Cu-7%Al-1.5% Co 合金の時効硬化におよぼす 冷間加工の影響

鈴木 国 雄*

Kunio Suzuki : Effects of Cold-Working of Cu-7% Al-1.5% Co Alloy on Its Age-Hardening. Age-hardening and related calorimetric behaviours have been investigated of variously heat-treated samples of Cu-7% Al-1.5% Co alloy. The main results are as follows:

(1) Regardless of the foregoing heat-treatments, cold-worked samples show a strain-hardening below 350°C. This hardening is accompanied by a heat evolution, the amount being proportional to the degree of cold-working.

(2) Since cold-working produces defects such as stacking faults and deranges the short-range order, the above hardening is ascribed to the concentration of solute atoms to the defects, whereas the heat evolution to recovery of short-range order.

(3) Cold-working enhances the precipitation hardening, which takes place at higher temperatures. In cold-worked samples the attracted solute atoms at the defects are so rich that some of them are supposed to survive at lower temperatures heat-treatments, serving as nuclei for precipitation of Guinier-Preston zones and the β' -phase.

(4) An anneal-softening, which occurs below 200°C before the above types of hardenings, seems to be the same in nature as that observed in other metals and alloys. This may be due to the release of internal stress.

(Received January 9, 1965)

I. 緒 言

時効性銅合金の時効硬化におよぼす冷間加工の影響については、今まで数多くの研究がなされている^{(1)~(3)}。時効性合金の利点は、溶体化処理状態で加工性がよく、その後の時効処理で著しい硬度の増加を得ることが出来る点にある。Cu-7% Al-1.5% Co 合金は溶体化処理後 350°C 以上

での焼戻しによつて析出時効することについては前報⁽⁴⁾に述べた。本報告は引続いて、この合金の時効特性におよぼす時効処理前の冷間加工の影響について実験した結果であり、比較的高温で本合金のように析出時効する合金が少ないため、従来あまり行なわれていなかった析出時効性合金の冷間加工による歪時効(低温焼鈍硬化)と析出時効特性の間の関連性を主として検討したものである。

II. 試料および実験方法

P を 0.01% 配合した Cu-7% Al-1.5% Co 合金の製造方

(4) 鈴木：本誌，29(1965)，447。

* 三菱金属鉱業中央研究所 (Central Research Lab., Mitsubishi Metal Mining Co. Ltd., Omiya)

(1) R. F. Mehl & others : *Precipitation from Solid Solution* ASM, (1959), 347.

(2), (3) 和泉, 福田：本誌，25(1961)，15, 84.

(3) 村上, 河野：本誌，21(1957)，724.

法ならびにその化学成分については前報⁽⁴⁾で述べた。熔解、鑄造、熱間鍛造後のこの合金を $5 \times 20 \times 100$ mmの薄板と $30 \times 20 \times 50$ mmの厚板に加工したのち、 970°C で2hr溶体化処理を行ない、水中急冷したものを実験に使用した。冷間加工は圧延により行なつた。加工後薄板は表面積 10×10 mmに切断し、焼戻条件を変えた場合の硬度測定用とし、厚板からは直径5 mm、高さ20 mmの試料を仕上げて硬度および示差熱曲線測定用に供した。熱処理はすべてアルゴン気流中で行ない、硬度はビッカース硬度計(荷重10 kg)で測定した。また示差熱曲線は、試料を比較試料とともにニッケル製の保持器(直径25 mm、高さ25 mm)に入れ、アルゴン雰囲気中で $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で室温から 850°C 付近まで測定した。比較試料として、試料と同形に仕上げた純銅を用いた。

III. 実験結果

1. 溶体化処理材の時効特性の冷間加工による変化

Cu-7% Al-1.5% Co合金は、溶体化処理後 350°C 以上の焼戻しによつて析出時効するが、焼戻処理前に行なつた冷間加工によつて時効特性がどのように変化するかを知るために実験し、以下の結果を得た。

(1) 加工硬化曲線

970°C で2hr保持した後水中急冷によつて溶体化処理した後、10~75%冷間圧延した試料の加工硬化曲線はFig.1のようである。圧延率50%付近まではほぼ直線的に硬化している。また50%以上のものの硬度は、加工しない材料を析出時効させた際の最高時効硬度より高くなっている。

Fig.1 Work-hardening curve of the solution treated Cu-7% Al-1.5% Co alloy as cold rolled up to 75 reduction percentage.

