

金属の加工と熱処理における極低温の利用

小林 勝 千葉工業大学 機械工学科 教授
Masaru Kobayashi

Application of Cryogenic Temperature to Metal Working and Heat Treatments

1 はじめに

金属3000年の歴史の中で、人間はまず金、銀、青銅、鉄などを成形する鑄造技術をものにした。ついで、金属を加熱して成形する槌打鍛造技術をものにしたが、それは紀元前後のことである。その後、室温で叩いて金属に「加工硬化」という現象を起させることにより、金属に強化という付加価値を与えることができた。さらに、日本刀の製作において見られるように、展伸とともに、加熱後の「焼入れ」によって、強化の手段を拡げてきたが、20世紀になっての金属学の進歩とともに、合金鋼においての加熱・焼入れを含めての熱処理技術の進展はめざましいものがある。しかしこれらの技術は室温から、火を使って加熱することができる高温までの温度範囲の技術といえる。

ここで、特に塑性加工に着目すると、室温での冷間加工は金属に強度を与えることができることから、「形状付与」と「強度付与」という点で有用な加工技術といえる。しかし転位の集積による加工硬化の面からは、科学技術の進歩した現在、もっと低い温度で塑性加工して、転位をさらに増加し、もっと強化してほしいところである。

また、鋼の焼入れによるマルテンサイト変態でも、合金鋼では100%のマルテンサイト化は無理である。そのため、さらなる強化と靱性付与のために、一層のマルテンサイト化と残留オーステナイトの安定化をはかって焼戻し前にサブゼロ処理が近年行なわれはじめたが、この技術の確立、普及は、いまだしの感がある。

そこで、室温以下、正確にいえば、273K(0°C)以下のサブゼロ温度に、できればそれほど高価でない液体窒素を用い、設備投資や大きな費用をかけずに、液体窒素温度の77K(-196°C)に金属を冷却して、材料強化のための塑性加工に、また合金鋼でマルテンサイト強靱化のためのサブゼロ処理に利用できないか考えられ、いくつかの実験的研究が

行なわれてきた。

ここでは、金属を液体窒素温度域までの極低温に冷却した場合の塑性変形挙動と、それを応用した塑性加工、さらに極低温に冷却してマルテンサイト変態を進行させるサブゼロ処理について、極低温利用状況の概略を述べることにする。

2 金属の極低温における変形

2.1 塑性変形挙動

図1に示す液体窒素噴射式恒温槽内で、純銅(無酸素銅)焼なまし材試験片を初期ひずみ速度 $2.2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ で引張った時の最高荷重点までの真応力-真ひずみ曲線は図2に示すようになり、雰囲気温度が低いほど変形応力は上昇するが、最高荷重点(くびれ開始時)までのひずみは大きくなる。塑性域の構成方程式を $\sigma = F\epsilon^n$ (σ : 変形応力、 F : 定数、 ϵ : 真ひずみ、 n : 加工硬化指数)として、 $\epsilon = 0.1$ での n 値の雰

