

ベリリウム銅合金板のばね特性

村川 梨・松岡 輝雄

Spring Characteristics of Beryllium-Copper Alloy Strips

By

Kiyoshi MURAKAWA and Teruo MATSUOKA

Abstract: The spring characteristics (K_b and E) of strips of 25 alloy (Be 2.0%, Co 0.2%) and 10 alloy (Be 0.2%, Co 2.0%) were measured by means of a Siemens-type strip-spring tester. In agreement with the previous result of the measurement of $\Delta\theta_{30}$, strips of 25 alloy showed large values of K_b when they were aged at about 300–350°C. Strips of 10 alloy showed values of K_b comparable with other good copper-base spring-strips, when they were aged at 375–475°C, the optimum temperature depending on the reduction by rolling. Observation with an optical microscope showed that in the 25 alloy that was solution-treated and aged at 250°C for 1 hr precipitation of the γ -phase (discontinuous precipitation) could be clearly seen at the grain-boundary, although no γ' -phase could be detected; this sample, when aged for 1 hr at a temperature higher than 300°C, showed marked intergranular as well as grain-boundary precipitations, a phenomenon which is well known. In the 10 alloy no clear precipitation of the γ' -phase could be detected with an optical microscope, at whatever temperature it was aged. The high-temperature VHN of these alloy were measured; it was found that the 10 alloy retains the hardness of 100 up to about 570°C.

概 要

ベリリウム銅 25 合金 (Be 2.0%, Co 0.2%) および 10 合金 (Be 0.2%, Co 2.0%) の板ばね特性 (K_b と E) をジューメンズ型のばね板試験機で測定した。25 合金の板を 300~350°C で時効すると大きな K_b 値が得られることは以前の $\Delta\theta_{30}$ の測定の結果と一致する。10 合金の板は 375~475°C で時効すると他の優秀な銅合金ばねと同じ程度の K_b が得られる; 最適時効温度は圧延度によって左右される。光学顕微鏡でしらべた範囲では、溶体化処理をしてから 250°C で 1 hr 時効した 25 合金は結晶粒界で γ 相の析出は明らかに見られるが、 γ' 相の析出は検出することができなかった。この試料は 300°C より高い温度で時効すると粒界析出はもちろん粒内析出がはっきり見られる; これはよく知られた事実である。10 合金は、どんな温度で時効しても、 γ' 相の析出を光学顕微鏡で検出することはできなかった。25 合金および 10 合金の高温度における VHN を測定した。10 合金ではおよそ 570°C になってもまだ 100 の硬さを保っていることがわかった。

1. ま え が き

数年以前にわれわれはベリリウム銅合金の板ばね特性 $\Delta\theta_{30}$ を測定した [1]. この合金のうちで、25合金 [2] がもっとも典型的のものであるので、Siemens の新型のばね試験機 [3] を入手したのを機会に、これの K_b と E とを測定した. また、ばね板としてはあまり利用されていないが、10合金の板の K_b と E も測定すると、いろいろと参考になることが多いので、この測定も実行した.

ジューメンスの新型ばね試験機は二点支持で、中央に荷重をかけるもので、0.2~1.0 mm の厚さの板のばね特性を試験することができる. 試料の長さは普通のばね板では $l^2=8000t$ とする規定になっているが、25合金板のように、容易にへたりを示さないもの (K_b が100を越えるもの) ではスケール・アウトする場合がありますから、 $l^2=4000t$ と取る必要がある. いずれの場合にも、試料の長さが $\Delta\theta_{30}$ の実験の場合とくらべて短かくてすむから、試料の分量が少なくすむ. 荷重をかける時間は、今までの報告と同様に、すべて 1 min ずつであった.

2. 試 料

いわゆる 25合金がマーケットにあらわれる以前に Richards と共同研究 [4] を行なったときの 25合金の板の試料のうち最も典型的なもの (Berylco で作ったもの) をこの実験の試料とした. その成分は Table 1 に示す通りである. Fe は不純物として入ったのではなく、

Table 1 Beryllium copper (25 alloy) test materials

Composition	Lot		
	A	B	C
Be	1.91	1.87	1.86
Co	0.29	0.39	0.19
Fe	0.24	0.24	0.16
Si	0.14	0.08	0.07
Al	0.06	0.03	0.02
Sn	trace	trace	0.01
Ni	0.02	0.02	0.01
Pb	0.000	0.000	0.000
Zn	0.00	0.00	0.03
Cr	tracc	trace	trace
Cu	bal.	bal.	bal.
Reduction (%)	0	21	0, 17, 34

わざわざ入れたものであり、Cr は Be の鉱石から入ってきたものである.

Lot A, B から作った板はわれわれの実験室で種々の温度で時効処理を行ない、lot C から作った板は Richards の実験室で 360°C で種々の時間時効処理を行なったものであった.

