冷間加工硬化能に及ぼす低温焼鈍効果*(第1部)銅及び銅合金

川 崎 正 之**

Masayuki Kawasaki: The Effect of Low-Temperature Annealing Upon the
Work-Hardening Power. (Part I. Copper and Its Alloys). The intermediate

** 東北大學金屬材料研究所.

* 昭和23年4月本會東京大會に發表.

low-temperature annealing was adopted for Copper and Brass at the break point of each work-hardening curves and before or after that point. For the copper the low-temperature annealing brought about slight improving effect upon the subsequent work-hardening. However, for the Brass containing 35.2% Zn, there are two methods of improving effect for use, namely one that the slight softening due to the annealing increases the work-hardening power more strongly than one without such annealing and the other that the so-called "abnormal-hardening" due to annealing maintains the higher value of strength during a few subsequent stages of working. The former principle may be perhaps adopted for the case of Cu-Cd alloy containing 1% Cd, already reported, with almost the same significance, but this alloy displays more powerful effect than the brass because of the more strengthening ability of Cd-atom in the matrix of copper solid solution than the Zn-atom.

(Received June 27, 1949)

I. 緒 言

冷間加工に対する低温焼鈍の應用の中で加工行程中に低温焼鈍を挿入して加工による硬化能を改良し、高抗張力材料を製造する問題が約10年前より論議され、實際工業的にも成果を収めてゐる。著者は石田博士と共に Cd 1% を含む銅合金線についてこの問題を解決し報告⁽¹⁾済みであるが、同問題に關しては石川、田中、沼田三氏の報告⁽²⁾もある。(但し加工硬化能に對する考察は拂われてない)。又、小西氏の研究による Cd を第三元素として含む Cu-Fe₂P-Cd 系時硬性合金線⁽³⁾の製造行程にも強度の點では著者等の着想を採入れても終局の成果を得ることが示されている。その他 Cd を含む銅合金にて電極材料を製造する冷間鍛造行程にも中間低温焼鈍効果を利用することが實際工業界にも行われる等、この合金に關する限りでは著しく良結果がされている。一方、炭素鋼線の冷間引拔行程中に熱處理挿入する方法⁽⁴⁾は可成り古くから行われているが、これは必ずしも著者等の問題とする加工硬化能向上の目的のみではないと考えられる。更にアルミニウム鑲合金板に對しても繰返低温焼鈍効果が應用された一、二の例⁽⁵⁾もある。

かくの如く冷間加工のみによつては所期の高強度を達成し得られぬ行程中に低温焼鈍を利用する場合の効果は純金屬、均一固溶體、二相合金等において果して如何なる舉動を示すものであるかを一般的に解決して置くことは甚だ望ましい事と考え各種材料について行つた結果を逐次報告する次第である。本報は銅及び眞鍮に對しての結果で鐵鋼系材料については次報に譲る。

II. 實驗材料及實驗方法

今回の實驗材料は純銅及び眞鍮(Zn 35.2%を含む)でそれぞれ純金屬及び均一固溶體合金として採用した。素材は何れも古河電工日光精銅所製のもので、徑 5mm の荒引線として受納したものを徑 4.0mm 迄冷間引拔を行い、こゝで以下の加工行程に對する軟化焼鈍を施した。即ち兩者共 650° にて 1 時間焼熱し空冷せしめた。軟化焼鈍後の冷間加

工は總て硬質合金ダイスを用いる冷間引拔を行い、引拔速度、潤滑剤等の條件をすべて一定にした。加工度は純銅では斷面減少率 75.0%(直徑 2.0mm 迄)、眞鍮は 58.0%(徑 2.6 mm 迄)を施したが、その全行程中のスケジュールは次の如くで何れの場合も同一經路を採用した。

(軟化焼鈍) 4.0mm → 3.6mm → 3.4mm → 3.2mm → 2.9mm → 2.6mm → 2.3mm → 2.0mm(仕上り)。

加工行程中、低温焼鈍を採用した位置は III (1) 記載の考慮に基き兩者共 3.4mm, 3.2mm, 2.9mm の中の何れか一段階とし、純銅では夫々 255°, 215°, 155° の溫度にて又眞鍮では 320°, 260°, 200° にて時間は各溫度共 1/2, 1, 2, 3 時間を採用した。

以上の加工行程並に低温焼鈍後の各段階において加工中の線材より長さ 20cm の試料を數本採取し總て引張試験により抗張力のみの変化を追究し、中間低温焼鈍を行わざる場合を基準としてそれに対する加工硬化能の差異を決定した。

III. 實驗結果並にその考察

(1) 冷間加工硬化曲線 冷間加工に伴ふ硬化曲線の數例を實用的な見地から冷間加工度と機械的性質の中の抗張力

Fig. 1 The Work-hardening Curves of Cu and its Alloys.

