Cu-Be および Cu-Ni-Sn 合金の粒界反応型析出に およぼす結晶粒度の影響

三 木 雅 道* 荻 野 喜 清*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 4 (1990), pp. 388-395

Effects of the Grain Size on the Cellular Precipitations in Cu-Be and Cu-Ni-Sn Alloys

Masamichi Miki* and Yoshikiyo Ogino*

Effects of the grain size on the nucleation and growth of grain boundary cells in Cu-2%Be and Cu-10%Ni-8%Sn alloys were investigated by the quantitative metallographic method. The nucleation of the cells was suppressed with increase in the mean grain size. The maximum growth rate of cell at the early stage of aging depended on the mean grain size and was maximum in the specimen with intermediate grain size, 160 μm in the Cu-2%Be alloy and 110 μm in the Cu-10%Ni-8%Sn alloy. The mean growth rate of cell was also dependent on the grain size, but the degree of its dependence was not so remarkable in comparison with that of the maximum growth rate of cell. The volume fraction of the cell decreased with increase in the grain size. The nucleation and growth of cells in the Cu-10%Ni-8%Sn alloy were more remarkably influenced by the grain size in comparison with those of the Cu-2%Be alloy.

(Received September 29, 1989)

Keywords: copper-beryllium alloy, copper-nickel-tin alloy, cellular precipitation, grain boundary reaction, grain size effect, age hardening, microstructure

I. 緒 言

粒界反応セルの生成、成長に関する研究は古くから行われており、そのメカニズムについてもかなり明らかになってきている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。さらに、その生成、成長におよぼす加工の影響⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾、応力の影響⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾、組成および時効温度の影響⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾、粒界構造の影響⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾、添加元素の影響⁽¹⁷⁾⁻⁽²¹⁾、等についても種々調べられているが、結晶粒度の影響については、ほとんど調べられていない。

最近、柴柳と堀⁽²²⁾は、Cu-Be合金の粒界反応型析出におよぼす結晶粒度の影響を調べ、結晶粒度が小さくなる程、セルの観察される粒界の数が多くなる(つまり、セルが核生成しやすくなる)傾向にあることを発表しているが、成長速度におよぼす影響や、合金系による相違等、まだ不明の点が残されている。

そこで、今回は代表的な時効析出型Cu合金であるCu-2%Be合金⁽²³⁾、およびCu-10%Ni-8%Sn合金⁽²⁴⁾についてそのセルの核生成、および成長におよぼす結晶粒度の影響を調べるとともに、合金系による差異を比較した。

II. 実験方法

Table 1 に本実験に用いた合金の組成を示す。これらの合金は電気銅(99.95%)、高純度ニッケル(99.95%)、高純度錫(99.99%)、Cu-4%Be母合金を原材料として、高純度アルミナルツボを使用して高周波真空溶解炉にて溶製した。

得られたそれぞれの鋳塊を均一化焼鈍後切り出して、50%の冷間圧延をほどこして後、10 mm×10 mm×2.5 mmの形状の試料を作成した。この試料を、Cu-2%Beの場合は1093 Kにて、Cu-10%Ni-8%Sn合金の場合は1123 Kにて溶体化処理後水焼入れした。その際、溶体化時間を変えることによって、粒度の異なる種々の試料を作成した。**Fig. 1**, **Fig. 2**は、それぞれCu-2%Be合金、Cu-10%Ni-8%Sn合金の粒成長の様子を示す。図中のA-F

Table 1 Chemical compositions of specimens (mass%).

Nominal	Cu	Ni	Be	Sn	Co	Fe
Cu-2Be	Bal.	—	2.02	—	0.013	0.057
Cu-10Ni-8Sn	Bal.	9.89	—	8.42	0.002	0.002

† 本論文では、組成をmass%にて示す。

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

Fig. 1 Change in the mean grain size of a Cu-2%Be alloy during solution-annealing at 1093 K after 50% cold-rolling.

Fig. 2 Change in the mean grain size of a Cu-10%Ni-8%Sn alloy during solution-annealing at 1123 K after 50% cold-rolling.

