

洋白板および純銅板における低温焼鈍効果

村 川 梨

概 要

数種類の成分の洋白の板について低温焼鈍の効果をしらべて、300°C から 450°C にわたって焼鈍硬化による硬さの極大が二つの温度で起ることを見出した。この温度は洋白板に与えた（冷間加工による）内部歪み及び成分によってかなり著しく左右されることがわかった。精密バネ材料として洋白板を使うときには（冷間加工の前の中間焼鈍温度は約 650°C とし）上述の二つの温度のうち高温側の温度より少し低い温度で低温焼鈍を行なうことが望ましい。

鉛を含有する洋白板の被切削性を良くするには中間焼鈍温度を約 800°C とすることが望ましいことがわかった。

精密バネ材料として役に立つ洋白板の顕微鏡組織を圧延面を鏡面としてしらべると、その結晶粒は統計的に（双晶が圧延されたものは別として）細長くないが、被切削性の良い洋白板のそれは圧延方向に細長いものが多いことがわかった。

以前の純銅板の低温焼鈍に関する研究を続行して、以前よりもっと純粋な銅(99.99%Cu)の板について焼鈍効果を研究した結果、この度も明らかな低温焼鈍による硬化が見られた。この硬化が 0.01% 以下の不純物によると考える根拠は発見し難い。したがって完全に不純物のない純銅の板でも焼鈍硬化が起ると結論することができる。焼鈍硬化の機構としては析出硬化とは結び付けないで、焼鈍のために内部歪みが緩和しようとして **dislocation** が移動して結晶粒界の附近で **dislocation** が移動し難いような配置をとると考える方が実験的事実とよく調和する。黄銅及び洋白の板に於ける焼鈍硬化も同様に考えることができる。

§1. ま え が き

洋白板は精密バネ材料として広く用いられ、また、鉛入りの洋白板は（適当な熱処理を与えれば）切削性板として用いることができる。

精密バネ材料としての洋白板は亀井[1]により初めて研究され、更にその後、筆者[2]もこの研究を行なった。外国でも Gohn 等[3]によって洋白板に関する調査報告が発表されている。

Cu-Zn-Ni 合金の状態図については Bauer 及び Hansen[4]の研究があり、実用に供される洋白に関する一般的記述として Hitchcock[5]の報告がある。また、400°C と 500°C との間の温度における洋白の超格子生成に関して矢野[6]の詳しい研究があり、これと関連して Cu-Zn-Ni 合金の電気伝導度と Hall 常数とに関する Köster 等[7]の研究が最近発表されている。

文献 2 はわが国において紙が未だ欠乏している時に発表されたので、記述が極めて簡単

であった。この報告ではもう少し詳しく洋白板について述べ、更にその後行なった実験の結果についても報告する。

§2. 実験方法

この実験で用いた洋白の試料は Table 1 に挙げた通りである。試料 1 は文献 1 及び 2 に用いた洋白と同じインゴットから取ったものである。以前と同じように、最終圧延度は 30% と 45% の二種類とした。試料 2 は試料 1 と殆んど同じ成分であるが、最終の厚さを 1.0 mm とした点で試料 1 (厚さ 0.5 mm) と異なっている。試料 3 と 4 とは最終圧延度は確実にわからないが、種々のデータから、少くとも 40% を越えているものと考えられる。これに反して試料 5 の最終圧延度は極めて小で、10% を越えてはいないものと考えられる。試料 6 は辛ろうじて白色を呈する程度に Ni の含有量を減らした洋白であって、それでも精密バネ用材料としての使命は果していると思われる。

試料 7 は Pb を含有するから切削性のもので、他の洋白とは熱処理が全然異なっている。バネ用洋白板のたわみの実験については以前に詳しく述べた方法 [8] によったので、ここでは繰り返して述べない。試料のスパンの長さはいつでも $L_0=160$ mm であった。ビッカースの硬さ (VHN) の測定には文献 2 の場合とは異なり、明石製作所の硬度計 (1956 年に購入) を用いた。この度の値が以前に測定した値といくらか系統的に異なることの原因は硬度計のインデントが降下する速度の違いにあると考えられる。硬さのデータの処理方法についても以前の報告 [8] で述べたので、ここでは繰り返さない。すべての記号は文献 8 の場合と同じものを用いた。

厚さが 0.5 mm の板では荷重 5 kg で VHN 100 以下を測ることは無理であるので、荷重 1 kg で測定して荷重 5 kg の VHN に換算した。但しこの際の補正値は極めて僅かであった。

§3. バネ用洋白板

試料 1 に関して焼鈍による VHN およびたわみの残留角 ($\Delta\theta_{30}$) の変化を測定した結果を Fig. 1 に示す。但し $\Delta\theta_{30}$ とは表面最大応力 (maximum fiber stress) が 30 kg/mm² のときの $\Delta\theta$ の値であって、詳しいことは文献 8 を参照していただきたい。かなり多くの温度で焼鈍した試料について $\Delta\theta_{30}$ を測定して、以前 [2] と殆んど変わらない結果を得たので、Fig. 1 の下半分の測定点は以前の報告のものをそのまま採用した。ただ以前の報告では測

Table 1. Composition of the nickel silver samples, (in %)

Sample label	Ni	Zn	Mn	Pb	Fe	Cu	
No. 1	18	25	0.05	trace	0.08	57	*
No. 2	18	25	0.05	trace	0.10	57	*
No. 3	18.5	26.2	0.10	trace	0.02	55.1	**
No. 4	17.5	19.3	0.15	0.005	0.13	62.9	***
No. 5	18.2	17.4	0.08	trace	0.02	64.3	**
No. 6	10	30	0.04	trace	0.08	60	*
No. 7	12	25	0.31	1.1	Sn 0.25	61	****

* Annealed at 650°C for one hour and then reduced by cold rolling.

