

# Cu-Be 合金の時効に及ぼす Cr の影響

Effects of a Small Amount of Cr upon the Ageing Characteristics of Cu-Be Alloys

西川 精一・長田 和雄・小林 繁美

## 1. まえがき

Cu-Be 合金および Cu-Be-Co 合金の時効に及ぼす少量の Cr の影響について得られた実験結果の一部を速報する。ベリリウム銅の時効に及ぼす Cr の影響に関しては従来 P. A. Beck<sup>(1)</sup> および H. Thomas 等<sup>(2)</sup> の研究報告がある。Beck は Cu-Be(2%) - Co(0.25~0.4%) 合金に分光分析にかかる程度の Cr が不純物として含まれる場合、普通の溶体化処理温度より焼き入れた試料では時効による最高硬度値が低く、粒界反応も非常に盛んに起こることを指摘している。また Thomas 等は Cu-Be(2%) 合金に Co, Ni, Fe, Al, Si, Cr, Mn などを少量添加した場合の影響を比較し、同様の傾向を Cr において認めている。著者等も Cu-Be(2%) 合金の時効に及ぼす微量元素の影響を研究中 Cr について同様の結果を得た。この Cr の影響は Co と対称的であるので合金学的に興味深い。

## 2. 実験試料

実験試料は計測材料研究部会ベリリウム委員会の共通試料中より第 1 表に示したものをを使用した。Cu-Be 系を 1 種、Cu-Be-Cr 系を 1 種、Cu-Be-Co 系を 1 種、Cu-Be-Co-Cr 系を 2 種、都合 5 種類の試料を選び、Cu-Be 2 元系に及ぼす Cr の影響、および Cu-Be-Co 系実用合金に及ぼす Cr の影響を比較した。試料はすべて 1/4H, 0.5 mm 厚さの板であって、冷間加工前の溶体化処理は 810°C × 30 分であり、水焼入れを行なっている。Cu-Be 系と Cu-Be-Cr 系については加工の影響を除く目的で、アルゴン気流中 810°C × 1 時間の再処理を行ない氷水中に焼き入れたものもある。

第 1 表 試料の組成

| 試料番号  | 組 成 (%) |      |      |      |      |      |    |
|-------|---------|------|------|------|------|------|----|
|       | Be      | Co   | Fe   | Si   | Al   | Cr   | Cu |
| No. 1 | 1.92    | —    | 0.02 | 0.05 | 0.02 | —    | 残  |
| No. 2 | 1.95    | —    | 0.02 | 0.07 | 0.02 | 0.63 | 残  |
| No. 3 | 1.88    | 0.25 | 0.04 | 0.04 | 0.02 | —    | 残  |
| No. 4 | 1.93    | 0.24 | 0.02 | 0.07 | 0.02 | 0.65 | 残  |
| No. 5 | 1.95    | 0.23 | 0.03 | 0.07 | 0.02 | 0.27 | 残  |

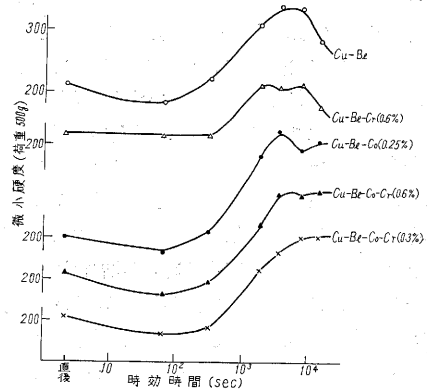
## 3. 実験方法

今回の報告では溶体化温度は 810°C に固定し、主として時効温度を変えた場合の時効硬化曲線、組織変化、X線回折像の変化および電気抵抗変化をしらべた。X線解析の中で格子常数変化は主としてデバイ背面反射法により、回折像の形の微細変化はガイガーフレックスのチ

