

面心の鐵・ニッケル・銅合金に於ける異常再結晶¹⁾²⁾

橋口 隆吉³⁾抄譯

緒言

第1圖は鐵・ニッケル・銅系合金の等再結晶溫度曲線圖であり、第2圖は同系合金の各溫度に於ける溶解度曲線(固溶體の限度)である。兩者が酷似してゐることは再結晶現象と析出過程との間に密接な關係が存在することを暗示するものである。一般に再結晶溫度は溶解度曲面の附近にある。換言すれば再結晶溫度に於てその合金は極く僅か析出可能な状態にあるか或は辛じて完全に固溶體をなす範圍に入つてゐる。然るに本合金系中の或る小範圍に屬する合金にはこの一般則に當嵌らないものがある。それは第1圖に於て影線を施した部分に屬する合金であつて、これ等の合金は一般則に依る通常の再結晶溫度よりも約300°C低い溫度に於て完全に再結晶するのである。これが即ち異常再結晶である。

れた合金の成分は第1圖の影線の範圍に屬するものであつて、次表に示す2種である。

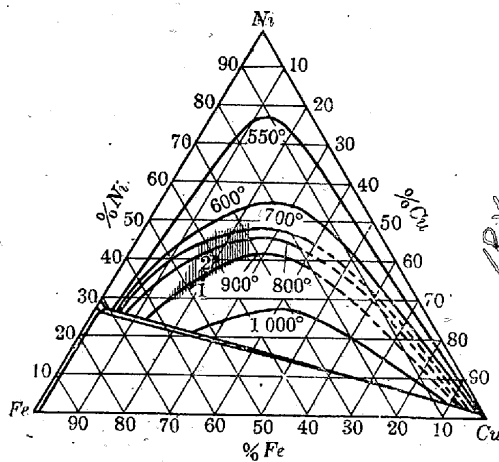
1. 49.5% Fe	33% Ni	17.5% Cu
2. 40.0% Fe	40% Ni	20.0% Cu

各合金は何れも極めて純粋な金屬より作り、1,000°Cで長時間焼鈍した後急冷して、激しい冷間加工を施した。これ等の合金は何れも低温で析出を起すものであつて、合金1は90%のCuを含む相と3%のCuを含みFeとNiを60/40の比に含むFeとNiに富む相とに分解し、合金2はFeとNiを等量に含むFeとNiに富む相と合金1と同様なCuに富む相とに分解する。合金1は950°Cで、合金2は900°Cで夫々均一な固溶體となる。一般則に依ればこれ等の合金の再結晶溫度は夫々900°C及び860°C附近にある筈である。これ等の合金は1,000°Cから焼入れられることに依つて過飽和固溶體を生じ、これを焼鈍すれば析出を起すこと前述の如くである。

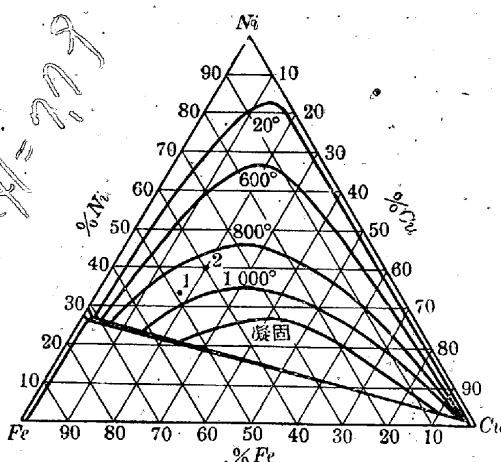
2. X線的研究の結果

99%の冷間壓延を施した合金に就きX線廻折寫眞を撮り、壓延組織及び再結晶組織を研究した。壓延組織は面心立方金屬のよく知られた組織であつて、壓延方向に[112]の方向が向き、壓延面に(110)の面が平行になつてゐるものと、壓延方向に[111]の方向が向き、壓延面に(112)の面が平行になつてゐるものととの混合組織である。

400°Cで焼鈍したものには於ては焼鈍時間の如何に拘らず組織は變化しない。500°Cの焼鈍に於ては、4hでは變化なく、8hで再結晶の徴が現れ、25hで完全に再結晶する。第3圖はその場合のX線廻折寫眞である。これは明かに再結晶の組織を示すものであるが、從來知られてゐる面心立方金屬の再結晶組織とは明かに一致



