ベリリウム銅合金の溶体化処理について

Solution Treatment of Beryllium Copper Alloy

竹 内 久 祐* 戸 田 忠 俊*
Hisasuke Takeuchi Tadatoshi Toda

内 容 梗 概

Be 2.5-Co 0.3-Cu 合金についてジョミニー試験および C 曲線を求める実験を行った。ジョミニー試験によると,溶体化処理温度からの冷却速度が 55° C/s以上(水冷端から 10mm以内)の部分は過飽和固溶体を常温までもちこすことができ,時効処理後に最高硬さを示す。Be-Cu 合金は β 相共析温度の上下に C 曲線の Nose があり,上部 C 曲線の Nose は析出硬化にほとんど影響を与えない。下部 C 曲線の Nose は $500\sim550^{\circ}$ C にあり,これを切らない 60° C/s 以上の冷却速度のとき最大の析出硬化を示す。

1. 緒 言

Be を 2.5%前後含むベリリウム銅合金は、非鉄金属中卓越する機械的強度をもち、導電性バネ、機械部品などに、従来から使用されている燐青銅、黄銅および洋銀系材料をりょうがする高性能材料として使用されるようになってきた。太物のベリリウム合銅金は、溶体化処理温度からの冷却速度が機械的性質に大きな影響を及ぼすことを Mehl 氏(1) が定性的に指摘しており、規格にも棒径の増加による張り強さおよび硬さの若干の低下を認めた二、三の区分が示されている。ところでこの種の非鉄材料については、溶体化処理温度からの急冷により過飽和固溶体を完全に常温までもちこすことができるか否かという問題、換言すれば臨界冷却速度あるいは MassEffectの大小を調べた研究はほとんど発表されていない。以上の観点から筆者らはベリリウム銅についてジョミニー試験を行い、さらに恒温処理法によって C 曲線を求めた。

ベリリウム銅合金の溶体化処理においては、冷却速度がおそい場合には α 相に過飽和に固溶していた β 相の析出が起り、次に β 相が α 相と γ 相に分解し、最後に γ 相が α 相から析出する、といった相変化が起る。 β 相の分解については状態図からいえば共析変態であるが、生成する γ 相は β 相と同じ体心立方格子で格子定数が多少変化するのみであるから、本稿では共析変態の用語を用いず、単に分解とした。

一般に過飽和固溶体からの析出を伴う相変化については,固溶曲線のある温度以下で相変化速度が最大を示すことが, Becker ⁽²⁾, Borelius⁽³⁾, Zener 氏⁽⁴⁾ らによって熱力学的に予想され,この問題については, Hardy⁽⁵⁾, Geisler⁽⁶⁾ ならびに Mehl 氏⁽¹⁾ らの総合報告がある。

2. 試 料

素材は真空溶解した自家製のインゴットで、その分析成分を 第1表に示す。ジョミニー試験にはインゴットを $700\sim500^{\circ}$ C の温度範囲で型鍛造し、 35ϕ の棒材から第1図に示す試験片を削り出して使用した。次に恒温処理実験用にインゴットを熱間型鍛造後、 700° C ×1時間保持水冷の処理を行いながら冷間伸線を繰り返し 1.0ϕ の線材を作成した。試験片は $1.0\phi \times 250$ mm とし、同一処理条件ごとに 2本ずつ使用した。

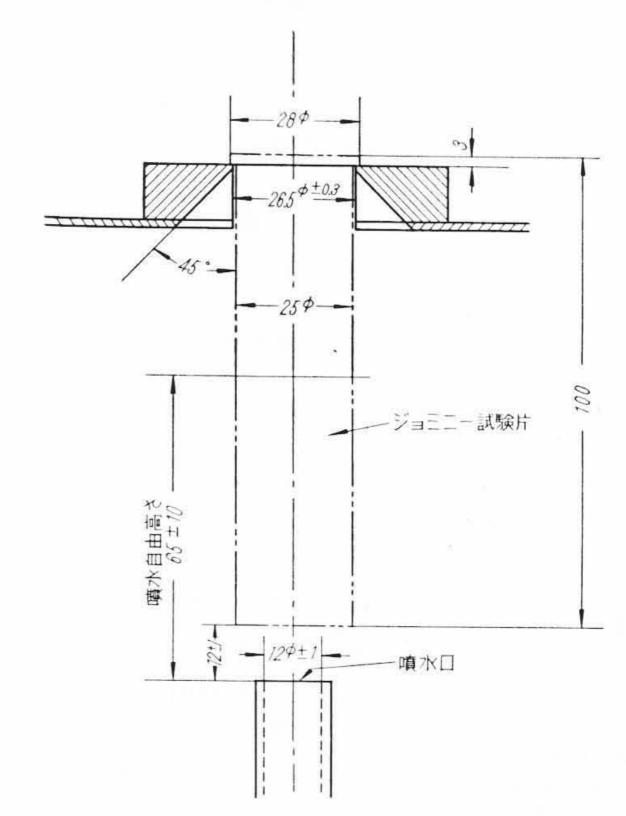
3. ジョミニー試験および結果

非鉄材料のジョミニー試験法は JIS の規格にはないが、鋼について定められた JIS G 0561 の焼入れ試験法に準じて行った。所定の温度に加熱保持した試験片を 3 秒以内に自由高さ 65mm, 18°Cの噴

* 日立製作所日立研究所

第1表 試料の分析成分

		分 析(%)					
	Be	Со	Fe	Cu			
試 料	2.46	0.23	0.03	97.26			



第1図 ジョミニー試験法

水で一端水冷を行うことによって、冷却速度が水冷端から連続的に変化する溶体化試料を得た。この試料の表面を軸に平行に $0.4 \,\mathrm{mm}$ 、削り、水冷端から $2.5 \,\mathrm{mm}$ 間隔にビッカース硬さ (Hv) を測定した。さらに一端水冷した試験片を時効処理し、時効後のかたさを測定した。なお溶体化処理条件はアルゴンふん囲気中 850, 800 および 750 $^{\circ}$ $^{\circ}$

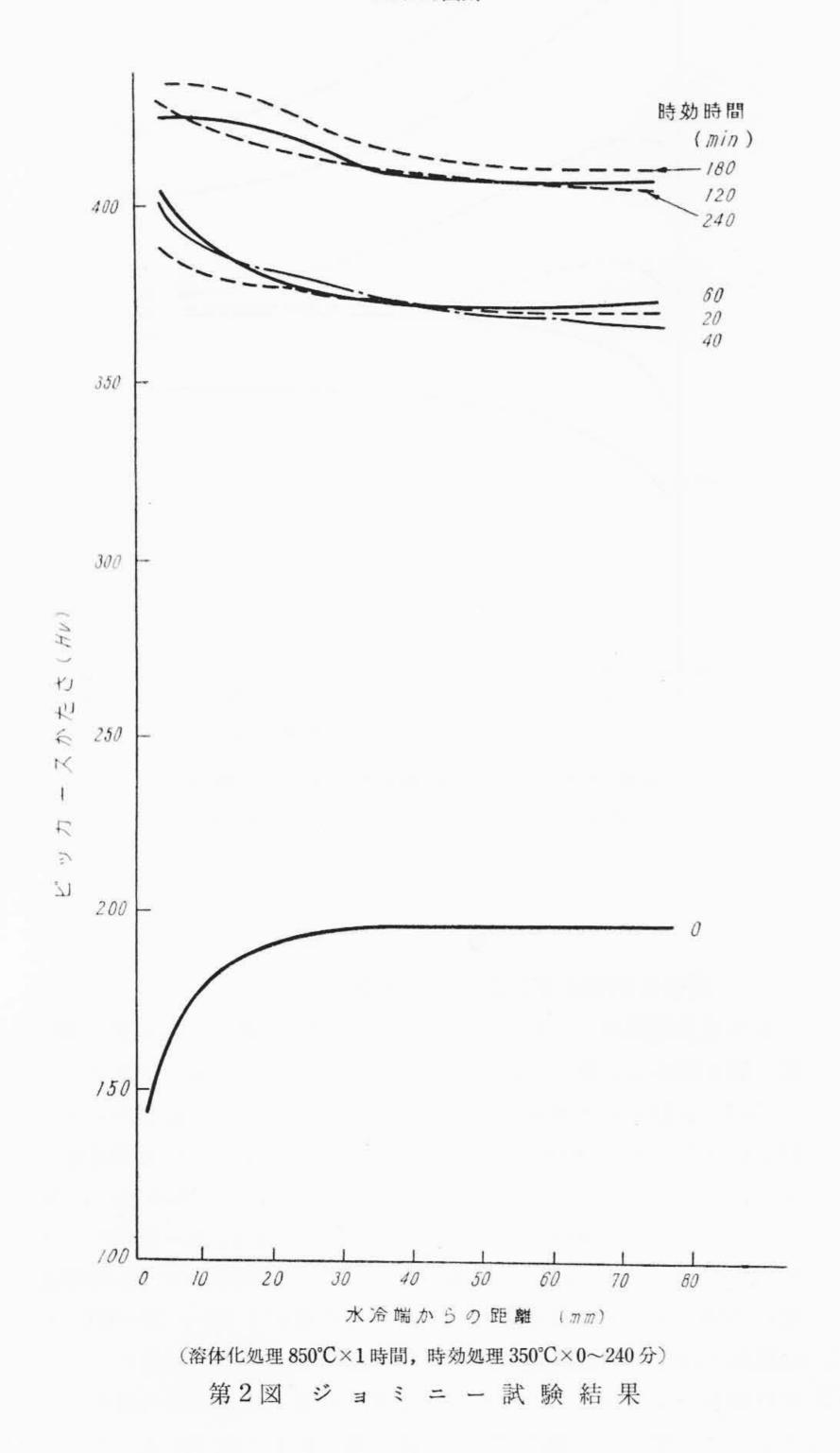
ジョミニー試験を行った結果を**第2~9**図に示す。ビッカースかたさは荷重 $10 \, \mathrm{kg}$ で測定し、測定値は ± 5 の範囲で変動するため測定かたさの平均をなめらかな曲線で表わした。

