復元現象より見たる常温時効と焼戻時効との関係*

朝 倉 潮**

Usio Asakura : On the differentiation of Natural and Artificial Ageing of Duralumin from the View-point of "Rückbildung." In a previous paper the author suggested that there are three hardening phenomena in Duralumin alloys, namely :

- (1) Primary hardening (Natural age-hardening)
- (2) Secondary hardening (Natural age-hardening after "Rückbildung")
- (3) Temper-hardening (Artificial age-hardening)

The primary hardening may be explained by the theory of congregation (or aggregation) of solute atoms at certain selected positions on the Aluminium lattice, and the sudden reduction of the hardness on short period tempering at somewhat higher temperatures ("Rückbildung", "Retrogression", "Intermediate softening" or "De-hardening") may be attributed to the dispersion of the aggregated solute atoms into solid solution, and the subsequent recovery of hardness at room temperature (The secondary hardening) may be attributed to reaggregation of solute atoms by the quite same process as that occurring in primary hardening. The temper hardening takes place on the basis of precipitation of so-called "intermediate" phase or of compounds, but the maximum hardness generally is attained prior to the appearance of lamellar structure under the microscope.

According to the latest investigations by Preston, the formation of Cu-rich thin platelike aggregates are presumed when the Cu-Al alloy is aged at room temperature and there are diminution of aggregates when "Rückbildung" takes place by short period tempering at 200°, but if the tempering is continued for several hours, the thin platelike aggregates are formed again. The linear dimensions of thin platelike aggregates which were formed at room temperature are far more smaller than that of aggregates which were formed at 200°. (about 40 Å for the former, and about 4000 Å for the latter).

In the present paper the author has made a characteristic differentiation between the natural age hardening and the temper-hardening by the experimental evidence, and deduced the theory of aging.

In the above mentioned explanations there are not any differences in the opinions of the present author and that of other authors to presume the formations of thin platelike aggregates which are vary in dimensions at different temperatures (the one formed at room temperature and has smaller dimensions, the other formed at higher temperature and has larger dimension). But the present author suggests the opinion that there are differences not only in the dimensions of the two kinds of aggregates, but also in their coaguration of atoms in the thin platelike regions of these respective cases.

As the coaguration of solute atoms in the thin platelike region which was formed by natural ageing is far more weaker, so the sudden dispersion of the atoms would be expected by short period tempering, and this phenomenon corresponds to the "Rückbildung". The thin Plate which was formed by tempering is also an aggregate of solute-atoms, but it requires an activation energy to bring about aggregation, and the "state of aggregation" is much stable than that of the former.

In the above explanation, the author deduced the theory of aging by applying somewhat same idea of adsorption theory, because the movements of solute in the solid solution (i.e. the congregation and the dispersion etc.) are analogous to the case of adsorption.

The relationship between the two forms of aggregations is similar to that of two forms of adsorption, namely; the van der Waals adsorption (the weaker state of adsorption) and the activated adsorption (the stronger state of adsorption). The van der Waals adsorption takes place at low temperature and removed more or less completely at somewhat higher temperatures. The activated adsorption recommences at still higher temperatures, but in a different form, as the stronger state of adsorption.

By considering the results of thermal analysis on Duralumin alloys that have been published, it is conceivable that evolution of heat takes place at aggregation and absorption of heat takes place at dispersion. The quite same relations are recognized in adsorption, so the ageing phenomena may reasonably be explained by the conceptions based on adsorption theory. The author is greatly indebted to prof. K. Yamaguti for his interest in the research.

