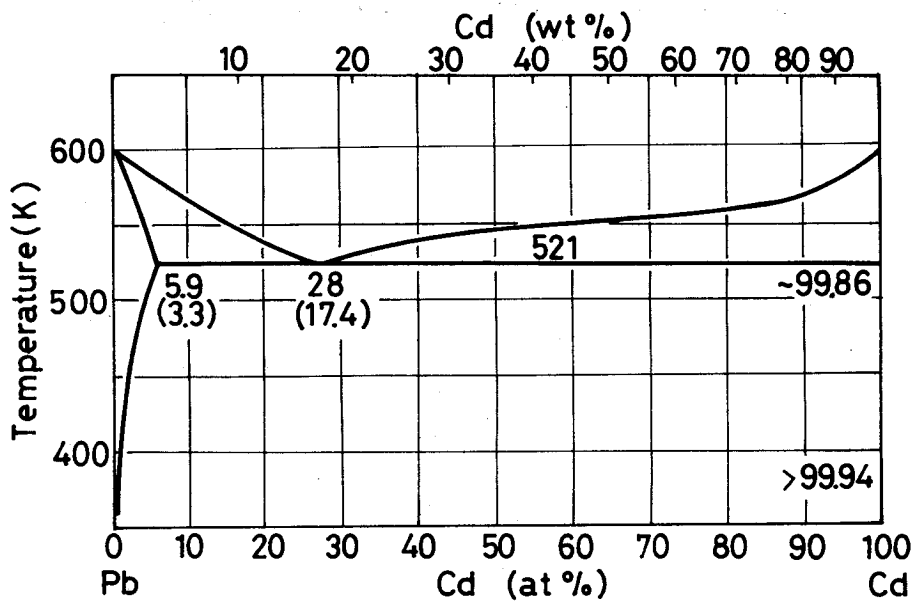


图 2.1 Pb-Cd 系状态图<sup>(29)</sup>

# 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。<sup>27)</sup>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鑄込んで鑄塊 (25 × 25 × 70 mm) を作った。鑄塊の均質化のため N<sub>2</sub> ガス気流中で 518 K にて 120 h 焼鈍した。化学分析によると鑄塊の実際の組成は 1.49 wt % Cd であった。この鑄塊から種々の測定に供する試料を切り出した。

試料を 518 K にて 1 h , 10<sup>-3</sup> mmHg 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 ~ 423 K 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 248 K 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<sup>27)</sup>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25g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<sup>27)28)</sup>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

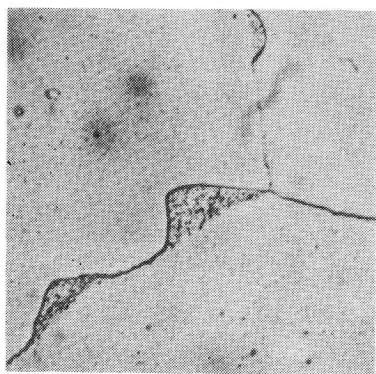


写真2.1 323K, 0.5h時効  
(×400)

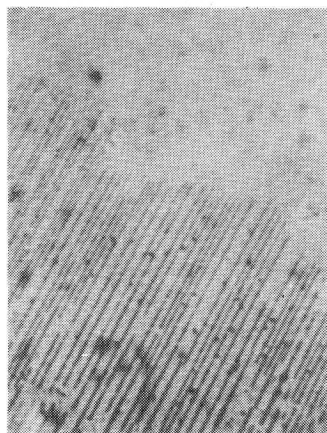


写真2.2 303K, 14h時効  
(×1240)

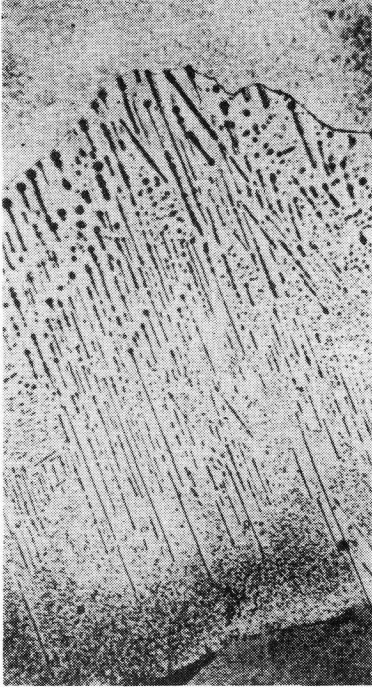


写真2.3 323K, 27h時効  
(×400)

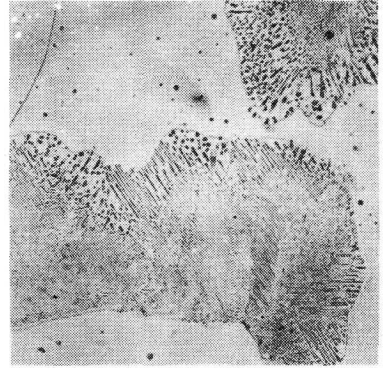


写真2.4 323K, 219h時効  
(×100)

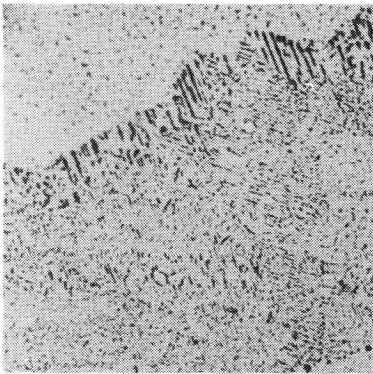


写真2.5 373K, 0.6h時効  
(×400)

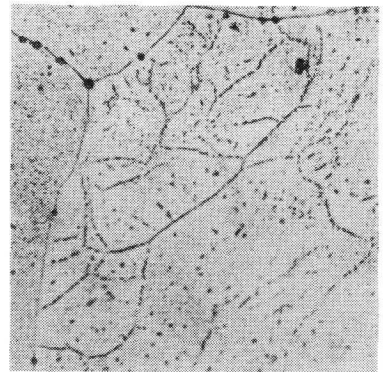


写真2.6 423K, 3h時効  
(×400)

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  $T_A$  が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  $T_A$  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、 $\times 400$  の検鏡倍率の範囲内にて求め、これら時間をそれぞれ  $t_1$  および  $t_2$  とし、 $T_A$  に対してプロットすると図 2.2 中それぞれ  $\times$  および  $\circ$  印のようになった。

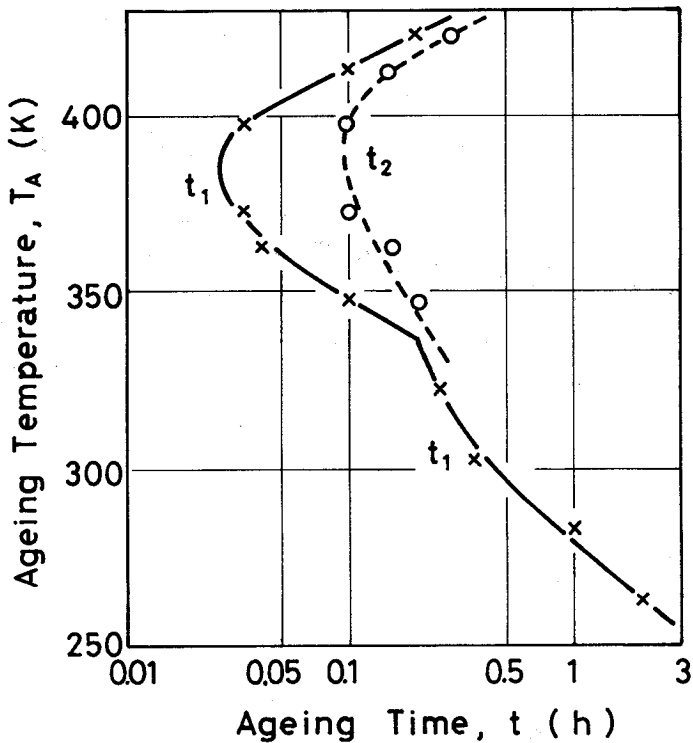


図 2.2 顕微鏡観察からえられた析出開始時間 ( $t$ ) と時効温度 ( $T_A$ ) の関係

$t_1$ : 不連続析出開始時間

$t_2$ : 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。 $T_A < 323\text{K}$ 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。 $T_A > 348\text{K}$ 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。

