Cu-Be 合金の中間析出相の復元*

白水 竜 介** 三 島 良 績***

Ryusuke Shiromizu and Yoshitsugu Mishima : The Reversion of Metastable Phases in Cu-Be Alloys. When Cu-Be alloy is aged at low temperatures, the G.P. zone is formed at the early stage of ageing. At the early stage of high-temperature ageing, a streak maximum appears in electron diffraction pattern (We call this stage γ''). As ageing proceeds, the (100) reflection from an intermediate phase γ' appears at the point corresponding to the (110) matrix reflection. The primary purpose of this experiment is to confirm whether complete reversion of metastable γ'' and γ' phase takes place as in the case of the G.P. zone. By means of hardness measurement and transmission electron microscopic observation, almost complete reversion was observed when the temperature was sufficiently raised. The temperature range T for the respective phases to be stable in Cu-1.79 wt% Be alloy is $T < 510^\circ\text{C}$ for γ' , $T < 450^\circ\text{C}$ for γ'' and $T < 400^\circ\text{C}$ for the G.P. zone.

Next, the reversion temperature of γ'' as a function of Be % was examined and metastable phase boundary lines were determined.

(Received July 7, 1970)

I. 緒 言

前に, Cu-Be 合金の G.P. ゾーン生成による硬さなどの機械的性質の変化が, 適当な熱処理によって, ほぼ完全に復元することを明らかにした⁽¹⁾.

ここでは, Cu-Be 合金での安定相以外の析出相たとえば中間相などの中間析出相の復元について研究する. Graf⁽²⁾によると, Al-Cu 合金では, G.P. ゾーンと θ'' は復元するが, θ' は, θ' の溶解前に θ がすぐに核形成してしまうため, 完全な復元はないとしている. Cu-Be 合金の中間相の復元に関しては, Gruhl⁽³⁾ の電気抵抗と X 線回折による研究がある. また平野は比熱測定によって Cu-1.8% Be 合金の G.P. ゾーンおよび中間相の復元を研究している⁽⁴⁾. Cu-1.8% Be 合金を急冷後, 200°C 時効で中間相をつくり, 420°C に加熱させると数秒で電気抵抗の値は, 急冷直後の値にまで戻り, 中間相 γ' によるスポットは消滅してしまうとしている. しかし, 中間相消失による機械的性質の復元は, まだわかっていない. また, G.P. ゾーンと中間相間の時効で, ストリーク上に極大点をもつ時効段階があるが, 村上⁽⁵⁾ および Henmi⁽⁶⁾ は, Al-Cu 合金の時効にならって G.P. II と呼んでいる. しかしストリーク上の極大点は, 定まった構造をもっているために生成すると考え, 中間析出相 γ'' と呼ぶことにする.

さらに, γ'' の復元温度を Be 量を変えて決め, γ'' の存在可能な温度領域, すなわち, γ'' の溶解度曲線を作製することを目標とした. これらを決定することは, Cu-Be 合金の時効過程を理解する上で一層有益となるであろう.

II. 方 法

試料は, 前回用いた高純度合金で試料作製は, 99.99% 真空融解銅と原子力用の金属ベリリウムからアーク融解で γ 相相当の合金を作製後, 真空度 10^{-5} mmHg で高周波誘導融解で Cu-4 wt% Be の母合金とした. さらに銅で薄め, 1.3~1.91 wt% Be 合金とした. 真空中で 800°C で焼鈍後 800°C で熱間鍛造し 6 mm 厚のスラブとし, 冷間加工と中間焼なましで 0.5 mm の板にさせた. 10×10 mm 寸法の試片は, 810°C で 2 hr 溶体化処理後, 0°C の水中に急冷し, 250°C と 280°C で時効させた. 最初に 280°C で時効時間を変え, Cu-1.79 wt% Be 合金の復元温度がどう変わるか研究した. 熱処理は Table 1 のような時効段階に相当している. 250°C 8 hr および 280°C 1 hr の時効処理は, ストリーク上に極大点をもっている γ'' の時効に相当している. さらに, 280°C 4 hr の時効で最大硬さに達し, マトリックスの

Table 1 Ageing stage of Cu-1.79 wt% Be alloy aged for various times at 280°C and 250°C

Ageing temperature	Time	Ageing stage
280°C	1 min	G.P. zone
	1 hr	γ''
	2 hr	$\gamma'' + \gamma'$
	4 hr	γ'
	9 hr	$\gamma' + \gamma$
250°C	8 hr	γ''

(1) Y. Mishima, T. Okubo and R. Shiromizu : Trans. JIM, 10 (1969), 73.