(2) 400°C ~ 500°C の恒温時効特性

970°C で2hr溶体化処理後水中急冷した材料について、

冷間加工を全然しないものと冷間圧延率15~65%で加工したものを、それぞれ 400°C 、 450°C および 500°C で1/6~40 hr恒温時効させた時の時効硬化曲線は、Fig.2のよう

(a) aged at 400°C

(b) aged at 450°C

(c) aged at 500°C

Fig.2 Age-hardening curves of the solution treated and cold worked Cu-7% Al-1.5% Co alloy as isothermally aged at (a) 400°C (b) 450°C and (c) 500°C , the alloy was cold rolled in various reduction percentages after solution treatment.

である。冷間圧延率の高いものほど硬化開始までの潜伏期と最高硬度に到達するまでの時間が短くなっており、冷間加工によって時効硬化が促進されることを示している。最高時効硬度は圧延率の高いものほど高く、最高硬度到達後は軟化するが、時効処理温度が 400°C および 450°C の場合は 40 hr で、500°C の場合は 10 hr でそれぞれ圧延率に関係なく同一硬度となつている。

(3) 定速加熱における示差熱曲線と硬化曲線

溶体化処理材の示差熱曲線には、150°C 付近の比較的小さな発熱ピークと 550°C 付近に 5.5 cal/g の大きな発熱ピークが見られ、示差熱曲線測定と同条件で加熱したときの硬化曲線との対応から、550°C 付近の発熱ピークは G.P. 層および準安定の β' 相の析出によると考えられることについては前報⁽⁴⁾にのべた。冷間加工によって、定速加熱による示差熱曲線と硬化曲線がどのような影響を受けるかを知るために実験した結果は以下のようなものである。

970°C で 2 hr 溶体化処理後水中急冷した材料について、冷間加工を行なわないものおよび圧延率 15~60% で加工したものを昇温速度 5°C/min で加熱した際得られた示差熱曲線は Fig. 3 のようである。冷間加工しない材料に見

Fig. 3 DTA curves of the solution treated and cold worked Cu-7% Al-1.5% Co alloy obtained at a heating rate of 5°C/min. The alloy was cold rolled in various reduction percentages after solution treatment.

られる 550°C 付近の大きな発熱ピークは、冷間圧延率の増加するにしたがつて次第に低温側に移り、圧延率 60% では 470°C 付近に至っている。またピークの半価巾は冷間加工により広がっているが、発熱量はいつでも実験誤差の範囲内で等しいと見られる。低温側側のピークは、加工しない材料では 150°C 付近であるが、冷間圧延した材料では、圧延率に関係なく 240°C 付近にあらわれている。発熱

量は冷間圧延した材料については、圧延率の高いものほど多くなっているが、30% 以下では加工しない材料より少ない。比熱曲線から求めた高温側側のピークの発熱量はすでに述べたように 5.5 cal/g であるが、この値を基準として示差熱曲線から低温側側のピークの発熱量を求めると、50% 圧延材で 2.8 cal/g である。

示差熱曲線の測定装置を用いて、示差熱曲線測定の際と同条件(昇温速度 5°C/min で室温から加熱し、希望温度に達したらただちに取り出して水中急冷)で加熱した溶体化処理材の各冷間圧延率ごとの硬度変化は Fig. 4 のようである。

Fig. 4 Age-hardening curves of the solution treated and cold worked Cu-7% Al-1.5% Co alloy as aged at a heating rate of 5°C/min. The alloy was cold rolled in various reduction percentages after solution treatment.

