の無理を内包する上に規則度の不足による無理が加はるのである。この β_1 は著しく亂れてゐるものと考へられる。故にその格子變態、即ち格子のねぢれ、原子間距離の膨脹收縮によつて生じた β' は 12.4% Al 濃度のそれと比較すると著しく亂れてゐる。故にかゝる β' を低温に焼戻すと、格子の亂れの消失による物理的變化量は著しく大きい筈である。今この推論を實驗的結果に徴して見るに、200°附近の異常は亞共析組成合金に於て最も大きく、共析組成合金に於ては痕跡的であり、超共析組成合金に於ては全く認められない (Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3)。而してこれは一種の焼戻變化であるから可逆的に現はれる筈はない (Fig. 4 a, c)。即ち 200°附近の異常を擬安定中間相變態に伴ふ格子の亂れが焼戻によつて消失するために起るものと考へるときは、物理的變化の有様を圓滑に説明し去ることが出来るのである。更に上述の推論を X 線の結果に徴して見よう。試料 03 (10.7% Al) を焼入後 300°及び 350°でデバイ寫眞を撮ると、その結晶構造は焼入状態のものと何等の相違もなく又析組織の出現も認められない。故に 200°附近の異常は結晶型の變化に基づくものでないことは勿論、 α 又は γ の析出に因るものでないことは明らかである。300°まで 5°/min で加熱してゆきこの溫度から急冷したもののデバイ反射線は焼入状態のものゝそれに比して尖鋭であつてボケが少い。これは焼戻によつて格子の亂れが消失するとする推論を裏書するものである。又その相應する反射線の反射角は焼入れたまゝのものゝ方が小さい。これは焼入状態に於ては焼戻されたものよりも格子常数が大なること即ち比容が大きいことを示す。このことは焼戻によつて永久收縮を來す事實と一致する。以上要するに、焼戻に於て、特に

に亞共析組成合金に於て最も大きく現はれる 200°附近の異常は、焼入に原因する格子の亂れが消失すると共に比容が小さくなるために起るものであることが明らかになつた。

試料 03 を更に高温まで加熱してゆくと、450°附近で比抵抗が減少する。これは α の析出と β' の β_1 への轉移が起ることに因るものである。この 2 變化は重複して進行する。試料 01 に於ける 450°附近の比抵抗減少も同一原因に基づくものである。この溫度で α が析出することは X 線の検査からも明瞭である。 β' の β_1 への轉移が起ることは X 線のにも證明出来るが、又比抵抗變化からも明かである。即ちこの比抵抗の減少を終えさせた後直ちに冷却すると、 $\beta' \rightarrow \beta_1$ 變化に特有な比抵抗の増加が現はれるのである (Fig. 4 a, b)。續く比抵抗の増加は δ の析出が盛んに進むからである。570°の異常は共析溶合變化に因ることは論を俟たぬ。

III. 結 論

(1) β -アルミニウム青銅の急冷に於ける擬安定中間相變態及び急冷したものを加熱してゆく場合の變化は比較的徐冷、徐熱した場合に得られた結果 (第 1 報) と同様である。即ち擬安定中間相變化は $\beta_2 \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'$ で與へられる。

(2) 亞共析組成合金に於ては加熱に於て $\beta' \rightarrow \beta_1$ 變化の起るよりも低温に於て β' 格子の亂れが消失するための異常が現はれる。これは發熱、比抵抗の減少、收縮を伴ふ。

本研究に對し御指導を賜つた今井弘博士及び發表を許された當社幹部に厚く謝意を表する。

β -アルミニウム青銅の變態現象及びそれに 及ぼす Mn の影響について (第 3 報) 二元系焼入合金の焼戻變化について (その 2) γ' 組織の焼戻變化について