(2) R. Graf : J. Inst. Metals, 86 (1957~8), 534.

(3) W. Gruhl : Metall, 5 (1951), 231.

(4) 平野 : J. Phys. Soc. Japan, 10 (1955), 721.

(5) 村上, 山本 : 1968 年 4 月本会東京大会で発表.

(6) Z. Henmi and T. Nagai : Trans. JIM, 10 (1969), 166.

** 東京大学大学院, 現在 : 横浜国立大学工学部 (Graduate School, Tokyo University, Tokyo). Present address : Faculty of Engineering, Yokohama National University, Yokohama)

*** 東京大学工学部原子力工学科 (Department of Nuclear Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

* 白水, 三島 : 1967 年 10 月本会札幌大会で一部発表

(110) 点に禁制反射が生じ、 γ' の時効に達する。280°C での時効処理を、Fig.1 の時効硬度曲線上に矢印で示した。これらの熱処理された試料は、400°, 450°, 500°C, その他の温度に保たれたソルトバスに短時間漬けては、硬さを測定し、硬さが急冷直後の値となる温度を復元温度とした。また、 γ' として 280°C 4 hr, γ'' として 280°C 1 hr 時効を選び、 γ' と γ'' の復元加熱によるようすを制限視野電子線回折と透過による直接観察によって研究した。さらに、Be 量を 1.34, 1.51, 1.64, 1.79, 1.91 wt% に変化させた時に、250°C 8 hr 時効で生成する γ'' の復元温度がどうなるか調べた。電子顕微鏡は、JEM-150 型を用い、試料の薄膜には、化学研磨と常温で三酸化クロムでリン酸を飽和させた溶液中での電解研磨によっておこった。

Fig.1 Age hardening curve of Cu-1.79 wt% Be alloy aged at 280°C. Arrows show the specimen tested

III. 実験結果

280°C 1 min, 1 hr, 4 hr で時効させた Cu-1.79 wt% Be 合金を 400°, 450°, 500°C に加熱させた時の復元曲線は Fig.2~Fig.4 のようである。各時効処理の復元を順を追って説明する。

1. G.P. ゾーンの復元

280°C 1 min 時効で G.P. ゾーンを生成させた時は、400°C 5 sec 加熱で急冷直後の硬さに復する。400°C で復元するのは、Cu-1.79 wt% Be 合金では、400°C が“2つの山型⁽¹⁾”の時効曲線から“1つの山型⁽¹⁾”の時効曲線に変わる温度で、この温度では、G.P. ゾーンはできない温度なので復元後の硬度曲線は、急冷後同温度で時効させた場合と変わらない (Fig.2)。

2. γ'' の復元

280°C 1 hr 時効で G.P. ゾーンによるストリークとは異

なる [001] 方向のストリーク上に極大点が見られる。これは、一定構造をもつために生成したもので、1~2 原子面厚の G.P. ゾーンあるいは、G.P. ゾーンが厚くなったのではなく、厚さ方向に規則化が生じたことによると考えられる (Photo.1(a))。したがって、280°C 1 hr 時効は、中間析出相の γ'' に属すものと考えられる。G.P. ゾーン復元温度の 400°C 加熱では、G.P. ゾーンが含まれるため G.P. ゾーンの溶解による軟化が認められる。450°C 以上の加熱で硬さは、完全に急冷直後の値に復す。それは 450°C は、 γ'' の復元温度で、450°C 以上では γ'' は存在不可能だからである。さらに、復元後の時効曲線は、急冷後、直ちに時効させた場合と変わらない (Fig.3)。したがって、450°C では粒界

Fig.2 Hardness reversion curves of Cu-1.79 wt% Be alloy when heated at various temperatures after ageing for 1 min at 280°C (G.P. zone formation stage)

Fig.3 Hardness reversion curves of Cu-1.79 wt% Be alloy when heated at various temperatures after ageing for 1 hr at 280°C (γ'' formation stage)

Fig. 4 Hardness reversion curves of Cu-1.79 wt% Be alloy when heated at various temperatures after ageing for 4 hr at 280°C (γ' formation stage)

Photo. 1 Electron diffraction patterns of Cu-1.79 wt% alloy, water quenched from 810°C, aged for 1 hr at 280°C (a) and then heated for 5 sec at 400°C (b) or 450°C (c)

