UDC 669.15'3.017:539.388.2

621.983.016.3

Cu-Fe 合金の機械的性質について

福井 彰一*, 渡辺 敏幸**, 磯川 憲二**

On the Mechanical Properties of Cu-Fe Alloys

Shôichi Fukui, Toshiyuki Watanabe
and Kenji Isokawa

Synopsis

Mechanical properties, metallurgical structures and fiber textures of Cu-Fe alloys were investigated and the following results were obtained.

(1) The quenched Cu-Fe alloys are harder than the slowly cooled Cu-Fe alloys after holding at the temperature range over the eutectic point, and the faster the cooling rate is, the larger the difference of hardness becomes.

(2) Cu-Fe alloys subjected to severe cold drawing come to have fine fibrous structures. On the said occasion the Fe-rich phases have strong $\langle 110 \rangle$ α fiber texture, but the Cu-rich phases only have weak $\langle 111 \rangle$ ϵ fiber texture.

(3) When the specimens are annealed at 800°C below the eutectic point, the Cu-rich phases recrystallize and come to have strong $\langle 111 \rangle$ ϵ fiber texture even before the recovery of the elongation. On the other hand the Fe-rich phases grow in size with the lapse of time. When they reach to a certain size, the elongation also reaches to a certain amount. The growth of the Fe-rich phases are in good accordance with the recovery of the elongation.

1. 緒 言

冷間加工した Cu-Fe 合金は常温ではそれぞれ少量の Cu または Fe を固溶した¹⁾ 微細なファイバ状の Fe-rich 相 (結晶構造は b.c.c で以下 α 相と称する) と Cu-rich 相 (結晶構造は f.c.c で以下 ϵ 相と称する) の混合組織から成っており, しかも $\alpha + \epsilon$ 共析²⁾ (γ は結晶構造は f.c.c) の共析変態があるため, その軟化再結晶に伴い機械的性質は複雑な挙動を示すことが予想される。

ところがこれまで Cu-Fe 合金に関する研究としては, 少量 (数%) の Cu または Fe を含む Cu-Fe 合金の析出^{2)~4)}, 軟化⁵⁾, 再結晶⁶⁾, 強度^{7)~9)} に関するもの, 数10%の Fe を含む Cu-Fe 合金の強度^{10)~12)} に関するものが知られているが, 数10%の Fe を含む Cu-Fe 合金の軟化および再結晶, ならびにそれに伴う伸びおよび強度の変化についてはほとんど知られていない。

そこでこれらの挙動を調べたので以下その結果について報告する。

2. 供 試 材

Table 1 に供試材の化学組成を示す。ここで M はプラズマ誘導炉^{13), 14)} で溶解したもの (250kg インゴット) を, V は真空誘導炉で溶解したもの (15kg イン

昭和48年5月18日受付

*大同製鋼株式会社研究開発本部中央研究所, 工博

**大同製鋼株式会社研究開発本部中央研究所

Table 1. Chemical compositions of specimens (wt.%).

Alloys	Furnace	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	Fe	S·Al	I·Al	S·N	I·N
Cu-50 Fe	M 1 *1	.003	<.01	.42	.004	.008	<.02	49.4	49.5	.005	<.002	.004	<.001
Cu-50 Fe	M 2 *1	.003	<.02	.53	.004	.009	.09	49.4	50.8	<.002	.004	—	—
Cu-30 Fe	M 3 *1	.002	<.02	.67	.005	.009	.08	69.9	29.7	.011	.005	—	—
Fe-7.0 Cu	V 1 *2	.011	<.02	.51	.005	.008	<.02	7.0	Bal.	.002		.006	
Cu-30 Fe	V 2 *2	.016	<.02	.53	.007	.003	<.02	69.6	29.6	<.002	<.002	.002	<.002
Cu-3.4 Fe	V 3 *2	.003	<.02	.54	.006	.002	<.02	Bal.	3.4	<.002	<.002	.002	<.002

