Ni-Sn 合金の時効硬化について*

三島 徳七** 橋口 隆吉** 木村 康夫**

Tokushichi Mishima, Ryukiti Hasiguti and Yasuo Kimura: Age-Hardening of Nickel-Tin Alloys. The age-hardening process of nickel-14~16% tin alloys was studied. The specimens were quenched in water and aged at 550~625° for various lengths of time. Their magnetic properties, Vickers hardness, lattice parameter and microscopic structure were observed during the age-hardening process. The behaviors of the intensity of magnetization temperature curves and the changes of the lattice parameter give evidences for discontinuous precipitation. The fractional changes of the coercive force and the Vickers hardness are identical with each other at respective aging temperatures except in the early stage of aging. The changes of properties can be described by the Austin-Rickett equation; $p/(1-p) = kt^n$. The activation energy of the aging process in this alloy is 33,000 cal/mol.

(Received February 22, 1956)

I. 緒 言

我々はさきに Fe-Mo 合金の時効に伴う抗磁力と機械的硬さとの間には、一次的な関係がないことを発表した⁽¹⁾⁽²⁾。今回は強磁性 Ni-Sn 合金の時効過程における磁氣的性質および機械的硬さなどを測定し、さらにそれらの相互関係および析出の挙動について研究した。ニッケル合金の時効過程を磁氣的に調べるには、Ni-Au 系、Ni-Be 系および Ni-Sn 系が望ましいが、材料入手の関係から Ni-Sn 合金を用いることにした。時効により Ni-Sn 合金の過飽和固溶体から Ni₃Sn 相が析出する⁽⁴⁾。この合金の時効硬化に関する研究は Fetz と Jette⁽⁵⁾ が Sn をそれぞれ 20,

15, 10 および 5 wt% 含む Ni-Sn 合金を 500~600° で時効したときのブリネル硬さを測定したのがあるのみで、磁氣的に測定した報告はないようである。

II. 実験方法

電解ニッケルと純錫を用いて Ni-16% Sn および 14% Sn 合金 2 種類を高周波爐で熔解した。なお脱酸剤として少量の Mn および Al を用いた。1130° で 4 hr 加熱後水焼入れ時効した。磁性測定用試片は径 5 mm, 長さ 80 mm の試験片を用いた。前回と同じく抗磁力は磁力計を用いて、飽和磁化の強さは磁束計を用いて測定した。また初帯磁率の測定には弾動ガルバ法を用いて測定した。硬さはビッカース硬変計で荷重は 20 kg を用いた。マトリックスの格子常数は銅の K α 線を用いて測定した。

III. 実験結果

1130° で 4 hr 加熱後水焼入れし、Ni-16% Sn 合金は 600° で、Ni-14% Sn 合金は 625° でそれぞれ時効し、機械的硬さおよび磁氣的性質—初帯磁率、飽和磁化の強さお

** 東京大学工学部冶金学教室

* 1951 年 4 月本會東京大會に発表。

(1) 三島, 橋口, 木村, 本誌, **20** (1956), 165.

(2) 三島, 橋口, 木村, 本誌, **20** (1956), 169.

(3) 木村, 橋口, 金屬物理, **2** (1956), 27.

(4) *Metals Handbook* (1948) ASM によると 850~890° に β 相と β' 相 (Ni₃Sn) の變態點がある。

(5) E. R. Jette and E. Fetz, *Metallwirtschaft*, **14** (1935), 165.

よび抗磁力を測定した。Ni-16% Sn 合金を 600° で時効した結果を Fig. 1 に示した。また Ni-14% Sn 合金を 625° で時効した結果を Fig. 2 に示した。それらの値は異なるが傾向は同様である。抗磁力、飽和磁化の強さは時効時間と共に徐々に上昇し、次第にその変化速度を増加し、遂に最大値に達する。これに反して初帯磁率は時効時間と共に徐々に減少し、次第に変化速度を増加し遂に一定値に近づく。

Fig. 1 Magnetic properties and mechanical hardness of Ni-16%Sn alloy aged at 600°.

