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 2 報) 二元系焼入合金の焼戻變化について (その 1) β' 組織の焼戻變化について

太 郎 良 績*

Isao Tarora : The Transformation Process of β -Phase of Cu-Al System and the Effect of Mn Addition Upon it (Second Report) On the Tempering Process of Quenched β -Alloys of Cu-Al Binary System (Part 1). On The Tempering Process of β' Structure. In the first report it was stated that the metastable intermediate transformation process which takes place when the β -phase of Cu-Al system is supercooled represents $\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'$, while it inversely represents $\beta' \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta$ when the β' structure is heated. The conclusion was derived from the phenomena which took place when the specimens were cooled not very rapidly, or when they were heated. This is related to the phenomena taking place in the heating process of quenched alloys and is to refer to the quenching process. The investigations were performed by differential thermal analysis, measurement of the change of electric specific resistance, differential dilatometry on heating, measurement of the hardness of tempered alloys, and X-ray analysis. It was noted that the change represented by $\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'$ takes place on quenching, and the inverse change $\beta' \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta$ occurs on reheating quenched alloys, similar to one on cooling and heating slowly. The quenched β' crystal of hypoeutectoid alloys is strained. When the β' of this kind is heated at low temperature, the strain disappears, being accompanied with heat evolution, decrease of electric specific resistance, and contraction of the volume.

(Received April 4, 1948)

I. 緒 言

第 1 報⁽¹⁾に於て β 固溶體の共析變態の擬安定中間相變態及びそれに及ぼす Mn の影響を論じたのであるが、これに於て得られた結論は比較的徐冷する場合及びそれを加熱する場合を基として得られたものである。故に所謂焼入と呼ばれるやうな急速な冷却を受ける場合及びそれを加熱する場合に、徐冷徐熱に於けると全く同様のことが起るか否かに就いては、必ずしも簡単に断言し得ないものがある。抑々急激なる冷却は少くとも原子の移動に障礙を及ぼすのであるから、同じく共析組成合金であっても、比較的徐冷された場合に得られる中間組織と焼入に於て得られる中間組織とが全く同一のものであるとは必ずしも言ひ得ない。従つて又、この二者が焼戻に於て同一の挙動を取るものと即断することは出来ない。更に又、徐冷に於て見られる擬安定中間相變態は共析組成又はそれに極めて近い組織の β 固溶體に關係するものであつて、共析組織を著しく距たる合金を焼入れるときに得られる中間組織については特に問題が残る。故に共析組成を距たる焼入合金の挙動に就いては特に吟味を要する。本報に於ては Al 含量 13% 以下の合金を焼入れたと

きに得られる所謂 β' 組織の焼戻變化について述べる。

II. 焼入 β' 組織の焼戻變化

Al 13% 以下の合金を β 相範圍から焼入れると特徴ある針狀組織が得られるが、そのデバイ像は Photo. 1 に示す如きものである。所謂 β' 組織と稱するのはこれであ

Photo. 1 β'

Photo. 2 β_1 Quenched Alloy (No. 05) was Photographed at 400°

る。この焼入 β' 組織の焼戻に當つての挙動を追求することにする。

合金 05 (12.9% Al)⁽²⁾ を β 相範圍 950° から焼入れた後 5°/min で加熱してゆくと、330° で比抵抗の急減が起り 500° 附近では急増し 570° では急減する (Fig. 1 c)。示差熱分析に於ては 320°, 520°, 570° に鋭い吸熱が現はれる (Fig. 2 c)。示差熱膨縮曲線に於ては 350°, 520°, 570° に差膨脹が見られる (Fig. 3 d)。先づ順序として最も低温に於て現はれる 20° 附近の異状を取上げよう。

(2) 合金記號については第 1 報, 144 頁参照。

** 古川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) 著者, 本誌, 8 (1944), 143.

これは吸熱であるから所謂焼戻変化⁽³⁾でないことは明らかである。そして比抵抗の減少と差膨脹を伴ふことからこの異常は F_1 の F_1 への轉移に因るものとしなければならぬ⁽⁴⁾。殊に比抵抗減少變化を終へさせた後直ちに冷却してゆくと 300° で比抵抗が増加する事實 (Fig. 4 e) は

この推論を更に根據づけるものである。蓋し F_1 の F_1 への轉移は比抵抗の増加を伴ふものであるからである⁽⁵⁾。この轉移に續く比抵抗の漸増は F_1 の分解に基づくものである。この比抵抗増加の終期 520° では著しく急激に比抵抗が増加してゐる。これに相應して鋭い吸熱が現はれ

Fig. 1 Change of Electric Specific Resistance of Quenched Cu-Al Binary Alloys in Process of Heating.