* 1 Plasma induction furnace

* 2 Vacuum induction furnace

ゴット)を示す。このうち Fe-7.0% Cu 合金, Cu-3.4% Fe 合金は比較材として溶解した。

Cu-50% Fe 合金 (M1, M2) は 43.8, 45.1, 86.3% の冷間線引きによってそれぞれ直径 3.3, 2.0, 2.0mm の線にし Cu-30% Fe 合金 (M3) は 45.1, 86.3, 95.0% の冷間線引きによってそれぞれ直径 2.0, 2.0, 0.2mm の線にした。いっぽう Fe-7.0% Cu 合金, Cu-30% Fe 合金, Cu-3.4% Fe 合金は 91.4% の冷間線引きによって直径 3.8mm の線にした。

3. 実験方法

3.1 引張試験

島津製オートグラフ (20 t) を用い、試験片のサイズは J I S 9 号 A, ひずみ速度は $8 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ で引張試験を行ない、引張強さ, 伸び, 絞りの測定, 応力-ひずみ線図の記録および n 値の測定を行なった。試験はすべて室温 (20°C) で行なった。

3.2 変態点測定

富士電波製の Formaster-F を用い、試験片のサイズは 4.0×10 , 加熱速度は $900^\circ\text{C}/10\text{min} \sim 2\text{hr}$, 保持温度は 900°C , 冷却速度は $900^\circ\text{C} \rightarrow 150^\circ\text{C}/1\text{min} \sim 2\text{hr}$ で処理し, かたさ, 変態点の測定および組織の観察を行なった。

3.3 組織観察

光学顕微鏡および電子顕微鏡のレプリカ像により線引きのままと熱処理後との組織を観察した。腐食は, 10% 過硫酸アンモニウム水溶液 (8 容) + アンモニア水 (2 容) で行なった。

3.4 繊維組織観察

理化学電機製のガイガー・フレックスを用い, X線管球は Mo, 管電圧は 40kV, 管電流は 18mA の条件

で, 写真法により測定した。

試料は Cu-30% Fe 合金の直径 0.2mm の線で, 線引きのままおよび焼なまし処理を施したものを, 50% 硝酸水溶液中で直径 80μ 程度まで化学研磨して実験に供した。なお X線は直径 0.5mm のコリメータを通して試料軸に垂直に照射した。

4. 実験結果

4.1 Cu-Fe 合金の軟化挙動と変態

Fig. 1 に冷間加工を施した Cu-50% Fe 合金 (M1) の焼なましによる軟化挙動を示す。 300°C 付近での焼なましによる硬化は, Cu の析出によるものと考え

Fig. 1. Softening behavior of Cu-50% Fe alloy.

Fig. 2. Softening behavior of Cu-3.4% Fe alloy.

えられる²⁾。さらに加熱温度が高くなるとかたさは低下してくるが、750°C 以上に加熱したものに保持後水冷と炉冷の両処理を行なったところ、800°C 付近からかたさの差が生じ始め、水冷材は850°C よりも高温に加熱したものではかたさが増加している。いっぽう炉冷材の方は850°C 以上の加熱でかたさはほぼ一定となる。

いっぽう Cu-3.4%Fe 合金 (V3) は Fig. 2 に示すように水冷してもかたさは増加せず、加熱温度を高めるに従ってかたさは低下し 800°C 以上の加熱でほぼ一定となっている。

ところで Cu-50%Fe 合金には常温では体積にして50~55%の α 相があり、変態点以上からの冷却で共析変態を起こし、いっぽう Cu-3.4%Fe 合金は共析変態を起こさないことが知られている¹⁵⁾。共析変態の存在が、前掲の Fig. 1 における加熱温度800°C 以上でのかたさの変化に、何らかの寄与をしているものと推測できるので Cu-Fe 合金の変態について調べた。Table 2 に Cu-50%Fe 合金 (M2) と、Cu-30%Fe 合金 (M3) の加熱および冷却時の変態点を示す。Cu-50%Fe 合金の場合変態開始温度は829°C、変態終了温度は867°C と測定され、従来報告されている Cu-Fe 合金の共析変態点にほぼ等しい。

Table 2. Transformation point of Cu-Fe alloys.