このほかに Brush Beryllium Co で作った 25 合金 H の棒 (25 mm ϕ) を高温ビッカースを測るテスト・ピースの材料とした。

10 合金は、上述のように、ばね用板として実用に供されることはまれであるが、25 合金と比較するために、ばね板としてのばね特性を測定した。その試料は Brush Beryllium Co で作った 10 合金 A の棒* (25 mm ϕ) であって、これらから機械加工によって切り出した板状の試料を圧延度 0% (焼き入れたまま) と名付け、またこれから切り出した矩形の断面で細長い棒を圧延することにより、圧延度 97% および 90% の板を得た。

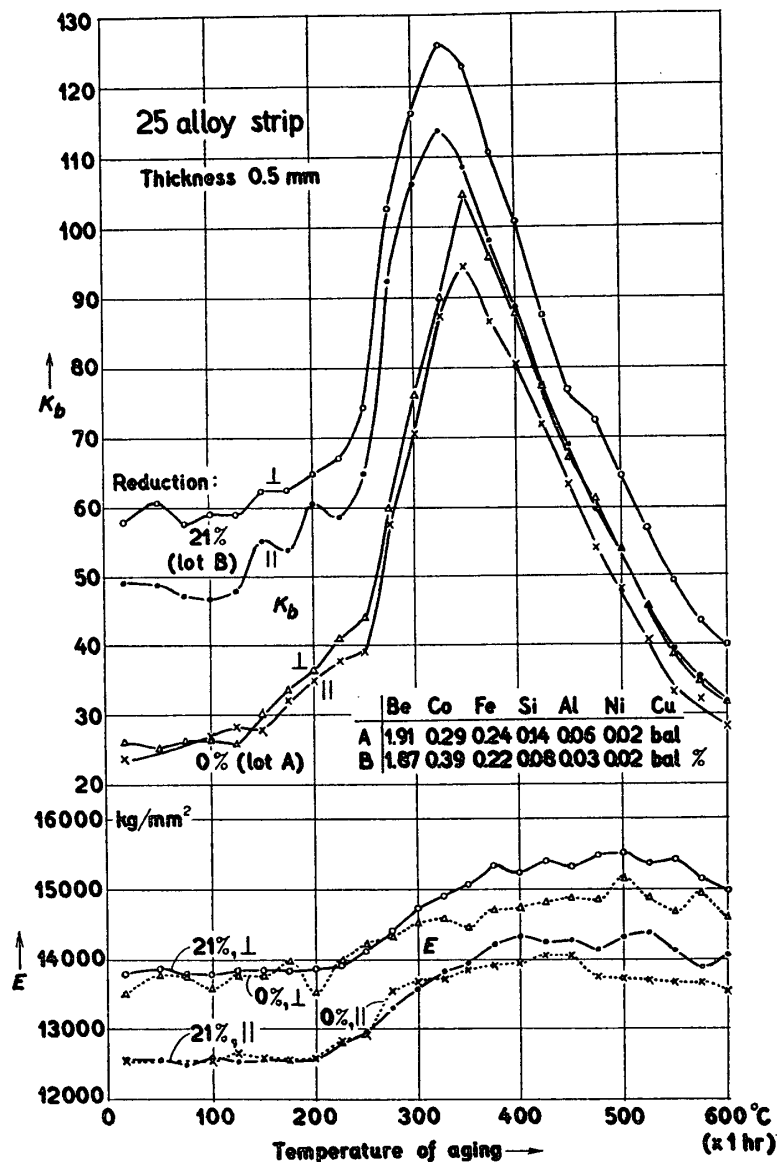


Fig. 1. Plot of K_b and E versus the aging temperature in 25 alloy strips.

* A とは ANNEALED の略であって、溶体化処理だけをして引き抜きまたは圧延のような冷間加工をしてないという意味である。溶体化処理の次に冷間加工をしたときには、その加工の程度の小さい順に $1/4$ H, $1/2$ H, H の記号を用いることがある。

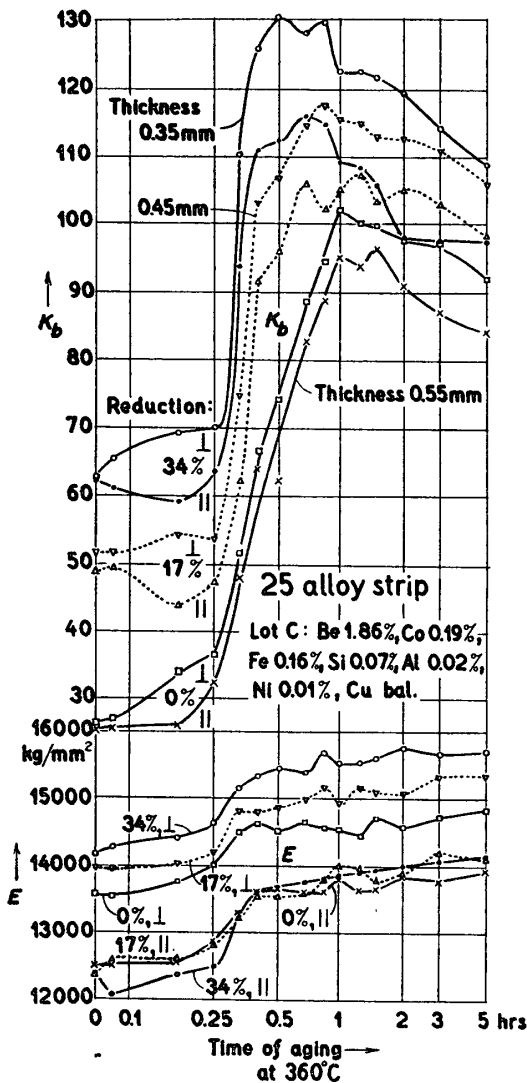


Fig. 2. Plot of K_b and E versus the time of aging at 360°C in 25 alloy strips.

