

Cu 母相中の Co 析出粒子の配列と形状

松村, 晶
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

豊原, 尚実
日本原子力事業株式会社 | 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

友清, 芳二
九州大学超高压電子顕微鏡室

沖, 憲典
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/17561>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告．4 (2), pp.139-145, 1983-01-30. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン：
権利関係：



Cu 母相中の Co 析出粒子の配列と形状

松村 晶*・豊原尚実**・友清芳二***

沖 憲典*・江口鉄男*

(昭和 57 年 10 月 30 日 受理)

Shape and Dispersion of Co-precipitates in Cu-matrix

Syo MATSUMURA, Masumitsu TOYOHARA,
Yoshitsugu TOMOKIYO, Kensuke OKI
and Tetsuo EGUCHI

The structure of aged Cu-Co alloys was studied through transmission electron microscopy and theoretical calculations based on the linear continuum elasticity. The electron diffraction patterns of Cu-1wt% Co and Cu-3wt% Co alloys in the early stage of aging bore the sets of satellites or shoulders along $\langle 100 \rangle$ directions flanking the matrix reflections. The satellites and shoulders moved towards the matrix spots with the progress of aging. The arrays of precipitates aligning along $\langle 100 \rangle$ directions were observed in the bright-field images. The calculations of interaction energy between pairs of particles implied that the particles in Cu-matrix have a tendency to align along the $\langle 100 \rangle$ directions at separations just greater than the touching distance of the particles. The estimation of self-energy of particles suggested that a spherical shape is more stable than cuboidal one when the volume of the particle is small and vice versa when the particle becomes large. In the specimens aged for long duration, some image contrasts characteristic of cuboidal particles were observed among spherical particles.

1. 緒 言

析出粒子の安定形状および配列を決める主要な因子は、析出粒子と母相の結晶学的ならびに物理的性質が異なるために生ずる、弾性歪エネルギーおよび界面エネルギーと考えられている。近年、Cu 基や Ni 基析出型合金のような弾性異方性をもつ不均質系の弾性論の進展¹⁾²⁾ に呼応して、析出粒子の形状や配列といった析出組織に与える弾性エネルギーの影響に関する理解が進みつつある³⁾⁴⁾⁵⁾。最近、宮崎ら⁶⁾ は、Ni-Al 合金中の γ' 析出粒子が粗大化過程において複数の粒子に分裂をおこす興味深い現象を見だし、この現象も析出粒子の弾性エネルギーと界面エネルギーを比較することにより説明できることを示した。

Cu-Co 合金は典型的な時効析出型合金として古くから知られており、析出粒子の Ostwald 成長⁷⁾⁸⁾ や磁場中焼鈍効果⁹⁾¹⁰⁾ などに関して多くの研究がなされている。Cu 中への Co の固溶度は低く、約 1000°C ほどの高温で数%の Co を Cu に固溶させた合金を 700°C 以下の温度で時効すると、約 10%ほど Cu を含んだ Co 析出物が Cu で占められる母相中に形成される。この析出粒子は一般に球状である¹¹⁾ ことが知られており、このことから本合金系の時効析出組織に弾性エネルギーの効果は現われないと考えられてきた。しかし、最近著者らは電子顕微鏡観察により、時効した Cu-4.5 wt % Co 合金中の Co 析出粒子が、短範囲ではあるが $\langle 100 \rangle$ 方向に整列する傾向をもつことを見出した¹²⁾。さらに X 線回折実験¹³⁾ および中性子小角散乱実験¹⁴⁾ から、この結果を支持すると考えられる報告がなされている。このように析出粒子が特定の方向に整列する傾向をもつことから、本合金系の時効組織に少なからず弾性エネルギーが影響を

* 材料開発工学専攻

** 材料開発工学専攻修士課程（現在日本原子力事業(株)）

*** 超高压電子顕微鏡室

およぼしているのではないかという疑問が生ずる。すなわち、この析出粒子の整列は粒子間にはたらく弾性相互作用によりひきおこされている可能性がある。また、析出粒子の形状はある程度大きくなると球ではなくなる可能性も考えられる。このような弾性歪エネルギーの効果は合金組成に依存せず、Cu 母相中の Co 析出粒子自体が持つ性質として現われてくる。

