β 錫 青 銅 の 分 解 組 織 と 性 質 變 化*

細 井 吉 一**

Yoshikazu Hosoi : Isothermal Transformation of β Phase in Cu-Sn System.

The same problem was already investigated microscopically and discussed on the basis of meta-stable diagram by Dr. H. Nagasaki. However, other properties were still open to more testings. In the present paper, further experiments for 25.08, 26.88 and 27.31 % Sn-Cu alloys were carried out by means of electric resistance measurement, hardness measurement and microscopic analysis. The three isothermal transformation curves which are analogous to Nagasaki's results were obtained as shown in Fig. 1. In these curves, their nose temperatures are about 350~400° and the rate of decomposition of 26.88 % Sn-Cu alloy is slower than the others. The hardness curves owing to the microstructural changes of each alloy were classified into two types. One of these types is a single stage hardening curve which has a smooth peak hardness value, and the other is a double stage hardening curve which has a minimum after the first stage hardening. The former is the type of the alloys transformed isothermally above the nose temperature and the latter of the alloys similarly treated below it. These hardness changes were discussed by microscopic and electric resistance.

(Received August 1, 1953)

I. 緒 言

長崎博士⁽¹⁾は先に銅の場合のオーステンパー処理と同様の処理を β 錫青銅について行い、興味ある結果を報告された。著者等は亜共析、共析および超共析の3種の合金に対し同一処理をなし、顕微鏡観察、硬度測定、焼戻および常溫電気抵抗などを測定し、銅のS曲線に對應する曲線を再検討するとともに、これにともなう硬度變化、抵抗變化から潜伏期における β の挙動を考察した。

II. 試料および實驗方法

熔解にはエレマ爐を用い、黒鉛坩堝で電解銅を溶解し、磷銅で脱酸後配合量のSnを添加し充分攪拌して5mm ϕ $\times$ 150mmの金型に鑄造した。この処理の本質からいってなるべく試料の小さいのが好ましいと思われるから、鑄造後5mm長さに切りおとし、顕微鏡および硬度試料とした。焼戻電気抵抗試料は5mm ϕ $\times$ 100mmである。試料は3種で化學分析の結果25.08, 26.88 および 27.31 % Snである。各試料はそれぞれ700°, 650° および 650° で

30分焼鈍爐冷し、極力結晶粒の粗大化を防いだ。これはオーステンパー後の硬度測定に不規則性をなくするためである。オーステンパー処理は次のごとくである。各試料を電氣爐中炭素粉末下で700°, 700° および 600° に30分保持し、急速に引抜いて500° 以下200°の間の各種溫度で各種時間恒溫浴で保持後、さらに水冷した。浴にはPb, 油およびパラフィンを使用した。

顕微鏡、硬度測定試料は熱処理エメリー、バフなどで研磨しておけば、處理後の研磨は簡單である。腐蝕液はFeCl₃+HCl溶液を用い、硬度測定はVickers硬度計を主として用いた。抵抗測定には横河製精密級電位差計を用いた。なお低溫度における過冷 β の潜伏期中の變化をみるため佐藤式焼入試験機を利用し、試料兩端にふたつずつの極を結んで電位差計に連結し、檢流計により恒溫處理中の電位變化をランプスケールに投影して目測した。

III. 實驗結果と考察

既に長崎博士⁽¹⁾によつて報告されているごとく、分解開始および終了曲線はC型に屬しはゞ同一の結果を得た。

β 分解開始はSmith, Lindlie⁽²⁾等が β -Al 青銅につい

(2) C. S. Smith, W. E. Lindlie, A. I. M. M. E., 112 (1933).

** 金澤大學工學部

* 1953年4月本會東京大會に發表。

(1) 長崎(久), 本誌, B-15(1951), 603.

て行つた結果にくらべ著しく早く、Sn 量の多い場合には直接水焼入によつても δ の析出を阻止することが困難な

Fig. 1 The eutectoid begin and complete diagrams of β tin bronze by isothermal treatment.

