

# Cu-Ni-P 系合金の析出強化特性に及ぼす ARB 法および冷間圧延法の影響

野村 幸矢<sup>1</sup>    三輪 洋介<sup>1</sup>    高川 優作<sup>2,\*</sup>    渡邊 千尋<sup>3</sup>  
門前 亮一<sup>3</sup>    寺田 大將<sup>4</sup>    辻 伸泰<sup>4</sup>

<sup>1</sup>株式会社神戸製鋼所アルミ・銅事業部門

<sup>2</sup>金沢大学大学院自然科学研究科機能機械科学専攻

<sup>3</sup>金沢大学大学院自然科学研究科システム創成科学専攻

<sup>4</sup>京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 9 (2011), pp. 509-515

© 2011 The Japan Institute of Metals

## Influence of Accumulative Roll Bonding and Cold Rolling Processes on the Precipitation Strengthening Properties for Cu-Ni-P Alloy

K. Nomura<sup>1</sup>, Y. Miwa<sup>1</sup>, Y. Takagawa<sup>2,\*</sup>, C. Watanabe<sup>3</sup>, R. Monzen<sup>3</sup>, D. Terada<sup>4</sup> and N. Tsuji<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Aluminum & Copper Business, Kobe Steel, Ltd., Shimonoseki 752-0953

<sup>2</sup>Division of Mechanical Science and Engineering, Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192

<sup>3</sup>Division of Innovative Technology and Science, Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192

<sup>4</sup>Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501

The enhancement of strength of a Cu-1.4 mass%Ni-0.25 mass%P-0.1 mass%Zr alloy, in which the Ni and P contents are about twice larger than those in commercial Cu-Ni-P alloys, has been tried by means of combining accumulative roll-bonding (ARB) process by 7 cycles and aging treatment at 350 to 450°C. For the sake of comparison, the mechanical properties of the alloy conventionally cold-rolled to a reduction of 50% and 90% and aged at 350 to 450°C have also been examined. The grain sizes of the Cu-Ni-P-Zr specimens deformed by 7-cycle ARB process and 90% cold-rolling were refined down to about 0.4 μm and 4 μm, respectively, and the fractions of high angle grain-boundaries in the specimens were nearly the same, about 45%. Initial aging, subsequent ARB process or 90% cold-rolling and re-aging at 400°C produced the Cu-Ni-P-Zr alloy highly strengthened. The alloy, initially aged, then ARB-processed and re-aged, had a tensile strength of 780 MPa, an elongation of 6% up to failure and an electrical conductivity of 56% IACS. The differences in yield strength among the re-aged specimens after 50% and 90% cold-rolling and ARB process are explained by the differences among the dislocation density, grain size and inter-precipitate spacing.

(Received December 20, 2010; Accepted June 3, 2011)

**Keywords:** copper-nickel-phosphorus alloy, accumulative roll-bonding process, tensile property, grain refinement strengthening, precipitation strengthening, dislocation strengthening

## 1. 緒 言

電気電子機器用接続部品には銅合金製端子からなるコネクタが使用されている。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は電気接点の良好な接触信頼性を維持する高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銅合金が常に求められている。これを満たす合金系の一つに 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<sup>1,2)</sup>。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製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-0.7 mass% Ni-0.13 mass%P-0.1 mass%Fe(以後、mass%を省略)合金が開発されている<sup>1)</sup>。この合金では、引張強さ 670 MPa、伸び 7%、導電率 65%IACS にも達する。0.1Fe は応力緩和特性を改善するために添加してある。このような Cu-Ni-P 系合金では Ni と P よりなる金属間化合物が時効により形成され、強度に寄与している<sup>2,3)</sup>。しかし、Ni と P の含有量が少なく、形成される析出物の体積分率が小さいため、強度への析出物の寄与は未だ不十分と考えられる。例えば、Cu-0.52Ni-0.19P 合金中の Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> 析出物の体積分率は 0.006 程

\*金沢大学大学院生 (Graduate Student, Kanazawa University)

度<sup>2)</sup>であり、代表的な高強度・高導電性材料である時効硬化型 Cu-Ni-Si 系合金(コルソン合金)の中で標準組成を持つ Cu-2.0Ni-0.5Si 合金中の Ni<sub>2</sub>Si 析出物のそれは 0.015 程度<sup>4)</sup>である。

そこで、本研究では通常組成より Ni と P の量を約 2 倍に増やし、さらに Zr を添加した Cu-1.4Ni-0.25P-0.1Zr 合金に ARB (Accumulative Roll-Bonding) 加工<sup>5,6)</sup>と時効処理を施し、強度のさらなる向上を試みた。すなわち、Ni と P の増量による多少の導電率の低下は犠牲にしても、析出量の増加と結晶粒の微細化による強度の向上を図ったものである。比較のため、Cu-Ni-P-Zr 合金に 50%, 90% 圧延と時効処理を実施し、その機械的性質も調べた。

渡邊ら<sup>7,8)</sup>は以前に、Cu-Ni-Si 系合金への ECAP (Equal-Channel Angular Pressing) 法の適用を試みてきたが、作製された合金は強加工されているため熱的に不安定であり、時効時にピーク硬さに達する前に再結晶が生じ、十分な強度を得ることができなかった。一方、Cu 基合金に Zr を微量添加すると、再結晶が抑制されることが知られており<sup>7)</sup>、これが今回の ARB 用試料に Zr を添加した理由である。Zr 添加に加え、ARB 加工前に溶体化処理に続く予備時効を実施することにより、続く ARB 加工後の時効においても再結晶を抑制してピーク時効を行うことができ、結果として引張強さ 780 MPa、伸び 6%、導電率 56% IACS を達成することができた。本論文ではこの結果を中心に報告する。

