銅合金 α 固溶体の内部摩擦と動的降伏点に及ぼす 溶質濃度の影響* (第1報)

高 橋 修 一 郎**

Shuichiro Takahashi : Effect of Concentration of Solute Atoms on Internal Friction and Dynamic Yield Point of α -Copper Alloys (1st Report). The stress dependencies of the internal friction and Young's modulus of cold-rolled and low-temperature-annealed specimens of α -copper alloys (mainly Cu-Zn alloys) were investigated at the frequencies of about kilocycle and at room temperature. It was found that there are two kinds of critical stresses; the one is the first critical stress beyond which a remarkable increase of the internal friction and a remarkable decrease of Young's modulus begin to take place simultaneously, and

** 三菱金属鉱業株式会社鉱業研究所

* 本論文の一部は1950年9月北海道大会; 1951年4月
本会東京大会; 1952年10月本会福岡大会に発表

the other is the second critical stress beyond which the internal friction and Young's modulus do not change reversibly with the stress applied. The former corresponds with the micro yield point and the latter with the macro yield point. The "spring limit" or "Federungsgrenze" is a little larger than this second critical stress. When a specimen is cold-rolled after annealing the internal friction increases and the first critical stress does not increase as the tensile strength. However, after low temperature annealing, the critical stress of a cold-rolled specimen increases remarkably, and this increment increases with the increasing concentration of solute atoms up to the solubility limit. These phenomena are discussed in terms of dislocation model.

(Received September 22, 1956)

I. 緒 言

Read⁽¹⁾が銅単結晶の内部摩擦の振幅依存性を測定し、その特性が転位の運動に起因していることを指摘してより、Marx と Koehler⁽²⁾ および Nowick⁽³⁾ 等によって多くの研究がなされた。著者は内部摩擦の振幅依存性が転位に起因するものであれば、 γ に対する臨界歪力の振幅で内部摩擦が急激に増加するであろうと考えて、亜鉛の単結晶の振幅依存性を実験し、臨界点以下の振幅では内部摩擦も弾性率も共に略々一定であるが、その点を越すと急激に前者は増大し、後者は減少することを見出した^{(4)*1}。また銅の単結晶も同様な特性を示し、これらの非弾性は振動数にあまり依存しないこと⁽⁷⁾から、上記の予想の如く、この臨界点は結晶内の γ に対する動的降伏点と考えた。

また銅合金 α 固溶体であれば、多結晶体であっても、常温で数 kC の振動数で測定された非弾性の主な要因は転位の運動と考えられるので⁽⁷⁾、高温焼入れまたは鍛造多結晶試料について実験した結果、内部摩擦の振幅依存特性は上記の単結晶の場合と類似し (一例を Fig. 1 に示す)、振幅非依存内部摩擦⁽⁶⁾は溶質濃度の増加とともに減少するのみでなく臨界歪力は溶質濃度の増加に従って増大し、その増大度は Mott の稀薄合金の γ に対する臨界歪力とよい対応を示すことがわかった⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

以上の事実より多結晶体でも内部摩擦と弾性率の急激に変化する上記の臨界振幅は結晶粒内に起る微視的 γ に対する臨界点であると考えられる。従つて所要の試料の内部摩擦と弾性率の振幅依存性を測定することによって、その試料の微視的 γ に対する臨界点すなわち微視的降伏点を研究することができる。

また振幅に対して非可逆現象が起る限界の歪力を求める

- (1) T. A. Read, Trans. AIME, **143**(1941), 30.
- (2) J. Marx & J. S. Koehler, *A Symposium on the Plastic Deformation of Crystalline Solids*, Melon Institute, (1950), 171.
- (3) A. S. Nowick, Melon Institute, Phys. Rev., (1950), 249.
- (4) S. Takahashi, J. Appl. Phys., **23**(1952), 866.
- *1 その後 Marx⁽⁵⁾ および Weertman⁽⁶⁾ はそれぞれゲルマニウムおよび鉛単結晶で同様な臨界点を認めている。
- (5) J. W. Marx, C. G. Baker, L. M. Slifkin, *Germanium under Ultrasonic Stress, II Dynamic Yield Point*, (私信).
- (6) J. Weertman, J. Appl. Phys., **26**(1955), 202.
- (7) S. Takahashi, J. Phys. Soc. Japan, **11**(1956), 1253.

