

博 士 学 位 論 文

析出強化型 Cu-Cr-Zr 系合金の
耐熱性改善に関する研究

2014 年

宇都宮大学大学院 工学研究科

システム創成工学専攻

江 口 逸 夫

目 次

第 1 章 序論

1.1	はじめに	1
1.2	高強度・高導電性銅合金	2
1.3	Cu-Cr 系および Cu-Cr-Zr 系合金に関する過去の研究	3
1.3.1	析出相と析出挙動	3
1.3.2	恒温変態曲線 (T-T-T 曲線)	4
1.3.3	高温特性	5
1.3.4	復元	6
1.3.5	再結晶および集合組織	6
1.3.6	微量添加元素	7
1.4	再結晶後の結晶粒成長	9
1.4.1	結晶粒成長	9
1.4.2	正常結晶粒成長と異常結晶粒成長	10
1.4.3	放物線結晶粒成長速度論	10
1.4.4	結晶粒成長の位相幾何学 (topology) 的解釈	12
1.5	本研究の目的	13
1.6	本論文の構成	14
	参考文献	15

第 2 章 析出強化された Cu-Cr-Zr-Ag 合金の復元中における粒成長に及ぼす Ag 濃度の影響

2.1	緒言	43
2.2	実験方法	43
2.2.1	供試材	43
2.2.2	焼なまし方法	43
2.2.3	結晶粒度測定方法	43
2.2.4	結晶粒成長指数の算出方法	44
2.3	実験結果および考察	45

2.3.1	焼なまし前後の金属組織	45
2.3.2	焼なまし時間と結晶粒度の関係	47
2.3.3	Ag 濃度と結晶粒成長指数の関係	47
2.4	小括	48
	参考文献	49

第 3 章 Cu-Cr-Zr 系合金の結晶粒成長過程における結晶方位と対応粒界に及ぼす Ag 添加の影響

3.1	緒言	64
3.2	実験方法	64
3.2.1	供試材	64
3.2.2	電子線後方散乱回折 (EBSD) 法	64
3.3	実験結果および考察	65
3.3.1	EBSD 解析結果	65
3.4	小括	68
	参考文献	69

第 4 章 Cu-Cr-Zr-Ag 合金の復元中における結晶粒成長過程に及ぼす Ag 添加の影響

4.1	緒言	89
4.2	実験方法	89
4.2.1	導電率測定	89
4.2.2	修正された Nordheim 則による Cr 固容量の解析	90
4.2.3	走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光分析 (SEM/EDS) による Cr 固容量の定量分析	90
4.3	実験結果および考察	90
4.3.1	焼なまし時間と導電率の関係	90
4.3.2	導電率の計算値と実測値の比較	91
4.3.3	Ag 濃度と母相中の Cr 固容量の関係	92
4.3.4	焼なまし後の Cr 析出物挙動に及ぼす Ag 濃度の影響	92
4.3.5	Cu-Cr-Zr-Ag 合金の復元中における結晶粒成長過程の検討	94

4.4 小括	96
参考文献	97
第 5 章 Cu-Cr-Zr-Ag 合金の復元中における機械的性質に及ぼす Ag 添加の影響	
5.1 緒言	106
5.2 実験方法	106
5.2.1 供試材の製作方法	106
5.2.2 焼なまし方法	106
5.2.3 硬さ試験方法	107
5.2.4 引張試験方法	107
5.3 実験結果および考察	107
5.3.1 焼なまし後の機械的性質に及ぼす Ag 添加の影響	107
5.3.2 長時間側の焼なまし後の強度増加量に及ぼす Ag 濃度の影響	109
5.3.3 復元中における Cr 析出相体積率と 0.2% 耐力の関係	109
5.3.4 機械的性質に及ぼす Ag の効果	110
5.4 小括	112
参考文献	113
第 6 章 総括	
	124
本研究に関する掲載論文と口頭発表論文	127
謝辞	129

第 1 章 序 論

1.1 はじめに

最近、機械や装置類の高出力・高効率化にともない、銅合金の使用環境は高温および高負荷側にシフトしている。高強度・高導電性で耐熱性に優れた析出強化型銅合金の Cu-Cr 系合金は、1927 年に M. G. Corson が銅の強化方法の 1 つとして提案したもの[1]である。この合金は、その優れた特性から様々な産業分野で活用されている。代表的な用途は抵抗溶接用の電極材料、遮断器などの接点材料、電子機器や航空機の配線などの導電材である。また、発電機用タービン軸受けの裏金材、スパッタリング用のターゲットを固定するバッキングプレート、国際熱核融合炉 ITER ダイバータのヒートシンク[2, 3]や、かご形三相誘導電動機のローターバーやエンドリングなど、機械的性質や熱伝導性を活かした構造材としても利用されている。

国際熱核融合炉 ITER とダイバータの外観図を Fig. 1-1 に示す。ダイバータは第 1 壁／ブランケットを含む炉内機器の中で最も高い熱負荷を受け、定常時には最大 $10\text{MW}/\text{m}^2$ 、非定常時には最大 $20\text{MW}/\text{m}^2$ に達する[2]。このため、ITER ダイバータには非常に高い除熱性能が要求され、高熱伝導性の材料を組み合わせた構成となっている。特に外側垂直ターゲットは、これまでのトカマクの実験により、定常的に入射する熱負荷の観点から、ダイバータを構成する高熱負荷受熱機器の中で最も厳しい熱負荷を受けると共に、ELM (Edge Localized Mode) のような過渡的な高熱負荷も入射することが分かっており、高い耐熱性および信頼性を求められている。このため、冷却管の構造材は ITER グレードの Cu-Cr-Zr 合金が採用されている[2]。

一般に Cu-Cr および Cu-Cr-Zr 合金は溶体化処理と時効処理により所定の機械的性質や導電率を得た状態のまま使用される。しかし、ダイバータや電動機のローター導体は組立てられる過程でろう付けや HIP といった冶金学的に接合する構造[2-5]となっている。このため、高強度・高導電性銅合金には常温での機械的性質や析出強化処理後をも含めた耐熱性、あるいは組織の安定性の更なる向上が求められている。

1.2 高強度・高導電性銅合金

機器の大容量・小型・高集積化にともない、使用材料の小断面積化が進み、従来から使用されてきた純銅系材料では強度・耐熱性とも不十分であり、Cu合金の重要度が増加している[6]。合金化の方向は固溶型の稀薄合金(Cu-Ag系、Cu-Sn系、Cu-Zn系)、析出型合金(Cu-Cr系、Cu-Zr系、Cu-Be系、Cu-Ni-Si系)と析出型合金にSn、Znなどの固溶元素を添加した析出・固溶型合金に分類される。ここでは高強度・高導電性銅合金として研究対象にしている各種の析出型合金の特徴を概観する。

Cu-Cr系やCu-Cr-Zr系合金はそれぞれC18200およびC18150として使用され、純銅と比較して高い強度と耐熱性を有している[7]。導電率は純銅よりも劣るものの80%IACS程度が一般的である。この特徴を活かし、前項で述べた用途の他にロケットノズルとしても評価されている[5]。

Cu-Zr系合金は耐熱性導電用銅合金として探索された合金で、1957年HodgeやDiesがZrをCuに微量添加した合金は時効性があること、そして時効後は軟化温度が高く、かつ比較的高い導電性があることを報告している。丸田は、Cu-0.19mass%Zr合金について調べた結果、半軟化温度は613°Cで硬銅の240°Cよりも高く、優れた耐熱性を持つとしている[8]。近年、村松らは、銅鑄型鑄造法で作製したCu-4および5at%Zr合金丸棒材を減面比で加工度5.9以上の強伸線加工することにより、引張強さ2.2GPaの線材を開発した。強化機構は α -Cu相に生成する変形双晶、とCu₉Zr₂化合物相のナノ層状化などによる相乗効果と推察できると報告されている[9]。

Cu-Be系合金は通称ベリリウム銅と呼ばれ、析出硬化型の代表的なばね材料である。析出硬化が著しいことから多くの研究者によって調査された[6, 10]。800°C付近から急冷して溶体化処理を行い、冷間加工後275~345°C、2時間程度の析出処理を施すことにより高導電ばね材料として優れた特性を示し、回路基板用コネクタなどに多用されている。

Cu-Ni-Si系合金はCorsonの古い米国特許(1,658,186)以来、Cu-シリサイド系の析出挙動や共存元素の影響は広く研究されてきた[1, 11-14]。高強度・高導電合金として電気・機械用途に実用化されてきたのでリードフレームへの応用も比較的初期から検討され、非熱処理型合金として実用化[15]されたが、熱処理合金としての利用も可能である。リードフレーム用のコルソン合金はC19400並みの強度および導電率が得られる1mass%台のNi合金[15]から、

Cu-3mass%Ni-0.65mass%Si-0.15mass%Mg (C70250) [16]まで拡大している。近年は健康や環境への配慮からベリリウム銅の代替材としての利用も広がりつつある。従来は射出成型用金型としてベリリウム銅が使用されているが、最近では高 Ni+Si 含有のコルソン系合金が代替として適用され、更なる高強度化を指向した研究 [17]もなされている。

1.3 Cu-Cr 系および Cu-Cr-Zr 系合金に関する過去の研究

前述の通り、Cu-Cr 系合金は析出強化型合金の 1 つである。1927 年 Corson により銅の強化法として提案されてから現在に至るまで、広い範囲にわたって研究されている。ここでは研究主題でもある Cu-Cr 系および Cu-Cr-Zr 系合金の耐熱性に関連する国内外の研究について述べる。

1.3.1 析出相と析出挙動

Cu-Cr 合金の時効過程から析出挙動が研究されている。土井 [18] や西川ら [19] は約 1mass%Cr の Cu-Cr 合金の析出過程は、ほとんど均一な核形成に基づく連続析出であると報告している。鈴木らのグループ [20-24] は初期時効現象を熱処理条件との関係を主として比抵抗測定により詳しく検討した。その結果、300~400°C で時効すると初期 (30 秒以内) に著しい比抵抗の減少が認められた。この現象は低温時効ほど、また溶体化温度が上昇するほど、そして過飽和度が増加するほど大となった。この原因は時効初期における Cr クラスターの形成にあるとされ、450~500°C 時効では一時的な比抵抗の増加が見られ、高温時効ほど明瞭となる。これは焼入れ中に形成された Cr クラスターの復元によると報告している [21, 22]。

鈴木や菅野ら [23, 24] は Cu-Cr-Zr 合金の時効組織や析出挙動を研究し、析出強化後の低温および高温の強度が各 2 元合金より優れるのは、同一時効条件下で 2 元合金よりも Cr 析出物が細かく、分布が密で、その量が多いためと報告している。特に加工材でより耐熱性が優れるのは、Cu₃Zr 相のセル壁上析出により加工組織が安定化されるため、高温強度が低下しにくいと報告している。最近では、銅中の Cr 析出物を原子スケールで調査した興味深い報告がある [25]。Chbihi らは銅中の Cr 析出物の初期段階を原子スケールで Atomic Probe Tomography (APT) により解析した。析出物のサイズ、3 次元形状、数密度、組成および体積率の量に関するデータは 713 K で時効処理され

Chapter 1

た商用合金 Cu-1Cr-0.1Zr (wt.%) から得ていた。ナノスケールの析出物は異なる形状 (球体、板および楕円体) を示した。Fig. 1-2 は 713 K で 10 時間時効した試料の TEM 像と 3 種類の異なる析出物を示す。また、Fig. 1-3 に STEM による分析結果を示す。球体はサイズが最も小さく、30~60 at.% の Cr を含有している。これらは fcc 構造に整合な粒子である。Fig. 1-4 は 3 次元の Cr 密度を表す APT データを示す。Fig. 1-5 は APT で分析された異なる 3 種類の析出物の寸法のはらつきを示す。楕円体の析出物は球体よりも体積が少し大きい。Cr 含有量はより高い値 (60~80 at.% 間) を示し、NW (Nishiyama-Wassermann) -OR (Orientation-Relationships) の bcc 構造の析出物に帰する。板状析出物はサイズが最も大きく、一番高い Cr 含有量 (85~100 at.%) を示した。しかし、ほとんどの析出物は状態図から予想される純 Cr では決してない。これらは KS (Kurdjumov-Sachs) -OR の bcc 構造の析出物であった。代表的な析出物を 3 次元で再構築した結果と析出物の線分析結果を Fig. 1-6 に示す。また、析出物の Cr 濃度をサイズの関数で整理した結果を Fig. 1-7 に示す。古典的な核生成理論を使うと、fcc 構造の核生成障壁は bcc 構造よりもかなり低いことが確認された。しかしながら、古典的な理論で fcc 構造の析出物内を APT で測定した高濃度の Cr は計算できない。従って、弾性および界面エネルギーを取り入れて非古典的な理論を適用した。Fig. 1-8 は Cu-Cr 系合金の fcc および bcc の自由エンタルピー曲線を示す。Fig. 1-8 より、約 45 at.% Cr の析出物組成が核生成障壁を最小化することを確認した。この場合、核成長の段階で析出物は bcc 構造へ変化し、Cr 濃度は徐々に増加すると報告している。

1.3.2 恒温変態曲線 (T-T-T 曲線)

析出強化型合金は溶体化処理の冷却速度が遅いと室温で過飽和固溶体を得ることができない。この場合、時効硬化性は著しく劣ることが知られている。このため、溶体化処理温度からの冷却速度が時効硬化性に及ぼす影響を調べるために恒温変態曲線を求め、焼入れ性について検討されている。

戸田は鉄鋼の研究で慣用されているジョミニー試験法や恒温処理法を Cu-Cr 合金に適用した。溶体化処理における臨界冷却速度は 20 K/sec、800~1000°C の間で調べた引張強さと導電率の T-T-T 曲線から、900~950°C に C 型ノーズがあると報告している[26]。佐藤らは恒温処理試験を溶体化処理温度から時効処理温度近傍に至る広い温度域について C 曲線を求め、焼

入れ性を調べた。その結果、高温側(800~850°C)と低温側(500°C)にノーズが存在するε型曲線、高温側ノーズに掛かると十分な析出強化は得られないと報告している[27, 28]。鈴木らは恒温処理試験による T-T-T 曲線と普通の水焼入れと時効の場合の擬 T-T-T 曲線も検討し、それぞれに対応する時効組織を調べた。その結果、T-T-T 曲線はε型となった。この場合も高温側のノーズに掛かれば不均一析出を生じるため、時効処理の際に析出量減少につながる。普通の熱処理を行った擬 T-T-T 曲線は C 型となったと報告している[29, 30]。Fig. 1-9 に熱処理条件を示す。また、Fig. 1-10 および Fig. 1-11 はそれぞれ T-T-T 曲線と擬 T-T-T 曲線の一例を示す。

近年は、Cu-Cr-Zr 合金に対して、析出強化処理後の HIP 加工で溶体化処理と時効処理に相当する熱処理を行い、機械的性質を確保するための取組みを Merola らや、青木らが行い報告されている[31, 32]。青木らは、900°C から不均一析出を抑え、所定の強度を得るためには、臨界冷却速度は 1K/sec 以上のなるべく早い焼入れが望ましいと報告している[32]。

1.3.3 高温特性

Cu-Cr 系および Cu-Cr-Zr 系合金は特性上、熱負荷を受ける部位に使用されることが多い。析出強化型合金は時効温度付近まで加熱されると析出物の凝集・成長が進行する。そして、析出物の数密度の低下にともない、析出強化能は小さくなる。このため、合金を加熱中、または加熱後の現象や機械的性質とその組織が検討されている。

土井は Cu-Cr 合金の焼鈍軟化性や高温強度に及ぼす Cr 含有量の影響を調べた。0.10mass%Cr は約 300°C、0.29mass%Cr 以上は約 400°C で軟化し始めると報告している[33]。永井らは Cu-Cr、Cu-Zr および Cu-Cr-Zr 合金の析出物が再結晶過程にどのような影響を及ぼすのか検討した。焼なまし温度が高温(700°C)になると析出物は成長した。再結晶および粒成長に及ぼす析出物の影響、すなわち、粒界上への析出や粒界移動の際、粒界に析出物が再固溶後に再析出することなどが TEM 観察により明らかにした。また、これら合金の再結晶挙動を研究した結果、再結晶過程を抑制するような微細析出物は、溶媒元素に対し最大固溶度が小さい溶質原子を添加した場合に生成することを確かめたと報告している[34]。

銅および銅合金は 300~600°C の間で延性が低下する中間温度脆性と呼

Chapter 1

ばれる現象が知られている。このため、使用時はもちろんのこと、素材製作の過程で熱間塑性加工を行う場合は注意を払う必要がある。

鈴木らは Cu-Cr 合金について中間温度脆性現象の確認を行い、500°C 付近で著しく脆化したと報告している。この現象は粗粒ほど顕著に現れ、脆性時の破壊様式は粒界割れとしている[35]。Fig. 1-12 に一般的な熱処理を施した Cu-1.0mass%Cr 合金の引張強さと試験温度の関係を示す。Fig. 1-13 は時効処理温度を 500°C~700°C と変化させた場合の引張強さと試験温度の関係を示す。黒柳らは室温から 850°C までの焼鈍軟化特性や室温から 300°C までの高温特性を調べ、850°C までは結晶粒の粗大化は認められないと報告している[36]。

1.3.4 復元

復元とは GP ゾーンおよび(整合な)準安定相が、ある臨界温度以上に加熱された場合に不安定になって再固溶され、過飽和固溶体の状態が再び得られる現象である[37]。硬さや導電率の低下が引き起こされるため、析出強化型合金の耐熱性と関連が深い。Cu-Cr 系や Cu-Cr-Zr 合金の復元に関する報告を以下に述べる。

西川ら、および鈴木らは Cu-Cr 合金や Cu-Cu-Zr 合金に対して復元の確認を行った[19, 21, 38-40]。鈴木らは 300~500°C の範囲で時効処理を施した試料に対し、350~600°C の間で復元を確認した。復元率と復元および時効温度との関係を Fig. 1-14 に示す。復元に対する臨界時効温度は無く、時効条件が一定ならば、復元温度が高いほど復元率が大きく、より短時間で最大復元率を示すようになると報告している[39]。

1.3.5 再結晶および集合組織

多結晶材料は圧延や引抜きなどの冷間加工を強く行くと、特定の優先方位をとる結晶粒が多くなっていく。これは加工集合組織であり、このような加工材を焼なますと、新しくできた結晶粒の結晶方位も、ある方向に揃ったものが多くなっている。これは再結晶集合組織と呼ばれるもので、金属の種類、純度あるいは焼なまし前の加工法、加工度によってそれぞれ異なる[37]。

永井らは Cu-Cr-Zr 合金の圧延および再結晶集合組織を調べ、Cr および Zr がこの合金の再結晶過程に原子的大きさで影響するのか、小さな析出物の

形で影響するのか検討した。Fig. 1-15 は Cu-Cr-Zr 合金の圧延集合組織である。主要方位成分は $(110)[\bar{1}12]$ ((圧延面)[圧延方向])で表わされ、ほぼ黄銅型である。Fig. 1-16 はこの合金を 600°C で 2 時間焼なました場合の再結晶集合組織である。方位は $(110)[\bar{1}12]$ でその場再結晶である。Cr および Zr が原子的な大きさで影響し、析出が再結晶後に起きる場合は、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。このようにならなかった理由としては、再結晶前に微細析出があり、転位のすべり、上昇運動、粒界移動を妨げていると考えられると報告している[41]。稲数らのグループは、Cu-Cr-Zr 合金圧延板の加工熱処理の違いによる集合組織の調査から組織制御の可能性を明確にする取組みや、集合組織の変化と機械的性質の関連について検討している。Cr 量の多い合金は少ないものより、集合組織の集積度は多少低い。Cr 添加量の増加により、973K 以下の焼なましでは、析出・再結晶は促進される。また、再結晶集合組織は全焼なまし温度域(673~1173K)で $\{011\}\langle 211\rangle$ 方位成分が消滅し、析出物の粗大化により立方体方位が顕著になる。また、冷間圧延材および焼なまし材とも 0.2%耐力、引張強さにおける異方性と集合組織の間に相関関係が認められたと報告している[42, 43]。また、圧延板の再結晶挙動に及ぼす析出物の影響について検討されている[44, 45]。Fig. 1-17 は Cu-0.8%Cr 合金圧延前後の TEM 写真を示す。Fig. 1-18 は Cu-0.8%Cr 合金圧延板を 573K で再結晶した初期段階の TEM 写真を示す。圧下率 90%の高加工材では、母相からの核形成・成長が支配的になるため、典型的な純金属型圧延集合組織と $\langle 111\rangle$ 軸周りの回転関係を有する立方体方位を主方位とする再結晶集合組織が得られた。一方、圧下率 50%の低加工材の再結晶集合組織はランダム化した。これは主として第 2 相粒子まわりでの核生成および成長が支配的になるためと報告されている[45]。

1.3.6 微量添加元素

Cu-Cr および Cu-Cr-Zr 合金の基本となる析出挙動を調べるため、時効過程および恒温変態曲線の検討や、これらの合金の耐熱性と関連する復元、再結晶や集合組織の研究を紹介した。機械的性質や導電性、組織制御に対してそれぞれ適した加工法や熱処理条件などが提案されている。

ここでは Cu-Cr 合金または Cu-Cr-Zr 合金に機械的性質や耐熱性の更なる改善を目的とし、過去のさまざまな第 3 元素を添加した Cu-Cr および Cu-Cr-Zr

Chapter 1

合金に関する研究を紹介する。添加元素は2つのグループに分けることができる。1つは常温でほとんどCuに溶解度を持たない元素である。導電率低下を極力抑えつつ、析出強化の改善も期待される。これらには、Fe、Ti、Be および Hf を選んだ研究がある[46-50]。もう1つのグループは常温でCuに固溶する元素で、析出挙動に及ぼすSi、Sn および Ag 添加の影響について検討した研究がある[51-56]。析出挙動や析出相の微細化に成果が確認された固溶型元素であるSn または Ag を第3元素として添加した研究を紹介する。

上城らのグループはCu-Cr-Sn合金の析出挙動を明らかにするため、時効にともなう導電率と硬度の変化を測定し、T-T-T曲線を描いた。Snの添加量が増すに従って、850°C付近での析出の開始は長時間側へ移動したが、500°C付近での析出に対して、影響はほとんど見られなかったと報告している[52]。Snの添加による高温でのCr析出の抑制効果は、Snが粒界や転位線上に偏析して、Crの析出の不均一核生成を困難にすることにあると思われる。また、溶体化処理を省いても高い硬度が得られるのは、熱間圧延後に多く固溶していたCrによる析出硬化量の増加と転位に偏析したSnによる残留加工硬化の寄与の重畳に起因すると報告している[52]。

沢田らはAgを0.1~0.2mass%添加したCu-Cr合金について検討した。冷間加工やAg添加による析出物の微細化がCu-Cr-Ag合金の機械的性質に寄与し、非加工材においてもAg添加により長時間時効による析出物粗大化抑制効果が見られたと報告している[54]。

渡邊らはCu-0.5mass%Cr合金を基本として0.1mass%Ag、0.03mass%、0.15mass%Zrをそれぞれ添加した合金およびAgと0.15mass%Zrを複合添加した合金の強度、導電率、曲げ加工性、耐応力緩和特性に対する添加元素の効果を組織学的に検討した[55, 56]。また、本合金系の強度向上を目的として試料にECAP(Equal-Channel Angular Pressing)を施した後、熱処理した試料を用いて機械的特性を調査した。0.1mass%Agの添加により、強度、曲げ加工性、耐応力緩和特性が向上した。Ag添加によりCr析出物の微細化のみならず、時効中の回復の抑制により強度が増加すると考えることができる。曲げ加工性の向上は不均一伸びの増加から、耐応力緩和特性の向上は可動転位の引き摺り抵抗の増加から説明できると報告している[55]。また、圧延材についても検討が行われており、同様のAgの効果は報告されている[56]。Fig. 1-19は500°Cで1000s時効したCu-0.5mass%Cr合金圧延材のCr析

出物の一例を示す。球状の析出物は Cu 母相に対して NW-OR の関係を持つ bcc 構造の Cr 相であることが Selected Area Diffraction Patterns (SDAPs) による解析で示された。Fig. 1-20 (a) および (b) は 500°C で 1000s 時効した Cu-0.5mass%Cr-0.15mass%Zr 合金圧延材のディスク形状の析出物を示す。SDAPs の解析から、このディスク形状の析出物は C15_b 構造の Cu₅Zr 相と同定された。Fig. 1-21 は 20% の冷間圧延後に 500°C で 2h 時効した Cu-0.5mass%Cr-0.15mass%Zr 合金圧延材の転位上の (a) Cr 析出物と (b) Cu₅Zr 析出物を示す。

1.4 再結晶後の結晶粒成長

1.4.1 結晶粒成長

1 次再結晶後の結晶粒成長とは冷間加工を受けた結晶粒が、新しいひずみのない結晶粒によって全部置き換えられた後も、焼なましを続けると平均結晶粒度がしだいに増加してゆく現象をいう[57]。Fig. 1-22 に各焼なまし過程におけるマイクロ組織の変化を概略的な図で示す[58]。

Burke と Turnbull は多くの研究者によって高温顕微鏡で得られた広く知られている実験事実を総括的に以下の 6 項目にまとめた[59]。

- (1) 結晶粒成長は結晶粒界の移動によって起こり、水滴が集まり合体するような近接結晶粒の集合によって起こるのではない。
- (2) 結晶粒界の移動は断続的に起こる。その移動方向は一定ではなく変化する。
- (3) 1 つの結晶粒は、一方の側で他の結晶粒によって浸食されながら、他方の側では他の結晶粒を侵食して成長することができる。
- (4) 新しい結晶粒によって浸食される速さは、その結晶粒が消費しつくされようとするとき、急に速くなる。
- (5) 一般に湾曲した結晶粒界は、その曲率中心に向かって移動する。(これは再結晶で観察される移動方向と逆の方向である。)
- (6) 単一な相の結晶粒界が 120° 以外の角度で交わるときは、これより角度が小さい粒界を持つ結晶粒は消失し、全ての粒界の角度は 120° に近づく。

冷間加工の蓄積エネルギーによって駆動される 1 次再結晶が完了する時、その組織はまだ安定でない、そして再結晶粒の後に成長が起こる。この結晶

Chapter 1

粒成長の駆動力は結晶粒界の形で、材料中に蓄積されているエネルギーの減少である。結晶粒成長の駆動圧力は1次再結晶のそれより2桁ほど小さく、代表的には約 10^{-2} MPa である。したがって、特定の温度で結晶粒界速度は1次再結晶時よりも緩慢である。そして粒界移動は溶質原子および第2相粒子のピン止め効果によって更に影響される[58]。

1.4.2 正常結晶粒成長と異常結晶粒成長

結晶粒成長は2つのタイプ、すなわち正常結晶粒成長および異常結晶粒成長、または2次再結晶に分けられる。マイクロ組織が均一に粗大化する正常結晶粒成長は連続過程として分類される。比較的狭い範囲の結晶粒度および形状が存在する。通常、結晶粒度分布の形状は時間に依存しない。したがって、Fig. 1-23 (a) に示すようにスケールに依存しない。成長の初期遷移期間の後、マイクロ組織は準静止状態に達する。その状態では、その平均値のスケールで結晶粒度を表した際、結晶粒度分布は不変形となる。そして、スケールは時間のべき乗で変化する。不連続析出過程である異常結晶粒成長においてはマイクロ組織中の数少ない結晶粒が成長し、小さな結晶粒を侵食する。その結果、bimodal 結晶粒度分布が発達する。しかしながら、最終的に大きな結晶粒は衝突し、その後は再び正常結晶粒成長が始まる (Fig. 1-23 (b)) [60]。

1.4.3 放物線結晶粒成長速度論

結晶粒成長の速度論を述べる時、次式で表される Beck らのべき乗則を忘れることはできない[61, 62]。

$$D = Kt^n \quad (1)$$

ここで、 D は平均結晶粒径、 K と n は定数であり、 t は焼なまし時間である。Burke と Turnbull は、次のように平均結晶粒径変化の関係式を導いた。まず、 D 変化の速度はその系の自由エネルギー変化に比例すると仮定する。

$$\frac{dD}{dt} = k\Delta F \quad (2)$$

ここで、 k は定数である。次に、結晶粒が半径 r の球形であると仮定して単位体積当たりの自由エネルギー ΔF を単位面積当たりの表面エネルギー γ により表

すと、次式のようになる。

$$\Delta F \propto \frac{\gamma r^2}{r^3} = \frac{\gamma}{r} \quad (3)$$

湾曲した粒界について、一方の結晶粒が凸であれば他方は凹となり、両方の側の曲率半径は異符号で絶対値が等しい値をとる。正負の曲率半径をそれぞれ r_1 、 r_2 とすれば、この粒界面の両側の 1 原子当たりのエネルギー差は、

$$\Delta F = KV\gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (4)$$

と表すことができる。ここで、 V は原子容、 K は定数である。両側の湾曲は一致し、 $r_1 = -r_2$ となるから、

$$\Delta F = \frac{2KV\gamma}{r_1} \quad (5)$$

と表される。 $D = 2r_1$ とすれば、式(2)と(5)より、

$$\frac{dD}{dt} = k' \frac{\gamma}{D} \quad (6)$$

の微分方程式が得られる。この微分方程式を、 $t = 0$ のとき $D = D_0$ という初期条件で解けば、

$$D^2 - D_0^2 = k'' \gamma t \quad (7)$$

の関係式が求められる。さらに、 $D \gg D_0$ ならば、式(7)は $n = 1/2$ とした式(1)に変換される。

以上が、広く認められている放物線粒成長速度論の概略であるが、この速度論には 2 つの問題点があるように思われる[62]。この仮定は、①粒界移動速度 G が自由エネルギー変化に比例し、また② D の変化の速度が G に比例することから導かれている。しかしながら、②に関しては、成長する結晶粒と収縮する結晶粒のサイズの平均値として求められる平均結晶粒径 D が G と比例する保証はないように思われる。局所的な粒界移動と組織の全体的な平均結晶粒径変化を結び付けることには、論理の飛躍があると思われる。よって、仮定の根拠は明らかではない。2 つめは、「結晶粒が半径 r の球形である」との仮定のも

Chapter 1

とに、式(4)のように自由エネルギー差を求めている点である。成長する結晶粒は凹な粒界面を有する。凸面を持つのは、収縮し、消滅する結晶粒である。これらを球形で近似することには無理がある。しかも、成長する結晶粒の側から見れば凹な粒界面の曲率半径が、その結晶粒の大きさ(結晶粒径)に比例するとは考えにくい。このように 2 つの問題があるが、他にももの定義のあいまいさなども問題となる[62]。

式(1)における時間指数 n は粒成長指数と呼ばれ[63]、その値はこれまで何度も議論の対象とされてきている。粒成長指数 n を用いて、式(7)を一般化すると次式のように表わされる。

$$D^{1/n} - D_0^{1/n} = Kt \quad (8)$$

よって、 $1/n$ の値として議論されることも多い。粒成長指数 n は粒成長の律速過程により変化し、単相組織では $1/2$ 、分散組織では $1/3$ 、多くの 2 相混合組織では $1/4$ の値をとるとされている[64]。しかしながら、単相組織でも、実際には $1/2$ より小さい値をとる場合が多く、 $1/2$ は高純度金属の融点に近い温度における極限的な値であるとの理解もある[57]。

粒成長の議論の中で、これまであまり明確にされていなかった平均結晶粒径 \bar{D} について、多くの実験において平均切片長さ \bar{l} として測定されており、さらに定量組織学的に $\bar{l} = 2/S_V$ (S_V は単位体積当たりの粒界面積) の関係にあることを明示している[65]。

1.4.4 結晶粒成長の位相幾何学 (topology) 的解釈

結晶粒位相幾何学の導入から、2 次元結晶粒組織において、空間充填および粒界張力平衡の両者を満足できる唯一の安定な配列は Fig. 1-24 に示される規則的な六角形の配列である。そして、他の配列は必然的に粒成長が起こることに注目すべきである[58]。例えば、1 個の 5 辺多角形が導入されると (Fig. 1-25a)、その多角形は結晶粒当たりの辺の平均の数 6 を維持するためには 7 辺多角形によって平衡しなければならない。頂点で 120° の角度を維持するために、結晶粒の辺は湾曲しなければならない。粒界移動は粒界面積を減少させるように起こる傾向にある。このため、粒界は曲率中心に向かって移動する (Fig. 1-25b)。6 辺より多くの辺を有する結晶粒は辺が凹状となるので、

成長する傾向がある。一方、6 辺より少ない辺を持つ結晶粒は凸状なので収縮する傾向がある。Fig. 1-25a の 5 辺結晶粒の収縮によって、4 辺が放射状に出ている頂点が形成される (Fig. 1-25b)、この頂点は 2 つの 3 辺が放射状に出ている頂点に分解し、結晶粒は 4 辺となる (Fig. 1-25c)。同じ作用によって結晶粒が 3 辺になり (Fig. 1-25e)、最終的に、その結晶粒は消滅し、7 辺結晶粒に隣接した 5 辺結晶粒が残る (Fig. 1-25f) [66]。

3 次元では平面上の辺を有する正多角形体は空間充填ができない。このため、多角形体は粒界張力を平衡させるために適当な角度の辺を持つ。これに最も近い形状は Fig. 1-26 に示される Kelvin の tetrakaidecahedron である。しかし、その角度は正確でなく、粒界は頂点で平衡になるように湾曲しなければならない。よって、結晶粒成長は 3 次元結晶粒組織では必然的である [59]。

1.5 本研究の目的

過去の研究で述べたように、主に研究が進められたのは時効、焼なましおよび恒温処理過程における析出物や析出挙動に関するものである。また、析出強化処理後をも含めた耐熱性の評価は比較的低い温度で留まり、組織の安定性として、結晶粒成長について詳細な検討はされていないのが現状である。

本研究では、Cu-Cr-Zr 系合金の時効処理後をも含め、より優れた耐熱性を得るために Ag 添加量を 0~1.2mass%まで変化させた合金を研究対象とした。そして、比較的高温な 900°C での復元中における結晶粒成長指数に及ぼす Ag 濃度の影響を調査した。結晶粒成長に影響する主な因子は以下の 4 項目が挙げられる [59]。

- (1) 温度
- (2) 溶質原子および第 2 相粒子
- (3) 試料の寸法
- (4) 集合組織

この中で(2)と(4)に注目し、析出強化後の本合金系の復元中における粒成長に及ぼす Ag 添加の影響について解析することを目的として、結晶方位や析出相体積率などの関連について検討した。

Chapter 1

1.6 本論文の構成

本論文は全 6 章から構成されている。各章の概要を以下に示す。

第 1 章は序論として研究背景から一般的な析出強化型銅合金を紹介し、研究主題でもある Cu-Cr 系および Cu-Cr-Zr 系合金の耐熱性に関連する国内外の研究と再結晶後の粒成長の理論や定量評価について述べた。

第 2 章では、光学顕微鏡組織観察から各々の平均結晶粒度を調べた。熱処理時間と結晶粒度の関係から粒成長指数を求め、析出強化された Cu-Cr-Zr-Ag 合金の復元中における粒成長に及ぼす Ag 濃度の影響について検討した。

第 3 章では、0mass%Ag 材 (Base) と 1.2mass%Ag 材 (120Ag) の復元中の結晶方位と対応粒界を後方散乱電子線回折 (EBSD) により調べた。結晶粒成長過程における Cu-Cr-Zr 系合金の結晶方位および対応粒界の割合に及ぼす Ag 添加の影響や集合組織について検討した。

第 4 章では、焼なまし後の導電率測定結果から、Cr 固容量や析出相の体積率の変化について調べた。Cr 固容量の定量方法は Linde・Nordheim 則による導電率から Cr 固容量を求める方法と SEM/EDS による Cr 固容量の定量分析を行った。また、復元後における Cr 析出相の体積率の調査を通して、異なる Ag 濃度の Cu-Cr-Zr-Ag 合金の復元中における結晶粒成長過程について考察した。

第 5 章では、Cu-Cr-Zr-Ag 合金の常温での機械的性質や析出強化処理後をも含めた強度の耐熱性を確認するため、焼なまし後の機械的性質に及ぼす Ag 添加による Cr 析出物挙動や溶質元素の影響について検討した。また、時効処理後の Cr 析出相の体積率を求め、析出物単位体積率当たりの強度への寄与度に及ぼす Ag 濃度の影響について比較検討した。

第 6 章では、これまでの研究で得られた結論を各章ごとにまとめ、本研究を総括する。また、析出強化型 Cu-Cr-Zr 系合金の耐熱性改善について結論付ける。

参考文献

- [1] M. G. Corson, “Proc. Inst. Metals Div.“, Trans. AIME, Vol. 77(1927), pp. 435.
- [2] S. Suzuki, “Latest Status of Manufacturing Activity of ITER Divertor and Engineering Issues on Tungsten Divertor”, J. Plasma Fusion Res., Vol. 87, No. 9 (2011), pp. 607-614.
- [3] K. Ezato *et al*, “Development of high flux component for ITER divertor”, J. Japan Society of Mechanical Engineers, Vol. 8 (2002), pp. 175-180.
- [4] James A. Meyer *et al*, “METHOD FOR BRAZING ROTOR BARS TO END RINGS OF A ROTOR FOR AN ASYNCHRONOUS AC MOTOR”, United States Patent, No. 5283941, 1994.
- [5] H. C. de Groh III, D. L. Ellis and W. S. Loewenthal, “Comparison of GRCop-84 Other High Thermal Conductive Cu Alloys”, NASA/TM, (2007), pp. 1.
- [6] 日本伸銅協会, “銅および銅合金の基礎と工業技術”, 改訂版(1994), pp. 430-483.
- [7] 大日方一司, “耐熱性導電用銅合金の展望”, 伸銅技術研究会誌, Vol. 5(1966), pp. 1-7.
- [8] 丸田隆美, “耐熱性導電用 Cu-Zr 系合金について”, 伸銅技術研究会誌, Vol. 2 (1963), pp. 89-96.
- [9] N. Muramatsu, H. Kimura and A. Inoue, “Development of Cu-Zr Alloy Wire with Tensile Strength of 2.2 GPa in Maximum and Its Microstructure”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 75 (2011), pp. 159-165.
- [10] Z. Henmi and T. Nagai, “On the Mechanism of Precipitation in Cu-2wt%Be Alloy”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 30 (1966), pp. 400-406.
- [11] K. Iwase *et al.*, “The Investigation of Aging Phenomena, I; the Influence of Al, Fe, Co, Cr on the Aging of Corson Alloy”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 2 (1938), pp. 419-430.

Chapter 1

- [12] K. Iwase and T. Yanagiwara, “On the Mechanical Properties of Age-hardened Corson Type Alloys”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 5 (1941), pp. 3-11.
- [13] H. Fujiwara, T. Sato and A. Kamio, “Effect of Alloy Composition on Precipitation Behavior in Cu-Ni-Si Alloys”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 62 (1998), pp. 301-309.
- [14] H. Nagayoshi *et al.*, “Bend Formability and Microstructure in a Cu-4mass%Ni-1mass%Si-0.02mass%P Alloy”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 70 (2006), pp. 750-755.
- [15] 宮藤元久, 松井隆, 原田英和, “電子材料用耐熱高導電性銅基合金”, 伸銅技術研究会誌, Vol. 21 (1982), pp. 80-88.
- [16] D. E. Schuder, Proc. 6'th Intern. Electronic Packaging Soc., (1986), pp. 620-635.
- [17] G. Hagino *et al.*, “Effects on the Mechanical Properties of Ni + Si Contents in Cu-Ni-Si Ternary Alloys”, J. JRICu, Vol. 50 (2011), pp. 221-225.
- [18] T. Doi, “On Copper Alloys Containing Chromium (3rd Report)”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 22 (1958), pp. 313-316.
- [19] S. Nishikawa, K. Nagata and S. Kobayashi, “On the Aging Process of Cu-Cr Alloys”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 30 (1966), pp. 302-307.
- [20] H. Suzuki and M. Kanno, “Precipitation of Cu-Zr-Cr Alloys”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 36 (1972), pp. 363-368.
- [21] H. Suzuki and M. Kanno, “Initial Aging Phenomena in Cu-Cr Alloy”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 37 (1973), pp. 13-18.
- [22] 鈴木寿, 菅野幹宏, “クロム銅の初期時効現象”, 伸銅技術研究会誌, Vol. 12 (1973), pp. 50-57.
- [23] H. Suzuki, M. Kanno and I. Kawakatsu, “Strength of Cu-Zr-Cr Alloy Relating to the Aged Structures”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 33 (1969), pp. 628-633.
- [24] 菅野幹宏, 鈴木寿, “Cu-Zr-Cr 合金の時効過程の研究”, 伸銅技術研究会誌, Vol. 11 (1972), pp. 88-94.

- [25] A. Chbihi, X. Sauvage and D. Blavette, “Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper”, *Acta Materialia*, Vol. 60 (2012), pp. 4575-4585.
- [26] T. Toda, “Critical Cooling Rates on Solution Treatment of Cu-Cr and Cu-Be Alloys”, *J. Japan Inst. Metals*, Vol. 29 (1965), pp. 237-242.
- [27] S. Sato and K. Nagata, “On Quench Sensitivity of Cu-Cr Alloys”, *J. Japan Inst. Metals*, Vol. 33 (1969), pp. 1155-1160.
- [28] 佐藤史郎, 永田公二, “クロム銅の焼入性について”, *伸銅技術研究会誌*, Vol. 9 (1970), pp. 90-97.
- [29] H. Suzuki and M. Kanno, “The T-T-T Curve in Cu-Cr Alloy”, *J. Japan Inst. Metals*, Vol. 35 (1971), pp. 434-439.
- [30] 鈴木寿, 菅野幹宏, “クロム銅における T-T-T 曲線の形状”, *伸銅技術研究会誌*, Vol. 10 (1971), pp. 88-96.
- [31] M. Merola *et al.*, “Influence of the manufacturing heat cycles on the CuCrZr properties”, *Journal of Nuclear Materials*, 307-311(2002), pp. 677-680.
- [32] S. Aoki *et al.*, “Effect of the Heat Treatment Conditions onto Characteristics of Chromium-Zirconium Copper”, *J. JRICu*, Vol. 45 (2006), pp. 125-130.
- [33] T. Doi, “Studies On Copper Alloys Containing Chromium (2nd Report). On the Softening and Age-hardening of Copper Alloys Containing Chromium”, *J. Japan Inst. Metals*, Vol. 21 (1957), pp. 720-724.
- [34] 永井武, 辺見善三, 幸田成康, “Cu-Cr, Cu-Zr および Cu-Zr-Cr 合金の焼なましに関する研究”, *伸銅技術研究会誌*, Vol. 14 (1975), pp. 60-73.
- [35] H. Suzuki, M. Kanno and H. Kitano, “High-Temperature Embrittlement of Cu-Cr Alloy”, *J. Japan Inst. Metals*, Vol. 34 (1970), pp. 497-501.
- [36] 黒柳卓, 石井徹, “導電材料の高温特性”, *伸銅技術研究会誌*, Vol. 14 (1975), pp. 121-131.
- [37] 日本金属学会編, “金属便覧“, 改訂 4 版, 丸善, (1982), pp. 358-370, 913-922.

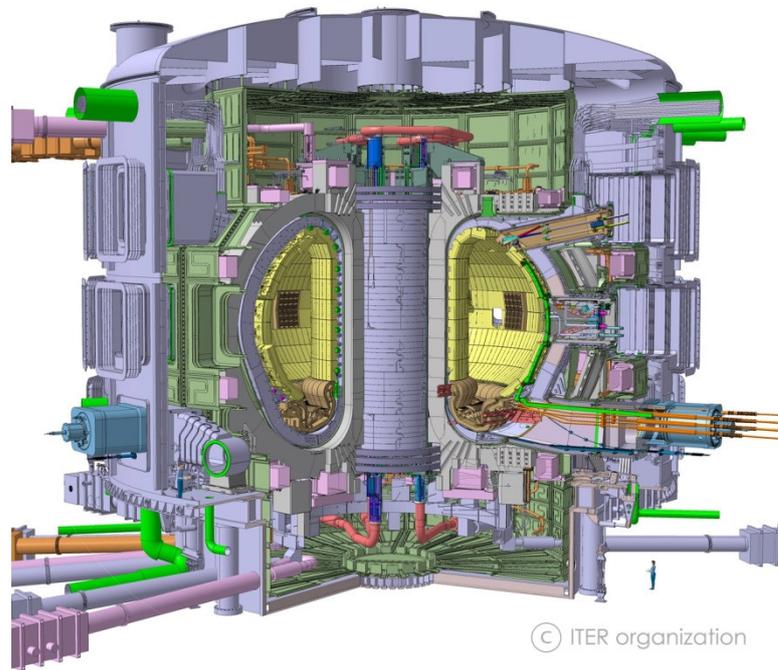
Chapter 1

- [38] S. Nishikawa, K. Nagata and S. Kobayashi, "On Reversion Phenomena of Cu-Cr Alloys", J. Japan Inst. Metals, Vol. 30 (1966), pp. 760-765.
- [39] H. Suzuki, H. Kitano and M. Kanno, "Reversion Phenomena in Cu-Zr-Cr Alloys", J. Japan Inst. Metals, Vol. 33 (1969), pp. 334-338.
- [40] 鈴木寿, 菅野幹宏, 北野均, "Cu-Zr-Cr 合金の性質", 伸銅技術研究会誌, Vol. 9 (1970), pp. 98-108.
- [41] T. Nagai, Z. Henmi and I. Hirai, "Role of Cr and Zr on the Rolling and Annealing Texture in Cu-Cr, Cu-Zr and Cu-Zr-Cr Alloys", J. Japan Inst. Metals, Vol. 35 (1971), pp. 965-969.
- [42] 稲数直次, 金野泰幸, 小林正男, "Cu-Cr-Zr 合金圧延板の析出・再結晶挙動と集合組織", 伸銅技術研究会誌, Vol. 32 (1993), pp. 115-120.
- [43] 金野泰幸, 小林正男, 稲数直次, "Cu-Cr-Zr 合金圧延板の加工熱処理による集合組織変化", 伸銅技術研究会誌, Vol. 33 (1994), pp. 110-117.
- [44] T. Nagai et al., "Effect of Size of Precipitates on Recrystallization Temperature in Cu-Cr, Cu-Zr and Cu-Zr-Cr Alloys", J. Japan Inst. Metals, Vol. 36 (1972), pp. 564-571.
- [45] 稲数直次, 金野泰幸, 劔持仁志, "第二相粒子が存在する Cu-Cr 合金板の変形・再結晶時の組織変化", 伸銅技術研究会誌, Vol. 34 (1995), pp. 39-46.
- [46] T. Doi, "On the Structure Changes Produced by Aging of a Cu-Cr-Ti Alloy", J. Japan Inst. Metals, J. Japan Inst. Metals, Vol. 23 (1959), pp. 477-481.
- [47] T. Doi, "Studies on the Precipitates of a Cu-Cr-Ti alloy by means of Extraction Replica Technique", J. Japan Inst. Metals, Vol. 23 (1959), pp. 482-485.
- [48] K. Sato and T. Doi, "Changes in Electrical Resistivity during the Aging Process of Cu-Ti and Cu-Cr-Ti Alloys", J. Japan Inst. Metals, Vol. 29 (1965), pp. 48-52.
- [49] M. Sugiyama, N. Makino, H. Shidara, "Studies of Cr-Be Copper", J. Japan Inst. Metals, Vol. 24 (1960), pp. 496-500.