## 2. 実験方法

Fig. 1 に試料の作製プロセスフローと試料名表記法を示す。Cu-1.4 (1.51 at%) Ni-0.25 (0.51 at%) P-0.1 (0.07 at%) Zr 合金を溶製した。ついで 1000°C で均質化処理し、80% の冷間圧延を行い、850°C で 1 h の溶体化処理後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 50 μm となった。溶体化処理後の試料に 0, 50, 90% の冷間圧延または室温で ARB 加工を行った。これらの試料をそれぞれ CR0, CR50, CR90 および ARB と表記した。これらの試料に対し、その後塩浴炉を用いて 350~450°C にて時効処理を施した。また、溶体化処理に続いて 450°C で 5 min の予備時効を行った後、50, 90% の冷間圧延または ARB 加工を行った。これらの試料をそれぞれ P-CR50, P-CR90 および P-

ARB と表記した。これらの試料にさらに 400°C または 450°C で時効処理を行うという加工熱処理も実施した。いずれの試料も圧延後または ARB 加工後に時効焼鈍を施した場合は、各試料名の先頭に aged を表記して区別した。

450°C で時効した CR0, CR50 試料の硬さはそれぞれ 4 h および 1 h でピークに達した。しかし、CR90 または ARB は、さらにこれより低い 400, 350°C で時効を実施したときも、硬さがピークになる前に光学顕微鏡で再結晶が観察された。すなわち、450°C で 5 min, 400°C で 15 min, 350°C で 1 h の時効後に再結晶粒が確認され、これに伴って硬さが低下した。そこで、CR90 および ARB については再結晶が認められない 350°C で 30 min の時効を行うこととした。また溶体化処理後の予備時効条件 (450°C・5 min) もここから決定した。

溶体化処理後あるいは 450°C で 5 min の時効後の ARB 加工に供する試料 (ARB, P-ARB) の寸法は、冷間圧延の途中板厚 1 mm で切出し、幅 30 mm、長さ 200 mm とした。供試材の接合面は、圧延前にアセトンによる脱脂とステンレス線製のワイヤブラシによる研磨を行った。接合面を 2 枚重ねにした試料を 50% 冷間接合圧延した後、水冷した。導入される相当ひずみ量は 1 サイクルでおよそ 0.8<sup>9)</sup> である。本研究では ARB 加工を 7 サイクルまで行ったため、全工程で与えられる相当ひずみは 5.6 である。なお圧延材 CR50, CR90 の相当ひずみはそれぞれ 0.8, 2.7 である。

熱処理後の試料を用いて、硬さ試験、導電率測定、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 2.9 N, 10 s の条件にて測定した。引張試験は、平行部が 20<sup>l</sup> mm × 6<sup>w</sup> mm × 0.25<sup>t</sup> mm の板状肩付き試験片を用い、万能引張試験機により初期ひずみ速度 3 × 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> 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。ARB 加工では板厚の 1/2 付近に最終接合面が存在するが、断面 SEM 観察でも剥離などの欠陥は見られず、接合状態が良好であったため機械的特性には影響はないものと判断した。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) 反射のピークの幅 (半価幅) から、補正された Williamson-Hall 法を用いてひずみを求め、転位密度に換算した<sup>10)</sup>。

組織観察は日立製 H-9000NAR ならびに日本電子製 JEOL2000EX 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、それぞれ加速電圧 300 kV, 200 kV にて行った。TEM 観察用薄膜試料は、ツイングジェット法にて H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : CH<sub>3</sub>OH : H<sub>2</sub>O = 2 : 1 : 7 (容積比) ならびに HNO<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>OH = 1 : 4 の溶液を用いて、前者では 0°C で 6.5 V、後者では -25°C で 7 V の条件で作製した。また、TEM に内蔵されているエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を用いて、Cu 母相と析出物に電子線を入射して添加元素の濃度を測定した。用いたビーム直径は 2 nm であり、調査した膜厚は約 30 nm である。さらに、SEM-EBSD (Electron Back-Scattering diffraction) 法による組織観察、結晶方位解析を行った。

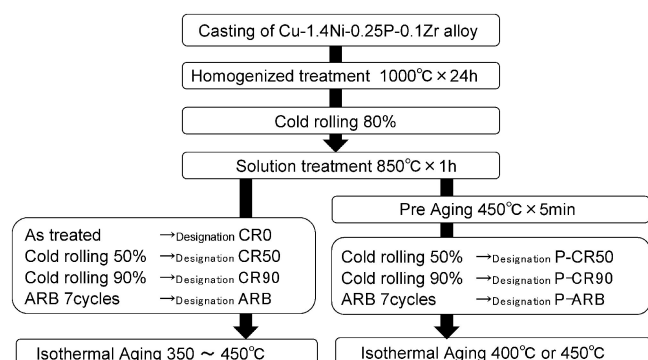


Fig. 1 Schematic process flow and designation of specimens.

3. 実験結果

3.1 ARB 加工材と 90%圧延材の組織

ARB と CR90, さらにこれらに 350℃ にて 30 min 時効処理を施した試料について SEM-EBSD 法による組織観察, 結晶方位解析を行った. P-ARB と P-CR90, さらにこれらに 400℃ で 30 min 時効処理を施した試料についても同様な観察, 解析を実施した.