(Received December 3, 1941)

** 大阪陸軍造兵廠研究所

* 本研究は昭和 16 年 11 月本會第 10 回仙臺大會に發表したものである。

1. 緒 言

Duralumin は焼入後常溫に放置すれば時効に依て硬化するがこの状態のものを 200° 位の溫度で焼戻をすると數時間乃至十數時間の後 Max 硬度に達する。これが人工時効又は焼戻時効である。然るに焼戻時間が短時間に過ぎると反つて軟化し或る時期に於ては常溫時効させなかつた状態即ち焼入直後位の硬度にまで低下する。即ち人工時効の途上に於て一時的に非常に軟化する時期がある。これを復元と云ふ。これは常溫時効が加熱に依て消失し一時焼入當初の状態に復歸するからこの名稱が與へられたものである。

従來は焼戻硬化は常溫時効が加熱の爲促進せられて一層硬化するものと解されて居たのであるがこれは焼戻の途中に現はれる復元現象の研究が充分行はれて居なかつた時代の解釋で今日に於ては當然改めなければならぬものと考へられる。以上の如く同一硬化素を過飽和に固溶せる合金を同一溫度で加熱しながらその途中に於て一旦軟化し更に硬化するものとしたならばこの二つの相反する現象の關係を如何に説明するか問題である。

然るに今日に於ては未だこれを完全に解釋する學説はない。著者は曩⁽¹⁾に Duralumin alloys の時効硬化には：

- (a) 第一次硬化 (常溫時効硬化)
- (b) 第二次硬化 (復元後の常溫時効硬化)
- (c) 焼戻硬化 (人工時効硬化)

の3種があり (a) と (b) とは同一機構の下に行はれる常溫時効硬化で (c) とは區別して考ふべきであることを發表した。即ち (a) 及び (b) は常溫に於て過飽和の溶質、原子が Al 格子の或位置に凝集 (aggregate) することに基因して起り (c) は中間相或は化合物の析出を前提として現はれる硬化であると推論した。今回は常溫時効と復元現象並に復元現象と焼戻時効との關係を明かにし時効硬化の機構を推論した。

II. 實 驗 法

(1) 試 料

實驗に供した Duralumin の化學成分は Table 1 の如く前報告のものと同一材料である。

Table 1 Chemical Composition of Duralumin.

Cu	Mg	Si	Mn	Fe	Al
3.47%	0.46%	0.32%	0.46%	0.28%	R

素材は厚さ約 70 mm の鑄塊から壓延された 15mm 厚の板材でこれから $10 \times 10 \times 55$ mm の試験片を多數切

(1) 本誌, 4 (1940), 304.

出し 510° に 4hr 加熱して常溫の水に急冷し常溫に放置して時効させた。

Table 2 Change of Hardness with the lapse of time at room temperature. (510° , 4 hr. W. Q.)

Time elapsed	As Q.	12 hr	1 day	2 days	4 days	8 days
Hardness V. P. N.	76	101	109	113	116	117

その時効中に於ける硬度變化は Table 2 の如くで最後に大體 117 (V. P. N.) 程度の硬度が得られた。

(2) 實 驗 操 作

實驗操作は前回の方法と同様で常溫時効硬化した試料を多數準備して置いて所定の溫度の恒溫槽中に所望の時間浸漬して引上げ水中に急冷して直に硬度を測定しそれぞれの復元硬度を求めるのである。浸漬時間は最短 3.6 秒 (0.001 hr) から最長焼戻硬化の Max. が認められるまで色々時間を変へて實驗を行つた。又前回に於て撰んだ實驗溫度は 180, 220, 260, 300, 及び 350° の 5 種であつたが今回は之等に 100, 120, 140, 160, 及び 200° を追加し且つ前回の實驗に於て多少不備であつたと思はれる點をチェックした。

以下焼戻と云ふ言葉を屢々用ひるがこれは上記の如く所定溫度に所望時間浸漬し引上げて水中に急冷することゝ解されたい。

III. 實 驗 結 果

(1) 復元及び第二次時効

Fig. 1 Effect of Tempering Time on Hardness.

