Co-Cu 液体急冷合金のスピンノーダル分解*

小坂井 孝 生** 水 野 慎 也***
土 井 稔** 宮 崎 亨**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 12 (1984), pp. 1138-1143

Spinodal Decomposition in Liquid-Quenched Co-Cu Alloys

Takao Kozakai**, Shinya Mizuno***, Minoru Doi**
and Toru Miyazaki**

Structural changes during ageing in Co-Cu supersaturated solid solutions prepared by the liquid quenching were investigated by means of transmission electron microscopy.

By the liquid quenching, fcc supersaturated solid solutions of the Co-Cu alloys are produced for all composition ranges except the center part of the miscibility gap. These alloys decompose spinodally during ageing so that the typical $\langle 100 \rangle$ modulated structures and satellites associated with electron diffraction spots are formed. On the basis of a theoretical analysis on the experimental results, coherent spinodal temperatures, T_s , and the coherent interaction parameters for several alloys were determined. The coherent spinodal line calculated shifts toward the Cu side and has a broad extension along the magnetic transformation line.

(Received June 21, 1984)

Keywords: cobalt-copper alloy, liquid-quenching, spinodal decomposition, modulated structure, coherent spinodal line, ageing, transmission electron microscopy

I. 緒 言

Cu-Co 2 元合金は典型的な析出硬化型合金の 1 つであり、その時効にとまなう相分解の研究は Co および Cu 両側の低濃度合金においてのみ種々の報告がある⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾。たとえば Cu 側では Phillips・Livingston⁽⁴⁾、江口ら⁽⁶⁾によって時効初期に Cu 地相中に Co に富む整合球状析出物が形成され、その後オストワルド成長によって粗大化し、そのまま平衡状態へと移行するとしている。また Co 側合金については Gun'ko ら⁽¹⁾の研究があり、弱い周期的な濃度変動を認めている。しかしこれらの研究ではいずれも、固溶限内での溶体化法を用いているため、低濃度合金に限られており、本系合金の全組成範囲にわたる相分解を研究した報告は見られない。そこで本研究では液体超急冷法を用いて液体から直接多くの組成の過飽和固溶体を作成し、その相分解挙動を調べると共に、それに基づいて状態図の検討をした。

II. 試料と実験方法

銅 (99.9 mass%) およびコバルト (99.5 mass%) より高周波真空溶解炉にて 12 種類の合金: Co-15, 18, 20, 25, 30,

40, 50, 60, 66, 75, 80, 90 at% Cu を溶製した。これらの合金をアルゴン雰囲気中で単ロール法にて液体急冷し、幅約 1 mm、厚さ 12~30 μm のリボン状試料を得た。中央組成付近の 2~3 の合金を除き、これらの試片は過飽和固溶体一相であることを X 線回折ならびに電顕観察で確認した。得られた液体急冷時効材を高真空の電気炉あるいは塩浴にて種々の温度で等温時効し、次いで透過電子顕微鏡 (JEM 200 A, 200 kV で運転) により内部微細組織ならびに電子線サテライトを観察した。電顕観察のための薄膜は、Cu 高濃度合金については約 200 K の 25% HNO_3 -75% CH_3OH 電解液、また Co 高濃度合金については約 280 K の 10% HClO_4 -90% CH_3COOH 電解液による電解研磨にて作成した。観察は主に (001), (011) 面にて $g=[200]$ の条件で行なった。変調構造の波長は、主として電子線回折図形の主回折点とそれに付随するサテライトとの回折角度差から、よく知られている Daniel-Lipson の式⁽⁹⁾を用いて求めたが、時効後期の組織など一部のものでは、明視野電顕像の線状コントラストから直接マイクロデンストメーターを用いた黒化度測定により求めた。

** 名古屋工業大学金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

*** 名古屋工業大学大学院生、現在: トヨタ自動車株式会社 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Nagoya. Present address: Toyota Motor Corporation, Toyota)

