Cu-Al 合金 α 固溶體の低温焼鈍硬化に関する二三の實驗*

加藤正夫** 西川精一** 陶山 格**

M. Kato, S. Nishikawa and K. Suyama: Some Experiments on the Anneal-Hardening Phenomena in the Alpha Solid Solution of Cu-Al System. The so-called anneal-hardening in the primary solid solution of Cu-Al system was investigated with particular

**東京大學生産技術研究所 ***日本鑄造株式會社

* 1954年4月本金屬學會銅合金異常性小委員會に發表

reference to the grain size. Different results were obtained in the cases of poly-crystalline and single-crystalline states, as follows:

- (1) In poly-crystalline sheet materials, whose chemical compositions ranged between 0.4% Al and 7.7% Al, the most effective factors on the anneal-hardening of this system were the annealing temperature and the reduction degree while the effect of Al content was of little or negligible importance. Furthermore, it was found that the increment in hardness by such treatments decreases as the grain size increases, as was apparently observed in 7.7% Al alloy samples.
- (2) Similar experiments were carried out with two single-crystalline 7% Al alloy samples having different orientations respectively. They were cut in a disk shape, deformed under compression by various cold reduction degree and subsequently subjected to anneal-hardening treatment at various temperatures. In this case, however, no increase in hardness was observed, irrespective of temperature and cold reduction degree.

According to the results above mentioned, it may be concluded that the phenomenon of anneal-hardening in this alloy system is due to some conditions characteristic to the poly-crystalline state.

(Received December 24, 1955)

I. 緒 言

銅合金の α 固溶體に冷間加工を加え、それを再結晶温度より低い温度で加熱した場合硬化を起すものが多いが、従来これを異常硬化と呼んで實際面でも銅合金ばね材料などの性質にデリケートな変化を興える現象として重要視されてきた。この問題に関しては金屬學會でも銅合金異常性小委員会によつていろいろの角度から討論されてきた。ところが各方面の研究結果を参考としてこの現象の根元を考えた場合、何に對して“異常”であるのか曖昧な感があり、橋口⁽¹⁾もその點を指摘して單に焼鈍硬化 (anneal-hardening) と呼ぶことを提唱している。著者らも意を得た主旨であるのでその提案に従い、これを焼鈍硬化と呼ぶことにする。

この焼鈍硬化あるいはこれに類似の現象に関する文献は數多く、川崎、三島⁽²⁾によつてよく整理されており、また最近 α 黃銅については橋口⁽¹⁾によつてこの現象の基礎理論の新しい試みが發表されている。現在の段階としてはこの現象が純金屬と合金の區別なく、金屬一般に共通的なものであるのか否かさえ決定していないのであるから、特殊な合金についての硬度變化とその他熱的電氣的變化などとの結びつきについてあまりうがちすぎた考察は却つて問題の所在點を曖昧にする恐れがあるように思われる。著者らは従來の文献を見た場合、比較的報告の少いと考えられる結晶粒界の焼鈍硬化に及ぼす影響について、Cu-Al 系、Cu-Zn 系で實驗を行っているが、Cu-Al 系について行つた實驗結果をとりまとめ報告する。

II. 實驗方法および結果

1. Cu-Al 系 α 固溶體多結晶試料についての實驗

(1) 實驗方法

電解銅および高純アルミを用いて Al 濃度所定量 1%、3%、5%、7% の 4 種類の板試料を作つた。溶解はタンマン爐で行い、最初厚さ 11 mm のスラブに鑄造、

面削り後約厚さ 10 mm のものを 850°, 2 hr の焼鈍を行つた。第一段の壓延は熱間で 4 mm の厚さまで落し、500° 1 hr の中間焼鈍後最後に冷間で 50% の壓延を行つて 2 mm 板とし、70% の壓延で厚さ 1.2 mm の板とした。これを適宜な大きさの試料に切断して硬度測定用試料に供した。次に低温焼鈍の方法は 100° は沸騰水中、125~300° は油溶中で行い、測温は寒暖計を用いた。400~600° は木炭粉中で行い、熱電對で測温した。加熱時間はあまり短いと三島⁽³⁾が Cu-Zn 系の焼鈍硬化で報告している

Table 1 Chemical composition of specimens.

