Cu-2% Be 合金の析出過程について**

辺 見 善 三* 永 井 武*

Zenzo Henmi and Takeshi Nagai : On the Mechanism of Precipitation in Cu-2wt% Be Alloy. Since the Cu-Be alloy has high age-hardenability, many investigations have been carried out on the characteristic. In this study the Cu-2wt% Be alloy was aged at a different temperature and its mechanism of precipitation was studied by means of hardness measurement, optical microscopy and transmission electron microscopy. The results show that the aging sequence of the Cu-2% Be alloy in the grains is $\alpha \rightarrow$ G.P. zone $\rightarrow$ short range order $\rightarrow \gamma$ and that at the grain boundary $\alpha \rightarrow \gamma$. The precipitated γ phase is very fine and coexist with fine α grains as a mixture. The high age-hardenability of the Cu-Be alloy seems to be caused by the formation of the G. P. zone and the short range order inside the grains.

(Received November 1, 1965)

I. 緒 言

Cu-Be 合金は Dahl らの発明以来、析出硬化が著しいことから多くの研究者によつて研究されてきた。これら論文の析出硬化過程は二つに大別される。一つは Guinier ら⁽¹⁾の“中間相はみとめられず、G.P. zone から急に平衡析出相が現われる”というもの。他の一つは Geisler ら⁽²⁾の“ $\alpha \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$ ”の析出過程をもつ”というものである。これらはいずれも単結晶を使用してX線的に求めた結果で粒内のみの析出過程と考えられる。

電気抵抗測定による研究もいくつか行なわれている⁽³⁾。いずれの場合も G.P. zone や γ' を見出ししている。G.P. zone が存在するという証拠は溶体化処理によつて上昇した比抵抗が初期時効によつて少々上昇することである。 γ' の根拠は、さらに時効をつづけると比抵抗が下りはじめることにある。G.P. zone が出現すると何故比抵抗が増加するかそして γ' は何故比抵抗を下げるか、これらの報告のいずれにものべていない。最大の比抵抗を与えるのは zone size が伝導電子の波長に等しくなつたときである、という

Fig.1 Hardness change at different temperature.

(a) as solution annealed

(b) aged at 120°C for 2 hrs after solution annealed

* 富士通研究所 (Fujitsu Laboratories, Kawasaki)

** 1965 年 10 月本会福岡大会に発表

(1) A. Guinier and P. Jacquet : Rev. Met., **41** (1944), 1.(2) A. H. Geisler, J. H. Mallery and F. E. Steigert : J. Metals, **4** (1952), 307.(3) W. Köster and H. P. Rave : Z. Metallk., **52** (1961), 252.(4) H. Thomas : Z. Metallk., **52** (1961), 750.

Mott⁽⁵⁾の理論が根拠であるならば非常に薄弱な根拠であるといわねばならない。

zoneの存在を確かめその構造はAl-4%Cuにおける Toman⁽¹¹⁾のモデルに近いと述べている。以前に彼ら⁽⁹⁾は中間相

(c) aged at 160°C for 2 hrs after solution annealed

(d) aged at 200°C for 2 hrs after solution annealed

(e) aged at 250°C for 2 hrs after solution annealed

(f) aged at 275°C for 2 hrs after solution annealed

(g) aged at 315°C for 2 hrs after solution annealed

(h) aged at 350°C for 2 hrs after solution annealed

Photo.1 Optical micrograph. ($\times 200 \times 4/5$)

最近はこの合金の電子顕微鏡的研究がいくつか行なわれ G.P. zone の存在が確認されている^{(6)~(10)}。万波ら⁽⁸⁾は G.P.

の存在を認めたと述べたがその後の報告⁽⁶⁾ではその点にふれていない。Price ら⁽⁷⁾は G. P. zone の存在を確かめ、

(5) N.F.Mott: J.Inst. Metals, **60**(1937), 267.

(6) 田中, 万波, 泉: Acta Met., **11**(1963), 79.

(7) R.J.Price and A.Kelly: Acta Met., **11**(1963), 915.

(8) 万波: 昭和 39 年春期 日本金属学会講演概要 P 162.

(9) 田中, 万波, 泉, 及川: 昭和 36 年 秋期 日本物理学会講演概要 P 85.

(10) I.Pfeiffer: Z.Metallk., **56**(1965), 465.

(11) K.Toman: Acta Cryst., **10**(1957), 187.

また禁制反射の存在をも見出している。しかし何故禁制反射が出現したかは説明していない。

Photo.2 Transmission electron micrograph aged at 160°C for 2 hrs after rolled 37%.

