

Cu-Ni-Co-Si 合金の強度と組織に及ぼす Co の影響†

井澤 幸太郎* 小澤 敦* 北 和久**
渡邊 千尋** 門前 亮一**

Influence of Co on Strength and Microstructure of Cu-Ni-Co-Si Alloy

by

Kotaro IZAWA*, Atsushi OZAWA*, Kazuhisa KITA**, Chihiro WATANABE** and Ryoichi MONZEN**

Cu-2.0wt%Ni-0.5wt%Si, Cu-1.4wt%Ni-0.6wt%Co-0.5wt%Si (0.6%Co) and Cu-1.0wt%Ni-1.0wt%Co-0.5wt%Si (1.0%Co) alloys produced by combining cold rolling to a 25% and a 90% reduction with aging treatment are employed to investigate the effects of Co on the strength and microstructure of Cu-Ni-Co-Si alloys. Aging the 0.6%Co and 1.0%Co alloys at 525, 425 and 325°C produces orthorhombic (Ni, Co)₂Si precipitates that have the same crystal system as Ni₂Si precipitates formed in the 0%Co alloy. The larger the amount of Co in the three alloys is, the higher the dislocation density in the alloys peak-aged and rolled to a 25% and a 90% reduction is. The amounts of deformation twins observed in the 0.6%Co and 1.0%Co alloys peak-aged at 525°C and rolled to a 90% reduction are much larger than that observed in the 0%Co alloy peak-aged at 525°C and rolled to a 90% reduction. The strength and electrical conductivity of the three alloys initially aged at 525°C, rolled to a 25% reduction and re-aged at 425°C (A25RA), or aged at 525°C, rolled to a 90% reduction and re-aged at 325°C (A90RA) becomes higher as the Co content increases. The increase in strength with increasing the Co content is attributed to decrease in the inter-precipitate spacing and increase in the dislocation density for the A25RA alloys, and increase in the amount of deformation twins in addition to decrease in the inter-precipitate spacing and increase in the dislocation density for the A90RA alloys.

Key words: Copper-nickel-cobalt-silicon alloy, Aging, Cold rolling microstructure, Strength, Deformation twin, Dislocation density

1 緒 言

近年、電子電気機器や車載コネクタに用いられている電気・電子デバイスの縮小化に伴い、それらの材料である Cu 合金には、高強度、高導電性がますます要求されている。現在、電子材料用銅合金として広く使用されている合金の 1 つにコルソン合金と呼ばれる Cu-Ni-Si 系合金がある。この合金は軸比 3 程度の微細な円板状 δ-Ni₂Si 粒子^{1)~3)}による析出強化型合金であり、比較的高い強度と導電率を兼ね備えている。例えば、Ni と Si が標準組成の Cu-2.0wt%Ni-0.5wt%Si 合金（以下 wt% 省略）は引張強さ約 700MPa、伸び 6%、導電率 45%IACS を有する。⁴⁾しかし強度が十分ではないため、標準組成より Ni と Si を増やしたり、Mg などを添加するといった方策がとられている⁵⁾が、強度の上昇と同時に導電率が低下するという弊害がある。

最近、Cu-Ni-Si 系合金の Ni を Co で置換し強度と導電率を高めた合金が開発されている。^{6), 7)}その一つに Cu-1.0Ni-1.0Co-0.5Si 合金があり、525°C で硬さのピークまで時効した後 25% 冷間圧延を施し、400 ~ 450°C で再時効することにより引張強さ約 800MPa、伸び 5%、導電率 50%IACS という高い強度と導電率が達成されている。⁶⁾また、Cu-2.5Ni-1.5Co-0.9Si 合金に約 400 ~ 500°C で時効後

10 ~ 80% の圧延を施しその後 300°C で再時効を行うことで用途に合わせた所望の合金が開発されている。⁷⁾その中でも 80% 圧延したときに降伏強さ約 950MPa という極めて高い強度が達成されており、導電率も 43%IACS と比較的優れる。しかし、以上のような強度と導電率向上の原因は明らかにされていない。

そこで本研究では Co の含有量の異なる Cu-1.0Ni-1.0Co-0.5Si, Cu-1.4Ni-0.6Co-0.5Si, Cu-2.0Ni-0.5Si 合金を準備し、これらの合金に 525°C でピーク時効後 25% または 90% 冷間圧延し 325 ~ 425°C で再時効を行うという上記の加工熱処理法に似た方法を適用し、強度、導電率向上の原因を究明することを目的とした。

2 実験方法

Cu-1.0Ni-1.0Co-0.5Si, Cu-1.4Ni-0.6Co-0.5Si, Cu-2.0Ni-0.5Si 合金インゴットを溶製した。以後、簡単のためこれらの合金をそれぞれ 1.0%Co, 0.6%Co, 0%Co 合金と表記する。得られたインゴットを 1000°C で 24h の均質化処理に続き 80% 冷間圧延後、真空中にて 1.0%Co 合金と 0.6%Co 合金は 920°C で 3min, 0%Co 合金は 730°C で 5min の溶体化処理を行い、水中に焼入れた。前者の溶体化処理条件は文献 6) に従い、このときの再結晶粒径は約 15μm であった。後者の溶体化処理条件は、結晶粒径を 15μm に揃え

† 原稿受理 平成 25 年 4 月 9 日 Received Apr. 9, 2013 ©2014 The Society of Materials Science, Japan

* 金沢大学大学院自然科学研究科機械科学専攻 〒920-1192 金沢市角間町, Graduate Student, Div. of Mech. Sci. and Eng., Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

** 正 会 員 金沢大学大学院自然科学研究科システム創成科学専攻 〒920-1192 金沢市角間町, Div. of Innovation Tech. and Sci., Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

るため、過去の研究⁸⁾を参考に採用した。その後、各試料に塩浴炉を用いて525°Cでピーク硬さに達するまで時効処理を施した後、25%または90%の冷間圧延を行い、再び325～425°Cにてピーク時効を実施した。

