NIPPON KINZOKU GAKKAI-SI

B-Vol. 15, No. 10, October, 1951

日 本 金 属 学 会 誌

B-第 15 卷 第 10 号

研 究

純金属の低温焼鈍による硬化現象について (第1報)

佐野 忠雄* 市川 意**
西本 喜久雄*** 中西 典彦****

Tadao Sano, Hiroyoshi Ichikawa, Kikuo Nishimoto, and Norihiko Nakanishi: The Low-Temperature Annealing after Cold Working. -About the Hardening of Pure Metals (1st Report).

In some kinds of cold worked metals and alloys sometimes an extraordinary hardening occurs by the annealing at the lower temperature than their recrystallization one. The cause of hardening is attributed to the precipitation, or precipitation process is caused by the decrease of the solubility limit after cold work. We examined the low temperature phenomena of the cold worked purest Ni, Cu, Ag, Fe (C% : <0.01%) prepared chemically, by observing whether the hardening had occurred or not from the hardness-time curves measured at each constant temperature from room temperature to 600°C. The conclusions of the experiments performed with the pure metals are as follows: (1) Generally, it is concluded that the hardening phenomenon is seen even in the pure metals in low temperature annealing after cold rolling. In this case, there is a linear relation between the time of reaching maximum hardness and that of the reciprocal of the absolute temperature. (2) Various treated pure Ni showed the same hardening phenomenon (same hardness) in the low temperature annealing except in the case in which the time of reaching maximum value of the purest one was slower than the other. (3) In the case of the pure Fe the hardness obtained in the low temperature annealing after cold work was greater than the value obtained by water quenching the specimen from high temperature in α -range and subsequently aging at the same temperature. From the above mentioned phenomenon, we found that the hardening produced by the low temperature annealing can not be solved only by the precipitation theory or as the process of precipitation even in precipitating alloys.

(Received June 13, 1951)

I. 緒 言

一般に金属についての所謂冷間加工後の低温焼鈍による異常硬化現象は現在まで多くの人によつて研究され炭素鋼 α 共析, アルミニウム-ブロンズ等々について多くの研究があり^{(1)~(20)}, その硬化の原因に種々の説が出されているが, 未だこの現象の充分な説明はない状態である。従来行われた研究の結果を大別すると二つに分け得る。即ちその一つは析出硬化説^{(4)(11)~(13)}であり, 他のものはいわば物理的な因

(2) S. H. Rees, J. Iron & Steel Inst., **118** (1928), 195.

(3) 松田, 金属の研究, **2** (1925), 1179.

(4) 山田, 本誌, **5** (1941), 390; **6** (1942), 161; 本会 1949 年秋期大会第 3 分科会講演.

(5) Köster, Z. Metalk., **20** (1928), 189.

(6) 石垣, 金属の研究, **3** (1926), 337.

(7) 本多, 金属の研究, **3** (1926), 1.

(8) 松下, 金属の研究, **4** (1927), 62.

(9) 本多, 山田, 金属の研究, **4** (1927), 259.

(10) G. S. Farnham, Hugh O'Neill, J. Inst. Metals, **55** (1934), 201.

(11) P. Ludwik, Ver. Deuts. Ing., **70** (1926), 379.

(12) L. B. Pfeil, J. Iron & Steel Inst., **118** (1928),

* 京都大学理学部金相学研究室 ** 日立製作所日立工場

*** 中日本重工業名古屋機器製作所 **** 浪速大学工学部

(1) S. H. Rees, J. Iron & Steel Inst., **108** (1923), 273.

子に重点をおいているもので、例えば加工材料内部には第1種及び第2種の内力が存在し、前者は本質的に材料を弱める作用をなし、焼鈍よつて除かれる結果相対的に材料の強化がおこるとするもの⁽²⁰⁾ 更にX線的に結晶繊維構造の方位変化によるとするもの、その他⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾等である。

著者等はこの現象をより深く究明するために従来と異り、Ni, Cu, Ag, Fe等の純金属を作り、これを使用して冷間加工後再結晶迄の一定温度において硬度-焼鈍時間の関係を求めて硬化現象を究めた。更に純Fe試料については同時に α 領域より水焼入したものについて低温で時効させた。これは析出とそれ以外の因子との影響を比較せんがためである。