の粒度をもつ試料を、Cu-2%Be 合金の場合は 643 K にて、Cu-10%Ni-8%Sn 合金の場合は 693 K にて時効を施し、時効にともなう粒内およびセル内の硬度変化の測定を行なうとともに光学顕微鏡(以後光顕と略す)観察を行ない、その写真よりセル幅、セル量の測定を行ない、結晶粒度の差異が核生成、成長におよぼす影響を調べた。

硬度測定は、ビッカース微小硬度計により行ない、荷重は 0.98 N を用いた。セル幅、セル量の測定は 90 倍および 150 倍の写真を用いて行なった。最大セル幅の測定は約 50 個の粒界で観察される片側セル幅の中での最大値を採用し、平均セル幅は、約 50 個の粒界で観察される片側セル幅の全平均値でもって示した。セル量は点数法によって測定し、体積率で示した。セルの核生成におよぼす結晶粒度の影響を調べるために、150 倍の光顕写真を用いて約 100 個の粒界についてセルが観察される粒界の割合 (N_C/N_T) を測定した。その際、双晶境界は粒界の数に入れなかった。なお、結晶粒度の測定は、90 倍ないしは 150 倍の光顕写真を用いて約 100 個の結晶粒につき、各結晶を楕円形と見なし、その長軸と短軸の平均値を求め、その全平均値でもって示した。

III. 実験結果

1. Cu-2%Be 合金の結果

Fig. 3 に 643 K 時効にともなう粒内の硬度およびセル内の硬度変化を示す。粒内硬度、セル内硬度とも粒度による差異はほとんどなく、いずれも粒内硬度は 2000 s 付近で最高値を示した後、徐々に低下した。またセル内の硬度は、セル生成当初から粒内硬度よりかなり低く、時効とともにさらに低下した。

Fig. 4 は結晶粒度の異なる各試料を 643 K で 1200 s 時効後の光顕組織を示す。この時効条件は粒内硬度がほぼ最高値に到達する時効時間に当る。結晶粒度が増大するにつれて、最大セル幅は徐々に増大し粒径 165 μm (写真(b)) で最大となった後、再び低下した。

Fig. 4 のような写真から測定した最大セル幅、および平均セル幅の時効にともなう変化を Fig. 5, Fig. 6 に示す。

Fig. 5 は、最大セル幅の変化を示したものであるが、本合金の場合は後述の Cu-10%Ni-8%Sn 合金とは異なり、セルの成長開始までに潜伏期は存在せず、時効とともに成長を開始した。時効初期のセルの最大成長速度は、粒度 165 μm の試料 B において最大であり、次いで A (110 μm), C (240 μm), D (290 μm) の順であった。

Fig. 6 は、平均セル幅の変化を示すが、この場合もやはりセルの成長開始までに潜伏期は存在せず、時効とともに成長を開始する。初期の平均セル幅の成長速度(平均的成長速度と呼ぶ)は Fig. 5 の最大成長速度の順とはやや異なり、B, C, A, D の順で低下した。

Fig. 7 は、これらの結果を結晶粒度について整理しなおしたものである。これをみてわかるように、最大成長速度、平均的成長速度とも粒度約 165 μm で最大となっている。しかしながら、平均的成長速度におよぼす粒度の影響はわずかである。これらの理由については後に考察する。

次に、約 100 個の粒界について、セルが観察される粒界

Fig. 3 Changes in hardness of the matrices and the cells in Cu-2%Be specimens with various grain sizes on aging at 643 K.

Fig. 4 Optical microstructures of Cu-2%Be specimens with various grain sizes aged for 1200 s at 643 K. (a) the mean grain size = 110 μm , (b) 165 μm , (c) 240 μm and (d) 290 μm .

Fig. 5 Changes in the maximum cell width of Cu-2%Be specimens with various grain sizes on aging at 643 K.

Fig. 6 Changes in the mean cell width of Cu-2%Be specimens with various grain sizes on aging at 643 K.

Fig. 7 Effect of the mean grain size on the growth rate of cells in the Cu-2%Be alloy on aging at 643 K.