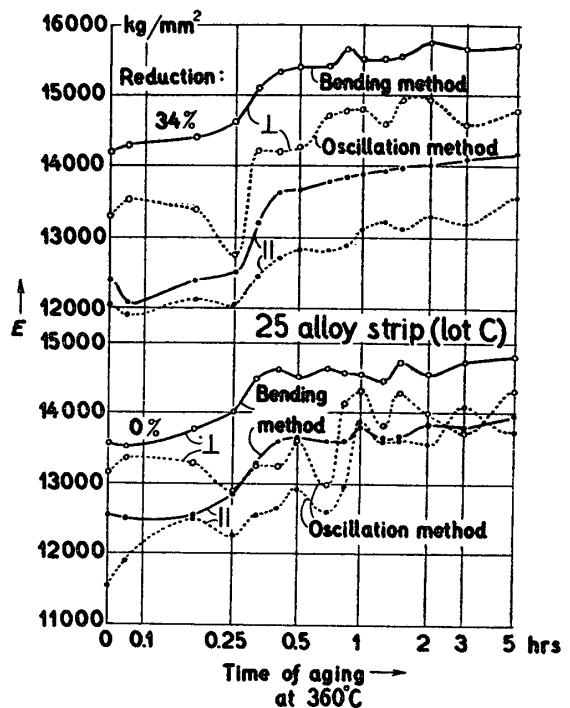


Fig. 3. Plot of E versus the time of aging at 360°C in 25 alloy strips. The dotted curves were obtained by Richards [4] who employed oscillation method for measuring the modulus of elasticity (E).

3. ばね特性

時効処理の時間を 1 hr と固定して、種々の温度で 25 合金を時効する場合の、ばね特性を時効温度の関数としてあらわせば Fig. 1 が得られる。これは以前に $\Delta\theta_{30}$ を測定した結果と完全に一致している。時効温度と VHN との関係は以前の報告 [1] に述べてあるので、ここではくり返さない。

次に、時効温度を 360°C に一定として、5 min から 5 hr まで種々の時間で 25 合金を時効させるときのばね特性の変化を Fig. 2 に示す。圧延度が大きいものほど早く K_b が大きくなることは予期する通りである。弾性係数 E も時効時間とともに変化する (Fig. 2 およ

び Fig. 3). Richards が振動法で測定した E の値は一般にたわみ静止法で測定した E の値よりも小さい (Fig. 3). 板の結晶組織は表面と中側とでは多少ちがうから、たて振動で測定した E の値とたわみの方法で測定した E の値とは一致しないのがむしろ当然であると考えられる。しかし前者の方が後者よりも一般に小さいということの説明はまだわれわれは持ちあわせていない。

ベリリウム銅の板を溶体化処理しただけで圧延をしない板も方向性を持っている。これは溶体化する前の圧延加工が溶体化した後の組織に影響していることを示すのである。そのため、圧延度 0% の板でも、たて方向 (||) と横方向 (⊥) とを区別しなければならない。

10合金はかなり柔らかいので、90%を越える圧延度をかけることが容易である。圧延度が大きくなると、最適時効温度は低い方へずれる。圧延をほどこさない板は 475°C が最適時効温度である (Fig. 4). 10合金で得られる最大の K_b 値は 25合金とくらべるとかなり小さ