試験片の水冷端から 2.5, 5, 10, 15, 20, 30, 50 および 70mmの距離に $3\phi \times 5$ mmの穴をあけて熱電対の先端をそう入し, 800° C に加熱後一端水冷を行った場合の各部分の冷却速度をペン書きオシログラフで求めた。第 10 図 に冷却速度曲線を示す。第 2 ~ 10図のジョミニー試験結果から,溶体化処理および時効処理条件のかたさに及

第2表 ジョミニー試験条件

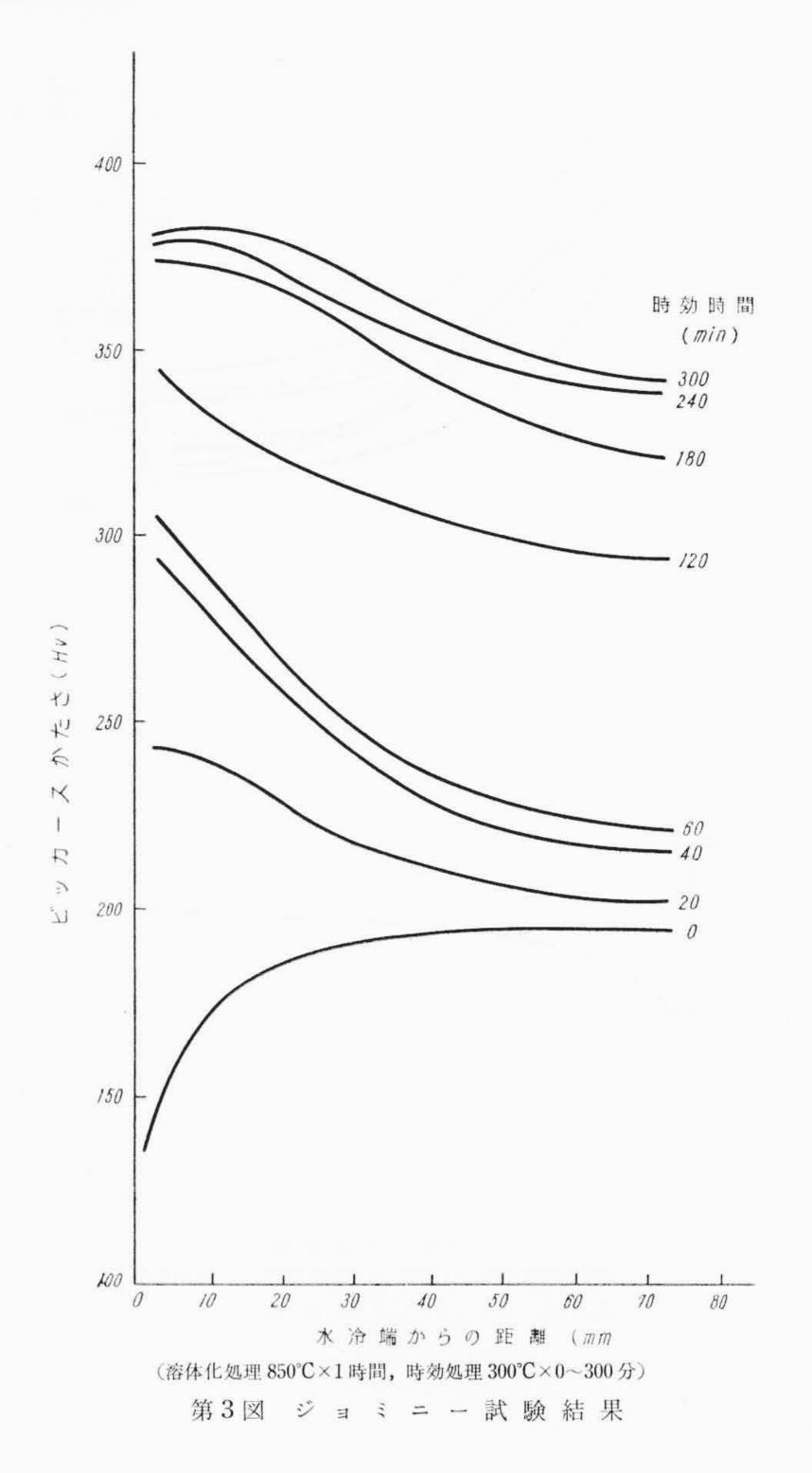
溶体化処理条件	時効処理条件*			硬さ		組織			
850°C×1時間後一站	端水冷→かたさ 検	かたさ測定→350°C×20~240分→かたさ測定 6 鏡 検 鏡				第2図			
850℃×1時間後一站	検	鏡			検	鏡		3 図	
800°C×1時間後一站	帯水冷→かたさ 検	×測定→3 鏡	50°C×20∼	-1,0005	子→かた 検	さ測定 鏡	第	4 図	第15区
800°C×1時間後一站	端水冷→かたさ 検	*測定→3 鏡	00°C×20∼	~300分-	→かたさ 検	測定鏡	第	5 図	第12区 第14区
800°C×1時間後一站	端水冷→かたさ 検	*測定→2 鏡	50°C × 20 ∼	~300分-	→かたさ 検	測定鏡	第	6 図	
750°C×1時間後一並	端水冷→かたさ 検	×測定→3 鏡	50°C×20∽	~180分-	→かたさ 検	測定鏡	第	7 図	
750°C×1時間後一並	端水冷→かたさ 検	×測定→3 鏡	00°C×20∼	~300分-	→かたさ 検	測定鏡	第	8 図	第13図
750℃×1時間後一站	端水冷→かたさ 検	×測定→2 鏡	50°C×20~	~300分-	→かたさ 検	測定鏡	第	9 図	

* Ar ふん囲気



ぼす影響をまとめると、第11図のようになる。

溶体化処理における冷却速度の相違によって、冷却中に起る組織変化を究明するため、800℃および750℃に1時間保持後一端水冷した試験片について、水冷端からの距離に対応する組織を調べた。第12 図および第13 図がそれである。次に溶体化処理(800℃×1時間、一端水冷)および時効処理(300℃×300分)によって、最も硬化した試験片の組織を第14 図に示す。また溶体化処理(800℃×1時間、一端水冷)後、350℃×1,000分の過時効処理によって、析出硬化の