太 郎 良 續**

Iso Taora : The Transformation Process of β -Phase of Cu-Al System and the Effect of Mn-Addition Upon it (Third Report). About the Tempering Phenomena of Quenched β -Alloys of Cu-Al Binary System (Part 2). About the Tempering Phenomena of γ' Structure. This report is related to the phenomena taking place in the heating process of quenched hypereutectoid alloys containing over 13.1% Al, the quenching process of these alloys, and the tempering effect upon hardness. On quenching hypereutectoid alloys, which contain over 13.1% Al, the acicular structure having crystal structure, a little different from that of β' appears. It is called γ' . The transformation process of these alloys on quenching represents $\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \gamma'$. The transformation $\beta_1 \rightarrow \gamma'$ is reversible, namely the change $\gamma' \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta$ takes place on heating

similarly to β' . The hardness of quenched hypoeutectoid alloys increases a little when they are tempered at low temperature. The tempering effect of this kind is most remarkable at about 350°.

(Received April 28, 1948)

I. 緒 言

Al含量13.1%以下の合金を β 相範囲から焼入れると所謂 β' 組織が得られる。これの焼戻の變化については前報に於て評論した。Al含量13.1%以上の合金を焼入れること、 β' と殆んど全く類似の針状組織ではあるが β' とは稍々結晶構造を異にする所謂 γ' 組織が得られる⁽¹⁾。 β' 組織に関する擬安定中間相變態は可逆的であるが、 γ' に関するそれは可逆的でないといはれてゐる⁽²⁾。主としてこの點を明瞭とするのを本報の目的とした。尙又 β 合金の焼戻變化を調べ物理的測定の結果と對照した。

II. γ' 組織の焼戻變化

合金06 (13.4%Al)・07 (14.0%Al)をそれぞれ950°, 1000°から水中に焼入ると β' 組織類似の針状組織が得られ、いづれも Photo. I に示す如きデバイ像を得る。

Photo. I γ' Structure.

これは β' のそれとは明らかに異つてゐて稠密六方排列を有する。所謂 γ' 組織はこれである。この組織の焼戻に於ける挙動を追求することにする。合金06を焼入後5°/minで加熱してゆくと、比抵抗は350°附近でその増加率が減少し500°附近では急増し570°では急減してゐる (Fig. 1a)。示差熱分析では350°附近に吸熱を見、更に520°及び570°には大きな吸熱がある。 (Fig. 1c)。350°の比抵抗減少を終えた後冷却すると低温で比抵抗増加の傾向が見られる (Fig. 1b)

Fig. 1 Change of Physical Properties on Heating Quenched Alloy Containing 13.4%Al.

a, b: Electric specific resistance temperature curve.
c: Differential thermal analysis curve.
d: Differential dilatometry curve.

この事實及び比抵抗の減少、吸熱と云ふ點から、350°附近に於て γ' は β_1 に轉移するものと考えなければならぬ。500°附近の比抵抗増加は β_1 の分解による。520°鋭い吸熱は未分解 β_1 の β への轉移に基づく。500°前後の比抵抗増加率はその増加の末期に於て殊に著しいのである (Fig. 1a) これは β_1 の β への轉移を示すものである。570°の異常は分解組織の共析溶合反應によること説明を要せぬ。以上の推論をX線の結果に徴しよう。試料06を焼入れた後400°でデバイ寫眞を撮ると全く體心立方晶反射線を示す。このことは350°附近で γ' が β_1 に轉移することを證明するものである。510°まで加熱して冷却したものには β_1 反射が明瞭と認められる。これはこの温度まで β_1 が分解し終えないで存在してゐるためであつて、 $\beta_1 \rightarrow \beta$ 變化生起の側面的根據を與へるものである (γ' はAl含量13.1%以上の β がその濃度を保つて急冷

されるときに得られるのである。焼戻すと析出の進行によつて β_1 の濃度はAlに稀薄になり遂には13%附近に達するのであるから、過飽和の δ を析出したものを焼入れて得られるものは γ' ではなくして β' である)。

以上要するに、 γ' 組織の焼戻に於ける挙動は β' のそれに全く類似であつて、加熱に於て β_1 に轉移することが證明された。焼入に於ては $\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \gamma'$ を以つて與へられる過程をとる。 γ' 組織を加熱してゆくと逆に $\gamma' \rightarrow \beta_1$

$\rightarrow \beta'$ なる變化が起る。但しこのときこれ等各組織からの α 及び δ の析出、所謂焼戻變化が共に進行することは勿論である。

III. 焼戻に於ける硬度變化

** 古河電氣工業株式會社日光電氣精銅所

* 昭和21年4月本會京都大會に發表

(1) G. Kurdjumow, T. Stelletsky, Metallwirtsch., 13 (1934), 304.