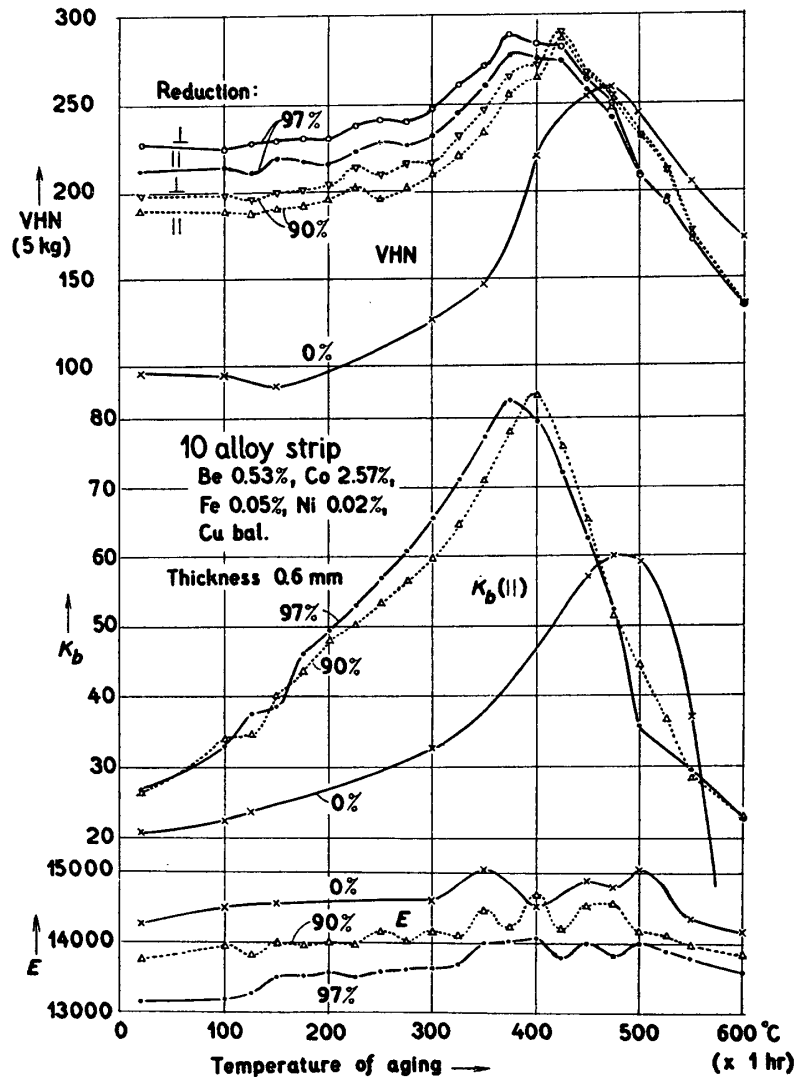


Fig. 4. Plot of K_b and E versus the aging temperature in 10 alloy strips.

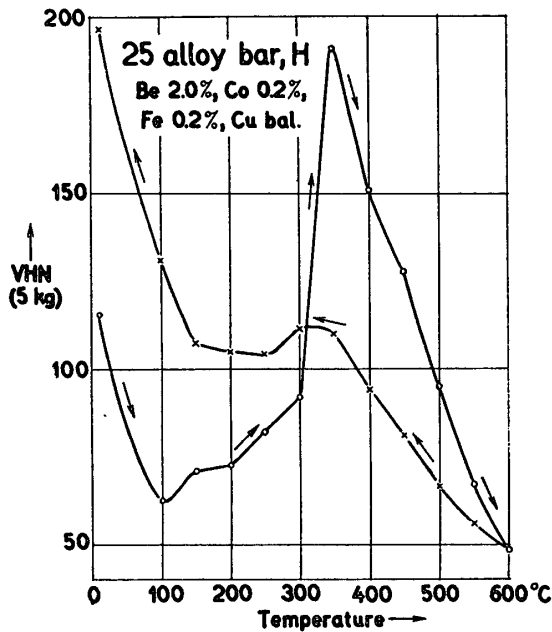


Fig. 5. Plot of VHN versus the temperature in 25 alloy bar. The test-piece was given no ageing heat-treatment prior to testing.

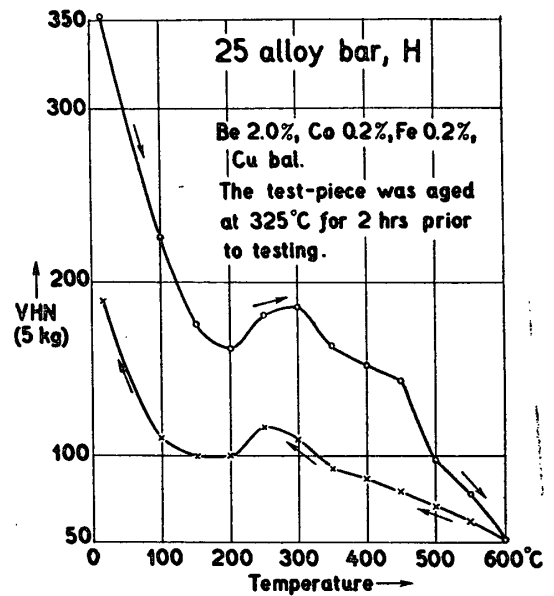


Fig. 6. Plot of VHN versus the temperature in 25 alloy bar. The test-piece was given the ageing heat-treatment 325°C × 2 hrs prior to testing.

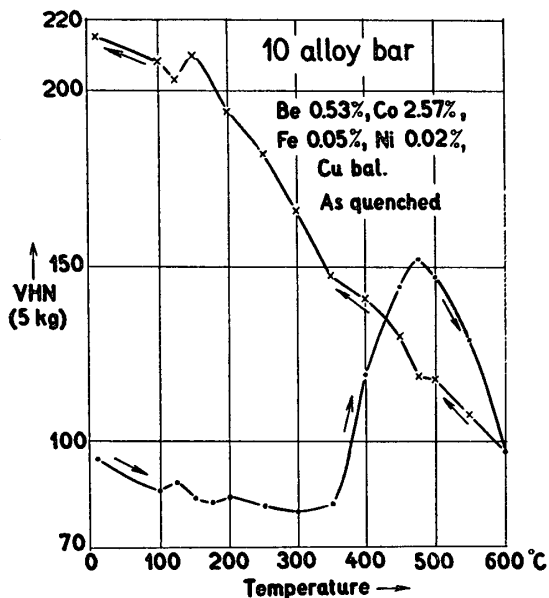


Fig. 7. Plot of VHN versus the temperature in 10 alloy bar. The test-piece was given no ageing heat-treatment prior to testing.

