

時効硬化性 Cu-Be 合金ならびに Cu-Cr-Be 合金について*

On the Age-Hardenable Cu-Be Alloy and Cu-Cr-Be Alloy

土 井 俊 雄**
Toshio Doi

内 容 梗 概

Cu-Cr 系合金は電導率が大きく、かつ強度の大なる金属材料として最近急速にその使用箇所ならびに使用量が増加してきているが、電気機器の高性能化とともに常温ならびに高温における強度のさらに大きな材料が要望されているので、Cu-Cr 合金に Be を添加した Cu-Cr-Be 三元系合金に着目し、この合金の諸性質を調べた。また同時に Cu 基合金のなかで最も常温強度の大きな材料である Cu-Be 合金についても検討を加えた。その結果、Cu-Cr 系合金に Be を添加することは常温強度、高温強度の増加に有効であって Be 1% の添加により常温強度は Cu-Be 合金より小さいが Cu-Cr 合金よりも大きいこと、高温強度は Cu-Cr 合金や Cu-Be 合金よりも大きいことなどが判明した。

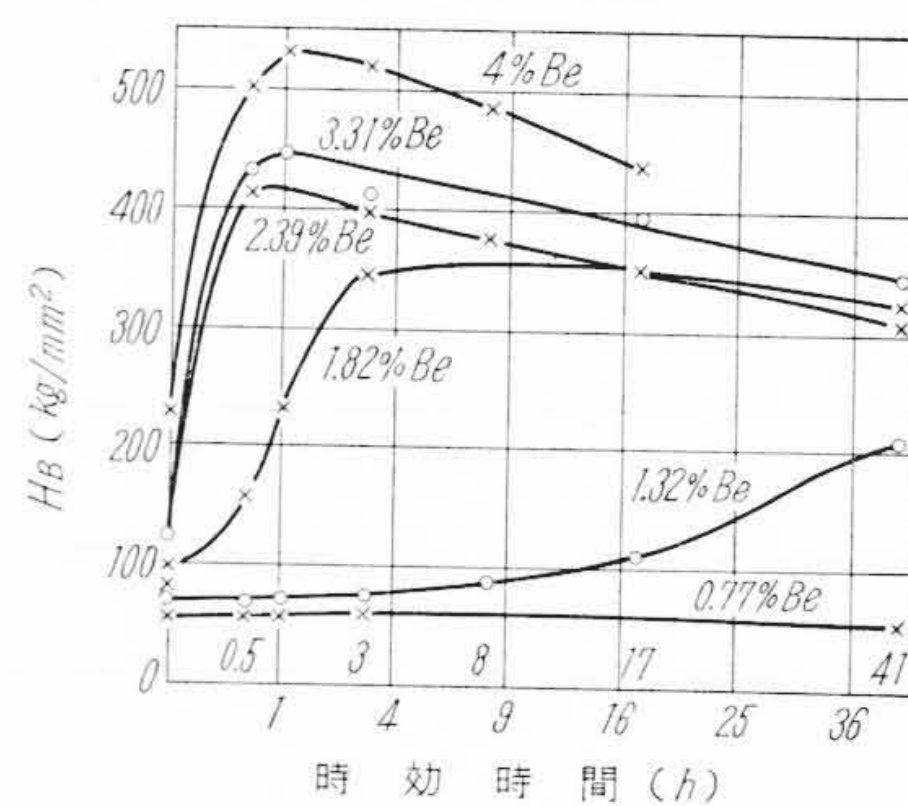
1. 緒 言

Cu-Be 二元系合金は Cu 基時効硬化性合金のなかで最も興味ある合金として取り扱われてきた。この合金の硬化の度合は今までに研究されてきたどの Cu 基合金よりもはるかに大きいのである。最近まではこの合金に用いられる Be 金属が高価であるため工業的にはわずかに利用されているに過ぎない。しかし最近 Be 金属が容易に入手できるようになってきたばかりでなく、Cu-Be 母合金も国産化されるようになってきたので、Cu-Be 合金の価格も次第に安くなり、工業的な応用面はさらに開けてくると思われる。

約 1% まで Be を含む二元合金は時効硬化しないが、1% から 4% まで含む合金は熱処理によって常温の強度が非常に増大する。Masing, Dahl 氏らの研究⁽¹⁾によれば、第 1 図のように硬化の度合は Be 含量の関数であることがわかる。また 2.5% 以上 Be を含む二元合金は非常に硬く、かつもろいので、作ることが非現実的であることが見出され 2.00~2.25% Be の二元合金が標準化され、スプリング、ペロー、ダイヤフラム、熔接用電極、機械構成材、工具などに利用されている。

以上のようにかなり多方面にわたり利用されているにもかかわらず、価格は依然として高いので、Cu-Be 二元合金に対して第三、第四元素を添加し Be を節約することが考えられ、これに関する文献は 40 以上もある。そのなかでは Cu-Be-Co 系合金と Cu-Be-Cr 系合金が注目されている。この Cu-Be-Cr 系合金は Harrington 氏⁽²⁾によると、Be 0.1%, Cr 0.4% の合金を加工後熱処理したときに抗張力 33.6 kg/mm²、比例限 21 kg/mm²、伸び 20%、ロックウェル B 硬度 60、電導率 72% I. A. C. S. が得られたとのことである。

著者はさきに Cu-Cr 系合金の研究を行い^{(3)~(6)}さら



第 1 図 Be 含量の異なる各種の Cu-Be 合金を 850°C から焼入後 350°C で時効したときのブリネル硬度の変化 (Masing and Dahl)

に Cu-Cr-Ti 三元系合金の研究結果を発表した⁽⁷⁾が、今回は Cu-Cr 系合金よりも性能の良い合金を作る目的で、Be を 1% まで含む Cu-Cr-Be 三元系合金の研究を行った。なおこの三元系合金の基礎となる単純な Cu-Be 系合金についても同時に研究し、両者を比較検討することとした。

2. 試料および実験方法

第 1 表に示すきわめて高純度の真空熔解銅⁽⁸⁾と第 2 表に示すベリリウム銅母合金および純度 99.4% の電解クロムとを適当量外径 65 mm、内径 55 mm、長さ 200 mm の高純度マグネシヤるつぼ中に装入し、小形真空熔解炉⁽⁷⁾で真空熔解したのち、あらかじめ脱ガスした水冷銅鑄型に注湯して 6 種のインゴットを作った。これらのインゴット (約 40 mmφ、重量約 2 kg) を次に示す加工工程で 1 mmφ および 0.5 mmφ の線とした。

第 1 表 真空熔解銅の分析値

成 分	Cu	Fe	S	As	Sb	O ₂
%	>99.99	0.0004	0.0001	0.0001	0.0001	0.0021

* 1959 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

** 日立製作所中央研究所

第2表 ベリリウム銅母合金の分析値

成分	Be	Fe	Si	Al	Co	Sn	Pb	Zn	Ni	Cr	Mn	Ag	Cu
%	4.25	0.10	0.11	0.06	0.03	0.01	0.002	0.03	0.03	0.01	0.02	0.04	Bal

第3表 試料の分析値

成分	Cr	Be	Al	Si	Fe	Ni	Co
試料番号							
B 1	0.51%	0.27%	0.013%	0.0058%	0.013%	—	—
B 2	0.52	0.52	0.017	0.0070	0.017	—	—
B 3	0.49	0.78	0.021	0.0088	0.017	—	—
B 4	0.49	1.02	0.016	0.0074	0.020	—	—
X	—	1.55	0.028	—	0.034	0.0032%	tr
Y	—	2.07	0.025	—	0.050	0.0032	tr

注：—は測定せず

鍛造 皮削り
 インゴット→分析試料採取→13 mmφ→10 mmφ
 800°C 水焼入 800°C 水焼入 伸線
 伸線を繰返す → 2 mmφ → 1 mmφ(試料) →
 0.5 mmφ(試料)

それゆえ 1 mmφ の線は加工度75%，0.5 mm の線は加工度約94%である。これら試料の無機分析値を第3表に示す。

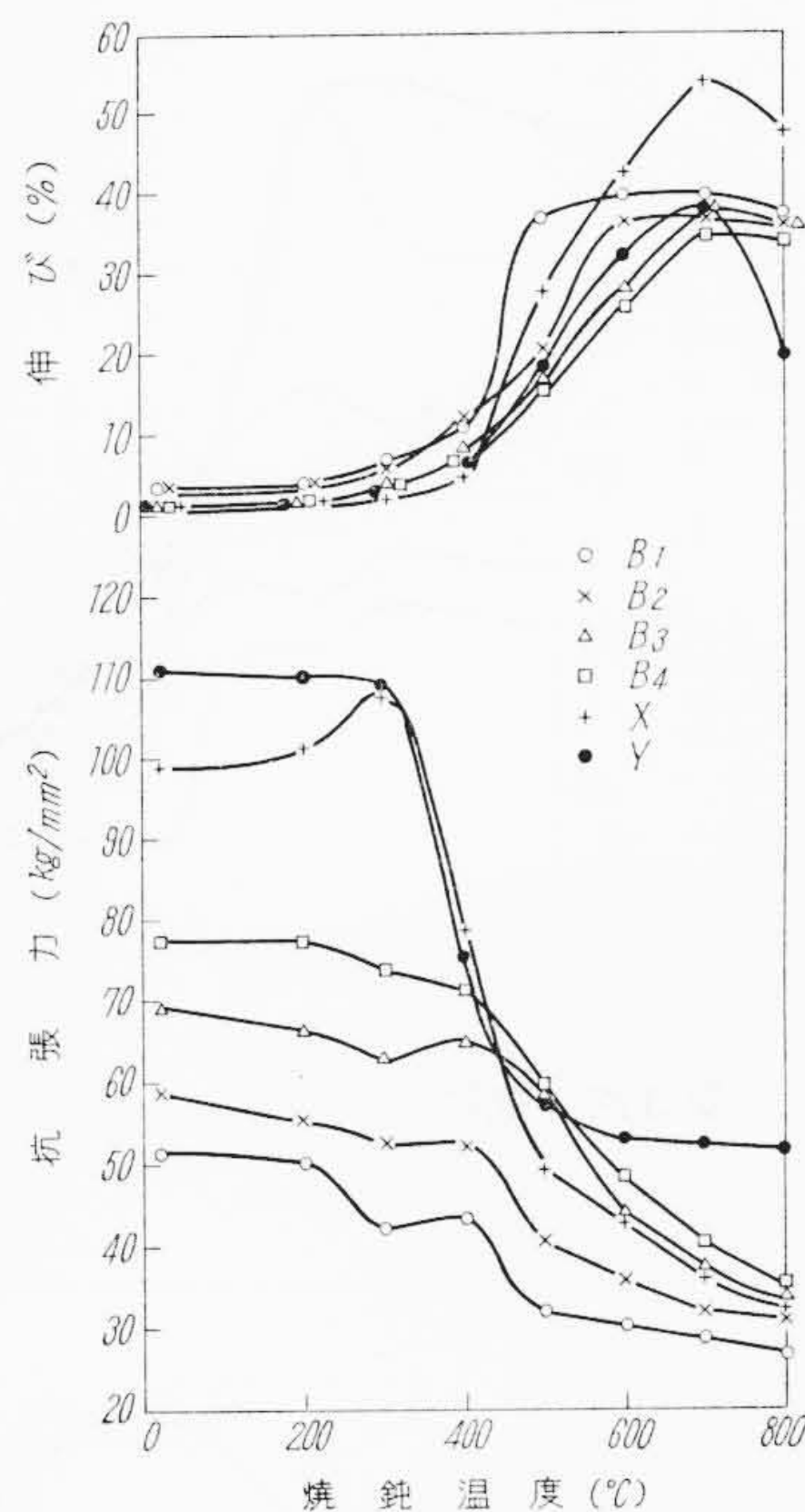
1 mmφの線を200～800°Cの各温度で1時間焼鈍し、アムスラ試験機で引張試験（標点距離25 mm）、ステイフネス試験機でステイフネス試験（45度の偏角を与えるに要するエネルギー（荷重×距離）を求める試験）を行い、抗張力、伸び、ステイフネスを求めるとともに電位差計で電気比抵抗を求めて焼鈍による諸性質の変化を調べた。

一方、時効硬化性の実験として焼入温度の影響は1 mmφの線を800～950°Cで1時間加熱したのち水焼入し、さらに350°Cで1時間時効して引張試験により、時効温度の影響は1 mmφの線を800°Cで1時間加熱したのち水焼入し、さらに300～500°Cの各温度で1時間時効して抗張力、伸び、電気比抵抗の測定により、時効時間の影響は800°Cで1時間加熱したのち水焼入し、300、350、400、450°Cの各温度で約15,000分まで時効して抗張力と電気比抵抗の測定および光学顕微鏡組織の観察によりそれぞれ調べた。

熱処理と加工による性能変化は、1 mmφの線を800°Cで1時間加熱したのち水焼入し、これを0.6 mmφまで伸線した。ここで350°C×480分時効したのちさらに0.4 mmφまで伸線した。このときの各工程における試料について常温における電気比抵抗と抗張力、伸びを求めた。

