

Composition of electrical and mechanical functions by controlling of nano-ltructure in Cu-Cr-Ag-Zr system alloys

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2018-11-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Monzen, Ryoichi メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00052640

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



ナノ組織制御による Cu-Cr-Ag-Zr 系合金の 電氣的・機械的機能複合化

(研究課題番号 17560614)

平成 17～18 年度科学研究費補助金 (基盤研究 (C))

研 究 成 果 報 告 書

平成 19 年 3 月

金沢大学附属図書館



1300-04223-0

表者 門 前 亮 一

大学院自然科学研究科 教授)

ナノ組織制御による Cu-Cr-Ag-Zr 系合金の 電氣的・機械的機能複合化

(研究課題番号 17560614)

平成 17～18 年度科学研究費補助金 (基盤研究 (C))
研究 成 果 報 告 書

金沢大学附属図書館

平成 19 年 3 月



1300-04223-0

研究代表者 門 前 亮 一

(金沢大学大学院自然科学研究科 教授)

著 者 寄 贈

研究成果目次

はしがき	-----	1
研究成果	-----	6
1. Cu-Cr-Zr 系合金の組織と機械的性質		
1.1 緒言	-----	6
1.2 実験方法	-----	6
1.3 実験結果	-----	7
1.4 考察	-----	13
1.5 結言	-----	22
参考文献	-----	26
2. Cu-4.0mass%Ni-0.95mass%Si-0.02mass%P 合金の機械的特性の改善		
2.1 緒言	-----	27
2.2 実験方法	-----	27
2.3 実験方法及び考察	-----	28
2.4 結言	-----	43
参考文献	-----	44
3. Cu-Ni-Si 合金のマイクロ組織と機械的特性		
3.1 はじめに	-----	46
資料	-----	47

はしがき

自動車JB用のバスバー，同じく自動車パワーシステム用の中継端子などの自動車用途に関しては，数十～数百アンペアクラスの電流を流すため，自己発熱の抑制とともにばねとしての応力緩和特性も上限温度が150~160℃と比較的高いレベルが要求される．従来型高導電材料として，C19010(Cu-1.3mass%Ni-0.35mass% Si-0.055mass%P，以後massを省略する)などがあるが，強度がりん青銅なみで導電率が60%IACS以上という合金ニーズが生まれ始めている．こういった要求を満たす，引張強さ680MPa，導電率75%IACSのC18080(Cu-0.5%Cr-0.1%Agその他微量のFe, Ti, Siを含有)が2001年に発表された．Crなどによる析出強化を利用したものである．また，この合金系の大きな特徴は，応力緩和上限温度が180~200℃と非常に高いことにある．しかし，この合金の詳細な機械的・電気的特性発現メカニズムは明らかになっていない．今後も高密度実装技術の発展によりコネクタの小型化が進めば，特に自動車向けの材料特性ニーズはより高強度側へ移行すると考えられる．

近年，結晶粒微細化技術は多様化し，そのサイズが1 μ m以下の超微細粒材料の作製が可能になった．その手法の一つにECAP(Equal-Channel Angular Pressing)法がある．ECAP法とは，Fig. 1に模式的に示すように同じ断面を持ち，通常角度90°で湾曲して上部から側部へ貫通する穴，すなわちチャンネルを設けた金型の上部から試料を入れて強制的に押し出すことにより屈曲部で試料内にせん断ひずみを導入する加工法である．穴の上部入口と側部出口で試料の断面形状が変わらないことから，出てきた試料は再度穴の中に入れることができ，せん断ひずみがさらに加えられる．これにより作製される材料は，これまでに耐力および引張強さが向上するなど良好な機械的性質が得られる，超塑性が出現する，特異な内部構造が存在することなどが明らかにされている．その上，加工条件が適切であれば均質なバルク状成型品(15×15×70mm)も製造可能である．しかし，加工後の組織は非平衡準安定組織であるため，昇温による回復や再結晶を生じやすいという欠点があり，工業材料として実用化するには更なる検討が必要である．

本研究では上記 Cu-0.5%Cr-0.1%Ag 系合金の機械的・電気的発現メカニズムを詳細に調べ，ついで強度，曲げ加工性，耐応力緩和特性への 0.1%Zr 添加の影響を明らかにする．さらに，ECAP 法により作製した超微細結晶 Cu-Cr-Ag-Zr 系合金の機械的特

性の測定を行った。一般に結晶粒の微細化により強度は向上するため、ECAP と析出硬化を重畳させ、よりいっそうの強度向上が期待できる。最終的には電氣的・機械的特性の優れた Cu-Cr-Ag-Zr 系合金の開発を目的とする。

本研究では、高強度・高導電性 Cu-Be 系合金の代替合金として、Cu-Cr 系の他に現在最も重要視されている Cu-Ni-Si 系合金の機械的・電気特性の調査とともに、この合金系への ECAP の適用など、高強度化を探った調査結果についても述べる。

平成 19 年 3 月

研究代表者 門前 亮一

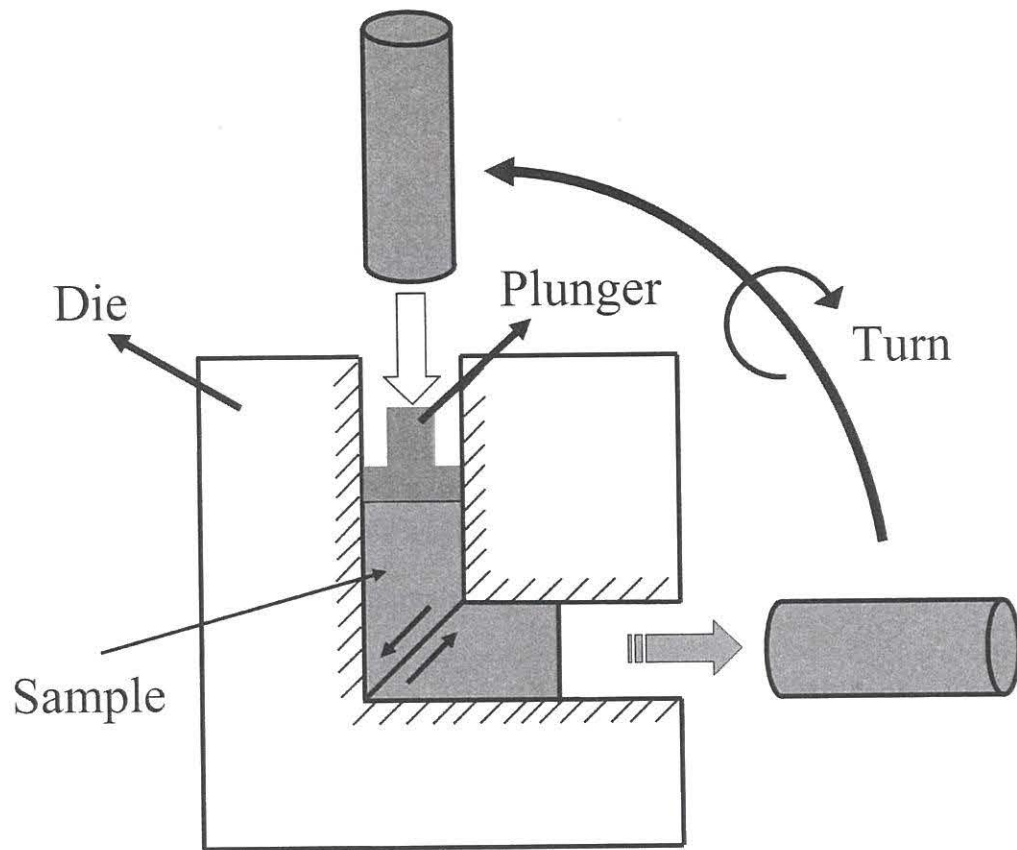


Fig. 1 Schematic illustration of Equal-Channel Angular Pressing.

研究組織

研究代表者：門前 亮一（金沢大学・自然科学研究科・教授）

研究分担者：渡邊 千尋（金沢大学・自然科学研究科・講師）

交付決定額（配分額）

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成17年度	3,200,000	0	3,200,000
平成18年度	600,000	0	600,000
総計	3,800,000	0	3,800,000

研究発表

（1）学会誌等

- 1) 渡邊千尋, 官腰 勝, 西嶋文哉, 門前亮一, Cu-4.0mass%Ni-0.95mass%Si-0.02mass%P合金の機械的特性の改善, 銅と銅合金, 45巻1号, (2006), 16-22.
- 2) R. Monzen and C. Watanabe, Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Ni-Si Alloys, Materials Science and Engineering A, (2007), 印刷中.
- 3) 渡邊千尋, 佐藤龍彦, 山尾勇介, 門前亮一, Cu-0.5mass%Cr-0.15mass%Zr系合金の組織と機械的特性, 銅と銅合金, 46巻1号, (2007), 印刷中.
- 4) Chihiro Watanabe and Ryoichi Monzen, Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Cr-Zr System Alloys, Materials Science and Engineering A, 投稿予定.

(2) 口頭発表

- 1) 宮腰勝, 西嶋文哉, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-4.0mass%Ni-0.95mass%Si-0.02mass%P 合金の機械的特性の改善, 銅及び銅合金技術研究会講演大会, 大阪, 平成 17 年 11 月 4 日
- 2) 西嶋文哉, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-Ni-Si-P 系合金の機械的特性, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会, 富山, 平成 17 年 12 月 3 日
- 3) 宮腰勝, 西嶋文哉, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-4.0mass%Ni-0.95mass%Si-0.02mass%P 合金の機械的特性の改善, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会, 富山, 平成 17 年 12 月 3 日
- 4) Ryoichi Monzen and Chihiro Watanabe, Microstructure and mechanical properties of Cu-Ni-Si alloys, The 14th International Conference on the Strength of Materials, (ICSMA14), Xi'an, China, June 6, 2006.
- 5) 門前亮一, 西嶋文哉, 渡邊千尋, Cu-4.0mass%Ni-0.95mass%Si-0.02mass%P 合金の機械的特性の改善, 日本金属学会秋季講演大会, 新潟, 平成 18 年 9 月 18 日
- 6) 佐藤龍彦, 山尾勇介, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-0.5mass%Cr-0.15mass%Zr 系合金の組織と機械的特性, 銅及び銅合金技術研究会講演大会, 東京, 平成 18 年 11 月 12 日
- 7) 山尾勇介, 佐藤龍彦, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-0.5mass%Cr-0.15mass%Zr 系合金の組織と機械的特性その 1, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会, 石川, 平成 18 年 12 月 2 日
- 8) 佐藤龍彦, 山尾勇介, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-0.5mass%Cr-0.15mass%Zr 系合金の組織と機械的特性その 1, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会, 石川, 平成 18 年 12 月 2 日
- 9) 渡邊千尋, 佐藤龍彦, 門前亮一, Cu-Cr-Zr 系合金の組織と機械的特性, 日本金属学会春季講演大会, 千葉, 平成 19 年 3 月 29 日

研究成果

1. Cu-Cr-Zr 系合金の組織と機械的性質

1. 1 緒言

近年、端子・コネクタ材は小型化、高密度化が進んでおり、用いられる銅合金の更なる高強度化、高導電化、優れた曲げ加工性が要求されている。また自動車用途ではエンジンルームでの使用が増えつつある。このような高温環境においては接触力を保持するため優れた耐応力緩和特性が必要とされる。