Fig. 2(a)は ARB の, Fig. 2(b)は CR90 の EBSD 測定から得られた隣接粒間の結晶方位差分布である. これらの像は圧延板の縦断面のほぼ中心部から得られた. ここで黒色および緑の線は, それぞれ方位差 15°以上の大角粒界と 15°未満の小角粒界を示す. ただし 2°以下の亜粒界は取り除いてある. ARB では全体に結晶粒の微細化が進行しており, 圧延方向に伸張したラメラ状超微細組織が観察される. ARB ではラメラ境界の多くは大きな方位差を持つ大角粒界となっており, ARB 加工により形成された伸長ラメラ組織は互いに異なる方位を持つ微細結晶粒からなる多結晶体であることがわかる. CR90 では元の結晶粒が圧延方向に伸長した通常の加工組織が観察されるが, 局所的に結晶粒の微細化が見られる. Table 1 に, CR90 と ARB, ならびにそれらの時効材 aged CR90 と aged ARB について, 縦断面で圧延方向に垂直な方向(ND)に沿った方位差 2°以上の粒界の平均間隔(結晶粒径), アスペクト比, 大角粒界の割合を示す. 時効前後の CR90 の結晶粒径は約 4 μm, ARB のそれは 0.4 μm であり, ARB 加工により結晶粒が微細化されている. ARB 加工された析出型銅合金のアスペクト比と大角粒界の割合については, 6 サイクル ARB 加工された Cu-Cr-Zr 合金での時効前後で約 0.25, 約 60%<sup>11)</sup>となることが報告されている. こ

れと比較して Cu-Ni-P 系合金は結晶粒が伸長しにくい傾向があった. 時効による母相組織の大きな変化はない.

ARB 加工材およびその時効材の TEM 観察の結果, 両材の組織の様相は似通っており, 高密度の転位を含む, Fig. 2 (a)に似た圧延方向に伸長したラメラ組織を形成していた. 時効後の転位密度が特に減少している様子は見られなかった.

以上の ARB 加工材とその時効材の組織的特徴は, 予備時効後に ARB 加工した材料とその時効材にもすべて認められた.

3.2 引張特性に及ぼす結晶粒微細化と熱処理の効果

再結晶が認められない時効条件, たとえば CR50 を 450℃ で 1 時間焼鈍した場合には, Fig. 3 の TEM 観察に例示するように, 球状に近い析出物が形成された. TEM 観察の際の電子ビーム入射方向は Cu 母相の[011]<sub>m</sub> 方向と平行である. この球状粒子は電子回折図形(SADP)の解析により Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> 金属間化合物<sup>2)</sup>であることがわかった. Fig. 3 に見られるように, 圧延材と ARB 加工材では転位上に優先析出している様子がしばしば観察された. Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> 析出物の他には析出物は認められなかった. このため Zr 原子は Cu 母相に

Table 1 Microstructural parameters obtained from EBSD measurements of the Cu-Ni-P-Zr specimens, CR90 and ARB un-aged and aged at 350℃ for 30 min.

| Specimens | Mean spacing of boundaries along ND (μm) | Grain aspect ratio | Fraction of high-angle boundaries (%) |
|-----------|------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------|
| CR90      | 4                                        | 0.35               | 45                                    |
| aged CR90 | 4                                        | 0.40               | 46                                    |
| ARB       | 0.40                                     | 0.40               | 45                                    |
| aged ARB  | 0.4                                      | 0.45               | 47                                    |

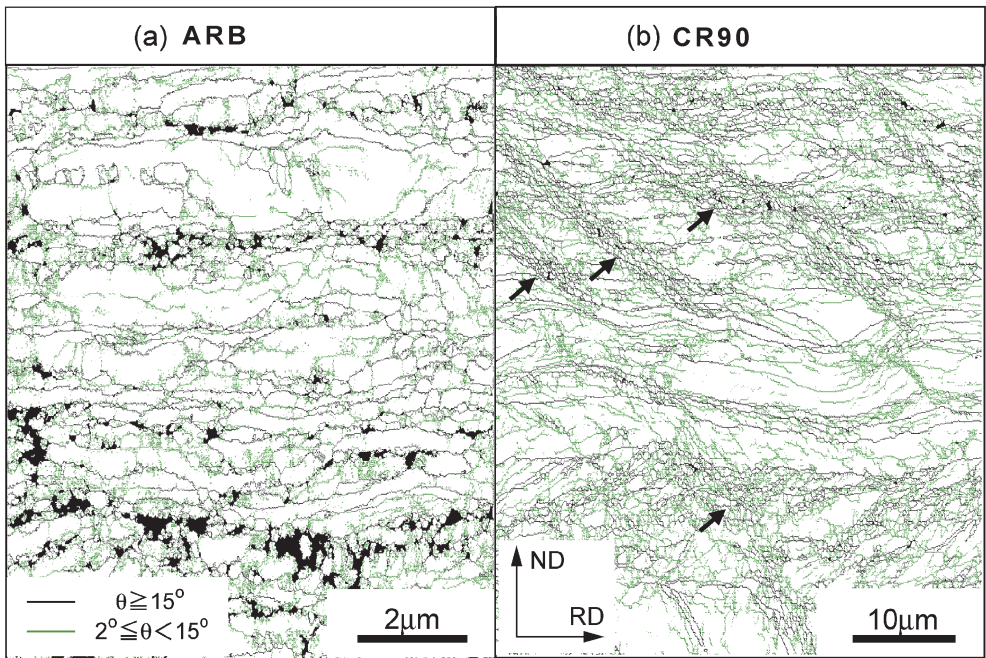


Fig. 2 Distribution of disoriented grains of the Cu-1.4%Ni-0.25%P-0.1%Zr specimens, (a) ARB specimen and (b) CR90 specimen. In the boundary maps, green lines represent the low-angle boundaries having misorientation  $\theta$  of  $2^{\circ} \leq \theta < 15^{\circ}$ , while black lines indicate the high-angle boundaries with  $\theta \geq 15^{\circ}$ . The arrows in (b) indicate the fine grains.