また高温における抗張力は、加工した0.5 mmφ×300 mm Lの線を200～800°Cの各温度で10分保持したのち求めた。

なおこれら合金の熱処理は水素またはアルゴン気流中で行ったが、両者とも性能に差はなかった。



第2図 焼鈍による抗張力と伸びの変化（焼鈍時間1時間）

3. 実験結果とその検討

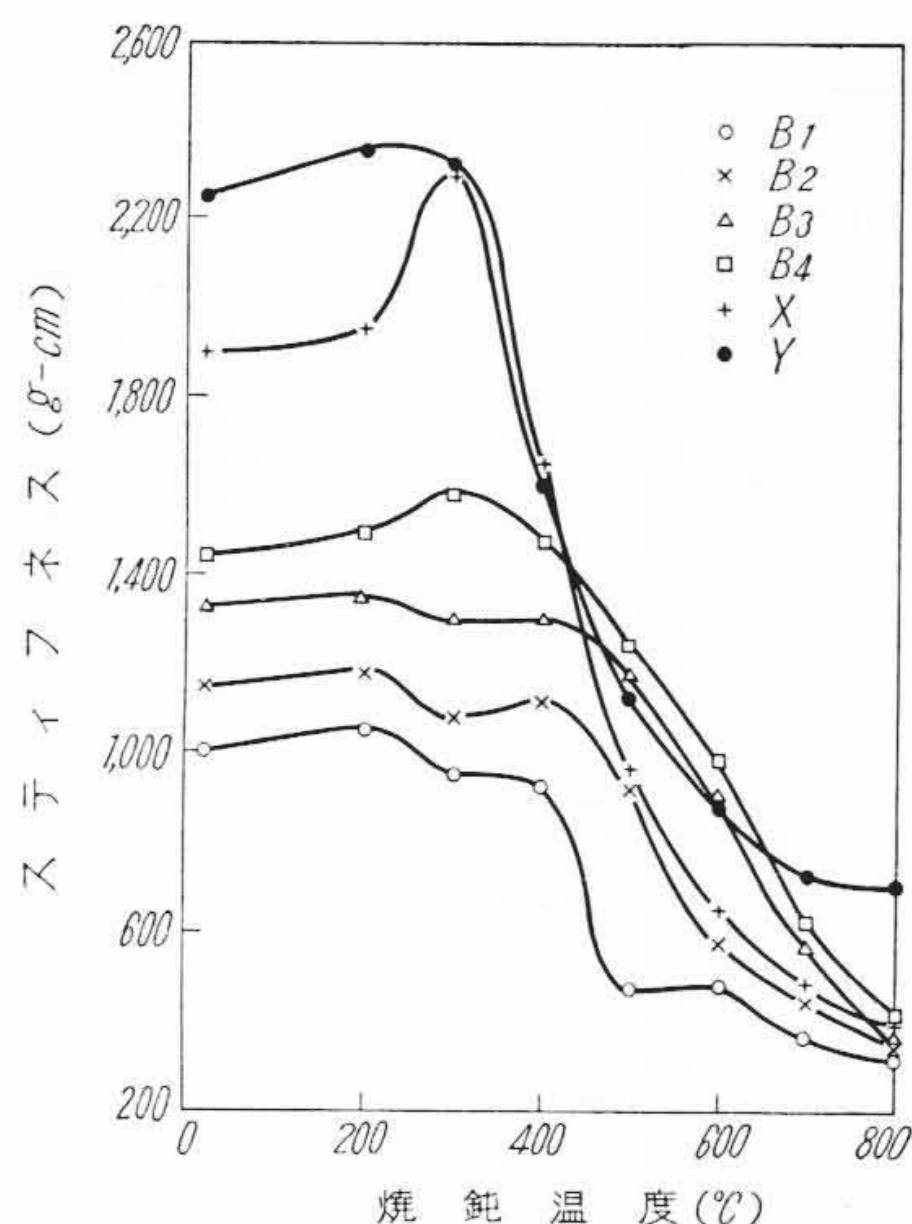
3.1 焼鈍による諸性質の変化

抗張力、伸びの変化を第2図に示す。常温から300°Cまで焼鈍したときの抗張力はBe含量の多いYが一番大きくて約110 kg/mm²、Be含量の少ないXが99～108 kg/mm²であるのに対して、Cu-Cr-Be三元合金はBe含量の多いところで約75 kg/mm²、少ないところで約50 kg/mm²である。Cu-Be合金（XおよびY）は300°Cをこすと軟化がはなはだしく、500°Cでは50～60 kg/mm²となるが、Cu-Cr-Be合金（B1、B2、B3およびB4）は400°Cをこえてから軟化する。このようにCu-Be合金に比べ、Cu-Cr-Be合金は軟化温度が約100°C高くなる。伸びはいずれも700°Cの焼鈍で最大値35～54%を示す。Be 1.5%を含むCu-Be合金（X）の伸びがきわめて大きいのが注目される。

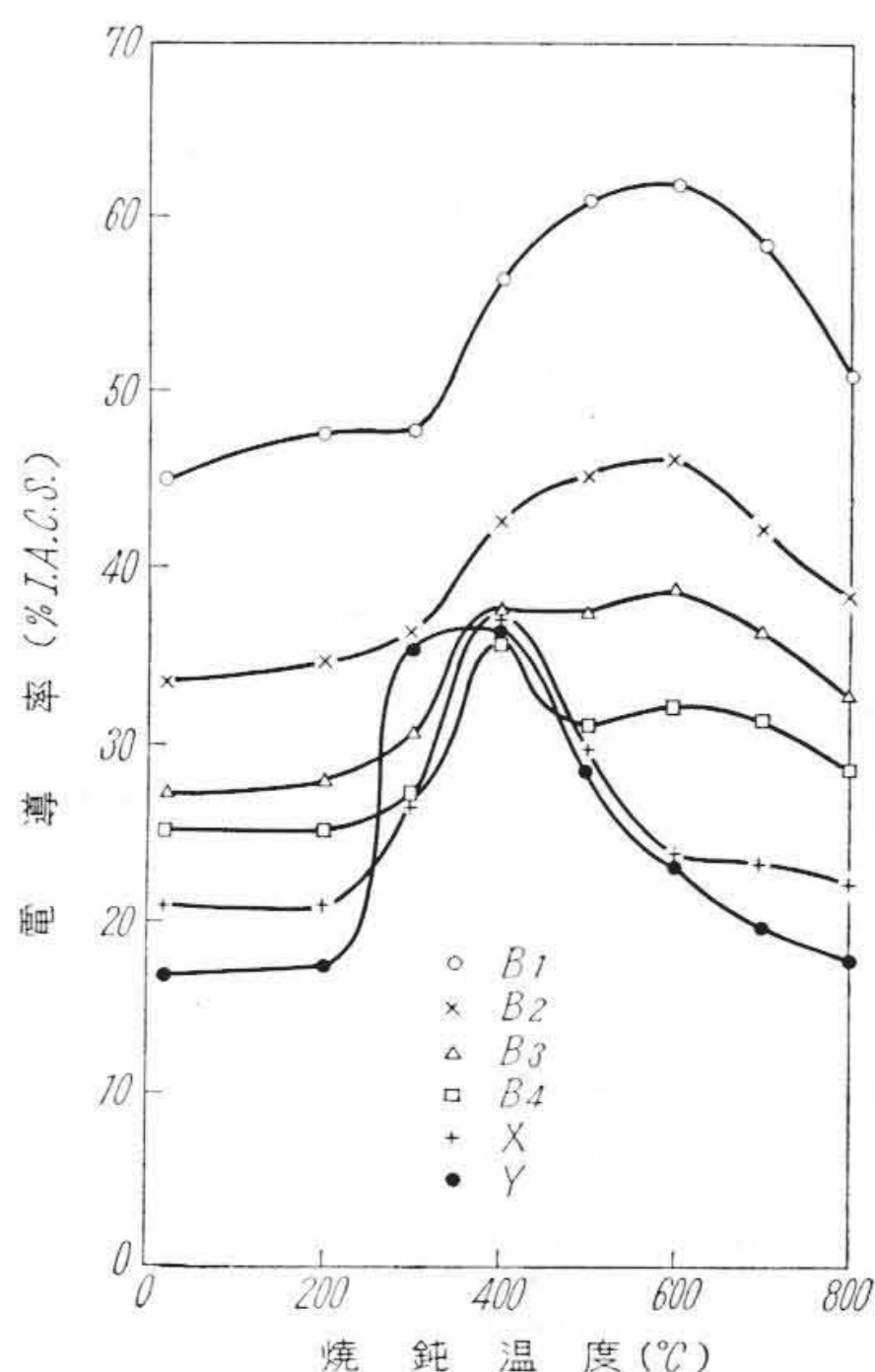
ステイフネスの変化は第3図に示すように、抗張力の変化と似た傾向を示す。

電導率の変化は第4図に示すように、常温～200°Cと500°C以上の焼鈍ではBe含量の少ないCu-Cr-Be合金が一番大きく、Be含量を増すとともに減少する。Cu-Be合金はいずれもCu-Cr-Be合金よりも小さく、かつBe含量の多いものほど小さい。

一般に焼鈍温度が上昇すると加工ひずみがとれるとともに析出が進行するので電導率が上昇するが、Yは約



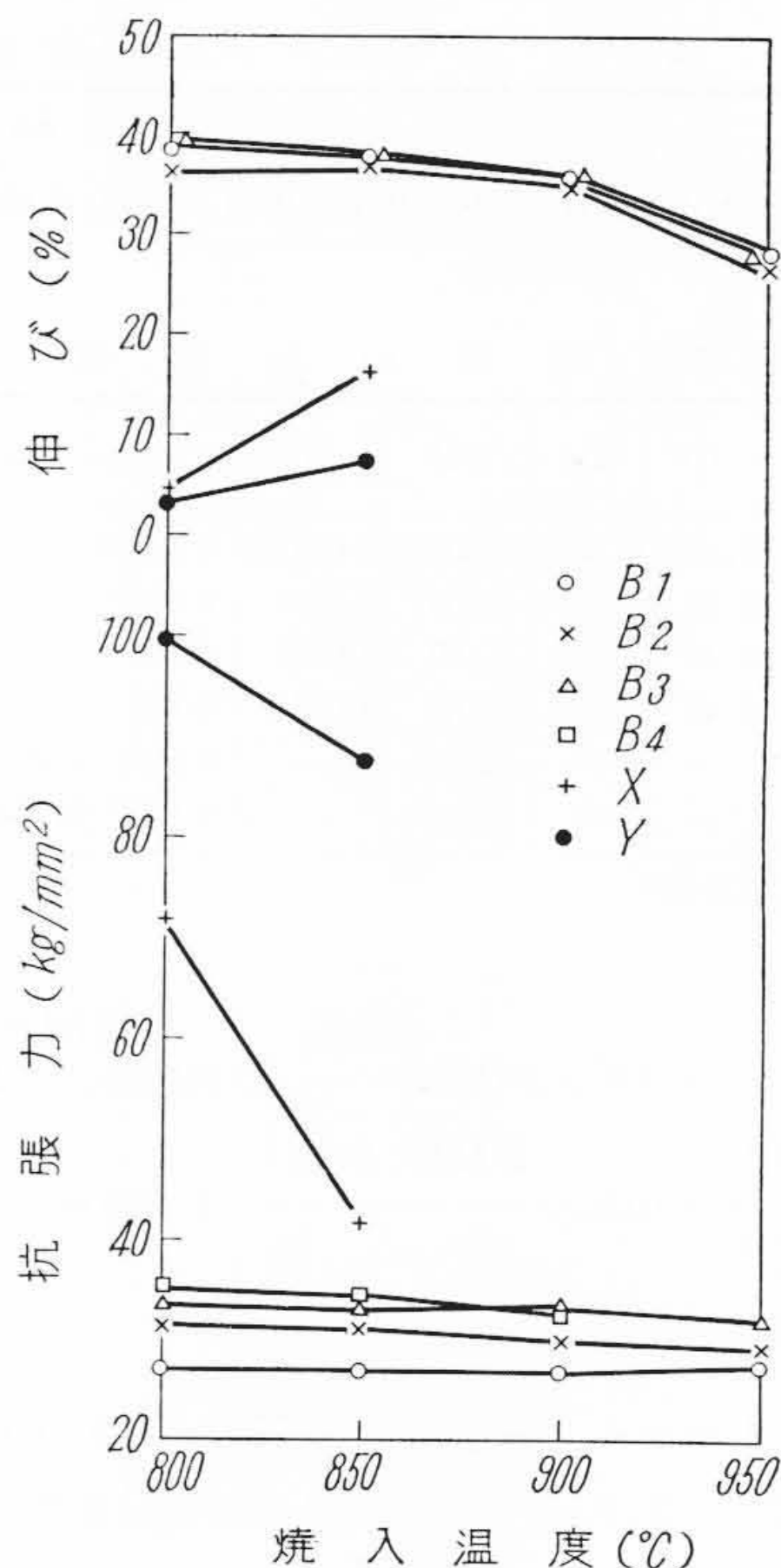
第 3 図 焼鈍によるステイフネスの変化
(焼鈍時間 1 時間)



第 4 図 焼鈍による電導率の変化
(焼鈍時間 1 時間)