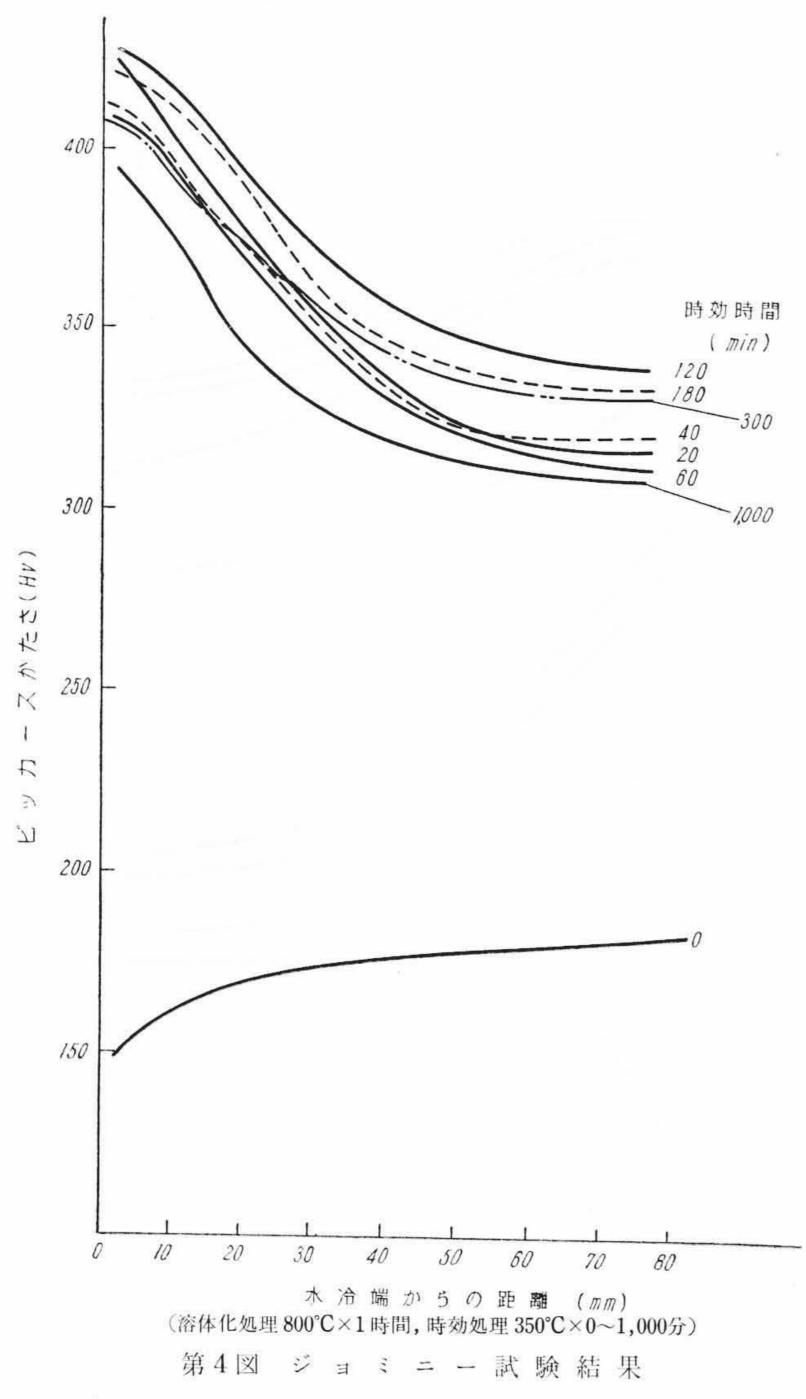
最高点をこえ軟化した試験片の組織を**第15**図に示す。なお検鏡は 試験片をバフ研摩後,塩化第2鉄一塩酸溶液で腐食して行った。

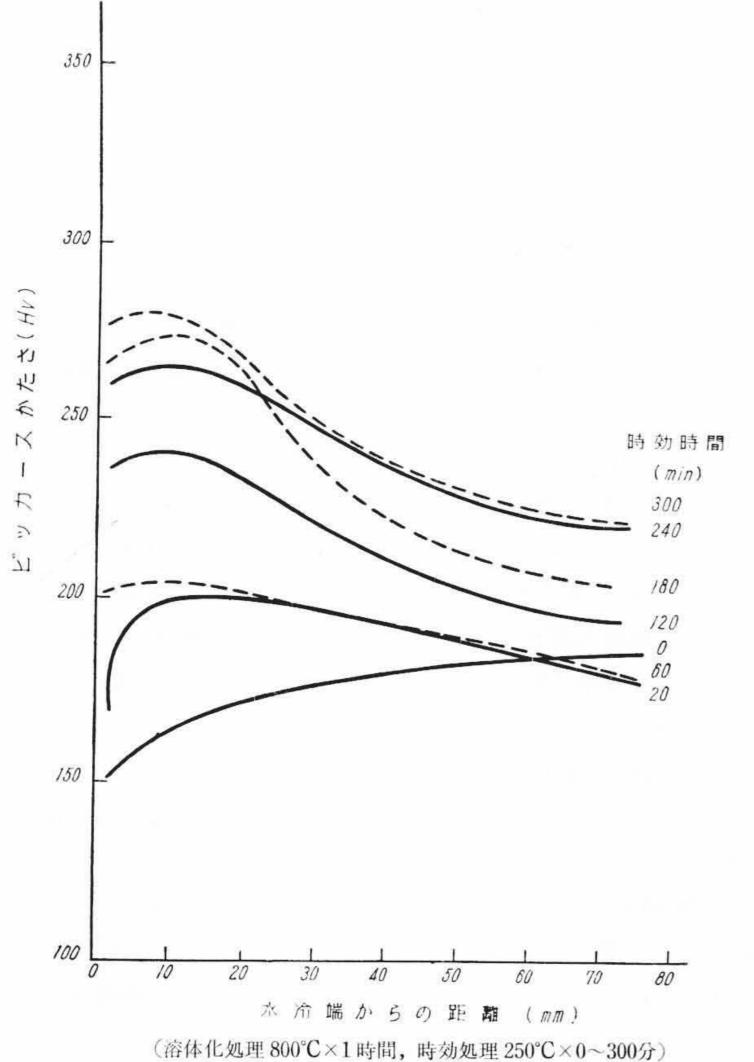
4. 恒温処理実験および結果

恒温処理実験方法を 第 16 図 に示す。すなわち,試料を 800°C,アルゴンふん囲気に 1 時間保持したのち,温度 Ti (750°Cから 350°C の範囲で 50°C間隔)に保持した塩浴中に急冷し,それぞれ時間 Pi (5, 10, 30, 60, 90, 300, 600 および 900 秒)保持したのち,氷水中に急冷した。かくして恒温処理した試料のかたさ(微小硬度計,荷重 1,000 g)および導電率(室温, $1\phi \times G$. L. 200mm)を測定し,恒温処理による性質の変化を求めた。さらに試料を 300°C× 2 時間,アルゴンふん囲気中で時効処理したのち,かたさ,引張り強さ (1ϕ) G. L. 200mm)および導電率を求めた。

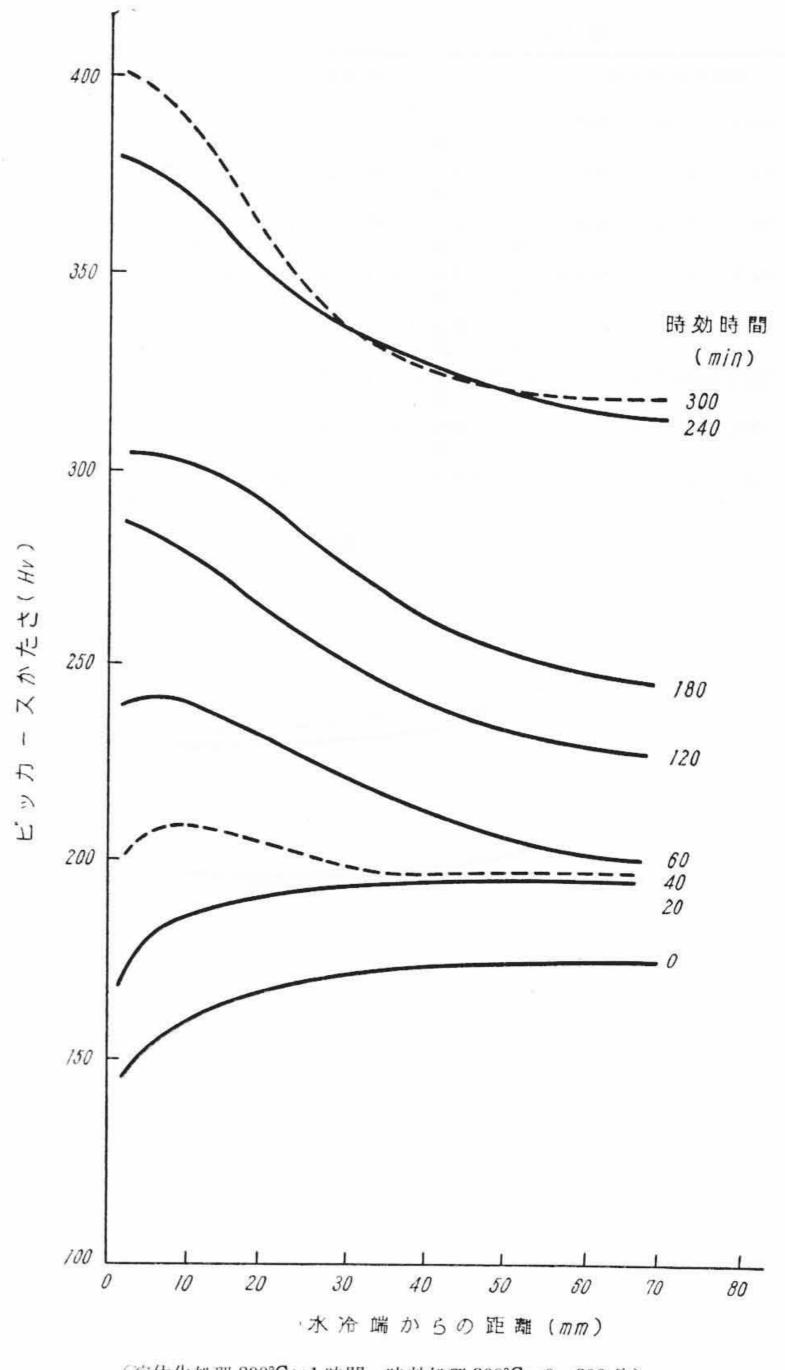
恒温処理の温度(縦軸)および時間(横軸)を示す。図上にかたさの測定結果をプロットし、かたさの等しい点を結ぶとC曲線が得られる。同様のことが引張り強さおよび導電率にも成りたつ。第17図および第18図はそたぞれ恒温処理後の等硬度曲線および等導電率曲線を示し、第19、20図および第21図はそれぞれ恒温処理後さらに時効処理した場合の、等硬度、等抗張力および等導電率曲線を示す。