そこで、本論文では前報¹²⁾ で用いた 4.5 wt % Co 合金より組成の低い、Cu-1 wt % Co および 3 wt % Co 合金の時効組織を電子顕微鏡で直接観察した結果を示し、析出粒子の弾性歪エネルギーと界面エネルギーに関する計算結果と比較することにより、本合金系の析出粒子の配列および形状について考察を行う。

$$F(\mathbf{n}) = 9K \left\{ 1 - K \frac{1 + 2A(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) + 3A^2 n_1^2 n_2^2 n_3^2}{C_{11} + (C_{11} + C_{12}) A (n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) + A^2 (C_{11} + 2C_{12} + C_{44}) n_1^2 n_2^2 n_3^2} \right\} \quad (2)$$

$$K = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

$$A = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{44}}$$

で表わされる。また、 $\theta_p(\mathbf{k})$ は析出粒子の逆空間形状関数であり、粒子が半径 r の球の場合、

$$\theta_p(\mathbf{k}) = 4\pi r^2 \cdot \frac{j_1(kr)}{k} \quad (3)$$

であり、各辺が $\langle 100 \rangle$ 方向に沿った一辺の長さが $2a$ の立方体では、

$$\theta_p(\mathbf{k}) = (2a)^3 j_0(k_1 a) j_0(k_2 a) j_0(k_3 a) \quad (4)$$

で表わされる。ただし、 $j_n(z)$ は n 次の球 Bessel 関数である。

(1) 式は2つの項にわけることができる。すなわち、

$$E_{el} = E_{el}^{self} + E_{el}^{inter} \quad (5)$$

$$E_{el}^{self} = \frac{1}{2(2\pi)^3} \sum_{p=1}^N \int F(\mathbf{n}) \varepsilon_0^2 \cdot |\theta_p(\mathbf{k})|^2 d\mathbf{k} \quad (6)$$

$$E_{el}^{inter} = \frac{1}{2(2\pi)^3} \sum_{p, p'} \int F(\mathbf{n}) \varepsilon_0^2 \{ \theta_p(\mathbf{k}) \theta_{p'}^*(\mathbf{k}) \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'})) \} d\mathbf{k} \quad (7)$$

である。 E_{el}^{self} はいわゆる自己弾性エネルギーであり、

2. 析出粒子の弾性歪エネルギー

Yamauchi と de Fontaine¹⁴⁾ は連続体線型弾性論に基づき、Vegard の法則が成り立つ弾性的均質系における濃度変動にともなう弾性歪エネルギーの一般式を導出した。それによると、立方晶二元合金の無限大結晶中に、 N 個の析出粒子が母相と明確な界面で整合に存在する場合、弾性歪エネルギー E_{el} は、

$$E_{el} = \frac{1}{2(2\pi)^3} \int F(\mathbf{n}) \varepsilon_0^2 \cdot \left| \sum_{p=1}^N \theta_p(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_p) \right|^2 d\mathbf{k} \quad (1)$$

で表わされる¹⁵⁾。ここで、 p は析出粒子の番号、 $\mathbf{k}$ は波数ベクトル、 $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k = (n_1, n_2, n_3)$ 、 $\varepsilon_0 = (a - a_0)/a_0$ (a, a_0 は析出粒子と母相の格子定数)、 $\mathbf{R}_p$ は析出粒子の位置を表わすベクトルである。 $F(\mathbf{n})$ は逆空間弾性エネルギー係数と呼ばれるもので、

析出粒子の位置に依存しない。一方、 E_{el}^{inter} は析出粒子の相対的な位置に依存し、粒子間の弾性相互作用エネルギーを与える。Cu 母相中の2個の球状析出粒子間の方位関係が $\langle 100 \rangle$ であるとき相互作用エネルギーは負の値となる。すなわち、 $\langle 100 \rangle$ 方向には引力がはたらく。2つの粒子が同体積で $\langle 100 \rangle$ 方向に相接するほどに近づいたとき、相互作用エネルギーは最小値をとる¹⁴⁾。

ところで、いままでに示した弾性エネルギーの取り扱いには弾性的均質系、すなわち析出粒子と母相の弾性定数は等しいとして行われている。しかし、粒子の形状が回転楕円体の場合、 ε_0 を操作することにより析出粒子と母相の弾性定数の違いを近似的に取り扱うことができる¹⁶⁾。一様な ε_0 をもつ回転楕円体粒子の場合、粒子内では全歪 ε も一様であり、

$$C_{ijkl}(\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^*) = C'_{ijkl}(\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{0kl}) \quad (8)$$

