



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	時効硬化並びに加工硬化に伴う内部エネルギーの増加量に関する考察
Author(s)	幸田, 成康; Kōda, Shigeyasu
Citation	北海道大學工學部彙報, 4, 34-42
Issue Date	1950-08-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40465
Type	departmental bulletin paper
File Information	4_34-42.pdf



時効硬化並びに加工硬化に伴う内部 エネルギーの増加量に関する考察

教授 幸田 成 康

(冶金學教室)

(昭和25年1月31日受理)

A Consideration on the Increase of Internal Energies by Age-hardening and Cold-working

Shigeyasu Kôda

The author summarized results of experiments about the increase of internal energies by age-hardening and cold-working from many literatures, and discussed those numerical values comparatively. Both age-hardening and cold-working produce hardening of metals and alloys, but the increase of internal energy by age-hardening was 2~3 or 5~6 times larger than that of cold-working.

デュラルミンの様な時効性のアルミニウム合金を焼入して常温に放置すると段々硬くなる。それと同時に密度や電気抵抗等の物理的な量も變化する。これが所謂常温時効硬化現象で、何故こういう變化を生ずるかについては既に多數の研究が行われている。それによつて今日では定性的には一應これ等の變化の原因が大體はつきりして來ているが、更に一步を進めてこれ等の諸量の變化を量的に導き出すという點になると未だ充分には行われていない。最も單純そうに見える變化でも、どうして量的に導き出してよいか困惑を感ずる次第である。すべて理論というものは量的に説明されてはじめて完成するものであることから見ると、時効硬化の理論もまだ第一歩をふみ出した段階とも言へる。その様な方向えの一助として、時効硬化と加工硬化に伴う内部エネルギー即ち含熱量の變化を求めた文献を綜合してその考察を行つてみた。

1. 焼入した合金及び時効した合金のエネルギー増加

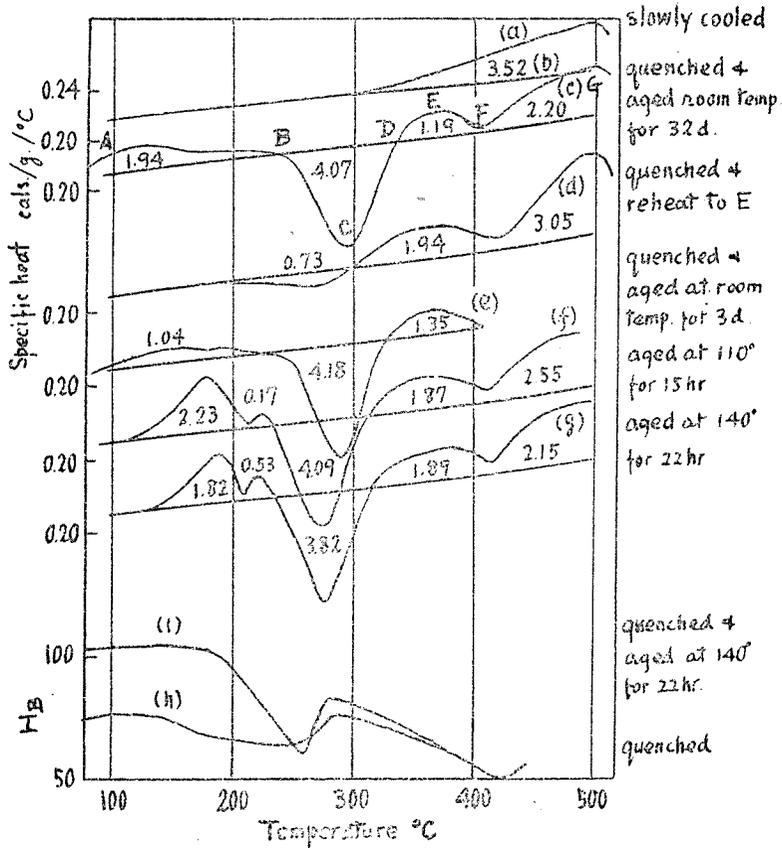
焼入直後の合金は、最も平衡状態から遠いものであるから、最も内部エネルギー即ち、含熱量(latent energy)は大きい筈である。ではどの位大きいかと言うと、焼入直後の合金が平衡状態に達する迄に出す熱量で測るか、或は逆に平衡状態の合金を焼入直後の合金の如き固溶体濃度の大きいものにするに必要な熱量を求めればよい。⁽¹⁾

