金属の内部歪並びに再結晶に関する研究 (第 2 報)**
冷間圧延鉄板の焼鈍による電極電位の變化
(附) 析出による電極電位の變化

西山善次* 山本政一*

Zenji Nishiyama and Masaichi Yamamoto : Studies on the Internal Strain and the Recrystallization of Metals (2nd Report) The Change of Electrode Potential of Cold-Rolled Iron on Annealing. (Appendix: The Change of Electrode Potential due to Precipitation). The electrode potential in N/10 KCl solution of cold-rolled iron annealed

* 大阪大学産業科学研究所

** 1950年4月東京大会に発表; “鉄合金の(110)[001]

型再結晶繊維構造に関する二、三の実験”〔西山, 山本, 本誌, 12 (1948), No. 6, p. 5〕を第1報とする。

at temperatures from 100° to 800°, was measured by a vacuum tube potentiometer, the samples being taken from electrolytic iron and also ingot iron (commercially pure iron made in the openhearth furnace). The results are as follows:

The potential decreases asymptotically with the time elapsed after immersion into electrolyte solution, and as for the potential 10 min. after immersion, for varying annealing temperature is as follows: (1) below the recrystallization temperature the potential rises only slightly with the temperature, (2) near the recrystallization temperature electrolytic iron shows a marked ascent in potential and then a descent, the maximum being at a temperature between 600° and 700°, as shown in Fig. 4, such anomaly being not conspicuous in the case of ingot iron, (3) there is no relationship between the potential and the weight loss by corrosion with dilute acid.

For reference, similar potential measurements were made in the case of the tempering of carbon steel (0.8% C) and Al-5.5% Cu alloy. And it has been found that precipitation of small particles lowers the potential of the alloys. From this fact it is suggested by analogy that the above-mentioned maximum of the potential for electrolytic iron may be due to the dissolution of impurities contained.

(Received July 12, 1950)

I. 緒 言

金属に加工歪を与えると腐蝕され易くなることは古くから知られていることであり、またその際電極電位の変化についても多くの実験がなされている⁽¹⁾。しかし加工材を焼鈍する場合の各焼鈍温度に対する電極電位の変化を測定した実験は殆んど見当たらない⁽²⁾。われわれは所謂低温焼鈍の影響並びに再結晶組織構造等の組織上の変化がその電極電位にどのように現われてくるかを知らうとした。本報告においては冷間圧延鉄板の焼鈍による電極電位の変化について述べ、併せて考察上の関係から行つた炭素鋼の焼戻し及び Al-Cu 合金の焼戻し効果による電極電位の変化に関する実験の結果を附記する。

II. 電極電位測定装置及び測定方法

起電力の測定は主として Fig. 1 に示す如き真空管電位差計によつた。もつとも本装置を用いた理由は特別に感度*

Fig. 1 Apparatus for Measurement of Electrode Potential by Means of Vacuum Tube Potentiometer.

をよくするためではなく、試料に電流をなるべく流さないようにして試料浸液直後*の値をも測り易いようにするためである。

(1) 最近では谷, 神前, 応用物理, 17 (1948) No. 1~2. 30.

(2) P. Goerens, Ferrum, 10 (1912-1913), 146; 266.

* 感度は 0.5 $\mu A/mV$, 試料中を流れる電流は大体 10^{-7} Amp 程度である。

** 非常に可溶性の微量析出物その組織上の微小な変化は浸液直後に顕著であらう。

測定の操作は、先ずスイッチ S_1 を開いて μA の読みが零になるように R を調節し、次に S_1, S_2 を閉じた時の μA の読みをとる。なお予め S_2 を短絡し E_0 より負の既知電位を与え、その際の μA の読みと既知電位との関係を調べておいて μA の読みより試料の起電力 ($N/10$ 甘汞電極との合成起電力) を求めた。試料の起電力測定の際には μA の針が振り切れないように、適当な逆起電力 E_0 を加えて置く。

III. 加工歪と焼鈍

A. 試料とその処理

試料としては溶解をしない電解鉄と平炉で溶解して作つた鉄とを用いたのであるが、その処理は次の通りである。

(1) 電解鉄 冷間加工に供すべき材料としては、市販のまゝを溶解しないで、真空中で焼鈍 (1000°, 1hr) したものの A と空气中で焼鈍 (1000°, 1hr) したものの B とから出発した。これらに加工歪を与えるには圧延によつたが両者において次の如く幾分異つている。

電解鉄 A (真空中焼鈍材):	11mm	熱間鍛造	→ 2.45mm
冷間圧延	→ 0.20mm (最終冷間加工度 92%)		
電解鉄 B (空气中焼鈍材):	11mm	冷間圧延	→ 0.45mm
		(最終冷間加工度 96%)	

分析値: C=0.04%, Si=0.003%, P=0.003%, S=0.007%, Cr=0.05%, Mn, Cu=Trace.