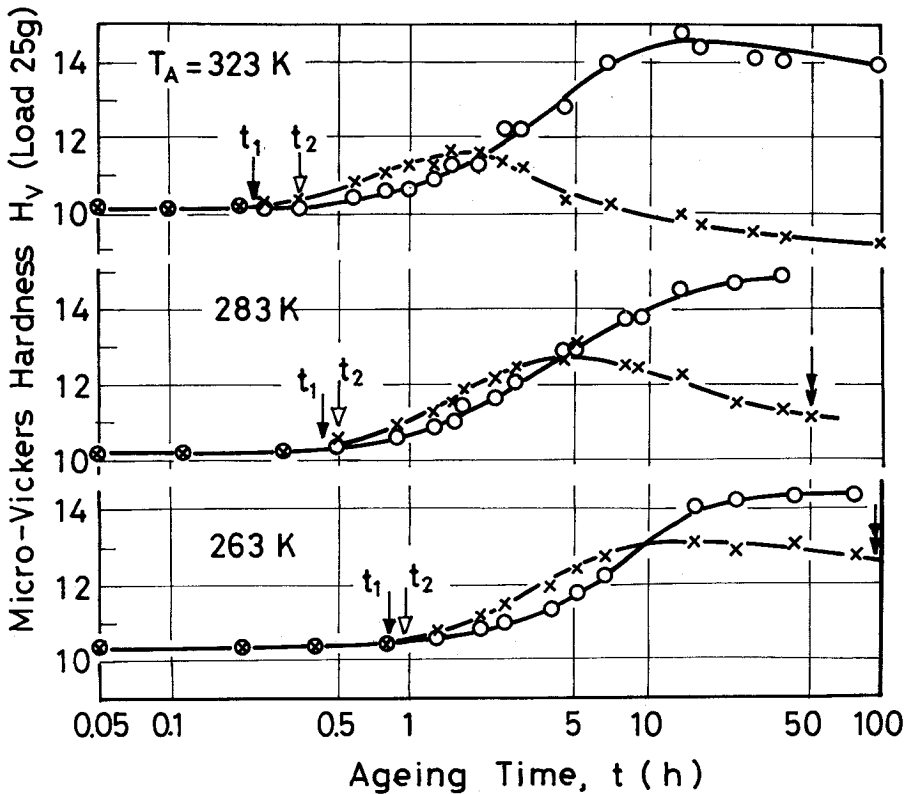


図2.3 硬度変化曲線 ×: 粒界硬度, ○: 粒内硬度

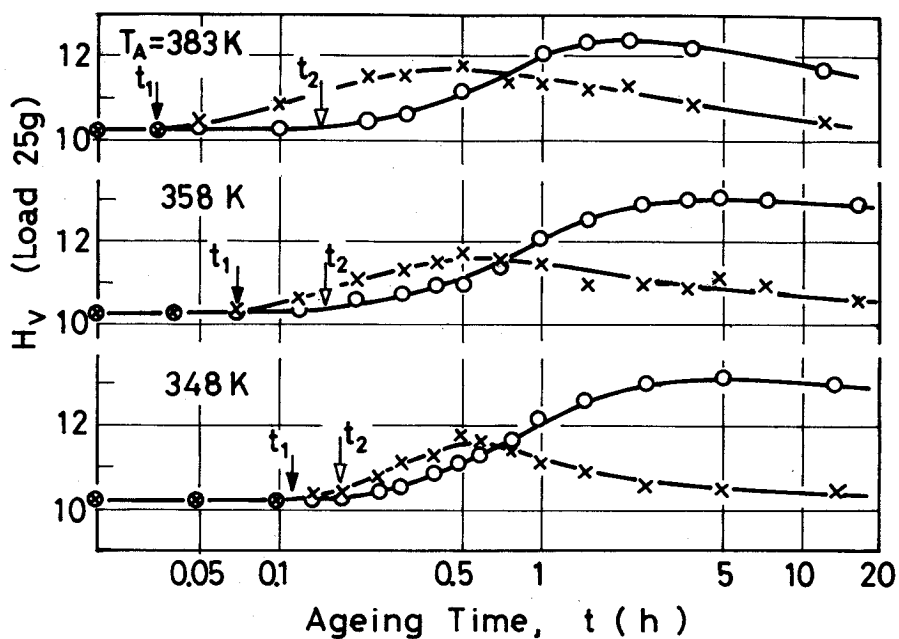


図2.4 硬度変化曲線  
 ×：粒界硬度，○：粒内硬度

図中×および○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がそれぞれ矢印↓および↓である。これらの硬化開始時間をそれぞれ $t_1$ および $t_2$ 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○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。 $T_A \geq 323\text{ K}$ 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たので、この矢印が記されていない。



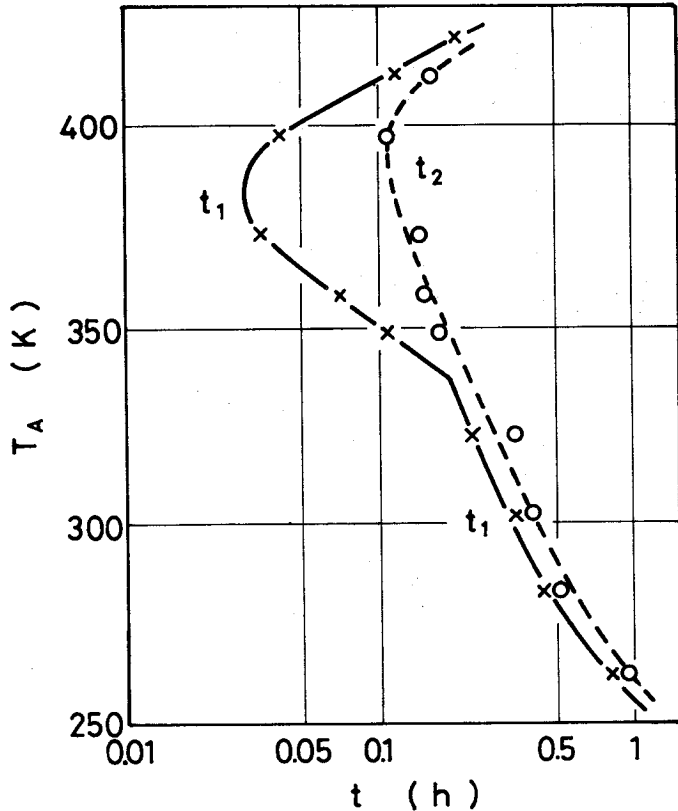


図 2.5 図 2.3 および図 2.4 よりえられた粒界と粒内硬度の上昇開始時間と時効温度 ( $T_A$ ) の関係  
 × : 粒界硬度上昇開始時間 ( $t_1$ )  
 ○ : 粒内硬度上昇開始時間 ( $t_2$ )

