

# 銀-アルミニウム系合金の焼戻硬化に就て

(日本鐵鋼協會第 17 回講演大會 昭和 13 年 4 月)

田尻秀男\*

## EXPERIMENTAL RESEARCH ON TEMPER-HARDENING OF THE SILVER-RICH Ag-Al ALLOYS.

Hidet Taziri

*SYNOPSIS:*—The equilibrium diagram for the silver-rich Ag-Al system has been studied by several persons, but little is known on its hardening characteristics. In the present paper, the temper hardening of these alloys is mainly dealt with, and some particular points as to the equilibrium diagram, which are necessary for our investigation, are examined.

From the results of the examination of the Ag-Al system regarding the thermal expansion, differental dilatation and microscopic structure, it is concluded that the boundary line between  $\alpha+\gamma$  and  $\gamma$  somewhat differs from that which was given in previous papers, and it lies virtually on the ordinate of about 7.7% aluminium.

Specimens quenched from the  $\alpha+\gamma$  range and etched by a solution of twenty parts of water and one part of saturated solution of chromic acid in sulphuric acid, distinctly show their eutectic structures.

The temper-hardening of these alloys occurs in a range from 5.6 to 9.5% of aluminium in silver, and if the alloys are quenched at a temperature between 450° and 720°C. and tempered at a temperature from 200°C. to 350°C., a Vickers hardness numbers from 300 to 365 is obtained.

The hardening velocity of the alloys containing aluminium of more than 7.7% which corresponds to the constituent of  $Ag_3Al$  differs from that of the alloys containing aluminium of less than that value; the former rapidly reached the maximum hardness after tempering, whilst the latter requires at least several hours.

The alloy quenched from a temperature over 600°C., after having been reasonably tempered, has a hardness higher than that quenched from a temperature lower than 600°C., presumably, owing to refining of grains due to the eutectic reaction.

The hardening of the alloy in question is caused by the hard constituent of  $\beta'$  which is produced by the reaction between  $\alpha$  and  $\gamma$  due to tempering, whilst  $\alpha$  and  $\gamma$  are obtained by quenching. On the other hand, the increase in hardness caused by the precipitation out of supersaturated solid solution is not likely to occur, though it is the most general case.

## I. 研究の目的

銀-アルミニウム系合金の銀を主成分とする合金の平衡圖に就いては二三の研究があるが、焼戻硬化に就いては從來殆んど文献がない。此の研究は主として銀-アルミニウム系合金の焼戻硬化に就するものであつて、平衡圖に就ては研究の遂行上必要な一二の部分のみを確かめる程度に留める事とした。

## II. 試料の作成及成分

**試料作成** 試料の作成には粒状純銀を使用し、之を電気爐を用ひ、黒鉛坩堝中で、塩化ナトリウム、黒鉛等で被覆して熔解し、之に秤量したアルミニウムを添加して、炭素棒で充分攪拌し、鑄造後約 500°C. に於て加熱して、水中

に焼入後鍛造し、更に同溫度に於て充分焼鈍均一化した後仕上げを行たるものである。

### 試料の分析結果

試料番号	アルミニウム%	試料番号	アルミニウム%
No. 1	3.98	No. 9	7.92
2	5.01	10	8.53
3	5.48	11	8.96
4	5.61	12	9.51
5	5.97	13	10.02
6	6.48	14	10.48
7	7.04	15	11.01
8	7.49		

## III. 狀態圖

Ag-Al 系の銀側に於ける状態圖に就いては 1905 年 Petrenko<sup>1)</sup> が熱分析、顯微鏡組織に依て研究し、更に

<sup>1)</sup> Petrenko: Z. Anorg. Chem., 46 (1905), 49.

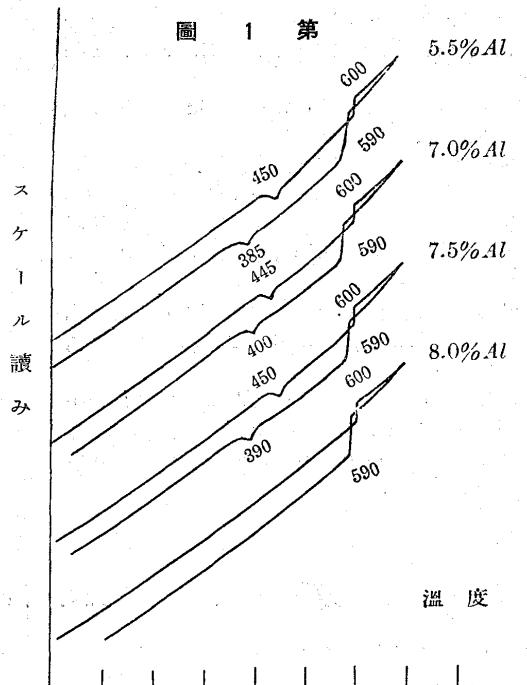
X線的に Westgren & Bradley<sup>2)</sup> に依て其の結果が證明せられたもので、それに依ると、常温に於ては  $\alpha$   $\beta'$   $\gamma$   $\delta$  の四相が存在し、高温即ち  $600^{\circ}\text{C}$  以上に於て  $\beta$  相が存在するが是は焼入に依て常温に持ち來す事が出來ないものである。

尙此の中  $\alpha$  は銀のアルミニウムを含む固溶體であり、 $\beta'$  は 25 原子 % のアルミニウムを含む化合物  $\text{Ag}_3\text{Al}$  であり  $\delta$  はアルミニウム中への銀の固溶體であり  $\gamma$  は 27~40 原子 % のアルミニウムの範囲内で均一なる固溶體を作るものである。

尙此の他に最近 Ageew & Schoyket<sup>3)</sup> 我國では宇野博士<sup>4)</sup> 大日方博士<sup>5)</sup> の研究報告がある。

## 1. 實驗

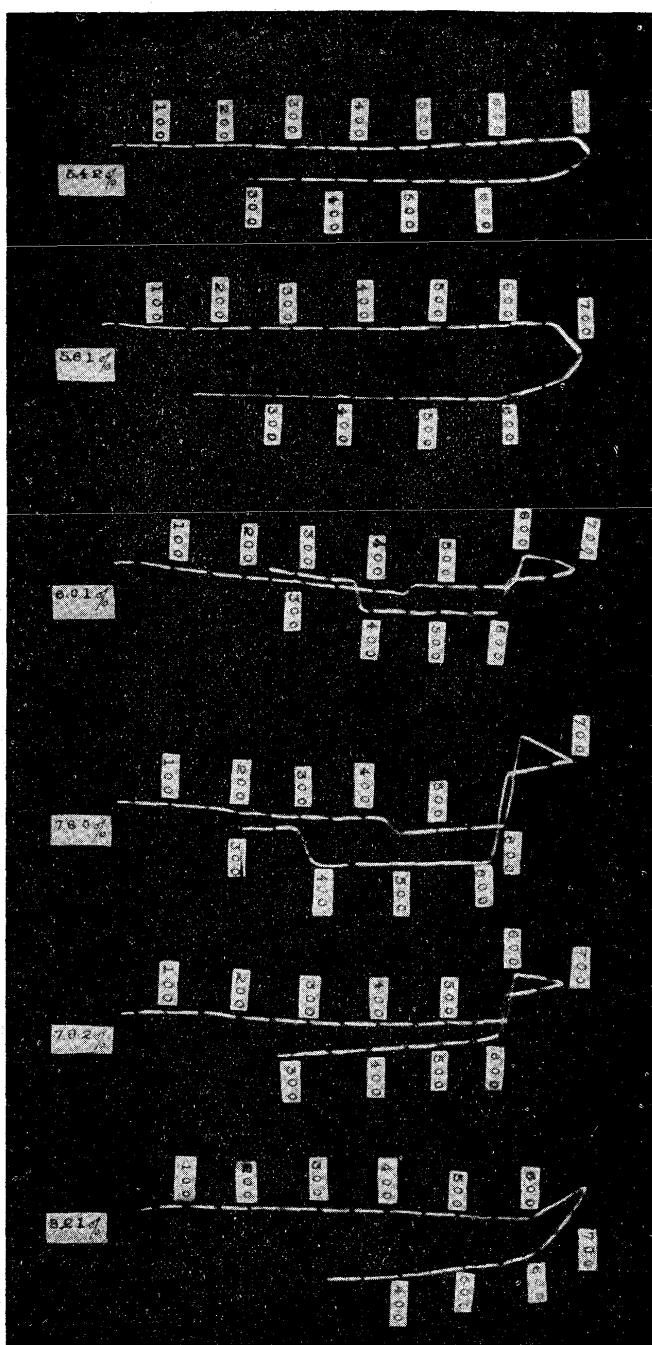
### a. 热膨脹 化合物 $\text{Ag}_3\text{Al}$ の生成及分解溫度並に共



析溫度を決定するために、焼鈍試料の熱膨脹測定の結果第 1 圖に示す如く、共析溫度は加熱、冷却何れの場合に於ても常に  $600^{\circ}\text{C}$  附近に表はれ、又化合物  $\text{Ag}_3\text{Al}$  の生成、分解溫度は加熱曲線上に於ては  $450^{\circ}\text{C}$  冷却曲線上に於ては  $390^{\circ}\text{C}$  附近に表はれるが、可逆的なるより其の中間値を取り  $420^{\circ}\text{C}$  と決定したのである。

b. 示差熱膨脹 化合物  $\text{Ag}_3\text{Al}$  の生成及分解並に共析反応の存在範囲を決定するために、焼鈍試料の示差熱膨脹

第 2 圖



を測定したものである。

第 2 圖は  $5.42\sim 8.21\%$  Al の範囲内のものに就て其の示差熱膨脹状態を畫かせたもので 左側は Al% を示し、曲線上の數字は溫度を示したものである。

今其の析點を表示すると第 1 表の様である。

第 1 表

Al%	析點			
	加熱線上		冷却線上	
	(a)	(b)	(a)	(b)
5.42	—	—	—	—
5.61	450°C	600°C	390°C	600°C
6.01	445	600	390	590
7.60	450	600	390	600

<sup>2)</sup> Westgren and Bradley: Phil. Mag. 6 (1928), 280.

<sup>3)</sup> Ageew and Schoyket, Journ. Inst. Met. 52 (1933), 119.

