Cu-Be 合金の圧延および再結晶集合組織**

辺 見 善 三* 永 井 武*

Zenzo Henmi and Takeshi Nagai : Rolling and Annealing Textures in Cu-Be alloy.
The authors investigated the rolling and annealing texture in Cu-Be alloy. The rolling texture in Cu-2% Be alloy is (110) [112] (α -Brass type) and in Cu-Be 25 alloy is explained (110) [112] but not α -Brass type. The annealing texture in Cu-2% Be, rolled 90% and annealed for 30 min at 600°C is (123) [10.1.4], which is different from α -Brass type (225) [734]. Cu-Be 25 alloy rolled 75% and annealed for 30 min at 500°C is partly (110) [112] texture, which is thought Co in Cu-Be 25 alloy preventing grain boundary migration of α . Furthermore the authors investigated the texture of γ -phase in Cu-2% Be rolled 90% and annealed 30 min at 400°C, and found that γ has weak texture.

(Received June 3, 1966)

I. 緒 言

われわれが, Cu-Be 25 合金をバネ材として使用する際, 圧延方向に対して平行, 直角あるいは 45° 方向に試料をとり, そのヤング率, バネ限界値を測定すると, 方向によってヤング率, バネ限界値など諸々の機械的性質が異なる⁽¹⁾. これは Cu-Be 25 合金の実用材が集合組織をもっているためである. Cu-Be 合金の集合組織についての報告はないが, Cu と Be の原子半径の差, あるいは Cu-Be 25 合金の積層欠陥エネルギー⁽²⁾⁽³⁾から推定して, この合金の圧延集合組織は α 黄銅型と考えられる. しかし, 焼鈍集合組織はこの合金が析出硬化形であるため, 析出物が粒界移動を妨げるので, α 黄銅型と異なつた焼鈍集合組織をもつと考えられ

る. Al-Cu の圧延および焼鈍集合組織を調べた結果⁽⁴⁾をみると, 析出物は焼鈍集合組織に影響をおよぼしている. Cu-Be の場合も同様, 焼鈍集合組織に析出物の影響がみられた.

II. 実 験 方 法

(1) Cu-2% Be は前々報⁽⁵⁾と同じものを使用した. すなわち, 電解銅 (99.98%) と Cu-3.21% Be 母合金を用いて, Cu-2% Be を真空溶解炉で作成した. ルツボは高純度アルミナ, インゴットの重さは 1.2 kg, 50×10×350 mm の金型で作成, 真空中で铸造した.

(2) インゴットを 50% 圧延ごとに 800°C で溶体化処理を行ない, 最後に 90% 圧延材とした. 最終寸法は 50×0.05×500 mm の条である. 溶体化処理は, うすい銅板でつんで大気中で行なつた.

(3) Cu-Be 25 合金は市販の 0.2 mm の条を 0.05 mm ままで圧延して, 75% 圧延材とした. 分析値は前報⁽⁶⁾と同じ

(4) 五弓, 阿部, 上山: 本誌, **29** (1965), 515.

(5) 辺見, 永井: 本誌, **30** (1966), 400.

(6) 辺見, 永井: 本誌, **30** (1966), 857.

* 富士通研究所 (Fujitsu Laboratories, Kawasaki)

** 1963 年 10 月本会名古屋大会に一部発表

(1) 坂本, 辺見, 岡田: 1963 年 10 月 本会名古屋大会講演概要 p.101.

(2) G. Thomas: *Electron microscopy and strength of crystals*, Interscience Publishers, (1963), p.793.

(3) I.L.Dillamore, R.E.Smallmann and W.T.Roberts: *Phil. Mag.*, **9** (1964), 517.

である。

(4) Cu-2% Be 90% 圧延材および Cu-Be 25 合金 75% 圧延材を 120°, 160°, 200°, 250°, 275°, 315°, 350°C で 2 hrs silicone oil 中で、また 400°, 500°, 600°, 700°C で 30 min 真空中で焼鈍した。

(5) 硬さを測定し、光学顕微鏡組織を調べた。

(6) Decker らの透過法, Schulz⁽⁸⁾の反射法を併用して pole figure を描いた。chart の最も強度の高いところを 5~6 等分し、その一つを 1 単位とした。したがって、この 1 単位は 30 c/s~60 c/s の範囲内でいろいろ変化する。count full scale は 400 c/s である。

(7) Cu-2% Be 90% 圧延材を 400°C 30 min 焼鈍した際に現われる析出物 (7) の (100) peak ($2\theta \approx 33^\circ$) で (100) pole figure を描いた。使用した X 線はいずれも Cu K α 線である。

III. 実 験 結 果

1. 硬 さ

Fig.1 は硬さ測定結果である。90% 圧延した Cu-2% Be

Fig.1 Change of hardness in 90% rolled strip of Cu-2% Be and 75% rolled strip of commercial Cu-Be 25 alloy as a function of annealing temperature.