ャートの低角度側をしらべた。時効処理は 250°C, 300°C, 315°C まではシリコン油中で行なったが 350°C, 450°C は塩浴を使用した。

## 4. 実験結果

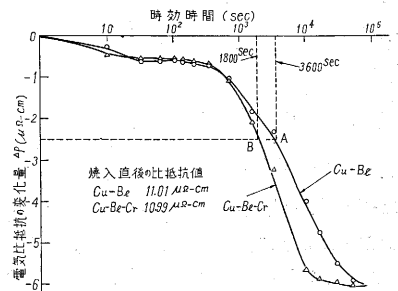
(1) 1/4H 材の 315°C における時効傾向の比較  
その硬化曲線は第 1 図において比較した。加工材の硬化



第 1 図 1/4H 加工材の 315°C における時効硬化曲線

曲線は W. Fraenkel<sup>(3)</sup> が指摘したように最初は軟化が起り、約 60 秒経ってから硬化に移り、最高硬度に到達後過時効軟化が始まる。ただ Cu-Be-Cr 系のみは初期の軟化はほとんど認められず、また硬化の現われるのも 300 秒位まで遅滞するのが特徴である。315°C で 14,400 秒 (4 時間) 時効させた場合の各試料の組織は写真 1~写真 5 に示した。結晶粒度、粒界反応の傾向などにかかなりの差異を認める。また時効に伴う電気抵抗変化は Cu-Be 系および Cu-Be-Cr 系について第 2 図に示した。比抵抗の

変化曲線は加工材の加熱に伴う回復に帰因する抵抗減少と、時効初期の抵抗増加が重なり合っ



第 2 図 Cu-Be および Cu-Be-Cr 合金 1/4H 材の 315°C の時効に伴う電気比抵抗変化

その後急激な減少に移る。この時効後期の急激な電気抵抗の減少傾向は、Cu-Be-Cr の方が Cu-Be の場合より

第2表 1/4H材 315°Cの時効特性の比較

| 試料番号  | 結晶粒度 | 介在物 | 最高硬度値<br>(ピッカース) | 硬化量 | 最高硬度までの時間<br>(sec) | 粒界反応 | 過時効軟化 |
|-------|------|-----|------------------|-----|--------------------|------|-------|
| No. 1 | ××   | ◎   | 348              | 138 | 3600               | ×    | ××    |
| No. 2 | ◎    | ××  | 297              | 77  | 1800               | ××   | ×     |
| No. 3 | ○    | ○   | 369              | 169 | 3600               | ○    | ○     |
| No. 4 | ◎    | ××  | 336              | 126 | 3600               | ◎    | ◎     |
| No. 5 | ○    | ×   | 337              | 132 | 7200               | ◎    | ◎     |

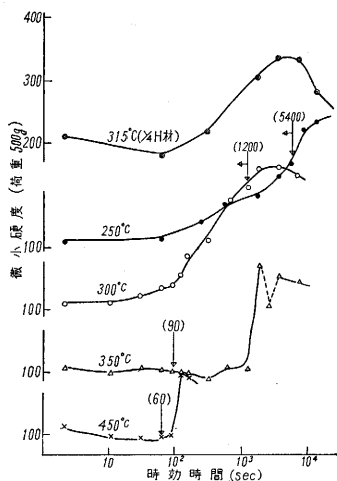
備考: 結晶粒度: 非常に微細 微細 粗大 非常に粗大  
 介在物: 非常に少ない 少ない 多い 非常に多い  
 粒界反応: 非常に少ない 少ない 多い 非常に多い  
 過時効軟化: 非常に少ない 少ない 多い 非常に多い

記号 ◎ ○ × ××

一段と激しく、早期に平衡値に落ち着くようである。しかし最高硬度値の現われる時の電気比抵抗は、第2図の中でA, B 2点で示したように、いずれの場合も全変化量の約40%の所に相当している。以上の1/4H材の315°Cの時効特性を一括表示すると、第2表のようなことになる。この表よりCrの添加の影響は特にCu-Be-Cr系に顕著であって、結晶粒は非常に微細化されるが硬化量は半分位に減少し、粒界反応領域が増加する。

