Cu-Be 合金の時効硬化におよぼす各種低融点 元素添加の影響*

梶 山 正 孝** 古 川 敬***

Masataka Sugiyama and Takashi Furukawa: Effects of Additions of Several Low-Melting-Point Elements on the Age-Hardening of Cu-Be Alloys. It seems possible that additions of small amounts of several common low-melting-point elements around indium in the periodic table may have some significant effects on age-hardening of Cu-Be alloys, since the previous work has shown that the addition of indium has a pronounced influence on the response of Cu-Be to aging. Experiments have been performed using samples of Cu-1.6% Be ternary alloys with less than 1% of phosphorus, zinc, arsenic, cadmium, tin, antimony or lead to investigate the effect of each element on the age-hardening curves and aged microstructures after solution treatment at 800°C and 50% reduction by cold-rolling. The addition of phosphorus or arsenic promotes greatly the discontinuous precipitation and over-aged softening. Zinc also acts in the same way but much less. A small amount of lead has no significant effect. Contrary to these, the addition of cadmium, tin or antimony suppresses the discontinuous precipitation, making the alloy more insensitive to over-aging and improving the mechanical properties. In case the amount of cadmium, tin or antimony is about 0.13 at%, the activation energy obtained from aging curves decreases to the range of 13 to 15 kcal/mol which is fairly lower than that obtained in Cu-Be binary alloy by the same method. The reason of this may be explained by the facilitation of nucleation as in the case of indium addition. Examined elements, indium, cadmium, tin and antimony, which have been verified to improve the aging properties of Cu-Be, have larger atomic sizes than copper. Their size-factors for copper are at the borderline or slightly unfavourable.

(Received March 28, 1964)

** 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

*** 当時東京大学工学部; 現在富士製鉄中央研究所
(Student of Graduate School, University of To-

kyo, Tokyo; Now works for Central Research Laboratory of Fuji Iron & Steel Co., Ltd., Sagami-hara)

* 1961 年 10 月本会秋田大会に発表

I. 緒 言

元素周期律表上で In 近辺にある元素のうち、一般的な低融点元素数種をそれぞれ Cu-Be 合金に添加した影響を調べ、前報⁽¹⁾の In に類似の興味ある効果があるか否かを検討した。試みた元素は P, Zn, As, Cd, Sn, Sb および Pb で、添加量は 1% 以内とした。元素により望みの値に配合し難いものもあり、また熱間鍛造や溶体化処理が困難になるため添加量範囲を広くとれないものもあるが、In 添加において特徴ある挙動を示した 0.15 at% 付近の場合なるべく含むようにした。

Table 1 Chemical composition of samples.

Alloy	Be (wt%)	3rd element		
		element	wt %	at %
Cu-Be	1.65	—	—	—
Cu-Be-P	1.63	P	0.13	0.24
Cu-Be-Zn	1.65	Zn	0.28	0.25
	1.67	Zn	0.54	0.48
	1.66	Zn	0.88	0.78
Cu-Be-As	1.64	As	0.01	0.01
	1.66	As	0.13	0.10
	1.64	As	0.20	0.15
Cu-Be-Cd	1.70	Cd	0.09	0.05
	1.65	Cd	0.24	0.12
Cu-Be-Sn	1.67	Sn	0.27	0.13
	1.66	Sn	0.47	0.22
	1.68	Sn	0.90	0.44
Cu-Be-Sb	1.65	Sb	0.14	0.07
	1.66	Sb	0.27	0.13
	1.68	Sb	0.54	0.26
Cu-Be-Pb	1.60	Pb	0.07	0.02
	1.63	Pb	0.13	0.04

II. 試料および実験方法

Cu-1.6% Be に上記各元素を種々量添加した試料を溶製し、最終溶体化処理 800°C×1 hr より水冷、冷間加工率 50%, 0.5 mm 厚の薄板とした。各試料の分析値を Table 1 に示す。Cu-Be 二元標準試料と比較しつつ、時効硬化曲線、析出の活性化エネルギーおよび光学顕微鏡組織変化などにおよぼす各添加元素の影響を検討した。また各合金の最高硬度における機械的性質および導電率を前報と同様に測定した。

III. 実験結果

1. 時効硬化曲線

Fig.1~18 は、各合金の時効硬化曲線である。それぞれ

Fig. 1 Age-hardening curves for the alloy indicated (solution treated at 800°C and 50% cold rolled before aging. This condition is the same for all samples).