<sup>4)</sup> 宇野傳三, 及, 吉田定; 工業化學雜誌, 36 (1933), 503.

<sup>5)</sup> 大日方一司, 萩原正己; 金屬ノ研究; 12/9 (1935).

7.92	—	600	—	600
8.21	—	600	—	600

第1表の結果から、共析反応の存在範囲は約5.61~8.21% Alで、化合物  $Ag_3Al$  の存在範囲は5.61~7.92% Alとなる。

c 顕微鏡組織 顕微鏡組織に就ては適當な腐蝕液を見出すに非常に困難であったが、クロム酸の濃硫酸の飽和溶液を20倍の水に薄すめた溶液に依て漸く完全に、共析組織を見出しが出来た。

寫真(1)は300°Cに於ける組織を示す。

寫真(2)は500°Cから焼入れした組織を示す。

600°C以上即  $\alpha+\beta$ ,  $\beta$  範囲内から焼入したものは其の組織を之を常温に持ち來す事が困難で  $\alpha+\beta$  から焼入したものは、常に  $\alpha+\gamma$  の組織を示し  $\beta$  から焼入したものは處々に針状結晶を表はすが判然と  $\beta$  の組織を常温で握ることが出来なかつた。

寫真1は何れも500°Cに於て加熱充分に均一化したものと300°Cで50時間焼戻したものである。寫真1の(a) ( $Al=5.0\%$ )は  $\alpha$  の單一相を示し(b)に於ては結晶粒の境界に白色の  $\beta'$  の析出を見、更に(c), (d), (e)と  $Al\%$  の增加と共に  $\beta'$  は増加し  $Al=7.7\%$  即ち(f)に至て完全に  $\beta'$  の單一相となる。

更に  $Al\%$  が増加するにつれ即ち(g)に於て  $\beta$  が  $\gamma$  中に析出するのが分る。(h)→(i)→(j)→(k)と  $Al\%$  が増加するに従て、白色の針状結晶即ち  $\beta'$  の析出量が減少するのが分る。而して、(1)に至り完全に  $\gamma$  の單一相となる。

寫真1から300°Cに於ける  $\alpha+\beta$ ,  $\beta'+\gamma$  及  $\gamma$  の範囲は第2表の様になる。

寫真2は何れも500°Cに於て充分均一化する迄加熱後水中に焼入したものと組織を示したもので寫真2の(a) ( $Al=5.5\%$ )は完全に單一相  $\alpha$  に屬し(b) ( $Al=5.6\%$ )に於ては僅か乍らも第二相の存在を認める事が出来る、更に(c)→(d)→(e)と即  $Al\%$  の増加につれて、第二相  $\gamma$  の量の増加するのを認むる事が出来る。(f) ( $Al=7.4\%$ )に到ては大部分  $\gamma$  相となり僅かに  $\alpha$  を残すのみで、更に(g) ( $Al=8\%$ )に到ては完全に  $\gamma$  單一相となる。

第2表

相	Al%
$\alpha$	5.3%以下
$\alpha+\beta'$	5.3~7.7%
$\beta'+\gamma$	7.7~10.2%
$\gamma$	10.2%以上

第3表

相	Al%
$\alpha$	5.6以下
$\alpha+\gamma$	5.6~7.5
$\gamma$	7.6以上

550°Cから焼入した組織も殆ど500°Cの場合と同様で

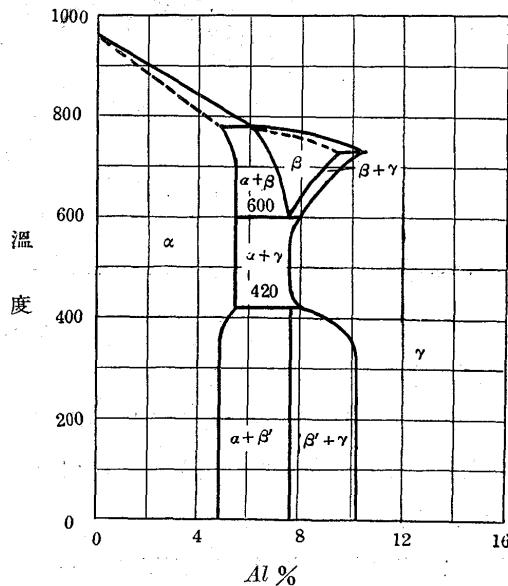
あつた、是等の組織から500~550°Cに於ける状態は第3表の様に考へる事が出来る。

又後述の焼戻硬化に伴ふ物理的、機械的諸性質の變化状態よりも容易に之を推測する事が出来る。即  $Al=5.6~7.7\%$  のものの500°Cから焼入したものは  $\alpha+\gamma$  二相に属し  $Al=7.7~9.5\%$  のものは同温度より焼入すると  $\gamma$  相のみになる。之等のものを焼戻す際、前者は何れも極めて短時間に急激な硬度の上昇を示し、比重、比抵抗に於ても第6~9圖に示す様に何れも一様な傾向を取る。之に反し後者に属するものは異た傾向を取ることが分る。

尙焼戻に伴ふ組織の變化を見るに寫真5に示す様に前者に於ては  $\alpha+\gamma$  中の  $\gamma$  の大部分が  $\beta'$  に變化し、後者の場合には  $\gamma$  から  $\beta'$  が析出するには可成り時間を要する事から  $\alpha+\gamma$  と  $\gamma$  の境は  $Al=7.7\%$  線上附近に位するものと考へられる。

## 2. 状態圖 以上の諸実験の結果を総合すれば $Ag-Al$

第3圖



系の銀側の状態圖は第3圖の様になる。

第3圖中、共析反応は加熱冷却曲線上何れも常に600°C附近に表はれ、又化合物  $Ag_3Al$  の生成、分解温度は加熱線上に於ては450°C、冷却線上に於ては390°C附近に表はれ、加熱冷却の際多少の開きがあるが、可逆的なる事から其の中間値を取り420°Cと決定したものである。

又共析點の位置は本實験では之を決定する事は出來なかつたが、從來の文獻の値を取つて  $Al=7.7\%$  とした。共析反応の存在範囲は  $Al=5.6~8.2\%$  及化合物の生成、分解の範囲は  $Al=5.6~7.9\%$  に亘るものである。而して  $\alpha+\gamma$  と  $\gamma$  との境は前表に示す様に可成  $Al$  の少い方に寄

り、大體  $Al=7.7\%$  線上附近に位するものと考へられる。

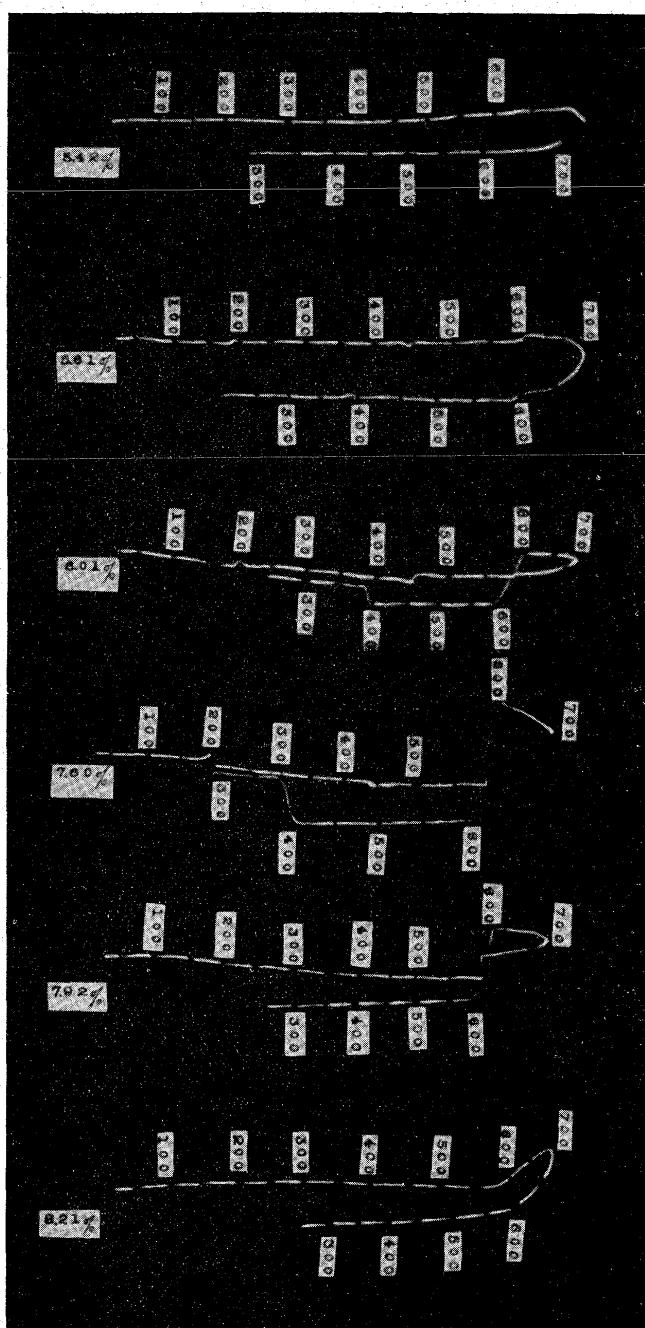
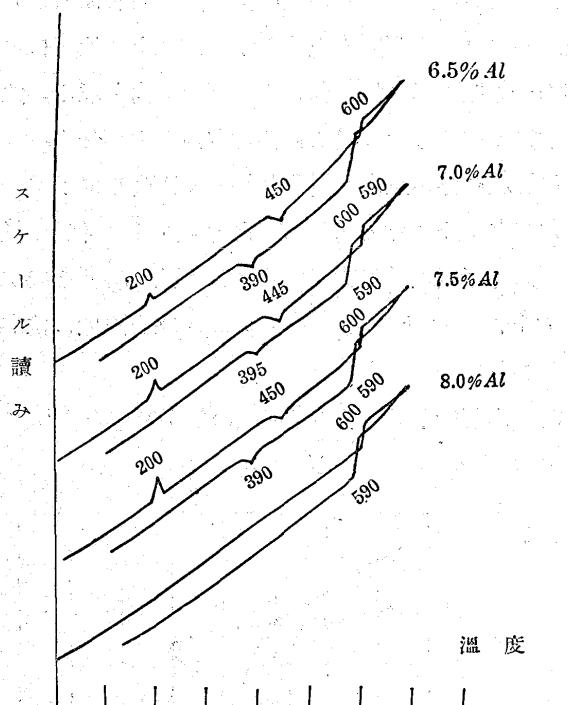
第 5 圖