** Prepared by the American Brass Co.

*** Prepared by Vereinigte Deutsche Nickel-Werke.

**** Annealed at 800°C for one hour and then reduced 60% by cold rolling.

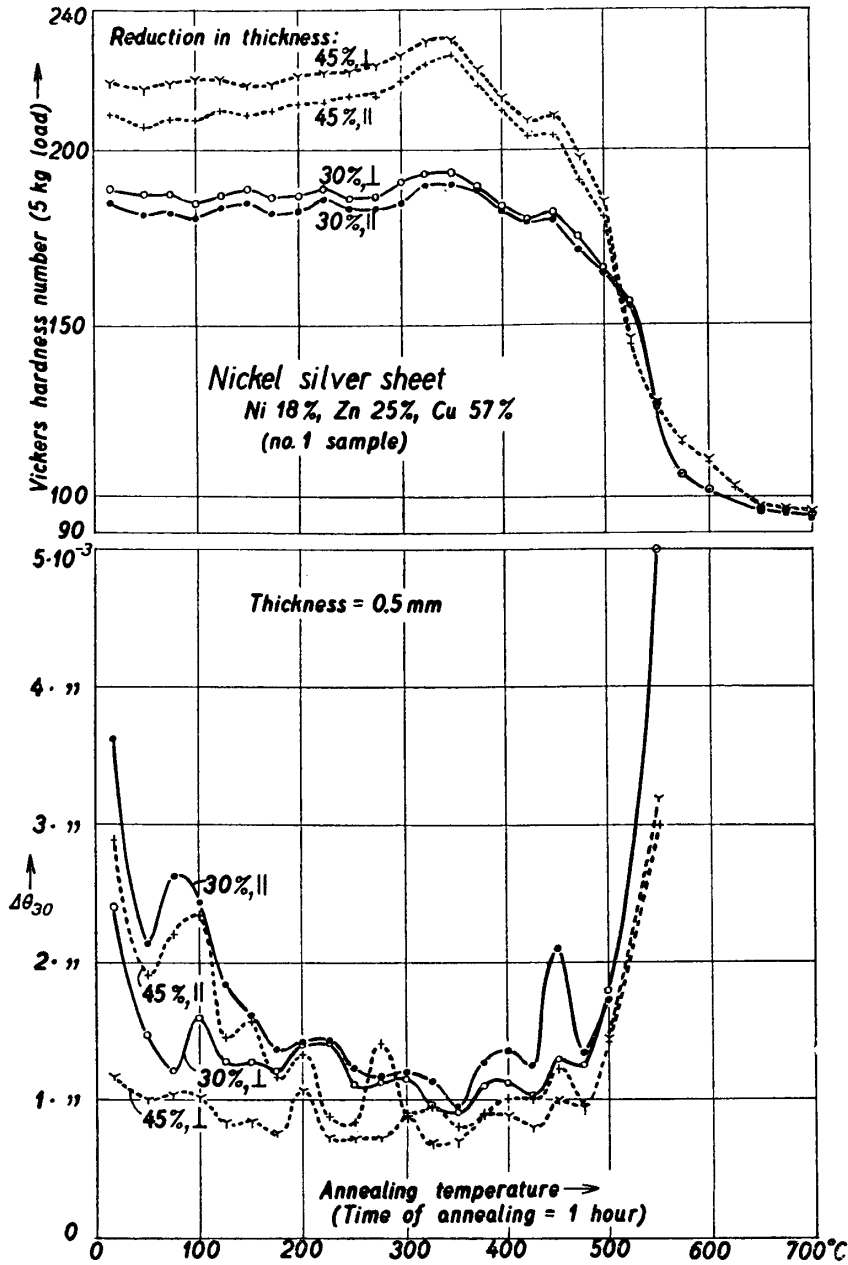


Fig. 1. Effect of annealing for 1 hour on VHN and $\Delta\theta_{30}$ in nickel silver sheets (no. 1 sample)

定点をつなぐ曲線を、|| 方向と⊥方向とが同じ温度で極大または極小を示すように、引いてあったが、このたびは || 方向と⊥方向とを独立と考えて測定点をつないだ。そうすると || 方向と⊥方向とでは $\Delta\theta_{30}$ の極大及び極小の点が互いにいくらかずれていることがわかる。圧延度が 45%, 30% のものでは (焼鈍を 1 時間行なうものとして) それぞれ 500°C および 525°C で polygonization が起ると考えられる。圧延度の小さい試料の方が polygonization の温度が高温側にずれていることは極めて自然なことである。325°~350°C は明らかに低温

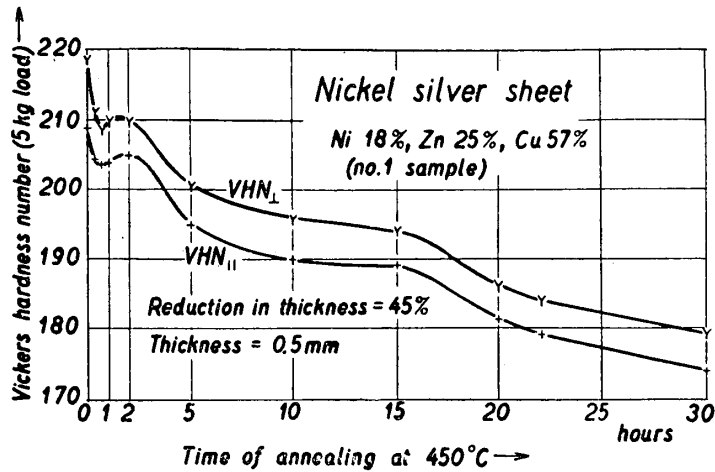


Fig. 2. Effect of time of annealing at 450°C in nickel silver sheets (no. 1 sample)

