主要二元銅合金の性能に及ぼす Ti の効果*

河 内 利 平**

Rihei Kawachi: Effects of Titanium on the Properties of Binary Cu Alloys.

The effects of Ti (up to 3%) on the various Cu-binary alloys Cu-Si (<5%), Cu-Al(<10%), Cu-Mn(<20%), Cu-Sn(<8%), Cu-Zn(<40%), Cu-Ni(<2%) were studied. At first, the macro-structure and the hardness were examined in these ingots in as cast condition, then the ingots were annealed and cold worked in to 0.8 mm sheets. The hardness of the specimens at annealed, or quenched and tempered condition, the micro-grain size of in annealed one, and the corrosion resistivity against 10% NaOH, 5% HCl, 5% H₂SO₄, 6%NaCl+0.3%H₂O₂ (Pct. of HCl and H₂SO₄

** 住友金屬工業株式會社仲銅所

* 1955年4月本會東京大會に發表

means vol. Pct. assuming commercial conc. were 100 Pct.) were tested. The results obtained are as follows: (1) In any alloy series, Ti refines the structure and increases the hardness of ingot. This hardening effect decreases with increasing the amount of the third element. (2) By addition of Ti, the hardness of any rolled or annealed sheets is increased as the grain is refined and the grain growth is inhibited. (3) The large temper-hardening of binary Cu-Ti alloy decreases with increasing the amount of any third element. (4) The effect of Ti on the corrosion resistivity is not so marked but, on details there is some room for further study.

(Received March 7, 1966)

I. 緒 言 並 に 従 来 の 研 究

最近 Ti が工業用材料として多量使用出来る情勢になって来ており、銅合金の諸性能におよぼす Ti の効果を検討する意義も高まつて来たといえよう。Cu-Ti 系については 1931, 2 年頃の Kroll や Hensel の研究を始めとし相当調べられて来ており⁽¹⁾, Cu に Ti を加えてゆくと焼入焼戻硬化性が顕著になり, 3% Ti で抗張力約 75 kg/mm², 伸び 30%, 或いはさらにこれを壓延することにより抗張力 113 kg/mm², 伸び 6% 程度のものとなるが, 一方電気伝導度は著しく低下して Cu の 20% 或いはそれ以下程度のものとなることが知られておる。わが国においても最近この種の研究が行われるようになり⁽²⁾, これらによれば Cu に少量でも Ti が入れば再結晶温度は上昇し grain growth は生じにくくなり, また Ti が増えると前述の如き熱処理の効果が顕著になることが確認されている。多元系に関するものでは Cu-Be-Ti 合金がすでに相当調べられており⁽³⁾, また Al-bronze に Ti 1~4% の添加は性能改善に有効であり⁽⁴⁾, Al を含む β -brass の粒界腐蝕防止にも Ti の添加は有効ともいわれている⁽⁵⁾。

三島氏⁽⁶⁾は各種銅合金に Ti 添加の効果を調べ, ingot の structure の微細化に有効であることや Cu-Ti 4% に對し Ni, Si の少量を加えたものが Be-Cu 代用材として有望であることを認めておる。

Wilson 等⁽⁷⁾は 7/3 brass に Ti を 0.4, 1.1% 加えたものの時期割れ性を調べ, 實用上問題にならぬ僅かな程度であるが性能改善の傾向あるデータをj得ておる。田邊, 小磯の兩氏⁽⁸⁾は α -brass に對する各種添加元素の効果を

調べた實驗において 7/3 brass に 0.5~2% の Ti を添加したものを取扱っており, 抗張性, 耐蝕何れの點でも Ti の効果は少ない結果を得ておる。

斯様に従来文献を調べてみると, 断片的にはかなりの数があるようであるが, Ti の添加だけを目標にした三元系の廣い分野に亘るものはみられないようであるので, 今回は代表的な二元系銅合金に對する Ti 添加の効果の概略をまず把握するiみで, 簡単ではあるが廣範圍の検討を行った。

