Cu-Zn 合金の異常硬化 (第2報)*

加工後の経年変化と異常硬化

三島良績* 森川茂壽* 山内 勘*

Yoshitsugu Mishima, Shigeju Morikawa and Sadamu Yamanouchi : Anomalous Hardening of Cu-Zn Alloy (2 nd Report). Secular Change After Cold Work and Anomalous Hardening. As the results of the previous studies, three anomalies are now known to exist in Cu-Zn alloy; (1) so-called anomalous hardening, found to occur in several Cu or Ag alloys when they are low-temperature annealed after cold working to some extent, which was fully discussed in the authors' first report in 1952. (2) secular change after cold work, which occurs at room temperature in cold rolled Cu alloys, (3) The so-called secular change, well-known to occur in Cu alloys containing Zn, after they are low-temperature annealed. Experiments were carried out to examine the behavior of the change (2) with several Cu alloys among which anomalous-hardenable alloys were included. The result shown in Fig.2 was then compared with the behavior of the change (1) in Fig.1, reproduced from the first report. Next, secular change after rolling for the longer periods up to 5 months at room temperature was observed, as illustrated in Fig.3; general softening as well as homogenization of strain could be seen. A similar homogenization was also observed when α -brass was annealed at 180° after cold work, but no softening could be observed so far as recrystallization did not begin. Last of all, but none the less important finding was obtained when cold working was carried out above room temperature up to 200°. Clear difference was confirmed between the changes (1) and (2) (Fig.5 and 6). Extreme softening was observed when anomalous hardening was interrupted and the brass rolled at higher temperatures was subsequently kept at room temperature. From these observations, it will be concluded that the two changes (1) and (2) should be considered separately, as several differences can be pointed out as discussed at the end of this report.

(Received May, 1954)

I. ま え が き

冷間加工をうけた金属材料を再結晶のおこらない位の温度に加熱していわゆる低温焼鈍すると、普通の場合には焼鈍時間がたつにつれて段々と軟化するものであるのに、黄銅、アルミニウム青銅、その他の合金では一旦硬化をしめすということが知られている。この硬化の程度はもちろん合金の種類や冷間加工の条件によっても変化するが、最も大きい場合にはその硬化量がビッカース硬さで 40 以上におよぶことがある。しかしこの硬化の機構については今ま

で大變多くの研究がなされているにもかかわらず、なおその原因が十分明らかにされていない。このため、この硬化をわれわれは異常硬化といっている。

第1報⁽¹⁾では 1950 年初めから 1952 年夏までに著者が得たデータについて報告し、Cu-Zn 合金 (10, 20 および 30 % Zn の 3 種) の 150, 175, 200° および 225° での異常硬化曲線を冷間加工率 25, 50, 67 および 75 % のそれぞれの場合について示し、それまでに知られていた硬化の外に、時刻時間 10 分前後に非常にいちじるしい硬化のあることを発見したことを報告した。Fig.1 はその報文の中

Fig.1 Ageing curves of cold rolled 70/30 brass at 150°, 175°, 200° and 225°, showing so-called anomalous hardening (Reproduced from the first report by Y. Mishima).

から 75 % 冷間加工した 70/30 黄銅の場合を再びこゝに示したものである。この圖で 10~20 分にみられる第一の山が上にのべたもので、この原因は今なお明確ではない。またこの圖からもわかるように、異常硬化曲線は最後には飽和した形になつて水平線をえがき、再結晶がおこらないかぎり軟化しない。著者の一人⁽¹⁾は 150° および 175° で 400 時間まで低温焼鈍をつづけたが硬さは 10 時間前後からあとでは全く一定値に止り、軟化はみとめられなかつた。

(1) 三島、銅合金固溶体の異常性に 關する研究小委員會研究報告第1集、(1952 年 10 月) 本會第一分科會同小委員會刊に 掲載してある。

* 東京大學工學部綜合試験所

一方異常硬化性の合金は冷間圧延直後からよく観察すると室温ぐらいの低温で若干硬さの変化をおこすことが村川⁽²⁾ 西野⁽³⁾ および著者等⁽¹⁾ によつてみとめられているが、この場合の硬さの変化と低温焼鈍中におこる硬さの変化とが同一の機構によるものか否かについては今までのところまだ明らかにされていない。しかしこれは異常硬化の本質の研究上からもきわめて大切な点であると思われるので、本報ではこの点に検討を加えた。

