研 究

Si を含有する Ni 合金の時効硬化能に就て

岩 瀬 慶 三* 岡 本 正 三*

Keizō Iwasè and Masazō Okamoto : On the Temper-Hardenability of Nickel Alloys containing Silicon. Following the diagram on the solid solubility of silicon in nickel determined by one of the authors, the hardenability, by tempering of nickel alloys containing silicon quenched from temperatures, at which complete α solid solution is obtained, has been studied with the measurement of the Vickers hardness. In case of Ni-Si binary alloys the hardness of the quenched alloys at 1120° becomes larger as the increase of the silicon content in the alloys, the hardness increments of the quenched alloys by the tempering show maximum at the intermediate silicon content, 7% of silicon (Cf. Fig. 3), and the hardness of the annealed alloys are lower at 9%, 8% alloys and higher at 7%, 6% alloys than those of the solution-annealed and quenched alloys.

The changes of the α solid solution range of Ni-Si alloys by addition of small amount of one kind of the following elements, Fe, Co, Al, Cu, Mn or Ag, at constant temperatures were determined by microscopic examination of the quenched specimens. The addition of 5% and 10% of Cu raises the hardnesses of alloys both of tempered and quenched states with the shortening of the tempering time required to attain the maximum hardness. The influence of 2% of Fe or 2% of Co on the temper-hardening of Ni-Si alloys resembles with each other. The both elements decrease the ageing rate of the alloys and make the temper-hardenability still large. The addition of Al hardens the alloys, the form of the time-hardness curve resembling that of Ni-Si binary alloys. The age-hardening property is observed in 5% Si-Ni alloy by the addition of Mn of more than 4%.

(Received June 26, 1939)

1 緒 言

Ni-Si 系状態図は曩に著者の一人が Cu-Ni-Si 系合金の状態図の決定に關聯して詳細に研究し Ni の α 固溶體側状態図として Fig. 1 の結果を得た事は既報⁽¹⁾の如くである。即ち圖に見る如く Ni に Si が固溶せられる量は 1120° に於て 9.3% にして常溫では 5.3% 迄減少する。この溫度の變化に伴ふ α 固溶體中の Si の溶解度の變化は本合金が時効硬化性を有することに容易に想到せしめる。

O. Dahl⁽²⁾ は數年前に Duralumin が常溫並に高温の時効に際して示す硬化を詳細に研究する目的をもつてこの Ni-Si 二元合金の時効硬化過程を硬度と電気抵抗との測定に依つて論じた、氏がその際に参考とした文献は氏等が構成した Fig. 2⁽³⁾ に示す如き状態圖であつて、圖中 Si の Ni 中への溶解度は點線で示されて居る如く推測に據つて描かれて居る。氏がこれに基づいて調製した試料は Si の含有量が 8.6 wt. % を最大とする數種の合金であつた。これ等の合金を 950° にて焼鈍後同溫度か

ら健淬し約 800° 迄の種々の溫度に焼戻處理して硬度を測つた。その結果に依つて Ni-Si 二元合金の時効硬化能の概略を窺ふ事が出来るがこれを著者の一人が示した Fig. 1 より見れば Dahl の用ひた健淬溫度では Si 含量

Fig. 1 The Solubility of Silicon in a Solid Solution of Nickel.

Fig. 2 The Solubility of Silicon in a Solid Solution (O. Dahl, N. Schwartz).

の高いものは均一の α 固溶體とはならず、析出相の多量が溶解し盡される事なしに残存した儘となつて居るのであつて爾後の焼戻處理に依る

硬化はこの低い健淬溫度に依つて生ずる低濃度の α 固溶體が示す僅かの溶解度變化に基づくから、常溫に於て均

* 東北帝國大學金屬材料研究所。

(1) 岡本, 本誌, 2 (1938), 544.

(2) O. Dahl, Z. Metallk., 24 (1932), 277.

(3) O. Dahl, N. Schwartz, Metallwirtsch., 11 (1932), 277.

