Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Zr-Cr 合金の集合組織 形成に果たす Cr, Zr の役割*

永井 武** 辺見善三** 平井家定**

Takeshi Nagai, Zenzo Henmi and Iesada Hirai: Role of Cr and Zr on the Rolling and Annealing Texture in Cu-Cr, Cu-Zr and Cu-Zr-Cr Alloys. In a previous paper, the retardation of recrystallization in Cu-Cr-, Cu-Zr and Cu-Zr-Cr alloys could not be fully accounted for by either fine precipitates or solute atoms. In this paper, the authors investigated the rolling and annealing textures in these alloys. The rolling textures of Cu-Cr alloy are described by $(110)[\bar{1}\bar{1}2] + (112)[11\bar{1}]$ (Cu type). Cu-Zr and Cu-Zr-Cr alloys have the same textures described by $(110)[\bar{1}\bar{1}2]$ (Brass type). But the annealing textures of Cu-Cr alloy are described by $(225)[73\bar{4}] + (100)[001]$. Cu-Zr and Cu-Zr-Cr alloys have the same annealing textures described by $(110)[112]$ (Recrystallization in situ). If Cr and Zr remain to be solved during recovery and recrystallization, the annealing textures must become the Cu type $(100)[001]$ or the Brass type $(225)[73\bar{4}]$. The reason for such a difference between the annealing textures of these alloys was considered due to the formation of fine precipitates during recrystallization which obstructs dislocation climbing, sliding and grain boundary migration.

(Received May 27, 1971)

I. 緒 言

析出型合金の集合組織に関する研究は、Al-Cu 合金については五弓ら⁽¹⁾、Cu-Be 合金については著者ら⁽²⁾、Grewen ら⁽³⁾の報告があり、いずれも圧延集合組織は単相固溶体の場合と同じであるが、再結晶集合組織は析出物の影響で単相固溶体⁽⁴⁾と異なった再結晶集合組織を示すことを報告している。そのほか最近、再結晶におよぼす析出物の影響についての総合報告がなされた⁽⁵⁾。その中で、再結晶集合組織におよぼす析出物の影響がいくつかの合金について解説されているが、Cu 合金については、Cu-0.04% B₄C 合金についてのみである。

前報⁽⁶⁾の Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Zr-Cr 合金は状態図によると⁽⁷⁾ Cu 側で析出型であるので、析出物が再結晶過程や再結晶集合組織に影響をおよぼすことが予想される。これらの合金の一つに近い組成の Cu-1% Cr 合金について、Grewen ら⁽⁸⁾は再結晶集合組織におよぼす析出物の影響を調べ、析出物は加工の前にあるが後にあるが問題でなく、再結晶集合組織に影響をおよぼすのは析出物の大きさと数であると結論している。

前報で、Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Zr-Cr 合金の再結晶温度が高い理由について、主に透過電顕を用いて調べた。結局、これらの合金の再結晶におよぼす Cr, Zr の影響が果たして原子的大小で影響するのか、あるいは小さな析出物の形で影響するのか問題が残された。本報では、この点を追究するための一つの手段として集合組織を調べ考察した。

** 株式会社富士通研究所 (Fujitsu Laboratories, Ltd., Kawasaki)

* 1968 年 9 月本会仙台大会に発表

- (1) 五弓, 阿部, 上山: 金属学会誌, **29** (1965), 515.
- (2) 辺見, 永井, 金属学会誌, **31** (1967), 322.
- (3) J. Grewen and B. Scholz: Metall, **22** (1968), 1119.
- (4) P. A. Beck and H. Hu: J. Metals, **4** (1952), 83.
- (5) E. Hornbogen and H. Kreye: *Textures in Research and Practice*, ed. by J. Grewen and G. Wassermann, Springer-Verlag, (1969), p. 274.

(6) Z. Henmi and T. Nagai: Trans. JIM, **10** (1969), 305.

(7) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill, (1958), p. 524, 655; 川勝, 鈴木, 北野: 金属学会誌, **31** (1967), 1253.

(8) J. Grewen and W. Leo: Z. Metallk., **59** (1968), 770.