Alloys	Transformation point (°C)			
	Heating		Cooling	
	Start	Finish	Start	Finish
Cu-50% Fe	829	867	785	704
Cu-30% Fe	815	855	797	750

Heating rate : 200°C/hr

Holding condition : 900°C × 10min

Cooling rate : 200°C/hr

またこの変態点は、Fig. 1 における水冷によって硬化しはじめる温度ともほぼ一致している。なお、Cu-3.4%Fe 合金試料ではこのような変態点は認められなかった。

前掲の水冷材と炉冷材に認められるかたさの差は、共析変態の存在だけでは充分には説明できないので、つぎに冷却速度の影響を調べた。

Table 3 に示すように、冷却速度を 6.3~750°C/min とかえて冷却速度とかたさおよび変態点との関係を調べた。冷却速度が大きいほどかたさは増加し、

750°C/min の場合には 6.3°C/min の場合に比べてビッカースかたさで34の上昇が認められた。750°C/min の冷却材では、通常の共析変態とは別に 490°C に新しい変態点がめいりように認められた。Fig. 1 の水冷材の場合は、これより冷却速度が大きいのでさらにかたくなるものと思われる。

Table 3. Effect of cooling rate on transformation point.

Time	Cooling rate (900°C/150°C)	Transformation point (°C)			VHN
		I		II	
		Start	Finish	Start	
2 hr	6.3	770	670		114
1 hr	12.5	742	600		121
12min	62.5	718	597		132
1 min	750	690	580	490	148

Specimen : Cu-30% Fe

Hardness 102 (VHN)

この低温での変態生成物を確認するために組織観察を行なった。結果を Photo. 1 に示したが、低温変態生成物に相当する組織は認められない。また α 相中には析出した ϵ 相、 ϵ 相中には Cu 合金が再結晶した場合によく見られる双晶らしいものが認められる。

850°C 以上の加熱後に水冷処理してかたさが増加するのは、変態点以上に加熱した際 $\alpha + \epsilon \rightarrow \gamma$ で生成した γ が急冷中にマルテンサイト様に変態するものと

Photo. 1. Influence of cooling rate on microstructure.

Specimens : Cu-30% Fe alloy, 4.0mm

wire, cooling rate : 750°C/min

A are α phases and B are ϵ phases.

The precipitates which are observed in α phases are ϵ phases.

推察されるが、組織との対応づけはできなかった。

冷間加工を施した Cu-Fe 合金の焼なましにおいておよそ 830°C 以上での高温焼なましの場合には変態を生ずるので、この温度を境として軟化挙動を分けて考える必要がある。以下の実験では 800°C を最高温度として、この温度以下での低温焼なましによる軟化、再結晶に伴う機械的性質、繊維組織の変化について調べた。

4.2 Cu-Fe 合金の機械的性質と再結晶

直径 5.4mm の Cu-30%Fe 合金 (M3) および Cu-50%Fe 合金 (M2) の線に、800°C で 2 hr の焼なましを行なったのち、加工減面率 86.3% の線引きを施して 2.0mm の線を得た。これを 800°C で焼なましした場合の時間による伸びの変化を Fig. 3 に示す。両者とも減面率が 86.3% と同じであるにもかかわらず、伸びの回復速度はかなり異なっている。Cu-30% Fe

Fig. 3. Change of elongation with annealing time (I).

