

マンガン・ニッケル・銅合金の焼き戻し硬化

村川 梨・橋本 篤行*・五十嵐耕司*

(1956年6月28日受理)

Temper-Hardening of Manganese-Nickel-Copper Alloys

Kiyoshi MURAKAWA, Atsuyuki HASHIMOTO and Kôji IGARASHI

(Received June 28, 1956)

ABSTRACT: The Mn-Ni-Cu alloys have been studied by several authors (Dean et al.¹⁾³, Cook and Alexander²) and Mishima⁴). According to these authors, the Mn-Ni-Cu alloys show temper-hardening, and the maximum hardening effect is obtained in alloys containing equal proportions of Mn and Ni. In the present work the alloy (in the form of sheet or wire) containing 20 % Mn, 20 % Ni and 60 % Cu was studied. With respect to the means of preparing one-phase samples, it was found that not only quenching from temperatures higher than 550°C but also cooling in air are sufficient for that purpose.

The tensile strength, elongation, Vickers' hardness number⁵) and bending plasticity⁵) of the sheets that were cold rolled and then given low temperature anneal have been measured. The curve plotting VHN versus the annealing temperature shows maxima at 375°C and 475°C (Fig. 4 and 5). The samples were dead-annealed at 550°C for 2 hours (in the atmosphere of hydrogen), and then the effect of annealing at 375°C and 475°C on the hardness was examined (Figs. 8, 9 and 10); it was found that temper-hardening occurs more rapidly at 375°C than at 475°C. This shows that temper-hardening at 475°C is remarkable only when the samples were given cold work prior to the temper-hardening. Microscopic observation shows that in samples that were annealed at 375°C minute particles are precipitated (Fig. 11 b, c, d), whereas the samples that were annealed at 475°C are strongly etched compared with as-rolled samples, indicating that annealing at 475°C causes extremely minute particles to be precipitated but their size is too small to be detected by an optical microscope. Dean³) published the assumption that the temper-hardening in the Mn-Ni-Cu alloys is probably connected with ordering of MnNi. This opinion seems to require modification in the light of the present work.

The temperature coefficient of the electric resistance of the wires prepared from the alloy that was studied in the present work was found to be very small, if they are adequately heat-treated (Fig. 12).

* 中野伸銅株式会社

1. まえがき

Mn, Ni Cu の三元合金は Dean 等¹⁾によつて詳しくしらべられ、その種々の性質は Dean の著書³⁾にまとめて書かれている。Dean, Cook 及び Alexander²⁾ 及び三島良績博士等⁴⁾の研究によれば、Ni 及び Mn が等量に含まれているときに焼き戻し硬化が最も顕著に起る。Fig. 1 は Ni, Mn, Cu の成分と硬化との定性的関係を示す図で、Dean の著書³⁾から採用したものであるが、これは上述の事実をよくあらわした図型といふことができる。Cook 及び Alexander²⁾ は適当な熱処理によつてピッカース硬度 (今後は VHN と略して書く) が最高 586 のものを得た。

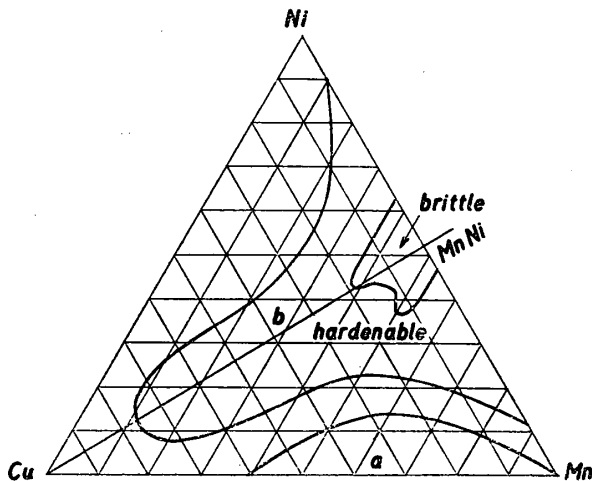


Fig. 1 The hardenable and brittle areas in the Mn-Ni-Cu system after Dean³⁾.

