

β-アルミ青銅の恒温変態中に 現われる組織について

西川 精一・片桐 文江・鈴木 登

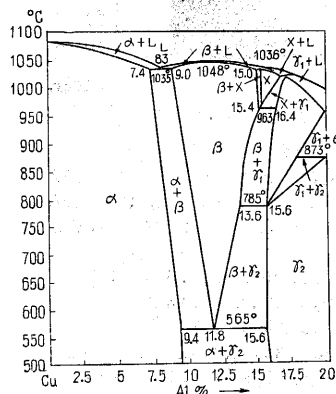
1. まえがき

Al 8~10% 含有する Cu-Al 合金は高温加工用あるいは鋳物用合金として実用化されている。これを金相学的に考えると Cu-Al 2 元系の β 相が重要部分を占めている範囲と言ってさしつかえない。この β 相については精しく後述するが 565°C に共析変態を有し冷却速度の変化によって Fe-C 系の共析変態と類似の擬安定中間状態を示すので学問的興味からも比較的多くの研究がある。

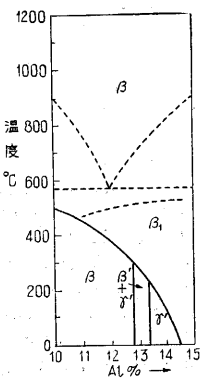
実際の面から言うとももちろん鋼の変態ほど痛切な問題でないので研究もそれほど広く深くはないが、要約すると、β 相は共析変態を起して α+r₂ の状態になってしまうと非常に脆くなるのでいかにすればこの組織を含みぬ強靱な機械的性質を確保できるかということに集約される。加工の場合は高温で体心立方晶の塑性変形しやすい状態で加工を行い、しかる後に熱処理によって機械的性質を変える。鋳造の場合もできるだけ r₂ の現われない条件で作業を行い、成分的にも共析変態を遅滞させる傾向ある Mn, Ni, Fe 等を少量添加するといった合金学的考慮を加えている。このような意味で、鋼の変態と同様にアルミ青銅でも β 相の共析変態機構の理解が非常に大切な問題である。

2. Cu-Al β 相に関する従来の研究

Cu-Al 2 元系の状態図は第 1 図⁽¹⁾ に示す通り正確には Al 9.4%~15.6% の組成範囲に高温で安定な β 相が存在している。共析組成は Al 11.8% で徐々に冷却した場合は 565°C で β→α+r₂ の共析変態を起す。この β 相は高温 X 線解析により体心立方晶であることが大日方⁽²⁾



第 1 図 Cu-Al 状態図



第 2 図 Cu-Al β 相の擬安定平衡図

(3)(4)により発見せられ、また高温より急冷すると鋼のマルテンサイトと類似の擬安定中間相 β' が常温にもちきたされることも知られた。ところがこの β→β' の擬安定変態も直接的のものではなくさらに途中で β→β₁→β' の中間状態を経ることが発見せられ β₁ はいわゆる A₃B 型の体心立方重格子であることが決定された⁽⁵⁾。また Al 13% 以上の組成では焼入れると β' にはならず軸比 1.62 の理想的な稠密六方晶 γ' になることが判明した⁽⁶⁾。この β' と γ' との差異については現在も多少異論が残されているが非常に似たものであることだけは否定できない。例えば β' 相は冷間加工によって γ' へと結晶学的に近づくといいた実験例もその一つの根拠である。従って β' の結晶系は何かの原因で γ' が多少変形した稠密六方晶であるという考え方が正しそうである。以上のように β 相には数種の擬安定中間相が考えられるわけであるが、いまこれを一括図示すると第 2 図の⁽⁶⁾ ような擬安定平衡関係を保つ。

鋼などでも中間相の安定性すなわち加熱に伴う分解過程がその熱処理論の根拠をなしていると同様に β-アルミ青銅でもこれら β₁, β', γ' 等の分解過程が合金の性質にいろいろの変化を与える。鋼の熱処理で S 曲線あるいは T 曲線が問題とされるがアルミ青銅でも変態温度以下の恒温処理で同様な曲線を実験的に定めることができる。この β 相の恒温変態に関してはいままでの研究は大体一致した結果を与えている^{(9), (10), (11), (12), (13)}。筆者も Cu-Al-Mn 系の β₁ 相との関連性からその基本になると考えられる Cu-Al 系 β 相の恒温変態に関する実験を行ったがいままでの研究と同様の結果を得た⁽¹⁴⁾。例えば 12.1% Al-Cu 合金についてその概略を説明すると次のようになる。