一単相の α 固溶體の状態から焼戻されて硬化する場合に比較すれば、前者は析出物が共存するから、多少異つた硬化を示すものと思はれる。

仍で著者等は Fig. 1 を用ひて合金に含有される Si の全量が Ni に固溶し盡される如き健淬温度を選んで健淬し然る後これを焼戻して本系合金の時効硬化を調べた。その結果及びこれに附随して Ni-Si 基合金に Cu, Al, Co, Fe, Mn, Mo 及び Ag 等の第三元素が添加された際の該合金の硬化能に及ぼす影響を以下に述べることにする。

II 実験方法

試料の調製にはタンマン爐を使用し磁製坩堝中に水素被覆の下で熔解せられた所要配合組成の融體を銅製の金型に鑄込んで巾 10mm, 厚さ 5mm の大さとなしこれを適當なる温度で溶解焼鈍を行ひ健淬, 焼戻の處理を施す, これ等の熱處理は真空爐中に於て行つた。これ等の試料に就て検鏡と Vickers 硬度試験を行つた。

III 実験結果

(1) Ni-Si 二元合金 時効に依る最高硬度を健淬直後の硬度と比較する爲に先づ後者を測定する事とした。Si 含量が夫々 0, 2, 5, 6, 7, 8 及び 9% なる如き Ni-Si 二元合金を 1120° に 1 時間保持後氷水中に健淬すれば何れの組成の合金も凡て均一なる α 一相とする事が出来た。斯かる固溶體に就て Vickers 硬度を測れば Si 含量の増加と共に硬度は増加し殊に Si5% 以上より急激に硬度が高まる。その有様は Fig. 3 の—○—曲線に示され

る如くで Si 含量が 8, 9% となれば合金の硬度は著しく高くなる。

Fig. 3 The Temper-Hardening of Ni-Si Alloys.

これ等の合金の中で時効性のある 5~9% Si の合金を 600° に焼戻して到達し得る最高硬度を圖上に描けば Fig. 3 の—●—に見る如く 6%, 7% 合金では硬度増加は

顯著であるが 8%, 9% 合金では硬度そのものは前二者よりも大なるも時効によるその増加は小となる。即ち Si 含量が 8%, 9% の如く多量となれば健淬直後の硬度と時効後の夫れとに大なる差が現はれなくなる。換言すれば時効の効果は少くなるのであつてこの関係は恐らく Ni 固溶體としての極限の硬度に近いものかとも考へられ興味ある事である⁽⁴⁾。硬度の増加度は 7% Si 合金に於て最大であつて 192 から 416 に 224 の増加値を示した。

次に各合金に 900° 5 hrs., 800° 20 hrs., 700° 20 hrs. 以下爐中冷却の如き焼鈍處理を施してこの状態の硬度を調べれば Fig. 3 の—●—曲線に示す如くなる。この焼鈍處理につれて 6~9% Si 合金には β_1 相の析出粒が顯微鏡下に於て明瞭に認められる様になる。この中で 9%, 8% 合金は過飽和均一 α 固溶體の硬度よりも低い硬度を示し 6%, 7% 合金では過飽和均一 α 固溶體の硬度よりも高い値となる。又 5% Si 合金には時効性はないから検鏡しても析出粒の β_1 は認められず硬度に於ても變化は殆ど無く測定した硬度値は誤差の範囲内に在る。硬度と組成との曲線に於て焼鈍状態のものが健淬状態のものを Si 含量 8% 前後に於て切る事は、合金の焼鈍状態の硬度は常溫に於ける飽和 α 固溶體の硬度 (5.3% Si, V. P. N.=120) と β_1 相の硬度とを結ぶ線上を變化するのに對し、健淬せる過飽和固溶體状態の硬度は Si 含量に就て指數函数的に變化する爲である。Table 1 は 1120° にて健淬し 600° にて焼戻せる場合の硬化の數値を表示せるものある。

1120° に焼入せるものを 550°, 600°, 650°, 及び 700° の各温度に 50 hrs. 宛時効處理(焼戻後はその温度に於て直ちに氷水中に健淬)せる場合の硬度對時間曲線は Fig. 4~7 に示す如くである。又これを合金中の Si 含量を一定として熱處理を變化した場合に就て示せば Fig. 8~11 に見る如くなる。即ち Fig. 4 及び Fig. 5 に於て高濃

Table 1 The Temper-Hardening of Ni-Si Alloys (V. P. N.)