これから述べようとする実験は最も実用し易い成分の Mn=Ni=20%, Cu=60% だけを詳しくしらべたものである。

2. 試料の製造法及び測定法

Ni=Mn の範囲で Cu の分量を減らせば硬さも大きくなるが、Ni=Mn=30% ではややもろくなる。そのために Ni=Mn=20% のものが実用的には丁度適当な成分であると考えられる。従つてこの研究ではこの成分のものだけをしらべた。

原料としては電解マンガン、電解ニッケル及び電気銅を用い、これを中野伸銅株式会社のコークス炉で熔解した。1チャージ当りの量は 45 kg であつた。文献 2 にもあるように、脱酸剤として Mg(Mn, Ni, Cu が全部熔けてから投入する) を用いることにより、健全なインゴットを作ることができた。

試料の分析成分は Table 1 の通りである。インゴットを面削りしてから中間焼鈍を 800°C としして圧延を行なつた。

この合金は焼き戻しにより硬くなることがよく

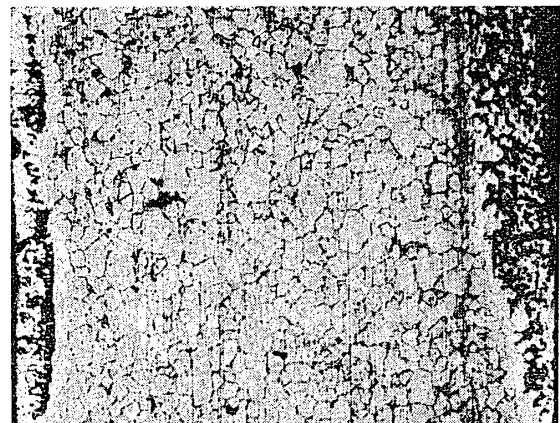


Fig. 2 Microscopic photograph of Mn-Ni-Cu alloy sheet that was packed in charcoal powder and annealed at 800°C for 2 hours. $\times 115$.

Table. 1 Composition of the Mn-Ni-Cu alloy samples.

Sample label	Mn (%)	Ni (%)	Fe (%)	Si (%)	Cu (%)	Reduction in thickness (%)	
No. 1	20.35	19.60			~60.0	75	*
No. 223	19.62	20.72	0.24	0.12	~59.3	50	** §
No. 224	19.74	20.44	0.13	0.12	~59.6	50	** §§
No. 225	20.31	20.55	0.25	0.19	~58.7	50	** §§§

* Annealed at 600°C for 45 minutes and finally reduced by cold rolling.

** Annealed at 700°C for 1 hour and finally reduced by cold rolling.

§ 0.1% (by weight of the total charge) Mg and 0.1% calcium silicide were added to the melt.

§§ 0.1% Mg, 0.1% calcium silicide and 0.3% phosphorus copper were added to the melt.

§§§ 0.2% Mg, and 0.2% calcium silicide were added to the melt.

知られているが、我々の経験では熔解熱処理を行なつてから、急激な焼き入れを行なつても、または空气中で放置することによつて冷却を行なつても、殆んど同じ結果が得られた。次に焼き戻しを行なつて、抗張力、伸び、硬さ及び撓みの塑性を測定した。撓みの塑性の測定法については以前の報告⁵⁾で詳しく説明した。

なお、中間焼鈍を炭素の粉の中で行なうと、この合金は著しく浸蝕される。Fig. 2 はその一例を示す写真である。空气中で裸焼鈍を行なう方が浸蝕が少ない。

3. 焼き戻し効果

Fig. 3 は種々の冷間圧延を与えた合金について圧延のまま、385°Cで2時間焼鈍したもの及び460°Cで2時間焼鈍したものの抗張力及び伸びを測定した結果を示す。いずれの場合にも圧延度が大きくなるにつれて伸びが小さくなるけれど、抗張力が著るしく上昇することが明らかで、この合金がばねの材料として有望らしいということがわかる。以下述べる測定結果でこの予想の正しいことが判明する。

そこでもう少し詳しく様子を探るために、No.