上記の如く各種の溫度で焼戻を行ひその直後の硬度を測定し焼戻時間の延長と共に變化する硬度を求めると Fig. 1 (A) (B) (C) (D) (E) (F) (G) の如くなる。これ等は圖中に記載した如く焼戻溫度それぞれ 160, 180, 200, 220, 260, 300 及び 350° のものゝ硬度曲線である。

曲線 (A) に於て符號 a は 160° に 0.001 hr (3.6 秒) 焼戻したものゝ硬度であるが先に常溫時効で得た硬度を殆ど失つて居ない。然るに 0.03 hr (108 秒) 焼戻したものでは符號 b の如く硬度は 103 V. P. N. 程度に低下する。

即ち極めて短時間の中に復元することが解る。而してそれ以上焼戻時間を延長しても 7 時間位 (Fig. 1 の d 点) までは略々この程度の硬度を保ち続けて居る。即ち 160° 焼戻では b-d 間に於て硬度の平衡が保たれて居る。この関係は (B) 曲線以下何れの曲線に於ても認められる。依つて b-d に相當する區間を復元範圍、その硬度を復元硬度、b-d の時間的中心を復元中心と假に名付けて置く。(圖中各曲線上の c は復元中心であるが横軸を對數尺に採つてあるので外見上右方にづれて現はされる)。次に浸漬時間を延長して b-d 區間を超過させると硬度は符號 def に示す如く e に Max を持つた曲線を書く。これが焼戻硬化 (或は人工時効硬化) である。圖中の各曲線を通覧するに焼戻温度が高くなるに従ひ復元範圍 b-d の長さは短縮せられ、復元硬度は低下し、復元中心 c は短時間に現はれることが解る。焼戻硬化の Max e も亦短時間に現はれその硬度も低下する。復元範圍、復元中心、復元硬度 (復元中心 c の硬度) を括めると Table 3 の如くなる。

Table 3

(1) Tempering Temp. °C	(2) Range of "Rückbildung" b-d	(3) Center of "Rückbildung" C	(4) Depressed hardness by "Rückbildung" V. P. N.	(5) Natural age hardening alter "Rückbildung" V. P. N.
100	—	△ 240 hr	115	—
120	—	△ 48 hr	111	—
140	—	△ 11.2 hr	110	116 (—)
160	108 sec—6.5 hr	3.5 hr	103	114 (70 days)
180	60 sec—2 hr	1 hr	93	113 (50 ,)
200	60 sec—30 min	18.5 min	85	118 (35 ..)
220	144 sec—12 min	7.2 min	80	117 (21)
260	36 sec—108 sec	72 sec	73	121 (12)
300	—	18 sec	70	119 (5 ..)
350	—	7.2 sec	68	118 (—)
				108 (—)

△ Calculated by c—c' line in Fig. 2

() Time required for attainment of listed hardness respectively.

今復元中心 c を t (hr), 焼戻温度を絶対温度 T で表はし $1/T$ と $\log t$ との關係を求めると Fig. 2 中の c-c' の

Fig. 2 Temperature-Time relations for the Center of "Rückbildung" and for the Peak of Temper-hardening.

如き直線が得られる。従つてこの關係から任意の温度の復元中心が求められる。Table 3(3) 欄中△印を付したものはこの關係から求めた c である。(4) 欄中これ等に相當

する復元硬度はそれぞれ指示の時間で焼戻を行つて實測した結果である。

次に焼戻温度と復元硬度との關係即ち上表中の (1) と

Fig. 3 "De-hardening" by Tempering (O—O) "Secondary aging" at R. T. (△—△)

(4) との關係を求めると Fig. 3 中の CDEF なる曲線が見る如く常温時効の結果得られた硬度 A は焼戻温度の上昇と共に 100° 附近より低下し始め 150° 附近からは急に低下し 250° 以上となると比較的緩に低下する。この CDEF はそれぞれの焼戻温度に於て復元し得る限度を現はす曲線であつて従來復元現象の研究に多く 200° の焼戻を採用して居る様であるがこの温度が必ずしも復元に對する特

定温度ではないことが解る。又 C, D, E, F はそれぞれ焼戻直後の硬度であつてこれ等は常温に放置すれば時効硬化し終には Fig. 3 AB GHI の如き曲線を書く様になる。Table 3 (5) 欄の数値はそれぞれこれ等硬化後の硬度を又括弧内は之等の硬度に達する迄に要した凡その日数を示すものである。この現象は前報告に於て第二次時効として詳細に述べて置いたから茲では觸れないこととする。扱