#### IV. 焼戻硬化

##### I. 焼戻に伴ふ物理的性質の變化

a. 热膨脹 第4圖の様である。

第 4 圖



b. 示差熱膨脹 第1, 2圖に示す様に焼鈍状態のものを加熱する際  $200^{\circ}\text{C}$  附近に何等の変化を認めないので反之、第4, 5圖の如く、焼入状態のものは焼戻する際  $5.6 \sim 7.7\% Al$  の範囲内に於て  $200^{\circ}\text{C}$  附近に異常膨脹が表はれる。之は主として焼入に依り得られる  $\alpha+\gamma$  が  $\alpha+\beta'$  に変化するためである。

c. 焼戻に依る電気抵抗の變化 測定器…シーメンス  
製ダブルスウイツチブリッヂ

試料は  $Al=5.6\%$  及び  
 $7.5\%$  のものを  $550^{\circ}\text{C}$  で熱

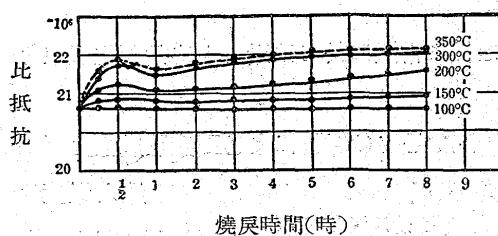
( $5.01\% Al$ )

間壓延して、厚さ  $1\text{mm}$  となし、長さ  $200\text{mm}$  幅  $10\text{mm}$  のものを作り(但し測定個所は、中央  $100\text{mm}$  の所)  $500^{\circ}\text{C}$  に加熱後焼入し所定温度で焼戻しを行ひ  $2.5^{\circ}\text{C}$  で測定したものでその結果は第4, 5表、第6, 7圖の様である。

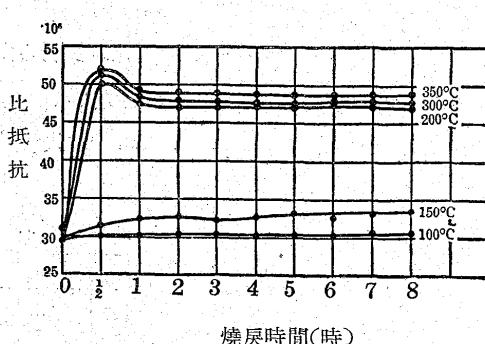
第 4 表

燒 戻 °C	500°C から焼 入したもの hr	比 抵 抗 ( $10^{-6} \text{ohm/cm}^3$ )								
		1/2	1	2	3	4	5	6	7	
100	20.7816	20.7874	20.7812	20.7836	20.7861	20.7855	20.7846	20.7841	20.7859	
150	"	20.8104	20.8255	20.8163	20.8144	20.8206	20.8195	20.8115	20.8169	
200	"	21.1962	21.0845	21.0992	21.1864	21.2605	21.2688	21.2904	21.3001	
300	"	21.4605	21.3051	21.3226	21.4992	21.5001	21.5062	21.5448	21.5906	
350	"	21.4902	21.3116	21.3354	21.4998	21.5068	21.5368	21.5596	21.6302	

第6図 焼戻し温度に依る(5.6% Al)電気抵抗の変化(焼入温度500°C)



第7図 焼戻し温度に依る(7.5% Al)電気抵抗の変化(焼入温度500°C)



(7.5% Al)

第5表

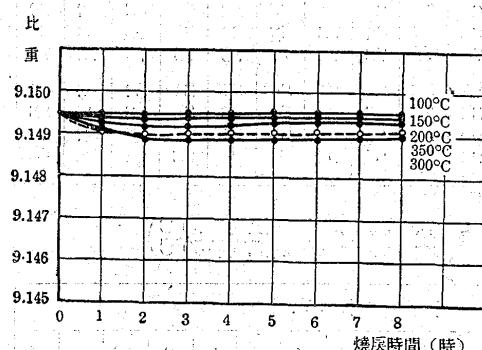
焼戻し 温 度°C	時間 (時)	比 抵 抗 ( $10^{-6} \text{ ohm/cm}^3$ )								
		500°Cから 焼入した もの	½	1	2	3	4	5	6	7
100	29.28	29.93	30.26	30.32	30.48	30.25	30.25	30.23	30.51	30.54
150	"	31.48	32.35	32.50	32.25	32.62	33.01	32.51	33.03	33.32
200	"	50.19	47.48	47.12	47.20	47.24	47.10	47.34	47.25	47.15
300	"	51.31	48.25	47.92	47.85	47.74	47.52	47.91	47.72	47.71
350	"	52.04	49.25	49.03	48.96	48.82	48.75	48.82	48.80	48.80

(5.6% Al)

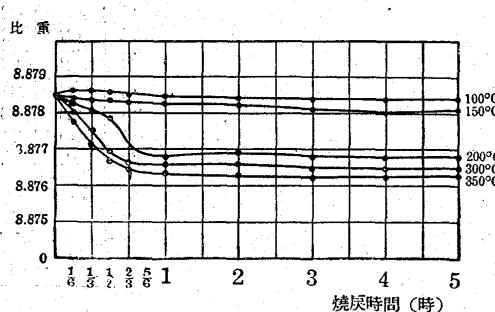
第6表

焼戻し 温 度°C	時間 (時)	比 重								
		500°Cから 焼入した もの	½	1	2	3	4	5	5	7
100	9.1495	9.1494	9.1496	9.1494	9.1495	9.1496	9.1495	9.1495	9.1494	9.1494
150	"	9.1495	9.1495	9.1495	9.1495	9.1496	9.1496	9.1495	9.1495	9.1495
200	"	9.1492	9.1491	9.1491	9.1492	9.1492	9.1491	9.1491	9.1491	9.1492
300	"	9.1490	9.1489	9.1489	9.1490	9.1491	9.1490	9.1490	9.1490	9.1489
350	"	9.1491	9.1488	9.1486	9.1487	9.1486	9.1487	9.1486	9.1488	9.1487

第8図 焼戻し温度に依る(5.6% Al)比重の変化(焼入温度500°C)



第9図 焼戻し温度に依る(7.5% Al)比重の変化



(7.5% Al)

第7表

焼戻し 温 度°C	時間 (時)	比 重								
		500°Cから 焼入した もの	½	⅓	⅔	⅓	1	2	3	4
100	8.8785	8.8786	8.8786	8.8786	8.8785	8.8784	8.8784	8.8784	8.8784	8.8784
150	"	8.8784	8.8784	8.8784	8.8783	8.8783	8.8782	8.8781	8.8780	8.8781
200	"	8.8783	8.8781	8.8778	8.8769	8.8768	8.8769	8.8768	8.8768	8.8768
300	"	8.8780	8.8775	8.8769	8.8766	8.8766	8.8766	8.8765	8.8765	8.8765
350	"	8.8777	8.8772	8.8767	8.8764	8.8764	8.8763	8.8762	8.8763	8.8763

8% Al

第8表 8% Al (焼入温度500°C)

焼戻し時間 (時)	500°Cから 焼入した者	½	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
硬度 (V.H.N.)	92	115	122	173	224	268	318	344	349	349	342	336
比抵抗 $10^{-6}$	33.3199	36.2311	37.2849	38.7625	41.0139	42.8926	45.8736	46.1718	48.0122	47.9710	47.3816	46.9813
比重	8.7016	8.6998	8.6922	8.6963	8.6939	8.6918	8.6908	8.6892	8.6887	8.6883	8.6876	8.6862

## d 焼戻しによる比重の変化

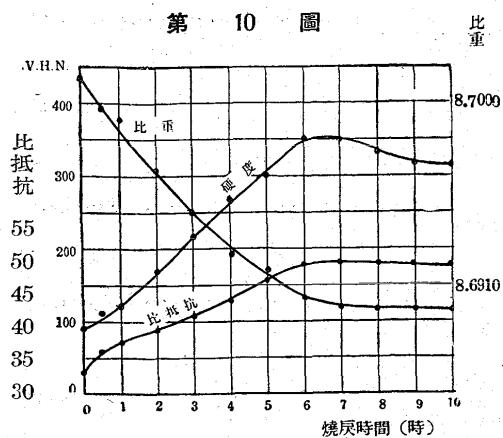
試料は  $Al=5.6\%$  及び  $7.5\%$  のものを  $550^\circ C$  で熱間鍛錬をし約  $30gr$  のものとして水浸法により測定、測定水温は  $21^\circ C$  としたものでその結果は第6~7表第8~9圖の様である。

次に  $8\% Al$  のものに就

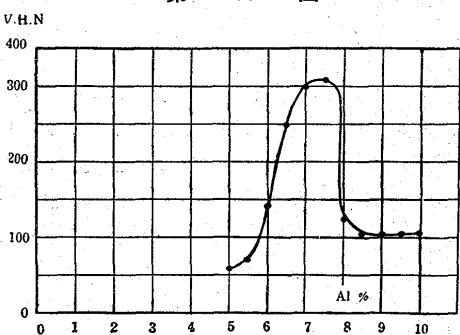
て、前と同様な方法で比重、比抵抗、硬度を測定した結果は第8表、第10圖の様である。

(e) 焼戻しに伴ふ顕微鏡組織の変化 寫真3は  $Al=6\%$  残部  $Ag$  より成る合金を  $500^\circ C$  から焼入した後  $300^\circ C$  で焼戻を行ひ、焼戻時間を変化して、試料の同一個所を撮

第 10 圖



第 11 圖



寫真 4 は  $Al=8\%$  残り  $Ag$  の合金を  $500^{\circ}C$  から焼入した後  $300^{\circ}C$  で焼戻を行ひ、前同様焼戻時間を変化して試料の同一箇所を撮影したものである。此のものは前と多少趣を異にして焼戻時間と共に徐々に組織が變化する事が判る。