Fig. 2 Magnetic properties and mechanical hardness of Ni-14%Sn alloy aged at 625°.

硬さは時効と共に上昇し、遂に一定値になり抗磁力と同一ような変化を示す。

IV. 析出の機構

合金の析出の機構として、連続析出と不連続析出とがある。Ni-16% Sn 合金がどちらの機構により析出するかを磁気分析、格子常数の変化および顕微鏡組織により調べた。

1. 磁気分析

600° に種々の時間時効した Ni-16% Sn 合金を 600 Oe 磁場中で 300° まで加熱および冷却し磁気分析をした。時効時間を變えて磁化の強さ I と温度 T との関係を調べた。時効すると固溶体の Sn 濃度は減じ、キュリー點が上昇してくる。過飽和固溶體についての磁気の強さ I と温度 T との関係は、強磁性単相におけるものと同様な $I-T$ 曲線を示す。焼入れたときのキュリー點は 70° 位であるが、焼入れたままの試片でも高温側に 100° 附近まで尾を引く。時効すると Ni_3Sn 相が析出してきてマトリックスの濃度は Sn が低くなり Ni_3Sn 相と平衡する溶解度の組成に相當する濃度になる。その濃度は 600° の時効では約 2at% Sn (4wt

% Sn) に相當する。この 2at% Sn の相のキュリー點は 280° 附近にある。強磁性相は析出完了した約 2at% Sn を含む新相と過飽和固溶體の古相の 2 相である。析出が連続析出であるとキュリー點および磁化の強さは連続的に上昇し、単一強磁性體の $I-T$ 曲線を示すはずである。しかしこの合金を種々の時間時効したときの $I-T$ 曲線を求めると Fig. 3 のように二つの曲線の重疊した曲線がえられる。たとえば 600° で 600 min 時効させたときには約 90° にキ

Fig. 3 Intensity of magnetization temperature curves of Ni-16% Sn alloys aged for various lengths of time at 600°.

ュリー點を有する相と 280° 附近にキュリー點を有する相の二つの曲線を重疊した曲線がえられた*。過飽和固溶體のキュリー點は殆ど變化しないが、時効初期では少しづつ高温の方へずれているようである。析出が起るに従い過飽和固溶體の體積減少により磁化の強さが減少する。これに反して Ni_3Sn 相を析出した残りの 280° 附近にキュリー點を有する相の磁化の強さの増加が元の過飽和固溶體の減少に打勝つて磁化の強さが増加してくる。時効に伴つての磁化の強さ I と温度 T との曲線が Fig. 3 のような挙動を示すのは Ni-16% Sn 合金の析出機構として不連続析出が壓倒的に優勢であることを表わしている。

3. 格子常数の變化

Ni-16% Sn 合金を 1,130° から水焼入れたままでは格子常數 3.592 Å であるが 600° で 200 min 時効すると過飽和固溶體の格子常數の他に 3.544 Å の新相が現われ始め 400 min 間時効では過飽和固溶體が未だ残っている。さら

Fig. 4 Lattice parameter of Ni-16% Sn alloys aged at 600°.

歪が非常に大きくなるので、線が非常にぼけてくるが大體

* このようにキュリー點の異なる 2 相から成立っていることは比熱の測定によつても確められた。

3.538 Å となる。Fig. 4 のようにマトリックスの格子常数は連続的に変化せず、磁気分析から期待されるように不連続析出を示している。

3. 顕微鏡組織の變化

Ni-16% Sn 合金を 1130° より水焼入したまゝでは、一相で双晶が見えているが、600° で 200 min 間時効すると粒界に僅かながら析出してくる。この場合よく析出する粒界と出難い粒界とがある。これは隣合った結晶粒相互の方向によるのであろう。双晶関係にある粒界には全然析出していない。400 min 時効すると Fig. 5 のようにその巾が益々増大して塊状に粒界に析出する。さらに時効すると結晶粒内

Fig. 5 Discontinuous precipitation starting from grain boundaries in Ni-16% Sn alloy aged 400 min at 600°.