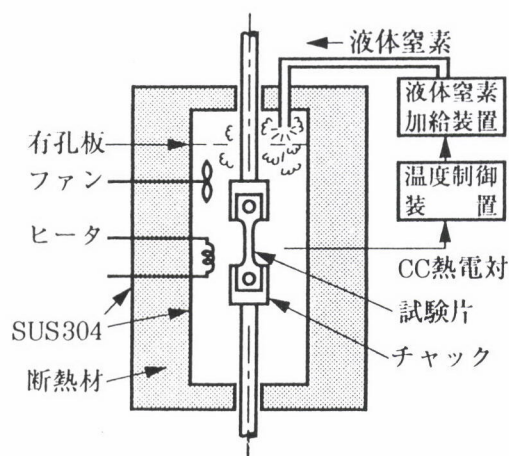


図1 引張試験用冷却槽の構造

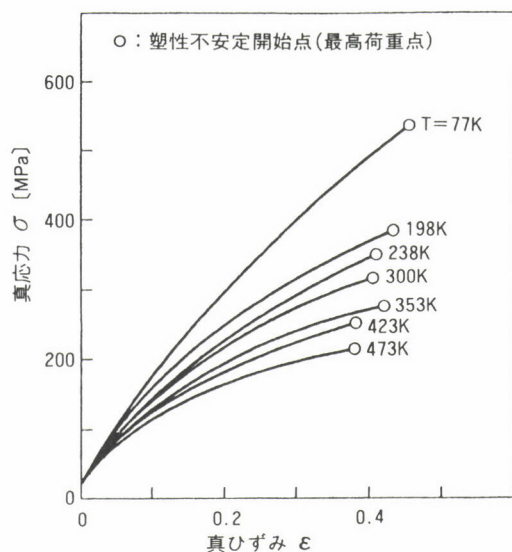


図2 純銅焼なまし材の応力-ひずみ曲線に及ぼす試験温度の影響

用気温度による変化を求めると図3に示すようになる。また、同図には引張試験での伸びを全伸び ϵ_t 、一様伸び(最高荷重点までの伸び) ϵ_u 、局部伸び(最高荷重点以後破断までの伸び) ϵ_l と分けて示すが、 ϵ_l に及ぼす温度変化の影響は小さく、低温にすることによる全伸びの上昇は一様伸びの上昇によること、また、一様伸びは n 値と同様な傾向を示すことが分かる。 $\epsilon_u = n$ であることは構成方程式 $\sigma = F\epsilon^n$ より導き出されることであるが、雰囲気温度の低下によって加工硬化能が上昇し、くびれ開始が抑えられ、それが順次伝播して、ひいては延性が向上したといってよい。

純銅の液体窒素温度での伸びは室温伸びの1.3倍となるが、この傾向は黄銅、洋白、燐青銅、銅ニッケル合金などの銅合金、AlおよびAl合金、高純Ti、アームコ鉄などでも見られる¹⁾。

2.2 組織変化

金属結晶内の転位の移動によるすべり変形で、低温にした場合、すべり線間隔が狭くなり、すべり線長が増し、伸びが増えるというはっきりした証拠は今のところないが、低温にすると、積層欠陥エネルギーの高い金属でも交差すべりは起りにくくなるようである。そして低温変形における変形応力、ひずみ硬化の上昇は、室温変形と比較して転位の増加、集積が大きいことによるといえる。転位は一般にはセル組織を形成するが、転位の増加に対してセル壁の厚さは変化せず、セル壁内の転位密度は一定値に収束すると仮定すると、転位の増加はセルサイズを小さくすることになる。純銅を23%引張った時のTEMによるセル組織を室温と77Kでの変形の場合について図4に示すが、低温変形ではセルサイズは半分以下に小さくなっている。

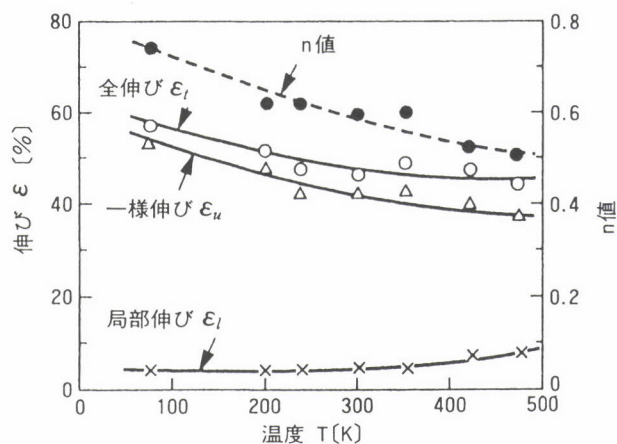


図3 純銅焼なまし材の全伸び ϵ_t 、一様伸び ϵ_u 、局部伸び ϵ_l および $\epsilon=0.1$ での n 値に及ぼす試験温度の影響

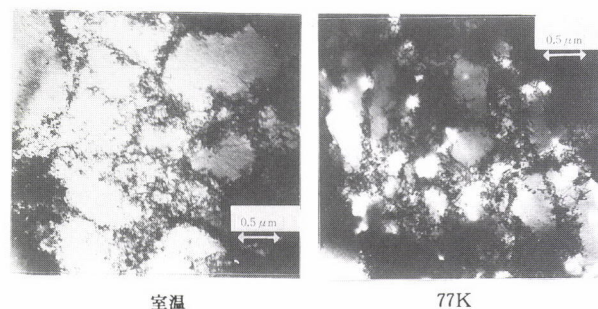


図4 試験温度によるセル組織の違い(焼なまし純銅、与えた真ひずみ $\epsilon=0.21$)

