

# 析出硬化性合金の析出時効と再結晶に関する研究 (第1報)

末永勝郎\*・浜崎美智子\*

## ON THE RECRYSTALLIZATION OF PRECIPITATE HARDENABLE ALLOYS

Katsuro SUENAGA, Michiko HAMASAKI

We studied about recrystallization of precipitate hardenable alloys and obtained as follows:

1. When reheating of cold rolled specimen, softening and recrystallization of previously annealed one before cold rolling were more rapidly occurred than that of solution quenched one.
2. The effect of degree of rolling and amount of alloying element in super saturated state on the softening behavior of solution quenched specimen and annealed specimen was significant.

Received May 31, 1962.

### I. 緒 言

筆者等の1人は LCN-155 超耐熱合金に関する研究の過程において、溶体化水冷後冷間圧延したものは徐冷焼鈍後冷間圧延したものに較べて、再結晶軟化の著しく遅れることを見出した<sup>1)2)</sup>。この事実は耐熱合金の性能向上の上よりきわめて興味のあることである。

本報告は析出時効と再結晶との関連性を明らかにするための予備的実験として行なつた結果を示したものであるが、LCN-155 合金は合金元素の種類も多く、その時効過程も複雑であるので、ここでは比較的単純な析出硬化性合金の二三について検討を加えた。

### II. 試料と実験方法

試料は Table 1 に示す配合組成のものをタンマン炉で熔製し、シェル型に鑄造した。Table 1 の合金の中 C, D はいずれも Ni:Si=4:1 (重量比) の割合として、それぞれ 2%, 5% Ni<sub>2</sub>Si と Cu との擬二元合金としたものである。

得られた鑄塊にはそれぞれ次のごとき処理を施こし

Table. 1 Composition of Specimens

	Cu %	Ni %	Si %	Be %	Co %
A	97.0			3.0	
B	97.5				2.5
C	98.0	1.60	0.40		
D	95.0	4.00	1.00		

\* 機械工学教室

て実験に供した。

#### Cu-Be 合金

鑄塊を 700°C で 25% 熱間圧延した後、次の4種の処理を施こした。

- a 800°C, 2 hr 溶体化水冷
- b 同上後 30% 冷間圧延および 40% 冷間圧延
- c 800°C, 2 hr 保持後 50°C/hr の割合で徐冷焼鈍
- d 同上後 30% 冷間圧延および 40% 冷間圧延

#### Cu-Co 合金

鑄塊を 1000°C, 1 hr 均熱後 25% の冷間圧延を行なつて、次の4種の処理を施こした。

- a 950°C, 1 hr 溶体化水冷
- b 同上後 20% 冷間圧延および 70% 冷間圧延
- c 950°C, 1 hr 保持後 50°C/hr の割合で徐冷焼鈍
- d 同上後 20% 冷間圧延および 70% 冷間圧延

#### Cu-Ni<sub>2</sub>Si 合金

鑄塊を 900°C, 2 hr 均熱後 25% の冷間圧延を行なつて、次の4種の処理を施こした。

- a 900°C, 1 hr 溶体化水冷
- b 同上後 20% 冷間圧延および 40% 冷間圧延
- c 900°C, 1 hr 保持後 50°C/hr の割合で徐冷焼鈍
- d 同上後 20% 冷間圧延および 40% 冷間圧延

以上おのおの、溶体化水冷、溶体化水冷後冷間圧延、徐冷焼鈍、徐冷焼鈍後冷間圧延の処理を施こしたものについて、100°C より 50°C 間隔に階段的に昇温し各温度 1 hr 繰返し加熱水冷の再加熱処理を施こして、その間の硬度変化をみた。また種々の温度の salt bath 中で種々の時間保持水冷して、その間の硬度変化

および組織の変化をみた。

### III. 実験結果とその考察

本実験でとりあげた合金を冷間圧延した後、段階的に昇温繰返し加熱するときの硬度変化は、種々の因子が重畳しその総和として現われるものである。すなわち徐冷焼鈍後冷間圧延したものは、歪時効による硬化、加工歪の回復、再結晶による軟化、さらには徐冷焼鈍時の析出物が母相へ逆溶解することによる軟化などがその因子として考えられる。一方溶体化水冷後冷間圧延したものは、歪時効、析出時効による硬化、加工歪の回復、再結晶による軟化および析出物の凝集、素地固溶体への再溶解による軟化などの総和として現われるものとみられる。