### 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 ( $\rho$ ) 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  $\rho$  の代わりに  $\rho/\rho_0$  をとった。ここに、 $\rho_0$  は試料を焼入した直後でもまだ  $\rho$  変化の起こっていない  $t$  における  $\rho$  値である。図から判るように、 $\rho$  は  $t$  とともに減少する。  $T_A < 323K$  の場合には、 $\rho$  減少曲線が単調であり  $\rho$  の減少は 1 段で終了する。一方  $T_A > 323K$  の場合には、 $\rho$  減少曲線が単調でなく  $\rho$  減少の途中に屈

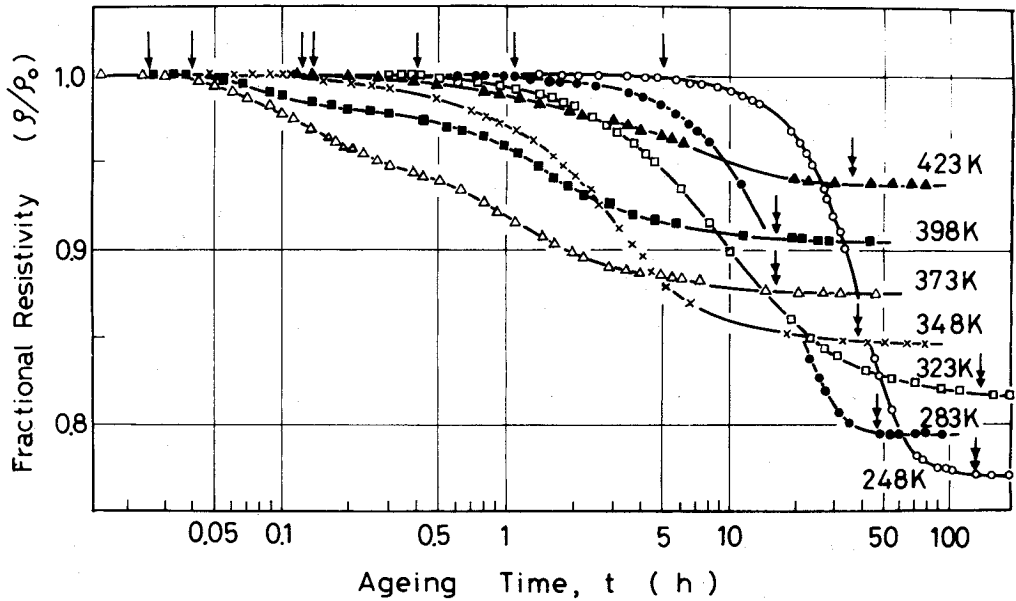


図2.6 種々の温度での時効に伴う比抵抗比 ( $\rho/\rho_0$ ) の変化  
 ↓ : 比抵抗比減少開始時間  
 ↓ : 比抵抗比減少終了時間

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  $\rho_0$  は前述のもの、 $\rho_t$  はある  $t$  における  $\rho$  の値、および  $\rho_f$  は  $\rho$  減少が終了したときの  $\rho$  値である。図2.6中、矢印 ↓ および ↓ 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  $\rho$  減少第1段階開始時間( $t$ ) および  $\rho$  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 △ 印のようになる。これら時間の決定精度は ±10% 程度であった。なお  $T_A > 348\text{K}$  の場合の  $\rho$  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。

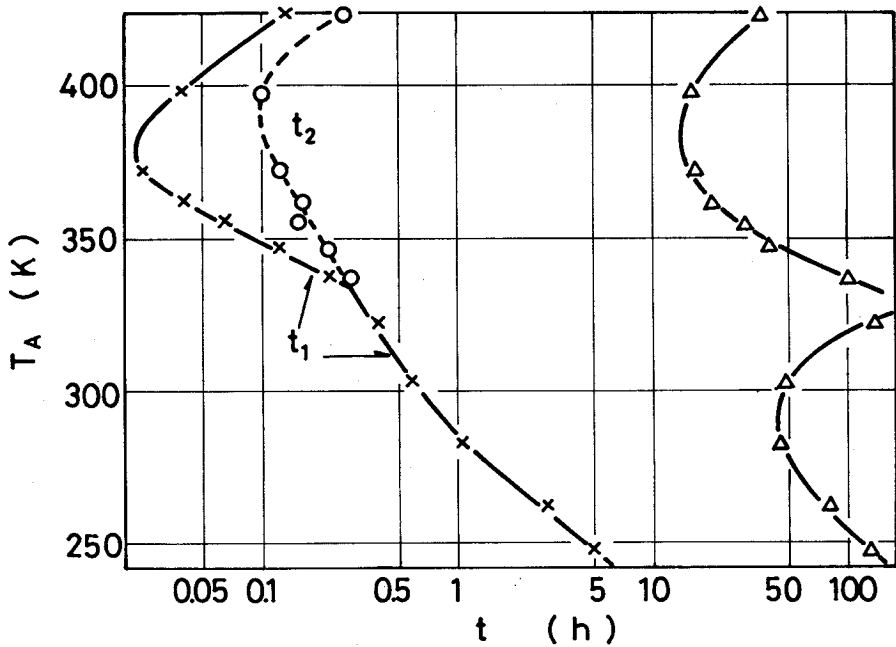


図 2.7 図 2.6 からえた比抵抗減少開始および終了時間と時効温度 ( $T_A$ ) の関係  
 × : 比抵抗減少の第 1 段階開始時間,  $t_1$   
 ○ : 比抵抗減少の第 2 段階開始時間,  $t_2$   
 △ : 比抵抗減少の終了時間

### 1.3.4 析出速度

多くの時効性合金において  $f$  と  $t$  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。<sup>(86)</sup>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。<sup>(86)</sup>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,  $T_A > 348\text{K}$  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  $T_A > 348\text{K}$  の場合の  $\rho$

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  $\rho$  減少第 2 段階開始時間( $t_2$ )と呼び、これと  $T_A$  の関係を図示すると図 2.7 中○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  $\rho$  減少をそれぞれ  $\rho$  減少の第 1 段階および第 2 段階と呼ぶことにする。

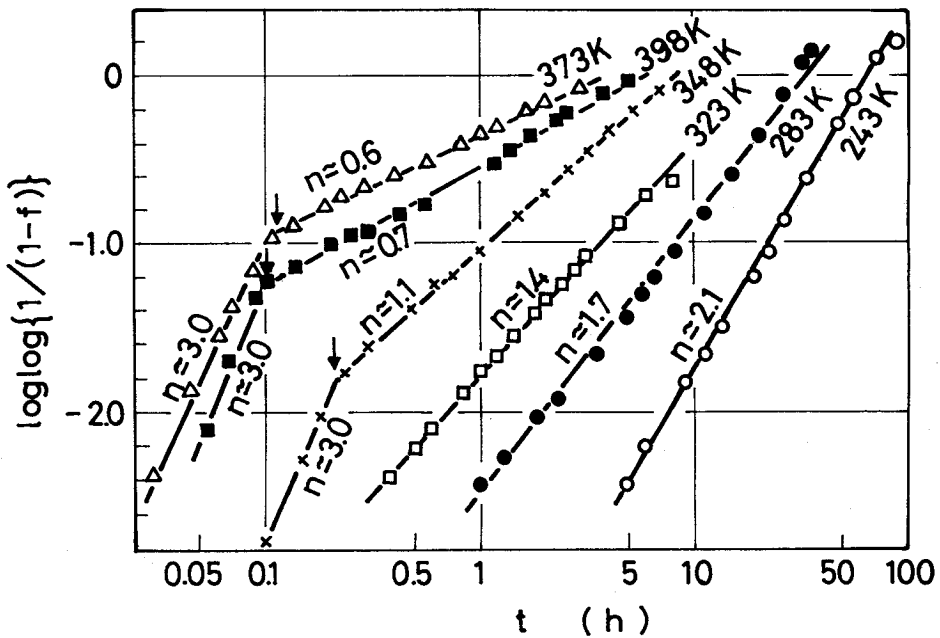


図 2.8 比抵抗変化曲線からえた  $\log \log \{ 1/(1-f) \}$  と  $\log t$  の関係  
 ↓: 比抵抗減少の第 2 段階開始時間,  $t_2$