350°Cの焼鈍で、Xは400°Cの焼鈍でそれぞれ最大値37%を示す。Be含量の少ないCu-Cr-Be合金は600°Cの焼鈍で電導率が最大値(B1は62%, B2は46%)を示すが、含量の多いCu-Cr-Be合金は400°Cと600°Cの焼鈍でピークを示す。特にBeを1%含むB4は400°Cでのピークが大きい。この400°CでのピークはCu-Be合金のピークと一致することからCuBe相(47.4~48.6 at % Be)の析出によるもの、600°CのピークはBe₂Cr相の析出によるものと考えられる。

Cu-Cr合金に対するBe添加の効果はBeが0.25%位ではきわめて少ないが、Beが0.5%以上ではきわめて大きい。すなわち抗張力が増し、電導率が減少する。



第 5 図 抗張力、伸びに及ぼす焼入温度の影響
(各温度で焼入後 350°C で 1 時間時効したもの)

3.2 時効による諸性質の変化

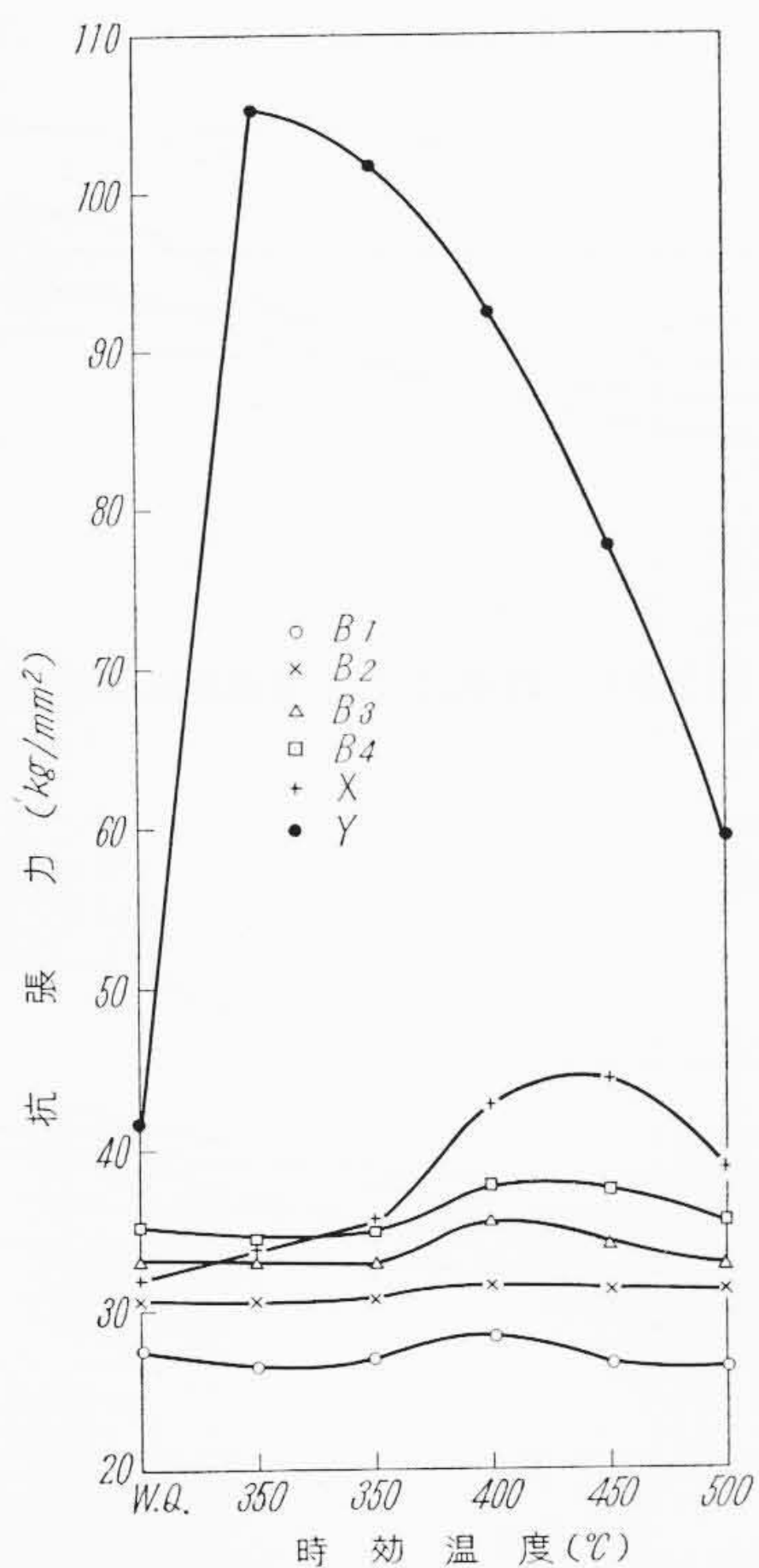
3.2.1 焼入温度の影響

析出硬化性合金の焼入温度(熔体化处理温度)としては一般に状態図の固相線以下12~28°Cの温度が選ばれている。しかしCu-Cr合金では必ずしも上述のことはあてはまらず、Crの含有量によって適正な焼入温度を選ぶとその後の時効で最良の性能が得られることがわかっている⁽⁴⁾ので、Cu-Be合金でもまたCu-Cr-Be合金でも同様なことが考えられる。しかしCu-Cr-Be合金の三元状態図が発表されていないので、焼入温度を予想することはむずかしい。そこで著者はCu-Be合金ならびにCu-Be合金の状態図を考慮して800, 850, 900 および 950°Cの各温度から焼入したのち、おのおの350°Cで1時間時効したときの抗張力と伸びを求め、第5図の結果を得た。この結果から明らかなように、焼入温度はどの試料も800°Cとしたほうがよいことがわかる。そこで以後の実験ではすべて焼入温度を800°C一定とした。

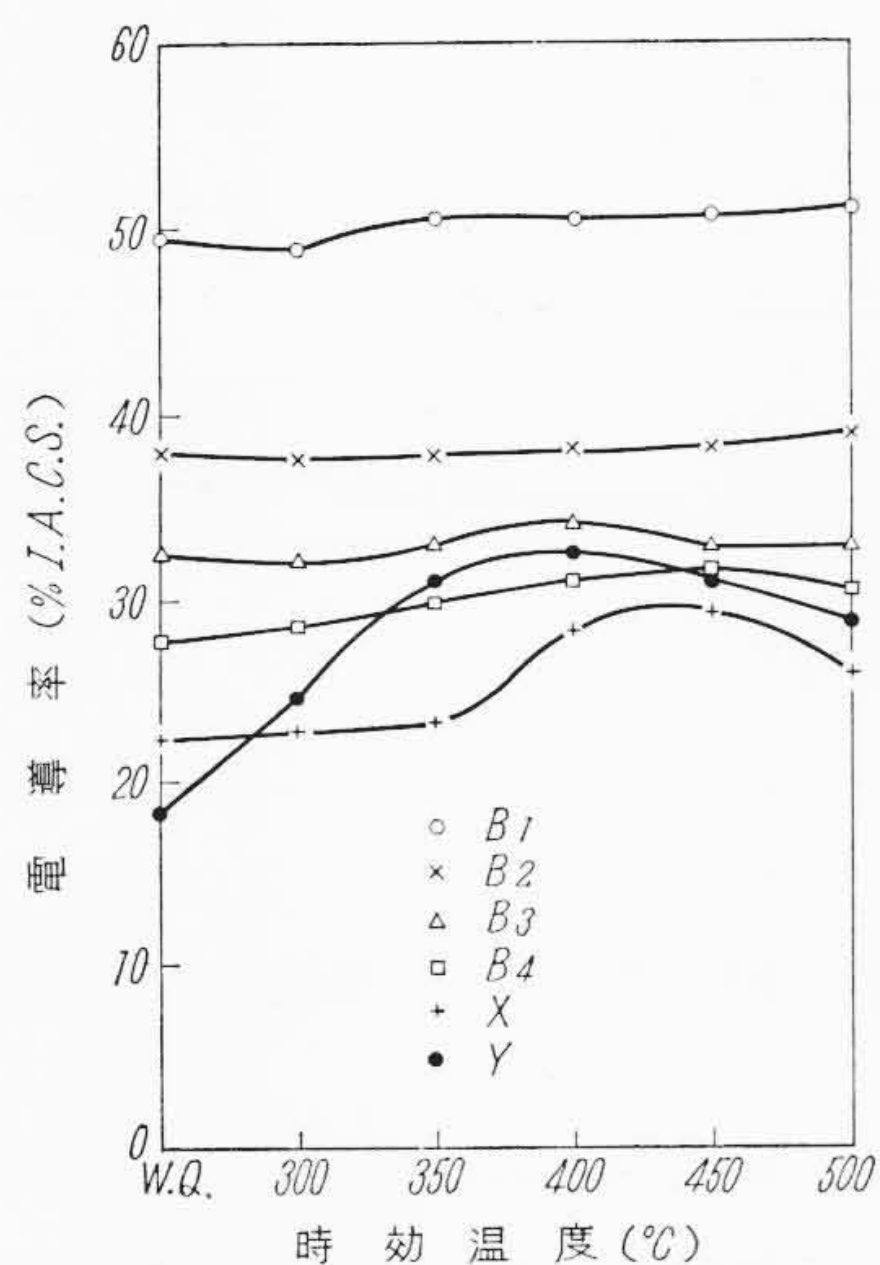
3.2.2 時効温度の影響

800°Cで焼入したのち300~500°Cの各温度でおのおの1時間時効したときの抗張力の測定結果を第6図に示す。

Yは析出硬化能がきわめて大きく、300°Cで1時間時効したときには105.5 kg/mmと焼入状態の約2.5倍



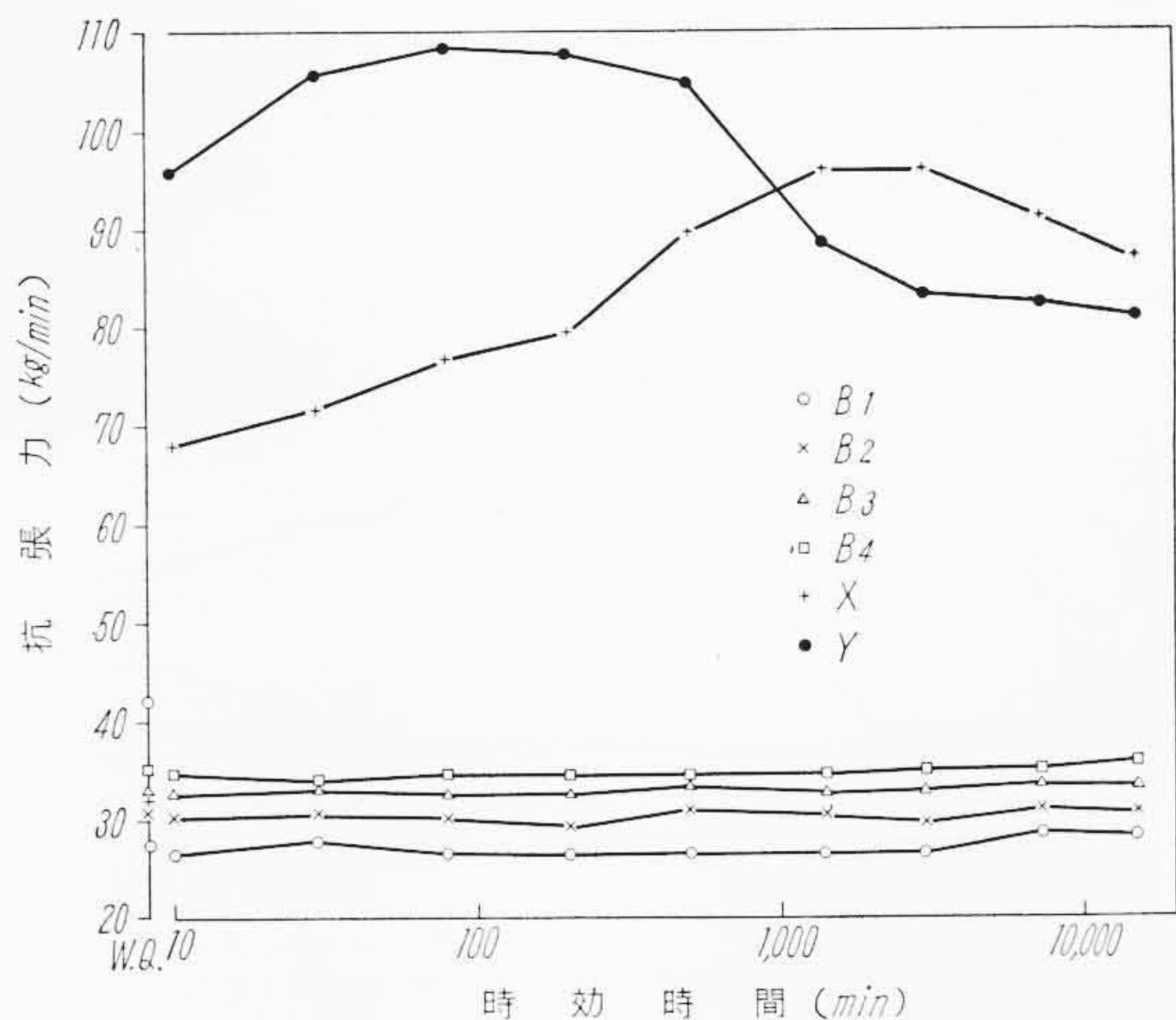
第6図 抗張力に及ぼす時効温度の影響 (時効時間 1 時間)



