Pd-Au 系非磁性 Elinvar 型合金 “Pallagold” の特性に およぼす添加元素の影響について*

増 本 量** 沢 谷 昭 八**

Hakaru Masumoto and Shôhachi Sawaya: Effect of Various Additional Elements on the Properties of Non-Magnetic Elinvar-Type Alloys “Pallagold” in the Palladium-Gold System. In previous work the present authors investigated the temperature coefficient of Young's modulus of Pd-Au alloys, and obtained a positive temperature coefficient of $+2.8 \times 10^{-5}$ for the alloy containing 50% gold, “Pallagold”, which was heated at 360°C for 15 hr after water quenching or cold working. A series of experiments has been carried out so as to investigate the effects of additions of small amounts of Pt, Ir, In, Ta, Ag, Fe, Ni, Co, Mn, Cu, V, Mo, W, Sb, Sn, Zn, Cr, Al, Ti, Si, Cd, Be, Zr, B and Nb on the Young's modulus and its temperature coefficient and hardness of Pd-Au alloys containing 45, 50 and 55% gold. The results show that in general the Young's modulus and hardness of the binary alloys are larger than those of the ternary alloys, and the temperature coefficient of Young's modulus in negative sign is increased by the addition on the third elements.

(Received June 24, 1969)

I. 緒 言

著者ら⁽¹⁾はさきに約 50% の Au を含む Pd-Au 合金が、適当な加工と熱処理を施すと常温において Elinvar 特性を示すことを発見し、これに “Pallagold”⁽²⁾ という名称を与えた。これらの合金は恒弾性を示すほかに、非磁性であり、また、耐食性に富むという特長をもっているが、他方ではヤング率あるいは硬度が低いという欠点を示す。よって著

者らはこれらの欠点を補う目的で、Pd-45% Au, Pd-50% Au および Pd-55% Au の 3 種の合金をとりあげ、これらに種々な元素を加えてその特性におよぼす影響を調べた。つぎにはその結果について述べる。

II. 試 料 な ら び に 測 定 方 法

合金の原料である Pd と Au は前報⁽¹⁾ の場合と同じ種類のもので、45, 50 および 55% Au を含む 3 種の Pd-Au

** 財団法人電気磁気材料研究所 (The Foundation: The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, Sendai)

* 1964 年 4 月本会東京大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 39 号

(1) 増本, 沢谷: 金属学会誌, **33** (1969), 121.

(2) 増本, 小林: 日本特許第 8354 号 (昭和 43 年 3 月 20 日).

合金に添加した元素は 3% 以下の高純度の Pt, Ir, In, Ta, Ag, Fe, Ni, Co, Mn, Cu, V, Mo, W, Sb, Sn および Zn と 1% 以下の高純度の Cr, Al, Ti, Si, Cd, Be, Zr, B および Nb で, 25 種類である. 合金の溶解および鑄造法は前報⁽¹⁾と全く同じであるからここでは省略する. 鑄造によって得られた直径 10 mm, 長さ約 3 mm の合金は, いずれも鍛造およびスエージングにより断面減少率 96% の冷間加工を施して直径約 2 mm の丸棒に仕上げ, それから長さ約 10 cm のものを切りとって試料とした. つぎにこれらを真空中において 250°, 300°, 360°, 400°, 450°, 500° および 600°C で各 15 hr および 1000°C で 1 hr 加熱したあと 300°C/hr の速度で冷却した. また別に直径約 3 mm, 長さ約 10 cm の丸棒を 1000°C で 10 分間加熱して水焼入れを行ない, ついで, 300°, 360°, 400°, 500°, 600°, 700° および 800°C で 15 hr ならびに 1000°C で 1 hr 加熱した後, 300°C/hr の速度で冷却し測定に供した. 熱膨張, 共振周波数 (500~600 Hz) の測定は, 前報⁽¹⁾と全く同じ装置を用いて 0°~40°C で行ない, その測定値からヤング率およびその温度係数を算出し, また密度および硬度は 20°C で測定した.