第1圖 Fe・Ni・Cu 三元系に於ける等再結晶溫度曲線



第2圖 Fe・Ni・Cu 三元系の各溫度に於ける溶解度曲線

1. 本研究の目的と方法

本研究の目的は異常再結晶の性質を明かにするにある。金屬材料の異なる異常性質を究明することに依つて、恐らく析出過程と再結晶現象との間の關係を明かにすることが出来るであらう。何故ならば正常の再結晶を行ふ材料に於ては兩現象が互ひに平行するものであるからである。

本研究の方法は次の如きものである。即ち加工度及び熱處理を種々變化させた材料に就きX線的方法、磁氣的方法、電氣的方法及び機械的方法に依つてその性質の變化を測定するのである。使用さ

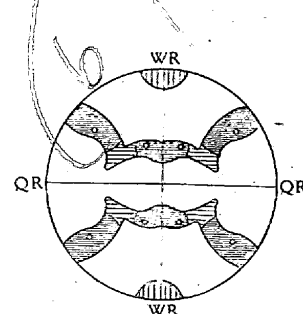
1) H. G. Müller: Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken, Werkstoff-Sonderheft, 1940, S. 1.

2) 本現象は可成り目新しいものであるのみならず、合金の研究上示唆するところ大なるものがあると思はれたので、抄譯した次第である。

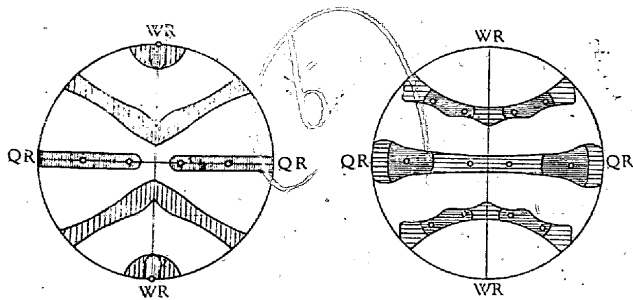
3) 中央航空研究所。



第3圖 500°Cに於て異常再結晶を起せるものゝ組織



第4圖 八面體の面



第5圖 六面體の面 第6圖 十二面體の面

第4~6圖, 異常再結晶を起せる $Fe \cdot Ni \cdot Cu$ 合金の再結晶組織の極圖 ([100] || WR, [012] || QR, [021] || NR)

しないものである。かゝる組織が先に述べた2種の合金の何れにも現れた點より見て、これは異常再結晶合金の特徴であるやうに思はれる。この組織の極圖を示したのが第4~6圖であるが、それに依れば[100]の方向が壓延方向(WR)に平行であり、[012]の方向が横方向(QR)に平行であり、[021]の方向が板面に垂直の方向(NR)に平行である。従つて(021)の面が板面と平行になる。

550°Cの焼鈍に於ては2hにして既に再結晶の徴が現れる。600°C及び650°Cに於ても同様であつて、唯焼鈍の時間は30mnに減少する。然るに焼鈍温度が700°C及び800°Cに達すると、反つて再結晶が次第に行はれなくなる。2種の合金共100hの焼鈍を行つてもX線廻折像は全く變化のない壓延組織を示してゐる。900°Cに到つて再び再結晶が始まる。この場合の再結晶組織は壓延組織と同一のものであつて、全く正常の再結晶である。

次に試料を500°Cで2h焼鈍した後(未だ再結晶は起つてゐない)、その試料を3つに分け夫々600°C、700°C、800°Cで焼鈍を行つた。これ等のものゝX線寫眞を見ると、600°Cのものは最初から600°Cで焼鈍したものと全く同様であつて、時間の如何に拘らず總て再結晶した。又700°Cのものは2hで再結晶の徴を示し、10hで完全に再結晶した(始めから700°Cで焼鈍したものは再結晶しない)500°Cのものは長時間焼鈍しても再結晶は起らなかつた。

次に試料を先づ700°Cに2h焼鈍し、それを500~650°Cの範圍で50°Cおきの各温度に焼鈍した。然るにこれ等は時間の如何に拘らず何れも再結晶を示さなかつた。即ち始めに700°Cに加熱された合金は異常再結晶を行ふ能力を完全に失ふのである。

最後に加工度を減少して50%及び75%のものに就て焼鈍を行つたが、これ等は如何なる場合にも異常再結晶を示さなかつた。即ち何れも900°Cに至つて始めて正常の再結晶を行つた。これに依り異常再結晶が激しい加工の場合にのみ起ることが分る。(75%加工のものを600°Cに非常に長時間焼鈍した場合、僅かに異常再結晶の徴が見られる。50%加工のものに於てはかゝることは全くない)。