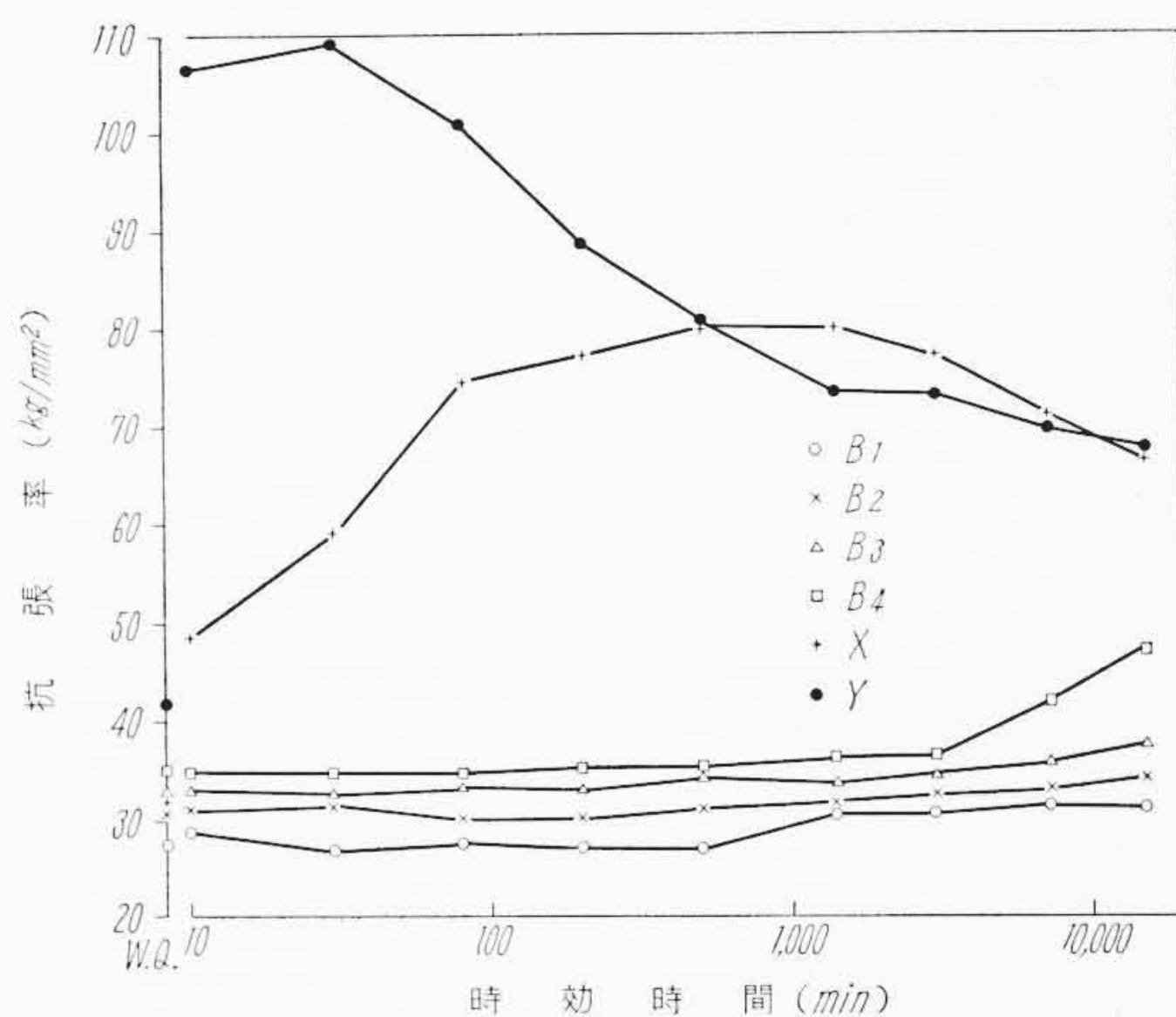
第7図 電導率に及ぼす時効温度の影響 (時効時間 1 時間)

の値を示す。これに対してXは硬化能が小さく、抗張力の最大値は焼入時の1.4倍にすぎない。また最大抗張力を示す時効温度はBe含有量が減少するとともに高温側に移行する。すなわち析出速度がおそくなる。これは第1図に示した Masing 氏と Dahl 氏の結果と符合する。

