

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560831

研究課題名(和文) 高強度・高導電性を有するCu-Ni-Fe-P合金の開発

研究課題名(英文) Development of Cu-Ni-Fe-P alloys with high strength and high conductivity

研究代表者

門前 亮一 (Monzen, Ryoichi)

金沢大学・機械工学系・教授

研究者番号：20166466

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：仕上げに60%冷間圧延を行なう加工熱処理を施したCu-1.0%Ni-0.2%P合金及びNiの一部をFeで置換したCu-Ni-Fe-P合金の強度へのFeの影響を調査した。Cu-0.8%Ni-0.2%Fe-0.2%P合金(0.2%Fe)の0.2%耐力及び引張強さが最も高く、それぞれ660MPa、700MPaであり、従来のCu-Ni-P系合金より強度の高い合金を作製できた。加工熱処理の最後に80%極低温圧延を0.2%Fe合金に適用した結果、耐力700MPa、引張強さ740MPaであり、さらに強度が増加した。これは転位密度と変形双晶密度がより高いことに起因する。

研究成果の概要(英文)：The influence of Fe on the strength of Cu-Ni-Fe-P alloys has been investigated using Cu-1.0%Ni-0.2%P (0%Fe) and Cu-(0.9, 0.8 and 0.7)%Ni-(0.1, 0.2 and 0.3)%Fe-0.2%P (0.1, 0.2 and 0.3%Fe) alloys pre-aged at 450 degrees for 5min, cold-rolled to a 40% reduction, peak-aged at 450 degrees and finally cold-rolled to a 60% reduction (60R). Of the 0%Fe-60R, 0.1%Fe-60R, 0.2%Fe-60R and 0.3%Fe-60R alloys, the 0.2%Fe-60R alloy has the highest 0.2% proof stress of 660MPa and the highest tensile strength of 700MPa. The proof stress and tensile strength of the 0.2%Fe alloy pre-aged at 450 degrees, cold-rolled to a 40% reduction, peak-aged at 450 degrees and finally cryo-rolled to an 80% reduction (80%CR) are 700 and 740MPa and 40MPa higher than those of the 0.2%Fe-60R alloy. The higher proof stress of the 0.2%Fe-80CR alloy than the 0.2%Fe-60R alloy is ascribed to the higher dislocation density and the larger amount of deformation twins in the 80CR alloy.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，構造・機能材料

キーワード：Cu-Ni-P系合金 ナノ組織制御 極低温圧延 変形双晶 転位密度 高導電性合金

1. 研究開始当初の背景

電気電子機器用接続部品には銅合金製のコネクタが使用されており、これら端子は通電電流容量、使用環境に応じてさまざまなデザインやサイズがあり、それらに適した銅合金が使用されている。これら銅合金に求められる最も重要な特性として電気接点の良好な接触信頼性を維持するための強度と通電容量を決定する導電率の二つである。そのため、強度と導電率のバランスに優れたものが常に求められている。これを満たす合金の一つに時効強化型Cu-Ni-P系合金があり、コネクタやリードフレームとして利用されてきた。近年、析出硬化型Cu-Ni-P合金はNi-Pめっき付き銅廃材を原料にして鑄造できるという観点から特に注目されており、高強度・高導電性、優れた応力緩和特性を有するCu-0.7wt%Ni-0.13wt%P-0.1wt%Fe合金(以後wt%省略)が開発されている。この合金では、引張強さ670MPa、伸び7%、導電率65%IACSにも達する。0.1%Feは応力緩和特性を改善するために添加してある。しかし、他の析出強化型Cu基合金と比べると強度は十分ではない。

2. 研究の目的

本研究では上記合金のNiとPの量を約1.5倍に増やしたCu-1.0Ni-0.2P合金、さらに一部のNiをFeで置換したCu-0.9Ni-0.1Fe-0.2P合金、Cu-0.8Ni-0.2Fe-0.2P合金、Cu-0.7Ni-0.3Fe-0.2P合金を作製後、これまでに報告されている加工熱処理を適用した。その結果、Feは応力緩和特性だけでなく強度や導電率も向上させることが分かった。本研究ではこの原因を調べるとともに、さらなる高強度化を図るため極低温圧延を加工プロセスの一部に導入した。なお、Pの添加量をさらに増やせば強度はなお一層増加するが、工業的にはPの量が0.2wt%を超えると熱間圧延が困難になることが知られている。