(2) V. Bawrauk, E. Kamuirsky, G. Kurdjumow, Metallwirtsch., 15 (1936), 570.

前報及び本報に於て焼入合金の焼戻に於ける挙動を物理的性質の變化から追求したのであるが更に硬度變化の上から吟味しよう。各試料の化學的組成、焼入温度及び焼入組織を Table 1 に示す。試料 A のみは多量の初析

列は焼入状態と全く同一で新組織の出現した形跡はない(第2報参照)。α の析出に當然随伴すべき比抵抗の減少は100°附近に於て始まる(第2報 Fig. 1 a)。これ等の事實から300°附近の硬度増加範囲に於てはα の析出はま

だ始つてゐないものと考えなければならぬ。

従つてこの硬度増加はα 析出の前提行為に基づく格子歪みに原因するものと考えられる。400°以上に於て硬度が減少するのはα の析出に因るものである。

11.5~12% Al 合金(曲線 D 及び E)の最初の硬度増加はα の析出を前提とする格子歪みに原因するものである。蓋し11.9% Al 合金(記號04)では450°焼戻ではX線のにもα の析出は認められず、475°に至つてα の析出が明瞭に認められたのである(第2報参照)。α の析出に随伴すべき電気比抵抗の減少は450°から顯著である。依つて475°~500°に於ける硬度の急減はα の析出に因るものである。

11~12% Al 合金(曲線 C, D 及び E)に於てはこの硬度の減少に續いて又増加がある。この第2回目の硬度増加は Al 量の増加と共に大きくなつてゐるが、これは析出するδ の量が多くなるからである。Al 量が少いときにはこの第2回目の硬度増加は認められない(曲線 A 及び B)。それはδ の析出に基づく硬度の増加がα の析出による軟化に覆はれて外面的には認められないのである。共析融合反應を経ることによつて硬度が下がるのは、硬い分解組織が軟い焼入組織に變はるためである。

Table 1 Chemical Composition and Structure of Specimens used to Hardness Measurement (c.f. Fig. 6).

Mark of Specimen	Cu%	Al%(Bal.)	Quenching Temp. °C	Structure
A	91.12	8.88	950	α+accicular
B	89.81	10.19	950	accicular
C	89.13	10.87	900	ditto
D	88.41	11.59	800	"
E	88.00	12.00	800	"
F	87.72	12.28	800	"
G	86.87	13.13	900	"
H	86.49	13.51	950	"

α を有するが他はすべて針状組織のみより成る。これ等の焼入試料(1cm 立方)を5°/min で加熱してゆき所定の温度に達するや直ちに水中に焼入れてヴィッカース硬度を測定した。その結果を Fig. 2 に示す。圖に示れた値は20測定値の算術平均を示す。

Fig. 2 Change of Hardness of Quenched Binary Alloys by Tempering.

Al 11%以下(曲線 A, B 及び C)に於ては200°から硬度が増加し始め300°乃至350°で最大となり400°を越すと急に減少する。10.7% Al 合金(記號03)のX線分析の結果では400°焼戻のものに於てもα の析出を認めることは出来ない。350°で撮影するに、この温度に於ても原子排

Fig. 3 Relation between Heat-Treatment, Hardness and Composition of Cu-Al Binary Alloys.