合金は焼なまし時間 20 min 近辺から伸びが回復し始め、焼なまし時間 10hr で伸びは 20% になる。いっぽう Fe 含有量の多い Cu-50%Fe 合金は、焼なまし時間 3 hr 近辺から伸びが回復し始め、焼なまし時間 10hr でも 12% 程度である。このように減面率が同じでも Fe 含有量が少ない程伸びの回復速度は早いことがわかる。

つぎに Cu-30%Fe 合金 (M3) の直径 2.7, 5.4mm の線に 800°C で 2 hr の焼なましを施したのち、それぞれ 45.1, 86.3% の減面率を与えて直径 2.0mm の線にしたものについて、800°C での焼なまし時間による伸びの変化を Fig. 4 に示す。

これら二つは線引き前の直径 2.7, 5.4mm の場合にはほぼ同様な引張強さ (43.8 および 40.0 kg/mm²)、伸び (27.8 および 30.0%) を示していたにもかかわらず、減面率の大小によって伸びの回復速度にかなりの差が生じている。45.1% の減面率を与えた場合には、わずか 30sec 程度の焼なましで伸びが 20% を越える

Fig. 4. Change of elongation with annealing time (II).

のに対し、86.3% の減面率を与えた場合には 10hr を要する。

減面率の大きいものは、小さいものに比べて伸びの回復速度がかなり遅くなると言えよう。この現象は、マトリックスが 1 相から成っている材料では一般的には認められないことである。これは微細な混合組織の存在と関連しているのであろう。

つぎに Cu-30%Fe 合金 (M3) の減面率がそれぞれ 86.3, 95.0% で直径が 2.0, 0.2mm の線を 800°C で焼なましした場合の引張強さと伸びの時間による変化を Fig. 5 に示す。

Fig. 5. Change of elongation with annealing time (III).

まず伸びをみると直径 2.0mm の線は 20min の焼なましで伸びが回復し始め、1 hr で 15%, 10hr で 20% に達する。いっぽう直径 0.2mm の線は 3 hr の焼なましで伸びが回復し始め、8 hr でほぼ飽和して 13~15% となる。減面率が 8% 程度異なっているので線径の影響は正確には分離して評価できないが、線径が小さくなる程伸びの回復速度が遅くなるようである。

それに対し引張強さの方はかなり異なった挙動を示している。たとえば直径 2.0mm の線の場合、伸びがほとんど変化しない 5 min の焼なましで、引張強さは 81.7 kg/mm² から 51.1 kg/mm² まで約 30 kg/mm² も低下しているのに、伸びが 3.2% から 15.0% と急激に変化する 20min から、1 hr の焼なましで引張強さは

49.1kg/mm² から 49.7kg/mm² とほとんど変化していない。

すなわち伸びの回復は引張強さの低下と対応してなくてそれより遅れて起こることがわかる。このような遅れは直径 0.2mm の線の場合でも認められる。

そこでこの伸びの回復を支配しているものが何かを

(a) As drawn

(b) 800°C×300min FC

(c) 800°C×5hr FC

Photo. 2. Change of microstructure by annealing (I).

Specimens: Cu-30% Fe alloy, 0.2mm wire (95.0% reduction)

調べるためにレプリカ像によってミクロ組織の観察を行なった。Photo. 2, 3 に, Fig. 5 で示した直径 0.2mm の線の線引きしたままの組織および 800°C で 30 min, 5 hr, 12 hr, 20 hr 焼なましした場合の組織を示す。Photo. 2(a)により Cu-30%Fe 合金の α 相は線引きによってきわめて細かく分断されたファイバ状の組織になっていることがわかる。このファイバは線引き方向に延びているが、それに垂直な方向の幅(以下ファイバの幅と称する)は 0.1~0.2 μ 程度しかない。これを 800°C で焼なましてゆくと、伸びの余り変化しない焼なまし時間 5 hr 近辺まではこのファイバの幅も余り変化してない。しかしながら伸びの変化する 5 hr から 12hr にかけて、ファイバの幅も急激に変化し 12hr ではその大きさはほぼ飽和し、20hr 焼なまし時のファイバの幅とほとんど変わらなくなっている。この間伸びの方もほぼ飽和している。なおこの間 ϵ 相の変化は余り顕著ではない。

以上のことから ϵ 相と α 相との混合組織からなる Cu-Fe 合金の伸びの回復に対し、ファイバ状の α 相の成長が大きく影響していることが推察される。

しかしながら、焼なまし時の ϵ 相の再結晶の挙動が

(d) 800°C×12hr FC

(e) 800°C×20hr FC

Photo. 3. Change of microstructure by annealing (Ⅱ).