るが、この場合にも \parallel 方向は \perp 方向よりもいくらか高温側にずれていることが、多くの場合に明らかである。

この事実は黄銅および純銅の焼鈍硬化が三次元または二次元の析出硬化によるという考え方を決定的に否定するものではないけれど、内部歪みを緩和しようとして原子が短距離を動くことによる dislocation の配置の変化に帰着する考え方にとって有利である。

試料1では上述の約 350°C の硬さの極大点と polygonization の点との間にもう一つ低い硬さの極大点 (約 450°C) がある。これは恐らく洋白に独特なもので、黄銅には見られなかったものである。試料1の最終圧延度 45% のものを一定の温度 450°C で焼鈍時間の函数としてあらわしたものが Fig. 2 である。VHN \perp は約 1.5 hrs. で、VHN \parallel は約 2 hrs.

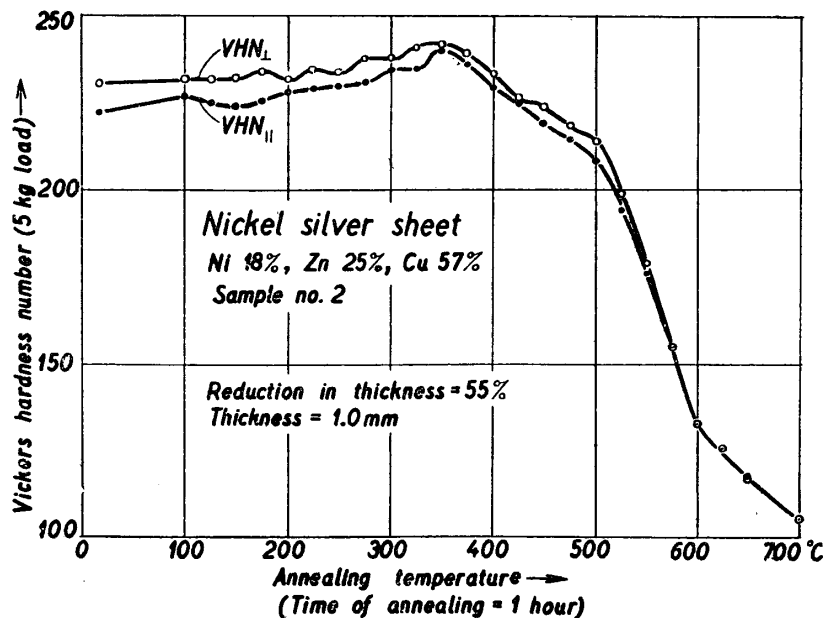


Fig. 3. Effect of annealing for 1 hour on VHN in nickel silver sheets (no. 2 sample)

焼鈍による著しい硬化の起る所で、バネ用黄銅板の 200~225°C に相当する[2]。これらの硬さの曲線を細かく見ると硬さの極大点が VHN \parallel の方が VHN \perp よりもいくらか高温の側にずれていることがわかる。このことは実験的に黄銅および純銅についてもいうことができる。VHN の極大に対応して $\Delta\theta_{30}$ は極小となるのである

で極大を示している。450°Cで1~2時間焼鈍することによって何か物理的に重大な変化が起っていることはFig. 2から明らかである。450°Cで15-20hrs.の間焼鈍すれば polygonization が起る。

試料1と同じ成分の試料2に関する測定の結果はFig. 3に示す通りである。この場合には試料1の450°Cに相当する点はVHN_⊥では明らかであるが、VHN_∥では明らかでない。

試料3および4に関するVHN及び $\Delta\theta_{30}$ の測定結果をFig. 4に示す。この場合、試料の量がそれ程潤沢でなかったため、 $\Delta\theta_{30}$ の測定値はそれ程正確なものではない。

試料3の成分は試料1の成分と著しい違いがないのにも拘わらず、試料3の polygonization および焼鈍硬化の温度が試料1のそれよりも(凡そ75°Cだけ)低温側にずれてい