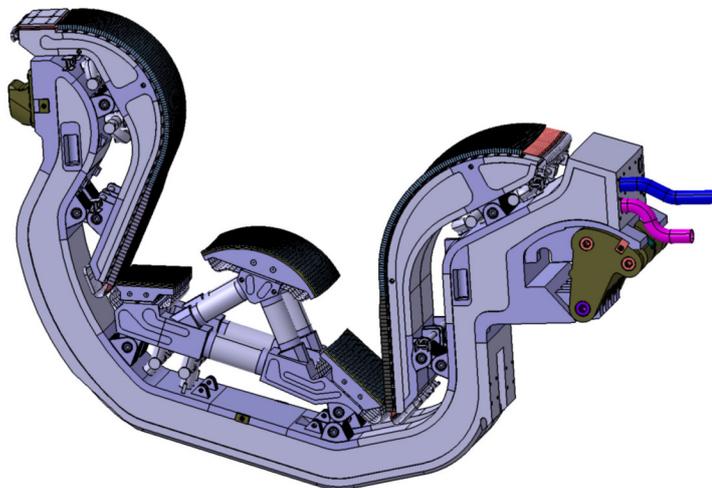
- [50] H. Suzuki, M. Kanno and I. Kawakatsu, “Some Properties of Cu-Cr-Hf Alloys”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 33 (1969), pp. 174-178.
- [51] 清水寿一ら, “Cu-Cr-Sn 合金の析出挙動について”, 伸銅技術研究会誌, Vol. 24 (1985), pp. 225-230.
- [52] T. Kamijo *et al.*, “Effect of Tin Addition on Age Hardening Kinetics in Cu-Cr Alloy”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 51 (1987), pp. 569-576.
- [53] 小松伸也ら, “Cu-Cr-Sn および Cu-Fe-Sn 合金の時効挙動”, 伸銅技術研究会誌, Vol. 29 (1990), pp. 49-56.
- [54] 沢田和夫, 横田稔, 辛島誠一, “Cu-Cr 合金に対する Ag 添加の影響について”, 伸銅技術研究会誌, Vol. 16 (1977), pp. 187-196.
- [55] C. Watanabe *et al.*, “Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Cr-Zr System Alloys”, J. JRICu, Vol. 46 (2007), pp. 136-141.
- [56] C. Watanabe, R. Monzen and K. Tazaki, “Mechanical Properties of Cu-Cr system alloys with and without Zr and Ag”, J. Materials Science, (2007), pp. 1-7.
- [57] J. G. Byrne, 小原嗣朗 訳, “回復および再結晶”, 丸善, (1968), pp. 101-120.
- [58] F. J. Humphreys and M. Hatherly, “Recrystallization and Related Annealing Phenomena”, 2nd Edition, Elsevier, (2004), 1-3, 107, 285-319, 333-378.
- [59] J. E. Burke and D. Turnbull, “Progress in Metal Physics”, B. Chalmers, ed. (New York Pergamon Press), Vol. 3 (1952), pp. 220.
- [60] K. Detert, “Recrystallization of Metallic Materials”, ed. F. Haessuer, Dr. Riederer-Verlag GmbH, (1978), pp. 97.
- [61] P. A. Beck, J. C. Kremer and L. Demer, “Grain Growth in High Purity Aluminum”, Phys. Rev., Vol. 71 (1947), pp. 555.
- [62] Y. Takayama, “Recent concept and computer simulations of grain growth”, J. Japan Inst. Light Metals, Vol. 46 (1996), pp. 674-682.
- [63] H. V. Atkinson, “Theories of normal grain growth in pure single phase system”, Acta Metall., Vol. 36 (1988), pp. 469-491.
- [64] 西沢泰二, “単相鋼と二相鋼における結晶粒成長”, 鉄と鋼, Vol. 70 (1984), pp. 1984-1992.

Chapter 1

- [65] C. S Smith and L. Guttman, “Measurement of Internal Boundaries in Three-Dimensional Structure by Random Sectioning”, Trans. AIME, Vol. 197 (1953), pp. 81-87.
- [66] M. Hillert, “On the theory of normal and abnormal grain growth”, Acta Metall., Vol. 13 (1965), pp. 227-238.



(a) International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER)



(b) Divertor

Fig. 1-1 Illustrations of ITER and Divertor. (Image used with permission from Japan Atomic Energy Agency)

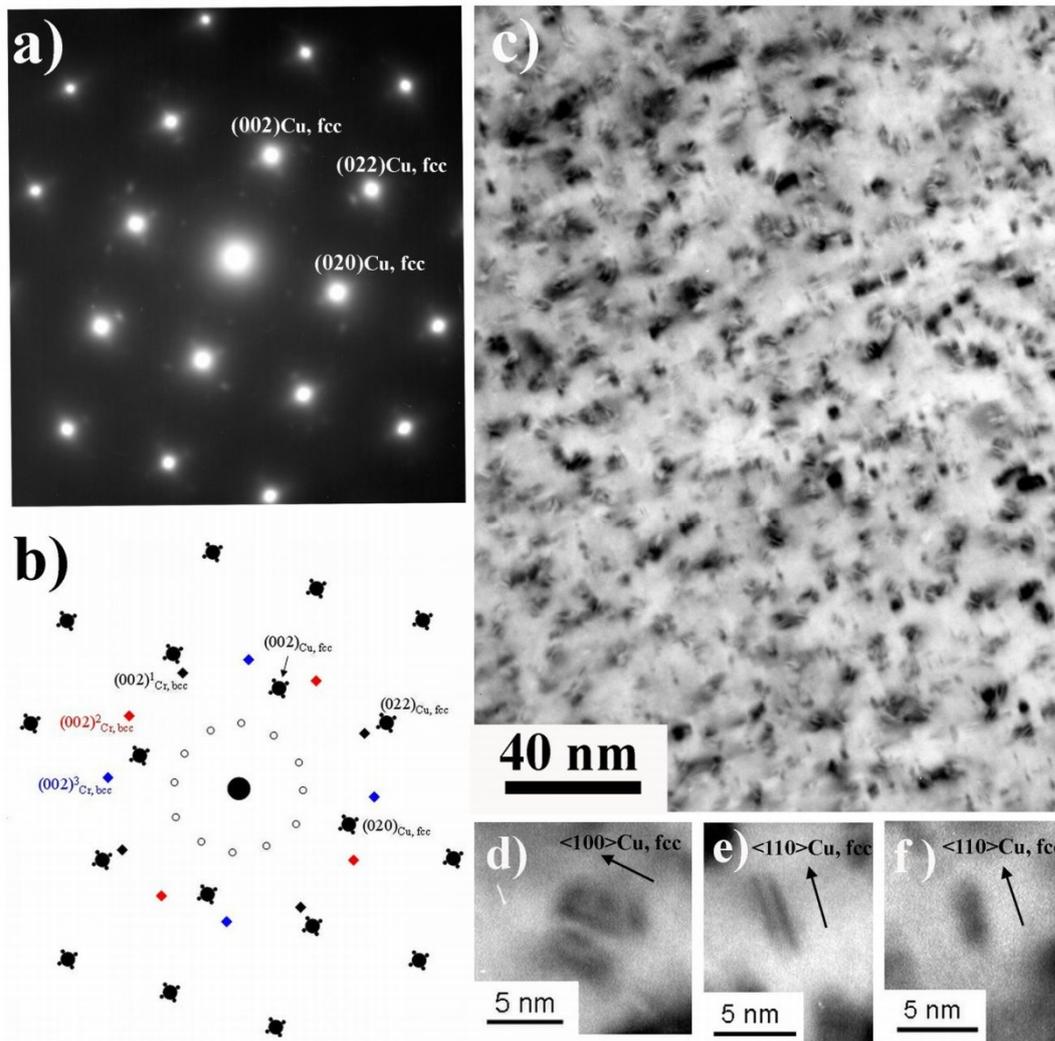


Fig. 1-2 TEM images of the Cu alloy aged for 10 h at 713K: selected area electron diffraction pattern collected in the (002) fcc Cu zone axis (a); indexation of the full pattern (b); bright-field image obtained with a specimen orientation tilted slightly away from the (002) fcc Cu zone axis (c); zoom of nanoscaled contrasts attributed to three different kind of precipitates (d-f), [25].

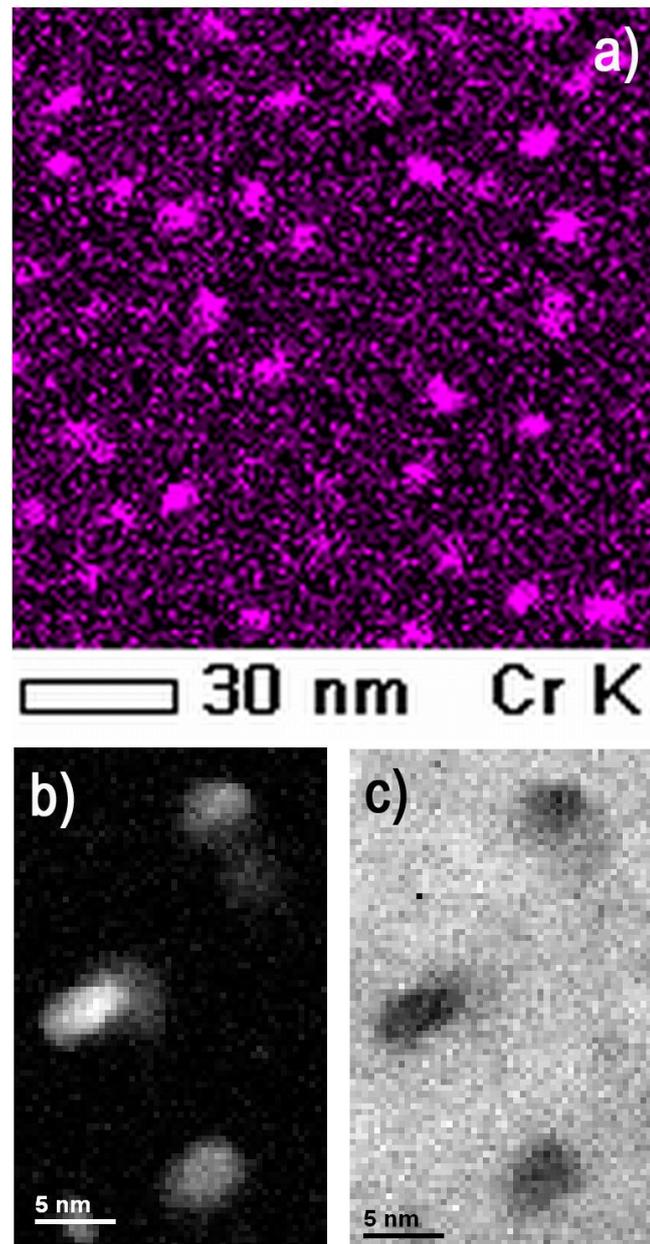


Fig. 1-3 Analytical STEM images of the Cu alloy aged for 10 h at 713K: EDX Cr map (Cr $K\alpha$ signal) showing the high density of nanoscaled Cr-rich precipitates (a); EELS Cr (b) and Cu (c) maps showing three Cr-rich precipitates. The biggest is a 5 nm long ellipsoid, [25].

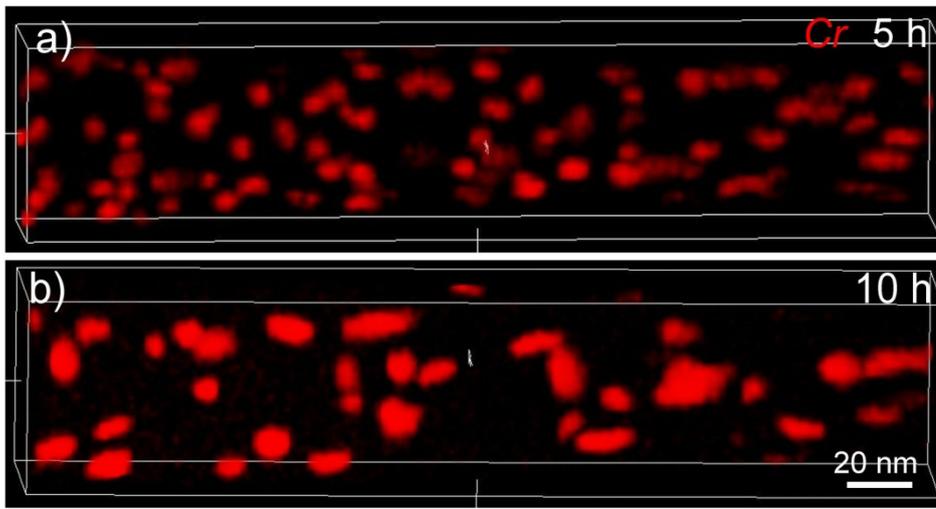


Fig. 1-4 APT data showing 3-D chromium density maps ($30 \times 30 \times 140 \text{ nm}^3$) in the Cu alloy aged for 5 h (a) and 10 h (b) at 713K, [25].

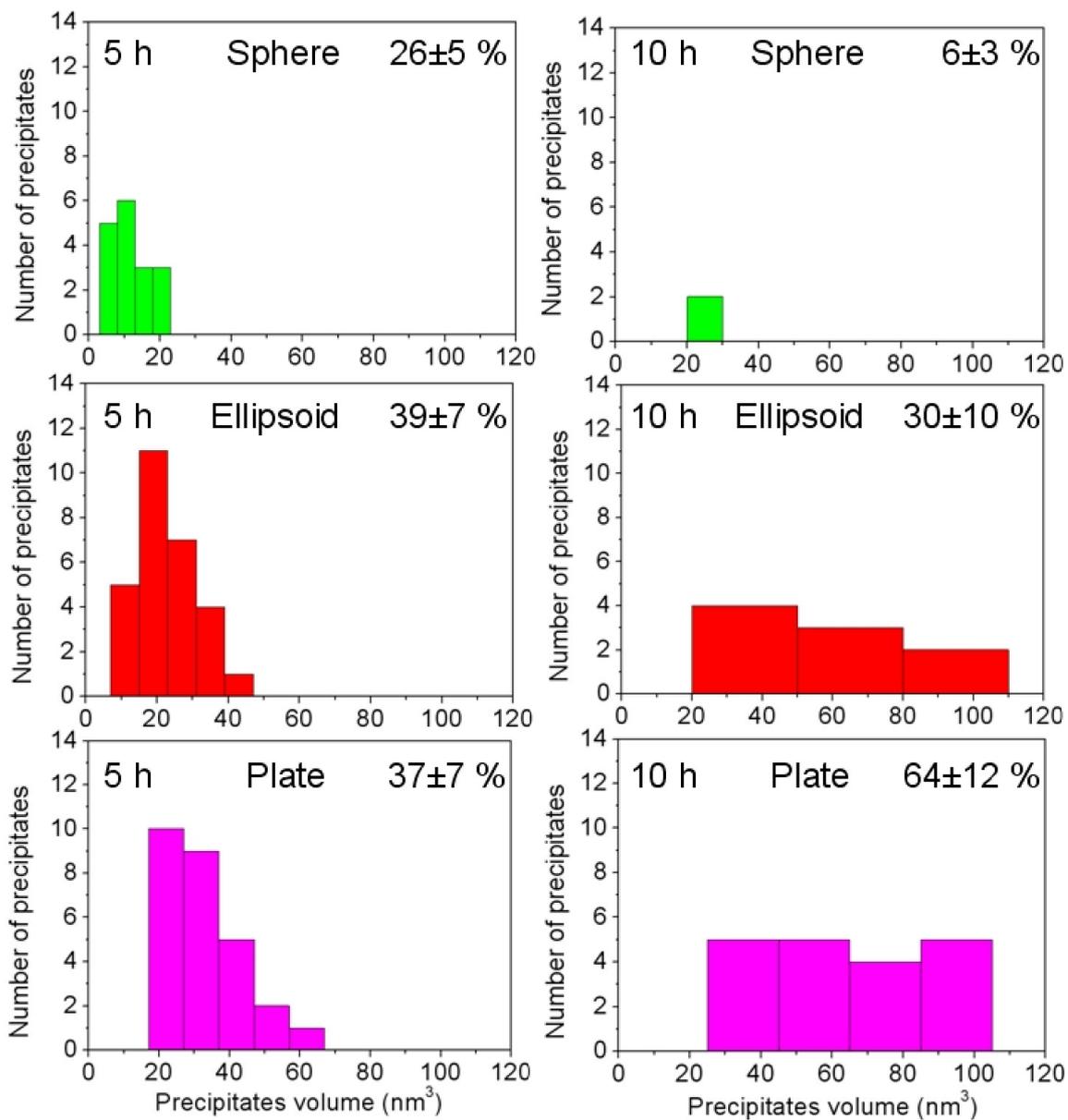


Fig. 1-5 Size distribution of the three different kind of precipitates analyzed by APT. The proportion of each kind of precipitates for a given aging time is indicated in the top right corner of the histogram, [25].

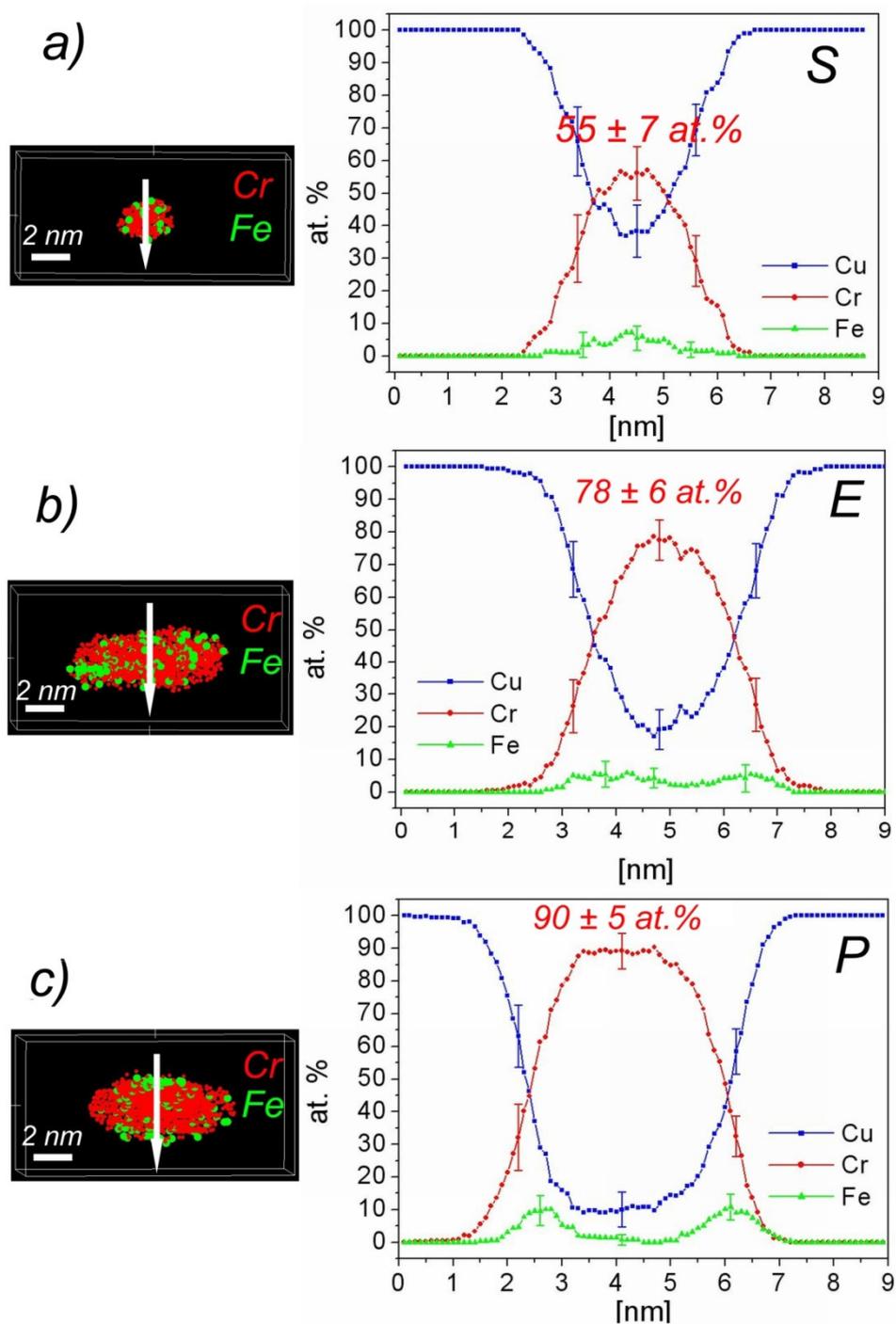


Fig. 1-6 3-D reconstruction of typical precipitates (spheres (a), ellipsoids (b) and plates (c)) and the corresponding computed concentration profiles (the arrows indicate the location of the profiles; sampling volume thickness: 1nm). In the reconstructed volumes only Cr (red) and Fe (green) atoms are displayed, [25]. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

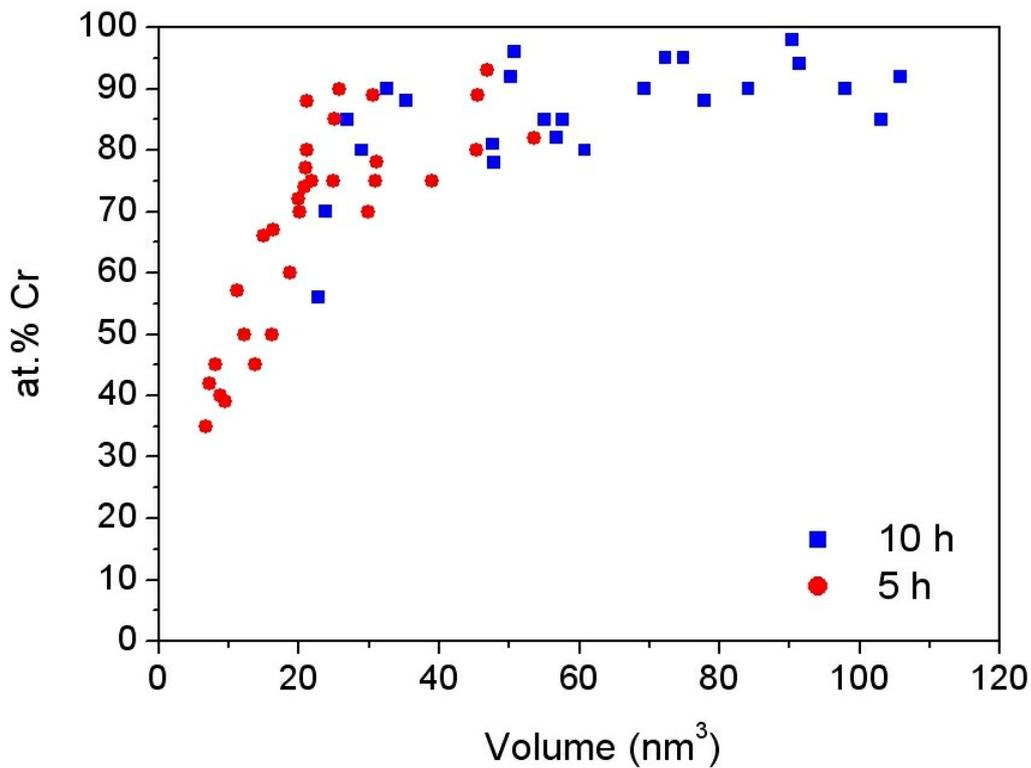


Fig. 1-7 Chromium concentration of the precipitates plotted as a function of their size for the alloy aged for 5 h (red circles) and 10 h (blue squares) at 713 K. The bigger the precipitate, the higher the Cr content, [25]. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

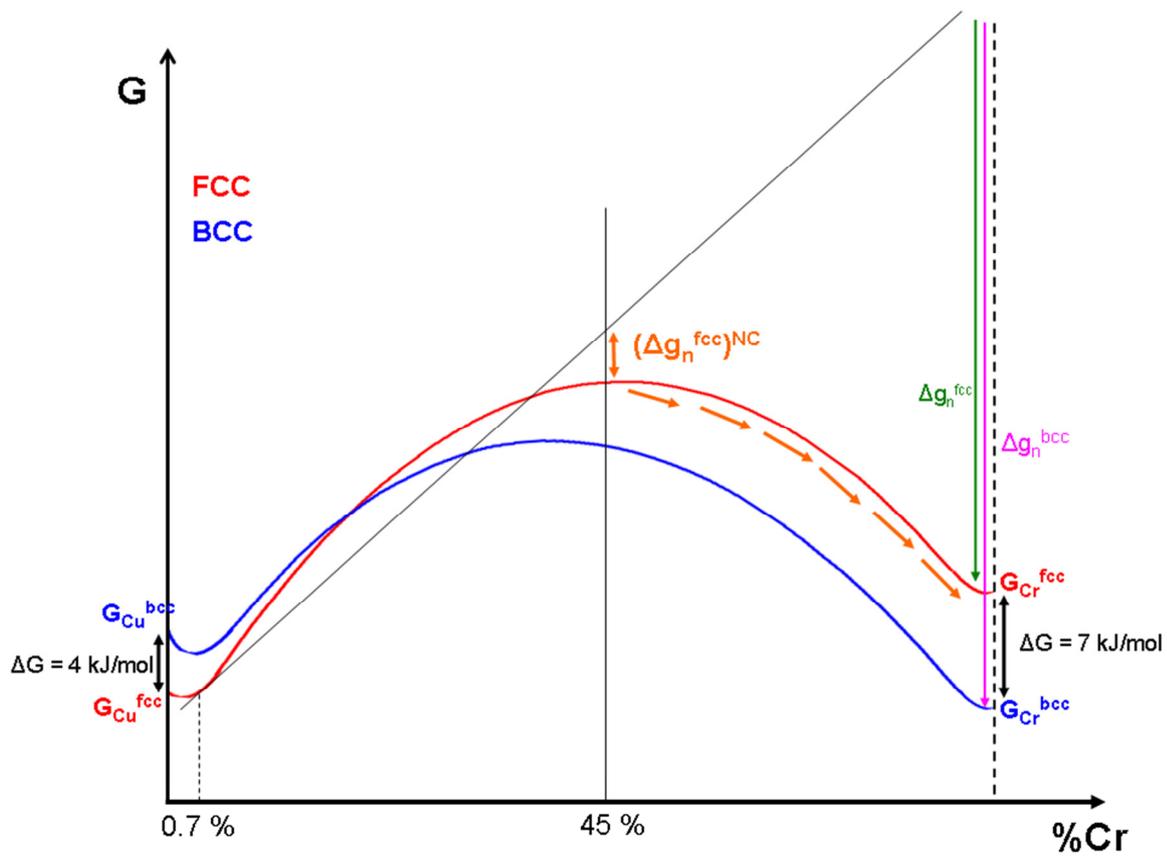


Fig. 1-8 Schematic representation of the free enthalpy curves of the fcc and bcc phases of the Cu-Cr system (established from the data of Fig.9), showing the driving force for the nucleation of the fcc (Δg_n^{fcc}) and bcc (Δg_n^{bcc}) Cr rich phases, and also the driving force considering the non-classical theory of germination ($(\Delta g_n^{fcc})^{NC}$), [25].

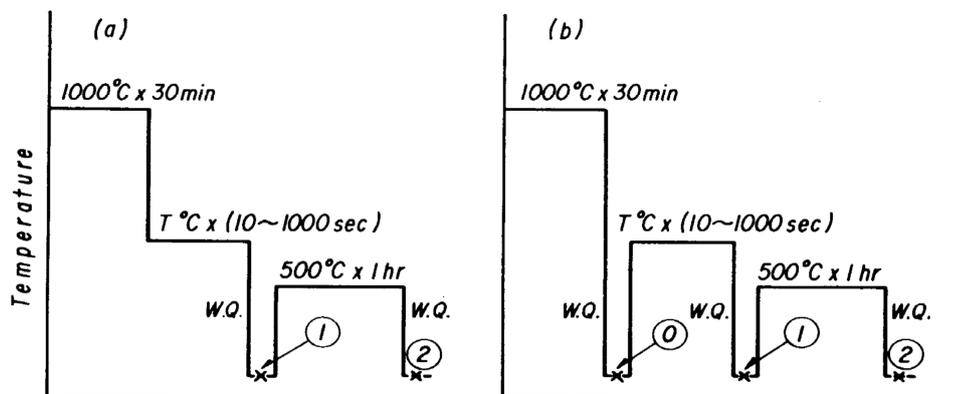


Fig. 1-9 Schematic diagram of heat treatment, [29].

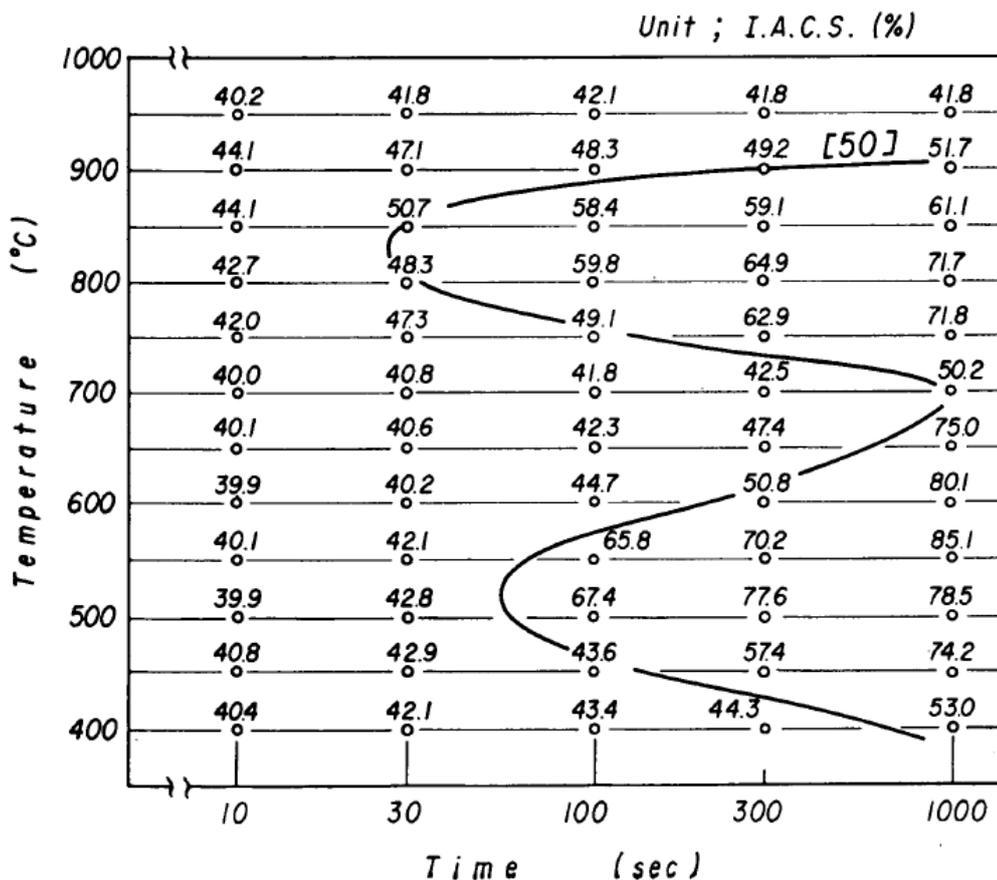


Fig. 1-10 T-T-T diagram of Cu-1.16%Cr alloy based on electrical conductivity. Refer to Fig. 1-8 (a)-①, [29].

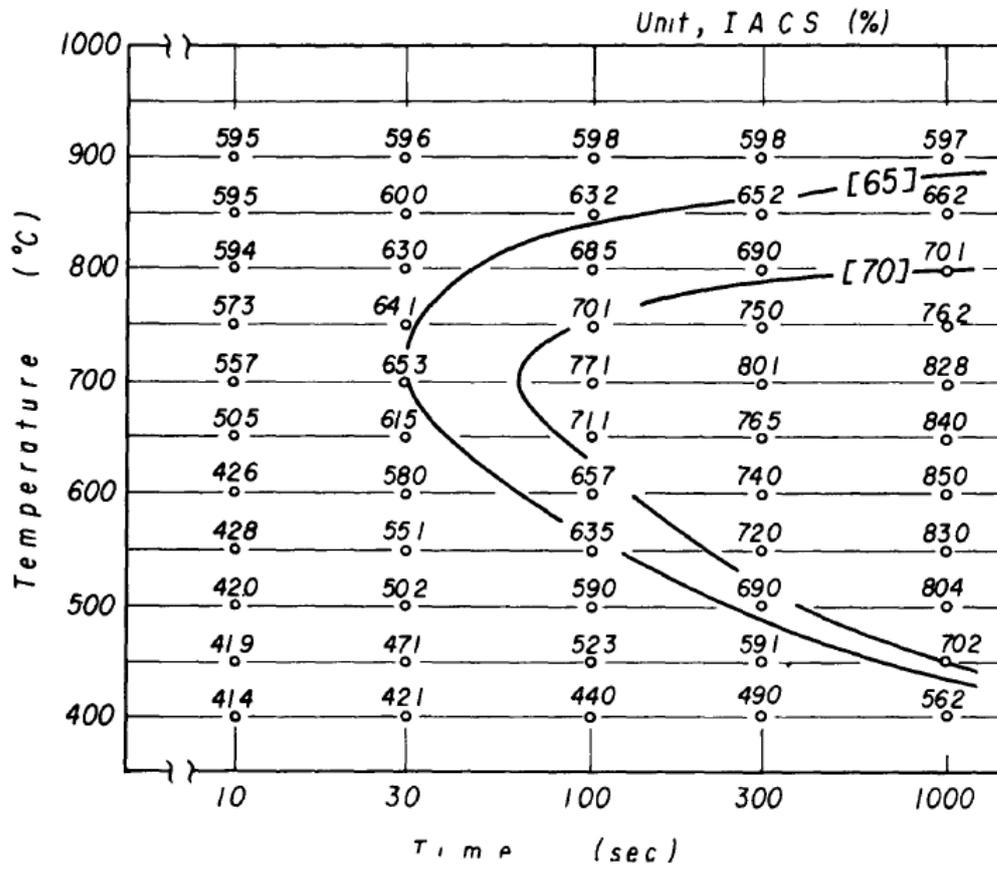


Fig. 1-11 Pseudo T-T-T diagram of quenched Cu-1.16%Cr alloy based on electrical conductivity. Refer to Fig. 1-18 (b)-①, [29].

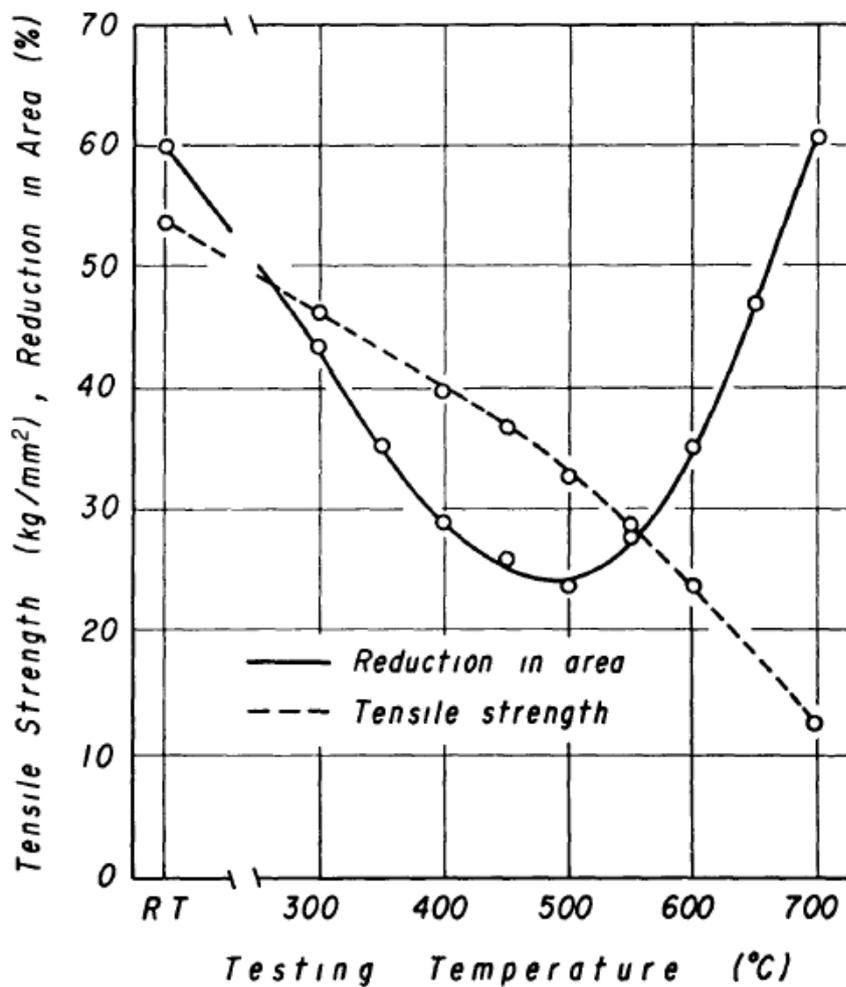


Fig. 1-12 Tensile properties of Cu-1.0%Cr alloy as a function of testing temperature. Specimen, solution annealed at 990°C for 2 h, quenched, cold-drawn to 16 mm ϕ rod, and aged at 475°C for 3 h, [35].

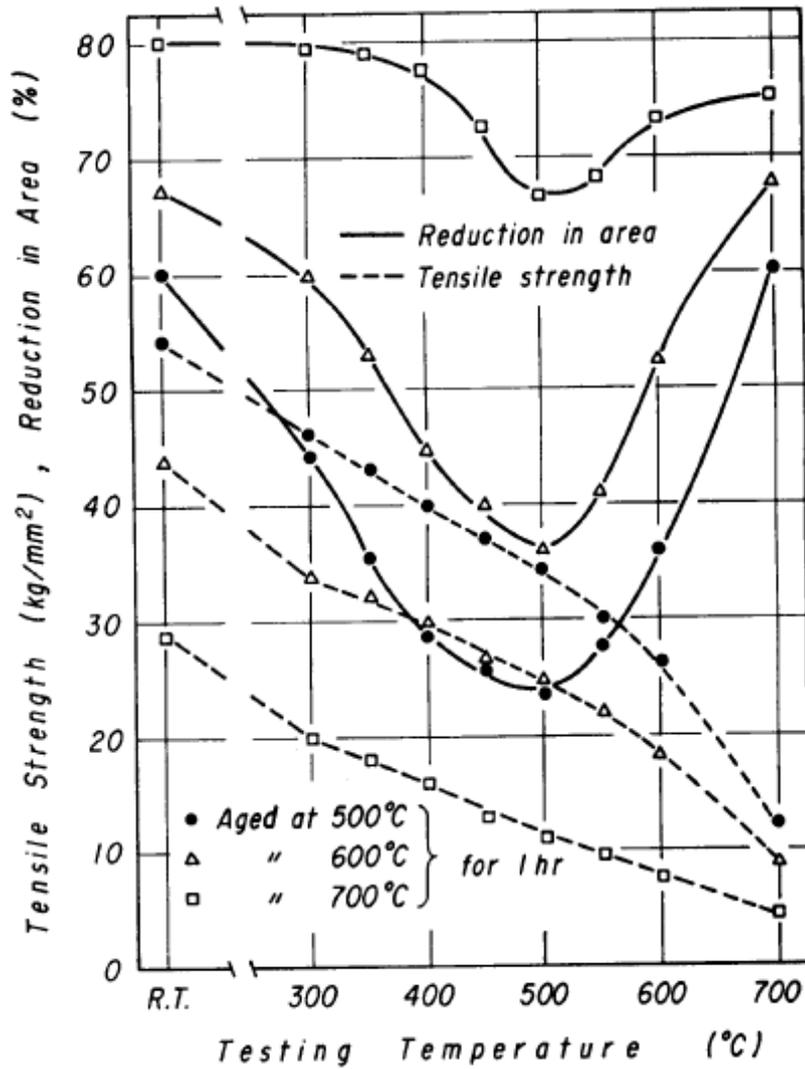


Fig. 1-13 Tensile properties of Cu-1.0%Cr alloy as a function of testing temperature. Each specimen, aged at temperatures higher than 500°C, [35].

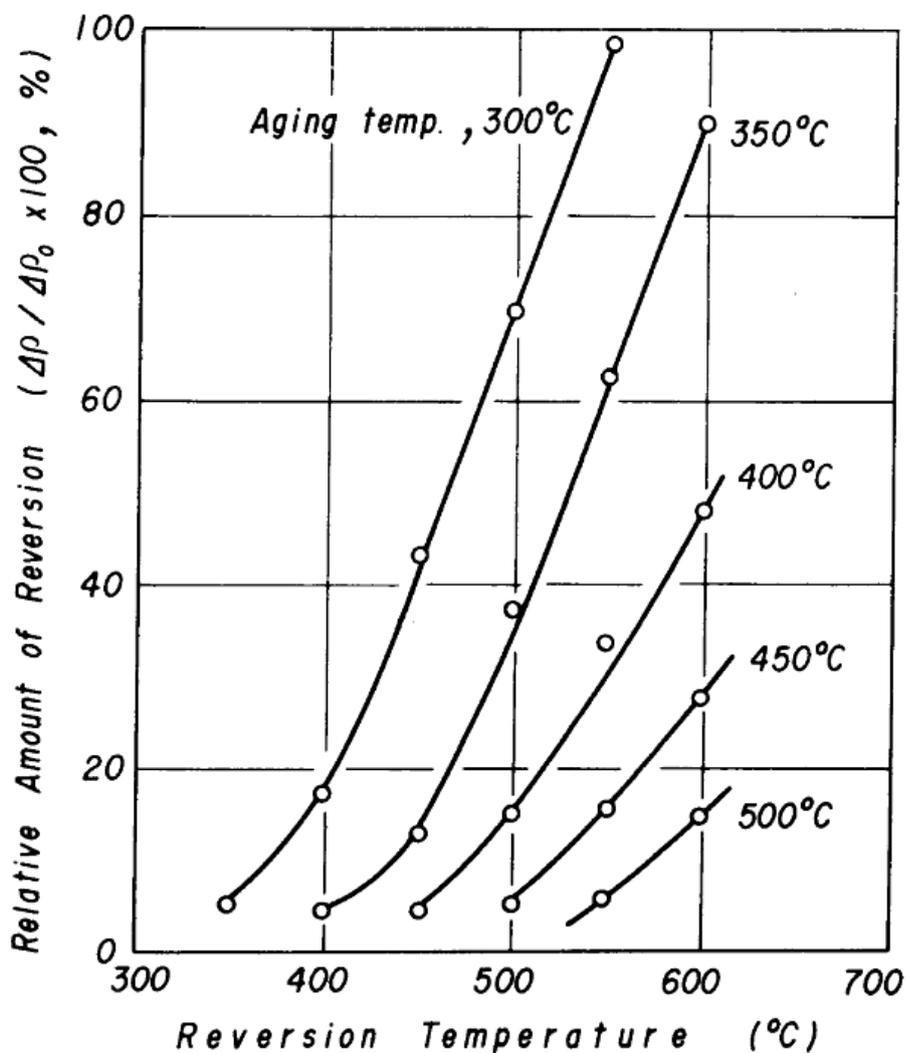


Fig. 1-14 Effects of reversion temperature and aging temperature on the relative amount of reversion in Cu-0.26%Cr alloy. $\Delta\rho_0$ and $\Delta\rho$ are defined as follows: $\Delta\rho_0$, decrement in specific electrical resistivity due to aging after solution-treatment; $\Delta\rho$, increment in specific electrical resistivity due to reversion treatment on aged specimens, [39].

