

焼入 β 錫青銅の焼戻機構の解析

細 井 吉 一*

Yoshikazu Hosoi: On the Tempering Mechanism of the Quenched β Tin Bronze.

In the previous works, we reported in detail the various characters of β' and β'' which were determined by H. Imai and M. Hagiya. As the microstructures of the quenched specimens are varied owing to the quenching temperatures and concentration of Sn, many other tempering phenomena do not coincide with each other. We reexamined the tempering mechanism of β tin bronze by means of the dilatometrid and specific heat measurements.

As the microstructures of the quenched specimens are classified into the following three kinds, the results obtained are summarized as follows:

(a) In the case of β'_Q only $\beta'_Q \xrightarrow{\alpha} \beta'_A \rightarrow \beta'' \rightarrow (\alpha + \delta)$ (b) In the case of the mixed state,

$\beta + \beta'_Q \xrightarrow{\beta'_Q} \beta \xrightarrow{\beta'_Q} \beta'_A \rightarrow \beta'' \rightarrow (\alpha + \delta)$ (c) In the case of β only (1) Hypo-eutectoid alloys

$\beta \xrightarrow{\alpha} \beta'_A \rightarrow \beta'' \rightarrow (\alpha + \delta)$ (2) Eutectoid alloys $\beta \rightarrow \beta' \rightarrow \beta'' \rightarrow (\alpha + \delta)$ (3) Hypo-, Hyper-

eutectoid alloys $\beta \xrightarrow{\alpha \text{ or } \delta} \beta' \rightarrow \beta'' \rightarrow (\alpha + \delta)$

That is, β : residual β , β'_Q : quenched acicular structure, β'_A : tempered state at about 250° of β'_Q or β , is acicular, β' : tempered state at about 250° of β , is not acicular, β'' : re-arranged state of β'_A

* 金澤大學工學部

or β' .

Although the first gradation of β'_A or β' is the tempered state at about 250°C, the change to next one is continuously occurring except in the case of (c). The second gradation of β'' which is the lowest electric resistance and max. hardness is the tempered state at about 300°. At the third process of $\beta'' \rightarrow (\alpha + \delta)$, it was thought that β'' was thrown into confusion in atomic arrangement at about 300~330° before the decomposition to $(\alpha + \delta)$ which was accomplished at about 420°.

(Received January 5, 1952)

I. 緒 言

著者は先に今井、萩谷氏⁽¹⁾等の報告による焼戻中間相 β' , β'' の内容を明かにした⁽²⁾。すなわち焼入れて體心立方格子である錫青銅では β' は 250° の状態であり, $\alpha + \beta$ (亜共析合金の場合) あるいは $\delta + \beta$ (超共析合金の場合) で, 前者の α は焼入 β が γ を α におこし一部 $\beta \rightarrow \alpha$ に格子變態をおこしたものであり, 後者の δ は β から析出したものであることを結論した。 β'' は 250° における β の原子の再配列およびこれに伴う電子の分布状態が變化した状態であることをのべた。次に焼入組織を檢討し, 約 25% Sn 以下の合金を 590° 以上から焼入すれば針状組織 β'_q の發生があり, 590° 以下の焼入は β'_q はなく, またその他の合金の場合にも焼入温度にかかわらず β'_q の發生はない。 β'_q の有無により焼戻の諸性質の變化に相違のあることなどもすでに報告⁽³⁾した。

以上の結果によつても焼入 β 相の焼戻過程を單に $\beta \rightarrow \beta' \rightarrow \beta'' \rightarrow \alpha + \delta$ と結論するのは早計であり, さらに含 Sn 量により檢討を加える必要があると思われる。よつて著者等は従來報告された焼戻中間相の關係を比較し, 著者による結果をさらに膨脹測定および比熱測定によつて吟味し含 Sn 量により焼戻機構を確立しようと思う。

II. 従來の焼戻機構とその中間相

従來の報告としては今井、萩谷⁽¹⁾, 松田⁽⁴⁾, O. Dahl⁽⁵⁾ 氏等の研究があり, 焼入焼戻中間相の X 線による詳細な伊澤博士⁽⁶⁾の研究がある。以下各氏等の報告を檢討しさらに中間相の關連性をのべよう。