を満足する ε^* が存在することになる。ここで C_{ijkl} 、 C'_{ijkl} はそれぞれ母相と析出粒子の弾性定数である。 ε と ε^* の関係は、

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \varepsilon_{kl}^* \quad (9)$$

を満足する。ここで S_{ijkl} は Eshelby テンソルと呼ばれるもので、 C_{ijkl} と楕円体の軸比により決まり、Lin と Mura¹⁷⁾ によって与えられている。したがっ

て、母相と析出粒子の弾性定数、析出粒子の形状および変態歪 ϵ_0 が既知であれば、(8)、(9) 式より ϵ^* が決まる。すなわち、析出粒子の形状が回転楕円体であるとき、弾性定数が C'_{ijkl} で変態歪 ϵ_0 の粒子のかわりに、母相と同じ弾性定数で変態歪 ϵ^* の粒子（等価介在物）を考えることにより、析出粒子と母相の弾性定数の違いを考慮できることになる。

本研究では、純 Cu 母相中に 1 個もしくは 2 個の fcc 純 Co 析出粒子が母相と整合に存在する場合を想定し、(6)、(7) 式を用いて析出粒子の自己弾性エネルギーと弾性相互作用エネルギーを見積った。ここで、比較する粒子の形状がどちらも回転楕円体であるときのみ (8)、(9) 式を用いて等価介在物を考慮した。近似として弾性定数は Cu と fcc Co 単結晶の室温での値¹⁸⁾ を用い、 $\epsilon_0 = -0.018$ とした。また、相互作用エネルギーを見積る際は、(7) 式の積分範囲を $0 < |\mathbf{k}| < 6.864 \times 10^{10} \text{ [m}^{-1}\text{]}$ に限定した。

3. 実験方法

99.99% 電解 Cu と 99.9% 電解 Co を真空電気炉で溶解し、Cu-1 wt% および 3 wt% Co 合金を作製した。得られたインゴットは酸洗して不透明石英管に真空封入し、1000°C で 48 h の均質化焼鈍を施したのち、冷間圧延によって厚さ約 0.1 mm の板状に加工した。この板状試料を真空中で 1000°C × 2 h の溶体化処理を行った後、氷塩水中に焼入れた。その後、試料を不透明石英管に真空封入し、450~700°C の所定温度の塩浴中で時効した。時効した試料から 3 mmφ のディスクを打ちぬき、リン酸水溶液で電解研磨を行い、電子顕微鏡用試料を作製した。電子顕微鏡観察は、九州大学超高压電子顕微鏡室の JEM-200B を用い、加速電圧 200 kV で行った。時効による回折像の変化はマイクロフォトメーターを用いて調べた。また、光回折装置を用いて電子顕微鏡像より析出粒子の分散状態を調べた。

4. 結果ならびに考察

4.1. 電子線回折像

時効した Cu-3 wt% Co 合金の電子線回折像の例を Fig. 1 に示す。試料は 600°C で 15 min 時効したもので、回折条件は 200 系統反射、1 g Bragg 条件である。Fig. 1 に見られるように時効した Cu-3 wt% Co 合金の回折像には、4.5 wt% Co 合金¹²⁾

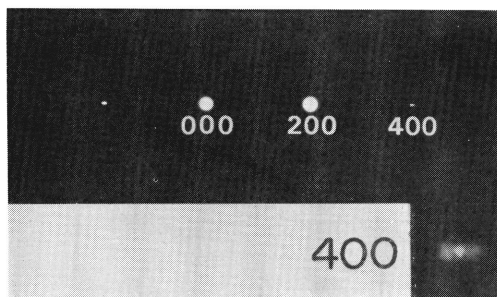


Fig. 1. A selected area diffraction pattern, $g=200$, of a Cu-3 wt% Co alloy aged for 15 min at 600°C.