## 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、 $T_A < 323\text{K}$  では粒界硬度と粒内硬度の上昇開始時間 ( $t_1$  と  $t_2$ ) 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、 $T_A < 323\text{K}$  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、 $T_A > 348\text{K}$  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 から確認される)。すなわち、 $T_A > 348\text{K}$  では、 $t$  とともにまず初めに  $t_1$  にて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  $t_2$  になると粒内において連続析出が開始する。そして、 $t_2$  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。

つぎに、図 2.5 における  $t_1$  および  $t_2$  対  $T_A$  の関係をみるに、 $t_2$  (粒内硬度上昇開始すなわち連続析出開始の時間) 対  $T_A$  曲線は簡単な C 曲線をなしている。一方、 $t_1$  (粒界硬度上昇開始すなわち不連続析出開始の時間) 対  $T_A$  曲線は約  $338\text{K}$  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  $338\text{K}$  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  $338\text{K}$  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<sup>27)</sup> 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

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<sup>27)</sup>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、 $T_A < 323\text{K}$ では $\rho$ 減少曲線が単調であるのに対して、 $T_A > 348\text{K}$ では $\rho$ 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することは出来ない。その理由は次の2つである。(i)現在のところ、 $T_A > 348\text{K}$ 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、過飽和度の大きな場合、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 $t_1$ にて開始した不連続析出によって $\rho$ 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 $\rho$ 減少曲線に屈曲を生じると思われる。 $T_A < 323\text{K}$ 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がほとんど同時に

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とする。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  $\times 400$  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  $T_A \approx 338\text{K}$  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、 $T_A > 338\text{K}$  にて  $59 \pm 13\text{kJ/mol}$  および  $T_A < 338\text{K}$  にて  $25 \pm 8\text{kJ/mol}$  となった。

図 2.7 における  $t_1$  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  $t_1$  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  $t_1$  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  $T_A \approx 338\text{K}$  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、 $T_A > 338\text{K}$  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、 $t_1$  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  $63\text{kJ/mol}$  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  $T_A > 338\text{K}$

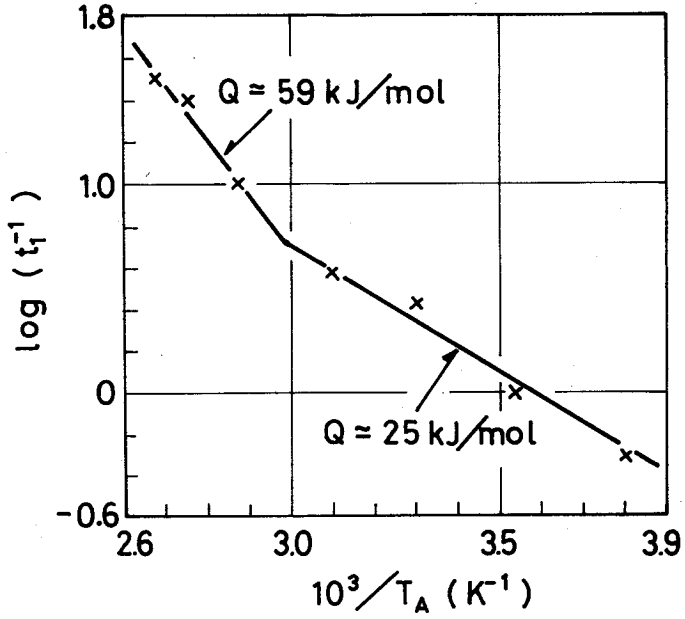


図2.9 図2.2の不連続析出開始時間( $t_1$ )の逆数と時効温度( $T_A$ )の逆数の関係

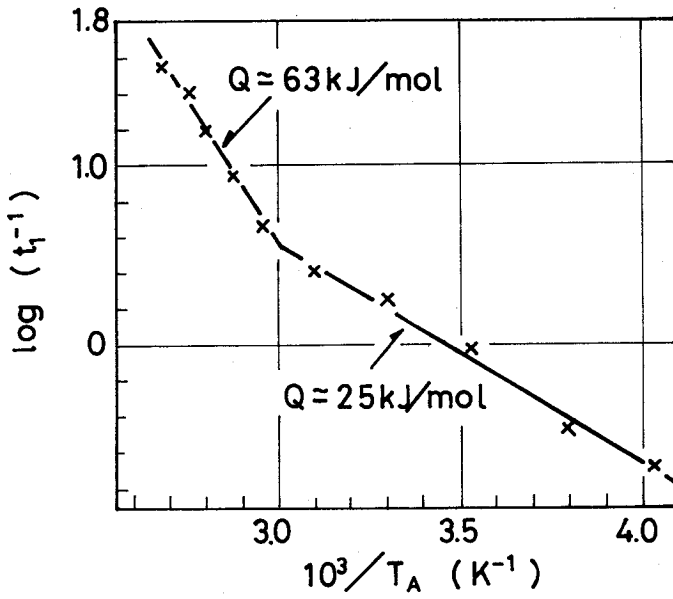


図2.10 図2.7の電気比抵抗減少開始時間( $t_1$ )の逆数と時効温度( $T_A$ )の逆数の関係



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 における  $T_A < 338\text{K}$  の場合は、 $t$  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<sup>(87)</sup>。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  $25\text{kJ/mol}$  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  $338\text{K}$  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  $T_A \approx 338\text{K}$  を境にして高温と低温でそれぞれ約  $63\text{kJ/mol}$  および  $25\text{kJ/mol}$  と異なった活性化エネルギー値をもち、連続析出は  $T_A$  に関係なく  $25\text{kJ/mol}$  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  $6.44\text{kJ/mol}$ <sup>(88)</sup>、 $75\text{kJ/mol}$ <sup>(89)</sup> および  $88.3\text{kJ/mol}$ <sup>(90)</sup> などが与えられている。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たらない。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<sup>(71)</sup>。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は、Pb 中 Cd のそれぞれ体積拡散および粒界拡散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  $25\text{kJ/mol}$  も、Pb 中 Cd の

体積拡散のそれより著しく小さい。この  $25 \text{ kJ/mol}$  なる値は、Pb 中原子空孔の移動の活性化エネルギー値  $44 \text{ kJ/mol}$ <sup>[91]</sup> 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、 $T_A > 338 \text{ K}$  の場合で不連続析出のみが進行する析出段階 ( $\rho$  減少の第 1 段階) にえられた  $n = 3$  は、Turnbull<sup>[92]</sup> らによって 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<sup>[92]</sup> は、 $n = 3$  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  $\rho$  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  $T_A < 338 \text{ K}$  の場合には、 $\log \log \{1/(1-f)\}$  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