これらの試料を用いて、硬さ測定、引張試験、導電率測定を行った。硬さはマイクロビ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 $120\text{mm} \times 6\text{mm} \times 0.25\text{mm}$ の板状肩付き試験片を用い、ひずみ速度 $5 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ の条件で室温大気中にて行った。引張方向は圧延方向に平行である。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。

転位密度を評価するためX線回折実験を行った。(111), (200), (220), (311)反射のピーク幅(半価幅)から、補正されたWilliamson-Hall法⁹⁾を用いてひずみを求め、転位密度に換算した。

組織観察は日本電子製JEOL2010FEF透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、加速電圧200kVにて行った。TEMに内蔵されているエネルギー分散型分析装置(EDS)を使用し、析出物に電子ビームを入射して組成分析を行った。使用した電子ビーム径は0.5nmである。さらに、日立製SU-70電界放出型走査電子顕微鏡(FESEM)を使いFESEM-EBSP(Electron Back-Scattering Pattern)法による組織観察、結晶方位解析を行った。測定に使用した電子ビーム径は15nmであり、ステップサイズは20nmである。

3 実験結果

3.1 硬さ変化と引張特性

Fig. 1 (a)に0%Co, 0.6%Coおよび1.0%Co合金について、溶体化処理後の525°Cにおける時効硬化曲線を示す。溶体化処理後の3種類の合金の硬さはほぼ同じである。いずれの合金も初期時効に伴い硬さは上昇し、3hでピークに達した。Fig. 1 (b), (c), (d)には、これらの合金についてそれぞれ、525°Cでピーク時効後25%冷間圧延を行

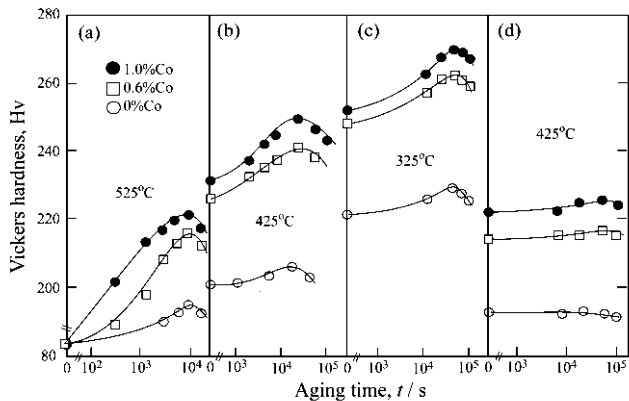


Fig. 1 Age-hardening curves of Cu-2%Ni-0.5%Si (0%Co), Cu-1.4%Ni-0.6%Co-0.5%Si (0.6%Co) and Cu-1%Ni-1%Co-0.5%Si (1.0%Co) specimens (a) aged at 525°C, (b) aged at 425°C after aging at 525°C for 3h and subsequent 25% cold-rolling, (c) aged at 325°C after aging at 525°C for 3h and subsequent 90% cold-rolling and (d) aged at 425°C after aging at 525°C for 3h.

い425°Cで再時効処理を施したときの時効硬化曲線、525°Cでピーク時効後90%冷間圧延を行い325°Cで再時効処理を施したときの時効硬化曲線、そして参考までに、525°Cでピーク時効後圧延を行わずに425°Cで再時効処理を施したときの時効硬化曲線を示す。525°Cで3hの初期時効後の合金をF0%Co, F0.6%Co, F1.0%Co合金と表す。25%圧延後の再時効においてCo含有合金は6hで、0%Co合金は4hで硬さのピークに達した。一方、90%圧延後325°Cで時効したが、これは次の理由による。425, 400, 350°Cで時効を実施したとき、硬さのピークに達すると同時に再結晶が生じ、硬さが低下した。このピーク時効段階では析出が不十分¹⁰⁾と考え、温度を下げた325°Cで時効した結果、0%Co合金は17hで、0.6%Coと1.0%Co合金は20hで硬さのピークに達し、その後しばらくして再結晶粒が認められた。以降、初期時効後25%と90%圧延を行った合金を例えばF0%Co-25R, F0%Co-90R合金と記述し、圧延後再びピーク時効を施した合金を例えばF0%Co-25RA, F0%Co-90RA合金と表記する。Fig. 1で初期時効においても、25%圧延と90%圧延後の再時効においても、Co含有量の多い合金ほどピーク硬さは高い値を示している。また再時効による硬さの増加は、Co含有量の多いほど顕著である。興味深いことに、圧延をせずに425°Cで再時効を行ったとき、いずれの合金もほとんど硬化を示しておらず、再時効前の圧延は単なる加工硬化をもたらすだけでなく、再時効時における時効硬化ももたらす効果があると言える。このことについては4.2節で考察を加える。

Table 1に、525°Cでピーク時効を行ったF0%Co, F0.6%Co, F1.0%Co試料、その後の25%圧延に続いて425°Cでピーク時効を施したF0%Co-25RA, F0.6%Co-25RA, F1.0%Co-25RA試料、90%圧延に続いて325°Cで再時効を施したF0%Co-90RA, F0.6%Co-90RA, F1.0%Co-90RA試料について、0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ 、引張強さ σ_u 、伸び ϵ_t 、導電率 E を示す。初期時効後も25%または90%圧延に続く再時効後も、Co含有量の多い合金ほど強度は高い。導

Table 1 0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$, tensile strength σ_u , elongation ϵ_t up to failure and electrical conductivity E for F0%Co, F0.6%Co F1.0%Co, F0%Co-25RA, F0.6%Co-25RA, F1.0%Co-25RA, F0%Co-90RA, F0.6%Co-90RA and F1.0%Co-90RA specimens.