Fig.2 Age-hardening curves for the alloy indicated.

Fig.3 Age-hardening curves for the alloy indicated.

Fig.4 Age-hardening curves for the alloy indicated.

の図を Cu-Be 標準試料の曲線 (Fig.1) と比較すれば、各元素が時効特性におよぼす影響の概略を掴むことが出来る。

(1) 梶山, 古川: 本誌, 28(1964), 513.

0.13% P は過時効軟化を著しく促進する (Fig. 2). 村川ら⁽²⁾によれば, Cu-2% Be-0.3% Co 合金中に P が 0.02%

を著しく抑制し, 到達硬度をかなり高める. しかし In の場合のように, 0.15 at% 付近のときに到達硬度がとくに

Fig. 5 Age-hardening curves for the alloy indicated.

Fig. 6 Age-hardening curves for the alloy indicated.

Fig. 7 Age-hardening curves for the alloy indicated.

Fig. 8 Age-hardening curves for the alloy indicated.

Fig. 9 Age-hardening curves for the alloy indicated.

Fig. 10 Age-hardening curves for the alloy indicated.

程度存在する場合でも, かなりの過時効軟化が報告されている. Zn は, 本研究の添加量では著しい影響はない (Fig. 3~5) が, 300°C 以上での過時効軟化が Zn 増加につれてやや速くなる. As は 0.01% で過時効を抑制する (Fig. 6) が, 0.13% 以上では逆に促進する (Fig. 7, 8). したがって極微量の As は何らかの特異な改善効果を示すらしいから, 今後研究の余地があろう.

Fig. 9, 10 は Cd 添加, Fig. 11~13 は Sn 添加, Fig. 14~16 は Sb 添加の場合を示す. これら各元素は, 周期律においていずれも第 5 周期の In 近辺にあるが, 過時効軟化

高くなりそうな様子はない.

Pb は Cu に対しほとんど固溶せず, 金属間化合物も作らないので, Pb-Be 間に何らかの特殊な関係がない限り, 時効特性への著しい影響はないと思われる. 実際に, この程度の添加量では特別の影響はみられない (Fig. 17, 18).

2. 析出の活性化エネルギー

各試料の時効硬化曲線から, 前報と同じ方法で硬度変化時間の温度依存性を求め*, Fig. 19 および Fig. 20 を得た.

* 各試料の時効曲線のうち, 図の範囲では 275°C あるいは 300°C で最高値に達していない場合があるが, それらについては時効時間を 6 hr, 10 hr, 24 hr に延長して, 飽和硬度を確認した.

Fig.19 の各合金は 350°C のプロットがやや長時間側にずれるが、Fig.20 の各合金は、測定全温度域のプロットが
 ようである**．これは 前報の In 添加の場合に似た現象である．As についても、Fig.21 から類似のことが一見考え

Fig.11 Age-hardening curves for the alloy indicated.

Fig.12 Age-hardening curves for the alloy indicated.

Fig.13 Age-hardening curves for the alloy indicated.

Fig.14 Age-hardening curves for the alloy indicated.

Fig.15 Age-hardening curves for the alloy indicated.

Fig.16 Age-hardening curves for the alloy indicated.