II. 試料の調製及び実験方法

硬度変化として現われる純金属の低温焼鈍硬化現象を検討するために冷間で圧延加工した純金属試料について焼鈍の際の恒温における硬度-時間曲線を求めた。更に純Feでは焼入した試料についても同様に恒温における硬度-時間曲線(時効曲線)を求めた。

(1) 純Ni試料について 試料としてのNiは電解Niを熔解したもの及び更に純度を上げる目的で電解Niを水素気流中で熔解し、これを真空熔解してNiに含まれるガスを除いたものを使用した。次にこれらの試料は所定の圧延加工前に適当な厚さにして真空中で900°で1時間焼鈍した。

(2) 純Cu試料について 純Cuは電解Cuを真空中で再熔解したものを使用した。これをNiと同様圧延加工前適当な厚さにおいて真空中500°で1時間焼鈍した。

(3) 純Ag試料について 純Agは電解Ag粉末を硝酸に溶解してAgNO₃とし、この無色板状結晶を再結晶後、この溶液にBa(OH)₂を加えAg₂Oとして沈澱せしめ、濾過洗滌したものを電気炉中約600°で還元、得られたAg粉末を真空中で再熔解したものである。所定厚さのものは400°で1時間焼鈍した。

(4) 純Fe試料について 純FeとしてはTable 1のものをを使用した。

Table 1

C%	Si%	Mn%	P%	S%	O ₂ %
<0.01	0.07	trace	0.003	0.005	0.0005

加工前操作はNi, Cu, Agと同様に行い、焼鈍は真空中1000°で1時間行つた。

以上の各試料は次に何れも圧延加工を行つた。即ち所要の加工度までの冷間圧延は1段階約0.1mm減とし最終の試

167.

(13) P. S. Dean, S. L. Gregg, Trans. Amer. I. M. E., T. P. **193** (1929), 167.

(14) 河合, 金属の研究, **10** (1933), 302.

(15) T. S. K₃, J. Appl. phys., **20** (1949), 274; 1226.

(16) T. S. K₃, Phys. Rev., **75** (1949), 1626 A.

(17) A. Phillips & E. N. Skinner, Trans. A. I. M. E., **143** (1941), 301.

(18) 川崎, 本誌, B-14 (1950) No. 2, 36.

(19) 橋口, 本誌, B-14 (1950), No. 1, 36.

(20) G. Massing, Z. Metalk., **16** (1924), 301.

料の厚さは何れも2mmになるようにした。これらの試料はそれぞれ600°以下の一定温度で種々の時間焼鈍した後試料により荷重をかけて(Fe, Niでは20kg, Cuでは10kg, Agは5kg)ヴィッカース硬度を測定した。硬度測定前に各試料の表面を研磨し腐蝕して表面の影響を除いた。焼鈍には200°以下は水又は油, 200°以上は塩浴を使用した。塩浴保持の時間を正確にするため試料は出来る限り小にし、2×10×10mm³のものをを使用した。

III. 実験結果及び考察

(1) 純Niについて 電解Niを熔解した試料について50%圧延後直ちに100°, 200°, 300°, 400°, 450°, 500°, 600°等の恒温に保持し、硬度-時間曲線を求めた。結果はFig. 1に示す。100°における時効では時間と共に硬度は徐々に上昇し、実験時間の範囲では軟化を示さなかつた。200°~600°の温度範囲では時間と共に硬度は上昇し極大硬度に達した後軟化が認められた。この際図にみる如くこの温度範

Fig. 1 Time-Hardness Relations Obtained by Low Temp. Annealing of Ni after being Cold-rolled by 50%.

圍では極大硬度は殆ど同じである。又極大硬度に到達するまでの時間は温度が高い程早い。更にこれ等の極大硬度に到達

Fig. 2 Relation between Max. Hardness Reaching Times and Reciprocals of Absolute Temp. about Ni after being Cold-rolled by 50%.

する迄の時間の対数と絶対温度の逆数との関係を求めるとFig. 2に示す如く全く直線となる。この事はこの現象が何

らかの拡散に伴っていると感じしめる。次に加工度の影響をみるために 75% 圧延 Ni 試料につき 50% と同様の実験を行った。Fig. 3 にその結果を示す。即ち図より明かなる如

Fig. 3 Time-Hardness Relations Obtained by Low Temp. Annealing of Ni after being Cold-rolled by 75% and 50%.

