Ni-Cr 系 Ni 側固溶體合金の高温における 比熱の異常性について*

増本 量** 杉原 眞** 高橋 實**

Hakaru Masumoto, Makoto Sugihara and Minoru Takahashi : On the Anomaly of Specific Heat at High Temperature in α -Phase Alloys of Nickel and Chromium.

The specific heat of the 12 alloys consisting of nickel and less than 49.32 percent of chromium has been measured at high temperatures in annealed, quenched and baked states by inverse rate curve method. In the case of the alloys containing more than 9.05 percent of chromium, the specific heat-temperature curves in an annealed state showed an anomalous maximum portion extending over the temperature range about 450° to 750°, the maximum points of which changed from about 510° of the alloy containing 9.05 percent of chromium to 560° of the alloys containing 24.43 or 29.14 percent of chromium; the anomaly being greatest with the alloys of the latter concentrations. However, when the alloys were baked at 400° for 240 hours, the anomaly became generally very much larger and especially so, in the alloy containing 24.43 percent of chromium; the anomaly was observed even in the alloy containing only 3.44 percent of chromium. When the alloy containing 21.75 percent of chromium was quenched from 800°, the specific heat curve showed a minimum (heat evolution) at about 480° and then a small maximum at a higher temperature. Thus, it has been concluded that the high temperature anomaly of the alloys of nickel and chromium may be caused by the existence of a superlattice Ni_3Cr in a short range.

(Received August 14, 1953)

I. 緒 言

Ni-Cr 系 Ni 側固溶體合金が高温において異常性を示すことは、電気抵抗⁽¹⁾、熱膨張⁽²⁾、あるいは機械的性質⁽³⁾などの測定によつてよく知られている。たとえば矢野氏⁽¹⁾はこの合金の高温における電気抵抗を系統的に研究し、その異常性は Ni_3Cr を中心として起ることを指摘している。しかし比熱の測定については H. Grover および J. Hutzenland⁽⁴⁾が 1939 年に 20 % Cr 合金について行つた

結果があるにすぎない。それによると 500° 附近において、電気抵抗の異常變化に相當する比熱の變化を認めている。

著者等はこの異常性の原因を明らかにするため、12 種の Ni 側固溶體合金および混合相合金について、高温における比熱の測定を行つた。その結果をこゝに報告する。

II. 試料ならびに測定方法

合金の原料としては電解 Ni および金属 Cr を用いた。

Table 1 Results of chemical analysis of the metals used.

Metals	Fe (%)	Co (%)	C (%)	Mn (%)	Si (%)	P (%)	S (%)	Al (%)	Cu (%)
Electrolytic Ni	0.017	0.28	0.014	trace	0.003	trace	0.001	—	none
Metallic Cr	0.32	—	0.044	0.034	0.44	0.003	0.011	0.13	—

Table 2 Results of chemical analysis of the alloys used.

No. of specimen	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cr (%)	Electrolytic nickel	3.44	9.05	12.79	19.22	21.75	24.43	29.14	33.68	39.39	44.14	49.32

* 東北大学金属材料研究所

** 1950 年 4 月本會東京大會に一部を發表。

(1) I. H. Thomas, R. M. Davies, Phil. Mag., **22**(1936), 681; 江塚, 本誌, **2**(1938), 609; 矢野, 理研彙報, **19**(1940), 110; H. Thomas, Z. Phys., **192**(1951), 219.

(2) P. Chevenard, J. Inst. Metals, **36**(1926), 39.

(3) C. H. M. Jenkins, H. J. Tapsel, C. R. Austin, W. P. Rees, J. Iron & Steel Inst., **121**(1930), 237; 江塚, 前掲.

(4) H. Grover, J. Hutzenland, Phys. Rev., **56**(1939), 212.

その化学分析の結果は Table 1 に示す如くである。試料を造るには、まず高周波電気爐を用いて原料を熔解し、30 mm 角の鐵型に鑄造した。鑄造物は鍛造を施した後旋盤によつて直径 18 mm, 長さ 38 mm の圓棒に仕上げた。次にその中心軸に沿い兩端面より直径約 3 mm, 深さ 17 mm の孔を穿つて試料とした。各試料の Cr の化学分析結果は Table 2 に示す如くである。

試料はすべて真空爐を用い、1000° で 3 時間焼鈍した後 800° まで爐冷し、次で常溫まで毎時 30° の速さで冷却し

た。また前述の焼鈍を施した後 400° で 240 時間保持し、前と同様にして常温まで冷却したものについても測定を行つた。

次に焼入は 21.75% Cr 合金のみについて行つた。この場合には同じく試料を真空爐で 1000° まで加熱し、30 分保持した後 800° まで爐中冷却し、次にその温度に約 10 分間保持した後水中に投入した。

測定方法は著者等⁽⁵⁾が先に Cu-Zn 系合金について行つた方法と同様である。また標準試料としては純 Ni を用い M. Ewart⁽⁶⁾の測定値によつて計算を行つた。

III. 測定結果ならびに考察

Ni-Cr 系合金を焼鈍の後毎時 30° の速さで冷却したも

Fig. 1 The specific heat curves of the Ni-Cr alloys annealed at 1000°.