1の試料を各温度で1時間づつ焼鈍したものについて硬さと撓みの塑性を測定した。その結果はFig. 4の示す通りである。これによれば475°C

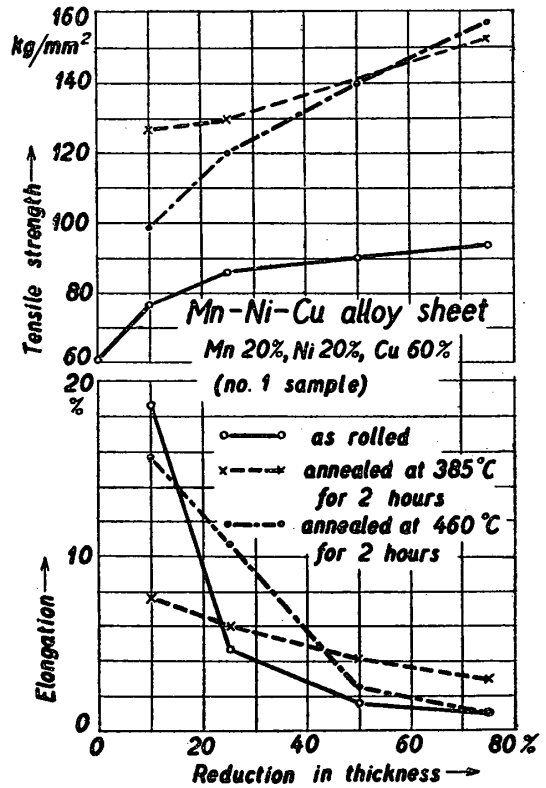


Fig. 3 Effect of reduction by cold rolling on the tensile strength and elongation.

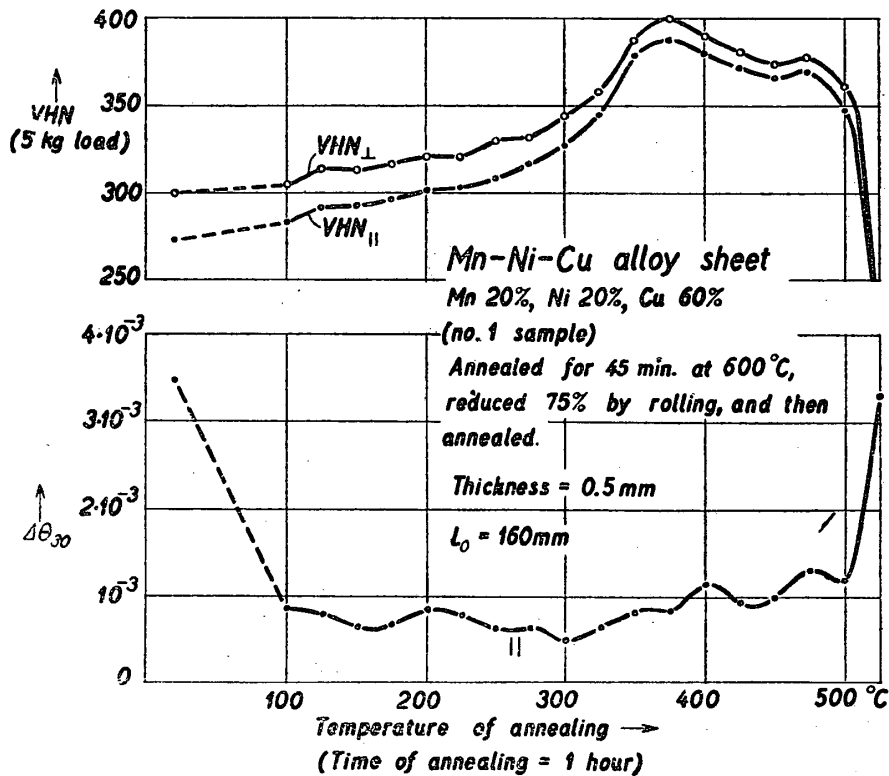


Fig. 4 Effect of annealing temperature on the Vickers hardness number (VHN) and the bending plasticity in no. 1 sample.