次に上記圧延材を 30×10mm に切り、100~800°の温度でそれぞれ 1min 及び 30min 焼鈍 (熱浴急投入, 空冷) し試片とした。

電位測定に供すべき試料表面の調整は、エメリー紙 (0 番) 研磨, 17% HNO₃ 腐蝕, 過クロール酸電解研磨の三通りとした。これら表面処理によつて電位測定面は最初の表面より大体 0.02mm 以上内部になつている。

(2) 平炉熔解による純鉄 (平炉熔解) 1400×1000×400 mm - 熱間圧延 → 600×200×25mm (焼鈍 1250°) - 熱間圧延 → 6mm (酸洗) - 冷間圧延 → 3.3mm (焼鈍 800°, 3.5hr) - 冷間圧延 → 2.85mm (焼鈍 700°, 3.5hr) - 冷間圧延 → 0.40mm (最終冷間加工度 86%) 分析値: C=0.02%, Si=0.04%, Mn=0.31%, P=

* 100° (沸騰水) 200° (油浴), 300~800° (金属浴)。

0.006%, S=0.009%, Cu=Trace.

上記圧延材の焼鈍方法は電解鉄の場合と同様である。

B. 電解鉄測定結果

溶液は N/10 KCl 200cc を用い、試料の表面は中央部約 1 cm^2 を残し他は全部パラフィンで蔽つた。液温は $30^\circ \pm 1^\circ$ である。

(1) 電 解 鉄 先ず予備的に普通の電位差計によつて浸液後長時間に亘る起電力 (甘汞電極の値を差し引いた絶対電位) の変化を測定した。その一例は Fig. 2 に示す如くで、何れも電位は浸液時間と共に低下して行くが、こゝに注目

Fig. 2 Potential Measured with Ordinary Potentiometer.

すべきは焼鈍温度 $600^\circ \sim 675^\circ$ の範囲のものは、焼鈍温度 575° 以下** 及び 700° 以上** のものと少し様子が違うことである。即ち後者においては電位の低下は拋物線的であるに反して前者は直線的である。また真空管電位差計による浸液直後の変化の一例は Fig. 3*** に示す如くで、Fig. 2 において電位の低下が直線的なものはこの図においては時間軸に対して殆んど平行になっている。焼鈍時間 30min の

Fig. 3 Potential Measured with Vacuum Tube Potentiometer. (□: 300° ; ○: 400°)

* Fig. 2 のみ $20^\circ \pm 1^\circ$

** 圧延のまゝ 100° , 200° , 300° , 400° , 500° , 800° 焼鈍の曲線は図には略してあるが 575° , 700° , 750° 焼鈍のものと殆んど一致する。

*** Fig. 2, Fig. 3 の試料の圧延度はそれぞれ 89%, 92% である。

ものについても略く同様である。これらを浸液後 10min の処の値で各焼鈍温度に対して図示すれば Fig. 4* の如くなる。この図から次のことがわかる。

Fig. 4 Effect of Annealing Temperature on Electrode Potential of Electrolytic Iron.

(i) 電解鉄 B (○印) は A (×印) に比して全体として卑になっている。これは前者は加工前の焼鈍を空气中で行つてあるため後者に比してまだ多分に水素を吸蔵しているためであろう。

(ii) 再結晶温度以下の所謂低温焼鈍によつて、電位は幾分徐々に貴になる傾向が見られるがその変化は余り顕著でない。

(iii) 再結晶温度において著しく変化し貴となり、 $600^\circ \sim 700^\circ$ 附近で極大を示しそれ以上の温度では再び卑となる。この再結晶温度における $150 \sim 200\text{ mV}$ に及ぶ著しい電位の変化は、加工歪の除去という一原因のみによるとは考えられない。何となれば次に述べる熔解鉄の実験においては、かゝる著しい変化は見られないからである。なおこのことに関しては後でも述べるが、Fig. 2 及び Fig. 3 の電位-時間直線によれば、焼鈍温度 600° 附近のものゝみがその曲線の形を異にすることを合せ考へべきであろう。

(iv) 腐蝕面、電解研磨面は大体同じ値を示すが、エメリ紙研磨面は幾分卑である (再結晶温度以上)。これは研磨歪の影響も多少あることを示すものである。

Fig. 5 Effect of Annealing Temperature on Electrode Potential of Ingot Iron.