3. 電氣的及び磁氣的測定

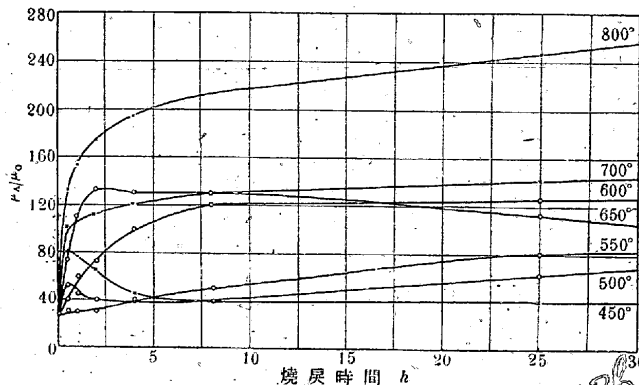
X線に依る研究の結果異常再結晶は激しい加工度の場合にのみ現れることが明かとなつたので、これ以後の諸實驗に於ては90%加工のものゝみを用ひることとする。

先づ各温度に焼鈍した試料の電気比抵抗を測定すると、何れの場合にも焼鈍時間と共に抵抗は著しく減少する。これは過飽和固溶體が分解したことゝ、回復(Erholung)或は再結晶に依つて加工の歪が減少したことを意味する。然し抵抗の變化には異常再結晶の影響は現れない。これはX線に依る實驗の際に明かとなつた事實、即ち

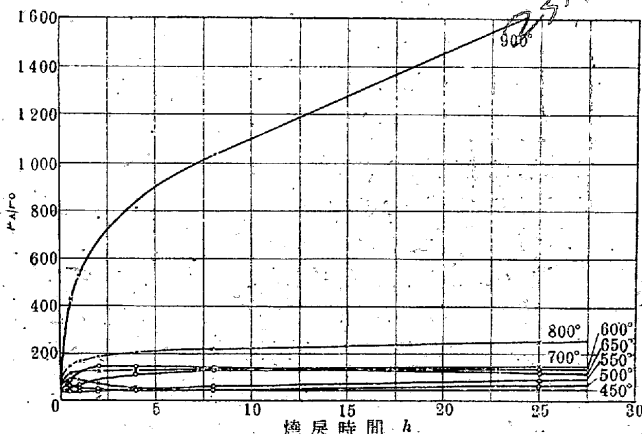
異常再結晶の場合にはその後の結晶成長速度が極めて遅いと云ふ事實(前節にはこれを省略した)と一致する。即ち再結晶後の結晶成長速度が早い時にのみ、これが比抵抗の變化に影響を及ぼすのである。故に異常再結晶に於てその影響が現れないのは當然である。

磁氣的測定の結果は第7~12圖に示してある。第7,8圖のaはbよりも倍率を大きくとつて細部を明瞭ならしめたものである。今各温度に焼鈍した場合に磁氣的性質が時間と共に如何に變化するかを見よう。

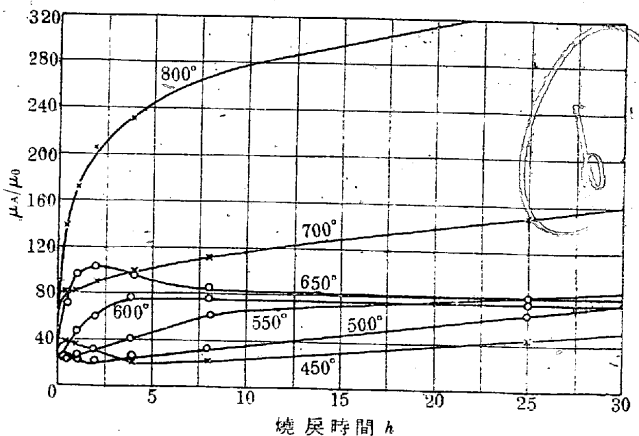
450°C 焼鈍 此の温度の焼鈍で既に著しい變化が現れる。初透磁率(Anfangspermeabilität)¹⁾は1/2hの焼鈍で急激に上昇し、



第7圖(a)