Fig. 2 Differential Thermal Curves of Quenched Cu-Al Binary Alloys in Process of Heating.

Fig. 3 Differential Dilatation Curves of Quenched Cu-Al Binary Alloys in Process of Heating.

Fig. 4 Change of Electric Specific Resistance of Quenched Cu-Al Binary in Process of Heating and Cooling.

(3) 第1報148頁参照。

(4) この斷定の根據については第1報148頁参照。

(5) 第1報148頁參。

てゐる (Fig. 2 c). この異常も吸熱と云ふ點から焼戻變化に基づくものでないことは明らかである. これは未分解 β_1 が β に轉移するために現はれるものである⁽⁶⁾. 次いで現はれる 570°の異常は分解組織が β 均一固溶體に溶合するに因るものである.

以上の推論を更に確認するために X線分析を行ひ次の結果を得た. 合金 05 を焼入れた後 300°でデバイ寫眞を撮ると焼入状態と全く同一の反射像を得るが, 400°で撮ると體心立方格子反射線のみが得られる (Photo. 2). これは 320°と 400°の間で β' が β_1 に轉移することを證明するものである. 焼入れたものを 5°/min で加熱してゆき 510°に至つて冷却し室温でデバイ寫眞を撮ると, α と δ に屬する反射線の外に β' に屬する反射線が認められる. α と δ に屬する反射線が出ることは 400°以上に於て分解が旺盛に進むことを示す. β' 反射線が存在することはこの温度まで β_1 が分解し終へないで存在してゐることを示すもので, $\beta_1 \leftarrow \beta$ 變化生起の側面的根據を與へるものである (500°附近に於ては分解の進行が旺盛なために β_1 の存在を直接證明することは全く困難である).

以上によつて焼入 β' 組織の焼戻變化が明らかにされたが, 更に共析組織或合金 04 (11.90%Al) について觀察しよう. 合金 04 の焼戻曲線は合金 05 のそれと大綱的には異なることはない (Fig. 1 b, Fig. 2 b, Fig. 3 c, Fig. 4 d). 450°附近の比抵抗の減少が合金 05 の 320°のそれに相應するもので β' の β_1 への轉移に基づくものであることは, この比抵抗變化の可逆性からも明らかである. (Fig. 4 d) ($\beta' \leftarrow \beta_1$ 變化の起る前に 200°に始まる發熱傾向, 比抵抗減少傾向が認められるがこれについては亜共析組成合金の焼戻變化に於て詳論する. 又 β' の β_1 への轉移と共に α の析出が起つてゐるがこれについては第 4 報焼戻に於ける硬度變化に於て論ずる). 焼入れしたものを 400°でデバイ寫眞を撮ると全く β' 反射線のみを示すが, 480°では α 反射線の外に體心立方格子反射線を認める. この場合には合金 05 に於けるとは異なり α の析出が同時に進行するから體心立方格子反射線のみを得ることは出来ない. 撮影中に α が析出するのを抑える目的で 480°に短時間加熱した後 320°で撮ると, α 反射線は一層薄く體心立方格子反射線はより明瞭に認められる. この X線的事實は 400°附近に於て β' の β_1 への轉移が起ることを證明するものである. 500°附近の比抵抗の増加は β_1 の分解に基づく. 未分解 β_1 の β への轉移に原因する 520°の吸熱は痕跡的に認められる. 蓋し分解が合金 05 に於けるよりは急速に進行するためである.

以上論じた如く焼入 β' は加熱に於て先づ β_1 を轉移する. この β_1 は漸次分解するが, 分解し終へないものは 520°で β に轉多する. 要するに冷却に於ける變態過程は $\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'$ で與へられる. この變化は可逆的であつ

て β' を加熱してゆくと逆變化 $\beta' \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta$ が起る. このときこれ等不安定相からの安定組織の析出, 所謂焼戻變化が起ることは云ふまでもない. 以上は共析組成及び超共析組成の β' 組織の焼戻に於ける舉動を論じたのである. 次ぎには亜共析組成の β' 組織の焼戻變化を觀察しよう.

