二三の銅合金の焼鈍硬化について(第2報) 熱起電力測定

西 野 知 良*

Kazuyoshi Nishino: On Anneal-Hardening of Several Copper Alloys (2nd Report).
Measurements of Thermo-electro-motive Force. The thermo-electro-motive force was measured on some cold worked Cu-Zn and Cu-Al alloys, and the following results were obtained: (1) The thermo-electro-motive force of cold worked-specimens is strongly affected by the working structure, which has macroscopic orientation due to the anisotropic arrangement of solute atoms or lattice defects. The thermo-electro-motive force changes in accordance with the concentration of solute atoms and the degree and kind of cold-working. (2) The decrease of the thermo-electro-motive force takes place in two stages in the temperature range of anneal-hardening. But it is presumed that the cause of this decrease is not the same as that of anneal-hardening.

(Received August 23, 1956)

I. 緒 言

第1報⁽¹⁾において、Cu-Zn および Cu-Al 合金では加工のマクロ組織が溶質原子および格子欠陥の配列の異方性と密接な関係のあることを推論した。この関係については Calnan⁽²⁾が、面心立方格子の金属について検討しており、Cu および Al では少く α 黄銅では著しいことがすでに報告されている。冷間加工によつて溶質原子または転位およ

び空格子などの格子欠陥の配列が異方的になれば、當然物理的性質にも異方性が現われるはずである。熱起電力の測定によつてこの点を検討し、そして焼鈍硬化と物理的性質との関係を求めるのが本研究の主目的である。熱起電力は物理的には複雑な性質があるが、焼鈍硬化に及ぼす冷間加工条件、殊に第二次加工の影響を検討するためには都合がよい。この観点から電気抵抗によらずに熱起電力の測定を選んだ。

II. 実験方法および試料

試料と同一成分の合金で加工しない線と、加工した測定

* 山形大学工学部機械工学科

(1) 佐藤, 西野, 本誌, 20(1956), 115.

(2) E. A. Calnan, Acta Met., 2(1954), 865.

試料の両端を細いニクロム線で結んで熱電対を作り、冷接点を 0° 、温接点を 60° として、その間に生ずる熱起電力を直接ガルバノメーターを用いて測定した。試料の低温焼鈍は所定温度の油浴に 3 min 間浸して行つた。測定に供した試料は第 1 報で述べたと同様の方法で調製した。

III. 実験結果および考察

1. 加工度と熱起電力との関係

Fig. 1 は純 Cu, 7.9% Al-Cu および 28.4% Zn-Cu 合金の壓延加工度と熱起電力との関係を示したものである。Cu の熱起電力は加工度の増加につれてほぼ直線的に増加し、Brindley⁽³⁾の結果に大體一致するが、その他の合金では熱起電力の増加に臨界加工度があり、壓延度が 10% 附近にて増加が著しくなる。なお、Al の合金量の増加によつてこの臨界加工度が高くなっている。この種の臨界加工度は黄銅の比重の變化⁽⁴⁾⁽⁵⁾およびなり抵抗⁽⁶⁾の變化にも認められており、二重なりが関係していると推測される。

Fig. 1 Relation between thermo-electro-motive force (0° vs. 60°) and rolling reduction of Cu and its several alloys.

引張加工を加えた Cu-Al および Cu-Zn 合金の熱起電力は Fig. 2 に示すように、加工の進行につれて 2 段に増加し、第 2 段の増加は壓延加工の場合と同様に延伸率が約 10% で著しく起つている。その他の加工方法の場合もほぼ同様であると考えられる。

以上の壓延および引張加工の場合と比較して、線引加工の場合は熱起電力が著しく大きい。種々なる組成の Cu-Al 合金の 72% 線引加工を施した試料についての熱起電力は

- (3) G. W. Brindley, *Rep. of Conf. of Strength of Solid*, (1948).
- (4) S. Masima, G. Sachs, *Z. Phys.*, **54**(1926), 666.
- (5) T. Ueda, 東北大理科報告, **19**(1930), 473.
- (6) C. F. Elam, *Distortion of Metal Crystal*, (1935), 79.