II. 試 材 の 製 作 要 領

1. 熔 解 鑄 造

地金としては Cu, Al, Zn, Sn は何れも工業的純度のものを單體で用い, Mn, Si, Ni は 15~30% を含む Cu とのそれぞれの中間合金を, Ti は sponge Ti を arc melt してから作つた壓延板をそのまま (純度 99.4 up) 或いはこれを用いて作つた 5~10% の Cu との中間合金を使用した。熔解には小型の高周波爐を用い, borax を flux として用い, かつ鑄造を多少でも容易にするiみで Zn を 0.1% 全系に亘つて添加した。試材は 1 kg 配合で ingot の size は徑 35, 高さ約 80 mm chill cast 材である。ingot の出来榮えは必ずしも皆良好といえず内部にまで亘つて鑄巢の出来たため, 壓延時に缺陷の發生が甚しく, 試験片をとることが出来なかつたものもかなりある。この様子を試材の成分とともに Table 1 に示す。

2. 壓 延

ingot の表面を切削仕上げの後 600~700° の軟化處理と cold hammering を繰返し約 5 mm の厚さにした後, 550° の軟化と cold rolling により仕上り壓延度約 33% の 0.8 mm 板を作つた。

III. Ingot についての調査結果

1. 肉 眼 組 織

ingot 製作時の熔湯温度, 注湯速度がかなりバラツいており, 鑄塊組織を單に成分的効果とすることは困難と考えられたが, 一應底部より 1 cm のところの横断面の肉眼組織を調べたところ, 何れの合金系にあつても Ti の多いものには結晶が細かいものが多いようであつた。

2. 硬 度

組織調査面のビッカース硬度を測定した。Cu-Ni-Ti 系の場合, 今回の實驗範圍内での Ti の効果は極めて大きく Fig. 1 の如くなり, 3% 近く Ti が入っているものでは 250 程

- (1) W. Kroll, Z. Metallk., **23**(1931), 33; F. R. Hensel, E. I. Lasen, AIME, **99**(1932), 55; E. E. Schumacher, W. C. Ellis, Metals & Alloys, **21**(1931), 111; A. Joukaisen et al., J. Metals, **5**(1952), 766.
- (2) 鴨川, 井形, 村石, 1954 年 4 月本會東京大會に發表; 池村, 中村, 溝部, 同上, 淺村, 同上.
- (3) The Ti-alloy Manuf. Co. Metals & Alloys, **22**(1945), 141; 西垣, 宮城, 1954/5 年 4 月本會東京大會に發表.
- (4) Rolls Royce Ltd. Brit. pat. 672263.
- (5) J. P. Dennison, J. Inst. Metals, **82**(1953~4), 117; Anon. Metallurgia, **48**(1953), 289.
- (6) 三島, 輕金屬, No. 15, (1955), 75.
- (7) T. C. Wilson et al., Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals, AIME ASTM, (1944), 173.
- (8) 田邊, 小磯, 學振防蝕小委員會提出報告, (1940).

Table 1 Chemical composition and condition of specimen.