而 CDEF 曲線は復元硬度を連らねた曲線であるからこれを假に復元硬度曲線と名付けておく。而てこの曲線は焼戻後常温時効に依つて達せられた硬度 A が温度の上昇に伴つて失はれて行く有様を示す曲線と考えることが出来る。換言すれば常温時効に依て一旦凝集した大小様々の溶質原子群が温度の上昇につれてその溶け易いものから逐次溶媒中に固溶して行く有様即ち復元の程度を示す曲線であると考へられる。

(2) 焼戻時効

焼戻温度と焼戻硬化の Max e (Fig. 1 中の各曲線上に於ける e) の出現時及び其硬度との關係を示すと Table 4 の如くなる。

前項と同様 e の出現時の $\log t$ と $1/T$ との關係を求めると Fig. 2 中の e-e' 線が得られる*。又 Table 4 から温度と硬度との關係を求めると Fig. 4 中の JKLM が得られ

* Fig. 2 中の c-c' 及 e-e' の傾から夫々焼戻時効起生の爲の活性化エネルギー (吸熱) 及び焼戻時効の發熱量を算出し得る筈であるが之は今後の研究問題としたいから此處では觸れないこととする。

る。この曲線は比較的低い焼戻温度(この場合 180°)で到達し得る最高硬度(例へば Fig. 4 の K)が温度の上昇に伴って低下して行く有様を示す曲線と考へられる。同曲線

Table 4

Tempering Temp. $^{\circ}\text{C}$	Time required for the appearance of max. e	Max hardness in V. P. N.	Structurers at e
100	* 4400 hr		
120	* 890 hr		
140	* 203 hr		
160	56 hr	118	○ ¹
180	17.5 hr	122	□ ²
200	5.5 hr	116	△ ³
220	2 hr	109	◇ ⁴
260	18.5 min	98	● ⁵
300	6 min	85	⊙ ⁶
350	1 min	72	⊗ ⁷

* calculated by e—é line in Fig. 2

1, 2, 3: Lamellar structure not yet visible at e point.

4: Lamellar structure justly visible at e point.

5, 6, 7: Lamellar structure visible before the attainment of max. e.

の下方に示した ABCDEF 曲線は前項 Fig. 3 の復元硬

Fig. 4 Effect of Temperature on Natural and Artificial Aging.

度曲線をその儘移したものである。

依て常温時効硬化した Duralumin を焼戻す場合圖示の如く二本の硬度曲線 (KLM 及び DEF) が得られることになる。

IV. 考 察

前節の如く常温時効硬化した Duralumin は焼戻に際して2種の硬度曲線を示す。一は Fig. 4 中の DEF 曲線であつてこれは常温時効に依つて得られた硬度がこれより高い温度で短時間加熱せらるゝことに依つて失はれて行く有様を示す曲線である。他は KLM に示す曲線であつて $160 \sim 200^{\circ}$ 位の温度で長時間焼戻することに依つて得らるゝ硬度 (本實驗では K 點, 180° , 17.5hr) がこれより高い温度で失はれて行く有様を示す曲線である。第一は常温時効が失はれて行く曲線であり第二は焼戻時効が失はれて行く曲線と考へるならば Duralumin には2種の時効現象があると解さねばならぬ。山口珪次博士⁽²⁾は時効性合金には低温硬化と高温硬化との2種の硬化があることを説いて居られる。又 Preston⁽³⁾ の X 線の研究に従へば Al-Cu 合金の常温時効に際しては溶質原子な