との關係において示せば Fig. 1 の如くである。今回實驗材料として選んだ純銅及び眞鍮(Zn 35.2%) の他に以前行つ

(1) 石田、川崎、航空研究所報告, No. 222 (1941), 293; 昭和17年秋期本會富山大會にて發表。

(2) 石川、田中、沼田、本誌, 8(1944), 94。

(3) 小西、古河電工特報號, (昭和18年12月)。

(4) A. Pomp, Stahl u. Eisen; 45(1925), 777。

(5) 石田他3氏、航研報告, No. 254(1943), 139; 森澤、古河電工、金屬第9號(昭和18年7月), 26。

えるが $\varepsilon=60\%$ 附近で再びその効果を失つて了ふ。抗張力回復の位置(圖中縦の鎖線を以つて示す)は焼鈍時間30 minの方が早い。焼鈍時間が2, 3 時間では焼鈍直後の硬化能上昇はやゝ著いが、低温焼鈍自体の爲に抗張力を軟化する量が稍々大きいから相殺されて基準値の抗張力を越す程には到らず、 $\varepsilon=36.0\%$ 以上極めて微少の超過があるが殆んど利用價值は問題にならぬと考える。

以上の結果から純銅の注目した折點($\varepsilon=17.7\%$)以前の ε の範囲における低温焼鈍効果は折點に對してこれを弱化せしめることは全く出來ず却つて僅か強化せしめる位であるが、 ε の進んだ範囲では極く僅かの抗張力改良効果は認められる。

次に Fig. 3 の場合では全體の傾向として Fig. 1 の傾向がずれて起つてゐるものと考えられる。即ち折點それ自体

Fig. 3 Effect of L-T-A. at 215° for 1/2~3hrs upon the Work-hardening of Copper.

の程度は低温焼鈍により殆んど改良効果を示さず、それより ε の稍々進んだ範囲にて寧ろ硬化能の上昇の效果を示す。換言すれば焼鈍時間の全費を通じ(又 Fig. 2 の場合も含めて)焼鈍後の硬化曲線の形状が全體として基準値に比し上昇傾向を持つてゐることは低温焼鈍による硬化能回復の極めて緩慢なる現われと見做すことが出来る。純銅に比し Cu-Cd 合金ではこの折點に相應する加工度にて低温焼鈍を採用せる場合その直後の加工硬化能回復が極めて早く且つその量も著しく直に基準値を凌駕する程度である。

Fig. 4 の場合も焼鈍時間が1/2~2時間では効果は Fig. 2 及び Fig. 3 の場合と全く同様である。焼鈍時間3時間では焼鈍による軟化量が相當ある爲、硬化能の回復は非常に緩慢である。何れにしても折點を過ぎた ε の範囲に入つた所での低温焼鈍効果も純銅においては殆んど見る可き改良効果を示さないと云える。

以上、純銅の場合全費を通じて考察するに折點及びその前後における低温焼鈍効果には基準の場合に對し極めて緩慢なる硬化能回復を示すことが認められる。然し抗張力増強の目的の爲にはその恢復効果を利用することは殆んど出

來ない程度である。但しこゝで更に繰返低温焼鈍効果の如何が残された問題である。即ち基準の抗張力値を極く僅か

Fig. 4 Effect of L-T-A. at 155°C for 1/2~3hrs upon the Work-hardening of Copper.

超えている加工段階(Fig. 2~4各圖共 $\varepsilon=47.6\%$ の點に注目する)で加工後第2回の低温焼鈍を採用した場合の効果如何であるが、Cu-Cd 合金における繰返効果から推察して第2回目以降は次第にその改良効果が鈍化されるから純銅では益々硬化能回復の範囲が ε の大なる方へと延び、結果においては抗張力變化には殆んど寄與されぬこととなると考えられる。

低温焼鈍後の加工段階で抗張力値を出来るだけ早く基準値に到達せしめるには焼鈍時間の短い方が大體において有利である。255°における1/2時間、215°における1/2~1時間、及び155°における1/2~3時間の各場合がこれに該當する範圍と考えられるが、それぞれの温度と時間の相關性並に低温焼鈍による軟化量から推してこれは加工硬化量⁽¹¹⁾の恢復軟化の程度である。各温度でそれ以上の時間の場合には一部の再結晶軟化を伴つてゐるものと考えれば、銅の低温焼鈍後の加工硬化能の恢復の遲速が軟化程度の量並に軟化の本質状態の差異に關聯すると一應云えるようである。Cu-Cd 合金ではこの比較關係はデータが無いから云えぬが、然し明らかに一部の再結晶軟化を伴つた状態の直後の加工硬化能が純銅に比し極めて増大されることは純金屬とこの合金の地質の固溶體が強大であることとの根本的差異に基づくものと考えられる。