い、しかし他の銅合金のばね板（たとえば、りん青銅、洋白）とくらべると同じ程度のもとなっている。

4. 高温硬さ

現在の高温硬さを測る装置では板状の試料の測定はできないから、25合金および10合金の棒からテスト・ピースを切り出して高温硬さを測定した。25合金のHの試料をあらかじめ時効することなく（溶体化処理後引き抜き加工を加えたまま）、室温からはじめて次第に温度を上げて行く（温度変化の速度は10°C/min）ときのVHNを温度の関数としてプロットすると、Fig. 5が得られる。300~350°Cの間で γ' 相の析出が起るから、Fig. 5でもここに曲線の山があらわれる。次に、25合金のHの試料にあらかじめ325°C×2hrsの時効

処理を与えてから高温硬さを測定すると、Fig. 6に示す結果が得られる。

10合金のAの試料について、Fig. 5, Fig. 6に相当する測定を行なうと、それぞれFig. 7

Fig. 8 が得られる。ただし10合金Aの場合であるから、Fig. 8 の試料は $475^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ hrs}$ なる時効処理をあらかじめどこしてある。10合金は 570°C でも100の硬さを保持しているから、この点では25合金よりも優秀であり、電気伝導度も時効処理をした後では48% IACS程度(クロム銅は80% IACS)であるから、電極材料として使用することができる。

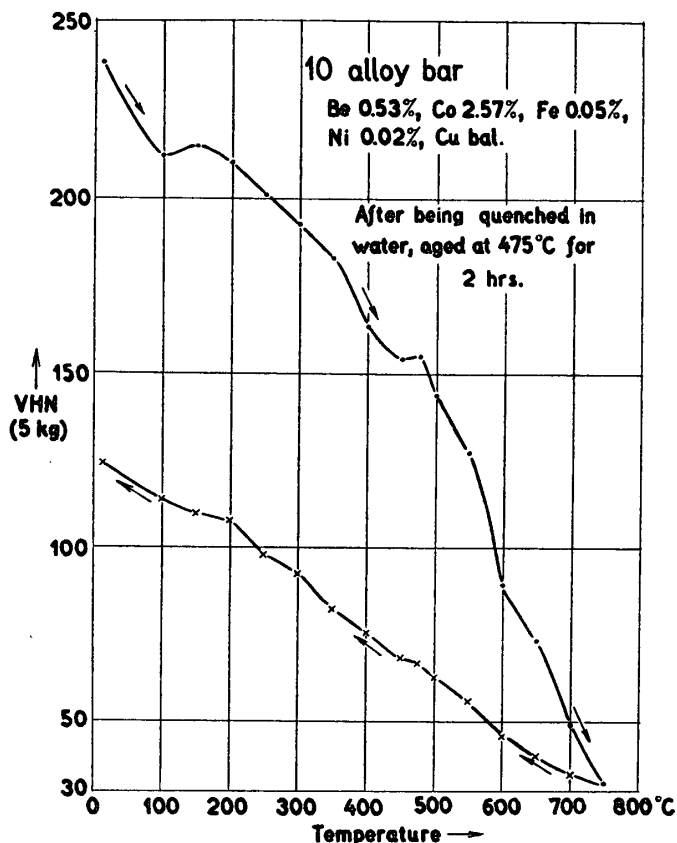


Fig. 8. Plot of VHN versus the temperature in 10 alloy bar. The test-piece was given the aging heat-treatment $475^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ hrs}$ prior to testing.

5. 顕微鏡組織

ベリリウム銅の時効による組織変化をしらべるには $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ でエッチすることがもっとも効果的である。これによると、結晶粒界はあまり顕著にはあらわれず、すべり線はほとんどあらわれないが、これに反して Be と Co との化合物はきわめてはっきりとあらわれる。

a. 25合金 $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ でエッチすると結晶粒界がきわめて顕著にあらわれる (Fig. 9 a, b) が、 $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ でエッチするとこれはきわめてうすくあらわれる (Fig. 9 c, d). 圧延度0%の試料でも $250^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$ の時効処理で結晶粒界に γ 相の析出(不連続析出)が起る (Fig. 9 d, e). 時効温度を更に高くすると、これがますますはっきりと起るが、 $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲では粒界析出が粒内に向って発達することはない。時効温度が 300°C になると

