Cu-2%Be合金の粒界反応型析出におよぼす 添加元素の影響*

三木雅道** 堀 茂徳*** 天野嘉次****

Masamichi Miki, Shigenori Hori and Yoshitsugu Amano : Effects of Additional Elements on the Grain Boundary Reaction in Cu-2%Be Alloy. The effects of the addition of 0.1~0.5 wt% of Ti, and 0.3 wt% of Co, Ni, Fe, Cd, Zn, Al, In, Mn, Cr or Si on the grain boundary reaction in Cu-2 wt% Be alloy on aging at 523 or 623 K after quenching from 1093 K were investigated simultaneously with the effects of these elements on the intragranular precipitation of γ' phase by the quantitative metallographic method. Moreover, the effects of these elements on the grain growth of Cu-2%Be alloy at the solution treatment temperature where γ' phase could not precipitate were examined in connection with the effects of these elements on the grain boundary reaction at aging temperature, and the mechanism that these elements suppressed the grain boundary reaction was proposed. The results obtained are as follows :

(1) In Cu-2%Be alloy, the nodule increased rapidly along with the hardening due to the precipitation of γ' phase in the matrix and engulfed the matrix entirely. It is considered that the increase of the lattice strain in the matrix due to the precipitation of the γ' phase also acts as a driving force for the nodule growth in this alloy.

(2) In the case of the addition of 0.1~0.5 wt% Ti, the degree of the effect that this element suppressed the nodule growth in Cu-2%Be alloy increased with increase of the amount of addition. The addition of 0.3% Ti suppressed the nodule growth in nearly the same degree as the addition of 0.3% of Co or Ni. The addition of 0.5% Ti showed remarkable effect and almost entirely suppressed the nodule growth.

(3) The addition of In, Ni, Fe hastened the precipitation of γ' phase in the matrix, on the other hand, the addition of Co, Mn, Cr, Ti delayed the precipitation of the γ' phase. The elements which suppressed remarkably the nodule growth were In, Cd, Ni, Fe, Co, Mn and Ti. Therefore, it became clear that all the elements which were effective against the grain boundary reaction did not necessarily act to hasten the precipitation of the γ' phase.

(4) The obvious quantitative correlations were found out between the effect of these elements on the grain growth in Cu-2%Be alloy at 1093 K and the effect of these elements on the nodule growth at the aging temperature of 523 or 623 K.

(5) It is considered from above facts that the mechanism that the nodule growth in Cu-2% Be alloy is suppressed by these additional elements is similar to the mechanism that the grain growth of this alloy at 1093 K is suppressed by these elements.

(Received July 9, 1979)

I. 緒 言

Cu-Be 合金の析出過程に関しては、数多くの研究がなされており^{(1)~(12)}、その析出過程は、過飽和固溶体→G.P. zone→ γ' 中間相→ γ 平衡相とされている。本合金は、この G.P. zone と γ' 相の析出により優れた時効硬化性を示す⁽¹⁾、この粒内析出と並行して粒界反応型析出が急速に進行し、軟化する。この粒界反応型析出を抑制するために、少量の第3元素の添加が今までに数多く試みられてきた。その結果、Co^{(13)~(15)}、Ni⁽¹³⁾、Fe⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾、Mg⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、In⁽¹⁸⁾、I⁽¹⁹⁾、Sn⁽¹⁹⁾、Sb⁽¹⁹⁾等が有効とされている。また実用的に

も、少量の Co, Ni, Fe, Si, Al 等の元素が添加されている⁽²⁰⁾。そして、これらの元素が粒界反応型析出を抑制する機構として、主として次のような説が提案されている。

- (1) 添加元素の寸法効果により γ' 相の析出の際の coherency strain が低下し、 γ' 相の析出が容易化される結果粒界反応型析出が抑制されるとする説⁽¹³⁾、
- (2) 添加元素が粒内析出に先立ち微粒子を形成、あるいは積層欠陥へ偏析し、そこへ Be 原子が集合して short range cluster を形成し、それが γ' 相の析出核となり γ' 相の析出を促進して、その結果粒界反応型析出が抑制されるとする説⁽¹⁴⁾⁽¹⁸⁾、
- (3) 添加元素が nodule の先進粒界前方の空孔の分布に影

** 姫路工業大学金属材料工学教室 (Department of Materials Science, Himeji Institute of Technology, Himeji)

** 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

** 帝国女子大学 (Teikoku Women's College, Moriguchi)

* 1978 年 10 月日本金属学会富山大会に一部発表

響を与え、Be の nodule 先端への体積拡散を遅らせる結果粒界反応型析出が抑制されるとする説⁽²¹⁾, 等である。しかしながら、これらの説はいずれも特定の数種の添加元素にしか適用されておらず、多くの添加元素に通用する定説とはなっていない現状である⁽²²⁾⁽²³⁾。また、(1), (2)の説では、 γ' 相の析出が促進されればなせ粒界反応型析出が抑制されるかについては、明確に述べられていない。nodule の成長の駆動力として化学的駆動力(P_c)のみを重視すれば、 γ' 相の析出が促進されれば確かに粒内の Be 濃度が早く低下して、つまり P_c が早く低下して nodule の成長も抑制されると考えられるが、本合金の nodule の成長には γ' 相の析出に伴う格子歪みエネルギーによる駆動力(P_s)も大きく寄与するであろうことが、類似の析出様式をとる Cu-30%Ni-0.5%Be 合金の研究結果⁽²⁴⁾から判断でき、 γ' 相の析出が早められても nodule の成長のための駆動力の総和(P_c+P_s)には大きな低下をもたらさないのではないかと予想される。ところが、従来の研究では P_c , P_s に対応する格子定数の測定、格子歪み量の測定がほとんど行なわれていない。このように、Cu-Be 合金の粒界反応型析出を添加元素が抑制する機構については、まだ不明な点が多く残されている。