る Cu は Al-lattice の一定面に沿ふて凝集し Cu rich な thin plate 状の凝集群を作りこれに基因して時効硬化が起る。又この状態のものを 200° 位の温度で焼戻すと凝集して居た Cu 原子は一時分散して thin plate は消失する。これが復元である。なほ焼戻を永續すると再び溶質原子が凝集して来て前よりも大きな thin plate 状凝集群を作る。(常温時効数時間後の凝集群の大きさは 10 atomic distances 位でその厚さは 2 atomic layers を出ないが 200° 数時間加熱のものでは 10^3 atomic dist. その厚さは前者と差異はないとして居る⁽⁴⁾)この説の如く常温の場合と焼戻の場合の凝集群が單に大きさの差のみであると考へるならば常温で出来た凝集群中の溶質原子が焼戻の爲めに一時分散しこれが再び集合すると云ふ二つの相反する方向の作用を充分説明し難い感がある。著者はこれを單に凝集群の大きさのみに歸せしめず兩者の凝集状態(State of aggregation) が異なるものと解釋する。即ち常温時効に於て凝集した溶質原子の相互間に働く力は比較的低くこの凝集群は加熱に依て極短時間に分散して溶媒中に復歸する。これが復元現象である。焼戻時効も溶質原子の凝集であるがこれには温度と時間とを要する(例へば 180° では 17.5hr で Fig. 4 の K 點まで硬化する)即ち多量の活性化エネルギーを與へることに依て始めて作用が進行し茲に前よりも強い凝集状態が起るものとする。

この考へは界面化學で取扱ふ吸着現象に弱き吸着即ち van der Waals adsorption と強き吸着即ち activated adsorption (賦活吸着) とがあるのと同様固體分散系或は固溶體中の溶質の行動(凝集及び分散)にもこれに類似した現象が成立し得るであらうと推論したものである。

いま或る分散系に於て吸着が起つた場合縦軸に吸着量を、横軸に加熱温度をとり兩者の關係を觀察するに未だ温度が低い間は Fig. 5, a 曲線の如く温度の上昇に伴

Fig. 5 Effect of Temperature on Adsorptions.

て吸着は減少して行くが或る温度に達すると突然bの如く急激に増大しその後はc曲線の如く減少して行く場合がある。この様な場合この系にはa, c 2種の吸着が存在するものと解されて居る。

所謂 van der Waals adsorption で一般的には分子間引力に基因するものであらうと解釋せられcに比較してその吸着力は弱い。然るにcは一般に高温で起ること、aに比較してその進

(2) 山口, 應用物理, 10 (1941), 219.

(3) Preston, Phil. Mag., 26 (1938), 855; Proc. Roy. Soc. (London), 167 (1938), 526.

(4) Preston, Proc. Phys. Soc. 52 Part 1, No. 289 (1940), 77.

行速度は小さいが一旦吸着せられたものは再び脱離することが甚だ困難なこと等の特徴とするものであつて化合力に似た強力な力が吸着の原因を爲して居ると解されて居る。而してこの種の吸着を起させるには比較的多量の活性化エネルギーを要するので activated adsorption の名がある。又吸着と化合とは必しも同時に起るとは限らないとされて居る。

扱合金の常温時効に際する溶質原子の局部的凝集を考へて見るにその原子の行動は吸着のそれに等しい。而て多くの學者が認むる如く凝集に起因して硬化が起るものとすれば凝集量と硬度との間には或函数關係が成立つものと考へられる。又凝集群には大小様々のものがあるから温度の上昇に伴つて形の小さい分散し易いものから消失して行く。従つて硬度もこれに伴つて低下する。(硬度の低下はこの理由のみでないと考へるが) Fig. 4 の DEF 曲線は主としてこの關係を示すものであつて性質上前掲 Fig. 5 の a 曲線と異らない。著者の説に於ては常温時効硬化は溶質原子の弱き凝集に基因すると考へるものであるからこの凝集群は温度の上昇に依つて容易に分散し硬度はこれに伴つて低下するものと解する。