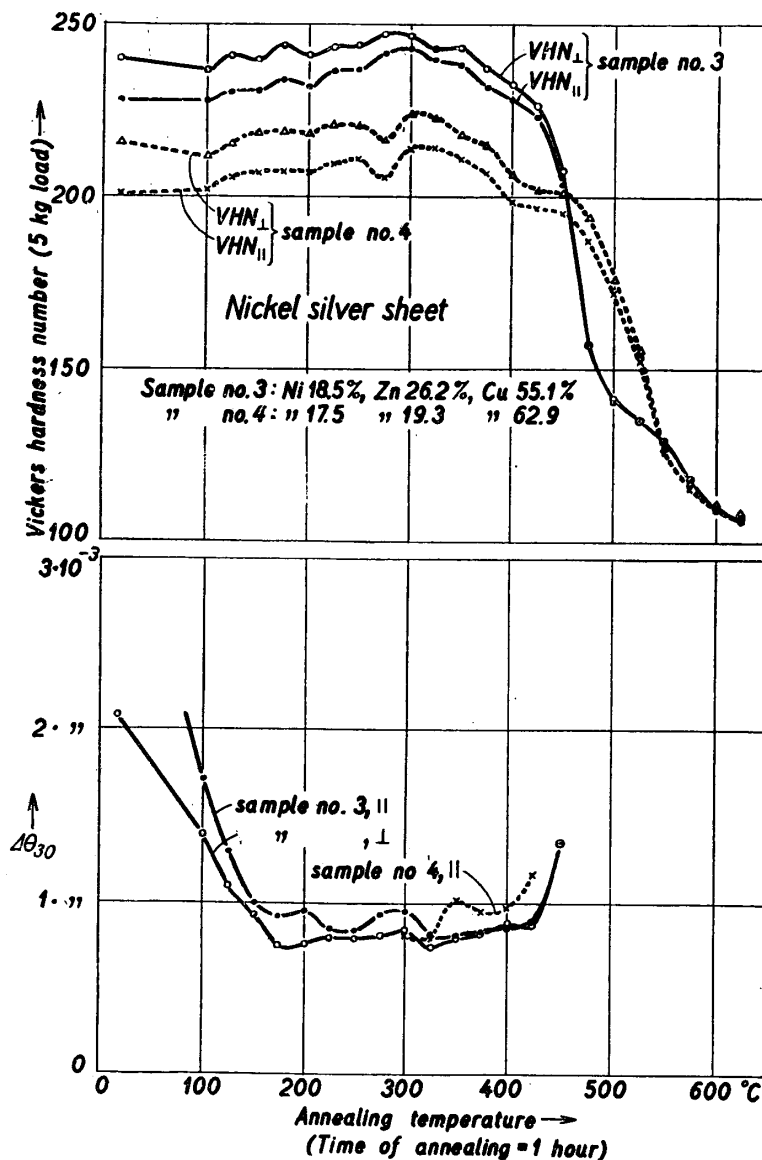


Fig. 4. Effect of annealing for 1 hour on VHN and $\Delta\theta_{30}$ in nickel silver sheets (nos. 3 and 4 samples)

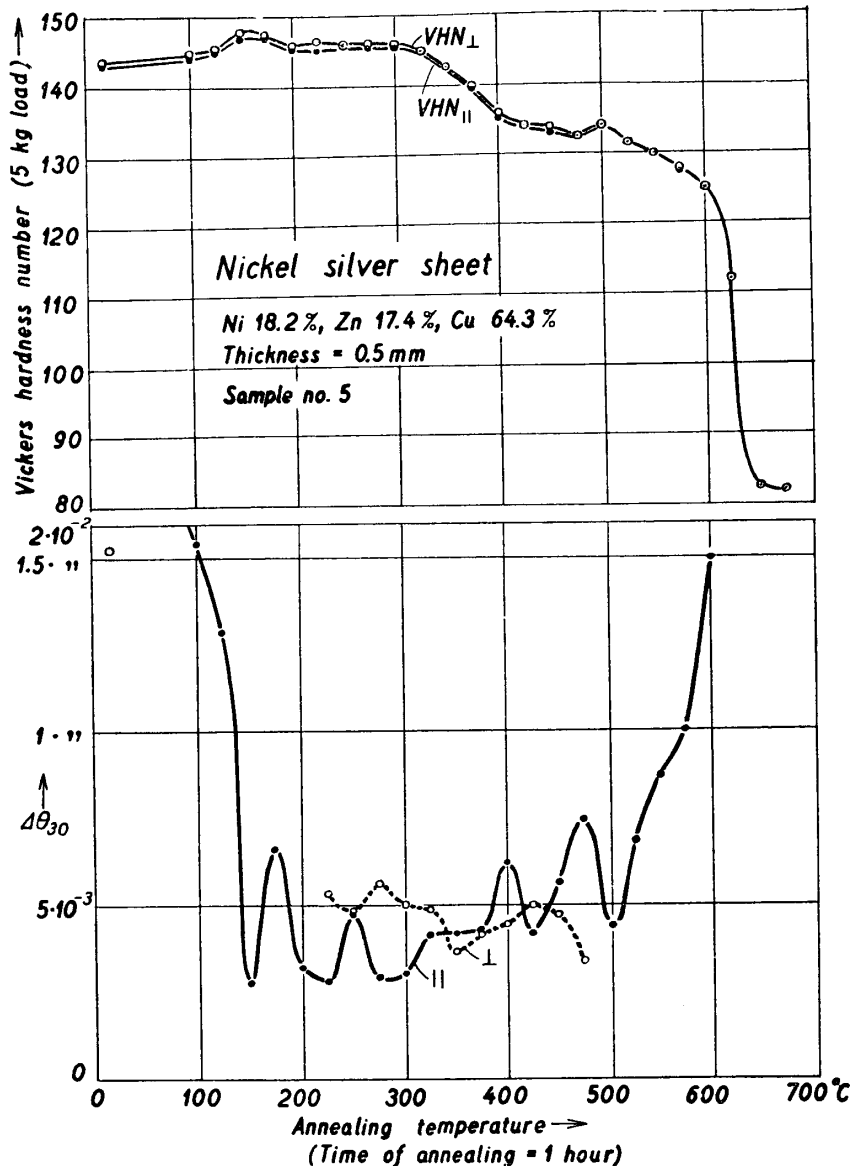


Fig. 5. Effect of annealing for 1 hour on VHN and $\Delta\theta_{30}$ in nickel silver sheets (no. 5 sample)

ることは興味のあることである。試料4は試料1よりも Zn の含有量が約 6% だけ少ない。その中間焼鈍温度は 650°C よりも高く、圧延度は約 50% ではないかと考えられる。

試料5 (Fig. 5) は試料4よりも更に Zn の含有量が少ない。然し圧延度が極めて小さいから、polygonization の温度が高温側にずれて約 600°C となり、試料1の 350°C に相当する焼鈍硬化の温度が 300°C なのかそれとも 150°C なのか不明である。試料1の 450°C に相当するものは試料5では 500°C であろうと考えられる。また、 $\Delta\theta_{30}$ について見ると、∥方向が⊥方向よりも小さい値を取ることがある。

Fig. 6 は Zn 25%, Ni 12% なる洋白板に関する測定値を示すものである。Ni の含有量は比較的になくても、適当に低温処理をすれば、精密バネ材料としての実用価値がある