ことによつて巨視的降伏点を求めることができると考えられる。かゝる立場から Cu-Zn 系を中心とする α 固溶体銅合金の降伏点に及ぼす冷間加工と溶質濃度との影響について研究する。

Fig. 1 Internal friction vs. relative strain amplitude for chill cast specimens of Cu-Zn alloys.

II. 試料および実験装置

試料は Table 1 に示した純度の高純度電気銅、高純度亜鉛を用い黒鉛電極製ルツボ中で高周波加熱法で溶製した。鑄塊の厚みは 20 mm で、これを両面 1 mm 面削し、50% 冷間圧延し 9 mm とした後、600° 1 hr 加熱焼鈍し、後 6 mm まで 33.3% 冷間圧延した板より 6×15×150 mm に内部摩擦試料をシェーバーにより発熱しないように切り出した。試料の組成は Table 2 に示した。なお主成分以外の成分は 30% Zn の Cu-Zn 合金 No. 9 について分析した結果、Fe 0.008, Pb 0.001, P 0.007 および Cd 0.002 wt% であった。

内部摩擦と弾性率の測定装置には前報⁽⁸⁾と同一のものを

Table 1 Chemical compositions of raw materials (wt %).

Copper: Cu 99.99, Fe 0.0016, Si 0.0014, As 0.00024, Sb 0.001, Pb tr, Ni tr, Bi tr
Zinc for Cu-Zn alloys: Zn 99.99, Pb 0.003, Fe 0.003, Cd 0.001.

(8) 高橋, 今野, 本誌, **19**(1955), 600.

Table 2 Effect of zinc content on stress-independent internal friction and first crytical stress.

No. of specimen	Weight of ratio added elements			Analized composition Zn (wt %)	As rolled		Annealed at 150° for 1hr after rolling		Increment of 1st critical stress $\sigma' - \sigma$ (kg/mm ²)
	Cu	Zn	P		Stress-independent internal friction Q_0^{-1}	1st critical stress σ'_{CI} (kg/mm ²)	Stress-independent internal friction Q_0^{-1}	1st critical stress σ'_{CI} (kg/mm ²)	
No. 1	100	0	0.007	tr.	~0.25	$5.0 \cdot 10^{-4}$	~0.24	$3.34 \cdot 10^{-4}$	~0.01
No. 2	97	3.0	0.007	2.8	~0.25	$1.2_8 \cdot 10^{-4}$	~1.0	$4.4 \cdot 10^{-5}$	~0.75
No. 3	90	10.5	0.007	10.1	~0.38	$6.6 \cdot 10^{-5}$	~2.1	$3.3_5 \cdot 10^{-5}$	~1.7
No. 4	80	21.0	0.007	20.2	~0.62	$8.4 \cdot 10^{-5}$	~2.6	$3.4 \cdot 10^{-5}$	~2.0
No. 5	75	26.2	0.007	25.1	~0.85	$6.5 \cdot 10^{-5}$	~3.2	$3.0_5 \cdot 10^{-5}$	~2.4
No. 9	70	31.5	0.007	30.3	~0.97	$6.5 \cdot 10^{-5}$	~3.6	$2.9 \cdot 10^{-5}$	~2.6
No. 7	65	36.8	0.007	34.8	—	—	—	—	—

用いた。測定の方法も前報⁽⁹⁾に詳述したのでここでは簡単に述べる。試料の両端に微小鉄片(約 $1 \times 1.5 \times 10 \text{ mm}$)をつけ、振動の節になる点を絹糸で支え、電磁的に横振動させて、その共鳴振動数より弾性率を、共鳴曲線の $1/2$ 巾または自然減衰法で内部摩擦を測定した。

測定に用いた振巾範囲は約 $5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$ 乃至 $1 \sim 2 \text{ mm}$ の非常に広い範囲で、歪力にして約 $1 \text{ g/mm}^2 \sim 20 \sim 50 \text{ kg/mm}^2$ である(また試料が受ける最大表面歪力 $\sigma_{\max}$ は、両端の振幅 δ 、弾性係数 E 、試料の厚み t 、その長さ l より計算でき $\sigma_{\max} = 8.89 E \delta t / l^2$ で与えられる)。