極低温圧延法は液体窒素の沸点近傍で加工する方法であり、通常の冷間圧延に比べ一般に転位密度が高くなり強度が向上する。場合によっては結晶粒が微細化する。本研究以前に、時効硬化型Cu系合金に極低温圧延を適用した例はほとんどなく、Cu-1.5Ti合金を使った研究のみであった。そこで基礎的知見を得るために、Cu-2.0Ni-0.5Si系合金とCu-1.4Ni-0.25P合金に極低温圧延を適用した研究も実施したが、ここではこれらの結果に

ついては言及しない。

Cu-1.0Ni-0.2P合金をベース材としてNiの一部をFeではなくCoで置換した合金も作製し、上記と同様な加工熱処理、極低温圧延を適用した結果、さらなる強度の向上に成功したので併せて報告する。

3. 研究の方法

(1)加工熱処理による試料の作製

Cu-1.0Ni-0.2P(0%)合金をベース合金として、Niの一部をFeで置換したCu-0.9Ni-0.1Fe-0.2P(0.1%Fe)、Cu-0.8Ni-0.2Fe-0.2P(0.2%Fe)、Cu-0.7Ni-0.3Fe-0.2P(0.3%Fe)合金、並びにNiの一部をCoで置換したCu-0.8Ni-0.2Co-0.2P(0.2%Co)、Cu-0.7Ni-0.3Co-0.2P(0.3%Co)、Cu-0.5Ni-0.5Co-0.2P(0.5%Co)合金を溶製した。ついて1000°Cで均質化処理し、60%冷間圧延後950°Cで15min溶体化処理し水焼き入れを行った。この溶体化処理時に再結晶が生じ、結晶粒径は約40 μ mとなった。溶体化処理後の試料に450°Cで5minの予備時効、40%冷間圧延を行い、その後塩浴炉を用いて450°Cでピーク時効処理を施し最後に60%冷間圧延を実施した。予備時効後の加工熱処理法は本合金系においてすでに報告されている方法である。0.2%Fe合金では最後に80%冷間圧延または80%極低温圧延も実施した。80%極低温圧延は約10パスで行い、圧延1パス前に試料を液体窒素中に10min浸漬して十分冷却した。

(2)硬さ試験、比抵抗測定、引張試験

熱処理後の試料を用いて、硬さ試験、比抵抗測定、引張試験を行った。硬さはマイクロピッカース硬度計により2.9N、10sの条件にて測定した。引張試験は、平行部が20¹mm×6^wmm×0.25^tmmの板状肩付き試験片を用い、万能引張試験機を使用し初期ひずみ速度3×10⁻⁴s⁻¹の条件で室温大気中にて行った。引張方向は圧延方向、押出し方向に平行である。また、渦電流式導電率計により室温大気中にて導電率を測定した。

(3)組織観察

組織観察は日本電子製JEOL2000EX透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、加速電圧200kVにて行った。TEM観察用薄膜試料は、ツイングレット法にてりん酸：水=1：4(容積比)ならびに硝酸：メタノール=1：3の溶液を用いて、前者では0で6.5V、後者では-25で5.7Vの条件で作製した。

(4) 転位密度の測定

X線回折を利用して転位密度を評価するためX線分析を行った。ピークの幅(半価幅)からWilliamson-Hall法を用いてひずみを求め、転位密度に換算した。

4. 研究成果

(1) 機械的特性

0%, 0.1%Fe, 0.2%Fe, 0.3%Fe合金を450°Cで5minの予備時効に続いて40%冷間圧延し450°Cで時効を行ったときの時効硬化曲線をFig. 1に示す。0%Fe試料は2hで、0.1%Fe, 0.2%Fe, 0.3%Fe合金は3hでピークに達し、このとき0.2%Fe合金の硬さが最も高い。0.2%Co, 0.3%Co, 0.5%Co合金を同じ条件で予備時効, 圧延後450°Cで時効を行ったときも、3hでピークに達した。しかし、0.5%Co合金ではピーク時効後硬さが極端に小さかったため、以後測定は行わないこととした。今後450°Cでピーク時効後60%または80%冷間圧延を行った合金を60R材または80R材、80%極低温圧延を実施した合金を80CR材と表示する。例えば、0%合金に仕上げ圧延として60%冷間圧延を施したとき、0%-60Rと表示する。