このような熱變化を測定したのものとしては、有名な Sykes 法による見掛比熱の測定法による Sw-

(1) 本報告では、固溶体の溶解度變化により時効性を示すアルミニウム合金のみを取扱う。

Swindells & Sykes の研究⁽²⁾がある、第1-3圖はその結果で、Neumann-Kopp の法則より計算した比熱の曲線 (b) に對し、實際の合金の色々の熱処理の場合の比熱變化を示している。この比熱變化の平衡状態の合金からのずれは、焼入或は焼戻した試料の熱變化を示すもので、この間の面積から吸熱量或は發熱量が計算出来る。Swindells & Sykes は必要に應じ、この様な算出を行つてゐるが、自分は一應これを全般にわたつて再び算出してみた。圖の曲線の中の數字はそれを示す。

それに依れば、Al-Cu (Cu 4.8%) の時、(第1圖) B を一應焼入状態に復歸した點と見做すと



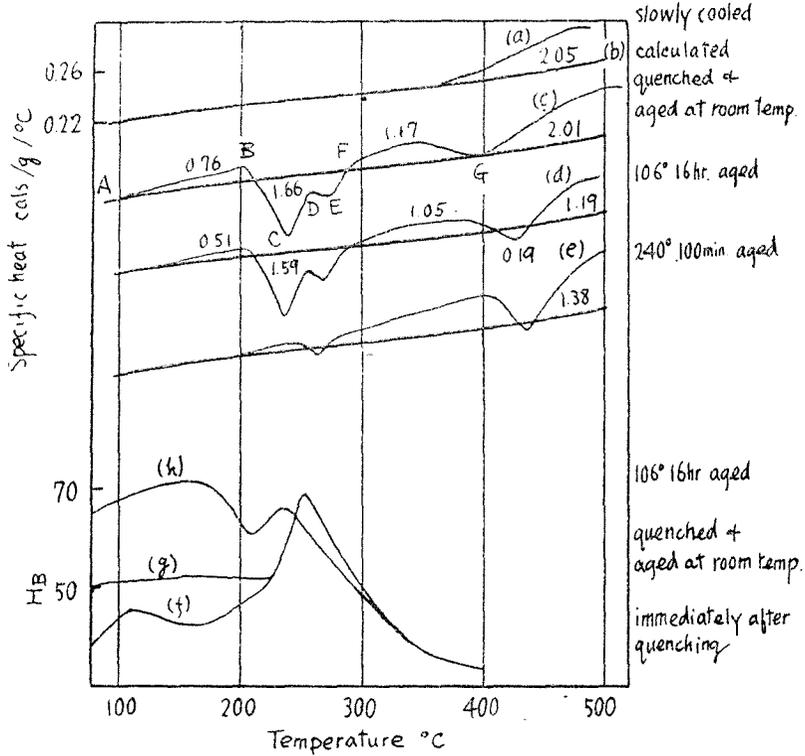
第 1 圖 Al-Cu (Cu 4.8%) 合金の比熱 (Swindells & Sykes)

(厳密には問題である)、曲線 (a) と一致する迄に G の發熱と F の發熱があると考えられる。その考えのもとに Swindells & Sykes は BCD の面積として 4.10 ~ 4.40 cal/g, F の發熱量として 1.1 cal/g を得。全體として焼入合金のエネルギー増加量として 5.3 cal/g を得ている。