反応による γ 相と中間相の形成で硬化するものと考えられる。

3. γ' の復元

280°C 4 hr 時効で最大硬化に達し、Photo. 3 (a) のように、マトリクスの (110) 点に γ' による (100) 反射が生じている。

280°C 4 hr 時効させたものを γ'' の復元温度である 450°C で加熱させた時は、少し軟化後再び硬化する。これは G.P. ゾーンと γ'' は溶解し、以後 γ' の成長につかわれるためと考えられる。しかし 500°C 加熱でほとんど完全に復元軟化する (Fig. 4)。これは、粒内の γ' はほぼ完全に再固溶してしまうが、粒界反応部の γ 相、および粒内のわずかな量の安定相が復元しないため見掛け上復元は、不完全になったからだと考える。

過時効した 280°C 9 hr の場合は、多少 γ' の (100) スポットが 280°C 4 hr に比べて強くなっている。400°, 450°C 加熱では、G.P. ゾーン、 γ'' の量が少ないため軟化一方となるが、500°C では、中間相の分だけ再固溶した後 γ 相の析出が起こるため軟化後、再び硬化する。以上より、500°C では、中間相は不安定で生成せず、 γ 相のみによって硬化するものと考えられる。

以上のことより、Cu-Be 合金で復元可能なものは、G.P. ゾーンだけではなく、加熱温度さえ高めれば、中間析出相も復元可能であることがわかる。中間相生成によって最大硬化に達したものを軟化させるのに 800°C で溶体化処理させる必要はなく、500°~550°C に数秒間加熱すれば、急冷直後の値近くまで軟化させることができる。

次にこれらの復元実験から時効時間に対する短時間の復元加熱による軟化後の最低硬度を求めると、Fig. 5 のようになり、加熱温度を高めると分解量が増すため硬度が落ちてくる。また復元温度以上で急に折れ曲る曲線となる。そ

Fig. 5 A plot of hardness against reversion temperature for Cu-1.79 wt% Be alloy aged for various times at 280°C. Figures show the reversion temperature

れは、Al-Cu 合金で Beton ら⁽⁷⁾が報告したものと一致している。250°C 時効も同じ傾向にあった。こうして求めた復元温度を Table 2 に示す。また、Fig. 6 に 280°C での時効時間に対する復元温度を示した。図のように、G.P. ゾーンの復元温度領域の 400°C (I), γ'' (G.P.-II) の復元温度領域の 450°C (II), および中間相 γ' の復元温度領域 (III) に分けられる。すなわち時効時間が長くなると、安定度の異なるいろいろな相が出てくるため、復元温度が上がるのであって、単に寸法が大きくなったためではないと考えられる。 γ' の復元温度は、Gruhl⁽⁸⁾ の決定した値よりも 90°C 高くなった点が異なっている。Table 3 に Cu-1.79 wt% Be 合金の各相の安定な温度領域を示した。

次に、 γ'' と γ' の復元前後の電子線回折像、および粒内組織を電子顕微鏡を用いて観察した。280°C 1 hr 時効の電子線回折像は、Photo. 1 (a) の如く [001] 方向へのストリーク上にマトリックスの (00 2), (00 4) に極大点をもつ γ'' の状

Table 2 The reversion temperature of G.P. zone, γ'' and γ' in Cu-1.79 wt% Be alloy

Ageing stage	Reversion temperature (°C)	Ageing treatment
G.P. zone	400	280°C 1 min
γ''	450	280°C 1 hr, 250°C 8 hr
γ'	510	280°C 4 hr

Fig. 6 A plot of the reversion temperature against ageing time at 280°C in Cu-1.79 wt% Be alloy

Table 3 Temperature range for the respective phases to be stable in Cu-1.79 wt% Be alloy

Ageing stage	Temperature range to be stable
G.P. zone	$T < 400^\circ\text{C}$
γ''	$T < 450^\circ\text{C}$
γ'	$T < 510^\circ\text{C}$
γ	$T < 620^\circ\text{C}$

態にある。これを G.P. ゾーンの復元温度の 400°C に加熱した場合には、Photo. 1 (b) のようにストリーク上の極大点は消えない。ただ連続していたストリークは、弱くなるだけである。すなわち、G.P. ゾーンだけ溶解しても、ストリーク上の極大点が消えないということは、 γ'' の状態が単に、G.P. ゾーンによるストリークと中間相による回折点の混合したものと異なり、一定構造をもつ一つの相であることがわかる。ところが、450°C で 5 sec 加熱すると、Photo. 1 (c) のようにストリークおよび、ストリークの極大点をもつ γ'' による回折像は、消滅してしまう。復元処理前後の粒内

Photo. 2 Transmission electron micrographs of Cu-1.79 wt% Be alloy, water quenched from 810°C, aged for 1 hr at 280°C (a) and then heated for 5 sec at 400°C (b) or 450°C (c)

(7) R.H.Beton and E.C.Rollason : J. Inst. Metals, 86 (1957~8), 77.