* 1981 年 11 月日本金属学会京都大会および 1982 年 9 月日本金属学会札幌大会に発表

III. 実 験 結 果

1. 微細組織の電顕観察

(1) Co 基 合 金

Fig.1 は, Co-20 at%Cu 合金の液体急冷組織を示す電顕写真である。結晶粒が 200~600 nm と微細であるが, 粒界上への不連続析出はみられない。また粒内部にも濃度ゆらぎを示す歪コントラストが観察されず, ほぼ完全な過飽和固溶体が得られていることがわかる。**Fig.2** はこの合金を 973 K で時効したときの内部組織と 200 主回折斑点の拡大写真である。(a) のようにわずか 30 s の時効で [100] にほぼ垂直に線状のコントラストが均一に生じ, また散漫ではあるが, 電子線サテライトが [100] 方向に認められる。

Fig.1 TEM image in as-liquid-quenched Co-20 at% Cu alloy, showing supersaturated solid solution.

Fig.2 TEM images and enlarged 200 reflection spots in Co-20 at%Cu alloy aged at 973 K for 30 s (a) and 300 s (b).

時効が進むと (b) のように線状コントラストの間隔が広くなり, サテライトは明瞭となると同時に主回折斑点に近づく。線状のコントラストの形成は, 多くのスピンノーダル合金の時効初期に報告されており, 周期的に分布したゾーンに起因する歪コントラストである。これらの写真は, $g=200$ の条件で撮影されているために線状コントラストは [100] 方向のみに生じている。さらに時効が進むと, 周期構造の粗大化が一層進み, ついには **Fig.3** にみられるように Cu に富む粒子が $\langle 100 \rangle$ 方向に配列した組織となる。Co-Cu 2 元系での平衡相は, Co-rich 固溶体と Cu-rich 固溶体であるので, これ以上長時効しても粒子の粗大化が進行するのみであった。以上のような組織変化は, 相分解の遅速の相違はあるものの, この合金を 723~1073 K で時効した場合や他の Co 高濃度合金の場合にも同様であった。

Fig.3 A microstructure in Co-20 at%Cu alloy aged at 973 K for 54 ks (900 min), showing Cu particles along the $\langle 100 \rangle$ direction.

(2) Cu 基 合 金

Fig.4 は Co-90 at%Cu 液体急冷合金の 873 K 等温時効における組織変化を示す。時効の初期からスピンノーダル分解した合金特有の $\langle 100 \rangle$ 線状コントラストおよび 200 主回折斑点の $\langle 100 \rangle$ 方向に付随するサテライトが生じ ((a)), それらは時効の進行と共に発達して周期構造の粗大化が進む ((b))。長時間時効すると **Fig.5** に示すように立方体状の Co 高濃度析出物が $\langle 100 \rangle$ 方向に配列した組織となる。このような一連の変化は, 他の Cu 高濃度合金でも同じであり, その例を **Fig.6** に示しておく。

一方 **Fig.7** は Co-90 at%Cu を高温の 1173 K で時効した際の微細組織である。Fig.4 のような低温時効とは異なり, 時効初期から球状粒子特有の歪コントラストが観察される (a)。これは従来から数多く報告されている研究結果⁽¹⁰⁾ と同じである。また (b) では, 発達した立方体状の Co に富む析出物が粒界近くにはみられず, いわゆる PFZ が認められる。

(3) 中央組成付近の合金

液体急冷した Co-60, 66 at%Cu 合金はいずれも X 線回折図形に 2 種類の fcc 相が認められ, 急冷中に 2 相分離が

Fig.4 TEM images and enlarged 200 diffraction spots from the Co-90 at%Cu alloy aged at 873 K for 180 s (a) and 1.2 ks (b).

Fig.5 TEM image from the Co-90 at%Cu alloy aged at 873 K for 120 ks (2000 min), taken under a many beam condition.

Fig.6 A micrograph and enlarged 200 reflection spot from the Co-80 at%Cu alloy aged at 823 K for 3 ks.