以上の焼戻に伴ふ組織の變化は他の機械的及物理的諸性質の焼戻に伴ふ變化と時間的に一致してゐる事が判る。

## 2. 焼戻に伴ふ機械的性質の變化

a. 焼鈍状態に於ける硬度  $5\sim10\% Al$  を含む合金を電気爐中で  $500^{\circ}C$  に加熱均一化後爐中冷却したものの成分及硬度の關係を示すと第 9 表第 11 圖の様である。

第 9 表

$Al\%$	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0
硬度 (V.H.N.)	61	64	142	251	300	310	125	106	106	105	105

b. 常温時効硬化 各種のものに就て  $500^{\circ}C$  から焼入

第 10 表

常温時効 (時)	$500^{\circ}C$ から焼入したもの	硬度 (V.H.N.)									
		1	2	3	4	5	10	15	20	25	30
4.0%											
5.0	60	61	60	60	61	61	60	60	60	61	
5.5	62	62	62	62	63	62	62	63	62	62	
5.7	62	62	63	63	62	63	62	61	62	63	
6.0	76	76	77	77	78	78	76	77	77	77	
6.5	82	82	83	83	84	83	84	83	84	84	
7.0	88	88	89	88	89	89	89	89	90	90	
7.5	90	90	90	92	91	91	92	93	92	92	
8.0	92	92	92	93	93	62	93	94	94	95	

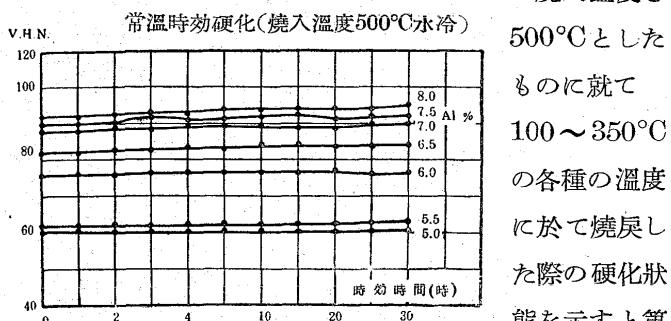
影したものである、之から 30 分の焼戻で不連続的に組織の變化するのが判るその後の焼戻に依ては 10 時間位迄は殆ど顯著な變化は認められず 20 時間以上になると、徐々に變化していく事が判る

したものの常温に於ける硬化状態を示すと第 10 表第 12 圖の様になる。

圖から明らかな様に常温に於ては殆んど時效硬化現象を示さない。

## c. 焼入温度一定なる時の焼戻による硬度及成分の関係

第 12 圖



焼入温度を  $500^{\circ}C$  としたものに就て  $100\sim350^{\circ}C$  の各種の温度に於て焼戻した際の硬化状態を示すと第

11~19 表、第 13~23 圖の様になる。

第 11 表 焼戻硬化 (焼入温度  $500^{\circ}C$  焼戻温度  $100^{\circ}C$ )

硬度 (V.H.N.)												
焼戻時間 (時)	$500^{\circ}C$ から焼入したもの	$\frac{1}{2}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4.0%												
5.0	60	60	60	61	60	61	60	60	60	61	60	60
5.5	62	62	62	62	61	61	63	62	62	63	62	62
5.7	62	62	63	63	62	63	62	62	63	63	63	63
6.0	76	76	75	76	76	74	76	76	76	75	76	76
6.5	82	81	83	83	82	81	81	81	81	82	82	83
7.0	88	88	88	88	86	88	87	88	89	88	90	88
7.5	90	91	90	92	91	91	90	91	91	90	92	91
8.0	92	92	92	92	91	92	91	92	91	93	93	94

第 12 表 焼戻硬化 (焼入温度  $500^{\circ}C$  焼戻温度  $150^{\circ}C$ )

硬度 (V.H.N.)													
焼戻時間 (時)	$500^{\circ}C$ から焼入したもの	$\frac{1}{2}$	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	14
4.0%													
5.0	60	60	60	60	61	62	61	60	62	61	60	60	—
5.5	62	62	62	63	63	63	64	62	62	62	62	63	—
5.7	62	63	63	64	63	63	63	63	64	64	64	64	—
6.0	76	82	82	81	82	83	82	83	82	81	82	82	—
6.5	82	88	97	100	100	104	106	109	110	108	106	—	—
7.0	88	99	106	112	111	114	121	122	125	130	128	126	—
7.5	90	101	103	111	110	115	110	112	121	124	122	124	—
8.0	92	99	101	103	101	103	102	106	105	99	100	100	103

第 13 表 焼戻硬化 (焼入温度  $500^{\circ}C$  焼戻温度  $200^{\circ}C$ )

硬度 (V.H.N.)													
焼戻時間 (時)	$500^{\circ}C$ から焼入したもの	$\frac{1}{2}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
4.0%													
5.0	60	60	61	61	62	62	63	62	62	62	62	—	
5.5	62	62	62	63	62	61	62	64	63	64	64	—	
5.7	62	71	69	68	68	69	69	69	69	70	70	—	
6.0	76	218	209	210	210	211	209	212	215	216	216	—	
6.5	82	261	245	242	240	246	246	248	252	250	250	—	
7.0	88	331	322	318	319	316	317	317	319	319	319	—	
7.5	90	334	318	317	320	318	320	319	319	320	320	—	
8.0	92	102	102	103	105	108	105	105	106	104	107	110	

第14表 焼戻硬化(焼入温度 500°C  
焼戻温度 300°C)

硬度 (V.H.N.)												
焼戻時間 (時)	500°C から焼入したものの 4%	½	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5'0	60	60	61	61	62	62	63	62	62	63	63	63
5'5	62	63	62	62	63	63	64	64	63	65	65	65
5'7	62	74	71	70	70	71	71	72	71	72	71	72
6'0	76	243	228	224	225	226	227	228	228	226	227	227
6'5	82	285	275	276	274	276	274	272	274	276	274	275
7'0	88	342	328	325	328	327	331	325	330	329	331	334
7'5	90	351	336	331	328	331	338	330	329	334	333	337

第17表 焼戻硬化(焼入温度 500°C  
焼戻温度 350°C)

硬度 (V.H.N.)												
焼戻時間 (時)	500°C から焼入したものの 4%	½	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5'0	60	60	61	62	62	63	62	62	62	62	62	63
5'5	62	64	64	64	64	65	65	66	67	67	66	66
5'7	62	74	72	72	72	71	72	72	73	73	73	73
6'0	76	241	230	226	225	226	228	230	232	232	232	235
6'5	82	287	287	272	271	274	272	276	278	276	277	277
7'0	88	351	351	338	336	337	338	335	338	340	330	330
7'5	90	353	353	329	329	328	330	331	332	336	337	337

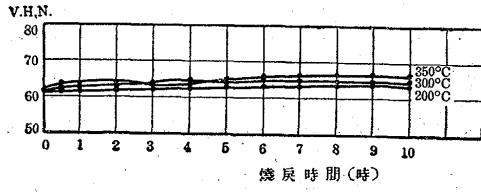
第15表 焼戻硬化(焼入温度 500°C  
焼戻温度 300°C)

硬度 (V.H.N.)												
焼戻時間 (時)	500°C から焼入したものの 4%	½	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14
8'0	92	115	122	173	224	268	318	344	349	336	325	325
8'5	96	107	122	138	158	196	219	242	281	319	324	316
9'0	98	—	98	100	100	102	103	109	118	122	166	208
9'5	99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10'0	99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

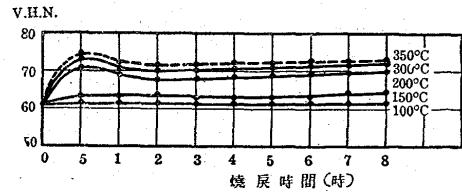
第16表 焼戻硬化(焼入温度 500°C  
焼戻温度 300°C)

硬度 (V.H.N.)												
焼戻時間 (時)	500°C から焼入したものの 4%	16	18	20	25	30	35	40	50	60	70	80
8'0	92	325	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8'5	96	315	302	299	—	—	—	—	—	—	—	—
9'0	98	212	238	241	240	239	236	—	—	—	—	—
9'5	99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10'0	99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

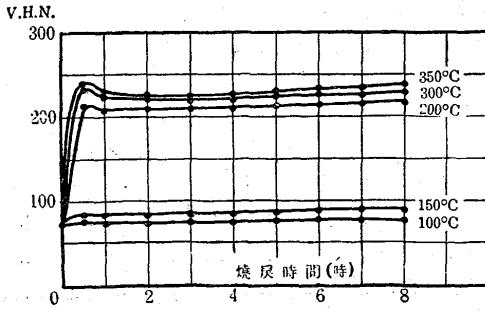
第13圖 焼戻硬化 5.5% Al (焼入温度 500°C)



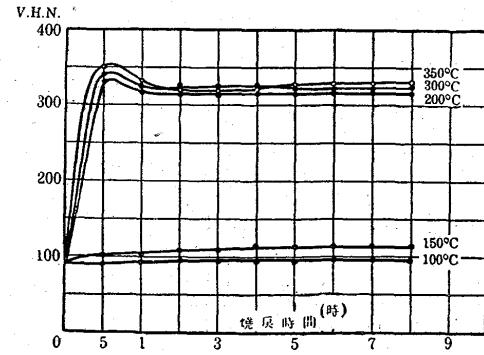
第14圖 焼戻硬化 5.7% Al (焼入温度 500°C)



第15圖 焼戻硬化 6% Al (焼入温度 500°C)



第18圖 焼戻硬化 7.5% Al (焼入温度 500°C)

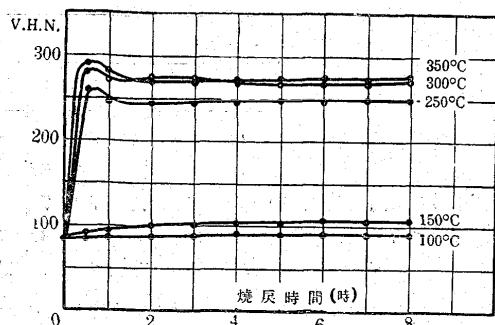


以上の各曲線(第13~23圖)に於て各成分合金を500°Cから焼入して各温度で焼戻す時達し得る最高硬度と焼戻温度との関係を示すと第20表第24圖の様になる。

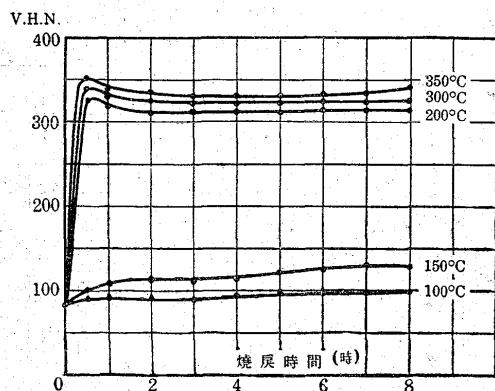
以上各種の実験結果を総合するとAl=5~10% 残部Agから成る合金を500°Cから焼入した後各種の温度で各時間焼戻した際の硬度の変化から次の諸事實を知ることが出来る。