Cu-Be-Co系ではCoの影響が優先しているが、それでもCrの添加によって硬化量はかなり減少を示す。

(2) 焼入れのままのCu-BeおよびCu-Be-Cr合金の時効特性の比較 溶体化処理をアルゴン気流中810°C×1時間と定め、氷水中に焼き入れた試料について、250°C, 300°C, 350°C, 450°Cの時効を行なわせた。その硬化曲線を第3



第3図 焼入れのままのCu-Be合金の時効硬化曲線

図、および第4図に示した。その傾向をみると、Cu-Be系では300°C以下と350°C以上で、またCu-Be-Cr系では250°C以下と300°C以上で、その硬化傾向にかなりの差異のあることが明瞭に認められる。

W. Gruhl等<sup>(4)</sup>もCu-Be系で指摘しているように、

325°Cが低温の時効タイプと高温の時効タイプの境界温度であるという報告をしているが、これとよく似た結果である。したがって著者等の実験結果ではCr添加によってこの境界温度がやや低温側にずれたような結果を示している。Al-Cu合金の時効などでは復元現象の起こり得る時効温度を低温、復元現象が起こらず直ちに中間

相あるいは安定相の析出に進む温度を高温と呼んでいるが、ここで分類した低温タイプおよび高温タイプは一般的なこの分類に該当するかどうかは不明である。

またCrの添加によって硬化量がいちじるしく減少する。250°Cおよび300°Cの時効においてその傾向が特に強く現われている。300°Cでは1時間たってもならぬ硬化も現われないほど硬化が遅い。350°C以上の時効ではCrの添加によってその硬化曲線の形はCu-Be系の場合とほとんど変わらないが、ここでも硬化量の減少と硬化開始の遅滞化が認められる。

写真6~写真13にCu-BeおよびCu-Be-Cr合金の組織を示した。これを見ると粒界反応領域の成長速度はCu-Be合金の方がCu-Be-Cr合金の場合よりかえって大きい。第3図および第4図中に示した矢印は、一定倍率の光学顕微鏡下でこの反応領域の存在を認め始める時間である。これをみても反応領域の見始める時間はCr添加によって遅くなるのがわかる。ただCrの結晶微細化作用によって粒界面積は非常に増大するが、そのため最後にはCu-Be-Cr系の方が反応領域が広がってしまうような結果となる。

いま粒界反応領域の生長速度をGとし、D. Turnbull<sup>(5)</sup>がPb-Sn系について与えた関係式で示すと、

$$G = 2 \left( \frac{X_0 - X_e}{X_0} \right) \cdot \frac{D_B \cdot \lambda}{I^2} \quad (1)$$

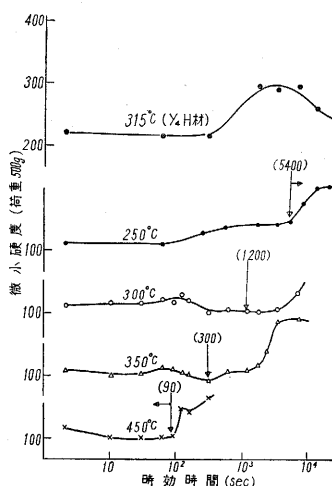
ただし  $X_0$ : 未反応領域の溶質濃度  $X_e$ : 反応領域内のマトリックスの溶質濃度  $D_B$ : 溶質原子の粒界拡散恒数  $I$ : ラメラの間隔  $\lambda$ : 結晶粒界の幅 他方粒界拡散の活性化エネルギーを  $Q$  cal/mol とすれば

$$D_B = A \exp \left( -\frac{Q}{RT} \right)$$

と表わすことができる。

$$\therefore \ln G = -\frac{Q}{RT} + \ln A + \ln 2 \left( \frac{X_0 - X_e}{X_0} \right) \cdot \frac{\lambda}{I^2} \quad (2)$$

