文 献

- (1) 例えば日本金属学会編：特集・非晶質金属の特性，日本金属学会会報，**15**(1976)，151.
- (2) A. Brenner : *Electrodeposition of Alloys* (vol. 2), Academic Press, N.Y. & London, (1963), 457.
- (3) 星野芳明：実務表面技術，242号(1974)，126.
- (4) 田中道夫：実務表面技術，246号(1974)，324.
- (5) P. Chou and D. Turnbull : J. Non-Cryst. Solids, **17**(1975)，169.
- (6) S. Tanigawa, M. Obara and M. Doyama : *Proceedings of the International Symposium on Application of FIM to Metallurgy*, 東京大学出版会, (1976), 84.
- (7) 金子秀夫，本間基文，石井 修：日本金属学会シンポジウム講演予稿，(1974・4月)，41.
- (8) 増井寛二，丸野重雄，山田敏夫：日本金属学会誌，**41**(1977)，1130.
- (9) J. Zarzycki and F. Naudin : J. Non-Cryst. Solids, **1**(1969)，215.
- (10) 増本 健，木村 博：日本金属学会誌，**42**(1975)，273.
- (11) 増本 健，井上明久，木村久道：日本金属学会誌，**41**(1977)，730.
- (12) 井上明久，増本 健，菊地紀雄，峯村哲郎：日本金属学会誌，**42**(1978)，294.
- (13) 例えば S. Rundqvist : Acta chem. Scand., **16**(1962)，992.
- (14) 角戸正夫：X線結晶学(下)，仁田 勇監修，柿木二郎編，丸善，(1961)，517.
- (15) G. Porod : Kolloid-Z., **124**(1951)，83.
- (16) J. W. Cahn : Acta Met., **9**(1961)，795.
- (17) K. B. Rundman and J. E. Hilliard : Acta Met., **15**(1967)，1025.
- (18) P. A. Albert, Z. Kovac, H. R. Lilienthal, T. R. McGuire and Y. Nakamura : J. Appl. Phys., **38**(1967)，1258.
- (19) M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill, N. Y., (1958)，1027.
- (20) H. S. Chen and D. Turnbull : Acta Met., **17**(1969)，1021.
- (21) B. G. Lewis and H. A. Davies : Mat. Sci. and Eng., **23**(1976)，179.
- (22) K. Fukamichi, M. Kikuchi, S. Arakawa and T. Masumoto : Solid St. Com., **23**(1977)，955.
- (23) 増井寛二，山田敏夫，久松敬弘：日本金属学会誌投稿中.

Co を含む Cu-Be 合金における不連続析出

椿 野 晴 繁* 野 里 僚 一*

Harusige Tsubakino and Ryoichi Nozato : Discontinuous Precipitation in Cu-Be Alloys Containing Cobalt.

Discontinuous precipitation in Cu-Be 25 alloy and Cu-2 wt%Be-0.1 and 0.2 wt%Co alloys has been investigated by means of metallographic observations and micro-hardness measurements. The volume fraction of discontinuous precipitation cells, cell growth rate, number of cells per unit volume and interlamellar spacing have been determined by quantitative metallographic measurements in the specimens aged at temperatures from 473 to 823 K. The data are compared with those in Cu-Be binary alloy reported previously.

The results obtained are as follows: (1) The nucleation sites of cells are similar to those in the binary alloy. (2) Cell growth rate(G) decreases and interlamellar spacing(l) increases with ageing time remarkably after the linear growth rate of cells. These phenomena may be attributed to the influence of continuous precipitation on the cell growth. (3) G and $1/l$ which are considered not to be influenced by the continuous precipitation, decrease with increasing Co content but Gl^2 remains almost constant. (4) Grain boundary diffusivities, obtained from the modified Turnbull theory, are in fair agreement with those in the binary alloy. Therefore, it can be concluded that the cell growth is controlled by grain boundary diffusion of Be. (5) The main effect of the Co addition upon the discontinuous precipitation in Cu-Be alloys is considered to be retardation of the cell growth by a presumably favoured continuous precipitation.