1. 平衡圖(第3圖)に於

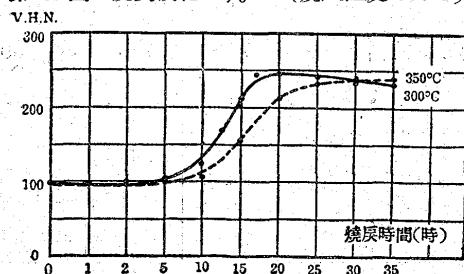
第16圖 焼戻硬化 6.5% Al (焼入温度 500°C)



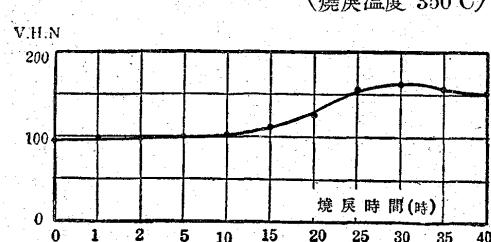
第17圖 焼戻硬化 7% Al (焼入温度 500°C)



第21圖 焼戻硬化 9% Al (焼入温度 500°C)



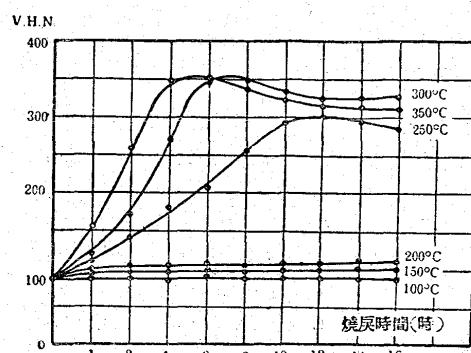
第22圖 焼戻硬化 10% Al (焼入温度 500°C)



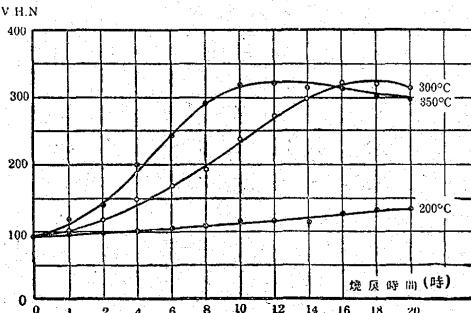
第20表 焼戻に依り到達し得る最高硬度 (焼入温度 500°C)

焼戻温度 (°C)	硬 度 (V.H.N.)						
	500°Cか ら焼入し たもの	100	150	200	250	300	350
4.0%							
5.0	60	60	61	61	61	60	
5.5	62	62	63	63	62	62	
5.7	62	63	63	71	72	73	74
6.0	76	77	83	218	231	243	241
6.5	82	82	88	261	271	285	261
7.0	88	89	99	337	340	342	351
7.5	90	92	101	344	347	351	353
8.0	92	94	100	102	325	349	352

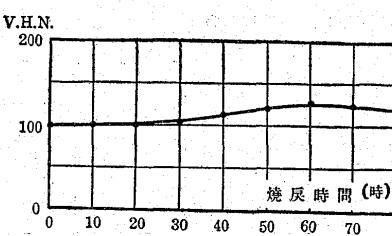
第19圖 焼戻硬化 7.92% Al (焼入温度 500°C)



第20圖 焼戻硬化 8.5% Al (焼入温度 500°C)



第23圖 焼戻硬化 9.5% Al (焼入温度 500°C)



て單一固溶體  $\alpha$  の範囲即  $Al=0\sim 5.6\%$  のものを各種の温度で如何に長時間焼戻を行ても、焼戻硬化現象を起さない。

2.  $\alpha+\beta'$  の範囲の合金中  $Al=5.6\sim 7.7\%$  ( $\beta$  點) のものは 200°C 以上の焼戻に依り極めて短時間に硬化現象を示す。

3.  $Al=7.7\sim 9.5\%$  のものは 200°C 以上の焼戻に依り硬化現象を示すが、硬化を始める迄には可成時間を要する。

d. 長時間焼戻に依る成分と硬度との関係 5.5~7.5% Al を含むものを 500°C から焼入し之を 300°C で 40 時間焼戻した際硬度の変化を示すと第 21 表第 25 圖の様になる。即ち 20 時間以上焼戻す際、多少硬度の上昇が見える。その原因は之等のものは焼入状態では  $\alpha+\gamma$  の二相であるが

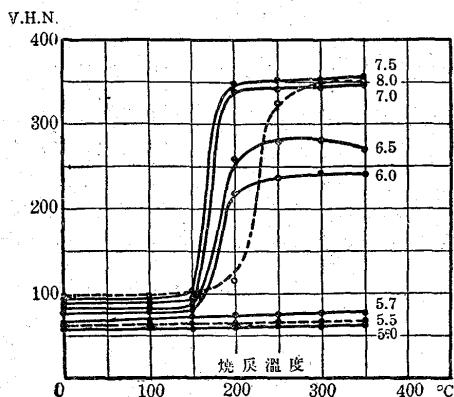
焼戻す際約 30 分の焼戻に依て  $\alpha+\gamma$  中の  $\gamma$  が殆ど  $\beta'$  に変化する結果急激に硬度が上昇するが、更に焼戻時間の経過と共に第 25 圖に示す様に約 20 時間後  $\alpha$  中にも  $\beta'$  の析出を見る結果 (e. 顯微鏡組織の項第 38 頁参照) 稍々硬度の上昇を示すものと考へられる。

第21表 長時間焼戻に依る硬化 (焼入温度 500°C)

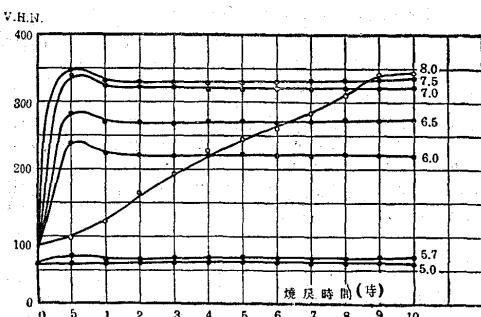
焼戻時間 (時)	硬 度 (V.H.N.)											
	500°Cか ら焼入し たもの	1/2	1	5	10	15	20	25	30	35	40	
4.0%												
5.0	62	62	63	64	65	64	64	63	65	62	64	
5.5	62	74	71	71	72	73	75	74	73	74	73	
5.7	76	243	228	227	229	230	235	241	248	248	246	
6.0	82	285	275	274	275	281	284	291	298	296	291	
6.5	88	342	328	331	334	338	341	340	340	341	338	
7.0	90	351	336	338	337	341	344	348	348	351	350	

第 24 圖

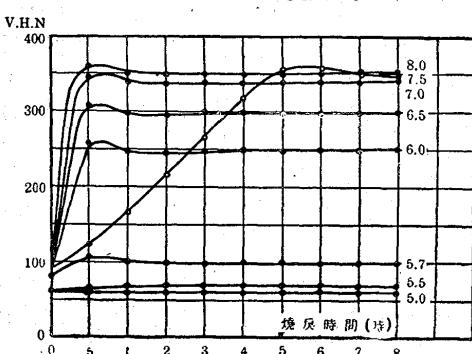
焼戻しに依り到達し得る最高硬度 (焼入温度 500°C)



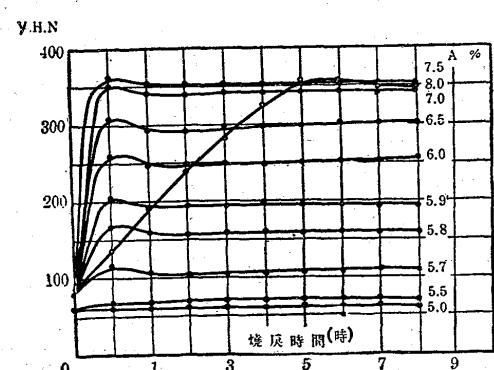
第 26 圖 焼戻し硬化 (焼入温度 560°C)



第 28 圖 焼戻し硬化 (焼入温度 650°C)

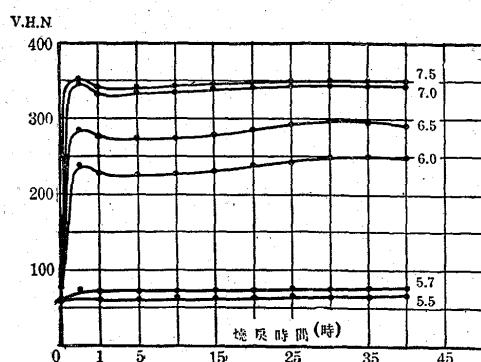


第 30 圖 焼戻し硬化 (焼入温度 720°C)

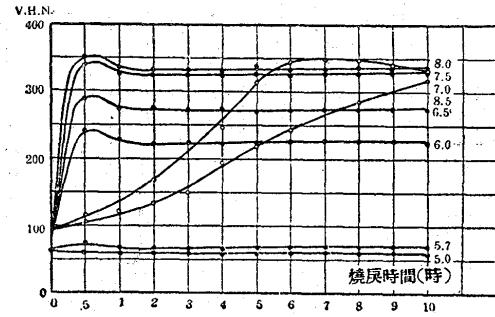


第 25 圖

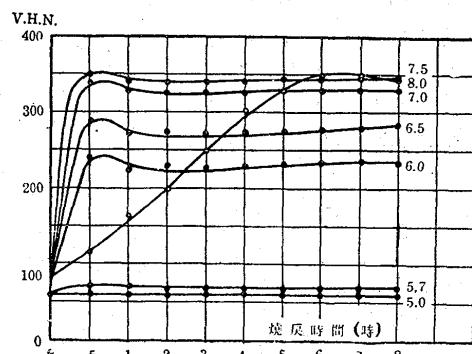
長時間焼戻しによる硬化 (焼入温度 500°C)