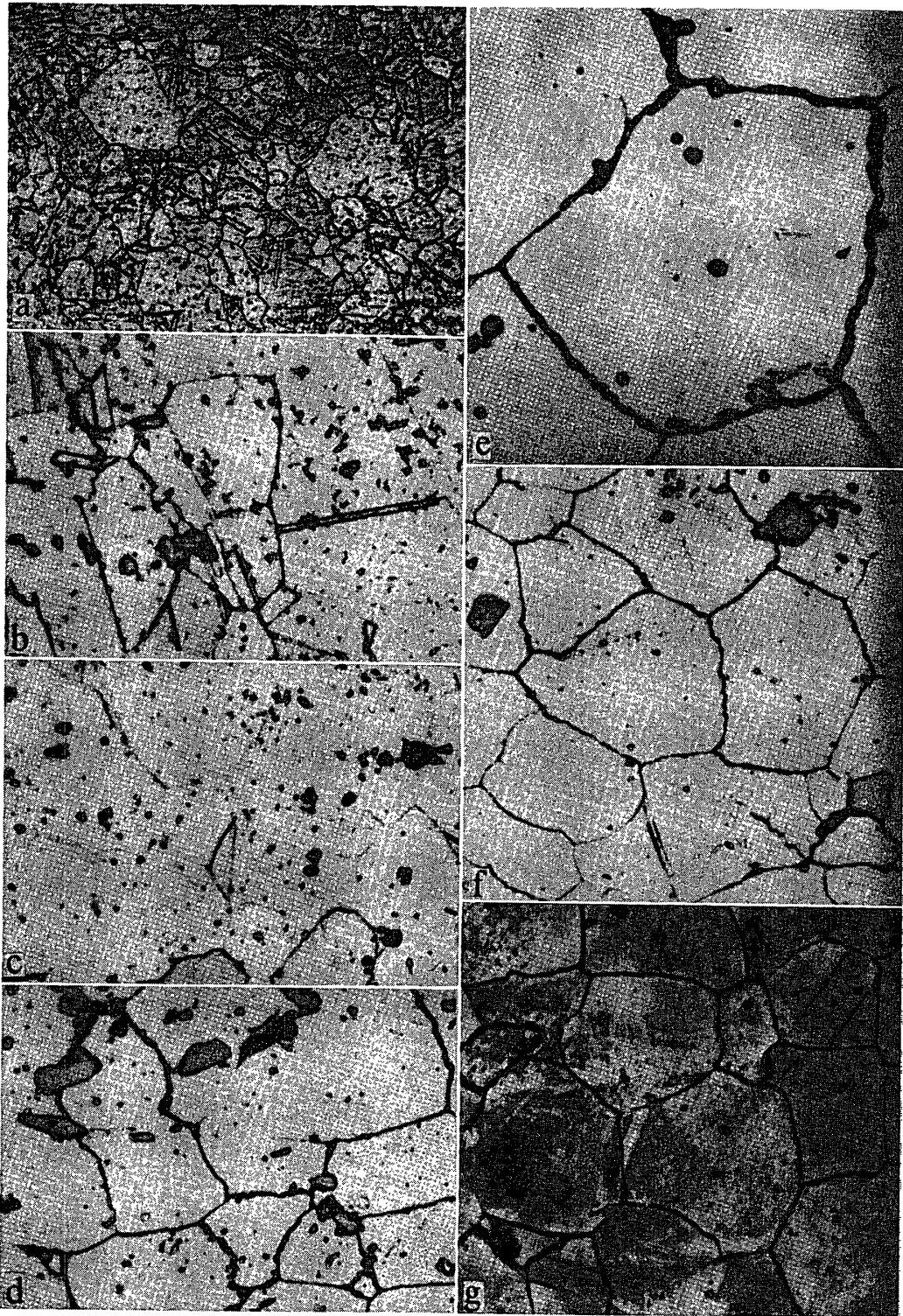


Fig. 9. Micrographs of 25 alloy strips. The initial sample was solution-treated but not cold-rolled. In the cases of a and b, the echant was $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$; in all others the echant was $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$.

- | | |
|---|--|
| a. As quenched. $\times 180$. | b. As quenched. $\times 750$. |
| c. As quenched. $\times 750$. | d. $250^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr.} \times 750$. |
| e. $250^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr.} \times 1800$. | f. $275^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr.} \times 750$. |
| g. $300^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr.} \times 750$. | |