- (イ) 3 T 曲線は C 型であって曲線の鼻の部分すなわち変態速度の最大の部分は約 500°C である。
- (ロ) 共析温度 565°C 直下では β の分解は非常に緩慢である。すなわち β は非常に過冷されやすい傾向をもっている。
- (ハ) 約 500°C の変態速度最大の部分ではその変態の初期においていわゆる rosette β' と呼ばれている特徴ある顕微鏡組織を示す。従来の文献によるとこの組織は β+β₁ の混合状態を示すものとされている。
- (ニ) さらに低温の 350°C 前後では過飽和の α が地の β' マルテンの葉の周辺に非常に細い針状の析出状

態をとる。

大体以上のような過程を経て β は分解するのであるがその rosette β' と呼ばれる組織および低温での α の針状析出は組織的に興味深いので著者はこれを光学顕微鏡および電子顕微鏡両面より研究を行った。

3. 実験試料

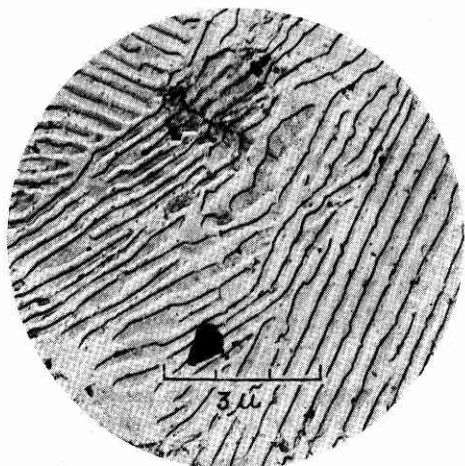
試料の溶解はタンマン炉で行い、ルツボは電極用黒鉛を工作したものを用いた。銅地金は電解銅、アルミは 99.99% の高純地金で作った板を用いた。溶解および鑄造条件は次の通りである。最初銅を溶かし、これにアルミを加えてよく攪拌、最高 1300°C から 1100°C に冷却後約 250°C に予熱した金型に鑄造、径 7 mm の棒状試料を得た。偏析の大きい合金であるゆえ加工後熱処理を施すべきであるが、本実験ではそのまま 900°C ~ 850°C 約 5 時間木炭粉中で加熱後高さ 5 mm の試料に切断して恒温処理試料とした。試料の組成は亜共析合金として 10.50% Al、共析組成に近い 12.13% Al、超共析合金は 14.76% Al の 3 種類である。14.76% Al の試料はあまり超共析すぎ不都合であったので 10.50% Al、12.13% Al の 2 種類について得た結果を次に述べる。

4. いわゆる rosette β' 組織について

この組織を最初に報告したのは Smith 等の研究⁽¹⁵⁾であるが、もちろんその当時 β_1 相は未決定であったからある中間相の析出として報告されている。一応現在までの研究結果より考えると 500°C 付近では β と β_1 の共存は考えられるがこれが組織的に常温まで急冷されて現われるかどうかは全く疑わしい。その理由の一つは $\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'$ で $\beta_1 \rightarrow \beta'$ が瞬間的变化であるとすれば常温では β も β_1 も存在せず間接的に β に由来した β' と直接 β_1 に由来した β' の混合組織と考えるべきである。ところがこの 2 種の β' が組織的に区別できることは恐らく考えられないからである。また腐蝕方法の問題であるが、

1% クロム酸水溶液の電解腐蝕⁽¹⁶⁾では特異な rosette β 組織を現出するがアムモニア系あるいは塩化第二鉄系の腐蝕ではやや複雑な β' 組織を示す⁽¹⁴⁾に過ぎない。以上のようなことがこの rosette β' 組織の性格を非常に曖昧なものにしている。この点を明らかにするため著者は光学顕微鏡組織と電子顕微鏡組織の比較を行った。

