Cu-Ni-Be 系合金の研究 第1報)

Ni-Be 系平衡状態図

岡 本 正 三*

Masazō Okamoto: The Investigation of Alloys of the Copper-Nickel-Beryllium System. I. The Equilibrium Diagram of the Nickel-Rich Nickel-Beryllium System. In the course of investigation of Copper-Nickel-Beryllium alloys some questions were found to be elucidated in the equilibrium diagram of the Nickel-Beryllium system, and hence the author studied nickel-rich alloys of this system by means of thermal, magnetic, X-ray analysis as well as microscopic observation and the hardness measurements.

The general view of the diagram, as is shown in Fig. 8, which is obtained by the author, well coincides with the diagram shown by Masing-Dahl, but in detail the following new points were clarified by this experiment.

(1) The compound Ni_5Be_2 , which was said to exist by Misch from his X-ray investigation, does not exist in any range of temperatures in this system.

(2) The two phases forming the heterogeneous structure in the alloys ranging from 1 to 13 per cent. Beryllium are α and β , and none others. The β -phase is a solid solution based probably on NiBe , its solid solubility of Nickel being large at high temperatures and decreasing considerably with lowering temperature.

(3) The α -phase contains less than 1 per cent. Beryllium in solid solution at room temperature. The amounts of Beryllium contained in the α -solid solution are about 2 per cent. at 900° , 2.6 per cent. at 1000° and 2.8 per cent. at 1100° .

(4) The Curie point of α -phase saturated with Beryllium at room temperature lies at 255° . The supersaturated α -phase with 2.7 per cent. Beryllium at room temperature shows the Curie point at about 90° .

(Received June, 26 1939)

I 緒 言

Cu と Be とを基本組成とする所謂 Be 青銅が非鉄合金中で最も優良なる合金の一であると云ふことは殆ど常識となつて居る。Cu-Be 合金の抗張力は 120kg/mm^2 以上、ブリネル硬度 400 以上に及ぶ。Be は高価なる元素ではあるが近來は次第に安價に得られる傾向にある。その價格を 10 年前のそれに比べれば現在は僅かにその數分の一となつて居り米國生産業者に依つて更に將來は廉價に得られる見込がついて居る由である。又本邦に於ても最近 Be の精鍊が考慮せられて居ることを聞く。従つてこの合金の使用の分野は次第に擴張される有様である、主なる用途は鑛山用の不閃光性工具を初めとし、良質のスプリング其他常溫に於て硬度、機械的強度の要求せられる部分に使用することである。

併しこの合金の特長の半面にはやはり缺點がある、先づ第 1 には斯かる強力合金を得るには Be 含量を 2~3% にせねばならないから依然として經濟的合金とは云へないことである。第 2 には耐熱強度の低いことで、その時効處理溫度は低く、軟化も比較的速かに起ること、第 3 には導電率の比較的low値なること等である。而してこの二元合金の缺點に對して第三元素が如何なる影響を及ぼすやを見るに、Be 含量を減少せしめて尙時効硬化性が顯著に保持せられ、時効處理溫度を高め而も導電率も良好と

なる如きものは、著者の實驗せる範圍の合金に於て、Fe, Ni, Cs, Cr, Mn, Al, Si, Ag, Sn, Zn, Cd 等の内 Ni の添加が最も有効であると結論される。即ち Ni の添加せられたるものに於ては極めて少量の Be 含量より既に時効硬化性が認められるに至り、時効處理溫度が高まるから軟化溫度が著しく高くなり且導電率も良好となる。この事實は Cu-Be 基合金がその優秀なる性能と Be の價格の低廉にならんとする趨勢とに依つてその用途を擴張せんとしつゝある状態に對する一層の強みである。

Be が Cu 基合金に附與する好影響は勢ひ Cu-Ni 合金に及ぼすその効果如何に就ても大なる研究の問題を提示して居る。

著者はこれ等の理由に基づいて本三元合金の研究に着手したのである。この三元合金については一二の性質に就て行はれた報文を散見するも系統的研究に至つては皆無と云つて良い。

本研究は Cu-Ni-Be 系合金の状態圖の基礎の一斑となる Ni-Be 系状態圖を取扱つたものである。

II 文獻及び實驗方法

本系状態圖に關しては、Masing-Dahl⁽¹⁾ がこの系の合金の性質、熱處理等を調べる目的から檢鏡と熱分析とに依つて行つた Ni 側の状態圖がある、即ち Fig. 1 の如

(1) G. Masing, O. Dahl, Wiss. Veröff. Siemens-Konz., 8 (1929), 211.

