銅クロム複相合金の冷間圧延における Cr 相の変形

安達和彦[†] 坪川純之
竹内孝夫 鈴木洋夫

金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 5 (1997), pp. 391-396

Plastic Deformation of Cr Phase in Cu-Cr Composite during Cold Rolling

Kazuhiko Adachi, Sumiyuki Tsubokawa,
Takao Takeuchi and Hirowo G. Suzuki

National Research Institute for Metals, Tukuba 305

A heavily deformed Cu-Cr *in situ* composite is quite promising as a material with high strength and high conductivity, while polycrystalline Cr itself is well known to be brittle at room temperature. In order to make clear why the Cr phase in the composite is ductile, texture formation of the Cr phase and the microstructural features are examined during cold rolling. The results are summarized as follows.

(1) The dendritic Cr phase in the as-cast Cu-Cr alloy is monocrystal with the $\langle 110 \rangle$ growth direction of dendrite.

(2) Each Cr dendrite in the Cu matrix deforms by primary slip probably under the hydrostatic compression stress, and thus the $\{001\} \langle 110 \rangle$ rolling texture, being typical of bcc monocrystal metals, is formed by the deformation.

(3) Cr fibers do not exhibit extensive areas with virtually tangled dislocations, which may be responsible for keeping the ductility of the Cr phase even in the heavily deformed composite (up to rolling strain $\eta=4.51$).

(4) With increasing η , the Cu matrix spacing decreases faster than that of Cr. However detachment of the Cu matrix from the Cr fiber is not confirmed during cold rolling, with microstructural observations. Thus, the discrepancy between Cu and Cr spacing suggests that plastic flow occurs in the Cu matrix and Cr deformation is promoted under the hydrostatic compression stress.

(Received April 22, 1996)

Keywords: copper alloy, chromium alloy, metal matrix composite, microstructure, rolling texture

I. 緒 言

近年、銅合金にはその特徴である高導電率とともに高強度が要求されている。具体例として電子産業分野におけるICリードフレーム用銅合金や瞬間的に強磁界を発生するパルスマグネット用銅合金が挙げられる。

銅合金の高強度化は、従来、固溶強化および析出強化の二つの方法によりなされてきた。しかし、固溶強化は、添加元素の増加に伴う導電率の急激な低下が避けられない⁽¹⁾。このため、一般的には高導電率を維持し、高強度を得るために析出強化が利用されてきた。代表的析出型合金であるCu-Beは、実用的に1 mass%以下のBeを含む高導電性合金と2

mass%程度Beを含有する高力合金があり、前者において導電率50%IACS(International Annealed Copper Standard, 焼鈍した純銅の電気伝導率を100%として比を示す値)、引張強さ800 MPaの性能が得られている。

最近、Cuへの固溶度が小さく、凝固時に二相分離するCu-Nb合金⁽²⁾、Cu-Ag合金⁽³⁾等の延性二相合金を加工し、第二相をファイバー状にして母相中に均一分散させた高強度、高導電率を有する*in situ* compositeが注目されている。*in situ* compositeは、両相界面における転位の集積等の理由により単純な複合則を越える高強度が得られることが報告されている。その結果、Cu-20vol%Nb合金で引張強さ1000 MPa、導電率70%IACS、Cu-24 mass%Ag合金で引張強さ1050 MPa、導電率75%IACSの優れた性能が得られている。しかし、多量に添加されるNb、Agは共に高価であり、2469°Cに融点を有するNbを含むCu-Nb合金の溶製は容易ではない。

著者等は、引張強さ ≥ 1000 MPa、導電率 $\geq 80\%$ IACSを

[†] 住友金属工業(株)、現在:金属材料技術研究所客員研究官
(Sumitomo Metal Industries, Ltd., Naoetsu, Present address:
National Research Institute for Metals, Tukuba, Visiting
Researcher)