#### 1. Cu-Be 合金

Fig. 1 に Cu-Be 合金の段階的昇温繰返加熱による硬度変化を示す。溶体化水冷したものは再加熱により著しい硬化を示し、約 350°C で最高硬度に達するが、以後温度の上昇とともに軟化に転ずる。溶体化水冷後冷間圧延したのも 200°C 附近より急激な硬化を示し、約 350°C で最高硬度に達する。徐冷焼鈍したものは低温側においてはほとんど硬度の変化を示さぬが、高温側では徐冷焼鈍中の析出物が素地固溶体に逆溶解することにより軟化する。徐冷焼鈍後冷間圧延したものは、溶体化水冷後冷間圧延したものと同様 350°C 附近より軟化に転ずるが、後者は前者より軟化が著しく遅れる。Fig. 2 は同じく 30% 冷間圧延した

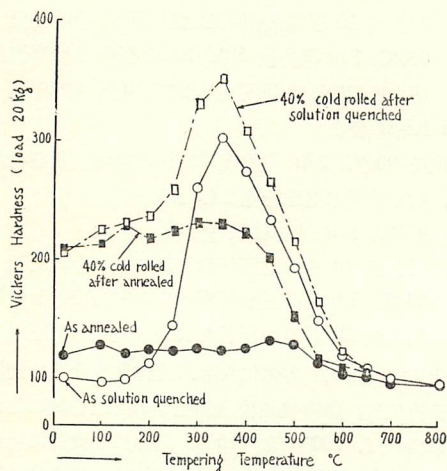


Fig. 1. Hardness change by tempering of Cu-3%Be alloys at each temperature for 1 hr.

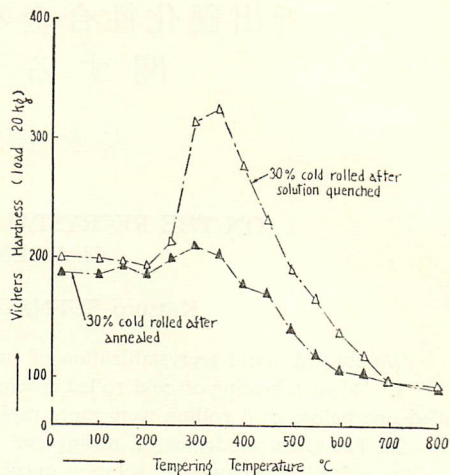


Fig. 2. Hardness change by tempering of Cu-3%Be alloys at each temperature for 1 hr.

ものについての結果であつて、40% 冷間圧延の場合と同じ傾向を示すが、30% 冷間圧延したものが軟化完了温度はやや高い。

Fig. 3 は 500°C, 580°C, 600°C の各温度の salt bath 中に保持するときの保持時間と硬度との関係を示したものである。加熱保持温度の上昇とともに軟化が急速に行なわれるが、いずれの場合も溶体化水冷後冷間圧延したものは徐冷焼鈍後冷間圧延したものより、軟化が遅れる。溶体化水冷後冷間圧延したものを比較的低温に保持するときは、段階的昇温加熱の場合にみるごとく、最初硬化してから軟化に転ずる。

