- (12) Y. Nakada and A. S. Keh : Acta Met., **14** (1966), 961.
- (13) E. J. H. Wessels and P. J. Jackson : Acta Met., **17** (1969), 241.
- (14) E. J. H. Wessels and F. R. N. Nabarro : Acta Met., **19** (1971), 903.
- (15) P. J. Jackson, W. E. Nixon and J. W. Mitchell : Acta Met., **25** (1977), 1539.
- (16) E. Schmid and W. Boas : *Plasticity of Crystals*, Hughes, London, (1955), p. 159.
- (17) 北島貞吉, 太田道雄, 海江田弘也 : 日本金属学会誌, **32** (1968), 164.
- (18) J. D. Livingston : Acta Met., **10** (1962), 229.
- (19) 吉岡正三, 中山 豊, 伊藤太一郎 : 日本金属学会誌, **29** (1965), 1186.
- (20) 中山 豊, 伊藤太一郎, 間瀬 博, 橋堂 忠 : 日本金属学会誌, **40** (1976), 1046.
- (21) T. J. Koppenaal : Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 257.
- (22) H. Mori and H. Fujita : J. Phys. Soc. Japan, **38** (1975), 1342.
- (23) H. Suzuki and E. Kuramoto : Trans. JIM 9, Suppl., (1968), 697.
- (24) 吉永日出男, : 日本金属学会会報, **10** (1971), 519.
- (25) 堀内 良, 大塚正久 : 日本金属学会誌, **35** (1971), 406.
- (26) F. W. Young, Jr. : J. Appl. Phys., **33** (1962), 963.
- (27) 丸川健三郎 : 日本金属学会会報, **8** (1969), 569.
- (28) 太田道雄, 北島貞吉, 海江田弘也 : 日本金属学会誌, **36** (1972), 617.
- (29) 北島貞吉 : 日本金属学会会報, **13** (1974), 105.
- (30) W. T. Brydges : Phil. Mag., **15** (1967), 1079.
- (31) H. Mecking and G. Bulian : Acta Met., **24** (1976), 249.
- (32) A. J. E. Foreman : Acta Met., **3** (1955), 322.

Cu-Be合金における不連続析出のセル成長について

椿 野 晴 繁* 野 里 僚 一*

Harusige Tsubakino and Ryoichi Nozato : On the Cell Growth of Discontinuous Precipitation in Cu-Be Alloys. On the cell growth of discontinuous precipitation has been investigated by means of metallographic observations in Cu-6.2, 9.3 and 13.4 at% Be alloys. The growth rate (G), interlamellar spacing (l) and volume fraction of the γ phase (f^{γ}) in the discontinuous precipitation cells have been determined by quantitative metallographic measurements in the specimens aged at temperatures from 473 to 823 K.

The results obtained are as follows : (1) l increases with ageing temperature, whereas G first increases, passes through a maximum and then decreases. (2) At constant ageing temperature, G and $1/l$ increase with increasing Be content but G/l^2 remains almost constant. (3) The fraction of equilibrium segregation is 0.79~0.87 except for the ageing temperature in the vicinity of the solvus temperature. (4) Grain boundary diffusivities, obtained from the modified Turnbull theory proposed by Aaronson et al., are reasonable over a wider ageing temperature range than that obtained from the Turnbull and the Cahn theory. Therefore, it can be concluded that during the growth of cells, mass transport of Be occurs by grain boundary diffusion. (5) At constant temperature, G is proportional to the square of the dissipated free energy change. (6) The interfacial energy of the broad faces of the cell lamellae, obtained from the Cahn theory, is 3-15 times larger than the value for the grain boundary energy in Cu alloy.