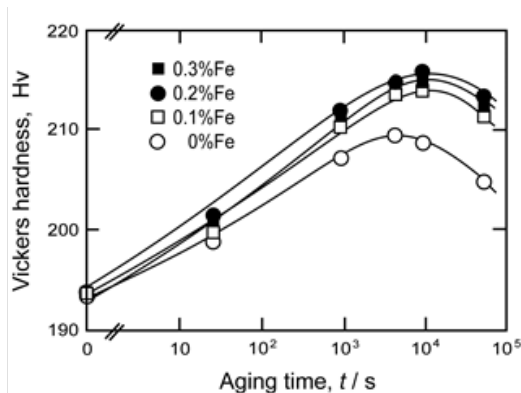


Fig. 1 Age-hardening curves of Cu-1.0%Ni-0.2%P (0%Fe), Cu-0.9%Ni-0.1%Fe-0.2%P (0.1%Fe), Cu-0.8%Ni-0.2%Fe-0.2%P (0.2%Fe) and Cu-0.7%Ni-0.3%Fe-0.2%P (0.3%Fe) specimens aged at 450°C after pre-aging at 450°C for 5min and subsequent 40% cold-rolling.

Table 1に0%-60R, 0.1%Fe-60R, 0.2%Fe-60R, 0.3%Fe-60R材の, Table 2に0.2%Co-60R, 0.3%Co-60R材の0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$, 引張強さ σ_u , 伸び ϵ_t , 導電率 E_c を示す。FeもCoも含まない合金に比べFe置換合金の強度が高く0.2%Fe合金で最大となっている。しかし伸びには差は見られない。導電率はFeの含有量が多いほど高い。微量のFeはCu-Ni-P系合金の強度と導電率を向上させる効果があることがわかる。一方、0.2%Coと0.3%Co合金の強度, 導電率, 伸びは同じであり, 微量のCoによ

り強度は顕著に増加するが, 伸びは減少し, 導電率は若干減少する。0.2%Fe-60R材の引張強さは, 熱間圧延, 730°Cで1minの溶体化処理, 40%冷間圧延, 450°Cでピーク時効, 60%冷間圧延の工程を経て作製されたCu-0.7Ni-0.13P-0.1Fe市販材の引張強さ670MPaより大きい。0.2%Fe-60R材の伸びと強度は市販材のそれら, 7%, 65%IACSと同程度である。

Table 1には0.2%Fe-80Rと0.2%Fe-80CR材の, Table 2には0.2%Co-80Rと0.2%Co-80CR材の $\sigma_{0.2}$, σ_u , ϵ_t , E_c を示す。0.2%Fe合金の強度には60%から80%への圧延率増加の効果は表れていない。しかし, 80%極低温圧延の効果は表れており, $\sigma_{0.2}$ と σ_u の値は40MPa増加している。0.2%Co合金の強度にも80%への圧延率増加の効果はほとんど表れず, 強度への80%極低温圧延の効果は0.2%Fe合金に比べ小さい。

Table 1 0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$, tensile strength σ_u , elongation up to failure ϵ_t and electrical conductivity E_c for 0%-60R, 0.1%Fe-60R, 0.2%Fe-60R, 0.3%Fe-60R, 0.2%Fe-80R and 0.2%Fe-80CR.

Specimen	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_t (%)	E_c (%IACS)
0%-60R	620	660	8	59
0.1%Fe-60R	640	680	8	61
0.2%Fe-60R	660	700	8	64
0.3%Fe-60R	650	690	8	66
0.2%Fe-80R	660	700	6	63
0.2%Fe-80CR	700	740	8	63

Table 2 0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$, tensile strength σ_u , elongation up to failure ϵ_t and electrical conductivity E_c for 0.2%Co-60R, 0.3%Co-60R, 0.2%Co-80R and 0.2%Co-80CR.

