

合金の焼戻硬化に関する研究(第一報)

(化學研究所第6回講演會發表)

理學博士 宇 野 傳 三

理 學 士 村 上 芳 三

(1) 緒 言

茲に 合金の焼戻硬化と稱するは、合金を 其の均一固溶體範圍の溫度に於て、焼鈍を施したる後、冷却劑中に焼入し、再び、之を加熱する事に依りて生ずる硬化現象の 謂にして、既に、工業上に於ては、盛に利用せられつゝある、一般固溶體合金の有する重要な性質に屬せり。

是に關する研究は、從來、多くの學者に依りて行はれ、從つて、是が硬化機構説の提出せられたるものも 亦、尠なからず。然れども、是等の研究に於て、屢 發見せらるゝは、比較對照せられたる各種の實驗に於て、其の測定狀況の夫々相違せる一事なり。著者の一人⁽¹⁾は、嚮に、此の種の研究を發表し、其の硬化機構をも論及せしが、茲には、各種實驗の測定狀況を能ふ限り、同一にする事に努め、以て、焼戻中に起る、硬度、電氣抵抗、示差熱膨縮 及び 示差熱理等の諸變化、並に、焼戻後に於ける 硬度、顯微鏡組織 及び 結晶組織等に就て 研究せんとす。

本研究に於ては、特に、合金の成分の單純なるものを選ばんとし、試料をば總て 4 % Cu を含有する Cu—Al 二元合金(但不純物として 0.12 % Fe, 0.08 % Si を含有す)に限定せり。又焼戻速度は 常に 10°C/3 min. の割合とす。今、便宜上、各種實驗に供したる試料の來歴を、豫め、此處に 列記し置かん。

試料の鑄造溫度は、總て、之を 800°C とし、鑄型溫度も 亦、常に、之を室温に保ちたり。

硬度測定用、鏡査用 及び X 線分析用等の試料は、厚さ 10 mm, 幅 50 mm, 長さ 100

(1) D. Uno, Dissertation, T. H. Aachen (1929)

mm なる鐵型鑄物を作り、其の中央部に於ける鑄造面の表面を一定の厚さ丈け削りたるものを使用せり。即ち 硬度測定には、之を約 25 mm 角に切り取り、熱處理後其の鑄造面の研磨せるものを用ひ、鏡査試料は、之を 10 mm 角に切り取りて、其の鑄造面を研磨し、熱處理後、更に、研磨面の仕上げをなし、硫酸鐵アムモニアの 15 % 水溶液中にて、電解的に腐蝕せるものなり。又 X 線分析の場合には、之を 10 mm 角に切り取り、更に、鑄造面を残して、之に平行に厚さ約 0.3 mm の薄片に仕上げ、熱處理後、表面を研磨して、尙、苛性曹達の稀薄水溶液にて軽く腐蝕し、加工の影響を除去したるものを用ひ、研磨面に垂直に、X 線を透過せしめたり。

電氣抵抗測定用試料は、20 mm 角、長さ 650 mm の鐵型鑄物を伸延して、直徑 1.06 mm の細線となし、毎回、長さ 3750 mm を使用せり。

示差熱理分析用試料は、直徑 15 mm の鐵型鑄物を、長さ 50 mm に切り取りたるものなり。

示差熱膨縮測定の場合には、直徑 10 mm、長さ 650 mm の鐵型鑄物を直徑 6 mm、長さ 50 mm の棒狀（但し 棒の兩端 2 mm の部分は 直徑 7 mm とし、且つ 一端は半球形となす）に仕上げたるものを用ひたり。