文献(7)による Be-Cu 系状態図を 第 22 図 に示す。





第6図 ジョミニー試験結果

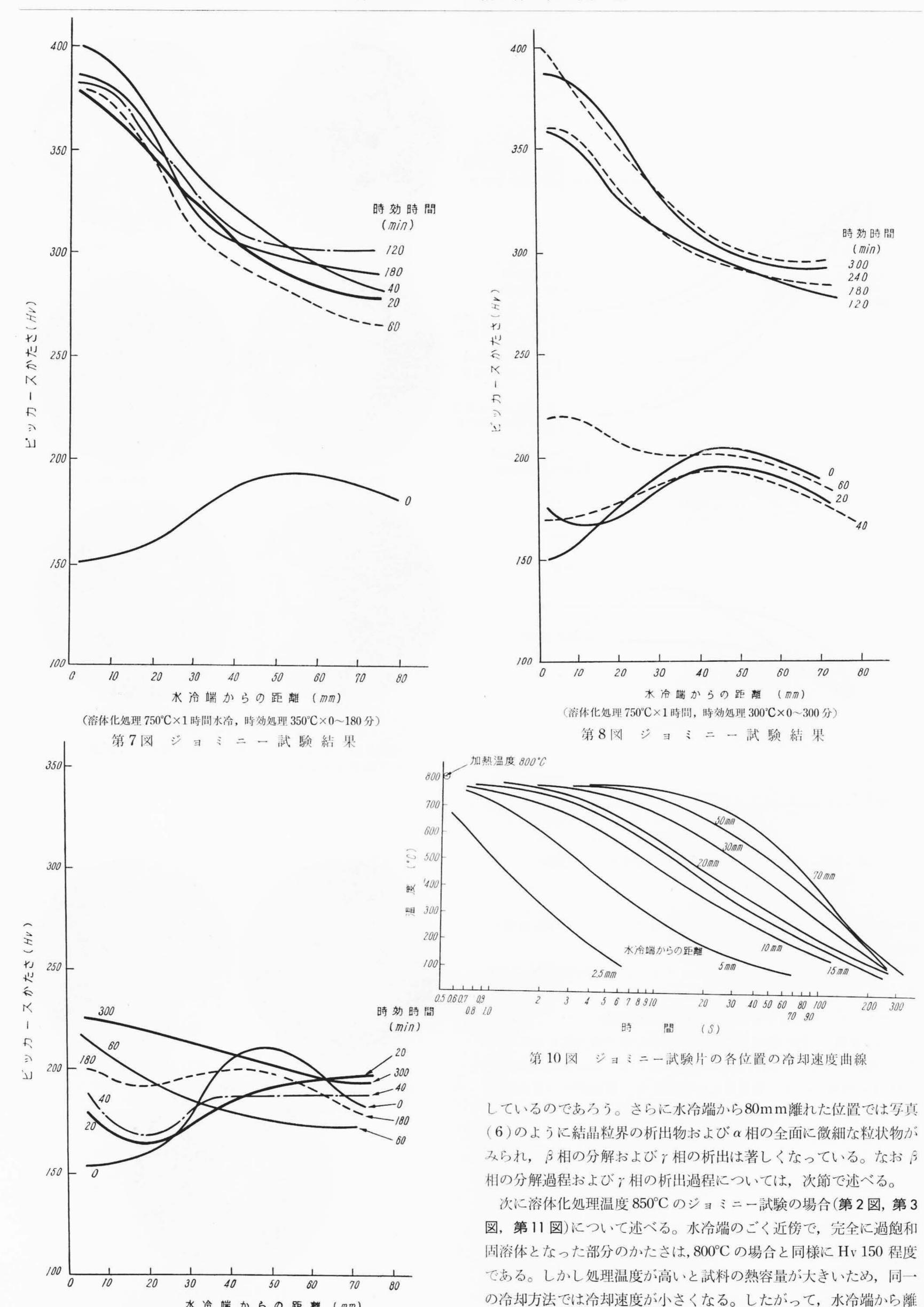


(溶体化処理 800°C×1時間, 時効処理 300°C×0~300分) 第 5 図 ジョミニー試験結果

5. 考 察

5.1 溶体化処理温度および冷却速度

溶体化処理温度が800℃のジョミニー試験の場合(第4図,第5 図,第6図および第11図)について考察する。水冷端の近傍すなわ ち 55°C/s 以上の冷却速度の部分はほぼ完全に溶体化処理ができ, 最も軟化し、Hv 150 程度である。水冷端から遠ざかり冷却速度が 55°C/sより小さくなるにつれてかたさが高くなり、水冷端から30 mmすなわち冷却速度約6°C/sのところからは、ほぼ一定のかたさ Hv 180 を示している。この現象は次のように説明されよう。冷却速 度が 55° C/s以上では完全に β 相が α 相に固溶するが、 $55\sim6^{\circ}$ C/s の範囲ではすでに冷却途中にβ相の分解とγ相の析出が起り,かた さの増加がみられる。この溶体化処理における冷却速度の変化に伴 うかたさの変化は、第12図の組織写真からもうなずける。すなわ ち写真(1)のように水冷端から5mmのところでは過飽和固溶体の α 相と β 相とが共存し、 β 相は鋭い針状に見え結晶粒界も細かい。 なおこの試料は 800° C における Be の α 相への固溶限以上に Be を 含むため、完全に溶体化処理が行われてもα相とβ相が共存してい る。さらに水冷端から30mm離れ冷却速度が小さくなるにつれて, β 相は形が崩れ針状組織が丸くなるが, α 相に変化はみられない。 すなわち、冷却速度が 18° C/s 程度となると、 β 相が徐々に分解す ることが顕微鏡で認められる。なおα相に固溶したβ相の組織変化 は認められないが分解の過程にあり、これがかたさの増加をもたら



れるにつれて、冷却中に過飽和固溶体からのβ相およびγ相の析出

が起りやすく,試験片は800℃処理の場合に比し全般的にHv20程

水冷端からの距離 (៣៣)

(溶体化処理 750°C×1 時間, 時効処理 250°C×0~300 分)