ほぼ同一直線上に乗る．このことから、Cd, Sn および Sb を添加した場合は、核生成および成長の機構がかなり広い温度域にわたって安定化される傾向があると思われる．

これらの各直線の勾配から、各合金の析出の活性化エネルギーを求め、添加元素の原子パーセントに対してプロットすると Fig.21 のようになる．Cd, Sn あるいは Sb が 0.13 at% 程度含まれた場合、活性化エネルギーが急に低くなり、Sb や Sn のデータから類推すると、かなり鋭い谷をなす

** 図に示したほかの若干の参考データを補充する．Cu-1.29% Be-0.54% (0.28 at %) Cd 合金の 50% 冷間加工材の 275~350°C 間の時効曲線による活性化エネルギーは 25.5 kcal/mol であり、Cu-1.39% Be-0.89% (0.43 at %) Sb 合金のそれは 19.0 kcal/mol であった．これを含む論文は追って投稿する．今の場合、Be 量がやや異なるので直接プロットとして加えられないが、とくに Cd が Sn や Sb などと似た挙動をすることを推察させる．資料にはなるであろう．

られるが、増量につれて活性化エネルギーが下るとともに過時効軟化傾向が増している (Fig.6~8) ので、As は極めて

Fig.17 Age-hardening curves for the alloy indicated.

Fig.18 Age-hardening curves for the alloy indicated.

Fig.19 Temperature dependence of the rate of age-hardening for each alloy.

微量添加の場合を除き核生成も成長もともに容易にする作用を示すと思われる。したがって As 添加の場合、とくに 0.15 at% 付近において、In, Cd, Sn, Sb と同様な特異現象があるとは考え難い。P 添加の場合は、試みた合金のうちで活性化エネルギーが最小で、過時効軟化も最も著しいので、As よりさらに激しく incoherent な析出の核生成および成長を促進すると考えられる。Zn は、0.25 at% 以上では増量につれて活性化エネルギーを僅かに低下させ、これに伴って過時効軟化も僅かに促進するので、As ほど激しくはないが影響の傾向は似ている。Pb は、試みた狭い濃度範囲では、活性化エネルギーに大きい影響はない。

3. 光学顕微鏡組織

時効に伴う各合金の顕微鏡組織変化を調べると、一般

に、過時効軟化傾向の大きい場合は、不連続析出傾向も大きい。Photo.1 は Cu-Be 二元合金、含 Cd, 含 Sn および含 Sb の各合金を 300°C および 350°C で各 2 hr 時効した組織を示す。Cd, Sn, Sb が不連続析出を著しく抑制することが判る。とくに Cd 添加の効果は顕著である。ここには各添加量が 0.13 at% 程度の場合を示したが、添加量の違いによる不連続析出抑制傾向の差異は、前報の In の場合ほどには一般に大きくなかった。Photo.2 は含 P 合金を 275°C で 2 hr 時効した組織で、比較的低い時効温度にも拘らず不連続析出がほとんど全面を覆っている。Photo.3 は 0.01% および 0.13% の各 As を含む合金を 350°C × 2 hr 時効した組織で、前者は不連続析出が抑制され、後者は促進されており、それ

ぞれの時効曲線の挙動に対応している。含 Zn 合金の不連続析出傾向は Cu-Be 二元合金と見掛上ほぼ同様であり、また含 Pb 合金の組織変化も Cu-Be 二元合金とほとんど同一なので、いずれも写真を省略する。

4. 諸 性 質

各合金を、ほぼ最高硬度を与える条件で時効させ、引張り特性、ばね限界値、導電率を測定した。その結果を Table 2 に示す。各合金の実用特性の優劣を論ずるには、時効硬化曲線と対比しながら過時効軟化傾向の大小も考慮に入れる必要がある。総合的にみて、Cd あるいは Sn の添加は、機械的性質改善にかなりの効果がある。Sb 添加の場合は、それらに比較して強度水準はやや落ちるが、過時効軟化の少ない点で Zn や As の添加より優れている。P の添加は、著しい過時効敏感性を生じ、ほとんどすべての特性を劣化させる。