の割合 (N_c/N_T) の変化を測定した。その結果を **Fig. 8** に示す。Cu-2%Be 合金の場合は、後述の Cu-10%Ni-8%Sn 合金の場合と異なり、時効の初期からセルの観察される粒界の割合が大きく、さらに時効とともにその割合は増加した。また、その割合は結晶粒度に依存し、結晶粒度が小さい程、高い値を示した。

この結果を結晶粒度について整理して **Fig. 9** に示す。この図より、結晶粒度が微細になる程セルの観察される粒

Fig. 8 Changes in N_c/N_t , the ratio of the number of the grain boundaries with cells to the number of the total grain boundaries, on aging of the Cu-2%Be alloy at 643 K.

Fig. 9 Effect of mean grain size on the N_c/N_t of the Cu-2%Be alloy aged at 643 K.

Fig. 10 Changes in the amount of cell of Cu-2%Be specimens with various grain sizes on aging at 643 K.

界の割合 (N_c/N_t) が大きくなることわかる。平均粒度が $100 \mu\text{m}$ 以下になると、時効時間がごく短時間でもほとんどの粒界でセルが観察されるようになる。結晶粒度が小さくなるにつれてセルの観察される粒界の割合が増す結果は、柴柳と堀らの結果⁽²²⁾と一致する。

Fig. 10 は時効にともなうセル量の変化を示す。Cu-2%Be 合金の場合は後述の Cu-10%Ni-8%Sn 合金にくらべ、セ

Fig. 11 Effect of the mean grain size on the amount of cell in the Cu-2%Be alloy aged at 643 K.

ル量が時効の初期から潜伏期なしに徐々に増加する。平均結晶粒度が大きくなるにつれてセルの増加の程度はゆるやかとなった。

Fig. 11 は、それらの結果を結晶粒度について整理したものであるが、いずれの時効時間においてもセル量は結晶粒度の増大とともにゆるやかに低下した。

2. Cu-10%Ni-8%Sn 合金の結果

Fig. 12 は 693 K 時効にともなう粒内およびセル内の硬度変化を示す。粒内硬度、セル内硬度ともに結晶粒度の影響はほとんどなく、粒内硬度の場合は約 2000 s 後に最高値を示した後徐々に低下する。セル内の硬度はセルの生成当初から粒内硬度よりも低く、時効とともにさらに低下する。

Fig. 13 は、粒内硬度がほぼ最高値を示す直前の 1200 s 後の光顕組織の一例を示す。Fig. 4 の Cu-Be 合金の場合に比べ、全般的にセルの観察される粒界の割合が少ないことがわかる。さらに、その割合は、結晶粒度が増大するにつれて小さくなる傾向にある。一方、最大セル幅は試料 C (粒径 $110 \mu\text{m}$, 写真(c))で最大となった。

このような写真を用いて測定した、時効にともなう最大セル幅、平均セル幅の変化を Fig. 14, Fig. 15 に示す。

Fig. 12 Changes in hardness of the matrices and cells in Cu-10%Ni-8%Sn specimens with various grain sizes on aging at 693 K.

Fig. 13 Optical microstructures of Cu-10%Ni-8%Sn specimens with various grain sizes aged for 1200 s at 693 K. (a) the mean grain size = 70 μm , (b) 80 μm , (c) 110 μm and (d) 200 μm .

Fig. 14 Changes in the maximum cell width of Cu-10%Ni-8%Sn specimens with various grain sizes on aging at 693 K.

Fig. 15 Changes in the mean cell width of Cu-10%Ni-8%Sn specimens with various grain sizes on aging at 693 K.

Fig. 14 には最大セル幅の変化を示したが、本合金の場合は Fig. 5 に示した Cu-2%Be 合金と異なり、セルの成長開始までに潜伏期が存在し、約 200 s 後から成長を開始した。さらに、その成長開始時期は粒度が大きくなる程、長時間側にずれる傾向にあった。また、時効初期の成長速度は結晶粒度によって大きく異なり、粒度が中程度の C (110 μm) で最大となり、それより小さい場合も大きい場合も最大成長速度は低下した。

Fig. 15 は平均セル幅の変化を示すが、セルの成長開始までに潜伏期間が存在するとともに、粒度が大きくなるとその開始時期は長時間側にずれる傾向にあった。時効初期のセルの成長速度は、平均粒度に依存し、粒度が中程度の B 試料(平均粒度 80 μm)で最大となった。