耐熱性に優れ、80%IACS程度の導電率、550MPa程度の引張強さを有する高導電率、中強度材料として Cu-Cr-Zr 系合金が実用化されており、主にリードフレーム材、端子・コネクタ材として使用されている。Cu-Cr, Cu-Cr-Zr 合金の強度、導電率に関する研究は過去に多く行われている¹⁾²⁾。しかし端子・コネクタ材に必要な、Cu-Cr-Zr 系合金における曲げ加工性、耐応力緩和特性について組織学的に検討した報告はほとんどない。また、近年 C18080 合金という新しい組成の合金が発表された³⁾。この合金は、Cu-Cr 合金に微量の Ag を添加することで、Cu-Cr-Zr 系合金とほぼ同様の強度を持ちながら、曲げ加工性が向上するとされている。しかし、Ag 添加による強度、導電率への影響、曲げ加工性改善の原因は検討されていない。

本研究では Cu-0.5%Cr 合金を基本として、0.1%Ag, 0.03%, 0.15%Zr をそれぞれ添加した合金及び Ag と 0.15%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する。また、本合金系の強度の向上を目的として、試料に ECAP を施した後、熱処理を施した試料を用いて、機械的特性を調査した。一般に結晶粒の微細化により強度は向上するため、ECAP と析出硬化を重畳させ、よりいっそうの強度向上が期待できる。

1. 2 実験方法

Cu-0.5%Cr, Cu-0.5%Cr-0.1%Ag, Cu-0.5%Cr-0.03%Zr, Cu-0.5%Cr-0.15%Zr 及び Cu-0.5%Cr-0.15%Zr-0.1%Ag 合金をアルゴン雰囲気中で溶製した。得られた鋳塊に真空中で 1000℃, 24h の均質化処理を施し、その後圧下率 30%の冷間圧延を施した。冷間圧延後の試料を石英ガラス管を用いて真空封入し、1000℃, 2h の溶体化処理を行った。

この溶体化処理によって溶質原子は母相中へ完全に固溶する。溶体化後の試料に圧下率 80%の冷間圧延を行い、500°Cでの時効を組み合わせた加工熱処理を施した。以後この試料を圧延材と呼ぶ。

ECAP 加工に供する試料は、均質化処理後の Cu-0.5%Cr-0.15%Zr-0.1%Ag 合金から直径 10mm、長さ 55mm の丸棒試験片を切り出した。この試験片に 1000°C、2h の溶体化を施した。溶体化処理後の試料に、チャンネル角 90°のダイを用いて、押し出し後 90°ずつ同一方向に回転させ再度押し出すひずみ経路 (Route Bc⁴⁾) にて 8 回繰り返して ECAP を行った。本研究で用いた試料では ECAP における押し出し回数を 8 回とした。導入される相当ひずみ量は、1 回の押し出しでおおよそ 1⁴⁾である。その後、450°Cまたは 500°Cで時効を行った。

1. 3 実験結果

1. 3. 1 圧延材の機械的特性

1. 3. 1. 1 TEM 観察

1000°C溶体化直後の試料の結晶粒径は約 250 μ m であり、析出粒子は観察されなかった。1000°Cで溶体化処理を施した各試料を圧下率 80%で冷間圧延し、500°Cにて種々の時間時効を施した試料の TEM 観察を行った。すべての試料において球状の微細析出物が観察された。Fig. 1 に冷間圧延後 500°C、1000s の時効を施した Cu-Cr 合金中の球状析出物の明視野像を示す。電子回折像の解析より、この球状析出物は bcc 構造の Cr 析出物であることがわかった。Cu-Cr、Ag 添加材、0.03%Zr 添加材には Cr 析出物のみが観察された。一方、0.15%Zr 及び Zr-Ag 複合添加材においては、この Cr 析出物に加えて円盤状の析出物が存在していた。Fig. 2 に 500°C、1000s 時効後の Cu-0.5%Cr-0.15%Zr 合金中で観察された円盤状析出物を示す。電子回折像の解析から C15_b^{6) 7)} 構造の Cu₅Zr 相であることが判明した。また、この円盤状 Cu₅Zr 析出物は銅母相の (111) 面と平行な晶癖面を持つことが確認された。

1. 3. 1. 2 硬さと引張特性

Fig. 3 に圧延材の 500°Cにおける硬さと比抵抗の変化を示す。すべての試料において圧延直後の硬さに差が無く、Ag、Zr 添加による固溶硬化は非常に小さいと言える。いずれの試料においても時効時間と共に硬さは増加し、約 1000s でピークに達し、そ

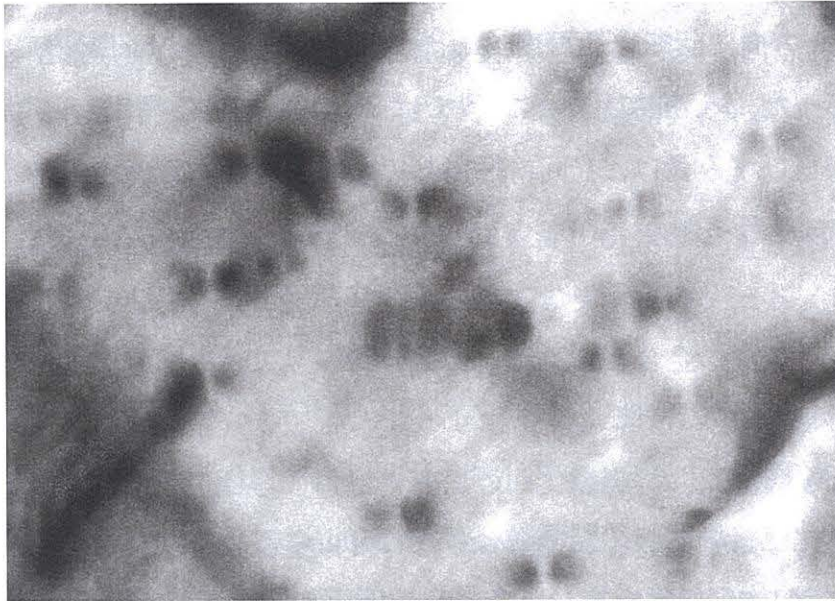


Fig. 1 TEM image of Cr precipitates in a Cu-0.5Cr alloy aged at 500°C for 1000s after cold rolling.

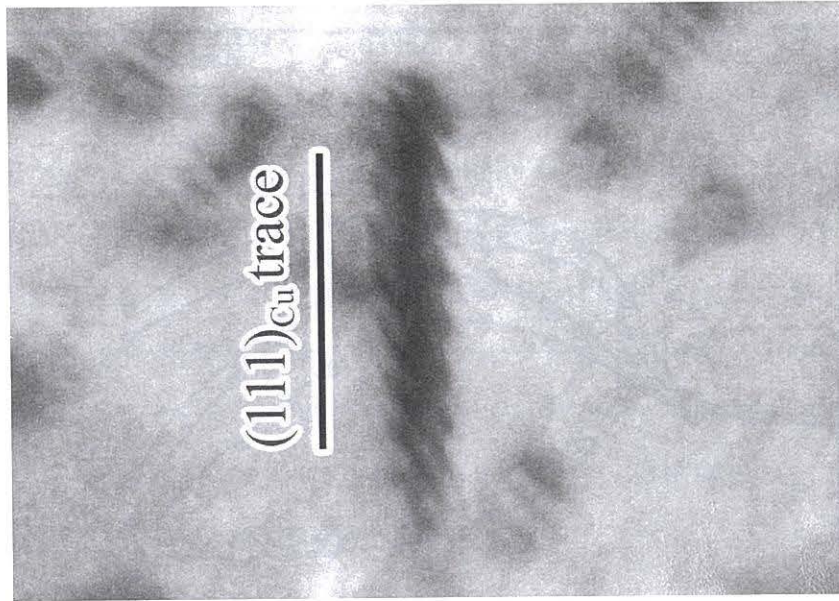


Fig. 2 TEM image of a disk-shaped Cu_5Zr precipitate in a Cu-0.5Cr-0.15Zr alloy aged at 500°C for 1000s after cold rolling.

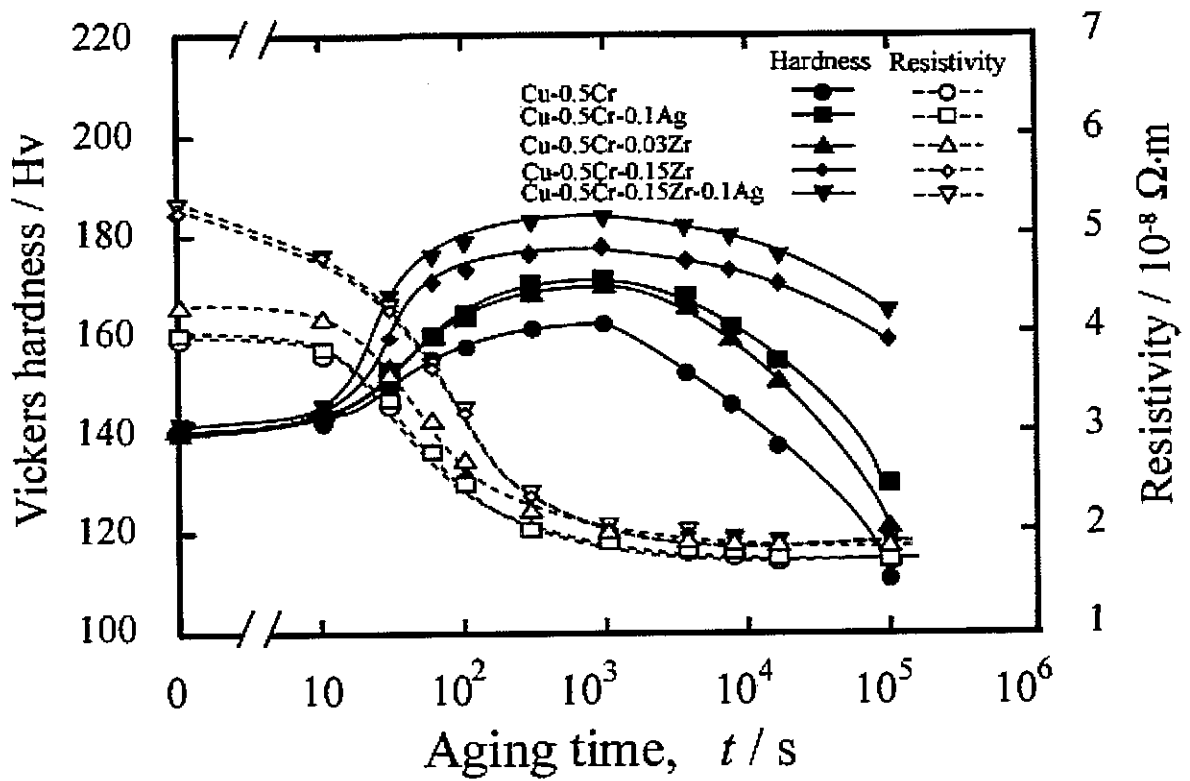


Fig. 3 Vickers hardness and electrical resistivity changes of Cu-0.5Cr alloys with and without 0.1Ag, 0.03Zr, 0.15Zr and 0.15Zr-0.1Ag, aged at 500°C after cold rolling.