Specimen	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_t (%)	E (%IACS)
F0%Co	510	550	10	40
F0.6%Co	550	600	9	42
F1.0%Co	570	620	9	43
F0%Co-25RA	560	610	8	44
F0.6%Co-25RA	650	690	6	50
F1.0%Co-25RA	690	740	6	55
F0%Co-90RA	660	700	8	45
F0.6%Co-90RA	770	800	5	50
F1.0%Co-90RA	850	880	5	55

電率も、初期時効後も 25% または 90% 圧延に続く再時効後も、Co 含有量の多い合金ほど高い。

3・2 ミクロ組織

525°Cでの初期時効に続く 25% 圧延後、光学顕微鏡観察から見積もられる 3 種類の合金の結晶粒径は 11 μm 程度であり、圧延前の結晶粒径 15 μm から予想される値とほぼ一致していた。一方、初期時効後 90% 圧延を行ったときは、SEM-EBSF 法による組織観察、結晶方位解析並びに TEM 観察から結晶粒径を決定した。Fig. 2 は F1.0%Co-90R 合金の EBSF 測定から得られた方位差 $\theta = 15^\circ$ 以上の大角粒界の分布を示す。この像は圧延板の縦断面のほぼ中心部から得られた。ただし $2^\circ \leq \theta < 15^\circ$ の小角粒界は非常に多くあったため Fig. 2 には示していない。また 2° 未満の亜粒界は測定対象としなかった。なお、後述する変形双晶境界はその双晶幅が一般に 30 ~ 50nm と狭いせい、使用したステップサイズ 20nm では事実上検出できなかった。Fig. 2 中の RD は圧延方向、ND は圧延方向に垂直な方向である。一般に圧延方向に伸張した結晶粒が観察される。ここで結晶粒径を ND 方向に沿った粒界の平均間隔として定義し、F0%Co と F1.0%Co 合金の 90% 圧延後の結晶粒径を測定した結果、F0%Co 合金では約 1.4 μm 、F1.0%Co 合金では約 1.3 μm と見積もられた。圧延板の縦断面の TEM 像から見積もられた結晶粒径も 3 種類のいずれの合金も 1.5 μm 程度であった。15 μm の結晶粒を 90% 圧延した際の結晶粒径は原理的には 1.5 μm と予想でき、90% 圧延後のいずれの合金も結晶粒径はほぼ予想通りである。90% 圧延後の再時効により結晶粒径は実質的に変化しなかった。

3 種類の合金の初期時効後の 90% 圧延により変形双晶が形成された。Fig. 3 は縦断面からの TEM 像の一例であり、右上に TEM 像に対応した $[011]_\alpha$ 電子回折像を示す。

双晶は $\{111\}/\langle 112 \rangle$ タイプであり、双晶面間隔は 100nm 程度である。ここで双晶面間隔は通常狭い双晶幅 w と w の数倍の幅を有する母相の幅の平均として表す。Fig. 3 に見られるように双晶境界はほとんどの場合曲がっており、一般に圧延方向に平行に形成される傾向があった。このような変形双晶は Cu への極低温圧延¹¹⁾や衝撃荷重の付与¹²⁾により、また Cu の積層欠陥エネルギーを下げ

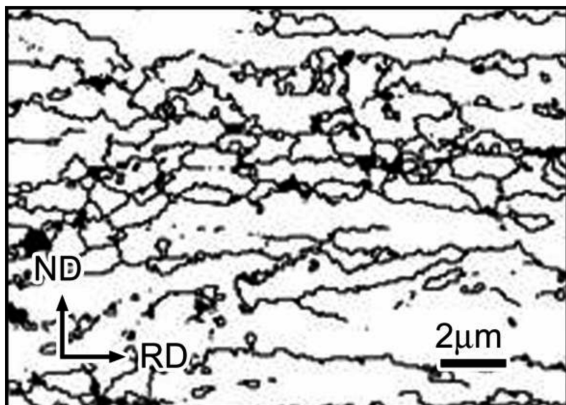


Fig. 2 Boundary misorientation map of a F1.0%Co-90R specimen.

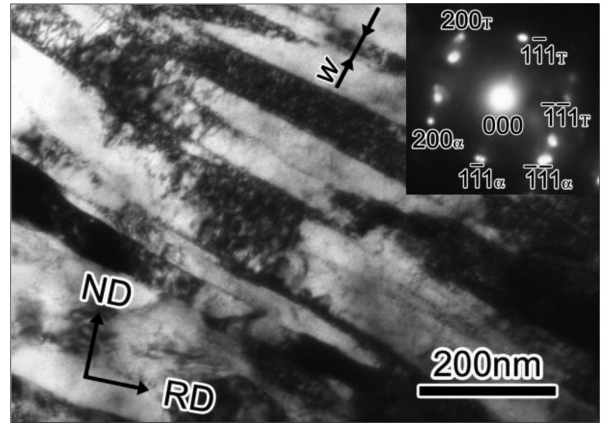


Fig. 3 TEM image of deformation twins in a F1.0%Co-90R specimen. The zone axis is $[011]_\alpha$.

る元素を含む Cu 合金に室温で塑性変形を与える¹³⁾ことにより形成され、それは転位の運動の障害となることで知られている。しかし、F0%Co 合金ではその量が少ないので強度にはほとんど影響しないと判断される。一方、Co 含有合金では変形双晶の密度は場所によって異なっていたが、数十個のすべての TEM 試料で観察され、平均双晶面間隔は 1.0%Co 合金で約 0.3 μm 、0.6%Co 合金で約 0.4 μm と見積もることができた。Cu 中の双晶境界は通常の粒界と同様の転位の運動の障害物と取扱われている¹⁴⁾ので、本研究では双晶面間隔を結晶粒径と仮定する。

溶体化処理後の 0%Co 合金では 50nm 程度の粗大な δ -Ni₂Si 析出物が確認できた。⁸⁾また 1.0%Co と 0.6%Co 合金においても 50nm 程度の粗大な析出物が観察された。⁶⁾溶体化処理に続く 525°Cで 3h のピーク時効後、いずれの合金も粗大な析出物に加えて微細な析出物が認められた。一例として Fig. 4 (a)に F1.0%Co 試料の TEM 像を示す。Fig. 4 (b)に、Fig. 4 (a)中の粗大な析出物と小さな析出物を含めた領域から得られた電子回折像を示す。析出物の反射の位置は Ni₂Si のそれらに非常に似ている。³⁾解析の結果、析出物の結晶系は斜方晶であり、格子定数は $a = 0.71\text{nm}$ 、 $b = 0.50\text{nm}$ 、 $c = 0.37\text{nm}$ であった。Ni₂Si の格子定数、 $a = 0.706\text{nm}$ 、 $b = 0.499\text{nm}$ 、 $c = 0.372\text{nm}$ ³⁾、Co₂Si のそれ、 $a = 0.711\text{nm}$ 、 $b = 0.492\text{nm}$ 、 $c = 0.374\text{nm}$ ¹⁵⁾と近い値を示した。従って粗大な析出物も微細な析出物も Ni₂Si、Co₂Si、(Ni, Co)₂Si 相のいずれかである。これを明らかにするため、析出物に電子線を照射して EDS 分析を行った。Fig. 5 (a)に粗大析出物の Co/Ni 比を Cu 濃度に対して

