Cu-Be-Ti 三元系の時効硬化に関する研究 (第 1 報)

 α 相における格子常数焼入硬度の分布について

西 垣 茂*

Shigeru Nishigaki: Studies on the Age-Hardening of Ternary Alloys Cu-Be-Ti (Part 1). The Distribution of Lattice Constant, Quenched Hardness and Tempered Hardness in the α Phase. The atomic size of each element in age-hardenable alloys has an important effect upon age-hardening. The author has studied various cases of ternary alloys and proposes the following hypothesis. The solubility surface of ternary alloy is the most promising for age-hardening and when the atomic radius of one solute is larger and the other is smaller than that of the solvent and these differences in atomic size between each solute and the solvent are almost the same, the alloy may be expected to have the largest ratio of age-hardening. Furthermore the larger the difference is, the harder is the alloy obtained. Such alloys like duralumin and C-alloy satisfy the hypothesis completely. The system of Cu-Be-Ti seems to be one of the alloys of this type. Ten samples of the alloys whose compositions lie for on the line of 8.4 atom % solute in the equilibrium diagram were examined for their distribution curve of quenched hardness. And there emerged that the distribution curve of quenched hardness showed the minimum point at the composition of Ti, 4.0 atom % and Be, 4.4 atom %, and the distribution curve of tempered hardness gave the maximum at the same point. The ratio of the age-hardening of the sample was as much as 225 % and it is about the same as C-alloy. From the results, therefore, one more example was found to which also the above mentioned hypothesis was applicable. The distribution of lattice constants in the α phase can be shown as an inclined plane involving two Vegard lines, and a handy nomograph which explains the relation between the distribution and the composition is proposed.

(Received July 22, 1955)

I. 緒 言

時効硬化は析出に伴う格子歪が重要な役割を果すわけであるから、單に状態圖における溶解度曲線だけでその硬化量の大小を推定することは困難である。析出に伴う格子歪を大ならしめる因ずも種々考えられるであろうが、溶媒と溶質の各原子の大きさの關係が最も大きな原因をなすであろうことが容易に想像される。著者は以上の觀點から時効硬化量を大ならしめるための原子の大きさの相互關係を検討した結果、二元合金よりも三元系においてより興味ある組合せのあることを知つた。考察した條件は次のようなものである。

A: 二つの溶質元素の原子半径と溶媒元素の原子半径との各差はほぼ等しく、符號が相反しかつそれらの絶対値はなるべく大きいこと。

B: 溶解度は最大固溶度を与える温度より低温に向うにつれ急激に減少すること、すなわち溶解度曲面は比較的高溫部において水平に近く彎曲していること; B の條件は格

別新しい條件ではないが、硬化量を大ならしめる條件の一つであるのでこれを加えた。

以上二つの條件をもつて種々の元素につきその合金の組合せを検討したが、數多い元素の中でこの 2 條件を同時に満足させられると思われる組合せはそう多くはない。硬化量の大きな有名三元合金すなわち超デュラルミンおよびコルソン合金がいずれも上記の 2 條件を満足し、また二元合金ではあるが Al-Ag 系は (B) の條件は満足しているにかゝらず、兩原子の半径はほぼ等しく時効硬化量は僅少である⁽¹⁾⁽²⁾。以上の事實から硬化量を大ならしめるために (A) の條件が有力であることが想像される。本研究でとり上げた Cu-Be-Ti 系は上記の 2 條件を満足するものとして Cu 合金における代表的なものである。すなわち各々の原子半径は Cu.....1.28 Å, Be.....1.13 Å, Ti.....1.45 Å で (A) の條件をよく満足し、また Cu-Be および Cu-Ti 各二元系の溶解度曲線はいずれも温度の低下と共に急激なる溶解度の減少を示しているところからして、本三元系の溶解度

(1) W. Kroll, *Matl. u. Erz.*, **23** (1926),(2) 渡邊, 幸田, 本誌, **16** (1952), 208.

* 大阪府立工業獎勵館

曲面について (B) の条件も満足されていることはほぼ間違いない。

そこで新たに取り上げた (A) の条件が時効硬化量大ならしめると想像される理由について述べる。焼入された一次固溶体の溶質原子は高温において均一固溶体としてなるべく格子歪の少ない位置に置換し、分散していたものが急冷によりそのまま室温に固定され過飽和の固溶体を形成しているから、析出に際してはこれらの溶質原子が移動する際に母体格子に対して歪を與えるわけであるが、この際溶媒 (例えば Cu) より大きな溶質原子 (例えば Ti) による膨張と小さい溶質 (例えば Be) による収縮とが局部的に起り、結果として結晶格子は極度に歪曲され、従つて大きな硬度上昇を來すであろうと考えられる。特に溶質原子比で 1:1 の近くはこの条件を強調していることになる。

今回は上記の考えに基づいて選定した Cu-Be-Ti 系について、その時効硬化に関する研究を行うための標準的な意味をも考慮し組成と格子常数との関係をも検討し、さらに焼入硬変並びに時効硬化の状態圖における分布などを検討し、本三元系の有用範囲を決定し、併せて (A) の条件の當否に關し新たな資料を得ようとした。

II. 組成と格子常数との関係

Fig. 1 のような目盛の座標を選べば、Cu-Be および

Fig. 1 Vegard-curves for Cu-Be and Cu-Ti alloys.

