

コバルト洋銀に就て*

(合金の焼戻硬化に関する研究第十二報)

林 茂 壽
田 村 計 三

緒 言

黄銅の α 乃至 β 範囲のものに、通例 15—25 % のニッケル を含有せしめたる所謂ニッケル 黄銅を一般に洋銀と稱して居る。今、ニッケルの代りに之と化學的性質の酷似せるコバルトを含有せしむる時は如何なる特性を附與せしめ得るや。之が本研究の目標である。然るに研究に着手して見ると、在來の洋銀は焼戻硬化性を殆ど有して居ないのに反し、コバルトを含有せしめたるものは、著るしい焼戻硬化能を發揮した。従つて、之を特にコバルト洋銀と稱して茲に其の研究成果を簡潔に報告せんとす。

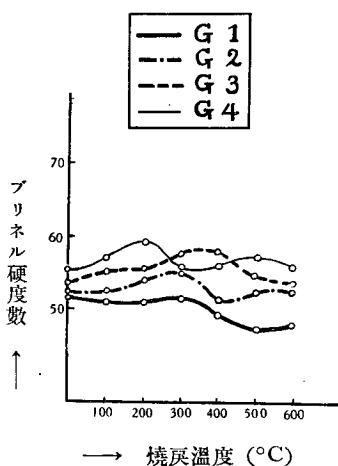
洋銀の焼戻硬化能

今、便宜上銅の含有分を一定にして、亜鉛とニッケルとの割合を色々變化せしめた 4 種の洋銀を金型に鑄造し、其の鑄造面を削りて適當に之を仕上げたものを實驗試料とした。始め 800°C

乃至 900°C 間の適當なる溫度にて一定時間加熱後水中に焼入し、更に各種の溫度に於て焼戻を行つた。

第 1 圖

洋銀の焼戻硬化曲線



第 1 圖は硬度測定結果にして、圖中の試料番號は夫々 G 1: 5 % Ni, 30 % Zn, 殘部 Cu. G 2: 10 % Ni, 25 % Zn, 殘部 Cu. G 3: 15 % Ni, 20 % Zn, 殘部 Cu. G 4: 20 % Ni, 15 % Zn, 殘部 Cu, 等に相當す、即ち、圖に見る如くに在來の洋銀は實際上殆ど焼戻硬化性を示さないのである。但し、Al, 或は Al 及 Sn 等を更に添加せしむる時、焼戻硬化性の現出を見る事は Brownsdon, Cook & Miller 等三氏⁽¹⁾ 鹽見勉及び水谷延三郎の兩氏⁽²⁾ 等に依る報告がある。然し、他金屬を添加した場合は、自ら別問題となる。

コバルト洋銀の焼戻硬化能

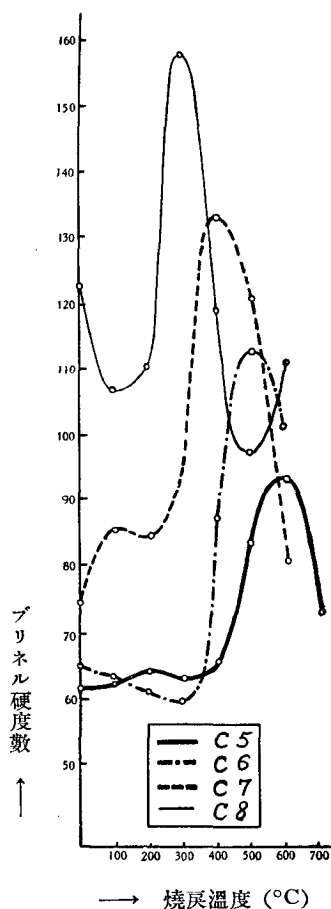
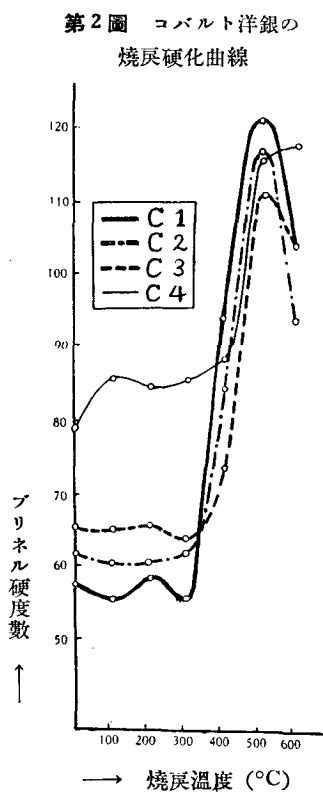
* 昭和十一年六月、第 11 回化學研究所講演會發表。(大阪)

(1) Brownsdon, Cook & Miller, J. inst. m. 52 (1933) 153.