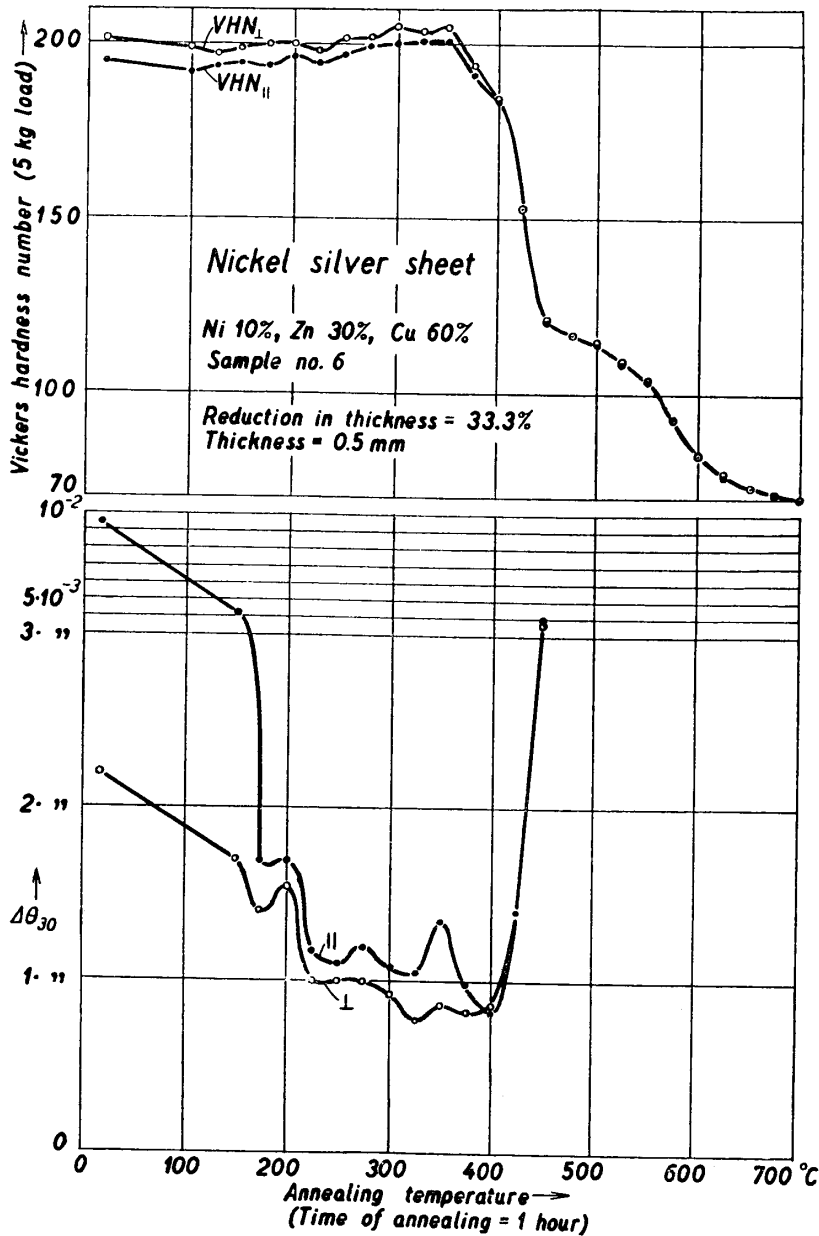


Fig. 6. Effect of annealing for 1 hour on VHN and $\Delta\theta_{30}$ in nickel silver sheets (no. 6 sample)

ことがわかる。硬さの極大は 300°C 及び 350°C で polygonization は 400°C で起る。

洋白板が黄銅板とやや異なる点は低温焼鈍の後における冷却速度の影響である。これを見るために水素中で焼鈍をしてから極めて徐々に 200°C まで炉の中で冷却をしてから、炉の電流を切って室温まで冷却せしめた。これを徐冷と名付ける。また別の試料は焼鈍をしてから直ちに炉の外に取り出し、アスベストの板の上でピンセットでかきまぜるように移動して冷却を早めた。これを急冷と名付ける。Fig. 7 が示すように、 425°C または 400°C で焼鈍したものは、徐冷のものは、最初 $\Delta\theta_{30}$ が極めて大きく、時間の経過と共に小さくなるが、