そこで、本研究においては、まず Cu-2%Be 2 元系合金の 523 K および 623 K 時効での nodule の成長と、粒内析出(特に γ' 相の析出)との関連を nodule の成長の駆動力の面から詳しく調べた。次いで、Cu-2%Be 合金に 11 種の元素を単独添加し、その nodule の成長挙動におよぼす影響、粒内析出におよぼす影響を定量組織学的に調べ、上記の説の有用性を検討した。

さらに、nodule の成長には nodule の先進粒界の移動を伴うことから、その先進粒界の移動を第 3 元素が抑制する機構は、一般の結晶粒界の移動をこれらの元素が抑制する機構と類似ではないかと考え、粒内析出が関与しない溶体化温度(1093 K)での Cu-Be 合金の結晶粒成長におよぼすこれら添加元素の効果と、時効温度(523 K および 623 K)での nodule の成長を抑制する効果の大きさとの対応性

を調べ、その抑制機構を提案した。

本研究においては、添加元素として、従来 Cu-Be 合金の粒界反応型析出の抑制に効果があるとされている Co, Ni, In, Cd, Mn, Fe および効果がないとされている Zn⁽¹⁴⁾, Cr⁽¹³⁾, 効果があまり明瞭でない Si⁽¹⁵⁾, Al⁽¹⁵⁾, Mn⁽¹³⁾, さらに、0.01 wt% 程度の微量添加ではほとんど効果がないとされているが⁽²⁵⁾, 0.1~0.5 wt% 程度の少量添加の場合についてはあまり報告されていない Ti を選んだ。

II. 実験方法

本実験に用いた試料の化学組成(分析値)を Table 1 に示す。各元素の添加量は Ti のみ 0.1, 0.3, 0.5 wt% の 3 種とし、他は 0.3 wt% 一定とした。これらの試料は、原材料として電気銅, Cu-4%Be 母合金, Cu-24.5%Ti 母合金, Cu-4.9%Co 母合金, Cu-25.2%Mn 母合金, Cu-15.6%Si 母合金, Cu-5.14%Cr 母合金, 99.95%Ni, 99.97%In, 99.9%Cd, 99.9%Fe, 99.99%Al, 99.97%Zn を用い、高純度アルミナルツボを使用し、アルゴン雰囲気中で溶製した。インゴットを 1093 K で約 24 h (9×10^4 s) 均質化焼鈍後、切り出し、冷間圧延をほどして所定厚の板材とした。それらの試片を 1093 K で溶体化処理後、水焼入れし、523 K と 623 K で等温時効を行なった後、種々の測定に供した。

粒内の析出過程と nodule の成長挙動との関連を知るために、硬度測定、顕微鏡写真による nodule 量および nodule 幅の測定、X 線による格子定数変化の測定および格子歪みの測定(半価幅の測定)を行なった。また電顕により nodule 内の微細組織の観察を行なった。さらに、時効温度での nodule の成長におよぼす各添加元素の抑制効果の大きさと、粒内析出に影響されない状態での結晶粒成長におよぼす各添加元素の抑制効果の大きさとの関連性を調べるために、各試料を 1093 K より水焼入れ後、70% 冷間圧延をほどし、1093 K の塩浴中で 15, 30, 60, 120 s 保持して後水冷し、その平均粒径($\bar{D}$)を測定した。

硬度測定には、ビッカース微小硬度計を用い、荷重は

Table 1 Chemical composition of specimens. (wt%)

No.	Nominal	Cu	Be	Fe	Co	Ni	Ti	Cd	Zn	Al	In	Mn	Si	Cr
1	Cu-2Be	bal	1.91	0.04	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	—	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
2	Cu-2Be-0.3Co	bal	1.98	0.04	0.28	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	—	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
3	Cu-2Be-0.3Ni	bal	2.04	0.04	<i>t</i>	0.30	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	—	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
4	Cu-2Be-0.3Fe	bal	2.03	0.33	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	—	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
5	Cu-2Be-0.1Ti	bal	1.95	0.04	<i>t</i>	<i>t</i>	0.08	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	—	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
6	Cu-2Be-0.3Ti	bal	2.03	0.04	<i>t</i>	<i>t</i>	0.27	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	—	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
7	Cu-2Be-0.5Ti	bal	2.05	0.05	<i>t</i>	<i>t</i>	0.48	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	—	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
8	Cu-2Be-0.3Cd	bal	2.06	0.03	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	0.26	<i>t</i>	<i>t</i>	—	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
9	Cu-2Be-0.3Zn	bal	2.07	0.04	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	0.27	<i>t</i>	—	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
10	Cu-2Be-0.3Al	bal	1.96	0.03	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	0.33	—	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
11	Cu-2Be-0.3In	bal	1.98	0.04	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	0.29	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
12	Cu-2Be-0.3Mn	bal	2.02	0.03	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	—	0.28	<i>t</i>	<i>t</i>
13	Cu-2Be-0.3Si	bal	1.98	0.04	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	—	<i>t</i>	0.29	<i>t</i>
14	Cu-2Be-0.3Cr	bal	1.97	0.04	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	—	<i>t</i>	<i>t</i>	0.29

(*t* < 0.001 wt%)