Specimens : Cu-30% Fe alloy, 0.2mm wire (95.0% reduction)

レプリカ像の観察によっては、はっきりしなかったので、同じ直径 0.2mm の線に対してX線回折によって繊維組織の観察を行なった。

Photo. 4 に線引きしたままの繊維組織および 800°C で 30min, 2 hr, 20hr 焼なました場合の繊維組織を示す。Photo.(a) は線引き時の繊維組織であるが、中心から測定して半径の小さい順に (111)ε, (110)α, (200)ε, (200)α, (220)ε, (211)α, (311)ε 反射が得られている。α相は Photo. 2 のミクロ組織から容易に推察されるようにめいりょうな <110>α 繊維組織をもっているが、いっぽう ε 相の方はそのデバイリングの形状からわかるようにめいりょうな繊維組織をもっていない。ところが一般に f.c.c 構造をもつ 1 相の Cu 合金は、線引き時めいりょうな <111>ε 繊維組織をもつことが知られており、混合組織をもつ Cu-Fe 合金の場合にはそれとかなり異なっていると見えよう。

(a) As drawn

(b) 800°C×30minFC

(c) 800°C×2 hr FC

(d) 800°C×20hrFC

Photo. 4. Change of fiber textures by annealing.

Specimens : Cu-30% Fe alloy, 0.2mm wire (95.0% reduction)

この原因としては Table 4 および Fig. 6 に示したように、Fe-7.0% Cu 合金 (粒状の ε 相を含む α 相に相当) は Cu-3.4% Fe 合金 (ほぼ ε 相に相当) の約 2 倍の強度をもち、いっぽう ε 相は延性が大きいため変形が不均一に起こって Fe-rich 相が大きく変

Table 4. Mechanical properties of Cu-Fe alloys.

Diameter of wire	Alloys	Heat treatment	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	n value
3.8mm (91.4% reduction)	Cu-30% Fe	As drawn	90.5	3.9	50.5	—
		800°C × 5 hr ^{*1} FC	42.3	28.3	79.5	0.30
	Fe-7.0% Cu	As drawn	105.1	4.6	65.4	—
		800°C × 5 hr FC	54.9	24.9	80.2	0.28
	Cu-3.4% Fe	As drawn	55.5	4.7	75.2	—
		800°C × 5 hr FC	31.2	35.4	89.2	0.38
2.0mm (86.3% reduction)	Cu-30% Fe	As drawn	81.7	3.5	60.4	—
		800°C × 6 hr FC	39.8	17.8	74.1	—
0.2mm (95.0% reduction)	Cu-30% Fe	As drawn	147.8	1.2	—	—
		800°C × 8 hr FC	48.1	13.5	—	0.11

* 1 FC : Furnace cooling

Fig. 6. Stress-strain curves of Cu-Fe alloys.