有する安価な Cu 基複相合金の開発を目的とし、Cu に添加すべき第二相元素として Cr に注目した。Cr は、Cu への固溶限が 1 mass% 程度で凝固時に二相分離だけでなく、固溶した Cr も、その後の熱処理により更に析出させることが可能である。含有率が 1 mass% 程度の Cr 添加合金については、熱処理による Cr 析出の影響が既に詳細に検討されており⁽⁴⁾⁽⁵⁾、引張強さ 600 MPa、導電率 80% IACS の特性が得られている。Cr は、化学的に安定で耐熱および耐食性に優れた性質を有しているが、一般的に室温では粒界が脆弱である。しかし、溶製した Cu-Cr 複相合金中でも冷間線引きにより Cr 相がファイバー状に延びること、その繊維分散強化により高強度が得られることを Funkenbusch ら⁽⁶⁾を始めとして、著者の一人も既に報告している⁽⁷⁾。ただし、①Cu-Cr 複相合金中の Cr 相が冷間加工可能となる原因、②加工率に伴う組織変化、③その組織の強度に対する影響の検討は不十分である。また、固溶限を大きく越える 15 mass% 前後の Cr を添加した合金に対する④熱処理での Cr 析出による諸特性への影響は検討されておらず、⑤Cr 添加量による諸特性への影響の検討も不十分であり、これについて他に報告した例も見られない。現在、著者らは、①～⑤の検討を行い、最適な製造条件を明確にすることで初期の目標性能を満たす Cu-Cr 複相合金を開発している。

本研究では、①の Cu-Cr 複相合金の Cr 相が冷間加工可能となる原因を明確にすることを目的とする。多結晶 Cr は、一般的に延性-脆性遷移温度が室温よりも高く、冷間線引き中の破断が粒界において起こる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。これに対して粒界を持たない単結晶 Cr は室温でも延性を示すことが既に報告されている⁽¹⁰⁾。したがって、Cr 相が変形可能となる原因は、凝固時樹枝状に晶出する Cr 相が粒界を持たない単結晶であるためと考えられる。また、一般的に延性二相合金の変形過程において、母相がファイバー状の第二相のネッキングを抑える静水圧的効果を有することが指摘されている^{(11)~(13)}。ここでは、Cu-Cr 複相合金中の Cr 相が冷間加工可能となる原因は、各 Cr 相粒子が単結晶であり、Cu 母相に囲まれ各 Cr 相粒子が静水圧応力下で変形するためであることを示す。一般に、Cu を母相とする *in situ* composite 中の第二相 bcc 金属は、単軸引張変形と見なされる線引きにより<110>繊維組織を形成することが既に報告されている⁽¹⁴⁾。これは、線引き方向に平行な引張応力の働きにより第二相 bcc 金属がすべり変形し、最終安定方位に至ったと考えられる。しかし、平ロール圧延加工(圧延)による報告は殆ど見られない。第二相の結晶方位は、圧延により RD(圧延方向)および主に ND(板面垂線方向)の二方向に特定の結晶軸が集積し、塑性変形挙動がより明瞭にされると考えた。溶製まま材を冷間圧延し、マイクロ組織の特徴および Cr 相の集合組織の変化を調査した。

II. 実験方法

Cu-15 mass%Cr 合金は、99.99 mass%以上の純度の原料

を使用して、1540°Cでの真空高周波溶解により 45 mm×45 mm×100 mm *l* の寸法の鋳塊に作製した。鋳塊の化学分析結果を Table 1 に示す。鋳塊は、組織観察により表層から 3 mm 程度までのチル層とその内部の均一な樹枝状 Cr 相を示す組織からなることを確認した。切削により鋳塊表層酸化部およびチル層を除去した後、鋳塊中心部より表面と平行に 10 mm *t*×35 mm *w*×50 mm *l* の板を切り出し、5 種類の加工率で冷間圧延を行った。Table 2 に圧延材の冷間加工率を示す。圧延率 η は、以下の式(1)により算出した。