2.94 N を用い、各時効時間ごとに 10 回の測定の前平均値をとった。ただし、nodule 内の硬度測定には 0.98 N の荷重を用いた。nodule 量、nodule 幅の測定には 150 倍の光顕写真を用い、nodule 量は点数法により測定し、面積占有率(%)で示した。nodule 幅は、写真中の任意の約 50 個の粒界につき、それぞれの粒界での最大 nodule 幅を測定し、その平均値($\bar{W}$)を求めた。格子定数の測定には、X 線ディフラクトメーター (CuK α 線) を用い、最小 2 乗法によった。この際、粒内の γ' 相の析出に伴う格子歪みの影響で最小 2 乗法での測定が困難な場合は、(331) と (420) 面からの回折線より求めた値の平均値を採用した。半価幅の測定には、CuK α 線による (111) 回折線を用いた。523 K, 623 K の時効には塩浴を用いた。また、nodule 量は粒径の影響を受けるので、溶体化水焼入れ時に試料の粒径を約 150 μm に調整してから実験を行なった。光顕観察用の試料の腐食には、塩酸：塩化第 2 鉄水溶液を用い、電頭薄膜の作成には、リン酸：クロム酸飽和溶液を用いて電解研摩を行なった。電頭は 200 kV にて操作した。

III. 結 果

1. Cu-2%Be 合金の粒界反応型析出と粒内析出との関連

粒界反応型析出におよぼす各添加元素の影響を調べる前に、Cu-2%Be 2 元合金の粒界反応型析出と、粒内析出の関係をまず詳しく調べてみた。その結果を Fig.1, Fig.2

Fig.1 Relation between the growth of the nodule and the precipitation in the matrix grain of Cu-2%Be alloy aged at 523 K after quenching from 1093 K.

Fig.2 Relation between the growth of the nodule and the precipitation in the matrix grain of Cu-2%Be alloy aged at 623 K after quenching from 1093 K.

に示す。Fig.1 は 523 K 時効の場合であり、Fig.2 は 623 K 時効での結果である。まず 523 K 時効についてみると、粒内の硬化は 2 段階でおこっており、約 6×10^5 s 後で最高値に達している。また、nodule 内の硬度は粒内の硬度に較べかなり低いことがわかる。粒内 α 相の格子定数は粒内硬度の第 2 段目の上昇と対応して急速に増大し、硬度が最高値に達する前にはほぼ平衡値に達していることがわかる。格子定数の増大は、粒内の α 相中の Be 濃度の低下をあらわしており、 γ' 相の析出に対応していると考えられる⁽²⁾⁽²⁶⁾。また、粒内の格子歪みに対応する X 線回折線の半価幅の変化も第 2 段目の硬化に対応して上昇し、ほぼ最高硬度到達時間付近より急激に低下している。なお、nodule 内 α 相の半価幅変化も太線で示したが、粒内 α 相に較べその値が小さいことがわかる。nodule 量の変化は、この X 線回折線の半価幅の変化曲線に非常によく対応して急速に上昇し、粒内硬度が最高値を過ぎて後に試料全面を覆いつくすことがわかった。これらのことから、523 K 時効においては、粒内の硬化の第 2 段目すなわち γ' 相の析出に対応して nodule が急速に成長し、試料全面を覆うことがわかった。なお、格子定数の変化から判断して、nodule が成長しはじめの 2×10^4 s 付近では、すでに粒内の Be 濃度はほぼ平衡値に近づいており、nodule の成長のための化学的駆動力 (P_c) はかなり低下していると考えられ、 γ' 相の析出による粒内の格子歪みの増大が nodule の成長の駆動力 (P_n) として大きく作用しているのではないかと考えられる。

623 K においては、Fig.2 にみられるように粒内の硬化は 1 段階で進行し、約 600 s 付近より急速に硬化し、約 2.5×10^3 s で最高値に達した後、徐々に軟化している。また、nodule 内の硬度は粒内硬度に較べかなり低い値を示している。格子定数も硬度曲線と対応して増加し、最高硬度を示す時間で、ほぼ平衡値に達している。X 線回折線の半価幅も、硬化曲線と対応して増大し、硬度が最高値を示す時効時間付近で最高値に達した後、徐々に低下した。ただ、X 線回折線の半価幅の最高値は 523 K の値に較べかなり低いことがわかる。ところで nodule の成長は、623 K においては 523 K と異なり粒内の硬化に先立って進行し、硬度が最高値を示す時効時間以後試料の全面を覆いつくすことがわかった。また、nodule の増加速度も、時効の途中から 523 K 時効の場合と較べゆるやかとなっている。これらの理由については後述する。

2. 粒内析出におよぼす添加元素の影響

まず、粒内の硬化におよぼす各元素の影響を調べた。Fig.3 に 523 K 時効の結果を、Fig.4 に 623 K 時効の結果を示す。Fig.3 において、In は第 1 段目の硬化を促進する傾向にあった

Fig.3 Hardness change of Cu-2%Be alloys containing additional elements during aging at 523 K after quenching from 1093 K.

Fig.4 Hardness change of Cu-2%Be alloys containing additional elements during aging at 623 K after quenching from 1093 K.

が、他の元素はいずれも第1段目の硬化を抑制する傾向にあり、特に Ni, Co, Ti, Cr はその傾向が強かった。これは、これらの元素により G.P. zone の生成が促進あるいは抑制された結果と考えられる。523 K 時効では、G.P. zone と γ' 相による硬化が重なるため、第2段目の硬化の開始時期の差異は各試料によりあまり明確でないが、In 添加によりやや促進される傾向にあり、Co, Ti, Mn, Cr 添加により遅れる傾向にあった。しかしながら、得られる最高硬度値にはあまり差異は認められなかった。623 K では、523 K とは異なり、いずれの試料においても硬化は1段階でおこっており、一定の期間を経た後急速に硬化している。その硬化の開始時点は、添加元素の種類によって差異がみられ、In, Ni 添加により早められる傾向にあり、Co, Ti, Mn, Cr 添加により遅れる傾向にあった。特に Ti 添加では、その傾向が強く、また硬化速度も他に比べゆるやかで