と同じように主回折斑点近傍の $\langle 100 \rangle$ 方向にサテライトが観察される。450°C で時効した Cu-3 wt% Co 合金試料について、200 系統反射 1 g Bragg 条件における 400 回折斑点近傍の $[100]$ 方向の黒化度をマイクロフォトメーターで調べた結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 を見ると、時効とともにサテライトが主回折斑点に接近していくことがわかる。このサテライトの時効挙動には 4.5 wt% Co 合金を時効した場合と大きな差は見られない。一方、時効した 1 wt% Co 合金の電子線回折像には明確なサテライトは見られなかったが、Fig. 3 に示すように 3 および 4.5

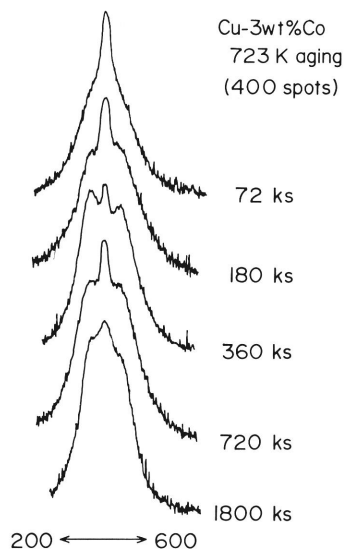


Fig. 2. Change of the intensity profile along $[100]$ direction in the vicinity of the 400 fundamental reflection with aging time for the Cu-3wt% Co alloy aged at 450°C.

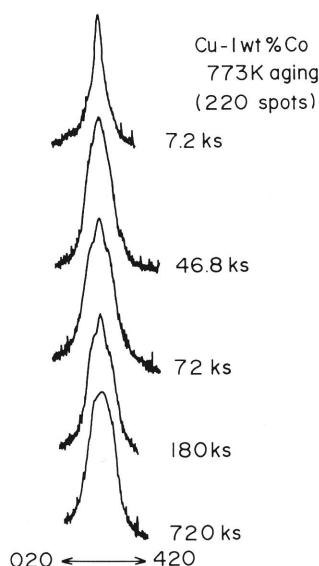


Fig. 3. Change of the intensity profile along $[100]$ direction in the vicinity of the 220 fundamental reflection with aging time for the Cu-1wt% Co alloy aged at 500°C .

wt % Co 合金でのサテライトに対応すると思われるショルダーが主回折斑点の $\langle 100 \rangle$ 方向に観察された。したがって、時効した Cu-Co 合金においては組成にほとんど依存せず、時効中に $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って周期的揺らぎが形成され、その揺らぎの波長は時効とともに増大する傾向をもつと考えられる。

4.2. 電子顕微鏡像観察

600°C で時効した Cu-3 wt % Co 合金の電子顕微鏡明視野像を Fig. 4 に示す。これらの像は電子線を試料の $[001]$ 軸に平行に入射させたときの明視野像である。この回折条件では球に近い Co 整合析出粒子のコントラストは、Fig. 4 に見られるようなドーナツ状となる¹⁹⁾。Fig. 4 (a) を見ると、15 min の時効ですでに析出粒子が全領域にわたり形成されていることがわかる。この 600°C で 15 min 時効した Cu-3 wt % Co 合金の回折像には、Fig. 1 に示したようにサテライトが観察されるため、前節で示したサテライトは析出粒子の分散状態に関連している可能性がある。そこで、Fig. 4 の写真の光回折像を見ると、散漫であるが $\langle 100 \rangle$ 方向に散乱輝点が集中しているこ