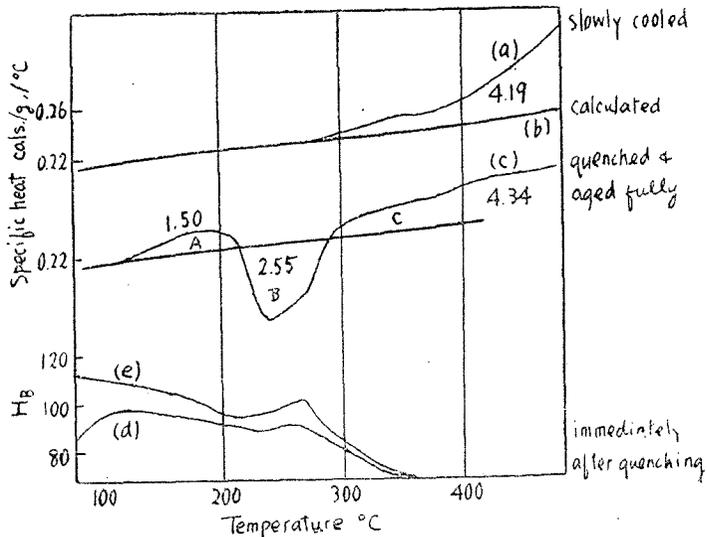
同様の考え方を Al-Mg Si 合金に適用すると (第2圖参照)、析出の爲めの C の發熱量 1.66 cal/g の次に、G に至つて標準試料の曲線 (a) に重なる前に 1.17 cal/g の吸熱があり、結局 0.5 cal/g となる。しかしこれは B の吸熱より少く、あり得ないこと故、假に測定が正しければ今の場合 BC が

(2) Proc. Roy. Soc. 168. 1938, 237.

Neumann-Kopp の法則による曲線と交わる點を以て焼入状態と略同じと考えたことに問題があると考へざるを得ない。Al-Mg₂Si 合金の復元は不完全であることとこの結果は關聯することと思ふデュラルミンの結果は第3圖の如く約 2.55 cal/g という數値を得る。



第 2 圖 Al-Mg₂Si (Mg 0.75%, Si 0.51%) の合金比熱 (Swindells & Sykes)



第 3 圖 デュラルミンの比熱 (Swindells & Sykes)

以上は焼入試料が標準状態のもの以上に持っているエネルギー量である。

次に焼入直後のものと常温時効したものととの間の含熱量の差であるが、これは上の実験では直接には求められない。Swindrell & Sykes の報文中の記載によると、次の数値が與えられているということだが、原報告は見る事が出来なかつた。

Swictoslawski & Czochralski (Wiad. Inst. Met. Warraw, 1936, 10) デュラルミン 0.47 cal/g

Czochralski & others (// // 1937, 45) // // 1.67 cal/g

共に Czochralski の指導下に行つたものだろうが、数値は餘り一致していない。Swindrells & Sykes はこれに對しデュラルミンの時の比熱曲線に於て析出前の吸熱量は、常温時効中の發熱量に等しいか或はそれよりも稍少いにちがいないという考えのもとに、第3圖から 1.4 cal/g を出している。常温時効中に發熱變化が完成され、且つ復元ということが完全に行われれば、この吸熱量は常温時効中の發熱量と等しい筈であつて、デュラルミンでは大體この考えは正常と認められる。

自分の現に行いつゝある実験によると、焼入直後から4時間迄の常温時効(放置温度 30°) で毎分平均 0.0047 cal/g 即ち4時間迄に 1.13 cal/g の發熱があり、且つこの間硬度 (Rockwell F) が 20 から 45 に上昇(最大硬度 60 には1日後に達する)する故、今假に4時間では $\frac{25}{40}$ の時効が進んだと假定すれば、常温時効硬化終了までには 1.81 cal/g の發熱量があるということになる。⁽³⁾