上にのべたように異常硬化の機構については今までいくつもの説があつて⁽⁴⁾ いづれも定性的には硬化するという事実を説明出来るのであるが、定量的に Cu-Zn 合金の異常硬化量がピッカーズ硬さで 40 にもおよぶこと、およびこの現象が特に銅合金、なかんずく Zn を含む合金の場合に特にいちじるしいということを説明する段になると不十分と申す外はないのである。

著者等が過去 5 年間数多くの実験観察を行つた結果から考えれば、この異常硬化現象は到底単純な現象とは考えられないのであつて、単一の速変論的過程で全部の變化過程を説明し切することは少くとも今のところは困難に見える。あるいは異常硬化が二個以上の原子的過程の重なりあつた

とにかく異常硬化および圧延後室温での経年變化がおこるためには加工を加えることが必要であることがわかつてゐる。従つて冷間加工によつて發生する内部歪がこれらの硬さ變化の動因の一つであることは明らかである。著者等はこれらの硬さ變化の間に加工で生じた歪の不均一がならされてゆく傾向にあることに氣付いてゐたが、本報ではこの傾向を明らかにするとともに、加工の温度を今までのように室温と限らないでもつと高い温度で加工した場合を試みてみた。

以上を要すると、今まで α 黄銅の異常性として知られていることは、

(1) 加工後室温でおこる経年變化 (2) 加工後低温焼鈍したときにおこるいわゆる異常硬化 (3) 加工後低温焼鈍した後に室温で長年月にわたつておこるいわゆる経年變化 (または経時變化) の三つに分類出来るが、實用上は (3) が最も重大である。本報ではしかし (3) はしばらくおき、(1) と (2) について検討を加えてその異同を論じ、さらに上にのべた室温以上での冷間加工の場合の上記の各現象についてのべる。

II. 異常硬化性合金を冷間圧延後室温附近に保持した場合の経年變化

異常硬化性合金は冷間圧延後室温で注意深く観察していると硬さの變化をおこすことは上にのべた通りであるが、この室温での経年變化と、200° 近邊に加熱した場合 (いわゆる低温焼鈍) におこる異常硬化とが同じ機構によるものか否かについて

Fig. 2 Ageing curves of various copper alloys at 50°, after cold rolled 75 % at room temperature.

ものであつて、その重なり合い具合が温度によつて變化するというようなことであるかも知れないが、そうであるとすると、広い温度範囲にわたつて一定の活性化エネルギーの値を考えるわけにはゆかないことになる。Fig. 1 に見られる硬さの第一の山と第二の硬さ上昇を一括して一つの過程とみることに従來の諸データからみても検討を要する點があつて、今まで二三の研究者によつて算出されている異常硬化の活性化エネルギーの値は一應第二段の硬化の方だけについてのものと考えるのが妥當であろう。事實著者等は以前から度々使用している三島、橋口、大日方の發表した式⁽⁵⁾によつてこの現象の活性化エネルギーを算出しようとしたのであるが、少くとも Fig. 1 に示した第一の山についてはうまくこの式を適用することは出来なかつた⁽⁶⁾。

はなお明らかになつていない。そこで著者等は 3 種の異常硬化性合金すなわち Cu-10 % Mn, Cu 30 % Zn, Cu-7 % Al の各合金について室温で 75 % の圧延を行つた後、これを 50° の恒温水槽につけて経年變化の状況を觀察した。その結果の數例を Fig. 2 に示してある。この硬化曲線の形を Fig. 1 に示した異常硬化の場合と比較すると、大體の形はよくにているようであるが最後に軟化してゆく點がちがつていて、50° では十數時間、20° 邊りでも 1 月以内に圧延直後の硬さの値にまでもどり、それ以後はゆるやかに軟化しながら試片の部分による硬さの値のバラつきが段々とならされてゆく。

しかし Fig. 2 に示した Cu-6 % Sn 合金や Cu-0.5 % Be 合金のように異常硬化性合金ではないといわれる⁽⁷⁾ 合金でも、圧延後の経年變化の状況は上にあげた異常硬化性合金と似た形を示している。この點から考えて、この加工後の経年變化は必ずしも異常硬化性合金だけにおこるものではないように思われ、従つていわゆる異常硬化とはことなるものと考えられる。そしてこの加工後の経年變化は

