Cu 基-Fe 合金における整合 γ -Fe 粒子の成長と界面エネルギー*

松浦圭助** 北村 真*** 渡辺勝也****

Keisuke Matsuura, Makoto Kitamura and Katsuya Watanabe : The Growth Kinetics and Interfacial Energy of Coherent γ -Fe Particles in Cu-Fe Alloys. The growth of coherent γ -iron precipitates in Cu-0.4% Fe and Cu-1.2% Fe alloys aged at 873 and 973K was examined by transmission electron microscopy to evaluate the interface energy between copper and coherent γ -iron.

The growth kinetics of γ -Fe particles could be described by the law of the Lifshitz-Wagner theory, $\bar{R} \propto t^{1/3}$ ($\bar{R}$: mean particle radius, t : ageing time), and the distribution of particle size was also in agreement with that expected from the above theory.

The interface energy of coherent γ -iron in copper, which was evaluated from the growth rates of γ -iron particles based on the theory, increased with increasing volume fraction of particles. Furthermore, it was largely affected by a slight difference in the values of solubilities (equilibrium molar concentration of solute) as reported by some workers; it varied from about 0.25 to 0.35 J/m² depending of the values of solubilities used. It was concluded by examining the methods used for determining the solubilities of iron in copper that the former value, 0.25 $\pm$ 0.05 J/m², was more reasonable for the interface energy of coherent γ -iron. The value was about one-half of the interface energy between copper and incoherent γ - or α -iron (about 0.52 J/m²), which was estimated from the dihedral angle of these incoherent particles existing in the grain boundaries of the matrix.

(Received June 15, 1977)

I. 緒 言

球状あるいは等軸状の析出粒子の粗大化による成長 (Ostwald ripening) が, Lifshitz-Wagner の関係⁽¹⁾⁽²⁾: $\bar{R} \propto t^{1/3}$ ($\bar{R}$ は平均粒子半径, t は時効時間) に従う場合, この関係を利用して析出相と母相の間の界面エネルギーを推定することができる。これまでこの方法を用いて Ni-Al 合金における γ' 相 (Ni₃Al), Cu-Co 合金における整合 Co 析出相の界面エネルギーが求められ, ほぼ妥当な値が得られている⁽³⁾⁽⁴⁾。

Cu 基-Fe 合金は, 溶体化処理後時効すると母相 (Cu) と整合関係にある球状の γ -Fe (*fcc*) を析出する^{(5)~(8)}。これは準安定相で, 塑性変形を加えることによって平衡析出相の α -Fe に変態する^{(7)(9)~(13)}。時効処理のみではなかなか α -Fe に変態しない。このことは γ -Fe 粒子の界面エネルギーが α -Fe に較べてかなり小さいことを示唆している。Cu と α -Fe の界面エネルギーは, やや間接的な求め方ではあるが, およそ 0.5 J/m² 程度と推定されているが⁽¹⁴⁾, Cu- γ -Fe 界面エネルギーについては報告されていない。著者らは Cu-1.2% Fe 合金の析出硬化を調べてきたが, その際時効による γ -Fe 粒子の成長が Lifshitz-Wagner の関係に従うことを見出した⁽¹⁵⁾。最近 Cu-2.1% Fe 合金

についても同様なことが報告されている⁽¹⁶⁾。そこで本研究では, この合金系の析出物の成長に Lifshitz-Wagner の理論を適用し, Cu- γ -Fe 間の界面エネルギーの推定を試みた。

II. 試料と実験方法

Cu-Co 合金についての研究⁽⁴⁾によると, 析出粒子の成長および界面エネルギーは析出物の体積分率 (すなわち合金濃度) によって影響される。そこで本研究では, 2 種類の合金組成, Cu-0.44 wt% Fe と Cu-1.20 wt% Fe のものを用意した。試料は O, F, H, C, Cu (99.99%) と電解 Fe (99.9%) を黒鉛のつぼ中で真空溶解して作成した。これを冷間圧延により約 1 mm 厚の板状試片とし, 1273 K で 100 h 真空カプセル中で均質化焼鈍を行った。

溶体化処理は 1223 K で 1 h N₂ 雰囲気中で行い, 水中に急冷し, 真空カプセルに封じ込んで 873 K および 973 K で時効を行った。

時効処理後, 試料は化学的な布研摩によって約 0.2 mm 厚まで薄くし, その後 jet 法により電顕観察用試料を作成した。最終の電解研摩は約 243 K に冷却したメタノール (67%) + 硝酸 (33%) の溶液で行った。