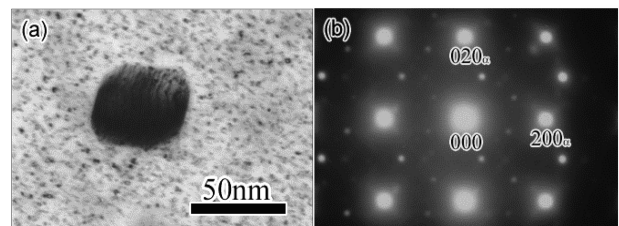


Fig. 4 (a) TEM image of a large (Ni, Co)₂Si and small (Ni, Co)₂Si precipitates in a F1.0%Co specimen. (b) $[001]_\alpha$ SADP corresponding to (a).

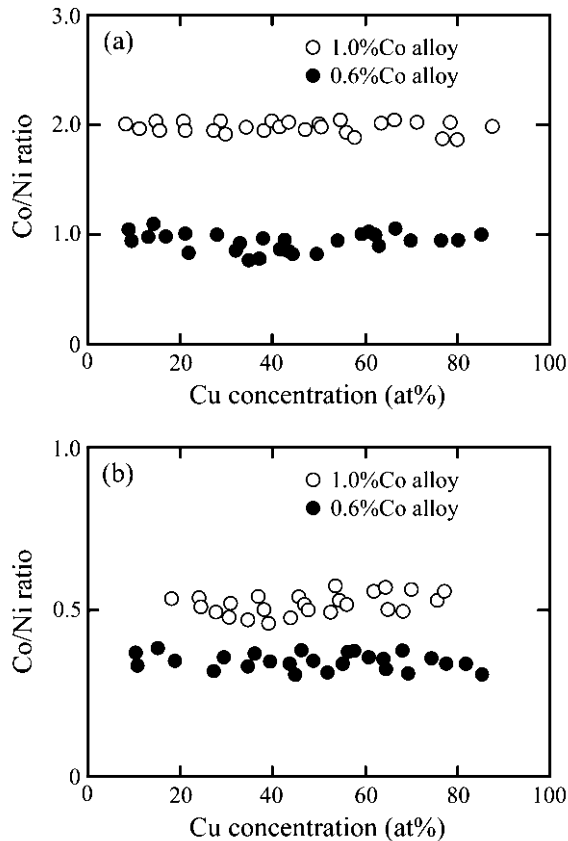


Fig. 5 Results of EDS analysis obtained from (a) large $(\text{Ni, Co})_2\text{Si}$ precipitates in 1.0%Co and 0.6%Co specimens solution-treated at 920°C for 3min and (b) small $(\text{Ni, Co})_2\text{Si}$ precipitates in F1.0%Co-25R and F0.6%Co-25R specimens aged at 425°C for 100h.

示す。図から、析出物はNiとCoが両方含まれている $(\text{Ni, Co})_2\text{Si}$ 相であり、0.6%Co合金では $\text{Co}:\text{Ni} \approx 1:1$ 、1.0%Co合金では $\text{Co}:\text{Ni} \approx 2:1$ であることがわかる。一方、微細な析出物はEDS分析の結果 (Fig. 5 (b)), 0.6%Co合金では $\text{Co}:\text{Ni} \approx 2:5$ 、1.0%Co合金では $\text{Co}:\text{Ni} \approx 1:2$ の組成を持つ $(\text{Ni, Co})_2\text{Si}$ 相と決定された。なお、 525°C で3hのピーク時効後の析出物の寸法が約7nmと小さすぎEDS分析が困難であったため、 525°C で10hの時効を行い約10nmまで成長させた析出物を使って分析を行った。

上述のように、0.6%合金も1.0%Co合金も、大きい析出物中のCoとNiの比率は小さい析出物のそれと異なる。この原因は明らかではないが、大きい析出物は高温で冷却中に形成されたものであり、CoとNiの濃度は平衡濃度ではなく、一方、小さい析出物は 525°C で10hの過時効により形成されたものであり、CoとNiの濃度は平衡濃度に近いと判断される。析出物が形成されるこの温度と時間の違いが、大きい析出物と小さい析出物中のCoの比率の違いをもたらしたものと考えられる。

0%Co合金では初期時効後も再時効後も、過去の報告^{1)~3), 8)}と同様に、軸比が3程度で晶癖面が $\{110\}_\alpha$ の微細な円板状 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 析出物の存在が確認された。Fig. 6にF1.0%Co-25RA合金中の析出物の高分解能 (HR)TEM

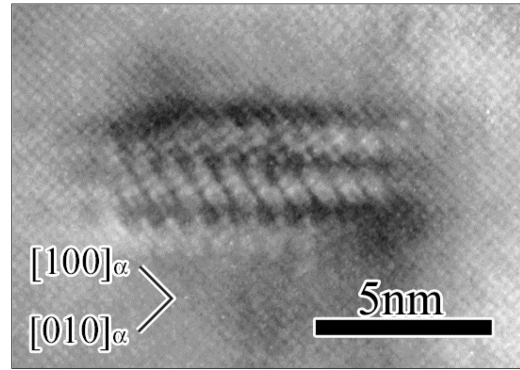


Fig. 6 HRTEM image of a $(\text{Ni, Co})_2\text{Si}$ precipitate in a F1.0%Co-25RA specimen. The zone axis is $[001]_\alpha$.

