多結晶ニッケル-銅系合金の再結晶成長速度*

白 川 勇 記** 沼 倉 健 一**

Yûki Shirakawa and Ken'ichi Numakura: Recrystallization Rates in Polycrystalline Nickel-Copper Alloys. The recrystallization rates in polycrystalline nickel-copper alloys were measured isothermally. The velocity constant of crystal growth, K , was obtained from the slope of the linear portion of the growth curve of recrystallized crystals.

The relation between K and copper concentrations was not always simple, and showed a maximum at the composition of about 15 weight per cent copper. It was found that the relation between $\log K$ and heating temperatures follows Arrhenius equation. Therefore, the activation energy, Q , for the recrystallization of nickel-copper alloys could be obtained. The relation between Q and copper concentrations exhibited a minimum at the composition of about 12 per cent of copper.

(Received February 23, 1965)

I. 緒 言

さきに、著者らは Ni-Cu 系合金のヤング弾性率を測定し、その結晶粒度依存性について報告した⁽¹⁾。その実験においては、同一条件の下に調製した試料を同時に熱処理したが、各試料の平均粒度がまちまちであることがわかった。測定結果を一定粒度に対して整理した結果、これまで濃度依存性が測定者により異なっていた原因の一端を理解することができた。

今回は、強磁性 Ni-Cu 系合金の再結晶温度における結晶成長を速度論的に考察した。結晶の成長を規定する条件は一般に多いが⁽²⁾、著者らは、それらの諸条件をできるだけ一定にして、前回までの実験と比較検討した。この種の実験は全く別個の立場から、これまでも多くの人達によつて研究されているが⁽²⁾、Ni-Cu 系合金に関しては、まだ系統的な研究は見あたらない。

II. 試 料 お よ び 測 定 方 法

試料は、著者らがヤング弾性率の測定⁽¹⁾に用いた厚さ 0.1 cm の板試料から一辺 0.5 cm の方形板状に切り取つ

たものである。したがつて、熱処理前の各試料の加工履歴、結晶粒度、また内在する諸欠陥などは大体同じであるとみなすことが出来よう。熱処理は 900°, 950°, 1000°C の比較的高温で行なうため、塩浴、油浴を用いることが困難なので、Fig. 1 に示すような水素熱処理炉で行なつた。

Fig.1 Block diagram of an annealing furnace used.

つぎに実験方法をのべよう。まず炉内を所要の温度に保持し、熱容量の小さい Ni 薄板で作られた皿にのせ、カンタル線の柄を用いて炉内に挿入する。試料は、約 45~55 sec で所要の温度に達するので、そのときから所要時間保持した後炉外に引き出し急冷する。Fig. 1 の B 部はコンパウンドで封じ、水素の漏洩を防止している。結晶粒の検出には濃 HNO₃ を用い、結晶粒度は前回と同様 Zimmer の

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1959 年 3 月日本物理学会において発表

(1) 白川, 沼倉: 本誌, 19(1955), 546; Sci. Rep. RITU, A 10(1958), 110.

(2) F. E. Burke and D. Turnfull: Progress in Metal Physics, 3(1952), 220.

方法で測定し、試料面の数箇所の平均をとって測定結果とした。

III. 測定結果および考察

1. 測定結果

Ni および 3.15, 4.95, 8.09, 11.96, 14.54, 17.59, 21.53, 24.61, 29.87% Cu を含む試料について結晶成長図を求めた。Fig. 2 は Ni について得られた結晶成長図で、縦軸は

Fig. 2 Relation between grain size, S , and heating time, t , for Nickel at each heating temperature.