扱て以上デュラルミンについての結果であるが Swindrells & Sykes の考えをそのまま Al-Cu 合金について行つと、焼入状態と常温時効状態との含熱量の差は 1.9 cal/g 位になる。ところこれを焼入後 110°~140° に長時間加熱したもの(圖の f 及び g) に比すると共に約 2.4 cal/g で、この間に 0.5 cal/g の差が見られるが、これは常温では未だ完全に發熱反應が完了していないことを示しているのだと思う。

以上實驗結果であるが、なお Swindrells & Sykes は焼入状態の合金の含熱量 H_s は

$$H_s = R \int_{c_1}^{c_2} T [\log c] dc$$

で與えられるとし、(茲で c は濃度で) 式は固溶體濃度が c_1 から c_2 に増す時に吸収される熱量を示している、計算よりエネルギー増加として Al-Cu 合金につき 4.24 cal/g という數値を求めている。

自分は Al-Cu 合金につき CuAl_2 の生成熱 3.2 kcal/g-atom⁽⁴⁾ を用いて、大ざつばに析出の發熱過程を單純に過飽和固溶體より CuAl_2 が出来る反應として發熱量を Cu 4.8% のもの (Swindrells & Sykes と同じ) で計算してみたところ 2.24 cal/g を得た。order は同じであるが、Sykes の實驗値及び理論値双方よりも小さいということは、過飽和固溶體状態より化合物の析出する過程には擴散を必要とし、その過程が發熱の過程であることを示すかと思われる。なおこの數値が正しいとすれ

(3) 豫備實驗的な結果故、いづれ完了後正確な結果は發表する。

(4) Handbuch d. Metallphysik. I 3, 69.

ば、化合物析出前の状態までに移る変化の発熱と、化合物析出の爲めの発熱が略等量ということにもなる。

Sykes 以外こうした含熱量を求めた研究としては故水谷延三郎氏のデュラルミンに関する研究(日本金屬學會講演にて發表)があり、方法は Sykes 法で、第3圖の比熱曲線と Neumann-Kopp の法則よりの計算による曲線との間隙の *A, B, C* に對し、第1表の結果を得ている。(實驗の性質上、100° 以上の測定のみを行つている。)

吸熱 *A* は復元の爲めの吸熱で即ち常溫時効中の發熱に相當する。焼入直後の試料ではこの吸熱の前に發熱があるのだが、實驗の性質上測定値を 100° 位からとつていたので直接には實測されていない。しかし吸熱 *A* の平均よりみて、常溫時効中の發熱は 2.81 cal/g、發熱 *B* よりみて析出の爲めの發熱即ち焼入状態の含熱量としてとい 3.83 cal/g の數値を得、

いづれも前の結果たる夫々 1.4 cal/g や 2.55 cal/g に比し大きく出ている。(吸熱 *C* の變化は何故だか分からない。)

最後に一應上の結果を第2表に綜合する。

第1表 デュラルミンの熱變化(水谷氏)

試料の状態	吸熱 <i>A</i>	發熱 <i>B</i>	吸熱 <i>C</i>
	cal/g	cal/g	cal/g
焼入直後	2.804	3.80	4.816
26時間時効	2.810	3.90	7.12
44 "	2.820	3.820	9.66
110 "	2.804	3.812	10.72
170 "	2.816	3.824	10.72
290 "	2.802	3.800	10.70
360 "	2.810	3.880	10.72
70日 "	2.814	3.882	17.72

第2表 時効硬化により増加する内部エネルギー

	焼入状態と標準状態とのエネルギー差 (cal/g)	焼入状態と常溫時効状態のエネルギー差 (cal/g)
Al-Cu (Cu 4.8)	5.3 (Swidells & Sykes 實驗) 4.24 (" 計算)	1.9 (Swidells & Sykes 實驗)
デュラルミン	2.55 (" 實驗)	0.47 (Czochralnki etc 實驗)
	3.83 (水 谷 實驗)	1.67 (" 實驗)
		1.4 (Swidells & Sykes 實驗)
		~1.8 (幸 田 實驗)
		2.81 (水 谷 實驗)