Specimen	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_t (%)	E_c (%IACS)
0.2%Co-60R	700	730	5	58
0.3%Co-60R	700	730	5	58
0.2%Co-80R	710	740	5	57
0.2%Co-80CR	730	760	5	57

(2) 微視組織

Table 1と2に示される10種類の試料いずれも圧延方向にそって伸長された結晶粒が観察光学顕微鏡(OM)により観察された。ここで結晶粒径を圧延方向に垂直な方向に沿った粒界の平均間隔として定義し, すべての試料の結晶粒径 d を測定した。Table 3と4にその結果を示す。いずれの試料においても約9 μ mである。また, OMによりラメラ状組織の形成も認められた。この組織は変形双晶であることがTEMにより確認された。TEMに

より測定された各試料の変形双晶境界間隔 t_d の平均値も Table 3 と 4 に示す．Table 3 で Fe を加えても t_d 値は変わらないが，Co を加えると t_d 値は小さくなる．Table 4 では Fe 置換合金でも Co 置換合金でも，80%極低温圧延により t_d 値はさらに小さくなる．

Fig. 2 に 450°C で予備時効後 40%冷間圧延と 450°C でピーク時効を施したときの 0.2%Fe 合金中の析出物の TEM 像を示す．Fig. 2 の右上にそれに対応する [011] 電子回折像を示す．Fig. 2 に見られるように，析出物は $\langle 112 \rangle$ 方向に長い棒状であった．析出物の反射の位置は Cu 母相中の Ni_2P 析出物のそれらに非常に似ており，また棒状析出物の長手方向が $\langle 112 \rangle$ 方向であることも似ている．電子回折像の解析の結果，析出物の結晶系は六方晶で，格子定数は $a=b=0.59\text{nm}$ ， $c=0.34\text{nm}$ であり， Ni_2P のそれと一致する．450°C でピーク時効後の 0%，0.1%Fe，0.3%Fe，0.2%Co，0.3%Co 合金においても同様な結果が得られた．従って，Fe 置換合金中の析出物は Ni_2P あるいは Ni_2P 中に Fe が固溶している $(\text{Ni}, \text{Fe})_2\text{P}$ であると考えられる．これを明らかにするため，析出物の EDS 分析を行った．析出物には Ni と Fe が両方含まれており，0.1%Fe 合金では Ni : Fe = 3 : 1，0.2%Fe 合金では Ni : Fe = 2 : 1，0.3%Fe 合金では Ni : Fe = 1 : 1 であることがわかった．0.2Co と 0.3Co 合金の析出物も $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{P}$ であり，いずれも Ni と Co の比が約 3:1 であった．

一方，X 線回折から測定された転位密度は 0%-60R 材，0.1~0.3%Fe-60R 材，0.2~0.3%Co-60R 材でほぼ等しく $5\sim 6 \times 10^{14}\text{m}^{-2}$ であった (Table 3)．0.2%Fe-80CR と 0.2%Co-80CR 材で極低温圧延の効果が表れ，それぞれ 7.8×10^{14} ， $7.1 \times 10^{14}\text{m}^{-2}$ (Table 4) と大きな値となった．

Cu-Ni-P 系合金のピーク時効後 Ni_2P 析出物が存在するとき，その合金の析出強化はオロワン機構によって生ずる．Fe 置換合金，Co 置換合金のいずれも，析出物の構造が全く同じであるため同様の機構で降伏すると言える．オロワン応力は析出物間距離に反比例し， λ は球状析出物の半径 r ，体積分率 f を用いて表せる．測定された r と f から各試料の λ を計算した．Table 3 にはその結果も示す．

0%-60R 材の λ の値は最も大きく，次いで 0.1%Fe-60R 材が大きく，0.2%Fe-60R 材と 0.3%Fe-60R 材の間には特に大きな差異は認められない．これらの値に比べ 0.2%Co-60R 材と 0.3%Co-60R 材の λ の値はよりいっそう小さくなる．

(3) 強度の検討

本研究で使用した試料は主として析出強化，転位強化，粒界強化，双晶境界強化によって強化されている．

Fe 置換量の増加に伴い f は増加する傾向が

Table 3 0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$, grain size d , dislocation density ρ , inter-precipitate spacing λ for 0%-60R, 0.1%Fe-60R, 0.2%Fe-60R, 0.3%Fe-60R, 0.2%Co-60R and 0.3%Co-60R specimens.