(2)式右辺の第3項において厳密には  $X_e$  および  $I$  は  $T$  の関数であるが、いま250°C~450°Cの範囲で大



第4図 焼入れのままのCu-Be-Cr合金の時効硬化曲線

相あるいは安定相の析出に進む温度を高温と呼んでいるが、ここで分類した低温タイプおよび高温タイプは一般的なこの分類に該当するかどうかは不明である。

またCrの添加によって硬化量がいちじるしく減少する。250°Cおよび300°Cの時効においてその傾向が特に強く現われている。300°Cでは1時間たってもならぬ硬化も現われないほど硬化が遅い。350°C以上の時効ではCrの添加によってその硬化曲線の形はCu-Be系の場合とほとんど変わらないが、ここでも硬化量の減少と硬化開始の遅滞化が認められる。

いま粒界反応領域の生長速度をGとし、D. Turnbull<sup>(5)</sup>がPb-Sn系について与えた関係式で示すと、

$$G = 2 \left( \frac{X_0 - X_e}{X_0} \right) \cdot \frac{D_B \cdot \lambda}{I^2} \quad (1)$$

ただし  $X_0$ : 未反応領域の溶質濃度  $X_e$ : 反応領域内のマトリックスの溶質濃度  $D_B$ : 溶質原子の粒界拡散恒数  $I$ : ラメラの間隔  $\lambda$ : 結晶粒界の幅 他方粒界拡散の活性化エネルギーを  $Q$  cal/mol とすれば

$$D_B = A \exp \left( -\frac{Q}{RT} \right)$$

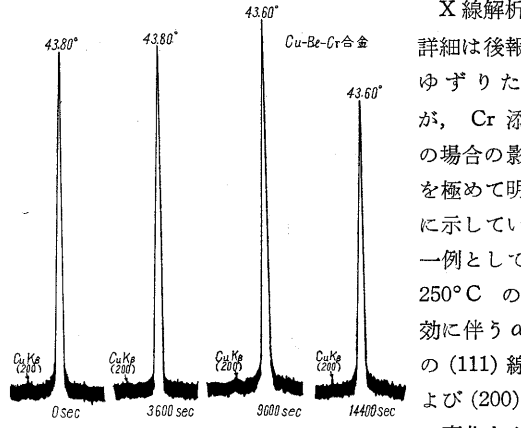
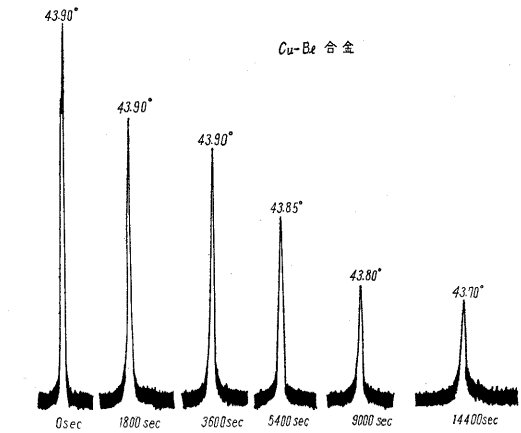
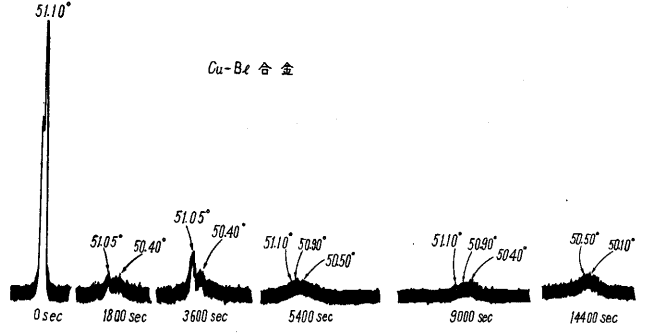
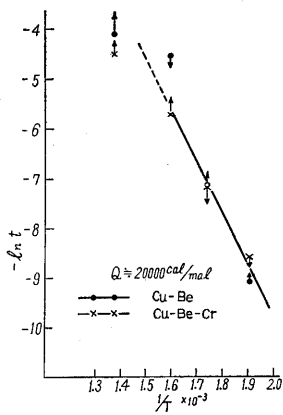
と表わすことができる。

$$\therefore \ln G = -\frac{Q}{RT} + \ln A + \ln 2 \left( \frac{X_0 - X_e}{X_0} \right) \cdot \frac{\lambda}{I^2} \quad (2)$$