(2) 村川, 第 3 回, 銅合金 α 固溶體異常性小委員會に發表, (1952 年 4 月)。

(3) 西野, 同上。

(4) 川崎, 三島, 銅合金固溶體の異常性, (輯録), 本誌, 16(1952), 3~7 號。

(5) 三島, 橋口, 大日方, 本誌, 12 (1948), 7~12, 16~19。

(6) 三島, 山内, 未發表 (山内の卒業論文, 1953 年 3 月)。

(7) 山田, 本誌, 6 (1942), 161。

(8) 佐野, 他, 本誌, 15 (1951), No. 10, 1。

加工によつて生じた不均一な内部歪が平均化されてゆく過程であろうから、純金属でもおこつてよいものと考えられる。佐野氏等が純 Cu, Ni 等について報告している純金属の異常硬化現象⁽⁹⁾は低温焼鈍温度で 10 秒前後に山があらわれているところからみて、この加工後の経年変化が高温のために促進されたものであるかも知れない。しかし 200° と 100° の場合の山の位置のズレの程度からみると一概にそう考えられないふしもあるので、異常硬化が純金属にもおこるか否かの断定はなお今後の研究にまかたいと思う。

次にこの圧延後の経年変化の様相をさらに明らかにする

Fig. 3 Hardness distribution in the direction of width of the cold rolled 70/30 brass sheet kept at room temperature after rolling up to 5 months.
—○—32 days after rolling, —△—102, —×—162.

Fig. 4 Rockwell hardness (in B scale) distribution on the cold-rolled surface (a) and the cross section perpendicular to the rolling direction (b), along the width of the sheet. The positions of the points measured are illustrated at the bottom.

ため、著者は黄銅について圧延後 1~5 ケ月の間の硬さ変化を観察した⁽⁹⁾。その結果によると Zn 量が 30, 35, 40 % のいずれの場合も同様の傾向になつて、わずかの軟化がお

こつている。すなわち、圧延面上ではかつたロックウェル B 硬さによつて約 20° の室温で 1~5 ケ月の間の経年変化を追跡した結果を Fig. 3 に示す。

圧延直後の板は両端がやゝ軟く、中央が硬くて巾方向の硬さの分布曲線は中高になる上、この曲線にそつて板の部分による歪の差にもとづく起伏があつて、ギザギザしながら弧を描いた形になつている。この傾向は Fig. 2 に示す経年変化の一段落したところでも多少残つているが、以後室温で長時間を経過するにつれて段々とならされてゆきながら、全體の硬さはわずかであるが軟化してゆくのである。この最初にある硬さ分布曲線の起伏の程度は圧延率の

低いものの方が大きい、これは加工率の低いものでは材料全體に均一に加工がおよんでいないためと考えられ、顕微鏡によつて圧延板の側断面の組織を著者の一人が観察した結果⁽⁹⁾もこれを裏書している。加工率が大きく、約 50 % 位になると顕微鏡的には均一の組織になるが、硬さの分布には上述したような変動がやはりみられる。しかしその変動の巾は加工率の小さい場合より少なくなつており、加工後 1~5 ケ月の間の経年変化量も少い。また一方微小硬度計によつて圧延面および側断面の全面について硬さを測定してみると、圧延直後には非常にバラつきが大きいものが、経年変化または異常硬化するにつれてバラつきがへつてゆき、前に述べたように均質化してゆくように見える。顕微鏡組織を現わすためのエッチをしてみても、歪の不均一な加工直後や異常硬化の初期の段階では非常にムラにエッチされるが、変化が飽和するところには一様にエッチされるようになる。従つて経年変化も異常硬化も、変化のおわりには歪が均一化される點では同傾向である。

次に異常硬化の場合の實驗結果をもう一つ示そう。

Fig. 4 に示すものは 33 % の冷間圧延をしてから約 1 年半経過

した七三黄銅板を試料とし、その巾方向のロックウェル B 硬さをこの圖の下に示した圖の各位置で圧延状態ではかり、これと 180°, 8 時間これを異常硬化させてから測つた同一位置の測定値とを比較したものである。180° 8 時間