の後低下している。Cu-Cr 合金に 0.1%Ag を加えると硬さの向上が見られる。また Zr 添加により硬さが増加し、その増加量は Zr の添加量が多くなると大きくなる。Zr と Ag の複合添加により硬さが更に向上する。また、Cu 中の Cr, Ag, Zr の固溶量と比抵抗値の関係⁸⁾から、溶体化直後では 0.1%Ag, 0.03%Zr, 0.15%Zr は完全に固溶していると判断できた。いずれの合金においても、比抵抗は時効初期にはあまり変化せず、ある一定の時間経過後急激に低下し、その後ほぼ一定の値となる。0.1%Ag 添加材、0.03%Zr 添加材に関しては 0.1%Ag, 0.03%Zr の固溶による比抵抗の増加分を差し引くと Cu-Cr 合金の比抵抗変化と一致した。0.15%Zr 添加材は溶体化処理後は 0.03%Zr 添加材よりも高い値を示すが、時効処理後はほぼ同等の値まで低下する。これは、前述の Cu₅Zr の析出によると理解できる。Zr-Ag 複合添加材に関しては 0.1%Ag の固溶による比抵抗の増加分を差し引くと 0.15%Zr 添加材の比抵抗変化と一致した。

Table 1 に試料を 80%冷間圧延後、硬さのピークとなる 500℃, 1000s 時効後の引張特性および導電率を示す。硬さ試験の結果に対応して耐力、引張強さが向上している。また、強度の向上と共に若干の伸びの低下が見られる。導電率は Ag, Zr の固溶に伴い若干低下する。

1.3.1.3 曲げ加工性

Table 1 に各試料を 80%冷間圧延に続いて 500℃, 1000s 時効した後 180°曲げ試験を行った結果を示す。Ag 添加により r/t は 2 から 1 となり、曲げ加工性が向上している。一方、Zr の添加は曲げ加工性に実質的に影響を与えていない。

1.3.1.4 耐力緩和特性

Table 1 に 80%冷間圧延後、500℃, 1000s 時効した試料を 200℃で 200h 保持した後の耐力緩和率を示す。Cu-Cr 合金への Ag 添加により耐力緩和率が減少し、耐力緩和特性は向上している。Zr については 0.03%添加では耐力緩和率は変化しないが、0.15%添加すると耐力緩和特性は大幅に向上する。また Zr-Ag 複合添加材では最も良好な耐力緩和特性を示した。

1.3.2 ECAP 材の熱処理に伴う機械的性質の変化

Fig. 4 に ECAP 後の試料（以後 As-ECAP 材と呼ぶ）の押出し方向に垂直な断面より

Table 1 Tensile properties, electrical conductivity, bend formability and stress relaxation rate at 200°C for 200h for Cu-0.5Cr alloys with and without 0.1Ag, 0.03Zr, 0.15Zr and 0.15Zr-0.1Ag, aged at 500°C for 1000s after cold rolling.

Alloy composition (mass%)	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Electrical conductivity (%IACS)	Bend formability (<i>r/t</i>)	Stress relaxation rate (%)
Cu-0.5Cr	420	440	13	97	2	43
Cu-0.5Cr-0.1Ag	470	500	12	95	1	39
Cu-0.5Cr-0.03Zr	460	490	12	88	2	43
Cu-0.5Cr-0.15Zr	510	530	11	87	2	24
Cu-0.5Cr-0.15Zr-0.1Ag	550	570	11	86	1	19

観察された組織を示す。平均結晶粒径は約 $0.4\mu\text{m}$ に微細化されており、その上、結晶粒内の転位密度は極めて高いことがわかる。

As-ECAP 材の機械的特性及び導電率を Table 2 示す。ECAP 前の溶体化処理により、溶質原子を完全に固溶させているため、導電率は 32% と低い値を示す。したがって ECAP 後の試料に時効処理によって、Cr, Cu_5Zr 析出物を析出させることで強度と導電率の向上が期待される。

Fig. 5 に As-ECAP 材と圧延材の 450, 500°C における時効硬化曲線と比抵抗変化を示す。圧延材と比較すると、ECAP 材では 450°C, 500°C 共に硬さがピークに達するまでの時効時間は短く、過時効時の軟化率が高い。一方、比抵抗値の変化が圧延材、ECAP 材共に同様の挙動を示すことから、ECAP による Cr 粒子、 Cu_5Zr の析出挙動への影響はほとんど無いと言える。

ECAP 材への 500°C における長時間の時効においても、結晶粒径の変化は見られなかった。これは Fig. 6 に例示するような、結晶粒界上に析出した粒子により結晶粒成長が強く阻害されたためと理解できる。比抵抗変化と併せて考えると、ECAP 材の過時効段階での硬さの低下は転位の回復による転位密度の減少の寄与が大きいことによると考えることができる。

ECAP 材と圧延材の 450°C, 500°C におけるピーク時効後の試料の機械的特性、導電率、曲げ加工性、200°C × 200h 保持後の応力緩和率を Table 2 に示す。ECAP 材は時効を行うと、Cr 粒子、 Cu_5Zr 粒子の析出により、0.2% 耐力、引張強さは増加し、導電率も上昇している。同時に伸びも向上している。圧延材と比べて、0.2% 耐力、引張強さ、伸びは向上するが導電率は低下する。ECAP 材のピーク時効時間は圧延材に比べて短く、また圧延材と ECAP 材の比抵抗変化に違いが見られないことから、ECAP 材は圧延材と比較して Cr, Cu_5Zr の析出量が少ないため導電率は低いと言える。また、曲げ加工性、耐応力緩和特性も圧延材と比べて低い。

1. 4 考察

1. 4. 1 Ag, Zr 添加の強度への効果

Cu-Cr 系合金がピーク時効、もしくは過時効時には降伏応力はオロワン機構によって支配されると報告されている⁹⁾¹⁰⁾。オロワン応力 σ_{or} と平均析出物間隔 λ には、次式の関係がある¹¹⁾。

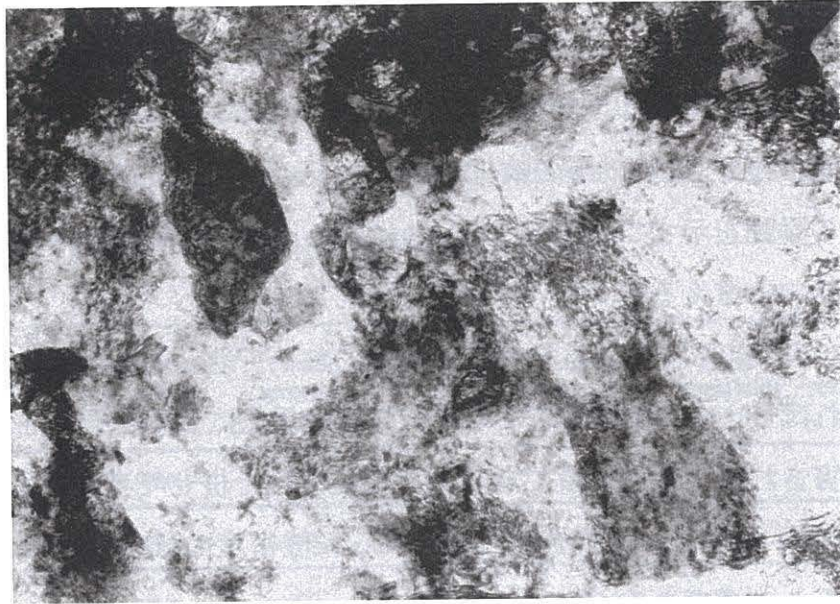


Fig. 4 TEM image of the vertical plane to the extrusion axis for an as-ECAP Cu-Cr-Zr-Ag alloy.

Table 2 Tensile properties, electrical conductivity, bend formability and stress relaxation rate at 200°C for 200h for rolled Cu-Cr-Zr-Ag and ECAP Cu-Cr-Zr-Ag alloys.

Specimen	Aging condition	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Electrical conductivity (%IACS)	Bend formability (r/t)	Stress relaxation rate (%)
As ECAP	-	480	490	11	32	-	-
Cold rolling	500°C × 1000 s	550	570	11	86	1	19
Cold rolling	450°C × 3 h	570	590	10	85	1	21
ECAP	500°C × 300 s	600	630	14	74	2	32
ECAP	450°C × 1 h	625	650	12	83	2	34

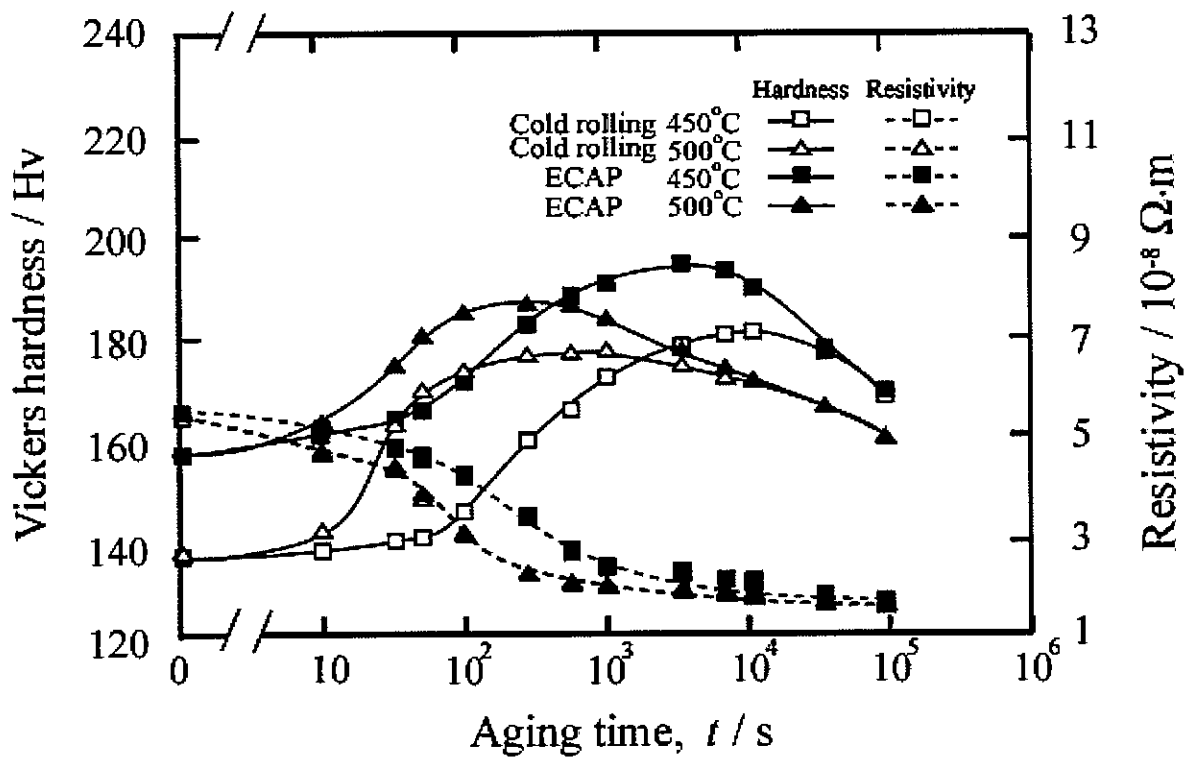


Fig. 5 Age hardening curves and electrical resistivity changes of an ECAP Cu-Cr-Zr-Ag alloy aged at 450°C and 500°C. The results of a cold-rolled Cu-Cr-Zr-Ag alloy also are indicated.