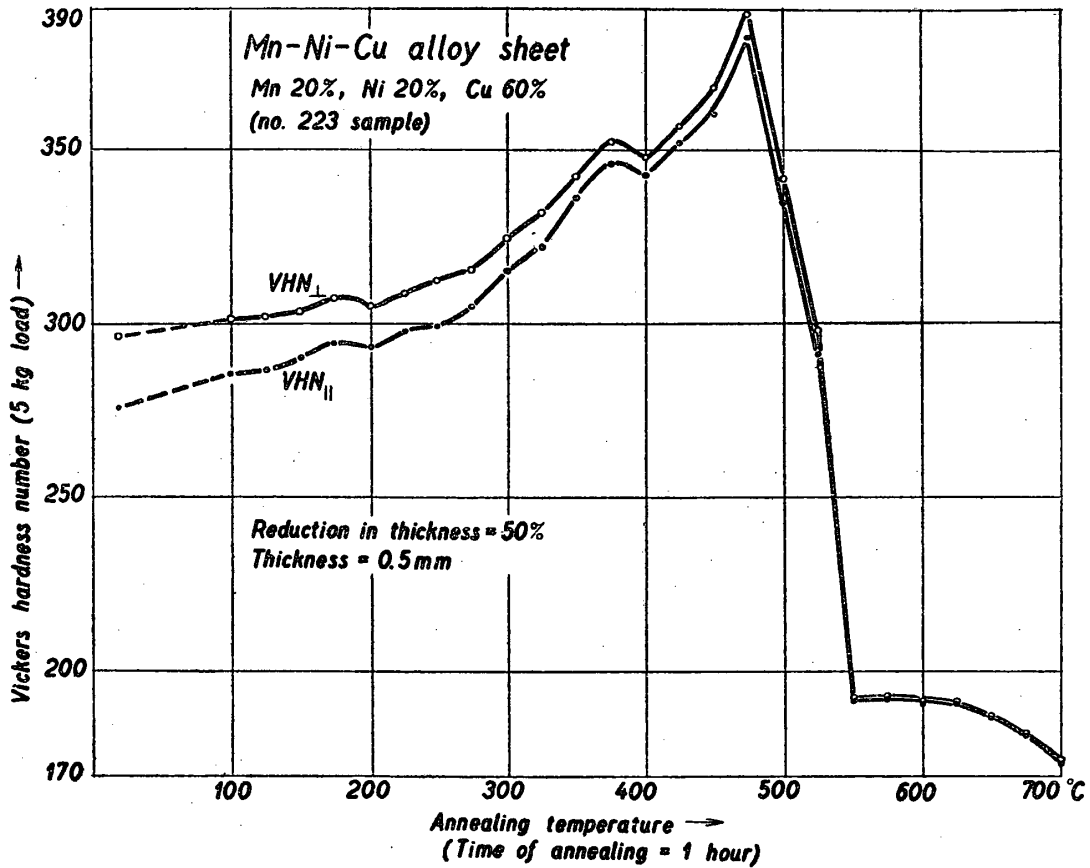


Fig. 5 Effect of annealing temperature on the VHN in no. 223 sample.

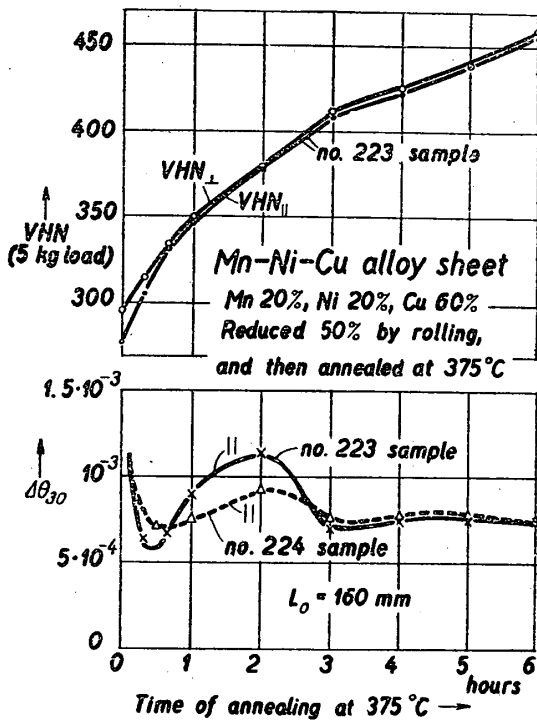


Fig. 6 Effect of the time of annealing at 375°C on the VHN and the bending plasticity in cold rolled samples.