は 250°C 2 hrs 焼鈍, 75% 圧延した Cu-Be 25 合金は 315°C 2 hrs 焼鈍で、それぞれ最高硬さを示すことがわかる。Cu-2% Be は 275°C 2 hrs 焼鈍で軟化がはじまるが、このとき焼鈍集合組織も大いにかわる。Cu-Be 25 合金は 350°C 2 hrs 焼鈍で軟化がはじまるが、集合組織の変化は大きくない。硬さの測定は 0.05 mm の条を 100 g 荷重で測定した。

2. 光学顕微鏡組織

Photo.1 に Cu-2% Be の光学顕微鏡組織を示す。90% 圧延すると粒界は全くみえず、band 構造が存在する (Photo. 1(a))。透過電顕による電子回折によれば、band と思われる部分の両側の方位差は band でないと思われる部分の方位差より大きい。この band は 250°C 2 hrs 焼鈍まではつきりみえるが、275°C 2 hrs, 400°C 30 min, 500°C 30 min 焼鈍で不明瞭となる。600°C 30 min, 700°C 30 min 焼鈍すると不明瞭な band もなくなり、再結晶しているようである。

Photo.2 は Cu-Be 25 合金の光学顕微鏡組織である。Photo.2(a) は 75% 圧延であるが、band 構造がある。Cu-Be 25 合金の場合は 315°C 2 hrs 焼鈍まで band 構造が残っている。400°C 30 min で不明瞭に band が残っている。500°C 30 min, 600°C 30 min で不明瞭な band はなくなり、再結晶しているようにみえる。

3. 集合組織

Cu-2% Be 90% 圧延材の集合組織は、Fig.2 のように (110) [1 $\bar{1}$ 2] で表わされるもので典型的な α 黄銅型である。これを 120°, 160°, 200°, 250°C, 2 hrs それぞれ焼鈍しても、集合組織はほとんど変わらない (Fig.3)。250°C 時効では硬さが急上昇するが、光学顕微鏡組織の band 構造は変わらない。ところが 275°C 2 hrs 時効すると硬さは減少し、光学顕微鏡組織の band 構造がくずれて集合組織が変化するものが Fig.4 によりわかる。この Fig.4 および 8 を説明する方位を、12 枚の標準投影図の中から求めたところ、(123) [10 $\cdot$ 1 $\cdot$ 4] が Fig.4 および 8 を最もよく説明する。400°C 30 min 焼鈍するとさらに変化し、(110) [1 $\bar{1}$ 2] + (113) [2 $\bar{1}$ 1] + (123) [10 $\cdot$ 1 $\cdot$ 4] で説明できる集合組織となる (Fig.5)。500°C 30 min 焼鈍で (113) [2 $\bar{1}$ 1] が増加する (Fig.6)。600°C 30 min 焼鈍では (123) [10 $\cdot$ 1 $\cdot$ 4] が増加している (Fig.7)。そして 700°C 30 min 焼鈍では (110) [1 $\bar{1}$ 2] 成分が完全になくなっていることがわかる (Fig.8)。焼鈍温度が上につれて、(110) [1 $\bar{1}$ 2] は徐々に減少する。

Cu-Be 25 合金の圧延集合組織は、 α 黄銅型と多少異なっている (Fig.9)。すなわち、坂本ら⁽⁹⁾がすでに報告しているように、溶体化処理の残留方位が intensity “4” の部分に残っている。この溶体化処理の残留方位が Cu-Be 25 合金の圧延集合組織を (110) [1 $\bar{1}$ 2] の理想的配向で説明できない原因であると考えられる[†]。焼鈍集合組織は、400°C 30 min まではほとんど変化なく (110) [1 $\bar{1}$ 2] である (Fig.10, 11, 12)。Fig.10, 11 の中央部に現われる peak は現在不明な事実である。500°C 30 min で多少変化しているがやはり主方位は (110) [1 $\bar{1}$ 2] で説明できる方位である (Fig.13)。600°C 30 min で Cu-2% Be の 400°C 30 min 焼鈍に匹敵する集合組織となつている (Fig.14)。

(7) B. F. Decker, E. T. Asp and D. Harker: J. Appl. Phys., **19** (1948), 388.