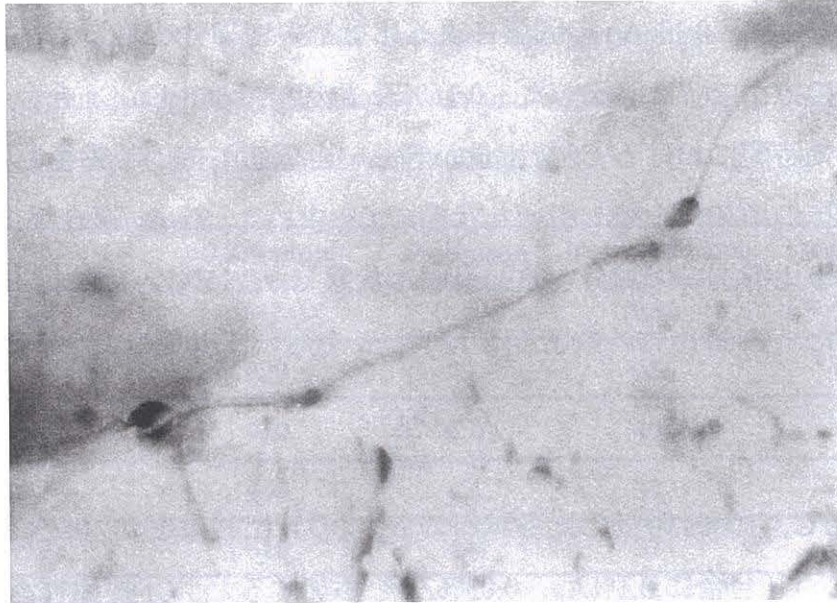


Fig. 6 TEM image of precipitates on a grain boundary in an ECAP Cu-Cr-Zr-Ag alloy aged at 500°C for 2h.

$$\sigma_{or} \propto 1/\lambda \quad (1)$$

また、 λ は

$$\lambda = \frac{d}{2} \left\{ \frac{2\pi^{1/2}}{3f} - 1.63 \right\} \quad (2)$$

と表せる¹²⁾。ここで d は Cr 析出物の平均直径、 f は Cr 粒子の体積分率である。Cu-Cr 合金の f は溶体化処理後と時効後の比抵抗差から、Cu 中の Cr の固溶量と比抵抗の関係を用いて求めた⁸⁾。0.1%Ag 添加材、0.03%Zr 添加材では 3.1.2 節の比抵抗測定の結果から、0.03%Zr と 0.1%Ag の固溶による比抵抗の増加分を差し引いた状態で、Cu-Cr 合金と同様の方法で f を導出した。0.15%Zr 添加材では、Cu-Cr 合金と 0.15%Zr 添加材の同じ時効時間における Cr 析出量が等しいと仮定して、時効後も固溶している Zr による比抵抗の増加分を差し引いた状態で f を求めた。Zr-Ag 複合添加材では 0.1%Ag の固溶による比抵抗の増加分を差し引いた状態で、0.15%Zr 添加材と同様の方法で f を見積もった。Cr 析出物の数密度 N は f と d を用いて以下のように表せる。

$$N = \frac{6f}{\pi d^3} \quad (3)$$

圧延後、500°C、1000s 時効した各試料の N 、 λ の算出結果を d 、0.2%耐力と共に Table 3 に示す。Cu-Cr 合金に 0.1%Ag、0.03%Zr を添加すると、Cr 析出物が微細化し、平均析出物間隔が減少している。このことが 0.1%Ag、0.03%Zr 添加により強度が上昇した原因と結論される。しかし、0.1%Ag 添加材と 0.03%Zr 添加材を比較すると、0.03%Zr 添加材における Cr 粒子間隔が小さいにもかかわらず強度が小さく、単純に Cr 析出物の微細化からは理解できない。

Zr 添加量を 0.15% とすると、3.1.1 節で示したように Cr 粒子に加えて Cu_5Zr 粒子が析出する。0.03%Zr 添加材と 0.15%Zr 添加材を比較すると、Cr の平均析出物間隔に違いは見られない。したがって 0.15%Zr 添加材での強度向上は前述の Cr 析出物の微細化に加えて、 Cu_5Zr の析出によると言える。一方、0.15%Zr と 0.1%Ag を複合添加しても、Cr、 Cu_5Zr 析出物直径には実質的には変化が見られないが、Ag が加わったことにより強度が増加する。このため強度への Ag 添加の効果として Cr 析出物の微細化以外の因子を考える必要がある。

Table 3 0.2% proof stress, Cr precipitate diameter, inter-precipitate spacing and number density of Cr precipitates for Cu-0.5Cr alloys with and without 0.1Ag, 0.03Zr, 0.15Zr and 0.15Zr-0.1Ag, aged at 500°C for 1000s after cold rolling.

Alloy composition (mass%)	0.2% proof stress (MPa)	Precipitate diameter (nm)	Inter-precipitate spacing (nm)	Number density ($\times 10^{23}/\text{m}^3$)
Cu-0.5Cr	420	5.1	42	0.9
Cu-0.5Cr-0.1Ag	470	4.7	40	1.1
Cu-0.5Cr-0.03Zr	460	4.4	37	1.4
Cu-0.5Cr-0.15Zr	510	4.4	37	1.4
Cu-0.5Cr-0.15Zr-0.1Ag	550	4.4	37	1.4

GallagherらはCu中に微量なAgを添加することでCu中の積層欠陥エネルギー減少することを報告している¹³⁾。Ag添加材では積層欠陥エネルギーの低下のため時効中の転位の回復が抑制され、Agを添加していない試料と比較して時効後も高い転位密度を保持できると予想される。このことよりAg添加材の強度が高くなったと考えることができる。

1.4.2 Ag添加の曲げ加工性への効果

一般に曲げ加工性は強度と延性に相関があり¹⁴⁾¹⁵⁾、強度の増加、延性の低下により低下する。Table 1に示すように、Ag添加により強度が増加し、延性が低下しているにも関わらず曲げ加工性は向上している。したがって強度と延性の観点からは本研究における曲げ加工性の変化を説明することはできない。一方、曲げ加工性は、不均一伸びの増加に伴い向上するという報告例がある^{16)~18)}。Table 4に圧延材とECAP材の不均一伸びと曲げ加工性を示す。Agを添加したいずれの試料においても不均一伸びの増加が見られる。したがってAg添加による曲げ加工性の向上は不均一伸びの増加から理解できる。このように考えると、ECAP材においては不均一伸びが圧延材と比較して大きいため、曲げ加工性の向上が期待される。しかし、逆に曲げ加工性は低下している。これはECAP加工による強度の上昇による曲げ加工性低下への寄与の方が大きいためと考えられる。

1.4.3 Ag, Zr添加の耐力緩和特性への効果

耐力緩和現象は比較的短範囲の転位の移動によりもたらされる対数クリープにより起こると考えられている¹⁵⁾¹⁹⁾。従って、耐力緩和は転位の易動度と転位密度に強く影響される。

一般に固溶原子により、コットレル雰囲気が形成されると、転位はこの雰囲気を引きずりながら移動するため、転位の易動度は低下する。このとき、応力-ひずみ曲線上にはセレーションが現れることが知られている。そこで200℃にてCu-Cr-0.1%Ag合金の引張試験を行った。しかし、応力-ひずみ曲線上でセレーションは現れなかった。これはAgの添加量が少ないこと、析出粒子の存在によりセレーションの発生が抑制されたためと予想される。Ag固溶による転位の易動度への影響を明らかにするために、Cu-2%Ag合金を用いて200℃での引張試験を行った。その結果、Fig. 7の

Table 4 Elongation, post-uniform elongation and bending formability for Cu-0.5Cr alloys with and without 0.1Ag, 0.03Zr and 0.15Zr, aged at 500°C for 1000s after cold rolling, a Cu-Cr-Zr-Ag alloy aged at 500°C for 1000s and 450°C for 3h after cold rolling, and an ECAP Cu-Cr-Zr-Ag alloy aged at 500°C for 1000s and at 450°C for 1h.

Specimen	Aging condition	Elongation (%)	Post-uniform elongation (%)	Bend formability (r/t)
Cu-0.5Cr	500°C × 1000 s	13	3.5	2
Cu-0.5Cr-0.1Ag	500°C × 1000 s	12	4.8	1
Cu-0.5Cr-0.03Zr	500°C × 1000 s	12	3.5	2
Cu-0.5Cr-0.15Zr	500°C × 1000 s	11	3.5	2
Cu-0.5Cr-0.15Zr-0.1Ag	500°C × 1000 s	11	4.6	1
Cu-0.5Cr-0.15Zr-0.1Ag	450°C × 3 h	10	4.4	1
ECAP	500°C × 300 s	14	13.5	2
ECAP	450°C × 1 h	12	11.5	2

ように 200°Cでは加工硬化領域でセレーションが観察された。このセレーションは常温では観察されなかった。よって、この現象は温度依存性を示すためポートヴァン・ルシャトリエ効果によるものであり、Ag 添加による耐力力緩和特性の向上は転位の引きずり抵抗の増加によると結論できる。

0.15%Zr 添加による耐力力緩和特性の向上は、0.03%Zr 添加による耐力力緩和特性への影響が無いことから、Cu₅Zr 粒子の析出が要因であると予想される。圧延材における Cu₅Zr の析出形態をより明確に観察するために、圧延量を減らし、時効時間を伸ばした試料を用いて組織観察を行った。Fig. 8 に溶体化後 20%圧延を施し、500°C、2h 時効した試料の TEM 観察結果を示す。Fig. 8 (a)、(b) 中の矢印で示すように転位上に Cr、Cu₅Zr 粒子の析出が見られた。以上のことから、0.15%Zr 添加による耐力力緩和特性の向上は、Cr 析出物の転位上への優先析出に加え、Cu₅Zr が転位上に優先析出し、転位をピンングするためと結論できる。この Cu₅Zr 粒子の転位のピンングと Ag による転位の引きずり効果が重畳し、Zr-Ag 複合添加材は優れた耐力力緩和特性を示すと言える。

変形により導入される転位密度 ρ と結晶粒径 d の間には次式のような関係がある²⁰⁾。

$$\rho \propto \frac{\varepsilon}{d} \quad (4)$$

式(4)によると与えられたひずみ量 ε が等しいとき、結晶粒径が大きいほど転位密度が低いことになる。したがって、耐力力緩和特性には結晶粒径依存性があり、結晶粒径が小さいほど、低下すると言える。ECAP 材に関しては結晶粒径が約 0.4 μ m と微細なことに加え、熱処理後においても圧延材と比較して転位密度が非常に高いため、耐力力緩和特性が低くなったと理解できる。

1. 5 結言

Cu-0.5mass%Cr 合金およびこれに Ag、Zr を添加した合金に加工熱処理を施した試料を用い、組織観察から機械的特性を検討した。得られた結果は以下のように要約される。