2. 加工硬化したもののエネルギー増加

加工した金屬は焼鈍のものよりも内部エネルギーが多い。即ち加工に費したエネルギーの一部は材料内部に latent energy として貯えられ、その結果加工金屬は焼鈍に際して發熱現象が見られる。

この貯えられたエネルギーの測定法には今迄に次の如きものがある。

(1) 加工に際しなされた仕事 (work done) とその時の發生熱量とを求め、その差から latent

energy を求める。この法は Farren & Taylor⁽⁵⁾, Rosenhain & Stott⁽⁶⁾, Tayler & Quinney⁽⁷⁾ が行つたもので、加工方法としては引張り、線引、振りが採用されている。

(2) 加工したものを加熱した時の發生熱から求める方法。Sato⁽⁸⁾, Tayler & Quinney⁽⁹⁾ が行つた方法で、加工方法としては振りが採用されている。測定の原理は物理冶金の實驗の示差熱分析の如き方法を改良したものである。

(3) 加工したものとししないものと溶解熱 (heat of solution) の差から求めるもの。Smith⁽¹⁰⁾, France⁽¹¹⁾ が行つた方法で、溶解熱を前者は流水カロリメーターで、後者は斷熱式カロリメーター (adiabatic calorimeter) を用いて測つている。

(4) 加工したものとししないものと電溶壓 (electrolytic solution pressure) の差から求める方法。Spring⁽¹²⁾ が行つた方法で、加工したものとししないものとの間の電溶壓の差 ΔE を求め、これから自由エネルギーの増加 $\Delta F = 23064 n \Delta E$ を求め (但し n は原子價), $\Delta F \approx Q$ と考えて latent energy Q を求める。

(5) X 線的方法によるもの、これには三通りあつて

(a) スペクトル線のぼやけ (diffuseness) より求めるのがその一つで、Caglioti u. Sachs⁽¹³⁾, Haworth⁽¹⁴⁾, Boas⁽¹⁵⁾, Brindley⁽¹⁶⁾ が行つた。ぼやけより $\Delta a/a$ (a は格子常數) を求めて、それから理論式を用ひて、内部エネルギーを算出する。その第二は

(b) スペクトル線の移動と強度の變化から求める方法で、Wood⁽¹⁷⁾ が行つたものであるが、取扱ひ方が餘りにこじつけ過ぎて原理的に信用出来ない。

(c) 第三のものは、加工に伴う格子歪による原子散亂能の變化が原因で、X線干渉線の強度が加工しないものに比し廻折角 θ の大きいもの程減少して來る割合より、平均の原子の移動距離を求め、理論式よりその爲めの内部エネルギーを算出するもので、Brindley & Spiers⁽¹⁸⁾, Boas⁽¹⁵⁾, Brindley⁽¹⁶⁾⁽⁹⁾ が行つている。

以上の如く色々な方法があるが、1941年固體の塑性變形に關し綜合報告を發表した Seitz⁽²⁰⁾ は、その中で Taylor & Quinney の 1934年の報告⁽⁷⁾の次の數値を擧げている。

Al	Cu	Fe	Ni	黄銅
1.1	0.5	1.2	0.78	0.49 cal/g

(5) Proc. Roy. Soc. 107, 1925, 422.

(6) Proc. Roy. Soc. 140, 1933, 9.

(7) Proc. Roy. Soc. 143, 1934, 307.

(8) Sci. Rep. Tohoku Univ. 20, 1931, 149.

(9) Proc. Roy. Soc. 163, 1934, 157.

(10) Proc. Roy. Soc. 125, 1929, 619.

(11) Trans. Faraday Soc. 30, 1934, 450.

(12) Bull. Acad. Roy. Belg. 1903, 1066. 原報告不明なるもその引用が Tammann, "Lehrbuch d. Metallkunde", 1932, 229 にある。又後著, 合金學. 總論. 533 頁 にもある。

(13) Z. Phys. 74, 1933, 647.

(14) Phys. Rev. 52, 1937, 613.

(15) Z. Krist. 96, 1937, 214.