(Received March 26, 1979)

I. 緒 言

Cu-Be 合金の析出は，不連続析出と連続析出によって起こり，時効の進行とともに不連続析出セルは連続析出の起こった粒内へと成長することが知られている。この不連

続析出セルの成長が起こると強度の低下をもたらすため，第3元素の添加等の方法によって不連続析出を抑制する試みが古くから行なわれて来た⁽¹⁾⁽²⁾。

Co の添加が Cu-Be 合金の不連続析出の抑制にかなり有効であるのはよく知られており^{(3)~(7)}，Co を含む Cu-Be

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

合金が実用化されている。しかしその不連続析出抑制の機構に関しては、次のようないくつかの報告があるがまだ明確になっていないようである。Kunze ら⁽⁸⁾は、不連続析出が起こるには粒界に向って十分な Be の拡散が起こらなければならないと考えて、Co を添加すると Be が Co の周囲を迂回して拡散するとして“迂回拡散モデル”を考えている。Thomas ら⁽⁴⁾は、Co が Cu より原子半径が小さいことおよび γ' 中間相(連続析出物)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、 γ' 相の形成が容易になり不連続析出が抑制されると推論している。村上ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾は、Co が γ' 相の核になる可能性があり、したがって γ' 相の形成が促進されて不連続析出が抑制されるのであろうとしている。また木村⁽⁹⁾は、Cu-Be 合金で γ' 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。

ところで、Co を含む Cu-Be 合金の不連続析出に関する顕微鏡的研究は少ない⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。しかも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。

前報⁽¹²⁾⁽¹³⁾においては、Cu-Be 2 元合金における不連続析出に対する連続析出の影響やセル成長機構について検討した。

本報では、Co を含む Cu-Be 合金における不連続析出の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 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、Cu-Be 合金の時効析出過程は一般に、過飽和 α 固溶体 $\rightarrow$ G.F. zone $\rightarrow \gamma'$ 中間相 $\rightarrow \gamma$ 平衡相、とされており、Co を含む合金の場合も基本的にはその析出過程と同じであるとされている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

II. 実験方法

試料として、Be を 2.04% $\dagger$ 、Co を 0.267% 含む実用合金(Cu-Be 25 合金)を主に用いた。その他、Be 含有量を 2% 一定として、Co を 0.1 および 0.2% 含む 2 種の合金を作製して用いた。これら 2 種の合金は、高純度電解銅、Cu-4%Be 母合金と Cu-3%Co 母合金を石英管に真空封入して溶製した。均質化焼鈍は、1073 K にて 180 ks 行なった。Cu-Be 25 合金および溶製した 2 種の合金は、適当な熱間ならびに冷間圧延によって約 2 mm 厚の板にした。

試料の溶体化焼鈍は、Ar 気流中 1073 K にて 3.6 ks 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に行なった。時効温度(T_A)は 473 $\sim$ 823 K であった。なお恒温浴として主に塩浴を用いた。

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、以前の Cu-Be 2 元合金の場合⁽¹²⁾⁽¹³⁾と同じである。

不連続析出と連続析出の関係等を知るため、組織観察の他に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、粒界付近における硬度で、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。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 0.98 N であった。なお粒内硬度の測定の一部は荷重 9.8 N とした。

III. 実験結果

1. 顕微鏡組織観察

溶体化処理した Cu-Be 25 合金の組織を **Photo.1** に示す。小さい黒い粒子がほぼ試料全面に認められる。この粒子は溶体化温度においても末固溶の Be と Co からなる化合物と思われる⁽¹⁰⁾⁽¹⁶⁾。この粒子の体積分率をレプリカ写真から求めたところ、0.1%Co、0.2%Co および Cu-Be 25 合金でのおおの約 0.3、0.5 および 0.6% であった。

Photo.1 Microstructure of Cu-Be 25 alloy quenched from 1073 K. ($\times 400$)

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、 $T_A \sim 623$ K を境にしてそれより高温と低温の場合で異なった。

$T_A \geq 623$ K の場合の時効に伴う組織変化の一例を **Photo.2** に示す。時効の初期段階(**Photo.2(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。光学顕微鏡ではセルは黒く認められるだけでセル内析出物を識別出来ない。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(**Photo.2(b)**)。さらに時効が進むと粒内にはほぼ均一に分布した析出物でお

$\dagger$ %表示はすべて wt% を意味する。

Photo.2 Typical microstructures of alloys aged at temperatures above 623 K.