尙、本文並に附圖中の符號は、次の如き熱處理を施されたる試料の場合とす。

A, a: 硝酸加里の熔融浴槽中にて、 510°C に於て、1 時間焼鈍をなし、氷水中に焼入したる場合。

B, b: 焼入後、 100°C に於て、1 時間焼戻を施したる場合。

C, c: 焼入後、 200°C に於て、1 時間焼戻を施したる場合。

D, d: 焼入後、 250°C に於て、1 時間焼戻を施したる場合。

E, e: 焼入後、 300°C に於て、1 時間焼戻を施したる場合。

但し、A, B, C, D, E の場合は、高温に於て測定したるものにして、a, b, c, d, e の場合は、常温に於て測定したるものとす。

(2) 硬 度 測 定

合金の焼戻中に於ける硬度の變化を、連續的に測定する爲に、A. Herbert 會社製

Brinell 式硬度計を改造して、第1圖に示すが如き、装置となしたるものを使用せり。
今、圖中の符號を略記せば 次の如し。

A: 耐熱特殊鋼⁽²⁾製壓印棒にして、其
の下端は、直徑 10 mm の半球狀
をなす。

B: 電氣爐。

C: 熱電對。

D: ニッケル圓筒。

E: 試料。

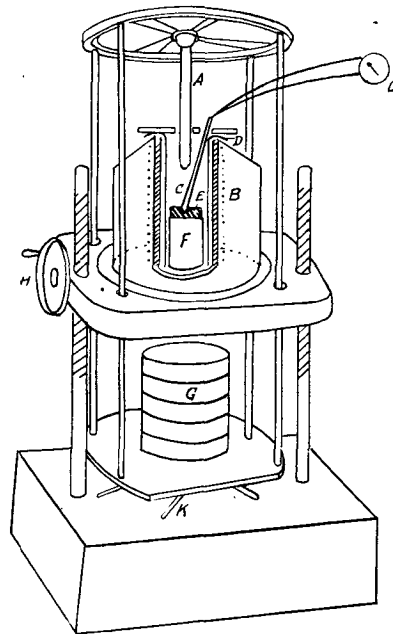
F: 耐熱特殊鋼製臺。

G: 荷重(50 kg.)

H: 試料其他を上下せしむる 回轉把
手

K: 重荷を掛くる際、使用する回轉
柄。

L: 高溫度計。



第1圖 高温硬度計

本硬度計の感度等に就ては、當研究室の川合氏⁽³⁾が精細なる實驗をなし、例へば、壓印球の實驗温度の範圍内(0°C—350°C)に於ける 硬度の變化は、測定上何等の支障を來さざる事、並に、加熱中壓印せる刻印の直徑を、實驗後、常温にて測定するも、此の温度の範圍内に於ては、不都合なき事等を確認したるも、茲には之を省略すべし。

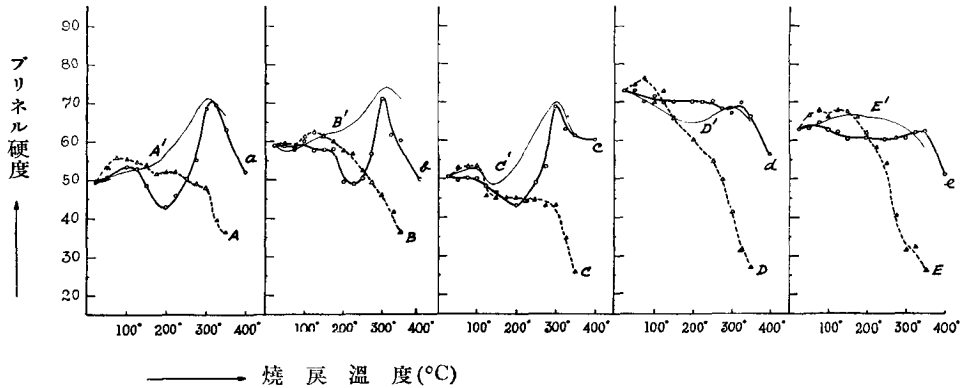
焼戻中の硬度測定は、5 分間毎に之を行ひ、常温に於て測定の場合は、焼戻中温度 50°C に達する毎に、水中に急冷したるものに就き 之を行へり。

第2圖は、其の測定結果にして、圖中、曲線 A にありては、硬度の變化甚だ不規則なり。大體に於て、100°C 附近に、硬度の極大値を見出すべきも、高温に基く金屬の軟化現象に妨けられて、焼戻中に起る硬度變化を精確に決定し難く、従つて、圖に於

(2) 日本特殊鋼株式會社の御厚意により特に作られたもの。

(3) 川合照，日本化學會誌 54 (1933)，No. 8. p. 754.