III. 測定結果

測定結果は Fig.1 (a), Fig.1 (b) および Fig.1 (c) と Table 1 (a), Table 1 (b) および Table 1 (c) にまとめてある. これらの図にみるように, 25 種の元素を 0.1~3.0% 添加した

Fig.1(a) Effect of various additional elements on the temperature coefficient of Young's modulus of Pd-45% Au alloys heated at the marked temperatures for 15 hr after water quenching from 1000°C or 96% cold working

Fig.1(b) Ditto for Pd-50% Au alloy

Fig.1(c) Ditto for Pd-55% Au alloy

Table 1(a) Effect of various additional elements on Young's modulus E , its temperature coefficient e and vickers hardness Hv of Pd-45% Au alloy

Additional element (%)	Cooled at a rate of 300°C/hr after heating at 1000°C for 1 hr			Heated at 360°C for 15 hr after water quenching from 1000°C			Heated at 360°C for 15 hr after 96% cold working		
	$E (\times 10^5 \text{ kg/cm}^2, 20^\circ\text{C})$	$e (\times 10^{-5}, 0^\circ \sim 40^\circ\text{C})$	Hv (20°C)	$E (\times 10^5 \text{ kg/cm}^2, 20^\circ\text{C})$	$e (\times 10^{-5}, 0^\circ \sim 40^\circ\text{C})$	Hv (20°C)	$E (\times 10^5 \text{ kg/cm}^2, 20^\circ\text{C})$	$e (\times 10^{-5}, 0^\circ \sim 40^\circ\text{C})$	Hv (20°C)
(Pd-45% Au)	10.0	-11.0	90	10.1	-5.0	158	10.2	-4.8	182
Pt 3.0	10.4	-13.3	110	10.5	-8.6	170	10.5	-8.5	192
Ir 1.0	10.2	-18.0	125	10.2	-14.3	203	10.2	-14.2	220
In 3.0	10.3	-16.0	92	10.4	-12.3	165	10.5	-12.4	215
Ta 3.0	10.7	-18.0	130	10.8	-12.0	232	10.9	-12.1	266
Ag 3.0	11.3	-14.1	98	11.4	-8.9	162	10.4	-8.8	207
Fe 3.0	12.4	-18.8	115	12.4	-11.6	204	12.4	-11.5	250
Ni 3.0	11.6	-18.3	139	11.7	-12.9	240	11.7	-12.8	255
Co 3.0	12.8	-15.8	135	12.9	-10.7	199	12.9	-10.6	256
Mn 3.0	11.8	-14.1	105	11.9	-10.3	183	11.9	-10.4	201
Cu 3.0	10.2	-15.3	88	10.2	-11.4	165	10.3	-11.3	223
V 1.0	10.4	-13.0	125	10.5	-8.6	195	10.5	-8.4	256
Mo 3.0	12.8	-17.2	225	12.9	-12.1	216	12.9	-12.2	255
W 3.0	11.9	-16.9	138	11.9	-11.4	244	12.0	-11.5	274
Sb 3.0	10.9	-11.9	116	10.9	-9.4	185	10.9	-9.5	253
Sn 3.0	11.2	-17.6	100	11.3	-10.2	175	11.4	-10.3	243
Zn 2.52*	11.5	-18.3	115	11.5	-11.3	190	11.5	-11.2	240
Cr 1.0	10.5	-18.0	95	10.6	-12.2	150	10.7	-12.1	236
Al 0.17*	10.7	-16.3	105	10.8	-11.8	168	10.8	-11.7	219
Ti 0.17*	10.4	-15.8	108	10.4	-11.3	188	10.5	-11.2	219
Si 0.06*	10.3	-14.1	225	10.3	-10.0	225	10.3	-10.1	252
Cd 1.0	10.1	-11.8	83	10.2	-8.3	165	10.3	-8.4	183
Be 0.5	10.8	-18.2	135	11.0	-13.3	241	11.0	-13.2	280
Zr 0.5	11.3	-14.8	130	11.4	-10.4	235	11.4	-10.5	276
B 0.1	13.6	-19.3	120	13.7	-13.2	210	13.8	-13.1	230
Nb 1.0	11.8	-18.6	103	11.8	-12.4	180	11.8	-12.3	212