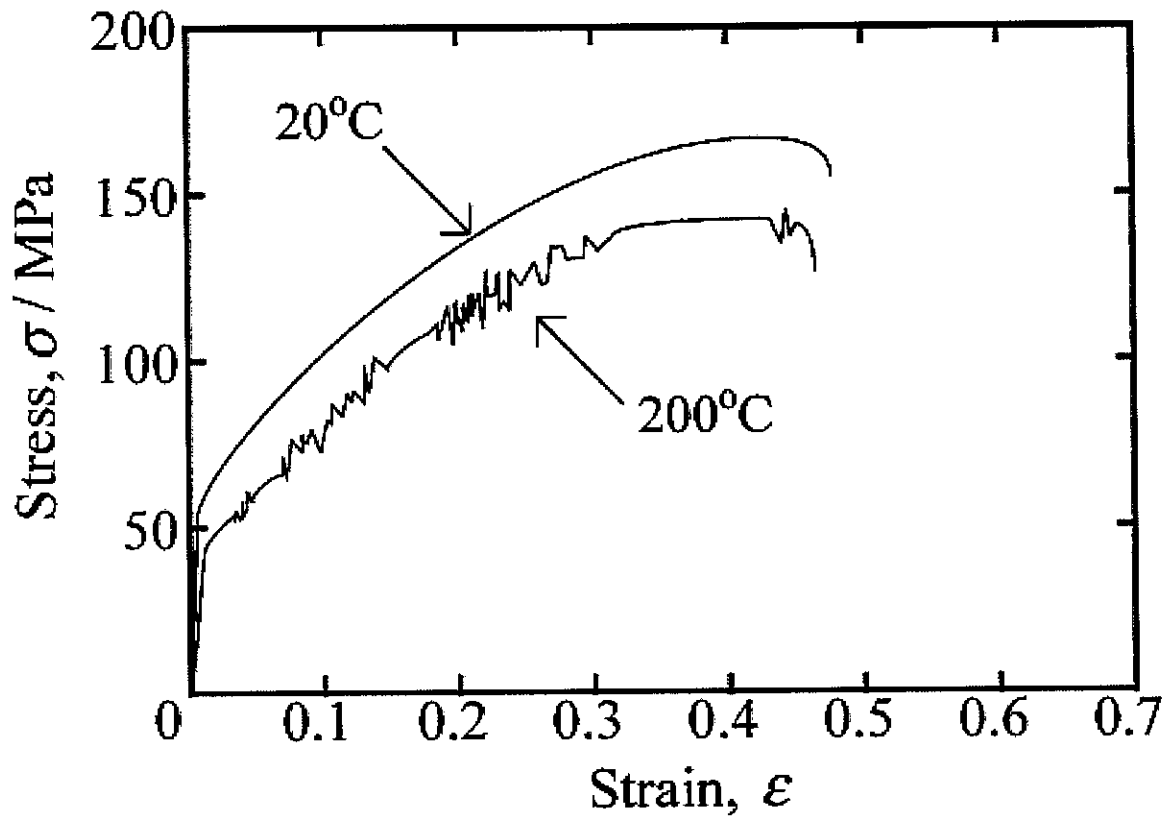


Fig. 7 Stress-strain curves for a Cu-2Ag alloy tested at 20 and 200°C.

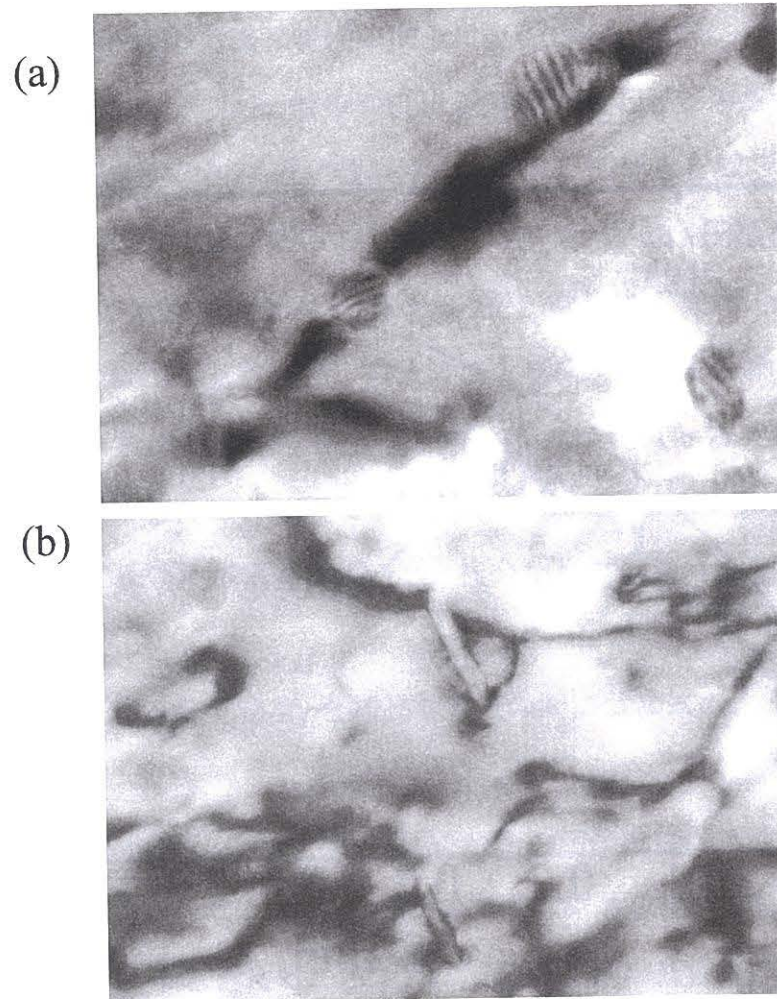


Fig. 8 TEM images of (a) Cr and (b) Cu_5Zr precipitates on dislocations in a Cu-0.5Cr-0.15Zr alloy aged at 500°C for 2h after cold rolling.

- (1) くなることに加え、円盤状析出物 Cu_5Zr が析出するため強度は増加する。また、耐応力緩和特性の向上は Cr 析出物だけでなく、 Cu_5Zr 析出物が転位上に優先析出し、転位をピンニングするためと理解される。
- (2) 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する。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、また耐応力緩和特性の向上は可動転位の引きずり抵抗の増加から説明できる。
- (3) ECAP 法と熱処理を併用して作製した試料は圧延材と比較して強度、伸びは向上するが、耐応力緩和特性、曲げ加工性は低下する。

参考文献

- (1) 鈴木寿, 菅野幹宏, 北野均 : 伸銅技術研究会誌, **9** (1970), 98-108.
- (2) 菅野幹宏, 鈴木寿 : 伸銅技術研究会誌, **11** (1972), 88-94.
- (3) J. Seeger, H. -A. Kuhn, A. Bogel and I. Buresch : *Metall*, **56** (2002), 289-292.
- (4) 堀田善治, 古川稔, 根元実 : 熱処理, **41** (2001), 68-74.
- (5) 日本伸銅協会 : 日本伸銅協会技術基準, 銅および銅合金薄板条の曲げによる応力緩和試験方法, JCBA T309, (2001), 1-7.
- (6) E. Kneller, Y. Khan, and U. Gorres : *Z. Metallkd.*, **77** (1986), 43-48.
- (7) P. Forey, J. -L. Glimois, J. -L. Foren, G. Devely and G. Devely : *C. R. Acad. Sc. Paris*, **291** (1980), 177-178.
- (8) 小松伸也 : 銅と銅合金, **41** (2002), 1-9.
- (9) U. Holzwarth, H. Stamm : *J. Nucl. Mater.*, **279** (2000), 31-45.
- (10) N. J. Long, M. H. Loretto and C. H. Lloyd : *Acta Metall.*, **28** (1980), 709-719.
- (11) J. Miyake and M. E. Fine : *Acta Metall.*, **40** (1992), 733-741.
- (12) J. W. Martin : "Micromechanism in Particle-Hardened Alloys", Cambridge Univ. Press (1980), 44.
- (13) P. C. J. Gallagher : *Metall. Trans.*, **1** (1970), 2429-2461.
- (14) 宇佐見隆行, 平井崇夫, 栗原正明, 大山好正, 江口立彦 : 伸銅技術研究会誌, **40** (2001), 294-300.
- (15) 三宅淳二 : 伸銅技術研究会誌, **36** (1997), 1-7.
- (16) K. Hatakeyama, A. Sugawara, T. Tojyo and K. Ikeda : *Mater. Trans.*, **43** (2002), 2908-2912.
- (17) 畠山浩一, 菅原章, 池田圭介, 東條拓也 : 銅と銅合金, **41** (2002), 241-245.
- (18) 畠山浩一, 菅原章, 池田圭介, 東條拓也 : 銅と銅合金, **42** (2003), 147-151.
- (19) 天藤雅之, 竹下哲郎, 中澤崇徳 : 日本金属学会誌, **59** (1995), 620-626.
- (20) J. C. M. Li : *Trans. AIME.*, **227** (1963), 239-247.

2. Cu-4.0mass%Ni-0.95mass%Si-0.02mass%P 合金の機械的特性の改善

2. 1. 緒言

一般的に 2.0mass%Ni と 0.48mass%Si (Ni と Si の原子比 2:1) を含む Cu-Ni-Si 系合金いわゆるコルソン合金¹⁾は δ -Ni₂Si 粒子による析出強化型の合金であり²⁾³⁾, 比較的高い強度と導電率を有している. そのため携帯電話, パソコン, PHS 等といった通信器機端末を構成するコネクタ部品材料として広く用いられている. しかし, 近年の通信器機の小型高性能化に伴い, コネクタ用途で本合金が利用される際には, 更なる高強度化, 高導電性化, 優れた曲げ加工性が要求されている⁴⁾⁹⁾.

コルソン合金の強度を向上させるため, Mg, Sn 等を添加したり¹⁰⁾¹¹⁾, 通常より Ni と Si の添加量を増加させたり¹²⁾, あるいは, Ni と Si の原子比 2:1 よりもやや Ni を過剰にする¹²⁾といった方法がとられている. 最近, 著者らはコルソン合金の強度の向上を目的として, 通常より Ni と Si の添加量を増加させた Cu-4.0mass%(4.0at%)Ni-0.95mass%(2.0at%)Si 合金に, 時効処理を施すと連続析出と共に不連続析出が生じ, 機械的性質に悪影響を及ぼすことを見出した¹³⁾. この不連続析出を P 微量添加によって抑制し, さらに Cr 添加による結晶粒微細化¹⁴⁾と 2 段時効を組み合わせることで, 引張強さ 830 MPa, 伸び 13% の特性を得ている¹³⁾. また, 0.02mass%P を含む上記合金を用いて, 曲げ加工性に及ぼす微視組織の影響を系統的に調査し, 時効中に粒界近傍に形成する無析出物帯(PFZ)において, 塑性変形が優先的に起きることで曲げ加工性が低下することを示した¹⁵⁾. すなわち PFZ 幅が狭いほど粒界近傍での変形の局在化が起きにくくなり, 曲げ加工性が向上することを実験的に明らかにした.