(2) 鹽見勉, 水谷延三郎, 占河電工, 1 (1934) 46.

今、前記試料に於てニッケルの代りに同一％のコバルトを置換せしめたる、C 1, C 2, C 3, C 4 等なる金型鑄造試料を作り、800°乃至1000°C間の適當なる溫度にて加熱後水中に焼入し、更に各種の溫度にて焼戻を施したる後、其の硬度を測定するに第2圖の如き結果を得た。圖に依るに、試料 C 1, C 2, C 3 即ちコバルト 5 乃至 15 % 間のものは 300°C 附近から急激に硬化し、略、500°C に於て最高に達す。斯くて、何れも 2 倍内外の焼戻硬化能を發揮する。試料 C 4 即ちコバルト 20 % を含有するものは 400°C に於て始めて硬度の急變を示し、最高溫度も亦 600°C を超ゆ。此等の結果を見るに、コバルトの含有分少き程、寧ろ硬化能は顯著である。次にコバル

第3圖 コバルト洋銀の
焼戻硬化曲線

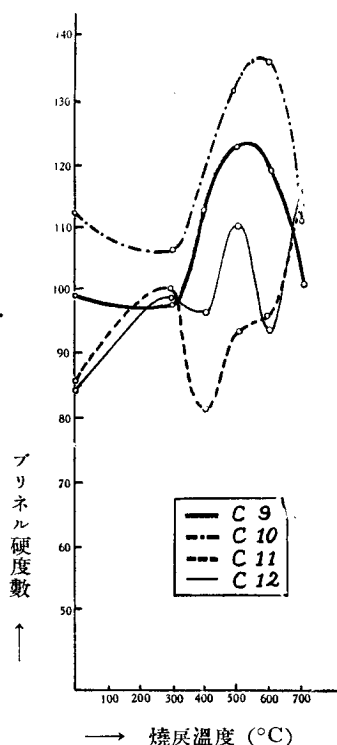


トの含有分を 5 % に一定し、銅及亜鉛の含有分を變化せしめた場合の試料を作り同様な實驗を行ふに、第3圖の如き結果を得た。試料の成分を示せば、C 5 : 5 % Co, 10 % Zn, 殘 Cu. C 6 : 5 % Co, 20 % Zn, 殘 Cu. C 7 : 5 % Co, 40 % Zn, 殘 Cu. C 8 : 5 % Co, 50 % Zn, 殘 Cu, 此等は何れも相當の焼戻硬化能を示して居るが、試料 C 1, C 2 等に比すると其の硬化の率は尙

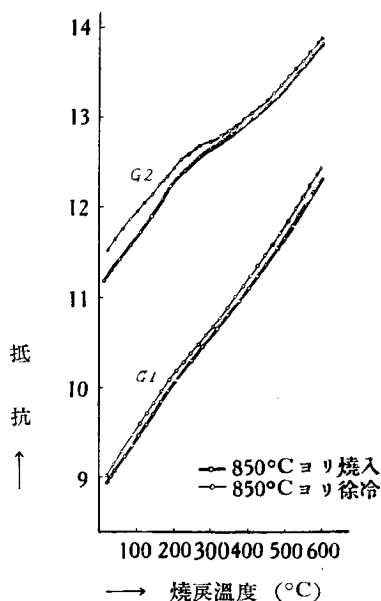
劣つて居る。即ち、亜鉛の含有分にも大に關係して居る事が判る。亜鉛が多くなると焼入硬度は段々大となる。然し、焼戻硬化は亜鉛の増加と共に、其の開始温度も最高温度も共に段々低下する。即ち、早く焼戻硬化性を惹起し來る。

次に亜鉛の含有分を減少せしめコバルトの含有分を増加せしむる時は、第4圖に示すが如き結果となる。圖中の試料は夫々 C 9: 17% Zn, 33% Co, 殘 Cu. C 10: 9% Zn, 36% Co, 殘 Cu. C 11: 5% Zn, 33% Co, 殘 Cu. C 12: 30% Co, 70% Cu, 等なる成分を有して居る。

