Ni-2.5 wt% Be 合金の時効硬化*

貝 沼 紀 夫** 渡 辺 亮 治**

Tshio Kainuma and Ryoji Watanabe : Age-Hardening of Ni-2.5 wt% Be Alloy.

The precipitation hardening behavior of Ni-2.5 wt% Be alloy has been investigated by means of hardness measurement, electrical resistivity measurement, and optical and transmission electron microscopy.

The results show that the precipitation sequence of this alloy is α (supersaturated solid solution) $\rightarrow$ G.P. zone $\rightarrow \beta'$ (metastable phase) $\rightarrow \beta$ (stable phase).

The grain boundary reaction type of precipitation occurs at the grain boundary.

The high age-hardenability of the alloy is found to be caused by the formation of the G.P. zones and the metastable phase. The overageing of the alloy is due to the precipitation of the grain boundary reaction type and the coalescing of the Widmanstätten type precipitates.

The slow rate of decrease in electrical resistivity during the initial stage of the ageing is attributed to the formation of the G.P. zones and the metastable phase, and the rapid decrease, to the precipitation of the grain boundary reaction type or the Widmanstätten type.

(Received November 19, 1968)

I. ま え お き

Ni-Be 合金は時効硬化率の高い合金としてよく知られている。本合金の時効硬化過程については従来多くの研究があり^{(1)~(4)}、硬さ測定、X線回折および光学顕微鏡観察などが行なわれているが透過電子顕微鏡による研究はほとんど行なわれておらず最近 Hornbogen ら⁽⁵⁾の研究があるのみである。これらの結果によると時効初期では G.P. 集合体および準安定な整合析出物の形成が認められ、また時効中に粒界反応型析出が起こることなどが明らかにされている。しかし本合金の析出過程や中間相の構造についてはまだ不明の点が多く残されている。

本研究は Ni-2.5 wt% Be 合金について主として透過電顕観察を行ない時効硬化過程を一層明らかにすることを目的としたものである。

II. 実 験 方 法

試料は Ni-2.9 wt% Be 母合金および電解ニッケルを真空溶解により作製した(分析値 2.5 wt% Be)。インゴットを 1050°C で 48 時間均一化焼鈍した後に冷間鍛造および冷間圧延を行ない 0.5 mm と 0.1 mm 厚板試片を作製した。前者は硬さ測定用に後者は透過電顕観察用試片とした。また 0.4 mmφ の線をつくり電気抵抗測定用試片とした。これらの試料を 1050°C、30 分溶体化処理後水焼入れし 300°C、

400°C、500°C、600°C、700°C、800°C、900°C の各温度で時効し、各時効段階における硬さ測定、組織観察(光学顕微鏡および透過電子顕微鏡観察)および電気抵抗測定を行なった。熱処理はすべてアルゴン雰囲気中で行なつたが短時間の時効処理にはソルトバスを用いた。電解研磨液は過塩素酸 1 容：氷酢酸 4 容の混合液であり氷で冷却しながら研磨を行なった。使用した電子顕微鏡は日本電子製 JEM-150 型であり加速電圧は 150 kV を用いた。

III. 実 験 結 果 と 考 察

1. 硬 さ 測 定

まず時効硬化挙動を知るために行なつた硬さ測定の結果を Fig. 1 に示す。400°C 時効では顕著な二段硬化挙動を示

Fig. 1 Age-hardening curves of Ni-2.5 wt% Be alloy

す。300°C 時効では第一段の硬化だけが認められ長時間の時効では第二段の硬化を示すものと考えられる。時効温度が 500°C 以上の場合には二段硬化は認められず最大硬さを示した後軟化(過時効)を示している。この場合最大硬さ値は時効温度が高くなるほど低くなる。

2. 電 気 抵 抗 測 定

各時効温度での電気抵抗の変化を焼入れ試料の電気抵抗

** 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1968 年 9 月本会仙台大会に発表

(1) H. Lay : Z. Metallk., **29**(1937), 32.

