ベリリウム銅合金の溶体化処理について

Solution Treatment of Beryllium Copper Alloy

ケ	内	久	祐*	戸	H	忠	俊*
	Hisasuke '	Takeuch	i	90 C	Tadatos	hi Toda	10100030

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 500~550°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

第1表 試料の分析成分

	分析(%)				
	Be	Co	Fe	Cu	
試 料	2.46	0.23	0.03	97.26	

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700~500°Cの温度範 囲で型鍛造し、35¢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1.0¢の線 材を作成した。試験片は1.0¢×250mmとし、同一処理条件ごとに



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0.4mm, 削り,水冷端から2.5mm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 ℃で各1時間を選び、時効処理条件は350,300および250℃、0~ 1,000分、同じくArふん囲気とした。これらジョミニー試験条件を まとめて第2表に示す。

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

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℃の噴 * 日立製作所日立研究所 たさは荷重 10 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 3φ×5mmの穴をあけて熱電対の先端をそう入し, 800℃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 硬さ 組織 溶体化処理条件* 時効処理条件* 850°C×1時間後一端水冷→かたさ測定→350°C×20~240分→かたさ測定 第2図 鏡 850°C×1時間後一端水冷→かたさ測定→300°C×20~300分→かたさ測定 第3図 鏡 800°C×1時間後一端水冷→かたさ測定→350°C×20~1,000分→かたさ測定 第4図第15図 800°C×1時間後一端水冷→かたさ測定→300°C×20~300分→かたさ測定 第5図 第12図 第14図 鏡 鏡 800°C×1時間後一端水冷→かたさ測定→250°C×20~300分→かたさ測定 第6図 750°C×1時間後一端水冷→かたさ測定→350°C×20~180分→かたさ測定 第7図 鏡 750°C×1時間後一端水冷→かたさ測定→300°C×20~300分→かたさ測定 第8図第13図 鏡 検 鏡 750°C×1時間後一端水冷→かたさ測定→250°C×20~300分→かたさ測定 第9図 検 鏡 鏡

* Ar ふん囲気





2085



. 0

.

ぼす影響をまとめると、第11図のようになる。

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 ϕ ×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(1 ϕ , 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

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	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
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	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
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	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
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,	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
一端水冷)および時効処理(300°C×300分)によって,最も硬化した	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
試験片の組織を 第14図に示す。また溶体化処理(800°C×1時間,	線を示す。
一端水冷)後,350°C×1,000分の過時効処理によって,析出硬化の	文献 ⁽⁷⁾ による Be-Cu 系状態図を 第22図 に示す。

----- 89 -----



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℃/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

ベリリウム銅合金の溶体化処理について

— 91 —

2087

相の分解過程およびγ相の析出過程については、次節で述べる。

次に溶体化処理温度 850°C のジョミニー試験の場合(第2図,第3 図,第11図)について述べる。水冷端のごく近傍で,完全に過飽和 固溶体となった部分のかたさは,800°C の場合と同様に Hv 150 程度 である。しかし処理温度が高いと試料の熱容量が大きいため,同一 の冷却方法では冷却速度が小さくなる。したがって,水冷端から離 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°C 処理の場合に比し全般的に Hv 20 程

92 —

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℃で約で0.2%あるが、300℃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。

ベリリウム銅合金の溶体化処理について

- (5) 水冷端から 50mm
 (6) 水冷端から 80mm
 (溶体化処理 800°C×1時間,時効処理 300°C×300分)
- 第14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) 水冷端から 50mm
 (6) 水冷端から 80mm
 (溶体化処理 800°C×1時間,時効処理 350°C×1,000分)

2089

第15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℃,時効処理350℃×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℃/s以上の部分は,Hv430,冷却速度が4℃/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

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

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	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
処理温度とされている 800℃の場合は, 55℃/ s 以上で冷却しないと	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
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。	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
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	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
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	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
えられる。	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
溶体化処理温度が800°C以上,時効処理温度が300°C以上の場合	微細化,第2段の硬化は7相の析出に起因する(9)。また第1段は析

— 93 —

2090 昭和36年11月

H

論

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 / 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。

恒温処理実験から求めたC曲線 5.3

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℃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 Hv 400 および引張り強さ 140 kg/mm² 前後とな っている。他方, 導電率の変化は機械的性質より遅れ て現われる。

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℃,時間約5秒にあり,800℃から500℃まで

--- 94 -----

銅 合 金 の 溶 体 化 処 理について ~ IJ IJ ウ ム

2091

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

の冷却速度を約 60℃/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 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。 考 文 献 解およびα相からγ相の析出が起る。 Fillow および Mack 氏の 参 R. F. Mehl (37): Precipitation From Solid Solution (1)T-T-T曲線⁽¹²⁾によると、β相がFine Pearliteに恒温変態する場 121 (1959) 合処理条件が500°C×5秒のところに T-T-T 曲線の Nose が R. Becker: Z. Metallk., 29, 245 (1937) (2)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, R. Becker: Ann. Phys., 32, 128 (1938) G. Borelius: Ann. Phys., 28, 507 (1937), 33, 517 (1938) (3)Fillow 氏らの T-T-T 図とおおよそ一致している。すなわち、ベ C. Zener: J. Appl. Phys., 20, 950 (1949) (4)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 H. K. Hardy, T. J. Heal: Progress in Metal Physics 5, (5)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 143 (1954) A. H. Geisler: Phase Transformation in Solid 387 (1951) (6)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 M. Hansen: Constitution of Binary Alloys 282 (1958) (7)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 三島: 日本金属学会 1954 年春期大会, ばね材料シンポジウ (8)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。 ム 香取: 日本金属学会誌, 6, 16 (1942) (9)(10)日本金属学会誌, 1951 年春期大会 6. 結 高橋: 言 (11)山田: 富山大学工学部紀要, 2, (1)(1950) 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, (12)R. H. Fillow, D. J. Mack: Trans. A. I. M. E., 188, 1229 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, (1950)次の結論が得られた。

---- 95 -----

550°C)を切らない冷却速度は約60°C/s である。

上部C曲線の Nose を切る冷却速度であって (3)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℃ 以上の冷却速度の大小はあまり問題にならない。

溶体化処理温度からの冷却速度が下部C曲線の Nose を切 (4)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