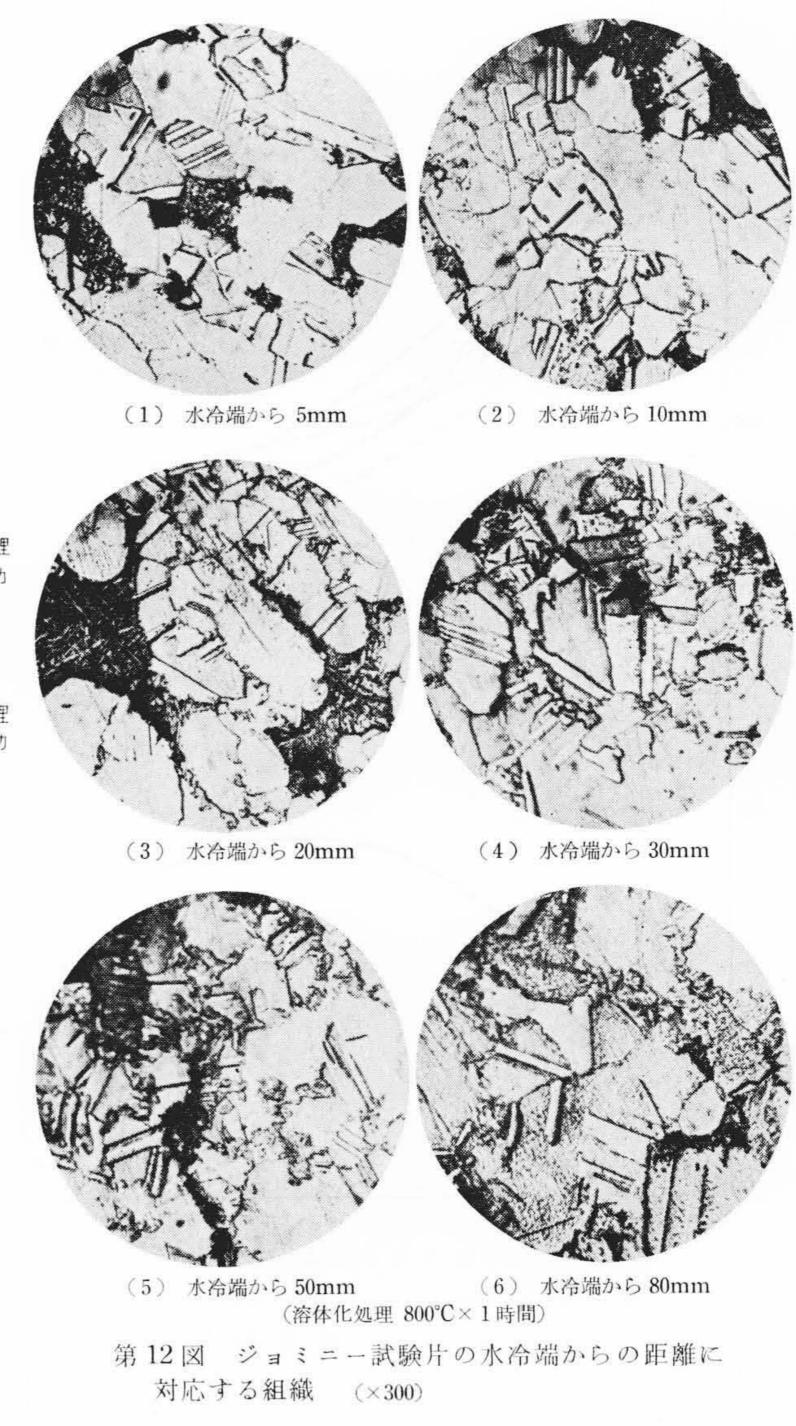
第9図 ジョミニー試験結果

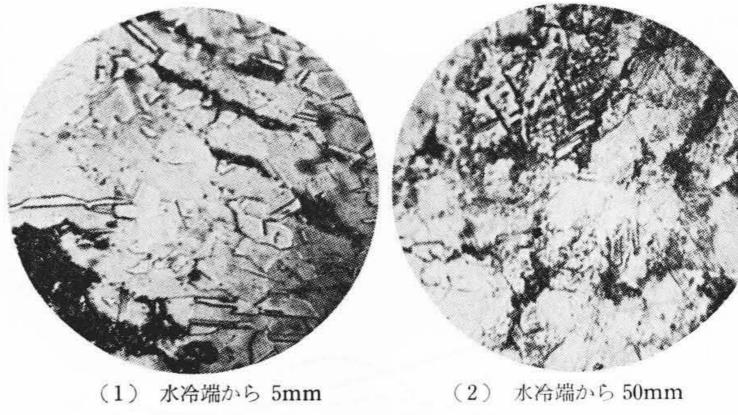
第11図 溶体化処理および時効処理条件のかたさに 及ぼす影響

度かたい。このかたさならびに組織の変化は、前述の 800°C 処理の 場合とほぼ同様である。

最後に溶体化処理温度 750°Cのジョミニー試験の結果 (第 8, 9, 11 図)は、800°Cまたは 850°Cの場合とは異なったかたさ変化がみられる。すなわち、水冷端からの距離 45~50mm付近において、冷却中の β 相の分解、 γ 相の析出が最も進み、かたさの最高値を示している。一般にベリリウム銅合金の熱処理において、溶体化処理温度が 750°C付近の場合には、粒界反応が生じたり、析出硬化の傾向が弱くなるなど種々の異常現象 (8) を示すといわれ、これがジョミニー試験片に現われたとも考えられる。第 13 図 の組織写真において、水冷端から 50 mmの部分は 80 mmの部分とほぼ同様に、粒界の析出物、 β 相の分解および α 相全面がしわ状になり、かたさ変化の異常に相当する現象がみられる。

Be-Cu の状態図⁽⁷⁾(第 22 図)によると,Cu に対する Be の固溶度は800°Cで約で 0.2%あるが,300°Cになると 0.2%に減少する。この固溶度が急変する温度範囲において冷却速度が55°C/s以上でないと,最大限に Be が α 相の過飽和固溶体とならないことが,ジョミニー試験結果から判明した。この過飽和固溶体からの析出物の生成と温度および時間との関係は,恒温処理実験結果について詳述する。



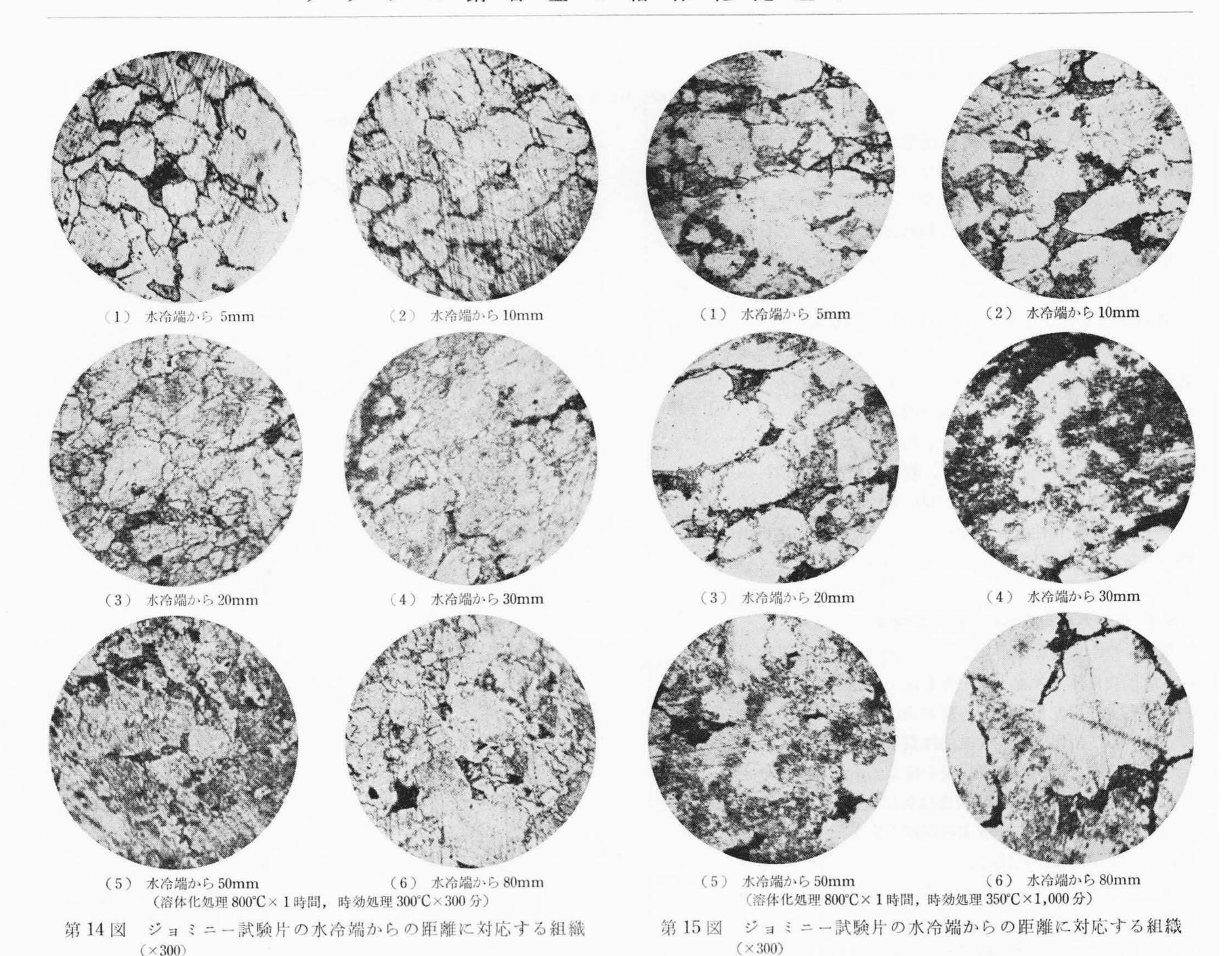


(1) 水布堀から 511111



(3) 水冷端から 80mm (溶体化処理 750°C×1時間)