あった。なお、得られる最高硬度値は、最高硬度到達時期の遅い試料ほどわずかながら低くなる傾向にあった。

次に、粒内 α 相の格子定数変化におよぼす添加元素の影響を調べた。その結果を Fig.5, Fig.6 に示す。Fig.5 には 523 K 時効の結果を、Fig.6 には 623 K 時効の結果を示す。水焼入れ時の値が、添加元素の種類によりわずかに異なるが、これは添加元素の原子サイズの影響と考えられる。523 K 時効の場合、格子定数は Fig.3 で示した硬度曲線の第2段目の硬化と対応して増加し、いずれの試料も約 0.3614 nm 前後の値に落ち着くことがわかる。一方、623 K においても、Fig.4 の硬度曲線と対応して増加し、ほぼ 0.3610 nm 前後の値に落ち着くことがわかる。また格子定数の変化曲線の立ち上がり時点は、硬度曲線の立ち上がり時点に対応していて、In, Ni 添加により早められる傾向にあり、Co, Mn, Ti, Cr 添加により遅らされる傾向にあった。523 K に比べ 623 K の格子定数の平衡値が低下しているのは、

Fig.5 Change in lattice parameter of Cu-2%Be alloys containing additional elements during aging at 523 K after quenching from 1093 K.

Fig.6 Change in lattice parameter of Cu-2%Be alloys containing additional elements during aging at 623 K after quenching from 1093 K.

523 K に比べ 623 K で Be の固溶限が増大しているためと考えられる。

Fig. 7, 8 には, 523, 623 K での粒内 α 相および nodule α 相中の格子歪みに対応する X 線回折線の半価幅の変化を示した。523 K においては, 各試料とも硬度曲線の第 2 段目の硬化および格子定数変化に対応して, ほぼ同様の傾向で増加し, ほぼ硬度が最高値を示す時点で最高値を示し, 徐々に低下する。Cu-2%Be, 0.1%Ti, 0.3%Zn, 0.3%Al 添加試料は, nodule の成長も大であり, nodule 内の α 相

Fig.7 Change in half breadth of X-ray diffraction line from (111) plane of Cu-2%Be alloys containing additional elements during aging at 523 K after quenching from 1093 K.

Fig.8 Change in half breadth of X-ray diffraction line from (111) plane of Cu-2%Be alloys containing additional elements during aging at 623 K after quenching from 1093 K.

からの回折線が粒内 α 相の回折線と重複し, 分離測定するのが困難であったので, それらの重畳値を示した。nodule 内の α 相の半価幅値を太線で示したが, いずれも粒内の値に比べ非常に低いことがわかる。一方, 623 K においても, 半価幅は硬度曲線と対応して増加し, 硬度が最高値に到達する時効時間付近で最高値に達した後, 徐々に低下する。523 K, 623 K のいずれの時効においても, 半価幅の最高値は各試料によって大差はなかったが, 623 K では 523 K に比べ全般に到達最高値が低下していた。

3. 粒界反応型析出におよぼす添加元素の影響

Photo. 1 に, 523 K で各試料の硬度がほぼ最高値に達する約 6×10^5 s での光顕組織の一例を示す。紙数の関係で, 代表的な無添加材, Co, Fe, Ti 添加材に限った。無添加材では, 試料の約 50% 程度が nodule で覆われているが, Ti 添加の場合はその量に応じて抑制効果が増大しており, 0.3%Ti の場合は 0.3%Co 添加の場合とはほぼ同程度であり, 0.5%Ti 添加の場合は nodule がほとんど生じていないことがわかる。また, Fe 添加の場合は, Co, Ti 添加より抑制力が小さいことがわかった。写真を示していないが, 623 K 時効においても 523 K 同様, Ti の抑制効果は特に大きかった。

このような光顕写真を用いて測定した試料の nodule 量の変化曲線を Fig. 9, 10 に示す。Fig. 9 には 523 K 時効の結果を示した。この図から, 第 3 元素添加により nodule 量の増加の開始がやや遅れる傾向にあること, および nodule 量の増加が抑制されていることがわかる。その抑制効果の大きさを 3 種に大別すると, あまり抑制効果を示さぬ元素として, 0.1%Ti, Zn, Cr があげられ, 抑制効果のある元素として, Fe, Si, Al, 非常に効果のある元素として, Co, Ni, Cd, In, 0.3%Ti, 0.5%Ti があげられる。特に 0.5%Ti 添加の場合は, ほとんど nodule が現われなかった。ただここで注意すべきことは, 今回の場合 Ti を除き添加元素の量を 0.3 wt% に限っており, Ti 添加の例からもわかるように, 同じ元素でも添加量によってその効果に差異を生ずるので, 個々の元素の抑制効果を詳しく調べるには添加量を種々変えて行なう必要がある。Fig. 10 には, 623 K での結果を示した。623 K 時効の場合も 523 K の場合とほぼ同様の傾向を示し, 各元素の添加により曲線の立

Photo.1 Optical microstructures of Cu-2%Be alloys containing additional elements aged at 523 K for 6×10^5 s. (a) Cu-2%Be, (b) 0.3%Fe, (c) 0.3%Co, (d) 0.3%Ti, (e) 0.5%Ti.

Fig.9 Change in amount of nodule in Cu-2%Be alloys containing additional elements during aging at 523 K after quenching from 1093 K.

Fig.10 Change in amount of nodule in Cu-2%Be alloys containing additional elements during aging at 623 K after quenching from 1093 K.