Mark	Al (wt %)
No. 1	0.39
No. 2	3.42
No. 3	5.00
No. 4	7.77

ような複雑な硬度の變化が起る可能性もあるので 1 hr とした。もちろんこの 1 hr も試料により完全に安定した状態の硬度値あるいは最高硬度量などを示すところではないと考えられるが、ある程度安定した硬さに落着いた時間として採用した。試料の分析結果は Table 1 に示しておいた。

(2) 實驗結果

(a) Al 濃度と焼鈍硬化の關係：上記 4 種類の Al 濃度の 50% および 70% 加工材についての焼鈍硬化曲線を一

Fig. 1 Anneal-hardening curves of Cu-Al alloys (annealing time: 1 hr).

(1) 橋口、本誌、19(1955), No. 2.

(2) 川崎、三島、本誌 16(1952), 3~No. 7 輯録.

(3) 三島、第 1 回 Cu 合金固溶體小委員會發表、(1950)

括圖示すと Fig. 1 のようになる。Al 濃度のいかに関係せず 1 hr の加熱では約 250° で最高の硬化量を示している。

Fig. 2 Relations between ΔH_v and Al content affected by annealing at various temperatures.

Fig. 3 Relations between ΔH_v and Al content affected by annealing at various temperatures.

Al 濃度について ΔH_v を考えてみると多少濃度の増加とともに大きくなる傾向は認められるが、Al 0.4% の場合でも 7% の場合とほとんど同程度の硬化量のあることは明らかである。ただし一つの硬度値は 5 点以上の測定結果の平均値を示す。

Fig. 4 Anneal-hardening curves for Cu-7.7% Al alloy sheets made of respectively different size of grains.

0.028 mm, 0.0058 mm の焼鈍材を作り、これを 50% 冷間圧延して厚さ 1 mm の 4 種類の板を作った。その焼鈍硬化曲線は Fig. 4 である。いずれも 200° と 250° の間で ΔH_v が最大となつてゐるが、いま 200° の値を $\Delta H_v \text{ max}$ と

する。いまこの各焼鈍温度における 1 hr の硬化量を Al 濃度についてプロットしてみると Fig. 2 および Fig. 3 のような傾向を示す。加工率 50% の場合と 70% の場合とでは大差なくいずれも硬化量は焼鈍温度の上昇とともに急激に増加し、100° 1 hr では硬化量 ΔH_v が約 5 であつたものが 250° 1 hr では約 20 になつてゐる。さらに

(b) 結晶粒度と焼鈍硬化との関係: Al 濃度 7.7%, 加工率 50%, 厚さ 2 mm の板を 900°, 800°, 600°, および 450° でそれぞれ 2 hr 加熱して、結晶粒度

0.138 mm,

0.064 mm,

最も粗大な結晶粒度の試料に比較して最も微細な試料では $\Delta H_v \text{ max}$ の値が約 5 だけ大きい。

Fig. 5 The relation between ΔH_v and grain size of Cu-7.7% Al alloy sheets annealed at 200° for 1 hr.

Fig. 6 The relation between ΔH_v and cold reduction percentage of Cu-77% Al alloy annealed at 250° for 1 hr.

切斷、高温で焼鈍後アムスラー引張試験機で 1~70% の壓縮加工を加えた。これに 250° 1 hr の低温焼鈍を行い、その硬化量を加工率に對して示したのが Fig. 6 である。約 30% までの低加工率の範囲では加工率の増加とともに硬化量は急激に増加し以後 70% あるいはそれ上の加工率までほとんど直線的に徐々に増加する。この曲線の形は加工硬化量と焼鈍硬化量の関係に描き直してもほとんど變らない。

2. Cu-7.0% Al 合金單結晶試料についての實驗

(1) 單結晶試料の調製

最初電解銅と高純アルミとで 7% Al 合金をタンマン爐

A: Cu-7% Al alloy

B: Carbon rod

C: Steel pipe

Fig. 7 The schematic representation of carbon mould for the preparation of single crystal line rod.