(2) L. Graf : Z. Metallk., **30**(1938), 59.

(3) N.N. Buynov, L.I. Podrezov and M.F. Komarova : Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. ser fiz., **21**(1957), 1220.

(4) L.N. Larikov, Yu.N. Petrov and S.T. Borinskaya : Voprifiz. Met. i Metalloved., Kiev, **19**(1964), 102.

(5) E. Hornbogen und M. Roth : Z. Metallk., **58**(1967), 842.

を基に変化率で示したものが **Fig.2** である。時効硬化曲線で顕著な二段硬化を示した 400°C 時効での電気抵抗変化

軟化はこの粒界反応型析出による nodule の成長によるものであるが nodule が試料全面を覆った後にさらにゆるや

Fig.2 The fractional resistivity change of Ni-2.5 wt% Be alloy during isothermal ageing at various temperatures

はいずれの硬化段階においてもゆるやかな電気抵抗の減少が認められる。300°C 時効でもまたゆるやかな電気抵抗の減少を示すが 200°C 時効ではほとんど焼入れ状態の電気抵抗のままである。このゆるやかな電気抵抗の減少は後述べるように時効中に起こる G.P. 集合体および準安定相の析出によるものである。Cu-Be 合金では時効初期の G.P. 集合体の形成によつて電気抵抗が焼入れ時の値よりも一時的に約 10% 程度増加することが知られているが⁽⁶⁾、本合金ではこのような現象は認められなかつた。これに対して 500°, 600°C 時効では初期のゆるやかな電気抵抗の減少の後に急激な減少が認められ、これは光学顕微鏡観察から明かなように粒界反応型析出によるものである。また 700°C および 800°C 時効での急激な電気抵抗の減少は結晶粒内からのウィドマンステッテン状の安定相析出と粒界反応型析出によつて起こるものである。

3. 組織観察

(1) 光学顕微鏡組織観察

300°C 時効した試料の光学顕微鏡組織は焼入れ時のものと同じであつた。また 400°C 時効においても第一段の硬化を示す 8 分時効および第二段の硬化の初期 (400°C, 960 分時効) では **Photo.1** に示すように焼入れ組織とほとんど同じであつた。しかし 400°, 500°, 600°C で最大硬さを示したものでは **Photo.2** に示すように粒界反応型析出が認められた。この粒界反応型析出 (nodule) の形状は Cu-Be 合金ときわめて類似しておりほとんどが結晶粒界の両側に帯状に認められる。しかし結晶粒界の片側に成長している nodule もしばしば認められた。時効とともに nodule は成長し試料全面を覆う。時効硬化曲線における急激な過時効

Photo.1 Optical micrograph of Ni-2.5 wt% Be alloy, aged at 400°C for 960 min (330× $\frac{2}{3}$)

Photo.2 Optical micrograph of Ni-2.5 wt% Be alloy, aged at 500°C for 120 min ($\times 330 \times \frac{2}{3}$)

Photo.3 Optical micrograph of Ni-2.5 wt% Be alloy, aged at 600°C for 960 min ($\times 580 \times \frac{2}{3}$)

かな軟化がひきつづいて起こる (Fig.1 の矢印)。これはさきに Cu-Ag 合金において認められたように⁽⁷⁾⁽⁸⁾ nodule 同志が接触した境界から新たに層間隔のきわめて大きい析出物を含む領域の発生によるものである (**Photo.3** の矢印)。

(6) A.H. Geisler : *Phase Transformations in Solids*, John Wiley and Sons. (1951), 387.

(7) W. Leo : *Z. Metallk.*, **58** (1967), 456.

(8) 貝沼, 渡辺 : 本誌, **33** (1969), 198.