また片撓み振動による永久変形量およびバネ限界値(Kb)の測定はシーメンス式板バネ試験機⁽⁹⁾を 90 kg/mm^2 応力まで測定できるように改良したものを用いた。

III. 実験結果

1. 冷間圧延による内部摩擦の変化

α 銅合金を軟化焼鈍後圧延などによって冷間加工すると加工率が小さいときは内部摩擦は上昇し、材質に特定のある加工度(通常数%)で最大値を示し、それ以上加工するとまた低下し極小値を取り、さらに強加工すると上昇の傾向を持つ。このことに関するAl青銅および色々の組成

Fig. 2-a

Fig. 2-b

Fig. 2-c

Fig. 2-d

Fig. 2 Internal friction and fractional change of Young's modulus vs. maximum strain amplitude, for specimens of Cu-Zn alloys 33.3% cold rolled and annealed at 150° for 1hr. (-a: for a specimen containing 0 wt % Zn, -b: for 2.8 wt % Zn, -c: for 10.1 wt % Zn, -d: for 25.1 wt % Zn).

のCu-Ni-Zn合金についての実験結果はすでに報告した⁽¹⁰⁾。Cu-Zn合金の場合も全く同様で亜鉛2.8wt%の6mm厚の合金を500°で1hr焼鈍後徐冷した際の内部摩擦は 2.8×10^{-5} であるが、3%冷間圧延すると 3×10^{-4} に急激に上昇し、さらに加工して10%加工率では 1.9×10^{-4} に低下し、さらに30%および60%の加工率では $2.8 \times$

(9) 電気通信研究所材任 39 号暫 1 版, (1953), J. I. S.

(10) 高橋, 本誌, 16(1952), A-44, 45.

10^{-4} および 6×10^{-4} に増加した。また冷間圧延のために試料が彎曲しているため上記の臨界歪力を正確に求めることが困難であつたが、臨界歪力 σ_c は焼鈍後徐冷のものより加工状態のものが小さく、加工度による差はあまり認められなかつた。

2. 冷間加工材および冷間加工後低温焼鈍材の内部摩擦と弾性率の振幅依存特性

Fig. 2-a, Fig. 2-b, Fig. 2-c および Fig. 2-d は亜鉛濃度がそれぞれ 0, 2.8%, 10.1%, 25% の合金を 50% 加工後 600° で 1 hr 焼鈍し, 33.3% 冷間圧延した 6mm 厚の試片を加工のまゝと同一試料を 150° の油槽中で 1 hr 焼鈍した状態での実験結果を示したものである。また Table 2 に各試料の両状態における振幅非依存内部摩擦 (Q_0^{-1}) と内部摩擦と弾性率が振幅に対して急激に変化する臨界歪力 (σ_c)^{*2} の値を示した。これらの結果を要約すると (a) 振幅非依存内部摩擦は、焼鈍後焼入れまたは鍛造試料の場合⁽⁷⁾と同様に、溶質である亜鉛の濃度が 0 のときが最も大きく、濃度を増すと次第に低下し 10% 以上になると略一定である。(b) 焼入または鍛造状態の試料の場合と同様に明瞭に上記臨界点 C が認められその値は溶質濃度とともに増大している。(c) 低温焼鈍によつて各試料共に内部摩擦が低下するのみでなく臨界振幅は c_1 点より c_2 点に上昇している。しかもその上昇度は溶質濃度が大きいほど大きい。(d) また Fig. 2-a~c 図に振幅依存内部摩擦 $\Delta Q^{-1} \equiv Q^{-1} - Q_0^{-1}$, および弾性率の変化の割合 $-\Delta E/E$ を示したが、これらの値は両対数グラフ上でいずれも平行な 2 本の直線で表わされる^{*3}。