の比熱の加熱測定の結果は Fig. 1 に示してある。すなわち純 Ni における磁気変態に基づく極大 (M) は約 360° に認められるが、この極大は 3.44% Cr 合金では約 175° まで降下し、Cr 量がさらに大になると測定範囲には現われなくなる。次に 9.05% Cr 合金の曲線には 450~630° の範囲に亘る極大部分が存在する。この極大部分は二つの極大から成るように見えるが、この曲線を Cr 含有量のさらに大なる合金の曲線と比較すれば明らかなる如く、この合金系では變態が温度の広い範囲にわたつて起るものと考えられる。すなわち低温側 (約 510°) の極大 (A) が變態の主なるものである。この極大部分は Cr 含有量が増加するに従つて、始めはその範囲が廣く、その大きさは次第に大となるとともに高温側に移る。その極大の大きさは Cr 24.43 あるいは 29.14% を

含む合金において最大となり、その温度もこれらの合金において最高 (約 560°) に達する。Cr 含有量がさらに増すと極大部分は次第に狭くかつ小さくなり、特に尾の部分が不明瞭となる。またその極大の温度も低くなり、49.32% Cr 合金においては約 540° である。

次に 400° で 240 時間保持した後前述の速さで冷却し

Fig. 2 The specific heat curves of the Ni-Cr alloys baked at 400° for 240 hrs.

Fig. 3 Phase diagram of Ni-Cr system with the curve of the maximum points of specific heat obtained by the present investigators.

確定されておらず、800° 以下の溶解度曲線 もたゞ推定されているにすぎない (Fig. 3⁽⁷⁾) が、著者等の測定した合金の中、24.41% 以下の Cr を含む合金は大體 α 相範囲にあるものと考えられる。しかるに上述の如く、比熱は Ni-Cr

場合の曲線は Fig. 2 に示してある。

この結果を焼鈍後同じ速さで冷却した場合の曲線 (Fig. 1) と比較すると、極大部分は一般に著しく大となり、3.44% Cr 合金においても約 380° ~ 650° の範囲に極大部分が現われるようになる。しかしその影響

は 24.43% Cr 合金において特に著しい。またその極大の温度は焼鈍した場合に比べて一般に 10~20° 低くなる。今その温度を圖示すると Fig. 3 の點線の如くなる。

また焼入を行つた 21.75% Cr 合金の比熱曲線は、Fig. 4 に見る如く最初約 490° 附近に比熱の極小部分 (發熱) を示し、續いて 550° 附近に小さな極大を示す。

さて Ni-Cr 系合金の状態圖は未だ充分に

(5) 増本, 齋藤, 杉原, 本誌, 16(1952), 359; 東北大學研究所報告, A-4(1952), 481.

(6) M. Ewart, Koiniki Akad. van Wettenschappen (Proc. Roy. Acad. Sci.) Amsterdam, 39 (1936), 833; Alloys of Iron and Nickel, 127.

(7) C. H. M. Jenkins, E. H. Bucknall, C. R. Austin, G. A. Mellor, J. Iron & Steel Inst., 136(1937), 187.

系の α 相全範囲にわたり、著しい異常性を示し、またこの異常性は熱処理によつて著しい影響を受けることが確か

Fig. 4 The specific heat curve of the alloy containing 21.75 % of chromium quenched from 800°.

められた。従つて α 相では著しい原子の再配列が行われることが明らかであるが、しかもその異常性は Ni_3Cr に近い 24.43 % Cr の組成において最も著しくかつその起る温度も高い (Fig. 3) ので、著者等はその再配列を Ni_3Cr 規則格子の生成によるものと考ええる。しかしその比熱の異常性が通常の A_3B 型規則格子に見る程に著しくないのは、上述の処理ではなお完全な規則化が達せられず、短範囲に止まることによるものと考えられる。このことは電気抵抗が冷却の際異常増加を示すことから考えても當然の歸結であろう。

IV. 總 括

Ni-Cr 系 Ni 側固溶體および混合相範囲の合金につき種々なる熱処理を施して高温における比熱を測定し、次の

結果を得た。

(1) 焼鈍合金の比熱對温度曲線において、9.05 % Cr を含む合金の場合には 450~630° に異常性が認められるが、Cr 含有量が增大するとその異常範囲は廣くなり、24.43 ~ 29.14 % Cr 合金において最大となる。またその極大點の温度も同じ範囲において最高となる。さらに Cr が増すと再び狭くかつ小となる。

(2) 400° で 240 時間加熱した合金の曲線にあつては、異常性は 3.44 % Cr 合金からすでに認められ、全體として著しくかつ範囲が廣くなるが、特に 24.43 % Cr 合金において最も顯著となる。またその極大點の温度は焼鈍合金の場合に比べて約 10~20° 低くなる。

(3) 焼入れた 21.75 % Cr 合金における比熱對温度曲線は約 480° に一つの谷を示し、次で小なる極大を示す。

(4) 上述の異常性の温度範囲は電気抵抗などの異常性の存在範囲と一致しており、 α 相に著しい原子の再配列の存在することがわかる。著者等はその原因を Ni_3Cr 短範囲規則格子の存在によるものとする。

本研究の遂行に當つては菅井富氏および篠崎方郎氏の勞にまつところ甚だ大である。こゝに深く感謝の意を表する。なお研究費の一部は文部省科學研究費からの支辨によるものである。