組織は、400°C 5 sec 加熱では、Photo.2(b)のように γ'' による粒内の微細整合歪は消えないが、450°C 加熱では、Photo.2(c)のように粒内の歪模様は消え、 γ' は全部マトリクスに溶解してしまうことを示している。したがって、Cu-1.79% Be 合金の γ'' は、450°C 5 sec 加熱で完全に復元し硬度の復元と良い一致をみた。したがって、 γ'' は 450°C 以上の温度で不安定であることを示している。

次に、280°C 4 hr 時効で γ' を生成させた後、 γ' の溶解する 450°C、および硬度測定からの γ' の復元温度近くの 520°C にそれぞれ 5 sec 加熱させ復元前後の(110)面での回折像の変化と組織をみた。280°C 4 hr の電子線回折によると、Photo.3(a)のようにストリークは消滅し、マトリクスの(110)および(001)に相当する位置にスポットが生ずる((001)スポットは、(110)スポットに比べて強度が弱い)。スポットは、G.P. ゾーンないし、 γ'' の[001]方向のストリークと反射球との交点によるものとしては説明されず、 γ' による(100)スポットおよび(001)スポットと考えられ、Pfeiffer⁽⁸⁾および Gruhl, Wassermann⁽⁹⁾の体心正方格子の中間相 γ' と推定される。さらに(000)スポットは円になら

ずに、[001]方向への短かなストリークを伴っている。ストリークの長さの逆数が γ' 析出相の厚さに比例することから厚さを求めると約 15 Å、さらに透過電子顕微鏡観察による γ' の歪場の長さから直径は約 300 Å と推定される(Photo.4(a))。450°C で 5 sec 加熱しても、 γ' による回折点は消えないが、 γ' は Photo.3(a)の γ' より(001)の格子定数は小さく、したがって軸比 $c/a = 1.4$ から 1.1 の体心正方格子に変化する(Photo.3(b))。次に 520°C で 5 sec 加熱すると、 γ' による(100)、(001)反射は無くなり、 γ' は不安定でマトリクスに溶解復元してしまう(Photo.3(c))。場所によっては、粒

Photo.3 Electron diffraction patterns of Cu-1.79 wt% Be alloy, water quenched from 810°C, aged for 4 hr at 280°C (a) and then heated for 5 sec at 450°C (b) or 520°C (c)

Photo.4 Transmission electron micrographs of Cu-1.79 wt% Be alloy, water quenched from 810°C, aged for 4 hr at 280°C (a) and then heated for 5 sec at 450°C (b) or 520°C (c)

(8) I. Pfeiffer : Z. Metallk., **56**(1965), 465.

(9) W. Gruhl and G. Wassermann : Metall, **5**(1951), 141.

内に γ 相の回折像が見られた。これは 280°C 4 hr 時効で、すでに粒内に安定相 γ が存在し、 γ は復元せず残ったからであろう。さらに復元前後の組織変化を見た結果、450°C 5 sec の加熱では、 γ'' が溶け、大形の中間相 γ' は、一方向に板または線状となり、 γ' は溶けないと考えられる (Photo. 4 (b))。しかし、520°C 5 sec の加熱で中間相は全く無くなり、280°C で生成した γ 相が存在するにすぎない (Photo. 4 (c))。したがって、Cu-1.79% Be 合金の γ' は、520°C 以上の温度で不安定である。復元温度は、硬度測定の結果と一致している。Cu-1.79% Be 合金での γ', γ'' の存在できる温度領域は Table 3 のようになる。

4. γ'' の溶解度曲線

Be 量を 1.34~1.91 wt% に変化させた時の γ'' の復元温度を決めるために 250°C で 8 hr 時効させた。温度を 250°C にしたのは Cu-1.34% Be 合金の場合、280°C では、Type-3⁽¹⁾ 時効開始温度で十分な量の γ'' を生成させることが困難であるからで、8 hr にしたのは、Cu-1.79% Be 合金では、250°C 8 hr 時効の復元温度は、280°C 1 hr の復元温度 (450°C) と一致するからである (Table 2)。