$$\eta = \ln(A_0/A) \quad (1)$$

A_0 : 加工前の断面積

A : 加工後の断面積

Cr 相の組成を調べるため、鋳塊を切削した後の溶製材を 40% 硝酸水溶液中で 100 h 浸漬して Cu 母相のみ腐食除去し、これを蒸留水により十分に洗浄し、その残留物の化学分析を行った。溶製材および圧延材の組織観察は、バフ研磨した試験片を光学顕微鏡により行い、各相の厚さも測定した。また、各圧延率での Cr 相の変形を調べるため、バフ研磨した各試験片を 40% 硝酸水溶液で 5 min 間浸漬して表層近傍の Cu を選択的に除去し、これを SEM(JSM-6100, JEOL 製)で観察した。また、40% 硝酸水溶液での浸漬により採取した Cr 相について、TEM(JEM-2000FX II, JEOL 製)を用いて組織観察および電子線回折を行った。極点図は、Cr 相について X 線回折装置(JDX-3500, JEOL 製)を用いて測定した。X 線は、CuK α 線を用いた。硬さの測定は、室温で L 面(圧延方向平行断面)について各相を 5 gf でマイクロビッカース硬度計(MVK-H2, AKASHI 製)を用いて測定した。

III. 実験結果

1. 冷間加工による組織の変化

鋳塊中心部より切り出した溶製ままの Cu-Cr 合金の SEM 像を Fig. 1 に示す。溶製材は、10 μ m 径程度の太さの樹枝状 Cr 相とともに 1 μ m 径程度の針状 Cr 相を含み、それらを Cu 母相が囲んでいる。この針状 Cr 相は、1070°C 近くの

Table 1 Chemical compositions of a Cu-15Cr alloy.
(mass%)

Cr	Ca	S	P	N	O	Cu
14.97	0.002	0.004	<0.001	0.006	0.047	bal.

Table 2 Rolling strain in the Cu-15Cr sheet.

Original thickness	Sheet thickness (Rolling strain)
<i>t</i> 10 mm	<i>t</i> 7.0 mm (η =0.36)
	<i>t</i> 5.0 mm (η =0.68)
	<i>t</i> 3.0 mm (η =1.21)
	<i>t</i> 1.0 mm (η =2.29)
	<i>t</i> 0.1 mm (η =4.51)

Fig. 1 SEM image of as-cast Cu-15Cr alloy, Cu being selectively etched away.

(a) SEM image

◎ Solidification growth direction

(b) Projection

Fig. 2 (a) SEM image and (b) projection of dendritic Cr in the as-cast Cu-15Cr alloy, the Cu matrix is selectively etched away.

共晶点で晶出したものである。Cu 母相を硝酸で完全に除去して得られた Cr 相の化学分析結果を Table 3 に示す。Cr 相は、99%を越える高い Cr 含有率を示した。凝固方向と垂

Table 3 Result of chemical analysis of the Cr phase (typically represented as ①, ② in Fig. 1). (mass%)

Fe	Si	Cu	Cr
0.033	<0.001	0.52	bal.

Fig. 3 Relationship of planes and directions in microstructural observation of a sheet specimen.

直に切り出した溶製材において一定の割合で観察される特徴のある形状を示す樹枝状 Cr 相の SEM 像を Fig. 2 に示す。主なデンドライトアームのなす角度より、この樹枝状 Cr 相は $\langle 110 \rangle$ を凝固時の成長方向とする単結晶である。また、後述する凝固方向と垂直に切り出した溶製材の Cr 相の $\langle 110 \rangle$ 極点図も、凝固方向に $\langle 110 \rangle$ が集積していることを示す。以後、特に断らない限り、樹枝状の Cr 相の組織変化を示す。

本稿中で用いる圧延材の各面および方向の関係を Fig. 3 に示す。以下では図に記載した記号を用いて観察面を表示する。

$\eta=1.21$ における Cr 相の S 面の SEM 像を Fig. 4 に示す。Cr 相は、二次デンドライトアームの大部分および一部の一次デンドライトアーム(以下、アーム部と呼ぶ)が RD とほぼ平行になった。