(9) 三島, 非鐵硬さ基準片委員會に報告, (1954 年 5 月)。

というのは Fig. 1 に示す異常硬化が全く飽和した状態で、この温度ではこれ以上加熱時間をのばしても硬さの變化はもうおこらない状態である。この状態になると Fig. 4 からわかるように非常に硬さ分布は均等となり、ロックウェル B 硬さで論ずる限りでは均一と申して差支ない位となる。

このように経年變化、異常硬化ともに最終には歪がならされて均一になるが、異常硬化は壓延直後の硬さに比べるとかなり硬化した状態で飽和し、こゝで均一になる點でちがつている。このように低温焼鈍によつて強度を改善しながらかつ均質化も出来るということは實用上興味深いことである。

III. 室温以上の温度での冷間加工の場合および異常軟化現象

今まで發表されている異常硬化の研究ではすべて室温で加工を行っているが、著者等は室温以上、再結晶温度以下の温度で加工を行った場合には何か異つた事實が觀察されるであろうという豫測をもち、この實驗を行ったところ、果して次のべるような結果をえた。

加工温度は 100°, 150° および 200° で、いずれも再結晶のおこらない温度であるから、その意味では冷間加工といえるので、これを「室温以上での冷間加工」ということにする。今回の實驗程度の温度では壓延に要するわずか 1 分前後の時間内に問題になる程度の回復はおこらないと考えられるが、とにかく豫測としては室温以上の冷間加工をした場合は普通の室温加工の場合よりも異常硬化、経年變化ともに減少することはあつても増大することはないと思われた。ところが試片を上記のべた各温度の湯または油槽中で均熱しておいて室温のロールにさし入れ^{*}、それぞれ約 50% の加工を加えた後に 40° および 180° に保つて時効させたところ、40° では加工温度の影響が若干みとめられて、高温ほど硬化が少い傾向であつたが、180° すなわち異常硬化の方は加工温度の影響がなく、むしろ 200° の場合は硬化が室温加工のものよりもいちじるしくさみえる。この傾向は Fig. 5 および 6 に示してある。すなわち室温以上で冷間加工した場合もまえがきの章での分類 (1) の加工後の経年變化と、同じく (2) の異常硬化との挙動はちがうということが判明したわけである。Fig. 5, 6 中 A とあるのは普通の室温加工のもので、比較のために一緒に加えて實驗したものである。B, C, D はそれぞれ加工温度が 100°, 150°, 200° の場合を示している。40° すなわち経年變化の場合も 200° になると再び硬化が著しくなるが、この理由は未詳で目下検討している。次にまえがきの章で (3) と分類した異常硬化後の経年變化に當る場合については目下引き続き實驗中で、後報にくわしくのべる豫定であるが、180°, 2 時間で異常硬化を中斷して室温 20° に

放置すると、上にのべた B と C の条件のものはいちじるしい軟化をおこし、20 日後にロックウェル B 硬さで

Fig. 5 Ageing curves of cold-worked 70/30 brass at 180°, rolled at normal temperature (A), 100° (B), 150° (C) and 200° (D), respectively.

Fig. 6 Ageing curves of cold-worked 70/30 brass at 40°, the rolling condition of which is the same as described in Fig. 5.

18, ピッカース硬さで 80 もの軟化を示すことを發見した。この現象は一應異常軟化 (anomalous softening) とよんで著者の一人が報告したところである⁽¹⁰⁾。40° で経年變化させたものはこれを中斷して室温に持つて來ておいても異常軟化を示さない。

以上 2 點、すなわち室温以上での冷間加工の場合に (1) 異常硬化は加工温度の影響をうけぬが、経年變化の方は影響をうけることと、(2) 異常硬化を中斷すると異常軟化がみられるが、経年變化の方にはみられないことの 2 點は経年變化と異常硬化との相違點である。

このように室温以上で冷間加工したものを低温焼鈍することは今まで全く試みられていなかったが、以上の知見にかんがみさらに進んで、熱間加工の温度範囲で加工した場合についても一應、異常硬化の有無を検討することが必要ではあるまいかと思われる。