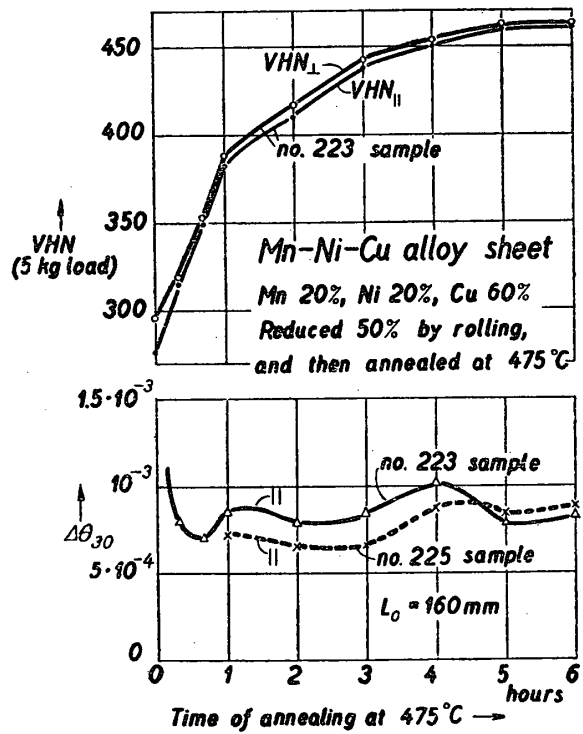


Fig. 7 Effect of the time of annealing at 475°C on the VHN and the bending plasticity in cold rolled samples.

及び 375°C は焼き戻し硬化に関する特別の温度であることがわかる。

な硬化しか起きないことが確かめられたわけである。

500°C は恐らく polygonization の起る温度である。

次に別のインゴットから作った圧延板について焼き戻し効果を測定して Fig. 5 を得た。Fig. 4 の硬化曲線とくらべると、細かい点は違っているけれど、375°C と 475°C とが著しく特徴のある温度であることに変わりはない。

375°C と 475°C とにおける焼き戻し効果をもつと詳しくしらべる目的で圧延板を1時間以上焼き戻して硬さ及び撓わみの塑性を測定した。その測定結果は Fig. 6 及び Fig. 7 の示す通りであつて、約6時間の焼き戻しによつて何れの温度でも同じ硬さが得られることが判明した。

これらの焼き戻し硬化は冷間圧延のために著るしく助長されているものかどうかを見るために、圧延板を水素ガスの中で 550°C で2時間焼鈍して、圧延の影響を殆んど全く取り去り、次に各温度で1時間づつ焼き戻して Fig. 5 に相当する曲線を測定して、Fig. 8 を得た。375°C で焼き戻すことにより、Fig. 5 の場合のように大きい硬さは得られないでも、依然として著るしい硬化現象のあることを確かめることができた。これに反して 475°C における焼き戻しによる硬化は微々たるものであること、すなわち冷間加工をしなければ 475°C の焼き戻しによる硬化は著るしくないことがわかつた。

この現象をもう少し詳しくしらべるために、圧延の影響のない板についてそれぞれ 375°C 及び 475°C で 30 時間程度の焼き戻しを行なつて硬さを測定し、それぞれ Fig. 9 及び Fig. 10 に示す曲線を得た。これによれば冷間加工の影響のない試料では 375°C の焼き戻しにより活発な硬化が起ること、475°C の焼き戻しは極めて緩慢