Specimen	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	d (μm)	t_d (μm)	ρ ($\times 10^{14}\text{m}^{-2}$)	λ (nm)
0%-60R	620	9	0.43	5.8	77
0.1%Fe-60R	640	9	0.45	5.3	64
0.2%Fe-60R	660	9	0.48	5.7	60
0.3%Fe-60R	650	9	0.43	5.9	61
0.2%Co-60R	700	9	0.24	5.1	51
0.3%Co-60R	700	9	0.27	5.3	52

Table 4 0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$, grain size d , dislocation density ρ , inter-precipitate spacing λ for 0.2%Fe-60R, 0.2%Fe-80R, 0.2%Fe-80CR, 0.2%Co-60R, 0.2%Co-80R and 0.2%Co-80CR specimens.

Specimen	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	d (μm)	t_d (μm)	ρ ($\times 10^{14}\text{m}^{-2}$)	λ (nm)
0.2%Fe-60R	660	9	0.48	5.7	60
0.2%Fe-80R	660	9	0.42	5.9	60
0.2%Fe-80CR	700	8	0.16	7.8	60
0.2%Co-60R	700	9	0.24	5.1	51
0.2%Co-80R	710	9	0.21	5.8	51
0.2%Co-80CR	730	8	0.08	7.1	51

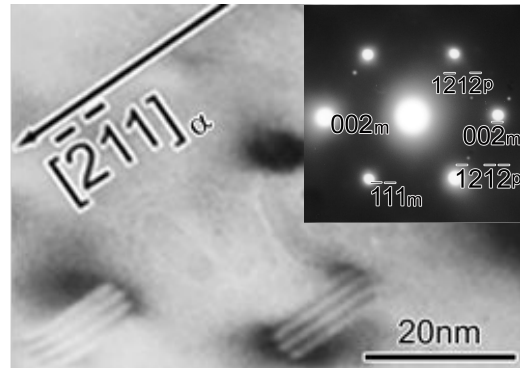


Fig. 2 TEM image of $(\text{Ni}, \text{Fe})_2\text{P}$ precipitates in a 0.2%Fe specimen aged at 450°C for 3h after pre-aging at 450°C for 5min and subsequent 40% cold-rolling.

見られた．このため Fe 置換量の増加に伴い溶質の固溶量が減少し導電率が向上した (Table 1) と言える．また Table 3 で，0%-60R 材の λ の値は最も大きく，次いで 0.1%Fe-60R 材が大きく，0.2%Fe-60R 材と 0.3%Fe-60R 材の間には特に大きな差異は認められない．(2) で述べたように，結晶粒径と転位密度は 0%-60R 材と 0.1~0.3%Fe-60R 材でほぼ等しい．変形双晶境界間隔もこれら試料間に差異はない．従って，Fe 含有合金の中で 0.2%Fe-60R 材の降伏強度が最も高いのは析出物間距離が小さいためと理解される．また，Co 含有合金の強度が 0.2%Fe-60R 材よりさらに高い理由は双晶境界間隔と析出物間距離がよりい

っそう小さいためである。

Table 3 において 0.2%Fe 試料への圧延率を 60%から 80%へ増加させても、結晶粒径、転位密度、析出物間距離は実質的に影響を受けず、また双晶境界間隔も変化しない。従って圧延率が増加しても降伏強度が変化しなかったと考えることができる。一方、0.2%Fe 試料に 80%極低温圧延を行ったとき、80%冷間圧延を実施した場合と比べ結晶粒径と析出物間距離にはほとんど違いがないが、転位密度と双晶境界密度が増加した。これが極低温圧延材の降伏強度を高めたと言えよう。また、0.2%Fe-80CR 材に比べ 0.2%Co-80CR 材の強度が高いのは、双晶境界密度と析出物密度が高いためであると判断できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. A. Ozawa, C. Watanabe and R. Monzen, Influence of Co on strength of Cu-Ni-Co-P alloy, Materials Science Forum, 査読有, Vols. 783-786, 2014, 2468-2473.
<http://www.scientific.net>
2. 辻内 喜成, 北 和久, 渡邊 千尋, 門前 亮二, Cu-Ni-P 合金の強度の改善 銅と銅合金, 査読有, 第 52 巻, 2013, 126-130.
<http://metal.matdb.jp/copper-brass/>
3. 辻内 喜成, 北 和久, 渡邊 千尋, 門前 亮二, 辻 伸泰, 極低温圧延と時効による Cu-1.4mass%Ni-0.25mass%P-0.1mass%Zr 合金の強度向上, 日本金属学会誌, 第 77 巻, 第 2 号, 2013, 55-58.
<http://metal.matdb.jp/copper-brass/>
4. Y. Takagawa, Y. Tsujiuchi, C. Watanabe, R. Monzen and N. Tsuji, Improvement in mechanical properties of a Cu-2.0mass%Ni-0.5mass%Si-0.1mass%Zr alloy by combining both accumulative roll-bonding and cryo-rolling with Aging, Materials Transactions, Vol. 54, No. 1, 2013, 1-8.
<http://www.jim.or.jp/journal/e/>