- (a) Cu-Be 25 alloy aged at 673 K for 0.144 ks. ($\times 400$)
 (b) Cu-Be 25 alloy aged at 673 K for 0.36 ks. ($\times 400$)
 (c) Cu-Be 25 alloy aged at 673 K for 1.116 Ms. ($\times 400$)

Photo.3 Typical microstructures of alloys aged at temperatures below 623 K.

- (a) Cu-Be 25 alloy aged at 573 K for 0.72 ks. ($\times 400$)
 (b) Cu-Be 25 alloy aged at 573 K for 3.78 Ms. ($\times 400$)
 (c) Cu-2%Be-0.1%Co alloy aged at 573 K for 8.28 Ms. ($\times 2200$)

おわれる。また T_A が特に高い場合 ($T_A \geq 773$ K) を除くと、セル先進界面近傍は腐食され難くなり、光学顕微鏡にても層状析出物が認められるようになる (Photo.2(c))。これより、 l は時効とともに増大するものと考えられる。なお T_A が特に高い場合は、セルと連続析出物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。

つぎに $T_A < 623$ K の場合の時効に伴う組織変化の一例を Photo.3 に示す。短時間の時効で粒内は島に似た組織を呈する (Photo.3(a))。時効の進行とともに島の面積は増大し、島が粒内全域を占めると粒内はリップル組織を呈する (Photo.3(b))。Photo.3(b) の粒界にそって黒く認められるのは不連続析出セルである。セルの成長は極めて遅いようであり、長時間の時効ののちにもセルが占める領域は小さい。またセル先進界面近傍の l は、時効とともに著しく増大する (Photo.3(c))。

2. 硬度測定

Cu-Be 25 合金においてえられた種々の T_A での硬化曲線の内、 $T_A \geq 623$ K および $T_A < 623$ K での代表例をそれぞれ Fig.1(a) および (b) に示す。 $T_A = 723$ K の場合 (Fig.1(a))、先ず粒界硬度 ($\times$) が不連続析出セルの出現にはほぼ対応して上昇をはじめる。一方粒内硬度 ($\circ$) は粒界硬度に遅れて上昇する。 $T_A = 523$ K の場合 (Fig.1(b))、粒内を島内と島外に分けて硬度を測定した。島の硬度 ($\bullet$) と島外の硬

Fig.1 Typical changes in micro-vickers hardness of Cu-Be 25 alloy aged at temperatures above and below 673 K.

(a) 723 K and (b) 523 K.

$\times$: grain boundary regions, $\circ$: grain center regions, $\bullet$, $\circ$ and $\circ$: grain center regions (islands, outside of islands and ripple structure, respectively), — — — : load 9.8 N

度 ($\bullet$) にはかなり差がある。図中一点鎖線は荷重 9.8 N で島内と島外の区別なく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⁽⁶⁾⁽⁷⁾と一致している。一方セルの出現が認められた (検鏡倍率、 $\times 400$) 時効時間の後の粒界硬度の変化をみると徐々に上昇している。これは、セルが硬度計の圧子の圧痕の大きさより小さいことに関係あると思われる。

3. セルの体積分率と時効時間の関係

Cu-Be 25 合金における各 T_A での f 対時効時間(t)の関係を Fig.2 に示す。これより、 T_A が低い場合ほど t に伴う f の増加は小さいことが知られる。

Fig.2 Relations between volume fraction of discontinuous precipitation cell (f) and ageing time (t) at various ageing temperatures in Cu-Be 25 alloy.

4. セルの数と時効温度の関係

Cu-Be 25 合金における N 対 T_A の関係を Fig.3 に示す。 N は $f=0.5\%$ の場合について求めた。 N と T_A の関係は、 $T_A \geq 623$ K と $T_A \leq 573$ K の場合で異なる。 $T_A \geq 623$ K の場合、 T_A の減少とともに N はわずかに増加する。しかしさらに T_A が減少して 573 K 以下になると、 N は急激に増加して、 $T_A \leq 573$ K での N は $T_A \geq 623$ K での N の数倍以上となる。

Fig.3 Relations between the number of cells per unit volume (N) and ageing temperature (T_A) in Cu-Be 25 alloy. The volume fraction of discontinuous precipitation is 0.5%.