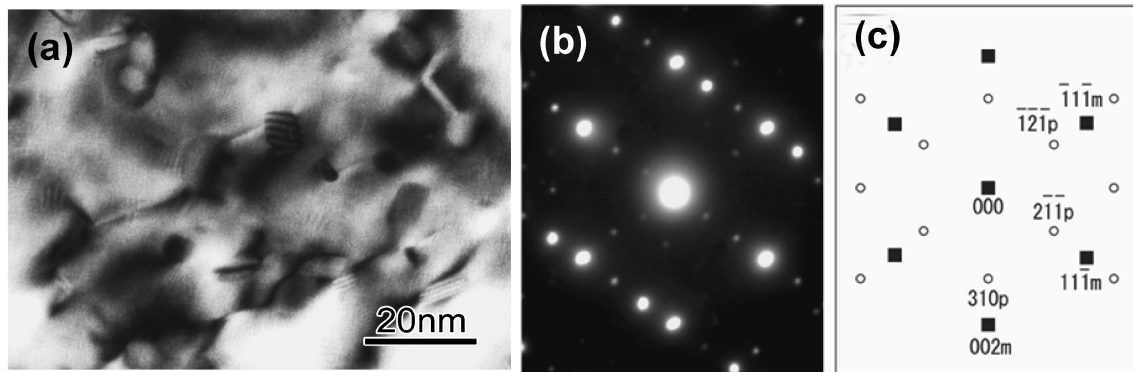


Fig. 3 (a) TEM image of  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  precipitates on dislocations in the CR50 specimen aged at  $450^\circ\text{C}$  for 1 h. (b)  $[011]_m$  selected-area diffraction pattern (SADP) corresponding to (a). (c) Schematic illustration of the previous SADP: ■ = Cu spots, ○ =  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  spots.

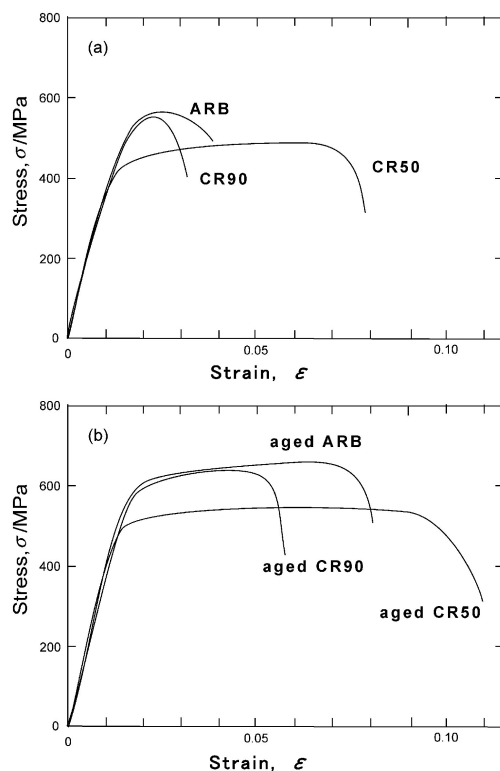


Fig. 4 Stress-strain curves of the Cu-Ni-P-Zr specimens, (a) CR50, CR90 and ARB, (b) CR50 aged at  $400^\circ\text{C}$  for 1 h and CR90 and ARB at  $350^\circ\text{C}$  for 30 min.

固溶していることが予想される．そこで溶体化処理後  $450^\circ\text{C}$  で 4 h 時効した試料を用いて EDS 分析を行った．Cu 母相中の Zr の濃度は約 0.1 mass% であり，これは元素添加量と一致しており，また  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  析出物中からは Zr は検出されなかった．これらのことより Zr のほとんどは Cu 母相中に固溶していると判断される．

Fig. 4(a) は CR50 と CR90 および ARB, Fig. 4(b) はそれらの時効後の公称応力-ひずみ曲線である．時効前の CR90 は CR50 より強度は高いが伸びは極端に小さい．ARB は CR90 と同程度の強度を持ち若干大きな伸びを示す．両材とも最初加工硬化しその後くびれが生じ，均一伸びと局部伸びの割合は同程度である．ARB 加工後のこのような特徴は，純 Cu<sup>12)</sup> や Cu-0.85Cr-0.07Zr 合金<sup>11)</sup> の ARB 材の応力-ひず

Table 2 Grain size  $d$ , 0.2% proof stress  $\sigma_{0.2}$ , tensile strength  $\sigma_u$ , elongation  $\varepsilon_t$  and electrical conductivity  $E_c$  for the Cu-Ni-P-Zr specimens, CR0 aged at  $450^\circ\text{C}$  for 4 h, and CR50 un-aged and aged at  $450^\circ\text{C}$  for 1 h and CR90 and ARB at  $350^\circ\text{C}$  for 30 min.

| Specimen  | $d$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $\sigma_{0.2}$<br>(MPa) | $\sigma_u$<br>(MPa) | $\varepsilon_t$<br>(%) | $E_c$<br>(%IACS) |
|-----------|--------------------------|-------------------------|---------------------|------------------------|------------------|
| aged CR0  | 50                       | 370                     | 460                 | 20                     | 49               |
| CR50      | 23                       | 420                     | 470                 | 8                      | 25               |
| aged CR50 | 23                       | 480                     | 540                 | 11                     | 45               |
| CR90      | 4                        | 520                     | 550                 | 3                      | 25               |
| aged CR90 | 4                        | 590                     | 630                 | 6                      | 42               |
| ARB       | 0.4                      | 530                     | 560                 | 4                      | 25               |
| aged ARB  | 0.4                      | 600                     | 640                 | 8                      | 42               |

み曲線の特徴とは異なっており，全伸びは 10% 程度で局部伸びがほとんどを占める．時効によりすべての試料の強度と伸びが増加するが，いずれの試料も時効前と同様に aged ARB は aged CR90 と同程度の強度を持ち，aged CR90 よりも大きな伸びを示す．