今井、萩谷氏等の結果についてはすでに一部報告したが, 兩氏は共析組成合金に限定せられ, 焼入 β は β' , β'' の二つの中間相をへて $(\alpha + \delta)$ に分解するとされた。第一變化 $\beta \rightarrow \beta'$ は 200° 附近でおこり, 硬度上昇, 原子格子の歪除による抵抗低下があり, つづいて發熱現象がおこる。これが β' であるとされている。松田, O. Dahl 氏等は最後の發熱現象は第二變化 $\beta' \rightarrow \beta''$ の α 析出にもとづくものであるとするのに對し, これを否定しておられる。さらに第二變化 $\beta' \rightarrow \beta''$ は 300° 附近でおこり異常な抵抗低下が

あり, これを α 析出に原因するものとする O. Dahl の説を, 含 Sn 量の異つた共析合金の傳導度の測定により理論的に否定せられ, 松田氏の亜共析合金について行われた結果からすれば α 析出によるものと考えすることは當然と思考される。第三變化 $\beta'' \rightarrow (\alpha + \delta)$ は 300~420° においておこり異常な抵抗上昇を來し, 組織も分解組織を呈することをのべられ, 松田氏, O. Dahl の結果もこの點において一致している。著者等は抵抗測定により前報の如く 250° に停止點を見出したが, これは従來見出されなかつたことであり, 今井, 萩谷氏等の發熱現象を第一過程に入れて考えるのは至當と思われる。

次に焼入相および焼戻相に對する伊澤博士の X 線的研究の結果によれば 23% Sn までの合金は焼入により β' , 4% Sn 附近までは $\beta + \beta'$ の混在, さらに Sn 量がまし 27% Sn 附近までは完全に β なることを示されている。なおこれらを焼戻すと中間相 β' をへて 400° 附近において $(\alpha + \delta)$ に分解することを明らかにされ β' 相は最高硬度を示すことを指摘されている。

松田, O. Dahl 氏等はこの種合金を 200~300° で焼戻すと硬化することを示され $\beta \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha + \delta$ および β または $\gamma \rightarrow \alpha$ 析出によるものとされているが大日方博士⁽⁷⁾は β' への變態の結果と考へておられる。松田氏の場合は 580~600° に存在する變態を共析變態として考へておられるからであろうが, 大日方博士の β' への變態によるものと考えるのが當然であろう。すなわち伊澤博士の β' 相の最高硬度の結果と一致する。しかし著者等の研究⁽³⁾結果によれば β'_q の存在しない場合には 150°, 300° において 2 段の焼戻硬化があり, β'_q のある場合は 200~300° 焼戻で最高硬度を示すから單に β' 變態にもとづくものと考えことは困難である。以上の結果を考察するに取扱つた試料が各々こととなり, これらの直接の比較は困難で, たとえば伊澤博士による β' が今井博士等による β' と同等であるかどうかは疑問である。よつて著者等は前報までの結果を總括しさらに膨脹測定, 比熱測定の結果を吟味し焼戻機構を解析することとする。

III. 實驗方法と試料

今回は主として本多式膨脹計により焼戻膨脹變化を測定し, さらに高木, 長崎⁽⁸⁾の方法により焼戻比熱を測定した。前者の試料は 5mm ϕ × 52.5mm で中性體には石英管を用いた。後者には熱處理後, これを粉碎して用いた。熱

(1) 今井, 森谷, 金屬の研究, 9(1932), 85.
 (2) 細井, 本誌, B-15 (1951), No. 12, 599.
 (3) 1951 年 4 月, 本會東京大會に一部發表。本學會投稿濟。
 (4) T. Matsuda, J. Inst. Metals, 39(1923), 67.
 (5) O. Dahl, Z. Metallk., 22(1930), 48.
 (6) T. Isawa, Ryojun College Eng., 4(1937), 53.

(7) 大日方, 金屬學大系, 6 卷, p 322.

(8) 高木, 長崎, 應用物理, 17(1948), No. 5, 104.

