ニッケル、モネルおよび CA 合金線の加工および 焼鈍による剛性率の変化について

武 井 英 雄*

Hideo Takei: The Effects of Cold-Drawing and Annealing on the Rigidity Modulus in Nickel, Monel and CA-Alloy. In this paper, the changes of the rigidity modulus the electrical resistivity and the hardness due to cold-drawing and annealing (aging) were measured for nickel, monel and CA-alloy. The measurements were made on specimens of wire of 0.6mm diameter, using of a torsion pendulum, a potentiometer and a micro Vicker's hardness tester. The results obtained are as follows: (1) The rigidity modulus of nickel and monel wires decreases remarkably with the amount of cold-drawing up to the reduction of 80% in area, but gradually increases by heavy drawing above 80% reduction. (2) The change of the rigidity modulus in CA-alloy due to cold drawing is rather little. (3) The rigidity modulus of nickel and monel increases slightly by annealing at 200~300°, but remarkably increases at 500~650°. (4) The rigidity modulus of CA-alloy increases by aging at 100~250°, but a particularly remarkable increase takes place at a higher temperature, which depends upon the amount of cold drawing.

(Received April 17, 1958)

I. 緒 言

銅合金ばね材料として広く使用されている黄銅、磷青銅および洋白線の剛性率が、加工およびその後の焼鈍によっていかに変化するのかについては、さきに報告した⁽¹⁾が引き続き今回はばね材料として特殊な用途をもつ、モネル線およびその基礎金属であるニッケル線と、時効硬化性のある CA 合金線とについて、前報と同様な実験を行った。

Ni および Cu-Ni 合金の剛性率を調べたものは、すでに若干あるが⁽²⁾⁽³⁾、なお多くの不明の点があり、CA 合金線の剛性率については殆んど報告されていないようである。しかしこれらばね材料の弾性的性質、とくに剛性率について十分研究しておくことは工学上有意義のことと考えられるので本実験を計画した。なお電気比抵抗および硬度も実用上重要であり、考察の参考にもなるので同時に測定した。

II. 実 試 験 料 お よ び 方 法

試料は市販の直径 2.0mm の線材であって、Ni 線は分析しなかったけれども、その電気比抵抗の値からみて A-Nickel⁽⁴⁾ 程度のものであると思われる。モネルおよび CA 合金線の分析結果は Table 1 および 2 のごとくであった。これらの試料を、Ni は 850° で 1 hr、モネルは 900° で 2hr、CA 合金は 900° で 1 hr、加熱後炉冷または水冷した後、冷間で線引加工して直径 0.6mm の線にする途中で

Table 1 Monel wire.

Mark	Ni+Co (%)	Mn(%)	Fe(%)	Cu(%)
Monel	66.8	0.96	1.39	Rest

Table 2 CA alloy wire.

Mark	Cu (%)	Ni (%)	Al (%)	Si (%)	Zn (%)	Ti+Fe (%)
CA-Alloy	91.34	3.68	3.96	0.70	0.25	0.03

* 広島大学工学部

(1) 武井: 本誌, 21 (1957), 217.

(2) 河合: 金属の研究, 9 (1932), 38.

(3) 菊池: 金属の研究, 13 (1936), 41.

(4) ASM, *Metals Handbook*, (1948), 1047.

適当に中間焼鈍を行って、加工度の異なった直径の等しい 12 種の針金を作り試片とした。

剛性率、比抵抗および硬度の測定はすべて前報⁽⁵⁾と同じであるから、ここでは省略する。加工後の焼鈍および時効処理にはすべて塩浴 ($\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$) および沸騰水を使用した。

III. 実験結果および考察

1. 冷間加工による硬度、比抵抗および剛性率の変化

(1) ニッケル線

加工度 0, 15, 27, 36, 46, 50, 55, 65, 75, 82, 86, 91% の 12 種の Ni 線について硬度、比抵抗および剛性率を測定し、これらの性質が冷間線引き加工によっていかに変化するかを調べた。その結果を Fig. 1 に示す。これによると、

Fig. 1 Modulus of rigidity, electrical resistivity and hardness were plotted against the reduction of area for nickel.

Fig. 2 Modulus of rigidity, electrical resistivity and hardness were plotted against the reduction of area for monel.