Table 2 に，CR50 と CR90 および ARB とその時効後における結晶粒径  $d$ ，0.2% 耐力  $\sigma_{0.2}$ ，引張強さ  $\sigma_u$ ，伸び  $\varepsilon_t$ ，導電率  $E_c$  を示す．圧延を行わずにピーク時効を行った aged CR0 の測定結果も示す．CR50 の結晶粒径は SEM 観察から決定した．なお，溶体化処理後の Cu-Ni-P 合金に 50% 圧延を加え  $450^\circ\text{C}$  で 1 h のピーク時効を行ったときの耐力と引張強さ<sup>2)</sup>は，Table 2 の Cu-Ni-P-Zr 合金におけるそれらとはほぼ同じであり，強度への Zr 添加の効果は実質的に認められなかった．しかし，Zr は Cu 母相に固溶するため，導電率の低下となって現れた．

Table 2 において，CR90 は CR50 より強度が高く伸びが小さい．しかし，ARB は CR90 と比較して結晶粒径が約 1/10 であるにもかかわらず，強度と伸びはほとんど差異がなく若干大きい程度にすぎない．導電率は CR50, CR90 と ARB で等しい．時効により CR50, CR90 と ARB のいずれも強度，導電率および伸びが向上する．しかし，時効後の CR90 と ARB の 0.2% 耐力と引張強さはほぼ等しく，結晶粒微細化の効果が現れていない．引張強さもこれまでに報告されている時効後の Cu-0.7Ni-0.13P-0.1Fe 合金における値，

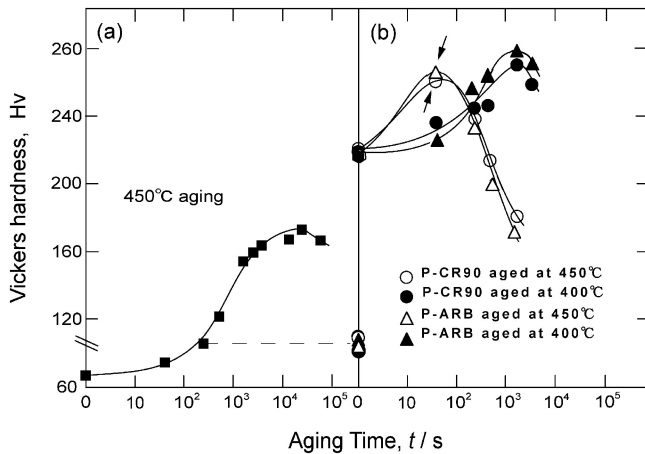


Fig. 5 Age-hardening curves of the Cu-Ni-P-Zr specimens, (a) CR0 aged at 450°C, and (b) P-CR90 and P-ARB aged at 400 and 450°C. The arrows in (b) indicate the start time of recrystallization.

670 MPa<sup>1)</sup> より低い値である。一方、時効後の導電率は時効前の圧下率の増加に伴い低下し、aged CR90 と aged ARB は同じ値となっている。これらの導電率が低いのは、本研究ではピーク時効に達する前に再結晶が生じ、亜時効段階の時効処理しか行えなかった結果、Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> 化合物の析出が十分でないためと考えられる。

ARB 加工のような強ひずみ加工法により作製された金属材料は、一般的に強度は極めて高いが、熱的安定性が乏しいという欠点がある。熱的安定性の改善には、母相中に微細な第 2 相粒子を密に分散させて再結晶粒核生成過程における転位や亜粒界の移動およびその後の再結晶粒成長の拘束力を高めることが効果的である<sup>13)</sup>。しかし、CR90 および ARB では、時効中に形成された析出物の転位や亜粒界の移動に対するピン止め効果が十分でないため、ピーク時効の前に再結晶が生じると考えられる。そこでまず 450°C で 5 min の予備時効を行った後に冷間圧延または ARB 加工を行った P-CR50, P-CR90 および P-ARB を再び 450°C で時効した。なお、450°C, 5 min の予備時効で、ピーク時効までの析出硬化量の約 1/3 の硬化量に達する (Fig. 5(a))。450°C の時効において P-CR90, P-ARB ではピーク時効前に再結晶が起きたが、400°C の時効では再結晶前に硬さのピークが生じた (Fig. 5(b))。

Fig. 6(a) に、400°C でそれぞれ順に 1 h, 30 min, 30 min のピーク時効処理する前の P-CR50, P-CR90 および P-ARB の、Fig. 6(b) にはピーク時効後の公称応力-ひずみ曲線を示す。Fig. 4(a) と (b) の公称応力-ひずみ曲線と比べ、いずれの試料も強度は向上し伸びは減少しているが、曲線の一般的特徴は類似している。

Table 3 に、P-CR50 P-CR90 および P-ARB の 400°C のピーク時効前後の結晶粒径  $d$ , 0.2% 耐力  $\sigma_{0.2}$ , 引張強さ  $\sigma_u$ , 伸び  $\varepsilon_t$ , 導電率  $E_c$  を示す。Table 2 の結果と比較して、いずれの試料においても最終時効後の強度は大幅に増加し、導電率、伸びも向上している。強度への予備時効の効果は P-ARB と P-CR90 ではほぼ同じであり、aged P-ARB では引張強さ 780 MPa, 伸び 6%, 導電率 56% IACS にも達して