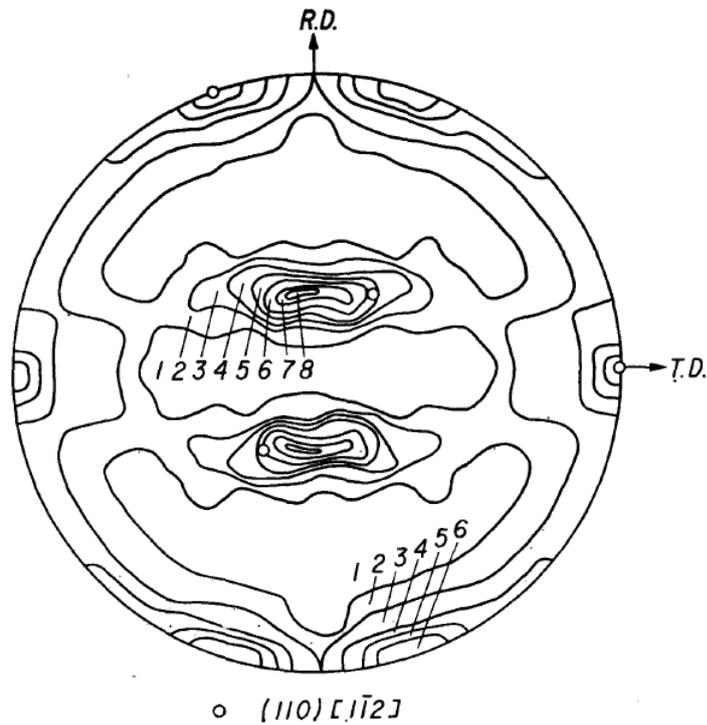


Fig. 1-15 (111) pole figure, rolling texture of Cu-Cr-Zr alloy cold roll-flattened 99%, [41].

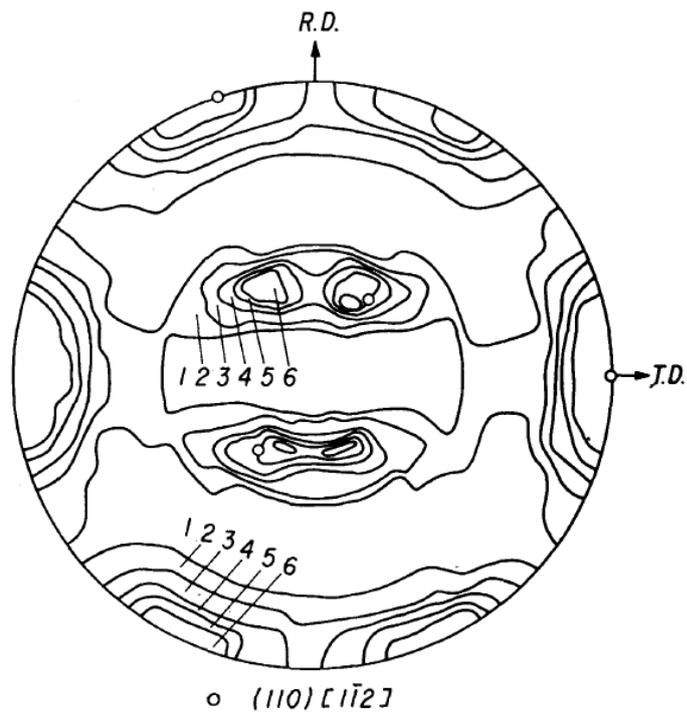


Fig. 1-16 (111) pole figure, annealing texture of Cu-Cr-Zr alloy cold roll-flattened 99% and annealing for 2h at 600°C, [41].

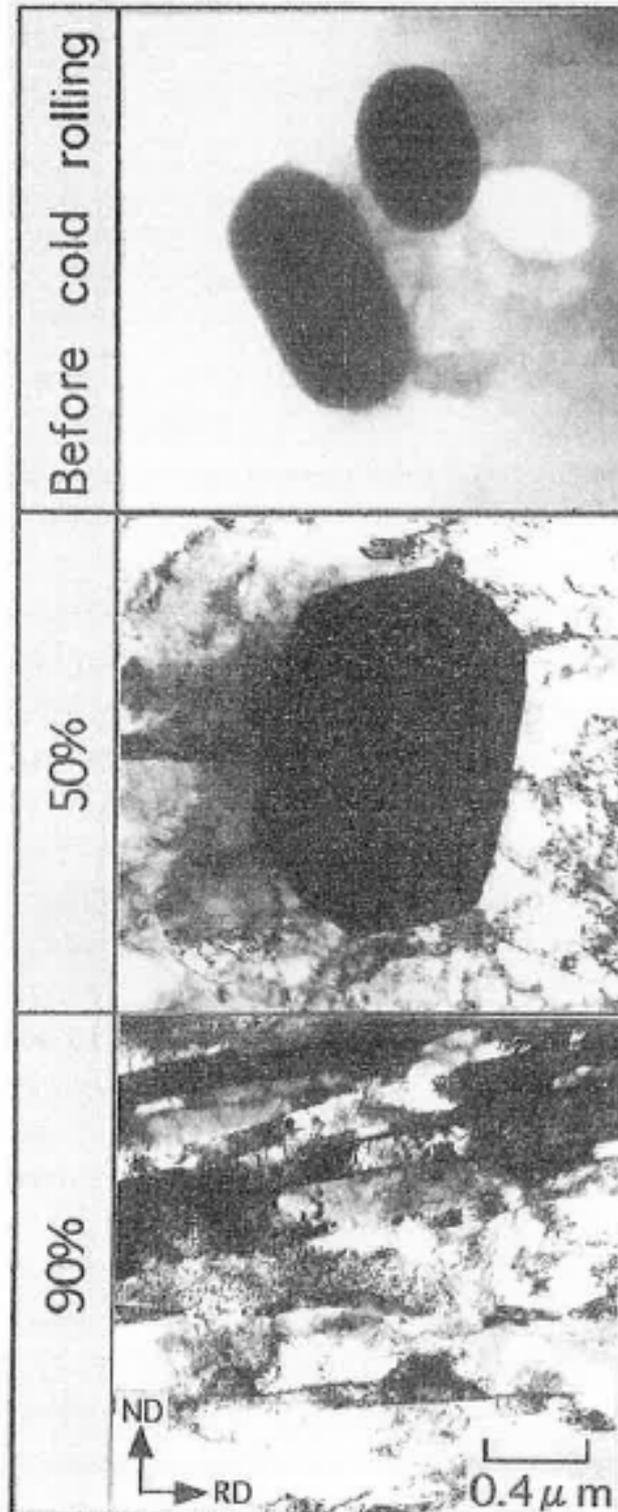


Fig. 1-17 Transmission electron micrographs of Cu-0.8%Cr alloy before and after cold rolling, [45].

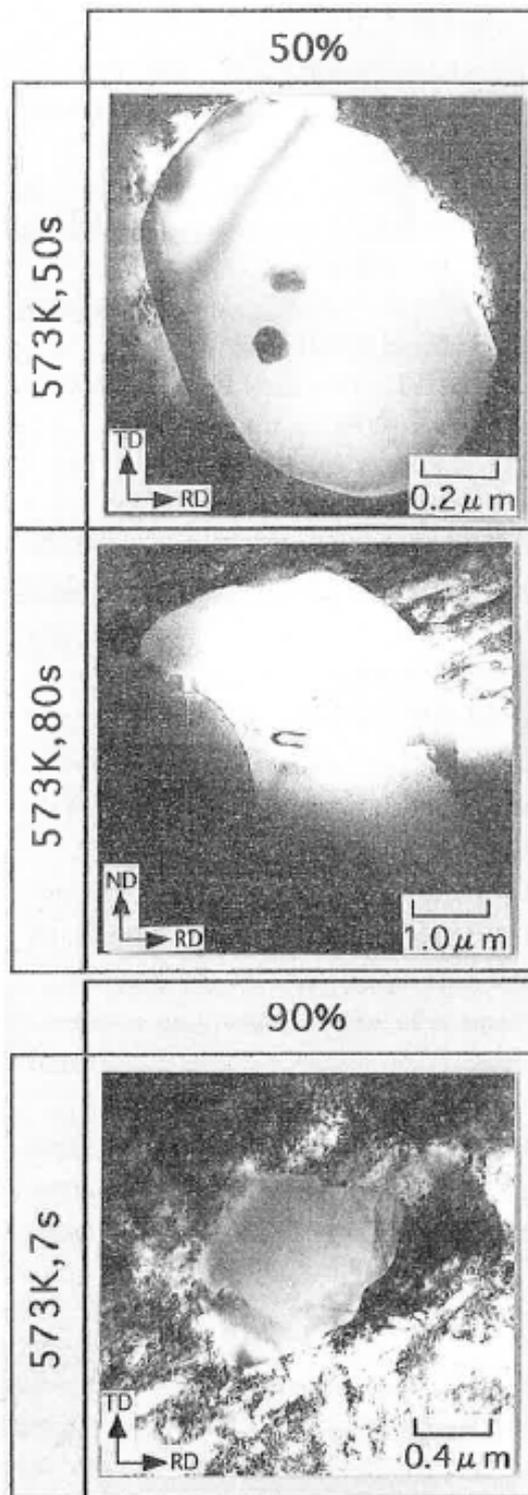


Fig. 1-18 Transmission electron micrographs of Cu-0.8%Cr alloy at the early stage of recrystallization at 573K after 50% and 90% cold rolling, respectively, [45].

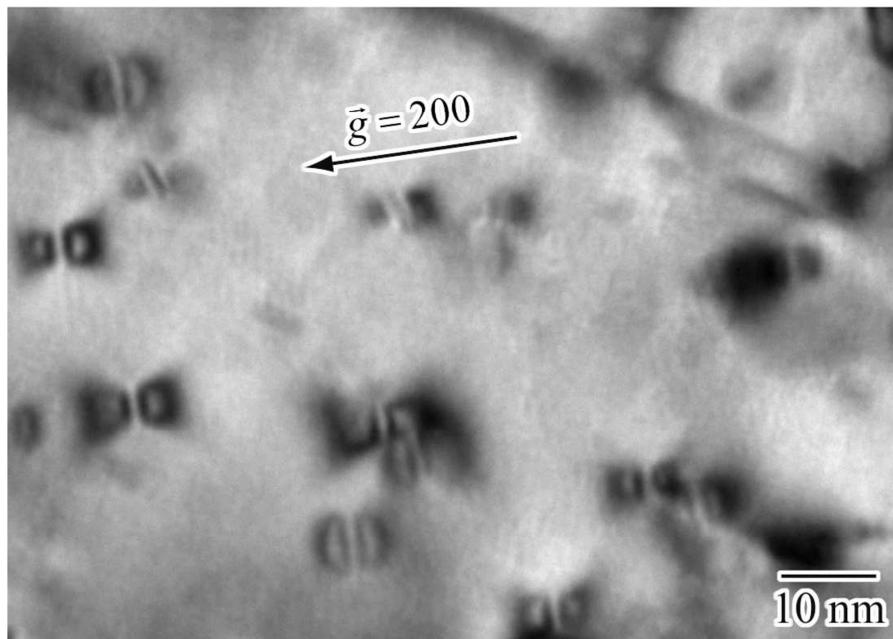


Fig. 1-19 TEM image of Cr precipitates in a Cu-0.5%Cr alloy aged at 500°C for 1000s, [56].

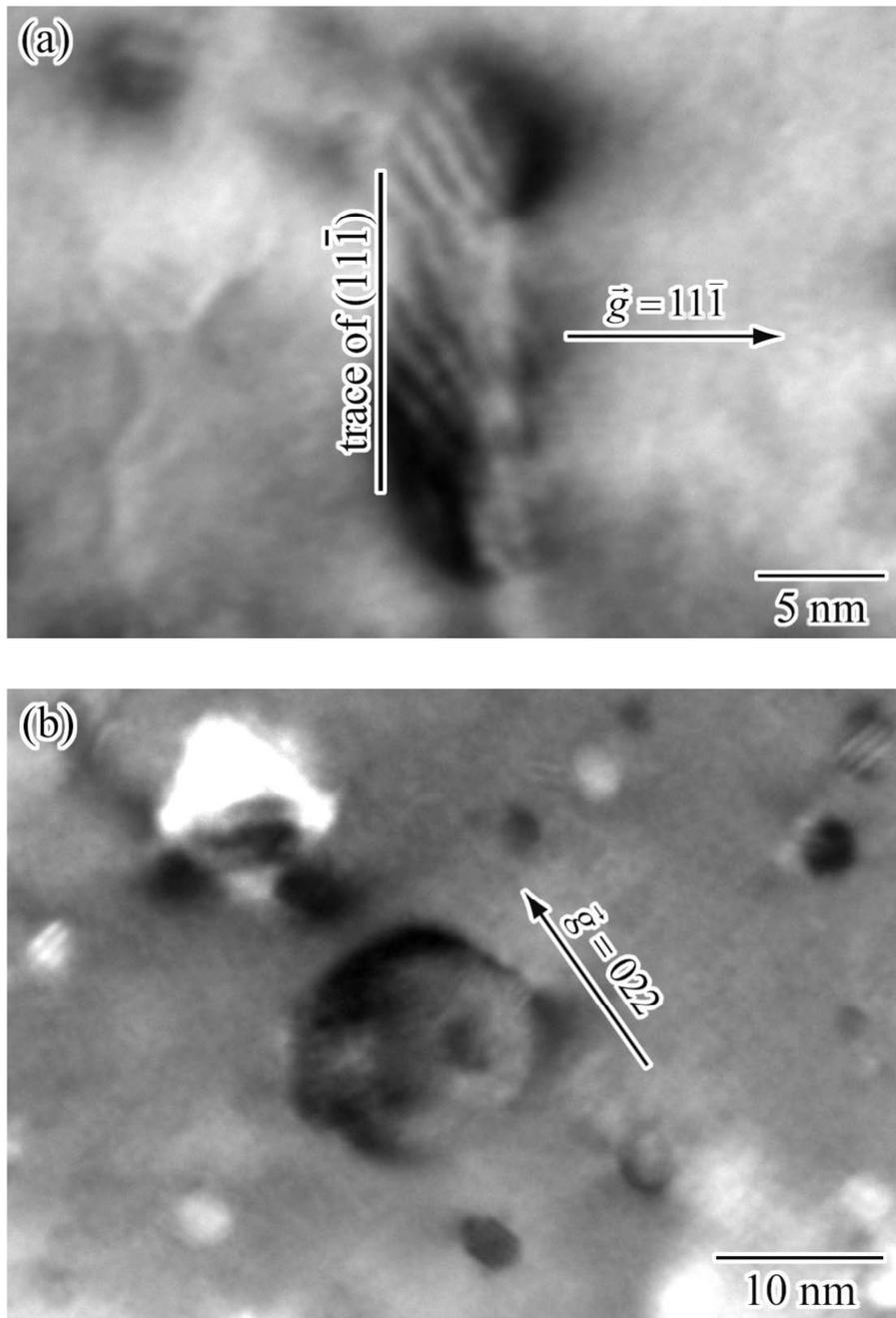


Fig. 1-20 TEM images of Cu_5Zr precipitates in a $\text{Cu-0.5\%Cr-0.15\%Zr}$ alloy aged at 500°C for 1000s. The zone axes are parallel to (a) $[011]$ and (b) $[11\bar{1}]$, $[56]$.

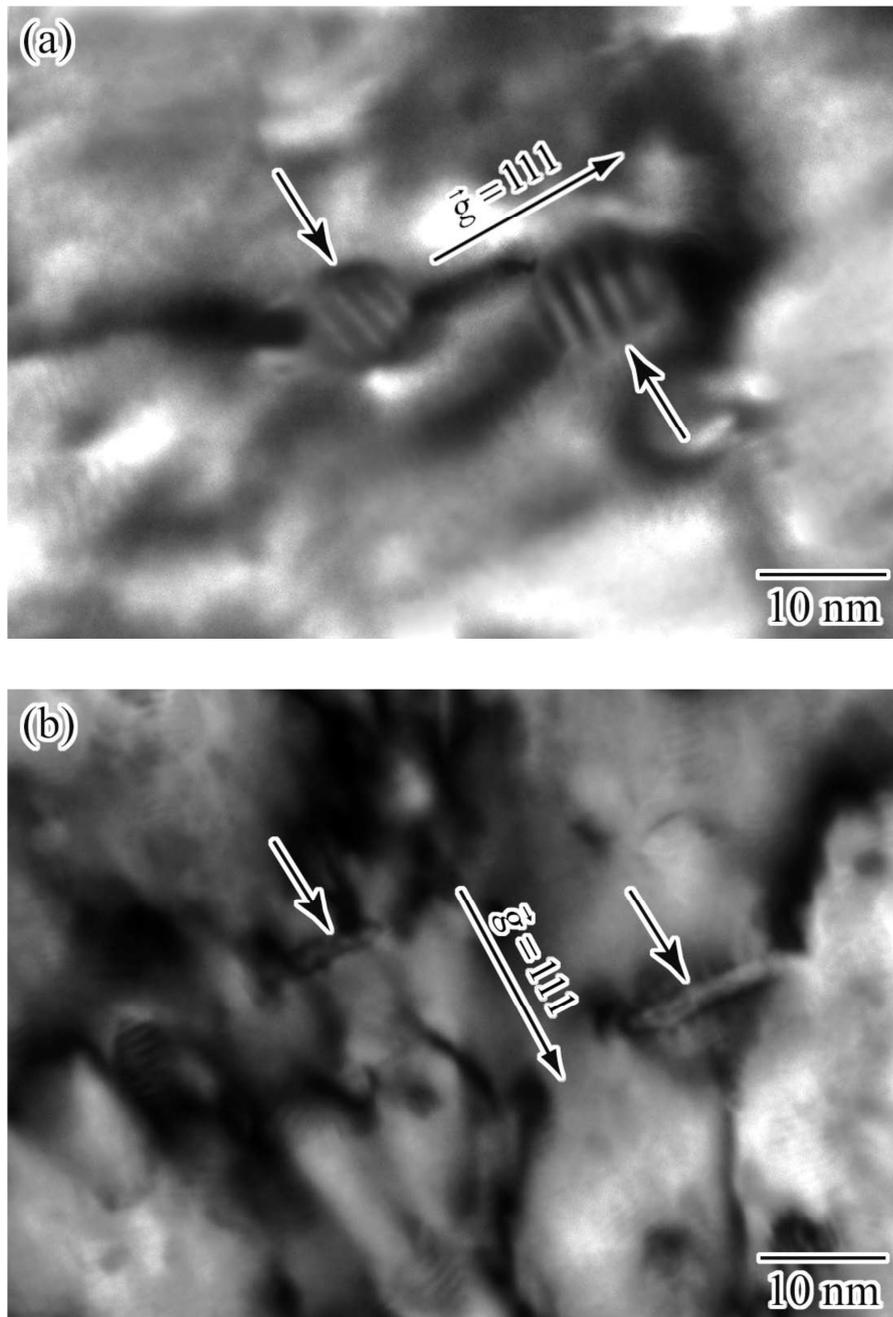


Fig. 1-21 TEM images of (a) Cr and (b) Cu₅Zr precipitates on dislocations in a Cu-0.5%Cr-0.15%Zr alloy aged at 500°C for 2h after 20% cold rolling, [56].

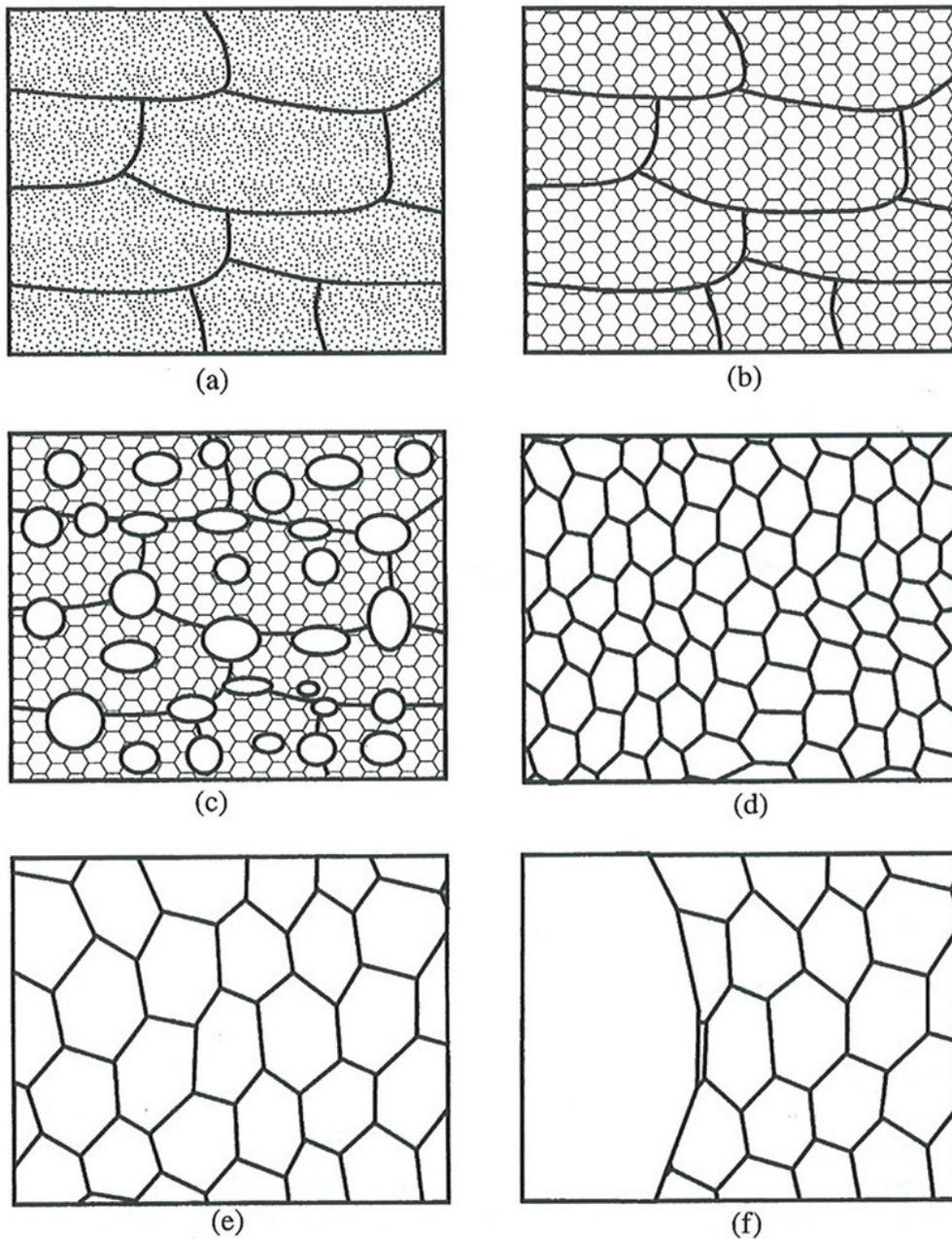


Fig. 1-22 Schematic diagram of the main annealing process; (a) Deformed state, (b) Recovered, (c) Partially recrystallized, (d) Fully recrystallized, (e) Normal grain growth and (f) Abnormal grain growth, [58].

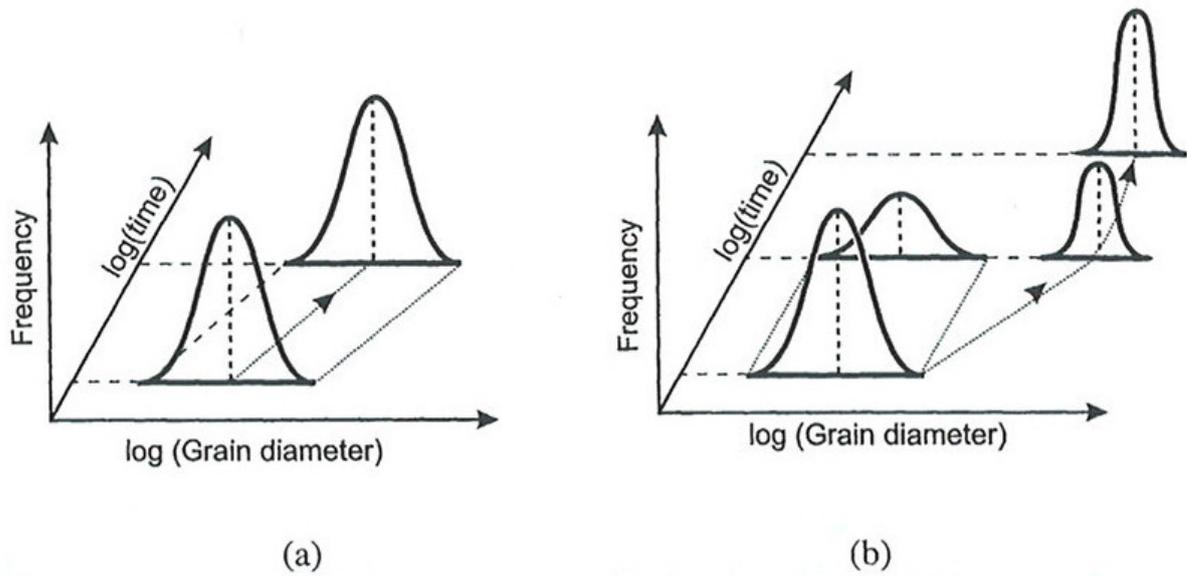


Fig. 1-23 Schematic representation of the change in grain size distribution during (a) Normal grain growth and (b) Abnormal grain growth, [61].

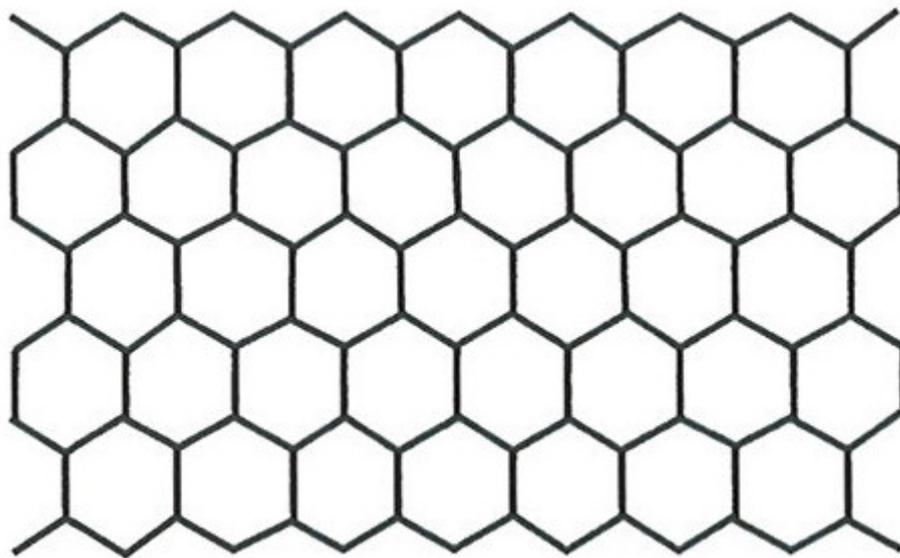


Fig. 1-24 A 2-dimensional array of equiaxed hexagonal grains is stable, [58].

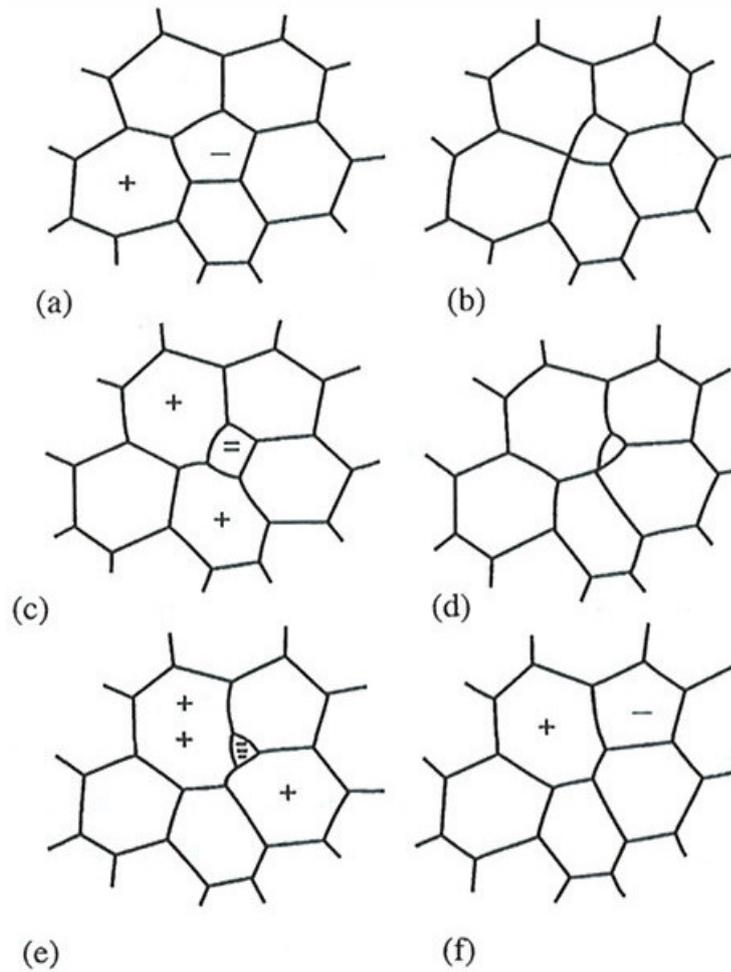


Fig. 1-25 Schematic diagram of growth of a 2-dimensional grain structure. (a) A grain of less than or more than 6 sides introduces instability into the structure, (b)-(f) Shrinking and disappearance of the 5-sided grain, [66].

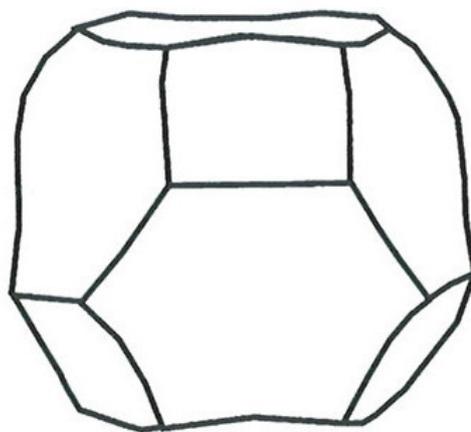


Fig. 1-26 The Kelvin tetrakaidecahedron, [58].

第 2 章 析出強化された Cu-Cr-Zr-Ag 合金の復元中 における粒成長に及ぼす Ag 濃度の影響

2.1 緒言

Cu-Cr-Zr 系合金は実用上、析出強化処理後に接合の過程で高温に曝される場合があり、析出強化後の復元過程での組織の安定性に興味を持たれる。そこで、析出強化処理後の組織の安定性を確認するため、析出強化された Cu-Cr-Zr 系合金を比較的高い温度で保持した後の平均結晶粒度と保持時間の関係を調査した。さらに、結晶粒度と保持時間の関係を整理することにより結晶粒成長指数を計算し、結晶粒成長指数に及ぼす Ag 濃度の影響を調査した。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材

大気溶解により Ag の濃度を 0 から 1.13mass%まで変化させた Cu-Cr-Zr-Ag 合金の鋳塊を溶製した。鋳塊の化学成分を Table 2-1 に示す。熱間鍛造および冷間引抜加工により $\phi 23\text{mm}$ の棒材を作製した後に、 950°C で保持時間 1.8ks の溶体化処理を行った。その後、 $\phi 22\text{mm}$ まで引抜加工し、 475°C で 10.8ks の時効処理を施して供試材とした。供試材の製作工程を Fig. 2-1 に示す。

2.2.2 焼なまし方法

復元中における結晶粒成長を評価するため、加熱温度は 900°C で一定とし、保持時間を 0~21.6 ks の範囲で変化させて焼なましを施した。試験片の寸法は $\phi 22\text{mm} \times 20\text{mmL}$ とした。焼なまし後の試験片は水焼入れにより冷却した。

2.2.3 結晶粒度測定方法

焼なましを施した試験片の端面を 1mm 以上切削した後、鏡面まで研磨し、エッチングした後に光学顕微鏡により組織観察を行った。 α 相の結晶粒度の評価は ASTM E112-96 (Standard Test Methods for Determining Average

Chapter 2

Grain Size)の Heyn Lineal Intercept、いわゆる切片法により行った。Fig. 2-2 は結晶粒度評価で使用したテストパターンを示す[1]。4本の直線が横切った結晶粒の数 n_L を求めた。直線の端がその内部にある結晶粒は、(1/2)個と数えた。この n_L の値より、次式を用いて平均結晶粒度(平均切片長さ) \bar{l} を算出した[2]。

$$\bar{l} = \frac{L}{n_L} \quad (1)$$

結晶粒を数える際、双晶は評価から除いた。評価は 9 視野について行い、平均値を結晶粒度とした。

2.2.4 結晶粒成長指数の算出方法

結晶粒成長の速度を求めるため、次式で表される Beck ら[3]のべき乗則がある。

$$D = Kt^n \quad (2)$$

ここで、 D は平均結晶粒径、 K と n は定数であり、 t は焼なまし時間である。また、(2)式における時間指数 n は結晶粒成長指数と呼ばれている。 $t = t_a$ のとき $D = D_a$ とし、焼なまし時間と結晶粒度の標準とした場合、Beck らの式は無次元化された時間と粒度により(3)式に置き換えられる。

$$\begin{aligned} \frac{D}{D_a} &= K \left(\frac{t}{t_a} \right)^n \\ \frac{D}{D_a} &= D^*, \quad \frac{t}{t_a} = t^* \text{ とすると} \\ D^* &= K(t^*)^n \end{aligned} \quad (3)$$

(3)式を時間で微分すると

$$\frac{dD^*}{dt} = n \cdot K(t^*)^{n-1} \quad (4)$$

となる。そこで、

$$n \cdot K = K^*, \quad n-1 = n^* \text{ とすると}$$

$$\frac{dD^*}{dt} = K^*(t^*)^n \quad (5)$$

$$n = n^* + 1 \quad (6)$$

で表される。このため、(5)式により無次元化された結晶粒成長速度と焼なまし時間の関係から時間指数 n^* を求めることができる。よって、結晶粒成長指数 n は(6)式から導くことができる。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 焼なまし前後の金属組織

各試験片の焼なまし前と保持時間 21.6 ks 後の光学顕微鏡組織写真を Fig. 2-3~7 に示す。焼なまし前の結晶粒は各試料とも比較的微細で均一な組織だった。一方、長時間焼なましを施した全ての試料で粒成長が認められた。Ag を添加した試料は焼なまし後の結晶粒のサイズが Base 材よりも小さい。

結晶粒成長に影響する因子として第 2 相粒子がある[4]。Fig. 2-8 は焼なまし条件 900°C-21.6 ks W. Q. (水焼入れ)後の Base 材を FE-SEM で観察したマイクロ組織である。観察面は機械研磨でバフ仕上げを行った後、エッチングした。Fig. 2-8a 中の矢印で示した位置には Fig. 2-8b および c に見られる、第 2 相の Cr 析出相によってピン止めされた粒界がある。この Cr 相のサイズは 170nm で、この析出物によって粒界がピン止めされているように観察された。粒子の分散は低角または高角粒界移動に対して遅滞力を及ぼし、回復、再結晶および結晶粒成長の過程に著しい影響を有している。この効果は Zener 引摺効果 (Zener drag) として知られている。Fig. 2-9 は粒界と球状粒子の間の相互関係を示す。ここで、エネルギー γ の粒界と非整合界面を有する半径 r の球状粒子との相互作用を考える。粒界は Fig. 2-9 に示されるように角度 β で粒子に会合する場合、粒界に対する拘束力は次式となる

$$F = 2\pi r \gamma \cdot \cos \beta \cdot \sin \beta \quad (7)$$

$\beta = 45^\circ$ の場合、最大の拘束力 (F_s) が得られ、次式となる

$$F_s = \pi r \gamma \quad (8)$$

1本の粒界が1個の粒子と交差するとき、その粒子は交差面積に等しい粒界領域を有効に除去する。このため、その系のエネルギーが低下し、粒界は粒子に引き付けられる[3]。そこで、Fig. 2-8で示したCr析出物によってピン止めされた粒界の移動方向について検討する。Fig. 2-10は粒界移動とCr析出物との関係を模式的に表した図である。結晶粒界移動は粒界エネルギーを下げるため、粒界面積を減少させる方向に起こる。このため、粒界は曲率の中心に向かって移動する。Fig. 2-8bでも示した写真より、粒界は赤い点線のように上側へ凸となるようにカーブしている。よって、この結晶粒界は粒界エネルギーを減少させるため、矢印の方向に向かって移動したと考えられる。Fig. 2-10a-dは、これを模式的に表したものである。粒界移動により、粒界がCr析出物と交差した後(Fig. 2-10b)、粒界は更にエネルギーを下げるために曲率の中心に向かって移動を続ける(Fig. 2-10c)。しかし、析出物と母相の間の界面エネルギーは最小化しているため、Zener dragにより粒界は粒子に引き付けられた形状となる(Fig. 2-10d)。Cr析出物のピン止めによりこの部分の粒界は長くなり、粒界エネルギーは増加するが、粒界の全体は上側に凸なので系全体の粒界エネルギーは減少する方向に働く。

Fig. 2-8cの矢印で示した位置の3つの粒界が交わる部分には、先に示したCr相より一回り小さい第2相が認められた。これは反射電子像により観察した結果、Cr相よりも原子番号が小さい元素で構成された化合物相であると推定された。このため、この第2相は Cu_5Zr 相[5]であると考えられる。この相の右側と下側に伸びる粒界も Cu_5Zr 相によりピン止めされている。Fig. 2-11にBase材、30Ag材および120Ag材をFE-SEM観察した際に確認された粒界上にあるCr相の一例を示す。これらの写真からFig. 2-8およびFig. 2-11bで観察された粒界は第2相粒子付近で湾曲しており、Fig. 2-12の整合粒子と高角粒界との間の相互作用を表わした、(a)粒界が粒子を迂回する模式図やFig. 2-9と同様の形態である。Fig. 2-13は粒子と(a)硬い平面上粒界との相互作用、(b)柔軟な粒界との相互作用を示す。ランダムに分布した粒子によりピン止めが起こるならば、Fig. 2-13bに示されるように粒界は平面状の配置から局部的に緩和しなければならない[4]。よって、これらの写真に見られるランダムに分布した第2相はピン止め圧力を有していることが確認できた。

時間を変化させて焼なましを施した場合、復元により析出相の再固溶

[6-11]が起これば粒界のピン止め圧力に影響する。このため、復元中における析出相の挙動は結晶粒成長の速さに強く関連するといえる。

2.3.2 焼なまし時間と結晶粒度の関係

Fig. 2-14 は焼なまし時間と規格化した結晶粒度の関係を示す。縦軸は Cr および Cu_5Zr 相が復元中の結晶粒度 D を焼なまし前の結晶粒度 D_0 で除して規格化した。 D/D_0 は焼なまし時間が長くなるにともない増加した。この関係から導かれる材質毎の傾きは、Beck ら[3, 12]のべき乗則(2)式の時間指数である結晶粒成長指数 n となり古くから用いられている手法である[13]。図中に各々の粒成長指数を示す。焼なまし時間と規格化した結晶粒度の関係から求められる粒成長指数 n は 0.16~0.22 となった。これは焼なまし時間が高温であるにもかかわらず小さな値であるといえる。(5)式より、粒成長指数 n を無次元化された結晶粒成長速度と対応する焼なまし時間の幾何平均との関係から調べた。ここで、焼なまし時間の標準として $t_a = 10\text{s}$ とした。Fig. 2-15 は無次元化された粒成長速度とそれに対応する焼なまし時間の幾何平均に対して図示した。Fig. 2-15a から求められた粒成長指数 n は 0.37 から 0.44 となり、各試料の指数に差が無いように見える。しかし、Fig. 2-15a を詳細に見ると $t_g/t_a = 50$ 以降の結晶粒成長速度は最小 2 乗法により求めた回帰直線の傾きよりも大きく減少しているようにみえる。ここで得られた結晶粒成長指数 n は焼なましを施した時間の平均化された値であり、その時間変化は考慮されていない。そこで、粒成長の後半に着目し、焼なまし時間 $t_g/t_a = 50$ 以降の粒成長指数 n_{long} を求めた。Fig. 2-15b から求められた粒成長指数 n_{long} は 0.09 から 0.52 となった。特に Ag を添加した試料は Base 材と比較して値は小さくなった。

2.3.3 Ag 濃度と結晶粒成長指数の関係

長時間側の粒成長指数 n_{long} と平均的な粒成長指数 n を Ag 濃度の関数で表したのが Fig. 2-16 である。実線は平均化された粒成長指数 n の変化を示している。破線は $t_g/t_a = 50$ 以降の粒成長指数 n_{long} の変化を表している。長時間側のデータで整理した粒成長指数 n_{long} は Ag 濃度により大きく変化している。Base 材では $n_{long} = 0.52$ と、ほぼ単相金属の理論値[14]に等しい粒成長指数を示したが、Ag 濃度 0.27mass%までは大きく低下し、極小値 0.09 を示した。その後、0.58mass%、1.13mass%では増加に転じ、粒成長指数 n_{long} は、そ

Chapter 2

れぞれ 0.27、0.23 と 1/4 に近い値を示した。この粒成長指数 n_{long} の特徴的な変化が全体の粒成長速度に影響を及ぼし、平均化された粒成長指数粒成長指数 n の変化を生んだと考えられる。

第 2 相粒子は粒界に対して強いピン止め効果 (Zener pinning pressure) を及ぼす、そのピン止め圧力は主に粒子の大きさ、体積分率、界面、および分布によって決定される。結晶粒成長の駆動力は非常に小さいので、粒子は結晶粒成長速度論およびその結果得られるマイクロ組織に対して非常に大きな影響を持つ[4]。本研究の供試材は析出強化型合金の 1 つである Cu-Cr-Zr 合金を基にしている。このため、結晶粒成長が起こる高温では、第 2 相粒子である Cr 相や Cu_5Zr 相の分散状態は安定していない。また、本合金系は復元により析出相の再固溶が起こると報告されている[6-11]。このため、Ag を含有することにより粒成長指数が低下するのは、第 2 相の分布状態がより密になり、ピン止め圧力に変化をもたらしたと推察される。

2.4 小括

析出強化された Cu-Cr-Zr 系合金を 900°C で、時間を変化させて熱処理した。試料の光学顕微鏡組織観察から各々の平均結晶粒度を調査した。無次元化された熱処理時間と結晶粒度の関係を整理することにより、結晶粒成長指数に及ぼす Ag 濃度の影響を調査した。

- (1) FE-SEM 観察により、ランダムに分布した第 2 相はピン止め圧力を有していることが確認できた。
- (2) 長時間側のデータで整理した Base 材の結晶粒成長指数は $n_{long}=0.52$ と、ほぼ単相金属の理論値に等しい粒成長指数を示した
- (3) 長時間側のデータで整理した Ag 添加材の粒成長指数 n_{long} は Ag 濃度 0.27mass% までは大きく低下し、極小値 0.09 を示した。その後、0.58mass%、1.13mass% では増加に転じ、粒成長指数 n_{long} は、それぞれ 0.27、0.23 と 1/4 に近い値を示した。
- (4) Ag を含有することにより粒成長指数が低下するのは、復元中における第 2 相の分布状態がより密になり、ピン止め圧力に変化をもたらしたと推察される。

参考文献

- [1] ASTM E112-96 (2004), "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size", ASTM Int'l, (2004), pp. 1-26.
- [2] Y. Takayama, "Methods for estimation and determination of grain size", J. Japan Inst. Light Metals, Vol. 44 (1994), pp. 48-56.
- [3] P. A. Beck, J. C. Kremer and L. Demer, "Grain Growth in High Purity Aluminum", Phys. Rev., Vol. 71 (1947), pp. 555.
- [4] F. J. Humphreys and M. Hatherly, "Recrystallization and Related Annealing Phenomena", 2nd Edition, Elsevier, (2004), 109-115, 285-319.
- [5] C. Watanabe, R. Monzen and K. Tazaki, "Mechanical Properties of Cu-Cr system alloys with and without Zr and Ag", J. Materials Science, (2007), pp. 1-7.
- [6] 日本金属学会編, "金属便覧", 改訂4版, 丸善, (1982), pp. 358-370, 913-922.
- [7] H. Suzuki and M. Kanno, "Precipitation of Cu-Zr-Cr Alloys", J. Japan Inst. Metals, Vol. 36 (1972), pp. 363-368.
- [8] H. Suzuki and M. Kanno, "Initial Aging Phenomena in Cu-Cr Alloy", J. Japan Inst. Metals, Vol. 37 (1973), pp. 13-18.
- [9] S. Nishikawa, K. Nagata and S. Kobayashi, "On Reversion Phenomena of Cu-Cr Alloys", J. Japan Inst. Metals, Vol. 30 (1966), pp. 760-765.
- [10] H. Suzuki, H. Kitano and M. Kanno, "Reversion Phenomena in Cu-Zr-Cr Alloys", J. Japan Inst. Metals, Vol. 33 (1969), pp. 334-338.
- [11] 鈴木寿, 菅野幹宏, 北野均, "Cu-Zr-Cr合金の性質", 伸銅技術研究会誌, Vol. 9 (1970), pp. 98-108.
- [12] Y. Takayama, "Recent concept and computer simulations of grain growth", J. Japan Inst. Light Metals, Vol. 46 (1996), pp. 674-682.
- [13] H. V. Atkinson, "Theories of normal grain growth in pure single phase system", Acta Metall., Vol. 36 (1988), pp. 469-491.
- [14] J. E. Burke and D. Turnbull, "Progress in Metal Physics", B. Chalmers, ed. (New York Pergamon Press), Vol. 3 (1952), pp. 220.

Table 2-1 Chemical composition of alloys used in this study. (mass%)

Specimen	Cr	Zr	Ag	Cu
Base	0.93	0.06	—	Bal.
15Ag	0.97	0.07	0.15	Bal.
30Ag	0.95	0.05	0.27	Bal.
60Ag	1.00	0.06	0.58	Bal.
120Ag	0.97	0.07	1.13	Bal.