處理は M. Hansen⁽⁹⁾による状態圖を基礎にして行つた。試料の調整はすべてエレマ爐を用いたのは前報同様で、研究に先だち 650°, 30 min 焼鈍を行つた。

IV. 前報までの結果の総括

1. 焼入組織

約 25 % Sn 以下の合金を 590° 以上から水焼入すれば針狀組織 $\beta'q$ があらわれ、590° 以下の焼入では $\beta'q$ は發生しない。また 25 % Sn 以上の合金を焼入すれば $\beta'q$ は發生しないが、冷却中に α の析出がおこるものもある。共析組成合金は完全に $\beta(\beta')$ (β' は M. Hansen による平衡相の意) を常温に過冷出来る。さらに超共析合金では δ の析出を阻止することは困難で $\delta + \beta(\beta')$ の混在である。こゝにいう著者の $\beta'q$ は伊澤博士の β' に相當するものと思われる。しかして後述する如く必ずしも最高硬度を示すものではない。

2. 焼入硬度と焼入常温抵抗

前報告ですでに述べた如く、直接針狀組織と関係があるとは考えられないが、共析合金の場合、共析點以上から焼入すれば共に一定値を示し焼入 β が常温に過冷出来ることを示す。

3. 焼戻抵抗變化

變化の傾向は今井、萩谷氏等の結果と大差はないが、詳細に検討すれば 2 種に大別出来る。すなわち $\beta'q$ の存在しない場合は Fig. 1 (a) の如く 250° で一旦抵抗が低下し

停止點が存在するが、 $\beta'q$ の存在する場合は (b) の如くこの停止點はなく一様低下の傾向をなす。

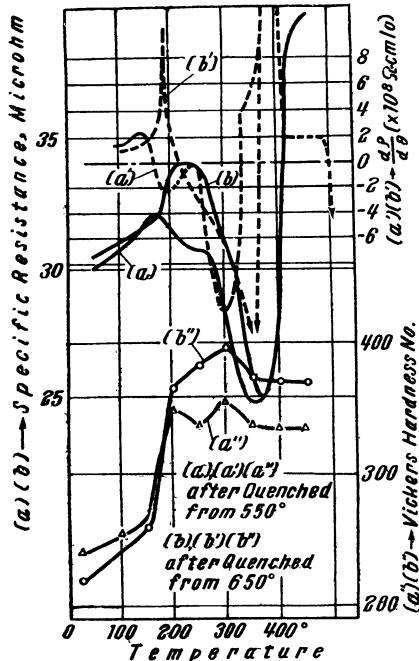


Fig. 1 Various Properties of Tempered Tin Bronze (24.25 % Sn).

で最低値を示し、300~420° に抵抗の急上昇がある。さらに加熱すれば焼鈍試料の加熱曲線と一致する。

(4) 焼戻硬度變化

硬度曲線も 2 種に大別出来る。すなわち Fig. 1 (b') の如く $\beta'q$ の存在する場合は 250° で軟化することなく一方的に硬化するが、 $\beta'q$ のない場合は (a') の如く一旦硬化、つづいて 250° で軟化しさらに 300° 付近で最高硬度を示す。これらの結果は抵抗變化と相對應し、 $\beta'q$ の有無に關係するものである。

5. 焼戻組織と X 線分析

亜共析合金にして焼入 β が體心立方格子である 25.44 % Sn 合金を焼戻せば異常組織があらわれ 250° の焼戻に顯著にあらわれるが、X 線分析によれば $\beta + \alpha$ で β が一種のまりをおこし β の一部が格子變化により α に變態したものである。さらに 300° 付近の焼戻では大した組織變化はなく腐蝕されやすいのみで、X 線分析では $\beta + \alpha$ の外に無所屬線があらわれるから β の原子配置の變化によるものと考えられる。これに反し超共析合金では 250° 焼戻で δ が析出し ($\beta + \delta$) で、300° 付近では亜共析合金同様の構造變化をなす。さらに亜共析合金で 590° 以下から焼入れ、 $\beta'q$ の存在しない試料の焼戻組織には上記異常組織はなく、250° 焼戻で α の析出がある。なお 590° 以上から焼入れ $\beta'q$ の存在する試料を焼戻す場合、伊澤博士の結果によれば、250° においては β' なる中間状態を通ることから考え、著者のいう異常組織の發生があるものと思われる。しかしこの場合、すでに焼入試料に $\beta'q$ が存在しこの種組織を見出すことは甚だ困難である。

