24S 型超デュラルミンの焼戻時効硬化現象*

小久保 定次郎** 坂 本 正 一**

Sadajiro Kokubo and Shoiti Sakamoto : On the Artificial Age-Hardening of the 24 S Type Super Duralumin. This study was made on the changes of the Vickers hardness, the electric resistance, the differential dilatation and the thermal analysis in the artificial age-hardening of the 24S type super duralumin SD1 (Cu 4%, Mg 1.6%) and SD2 (Cu 3%, Mg 2.5%). The results can be summarized as follows:—

The abnormal changes, observed at the dilatation curve and the thermal change in the ageing at a room temperature, are attributed to the migration of dissolved atoms prior to the precipitation. The abnormal phenomena, which were produced at about 250 °C in the course of slow heating, have been assured to be resulted from the precipitation of compound S (or S and CuAl_2). The precipitation of compound S and CuAl_2 could not be separated to observe in this experiment.

(Received August 8, 1942)

I. 緒 言

24S 型超デュラルミンの常温時効硬化の原動力は S 化合物の析出過程の現象⁽¹⁾であることは明らかになった。然し乍らこれ等の焼戻時効中 250° 附近に生ずる異常現象は S 化合物の析出によるものか、或は CuAl_2 化合物に關聯するものか等に関しては尙研究の餘地が残されてをる。

著者等はその現象の真相を確めるべく S 化合物と CuAl_2 とが析出する範囲の合金と S 化合物のみ析出する合金とを選び、これ等の合金の焼戻時効中のヴィッカース硬度、電気抵抗、示差熱膨脹及び熱分析等の變化を測定して 250° 附近に生ずる析出現象を考察した。以下その結果に就いて報告する。

II. 試 料 調 製

試料は 99.99% 品位の最純アルミニウムと Kahlbaum 製電気銅と 99.8% のマグネシウムを用ひて熔製した。約一匁のアルミニウムを黒鉛坩堝の中で熔解し、これに豫め作つて置いた 50% の Al-Cu 母合金及びマグネシウムを適量丈け添加し、炭素棒で十分攪拌した後、約 100° に保温せる内徑 4 匁、肉の厚さ 1 匁の圓筒形金型に鑄込んだ。鑄塊は 470° に長時間加熱し均質化した後、時々中間加熱を行ひつゝ熱間及び冷間鍛錬して各種の測定用の形状にそれぞれ旋盤仕上した。

實驗に使用した試料は銅とマグネシウムの割合が大體に於て 4 對 1.6 の組成の合金 SD1 と 3 對 2.5 の組成の合金 SD2 との 2 種である。状態圖に依れば⁽²⁾ 前者は三元 S 化合物と CuAl_2 化合物との析出する範囲の合金で

あり、又後者は S 化合物のみ析出する範囲の合金である。

III. 研 究 經 過

(1) 焼戻時効による電気抵抗の變化

電気抵抗の測定には電位差計を用ひ、直徑 0.5mm 長さ 500mm の線を徑 10mm の螺旋狀に卷いた試料の 2 標線間 400mm の電位差を測定した。又試料を通る電流

の値は試料と直列した接續した標準抵抗線の 2 定點間の電位差から決定した。

第 1 圖は SD1 (Cu 4%, Mg 1.6%) 及び SD2 (Cu 3%, Mg 2.5%) を 500° に 30 分加熱し水中焼入した後、焼入直後のもの、

第 1 圖 熱處理による超デュラルミンの電気抵抗の變化

室溫時効したもの、100° 及び 150° の溫度にそれぞれ 6 時間宛加熱して室溫過爐中冷却したものを、毎分 2° の割合で加熱せる場合の電気抵抗の變化を測定した結果である。

これ等の合金の焼戻時効による電気抵抗の變化を見るに、200° までの間には何等の變化も現れてないが、

** 神戸製鋼所長府工場研究部

* 昭和 16 年 11 月本會第 10 回仙臺大會に發表。

(1), (2) 西村, 本誌, 1 (1937), 1.