洋白圧延板についても同様な結果を得ており、低温で加工するほど、形成されるセル組織は小さくなり、変形応力、ひずみ硬化を増加させ、室温にもどした場合にも、強度上昇をもたらすといえる²⁾。

3 極低温金属加工

3.1 延性と加工限界の向上

金属を極低温に冷却することによる加工硬化指数の上昇、延性の増加は、塑性加工における加工性を向上させることになる。極低温引抜きでは室温引抜きに比較して、1パス加工率を増加させることができ、工程数の低減、中間焼なまし回数の減少、全加工率の増加に役立つ。これは引抜き出側の温度が低温のため変形応力が高くなり、破断が抑制されるためである。この現象は引張応力が支配的なプレス成形でもあてはまり、張出し成形、深絞り成形、穴抜き成形で「われ」または「しわ」などの不良現象を生ずるまでの成形量を成形限界として、純銅と純アルミニウム板の173Kと室温における成形限界の比を示すと表1に示すようになり、特に張出し成形では極低温加工は有効である。

表1 プレス成形限に及ぼす温度の影響
(173Kと室温における値との比で示す)

材料	限界張出し 高さ比	限界深 絞り比	穴広げによる 限界パーリ ング高さ比	引張り 全伸び
純 鋼	1.16	1.05	1.12	1.13
純アルミニウム	1.12	1.02	1.12	1.23

表2 銅および銅合金の室温および極低温圧延材(圧下率約90%)の機械的性質

試 料	圧延温度 [K]	引張強さ [MPa]	降伏応力 [MPa]	伸 び [%]
Cu	295	379	385	2
	77	490	505	2
Cu-0.03 wt % P	295	446	461	1.5
	77	567	574	1.2
Cu-1.25 wt % Sn-0.08 wt % P	295	611	616	2
	77	705	720	1.3

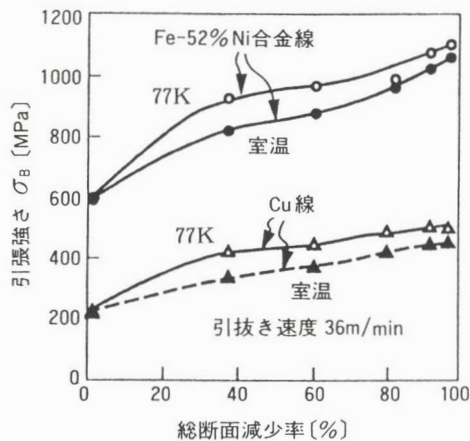


図5 Fe-52%Ni合金線(φ2mm)および純銅線(φ1.7mm)の引抜き加工後の室温引張強さ

3.2 室温強度の上昇

図5に示すように純銅焼なまし材の室温引抜き材で加工率80%の室温引張強さ400MPaであるのに対し、極低温引抜き材のそれは480MPaとなり、約20%上昇する。Fe-Ni合金線でも同様である。また銅および銅合金板(t 8 mm)の極低温圧延材(圧下率約90%)の室温引張強さも表2に示すように、室温圧延材のそれに比較して著しく上昇する³⁾。

さらに、銅においても0.09%C-0.39%Mn-0.09%Ni-Feおよび0.48%C-0.49%Mn-0.12%Ni-Feの銅線の極低温引抜きにおいて図6に示すように室温引張強さ、耐力は上昇する。0.71%C-0.57%Mn-0.11%Ni-Feの銅線でも極低温引抜き材は同様に強化している⁴⁾。鉄鋼材料には低温にすることによる延性脆性遷移現象があるが、予め組織を微細化しておくか、炭化物を微細に分散させて遷移温度を低下させることによって、液体窒素温度でも脆くならず、強加工が達成できたものと思われる。

3.3 室温加工後の極低温加工による一層の強化

純銅焼なまし材を室温で引張変形し、ある程度のひずみを与えた後、低温でさらに引張変形を与えると、応力-ひずみ曲線は図7(a)に示すように室温での曲線からAの過渡現象ひずみ区間を経て123Kで変形した場合の曲線になる。室温予ひずみ量に対応して合計全伸びは、