第4圖 コバルト洋銀の
焼戻硬化曲線



第5圖 洋銀の熱處理による
電氣抵抗の變化



即ち、コバルトの増加と共に焼戻硬化能は漸次減少し、尙、最大硬化の温度も逐次上昇するに至る。コバルト4%以下を含有するコバルト銅合金に關しては Smith 氏⁽³⁾水谷延三郎氏⁽⁴⁾等の焼戻硬化性に就ての報告があるが深く記されて居ない。

焼戻硬化に伴ふ電氣抵抗變化

焼戻硬化に附隨する各種の現象中、示差熱膨縮變化及び示差熱理變化等を測定したるも共に微弱なるを以て、其の測定結果は茲には省略するが、電氣抵抗—温度曲線に至りては實に著るし

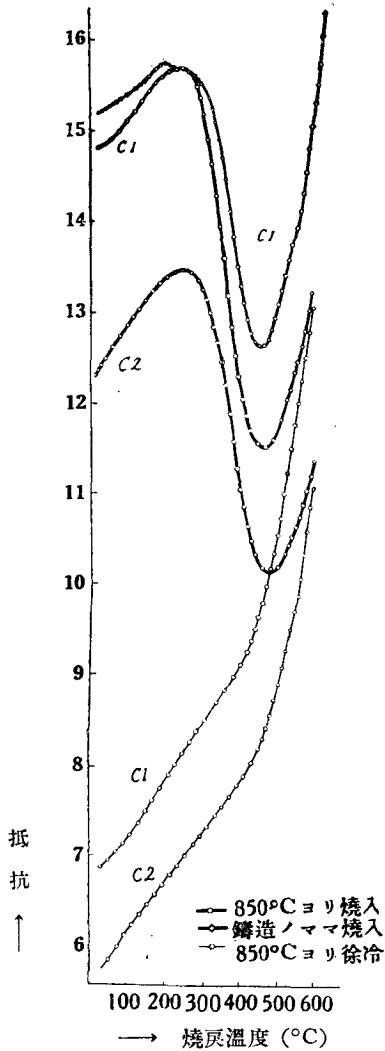
(3) Smith, min, & met, **11** (1930) 214.

(4) 水谷延三郎, 古河電工 **3** (1936) 26.

い変化を示し、甚だ興味があるから特に之を掲ぐる事にした。第5圖は普通洋銀の場合にして、

第6圖

コバルト洋銀の熱處理
による電氣抵抗變化



圖中 G 1 及 G 2 は夫々 G 1 : 5 % Ni, 30 % Zn 殘部 Cu. G 2 : 10 % Ni, 25 % Zn, 殘部 Cu なる成分を有する事、全く前掲の如し。又太線は焼入試料、細線は焼鈍試料の場合にして、何れも頗る微弱なる變化を止むるに過ぎず。

之に反して、コバルト洋銀の場合は第6圖に掲ぐるが如く頗る顯著なる變化が現はれて居る。圖中、試料 C 1, C 2, は夫々 C 1 : 5 % Co, 30 % Zn 殘部 Cu. C 2 : 10 % Co, 25 % Zn, 殘部 Cu を有して居る。太線は焼入試料の焼戻中に起る變化を示し、細線は焼鈍試料の加熱中に起る變化を示して居る。之等の曲線中、符號◇印を連結せる場合は鑄造試料に相當し、○印を連結せる場合は線狀に加工した試料を示す。

焼鈍試料の場合は 400°C 附近までは殆ど何等の變化をも認めずして、唯此の溫度を超ゆると抵抗が急増して居るに過ぎない。然るに焼入試料に於ては 250°C 附近より急激なる抵抗の減少を示し、470°C 附近に至らば抵抗は最小に達する。然る後、溫度上昇と共に焼鈍變化に移るから、前記焼鈍試料の場合と同様抵抗は急増する。次に之れ等の現象を説明せん爲に、顯微鏡組織を仔細に調査せんとす。

焼戻硬化現象並に之に伴ふ

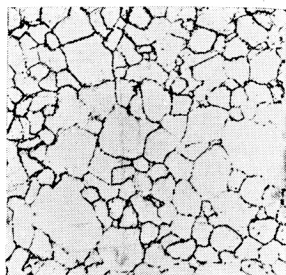
電氣抵抗變化の説明

普通洋銀の場合は焼入組織も焼戻組織も殆ど同様にして區別し難きに反し、コバルト洋銀の場合は兩者の相違判然たり。今、試料 C 1, C 2 を選び、孰れも 850°C に