$\eta=4.51$ における圧延材の L 面の光顕組織を Fig. 5 に示す。Cu 母相に囲まれた Cr 相は、RD に延びてファイバー状となる。カルシア坩堝からの混入による Ca, Al を含有した介在物が見られるものの、Cr 相内部の破断や両相の界面での剥離等の内部欠陥の発生は全く認められない。同材中 Cr 相の S 面における SEM 像を Fig. 6 に示す。Cr 相は、RD に延びた RD-TD 面に平行な幅 10 μm 前後のリボン形状ファイバーとなった。Fig. 6 において同時に観察される微細な粒状 Cr は、Fig. 1 で観察された針状 Cr が圧延によって粉碎されたものであり、殆ど延性を持たない。Fig. 7 に同材中 Cr 相の S 面における TEM 像および電子線回折結果を示す。リボン状の Cr 相は、幅 200 nm 程度の間隔で RD-ND 面に平行に並んだ転位もしくは転位が回復した痕跡に対応する回折コントラストが観察される。また、電子線回折結果よ

Fig. 4 SEM image of deformed Cr (S plane) in the cold rolled Cu-15Cr sheet. The Cu matrix is selectively etched away. The rolling strain is 1.21.

Fig. 5 Optical micrograph of the longitudinal cross-section in the cold rolled Cu-15Cr sheet. The rolling strain is 4.51.

Fig. 6 SEM image of deformed Cr (S plane) in the cold rolled Cu-15Cr sheet. The Cu matrix is selectively etched away. The rolling strain is 4.51.

り圧延後のCr相は単結晶構造を示し、RD-TD面に{001}、RDに<110>を平行とする方位を有する。

Fig. 8に圧延率の増加に伴うCr相の厚さ(T)およびCu

Fig. 7 TEM image of deformed Cr (S plane) in the cold rolled Cu-15Cr sheet. The Cu matrix is etched away. The rolling strain is 4.51.

Fig. 8 The effect of rolling strain on the Cu matrix spacing and Cr phase thickness in the Cu-15Cr sheet.

母相の間隔(d)の変化を示す。両相は、圧延率の増加とともに指数関数的に減少を続け、 $\eta=4.51$ において $T=2.53\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d=2.69\text{ }\mu\text{m}$ の最小値を示す。減少率は、Cr相に比べてCu母相が大きい。

2. 冷間加工による極点図の変化

鋳塊中心部より凝固方向と垂直に切り出した溶製材のCr相の(110)極点図をFig. 9に示す。Cr相は、{110}を圧延面に平行とする方位への弱い集積が認められる。これは、凝固方向に<110>が集積していることを示す。これに冷間加工を加えると、Fig. 10に示すようにCr相は圧延率増加に伴い特定方位に集積し、 $\eta=2.29$ において{001}~{112}<110>の部分繊維集合組織を示す。更に圧延率が増加して $\eta=4.51$ になると、Cr相は、Fig. 11に示すようにRD//<110>の周りに回転して{001}<110>へ集積する。

3. 冷間加工による硬さの変化

Fig. 12にはCu-Cr複相合金全体および各相について硬さ

Fig. 9 (110) pole figure of the Cr phase in the as-cast Cu-15Cr alloy ($\eta=0$). The numerical value indicates maximum divided intensity (cps).

Fig. 11 The (110) pole figure of the Cr phase in the cold rolled Cu-15Cr sheet. The rolling strain is 4.51.

Fig. 10 (110) pole figure of the Cr phase in the cold rolled Cu-15Cr sheet. The rolling strain is 2.29.

Fig. 12 The effect of rolling strain on hardness in the Cu-15Cr sheet.

Hv の冷間圧延率による変化を示す。Cr 相は、圧延率の増加に伴い緩やかな硬さ増加を続ける。しかしながら、 $\eta=4.51$ までの増加量 ΔHv は 35 に過ぎない。Cu 母相は、加工初期に比較的大きな硬さの増加を示し、その後緩やかに増加した。全体の硬さは、Cu 母相に対応し、加工初期に比較的大きな硬さの増加を示した後、緩やかな増加を続けた。

IV. 考 察

1. Cr 相の変形

Cu-Cr 複相合金溶製材中の樹枝状 Cr 相は Cu 母相に囲まれ、Fig. 2 に示したように凝固時の成長方向を $\langle 110 \rangle$ とする場合に対応する形状をなす。また、それらは Fig. 9 に示すように凝固方向に $\langle 110 \rangle$ が集積している。更に、著者らは TEM により観察した溶製材中でのすべての Cr 相が単結晶構造を示すことを別に報告した⁽¹⁵⁾。これらより、溶製材中