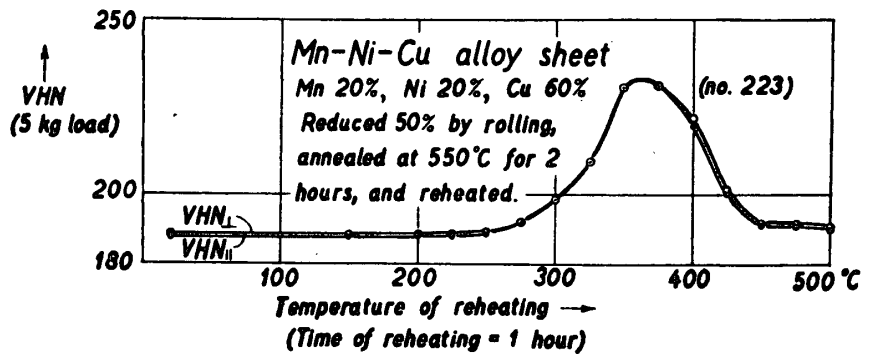


Fig. 8 Effect of temperature of reheating on the VHN in samples that were dead-annealed at 550°C for 2 hours.

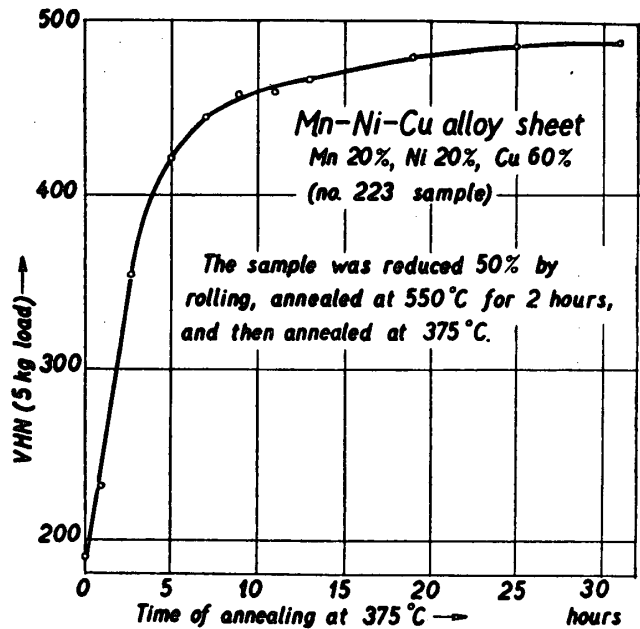


Fig. 9 Effect of the time of annealing at 375°C on the VHN in samples that were dead-annealed.

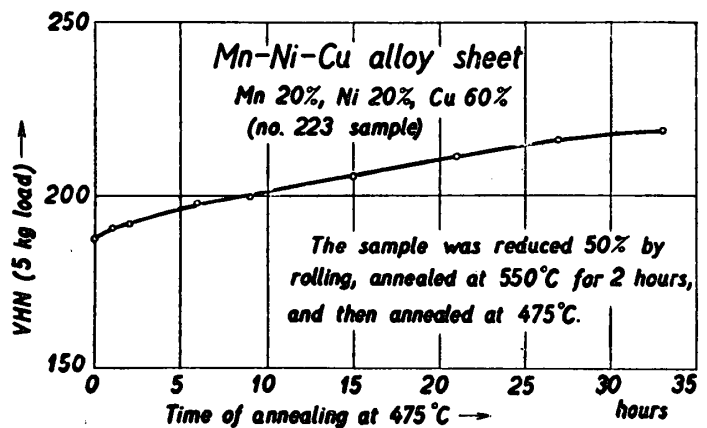


Fig. 10 Effect of the time of annealing at 475°C on the VHN in samples that were dead-annealed.

375°C で焼き戻して硬さが大きくなつたものを 425°C で焼鈍すると、硬さは著るしく低下する。これを再び 375°C で焼き戻すと（前回と完全に同一ではないが）硬さが大きくなる。同様に 475°C で焼き戻して硬くなつたものは 550°C で焼鈍することによつて硬さが低下し再び 475°C で焼き戻せば硬くなる。この現象は何度でも繰り返して観測することができることは Dean の著書³にも述べられている。

上述の現象を顕微鏡写真で追跡して見ることは大切なことであると考えられる。Fig. 11 は何れも圧延面と直角の面を磨いてからエッチして得られた顕微鏡写真である。f は 700°C で 1 時間焼鈍したもの、a は圧延したものの写真であつて、エッチするのに相当の時間を要すること等の事実をも考慮に入れると、单相のものであると考えられる。375°C で 20 分間焼き戻したもの (b) では析出が少し起つている。375°C で 40 分間焼き戻

