

【 45 】

氏名	中 川 正 之 なか がわ まさ ゆき
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 108 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 12 月 14 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	<b>Precipitation of Cu-Be Compounds from a Supersaturated Solid Solution of the Cu-2% Be Alloy</b> (銅—ベリリウム2%合金の過飽和固溶体からの銅—ベリリウム化合物の析去)
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 憲 三 教 授 内 田 洋 一 教 授 松 原 武 生

論 文 内 容 の 要 旨

銅—ベリリウム合金の過飽和固溶体からの銅—ベリリウム化合物の析出については、今までかなり多くの研究がなされている。それによると、析出する安定相としては、 $\gamma$ -CuBe があり、中間相としては  $\gamma'$  と  $\gamma''$  の2相があることが報告されている。しかし、析出が  $\gamma'' \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$  の順序でおこるか、また、この3相がそれぞれ独立に析出するかは未定であった。また、析出過程に結晶粒界や格子欠陥が影響することも報告されている。そこで、申請者はこの過程を解明するため各析出物の形状と構造、析出結晶と母晶との方位関係および母晶の格子欠陥と析出物との関係を電子顕微鏡とX線回折の方法によって調べ、さらに、各析出物が現われる温度範囲と加熱時間を決定している。

試料は、Cu-2% Be 合金板を 800°C で真空中加熱して均質化し、水で急冷したものである。これを 150~400°C で10分—250時間加熱した。電子顕微鏡による観察では、均質化した試料中に存在した多くの転位は、240°C、10分間の時効では変化を示さず、また、析出物も検出できなかった。しかし、電子顕微鏡で観察中に母晶の面心立方格子の  $\langle 111 \rangle$  方向に平行に細い線条が現われてきたが、それらは、顕微鏡の電子の照射による加熱でつくられたもので、300°C、10分のもものでは、その線条の幅が約 30Å に増加した。これらの試料の制限視野回折では、母晶によるもの以外の回折図形は認められなかったが、母晶の (200) 斑点と中心点を結ぶ散漫な散乱が認められた。これはこの段階では、Cu-Be 化合物は未だ形成されず、Be 原子の集合によって格子面にひずみが生じた部分 (G. P. 帯) が母晶の (100) 面に平行にできたものと考えている。

360°C、10分の試料の電子顕微鏡像にはいろいろな型の回折コントラストが現われる。その中にはルーブ状のもの、線状のもの等があり、その制限視野回折は  $\gamma'$  相 ( $a=2.76\text{\AA}$ ,  $C=2.55\text{\AA}$  の体心正方格子) に相当し、母晶  $\alpha$  との方位関係は

$$(\bar{1}\bar{1}2)_{\alpha} \parallel (\bar{1}20)_{\gamma'} \quad [\bar{1}10]_{\alpha} \parallel [001]_{\gamma'}$$

であった。また、 $\gamma'$  析出物は、母晶の  $\{112\}$  に平行な小板形であることもわかった。この試料では、さら

に、加熱を続けると、 $\gamma'$ -小板は直径約 500Å、厚さ約 100Å にまで成長した。

360°C、10分の試料では、 $\gamma'$ は母晶の結晶粒内に現われるが、 $\gamma$ は粒界にのみ現われ、双晶の境界 {111} には現われなかった。これらの  $\gamma$  結晶は隣接する  $\gamma'$  を食って次第に成長した。この  $\gamma$  結晶は  $a=2.689\text{\AA}$  の体心立方格子と測定されたが、母晶との間には一定の方位関係をもつものではなかった。この  $\gamma$  については前の 300°C、10分の試料では G. P. 帯が粒内にできると同時に小さい析出粒 ( $\gamma$ にはなっていない) が主として粒界の一方の側に発生し、これが粒内の原子の整列と外からの Be 原子の供給によって成長して、 $\gamma$ -CuBe になるものとみている。この析出粒が粒界の一側面にのみできることについては、この粒界の両側の結晶の方位には特に関係するものでなく、単に粒界の非対称的な構造によるものとしている。

次に多くの試料について、その母晶の格子定数を X線粉末法で精密に測定している。それによると、比較的短時間の加熱では、その格子定数は急冷直後の値 ( $a=3.584\text{\AA}$ ) とほとんど変わらないが、ある時間加熱後は、いずれも同一値 ( $3.610\text{\AA}$ ) になる。この時間は温度が高いほど短い。これらの資料をもとにして、それぞれ G. P. 帯、 $\gamma'$  および  $\gamma$  の現われる加熱条件 (温度と時間) を図表にまとめて表わしている。また、粉末写真の観測によると、G. P. 帯形成の領域では、X線回折環に著しい変化は認められなかったが、 $\gamma'$  析出が現われると、回折環は粗大になり、格子定数は増大した。次に高温で  $\gamma$  相の核ができると、環は次第に尖鋭となる。

時効によって、 $\alpha$  相の格子が膨脹することは、置換型の固溶体から Be 原子が次第に析出相に抜けていって、銅の格子定数に近づくためであると説明している。なお、転位と析出との関係については、始めの均質化された合金中にあった転位は加熱によって G. P. 帯が現われるときには、その数を減じるが、個々の転位については、特に選択的にその部分に析出がおこることは認められなかった。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、合金の過飽和固溶体からの析出の過程を電子顕微鏡と X線回折法を用いて観測したもので、析出相の種類、構造、安定性、析出の順序、相の相互関係等の問題の他に、析出相の核発生におよぼす結晶粒界、格子欠陥等の影響、析出結晶と母晶との方位関係等の諸問題を、例を銅ベリリウム合金にとって、詳細に研究したものである。また、析出過程の進行にともなって、母晶の格子定数の精密測定を行ない、その変化を析出機構との関連において説明している。

この合金については、従来析出には中間の 2 相があり、順次それらを経て、安定相が形成されるとの報告があったが、申請者は 3 相がそれぞれ独立に核が発生し成長することをみとめた。析出の初期には、まず G. P. 帯が母晶の (100) 面にできること、 $\gamma'$  相は母晶の結晶粒内に発生し、 $\gamma$  相は粒界に発生すること、前者は母晶と一定の方位関係をもつが、後者にはそれが無いこと等を観察している。このとき  $\gamma$  相は、母晶の粒界面の一方の側に発生するが、それはこの粒界の両側の母晶の方位には特別な関係がないことから、単に粒界の非対称的な構造によるものとみている。また、母晶の双晶界面および個々の転位については、それが析出相の核発生には特別な関係がないこともみとめている。

なお、種々の時効条件 (温度と時効時間) 下における析出過程の諸段階において、X線粉末写真を取り、母晶の格子定数の変化を精密に測定し、電子顕微鏡による観測と対比して、析出過程について論じて

いる。この過程中、母晶の格子定数は次第に増大して、ついに一定値に近づくが、これは置換型固溶体における小形の Be 原子が次第に析出層に抜け出し、母晶は、銅の格子に近づくためであると説明している。

以上のように、これらの観測は、一種類の試料について行なわれたものであるが、観測も精密であり、論旨も妥当なものであるから、同種の合金の析出過程の研究には重要な先例と指針を与えるものとして、この分野における進歩に貢献するところが大きい。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。