の樹枝状 Cr 相は $\langle 110 \rangle$ を凝固方向とする単結晶である。

加工初期の Cr 相は、Fig. 9 に示す溶製材を初方位として Fig. 10 に示すように $\eta=2.29$ まで $\{001\} \sim \{211\} \langle 110 \rangle$ からなる RD// $\langle 110 \rangle$ 部分繊維集合組織を形成する。これらの方位は、複数の初方位の異なる α Fe 単結晶をそれぞれ圧延した時に得られる方位分布にほぼ合致する⁽¹⁶⁾。また、RD// $\langle 110 \rangle$ の初方位を持つ α Fe 単結晶は圧延に際して安定であり、 $\eta=1.20$ (RA 70%) の加工後においても RD// $\langle 110 \rangle$ の周りの回転を起こさず、初方位を維持することが既に報告されている⁽¹⁷⁾。したがって、 $\eta=2.29$ までの方位変化は、 α Fe 単結晶の圧延時の変化と一致しており、溶製時の方位が異なる各 Cr 相が圧延での応力に対応して最大せん断応力の働くすべり系により変形していることを示唆している。

その後、Cr 相は Fig. 11 に示すように $\eta=4.51$ まで $\{001\} \langle 110 \rangle$ へ方位の集積を続ける。これは、 $\eta=2.29$ までは殆ど認められなかった RD// $\langle 110 \rangle$ の周りの回転を起こして ND// $\langle 100 \rangle$ に至り、 $\{001\} \langle 110 \rangle$ を形成したものである。なお、

ND// $\langle 100 \rangle$ は, bcc 金属の圧縮変形による安定方位でもある. この(001)[110]は, すべり面が{110}, すべり方向が $\langle 111 \rangle$ と仮定した場合, 圧延に際して(01 $\bar{1}$)[111], (10 $\bar{1}$)[111], (011)[11 $\bar{1}$]および(101)[11 $\bar{1}$]からなる四つのすべり系のせん断応力が等しく, これらの活動により{001} $\langle 110 \rangle$ を維持する. これは, bcc 金属で報告される他のすべり面においても同様であり, 同方位が圧延による単結晶 bcc 金属の最終安定方位であることを示す. この{001} $\langle 110 \rangle$ に至った Cr 相が単結晶構造を維持していることは, Fig. 7 に示した. これらより, 圧延された各 Cr 相は付加応力に対応して最大せん断応力の働くすべり系の活動により変形し, 唯一{001} $\langle 110 \rangle$ に集積したと考えられる. しかし, この唯一の方位への集積は単結晶 bcc 金属の圧延においても殆ど報告が見られない. したがって, Cu 母相に囲まれた各 Cr 相は静水圧応力的な雰囲気下(静水圧応力下)で変形し, ND と平行に $\langle 110 \rangle$ が集積したと考えられる. そして, 静水圧応力下での変形により各 Cr 相は Fig. 4, 6 に示したようにネッキングを起こすことなく, リボン形状ファイバーを形成したと考えられる.

更に, Fig. 7 に示した{001} $\langle 110 \rangle$ に至った Cr 相の RD-ND 面に平行に並んだ転位もしくは転位が回復した痕跡に対応する回折コントラストは, すべりに伴い刃状転位が Cr 相中を通り抜け, 両端のらせん転位が交叉して形成されたジョグと考えられる⁽¹⁸⁾. また, Fig. 12 に示したように $\eta=4.51$ までの圧延による Cr 相の硬さの増加量 ΔHv は35に過ぎない. これらより, Cr 相の加工硬化率は小さいと考えられる. このことも, 静水圧応力下で Cr 相の変形能が向上する一因と考えられる.

以上より, Cu-Cr 複相合金中の Cr 相が冷間加工可能となる原因は, 樹枝状の各 Cr 相が凝固時の成長方向を $\langle 110 \rangle$ とする単結晶であり, Cu 母相に囲まれ各 Cr 相が静水圧応力下でネッキングを起こすことなく変形するためである.

