

氏名	山 本 悟 やま もと さとる
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 242 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 冶 金 学 専 攻
学位論文題目	AN INVESTIGATION OF THE FORMATION AND STRUCTURES OF THE PRECIPITATES IN Cu-Be AND Ti-Mo ALLOYS MAINLY BY ELECTRON MICROSCOPY (銅—ベリリウムおよびチタン—モリブデン合金における析出物の形成と構造の電子顕微鏡的研究) (主 査)
論文調査委員	教 授 村 上 陽 太 郎 教 授 足 立 正 雄 教 授 高 村 仁 一

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は時効硬化性合金として重要な Cu—Be 合金の析出過程と各相の構造，低温時効と添加元素の影響，強度の点からも重要な不連続析出などについて研究を行ない，また Ti—Mo 合金における準安定 ω 相の形成と構造についても研究した結果をまとめたので，9章からなっている。

第1章は諸論で従来の研究結果を概説し，本研究で対象として取り上げた問題点を明らかにしてその目標を述べている。

第2章では本研究の主な実験手段である電子顕微鏡像のコントラストの解釈および電子線回折に関する理論のうち，主として析出過程の研究に必要な事項と実験の一般的手法を述べている。

第3章においてはまず Cu—Be 合金の析出過程は，板状 G. P. ゾーン→規則相→ γ' 相→ γ 平衡相であることを確認している。G. P. ゾーンは Be 原子が $\{100\}_{Cu}$ 面上に板状に整合的に集合したもので，その大きさは 500 \AA 以下厚さは 10 \AA 以下で，高濃度合金では $\{110\}$ 面の跡に平行な線状組織が，また回折図形には $\langle 100 \rangle$ に加えて， $\langle 110 \rangle$ 方向の reldrod も観察されることを示し，その理由を明らかにしている。中間相 γ' は b. c. t. 構造で，その格子定数は 2.01wt% Be 合金では $a=b=2.79 \text{ \AA}$ ， $c=2.54 \text{ \AA}$ ，方位関係は $(112)_a \parallel (120)_{\gamma'}$ ， $[\bar{1}\bar{1}0]_a \parallel [001]_{\gamma'}$ ，形状の異方性のために二次元の回折効果を示し，組織的には板状の方向性をもった整列した析出状態を呈する。 γ 平衡相は $a=2.70 \text{ \AA}$ の Cs Cl 型構造を示し， 350°C 以下では粒界に不連続析出として形成されるが， 450°C のような高温ではその挙動がかなり異なることなどを明らかにしている。さらに析出過程を通じて Cu と Be との原子半径の差の大きいことに起因する弾性歪が重要な役割をはたしていることを指摘し，この歪を緩和するため析出相は特有な方位関係をもち，上記の線状組織や種々の格子欠陥を伴うことなどを見出している。

第4章は規則相の構造決定とその析出におよぼす添加元素の影響を研究した結果を述べたもので， 250°C 時効試料の種々の方位の回折図形には f. c. c. 構造の禁制反射である $\{011\}$ ， $\{003\}$ ， $\{201\}$ ，および $\{310\}$ の反射がみられる外，余分の斑点が $\{000\}$ と $\{200\}$ を結ぶ直線上の $\{\frac{2}{3}, 0, 0\}$ ， $\{\frac{4}{3}, 0, 0\}$ に存在す

ることを見出し、これらの余分の回折斑点は従来から提唱されている析出相のいずれにも一致しないことを示し、あらたに Be 原子と Cu 原子が {100} 面上に交互に f. c. c. 格子の約3倍の大きさの周期をもって規則的に積み重なってできたと考えられる規則構造として説明できることを結論し、一方添加元素の効果として Mg や Co は規則相を安定化させ不連続析出を抑制するが、Zn は促進効果があることなどを明らかにしている。

第5章は Cu—Be 合金の時効特性と添加元素の影響を電気抵抗測定、硬度測定および引張試験によって研究した結果を述べたものである。高純度 Cu—Be 合金の低温時効の初期に G. P. ゾーンの形成による電気抵抗の増大がみられること、200°C および 250°C の時効で2段階の硬化が認められ、第1段の硬化は G. P. ゾーンの析出に第2段のそれは γ' 中間相の析出に対応し、G. P. ゾーンの硬化への寄与は γ' 中間相に比して小さいこと、添加元素の効果として Mg および Zn は G. P. ゾーンの形成を促進するが Co および Fe は抑制すること、焼入中に溶質原子のクラスタリングがかなり起るがこれらの集合体は約300°C 以上で復元すること、G. P. ゾーンの形成の活性化エネルギーは 1.1eV であることなどを見出している。

第6章は、Cu—Be 合金の不連続析出を抑制するための添加元素の効果を検討した結果を述べたもので、その方策として γ' 相の核生成の促進と析出に伴う歪の緩和の二つが有効であろうとの観点から c. p. h. 構造の元素の添加をとりあげ、前者に対してはそれらが鈴木の化学効果によって積層欠陥に偏析すれば γ' 中間相の核生成の可能性があること、後者に関しては Cu 原子と添加元素の原子半径との差が影響することが考えられることから Cd, Ce, Co, Mg, Y, Zn の効果を電気抵抗測定、引張試験、硬度試験および組織観察などによって追求し、Zn は不連続析出を促進するが Mg, Cd, Co は抑制し、これらはいずれも γ' 中間相の析出を容易にしていることに起因しているが、Mg および Cd と Co とではその機構が異なると考えられ Co と同時添加によって一層効果が大きくなること、不純物として混入する Fe は固溶度が小さいので溶体化処理温度が高く固溶した場合には抑制効果があること、Co と Fe が共存し Mg が添加された場合にはほぼ完全に阻止できるが、Mg の添加量は 0.1at% が上限であること、Cu—Be—Co 系合金に対する添加元素の強化に対する効果は Mg, Ce, Cd, Y の順に少なくなり、Zn の添加は過時効軟化の傾向を強くすることなどを明らかにしている。