Composition, Wt. %		Hardness of the Quenched State (1120°)	Max. Hardness attainable by Tempering at 600° of the Quenched Alloys from 1120°	Hardness of the Annealed State	Hardness Increment due to the Tempering
Si	Ni				
0	Remainder	56	—	—	—
2	do.	82	—	—	—
5	do.	121	123	114	—
6	do.	135	318	178	183
7	do.	192	416	266	224
8	do.	348	493	336	145
9	do.	473	556	360	83

(4) Si を固溶することに起因する硬度増加が Si の量が増す程著しくなつてゐる (Fig. 3), その爲に時効で Si の濃度が減る爲の軟化も著しく従つて健淬のものとき効のものとの硬度差が少いのである。

Fig. 4 The Tempering Curves at 550° of the Alloys Containing 5~9% of Silicon in Nickel Quenched from 1120°.

Fig. 5 The Tempering Curves at 600° of the Alloys containing 6~9% of Silicon in Nickel Quenched from 1120°.

Fig. 6 The Tempering Curves at 650° of the Alloys containing 6~9% Silicon in Nickel Quenched from 1120°.

Fig. 7 The Tempering Curves at 700° of the Alloys containing 6~9% of Silicon in Nickel Quenched from 1120°.

Fig. 8 The Tempering Curves at Various Temperatures of the Alloy containing 6% of Silicon in Nickel Quenched from 1120°.

Fig. 9 The Tempering Curves at Various Temperatures of the Alloy Containing 7% Silicon in Nickel Quenched from 1120°.

Fig. 10 The Tempering Curves at Various Temperatures of the Alloy containing 8% of Silicon in Nickel Quenched from 1120°.

Fig. 11 The Tempering Curves at Various Temperatures of the Alloy containing 9% of Silicon in Nickel Quenched from 1120°.

度の 9% Si 合金は最高硬度に達して後早くより軟化を始めるが低濃度の合金はこれに反して依然として硬度の増加を繼續するか或は高濃度の試料に遅れて軟化を始める。合金の濃度に應じて過飽和不安定状態から

安定状態への變化を爲す晶核發達の相違ある爲であると考へられる。云ふ迄もなく 5% Si 合金は時効硬化現象を認めないのであつてその結果は Fig. 4 のみに示して他は省略した。Fig. 6, 7 に於ては焼戻温度が高まつた爲に合金は何れも最高の硬度を経て軟化を起して居る。而して 9% Si 合金では 50 時間の焼戻迄に過飽和 α 固溶體の状態の硬度よりも低い硬度を示すに至る。Fig. 8~11 によつて各合金に對して最高の硬度を得べき熱處理を知る事が出来る。

(2) Ni-Si 基合金の時効硬化能に及ぼす第三元素の影響 上述せる如く Ni-Si 合金は顯著なる時効硬化現象を示す。この合金に第三元素を添加した場合にこれに依

Fig. 12 Microstructures of the Quenched Alloys from 1100° after Heated at 1200° for 2 Hrs. and at 1100° for 1/2 Hrs.

Fig. 13 Microstructures of the Quenched Alloys from 1100° after Heated for 3 Hrs. at 1120° and 1/2 Hrs. at 1100°.

Fig. 1 Microstructures of the Quenched Alloys from 1100° after Heated at 1100° for 3 Hrs.

Fig. 15 Microstructures of the Quenched Alloys from 1100° after Maintained at 1100° for 4 Hrs.

Fig. 16 Microstructures of the Quenched Alloys from 1050° after Maintained at it for 4 Hrs.

Fig. 17 Isothermal Diagram at 1100° of the Nickel Corner of Ni-Si-Mn Alloys.

Fig. 18 Isothermal Diagram at 1100° of the Nickel Corner of Ni-Si-Ag Alloys.