本研究では, Cu-4.0mass%Ni-0.95mass%Si-0.02mass%P 合金をベースとして, Ni 添加量の増加, Cr, Sn, Mg 添加, 2 段時効を組み合わせることで引張強さ 900MPa, 伸び 13% と同時に優れた曲げ加工性を有する合金の作製に成功した. 本論文ではその結果を報告する. また近年, リサイクル性の問題から, 合金への添加元素数を減らすことが必要とされている¹⁶⁾. そこで本研究では, ベース材に, ECAP(Equal-Channel Angular Pressing)加工を施し, 結晶粒を微細化することで, 強度の向上を試みた.

2. 2. 実験方法

Cu-4.0mass%Ni-0.95mass%Si-0.02mass%P 合金をベース材として, Ni の添加量を

4.2mass%と増加させた合金(Ni添加量増加材),それにCrを0.02mass%添加した合金(Cr添加材),さらにSnを0.1mass%添加した合金(Sn添加材),またさらにMgを0.05mass%添加した合金(Mg添加材)を窒素雰囲気中にて溶製した.これらの合金を1000°C,10hの均質化処理後,圧下率85%の冷間圧延を行なった.冷間圧延後の試料を真空中において900°C,5min溶体化処理を行なった.溶体化処理後の試料を用いて圧下率5%の冷間圧延と,250~450°Cでの時効を組み合わせた加工熱処理を施した.

ECAP加工を行なう試料については,均質化処理後の鑄塊から切り出した直径10mm,長さ55mmの丸棒試験片に1000°C,4hの溶体化処理を施した.この溶体化処理によって溶質原子は母相中へ完全に固溶する.溶体化処理後の試料に,チャンネル角90°の金型を用いて,押し出し後に試験片を90°ずつ同一方向に回転させ再度押し出すひずみ経路,いわゆるRoute Bc¹⁷⁾にて8回繰り返してECAPを行なった.加工後の試料を用いて種々の熱処理を行なった.

熱処理後の各試料を用いて,硬さ試験,導電率測定および光学顕微鏡と透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて組織観察を行なった.硬さはマイクロビッカース硬度計を用い,1試料当たり約10点測定し,平均値を求めた.日立製H-9000型NAR TEM並びに,日本電子製2010FEM型TEMを用いてそれぞれ加速電圧300kV,200kVにて内部組織観察を行なった.

曲げ試験はJBMA T307:1999(銅および銅合金薄板条の曲げ加工性評価方法)¹⁸⁾に従い,30^lmm×10^wmm×0.25^tmmの試験片を用いて行なった.

時効後の各試料より平行部が20^lmm×6^wmm×0.25^tmmの板状肩付き試験片をワイヤカット放電加工機により切り出し,引張試験片を作製した.これらの試料を用いて,インストロン型万能試験機を用いて,ひずみ速度 $3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の条件で室温大気中にて引張試験を行なった.ただし,ECAPを施した試料の試験片の平行部は10^lmm×3^wmm×0.5^tmmとした.

2.3 実験結果及び考察

2.3.1 元素添加と二段時効の強度への影響

時効後の各試料の組織観察の結果,過去の報告¹³⁾と同様に不連続析出は生じておらず,また結晶粒内では円盤状 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 粒子のみが析出していることが分かった.

Table 1に各試料の時効後の機械的特性,導電率を示す.時効時間は各試料において

450°Cでピーク硬さに達する5hとした。Table 1に示すようにNiの添加量を4.2mass%と増加させた結果、ベース材と比べて0.2%耐力、引張強さが向上した。Ni添加量増加材にCrを添加すると、伸びが大きくなっている。これは結晶粒径が15 μ mから4 μ mまで微細化したことから理解できる。しかし、Ni増量、Cr添加により導電率は若干減少している。Sn, Mgを添加すると、さらに強度が向上している。この試料に250°C, 48hでの予備時効後、450°C, 5hの時効を組み合わせ、いわゆる2段時効を施した。この2段時効により、伸びを損なうことなく強度が大きく増加した。

以上のように、ベース材へのNiの添加量増加、SnおよびMg添加、2段時効により強度が増加した。コルソン系合金がピーク時効、もしくは過時効時には降伏応力はオロワン機構により支配されると報告されている¹⁹⁾。オロワン応力 σ_{or} と平均粒子間隔 λ には次式の関係がある²⁰⁾。

$$\sigma_{or} \propto 1/\lambda \quad (1)$$

ここで、 λ は

$$\lambda = \frac{d}{2} \left\{ \frac{2\pi^{1/2}}{3f} - 1.63 \right\} \quad (2)$$

と表せる²¹⁾。 r , f はそれぞれ δ -Ni₂Si粒子の平均半径、体積分率である。 r は円盤状粒子と同体積の球の半径とした^{22,23)}。 f は前報と同様に時効に伴う比抵抗変化より求めた¹³⁾。得られた f と r から式(2)より λ を求めた。さらに、 r と f より δ -Ni₂Si粒子の数密度 N を算出した。各試料における N , λ の算出結果を r , f , 0.2%耐力とともにTable 2に示す。Ni添加量の増加、Sn, Mg添加および2段時効により強度が増加するのは、析出物の数密度が大きくなり、粒子間距離が減少することから理解できる。

2.3.2 元素添加と2段時効の曲げ加工性への影響

Fig. 1(a)にNi添加量増加材の曲げ試験後の試料表面観察結果を示す。この時、曲げ加工部には小さな割れが観察されるため、曲げ加工性はDと判断した。Crを添加すると、Table 1に示すように、延性が向上したにもかかわらず、曲げ加工性は変化しない。Cr添加材にさらにSnを添加すると、曲げ加工性が向上した。Sn添加材にMgを添加した結果、強度は上昇するが曲げ加工性は変化しない。Mg添加材に2段時効を施すことにより、曲げ加工後の試料表面には、Fig. 1(b)に示すように大きなシワは認められず、曲げ加工性はBとなった。

Table 1 Mechanical properties, electrical conductivity and bending formability of Cu-Ni-Si system alloys.

Composition of specimens (mass%)	Aging condition	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Electrical conductivity (%IACS)	Bend formability
Cu-4.0Ni-0.95Si-0.02P	450 °C × 5 h	650	770	11	36	D
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P	450 °C × 5 h	670	790	11	35	
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P -0.02Cr	450 °C × 5 h	680	800	15	34	
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P -0.02Cr-0.1Sn	450 °C × 5 h	700	820	15	34	C
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P -0.02Cr-0.1Sn-0.05Mg	450 °C × 5 h	720	840	15	34	
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P -0.02Cr-0.1Sn-0.05Mg	250 °C × 48 h → 450 °C × 5 h	770	900	15	34	B

Table 2 Values of the radius of δ -Ni₂Si precipitates, r , the volume fraction of δ -Ni₂Si precipitates, f , the number of δ -Ni₂Si precipitates per unit volume, N , the inter-precipitate spacing, λ , and 0.2% proof stress, $\sigma_{0.2}$, for aged Cu-Ni-Si system alloys.

Specimen	Aging condition	r (nm)	f	N (10^{23}m^{-3})	λ (nm)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)
Cu-4.0Ni-0.95Si-0.02P	450 °C × 5 h	3.1	0.032	2.9	19.4	650
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P	450 °C × 5 h	2.8	0.032	3.5	18.1	670
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P -0.02Cr-0.1Sn	450 °C × 5 h	2.7	0.032	4.3	17.4	700
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P -0.02Cr-0.1Sn-0.05Mg	450 °C × 5 h	2.5	0.032	5.0	16.1	720
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P -0.02Cr-0.1Sn-0.05Mg	250 °C × 48 h → 450 °C × 5 h	2.2	0.034	8.8	12.9	770

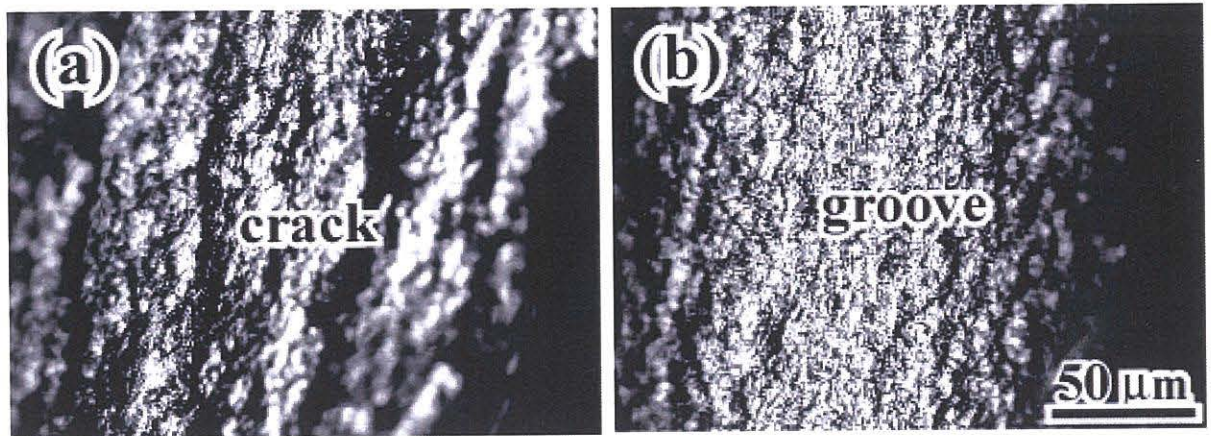


Fig. 1 Optical micrographs showing the surface appearances after W-shape bending tests of (a) a Cu-Ni-Si-P alloy aged at 450°C for 5h and (b) a Cu-Ni-Si-P-Cr-Mg alloy aged at 250°C for 48h and subsequently aged at 450°C for 5h.