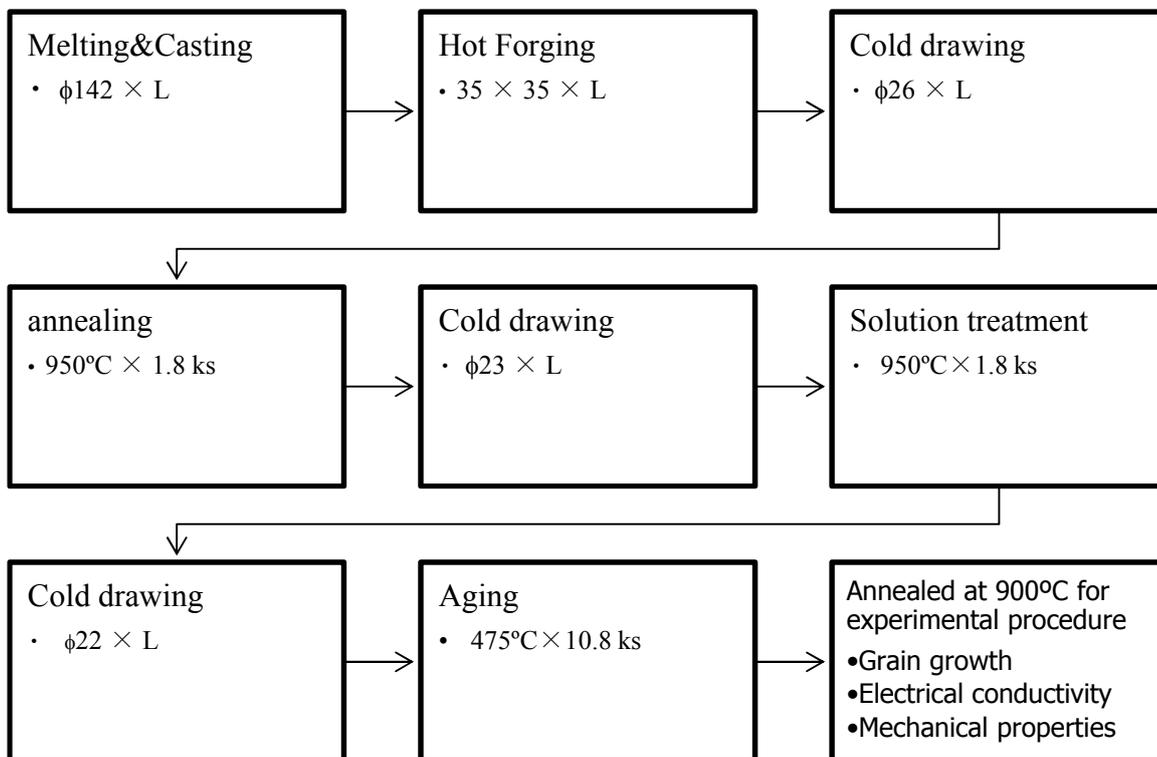
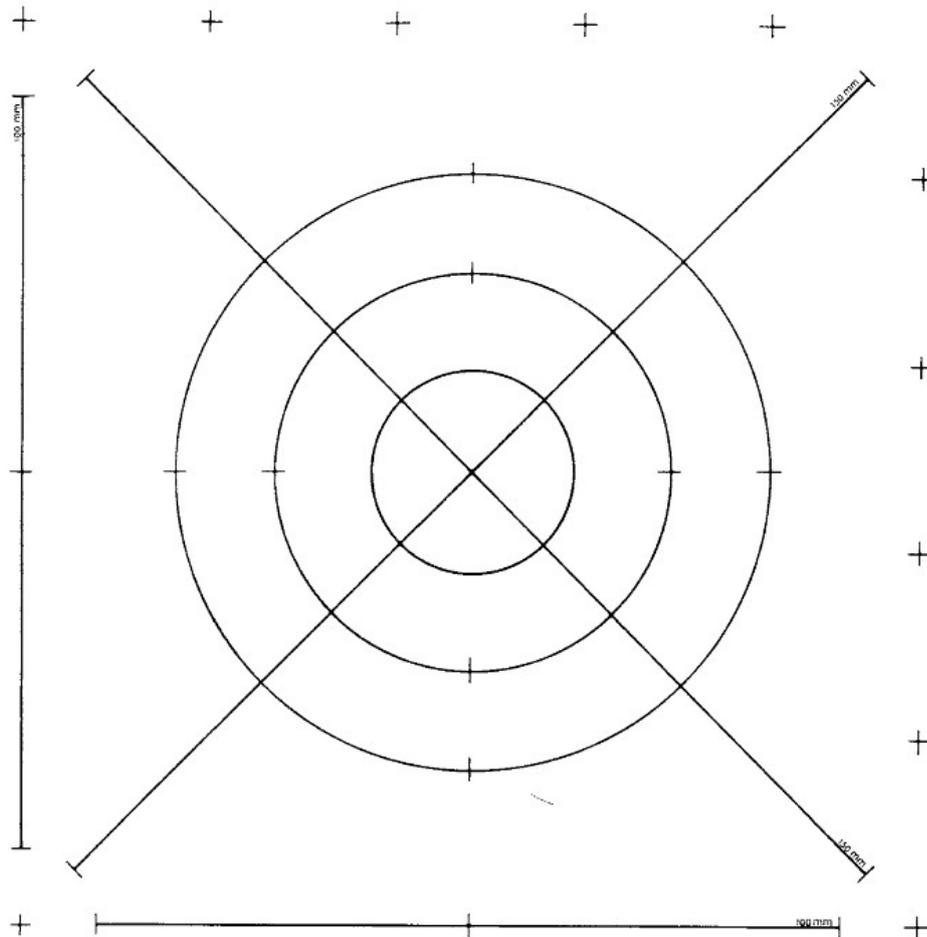


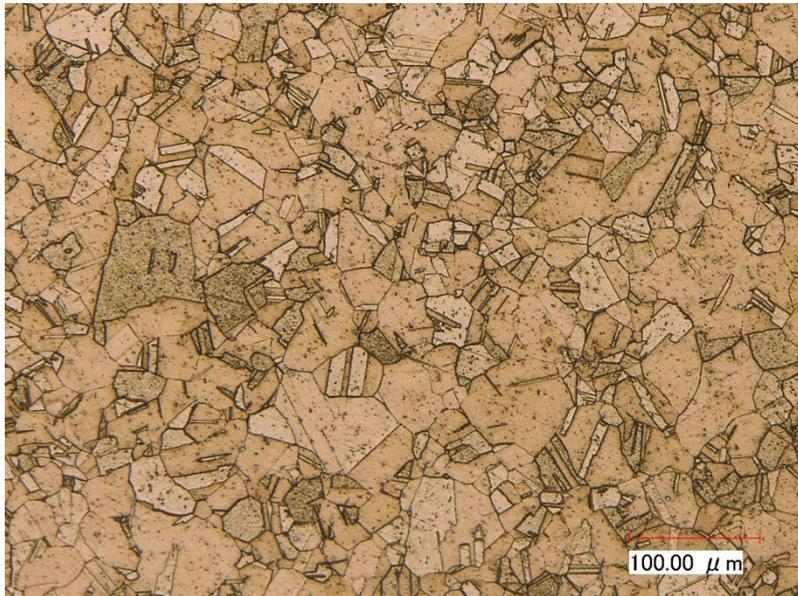
Fig. 2-1 Schematic diagrams on manufacturing process of specimens.



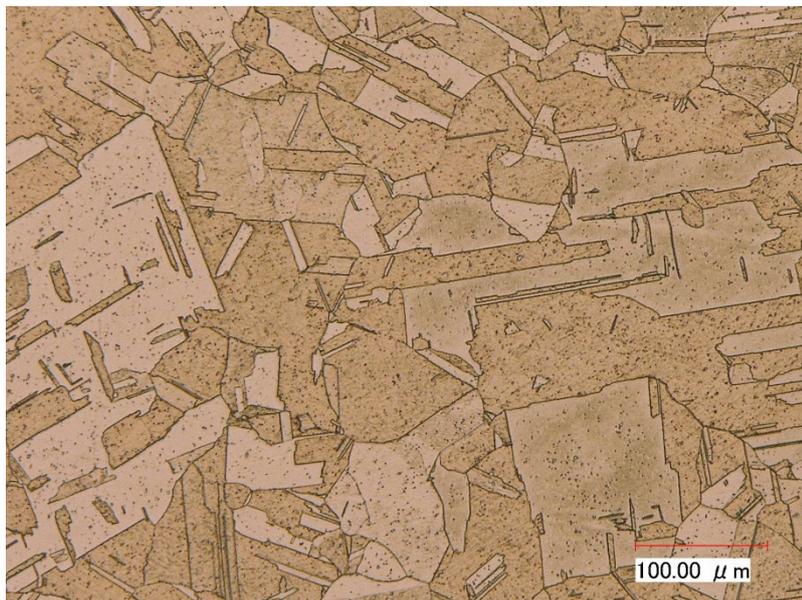
NOTE 1—If reproduced to make straight lines marked length:
Straight lines total: 500 mm

Circles are:	Circumference, mm,	Diameter, mm
	250.0	79.58
	166.7	53.05
	83.3	26.53
	<hr/>	
	Total 500.0	

Fig. 2-2 Test pattern for intercept counting, [1].

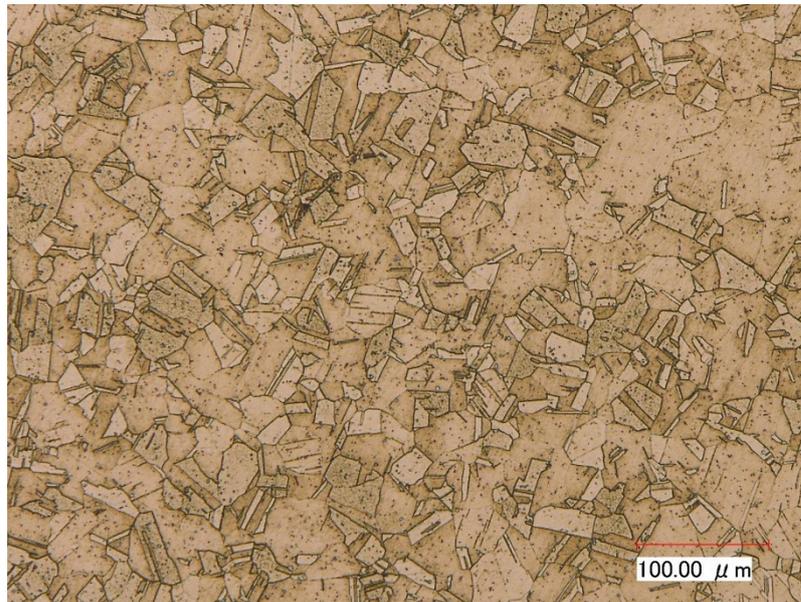


(a) 0 s

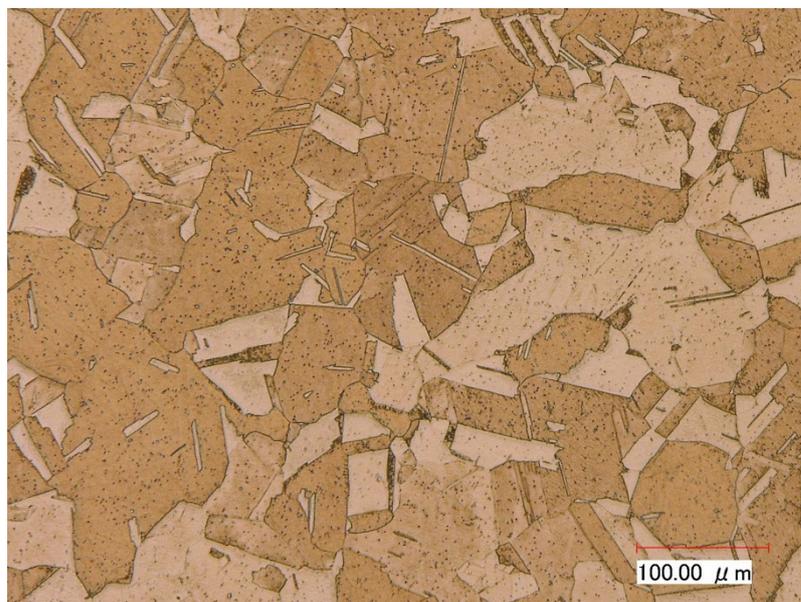


(b) 21.6 ks

Fig. 2-3 Optical microstructure on Base annealed at 900°C for 0 sec (a); 21.6 ks (b).

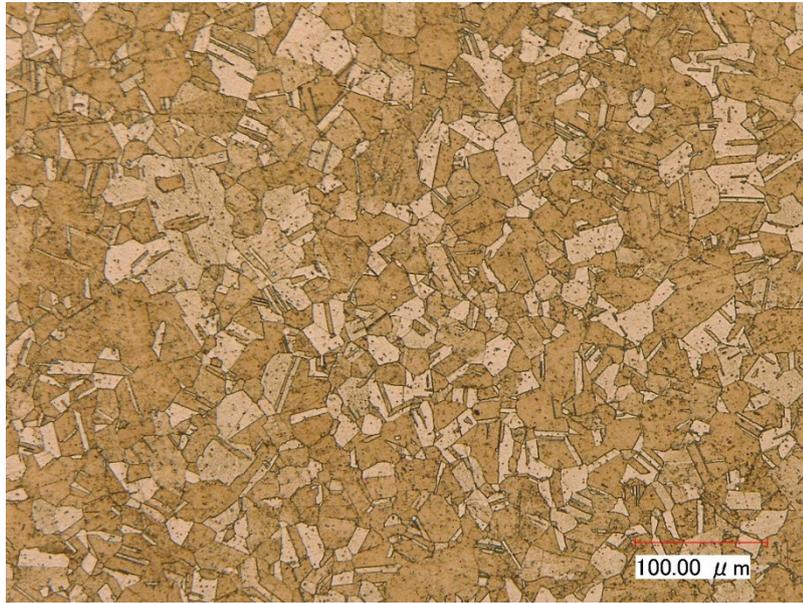


(a) 0 s

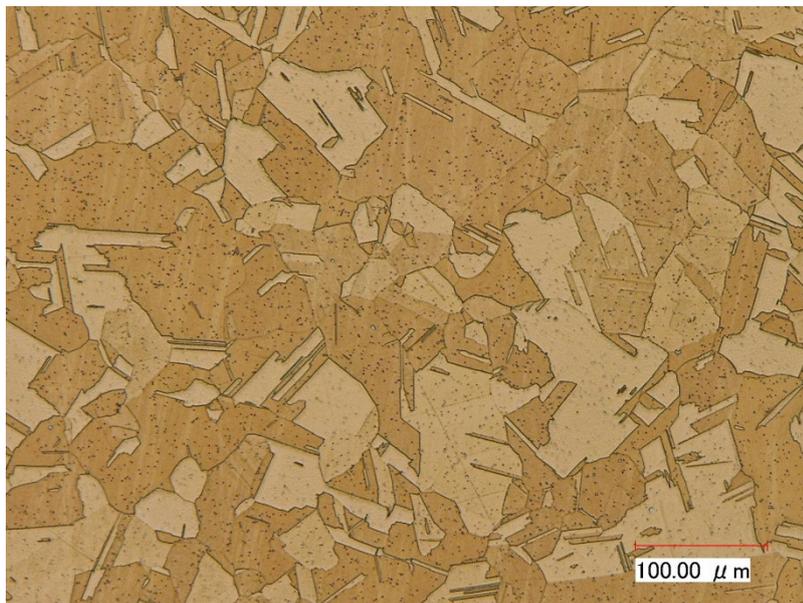


(b) 21.6 ks

Fig. 2-4 Optical microstructure on 15Ag annealed at 900°C for 0 sec (a); 21.6 ks (b).



(a) 0 s

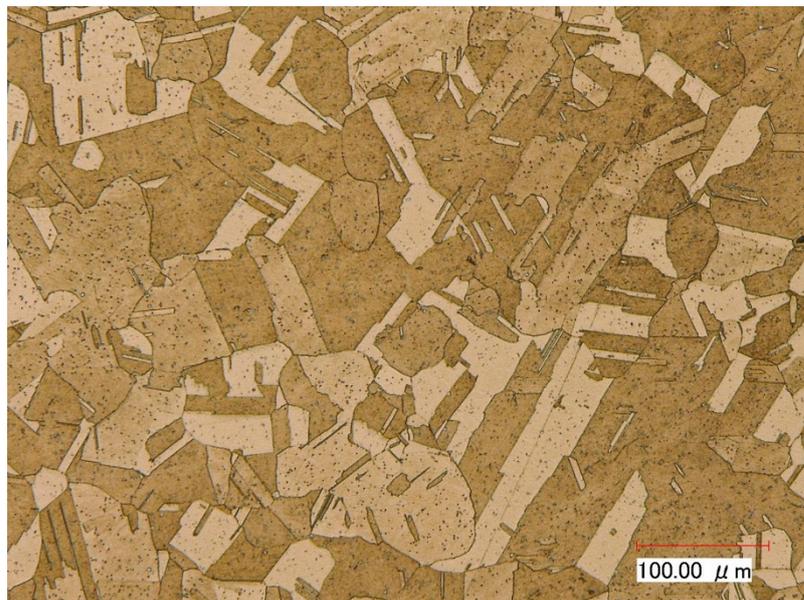


(b) 21.6 ks

Fig. 2-5 Optical microstructure on 30Ag annealed at 900°C for 0 sec (a); 21.6 ks (b).

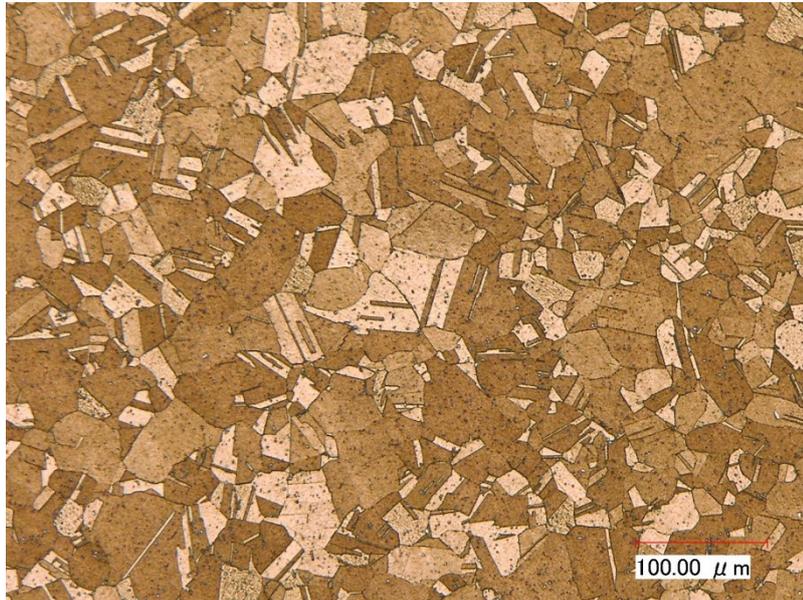


(a) 0 s

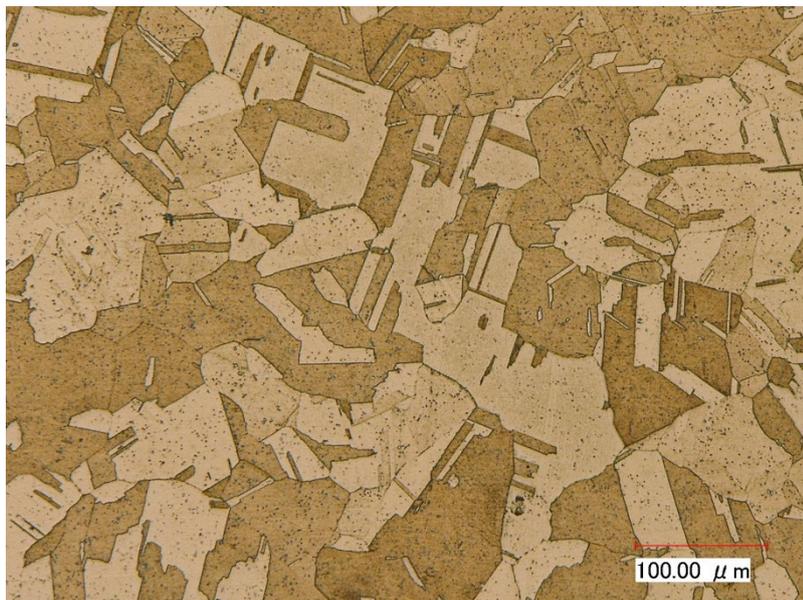


(b) 21.6 ks

Fig. 2-6 Optical microstructure on 60Ag annealed at 900°C for 0 sec (a); 21.6 ks (b).



(a) 0 s



(b) 21.6 ks

Fig. 2-7 Optical microstructure on 120Ag annealed at 900°C for 0 sec (a); 21.6 ks (b).



Fig. 2-8 FE-SEM micrograph of Base annealed at 900°C for 21.6 ks. Grain boundaries were pinned by Cr precipitates to suppress boundary migration.

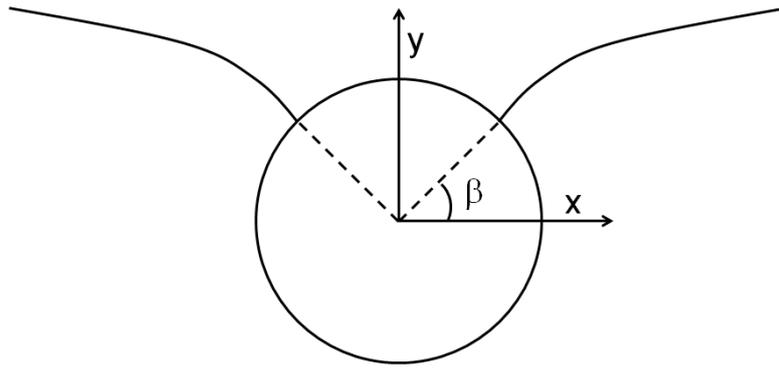
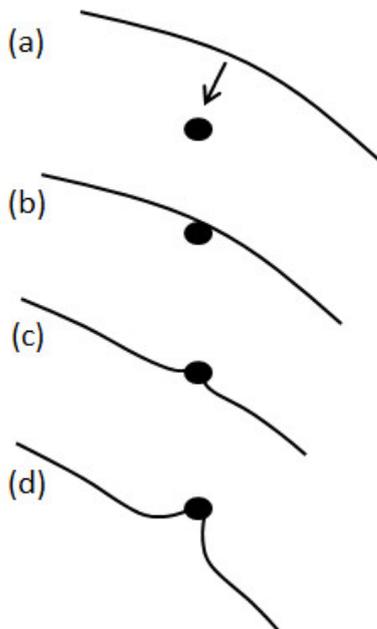


Fig. 2-9 The interaction between a grain boundary and a spherical particle, [3].



← Direction of boundary migration

..... Grain boundary



(a)-(b) The grain boundary migration then tends to occur in order to reduce the boundary area, and the boundaries migrate towards their centers of curvature.

(c)-(d) When a boundary intersects a particle, the particle effectively removes a region of boundary equal to the intersection area and thus the energy of system is lowered, and boundaries are therefore attracted to particles.

Fig. 2-10 Schematic diagram of relation between grain boundary migration and Cr precipitate.

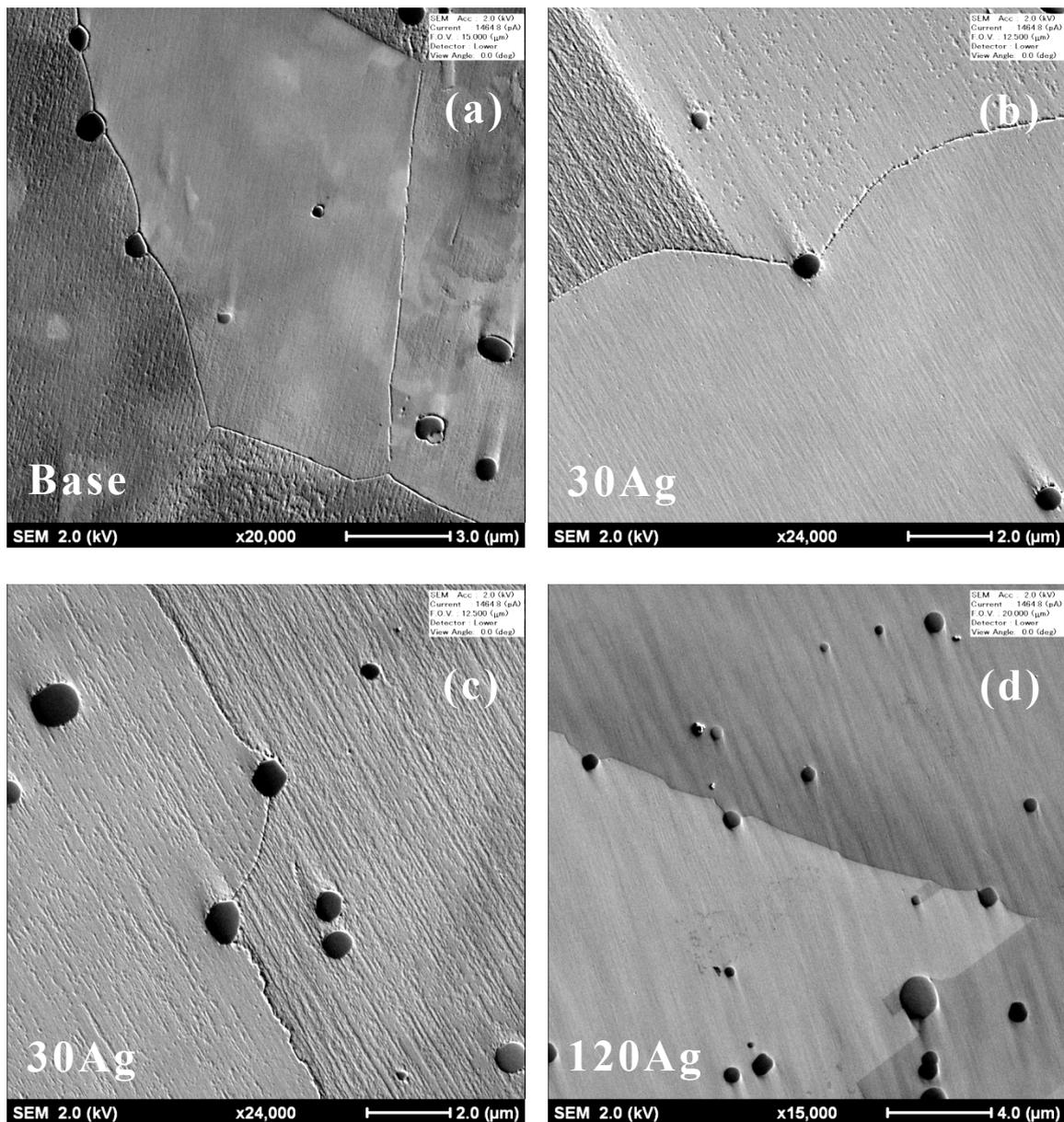


Fig. 2-11 FE-SEM micrograph of specimens annealed at 900°C for 21.6 ks. Grain boundaries were pinned by Cr precipitates to suppress boundary migration. (a), (c) and (d) The precipitates with a flexible boundary; (b) The boundary by-pass the precipitate.

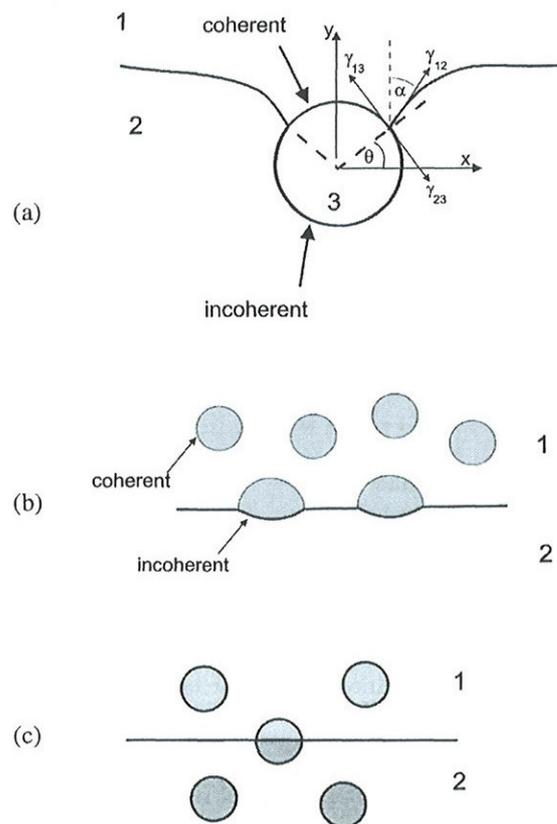


Fig. 2-12 The interaction between a coherent particle and high angle grain boundary. (a) The boundary by-pass the particle; (b) The boundary halts at the particles; (c) The boundary cuts through the particle, [3].

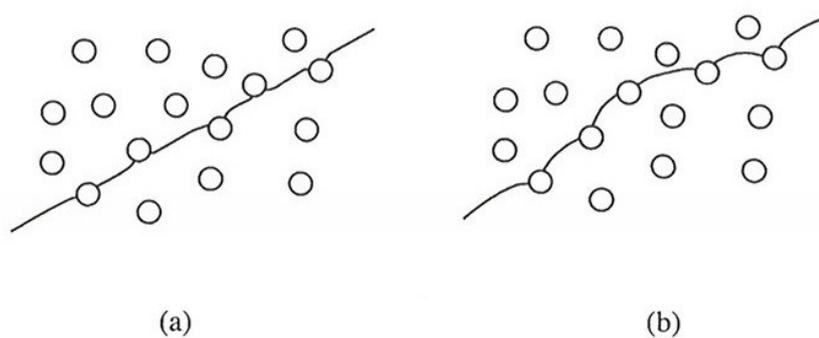


Fig. 2-13 Interaction of particles with (a) a rigid planer boundary; (b) a flexible boundary, [3].

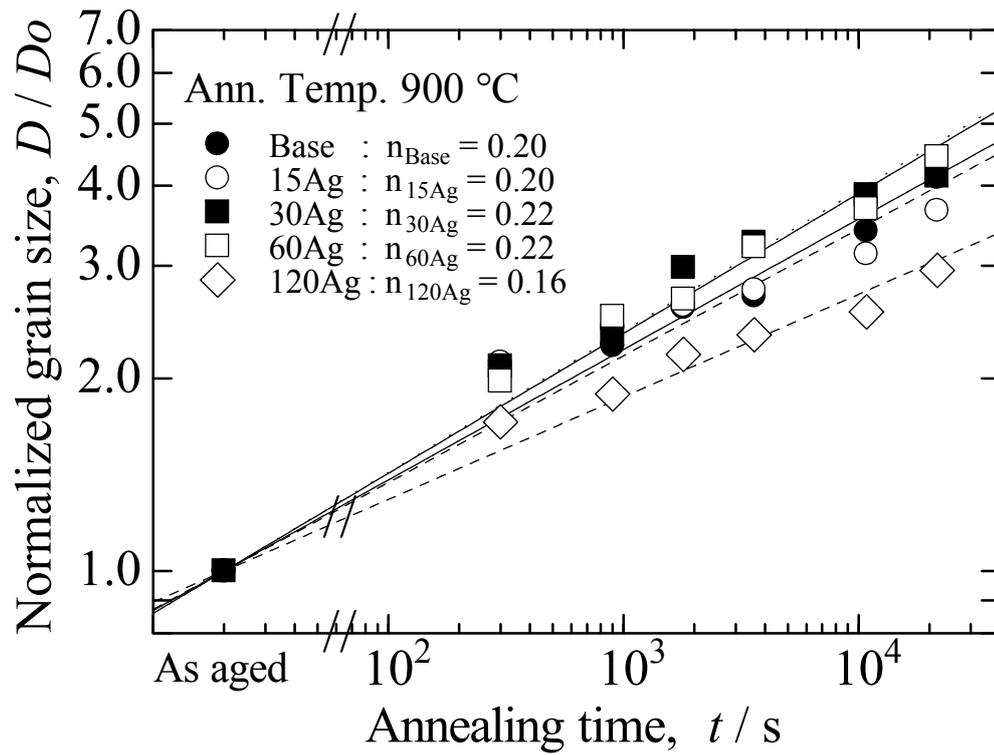


Fig. 2-14 Relation between annealing time and normalized grain size. The grain growth exponent n was derived from equation 2.

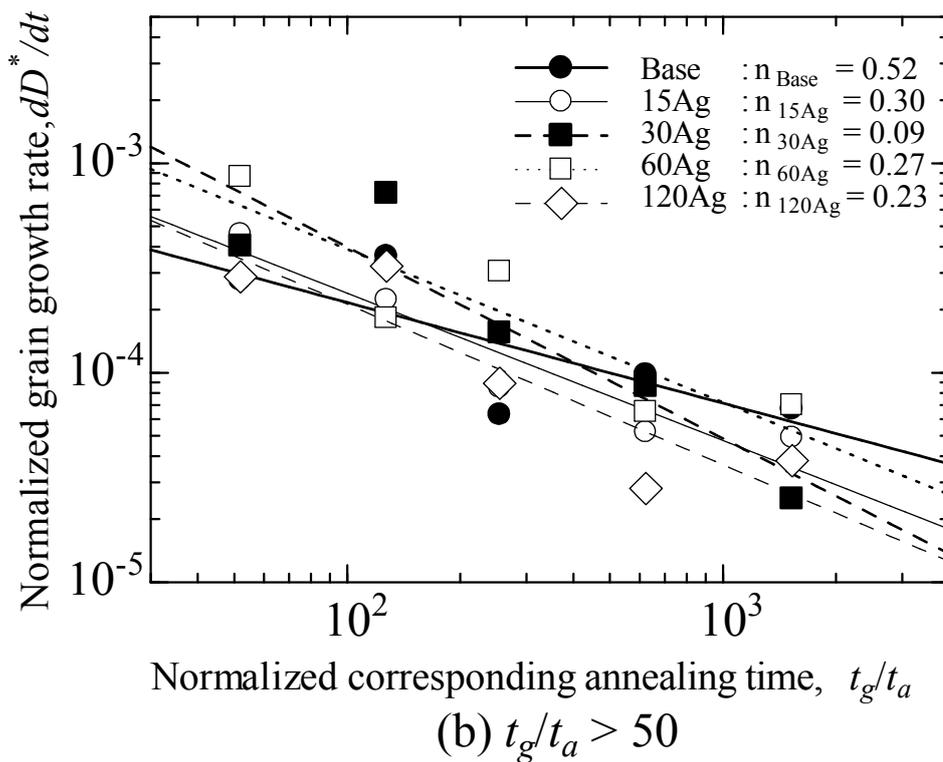
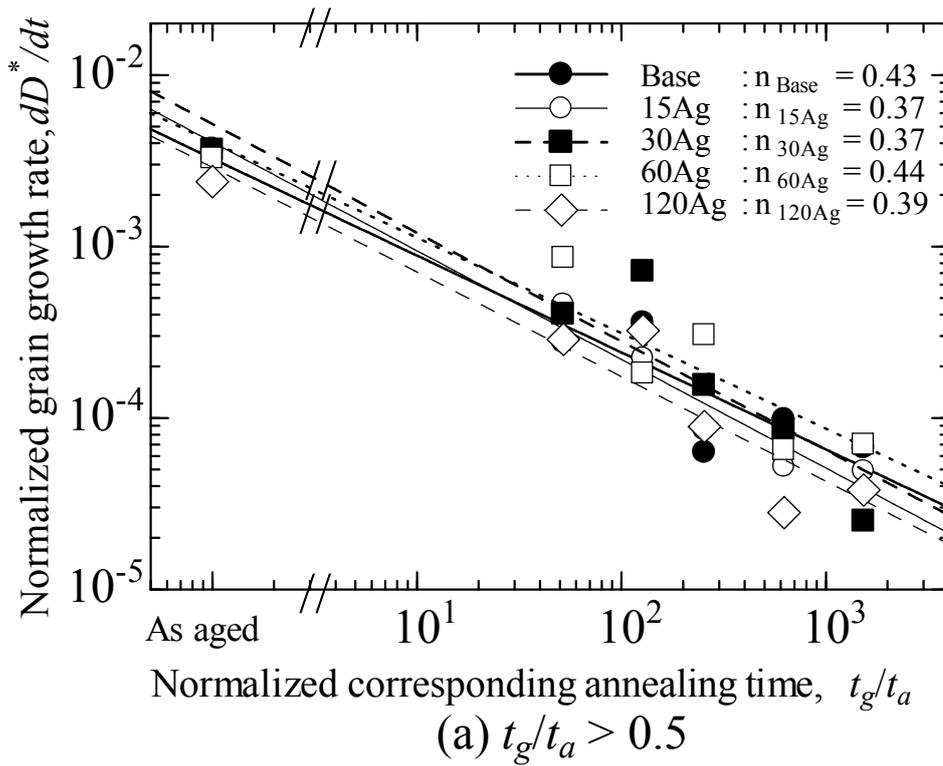


Fig. 2-15 Relation between normalized corresponding annealing time and grain growth rate. The grain growth exponent n was calculated from equation 5 and 6. Exponent n was averaged value in a wide range of annealing time (a); the relation at long time side (b).

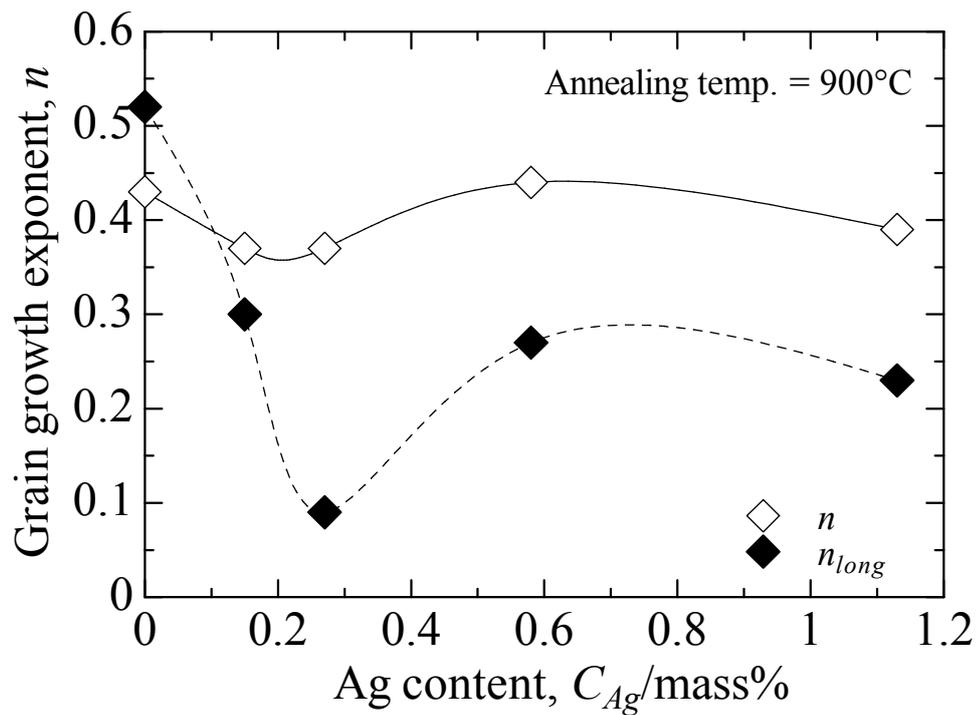


Fig. 2-16 Grain growth exponent n_{long} and n as a function of Ag content. The grain growth exponent was calculated from equation 5 and 6. In the figure, grain growth exponent n_{long} ranged from 0.09 to 0.51, and exhibited distinct difference in the samples.

第 3 章 Cu-Cr-Zr 系合金の結晶粒成長過程における 結晶方位と対応粒界に及ぼす Ag 添加の影響

3.1 緒言

結晶粒成長速度は強い結晶学的集合組織の存在によって影響される[1]。これは少なくとも一つはより低い小角粒界(低エネルギーおよび低易動度)をもたらす類似した方位の多くの結晶粒によっている。このため、強い集合組織を有する材料は必然的に多くの低エネルギーの小角粒界で構成される。その結果、結晶粒成長の駆動力は減少する[2]。Cu-Cr-Zr 系合金の集合組織に関する研究は圧延板に対するものがほとんどであり、また、析出強化処理後に高温で焼なました場合の集合組織や結晶方位に関する知見は少ない[3-5]。

本章では焼なまし前後の試料の集合組織を調査し、結晶方位と対応粒界の体積分率に及ぼす Ag 添加の影響について基礎的な研究を行った。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

評価は第 2 章で粒成長指数解析および FE-SEM 観察に供した試料の内、Base 材および 120Ag 材の焼なまし前と 900°C で 300s、1800s および 21.6 ks 後水冷(W. Q.)の焼きなましを施した試料を対象とした。Table 3-1 に供試材の化学組成を示す。EBSD 解析を行うため、通常の光学顕微鏡観察用の研磨を行った後、研磨面にわずかに残るひずみや酸化膜を除去する目的で電解研磨を行った。電解研磨条件を Table 3-2 に示す。

3.2.2 電子線後方散乱回折(EBSD)法

SEM/EBSD (scanning electron microscopy/ electron backscattering diffraction)法とは、SEM 内で試料表面の 1 点に電子線を入射させ、発生する反射電子回折模様(Kikuchi pattern, electron backscatter diffraction pattern)を用いた結晶方位解析のことである。EBSD 装置は、一般的に高感度の CCD カメラなどの画像プロセスシステムで構成されている。システムの概略図を Fig. 3-1 に示す。得られたデータは解析ソフトウェアの一つである OIM

(Orientation Imaging Microscopy)を使用した。解析条件として、解析方向 (ND: Normal Direction) は引抜方向に平行で、解析範囲は縦 (RD: Reference Direction) 800×横 (TD: Transvers Direction) 800 μm とした。供試材は引抜棒であるため、RD は引抜方向に対して垂直であり、TD とともに任意に設定した。解析の Step size は 3 μm とした。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 EBSD 解析結果

Fig. 3-2 および Fig. 3-3 にそれぞれ Base 材および 120Ag 材の IQ (Image Quality) Map を示す。IQ Map は Hough 空間上のバンドを示すピークの強度をプロットしたものである。このピークは反射電子回折模様 (Kikuchi pattern) が鮮明なほど強くなる。このため、IQ Map は結晶性の良し悪しを示していることになる。粒界では結晶性が乱れるため IQ 値が悪くなる。また、結晶性を乱す要因として試料表面の研磨キズ、コンタミ (電子線照射由来の汚染) や酸化膜等の異質相、またはひずみが多くなった部分もパターンの形成に影響を与え、IQ 値を下げる。よって、IQ Map は残留ひずみの定性的な評価パラメータとして使用できる。ただし、IQ 値は結晶方位にも依存すると考えられるため、異なる結晶方位間の比較には注意を要する。Fig. 3-2b はコンタミと研磨キズにより IQ 値が低下している部分が見られるが、結晶の判別はできている。全体的に良好な IQ 値が得られていた。

1つの結晶粒は OIM スキャンで同じ向きであると方位付けされた測定点のグループである[6]。したがって、結晶粒度は単純に結晶粒を構成する測定点の数として定義することができる。しかしながら、平方ミクロンの面積は step size と使用する走査グリッドの関数として適当な寸法因子により、多数重なった結晶粒を作り上げる点の数によって算出できる。6 角形格子の寸法因子 f_h 、正方形の因子 f_s は次式となる。

$$f_h = \frac{\sqrt{3}}{2} \times s^2 \quad (1)$$

$$f_s = s^2 \quad (2)$$

ここで、 s は解析で使用した step size である。結晶粒径は結晶粒を円と仮定することによって算出される。よって、EBSD 解析から得られる結晶粒径 d は(3)式で求められる。

$$d = \left(\frac{N \times f}{\pi} \right)^{1/2} \quad (3)$$

ここで、 f は走査グリッドが六角形または正方形の場合の寸法因子で、 N は結晶粒中の測定点の数である[6]。これらは解析ソフトウェアにより処理された。

Fig. 3-4 は(3)式から得られた結晶粒径のヒストグラムと平均結晶粒径を示す。横軸は結晶粒径、縦軸は面積分率である。時間の経過にともない小さい結晶粒の面積分率は減少し、より大きい粒径の面積分率が増加する。Base材は300sでヒストグラムの自己類似性がなくなり、2次再結晶による粗粒が認められた。その後、Bimodal結晶粒分布となり、粗粒の面積分率は徐々に増加した。120Ag材は焼なまし前に供試材製作中に成長したと思われる粗粒が認められた。焼なまし後の評価からこの粗粒を除いた場合、300sでは依然として自己類似性を保っているように見える。1800sでBimodal結晶粒分布を形成し、発達した。Base材と120Ag材を比較すると、120Ag材の方が粒成長を起こしにくい傾向が認められた。

Fig. 3-5 および Fig. 3-6 は Base 材の焼なまし時間を 0~21.6ks と変化させた試料の IPF (Inverse Pole Figure) Map を示す。焼なまし前後において比較的 ND に対し<111>が集積していた。Fig. 3-7 および Fig. 3-8 は 120Ag 材の IPF Map を示す。Base 材と同様に<111>が集積していた。

Fig. 3-9~14 はそれぞれ Base 材と 120Ag 材の ND//<001>、ND//<101>および ND//<111>Map を示す。焼なまし前は Base 材および 120Ag 材ともに<111>が集積していたのに対し、<101>はごく僅かだった。粒成長の速度は<111>、<001>、<101>の順に高く、焼なまし前の集積が高い面が成長しやすいことが確認された。銅の引抜線を焼鈍した場合の集合組織に関しては、(1) <111>+<100>の繊維軸が維持される、(2) <100>の単一繊維組織になる、(3) <100>が増すとともにランダム方位も増加するという 3 通り場合が報告されている[7]。本研究の結果は、(1)のように変形集合組織<111>+<100>の繊維軸が焼鈍後も維持されたものと考えられる。焼なまし温度が 900°C と比較的高温なため、粒成長は主に 2 次再結晶により進行し、集積度が高い<111>の成長が速くなったのに対し、焼なまし前は少量しか見られなかった<101>の成長が緩やかだったと考えられる。

Fig. 3-15 および Fig. 3-16 にそれぞれ Base 材および 120Ag 材の極点図を示す。Base 材は焼なまし前後ともに ND//<111>の結晶方位が集積していたの

に対し、120Ag は ND//<111>のみならず ND//<001>の集積が認められた。

Fig. 3-17 は EBSD 解析で得られた結晶粒径と焼なまし時間の関係を示す。Ag 添加材である 120Ag は Base と比較して粒成長が抑えられていた。

Fig. 3-18 は ND に平行なそれぞれの面の割合と焼なまし時間の関係を示す。結晶方位マップで示された通り最も高い割合を示したのは ND//<111>の結晶方位であった。この面は焼なまし時間 300s で大きく低下した後、緩やかに増加した。ND//<001>は Base 材および 120Ag 材ともに 300s で低下した後、1800s では焼なまし前と同等以上まで増加した。また、それと対応するように ND//<101>は減少した。これは再結晶により ND//<101>の結晶方位やその他の面が ND//<001>の結晶方位へ変化したと考えられる。

Fig. 3-19 は $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ および $\Sigma 27$ 対応粒界の分率を焼なまし時間の関数で示した。Base 材および 120Ag 材ともに 1 次双晶の割合が最も多い。120Ag 材は焼なまし中に対応粒界の割合が大きく減少する傾向は見られなかった。一方、Base 材は 1 次双晶と 3 次双晶が 21.6ks、2 次双晶が 1800s で低下した。Field らは[8]、純銅 (99.99%) に ECAP (Equal channel angular Pressing, ECAE という) で強い加工ひずみを加えた材料に焼なましを行った。そして、その場 EBSD 解析により、再結晶中における焼なまし双晶の回転について検討を行った。その結果、結晶粒成長は双晶粒界が最高割合で一番遅くなると報告している。このように、双晶の発達再結晶と強く関連することから、次のように理解できると考えられる。すなわち、Ag 添加により双晶粒界 ($\Sigma 3$, 9, 27) の増加および減少が遅れていると理解される。言い換えれば、Ag 添加により再結晶が遅れ、結果として双晶粒界も形成しにくくなっていると言える。例えば、 $\Sigma 3$ は再結晶による双晶境界の最高割合までの増加が遅れていると見なせる。仮に 120Ag の焼なまし時間を 1/2 にすれば、両者は重なると言える。

3.4 小括

強い集合組織を有する材料は必然的に多くの低エネルギーの小角粒界で構成される。その結果、結晶粒成長の駆動力は減少する。

本章では焼なまし前後の試料の集合組織を調査し、結晶方位や対応粒界の体積分率に及ぼす Ag 添加の影響について基礎的な研究を行った。

- (1) 結晶粒径のヒストグラムから、Base 材は 300s でヒストグラムの自己類似性がなくなり、2 次再結晶による粗粒が認められた。120Ag 材は 300s で依然として自己類似性を保っていた。1800s で Bimodal 結晶粒分布を形成し、発達した。Base 材と 120Ag 材を比較すると、120Ag 材の方が粒成長を起こしにくい傾向が認められた。
- (2) 粒成長の速度は $ND//\langle 111 \rangle$ 、 $ND//\langle 001 \rangle$ 、 $ND//\langle 101 \rangle$ の結晶方位の順に高く、焼なまし前の集積が高い面が成長しやすいことが確認された。
- (3) 120Ag 材は焼なまし中に対応粒界の割合が大きく減少する傾向は見られなかった。これにより、Ag 添加により再結晶が遅れ、結果として双晶粒界も形成しにくくなっていると言える。

参考文献

- [1] P. A. Beck and P. R. Sperry, “Effect of Re-crystallization Texture on Grain Growth”, Trans. AIME, Vol. 185 (1949), pp. 240.
- [2] F. J. Humphreys and M. Hatherly, “Recrystallization and Related Annealing Phenomena”, 2nd Edition, Elsevier, (2004), 333-378, 537-540.
- [3] T. Nagai, Z. Henmi and I. Hirai, “Role of Cr and Zr on the Rolling and Annealing Texture in Cu-Cr, Cu-Zr and Cu-Zr-Cr Alloys”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 35 (1971), pp. 965-969.
- [4] 稲数直次, 金野泰幸, 小林正男, “Cu-Cr-Zr 合金圧延板の析出・再結晶挙動と集合組織”, 伸銅技術研究会誌, Vol. 32 (1993), pp. 115-120.
- [5] 金野泰幸, 小林正男, 稲数直次, “Cu-Cr-Zr 合金圧延板の加工熱処理による集合組織変化”, 伸銅技術研究会誌, Vol. 33 (1994), pp. 110-117.
- [6] TexSEM Laboratories, “OIMTM Analysis For Windows Technical Reference”, (1998), pp. 5-34.
- [7] 長嶋晋一編著, ”集合組織”, 丸善, 1984, pp.118-122.
- [8] D. P. Field et al., “The role of annealing twin during recrystallization of Cu”, Acta Materialia, Vol. 55 (2007), pp. 4233-4241.