Cu-Cr-Be 合金は予想に反し析出硬化能がきわめて



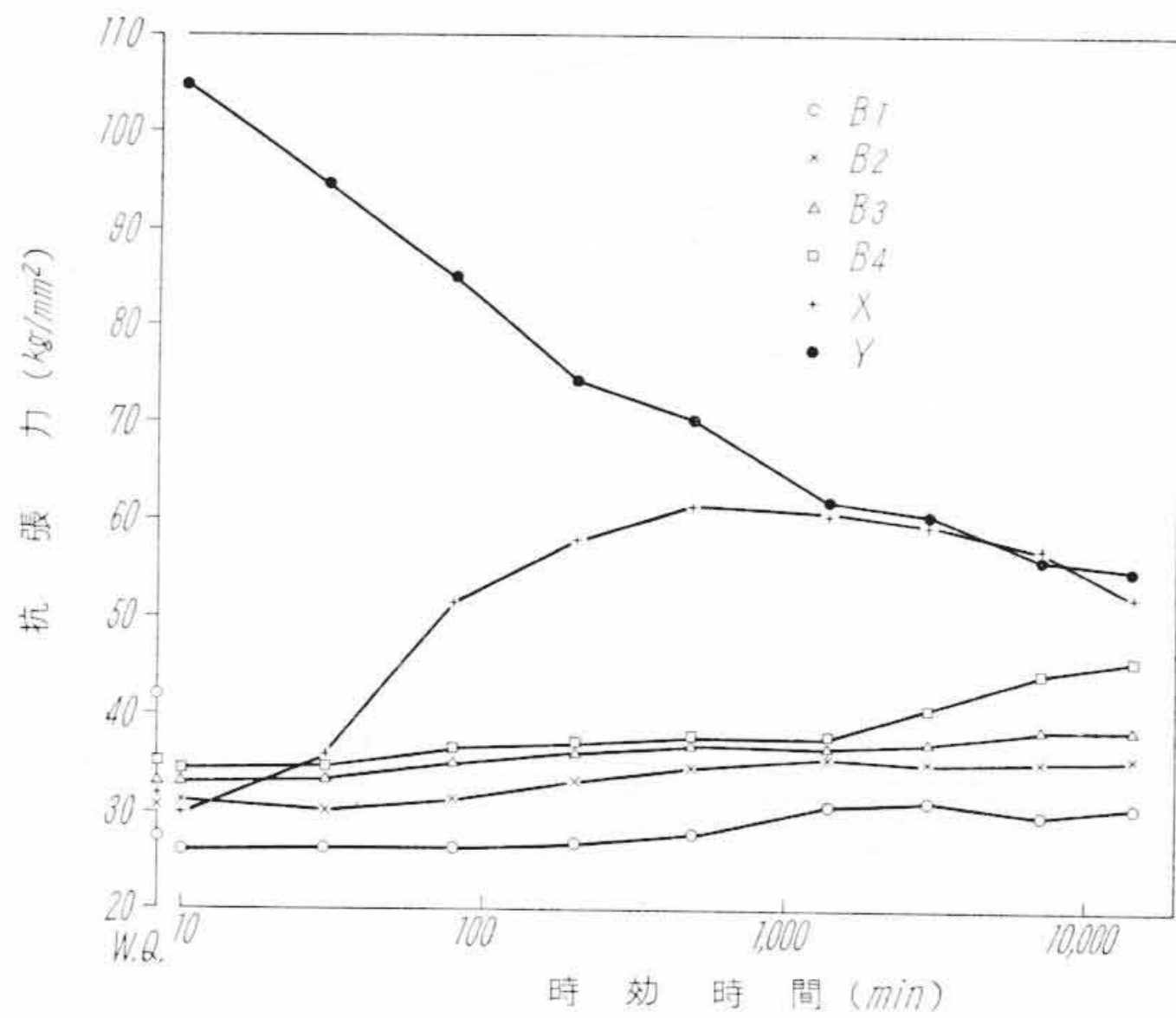
第8図 300°C 時効による抗張力の時間的变化



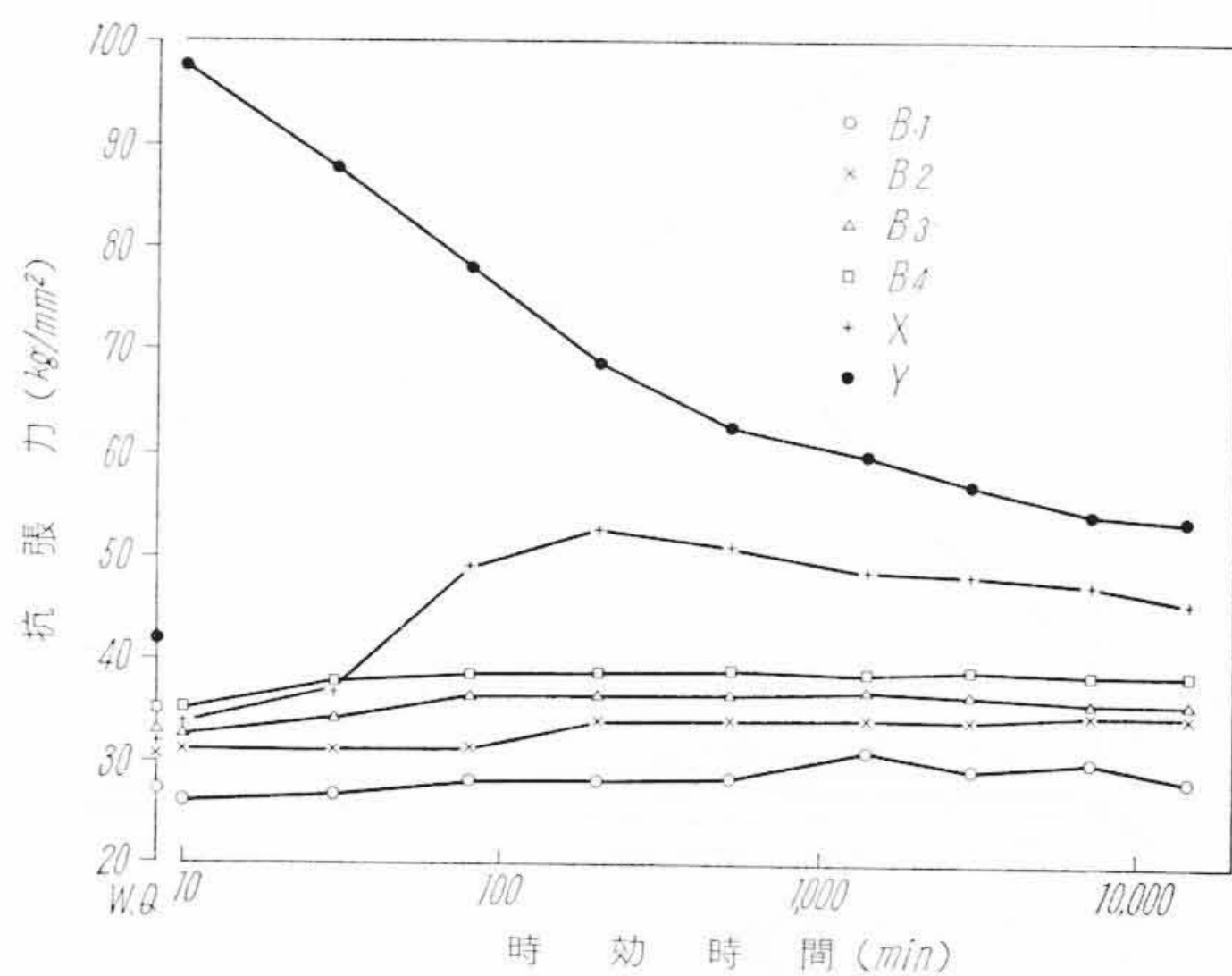
第9図 350°C 時効による抗張力の時間的变化

小さいことが知られた。

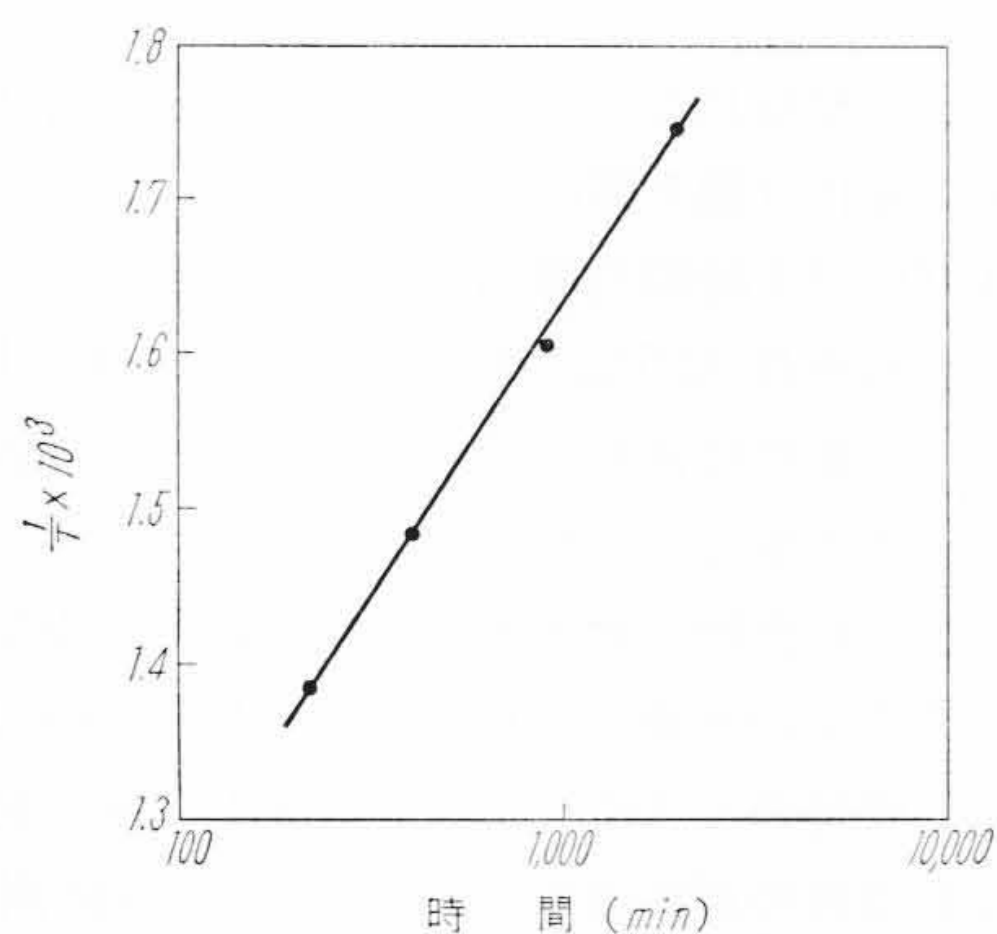
電導率の変化は第7図に示すようにYは約400°C、Xは約450°Cで1時間の時効で電導率が最大となる。この値はそれぞれ32.5%、30%である。Cu-Cr-Be合金の電導率の変化はきわめて少ない。これは抗張力の変化がきわめて少なかったのによく符合するので、この三元合金は析出物の析出する量がきわめて少ないことを意味するものと考えられる。しかしCu-Cr-Be合金の性能が焼鈍のときに比べて悪くまた2段の変化もないのは析出物の析出速度のおそいことが原因である。焼鈍の場合には焼入したのち冷間加工を加えたものを加熱しているので1時間の加熱でも析出がかなり進行しているが、これに反し焼入後冷間加工を加えないで加熱したものは1時間の加熱ではほとんど析出が進行していないと考えられるからである。またCu-Cr合金に比べると析出する析出物の量が少ないために硬化の度合がきわめて少ないのが注目される。



第10図 400°C時効による抗張力の時間的変化



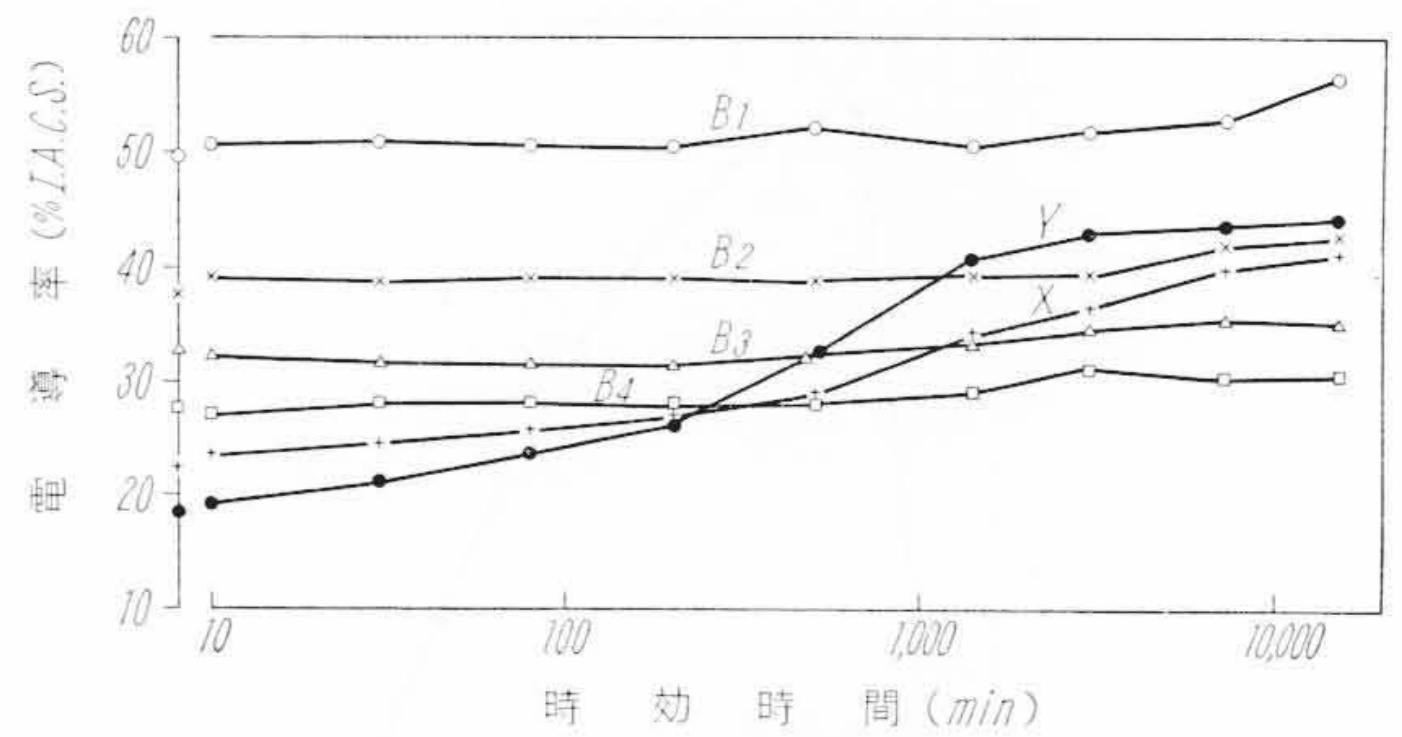
第11図 450°C時効による抗張力の時間的変化



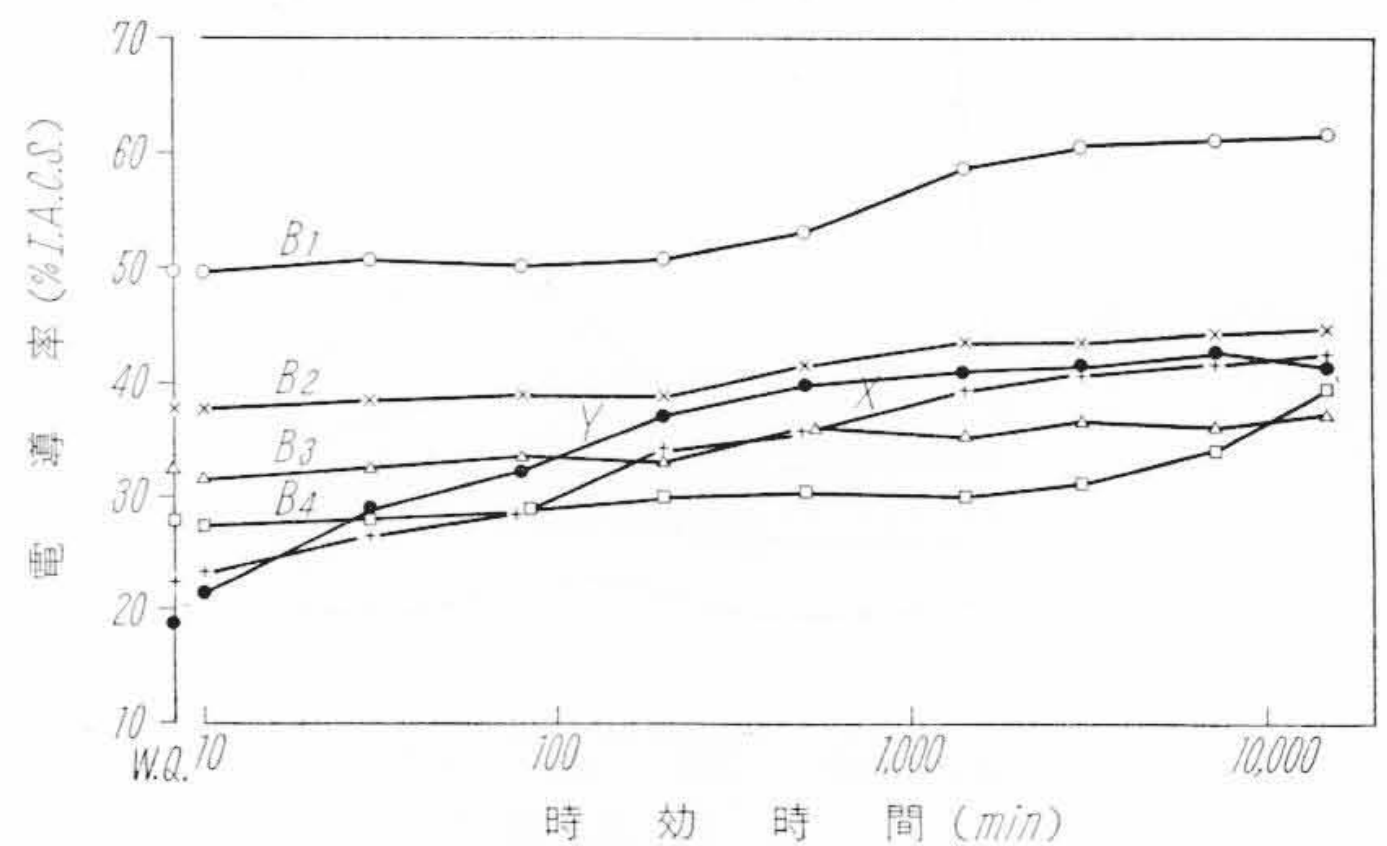
第12図 合金Xの時間対温度線図

3.2.3 時効時間の影響

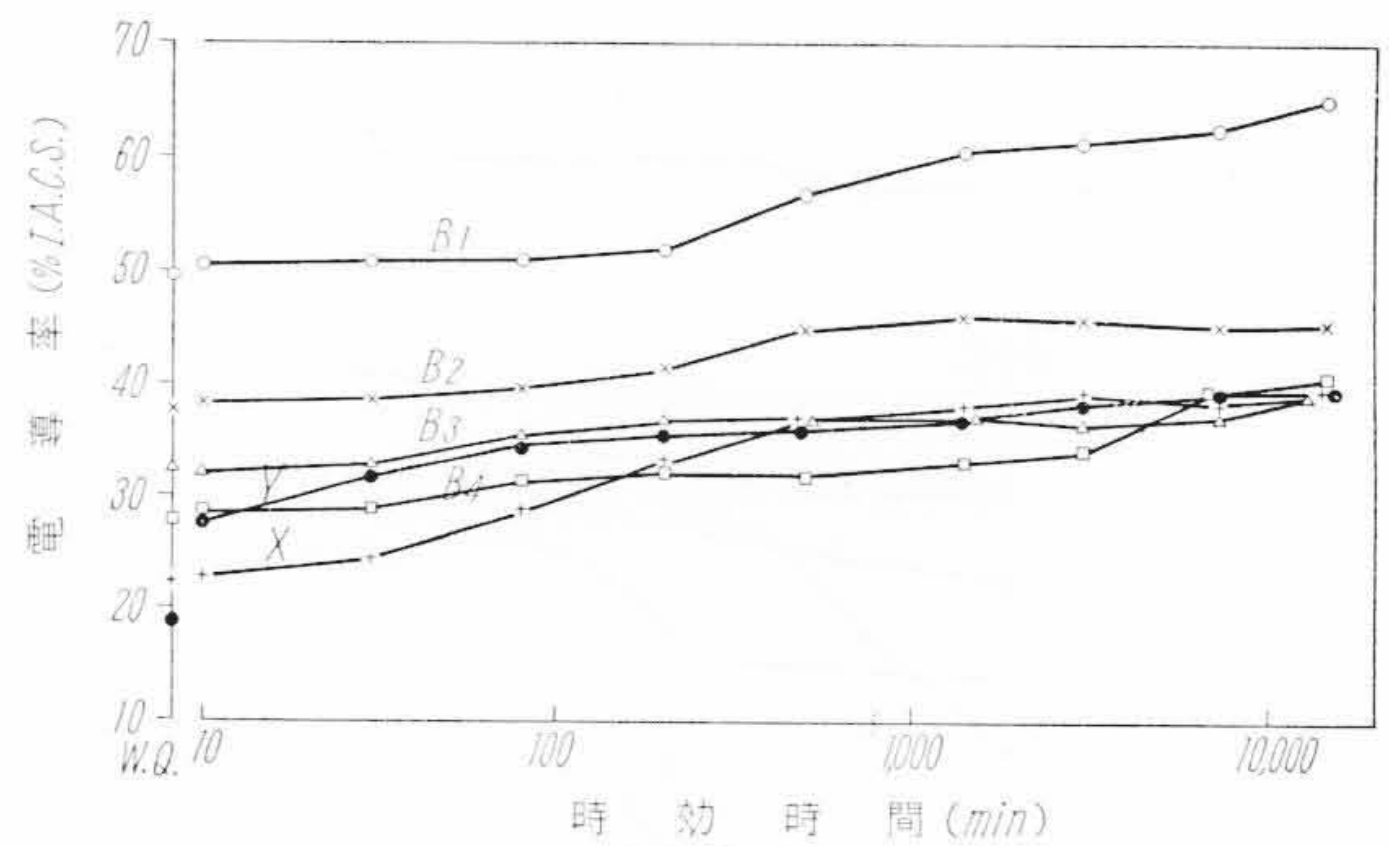
800°Cで1時間加熱し水焼入したのち 300, 350, 400, 450°C の各温度で 10 分から 約15,000 分まで恒温時効させたときの抗張力の変化を 第8, 9, 10 および 11図に示す。