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<sup>(18)~(20)</sup>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<sup>(18)~(20)</sup>によっても $G$ は $l$ の大なる程小になる。又 $l$ は、 $l \propto 1/|\Delta F|$ (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れば、粒内生地における $|\Delta F|$ 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 $l$ が大になるであろう。この大きい $l$ が小さい $G$ 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ラメラの $l$ 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 $l$ 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 $l$ 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。

(1) 時効温度 ( $T_A$ ) < 338 K 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が始まる。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。この場合の不連続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のの 2 倍以上の 63 kJ/mol がえられた。

(3) 338 K 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  $n = 0.6 \sim 3.0$  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れると、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  $\alpha$  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  $550 \pm 60 \mu\text{m}$  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。

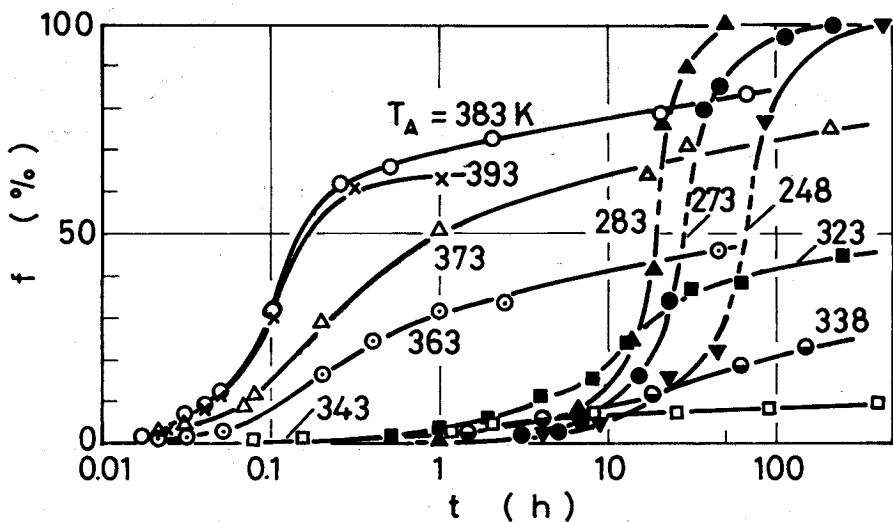


図2.11 不連続析出セルの体積分率( $f$ )と時効温度( $t$ )の関係

### 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338Kに近い $T_A \approx 343$ Kを境にして明瞭に分離された2つの曲線がえられた。

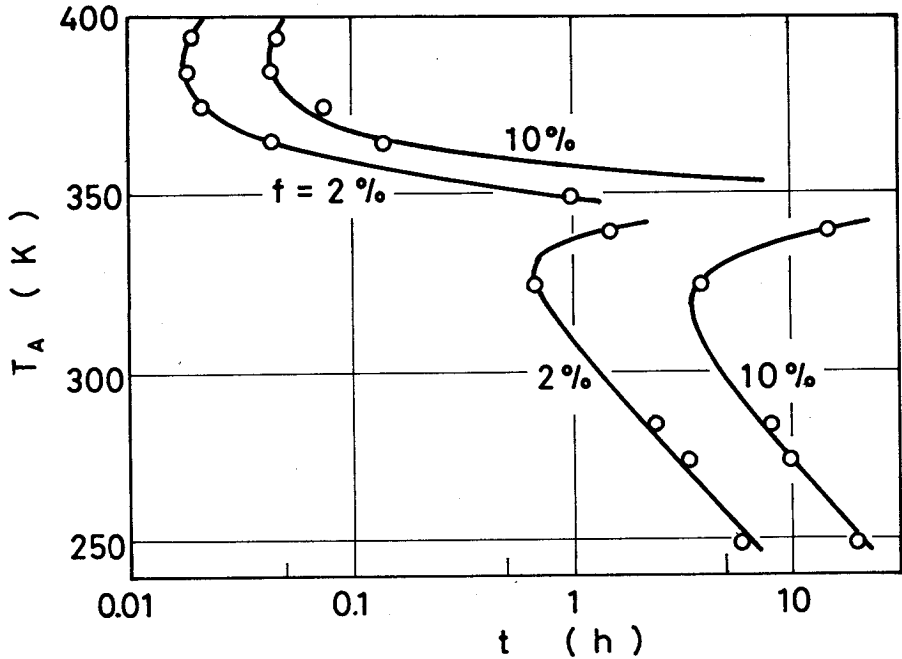


図2.12  $f = 2$  および  $10\%$  に達するための  $T - T - T$  曲線

### 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100hを選んだ。等時焼鈍曲線も $T_A \approx 343\text{K}$ 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 $t = 100\text{h}$ 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 $t = 100\text{h}$ ではほとんど減少を終了

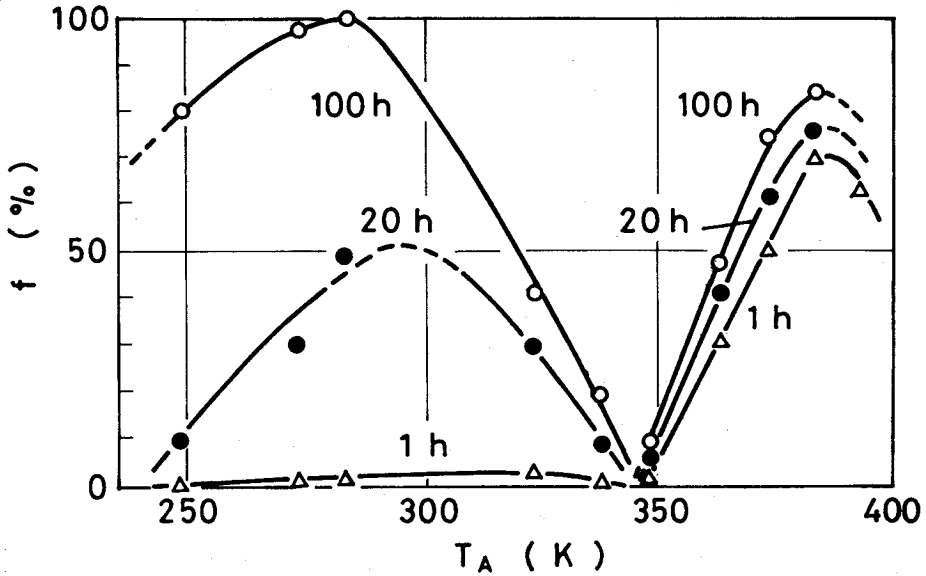


図2.13  $t=1, 20$ ならびに100 hの際の等時曲線

している。それで  $T_A$  が 343K 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  $T_A > 343K$  の場合と  $T_A < 343K$  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