(2)式右辺の第3項において厳密には  $X_e$  および  $I$  は  $T$  の関数であるが、いま250°C~450°Cの範囲で大

略一定と仮定すれば、 $\ln G$  と  $1/T$  の間には直線関係が期待できる。光学顕微鏡で観察でき得る一定の幅に反応領域が生長するまでの時間を  $t$  秒とすれば  $G \propto 1/t$  と一応考えてよい。したがって  $-\ln t$  と  $1/T$  の直線関係の傾斜より  $Q$  を求めることができる。第 5 図にその関係を示したが高

第 5 図 粒界反応領域の生長速度と時効温度との関係のずれが現われる。低温側に重点を置いて  $Q$  を求めると、 $Q \approx 20000 \text{ cal/mol}$  となる。すなわち Cu 中 Be の粒界拡散の活性化エネルギーは約 20000 cal/mol ということになる。この値は Cr 添加であまり変化しないようである。



第 6 図 250°C の時効に伴う Cu-Be 合金および Cu-Be-Cr 合金の (111) 線の変化

X 線解析の詳細は後報にゆずりたいが、Cr 添加の場合の影響を極めて明瞭に示している一例として、250°C の時効に伴う  $\alpha$  相の (111) 線および (200) 線の変化をガイガーフレックスのチャート

によって示そう。第 6 図には (111) 線の時間的変化を示したが、Cr 添加によってそれほど大きい変化は現われない。強いて区別すれば Cu-Be 系の場合は時効と共に (111) 線はごく僅かずつ  $2\theta$  の低い方に移ると同時に、やや半価幅も増大の傾向を示す。Cr を含むと半価幅は最初僅かに減少して回折線の sharpness を増し、長時間の後に初めてやや diffuseness を示す。位置のずれは Cr が添加されてもほとんど Cu-Be 系の場合と変化がない。ところが (200) 線の場合では Cr 添加の影響が非常に顕著に現われる。Cu-Be 系では 30 分の時効でその形はまったく変わってしまうが、Cr 添加によってこの変化はほとんど阻止されてしまう。Cu-Be-Cr 系では (200) 線の変化も (111) 線の変化も過飽和  $\alpha$  が fcc の対称性を保ちながら格子常数を徐々に増大するように変化していく。さらに高次の (220), (311), (400), (222), (331), (420) 線も同様の傾向である。ところが Cu-Be 系では (200) 線に少なくとも 2 個のピークが現われ、それがかなりの幅で diffuse している。さらに高次の (220), (311) 線の profile と位置を考慮するとかなり  $\Delta a$  に変動のある 2 種の fcc が重なっているように見受けられるが、この時効段階では粒界反応はもろんのこと顕微鏡的な変化はほとんど見受けられず、また (111) 線にほとんど変化のないことがこの解釈のしかたに否定的である。いずれにせよ Cr の添加は過飽和  $\alpha$  の分解過程にかなり重要な影響のあることがわかる。終わりに X 線解析に協力をいただいた一色研究室の方々に謝意を表したい。

(1961 年 11 月 8 日受理)

文 献

- (1) P. A. Beck, Journal of Applied Physics, 20 (1949), 666.
- (2) Hans Thomas und Ursula Wilke-Dörfurt, Z. Metallkde., 50 (1959), 466.
- (3) W. Fraenkel, Z. Metallkde., 23 (1931), 172.
- (4) D. Turnbull, Act. Met., 3 (1955), 55.