V. 實驗結果

著者等は上記諸結果をさらに實證するため焼戻膨縮變化と焼戻比熱變化を測定した。

1. 焼戻膨縮變化

測定には本多式膨脹計を用い中性體は石英管である。試料は 6 mmφ × 52.5 mm で Fig. 2 はその結果の一例である。---線は何れも測定の読みを縦軸に取り横軸に焼戻温度をとつた。—線は一定温度區間(5°)における膨縮變化量を尺度の読みで表し縦軸にとつた。前者では一方的膨脹を示し變化の様相は明瞭でないが後者では顯著である。これら試料はすべて焼入状態では β であり、共析合金では 160° 附近までは一様に膨脹するのに反し亜、超共析合金にあつては何れも 150~160° 附近まで變化量が增大するのみで、他の變化傾向は同様である。すなわち 160° 附近から變化量が不連続的に減少し、220° 附近まで増加、250° ではほぼ變化量が一定になり、260° 附近から減少し 290~300° 附近で最小となる。(Sn 量の少い場合は高温側に移るようである) さらに温度上昇とともに變化量は急増し、380~390° で最大の膨脹をなす、以後急低下、400° 附近より變化量は一定値に近づく。これらの結果は $\beta'q$ を有しない場合の抵抗係數曲線の變化とほぼ類似した變化點を示している。

(9) M. Hansen. Der Aufbau der Zweistofflegierungen, (1936).

2. 焼戻比熱変化

測定には共析組成合金を 700°, 30 min 保持, 水焼入, 破壊後 (焼入歪により数時間で破壊する), 細粒を注意してくだ

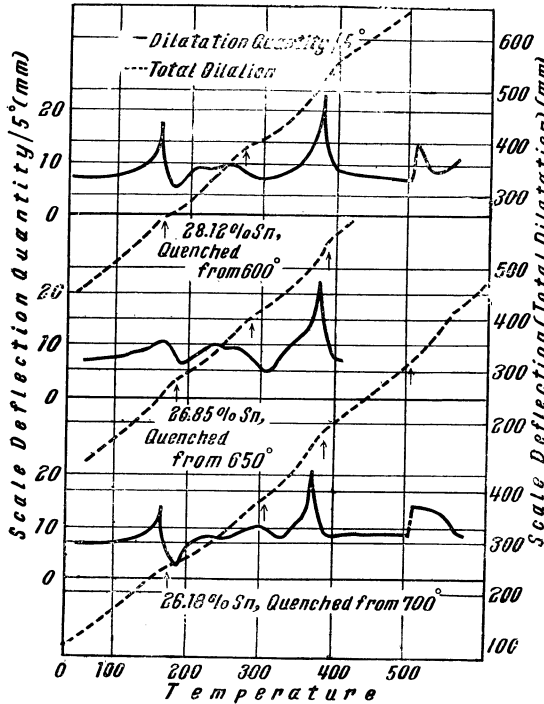


Fig. 2 Dilatation-Temperature Curves of Quenched β -Tin Bronze.

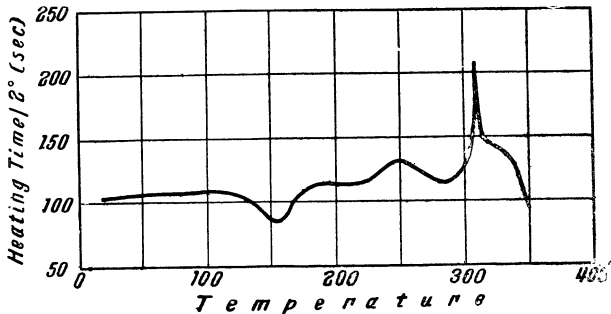


Fig. 3 Heating Time-Temperature Curve for Eutectoid Alloy (after quenched from 700°).