(a) aged at 250°C for 2 hrs after rolled 5%

(b) aged at 250°C for 2 hrs after rolled 10%

Photo.3 Transmission electron micrograph and electron diffraction pattern.

万波ら⁽⁶⁾および Price⁽⁷⁾らは中間相 (γ') の存在を認めていない。最近 Pfeiffer⁽¹⁰⁾は Cu-Be および Cu-Be-Ni の電子顕微鏡的研究を行ない中間相 (γ') の構造を決定した。それによると $a_0=3.584$, $c_0=2.533$ の *b.c.t.* で C 軸方向に Cu 原子と Be 原子が規則的に配列している。同時にこ

の構造は $a_0=3.584$ の *f.c.c.* であるということが出来る。この結果はわれわれがこれから報告するものと表現のちがいはあるが内容は全く一致するものである。

われわれは Cu-2%Be 合金を圧延率と時効温度を変えて種々の時効段階の硬さ、光学顕微鏡組織、透過電顕組織を調べ、適宜制限視野回折を行ない Cu-2%Be 合金の析出過程を調べた。その結果 250°C 2 hrs 時効より粒内に G.P. zone が現われ 275°C 2 hrs 時効で最高濃度となり、315°C 2 hrs 時効してもかすかに残っている。250°C 2 hrs 時効により禁制反射が現われることから粒内に短範囲規則格子が生成していると断定出来る。この場合の禁制反射の出方を調べて規則格子の構造を決定した。

II. 実験方法

(1) Cu-2%Be 合金を真空溶解炉で作成した。Cu は電解銅 (99.98%) を、Be は Cu-3.21%Be の母合金を用いた。ルツボは高純度 アルミナルツボを使用。インゴットは 50×10×350 の金型で、真空中で鑄造した。

(2) このインゴットを 50% ごとに 800°C で溶体化処理を行ない、最後に溶体化処理材、5% 圧延材、10% 圧延材 37% 圧延材、90% 圧延材を作成した。最終寸法は 50×0.05×500 mm の条である。溶体化処理はうすい銅板でつつんで大気中で行なった。

(3) これらを 120°, 160°, 200°, 250°, 275°, 315°, 350°C で 2 hrs, シリコンオイル中で時効した。

(4) 硬さ測定をマイクロビッカース (荷重 100 g) を使用して行なった。

(5) 光学顕微鏡組織を調べた。腐食液は過酸化水素水とアンモニア水に苛性カリを少量加えたものである。

(6) 有孔隔壁法により薄膜とし透過電顕で直接観察した。電解液は磷酸・グリセリン・水を体積比で 8:8:3 のものを用いた。制限視野回折を併用した。使用した電子顕微鏡は日立製 HU-11 型である。

III. 実 験 結 果

Fig. 1 は硬さ測定結果である。Cu-2%Be 合金の硬化曲

まの試料の透過電顕組織は転位密度高く細かい変形双晶が存在する。Cu-Be 合金は積層欠陥エネルギーが小さいので (1 erg/cm^2 ⁽¹²⁾) 交叉すべりはおこりにくく cell 構造はみら

(a) aged at 275°C for 2 hrs after rolled 5%

(b) aged at 315°C for 2 hrs after solution annealed

Photo. 4 Transmission electron micrograph and electron diffraction pattern.

線は加工率によつてちがいはあるが、概して 250°C で急上昇し、275°C で最高になるのが特徴的である。加工率のちがひによる硬化速度のちがひは、圧延率が増加するにしたがつて導入される転位が指数関数的に増加し、さらに増殖した転位のきりあいによつて多数生成する原子空孔のためと考えられる。

Photo. 1 に溶体化処理材を各温度で 2 hrs 時効した場合の光学顕微鏡組織を示す。160°C 2 hrs 時効まで全く変化がないが、200°C 2 hrs 時効で粒界が少し太くなり、315°C 2 hrs 時効で過時効となる。

溶体化処理材の透過電顕組織は粒内の転位密度が低く粒界に異相は全くない。これを 120°C 2 hrs 時効しても光学顕微鏡組織と同様全く変化がみとめられない。10% 圧延のま

れない。と同時に積層欠陥エネルギーが小さいので容易に双晶が発生する。この双晶は非常に幅がせまいので光学顕微鏡では見出されていない。圧延材の場合も 120°C 2 hrs 時効では変化が全くないが、160°C 2 hrs 時効すると粒界に析出前の状態として応力場が出来るらしく粒界の両側に Contour がみえる (Photo. 2)。これらは光学顕微鏡組織には全くみえない。200°C 2 hrs 時効すると光学顕微鏡組織の粒界が多少太くなる。電顕組織をみると粒界反応がはじまるが、粒内に変化なく電子線回折結果より G.P. zone は存在しないことがわかる。

250°C 2 hrs 時効すると硬さは上昇するが光学顕微鏡組織

(12) G. Thomas: Electron microscopy and strength of crystals, Interscience Publishers (1963) P 793.