島山らは、りん青銅を用いて、曲げ変形能と均一伸びおよび不均一伸びの関係を調査し、曲げ加工性は不均一伸びが大きいほど良好になると報告している²⁴⁾。本研究においては Cr 添加により伸びが大幅に増加したが、曲げ加工性については変化しなかった。一般に曲げ加工性は強度特性を向上させると低下することが知られているが⁽¹⁰⁾、Table 1 に示したように、Sn 添加、2 段時効により、強度上昇と同時に曲げ加工性も向上している。

我々は以前に PFZ 幅が曲げ加工性の影響因子のひとつであり、PFZ 幅が広いほど曲げ加工性が低下することを明らかにしている¹⁵⁾。そこで Table 1 に示す曲げ加工性が PFZ の幅と相関があるかどうか調べることにした。ところが、450°C、5h 時効では PFZ の幅が狭く不明瞭であったため、450°C、16h の時効条件を用いた。Fig. 2 に PFZ の TEM 像の一例を示し、Table 3 に各試料の曲げ加工性と PFZ の幅の関係を示す。Ni 量の増加、Cr 添加によって PFZ 幅は変化していない。Cr 添加材に Sn を添加すると、PFZ の幅は 170nm から 90nm へと減少し、曲げ加工性が改善される。Sn は Al 中での空孔結合エネルギーが大きい元素として知られている²⁵⁾²⁶⁾。Cu 中での空孔結合エネルギーに関する報告はなされていないが、Al 中の場合と同様に Cu 中でも比較的的空孔結合エネルギーが大きいと仮定すると、Sn 添加により粒界近傍での空孔の枯渇が抑制されたため PFZ 幅が狭くなったと考えられる²⁷⁾。また、この合金に Mg を添加すると強度が向上するが、PFZ 幅、曲げ加工性ともに変化しない。Mg 添加材に 2 段時効を施すと、さらなる強度の向上のみならず、PFZ 幅は約 50nm まで減少し、さらに曲げ加工性が改善される。2 段時効により、粒内の析出密度が上昇するため、PFZ の幅が減少したと考えることができる。以上、本研究においても PFZ 幅と曲げ加工性には密接な相関があり、PFZ 幅が狭いほど、曲げ加工性が向上すると言える。

ところで、Al 系合金において変形中に粒界析出物と母相の界面でボイドが発生し、ボイド同士が合体することで粒界割れに至ることが実験的に示されている²⁸⁾⁻³¹⁾。また、粒界析出物のサイズが大きいほど、ボイドが発生しやすいことが理論的に報告されている³²⁾。これらの結果に従えば、粒界析出物の大きさが、曲げ加工性に対して影響を与えることが予想される。そこで、粒界析出物サイズと曲げ加工性との関係について検討を行なった。具体的には各試料の熱処理条件を検討し、PFZ 幅と粒界析出物のサイズを系統的に変化させ、曲げ加工性の評価を行なった。Table 4 に示すように、

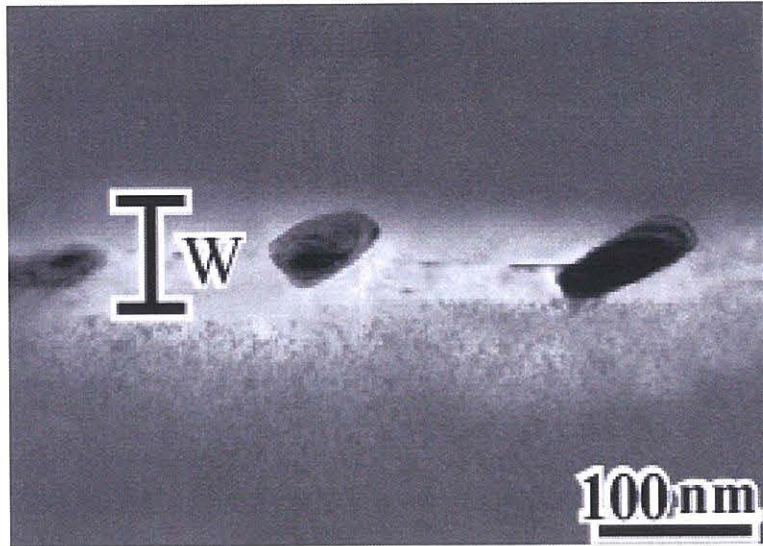


Fig. 2 Transmission electron micrograph of a precipitate-free zone (PFZ) near a boundary in a Cu-Ni-Si-P-Cr-Sn alloy aged at 450°C for 16h.

Table 3 Relation among the mechanical properties, bending formability and PFZ width.

Specimen	Aging condition	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Bend formability	PFZ width (nm)
Cu-4.0Ni-0.95Si-0.02P	450 °C × 16 h	610	730		
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P	450 °C × 16 h	630	750	E	170
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P -0.02Cr	450 °C × 16 h	640	760		
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P -0.02Cr-0.1Sn	450 °C × 16 h	660	780	D	90
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P -0.02Cr-0.1Sn-0.05Mg	450 °C × 16 h	680	800		
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P -0.02Cr-0.1Sn-0.05Mg	250 °C × 48 h → 450 °C × 16 h	720	850	C	50

450°C, 16h の時効を施した Sn 添加材と 250°C, 48h での予備時効後, 450°C, 16h の時効を施した Sn 添加材においては, 粒界析出物のサイズはどちらも約 30nm と同等であるが, PFZ 幅の狭い 2 段時効材において優れた曲げ加工性を示している. 一方で, PFZ 幅を同一にし, 粒界析出物の大きさが異なる場合では, 曲げ加工性に変化は見られない. 従って, 本研究において粒界析出物サイズの差異は, 曲げ加工性にほとんど影響を与えず, PFZ の幅が曲げ加工性の影響因子として支配的であると結論される.

2.3.3 ECAP 材の熱処理に伴う機械的特性の変化

本研究で用いた試料は, ECAP の押し出し回数が 8 回を超えると試料表面に割れが生じたため, 押し出し回数を 8 回とした. 8 回の ECAP により導入される相当ひずみ量はおよそ 8 である¹⁷⁾.

Fig. 3 に ECAP 後の押し出し方向に垂直な断面の TEM 像を示す. 観察面からは, ほぼ等軸状の結晶粒が観察された.

平均結晶粒径は約 0.3 μm となっており, ECAP 前の結晶粒径約 100 μm と比較して結晶粒は微細化されていることが分かる. また, 結晶粒内の転位密度は非常に高い.

ECAP 後の試料の機械的特性および導電率を Table 5 に示す. ECAP 前の溶体化処理により, Ni, Si を完全に固溶させているため, 導電率は 12% と低い. ECAP 後の試料に $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 粒子を析出させることで強度と導電率の向上が期待されるため, 時効処理を施した.

350°C よりも高い温度では短時間の時効によって再結晶を生じたため, 時効温度を 300°C とした. Fig. 4(a) に ECAP 後の試料の 300°C における時効硬化曲線を示す. 硬さは時効処理に伴い上昇し, 40h 付近でピークとなり, その後低下する. 時効後の試料の TEM 観察の結果, 時効による結晶粒径の変化は見られなかった. また, 時効による結晶粒内の転位密度の減少は認められなかった. 硬さがピークとなった 300°C, 40h 時効後の機械的特性と導電率を Table 5 に示す. $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 粒子の析出により, 0.2% 耐力は向上し, 導電率も上昇するが, 伸びは大きく低下する. この伸びの低下は時効後の試料においても結晶粒内の転位密度が高いためと推察される. 時効後の試料に焼鈍を施し, 転位密度を減少させることにより伸びの改善が期待される.

Table 4 Effect of the PFZ width and boundary precipitate radius on the bending formability.

Specimen	Aging condition	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Bend formability	PFZ width (nm)	Precipitate radius (nm)
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P -0.02Cr-0.1Sn	450°C × 16 h	660	780	D	90	31
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P -0.02Cr-0.1Sn	250°C × 48 h +450°C × 16 h	690	820	C	60	29
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P -0.02Cr	450°C × 7h	660	780	D	100	37
Cu-4.2Ni-0.95Si-0.02P -0.02Cr-0.1Sn	550°C × 1 h	660	780	D	100	27

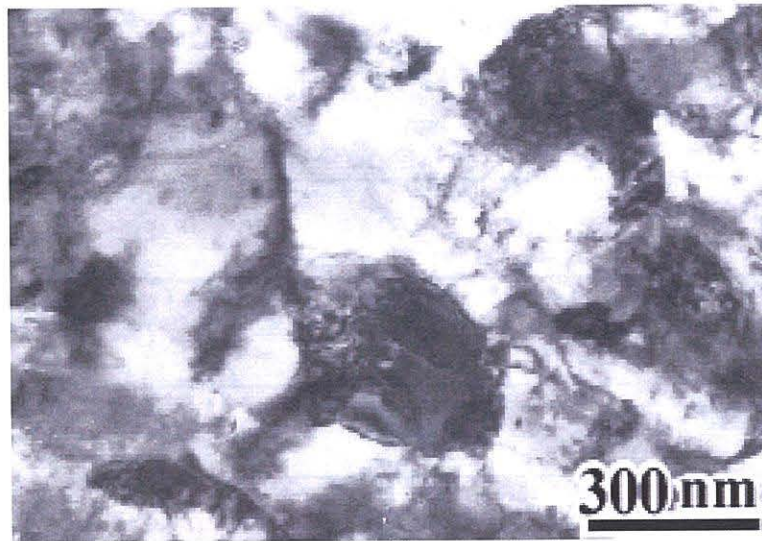


Fig. 3 Transmission electron micrograph of the vertical plane to the extrusion axis for an as-ECAP Cu-Ni-Si alloy.

Table 5 Mechanical properties and electrical conductivity of an as-ECAP Cu-Ni-Si-P alloy, the ECAP alloy after aging at 300°C for 40h, the alloy after subsequent annealing at 500°C for 1min, and the alloy after the annealing and re-aging at 340°C for 10h.

Specimen	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Electrical conductivity (%IACS)
As ECAP	520	640	12	12
Aging	700	750	6	21
Annealing	660	710	11	25
Re-aging	710	810	8	30

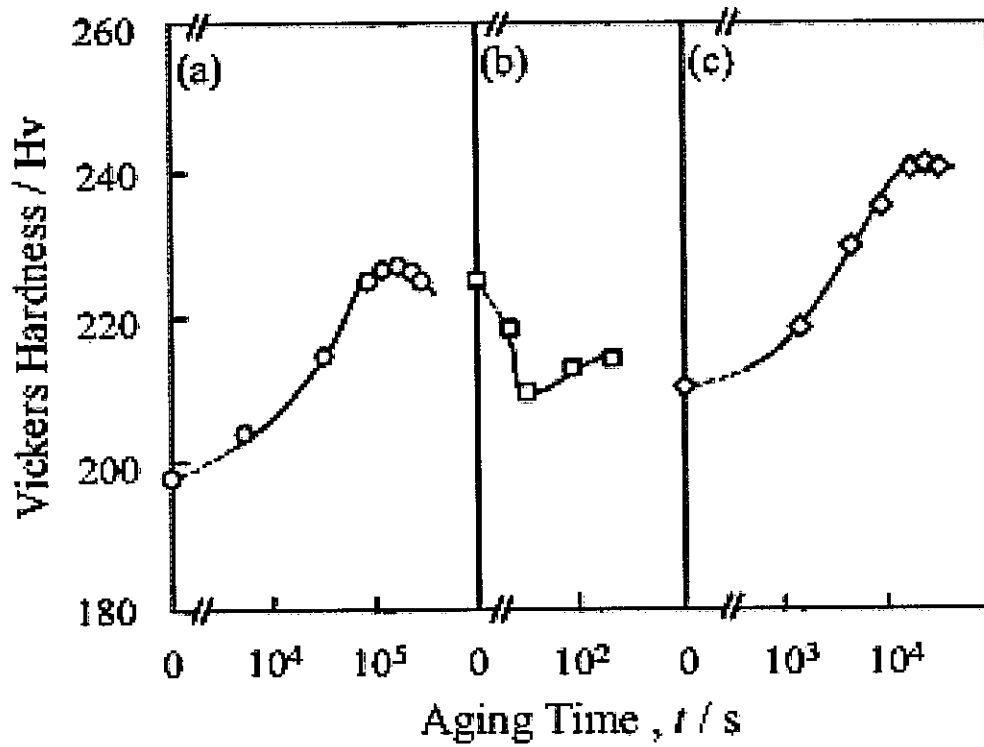


Fig. 4 Change in the hardness of an ECAP Cu-Ni-Si-P alloy (a)during aging at 300°C, (b)during annealing at 500°C after aging at 300°C for 40h, and (c) during re-aging at 340°C after the first aging and subsequent annealing at 500 °C for 1 min.