このような結果を、平均粒度について整理したグラフを Fig. 16 に示す。時効初期の最大成長速度は粒度に大きく依存し、粒度が約 100 μm 付近で最大となり、粒度がそれ以上に増大すると逆に低下した。一方、平均成長速度も約 100 μm の粒度で最大値を示したが、粒度による差異はわずかであった。

Fig. 17 は、約100個の粒界について、セルが観察される粒界の割合 (N_c/N_T) を時効時間に対してプロットしたものである。Fig. 8 で示した Cu-2%Be 合金と較べて、時効初期においてセルの観察される粒界の割合が非常に少ないことがわかる。そして、時効とともにその割合は急速に

Fig. 16 Effect of the mean grain size on the cell growth rate of the Cu-10%Ni-8%Sn alloy on aging at 693 K.

Fig. 17 Changes in N_c/N_t , the ratio of the number of the grain boundaries with cells to the number of the total grains, on aging of the Cu-10%Ni-8%Sn alloy at 693 K.

Fig. 18 Effect of the mean grain size on the N_c/N_t of the Cu-10%Ni-8%Sn alloy aged at 693 K.

増大した。また、セルの観察される粒界の割合は粒度の増大とともに低下した。

結果を平均結晶粒度に対して整理したものが Fig. 18 で

Fig. 19 Changes in the amount of cell of the Cu-10%Ni-8%Sn specimens with various grain sizes on aging at 693 K.

Fig. 20 Effect of the mean grain size on the amount of cell in the Cu-10%Ni-8%Sn alloy aged at 693 K.

ある。 N_c/N_t の割合は、平均粒度の増大とともに徐々に低下した。しかし、Fig. 9に示したCu-2%Be合金の場合と較べて、結晶粒度が70 μm 以下の場合であっても非常に長時間時効しないと100%に達しないことがわかる。つまり、Cu-2%Be合金に較べセルが核生成しにくいことを示す。

Fig. 19にはセル量の時効ともなう変化を示す。本合金の場合は、Fig. 10に示したCu-2%Be合金のセル量の変化と較べ、セル量の増大開始までに潜伏期が存在し、約300 s後から急速に増大して100%となった。100%になる時期は粒度の増大とともに長時間側にずれた。

Fig. 20は、この結果を平均粒径について整理したものである。粒度が100 μm 程度までは粒度の増大とともにセル量は急激に低下した。

IV. 考 察

前述のように、Cu-2%Be合金、Cu-10%Ni-8%Sn合金のいずれにおいても、結晶粒度の増大によってセルが観察

される粒界の割合 (N_C/N_T) が低下した。つまり、セルの核生成が抑制された。また、時効初期のセルの最大成長速度は結晶粒度の影響を受け、粒度が中程度の場合に最大となった。この理由を、主として粒界構造の観点から考察する。

まず、セルの核生成におよぼす結晶粒度の影響について考える。Cu-2%Be 合金⁽²³⁾ および Cu-10%Ni-8%Sn 合金⁽²⁴⁾ は、いずれもセル内の組織がパーライト状を呈している。Cu-2%Be 合金におけるセルの核生成は pucker 機構⁽²⁵⁾ あるいはそれに類似の機構と報告されており⁽²⁶⁾⁽³⁾、Cu-10%Ni-8%Sn 合金におけるセルの核生成も pucker 機構によるものと推定される。pucker 機構によってセルが核生成する場合、まず粒界に平衡析出相 [Cu-2%Be 合金の場合は γ 相 (CuBe)、Cu-10%Ni-8%Sn 合金の場合は γ 相 (Cu $\cdot$ Ni) $_3$ Sn] が粒内の晶へき面に沿って粒界に析出する。そして、その析出相が成長する際、界面エネルギーを低下させようとして粒界が移動してセルが生成する。それ故、その粒界析出のしやすさ (ひいてはセルの核生成のしやすさ) は、粒界性格ないしは粒界構造に大きく依存しており、一般に粒界における格子の乱れの少ない対応粒界ではセルが核生成しやすく、格子の対応性の悪いランダム粒界ではセルが核生成しやすくないことが知られている⁽¹⁴⁾。本実験においては、結晶粒度の調整は、50%冷間圧延した試料を溶体化温度で保持時間を変えることによって、再結晶および結晶粒成長させて行なったが、その結晶粒の成長中に結晶粒界はエネルギー的により安定な構造へ移行するものと思われる。その結果、結晶粒度が増大するにつれてセルの核生成する割合が単調に低下したのと考えられる。