き粒度をそろえ, 純鐵板製の殻に入れ高木, 長崎の方法⁽⁶⁾で測定した。試料重量は 64.5 g, 殻は 41.3 g で試料加熱電圧は 3.75 V, 電流は 5.07 A で一定とし, 外部加熱温度と試料温度が常に平衡するようにしながら, 試料温度 2° 上昇するに要する時間を測定した。従つて殻の比熱が測定温度まで一様に變化するとすれば, この時間は本試料の比熱に比例するものと考えられる。

Fig. 3 はその結果で縦軸に加熱時間 (sec) をとつた。試料は加工を受けており, 直接抵抗變化などの諸曲線と比較することは困難であるが, 210° 附近の發熱はこのためとも, また膨脹量の減少, 抵抗低下に相當する現象とも考

えられる。250° 附近から次第に發熱し 290~300° で發熱が大となる。すなわち今井, 萩谷氏等による $\beta' \rightarrow \beta''$ の過程では次第に發熱し, $\beta'' \rightarrow \alpha + \delta$ と考えられた初期において相當大きい吸熱現象がある。かかる現象は膨脹量の變化, 抵抗係數曲線においても認められるが, 300° より始まる吸熱は 330° 位から不連続的に發熱現象を呈する。従つて $\beta'' \rightarrow \alpha + \delta$ と考えられたこの過程は 2 段に考えられるように思われる。

VI. 考 察

すでにのべた如く $\beta'q$ の存在如何により諸種の焼戻過程に相違があり, よつて $\beta'q$ の有無によりその焼戻過程を考察することにする。Fig. 4 は $\beta'q$ の存在しない 26.85%

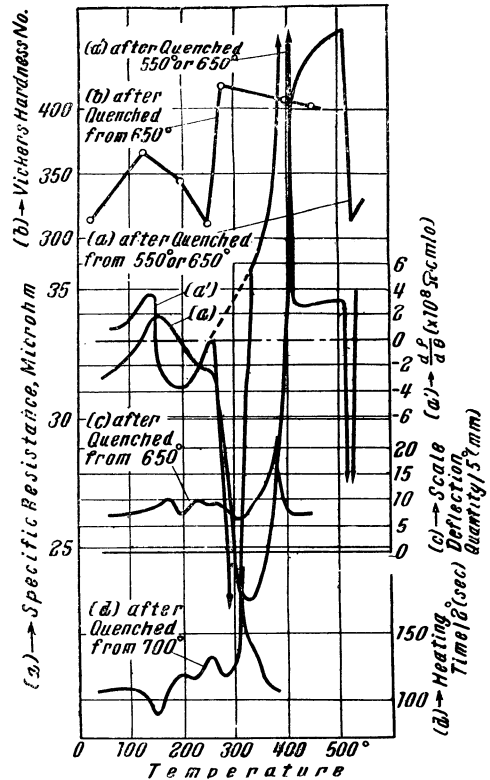


Fig. 4 Various Properties of Tempered Tin Bronze (a', a, c, d: 26.85% Sn, b: 27.80% Sn).

Sn 合金の諸種の焼戻曲線である, これらを比較すると今井, 萩谷氏等による第一過程 250° までには多少の温度のずれがあるにせよ, 相對應する變化があり, 抵抗係數が正から負に, 硬度は硬化後軟化し, 膨脹量の一時減少, 發熱が伴う。これらは X 線分析および顯微鏡觀察などにより焼入過冷 β の原子格子の歪除去によるものであり特に亜, 超共析合金の場合には α あるいは δ の析出がおこる。しかし特殊な亜共析合金 (25.44% Sn) では α は焼入 β の迂りにより格子變態をおこし $\beta \rightarrow \alpha$ に一部變態し異常組織を呈する。次に第二過程と考えられた 250° から 300° 附近までは抵抗の低下, 硬度の上昇, 膨脹量の減少, 發熱がお