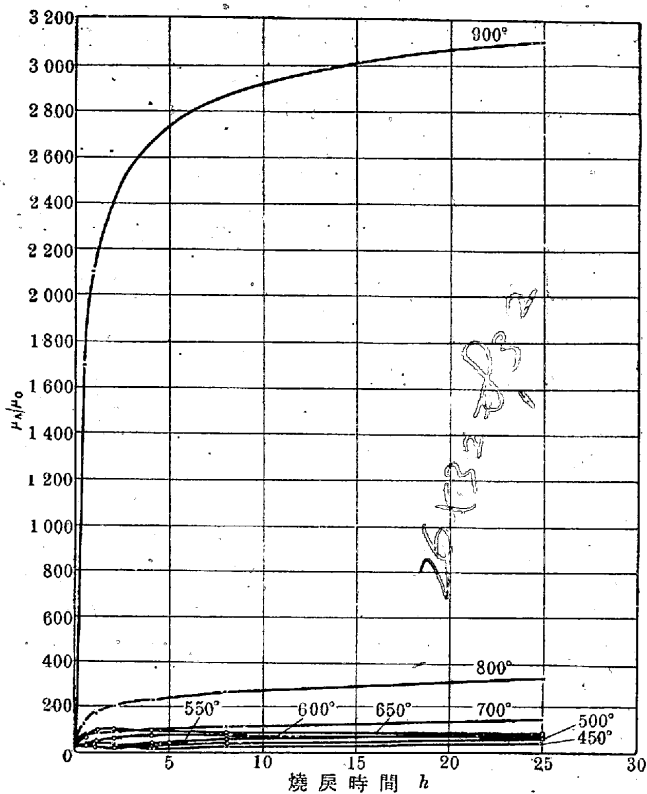


第7圖(b) a及びb各焼鈍温度に於ける合金Iの初透磁率と焼鈍時間の關係



第8圖(a)

1) 初透磁率とは充分に弱い磁場に於て未だ履歴現像を示さず可逆的な部分の透磁率である。強磁性體に於ては透磁率は磁場の強さと共に變化するから材料の状態を示す指數とはなり得ないが、初透磁率は材料の状態を一義的に示すものと考えられる(譯者註)。

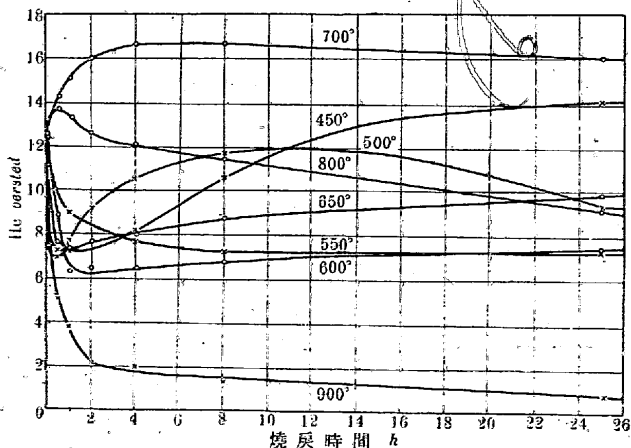


第8圖(b) a 及び b 各焼鈍温度に於ける合金 2 の初透磁率と焼鈍時間の関係

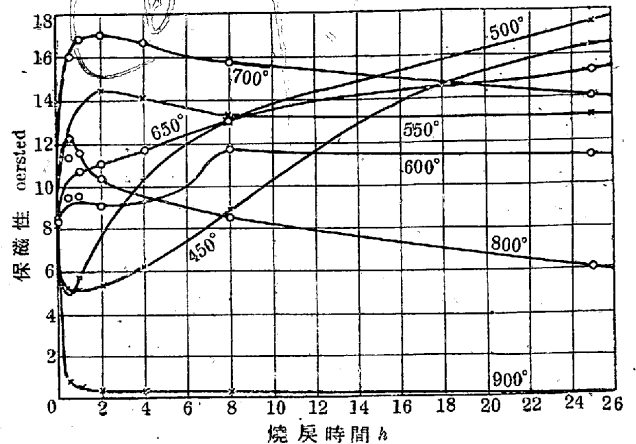
その後再び著しく低下し、更に又徐々に上昇する。これに反して保磁力は短時間で急激に減少した後、単調に増加し遂には出発点よりも高い値に達する。残留磁気は 1/2h で非常に高い値に達し更に焼鈍を続ければ飽和値の 90% に達する。

500°C 焼鈍 450°C と本質的な差はない。初透磁率は 450°C の場合に比較して初めの上昇が小さくなり、終りの値はやゝ高くなる。合金 1 の抗磁力曲線は多少前と異り長時間の焼鈍により値が低下する。合金 2 のそれは前と同様である。残留磁気は前よりやゝ険しいのみで殆ど変化はない。