(8) L. G. Schulz: J. Appl. Phys., **20** (1949), 1030.

(9) 坂本, 辺見, 永井: 1963 年 10 月本会名古屋大会講演概要, p. 32.

† 論文末尾の補遺参照。

われわれはさらにつぎのような実験結果を得た. 90% 圧延した Cu-2% Be を 400°C 30 min 焼鈍した場合の γ の

の晶癖は保たれるのではないかと考えたのである. 実験結果によれば, 非常に微弱ではあるが, (223) $[1\bar{1}0]$ という集

Photo.1 Optical micrograph in 90% rolled strip of Cu-2% Be.

(100) peak ($2\theta \approx 33^\circ$ CuK α 線使用) を使って γ の集合組織を調べた. γ がもし, Geisler ら⁽¹⁰⁾ ののべたような晶癖をもつて, G.P. zone $\rightarrow \gamma'' \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$ と析出するならば, この実験によつて地 (α) に対する析出物 (γ) の晶癖がわかるはずである. なぜなら, Cu-Be 合金の析出は再結晶のおこるずっと前に G.P. zone, γ などの析出がはじまるからである. この実験の結果は Fig. 15 に示すごとくで α に顕著な集合組織があつたにもかかわらず, γ の集合組織は微弱なものである. この微弱な集合組織に理想的方位をつけると (223) $[1\bar{1}0]$ 付近の分散方位である (Fig. 15).

Geisler ら⁽¹⁰⁾ によれば (111) α // (110) γ , $[1\bar{1}0] \alpha$ // $[001] \gamma$ である. Cu-2% Be 90% 圧延材の集合組織は (110) $[1\bar{1}2]$ であるから, 析出した場合, 上の関係を満足すれば γ は (665), (160), (634) 面に強い集積をもつはずである. Geisler らの γ は γ' が発達したものであるという立場をとるならば, γ' は α の再結晶がはじまる前に析出するから, α と γ

積がある. これは (634) に非常に近い. (665) は (111) に近いが (111) という集積はない. (160) は (100) に近いが (100) という集積はない. したがつて単結晶の場合は, Geisler らのような晶癖があるかも知れないが, 圧延した多結晶の場合は, α の再結晶が粒界反応と同時に起きるので, 集合組織を調べて析出物の晶癖を確認することはできなかった. 著者らの電子顕微鏡観察結果は晶癖は全くないと結論している⁽⁵⁾.

IV. 考 察

われわれは, Cu-2% Be および Cu-Be 25 合金の圧延および焼鈍集合組織を調べた. これによると圧延集合組織は鮮鋭な (110) $[1\bar{1}2]$, 焼鈍集合組織は圧延集合組織にくらべて鮮鋭さは減少するが (123) $[10 \cdot 1 \cdot 4]$ および (113) $[21\bar{1}]$ である. この合金は析出硬化形で Cu-2% Be の場合は 275°C 2 hrs, Cu-Be 25 合金の場合は 350°C 2 hrs で析出が顕著である. この析出物が粒界移動を妨げるので, Ag⁽¹¹⁾ や黄銅⁽⁹⁾ の再結晶集合組織 (225) $[734]$ とは異なつた焼鈍集合組織をもつのだと考えられる. われわれは Cu-2% Be の焼鈍集合組織を決定するため, Fig. 8 を最もよく説明する理想的配向を, (100), (110), (111), (210), (211), (310), (311), (320), (321), (322), (331), (332) 計 12 個の標準ステレオ投影図から求めた. これが (123) $[10 \cdot 1 \cdot 4]$ である. Fig. 4, 5, 6, 7 はほぼ (123) $[10 \cdot 1 \cdot 4]$ で説明できると思われるが完全ではない. Fig. 4, 5, 6, 7 は Fig. 2 (圧延集合組織) から, Fig. 8 (再結晶集合組織) に至る中間的な方位であると考え

(10) A.H. Geisler, J.H. Mallery and F.E. Steigert: J. Metals, **4** (1952), 307.

(11) H. Hu, R.S. Cline and S.R. Goodman: J. Appl. Phys., **32** (1961), 760, 1392.