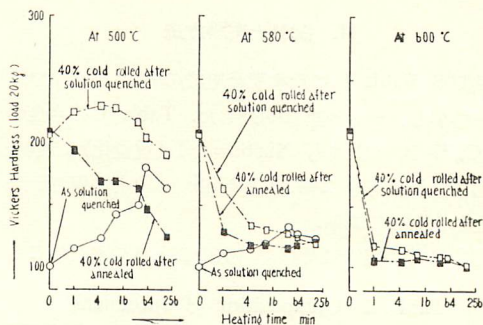
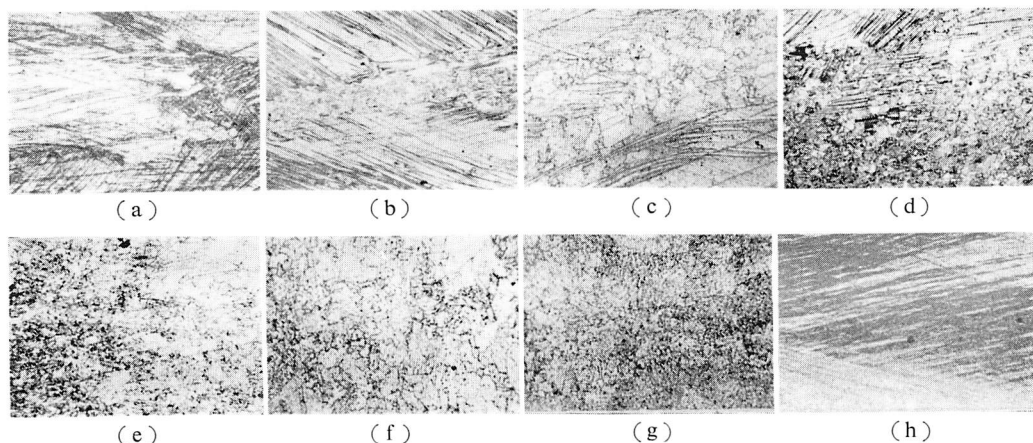


Fig. 3. Hardness change by aging of Cu-3%Be alloys.

Photo. 1 は 580°C 保持中の組織の変化を示したものであつて、徐冷焼鈍後冷間圧延したものが 1 min 保持ですでに再結晶を完了し、以後粒界移動による成長を示すのに対し、溶体化水冷後冷間圧延したものは

Photo. 1. Microstructure of Cu-3%Be alloys.  $\times 100$ 

40% cold rolled after solution quenching.

(a) As cold rolled. (b) Aged at 580°C for 1 min. (c) Aged at 580°C for 5 min, (d) Aged at 580°C for 180 min.

40% cold rolled after annealing.

(e) As cold rolled. (f) Aged at 580°C for 1 min. (g) Aged at 580°C for 5 min, (h) Aged at 580°C for 180 min.

1 min 保持で局部的にわずかに再結晶が始まっているのが認められるのみで、180 min 後もなお再結晶は完了していない。Fig. 3 の硬度変化とよく対応するものである。

## 2. Cu-Co 合金

Cu-Be 合金と同様析出硬化性のある 2.5%Co-Cu 合金について同様の実験を行なった。Fig. 4 は段階的昇温繰返し加熱による硬度変化を示したものである。本合金は Cu-Be 合金に較べて析出硬化性が著しくな

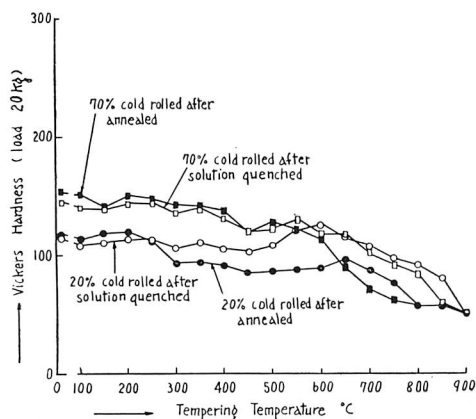


Fig. 4. Hardness change by tempering of Cu-2.5%Co alloys at each temperature for 1 hr.

いため、著しい硬度変化は示さないが、Cu-Be 合金と同様溶体化水冷後冷間圧延したものは徐冷焼鈍後冷間圧延したものに較べて軟化が遅れる。加工度の大きいものは小さいものより軟化が速い。

以上の実験によつて、比較的単純な析出硬化性合金においても、LCN-155 合金の場合同様、溶体化水冷後冷間圧延したものは徐冷焼鈍後冷間圧延したものに較べて、再加熱による軟化の遅れる事実を確認したのであるが、更にかかる現象を過飽和固溶度の異なる合金間で比較する目的で、同じく析出硬化性合金である 2%Ni<sub>2</sub>Si-Cu 合金および 5%Ni<sub>2</sub>Si-Cu 合金について検討した。