次に焼戻時効の場合の溶質原子の凝集は凡そ 150° 以下の温度では早急には起らない。例へば本實驗では 160° では 56hr, 180° では 17.5hr を要しこの點で最大硬度を現はして居る。即ちこの種の強き凝集を起させるには活性化エネルギーが必要なることが解る。焼戻温度を高くすると凝集が促進されるので硬度の Max は早く現はれるようになるが一方に於て軟化作用が起るので Max 硬度は低下する。Fig. 4 の JKLM はこの關係を示すものである。この軟化作用は温度の上昇に依つて凝集原子が分散する爲に起るものと簡単に解することは困難であらう。例へば凝集群の生長、化合物の生成並にその生長又これ等のものの分散(再溶解)その他種々なる現象を考へなければならぬからである。従つて Fig. 5 の c 曲線と Fig. 4 の KLM 曲線とを簡単に關係付けることは出来ないが、強き凝集が KLM に沿ふて消失しつゝあることは認め得るであらう。又 b は強き吸着の Max を示し K は強き凝集の Max を意味するものであるから少くとも b と K とは性質上差異なきものと考へられる。(因に Fig. 5 の Min. r は合金の場合の復元に相當するものと考へられる)。

以上の如く Fig. 4 の DEF 曲線及び JKLM 曲線に対して多少の考慮を拂ふならば Fig. 5 に示す吸着曲線 a 及び c にこれを關係付けることが出来る。従つて吸着理論の考へを常温時効、復元現象、焼戻時効等の説明に適用し得る筈である。

吸着理論並に實驗に従へば吸着に際しては發熱、脱着

に際しては吸熱作用が認められて居る。従つて強弱 2 種の吸着が起る様な場合は先づ弱吸着に於て發熱がありその脱着に際して吸熱が起る。次で強き吸着に於て發熱その脱着に際して吸熱を伴ふことになる。

Duralumin は常温時効に際して發熱することは既に認められて居る處である。これは既に述べた如く弱き凝集であるからこの際の發熱は當然と云はねばならぬ。次にこの弱き凝集状態にある Duralumin を常温以上の温度に加熱する場合を Sykes⁽⁵⁾ の實驗に依て考察して見るに時効した Duralumin の比熱は Fig. 6 (c) の如く變化

Fig. 6 Specific heat-temperature Curve for Duralumin. (by Sykes)

する即ち凡そ 100° から 200° に亘つて比熱の上昇即ち吸熱が認められる。これは弱き凝集の分散に基く吸熱であつてこの時期が復元に當るものである。下方の硬度の曲線 (e) に於ける 200° 附近の Min は復元に依る硬度の低下である。然るに 200°

から 250° に亘つて比熱の低下即ち發熱が認められるがこれは強き凝集に基因する發熱である。この時期が焼戻時効に相當するもので硬度曲線 (e) 上にもこれが現はれて居る。その後は既に述べた如く可なり複雑な現象が伴つてこの凝集は消失し硬度も低下して行くものと考へられる(この點に關しては茲では觸れず將來を期したい)。

V. 結 論

Duralumin の焼戻時効は常温時効が加熱の爲促進されたものであると簡単に考へるとこれ等の中間に現はれる復元現象を充分説明し得ない。著者は實驗的に常温時効と焼戻時効とは別種なることを明かにし且つ時効及び復元に際する溶質原子の行動が吸着及び脱着の夫れに等しいことから吸着理論の idea を適用して常温時効、復元及び焼戻時効の間の關係を説明し得た。これを要約すれば次の如くである。

1. 常温時効と焼戻時効とは別種なることを實驗的に明かにした。但しこの二つの場合の硬化素は同じであると考へる。
2. 常温時効硬化はその硬化素たる溶質原子が局所的に集合して數多の小凝集群を形成することに基因する。然し群中に於ける溶質原子の凝集状態は弱い。
3. この凝集群は形が小なるのみならず凝集状態が弱いからこれを加熱すれば速に分散して焼入當初の状態

(5) Sykes, Proc. Roy. Soc. (London), 168 (1938), 237.

に復歸する。これが復元である。この現象は恰も弱き吸着状態に在る溶質が加熱の爲に脱着する場合の舉動に等しい。

4. 復元状態にあるものを更に持續加熱すれば溶質原子は活性化せられて常温時効の場合の夫れより更に安定な強き凝集状態をとる。この現象は恰も弱き吸着 (van der Waals adsorption) が加熱の爲に脱着し次で強き吸着 (activated adsorption) に移行する場合に等しい。
5. 常温及び焼戻時効に際して形成せらるゝ凝集群は Preston や Guinier⁽⁶⁾ の云ふ如くその大きさに於て差異があるであらうが著者は上記の如くそれのみでなく凝集状態 (State of aggregation) が異なるものと考へる。

(6) Guinier, Compt. Rend., 206 (1938), 1972.