(16) Proc. Phys. Soc. 51, 1939, 432.

(17) Phil. Mag. 13, 1934, 495.

(18) Phil. Mag. 20, 1935, 365.

(19) Proc. Phys. Soc. 50, 1938, 561

(20) J. Applied Phys., 12, 1941, 100.

そしてこの結果をもとに、増加の原因を考え、X線干渉線の擴がり(ぼやけ)からのエネルギーの計算では 10^{-2} cal/g の程度の數値しか與えられないから、この様な歪が原因ではなく、加工による轉位(dislocation)の増加によると考えねばならぬとしている。直接的な根據としては加工したものはX線の干渉線の強度變化(廻折角と關係のある)の現象(既述)があることと、轉位形成に必要なエネルギーは轉位の線に沿うて原子毎に 1 e.v. (1.60×10^{-2} erg) で、これと前の數値とを組合せると 1000 原子に一つの轉位があることになり大體合理的な數値になるからだとしている。この想像は恐らく正しいものとは思ふが、加工によつて増加するエネルギーの實測値は、必ずしも上に擧げた結果と一致しない場合もあり、更に定量的な測定が望ましいように思える。次に自分が集めた各研究者の得た數値を一括表示する。(第3表)

第 3 表 加工により増加した内部エネルギー

金 屬	加 工 方 法	Latent energy(cal/g)	研 究 者	測定方法	文 献
Cu	引 張 (17 % rednetion)	0.073	Taylor & Farren (1925)	方 法 (1)	(5)
Fe	" (14 ")	0.144	"	"	
Al 多結晶	" (18 ")	0.083	"	"	
Al 單結晶	" (36.5 ")	0.11	"	"	(6)
Al	線 引 (extension 69 %)	0.11	Rosenheim & Stott (1933)	"	
Cu	" (" 68.7)	0.23	"	"	
Cu	" (" 28.5)	0.03	"	"	(7)
軟 鋼	振 り (ND/L 0.3660)	0.76	Taylor & Quinney (1934)	"	
軟 鋼	" (" 0.5084)	0.67	"	"	
Cu	" (" 1.448)	1.149	"	"	
軟 鋼	" (" 0.702)	1.267	"	"	
軟 鋼	" (" 0.4322)	0.746	"	"	
Cu	" (work done 18 cal/g)	0.32	Sato (1931)	方 法 (2)	(8)
Cu	" (" 9.7)	0.30	"	"	
Cu	" (" 4.2)	0.18	"	"	
Fe	" (" 16.1)	0.13	"	"	
Fe	" (" 10.4)	0.09	"	"	
Al	" (" 5.3)	1.84	"	"	
70/30 黃銅	" (" 1.12)	0.27	"	"	
70/30 黃銅	" (" 3.52)	0.55	"	"	
70/30 黃銅	" (" 8.24)	1.07	"	"	
Cu	" (" 5.5)	0.495	Taylor & Quinney (1937)	"	(9)
Fe	" (" 7.8)	1.17	"	"	
Al	" (" 11.8)	1.15	"	"	
70/30 黃銅	" (" 4.67)	0.75	"	"	
70/30 黃銅	" (" 2.97)	0.44	"	"	
Ni	" (" 13.9)	0.78	"	"	