Fig. 3 曲線 (a) に示してある。線引および壓延加工した 7.9% Al-Cu 合金の熱起電力を比較すると、前者のそれが

Fig. 2 Relation between thermo-electro-motive force (0° vs. 60°) and elongation by tension of Cu-Al and Cu-Zn alloys.

Fig. 3 Relation between Al content and various properties of cold worked Cu-Al alloys.

著しく大きいことが知られる。また線引加工した Cu-Al 合金の熱起電力は Al 含有量が約 2% 以上で急増し、電気抵抗の組成による變化⁽⁷⁾に類似している。

炭素鋼の壓延加工度と熱起電力との関係は Fig. 4 曲線

Fig. 4 Relation between thermo-electro-motive force (0° vs. 60°) and rolling reduction of 0.5% C-steel.

- (7) 山田, 本誌, **5**(1941), 390; **6**(1942), 161.

(a) に示してある。以上に述べた銅合金の場合と異なり、わずかの圧延率加工で熱起電力が著しく増加するが高度の圧延によるその増加率は比較的小さい。銅合金および炭素鋼におけるこれらの熱起電力増加の性状は焼鈍硬化のそれとよく符合している。このことについては後報で述べる。

2. 熱起電力の焼鈍による変化

加工した 29.1% Zn-Cu 合金の焼鈍による熱起電力の変化を Fig. 5 曲線 (a)~(d) に示した。焼鈍硬化の温度範囲で熱起電力の減少が 2 段に現われていることが知られる。熱膨脹変化と異なり、加工の種類による影響が少く、絶対値の多少はあるが、変化はほぼ同じ傾向を示す。また炭素鋼の場合も Fig. 6 曲線 (a) に示すように同様の傾向を示すけれども、熱起電力は 350° 附近の焼鈍で加工の効果が無くなり、加工前の値まで減少している。すなわち再結晶による影響が殆んど現われないことがわかり、この点が銅合金の場合と異なる。なお、炭素鋼の低温焼鈍処理は

Fig. 5 Change in thermo-electromotive force (0° vs. 60°) with annealing temperature of 29.1% Zn-Cu alloy.

Fig. 6 Change in thermo-electromotive force (0° vs. 60°) with annealing temperature of 0.5% C-steel.

油浴と錫浴とを併用した。

3. 合金の熱起電力に及ぼす第2次加工度の影響

Fig. 7 は 29.1% Zn-Cu 合金を 72% 線引加工した後直ちに圧延して求めた圧延加工度と熱起電力との関係を示す。第1次と第2次の加工の種類が同じ場合は問題はないが、異種の場合は複雑な結果となる。すなわち、線引加工後 10% 圧延しても熱起電力の變化は殆んど見られない。この点が第1報で述べた熱膨脹変化の場合と異なる。また後報で述べるように、第2次の低圧延加工 (10% 以下) によつて、焼鈍硬化に相當する程度の硬化が起る。これを異種加工硬化と呼ぶことにする。この硬化の起る加工度の範囲にて熱起電力の變化が殆んど起らないことから、熱起電力の變化は熱膨脹および硬度変化とは直接的には無関係であると推測される。これは後述する加工軟化現象と熱起電力との関係からも理解できることである。

Fig. 7 Relation between thermo-electromotive force (0° vs. 60°) and rolling reduction of 29.1% Zn-Cu alloy previously 72% drawn.