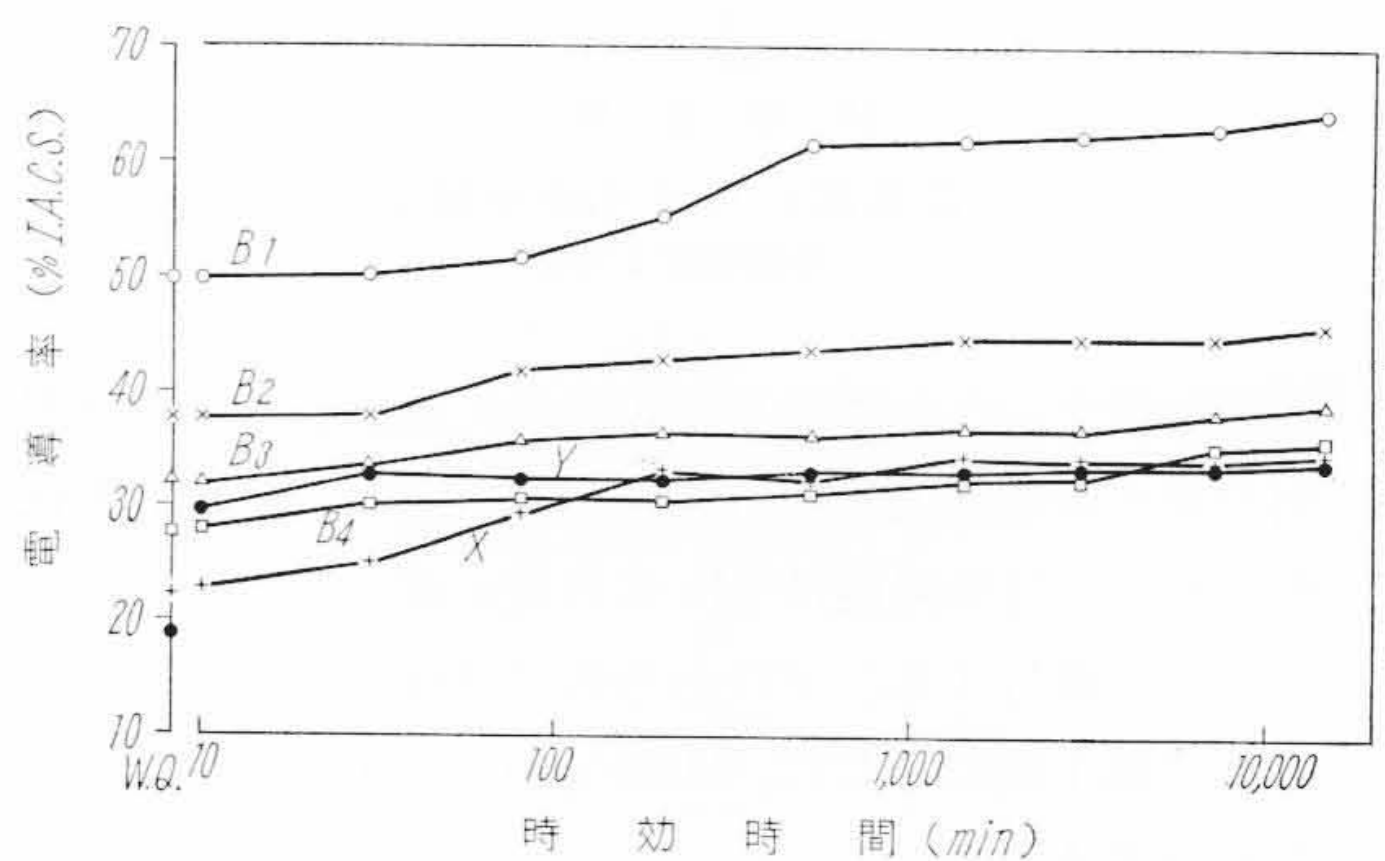
第13図 300°C時効による電導率の時間的変化



第14図 350°C時効による電導率の時間的変化



第15図 400°C時効による電導率の時間的変化



第16図 450°C時効による電導率の時間的変化

YはXに比べて短時間で最大抗張力に到達している。これはさきに指摘したように Masing氏と Dahl氏の結果とよく一致する。Yの最大抗張力は 109kg/mm^2 、Xのそれは 96kg/mm^2 である。

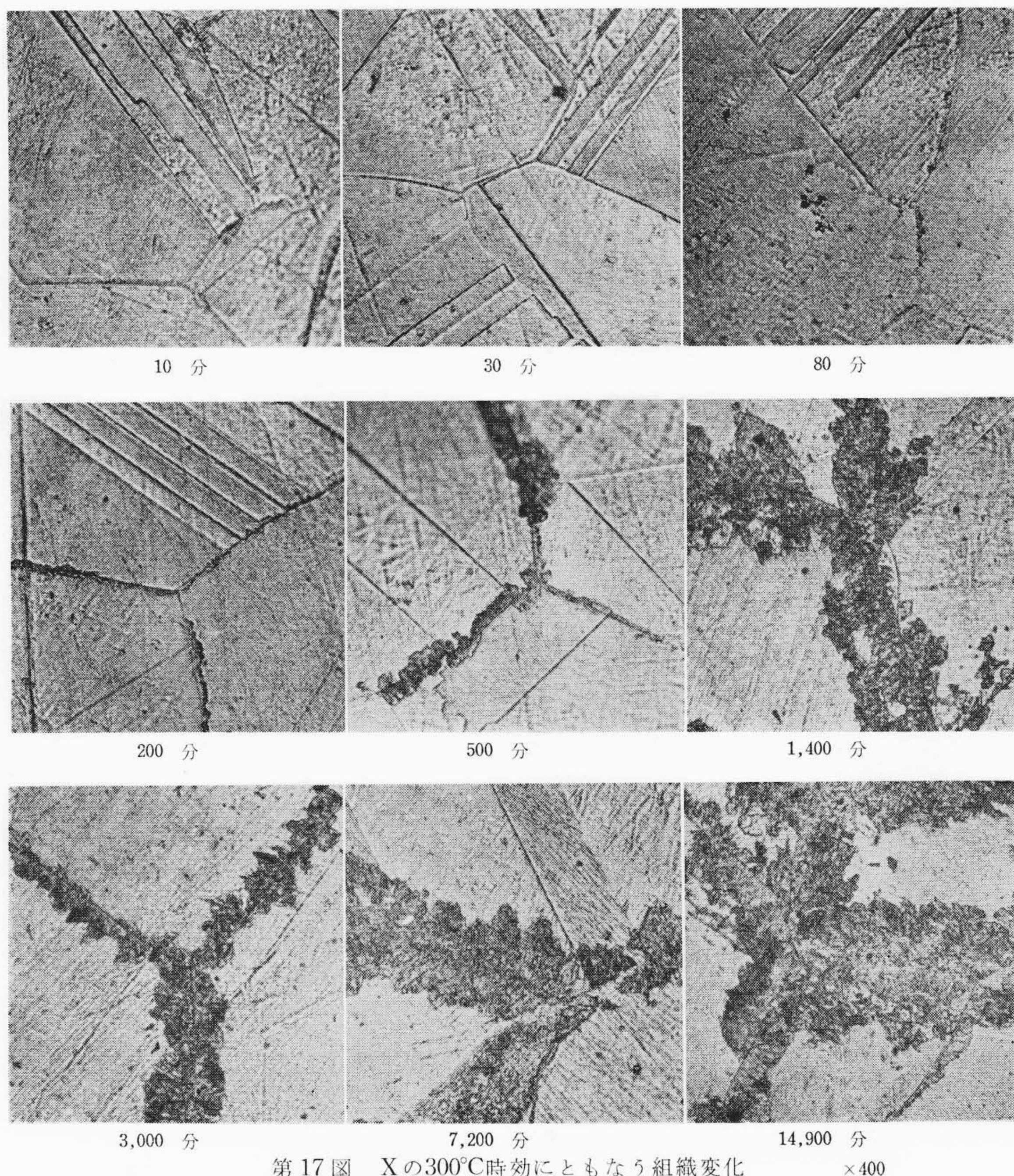
Cu-Cr-Be 合金は時効時間の長いところで抗張力が増加する傾向を示す。この傾向は 300°C の時効では小さいが、 350 および 400°C の時効ではかなり大きい。Be 含量の多い Cu-Cr-Be 合金ほどその傾向が大きく、Be 1%を含む B4 は 350°C で約 15,000 分の時効により焼入時の約 1.34 倍の抗張力 47kg/mm^2 を示すようになる。Cu-Cr-Be 合金は α 固溶体から析出する析出物の量が比較的少なく、かつ析出速度がおそいため上記のような現象となったものと考えられる。B4 が各温度の時効で示す最大抗張力の値は 350°C の場合が一番大きい。これは明らかに温度降下によって溶質の固溶度の変化があることを意味するわけである。

300°C の時効で抗張力があまり上昇しないのは、溶質原子の α 固溶体中における拡散速度がこの温度ではきわめておそいためであろう。しかし、いずれにしても温度差による固溶度の変化量はきわめて少ないものである。

次に X が最大抗張力を示すまでの時効時間の対数とそのときの絶対温度の逆数との関係をプロットすると第 12 図のようになる。この直線の傾きから Cu-Be 合金の析出の活性化エネルギーを求めると $30,500\text{ cal/mol}$ となる。Guy 氏によると⁽⁹⁾多結晶の Cu-1.92% Be 合金の grain boundary reaction から求めた値は $29,000\text{ cal/mol}$ であるから本実験で求めた値とかなり近い。

