α 黄銅圧延材の加工後ならびに焼鈍硬化後の経年変化*

和 泉 修** 吉 識 忠 継** 門 馬 堯 義**

Osamu Izumi, Tadatsugu Yoshiki and Takayoshi Monma: Secular Change after Cold-working and Anneal-hardening of Cold-rolled α Brass. The secular change after cold-working and anneal-hardening of cold-rolled 70/30 brass was measured by hardness and spring tests. A change at room temperature after cold-working was observed, especially in the high reduction specimens, consisting in an increase in hardness and a decrease in bending deflection. As in the previous work on 60/40 brass⁽¹⁾, the change after anneal-hardening of 70/30 brass was influenced by the length of time from final cold-rolling to heat-treatment, and also by the heat-treating time of anneal-hardening. The longer the times, in general, the less the change. Heat-treatment was carried out at 200°C for 15min~3hrs after the specimens had been allowed to remain at 40°C for various durations following the final cold-rolling.

(Received November 14, 1957)

I. 緒 言

黄銅を冷間加工後再結晶温度以下の温度で焼鈍（低温焼鈍）するといわれる焼鈍硬化現象を起し、これがばね性などの改良に利用されることは周知の通りである。しかるに黄銅は冷間加工後のみならず、低温焼鈍処理後も機械的性質が時間の経過によって変化するいわゆる経年変化現象を伴うため、ばね材料などの使用目的によっては著しい欠陥とされる場合がある。従ってこれが防止策の確立は実用的立場からいって重要な問題と考えられる。

経年変化については焼鈍硬化とともに銅合金の異常性の一環として種々検討されている問題であるが、その原因、機構についてはかなり究明されてきたがなお若干未詳の段階にある⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。著者らはさきに川崎博士と共に60/40黄銅系ばね材料の改良に関する研究で経年変化現象に触れ、冷間加工後の低温焼鈍処理を施すに至るまでの材料の放置時間（加工後の経年変化の程度）が焼鈍硬化後の経年変化に影響を与えることを見出した⁽¹⁾。今回は α 黄銅たる70/30黄銅について種々の条件の下における加工後ならびに低温焼鈍後の経年変化を硬度、ならびに発条試験によってさらに詳細に検討した。実験条件として素材結晶粒度、加工度、加工後の放置時間、低温焼鈍時間などを種々に変え、室温における変化ならびに40°に試料を保持して変化を加速せしめた場合につき実験を行った。以下結果を報告する。

II. 実 験 経 過

1. 試 料

いずれも市販純度の70/30黄銅で、分析組成をTable 1に示す。加工後の硬度変化を測定する試料(H, W)は中間工程において結晶粒度調整を行いつつ適当な厚さに圧延し⁽⁴⁾、仕上前焼鈍を500°および750°で行って微細結晶材（結晶粒度0.03mm）と粗大結晶材（結晶粒度0.3~0.5mm）とを作り、それぞれ10~90%の加工度で0.5mm

Table 1 Chemical composition of specimens.

Specimen	Zn	Fe	Pb	P	Cu
H	31.36	0.003	0.007	0.0002	R
W	31.21	0.009	0.020	0.0005	R
T	30.40	0.002	0.004	0.0008	R

厚の板に仕上げた。一方ばね性の変化を測定する試料(T)は仕上前焼鈍を600°×3hrとし（結晶粒度0.110mm）、最終加工度89%で0.5mm厚に仕上げ、さらに試料条件のばらつきを極小に抑える意味で圧延方向に直角に規定の寸法（0.5×10×150mm³）に試験片を切取った。なお圧延はいずれも一方圧延（straight-rolling）である。

2. 実 験 方 法

(1) 硬 度

前報⁽⁵⁾と同じく微小硬度計（荷重500g）を用い、ピッカース圧痕対角線の圧延方向に平行、45°、直角の3方向の値を読んだ。硬度はおもに圧延後の試料を室温に放置した場合の変化について測定した。

(2) ばね 試 験

古河式ばね試験機⁽¹⁾を用い、試料を長さ50mmの片持梁に支持した一端に一定荷重（表面最大応力 $\sigma_{max}=38.8$ kg/mm²）を加えた場合の静的撓みと、荷重を除去した場合の残留撓みとをカセットメーターにて読んだ。試料は最終圧延後規定寸法に仕上げるために約半日経過したが、その後は40°の恒温器中に入れて変化を加速せしめた。

(3) 顕 微 鏡 組 織

正磷酸溶液による電解腐蝕ならびに塩化第2鉄溶液による化学腐蝕により検鏡した。なお結晶粒度測定はASTMの比較法によった。

III. 実 験 結 果 な ら び に 考 察

1. 最 終 加 工 後 の 硬 度 変 化

最終加工度10~90%の各試料を室温に放置した場合の

** 東北大学金属材料研究所

* 1957年4月本会東京大会に発表

(1) 川崎, 和泉, 門馬: 本誌, 20 (1956), 19.