## 3. Cu-Ni<sub>2</sub>Si 合金

Fig. 5, Fig. 6 にそれぞれ 2% Ni<sub>2</sub>Si 合金および 5% Ni<sub>2</sub>Si 合金の段階的昇温繰返し加熱による硬度変化を示す。溶体化水冷したものは再加熱によつて、200°C~300°C 附近より硬化し、2% Ni<sub>2</sub>Si 合金は約 550°C で、5% Ni<sub>2</sub>Si 合金は約 500°C で最高硬度に達し、以後軟化に転ずる。溶体化水冷後冷間圧延したものは 300°C~350°C 附近より硬化し、20% 冷間圧延、40% 冷間圧延いずれも、2% Ni<sub>2</sub>Si 合金は約 500°C で、5% Ni<sub>2</sub>Si 合金は約 450°C で最高硬度に達して軟化に転ずる。20% 圧延と 40% 圧延の差はこの場合明らかでないが、冷間圧延を施すことによつ

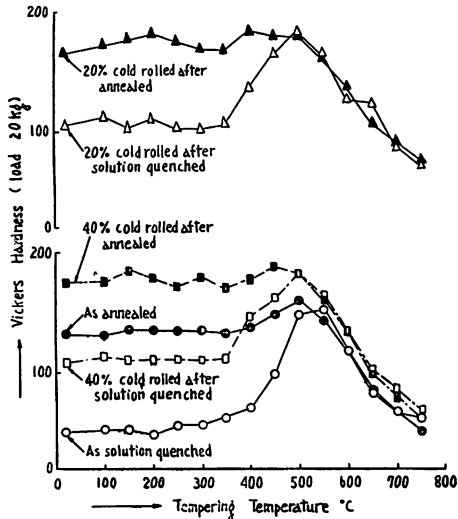


Fig. 5. Hardness change by tempering of Cu-2%Ni<sub>2</sub>Si alloys at each temperature for 1 hr.

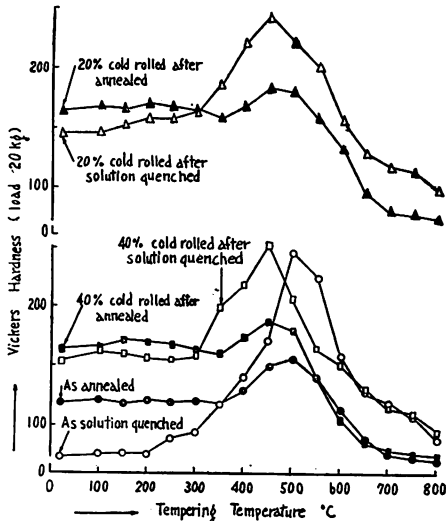


Fig. 6. Hardness change by tempering of Cu-5%Ni<sub>2</sub>Si alloys at each temperature for 1 hr.

て析出時効が促進され、かつ過飽和度の高い5% Ni<sub>2</sub>Si合金は過飽和度の低いものより析出時効が促進されていることを示すものと思われる。徐冷焼鈍したものは本合金の場合、350°C附近より硬化に転じ、約500°Cで最高硬度に達し以後軟化するが、この場合の硬化は歪時効によるものではなく、徐冷焼鈍時に充分析出し得なかつたものが段階的に各温度1hr繰返し加熱により析出してきたことによるものと考えられる。

Cu-Be合金、Cu-Co合金の場合と同様、溶体化水冷後冷間圧延したものは徐冷焼鈍後冷間圧延したものに較べて軟化が遅れる。そしてこの遅れは加工度の大きいほど、過飽和度の大きいほど著しい。