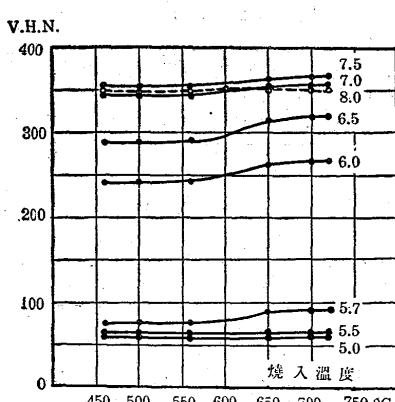
第 27 圖 焼戻し硬化 (焼入温度 500°C)



第 29 圖 焼戻し硬化 (焼入温度 560°C)



第 31 圖 焼入温度による最高硬度の変化 (焼戻し温度 300°C)



e. 焼入温度を異にするものの 300°C の焼戻しによる成分と硬度との関係 c 項の研究に依て本合金の焼入温度一定 (500°C) の場合、焼戻し温度として約 300°C で充分である事が判たので、次に焼戻し温度を一定 (300°C)にして焼入温度の硬度に及ぼす影響を研究した。その結果は第 22~26 表、第 26~30 圖の様である。

即ち 460~720°C 間の各種の温度から焼入したものと 300°C で焼戻した際次の事實が分る。

1 単一固溶體及び二固溶體範囲の各種成分の合金は何れも 300°C の焼戻しにて焼入温度の高低に關らず 500°C から焼入したものと全く同じ傾向を示す。

2 焼戻しに依る最高硬度の変化を示すと第 27 表第 31 圖の様であつて 450~600 °C 即ち  $\alpha+\gamma$  の範囲内から焼入したものは焼入温度の高低に關らず之を焼戻す際得らるゝ最高硬度が殆んど變らない。然るに 600~700°C の範囲内から焼入したものと焼戻す際得らるゝ最高硬度は前者に比して可成高い。是は恐らく主として 600°C 附近に表はれる共析反応に依る結晶粒微細化に起因するものと考へられる。

f. 総合 以上 a,b,c,d,e

第 22 表 (焼戻温度 300°C)

Al %	硬度 (V.H.N)											
	焼戻時間 (時)											
	460°C から焼入したもの	½	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5.0	60	61	60	60	62	61	61	60	62	62	62	62
5.7	62	63	63	62	62	44	64	63	64	63	64	64
6.0	76	240	225	224	223	220	224	222	223	224	224	223
6.5	82	282	272	271	273	274	275	271	274	275	275	275
7.0	88	339	325	324	322	320	318	321	324	322	323	324
7.5	90	349	333	332	331	334	336	334	332	334	337	341
8.0	92	98	124	168	195	228	248	261	285	311	342	342

第 23 表 (焼戻温度 300°C)

Al %	硬度 (V.H.N)											
	焼戻時間 (時)											
	500°C から焼入したもの	½	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5.0	60	60	61	61	62	62	63	62	62	63	63	63
5.7	62	74	71	70	70	71	71	72	71	72	72	72
6.0	76	243	228	224	225	226	227	228	228	226	227	227
6.5	82	285	275	276	274	276	274	272	274	276	274	275
7.0	88	342	328	325	328	327	331	325	330	329	331	334
7.5	90	351	336	331	328	331	338	330	329	334	333	337
8.0	92	115	122	173	224	268	318	344	346	349	342	336
8.5	96	107	122	138	150	196	219	242	—	281	—	319

第 24 表 (焼戻温度 300°C)

Al %	硬度 (V.H.N)							
	焼戻時間 (時)							
	500°C から焼入したもの	½	1	2	3	4	5	6
5.0	60	60	61	60	60	62	61	60
5.7	62	75	71	72	71	70	71	71
6.0	77	242	225	231	228	230	231	234
6.5	84	284	275	275	273	275	276	279
7.0	90	342	331	330	333	328	331	329
7.5	92	351	340	338	342	344	345	347
8.0	92	118	164	198	250	306	330	351

第 25 表 (焼戻温度 300°C)

Al %	硬度 (V.H.N)							
	焼戻時間 (時)							
	650°C から焼入したもの	½	1	2	3	4	5	6
5.0	61	61	60	61	62	60	61	62
5.5	62	63	64	62	64	63	62	64
5.7	78	112	103	99	102	100	101	103
6.0	94	258	247	245	249	250	251	251
6.5	103	318	300	296	298	301	300	303
7.0	108	348	341	340	341	340	342	340
7.5	110	361	351	350	351	352	350	353
8.0	94	125	168	222	268	321	355	354

第 29 表 Al 6.5% (焼戻温度 300°C)

性質	焼戻時間 (時)	500°C から焼入したもの	(焼戻温度 500°C)								
			½	1	2	3	4	5	10	15	
硬度 (V.H.N)	82	285	275	276	274	276	274	274	274	275	283
比抵抗 $10^6 \text{ ohm/cm}^2$	25.02	40.10	37.25	36.63	36.85	36.79	36.77	36.88	36.92	39.02	39.19
比重	8.9411	8.9398	8.9397	8.9396	8.9396	8.9396	8.9397	8.9397	8.9396	8.9397	8.9396

第 26 表 (焼戻温度 300°C)

Al %	硬度 (V.H.N)									
	焼戻時間 (時)									
	720°C から焼入したもの	½	1	2	3	4	5	6	7	8
5.0	62	62	62	63	62	63	64	63	63	63
5.5	63	63	65	63	63	64	62	62	63	63
5.7	79	118	107	104	103	105	106	105	109	112
5.8	83	168	159	156	158	157	160	162	160	162
5.9	94	208	192	191	192	201	200	196	194	194
6.0	99	265	248	250	252	249	253	254	253	256
6.5	110	320	294	298	300	301	305	306	304	304
7.0	114	354	342	340	344	343	345	342	344	345
7.5	117	365	353	355	354	352	361	354	353	352
8.0	96	135	193	242	281	323	352	353	348	347

第 27 表 (焼戻温度 300°C)

燒 戻 溫 度	硬度 (V.H.N)					
	燒 戻 溫 度					
	460°C	500°C	560°C	650°C	700°C	720°C
5.0	60	61	61	62	62	62
5.5	62	63	63	64	64	64
5.7	74	75	75	84	85	85
6.0	240	241	243	261	265	270
6.5	283	285	284	311	315	318
7.0	340	342	344	355	358	360
7.5	350	351	352	361	364	365
8.0	348	349	348	351	354	368

第 28 表

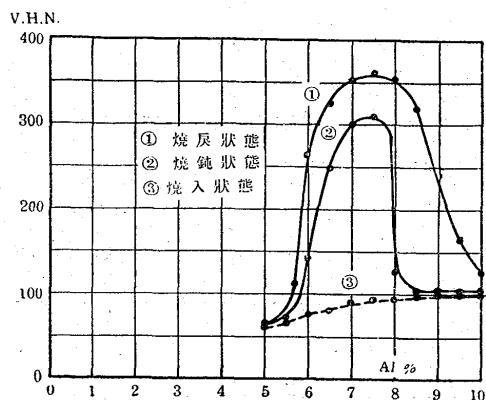
熱 處 理	最高硬度 (V.H.N)				熱 處 理	最高硬度 (V.H.N)			
	燒 鈍 (爐冷)	燒 入 (720°C)	燒 戻 (300°C)	Al%		燒 鈍 (爐冷)	燒 入 (720°C)	燒 戻 (300°C)	Al%
A 區	上昇	増大	減少	少	( $\alpha + \gamma$ ) $\rightarrow$ ( $\alpha + \beta'$ )	90	61	61	8.0
B 區	最高を経て 軟化	最高を経て 減少	最高を経て 減少	少	( $\alpha + \gamma$ ) $\rightarrow$ ( $\alpha + \beta'$ )	92	64	64	8.5
C 區	變化なし	變化なし	變化なし	なし	$\alpha + \beta'$	76	142	264	9.0
D 區	多少上昇	増加	變化少なし	なし	$\alpha (\beta') + \beta'$	82	251	324	9.5

第 30 表

性質	硬度	比抵抗	比重	顯微鏡組織
A 區	上昇	増大	減少	( $\alpha + \gamma$ ) $\rightarrow$ ( $\alpha + \beta'$ )
B 區	最高を経て 軟化	最高を経て 減少	最高を経て 減少	( $\alpha + \gamma$ ) $\rightarrow$ ( $\alpha + \beta'$ )
C 區	變化なし	變化なし	變化なし	$\alpha + \beta'$
D 區	多少上昇	増加	變化少なし	$\alpha (\beta') + \beta'$

各項の実験結果を総合して  $Al=5\sim10\%$  残部  $Ag$  からなる合金の焼鈍、焼入、焼戻し状態に於ける成分と最高硬度との関係を示すと第 28 表第 32 図の様になる。

第 32 図 成分と最高硬度



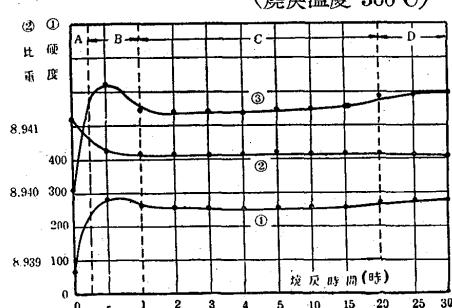
時間を見た。第 32 図から次の事が判る。

(イ) 焼入状態に於ては各合金共硬度 (V.H.N.) 100 以下で軟かい。

(ロ) 然るに焼入後焼戻すと  $Al=5.6\sim9.5\%$  即ち常温で  $\alpha+\beta'$  の範囲にあるものは非常に硬化され、その硬度最高 (V.H.N.) 360 に達す。

(ハ) 焼入焼戻しに依て硬化する範囲内の合金は其の焼鈍状態の硬度も亦高い。但し焼入焼戻し状態よりも幾分軟らかである。

3. 焼戻硬化の機構 以上諸実験の結果を総合すると銀を主成分とする  $Ag-Al$  系合金を各種の温度から焼入焼戻した場合、物理的機械的性質に次の変化の起る事が判る。