ぐらいであるから、オーステンパー処理による δ 析出開始の時間を決定することが出来なかつた。したがつて過冷 β の分解開始、終了点を決定すべく研究をすゝめた。Fig. 1 はその結果でいずれも数秒の間に分解しはじめることがわかる。以下各濃度について説明し抵抗変化などについて報告することゝする。

1. 25.08 % Sn 合金

分解開始終了は Fig. 1(a) のごとくで 375° 附近の反応速度が一番早く 2 秒の処理で既に分解が粒界にそつておこつている。鼻以上の高温処理では分解開始から終了まですべて粒界から先行し帯状に進行する。また分解前の短時間処理において、とくに 2 秒程度ではほとんど直接水焼入と相違はなく、試料周囲に針状組織が散在し、これについで 500~450° 処理では α の粒界析出が分解に先行し、同時に短時間処理で発生した周囲の針状組織も消失する。この α 析出は 500°, 475° で 4 秒位、450°, 400° では 3~2 秒ぐらいの処理でみとめられる。375° では 2 秒の短時間処理で既に分解が開始し α 析出はみとめられない。350~300° では上記組織と相違し、2 秒程度で既に粒界に極く少量の分解がおこつているが、時間の増加によつてもほとんど分解が進行しないのは、一段冷却中試料自身の熱によるものと思われる。処理時間の増加とともに粒内がベイナイト的な組織となり腐蝕されやすくなるが、これとともに粒内に一定方向の α 析出がおこる。Photo. 1 はこれを示す。250° の場合も同様の変化であるが前者より腐蝕されにくい。

Fig. 2 はこれら組織変化にともなう硬変曲線であるが

大體 2 種類に大別出来る。すなわち (a) のごとく鼻の温度(375°) 以上では時間とともに硬度は一樣に上昇し、次第

Photo. 1 25.08 % Sn specimen transformed at 350° for 10 secs.

複雑な挙動が原因するものと思われる。

に軟化して焼鈍硬度にちかづく。これは分解開始前の組織変化がほとんど関係せず、たゞ分解進行に依存するものと思われる。また (b) のごとく二段硬度を示すものもあるが、軟化点はかならずしも一樣でなく、 α 析出および残留 β の分解前の

Fig. 2 The effect of isothermal treatment on the hardness of 25.08%Sn-Cu alloys.

2. 26.88 % Sn 合金

分解開始、終了は Fig. 1(b) のごとくである。鼻は約 400~350° の間にあるものと思われる。鼻以上の処理では 25.03 % Sn と同様粒界より分解が帯状に進行し完全分解にいたる。また分解前粒界に δ 析出が先行し、続いて粒内析出がある。分解ははじまると、先に析出した δ は青白色から白色になる。Photo. 2~5 はこれらの組織を示したものである。350~300° の場合は帯状分解はなく、短時間処理で小さい δ が粒界、粒内に析出し、青白色の δ が次第に白くなる。また処理時間の増加とともに別に分解が進行するのではなく、 δ 析出とともに全體として分解状態に近づくものと思われる。以上の組織変化にともない硬度は Fig. 3 のごとくなる。すなわち鼻以上の温度では一段に硬化するが、これより以下の温度では二段の硬化を示

し、焼鈍硬度にちかづく。

3. 27.31 % Sn 合金

組織變化は Fig. 1(c) のごとくで、Photo. 6~7 はその一例である。すなわち鼻は 400~350° 附近で、分解に先立

×1200

Photo. 2 26.88 % Sn specimen transformed at 480° for 10 secs.

×110

Photo. 3 26.88 % Sn specimen transformed at 450° for 10 secs.

0.1×1

Photo. 4 26.88 % Sn specimen transformed at 400° for 6 secs.

×1200

Photo. 5 26.88 % Sn specimen transformed at 400° for 10 secs.

ち δ の粒界粒内析出があり、つづいて粒界粒内の各所で分解がはじまる。しかし先の 2 合金のような帯状分解はない。鼻以下の温度では δ の粒界粒内析出があるのみで、組織が全體として分解状態となり、次第に腐蝕されやすくなる。250~200° で 300~1200 秒の處理では δ の析出があるのみで顕著な組織變化はなく、青白色のが白くなり粒状化するにすぎない。

組織變化にともなう硬度曲線は Fig. 4 のごとくで 400° 以上では一段に硬化するが 350° 以下では二段硬化を示す。200° 處理では 100~200 秒で一旦軟化するが、さらに硬化するものと思われる。

4. 焼戻抵抗と常温抵抗

以上主として顕微鏡觀察により β の分解の状態を觀察したが、鼻以下の温度ではこれらの點を決定することは極めて困難である。著者⁽³⁾が先に報告したごとく過冷 β が残留する場合には焼戻抵抗變化において 300° で中間相變化にともなう抵抗の急低下があると思われるから、Fig. 1 の再検討のため熱處理後、焼戻抵抗變化を測定した。Fig. 5 はその

一例である。26.88 % Sn の場合、480°, 10 秒處理では相當の β が残留し、直接水焼入の場合と類似の變化量であ

Fig. 3 The effect of isothermal treatment on the hardness of 26.88 % Sn-Cu alloys.