550°, 600°, 650°C 焼鈍 これ等の温度では初透磁率の最初の短時間に現れる極大が消失する。550°, 600°C では単調に増加し、650°C では長時間の後やゝ減少する。550°, 600°C 焼鈍に於ける抗磁力は 2 種の合金間に著しい差が認められる。合金 1 に於ては出発点の値の約半分に低下し、合金 2 に於ては著しく上昇する。但



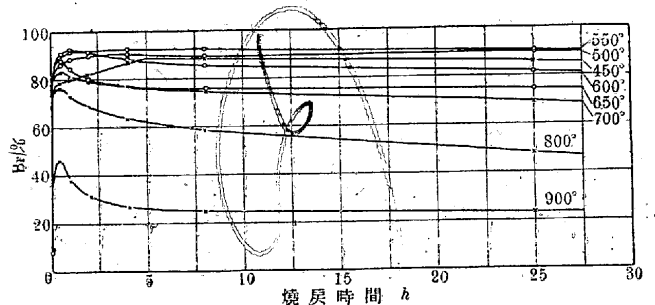
第9圖 各焼鈍温度に於ける合金 1 の保磁力と焼鈍時間の関係



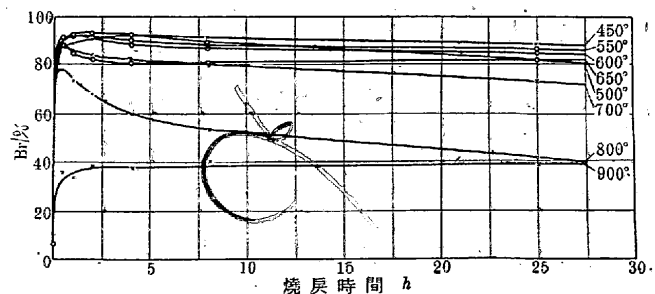
第10圖 各焼鈍温度に於ける合金 2 の保磁力と焼鈍時間の関係

550°C に於ける合金 2 の保磁力は長時間後可成り低下する。650°C に於て両合金の保磁力は再び同一の傾向を示す。即ち最初著しく低下した後次第に上昇する。残留磁気は前と同様短時間に上昇して 90% に達する。唯 600° 及び 650°C の場合長時間の後 10~15% 減少する。

700°, 800°C 焼鈍 初透磁率は図に見る如くこれまでに比して著しく高い値に短時間で達し、その後も徐々に上昇を続ける。保磁力は急激に上昇し 700°C の場合には 17 oersted にも達する。その後低下するが、800°C の場合はその低下著しく出発点の値よりも低くなる。残留磁気は矢張り最初急激に上昇するがこれより低い焼鈍温度の場合程高くはならない。800°C の場合には長時間後低下して正常の残留磁気の値に達する。



第11圖 各焼鈍温度に於ける合金 1 の残留磁気と焼鈍時間の関係



第12圖 各焼鈍温度に於ける合金 2 の残留磁気と焼鈍時間の関係

900°C 焼鈍 これは正常再結晶の範囲である。初透磁率はこれ迄と拮違ひに急激に高い値に上昇する。保磁力はこれ又著しく急激に

1) 第10圖では合金 2 の最初の低下は見られない(譯者註)。

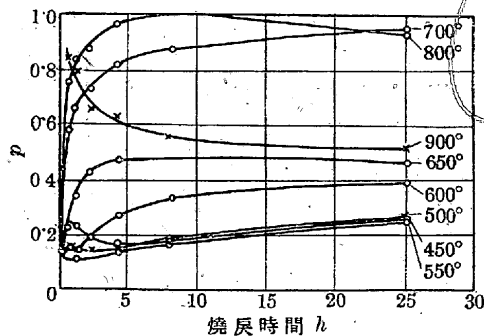
低下して 1 oersted 以下に達する。残留磁気は合金 1 の場合は 800°C の場合に似た形を示すが、その値は極大が約 50%、長時間後には約 25% になる。合金 2 に於ては単調に 40% 附近まで上昇し長時間後もその値を示してゐる。