られる。また Co は Cu の粒界移動をとくにおさえると思われるので、Cu-Be 25 合金は Cu-2% Be よりも圧延集合

つて析出する。 γ 相は粒界反応によつてのみ生じ中間相 γ' が関与している Gruhl らのごとき格子変態はないとのべ

Photo.2 Optical micrograph in 75% rolled strip of commercial Cu-Be 25 alloy. ($\times 400 \times 2/3$)

Fig.2 (111) pole figure for 90% rolled strip of Cu-2% Be $\square$ (110) $[\bar{1}\bar{1}2]$.

組織の消滅がおくれる。析出硬化形の合金 Al-Cu の圧延および焼鈍集合組織を調べた結果⁽⁴⁾をみると、析出物は焼鈍集合組織に影響をおよぼす。すなわち、Al-Cu の圧延集合組織は (100) [001] + (632) [557] または (100) [001] + (113) [332] である。このちがいは溶体化処理の有無によつて析出状態が変わるため、さらに圧延した際に析出物のまわりのできる再結晶核の方位がちがうからであるとしている。

Gruhl ら⁽¹²⁾の模型あるいは Geisler ら⁽¹⁰⁾の Cu-Be 合金の単結晶を使った研究によれば、 γ 相は α 相に晶癖をもっている。われわれは前々報⁽⁵⁾で、 γ 相は random 方位をも

Fig.3 (111) pole figure of Cu-2% Be rolled 90% and annealed for 2 hr at 250°C $\square$ (110) $[\bar{1}\bar{1}2]$.

た。このことに関連すると思われる実験事実として、Cu-2% Be を 90% 圧延によつて鮮鋭な圧延集合組織を形成せしめ、これを 400°C 30 min 焼鈍して十分に析出させ、析出物の集合組織を調べた。その結果、 γ は微弱的な優先方位しかもっていないことが判明した。もしもこの合金が Geisler ら⁽¹⁰⁾や Gruhl ら⁽¹²⁾のいうような析出過程をとり、G.P. zone $\rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$ と晶癖をもつて析出が進行するならば、再結晶がおこる前に、析出は途中 (γ') まで進行しているので析出物は地と晶癖をもつて析出するはずである。しかし、この実験事実からは、 α と γ のはつきりした晶癖は決定不可能であつた。

Cu-Be 25 合金の圧延集合組織は (110) $[\bar{1}\bar{1}2]$ であるが、

(12) W.Gruhl and G.Wassermann: Metall, 5(1951), 141.

Fig.4 (111) pole figure of Cu-2% Be rolled 90% and annealed for 2 hr at 275°C. $\square$ (110) $[1\bar{1}2]$, $\circ$ (113) $[21\bar{1}]$, Δ (123) $[10.1.4]$

Fig.7 (111) pole figure of Cu-2% Be rolled 90% and annealed for 30 min at 600°C, $\circ$ (113) $[21\bar{1}]$, Δ (123) $[10.1.4]$.

Fig.5 (111) pole figure of Cu-2% Be rolled 90% and annealed for 30 min at 400°C. $\square$ (110) $[1\bar{1}2]$, Δ (123) $[10.1.4]$.

Fig.8 (111) pole figure of Cu-2% Be rolled 90% and annealed for 30 min at 700°C. $\circ$ (118) $[21\bar{1}]$, Δ (123) $[10.1.4]$.

Fig.6 (111) pole figure of Cu-2% Be rolled 90% and annealed for 30 min at 500°C $\square$ (110) $[1\bar{1}2]$, $\circ$ (113) $[21\bar{1}]$, Δ (123) $[10.1.4]$.

Fig.9 (111) pole figure for 75% rolled strip of Cu-Be 25 alloy $\square$ (110) $[1\bar{1}2]$.

Fig. 10 (111) pole figure of Cu-Be 25 alloy rolled 75% and annealed for 2 hr at 275°C.
□ (110) $[1\bar{1}2]$.