IV. 検 討

Table 3 に各元素の諸因子を示す⁽³⁾⁽⁴⁾ (参考のため In も加えて検討する)。時効特性改善に有効な Cd, In, Sn, Sb は、いずれも Cu に対しある程度の固溶度があり、しかも低温側で著しく溶解度が狭くなっている。原子直径はいずれも Cu より大きく、Cu に対する size-factor は borderline かまたは僅かに unfavourable である。Zn は過時効軟化を僅かに促進し、As は強く促進するが、これら元素は Cu に対する固溶限の温度変化が少なく、size-factor は favourable である。P は特性劣化傾向がとくに激しい。P の size-factor は unfavourable であるが、原子直径は Cu より小さく、Cd や In などの Cu に対する大小関係と

(3) W.Hume-Rothery and G.V.Raynor: *The Structure of Metals and Alloys*, (1956).

(4) M.Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, (1958).

逆であつて、時効特性への影響も逆であるのは興味深い。
Pb は目立つた影響がないが、この元素は Cu にほとんど

Fig. 20 Temperature dependence of the rate of age-hardening for each alloy.

Fig. 21 Activation energies obtained from Figs. 19 and 20, plotted against concentration of each 3rd element.

固溶せず、金属間化合物も構成しない。

Cu に対する各元素の二元系において Cu 側に最も近い中間相の結晶系や構成原子比は、各元素の影響傾向に近くに関連性を示さない。

これらを考えると、Cd, Sn, Sb 各添加の影響機構は、前報の In の場合と同様に説明されると思われる。すなわち、おそらく溶体化処理中に添加元素の原子団を中心として Be 原子が集つて short range cluster をなし、それが時効における析出核となるのであろう。

各添加元素の Be に対する関係ももちろん考える必要があるが、これに関する資料がほとんど見当たらない。ただ、P は Be に対し Be_3P_2 の金属間化合物を構成し、Sn は Be に固溶もせず金属間化合物も作らないらしい⁽⁴⁾ ことを挙げておく。

Thomas ら⁽⁵⁾ は、Cu-2% Be 合金に対する Co, Ni, Fe, Al, Si, Cr, Mn の各添加の影響を検討し、Cu よりも原子半径の小さい元素 (Co, Ni, Fe) が不連続析出を抑制し、Cu よりも大きい元素は作用がないかまたは逆効果であると述べているが、これは明らかに本研究結果と矛盾する。添加元素の影響の機構は、Cu との原子直径の違いだけを掘って論ずることは出来そうにもない。ただ、Thomas らが主として Cu よりも融点の高い一連の元素群について結論しているのに対し、本研究では、Cu よりも低融点の元素群について全く逆傾向の結論を得ていることは注目すべきである。Thomas らの研究で Cu より低融点の添加元素は Al だけで、その効果のないことを報じているが、Al の Cu に対する size-factor は favourable なので、本研究結果からみても効果のない元素の仲間に入る。

Böhm⁽⁶⁾ のは、Cu に対する Mg, Mn, P, In, Sb および Sn 各元素の二元合金 (いずれも Cu の固溶限付近の組成) の析出特性を研究して、Mn あるいは P を含む合金は連続析出性であるが、Mg, In, Sb あるいは Sn を含む合金はほぼ $300^\circ\sim 400^\circ\text{C}$ で不連続析出を示すことを述べている。Cu-Cd 合金も不連続析出型であると報告されている⁽⁶⁾。これらに対し、著者らの結果および前記の Thomas らの結果の一部を参照して考えると、Cu-Be 合金の不連続析出

Cu-1.65% Be

aged at 300°C for 2 hr aged at 350°C for 2 hr (×400)
 Photo. 1 Aged microstructures of Cu-Be binary alloy and alloys added with Cd, Sn or Sb.