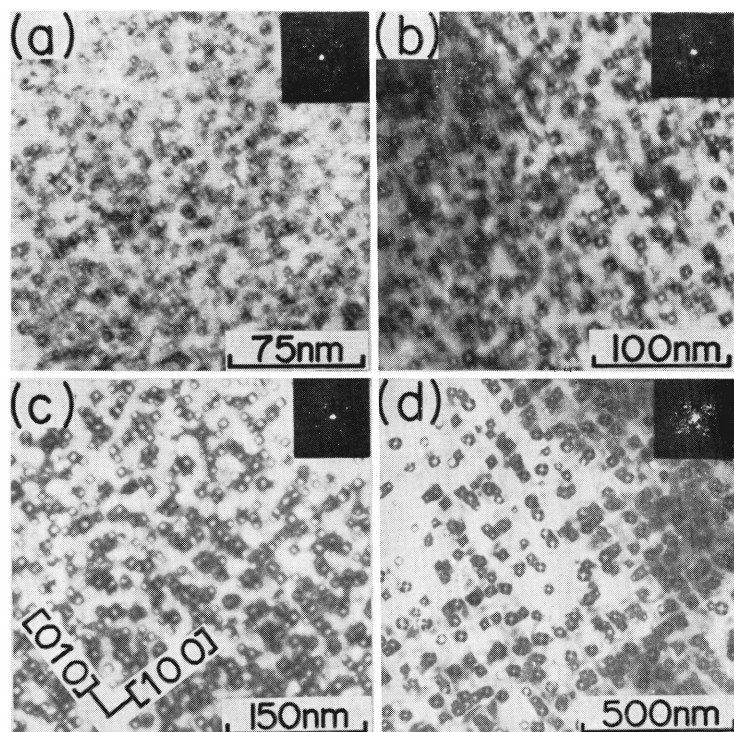


Fig. 4. Bright-field micrographs under $[001]$ incidence of a Cu-3wt% Co alloy aged at 600°C for 15 min (a), 45 min (b), 2.5 h (c) and 50 h (d).

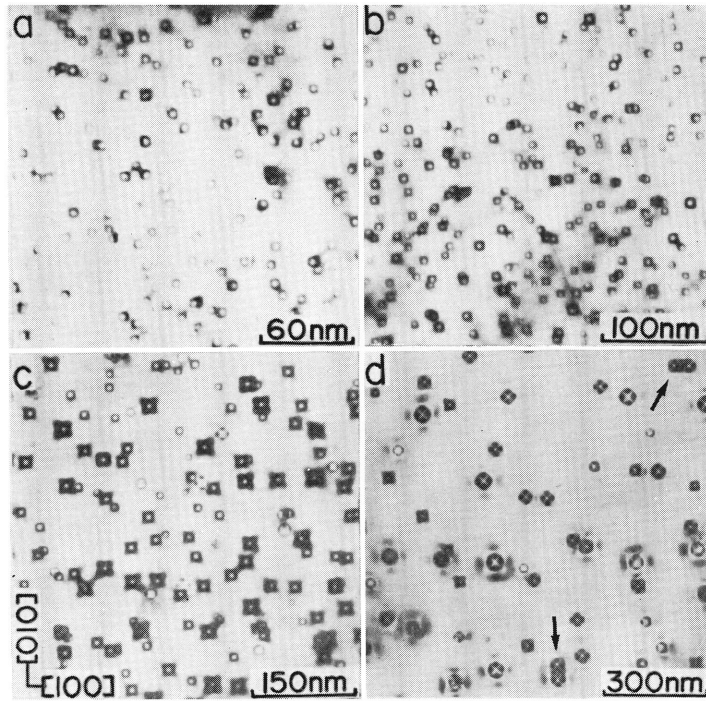


Fig. 5. Bright-field micrographs under [001] incidence of a Cu-1wt% Co alloy aged at 600°C for 15 min (a), 1 h (b), 10 h (c) and 100 h (d).

とがわかる。したがって、析出粒子の分散状態は全く不規則でなく、短範囲ではあるが $\langle 100 \rangle$ 方向に整列していると考えられる。しかも、長時間時効した試料の像には $\langle 100 \rangle$ 方向に非常に接近して並んでいる析出粒子の組が見られる。この析出粒子の整列は比較的短時間時効した試料でも生じており、回折像で見られたサテライトはこの粒子の分散状態に対応していると考えられる。このような析出粒子の整列は、時効したCu-1wt% Co合金や前報¹²⁾で示したように4.5wt% Co合金でも観察される。600°Cで時効したCu-1wt% Co合金の電子顕微鏡像をFig. 5に示す。

以上の結果より、時効したCu-Co合金中の析出粒子は $\langle 100 \rangle$ 方向に整列する傾向をもつことがわかる。この析出粒子の整列は、典型的な変調構造とまでいえないが、長時間時効した試料でより明確に観察されること、および析出粒子が $\langle 100 \rangle$ 方向に非常に接近して整列することから、Cu母相の弾性異方性による析出粒子間の弾性相互作用によって生じていると考

えられる。そこで、析出粒子のエネルギーを数値計算し、この考察の妥当性を検討する。

4.3. 析出粒子のエネルギー

母相中の整合析出粒子の全エネルギー E を、

$$E = E_{el} + E_{surf} \quad (10)$$

とする。ここで E_{el} は(1)式で与えられる弾性エネルギー、 E_{surf} は母相と析出粒子間の界面エネルギーである。計算においては、単位面積あたりの界面エネルギーは 0.16 J/m^2 とした²⁰⁾。弾性エネルギーの計算は2章に述べた通りである。