3. 内部摩擦とバネ限界の関係

以上は内部摩擦と弾性率が振幅に対して最初に急激に変化し始める第 1 臨界振幅 C_I についての実験結果であるが、振幅を C_I よりさらに大きくした場合、ある一定の振幅 C_{II} に達するまでは、振幅を再び小さく C_I 以下に戻した場合、内部摩擦と弾性率は元の値に戻るが、一度 C_{II} 以上の値にすると内部摩擦は元の値に戻らないのみでなく弾性率もまた変化していることが観察された。Fig. 3 は 150° 1 hr 焼鈍後の試料 No. 2 (Zn 2.8 wt %) を C_I の 13 倍の振幅 0.62 mm (約 15 kg/mm^2 の歪力) で 2 min 間振動させた後の内部摩擦と弾性率の時間的な変化を示すものである。振動前の内部摩擦は 4.5×10^{-5} であつたが、上記の大振幅で振動させた後、約 1 min 間経過後の測定値は 2.6×10^{-4} の大きな値を示し、その値は時間とともに指数函数的に減少するが、常温で 40 min 間後もなお 5.5×10^{-5} の値を示し、もとの値に復さない。また弾性率は 1 min 後は爾前の値より

約 1.5×10^{-4} 減少し、40 分後も爾前の値より約 5.5×10^{-5} 低い。

Fig. 3 Internal friction and Young's modulus of specimen of Cu-Zn (2.8% Zn) alloy after vibration with an amplitude larger than its 2nd critical strain.

以上のような不可逆現象の起る振幅を第 2 臨界振幅 C_{II} と呼び、その歪力を第 2 臨界歪力 σ_{cII} と呼ぶことにする。後に考察する如く第 1 臨界歪力は微視的なより変形に対する歪力に対応し、第 2 臨界歪力は巨視的なより変形に対する歪力に対応するものと考えられる。この関係を明確にするため 70:30 Cu-Zn 合金を 50% 冷間圧延した 2.4 mm 厚の試料の内部摩擦と弾性率および同一試料をバネ試験機で 50 回繰返し、片撓み振動させた後の残留変位を歪力を変えて測定した結果を Fig. 4 に示す。歪振幅が前述の第 1 臨界歪振幅 C_I 以下では内部摩擦 (Q^{-1}) は一定値 (Q_0^{-1}) を示し、弾性率 (E) は変化しない (E_0)。振幅が C_I より大き

Fig. 4 Relation between "Federungsgrenze" and critical stresses measured by internal friction method (50% rolled 70:30 brass).

くなると Q^{-1} は上昇し、 E は低下する。その振幅が第 2 臨界振幅 C_{II} に達するまでは振幅を再び C_I 以下に戻すとそれぞれの値は Q_0^{-1} および E_0 に戻る。しかし一度振幅が C_{II} を超えると再び振幅を C_I 以下にしても Q^{-1} は Q_0^{-1} に戻らず Q_R^{-1} のところで止まる。すなわち材料内部に永

*2 圧延試料は真平でないため弾性率の正確な計算が出来ないので $E = 10,000 \text{ kg/mm}^2$ として計算した。

*3 このことは転位の本実験条件での非弾性に対する寄与機構が Nowick の Static hysteresis 型であることを示すが、この問題に関しては文献 (7) に詳述したので省略する。

久変形が起つたものと考えられる。この試料での第2臨界歪力 σ_{cII} は約 12.5 kg/mm^2 である。振幅がさらに大きくなり歪力が 20 kg/mm^2 以上になると内部摩擦の上昇度はやゝ小さくなる（この場合弾性率の下降度は末だ変化していない。大振幅におけるこの現象は α 固溶体の場合溶質濃度の低いところでは比較的小さい振幅で現われる (Fig. 1 参照)。

IV. 考 察

焼鈍後の内部摩擦 (Q_0^{-1}) は小さいが、これに微小の加工を施すと、 Q_0^{-1} が急激に増加するのは移動し易い不安定な転位の急激な増加によるものであり⁽¹⁾、一定加工度以上で Q_0^{-1} が減少するのは転位密度が増加し転位が相互間の拘束力により拘束されるためであると考えられる。合金の溶質濃度が高い場合高加工で再び Q_0^{-1} が上昇するのは拘束程度の強い転位が増加する一方、拘束されかたの弱い転位が再び多くなるためであろう。また焼鈍材をわず加加工したのみでも第1臨界歪力 σ_{cI} が低下するのは転位が溶質原子の雰囲気⁽¹¹⁾⁽¹²⁾から抜け出し、移動し易い転位となるためその材料の臨界歪力はこの転位を移動せしめるに要する力となるためと考えられる。またさらに加工しても σ_{cI} があまり増加しないのは前述の如く拘束程度の強い転位の増加以外に弱い転位の発生に起因するものと考えられる。