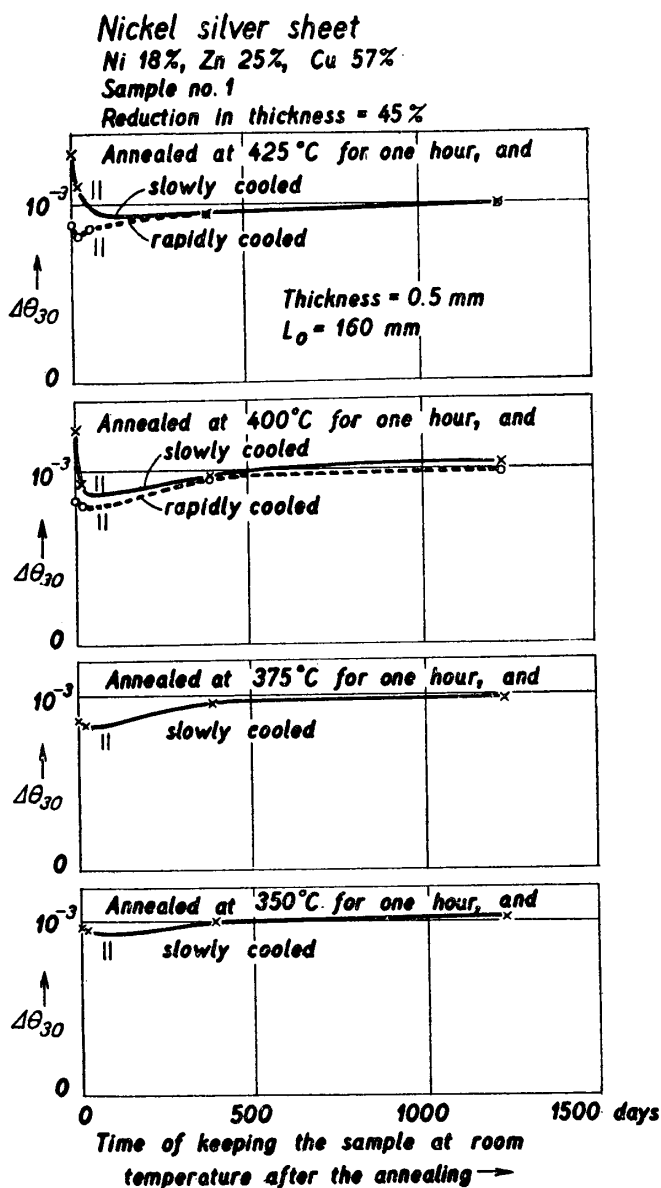


Fig. 7. Effect of time of keeping the annealed nickel silver sheets (sample no. 1) at room temperature on $\Delta\theta_{30}$ (investigation of secular change of $\Delta\theta_{30}$)

以前の報告 [10] で Pb を添加した黄銅板は結晶粒を大きくして適当に強く圧延すれば被切削性が良くなることを述べた。この実験では Table 1 の試料 7 について種々の中間焼鈍温度で焼鈍してから 60% の圧延度を与えてから、文献 10 の場合と同じ方法で、切削性をしらべた。その結果として約 800°C で 1 時間焼鈍してから冷間圧延をすれば切れ味のよい洋白板が得られることがわかった。

Pb を添加した洋白板は中間焼鈍を行なった後で割れ目を発見することがある。これについては、100% 確実な対策を述べることはできないが、中間焼鈍における加熱と冷却を徐々

永い月日の経過と共に大きくなる。急冷したものは最初は $\Delta\theta_{30}$ が小さく、しばらくの間 $\Delta\theta_{30}$ が僅か減少するが、永い月日を経過すれば特徴のある [2] 経年変化 ($\Delta\theta_{30}$ の増大) を示すようになる。ここで述べた経年変化の実験を始めようとしたときには、試料 1 のインゴットの残りが僅かになり、375°C または 350°C で焼鈍してから急冷したものを必要の枚数だけそろえることが不可能となったので、Fig. 7 に示すような曲線をしらべる範囲に止めざるを得なかった。

焼鈍硬化の極大を起す二つの温度の中間の温度 (例えば試料 1 では 425°C) で焼鈍したものは余り硬くなく、また、 $\Delta\theta_{30}$ が比較的小さい。これに加えて伸びが大きい。したがって実用的にはこの温度で焼鈍してから使用することが望ましい。然し、この温度は試料の成分と中間焼鈍温度および加工率によって著しく異なることを念頭に置くべきである。例えば試料 1, 3, 4 は成分はよく似ていても最適低温焼鈍温度 (上述の意味での) はそれぞれ 425°C, 325°C, 350°C である。

§4. 切削性洋白板

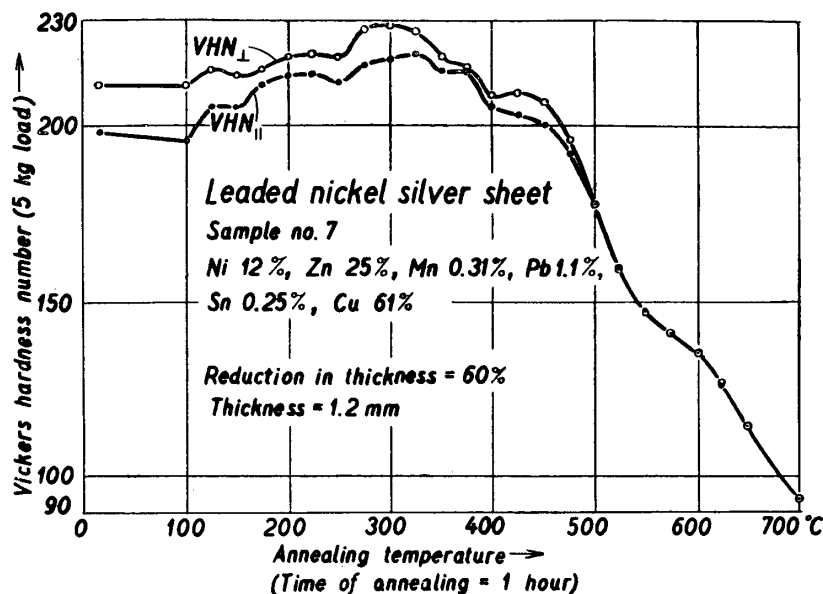


Fig. 8. Effect of annealing for 1 hour on VHN in leaded nickel silver sheets (no. 7 sample).