5. セル半径と時効時間の関係

Cu-Be 25 合金における各 T_A での R 対 t の関係を Fig.4 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。しかし R 対 t の関係は、時効初期のはほぼ原点を通る直線部分と t とともに勾配が小さくなる部分より成っているようである。なお $T_A \leq 573$ K の場合は、 R が小さかったので縦軸を $T_A \geq 623$ K の場合より拡大して示した。 $T_A \leq 573$ K での 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。

Fig.5 および 6 には、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。比較のために Cu-Be 25 合金におけるその関係を再掲し、また Cu-2.1% Be 合金におけるその関係⁽¹²⁾を点線で示した。 $T_A=673$ K の場合 (Fig.5), Co を含む合金の t に伴う G の変化の様子は、2 元合金の場合に大体似ている。ただし t が大きい場合、Co を含む合金の G は 2 元合金の場合よりかなり小さいようである。 $T_A=573$ K の場合 (Fig.6), t に伴う G の変化

Fig.4 Relations between cell radius (R) and ageing time (t) at various ageing temperatures in Cu-Be 25 alloy.

Fig.5 The effect of Co content on the relations between R and t at 673 K.

Fig.6 The effect of Co content on the relations between R and t at 573 K.

の様子は, Co を含む合金と 2 元合金の場合で異なる. 2 元合金の場合, 測定 t 内で G は 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 とともに著しく減少する. たとえば Cu-Be 25 合金における $t=72$ ks での G は, セル成長初期段階での G の $1/20$ 以下であった.

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 $1/T_A$ に対してプロットすると Fig. 7 のようになる. 同図中点線は Cu-2.1%Be 合金の場合である. 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. たとえば Cu-Be 25 合金における G は Cu-2.1%Be 合金の場合のおよそ $1/4 \sim 1/3$ となった. 比較的高温域の場合を除くと, 各合金における G はおおよそ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 (Q_G) として, Cu-Be 25 合金の場合で約 110 kJ/mol がえられた. この Q_G 値は, Cu-2.1%Be 合金における Q_G 値 (約 115 kJ/mol⁽¹²⁾) に近く, Entwisle らが報告した Cu-1.77%Be-0.24%Co 合金における Q_G 値 (146 kJ/mol⁽¹⁰⁾) よりかなり小さい.

Fig. 7 Arrhenius plots of the linear growth rate of cells.

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でのセルから l を求めることにした. $T_A \leq 573$ K の場合では, セル先進界面近傍を避けてもとの結晶粒界近傍から l を求めるように心掛けた. l の逆数を T_A に対してプロットすると Fig. 8 のようになる. 同図中点線は Cu-2.1%Be 合金の場合⁽¹³⁾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.

Fig. 8 Relations between reciprocal interlamellar spacing (l^{-1}) and ageing temperature (T_A).

8. 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⁽¹⁷⁾:

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

がある. ここで f は析出分率, b, n は常数である. 式 (1) を変形して両辺の対数をとると式 (2) になる.

$$\log \log \{1/(1-f)\} = n \log t + \log(b/2.3) \quad (2)$$

Fig. 2 の結果を用いて $\log \log \{1/(1-f)\}$ 対 $\log t$ の関係を示すと Fig. 9 のようになる. いずれの T_A の場合も, $\log \log \{1/(1-f)\}$ 対 $\log t$ 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 Fig. 4 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 $T_A \geq 623$ K の場合で約 2.2, $T_A \leq 573$ K の場合で約 1.3 になった.

Fig. 9 Plots of $\log \log \{1/(1-f)\}$ vs ageing time (t) at various ageing temperatures in Cu-Be 25 alloy.

IV. 考 察

組織観察および硬度測定により示されたように, 約 623 K を境にそれより高温と低温の場合で不連続析出と連続析出の析出順序が異なった. すなわち $T_A \geq 623$ K の場合では, 不連続析出が先に起こりついで粒内に連続析出が起こる. 一方 $T_A < 623$ K の場合では, 連続析出が先に起こる. このような結果は Cu-Be 2 元合金の場合⁽¹²⁾と同じである.