金 属	加 工 方 法	Latent energy(cal/g)	研 者 究	測定方法	文 献
Cu	硬引線 (加工度 95% 以上)	10.5	Smith (1929)	方 法 (3)	(10)
黄 銅	〃 (〃)	9.0	〃	〃	
Zn	壓延箔	6.9	〃	〃	
Fe	ストリップ (rednetion 58%)	2.5	France (1934)	〃	(11)
Fe	〃 (〃 90)	4.4	〃	〃	
Fe	〃 (〃 94)	7.3	〃	〃	
Sn		0.43	Spring (1903)	方 法 (4)	(12)
Ag		2.09	〃	〃	
Cd		0.83	〃	〃	
Pb		0.27	〃	〃	
Cu 單結晶		0.083 ⁽²¹⁾	Caglioti u. Sachs (1932)	方 法 (5) a	(13)
Cu 多結晶		0.416 ⁽²¹⁾	〃	〃	
Ni70 Fe30	テープ (加工度 96%)	0.065	Haworth (1937)	〃	(14)
Cu	板	1.7	Wood (1934)	方 法 (5) b	(17)
Cu 粉	やすり粉	7.4	Brindley & Spiers (1935)	方 法 (5) c	(18)
Ni 粉	〃	6.4	〃	〃	
Au 粉	〃	3.5	Boas (1937)	〃	(15)
Cu	線 (58% 延 伸)	0.0026~50	〃	方 法 (5) a	(15)
Cu	板 (90% 壓 延)	0.0004	〃	〃	
Cu 單結晶	線 (44% 延 伸)	0.00085~96	〃	〃	
Ni	〃 (41% 延 伸)	0.0040	〃	〃	
Au	やすり粉	0.00042	〃	〃	
Rh	〃	0.0834	Brindley (1938)	方 法 (5) c	(19)
Cu	〃	0.0169	〃 (1939)	方 法 (5) a	(16)
Ni	〃	0.0340	〃	〃	
Cu	〃	7.4	〃	方 法 (5) c	(16)
Ni	〃	6.4	〃	〃	
Cu	板 (加工度 90 %)	0.24	幸 田	方 法 (5) a	
Cu	〃 (〃 50)	0.19	〃	〃	
Cu	線 (〃 90.4)	0.47	Sekito (1927) ⁽²²⁾	〃	(22)
Cu	〃 (〃 94)	0.75	〃	〃	
Cu	〃 (〃 98.1)	0.10	〃	〃	
Cu	板 (〃 90)	0.7~1.5 ⁽²³⁾	幸 田	方 法 (4)	
Cu	線 (〃 95 %以上)				

(21) 原著には貯えられるエネルギーを $\frac{3}{4} \left(\frac{d\epsilon}{d} \right) \frac{1}{K}$ kg mm/mm³ なりとして算出している (K は圧縮率)

が、より合理的と思われる Haworth の採用している式 $\frac{3E}{2(1+2\sigma^2)} \left[\left(\frac{d\epsilon}{d} \right) \right]^2$ を用いると (但し E はヤング率, σ ボアツソン比, d 面間距離), この数値は 0.006 cal/g, と 0.020 cal/g になる。

(22) Sei. Rep. Tohoku Imp. Univ. 16, 1927, 353 の実験結果より自分が計算する。

(23) 変動多く正確に測定出来ない。

この表からみると数値に相當の開きがあるが、大體の程度は 1 cal/g で、加工度が低いと 0.1 cal/g 位になるらしい。方法 (3) によつたものが孰れも數 cal/g に達しているがこれは測定上の誤差と思う。

なほ同表には自分の X 線的方法による結果をも追記してみたが⁽²⁴⁾ 大きい値になり易い假定のもとに計算したにもかゝらず比較的小さい値になつてゐる。従つて既に述べられた様に、加工による latent energy の増加は、干渉線を擴げる格子歪の如きものでは説明し得ない。即ち加工硬化の原因として少くとも他の原因を考えねばならぬことを示している。

3. 結 論

最後にこの加工硬化の時の數値を、時効硬化の時のものと比較するとどうであろうか。時効硬化の時の方が明瞭に 2~3 倍乃至數倍エネルギー即ち含熱量變化が大きいという結論になる。同じく硬化を來す現象でありながら、この差があるのは、それだけ内部變化の複雑さを示すものであらう。

(24) 1948 年物理學會大會に於て發表。

附記. 校正中次の文献を得たので附記する。それはデユラルミンの常溫時効硬化中の發熱量を測つたもので 1.75 ± 0.05 cal/g を得ている。第 2 表にこれを加えられたい。文献は Calus, H. and Smoluchowski: Phys. Rev. 58, 1940, 205.