に行なえば、これがかなりよく防止できることは興味のある事実である。

Pb 入り洋白板における焼鈍温度と硬さとの関係は Fig. 8 の通りである。300°C で硬さが最大となり、375°C で第二の硬さの極大が起り、約 425°C で polygonization が起る。600°C の附近で硬さの曲線のかすかなこぶが見られるが、その機構は不明である。

この種の洋白板は 300°C で 1 時間焼鈍すれば、圧延のままのものと比較して内部歪みが少なくなっているから、切削した後で寸法の狂い (Fig. 7 でいう経年変化とは意味が違う) がそれだけ少なくなるはずであり、また、実際にこれを実験的に確かめることができた。

§5. 洋白板の顕微鏡組織

ここで取り扱った洋白板の圧延面を電解研磨してから FeCl₃ と HCl との混合溶液でエッチしてからしらべたときの組織の主なものを Fig. 9 に示す。バネ用洋白板は比較的低い中間焼鈍温度で焼鈍してから冷間圧延をするために、結晶粒が小さく、双晶を除けば、余り細長い結晶粒は存在しない (但し細長いとは圧延方向に細長いという意味である)。これに反して切削性洋白は比較的高い中間焼鈍温度で焼鈍してから冷間圧延をするために、大きくて細長い結晶粒が多い。また、切削性黄銅板のときと同じように、圧延方向とほぼ直角に走る細かいすじがあらわれている。

バネ用洋白板の場合には、圧延に際して、隣同志の結晶粒が入りまじらなければ、細長い結晶粒が得られるはずであるが、結晶粒界は延び難く、また、多少なりとも硬いので、圧延方向に動かないで隣の結晶粒の柔かい部分に喰い込む傾向がある。そのために圧延によって単位面積当りの結晶粒の数が余り増加するようなことはなく、したがって圧延方向に細長い結晶粒は殆んど得られない。

切削性洋白板の場合には、中間焼鈍温度が高いために、結晶粒が大きいから、圧延に際して結晶粒が細長く圧延方向に延びるが、隣の結晶粒界が喰い込んで来る確率は小さい。これ

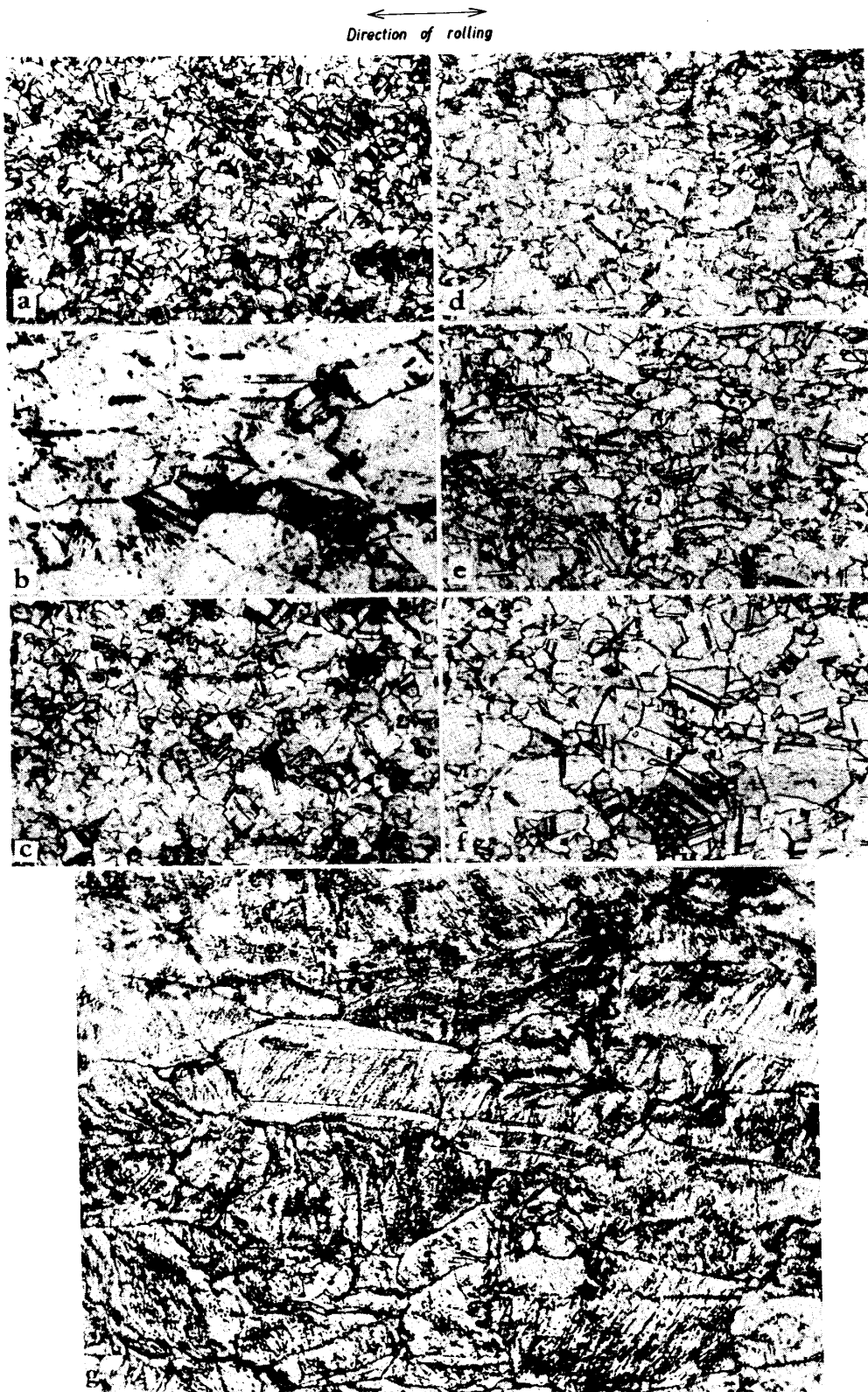


Fig. 9. Microscopic photographs of nickel silver sheets. In every case the plane of rolling was examined.

(a) Sample no. 1, as rolled. $\times 180$. (b) Sample no. 1, as rolled. $\times 720$. (c) Sample no. 1, annealed at 650°C for 1 hr. $\times 180$ (d) Sample no. 3, as rolled. $\times 180$. (e) Sample no. 4, as rolled. $\times 180$. (f) Sample no. 5, as rolled. $\times 180$. (g) Sample no. 7, as rolled. $\times 180$.