4. 磁氣的測定結果の説明

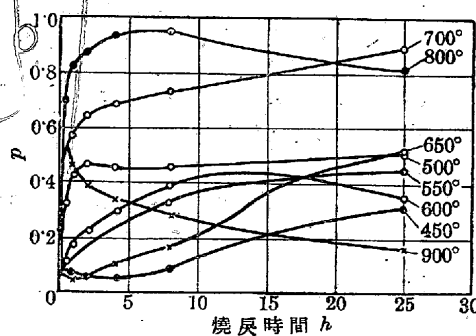
磁氣的測定の結果を見ると明かに焼鈍温度を 4 の範囲に分けることが出来る。即ち 450~500°C, 550~650°C, 700~800°C 及び 900~1000°C である。第一の範囲では、500°C に於ける極く長時間の焼鈍を除けば、未だ異常再結晶は起らない。故に測定された変化は結晶の回復と析出に歸すべきである。第二の範囲は異常再結晶の範囲である。こゝでは再結晶に依つて加工に依る硬化が除かれ、又過飽和の度も未だ著しいので、析出も盛に起る。第三の範囲では、第一の範囲と同様、結晶の回復と析出のみが行はれる。第四の範囲は正常再結晶の範囲であるが、900°C に於ては合金 2 は既に均一な固溶體の範囲に屬するので正常再結晶を起した均一な固溶體が得られるが、合金 1 は同温度に於て僅少なから未だ析出が見られる。

5. p-因子曲線の説明

前節の説明で異常再結晶の全貌は大體明かとなつたのであるが、著者は更に p-因子曲線に依つて細部の説明を試みてゐる。p-因子は結晶格子の歪の分布を知るに役立つものであつて、F. Preisach²⁾ が導入した因子である。それは $P = (9/2) \cdot (\mu_A \cdot H_c / J_s)$ で表はされる。但し μ_A は初透磁率、 H_c は保磁力、 J_s は飽和磁化の強さである。p は 0 から 1 までの値を取り得るものであつて、0 に近い値は格子歪の細かい分布を示してゐる。第 13, 14 圖は合金



第 13 圖 各焼鈍温度に於ける合金 1 の p-因子と焼鈍時間の關係



第 14 圖 各焼鈍温度に於ける合金 2 の p-因子と焼鈍時間の關係

1, 2 の p-因子曲線である。これに就て簡単に説明しよう。

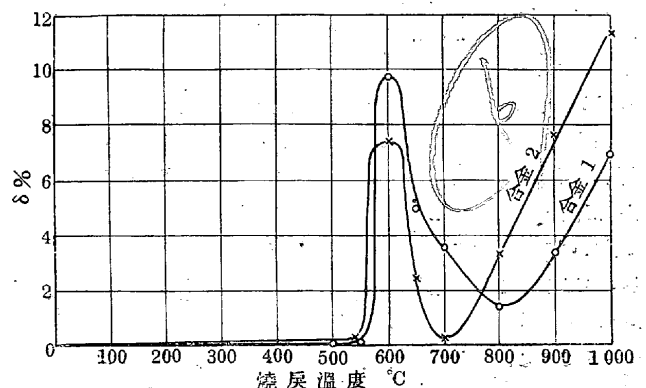
合金 1 及び 2 に於ける冷間加工直後の p の値は夫々 0.14 及び 0.07 である。かゝる小さい値は格子歪が細かく分布してゐることを意味する。合金 2 の値が合金 1 のよりも小さいのは、焼入後冷間加工を行つた際に多少起る析出に依る不均一性が合金 2 の方が多いことに歸せられる。著しく過飽和な固溶體に於て冷間加工の際に析出が行はれることに關しては既に多くの文献がある³⁾。

1) この差は第 11, 12 圖の 900°C に於ける残留磁率の曲線に著しく現れてゐる (譯者註)。
 2) F. Preisach: Magnetische Untersuchungen an ausscheidungs-fähigen Fe-Ni-Leg., Z. Phys. **93** (1935) 245.
 3) G. Tammann u. W. Oelsen: Z. anorg. allg. Chem. **186** (1930) 257.—M. Kersten: Z. techn. Phys. **15** (1934) 249.