Table 1 The result of electron diffraction for grain boundary reaction $L\lambda = Rd = 41.6$

$R(\text{mm})$	$d(\text{\AA})$	Observed phase		
13.7	3.03	$\alpha(111)$	$\gamma(100)$	$\text{Cu}_2\text{O}(110)$
15.4	2.70			$\text{Cu}_2\text{O}(111)$
17.0	2.44			
20.0	2.08	$\alpha(200)$	$\gamma(110)$	
21.4	1.92			
23.0	1.81	$\alpha(220)$	$\gamma(111)$	$\text{Cu}_2\text{O}(220)$
26.5	1.55			$\text{Cu}_2\text{O}(311)$
27.5	1.49	$\alpha(311)$	$\gamma(210)$	
32.4	1.26			
34.4	1.19	$\alpha(222)$		
37.7	1.10			
39.8	1.04

(a) aged at 315°C for 2 hrs after solution annealed

(b) aged at 275°C for 2 hrs after rolled 90%

(c) aged at 315°C for 2 hrs after rolled 37%

Photo.5 Transmission electron micrograph and electron diffraction pattern.

において粒界は 200°C 2 hrs 時効の場合と同じでさしたる変化はない。しかし電顕組織をみると粒内に細かな contrast が出現し電子線回折すると G.P. zone による streak が存在する {Photo. 3(a)}。粒界には粒界反応生成物が数 μ の

幅で存在する。この幅は光学顕微鏡で識別出来ない。275°C 2 hrs 時効すると電顕組織は Photo. 4 (a) のように粒内に G.P. zone の contrast がみえ電子線回折すると streak が非常に強くなり streak の途中に極大点が生ずる。これは

後にのべるように粒内に規則化がおこり短範囲規則格子が出来ていることを示すものである。粒界反応生成物は光学顕微鏡でみられるほどに生長し (Photo. 1 (f)), 電顕組織は Photo. 4(b) のようになり電子線回折すると at random な方位をもつたこまかい α 相と γ 相 ($b.c.c.$, $a_0=2.69 \text{ \AA}$) の混晶であることがわかる。解析結果を Table 1 に示す。Geisler ら⁽²⁾ は γ の析出を Recrystallization reaction とよんでいる。硬さはこの状態が最も高い。315°C 2 hrs 時効すると軟化がはじまり光学顕微鏡組織上は大部分粒界反応生成物が生じている。電顕組織は粒内に G. P. zone が残り、これは電子線回折によつても確かめられる。(Photo. 5(b) (c)) また Photo. 5(a) の α 相と粒界反応生成物の境界をみると Al-Cu⁽¹³⁾, Al-Si⁽¹⁴⁾, Al-Ag⁽¹⁵⁾ のような低濃度帯は存在しないことがわかる。350°C 2 hrs 時効すると G. P. zone はなくなり粒界反応生成物も粒成長する。

IV. 考 察

Cu-Be 合金の析出過程の X 線の研究によれば Guinier ら⁽¹⁾ の $\alpha \rightarrow \text{G.P. zone} \rightarrow \gamma$ というものと Geisler ら⁽²⁾ の $\alpha \rightarrow \gamma'' \rightarrow \gamma \rightarrow \gamma'$ という中間析出相のあるものと二つにわかれる。また電気抵抗測定による研究⁽³⁾⁽⁴⁾ ではいずれも中間相 (γ') の存在を主張している。電子顕微鏡による研究のうち万波らおよび Price⁽⁷⁾ らは中間相を見出していない。最近 Pfeiffer⁽¹⁰⁾ は Gruhle ら⁽¹⁶⁾ と同じ構造の中間相 (γ') を見出している。