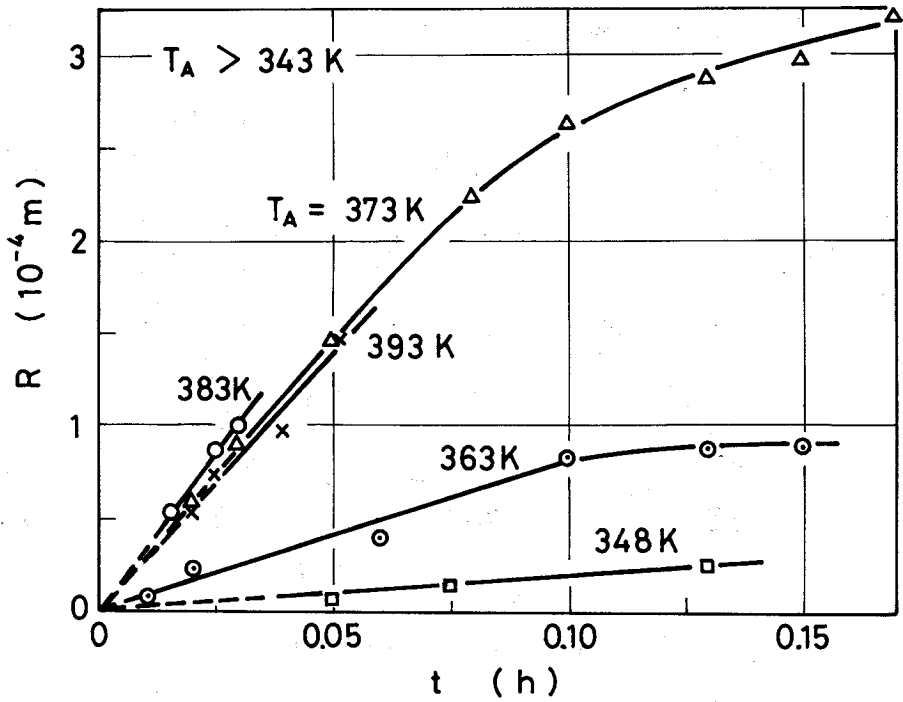


図 2 . 14 セル半径 ( $R$ ) と時効時間 ( $t$ ) の関係 ( 343 K 以上の温度で時効の場合 )

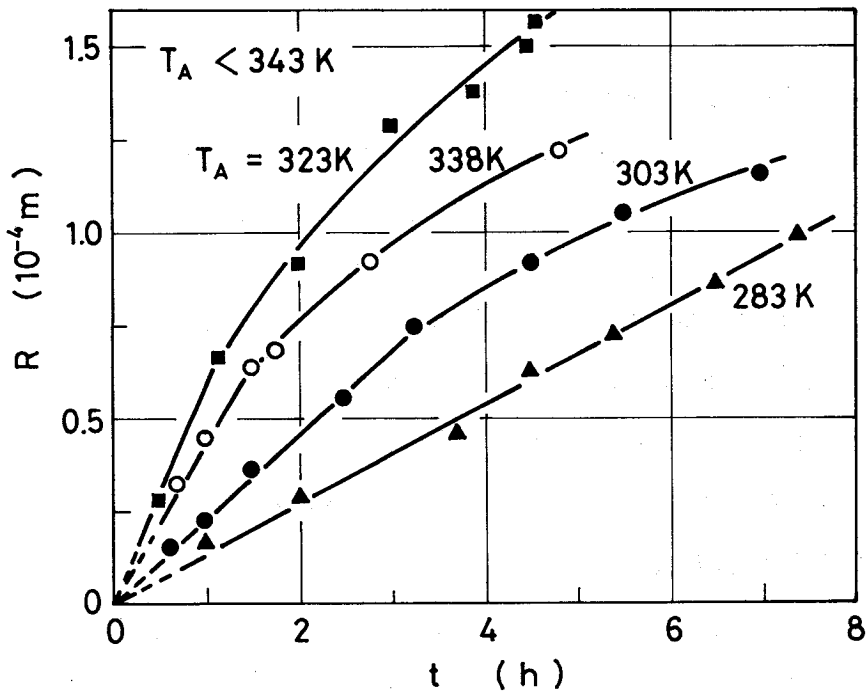


図 2 . 15 セル半径 ( $R$ ) と時効時間 ( $t$ ) の関係 ( 343 K 以下の温度で時効の場合 )

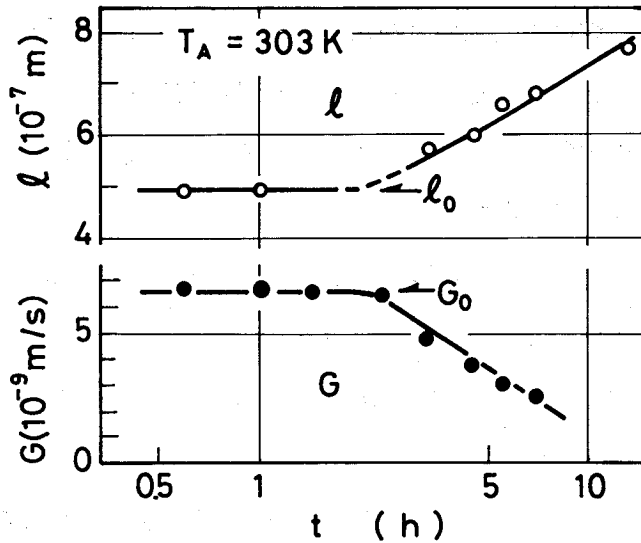


図2.16 層間隔( $l$ )ならびにセル成長速度( $G$ )と時効時間( $t$ )の関係(303 K時効)

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 303 K 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  $l$  が  $t$  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  $\alpha$  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  $l$  が  $t$  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  $l$  が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  $\alpha$  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  $G_0$  および  $l_0$  とし、これらのみを取扱う。これらを  $T_A$  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、 $G_0$  は最初 323K までは  $T_A$  の増加とともに増大するけれども、それ以上の  $T_A$  では  $G_0$  が反対に減少する傾向にある。もっと  $T_A$  が増加して 343K 以上になると再び  $T_A$  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  $G_0$  と  $T_A$  の関係も  $\sim 343K$  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、 $l_0$  は最初  $\sim 343K$  まで  $T_A$  の増加とともに増大する。しか