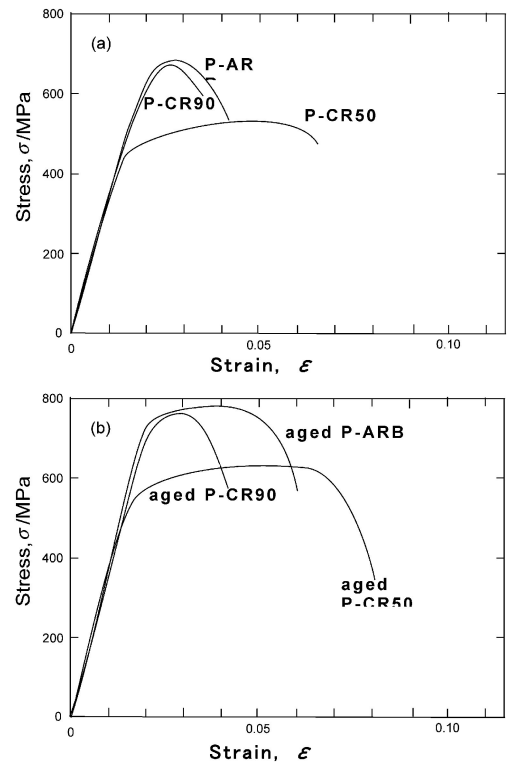


Fig. 6 Stress-strain curves of the Cu-Ni-P-Zr specimens, (a) P-CR50, P-CR90 and P-ARB, and (b) P-CR50, P-CR90, and P-ARB aged at 400°C for 1 h corresponding hardness peak condition.

Table 3 Grain size  $d$ , 0.2% proof stress  $\sigma_{0.2}$ , tensile strength  $\sigma_u$ , elongation  $\varepsilon_t$  and electrical conductivity  $E_c$  for the Cu-Ni-P-Zr specimens, P-CR50 un-aged and aged at 400°C for 1 h, and P-CR90 and P-ARB un-aged and aged at 400°C for 30 min.

| Specimen    | $d$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $\sigma_{0.2}$<br>(MPa) | $\sigma_u$<br>(MPa) | $\varepsilon_t$<br>(%) | $E_c$<br>(%IACS) |
|-------------|--------------------------|-------------------------|---------------------|------------------------|------------------|
| P-CR50      | 23                       | 490                     | 540                 | 6                      | 40               |
| aged P-CR50 | 23                       | 570                     | 610                 | 8                      | 50               |
| P-CR90      | 4                        | 640                     | 670                 | 3                      | 40               |
| aged P-CR90 | 4                        | 730                     | 770                 | 4                      | 56               |
| P-ARB       | 0.4                      | 650                     | 680                 | 4                      | 40               |
| aged P-ARB  | 0.4                      | 740                     | 780                 | 6                      | 56               |

いる。これまでに報告されている時効後の Cu-0.7Ni-0.13P-0.1Fe 合金におけるそれらの値, 670 MPa, 7%, 65% IACS<sup>1)</sup> と比べ、導電率は低い伸びは同程度であり、引張強さは 110 MPa も大きい。

#### 4. 考 察

時効後の本合金は主として析出強化、加工強化、結晶粒微細化強化によって強化されている。以下、本合金における降伏応力へのこれら 3 つの因子の寄与について検討を加える。

本研究で観察された Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> 析出物が存在するとき、ピーク時効後の本合金の降伏応力はオロワン機構によって支配される<sup>2)</sup>。オロワン応力  $\Delta\sigma_{or}$  と平均粒子間隔  $\lambda$  には次の関係がある。

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

ここで、析出粒子の平均粒子半径を  $r$ 、体積分率を  $f$  とすると  $\lambda$  は

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

と表せる。析出物の間隔が小さいほど、微細に分布するほど強度は向上する。また、一般に転位密度  $\rho$  と降伏応力  $\Delta\sigma_d$  との間には Bailey-Hirsch の関係<sup>14)</sup> が成立することが知られている。

$$\Delta\sigma_d = A\alpha\mu b\sqrt{\rho} \quad (3)$$

ここで  $A$  と  $\alpha$  は定数、 $\mu$  は剛性率、 $b$  はバーガースベクトルの大きさを表す。転位密度が大きいほど強化量は大きくなる。さらに、降伏応力  $\Delta\sigma_g$  が結晶粒径  $d$  にだけ依存するとき Hall-Petch の関係<sup>15,16)</sup> より

$$\Delta\sigma_g = kd^{-0.5} \quad (4)$$

と表される、 $k$  は定数である。結晶粒径が小さいほど強化量は増加する。

Table 4 に CR0, 50, 90 および ARB の時効前後での 0.2% 耐力  $\sigma_{0.2}$ 、式(2)から計算された析出物間距離  $\lambda$ 、X 線解析から測定された転位密度  $\rho$ 、結晶粒径  $d$  を示す。CR90 と ARB の時効条件はピーク時効ではないが、析出物の大きさは CR50 のそれとあまり差異がないこと、 $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  析出物と Cu 母相の間には格子の一对一の対応がないことから、オロワン機構によって降伏すると仮定した。また、時効前の転位密度を Table 4 の括弧内に示す。いずれの試料においても、時効により転位密度が減少したと判断される。さらに、 $f$ 、 $r$ 、析出物の数密度  $N = f / (4\pi r^3 / 3)$  も示す。ここで  $f$  は以下のようにして求めた。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<sup>17)</sup>、析出粒子の量は時効による溶質濃度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。3.2 項で述べたように Zr は実質的に Cu 母相中に固溶しているので、最初に、Cu 中の Zr 固溶量と導電率の関係<sup>18)</sup> から、Zr 固溶による導電率の低下分を取り除いた。そして、Cu 母相と  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  析出物の格子定数<sup>19)</sup>、Cu の導電率への Ni, P の寄与<sup>18)</sup> から  $f$  の値を見積もった。なお、Table 4 に見られるように、時効前の CR50 の転位密度より CR90 または ARB のそれは 3 倍程度大きい値であるが、Table 2 中の時効前のこれら試料の導電率は等しいため、時効時の転位密度の減少による導電率の増加分は無視することができる。