冷間加工しない材料の硬度曲線に見られる 600°C 付近のピークは、冷間圧延により圧延率の高いものほど低温側に移り 60% 圧延では 500°C 付近に至っており、ピークの位置は少しずれるが示差熱曲線における高温側側の発熱ピークと同様に変化している。

これらの高温側範囲の硬化のピークとは別に 200~350°C に硬化のピークが見られ、このピークは冷間圧延率の高いものについて著しい。また 50% および 60% 圧延材では硬化のはじまる前の 150°C 付近で少し軟化しているのが認められる。

Fig. 3 と Fig. 4 とはよく対応している。400°C 以上の高温領域に見られる発熱は G.P. 層および準安定な β' 相の析出によるものであり、硬化はこれらの析出にもとづくものと考えられるが、Fig. 3 および Fig. 4 は冷間加工によつて

析出時効硬化が促進されることを明らかにしている。

冷間加工材の硬化曲線で 200°~350°C の硬化は、歪時効硬化であるが、この温度範囲の示差熱曲線には、圧延率の高い材料ほど高い発熱ピークが見られる。しかし加工しない急冷材では発熱ピークは見られても硬度変化は認められない。

2. 過時効材の歪時効硬化

冷間加工を行なった材料の示差熱曲線で 200°~350°C に見られる発熱ピークと歪時効硬化の関係をさらに確める目的で、過時効材について実験した結果は以下のようである。

(1) 過時効材の加工硬化曲線

970°C で 2 hr 溶体化処理後、550°C で 24 hr 熱処理を行なって過時効させ、室温まで約 1°C/min の冷却速度で徐冷した材料を、冷間圧延率 5~75% で加工した際の加工硬化曲線は Fig. 5 のようである。

Fig. 5 Work-hardening curve of the over-aged Cu-7% Al-1.5% Co alloy as cold rolled up to 75 reduction percentage after aged at 550°C for 24 hr.

(2) 定速加熱における示差熱曲線と硬度曲線

溶体化処理後 550°C で 24 hr 過時効させ、室温まで約 1°C/min の冷却速度で徐冷したのち、冷間圧延率 15~50% で加工した材料について、5°C/min の昇温速度で測定した示差熱曲線は Fig. 6 のようである。過時効材の場合は、溶体化処理材に見られた G.P. 層および β' 相の析出にもとづく 400°~600°C の発熱ピークはあらわれず、400°C 以下の温度範囲にのみ熱変化が見られる。冷間加工しない材料では、徐冷したために 150°~400°C に発熱と吸熱のそれぞれ小さなピークが認められるが、冷間圧延した材料では 150°~350°C の発熱ピークのみである。加工材の発熱量は、冷間圧延率の高いものほど多いことは、溶体化処理材の場合と同様で、50% 圧延材で 3.6 cal/g の値を得た。冷間加工しない材料と 20% および 40% 冷間圧延した材料について、示差熱曲線測定の際と同条件で加熱した場合の硬度曲線は Fig. 7 のようである。冷間加工をしない材料で

は、600°C 付近まで硬度の変化は認められないが、600°C 以上では加熱温度が増すにしたがつて次第に軟化している。

Fig. 6 DTA curves of the over-aged and cold worked Cu-7% Al-1.5% Co alloy obtained at a heating rate of 5°C/min. The alloy was cold rolled in various reduction percentages after aged at 550°C for 24 hr.

Fig. 7 Hardness vs temperature curves of the over-aged and cold worked Cu-7% Al-1.5% Co alloy as heated at a rate of 5°C/min the alloy was 20%, and 40% cold rolled after aged at 55°C for 24 hr and slowly cooled.