平均結晶粒面積 S (mm^2) の対数値を、横軸は所定温度に加熱した時間 t (sec) を示している。一般に S は時間とともに直線的に成長し、次第に成長が緩慢になり、いわゆる緩徐部分に移行する。また温度が高くなるにしたがって直線部分の勾配が急となり、緩徐部分に移行する時間が短かく、平衡状態に達する時間も短かい。焼鈍をさらに長時間続けると粗大化し、2次再結晶集合組織を呈することになるが、今回の実験では、2次再結晶を起す前の状態を取扱ったことになる。

つぎに顕微鏡観察の結果をのべよう。焼鈍開始と同時に、数多くの結晶粒子の発生が認められ、これが再結晶核となり、そのまわりに加熱時間とともに、再結晶粒が成長する。結晶発達の急激な時間領域では、結晶の境界線は一般に複雑な曲線で結晶が丸みを帯びているが、成長が進むにつれて角張った形をとり、境界線が直線に近くなる。これはエネルギー極小の条件と安定状態の条件が一致したことを示している。

2. 成長速度恒数

Fig. 2 の直線部分を拡大して画くと Fig. 3 のようになる。図において直線を $t=0$ に外挿すると、焼鈍時間起点における見掛け上の S_0 が得られる。この値と加熱前の S との差は試料が該温度になるまでに成長した値になる。この図に示されるように、一定の加熱温度における S (mm^2) と t (sec) との間には比例関係が成り立ち、曲線の傾斜を K とすると、次式で示される。

$$S = S_0 \exp(Kt) \quad (1)$$

つぎに結晶の平均成長速度 V は次式で求められる。

$$V = \frac{\partial S}{\partial t} = S_0 K \exp(Kt) = K \cdot S \quad (2)$$

したがって、 K は V の S に対する比例定数と考えられるから、これを結晶の成長速度恒数と称する。 K は加熱時間

Fig. 3 Relation between grain size, $\log S$, and initial heating time, t , for Nickel at each heat temperature.

には無関係な恒数であるが、試料の冷間加工度、加熱温度には依存する。

つぎに各試料について得られた K の値を各温度ごとに Cu 濃度に対して画けば、Fig. 4 に示す曲線が得られる。この図からわかるように、温度が高くなるほど K は増大し、また K の濃度変化は想像するほど簡単なものではなく、8% Cu 近傍に一つの極小と、15% Cu 近傍に一つの極大が存在する。このことは、15% Cu 近傍の組成では成長が他に比較して速いことを意味している。また、温度によつて傾向的に変りはないが、その変化の度合は温度が高いほど大きい。さきに得られたヤング率の異常は、本質的には結晶の成長速度の相違に起因しているとも考えられる。

Fig. 4 Relation between velocity constant of crystal growth, K , and Cu content at each heating temperature in Ni-Cu alloys.

3. 活性化エネルギー

つぎに $\log K$ を加熱温度の絶対温度 T の逆数に対して画くと、Fig. 5 に示すような比例関係が得られる。これは化学反応速度の温度に対する関係と同じである。したがって結晶の成長は化学反応のように、拡散によつて起るもの

と考えられる。よつてつぎの Arrhenius の式が成立するものと仮定する。

Fig.5 Relation between velocity constant of crystal growth, K , and heating temperature, T , for Ni, 8.09% Cu and 17.59% Cu alloys.

$$K = \delta \exp \left(\frac{-Q}{RT} \right) \quad (3)$$

ここで δ はひん度因子と称する常数, Q は実験的活性化エネルギー, R は気体恒数である。Fig. 5 から $1/T=0$ における K の値として δ が, またこの直線の傾き θ から $Q=R \tan \theta$ がわかる。

つぎに各試料について求められた Q (kcal/mol) を Cu 濃度に対して画けば, Fig. 6 に示す曲線が得られる。この図

からわかるように Q は 5%, および 18% Cu 近傍に極大, 12% Cu 近傍に極小を示す。すなわち, 12% Cu 近傍の組

Fig.6 Relation between activation energy, Q , and Cu content for Ni-Cu alloys.

成における粒界は, 他の組成の粒界に比してより少ないエネルギーで動き得ることになる。

IV. 総 括

Ni-Cu 系合金の再結晶成長速度を等温的に測定し, 大要つぎの結果を得た。

(1) 結晶成長図の直線部分の傾斜より, 成長速度恒数 K を求めた。 K は 8% Cu 近傍に一つの極小と, 15% 近傍に一つの極大を示す。

(2) K と加熱温度との間に Arrhenius の式が成立することを仮定し, 再結晶に要する活性化エネルギー Q を求めた。 Q は 12% Cu 近傍で極小となる。

最後にこの実験の遂行にあたり種々御便宜をいただいた菊田貞雄氏に厚く感謝の意を表します。