度で焼鈍して得られた剛性率の最大値を結んだものである。このことから、Ni 線では冷間加工とその後の焼鈍によって、その剛性率を改善できる見込は少ないようである。

また、これらの結果は河合博士の研究結果⁽²⁾とかなり異なっているが、その原因は不明である。

(2) モネル線

同様の実験をモネル線について行った。その結果を Fig. 2 に示す。これによると、硬度は加工度 50% 位までは線引き加工とともに増加するが、それ以上は加工を続けてもあまり変化しない。比抵抗も線引き加工とともに増加するが 75% 以上の強加工でわずかに減少する傾向がある。これに対して、剛性率は線引き加工につれて急激に減少し、加工度 75% 位で極小になり、さらに強加工すると若干増加するようである。この 75% 以上の強加工による剛性率の増大および比抵抗の減少は、加工硬化が 60% 位で飽和し、それ以上加工を続けても殆んど変化していないことを考えると、Ni 線の場合と同じく線引き加工時の発熱によって若干焼鈍され、加工前の状態に一部回復したためと考えられる。また Fig. 2 曲線 (A) は各加工度のものを適当な温度で 30 min 焼鈍して得られた剛性率の最大値を結んだものである。

(3) CA 合金線

同様の実験を CA 合金線についても行った。その結果を Fig. 3 に示す。同図において実線は 900° 1 hr 加熱後水冷 (熔体化処理) した試料、点線は 900° 1 hr 加熱後炉冷した試料についての結果である。

Fig. 3 Modulus of rigidity, electrical resistivity and hardness were plotted against the reduction of area for CA-alloy.

を過飽和に固溶している焼入試料の方が、第 2 相を析出分離して含んでいる焼鈍試料よりも全体として大きいのは当然である。剛性率は加工度 30% 位までは、加工につれてわずかに減少するが、30% 以上で増加しはじめ 55~65% 位で極大になり、それ以上加工を続けると再び減少する傾向がある。しかし全体として、この合金の加工による剛性率の変化は少ないようである。また焼入試料も大体同ような変化をしているが、一般に焼入試料の方が剛性率はわずかに大きいようである。

2. 低温焼鈍による硬度、比抵抗および剛性率の変化

(1) ニッケル線

加工度 27, 46, 82% の Ni 線を 100~900° の種々の温

(5) 山本, 武井: 本誌, 17 (1953), 161.

度で 30 min 焼鈍した後水冷し、その硬度、比抵抗および剛性率を測った。その結果を Fig. 4 に示す(比抵抗の結果は省略する)。これによると、硬度は 150~400° の低温

Fig. 4 Rigidity modulus and Vicker's hardness were plotted against the annealing temperature for nickel.

による急激な軟化が認められる。剛性率は加工度 27% のものと、46, 82% のものとはかなり変化の様子が異なっているように見えるが、これは Ni 線では冷間加工によって剛性率が急激に減少することを考えれば理解できる。いま加工度 82% のものについて考えれば、剛性率は 200~

Fig. 5 Rigidity modulus (G), electrical resistivity (ρ) and hardness (Hv) were plotted against the annealing temperature for nickel wire reduced by 82%.

示してあるが、これによると Ni 線では比抵抗の減少は再結晶よりも遙かに低い 150~250° で急激に起っていて、再結晶に伴う抵抗の減少が認められないのは興味深い。また、750° 以上での比抵抗の減少の原因は不明である。

以上の硬度、比抵抗および剛性率の変化を加工度 82% のものについて重ねて示したのが Fig. 5 である。同図によれば、異常硬化の起る温度と比抵抗が急減する温度とはよく対応しており、剛性率もこの温度域でわずかに増加する。そして 500~600° の再結晶軟化に伴って剛性率は再び著しく増加し、再結晶終了直後で最大になる。

(2) モネル線

加工度 27, 44, 64, 82, 91% の 5 種のモネル線を 100~

焼鈍で若干増加しているが、これは銅合金固溶体などに顕著に認められ、すでに詳しく研究されている事柄であり、若干の純金属についてもこの異常硬化現象の認められることが知られている(6)(7)。

また加工度によってことなるが、600° 前後で再結晶に

500° でわずかに増加するが、500~600° の焼鈍でさらに著しく増加し、それ以上温度を高くしてもあまり変化しない。比抵抗は加工度 82% のものについてのみ

Fig. 5 に

900° の各温度で 30 min 焼鈍して硬度、比抵抗および剛性率を測定した。その結果を Fig. 6, 7, 8 に示す。これ

Fig. 6 Vicker's hardness was plotted against the annealing temperature for wires of monel.

Fig. 7 Electrical resistivity was plotted against the annealing temperature for monel.

れる。この 150° 付近からの比抵抗の減少は結晶回復、あるいは異常硬化に伴うものと考えられるが、回復段階でかくのごとく急激に抵抗が減少することは珍しい。また再結晶の起る 600° 付近でなんらの比抵抗の変化を認めないのも興味深いことである。なお、前述の異常硬化の原因についてはいろいろの説明があるが、この 500° 以上での比抵抗の増大は、何かの再溶解によるものと考えられ、Cu-Ni 合金に時効および復元の現象があるとする報告(9)もあるの、析出説に対する有力な証拠となると思われる。剛性率 (Fig. 8) は 200~350° でわずかに増加しているが、600° 前後でさらに急激に増大し、加工度 64~91% のものでは

によると硬度 (Fig. 6) は 150~550° で若干増加していて、低温焼鈍による異常硬化が認められる。これは山田博士によってすでに認められている(8)ことであり、同博士は Cu-Ni 合金で Ni が 40% を超えると 280° 附近に異常硬化が現われると述べておられる。なお、同図最下部には比較のため、加工度 27% のもの

が加工度 91% のものと同じ目盛に対して重ねて記入してある(以下同様)。比抵抗 Fig. 7) は 150° 附近から急激に減少しはじめ 450° 附近で極小になる。焼鈍温度が 450° を越えると比抵抗は増加し、何か再溶解するものと思わ

(6) 川崎、三島：本誌，16 (1952)，A-63.