Fig. 7, Fig. 8はそれぞれ2% Ni<sub>2</sub>Si合金、5% Ni<sub>2</sub>Si合金を500°C、600°C、700°Cの各salt bath中に保持するときの保持時間と硬度との関係を示したものである。加熱軟化に対する傾向はCu-Be合金の場合とほぼ同様である。徐冷焼鈍後の冷間圧延硬度は同一加工度であれば2% Ni<sub>2</sub>Si合金、5% Ni<sub>2</sub>Si合金いずれもほぼ同一であるが、再加熱による軟化は2% Ni<sub>2</sub>Si合金より5% Ni<sub>2</sub>Si合金の方が早く進行するのが認められる。一方溶体化水冷後の冷間圧延硬度は同一加工度の場合2% Ni<sub>2</sub>Si合金よりも5% Ni<sub>2</sub>Si合金の方が著しく高いが、再加熱による軟化は比較的低温側においては5% Ni<sub>2</sub>Si合金が早く始まる傾向にある。しかし溶体化水冷後冷間圧延したものの徐冷焼鈍後冷間圧延したものに対する軟化の遅れは、5% Ni<sub>2</sub>Si合金の方が2% Ni<sub>2</sub>Si合金より著しく大きい。

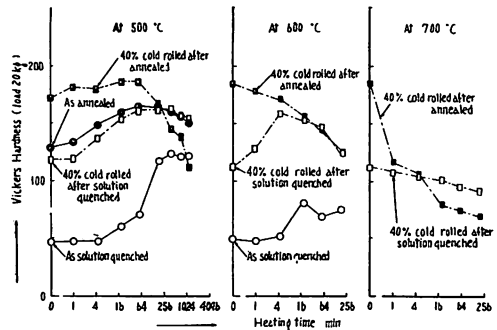


Fig. 7. Hardness change by aging of Cu-2% Ni<sub>2</sub>Si alloys.

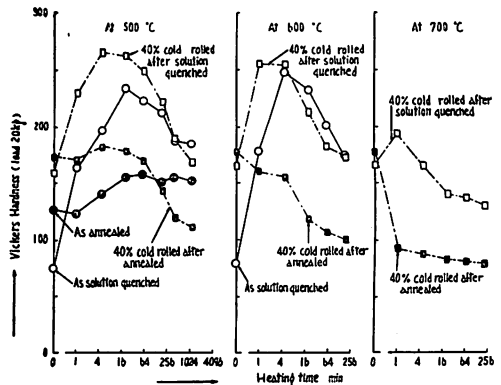


Fig. 8. Hardness change by aging of Cu-5% Ni<sub>2</sub>Si alloys.

Photo. 2, Photo. 3 はそれぞれ2% Ni<sub>2</sub>Si 合金と5% Ni<sub>2</sub>Si 合金の700°C 保持中の組織変化を示したものである。いずれにおいても徐冷焼鈍後冷間圧延したものは、溶体化水冷後冷間圧延したものより再結晶粒の生成が早く、再結晶の進行も速いのがみとめられ

る。また溶体化水冷後冷間圧延したものについても、徐冷焼鈍後冷間圧延したものについても、濃度の高い5% Ni<sub>2</sub>Si 合金が2% Ni<sub>2</sub>Si 合金より再結晶粒の生成が早いのが認められ、硬度の変化とよく対応する。

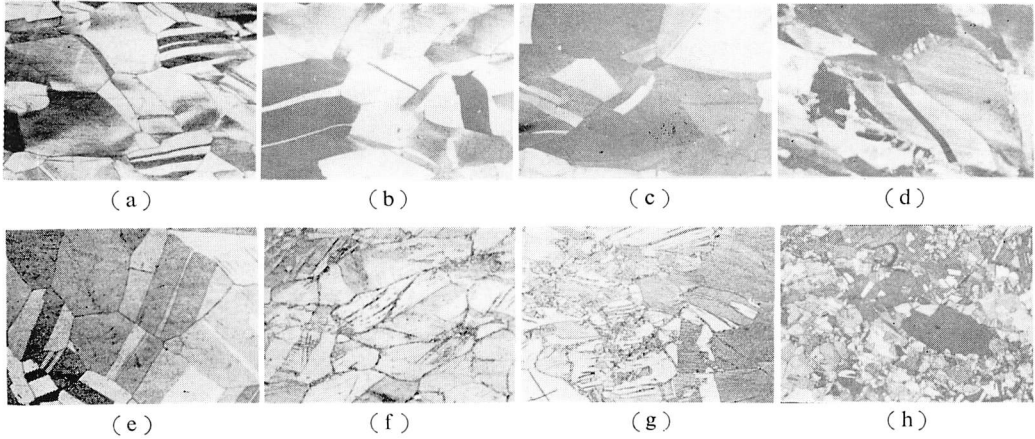


Photo. 2. Microstructure of Cu-2%Ni<sub>2</sub>Si alloys.  $\times 100$

40% cold rolled after solution quenching.