(3) 眞鍮の低温焼鈍後の加工硬化能 眞鍮に關する實驗結果を Fig. 5, 6 及び 7 に示す。Fig. 5は眞鍮の折點($\varepsilon=26.6\%$)よりも遙かに ε の小さい範圍における低温焼鈍採用の結果である。圖から明かなる如く 320°で1/2~3時間の低温焼鈍は既に異常硬化過程⁽¹²⁾を過ぎて或る程度再結晶

(11) 完全焼鈍状態から加工によつて硬化された状態への変化量で、各加工段階における硬化能のことではない。

(12) 異常硬化の程度はこの加工度に對しては可成り僅少なものと云える。

による軟化を示すものと考えられる。然るに加工硬化能の回復は頗る緩慢であり、前項(2)の終りで述べた純銅とCu-Cd合金の地質固溶體との差異に關する考察が一見、眞鍮の場合には當てはまらぬように考えられるがその原因は専ら次の事柄によるものと考えたい。即ち $\epsilon = 12.3\%$ は折點より可成り隔つて居りその加工硬化量が折點のそれに比しては未だ輕少である爲低温焼鈍後の加工硬化能向上に影響する程の歪分布が充分に

Fig. 5 Effect of L-T-A. at 320° for 1/2~3hrs. upon the Work-hardening of Brass(Zn35.2%).

發達してゐない爲と解される。事實 低温焼鈍直後の加工段階の硬化能は基準の場合より極く僅かではあるが却つて低下している位で、全體としては加工硬化能の傾向が完全焼鈍状態の初期の傾向に復元してつたと思われる程度である。或いは換言すれば低温焼鈍に伴ふこの程度の軟化量は再結晶進行過程から云いば相當の量であるとも解してよく、従つて以後の加工硬化が殆ど元へ復してつたとも見られるのである。

Fig. 6 Effect of L-T-A. at 260° for 1/2~3hrs. upon the Work-hardening of Brass(Zn35.2%).

場合に當てはまらぬように考えられるがその原因は専ら次の事柄によるものと考えたい。即ち $\epsilon = 12.3\%$ は折點より可成り隔つて居りその加工硬化量が折點のそれに比しては未だ輕少である爲低温焼鈍後の加工硬化能向上に影響する程の歪分布が充分に

次に Fig. 6 における効果を見るに 260° で 1/2~3 時間の経過は恰度この加工度 ($\epsilon = 18.7\%$) に對し異常硬化の最高の山を過ぎて降りつゝある過程を示している。而してその各状態における加工硬化能は基準に比し可成り改良効果を示している。僅かの

異常硬化量を残している 1/2 時間の場合よりも 1~3 時間の如く却つて僅少の軟化を起している方が加工硬化能の増大を示していることに對しては異常硬化の消長に伴ふ固溶體の歪状態の變化を考慮せねばならぬ。これは Fig. 7 における變化と共に併せて考察することとする。何れにしても Fig. 6 に示された硬化能の改良効果は大いに利用價值のあるもので且つ基準値を超過した抗張力の優位は尙次の加工段階においても維持せられていることと共に注目すべき事柄である。

最後に Fig. 7 における變化は折點に對する 200° の低温焼

Fig. 7 Effect of L-T-A. at 200° for 1/2~3hrs. upon the Work-hardening of Brass(Zn35.2%).

鈍効果であるが異常硬化の過程が進行しつゝある経過を示しその各状態の加工硬化能は基準の場合より減少している(13) から見かけ上低温焼鈍の結果、硬化能の折點の程度が一層強化されたことになる。Fig. 6 における効果と併せ、異常硬化量の増減に伴ふ直後の加工硬化能の變化を見るに異常硬化の過程が最高硬度の山へと進んでいる範圍では加工硬化能は基準よりも減少し、異常硬化が山を降りはじめ若若干の硬化量を残留する程度では加工硬化能は再び次第に基準値に復し、以後異常硬化の消滅から軟化過程に入つては加工硬化能は却つて基準の場合よりも増大し利用し得る程度の改良効果を現わすに到る。これ等の關係を定性的に表示すれば Fig. 8 の如き結果が得られる。さて異常硬化過程は前報(10)にも述べた如く、加工歪を受けている固溶體中に更に析出過程以前の異常歪の發生を附加された歪硬化と考えることが出来るから、この異常歪の消長が各状態における加工硬化能に影響し基準の場合に對する差異を現はすものと考えられる。即ち結論として眞鍮の低温焼鈍に異常硬化現象を伴ふ限り、而してその異常硬化が固溶體本來の加工歪に析出前の著しき異常歪を附随せしむる限りその後の加工硬化能に對しては改良効果は示さず、唯異常硬化による直接の抗張