セルの成長速度に関しては、セルの先進粒界の易動度 (M) と駆動力 (P) が関係し、 G (成長速度) $= M \cdot P$ として一般に表わされる⁽²⁷⁾。駆動力 (P) には、粒内とセル内の溶質濃度差に基づく化学的駆動力 (P_C) と、粒内析出物とセル内析出物の整合歪エネルギー差に基づく駆動力 (P_S)、粒内析出相とセル内析出相の界面エネルギー差に基づく駆動力 (P_I) が主として含まれる。また、易動度 (M) は粒界拡散が関与しており、それは粒界構造に依存する⁽²⁷⁾。まず、駆動力 (P) におよぼす結晶粒度の影響について考えると、Fig. 3 および Fig. 12 に示したように、粒内硬度、セル内硬度とも結晶粒度によってほとんど影響を受けておらず、粒内の析出状態は結晶粒度に依存しない、したがってセル生成の駆動力は結晶粒度に依存しないと推定できる。次に、易動度 (M) について考えると、易動度は粒界構造によって影響を受けるので⁽²⁷⁾、結果的には前述の核生成の考察の個所で述べたように結晶粒度の影響を受けると推定できる。つまり、結晶粒度が大になるにつれて、全般的に粒界構造はエネルギー的に安定となり、セルの成長速度は粒度の増大にともなって低下すると予想される。ところが、Cu-2%Be 合金においても、Cu-10%Ni-8%Sn 合金においても時効初期の最大成長速度は Fig. 7, Fig. 16 に示すよう

に中間の結晶粒度で最大となった。これは次のように考えられる。

Cu-2%Be 合金の場合、セルの成長速度が最大となったのは平均結晶粒度が 165 μm (試料 B) であり、Cu-10%Ni-8%Sn 合金では 110 μm (試料 C) であった。これらの結晶粒度は、Fig. 1, Fig. 2 で示した溶体化温度での結晶粒の成長曲線において、成長速度が急激に低下する変曲点に当る。このようなことから、結晶粒が成長する場合、全体として結晶粒界構造はエネルギー的に安定な方向へ向うが、その変曲点付近の粒度においては、個々の結晶粒界の中には粒界構造の乱れたエネルギー的に高い粒界も混在しているのではないかと推定される。現在のところ、そのような実証的な報告が見当たらないので、推定の域を脱しないが、そのような粒界においてセルが核生成した場合は、その成長速度も大となるであろう。平均結晶粒度がさらに大きくなると、ほとんどすべての粒界がより安定な構造となり、セルの先進粒界の移動も抑制されるであろう。

次に、Fig. 7, Fig. 16 に示すように、セルの平均的成長速度は結晶粒度の影響の受けかたが少なかったが、その理由は次のように考えられる。いずれの粒度の試料についてもセル成長速度の小さい粒界の数が多いため、平均的なセル成長速度は最大成長速度に比べてかなり小さくなるとともに、結晶粒度の影響も小さく現われたものと考えられる。

最後に、なぜ Cu-2%Be 合金に比べ、Cu-10%Ni-8%Sn 合金の方がセルが核生成しにくく、また結晶粒度の影響を強く受けたのかは、現在のところ不明である。Cu-2%Be 合金と Cu-10%Ni-8%Sn 合金において、粒界構造や平衡相の粒界析出傾向に相違があると考えられる。