第 33 図  $Al=6.5\%$  (焼入温度 500°C)

a.  $Ag-Al$  系合金の  $Al=5\sim10\%$  を含むものを  $460\sim720^{\circ}C$  の各温度から焼入した場合之を常温に放

置しても何れの成分のものも硬化現象を起さない。又、 $100\sim150^{\circ}C$  で焼戻しを行ても、殆ど硬化現象を示さない。然るに  $200\sim350^{\circ}C$  で焼戻すと  $Al=5.5\sim7.7\%$  のもの、及び  $Al=7.7\sim10\%$  のものは焼戻硬化現象を示すしかして焼戻硬化の速度は前者の場合と後者の場合とは可成異り、前者では急激に起り、後者では緩漫に起る。

b. 今前者のものの一例として  $6.5\% Al$  を含む合金の焼戻硬化に伴ふ物理的、機械的性質の変化を示すと第 29

表第 33 図及写真 5 の様になる。

第 33 図及び写真 5 から表を作ると第 30 表の様になる。先づ A 区に於ては焼戻しと共に  $\alpha+\gamma$  が  $\alpha+\beta'$  に變化する事に依て膨脹を起し、比重は減少すると共に電気抵抗は増大し硬度は上昇する。

而して此試料は平衡圖が示す様に  $Al=5.6\%$  を含む  $Ag$  の固溶體と  $\beta'$  の混合組織となる。但し此の場合の  $\beta'$  は恐らく微粒化された状態にあるものと考へられる。此の際の硬化の内容は  $\beta'$  其のものの性質に大部分支配せられ、相変化の不安定階梯に於ける格子の歪に依るものは極めて小部分であると考へられる。

今  $\alpha, \beta', \gamma$  の性質を表示すると第 31 表写真 6 の様になる。

第 31 表

相	$\alpha$	$\beta'$	$\gamma$
$Al\%$	5.5%	7.7%	11.0%
性質			
硬度 (V.H.N.)	6.0	350.	90.
比重	9.1510	8.8761	8.7016
電気比抵抗 ( $\Omega \text{cm}^2$ )	$20.77 \times 10^{-6}$	$53.15 \times 10^{-6}$	$33.32 \times 10^{-6}$

第 31 表から  $\beta'$  化合物そのものは  $\alpha$  或は  $\gamma$  に比して硬度が著しく高く、比重も小で、電気抵抗は著しく大きい事が判る。從て  $\alpha+\gamma$  が  $\alpha+\beta'$  に變化する事に依て起る硬度、電気抵抗、比重等の変化は  $\beta'$  そのものの性質に負ふ處が多い事が判る。又、B 区に於ける  $\beta'$  の結晶の成長に伴ふ軟化現象が比較的小なる事も此推論を肯定する一事實である。

B 区は  $\beta'$  の成長であり

C 区は其の成長が停止した状態にあるものと考へられる。D 区に到て漸く  $Al=5.6\%$  を含む  $Ag$  の固溶體が溶解度曲線に沿ふて  $\alpha$  中から  $\beta'$  を析出し初めることは顕微鏡組織写真 5 で明瞭に認められる所である。

然るに  $\alpha$  中から  $\beta'$  が析出される量は溶解度曲線の傾斜が少ないので極めて少量で、從て析出に因る硬化も亦少ないので、尚此場合の少量の硬化も恐らく析出された  $\beta'$  そのものの性質に影響される事は前の  $(\alpha+\gamma) \rightarrow (\alpha+\beta')$  の変化と全く同様と考へられる。

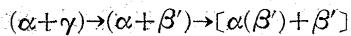
即ち焼戻硬化の内容は

1.  $\gamma$  が  $\beta'$  に変化する事 2.  $\alpha$  から  $\beta'$  が析出する事の二作用に因るものであるが 2 は 1 に比して極めて小な

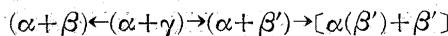
る事が明かである。

結局  $Al=5.6\sim7.7\%$  残部  $Ag$  合金 ( $7.7\% Al$  の化合物と單一相  $\alpha$  との範囲内のもの) を焼入し之を焼戻す際に起る物理的、機械的諸性質の變化を  $\alpha, \beta', \gamma$  の性質から考へて見ると次の経過を取るものと考へられる。即ち

Ⓐ 460~600°C で焼入した時



Ⓑ 600°C 以上から焼入した時



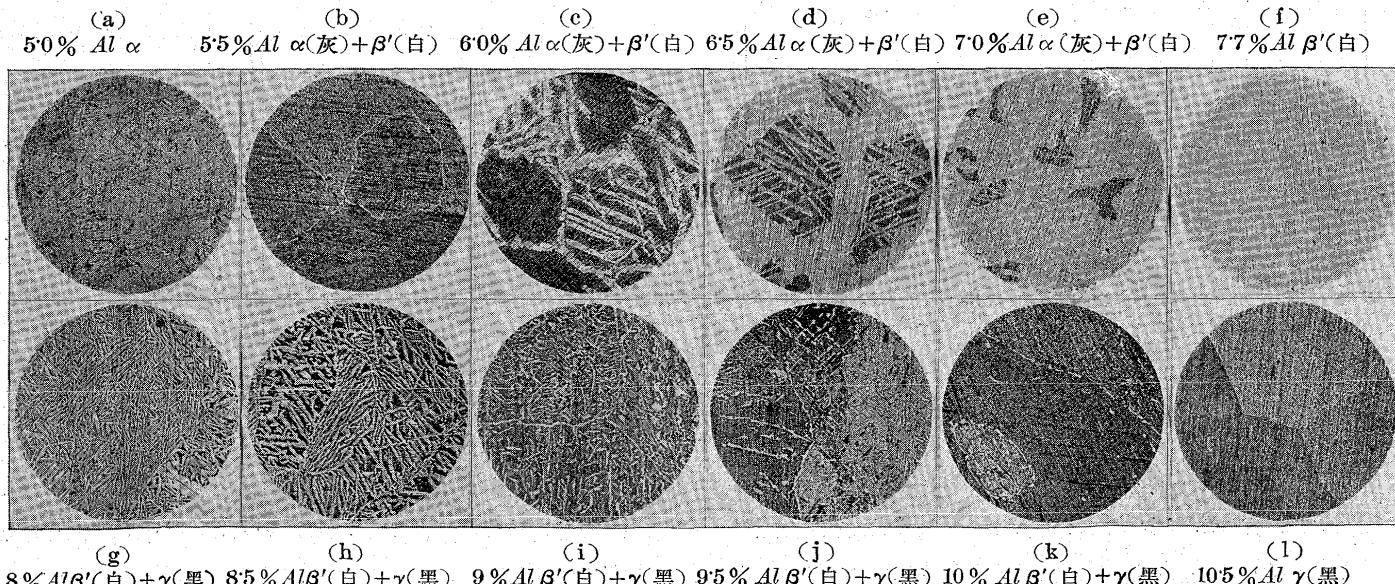
先づⒶ型に就て考へると、焼入に依て  $\alpha+\gamma$  であったものが 200°C 以上の焼戻しに依て  $\alpha+\beta'$  に變化する。此場合の變化は焼入に依て得られる  $\alpha$  及  $\gamma$  が共に軟かいのに反し之が焼戻される事に依て  $\beta'$  なる硬きものに變化するために硬化現象を起すもので、焼入に依て過飽和状態にある  $\alpha$  から  $\beta'$  が析出する作用は殆んど等閑視し得るものと考へられる。

次にⒷ型即ち 600°C 以上から焼入したものは最初から共析反応が發生するために結晶粒が微細化されて居るので焼入後  $(\alpha+\beta) \rightarrow (\alpha+\gamma)$  となるが 600°C 以下で焼入したものよりも更に結晶粒が小さいので、焼入後、焼戻しによる硬度が多少高くなる事は容易に了解出来る。

又  $Al=7.7\sim9.5\%$  (即ち  $7.7\% Al$  化合物を境としてそれより  $Al\%$  の高い部分) に就ても焼入に依て得られる  $\gamma$  が多少  $\beta'$  に變化し、溶解度曲線の變化に沿て  $\beta'$  が次第に増加して行く事から考へて焼戻硬化の速度の緩慢なる事も容易に推測する事が出来る。

以上の諸説明に依て  $Al=5.6\sim9.5\%$  残り  $Ag$  の合金

寫真 1 300°C に於ける組織 ( $\times 250$  を縮寫す)



を 460~720°C の各種の温度から焼入し、之を 200~350°C の各種の温度で焼戻を行なった場合の焼戻硬化の機構を明らかに説明する事が出来る。

## V. 結 言

1. 銀を主成分とする  $Ag-Al$  系合金の熱膨脹試験、示差熱膨脹試験及顯微鏡試験の結果、銀側に於て  $(\alpha+\gamma)$  と  $\gamma$  との境は殆んど  $Al 7.7\%$  線上附近に位する事を確めた

2.  $\alpha+\gamma$  の範囲から焼入した試料はクロム酸濃硫酸の飽和溶液を 20 倍の水に薄めた溶液で腐蝕すると其の共析組織を明瞭に識別する事が出来る。

3. 本系合金の焼戻硬化現象を起す範囲は  $5.6\sim9.5\%$   $Al$  に亘るもので、焼入温度は 450~700°C、焼戻温度 200~350°C とすると、最高硬度は Vickers 硬度 300~365 のものが得られる。

4.  $Al 5.6\sim9.5\%$  の中化合物  $Ag_3Al$  ( $7.7\% Al$ ) を境としてその前後のもの、硬さは異てゐる。 $Al\%$  の少い側のものは極めて短時間の焼戻に依て最大硬度が得られるに反して  $Al\%$  の多い側のものは少くとも數時間の焼戻を必要とするものである。

5. 共析反応に依る結晶粒微細化現象に依て高溫度即ち 600°C 以上から焼入したものの方が低溫度即ち 600°C 以下から焼入したものよりも焼戻した際、大なる硬度が得られる。

6. 本系合金の焼戻による硬化は焼入に依て得られる軟質の  $\alpha$  及  $\gamma$  が焼戻しに依て、相互に反応して硬質の  $\beta'$  となる爲めである。而して焼戻硬化の最も一般的な場合である温