像を示す。電子線の入射方向は $[001]_\alpha$ 方向に平行である。この格子像は Ni_2Si 析出物のそれ^{1)~3), 8)}と非常によく似ており、 $(110)_\alpha$ 晶癖面の存在が確認される。F0.6%Co-25RA合金においても同様の微細な析出物が観察された。すなわち、HRTEMおよびTEM観察から、3種類の合金中のCo含有量に係らず、時効によって形成される析出物は平均軸比が2.8で晶癖面が $\{110\}_\alpha$ の円板状の形態を有することがわかった。

Fig. 7 (a)と(b)にF0%CoとF1.0%Co合金中の析出物のTEM像を示す。両合金中の析出物は板状析出物に見られる不定形をしたコントラスト^{1), 2)}を示しているが、F0%Co試料中の析出物のサイズが若干大きい。また、これらのTEM薄膜の厚さは等厚干渉縞を用いた解析からほぼ等しいと判断されたので、F1.0%Co試料中の析出物の数密度はF0%Co試料における数密度より高いことがわ

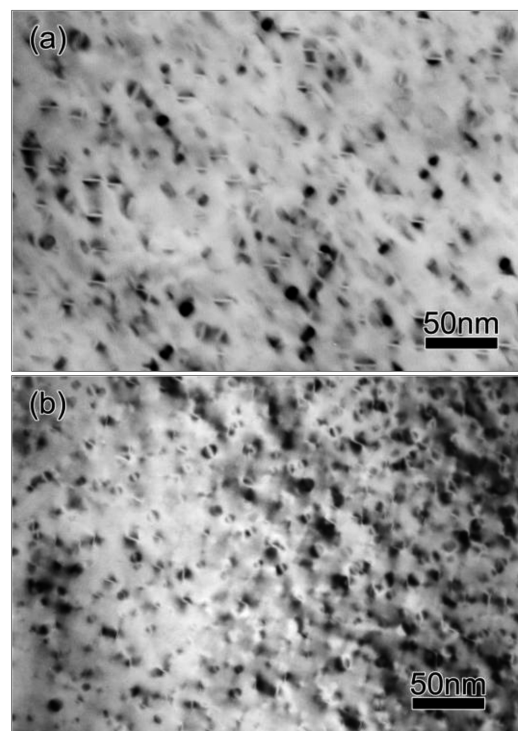


Fig. 7 TEM images of (a) Ni_2Si precipitates in a F0%Co specimen and (b) $(\text{Ni, Co})_2\text{Si}$ precipitates in a F1.0%Co specimen.

かる。一方 F0%Co-25RA と F1.0%Co-25RA 試料並びに F0%Co-90RA と F1.0%Co-90RA 試料中の析出物のサイズには大きな差異は認められなかったが、25% 圧延、90% 圧延のいずれの場合も転位密度が高いため数密度の比較は不可能であった。

4 考 察

4・1 析出強化、転位強化および双晶境界強化

Cu-Ni-Si 合金のピーク時効時の降伏応力はオロワン応力に支配されていることが報告されている。¹⁶⁾Cu-Ni-Co-Si 合金においても、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 λ 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、

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

と表せる。¹⁷⁾Table 2 に、各試料の $\sigma_{0.2}$ 、 f 、 r 、析出物の数密度 N 、 λ 、結晶粒径 d 、転位密度 ρ を示す。 r は円板状析出物の HRTEM 像と TEM 像から寸法を測定し、同一体積を持つ球として求めた。また f は以下のようにして計算により求めた。析出粒子の導電率への影響は無視できるほど小さいので、¹⁸⁾析出粒子の量は時効による溶質濃度の減少量となって現れ、これは導電率変化から見積もることができる。実際には時効前後の導電率の測定、EDS 分析の結果 (Fig. 5)、これまでに報告されている固溶 Ni、Co、Si の単位濃度あたりの導電率への寄与、¹⁹⁾Cu 母相²⁰⁾と析出物¹⁾の格子定数から決定した。 N は $N = f/(4\pi r^3/3)$ から、 λ は式(1)から見積もった。F0.6%Co-90RA、F1.0%Co-90RA 試料の d として双晶面間隔を示してある。X 線回折実験において (111)、(200)、(220)、(311) 反射のピークの半価幅から、補正された Williamson-Hall 法⁹⁾を用いてひずみを求め、 ρ に換算した。

Table 1 と 2 において、初期時効後も再時効後も Co 含有量の多い合金ほど導電率が高く、析出量が多いこと

Table 2 0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$, volume fraction of precipitates f , precipitate radius r , number density of precipitates N , inter-precipitate spacing λ , grain size d and dislocation density ρ for F0%Co, F0.6%Co, F1.0%Co, F0%Co-25RA, F0.6%Co-25RA, F1.0%Co-25RA, F0%Co-90RA, F0.6%Co-90RA and F1.0%Co-90RA specimens.

Specimen	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	f	r (nm)	N ($\times 10^{23} \text{m}^{-3}$)	λ (nm)	d (μm)	ρ ($\times 10^{14} \text{m}^{-2}$)
F0%Co	510	0.010	3.5	0.5	46	15	—
F0.6%Co	550	0.012	3.4	0.7	39	16	—
F1.0%Co	570	0.013	3.3	0.9	36	16	—
F0%Co-25RA	560	0.011	3.4	0.7	41	12	2.2
F0.6%Co-25RA	650	0.014	3.1	1.1	33	11	2.6
F1.0%Co-25RA	690	0.016	3.1	1.3	30	11	3.0
F0%Co-90RA	660	0.011	3.0	1.0	34	1.2	6.5
F0.6%Co-90RA	770	0.014	2.8	1.5	29	0.4	7.9
F1.0%Co-90RA	850	0.016	2.6	2.2	26	0.3	9.5