第13図 ジョミニー試験片の水冷端からの距離に 対応する組織 (×300)



5.2 析出硬化性

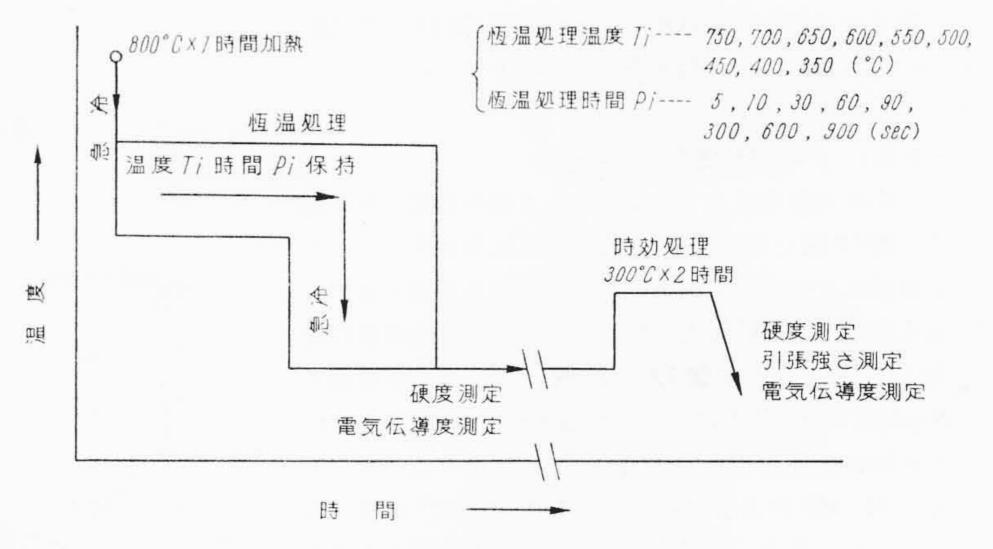
一端水冷したジョミニー試験片を時効処理したときに、最も硬化するのは、第11 図よりわかるように溶体化処理温度 850° C、時効処理 350° C×180 分の場合である。この処理条件においては水冷端の近傍で冷却速度が 55° C/s以上の部分は、Hv430、冷却速度が 4° C/s程度の部分は Hv410 くらいとなっている。

時効処理温度が 350° C 一定の場合には 第 11 図 にみられるように,最高かたさに到達する時間は溶体化処理温度が 850, 800 および 750° Cと低くなるにつれて 180, 120 および 40分と短くなっている。この現象は溶体化処理温度が低いと, α 相への β 相の固溶度が少ないため,短時間で析出が完了するからであろう。

他方冷却速度の影響をみると、冷却が遅い部分は β 相の分解ならびに γ 相の析出が起るため、析出硬化性も著しく劣っている。すなわち、Be を 2%程度含有する Be-Cu 合金において、標準の溶体化処理温度とされている 800°Cの場合は、55°C/s以上で冷却しないと時効処理後に Hv 400 程度のかたさにならないことが判明した。

時効処理温度が300℃の場合には、溶体化処理温度の高いほうが 析出硬化が著るしく、冷却速度との関係は350℃の場合に準じて考 えられる。

溶体化処理温度が800℃以上,時効処理温度が300℃以上の場合



第16図 恒温処理実験説明図

には、時効時間の経過とともに硬化し、最高かたさに到達後徐々に軟化している。しかし第8図および第9図の溶体化処理温度750°Cで時効処理温度が300°Cおよび250°Cの場合は、時効時間60分までと120分以上とで析出硬化が2段に起り、第9図の場合は300分時効しても第1段の硬化しか示さない。しかも水冷端から約50mmはなれ、溶体化処理温度からの冷却途中に最も硬化した部分は、時効後にはやや軟化さえ示している。この2段に硬化する現象については次の諸説がある。第1段は中間層 β の析出およびこれに伴う結晶の微細化、第2段の硬化は γ 相の析出に起因する(9)。また第1段は析

H

出核の生成発達および中間相の析出過程により、第2段は中間相から安定相 γ への析出過程を示す $^{(10)}$ 。 また第1段に γ の析出に伴う粒界ひずみ、第2段は γ 相の粒内析出による $^{(11)}$ 。 筆者らは析出硬化が2段となった相変化過程をX線回折で同定していないため推測の範囲をでないが、組織変化を観察した結果、次のように考えている。すなわち、溶体化および時効処理温度が低いと β 相の分解がほとんどであって、著しい硬化を示す γ 相の析出は起らない。

第14図の析出硬化途中のものおよび第15図の過時効によって軟化したものの組織について考察する。溶体化処理における冷却速度が 55° C/s以上,すなわち水冷端から10mm以内の部分は, α 相の固溶限以上に存在した β 相が時効処理によって α 相+ γ 相に分解し,粒界には粒状の析出物が凝集しているが,粒内の析出物は明らかでない。しかし水冷端から20, 30, 50 mm と離れるにつれて,析出硬化性を裏付けるように,粒内一面に析出物がみられ,過時効後にはこれら析出物は凝集している。

5.3 恒温処理実験から求めた C 曲線

過冷された過飽和固溶体から析出物が生成する場合に、析出物自体をX線や電子顕微鏡で観察し、析出開始および終了の温度や時間を明瞭に知ることは困難である。しかし、析出に伴う機械的性質や導電率の変化を測定し、間接的に析出の進行状況を確かめ析出過程を推定することができる。Be-Cu 合金は析出機構が複雑で、 β 相が共析変態によって分解する過程も含まれ、C曲線のNoseを示す現象が析出によるのか β 相の分解によるのかを確認できないが、 β 相の共析温度の上下にC曲線が存在することは明らかになった。なお、Be-Cu 合金の β 相共析変態については、Be 5.965%-Cu 94.035% 合金のT-T-T 曲線が、Fillow および Mach氏 $^{(12)}$ によって顕微鏡組織をもととして求められている、