aged CR50 の耐力は無圧延材 aged CR0 より高い。析出物間距離と結晶粒径は実質的に変わらないので、これは主として転位密度の増加に基づく。aged CR90 の耐力はさらに高くなっている。この強度の増加は転位密度のさらなる増加に加え、析出物間距離の減少と結晶粒径の微細化に起因する。ところが、aged CR90 に比べ aged ARB の結晶粒径が小さいにもかかわらず、両試料の間にほとんど強度の差はない。析出物間距離はそれらの試料間では差があまり認められないので、耐力への析出強化の寄与はほぼ同じとみなすことができる。しかし転位密度は aged ARB の方が低い。文献 20)中の  $A = 2$ 、 $\alpha = 0.57$ 、 $\mu = 46 \text{ GPa}$ 、 $b = 0.256 \text{ nm}$ 、そして Table 4 の aged ARB と aged CR90 の転位密度を使い式(3)から、aged ARB の強度が約 40 MPa 低くなると見積もることができる。一方、Gertsman ら<sup>21)</sup>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  $4 \mu\text{m}$  から  $0.4 \mu\text{m}$  までの結晶粒微細化による降伏強度の上昇は約 60 MPa と見積もられる。この結晶粒微細化による強度の増加分は転位密度が低いことによる強度の減少分と概ね等しい。従って aged CR90 と aged ARB の降伏強度に大きな差は認められなかったと理解される。

Table 5 に、P-CR50, 90 および P-ARB を  $400^\circ\text{C}$  でピーク時効処理した後の 0.2% 耐力  $\sigma_{0.2}$ 、析出物間距離  $\lambda$ 、転位密度  $\rho$ 、結晶粒径  $d$  を示す。 $f$ 、 $r$ 、 $N$ 、時効前の  $\rho$  (括弧内) も示す。ピーク時効前の各試料の転位密度は時効後のそれより大きく、時効により転位密度が減少することがわかる。aged P-CR50 より aged P-CR90 の強度は高いが、これは転位密度の増加に加え、析出物間距離の減少と結晶粒の微細化による。また、ピーク時効後の aged P-ARB の耐力は aged P-CR90 のそれとほぼ同じであり、これは上述のように、aged P-CR90 と比べ結晶粒が微細であることと転位密度が低いことによる効果が相殺された結果と考えることができる。Table 4 の結果と比較すると、いずれの試料においても、時効前後の転位密度が高い。時効前に転位密度が高いのは、転位の運動が予備時効によって形成される析出物により拘束され、転位が対消滅しにくくなったことによると考えられる。また、Table 5 中の予備時効後の圧延材および ARB 加工材の耐力は Table 4 中の予備時効なしのそれらに比べ、それぞれ 90, 140, 140 MPa 大きい。これら耐力の増加は転位密度の増加と析出物間距離の減少に起因する。各試料において耐力の増加分のうち加工強化の寄与分は、式(3)からそれぞれ

Table 4 0.2% proof stress  $\sigma_{0.2}$ , volume fraction  $f$  of  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  precipitates, precipitate radius  $r$ , precipitate number density  $N$ , inter-precipitate spacing  $\lambda$ , dislocation density  $\rho$ , and grain size  $d$  for the Cu-Ni-P-Zr specimens, CR0 aged at  $450^\circ\text{C}$  for 4 h and CR50 aged at  $450^\circ\text{C}$  for 1 h, and CR90 and ARB aged at  $350^\circ\text{C}$  for 30 min.

| Specimen  | $\sigma_{0.2}$<br>(MPa) | $f$    | $r$<br>(nm) | $N$<br>( $\times 10^{21}/\text{m}^{-3}$ ) | $\lambda$<br>(nm) | $\rho$<br>( $\times 10^{14}/\text{m}^{-2}$ ) | $d$<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|-----------|-------------------------|--------|-------------|-------------------------------------------|-------------------|----------------------------------------------|--------------------------|
| aged CR0  | 370                     | 0.0114 | 7.0         | 8.0                                       | 85                | —                                            | 50                       |
| aged CR50 | 480                     | 0.0103 | 6.5         | 9.0                                       | 82                | $1.0 \pm 0.2$<br>( $1.3 \pm 0.1$ )           | 23                       |
| aged CR90 | 590                     | 0.0094 | 5.2         | 16                                        | 69                | $3.5 \pm 0.1$<br>( $4.0 \pm 0.3$ )           | 4                        |
| aged ARB  | 600                     | 0.0094 | 5.0         | 18                                        | 66                | $2.6 \pm 0.2$<br>( $3.0 \pm 0.1$ )           | 0.4                      |



Table 5 0.2% proof stress  $\sigma_{0.2}$ , volume fraction  $f$  of  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  precipitates, precipitate radius  $r$ , precipitate number density  $N$ , inter-precipitate spacing  $\lambda$ , dislocation density  $\rho$ , and grain size  $d$  for the Cu-Ni-P-Zr specimens, peak-aged P-CR50 at 400°C for 1 h, and peak-aged P-CR90 and P-ARB at 400°C for 30 min.

| Specimen    | $\sigma_{0.2}$<br>(MPa) | $f$    | $r$<br>(nm) | $N$<br>( $\times 10^{21}/\text{m}^{-3}$ ) | $\lambda$<br>(nm) | $\rho$<br>( $\times 10^{14}/\text{m}^{-2}$ ) | $d$<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|-------------|-------------------------|--------|-------------|-------------------------------------------|-------------------|----------------------------------------------|--------------------------|
| aged P-CR50 | 570                     | 0.0112 | 5.4         | 21                                        | 64                | $1.9 \pm 0.4$<br>( $3.0 \pm 0.2$ )           | 23                       |
| aged P-CR90 | 730                     | 0.0124 | 3.8         | 37                                        | 46                | $6.1 \pm 0.2$<br>( $7.0 \pm 0.3$ )           | 4                        |
| aged P-ARB  | 740                     | 0.0124 | 4.0         | 36                                        | 45                | $4.8 \pm 0.2$<br>( $5.5 \pm 0.1$ )           | 0.4                      |