N と T_A との関係 (Fig. 3) が約 623 K を境にそれより高温と低温で異なるのも 2 元合金の場合に類似している。また f の測定結果からえた Johnson-Mehl 式の常数 n 値 (Fig. 9) は 2 元合金の場合にえた値 ($T_A \geq 673$ K で 2.2, $T_A \leq 573$ K で 1.4) によく近似している。したがって N, n 値が $T_A \approx 623$ K を境にして異なるのは、2 元合金の場合に報告した⁽¹²⁾ように、 $T_A \geq 623$ K ではセルが粒界稜に、 $T_A < 623$ K ではセルが粒界稜に加うるに粒界面にも核生成するためであろうと考えられる。ところで粒界面は粒界稜に比べるとセルの核生成のために大きなエネルギーを要する位置とされている⁽¹⁸⁾。しかし $T_A < 623$ K の場合、不連続析出に先立って連続析出が起こっており、この連続析出物の生成に伴って粒内に大きな弾性歪が生じる⁽¹⁵⁾。この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、したがって駆動力が増加し起こり難い粒界面核生成が可能になったものと思われる。以上よりセルの核生成位置に関しては、Co 添加の影響はないものと考えられる。

つぎに、セル成長挙動について本実験結果と 2 元合金の場合⁽¹²⁾⁽¹³⁾を比較する。

$T_A \geq 623$ 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 は減少し、 l は増大する。このような G, l の t 依存性は 2 元合金の場合⁽¹²⁾と大略同じである。さて $T_A \geq 623$ K では、先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連続析出が起こる。この連続析出によって、 t に伴う G, l の変化が現われたと考えられる。すなわち G, l は ΔF (析出に伴う自由エネルギー変化、すなわち析出の駆動力で固溶体の過飽和度に依存する量) と、 $G \propto |\Delta F|$ ⁽¹⁹⁾, $1/l \propto |\Delta F|$ ⁽²⁰⁾⁽²¹⁾ の関係があるので、粒内に連続析出物 (板状 γ' 相と考えられる) が生じると粒内の生地過飽和度が減少し、 $|\Delta F|$ 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。

$T_A \leq 573$ K の場合、セル成長の初期段階から t とともに G は減少し、 l は増大した。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。 $T_A < 623$ K の場合、不連続析出に先立って連続析出が起こっている。この連続析出によって $|\Delta F|$ が減少すると考えられる。ところで 2 元合金の場合⁽¹²⁾、不連続析出に先立って連続析出が起こっているが G, l において t に伴う目立った変化は観察されなかった。これより、Co 添加が G, l の t 依存性すなわちセル成長挙動にかなり大きな影響を及ぼすことが判明したのであるが、こ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。

さて Fig. 1(b) における荷重 9.8 N の硬化曲線を見るに、硬化は 2 元合金の場合⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽¹²⁾と違って 1 段で起こる。2 元合金の場合は、G.P. zone の生成による硬化と γ' 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いわれている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。だが γ' 相の析出に対する Co 添加の影響については、現在のところまだ十分判明していない。それで詳しいことは判らないが、Co 添加によって γ' 相の形成が容易になるとする Thomas ら⁽⁴⁾の、また γ' 相の形成が促進されるとする村上ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾の推測と、本実験でえたセル成長挙動とは間接的ではあるが対応するものと考えられる。また Co を含む合金の γ' 相は 2 元合金の場合に比べ復元し難いという報告⁽²²⁾がある。これより Co 添加によって γ' 相は安定化すると考えられ、Co を含む合金におけるセル先進界面での γ' 相の溶解は 2 元合金の場合に比べて困難になると予想される。したがって γ' 相の安定度の違いもセル成長に対する Co 添加の影響に関与していると考えられる。

なお $T_A \geq 623$ K の場合で t が大きい時の G が 2 元合金の場合よりかなり小さい (Fig. 5) のも、Co 添加によって連続析出が促進されたり連続析出物が安定化したりするためであろう。

Fig. 7 における $T_A \geq 623$ K での測定点は連続析出の影響がないと見なされるセル成長段階での G であり、 $T_A \leq 573$ K での測定点は連続析出が起こったのちの G である。比較的高温域での測定点を除くと測定点は大体直線に乗るようである。したがって、 $T_A \leq 573$ K におけるセル成長の初期段階では、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ほど小さいものと考えられる。

さて Cu-Be 2 元合金における G は、Aaronson らの修正 Turnbull 式⁽²³⁾：

$$G = 4 D_b \lambda / l^2 \quad (3)$$

で表わされることが判明している⁽¹³⁾。ここで D_b は溶質原子の粒界拡散係数、 λ はセル先進界面の厚さである。そこで本実験値のセル成長初期段階での G, l を式 (3) に代入して D_b を求めてみた。なおその際、 $\lambda = 0.5$ nm としたえられた D_b 値を $1/T_A$ に対してプロットすると Fig. 10

Fig. 10 Arrhenius plots of boundary diffusivities (D_b), calculated from the modified Turnbull theory (eq. (3)).