る。冷間圧延した材料では、はじめ 150°C 付近で少し軟化したのち硬化し、硬度は加熱温度とともに増加して 350°C 付近で最高値となるが、350°C 以上では加熱温度とともに次第に減少している。最高硬化量は 40% 圧延材の方が 20

%圧延材より多く、350°C 以後の軟化は前者の方が後者より速やかである。

Fig. 6 と Fig. 7 とを対応させてみると、歪時効硬化は発熱ピークのはじまる温度付近ではじまり、終る温度付近で最高硬度となつている。また発熱ピークの高いものの方が硬化量も多い。これらの関係は溶体化処理材の場合と全く同様である。

冷間加工しない材料は、試料を冷却した条件によつて、350°C 以下の示差熱曲線が変ることについては前報⁽⁴⁾で述べた。Fig. 8 は 550°C で 24 hr 過時効処理を行なつたのち

Fig. 8 DTA curve (a) and hardness curve (b) of the over-aged Cu-7% Al-1.5% Co alloy obtained at a heating rate of 5°C/min the alloy was aged at 550°C for 24 hr and water quenched.

水中急冷した場合の示差熱曲線と、これと同条件で加熱した際の硬度曲線である。急冷した場合には、冷間加工を全然行なわなくても、200°~350°C に発熱ピークが見られるが、この発熱ピークに対応する硬度変化は認められない。この結果は、溶体化処理材について行なつた Fig. 3 および Fig. 4 の結果中の冷間加工しない材料の場合と一致している。

3. 析出時効段階を異にする材料の恒温焼戻による歪時効硬化曲線

溶体化処理材、過時効処理材および急激に析出時効しつつある材料と、時効段階を異にする材料について、それぞれ冷間圧延で強加工したのち 150°~400°C で 1/6~4 hr 恒温焼戻しを行ない、各時効段階における歪時効硬化曲線を検討した結果は以下のである。

(1) 溶体化処理材

970°C 2 hr 溶体化処理後 水中急冷し、冷間で 75% 圧延加工した材料を、150°, 225°C および 350°C で、それぞれ 1/6~4 hr 恒温焼戻しを行なつた場合の硬度変化は Fig. 9 のようである。150°C 焼戻しの場合には 1/6 hr で少し軟化

したのち、加熱時間の増加とともに次第に硬化し、225°C 焼戻では、1/6~1/2 hr で急激に硬化したあと 1/2~4 hr

Fig. 9 Anneal-hardening curves of the solution treated and cold worked Cu-7% Al-1.5% Co alloy as isothermally annealed at various temperatures, the alloy was 75% cold rolled after solution treated at 970°C for 2 hr and water quenched.

ではゆるやかに硬化している。しかし 350°C 焼戻しの場合には、はじめ急激に硬化し 1/2 hr で極大に達した後、1/2~1.5 hr まで軟化し、1.5 hr 以降再び硬化している。1/2 hr を極大とする硬化は歪時効によるものであり、1.5 hr 以後の硬化は析出時効によるものと考えられる。以上の結果は

Fig. 10 Anneal-hardening curves of the over-aged and cold worked Cu-7% Al-1.5% Co alloy as isothermally annealed at various temperatures, the alloy was 65% cold rolled after aged at 550°C for 24 hr.

Fig. 4 の強加工材を定速加熱した際の硬度曲線と矛盾していない。

(2) 過時効処理材

溶体化処理後 550°C で 24 hr 熱処理を行なつて過時効させた材料を 65% 冷間圧延し、150°, 225°, 300°C および 400°C でそれぞれ 1/6~4 hr 恒温焼戻しを行なつた際の硬度変化は Fig. 10 のようである。150°C 焼戻しの場合、1/6 hr で少し軟化後加熱時間とともに次第に硬化、225°C 焼戻しでは、加熱時間とともに単調に硬化、300°C でははじめ 1/6 hr まで急激に硬化した後ほぼ一定硬度となり、400°C では、1/6 hr まで急激に硬化、1/6~2 hr は一定硬度、3~4 hr では次第に軟化している。これらの結果は Fig. 7 の定速加熱した際の強加工材の硬度曲線とよくあっている。

(3) 析出時効硬化中の材料

溶体化処理後 450°C で 3 hr 恒温焼戻し処理を行なつて水中急冷した材料は、Fig. 2-b の時効硬化曲線に見るとおり急激に時効硬化しつつある段階にある。この材料を 50% 冷間圧延したのち、150°, 225°, 300°C および 400°C でそれぞれ 1/6~4 hr 恒温焼戻しをしたときの硬度変化は Fig.