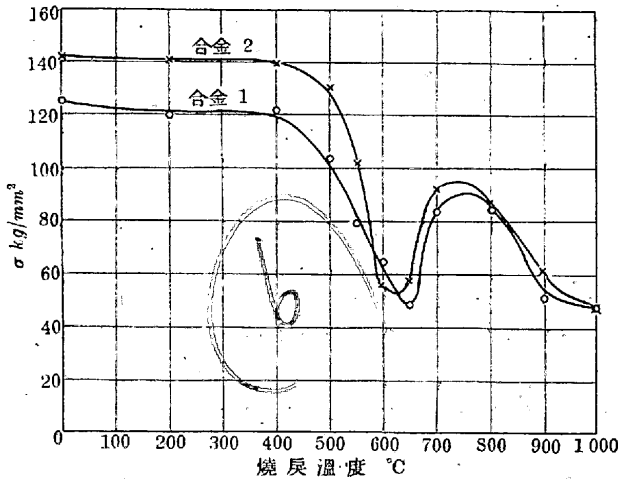
450°C に於て焼鈍すると回復現象が現れ、格子歪が一部失はれて p の値は最初少し上昇する。これは合金に著しい。焼鈍を繼續すると析出が起る。この析出は極めて細かいので p の値は低下する。然るに更に時間が経つと析出物が凝集する爲 p は多少上昇する。合金 2 は析出が多く従つて凝集も著しいので p の上昇も大である。500°C に於ては析出が早くなるので、焼鈍初期の回復は析出と重り合つて認められず、曲線は單調に上昇する。異常再結晶の範囲に屬する 550°, 600°, 650°C に於ては、塑性變形に依る格子歪は完全に失はれてゐるから、再結晶後の p の變化は析出相の凝集のみ歸せられる。700° 及び 800°C の焼鈍では再び回復のみが起り、加工のエネルギーは長く残つてゐるから、析出相の凝集は高い溶解度にも拘らず著しく速かに行はれる。更に又高温の爲の擴散速度の増大はこれに拍車をかける。従つて p は急激に増大し、800°C に於ては殆ど 1 に等しくなる。900°C に於ては極めて短時間で p の極大に達した後、p は著しく低下する。この低下のみが觀察される。合金 2 はこの温度で既に均一な固溶體をなすから、p の低下は一層著しい。p の低下は不均一相が次第に溶解し去ることに相當する。即ち再結晶と析出相の消失の爲に内部張力の一般水準は著しく低下するのであるが、分布は寧ろ著しく細くなり、P の値が低下するのである。

6. 抗張試験

前同様過飽和の状態で 99% の壓延を施された合金 1 及び 2 に就て、種々の焼鈍状態で抗張試験を行つた。焼鈍は總て 2h である。抗張力と伸を同時に測定した。測定の結果は第 15, 16 圖に示す如くである。壓延状態の抗張力は合金 1 及び 2 に於て夫々 125 及び 143 kg/mm² である。伸は兩者共小さく 0.1% 位である。400°C までの回復は殆ど認められない。500°C に於て初めて回復が多少認められる。異常再結晶を起した試料は完全に軟かくなつてゐる。その時の抗張力は約 50 kg/mm²、伸は 7.5~10% である。これに反して 700° 及び 800°C で焼鈍した試料は再び高い抗張力と低い伸を示し、従つて異常再結晶の範囲は非常に鋭い伸の極大と抗張力の極少を示すことになる。900° 及び 1,000°C に於ては正常再結晶に依つて再び



第 15 圖 合金 1 及び 2 の抗張力と焼鈍温度の關係 (焼鈍時間 2h)



第16圖 合金1及2の伸びと焼鈍温度の関係
(焼鈍時間2h)

抗張力の低下と伸の昇が起る。而してこの場合の抗張力の低下が異常再結晶の場合のそれと殆ど同じ程度であると云ふことは注意すべき点である。この事實から我々は次の如く結論することが出来る。即ち異常再結晶に於て加工に依る格子の硬化は事實上完全に除かれて居り、その温度で起る析出硬化は未だ著しく僅少であると、故に異常再結晶を起す合金には、加工性を改善する爲の軟化焼鈍を著しく高い温度で行ふ必要がないと云ふ利点がある。かゝる合金を軟化するには600°Cに於ける焼鈍で充分である。一方高温でこの合金の硬化した性質を利用する場合には異常再結晶の区域を急速に通過しなければならない。

7. 異常再結晶の説明

これまで述べ来た資料に依つて異常再結晶なる現象を如何に説明したらよいであらうか？ 異常再結晶は析出硬化合金にのみ起る。その存在区域は三元合金系の狭い範囲に限られてゐるから、異常再結晶は或る定つた過飽和度のみ結びついてゐる。更にそれは非常に激しい冷間加工の場合にのみ見られる。50%、75%と云ふやうな軽い加工の場合には現れない。前以て700°Cに加熱された試料に於ては異常再結晶の能力が完全に失はれてゐるが、前以て500°Cに短時間焼鈍したものに於ては異常再結晶の温度範囲(550~650°C)が700°Cまで廣まつてゐる。