2. Cu 母相の変形

圧延中の Cu 母相は, その間隔の減少率が Fig. 8 に示したように Cr 相に比べて大きい. しかし, 圧延材は Fig. 6 に示したように $\eta=4.51$ を始めとして, 各圧延率において Cu 母相と Cr 相の界面に剥離を生じていない. これらより, Cu 母相は塑性流動を起こして界面での剥離を生じることなく, 各 Cr 相を高加工率まで囲んでいると考えられる. また, このことは Cu 母相が静水圧応力下での Cr 相の変形を補助している可能性を示す.

V. 結 論

Cu-Cr 複相合金中の Cr 相が延性を示す理由を明確にする

ことを目的として, 冷間加工に伴うマイクロ組織の特徴および Cr 相の集合組織の変化を調査した. 以下に結果を示す.

(1) Cu-Cr 複相合金中の樹枝状の Cr 相は, $\langle 110 \rangle$ を凝固時の成長方向とする単結晶である.

(2) Cu 母相に囲まれた各 Cr 相は, 静水圧応力的な雰囲気のもとで最大せん断応力により決定されるすべり系で変形し, bcc 単結晶金属の安定方位である{001} $\langle 110 \rangle$ に集積する.

(3) ファイバー状となった Cr 相には絡み合った転位は殆ど観察されない. これは, 高加工率で変形された Cr 相が延性を維持する一因である.

(4) 加工中の Cu 母相の間隔は Cr 相に比べて早く減少するが, 両相の界面では剥離は生じていない. これは, Cu 母相が塑性流動を起こし, 静水圧応力下での Cr 相の変形を補助している可能性を示す.

終りに, 多くの有益なご助言をいただきました東工大教授加藤雅治博士, 元横浜国大教授 長嶋晋一博士, ならびに終始ご支援をいただいた住友金属工業㈱に厚くお礼を申し上げます.

文 献

- (1) 梶山正孝: 非鉄金属材料, コロナ社, (1963), 2.
- (2) W. A. Spitzig, A. R. Pelton and F. C. Laabs: Acta Metall, **35**(1987), 2427.
- (3) 坂井義和, 井上 廉, 浅野稔久, 前田 弘: 日本金属学会誌, **55**(1991), 1382.
- (4) 西川精一, 長田和雄, 小林繁美: 日本金属学会誌, **30**(1966), 302.
- (5) 鈴木 寿, 菅野幹宏: 日本金属学会誌, **35**(1971), 434.
- (6) P. D. Funkenbusch, T. H. Courtney and D. G. Kubisch: Scripta metall., **18**(1984), 1099.
- (7) T. Takeuchi, K. Togano, K. Inoue and H. Maeda: J. Less-Common Metals, **157**(1990), 25.
- (8) K. Abe, T. Takeuchi, M. Kikuchi and S. Morozumi: J. Nucl. Mater., **99**(1981), 25.
- (9) A. Sully, E. Brandes and K. Mitchell: J. Inst. Met., **81**(1953), 63.
- (10) C. N. Reid, A. Gilbert and G. T. Hahn: Trans. Met. Soc. AIME, **239**(1967), 467.
- (11) H. R. Piehler: MIT Tech. Rpt., Contr. AF49(638)-775 (1963), 11.
- (12) I. Ahmad and J. M. Barranco: Met. Trans., **1**(1970), 989.
- (13) 幸田成康: 日本金属学会会報, **13**(1974), 557.
- (14) W. F. Hosford: Trans. Met. Soc. AIME, **12**(1964), 230.
- (15) Y. Jin, K. Adachi, T. Takeuchi and H. G. Suzuki: Materials Science & Engineering A, **A212**(1996), 149.
- (16) C. S. Barrett and L. H. Levenson: Trans. AIME, **145**(1941), 281.
- (17) R. K. Koh and C. G. Dunn: J. Metals, **7**(1955), 401.
- (18) 坪川純之, 竹内孝夫, 鈴木洋夫: 日本金属学会春期大会講演概要, (1996), p. 166.