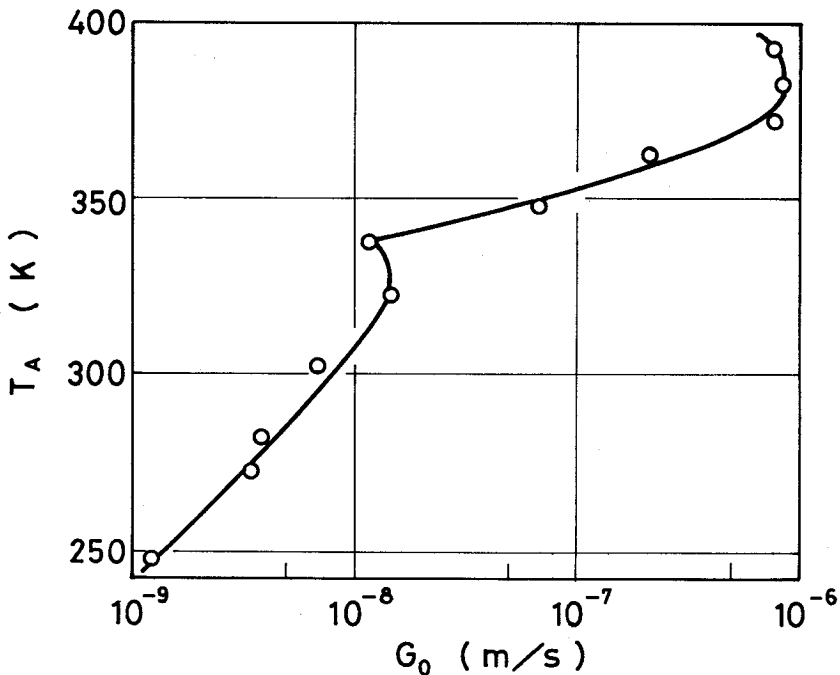


図 2.17 時効初期段階でのセル成長速度 ( $G_0$ ) と時効温度 ( $T_A$ ) の関係

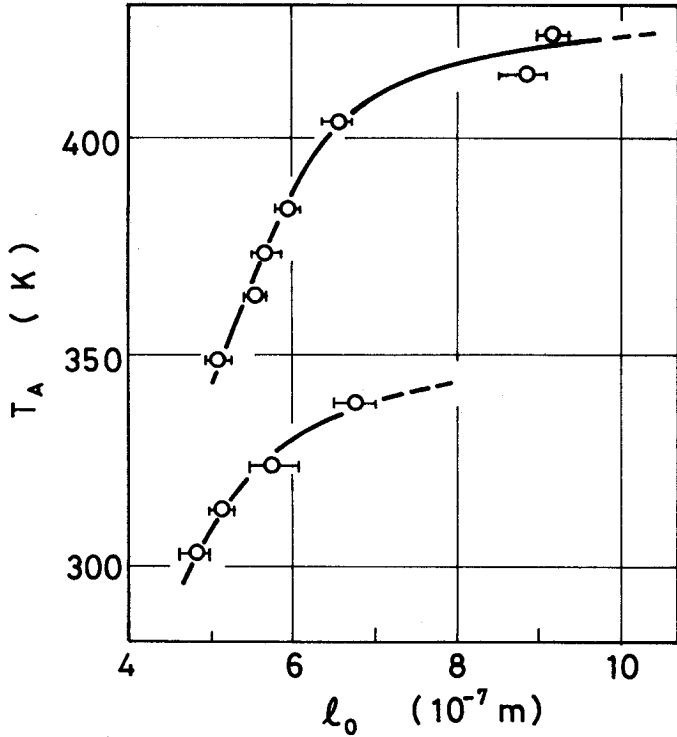


図 2.18 時効初期段階での層間隔 ( $l_0$ ) と時効温度 ( $T_A$ ) の関係

し、この温度を越えてさらに  $T_A$  が大になると  $l_0$  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  $l_0$  と  $T_A$  の関係も  $T_A \approx 343\text{K}$  を境にして 2 つの異なった曲線に分離している。 $\sim 343\text{K}$  直下の  $T_A$  における大なる  $l_0$  は、この温度付近にて不連続析出がほ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) :  $G = 2(X_0 - X_e^\alpha) / X_0 \cdot \lambda D_b / \rho$ , 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 $l_0$ 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 $X_e^\alpha$ としては, Pb中Cdの固体溶解度曲線についてのRollasonおよびHysel<sup>93)</sup>の実験データのうち~473K以下の温度範囲におけるものに近似する式として次式

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

を採用した。ここに $T$ は温度である。なお, 式(2.1)中の $X_e^\alpha$ 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-1.55at%Sn双結晶における $Pb^{210}$ の粒界拡散係数としてStarkおよびUpthegrove<sup>94)</sup>が得た結果を表わす式,<sup>67)</sup>

$$D_b = 1.3 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{21000}{RT}\right) \text{ m}^2/\text{s} \quad (2.2)$$

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。 $T_A < 343\text{K}$ 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 $D_b$ -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,

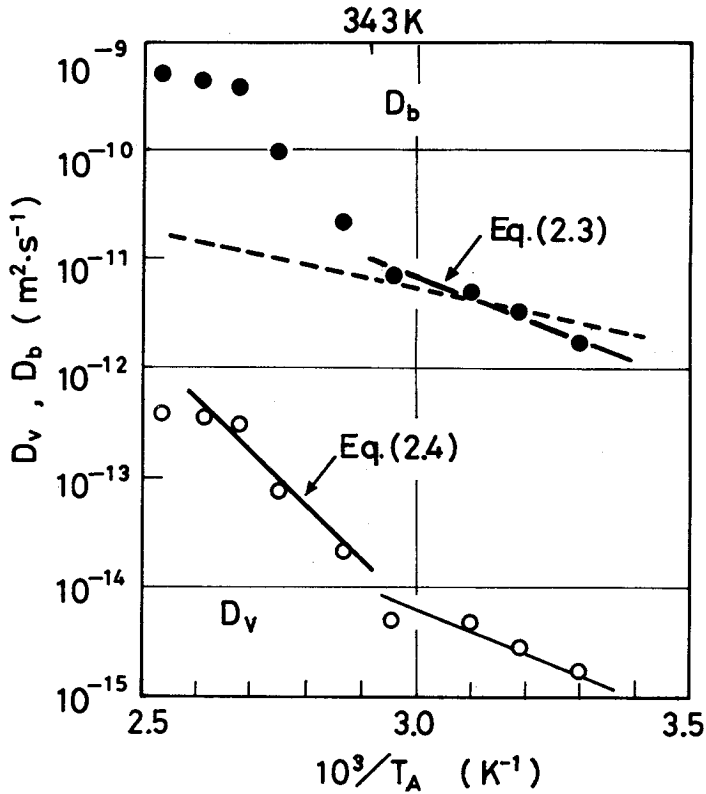


図2.19 Zener式(式(1.10))およびTurnbull式(式(1.11))から計算された体積拡散係数( $D_v$ )および粒界拡散係数( $D_b$ )のアレニウスプロット  
 ----- : Pb-1.55 at % Sn合金における $Pb^{210}$ の $D_b$ <sup>(95)</sup>

$$D_b = 2.9 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{35700}{RT}\right) \text{ m}^2/\text{s}^* \quad (2.3)$$

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25 kJ/molに近似している。

\* 修正Turnbull式(式(1.12))からえられた $D_b$ は, $D_b = 1.6 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{36000}{RT}\right) \text{ m}^2/\text{s}$ 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)<sup>(88)</sup>または純Pb中へのCdの拡散<sup>(89)(90)</sup>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<sup>(90)</sup>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、 $T_A \simeq 343\text{K}$ 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、 $T_A > 343\text{K}$ 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。

$$D_v = 1.1 \exp\left(-\frac{91000}{RT}\right) \text{ m}^2/\text{s} \quad (2.4)$$

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、64.4<sup>(88)</sup>、75<sup>(89)</sup>および88.3<sup>(90)</sup> kJ/molにかなり近いかまたはほとんど一値している。かくて、 $T_A > 343\text{K}$ 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<sup>(19)</sup>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。

$$\frac{D_b}{D_v} > \frac{l}{\lambda} \quad (2.5)$$

Cahn<sup>(9)</sup>は同じ条件式として次式を与えた。

$$\frac{D_b}{D_v} > \frac{l}{2\pi\lambda} \quad (2.6)$$

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 $D_b$ 、 $D_v$ および $l_0$ を用いて、また通常のように $\lambda = 0.5 \text{ nm}$ として、各 $T_A$ 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、 $T_A$ 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、 $T_A$ 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 $D_b$  - 支配の不連続析出が起こるけれども、 $T_A$ 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 $D_v$  - 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。 $D_v$  - 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<sup>(9)</sup>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 $T_m$ とすればホモローガス(homologous)温度 $T_H (= T_A/T_m)$ が0.6より大なる $T_A$ 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<sup>(29)(33)</sup>より $T_m = 589\text{K}$ と得られるから、 $T_H = 0.6$ なる $T_A$ は353K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。



表 2.1  $D_b$  - 支配のセル成長のための基準の検討

$T_A$ (K)	$D_b/D_v$ (eq. (2.3)/eq. (2.4))	$l_o/\lambda$	$l_o/2\pi\lambda$
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