ちり時期も遅れる傾向にあり、nodule 量も抑制されている。その抑制力の大きさの順序は 523 K とほぼ同様であり、効果の大きい順に 3 種に大別すると、0.5%Ti, 0.3%Ti, In, Cd, Mn > Co, Ni, Fe, Si, Al > Zn, Cr, 0.1%Ti であった。623 K の場合、Ni, Co の抑制効果が 523 K に較べやや低下する傾向にあった。623 K においては、各試料によって最高硬度に到達する時間かなりの差異がみられたが、その到達時点での nodule 量で比較しても、その抑制効果の大きさは上記の順と大差ないことがわかった。な

お、623 K 時効で特徴的なことは、どの曲線も後半になって増加がゆるやかになっていることである。これは後述するように、nodule の成長のための駆動力が低下したためと考えられる。

次に、各試料の nodule 幅の変化を Fig.11, 12 に示す。Fig.11 には 523 K の結果を、Fig.12 には 623 K の結果を示す。後述の 1093 K での結晶粒成長の測定結果との対応性を調べるために、測定値を両対数のグラフにプロットした。まず Fig.11 の 523 K の結果についてみると、いずれの試料においても、その測定値のプロットはほぼ直線にのり、nodule 幅の変化は $\bar{W} = a \cdot t^m$ ($\bar{W}$ は平均 nodule 幅, a は定数, t は時効時間, m は指数) なる式で表わされることがわかった。そして、このグラフの直線の傾斜より求めた m の値は添加元素によって大きく異なり、Fig.9 で示した nodule 量の抑制効果の大きさおよび順序にほぼ対応

Fig.11 Growth of the nodule in Cu-2%Be alloys containing additional elements during aging at 523 K after quenching from 1093 K.

Fig.12 Growth of the nodule in Cu-2%Be alloys containing additional elements during aging at 623 K after quenching from 1093 K.

して、 m の値が減少しているのがわかる。この m の値の小さいほど nodule の成長速度が時間 t とともに急速に減少することを表わしており、それだけ添加元素の抑制効果が大きいことを示すものと考えられる。一方 623 K の場合には、523 K の場合とは成長挙動が異なり、いずれの試料においても $\bar{D}$ の変化は 2 本の直線で表わされることがわかった。そして、第 1 段目の傾斜は急であり、第 2 段目の傾斜はゆるやかであった。このことから、623 K での nodule の成長は 2 段階でおこっているものと考えられ、今後この 2 者を第 1 段目の成長、第 2 段目の成長と呼びわけることとする。623 K で成長がこのような 2 段階に分かれるのは、nodule の成長の駆動力が時効の後期で急速に低下するためと考えられる。第 1 段目、第 2 段目を通じて各元素の抑制効果の順序には大差なく、やはり 523 K 時効と同様 0.5% Ti, 0.3% Ti, In, Cd, Mn, Co, Ni 等の抑制効果が大きかった。0.3% Ti, 0.5% Ti の場合は、nodule の成長がきわめて遅く、駆動力の大きい第 1 段目の m の値でさえ正確に求めるのは困難であった。

4. 粒内析出が関与しない溶体化温度 (1093 K) での Cu-2%Be 合金の結晶粒成長におよぼす添加元素の影響

nodule の成長も先進粒界の移動を伴うので、その先進粒界の移動を添加元素が抑制する機構は、一般の結晶粒成長を添加元素が抑制する機構と類似ではないかとの観点から、粒内析出が関与しない溶体化温度 (1093 K) での結晶粒成長におよぼす添加元素の影響を調べた。その結果を Fig. 13 に示す。いずれの試料についても、平均粒径 ($\bar{D}$) の時間的変化を両対数グラフにプロットするとほぼ直線で表わされ、 $\bar{D} = b \cdot t^n$ (b は定数、 t は焼鈍時間、 n は指数) なる式で表わされる。そして、この直線の傾斜より求めた各試料の n の値の大きさの順序は、Fig. 11, 12 で示した各試料の nodule 幅の変化直線の傾斜 m の大きさの順序とかなりよい対応を示した。

Fig. 13 Grain growth of Cu-2%Be alloys containing additional elements at 1093 K.

そこで、各添加元素についての m と n の両者の間による相関関係が存在するかどうか調べた。その結果を Fig. 14~16 に示す。Fig. 14 には 523 K 時効で得られた m の値と n の値の関係を、Fig. 15 には 623 K での第 1 段目の成長過程で得られた m の値と n の値との関係を、さらに Fig. 16 には 623 K での第 2 段目の成長過程で得られた m の値と n の値との関係を示した。図中の実線は、Cd を除く各試料について最小 2 乗法で求めた関係直線を示す。また、図中の破線は、これらの測定点が含まれる範囲を示している。

Fig. 14 Relation between n 's value in Fig. 13 and m 's value in Fig. 11 for Cu-2%Be alloys containing additional elements.

Fig. 15 Relation between n 's value in Fig. 13 and m 's value at the first stage in Fig. 12 for Cu-2%Be alloys containing additional elements.

Fig. 16 Relation between n 's value in Fig. 13 and m 's value at the second stage in Fig. 12 for Cu-2%Be alloys containing additional elements.