中で溶製し、これを直接 Fig. 7 に示したような黒鉛電極で作った鑄型中に鑄込んだ。それをさらに同圖中に示してある鐵製パイプ中に収めた。最初黒鉛製鑄型をそのままエレマ爐で長時間加熱したところ、黒鉛が燃焼してもたなかつたので鐵製パイプ中に収めて黒鉛の消耗を防いだのである。これを堅型、爐心管内径 90 mm のエレマ爐中に太いニクロム線で吊し、最初爐の最高温度範囲に置いて内部の試料を完全に再溶解し、そのまま 40~60 min 静置後、35~40 mm/hr の下降速度で爐中

(c) 加工率と焼鈍硬化の関係: 板材ではあまり廣範な加工を施し得ないので、後述する單結晶試料調製の際にブランケットに用いた徑

9 mm, 長さ約 100 mm, Al 濃度 7.0% の棒狀試料を高さ約 5 mm のデイス

クに

を下降せしめた。このようにして製作した棒状試料表面を 50 % 王水で処理し、単結晶であるか否かを外觀検査できめた。

Fig. 8 The stereographic representation of the orientations of two single crystalline rods.

料とし、両面は出来得るかぎり平行になるようエメリーで研磨シバフで仕上げた。試料の焼鈍は 850° で約 2 hr 塩浴中で行った。加工はアムスラー試験機で圧縮加工を加えた。

(2) 實驗結果

(a) 圧縮加工率を一定(50 %)にした場合の焼鈍硬化量:

加工はアムスラーによる圧縮であり、両面はでき得るかぎり平行にはしたが手仕上げであるので完全に平行でないなどの理由で加工率は試料により相當變動した。参考のため Table 2 にそれを掲げた。加工のまゝの硬度と各温度で 1 hr 焼鈍した場合の硬度を Fig. 9 に示した。

Table 2 Degree of reduction of Cu-7% Al single crystalline disks annealed at specified temperature.

Annealing temp. in °C	Cold reduction in %	
	No. 1	No. 2
100	45.5	48.0
200	35.7	48.3
250	46.8	46.8
300	46.7	48.0
400	46.2	49.4

Fig. 9 Anneal-hardening curves for Cu-7% Al single crystalline disks with different orientations.

Table 3 Anneal-hardening of Cu-7% Al single crystalline disks *.

Annealing temp. °C	Increment in hardness ΔH_v	
	No. 1	No. 2
100	-2	-7
200	+1	-1
250	+4	-8
300	-6	-2
400	-92	-98

* Reduction: about 50 %.
Annealing time: 1 hr.

一つの硬度値は前にも記したとおり 5 点以上の平均値であるが實驗結果をみると No. 1, No. 2 いずれの試料においても多結晶試料で見られたような硬化ば認

められない。硬化量の値を Table 3 にまとめたが、當然硬化すべき温度範囲で極くわずかに硬化しているものと軟化しているものとが同数あり、最も大きい硬化量でさえ 4 にすぎない。この結果からでは硬度測定 of 誤差範囲内 で約 50 % 圧縮加工をした 7 % Al 単結晶試料には焼鈍硬化が認められないといえる。

(b) 焼鈍温度 250° 1 hr の場合の圧縮加工率と焼鈍硬化量: No. 1, No. 2 兩單結晶で作つたそれぞれ 5 個のディスク状試料に約 3~70 % の圧縮加工を加えた場合の加工硬

Fig. 10 Relations between hardness and reduction percentage of two single crystals before and after annealing at 250° for 1 hr

Table 4 Anneal-hardening of Cu-7% Al single crystal pine disks.

Reduction in %		Increment in hardness ΔH_v	
No. 1	No. 2		
2.9		+1	0
10.7	4.2	0	-4
29.8	8.4	-4	-3
46.8	28.8	+4	-8
64.2	46.8	-5	+1
	67.2		

* Annealing temp: 250°; Time: 1 hr.