* 東北帝國大學金屬材料研究所。

き結果が與へられて居るのであつてこれに依ると本系を構成する結晶の種類は Ni に富む α 固溶體と化合物 BeNi

Fig. 1 Nickel-Rich Nickel-Beryllium Diagram (by Masing-Dahl, Misch)

とである。この BeNi の存在は熱分析上の共晶發熱の恒溫停止時間が 86.4% Ni 含量の合金に於て零となることから推測されたものである。Ni の共晶溫度に於ける Be の固溶量は 2.8% とせられ 800° のそれは 1.4% Be となつて居る。

然るに Misch⁽²⁾ によると CsCl 構造の BeNi 化合物の外に、恐らく變形せられた

γ 眞鍮構造をもつと考へられる Be_2Ni_5 (94.25% Ni) の存在が唱へられて居る。又 Freszcenko-Czopiwski は Ni 中に於ける Be の擴散を調べその擴散層には α 固溶體と Ni_2B に酷似する Ni_2Be との共晶が存在することを報告してゐる。⁽³⁾

Ni の Curie 點 360° は Be の添加に依つて約 200° 迄降ることが Kussmann⁽⁴⁾ に依り報告されてゐる。

茲に問題となるのは BeNi_2 或は Be_2Ni_5 の存在である。これ等の化合物が如何にして生成され如何なる溫度範圍に於て安定に存在するか或は又全然存在せぬものであるか等の點を明かにする必要がある。

著者がこの狀態圖を決定するに用ひた實驗方法は型の如く熱分析、檢鏡を主としこれを磁氣分析、X 線分析、硬度測定を以て補つたのである。

原試料は Mond Nickel と小西商店より入手した金屬 Be とである。Ni と Be とは合金に際して發熱を伴ふから可成に容易に所要組成の合金を調製することが出来る。但し Be 含量が約 6% を超せば Be の酸化損失を來して合金の調製は困難となり所要配合組成よりズレ易くなる。この合金の熔解は例の如く SCP 磁製管を容器として充分なる水素氣流の下にタンマン炭素抵抗爐中で加熱して行つたものである。

III 實驗結果

(1) 熱分析 タンマン炭素抵抗爐中に於て熔解せる合金を豫め充分高溫度に加熱せられたカンタル抵抗線に於て徐々に冷却し、熱分析を行つた結果は Table 1 の如くなる。即ち、この結果は殆ど Dahl-Masing に

依つて得られた熱分析結果と一致して居ることが判る。

(2) 顯微鏡試驗 種々の熱處理後の合金の顯微鏡組織を試験せる結果に就て Photos. 1~9 を例示する。これに依つて看るに熱分析の結果を裏書して 5.7% Be の組成に共晶點があることが判る。Photo. 4 はこの微細な

Table 1. The Result of Thermal Analysis of Nickel-Beryllium Alloys.

Composition Wt. % Be	Thermal Arrest	
0	1450°	—
1.0	1411°	—
1.5	1382	—
2.0	1353	—
2.5	1329	—
3.0	1303	1143
4.0	1267	1149
5.0	1195	1153
6.0	1168	1152
8.0	1306	1149

る共晶組織を示す。これが共晶組織に非ざることとは熱分析及び X 線分析の結果から明白である。Photo. 5 は共晶成分の NiBe が球狀化したものである。Photos. 6, 7 は同一組成の合金を一方は

焼鈍し他方は高溫度にて焼入たものである。初晶 NiBe 中には焼鈍合金にあつては析出粒が微細に存在することが認められ、焼入合金にあつてはこれが固溶されてゐることが判る。従つて NiBe を主體とする固溶體の存在が考へられる。この考は後述の X 線分析の結果によつて確められることである。次に示した Photo. 8, Photo. 9 に於ては何れも不明瞭な二相組織であつて相の種類は判定に苦しむがこれ等が何れも $\alpha + \beta$ (NiBe 固溶體) より成ることは次の X 線試験の結果で明かである。

(3) X 線試験 (2) に於て α 以外の第二相を NiBe として示した。これは著者の熱分析結果が Masing-Dahl の結果と略一致した上に顯微鏡試験及び本試験によつて Misch の示した Ni_5Be_2 を否定する結果となつたからである。即ち前記の顯微鏡試験に於ては 5.75% Be なる Ni_5Be_2 の組成に近い合金は充分なる焼鈍處理又は焼入の後には凡そ均一相とは似つかぬ組織を示すものである。この結果を確認するものは本試験の結果である。Photos. 10~13 は Seemann-Bohlin 小型 Camera を使用し對陰極として Fe を使用せる廻折像で、この試験に供した試料は 1% Be, 5% Be, 13.0% Be の各焼鈍合金及び 5% Be の 1120° より焼入合金である。これ等の寫真より結論せられることは焼鈍、焼入の處理の如何を問はず共存相は $\alpha + \beta$ の二相以外にないことである。又 5% Be-Ni 合金の焼鈍せるものと 1120° 焼入を爲せるものゝ廻折線と比較するにこれ等は何れも $\alpha + \beta$ の二相よりなることを示して居るが焼入せるものでは β の線は左に寄り α の線は右に移動して居る。即ち α の格子常数は Be を合金することに依つて小となることが推測せられ、 β の格子常数は Ni を固溶して大となる事が考へられる。

(2) Misch, Z. phys. Chem., B 29 (1935), 42.