Fig.14, 15, 16 のいずれのグラフにおいても, Cd を除いてかなりよい相関関係があることがわかる。つまり, 1093 K で結晶粒成長を抑制する効果の大きい元素は, 523, 623 K 時効での nodule の成長も抑制する効果が大であるといえる。ただ Cd については, 1093 K での結晶粒成長を抑制する効果があまりないにもかかわらず, 523, 623 K での nodule の成長を抑制する効果が大であったが, この理由については後述する。

IV. 考 察

1. Cu-2%Be 合金における粒界反応型析出と粒内析出との関連

Fig.1, 2 で示したように, Cu-2%Be 合金の nodule の成長は, 523 K では粒内の第 2 段階目の硬化と対応しており, また 623 K では硬化は 1 段階であるがその硬化にやや先行して nodule が急速に成長して試料全面を覆う。格子定数変化および従来の研究結果⁽²⁾⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾から判断して, 523 K の第 1 段階目の硬化は G.P. zone によるものであり, 第 2 段階目の硬化は主として γ' 相の析出による硬化と考えられる。また, 623 K での硬化も同じく γ' 相の析出によるものと考えられる⁽⁴⁾⁽²⁸⁾。これらのことから, Cu-2%Be 合金の nodule の成長は γ' 相の析出と密接に関連していると考えられるので, nodule の成長の駆動力と γ' 相の析出との関連を考察してみた。

Cu-Be 合金の nodule の成長の駆動力として, 粒内 α 相と nodule 内 α 相間の Be 濃度差による化学的駆動力 (P_c) と, 粒内における γ' 相の析出に伴う格子歪みエネルギーの増大による駆動力 (P_s) の 2 つが主として考えられる。Fig.1 からわかるように, 523 K では粒内の硬度が最高値に達する以前の約 10^5 s 付近で, すでに格子定数はほぼ最高値(平衡値)に達している。このことから P_c は, この時効時点では非常に小さくなっていると考えられる。ところが, nodule 量はその時間付近から急速に増加している。このことから, P_c のみではそれ以降の急激な nodule の成長を説明し難い。ところで, 粒内の格子歪みに対応する X 線回折線の半価幅の変化は, nodule の増加曲線と対応して約 $5 \times 10^4 \sim 10^5$ s 付近から急速に増大している。その後この半価幅の値は, 最高硬度を示す時間付近から低下した。この低下は, nodule が試料の約 50% にも達したため, それによる影響で粒内の格子歪みも緩和された結果か, あるいは粒内の γ' 相と α 相との整合性の低下によるものと考えられる。また太線で示した nodule 内 α 相の半価幅の変化からもわかるように, 粒内の格子歪みに較べれば, その値は小さいが, nodule 内にも nodule の生成当初はかなりの格子歪みが存在しており, 時効とともに低下してゆくものと考えられる。そして, その両者の差が格子歪みエネルギーによる駆動力 (P_s) として作用するものと考えられる。

ところで, 623 K 時効においては, 523 K 時効と較べ nodule の成長挙動に差異がみられ, Fig.2 に示したごと

く, 粒内の硬化に先立って nodule が成長しているのがわかる。またその nodule の成長(速度)も時効途中から 523 K 時効にくらべゆるやかになっており, Fig.12 に示したごとく, その成長は 2 段階で進行していることがわかる。そして第 1 段階目の成長は急速であり, 第 2 段階目の成長はゆるやかに進行している。このような傾向は, 萩原ら⁽²⁹⁾も Cu-2.1 wt%Be 合金について認めている。

$W = a \cdot t^m$ なる式において, $m=1$ の場合は駆動力の大きさが時間とともに変化せず, したがって nodule の成長も一定速度で進行することを表わしており, m が 1 より小なる場合は, 駆動力が時間とともに低下し, nodule の成長速度も時間とともに減少してゆくことを表わしていると考えられる。そしてその m の値が小なるほど, その成長速度の時間的減少の割合が大きいことを意味している。623 K 時効において, 第 1 段階目の成長の m 値は 1.14 であったが, 測定誤差を考慮すればほぼ 1 に近い値と考えられ, nodule の成長がほぼ定速で進行しているものとみなせる。これは, 粒内析出に先行して nodule が成長したため, 粒内の固溶 Be 濃度はほとんど低下しておらず, したがって化学的駆動力 P_c もこの期間中はほとんど低下しなかったためと考えられる。ところがその後, 粒内の γ' 相の急速な析出によって P_c が急激に低下したために m が 0.41 という小さな値になったものと思われる。一方, 523 K 時効においては成長が 1 段階であり, また m 値が 0.67 と 1 より小さい値を示したが, これは, 523 K 時効においては粒内の γ' 相の析出と並行して nodule の成長が進行しており, したがって nodule の成長の初期から化学的駆動力 P_c が時間的に低下しているためと考えられる[†]。なお, 623 K 時効の第 2 段階目の成長の m 値が, 523 K 時効の m 値よりさらに小さい 0.41 という値をとったのは, Fig.1 からわかるごとく, 623 K では 523 K にくらべ γ' 相の析出が短時間に急速におこるため, P_c の低下も 523 K にくらべ急激であるのと, 格子歪エネルギーの増加量も 523 K 時効の場合にくらべ小であったためではないかと解釈される。

以上のことから, Cu-2%Be 合金の nodule の成長のための駆動力としては, P_c の他に P_s も重要と考えられ, 2 者の和 ($P_c + P_s$) が主たる駆動力として作用しているものと考えられる。しかしながら, このいずれが大きく寄与するか, どの程度寄与するかは今回の実験からは不明である。ただ, Fig.1, Fig.2 に示した半価幅の増加量から判断して, 623 K 時効での P_s の寄与は, 523 K 時効の場合に較べ小さいのではないかと推定される。

2. 添加元素が粒界反応型析出を抑制する機構

添加元素が粒界反応型析出を抑制する機構として従来提

† 今回の実験では, 523 K 時効での m 値が 0.67 という 1 より小さい値が得られたが, 従来の研究⁽²⁹⁾によれば, 523 K 時効においては, 時効の後期まで nodule の成長は定速(つまり $m=1$)で進行するとされており, 今回得られた m 値については測定精度の点などからさらに検討の余地もあると思われる。