ベリリウム銅の恒温処理によるC曲線(第17~21図) について、 608° Cの β 相共析温度より上のものと下のも のとにわけて考察する。

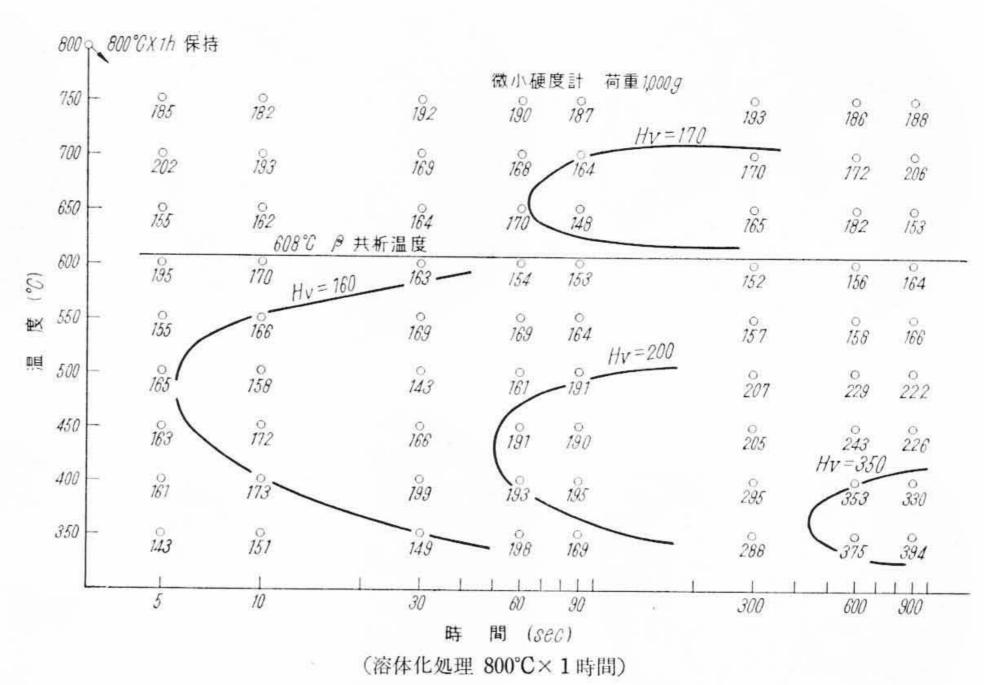
5.3.1 β 相共析温度以上の場合

 β 相共析温度以上では α 相から β 相の析出のみが起る。第17 図ならびに第18 図の恒温処理状態で求めた C 曲線によると、 α 相から β が析出する速度が最大となる温度は 650° C 付近である。さらに恒温処理後に時効した結果を示す第19~21 図によれば、C 曲線の Nose は 700° C 付近にあり、恒温処理時間60秒すなわち冷却速度が約 3° C/s以上の場合、最大の析出硬化を示し1 Hv 1 Hv 1

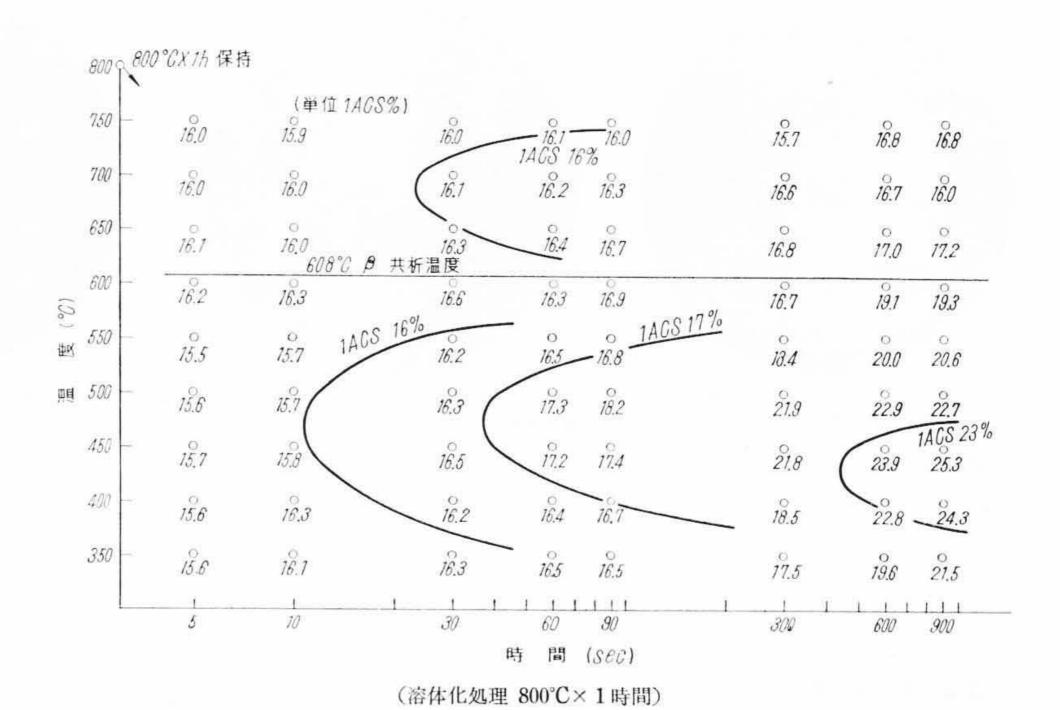
以上の結果から、 α 相から β 相の析出する速度はきわめて遅く、たとえ溶体化処理の際の冷却途中で α 相から β 相が析出した場合にも、時効処理によって著しく硬化することが知られた。すなわち、ベリリウム 銅の溶体化処理においては、 β 相の共析温度 608° C 以上での冷却速度の大小はほとんど問題にならない。

5.3.2 β 相共析温度以下の場合

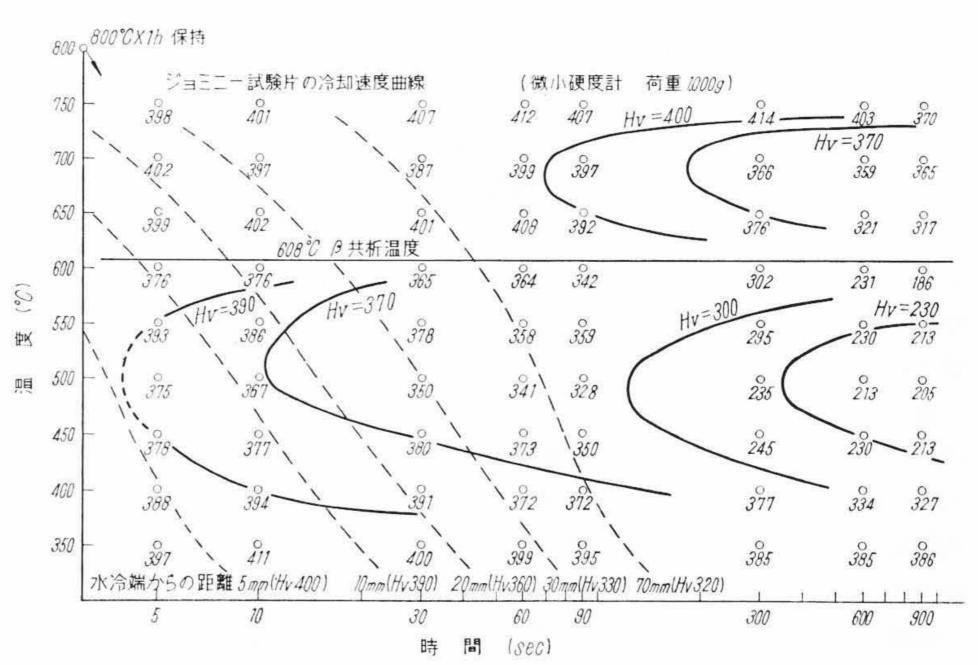
β 相共析温度以下においては, C 曲線の Nose は温 度約 500°C, 時間約 5 秒にあり, 800°Cから 500°Cまで