〔学会発表〕(計 11 件)

1. 辻内 喜成, 北 和久, 渡邊 千尋, 門前 亮二, Cu-Ni-P 系合金の機械的特性の改善, 2013 年 12 月 14 日, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会, 信州大学工学部(長野)
2. A. Ozawa, C. Watanabe and R. Monzen, Influence of Co on strength of Cu-Ni-Co-P alloy, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, 2013. 12. 3, Las Vegas (USA)
3. 門前 亮一, 析出強化型銅合金の更なる高強度化の試み, 2013 年 11 月 16 日, 日本銅

学会第 53 回講演大会, 関西大学千里山キャンパス(大阪府)

4. 小澤 敦, 渡邊 千尋, 門前 亮一, 村松 尚国, Cu-21wt%Ni-5.5wt%Sn 合金の強度の向上, 2013 年 11 月 16 日, 日本銅学会第 53 回講演大会, 関西大学千里山キャンパス(大阪府)
5. 辻内 喜成, 北 和久, 渡邊 千尋, 門前 亮二, Cu-Ni-P 系合金の強度改善, 2013 年 9 月 19 日, 日本金属学会秋季(第 153 回)大会, 金沢大学(石川)
6. 辻内 喜成, 北 和久, 渡邊 千尋, 門前 亮二, Cu-Ni-P-Fe 合金の機械的特性への Fe の影響, 2012 年 12 月 8 日, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北信越支部連合講演会, 福井工業大学(福井)
7. 辻内 喜成, 北 和久, 渡邊 千尋, 門前 亮二, Cu-Ni-P-Fe 合金の機械的特性への Fe の影響, 2012 年 11 月 4 日, 第 52 回銅及び銅合金技術研究会, 東京工業大学(東京)
8. 辻内 喜成, 高川 優作, 渡邊 千尋, 門前 亮二, 極低温圧延と時効処理による Cu-1.4wt%Ni-0.25wt%P 系合金の引張特性の向上, 2012 年 9 月 19 日, 日本金属学会(第 150 回)秋季大会, 愛媛大学(愛媛)
9. 高川 優作, 辻内 喜成, 渡邊 千尋, 門前 亮二, ARB または極低温圧延法と時効析出による Cu-2.0wt%Ni-0.5wt%Si-0.1wt%Zr 合金の強度向上, 2011 年 12 月 3 日, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北信越支部連合講演会, 金沢工業大学(金沢)
10. 高川 優作, 渡邊 千尋, 門前 亮一, 野村 幸矢, Cu-Ni-P 系合金の析出強化特性に及ぼす ARB 法及び冷間圧延法の影響, 2011 年 11 月 15 日, 第 51 回銅及び銅合金技術研究会, 京都テルサ(京都)
11. 高川 優作, 渡邊 千尋, 門前 亮一, 寺田 大将, 辻 伸泰, ARB 法により強ひずみ加工した析出強化型 Cu 基合金の機械的特性, 2011 年 11 月 9 日, 日本金属学会秋季(第 149 回)大会, 沖縄コンベンションセンター(沖縄)

〔その他〕

ホームページ等

<http://dspace.lib.kanazawa-u.ac.jp/dspace/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

門前 亮一 (MONZEN, Ryoichi)
金沢大学・機械工学系・教授
研究者番号: 20166466