第7章では Cu—Be 合金の析出と格子欠陥の相互作用に注目して電子顕微鏡観察を行った結果を述べている。従来析出に伴う格子欠陥についてほとんど注目されなかったが、450°C で γ 相を析出させた試料には積層欠陥が析出相中に、双晶がマトリックス中に、転位は両方に存在し、またこれらの欠陥に溶質原子が偏析していることなどを認め、一方析出相はその方位関係、晶癖面および変態に伴う歪の三つのマルテンサイト変態特有の結晶学的特徴を示すことを明らかにしたことなどを述べている。

第8章においては Ti—15wt% Mo 合金の ω 相には焼入れによって形成されるものと焼入れ後の時効によって形成されるものとの二種類があること、焼入れ ω 相は六方晶で $a=4.60\text{\AA}$, $c=2.82\text{\AA}$, $c/a=0.613$, $[0001] \omega // [111] \beta$, $(11\bar{2}0) \omega // (110) \beta$ で、 β 相と整合でその形成はマルテンサイト的で葉状を示すこと、一方時効 ω は拡散によって形成され、母格子の $\langle 111 \rangle$ に方向に成長しやすく細長い粒状で均一に分散することなどを見出してそれらの生成機構についても検討を加えている。

第9章は本論文の総括である。

論文審査の結果の要旨

この論文は従来から多数の研究があるにもかかわらず究明すべき点が少なくない Cu—Be 合金の析出過程と関連する諸問題に関して基礎的知見をえようと研究したもので、とくに重要な内容を列挙すればつぎのとおりである。

1) Cu—Be 合金の析出過程は、G. P. ゾーン→規則相→ γ' 中間相→ γ 平衡相であることを示し、G. P. ゾーンは $\{100\}$ 面上に小板状にみられるが、Be 量が多い場合には $\{110\}$ 面の跡に平行な線状組織として観察され、回折図形には $\langle 100 \rangle$ に加えて $\langle 110 \rangle$ 方向にも *relrod* がみられること、 γ' 相は b. c. t. 構造； $a=b=2.79\text{\AA}$ ， $c=2.54\text{\AA}$ ，(2.01wt% Be の場合)； $(112)_\alpha \parallel (120)\gamma'$ ， $[\bar{1}\bar{1}0]_\alpha \parallel [001]\gamma'$ で、 γ 相は CsCl 型 ($a=2.70\text{\AA}$) 構造で、 350°C 以下では粒界に不連続析出するが、高温時効では粒内に析出することなどを示すとともに明瞭な電子顕微鏡組織写真から各相の大きさ、形状、分散状態などを明らかにしている。

2) 規則相は Be 原子層と Cu 原子層とが $\{100\}$ cu 面上に交互に平行に f. c. c. 格子の約3倍の大きさの周期で規則的に積み重なった構造をもつことを示し、従来の研究と比較して新しい知見をであるとしている。

3) 低温時効の初期には G. P. ゾーンが形成され、電気抵抗が増大し、第一段の硬化がみられること、 γ' 中間相の析出に対応して第二段のより大きい硬化が生じること、G. P. ゾーンの形成に対する添加元素の効果としては、Mg あるいは Zn は形成を促進するが、Co および Fe は抑制効果を示すことなどを明らかにしている。

4) 不連続析出を阻止するためには γ' 相の核生成の促進と析出に伴う歪の緩和が有効と考えられることから、C. P. h. 構造の元素の添加効果を究明し、Zn は促進作用を示すが、Mg, Cd, Co は抑制効果が大きく、Co と Mg あるいは Cd を同時に添加すればその効果は一層大きくなること、また Fe は固溶度が小さいので高温加熱で固溶させた場合に効果があること、Co と Fe が同時に存在し、さらに0.1at%を上限とする Mg が添加されればほとんど完全に阻止できることなどを示している。

5) γ 平衡相が粒内に析出する際には転位、積層欠陥、双晶などの格子欠陥が随半することを示し、さらに析出相はその方位関係、晶癖面および変態に伴う歪に関してマルテンサイト変態に特有な三つの結晶学的性質を示すことなどを見出し、なおこれらに関連して Ti—15wt% Mo 合金の ω 相の析出をも検討し、 ω 相には焼入によるものと時効によって形成されるものとの二種類があることなどを示し、その構造、組織をも明らかにしている。

これを要するにこの論文は銅—ベリリウム合金を主にして、時効析出現象の電子顕微鏡的研究を行ない、析出過程、析出相の構造解析、析出に伴う組織の変化と格子欠陥、不連続析出におよぼす添加元素の影響などについて解明し、多くの有益な知見を与えたもので学術上にも工業上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。