(Received July 13, 1978)

I. 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⁽¹⁾⁽²⁾, その内いくつかの合金系^{(3)~(9)}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 系合金の不連続析出について, いままで数多くの研究がなされている⁽¹⁾⁽²⁾にもかかわらず, セル成長に関する基本的なパラメーター^{(10)~(12)}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たらない

ようである。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^{(13)~(15)}しか報告されていない。以上のように本系合金のセル成長に関して詳細には調べられておらず, セル成長機構はまだ十分判明していないと考えられる。

前報⁽¹⁶⁾においては, セル成長に対する連続析出の影響について検討した。

本報では, 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

* 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

一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した。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た。

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

II. 実験方法

用いた合金の Be 濃度は 6.2, 9.3 および 13.4 at% (おのの 0.93, 1.44 および 2.14 wt%)[†]である。その内 13.4%Be 合金は前報⁽¹⁶⁾での合金であり、その他の合金は前報と同じ方法で作製した。溶体化焼鈍は、Ar 気流中 1073 K にて 1 h 行ない、そ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 473~823 K である。なお恒温浴として主に塩浴を用いた。

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 γ 相の体積分率(f^γ)を測定した。 G はセル半径対時効時間曲線の勾配から決定した。セル半径および l の測定方法は以前の報告⁽⁹⁾と同じである。ただし l は主にレプリカの電子顕微鏡写真から求めた。 f^γ 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り求めた。 G , l および f^γ の測定精度はそれぞれ約 ± 15 , ± 10 および $\pm 5\%$ であった。

その他、 α および γ 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 200 mesh 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。

III. 実験結果

1. 顕微鏡組織観察

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、9.3%Be 合金で $T_A=813$ K の場合の組織を Photo.1(a)に示す。ところが T_A が高くなると、たとえばこの合金で $T_A=823$ K の場合(Photo.1(b))、連続析出物しか出現しない。Photo.1(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 9.3%Be 合金の $T_A=823$ 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 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 6.2%Be 合金のセル出現の上限温度は約 730 K であることが示された。この上限温度と Be 濃度の関係を Cu-Be 合金系 Cu 側平衡状態図⁽¹⁷⁾にプロットすると Fig.1 に○印で示したようになる。ここで、斜線は

Photo.1 Microstructures in Cu-9.3%Be alloy.
(a) aged for 3.8 h at 813 K ($\times 200$)
(b) aged for 48 h at 823 K ($\times 400$)

Fig.1 Part of the Cu-Be phase diagram and the upper temperatures at which the discontinuous precipitation occurs.

Böhm⁽¹⁸⁾によって報告された Cu-Be 合金における不連続析出の起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の温度で時効した場合は連続析出のみが起り、点線以下の温度での場合は連続析出と不連続析出が起る。なお 13.4%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⁽¹⁸⁾は $(0.8 \sim 0.9) T_L$ をその合金で不連続析出の起りうる上限温度としたが、本実験における上限温度は $(0.95 \sim 0.97) T_L$ となった。このような Böhm の上限温度からのずれは Cu-Sb⁽⁷⁾, Cu-In⁽¹⁹⁾合金においても認められている。

[†] 以後%表示は特別な場合を除いて全て at% を意味する。

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 Fig.2 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 6.2 と 9.3%Be 合金のおおのの曲線を高温へ外挿してそれらが横軸 ($1/l=0$) と交わる温度を示す。その温度は各合金におけるラメラ形成のための上限温度と考えられる。この温度は Fig.1 に○印で示した温度に大体一致している。

Fig.2 Relations between reciprocal interlamellar spacing (l^{-1}) and ageing temperature (T_A).

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 Fig.3 のようになる。ここで 13.4%Be 合金については、前報での結果であるので点線で示した。各合金における G は T_A の上昇とともに増大し、6.2%Be 合金では約 700 K にて、9.3%Be 合金においては約 770 K にて最大となり、 T_A が

Fig.3 Relations between cell growth rate (G) and reciprocal ageing temperature (T_A^{-1}).