われわれの実験結果によると Cu-Be の析出過程は粒内と粒界とで異なる。粒界では 160°C 2 hrs 時効で析出直前の応力のためと思われる contour が出はじめる (Photo. 2)。これに対し粒内では 200°C 2 hrs 時効まで注意深く調べたが G. P. zone はなかつた。250°C 2 hrs 時効で G. P. zone と短範囲規則格子が現われ粒内の析出ははじまる。Photo. 3(a) および Photo. 5(c) に禁制反射が出ていることが Fig. 2 (a) (b) の key diagram によりわかる。このような禁制反射を出す規則構造のモデルをいくつか考えた結果 Fig. 3 のように (001) 面に交互に Cu 原子と Be 原子が配列していると考えるとわれわれの得た電子線回折図の禁制反射を説明出来る。この場合の構造因子 F は $\text{Cu}(000)(h/2 \ k/2 \ 0)\text{Be}(h/2 \ 0 \ 1/2)(0 \ k/2 \ 1/2)$ として

$$F = \sum_{\text{Cu}} f \times e^{2\pi i(0)} + \sum_{\text{Cu}} f \times e^{2\pi i(h/2 + k/2 + 0)} + \sum_{\text{Be}} f \times e^{2\pi i(h/2 + 0 + 1/2)} + \sum_{\text{Be}} f \times e^{2\pi i(0 + k/2 + 1/2)}$$

を計算すると $\{100\}\{110\}\{210\}\{211\}\{221\}\{300\}\{310\}$ など

の禁制反射が出ることが予想され実験的にも確かめた。この点は R. J. Price らの実験結果と異なる。また彼らは G. P.

Fig. 2 (a) Key diagram of Photo. 3(a).

Fig. 2 (b) Key diagram of Photo. 5(c).

zone のみで Cu-Be-Co 合金の著しい硬化を説明しているが、このような規則格子の生成もまた Cu-Be 合金を著しく硬化させられると思われる。この短範囲規則格子はかつて Gruhl ら⁽¹⁶⁾ が X 線で決定した γ' およびごく最近 Pfeiffer⁽¹⁰⁾ が電子顕微鏡で決定した γ' と全く一致する。しかし Geisler ら

Fig. 3 A model of short range order in Cu-Be alloy.

⁽²⁾ および万波ら⁽⁹⁾ の決定した γ' とは異なる。母相の面心立方格子中に出来た規則配列であるから金属学的には短範囲規則格子とよぶべきである。Gruhl ら⁽¹⁶⁾ が短範囲規則格子を γ' とよんだのは α から γ が析出する際の中間的な相であるといつて名づけたものである。われわれの直接観察の結果では粒内の短範囲規則格子が γ' まで生長することはない α 中の短範囲規則格子を食つて粒界反応生成物として γ 相が発生するので、短範囲規則格子は γ' とよばない方がよいと思われる。粒界に発生した γ 相は非常に小さな結晶粒で (約 0.1 μ) 析出前の α 相の方位とは全く無関係に生ずる。転位密度は非常に低くあたかも強加工材が回復したかのごとき状態を呈する。このような粒界反応生成物としての γ

(13) G. Thomas and M. J. Whelan: Phil. Mag., **6**(1961), 1103.

(14) A. Saulmier: Mem. Sci. Rev. Met., **58**(1961), 615.

(15) J. B. Clark: Acta Met., **12**(1964), 1197.

(16) W. Gruhl and G. Wassermann: Metall., **5**(1951), 141.

は 275°C 2 hrs 時効した場合に 5μ 前後の幅をもつて現われる。これを電子線回折したのが Photo.4 (b) である。Table 1 をみると回折線は γ だけでなく無方位な α の小さな結晶粒も存在することがわかる。すなわち粒界反応は体心立方の規則格子 γ を生成し Be 原子が不規則となつたときは稀薄な固溶体 α を作りまた γ を生成しながら生長すると考えられる。 275°C 2 hrs 時効したものの粒内は G.P. zone や短範囲規則格子が増加する。 315°C 2 hrs, 350°C 2 hrs 時効では過時効となる。したがつて Cu-2%Be 合金の析出過程は粒内で $\alpha \rightarrow \text{G.P. zone} \rightarrow \text{短範囲規則格子} \rightarrow \gamma$, 粒界では $\alpha \rightarrow \gamma$ となる。粒内に生ずる γ は粒界から生長して来る形をとり粒内で析出することはまずないと思われる。光学顕微鏡の観察もこのことをうらづける。

V. ま と め

電子線回折結果によれば Cu-Be の析出過程は粒界と粒内は異なり粒内は $\alpha \rightarrow \text{G.P. zone} \rightarrow \text{短範囲規則格子} \rightarrow \gamma$, 粒界は $\alpha \rightarrow \gamma$ であることを確かめた。この際生成する γ はいずれの場合もこまかい結晶粒でこまかい α 相と混晶である。粒内の G.P. zone ははじめ数原子層のうすいものを生成するが時効が進むにつれて短範囲規則格子を生成する。さらに時効をつづければ粒界反応が粒内におよぶという過程をとる。Cu-Be 合金の著しい硬化は粒内に出来る G.P. zone と短範囲規則格子によるものと考えられる。