第2圖 焼戻中 並に 焼戻後に於ける硬度變化



ては、特に之を點線にて示したり。曲線 a は、焼戻硬化後、常温に於て、測定したる硬度變化を示し、 100°C 並に 300°C に於て、著しき硬化現象の起れるを認むべし。而して、 300°C 附近に起る第2の硬化は、既に、杉浦博士⁽⁴⁾並に、田邊博士⁽⁵⁾等に依りて測定せられ、本研究の結果も亦、略それ等と合致せり。然れども 100°C に起る第一の硬化は、未だ、知られざるものゝ如く、之れ恐らくは、從來の測定は、焼戻時間長き爲、此の變化の完結後の場合が、得られたるものと思惟すべし。

扱て、焼入試料を 400°C にて、2時間焼鈍を施し、其儘爐中にて、放冷せしめたるものは、何れの温度にて 焼戻を行ふも、硬度は、殆ど 變化せざりき。換言すれば、焼戻硬化を 全然なさざるものと謂ひ得べし。従つて、斯る試料の焼戻中に於ける、硬度の變化は、單純に、高温に依る 金屬の軟化現象に基く性質のものたるべし。今此の硬度曲線と、A 曲線との差を求むる時は、曲線 A' を得べく、即ち A' 曲線は、高温に基く金屬の軟化性を消去したる、單なる 焼戻中の硬度變化を示す曲線と見做し得べし。之れに依り、焼戻中に測定せる硬度も、焼戻後に測定せる硬度も、等しく 300°C に於て極大値を示す事を知り得たり。

曲線 B に於ては、A に比し、最初の硬度著しく、之れ 100°C の焼戻に依りて、A

(4) 杉浦稠三、「ヂュラルミン」の研究並に單一固溶體合金の健滓及び低温度軟過による 硬化效果に就て、(1925)。

(5) 田邊友次郎、鐵と鋼、13 (1927), 571。

に於ける所謂、第一段の變化が現れたるものと見らるべく、然れども、焼戻度充分ならざる爲、其の硬化は尙完結せずして、更に、再焼戻によりて硬度を増加し、尙、 100°C 附近に極大點ある等、其の傾向は、曲線 A に相似たり。曲線 b に於ては、第一の極大點は、既に、之を認め得ざるも、 200°C 附近の極小値を経て、 300°C に於ける第二極大點の現はるゝ事、曲線 a の場合と同様なり。曲線 B' は A' と同様の意味を有する曲線にして、其の極大點は 300°C に位し、b 曲線と比較して、頗る興味ある事柄なり。

曲線 C に於ては、最初の硬度の小なるは、 200°C の焼戻に依りて、a 曲線に於ける 200°C 附近の軟化現象が起れる爲なるべし。然れども、再焼戻によりて、 100°C 附近に、微弱乍ら硬化現象を伴ふ事は、注目に値すべく、更に、C 曲線を見るに、僅か乍らも、 200°C 附近の軟化を経て、 300°C の極大點に達するは、 200°C に於ける焼戻時間の不足せる事を語れるものなり。C' 曲線は、同様に 300°C に於て極大値を示し、常温にて測定の場合と相似たり。

曲線 D に於ては、最初の硬度、B, C の何れよりも著しく大にして、之れ第二段の硬化が、 250°C の焼戻に依りて、完全に現はれし爲なるべく、再焼戻に依り、幾分の硬化を示すも、其れ以後は、急激に軟化するを見るなり。曲線 d に於ては、再焼戻に依りて、c と同様、徐々に硬度を減じ、約 300°C に於て、急激に軟化すべし。曲線 D' にありては、大體に於て d と相似たり。

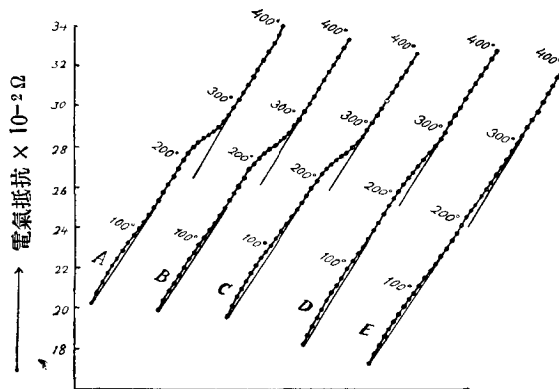
曲線 E は、D と殆ど同様な傾向を示すも、最初の硬度は、焼戻温度幾分高き爲にや、D に劣れるが如し。又曲線 e に於ては、 300°C の焼戻に依りて、第二段の硬化は、殆ど完結せるを以て、極大點を特に示さざるも、 300°C 附近より著しく軟化すべし。曲線 E' に於ては、e と同様に、 300°C — 350°C 附近より軟化せり。