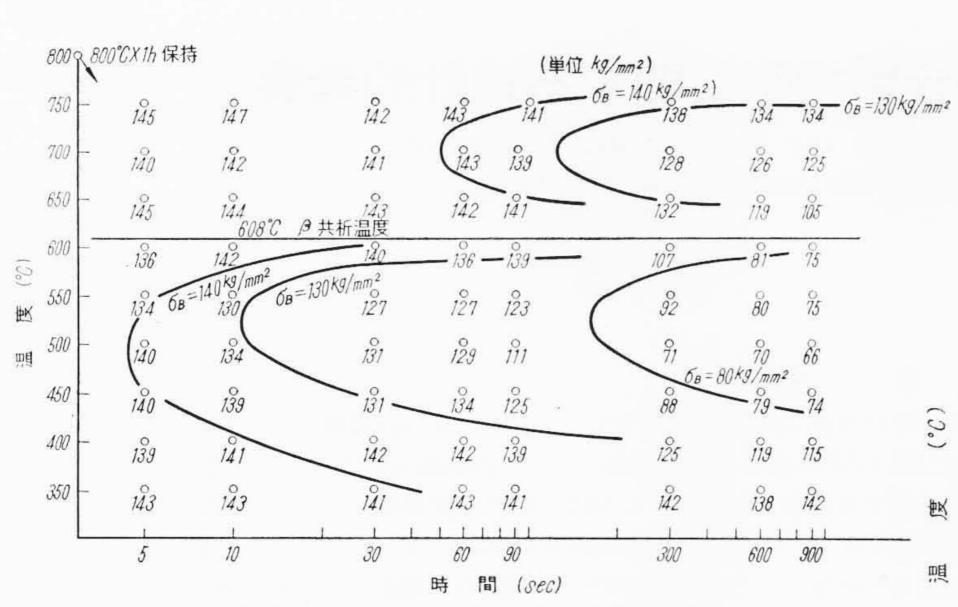
第17図 恒温処理による等硬度曲線



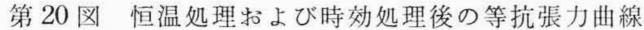
第18図 恒温処理による等導電率曲線

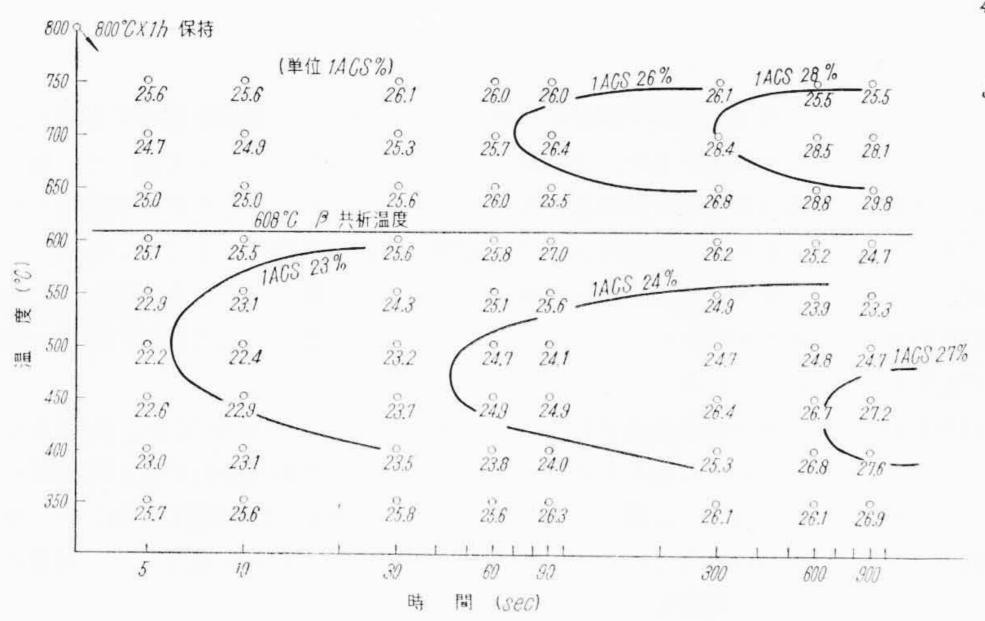


(溶体化処理800℃×1時間,時効処理300℃×2時間) 第19図 恒温処理および時効処理後の等硬度曲線



(溶体化処理 800°C×1時間, 時効処理 300°C×2時間)





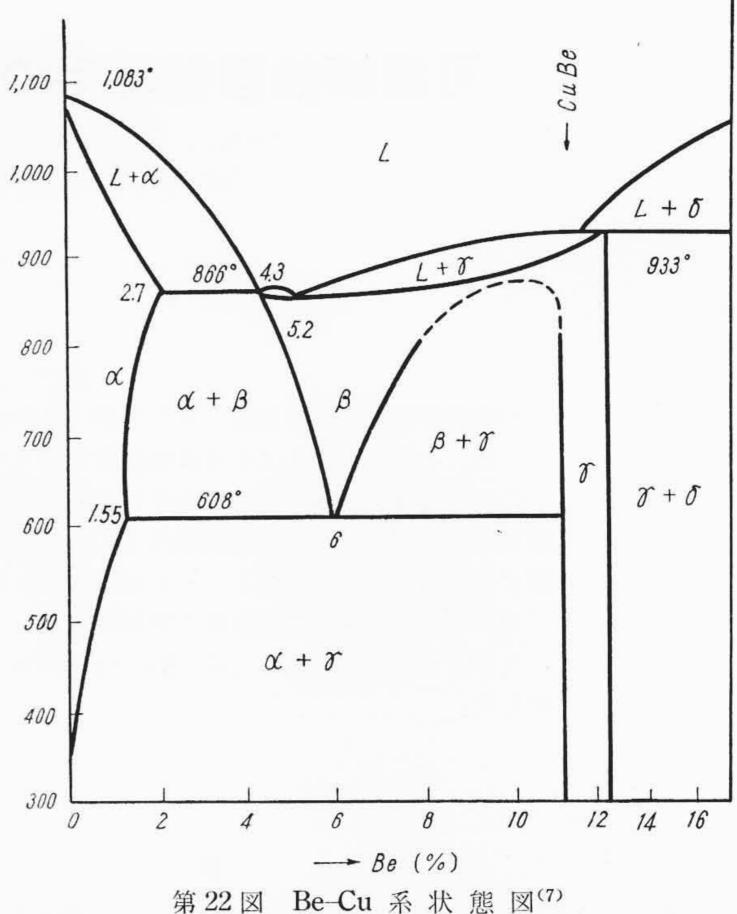
(溶体化処理 800°C×1時間, 時効処理 300°C×2時間) 第 21 図 恒温処理および時効処理後の等導電率曲線

の冷却速度を約 60°C/s以上に採りえた場合に、ほぼ完全な溶体化処理ができる。この恒温処理条件下ではビッカースかたさ 160 (第17 図)、時効処理後にはかたさ 390(第 19 図)、引張り強さ 140 kg/mm² (第 20 図)と、ベリリウム銅における最大の硬化状態をうる。恒温処理時間が長くなるにしたがって時効処理後のかたさは徐々に低くなり、等硬度、等抗張力を示すC曲線が多数存在する。

β 相共析温度 608° C 以下においては,β 相のα相とγ相への分解およびα相からγ相の析出が起る。 Fillow および Mack 氏の T-T-T 曲線 $^{(12)}$ によると,β 相がFine Pearliteに恒温変態する場合処理条件が 500° C × 5 秒のところに T-T-T 曲線の Nose がある。筆者らの実験結果でも,最も時効硬化する C 曲線の位置は,Fillow 氏らの T-T-T 図とおおよそ一致している。すなわち,ベリリウム銅の析出硬化機構としては,β 相がα相+γ 相へと分解しただけでは著しい硬化を起さず,α 相からγ相が析出するとき著しく硬化するように考えられる。この C 曲線から推定される析出硬化機構をもとにすれば,ジョミニー試験片において時効硬化が 2 段に起る現象に対する説明を裏付けることができよう。

6. 結 言

太物のベリリウム銅の熱処理条件につき、ジョミニー試験を行い、 さらに恒温処理法によりC曲線を求める実験を行った。その結果、 次の結論が得られた。



(1) ジョミニー試験によると、溶体化処理温度からの冷却速度が55°C/s以上(水冷端から10mm)の部分は、ほぼ完全に過飽和固溶体を常温に持越すことができ、時効処理後の析出硬化が最大となる。

- (2) 恒温処理法によりベリリウム銅のC曲線を求めると、β 相共析温度の上、下にC曲線が存在する。上部C曲線の Nose を切らない冷却速度は約 3°C/s (800~500°C間) であり、下部C曲線の Nose (500~550°C)を切らない冷却速度は約 60°C/s である。
- (3) 上部C曲線の Nose を切る冷却速度であって も,時効処理後には著しい析出硬化を示す。すなわち,β相の共 析温度 608°C以上の冷却速度の大小はあまり問題にならない。
- (4) 溶体化処理温度からの冷却速度が下部C曲線のNose を切らない 60°C/s以上の場合には、時効処理後に最大の析出硬化を示し、ビッカースかたさ390、引張り強さ140 kg/mm² および導電率23%となる。

稿を終るにあたり終始ご指導をいただいた日立研究所長三浦倫義博士,小野健二博士および根本正氏に厚くお礼申し上げる。なお実験に協力された今井勝之および荒川英雄の両君に感謝する。

参 考 文 献

- (1) R. F. Mehl ほか: Precipitation From Solid Solution 121 (1959)
- (2) R. Becker: Z. Metallk., 29, 245 (1937) R. Becker: Ann. Phys., 32, 128 (1938)
- (3) G. Borelius: Ann. Phys., 28, 507 (1937), 33, 517 (1938)
- (4) C. Zener: J. Appl. Phys., 20, 950 (1949)
- 5) H. K. Hardy, T. J. Heal: Progress in Metal Physics 5, 143 (1954)
- (6) A. H. Geisler: Phase Transformation in Solid 387 (1951)
- (7) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys 282 (1958)
- (8) 三島: 日本金属学会 1954 年春期大会, ばね材料シンポジウム
- (9) 香取: 日本金属学会誌, 6, 16 (1942)
- (10) 高橋: 日本金属学会誌, 1951 年春期大会
- (11) 山田: 富山大学工学部紀要, 2, (1)(1950)
- (12) R. H. Fillow, D. J. Mack: Trans. A. I. M. E., 188, 1229 (1950)