まず、析出粒子の整列の安定性を考えるため、体積 $2V$ の1個の球状析出粒子のエネルギー $E(2V)$ と体積 V の2個の球状析出粒子が $\langle 100 \rangle$ 方向に非常に接近して並んだ状態でのエネルギー $E(V, V)$ の比較を行った。その結果をFig. 6に示す。ここで縦軸は $E(V, V)$ と $E(2V)$ の比であり、横軸の r は体積 V の粒子の半径である。Fig. 6を見ると、粒子が小さいときは $\langle 100 \rangle$ 方向に整列するより合体して1個の

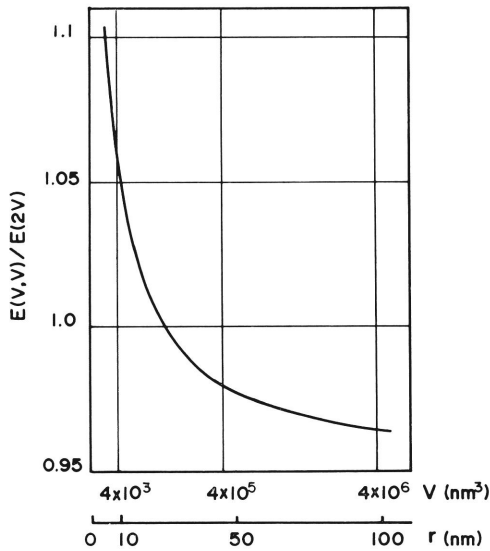


Fig. 6. Variation of the energy ratio $E(V, V)/E(2V)$, with the particle size.

析出物になった方がエネルギー的に有利であるが、半径 250 Å 以上だとその関係が逆になることがわかる。しかし、Fig. 6 の縦軸を見るとわかるように、整列した場合と合体したときのエネルギー差は小さく、〈100〉方向以外では粒子間に斥力が働くことや合体するためにはかなりの拡散距離をとまうことを考え合わせると、半径 250 Å 以下でも実験結果で示されたように析出粒子の分散状態が〈100〉方向に配向する傾向をもつことは充分考えられる。したがって、本合金系の時効組織を考察する上で弾性エネルギーの効果を全く無視することはできないといえる。そこで次に析出粒子の形状について考察を行う。

まず、回転楕円体の軸比を変えて析出粒子のエネルギーを比較したが、我々が通常観察し得る析出粒子の大きさの範囲では、球、すなわち等方体が安定であることが明らかとなった。そこで、等方体である立方体粒子と球状粒子のエネルギーの比較を行った。その結果を Fig. 7 に示す。ここで縦軸は体積 V の立方体粒子のエネルギー $E^c(V)$ と、同体積の球状粒子のエネルギー $E^s(V)$ の比であり、横軸は球のときの半径である。Fig. 7 を見ると、 $E^c(V)$ と $E^s(V)$ の大小関係は半径約 250 Å を境にして逆転していることがわかる。しかし、この場合も比較している2つのケースのエネルギー差は大きくない。したがって、Cu-Co 合金の析出粒子は大きくなるにつれ急激な形状変

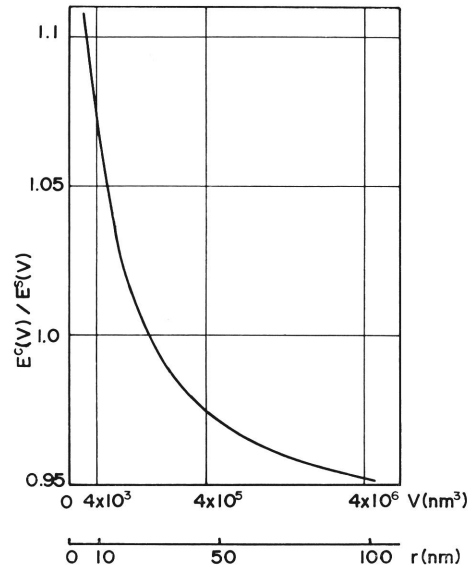


Fig. 7. Variation of the energy ratio $E^c(V)/E^s(V)$, with the particle size.