Table 1(b) Ditto for Pd-50% Au alloy

(Pd-50% Au)	9.8	-3.0	89	9.8	+2.8	153	9.9	+2.8	185
Pt 3.0	10.2	-9.8	116	10.3	-7.6	193	10.3	-7.5	212
Ir 1.0	9.9	-11.0	138	10.0	-4.8	230	10.0	-4.7	249
In 3.0	10.0	-11.5	100	10.2	-10.0	175	10.3	-9.9	245
Ta 3.0	10.5	-13.1	128	10.5	-9.4	225	10.7	-9.3	258
Ag 3.0	11.1	-10.5	100	11.2	-9.6	178	11.3	-9.5	210
Fe 3.0	12.2	-15.0	126	12.3	-10.3	222	12.3	-10.2	278
Ni 3.0	11.5	-14.0	144	11.7	-6.8	252	11.7	-6.7	268
Co 3.0	12.6	-11.1	123	12.6	-10.0	216	12.8	-9.9	273
Mn 3.0	11.5	-10.0	112	11.6	-8.1	190	11.7	-8.0	212
Cu 3.0	9.9	-11.0	93	10.0	-7.1	182	10.2	-7.0	241
V 1.0	10.2	-10.0	118	10.3	-7.4	201	10.3	-7.3	269
Mo 3.0	12.6	-13.0	143	12.7	-8.6	250	12.7	-8.5	291
W 3.0	11.7	-14.0	134	11.8	-11.1	235	11.9	-11.0	263
Sb 3.0	10.7	-8.0	124	10.7	-5.6	217	10.8	-5.5	289
Sn 3.0	11.0	-13.0	107	11.0	-5.7	187	11.0	-5.6	261
Zn 2.52*	10.3	-13.5	109	10.3	-6.5	188	10.2	-6.5	242
Cr 1.0	10.4	-13.5	101	10.5	-11.3	172	10.5	-11.2	260
Al 0.17*	10.5	-14.0	127	10.7	-9.9	222	10.8	-9.5	277
Ti 0.17*	10.2	-11.0	122	10.5	-6.1	213	10.7	-6.0	248
Si 0.06*	10.1	-10.0	132	10.3	-6.8	231	10.4	-6.7	267
Cd 1.0	9.9	-9.0	140	10.2	-7.5	215	10.2	-7.4	233
Be 0.5	11.5	-14.7	128	11.7	-11.2	225	11.7	-11.1	267
Zr 0.5	11.0	-11.0	117	11.3	-6.1	205	11.3	-6.1	250
B 0.1	13.4	-15.5	112	13.6	-11.0	196	13.7	-11.0	216
Nb 1.0	11.6	-15.0	105	11.8	-5.3	185	11.9	-5.4	216

Table 1(c) Ditto for Pd-55% Au alloy

(Pd-55% Au)	9.6	-3.5	88	9.7	-1.2	152	9.6	-1.0	185
Pt 3.0	9.9	-10.8	105	10.0	-7.3	175	10.0	-7.2	189
Ir 1.0	9.6	-11.1	110	9.7	-10.5	209	9.7	-10.4	201
In 3.0	9.8	-13.8	102	9.9	-9.0	177	9.8	-8.9	248
Ta 3.0	10.1	-12.0	130	10.2	-10.0	231	10.2	-10.1	266
Ag 3.0	10.7	-14.2	98	10.8	-9.6	170	10.8	-9.5	196

(Table 1(c) つづき)

Additional element (%)	Cooled at a rate of 300°C/hr after heating at 1000°C for 1 hr			Heated at 360°C for 15 hr after water quenching from 1000°C			Heated at 360°C for 15 hr after 96% cold working		
	$E (\times 10^5 \text{ kg/cm}^2, 20^\circ\text{C})$	$e (\times 10^{-5}, 0^\circ \sim 40^\circ\text{C})$	Hv (20°C)	$E (\times 10^5 \text{ kg/cm}^2, 20^\circ\text{C})$	$e (\times 10^{-5}, 0^\circ \sim 40^\circ\text{C})$	Hv (20°C)	$E (\times 10^5 \text{ kg/cm}^2, 20^\circ\text{C})$	$e (\times 10^{-5}, 0^\circ \sim 40^\circ\text{C})$	Hv (20°C)
Fe 3.0	11.8	-11.0	125	11.7	-11.2	211	11.9	-11.1	255
Ni 3.0	11.3	-16.0	130	11.4	-10.3	242	11.5	-10.2	241
Co 3.0	12.4	-12.0	115	12.4	-9.5	205	12.6	-9.4	244
Mn 3.0	11.2	-10.9	103	11.3	-8.5	175	11.4	-8.4	202
Cu 3.0	9.7	-12.0	100	9.8	-8.8	229	9.9	-8.7	296
V 1.0	10.0	-10.0	110	10.2	-8.5	196	10.3	-8.4	251
Mo 3.0	12.3	-14.2	135	12.4	-10.2	225	12.5	-10.1	267
W 3.0	11.5	-13.8	140	11.6	-8.9	250	11.7	-8.9	278
Sb 3.0	10.5	-8.2	98	10.6	-7.0	155	10.8	-7.0	200
Sn 3.0	10.7	-14.8	110	10.7	-11.0	190	10.7	-11.0	268
Zn 2.52*	10.1	-15.0	115	10.2	-10.6	220	10.3	-10.5	270
Cr 1.0	10.3	-14.7	95	10.4	-10.3	160	10.5	-10.2	220
Al 0.17*	10.3	-14.1	115	10.4	-9.8	195	10.4	-9.8	242
Ti 0.17*	10.0	-11.8	140	10.1	-9.7	155	10.2	-9.8	187
Si 0.06*	9.7	-11.0	120	9.8	-7.6	215	9.9	-7.5	242
Cd 1.0	9.6	-8.8	105	9.6	-7.1	170	9.6	-7.0	180
Be 0.5	11.2	-16.0	129	11.3	-11.6	229	11.4	-11.5	263
Zr 0.5	10.7	-11.5	110	10.8	-9.1	165	10.9	-9.1	213
B 0.1	13.2	-17.2	108	13.3	-13.3	185	13.4	-13.4	209
Nb 1.0	11.3	-16.1	104	13.3	-12.0	180	13.5	-12.1	211