Fig. 4(b)に 300°C, 40h 時効後の試料に 500°C等温焼鈍を行なった際の硬さ変化を示す。硬さは焼鈍時間に伴い急激に減少し、最小値をとった後に緩やかに増加する。焼鈍時間が 1min を超えると部分的に再結晶を生じたため、硬さが最小となる 1min 焼鈍試料の TEM 観察を行なった。試料の平均結晶粒径サイズに変化は見られず、結晶粒内の転位密度の減少が認められた。時効後の試料を焼鈍した際の硬さの急激な低下は、回復による転位密度の低下によると理解できる。また、硬さの低下に続く緩やかな上昇は δ -Ni₂Si 粒子の析出によるものと考えられる。1min 焼鈍後の試料の機械的特性、導電率測定の結果を Table 5 に示す。時効処理後の試料と比較すると、転位密度の減少に対応して 0.2%耐力の低下、導電率の若干の上昇、伸びの大きな改善が見られる。ここまでの熱処理により、ECAP 加工後の試料と比較して導電率は著しく改善しているが、通常の加工熱処理で作製した試料の導電率 36%IACS (Table 1) と比較すると依然として導電率は低い。焼鈍後の試料にさらなる時効処理を行なうことで δ -Ni₂Si 粒子の析出量が増加し、強度、導電率ともに上昇することが予想できる。

Fig. 4(c)に 500°C, 1min 焼鈍後の試料に 340°Cにて再度時効処理を行なった際の硬さ変化を示す。時効による再結晶は認められず、硬さは時効時間の増加とともに上昇し、その後低下する。硬さが最大となった 10h 時効後の試料の機械的特性、導電率を Table 5 に示す。焼鈍材と比較して、 δ -Ni₂Si 粒子のさらなる析出により 0.2%耐力、導電率は増加した。

Table 6 に ECAP 後に時効-焼鈍-時効という 3 ステップの熱処理を施した試料 (ECAP 材)、ベース材に 900°C, 5min で溶体化処理後、5%冷間圧延を加えて 450°C でピーク硬さに達する 5h 時効を施した試料 (圧延材) の引張試験結果および導電率測定結果を示す。ECAP 材は圧延材と比べて、優れた引張強さ、0.2%耐力を示している。しかし、伸びは若干小さい。導電率は ECAP 材が大きく劣っている。これは再結晶を防ぐ目的で比較的低温で時効を行なっているため、十分な δ -Ni₂Si 粒子の析出量を得ることができなかつたためと理解できる。従って、ECAP 材の機械的強度や導電率を向上させるためには、時効の際に生じる再結晶を抑制することが必要といえる。

本研究では再結晶抑制効果の高い Cr³³⁾を 0.2mass%添加した試料を用いて ECAP 加工を試みた。しかし、室温では ECAP 加工を繰り返し行なうことができず、微細結晶粒を得ることができなかつた。そのため Cr を添加した試料に ECAP を施すには高温

Table 6 Comparison of the mechanical properties and electrical conductivity between a cold-rolled Cu-Ni-Si-P alloy aged at 450°C for 5h, and an ECAP Cu-Ni-Si-P alloy aged at 300°C, annealed at 500°C and then re-aged at 340°C.

Specimen	Cold rolling	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Electrical conductivity (%IACS)
Cu-4.0Ni-0.95Si-0.02P	5%	650	770	11	36
ECAP Cu-Ni-Si	—	710	810	8	30

中で加工を行なう必要がある。また Cr との同時添加により高い再結晶抑制効果を示す。Zr^{34)~36)}を添加することで、高温での時効が可能になり、短時間の時効処理により十分な δ -Ni₂Si 粒子の析出量を得られることが予想される。この時、高温での時効処理中に転位密度が低下するため延性の向上も期待される。これらについては現在検討中である。

2. 4 結言

Cu-4.0mass%Ni-0.95mass%Si-0.02mass%P 合金をベース材として、Ni の添加量を増加させ、Cr, Sn, Mg を添加し、機械的特性と曲げ加工性の調査を行なった。加えてベース材に ECAP と熱処理を併用し機械的特性の向上を試みた。得られた結果は以下のように要約される。

- (1) Ni 添加量の増加, Sn および Mg の添加, 2 段時効によって強度が向上する。また Cr の添加によって伸びが向上する。その結果, 引張強さ 900MPa, 伸び 13% の特性が得られる。
- (2) Sn の添加および 2 段時効を行なうことによって, PFZ の幅が狭くなり, 曲げ加工性が向上する。
- (3) ECAP を施し, 熱処理を併用することで, 強度に優れた材料を作製することが可能である。

銅及び銅合金技術研究会平成 16 年度研究助成金による研究

「北陸先端科学技術大学院大学の東嶺孝一技術官には電子顕微鏡の使用に便宜を計っていただいたこと, 名古屋工業大学の渡辺義見教授, 九州大学の堀田善治教授には ECAP 試料の作製にご協力頂いたことを記して, 感謝の意を表す。また本研究の一部は科学研究費補助金[基盤研究(c), 17560614]による。」

参考文献

- (1) M. G. Corson:Rev. Metall., **27**(1927), 435.
- (2) S. A. Lockyer and F. W. Noble:J. Mater. Sci. ,**29**(1994), 218.
- (3) 藤原英道, 里達雄, 神尾彰彦:日本金属学会誌, **62**(1998), 301.
- (4) 三宅淳司:伸銅技術研究会誌, **36**(1997), 1.
- (5) 宮藤元久:伸銅技術研究会誌, **36**(1997), 8.
- (6) 二塚鍊成:伸銅技術研究会誌, **36**(1997), 25.
- (7) 新井浩史, 宮藤元久:神戸製鋼技報, **51**(2001), 25.
- (8) 凌樂, 菅原章, 畠山浩一:伸銅技術研究会誌, **40**(2001), 218.
- (9) 野村幸夫:神戸製鋼技報, **54**(2004), 2.
- (10) 宇佐見隆行, 平井崇夫, 栗原正明, 大山好正, 江口立彦:
伸銅技術研究会誌, **40**(2001), 294.
- (11) 渡邊千尋, 平出寛明, 張 作貴, 門前亮一:材料, **54**(2005), 717.
- (12) 山本佳紀, 佐々木元, 太田真, 君島一雄:伸銅技術研究会誌, **38**(1999), 204.
- (13) 渡邊千尋, 青塚久和, 門前亮一, 田崎和江:銅と銅合金, **44**(2005), 50.
- (14) Z. Rdzawski and J. Stobrawa:Materials Science and Technology **9**(1993), 142.
- (15) 永吉弘樹, 渡邊千尋, 門前亮一:日本金属学会誌, 現在投稿中.
- (16) 佐々木勝雄, 市山一海:伸銅技術会誌, **38**(1998), 8.
- (17) 堀田善治, 古川実, 根元実:熱処理, **41**(2001), 68.
- (18) 日本伸銅協会:日本伸銅協会技術基準, 銅および銅合金
薄板条の曲げ加工性評価方法, JBMA T307, (1999), 1.
- (19) S. A. Lockyer and F. W. Noble:Mater. Sci. Technol.,**15**(1999), 1147.
- (20) J. Miyake and M. E. Fine:Acta metall., **40**(1992), 733.
- (21) J. C. M. Li:Trans. ASM., **27**(1963) 239.
- (22) A. Boltax:Trans. AIME, **218**(1960), 812.
- (23) F. Pawlek, K. Reichel:Z. Metallk, **47**(1956), 347.
- (24) 畠山浩一, 山下裕司, 池田圭介:銅と銅合金, **41**(2002), 241
- (25) Yasuhiro Miura, Chung-Hyung, Toshiharu Katsube:Materials
Science Forum, **331**(2000), 1031.
- (26) G. Fiorito, S. Ceresara and T. Federighi:Acta Met., **14**(1966), 452.

- (27) L. F. Mondolfo:Metallurgical Reviews, **153**(1971), 95.
- (28) R. H. Doremus and A. M. Turkalo:J. Mater. Sci., **11**(1976), 903.
- (29) A. K. Vasudevan and R. D. Doherty:Acta metal., **6**(1987), 1193.
- (30) S. Kuramoto, G. Itoh and M. Kanno:Metallurgical and
Materials Transaction A, **27A** (1996), 3081.
- (31) 檜室善之, 小山克己:Furukawa-Sky Review, **1**(2005), 9.
- (32) K. Tanaka and T. Mori and T. Nakamura:Phil. Mag., **21**(1970), 267.
- (33) S. G. Jia, M. S. Zheng, S. G. Zhou:金属热处理, **30**(2005), 242.
- (34) 西川精一, 長島信雄, 沢口哲夫, 小林繁美 : 軽金属, **18**(1968), 517.
- (35) 堀茂徳, 佐治重興, 北川広明:軽金属, **24**(1974), 1.
- (36) H. Hasegawa, S. Komura, A. Utsunomiya, Z. Horita, M.
Furukawa, M. Nemoto, T. G. Landon:Mater. Sci. Eng.,**A256**(1999), 188.

3. Cu-Ni-Si 合金のミクロ組織と機械的特性

3. 1 はじめに

近年、自動車用コネクタ材は小型化、高密度化されるとともにエンジン近傍に配線されることが急増し、熱影響を受け易くなっている。したがって、強度や耐応力緩和特性を向上させることが求められているが¹⁾²⁾、既存の黄銅、りん青銅等ではこれらの要求を満たすことが厳しくなっている。このため、最近では微量の Sn, Ag, Mgなどを添加した析出硬化型 Cu-Ni-Si 系合金が用いられるようになってきている³⁾。

実用化されている Cu-Ni-Si 系合金の強度は δ -Ni₂Si 析出粒子によりもたらされており⁴⁾⁶⁾、耐応力緩和特性の向上のために、Sn, Mg などの元素が添加されている⁷⁾⁸⁾。また、耐応力緩和特性は加工度や結晶粒サイズに依存することも知られている³⁾。しかしながら、Cu-Ni-Si 系合金の機械的特性を組織学的観察から検討した報告はほとんど見当たらない。

そこで、本研究では Cu-Ni-Si 系合金の諸特性の向上を目的として、Cu-2.0mass%Ni-0.5mass%Si 合金およびこれに 0.1mass%の Sn, Ag および Mg を添加した合金に加工熱処理を施し、微細組織と機械的特性について調査した。得られた結果は以下のように資料として添付する。

参考文献

- 1) 大島勉：伸銅技術研究会誌, 36 (1997), 21.
- 2) 宮藤元久：伸銅技術研究会誌, 36 (1997), 8.
- 3) 三宅淳司：伸銅技術研究会誌, 36 (1997), 1.
- 4) 藤原英道, 里達雄, 神尾彰彦：日本金属学会誌, 62 (1998), 301.
- 5) H. J. Ryu, H. K. Baik and S. H. Hong: J. Mater. Sci. , 35 (2000), 3641.
- 6) S. A. Lockyer and F. W. Noble: J. Mater. Sci. , 29 (1994), 218.
- 7) 小倉哲造：伸銅技術研究会誌, 38 (1999), 274.
- 8) 水野正隆, 逸見義男, 小倉哲造, 浜本孝：伸銅技術研究会誌, 38 (1999), 291.