析出量から評価した不連続析出の活性化エネルギー、106 および 122 kJ/mol に近似している†。

4. 時効温度とセル内 γ 相の体積分率の関係

f^γ の測定結果を Table 1 に示す。この f^γ を使って次式からセル内 α 相の平均 Be 濃度 (X^α) を求めた††。

$$X^\alpha = X_0 + (X_0 - X_0^\gamma) V^\alpha f^\gamma / \{V^\gamma (1 - f^\gamma)\} \quad (1)$$

ここで X_0 は過飽和 α 相における Be の最初の濃度、 X_0^γ は γ 相における平衡 Be 濃度即ち平衡状態図⁽¹⁷⁾における ($\alpha + \gamma$) / γ 相境界での Be 濃度 (0.485)、 V^α , V^γ はおのの α , γ 相のモル体積である。式 (1) からえた X^α を T_A に対してプロットすると Fig.4 の点線のようなになる。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^α 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 (X_0^α) に達しているが、 T_A が低い程また X_0 が大きい程、

Table 1 Volume fraction of γ phase in cells (f^γ) and fraction of equilibrium segregation (W).

T_A/K	6.2%Be		9.3%Be		13.4%Be	
	f^γ	W	f^γ	W	f^γ	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

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 はおのの直線に乗るようである。各直線の勾配から 6.2, 9.3 および 13.4%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 は Kunze ら⁽¹⁵⁾ および Guy ら⁽¹⁴⁾ がそれぞれ 9.4 および 12.1%Be 合金において不連続

X_0^α からのずれが大きいことがわかる。なお、同図中●印は X 線回折によってえられた α 相の格子定数から求めた X^α である。試料は 13.4%Be 合金で、 $T_A=673$ K の場合

† 本合金のセルの核生成は時効の極初期に終了していると考えられる⁽¹⁶⁾ので、 Q_G と不連続析出の活性化エネルギーを比較することが出来る。

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

Fig.4 Equilibrium Be concentrations of α phase and Be concentrations of α phase in cells by the point counting method.

● : Be concentration of α phase by lattice parameter technique in Cu-13.4%Be alloy.

である。その際 Tanimura⁽²⁰⁾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^α と点算法によって求めた X^α はほぼ一致する。これら X^α を用いて次式による W を求めた結果は Table 1 のようである。

$$W = (X_o - X^\alpha) / (X_o - X_e^\alpha) \quad (2)$$

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。

IV. 考 察

セル成長が溶質原子の体積拡散によって律速される場合の G は、次の Zener の式⁽¹⁰⁾によって表わされる。

$$G = 2(X_o - X_e^\alpha) / X_o \cdot D_b / l \quad (3)$$

ここに D_b は溶質原子の体積拡散係数である。Pb-1.5 wt% Cd 合金で $T_A > 343$ K の場合⁽⁹⁾ならびに Co-Ta⁽²¹⁾および Ta-Cr⁽²²⁾合金の場合における G は式(3)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(3)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_b ⁽²³⁾⁽²⁴⁾ を本実験温度に外挿してえた D_b 値を用いた。その結果、実測値より $10^2 \sim 10^9$ 倍小さい計算値がえられ、本合金における G は式(3)で表わされえ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 に対しては、Turnbull は次式⁽¹¹⁾を与えている。

$$G = 2(X_o - X_e^\alpha) / X_o \cdot \lambda D_b / l^2 \quad (4)$$

ここで λ は先進界面の厚さ、 D_b は溶質原子の粒界拡散係数である。

Aaronson ら⁽²⁵⁾は、Pb-Sn 合金の不連続析出において式(4)から求めた 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(4)の濃度項を修正して次式を与えた。

$$G = 4\lambda D_b / l^2 \quad (5)$$

Cahn⁽¹²⁾は、セル成長が先進界面での D_b と先進界面の易動度の両方に依存するものと考え、また先進界面中の溶質濃度が定常値に達しているとして拡散式を立て、先進界面にそったある位置でのセル内 α 相の濃度とその位置での先進界面中の濃度の比(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、