60, 80, 80 MPa と見積もることができる。

ピーク時効により形成される析出物の数密度を概算する。予備時効、すなわち 450°C で 5 min の時効で析出物の核生成が完了したと仮定する。このとき析出核の数密度は、Table 4 中の無圧延材(aged CR0)の析出物の数密度と概ね等しいと考えられる。従って、2 回目の時効によって形成される析出物の数密度は、aged P-CR50, aged P-CR90, aged P-ARB においてそれぞれ  $1.3 \times 10^{22}$ ,  $2.9 \times 10^{22}$ ,  $2.8 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  と概算することができる。これらの値は Table 4 中の aged CR50, aged CR90, aged ARB の数密度の値より 2 倍程度大きい。2 回目の時効により形成される析出物は 1 回だけの時効によるものより明らかに過飽和度が低い状態で形成されたものである。それにもかかわらず、2 回目の時効後に各試料中の析出物の数密度が高いのは、核生成位置となる時効前の転位密度が高いことによると考えられる。

Table 5 で、aged P-ARB のピーク時効前の転位密度(括弧内)は aged P-CR90 のそれより低い。この原因は明らかではないが、ARB 加工材中の転位密度を加工率 90% の圧延材レベルまで上げることができれば、時効後の ARB 加工材の強度はさらに向上するはずである。ARB 加工された純 Cu や Al 中の転位密度は相当ひずみに依存することが報告されており<sup>22)</sup>、従って ARB 加工材に与える相当ひずみ量を変えることによって転位密度が増加する可能性がある。このことも含めて現在検討中である。

## 5. 結 言

本研究では実用 Cu-Ni-P 系合金の通常組成より Ni と P の量を約 2 倍に増やし、さらに Zr を添加した Cu-1.4Ni-0.25P-0.1Zr 合金に 7 サイクルの ARB 加工と 350~450°C の時効処理を併用し強度の向上を試みた。比較のため、50, 90% 圧延と時効処理を併用した同合金の機械的性質も調べた。得られた結果は以下のように要約される。

(1) ARB 加工または 90% 圧延により、大角粒界の割合がともに約 45%，平均結晶粒径が約 400 nm または 4  $\mu\text{m}$  の微細粒からなるラメラ組織が形成された。

(2) 予備時効後 ARB 加工または 90% 圧延を行い、さらに 400°C のピーク時効を施すことにより、強度の高い材料を作製することができた。特に ARB 加工を適用したとき、引張強さ 780 MPa、伸び 6%，導電率 56% IACS の特性が

得られた。

(3) 50% と 90% 圧延材ならびに ARB 材のピーク時効後の降伏強度の違いは、転位密度、結晶粒径、析出物間距離の違いから説明することができる。

本研究の一部は、文部科学省先端研究施設供用イノベーション創出事業【ナノテクノロジー・ネットワーク】の支援を受けて、京都・先端ナノテク総合支援ネットワークにおいて実施されたことを付記し、謝意を表する。また、著者の一部(寺田, 辻)は、文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「バルクナノメタル-常識を覆す新しい構造材料の科学」の援助を受けた。

## 文 献

- 1) R. Ozaki and Y. Miwa: R&D Kobe Steel Engineering Reports **57** No. 1 (2007) 110.
- 2) K. Nomura, Y. Miwa, Y. Shimada, C. Watanabe and R. Monzen: J. Japan Inst. Metals **74**(2010) 325-330.
- 3) J. Miyake and M. E. Fine: Acta Metall. Mater. **40**(1992) 733-741.
- 4) K. Shimodaira, N. Tanabe, C. Watanabe and R. Monzen: J. JRICu **48**(2009) 135-139.
- 5) Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai and R. G. Hong: Scr. Mater. **39**(1998) 1221-1227.
- 6) N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito and Y. Minamino: Scr. Mater. **47** (2002) 893-899.
- 7) C. Watanabe, H. Hiraide, Z. Zhang and R. Monzen: J. Soc. Mater. Sci., Japan **54**(2005) 717-723.
- 8) C. Watanabe, M. Miyakoshi, F. Nishijima and R. Monzen: J. JRICu **45**(2006) 16-22.
- 9) T. Sakai, Y. Saito, T. Kanzaki, N. Tamashiro and N. Tsuji: J. JRICu **40**(2001) 213-217.
- 10) T. Kunieda, M. Nakai, Y. Murata, T. Koyama and M. Morinaga: ISIJ Int. **45**(2005) 1909-1914.
- 11) N. Takata, Y. Ohtake, K. Kita, K. Kitagawa and N. Tsuji: Scr. Mater. **60**(2009) 590-593.
- 12) N. Takata, S.-H. Lee, C.-Y. Lim, S.-S. Kim and N. Tsuji: J. Nanosci. Nanotechnol. **7**(2007) 3985-3989.
- 13) K. Kita, K. Kobayashi and R. Monzen: J. Soc. Mater. Sci., Japan **49**(2000) 482-487.
- 14) J. E. Bailey and P. B. Hirsch: Philos. Mag. **5**(1960) 485-497.
- 15) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc. B **64**(1951) 747-753.
- 16) N. J. Petch: J. Iron Steel Inst. **174**(1953) 25-28.
- 17) A. Boltax: Trans. AIME **218**(1960) 812-821.
- 18) S. Komatsu: J. JRICu **41**(2002) 1-9.
- 19) H. W. Hoppel, J. May, P. Eisenlohr and M. Goken: Z. Metallk. **96**(2005) 566-571.
- 20) M. R. Staker and D. L. Holt: Acta Metall. **20**(1972) 569-579.
- 21) V. Y. Gertsman, M. Haffmann, H. Gleiter and R. Biringer: Acta Metall. Mater. **42**(1994) 3539-3544.
- 22) Y. Murata, I. Nakata and M. Morinaga: Mater. Trans. **49**(2008) 20-23.