二, 三の銅合金の焼鈍硬化について (第1報) 熱膨脹測定

佐 藤 知 雄* 西 野 知 良**

Tomo-o Sato and Kazuyoshi Nishino : On Anneal Hardening of Several Copper Alloys (I). Experiments on Thermal Dilatation. Thermal dilatometric measurements have been carried out on cold-worked specimens of Cu-Zn and Cu-Al alloys. Several changes in thermal dilatation have been observed in the temperature ranges of anneal hardening. These changes are more pronounced with increase of cold working degree and still more so with higher concentration of the solute. They are considered as anisotropy of cold-worked structure, because their amount is conspicuously larger than may be expected from the changes in density. These changes are also presumed to be due to the release of internal stresses brought about by the preferential migration of solute atoms or lattice defects, which are anisotropically distributed in the cold-worked direction.

(Received November 8, 1955)

I. 緒 言

銅合金には炭素鋼の歪時効硬化に類似の現象があり, 焼鈍硬化または異常硬化と呼ばれている. その機構に関して

はなお不明の點があり, 諸説が論議されている⁽¹⁾⁽²⁾. しか

- (1) 川崎, 三島, 本誌, **16**(1952), A61; A100; A142; A187; A209; 本會第1分科會小委員會(銅合金固溶體の異常性)報告, 1(1952).

- (2) 橋口, 本誌, **19**(1955) (本多記念號), 103.

* 東北大學工學部金屬工學科

** 山形大學工學部機械工學科

し強度に引張加工した黄銅を焼鈍硬化の温度範囲で焼鈍した場合、硬度が増加しているにも拘らず、引張應力によって測定した降伏点が上昇せず、むしろ降下するという現象⁽³⁾をいずれの説によつても説明することが出来ない。しかし同一材料でも壓延加工を施した場合には降伏点の上昇が認められるのである。従つて焼鈍硬化の本質を検討するに當り、加工条件の影響を究明する必要がある。

黄銅のヤング率⁽⁴⁾および圧り抵抗⁽⁵⁾は著しい異方性を示し、これに反して焼鈍硬化の殆んど認められない Al ではヤング率の異方性が極めて少ない。従つて上述の降伏点降下と焼鈍硬化との一見矛盾した関係は、種々の性質の著しい異方性に原因していることが考えられる。炭素鋼の歪時効硬化が異方性と密接な関係のあることはすでに報告されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾が、黄銅の焼鈍硬化と異方性に関しては殆んど検討されていない。

本研究の主目的は以上の関係について検討し、更に焼鈍硬化の本質を明らかにすることにある。本報では焼鈍硬化に関する研究の一部として、冷間加工条件と熱膨脹変化との関係についての実験結果を報告する。

II. 実験結果および考察

本実験に使用した銅合金はすべて電解銅、無砒素亜鉛および 99.8% Al を原料とし、黒鉛るつぼ中で熔製したものである。熱膨脹測定には本多式示差熱膨脹計を使用し、中性體として試料と同一成分の加工しない合金を用い、測定の際の加熱速度は約 1.8°/min であつた。実験結果およびその考察は次の通りである。

1. 冷間加工の方法と熱膨脹変化との関係

Fig. 1 は 64% 線引加工した種々の組成の Cu-Al 合金

Fig. 1 Thermal dilatation and hardness curves of 64% drawn specimens of Cu-Al alloys.

の示差熱膨脹曲線であつて、合金の Al 含有量は各曲線に附記してある。この圖で知られるように Al 含有量の増加につれて變化量が大きくなり、かつ複雑になる。なお同圖の曲線 (f) は 7.9% Al-Cu 合金の焼鈍温度と硬度との關係を示すものである。硬度測定用試料の焼鈍処理は約 1.8°/min の加熱速度で横軸の示す温度まで加熱して後空冷した。以下斷りのない限り焼鈍処理はこのような方法によつたものである。曲線 (f) に示す硬度變化は 2 段に起り、曲線 (e) の第一段および第二段の收縮變化にそれぞれ對應している。

Fig. 2 は線引加工率を異にした 28.4% Zn-Cu 合金の示差熱膨脹變化を示すが、變化量殊に第 2 段の收縮 (130~250°) および膨脹 (250~280°) 量は加工度が約 25% 以上で著しく大きくなる。曲線 (e) は硬度曲線であるが、Fig. 1 における 7.9% Al-Cu 合金の場合と同様に收縮變化の温度範囲で焼鈍硬化が認められる。

Fig. 2 Thermal dilatation curves of 28.4% Zn-Cu alloy drawn in various rates of reduction.