$$\alpha = k G l^2 / (D_b \lambda) \quad (6)$$

α は先述の W とつぎの関係にある。

$$W = 2 / \sqrt{\alpha} \tanh(\sqrt{\alpha} / 2) \quad (7)$$

本実験でえられた G , l および W の値を使って、式(4)、(5)および(6)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 Fig.5 のようになる。なお計算の際、 $\lambda = 0.5$ nm とし、式(6)を用いる場合は Tu ら⁽²⁶⁾の取扱いと同等に $k = 1$ とした。Fig.5(a)の D_b^T は T_A が高い場合、また Fig.5(c)の D_b^C は Table 1 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、Fig.5(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(8)~(10)で表わされる。

$$D_b^T = 6.6 \times 10^{-3} \exp(-130000/RT) \text{ m}^2/\text{s} \quad (8)$$

$$D_b^{MT} = 5.9 \times 10^{-4} \exp(-120000/RT) \text{ m}^2/\text{s} \quad (9)$$

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

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、われわれの調査範囲内で見当らなかった。そこで Cu 中 Au の D_b 値⁽²⁷⁾を本実験温度に外挿して Fig.5 に書き加えると同図中点線のようになり、本実験でえられた D_b 値と大体近い位数である。

さて、式(4)、(5)および(6)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_b 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⁽⁴⁾⁽²⁸⁾。しかし拡散実験による D_b の全てが必ずしも Zener range に入っていない⁽²⁹⁾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いのころわからない。Fig.5 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。 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

Fig.5 Arrhenius plots of boundary diffusivities (D_b), calculated from various theories, (a) Turnbull's theory (eq.(4)), (b) modified Turnbull's theory (eq.(5)), (c) Cahn's theory (eq.(6)). $\times$: 6.2%Be, Δ : 9.3%Be, $\circ$: 13.4%Be, ---: D_b of Au in Cu.

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(4)、(6)よりも式(5)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(4)、(5)および(6)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⁽²⁷⁾を考慮すると、いずれの値も大体妥当なものとなしうる。したがって、修正 Turnbull 式(式(5))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ると結論される。

Fig.5 において式(5)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、Fig.2 および 3 で見たように同じ T_A においても I および G が Be 濃度によって著しく相違するけれども、 GI^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⁽⁵⁾。

つぎに、不連続析出に伴う自由エネルギー変化を評価してみる。過飽和 α 固溶体から平衡濃度の α と γ 相に分解す

る際の化学的自由エネルギー変化 (ΔF_c°) は次式で与えられる⁽³⁰⁾。

$$\Delta F_c^\circ = -RT \{ X_o \ln(a_{Be}^\circ/a_{Be}^e) + (1-X_o) \ln(a_{Cu}^\circ/a_{Cu}^e) \} \quad (11)$$

ここで a_{Be}° , a_{Cu}° はおのおの過飽和 α 相中の Be と Cu の活量, a_{Be}^e , a_{Cu}^e はおのおの平衡濃度の α 相中の Be と Cu の活量である。Gavrilenko ら⁽³¹⁾は、1000~1135 K で Cu-Be α 相中の Be の活量を起電力法で測定した。彼らの起電力値を本実験温度に外挿して Be の活量をえた。また Cu の活量は Gibbs-Duhem 式を図式積分してえた。そのようにしてえられた活量を用い

て式(11)から計算された ΔF_c° の値が Table 2 にまとめられている。ところで Fig.4 に示された如く、セル内 α 相の Be 濃度は平衡値に達していない。それで ΔF_c° 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 (ΔF) は、Cahn⁽¹²⁾によってつぎのように与えられる。

$$\Delta F = P \Delta F_c^\circ + \Delta F_s \quad (12)$$

ここで ΔF_s はセル内 α/γ 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、 $\Delta F_s / (-\Delta F_c^\circ) = R$ とおかれて

$$\Delta F = (P-R) \Delta F_c^\circ \quad (13)$$

となる。 P および R は α とおのおの次の関係にある⁽¹²⁾。

$$P = 3/\sqrt{\alpha} \tanh\{1/(2\sqrt{\alpha})\} - 1/2 \operatorname{sech}^2\{1/(2\sqrt{\alpha})\} \quad (14)$$

$$R = 3/\sqrt{\alpha} \tanh(\sqrt{\alpha}/2) - 3/(1+\cosh\sqrt{\alpha}) - \sqrt{\alpha} \sinh \sqrt{\alpha} / (1+\cosh \sqrt{\alpha})^2 \quad (15)$$