700°, 800°C 時効で最大硬さを示すものでは (Photo. 4) nodule が試片全体の 1 割程度析出しているほか結晶粒内

Photo. 4 Optical micrograph of Ni-25 wt% Be alloy, aged at 700°C for 4 min ($\times 460 \times \frac{2}{3}$)

Photo. 5 Optical micrograph of Ni-2.5 wt% Be alloy, aged at 800°C for 960 min ($\times 580 \times \frac{2}{3}$)

に不規則な線状の組織が認められる。700°C 時効での過時効軟化は nodule の成長によるものであるが、この場合 nodule は試料全面を覆うことなく全体の 7~8 割程度の成長で終るこれに対し 800°C で時効したものでは nodule の成長は試料全体の 1 割程度を越えることなく過時効軟化はむしろ粒内でのウィドマンステッテン状析出物の成長によるものである (Photo. 5 の W)。また 800°C で時効したものでは nodule の先進粒界近傍で析出物の粗い領域 (Photo. 5 の矢印) の成長が認められるが、これは析出物の凝集によるものと思われる。900°C 時効では nodule の成長はほとんど認められず粒内にウィドマンステッテン状析出物が認められるのみである。

(2) 透過電子顕微鏡観察

光学顕微鏡による組織観察からは顕著な二段硬化を示す 400°C 時効の第一段および第二段の硬化の原因を明らかにすることはできなかった。透過電顕により観察を行なった。まず第一段の硬化を示す 400°C、4 分時効の組織と制限視野電子線回折像を Photo. 6 に示す。電子線回折像† から明らかなように $\langle 100 \rangle$ 方向に長い streak が認めら

れる。これはすでに Hornbogen ら⁽⁵⁾も指摘しているようにマトリックスの $\{100\}$ 面上に G.P. 集合体が形成されたこ

Photo. 6 Transmission electron micrograph and selected-area diffraction pattern taken from Ni-2.5 wt% Be alloy, aged at 400°C for 4 min

とによるものである。電顕像では $\langle 100 \rangle$ 方向の短かい縞模様と $\langle 110 \rangle$ 方向の長い縞模様が認められる。 $\langle 100 \rangle$ 方向の短かい模様は G.P. 集合体によるものであり、また $\langle 110 \rangle$ 方向の長い模様については Cu-Be 合金において Tyapkin⁽⁹⁾および Tanner⁽¹⁰⁾が指摘しているようにやはり $\{100\}$ 面上に G.P. 集合体が形成されることによつて生じた $\{110\}$ 面上のひずみ模様であると思われる。第二段の硬化を示す 400°C、512 時間 (30720 分) 時効での結晶粒内の組織と回折像を Photo. 7 (a) に示す。G.P. 集合体の組織に比べて縞模様がかなり粗くなつていのが認められる。また電子線回折像から明かなように G.P. 集合体の形成による $\langle 100 \rangle$ 方向の長い streak が弱くなり同時に中心と (200) 斑点を結ぶほぼ $\frac{2}{3}$ の位置に streak の極大点が認められる (Photo. 7 (a) 回折像の矢印。これを以後 $\frac{2}{3}$ 斑点と呼ぶことにする)。Photo. 7 (b) はこの $\frac{2}{3}$ 斑点による暗視野像を示したものであるが微細な析出物による像の明暗の反転が認められる。これらの析出物は別に報告する電子線回折像の詳細な解析結果から結晶構造は安定相である NiBe とほとんど等しいがマトリックスと強い整合状態にある準安定相である。500°, 600°C 時効でも時効初期に G.P. 集合体の形成が認められ、また最大硬さを示すあたりの組織は準安定相であることが明らかにされた。700°C 時効初期に G.P. 集合体の形成は認められず Photo. 8 に示すように結晶粒内で局部的に析出したウィドマンステッテン状析出物の集団が認められる。これらのウィドマンステッテン状析出物の集団は光学顕微鏡で観察した (Photo. 4) 不規則な線状組織に相当するもので Hornbogen⁽¹¹⁾が Fe-Mo 合金にお

† 電子線回折像の詳細な解析結果については Cu-Be 合金の結果とともに別に報告することにする。

(9) Y. D. Tyapkin : Sov. Phys. Cryst., **10** (1966), 418.