超共析組成合金 (曲線 F, G 及び H) に於ては硬度は共析温度まで増加する一方である。それは始めに析出するのが硬い δ で α の析出は δ の析出に後れるからである。 α の析出に原因すべき軟化は δ の析出に基づく硬化に覆はれて外面的には認められない。570°を越すと硬度が下がるのは、共析溶合反應によつて硬い分解組織が軟い焼入組織に變はるためである。

各合金の焼入状態の硬度を焼入硬度とし、共析温度直下まで焼戻したものの硬度を焼鈍硬度とし、又焼戻によつて得られる極大硬度を焼戻硬度とし、これ等 3 種の硬度値と Al 含量との関係を圖示すると Fig. 3 のやうになる。焼入硬度は Al 10~11% に於て最も大きく、Al 9 及び 12% に於ては著しく小さい。超共析組成合金に於ては Al 含量と共に増加してゐる。亜共析組成合金に於て、焼入硬度が共析組成合金のそれよりも著しく大きいのは焼入組織の格子が亜共析組成合金に於て著しく歪んでゐるためと考へなければならぬ。第 2 報に於て物理的測定の結果から、亜共析組成合金の焼入組織格子に亂れを生じて

ゐると推論したが、硬度測定の結果もまさしくこれを裏書してゐる。8.9% Al 合金に於て焼入硬度のみならず焼戻硬度が小さいのは、組織中に多量の初析 α を有するためであつて、上述の推論を否定する材料にはなり得ない。超共析組成合金に於ては焼入硬度は Al 量の増加と共に増大してゐる。これは固溶體の硬度が添加成分の増加と共に増大する一般の通有性に基づくものである。

IV. 結 論

(1) Al 含量 13.1% 以上の超共析組成合金の焼入組織は γ' と呼ばれてゐるが、 γ' に関する擬安定中間相變態は δ と γ' で與へられる。即ち β' に於けると同じく變化は可逆的である。

(2) 亜共析組成合金に於ては僅かではあるが焼戻硬化が見られる。最大硬度は大凡 350°で得られる。

本研究に對し御指導を賜つた今井弘博士及び發表を許可された當社幹部に厚く謝意を表する。

β -アルミニウム青銅の變態現象及びそれに 及ぼす Mn の影響について (第 4 報) β -合金の焼戻變化に及ぼす Mn の影響について*

太 郎 良 績**

Isao Tarora : The Transformation Process of β -Phase of Cu-Al System and the Effect of Mn Addition Upon it (Fourth Report). On the Effect of Mn Addition Upon Tempering Process of β -Aluminium Bronze. The Experiments was performed by methods described in the second report, 2 to 6% Mn was added. The tempering process of β -alloys containing Mn are essentially not different from those of the binary alloys. It was noticeable that the acicular structure obtained on quenching may change to another one having a different interatomic structure on reheating in low temperature, when it is cooled gradually. The tempering effect on the hardness of hypoeutectoid alloys increases with the amount of Mn added. The hardness of hypoeutectoid alloys is the greatest when it is tempered at about 350°

(Received April 28, 1948)

I. 緒 言

第 1 報に於て比較的徐冷、徐熱する場合に現れる變化を基として Cu-Al 系 β 相の擬安定中間相變化並にそれに及ぼす Mn の影響を論じた。第 2 報に於ては焼入試料を加熱してゆく場合の現象を論じ、焼入に於て起る擬安定中間相變化を推論した。本報に於てはこの焼戻變化に及ぼす Mn の影響を論じ續いて更に Mn を含む β 合金の焼戻變化を推論する。尚 Mn は 6% まで加へられた。

II. 2% Mn 系合金の焼戻變化

Cu-Al 二元系に於けると同じく焼入合金の電気比抵抗變化 (Fig. 1, Fig. 4), 示差熱分析 (Fig. 2), 示差熱膨縮 (Fig. 3), 焼戻による硬度變化 (Fig. 5) 等を測定した。その結果はいづれも大綱的には Cu-Al 二元系と全く同様であるからこゝには詳しく論ずることをやめる。結果の大體を記すと次の如くである。亜共析組成合金に於ては、200°附近に焼入 β' 格子の歪みの消失に基づく比抵抗の減少、發熱、差收縮が認めれる。この變化量が Al 量の増加と共に小さくなることは Cu-Al 二元系

** 古川電気工業株式會社日光電氣精銅所

* 昭和 23 年 4 月本會東京大會に發表