* G : Good ; F : Fair ; B : Bad

Alloy series Cu-x-Ti	Main element (x) (%)		Ti (%)		Condition of ingot		Alloy series Cu-x-Ti	Main element (x) (%)		Ti (%)		Condition of ingot	
	Nominal	Analysis	Nominal	Analysis	Condition of ingot	Condition of sheet		Nominal	Analysis	Nominal	Analysis	Condition of ingot	Condition of sheet
Cu-Si-Ti	0	0	0	0	G	G	Cu-Mn-Ti	14	12.7	0	0	G	F
		0	0.2	0.04	G	G			11.2	0.5	0.13	G	G
		0	0.8	0.60	G	G			12.8	3.0	3.40	G	F
		0	1.7	1.11	G	F			18.4	0	0	F	G
	0.5	0.55	0	0	G	G	Cu-Sn-Ti	2	1.84	0	0	G	G
		0.41	0.2	0.06	G	G			1.63	0.5	0.40	G	G
		0.51	0.8	1.00	G	F			1.49	1.5	1.10	G	F
		0.38	1.7	1.51	G	F			2.08	3.0	2.20	G	G
	1.0	0.38	3.0	2.49	F	F	Cu-Ni-Ti	4	4.04	0	0	G	G
		1.12	0	0	F	G			3.33	0.5	0.43	G	G
		1.07	0.2	0.04	F	G			3.66	1.5	1.48	G	F
		1.01	0.8	0.43	F	F			4.95	3.0	2.15	G	G
	2.0	0.90	1.7	1.57	F	F	Cu-Zn-Ti	6	5.86	0	0	G	G
		1.07	3.0	2.50	G	G			4.32	0.5	0.46	G	F
		2.37	0	0	G	G			5.23	1.5	1.53	G	G
		2.15	0.2	0.11	G	G			6.75	3.0	2.08	G	F
Cu-Al-Ti	3.5	2.08	0.8	0.39	G	F	Cu-Mn-Ti	8	8.07	0	0	G	G
		2.13	1.7	1.05	G	G			9.39	0.5	0.51	F	B
		2.51	3.0	2.17	G	G			7.83	1.5	1.53	F	F
		4.29	3.0	2.00	F	F			8.79	3.0	2.13	F	F
	5.0	3.60	0	0	G	G	Cu-Ni-Ti	0.5	0.67	0	0	F	G
		4.66	0.2	0.08	G	G			0.66	0.2	0.10	G	G
		3.60	0.8	0.28	G	F			0.52	0.8	0.47	G	G
		4.23	1.7	1.18	G	F			0.56	1.5	0.91	G	G
Cu-Mn-Ti	2.5	4.29	3.0	2.00	F	F			0.41	3.0	3.00	G	F
		5.12	0	0	G	B	Cu-Sn-Ti	1.0	1.01	0	0	G	G
		5.80	0.2	0.10	G	B			0.98	0.2	0.15	G	G
		6.05	0.8	0.10	B	B			0.93	0.8	0.20	F	G
	5.0	6.88	1.7	0.37	G	B			1.01	1.5	1.41	G	G
		6.21	3.0	3.64	F	F			0.91	3.0	2.81	F	G
		2.80	0	0	G	F	Cu-Mn-Ti	2.0	1.20	0	0	F	G
		2.68	0.2	0.31	G	G			1.90	0.2	0.10	G	G
		2.70	0.8	0.85	F	B			0.8	0.8	0.8	B	—
		2.61	1.7	1.58	F	F			2.01	1.5	1.36	G	B
Cu-Si-Ti	7.5	2.60	3.0	3.13	F	B	Cu-Zn-Ti	5	4.46	0	0	G	G
		5.06	0.2	0.16	G	F			4.45	0.5	0.21	G	G
		4.38	0.8	0.62	F	F			5.21	1.5	1.49	F	G
		4.35	1.7	1.52	F	F			4.66	3.0	2.52	F	F
Cu-Mn-Ti	10.0	4.88	3.0	3.45	G	B			9.10	0	0	F	G
		7.49	0	0	G	F	Cu-Sn-Ti	10	9.94	0.5	0.15	F	G
		7.49	0.2	0.24	G	F			1.01	1.5	1.27	G	G
		7.15	0.8	0.98	F	B			9.77	3.0	2.60	G	F
	15.0	6.49	1.7	1.67	G	B	Cu-Mn-Ti	20	18.9	0	0	G	G
		—	3.0	—	B	—			20.0	0.5	0.29	G	G
		10.9	0	—	G	B			27.6	1.5	1.26	G	B
		10.9	0.2	0.19	F	B			21.6	3.0	2.76	G	F
Cu-Mn-Ti	20.0	8.53	0.8	0.92	G	B	Cu-Sn-Ti	30	32.2	0	0	G	G
		10.6	1.7	1.58	G	B			29.6	0.5	0.30	G	G
		9.63	3.0	3.38	F	B			30.2	1.5	1.20	G	G
		—	—	—	—	—			30.2	3.0	2.65	G	G
Cu-Mn-Ti	25.0	4.05	0	0	F	F	Cu-Ni-Ti	40	41.8	0	0	G	F
		4.26	0.5	0.48	F	F			39.3	0.5	0.31	G	F
		—	1.5	—	B	—			41.9	1.5	1.44	B	—
		—	3.0	—	B	—			39.6	3.0	2.90	B	—
Cu-Mn-Ti	30.0	7.71	0	0	G	G	Cu-Sn-Ti	50	41.8	0	0	G	F
		7.21	0.5	0.40	F	G			39.3	0.5	0.31	G	F
		7.05	1.5	1.40	G	G			41.9	1.5	1.44	B	—
		6.74	3.0	2.78	F	F			39.6	3.0	2.90	B	—

Fig. 1 Hardness of Cu-Ni-Ti alloy ingot (As cast state).