がわかる。すなわち、Co 含有量の多い合金ほど溶質の固溶量が少なく、導電率が高い。

Table 2 で、Co 含有量が多いほど初期時効後も再時効後も f と N の値は大きく λ の値は小さくなっている。初期時効後の d も ρ も、Co 含有量依存性がないと判断されるので、初期時効後の降伏強度が Co 含有量の多い合金ほど高いのは、析出強化量の増加によると言える。一方、25% 圧延に続く再時効後の ρ は Co 含有量が多い合金ほど高く、 d には Co 含有量依存性が認められない。従って、25% 圧延に続く再時効後の強度が Co 含有量の多い合金ほど高くなっているのは、析出強化量と転位強化量の増加によると言える。しかし、90% 圧延に続き再時効を行ったとき、Co 含有量の増加に伴い ρ は増加するが d は減少する。従って、Co 含有量の増加に伴う析出強化量と転位強化量の増加に加え、双晶境界強化量の増加が、Co 含有量の多い合金ほど 90% 圧延に続く再時効後に大きな強度を有する原因と言える。

以下に、Co 含有量の増加に伴う析出強化、転位強化、双晶境界強化の増加量を概算する。

Table 2 において初期時効後の Co 含有合金と 0%Co 合金の降伏強度の差は、析出強化量の差にその原因がある。オロワン応力が λ の逆数に比例するので、Table 2 中の初期時効後の耐力の差と $1/\lambda$ の差から比例定数を求めることができる。これより、25% 圧延後再時効したとき、0%Co 合金より 0.6%Co 合金では約 70MPa、1.0%Co 合金では約 90MPa、90% 圧延後再時効したとき、0%Co 合金より 0.6%Co 合金では約 60MPa、1.0%Co 合金では約 70MPa の析出強化による強度向上を見積もることができる。

純 Cu では転位密度 ρ と降伏応力 σ_d の間には Bailey-Hirsch の関係²¹⁾が成立する。

$$\sigma_d = M\alpha\mu b\sqrt{\rho} \quad (2)$$

ここで M はテラー因子 (= 3.06)、 α は定数、 μ は剛性率 (= 46GPa)、 b はバーガスベクトルの大きさ (= 0.256nm) を表す。これまで $\alpha = 0.22 \sim 0.72$ ^{21)~23)} が報告されているので、本研究では α の平均値、0.5 を使用する。0.6%Co と 1.0% 合金の降伏強度は 0%Co 合金のそれに比べ、25% 圧延を行ったとき転位強化によりそれぞれ約 20MPa、約 50MPa 高くなると見積もることができ、90% 圧延を行ったとき転位強化によりそれぞれ約 50MPa、約 100MPa 高くなると見積もることができる。従って、25% 圧延を行ったとき Co 含有量増加に伴う転位強化量と析出強化量の増加分の合計は 0.6%Co、1.0%Co 合金でそれぞれ約 90MPa、140MPa と概算できる。これらの値は、実際の降伏強度差、90MPa、130MPa とほぼ一致している。90% 圧延をしたときは、Co 含有量増加に伴う転位強化量と析出強化量の増加分に加え、変形双晶境界導入による強化量の増加分を見積もる必要がある。Gertsman ら²⁴⁾ は純 Cu の降伏応力の結晶粒径依存性を報告しており、その結果より 1.3 μm から 0.4 μm までの結晶粒微細化による降伏強度の上昇は約 40MPa、1.3 μm から 0.3 μm までの場合は約 50MPa と見積もることができる。従って 3 つ

の強化量の増加分の合計は 0.6%Co, 1.0%Co 合金でそれぞれ約 150MPa, 220MPa と概算でき, 実際の降伏強度差, 120MPa, 190MPa に近い。

4・2 再時効による強度の増加

Table 2 で, 3 種類の各合金中の析出物の数密度 N は再時効後増加し, その程度は 90% 圧延を施したときの方が顕著である。Cu-2.0Ni-0.5Si 合金を圧延に続いて時効を行うと Ni_2Si 析出物が転位上に優先的に析出することが報告されている¹⁰⁾ので, N の再時効による増加は析出物が転位上へ優先的に析出した結果であると推察される。実際, 初期時効に続く 25% または 90% 圧延後 425°C または 325°C で再時効を実施すると硬さは増加するのに対し, 圧延を行わないで 425°C で再時効を実施したとき硬さがほとんど増加しないという事実 (Fig. 1) から, 圧延時に導入された転位が再時効時における析出物の核生成サイトになり, 析出が促進されていることは明らかである。これが再時効による N の増加をもたらすと言える。ただし, F0%Co-25RA, F0.6%Co-25RA, F1.0%Co-25RA 試料を使って TEM 観察を実施したが, 初期時効により形成された析出物に転位がからまっているのか, あるいは真に再時効により転位上に核生成したのかを断定することは困難であった。Fig. 8 は F1.0Co%25RA 試料において再時効時に転位上に核生成したと判断される析出物 (矢印で表示) の TEM 像である。これらの析出物の寸法は平均半径 3.1nm (Table 2) より一般に小さいことに気付く。

Fig. 1 (b) と (c) に見られるように, 試料による程度の差はあれ圧延後の再時効により硬さは増加する。圧延後の再時効による 0.2% 耐力と引張強さの増加は, 例えば, F1.0%Co-90RA 試料では 110MPa と 100MPa であった。この耐力の増加は, 再時効による析出物の f と N の増加 (Table 2) による λ の減少に起因する。

Table 2 において Co 含有量の多い合金ほど, 初期時効後の f が, また再時効後の f が大きくなっている。さらに, Co 含有量の増加に伴い, 再時効による f の増加量が大きい。従って, Co 含有量の多い合金ほど, 固溶限が小さくなり, しかも 525°C と 425°C または 325°C における固溶限の差が大きくなることを期待される。現在, 0%Co, 0.6%Co, 1.0%Co 合金において 525°C と 425°C の固溶限を調査中であり, 次回に報告をする予定である。

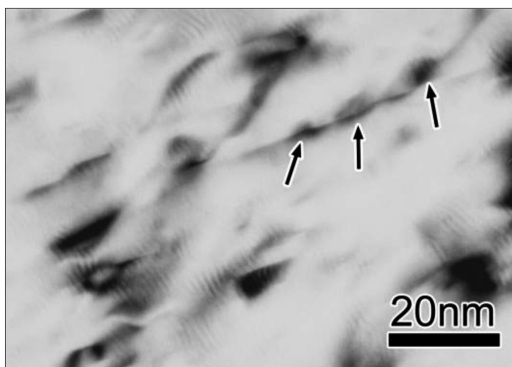


Fig. 8 TEM image of $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{Si}$ precipitates in a F1.0%Co-25RA specimen.