Cu-Ti 各二元系の α 相における組成と格子常数との関係は圖のような直線となり、その傾角は $\alpha=41^\circ$, $\beta=33^\circ$ となる。以後同一の目盛の座標を用いる。

Fig. 2 は本三元系の各作成試料の組成を三角圖形中に原子比で圖示したもので、これらの點の示す組成値は Table 1 に掲げた。ま

Fig. 2 The specimens used in the experiment.

ず溶質 6.7 at % の A 直線上に 1A, 2A, 3A, C, 4A, 5A の 6 種の試料を作つた。熔解はすべて純度 99.97% のアルゴン氣流

Table 1 Compositions and lattice constant of the specimens.

Specimen number	Atomic (%)			Weight (%)			Lattice constant	
	Cu	Ti	Be	Cu	Ti	Be	Nomograph	X-ray analysis
A-line	1A	93.3	6.70	0	9.483	5.17	0	3.635
	2A	"	5.10	1.60	9.581	3.96	0.23	3.625
	3A	"	3.35	3.35	9.688	2.63	0.49	3.611
	C	"	2.95	3.75	9.714	2.31	0.55	3.607
	4A	"	1.60	5.10	9.798	1.26	0.76	3.597
	5A	"	0	6.70	9.896	0	1.04	3.586
B-line	1B	91.6	8.4	0	93.5	6.5	0	3.640
	1B-1	"	8.0	0.4	93.75	6.2	0.05	3.6375
	2B	"	6.4	2.0	94.69	5.0	0.31	3.626
	2B-1	"	4.7	3.7	95.82	3.6	0.58	3.614
	3B	"	4.2	4.2	96.05	3.3	0.65	3.610
	M	"	4.0	4.4	96.21	3.1	0.69	3.609
	3B-1	"	3.6	4.8	96.44	2.8	0.76	3.6055
	4B	"	2.7	5.7	97.00	2.1	0.90	3.600
	4B-1	"	1.2	7.2	97.98	0.9	1.12	3.589
	5B	"	0	8.4	98.65	0	1.35	3.5805
D-line	1D	95.35	4.65	0	96.43	3.58	0	3.626
	2D	"	3.54	1.11	97.14	2.70	0.16	3.618
	3D	"	2.325	2.325	97.86	1.80	0.339	3.609
	4D	"	1.11	3.54	98.63	0.86	0.51	3.600
	5D	"	0	4.65	99.29	0	0.71	3.593

中で銅坩堝によりアーク熔解した。熔解による損失は 1% 前後のものであつた。均質化焼鈍は 50% 加工してアルゴン氣流中 900° で 10 hr 加熱し、さらに同様の工程を 2 回繰返し検鏡により均質化を確かめた。かくして得た試料を焼入し X 線により格子常数を測定したところ Fig. 3 の結果を得た。各試料の値を連ねると點線のようになり、各二元合金すなわち 1A, 5A を直線で結べば Ti の多い側は格

Fig. 3 Lattice constants of six specimens lying on the line-A.

子常数の大きい側へ、また Be に富む側では格子常数の小さい方向へと稍々彎曲しているがその偏位は小さいものである。ので近似的に直線と見做すことにする。かくすれば Fig. 2 の状態圖においてこの A 線に平行なるすべての直線上の點は、それが均一固溶体の組成である限り同様な關係が成立するとみることができる。従つて本 α 固溶体の組成と格子常数との關係は Fig. 4 の斜線で示す如く、各二元系の Vegard 直線を含む OAB の平面で與えられる。これを式で表せば

Fig. 4 The solid diagram showing lattice constants of Cu-Be-Ti alloy.

$$Z = \tan \alpha x + \tan \beta y$$

Zは純銅の格子定数との差を意味するから組成がわかれば格子定数は算定できるが、より簡便のためにFig. 5にノモグラフとして表わした。このノモグラフの適否を検討するためB線およびD線上の試料15箇についてX

Fig. 5 Nomograph for the lattice constants.