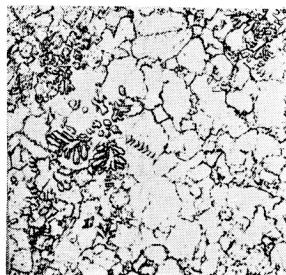
て1時間加熱後冷水中に投入した焼入試料の組織を窺ふに、第7圖及び第8圖の如く結晶の境域は細い線にて區切られて居る。然るに、之を 500°C にて1時間焼戻する時は、第9圖及び第10圖の如くに組織が變化する。今、倍率を高めて鏡査すると、第11圖及び第12圖に掲ぐるが如くに結晶の境域が太くなり、且、塊狀の黒點をも介在するのを認め、明かに焼入組織とは趣を異にするのが判る。之れは焼入によりて、過飽和に固態溶解して居た第2相(假りに β とす)が焼戻に依つて晶界及び其の附近に析出したに外ならない。即ち、焼戻硬化現象は此の第2次

コバルト洋銀の焼入及焼戻組織
(腐蝕剤, 鹽化第二鉄水溶液+アルコール)

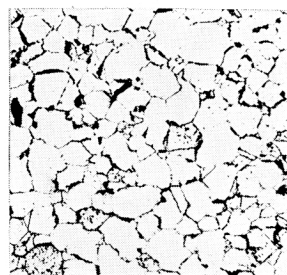
第7圖 焼入
試料 C 1 850°C×200



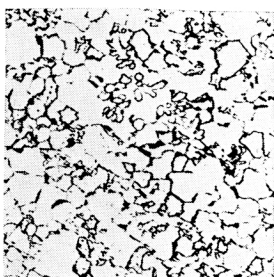
第8圖 焼入
試料 C 2 850°C×200



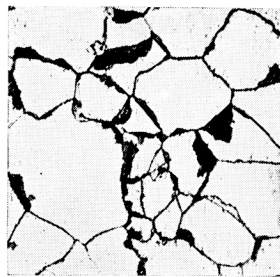
第9圖 焼戻
試料 C 1 500°C×200



第10圖 焼戻
試料 C 2 500°C×200



第11圖 焼戻
試料 C 1 500°C×550



第12圖 焼戻
試料 C 2 500°C×550



的の β 析出に起因する事は明かとなり, 尙此の微細な析出晶の爲に電氣抵抗の減少を招來した事も明瞭になつた. 焼戻度が進行するに伴ひ, 一方焼鈍變化も逐次行はれて微細晶は發達し, 茲に軟化現象が起り, 又電氣抵抗が上昇して來る.

コバルト洋銀の焼戻硬化能に及ぼす少量の諸元素添加の影響

今, 各種元素の少量をコバルト洋銀に添加したる場合, 其焼戻硬化率 $\left(\frac{\text{焼戻硬度} - \text{焼入硬度}}{\text{焼入硬度}} \times 100 \right)$ を調査するに次の結果を得た.

○ 5 Co-30 Zn-65 Cu 合金を基本として, 之に各種の元素を添加せる場合.

添加元素	焼戻硬化率(%)	添加元素	焼戻硬化率(%)
基本合金	111	1 % P	54
1 % Mn	114	3 % Al	131
1 % Si	77	1 % Ni	153
1 % Al	146	3 % Ni	147
1 % Mg	152	5 % Ni	120

○ 10 Co-25 Zn-65 Cu 合金を基本とする場合.

添加元素	焼戻硬化率(%)
基本合金	90
0.5 % Mn	90
0.5 % Mn, 1 % Al	60
0.5 % Mn, 1 % Al, 1 % Mg	74
0.5 % Mn, 1 % Al, 1 % Mg, 1 % Ni	84

○ 20 Co-15 Zn-65 Cu 合金を基本とせる場合.

添加元素	焼戻硬化率(%)
基本合金	48
1 % Al	45
1 % Al, 0.5 % Mn	37
1 % Al, 0.5 % Mn, 0.5 % Mg	38
1 % Al, 0.5 % Mn, 0.5 % Mg, 2 % Ni	37

之を要するに、コバルト洋銀は著るしき焼戻硬化性を有し、而もコバルトの含有分は少量にて足るを以て、縦令、高價なるコバルトを使用すると雖も、材質としては比較的低廉となる。尙鑄造及び加工も容易である。尤も色は白色でないが、之は他の元素の適切なる添加によりて加減する事が出来ると思ふ。

終りに望み終始御懇篤なる御指導を賜りたる宇野所員に深甚の謝意を表す。又實驗上の御援助を受けたる中村理學士にも感謝せんとす。