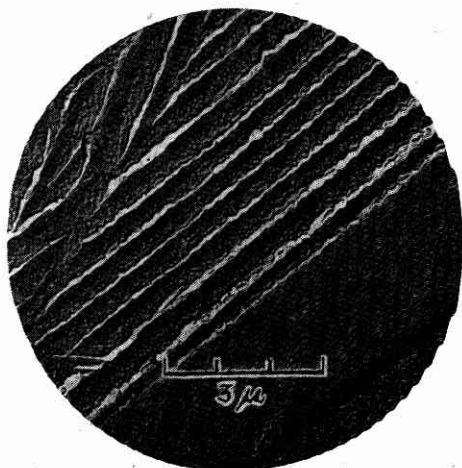
まず参考のため高温より徐冷して完全に $\alpha + \gamma_2$ の共析組織になったものと、急冷により β' マルテンになっている組織を示す。写真 1 は前者で Fe-C 系の層状パーライトと同様の組織、写真 2 は後者で鋼のマルテンサイトによく似ている。電子顕微鏡は最初 methyl meta-Al の二段レプリカ法で行ったがよい成績を収め得ずコロデオ一段法のネガティブレプリカに Cr-shadow を施して写真を撮った。写真 1 および写真 2 に示された徐冷、水焼入両極端の組織が恒温処理でどのような中間状態になるか次に示そう。写真 3、4 はそれぞれ 10.50% Al および 12.13% Al 試料に現われる rosette β' 組織でそれを電子顕微鏡で拡大してみたのが写真 5、6 である。写真 3、4 に現われる地の微細な組織は大体網目状に連なった析出物の連続であることがわかる。これらはいずれも 1% クロム酸水溶液の電解腐蝕によったものであるが、写真 3、5 と同一の試料を塩化第二鉄+塩酸のアルコール溶液で腐蝕した電子顕微鏡組織は、写真 7 に示したように写真 2 に示した β' マルテンが非常に複雑な形になって現われている。また二つの腐蝕方法を合せ行った場合の組織をさらに検討してみると、写真 8 および 9 のようになる。すなわち写真 8 は 12.13% Al 試料の場合であって最初写真 4 のような組織を 1% クロム酸水溶液の電解腐蝕で出し、次に 10% 過硫酸アンモニウム水溶液で約 2 分腐蝕した組織である。写真 9 は同一試料を最初塩化第二鉄+塩酸のアルコール溶液で写真 7 と同様な組織を出し次に写真 5、6 を出すためのクロム



$\alpha + \gamma_2$ 共析組織 (12.13% Al 炉中冷却)

写真 1

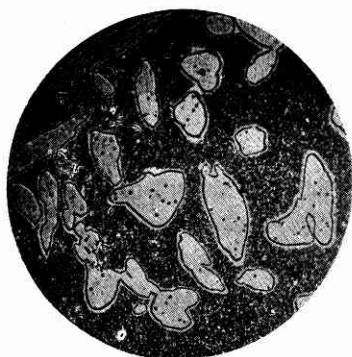
×7000



β' 組織 (12.13% Al 600°C より水中焼入)

写真 2

×7000



$\alpha + \text{rosette } \beta'$
(10.50% Al, 580°C より 450°C に焼入れ
30 秒保持後水中焼入)

写真 3

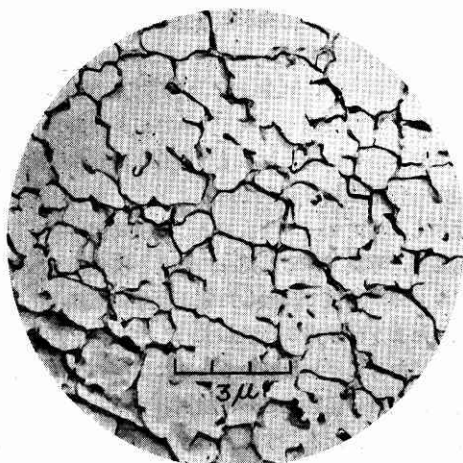
×130



$\gamma_2 + \text{rosette } \beta'$
(12.13% Al, 580°C より 500°C に焼入れ
15秒保持後水中焼入)

写真 4

×130

rosette β'

×5000

写真 5 (写真3に同じ)

rosette β'

×5000

写真 6 (写真4に同じ)

rosette β' に相当する分解過程中的 β'

写真 7 (写真3, 5と同一試料) ×5000

二段腐蝕を行った場合の rosette β'