式(7)からえた α 値を式(14)および(15)に代入して求めた P および R の値が Table 2 にまとめられている。さらに、式(13)から ΔF がえられその値も Table 2 に載せて

Table 2 Thermodynamic parameters for discontinuous precipitation in Cu-Be alloys.

X_o	T_A/K	$-\Delta F_c^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	P	R	$-\Delta F / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
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

ある. Cahn は ΔF と G との間に次の関係があるとした.

$$G = M(-\Delta F) \quad (16)$$

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 ΔF の対数に対してプロットしてみると Fig. 6 のようになる. 測定点が少ないからはっきりと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 ΔF の関係は式(16)とは異なって式(17)で表わされるようである.

$$G \propto (-\Delta F)^{-2} \quad (17)$$

Shapiro ら⁽⁵⁾は Cu-In 合金において式(16)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⁽⁶⁾は Fe-Zn 合金における G と ΔF の間には式(16)と異なる $G \propto (-\Delta F)^3$ の関係があるとしている. 最近 Frebel ら⁽³²⁾は, Mg-Al 合金において式(17)と同じ関係式を見出ししている.

Fig. 6 Relations between cell growth rate (G) and dissipated free energy change (ΔF).

さて α/γ ラメラ間の単位面積当りの界面エネルギー (σ) は Cahn⁽¹²⁾ によって次式の様に表わされる.

$$\sigma = -IR\Delta F_c^* / (2V) \quad (18)$$

ここで V は合金のモル体積である. 式(18)から計算された σ 値が Table 2 に載せてある. えられた σ 値は通常 Cu 合金において採用される粒界エネルギーの値, 約 0.4 J/m^2 ⁽³³⁾ のおよそ 3~15 倍になった, この様な不一致は多くの合金系で報告されているが, まだ未解決の問題である. 以前⁽⁹⁾, Pb-1.5 wt% Cd 合金において T_A が高い場合に起る体積拡散支配の不連続析出でえられた σ 値は通常 Pb 合金で採用される妥当な値に近いものであるが, T_A が低い場合に起る粒界拡散支配のものの σ 値はその値よりかなり大きくなることを報告した. この結果は, 粒界拡散支配の不連続析出の場合ラメラ間の界面の構造が体積拡散支配の場合のそれと異なることを暗示しているものと思われる. ところで本系合金の不連続析出は粒界拡散支配のもの

であるから, α/γ ラメラ間の界面の構造と結晶粒間のそれとは異なるのかも知れない. しかし, これは推測であり, 今後の研究に待たねばならない. Cahn⁽¹²⁾はセル先進界面を平面と仮定したが, Sundquist⁽²⁸⁾は σ の評価に際して先進界面の形状を考慮する必要があると指摘して新しいセル成長理論を提出した. Frebel ら⁽³²⁾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. 本実験では先進界面の形状はわかっていないので, Sundquist 理論の検討は今後の研究によらねばならないだろう.

V. 総 括

本実験でえられた結果を総括するとつぎのようになる.

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

(4) セル成長に関する Turnbull の式, H.I. Aaronson の修正 Turnbull 式および Cahn の式へ本実測値を代入してえた粒界拡散係数 (D_b) の内, 修正 Turnbull 式から求めた D_b 値が, もっとも広い時効温度範囲で妥当な値であった. したがって, 本系合金におけるセル成長は Be の粒界拡散によって起ると結論される.

(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 α/γ 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.