之を要するに、焼入試料は、焼戻に依りて二段の硬化をなし、又焼戻試料は、再焼戻に依りて、只一段の硬化を伴ふ事、並に是等、何れの場合に於ても、最も著しき硬化現象は、常に 300°C に於て起り、又 200°C 附近に於ては、 250°C 以下の焼戻を施したる場合に限り、軟化現象を伴ふ事等を知れり。而して、焼戻中に起る硬度の變化は、甚だ複雑なるも、 100°C 附近に於て、何れの試料の場合も硬化を示し、又高温

に基く金属の軟化性を消去せし曲線に於ては、略、焼戻後測定したる硬度の變化と相似たり。斯くて、焼戻中の硬度變化と、焼戻後の硬度變化とを比較對照せしむる時は、焼戻硬化の研究上、興味ある事柄なりと謂ふべし。

(3) 電氣抵抗測定

合金の焼戻中に起る電氣抵抗變化の測定には、著者の一人⁽⁶⁾の嘗て發表したるものと、殆ど同様の裝置を使用せり。其の測定結果は、第3圖に示すが如し。圖に於て、電氣抵抗の數値を比抵抗にて表さざりしは、焼戻中試料は、絶えず膨脹又は收縮を爲すを以て、之を簡單に換算し難きが爲なり。



第3圖 焼入並に焼戻試料の電氣抵抗曲線

今、圖中曲線 A の場合に於ては、200°C—290°C 間に於て抵抗の減少を示し、田邊博士、杉浦博士等⁽⁷⁾の測定結果と、殆ど合致せり。

曲線 B 並に C に於ては、A の場合と、殆ど類似の結果を示せる事、圖に依りて明かなり。

曲線 D に於ては、200°C—290°C 間の抵抗の減少は、甚だ微弱となり、更に、曲線 E に於ては、此の變化は、殆ど認め難き程、微弱となれるを見るべし。

(6) 前出 及び M. Haas & D. Uno, Z. Metallk., 22 (1930), S. 154.

(7) 前出

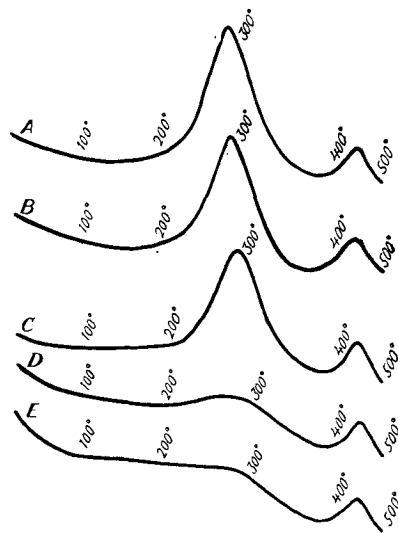
尚、是等の曲線に於ては、何れも、等しく 20°C — 120°C 間に 甚だ微弱ながら、抵抗の漸減あるを認むるが、此の現象は、第一段の硬化現象に關聯あるものゝ如く、又 200°C — 290°C 間に於ける抵抗の減少は、第二の硬化現象に匹敵する變化なり。

(4) 示差熱理分析

本實驗に使用したる裝置は、通例行はるゝものと、大差なきを以て、茲には、之を省略すべし。標準試料 並に、溫度測定用試料としては、何れも、試料と同型同大の 純アルミニウム棒を選びたり。勿論、溫度測定用には、一般に、測定せんとする試料を選ぶ方、合理的ならんも、本試料の場合は、發熱變化 比較的微弱にして、之れが爲に起る 試料自體の異常 溫度變化は、高溫度計にては、殆ど 之を認め難きが故に、便宜上純アルミニウムにて之を代用せり。