合金 03 (10.7%Al) を β 相範圍 950°から水中に焼入れたものは全く針狀組織のみから成る. これを加熱してゆくと 220°附近で比抵抗が減少する. 450°でも比抵抗の減少がある. 續いて稍々急激な増加があり定常増加範圍を経て 570°では急減する (Fig. 1 a). 示差熱分析では 220°附近に緩徐な發熱, 450°附近では緩かな發熱, 570°に急激な吸熱がある (Fig. 2 a). 示差熱膨縮に於ては 220°附近に明瞭な差收縮が認められる (Fig. 3 a). 先づ最も低温に現はれる 220°の異常の本質を明らかにしよう. この異常の持つ比抵抗の減少は合金 05 に於ける 320°のそれに類似してゐるので, $\beta' \rightarrow \beta_1$ 變化に基づくものかも考へさせられる. $\beta' \rightarrow \beta_1$ 變化ならば吸熱を伴ひ比抵抗變化は可逆的である. 然るに實際は發熱を伴ひ, 比抵抗變化は不可逆性である. 即ち加熱に於ける比抵抗減少變化を終了させた後直ちに冷却すると, 室温に至るまで比抵抗は定常的に減少し停滯をすら認めることはない (Fig. 4 a). それ故にこの異常の原因を $\beta' \rightarrow \beta_1$ 變化に起因せしめることは出来ない. 又 $\beta_1 \rightarrow \beta$ 變化に基づくものでないことは比抵抗の減少, 發熱と云ふ點から直ちに明らかである. 何となれば $\beta_1 \rightarrow \beta$ 變化は比抵抗の増加, 吸熱として現はるべきものであるからである. 要するにこの異常は冷却に於ける擬安定中間相變化の逆變化に基づくものでないことは全く明瞭である. 翻つて發熱と云ふ點からは過冷状態の安定化變化 (所謂焼戻變化) に因るとするのが一應適當とされる. この種の變化としては $\beta \rightarrow \beta_1$, $\beta_1 \rightarrow \beta'$, β , β_1 , β' からの α 或は δ の析出が考へられる. β , β_1 , β' からの α 或は δ の析出は原子の長距離移動を必要とするから, かなりの擴散變化が 200°程度の低温に於て旺盛に起るものとは考へられ難い. 而も後でも述べるように, この温度に於ては勿論更に高温に於ても α 及び δ の析出は X線的にも確認出来ないのである故に他にその原因を求むべきである. 然らば考へ得るべき原因としては $\beta \rightarrow \beta_1$ と $\beta_1 \rightarrow \beta'$ が残るわけである. $\beta_1 \rightarrow \beta'$ は比抵抗の増加を伴ふべきものであるのに對し, これは比抵抗の減少として現はれてゐるから, これに就いては全く考慮の餘地がない. $\beta \rightarrow \beta_1$ は比抵抗の減少, 發熱, 差收縮を伴ふべき性質のものである. ところが今問題にしてゐる異常はまさしくそのやうになつてゐる. 即ち比抵抗變化, 熱出入り, 熱膨縮の 3 點からは, これが $\beta \rightarrow \beta_1$ 變化に基因するものであることを思はせる.

さて焼入試料について X線分析を行ふと β 相の存在を示す處置が擧がらない. 故に β の過剰については疑問の餘地が大いにある. 假りに β が過剰されるとすればそれ

(6) この論議については第 1 報, 414 頁參照.

はX線的にも認められない程微量のものでなければならぬ。然るにこの異常に伴ふ物理的變化量は相當に大きくX線的にも認められ難い程に微量、痕跡的な組織の存在に基づくものとは受取られ難い。この變化量は亜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)。故にこの變化の原因を β の過冷に歸せしめる限りは、本合金系に於ては β の過冷が當然共析組成合金よりも亜共析組成合金に於て著しいとしなければならぬ。然るに、共析分解反應を有する固體の過冷は、亜共析組成よりも共析組成に於て著しく容易であるとするのが常識的である。亜共析組成に於ては初析組成成分析出をさへ必ずしも阻止し得ないのである。共析變態過程について深く研究され、又共析變態に關係を持つ状態圖部分の様式も大凡 Cu-Al 系のそれと類似してゐる。Fe-C 系に於ては、Cu-Al 系の β 相に相應するオーステナイト (γ 相) の過冷は炭素量の多い程著しいのである。即ち亜共析組成よりも共析組成、共析組成よりも超共析組成合金に於て起り易いのである。このやうな例を引用するまでもなく、超共析 14.5% Al 合金を 1000° から焼入れると體心立方格子に屬するデバイ反射線が得られる。これは β とも β_1 とも考へられるが、いつれにせよこのことは超共析組成合金に於て β の過冷が起り易いことを示すものである。以上の理由から、この變化が過冷 β の β_1 への轉多に基づくものとは違ひには斷定出来ないのである。