つて時効硬化能に變化あるべき事は容易に想像せられる處である。

Al, Fe, Co, Cu, Mo, Mn 及び Ag を第三元素として添加せる際の時効現象に就て略述することとする。

Al, Co, Fe, Cu, Mn 及び Ag を各々少量一種宛合金せしめたる三元合金を溶解焼鈍して後氷水中に健淬して組織を檢鏡すれば Fig. 12~18 に示す如き恒温のα相の領域が得られる。この中 Fig. 16 の 1050° の平衡圖を除き他は凡て 1100° の平衡圖を示して居る。これ等の合金の一部に就て熱處理と顯微鏡組織との關係を示せば Table 2 及び Photo. 1~11 に示す如くである。寫眞より判る如くこれ等の合金は何れも 800° の健淬を行つた場合既にα相中に一部分の異相の析出が認められる。

第三元素の添加に依つて Ni-Si 合金は如何程耐熱性と時効硬化性に影響を受けるであらうか、實用性より見れば Ni-Si 二元合金よりも時効硬化能の更に大にしてその時効硬化が遅れて徐々に進行する如き耐熱性の大きなものが要求せられる譯である。更に又 Si の含量を低

Table 2 The Explanation of the Microphotographs.

Structures were developed by etching electrolytically with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Solution.

Photo. No.	Composition, Wt. %	Heat Treatment	Number of Phases	Magnification
1	7% Si, 2% Fe, 91% Ni	Quenched from 1100° after held for 4 hrs.	1	× 150
2	do.	Quenched from 800°	2	× 250
3	7% Si, 10% Fe, 83% Ni	Quenched from 1100° after held for 4 hrs.	1	× 100
4	do.	Quenched from 800°	2	× 250
5	9% Si, 1% Co, 90% Ni	Quenched from 1100° after held for 3 hrs. at 1120°	2	× 150
6	7% Si, 2% Co, 91% Ni	Quenched from 1100° after held for 3 hrs. at 1120°	1	× 150
7	do.	Quenched from 800°	2	× 250
8	7% Si, 1% Al, 92% Ni	Quenched from 1100° after held for 2 hrs. at 1120°	1	× 50
9	do.	Quenched from 800°	2	× 250
10	7% Si, 4% Mn, 89% Ni	Quenched from 1100° after held for 2 hrs.	1	× 250
11	8% Si, 6% Mn, 86% Ni	Quenched from 1100° after held for 2 hrs.	2 (partly melted)	× 120

めて、換言すれば合金に靱性を附與する事が出来て、而も時効硬化能を有する如き、第三元素があれば好都合である。これ等の點に關聯して、合金の組成と時効硬化能との關係を得る爲 50 時間の焼戻處理を施して、焼戻に伴ふ硬化現象を詳細に調べた。その曲線より代表的のものを摘記すれば Table 3 の如くである。その中 7% Si-

るにこれ等は Ni-Si 基合金に低濃度の Si 含量に於ても少しく時効硬化性を附與する點が Fe, Co, Cu, Al 等と異つてゐる。Mo を 2% 加へたる Ni-Si-Mo 合金は 5% Si に於て時効性を生ずるもその程度は顯著ではない。1% 及 2% の Mn の添加は 5% Si 合金に時効性を附與せざるも 4%, 6% の Mn は 5% Si 合金に可成の時効硬化

Table The Temper-Hardenig of Ni-Si Base Alloys Containing One Kind of the Third Elements Fe, Co, Cu, Al, Mo, Mn or Ag.