(7) 佐野、市川、西本、中西：本誌，15 (1951)，1.

(8) 山田：本誌，6 (1942)，164.

(9) 川崎、三島：本誌，16 (1952)，A-211.

Fig. 8 Rigidity modulus was plotted against the annealing temperature for monel.

650° の焼鈍で最高値に達している。それ以上焼鈍温度が高くなると次第に減少する。

これらの変化は従来研究してきたいろいろな材料と大体同じである。また同図下部の破線（鎖線）は硬度（比抵抗）の変化を加工度 91% のものについて重ねて示したものである。これによると Ni の場合と同じく、異常硬化の起る温度と比抵抗が急減する温度とはよく一致しており、剛性率はこれより少し高温でわずかに増加し、その増加量は従来研究してきた他の材料に比して小さいようである。また 600° 付近の剛性率の急増は再結晶による軟化によく合致しており、再結晶終了直後で剛性率は極大になる。

(3) CA 合金線

加工度 10, 20, 44, 56, 75, 82% の 6 種の CA 合金線を 100~650° の各温度に 2 hr 時効させた試料について、その硬度、比抵抗および剛性率を測定した。その結果を Fig. 9, 10, 11 に示す。硬度 (Fig. 9) は高加工度のものでは

Fig. 9 Vickers hardness was plotted against the aging (annealing) temperature for CA-alloy.

になると、析出相の再溶解により比抵抗は徐々に増加する。なお加工度の小さいものでは比抵抗の 2 段降下は認められなかった。同図点線は焼鈍試料についての結果であり、両者は析出完了の 450° 以上では完全に一致している。剛性率 (Fig. 11) は 100~250° でかなり増加するが、さらに高温で再び若干増加する。同図点線は焼鈍材についての結果であるが、時効時間が 2 hr であるのに対して焼鈍時間が 30 min であることを考えると、これらの結果から析出硬化に伴う剛性率の変化を明瞭に理解することはできない。以上の硬度、比抵抗および剛性率の変化を加工度 81% のものについて重ねて示したのが Fig. 12 である。これによると剛性率が最大の状態は、最も硬化した状態ではなくて析出の完了した比抵抗の小さい状態になっていることが知られる。

IV. 結 論

ニッケル、モネルおよび CA 合金線について、冷間加工およびその後の焼鈍（時効）に伴う剛性率の変化を調べて次の結果を得た。

(1) ニッケルおよびモネル線の剛性率は線引加工につれてかなり著しく減少する。

(2) CA 合金線では加工の初期にわずかに減少するが、加工度 30~50% で若干増加し、さらに強加工すると再び減少する。しかし全体として加工に伴う剛性率の変化は小さい。

(3) ニッケルおよびモネル線の剛性率は、冷間加工後の焼鈍によって増加する。すなわち 200~300° でわずかに増加し、500~650° でさらに著しく増加する。前者は結晶回復および

Fig. 10 Electrical resistivity was plotted against the aging (annealing) temperature for CA-alloy.

Fig. 11 Rigidity modulus was plotted against the aging (annealing) temperature for CA-alloy.

Fig.12 Rigidity modulus (G), electrical resistivity (ρ) and hardness (Hv) were plotted against the aging temperature for CA-alloy wire reduced by 82%.

異常硬化によるもの、後者は再結晶によるものと考えられ

る。

(4) CA 合金線も線引加工後時効 および焼鈍すれば、その剛性率は増大する。すなわち 100~250° でかなり著しく増加し、さらに高温 (加工度で異なる) で再び増加する。そして剛性率の大きい状態は 最も硬い状態ではなくて、析出の完了した比抵抗の小さい状態に合致している。

(5) 時効硬化性のないと思われる焼鈍材 (CA 合金) でも線引加工後の焼鈍で剛性率が大体 (4) と同様に変化するもので、本実験のみでは析出硬化が剛性率にいかに関与しているのかを明らかにすることはできない。

終りに本実験遂行にあたって終始御指導御激励下さいました東京工大作井誠太博士、広島大学山本 博教授の御厚意に対して衷心より感謝いたします。また熱心に実験を手伝って下さった宮西勝秋、西田弘二両君に謝意を表します。なお本研究の経費の一部は 文部省科学研究費によって支弁された。