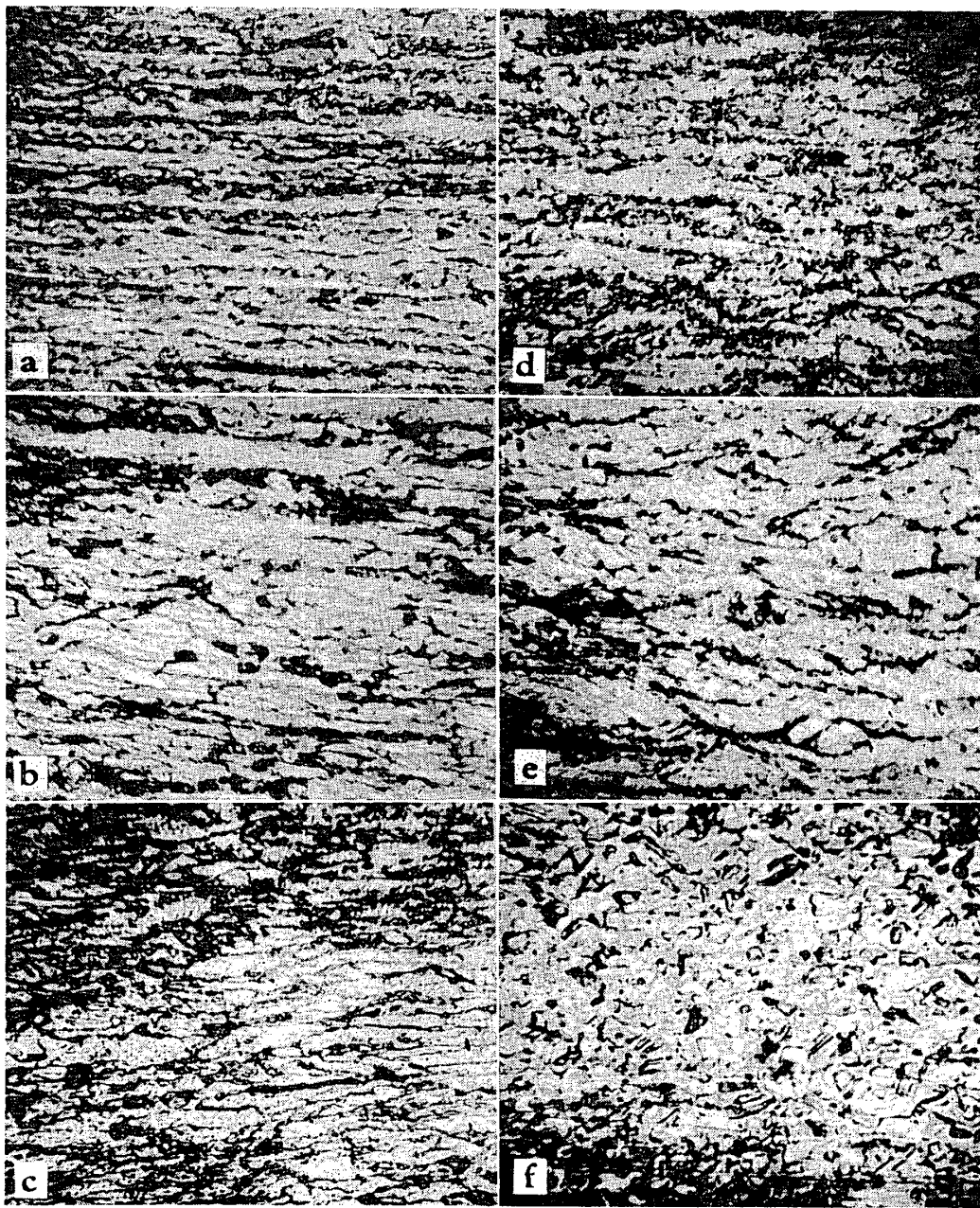


Fig. 11 Microscopic photographs of Mn-Ni-Cu alloy sheet (no. 223 sample). $\times 500$.