るが、180 秒では完全に β が消失していることがわかる。400°, 10 秒では相當分解がすすんでいるはずであり、焼戻

×1200

Photo. 6 27.31 % Sn specimen transformed at 500° for 80 secs.

×1200

Photo. 7 27.31 % Sn specimen transformed at 400° for 2 secs.

(All specimen were etched with $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ solution).

お同一傾向の焼戻變化を示すことから明らかである。しかし 1 時間の處理では、全く焼鈍状態となり完全に分解したことになる。

Fig. 6 は處理後の常温抵抗を示す。480°, 400° では處理時間の増加とともに次第に抵抗が増し、つづいて焼鈍状態にちかづく。しかし組織結果に比べ分解開始點は不鮮明である。また 300° の場合、一旦抵抗は増加するが、途中低

抵抗もこれにともなっている。組織觀察では完全分解であるべき 60 秒處理では 350° 附近になお少量の抵抗低下はあるが、絶體値はほとんど焼鈍状態にちかづいておりむしろ常温抵抗が上つている。300° の場合、10 秒および 60 秒の處理では組織的には完全分解と斷定するのは困難であるにかゝらず、焼戻抵抗では 350° 附近の抵抗低下はごくわずかである。これは組織がベイナイト的であることから、 δ 析出後、地の β が擴散により α 化の現象がおこっているためとおもわれる。この現象はきわめて緩慢で、300°, 30 分の處理を行つても、な

下し、急に上昇する。これは組織変化と考え合せば、 δ 析出、擴散による地 β の α 化、 δ の粒狀化、ついで殘留 β の分解などがおこっているのではないかとされる。

Fig. 4 The effect of isothermal treatment on the hardness of 27.31%Sn-Cu alloys.

Fig. 5 Specific resistance-temperature curves of isothermal treated 26.88% Sn-Cu alloys.

5. 處理中の抵抗變化

300° 以下の處理では、組織的には顯著な變化がないので、潜伏期中の變化をみるため、佐藤式焼入試験機を利用

Fig. 6 The effect of isothermal treatment on the specific resistance of 26.88%Sn-Cu alloys.

し、先に試料の両端に電流、電位差測定用の導線を鑄込んだ 5 mm $\phi \times 100$ mm の試料を取付け、電気爐中で焼入温度、700°, 30 分加熱し、250° あるいは 200° の恒温油槽に焼入れ、導線を電位差計に連結し處理中の抵抗變化を檢流計の時間的ふれにより測定した。

この方法は試料が大きいため、理想的ではないが 3 試料とも、顯著な變化はなく、10~20 秒までは測定が困難で急に抵抗増加の方向に檢流計がふれる。その後は一様に抵抗低下の傾向を示す。初期の増加は試料が大きいため一部 β の分解と α あるいは δ の析出によるものと思われ、次の低下は過冷 β の分解前の中間状態への變化によるものと考えられる。

IV. 總 括

Sn 25.08%, 26.88% および 27.31% の β 錫青銅について鋼のオーステンパーと同一の恒温處理をなし、組織的に分解開始、終了點をもとめ、3 種とも C 型の曲線を得た。そのうち共析組成の分解速度が一番おそく、その他の合金は分解速度が早くなる。鼻はいずれも 350~400° で、鼻以上では α あるいは δ の粒界粒内析出が分解に先行し、つぎに粒界にそつて分解がはじまる。これにともない硬度は分解の進行とともに一様に硬化し、次第に焼鈍硬度にちかづく。

鼻以下の温度では一定の方向性をもつた α 析出が 25.08% Sn 合金に、また 26.88%, 27.31% Sn 合金には δ の粒界粒内析出があり、處理時間とともに δ は粒狀化し、次第に腐蝕されやすくなり、ベイナイト的組織を示す。硬度は二段の硬化を示すが、初期の硬化は過冷 β からの α あるいは δ の析出に關係し、第二段の硬化は β の分解によるものとおもわれる。

さらに焼戻抵抗および常温抵抗を測定し、上記現象の説明の資料とした。なお 200~250° 處理に對し、檢流計により抵抗變化を測定したが、10 秒以後は一様低下の傾向を得たが、分解状態には相當の長時間處理が必要とおもわれる。

終に本實驗に協力された清水邦彦、中山紘一兩君に厚く感謝の意を表します。