200°以上に加熱されるとSD1合金もSD2の合金も220°から250°の範囲に互つて著しい電気抵抗の減少を示してをる。これはSD1では過飽和固溶体より三元S化合物とCuAl₂との析出による現象であり、SD2ではS化合物の析出によることは明らかである。然しながらSD1の方の曲線からS化合物をCuAl₂との析出の前後を判別することは不可能である。

(2) 焼戻時効による硬度の変化

硬度測定に使用した試料は直径10mm、長さ20mmの圓筒形のもので、これを電気抵抗の場合と同様に種々の熱処理を施して、その各階梯に於て硬さを測定した。これ等の結果は第2圖の如くである。

第2圖 超デュラルミンの硬度と熱処理との関係

焼入後のSD1合金即ち銅とマグネシウムとの割合が4対1.6の組成の合金は常温時効に依る硬化の割合が非常に大きいことが認められる。一方銅とマグネシウムとの割合が3対2.5の組成の合金は常温時効に依る硬化の程度はSD1合金のそれより少くない。これ等を100°まで加熱すれば、SD1合金は焼戻時効に依る硬化度は少く、室温に於ける硬さと同じである。これと反対にSD2合金は焼戻時効に依る硬化を示す。更にこれを200°以上に加熱するとSD1, SD2合金は何れも、硬度が急激に減少してをることが認められる。これはS化合物及びCuAl₂の析出進行に伴ふ現象と考へられる。

(3) 焼戻時効による示差熱分析

この実験には電位差計の方法より感度を一桁高くするために電圧感度10⁻⁷Vの反照電流計を使用し、鏡と望遠鏡との距離は約1.8mにした。なほ示差熱電対は直径0.3mmの金パラジウム合金と白金とのカップルを用いた。

試料及び中性體は直径7mm長さ20mmの大きさのものを使用した。

第3~6圖までは焼入したこれ等の合金を前と同様の熱処理を施したものを毎分約2°の割合で加熱した場合の反照電流計の読みと温度との関係曲線である。温度及び電流計の読みは2分置きに讀取つたが、電流計の最大の振れに相當する温度は特に細かく讀み取つた。

第3圖 焼入直後のSD1, SD2合金焼戻による熱分析曲線

第3圖は焼入直後のSD1及びSD2合金の焼戻に依る熱分析曲線の50°附近に生じた小さな發熱現象が認められるが、第4圖の室温時効した合金の熱分析曲線には何等の變化も認められない。又第5圖及び第6圖の加熱曲線にも同様に發熱現象が認められない。この常温時効中に起る發熱は、銅及びマグネシウム原子の移動、即ち三元S化合物生成の準備過程に基く現象であると考へられる。

第4圖 室温時効せるSD1, SD2合金の焼戻に依る示差熱分析曲線

更に高温度に加熱すると、これ等の合金の全部が250°附近に於て、著しい發熱現象を示してをる。これは固溶体より三元S化合物及びCuAl₂の全面的な析出に伴ふ發熱現象であると考へられる。尙この実験でもS化合物とCuAl₂との析出を分離して觀測することは出来ない。

第 5 圖 100°に 6 時間加熱後
爐中冷却せる SD 1, SD 2 合
金の焼戻による示差熱分析曲
線

第 6 圖 150°に 6 時間加熱後爐中冷却
せる SD 1, SD 2 合金の焼戻による
示差熱分析曲線

第 7 圖 焼入直後の SD 1, SD 2 合金
の焼戻に依る長さの變化

第 8 圖 室温時効せる SD 1, SD 2 合金の
焼戻による長さの變化

第 9 圖 150°に 6 時間加熱後爐中冷却せる
SD 1, SD 2 合金の焼戻に依る長さの變化

(4) 焼戻時効による長さの變化

最後に焼入後の時効中に於ける體積變化の状況を本多式示差熱膨脹計を用ひて觀測した。この實驗の感度を良くするために試料の長さを 200mm, 徑 5mm の丸棒を作り, ローラーの直径 1.5mm のものを使用して鏡と望遠鏡との距離を約 2mm にしたので, その倍率は約 2600 倍となつた。尚この場合の中性體は 99.95% のアルミニウムで試料と同形同大に作り豫め充分に焼鈍したものを使用した。

第 7 圖は焼入直後の SD 1 及び SD 2 合金を毎分 2.5°

の割合で加熱した場合の長さの變化を示したもので, この溫度對熱膨脹曲線に於ては 2 段の變化が認められる。その第一の變化は 30° 附近より生ずる異常膨脹及び收縮現象であるが, 常溫時効を行つた合金又は焼戻處理を施した合金の加熱曲線第 8 圖及び第 9 圖には第一の異常膨脹及び收縮は認められない。

第二の變化は, 230° から 270° の範圍に互つて生ずる急激なる膨脹及び收縮である。種々の熱處理を施した合金の加熱曲線にも, この異常膨脹及び收縮は現れてゐることが認められる。従つて焼入直後の合金を焼戻した