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 kJ/mol となった。なお同図中点線は式(3)からえられた Cu-Be 2 元合金における D_b 値⁽¹³⁾を表わす。本実験でえた D_b 値は点線の値によく一致することが判った。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 ら⁽¹⁰⁾は、Cu-1.77%Be-0.24% Co 合金におけるセル成長の際の活性化エネルギー値を 146 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、この値は本実験でえた粒界拡散のための活性化エネルギー値とかなり差がある。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 65 K 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。

Kunze ら⁽⁸⁾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。しかし Fig.10 から明らかなように Co を含む合金のセル成長機構は 2 元合金の場合と同じであると考えられるので、Kunze らのモデルでは Co 添加による不連続析出の抑制を説明出来ないと考えられる。

Fig.10 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 Fig.7 および 8 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 Gl^2 は Co 含有量に関係なく一定であることを意味する。これに似た結果が Cu-Be 系 2 元合金において見られた⁽¹³⁾。すなわち T_A 一定の際、 G , $1/l$ は Be 濃度の減少とともに小さくなるが Gl^2 は Be 濃度に関係なく一定であった。いま同じ T_A の場合で、Cu-Be 系 2 元合金における G , l 値と Cu-Be 25 合金における G , l 値をおのおの比較すると、Cu-Be 25 合金の G , l 値は約 1.7%Be またはそれ以下の 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 元合金の平衡状態図における 1073 K での等温断面図⁽¹⁶⁾によると、Cu-Be 系の α 相領域は Co% とともに狭くなる。また Photo.1 に示されたように溶体化処理した試料に Be と Co からなる化合物と考えられる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾粒子が認められた。しかもこの粒子の量は Co 含有量の増加とともに増大した。したがって Co 含有量の多い合金ほどセル成長に有効にはたらく Be 濃度は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考えられる。また Co 添加が Cu-Be 合金の結晶粒微細化に有効であることも知られている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽²⁴⁾。したがって Co 添加に伴う G の減少に粒界移動度の減少が関与していることも考えられる。

しかし、セル成長初期段階では Cu-Be 25 合金の G は Cu-2.1%Be 合金の場合の $1/4 \sim 1/5$ であるが、セル成長後期段階でのそれは $1/60$ 以下にもなる。したがってセル成長

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する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。

V. 総 括

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、それらを以前報告した 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 添加の影響を調べた。えられた結果を総括すると次のようになる。

(1) f から求めた不連続析出の析出速度ならびに 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ついては、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。この現象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 Gl^2 は Co 含有量に関係なくほぼ一定である。

(4) 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 元合金の場合の D_b に一致した。したがってセル成長は Be の粒界拡散によって起こると結論される。

(5) Cu-Be 合金の不連続析出に及ぼす Co 添加の影響は、連続析出の影響があると見なされるセル成長段階においてもっとも顕著であることが判った。

終りに、本実験に協力された和田耕一および勝亦 薫両氏に深謝致します。

文 献

- (1) 渡辺亮治：日本金属学会会報，6(1967)，435；合金の析出，幸田成康監修，丸善，(1972)，233。
- (2) 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。
- (3) P.A.Beck：J.Appl.Phys.，20(1949)，666。
- (4) H.Thomas and U.Wilke-Dörfurt：Z.Metallk.，50(1959)，466。
- (5) 和泉 修，福田 弘：日本金属学会誌，25(1961)，84。
- (6) 村上陽太郎，吉田博行，川島敏彦，山本 悟：ibid.，30(1966)，508。
- (7) Y.Murakami, H.Yoshida and S.Yamamoto：Trans.JIM，9(1968)，11。
- (8) G.Kunze and P.Wincierz：Z.Metallk.，56(1965)，421。
- (9) 木村 宏：日本金属学会会報，4(1965)，513；5(1966)，690。
- (10) A.R.Entwisle and J.K.Wynn：J.Inst.Metals，89(1960-61)，24。