6. 吸着に當り發熱、脱着に際しては吸熱が認めらるゝと同様常温及び焼戻時効の場合の凝集には發熱、復元の場合の分散には吸熱が認めらるゝこと Sykes その他の研究に見ても明かであるから時効現象を以上の如く説明しても差支なからうと考へる。

この研究に當つては研究所長田村宣武少將の御指示を得且つ山口圭次先生の御指導を得た。茲に厚く御禮を申上げる次第である。又土井康男君の熱心な助力を深く感謝する。

著者は仙臺に於てこの研究の發表を終り歸阪した日(昭和16年11月7日)に山口先生の御急逝を聞かされた。この論文が御指導を賜つた最後のものとなつてしまつた。偉大なる學者、人格者である先生を學界からと間近から失つたことを哀み謹んで茲に御冥福を祈る次第である。

冷間加工せる金屬及び合金の低温焼鈍による 諸性質の變化に就て (第2報)*

山 田 史 郎**

Shiro Yamada: On the Annealing Characteristics of Some Cold Worked Metals and Alloys. (Second Report). In a previous work,⁽¹⁾ the author studied the so called "Strain Aging" phenomenon of some alloys and proved that in α brass and α Al-bronze, the increase of electric resistance produced by cold work is very great and the hardening phenomenon takes place corresponding to the 1st. decrease of electric resistance in annealing process. In order to reveal the mechanism of hardening and to study the existence of analogous phenomenon, the author made a further reserch on the annealing characteristics of cold drawn Cu-Ni, Cu-Si, Cu-Sn, Cu-Be, Cu-Mn, Ag-Cd, Ag-Zn, Ag-Sn, Al-Zn, Al-Mg alloys and pure Al, measuring electric resistance, tensile strength and hardness. For the alloys of Cu-Ni, Cu-Al, Cu-Zn systems in water quenched and annealed states, measurements of electric resistance were made at high temperature. The results obtained may be summarized as follows:

- (1) The increase of electric resistance of pure Al produced by cold work is very small and is recovered at the recrystallization temperature.
- (2) On annealing Al-Mg, Al-Zn, Cu-Si, Cu-Sn and Ag-Sn alloys the ordinary recovery process occurred.
- (3) In Ag-Cd and Ag-Zn alloys, analogous to α brass and α Al-bronze, the percentage increase of electric resistance produced by cold work is very great and the hardening phenomenon takes place corresponding to the 1st. decrease of electric resistance in annealing process.
- (4) On annealing Cu-Ni alloys of high Ni contents, the hardening phenomenon takes place. As a result of high temperature-electric resistance measurement, a kind of order-disorder transformation is found to take place in Cu-Ni system and it is presumed that the hardening phenomenon is due to this transformation.
- (5) The anomaly, presumably analogous to the case of Cu-Ni system, is found to take place in Cu-Al system and Cu-Zn system by means of high temperature-electric resistance measurement. And the hardening phenomenon of α brass and α Al-bronze is presumed to be due to this anomaly.
- (6) On studying the relation between the concentration of solid solution and the percentage increase of electric resistance produced by same degree of cold work, it is found that the marked discontinuous increase of electric resistance takes place from some atomic % of solute atoms in Cu-Al, Cu-Zn, Cu-Ni, Ag-Zn and Ag-Cd system.
- (7) The hardening phenomenon of cold worked Cu-Be alloy and Cu-Mn alloys of high Mn% by low temperature annealing is presumed to be due to the precipitation of γ phase and α Mn.

(Received November 29, 1941)

** 住友金屬工業株式會社伸銅所

* 本研究は昭和16年11月本會第10回仙臺大會に發表したものである。