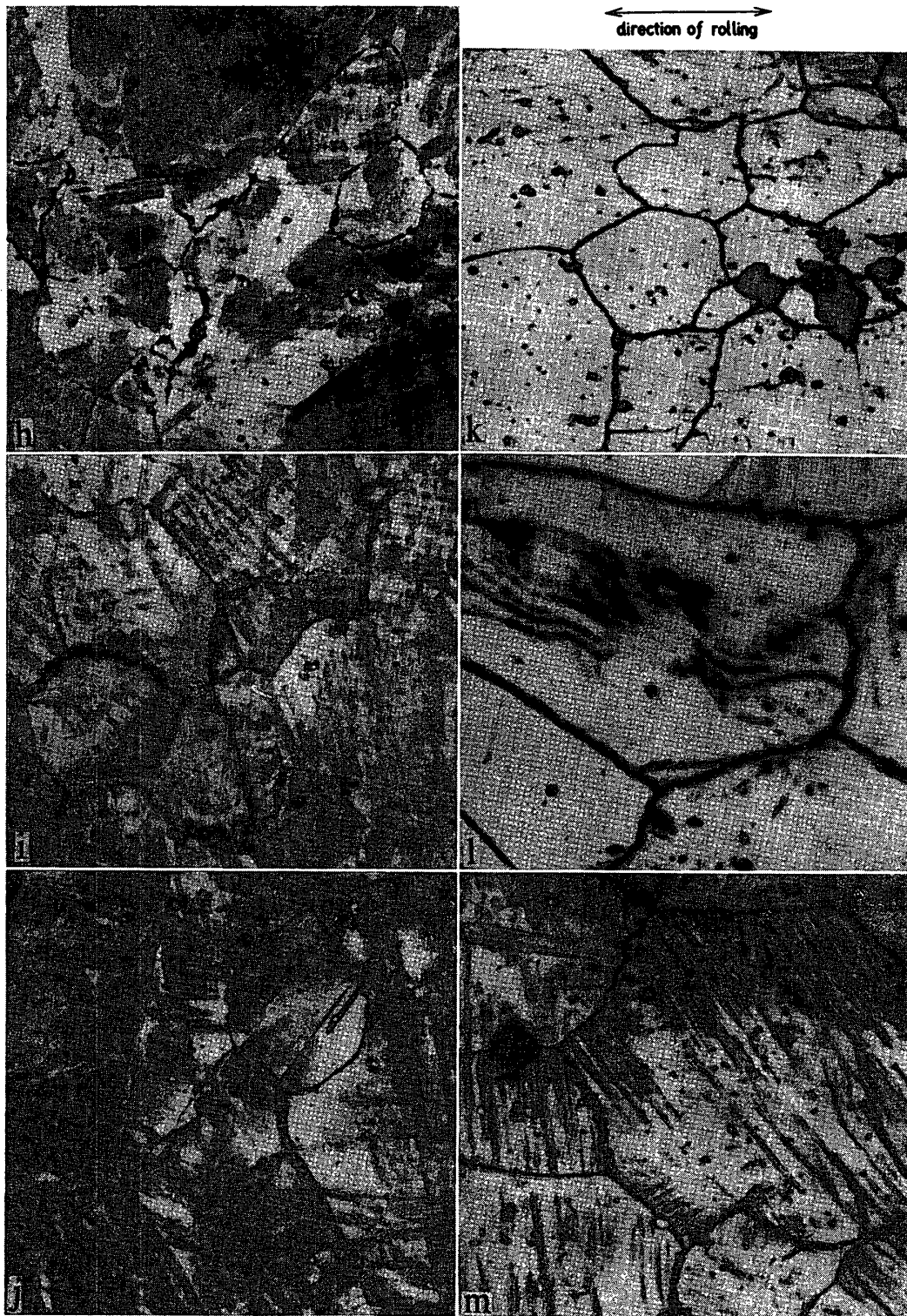


Fig. 10. Micrographs of 25 alloy strips. In the cases of h, i and j the initial sample was solution-treated but not cold-rolled. In the cases of k, l and m the initial sample was solution-treated and then reduced 21% by cold-rolling; in each case the plane of rolling was examined. In all cases the etchant was $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$.

- | | | |
|---|--|---|
| h. $325^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr.} \times 750.$ | i. $350^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr.} \times 750.$ | j. $400^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr.} \times 750.$ |
| k. As rolled. $\times 750.$ | l. $275^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr.} \times 1800.$ | m. $300^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr.} \times 750.$ |