Fig. 13 (111) pole figure of Cu-Be 25 alloy rolled 75% and annealed for 30 min at 500°C.
□ (110) $[1\bar{1}2]$, ○ (113) $[21\bar{1}]$, △ (123) $[10.1.4]$

Fig. 11 (111) pole figure of Cu-Be 25 alloy rolled 75% and annealed for 2 hr at 315°C.
□ (110) $[1\bar{1}2]$

Fig. 14 (111) pole figure of Cu-Be 25 alloy rolled 75% and annealed for 30 min at 600°C.
□ (110) $[1\bar{1}2]$, ○ (113) $[21\bar{1}]$, △ (123) $[10.1.4]$

Fig. 12 (111) pole figure of Cu-Be 25 alloy rolled 75% and annealed for 30 min at 400°C.
□ (100) $[1\bar{1}2]$

Fig. 15 (100) pole figure of precipitate in Cu-2% Be 90% rolled and annealed for 30 min at 400°C.
○ (223) $[1\bar{1}0]$

α 黄銅型とは異なる (Fig. 9). 400°C 30 min 焼鈍まで集合組織の変化はほとんどない. 600°C 30 min 焼鈍でも (110) $[\bar{1}\bar{1}2]$ が残っている. 添加元素 Co が Al における Mn のごとく⁽¹³⁾, Cu の粒界移動を極端におくらせるためと考えられる. Cu-Be 25 合金の結晶粒が細くなるのも Co が Cu の粒界移動を妨げるためと考えられる. したがって, Cu-2% Be の再結晶集合組織は析出物に粒界移動を妨げられるため, 他の銅合金の再結晶集合組織が PBS は 350°C 1 hr, 7-3 Brass 340°C 5 min で完全に生成するのに対しておそく, 600°C 30 min から 700°C 30 min にかけて生成する. 結局, 本合金系の再結晶集合組織は Ag, 黄銅, Al-Cu とは異なっている. その機構は Oriented growth が優勢か, Oriented nucleation が卓越しているか, それ以外によるか全く不明である.

V. ま と め

- (1) Cu-2% Be を 90% 圧延すると, 鮮鋭な (110) $[\bar{1}\bar{1}2]$ 集合組織をもつ (α 黄銅型).
- (2) Cu-Be 25 合金を 75% 圧延すると α 黄銅型とは多少異なる集合組織をもつ.
- (3) Cu-2% Be 90% 圧延条の焼鈍集合組織は (113) $[21\bar{1}]$, (123) $[10\cdot1\cdot4]$ および圧延集合組織の残り (110) $[\bar{1}\bar{1}2]$ である. 黄銅と大いに異なつた集合組織を示す.
- (4) Cu-Be 25 合金の焼鈍集合組織は, Cu-2% Be より焼鈍集合組織の形成はおくれるが, (113) $[21\bar{1}]$, (123) $[10\cdot1\cdot4]$, (110) $[\bar{1}\bar{1}2]$ である.
- (5) 鮮鋭な圧延集合組織をもつた α に現われる γ は分散の大きい集合組織をもつて析出する. 地が再結晶したために分散の大きい γ となつたのではなく, 析出初期の γ も分散が大であることは, 電子顕微鏡観察結果からも明らかである.

補 遺

本文の Fig. 9 は, 75% 圧延した Cu-Be 25 合金の圧延集合組織である. この圧延集合組織は, 銅型, 黄銅型いずれでもない. すなわち, $\alpha=50^\circ$, $\beta=0^\circ$, 180° に intensity 4 の部分があり, この集合組織を黄銅型で説明することはできない. これを解明するために溶体化処理のままの試料の集合組織を調べたところ, Fig. 1 のように, $\alpha=60^\circ$, $\beta=0^\circ$, 180° に強い集積がある. Fig. 2 は 5% 圧延した Cu-Be 25 合金の pole figure である. この場合も $\alpha=60^\circ$, $\beta=0^\circ$, 180° に強い集積がある. Fig. 3 は X 線強度 および intensity (1 段階を 20 c/s) を, Fig. 1, 2 と全く同じにして得た 75% 圧延 Cu-Be 25 合金の pole figure である. この Fig. 1, 2, 3 より, Cu-Be 25 合金の実用材の集合組織は, 圧延集合組織の他に必ず溶体化処理の残留集合組織をもっていることがわかる. この溶体化処理の残留方位の存在が, Cu-Be 25 合金の圧延集合組織を (110) $[\bar{1}\bar{1}2]$ の理想的配向で説明できない理由であると考えられる.

(13) K. Lücke and K. Detert: Acta Met., 5 (1957), 628.

Fig. 1 (111) pole figure of Cu-Be 25 alloy solution treated at 820°C for 20 min and quenched.

Fig. 2 (111) pole figure for 5% rolled strip of Cu-Be 25 alloy.

Fig. 3 (111) pole figure for 75% rolled strip of Cu-Be 25 alloy. □ (110) $[\bar{1}\bar{1}2]$