Table 3-1 Chemical composition of alloys used in this study. (mass%)

Specimen	Cr	Zr	Ag	Cu
Base	0.93	0.06	—	Bal.
120Ag	0.97	0.07	1.13	Bal.

Table 3-2 Method of Electro-Polishing used in this study.

Electrolyte Solution	HNO ₃ :C ₂ H ₆ O=3:7
Temperature	233~243K
Voltage	5.0V
Time	300s
Electrode	Stainless Steel

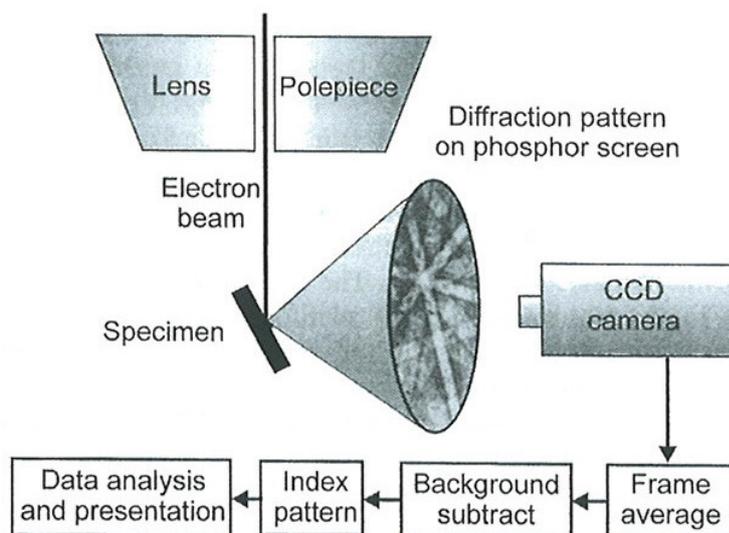


Fig. 3-1 Schematic diagram of a typical EBSD installation in SEM, [2].

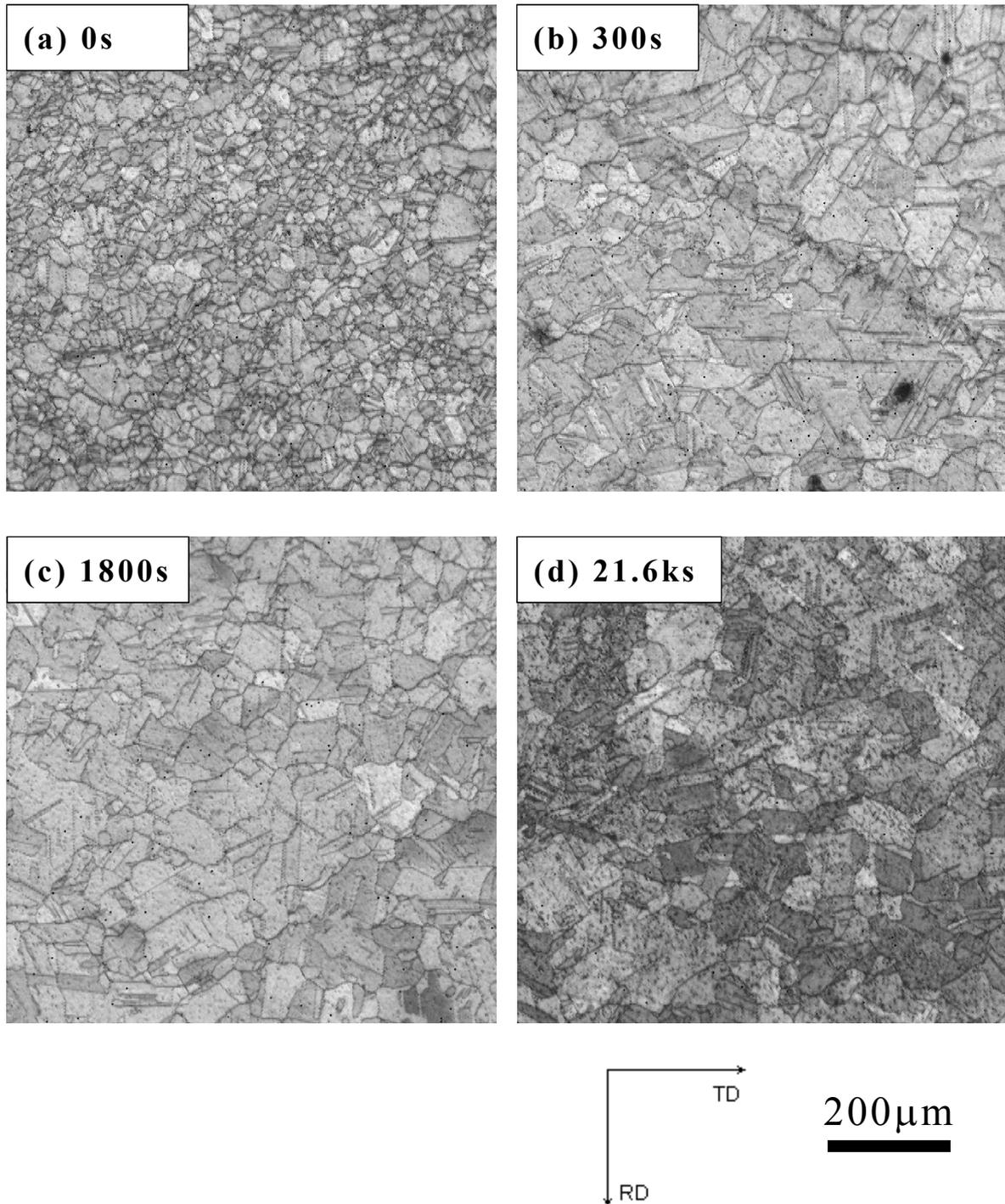


Fig. 3-2 IQ map of Base alloy annealed at 900°C for (a) 0s; (b) 300s; (c) 1800s; (d) 21.6ks.

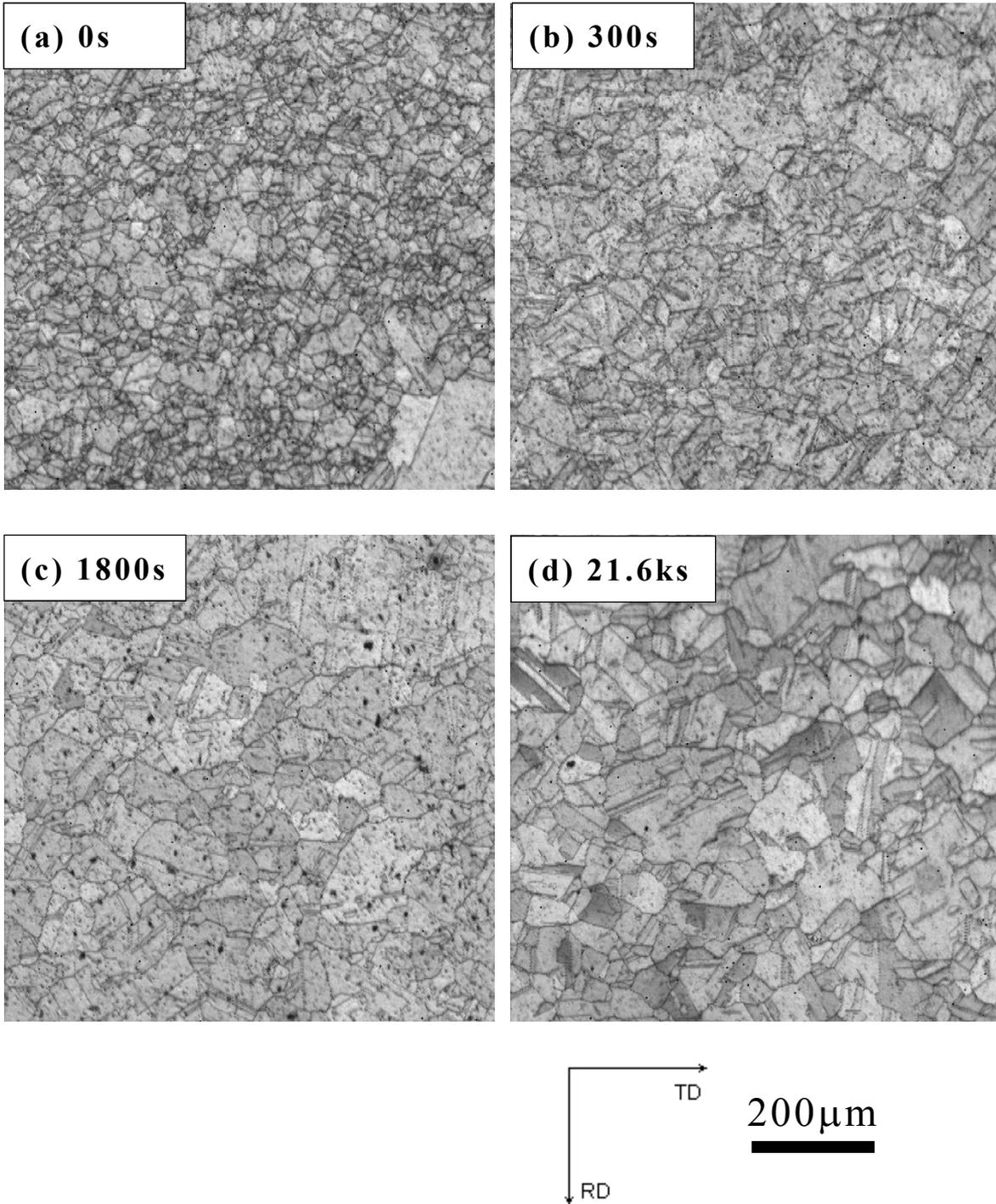


Fig. 3-3 IQ map of 120Ag alloy annealed at 900°C for (a) 0s; (b) 300s; (c) 1800s; (d) 21.6ks.

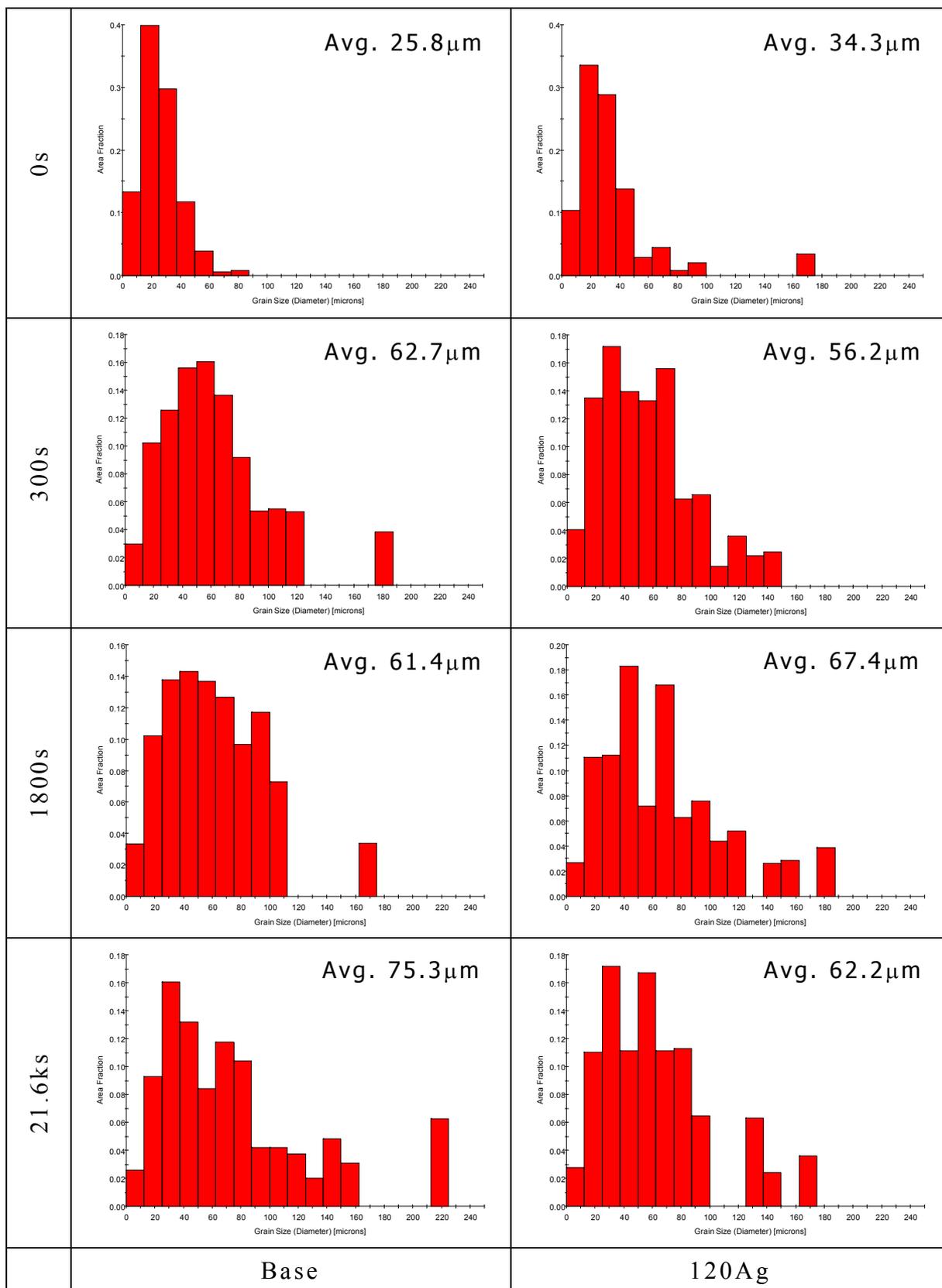
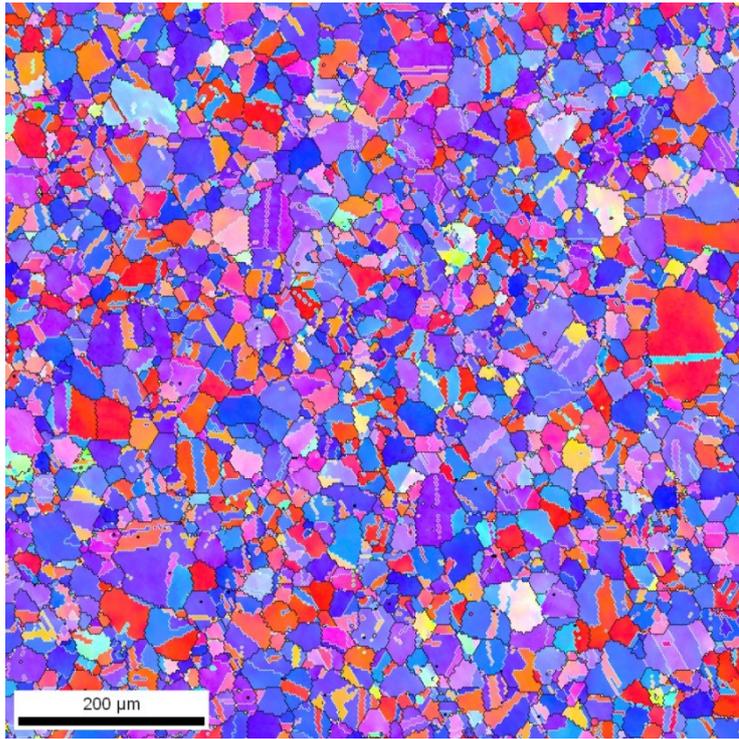
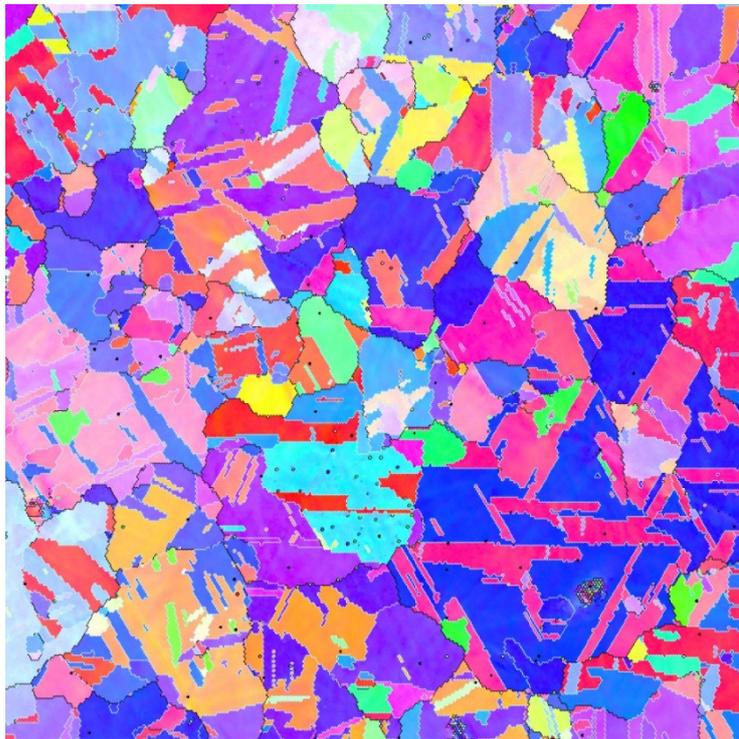
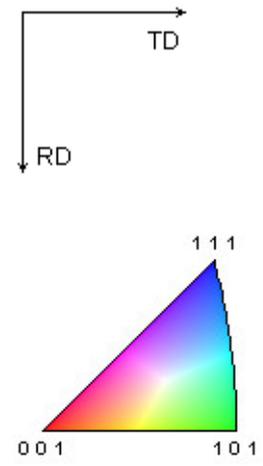


Fig. 3-4 Histogram of grain diameter on Base and 120Ag alloy annealed at 900°C for 0s to 21.6ks.

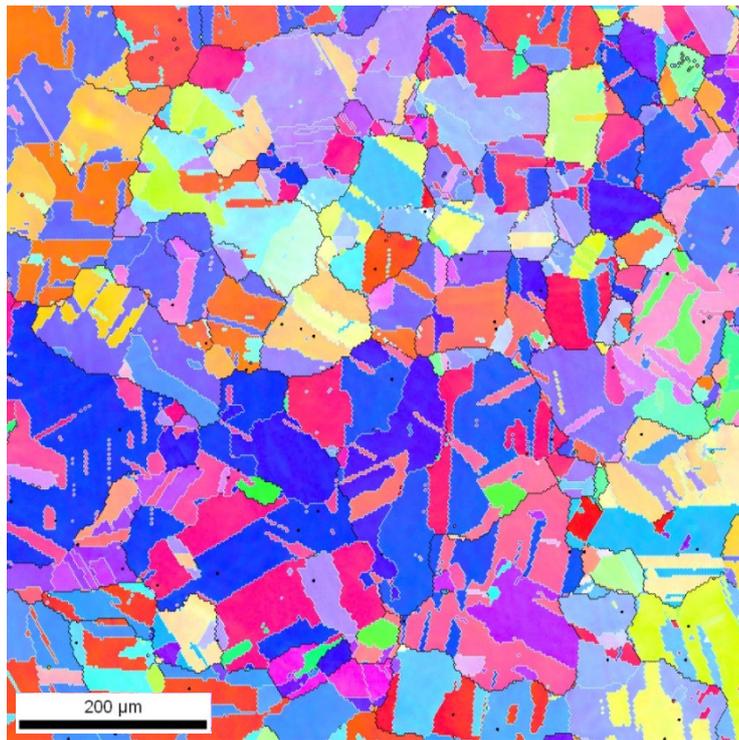


(a) 0s

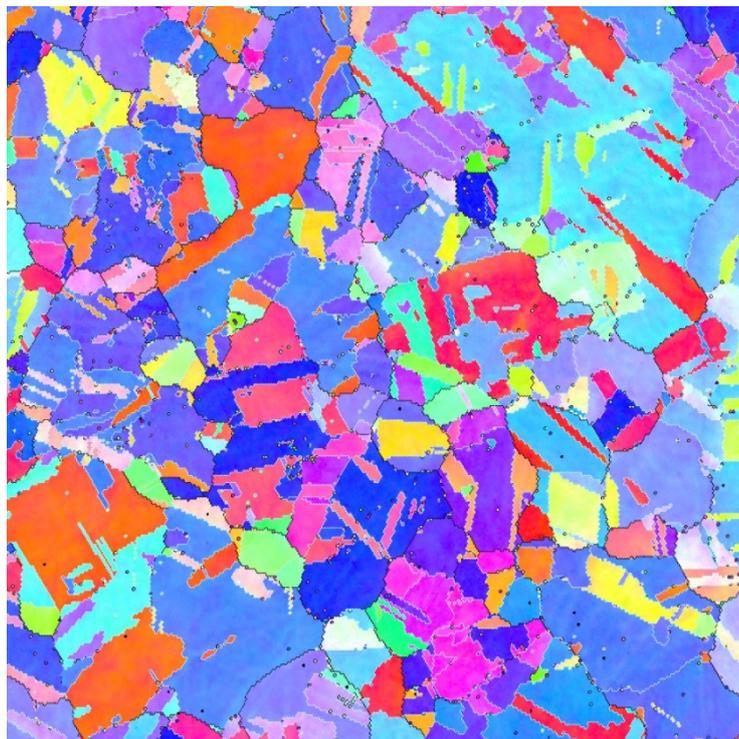
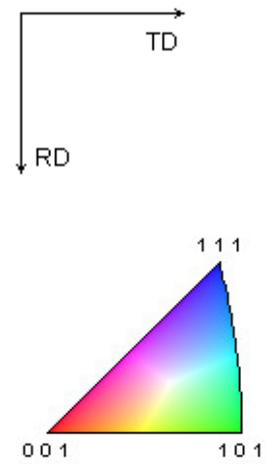


(b) 300s

Fig. 3-5 IPF map of Base alloy annealed at 900°C for (a) 0s and (b) 300s.

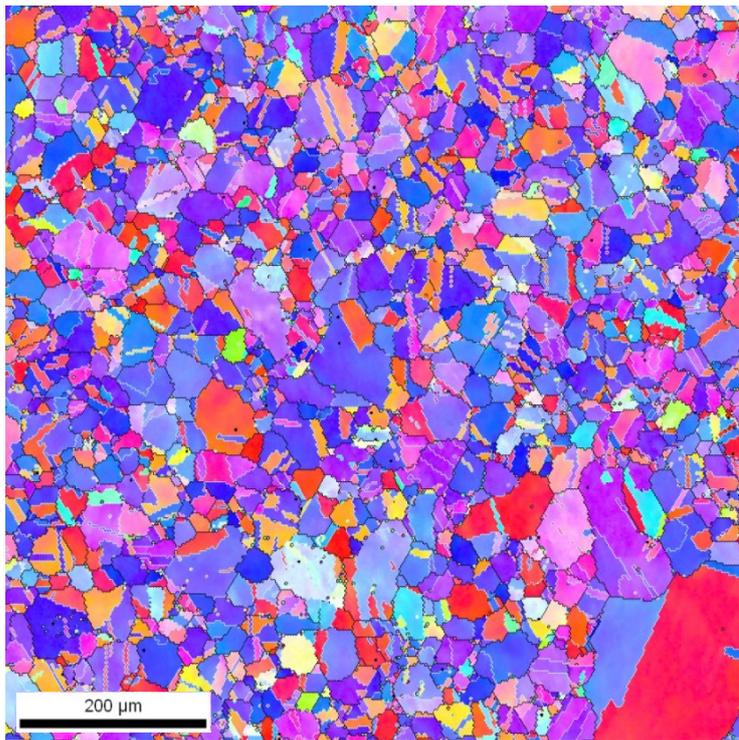


(c) 1800s

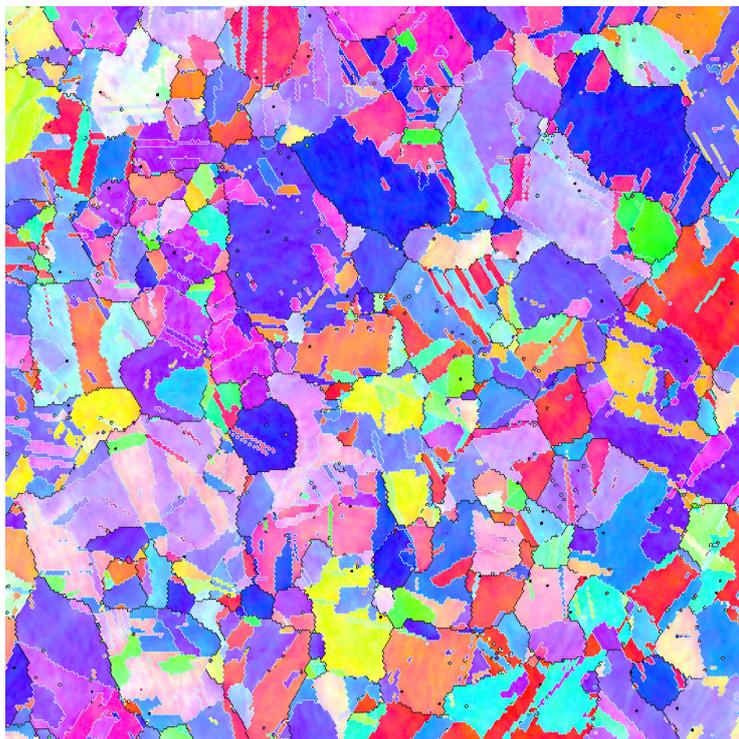


(d) 21.6ks

Fig. 3-6 IPF map of Base alloy annealed at 900°C for (c) 1800s and (d) 21.6ks.

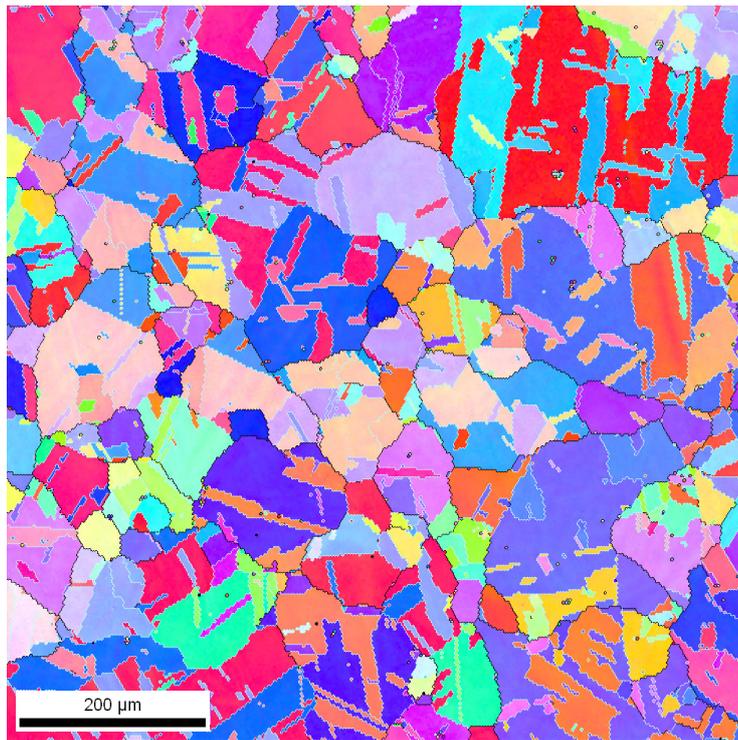


(a) 0s

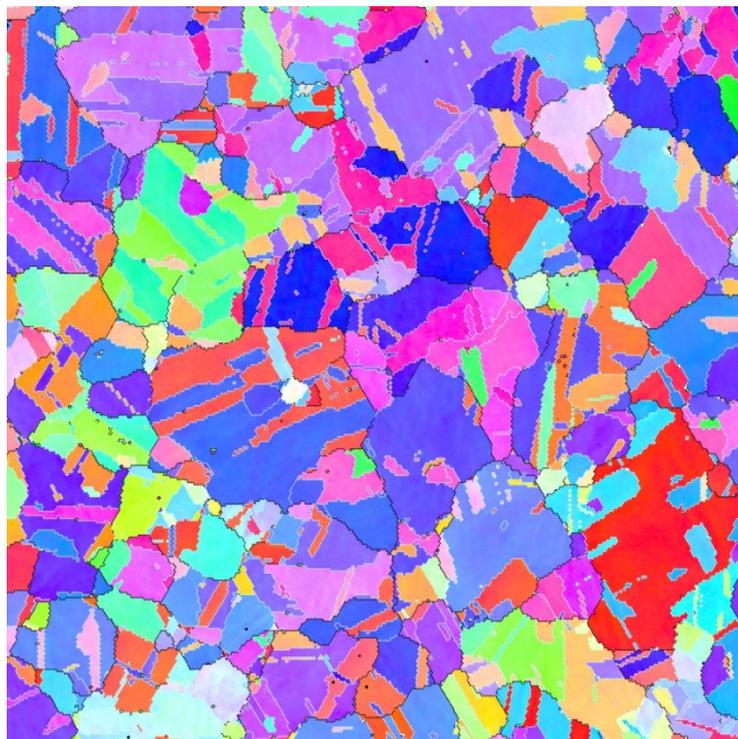
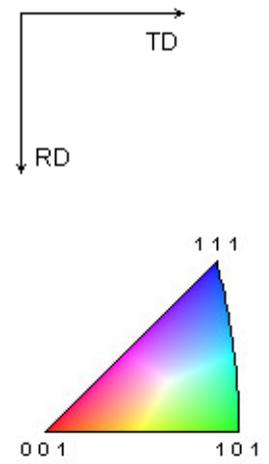


(b) 300s

Fig. 3-7 IPF map of 120Ag alloy annealed at 900°C for (a) 0s and (b) 300s.



(c) 1800s



(d) 21.6ks

Fig. 3-8 IPF map of 120Ag alloy annealed at 900°C for (c) 1800s and (d) 21.6ks.

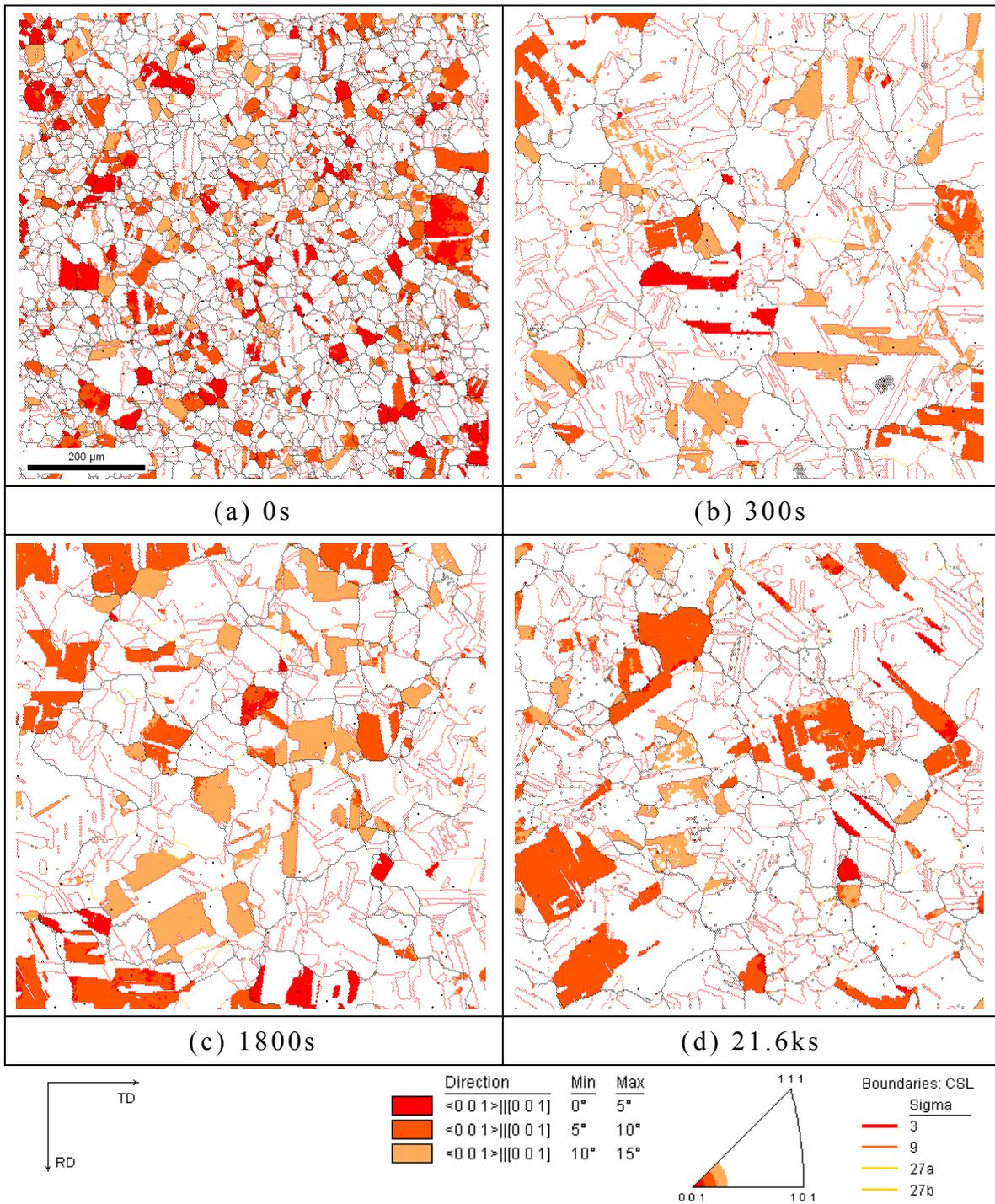


Fig. 3-9 ND//<001> map of Base alloy annealed at 900°C for (a) 0s; (b) 300s; (c) 1800s; (d) 21.6ks.

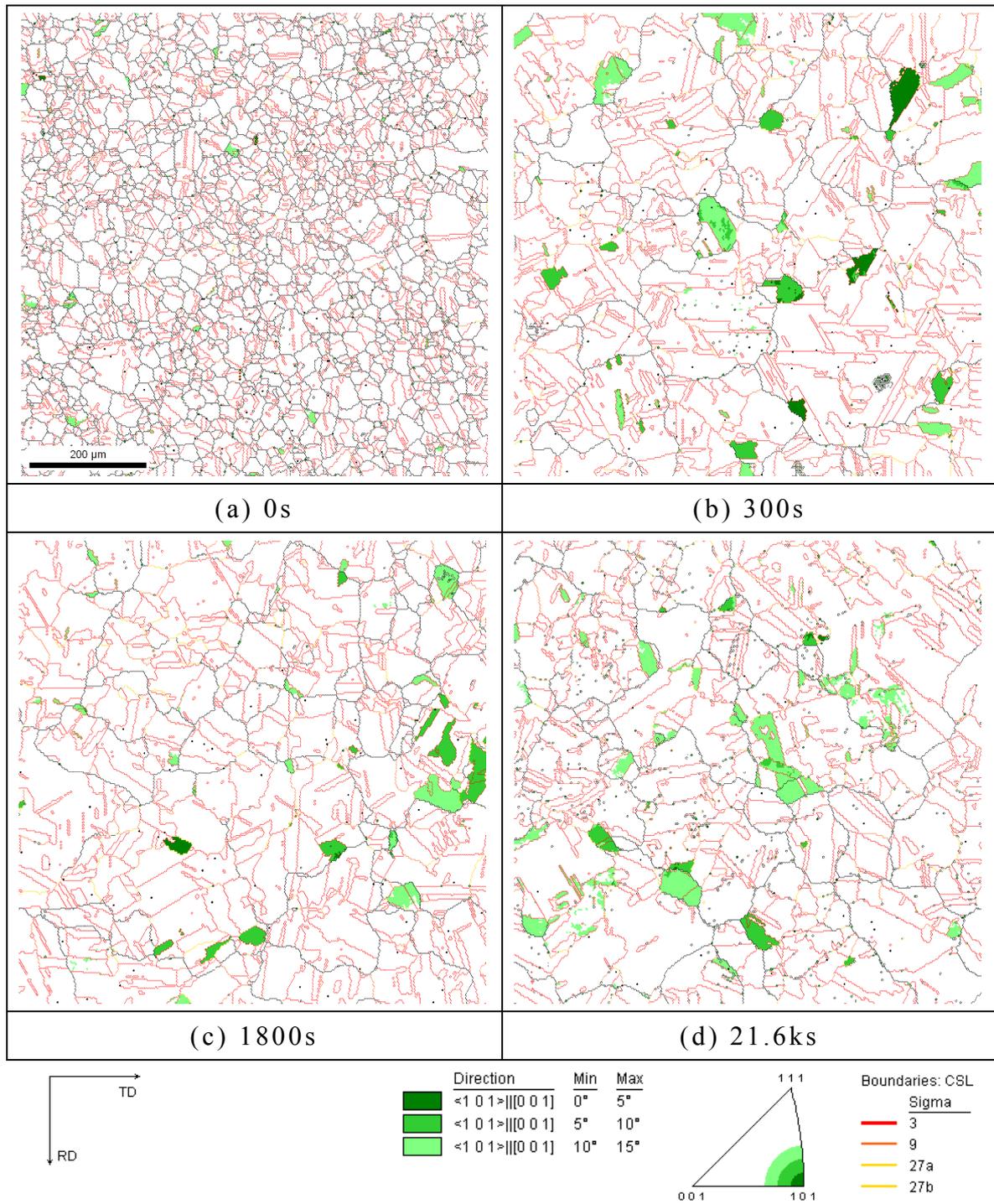


Fig. 3-10 ND//<101> map of Base alloy annealed at 900°C for (a) 0s; (b) 300s; (c) 1800s; (d) 21.6ks.

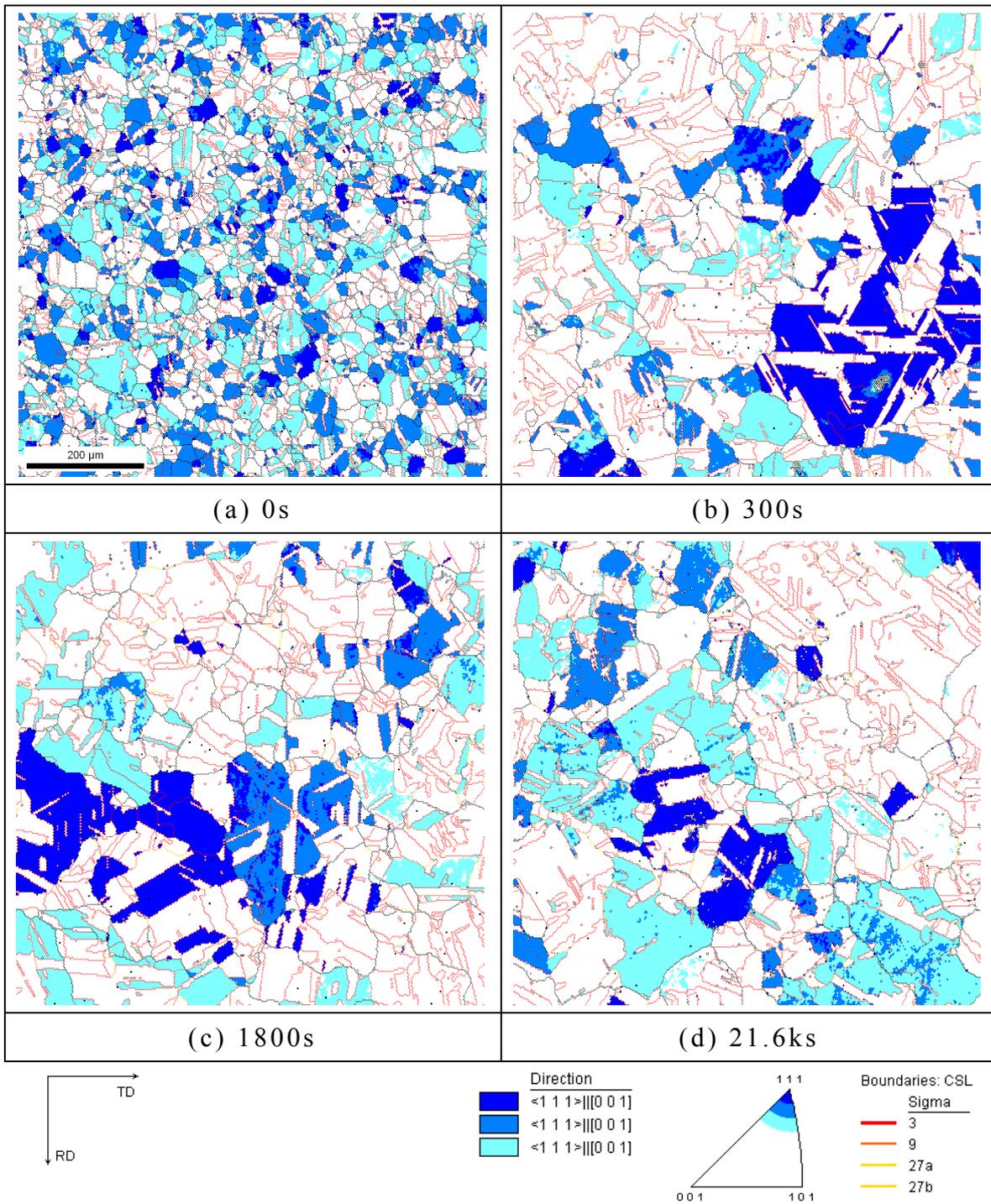


Fig. 3-11 ND// $\langle 111 \rangle$ map of Base alloy annealed at 900°C for (a) 0s; (b) 300s; (c) 1800s; (d) 21.6ks.