扱て、以上3個のものは、夫々 壁の薄き硝子管に入れ、之れ等のものを 更に、直徑 50 mm、高さ 70 mm のアルミニウム製圓壺の中心より、等距離に穿ちたる 3 個の同型同大の穴の中に收め、其の上部には、**第4圖** 焼入 並に 焼戻試料の示差熱理分析曲線 薄き石綿板を隔てゝ、直徑 50 mm、高さ 30 mm のアルミニウム製圓壺の蓋を爲し、更に又、是等のものを 蓋と同型同大のアルミニウム製圓壺臺上に置き、而して、其の全體をば電氣爐中に裝置し、尚、上部には 石綿を充填し、以て 或は、熱の絶縁、或は 保温、或は 傳導等に留意したり。

第4圖は其の測定結果にして、A に於ては、 200°C — 290°C 間に著しき發熱現象を生じ、 290°C 附近に於て、極大點に達せる事は、杉浦博士、⁽⁸⁾本多博



(8) 前出。

士 及び 小久保氏⁽⁹⁾等の結果と、殆ど一致せり。

曲線 B 及び C に於ては、發熱度幾分衰へたるの觀あるも、發熱開始温度、並に 極大温度は、曲線 A の場合と同様なり。

曲線 D に於ては、發熱現象著しく微弱となり、遂に、E に於ては、380°C 邊迄は、發熱現象を伴はざるに到るべし。

是等の關係を、電氣抵抗の場合と比較せば、甚だ興味ある關聯を有せり。

(5) 示差熱膨縮曲線測定

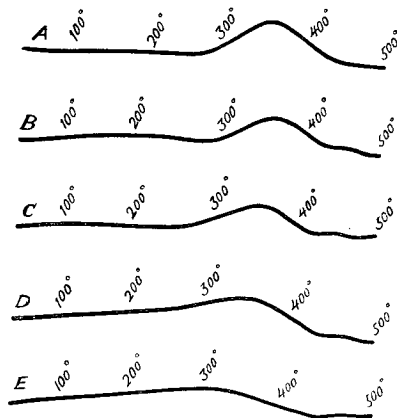
本實驗に供したる裝置は、本誌前號⁽¹⁰⁾に於て發表したるを以て、茲には、之を 省略すべし。而して、標準試料としては、常に 純アルミニウムを使用したり。

第 5 圖は其の測定結果にして、曲線 A に於ては、290°C 附近より急激なる膨脹の起る事、田邊博士⁽¹¹⁾、Haas & Hecker 兩博士⁽¹²⁾等の測定結果と、殆ど同様なり。

曲線 B 及び C に於ても、同様に、290°C 附近より急激に膨脹するも、曲線 A の場合より、幾分微弱なり。

曲線 D に於ては、甚だ 微弱なる膨脹起るも、曲線 E に於ては、却つて、收縮現象起るべし。是等の變化は、電氣抵抗の場合、恰も、290°C 附近より 急激に、抵抗の増加を示す事柄に 能く符合せり。

第 5 圖 焼入 並に 焼戻試料
の示差熱膨縮曲線



(6) 顯微鏡的試驗

本實驗に供せられたる試料は、焼入合金の外、焼戻中、夫々 50°C, 100°C, 150°C

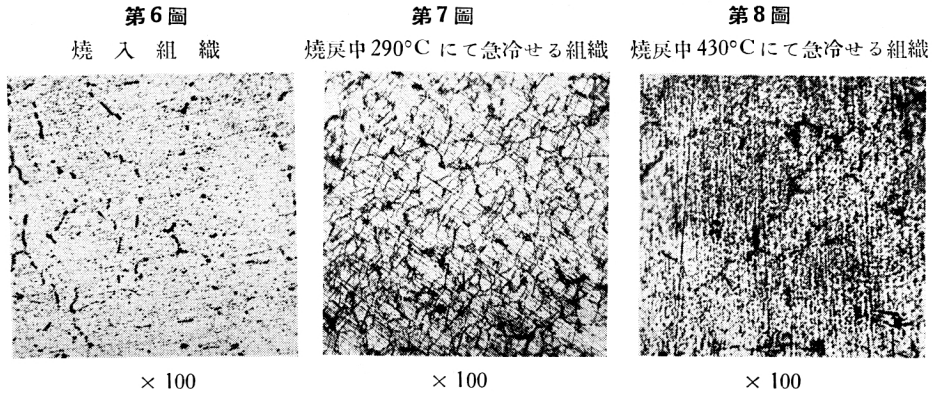
(9) 本多光太郎 及び 小久保定次郎, 航空研究所彙報 78 (1931), 75 頁。

(10) 宇野傳三, 吉田定 及び 香取三郎, 本講演集, 3 (1933), 152 頁。

(11) 前出

(12) M. Haas & H. Hecker, Z. Metallk., 21 (1929), S. 166.