Fig. 11 Anneal-hardening curves of the precipitation hardened and cold worked Cu-7% Al-1.5% Co alloys as isothermally annealed at various temperatures, the alloy was 50% cold rolled after aged at 450°C for 3 hr.

11 のようである。150°C 焼戻しの場合、最初 1/6 hr で少し軟化し以後加熱時間とともに次第に硬化することは、すでに述べた溶体化処理材および過時効処理材と同じであるが、225°, 300°C および 400°C で焼戻しを行なつた場合の硬度変化はほとんど同じ傾向で、はじめの 1/6 hr までやや急激に硬化したあとは加熱時間とともにゆるやかに硬化している。

Fig. 9, 10 および Fig. 11 は、歪時効硬化が析出時効硬化段階に無関係におこることを示している。

IV. 考 察

1. 歪時効硬化

銅合金の歪時効硬化に関しては、従来数多くの研究がなされており^{(5)~(8)}、その原因として (1) 短範囲の規則化、(2) 新相の析出、(3) 積層欠陥への溶質原子の集合、などの諸説が発表せられているが、平野、幸田⁽⁶⁾は歪時効硬化に関する種々の現象を説明する上から (3) の機構がもつとも妥当であるとしている。

本実験結果中、Fig. 3 の水中急冷した溶体化処理材および Fig. 8 の水中急冷した過時効処理材の各示差熱曲線で、350°C 以下に見られる発熱ピークは、Clarebrough ら⁽⁹⁾が α 黄銅についての実験で結論したように短範囲の再規則化によるものと思われる。しかし、冷間加工しない急冷材の 350°C 以下の範囲に見られるこれらの発熱ピークに対する硬度変化は、Fig. 4 および Fig. 8 に見るように認められない。すなわち橋口⁽¹⁰⁾の指摘したように短範囲の再規則化のみによる硬度変化はほとんどないものと思われる。

冷間加工材の示差熱曲線には、Fig. 3 および Fig. 6 に見るように 150°~350°C に発熱ピークがあらわれており、発熱量は加工率の高いものほど多い。これらの発熱は主として冷間加工により短範囲規則度が低下したのが、焼戻しによつて再規則化する際に放出されたものであり、規則度の低下は冷間加工率の高いものほど多いと考えられる。高温からの急冷および冷間加工によつて、短範囲規則度が低下し、焼戻しによつて恢復することは、Davies と Cahn⁽¹¹⁾により 15 at% Al を含む Cu-Al 合金について、X 線散漫散乱実験で確かめられている。また 350°C 以下の発熱ピークは強加工材ほど高くなっているが、冷間加工した α -黄銅についての Clarebrough ら⁽⁷⁾の実験で、250°C 以下に見られる発熱量が強加工したものほど多い結果と一致している。

冷間加工を行なつた材料についての示差熱曲線と硬度変化は、溶体化処理材について Fig. 3 と Fig. 4、過時効処理材について Fig. 6 と Fig. 7 のようにそれぞれよく対応しており、歪時効硬化は発熱とともに始まり発熱の終了する温度付近で極大となつている。また発熱量の多いものほど硬化量も多く、歪時効硬化と短範囲の再規則化との間に何

(5) 三島、川崎：本誌，16 (1952)，A 61, 106, 142, 187, 209.

(6) 平野、幸田、他：転位論の金属学への応用，日本金属学会編 (1957)，288.

(7) L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves & M. H. Lorretto : Proc. Roy. Soc., A 257 (1960), 363.

(8) 西野：本誌，26 (1962)，479.

(9) L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves & M. E. Lorretto : Proc. Roy. Soc., A 257 (1960), 338.

(10) 橋口：本誌，19 (1955)，103.

(11) G. G. Davies & R. W. Cahn : Acta Met., 10 (1962)，170.