く 75% 圧延の場合は 50% 圧延のものよりも硬化量が大きいこと及び極大硬度到達時間が短いことが示されている。なおこれ等の場合この硬化に対する微量ガスの影響を考へて電解 Ni を更に水素気流中で焼鈍し、これを 10^{-4} cm で真空焙焼した試料について同様に 50% 圧延後直ちに 300°, 400°, 550° の恒温に保持し、硬度-時間曲線を求めた。Fig. 4 (a) はその結果である。硬化が明かに認められ、曲

Fig. 4 (a) (b) Low-Temp. Annealing of Various Treated Ni. Each 50% Cold-rolled.

線の形も Fig. 1 と大体傾向は同じでやはり焼鈍温度の高くなる程硬化の山は早く現れる。試料 Ni のガス分析値は O_2 : 0.0008%, H_2 : 0.000019% であるので、酸化物その他の析出も考えにくく又他のガスも殆ど含まれていないので従ってガスの影響はないものといえる。Fig. 4 (b) は Fig. 1 と Fig. 4 (a) 及び 1000° で試料を 10 時間水素気流中で処理したものとの比較したものである。図から判るように三つ共硬化量は殆ど同じであるが、たゞ高純度になるに従って硬化の山が遅れるように思われる。又 Ni に水素を相当含む場合にも硬化現象には影響はないと考えられる。この事柄は従来含酸素銅が無酸素銅に比較して低温焼鈍による硬化現象を示しにくいといわれていることを説明するものと考えられる。

(2) 純 Cu について 90%, 70% 冷間圧延 Cu 試料に

ついてはそれぞれ 100°, 150°, 200° の各温度で焼鈍し、その結果を Fig. 5 (a), (b) に示した。図より明かなる如く、Cu の場合も従来再結晶温度と考えられている温度において

Fig. 5 Time-Hardness Relations Obtained by Low Temp. Annealing of Cu.

も硬度と時間の曲線を求めると硬化する。しかも Ni の場合と同様温度が高い程極大硬度到達時間は早く、かつ軟化も早い。又硬化量は各温度で略々等しい。これら Cu の結果からも Ni の場合と同様図には示さなかつたが、絶対温度の逆数と最高硬度到達時間の対数の間には直線関係が成り立つ。

(3) 純 Ag について 30%, 50%, 70% 圧延 Ag 試料について 100° の恒温で同様の実験を行い、その結果を Fig. 6 に示した。この場合は硬化は Ni 或いは Cu の如く顯著ではないが、この温度では極大硬度はごく短時間側に認められ、更に Ni, Cu の場合と同様加工度が大きな程硬化量が大きい。

Fig. 6 Time-Hardness Relations Obtained by Low Temp. Annealing of Ag at 100°C after being Cold-rolled by 30%, 50% and 70%.

以上純 Ni, Cu, Ag についての実験から考えるに純金属において明らかに冷間加工後の低温焼鈍により再結晶に至る迄の過程において硬化現象を示すものである。従来の文献によれば純 Cu, Ni 等では一部硬化が認められているが⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾、純 Ag については硬化が認められなかつた。これは勿論硬化量が少なかつたためもあるが、他方では数分以上の一定時間焼鈍して温度-硬度曲線を求めていたので、硬化が見逃されていたのではないかとと思われる。従って酸化物又は他の析出すべき不純物も含まれ純粋な Ni, Ag 等について硬化を認めたわけであり、これは従来の析出硬化とは異なり析出以外の因子にも重点を置くべきであると考え、この点については更に純 Fe を用いて実験を行った。

(4) 純 Fe について この結果は Fig. 7 に示す如くやはり冷間加工後の各温度での 低温焼鈍による 硬化現象を認

Fig. 7 Time-Hardness Relation Obtained by Low Temp. Annealing of Fe after being Cold-Rolled by 30% and 50%.