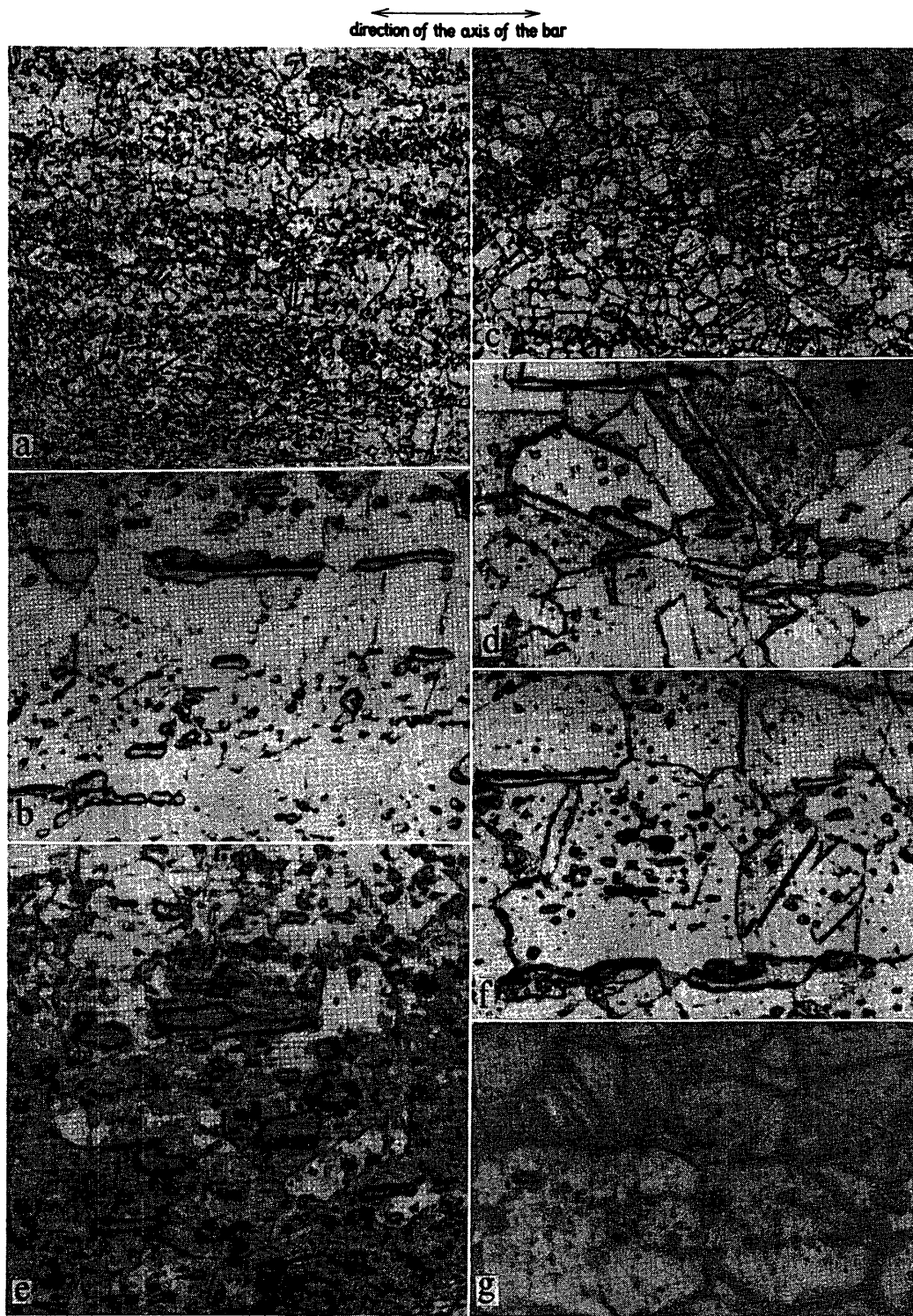


Fig. 11. Micrographs of 10 alloy bar. The initial sample was solution-treated but not cold-drawn. In the case of c and d the etchant was $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$. In all others the etchant was $\text{CuSO}_4 + \text{HN}_4\text{OH}$.

- | | | |
|--|--|--|
| a. As quenched. $\times 180$. | b. As quenched. $\times 750$. | c. As quenched. $\times 180$. |
| d. As quenched. $\times 750$. | e. $350^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr.}$ $\times 750$. | f. $475^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr.}$ $\times 750$. |
| g. $500^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr.}$ $\times 750$. | | |



Fig. 12. Micrographs of 10 alloy strips. The initial sample was solution-treated and then cold-rolled. In each case the plane of rolling was examined. In the cases of i and k the etchant was $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$; in all others the etchant was $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$. $\times 750$. h and i. Cold-reduction 90%. As rolled. j and k. Cold-reduction 97%. As rolled. l. Cold-reduction 90%. $450^\circ\text{C} \times 1$ hr. m. Cold-reduction 97%. 450×1 hr.

γ' 相の析出が起りはじめる。これが 350°C までつづき (Fig. 10 h, i), 400°C になると粒界析出が粒内に向かって進行しはじめる (Fig. 10 j). 25合金を溶体化処理してから圧延したものは圧延度 0% のものにくらべて顕微鏡組織がいくらかちがう。圧延のままでは $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ でエッチするとすべり線があらわれるが, $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ でエッチするとすべり線が全く見られない (Fig. 10 k). これを 300°C で時効するとすべり線の組織と完全に似たものが得られる (Fig. 10 m). $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ でエッチする場合にすべり線はあらわれないはずであるから, すべり線のように見える組織はすべり線に沿って γ' 相があらわれたものと解釈する。しかしこれは圧延度 0% の試料の γ' 相 (Fig. 10 h) と見た感じはいちじるしくちがう。

b. 10合金 溶体化処理したままの 10合金でも BeCo なる化合物が棒の軸の方向に点々として並んでいる (Fig. 11 a). またその化合物が大きな粒をなしている場合には, 棒の軸方向に細長い形をなしているのが普通である (Fig. 11 b). これらの現象はいずれも溶体化処理をする前の引き抜き加工の影響が溶体化処理後の組織にあらわれるからであると解釈する。

溶体化処理をしたものを 475°C で時効すると $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ でエッチしても粒界がはっきりあらわれる (Fig. 11 f). これは粒界に γ 相が析出したものによると考える。500°C で時効するとこれがもっとはっきりとあらわれ, 一般に着色することがわかる (Fig. 11 g). しかし, どの温度で時効しても 10合金から γ' 相があらわれるところを光学顕微鏡で観察することはできない。

10合金を圧延した場合の組織はすべり線との関係で, 顕微鏡組織がやや複雑になり, 時効温度の変化と結晶粒界の変化とを簡単に追跡することはむづかしくなる (Fig. 12). しかし時効温度が高くなるとともに, エッチして着色しやすくなることは A 試料の場合と同様である。

1966年3月16日 計測部

参 考 文 献

- [1] 村川, 三島, 中谷, 横井: 東京大学航空研究所集報, 2 (1961) 209. 村川, 三島, 後藤: 東京大学航空研究所集報, 2 (1961) 397; 3 (1962) 1.
- [2] ベリリウム銅はその成分のちがいによって商品名を 25, 165, 10, 50 合金と区別する。その名称と成分との対応については, たとえば, 次の文献を参照すること。坂本光雄: 機器用ばね材料, 工業日日新聞社発行 (1962).
- [3] Siemens u. Halske A. G., Wernerwerk f. Messtechnik, Karlsruhe: Beschreibung und Bedienungs-Anleitung über ein Siemens-Federblech-Prüfgerät nach DIN 50, 151.
- [4] J. T. Richards and K. Murakawa: The Directionality of Beryllium Copper Strip as Affected by Cold Rolling and Heat Treating, mimeographed note (1955).