3.2.4 時効にともなう組織変化

Cu-Be 合金の組織変化と析出の機構については Desh⁽¹⁰⁾, Bumm⁽¹¹⁾, Swindells and Sykes⁽¹²⁾, Jone



第 17 図 X の 300°C 時効にともなう組織変化

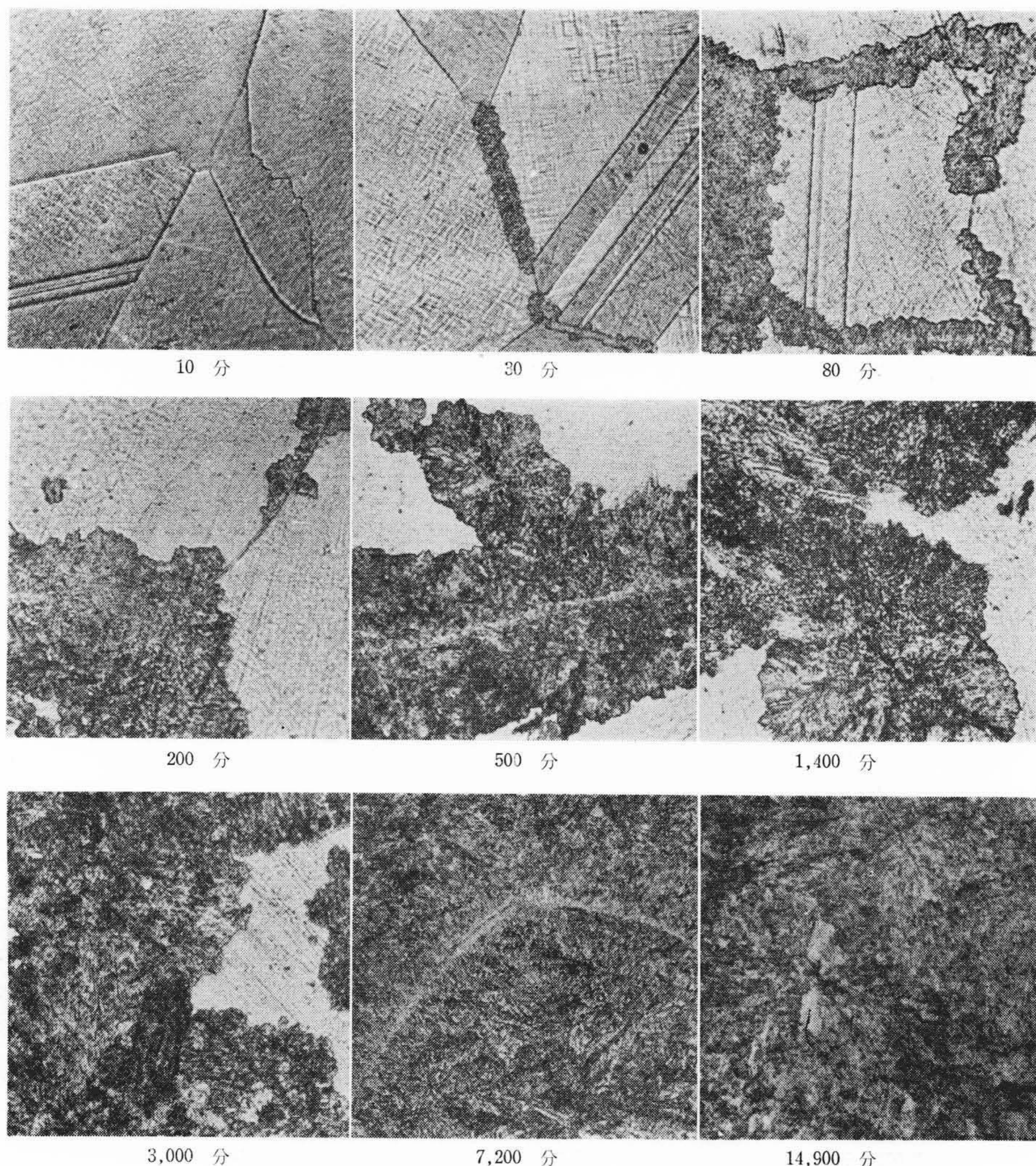
$\times 400$

and Leech⁽¹³⁾, Guinier and Jacquet⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾, Guy and Barrett⁽⁹⁾ 氏らによりくわしく研究されてきており, 300°C近辺の時効で著者がCu-Ti合金を割合に低温で時効したときに見出した⁽¹⁶⁾ grain boundary reactionと同様な現象を起しCuBe相を析出すること, matrixの(100)面にG-P zoneができることなどが明らかにされてきた。

Cu-Be合金の組織変化は第17および18図に示すように, 300°Cの時効でXは200分, Yは30分で結晶粒界に析出物が現われ, 以後時間の経過とともに析出物が成長する。Yは7,200分で析出物がmatrix全面をおおうようになる。この現象はさきに指摘したように grain boundary reaction と呼ばれる現象である。これはCu-Ti合金を550~600°Cで時効したときとまったく同様である。さらに時効温度を上昇し, 350, 400 および 450°C としたときにも同様の現象が現われ

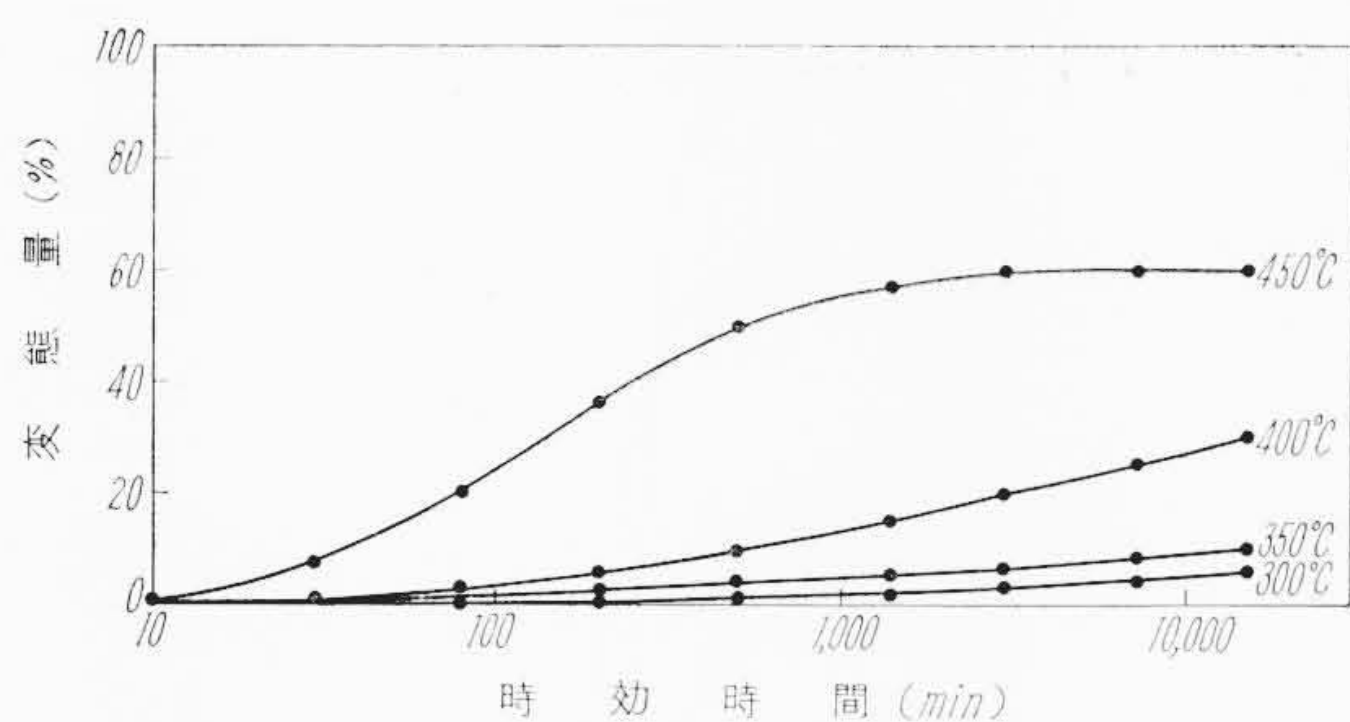
る。析出の進行の度合を時間に対してプロットしたのが第19および20図である。

Xの場合には時効温度の上昇にともない析出の速度を増し, 変態を起した面積も広くなり, 450°Cに長時間時効すると60%に達する。Yの場合には350°Cまでは時効温度の上昇とともに析出速度を増し長時間の時効で変態量も100%に達するが, 400°Cの時効では変態量97.5%に低下し, 450°Cの時効では60%に達して停止する。これは400°C以上の時効では固溶度の減少とともに析出する析出物の量が減少するためと考えられる。てこの関係から考えて当然Xのほうが変態量が少ないはずであるが, その差が少ないために450°Cの時効では両者とも60%となったのであろう。また400°C以下の温度で同一時間時効したときに, Xのほうが変態量が少ないのは析出速度がおそいためと考えられる。なお, さらに時効温度を上昇させてもCu-Ti合金のよう

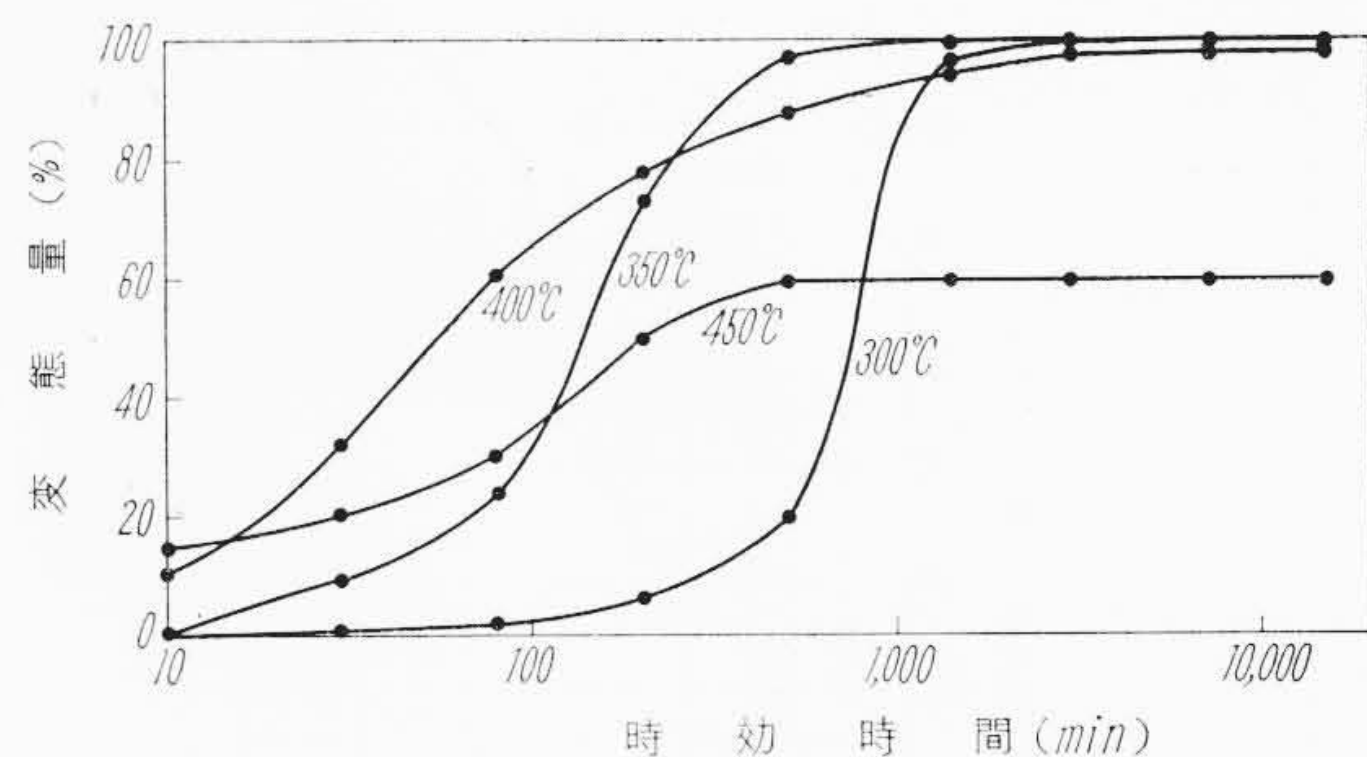


第18図 Yの300°C時効にともなう組織変化

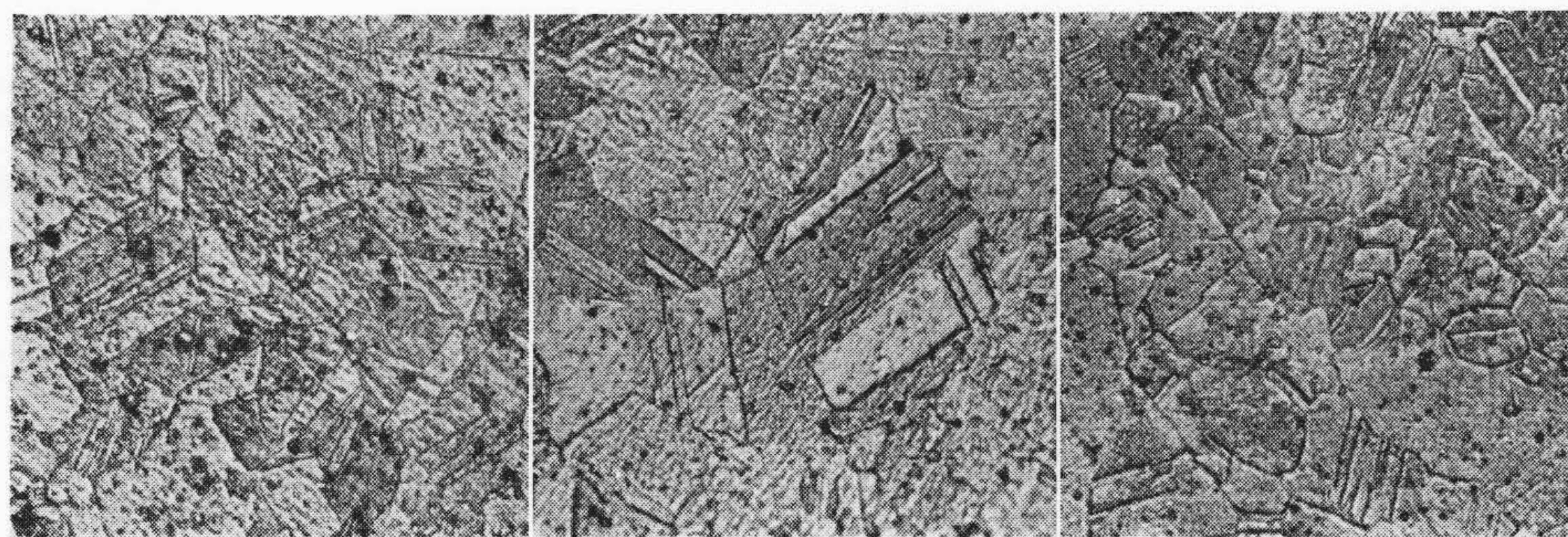
×400



第19図 合金Xの grain boundary reaction の進行度



第20図 合金Yの grain boundary reaction の進行度

第21図 B4の350°C時効にともなう組織変化
10分 500分 14,900分 ×400

に Widmanstätten 状の析出物が現われることはない。

抗張力と組織との関係は X でも Y でもある程度 grain boundary reaction が進行したところで抗張力が最大となっている。これは非常に興味をひく問題であるが、これについては稿を改めて検討したい。