- (11) 森永卓一, 後藤武夫, 高橋恒夫: 日本金属学会誌, **24**(1960), 777.
- (12) 萩原久人, 棒野晴繁, 野里僚一: *ibid.*, **41**(1977), 1310.
- (13) 棒野晴繁, 野里僚一: *ibid.*, **43**(1979), 42.
- (14) 辺見善三, 永井 武: *ibid.*, **30**(1966), 857.
- (15) Z. Henmi and T. Nagai: Trans. JIM, **10**(1969), 166.
- (16) R. Reinbach and H. G. Gaer: Z. Metallk., **60**(1969), 453.
- (17) W. A. Johnson and R. F. Mehl: Trans. AIME, **139**(1939), 416.
- (18) J. W. Cahn: Acta Met., **5**(1957), 169.
- (19) J. W. Cahn: *ibid.*, **7**(1959), 18.
- (20) C. Zener: Trans. AIME, **167**(1946), 550.
- (21) D. Turnbull: *Defect in Crystalline Solids*, Report of Bristol Conference, Phys. Soc., London, (1955), 203.
- (22) 三島良績: 伸銅技術研究会誌, **9**(1970), 117.
- (23) H. I. Aaronson and Y. C. Liu: Scripta Met., **2**(1968), 1.
- (24) Y. Mishima, T. Okubo and R. Shiromizu: Trans. JIM, **10**(1969), 73.

鉄の低温脆性に対する炭化物の影響

堀 茂徳* 鈴木雅則** 雲丹亀泰和***

Shigenori Hori, Masanori Suzuki and Yasukazu Unigame: Effect of Carbon on the Low Temperature Brittleness of Iron. The brittleness of iron containing 0.001~0.44% carbon has been investigated by the charpy U-notch impact test at various temperature and tensile test at 77 K. Impurities(manganese, oxygen etc.) in the specimen, which influence the ductile-brittle transition temperature, were minimized.

In the charpy test, the shape of absorption energy vs temperature curves depended on the carbon content and the test temperature. The value of elongation in the tensile tests depended on the quenching temperature(T_q) after slow cooling from the austenizing temperature. The maximum elongation was obtained in the specimen quenched from the solvus temperature(T_s) of carbon in ferrite. When $T_q > T_s$, the intergranular fracture occurred, while in the case of $T_q < T_s$ the cleavage fracture took place.

The transition temperature, in the charpy test, first rose remarkably with increasing carbon content, and then appeared to rise slightly for carbon contents above 0.013%, whereas the cleavage fracture in ferrite was more strongly dependent on the presence of cementite in the tensile test. The higher sensitivity in the tensile test may be seen due to a higher probability of the existence of the favorable cementite for cleavage fracture in the gauge length of the specimen.

(Received June 4, 1979)

I. 緒 言

鉄の破壊, 特に脆性破壊の発生に対して鉄中に介在している炭化物が敏感に影響することはよく知られている^{(1)~(5)}. Allen ら⁽¹⁾はマイクロクラックが結晶粒界でのうすい炭化物の割れより発生すると報告している. McMahon⁽³⁾⁽⁴⁾によると, 0.005% と低い炭素を含む鉄でも高温から徐冷すると, セメントタイトは粒界に 1~3 μm の厚さで膜状をなし, それが割れるとグリフィスクラックとして地質結晶へ応力集中を及ぼし, 脆性破壊が発生することを示した. そして彼らは, 低温での引張りによってみられた地質のマイクロクラックがどこから発生したかの根源は, 試験片の

表面観察のみでは確かめることが不十分であるとして表面を順々に削除してゆき, 観察されたマイクロクラックのはとんどが, セメントタイトのクラックから発生していることを粘り強い実験によって確かめている. したがって高純度の鉄を除いて, 純鉄の脆性破壊にはセメントタイトの存在に十分留意しなければならない.

鉄の延性-脆性遷移についてみると, セメントタイトが存在すると脆性破壊が発生し易くなり, 遷移温度が大きく上昇すると予想される. Rinebolt ら⁽⁶⁾は 0.01~0.67% C の範囲で衝撃曲げにより遷移温度への炭素量の影響を研究し, 炭素が増すとともに遷移温度は次第に上昇すると報告した. 彼らの研究は鉄の脆性に対する炭素量の影響として

* 大阪大学工学部金属材料工学科(Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

** 大阪大学大学院, 現在: 川崎重工業株式会社(Graduate School, Osaka University, Suita. Present address: Kawasaki Heavy Industries Ltd., Kobe)

*** 大阪大学大学院(Graduate School, Osaka University, Suita)