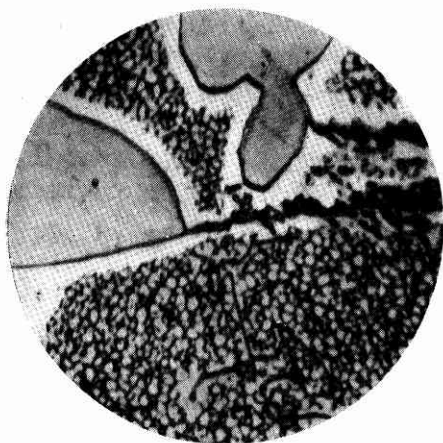
写真 8 (写真4, 6と同一試料) ×5000

酸水溶液電解腐蝕を行った場合である。両者とも地は複雑な β' マルテンの痕跡を示しそれに特殊な配列のしかたをする析出物が存在することを物語っているようであ

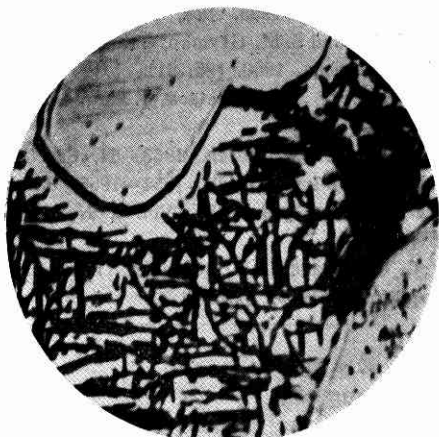
る。次にこの rosette β' 組織が恒温処理の加熱時間と共にどのように変化するか検討してみると実験の結果では次第に粗大化の傾向を示す。そしてその変化の段階は初



二段腐蝕を行った場合の rosette β' $\times 5000$
写真 9 (写真 4, 6 と同一試料)



rosette β' (10.50% Al, 580°C より 450°C
に焼入れ, 1 分保持してから水中焼入) $\times 600$
写真 10



加熱時間と共に変形した rosette β' $\times 600$
写真 11 (写真 10 と同一試料を 5 分保持した場合)
析 α あるいは γ_2 の近傍と離れた場所とでは多少異なっている。写真 10 は 10.50% Al 試料の 450°C 1 分の恒

温処理を施した場合で初析 α の近くと離れた場所での相異をうかがうことができる。また α のごく近傍では部分的偏析の結果 rosette β' が現れない。いま 5 分加熱をつづけた場合の組織は写真 11 で粗大化と同時に大分形が変化してきている。この段階では高温 β 相の粒界あるいは初析 α の近くに共析分解組織のコロニーが散在し始めている。

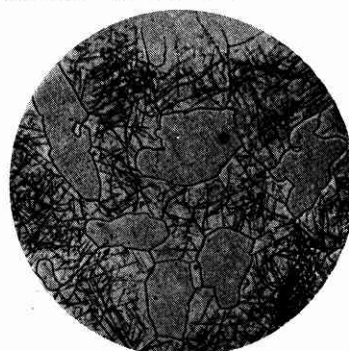
以上は rosette β' 組織が加熱時間と共に変化してゆく様子を示した一例であるに過ぎず、rosette $\beta' \rightarrow \alpha + \gamma_2$ の全貌を知り得る段階ではない。Smith 等の研究⁽⁹⁾では最初 rosette β' が現われこれと別に後期において粒界等に発生した共析 $\alpha + \gamma_2$ のコロニーが前者の組織を喰いつつ拡がる実験結果を与えているが両者の相的な関係は明かにしていない。

5. β' 相中に現れる α の針状析出

$\beta \rightarrow \beta_1$ の変化は原子の配列変えを伴った変化であるのに対し $\beta_1 \rightarrow \beta'$ は non-diffusion タイプの結晶系の変化でほとんど瞬間的に起るものとされている。その変化の温度範囲は第 2 図でも示したように組成によって変わるが

共析組成附近では 380°C 前後と考えてよい。

従ってこの温度以下での恒温処理では β' の加熱に伴う変化過程を観察することになる。この場合筆者の実験した 12.13% Al の組成範囲まででは亜共析の場合も超共析の場合も α 相が β'



β' 中の α の針状析出 (10.50% Al
580°C より 400°C に焼入れ 30 秒
保持後水中焼入)

写真 12 $\times 130$

マルテンの葉の周辺へ細い針状析出物として現われた。その一例を写真 12 に示す。これは 10.50% Al の場合



β' 中の α の針状析出 $\times 5000$
写真 13 (写真 12 に同じ)



β' 中の α の針状析出 $\times 5000$
写真 14 (写真 13 に同じ)

であるが 12.13% Al の場合も同様である。これを電子顕微鏡で拡大したのが写真 13, 14 である。いずれも α 相が mechanical twin 状の β' マルテンの葉の周辺に細長く析出しやすい傾向を示している。もちろん周辺に無関係のものもあるがこれは写真 12 の β' の地に現われた黒いしみ状の α と考えられる。