形したことが推察される。

いずれにせよこれは強度、延性の異なる相から成る混合組織の変形と言う立場で考えると面白い現象である。

上述のように線引きしたものを 800°C で焼なましすると、 ϵ 相は 30min の焼なましで変化を示し始め、2 hr の焼なましによってかなりめいりょうな $\langle 111 \rangle \epsilon$ 繊維組織を示すようになり、20hr の焼なましを行なった場合とほとんど異なっていない。このことから全体としてはまだ伸びの回復し始めてない 800°C の 2 hr 焼なましによって、 ϵ 相はすでに再結晶していると言えよう。

以上のことから Fe 含有量の多い Cu-Fe 合金の伸びの回復速度を支配しているのは ϵ 相の再結晶の速度ではなく、 α 相の成長速度であり、しかもその α 相の成長の速度は線引き時のファイバの幅が小さい程遅

いことが推察される。

いっぽう析出相ではなく、マトリックス、しかも混合組織のマトリックスが微細な場合の再結晶およびそれに伴う強度、延性については今後検討すべきことが多い。

5. ま と め

冷間加工した後焼なまし処理を施した Cu-Fe 合金の機械的性質を調べ以下の結果を得た。

(1) 共析変態以上の温度領域で保持した後急冷したものは、徐冷したものに比べてかたさが高く、その差は冷却速度が大きい程また加熱速度が高い程大きい。

(2) 冷間加工状態でもまた焼なまし状態でも、Fe 含有量が多い程、引張強さは大きく、伸びは小さい。

(3) Fe 含有量が多い程、また減面率が大きい程伸びの回復速度は遅い。

(4) 85%以上の減面率で線引きして直径 2 mm 以下の線にすると、 α 相が平均で幅 0.2 μ 以下の微細なファイバ状組織となり、Cu-30% Fe 合金を 86.3%の減面率で線引きして直径 2.0mm の線にした後 800°C で焼なましすると、1 hr 焼なましして 15%の伸びに達した。

(5) 95%の減面率で線引きして直径 0.2mm の線にした場合には、 α 相はめいりょうな $\langle 110 \rangle \alpha$ 繊維組織をもっているが、いっぽう ϵ 相の方は弱い $\langle 111 \rangle \epsilon$ 繊維組織をもつだけである。これを 800°C で焼なましすると、きわめてめいりょうな $\langle 111 \rangle \epsilon$ 繊維組織が得られることから、 ϵ 相は伸びの回復に先行して再結晶することを認めた。

(6) 伸びの回復は引張強さの低下にかなり遅れて起こる。伸びの回復はファイバ状の α 相がある一定の大きさに成長して初めて起こること、およびファイバ状の α 相の成長と伸びの回復とに相関のあることを認めた。

(文 献)

- 1) 竹内：日本金属学会誌，**31** (1967) 10, 1133.
- 2) 添野：日本金属学会誌，**31** (1967) 11, 1309.
- 3) 美馬：日本金属学会誌，**31** (1967) 6, 761.
- 4) E. Hornbogen : Trans. AIME., **218** (1960) 12, 1064.
- 5) 美馬：日本金属学会誌，**33** (1969) 5, 521.
- 6) E. Hornbogen : Arch. Eisenhüttenwes., **41** (1970) 5, 439.
- 7) E. Hornbogen : Trans. ASM., **57** (1964), 120.
- 8) Le May : JISI., **208** (1970) 5, 458.
- 9) 佐治：大阪冶金学会誌，(1970) 11, 63.
- 10) S. Floreen : Trans. AIME., **245** (1969) 12, 2529.
- 11) 美馬：日本金属学会誌，**35** (1971) 3, 223.
- 12) 室町：日本伸銅技術研究会誌，**7** (1968) 1, 118.
- 13) 江口，加藤：電気製鋼，**38** (1967) 3, 113.
- 14) 野田，浅田，江口，足立，林：電気製鋼，**41** (1970) 4, 267.
- 15) M. Hansen : Constitution of Binary Alloys, 580~582, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1958.

連鑄の いのち

世界的にその優秀性を評価されている TRCの連続鑄造用耐火物

東芝セラミックス株式会社

本社・東京都千代田区千代田2-1-6, 日比谷会館 電話(03)502-7511
大代工場・小国・秦野・刈谷・川棚・知立・猿投・東金
支店・出張所・大阪・北九州・名古屋・仙台・小国・札幌・千葉