** 北海道大学工学部, 現在: 山形大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo. Present address: Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa)

*** 北海道大学大学院, 現在: いすゞ自動車株式会社 (Graduate School, Hokkaido University, Sapporo. Present address: Isuzu Motor Co., Kawasaki)

**** 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

* 1976 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

III. 実験結果

1. 電顕観察による析出粒子の様相

溶体化処理後水中に焼入れた試料について電顕観察を行ったが、転位ループ等焼入れによる2次欠陥は観察されたが、析出粒子は見られなかった。

873 K および 973 K で時効すると、Photo.1~3 に示すように、球対称の整合ひずみに特有な“コーヒー豆状”あるいは“蝶型”と呼ばれるコントラストを示す粒子が見られるようになる。“無コントラストの線”(line of no contrast)が見られ、これらは生じている Bragg 反射のベクトル g に垂直で、整合ひずみが球対称であることを示している。粒子の大きさはこの“無コントラストの線”の長さから求めた。しかし、873 K で 1 h 時効した試料の写真 Photo.3 から見られるように、粒子径 2~3 nm の段階がかかる特有なコントラストを示す限界の大きさで、それ以下の大きさでは単に白黒の点として現われ粒子の大きさを測定することは困難であった。

また、粒子サイズが約 60 nm 以上になると、Photo.2 の矢印の粒子のように、整合ひずみによる“蝶型”コントラストよりも複雑なコントラストの、半整合と目されるような粒子も現われてくる。このような整合粒子から半整合粒子への移り変りは、すでに他の研究者らによって報告されているのと変りはない⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁷⁾。

Photo.1 Electron micrograph of coherent γ -iron precipitates in Cu-0.4% Fe alloy aged at 873 K.

(a) 873 K $\times$ 10 h, (b) 873 K $\times$ 100 h

Photo.2 Electron micrograph of coherent γ -iron precipitates in Cu-1.2% Fe alloy aged at 873 K. Some particles (arrows) become semi-coherent.

(a) 873 K $\times$ 10 h, (b) 873 K $\times$ 100 h

Photo.3 Electron micrograph of small coherent particles in Cu-1.2% Fe alloy aged 1 h at 873 K.

2. 析出粒子の成長

このような電顕写真から、Cu-1.2% Fe, Cu-0.4% Fe 合金の 873 K および 973 K 時効における析出粒子の平均半径 $\bar{R}$ を求め、時効時間に対してプロットしたのが Fig.1 である。両合金の溶質濃度は約 3 倍異っているにもかかわらず、粒子の成長にはほとんど差異は見られず、成長は合金濃度に依存していないことが判る。両合金とも析出粒子の成長は、時効時間 t に対しおよそ次式で記述できる。

Fig. 1 Growth curves of γ -iron precipitates in Cu-0.4% Fe and Cu-1.2% Fe alloys aged at 873 and 973 K. $\bar{R}$ =mean particle radius, t =ageing time.

$$\bar{R} = K' t^{1/3} \quad (1)$$

Lifshitz-Wagner の理論によれば、粒子の平均半径 $\bar{R}$ は

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = Kt \quad (2)$$

$$K = \frac{8\gamma D C_e V_m^2}{9RT} \quad (3)$$

で与えられる。ここで $\bar{R}_0$ は粒子の粗大化成長が開始する時の平均粒子半径、 γ は母相と粒子の間の界面エネルギー、 D は母相中の溶質の拡散係数、 C_e は溶質の平衡モル濃度、 V_m は粒子のモル体積、 R は気体定数、 T は時効温度 (絶対温度) である。

上式の関係は、粒子の成長がほぼ $t^{1/3}$ 則に従うこと、また合金濃度には依存しないことを示しており、本実験における析出粒子の成長が上式で記述できる粗大化過程にあることが推定される。

また、上記理論によれば、時効時間 t における粒子サイズの分布 $f(R, t)$ が次のように与えられる。

$$f(R, t) = A \rho^2 h(\rho) \quad (4)$$

ここで、 $\rho = R/\bar{R}$ 、また $h(\rho)$ は、

$\rho < 3/2$ では

$$h(\rho) = \left(\frac{3}{3+\rho} \right)^{7/3} \left(\frac{\frac{3}{2}}{\frac{3}{2}-\rho} \right)^{11/3} \exp \left(\frac{-\rho}{\frac{3}{2}-\rho} \right),$$