である。Fig.6はこの合金を600°C×2 hr 焼鈍した場合の再結晶集合組織である。この場合も、前報において再結晶完了直後であることが確認されている。方位は(110)[1 $\bar{1}$ 2]

で Recrystallization in situ である。Photo.3 にこの合金を700°C×2 hr 焼鈍した場合の光学顕微鏡組織を示す。結晶粒は非常に小さい。

Fig.2 (111) pole figure, annealing textures of Cu-Cr alloy roll-flattened 99% and annealed for 1 hr at 500°C

Fig.4 (111) pole figure, annealing texture of Cu-Zr alloy roll-flattened by 99% and annealed for 1 hr at 550°C

Photo.1 Optical micrograph of Cu-Cr alloy roll-flattened by 99% and annealed for 2 hr at 700°C (×400)

Photo.2 Optical micrograph of Cu-Zr alloy roll-flattened by 99% and annealed for 2 hr at 700°C (×400)

Fig.3 (111) pole figure, rolling texture of Cu-Zr alloy cold roll-flattened 99%

Fig.5 (111) pole figure, rolling texture of Cu-Zr-Cr alloy cold roll-flattened 99%

Fig. 6 (111) pole figure, annealing texture of Cu-Zr-Cr alloy roll-flattened by 99% and annealed for 2 hr at 600°C

Photo. 3 Optical micrograph of Cu-Zr-Cr alloy roll-flattened by 99% and annealed for 2 hr at 700°C (×400)

IV. 考 察

前報では、Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Zr-Cr 合金の再結晶過程におよぼす Cr, Zr の影響が果たして原子の大きさで影響するのか、あるいは小さな析出物の形で影響するのか不明であった。それは透過電顕観察によると、Table 3 に示すように析出物が観察される焼鈍温度と再結晶温度は一致しているからである。

本実験結果をまとめると次の如くなる。

(1) 発生する再結晶核の数が、Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Zr-Cr, Cu-Sn-P などの銅合金ではほぼ同じであると仮定する

Table 3 Precipitating temperature and annealing temperature of roll-flattened tape (°C)

	Cu-0.83% Cr	Cu-0.24% Zr	Cu-0.22%Zr-0.88% Cr
Precipitating temp.	c.a. 450	c.a. 500	c.a. 600
Annealing temp.	c.a. 450	c.a. 500	c.a. 600

と、Photo. 1, 2, 3 より Cr, Zr 添加は再結晶粒成長速度を小さくする。Photo. 4 に 90% 加工して 700°C×30 min 焼鈍した Cu-8.65% Sn-0.18% P 合金の光学顕微鏡組織を示す。多くの銅合金は 700°C 焼鈍によりこの程度の粒成長がある。

Photo. 4 Optical micrograph of Cu-8.65% Sn-0.18% P alloy (Phosphorous Bronze) rolled by 90% and annealed for 30 min at 700°C (×400)

(2) Cu-Cr 合金の再結晶集合組織は (100) [001] + (225) [734] という方位差の大きい 2 方位よりなる。両者は <110> のまわりの 30° 回転関係である。方位差 30° の 2 方位が、一方の方位が他の方位にくわれることなく共存するのは、粒界移動が析出物などにより遅速化されると考えられる。

(3) Cu-Zr, Cu-Zr-Cr 合金の再結晶集合組織は Recrystallization in situ である。

再結晶集合組織形成の一般の見方は次のように考えられる。加工状態では高転位密度であったものが、加熱初期の回復状態では subgrain 構造となる。subgrain 構造では加工状態と同じ集合組織をもっている。この加工状態と同じ方位分布をもつ subgrain の中から subgrain coalescence⁽¹⁰⁾ によりいろいろの再結晶核が発生し、その中から隣接 subgrain とある方位関係を満足する再結晶核のみが選択的に成長する。その方位差は例えば <111> 軸の 40° 回転関係というように角度がある範囲のときに成長速度が大きい⁽¹¹⁾。これは Brandon ら⁽¹²⁾によれば $\Sigma 7$ の対応粒界であり、対応粒界の移動速度は大きいことが予想される⁽¹³⁾。このとき粒界移動をさまたげるものがあると、再結晶は圧延方位のまま完了し、Recrystallization in situ がおきると考えられる⁽¹⁴⁾。すなわち、Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Zr-Cr 合金において、実験結果 (3) の如き挙動を示すのは、Cr, Zr が

(10) J.C.M. Li : J. Appl. Phys., **33** (1962), 2958.