Fig. 2 に示す。

IV. 板材に関する調査結果

1. 耐蝕性

壓延板の全面を 000 程度のエメリーペーパーで磨いた後、20×25 mm の試片をとりアセトン洗滌後ビーカー腐蝕試験を行った。150 cc のビーカーに試片を 1 ケづつ吊し室温で下記の如き腐蝕液と腐蝕時間の試験をした。

10 % NaOH...10 日

5 % HCl ...14 日

5 % H₂SO₄ ...30 日

6 % NaCl+0.3 % H₂O₂...30 日
(H₂SO₄, HCl は工業用 conc のものを 100 とした Vol %)

試験結果にはかなりのバラツキがあるが一例として Fig. 3 には Cu-Sn-Ti 系、Fig. 4 には Cu-Zn-Ti 系の成績を示した。何れの系にあつても Ti が入つて特に悪いということはないようではあるが、逆に特に良いということもないようである。一部においては Ti が甚だ有効らしくみられるものもあるが、詳細な點はさらに検討の要があるものと思われる。

2 顕微鏡組織

550° 軟化材の組織を調べた結果の

度の硬度數を示す。Cu-Ni-Ti 以外の系ではこのような著しい効果はなくなる。Cu-x-Ti の x 量の増大につれ Ti の効果は急減する。代表例として Cu-Sn-Ti 合金の成績を

代表例として Fig. 5 に Cu-Si-Ti 系、Fig. 6 に Cu-Zn-Ti 合金の結晶粒度を示した。なおこの場合の試片は 30 % 壓延度の 1.2 mm 厚のものである。0.8 mm 板を 700°

Fig. 2 Hardness of Cu-Sn-Ti alloy ingot.
(as cast state).

Fig. 3 Corrosion resistivity of Cu-Sn-Ti alloy sheet.

Fig. 4 Corrosion resistivity of Cu-Zn-Ti alloy sheet.

で軟化したものも傾向としては 550° 軟化のものと同一であり、Ti を含むものは何れの系においても結晶は著しく微細化し、結晶成長は防止される。Fig. 5 には 700° 軟化材の結晶粒度をも併記した。

3. 軟化温度と硬度の関係

800° までの各温度に 1 hr 加熱空冷後の硬度を測定し

Fig. 5 Grain size of annealed Cu-Si-Ti alloy sheet.

Fig. 6 Grain size of Cu-Zn-Ti alloy sheet.
Annealed at 550° for 1hr.

Fig. 7 Annealing curve of Cu-Sn-Ti alloy sheet.

た結果の代表例として、Cu-Si-Ti, Cu-Zn-Ti 系のものを Fig. 7, 8 に示した。何れの系においても Ti の添加は組織的に軟化温度と硬度を高め、特に軟化後の硬度が高められておるのが判る。

4. 焼入焼戻処理による硬度変化

Cu-Mn, Cu-Sn 系は 800°, Cu-Ni 系 850°, Cu-Si 系 900°, Cu-Al, Cu-Zn 系は 950° を焼入温度に選び、加熱時間は 2 hr とし、焼戻しは 600° までの各温度で 24 hr 加熱を行つた。実験結果を通覧してみると Cu-Ti 二元系にみられる大きな焼戻硬化性は概して三元系となり、かつ

Fig. 8 Annealing curve of Cu-Zn-Ti alloy sheet.

Fig. 9 Relation between hardness and aging temperature of Cu-Si-Ti alloy sheet. Quenching : 900° 1hr W. Q. Aging period 24hr S.

Fig. 10 Relation between hardness and aging temperature of Cu-Sn-Ti alloy sheet.

Cu- x -Ti の x の量が増えるにつれ減少する。代表例として Fig. 9 に Cu-Si-Ti, Fig. 10 に Cu-Sn-Ti 系合金の成績を掲げた。

V. 結 言

主要な二元系銅合金の性能におよぼす Ti 添加 (3 % まで) の効果の概略を調べ、大要次の結果を得た。

(1) Ti は ingot の macro-structure を多少細かにする傾向があり、かつ硬度を高める。この硬化作用は Cu-Ti 二元系に近い程大きいようである。

(2) Ti は 壓延板の硬度並に軟化温度と軟化板の硬度を高める。また軟化板の結晶粒微細化をもたらし grain growth 防止に大きな効果がある。

(3) Cu-Ti 二元系にみられた大きな焼戻硬化能は三元系になると概して弱まる傾向がある。

(4) 耐蝕性に関する Ti の効果は著しくはないようである。