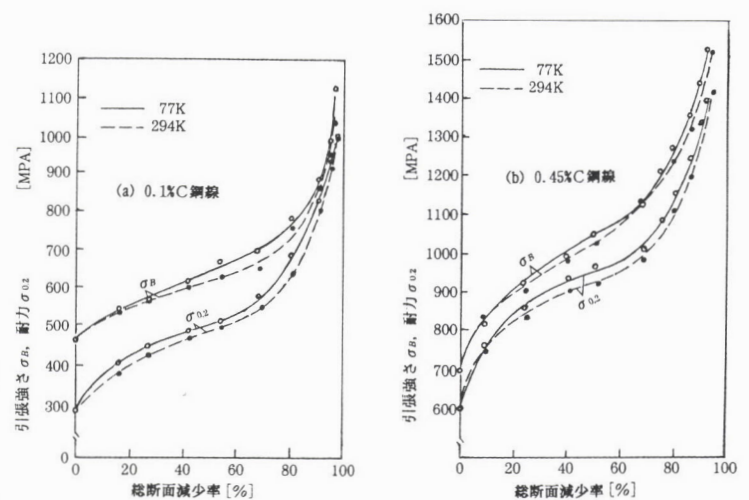


図6 (a)0.1%Cおよび(b)0.45%C鋼線の室温および極低温引抜きに伴う室温引張特性の変化

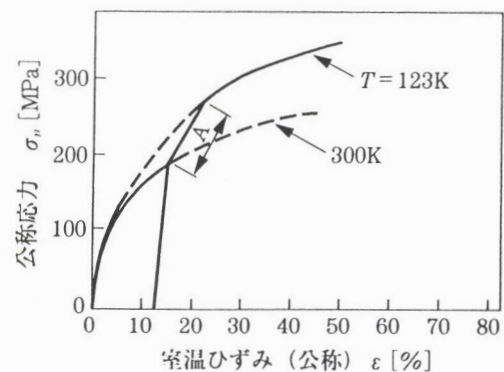


図7(a) 純銅焼なまし材を室温変形後低温変形に移行したときの応力-ひずみ(公称)曲線の経路変化

図7(b)に示すように室温予ひずみ約40%までは増加する。これは室温でひずみを与えた後も、内部組織的には転位の移動によるすべり変形の余地があり、焼なましをせずに、低温にして加工をすれば、さらに加工ひずみを与えることができるとを意味する。そして転位をさらに集積することができ、一層の強化を達成することがができることになる。図8は純銅焼なまし材および89%室温加工材の室温

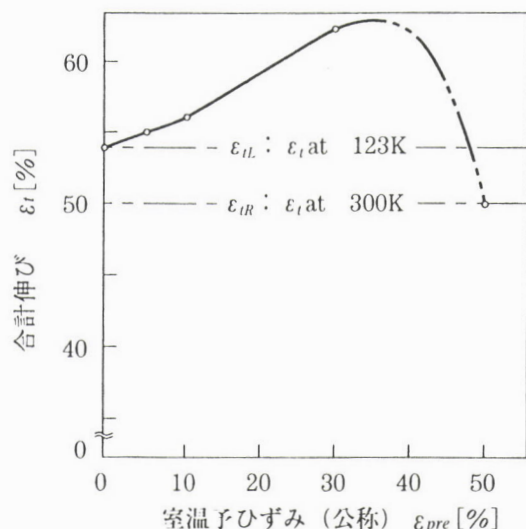


図7(b) 純銅焼なまし材を室温変形後低温変形に移行したときの合計伸び ϵ_t に及ぼす室温予ひずみ(公称) ϵ_{pre} の影響 (ϵ_{tL} :123Kにおける全伸び、 ϵ_{tR} :室温における全伸び)