4・3 転位密度の Co 濃度依存性

Table 2 に見られるように, Co 含有量が多い合金ほど再時効後の転位密度 ρ が高くなっており, その程度は 90% 圧延を実施したとき顕著である。Table 3 に各合金の初期時効に続く 90% 圧延後の ρ を示す。再時効後と同様の傾向を示すが, 当然いずれの合金においても ρ は高い。最後に, Co 含有量が多い合金ほど 90% 圧延後の ρ が高い原因を検討する。

5 ~ 90% の範囲で Co 固溶量の増加に伴い Cu の積層欠陥エネルギーが減少すること²⁵⁾また Cu 中に 0 ~ 3.2% の Si が固溶すると積層欠陥エネルギーが小さくなること²⁶⁾が報告されている。逆に, Cu 中への Ni 固溶量の増加と共に積層欠陥エネルギーが大きくなることを見出されている²⁷⁾また, Cu 中への Al の固溶量の増加と共に, すなわち Cu の積層欠陥エネルギーの低下と共に, 衝撃変形を与えたときの転位密度が高くなることが報告されている²⁸⁾これらを併せて考慮すると, 初期時効後の各合金の固溶 Ni, Co, Si 濃度が異なり各合金の積層欠陥エネルギーに差が生じたため, 圧延後の転位密度に違いが生じたと推定される。このことを調べるために, 先ず, 4・1 節で詳述した円板状 Ni_2Si と $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{Si}$ 析出物の体積分率 f を求めるのと同時に得られる, 初期時効後の 3 種類の合金の固溶 Ni, Co, Si 濃度を算出した。得られた結果を Table 4 に示す。これらの組成を持つ合金を溶製し, 80% 冷間圧延後 1000°C で 5min の溶体化処理を行うことで溶質原子をすべて Cu 中に固溶させた。このときの再結晶粒径はすべての合金で約 60 μm であった。その後 90% 圧延し転位密度を測定した結果, いずれの合金も約 $3.3 \times 10^{14}\text{m}^{-2}$ であり差異は認められなかった。従って, 初期時効後の各合金において Cu 中の Ni, Co, Si の固溶量の違いは, 圧延後に生じる各合金の転位密度の差 (Table 2) をもたらすものではないと言える。

Table 4 に示す組成をもつ合金を溶体化処理後 90% 圧延を行ったときの転位密度 $3.3 \times 10^{14}\text{m}^{-2}$ は Table 3 の転位密度より低いことに気付く。すなわち析出物の存在は転位密度の増加をもたらす効果がある。時効後圧延したときの方が, 溶体化処理後同一量の圧延を行った場合よ

Table 3 Dislocation density ρ in F0%Co-90R, F0.6%Co-90R and F1.0%Co-90R specimens.

Specimen	ρ ($\times 10^{14}\text{m}^{-2}$)
F0%Co-90R	6.8
F0.6%Co-90R	8.4
F1.0%Co-90R	9.8

Table 4 Ni, Co and Si concentrations in the matrix of Cu for F0%Co, F0.6%Co and F1.0%Co specimens.

Specimen	Ni (at%)	Co (at%)	Si (at%)
F0%Co	0.80	0	0.40
F0.6%Co	0.42	0.13	0.27
F1.0%Co	0.05	0.29	0.17

り転位密度が高いという類似した実験結果が Cu-Ni-P 合金²⁹⁾と Cu-Ni-Si 合金¹⁰⁾において得られている。析出物が存在すると転位密度が高くなる理由は明らかではないが、微細析出物がより密に分散しているほど転位密度が高くなることが期待される。Table 2 に見られるように、初期時効後の析出物の数密度 N が F0%Co 合金で $0.5 \times 10^{23} \text{m}^{-3}$, F0.6%Co 合金で $0.7 \times 10^{23} \text{m}^{-3}$, F1.0%Co 合金で $0.9 \times 10^{23} \text{m}^{-3}$ であり、転位密度はこの順に増加しており、この期待と一致している。

5 結 言

25% または 90% 冷間圧延と 325 ~ 525°C での時効処理の組合せによって作製された Cu-2.0wt%Ni-0.5wt%Si (0%Co), Cu-1.4wt%Ni-0.6wt%Co-0.5wt%Si (0.6%Co), Cu-1.0wt%Ni-1.0wt%Co-0.5wt%Si (1.0%Co) 合金試料を使用して、Cu-Ni-Co-Si 合金の強度と微視組織への Co の影響を調べた。得られた結果は以下のように要約される。

(1) Co 含有合金の時効により形成される微細析出物は、0%Co 合金に形成される Ni_2Si 析出物と同じ結晶系の斜方晶の $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{Si}$ 相であり、1.0%Co 合金中の析出物では $\text{Co} : \text{Ni} \approx 1 : 2$, 0.6%Co 合金中のそれでは $\text{Co} : \text{Ni} \approx 2 : 5$ であった。

(2) 525°C で初期時効を行い 90% 圧延後、Co 置換量が多い合金ほど転位密度が高い。これは初期時効後の Co 置換量が多い合金ほど析出物が密に分散していることに帰することができる。

(3) 525°C で初期時効後の 90% 圧延により 3 種類の合金に変形双晶が形成された。0.6%, 1.0% 合金ではその量は多い。

(4) 525°C の初期時効に続く 25% 圧延そして 425°C の再時効後、初期時効に続く 90% 圧延そして 325°C の再時効後、Co 含有量の多い合金ほど、強度と導電率が高くなった。25% 圧延を行った場合 Co 含有量の増加とともに強度が高くなったのは、微細析出物間距離が減少し、また転位密度が増加したことによる。これらに加え、90% 圧延を行った場合 Co 含有合金には多数の変形双晶が形成されたため Co 含有量の増加に伴い強度が高くなった。