が切削性洋白板には細長い大きな結晶粒がよく見出される原因である。

§6. 純銅板における低温焼鈍効果と焼鈍硬化の機構

洋白の焼鈍硬化の機構をしらべることは黄銅よりも余計な成分 Ni を含んでいるために、黄銅よりも困難である。したがって黄銅の焼鈍硬化をまずしらべることが必要である。これについても文献 [2] および [9] でしらべた事柄以外には実験的には何等のきめ手がない。§3 で述べたように、 \perp 方向が \parallel 方向よりもいくらか早く硬くなるということは、正しい焼鈍硬化の理論が築き上げられた暁には、重要な物理的意味を持つものと考えられる。

然し、我々の最も大きな関心は矢張り焼鈍硬化は純金属で起るかまたは絶対に起らないかという問題から始まるべきである。純銅については著者 [8] が以前に 99.92% Cu なる試料を用いて実験を行ない、焼鈍硬化が実際に起ることを見出した。然しこの試料では未だ純度が不足で、不純物が焼鈍硬化に一役買っているのではないかという懸念が

Table 2. Composition of the pure copper sample (in %)

Cu	O ₂
99.99	0.0013 ± 0.0004

あった。そのうちに古河電気工業株式会社の理化研究所の御好意で無酸素銅を入手することができた。その成分は Table 2 に示す通りである。これを真空中で中間焼鈍をしてから、最終圧延度 50% のものを作った。これについて水素中で種々の温度で低温焼鈍を行なった結果、文献 8 の Fig. 18 と同じ傾向 (VHN の絶対値は少しずれているが) の曲線が得られた。この度得られた曲線は別に目新しい点がないので、ここには再録しない。また、99.9% の純度の Ag および Au の冷間加工の板および 99.8% の純度の Fe の冷間加工の板についても焼鈍硬化の現象が見られた。上述の純銅の板に関する実験結果から、焼鈍硬化は析出硬化の現象とは無関係に説明すべきものと考えざるを得ない。勿論、他の元素を添加すれば硬化の分量が多くなることは可能であるが、焼鈍硬化は合金に限って起るという結論は出すことができない。また、焼鈍硬化は結晶粒の小さい (冷間加工した) 金属において特に顕著に起るという事実は重要であると考えられる。それ故に焼鈍硬化は焼鈍によって dislocation が移動するに際して結晶粒界等の影響を受けて移動し難い配置をとることによると考えれば、実験的事実とよく調和する。但し例えば Be-Cu のように析出硬化が顕微鏡組織および X 線で確実におさえられたものでは、勿論、上述の硬化と析出硬化とを並行させて考える必要がある。

ここで取り扱った Table 1 の試料 1~6 なる洋白は、Bauer および Hansen [4] の状態図によれば、 α 相だけから成る。したがって §3 で述べた二つの焼鈍硬化の現象も (3次元または2次元の) 析出硬化によるものと考えるのは無理である。黄銅における焼鈍硬化も同様に説明することができる。ただ Zn 原子が存在するために、焼鈍硬化の分量が大きくなったと考えられる。

この研究に使用した洋白板は中野伸銅株式会社および三菱電機株式会社世田ヶ谷工場から寄附していただいたものであり、また試料 3, 4 および 5 は佐藤金属工業株式会社の御好意で入手したものであった。これらの会社に対して厚く感謝の意を表する次第である。

1958年8月25日

計 測 部

参 考 文 献

- [1] 亀井：東京帝国大学航空研究所集報 (1945), 181.
- [2] 村川：東京大学理工学研究所報告 3 (1949) 10.
- [3] G.R. Gohn, J.P. Guerard, and G. J. Herbert, Proc. Amer. Soc. Test. Mat. 55 (1955).
- [4] O. Bauer u. M. Hansen: Zeits. f. Metallkde. 21 (1929) 257.
- [5] J.O. Hitchcock: Metal Ind. 57 (1940) 382.
- [6] 矢野：日本金属学会誌 5 (1941).
- [7] W. Köster u. W. Schüle: Zeits. f. Metallkde. 48 (1957) 595.
- [8] K. Murakawa: Rep. Inst. Sci. Technology, Univ. Tokyo 10 (1956) No. 1.
- [9] 村川：東京大学理工学研究所報告 7 (1953) 129.
- [10] 村川：東京大学理工学研究所報告 3 (1949) 219.

ABSTRACT

Kiyoshi Murakawa, *Effect of Low Temperature Annealing on Cold-rolled Sheets of Nickel Silver and of Pure Copper*. As a continuation of previous works (especially of reference 8) the mechanical properties of nickel silver sheets that were cold-rolled and then given low temperature anneal were measured. Bending plasticity and Vickers hardness and optical micrographs were studied. The Vickers hardness number versus annealing temperature curve (annealing time = const = 1 hour) show at least three maxima in the temperature range over 200°C; the maximum that occurs just prior to recrystallization is probably related with polygonization, the two maxima that precede the above-mentioned maximum are related with the so-called anneal-hardening.

On the microscopic photographs of nickel silver sheets that were annealed at 800°C for 1 hr. and then cold-rolled, many large grains that are oblong along the direction of rolling were found, but none on those of nickel silver sheets that were annealed at 650°C for 1 hr and then cold-rolled.

In this occasion effect of low temperature annealing on cold-rolled sheets of pure copper (see Table 2) was studied, and a curve similar to Fig. 18 of reference 8 was again obtained, indicating that hardening by annealing can take place in pure copper sheets. This can be interpreted to be due to the small mobility of dislocations caused by the grain boundaries. The anneal-hardening phenomena observed in cold-rolled brass and nickel silver sheets would be explained similarly.