Composition % by Wt.			Heat Treatment		Hardness		
Ni	Si	3rd. Element	Quench. Temp.	Temper. Temp.	Quenched State (H_Q)	Maximum attainable (H_M)	Increment ($H_M - H_Q$)
91	7	2% Fe	1100°	600°	281	>394	>176
91	7	2% Co	1100°	600°	221	>399	>178
91	7	2% Fe	1100°	650°	218	424	206
91	7	2% Co	1100°	650°	221	410	181
92	7	1% Al	1100°	600°	249	426	177
88	7	5% Cu	1100°	600°	230	435	205
83	7	10% Cu	1050°	600°	270	464	194
91	7	2% Mo	1100°	650°	241	422	181
91	7	2% Mn	1100°	650°	202	418	216
89	7	4% Mn	1100°	650°	322	394	72
87	7	6% Mn	1100°	650°	252	323	71
92	7	1% Ag	1100°	650°	215	387	172
93	7	—	1120°	600°	192	416	224
93	5	2% Mo	1100°	650°	132	172	40
91	5	4% Mn	1100°	650°	138	291	153
89	5	6% Mn	1100°	650°	158	306	148
92	5	3% Ag	1100°	650°	127	153	26
87	3	10% Mn	1100°	650°	125	162	37

Ni 合金を基本合金とせるものゝ數個の合金の時効硬化曲線は Fig. 19 に示す如くである。即ち第三元素としての Fe 及び Co の影響は類似して居て 2% の Fe 或は Co は時効硬化を可成に遲滞せしめる事が判る。Fig. 6 に記入した 2% Fe を含む合金とこれを含まざるものとの曲線を比較しても明かにその様子が窺はれる。2% Fe-7% Si-Ni 合金の焼戻硬化曲線は健淬状態に於ては 7% Si-Ni 合金よりも高い硬度を示すが焼戻に依る硬度の増加は後者よりも緩慢であつて後者が軟化を始める頃に於て初めて最高の硬度に到達して居る。これより見るに Fe 或は Co は Ni-Si 合金の高温強度を一層大ならしめるものと考へられる。Fig. 19 に於て Cu の影響を見るに、その濃度は Fe や Co よりも可成に高く、Ni-Si 合金に比して健淬状態の硬度、焼戻最高硬度の何れも高い値を示すが、この程度の Cu 含量は Fe 或は Co が 2% 含有せられるものに比べて逆に時効速度を促進して居るのが判る。即ち最高硬度に到達する時間が早い軟化も早くより始まる。1% Al の添加は合金の健淬硬度を可成に高める。Fig. 19 に示す如くその焼戻に伴ふ硬化の進行は Cu, Fe, Co を添加せるものゝ何れの曲線とも異り Ni-Si 合金の硬化現象に近似して居る。次に Mo, Mn, Ag の影響を見

Fig. 19 The Tempering Curves of Some Nickel-Silicon Base Alloys.

性を生ぜしめる。併し更に Mn を 10% 迄増し逆に Si を 3% 迄減少したものでは時効性は大ではない。Ni-Ag の合金状態圖に就ては W. Guertler, A. Bergmann⁽⁴⁾の報告があり Ni 中への Ag の固溶量は温度の低下と共に減少して Ni 固溶體から金屬 Ag の析出が推測されて居る。併し著者等は Ni-Ag 合金の時効硬化性は殆ど無い事を知つた。Ni-Si 合金への Ag の影響に就ても Si 含量が 5% にも減ずれば殆ど硬化現象は現はれなくなる。

IV 總 括

著者の一人は曩に Ni 中に於ける Si の溶解度を詳細に決定したがその状態圖に基づいて Ni 基の Ni-Si 合金を均一なる α 固溶體となし得る如き温度を選んで健淬しこれを種々の温度に焼戻して時効硬化現象を調べた結果を得た。

(1) 健淬状態の硬度は Si の含量の増加と共に大となり、合金を時効硬化せしめて得る硬度の増加値は 7% Si に於て最大となり Si 含量が 8%, 9% となれば小となる。併し硬度の最大値は 9% Si 合金に於て得られる。

(4) W. Guertler, A. Bergmann, Z. Metallk., 25(1933), 53.