$\rho \geq 3/2$ では

$$h(\rho) = 0$$

で与えられる。さらに $\int_0^\infty f(R, t) dR = 1$ なるように分布関数を規格化すると、 A は次のようになる。

$$A = \frac{4}{9\bar{R}}$$

そこで式(4)の関係は次のように表わされる。

$$\rho^2 h(\rho) = \frac{9}{4} \bar{R} f(R, t) \quad (5)$$

各時効時間における電顕写真より粒子サイズの分布 $f(R, t)$ を求め、式(5)に基づいて、理論から予想される分布と比較することができる。Cu-1.2% Fe, Cu-0.4% Fe の両合金を 873 K で 10 h および 100 h 時効した場合の分

布曲線の例を Fig. 2(a)~(d) に示す。式(5)の理論的な分布曲線は、点線で示してあるが、 $\rho \geq 1.5$ で $\rho^2 h(\rho) = 0$ となるが、測定した分布はそれよりも多少すがたが広がっておりまた $\rho^2 h(\rho)$ が最大となる位置もわずかに理論値 ($\rho = 1.135$) より粒子径の小さい方にずれている。しかし、このような差異は、Lifshitz-Wagner の理論が良く適用されると考えられている Ni-Al 系の γ' 相の分布曲線にも認められており⁽⁴⁾、測定上の誤差も考え合せば、実測した分布曲線と理論的な分布曲線の一致は妥当なものと考えられる。

Fig. 2 Distribution of particle sizes, plotted as $(9/4)\bar{R}f(R, t)$ and the theoretical function $\rho^2 h(\rho)$ shown by dashed lines.

3. 界面エネルギー γ の算定

以上のことから本合金系における γ -Fe の析出過程に Lifshitz-Wagner の理論が適用できると考え、式(2)、(3)の関係を用いて界面エネルギー γ を算定することとした。まず、Fig. 1 の成長曲線を表わす式(1)の関係を、式(2)すなわち $\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = Kt$ に表示して、最小自乗法により K の値を求めた。その値を Table 1 に示す。また同表には、Borrelly ら⁽¹⁶⁾ の Cu-2.1% Fe 合金における成長曲線から算定した K の値も示してある。これらの値を用いて式(3)より γ を求めるには、さらに各時効温度における拡散係数 D と母相中の溶質原子の平衡モル濃度 C_e を知らなければならない。

式(3)は、母相が液体であって、溶媒原子の拡散速度が溶質原子の速度よりもはるかに速く、粒子の成長を何ら拘束しないことを前提としている。母相が固体の場合には、溶媒原子の拡散速度が粒子成長の律速過程に関与してきて、式(3)の拡散係数 D を修正する必要がある⁽¹⁸⁾。しかし、本研究の合金のように、溶媒原子(Cu)と溶質原子(Fe)の拡散係数がほぼ同じで (Table 1)、かつ溶質濃度が低い

Table 1 K : rate constants of particle growth, D_{Cu} and D_{Fe} : diffusion coefficients of copper and iron in copper respectively, $C_e(1)$ and $C_e(2)$: solubilities of iron in copper (equilibrium molar concentration) obtained by Andersen and Kingsbury and by Tammann and Oelsen, respectively, γ_1 and γ_2 : interface energies obtained by using $C_e(1)$ and $C_e(2)$ respectively.

Alloy	T (K)	K (m ³ /s) $\times 10^{30}$	D_{Fe} (m ² /s) $\times 10^{18}$	D_{Cu} (m ² /s) $\times 10^{18}$	$C_e(1)$ (mol/m ³)	γ_1 (J/m ²)	$C_e(2)$ (mol/m ³)	γ_2 (J/m ²)
Cu-0.4% Fe	873	7.69	18.0	32.4	240	0.30	240	0.30
	973	418	368	527	800	0.27	480	0.45
Cu-1.2% Fe	873	6.64	18.0	32.4	240	0.26	240	0.26
	973	360	368	527	800	0.23	480	0.38
Cu-2.1% Fe ⁽¹⁶⁾	848	4.63	7.57	14.5	240	0.42	240	0.42
	923	72.3	88.2	141	450	0.33	270	0.54
	998	1000	711	970	900	0.30	590	0.46
	1073	7040	4280	5100	1400	0.24	1100	0.31