200°C, 250°C, 270°C, 280°C, 290°C, 300°C, 350°C, 400°C 並に 430°C に達した時, 直に, 水中に急冷したる合金なり. 寫眞第 6 圖は, 焼入直後の組織にして, 寫



眞第 7 圖は, 焼戻中, 290°C に於て 急冷したる試料の組織を示し, 微細なる結晶子の析出を認むべし.

此の微細なる結晶析出組織は, 既に, 焼戻中, 250°C にて急冷せる試料に於ても, 僅か乍ら, 之を認めたり.

焼戻中, 350°C 以上にて 急冷したる場合は, 寫眞第 8 圖 即ち, 焼戻中, 430°C にて急冷したる場合に, 漸次接近し, 析出せる微晶は粗大となるべし.

焼戻中, 50°C 或は 100°C にて 急冷の場合には, 焼入組織と大差なきも, 150°C にて急冷の場合は, 幾分の變化を認むるも 詳かならず.

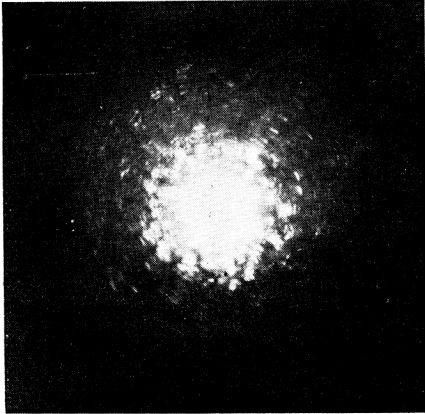
扨て, 此の微細なる結晶析出の現象は, 恰も, 焼戻後測定せる硬度の變化と, 頗る, 密接なる關係を有すべし.

(7) X 線 分 析

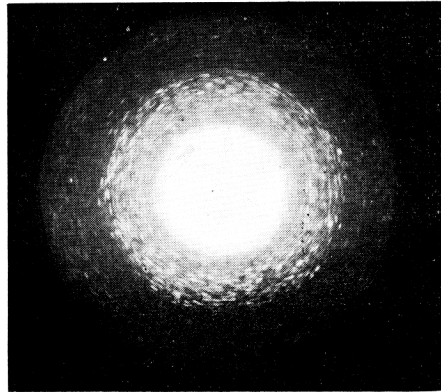
試料としては, 焼入直後のものゝ外, 焼戻中, 夫々, 温度 100°C, 200°C, 290°C, 350°C 及び 430°C に達したる時, 直に水中に急冷したる合金を選びたり.

第 9 圖は, 焼入直後の場合の Laue 寫眞にして, 寫眞第 10 圖は, 焼戻中, 290°C にて急冷せる場合を示し, 後者は, 前者に比し, 結晶粒子の微細なる事を認むべし. 又寫眞

第9圖 焼入試料



第10圖 焼戻中 290°C にて急冷せる試料



第11圖は、焼戻中、430°C にて急冷せる場合を示し、其の結晶粒子の微細度は、寫眞第9圖 即ち、焼入直後のものと大差なし。

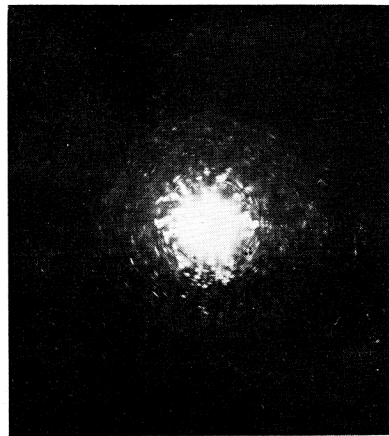
焼戻中、350°C にて急冷せる場合は、その結晶粒子の微細度、第9圖と第10圖との略、中間に位せり。