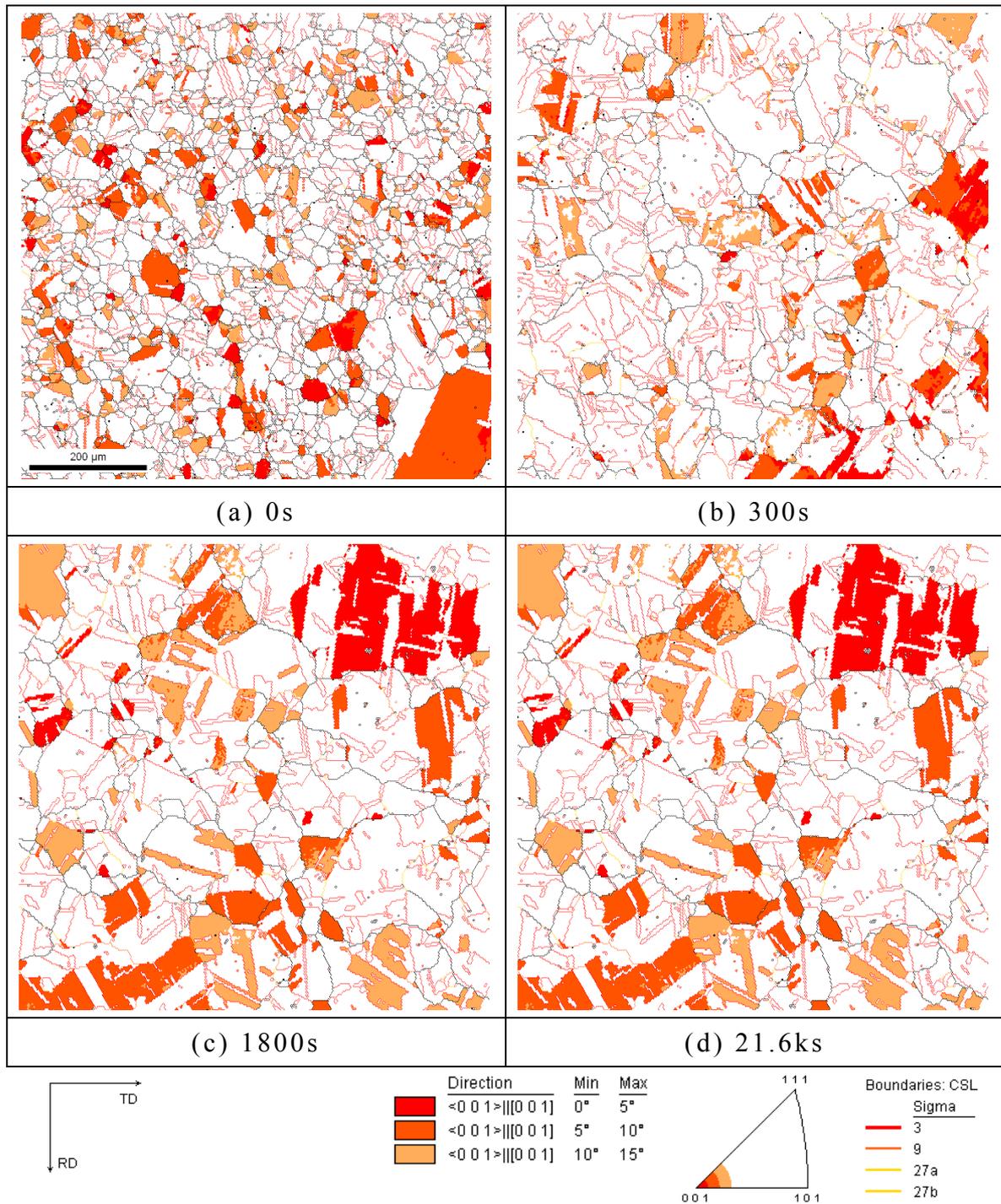


Fig. 3-12 ND//<001> map of 120Ag alloy annealed at 900°C for (a) 0s; (b) 300s; (c) 1800s; (d) 21.6ks.

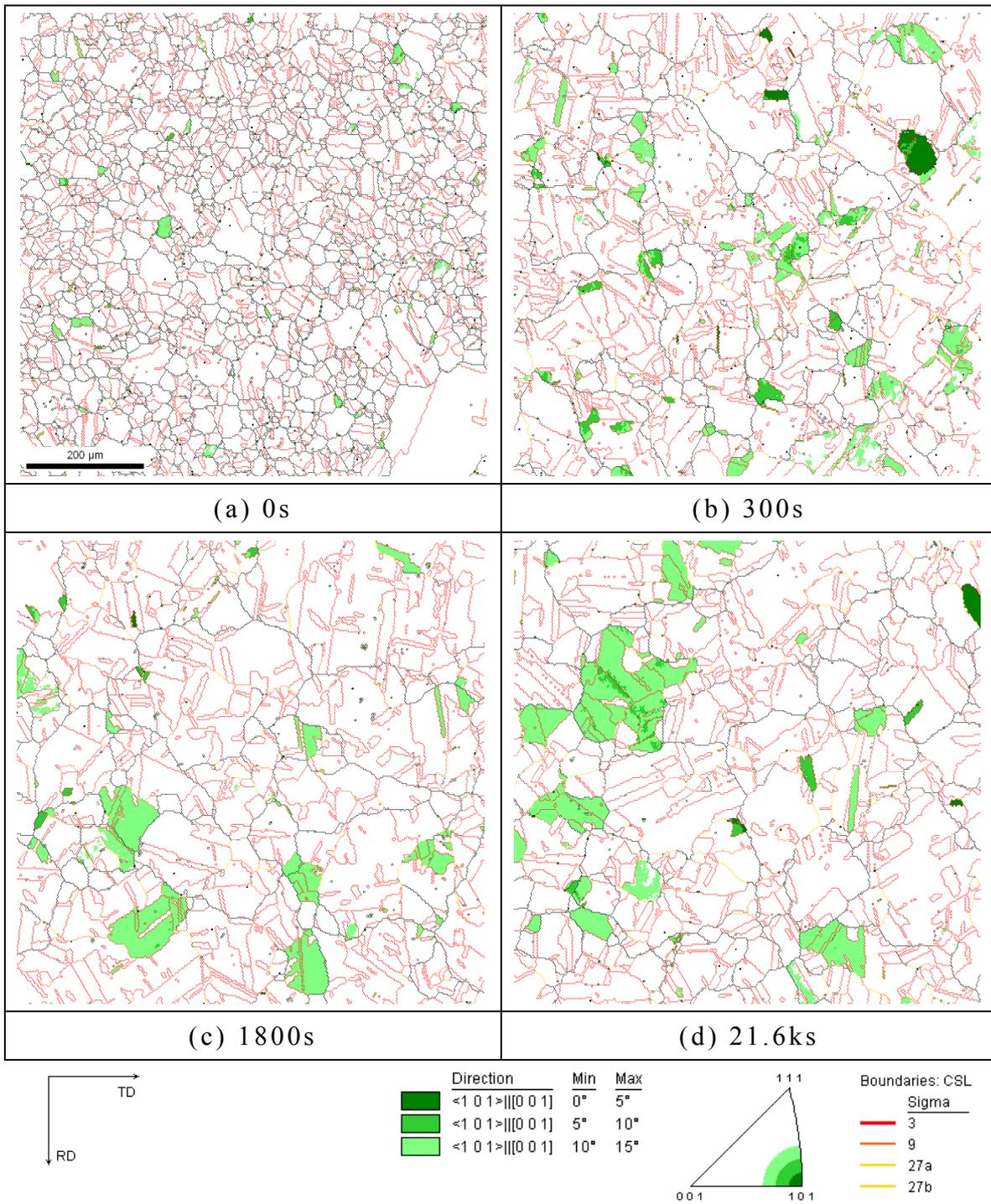


Fig. 3-13 ND// $\langle 101 \rangle$ map of 120Ag alloy annealed at 900°C for (a) 0s; (b) 300s; (c) 1800s; (d) 21.6ks.

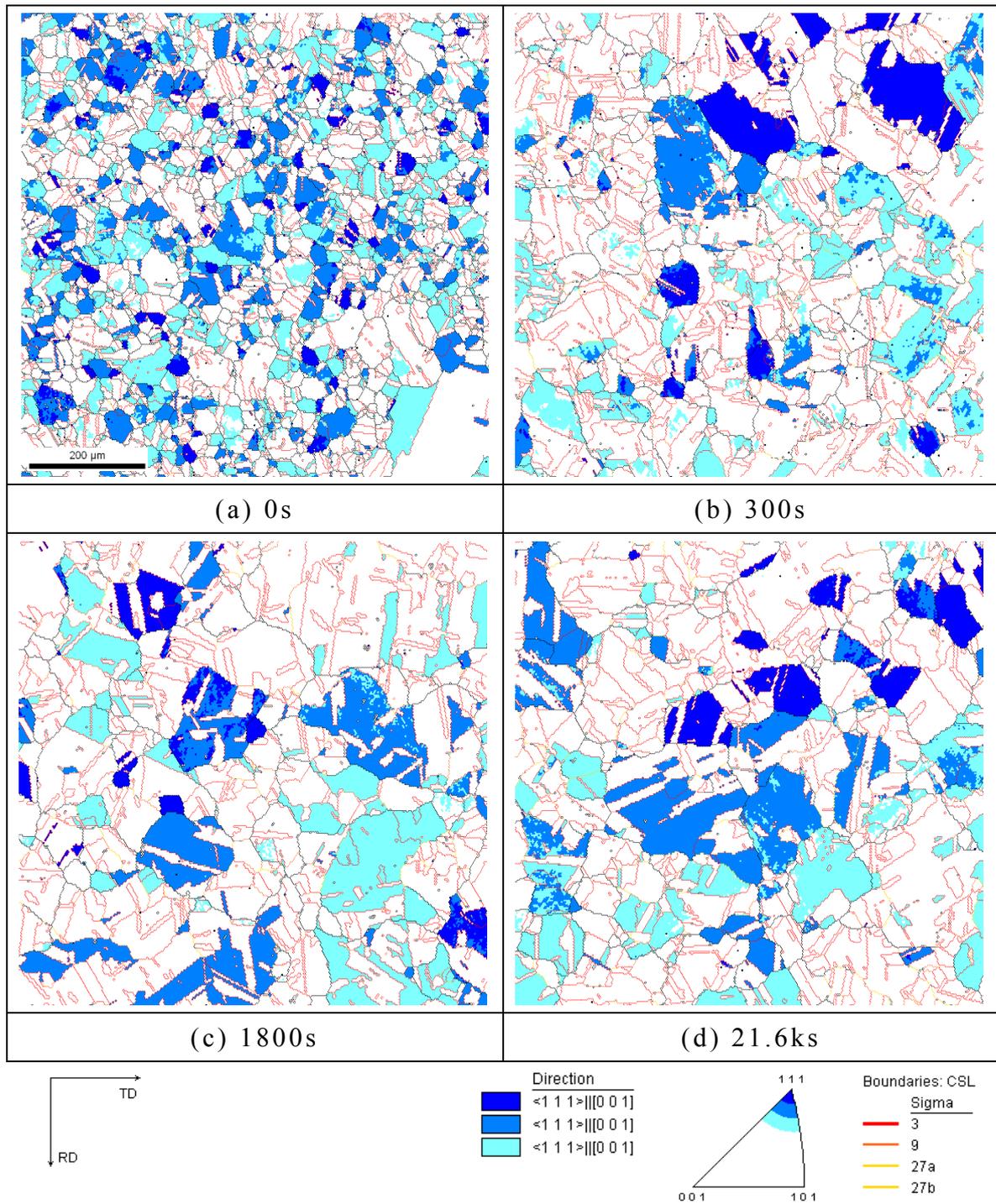
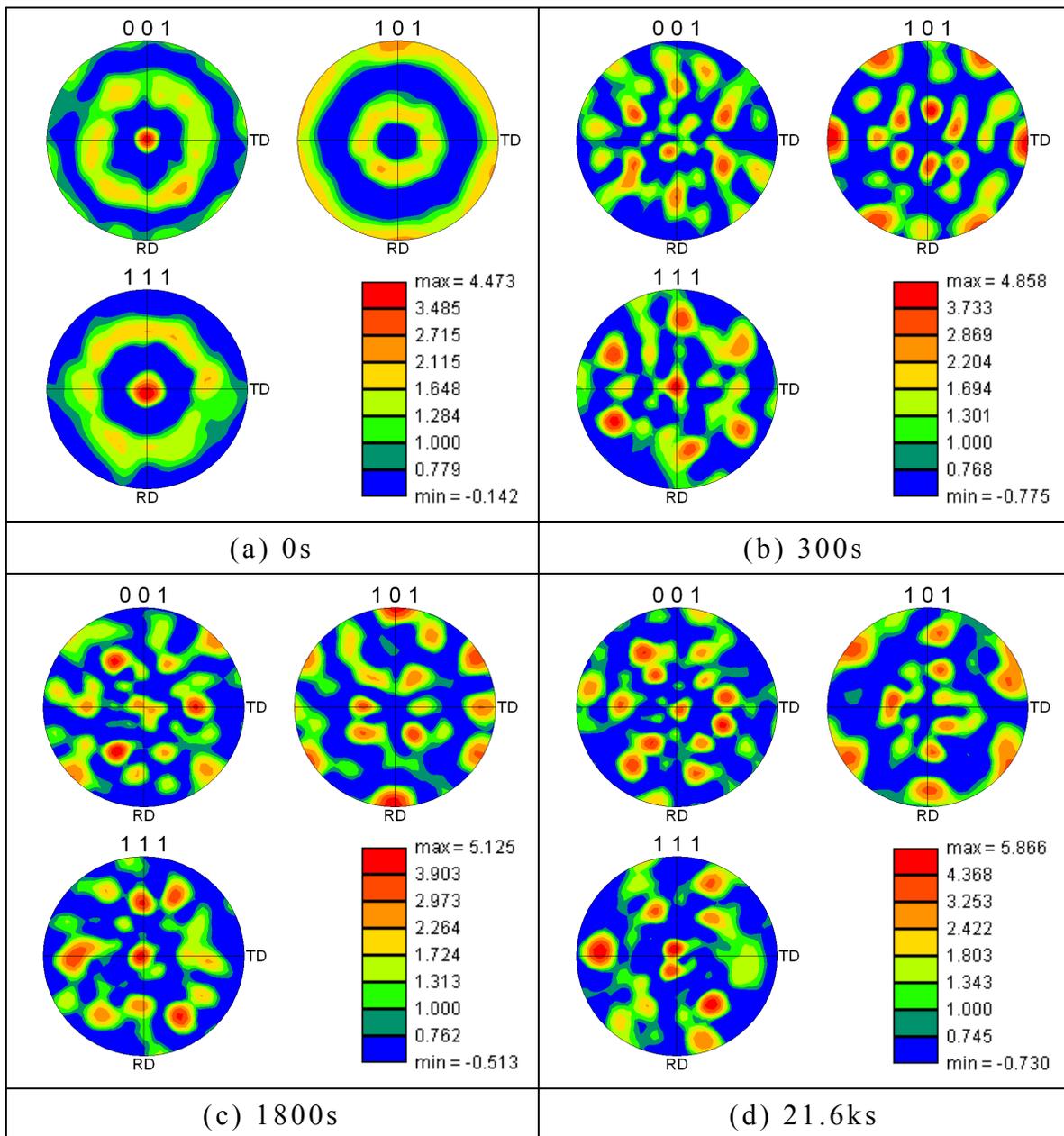
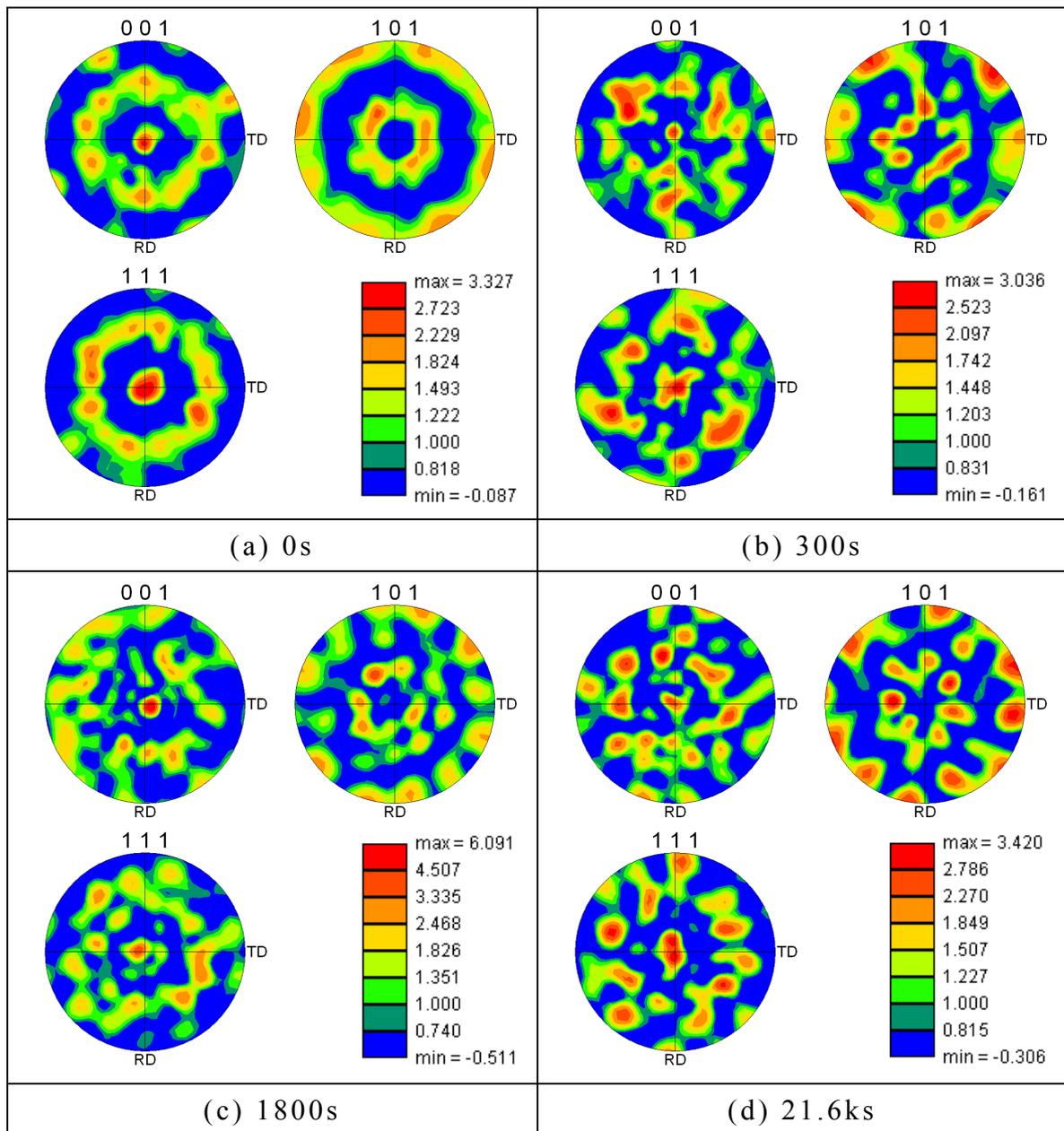


Fig. 3-14 ND//<111> map of 120Ag alloy annealed at 900°C for (a) 0s; (b) 300s; (c) 1800s; (d) 21.6ks.



Texture Name: Harmonic:L=16, HW=5.0
 Calculation Method: Harmonic Series Expansion
 Series Rank (l): 16
 Gaussian Smoothing: 5.0°
 Sample Symmetry: Triclinic

Fig. 3-15 Pole figure of Base alloy annealed at 900°C for (a) 0s; (b) 300s; (c) 1800s; (d) 21.6ks.



Texture Name: Harmonic:L=16, HW=5.0
 Calculation Method: Harmonic Series Expansion
 Series Rank (l): 16
 Gaussian Smoothing: 5.0°
 Sample Symmetry: Triclinic

Fig. 3-16 Pole figure of 120Ag alloy annealed at 900°C for (a) 0s; (b) 300s; (c) 1800s; (d) 21.6ks.

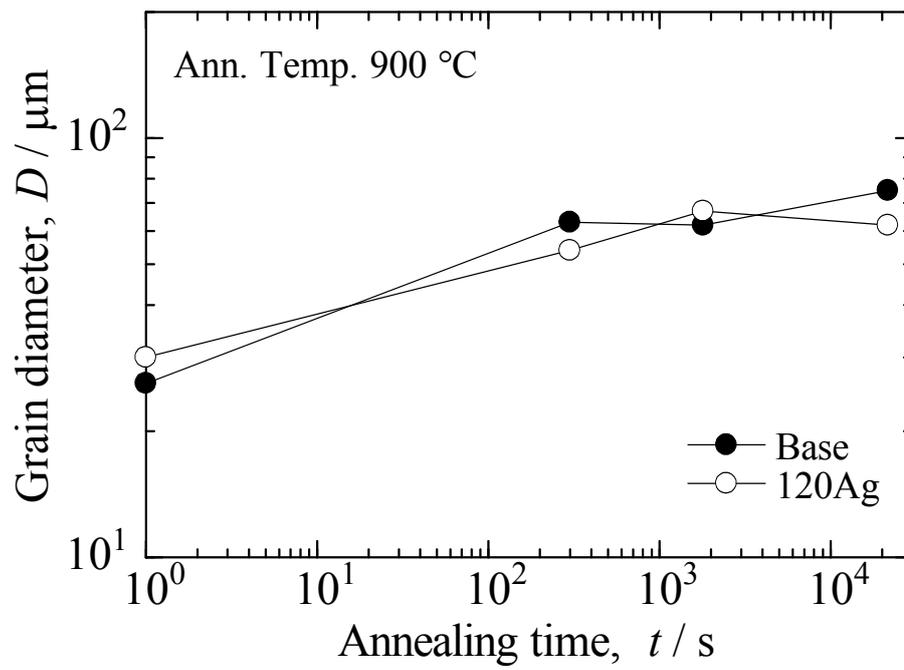


Fig. 3-17 Grain diameter measured by EBSD analysis as a function of annealing time.

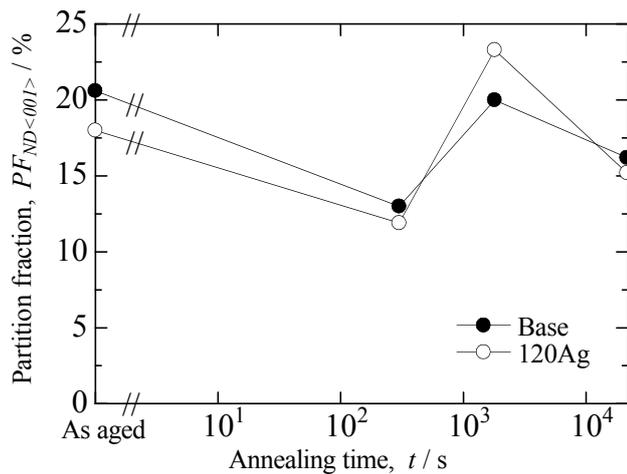
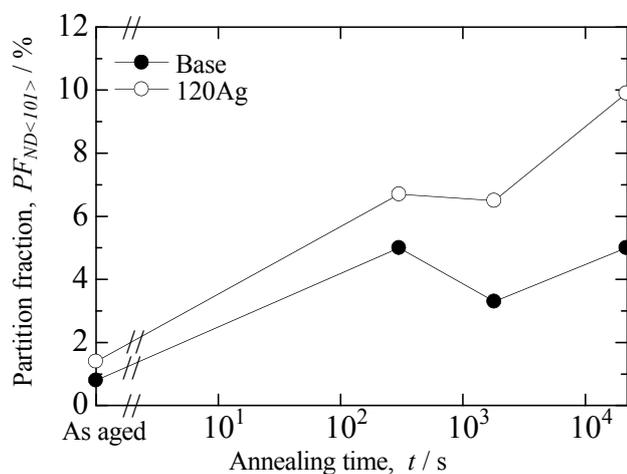
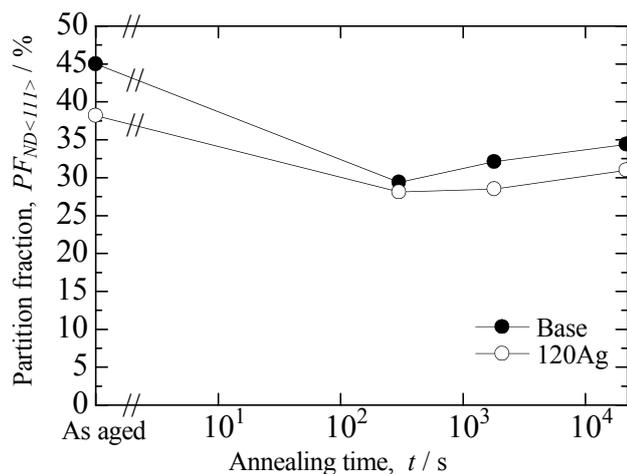
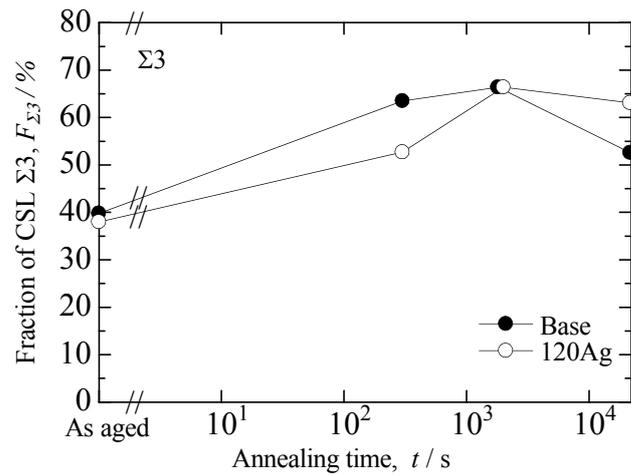
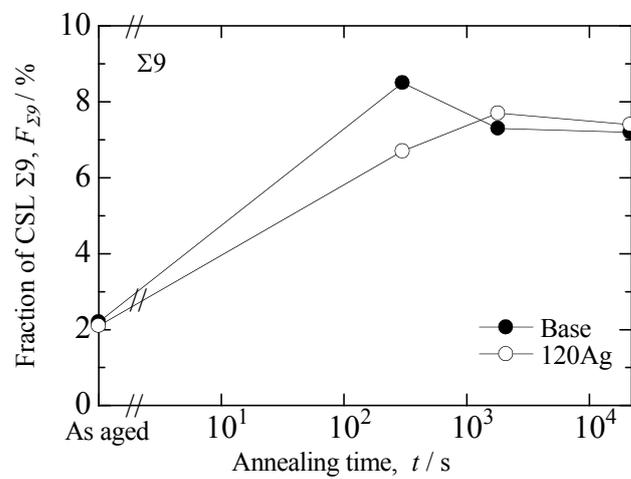
(a) ND// $\langle 001 \rangle$ (b) ND// $\langle 101 \rangle$ (c) ND// $\langle 111 \rangle$

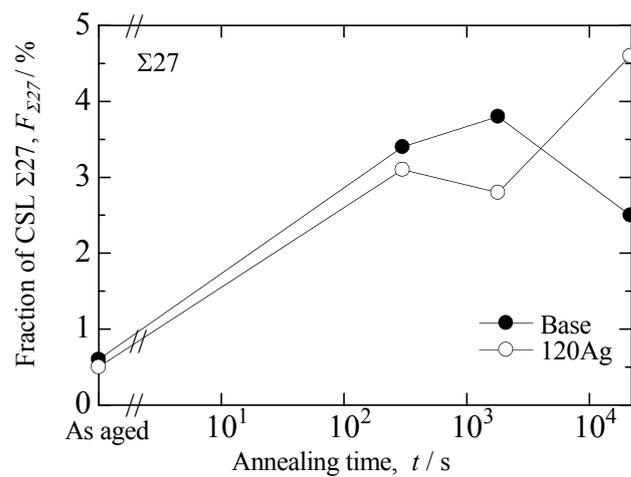
Fig. 3-18 Partition fraction of ND parallel as a function of annealing time, (a) ND// $\langle 001 \rangle$; (b) ND// $\langle 101 \rangle$; (c) ND// $\langle 111 \rangle$.



(a) Σ_3



(b) Σ_9



(c) Σ_{27}

Fig. 3-19 Fraction of coincident site lattice boundaries as a function of annealing time, (a) Σ_3 ; (b) Σ_9 ; (c) Σ_{27} .

第 4 章 Cu-Cr-Zr-Ag 合金の復元中における結晶粒 成長過程に及ぼす Ag 添加の影響

4.1 緒言

析出強化された Cu-Cr-Zr 系合金を 900°C で、時間を変化させて焼なましを施した。その結果、長時間側のデータで整理した Ag 添加材の結晶粒成長速度 n_{long} は Ag を含まない Base 材よりも小さく、Ag 濃度増加にともない特徴的な変化をもたらした。粒成長速度は強い結晶学的集合組織の存在によって影響を受ける[1]。このため、EBSD 解析により熱処理前後の集合組織を調査し、結晶方位や対応粒界の体積分率に及ぼす Ag 濃度の影響について検討した。その結果、Ag 濃度 1.13mass% の 120Ag 材は焼なまし中に対応粒界が大きく減少する傾向は見られなかった。第 2 相粒子は粒界に対して強いピン止め効果 (Zener pinning pressure) を及ぼし、そのピン止め圧力は主に粒子の大きさ、体積分率、界面および分布によって決定される[2]。このため、これらの現象を理解するためには、結晶粒成長に影響する主な要因[2]の一つである「溶質原子および第 2 相粒子」の状態について検討する必要がある。

本章では導電率の測定結果から Cr の固溶量や析出相の体積分率について調べ、復元中における結晶粒成長過程に及ぼす Ag 濃度の影響について検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 導電率測定

導電率の評価は第 2 章の実験で供した試料に対して行った。Table 4-1a は mass% 表示、Table 4-1b に mole% 表示の試料の化学組成を示す。Cr 析出相の体積分率を求めるため導電率は溶体化処理後、時効処理後および焼なまし後に測定した。測定面は組織観察と同じ横断面とし、表面をバフ研磨した。導電率測定には渦電流式導電率計である GE Inspection Technologies 社製の AutoSigma3000 を使用した。

4.2.2 修正された Nordheim 則による Cr 固容量の解析

実用導電材料として、銅合金の比抵抗 ρ は最も古くから測定されてきた。固溶体合金の温度と溶質濃度依存性には、三つの経験則、Matthiessen 則、Nordheim 則、Linde 則が知られている。これらは全て、最初は銅合金のデータから得られた経験則である[3]。

Cu に対する溶質元素が比抵抗に及ぼす影響について Linde が修正した Nordheim 則を活用した報告がある[4]。ここで固溶体の比抵抗 ρ^{ss} は

$$\rho^{ss} = \rho^{PURE} + \sum \Delta\rho_T^X \cdot X(1-\nu X) \quad (1)$$

で表せられる。ここで X はモル分率、 ν は補正係数、そして純銅の比抵抗 ρ^{PURE} には $17.2\text{n}\Omega\cdot\text{m}$ を用いた。Table 4-2 の値と(1)式を活用して、合金元素の固容量を平衡状態図の溶解度曲線から仮定した場合の比抵抗 ρ^{ss} を計算することができる。また、測定された導電率 %IACS から(1)式で逆算した溶質元素のモル分率 X を求めることができる。

4.2.3 走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光分析 (SEM/EDS) による Cr 固容量の定量分析

母相中の Cr 固容量を検討するため SEM/EDS を用いて定量化を試みた。900°C-21.6ks W. Q.(水焼入れ) 後の各試料について、中心付近で 5 か所を各 5 回、点分析した。分析には可能な限り Cr 析出物や晶出物の影響を避けるため、結晶粒の中心付近を選んで測定した。Cr 固容量は分析値に微細な析出相の影響を取り除くため、25 点の分析値のうち最小値を採用した。Fig. 4-1 に EDS 分析位置を示す。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 焼なまし時間と導電率の関係

Fig. 4-2 は復元中における導電率の低下量 ΔEC を焼なまし時間の関数で示した。 ΔEC は時効処理後と焼なまし後の導電率の差分とした。Base 材および 15Ag 材は、60s 以降で導電率の低下は見られなかった。一方、30Ag、60Ag および 120Ag 材は焼なまし時間 60~300s の間で導電率がさらに低下した。このため、Ag 濃度が 0.27mass%以上では復元初期における析出相の再

固溶が遅れ、60s での ΔEC が小さい値になったと考えられる。

4.3.2 導電率の計算値と実測値の比較

Ag 濃度と焼なまし後の導電率の関係を Fig. 4-3 に示す。導電率は保持時間 300s~3.6ks の間でそれぞれ焼なまし後の導電率実測値の平均値とした。焼なまし後の導電率実測値は Ag 濃度の増加にともない減少した。2 元平衡状態図の溶解度曲線[5]から Cu に対する Cr、Zr および Ag それぞれの固溶限を求めた。その結果 900°C での固溶度は、Cr が 0.22mass%、Zr が 0.09mass%、Ag が 7.3mass%となる。各試料は 900°C で保持時間 300s 以上の熱処理で平衡状態に達したと仮定して、Cr 濃度は 0.22mass%、Zr は全量固溶するので各試料の含有量の平均となる 0.06mass%と設定し、Table 4-2 の値と(1)式を使用して Ag 濃度は 0 から 1.5mass%まで変化させた場合の導電率を求めた。以下に計算例を示す。例えば、Cr:0.22mass%、Zr:0.06mass%、Ag:1.0mass%の場合、最初に濃度を mol%へ変換すると

Cr:0.270mol%、Zr:0.042mol%、Ag:0.591mol%、Cu:残
となる。これら各溶質元素が固溶した場合、それぞれの比抵抗増加量は

$$\rho_{Cr}^{ss} = 4000 \times \frac{0.270}{100} (1.0 - 0) = 10.8$$

$$\rho_{Zr}^{ss} = 11000 \times \frac{0.042}{100} (1.0 - 0) = 4.6$$

$$\rho_{Ag}^{ss} = 120 \times \frac{0.591}{100} (1.0 - 0) = 0.7$$

これらを(1)式に代入すると

$$\begin{aligned} \rho^{ss} &= 17.2 + 10.8 + 4.6 + 0.7 \\ &= 17.2 + 16.1 = 33.3 \end{aligned} \quad (2)$$

となる。導電率 EC は次式で求められる

$$EC = \frac{100}{\rho^{ss}} \times \rho^{PURE} \quad (3)$$

$$= \frac{100}{33.3} \times 17.2 = 52\%IACS$$

以上のように求められた導電率の計算結果は Fig. 4-3 中の実線で示す。これを実測値と比較すると、Ag 濃度 0%では計算値の方が約 2%IACS 高くなった。これは他の不純物元素の影響、あるいは分析誤差によるものと考えられる。また、計算値は Ag 濃度増加にともなう導電率低下の傾きが $dEC/dC = -1.22$ であり、実測値の最小 2 乗法による回帰式から得た点線の傾き -3.21 より緩やかであった。これは、Ag 添加により他の溶質元素の固溶限が拡大し、2 元平衡状態図による固溶量以上に固溶していたためと考えられる。

4.3.3 Ag 濃度と母相中の Cr 固溶量の関係

Fig. 4-4 は母相中の Cr 固溶量を Ag 濃度の関数で表した。●は熱処理条件 $950^{\circ}\text{C}-1.8\text{ks W. Q.}$ 後の導電率実測値から (1)式で逆算した Cr の固溶量である。○は $900^{\circ}\text{C}-300\text{s}\sim 3.6\text{ks W. Q.}$ でそれぞれ熱処理した後の導電率実測値の平均値から同様に逆算した固溶量である。◇は焼なまし条件として $900^{\circ}\text{C}-21.6\text{ks W. Q.}$ 後の試料を SEM/EDS 分析した Cr 固溶量である。ばらつきはあるものの、Ag 濃度の増加にともない Cr 固溶量は傾き 0.1 ± 0.028 で増加する傾向が認められた。このことから Cu-Cr-Zr-Ag 合金の 900°C および 950°C における Cr 固溶限は Ag 濃度の増加にともない高濃度側へ移動したと示唆された。

4.3.4 焼なまし後の Cr 析出物挙動に及ぼす Ag 濃度の影響

$900^{\circ}\text{C}-300\text{s}\sim 3.6\text{ks W. Q.}$ で焼なましを施した後の Cr 析出物の体積分率を求めた。また、 Zr_5Cu 析出物は状態図 [5]上では部分的に固溶すると仮定した。焼なまし後に残存する Cr 析出物の体積分率 C_{pCr} は溶体化処理後の導電率から (1)式で逆算した Cr のモル分率 C_{STQ} から、焼なまし後の導電率により求めた Cr のモル分率 C_{ANN} を差し引いたものとなる。Fig. 4-5 は Cr 析出物の体積分率を Ag 濃度の関数で表したものである。Cr 析出物の体積分率は Ag 濃度 0.4mol%までの範囲で緩やかに減少し、その後増加に転じた。前述のように、導電率の測定と修正された Nordheim 則による調査で、Cr の固溶限は Ag 添

加によって高濃度側へ拡大したと推測された。30Ag 材および 60Ag 材の Cr 析出物の体積分率は Base 材よりも少ない。120Ag 材は析出物の再固溶が最も多く、析出量も他の試料より多い。このため、残存する析出物の体積分率は他より高くなった。

Fig. 4-6 は結晶粒径の関数として示した粒子と粒界の相互関係の模式図である[2]。Fig. 4-6a は結晶粒径が粒子間隔よりもかなり小さい。Fig. 4-6b では、粒子間隔と結晶粒径が同じである。Fig. 4-6c では結晶粒径が粒子間隔よりも大きい。Fig. 4-6 では粒子が粒界上のみ存在するように不均一に分布している。全ての場合において、ピン止め圧力の正確な評価は困難である。それは粒子と結晶粒の配列に依存するが、粒子と粒界の間に強い相互関係があるためである[2]。非整合な粒子に対して、粒界に及ぼすピン止め圧力 P'_Z は次式で与えられる。

$$P'_Z = \frac{3DF_V\gamma}{4r^2} \quad (4)$$

ここで、 D は結晶粒端部長さ、 F_V は第 2 相粒子の体積分率、 γ は粒界または界面エネルギー、 r は粒子の半径である。この関係式は結晶粒径と粒子間隔が同じである Fig. 4-6b に示される大きさを含む結晶粒径に対して成立する[2]。

Fig. 4-7 は粒界のピン止め圧力を結晶粒度の関数として示す。粒径の増加にともない、ピン止め圧力は(4)式に従って上昇し、結晶粒径が D_c に達すると最大値を迎える。そして、最終的に次式で与えられる Zenner ピン止め圧力まで低下する。

$$P_Z = \frac{3F_V\gamma}{2r} \quad (5)$$

ここで検討したピン止め圧力の極大値は非常に単純な幾何学形状に基づいており、正確ではない。しかしながら、ピン止め圧力が Fig. 4-7 に示されるように変化する原理は疑いもなく正しい。このため、第 2 相粒子を含む材料の回復、再結晶および結晶粒成長の検討に対して重要な意義を有しているといわれている[2]。

次章で機械的性質に関する詳細を述べるが、焼なまし温度 900°C の場合、保持時間 500s 以上で残存する析出物は強化に寄与しない。このため、焼なまし後の析出物のサイズは各試料共に一定であると仮定すると、析出物の体積分率の減少は析出物の単位体積当たりの数密度の減少を意味する。言い換え

れば、析出物分布に対して相対的に結晶粒度が増加したと理解できる。この場合、Base 材の析出物の体積率を基準として、Ag 添加材の相対的な結晶粒度を算出した。Fig. 4-8 に Ag 濃度と相対的な結晶粒度の関係を示す。Ag 濃度が約 0.4mol%まで相対的な結晶粒度は増加し、0.4mol%を超えると Ag 濃度の増加にともない相対的な結晶粒度は減少した。おそらく、この Cr 析出物の体積率の違いが粒界のピン止め圧力に影響した。

4.3.5 Cu-Cr-Zr-Ag 合金の復元中における結晶粒成長過程の検討

Fig. 4-9 に示すように結晶粒成長指数は Ag 濃度により変化した。ここで粒成長指数の曲線は 4 つのステージに分けられる。結晶粒成長は第 2 相粒子 (Cr) と溶質元素 (Ag) の“solute drag”により抑制される。ピン止め圧力もまた、結晶粒度に影響される。そして、“solute drag”は溶質元素の濃度によって影響される。粒界易動度は溶質濃度の増加にともない減少する。これは粒界移動のための活性化エネルギーは溶質濃度に依存しているからである。

Fig. 4-10 は相対的な結晶粒度と(A)～(D)ステージの Cr 析出物および母相中の Ag 原子の分布の関係とピン止め圧力および粒界易動度の変化を図示した。各ステージについて以下に述べる。

- (A) **Base 材**および **15Ag 材**:ピン止め圧力の差は小さい。Ag 添加によって粒界易動度は低下する。よって、15Ag 材の結晶粒成長指数は Base 材と比較してより小さくなる。
- (B) **30Ag 材**:相対的な結晶粒度は Cr 析出物の減少によって大きくなる。このため、粒成長指数は高いピン止め圧力と易動度の低下による相乗効果によって最小値となる。
- (C) **60Ag 材**:相対的な結晶粒度が大きくなることによってピン止め圧力は低下する。一方、易動度は Ag 濃度の増加によってさらに小さくなる。結果として、結晶粒成長指数は 30Ag 材よりも高く、15Ag 材よりは小さくなる。
- (D) **120Ag 材**:析出物の体積分率は 15Ag 材より高くなり、相対的な結晶粒度は低下する。このため、ピン止め圧力は Base 材および 15Ag 材よりも小さくなる。Ag 濃度はより高くなるので“solute drag”はより強くなる。このため、粒成長指数は 60Ag 材と同等のレベルが維持される。

ここで Fig.4-11 に示される 3 次元配列を形成する粒子と粒界を考える。結晶

粒端部の長さを D とすると、単位体積当たりの粒界隅 (corner) の数は近似的に $1/D^3$ で与えられる。よって、単位体積当たりの析出物体積率 F_P は次式で与えられる。

$$F_P = \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right) \cdot \left(\frac{1}{D} \right)^3 \cdot f_V \quad (6)$$

r は析出物の半径、 f_V は全頂点中の析出物の占有率である。ここで、析出物の体積率が異なる場合を考える。 $F_P(A) > F_P(B)$ の場合

$$F_P(A) = \left(\frac{4\pi r_A^3}{3} \right) \cdot \left(\frac{1}{D_A} \right)^3 \cdot f_{VA} \quad (7)$$

$$F_P(B) = \left(\frac{4\pi r_B^3}{3} \right) \cdot \left(\frac{1}{D_B} \right)^3 \cdot f_{VB} \quad (8)$$

$r_A = r_B$ とすると

$$\frac{F_P(B)}{F_P(A)} = \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^3 \cdot \left(\frac{f_{VB}}{f_{VA}} \right) \quad (9)$$

ここで、 $D_A = 1$ 、 $D_B = 1.2$ とする

$$\frac{F_P(B)}{F_P(A)} = 0.5787 \cdot \left(\frac{f_{VB}}{f_{VA}} \right) \quad (10)$$

$f_{VB}/f_{VA} = 1.728$ のとき、 $F_P(A) > F_P(B)$ となる。これは D が大きくなると析出量が減ってもピン止め圧力は上がり得ることを示している。

粒界のピン止め圧力および易動度の大きさが複合的に作用して粒成長指数に表われる。このため、Cu-Cr-Zr-Ag 合金の 900°C で焼なました際の結晶粒

成長指数は Ag 濃度増加にともない減少し、0.27mass%で極小値に達した後、再び指数が増加するという特徴的な変化を示したと推察される。

4.4 小括

第 2 相粒子は粒界に対して強いピン止め効果 (Zener pinning pressure) を及ぼし、そのピン止め圧力は主に粒子の大きさ、体積分率、界面および分布によって決定される。このため、これらの現象を理解するためには、結晶粒成長に影響する主な要因の一つである「溶質原子および第 2 相粒子」の状態について検討する必要がある。

本章では導電率の測定結果から Cr の固容量や析出相の体積分率について調べ、復元中における結晶粒成長過程に及ぼす Ag 濃度の影響について検討した。

- (1) Ag 濃度の増加にともない Cr 固容量は傾き 0.1 ± 0.028 で増加する傾向が認められた。このことから Cu-Cr-Zr-Ag 合金は Ag 濃度の増加にともない 900°C および 950°C における Cr 固溶限は高濃度側へ移動した。
- (2) 30Ag 材および 60Ag 材の Cr 析出物の体積分率は Base 材よりも少ない。120Ag 材は析出物の再固溶が最も多く、析出量も他の試料より多い。このため、残存する析出物の体積率 $0.12\text{mol}\%$ となった。
- (3) 3 次元配列を形成する粒子と粒界を考えた場合、結晶粒端部の長さを D が大きくなると析出量が減ってもピン止め圧力は上がり得ることを示すことができた。
- (4) 残存する Cr 析出物の体積分率の変化にともなうピン止め圧力の増減および Ag 添加による“solute drag”の上昇が相乗的に作用して、Cu-Cr-Zr-Ag 合金の復元中における結晶粒組織の安定性に寄与したと推察された。

参考文献

- [1] P. A. Beck and P. R. Sperry, “Effect of Re-crystallization Texture on Grain Growth”, Trans. AIME, Vol. 185 (1949), pp. 240.
- [2] F. J. Humphreys and M. Hatherly, “Recrystallization and Related Annealing Phenomena”, 2nd Edition, Elsevier, (2004), 94-119, 285-319, 333-378.
- [3] J. O. Linde, “An experimental study of the resistivity-concentration dependence of alloys”, Helvetica Physica Acta, Vol. 41 (1968), pp. 1007-1015.
- [4] S. Komatsu, “Resistivity of Copper Alloys, its Interpretation and Application”, J. JRICu, Vol. 41 (2002), pp. 1-9.
- [5] AMERICAN SOCIETY FOR METALS, “METALS HANDBOOK”, Vol. 8 (1973), pp. 253-302.