一方 Cu-Cr-Be 合金では第8～11図および第13～16図のように時効によって抗張力や電導率の変化が小さいことから析出する析出物の量が小さいことが予想され、組織上の変化も第21図のようにほとんどない。

Cu-Cr-Be 三元合金の状態図は発表されていないので、はっきりしたことはいえないが、Cu 隅の合金の析出物は Be_2Cr , CuBe , Cr の3種と考えられる。Cu, Cr, Be のおのおのの原子量は 63.57, 52.01, 9.02 であるから Be_2Cr 相が析出する場合には Be と Cr の重量比が 18.04: 52.01 となる。この実験に用いた合金の組成は第3表のとおりであるから、予想される析出物はすべて Be_2Cr と CuBe の二種類である。

3.3 時効と加工による性能変化

B4 の時効と加工による抗張力、伸び、電気比抵抗の変化を第22図に示す。

800°C から焼入れた状態では抗張力 33 kg/mm²、伸び 26%、電気比抵抗 7.5 $\mu\Omega\text{-cm}$ であるが、これを 0.6 mm ϕ まで冷間加工すると抗張力 76 kg/mm²、伸び 2%、電気

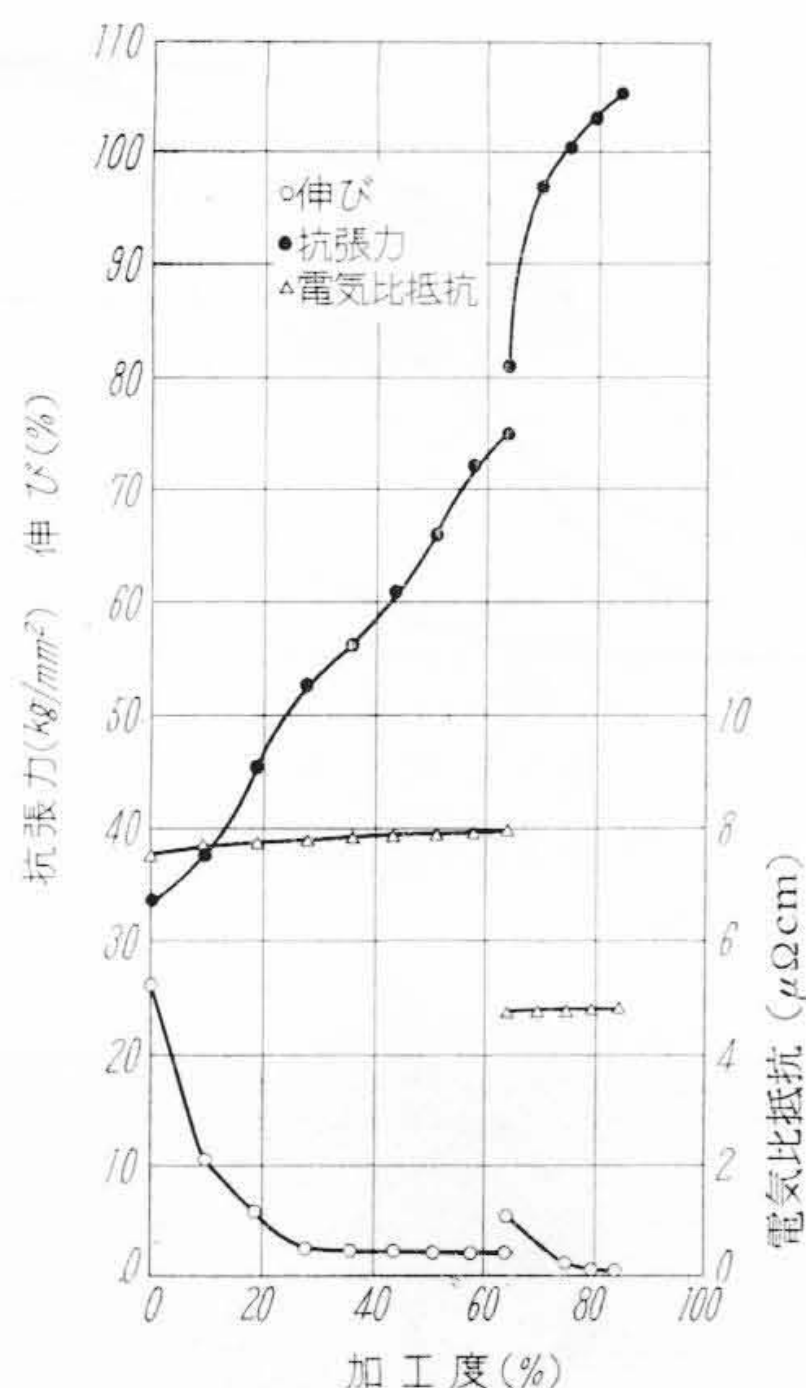
比抵抗 8.0 $\mu\Omega\text{-cm}$ となる。ここで 350°C で 480 分時効すると抗張力 81 kg/mm²、伸び 5%、電気比抵抗 4.8 $\mu\Omega\text{-cm}$ に性能が向上する。さらに 0.4 mm ϕ まで冷間加工すると抗張力 105 kg/mm²、伸び 1%、電気比抵抗 4.8 $\mu\Omega\text{-cm}$ となる。

焼入状態のものは抗張力、電導率が小さいが伸びは大きい。これを加工すると電導率はそれほど変化しないが、抗張力を増し、伸びを減少する。すなわち強度を増大させるための一手段であることがわかる。この加工材を時効すると抗張力、電導率、伸びのいずれもが増す。すなわち、いずれも性能が向上するわけである。時効処理したものをさらに加工すると焼入したものを加工したときと同様に電導率はそれほど変化しないが抗張力を増し、伸びを減少するのでまた強度が増大する。

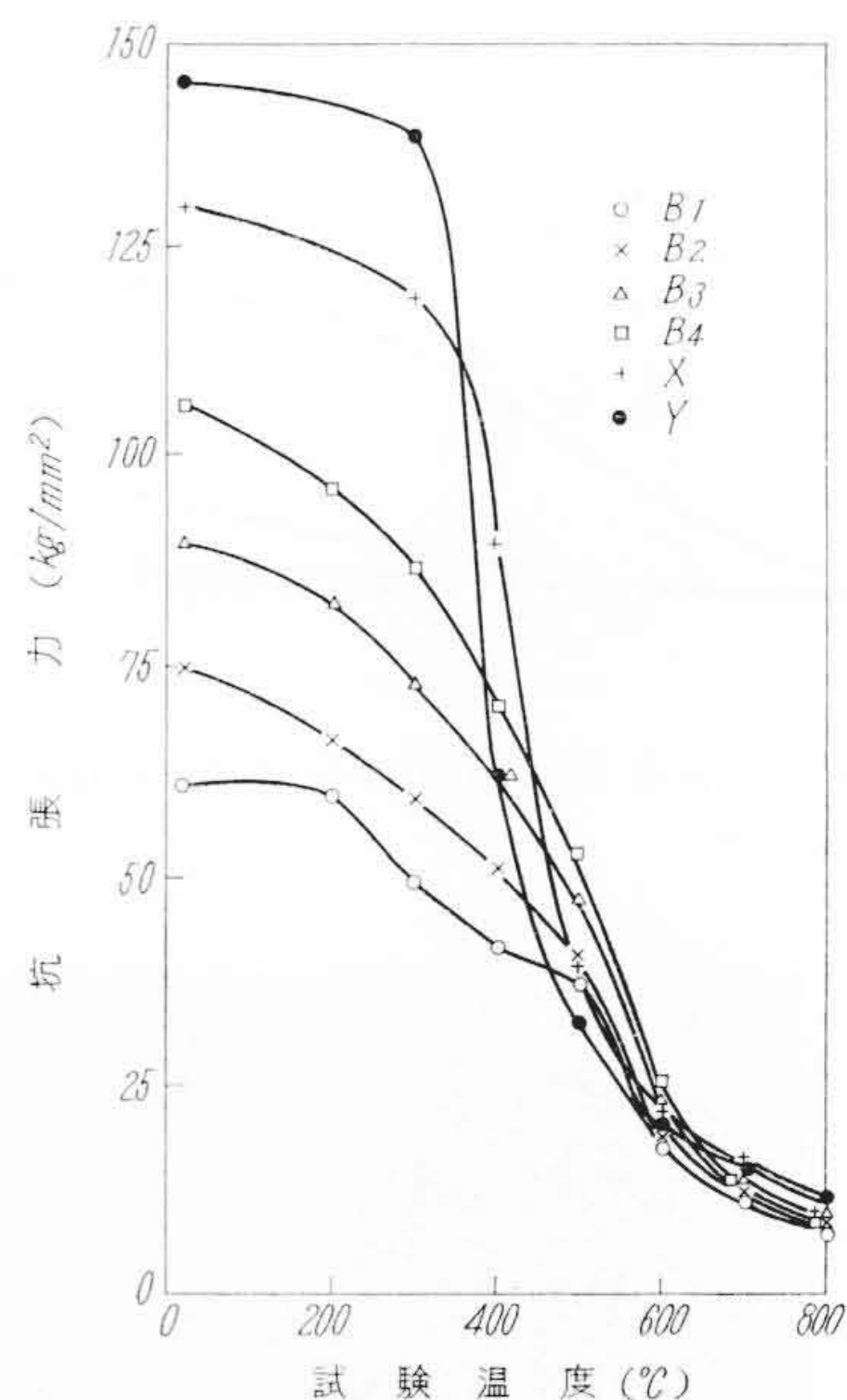
3.4 高温抗張力

水焼入後94%冷間加工した 0.5 mm ϕ の線の高温における抗張力を測定した結果を第23図に示す。

X は Y に比べて常温から 300°C までの温度における抗張力がかなり小さいが、軟化温度はかえって 20～30°C 高い。Cu-Cr-Be 合金はいかなる温度においても Be の含量が増すほど抗張力が大である。そしてこれらの合金は Cu-Be 合金に比べて 400°C 以上での抗張力が大きい。これは Cr 添加の効果が顕著に現われたことを示すものであるから、高温で使用する材料には Cu-Be 二元合金よ



第22図 B4の時効と加工による抗張力、伸び、電気比抵抗の変化



第23図 Cu-Be合金ならびに Cu-Cr-Be合金の高温抗張力

りも、Cu-Cr-Be 三元合金を用いたほうが価格が安いばかりでなく得策である。

4. 結 言

真空熔解によって作った Cu-Be 合金と Cu-Cr-Be 合金の焼鈍軟化、時効硬化、高温強度などを調べた結果を要約すると次のとおりである。

- (1) Cu-Cr-Be 合金の常温における抗張力は Cu-Cr 合金よりは大きい、Cu-Be 合金よりは小さい。高温においては Cu-Cr 合金や Cu-Be 合金よりも大きく、軟化温度も高い。
- (2) Cu-Cr-Be 合金の析出速度はきわめて遅い。析出は2段に起り、第1段は CuBe 相の析出、第2段は Be₂Cr 相の析出に相当するものと思われる。硬化の度合は Cu-Cr 合金や Cu-Be 合金に比べて小さい。
- (3) Cu-Cr-Be 合金の時効にともなう組織変化はほとんどない。
- (4) Cu-Be 合金を時効すると grain boundary reaction を起し、次第に粒内に向い析出物が伸びる。1.55% Be では時効温度の上昇とともに析出物のしめる面積が増大するが、2.07% Be では逆に減少する。これはこの関係と析出速度とから説明できる。
- (5) Cu-1.55% Be 合金の析出の活性化エネルギーは 30,500 cal/mol である。
- (6) Cu-0.49% Cr-1.02% Be 合金を適当に熱処理加

工すると抗張力 105 kg/mm²、電気比抵抗 4.8 μΩ-cm のものが得られる。

終りに臨み、本研究につきご指導をいただいた日立製作所中央研究所菊田名誉所長、星合所長、浜田副所長、南波部長に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- (1) G. Masing and O. Dahl: WissVeröff., Siemens Konzern No. 1, 8 94, (1929)
- (2) R. H. Harrington: Tr. AIME, 124, 172, (1936)
- (3) 土井: 日本金属学会誌, 21, 337, (1957)
- (4) 土井: 同 上 21, 720, (1957)
- (5) 土井: 同 上 22, 313, (1958)
- (6) 土井: 同 上 22, 356, (1958)
- (7) 土井: 日立評論, 別冊 No. 24, 101, (1958)
- (8) 土井: 同 上, 同 上 No. 11, 97, (1955)
- (9) A. G. Guy, C. S. Barrett and R. F. Mehl: Tr AIME, 175 126, (1948)
- (10) C. H. Desch: The Chemistry of Solids (1932)
- (11) H. Bumm: Z. Metallk., 29, 30, (1937)
- (12) N. Swindells and C. Sykes: Proc. Roy. Soc. A 168 237, (1939)
- (13) F. W. Jones and P. Leech: J. I. M. A., 67, 9, (1941)
- (14) A. Guinier and P. Jacquet: Compt. Rend., 217, 22, (1943)
- (15) A. Guinier and P. Jacquet: Rev. de Metall, 41, 1, (1944)
- (16) 土井: Acta Metallurgica, 7, 291, (1959)