(2) 川崎: 金属, 26 (1956), 875.

(3) 篠田: 本誌, 20 (1956), A-55.

(4) 鳥羽, 和泉: 伸銅月報, (1956), 3~6号.

(5) 和泉: 本誌, 21 (1957), 628.

硬度変化は、測定が微小硬度によるためかとくに低加工度材では測定値にばらつきが多く、むしろ軟化とさえ思われる場合も見受けられた。しかし加工度が高くなるにつれ硬化の傾向が顕著となり、時効の初期においては若干硬度変化に起伏を経つても時間が充分長くなれば加工直後よりも高い値に落ち着くようになる。この傾向は村川博士の結果⁽⁶⁾と一致する。この経年変化と結晶粒度、不純物などの試料条件との関連性はとくに見出されなかった。測定結果の例を Figs. 1, 2 に示す。Fig. 1 は試料 W の 90% 圧延

Fig. 1 Secular change after cold-working of 70/30 brass plate, cold-rolled 90%.

Fig. 2 Secular change after cold-working of 70/30 brass plate.

材の圧延方向に対し 3 方向の硬度変化で、Fig. 2 は試料 H の 10~90% 圧延材の 45° 方向の変化である。両図で試料が異なるためか変化の微細な点は若干異なるが、高加工度材が最終的には硬化に落ち着く傾向は一致する。報告は別の機会に譲るが、最終的に硬化段階に到る傾向は圧延方法 (Straight, Reverse, Cross) が異なっても認められる。従って加工後の経年変化は不均一加工歪がなされてゆく過程であって、最終段階においては加工直後よりも軟化の形態

をとるという説⁽⁷⁾は少くとも上記 70/30 黄銅の高加工度材には当てはまらないと思われる。もちろん加工歪の均一化が進行することは当然考えられるが、後述する焼鈍硬化後の経年変化との関連性から加工状態といえども放置時間の経過とともにやはり焼鈍硬化現象におけるがごとき複雑な変化の進行を予測したい。

2. 加工後および低温焼鈍後の経年変化

この 2 種の経年変化の関係を検討するに硬度測定によっては微細な変化は把握し難いので測定は発条試験によった。すなわち加工後の経年変化は前述のごとく加工度の高い方が顕著であったので、Table 1 の試料 T の最終加工度 89% の圧延材から試料を切り取り、40° の恒温器中に入れて変化を加速せしめ、表面最大応力 38.8 kg/mm² の一定荷重における静的ならびに残留撓みを室温で測定した。実験は加工のままの試料を 40° に保持した場合、加工後直ちに 200° で 15 min~3 hr 処理した場合 (T_0)、加工後 40° に 20 日間経過後 200° で処理した場合 (T_{20})、および加工後 40° に 40 日間経過後 200° で処理した場合 (T_{40}) に分けて行った。従って低温焼鈍後の経年変化に対する加工後焼鈍処理までの経過時間の影響と、さらに低温焼鈍時間の影響をも併せて検討したことになる。

(1) 加工状態の経年変化

最終圧延後 40° に保持した場合の静的撓み量の変化を時間に対して図示すれば Fig. 3(a) のごとくなる。すなわち経過時間の初期において 2 回程度の起伏を経て次第に

Fig. 3 (a)(b) Secular change in deflection after cold-rolling; Specimen: 70/30 brass sheet (reduction 89%), aged at 40° after final cold-rolling.

撓み量は減少の傾向を辿る。一方試料から荷重を除去した場合の残留撓みも Fig. 3(b) のごとく同様の傾向を辿り、圧延直後の残留撓みは 40° に 100 日以上経過後約 1/4 程度に減る。この加工後の撓み量減少の傾向は、前述の加工後の硬度増加と対応し得よう。

(2) 加工直後低温焼鈍した場合 (T_0 系)

最終圧延後直ちに 200° で 15 min~3 hr 低温焼鈍した場合の 40° における経年変化測定結果を Fig. 4 (a), (b)

(6) 村川：東大理工研報告，7 (1953)，129。

(7) 三島，森川，山内：本誌，18 (1954)，543。

Fig. 4 (a)

Fig. 4 (b)

Fig. 4 (a),(b) Secular change in deflection after low-temp. annealing; Specimens were immediately annealed at 200° after final cold-rolling, and aged at 40°.