こり、組織は 250° より腐蝕されやすいのみで大した変化はなく、X 線分析によつても中間状態と考えるべきである。さらに 300~420° において抵抗の急上昇があり、また 400° 付近で完全に β の分解組織であるところから第三過程として β' → α + δ と結論されて来たが、Fig. 4 の如く抵抗係数曲線では二段変化がみとめられる。なお同圖(a')の.....線で示す如く 250° の延長がその変化點に相當し、著者が前報⁽²⁾において β' → β'' は β' 状態で存在する β の原子の配置変化およびこれに伴う電子の分布状態に変化をおこしたものであると結論したことを考え合せれば、第三過程初期のこの現象は原子の再配置した β'' が (α + δ) の分解に先だち、再び原子の攪亂が行われるのではないかと考えられる。かく考えることによつて吸熱に續く不連続的發熱、また膨脹量増加も合理的に説明出来る。後期におこる抵抗増加は明らかに α + δ の分解によるものであり、發熱の増加、また β 相の分解が膨脹変化であることから初期におこる膨脹量の増加に引つづき増加する現象も了解出来る。

次に β'q の存在する焼戻過程につき考察しよう (Fig. 1 b, b', b'' 参照)。伊澤博士の結果によれば β'q および β + β'q の二つの場合があるが、何れにしても β'q は β の全部あるいは一部が格子状態により過飽和 α に變化したものであるから、前記過冷 β からの如く β'q から α が析出する必要はないわけである。しかし β'q は Sn に過飽和であるから當然濃度變化をおこし、α が形成されなければならない。従つて 250° 付近における抵抗低下の停止點の存在を期待することは出来ないし、また實際にあらわれない。

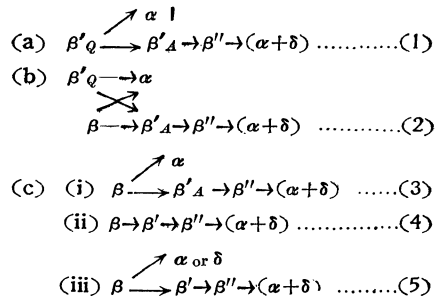
次に焼入状態が残留 β と β'q なる過飽和 α が存在する場合、加熱により β'q は上記の如く變化するが、共存する β は伊澤教授の結果により著者のいう異常組織を呈することが考えられる。しかしてこの状態は 250° では α + β の状態であり、300° 付近まで連続的に抵抗が減少することから、以上の變化について 250° 付近でなお安定な β が β'' に變化するものと考えられる。すなわち β'q および残留 β の混在する場合、250° 焼戻では β'q は濃度變化をおこし α が形成され、また組織は大した變化はおこさない。また β は α + β となり異常組織を呈するのである。なおこの β は 250° から β'' に變化するのである。さらにこの種試料の第三過程においては、β'q のない場合とことなり、二段變化はみとめられないが、残留する β が少いために恐らく不鮮明であるものと思われる。

以上の如く β'q の有無により焼戻過程を考察したが、β'q の發生は Sn 量および焼入温度により左右されるから、焼入 β に着目し残留 β を β (M. Hansen の状態圖による平衡相 β, β' は混亂をさけるため β として考えた)、焼入針状組織を β'q とすれば、次の3種に分けて考えることが出来る。

(a) β'q のみの場合 (亞共析合金), (b) β'q, β の混在す

る場合 (亜共析合金), (c) β のみの場合.

(i) 亞共析合金の場合 (特に 焼戻で異常組織が發生する), (ii) 共析合金の場合, (iii) 亞, 超共析合金の場合次に β'q が存在する場合, 250° 焼戻状態は 前述の理由により β'q と區別して考える必要があり, これを β'A, また β を過冷しうる場合, 250° では β から擴散により α あるいは δ を析出し, 歪除去, 軟化などがあるだけで, 過冷 β の組織には變化はなく, β'A と自ら異なるので, これを β', また 300° 付近にあつては抵抗の減少, 硬度の上昇, 發熱, 膨脹量の低下などのあることから今井博士による β'' とすれば次の如く表示することが出来る。



上記の中 β'' → (α + δ) において分解に先だち β'' の原子の再攪亂があるものと思われ、二段に考えられる。(a), (b), にあつては第二の中間状態まで連続的におこるが(c)の場合は第一中間状態を 250°, 第二中間状態を 300° 付近と考えられ、(α + δ) の分解完了は略々 420° である。

VII. 結 論

β 錫青銅焼戻中間相に關する前報までの結果を總括し、さらに膨脹測定、比熱測定を行いその結果を吟味し、從來發表された焼戻機構 β → β' → β'' → (α + δ) は Sn 量によつて中間状態の本質が異なることをのべ、前記(1)~(5)の如く表示されることを結論した。