冷間加工状態における臨界歪力 σ_{cI} が溶質濃度 c とともに増大するのは焼入れ材の場合⁽⁷⁾の σ_{cI} が濃度 c とともに増大するのと同様に移動し易い転位に対する溶質原子の抵抗が増加するものと考えられる。またその内部摩擦が溶質濃度の増加に従つて減少することは焼入れまたは鑄造材⁽⁷⁾の場合と全く同様である。

次に低温焼鈍によつて加工のために上昇した内部摩擦が減少するのみでなく、微視的な降伏点 σ_{cI} が非常に上昇することは注目すべきである。Table 2 に示したように亜鉛成分がそれぞれ tr, 2.8, 10, 20, 25 および 30 wt % の試料を 150° で 1 hr 焼鈍すると σ_{cI} がそれぞれ -0.02 ,

0.75, 1.7, 2.0, 2.4 および 2.6 kg/mm^2 と上昇している。この上昇度は亜鉛成分の増加に従つて増大している。このことは転位が溶質原子の雰囲気に拘束されるためと考えられる。しかもその拘束力が Cottrell の力⁽¹¹⁾のみであれば上記の上昇は小さい溶質濃度で飽和すべきであるが、実験事実は固溶限に達する濃度まで上昇度は増大している。このことは転位を拘束する主な力は鈴木⁽¹²⁾の力であると考えられる。

以上個々の結晶粒内の微視的な迂りに対する降伏点である第1臨界点 σ_{cI} について述べたが、多結晶体の場合、巨視的な迂りが生じるためには σ_{cI} よりさらに大きな歪力が必要である。III-3 で述べたように第2臨界歪力 σ_{cII} 以上の振巾で振動させると最早内部摩擦と弾性率は元の値に戻らないのは歪力のためすでに試料内に永久変形が起るためと考えられる。換言すれば外力によつて転位が多量形成され結晶粒界またはその他の障害物近傍にかなり多く piling up しているが、その力 σ_i は piling up した転位の数を n とし転位1個による歪力を σ とすると $\sigma_i = n\sigma$ である。この力によつて隣接の結晶粒内に新しい迂りを誘起させることになるためと考えられる⁽¹³⁾。この考えは微視的降伏点 σ_{cI} と巨視的降伏点 σ_{cII} の比が 1:10 乃至 1:100 であることと、 n が 10 乃至 100 とされていることとよく数値的に一致している。またこの比は低温焼鈍状態の方が加工状態より小さいことも、また溶質原子への拘束力を考えると容易に理解できる。また片撓み振動をさせた後の永久変形が第2臨界点 σ_{cII} 附近で生ずることも上記の σ_{cII} を巨視的降伏点とする考えと一致する。また実用的な尺度であるバネ限界値 (Kb) はこの σ_{cII} よりやゝ大きい歪力になっている。このバネ限界値と溶質濃度・加工度および低温焼鈍の関係について第2報で報告する。

最後に本研究を行うに当り御懇篤な御指導と御激励を賜つた岩瀬慶三教授、沢田明信氏、益田 宜氏並びに渡辺英造氏に深く感謝するとともに、測定を協力された今野 熙氏に感謝し、御鞭撻と本論文の発表を許可して戴いた三菱金属鉱業株式会社高橋幸三郎常務並びに浅田寛二研究所長に深くお礼申し上げる。

(11) A. H. Cottrell, *Report of a Conference of Solid*, Phys. Soc. London, (1948), 32.

(12) H. Suzuki, *Sci. Rep. R. I. T. U. A.*, 4(1952), 455.

(13) A. H. Cottrell, *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, (1954), 131.