(3) Freszcenko-Czopiwski, Przegląd Techniczny 1927, 787; M. J. Laissus, Rev. Mét., 35 (1938), 27.

(4) M. Hansen-Der Aufbau der Zweistofflegierungen より採録.

のである。換言すれば α , β 兩相は相互に溶解度を有し温度に依つて可成に溶解度変化が大であることが知られる。これは顕微鏡試験の結果より當然期待せられことである。

(4) 磁気分析 顕微鏡試験に依つてNiを主體とする α 固溶體の溶解度変化を決定したが本分析に於ては α 固溶體のCurie點の變化を調べ併せて α 固溶體の溶解度變化をこの方面から決定しようとしたのである。

試料は1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 4%, 6%の7種類で之に施した熱處理は1000°-5hrs, 950°-20hrs, 800°-30hrs, 600°-32hrs. の長時間焼鈍, 900°-10hrs.

Fig. 2 Magnetic Analyses of Annealed Be-Ni Alloys.

Fig. 3 Magnetic Analyses of Be-Ni Alloys Quenched from 900°.

保持焼入, 及び1000°-8hrs保持焼入の3種である。この3種の熱處理を施せるものゝ磁気分析曲線は夫々Figs. 2, 3, 4に示す如くである。こゝに焼入試料は何れも常溫に於て不安定なる過飽和 α

固溶體であつて磁気分析に當つて溫度を昇せばこれが安定固溶體に戻らんとする傾向を示すは云ふ迄もないがその傾向は測定結果を誤らしめる程大ではなく極めて微小

Fig. 4 Magnetic Analyses of Be-Ni Alloys Quenched from 1000°

であるからこの事實は問題とするには足りない。即ち β の析出は測定の最高溫度が低い爲に充分阻止されて居ると考へることが出来る。このことは時効處理溫度が600°位で適當であることから容易に推測せられるであらう。

次に得られた結果に就て述べよう、焼鈍合金の場合の焼鈍處理は前述の如く丁寧に行つたのであるが、この處理が不充分なるものにあつては合金のCurie點は1.5%~6.0% Beの二相共存領域に於て220~260°に散らばり合金が未だ平衡狀態に達して居らぬことを示す。前記の焼鈍處理は、Fig. 2の實驗結果の示す如く、合金を略平衡狀態に來したものと考へてよい。焼鈍合金の α 相のBe固溶量は磁気分析の結果よりは略1.1% Beとみられる。併しこの數値は硬度測定による結果と僅かに異なる。そのCurie點は255°である。

900°及び1000°の焼入試料にあつてはBeの α 相中への固溶量の増加と共に飽和 α 固溶體のCurie點を低下し900°に於ては130°, 1000°に於ては90°となる。

Fig. 5はFigs. 2~4より得られる結果を溫度-濃度

Fig. 5

を兩軸として示したものである。磁気分析より推測せられる溶解度曲線は900°に於ては2.3% Be, 1000°に於ては2.7% Beの組成にあると考へられる。

(5) 焼入焼戻に伴ふ硬度の變化 前項(3)に示したPhoto.

10に於ては β の廻折線が極めて微弱に現はれて居る。従つて焼鈍合金の α 相の β 固溶量は1% Be以下の如くであるがこれ

を確める手段の一として硬度の測定を試みた。供試合金の組成はBe含量夫々1.0, 1.5, 2.0, 2.5及び3.0%の

ものでこれを 1120° にて熔解焼鈍し同温度から氷水中に急冷し 600° に於て 30 時間迄焼戻して硬度 (V. P. N)

を測つた。

その結果は

Fig. 6 に示

す如くで

ある。即ち

1.0% Be-

Ni 合金に

於ても程度

こそ小であ

るが時効硬

化の起つて

居ることが

認められ常

温の α 相の

Be 固溶量

Fig. 6 The Temper-Hardening at 600° of Be-Ni Alloys Quenched from 1120° .