度に依る溶解度の変化に基く硬化は本合金では殆んど之を等閑視し得る事を明らかにした。

終りに臨み、本研究を行ふに際し終始御懇切な御指導を賜はつた石田先生に厚く御禮申上げます。(以上)

写真2 500°Cに於ける組織(×75を縮寫す)

(a) 55% Al  $\alpha$  (b) 56% Al  $\alpha$ (灰白)+ $\gamma$ (黒) (c) 62% Al  $\alpha$ (灰白)+ $\gamma$ (黒) (d) 66% Al  $\alpha$ (灰白)+ $\gamma$ (黒)

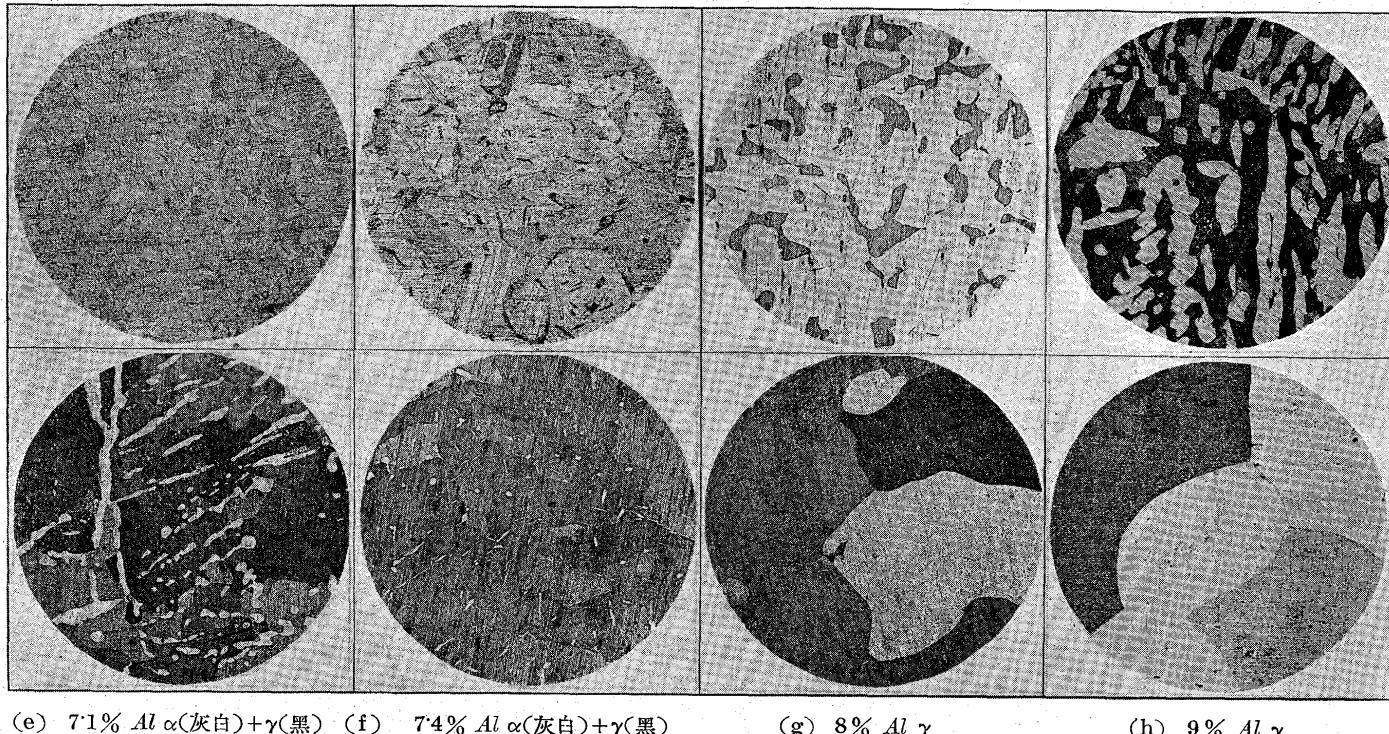
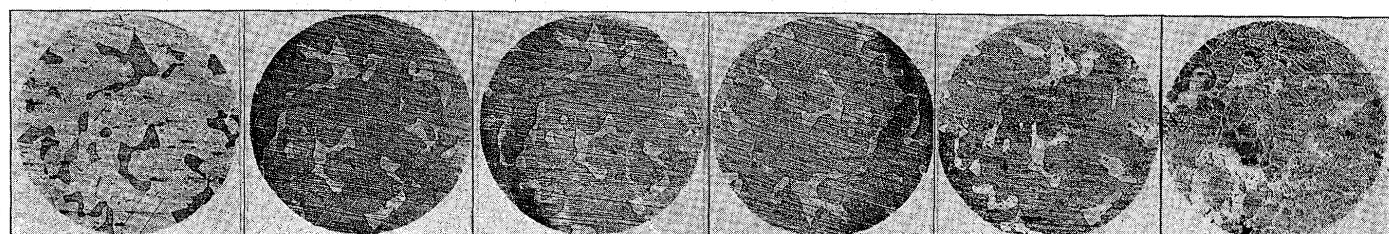


写真3 焼戻しに伴ふ顯微鏡組織の変化(×75を縮寫す) 6% Al(焼入温度500°C水冷、焼戻温度300°C)

(a) (b) (c) (d) (e) (f)

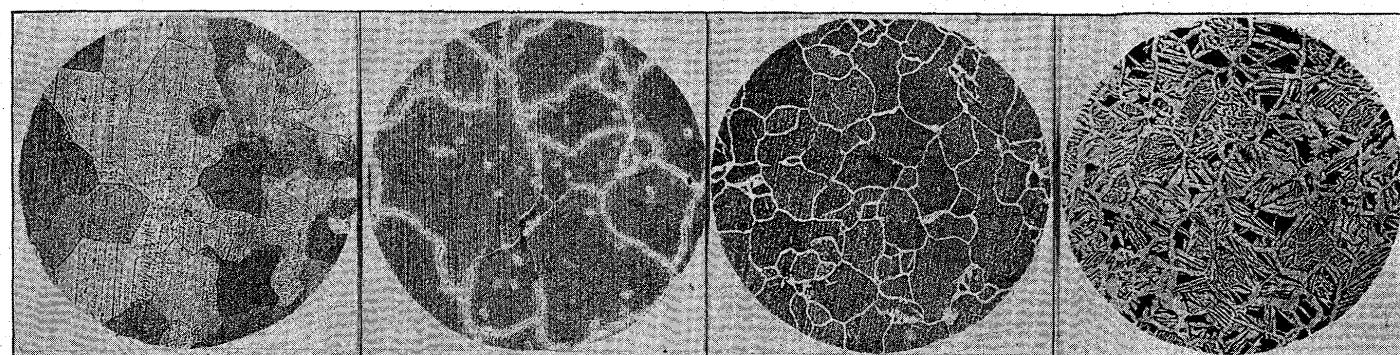


a. 焼入状態(500°C水冷)  $\alpha$ (白)+ $\gamma$ (暗)  
b. 焼戻時間1/2時間  $\alpha$ (暗)+ $\beta'$ (白)  
c. 焼戻時間3時間  $\alpha$ (暗)+ $\beta'$ (白)

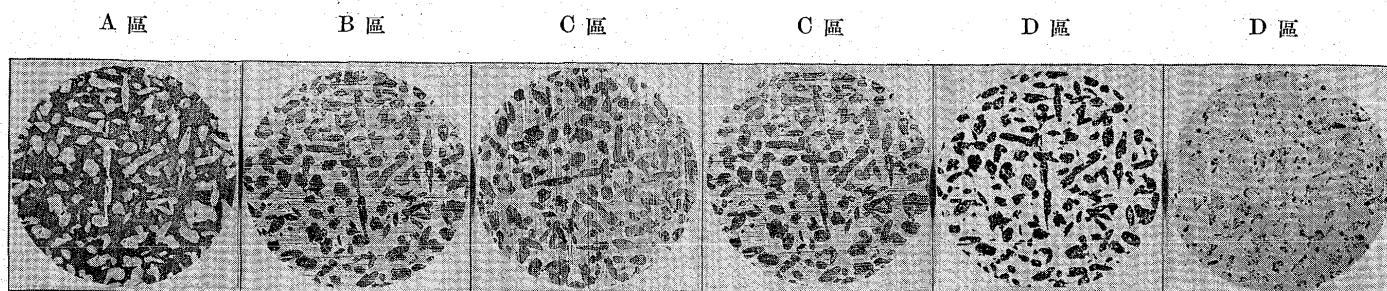
d. 焼戻時間10時間  $\alpha$ (暗)+ $\beta'$ (白)  
e. 焼戻時間20時間  $\alpha$ (暗)[+ $\beta'$ (白)]+ $\beta'$ (白)  
f. 焼戻時間40時間  $\alpha$ (暗)[+ $\beta'$ (白)]+ $\beta'$ (白)

写真4 焼戻しに伴ふ顯微鏡組織の変化(×75を縮寫す) 8% Al(焼入温度500°C水冷、焼戻温度300°C)

(a) (b) (c) (d)



a. 焼入状態(500°C水冷)  $\gamma$  b. 焼戻時間1時間  $\gamma$ (黒)+ $\beta'$ (白) c. 焼戻時間3時間  $\gamma$ (黒)+ $\beta'$ (白) d. 焼戻時間8時間  $\gamma$ (黒)+ $\beta'$ (白)

寫眞5 焼戻に伴ふ顯微鏡組織の變化 ( $\times 75$  を縮寫す) 6.5% Al (焼入溫度 500°C 水冷, 焼戻溫度 300°C)A 区  $\alpha$ (灰)+ $\gamma$ (暗)B 区 烧戻時間 1/2 時間  $\alpha$ (暗)+ $\beta'$ (灰)C 区 烧戻時間 3 時間  $\alpha$ (暗)+ $\beta'$ (灰)C 区 烧戻時間 10 時間  $\alpha$ (灰)+ $\beta'$ (白)D 区 烧戻時間 20 時間  $\alpha$ (灰)[+ $\beta'$ (白)]+ $\beta'$ (白)D 区 烧戻時間 40 時間  $\alpha$ (灰)[+ $\beta'$ (白)]+ $\beta'$ (白)寫眞6 ( $\times 75$  を縮寫す)