案されている説の多くは⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁸⁾, 粒内の γ' 相の析出をなんらかの機構で促進させる働きのある元素は, 粒内の α 相中の溶質 Be 濃度を早く低下させ, つまり P_c を早く低下させて境界反応型析出を抑制するものととの観点に立っている。ところが, Fig. 3~8 からわかるごとく, 本実験で γ' 相の析出を促進する効果のあった元素は In, Ni, Fe であり, 遅らせる元素は Mn, Cr, Ti, Co であった。しかしながら, これらの元素は Cr を除きすべて nodule の成長を非常に抑制しており (Fig. 9~12), γ' 相を促進させる効果のある元素のみが nodule の成長を抑制しているとは言い難い。結局上記の説⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁸⁾の難点は, いずれも nodule の成長のための駆動力として P_c のみに着目してその抑制機構を推定した点にあったのではないかと考えられる。というのは, Fig. 5, 6 の格子定数変化曲線, および Fig. 7, 8 の X 線回折線の半価幅変化曲線より判断できるごとく, 添加元素によって γ' 相の析出が促進されても, また逆に遅らされても, その格子定数の変化の絶対量, および半価幅の変化の絶対量には大きな差異が認められていないところから, γ' の析出が促進されてもまた遅らされても駆動力 ($P_c + P_o$) の値は大きく変化しないのではないかと考えられるからである。つまり, γ' 相の析出が促進されて早く P_c が低下しても, 同時に P_o の増大も早められると考えられ, ($P_c + P_o$) の値およびその時間的変化の傾向も添加元素の種類によって極端に異なるとは考え難い。

そこで, 別の面からの考察が必要と思われる。一般に, 境界反応型析出におよぼす添加元素の影響としては, nodule の核生成におよぼす影響, 成長におよぼす影響が考えられる⁽²³⁾。今回の実験において, Fig. 9, 10 に示したごとく, In, Cd, Mn, Ti 等の元素を添加した場合は, nodule の増加曲線の立ち上がり時点が長時間側にずれる傾向にあったが, このことから, これらの元素の添加によって nodule の核生成が遅らされる傾向にあるのではないかと考えられ, 核生成におよぼす影響も示唆されるが今回の実験では明確にできなかった。

ところで, Fig. 11, 12 に示したごとく, nodule の成長の時間指数 m の値は, 各元素の添加により小さくなっており, また添加元素の種類によってその値に大きな差異がみられた。このことは, 添加元素が nodule の成長に大きく影響をおよぼしていると考えられる。Fig. 14~16 に示したごとく, 溶体化温度での各元素添加合金の結晶粒成長の時間指数 n の値とこれらの合金の時効温度での nodule の成長の時間指数 m の値との間により相関関係がみられているところから, 添加元素が nodule の成長を抑制する機構は, これらの添加元素が溶体化温度での Cu-2%Be 合金の結晶粒成長を抑制する機構と類似ではないかと考えられる。つまり添加元素は, nodule の成長のための駆動力 ($P_c + P_o$) を低下させるように働くよりは, むしろ先進粒界の易動度を低下させるか, あるいは先進粒界の移動の抵抗力を増大させるような機構⁽³⁰⁾によって nodule の成長を抑制しているのではないかと考えられる。

那須ら⁽³¹⁾は, Cu-Be 合金中の Co 原子の存在状態をメスパウアー効果によって調べ, 添加した Co の一部が CoBe あるいは $\text{Co}_5\text{Be}_{21}$ のような完全な化合物ではないが, Co に富む粒子を形成して, それが結晶粒微細化に作用している

のではないかと推論している。もしそうであるならば, 本実験で m と n の値の間に相関性がみられたところから, Co 添加の場合この粒子が nodule の成長を抑制していることも考えられる。今回添加した Ni, Ti, Fe, Cd, Mn 等は nodule の成長を抑制する効果が大きであったが, これらの元素はいずれも Co と同じく Be と化合物を作りやすいので, Co と Be の場合のように粒界近傍で添加元素と Be がクラスターのような形をとって nodule の先進粒界の移動を妨げているのか, それとも粒界構造に変化を与えているのか, あるいは拡散能を低下させて粒界移動の易動度を低下させているかのいずれかであろう。

現在, nodule 近傍および内部微細組織におよぼす添加元素の影響をすべての試料について詳しく調べるまでには到っていないが, 代表的な電顕写真を **Photo. 2** に示す。これらは Co, Ti 添加の場合であるが, nodule 内および nodule 近傍に γ 相 (CuBe) とは異なると考えられる黒っぽい粒子の存在が観察されている。

Photo. 2 Transmission electron micrographs of Cu-2%Be alloys containing 0.3%Co (a) or 0.5%Ti (b) aged at 523 K. (a) aged for 10^7 s, (b) aged for 6×10^5 s.

最後に, Cd 添加の場合, nodule の成長を抑制する効果は大きであったにもかかわらず, 1093 K での結晶粒の成長を抑制する効果があまりなかった理由は次のように考えられる。523 K および 623 K のような比較的低温では, 偏析した Cd 原子あるいは Cd と Be のクラスターが先進粒界の移動の抵抗力となり, また粒界の易動度を下げ得たが, Cd 原子の融点は 594.2 K と比較的低いため, 1093 K のような高温になると易動度の増大をきたすか, あるいは Cd 原子の粒界からの離脱ないしは粒界構造の変化等⁽³²⁾によって粒界移動を抑制する効果が減少したためではないかと考えられるが, 明確でない。今後さらに詳しく検討したい。