Table 4-1 Chemical composition of alloys used in this study.

(a) mass%

Specimen	Cr	Zr	Ag	Cu
Base	0.93	0.06	—	Bal.
15Ag	0.97	0.07	0.15	Bal.
30Ag	0.95	0.05	0.27	Bal.
60Ag	1.00	0.06	0.58	Bal.
120Ag	0.97	0.07	1.13	Bal.

(b) mole%

Specimen	Cr	Zr	Ag	Cu
Base	1.13	0.04	—	Bal.
15Ag	1.18	0.05	0.09	Bal.
30Ag	1.16	0.03	0.16	Bal.
60Ag	1.22	0.04	0.34	Bal.
120Ag	1.19	0.05	0.67	Bal.

Table 4-2 v and $\Delta\rho/n\Omega \cdot \text{m/mole fraction}$ at 293K for Cr, Zr and Ag in Copper, [4].

Solute	$\Delta\rho$ [$n\Omega \cdot \text{m/mole fraction}$]	v (\AA)
Cr	4000	—
Zr	11000	—
Ag	120	—

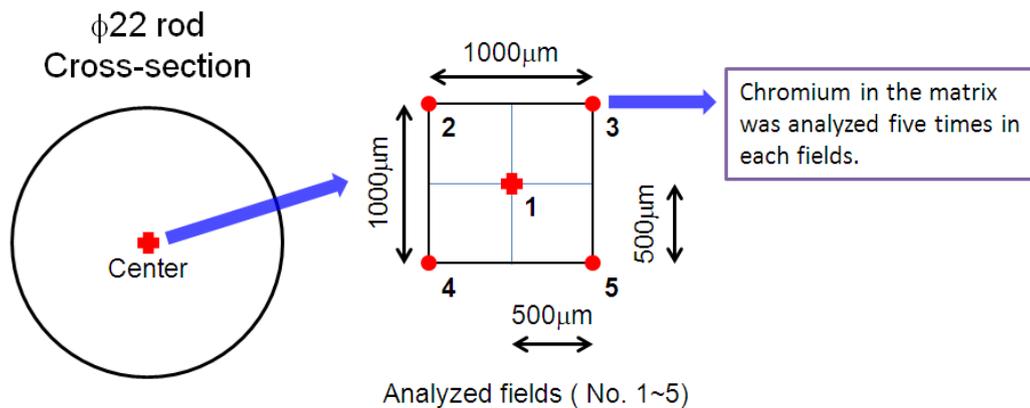


Fig. 4-1 Schematic diagram of EDS analysis condition.

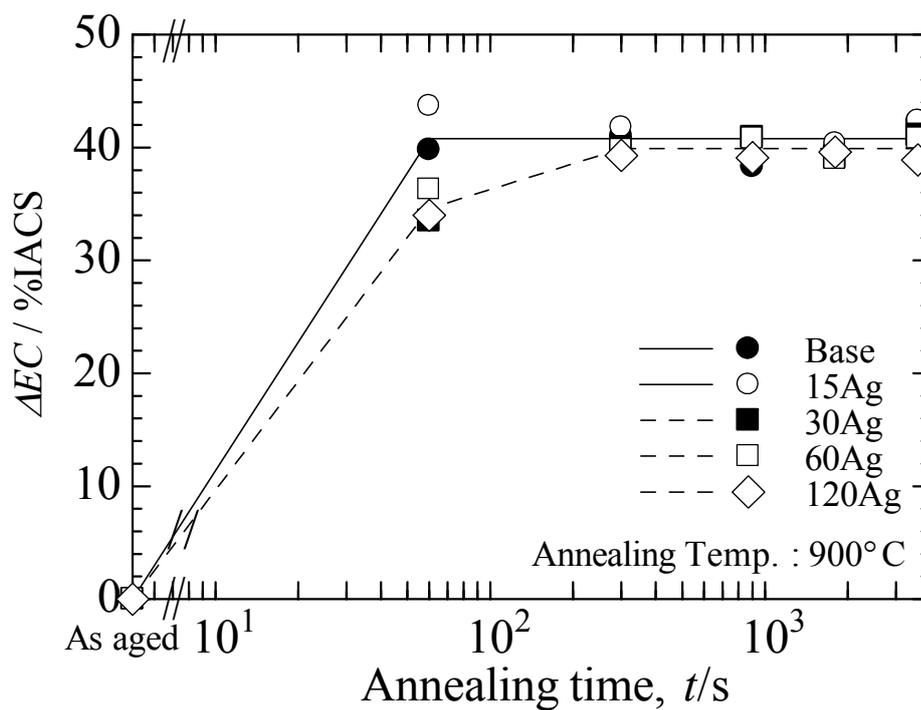


Fig. 4-2 Reduction of electrical conductivity during reversion as a function of annealing time.

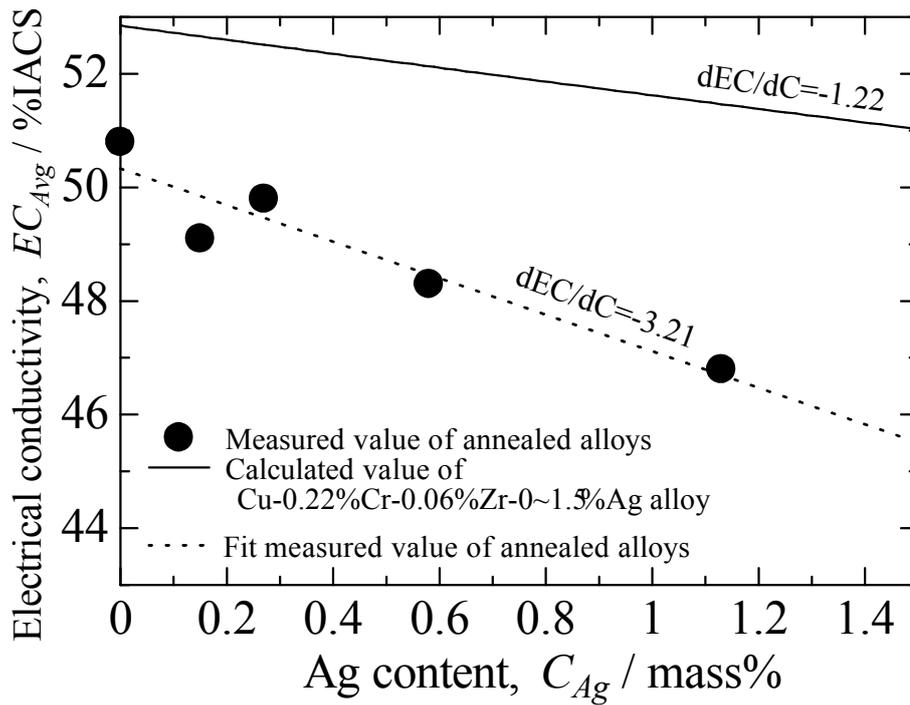


Fig. 4-3 Relation between Ag content and electrical conductivity of annealed alloys.

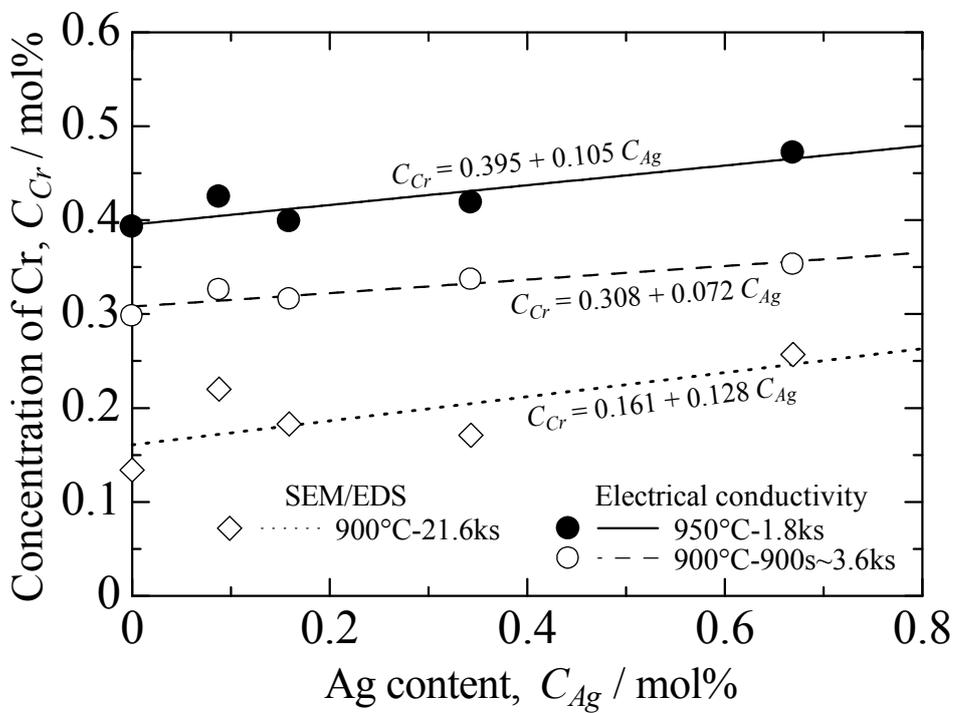


Fig. 4-4 Concentration of Cr in the matrix as a function of Ag content.

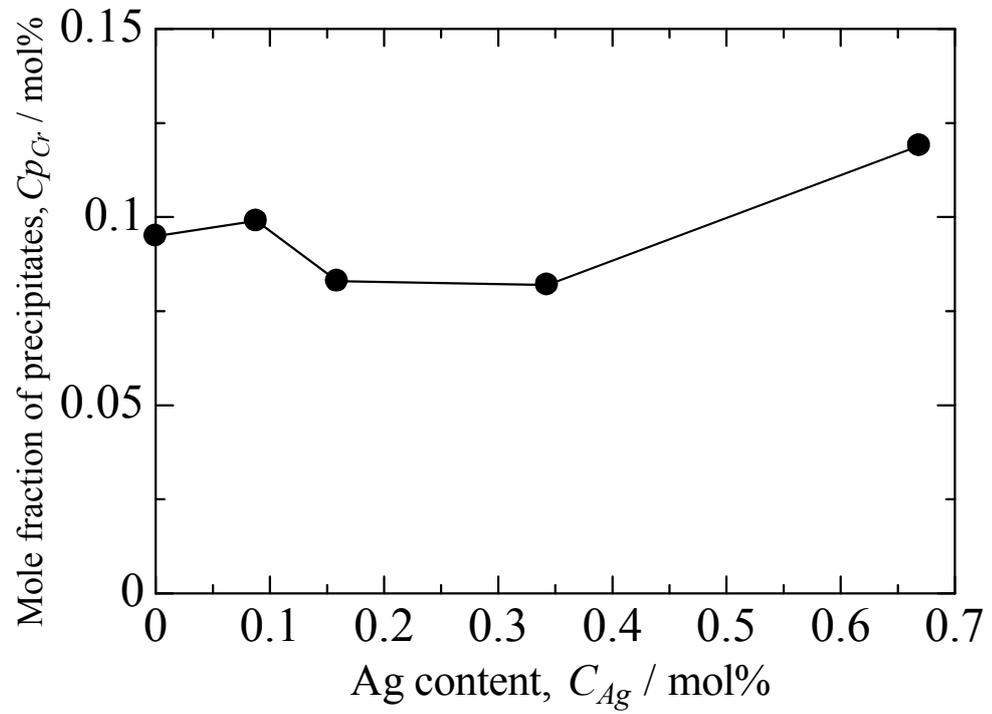


Fig. 4-5 Mole fraction of Cr precipitates in Cu-Cr-Zr system alloys annealed at 900°C as a function of Ag content.

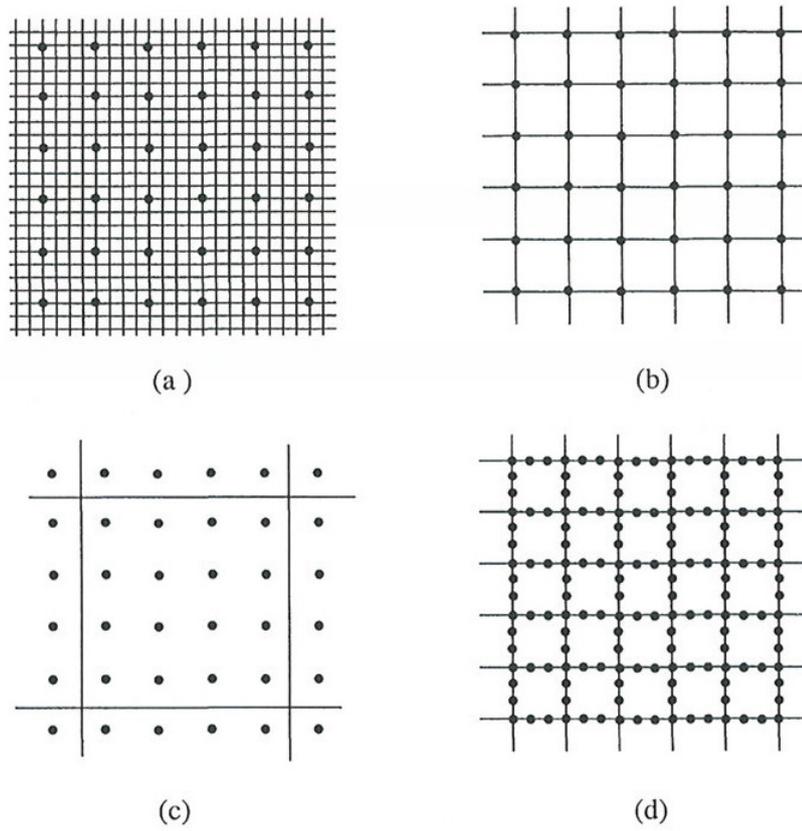


Fig. 4-6 Schematic diagram of the correlation between particles and boundaries as a function of grain size, [2].

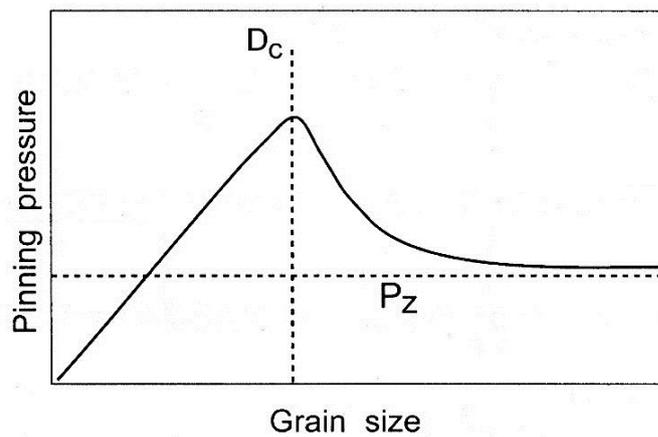


Fig. 4-7 Effect of grain size on Zener pinning force for a given particle dispersion, [2].

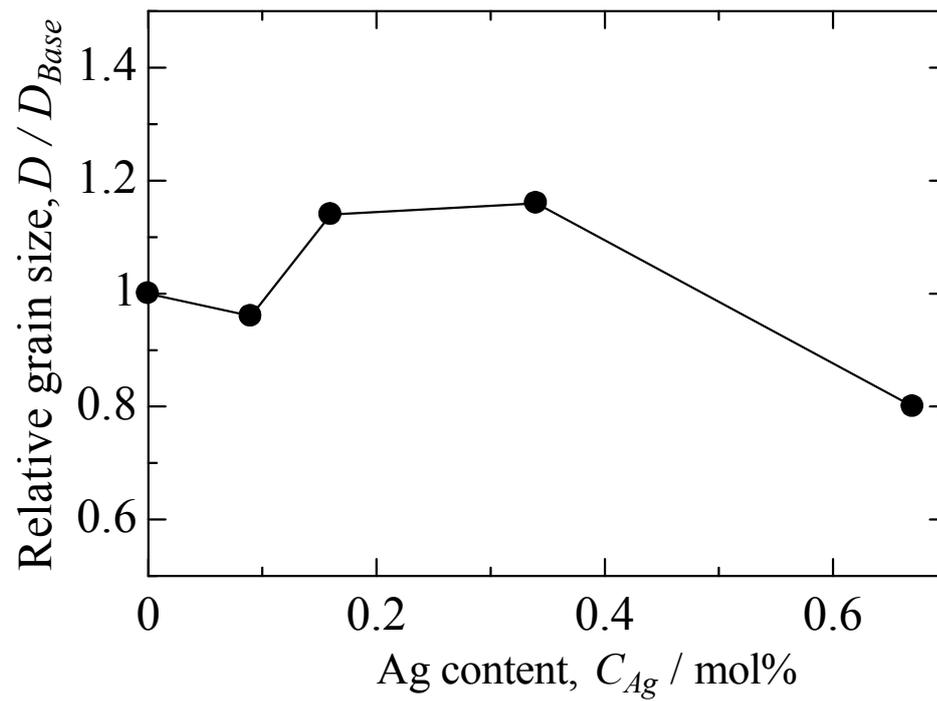


Fig. 4-8 Relation between Ag content and relative grain size.

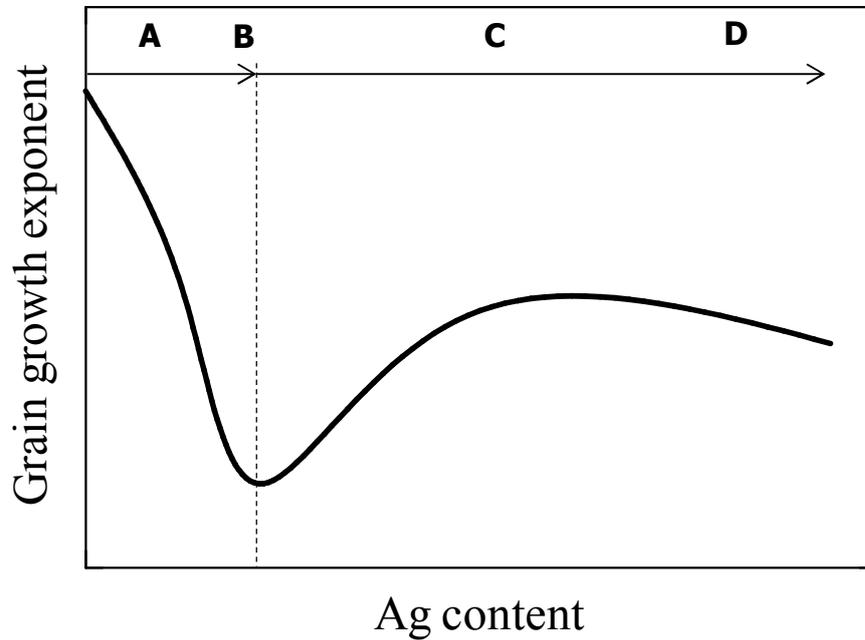


Fig. 4-9 Schematic figure of grain growth exponent curve. A: Base and 15Ag, B: 30Ag, C: 60Ag and 120Ag, [2].

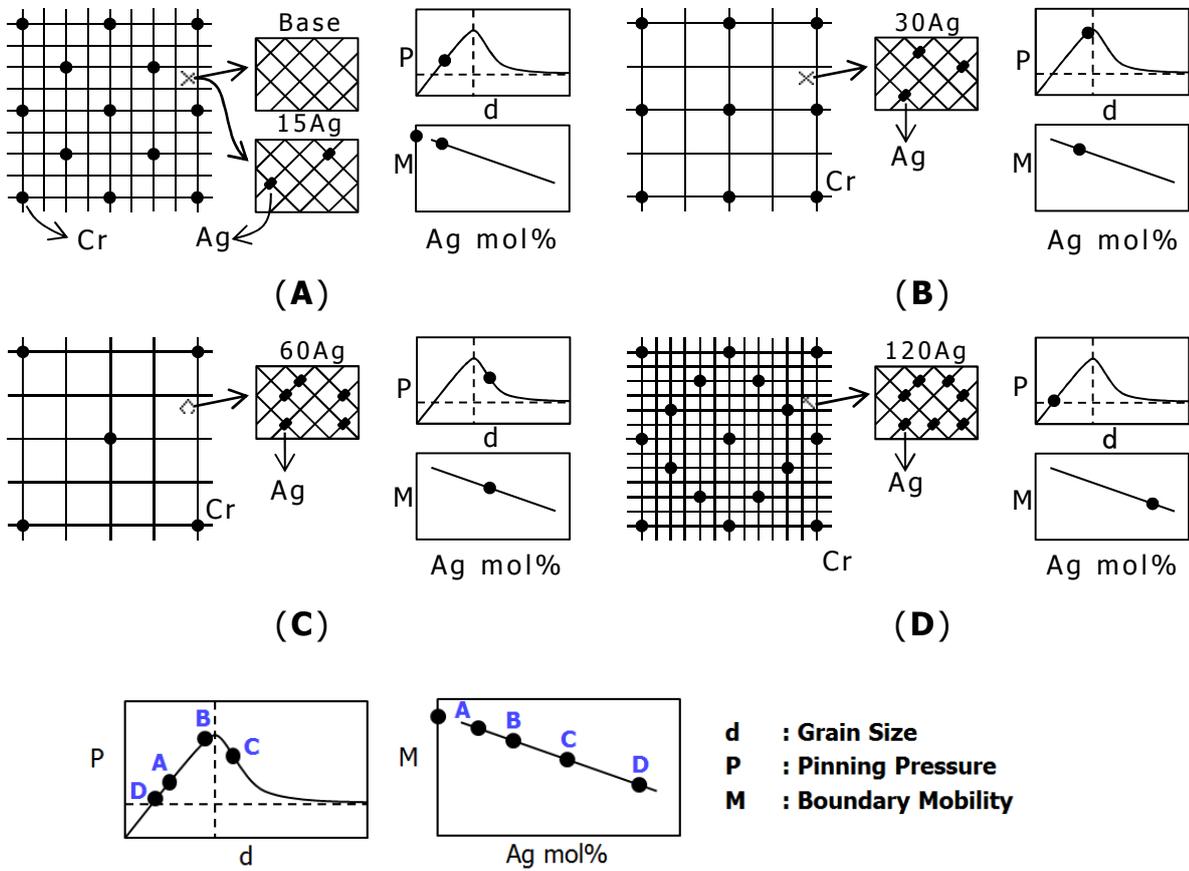
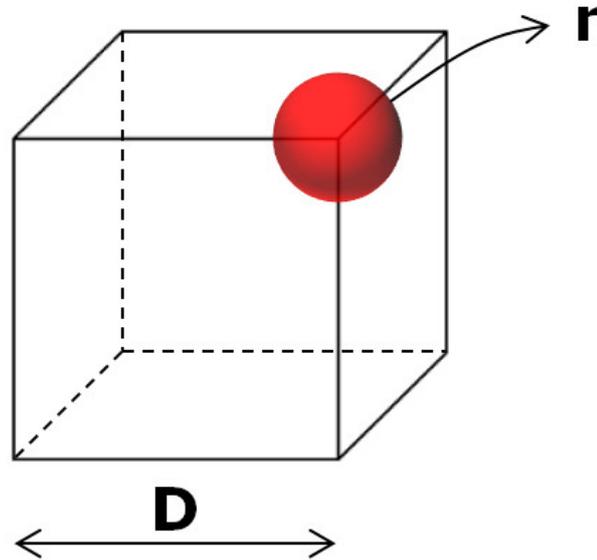


Fig. 4-10 Illustrations of relation between relative grain size in matrix and Cr precipitates, Ag atoms dispersed in matrix at four stages (A)-(D) and the change of pinning pressure and boundary mobility.



D : Grain edge length

r : Radius of precipitate

F_P : Volume fraction of precipitates per unit volume

f_V : Fraction of precipitates occupying the vertices of cubic arrays

Fig. 4-11 Schematic figure of three-dimensional cubic arrays.

第 5 章 Cu-Cr-Zr-Ag 合金の復元中における機械的性質に及ぼす Ag 添加の影響

5.1 緒言

析出強化された Cu-Cr-Zr 系合金を 900°C で、時間を変化させて焼なましを施した。その結果、長時間側のデータで整理した Ag 添加材の結晶粒成長速度 n_{long} は Ag を含まない Base 材よりも小さく、Ag 濃度増加にともない特徴的な変化をもたらした。導電率の測定結果から Cr の固容量や析出相の体積分率について調べ、復元中における結晶粒成長過程に及ぼす Ag 濃度の影響について検討した結果、残存する Cr 析出物の体積分率にともなうピン止め圧力の変化および Ag 添加による“solute drag”の増加が相乗的に作用して、Cu-Cr-Zr-Ag 合金の復元中における結晶粒組織の安定性に寄与したと推察された。

本章では、Cu-Cr-Zr-Ag 合金の常温での機械的性質や析出強化処理後をも含めた強度の耐熱性を確認するため、焼なまし後の機械的性質に及ぼす Ag 添加による Cr 析出物挙動や溶質元素の影響について検討した。

5.2 実験方法

5.2.1 供試材の製作方法

大気溶解により Ag の濃度を 0 から 1.13mass% まで変化させた Cu-Cr-Zr-Ag 合金の鋳塊を溶製した。鋳塊の化学成分を Table 5-1 に示す。熱間鍛造および冷間引抜加工により $\phi 23\text{mm}$ の棒材を作製した後に、950°C で保持時間 1.8ks の溶体化処理を行った。その後、 $\phi 22\text{mm}$ まで引抜加工し、475°C で 10.8ks の時効処理を施して供試材とした。供試材の製作工程を Fig. 5-1 に示す。

5.2.2 焼なまし方法

焼なまし温度は 900°C で一定とし、保持時間を 0~21.6 ks の範囲で変化させて焼なましを施した。試験片の寸法は $\phi 22 \times 200\text{L}$ とした。焼なまし後の試験片は水焼入れにより冷却した。

5.2.3 硬さ試験方法

マイクロビッカース硬さ試験位置は Fig. 5-2 に示す。1 試料当たりの試験回数は 9 か所とし、平均値を採用した。マイクロビッカース硬さ試験機は、株式会社明石製作所微小硬度計（形式 MVK-D）で、荷重は 4.9N で行った。

5.2.4 引張試験方法

引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価は試験片を JIS Z2201 4 号試験片に加工し、材料試験機を用いて求めた。Fig. 5-3 に試験片形状および寸法を示す。使用した試験機は株式会社前川試験機製作所製（形式：引張・圧縮試験機油圧式 MR-CT 堅形 容量：200kN）とした。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 焼なまし後の機械的性質に及ぼす Ag 添加の影響

焼なまし後の機械的性質について、比較的 Ag 濃度が低い合金で調査を行った。Fig. 5-4 は焼なまし温度とマイクロビッカース硬さの関係を示す。加熱保持時間は各温度で 0.9ks である。焼なまし温度 500°C では硬さの低下はほとんどなく、600°C 以上では温度上昇にともない硬さは減少した。また、硬さの低下に Ag 添加の影響はほとんど見られなかった。Fig. 5-5 は焼なまし温度と引張強さの関係を示す。時効処理後の引張強さを比較すると Ag 添加材は Base 材よりもわずかに高い。しかし、時効処理後の引張強さと Ag 添加量の間に相関は認められなかった。硬さと同様に 500°C で引張強さの低下はほとんどなく、600°C で約 15%低下したが、各試料間の差はほとんど認められなかった。700°C の場合、引張強さは Ag を添加した試料に差は認められないが、Base 材と比較して 4%高い値となった。この温度で硬さには差がないにもかかわらず引張強さが変化した原因として、結晶粒径や組織の方向性が寄与した可能性が考えられる。Fig. 5-6 は焼なまし時間と引張強さの関係を示す。焼なまし条件は Base 材および 15Ag 材を 500°C、700°C および 900°C で 60s から 3.6ks まで変化させて保持した後に水冷した。焼なまし温度 500°C では引張強さの大きな減少は認められなかった。700°C の場合は、焼なまし時間 60s で引張強さが 2%低下した程度であったが、300s 保持では焼なまし前と比較して 21%減少した。900s 以降、15Ag 材は引張強さの低下が緩やかになり、3.6ks ではほとんど差が無くなった。900°C では、60s で引張強さが 32 から 33%減少し、300s

以降の引張強さは 3.6ks 保持と顕著な差が認められなかった。焼なまし温度を 700°C および 900°C とした場合、引張強さは 15Ag 材の方が大であり、わずかな差であるが、ばらつきを考慮しても明らかな差が認められた。

更に Ag 濃度を増やした場合、焼なまし後の機械的性質に効果が現れるのか確認した。Fig. 5-7 は 700°C で焼なました場合の保持時間と引張強さの関係を示す。焼なまし時間 60s までは機械的性質と Ag 濃度に相関が認められないが、300s 以降で、焼なまし後の引張強さは Ag 濃度の増加にともない高くなる傾向が認められた。また、Base 材は 900s で引張強さが下限値に達したのに対し、Ag 添加材は 900s 以降も引張強さの低下が認められた。Fig. 5-8 は焼なまし時間と 0.2%耐力の関係を示す。焼なまし時間の経過にともない、0.2%耐力は減少する傾向が認められた。また、900s 以降の 0.2%耐力は Ag 濃度の増加にともない高くなるが、引張強さと比較すると差は小さくなった。焼なまし時間と導電率の関係を Fig. 5-9 に示す。Base 材および 15Ag 材は比較的短時間の焼なましで導電率が大きく低下しており、析出物の復元[1-5]が認められた。300s 以降では導電率が増加し、3.6ks で再び減少した。一方、30Ag、60Ag および 120Ag 材は 300s まで導電率は低下せず、わずかに増加する傾向が認められた。これらの試料は 900s で復元により導電率が減少したが、その後、導電率は増加した。復元後の導電率の増加は Cu および Cu₅Zr 相の不均一析出[6-11]によるものである。鈴木らは Cu-Cr 合金に対して「水焼入れ後に時効処理する」一般的な熱処理の場合について擬 T-T-T 曲線を検討し、導電率の測定結果から 700°C 付近にノーズが 1 つ存在するとの報告がある[8, 9]。700°C での復元中に導電率が減少するのは復元により析出相が母相へ再固溶するためである。その後、導電率が上昇したのは焼なまし温度がノーズ付近であるため析出が進行したと考えられる。しかし、不均一析出のために強化へ寄与しない。このため、引張強さおよび 0.2%耐力は増加しなかった。Ag 濃度が 0.27mass%以上では復元の開始を遅らせる効果が認められた。これが 900s 以降の強度変化をもたらしたと考えられる。

Fig. 5-10 は 900°C で焼なました場合の保持時間と引張強さの関係を示す。焼なまし温度が 900°C と比較的高温であるため、引張強さは短時間で大きく低下した。Base 材は 60s でほぼ完全に焼きなまされており、保持時間増加にともなう変化は認められなかった。一方、Ag を添加した試料は 300s 以降も緩やかに引張強さが減少し、焼なまし時間 900s 以降ではほとんど低下しなかった。

焼なまし前後の引張強さは Ag 濃度の増加にともない高くなる傾向が認められた。Fig. 5-11 に焼なまし時間と 0.2%耐力の関係を示す。焼なましにより 0.2%耐力は引張強さと同様の傾向を示すが、Ag 濃度の差は明瞭でなかった。

5.3.2 長時間側の焼なまし後の強度増加量に及ぼす Ag 濃度の影響

固溶強化の理論は多くの研究者により、長年にわたって展開されてきた。それらの理論により、降伏応力、臨界せん断応力および硬さなどは溶質元素濃度 C のある範囲において C の 1/2 乗、2/3 乗あるいは 1 乗に比例して増加するとされている[12]。よって、固溶強化による強さの増加 $\Delta(S)$ は濃度の指数を m とすれば、

$$\Delta(S) = K_S \times C^m \quad (1)$$

で表される。Ag 添加による引張強さおよび耐力への寄与を表す濃度指数 m を調べた。Ag 添加材の 0.2%耐力 (0.2%YS) および引張強さ (TS) の増加分と Ag 濃度の関係を両対数のグラフで整理した結果を Fig. 5-12 に示す。図から得られた最小 2 乗法による回帰式は次の通りである。

$$\Delta(0.2\%YS) = 13.5 \times C_{Ag}^{1.07} \quad (2)$$

$$\Delta(TS) = 37.4 \times C_{Ag}^{0.915} \quad (3)$$

Ag 濃度 0.15~1.13mass% の範囲で指数 m は 0.2%耐力および引張強さともに 1 に近い値であるが、引張強さに比べて 0.2%耐力の方が Ag 添加の影響が大きいと言える。これは溶質原子が転位を動かすための影響が相対的に大きく、転位移動後の影響は相対的に小さいと理解される。

5.3.3 復元中における Cr 析出相体積率と 0.2%耐力の関係

修正された Nordheim 則を用いて焼なまし温度 900°C、保持時間 60s、300s および 900s 以降の熱処理後の導電率から Cr の固溶量をそれぞれ算出し、その差分から Cr の析出量 (Cp_{Cr}) を求めた。Fig. 5-13 は Cr 析出物のモル分率

と 900°C で保持時間 60s 以降の焼なまし後の 0.2%耐力の関係を示す。Base 材および 15Ag 材の $\sigma_{0.2}$ は比較的 Cp_{Cr} に対する変化が小さく、30Ag、60Ag 材および 120Ag 材のそれは Cp_{Cr} 依存性が大きいことがわかる。この図の傾きより $\sigma_{0.2}/Cp_{Cr}$ を計算すると Base 材と 15Ag 材で、それぞれ 154MPa/mol%、69MPa/mol%となる。一方、30Ag 材、60Ag 材および 120Ag 材の $\sigma_{0.2}/Cp_{Cr}$ は、それぞれ 554MPa/mol%、931 MPa/mol%および 478 MPa/mol%となり、大きな違いを示している。これは時効析出の初期段階で Ag 添加により多数の微細な析出物によって強化されており[13]、1/3 から 1/6 の極めて少量の析出相により効果的に強化されたためと理解される。Fig. 5-13 中の $\sigma_{0.2}$ が 100MPa を超えているプロットは焼なまし時間 60s の Ag 添加材である。導電率から求めた 30Ag 材、60Ag 材および 120Ag 材の Cr 相の再固容量は、それぞれ 0.22mol%、0.28mol%および 0.27mol%となった。Base 材の再固容量は 0.30mol%となる。このことから、Ag 添加量が 0.27mass%から 1.13mass%の範囲において、900°C で短時間の焼なましによる Cr 析出相の再固溶を抑制する効果が認められた。

5.3.4 機械的性質に及ぼす Ag の効果

900°C-900s 以降では、析出相の再固溶や成長により $\sigma_{0.2}$ は析出強化がないと仮定する。Base 材の $\sigma_{0.2}$ を基準にすると、Ag 濃度増加にともなう $\sigma_{0.2}$ の増加は固溶強化によるものと理解される。このときの Ag 添加材と Base 材の $\sigma_{0.2}$ の差分を固溶強化量とすると、これは時効処理後や焼なまし後にも同等の作用が働いていると考えられる。このため、時効処理後の $\sigma_{0.2}$ から長時間側の焼なましを行った後の $\sigma_{0.2}$ を差し引きした値は、析出強化量 ($\Delta \sigma_{0.2}$) と見積もることができる。

Fig. 5-14 は時効処理後における 0.2%耐力の析出強化量を Ag 濃度の関数で表したものである。析出強化量は Ag 濃度の増加にともない大となった。このことから、Ag 添加材は時効処理後に多数の微細な析出物によって強化され、この効果は Ag 濃度が高いほど顕著に現れた。Ag 濃度が比較的少ない 15Ag 材および 30Ag 材の析出強化量は最小 2 乗法による回帰直線から外れた値を示した。本研究で使用した供試材は全て同一の工程を経て製作されており、時効処理は 475°C-10.8ks で施された。これは Base 材において標準的な条件であり、この時効処理条件が 15Ag 材にとってピーク強度に近い値が得られたと考えられる。

一方、30Ag 材は時効処理後の導電率がほぼ 15Ag 材と同じである。このため、30Ag 材に対してはやや過時効処理側の熱処理になったと推察される。

700°C で焼なましを施した場合、0.2%耐力は保持時間 3.6ks まで、時間の増加にともない減少し続ける。これは焼なまし後に析出強化が作用しているためである。このため、700°C で焼なまし後の $\sigma_{0.2}$ と 900°C で長時間側の焼なましを行った後の $\sigma_{0.2}$ の差分は、残存する析出強化量 ($\Delta \sigma_{0.2}$) と見なすことができる。

Fig. 5-15 は 700°C で焼なました試料の 0.2%耐力の析出強化量を Ag 濃度の関数で表したものである。析出強化量は焼なまし時間の増加にともない減少する。これは析出物の成長や復元により、析出相の数密度が低下し、平均粒子間距離の増加したため析出強化量が低下した。保持時間 1.8ks までの 15Ag 材および 30Ag 材の析出強化量は時効処理後のそれと同様の傾向を示した。これは時効処理後の析出状態に引き摺られた結果と思われる。Ag 濃度が高くなるにしたがい、析出強化量は大きくなる。焼なまし後の析出強化量は保持時間の増加にともない Ag 濃度の影響を強く受けている。保持時間 3.6ks の場合、析出強化量は Ag 濃度が 0.57mass%までの間で直線的に増加したが、ここで頭打ちになり 1.13mass%までの強化量の増加はわずかだった。このため、焼なまし時間が 1.8ks までの場合、Ag 濃度の増加は固溶強化のみならず析出強化量の改善に寄与する。保持時間が 3.6ks の場合、焼なまし後の析出強化量を効果的に得るためには Ag 濃度を 0.57mass%とするのが最適であるといえる。

700°C-3.6ks で焼なました後の 0.2%耐力を構成する固溶強化量および析出強化量をそれぞれの材質で整理した。Fig. 5-16 は 700°C-3.6ks で焼なました Cu-Cr-Zr 系合金の固溶および析出強化量を示す。Ag 濃度が 0.57mass%の場合、析出強化量は Base 材と比較して 23%改善された。また、Ag 濃度が 1.13mass%では、固溶強化をも含めた強化量は Base 材よりも約 40%改善された。このことから、Cu-Cr-Zr 合金の機械的性質の耐熱性改善に、Ag 添加は有効に作用することが確認された。

5.4 小括

復元中における結晶粒成長過程に及ぼす Ag 濃度の影響について検討した結果、残存する Cr 析出物の体積分率にともなうピン止め圧力の変化および Ag 添加による“solute drag”の増加が相乗的に作用して、Cu-Cr-Zr-Ag 合金の復元中における結晶粒組織の安定性に寄与したと推察された。

本研究では、Cu-Cr-Zr-Ag 合金の常温での機械的性質や析出強化処理後をも含めた強度の耐熱性を確認するため、焼なまし後の機械的性質に及ぼす Ag 添加による Cr 析出物挙動や溶質元素の影響について検討した。

- (1) 焼なまし後の 0.2%耐力および引張強さは Ag 濃度の増加にともない高くなる傾向が認められた。
- (2) 固溶強化による 0.2%耐力および引張強さ増加の関係式は

$$\Delta(0.2\%YS)=13.5 \times C_{Ag}^{1.07}$$

$$\Delta(TS)=37.4 \times C_{Ag}^{0.915}$$

となり、濃度指数から 0.2%耐力の方が Ag 添加の影響が大きいといえた。

- (3) Base 材および 15Ag 材の $\sigma_{0.2}$ は比較的 C_{pCr} に対する変化が小さく、30Ag、60Ag 材および 120Ag 材のそれは C_{pCr} 依存性が大きいことがわかる。これは時効析出の初期段階で Ag 添加により多数の微細な析出物によって強化されており、1/3 から 1/6 の極めて少量の析出相により効果的に強化されたためと理解された。
- (4) 析出強化処理後に 700°C-3.6ks の熱処理を施した際、Ag 濃度が 0.57mass% の場合、析出強化量は Base 材と比較して 23%改善された。また、Ag 濃度が 1.13mass% では、固溶強化をも含めた強化量は Base 材よりも約 40%改善された。このことから、Cu-Cr-Zr 合金の機械的性質の耐熱性改善に、Ag 添加は有効に作用することが確認された。

参考文献

- [1] H. Suzuki and M. Kanno, "Precipitation of Cu-Zr-Cr Alloys", J. Japan Inst. Metals, Vol. 36 (1972), pp. 363-368.
- [2] H. Suzuki and M. Kanno, "Initial Aging Phenomena in Cu-Cr Alloy", J. Japan Inst. Metals, Vol. 37 (1973), pp. 13-18.
- [3] S. Nishikawa, K. Nagata and S. Kobayashi, "On Reversion Phenomena of Cu-Cr Alloys", J. Japan Inst. Metals, Vol. 30 (1966), pp. 760-765.
- [4] H. Suzuki, H. Kitano and M. Kanno, "Reversion Phenomena in Cu-Zr-Cr Alloys", J. Japan Inst. Metals, Vol. 33 (1969), pp. 334-338.
- [5] 鈴木寿, 菅野幹宏, 北野均, "Cu-Zr-Cr 合金の性質", 伸銅技術研究会誌, Vol. 9 (1970), pp. 98-108.
- [6] T. Toda, "Critical Cooling Rates on Solution Treatment of Cu-Cr and Cu-Be Alloys", J. Japan Inst. Metals, Vol. 29 (1965), pp. 237-242.
- [7] S. Sato and K. Nagata, "On Quench Sensitivity of Cu-Cr Alloys", J. Japan Inst. Metals, Vol. 33 (1969), pp. 1155-1160.
- [8] H. Suzuki and M. Kanno, "The T-T-T Curve in Cu-Cr Alloy", J. Japan Inst. Metals, Vol. 35 (1971), pp. 434-439.
- [9] 鈴木寿, 菅野幹宏, "クロム銅における T-T-T 曲線の形状", 伸銅技術研究会誌, Vol. 10 (1971), pp. 88-96.
- [10] 佐藤史郎, 永田公二, "クロム銅の焼入性について", 伸銅技術研究会誌, Vol. 9 (1970), pp. 90-97.
- [11] S. Aoki *et al.*, "Effect of the Heat Treatment Conditions onto Characteristics of Chromium-Zirconium Copper", J. JRICu, Vol. 45 (2006), pp. 125-130.
- [12] Eric J. Mittemeijer, "Fundamentals of Materials Science", Springer, (2011), pp. 554.
- [13] 沢田和夫, 横田稔, 辛島誠一, "Cu-Cr 合金に対する Ag 添加の影響について", 伸銅技術研究会誌, Vol. 16 (1977), pp. 187-196.

Table 5-1 Chemical composition of alloys used in this study. (mass%)

Specimen	Cr	Zr	Ag	Cu
Base	0.93	0.06	—	Bal.
5Ag	1.07	0.09	0.05	Bal.
10Ag	0.99	0.07	0.10	Bal.
15Ag	0.97	0.07	0.15	Bal.
30Ag	0.95	0.05	0.27	Bal.
60Ag	1.00	0.06	0.58	Bal.
120Ag	0.97	0.07	1.13	Bal.

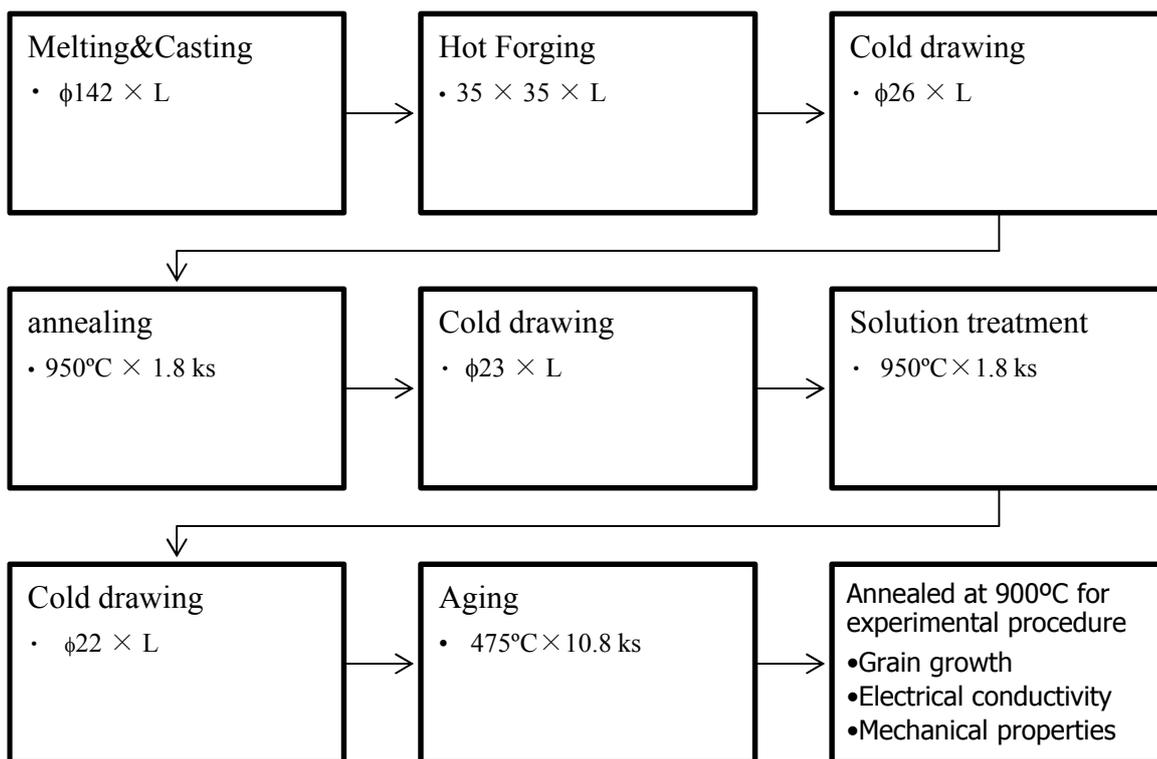


Fig. 5-1 Schematic diagrams on manufacturing process of specimens.