場合には、拡散係数 D として母相(Cu)中の溶質(Fe)の拡散係数で近似することができる。Cu 中の Cu の拡散係数 D_{Cu} および Fe の拡散係数 D_{Fe} は、それぞれ次式から計算で求め、Table 1 に示してある。

$$D_{Cu} = 0.20 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{197(\text{kJ/mol})}{RT}\right) (\text{m}^2/\text{s})^{(19)}$$

$$D_{Fe} = 1.01 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{213(\text{kJ/mol})}{RT}\right) (\text{m}^2/\text{s})^{(19)}$$

固溶限 C_e については、Hansen の 2 元合金状態図⁽²⁰⁾に採用されている Tammann ら⁽²¹⁾によって求められた値と、Andersen ら⁽²²⁾が求めた値の両者について検討した。これらの固溶限(平衡モル濃度) C_e ならびにそれを用いて式(3)より算定した界面エネルギー γ の値を Table 1 に示す。Tammann らの固溶限と Andersen らの固溶限は、他の研究者による結果と比較すると、お互いに一致している方であり、それだけ信頼度も高いと思われるが、 C_e の値自体が小さいため、そのわずかな相違が γ の値に大きく影響していることがわかる。

IV. 考 察

Oriani⁽¹⁸⁾および Ardell ら⁽⁴⁾は、Cu-Co 合金における整合 Co 粒子の成長データから、Cu 中の Co 粒子の界面エネルギーを求めている。それによると、界面エネルギー γ は Co 粒子の体積分率の増加と共に大きくなり、その理由として拡散係数 D ならびに固溶限 C_e が Co 粒子による整合ひずみによって影響されることが考えられている。このため、より正確な γ の値は、体積分率がゼロになるところでの値を外挿して求め、0.25~0.30 J/m² の値を得ている。本合金系においても同様な傾向が認められ、これをはっきりさせるため、Table 1 の結果を体積分率に対してプロットしたのを Fig. 3 に示す。

さらにここで注意すべきは、界面エネルギー γ の値が用いた固溶限 C_e の値によってかなり左右されることである。Tammann らの固溶限を用いると γ のバラツキは大きく、体積分率ゼロのところの外挿値はおおよそ 0.35 J/m² とな

Fig. 3 Interface energies, γ , plotted against the volume fraction (f) of particles. The upper curve ($\times$) and the lower curve ($\circ$) were respectively obtained by using the $C_e(2)$ and $C_e(1)$ in Table 1 for the solubilities of iron in copper.

る。一方 Andersen らの値を用いた場合には γ のバラツキは少なく、体積分率ゼロにおける γ の外挿値はほぼ 0.25 J/m² になる。

ここで、Tammann らと Andersen らの固溶限決定法の相違を述べ、どちらの値が本研究での γ の決定により適切であるかを検討する。Tammann らは磁化の測定により固溶限を決定している。すなわち、種々の組成の合金を高温から徐冷して充分析出を生ぜしめ、その後冷間圧延して析出した γ -Fe 粒子を強磁性の α -Fe に変態させる。これらの試料を、固溶限を決定しようとする各温度で長時間保持し、平衡に達した磁化を測定する。この磁化の値を各温度で組成に対してプロットし、磁化がゼロになる外挿値から固溶限を決定している。したがって、このようにして求めた固溶限は、平衡状態における固溶限、すなわち α -Fe に対する固溶限を表わしていると考えられる。他方 Andersen らは、合金を溶体化処理後急冷し、固溶限を決めようとする各温度に長時間加熱して充分析出を生じさせた後 Cu 母相の格子定数を測定し、Cu-Fe 固溶体の格子

定数と Fe 濃度のグラフとの比較から、固溶限を求めている。したがってこの場合には、析出している粒子はおそらく γ -Fe と考えられ、得られた固溶限は準安定な γ -Fe に対する固溶限に近いものと考えられる。