(a) as rolled. (b) annealed at 375°C for 20 minutes. (c) annealed at 375°C for 40 minutes. (d) annealed at 375°C for 3 hours. (e) annealed at 475°C for 3 hours. (f) annealed at 700°C for 1 hour.

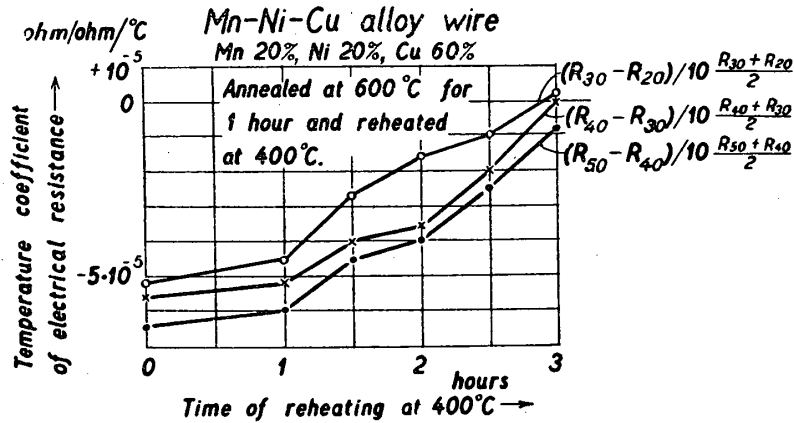


Fig. 12 Effect of the time of reheating at 400°C on the temperature coefficient of electric resistance of wires that were annealed at 600°C for one hour. R is the electric resistance of a definite length of wire; R_T is the value of R measured at $T^\circ\text{C}$.

したもの(c)では微少な粒子状のものが析出したことが明らかである。475°Cで焼き戻したものは単に圧延だけを施したものと比較して黒色にエッチされ易くなるが、析出したものが余り微小であるために顕微鏡写真ではその形を認識することはできない。然しエッチされ易いという事実から析出が起つていることは間違いないことと考えられる。(この点は三島良績博士の意見によつた)。この結論はDeanの著書³⁾に書いてある結論とは同じでない。すなわちDeanはこの合金で起る焼き戻し硬化はMnNiなる合金のorderingによるものであると考えているが、それが正しいとすると、析出現象が見られない筈であり、我々の顕微鏡写真と矛盾するものである。但しMnとNiとが等量に含まれている試料が特に著しい硬化現象を示すのであるから、析出するものはMn・Niであらわされる化合物であろうということにはなづけられる所である。

4. 電気抵抗の特性

この合金はMnとNiとを含む銅合金であるから、マンガンのような電気抵抗の性質を具えていることが予想される。これの硬引の線を600

°Cで1時間焼鈍して硬化の影響を取り去つてから400°Cで3時間焼鈍すれば、Fig. 12の示すように、電気抵抗の温度係数が極めて小さくなることが判明した。固有抵抗は、加工率が53~65%の線では硬引のまま81 $\mu\text{ohm}\cdot\text{cm}$ の程度であるが、600°Cで2時間焼鈍すれば78 $\mu\text{ohm}\cdot\text{cm}$ の程度となり、これに460°Cで2時間の焼鈍を追加すれば73.5 $\mu\text{ohm}\cdot\text{cm}$ となる。

Literature

- 1) R. S. Dean and C. T. Anderson: Trans. Amer. Soc. Metals 29 (1941) 808.
R. S. Dean, J. R. Long, T. R. Graham and C. W. Matthews: Trans. Amer. Soc. Metals 34 (1945) 481.
- 2) M. Cook and W. O. Alexander: J. Inst. Metals 72 (1946) 381.
- 3) R. S. Dean: *Electrolytic Manganese and Its Alloys*, The Ronald Press Co., N. Y. (1952) 125-153.
- 4) Y. Mishima and S. Yamaguchi: Bull. Engineering Research Inst., Univ. Tokyo 13 (1955) 208.
- 5) K. Murakawa: Rep. Inst. Scie. Tech., Univ. Tokyo 10 (1956) No. 1.