Fig. 3 Thermal dilation and hardness curves of rolled and compressed specimens of 28.4% Zn-Cu alloy.

- (3) 木村, 電気通信研究所報告, (1952).
- (4) W. Boas & F. K. Mackenzie, Progr. in Metal Phys., 2(1950), 90.
- (5) C. H. Mathewson, J. Metals, 1(1949), 655.
- (6) C. F. Tipper, J. Iron & Steel Inst., 172(1952), 143.
- (7) F. H. Andrew & H. Lee, J. Iron & Steel Inst., 165(1950)145;369.

以上の複雑な熱膨張変化は冷間加工の種類によつて異なる。Fig. 3 は壓延および圧縮した 28.4% Zn-Cu 合金の熱膨張および硬度変化を示す。なお曲線 (c) は試料軸に垂直方向に圧縮加工したものであり、曲線 (a) および (b) はそれぞれ試料軸に平行および垂直方向に壓延した場合である。変化量はいずれの場合も少い。また壓延方向によつて熱膨張変化が異なり、しかも硬度変化 (曲線 d) に對應していない。また同一合金についての引張加工の場合は Fig. 4 に示すように変化が比較的単純である。以上によつて知られるように、加工の種類によつて熱膨張変化が著しく違うけれども、ほぼ等方的性質であると考えられる硬度には餘り変化に差異が認められない。

Fig. 4 Thermal dilatation curves of 28.4% Zn-Cu alloy elongated in various rates.

2. 熱膨張変化と比重との関係

上述の熱膨張変化の本質を検討するために、低温焼鈍試料の比重を測定した。Fig. 5 の曲線 (a) は 64% 線引加工した 28.4% Zn-Cu 合金についての比重測定結果を示す。これによれば 200° 以下では比重の变化が極めて少

Fig. 5 Change of density of 64% drawn specimens of 28.4% Zn-Cu alloy.

い。曲線 (b) は Fig. 2 の曲線 (d) に示す熱膨張変化が均一分布であると仮定して、それから計算した比重変化であつて、実際の比重変化より著しく大である。従つて熱膨張変化は不均一分布を持つ変化であると考えることが出来る。換言すれば熱膨張変化は内部応力の弛緩に基づく弾性的變形であると考えられる。但し、第 2 段の収縮変化の温度範囲 (130~250°) ではわずかの比重の増加が認められるから、

均一的収縮も含まれているようである。上述の不均一的變化は炭素鋼にも認められる。Fig. 6 の曲線 (a), (b) および (c) に示すように、膨脹變化が硬度増加 (曲線 (d) および (e)) の温度範囲で起つている。この變化も比重の變化を伴わない變化⁽⁵⁾である。

Fig. 6 Thermal dilatation and hardness curves of carbon steel.

3. マクロ應力の弛緩と熱膨張変化との関係

上記熱膨張変化がマクロ應力の弛緩に基づく一應考えられるので、その應力の焼鈍による弛緩過程を検討した。残留應力の測定には Hyne の方法を用い、塩酸と硝酸の混合液中に試料を浸して、その軸方向に平行に溶解除去し、軸方向の長さの變化を測定して残留應力を求めた。その結果線引試料の外層部に引張應力、中心層に壓縮應力が存在していることを知った。なお、試料の焼鈍処理は上述の場合と同様に行つた。

Fig. 7 の曲線 (b) は 64% 線引加工した 28.4% Zn-Cu 合金の焼

Fig. 7 Change of macro-stress by annealing of 64% drawn specimens of Cu and some alloys.

鈍によるマクロ應力の弛緩過程を示す。なお縦軸は試料の外層部に分布している引張應力の最高値を示している。この圖によつて知られるように、残留應力は 2 段に減少しており、その減少量は共に焼鈍硬化の温度範囲で著しい。この 2 段に起る應力の弛緩は熱膨張変化の少い Cu にも認められる (曲線 a) 従つて前記の熱膨張変化は單なるマクロ應力の弛緩に基づく變化で

ないことが考えられる。これは次の実験結果によつても確かめられた。

64% 線引加工した 28.4% Zn-Cu 合金をマクロ應力の測定の場合と同様に、軸方向に平行に溶解除去して、種々なる直径に細くした試料を加熱して得た熱膨脹曲線を Fig. 8 に示す。圖に附記した A_{mm} は線引加工のまゝの直径を示し、 B_{mm} は溶解により細くした後の直径を示す。