場合にのみ現れる第一の異常膨脹及び収縮は、常溫時効の原因をなす原子の移動が加熱に依つて促進された爲に生ずるものであると考へられる。250° 附近に生ずる急激なる膨脹及び収縮は過飽和固溶體より三元 S 化合物及び Cu Al_2 の全面的な析出が重複せる現象である。この實驗でも S 化合物と Cu Al_2 との析出を分離して觀測することは出来ない。

IV. 總 括

本報告は 24 S 型超デュラルミン SD1 合金及び SD2 合金の焼戻時効中に於けるヴィッカーズ硬度、電氣抵抗、示差熱膨脹及び熱分析等の變化を測定してその析出現象

を調べたものである。實驗結果を要約すれば次の如くである。

1. 熱處理を施した超デュラルミンの時効硬化は固溶體説にて容易に説明される。

2. 250° 附近に生ずる異常現象は S 化合物及び Cu Al_2 の全面的に析出する現象であることを知つた。然し乍ら Cu Al_2 は S 化合物の析出現象に掩はれて兩者を區別して觀測することは出来なかつた。

終りに臨み、本研究を遂行するに當り、終始懇切なる御助言を賜はつた東北帝大理學博士岡村俊彦氏に深謝すると共に實驗に助力せられた高橋徳二君吉田稔君の勞を感謝する。

鐵鋼中の全硫黃の燃燒容量法に於ける過酸化水素溶液の SO_2 吸收酸化能率に就いて

三 井 三 郎* 門 屋 敏 夫* 桐 山 靜 男*

Saburo Mitui, Tosio Kadoya, Sizuo Kiriya : Absorbierbarkeit der SO_2 mit H_2O_2 Lösung bei der Bestimmung des Gesamtschwefels in Eisen und Stählen durch das maß analytisch Verbrennungs verfahren. Mit H_2O_2 Lösung wurde uns bisher nur ein zu geringer S-Wert im Vergleich mit normalem Werte gegeben, so studierten wir die Absorbierbarkeit der SO_2 mit H_2O_2 Lösung und fanden, daß (1) die unvollkommene Absorbierbarkeit der SO_2 auf die negative Katalyse des H_2O_2 Stabilisators in H_2O_2 Lösung zurückzuführen ist, und daß man (2) durch Beseitigung des Stabilisators mit Vacuumdestillation oder durch Zuschlag des positiven Katalysators die gesamte SO_2 absorbieren kann, wobei CuCl_2 als positiver Katalysator geeignet ist.

Nach diesem Versuche untersuchten wir den Mechanismus der SO_2 Absorption in H_2O_2 Lösung, die abnormale Katalyse der Cu SO_4 Lösung und die „Stumpfe“ SO_2 .

(Eingegangen am 15, November 1942)

I. 緒 言

鐵鋼を酸素氣流中に強熱し發生する SO_2 , SO_3 を H_2O_2 吸收溶液中に吸收せしめ Na OH 溶液にて直接滴定する所謂硫黃の燃燒容量法は迅速、正確及び凡ての鋼種に適用出来るといふ點非常に優秀なる方法であつて、この方法の正否に關しては、一應議論の餘地がない様に見えるが、然し更に詳細に調べれば吸收溶液に就いてのみにて既に可成りの難點がある。その最も大なる障害は例へば C. H. Hale 及び W. F. Muchelberg⁽¹⁾ の指摘せる即ちこの方法では結果は常に約 8% 低目に出るので従つて Na OH 溶液の標定は標準鋼をもつて行ふか又は結果に經驗的 factor を乗ずる必要があると言はれる事柄で

あらう。斯かることは假令相對的には良好な價⁽¹⁾が得られても我々工場分析者の最も恐るゝものであつて恐らく燃燒容量法の進歩せざる一因となつて居つたものと思はれる。

SO_2 の吸收溶液としてはこの外に $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 及び $\text{KI} + \text{KIO}_3$ 溶液がある。我々は前報⁽²⁾に於て $\text{KI} + \text{KIO}_3$ 溶液を使用して充分満足なる結果が得られたこと

(1) C. H. Hale, W. F. Muchelberg, Ind. Eng. Chem. anal. Ed., 8 (1936), 317; 又一般に何れの教科書を見ても H_2O_2 又は $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ 吸收溶液を使用する際の H_2SO_4 又は NaOH 滴定溶液の標定は必ず標準鋼にて行ふべしと書いてあるがその理由は明記せられて居らない

(2) 山田孝一, 三井三郎, 桐山靜男, 住友金屬工業報告, 4 (1941), 83.

* 住友金屬工業株式會社製鋼所研究部