Cu-1.34~Cu-1.91% Be 合金を各温度に加熱させた時の硬さの最低値を復元温度に対してプロットすると Fig. 7 のようになり、復元温度は Table 4 のようになる。溶質量の高い Cu-1.79 wt% Be 合金と Cu-1.91 wt% Be 合金の場合には、それぞれ 400°, 430°C で折れ曲っている。この温度は、G.P. ゾーンだけ生成させた時の復元温度と一致している。したがって、250°C 8 hr 時効は、 γ' だけの時効段階ではなく、G.P. ゾーンと γ'' が共存している時効状態にあると考えられる。Cu-1.79% Be 合金を G.P. ゾーンの復元温度への短時間加熱で γ'' は溶解しないと仮定して求めた時

Fig. 7 A plot of hardness against ageing temperature for various Cu-Be alloys aged for 8 hr at 250°C. Arrows show the reversion temperature

の、G.P. ゾーンと γ'' の硬化への寄与の割合は、1:2 である (Fig. 8)。また、 γ'' は G.P. ゾーンに比べて復元温度付近で急激に溶解してしまうことである。 γ'' が安定に存在する温度の上限と溶質濃度の関係は、 γ'' の溶解度曲線に相当する。こうして求めた γ'' の溶解度曲線は Fig. 9 のようになり、G.P. ゾーンのものより傾斜が少ないことがわかる。

Table 4 The reversion temperature of γ'' for various Cu-Be binary alloys

Ageing treatment	Ageing stage	Be (wt%)	Reversion Temperature (°C)
250°C 8 hr	γ''	1.34	380
		1.51	410
		1.64	420
		1.79	450
		1.91	470

Fig. 8 Percentages of hardness reversion of G.P. zones or γ'' in Cu-1.79 wt% Be alloy aged for 8 hr at 250°C

Fig. 9 The phase diagram for the Cu-Be system showing the metastable phase boundaries for the G.P. zone and γ''

IV. 考 察

従来、300°C 時効で、1.4 wt% Be を境として時効析出の様相が異なっていると考えられていたのは、G.P. ゾーンの

固溶限は、300°C で 1.4 wt% Be で、1.4 wt% Be 以下の濃度では、G.P. ゾーンは生成せず、中間析出相および安定相の析出が初めから起こり、硬度曲線に潜伏期間が生じ Type-3 時効⁽¹⁾ のため時効が遅れるからである。

V. 結 論

Cu-1.79 wt% Be 合金の中間析出相 (r' , r'') の硬さの復元の有無と Be 量を変えた時の r'' の復元温度の関係について調べた結果、次のことが明らかとなった。

(1) 中間析出相 r' , r'' も加熱温度を高めさえすれば、復元可能である。時効時間が長くなると復元温度が上がるのは熱力学的に安定度の高い集合体、あるいは析出相が次々と生じてくるからである。また r' と r'' のマトリクスへの復元を電子顕微鏡によって確認した。このことより、最大硬化させたものを軟化させたい場合、再び 800°C の溶体化処理温度に加熱する必要なく、500°C~600°C で数秒間加熱することによって焼入直後に近い硬さに軟化させることができる。こうして復元させたものは、再時効によって再び硬化させることができる。

(2) Cu-1.79 wt% Be (11.3 at% Be) 合金の各相の復元温度から決めた安定な温度範囲は、下表のようであった。

相の種類	存在可能な温度範囲
G.P. ゾーン	$T < 400^{\circ}\text{C}$
r''	$T < 450^{\circ}\text{C}$
r'	$T < 510^{\circ}\text{C}$
r	$T < 620^{\circ}\text{C}$

(3) 溶質濃度を変えた時の r'' の硬度の復元実験から、 r'' の溶解度曲線を決定し、 r'' の安定な温度領域を決定した。 r'' の溶解度曲線は、G.P. ゾーンのそれより傾斜がゆるやかとなった。

実験に際し助言して下さった原子力工学科の石野 榮助教授、総合試験所の久保忠恒助教授、論文作製上激励して下さった小倉信和教授、さらに試料作製に協力して下さった総合試験所の栗原洋三助手、大関昌平技官に感謝します。またベリリウムの提供と化学分析していただいた日本碍子、真空融解銅を提供していただいた株式会社日立製作所、古河電工株式会社にお礼申し上げます。