V. 結 言

Cu-2%Be 合金および Cu-10%Ni-8%Sn 合金の粒界反応型析出におよぼす結晶粒度の影響について調べた結果、次のことが明らかとなった。

(1) 平均結晶粒度が増大するにつれて、粒界反応セルの核生成が抑制される傾向にあり、全粒界に対するセルの観察される粒界の割合 (N_C/N_T) は低下した。

(2) 時効初期におけるセルの最大成長速度は結晶粒度に依存し、中間の結晶粒度をもつ試料で最大となった。つまり、Cu-2%Be 合金においては約 160 μm 、Cu-10%Ni-8%Sn 合金においては約 110 μm の平均粒度の試料で最大となった。これは結晶粒度の相違による粒界性格 (構造) 分布の相違に基因しているのではないかと推定される。

(3) セルの平均的成長速度も結晶粒度に依存したが、その依存性の大きさは最大成長速度の結晶粒度依存性に比べ小さかった。

(4) セルの体積率は、結晶粒度の増大とともに低下した。

(5) Cu-2%Be 合金と Cu-10%Ni-8%Sn 合金とを比較し

た場合、Cu-10%Ni-8%Sn 合金の方がセルの核生成および成長に対して結晶粒度の影響を強く受けた。

最後に、本研究に用いた試料の分析をお願いした日本伸銅㈱の吉川嘉有技術部長はじめ分析室の方々に心より御礼申し上げます。

また、本実験に熱心に協力された卒研学生・森下和彦君(現在：姫路工業大学大学院生)、および岸本圭司君(現在：光洋精工㈱)に謝意を表します。

文 献

- (1) 渡辺亮治：合金の析出，幸田成康監修，丸善，(1972)，223.
- (2) 堀 茂徳，佐治重興：日本金属学会会報，**20**(1981)，863.
- (3) D. B. Williams and E. P. Butler: Intern. Metals Rev., **26**(1981)，153.
- (4) 三木雅道，荻野喜清：日本金属学会誌，**52**(1988)，1228.
- (5) H. Kreye: Z. Metallk., **62**(1971)，556.
- (6) S. Saji and E. Hornbogen: Z. Metallk., **69**(1978)，741.
- (7) 曾我部卓三，佐治重興，堀 茂徳：日本金属学会誌，**42**(1978)，629.
- (8) M. S. Sulonen: Acta Metall., **12**(1964)，749.
- (9) V. A. Phillips: Acta Metall., **9**(1961)，216.
- (10) 南埜宜俊，山根寿己，隅田武男，宮本鉄生，岡本平：日本金属学会会期講演概要，(1988)，p. 262.
- (11) H. Böhm: Z. Metallk., **52**(1961)，564.
- (12) 堀 茂徳，佐治重興，池野 進：伸銅技術研究会誌，**18**(1979)，74.
- (13) W. Gust, B. Predel und T. Nguyen-Tat: Z. Metallk., **67**(1976)，110.
- (14) 三木雅道，山崎 徹，上山直樹，荻野喜清：日本金属学会誌，**53**(1989)，388.
- (15) M. Frebel und J. Shenk: Z. Metallk., **70**(1979)，230.
- (16) M. H. Ainsley, G. J. Cocks and D. R. Miller: Met. Sci., **13**(1979)，20.
- (17) 三木雅道，堀 茂徳，天野嘉次：日本金属学会誌，**44**(1980)，160.
- (18) 椿野晴繁，野里僚一，三谷裕康：日本金属学会誌，**44**(1980)，1122.
- (19) 三木雅道，荻野喜清：日本金属学会誌，**51**(1987)，901.
- (20) 三木雅道，荻野喜清：日本金属学会誌，**47**(1983)，983.
- (21) 池野 進，佐治重興，堀 茂徳：日本金属学会誌，**40**(1976)，1105.
- (22) 柴柳敏哉，堀 茂徳：日本金属学会会期講演概要，(1987)，p. 199.
- (23) 萩原久人，椿野晴繁，野里僚一：日本金属学会誌，**41**(1977)，1310.
- (24) 三木雅道，荻野喜清：日本金属学会誌，**46**(1982)，304.
- (25) K. N. Tu and D. Turnbull: Acta Metall., **15**(1967)，369.
- (26) S. F. Baumann, J. Michael and D. B. Williams: Acta Metall., **29**(1981)，1343.
- (27) E. Hornbogen: Metall. Trans., **3**(1972)，2717.