(2) 熔 解 鉄 Fig. 4 に対応する浸液後 10min の時の値は Fig. 5 に示されている。即ちこの場合は電解鉄の場合の如き再結晶温度における著しい変化がない。しかしなお

* 各測定値のばらつきは $\pm 25\text{ mV}$ に及ぶ。図にはその平均をとつた。

この場合も 700° において僅かな極大がある。電解鉄 A 即ち加工前焼鈍を真空中で行ったものとはその極大の部分を除けば大体一致する。

C. 補遺的実験

上に得られた電位-焼鈍温度曲線の極大の部分の解釈に関連して次の補遺的実験を行った。

(1) 冷却速度の影響 前記実験においては、試料が小なるためかなり冷却速度が急になっているので真空電気炉により炉冷* (加熱時間 30 min) したもののついての実験を補足して冷却速度の影響を調べた。

結果は Fig. 6-A** の如くで徐冷の場合もやはり 700° に

Fig. 6 Effect of Various Treatments on Electrode Potential of Electrolytic Iron B.

電位測定面は表面から 0.02~0.05mm 程度の処であるから、上の結果はその程度の表面層の特性に過ぎないのではないかと心配がある。よつて厚い試料を用いその厚さの約 1/4 を除去した内部について実験を行った。

結果は Fig. 6-B に示されている如く前と同じく 600~700° に極大を有する曲線を得た。即ち前記極大は表面の特性でなく内部の状態によるものであることがわかる。

(3) 繊維構造の影響 前記極大の原因の一つとして再結晶繊維構造の差違ということも一応は考えられるかもしれないので、繊維構造がなるべく生じないようにした試料、即ち赤熱中に不規則に槌打して作った試料について前同様の熱処理と電位測定を行った。

結果は Fig. 6-C の如くやはり 700° に極大を有する曲線となつた。尤も曲線 C は Fig. 4 内のそれに対する曲線に比してかなり低電位になつておりこの理由は明らかでないが***、とにかく繊維構造が生じないようにした場合も 700°

極大を有する曲線となり、この極大の出現は単に冷却速度とは直接の関係がなさそうである。尤も曲線 A が Fig. 4 内のそれに対応する曲線に比して全体として高電位になつており徐冷のため高温を経過した時間が長かつたというだけの影響は現われている。

(2) 試料の内部と表面 上記実験においては

の極大は生ずるのであるから、少くともこの極大は再結晶繊維構造の差違とは関係はなさそうである。

(4) 二段焼鈍 次に Table 1 に示す如き二段焼鈍を行った。即ち実験 Da においては一度 500° で 30 min 焼鈍したものを更に 500~800° の温度で 30 min 加熱した。これは

Table 1 Two Stage Annealing.

Experiment Da		Experiment Db	
1st Annealing	2nd Annealing	1st Annealing	2nd Annealing
500°	500°	800°	500°
500°	600°	800°	600°
500°	700°	800°	700°
500°	800°	800°	800°

急熱の場合は焼鈍温度 700° 附近に最大粒度が得られるという文献⁽³⁾があるので、念のため 500° に予熱して結晶粒度の変化を単調的にするためである。得られた結果は Fig. 6-Da の如くやはり極大を有する曲線上となり粒子の大きい 800° 焼鈍のものがそれより粒子の小さい 700° 焼鈍のものよりも電位は却つて低い。故に前記極大は結晶粒度によるものでないことが判る。次に実験 Db においては初め 800° で 30 min 焼鈍したものを更に 500~800° の温度で 30 min 加熱した。かゝる場合即ち一度高温で焼鈍されたものを再びそれより低い温度に加熱しても変化は期待されない筈である。しかるに実験結果 (Fig. 6-Db) によればやはり 700° に極大を有する曲線となつた。従つて前記極大は何か不純物 (ガスを含めて) に関する状態図の変化 (析出、溶融等) によるものではないかと考えられる。

(5) 腐蝕試験 前記 600~700° 附近の特異性は普通の腐蝕試験* には現われなかつた。

(6) 顕微鏡及び X 線試験 普通の腐蝕方法並びに拡大度では、顕微鏡組織に前記 600~700° 附近の特異性を充分説明するに足るだけの差を認めることが出来なかつたし、また X 線廻折写真によつてもその変化は漸進的で上記曲線の極大を説明し得るような資料は得られなかつた。