(13) 著者等の Cu-V 鋼に關する研究結果(航研報告 No. 226 (1942), 419) では低温焼鈍と冷間加工との繰返過程において極度の異常硬化を與えた直後の加工硬化は却つて加工軟化となつて現れることが硬度變化に認められた。

力上昇のみを利用することだけが可能である。

最後に眞鍮と他の材料との比較であるが、Fig. 6 にお

Fig. 8 Qualitative Representation of Relation between the Process of L.-T.-A. and the Change of Work-hardening Power due to L.-T.-A. from it without L.-T.-A. (Brass containing 35.2% Zn)

る1〜3時間の曲線と純銅のFig. 2における各曲線との比較により、折点前の加工度における僅少の軟化量が直後の加工硬化能回復の速さに對し與える影響の點で明らかに純銅と眞鍮との差異を見出すことが出来る。これは勿論、純金屬と固溶體合金との差異として考えることが出来る。眞鍮の場合に純銅の Fig. 4 に相當するデータが欠けているが、こゝに述べた差異は折点の前後を通じた加工度の範囲でも成立つことと推察される。更に折点の加工度における一部の再結晶軟化を伴つた場合の加工硬化能に對する低温焼鈍効果について眞鍮と Cu-Cd 合金が比較できる可きであるが、前者におけるデータ不足の爲推論以上には出ぬが Fig. 5 における効果より考察しても眞鍮よりも Cu-Cd 合金の方がその點では強い改良効果を示すものと思われる。これは銅合金固溶體として Cd 1 原子が與える固溶體本来の強化作用の方が Zn 1 原子よりも大であることに結論として歸着すると考えられる。この強化作用の大小は兩溶質原子 1 原子%當りに比較した固溶體の初期の一定加工硬化能にも影響し、延いては同條件の低温焼鈍後の硬化能増大の差異にも効くものと思われるからである。唯實際問題としては眞鍮には異常硬化現象がより著明に伴ふからこれを

併せて有用に利用することが出来る。殊に繰返低温焼鈍効果の方法を適用する場合には益々その効用があるものと期待出来る。

IV. 總括及び結論

(1) 純銅及び Zn 35.2% を含む眞鍮並に數種の他の銅合金の冷間加工硬化曲線を實用的な目的から検討し、曲線に示される折點及びその前後における中間低温焼鈍が以後の加工硬化能に及ぼす影響を純銅及び眞鍮について實驗し、併せて主として從來の Cu-Cd 合金の結果と比較考察した。

(2) 純銅においては低温焼鈍による軟化量の差異が焼鈍後の加工硬化能回復の遲速に一應の關係を示すものと云えるがその恢復効果を實際の抗張力増強の目的には殆んど利用出来ない。又純銅では繰返低温焼鈍効果も改良効果が無いものと考えられる。純銅と Cu-Cd 合金とにおける比較は容易に純金屬と地質固溶體との本質的差異として比較考察することが出来る。

(3) 眞鍮における低温焼鈍効果は稍々複雑である。即ち先づ異常硬化現象を考慮に入れぬ範圍の低温焼鈍の影響としては、勿論純銅に對する Cu-Cd 合金の比較考察が同様に適用出来るが、同じ固溶體同志として眞鍮と Cu-Cd 合金の地質との比較では後者の方が加工硬化能増大の點ではより強い効果を示すもので、これは結局の所、兩原子 1 原子%當りに比較した場合の兩者の固溶體本来の強化作用の差にその考察を求めねばならぬと考える。

(4) 異常硬化現象の過程にある状態の加工硬化能は、大體において發生している異常歪の消長に伴い硬化能増減が關連して起るから異常硬化そのものは硬化能改良効果に役立たぬこととなる。唯異常硬化の結果直接に抗張力が高められるからこれを利用することは出来る。殊に (3) と相關連せしめて繰返低温焼鈍を適用することは眞鍮の場合には有利と考える。

終りに今回の實驗材料調製に關し種々の御好意と御便宜とを與へられた古河電工田中浩氏並に東大理工研藤田教授に厚く謝意を表する。尙本研究は一部文部省自然科學研究費の補助により行はれた。