### 2.4.3 セル内層状析出物の層間隔

Zener<sup>(8)</sup>が鋼のパーライト変態における  $l$  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、

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

ここに、 $\Delta F_0$  は析出に伴う化学的自由エネルギー変化、 $\sigma$  はセル内溶質原子に富む析出相と過飽和度の減少せる  $\alpha$  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  $\Delta S_v$  と過冷  $\Delta T (= T_e - T_A)$  を用いかつ  $\Delta S_v$  は温度に依存しないと仮定して  $\Delta F_0 \approx |\Delta S_v| \Delta T$  と表わすと、式(2.7)は

$$l = \frac{4\sigma V}{|\Delta S_v| \Delta T} \quad (2.8)$$

となる。一般に、 $\Delta S_v$  のみならず  $\sigma$  および  $V$  も  $T_A$  に依存しないとされ、式(2.8)によると  $l$  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、 $l_0$ と $T_A$ の関係は複雑であって $l_0$ は $T_A \approx 343\text{K}$ にて不連続的に変化する。すなわち、 $l_0$ と $T_A$ の関係を $\Delta T$ 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 $\Delta T$ 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 $343\text{K}$ ( $\Delta T = 126\text{K}$ )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 $|\Delta S_v|$ 、 $V$ および $\sigma$ 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 $\sim 343\text{K}$ 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 $\sim 343\text{K}$ にて急変することは考え難い。Cahnによると、 $\Delta F_0$ は

$$\Delta F_0 = 2.3 RT \left\{ X_0 \log \frac{X_e^\alpha}{X_0} + (1 - X_0) \log \frac{1 - X_e^\alpha}{1 - X_0} \right\} \quad (2.9)$$

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 $X_e^\alpha$

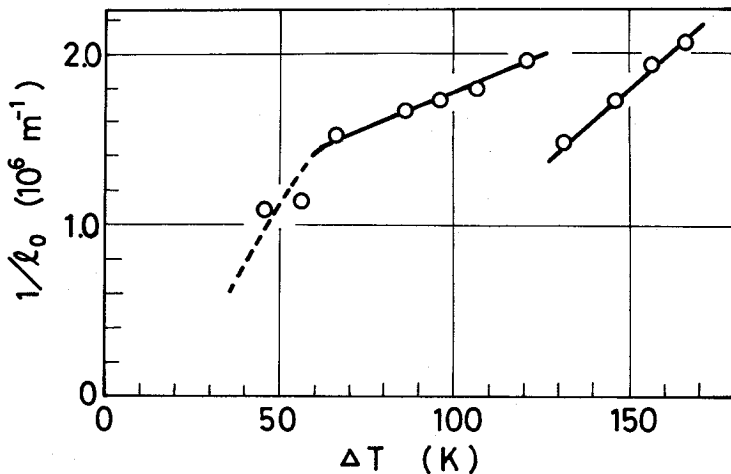


図2.20 時効初期段階での層間隔の逆数( $1/l_0$ )と過冷( $\Delta T = T_e - T_A$ )の関係

値を代入して得た各 $T_A$ における $\Delta F_0$ は表2.2中第2欄のようである。この結果によると、 $\Delta F_0$ は343Kにて急変しないし、したがって $|\Delta S_v|$ 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 $\Delta F_0$ と実測の $l_0$ を式(2.7)へ代入して $\sigma$ 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、 $V = 18.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ 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 $\sigma = 0.87 \text{ J/m}^2$ 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 $\sigma$ の値となり $\sigma = 0.180 \sim 0.559 \text{ J/m}^2$ である。すなわち $\sigma$ が約343K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 $\sigma$ 値を従来文献による値と比較するに、固体PbとCdの間の $\sigma$ 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つた。しかしTurnbull<sup>(92)</sup>およびCahn<sup>(20)</sup>またはAaronsonおよびLiu<sup>(22)(67)</sup>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 $\sim 0.15$ または $0.125 \text{ J/m}^2$ と見積っている。

表2.2 平衡析出のための自由エネルギー変化( $\Delta F_0$ )と界面エネルギー( $\sigma$ )

$T_A$ (K)	$\Delta F_0$ (J/mol)	$\sigma$ (J/m <sup>2</sup> )
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

る。また Pb の大傾角粒界の粒界エネルギーは  $\sim 0.2 \text{ J/m}^2$  と知られている。<sup>87)</sup>

本合金の  $D_v$  - 支配の不連続析出に対して得られた  $\sigma$  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  $\sigma$  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  $\sigma$  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  $\sigma$  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  $\sigma$  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  $\sigma$  値に関して理論と実験の一致が比較的良好的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 ( $T_A$ )  $\simeq 343\text{K}$  を境にして 2 つの C - 曲線に分

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いて、 $G$ および $l$ がほぼ一定に留まる。しかし、さらに時効時間が経つと $G$ は減少し $l$ 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 $l$ を $G_0$ および $l_0$ と記号した。 $G_0$ および $l_0$ の $T_A$ 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 $G_0$ および $l_0$ を代入して得られるそれぞれ体積拡散係数( $D_v$ )および粒界拡散係数( $D_b$ )のうち、

$$T_A > 343\text{K} \text{では,} \quad D_v = 1.1 \exp(-91000/RT) \text{ m}^2/\text{s}$$

$$T_A < 343\text{K} \text{では,} \quad D_b = 2.9 \times 10^{-6} \exp(-35700/RT) \text{ m}^2/\text{s}$$

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 $D_v$ —支配および $D_b$ —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きな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( $\sigma$ )の合理的な値(0.15又は0.125 J/m<sup>2</sup>)の約6倍の値がえられるが、一方、 $D_v$ —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る。この結果は、未解決の課題である $\sigma$ 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。

### 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 ( $T_A$ )  $\approx$  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( $l$ )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( $\sigma$ )値を表 2.3 にまとめた。 $D_b$  - 支配の不連続析出の場合の  $\sigma$  値は合理的な値 ( $0.15$  又は  $0.125 \text{ J/m}^2$ ) の約 6 倍となるが、 $D_v$  - 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  $\sigma$  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。

表 2.3 2 種の不連続析出の性質の違い

$T_A$	Q for cell growth	Cell growth mechanism	$\sigma$ ( $\text{J/m}^2$ )
$< 343\text{K}$	36kJ/mol	$D_b$ -control	$\sim 0.9$
$> 343\text{K}$	91kJ/mol	$D_v$ -control	0.2 ~ 0.5

## 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

明らかにした。

第3章では、系統的にCo含有量を変えたCu - 2 wt % 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 - 2 wt % Be合金の不連続析出の抑制には、約0.2 wt %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0.2 wt %のCoを有するCu - 2 wt % Be合金とCu - 2 wt % Be 2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。



## 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.

## 参 考 文 献

- (1) R.F.Mehl and L.K.Jetter : Age Hardening of Metals, ASM, Symp. Cleveland, (1940), 342.
- (2) D.Turnbull and H.N.Treafittis : Acta Met., **3**(1955), 43.
- (3) A.H.Geisler : Metal Interfaces, ASM, (1952), 269.
- (4) A.H.Geisler : Phase Transformations in Solids, John Wiley & 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.

- (17) H.Kreye : Z.Metallk., **62**(1971), 556
- (18) C.Zener : Trans. AIME, **167**(1946), 550
- (19) 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.Livingston : 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.

- (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.Treafis : 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 and V. 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.
- (72) 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. Schücker : Quantitative Microscopy, Ed. by R. T. DeHoff and F. N. Rhines, McGraw-Hill, New York,

(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),

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).