めた。加工度 30%, 50% でそれぞれ硬化量は 20~25 の如く相当大であつた。硬化の山はこの場合にも Ni と同様に焼鈍温度に対して規則性を持つものである。この硬化の原因についても Table 1 の分析値から判る如く C: <0.01% Mn, P, S, O₂ 等それぞれ含有量はごく微量であり、その溶解度は常温では非常に少いわけである。冷間加工による加工歪のために不純物の溶解度が減少して析出が起つたとしても果してそれ程微量の析出物が低温焼鈍による硬化の原因となるものであるかは疑問である。C < 0.01% であるからこの純 Fe を α 領域から水焼入をして時効させてみた。時効温度は 40°, 60°, 80° で行つた。その結果は Fig. 8 (a) の如くで硬度の上昇は 5 位でそれもあまり明瞭でない。

Fig. 8 (a) (b) (c) Comparative Aging Curves of Pure Fe after Quenching from 750°.

しかし徐々に硬度が上昇していることは認められる。この点を更に明かにするために焼入後の試料を 200°, 300°, 450° で時効させてみた。この場合 (Fig. 8 b) は明かに硬化の山が認められ、温度が高くなれば山は短時間側に現れている。このような高温で硬化を示すことは一般に析出による

硬化を考えるのが妥当であろう。しかしこの場合の硬化量も小さい。

同図 (c) は (a) で時効させた試料をそのまま更に 300° で時効させた場合の結果を示している、各試料はそれぞれ 40°, 60°, 80° で $10^4 \sim 2 \times 10^4$ 秒では元の焼入直後の硬度に戻つたものであるが、これを更に 300° で時効させると硬度は再び上昇し大体 200~600 秒の間で硬化の山が生じた。しかしながら硬化量は僅かである。

以上の結果により明かなる如く純 Fe で α 領域から水焼入した試料の低温時効による硬化量は 5~6 位で、冷間加工後の同温度のものに比較して著しく小さい。次には今迄の Fig. 7, Fig. 8 等から考えて焼入した試料を更に冷間圧延して低温焼鈍を行つてみた。この結果を Fig. 9 (a), (b) に示す (この図には比較のため Fig. 7 の結果を同時に示して

Fig. 9 (a) (b) Comparative Data of Low Temp. Annealing of Fe Cold-rolled Only and Cold-rolled after Quenching from 750°.

いる)。この場合にも曲線の形は Fig. 7 の加工のみの場合と同様であるが、たゞ始めの加工後の硬度が少し高く、曲線の上昇が各時効温度 200°, 300°, 450° の何れの場合も Fig. 7 の場合よりも少し早く高くなるようである。この傾向は 50% 加工でより明瞭である。又兩者の硬化の量は殆ど同じ位であつた。更にこの図から明かに判る如く冷間加工したものは先に示した單に焼入したものよりもはるかに硬化量が大きい。従つて硬化の原因が單に析出のみではなくして、析出よりも他に大なる因子が存在するのであらうと考えられる。

以上純金属の低温焼鈍硬化について行つて来たが、加工法をかえることによつてこの現象が如何に変化するかは今後の研究である。

IV. 總 括

以上 Ni, Cu, Ag, Fe 等の純金属の 低温焼鈍硬化現象についての結果を総括すれば次のようである。

(I) 一般に純金属は冷間圧延加工後の焼鈍により、低温焼鈍硬化過程を経過するものと推定される。この際焼鈍温度が高ければ硬化はより早期に起こること及び加工度が大きければ硬化量も大となることが判つた。

(2) 常温より再結晶温度附近の温度範囲においては同じ程度まで硬化し、極大硬度に到達するまでの時間の対数と絶対温度の逆数との間には直線的関係が成立する。

(3) 各種操作を施した純 Ni の結果において、水素ガスを相当量含む Ni も低温焼鈍の結果は殆ど差がなく、たゞ高純度の Ni 程極大硬度に達する時間が少し遅れるようであった。

(4) 純 Fe について Ni と同様に冷間圧延加工後の低温焼鈍、 α 領域より焼入して低温で時効、或いは焼入試料に再び加工して低温焼鈍を行わせた。その結果純 Fe も加工後の

低温焼鈍によつて著しい硬化現象を示す。一方焼入後のものは加工後のものに比較して硬化量は小であつた。それ故に低温焼鈍による硬化現象は明かに析出のみでは解決出来ないことが判つた。

以上本研究を報告するに当り、終始御懇篤な御指導を賜りました岩瀬三先生に衷心より感謝致します。なお本研究は文部省科学研究費の援助によつたことを記して謝意を表すると同時に種々試料について御配慮を頂いた住友電気工業、新扶桑株式会社製鋼所に重ねて厚くお礼申し上げます。