* Chemical analysis

Pd-45% Au, Pd-50% Au および Pd-55% Au の 3 元合金のいずれの場合にも、水焼入れ後あるいは冷間加工後の加熱温度に対するヤング率の温度係数の関係は互に非常によく類似しており、その $0^\circ \sim 40^\circ\text{C}$ における温度係数は約 360°C の加熱温度において、負の最小値を示す。つぎに Table 1(a), Table 1(b) および Table 1(c) には、25 種の元素を添加した Pd-45% Au, Pd-50% Au および Pd-55% Au の 3 種の合金について、 1000°C で 1 hr 加熱後 300°C/hr の速度で冷却した焼鈍状態、 1000°C で 10 分間加熱し、ついで水焼入れした後、 360°C で 15 hr 加熱した状態および 96% の冷間加工後、 360°C で 15 hr 加熱した状態におけるヤング率 E 、その温度係数 e およびヴィッカース硬度 Hv が示してある。表からわかるように、いずれの合金においても、 20°C における E は焼鈍状態、水焼入れ後加熱した状態および冷間加工後加熱した状態のいずれの場合にもほとんど同じ値を示してある。しかし一般に 2 元合金に第 3 元素を加えると E の値は増加し、特に第 3 元素が Fe, Co, Mo および B の場合にはその効果が大きい。つぎに焼鈍状態における $0^\circ \sim 40^\circ\text{C}$ の e はいずれの合金においても負のかなり大きい値を示すが、これを水焼入れ後あるいは冷間加工後 360°C に加熱すると、かなり小さい値となり、両者の効果はほとんど同じである。また 2 元合金の e は第 3 元素を加えることによりかなり大きくなる。焼鈍状態における 20°C の Hv はいずれの合金においても、かなり小さいが、これを水焼入れ後あるいは冷間加工後 360°C に加熱すると、一般にかなり増大し、後者の効果は前者に比し非常に著しい。また 2 元合金の Hv は第 3 元素を加えることにより一般に増大する。このように 50% 付近の Au を含む Pd 合金に第 3 元素を添加すると、 e は増加するが、

温度による変化はほとんどなく、 E あるいは硬度はかなり増大する。その上合金は非磁性であり耐酸化性や耐食性も非常に大きいので、これを特殊な目的に利用することができる。

IV. 総 括

Pd-Au 合金に 25 種の第 3 元素を添加した 3 元合金について、種々な熱処理および冷間加工を施して、その常温におけるヤング率、その温度係数および硬度を測定してつぎの結果を得た。

(1) Au を 45, 50 および 55% を含む Pd-Au 合金に、第 3 元素として 0.1~3.0% の Pt, Ir, In, Ta, Ag, Fe, Ni, Co, Mn, Cu, V, Mo, W, Sb, Sn, Zn, Cr, Al, Ti, Si, Cd, Be, Zr, B および Nb を添加すると、焼鈍状態、水焼入れ後 360°C で加熱した状態および冷間加工後 360°C で加熱した状態のいずれの場合にも、常温におけるヤング率の差異はほとんどないが、一般に 3 元合金のヤング率は 2 元合金の場合より大きい。

(2) 常温におけるヤング率の温度係数は焼鈍状態においては負のかなり大きな値を示すが、これを水焼入れ後あるいは冷間加工後 360°C に加熱すると、かなり小さい値となる。また 3 元合金の温度係数は一般に 2 元合金の場合より大きい。

(3) 常温における硬度は焼鈍状態においては小さいが、これを水焼入れ後あるいは冷間加工後 360°C に加熱すると非常に増大する。また 3 元合金の硬度は 2 元合金の場合より大きい。

終りに臨み、著者らは本研究遂行中測定に協力された菊地紀雄および中村直司の両研究員に深く感謝する。