らかの関係があることを示唆している。

歪時効硬化は積層欠陥への溶質原子の集合によるものであり、短範囲の再規則化のみによる硬化はないと考えられることについてはすでに述べた。しかし上述の歪時効硬化と短範囲の再規則化との関係は、冷間加工によつて低下した短範囲の規則度が焼戻しによつて回復し再規則化する際に、溶質原子の移動にあたりその一部が、冷間加工により著しく増加した積層欠陥へ集合し、これらの集合層の生成によつて硬化すると考えられる。急冷した材料で冷間加工しないものは、焼戻しによつて短範囲の再規則化がおこつても、材料中の積層欠陥の存在確率が低いから、溶質原子の集合層の生成が少なく、硬化が認められないものと思われる。また Fig. 3 の中で 30% 以下の圧延材の再規則化による発熱量が、加工しない急冷材より少ないのは、急冷によつて低下した規則度が、冷間加工率の低い場合には、加工により一部回復するためと考えられる。同様の現象は、冷間加工した α 黄銅について行なつた Clarebrough ら⁽⁷⁾ の実験にも認められる。

2. 冷間加工の析出時効硬化におよぼす影響

Cu-7% Al-1.5% Co 合金の時効硬化が G・P 層および準安定な β' 相の析出によつておこると考えられることについてはすでに述べた。Fig. 2 および Fig. 4 は、この合金の析出時効が冷間加工により著しく促進されることを示している。その理由として、歪時効硬化に際し積層欠陥へ集合してできた溶質原子層は、焼戻しの温度および時間の増加にしたがい漸次拡散消失するものと考えられるが、なお一部残存したものが G・P 層および β' 相の析出核となり、これらの析出を容易にし、時効硬化が促進されることが考えられる。

3. 初期軟化

強加工材を 150°C で恒温焼戻しを行なつた際の硬度曲線は、Fig. 9, 10 および Fig. 11 に見るように、1/6 hr 付近で一度軟化した後加熱時間とともに次第に硬化している。同じような初期軟化現象は、強加工材を 5°C/min で定速加

熱したときの硬度曲線である。Fig. 4 および Fig. 7 にも、150°C 付近に認められる。この軟化は一般の金属や合金を冷間加工して焼鈍したときに見られる軟化現象と同じく、冷間加工により増加した空孔や転位の一部が、焼鈍により消滅したり再配列して、加工により生じた格子歪が減少するためと考えられる。強加工材の示差熱曲線には軟化現象に対応した発熱もあらわれていると思われるが、Clarebrough ら⁽⁸⁾ が α 黄銅の実験で論じているごとく、その量は短範囲規則度の変化によるものよりはるかに少ないと考えられる。

V. 総 括

Cu-7% Al-1.5% Co 合金 (P を 0.01% 配合) の時効硬化におよぼす冷間加工の影響について実験し、以下のことがわかつた。

(1) この合金の溶体化処理材、過時効処理材および析出時効硬化中の材料のいずれの場合にも歪時効硬化現象が認められ、歪時効硬化は析出時効段階に無関係な現象と思われる。歪時効は冷間加工によつて低下した短範囲規則度が、焼戻しによつて回復し再規則化する際、溶質原子の移動にあたりその一部が冷間加工によつて増加した積層欠陥へ集合するためにおこるものと考えられる。

(2) この合金の析出時効硬化は、時効処理前の冷間加工によつて著しく促進される。その理由として、歪時効に際して生成した溶質原子の集合層が一部残存し、G・P 層および準安定な β' 相の析出核となり、これらの析出を容易にするためと考えられる。

(3) 強加工材を焼戻した場合 200°C 以下に初期軟化現象が見られる。これは冷間加工によつて増加した空孔や転位の一部消滅や再配列にともなう格子歪の減少によるものと考えられる。

本研究を行なうにあたり種々御援助をいただいた三菱金属中央研究所 益田 宣所長ならびに実験に御協力を願つた大橋欣一、矢吹立衛両氏に深謝します。