また Fig. 7 において、10% 以上の圧延加工によつて熱起電力の減少が起つている。熱起電力は加工度の増加するにつれて、増加するはずであるのに逆に減少することは奇異に感ぜられる現象であるが、前述したように圧延加工の場合は線引加工の場合よりも熱起電力が小さく、またこの熱起電力の減少の範囲において軟化が起る (後報) ことなどから、この減少は線引組織から圧延組織に移行する際の變化と推察される。加工度約 60% で兩組織の加工硬化度に著しい差異がないにも拘わらず、熱起電力は前者が $56 \times 10^{-6} \text{V}$ 、後者が $37 \times 10^{-6} \text{V}$ であつて著しく異なる。これは加工の種類によつて、溶質原子または格子欠陥などの配列の方向性が異なるためと思われる。但し、この加工の種類による熱起電力の差異は、焼鈍硬化の著しい銅合金に顯著であり、炭素鋼では顯著でない。

以上は第一次加工直後に異種の第2次加工を行つた場合の結果であるが、同種の場合も硬度と熱起電力の變化の間に直接的関係のないことが知られた。第1次の高度圧延加工をして、種々なる低温度にて焼鈍後第2次の同種加工を行つた場合の、第2次圧延加工度と熱起電力との関係を Fig. 8 に示す。いずれの曲線をみても第2次の低度圧延加工 (10% 以下) によつては焼鈍前の値 (約 $56 \times 10^{-6} \text{V}$) ま

では回復せず、回復にはかなりの高度壓延を必要とする。すなわち焼鈍硬化後の加工軟化⁽⁹⁾に相當する熱起電力の増加が極めて少い。この現象は Fig. 9 によつて一層明瞭に知られる。第 1 次の壓延加工後、200° 焼鈍と低度壓延加

Fig. 8 Relation between thermo-electro-motive force (0° vs. 60°) and rolling reduction of 29.1% Zn-Cu alloy after rolling and subsequent annealing at the illustrated temperatures.

Fig. 9 Effect of repeated slight rolling and annealing on thermo-electro-motive force (0° vs. 60°) of 29.1% Zn-Cu alloy previously 70% rolled.

工とを繰返した場合には、圖に示すようにある程度の可逆性を示すけれども、第 1 次加工の値 W_1 (40×10^{-6} V) までは回復しない。第 1 次と同種の第 2 次加工による熱起電力の増加は、單に加工度の増加に基づくものとしか考えられないから、加工軟化とは矛盾する。従つて前にも述べたように硬度變化と熱起電力の變化が同じ原因に基くものとは考えられない。

炭素鋼の場合は上述の黄銅の結果とは異なっている。すなわち Fig. 4 曲線 (b) に示すように、350° 焼鈍後の第 2 次の低度壓延加工 (約 10%) によつて、殆んど第 1 次加工直後の値 (18×10^{-6} V) まで戻っている。また第 2 次の低度壓延加工後の焼鈍による熱起電力の變化も Fig. 6 曲線 (b) に示すように、第 1 次加工のまゝの試料の曲線 (a) とほぼ同様の傾向を示す。従つて黄銅の場合と異なり、炭素鋼の場合には、第 2 次の低度加工によつて低温焼鈍の効果はなくなり、熱起電力は復元する。

なお電気抵抗の場合も熱起電力の場合と同様の性狀を呈するであろうことは容易に推測される。

IV. 總 括

冷間加工した Cu-Zn および Cu-Al 合金について熱起電力の測定を行つた結果、次の事項を明らかにした。

(1) 冷間加工試料の熱起電力は著しく加工組織に影響される。こゝにいう加工組織とは溶質原子または格子欠陥が加工の種類によつて異方的に配列し、それが聚合組織のようにマクロの方向性を示す組織をいう。従つて熱起電力は溶質原子量、加工度および加工の種類などによつて著しく異なる。

(2) 焼鈍硬化の温度範圍で、2 段硬化に相應して熱起電力は 2 段に減少する。しかしこの減少の原因は焼鈍硬化のそれと必ずしも同一ではないと思われる。何となれば硬度と熱起電力が並行して變化しない場合が多いからである。これに反して炭素鋼の場合は焼鈍硬化の温度範圍で両性質は並行して變化する。

終りに臨み本研究遂行に當り、御指導御鞭達をいただいた東北大學工學部教授佐藤知雄博士に深く感謝の意を表する。

(9) 山口, 池村, 藤田, 神鋼金屬報告, No. 392, (1951).