Fig.7 TEM images from the Co-90 at%Cu alloy aged at 1173 K for 10 s (a) and 60 s (b), showing spherical Co-rich particles distributed at random (a) and the existence of PFZ near grain boundaries.

Fig.8 TEM image from the Co-50 at%Cu alloy aged at 773 K for 60 ks (1000 min), showing composition modulation in the small grain.

進行して完全な均一過飽和固溶体は得られなかった。**Fig.8**は過飽和固溶体の得られた Co-50 at%Cu 合金を 773 K で 60 ks 時効したとき形成される微細組織を示す。この合金の液体急冷したままの試料の結晶粒直径は 50~70 nm と Cu 基および Co 基両合金に比べ非常に微細であるが、粒界への不連続析出はほとんどみられず、時効により図に示すような $\langle 100 \rangle$ 方向に垂直な線状のコントラストが形成される。この組織は、Cu 基合金、Co 基合金で観察された組織と同じでありスピノーダル分解により形成された周期的ゾーン配列によるものであると考えられる。

2. 変調構造の波長変化

Fig.9 は、4 種の異なる組成の合金を種々の温度で時効

Fig.9 Changes in wavelength of modulated structure with ageing for various Co-Cu alloys.

した際に形成される変調構造の波長の時効にともなう変化を示す。いずれの組成，温度においても時効初期に波長の一定期が存在し，その後波長の成長が生じている。そして一定期の波長は，時効温度が低温ほど小さい。また，同一時効温度たとえば 773 K における一定期の波長は中央組成に近いほど小さくなっている。これらの現象はいずれもスピノーダル分解理論⁽¹¹⁾によって理解されるものである。

IV. 考 察

時効した液体急冷 Co-Cu 合金で，典型的 $\langle 100 \rangle$ 変調構造ならびに電子線サテライトが観察されること，さらに変調構造の波長の時効による変化が他のスピノーダル合金⁽¹²⁾⁽¹³⁾と同様な挙動を示すことにより，この合金系ではほぼ全組成範囲でスピノーダル分解が生じていると推察される。そこで線形スピノーダル分解理論に基づいて，各合金の整合スピノーダル温度を求め，次いで正則溶体近似により整合スピノーダル線を算出する。

Cahn のスピノーダル理論によれば⁽¹¹⁾分解初期に優先波長 λ_m の周期構造が $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って形成され，その組織は波長一定のまま振幅を増大させる。このような周期構造の波長の変化は，まさに Fig.9 に認められ，さらに時効初期の一定期の波長は前述したように λ_m と同様の挙動を示している。そこで Fig.9 の一定期の波長を λ_m と仮定し各合金の整合スピノーダル温度 T_s を求める。Cahn の理論によれば，時効温度 T と λ_m との間には次のような関係が成り立つ⁽¹⁴⁾。

$$\beta_m^2 = (2\pi/\lambda_m)^2 = (T - T_s) S'' / 4K \quad (1)$$

ここで S'' は系のエントロピー S の組成による 2 階微分であり，組成により一義的に決まる負の値をもつ。また K は，勾配エネルギー係数で相分離型合金では正の値をもつ。したがって β_m^2 と T は直線関係をもち， $T = T_s$ で $\beta_m^2 = 0$ となる。そこで Fig.9 の一定期の波長を用いて β_m^2 と時効温度 T との関係を各合金について求めると，Fig.10 のようになる。各点はほぼ一直線上に並び，これより各合金の整合スピノーダル温度は次のように求められる。すなわち $T_s(\text{Co-20Cu}) = 1036 \text{ K}$ ， $T_s(\text{Co-30Cu}) = 1220 \text{ K}$ ， $T_s(\text{Co-40Cu}) = 1248 \text{ K}$ ， $T_s(\text{Co-90Cu}) = 941 \text{ K}$ 。