終りに, 本研究を御支援下さった本学名誉教授 (大阪産業大学教授) の萩原久人博士に深謝いたします. また試料の溶製に御配慮いただいた日立造船株式会社技術研究所の上田実彦氏に厚く御礼申し上げます.

文 献

- (1) 渡辺亮治: 日本金属学会会報, **6**(1967), 435.
- (2) 渡辺亮治: 合金の析出, 幸田成康監修, 丸善, (1972), 223.
- (3) 渡辺亮治, 幸田成康: 金属材料技術研究所研究報告, **8**(1965), 167.
- (4) Y.C. Liu and H.I. Aaronson: Acta Met., **16** (1968), 1343.

- (5) J. M. Shapiro and J. S. Kirkaldy : *Acta Met.*, **16**(1968), 1239.
- (6) G. R. Speich : *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**(1968), 1359.
- (7) B. Predel and W. Gust : *Met. Trans. A*, **6A**(1975), 1237.
- (8) M. Frebel, B. Predel and U. Klisa : *Z. Metallk.*, **65**(1974), 469.
- (9) 野里僚一, 椿野晴繁 : *日本金属学会誌*, **41**(1977), 244.
- (10) C. Zener : *Trans. AIME*, **167**(1946), 550.
- (11) D. Turnbull : *Defects in Crystalline Solids*, Report of Bristol Conference, Phys. Soc., London, (1954), 203.
- (12) J. W. Cahn : *Acta Met.*, **7**(1959), 18.
- (13) 永倉和郎 : *材料科学*, **5**(1968), 37.
- (14) A. G. Guy, C. S. Barrett and R. F. Mehl : *Trans. AIME*, **175**(1948), 216.
- (15) G. Kunze and P. Wincierz : *Z. Metallk.*, **55**(1964), 355.
- (16) 萩原久人, 椿野晴繁, 野里僚一 : *日本金属学会誌*, **41**(1977), 1310.
- (17) M. Hansen and K. Anderko : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 281.
- (18) H. Böhm : *Z. Metallk.*, **52**(1961), 564.
- (19) B. Predel and W. Gust : *Mater. Sci. Eng.*, **17**(1975), 41.
- (20) H. Tanimura and G. Wasserman : *Z. Metallk.*, **25**(1933), 179.
- (21) M. Korchynsky and R. W. Fountain : *Trans. Met. Soc. AIME*, **215**(1959), 1033.
- (22) E. Gebhardt and J. Rexer : *Z. Metallk.*, **58**(1967), 611.
- (23) R. Reinbach and F. Krietsch : *Z. Metallk.*, **54**(1963), 173.
- (24) R. L. Fogel'son, Ya. A. Ugay, A. V. Pokoyev, I. A. Akimova and V. D. Kretinin : *Phys. Met. Metallog.*, **35**(1973), 176.
- (25) H. I. Aaronson and Y. C. Liu : *Scripta Met.*, **2**(1968), 1.
- (26) K. N. Tu and D. Turnbull : *ibid.*, **1**(1967), 173.
- (27) A. E. Austin, N. A. Richard and Van E. Wood : *J. Appl. Phys.*, **37**(1966), 3650.
- (28) B. E. Sundquist : *Met. Trans.*, **4**(1973), 1919.
- (29) H. Geiter and B. Chalmers : *Grain Boundary Diffusion*, (Prog. Materials Sci., Vol. 16, Ed. by B. Chalmers *et al.*), Pergamon Press, Oxford, (1972), 77.
- (30) L. S. Darken and R. W. Gurry : *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, (1953), 326.
- (31) L. G. Gavrilenko, V. I. Malkin, B. M. Mogutnov and V. V. Pokidyshev : *Phys. Met. Metallog.*, **25**(1968), 92.
- (32) M. Frebel and K. Behler : *Met. Trans. A*, **8A**(1977), 621.
- (33) M. C. Inman and H. R. Tipler : *Met. Rev.*, **8**(1963), 105.