又焼戻中、200°C にて急冷せる場合の結晶粒子の微細度、第9圖と大差なく、焼戻中、100°C にて急冷せる場合の結晶粒子は、比較的微細にして、殆んど、第10圖の場合に近し。

焼入試料の焼戻中、290°C にて急冷せる場合、其の結晶粒子の最も微細となりしは、恰も硬度曲線に於ける 300°C の極大點に相當し、此等の間には密接なる關係あるが如し。

第11圖

焼戻中 430°C にて急冷せる試料



(8) 結 語

之を要するに、本合金の焼戻硬化現象は、二段に於て起る事を發見せり。即ち、第一段の硬化は、100°C 附近に起り、第二段の硬化は、300°C 附近に現はるべし。

第一段の硬化に關し、硬度以外の他種の實驗にありては、其の變化、甚だ微弱なるか、或は 不規則にして、變化の傾向は しかく詳かならず。從つて、第一段の焼戻硬化現象の起る機構は、特殊の結晶生成等に 基因するものに非ずして、所謂 固溶體の内部變化と見らるべき性質のものなるべし。

次に第二段の焼戻硬化に於ては、顯微鏡組織も、結晶粒子も、共に著しく微細化し、示差發熱現象 亦、極大となる等、此の場合は、明かに、特殊の結晶の生成を推考し得べし。而して、此の硬化の起る温度を限界として、電氣抵抗は急に増大し、示差熱膨脹 亦、急激に起らんとし、示差發熱現象は、示差吸熱現象に變じ、他方に於ては、結晶粒子も、顯微鏡組織も 共に、漸次粗大となり、硬度 亦、急に降下する等、各種の現象より 推理するに、此の第二段の焼戻硬化は、特殊の結晶の最も多量に、生成したる局限の狀態にして、而して、是等 結晶の凝集の直前なる事、想像に難からず。斯くて、第二段の焼戻硬化現象の起る機構は、明かに、本合金の場合には、金屬化合物 Cu_3Al_2 の析出に基くものと考察せざるべからず。

尤も、之れ等の現象は、焼戻速度の大小、或は、焼戻度の強弱に依りて、其の開始温度を上下せしむる事は、或は、田邊博士⁽¹³⁾の研究に於て、4% Cu を含有する Cu-Al 合金の焼入試料を 30 分間、焼戻する事に依り、硬度は、250°C に於て 極大となる事實に見るも、或は、本多博士及び小久保氏⁽¹⁴⁾等の研究に於て、同一成分の Cu-Al 合金の焼入試料を、6 時間焼戻する事により、硬度は、既に、200°C に於て、極大となる事實に見るも、或は、Chevenard, Portevin 兩博士 及び Waché⁽¹⁵⁾ 氏等の研究に於て、4.3 % Cu を含有する Cu-Al 合金の焼入試料を、8 時間焼戻する事により、硬度は、160°C 附近に於て、既に、極大點を示せる事實に見るも、或は、又 Göler 及び Sachs⁽¹⁶⁾ 兩博士等の研究に於て、5 % Cu を含有する Cu-Al 合金の焼入試料が、焼戻時間の長短によりて、空間格子常數の急變を生ずる温度、大に上下せられ、例へば、30 分間焼戻の場合

(13) 前出。

(14) 前出。

(15) P. A. Chevenard, A. M. Portevin & X. F. Waché, J. Inst. Metals, **42** (1929), P. 337.

(16) v. Göler & G. Sachs, Metallwirt. **8** (1929), S. 671.

には、250°C 附近に於て、又 24 時間焼戻の場合には、150°C 附近に於て、格子常数の急變を生ぜる事實に見ても 明かならん。

然れ共、此等諸氏の研究に於ては、本研究の場合に比し、焼戻時間著しく、大なる爲、第一段の硬化は、既に完結して、第二段の硬化のみ 現れたるものとす。

尙、本合金の焼戻中 並に、焼戻後の硬度の 變化に關しては、當研究室の川合氏⁽¹⁷⁾の詳細なる研究あり。

擱筆するに當り、有益なる助言と援助を賜りたる、當所平田秀樹博士に、深く感謝の意を表せんとす。

(17) 前出。