Table 4 に掲げた。No. 1, No. 2 いずれをみても Fig. 6 の加工率とともに硬化量の増加する多結晶試料の場合と同様の傾向は認められないばかりか、Table 4 に見られるように加工率全域にわたつてなんらの硬化をも認めないことが判明した。

III. 實驗結果の總括および考察

以上 Cu-Al 系について行つた實驗結果を簡単にまとめると次のようなことがいえる。

(1) Cu-Al 系 α 固溶體多結晶試料では、焼鈍硬化量は Al 濃度にあまり左右されることなく、主として焼鈍温度および加工率に大きく影響を受ける。

(2) 結晶粒度の影響は非常に大きいとはこの實驗のみではいえないが、粒度が粗大になるほど硬化量が低下する傾向は認められた。

(3) 7% Al の単結晶試料では 1 hr の焼鈍でいかなる温度でも、またいかなる加工率においても確かに硬化したという実験結果は得られなかった。

本実験にはまだ補足すべきことは多くあるが、従来の研究と比較して興味深い結果は、この系の焼鈍硬化は Al 濃度に左右されることが意外に少ないことがその一つである。Fig. 2 および Fig. 3 の曲線群を低 Al 側よりさらに Al 濃度の低い方に延長して考えると、この程度の硬化量を與える Al 濃度は非常に小さくて充分であるか、あるいは純 Cu でも相當量の焼鈍硬化が期待できるような結論が出そうである。純 Cu ばかりではなく純 Ni, Ag, Fe などでも焼鈍硬化現象のあることは佐野⁽⁴⁾等の研究がこれを示している。次に興味深い結果は、結晶粒度の粗大化とともに硬化量は減少し、その極限の場合として単結晶ではほとんど硬化が認められないことである。結晶粒の粗大化とともに硬化量が減少することと、単結晶で硬化量が零になることとは、偶然の一致で原因は相異しているのかもしれない。しかしもしあらゆる単結晶で同様な結果が期待できるとすれば、この焼鈍硬化現象を解明する一つの端緒が掴めることになる。最近の考え方の中で、最も可能性のあるものとして、規則格子の形成、溶質原子と生成転位の相互作用、すなわち Cottrell 効果類似の作用、G. P. zone の形成などがこの現象の原因と考えられているが、これらの諸原因はいずれも単結晶多結晶には関係なく起る固体の内部変化である。したがって単結晶には起らず多結晶のみに起る現象の原因は上に述べたいずれからも求められないことになる。合金でも単結晶では起らず多結晶で起るとすれば、次のようなことがこの現象を起すための大きい前提となるのではあるまいか。すなわち冷間加工を受けた多結晶體はあ

(4) 佐野, 他, 本誌, 15(1951), No. 10.

る部分では引張り, ある部分では壓縮作用を受け, その周囲の結晶粒との相互作用の下で一種の擬安定平衡を保っている。このような状態の結晶群の存在が前提となり, そのあとこれを加熱すれば眞の平衡化への第一歩を進めるわけであるが, その初期において各結晶中の転位群は poligo-nized distribution → 再結晶核の發生への飛躍前の態勢をととのえるように動く。この場合, 単結晶ではないが加工された多結晶體のみに存在する境界条件によつて制約された動き方をする。これが硬化の原因となつて現われてくる。以上は不明瞭な表現のしかたであるが, これ以上深い考察は現在の段階としてゆるされない。この場合異種原子の存在はそれほど重要ではなく (現象的には主要部分を占める場合もあるが), むしろ二次的にこの傾向を助長する役割をはたす。従来の研究でも本多⁽⁵⁾, Masing⁽⁶⁾等の考え方は大體似た方向を示しており, 純銅で行つた川崎の研究⁽⁷⁾も定性的には著者らの考えと同様の方向を示している。このような考え方からすれば, 冷間加工を受けた結晶群でありさえすれば, 一次固溶體であろうと二次固溶體であろうと, 場合によつてはさらに高次の固溶體でも, この現象が認められねばならないわけであるが, この問題の検討は今後の研究に俟たねばならない。もちろんこの場合冷間加工という言葉の再吟味と, さらに低温焼鈍の温度範囲の選定が重要であることはここに記すまでもない。Cu-Zn (19.2%) 系についても, その粗大結晶試料の粒界近傍の硬度分布を焼鈍の前後で測定を行いその異常性の有無をしらべたが, 今までのところ明瞭な結果が得られていない⁽⁸⁾。Cu-Al 系でもこの種の實驗を数多く行ひ豫定である。

(5) 本多, 金屬の研究, 3(1926), No. 1.

(6) G. Masing, Z. Metallk., 16(1924), 301.

(7) 川崎, 本誌, B-14(1950), No. 2.

(8) 加藤, 西川, 未發表 (一部銅合金異常性小委員會 1954, 4 月發表)。