が 1.0% 以下であることが知られる。Fig. 7 は硬度-合金組成曲線に依つて時効硬化能を示したものである。

Fig. 8 は以上の諸試験より結論される状態図である。

Fig. 7 The Temper-Hardening of Be-Ni Alloys.

Fig. 8 Nickel-Rich Nickel-Beryllium Diagram.

圖に於て小なる○は冷却曲線上の發熱温度を示し大なる○及び●は夫々單相、二相の組織を表はす、又×は磁氣分析より得られた α 相の飽和溶解度線上の點である。

IV 總 括

Cu-Ni-Be 系合金の研究に際して先づ Ni-Be 系状態圖を決定することが必要となつたのでこれを行つた。試験方法は熱分析、檢鏡、磁氣分析、X 線分析及び硬度測定 of 5 種である。實驗結果より得られた本系状態圖は Fig. 8 の如くであつて大勢に於て Masing-Dahl の示した状態圖と一致するが本研究では次の諸點を明瞭にする事を得た。

(1) Misch に依つて X 線的にその存在が支持される Ni_5Be_2 なる化合物は如何なる温度範圍に於ても存在しない。

(2) 1~13% Be の合金に於て不均一組織を構成する二相は α 及び β にしてこれ以外の相は存在しない。且 β は高温度に於て Ni の固溶度を増すところの NiBe 主體の固溶體であつて低温度に於ては Ni の固溶量を減少する。

(3) 常温の α 相は 1% 以下の Be を固溶する。その固溶量は 900° にては約 2%, 1000° に於て 2.6% 又 1100° に於て 2.8% Be となる。

(4) 焼鈍合金に於ける Be に飽和せる α 相の Curie 點は 255° である。常温に於て Be を 2.7% 迄過飽和に固溶した α 相の Curie 點は約 90° となる。

終りに臨み常に御懇篤なる御指導を賜る岩瀬慶三先生に對し厚く御禮を申上る。又 X 線寫眞の撮影並にその判定に就て御援助を與へられた大澤興美博士に衷心より深謝する。實驗に際しては武内正敏君の熱心なる助力を得た、同君に深く謝意を表する次第である。

Photo. 10

Photo. 11

Photo. 12

Photo. 13

The Explanation of the Microphotographs.

- Photo. 1 3.0% Be-Ni Heated for 2 Hrs. at 1100°, for 20 Hrs. at 950°, for 30 Hrs. at 800° and 32 Hrs. at 600°. $\alpha + \beta$ (Solid Solution of NiBe) Etched with HCl+FeCl₃ Solution. $\times 320$
- Photo. 2 4.0% Be-Ni Heat Treatment-Do. $\alpha + \beta$ Etched with HCl+FeCl₃ Solution. $\times 320$
- Photo. 3 5.0% Be-Ni Cast into a Copper Mold and then gave the above Heat Treatment. $\alpha + \beta$. Etched with HCl+FeCl₃ Solution, $\times 320$
- Photo. 4 5.5% Be-Ni Heated for 1 Hrs. at 1100° and for 5 Hrs. at 900° and then slowly cooled in furnace. $\alpha + \beta$. Etched with HCl+FeCl₃ Solution, $\times 320$
- Photo. 5 5.5% Be-Ni Heated for 2 Hrs. at 1120° and Quenched. $\alpha + \beta$. Etched with aqueous HNO₃ Solution, $\times 430$
- Photo. 6 6.0% Be-Ni Heated for 2 Hrs. at 1100°, for 20 Hrs. at 950° for 30 Hrs. at 800° and 32 Hrs. at 600°. $\alpha + \beta$. Etched with HCl+FeCl₃ Solution, $\times 200$
- Photo. 7 6.0% Be-Ni Heated for 2 Hrs. at 1120° and Quenched, $\alpha + \beta$. Etched with aqueous HNO₃ Solution, $\times 300$
- Photo. 8 8% Be-Ni Heated for 2 Hrs. at 1100° and for 7 Hrs. at 900° and then slowly cooled in furnace, $\alpha + \beta$, Etched with HCl+FeCl₃ Solution, $\times 430$
- Photo. 9 13% Be-Ni Heated for 2 Hrs. at 1100° and for 7 Hrs. at 900° and then slowly cooled in furnace, $\alpha + \beta$, Etched with HCl+FeCl₃ solution, $\times 250$

The Explanation of X-Ray Photographs.

- Photo. 10 1% Be-Ni Annealed, $\alpha + \beta$
- Photo. 11 5% Be-Ni Annealed, $\alpha + \beta$
- Photo. 12 5% Be-Ni Quenched from 1120°, $\alpha + \beta$
- Photo. 13 13% Be-Ni Annealed, $\alpha + \beta$