および極低温引抜き加工後の室温引張強さを示すが、焼なまし材の室温引抜き材と比較して著しく強化する。

3.4 焼なまし材の結晶粒微細化と強化

極低温加工は加工に伴って導入される転位の密度を増して、結晶中の内部エネルギーを高めるので、急速加熱で焼なましした場合、再結晶核を均一かつ多量に発生させることができる。純銅、Cu-0.03%P合金、Cu-1.25%Sn-0.08%P合金の焼なまし材(板厚 8mm)を295K、77Kで89%圧延したものについて走査形示差熱分析(DSC)で求めた蓄積エネルギーは表3に示すとおりであり、液体窒素温度圧延材の蓄積エネルギーは室温圧延材のその2.3~2.9倍となる。それぞれの材質で同一温度で焼なましを行なっているが、表4に示すように液体窒素温度圧延材では結晶粒は約0.8~2.0 μ mと微細になり、室温引張強さは室温圧延材のその1.03~1.15倍になる。そして固溶強化しているCu-P合金、Cu-Sn-P合金の方が純銅の場合と比較して著しく強化する³⁾。蓄積エネルギーに対応して焼なまし温度を下げれば、さらに微細化し、もっと高い強度が得られるであろう。

表4 銅および銅合金の室温および極低温圧延材(圧下率約90%)の焼なまし後の結晶粒径と機械的性質

試料	焼なまし温度 [K]	圧延温度 [K]	結晶粒径 [μ m]	降伏応力 [Mpa]	引張強さ [Mpa]	伸び [%]
Cu	583	295	5.6	95	243	50
	583	77	2.0	145	249	45
Cu-0.03wt%P	598	295	3.2	124	261	45
	598	77	1.2	221	302	37
Cu-1.25wtSn-0.08wt%P	648	295	1.9	302	370	25
	648	77	0.8	377	406	22

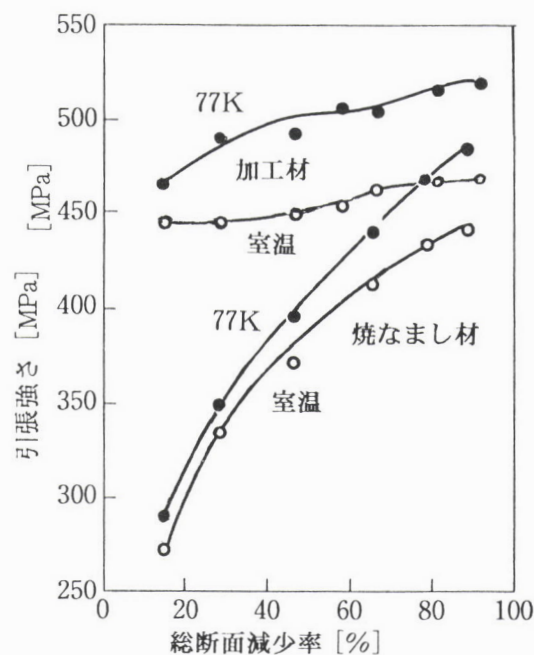


図8 純銅の焼なまし材および89%室温加工材(ϕ 2.6mm)の室温および極低温引抜き加工後の室温引張強さ

表3 走査形示差熱分析で求めた蓄積エネルギー

試料	圧延温度 [K]	ΔQ [J/mol]	$\Delta Q/\Delta Q_{295K}$
Cu	295	71	1
	77	176	2.5
Cu-0.03 wt % P	295	54	1
	77	163	2.9
Cu-1.25 wt % Sn-0.08 wt % P	295	54	1
	77	117	2.3

3.5 析出硬化型材の最適熱処理温度の低下と時間の短縮

析出硬化型合金では、極低温加工により転位密度が増加し、熱処理において析出サイトが増し、強度上昇ならびに硬化処理温度の低下、時間短縮が可能となる。図9は線径1.9mmのBe-Cu合金線を5m/minの速度で室温および極低温引抜きし、その後3hの時効処理を行なった結果で、い