即ち時効硬化能を著大ならしめる Si 含量には適當なる範圍ありて Si の濃度が高すぎでは時効の効果は却つて少い。

(2) Si 含量 8%, 9% の兩合金の焼鈍硬度は、夫々の過飽和均一 α 固溶體の硬度よりも低く、6%, 7% の兩合金ではその逆である。この事實は固溶體の硬度が Si の濃度と共に指數曲線を成して高まるに對し焼鈍合金の硬度は、常溫の飽和固溶體の硬度と β_1 の硬度とを結ぶ線上を變化する結果として生じたものである。

(3) 550°, 600° の焼戻處理に於て高濃度の試料は低濃度の試料に比して早くより軟化が起る。焼戻溫度が 650°, 700° と高まればその傾向は次第に不明瞭となる。

次に Ni-Si 合金の α 固溶體領域に及ぼす少量の Fe, Co, Cu, Al, Mo, Mn 及び Ag の影響を健淬と檢鏡とより決定した。7% Si を含有する三元過飽和状態の α 相を焼戻して第三元素の硬化に及ぼす影響を調べて次の結果を得た。

(1) 5%, 10% の Cu は健淬状態の硬度及び焼戻状態の硬度を高めると同時に時効硬化時間を短縮する。従つて軟化も早くより起る。

(2) 2% Fe と 2% Co とは類似した影響を示し合金の時効硬化を遲滞せしめる。従つて Fe 或は Co の添加は容易に軟化せざる合金を得るに好都合である。

(3) 1% Al の添加は合金を可成に硬化せしめる。その時効硬化曲線は Ni-Si 二元合金の夫れに類似した形状を示す。

(4) Si 含量の少い合金に對しては Fe, Co, Cu, Al, Mo, Ag 等は何れも殆ど合金に時効硬化性を生ぜしめるに役立たない、Mn の添加は 4% Mn 以上に於て 5% Si-Mn-Ni 合金に見る如く可成に時効硬化性を生ぜしめる。

終りに臨み、實驗に際して熱心に助力せられた鈴木一郎、武内正敏兩君に對して厚く御禮を述べる次第である。

Cu-Ni-Si 三元全系平衡状態の研究 (第 4 報)

三元 α 相の領域、附 其時効硬化性に就て

岡 本 正 三*

Masazô Okamoto: The Investigation of the Equilibrium State of the Whole Ternary System Copper-Nickel-Silicon. IV On the Field of the Ternary α -Solid Solution. In the present paper the range of the α -solid solution consisting of the three elements, copper, nickel and silicon was clarified, the result being given in Fig. 1; the silicon contents of the α -solid solutions in equilibrium with the melts are 8.6% Si (a'), 1.0% Si (b'), 1.2% Si (c'), 4.0% Si (d'), 4.2% Si (h') at the respective temperature, and at low temperature, 450°, those points lie on the curve formed by connecting the points, 5.3% Si (a'''), 0.2% Si (b'''), 0.3% Si (c''') and ~ 4.0 % Si (g'). The phases precipitated from the α -solid solutions are κ (which further decomposes slowly into α and γ), γ , γ' or β_1 .

Supplement:— On the Temper-Hardenability of the α -Solid Solution.

The ageing behaviours of about 70 specimens of the ternary super-saturated solid solutions quenched at temperatures at which the thorough solution annealing into α -solid solutions take place, by tempering at 425~550°, were examined by a Vickers hardness tester. The alloys on the line Cu-Ni₂Si shown by M. G. Corson have marked age-hardenability, but those alloys can not always be said to have the largest age-hardenability. For example, the alloys 0.5%Si-3%Ni-Cu Bal. and 0.5%Si-6.0%Ni-Cu Bal. have good hardenabilities. The marked hardenability by tempering can be obtained in the alloys having the γ' -precipitant and the large solubility change, such as, Corson-Alloy-like one.

(Received June 5, 1939)

I 緒 言

Cu-Ni 合金は工業上極めて重要な合金であつて合金中の Ni の含量に應じて夫々適當なる用途があり種々の

商品名をもつて發賣せられて居る。各種の工業は近時益々高溫度に於ける強度と耐蝕性とを要求して居るのであるが Cu-Ni 合金が高溫度に於ても尙大なる強度を保持する事⁽¹⁾はこの點より注目すべき事實である。又 30%

* 東北帝國大學金屬材料研究所。

(1) H. J. Tapsell, J. Bradley, J. Inst. Metals, 35(1926), 75.