III. 焼入及び時効硬度分布

Fig. 2のB線上の試料すなわち溶質が原子比で8.4%の試料10箇を作成し、焼入および焼戻し処理を行い昇温時効硬化曲線を求めた。Fig. 6にそれらの結果を示した。焼戻しの温度上昇速度は10°/min、焼入および焼戻しともアルゴン気流中で行った。試料1bはCu-Ti二元系であるが、時効曲線には明瞭に二つの山が現われている。試料1b-1は第一の山が明瞭でなく、その他の曲線には山が1

Fig. 6 Change in hardness due to tempering the alloys lying on the line-B. Heating rate:10°/min.

箇しか認められない。曲線の形状に関してはその他特記するほどのものはないが一見してわかる如く硬化量の極めて大きな試料のあることがわかる。

次に、得られたこれら10種の時効曲線の要点を状態図Fig. 2のB直線上に配列することにより、B線上における諸性質の分布を検討する。Fig. 7はかくして配列したる

Fig. 7 Distribution of temperatures corresponding to the maximum tempered-hardness.

各時効曲線の最高硬度を示す温度の比較であるが、その分布曲線は圖の如くでCu-Ti合金にBeが少量入れば析出が促進され、Cu-Be合金にTiが少量入れば逆に析出が遅滞されることがわかる。それらの中間に比較的析出速度の差の少ない部分がかなり廣範囲に存在することがわかる。

次に焼入硬度、最大時効硬度および硬化率をB線上に配列すればFig. 8のようになった。これらの点を結ぶ同圖の各曲線はB線上における分布曲線であるが、これを観察すれば直ぐわかる如く、試料Mを中心としこの極く近邊の試料に特異性のあることがわかる。すなわち焼入した儘のものには點線のような形状が豫想されるにかゝらず事實は實線のように、試料Mの附近に一つの極小を現わす。

Fig. 8 Hardness for alloys lying on the line-B.

た組成に該当するところから、やはり原子の大きさの相互関係と焼入から析出に續いて、これらの原子が結晶格子内に占る位置を検討することにより説明できそうに思われる。なおこの組成領域の合金は時効後室温において多少軟化する傾向が見られるが、これも上記の硬度の極小極大を示す特異性と何等かの関連性があるのではないかと考え、これに関する詳細な検討を現在進めつゝある。

次に硬化率分布曲線からみて試料 M 附近は 200% 以上の硬化率を示し、コルソン合金とほぼ等しい強大な時効性合金であることがわかる。従つて硬化率からのみ考えれば、この組成範囲が最も良好であるといえる。また以上の結果は緒言に掲げた (A) の条件を肯定する新たな資料を

これと全く對稱的に時効硬化分布曲線においては試料 M 附近に極大が現われる。従つて最大時効硬度と焼入硬度との差を焼入硬度で除したものを硬化率とすればその分布曲線は同圖鎖線に見るようにこの近邊においてかなり大きなものとなっている。

これらの原因は緒言に述べた (A) の条件を強調し

提供したことになると思う。

IV. 總 括

(1) 時効硬化量を大きく支配する因子として原子の大きさに着目し、合金における各元素の原子半径の相互関係から、硬化量を大ならしめるための条件を検討した結果、上のような二元系に興味ある関係の存在することを知った。その条件は、二つの溶質元素の原子半径と溶媒元素の原子半径との各差はほぼ等しく、符號相反しかつそれらの絶対値はなるべく大きいこと。

この新たな条件に對し、從來から知られている状態圖的要求が同時に満足される場合、その三元合金は強大な時効性合金となると假定した。

(2) この假定は超デュラルミンおよびコルソン合金など從來古くから知られている強力時効性合金によく適合する。そこでこの假定をさらに立證する目的と、新しい強力時効性合金を得る目的とのために Cu-Be-Ti 三元系を選び實驗を行つた。

(3) 實驗は將來析出機構を検討するための豫備實驗の目的で組成と格子常數との關係を調べたところ、一つの平面をもつて表現できることを知つたので、便利のためノモグラフを作つた。

(4) 状態圖において原子比で 8.4% を示す線上の 10 種類の試料を作成し、時効硬度、焼入硬度および硬化率の組成による分布曲線を作成した。その結果によれば溶質が原子比で 1:1 の近くに焼入硬度の極小があり、同時に時効硬度の極大がある。すなわちこの部分が硬化率の最大部をなしている。

(5) その硬化率の値からして本合金はコルソン合金とほぼ等しく、強大な時効性合金であることがわかつた。

(6) 以上の結果からして本實驗はさきに掲げた硬化量を大ならしめるための假定は正しいとする一つの資料となつたと考える。

最後に本研究に對し御懇切なる御指導を賜つた大阪大學教授篠田軍治先生に對し深く感謝の意を表します。また終始熱心に御助力下さつた宮城政和君に對し深く感謝します。