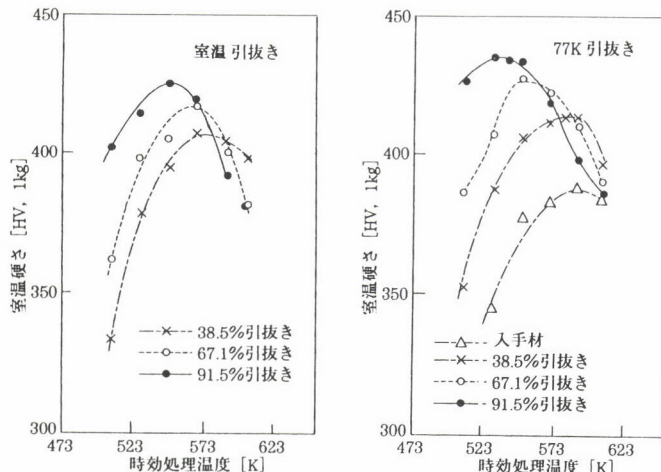


図9 Be-Cu合金(1/4H)(φ1.9mm)の(a)室温引抜き線、(b)極低温引抜き線の硬さの時効による変化

ずれも加工度が高いほど最高硬度は高くなるのは当然であるが、最高硬度を示す最適熱処理温度は極低温引抜き材で相対的に低くなる。極低温引抜きで蓄積エネルギーが高くなり、析出サイトが多数、均一に分散して存在することによる。

3.6 氷潤滑効果

被加工材を液体窒素で冷却した後、加工機に導入する際、大気中の湿気は冷却されて材料表面に綿状に付着する。これはスキー、スケートのように減摩作用があり、潤滑剤になりうる。Be-Cu合金線およびAg-Cu合金線の極低温大気中および室温鉱油系潤滑剤使用引抜き時の引抜き力より、Körber-Eichingerの式を用いて摩擦係数を逆算した結果を図10に示すが、極低温引抜きでは約0.05となり、室温引抜きでのその1/2となる。脱酸銅板の極低温圧延でもM.

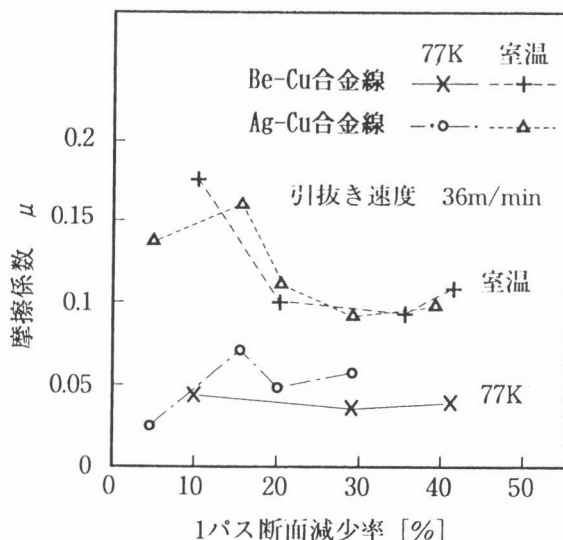


図10 Be-Cu合金線(φ1mm)およびAg-Cu合金線(φ0.7mm)の引抜きにおける摩擦係数と1パス断面減少率の関係

D. Stoneの式を用いて摩擦係数を逆算すると同様な結果となる。また黄銅H材のリング圧縮試験で求めても氷潤滑では摩擦係数は約0.1となる。しかし、一見綿状の着氷といえども、個々の針状の氷は意外と硬く、被加工材が軟かいと、圧痕を生ずるので、氷潤滑は硬質材の加工に向くといっている。

4 サブゼロ処理による強硬化

高炭素鋼や高炭素・高クロム合金鋼は硬化処理のためそれぞれの鋼種に応じた最適温度で加熱後、水焼入れ、油焼入れ、あるいは空気焼入れを施し、オーステナイト組織をマルテンサイト化するが、焼入れ温度を下げて図11に示すようになお10~30%の残留オーステナイトが残存するのが普通である⁵⁾。残留オーステナイトは室温に放置すると一部マルテンサイト化する。焼戻しはマルテンサイトと残留オーステナイトを安定化するために行なうものであるが、それでも硬さ、強度、靱性、耐摩耗性、形状・寸法などの経年変化は避けがたい。これは焼入れマルテンサイトと残留オーステナイトの混在組織ではその境界面にマルテンサイトの膨張による局部内部応力が発生し、焼戻しを施してもそこに応力が残存するためである。