本研究の一部は、学術研究助成基金助成金 (No. 23560831) により実施されたことを付記し、謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) S. A. Lockyer and F. W. Noble, "Precipitate structure in a Cu-Ni-Si alloy", *Journal of Materials Science*, Vol.29, No.1, pp.218-226 (1994).
- 2) H. Fujiwara, T. Sato and A. Kamio, "Effect of alloy composition on precipitation behavior in Cu-Ni-Si alloys", *Journal of Japan Institute Metals*, Vol.62, No.4, pp.301-309 (1998).
- 3) H. J. Ryu, H. K. Baik and S. H. Hong, "Effect of thermomechanical treatments on microstructure and properties of Cu-base leadframe alloy", *Journal of Materials Science*, Vol.35, No.14, 3641-3646 (2000).
- 4) H. Shishido, S. Katsura, K. Matsumoto and Y. Ariga, "Copper alloy having high strength and excellent bending workability", *JP.2011-052316* (2011).

- 5) N. Era and K. Fukamachi, "Development of high strength copper alloy", *Journal of the JRICu*, Vol.44, No.1, pp.136-139 (2005).
- 6) F. N. Mandigo, P. W. Robinson, D. E. Tyler, A. Boegel, H. A. Kuhn, F. M. Keppeler and J. Seeger, "Copper alloy containing cobalt, nickel and silicon", *U.S. Pat.No.7, 182, 823* (2007).
- 7) H. Kuwagaki, "Cu-Ni-Si-Co copper alloy for electronic material and process for producing same", *JP.2011-214088* (2011).
- 8) C. Watanabe, H. Hiraide, Z. Zhang and R. Monzen, "Microstructure and mechanical properties of Cu-Ni-Si alloys", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.54, No.7, pp.717-723 (2005).
- 9) T. Kunieda, M. Nakai, Y. Murata, T. Koyama and M. Morinaga, "Estimation of the system free energy of martensite phase in an Fe-Cr-C ternary alloy", *ISIJ International*, Vol.45, No.12, pp.1909-1914 (2005).
- 10) 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, pp.1-8 (2013).
- 11) Y. Wang, M. Chen, F. Zhou and E. Ma, "High tensile ductility in a nanostructured metal", *Nature*, Vol.419, No.6910, pp.912-915 (2002).
- 12) W. S. Zhao, N. R. Tao, J. Y. Guo, Q. H. Lu and K. Lu, "High density nano-scale twins in Cu induced by dynamic plastic deformation", *Scripta Materialia*, Vol.53, No.6, pp.745-749 (2005).
- 13) A. Rohatgi, K. S. Vecchio and G. Gray III, "The influence of stacking fault energy on the mechanical behavior of Cu and Cu-Al alloys : deformation twinning, work hardening, and dynamic recovery", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.32A, No.1, pp.135-144 (2001).
- 14) Y. F. Shen, L. Lu, Q. H. Lu, Z. H. Jin and K. Lu, "Tensile properties of copper with nano-scale twins", *Scripta Materialia*, Vol.52, No.10, pp.989-994 (2005).
- 15) H. Fujiwara, "Design of high strength copper alloys based on the crystal structure of precipitates", *Furukawa Review*, Vol.114, pp.32-37 (2004).
- 16) S. A. Lockyer and F. W. Noble, "Fatigue of precipitate strengthened Cu-Ni-Si alloy", *Materials Science and Technology*, Vol.15, No.10, pp.1147-1153 (1999).
- 17) J. W. Martin, "Micromechanisms in particle-hardened alloys", *Cambridge University Press*, pp.44-56 (1980).
- 18) A. Boltax, "Precipitation processes in copper-rich copper-iron alloys", *Transactions AIME*, Vol.218, pp.812-821 (1960).
- 19) S. Komatsu, "Resistivity of copper alloys, its interpretation and application", *Journal of the JRICu*, Vol.41, No.1, pp.1-9 (2002).
- 20) S. Murata, "Kinzoku data book", p.37 (2004) Maruzen.

- 21) J. E. Bailey and P. B. Hirsch, "The dislocation distribution, flow stress, and stored energy in cold-worked polycrystalline silver", *Philosophical Magazine*, Vol.5, No.53, pp.485-497 (1960).
- 22) M. R. Staker and D. L. Holt, "The dislocation cell size and dislocation density in copper deformed at temperatures between 25 and 700°C", *Acta Metallurgica*, Vol.20, No.4, pp.569-579 (1972).
- 23) T. Narutani and J. Takamura, "Grain-size strengthening in terms of dislocation density measured by resistivity", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol.39, No.8, pp.2037-2049 (1991).
- 24) V. Y. Gertsman, M. Hoffmann, H. Gleiter and R. Birringer, "The study of grain size dependence of yield stress of copper for a wide grain size range", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol.42, No.10, pp.3539-3544 (1994).
- 25) F. W. Gayle and F. S. Biancaniello, "Stacking faults and crystallite size in mechanically alloyed Cu-Co", *Nanostructured Materials*, Vol.6, No.1-4, pp.429-432 (1995).
- 26) T. V. Nordstrom and C. R. Barrett, "The stacking fault energy of some copper silicon alloys", *Acta Metallurgica*, Vol.17, No.2, pp.139-146 (1969).
- 27) K. Nakajima and K. Numakura, "Effect of solute atoms on stacking faults Cu-Ni and Cu-Mn systems", *Philosophical Magazine*, Vol.12, No.116, pp.361-368 (1965).
- 28) A. Rohatgi and K. S. Vecchio, "The variation of dislocation density as a function of the stacking fault energy in shock-deformed FCC materials", *Materials Science and Engineering A*, Vol.328, No.1, pp.256-266 (2002).
- 29) K. Nomura, Y. Miwa, Y. Takagawa, C. Watanabe, R. Monzen, D. Terada and N. Tsuji, "Influence of accumulative roll bonding and cold rolling processes on the precipitation strengthening properties for Cu-Ni-P alloy", *Journal of Japan Institute Metals*, Vol.75, No.9, pp.509-515 (2011).