これ等の特徴を基礎として、我々は異常再結晶の基礎的過程を闡明しよう。再結晶の過程は一般に2の要素的な過程から成立してゐる。即ち結晶粒の生成と成長とである。*Fe-Ni*二元合金に*Cu*を合金させると、*Cu*の量が増すに従つて結晶粒生成時間は増大し、結晶粒成長速度は減少する。これは工業的な再結晶温度の上昇を意味する。工業的な再結晶温度とは或る適当な時間後に再結晶の開始が認められる温度である。既に明かにした如く、不均一相への分解は再結晶を阻害する傾向を持ち、その爲に再結晶温度は溶解限度の直ぐ下の温度まで上昇する。この一般法則は異常再結晶の狭い成分範囲に於てのみ破られる。

冷間加工を施された過飽和合金に於ては、再結晶の核の生成は合金が不均一相への分解に依つて平衡状態に近づいた時に始めて起るのが一般である。何故ならば過飽和固溶体の再結晶核の生成は熱力

學的に非常に起り難いからである。*Fe-Ni-Cu*三元系に於て*Cu*の頂點から異常再結晶の範囲を横切つて*Fe-Ni*の邊に向ふ横断線を見るならば、そこに三つの異なる合金の型が在ることが分る。即ち1) 異常再結晶を起す合金よりも*Cu*の量が少い合金、2) 異常再結晶合金、及び3)、一層強度に不均一な合金である。第一の合金群に於ては、過飽和の度が小さいので析出は比較的高い温度に於て始めて著しくなり、かゝる温度に於ては析出物は急速に凝集し、従つて再結晶核は塊となつてしまふ。核が塊となることはこの場合次の如く考へなければならぬ。即ち*Fe*と*Ni*に富む相の核の成長に於ては、*Fe*、*Ni*及び*Cu*の原子は實際上熱力學的平衡に相當する濃度に於てのみ集つて核を構成する、従つて成長する核の表面では*Cu*-原子が多くなり、*Cu*-原子同志の親和方に拍車をかけられて、熱運動が大きい程、即ち温度が高い程、速かに核を包んで塊にする薄い層を作つてしまふ。故にかゝる温度範囲に於てはこの合金は再結晶を行ふことが出来ない。更に温度が上昇して溶解限度の附近まで達した時に始めて、核を包む膜が再び大部分溶解し去つて、核はX線で認め得るまでに成長し、遂に完全に再結晶が起る。故にこの成分範囲に於ては正常再結晶が起るのである。

これに反して異常再結晶合金に於ては高い過飽和度の爲に低い温度で既に析出が起る。かゝる温度で出来た再結晶核は成長することが出来る。何故ならばこのやうな温度では凝集が未だ著しくなく、従つて核が完全に塊になるやうなことがないからである。それ故析出は徐々に起り、再結晶は比較的緩徐に行はれる。これは実際に見出されたところと一致する。高い温度(700°, 800°C)に於ては異常再結晶の可能性は再び失はれる。何故ならば不均一相の凝集が一層速かに起るからである。700°或は800°Cに於ける短時間の焼鈍の結果出来た凝集皮膜に依つて一度核が塊になると、この膜は温度を下げてても残り、異常再結晶は起らなくなる。500°Cに2h前以て加熱された試料が700°Cで再結晶すると云ふ事實は次の如く説明される。即ち500°Cに加熱した爲に起つた回復現象の爲にエネルギー水準が低下し、700°Cに於ける凝集が未だ何等著しい働きをしないのである。この試料に於ては800°Cに於て始めて再結晶は阻害される。加工度の関係も亦容易に説明することが出来る。即ち加工度が小さい時には再結晶核の生成は高温に於て始めて行はれ、かゝる温度では凝集が盛となるのである。最後に第三群の強度に過飽和な合金群に進むと、再び異常再結晶が起らなくなる。何故ならばこの場合は再結晶核が生成する總ての温度に於て、極度に多數の析出がこれ等の核の成長を妨げるからである。

結 言

著者は異常再結晶を起す合金に種々の焼鈍操作を施して、その電氣的、磁氣的、機械的性質の變化を研究して、異常再結晶の本質を明かにした。その場合に現れる組織の變化はこれをX線的に究明した。その際異常再結晶に特有な新しい再結晶組織を見出し、極端法に依つてこれを決定した。更に著者は實驗の結果と共に異常再結晶の本質の説明を試みた。(完)

1) *Cu*は過飽和状態にあるから、核が熱力學的平衡を保ちつゝ成長すれば餘ることになる(譯者註)。