さて、 β の過冷が起るにせよ起らないにせよ、焼入組織の殆んど全部が β' であることは議論の餘地がない。即ち焼入に於て β 格子の大部分は必ず $\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'$ なる過程をとる。 $\beta \rightarrow \beta_1$ 變化は原子の移動を必要とし、 $\beta_1 \rightarrow \beta'$ 變化は格子型の變化を伴ふ。この原子移動及び格子型の變化に附随すべき事象について考察することにしよう。不規則格子組織 β から規則格子組織 β_1 への轉移は原子の移動を必要とする。原子位置の相互交換に必要なだけの時間的餘裕があれば、 β 格子はそれが採り得べき最大の規則度の β_1 に轉多する。冷却が急激なために原子の移動が不充分なときは生じた規則格子組織 β_1 の規則度はより小さいものとなる。最大の規則度を持つ場合に各原子は最も無理なくその位置に位置してゐる。最大の規則度に達し得ない場合には格子は不安定であり亂れてゐる。 β_1 は立方格子を持つのであるが、かゝる不完全なる β_1 は巨視的に見るときは立方型格子であることは勿論であるが微視的にこれを見るときはそれはゆがみである。何故ならば各原子は必ずしも本來在るべき位置に位置してゐないからである。 β_1 は低温に於て必ず β' に變換する。格子の亂れた β_1 によつて生じた β' は又亂れてゐる。このとき亂れの程度が増加することはあらうと低下することはない。何故ならば、格子のねぢれ、膨脹収縮が必ず均等に行はれることは期待出来ないからである。

このやうに亂れた β' を低温に加熱したときどのやうなことが起り得るかを考へて見よう。焼入 β' 格子は完全な β' 格子になつてゐない。原子移動の不足、それに対する格子變態の不均齊のために格子が亂れてゐる。かゝる格子に熱エネルギーが與へられるときは原子活動は活潑となりより安定な状態に移らうとする。最も簡易に先づとり易い行爲は格子の亂れを消すことである。亂れた不整な β' 格子には歪みがあるからこれが消失すれば比抵抗は減少する。亂れた β_1 は亂れない β_1 よりも β に近いものである。故に亂れのある β_1 の方が然らざるものに比べるとその保有する自由エネルギーは大きい。従つて亂れのある β' は亂れない β_1 に比べて大なる自由エネルギーを持つ。 β' の亂れの消失に當つては發熱があることになる。更に又 β が β_1 に轉移するときは格子は収縮する。亂れた β_1 は亂れない β_1 より β に近いものとすれば亂れた β_1 は亂れないものより比容は大きい。従つてそれ等の格子變態によつて生じた β' に於て亂れのあるものの方が比容は大きいことになる。従つて β' の亂れの消滅に當つては収縮を伴ふ。以上要するに β' の亂れの消失に當つては比抵抗の減少、發熱、収縮を見るべきものである。

さて上述の考察はあらゆる濃度の β について適用出来る。然し格子の亂れに伴ふ物理的變化量があらゆる濃度の β に對して同一である否か、この點について考へて見よう。規則格子は最大の規則度を持つものが最も安定である。 β_1 の規則度は Cu 原子 3: Al 原子 1 のとき最大である。その結晶排列は Fig. 5 に示す。この原子比は重量

Fig. 5 Atomic Arrangement of Superstructure Cu_3Al .

濃度では Al 12.4% に當る。即ち 12.4% Al の β_1 が最も安定なのである。この組成を離れた濃度の規則格子には無理がある。亜共析組成の β_1 は

α と最大規則度の β_1 (12.4% Al の β_1) とに分れようとする潜在力を有する。それが分れないのであるから大きな無理を内包してゐる。而して亜共析組成の β_1 は急冷によつてのみ得られる。それ故にこの β_1 の持つ規則度はそれが持つべき最大の規則度とは遙かに及び得ないものと考へられる。最大の規則度を持つ場合でも若干

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°附近の異常は亜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

に亜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) 亜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 績**

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