両研究グループによって得られた固溶限を比較するとき、Tammann らの固溶限は Andersen らの値に較べて一般に小さく、Cu 側に寄っているのは、前者が平衡相 α -Fe に対する固溶限、後者が準平衡相 γ -Fe に対する固溶限を表わしていると考えればある程度理解できる。このような推察が正しければ、本研究では γ -Fe 粒子の成長から Cu- γ -Fe 間の界面エネルギーを求めているのであるから、Andersen らの固溶限を用いて得た値、 $\gamma=0.25 \pm 0.05 \text{ J/m}^2$ が γ -Fe の界面エネルギーとしてより妥当と考えられる。

析出粒子の界面エネルギーを推定する方法に、結晶粒界に析出した粒子の二面角から、母相の結晶粒界エネルギー γ_g と粒子-母相間の界面エネルギー γ の比 γ/γ_g を知り、 γ_g が分かればこれから γ を知る方法がある。Cu-Fe 系に対してこの比が報告されており、Cu 中の α -Fe に対しては $\gamma/\gamma_g=0.86$ (1098 K)、 γ -Fe に対しては $\gamma/\gamma_g=0.87$ (1273 K) でほとんど変わらない⁽²³⁾。Cu の結晶粒界エネルギー $\gamma_g=0.61 \text{ J/m}^2$ (1123 K)⁽²⁴⁾ として γ を求めると、 $0.52 \sim 0.53 \text{ J/m}^2$ の値が得られる。この場合、 γ -Fe に対しても、 α -Fe に対してもほぼ同じような界面エネルギーが得られているが、これは両者とも非整合な界面のエネルギーを表わしているからと思われる。また、これらの値は、Speich ら⁽¹⁴⁾ が同様な方法で Cu- α -Fe 界面のエネルギーとして推定した値、 $0.47 \sim 0.5 \text{ J/m}^2$ と大体一致している。本研究で得られた整合 γ -Fe に対する界面エネルギーは、これら非整合界面エネルギーのほぼ半分に近く、整合界面のエネルギーと非整合界面のエネルギーの差は $0.25 \sim 0.3 \text{ J/m}^2$ 程度と推定される。

本研究の一部は文部省科学研究費によったことを付記し、謝意を表する。

文 献

- (1) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: J. Phys. Chem. Solids, **19** (1961), 35.
- (2) C. Wagner: Z. Elektrochem., **65** (1961), 581.
- (3) 平野賢一: 合金の析出 (第 6 章), 幸田成康監修, 丸善, (1972), 193.
- (4) A. J. Ardell and R. B. Nicholson: J. Phys. Chem. Solids, **27** (1966), 1793.
- (5) F. Bitter and A. R. Kaufmann: Phys. Rev., **56** (1939), 1044.
- (6) C. S. Smith: Phys. Rev., **57** (1940), 337.
- (7) K. E. Easterling and H. M. Miekko-Oja: Acta Met., **15** (1967), 1133.
- (8) 美馬源次郎, 佐治重興: 日本金属学会誌, **31** (1967), 761.
- (9) J. M. Denney: Acta Met., **4** (1956), 586.
- (10) J. B. Newkirk: Trans. AIME, **209** (1957), 1214.
- (11) K. E. Easterling and G. C. Weatherly: Acta Met., **17** (1969), 845.
- (12) K. Matsuura, M. Tsukamoto and K. Watanabe: Acta Met., **21** (1973), 1033.
- (13) H. Kubo, Y. Uchimoto and K. Shimizu: Metal Science, **9** (1975), 61.
- (14) G. R. Speich and R. A. Oriani: Trans. AIME, **233** (1965), 624.
- (15) 松浦圭助, 北村 真, 渡辺勝也: 日本金属学会講演概要, (1975・4 月), 35.
- (16) R. Borrelly, J. M. Pelletier and E. Pernoux: Script. Met., **9** (1975), 747.
- (17) W. Scharfenberger, G. Wagner and H. Borchers: Z. Metallk., **60** (1969), 100.
- (18) R. A. Oriani: Acta Met., **12** (1964), 1399.
- (19) 日本金属学会編: 金属データベース, 丸善, (1974), 25.
- (20) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd edition, McGraw-Hill, (1958), 580.
- (21) G. Tammann and W. Oelsen: Z. anorg. u. allg. Chem., **186** (1930), 257.
- (22) A. G. H. Andersen and A. W. Kingsbury: AIME Trans., **52** (1943), 38.
- (23) C. S. Smith: Met. Revs., **9** (1964), 1.
- (24) A. Kelly and G. W. Groves: *Crystallography and Crystal Defects*, Longman, London, (1970), 357.