(10) L. E. Tanner : Phil. Mag., **14** (1966), 111.

(11) E. Hornbogen : Trans. AIME, **227** (1963), 1411.

いて認めた粒界反応型析出とは別な不連続析出に属する転位型析出と思われる。電子線回折像を解析した結果これら

ことからその方位が一致していることがわかる。したがってこの新しい領域Aは時効中に nodule B の粒界が移動

Photo.7 Transmission electron micrograph and selected-area diffraction pattern taken from Ni-2.5 wt% Be alloy, aged at 400°C for 512 hr
(a) Transmission electron micrograph and selected-area diffraction pattern
(b) Dark field image taken from the (100) metastable phase reflection (arrow in diffraction pattern)

Photo.8 Transmission electron micrograph of Ni-2.5 wt% Be alloy, aged at 700°C for 4 min

の析出物はいずれも CsCl 型構造をもつ NiBe 安定相であった。

過時効軟化をひき起こす粒界反応型析出の nodule を光学顕微鏡で観察すると、すでに Photo.2 に示したように結晶粒界から黒い領域が成長しているのが認められるのみでその微細構造は明らかでない。この nodule を透過電顕で観察すると、(Photo.9 の B 領域) 析出物は微細で層状に析出しており炭素鋼のパーライト組織によく類似している。この層間隔は時効温度が高いほど広がっている。

さきに 500°, 600°C 時効の硬化曲線で最大硬さを示した後の急激な軟化にひきつづいて起こるゆるやかな軟化について光学顕微鏡観察の結果を示したが (Photo.3), これを透過電顕で観察した結果を Photo.9 に示した。矢印で示した部分は nodule 同志が接触した境界である。新しい領域 A とそれに隣接した nodule B の制限視野電子線回折像をそれぞれ (a), (b) に示す。これから明かなように A, B 領域のマトリックスの結晶方位はいずれも (112) 面で一致しており、また A, B 領域の電顕像コントラストが同一である

Photo.9 Transmission electron micrograph and selected-area diffraction pattern taken from Ni-2.5 wt% Be alloy, aged at 600°C for 960 min
(a) diffraction pattern of A area
(b) diffraction pattern of nodule B area

し形成されたものであり、この 2 次的現象もまた 1 種の粒界反応型析出ということができる。

IV. ま と め

(1) Ni-2.5 wt% Be 合金を 400°C で時効すると顕著な二段硬化を示す。第一段の硬化は G.P. 集合体の形成によるものであり第二段の硬化は準安定相の析出によるものである。

(2) ここでいう準安定相とは安定相の NiBe (CsCl 型結

晶) にほとんど等しい結晶構造をもちマトリックスと強い整合状態にあるものである。

(3) 500°, 600°C 時効においても時効初期の硬化は G.P. 集合体の形成によるものであり最大硬さの段階では準安定相の析出によるものである。過時効軟化は粒界反応型析出による nodule の成長によつて起こる。また急激な軟化後のゆるやかな軟化は 2 次的な粒界反応の結果層間隔のきわめて大きい新たな nodule の形成によるものである。

(4) 700°, 800°, 900°C 時効では G.P. 集合体や準安定相は形成されず、結晶粒内で転位線に沿つたウィドマンス

テッテン状の安定相析出物の集団を局部的に形成する転位型析出が認められる。とくに 800°, 900°C 時効においてこの安定相析出物は時効とともに粗大化し過時効軟化を起こす。

(5) 時効中の電気抵抗変化は G.P. 集合体および準安定相の形成によつてゆるやかな減少を示すが粒界反応型析出およびウィドマンステッテン状析出物の形成によつて急激に減少する。

終りに本実験に協力された舟田 安治、大竹 博両君に厚く感謝します。