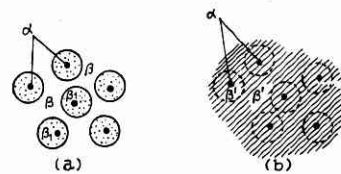
6. 実験結果の考察

rosette β' 組織についてただ組織の面からのみ結論を下すのは多少危険であるが、一つの考え方としては次のようなことが成立するのではあるまいか。

いま実験により β が過冷せられること、すなわち共析過冷現象のあることがわかったがそれが共析組成を右の方に移すか左の方に移すか問題である。もし右に移れば共析付近の組成では過冷によって pro-eutectoid phase として α が析出し左に移れば γ_2 が出ることになる。

実験結果よりどうも右の方、すなわち Al 濃度の高い方にずれそうである。そのことは次のような事実からも裏付けられる。 β は β_1 に移行する傾向をもっていて、この変化は不規則→規則変化であるゆえ、原子の移動拡散が必要である。 β_1 が理想的に Cu_3Al になればその平均 Al 濃度は 12.4% でこの値はかなり超共析側にある。 $\beta \rightarrow \beta_1$ 変態がその Al 濃度の合金における変化の第一段階として必然的なものとすれば、 β_1 が出来るためにはどうしても α が析出して部分的濃度が 12.4% に近い所が出来なければならない。すなわち結果から言つて右にずれたこととなる。従って変態速度の大きい温度範囲に

現われやすい rosette β' 組織を次のように解釈できる。 $\beta \rightarrow \beta_1$ のため余分の Cu 原子は α の形で析出の態勢をととのえ pro-eutectoid α が微細な形で析出し β_1 相の核となる。そのため処理温度における相対関係は第 3 図



第 3 図 rosette β' の相的関係のスケッチ

(a) に示したような関係を保つ。これを処理終了後常温に焼入れると (b) のように残留 β および β_1 は直接あるいは間接に β' へと瞬間的に変化して常温では $\alpha + \beta'$ の組織を示す。つまり rosette β' 組織とは、処理温度においては $\beta + \beta_1 + \alpha$ の三相共存であるが、常温では $\alpha + \beta'$ の二相であると結論づけられる。しかし何故 α の析出が写真のように網目状に連続しているかという問題は試料表面の腐蝕方法と考え合せなお疑問のまま残ることになる。以上組織的観察を基礎として rosette β' 組織について従来の文献に現われた見解と異なった一つの見方を提案した次第である。

本研究にあたりいろいろ協力して下さった当研究所電子顕微鏡研究室の方々および貴重な助言を戴いた金研大日方教授に深く謝意を表して筆を擱く。(1955. 9. 29)

文 献

- (1) Metals Handbook 1948 Edition.
- (2) 大日方, Mem, Ryojun Coll. Eng., 1930, 3, 87
- (3) 大日方, Nature, 1930, 126, 809
- (4) 大日方, Mem, Ryojun Coll. Eng., 1931, 3, 295
- (5) G. Wassermann, Metallwirtsch., 1934, 13, 133
- (6) G. Kurjumow and T. Stelletzky, Metallwirtsch., 1934, 13, 304
- (7) 大郎良, 日本金属学会誌, 1949, Vol. 13, No. 9
- (8) V. Gawranek, E. Kamisky and G. Kurjumow, Metallwirtsch., 1936, 15, 370
- (9) C. S. Smith and W. E. Lindlieff, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 1933, 104, 69
- (10) E. P. Klier and S. M. Grymko, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 1950, 185, 611
- (11) A. H. Kasberg and D. J. Mack, J. Metals, 1951, Oct., 903
- (12) R. Haynes, J. Inst. Metals, 1953—54, 82
- (13) R. Haynes, J. Inst. Metals, 1954—1955, 83
- (14) 西川, 生産研究速報, 1954, Vol. 6, No. 9
- (15) (9) に同じ
- (16) W. C. Coons and D. J. Blickwede, Trans. Amer. Soc. Metals, 1945, 35, 284

生産技術研究所報告第5巻第5号刊行

田中 尚著「終局荷重設計法に関する基礎的研究」

本研究は、構造物の終局の強さを対象とする構造設計法——終局荷重設計法——に関する理論的研究である。まず従来の設計法である許容応力度による設計法の不合理性を指摘して、終局荷重設計法の合理性を主張し、つづいて軸方向力を考慮したラーメン、鉄筋コンクリート壁体、鉄筋コンクリート床版など建築構造物の構成要素についてリミットデザイン理論を展開し、更にラーメンの崩壊時の変形の計算法を提案し、最後に停留原理を応用して、ラーメンの弾塑性の性質を論じている。