V. 結 言

Cu-2 wt%Be 合金に Ti を 0.1~0.5 wt%, Co, Ni, Fe, Cd, Zn, Al, In, Mn, Cr, Si をそれぞれ 0.3 wt% 単独添加した試料を, 1093 K より水焼入れ後 523 K および 623 K で時効をほどこし, Cu-2 wt%Be 合金の粒界反応型析出におよぼすこれらの元素の影響を粒内析出との関連において定量組織学的に調べた。また, 粒内の析出が関与しない溶体化温度での Cu-2 wt%Be 合金の結晶粒成長におよぼすこれらの元素の抑制効果の大きさと, 時効温度での nodule の成長を抑制する効果の大きさととの相関性を調べ, 添加元素による粒界反応型析出の抑制機構を提案した。得られた結果は次のとおりである。

(1) Cu-2 wt%Be 2 元合金の nodule は, 粒内の γ' 相の析出に対応して急速に成長して試料全面を覆うに到る。このことから, γ' 相の析出による整合歪みエネルギーの増大も nodule の成長の駆動力として大きく作用しているのではないかと考えられる。

(2) Ti を 0.1~0.5 wt% 添加した場合, 添加量の増加とともに nodule の成長を抑制する効果が大きくなった。0.3%Ti の添加は, 0.3%Ni, 0.3%Co と同程度の抑制効果を示し, 0.5%Ti の添加の効果は特に顕著であった。

(3) γ' 相の析出を促進させる効果のあった元素は, In, Ni, Fe であり, 遅らせた元素は Co, Mn, Cr, Ti であった。また, nodule の成長を抑制する効果の大きかった元素は, In, Cd, Ni, Fe, Co, Mn, Ti であり, nodule の成長を抑制する効果のある元素が必ずしも γ' 相の析出を促進しているとは言えない。

(4) 粒内の析出が関与しない溶体化温度での Cu-2 wt%Be 合金の結晶粒成長を抑制する効果の大きい元素は, 時効温度で nodule の成長を抑制する効果も大きいことが見出された。

(5) 以上のことから, これらの元素が nodule の成長を抑制する機構は, これらの元素が, 粒内析出の関与しない溶体化温度での Cu-2%Be 合金の結晶粒成長を抑制する機構と類似であると考えられる。

終りに臨み, 本実験に用いた試料の分析を快く引き受けて下さいました日本伸銅株式会社の東井寛厚氏, 定 幸生氏ならびに分析室の方々に心より謝意を表します。

文 献

- (1) A.H.Geisler, J.H.Mallery and F.E.Steigert: Trans.AIME, **194**(1952), 307.
- (2) M.Nakagawa: Japan J.Appl. Phys., **4**(1965), 760.
- (3) S.Yamamoto und Y.Murakami: Mem. Fac. Eng., Kyoto Univ., **31**(1969), 576.
- (4) S.Yamamoto, M.Matsui and Y.Murakami: Trans. JIM, **12**(1971), 159.
- (5) V.A.Phillips and L.E.Tanner: Acta Met., **21**(1973), 441.
- (6) 貝沼紀夫, 渡辺亮治: 日本金属学会誌, **35**(1971), 1126.
- (7) L.E.Tanner: Phil.Mag., **14**(1966), 111.
- (8) 清水謙一, 三上泰治, 三谷裕康, 大塚和弘: 日本金属学会誌, **34**(1970), 1108.
- (9) 辺見善三, 永井 武: 日本金属学会誌, **30**(1966), 440, 857.
- (10) 白水竜介, 三島良績: 日本金属学会誌, **35**(1971), 183.
- (11) J.S.Bowles and W.J.McG.Tegart: Acta Met., **3**(1955), 590.
- (12) I.Pfeiffer: Z.Metallk., **56**(1965), 465.
- (13) H.Thomas und W.Dörfurt: Z.Metallk., **50**(1959), 466.
- (14) 村上陽太郎, 吉田博行, 川島敏彦, 山本 悟: 日本金属学会誌, **30**(1966), 508.
- (15) 三島良績, 大久保忠恒: 伸銅技術研究会誌, **5**(1966), 112.
- (16) 梶山正孝, 古川 敬: 日本金属学会誌, **28**(1964), 530.
- (17) 実 博司, 我妻 隆: 伸銅技術研究会誌, **6**(1967), 140.
- (18) 梶山正孝, 古川 敬: 日本金属学会誌, **28**(1964), 513.
- (19) 梶山正孝, 古川 敬: 日本金属学会誌, **28**(1964), 521.
- (20) 宮崎諭吉: 日本金属学会会報, **15**(1976), 621.
- (21) G.Kunze und P.Wincierz: Z.Metallk., **56**(1965), 421.
- (22) 渡辺亮治: 合金の析出, 幸田成康監修, 丸善, (1972), 223.
- (23) 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テキスト, (1968), 74.
- (24) 三木雅道, 天野嘉次: 日本金属学会誌, **43**(1979), 545.
- (25) 村川 梨, 三島良績, 中谷 宏, 横井鍊三: 東京大学航空研究所集報, **2**(1961), 209.
- (26) Y.Murakami, H.Yoshida and S.Yamamoto: Trans.JIM, **9**(1968), 11.
- (27) Z.Henmi and T.Nagai: Trans.JIM, **10**(1969), 166.
- (28) P.Wilkes and M.M.Jackson: Met. Sci.J., **3**(1969), 130.
- (29) 萩原久人, 椿野晴繁, 野里僚一: 日本金属学会誌, **41**(1977), 1310.
- (30) E.Hornbogen: Met. Trans., **3**(1972), 2712.
- (31) 那須三郎, 吉田博行, 村上陽太郎: 日本金属学会誌, **33**(1969), 651.
- (32) C.J.Simpson, W.C.Winegard and K.T.Aust: Grain Boundary Structure and Properties, Ed. by G.A.Chadwick and D.A.Smith, Academic Press, (1976), 201.