正則溶体近似に基づく，スピノーダル分解の優先波数 β_m と相互作用パラメーターの間には次式が成り立つ⁽¹²⁾。

$$\begin{aligned} [\Omega_{\text{CoCu}}]_{\text{coh.}} &= [\Omega_{\text{CoCu}}]_{\text{chem.}} - \eta^2 Y_{<100>} \\ &= R \{ 1/c + 1/(1-c) \} (\beta_{m1}^2 T_2 - \beta_{m2}^2 T_1) / 2 (\beta_{m1}^2 - \beta_{m2}^2) \end{aligned} \quad (2)$$

ここで β_{m1} ， β_{m2} はそれぞれ時効温度 T_1 ， T_2 における優先波数， $Y_{<100>}$ は $\langle 100 \rangle$ 方向の弾性係数， η は溶質濃度に対する格子定数の変化率である。したがって Fig.9 の一定波長から各合金での正則溶体近似に基づく整合相互作用パラメーター $[\Omega_{\text{CoCu}}]_{\text{coh.}}$ は次のように求まる。すなわち $[\Omega_{\text{Co-20Cu}}]_{\text{coh.}} = 2.7 \times 10^4 \text{ J/mol}$ ， $[\Omega_{\text{Co-30Cu}}]_{\text{coh.}} = 2.41 \times 10^4 \text{ J/mol}$ ， $[\Omega_{\text{Co-40Cu}}]_{\text{coh.}} = 2.16 \times 10^4 \text{ J/mol}$ ， $[\Omega_{\text{Co-90Cu}}]_{\text{coh.}} = 4.35 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。次にこのような整合相互作用パラメーターの組成依存性を考慮して正則溶体近似による整合スピノーダル線を算出すると Fig.11 のようになる。白丸は

Fig.10 Plot of square of preferential wave number, β_m^2 , vs ageing temperature T , indicating the coherent spinodal temperatures to be 1036 K for the Co-20 at%Cu, 1220 K for the Co-30 at%Cu, 1248 K for the Co-40 at%Cu and 941 K for the Co-90 at%Cu alloy.

Fig.11 Coherent spinodal line calculated based upon the regular solution model, showing a broad bump at the Curie temperature. Open circles show the coherent spinodal temperatures determined in Fig.10. The equilibrium phase-diagram has been proposed by Hasebe and Nishizawa⁽¹⁵⁾.

Fig.10 で求めた整合スピノーダル温度を示し、平衡状態図は長谷部・西沢⁽¹⁵⁾によって求められているものである。この図からわかることは、まず第1にスピノーダル領域はCu側に少しかたっており、中央組成は約Co-55at%Cuと見積られる。このかたよりは平衡状態図の溶解度曲線すなわち化学的バイノーダル線のかたよりと一致している。第2には、Co側において整合スピノーダル線が磁気変態線と交差する付近でやや拡大していることである。このようなスピノーダル線の磁気変態線に沿う張り出しは、西沢らによって提唱されている自由エネルギーに対する磁気エネルギーの効果⁽¹⁶⁾によるものと考えられる。従来からCo-Cu合金において行なわれている相分解に関する多くの研究は、CoおよびCu両側のいずれも低濃度合金であり、すべてFig.11の斜線を施した所に位置する。したがって相分解に有効な程度の拡散の生じる温度領域ではそれらはすべてスピノーダル領域の外にあり、時効初期からの典型的周期構造の形成成長が報告されていなかったことが理解できる。

Matsumuraら⁽⁶⁾は、Cu-4.5 mass%Co合金の時効にともなう内部組織の電顕観察より、たとえばFig.4(a)にみられるような波状のコントラストは個々の整合析出物の歪コントラストの重なりによるものであり、 $g=200$ の2波条件でなく、対称反射条件で観察することにより個々の析出物が“アメリカンドーナツ状”に認められると報告している。しかしわれわれの実験ではスピノーダル領域での時効の初期に関する限り、どのような回折条件にしてもそのようなコントラストは認められない。この違いは彼らの実