Fig. 8 Dilatation curves of 28.4% Zn-Cu alloy specimens 64% drawn and dissolved to various diameters in acid,
A; Diameter of drawn specimen
B; Diameter after dissolution

線引試料の中心部の熱膨脹変化は曲線 (d) および (e) に示すように、引張加工した試料の変化 (Fig. 4) とほぼ同傾向の変化を示すから、中心部は引張組織であることが推察せられる。従つて線引試料の低温における 2 段の収縮変化は主として外層部においてのみ起ることが知られる。このことから、上記の複雑な熱膨脹変化はマクロ應力以外の内部應力の弛緩に基づくことが考えられる。すなわち冷間加工の条件によつて溶質原子、或いは転位などの格子欠陥の分布が異なり、その加工特有の加工組織を示すのである。そのために内部應力の分布が不均一であるから、熱膨脹変化も加工条件によつて異なると推論される。

4. 熱膨脹変化に及ぼす常温時効の影響

線引加工した 28.4% Zn-Cu 合金の熱膨脹曲線 (Fig. 2, (d)) にみられる第 1 段の収縮変化は常温時効によつてその量を減ずることが Fig. 9 の曲線 (b) から知られる。而して曲線 (a) に示す硬度変化と同様に線引加工後室温において短時間内に急速に変化が進行している。これと同様の現象が内部摩擦の回復の場合にも観察されており⁽⁸⁾、これらの変化はその活性化エネルギーが 10000 cal/mol 以下であることから、溶質原子の移動に基づく変化であるとは考えられない。これに反して第 2 段の変化 (130~250°) は活

性化エネルギーが約 20000 cal/mol⁽⁹⁾ であり、溶質原子の移動があずかっていると推定される。

Fig. 9 Change of the primary contraction (b) and hardness (a) of 28.4% Zn-Cu alloy during ageing at room temp.

5. 熱膨脹変化に及ぼす第二次加工の影響

上述の内部應力が不均一に分布している加工組織は、低温焼鈍によつて溶質原子または転位などが移動して乱される他に、機械的処理によつても乱される。それについて検討した結果が Fig. 10 である。64% 線引加工した試料を更に低圧延 (5%) するとその熱膨脹変化は曲線 (b) に示すように、線引加工のまゝ (曲線 a) のそれと著しく異なり、また 30% 圧延すると (曲線 d) 完全に圧延組織になつていることがわかる。

Fig. 10 Thermal dilatation curves of 28.4% Zn-Cu alloy 64% drawn and rolled in various rates of reduction.

後報に述べるように、第 1 次とは種類の異なる第 2 次加工を施すことによつても、焼鈍硬化に相当する硬化が見られるのであつて、上記の加工組織が焼鈍硬化と密接な関係を有するのである。

6. 復元現象

(9) 橋口、平井、第 1 分科會「銅合金固溶體の異常性」小委員会報告、1(1952)、25.

(8) A.S. Nowick, Progr. in Metal Phys., 4(1953), 1.

後報に述べるように復元現象は焼鈍硬化の場合にも認められる。この現象を熱膨脹測定によって検討した結果が Fig. 11 である。線引加工した 28.4% Zn-Cu 合金 (Fig. 10 曲線 a) の加熱の際に認められる第 2 段膨脹変化の温度範

Fig. 11 Thermal dilatation curves of 28.4% Zn-Cu alloy 64% drawn and heated to the illustrated temps. previously.

圍 (250°~280°) まで加熱焼鈍後、再加熱して熱膨脹変化を求めると、圖に示すように、第 2 段の収縮および膨脹変化が再び観察される。線引加工直後に加熱した場合ほど変化量は大きくないけれども、一種の復元現象が起つていると解される。しかし、必ずしも時効硬化性 Al 合金の場合と同一の機構で起つているとは限らない。何となれば、後報にも述べるように時効硬化と焼鈍硬化では硬化の機構が違うからである。

III. 結 論

冷間加工した Cu-Zn および Cu-Al 合金の熱膨脹変化を検討して次の結果が得られた。

- (1) 熱膨脹変化およびその量は加工量および溶質原子の濃度によつて異なる。
- (2) 焼鈍硬化の起る温度範囲に認められる熱膨脹変化は主として不均一分布を持つ変化であり、しかもマクロ應力以外の内部應力の弛緩に基づくものであると考えた。
- (3) 加工の種類および方向によつて溶質原子、転位またはその他の格子欠陥の分布が異なり、それらの移動によつて内部應力が弛緩し、異常に大きい熱膨脹変化が起ると考えられる。