(a) As cold rolled. (b) Aged at 700°C for 1 min. (c) Aged at 700°C for 5 min. (d) Aged at 700°C for 80 min.

40% cold rolled after annealing.

(e) As cold rolled. (f) Aged at 700°C for 1 min. (g) Aged at 700°C for 5 min. (h) Aged at 700°C for 80 min.

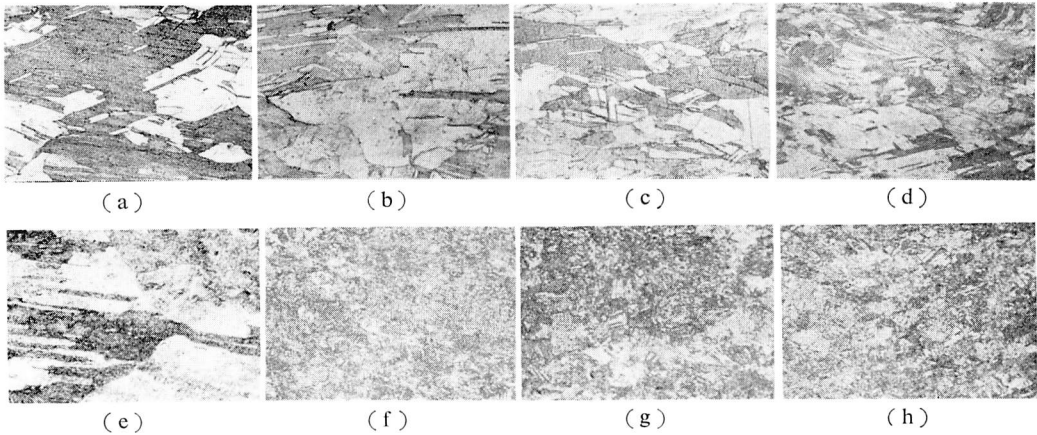


Photo. 3. Microstructure of Cu-5%Ni<sub>2</sub>Si alloys.  $\times 100$

40% cold rolled after solution quenching.

(a) As cold rolled. (b) Aged at 700°C for 1 min. (c) Aged at 700°C for 60 min. (d) Aged at 700°C for 180 min.

40% cold rolled after annealing.

(e) As cold rolled. (f) Aged at 700°C for 1 min. (g) Aged at 700°C for 60 min. (h) Aged at 700°C for 180 min.

#### IV. 総 括

析出硬化性合金の析出時効と再結晶との関連性を明らかにするための予備的実験として、比較的単純な析出硬化性合金について実験を行ない次の結果を得た。

1. 溶体化水冷したものと徐冷焼鈍したものといずれも冷間圧延を施こして再加熱するとき、前者は後者に較べて著しく軟化が遅れ、再結晶の開始、進行ともに遅れることを認めた。

2. 同じ合金系で溶体化水冷して均一固溶体になるものにおいて、濃度の高いものと濃度の低いものと比較するとき、溶体化水冷後冷間圧延したものも徐冷焼鈍後冷間圧延したものもいずれも、濃度の高い合金が濃度の低い合金より、再加熱による軟化は早く進行する。特に徐冷焼鈍後冷間圧延したものにおいて顕著で

ある。

3. 溶体化水冷したものを再加熱するとき、溶体化水冷後冷間圧延を施こすことにより析出時効は促進されるが、同じ合金系でも過飽和度の高い合金は過飽和度の低い合金に較べて時効硬化量が大きいのみならず、析出時効そのものも促進され、低温側に移行する。

終りに、この研究に終始協力を惜しまなかつた朝倉友美、上田明徳、片平紘治の三君に心より感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 末永：日本金属学会第50回講演大会（1962年4月）において講演（講演概要59頁）
- 2) 岡本，末永：日本金属学会第50回講演大会（1962年4月）において講演（講演概要60頁）