験がFig.11のスピノーダル領域の外で行なわれたため、平衡組成に近いCo高濃度相が時効初期から核形成成長機構により形成されたことによるものと考えられる。本合金のスピノーダル領域内の時効でも、時効後期になればFig.5にみられるように彼らのいう“アメリカンドーナツ状”のコントラストが観察されるようになる。

V. 結 論

液体急冷法により種々の組成のCo-Cu過飽和固溶体を作成し、それらの時効にともなう相分解を透過電子顕微鏡により観察し次の結果を得た。

(1) 液体急冷法により、miscibility gapの中央組成付近を除き、広い組成範囲でCo-Cu2元合金の過飽和固溶体が得られる。

(2) これらの過飽和固溶体は低温時効により典型的な変調構造ならびに電子線サテライトを生じる。この変調構造の波長は相分解初期に一定期を示し、合金はスピノーダル分解により相分解すると結論される。

(3) 各合金の整合スピノーダル温度は、 $T_s(\text{Co-20Cu}) = 1036 \text{ K}$, $T_s(\text{Co-30Cu}) = 1220 \text{ K}$, $T_s(\text{Co-40Cu}) = 1248 \text{ K}$, $T_s(\text{Co-90Cu}) = 941 \text{ K}$ であり、整合相互作用パラメーターは $[\Omega_{\text{Co-20Cu}}]_{\text{coh.}} = 2.7 \times 10^4 \text{ J/mol}$, $[\Omega_{\text{Co-30Cu}}]_{\text{coh.}} = 2.41 \times 10^4 \text{ J/mol}$, $[\Omega_{\text{Co-40Cu}}]_{\text{coh.}} = 2.16 \times 10^4 \text{ J/mol}$, $[\Omega_{\text{Co-90Cu}}]_{\text{coh.}} = 4.35 \times 10^4 \text{ J/mol}$ であった。これらから算出される整合スピノーダル線はCu側に若干かたっており、また磁気エネルギーによるスピノーダル線の拡張の効果が認められる。

最後に本研究に協力された名古屋工業大学大学院生 関一裕君に感謝します。

文 献

- (1) L.P.Gun'ko, V.V.Kokorin and K.V.Chuistov: Fiz.Metal. Metalloved., **33**(1972), 106.
- (2) 西川精一, 長田和雄, 小林繁美: 日本金属学会誌, **32**(1968), 340.
- (3) I.S.Servi and D.Turnbull: Acta Met., **14**(1966), 161.
- (4) V.A.Phillips and J.D.Livingston: Phil. Mag., **3**(1962), 969.
- (5) S.Matsumura, Y.Seno, Y.Tomokiyo, K.Oki and T.Eguchi: Japan J.Appl. Phys., **20**(1981), 1605.
- (6) 妹尾与志木, 古賀重信, 友清芳二, 沖 憲典, 江口鉄男: 日本金属学会誌, **46**(1982), 474.
- (7) A.Peronic and G.R.Durdy: Acta Met., **29**(1981), 53.
- (8) V.A.Phillips: Phil. Mag., **22**(1964), 775.
- (9) V.Daniel and H.Lipson: Proc. Roy. Soc., **A181**(1943), 368.
- (10) たとえば, P.B.Hirsh, et al.: Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, London, (1965), 319.
- (11) J.W.Cahn: Acta Met., **9**(1961), 795; **10**(1962), 179; Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 166; J.Chem. Phys., **42**(1965), 93.
- (12) T.Miyazaki, S.Takagishi, H.Mori and T.Kozakai: Acta Met., **28**(1980), 1143.

-
- (13) B.Ditchek and L.H.Schwartz : Acta Met., **28** (1980), 807.
- (14) J.E.Hilliard : *Phase Transformations*, American Society for Metals, (1970), 497.
- (15) M.Hasebe and T.Nishizawa : Calphad, **4** (1980), 83.
- (16) T.Nishizawa, M.Hasebe and M.Ko : Acta Met., **27** (1979), 817.
-