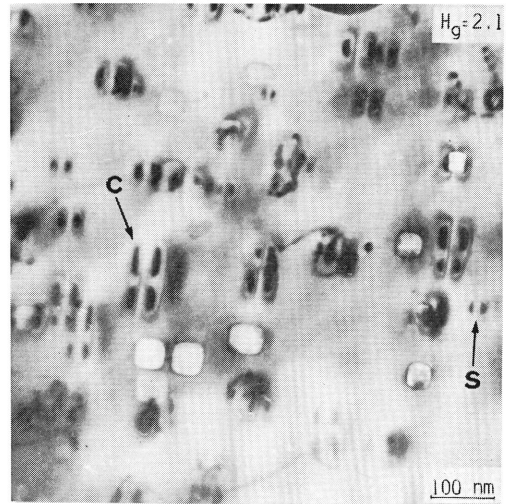


Fig. 8. A bright-field image under high order reflection of a Cu-3wt% Co alloy aged at 700°C for 10 h.

化はせず、徐々に球から立方体へ変わっていくことが考えられる。Fig. 8 に 700°C で 10 h 時効した Cu-3 wt % Co 合金の電子顕微鏡明視野像を示す。この写真は 200 系統反射を励起させ、Ewald 球が 400 反射の外側を切るように回折条件を合わせたときのものである。この高次反射励起条件では析出粒子の形状を容易に同定できる²¹⁾。写真中で、矢印 S で示したコン

トラストは球状粒子からの丸みを帯びた蝶々型であるが、Cのコントラストは下駄の歯状であり析出粒子の形状が立方体であることを示している。Fig. 8を見ると、比較的大きな析出粒子は球より立方体に近い形状であることがわかる。

5. 結 論

Cu-Co 合金の時効組織を電子顕微鏡により詳細に観察した結果、以下に述べる結論を得た。

- (1) Cu 母相中の Co 析出粒子は弾性相互作用により $\langle 100 \rangle$ 方向に整列する傾向をもつ。
- (2) 析出粒子の形状は、粒子の成長とともに球状から立方体に変わる傾向をもつ。

参 考 文 献

- 1) 村外志夫, 森勉: マイクロメカニックス, 培風館, (1976).
- 2) D. de Fontaine: *Solid State Physics Vol. 34*, Ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, (1979), 73.
- 3) A. J. Ardell, R. B. Nicholson and J. D. Eshelby: *Acta Met.*, **14** (1966), 1295.
- 4) E. Seitz and D. de Fontaine: *Acta Met.*, **26** (1978), 1671.
- 5) T. Miyazaki, H. Imamura, H. Mori and T. Kozakai: *J. Mater. Sci.*, **16** (1981), 1197.
- 6) T. Miyazaki, H. Imamura and T. Kozakai: *Mater. Sci. Eng.*, **54** (1982), 9.
- 7) R. A. Oriani: *Acta Met.*, **12** (1964), 1399.
- 8) 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.
- 9) T. Mitui: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **13** (1958), 549.
- 10) G. Abersfelder, N. Noack, K. Stierstadt, J. Schelten and W. Schmatz: *Phil. Mag. B*, **41** (1980), 519.
- 11) H. P. Degischer: *Phil. Mag.*, **26** (1972), 1137.
- 12) S. Matsumura, Y. Seno, Y. Tomokiyo, K. Oki and T. Eguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20** (1981), L 605.
- 13) 辻本得蔵, 竹本雅謙, 熱田友二: 日本金属学会秋期大会一般講演概要, (1977), 172.
- 14) H. Yamauchi and D. de Fontaine: *Acta Met.*, **27** (1979), 763.
- 15) A. G. Khachaturyan: *Sov. Phys. Solid State*, **8** (1967), 2163.
- 16) J. D. Eshelby: *Prog. Solid Mech. Vol. 2*, Ed. by I. N. Sneddon and R. Hill, North-Holland, Amsterdam, (1961), 89.
- 17) S. C. Lin and T. Mura: *Phys. Stat. Sol.*, **15** (1973), 281.
- 18) 金属データベース, 日本金属学会編, 丸喜, (1974), 35.
- 19) S. Matsumura, M. Toyohara, Y. Tomokiyo, K. Oki and T. Eguchi: *Electron Microscopy 1982 Vol. 2*, 87.
- 20) I. S. Servi and D. Turnbull: *Acta. Met.*, **14** (1966), 161.
- 21) Y. Tomokiyo, M. Toyohara, S. Matsumura, Y. Seno and T. Eguchi: *Electron Microscopy 1982 Vol. 2*, 91.