抑制効果を示す添加元素は、Cu に対する二元系においては不連続析出性であり、抑制効果がないかまたは逆効果の添加元素は、それ自体では Cu に対して連続析出性であることがうかがわれる。

最後に、も一つ興味ある事実を指摘したい。Cu-Be 合金

に Cd, In, Sn などを添加した場合と、Al-Cu 合金に Cd, In, Sn などを添加した場合⁽⁹⁾とを比較すると、それぞれもとの二元合金に比較して高温時効が増強されるという現象面で似ているだけでなく、両者の主溶質元素、溶媒元素および添加元素の融点の高低関係、また原子直径の大小関係がかなり良く似ている。つまり融点については、それぞれ $Be > Cu > Sn, Cd, In$ (Cu-Be 合金) および $Cu > Al > Sn, Cd, In$ (Al-Cu 合金) のごとくであり、原子直径については $Be < Cu < Cd, In, Sn$ (Cu-Be 合金) および $Cu < Al < Cd, In,$

- (5) H. Thomas und U. Wilke-Dörfurt: Z. Metallk., **50** (1959), 466.
- (6) H. Böhm: Z. Metallk., **52** (1961), 564.
- (7) H. Böhm: Z. Metallk., **50** (1959), 87.
- (8) H. G. Schlösser und G. Wassermann: Z. Metallk., **41** (1950), 162.

- (9) H. K. Hardy: J. Inst. Metals, **80** (1951~52), 483.

Sn (Al-Cu 合金) のごとくである。また, Cd, In, Sn の Al に対する各固溶限は⁽⁴⁾, Cu に対する場合よりもずっと狭

Cu-1.6% Be に各種低融点元素を添加し, 800°C 溶体化処理後 50% 冷間加工した各試料を 275~350°C の範囲で

Photo. 2 Cu-1.63% Be-0.13% P aged at 275°C for 2 hr. ($\times 400$)

いが (500°C 近辺で 10^{-1} ~ 10^{-2} at% くらい), 低温になるとさらに狭くなる (165°C でいずれもほとんど 0%) ので, 溶媒元素に対する添加元素の固溶限曲線の形状にも共通点がある。また Al-Cu 合金への Cd, In, Sn などの添加量水準は 10^{-2} at% 程度で, 本研究の水準より 1 桁低い, Al-Cu 合金の Cu は 1.5 at% 程度で本研究の Be 量よりやはり 1 桁低いから, 両者の主溶質元素量と添加元素量との原子比はさほど違わない。したがって, Al-Cu 合金への微量添加元素の影響機構と, Cu-Be 合金のそれとでは, 基本的に類似点があると想像される。

V. 総 括

Table 2 Mechanical properties and conductivities of samples (in the hardest condition for each):

Alloy*	Aging condition for max hardness	Properties at max hardness			
		Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Kb-value kg/mm ²	Conductivity % IACS
Cu-1.65% Be	300°C $\times$ 2 hr	109.0	5.4	69.5	26.85
Cu-1.63% Be-0.13% P	275°C $\times$ 1 hr	99.5	4.6	72.6	20.55
Cu-1.65% Be-0.28% Zn	300°C $\times$ 2 hr	114.0	4.2	64.2	23.82
Cu-1.67% Be-0.54% Zn	300°C $\times$ 2 hr	112.8	4.4	69.0	23.64
Cu-1.66% Be-0.88% Zn	300°C $\times$ 2 hr	113.5	4.8	67.0	23.45
Cu-1.64% Be-0.01% As	300°C $\times$ 2 hr	108.4	2.0	61.4	21.65
Cu-1.66% Be-0.13% As	275°C $\times$ 4 hr	110.6	1.5	72.0	21.15
Cu-1.64% Be-0.20% As	275°C $\times$ 2 hr	115.1	1.5	76.5	16.92
Cu-1.70% Be-0.09% Cd	300°C $\times$ 2 hr	119.5	3.8	76.5	22.53
Cu-1.65% Be-0.24% Cd	325°C $\times$ 2 hr	125.0	3.0	81.0	24.45
Cu-1.67% Be-0.27% Sn	300°C $\times$ 4 hr	124.5	1.6	77.0	24.65
Cu-1.66% Be-0.47% Sn	300°C $\times$ 4 hr	122.0	1.2	82.0	21.41
Cu-1.68% Be-0.90% Sn	300°C $\times$ 4 hr	119.8	1.2	89.2	20.73
Cu-1.65% Be-0.14% Sb	325°C $\times$ 2 hr	108.5	1.7	74.1	24.75
Cu-1.66% Be-0.27% Sb	300°C $\times$ 2 hr	115.0	1.5	76.0	20.40
Cu-1.68% Be-0.54% Sb	325°C $\times$ 2 hr	112.5	1.3	79.3	21.45
Cu-1.60% Be-0.07% Pb	300°C $\times$ 2 hr	106.7	5.8	65.1	23.30
Cu-1.63% Be-0.13% Pb	300°C $\times$ 2 hr	105.2	5.4	61.0	23.92