残留オーステナイトをできるだけマルテンサイト化し、それでも残る残留オーステナイトを安定化するようにするために、焼入れ後、焼戻し前に、サブゼロ処理が行なわれ

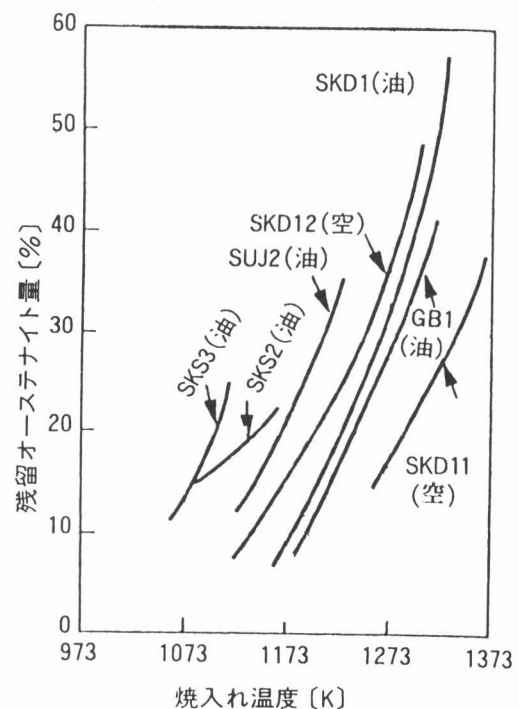


図11 各種の合金鋼の焼入れ温度と残留オーステナイト量との関係(GB1の主組成: 2.1%C-12.5%Cr-0.8%W-Fe)

表5 軸受鋼、炭素・高クロム鋼の熱処理と硬さ

材 質	熱 処 理				硬さ [H _{RC}]
	焼きなまし	焼入れ	サブゼロ処理	焼もどし	
SUJ 2	1063K, 3h炉冷	1113K, 10min油冷	—	473K, 30min	61
SUJ 2		1113K, 10min油冷	77K	473K, 30min	63
GB 1	1173K, 3h炉冷	1233K, 30min油冷	—	473K, 30min	64
GB 1		1233K, 30min油冷	77K	473K, 30min	65.8

るようになった。これはそれぞれの鋼種で合金組成によって決まるMs点(高温より徐冷した時マルテンサイトが発生し始める温度)で、さらにマルテンサイト変態を起すのに十分な駆動力を、焼入れ材をサブゼロ温度に急冷することによって与えることができれば、無拡散でマルテンサイト変態がさらに進行することによる。その場合液体窒素温度を用いた極低温処理は焼入れ材を急冷できる点で有効である。焼入れ後サブゼロ処理するまでの放置時間はあまり長くない方がよいが、それぞれの鋼種に応じて決めてよく、また保持時間も鋼種や大きさに対応して決めるとよい。表5は軸受鋼SUJ2、高炭素・高クロム鋼GB1でのサブゼロ処理の効果を硬さで示している。硬化は僅かであるが、耐摩耗性は向上し、寸法・形状の経年変化は少なくなる⁵⁾。

5 むすび

以上、金属の加工と熱処理における極低温の効果の概略を述べたが、金属の種類、加工と熱処理の方法によって効果に大小があり、場合によっては極低温にしても効果がな

い場合がある。例えば加工では座屈が限界となる塑性加工では効果をあまり期待できない。しかし多くの加工と熱処理において、極低温の利用は転位の増加や変態の促進を介して付加価値の増大に役たつのが認められてきた。目下1年半が経過した国家研究「スーパーメタルの創出」のなかで、結晶粒3 μ m以下、強度従来材の1.5倍をねらうスーパーアルミの開発では、その加工の一手段として極低温圧延がとりあげられている。極低温における加工と熱処理が金属材料の付加価値向上の手段としてさらに展開してゆくことを期待したい。

参考文献

- 1) 小林 勝：極低温金属加工，日刊工業新聞社（1998），8.
- 2) 浅尾 宏，小林 勝：塑性と加工，26（1985），1181.
- 3) 馬越佑吉，山口正治：鉄と鋼，79（1993），611.
- 4) Z. Steininger：Drahtwelt，3（1987），37.
- 5) 津上研蔵：工場測定器講座8，ブロックゲージ，日刊工業新聞社（1962），120，135.

（1998年11月20日受付）