以上の補遺的実験を行つてもなお 600~700° 附近の極大の原因を十分つきとめることが出来なかつたが、次節の実験結果を綜合すれば何か超顕微鏡的な組織上の異常性によるものと考えられるようである。

IV. 析出と電極電位

われわれが上に用いた超顕微鏡という言葉の具体的内容としては極微粒子の析出及び溶融等が考えられる。そこで微粒子の析出することが知られている材料について、上記電位が如何に変化するかを知らる目的で次の実験を行った。

(1) 炭素鋼の焼鈍 試料は 0.8% C のスウェーデン鋼を 850° (30 min) より水焼入れし、100~600°** に各 30 min 焼戻した。電位測定は直径 7mm の棒状試片の断面について行つた。なお測定面はエメリー紙研磨面及び電解研磨面である。

結果は Fig. 7 に示される如く、100~200°, 300~400° の

(3) 茨木, 応用物理, 13 (1944), 275.

* 1% HNO₃, 5hr, 及び 2% H₂SO₄, 96hr の腐蝕減量を測定した (詳細は省略する)。

** 100° (沸騰水), 200° (油浴), 300~600° (金属浴)。

* 加熱速度は比較的急であるが平均冷却速度は 15°/min (800~500°), 4°/min (500~300°), 300° 以下空冷。

** 浸液後 10min の値, 点線は想像線である。なお Fig. 6 の各測定は何れも HNO₃ 腐蝕面についてである。

*** これは両者の加工法及び加工度の差違 (加工度: 曲線 C (42%), Fig. 4 (96%)) に基づく何等かの影響によるものである。

2 箇所曲線は幾分急降下になっている。前者は β -Martensite における Cluster の粒子化に相当し、後者は粒子のセメント化とされているものに対応している。なお普通の腐蝕試験においては、その腐蝕減量は 400° で最

Fig. 7 Electrode Potential of Tempered Carbon Steel.

Fig. 8 Electrode Potential of Tempered Al-5.5% Cu Alloy.

直接的関係がないからであろう。

(2) Al-Cu 合金の焼戻時効 試料は Al-5.5% Cu 合金 ($60 \times 12.5 \times 4$ mm) を 540° (30 min) より水焼入し、 100° ~

大でそれ以上の高温では再び低下するが、Fig. 7 はその傾向と一致しない。これは前記電解鉄についての腐蝕減量が電極電位の値と平行しないことと同じく、われわれの得た電極電位の値 (浸液後 10 min の値) は腐蝕とは余り直

300° の各温度でそれぞれ 1 hr 焼戻時効せしめた。電位測定法は前と同様である。

結果は Fig. 8 に示されている。図より明らかなる如く、 $100^\circ \sim 250^\circ$ の範囲即ち Guinier-Preston の Cluster が発達し θ' になる処で曲線は相当急激に低下し、 θ' から安定なる θ 相に変わる温度即ち 300° で逆に幾らか貴となる。

以上 (1), (2) の実験において、何れも微粒子の析出すると考えられる場合に電位は著しく低下していることがわかる。このことから前記電解鉄及び熔解純鉄についての $600^\circ \sim 700^\circ$ 附近の電位の極大は不純物の溶態化している状態を示すのかも知れないと考えられる。しかし補遺的実験 (1) の結果より、その場合は普通の徐冷の程度では析出しないものでなければならないが、そのようなものが果して存在するかどうか詳細な研究をしなければ決定出来ない。

V. 結 論

冷間圧延鉄板の N/10 KCl に対する電極電位を各焼鈍温度について測定した。浸液後 10 min の値についてい

(1) 電解鉄、熔解鉄共に低温焼鈍によつて電位は幾分徐々に貴となるがその変化はあまり顕著でない。(2) 電位は熔解鉄については、再結晶温度においても著しく変化しないが、熔解しない電解鉄については、著しく上昇しその後は何れの場合も $600^\circ \sim 700^\circ$ 附近の極大を過ぎて低下する。(3) 未だ平衡に達していない電極電位は腐蝕とは直接的関係がない。

なお炭素鋼の焼戻及び Al-Cu 合金の焼戻時効の場合について実験し、微粒子の析出が電極電位を著しく低下せしめることを示した。よつて上記電解鉄における異常極大は不純物の溶態化によるのではないかと類推されるがそれ以上断定的のことは出来ない。

終りに本研究は文部省科学研究費によるものであり、又試料の分析等については扶桑金属の三井三郎氏、中鉢光雄氏を煩わした。こゝに厚く感謝の意を表わす。

* 100° (沸騰水), 150° , 200° , 250° (油浴), 300° (= クロム酸電気炉)。