* Components are in wt %.

Photo.3 Alloys containing As, aged at 350°C for 2 hr. ($\times 400$)

時効させ、およそつぎの結果を得た。

とによると思われる。

(1) P: 0.1% 程度の添加で不連続析出が急速に発達し、

(5) Pb: 0.1% 程度の添加では時効特性に著しい影響は

Table 3 Some characteristics of the elements and their relations to Cu.

Element	Melting point (°C)	Goldschmidt's atomic diameter (Å)	Size-factor	Solid solubility for Cu (at%)	Intermetallic phase nearest to Cu side
P	44.1	2.18 (?)	probably unfavourable	3.5 (714°C) 1.2 (300°C)	Cu ₃ P: hexagonal
Zn	419.5	2.748	favourable	31.9 (902°C) 38.3 (454°C) 34.6 (250°C)	β' (>45 at% Zn): ordered b.c.c., CsCl type
As	817	2.5~3.1(?)	favourable	6.85 (689°C) 5.9 (210°C)	Cu ₃ As: cubic or hexagonal
Cd	320.9	3.042	unfavourable	2.14 (549°C) 0.3 (300°C)	Cu ₂ Cd: MgZn ₂ type
In	156.4	3.14	borderline	10 (710°C) 11 (574°C) 1.2 (300°C)	δ (30 at % In): tetragonal alloy deformed γ brass type
Sn	231.9	3.16	borderline	7.7 (798°C) 9.1 (520°C) 0.7 (200°C)	β, γ : b.c.c. δ : γ brass type ϵ (Cu ₃ Sn): orthorhombic
Sb	630.5	3.228	borderline	6 (645°C) 2 (300°C)	ϵ (20 at % Sb): c.p.h.
Pb	327.4	3.49	unfavourable	very little	none
Be	1350	2.25	favourable	16.4 (866°C) 10 (605°C) 2.75 (400°C) 1.35 (300°C)	γ (CuBe): ordered b.c.c. CsCl type
Cu	1083	2.55	—	—	—

過時効軟化が著しい。

(2) Zn: 1% 以内の添加では時効特性に著しい影響はないが、過時効軟化がやや促進される。

(3) As: 0.1~0.2% 程度添加されると過時効軟化および不連続析出の傾向が強いが、きわめて微量 (0.01%) の場合は逆にこの傾向を抑制する。

(4) Cd, Sn および Sb: 過時効軟化を抑制し不連続析出を防ぐ。とくに Cd, Sn は機械的性質改善にもかなりの効果がある。またこれら元素が 0.13 at% 存在する場合、時効曲線から求めた析出の活性化エネルギーがかなり低くなるが、過時効軟化傾向は抑制されているので、前報の In の効果と同様に、析出の核生成の活性化エネルギーが小さいこ

ない。

(6) 前報の In および本報の Cd, Sn, Sb は、いずれも Cu よりも原子直径が大きく、Cu に対する size-factor は borderline または 僅かに unfavourable であり、Cu に対し析出傾向がある。

(7) Cu-Be 合金への Cd, In, Sn 各添加の場合を、すでに知られた Al-Cu 合金への Cd, In, Sn 添加の場合と比較対照すると、種々の点で共通している。

最後に、試料の調製その他に種々御便宜をいただいた三菱電機小倉忠利博士、勝田俊雄工学士に深く感謝の意を表す。また研究遂行に協力された角南平工学士に御礼申し上げる。