IV. 加工後室温での経年變化といふゆる異常硬化との異同について

以上のべた實驗結果にもとづいて、壓延後室温でおこる経年變化と、低温焼鈍中におこるいわゆる異常硬化とを比較してみると、(1) 硬化曲線の大體の形状と (2) 變化の安定後には歪の均一化がおこる點とはにているが、次にの

* 従つて 100°, 150°, 200° というのは 壓延開始温度という意味である。

(10) 三島, 第 7 回 α 銅合金固溶體異常性小委員会に報告, (1954 年 4 月 2 日)。

べるような點で同一の現象とは考えられぬ點が多い。すなわち、

(1) 著者の發見した異常硬化の第一の山は低温焼鈍温度では 15 分位に現われるが、経年変化の曲線上でのこれと似た形の山は 50° で 1 時間以内に現われる。この山がこの温度範囲を通じて単一の活性化エネルギーをもつた過程によつておこると考え、その値が略算 10,000~20,000 cal/mol 前後であるとするとき、これでは経年変化の方が餘りにもはやくおこり過ぎることになつて少くとも Fig. 1 と 2 と同形の山同志を對應させることは出来ない。

(2) 異常硬化は硬化したところで飽和し、再結晶のおこらぬ限り軟化しないが、壓延後室温での経年変化の方は長時間の間に徐々に軟化し、変化をおこす前の硬さ(すなわち壓延直後の硬さ)より軟くなるようである。

(3) 銅-ベリリウム合金 (Be 0.5%) のように異常硬化をおこさないとされている合金でも壓延後室温での経年変化はおこる。

(4) 従來の著者および諸氏の實驗結果を比較してみると、異常硬化の大小遲速はそれ以前に室温での経年変化をしていてもなくてもほとんど變りがない。

(5) 室温以上の温度で冷間加工した場合、40° での経年変化では加工温度 200° 以下では温度の高いほど軟化が早い傾向であるが、180° での異常硬化の量および速度は加工温度の影響を餘りうけない**。

(6) 室温以上の温度で壓延した場合、異常硬化を中斷して低温に放置すると異常軟化するが、壓延後の経年変化を中斷しても異常軟化はおこらない(ただし 200° またはそれ以上で壓延した場合はおもむきが多少變つてくる)。

などの點が指摘出来るので、これらの點からみて、この兩現象は別個のものとして取扱うべきものと思われる。

* 但、前章にのべたようにこの値は正確には求め難いから、ごく大雑把な略算をしてのことである。

** この點の詳しいことは後報でのべる。

V. む す び

本報では異常硬化と加工後の経年変化との關係について室温壓延および室温以上での冷間壓延の各場合について検討を加え、第 1 報に續いて次の事實を明らかにした。

(1) 加工後室温での黄銅その他の固溶體-銅合金の経年変化は異常硬化とよく似た形の曲線を畫いて一旦硬化した後、最後には軟化し、ゆるやかに軟化しながら加工によつて生じた不均一な歪が均一化されてゆく。

(2) この加工後の経年変化は異常硬化性合金ばかりでなく、今まで異常硬化性がないとされている合金でも同様の様式でおこる。

(3) α 黄銅を室温以上で冷間加工するということをはじめて實施してみたところ、加工後の経年変化の方は加工温度の影響をうけたが、異常硬化の方は餘り影響をうけないことがわかつた。

(4) 室温以上で冷間加工した後低温焼鈍した黄銅は、異常硬化を中斷すると以後室温で相當に軟化することを見出し、これを異常軟化とよんだ。この現象については次報で詳論する。

これらの諸點から考えて加工後の経年変化と異常硬化とは別個のものと考えられる。しかし上にのべた異常軟化の現象をはじめとして、著者等の研究によつて明らかになつた諸事實の中でまだその成因の十分説明出来ないものが多い。これらを十分検討した上で、まえばきで (1)~(3) に分類した各現象相互間の關係を明らかにすることは、異常硬化の基礎的研究の面から、また黄銅その他 Zn を含むばね材の経年変化の防止という實用上重要な面からも極めて興味深いことと考えられる。

おわりに本報にのべた諸データについて種々有益な討論をさしていただいた銅合金α固溶體異常性小委員會の委員の方々試料の製造に御好意をいただいた古河電工の關係者の方々、および研究の遂行上御協力をいただいた各位に心からお禮申上げる次第である。