(11) B. Liebmann, K. Lücke and G. Masing : Z. Metallk., **47** (1956), 57.

(12) D.G. Brandon, B. Rulph, S. Ranganathan and M.S. Wald : Acta Met., **12** (1964), 813.

(13) M.L. Kronberg and F.H. Wilson : Trans. AIME, **185** (1949), 501.

(14) 永井, 辺見 : 金属学会誌, **34** (1970), 943.

粒界移動を妨げ、圧延集合組織とちがった方位をもつ成長速度の大きい再結晶粒の成長をおさえると推定できる。このときの Cr, Zr の大きさは透過電顕では観察不可能な直径 $100 \text{ \AA}$ 以下の析出物の形であると思われる。なぜなら、析出物でなく単原子が回復再結晶などに必要な上昇運動、粒界移動をさまたげているなら、単相の固溶体と同じ銅型あるいは黄銅型の再結晶集合組織となるはずである。銅型の再結晶集合組織を示す固溶体合金の例としては、Cu-Ni⁽¹⁵⁾, Ni-Fe 合金 (パーマロイ)⁽¹⁶⁾, 黄銅型の例として、黄銅⁽⁴⁾, リン青銅⁽¹⁷⁾がある。

粒界移動を妨げるものが、電顕ではみえない微細析出物であるか、単原子的なものであるか現在まで不明であっ

た。Lücke ら⁽¹⁸⁾, Cahn⁽¹⁹⁾, Aust ら⁽²⁰⁾の研究は単原子的障害物を考えているのに対し、Leslie ら⁽²¹⁾, Darken⁽²²⁾, Jolly⁽²³⁾は透過電顕では観察不可能な析出物を障害物と考えている。

また、Doherty ら⁽²⁴⁾は Al-Cu 合金において、光学顕微鏡や透過電顕で観察可能な半径 1μ 以下の析出物が粒界移動をさまたげると報告している。

V. 結 言

Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Zr-Cr 合金の再結晶過程におよぼす影響は Cr, Zr 原子単体で働くのか、微細析出物の形で働くのか、前報で残された問題となつた。集合組織を調べると、加工集合組織は銅型および黄銅型であったが、再結晶集合組織は $(100)[001] + (225)[734]$ 。あるいは in situ 再結晶であった。Cr, Zr が原子の大きさに影響し、析出は再結晶後におきるときは、再結晶集合組織は銅型あるいは黄銅型となるはずである。再結晶集合組織がこのように銅型あるいは黄銅型と全く異なったものとなる理由としては、再結晶前に微細析出があつて、転位のすべり、上昇運動、粒界移動をさまたげていると考えられる。

本研究遂行にあたり、御指導御鞭撻を賜つた富士通研究所小島 哲所長、佐々木 甫所次長、坂本光雄材料研究部長に感謝致します。

- (15) 辺見, 岡田, 伊沢: 金属学会講演概要集, 1966 年 10 月, p. 85.
- (16) G. Wassermann and J. Grewen: *Texturen Metal-lischer Werkstoffe*, Springer-Verlag, (1962), p. 308.
- (17) 辺見, 永井, 平井: 金属学会講演概要集, 1969 年 3 月, p. 220.
- (18) K. Lücke and K. Detert: *Acta Met.*, **5** (1957), 628.
- (19) J. W. Cahn: *Acta Met.*, **10** (1962), 789.
- (20) K. T. Aust and J. W. Rutter: *Trans. Met. Soc. AIME*, **215** (1959), 119, 820.
- (21) W. C. Leslie, J. T. Michalak and F. W. Aul: *Iron and Its Dilute Solid Solution*, ed. by C. W. Spencer and F. E. Werner, Interscience Pub., (1963), p. 119.
- (22) L. S. Darken: *Trans. ASM*, **54** (1961), 600.
- (23) W. Jolly: *J. Iron Steel Inst.*, **205** (1967), 321.
- (24) R. D. Doherty and J. W. Martin: *J. Inst. Metals*, **91** (1962~63), 322.