部にも析出してきて最後には全面的に析出する。その後再結晶を伴うらしく、結晶粒が微細化される傾向がある。

Ni-11.3 at% および 50 at% Au 合金を時効したときには不連続析出が優勢であり⁽⁶⁾⁽⁷⁾、また Ni-2.5 at% Be 合金を 454° で時効したときには連続析出であつた⁽⁷⁾。Ni-16% Sn 合金を 600° に時効したときには、磁気分析、格子常数の變化および顕微鏡組織により不連続析出が優勢であることがわかつた。

V. 時効による硬さ變化と活性化エネルギー

前節で述べたように、結晶粒界から析出が進むために結晶粒の大きさにより時効硬化速度が變化する。比較のためには同一熱履歴を受けた結晶粒の揃つた試験片について測定しなければならない。1130° から水焼入し、550, 575, 600 および 625° の各一定温度で時効させたとき、時効に伴うビッカース硬さの變化を Fig. 6 に示した。

時効初期には停滞しているが徐々に變化速度を増し、曲線が立つてきて、最高値に達し次いで硬さが幾分低下してくる。時効温度が高いほど、硬さの最高値が低下しているのは Ni に對する Sn の溶解度が時効温度範囲で異なっていることが一つの原因となつているのであろう。

前報⁽¹⁾⁽²⁾に示したように焼入れたときのビッカース硬さ

の値を H_0 、飽和になつたときのそれを H_s 、時間 t における値を H とすれば、變化率 p を

$$p = (H - H_0) / (H_s - H_0) \quad (1)$$

で定義することが出来る。この變化率 p を用いて

$$p / (1 - p) = kt^n \quad (2)$$

が Austin-Rickett の式を示す。ここで k と n は常數で

Fig. 6 Vickers hardness versus aging time at various aging temperatures.

Fig. 7 Fractional changes, p , of Vickers hardness as a function of aging time, t , at various aging temperatures.

Fig. 8 Logarithms of the time to two stages of Ni-16% Sn alloy as a function of reciprocals of absolute temperatures, T , of aging.

要する時間を $t_{0.5}$ とする。縦軸に時効時間の對數、横軸に

ある。(2) 式の對數をとり、ビッカース硬さの變化率 p をプロットすると Fig. 7 のようになる。變化率 $p=0.3$

附近で傾斜の異なる 2 本の直線が交わる。線の傾斜から (2) 式の n が求められる。 n の値は温度によらず一定で、傾斜の急な方が $n=3$ 、緩かな方が $n=1$ となる。

Fe-Mo 合金のときには 20% Mo 合金で $n=4$ ⁽¹⁾、15% Mo 合金で $n=3$ ⁽²⁾ であつた。本合金も析出硬化型合金であるために $n=3$ になつたのであろう。時効初期に $n=1$ になつたのは擬安定相が析出したためかも知れないが明らかでない⁽⁸⁾。

最高の硬さがえられるまでの時効時間を t_{peak} とし、最高値の半分だけ變化するのに

(6) W. Köster u. W. Dannähl, Z. Metallk., 28(1936), 248.

(7) W. Gerlach, Z. Metallk., 29 (1937), 102.

(8) 三島, 大日方, 橋口, 本誌, 12(1948), No. 7-12, 16.

時効温度 (絶対温度) の逆数をとったグラフに各時効温度における t_{peak} および $t_{0.5}$ の値をプロットすると Fig. 8 のように直線的関係があり, t_{peak} と $t_{0.5}$ 共にその直線の傾斜が等しく,

$$t = t_0 \exp \left(\frac{33,000}{RT} \right) \quad (3)$$

となる Ni-16 % Sn 合金の時効硬化の活性化エネルギーは 33,000 cal/mol となる

VI. 抗磁力と機械的硬さの関係

Ni-16 % Sn 合金および Ni-14 % Sn 合金を時効したときの抗磁力と機械的硬さについて (1) 式で定義された変化率をとると Fig. 9 のように大體比例的関係がある. このよ

Fig. 9 Relationship between fractional change of coercive force and that of Vickers hardness.