に示す。すなわち撓み量は低温焼鈍効果により焼鈍時間の長いほど減少しているが、経年変化の傾向も焼鈍時間の長いほど加工状態と比較して変化量は減ってくる。これはとくに静的撓み量の変化において顕著であるが、残留撓み量も焼鈍時間の長い方が絶対値は低くなる。しかしいずれの焼鈍時間の場合でも程度の差こそあれ前述の加工状態と類似の経年変化を示していることが認められる。

(3) 圧延後 40° で 20 日間経過の後低温焼鈍した場合 (T_{20} 系)

試料を圧延後 40° に 20 日間保持した後 200° で 15 min ~ 3 hr の低温焼鈍を施し、その後の 40° における経年変化を測定した結果は Fig. 5 (a) (b) に示す通りである。この場合前述の Fig. 4 と比較すると変化が著しく緩慢となり、ことに残留撓みの変化は焼鈍時間が長ければほとんど認められないことが特徴づけられよう。また静的撓みの変化も焼鈍時間の短い中は前述の T_0 系と類似性が認められるが、焼鈍時間が長くなれば著しく傾向が異なってくる。

(4) 圧延後 40° に 40 日経過の後低温焼鈍した場合 (T_{40} 系)

試料を圧延後 40° に 40 日の長期間保った後 200° で 15 min ~ 3 hr 熱処理し、その後再び 40° に保持した場合の経年変化を測定した結果は Fig. 6 (a) (b) に示すこと

Fig. 5 (a)

Fig. 5 (b)

Fig. 5 (a)(b) Secular change in deflection after low-temp. annealing; Specimens were allowed to remain at 40° for 20 days after final cold-rolling, then annealed at 200°.

くである。この場合の変化の傾向はとくに焼鈍時間が長いほど前述の T_{20} 系の場合と類似する。いずれにせよ圧延直後焼鈍の T_0 系と較べて変化の傾向が相当に異なることは注目すべきであろう。

以上の結果を通覧するに撓み量に現われる経年変化は加工後は減少の傾向であり、低温焼鈍後は最終加工から熱処理に到るまでの放置時間と焼鈍処理時間の影響を受けることが明らかである。すなわち大体においてこれらの時間が

Fig. 6 (a)

Fig. 6 (b)

Fig. 6 (a)(b) Secular change in deflection after low-temp. annealing; Specimens were allowed to remain at 40° for 40 days after final cold-rolling, then annealed at 200°.

長いほど経年変化を減少せしめるとみられる。さきに報告した黄銅系ばね材料の経年変化現象と併せ考え⁽¹⁾、 α 黄銅圧延材の経年変化は 60/40 黄銅の場合と同じく加工後の

(8) 三島：本誌，19 (1955)，241.

放置時間も影響を示すことは疑いのないところである。この点加工後の経年変化と焼鈍硬化後のそれとが無関係であるとする説⁽⁷⁾⁽⁸⁾とは相容れないところである。これら現象の機構は未詳の段階であるが、前述のごとく熱処理時間の長短も経年変化に影響を与えるところから焼鈍硬化現象そのものもその後の経年変化と関連性を有することは明らかで、これら諸現象を総合的に吟味すれば黄銅系材料の経年変化防止対策が得られよう。

IV. 総 括

70/30 黄銅圧延材の加工後ならびに焼鈍硬化後の経年変化を硬度および撓み試験で検討してつぎの結果を得た。

(1) 加工後の変化はとくに高加工度材で硬化の傾向を示し、撓み量は静的、残留ともに減少の傾向を示す。

(2) 焼鈍硬化後の経年変化は 60/40 黄銅の場合と同じく最終加工後低温焼鈍処理に至るまでの放置時間（すなわち加工後の経年変化の程度）と、さらに焼鈍時間（すなわち焼鈍硬化の程度）の影響を受け、総じてこれらの時間の長い方が経年変化量は減少する。

(3) 従って焼鈍硬化後の経年変化を防ぐためにはこれらの関連性を考慮に入れなければならない。