附記: 本研究にあたり著者は M. Hansen⁽⁹⁾ による状態圖を基礎に熱處理および考察を加えたが、焼戻機構解析にあつては、基礎とすべき状態圖が問題である。本系状態圖の研究報告をみるに、一々列記することが不可能なほど多くの研究⁽¹⁰⁾があり、本研究に直接關係あるものとしては Owen and William⁽¹¹⁾ および濱住博士⁽¹²⁾等の結果を採用した Fig. 5⁽¹³⁾ の状態圖である。これによると β ≥ α + γ (585°), δ ≥ α + ε (350°) の二つの不變變態の存在が M. Hansen のと相違している。従つて焼戻過程に對しては、當然考慮する必要があると思われる。Fig. 5 における β, γ は何れも體心立方格子であり、顯微鏡組織などでは區別の出来ないことは既に幾多の研究者によつて報告

(10) 石原, 金屬の研究, 1(1924), 429; 2(1925), 288; 5(1928), 258; 濱住, 錦織, 7(1930), 535; 7(1930), 581; 濱住, 10(1933), 137; 伊澤(猛), 滿洲技術協會誌, Vol. 12, 76 號.
 (11) Owen; Williams, J. Inst. Metals, 58(1936), 283.
 (12) 濱住, 小田村, 本誌, 1(1937), 165; 濱住, 高本, 本誌, 1(1937), 251; 濱住, 森川, 本誌, 2(1938), 39; 濱住, 本誌, 2(1938), 147.
 (13) Metals Hand Book, (1948), 1146; by C. S. Smith.

されている。著者は上記二者の相違をたしかめるため、さらに各種組成試料につき厳密に抵抗測定を行つたが、Fig.

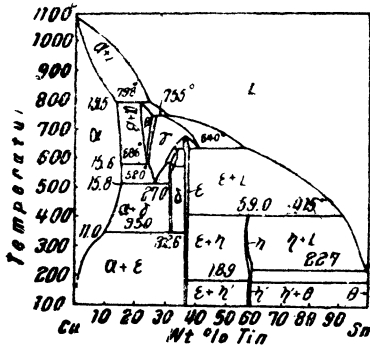


Fig. 5 The Equilibrium Diagram of Cu-Sn (by C. S. Smith).

5 の (β+γ) 範囲に相当する點に變化はなく、むしろ依然として M. Hansen の状態圖の如く 16.5~32% Sn 範囲に 580~600° の變化點を見出した。なおこれに關する故伊澤教授の X 線的研究によれば

(14) 著者, 本誌, 16 (1952), 42.

δ の溶解度に關係することを確証しているので 250° 以上の焼戻過程にこのほど變態が直接影響をおよぼすとは考えられない。次に 350°, δ-α+δ 變態が抵抗に如何なる影響をおよぼすかを知るため次のような實驗を行つた。このほど組成合金を 300°, 360 hrs 焼鈍, 爐冷および 450° 240 hrs 焼鈍, 水焼入の兩種熱處理後加熱抵抗測定を行つたが何ら變化は見出されなかつた。(加熱速度 1°/1min) 従つてこの變化は非常に緩慢で, 抵抗變化にあらわれるほどのものでないと思われる。また同試料を顯微鏡觀察したが, δ の分解組織を見ることは出來なかつた。なお M. Hansen による β(β') は體心立方格子, δ(Cu₃₁Sn₈) は γ-眞鍮型, ε(Cu₃Sn) は斜方晶型とされているが過冷 β が 350° 附近の第二中間相 β'' から (α+δ) に分解する初期において原子の攪亂と考えられる現象があるいは構造的に β'' → (α+ε) の變化を伴つているかもしれないが, さらに詳細な X 線分析の結果によるものでなければ速断することは不可能であろうことを附記する。

終に本研究にあたり種々御指導を戴いた恩師故伊澤猛三郎先生に深謝し, 先生の御冥福をお祈りする。また本論文作成にあたり詳細御調査, 御討論戴いた東京工大教授森永卓一先生に深く御禮申し上げます。なお研究費の一部は文部省科學研究費の補助によつたことを記する。