うな関係のない Fe-Mo 合金⁽³⁾と比較して興味のあることである. 変化率が小さいところでは, 両方の差が大きい析出が進むと大體一致する. 内部応力の大きさ σ とその分布が抗磁力を決定するという Becker の理

論によれば, 抗磁力 H_c は次式により示される.

$$H_c = \frac{3}{2} p' \frac{\lambda z}{I_s} \quad (4)$$

ここで λ は飽和磁歪, I_s は飽和磁化の強さ, p' は内部応力の分布に關係のある係数である. λ/I_s が時効により殆ど変化しなければ, 抗磁力 H_c は $p'z$ に比例する. 機械的硬さもやはり内部応力によると考えられるから抗磁力と比例するであろう. p' は磁壁の厚さ δ と内部応力の波長 l の函数である. l が δ に等しくなつたとき, p' が最大となる. また Becker によれば p' は次式により與えられる.

$$p' = \frac{3 H_c x_0}{I_s} \quad (5)$$

抗磁力 H_c , 初帯磁率 x_0 , 飽和磁化の強さ I_s が測定されているから上式から内部応力の分布に關係のある係数 p' を算出すると Fig. 10 のようにある時効時間に最大値のある曲線がえられる.

最近, 内部応力が不規則的に分布しているときの材料の

抗磁力の一般式を Néel⁽¹⁰⁾ が與えた. そこで磁気異方性常数 $K \ll \frac{3}{2} \lambda z$ のときの抗磁力は

$$H_c \approx 0.69 \frac{v'}{I_s} \cdot \frac{3}{2} \lambda z \left[1.386 + \log_e \sqrt{\frac{6.8 I_s^2}{\frac{3}{2} \lambda z}} \right] \quad (6)$$

で與えられている. ここで v' は應力分布に關係する係数で

Fig. 10 The factor, p' , which depends on stress distribution, as a function of aging time at 600°.

ある. Becker の理論と比較すると $3/2 \lambda z$ が 10^8 dynes/cm² 以上では Néel の理論の (6) 式の H_c/p' とは大體一致するが, その値以下では差は大きくなる. そこで本材料に対しては磁歪も測定されておらず, z の値も明らかでないので正確な比較はできないが, Becker の理論を用いてもその傾向のみは正しいと思われる.

VII. 総 括

Ni-14 % Sn および Ni-16 % Sn 合金を 1,130° に加熱後水焼入れし, 550° から 625° の温度範囲で時効し, 一定温度における時効時間に伴う磁性, ビッカース硬さ, 格子常数および顕微鏡組織の變化を測定した. その結果を總括すると,

(1) 磁化の強さ-温度曲線, マトリックスの格子常数の變化および顕微鏡組織から析出機構として不連続析出が優勢であることがわかつた.

(2) 時効によるビッカース硬さの變化率は Austin Rickett の (2) 式にあてはまり, 時効の初期では $n=1$, 變化率 p が 0.3 より大きくなると $n=3$ となる.

(3) 時効硬化の活性化エネルギーとして 33,000 cal/mol がえられた.

(4) 時効に伴う抗磁力およびビッカース硬さの變化率は時効の初期では少しはずれるが, 析出が進むに従い, よく一致する.

(5) Becker 理論よりえられた (4) 式の内部応力分布に關係のある係数 p' の時効に伴う變化を調べた結果, ある時効時間後に最大値をもつ曲線がえられた.

終りに臨み本研究に關して有益な討論をして下さつた研究室の諸兄に感謝の意を表する次第である.

(9) R. Becker, Proc. Phys. Soc., **52** (1940), 138.

(10) L. Néel, Physica, **15** (1949), 225.