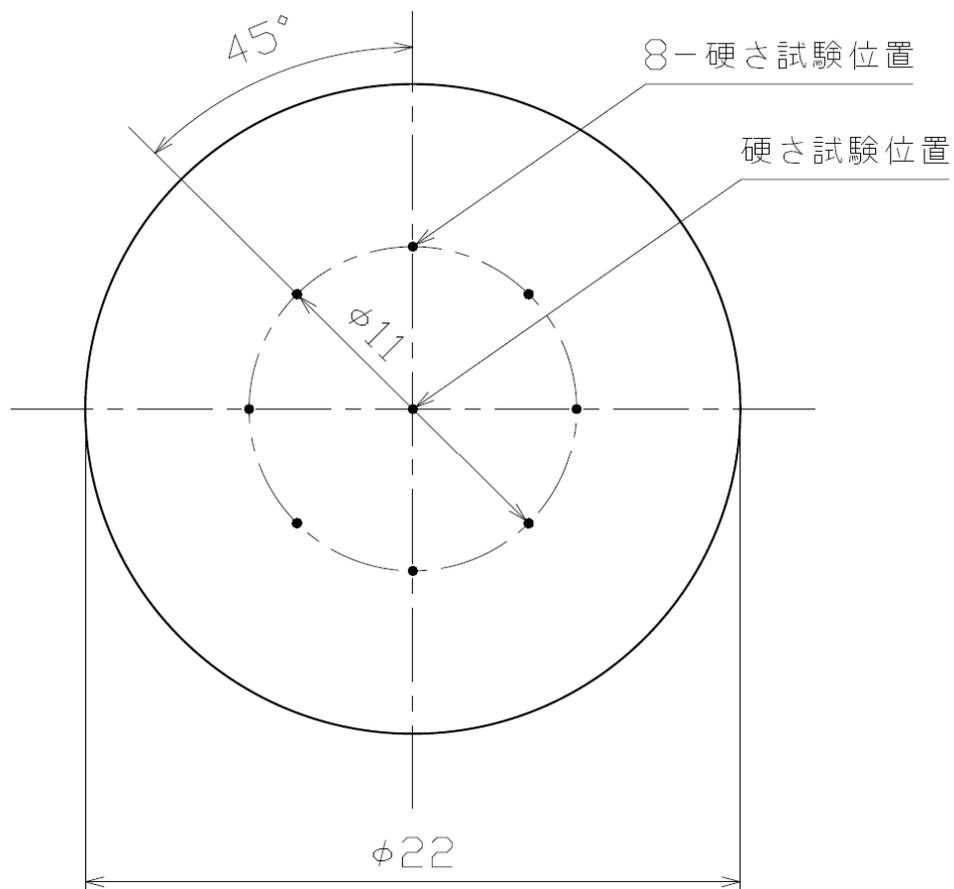


Fig. 5-2 Investigated position of Micro Vickers hardness test.

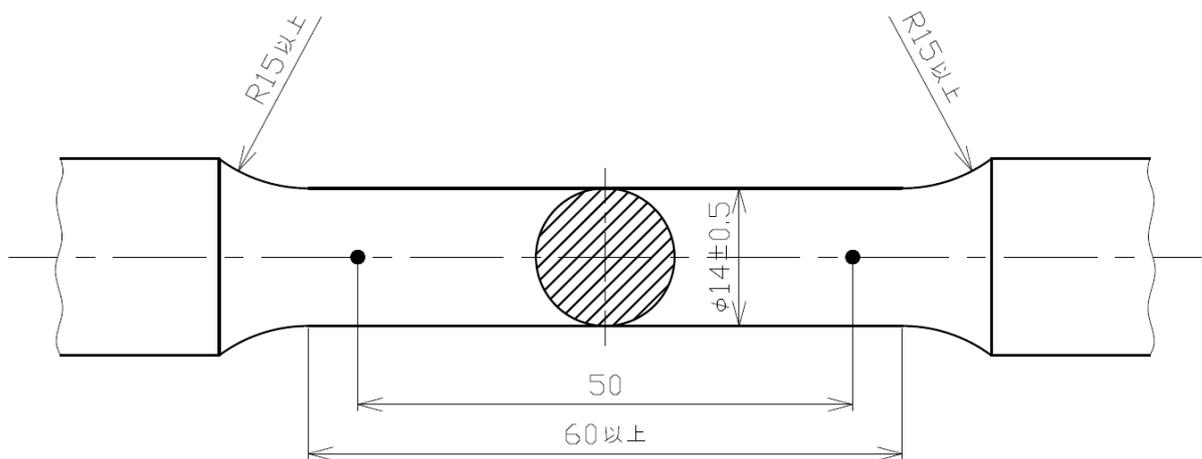


Fig. 5-3 Shape of specimen for tension test (JIS Z2204, No. 4).

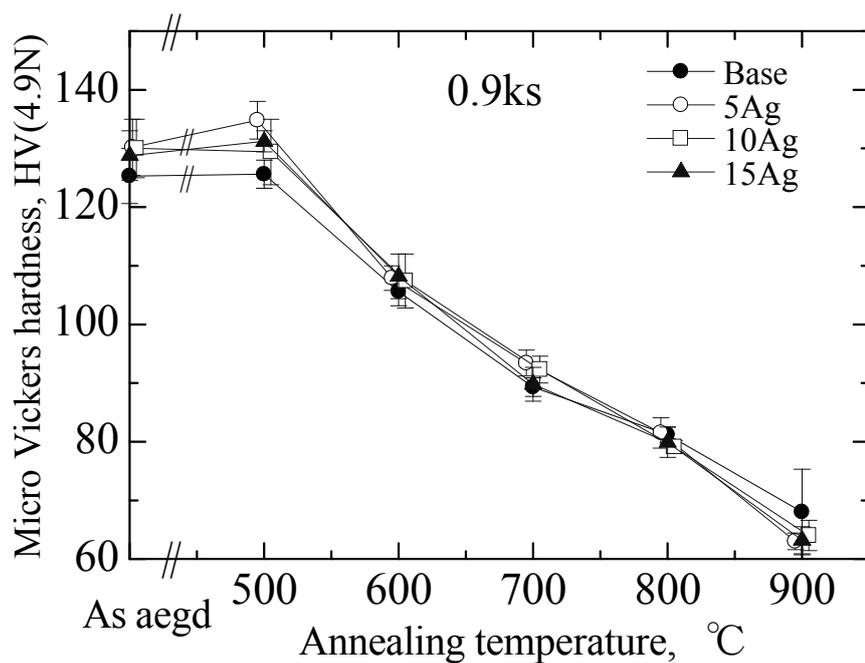


Fig. 5-4 Relation between annealing temperature and Micro Vickers hardness.

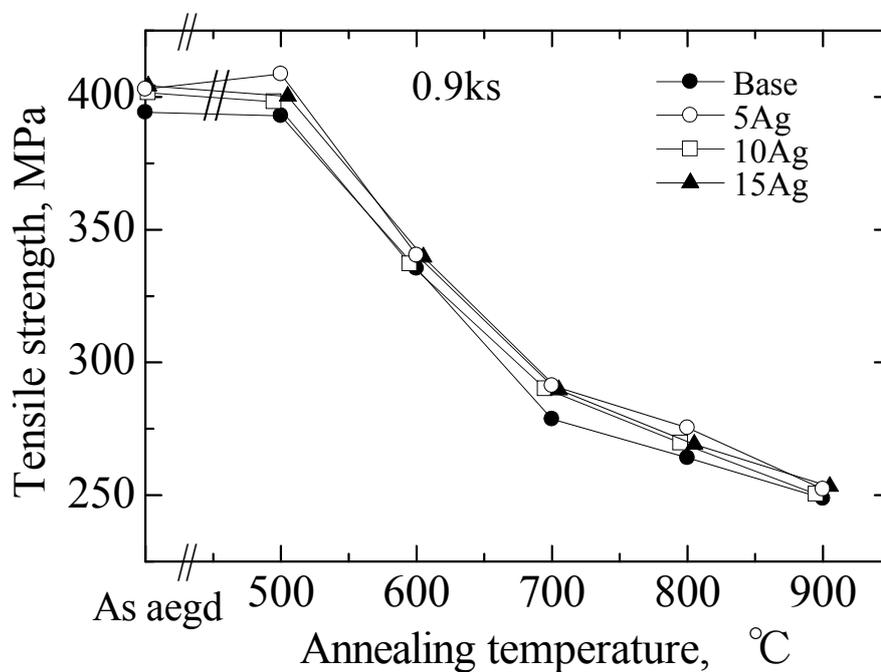


Fig. 5-5 Relation between annealing temperature and tensile strength.

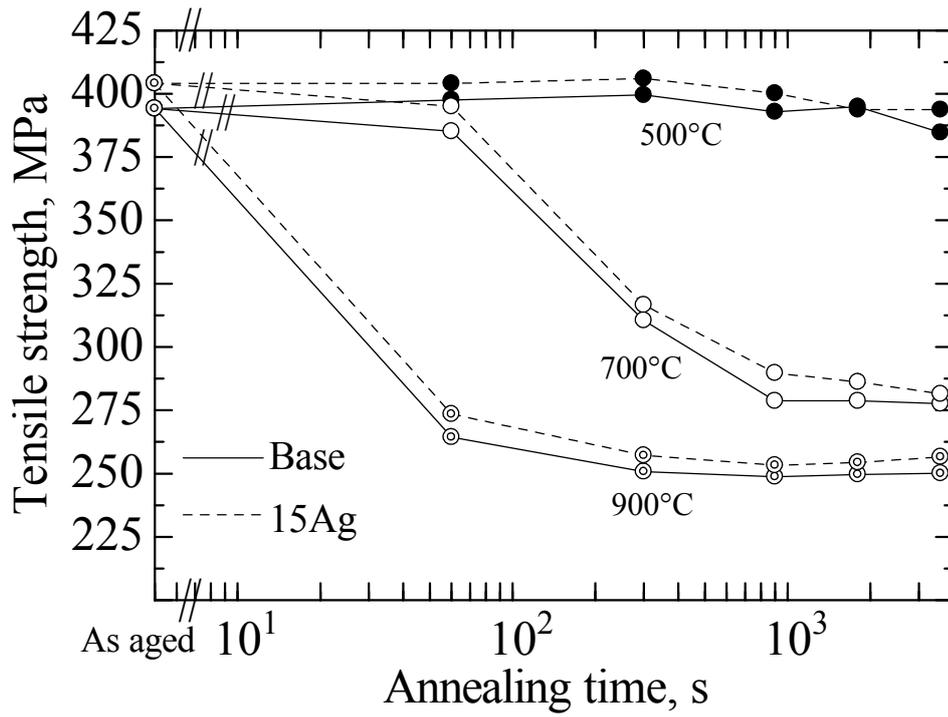


Fig. 5-6 Relation between annealing time and tensile strength for Base and 15Ag alloys.

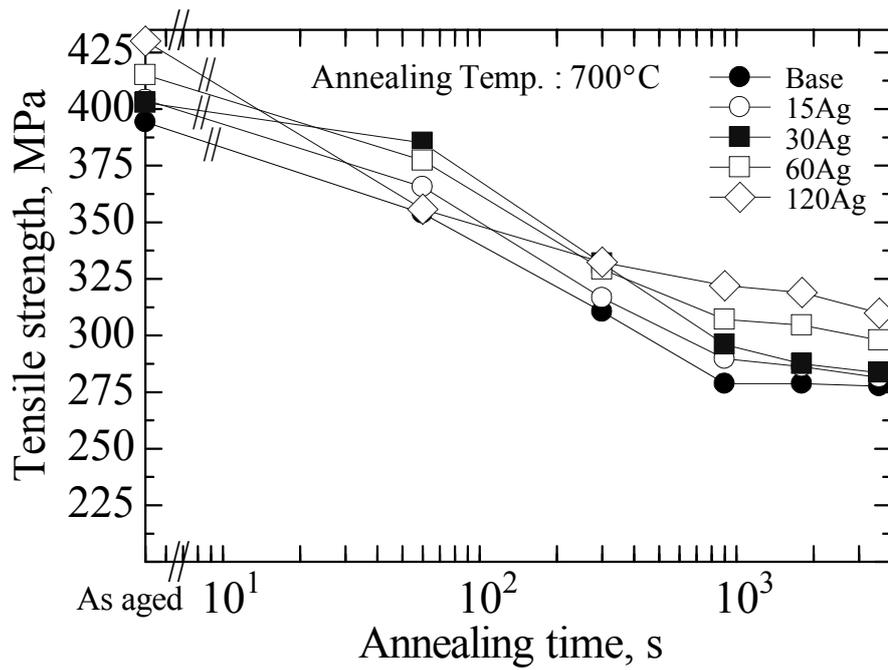


Fig. 5-7 Relation between annealing time and tensile strength for specimens annealed at 700°C.

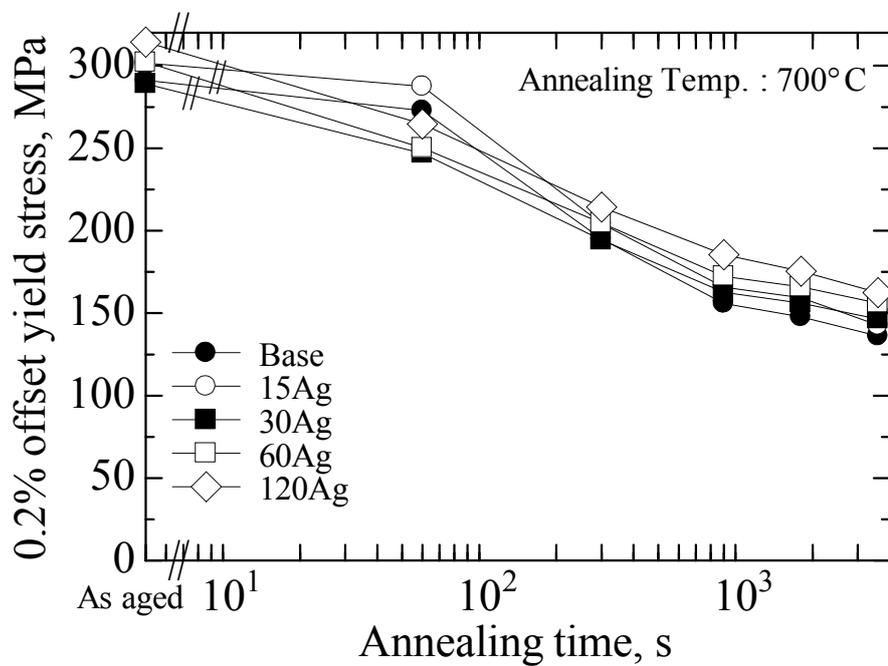


Fig. 5-8 Relation between annealing time and 0.2% offset yield stress for specimens annealed at 700°C.

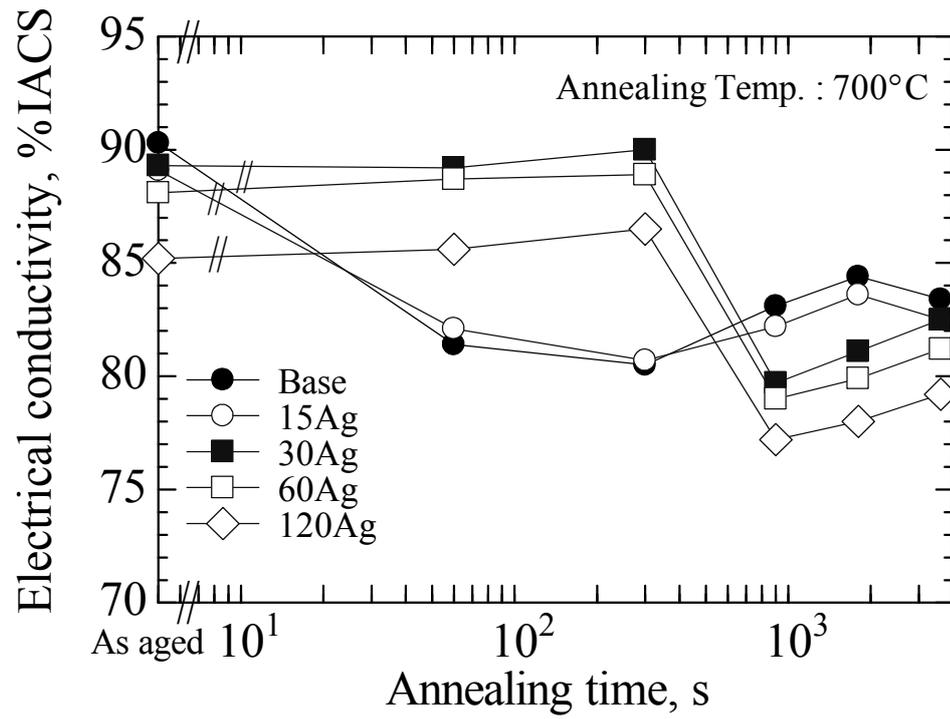


Fig. 5-9 Relation between annealing time and electrical conductivity.

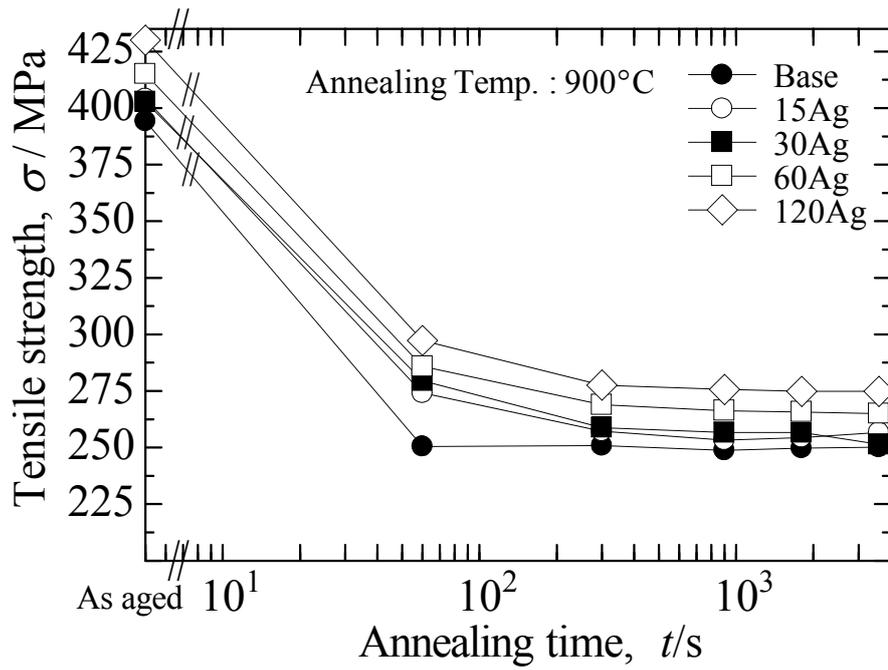


Fig. 5-10 Relation between annealing time and tensile strength for specimens annealed at 900°C.

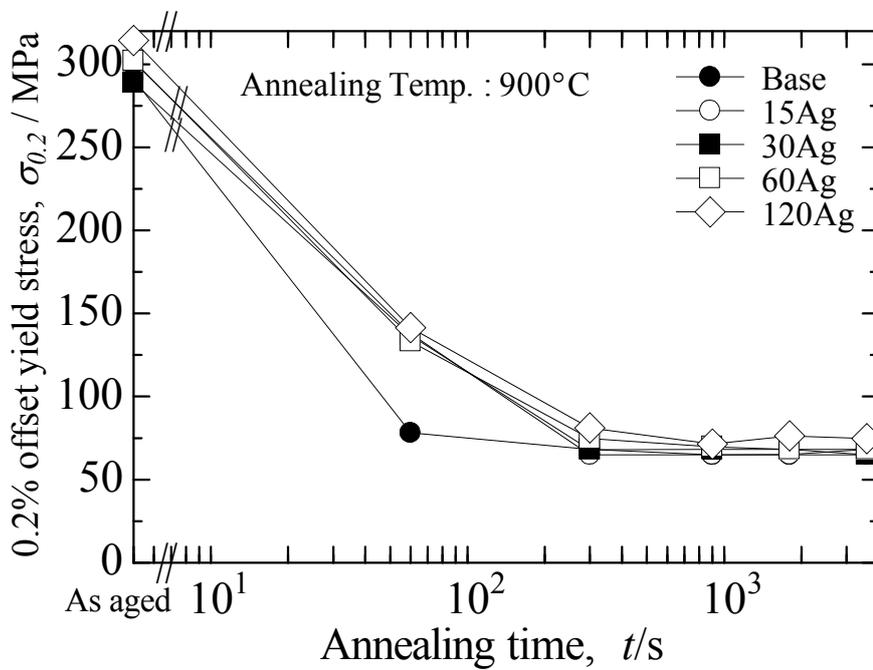


Fig. 5-11 Relation between annealing time and 0.2% offset yield stress for specimens annealed at 900°C.

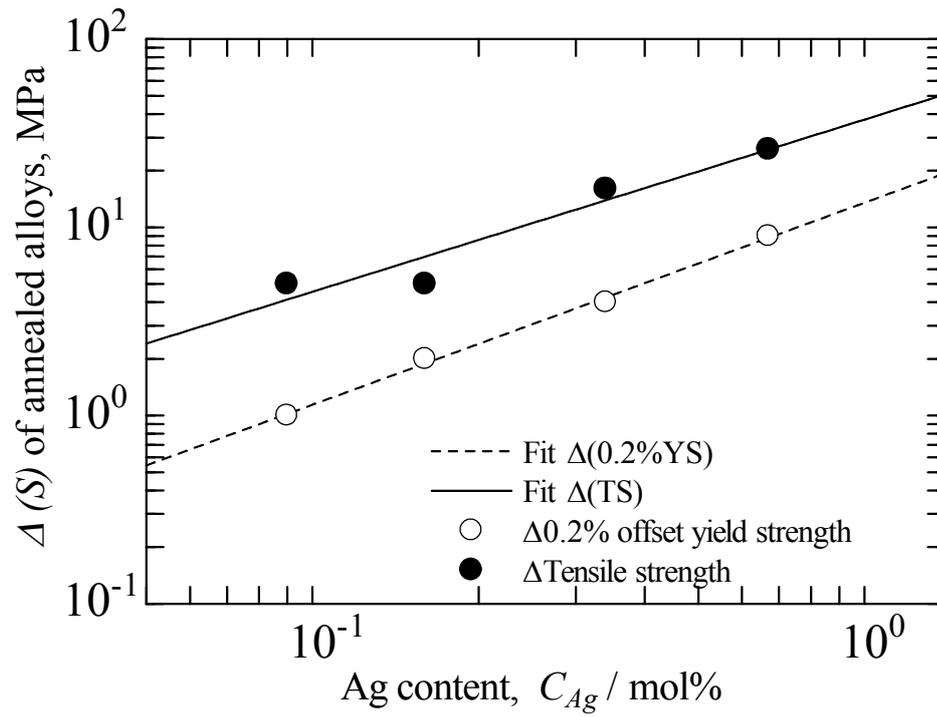


Fig. 5-12 Δ (strength) of annealed alloys as a function of Ag content.

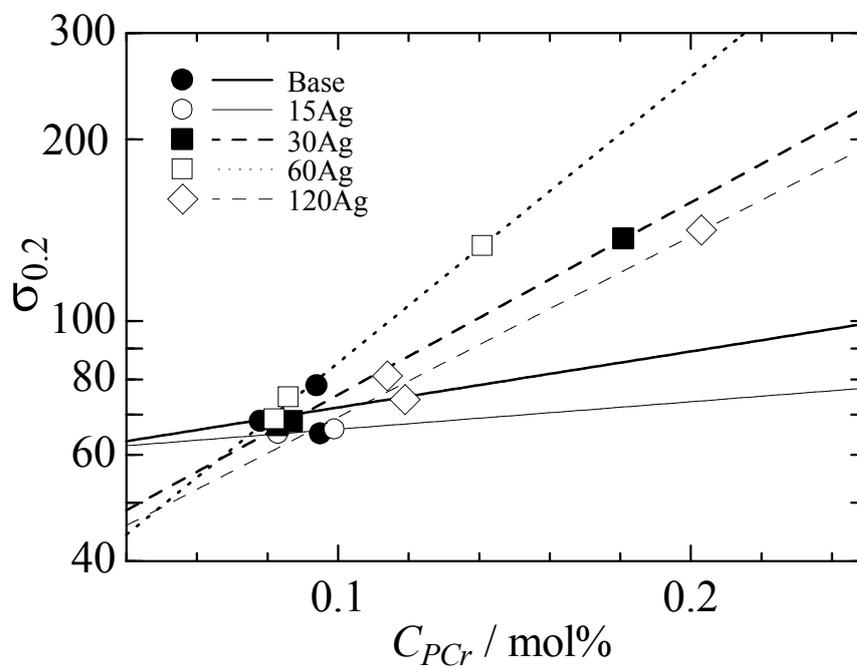


Fig. 5-13 0.2% offset yield stress $\sigma_{0.2}$ as a function of mole fraction of Cr precipitates for alloys annealed at 900°C.

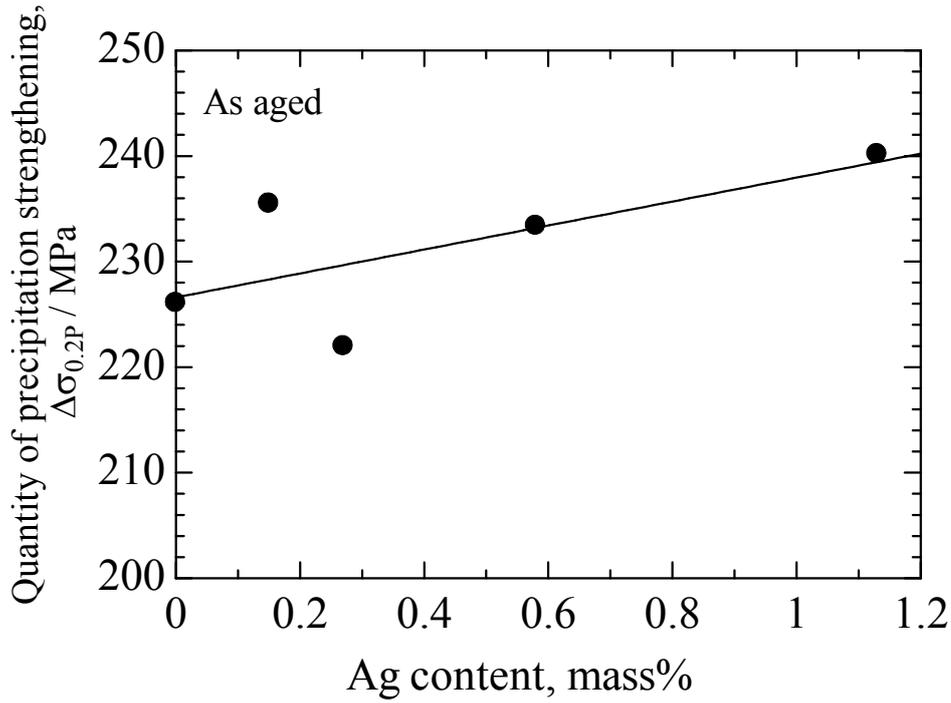


Fig. 5-14 Quantity of precipitation strengthening in 0.2% offset yield stress for specimens aged at 475°C for 10.8ks as a function of Ag content.

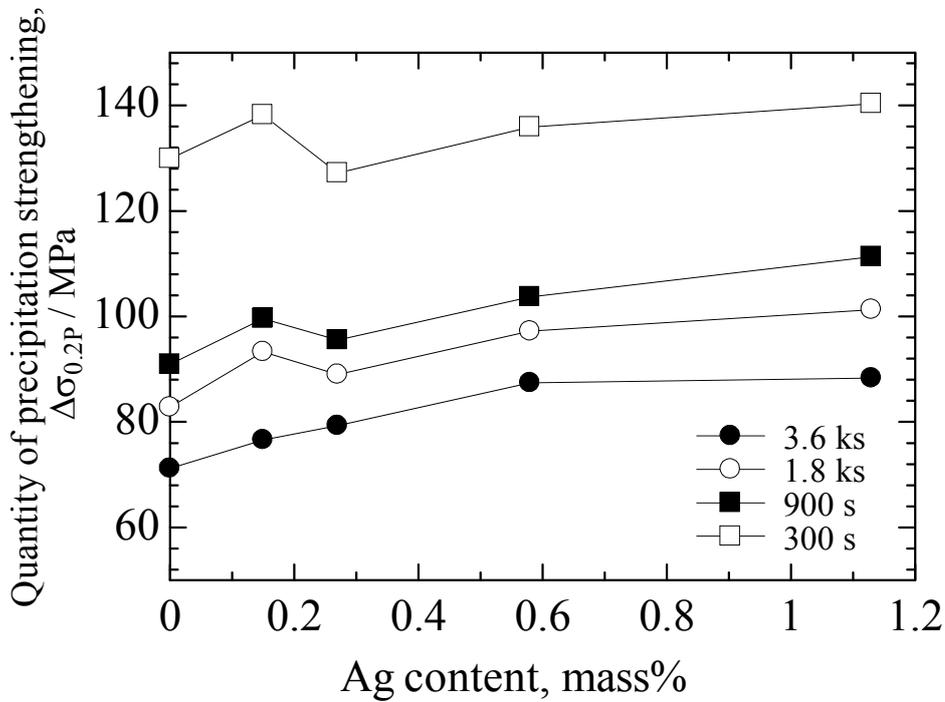


Fig. 5-15 Quantity of precipitation strengthening in 0.2% offset yield stress for specimens annealed at 700°C as a function of Ag content.

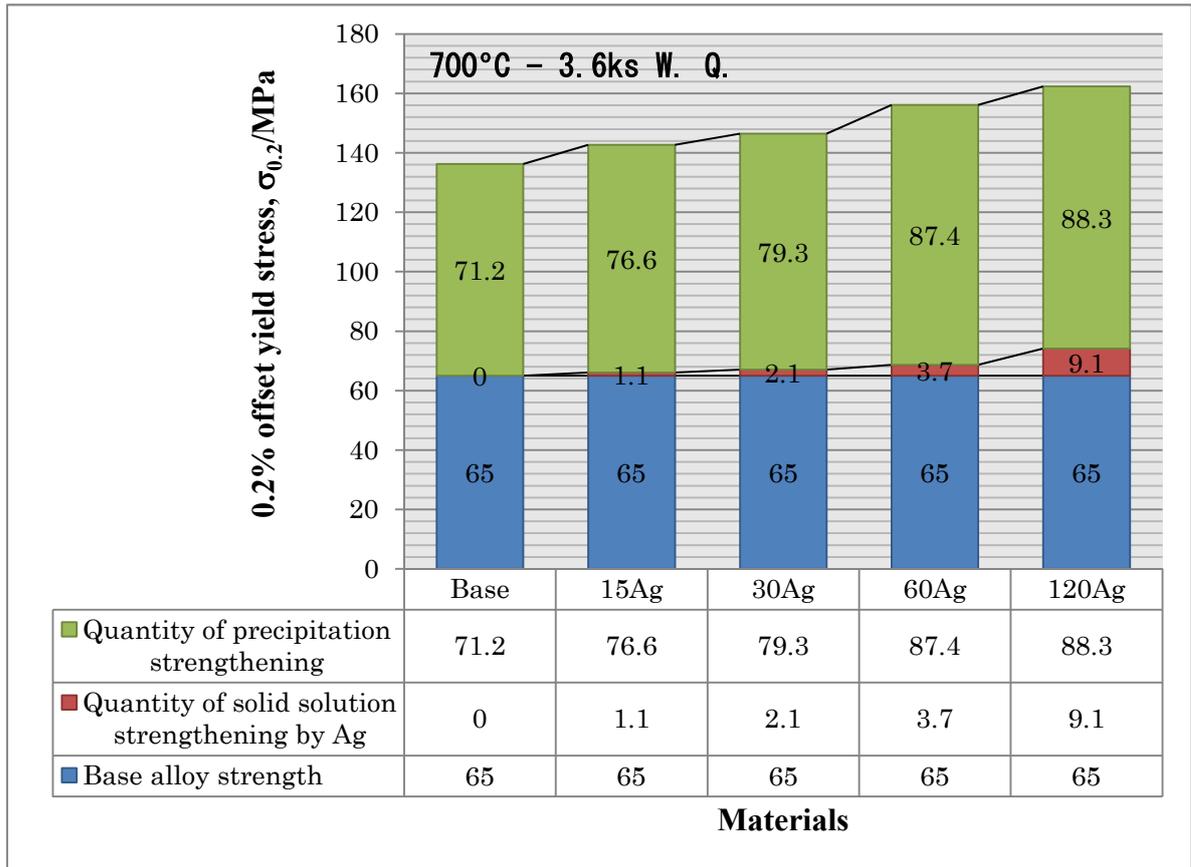


Fig. 5-16 Quantity of solid solution and precipitation strengthening in Cu-Cr-Zr system alloys annealed at 700°C for 3.6ks.

第 6 章 総括

本研究は、Cu-Cr-Zr 系合金の時効処理後をも含め、より優れた耐熱性を得るために Ag 添加量を 0~1.2mass%まで変化させた合金を研究対象とした。そして、比較的高温な 900°C での復元中における結晶粒成長指数に及ぼす Ag 濃度の影響を調査した。結晶粒成長に影響する主な因子は以下の 4 項目が挙げられる。

- (1) 温度
- (2) 溶質原子および第 2 相粒子
- (3) 試料の寸法
- (4) 集合組織

この中で(2)と(4)に注目し、析出強化後の本合金系の復元中における粒成長に及ぼす Ag 添加の影響を解析することを目的として、結晶方位や析出相体積率などの関連について検討した。

第 1 章では、序論として研究背景から一般的な析出強化型銅合金を紹介し、研究主題でもある Cu-Cr 系および Cu-Cr-Zr 系合金の耐熱性に関連する国内外の研究と再結晶後の粒成長の理論や定量評価について述べた。

第 2 章では、析出強化された Cu-Cr-Zr 系合金を 900°C で、時間を変化させて熱処理した。試料の光学顕微鏡組織観察から各々の平均結晶粒度を調査した。熱処理時間と結晶粒度の関係を整理することにより、結晶粒成長指数に及ぼす Ag 濃度の影響を調査した。その結果、FE-SEM 観察により、ランダムに分布した第 2 相はピン止め圧力を有していることが確認できた。長時間側のデータで整理した Base 材の結晶粒成長指数は $n_{long}=0.52$ と、ほぼ単相金属の理論値に等しい粒成長指数を示した。また、粒成長指数 n_{long} は Ag 濃度 0.27mass%までは大きく低下し、極小値 0.09 を示した。その後、0.58mass%、1.13mass%では増加に転じ、粒成長指数 n_{long} は、それぞれ 0.27、0.23 と 1/4 に近い値を示した。このため、Ag を含有することにより粒成長指数が低下するのは、復元中における第 2 相の分布状態がより密になり、ピン止め圧力に変化をもたらしたと推察された。

第 3 章では、SEM/EBSD 解析を行うことにより、焼なまし前後の試料の集合組織を調査し、結晶方位や対応粒界の体積分率に及ぼす Ag 添加の影響について基礎的な研究を行った。その結果、結晶粒径のヒストグラムから、Base 材は 300s でヒストグラムの自己類似性がなくなり、2 次再結晶による粗粒が認められた。120Ag 材は 300s で依然として自己類似性を保っていた。1800s で Bimodal 結晶粒分布を形成し、発達した。Base 材と 120Ag 材を比較すると、120Ag 材の方が粒成長を起こしにくい傾向が認められた。また、粒成長の速度は ND に対して $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 101 \rangle$ の結晶方位の順に高く、焼なまし前の集積が高い面が成長しやすいことが確認された。Ag 濃度が高い 120Ag 材は、焼なまし中に対応粒界の割合が大きく減少する傾向は見られなかった。これにより、Ag 添加により再結晶が遅れ、結果として双晶粒界も形成しにくくなっていると言えた。

第 4 章では、導電率の測定結果から Cr の固溶量や析出相の体積分率について調べ、復元中における結晶粒成長過程に及ぼす Ag 濃度の影響について検討した。その結果、Ag 濃度の増加にともない Cr 固溶量は傾き 0.1 ± 0.028 で増加する傾向が認められた。このことから Cu-Cr-Zr-Ag 合金は Ag 濃度の増加にともない 900°C および 950°C における Cr 固溶限は高濃度側へ移動した。30Ag 材および 60Ag 材の Cr 析出物の体積分率は Base 材よりも少ない。120Ag 材は析出物の再固溶が最も多く、析出量も他の試料より多い。このため、残存する析出物の体積分率 $0.12\text{mol}\%$ となった。また、3 次元配列を形成する粒子と粒界を考えた場合、結晶粒端部の長さ D が大きくなると析出量が減ってもピン止め圧力は上がり得ることを示した。このため、残存する Cr 析出物の体積分率にともなうピン止め圧力の変化および Ag 添加による“solute drag”の増加が相乗的に作用して、Cu-Cr-Zr-Ag 合金の復元中における結晶粒組織の安定性に寄与したと推察された。

第 5 章では、Cu-Cr-Zr-Ag 合金の常温での機械的性質や析出強化処理後をも含めた強度の耐熱性を確認するため、焼なまし後の機械的性質に及ぼす Ag 添加による Cr 析出物挙動や溶質元素の影響について検討した。その結果、焼なまし後の 0.2% 耐力および引張強さは Ag 濃度の増加にともない高くなる傾向が認められた。修正された Nordheim 則を用いて 900°C 、保持時間

60s、300s および 900s 以降の焼なまし後の導電率から Cr の固溶量をそれぞれ算出し、その差分から Cr の析出量 (C_{pCr}) を求めたところ、Base 材および 15Ag 材の $\sigma_{0.2}$ は比較的 C_{pCr} に対する変化が小さく、30Ag、60Ag 材および 120Ag 材のそれは C_{pCr} 依存性が大きいことを見出した。このことから、Ag 添加により多数の微細な析出物によって強化され、1/3 から 1/6 の極めて少量の析出相により効果的に強化されたためと理解された。時効処理後における 0.2%耐力の析出強化量は Ag 濃度の増加にともない大となった。このことから、Ag 添加材は時効処理後に多数の微細な析出物によって強化され、この効果は Ag 濃度が高いほど顕著に現れた。析出強化量は焼なまし時間の増加にともない減少する。これは析出物の成長や復元により、析出相の数密度が低下し、平均粒子間距離の増加したため析出強化量が低下したと理解できた。また、固溶強化による 0.2%耐力および引張強さ増加量と Ag 濃度の関係式は

$$\Delta(0.2\%YS) = 13.5 \times C_{Ag}^{1.07}$$
$$\Delta(TS) = 37.4 \times C_{Ag}^{0.915}$$

となり、濃度指数から 0.2%耐力の方が Ag 添加の影響が大きいといえた。

析出強化処理後に 700°C-3.6ks の熱処理を施した際、Ag 濃度が 0.57mass% の場合、析出強化量は Base 材と比較して 23%改善された。また、Ag 濃度が 1.13mass% では、固溶強化をも含めた強化量は Base 材よりも約 40%改善された。このことから、Cu-Cr-Zr 合金の機械的性質の耐熱性改善には、Ag 添加が有効に作用することが確認された。

本研究によって、析出強化型 Cu-Cr-Zr 系合金の耐熱性改善のため、復元中における粒成長に及ぼす Ag 添加の影響を解析することにより、結晶粒成長のメカニズムの一端が理解され、Cu-Cr-Zr 系合金の析出強化処理をも含めた耐熱性改善に関する基礎的な知見を得た。

今後、Cu-Cr-Zr 系合金が社会から銅合金に期待される高い機能性を持った素材として、さらに広く実用製品として活用されることを期待する。また、環境負荷低減のために優れた特性を持つ銅合金を開発し、社会へ提案・提供していきたい。

本研究に関する掲載論文と口頭発表論文

A. 学・協会誌等発表論文

1. Cu-Cr-Zr-Ag合金の機械的性質に及ぼす焼きなまし条件の影響
江口逸夫, 新井真人, 藤井慎太郎, 柿山範夫, 高山善匡
銅と銅合金, 第51巻, 1号, 148頁～152頁.
(第1章、第5章)
2. Cu-Cr-Zr-Ag合金の焼きなまし後の機械的性質及び粒成長に及ぼすAg含有量
影響
江口逸夫, 新井真人, 藤井慎太郎, 高山善匡
銅と銅合金, 第52巻, 1号, 97頁～102頁.
(第2章、第5章)
3. EFFECT OF Ag CONTENT ON GRAIN GROWTH DURING
REVERSION IN PRECIPITATION HARDENED Cu-Cr-Zr-Ag
ALLOYS
H. Eguchi, M. Arai, S. Fujii, M. Fujita and Y. Takayama
The 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Material
and Processing, ed. F. Marquis, TMS, 2013, pp. 2277-2284.
(第4章)

B. 口頭発表論文（発表者には，アンダーライン）

1. Cu-Cr-Zr-Ag 合金の機械的性質に及ぼす焼きなまし条件の影響
江口逸夫，新井真人，藤井慎太郎，柿山範夫，高山善匡
日本銅学会，第 51 回講演大会，2011 年 11 月
日本銅学会第 51 回講演大会講演概要，(2011.11)，75-76.

2. Cu-Cr-Zr-Ag 合金の焼なまし後の機械的性質及び粒成長に及ぼす Ag 含有量の
影響
江口逸夫，新井真人，藤井慎太郎，高山善匡
日本銅学会，第 52 回講演大会，2012 年 11 月
日本銅学会第 52 回講演大会講演概要，(2012.11)，67-68.

3. EFFECT OF Ag CONTENT ON GRAIN GROWTH DURING
REVERSION IN PRECIPITATION HARDENED Cu-Cr-Zr-Ag
ALLOYS
H. Eguchi, M. Arai, S. Fujii, M. Fujita and Y. Takayama
The 8th Pacific Rim International Congress on Advanced
Material and Processing (PRICM8), August 4-9, 2013.
Proc. PRICM8, WILEY/TMS, (2013) on CD.

謝辞

本研究は著者が三芳合金工業株式会社在職中、宇都宮大学大学院工学研究科システム創成工学専攻に社会人ドクターとして 2011 年度から 2013 年度にかけて、機械システム工学科高山善匡教授の御指導のもとに行ったものであります。

本研究を進めるにあたり、主任指導教員として終始適切な助言や指針を示して頂き、また懇切丁寧に御指導を賜りました宇都宮大学大学院工学研究科教授高山善匡教授に厚く御礼申し上げます。

本論文の審査にあたり、貴重な御指導、御助言を頂きました本学機械システム工学科の杉山均教授（副指導教員）、横田和隆教授（副指導教員）、畑沢鉄三教授（副専門分野指導教員）、奈良崎道治准教授（副専門分野指導教員）に心より感謝申し上げます。

本研究の遂行において、宇都宮大学工学部機械システム工学科技術職員渡部英夫様には EBSD 解析のために多くのサポートをして頂き、深く感謝申し上げます。また、高山研究室の M1（2013 年度）荒川卓弥君には自身の研究で大変な中、時間を捻出して EBSD 測定を実行して頂きました。協力に心から感謝申し上げます。

また、本課程へ入学することを許可して頂きました三芳合金工業株式会社代表取締役萩野茂雄社長、並びに大和合金株式会社代表取締役萩野源次郎社長に深く御礼申し上げます。萩野源次郎社長は 2010 年度に博士号を取得された先輩であり、暖かい激励とアドバイスを頂き、心より感謝申し上げます。

本研究は社内・外の多くの先生や仲間によって支えられ、助けられながら、ここまでたどり着くことができました。まず、月例技術検討会などにおいて貴重な助言や指摘を賜りました東京工業大学名誉教授神尾彰彦先生、中野生産技術研究所代表中野耕作先生（元古河電気工業株式会社取締役 兼 執行役員専務（CPO）、工学博士）に心から感謝申し上げます。同様に弊社技術顧問として長年に亘り御指導賜り、著者も入社前からお世話になりました根岸朗先生（元古河電気工業株式会社研究開発部技師長、工学博士）に深く感謝申し上げます。製品開

発課の同僚である藤田正仁課長、新井真人係長、藤井慎太郎氏、新井勇多氏、田所真人氏、宇田川宜成氏に心より感謝申し上げます。特に新井真人係長はじめ、藤井慎太郎氏には実験の全般を推進して研究をサポートして頂き、深く感謝しております。藤田正仁課長には国際会議の準備を協力して頂き、心から感謝申し上げます。また、製品開発課の上司であった故藏本茂取締役からは多くのことを学ばせて頂きました。ここに厚く御礼申し上げるとともに謹んで御冥福をお祈り申し上げます。そして、三芳合金工業株式会社ならびに大和合金株式会社の皆様の多大な支援と御協力に心より感謝申し上げます。

暖かく見守ってくれた祖母、弟に心からお礼申し上げます。そして、研究生活を理解し、支え、応援してくれた妻と娘に心より感謝申し上げます。

最後に、この3年間の研究を知ることもなく平成19年7月14日に他界した母にこの論文を捧げるとともに、父に深い感謝の意を表して謝辞と致します。